ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

Halil İbrahim İÇOĞLU

ELEKTROSPİN YÖNTEMİNDE ÇEVRESEL PARAMETRELERİN NANOLİF ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ADANA, 2014

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTROSPİN YÖNTEMİNDE ÇEVRESEL PARAMETRELERİN NANOLİF ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Halil İbrahim İÇOĞLU

DOKTORA TEZİ

TEKSTİL MHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu Tez 21/11/2014 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/~~Oyçokluğu~~ ile Kabul Edilmiştir.

…….....	……...	…….....
Prof. Dr. R.Tuğrul OĞULATA	Prof. Dr. Rızvan EROL	Doç. Dr. Onur BALCI
DANIŞMAN	ÜYE	ÜYE
...…….....	...……	
Yrd. Doç. Dr. Füsun DOBA KADEM	Yrd. Doç. Dr. Serin MEZARCIÖZ	
ÜYE	ÜYE	

Bu Tez Enstitümüz Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

ELEKTROSPİN YÖNTEMİNDE ÇEVRESEL PARAMETRELERİN NANOLİF ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Halil İbrahim İÇOĞLU

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. R. Tuğrul OĞULATA
Yıl: 2014, Sayfa: 281
Jüri : Prof. Dr. R. Tuğrul OĞULATA
: Prof. Dr. Rızvan EROL
: Doç. Dr. Onur BALCI
: Yrd. Doç. Dr. Füsun DOBA KADEM
: Yrd. Doç. Dr. Serin MEZARCIÖZ

Bu çalışmada, beş farklı polimer (polieterimid, politrimetilen tereftalat, polyamid 6.6, polisülfon ve polikaprolakton) ve ilgili çözücüleri kullanılarak hazırlanan çözeltilerin, elektrospin yöntemi ile nanolife dönüştürülmesinde çevresel parametrelerin (sıcaklık ve bağıl nem) nanolif çap ve morfolojilerine etkileri incelenmiştir. Çevresel parametre olarak; altı farklı sıcaklık (10 ºC - 35 ºC, 5 ºC aralıkla) ve 6 farklı bağıl nem (20% - 70%, 10% aralıkla) değeri sistematik olarak denenmiş ve 36 farklı çevresel parametre değeri için nanolif üretimi gerçekleştirilmiştir. Çevresel parametrelerle birlikte polimer konsantrasyonu, uygulanan voltaj, birim yük, iğne ucu-toplayıcı arası mesafe, çözücü karışım oranı ve aynı polimer için farklı çözücü kullanımı parametreleri de araştırılmıştır. Üretilen nanolif numunelerinin çap ve morfolojilerini incelemek için alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Elde edilen görüntüler bir görüntü analiz programı ile incelenmiş ve ortalama nanolif çapının ve nanolif çapındaki varyasyonun belirlenmesi sağlanmıştır. Ayrıca alınan yüksek büyütmelerdeki görüntüler kullanılarak, nanoliflerin yüzey morfolojileri tespit edilmiştir. Ortalama çap değişimin uygulanan parametre değişimleri ile olan ilişkileri de istatistiksel olarak analiz edilerek doğrulanma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Çalışma sonucunda ortam sıcaklığı ve bağıl nemin; ortalama nanolif çapını ve çap varyasyonunu, nanolif kesit şeklini, yüzey pürüzlülüğünü, gözenekliliğini önemli derecede etkilediği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektrospin, Nanolif, Sıcaklık, Bağıl nem, Morfoloji

ABSTRACT

PhD THESIS

INVESTIGATION OF EFFECT OF AMBIENT PARAMETERS ON ELECTROSPUN NANOFIBER PROPERTIES

Halil İbrahim İÇOĞLU

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF PLANT PROTECTION

Supervisor : Prof. Dr. R. Tuğrul OĞULATA
Year: 2014, Pages: 281
Jury : Prof. Dr. R. Tuğrul OĞULATA
: Prof. Dr. Rızvan EROL
: Assoc. Prof. Dr. Onur BALCI
: Asst. Prof. Dr. Füsun DOBA KADEM
: Asst. Prof. Dr. Serin MEZARCIÖZ

In this study, effect of ambient parameters (temperature and relative humidity) on diameter and morphology of nanofibers produced by electrospinning method from different solutions made by five different polymers (polyetherimide, poly(trimethylene terephthalate), polyamide 6.6, polysulfone and poly(caprolactone)) and their suitable solvents was investigated. Temperature (10 ºC - 35 ºC, 5 ºC intervals) and relative humidity (20% - 70%, 10% intervals) values were examined systematically and nanofibers were produced at 36 different ambient conditions. In addition to ambient parameters, polymer concentration, applied voltage, charge density, tip to collector distance, solvent ratio and solvent type were also investigated. Field emission scanning electron microscope was used for examining of diameter and morphology of the nanofiber samples. FESEM images were analyzed by using a image analyze program and average diameters and diameter variation were determined. Also morphological properties of the nanofibers were determined by using FESEM images with high magnification. The data obtained was subjected to statistical analyses to assess the effects of the parameters on diameter of nanofibers using a statistical software.

The experimental results showed that ambient temperature and relative humidity are effective on diameter and diameter variation, cross section form, surface roughness and porous structure of the nanofibers.

Key Words: Electrospinning, Nanofiber, Temperature, Relative humidity, Morphology

TEŞEKKÜR

Lisans bitirme projelerimden başlamak üzere, yüksek lisans ve doktora tez çalışmalarım boyunca uzunca bir süre bana yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen ve danışmanlığımı üstlenen, çok yoğun olan çalışma temposuna rağmen bana değerli zamanını severek ayıran, bana verdiği destek ve tecrübelerinden faydalanma olanağı sayesinde akademik açıdan gelişmemde büyük paya sahip, bu çalışmanın oluşmasını ve katkılarıyla şekillenmesini sağlayan, çalışmayı sabır ve özenle inceleyen çok kıymetli hocam Sayın Prof.Dr. R. Tuğrul OĞULATA'ya teşekkür ederim.

Doktora Tez İzleme Komitesi üyesi olmayı kabul ederek değerli zamanlarını bana ayıran ve çalışmam boyunca desteklerini esirgemeyen Sayın Prof.Dr. Rızvan EROL'a ve Sayın Yrd.Doç.Dr. Füsun DOBA KADEM'e yönlendirici ve olumlu katkılarından dolayı teşekkür ederim. Doktora tezi jüri üyeleri Sayın Doç.Dr. Onur BALCI'ya ve Sayın Yrd.Doç.Dr. Serin MEZARCIÖZ'e yapıcı ve yönlendirici fikirleriyle katkıda bulundukları için teşekkür ederim.

Elektrospin yöntemi konusunda kendisinden çok katkı aldığım değerli hocam Sayın Prof.Dr. Ali KİREÇCİ'ye, tezimde kullandığım PTT polimerinin temini konusunda yardımcı olan değerli arkadaşım Öner ZANAPALIOĞLU'na ve SASA firmasına, bazı polimer ve kimyasalların alım sürecinde bilgileriyle bana katkıda bulunan hocam Sayın Doç.Dr. Cem GÜNEŞOĞLU'na, taramalı elektron mikroskobu çalışmalarında bana sabır ve özenle yardımcı olan Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma Merkezi personeli Sayın Aynur GÜRBÜZ'e teşekkür ederim. Ayrıca Gaziantep Üniversitesi ve Çukurova Üniversitesi Tekstil Mühendisliği bölümlerinde görev yapan tüm akademik ve idari personele teşekkür ederim.

Doktora çalışmam boyunca yurt içi doktora burs programı kapsamında bana maddi destekte bulunan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'na içten teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her döneminde büyük bir özveri ile maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen başta babam Resul İÇOĞLU olmak üzere ailemin tüm fertlerine, göstermiş olduğu anlayış ve motivasyon desteği için eşim Esra İÇOĞLU'na, ayrıca oğullarım Hüseyin ve Yahya'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ I
ABSTRACT II
TEŞEKKÜR III
İÇİNDEKİLER IV
ÇİZELGELER DİZİNİ X
ŞEKİLLER DİZİNİ XII
SİMGELER VE KISALTMALAR XVIII
1. GİRİŞ 1
1.1. Elektrospin Yöntemi İle Nanoliflerin Üretilmesi 3
1.2. Elektrospin Yönteminde Etkili Parametreler 5
1.2.1. Polimer Çözeltisine Ait Parametreler 5
1.2.1.1. Moleküler Ağırlık ve Çözelti Viskozitesi 6
1.2.1.2. Çözeltinin Elektriksel İletkenliği 7
1.2.1.3. Yüzey Gerilimi 8
1.2.1.4. Çözücünün Dielektrik Katsayısı 9
1.2.2. Prosese Ait Parametreler 9
1.2.2.1. Voltaj 9
1.2.2.2. Debi 11
1.2.2.3. İğne İle Toplayıcı Arasındaki Mesafe 12
1.2.2.4. İğne Çapı 12
1.2.3. Çevresel Parametreler 13
1.3. Elektrospin Yöntemiyle Üretilen Farklı Nanolif Çeşitleri 13
1.4. Nanoliflerin Karakterizasyonu 16
1.4.1. Morfolojik Özellikler 16
1.4.1.1. Lif Çapı ve Çap Dağılımı 16
1.4.1.2. Boncuk Büyüklüğü ve Sayısı 17
1.4.1.3. Yüzey Özellikleri 18
1.4.2. Mekanik Özellikler 18
1.4.3. Moleküler Yapı Özellikleri 19

1.5. Nanolif Üretiminde Kullanılan Bazı Polimerler ve Genel Özellikleri 19
1.5.1. Polieterimid (PEI) 20
1.5.2. Politrimetilen tereftalat (PTT) 22
1.5.3. Polyamid 6.6 (PA 6.6) 24
1.5.4. Polisülfon (PSU) 25
1.5.5. Poli(ε-kaprolakton) (PCL) 27
1.6. Çalışmanın Önemi ve Amacı 28
1.7. Çalışmanın Kapsamı ve Organizasyonu 29
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 33
2.1. Elektrospin Yöntemiyle Nanolif Üretiminde Çevresel Parametreler 33
2.2. PEI Polimerinden Elektrospin Yöntemiyle Nanolif Üretilmesi 39
2.3. PTT Polimerinden Elektrospin Yöntemiyle Nanolif Üretilmesi 40
2.4. PA6.6 Polimerinden Elektrospin Yöntemiyle Nanolif Üretilmesi 41
2.5. PSU Polimerinden Elektrospin Yöntemiyle Nanolif Üretilmesi 42
2.6. PCL Polimerinden Elektrospin Yöntemiyle Nanolif Üretilmesi 44
3. MATERYAL VE METOD 47
3.1. Materyal 47
3.1.1. PEI Çalışması İçin Materyal Özellikleri 47
3.1.2. PTT Çalışması İçin Materyal Özellikleri 47
3.1.3. PA6.6 Çalışması İçin Materyal Özellikleri 48
3.1.4. PSU Çalışması İçin Materyal Özellikleri 49
3.1.5. PCL Çalışması İçin Materyal Özellikleri 50
3.2. Metod 50
3.2.1. Elektrospin Deney Düzeneği ve Modifikasyonu 50
3.2.2. Elektrospin Deney Düzeneği ile Nanoliflerin Üretilmesi 57
3.2.2.1. PEI Nanoliflerin Üretilmesi 57
3.2.2.2. PTT Nanoliflerin Üretilmesi 58
3.2.2.3. PA6.6 Nanoliflerin Üretilmesi 58
3.2.2.4. PSU Nanoliflerin Üretilmesi 59
3.2.2.5. PCL Nanoliflerin Üretilmesi 60
3.2.3. Çözelti Özelliklerinin Tespit Edilmesi 60

3.2.3.1. Viskozite Ölçümü 61
3.2.3.2. İletkenlik Ölçümü 61
3.2.3.3. Yüzey Gerilimi Ölçümü 62
3.2.4. Nanoliflerin Karakterizasyonu 63
3.2.5. İstatistiksel Analiz 64
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 65
4.1. PEI Polimerine Ait Test Sonuçları 65
4.1.1. PEI Çözeltilerinin Test Sonuçları 65
4.1.2. Çevresel Parametrelerin PEI Nanoliflerinin Morfolojilerine Etkileri (Grup No:1) 69
4.1.3. Çevresel Parametrelerin Çözelti Konsantrasyonuna Göre PEI Nanoliflerinin Morfolojilerine Etkileri (Grup No:2) 76
4.1.4. Çevresel Parametrelerin Uygulanan Voltaja Göre PEI Nanoliflerinin Morfolojilerine Etkileri (Grup No:3) 84
4.1.5. Çevresel Parametrelerin İğne Ucu-Toplayıcı Arasındaki Mesafeye Göre PEI Nanoliflerinin Morfolojilerine Etkileri (Grup No:4) 91
4.1.6. Çevresel Parametrelerin PEI Nanoliflerine Etkilerinin İstatistiksel Olarak Değerlendirilmesi 98
4.2. PTT Polimerine Ait Test Sonuçları 100
4.2.1. PTT Çözeltilerinin Test Sonuçları 100
4.2.2. Çevresel Parametrelerin PTT Nanoliflerinin Morfolojilerine Etkileri (Grup No:1) 100
4.2.3. Çevresel Parametrelerin İğne Ucu-Toplayıcı Arasındaki Mesafeye Göre PTT Nanoliflerinin Morfolojilerine Etkileri (Grup No:2) 112
4.2.4. Çevresel Parametrelerin Uygulanan Birim Yüke(CD) Göre PTT Nanoliflerinin Morfolojilerine Etkileri (Grup No:3) 118
4.2.5. Çevresel Parametrelerin Debiye Göre PTT Nanoliflerinin Morfolojilerine Etkileri (Grup No:4) 124

4.2.6. Çevresel Parametrelerin PTT Nanoliflerine Etkilerinin İstatistiksel Olarak Değerlendirilmesi 131
4.3. PA6.6 Polimerine Ait Test Sonuçları 132
4.3.1. PA6.6 Çözeltilerinin Test Sonuçları 132
4.3.2. Çevresel Parametrelerin PA6.6 Nanoliflerinin Morfolojilerine Etkileri (Grup No:1) 134
4.3.3. Çevresel Parametrelerin Çözücü Karışım Oranına Göre PA6.6 Nanoliflerinin Morfolojilerine Etkileri (Grup No:2) 146
4.3.4. Çevresel Parametrelerin PA6.6 Nanoliflerine Etkilerinin İstatistiksel Olarak Değerlendirilmesi 154
4.4. PSU Polimerine Ait Test Sonuçları 155
4.4.1. PSU Çözeltilerinin Test Sonuçları 155
4.4.2. Çevresel Parametrelerin PSU Nanoliflerinin Morfolojilerine Etkileri (Grup No:1) 157
4.4.3. Çevresel Parametrelerin Çözücü Çeşidine Göre PSU Nanoliflerinin Morfolojilerine Etkileri (Grup No:2) 169
4.4.4. Çevresel Parametrelerin PSU Nanoliflerine Etkilerinin İstatistiksel Olarak Değerlendirilmesi 176
4.5. PCL Polimerine Ait Test Sonuçları 177
4.5.1. PCL Çözeltisi Test Sonuçları 177
4.5.2. Çevresel Parametrelerin PCL Nanoliflerinin Morfolojilerine Etkileri 178
4.5.3. Çevresel Parametrelerin PCL Nanoliflerine Etkilerinin İstatistiksel Olarak Değerlendirilmesi 189
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 191
5.1. Çalışmanın Özeti 191
5.2. Çalışmanın Sonuçları 193
5.2.1. PEI Polimeri İle Yapılan Çalışmanın Sonuçları 193
5.2.2. PTT Polimeri İle Yapılan Çalışmanın Sonuçları 195
5.2.3. PA6.6 Polimeri İle Yapılan Çalışmanın Sonuçları 197
5.2.4. PSU Polimeri İle Yapılan Çalışmanın Sonuçları 199

5.2.5. PCL Polimeri İle Yapılan Çalışmanın Sonuçları 201
5.3. Sonraki Çalışmalar İçin Öneriler..... 202
KAYNAKLAR 203
ÖZGEÇMİŞ 213
EKLER..... 214

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 1.1. Nanolif üretim yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları 3
Çizelge 1.2. Bazı çözücüler için elektrik iletkenliği değerleri 8
Çizelge 1.3. Bazı çözücülerin dielektrik katsayıları..... 9
Çizelge 1.4. PEI polimerine ait teknik parametreler 21
Çizelge 1.5. PTT polimerine ait teknik parametreler 24
Çizelge 1.6. PA6.6 polimerine ait teknik parametreler..... 25
Çizelge 1.7. PSU polimerine ait teknik parametreler..... 26
Çizelge 1.8. PCL polimerine ait teknik parametreler..... 28
Çizelge 2.1. İlgili çalışmada kullanılan nem ve sıcaklık parametreleri ile ortalama nanolif çapları 35
Çizelge 2.2. İlgili çalışmada sabit tutulan parametreler..... 36
Çizelge 3.1. PEI polimeri için uygulanan elektrospin parametreleri 58
Çizelge 3.2. PTT polimeri için uygulanan elektrospin parametreleri 58
Çizelge 3.3. PA6.6 polimeri için uygulanan elektrospin parametreleri 59
Çizelge 3.4. PSU polimeri için uygulanan elektrospin parametreleri..... 59
Çizelge 3.5. Çalışmada kullanılan çözücülerin bazı teknik özellikleri 60
Çizelge 3.6. Kurulan deneysel tasarım..... 64
Çizelge 4.1. PEI çözeltilerinin iletkenlik, viskozite, yüzey gerilimi sonuçları..... 65
Çizelge 4.2. Çevresel parametreler bazlı PEI nanoliflerinin ortalama çapları(nm) ve çap varyasyonları(nm)..... 72
Çizelge 4.3. Konsantrasyon ve çevresel parametreler bazlı PEI nanoliflerinin ortalama çapları(nm) ve çap varyasyonları(nm) 78
Çizelge 4.4. Voltaj ve çevresel parametreler bazlı PEI nanoliflerinin ortalama çapları(nm) ve çap varyasyonları(nm) 85
Çizelge 4.5. TCD ve çevresel parametreler bazlı PEI nanoliflerinin ortalama çapları(nm) ve çap varyasyonları(nm) 92
Çizelge 4.6. PEI polimeri için ANOVA tablosu..... 98
Çizelge 4.7. PEI polimeri için Pearson korelasyon katsayıları 99
Çizelge 4.8. PTT çözeltisinin iletkenlik, viskozite, yüzey gerilimi sonuçları..... 100

Çizelge 4.9. Çevresel parametreler bazlı PTT nanoliflerinin ortalama çapları(nm) ve çap varyasyonları(nm) 105
Çizelge 4.10. TCD ve çevresel parametreler bazlı PTT nanoliflerinin ortalama çapları(nm) ve çap varyasyonları(nm) 113
Çizelge 4.11. CD ve çevresel parametreler bazlı PTT nanoliflerinin ortalama çapları(nm) ve çap varyasyonları(nm) 120
Çizelge 4.12. Debi ve çevresel parametreler bazlı PTT nanoliflerinin ortalama çapları(nm) ve çap varyasyonları(nm) 126
Çizelge 4.13. PTT polimeri için ANOVA tablosu 131
Çizelge 4.14. PTT polimeri için Pearson korelasyon katsayıları 132
Çizelge 4.15. PA6.6 çözeltilerinin iletkenlik, viskozite, yüzey gerilimi sonuçları 132
Çizelge 4.16. Çevresel parametreler bazlı PA6.6 nanoliflerinin ortalama çapları(nm) ve çap varyasyonları(nm) 139
Çizelge 4.17. Çözücü karışım oranı ve çevresel parametreler bazlı PA6.6 nanoliflerinin ortalama çapları(nm) ve çap varyasyonları(nm) 148
Çizelge 4.18. PA6.6 polimeri için ANOVA tablosu 154
Çizelge 4.19. PA6.6 polimeri için Pearson korelasyon testi sonuçları 155
Çizelge 4.20. PSU çözeltilerinin iletkenlik, viskozite, yüzey gerilimi sonuçları 155
Çizelge 4.21. Çevresel parametreler bazlı PSU nanoliflerinin ortalama çapları(nm) ve çap varyasyonları(nm) 163
Çizelge 4.22. Çözücü çeşidi ve çevresel parametreler bazlı PSU nanoliflerinin ortalama çapları(nm) ve çap varyasyonları(nm) 171
Çizelge 4.23. PSU polimeri için ANOVA tablosu 176
Çizelge 4.24. PSU polimeri için Pearson korelasyon katsayıları 177
Çizelge 4.25. PCL çözeltisinin iletkenlik, viskozite, yüzey gerilimi sonuçları 178
Çizelge 4.26. Çevresel parametreler bazlı PCL nanoliflerinin ortalama çapları(nm) ve çap varyasyonları(nm) 183
Çizelge 4.27. PCL polimeri için ANOVA tablosu 190
Çizelge 4.28. PCL polimeri için Pearson korelasyon katsayıları 190

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 1.1. Elektrospin yönteminin temel elemanları 4
Şekil 1.2. Taylor konisinin şematik gösterimi 4
Şekil 1.3. Yüksek gerilimli güç kaynağı 5
Şekil 1.4. PEI nanoliflerinin konsantrasyona bağlı SEM görüntüleri 7
Şekil 1.6. PEI nanoliflerinin farklı voltajlardaki FESEM görüntüleri 8
Şekil 1.5. Yüzey gerilimin etkisinin şematik gösterimi 11
Şekil 1.7. PTT nanoliflerinin farklı debilerdeki FESEM görüntüleri.....11
Şekil 1.8. PEI nanoliflerinin farklı mesafelerdeki FESEM görüntüler 12
Şekil 1.9. Gözenekli PSU nanolifinin FESEM görüntüsü 14
Şekil 1.10. Gözenekli PS nanolifinin FESEM görüntüsü 15
Şekil 1.11. Yassı PA6.6 nanolifinin FESEM görüntüsü 15
Şekil 1.12. PSU nanolif tabakası üzerindeki boncuklar.....17
Şekil 1.13. Mukavemet testi numune hazırlama.....19
Şekil 1.14. PEI polimerinin kimyasal yapısı 21
Şekil 1.15. PEI/Yün karışımı koruyucu özellikli işçi üniforması 22
Şekil 1.16. PTT polimerinin kimyasal yapısı 22
Şekil 1.17. Mısırdan PDO ve PTT Üretimi 23
Şekil 1.18. PA6.6 Polimerinin kimyasal yapısı 24
Şekil 1.19. PSU polimerinin kimyasal yapısı.....26
Şekil 1.20. ε -kaprolaktonun ve PCL polimerinin sentezi 27
Şekil 3.1. PEI/NMP çözeltileri ve hazırlanışı.....47
Şekil 3.2. PTT/MC/TFA çözeltisinin hazırlanışı.....48
Şekil 3.3. PA6.6 çözeltileri.....49
Şekil 3.4. PSU çözeltileri 49
Şekil 3.5. PCL/Asetikasit/Pridin çözeltisi 50
Şekil 3.6. Elektrospin düzeneği tasarımı 51
Şekil 3.7. Ultrasonik nemlendirme ünitesi 52
Şekil 3.8. Nem alma ünitesi.....53
Şekil 3.9. Soğutma ünitesi ve elemanları 54

Şekil 3.10. Isıtma sistemi 54
Şekil 3.11. Elektrospin deney düzeneğinin genel görünüşü 56
Şekil 3.12. Viskozite ölçüm test cihazı 61
Şekil 3.13. İletkenlik ölçüm test cihazı 62
Şekil 3.14. Yüzey gerilimi ölçüm test cihazı 62
Şekil 3.15. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu.....63
Şekil 4.1. PEI çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği 66
Şekil 4.2. PEI çözeltilerinin konsantrasyon-viskozite grafiği 66
Şekil 4.3. PEI çözeltilerinin konsantrasyon-yüzey gerilimi grafiği 67
Şekil 4.4. PEI nanoliflerinin konsantrasyona bağlı SEM görüntüleri 68
Şekil 4.5. PEI nanoliflerinin 25ºC için farklı bağıl nem değerlerindeki FESEM görüntüleri.....70
Şekil 4.6. Ortalama PEI nanolif çaplarının bağıl neme göre değişimleri.....72
Şekil 4.7. PEI nanoliflerinin 50% RH için farklı sıcaklık değerlerindeki FESEM görüntüleri.....75
Şekil 4.8. Ortalama PEI nanolif çaplarının sıcaklığa göre değişimleri 76
Şekil 4.9. PEI nanoliflerinin 25 ºC için farklı bağıl nem ve konsantrasyon değerlerindeki FESEM görüntüleri 77
Şekil 4.10. Çözelti konsantrasyonu ve bağıl nem bazlı ortalama PEI nanolif çap değişimleri.....79
Şekil 4.11. PEI nanoliflerinin 50% RH için farklı sıcaklık ve konsantrasyon değerlerindeki FESEM görüntüleri.....81
Şekil 4.12. Çözelti konsantrasyonu ve sıcaklık bazlı ortalama PEI nanolif çap değişimleri.....83
Şekil 4.13. PEI nanoliflerinin 25 ºC için farklı bağıl nem ve voltaj değerlerindeki FESEM görüntüleri 85
Şekil 4.14. Voltaj ve bağıl nem bazlı ortalama PEI nanolif çap değişimleri 87
Şekil 4.15. PEI nanoliflerinin 50% RH için farklı sıcaklık ve voltaj değerlerindeki FESEM görüntüleri.....88
Şekil 4.16. Uygulanan voltaj ve sıcaklık bazlı ortalama PEI nanolif çap değişimleri.....90

Şekil 4.17. PEI nanoliflerinin 25 ºC için farklı bağıl nem ve TCD değerlerindeki FESEM görüntüleri 92
Şekil 4.18. TCD ve bağıl nem bazlı ortalama PEI nanolif çap değişimleri 94
Şekil 4.19. PEI nanoliflerinin 50% RH için farklı sıcaklık ve TCD değerlerindeki FESEM görüntüleri 95
Şekil 4.20. TCD ve sıcaklık bazlı ortalama PEI nanolif çap değişimleri 97
Şekil 4.21. PTT nanoliflerinin 20ºC için farklı bağıl nem değerlerindeki FESEM görüntüleri.....102
Şekil 4.22. PTT nanoliflerinin 30ºC için farklı bağıl nem değerlerindeki FESEM görüntüleri.....104
Şekil 4.23. Ortalama PTT nanolif çaplarının bağıl neme göre değişimleri 105
Şekil 4.24. PTT nanoliflerinin 20% RH için farklı sıcaklık değerlerindeki FESEM görüntüleri.....108
Şekil 4.25. PTT nanoliflerinin 60% RH için farklı sıcaklık değerlerindeki FESEM görüntüleri 110
Şekil 4.26. Ortalama PTT nanolif çaplarının sıcaklığa göre değişimleri.....111
Şekil 4.27. PTT nanoliflerinin 25 ºC için farklı bağıl nem ve TCD değerlerindeki FESEM görüntüleri 113
Şekil 4.28. TCD ve bağıl nem bazlı ortalama PTT nanolif çap değişimleri.....115
Şekil 4.29. PTT nanoliflerinin 50% RH için farklı sıcaklık ve TCD değerlerindeki FESEM görüntüleri 116
Şekil 4.30. TCD ve sıcaklık bazlı ortalama PTT nanolif çap değişimleri.....118
Şekil 4.31. PTT nanoliflerinin 25 ºC için farklı bağıl nem ve TCD değerlerindeki FESEM görüntüleri 119
Şekil 4.32. CD ve bağıl nem bazlı ortalama PTT nanolif çap değişimleri.....121
Şekil 4.33. PTT nanoliflerinin 50% RH için farklı sıcaklık ve CD değerlerindeki FESEM görüntüleri.....122
Şekil 4.34. CD ve sıcaklık bazlı ortalama PTT nanolif çap değişimleri 124
Şekil 4.35. PTT nanoliflerinin 25 ºC için farklı bağıl nem ve TCD değerlerindeki FESEM görüntüleri.....125
Şekil 4.36. Debi ve bağıl nem bazlı ortalama PTT nanolif çap değişimleri 127

Şekil 4.37. PTT nanoliflerinin 50% RH için farklı sıcaklık ve debi değerlerindeki FESEM görüntüleri 129
Şekil 4.38. Debi ve sıcaklık bazlı ortalama PTT nanolif çap değişimleri.....130
Şekil 4.39. PA6.6 çözeltilerinin çözücü karışım oranı-iletkenlik grafiği.....133
Şekil 4.40. PA6.6 çözeltilerinin çözücü karışım oranı-viskozite grafiği 133
Şekil 4.41. PA6.6 çözeltilerinin çözücü karışım oranı-yüzey gerilimi grafiği.....134
Şekil 4.42. PA6.6 nanoliflerinin 20ºC için farklı bağıl nem değerlerindeki FESEM görüntüleri.....136
Şekil 4.43. PA6.6 nanoliflerinin 30ºC için farklı bağıl nem değerlerindeki FESEM görüntüleri.....138
Şekil 4.44. Ortalama PA6.6 nanolif çaplarının bağıl neme göre değişimleri 139
Şekil 4.45. PA6.6 nanoliflerinin 20% bağıl nem için farklı sıcaklık değerlerindeki FESEM görüntüleri 142
Şekil 4.46. PA6.6 nanoliflerinin 70% bağıl nem için farklı sıcaklık değerlerindeki FESEM görüntüleri 144
Şekil 4.47. Ortalama PA6.6 nanolif çaplarının sıcaklığa göre değişimleri.....145
Şekil 4.48. PA6.6 nanoliflerinin 25 ºC için farklı bağıl nem ve FA/AcOH çözücü karışım oranlarındaki FESEM görüntüleri 147
Şekil 4.49. Çözücü karışım oranı (FA/AcOH v/v) ve bağıl nem bazlı ortalama PA6.6 nanolif çap değişimleri.....149
Şekil 4.50. PA6.6 nanoliflerinin 50% RH için farklı sıcaklık ve çözücü karışım oranlarındaki FESEM görüntüleri 151
Şekil 4.51. Çözücü karışım oranı (FA/AcOH v/v) ve sıcaklık bazlı ortalama PA6.6 nanolif çap değişimleri.....153
Şekil 4.52. PSU çözeltilerinin çözücü çeşidi-iletkenlik grafiği 156
Şekil 4.53. PSU çözeltilerinin çözücü çeşidi-viskozite grafiği.....156
Şekil 4.54. PSU çözeltilerinin çözücü çeşidi-yüzey gerilimi grafiği 157
Şekil 4.55. PSU nanoliflerinin 20ºC için farklı bağıl nem değerlerindeki FESEM görüntüleri.....159
Şekil 4.56. PSU nanoliflerinin 30ºC için farklı bağıl nem değerlerindeki FESEM görüntüleri.....161

Şekil 4.57. Ortalama PSU nanolif çaplarının bağıl neme göre değişimleri 162
Şekil 4.58. PSU nanoliflerinin 30% RH için farklı sıcaklık değerlerindeki FESEM görüntüleri 165
Şekil 4.59. PSU nanoliflerinin 70% RH için farklı sıcaklık değerlerindeki FESEM görüntüleri 167
Şekil 4.60. Ortalama PSU nanolif çaplarının sıcaklığa göre değişimleri.....168
Şekil 4.61. PSU nanoliflerinin 25 ºC için farklı bağıl nem ve çözücü çeşidine göre FESEM görüntüleri 170
Şekil 4.62. Çözücü çeşidi ve bağıl nem bazlı ortalama PSU nanolif çap değişimleri.....172
Şekil 4.63. PSU nanoliflerinin 50% RH için farklı sıcaklık ve çözücülerdeki FESEM görüntüleri 173
Şekil 4.64. Çözücü çeşidi ve sıcaklık bazlı ortalama PSU nanolif çap değişimleri.....175
Şekil 4.65. PCL nanoliflerinin 20ºC için farklı bağıl nem değerlerindeki FESEM görüntüleri.....180
Şekil 4.66. PCL nanoliflerinin 30ºC için farklı bağıl nem değerlerindeki FESEM görüntüleri.....182
Şekil 4.67. Ortalama PCL nanolif çaplarının bağıl neme göre değişimleri 183
Şekil 4.68. PCL nanoliflerinin 30% RH için farklı sıcaklık değerlerindeki FESEM görüntüleri 186
Şekil 4.69. PCL nanoliflerinin 70% RH için farklı sıcaklık değerlerindeki FESEM görüntüleri.....188
Şekil 4.70. Ortalama PCL nanolif çaplarının sıcaklığa göre değişimleri.....189

SİMGELER VE KISALTMALAR

AcOH	: Asetik asit
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
ASTM	: American society for testing and materials
CA	: Selüloz asetat
CD	: Birim yük
cP	: Santi poise
DCM	: Diklormetan
DMAc	: Dimetilasetamid
DMF	: Diemetilformamid
DMSU	: Dimetilsülfoksit
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FA	: Formik asit
FESEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
FTIR	: Fourier Transform Infrared
HA	: Hyalonorik asit
kV	: Kilo volt
MC	: Diklormetan
mS	: Mili Siemens
nm	: Nano metre
NMP	: 1-metil 2-pirolidon
PA	: Polyamid
PA4.6	: Polyamid 4.6
PA6	: Polyamid 6
PA6.6	: Polyamid 6.6
PA6.9	: Polyamid 6.9
PAA	: Poliakrilikasit
PAni	: Polianilin
PBI	: Polibenzimidazol
PC	: Polikarbnat

PCL : Poli(ε-kaprolakton)
PCU : Polikarbonat üretan
PDO : 1-3 propandiol
PEG : Polietilenglikol
PEI : Polieterimid
PEO : Polietilenoksit
PET : Polietilen tereftalat
PLLA : Polilaktikasit
PMMA : Polimetilmetakrilat
PPy : Polipirol
PS : Polistiren
PSU : Polisülfon
PTT : Politrimetilen tereftalat
PVA : Polivinil alkol
PVC : Polivinilklorür
PVDF : Polivinildenflorid
PVP : Polivinil pirolidon
Py : Pridin
RH : Bağıl nem
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
Tb : Kaynama noktası
TCD : İğne ucu – Toplayıcı arası mesafe
TEM : Transmisyon elektron mikroskobu
TFA : Triflor asetik asit
TGA : Termogravimetrik analiz
THF : Tetrahidrofuran
VIPS : Buharla indüklenen faz ayırma
vp : Buhar basıncı
ε : Dielektrik katsayısı
µA : Mikro amper

1. GİRİŞ

Nanoteknolojinin tekstilde kullanımı ve nanolif üretimi konusu tekstilde son zamanlarda, özellikle akademik alanda dünya çapında büyük bir ilgi odağı haline gelmiştir ve bu konuda yapılan çalışmalar artan bir ivmeyle devam etmektedir. Nanoteknoloji, "En az tek ekseni nanometre ölçeğinde olan materyal ve aletlerin tasarımı, sentezi, karakterize edilmesi ve uygulamasıyla ilgili mühendislik ve bilim dalı" şeklinde tanımlanırken, nano ön eki SI birim sisteminde referans birimin 10^{-9} katı anlamında kullanılır. "Nano" ön eki Yunanca kökenli olup, anlamı cüce demektir ve herhangi bir fiziksel büyüklüğün milyarda biri anlamına gelmektedir.

Nanolifler ise faklı şekillerde tanımlanabilmektedirler. Nano boyutta çapa sahip lifler, çapları 100nm'den az olan lifler, 50-500nm arasında çapa sahip lifler şeklinde çeşitli tanımları mevcuttur. Nano boyutta liflerin üretilmesi için, konvansiyonel lif üretim metotları yetersiz kalmaktadır. Üretilen lifler sahip oldukları avantajlı özelliklerden dolayı çok çeşitli alanlarda kullanılma potansiyeline sahiptir (Ramakrishna ve ark., 2005).

Nanolifli yapıların genel olarak 3 avantajlı özelliği vardır. Bunlar;

1. Yüksek özgül yüzey alanı
2. Yüksek uzunluk/çap oranı
3. Biyomimik potansiyeli

şeklinde sıralanabilir. Nanolifler; düşük miktardaki kütlelerine karşın yüksek düzeyde yüzey alanına sahiptirler. Doğadaki canlıların sahip oldukları özelliklerin yapısal olarak taklit edilerek çeşitli ürünlerin geliştirilmesine de müsaittirler. Nanolifler bu özelliklerinden dolayı çok geniş bir çeşitlilikte kullanılma potansiyeline sahiptirler (Brown ve Stevens, 2007):

1. Yüksek performanslı filtreler
2. Emici tekstiller
3. Elyaf takviyeli kompozitler

4. Tıbbi tekstiller (sargı bezleri vb.)
5. İlaç salımı
6. Doku iskelesi kurma
7. Elektromanyetik koruma
8. Elektronik uygulamalar (sensörler, elektrodlar)

Nanolif üretim teknikleri; konvansiyonel lif üretim teknikleri olan yaş çekim, kuru çekim ve eriyikten lif çekimi metotlarından farklıdırlar. Nanolif üretim teknikleri genel olarak, çekme, şablonlu sentez, faz ayırımı, kendi kendine oluşturma ve elektrospin yöntemi olmak üzere beş gruba ayrılabilir.

Nanolif üretim teknikleri olan; çekme, şablonlu sentez, faz ayırımı, kendi kendine oluşturma ve elektrospin yöntemlerinin hepsi laboratuvar ortamında uygulanmış tekniklerdir. Bu teknikler içinde sadece elektrospin tekniğinin endüstriyel olarak kullanım potansiyeli vardır. Ayrıca nanolif üretim prosesinin derecelendirilebilme özelliği sadece elektrospin yönteminde mevcuttur. Diğer yöntemlerde proses ölçeklendirilememektedir.

Öte yandan beş yöntem de tekrarlanabilir özelliktedir. Fakat üretilen nanolif boyutlarının kontrolü, sadece şablonlu sentez ve elektrospin yönteminde sağlanabilmektedir. Diğer üç yöntemde lif boyutları kontrol altında tutulamamaktadır. Çizelge 1’de nanolif üretim yöntemlerinin belirgin avantajları ve dezavantajları belirtilmektedir.

Çizelge 1.1. Nanolif üretim yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları (Ramakrishna ve ark., 2005)

Yöntemin Adı	**Avantajları**	**Dezavantajları**
Çekme	Minimum ekipman gereksinimi	İşlemin kesikli olması
Şablonlu Sentez	Farklı şablonlar kullanılarak farklı çaplarda nanoliflerin kolaylıkla eldesi	
Faz Ayırımı	Minimum ekipman gereksinimi. Prosesle direkt olarak nanolif matriksinin oluşturulması. Matriskin mekanik özelliklerinin, polimer konsantrasyonun değiştirilmesi ile ayarlanabilmesi.	Sadece belirli polimerler için uygun olması.
Kendi Kendine Oluşturma	Daha küçük çaplı nanoliflerin oluşturulabilmesi.	İşlemin kompleks olması.
Elektrospin	Maliyetin düşük olması. Uzun ve sürekli nanoliflerin üretilebilmesi.	Jetin stabil olmaması.

1.1. Elektrospin Yöntemi İle Nanoliflerin Üretilmesi

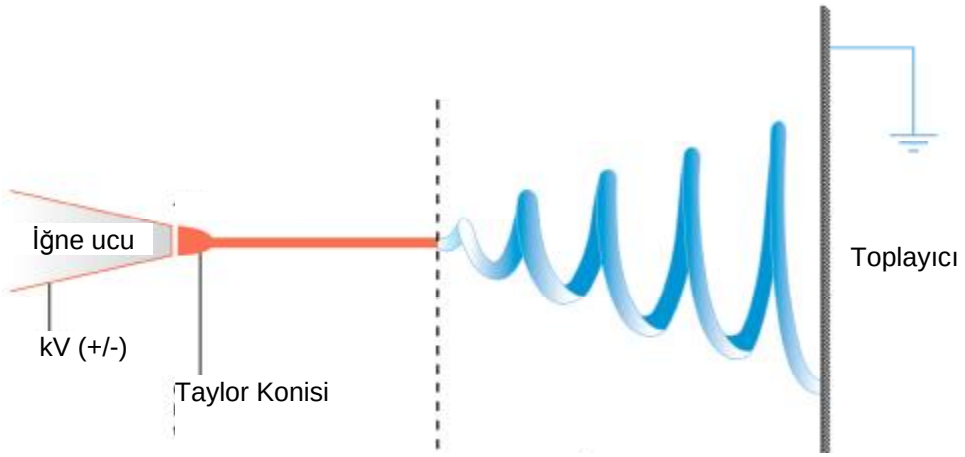
Mevcut nanolif üretim sistemleri arasında özellikle maliyet, nanolif çapının kontrol edilmesi ve ticari potansiyele sahiplik konularında ön plana çıkan elektrospin yöntemi üzerine yapılan çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. 1934 yılında Formhals tarafından ilk olarak patenti alınan bu yöntemde elektriksel güçler kullanılarak nanolifler elde edilir (Formhals, 1934). Sistem en basit şekliyle, yüksek gerilimli bir güç kaynağı, elektrikle yüklenmiş metal iğne uçlu bir pipet ve topraklanmış yüzeyden oluşur.

Elektrospin yönteminde (Şekil 1.1) iğne ucuna polimer akışkanı gönderilir. İğne ucuna aynı zamanda elektrot bağlanmıştır. Yüksek gerilimli güç kaynağından elektrot ile yüksek gerilim uygulanır. Polimer akışkanına uygulanan yüksek voltaj seviyesi kritik noktaya ulaştığında, damlada jet oluşumu gözlenir ve Taylor konisi oluşur. Şekil 1.2'de Taylor konisi şematik olarak gösterilmektedir. Oluşan bu polimer jeti daha düşük potansiyele sahip bölgeye doğru hareket eder ki bunun için çoğunlukla bir topraklanmış zemin kullanılır. Bu sırada eğer kullanılmışsa çözücü, artan hızdan dolayı buharlaşır ve polimer lineer bir yapı kazanır. Lineer formda elde

edilen nanolifler toplayıcı zemin üzerinde ağ tabakası şeklinde toplanır. Toplayıcı sistemlerde yapılan çeşitli değişikliklerle; nanoliflerin daha düzenli ve paralel olarak toplanması üzerine çeşitli çalışmalar halen devam etmektedir (Teo ve ark., 2007; Li ve ark., 2008; Dalton ve ark., 2005).



Şekil 1.1. Elektrospin yönteminin temel elemanları



Şekil 1.2. Taylor konisinin şematik gösterimi (www.en.wikipedia.org, 2012)

Sistemin en temel elemanı olan yüksek gerilimli güç kaynağı, kilovolt (kV) cinsinden voltaj sağlayabilen mikroamper (µA) düzeylerinde düşük akım şiddetine sahip özelliktedir. Şekil 1.3'te bu özelliklere sahip yüksek gerilimli güç kaynağı gösterilmektedir.



Şekil 1.3. Yüksek gerilimli güç kaynağı (Gamma High Voltage®)

1.2. Elektrospin Yönteminde Etkili Parametreler

Elektrospin yönteminde polimer eriyikleri üzerine çeşitli çalışmalar yapılsa da (Lyons ve ark., 2004; Larrondo ve Manley, 1981), çoğunlukla polimer çözeltilerinden nanolif üretilmesi üzerine çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle sistemi etkileyen parametrelerin başında polimer çözeltisine ait parametreler gelmektedir. Polimer çözeltisine ait parametrelerin dışında, proses parametreleri ve çevresel parametreler de sistemi etkileyen temel parametrelerdir.

1.2.1. Polimer Çözeltisine Ait Parametreler

Öncelikle elektrospin yönteminde kullanılacak polimer için uygun bir çözücü seçilmelidir. Polimer çözeltisine ait parametreler, üretilen nanolif morfolojisi ve çapını etkileyen çok önemli bir parametre grubudur. Bu parametreler;

1. Moleküler ağırlık ve çözelti viskozitesi
2. Çözeltinin elektriksel iletkenliği
3. Yüzey gerilimi
4. Çözücünün dielektrik katsayısı

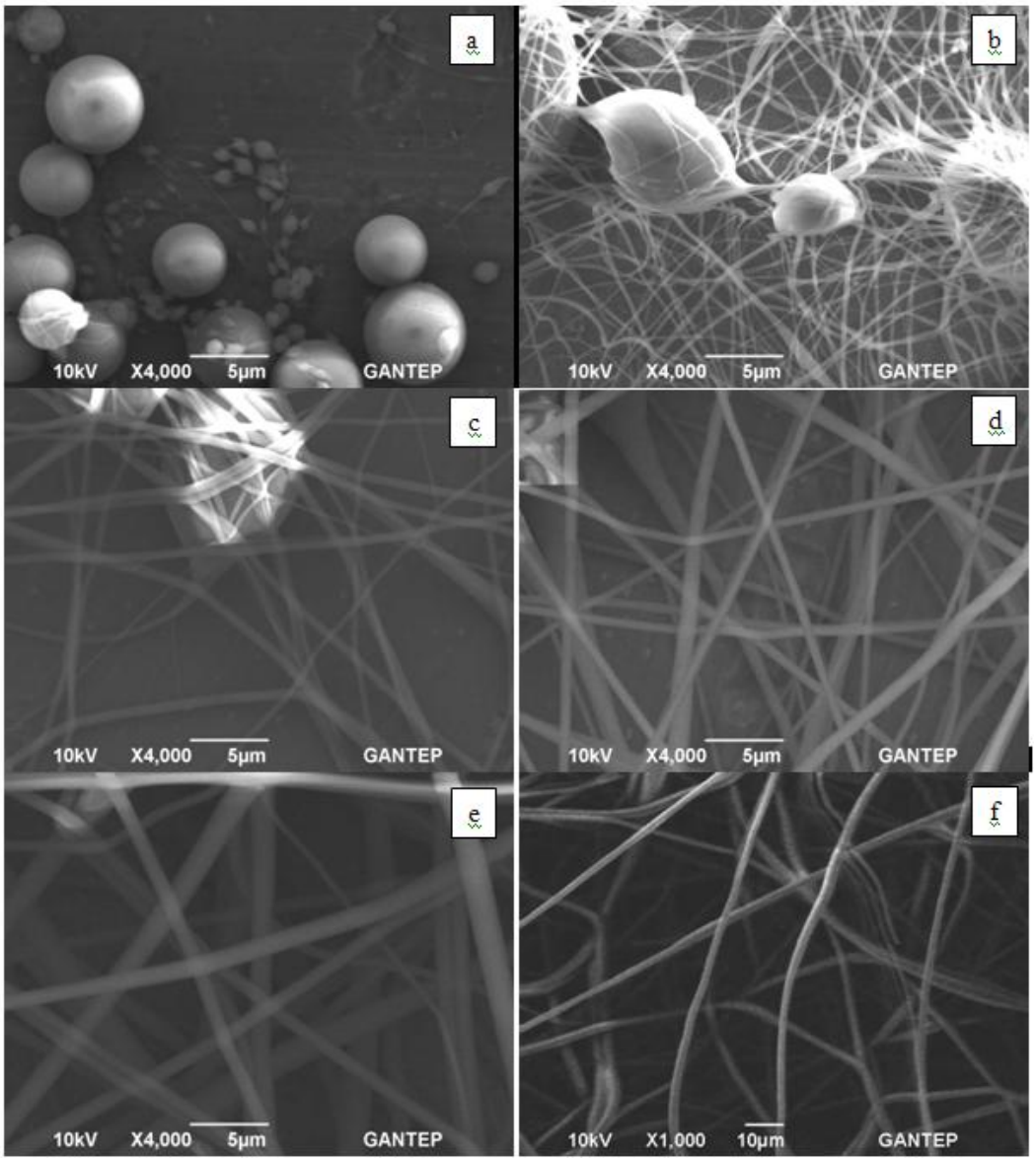
şeklinde sıralanabilir.

1.2.1.1. Moleküler Ağırlık ve Çözelti Viskozitesi

Polimerin moleküler ağırlığı oluşturulacak çözelti viskozitesini etkiler. Aynı polimerin moleküler ağırlığı çok olan tipiyle elde edilen çözeltinin viskozitesi, moleküler ağırlığı düşük olan tipiyle elde edilenden daha fazladır. Elektrospin yöntemi için moleküler ağırlığın ve viskozitenin yeterli seviyede olması gerekmektedir. Moleküler ağırlığın artması, polimer zincirlerinin uzadığı anlamına gelmektedir. Uzun polimer zincirlerinin birbirlerine tutunmaları da daha güçlü olmaktadır. Jet oluşumunda polimer esneyerek toplayıcı plakaya doğru yönelir. Bu aşamada zincirler arasında kopma meydana gelmemelidir. Bu nedenle monomer bazlı polimer çözeltilerinden elektrospin yöntemiyle lif eldesi mümkün olmamaktadır (Buchko ve ark., 1999).

Viskoziteyi arttırmanın bir diğer yolu da çözeltideki polimer konsantrasyonunu arttırmaktır. Moleküler ağırlıkta olduğu gibi, konsantrasyonun artması, zincirlerin birbirlerine tutunmasını arttıracak ve elektrospin işlemi sırasında zincirlerin birbirlerinden kopmadan, sürekli bir şekilde toplayıcı plaka üzerinde nanolif formunda toplanmasını sağlayacaktır. Viskozitenin fazla olması da istenmeyen bir durumdur. Şırıngadaki pompalamayı zorlaştırır ve iğnenin ucunda çözeltinin donmasına neden olabilir (Zhong ve ark., 2002).

Düşük viskozitelerdeki çözeltilerden üretilmiş nanoliflerde, boncuk sayısı yüksek olup, viskozitenin artmasıyla boncuk büyüklüğü ve sayısının azaldığı ve pürüzsüz nanoliflerin üretildiği görülmüştür. Fakat viskozitenin artmasının üretilen nanolif çapını kalınlaştırdığı da deneysel olarak kanıtlanmıştır (Fong ve ark., 1999; Baumgarten, 1971; Megelski ve ark., 2002). Şekil 1.4'te polieterimid (PEI) nanolifleri için konsantrasyona bağlı boncuklanma eğilimini ve lif çapının değişimini gösteren bir örnek verilmiştir.



Şekil 1.4. PEI nanoliflerinin konsantrasyona bağlı SEM görüntüleri: a) %14, b) %16, c) %18, d) %19, e) %20, f) %22.

1.2.1.2. Çözeltinin Elektriksel İletkenliği

Çözeltinin iletkenliği, uygulanan elektriksel yükün polimere büyük oranlarda aktarılmasında önem arz etmektedir. İletkenliği arttırmak için iyonlar kullanılabilir. Özellikle tuz kullanılması ile polimer çözeltilerinin iletkenlik değerleri yükseltilmiştir. İletkenlik değeri ne kadar yüksek olursa, uygulanacak kritik voltaj seviyesi de o ölçüde az olacaktır (Son ve ark., 2004).

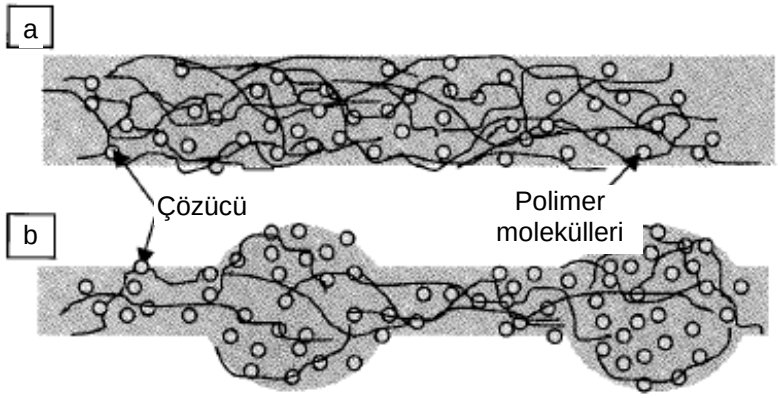
Çizelge 1.2'de elektrospin yönteminde kullanılan bazı çözücüler için elektriksel iletkenlik değerleri verilmiştir.

Çizelge 1.2. Bazı çözücüler için elektrik iletkenliği değerleri (Ramakrishna ve ark., 2005)

Çözücü	**İletkenlik Değeri (mS/m)**
1,2 Dikloretan	0,034
Aseton	0,0202
Bütanol	0,0036
Diklormetan/dimetilformamid (40/60)	0,505
Diklormetan/dimetilformamid (75/25)	0,273
Distile Su	0,447
Etanol	0,0554
Metanol	0,1207

1.2.1.3. Yüzey Gerilimi

Elektrospin işleminin başında elektrikle yüklü polimer çözeltisinin yüzey gerilimi aşılmalıdır. Ayrıca yüzey gerilimi jet oluştuktan sonra da boncuk oluşumuna neden olan bir parametredir. Yüzey gerilimi, serbest haldeki çözücü moleküllerinin bir araya gelmesine neden olmaktadır. Doğal olarak viskozitenin artması, serbest haldeki çözücü moleküllerinin sayını azaltacağından, bu toplanmanın önüne geçilmiş olur. Şekil 1.5'de bu durum şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 1.5. Yüzey gerilimin etkisinin şematik gösterimi: (a) yüksek viskozite, (b) düşük viskozite (Ramakrishna ve ark., 2005)

1.2.1.4. Çözücünün Dielektrik Katsayısı

Elektrospin tekniğinde kullanılan çözücülerin dielektrik katsayılarının nanolif çapı ve boncuk oluşumu üzerinde önemli etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Yüksek dielektrik katsayısına sahip çözücüler boncuk oluşumunu azaltmakta ve lif çapının azalmasına neden olmaktadır (Son ve ark., 2004). Dielektrik katsayısı arttıkça polimer jeti daha geniş çaptaki alanda toplayıcı üzerinde toplanır. Bu da jetin toplanması için izlediği yolun artmasına dolayısıyla nanoliflerin incelmesine neden olmaktadır. Bazı çözücüler için dielektrik katsayıları Çizlge 1.3'te verilmiştir.

Çizelge 1.3. Bazı çözücülerin dielektrik katsayıları (Ramakrishna ve ark., 2005)

Çözücü	**Dielektrik Katsayısı**
Kloroform	4,80
Etanol	24,55
Metanol	32,60
Tetrahidrofuran	7,47

1.2.2. Prosese Ait Parametreler

Lif morfolojisi ve çapı üzerinde etkili olan başlıca proses parametreleri aşağıda sıralanmıştır.

1. Voltaj
2. Debi
3. İğne ile toplayıcı arasındaki mesafe (TCD)
4. İğne çapı

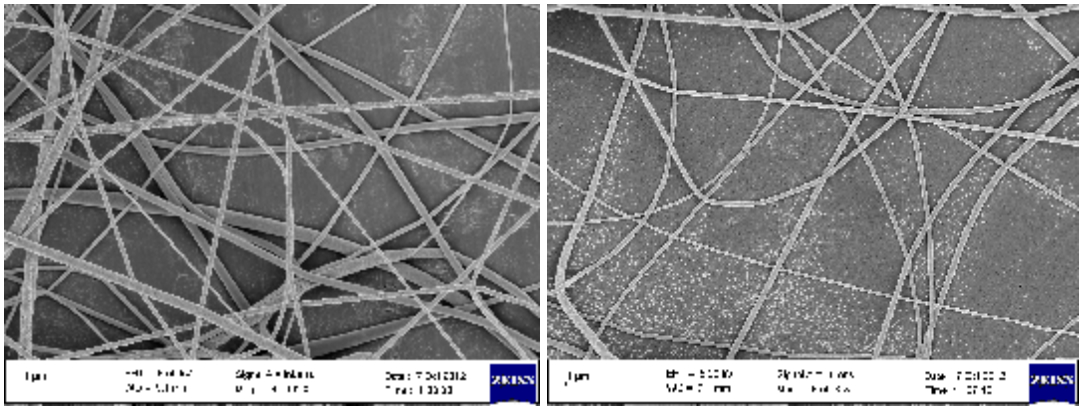
1.2.2.1. Voltaj

Elektrospin yöntemindeki önemli parametrelerin başında uygulanan potansiyel fark gelir. Polimer çözeltisine uygulanan voltaj, çözeltideki yükleri uyararak elektrik alan boyunca çözeltinin karşı tarafa geçişi sağlamaktadır. Yüksek

gerilim, pozitif veya negatif olarak uygulanabilir. Çözeltiye uygulanan voltajın şiddeti kritik noktayı geçinde Taylor Konisi oluşur ve sistem çalışmaya başlar. Genele olarak 6 kV üzerinde uygulanan voltajlar damlanın şeklini bozar ve Taylor Konisine dönüştürür (Taylor, 1964).

Voltaj ve oluşan elektrik alan nanolif çapı ve morfolojisi üzerinde önemli etkilere sahiptir. Uygulanan voltajın artması lif çapının azalmasına neden olmaktadır. Voltajın artması çözeltinin buharlaşma hızını da arttırır. Ayrıca düşük viskozitelere uygulanan yüksek voltaj ikinci bir jetin oluşmasına neden olabilir. Bu olay da lif çapının azalmasını sağlamaktadır. Aynı zamanda karşı tarafa geçiş süresinin uzun olması da jetin gerilmesini ve uzanmasını sağlayacağından daha ince nanoliflerin üretilmesine imkan sağlamaktadır. Voltajın düşük olması da uçuş süresi olarak adlandırılan bu karşı tarafa geçiş süresini arttıracağından, daha ince nanoliflerin üretilmesini sağlamaktadır. Bu nedenle ince nanoliflerin eldesi için kritik voltaj seviyelerine yakın voltaj değerleri kullanılması gerekmektedir (Lee, 2004; Demir ve ark., 2002; Zhao ve ark., 2004).

Voltajın arttırılması boncuk oluşumu eğilimini arttırmaktadır. Boncuklaşma eğiliminin artmasının nedeni, Taylor Konisinin artan voltajla birlikte iğnenin içine doğru çekilmesi ve kararsız hale gelmesi olarak düşünülebilir. Ayrıca uygulanan voltajın oluşan nanolifin kristalin bölge oranı üzerinde de etkisi vardır. Yüksek voltaj ve uzun uçuş süresi; nanolifin daha oryante olmasını ve kristalin bölge oranın daha yüksek olmasını sağlamaktadır (Zhong ve ark., 2002; Zhao ve ark., 2004). Şekil 1.6'da PEI nanoliflerinin %10 konsantrasyonu için uygulanan farklı voltaj değerlerindeki alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) görüntüleri verilmiştir.

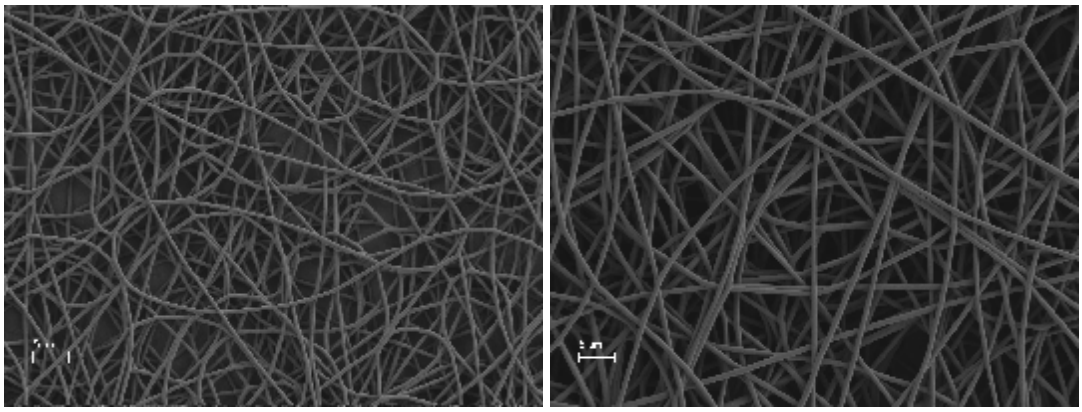


(a) (b)

Şekil 1.6. PEI nanoliflerinin farklı voltajlardaki FESEM görüntüleri: (a) 15 kV, (b) 25 kV

1.2.2.2. Debi

Uygulanan belirli seviyedeki voltaj için gerekli bir debi miktarı bulunmaktadır. Debi, elektrospin yöntemine beslenen polimer çözeltisi miktarını belirlemektedir. Debinin artışı liflerin kalınlaşmasına ve boncukların büyümesine neden olmaktadır. Şekil 1.7'de politrimetilen tereftalat (PTT) nanoliflerinin farklı debilerdeki FESEM görüntüleri verilmiştir.

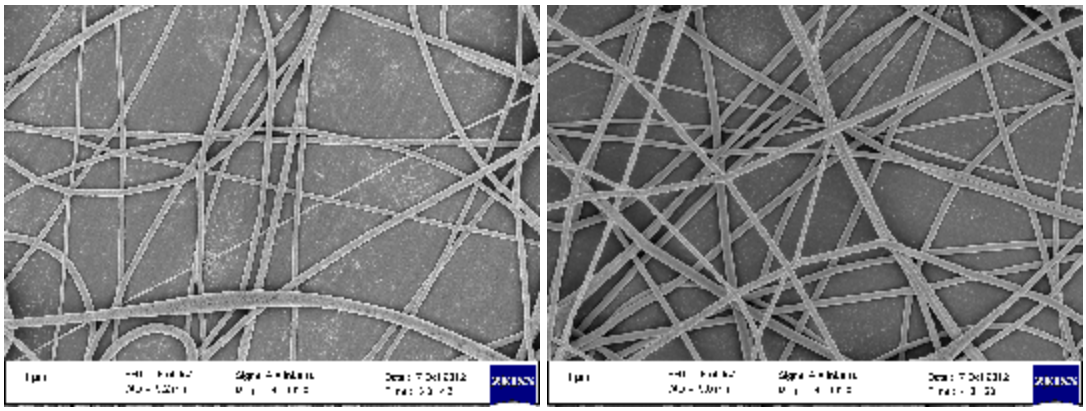


(a) (b)

Şekil 1.7. PTT nanoliflerinin farklı debilerdeki FESEM görüntüleri: (a) 0,3 ml/sa, (b) 0,9 ml/sa

1.2.2.3. İğne İle Toplayıcı Arasındaki Mesafe

Elektrospin işleminde, elektrik alan ile uçuş süresinin işlemin gidişatında ve oluşan nanolif özelliklerin belirlenmesinde etkili olduğu bilinmektedir (Kireçci ve ark., 2012). İğne ile toplayıcı arasındaki mesafe de bu iki özelliği birden direkt olarak değiştiren bir parametredir. Mesafenin kısa olması uçuş süresinin azalmasına neden olacaktır. Kısa mesafelerde çözücünün buharlaşması için gerekli sürenin yetmemesi durumu ortaya çıkar. Aynı zamanda mesafenin azalmasıyla birlikte elektrik alan şiddeti, artar ve jet daha da hızlanır. Bu da uçuş süresinin azalmasına neden olur. Çözücünün buharlaşmaması da oluşan tabakanın nanolif tabakası olmasını engeller. Şekil 1.8'de farklı mesafede üretilen PEI nanoliflerinin FESEM görüntüleri verilmiştir.



(a) (b)

Şekil 1.8. PEI nanoliflerinin farklı mesafelerdeki FESEM görüntüleri: (a) 12 cm, (b) 18 cm

1.2.2.4. İğne Çapı

Kullanılan iğnenin iç çapının büyüklüğü, elektrospin prosesinin akışında önemli etkiye sahiptir. Çok küçük çapların kullanılması tıkanma problemini ortaya çıkarır. Ama genel olarak bakıldığında çap azaltılırsa; lif çapının ve boncuk sayısının azaldığı görülmüştür. Bu durumun nedeni olarak, azalan iğne çapından dolayı oluşan

damlanın büyüklüğünün azalması ve yüzey geriliminin artması ile belirli voltaj değeri için uçuş süresinin fazlalaşması olarak görülmektedir (Mo ve ark., 2004).

1.2.3. Çevresel Parametreler

Elektrospin tekniğiyle nanolif üretilmesi işleminde, nanoliflerin özelliklerini etkileyen üçüncü parametre grubu çevresel parametrelerdir. Lif morfolojisi ve çapı üzerinde etkili olan başlıca çevresel parametreler aşağıda sıralanmıştır.

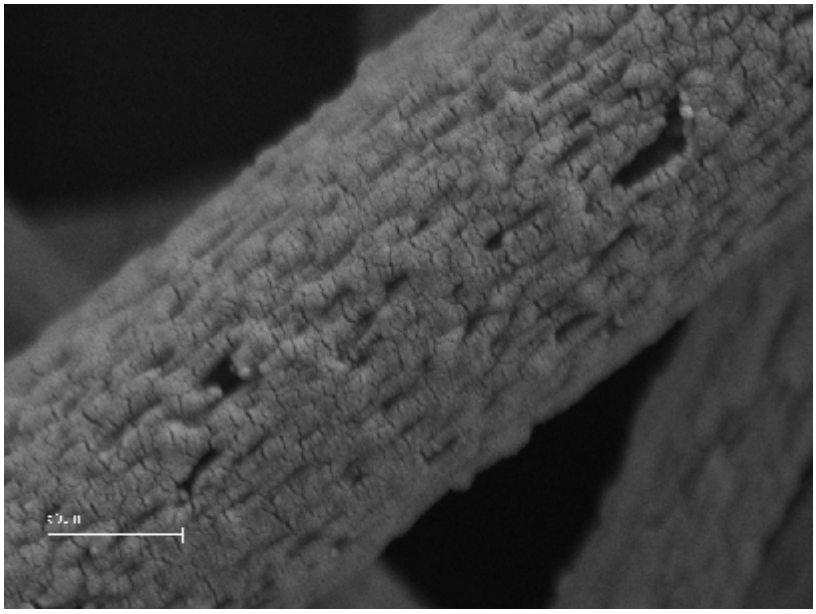
1. Ortam sıcaklığı
2. Bağıl nem
3. Atmosfer tipi
4. Hava basıncı

Bu parametreler üzerinde yapılan çalışma sayısı oldukça sınırlı olup, özellikle tez kapsamında incelenen sıcaklık ve nem parametreleriyle ilgili yapılan sayılı çalışma önceki çalışmalar bölümünde detaylı olarak anlatılmıştır.

1.3. Elektrospin Yöntemiyle Üretilen Farklı Nanolif Çeşitleri

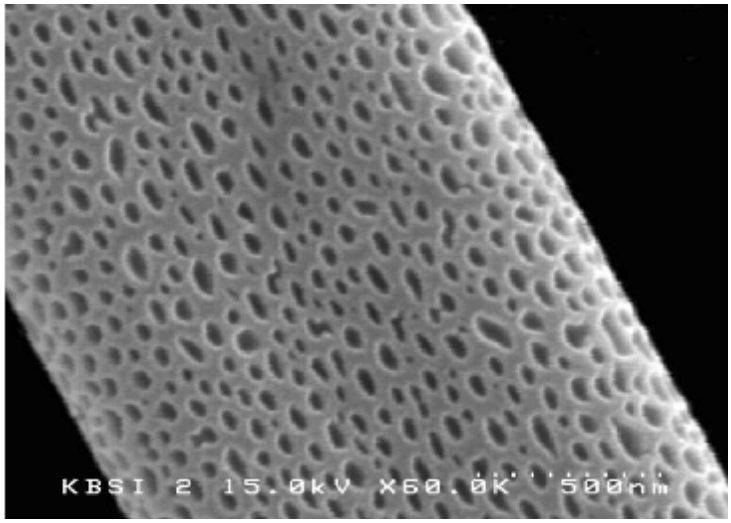
Elektrospin yönteminde nanolif morfolojisini etkilen 3 ana parametre grubu ve bu gruplara bağlı çok sayıda parametre olması göz önüne alındığında, çok farklı formasyonlarda nanoliflerin üretilebileceği görülmüştür. Bu farklı yapıdaki nanoliflerin en dikkat çekici olanı gözenekli nanoliflerdir. Yapılan çalışmalarda 2 farklı etkiyle gözenekli lif oluşumu görülmüştür. Bunlardan birincisi buhar etkisiyle faz ayırımının neden olduğu etki sonucu oluşan gözenekli liflerdir. Bunun için, kullanılan polimerin hidrofobik olması, çözücünün su ile karışabilen ve uçucu olması gerekmektedir. Yüksek bağıl nemde yapılan elektrospin işleminde çözücünün suyla karışabilir olasından dolayı su jet tarafından emilir. Emilen su ile polimer, polimerin hidrofobik özelliğinden dolayı ayrışmaya başlar ve polimerce zengin ve fakir bölgeler oluşur. Çözücünün uçucu özellikte olmasından dolayı da hızlı buharlaşma

olur ve gözenekler oluşur (Megelski ve ark., 2002; Huang ve ark., 2011; Zheng ve ark., 2012). Şekil 1.9'da gözenekli bir polisülfon(PSU) nanolifi görülmektedir.



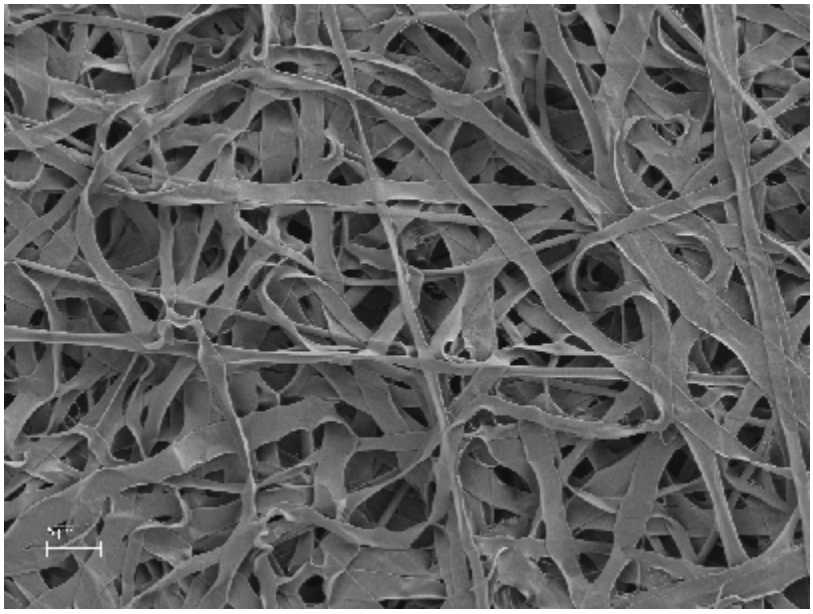
Şekil 1.9. Gözenekli PSU nanolifinin FESEM görüntüsü (35º C, %50 RH)

Gözenekli nanolif oluşumuna neden olan ikinci etki, sıcaklık bazlı faz değişimi etkisidir. Bunun için, kullanılan çözücünün su ile karışamayan özellikte olması gerekmektedir. Çözücünün uçucu olması sebebiyle yüzeyde hızlı buharlaşma olur. Bu da yüzeydeki sıcaklığın düşmesine neden olur ve su buharı bu bölgelerde damlalar halinde yoğunlaşır. Kuruma işlemi bitince de bu damlaların olduğu bölgelerde düzgün dairesel formda gözenekler oluşur (Medeiros ve ark., 2008; Kim ve ark., 2005). Şekil 1.10'da gözenekli bir polistiren (PS) nanolifi görülmektedir.



Şekil 1.10. Gözenekli PS nanolifinin FESEM görüntüsü (Kim ve ark., 2005)

Gözenekli nanoliflerin haricinde yassı nanolifler, dallanmış nanolifler, helisel nanolifler ve içi boş nanolifler gibi farklı nanolif formasyonları yapılan çeşitli çalışmalarla elde edilmiştir. Şekil 1.11'de yassı bir polyamid 6.6 (PA6.6) nanolif görüntüsü verilmiştir.



Şekil 1.11. Yassı PA6.6 nanolifinin FESEM görüntüsü (15 ºC, %30 RH)

Yassı nanoliflerin oluşum mekanizması olarak, nanolifin dış tabakasının katı ve iç kısmının çözücü ağırlıklı olması ve çözücünün de buharlaşması ile iç kısmın

buharlaşıp nanolifin yassılaşması şeklinde açıklanmıştır (Koombhongse ve ark., 2001).

1.4. Nanoliflerin Karakterizasyonu

Elektrospin yöntemiyle üretilmiş nanoliflerin temel özellikleri üç grup altında toplanabilir. Bunlar;

1. Morfolojik özellikler
2. Mekanik özellikler
3. Moleküler yapı özellikleri

şeklinde sıralanabilir.

1.4.1. Morfolojik Özellikler

Elektrospin yöntemiyle üretilmiş nanolif morfolojisinin belirlenmesinde taramalı elektron mikroskopları (SEM, FESEM) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) kullanılır. Nanoliflerin morfolojik özellikler şunlardır:

1. Lif çapı ve çap dağılımı
2. Boncuk büyüklüğü ve sayısı
3. Yüzey özellikleri

1.4.1.1. Lif Çapı ve Çap Dağılımı

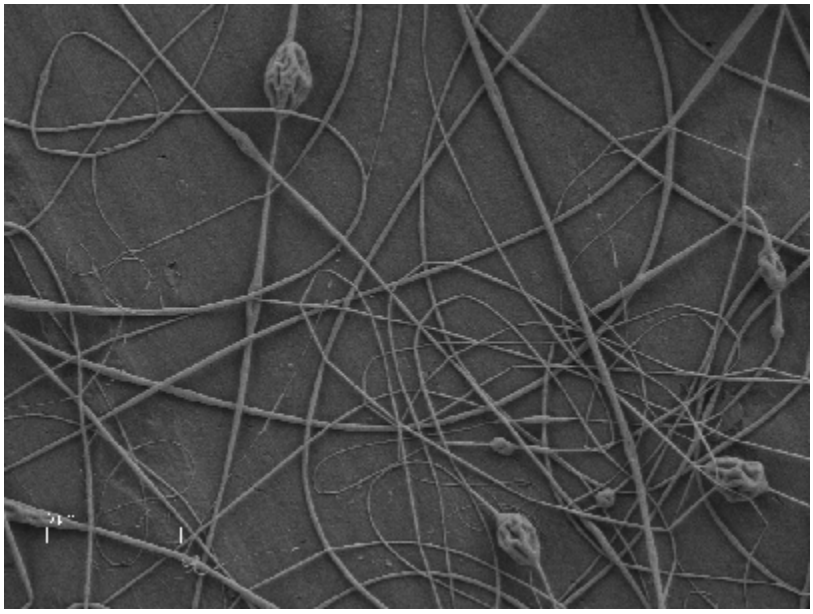
Elektrospin yöntemiyle üretilen nanoliflerin çaplarının büyüklüğü ve nanolif tabakasındaki dağılımlarının üniform olması, belirlenmesi gereken önemli bir morfolojik özelliktir. Üretilen nanoliflerin çaplarının belirlenmesi için çoğunlukla SEM kullanılmaktadır. SEM cihazında numune üzerine gönderilen elektronların yansımaları detektörler tarafından belirlenerek görüntü elde edilmektedir. Özellikle

yansıyan ikincil elektronlar yüzey görüntüsünün algılanmasını sağlamaktadır. Nanolifler için 5 kV-15 kV arası voltaj uygulanması yeterlidir. İletken olmayan numuneler için iletken madde kaplaması gerekmektedir. Eğer 200 nm'nin altında nanolifler inceleniyorsa, aşırı ısınma problemini azaltan yüksek çözünürlüklü FESEM cihazının kullanılması daha uygun olmaktadır.

Elde edilen mikroskop görüntüleri bir görüntü analiz programı yardımıyla analiz edilir. Her bir görüntü için belli sayıda nanolifin çapları ölçülür ve ortalama çap ile çap dağılımı belirlenmiş olur.

1.4.1.2. Boncuk Büyüklüğü ve Sayısı

Elektrospin tekniğiyle üretilen nanolif tabakalarında istenmeyen bir durum olan boncuk oluşumu parametrelerin doğru olarak ayarlanmaması durumunda ortaya çıkmaktadır. Boncuklar, lif tabakları üzerine damlayan polimer çözeltileri olarak tanımlanırlar. Şekil 1.12'de boncuklu bir PSU nanolif görüntüsü verilmiştir. Elektron mikroskoplarıyla rahatlıkla bu hatalar tespit edilebilir.



Şekil 1.12. PSU nanolif tabakası üzerindeki boncuklar (25 ºC, %30 RH)

1.4.1.3. Yüzey Özellikleri

Nanoliflerin tabaka ve bireysel olarak yüzey özelliklerinin incelenmesi de önemli bir karakterizayon çeşididir. Tabakayı oluşturan nanolifler arasındaki boşlukların durumu, nanoliflerin yüzey yapısının durumu, nanoliflerin kesit formasyonu ve duruma göre su iticilik özelliği parametreleri bu grup altında toplanabilir.

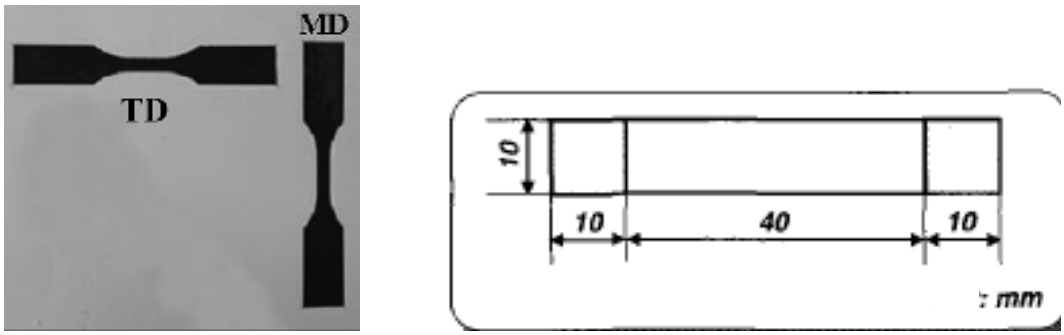
Nanolifler uzunlukları boyunca gözeneklere sahip olabilir. Bu durumda gözenek büyüklüğü ve dağılımının belirlenmesi bu liflerin uygulama alanlarında verimli şekilde kullanılabilmeleri için gereklidir. İlaç taşıma(drug release) amaçlı uygulamalar için önemli bir parametredir. Bu durumda SEM ve atomik kuvvet mikroskobu(AFM) kullanılabilir. AFM'lerin konvansiyonel SEM'lerden farkı, AFM'ler gözenek çapı ve dağılımının yanı sıra gözenek derinliğinin de belirlenmesini sağlarlar.

Lif tabakasındaki lifler arasında görülen boşluklar, ayırma ve filtreleme uygulamalarında bilinmesi gereken oldukça önemli bir parametredir. SEM ile gözenek büyüklüğü ölçülebilse de gözeneklilik randımanlı olarak ölçülemez. Alt katmandaki boşlukların büyüklüklerinin belirlenmesi de zor olmaktadır. Bunun için çoğunlukla cıva porozimetresi kullanılmaktadır. Nanolif tabakalarının su iticiliğin veya su emiciliğinin belirlenmesi için ölçülen parametredir. Yüzey temas açısı ölçüm cihazı ile ölçümler gerçekleştirilir.

1.4.2. Mekanik Özellikler

Nanolif tabakasının mekanik özelliklerinin belirlenmesi, kullanıldığı uygulamalardaki dayanım ömürlerinin tespit edilmesi için gereklidir. Mekanik özelliklerin araştırılmasında üretilen nanoliflerin oryantasyonu ve uzun süreli elektrospin işlemi ile kalın tabaka oluşturma üzerinde durulmaktadır. Nanolif tabakalarının mekanik özelliklerinin belirlenmesinde genel olarak iki şekilde numune hazırlanır. Dumbell formunda ya da dikdörtgensel formda numuneler hazırlanır ve üniversal mukavemet cihazlarında(AG-5000G,Shimadzu®-Instron Tester®), 10N

yükle ve 10mm/dak. hızla teste tabi tutulurlar (Lee ve ark., 2003; Fujihara ve ark., 2005). Şekil 1.13'te mukavemet testleri için numune hazırlama yöntemleri gösterilmiştir.



(a) (b)

Şekil 1.13. Mukavemet testi numune hazırlama: (a) ASTM D638 Metodu (Lee ve ark., 2003), (b) Dikdörtgen Kesim (Fujihara ve ark., 2005).

1.4.3. Moleküler Yapı Özellikleri

Nanoliflerin moleküler yapı özelliklerinden kristalin bölge oranının tespiti birçok araştırmacı tarafından kontrol edilen bir özelliktir. Kristalin bölge oranının belirlenmesinde X-ışını Difraksiyon cihazı (XRD), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve TEM cihazları kullanılmıştır. Nanoliflerinin kristalin bölge oranının değişimleri; boyutsal etkiye, proses parametrelerinin etkisine ve çözelti parametrelerinin etkisine göre değerlendirilmiştir. (Fennessey ve Farris, 2004; Fong ve Reneker, 1999).

1.5. Nanolif Üretiminde Kullanılan Bazı Polimerler ve Genel Özellikleri

Elektrospin yöntemi sahip olduğu uygulama avantajları sayesinde çok sayıda polimerin kullanılmasına imkan sağlamaktadır. Doğal, rejenere ve sentetik polimerler, çözelti veya eriyik formunda elektrospin tekniği ile nanolif formuna dönüştürülebilmektedirler. Çalışma kapsamında yapılan polimer araştırması sonucu; polyamid 6.6 (PA6.6), poliakrilikasit (PAA), polibenzimidazol (PBI), polikarbonat (PC), polieterimid (PEI), polietilen tereftalat (PET), politrimetilen tereftalat(PTT),

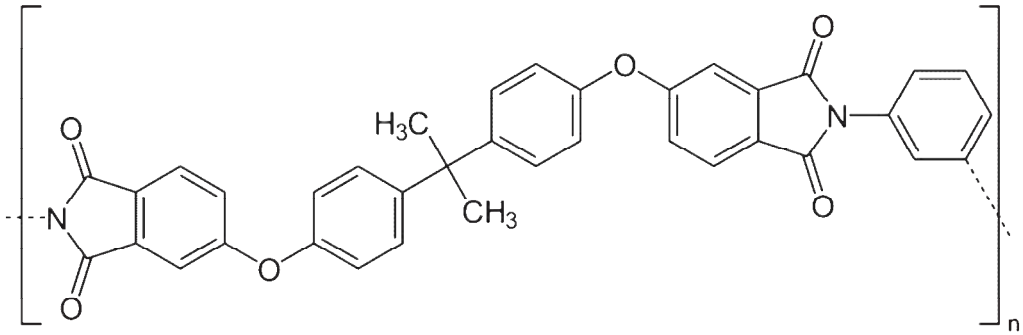
polisülfon (PSU), polimetilmetakrilat (PMMA), polipirol (PPy), polianilin(PAni), polivinilklorür(PVC), poli(ε-kaprolakton) (PCL), polilaktikasit(PLLA), selüloz, ve hyalonorik asit (HA) polimerleri için sıcaklık ve nem çalışmasının yapılmadığı veya sınırlı aralıkta yapıldığı görülmüştür. Bu polimerler arasından seçilen beş polimer çalışma kapsamında detaylı olarak incelenmiştir. Seçimde konvansiyonel olma, fonksiyonellik, biyolojik bozunmaya uygunluk ve farklı çözücülerde çözünebilme gibi parametreler baz alınmıştır. Seçilen polimerler şunlardır:

1. Polieterimid (PEI)
2. Politrimetilen tereftalat (PTT)
3. Polyamid 6.6 (PA 6.6)
4. Polisülfon (PSU)
5. Poli(ε-kaprolakton) (PCL)

1.5.1. Polieterimid (PEI)

Yüksek ısıl direnç gösteren ve tekstil lifi olarak da kullanımı olan polieterimid (PEI) polimeri üzerine çeşitli elektrospin çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Fakat bu çalışmalarda çevresel parametrelerin etkileri üzerinde durulmamıştır.

Polieterimid (PEI) polimeri bir kondenzasyon polimeri olup, sentezlenmesinde monomer diamin ve dianhidritler kullanılır. PEI polimerinin tekrarlanan molekülü $C_{37}H_{24}O_6N_2$ olup, molekül ağırlığı 592 g/mol'dür (Harper, 2004). PEI polimerinin kimyasal yapısı Şekil 1.14'te gösterilmiştir.



Şekil 1.14. PEI polimerinin kimyasal yapısı (Harper, 2004)

PEI polimeri, ticari olarak ULTEM® markasıyla satılmaktadır. PEI polimerinin sahip olduğu temel avantajlar aşağıda sıralanmıştır (Harper, 2004).

1. Yüksek ısıl direnç, güç tutuşur özellik
2. Çözücülere karşı dayanıklılık
3. Yüksek mukavemet

PEI polimerine ait çeşitli özellikler Çizelge 1.4'te verilmektedir.

Çizelge 1.4. PEI polimerine ait teknik parametreler (Mark, 1999; www.cidraprecisionservices.com, 2014)

Teknik Özellik	**Değer**
Erime noktası, ºC	204-232
Camlaşma sıcaklığı, ºC	215-217
Isı iletim katsayısı, $Wm^{-1}K^{-1}$	0,22-0,74
Özgül ağırlık, kg/m^3	1250-1500
Kopma mukavemeti, MPa	83,4-178,5
Kopma uzaması, %	7-8
Modül, GPa	2,3-12,5
Dielektrik katsayısı(@1MHz)	3-3,8
Elektriksel direnç, ohm-cm	$1x10^{17}$
Nem alma, %	0,12-0,25
LOI	47
Su ile temas açısı, derece	75

PEI polimeri; tıp, elektrik-elektronik, mikrodalga, paketleme, ulaşım, otomotiv ve havacılık gibi birçok alanda kullanılan kompozitlerde matriks materyali

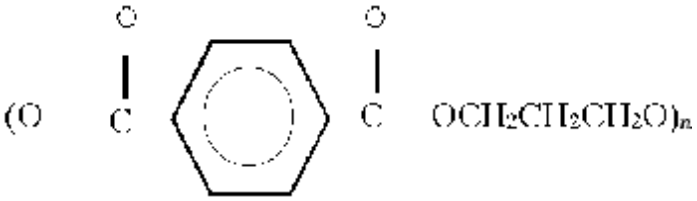
olarak kullanılmaktadır (www.ultem.org, 2012). Şekil 1.15'te yün ile karışım olarak kullanılarak üretilen bir PEI işçi üniforması gösterilmektedir.



Şekil 1.15. PEI/Yün karışımı koruyucu özellikli işçi üniforması (http://www.sabic-ip.com, 2013)

1.5.2. Politrimetilen tereftalat (PTT)

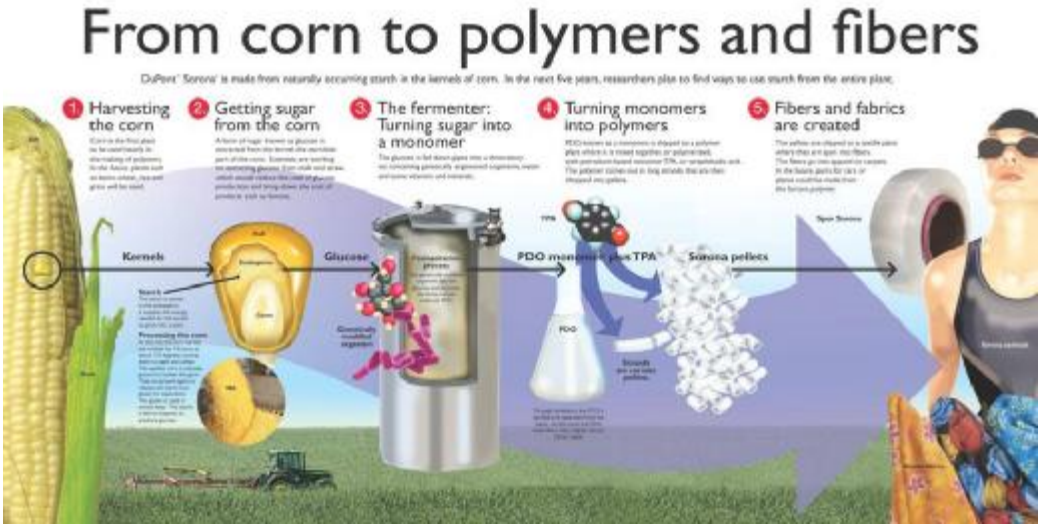
Polytrimetilen tereftalat(PTT) polimeri ilk olarak 1941 yılında sentezlenmiş ve patenti alınmıştır (Whinfield ve Dickson, 1941). PTT polimeri bir kondenzasyon polimeri olup, sentezlenmesinde monomer olarak 1-3 propandiol(PDO) ve teraftalik asit veya dimetil tereftalat kullanılır. PTT polimerinin kimyasal yapısı Şekil 1.16'da gösterilmiştir.



Şekil 1.16. PTT polimerinin kimyasal yapısı (Houck ve ark., 2001)

PTT polimerinin üretim maliyeti ilk yıllarında oldukça yüksekti. Bunun sebebi de PDO monomerinin üretim işlemlerinin oldukça maliyetli olmasından kaynaklanmaktaydı. Bu nedenle polyester ile rekabet edemedi ve ticari olarak

üretilmedi. Sonraları PDO üretiminde farklı teknikler geliştirilmesi ile üretim maliyeti bir miktar düşürüldü. Son yıllarda PDO üretiminde organik ürünlerden faydalanılması üretim maliyetlerinin ciddi oranda düşmesini sağlamış ve PTT polimerinin ticari olarak üretilmesini mümkün kılmıştır. Şekil 1.17'de organik kaynaklı PDO üretimi gösterilmiştir.



Şekil 1.17. Mısırdan PDO ve PTT üretimi (www2.dupont.com, 2010)

PTT polimerinden üretilen liflerin sahip olduğu temel avantajlar aşağıda sıralanmıştır (Kurian, 2005).

- Elastisitesi yüksek seviyededir.
- Renk haslıkları çok iyidir.
- Kolay boyanabilir özelliktedir. 100ºC'nin altında taşıyıcısız uniform olarak boyanabilir.
- Kit iticilik özellik gösterir.
- Erime sıcaklığı Polyesterden yaklaşık 30 ºC daha düşüktür. Bu avantaj konvansiyonel lif üretiminde maliyetleri azaltmaktadır.

PTT polimerine ait teknik parametreler Çizelge 1.5'te verilmektedir.

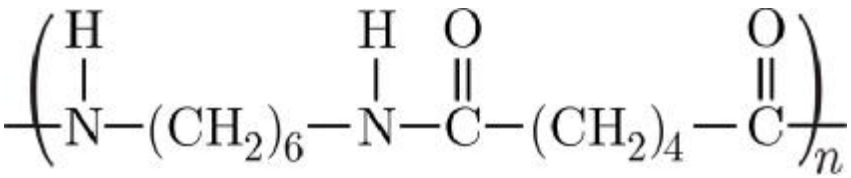
Çizelge 1.5. PTT polimerine ait teknik parametreler (Kurian, 2005)

Teknik Özellik	**Değer**
Erime noktası, ºC	228
Full amorf halinin ısı kapasitesi, J/(K.mol)	94
Camlaşma sıcaklığı, ºC	45
Isıl yayınma katsayısı, m^2/s (25 ºC'de)	1.36×10^{-7}
Isıl yayınma katsayısı, m^2/s (140 ºC'de)	0.99×10^{-7}
Kopma mukavemeti, MPa	67.6
Özgül ağırlık, kg/m^3	1350
Dielektrik katsayısı (1MHz'de)	3
Hacimsel özdirenç, $10^{-16}\Omega.cm$	1
Nem alma, %	0,15

PTT polimeri; filmler, reçineler, filamentler, endüstriyel uygulamalar vb alanlarda kullanılmaktadırlar. Giyim olarak; yüzme kıyafetleri, rahat hissettiren günlük kıyafetler, iç giyim, kaban mont gibi dış giyim ürünleri ve yıka-giy tarzı ürünler olarak kullanılmaktadır. Özellikle halı ipliği olarak da kullanılmaktadır. Ayrıca otomotiv sektöründe; araba halıları, döşemelik kumaşlar ve plastik bölümlerde de kullanım alanına sahiptir (Kurian, 2005).

1.5.3. Polyamid 6.6 (PA 6.6)

Polyamid 6.6 (PA 6.6) polimeri hekzametilen diamin ve adipik asit monomerlerinin polikondenzasyonu sonucu elde edilir. [-OC-(CH2)4-CO-NH-(CH2)6-NH-] kapalı formülüne sahiptir (Harper, 2004; Lewin, 2006). PA6.6 polimerinin kimyasal yapısı Şekil 1.18'de verilmiştir.



Şekil 1.18. PA6.6 Polimerinin kimyasal yapısı (Lewin, 2006)

PA6.6 polimerinden üretilen lifler tekstilde yoğun olarak kullanılan konvansiyonel sentetik liflerdir. Tekstil sektöründe spor giyimden, halı sektörüne

kadar birçok değişik alanda uygulama alanına sahiptirler (Kilgus, 1996). PA6.6'nın başlıca kullanım alanları;

- Halı
- Giyim
- Hava yastıkları
- Halat
- Paraşüt
- Taşıyıcı konveyörler
- Yapı sektörü
- Seracılık

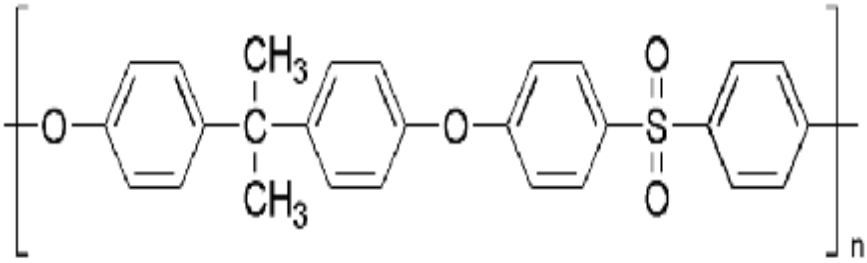
şeklinde sıralanabilir. PA6.6 polimerine ait teknik özellikler Çizelge 1.6'da verilmiştir.

Çizelge 1.6. PA6.6 polimerine ait teknik parametreler (McIntyre, 2005)

Teknik Özellik	**Değer**
Kopma mukavemeti, N/Tex	0,4-0,6
Kopma uzaması, %	20-30
Modül, N/Tex	2-3,5
Isı iletim katsayısı, $Wm^{-1}K^{-1}$	0,25
Erime sıcaklığı, ºC	255-260
Özgül ağırlık, g/cm^3	1,15
Nem alma, %	4
Elektriksel iletkenlik, S/m	10^{-12}

1.5.4. Polisülfon (PSU)

Polisülfon (PSU) polimeri termoplastik bir polimer olup, ilk olarak 1965 yılında Union Carbide firması tarafından piyasaya sunulmuştur. PSU, difenol ve bis(4-klorfenil)sülfon reaksiyonu sonucu elde edilir. Polimerin tekrarlanan molekülü $C_{27}H_{22}O_4S$ olup, molekül ağırlığı 442,52 g/mol'dür. PSU polimerinin kimyasal yapısı Şekil 1.19'da gösterilmiştir.



Şekil 1.19. PSU polimerinin kimyasal yapısı (Mark, 1999)

PSU polimerinin sahip olduğu temel avantajlar aşağıda sıralanmıştır (Mark, 1999; Ebewele, 2000).

- Yüksek ısıl direnç, güç tutuşur özellik
- Yüksek mukavemet
- Yüksek rijitlik
- Özelliklerinin sıcaklıkla değişmemesi

PSU polimerine ait çeşitli özellikler Çizelge 1.7'de verilmektedir.

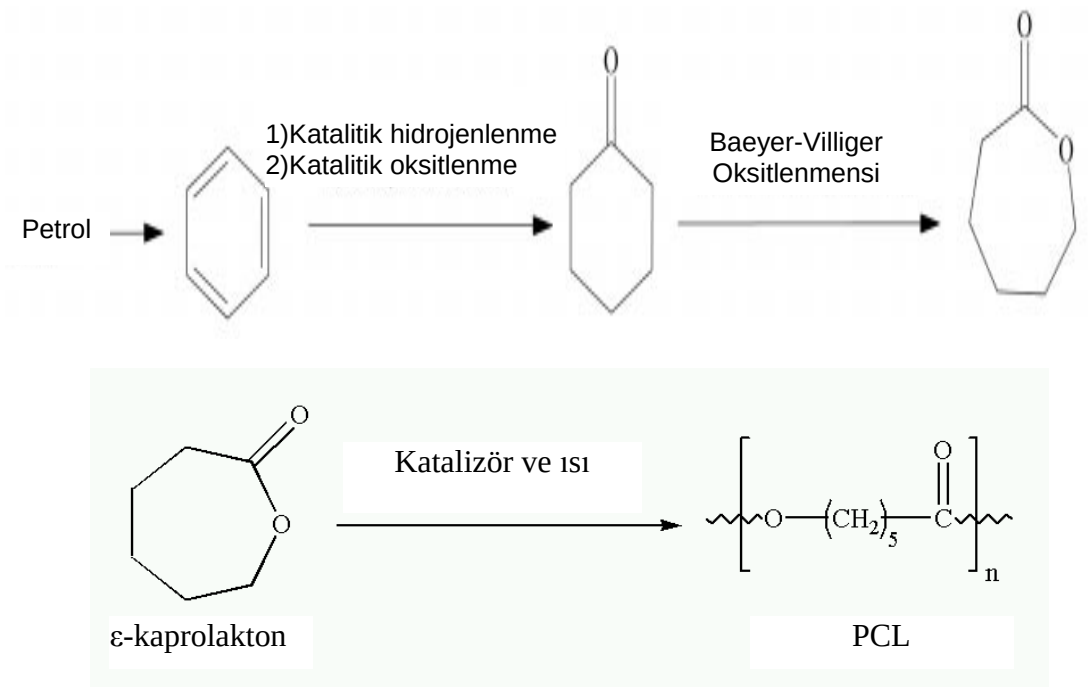
Çizelge 1.7. PSU polimerine ait teknik parametreler (Mark, 1999)

Teknik Özellik	**Değer**
Kopma mukavemeti, MPa	73
Modül, MPa	2500
Isı iletim katsayısı, $Wm^{-1}K^{-1}$	0,26
Camlaşma sıcaklığı, ºC	190
LOI	30
Özgül ağırlık, kg/m^3	1240
Nem alma, %	0,3
Dielektrik katsayısı	3,14
Elektriksel direnç, ohm-cm	$5x10^{16}$

PSU sahip olduğu yüksek sıcaklıklara dayanma özelliği nedeniyle sterilizasyona müsait olduğundan tıbbi alanda kullanılmaktadır. PSU membran olarak, hemodiyaliz, atık su arıtımı, gıda işleme ve gaz ayırıcı olarak kullanılmaktadır. PSU ayrıca otomotiv ve elektronik sanayinde de kullanılmaktadır. Yapısına cam lifi konularak mekanik özellikleri geliştirilebilir.

1.5.5. Poli(ε-kaprolakton) (PCL)

PCL biyolojik olarak bozunabilen bir polimer olup, özellikle tıbbi uygulamalarda yoğun olarak tercih edilmektedir. PCL yarı kristalin polyester olup, ticari olarak Celgreen®, TONE® ve CAPA® ticari isimleriyle satılmaktadır. PCL ε-kaprolaktonun halka-açma polimerizasyonu yoluyla elde edilir. ε-kaprolaktonun ve PCL'nin sentezi Şekil 1.20'de verilmiştir.



Şekil 1.20. ε -kaprolaktonun ve PCL polimerinin sentezi(Smith, 2005)

PCL polimerine ait çeşitli özellikler Çizelge 1.8'de verilmektedir.

Çizelge 1.8. PCL polimerine ait teknik parametreler (Van de Velde ve Kiekens, 2002; Aguilar ve ark., 2012)

Teknik Özellik	**Değer**
Erime sıcaklığı, ºC	60
Camlaşma sıcaklığı, ºC	-60
Kopma mukavemeti, MPa	30
Modül, MPa	350
Kopma uzaması, %	650
Isı iletim katsayısı, $Wm^{-1}K^{-1}$	0,14
Özgül ağırlık, kg/m^3	1130
LOI	21
Nem alma, %	0,2-0,4
Dielektrik katsayısı	3,22

PCL polimerinin biyolojik olarak bozunabilirlik özelliğinin yanında en önemli özellikleri, esneklik özelliği, düşük erime sıcaklığı (60ºC) ve camlaşma sıcaklığı (-60ºC) gelmektedir. PCL'nin fiyatının yüksek olması ve bozunma süresinin 2 yıla kadar sürmesi, polimerin dezavantajlı özellikleri olarak görülmektedir. Polimerin tıp alanında temel kullanım alanları; ilaç taşıma, yara örtme ve iyileştirme ve cerrahi uygulamalar olmak üzere 3 ana grup altında toplanabilir. Tıbbi uygulamaların haricinde; paketleme, filtreleme, tarımsal ürünler, hijyen ürünleri, koruyucu ürünler alanında da kullanılmaktadırlar. Mevcut dezavantajlı özelliklerini gidermek için veya avantajlı özelliklerinden faydalanmak için çeşitli polimerle karışım olarak da kullanılmaktadırlar (Van de Velde ve Kiekens, 2002; Abdolmohammadi ve ark., 2012)

1.6. Çalışmanın Önemi ve Amacı

Son 15-20 yılda elektrospin yöntemi ile nanolif üretimi üzerine yapılan çalışmaların sayısı önemli derecede artış göstermiştir. Elektrospin yöntemi üzerine bu kadar çok yayın yapılmasına karşın, hali hazırda yaygın olarak kullanılan üniversal ticari bir nanolif üretim düzeneği oluşturulamamıştır. Bunun temel nedeni olarak, elektrospin tekniğinde sistemin sürekliliğinin sağlanması ve üretilen nanolif formunun özelliklerinin ortaya çıkmasında çok sayıda parametrenin etkili olmasıdır. Bu parametreleri genel olarak üç grup altında toplamak mümkündür. Bunlar;

1. Polimer çözeltisine ait parametreler (iletkenlik, viskozite, konsantrasyon vb.)
2. Proses parametreleri (voltaj, mesafe vb.)
3. Çevresel parametreler (bağıl nem, sıcaklık vb.)

şeklinde sıralanabilirler. Mevcut elektrospin çalışmalarında; ilk iki parametre grubu olan; polimer ve proses parametrelerinin elektrospin yöntemine ve üretilen nanolif özelliklerine etkileri oldukça yoğun bir şekilde incelenmiş ve çok sayıda yayın yapılmıştır.

Elektrospin yönteminde nanoliflerin özelliklerini etkileyen üçüncü parametre grubu olan çevresel parametreler konusunda ise çalışmalar çok sınırlı olup, polimer tipine, kullanılan çözücü çeşidine göre birbirinden çok farklı eğilimde sonuçlar bulunmuştur. Bu ortam parametrelerinin değişmesi elektrik alanını, çözücünün buharlaşma hızını, polimer çözeltisinin viskozitesini birebir etkileyebilecek parametrelerdir. Çevresel parametrelerin, nanoliflerin çap ve morfolojik özellikleri üzerindeki etkilerinin belirlenmesinin mevcut literatüre büyük katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Bununla birlikte, farklı nanolif formlarından olan gözenekli nanoliflerin elde edilmesinde çevresel parametrelerden biri olan bağıl nemin etkili olduğu bilinmektedir. Tez çalışması kapsamında incelenecek olan bağıl nem değerleri ile gözenekli nanolifler başta olmak üzere farklı morfolojik yapılar üzerinde de durulmuştur. Gözenekli nanolifler yapıları itibariyle normal nanoliflere göre bazı avantajlara sahiptirler. Üzerlerindeki boşluklara aplike edilecek çeşitli moleküllerle nanolif tabakasına farklı özellikler kazandırılabilir. Ayrıca ilaç salımı amaçlı kullanımlarda gözenekli nanolifler kolaylık açısından tercih edilmektedir.

1.7. Çalışmanın Kapsamı ve Organizasyonu

Çalışma kapsamında, beş farklı polimer (PEI, PTT, PA6.6, PSU ve PCL) ve ilgili çözücüleri kullanılarak hazırlanan çözeltilerin, elektrospin yöntemi ile nanolife dönüştürülmesinde çevresel parametrelerin nanolif çap ve morfolojilerine etkileri ana

çalışma olarak incelenmiştir. Çevresel parametre olarak; altı farklı sıcaklık (10 ºC - 35 ºC, 5 ºC aralıkla) ve 6 farklı bağıl nem (%20 - %70, %10 aralıkla) değeri sistematik olarak denenmiş ve 36 farklı çevresel parametre değeri için nanolif üretimi gerçekleştirilmiştir.

Polimer seçiminde, yapılan geniş literatür taraması sonucu elde edilen veriler (daha önce çevresel parametrelerin çalışılmamış veya dar kapsamlı çalışılmış olması) ve polimerlerin farklı avantajlı özelliklere sahip olmaları göz önüne alınmıştır.

Her polimer için, çevresel parametrelerin diğer önemli parametrelerle etkileşimini görmek için farklı deney tasarımları da yapılmıştır. PEI polimeri için, voltaj (15 kV, 20 kV, 25 kV), iğne ucu - toplayıcı arası mesafe (12 cm, 15 cm, 18 cm) ve konsantrasyon (ağırlıkça %18, %19, %20) parametreleri, çevresel parametrelerle birlikte incelenmiştir. PTT polimeri için, çözelti debisi (0,3 mL/sa, 0,6 mL/sa, 0,9 mL/sa), birim yük (1,0 kV/cm, 1,5 kV/cm, 2,0 kV/cm) ve aynı birim yük için iğne ucu - toplayıcı arası mesafe (10 cm, 13 cm, 16 cm) parametreleri, çevresel parametrelerle birlikte incelenmiştir. PA6.6 polimeri için, formik asit/ asetik asit çözücü karışım oranları (60/40, 70/30, 85/15, 100/0 v/v) çevresel parametrelerle birlikte incelenmiştir. PSU polimeri için, farklı çözücüler (Dimetilformamid, piridin, dimetilasetamid/aseton 90/10 v/v) çevresel parametrelerle birlikte incelenmiştir. PCL polimeri için, sadece sıcaklık ve bağıl nem çalışması gerçekleştirilmiştir.

Çözeltilerin elektrospin işlemi öncesinde yüzey gerilimi, viskozitesi ve iletkenlik değerleri Gaziantep Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında ölçülmüştür. Deney düzeneği olarak kullanılan elektrospin deney düzeneği, Gaziantep Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümünde bulunmaktadır. Çalışma kapsamında bu kabin üzerinde sıcaklık ve nem kontrolü için çeşitli modifikasyonlar yapılmıştır. Bu kapsamda sisteme ultrasonik nemlendirme ünitesi, nem alma ünitesi, soğutma ünitesi ve ısıtma ünitesi monte edilmiş ve kontrolleri yapılmıştır. Tüm nanolif deney numuneleri geliştirilen bu düzenekte üretilmiştir.

Üretilen nanolif numunelerinin çap ve morfolojilerini incelemek için Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) kullanılmış ve iki farklı büyütme oranında görüntüleri çekilmiştir. Elde edilen görüntüler bir görüntü analiz programı

ile incelenmiş ve ortalama nanolif çapının ve nanolif çapındaki varyasyonun belirlenmesi sağlanmıştır. Ayrıca alınan büyük büyütmelerdeki görüntüler kullanılarak, nanoliflerin yüzey morfolojileri tespit edilmiştir. Ortalama çap ve çap varyasyonlarındaki değişimin uygulanan parametre değişimleri ile olan ilişkileri de istatistiksel olarak analiz edilerek doğrulanma işlemi gerçekleştirilmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Doktora tez çalışması kapsamında, beş farklı polimerin (PEI, PTT, PA6.6, PSU, PCL) uygun çözücülerde hazırlanan çözeltilerinden elektrospin yöntemiyle nanolif üretilmesinde çevresel parametrelerin (sıcaklık ve bağıl nem) çap ve morfoloji üzerindeki etkileri incelenmiştir. Her polimer için, çevresel parametrelerin diğer önemli parametrelerle etkileşimini görmek için farklı deney tasarımları da yapılmıştır.

Yapılan tüm bu çalışmalara katkısı olması açısından yapılan geniş literatür taraması, "Elektrospin yöntemiyle nanolif üretilmesinde çevresel parametreler", "PEI polimerinden elektrospin yöntemi ile nanolif üretilmesi", "PTT polimerinden elektrospin yöntemi ile nanolif üretilmesi", "PA6.6 polimerinden elektrospin yöntemi ile nanolif üretilmesi", "PSU polimerinden elektrospin yöntemi ile nanolif üretilmesi" ve "PCL polimerinden elektrospin yöntemi ile nanolif üretilmesi" ile ilgili yapılan çalışmalar olarak altı başlık altında incelenmiş, ulaşılan yayınlardan seçilmiş olanları aşağıda sunulmuştur.

2.1. Elektrospin Yöntemiyle Nanolif Üretiminde Çevresel Parametreler

Casper ve arkadaşları (2004), "Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process" adlı çalışmalarında gözenekli polistiren(PS) nanoliflerinin üretilmesi ve gözeneklilik durumunun tespit edilmesi için, moleküler ağırlık ve bağıl nemin etkisini incelemişlerdir. Çalışmalarında %30 bağıl nemde nanolifin delikli hale geldiğini ve nem arttıkça delik çapının arttığını deneysel olarak göstermişlerdir.

Kim ve arkadaşları (2005), "Investigation of pore formation for polystyrene electrospun fiber:effect of relative humidity" adlı çalışmalarında PS polimerinin DMF/THF çözücü karışımıyla elde edilen çözeltilerinden elektrospin yöntemiyle nanolif üretilmesinde polimer konsantrasyonu, çözücü karışım oranı ve bağıl nemin nanolif çaplarına ve gözenekliliğine etkilerini incelemişlerdir. Bağıl nem değeri olarak %10, %30, %50 ve %70 olmak üzere 4 farklı nem değerine 3 farklı

konsantrasyon için bakmışlardır. Çalışma sonucunda bağıl nemin artmasının nanolif çapını arttırdığını, bu artışın yüksek konsantrasyonda daha fazla olduğunu ve %30 ile %50 bağıl nem değerleri için de gözenekli lif üretiminin gerçekleştiğini belirtmişlerdir.

Yang ve arkadaşları (2006), "Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polyethylene oxide solution" adlı çalışmalarında PEO polimerinin su ve su/etanol karışımlarıyla elde edilen çözeltilerinden elektrospin yöntemiyle nanolif eldesinde bağıl nemin, iğne ucu-toplayıcı arası mesafenin ve uygulanan voltajın polaritesinin nanolif çapına etkilerini incelemişlerdir. %48 ve %70 olmak üzere iki farklı bağıl nem değerinde üretim yapmışlardır. %70 RH için çözücü olarak su kullanıldığında nanolif yapısı gözlemlenmezken, su/etanol karışımlarında etanol oranı arttıkça nanolif yapısının oluştuğunu SEM görüntüleri ile göstermişlerdir.

Tripatanasuwan ve arkadaşları (2007), "Effect of evaporation and solidification of the charged jet in electrospinning of poly(ethylene oxide) aqueous solution" adlı çalışmalarında elektrospin yönteminde oluşan polimer jetinde çözücünün buharlaşma oranı ve jetin katılaşma durumunun çevresel parametre olan bağıl neme göre değişimini incelemişlerdir. Polimer olarak moleküler ağırlığı polietilenoksit(PEO) 400000 g/mol polimeri kullanılmıştır. Çözelti oranı %6 olarak hazırlanmıştır. Jet-toplayıcı arası mesafe 18 cm, uygulanan voltaj 5 kV olarak sabit tutulmuştur. Yapılan çalışmada değiştirilen nem ve sıcaklık değerleri ve elde edilen ortalama nanolif çapları Çizelge 2.1'de gösterilmiştir. PEO nanoliflerinin çaplarının, ortam neminin artmasıyla azaldığını tespit etmişlerdir

Çizelge 2.1. İlgili çalışmada kullanılan nem ve sıcaklık parametreleri ile ortalama nanolif çapları (Tripatanasuwan ve ark., 2007)

Bağıl Nem (%)	**Sıcaklık (°C)**	**Ortalama Çap (nm)**
5,1	21.0	253 ± 24
8,8	21.0	249 ± 26
20,7	21.4	223 ± 24
30,6	21.6	231 ± 23
40,8	22.0	160 ± 15
48,7	22.2	144 ± 16
52,6	22.4	132 ± 23
57,3	23.2	103 ± 27
58,9	23.2	80 ± 17
61,2	23.2	77 ± 17
63,5	23.2	63 ± 16

Huang ve arkadaşları (2008), "Effect of temperature on structure, morphology and crystallinity of PVDF nanofibers via electrospinning" adlı çalışmalarında elektrospin yönteminde ortam sıcaklığının üretilen nanolif yapısına, morfolojisine ve kristalinitesine etkisini incelemişlerdir. Çalışmaları için PVDF polimerini seçmişlerdir. Ortam sıcaklığı için 5 °C, 15 °C, 25 °C, 35 °C, 45 °C olmak üzere 5 farklı sıcaklık değeri seçilmiştir. Ortam sıcaklığının yüzey gerilimi ve viskozite üzerinde etkili olmasından dolayı üretilen lif morfolojisine etki ettiğini belirten araştırmacılar, FESEM, AFM, XRD ve DSC cihazlarıyla ölçümler yapmışlardır. Çalışma sonucunda ortam sıcaklığı arttıkça lif çapının azaldığı görülmüştür. Ayrıca ortam sıcaklığının değişmesinin yüzey gerilimi üzerinde etkili olduğunu göstermişlerdir.

Medeiros ve arkadaşları (2008), **"**Effect of relative humidity on the morphology of electrospun polymer fibers" adlı çalışmalarında bağıl nemin, elektrospin tekniğiyle üretilmiş polimerik liflerinin morfolojisi üzerindeki etkileri konusunda çalışmışlardır. Çalışmalarında PVA, PMA, PVC, PLA polimerlerini uygun çözücüler kullanarak çözmüşler ve bağıl nemin üretilen nanoliflerdeki gözenek oluşumuna etkisini (pore formation) incelemişlerdir. Polimer tipinin, polimer-çözücü kombinasyonunun, moleküler ağırlığın; gözenekler üzerinde etkili olduğunu belirtmişlerdir. Özellikle gözenekli nanolif üretimi üzerinde durmuşlardır.

Amiraliyan ve arkadaşları (2009), "Effects of some electrospinning parameters on morphology of natural silk-based nanofibers" adlı çalışmalarında doğal ipek elyafı çözeltisinden nanolif üretiminde ortam sıcaklığının, voltajın ve çözelti konsantrasyonun lif morfolojisine etkisini deneysel olarak incelemişlerdir. Çalışmada; konsantrasyon aralığı %8 - %14, voltaj aralığı 10 kV-20 kV ve ortam sıcaklığı 25 °C, 50 °C ve 75 °C olarak uygulanmıştır. Ortam sıcaklığının morfolojik yapıya etkisinin belirlenmesi için %12'lik konsantrasyon ve 15 kV voltaj altında 25 °C, 50 °C ve 75 °C olmak üzere üç farklı ortam sıcaklığında deneyler gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, 25 °C'de nanolif çapları dairesel iken sıcaklığın artmasıyla 50 °C ve 75 °C'de çaplar yassı formda elde edilmiştir. Ayrıca 25 °C, 50 °C ve 75 °C için ölçülen ortalama lif çapları sırasıyla 165 nm, 173 nm, 1833 nm olarak tespit edilmiştir.

De Vrieze ve arkadaşları (2009), **"**The effect of temperature and humidity on electrospinning" adlı çalışmalarında ortam sıcaklığı ve bağıl nemin elektrospin prosesindeki etkilerini incelemişlerdir. Polivinilprolidon(PVP)-Mr 360.000- ve selüloz asetat(CA)-Mn 30.000- nanolifleri için, ortam sıcaklığı ve neminin nanolif morfolojisi ve çapına etkilerini belirlemeye çalışmışlardır. Çalışmada kullanılan sabit parametreler Çizelge 2.2'de gösterilmektedir. Çalışmada 10 °C, 20 °C ve 30 °C ortam sıcaklık değerlerinin her biri için %20, %30, %45 ve %60 bağıl nem parametrelerine göre nanolif numuneleri üretilmiştir. Ortam sıcaklığının artmasının PVP ve CA nanolif çapının önce artmasına sonra azalmasına neden olduğunu, ortam neminin artmasının ise PVP nanolif çapını azaltırken, CA nanolif çapını arttırdığını tespit etmişlerdir.

Çizelge 2.2. İlgili çalışmada sabit tutulan parametreler (De Vrieze ve ark., 2009)

Mesafe (cm)	**PVP %7**	**PVP %10**	**CA %17**
12	3 ml/sa–10 kV	3 ml/sa–10 kV	1 ml/sa–15 kV
18	3 ml/sa–15 kV	3 ml/sa–15 kV	1 ml/sa–18 kV

De Vrieze ve arkadaşları (2011), **"**Morphologic study of steady state electrospun Polyamide 6 nanofibres" adlı çalışmalarında PA6 polimerinin formik

asit/asetik asit çözücü karışımıyla elde ettikleri çözeltilerinden elektrospin yöntemiyle nanolif üretilmesinde düzgün sürekli üretim durumu üzerinde durmuşlardır. Çalışmaları kapsamında bağıl nem değerlerinin etkilerine de bakan araştırmacılar, %15 ve %63 olmak üzere iki bağıl nem değerinde uygulama yapmışlardır. Çalışma sonucunda bağıl nemin artmasının nanolif çapını azalttığını belirtmişlerdir.

Hardick ve arkadaşları (2011), "Nanofiber fabrication in a temperature and humidity controlled environment for improved fibre consistency" adlı çalışmalarında CA polimerinin 2/2/1 Aseton/DMF/etanol ile hazırlanmış sabit konsantrasyonlardaki çözeltilerden elektrospin tekniği ile nanolif üretiminde ortam neminin ve sıcaklığının lif çapına, termal özelliklerine, yüzey özelliklerine, tekrar edilebilirlik durumuna ve lif kalitesine etkisini incelemişlerdir. Nem değerleri %20, %50 ve %70; sıcaklık değerleri 17,5 ºC, 25 ºC ve 32,5 ºC olarak incelenmiştir. Sıcaklık artışının lif çapını azaltırken, nem artışının lif çapını arttırdığını belirtmişlerdir. Özellikle sıcaklık nedeniyle ortalama çaplardaki azalış miktarlarının bağıl nemden çok etkilendiği sonucuna ulaşmışlarıdır.

Huang ve arkadaşları (2011), "Controlling electrospun nanofiber morphology and mechanical properties using humidity" adlı çalışmalarında PAN ve PSU polimerlerinin DMF ile hazırlanmış sabit konsantrasyonlardaki çözeltilerinden elektrospin tekniği ile nanolif üretiminde ortam neminin lif çapına ve mukavemete etkisini incelemişlerdir. Nem aralığı PAN için %0 - %60 ve PSU için %0 - %50 olarak araştırılmıştır. Sabit sıcaklık, konsantrasyon, voltaj, mesafe ve debi kullanmışlar ve nem artışının lifleri kalınlaştırdığını belirtmişlerdir. Ayrıca nem artışının mukavemeti düşürdüğü yönünde sonuçlar ortaya koymuşlardır.

Zampetti ve arkadaşları (2011), "Effects of temperature and humidity on electrospun conductive nanofibers based on polyaniline blends" adlı çalışmalarında iletken bir polimer olan polianilin polimerini 3 farklı taşıyıcı polimerle(PVP, PS, PEO) birleştirerek, farklı nem değerlerinde elektrospin çalışması yapmışlardır. Ayrıca üretilen numunelere farklı sıcaklıklarda ısıl işlem uygulamışlardır. Araştırmacılar, üretilen numunelerin iletkenlik dereceleri ve morfolojik özelliklerine

bakmışlardır. Çekme yöntemiyle nanolif üretimini incelemişlerdir. Özelikle en iyi iletkenlik sonuçlarını PS taşıyıcı polimeri ile elde ettiklerini belirtmişleridir.

Cai ve Gevelber (2013), “The effect of relative humidity and evaporation rate on electrospinning: fiber diameter and measurement for control implications” adlı çalışmalarında PEO/su ve PVP/alkol çözeltilerinin elektrospin yöntemi ile nanoliflere dönüştürülmesinde ortam neminin ve buharlaşma hızının nanolif çapına etkisini incelemişlerdir. Alkol olarak, etanol, metanol ve 1-bütanol kullanmışlardır. Bağıl nem değerleri olarak %35 ve %60 arasını incelemişler ve her iki polimer için de RH değerinin artmasıyla, ortalama nanolif çaplarının azaldığını tespit etmişlerdir.

De Schoenmaker ve arkadaşları (2013), “Effect of the relative humidity on the fibre morphology of polyamide 4.6 and polyamide 6.9 nanofibers” adlı çalışmalarında PA4.6 ve PA6.9 polimerlerinin elektrospin tekniği ile nanoliflere dönüştürülmesinde ortam neminin etkisini incelemişlerdir. %6 - %20 (%2 aralıklarla) konsantrasyonlarda PA4.6 ve PA6.9 polimerleri farklı oranlarda asetik asit ve formik asit karışımlarında çözeltileri hazırlanmıştır. Bağıl nem olarak %10, %50 ve %70 değerleri test edilmiştir. Çalışma sonucunda bağıl nem artışının liflerin incelmesine neden olduklarını tespit etmişlerdir.

Nezarati ve arkadaşları (2013), “Effects of humidity and solution viscosity on electrospun fiber morphology” adlı çalışmalarında polietilenglikol(PEG), polikaprolakton(PCL) ve polikarbonat üretan(PCU) polimerlerinin uygun çözücüler kullanarak hazırladıkları çözeltilerinden elektrospin yöntemiyle nanolif üretilmesinde çözelti viskozitesi ve bağıl nemin morfolojiye etkilerini incelemişlerdir. Altı farklı bağıl nem değerinde (%5, %20, %35, %50, %60, %75) üretim yapmışlardır. Çalışmada nanoliflerin üretimleri, gözeneklikleri, kesit yapıları gibi morfolojik özellikleri üzerinde durmuşlardır. Düşük bağıl nem değerlerinde elyaf kırılması gözlemlemişlerdir.

Fashandi ve Karimi (2014), “Comparative studies on the solvent quality and atmosphere humidity for electrospinning of nanoporous polyetherimide fibers” adlı çalışmalarında PEI polimerinin 3 farklı çözücü kullanarak, sabit sıcaklık ve farklı nem şartlarında elektrospin yöntemiyle nanolif üretimi üzerinde durmuşlardır.

Çalışmalarında DMF, DMAc ve NMP çözücülerini kullanmışlar ve ortam neminin elde edilen lifler üzerindeki etkilerini göstermişlerdir.

2.2. PEI Polimerinden Elektrospin Yöntemiyle Nanolif Üretilmesi

Lee ve arkadaşları (2002), "Nanofiber formation of poly(etherimide) under various electrospinning conditions" adlı çalışmalarında PEI polimeri çözeltisinden elektrospin tekniğiyle nanolif üretiminde çeşitli parametrelerinin lif çapı ve morfolojisine etkilerini incelemişlerdir. Çalışmalarında çözücü olarak 1,1,2 trikloretan kullanmışlar ve voltaj, konsantrasyon ve mesafe parametreleri üzerinde durmuşlardır. Konsantrasyonun çap üzerinde birinci derecede etkili olduğunu, voltaj artışının liflerin incelmesine neden olduğunu, mesafenin 5 cm boncuk oluşumuna neden olduğunu, 10 cm ve üzerinde nanoliflerin ağırlıklı olarak gözlemlendiğini tespit etmişlerdir. Polimer çözeltisine ekledikleri karbon siyahı ile çözeltinin iletkenliğini arttıran araştırmacılar, bunun lif çapını azalttığını da tespit etmişlerdir.

Choi ve arkadaşları (2004), "Formation of ınterfiber bonding in electrospun poly(etherimide) nanofiber web" adlı çalışmalarında PEI polimeri çözeltisinden elektrospin tekniğiyle elde ettikleri nanoliflerin ısıl bağlanması üzerinde durmuşlardır. Çalışmalarında çözücü olarak 1,1,2 trikloretan kullanmışlar ve üretilen nanolifleri 80 ºC – 240 ºC'de ısıl işleme tabi tutmuşlardır. Numunelerin SEM ve TGA analizlerini yapmışlar ve kopma mukavemetinin geliştiğini tespit etmişlerdir. Özellikle polimerin camlaşma sıcaklığına yapılan ısıl işlemin, bu artışta en iyi sonucu verdiğini belirtmişlerdir.

Moon ve arkadaşları (2008), "Preparation of aligned polyetherimide fiber by electrospinning" adlı çalışmalarında PEI polimeri çözeltisinden elektrospin tekniğiyle elde nanoliflerin yan yana düzgün dizilerek toplanmaları üzerinde durmuşlardır. Çalışmalarında çözücü olarak 1-metil 2-prolidon (NMP) kullanmışlar ve öncelikle voltaj, konsantrasyon ve mesafe parametreleri ile düzgün morfolojinin eldesini incelemişlerdir. Daha sonra hareketli toplayıcı üzerinde araştırma yaparak yan yana dizilmiş PEI nanoliflerini elde etmişlerdir. %20 konsantrasyon, 8 kV-10 kV voltaj ve 9,8 m/s toplayıcı hızının en iyi değerleri verdiğini tespit etmişlerdir.

Scarlet ve arkadaşları (2012a), “Study on the solubility of polyetherimide for nanostructural electrospinning”, adlı çalışmalarında PEI polimerinin elektrospin işleminde kullanılabilecek çözücülerin uygunluğunun belirlenmesi üzerinde durmuşlardır. Çalışma kapsamında, PEI polimeri için çok sayıda çözücü(kloroform, diklormetan(DCM), dimetilasetamid(DMAc), dimetilsülfoksit(DMSU), etil asetat, n-metil-2-pirolidon(NMP), tetrakloretan, tetraklorometan, tetrahidrofuran(THF), trikloretilen) tekli ve ikili karışımlı kullanılarak elektrospin işlemiyle nanolif üretimi gerçekleştirilmiş ve ortalama çap değerleri kontrol edilmiştir. Çalışma sonucunda %12’lik PEI konsantrasyonu için, DMAc/THF (1/1) düşük çapta nanolif üretimi (734,54 nm) yapıldığı belirtilmiştir.

Scarlet ve arkadaşları (2012b), “The influence of the needle - collector distance upon the characteristics of the polyetherimide nanofibres obtained by electrospinning” adlı çalışmalarında, PEI polimerinden DMAc/THF (1/1) çözücü karışımı kullanarak iğne ucu- toplayıcı arası mesafenin ortalama çapa etkisini çeşitli proses parametreleriyle birlikte incelemişlerdir. Farklı voltaj değerleri(15 kV- 35 kV) için mesafe aralığı olarak 45 mm – 120 mm kullanmışlardır. Çalışma sonucu olarak, mesafenin artmasının bir noktaya kadar ortalama lif çapını arttırdığını belirtmişlerdir.

2.3. PTT Polimerinden Elektrospin Yöntemiyle Nanolif Üretilmesi

Khil ve arkadaşları (2004), “Nanofibrous mats of poly(trimethylene terephthalate) via electrospinning” adlı çalışmalarında polytrimetilen tereftalat polimeri çözeltisinden elektrospin tekniğiyle nanolif üretiminde proses parametrelerinin lif çapı ve morfolojisine etkilerini incelemişlerdir. Özellikle voltaj, konsantrasyon, mesafe ve üretim süresi parametreleri üzerinde durmuşlardır. Çalışmalarında çözücü olarak triflor asetik asit(TFA) ve DCM (50/50 v/v) kullanmışlardır. Elmas şeklindeki yapının, üretim süresi arttıkça arttığını tespit etmişler ve proses parametreleri olarak optimum lif morfolojisinin %16 konsantrasyon, 13 kV voltaj ve 13 cm mesafe ile elde edildiğini belirtmişlerdir.

Xing ve arkadaşları (2008), “Nanofiber drawing and nanodevice assembly in poly(trimethylene terephthalate)” adlı çalışmalarında eriyik haldeki PTT

polimerinden çekme yöntemiyle nanolif üretimini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda 60 nm çaplı ve uzunluğu 500 mm'yi bulan PTT nanolifleri üretmişlerdir. Bu liflerin özellikle optik uygulamalar için kullanılabilecek nano cihaz üretiminde kullanılma potansiyelini incelemişlerdir.

Li ve arkadaşları (2012), "Direct formation of "artificial wool" nanofiber via two-spinneret electrospinning" adlı çalışmalarında PTT/HSPET kompozit çözeltilerinden 2 kutuplu ve iki jetli elektrospin düzeneği ile nanolif üretip, taramalı elektron mikroskobu ile nanolif morfolojilerini incelemişlerdir.

Bu çalışmaların dışında PTT polimerinden nanolif üretilmesi konusunda elektrospin yönteminden farklı yöntemlerin kullanıldığı çalışmalara da rastlanmıştır (Yu ve ark, 2011; Li ve ark., 2011; Li ve ark., 2012).

2.4. PA6.6 Polimerinden Elektrospin Yöntemiyle Nanolif Üretilmesi

Zussman ve arkadaşları (2006), "Tensile deformation of electrospun nylon-6.6 nanofibers" adlı çalışmalarında PA6.6 polimeri çözeltisinden elektrospin tekniğiyle nanolif üretiminde numunelerin kopma mukavemetlerini incelemişlerdir. Çalışmalarında çözücü olarak formik asit kullanmışlar ve %20'lik çözelti hazırlamışlardır. Elde edilen mukavemet değerlerinin, eriyik çekimle üretilen mikroliflerle karşılaştırmasını gerçekleştirmişlerdir.

Guerrini ve arkadaşları (2009), "Electrospinning and characterization of polyamide 66 nanofibers with different molecular weights" adlı çalışmalarında farklı moleküler ağırlıktaki PA6.6 polimer çözeltilerinden elektrospin tekniği ile nanolif elde etmişlerdir. Çözücü olarak formik asit kullanılmıştır. NaCl ile iletkenlik arttırılmıştır. Konsantrasyon %15-%17, elektrik alan 2 kV -2,5 kV değerlerinin en ince ve uniform nanolif eldesine neden olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmalarında SEM, DSC ve FTIR analizlerini baz almışlardır. Moleküler ağırlığın artması ile nanoliflerin kalınlaştığı tespit edilmiştir.

De Vrieze ve arkadaşları (2010), "Solvent system for steady state electrospinning of polyamide 6.6" adlı çalışmalarında PA6.6 polimeri çözeltisinden elektrospin tekniğiyle nanolif üretim işleminde sabit halde üretim süreci üzerinde

durmuşlardır. Çözücü olarak farklı karışım oranlarında formik asit/asetik asit karışımlarını kullanmışlardır. Konsantrasyon, mesafe ve debi üzerinde sistematik araştırma yapmışlardır. Çalışma sonucunda, en ince ve üniform nanolif yapısını elde ettikleri aralıkları çizelge olarak geniş bir spektrumda vermişlerdir.

Hajiani ve arkadaşları (2012), "An investigation on the effects of twist on geometry of the electrospinning triangle and polyamide 66 nanofiber yarn strength" adlı çalışmalarında iki jetli elektrospin deney düzeneğinde PA6.6 polimeri için iplik formunda nanolif üretimini araştırmışlardır.

Sanatgar ve arkadaşları (2012), "The influence of solvent type and polymer concentration on the physical properties of solid state polymerized PA66 nanofiber yarn" adlı çalışmalarında katı halde polimerize edilmiş PA6.6 polimeri 2 farklı çözücüde (Formik asit, formik asit/kloroform 3/1) 3 farklı konsantrasyonda (%10, %14, %18) çözülerek 2 jetli elektrospin deney düzeneğinde lineer formda nanolif üretmişlerdir. Bu numunelerin morfolojik ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. %10'luk PA 6.6, formik asit/ kloroform (3/1) çözeltisinde en uygun sonuçların elde edildiğini belirtmişlerdir.

2.5. PSU Polimerinden Elektrospin Yöntemiyle Nanolif Üretilmesi

Yuan ve arkadaşları (2004), "Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning" adlı çalışmalarında PSU polimer çözeltisinden elektrospin tekniğiyle nanolif üretiminde çeşitli parametrelerinin lif çapı ve morfolojisine etkilerini incelemişlerdir. Çalışmalarında çözücü olarak DMAc ve aseton karışımı kullanmışlar ve voltaj, konsantrasyon, mesafe, debi ve karışım oranı parametreleri üzerinde durmuşlardır. Konsantrasyon ve asetonun çap üzerinde önemli derecede etkili olduğunu, ayrıca voltaj, mesafe, debi ve toplayıcı yüzeyin de lif morfolojisi üzerinde etkili olduğunu tespit etmişlerdir. 300 nm–400 nm çaplarında üniform PSU nanoliflerinin eldesi için %20 (ağırlık/hacim) PSU/DMAc/aseton (DMAc/Aseton)(9/1) konsantrasyonu ile10 kV–20 kV arasında voltaj, 10 cm mesafe ve 0,66 ml/sa debinin en iyi koşullar olduğunu önermişlerdir.

Yao ve arkadaşları (2005), “Polysulfone nanofibers prepared by electrospinning and gas-jet/electrospinning” adlı çalışmalarında PSU polimer çözeltisi ile farklı bir elektrospin tekniğiyle nanolif üretiminde çeşitli parametrelerinin lif çapı ve morfolojisine etkilerini incelemişlerdir. Gaz jet/elektrostatik spin adını verdikleri sistemde gaz olarak nitrojen kullanmışlardır. Voltaj, konsantrasyon, mesafe, toplayıcı sıcaklığı parametrelerinin bu sistemde ortalama lif çapına etkilerini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda konvansiyonel elektrospin yöntemine göre daha ince ve daha üniform nanoliflerin elde edildiğini belirtmişlardir.

Jaworek ve arkadaşları (2009), “Electrospinning and electrospraying techniques for nanocomposite non-woven fabric production” adlı çalışmalarında, PVC, PA6 ve PSU polimerinin uygun çözücülerle hazırlanan çözeltilerini elektrospin yöntemiyle nanolife dönüştürülmesi ve bu tabakanın üzerine 20 to 100 nm parçacık boyutlarındaki TiO_2, ZrO_2, MgO ve Al_2O_3 nano parçacıklarının elektrosprey tekniğiyle aktarılması üzerinde çalışmışlardır. Bu teknikle 3 katman olarak elde edilen dokusuz yüzey tabakalarının (nanolif-nano parçacık-nanolif) filtre olarak verimli şekilde kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Zhang ve arkadaşları (2012), “Effects of heat treatment on the morphology and performance of psu electrospun nanofibrous membrane” adlı çalışmalarında PSU polimerinden elektrospin yöntemiyle ürettikleri nanolif tabakalarına gererek ve serbest halde farklı sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutmuşlardır. Mukavemet ve kimyasal direnç özelliklerindeki iyileşmeleri araştıran araştırmacılar, 190 ºC’de 3 saat gergin olarak uygulanan ısıl işlemin, PSU nanolifleri için mukavemet ve kimyasal direnç açısından en iyi olduğunu söylemişlerdir.

Huang ve arkadaşları (2013), “Increasing strength of electrospun nanofiber membranes for water filtration using solvent vapor” adlı çalışmalarında PSU ve PAN polimerlerinden elektrospin yöntemiyle elde ettikleri nanolif tabakalarına ard işlem uygulayarak mukavemet özelliklerini arttırmışlardır. Uyguladıkları ard işlemlerin, nanolif tabakalarının yüksek gözenekliliğine ve su geçirgenliğine olumsuz etkisinin olmadığını belirtmişlerdir.

Choong ve arkadaşları (2014), “Permeability of electrospun fiber mats under hydraulic flow” adlı çalışmalarında PSU polimerinden ürettikleri nanoliflere farklı sıcaklıklarda ısıl işlem uygulamışlar ve bu numunelerin sıvı geçirgenliklerini kontrol etmişlerdir. Su basıncı olarak 5 kPa ile 140 kPa aralığında değişen basınç değerleri kullanmışlardır. Elde edilen basınç düşmesi değerlerini Darcy kanunu, geçirgenlik değerlerini Happel kanunu ve sıkıştırma değerlerini de Toll kanununa göre değerlendirmişlerdir.

PSU polimeri ile elektrospin tekniğine göre nanolif üretiminde yüzey üzerinde graft kopolimerizasyon çalışmaları, ısıl işlemle yüzeyin modifiye edilerek afinitesinin arttırılması, MgO nano parçacıklarının polimer çözeltisine katılarak kimyasal ortamlarda koruyucu performansının tespit edilmesi üzerinde de çeşitli çalışmalar mevcuttur (Ma ve Ramakrishna, 2006a; Ma ve ark., 2006b; Sundarrajan ve Ramakrishna, 2007).

2.6. PCL Polimerinden Elektrospin Yöntemiyle Nanolif Üretilmesi

Shalumon ve arkadaşları (2010), “Single step electrospinning of chitosan/poly(caprolactone) nanofibers using formic acid/acetone solvent mixture” adlı çalışmalarında PCL polimerinden elektrospin tekniğiyle nanolif üretilmesinde kitosan miktarı, PCL miktarı ve formik asit/aseton karışım oranları üzerinde sistematik inceleme yaparak biyomedikal uygulamalar için kullanılabilecek en uygun nanolif tabakası üretimi üzerinde durmuşlardır. Çalışmada, kitosan oranı olarak (%0,5-%2) aralığı, PCL konsantrasyonu olarak (%4-%10) aralığı ve formik asit/aseton karışım oranı olarak (1/3, 1/1, 1/1) değerleri incelenmiştir. Çalışma sonucunda en uygun değerlerin; %1 kitosan, %8 PCL ve 1/3 formik asit/aseton olduğunu belirtmişlerdir.

Van der Schueren ve arkadaşları (2011), “An alternative solvent system for the steady state electrospinning of polycaprolactone” adlı çalışmalarında PCL polimerinden elektrospin tekniğiyle nanolif üretilmesinde formik asit/asetik asit çözücü karışım oranı ve konsantrasyon bazlı sürekli düzgün oluşum (steady state) üzerinde durmuşlardır. FA/AcOH oranı olarak; 0/100 - 100/0 (%10 aralıkla) ve

konsantrasyon olarak %10-%20 (%1 aralık) kullanmışlardır. 12,5 cm TCD ve %30 bağıl nem sabit tutularak her numune için uygun voltaj değerlerini gösteren bir tablo hazırlamışlardır. Buna göre asetik asit oranının azalması durumunda voltajın artması gerektiğini belirtmişlerdir. Çalışmalarında ayrıca %10 ve %50 bağıl nem değerleri için nanolif çap değişimine bakmışlar ve bağıl nemin artmasının nanolif çapını azalttığını belirtmişlerdir.

Luo ve arkadaşları (2012), "Mapping the influence of solubility and dielectric constant on electrospinning polycaprolactone solutions" adlı çalışmalarında PCL polimerinden elektrospin tekniğiyle nanolif üretilmesinde çözünebilirlik ve dielektrik katsayısına bağlı olarak eğrilebilme haritasının çıkarılması üzerinde durmuşlardır. Bu bağlamda araştırmacılar 49 farklı çözücü ile karışımlarını kullanarak düzgün nanolif üretilen limitleri ve çözücüleri grafik üzerinde toplu olarak göstermişlerdir.

Moghe ve arkadaşları (2012), "Effect of the addition of a fugitive salt on electrospinnability of poly(ε-caprolactone)" adlı çalışmalarında PCL polimerinden elektrospin tekniğiyle nanolif üretilmesinde asetik asit/pridin çözücü karışımının kullanılması üzerinde durmuşlardır. Asetik asit/pridin karışım oranı olarak hacimce 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2 ve %5; ve konsantrasyon olarak %10-%20 (%2,5 aralıkla) değerlerini kullanmışlardır. Çalışma sonucunda pridin oranı ve konsantrasyona bağlı olarak boncuklu bölge ve düzgün nanolif oluşumu bölge sınırlarını belirtmişlerdir. Ayrıca pridin oranının ve konsantrasyonun artmasının nanolif çapını kalınlaştırdığını ve boncuk oluşumunu azalttığını söylemişlerdir.

Van der Schueren ve arkadaşları (2012), "Polycaprolactone/chitosan blend nanofibres electrospun from an acetic acid/formic acid solvent system" adlı çalışmalarında PCL polimerinden elektrospin tekniğiyle nanolif üretilmesinde kitosan miktarının nanolif çapına, viskoziteye ve iletkenliğe etkisini incelemişlerdir. PCL polimerinin biyo uyumlu bir polimer olması nedeniyle yine biyomedikal anlamda potansiyeli olan kitosan maddesin eklenmesinin üretilecek nanolif özelliklerine etkilerini belirlemişlerdir. Çalışmada sonuç olarak, kitosan miktarının artmasının viskozite ve iletkenliği arttırdığı ve çapı azalttığı belirtilmiştir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

Doktora tezi kapsamında polimer bazlı yapılan çalışmalarda kullanılan materyaller polimer çeşitlerine göre beş başlık atında aşağıda anlatılmıştır.

3.1.1. PEI Çalışması İçin Materyal Özellikleri

Çalışmada kullanılan Polieterimid polimeri (PEI, Erime indeksi: 9g/10dak) ve 1-metil 2-pirolidon (NMP) çözücüsü Sigma-Aldrich firmasından satın alınmıştır. Ağırlıkça %18, %19 ve %20 konsantrasyonlarında PEI/NMP elektrospin çözeltileri, oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile 12 saat karıştırılarak hazırlanmıştır. Seçilen çözücü ve konsantrasyonlar, yapılan detaylı literatür araması sonucu ve ön çalışmada gözlemlenen kesiksiz dengeli hal durumu göz önüne alınarak belirlenmiştir. Şekil 3.1'de hazırlanan PEI/NMP çözeltileri gösterilmektedir.



Şekil 3.1. PEI/NMP çözeltileri ve hazırlanışı

3.1.2. PTT Çalışması İçin Materyal Özellikleri

Çalışmada kullanılan Poli(trimetilen tereftalat) polimeri (PTT, yoğunluğu 1,3 g/cm^3 ve erime noktası 228 ºC), DuPont Co. Ltd., USA firmasına ait olup, SASA firmasından temin edilmiştir. Diklormetan (MC) ve Triflorasetik asit (TFA)

çözücüleri Sigma-Aldrich firmasından satın alınmıştır. PTT polimeri ağırlıkça %16 olacak şekilde, MC/TFA hacimce 50/50'lik çözücü karışımı ile karıştırılarak elektrospin çözeltisi elde edilmiştir. PTT çözeltisi, oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile 24 saat karıştırılmış ve uçucu özellikteki çözücülerin çözeltiden buharlaşmaması için sulu soğutma mekanizması uygulanmıştır. Seçilen çözücü ve konsantrasyon, yapılan detaylı literatür araması sonucu ve ön çalışmada gözlemlenen kesiksiz dengeli hal durumu göz önüne alınarak belirlenmiştir. Şekil 3.2'de PTT/MC/TFA çözeltisinin hazırlandığı sistem görülmektedir.



Şekil 3.2. PTT/MC/TFA çözeltisinin hazırlanışı

3.1.3. PA6.6 Çalışması İçin Materyal Özellikleri

Çalışmada kullanılan Polyamid 6.6 polimeri (PA6.6, rölatif viskozitesi 230000-280000), formik asit ve asetik asit çözücüleri Sigma-Aldrich firmasından satın alınmıştır. PA6.6 polimeri %14 olacak şekilde, Formik asit/Asetik asit (60/40, 70/30, 85/15 ve 100/0 v/v) çözücü karışımları ile karıştırılarak elektrospin çözeltisi elde edilmiştir. PA6.6 çözeltileri, oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile 24 saat karıştırılmıştır. Seçilen çözücü ve konsantrasyon, yapılan detaylı literatür araması sonucu ve ön çalışmada gözlemlenen kesiksiz dengeli hal durumu göz önüne alınarak belirlenmiştir. Şekil 3.3'te hazırlanan PA6.6 çözeltileri gösterilmektedir.



Şekil 3.3. PA6.6 çözeltileri

3.1.4. PSU Çalışması İçin Materyal Özellikleri

Çalışmada kullanılan polisülfon polimeri (PSU, Mw: 35000) ile DMF, pridin, DMAc ve aseton çözücüleri Sigma-Aldrich firmasından satın alınmıştır. PSU polimeri ağırlıkça %20 olacak şekilde, üç farklı çözücüde (DMF, pridin ve DMAc/Aseton (90/10 v/v)) karıştırılarak elektrospin çözeltileri elde edilmiştir. PSU çözeltileri, oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile 24 saat karıştırılmıştır. Seçilen çözücüler ve konsantrasyon değeri, yapılan detaylı literatür araması sonucu ve ön çalışmada gözlemlenen kesiksiz dengeli hal durumu göz önüne alınarak belirlenmiştir. Şekil 3.4'te hazırlanan PSU çözeltileri gösterilmektedir.



Şekil 3.4. PSU çözeltileri

3.1.5. PCL Çalışması İçin Materyal Özellikleri

Çalışmada kullanılan Poli(ε-kaprolakton) polimeri (PCL, Mn: 80000), ile pridin, asetik asit çözücüleri Sigma-Aldrich firmasından satın alınmıştır. PCL polimeri %15 (ağırlık/hacim) olacak şekilde, Asetik asit/Pridin 99/1 v/v çözücü karışımı ile karıştırılarak elektrospin çözeltisi elde edilmiştir. PCL çözeltisi, 35 ºC'de manyetik karıştırıcı ile 24 saat karıştırılmıştır. Seçilen çözücü ve konsantrasyon, yapılan detaylı literatür araması sonucu ve ön çalışmada gözlemlenen kesiksiz dengeli hal durumu göz önüne alınarak belirlenmiştir. Şekil 3.5'te hazırlanan PCL/Asetik asit/Pridin çözeltisi gösterilmektedir.



Şekil 3.5. PCL/Asetik asit/Pridin çözeltisi

3.2. Metod

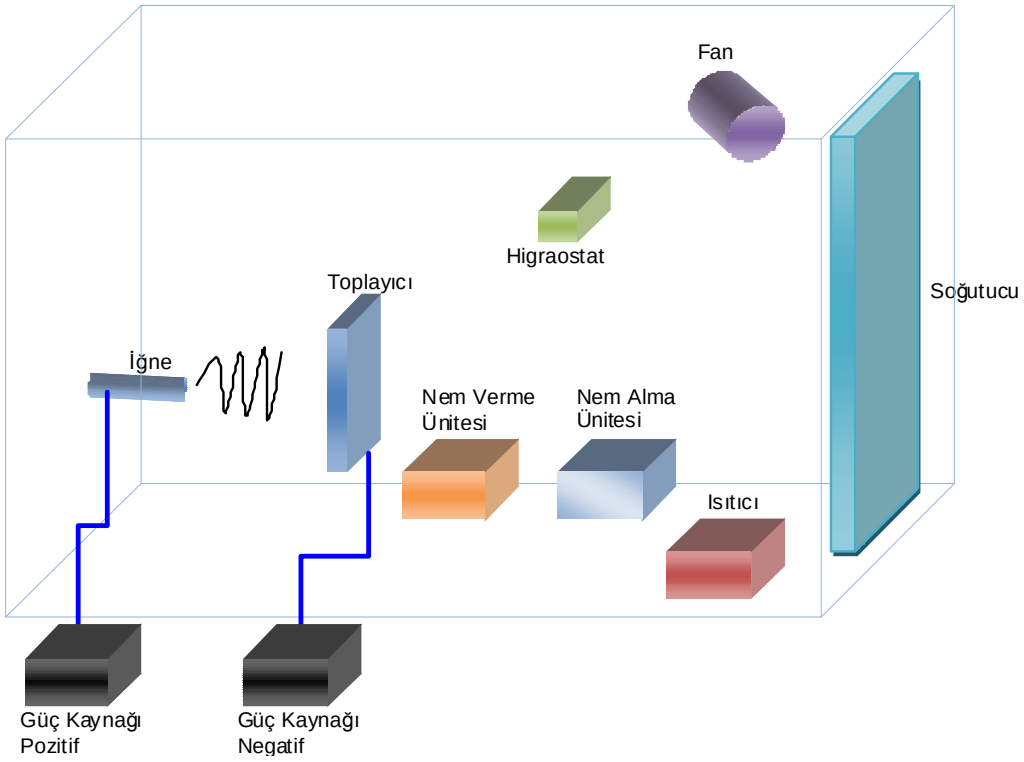
3.2.1. Elektrospin Deney Düzeneği ve Modifikasyonu

Gaziantep Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi kapsamında MF.08.04 nolu proje kapsamında geliştirilmiş olan elektrospin deney düzeneği üzerinde, tez çalışması kapsamında ortam şartlarını kontrol altına alabilmek için çeşitli modifikasyonlar yapılmıştır.

Elektrospin deney düzeneği temel olarak 2 adet yüksek gerilimli güç kaynağı (+50 kV, -50 kV), şırınga ve toplayıcı ünite elemanlarından oluşmaktadır. Pozitif kutuplu güç kaynağı iğne ucuna, negatif kutuplu güç kaynağı ise toplayıcı üniteye

bağlanmıştır. Polimer çözeltisinin debisi bir şırınga pompasıyla (New Era, NE1000®) ayarlanabilmektedir. İğne toplayıcı arası mesafe (TCD), geliştirilen vidalı sistemle sağlanmaktadır. Kabin içerisine monte edilen bir fan vasıtasıyla havanın homojen olarak dağılması sağlanmaktadır. Fan uygulama sırasında kapatılmaktadır. Bu şekilde işlem sırasında fanın nanolifler üzerinde muhtemel etkileri önlenmiş olmaktadır. Elektrospin deney düzeneği, klima ile sıcaklığı kontrol altında tutulan bir laboratuvarda kullanılmaktadır. Toplayıcı üzerine sarılan alüminyum tabaka üzerine nanolifler toplanmaktadır.

Deney düzeneğinin tez çalışması kapsamında kullanılması amacıyla, deney düzeneğinin bulunduğu kapalı kabin içerisine; ortam sıcaklığı ve nemini arttırıp azaltabilen ve belirli seviyelerde tutabilmesi için ek üniteler yerleştirilmiştir. Şekil 3.6'da elektrospin düzeneği tasarımı şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.6. Elektrospin düzeneği tasarımı

Ortam neminin arttırılması için bir ultrasonik nemlendirme ünitesi (Yavaş Endüstriyel, PnP II®), 10cm'lik esnek bir boru vasıtasıyla kabine bağlanmıştır. Ünite aynı zamanda higrostat kontrollü olup, girilen nem değerine ulaşılınca otomatik olarak kapalı konuma geçmektedir. Deney kabini içerisine yerleştirilen higrostat ünitesi aynı zamanda sıcaklık seviyesini de 0,1 ºC hassasiyetle göstermektedir. Higrostatın nem hassasiyeti ise %1'dir. Ünite, kabin içerisini %80 bağıl nem düzeylerine kadar çıkarabilmektedir. Ultrasonik nemlendirme ünitesi Şekil 3.7'de gösterilmektedir.



Şekil 3.7. Ultrasonik nemlendirme ünitesi

Ortam nemini azaltmak için ise deney kabininin içerisine bir adet yüksek kapasiteli nem alma ünitesi (Munters, MG50®) monte edilmiştir. Bu sayede %15 bağıl nem(RH) değerlerine kadar inilebilmektedir. Nem alma ünitesine eklenen nem sensörü ile nem değerleri otomatik olarak %0,1 hassasiyetle ayarlanabilmektedir. Sensör ayrıca sıcaklık değerini de göstermektedir. Ünite endüstriyel kapasiteli bir cihaz olup, kabin içerisinde sıcaklığı arttırmadan hızlı bir şekilde nem alma fonksiyonunu gerçekleştirmektedir. Şekil 3.8'de nem alma ünitesi görülmektedir.



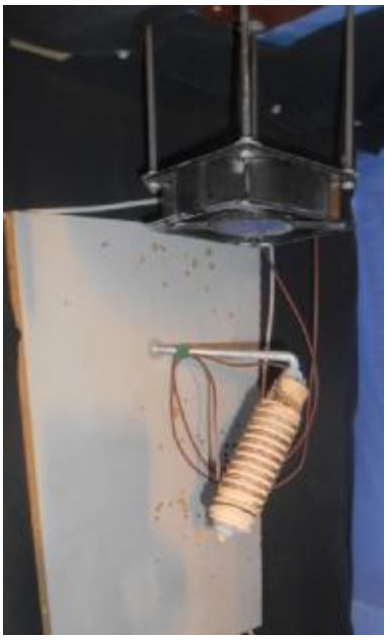
Şekil 3.8. Nem alma ünitesi

Kabin içerisindeki hava sıcaklığını azaltmak için bir soğutucu sistem tasarlanmış ve parçalar temin edilerek montajı yapılmıştır. Bunun için kabinin sağ yan içi tarafına bir evaporatör monte edilerek, kabinin dışına konulan kompresör ile bağlantıları yapılmıştır. Evaporatör üzerinde oluşan soğuk havanın tüm kabin içerisine düzgün dağılmasını sağlamak için kabinin üst kısmına bir fan monte edilmiştir. Fan, yönü evaporatör üzerine gelecek şekilde 45^{o} açıyla yerleştirilmiştir. Ayrıca sisteme soğutma ünitesine bağlı bir otomatik sıcaklık kontrol ünitesi de eklenmiştir. 0,1 °C hassasiyetle istenilen sıcaklık değeri ayarlanabilmektedir. Şekil 3.9'da tasarımı ve montajı yapılan soğutma ünitesi gösterilmektedir. Hızlı soğutma için dış kısma yerleştirilen ve soğutucu gaz geçişi olan kanallar bir vantilatör ile soğutulmaktadır. Bu ünite ile kabin içerisi 5 °C'ye kadar soğutulabilmektedir.



Şekil 3.9. Soğutma ünitesi ve elemanları

Elektrospin deney düzeneği kabinin ısıtılması için ise rezistanslı ısıtma sistemi kullanılmıştır. Kabinin iç tavan kısmına yerleştirilen rezistansla hava ısıtılmakta ve yine rezistans üzerine konan fan ile bu havanın homojen olarak hızlı bir şekilde kabin içinde yayılması sağlanmaktadır. Şekil 3.10'da ısıtma sistemi gösterilmektedir.



Şekil 3.10. Isıtma sistemi

Sisteme eklenen ve kabin sıcaklığı ve nemini ayarlayan ünitelerin verimini arttırmak için, kabinin yan kısımları, tabanı ve tavanı 2 cm kalınlığında yalıtım malzemesi ile kapatılmıştır. Bu sayede güçlü bir yalıtım sağlanmıştır. Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilecek olan elektrospin yöntemine göre nanolif üretimi deneyleri için kullanılacak sistemin son halinin genel görünüşü Şekil 3.11'de gösterilmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.11. Elektrospin deney düzeneğinin genel görünüşü:(a) önden, (b) yandan, (c) arkadan.

3.2.2. Elektrospin Deney Düzeneği ile Nanoliflerin Üretilmesi

Doktora tez çalışması kapsamında incelenen beş farklı polimer için uygulanan çeşitli ortak işlemler vardır. Polimer çözeltisi, toplayıcı üzerinde bulunan alüminyum folyo üzerine gönderilmiştir. Çalışmalarda sıcaklık ve nem değerlerinin 90 s süresince önemli derecede değişmediği gözlemlendiğinden, nanolif üretim süreleri 90 s olarak belirlenmiştir. İşlem öncesi şırıngadaki hava kabarcıkları alınmıştır. İşlem sırasında kabin içerisindeki tüm fanlar ve hava sirkülasyonu yapan üniteler kapalı konumda tutulmuştur. Bu şekilde ortamda elektrospin kuvvetlerinin haricinde farklı bir etki olmasına izin verilmemiştir.

Çalışması kapsamında incelenen beş farklı polimer için uygulanan elektrospin parametreleri farklı olduğundan uygulanan parametre değerleri beş grup altında ayrı ayrı anlatılmıştır. Her polimer için uygulanan elektrospin parametreleri detaylı literatür araştırması sonucu ve sürekli hal üretimi olacak şekilde Taylor konisinin stabilitesinin görsel olarak kontrolü sonucu seçilmiştir.

3.2.2.1. PEI Nanoliflerin Üretilmesi

Çalışmada iğne dış çapı 0,7 mm(22G numaralı iğne) ve çözelti debisi 0,5 ml/sa olarak sabit tutulmuştur. PEI polimerinden nanolif üretilmesi için uygulanan deneyler dört farklı grup altında uygulanmış ve çalışmada kullanılan diğer elektrospin parametreleri Çizelge 3.1’de verilmiştir. Bu çalışmalardan birinci grup sıcaklık ve bağıl nemin etkisinin incelendiği ana çalışmadır. 2, 3 ve 4 numaralı çalışmalar ise sırasıyla; konsantrasyonun, voltajın ve iğne ucu-toplayıcı arası mesafenin ortam şartlarına göre etkilerinin incelendiği çalışmalardır.

Çizelge 3.1. PEI polimeri için uygulanan elektrospin parametreleri

Grup No	Konsantrasyon (%)	Voltaj (kV)	TCD (cm)	Sıcaklık (ºC)	RH (%)
1	18	20	15	10-15-20 25-30-35	20-30-40 50-60-70
2	18-19-20	20	15	15-25-35	20-30-40 50-60-70
3	18	15-20-25	15	15-25-35	20-30-40 50-60-70
4	18	20	12-15-18	15-25-35	20-30-40 50-60-70

3.2.2.2. PTT Nanoliflerin Üretilmesi

Çalışmada iğne dış çapı 0,7 mm(22G numaralı iğne) olarak sabit tutulmuştur. PTT polimerinden nanolif üretilmesi için uygulanan deneyler dört farklı grup altında uygulanmış ve çalışmada kullanılan diğer elektrospin parametreleri Çizelge 3.2'de verilmiştir. Bu çalışmalardan birinci grup sıcaklık ve bağıl nemin etkisinin incelendiği ana çalışmadır. 2, 3 ve 4 numaralı çalışmalar ise sırasıyla; ucu-toplayıcı arası mesafenin, birim yükün ve debinin ortam şartlarına göre etkilerinin incelendiği çalışmalardır.

Çizelge 3.2. PTT polimeri için uygulanan elektrospin parametreleri

Grup No	Debi (mL/sa)	Birim Yük (CD) (kV/cm)	TCD (cm)	Sıcaklık (ºC)	RH (%)
1	0,6	1,5	13	10-15-20 25-30-35	20-30-40 50-60-70
2	0,6	1,5	10-13-16	15-25-35	30-50-70
3	0,6	1-1,5-2	13	15-25-35	30-50-70
4	0,3-0,6-0,9	1,5	13	15-25-35	30-50-70

3.2.2.3. PA6.6 Nanoliflerin Üretilmesi

Çalışmada iğne dış çapı 1,2 mm(18G numaralı iğne) olarak sabit tutulmuştur. Çalışmada uygulanan voltaj, iğne ucu-toplayıcı arası mesafe ve debi sırasıyla; 30 kV,

6 cm ve 3 ml/sa olarak sabit tutulmuştur. PA6.6 polimerinden nanolif üretilmesi için uygulanan deneyler iki farklı grup altında uygulanmış ve çalışmada kullanılan diğer elektrospin parametreleri Çizelge 3.3'te verilmiştir. Bu çalışmalardan birinci grup sıcaklık ve bağıl nemin etkisinin incelendiği ana çalışmadır. 2 numaralı çalışma ise farklı oranlarda çözücü karışımının ortam şartlarına göre etkilerinin incelendiği çalışmadır.

Çizelge 3.3. PA6.6 polimeri için uygulanan elektrospin parametreleri

Grup No	**Konsantrasyon (%)**	**Formik Asit/ Asetik Asit (v/v)**	**Sıcaklık (ºC)**	**RH (%)**
1	14	60/40	10-15-20 25-30-35	20-30-40 50-60-70
2	14	60/40, 70/30, 85/15, 100/0	15-25-35	30-50-70

3.2.2.4. PSU Nanoliflerin Üretilmesi

Çalışmada iğne dış çapı 0,7 mm (22G numaralı iğne) olarak sabit tutulmuştur. Çalışmada uygulanan konsantrasyon, voltaj ve iğne ucu-toplayıcı arası mesafe sırasıyla; %20, 15 kV ve 15 cm olarak sabit tutulmuştur. PSU polimerinden nanolif üretilmesi için uygulanan deneyler iki farklı grup altında uygulanmış ve çalışmada kullanılan diğer elektrospin parametreleri Çizelge 3.4'te verilmiştir. Bu çalışmalardan birinci grup sıcaklık ve bağıl nemin etkisinin incelendiği ana çalışmadır. 2 numaralı çalışma ise farklı çözücü kullanımının ortam şartlarına göre etkilerinin incelendiği çalışmadır.

Çizelge 3.4. PSU polimeri için uygulanan elektrospin parametreleri

Grup No	**Çözücü**	**Debi (ml/sa)**	**Sıcaklık (ºC)**	**RH (%)**
1	DMF	4	10-15-20 25-30-35	20-30-40 50-60-70
2	DMAc/Aseton; Pridin	0,7; 3	15-25-35	30-50-70

3.2.2.5. PCL Nanoliflerin Üretilmesi

Çalışmada iğne dış çapı 0,7 mm(22G numaralı iğne) olarak sabit tutulmuştur. Çalışmada uygulanan konsantrasyon, voltaj, iğne ucu-toplayıcı arası mesafe ve debi sırasıyla; ağırlık/hacimce %15, 12 kV, 15 cm ve 0,7 mL/sa olarak sabit tutulmuştur. PSU polimerinden nanolif üretilmesi için uygulanan çalışmada kullanılan sıcaklık ve bağıl nem parametreleri ise sırasıyla; 10 ºC - 35 ºC (5 ºC aralık) ve %20 - %70 (%10 aralık) olarak uygulanmıştır.

3.2.3. Çözelti Özelliklerinin Tespit Edilmesi

Doktora tez çalışması kapsamında incelenen beş farklı polimer uygun çözücüler ve çözücü karışımları ile karıştırılarak çözelti formuna getirilmişlerdir. Elektrospin işlemi öncesi bu çözeltilerin viskoziteleri, iletkenlikleri ve yüzey gerilimleri ölçülmüştür. Çizelge 3.5'te çalışmada kullanılan tüm çözücülerin çeşitli teknik özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.5. Çalışmada kullanılan çözücülerin bazı teknik özellikleri (Lide, 2005)

Çözücü	**Kimyasal formülü**	**T_b (ºC)**	**vp/25 ºC (kPa)**	**ε/20 ºC**	**Su ile karışılabilirlik**
NMP	C_5H_9NO	202	0,04	32,55	karışır
DCM	CH_2Cl_2	40	58,2	8,93	karışmaz
TFA	$C_2HF_3O_2$	73	15,1	8,42	karışır
FA	CH_2O_2	101	5,75	51,1	karışır
AcOH	$C_2H_4O_2$	118	2,07	6,2	karışır
DMF	C_3H_7NO	153	0,44	38,25	karışır
Pridin	C_5H_5N	115,2	2,76	13,26	karışır
DMAc	C_4H_9NO	165	0,075	38,85	karışır
Aseton	C_3H_6O	56	30,8	21,01	karışır
Su	H_2O	100	-	80,1	-

3.2.3.1. Viskozite Ölçümü

Polimer çözeltilerinin viskozitelerinin ölçülmesi için Brookfıeld DV-3 Ultra® marka bir reometre kullanılmıştır. Şekil 3.12'de viskozite ölçümünde kullanılan reometre gösterilmiştir.



Şekil 3.12. Viskozite ölçüm test cihazı (Brookfıeld DV-3 Ultra®)

Ölçümler için 50 mL'lik ölçüm tüpleri kullanılmıştır. Çözelti viskozitelerine uygun numaralarda spindle seçimi yapılmıştır. Testte uygulanan tork seviyesi %40 - %50 arasında olacak şekilde dönüş hızı girilmiştir. Tüm ölçümler çözelti sıcaklığı 20 ºC ± 1 ºC olarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.3.2. İletkenlik Ölçümü

Polimer çözeltilerinin iletkenliklerinin ölçülmesi için Orion 4 Star Plus® marka bir pH ve iletkenlik ölçer cihazı kullanılmıştır. Şekil 3.13'te iletkenlik ölçümünde kullanılan bu cihaz gösterilmiştir. Tüm ölçümler çözelti sıcaklığı 20 ºC ± 1 ºC olarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.13. İletkenlik ölçüm test cihazı (Orion 4 Star Plus®)

3.2.3.3. Yüzey Gerilimi Ölçümü

Polimer çözeltilerinin yüzey gerilimlerinin ölçülmesi için Attension Theta® marka bir optik tensiyometre cihazı kullanılmıştır. Şekil 3.14'te yüzey gerilimi ölçümünde kullanılan optik tensiyometre gösterilmiştir. Tüm ölçümler çözelti sıcaklığı 20 ºC ± 1 ºC olarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.14. Yüzey gerilimi ölçüm test cihazı (Attension Theta®)

3.2.4. Nanoliflerin Karakterizasyonu

Elektrospin yöntemiyle üretilen nanoliflerinin çeşitli kullanım alanları için istenen en temel özelliklerin başında gelen çap ve morfolojik özelliklerin (boncuk durumu, lif kesit şekli ve yüzey özellikleri) tespit edilmesi amacıyla alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM, Zeiss Supra 55®) kullanılmıştır. Nanolif numunelerinin yüzeyleri elektron mikroskobuyla incelenmeden önce özel bir kaplama cihazı kullanılarak platinyum 2 kat olacak şekilde kaplanmıştır. Ölçümler 5 kV altında alınmış ve üretilen nanoliflerin çaplarına uygun olarak iki farklı büyütme uygulanmıştır. PEI için; 6 kX ve 50 kX; PTT ve PA6.6 için 4 kX ve 50 kX; PSU için 10 kX ve 100 kX ve PCL için 6 kX ve 100 kX büyütmelerde resimler çekilmiştir. Nanolif çaplarının belirlenmesi için Image-Pro Plus 6.0 yazılımı kullanılmıştır. Ortalama nanolif çapları belirlenirken 60 ölçümün ortalaması hesaplanmıştır. Şekil 3.15'te FESEM cihazı gösterilmektedir.



Şekil 3.15. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (Zeiss Supra 55®)

3.2.5. İstatistiksel Analiz

Ortam sıcaklığı ve bağıl nemin ortalama nanolif çapına etkilerinin istatistiksel olarak değerlendirilmesi ve doğrulanması amacıyla, elde edilen veriler varyans analizi (ANOVA) ve Pearson Korelasyon Testi'ne tabi tutulmuştur. İlgili analizler için SPSS istatistik programı (IBM SPSS Statistics 22.0.0 trial version; IBM, Chicago, USA) kullanılmıştır. Bütün istatistiksel testlerde, anlamlılık seviyesi olarak $p \leq 0,01$ baz alınmıştır. Çalışmada istatistiksel analiz için kullanılan tüm bağımsız değişkenler nümerik (sayısal) faktör olarak alınmıştır. Bu bağlamda kategorik olan çözücü tipi parametresi de sayısal değerler verilerek (0, 1, 2) nümerik formda girilmiş ve istatistik sonuçlarına eklenebilmiştir. Kurulan deneysel tasarım Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6. Kurulan deneysel tasarım

Polimer Çeşidi	**Bağımsız değişken**	**Seviyeler**		**Bağımlı değişken**
PEI	Sıcaklık (ºC)	6	10, 15, 20, 25, 30, 35	Çap (nm)
	RH (%)	6	20, 30, 40, 50, 60, 70	
	Konsantrasyon (%)	3	18, 19, 20	
	Voltaj (kV)	3	15, 20, 25	
	TCD (cm)	3	12, 15, 18	
PTT	Sıcaklık (ºC)	6	10, 15, 20, 25, 30, 35	Çap (nm)
	RH (%)	6	20, 30, 40, 50, 60, 70	
	Debi (ml/sa)	3	0,3, 0,6, 0,9	
	CD (kV/cm)	3	1, 1,5, 2	
	TCD (cm)	3	10, 13, 16	
PA66	Sıcaklık (ºC)	6	10, 15, 20, 25, 30, 35	Çap (nm)
	RH (%)	6	20, 30, 40, 50, 60, 70	
	FA oranı (%)	4	60, 70, 85, 100	
PSU	Sıcaklık (ºC)	6	10, 15, 20, 25, 30, 35	Çap (nm)
	RH (%)	6	20, 30, 40, 50, 60, 70	
	Çözücü tipi	3	0-DMF, 1-DMAc/Aseton, 2-Pridin	
PCL	Sıcaklık (ºC)	6	10, 15, 20, 25, 30, 35	Çap (nm)
	RH (%)	6	20, 30, 40, 50, 60, 70	

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen deney sonuçları polimer bazlı olarak beş grup altında incelenmiştir.

4.1. PEI Polimerine Ait Test Sonuçları

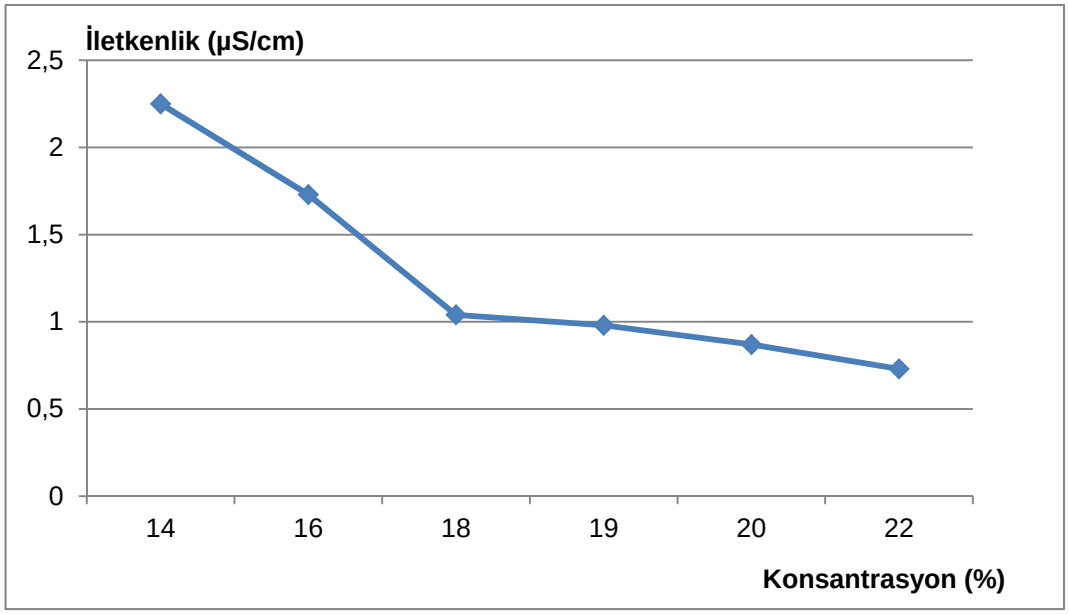
4.1.1. PEI Çözeltilerinin Test Sonuçları

Çevresel parametre çalışmasına temel oluşturması açısından geniş konsantrasyon aralığında ön denemeler yapılmıştır. Hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki çözeltilere uygulanan iletkenlik, viskozite ve yüzey gerilimi test sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. PEI çözeltilerinin iletkenlik, viskozite, yüzey gerilimi sonuçları

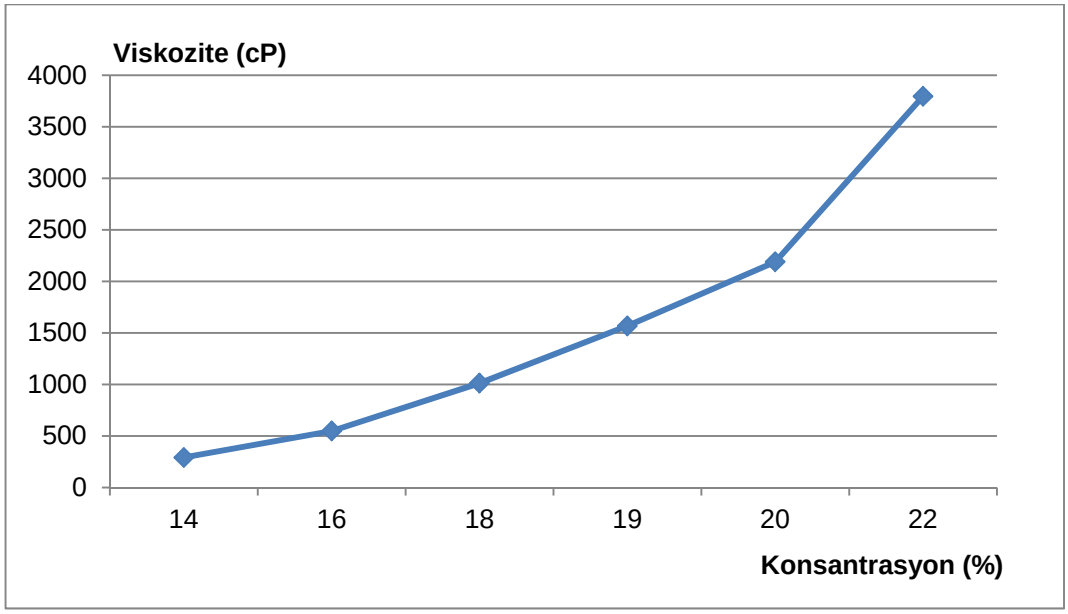
Konsantrasyon (%)	**İletkenlik (µS/cm)**	**Viskozite (cP)**	**Yüzey Gerilimi (mN/m)**
14	2,25	291,7	37,92
16	1,73	548,6	38,09
18	1,04	1013	38,14
19	0,98	1568	38,16
20	0,87	2190	38,20
22	0,73	3795	38,35

PEI çözeltilerinin konsantrasyona göre iletkenlik, viskozite, yüzey gerilimi değişimleri sırasıyla Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'te verilmiştir.



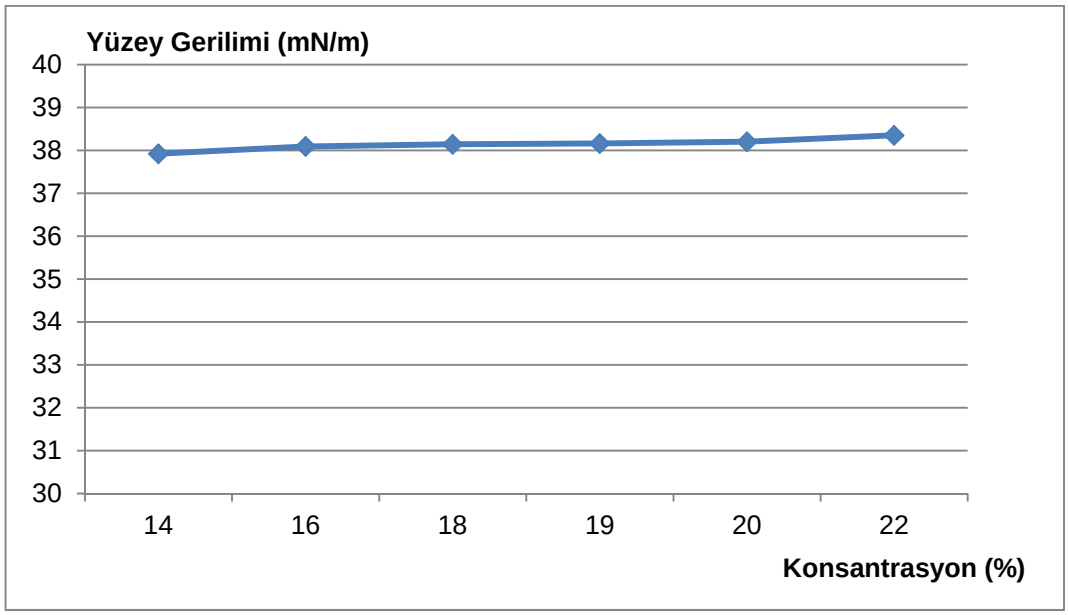
Şekil 4.1. PEI çözeltilerinin konsantrasyon-iletkenlik grafiği

Şekil 4.1'deki grafikten de görüleceği üzere PEI çözeltilerin iletkenlik değerleri, konsantrasyon arttıkça azalmaktadır. NMP çözücüsünün kendi iletkenliği 3,09 µS/cm olarak ölçülmüştür. Çözücü içindeki polimer miktarının artması da iletkenliğin azalmasına neden olmuştur.



Şekil 4.2. PEI çözeltilerinin konsantrasyon-viskozite grafiği

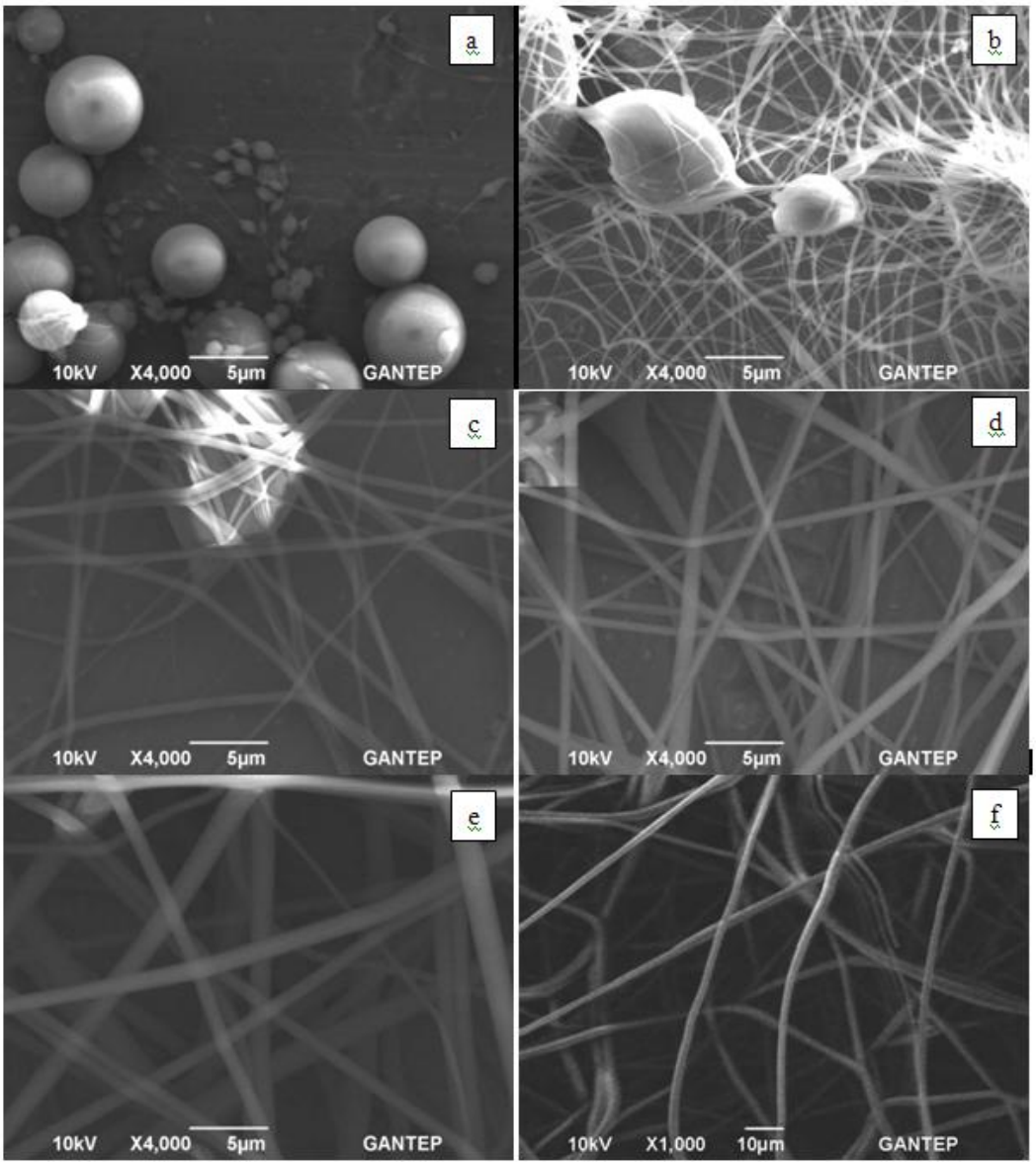
Şekil 4.2'de PEI çözeltilerinin viskozite değerleri polimer konsantrasyonu arttıkça parabolik olarak artış göstermektedir. Viskozitenin artması üretilen nanoliflerin kalınlaşmasına neden olmaktadır (Şekil 4.4).



Şekil 4.3. PEI çözeltilerinin konsantrasyon-yüzey gerilimi grafiği

Konsantrasyon artışı, PEI/NMP çözeltilerinin yüzey geriliminde çok düşük miktarlarda artan yönde değişime neden olmuştur.

Elde edilen bu verilen ışığında PEI çözeltileri için 15 cm mesafe, 20 kV voltaj, 25 ºC sıcaklık ve %50 nem değerlerinde konsantrasyon bazlı elektrospin uygulaması yapılarak PEI nanolifleri üretilmiştir. Bir ön çalışma olarak gerçekleştirilen bu çalışma hangi konsantrasyonlarda sıcaklık ve RH çalışmasının yapılacağına karar verilmesi hedeflenmiştir. Elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.4'te verilmiştir.

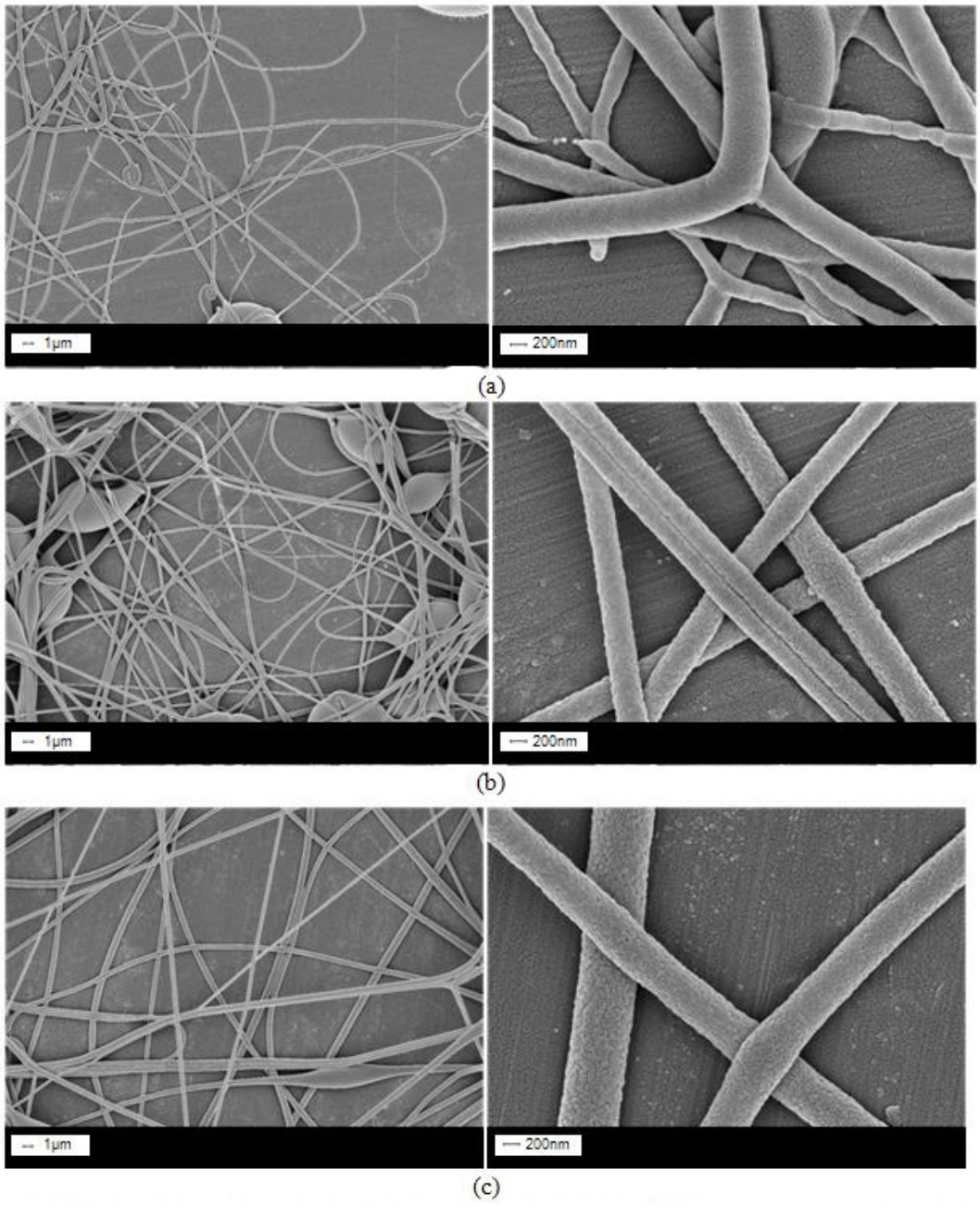


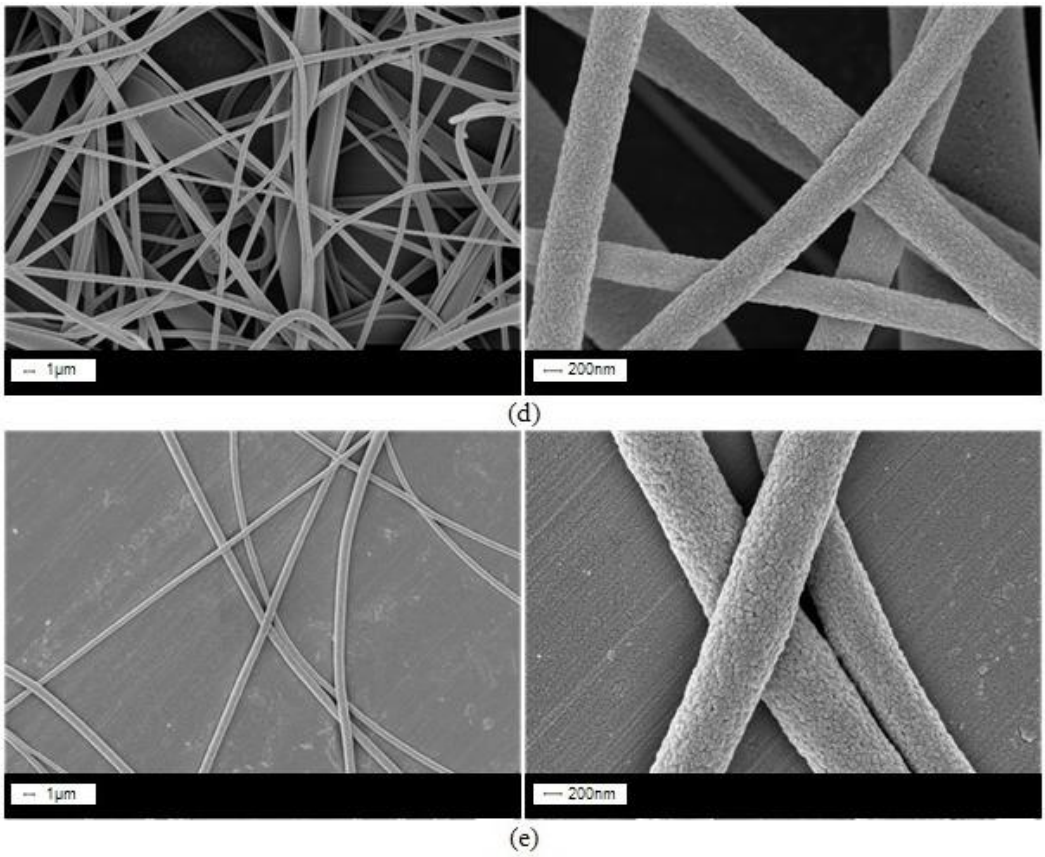
Şekil 4.4. PEI nanoliflerinin konsantrasyona bağlı SEM görüntüleri: (a) %14, (b) %16, (c) %18, (d) %19, (e) %20, (f) %22.

Lif morfolojisinin konsantrasyona bağlı değişimi SEM görüntülerinden rahatlıkla görülmektedir. Konsantrasyonun düşük olduğu %14 ve %16 değerlerinde boncuklar görülürken, konsantrasyonun yüksek olduğu %20 ve %22 değerlerinde kalın lifler görülmektedir. Bununla birlikte %18 ve üzeri konsantrasyonlarda polimer jetlerinde kesilme olmamıştır. Sürekli nanolif üretimi söz konusudur. Bu şartlardan dolayı ve literatür de baz alınarak sıcaklık ve nem çalışmaları için %18'lik konsantrasyon temel alınmıştır.

4.1.2. Çevresel Parametrelerin PEI Nanoliflerinin Morfolojilerine Etkileri (Grup No:1)

Çizelge 3.1'de belirtilen değerlere göre yapılan deneyler sonucunda elde edilen PEI nanoliflerinin 25 ºC'deki bağıl nem bazlı FESEM görüntüleri Şekil 4.5'te verilmiştir.





Şekil 4.5. PEI nanoliflerinin 25ºC için farklı bağıl nem değerlerindeki FESEM görüntüleri: (a) %30, (b) %40, (c) %50, (d) %60, (e) %70 .

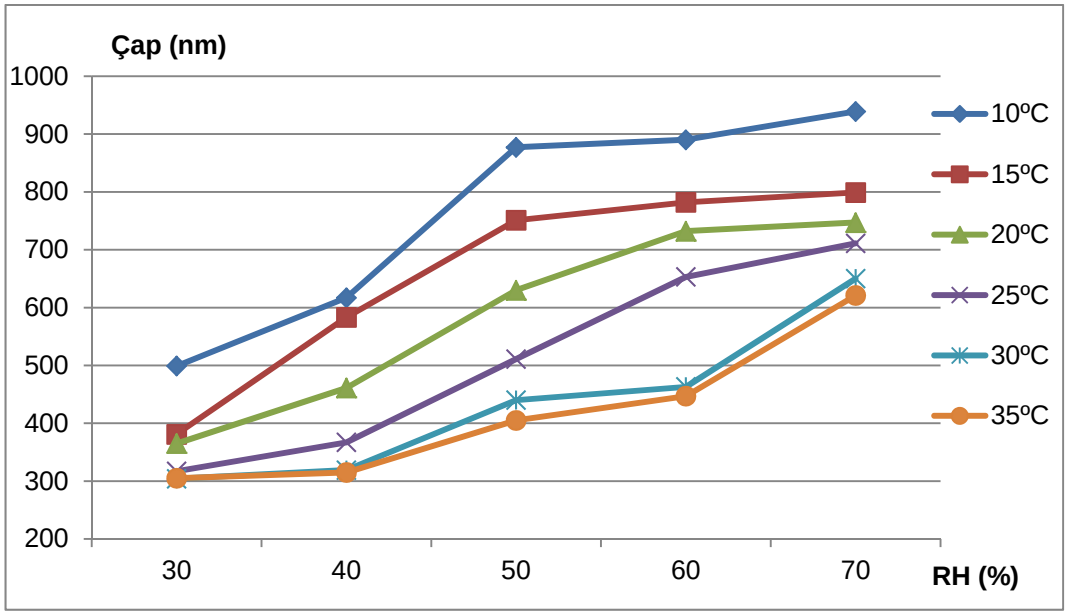
Tüm sıcaklıklar için %20'lik RH değerinde PEI nanolif üretimi gerçeklememiştir. Bunun nedeni, düşük bağıl nemin çözeltinin buharlaşmasını tetiklemesi olabilir. Bu bağlamda çözelti daha iğne ucunda iken çözücünün buharlaşması sebebiyle elektrospin işlemi gerçekleşmemiştir. 30% RH'de düzgün bir nanolif oluşumundan bahsetmek söz konusu değildir. Şekil 4.5 (a)'da %30 RH için liflerde kırılmalar ve kopmalar olduğu görülmektedir. Bunun nedeni olarak ortamdaki su miktarının çok düşük seviyede olması düşünülebilir. Çünkü uygulanan elektriksel yükün bir bölümü ortamdaki su molekülleri tarafından, suyun dielektrik katsayısı (80,1) yüksek olduğu için çekilir ve azaltılır (Kalayci ve ark., 2005). Ortamda su miktarı ne kadar çok olursa polimer çözeltisine uygulanan elektrostatik yükteki kayıp da moleküler polarizasyondan dolayı o kadar fazla olacaktır. Bu RH değerinde yüksek elektrik yükü, çözücünün hızlı buharlaşmasına ve polimer jetinin

çekme-uzamasının artmasına ve dolayısıyla yer yer nanoliflerde kırılmalara neden olmuştur.

%40 RH'de yoğun boncuklu bir nanolif yapısı görülmektedir. Kesit olarak tüm bağıl nem değerlerinde dairesel nanolif oluşumu gözlemlenmiştir. Bu da kullanılan NMP çözücüsünün yüksek kaynama noktasıyla açıklanabilir. Yüksek kaynama noktası, uçuculuğun düşük düzeyde olduğunu gösterir ve bu da nanoliflerin düzgün şekil almasına dairesel formda oluşmasına neden olmaktadır. Bağıl nemin artması her ne kadar nanolif yüzey pürüzlülüğünü arttırsa da, düşük düzeyde gözenekli nanolif oluşumu gerçekleşmiştir. Yüksek düzeyde gözenekli lif oluşmaması, kullanılan NMP çözücüsünün düşük buhar basıncıyla(0,3 mmHg/20 ºC) ilişkilendirilebilir. Kullanılan çözücülerin buhar basınçları azaldıkça, elde edilen nanoliflerin yüzey pürüzlülüklerinin azaldığı bilinmektedir (Hardick ve ark., 2011).

%70 RH değerlerinde toplayıcı plakada toplanan PEI nanolif miktarı diğer RH değerlerine göre oldukça düşük düzeyde gerçekleşmiştir. Bunun nedeni olarak ortamda yoğun olarak buluna su moleküllerinin üzerlerine aldıkları elektriksel yükleri dağıtması ve jetin plakaya doğru net bir yol izleyememesinden kaynaklandığı söylenebilir. %70 RH değerindeki nanolif üretimleri sırasında nanoliflerin iğnenin gerisi dahil farklı bölgelerde oluştuğu gözlemlenmiştir.

Şekil 4.6'da ortalama nanolif çaplarının bağıl neme göre değişimleri gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Ortalama PEI nanolif çaplarının bağıl neme göre değişimleri

Çizelge 4.2'de tüm sıcaklık ve bağıl nem değerleri için hesaplanan ortalama nanolif çapları ve çap varyasyonları verilmiştir.

Çizelge 4.2. Çevresel parametreler bazlı PEI nanoliflerinin ortalama çapları(nm) ve çap varyasyonları(nm)

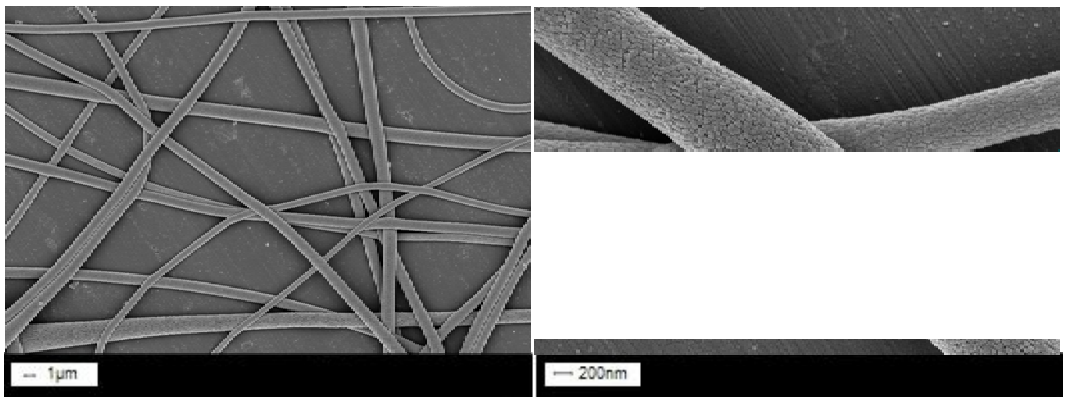
Sıcaklık (ºC)	**Bağıl Nem**					
	%20	**%30**	**%40**	**%50**	**%60**	**%70**
10	Lif Oluşumu Yok	499 ± 125	617 ± 206	877 ± 203	890 ± 269	939 ± 204
15ºC		381 ± 57	583 ± 110	751 ± 186	782 ± 186	799 ± 280
20ºC		365 ± 77	461 ± 110	630 ± 145	732 ± 152	747 ± 150
25ºC		317 ± 54	367 ± 46	511 ± 115	653 ± 127	711 ± 170
30ºC		304 ± 54	319 ± 51	440 ± 56	463 ± 104	650 ± 181
35ºC		305 ± 56	315 ± 53	405 ± 84	447 ± 108	621 ± 98

PEI nanoliflerinin ortalama çaplarının bağıl nemin artmasıyla beraber arttığı görülmektedir (Şekil 4.6). Bu sonuçlar selüloz asetat (CA), polistiren (PS), akrilik (PAN) ve polisülfon (PSU) nanolifleriyle yapılan çalışmalarla paralellik göstermektedir (De Vrieze ve ark., 2009; Hardick ve ark., 2011; Kim ve ark., 2005, Huang ve ark., 2011). Diğer yandan polietilen oksit (PEO), polivinil pirolidon (PVP), polyamid 6 (PA6), polyamid 4.6 (PA4.6) ve polyamid 6.9 (PA6.9) nanolifleri ilen yapılan çalışmalarda tam tersi bir etki gözlemlenmiştir (Tripatanasuwan ve ark.,

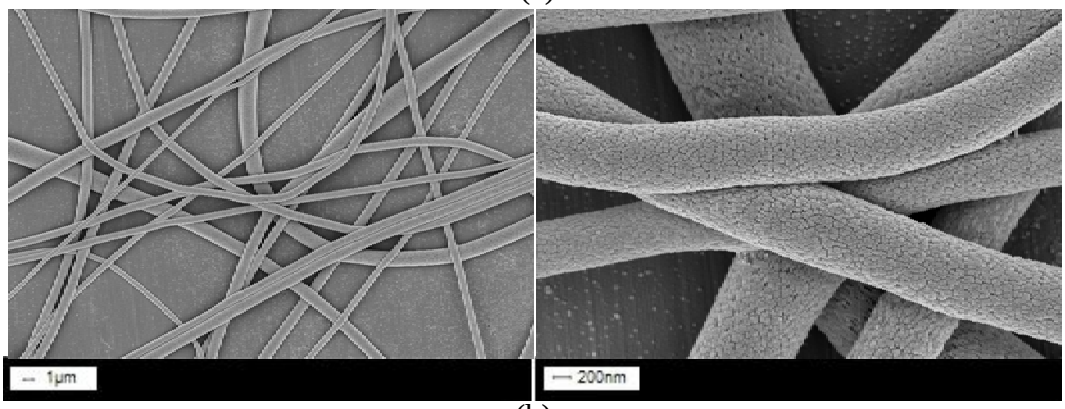
2007; De Vrieze ve ark., 2009; De Schoenmaker ve ark., 2013; De Vrieze ve ark., 2011; Cai ve Gevelber, 2013; De Schoenmaker v ark., 2013). İlgili polimerler için ortalama nanolif çapının bağıl nemin artmasıyla azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum şu şekilde açıklanmıştır. Yüksek bağıl nem değerlerinde kabin içindeki havada bulunan su miktarı fazladır. Yüksek su miktarı da polimer jetinin katılaşma işlemini yavaşlatmaktadır. Böylece polimer jetinin uçuş süresi artmakta ve daha uzun süreli bir çekim işlemi gerçekleşmektedir. Çekim arttıkça da nanolifler incelmektedir. PEI nanolifleri için elde edilen sonuçların sebebi, PEI/NMP çözeltisine su eklenmesinin çok hızlı çökmeye neden olmasıyla ilişkili olduğu söylenebilir. Bağıl nemin artması, ortamdaki su miktarını yükseltir ve bu da polimer jetinin daha çok suyla etkileşimine ve absorpsiyona neden olur. Bu etkileşim de PEI polimerinin çökmesinin hızlanmasına ve polimer jetinin çekiminin azalmasına neden olmuş olabilir. Tüm bu etkileşimin sonucunda da lif kalınlılığı artmaktadır.

Genel olarak bakıldığında %30 RH değerlerinde elde edilen çap varyasyonu değerleri, %70 RH değerine çıkıldığında artmış olduğu görülmektedir. Bunun da liflerin kalınlaşması sonucu ortaya çıktığı söylenebilir. Bununla birlikte yüksek nem değerlerinde (%60, %70) “fusing” adı verilen ve liflerin toplayıcıya varmadan erken katılaşması fakat çözücünün tam olarak buharlaşmayıp lif yüzeyinde kalmasından kaynaklanan nanoliflerin birbirlerine tutunması olayı da gözlemlenmiştir. Bu nedenle elektrospin işlemi sırasında normalde gözle görülemeyen polimer jeti ve nanolifler, fusing sonrası gözle görülebilir hale gelmektedir.

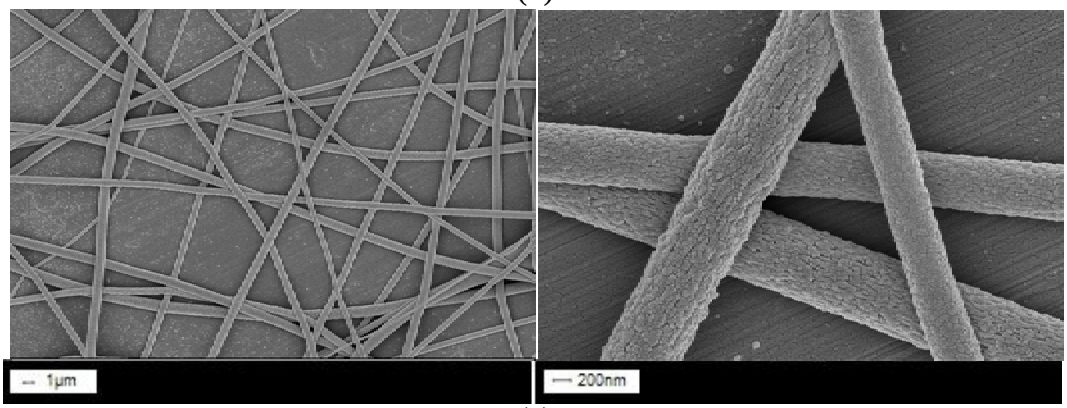
PEI nanoliflerinin %50 RH değerinde sıcaklık bazlı FESEM görüntüleri Şekil 4.7’de verilmiştir.



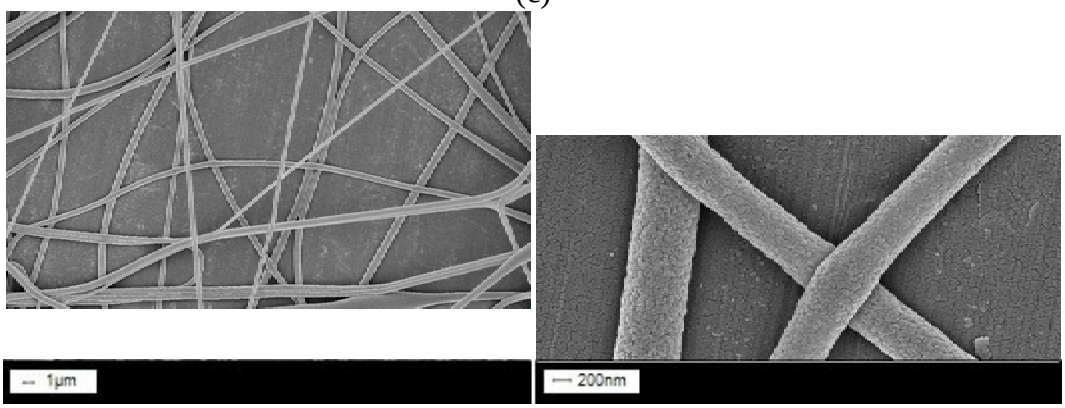
(a)



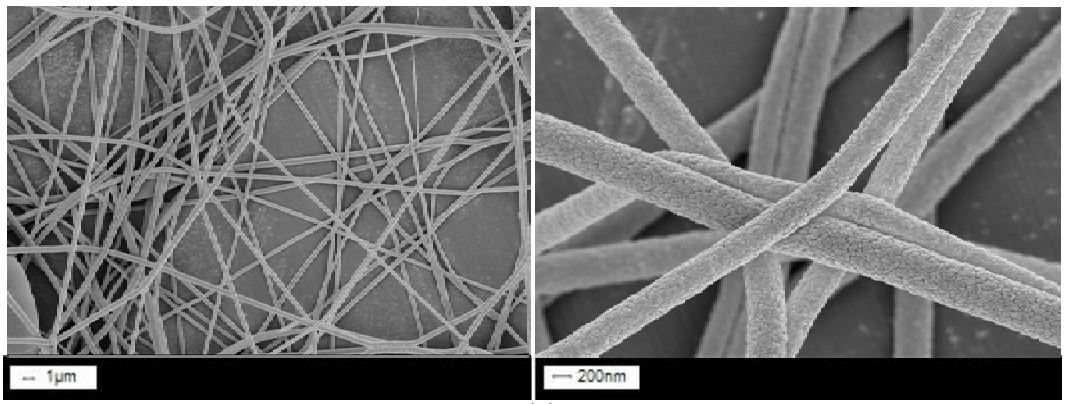
(b)



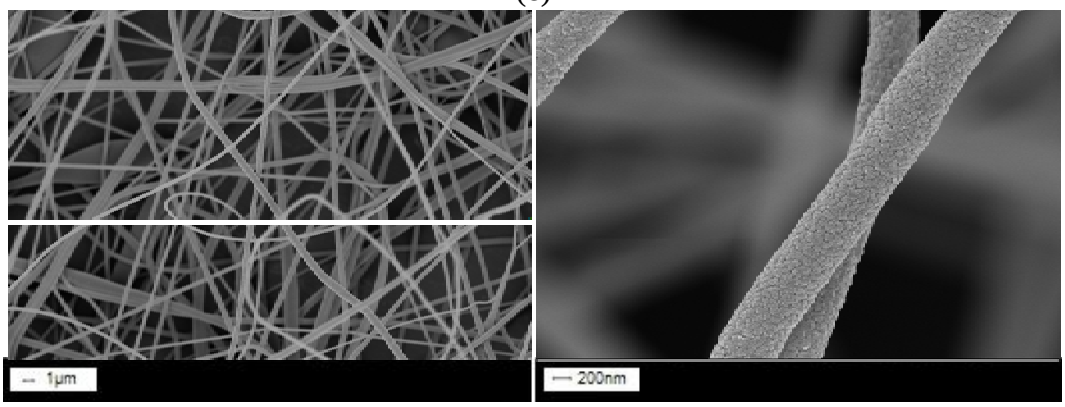
(c)



(d)



(e)

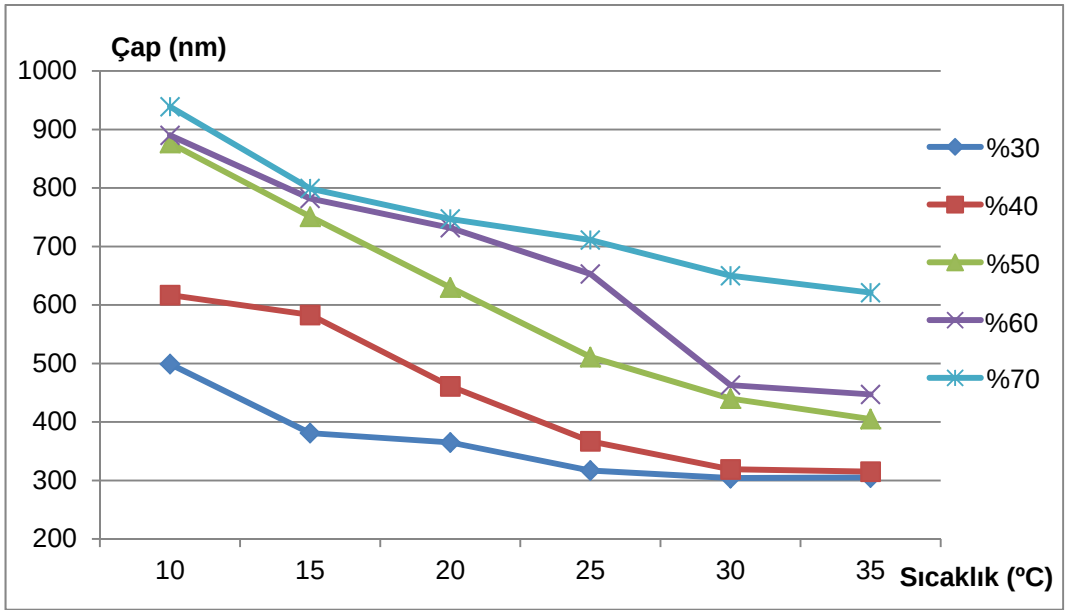


(f)

Şekil 4.7. PEI nanoliflerinin %50 RH için farklı sıcaklık değerlerindeki FESEM görüntüleri: (a) 10 ºC (b) 15 ºC, (c) 20 ºC, (d) 25 ºC, (e) 30 ºC, (f) 35 ºC.

Sıcaklığın artması yüksek sıcaklık değerlerinde az da olsa boncuklu yapıların ortaya çıkmasına neden olmuştur. Bu durum, yüksek sıcaklıkta jet stabilitesinin bozulması ile açıklanabilir (Huang ve ark., 2008). Kesit olarak tüm sıcaklık değerlerinde dairesel nanolif oluşumu gözlemlenmiştir. Bu da kullanılan NMP çözücüsünün yüksek kaynama noktasıyla açıklanabilir. Yüksek kaynama noktası, uçuculuğun düşük düzeyde olduğunu gösterir ve bu da nanoliflerin düzgün şekil almasına dairesel formda oluşmasına neden olmaktadır. Sıcaklık artışının yüzey pürüzlülüğü üzerinde negatif bir etkisinin olduğu Şekil 4.7'deki FESEM görüntülerinden görülebilmektedir.

Şekil 4.8'de ortalama nanolif çaplarının sıcaklığa göre değişimleri gösterilmiştir.

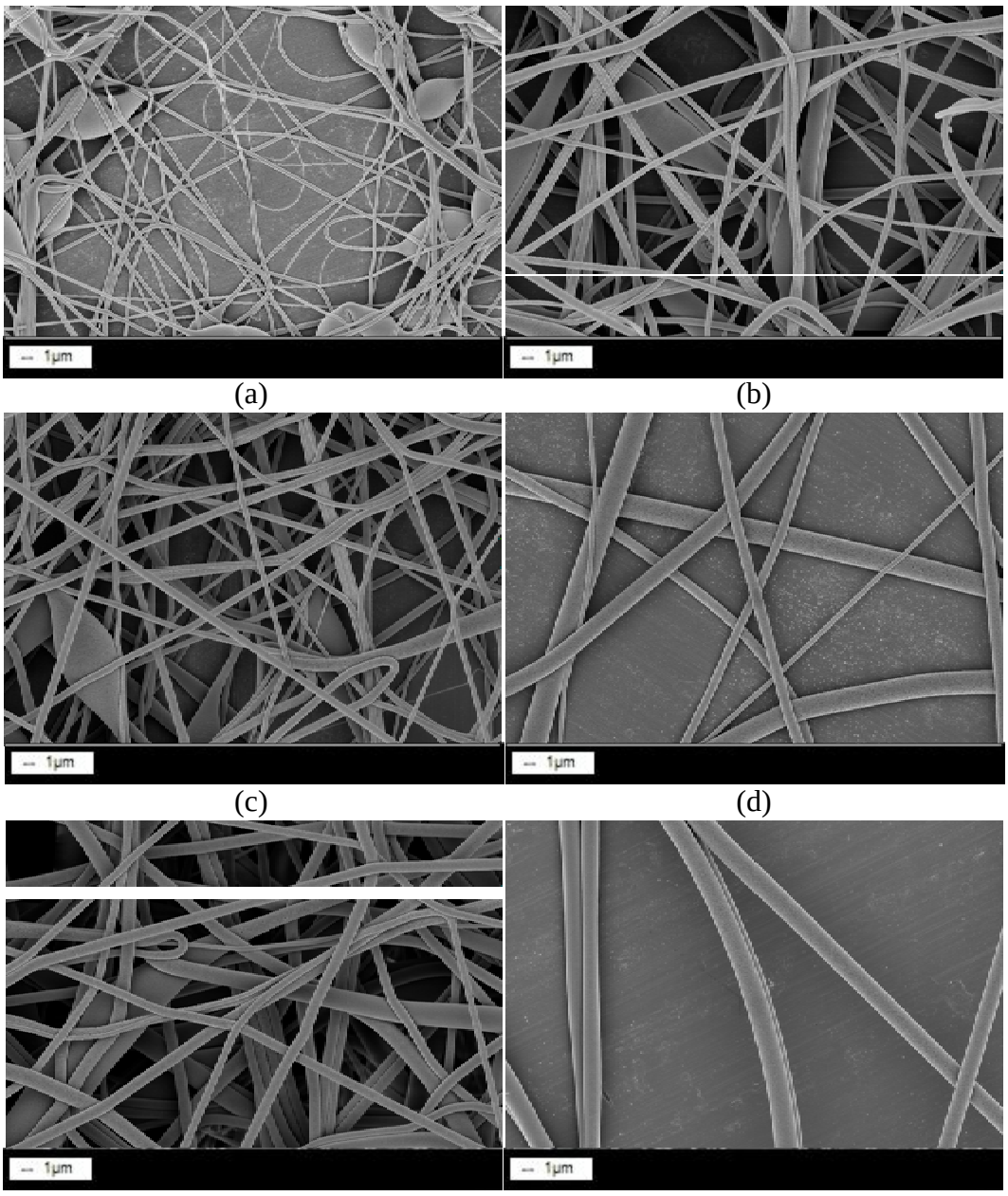


Şekil 4.8. Ortalama PEI nanolif çaplarının sıcaklığa göre değişimleri

Şekil 4.8'den de görüldüğü üzere sıcaklık artarken, ortalama lif çapları azalmaktadır. Bu sonuçlar, polivinildenflorid(PVDF) ve CA nanolif üretimleri için elde edilen sonuçlarla paralellik göstermektedir (Huang ve ark., 2008; Hardick ve ark., 2011). Polimer çözeltilerinin viskozitesi ve yüzey gerilimi, sıcaklık arttıkça azalmaktadır (Mit-uppatham ve ark., 2004; Huang ve ark., 2008). Yüzey gerilimi ve viskozitenin düşmesi de polimer jetine uygulanan elektrik yükünün etkinliğini arttıracak ve jetin daha çok çekilmesine neden olacaktır. Bu şekilde daha ince liflerin eldesinin gerçekleştiği söylenebilir. Çizelge 4.2'de verilen ortalama nanolif çap varyasyonları incelendiğinde, tüm RH değerlerinde sıcaklık artışının çap varyasyonunu azalttığı görülmektedir.

4.1.3. Çevresel Parametrelerin Çözelti Konsantrasyonuna Göre PEI Nanoliflerinin Morfolojilerine Etkileri (Grup No:2)

Çizelge 3.1'de belirtilen değerlere göre yapılan deneyler sonucunda elde edilen PEI nanoliflerinin 25 ºC'deki %40 ve %60 RH bazlı FESEM görüntüleri Şekil 4.9'da örnek olarak verilmiştir.



(a) (b)

(c) (d)

(e) (f)

Şekil 4.9. PEI nanoliflerinin 25 ºC için farklı bağıl nem ve konsantrasyon değerlerindeki FESEM görüntüleri: (a) %40 RH, %18, (b) %60 RH, %18, (c) %40 RH, %19, (d) %60 RH, %19, (e) %40 RH, %20, (f) %60 RH, %20.

Genel olarak tüm nanoliflerin dairesel çaplı olduğu söylenebilir. Bu durumun kullanılan çözücünün uçuculuk özelliğine bağlı olduğu önceki bölümlerde açıklanmıştır. Boncuk oluşumu açısından bakıldığında konsantrasyon artışı ile boncuk oluşumunun azaldığı görülmüştür. Bu durum viskozitenin artmış olmasıyla

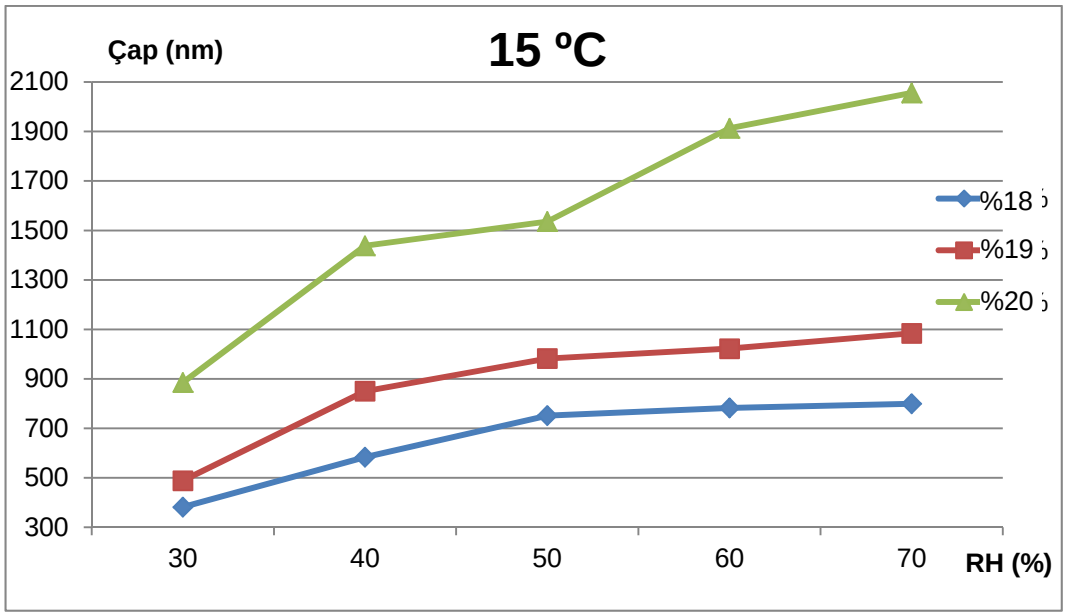
doğrudan ilgilidir. Ayrıca üretilen nanolif miktarı açısından bağıl nem artışının yüksek konsantrasyonda daha çok azalmaya neden olduğu da görülmüştür.

Çizelge 4.3'te PEI nanoliflerinin ortalama çapları ve çap varyasyonları konsantrasyon ve çevresel parametreler bazlı olarak verilmiştir.

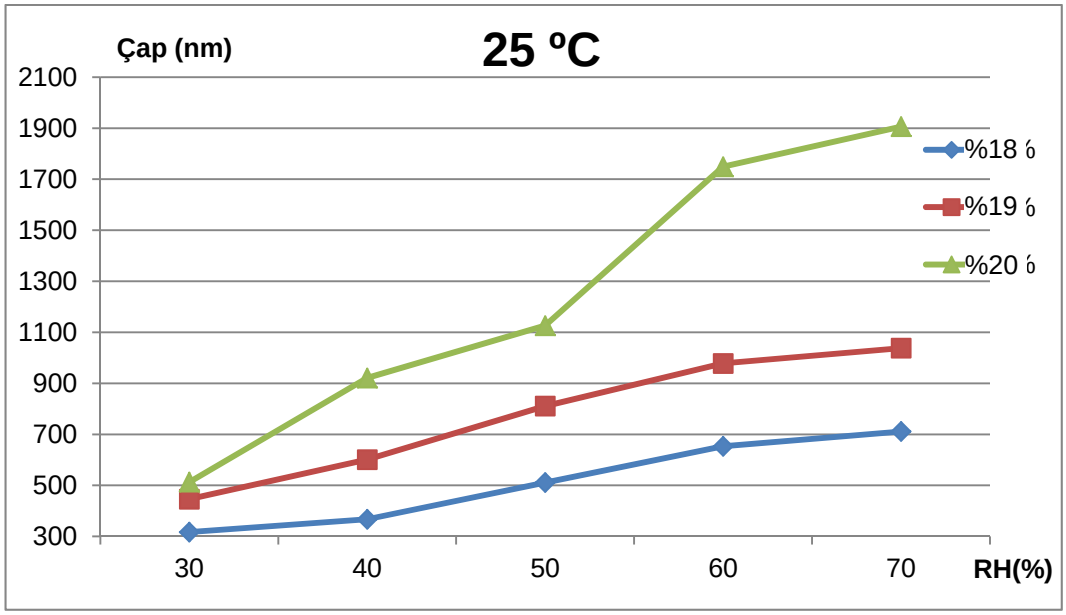
Çizelge 4.3. Konsantrasyon ve çevresel parametreler bazlı PEI nanoliflerinin ortalama çapları(nm) ve çap varyasyonları(nm)

Sıcaklık (ºC)	Konsantrasyon (%)	Bağıl Nem				
		%30	%40	%50	%60	%70
15	18	381 ± 57	583 ±111	751 ±186	782 ± 187	799 ± 281
	19	488 ± 81	850 ±148	982 ±232	1022 ± 258	1084 ± 245
	20	885 ±146	1438 ±386	1536 ±404	1913 ± 448	2056 ± 689
25	18	317 ± 55	367 ± 46	511 ±116	653 ± 127	711 ± 171
	19	446 ± 77	601 ±136	811 ±142	978 ± 387	1038 ± 233
	20	513 ±116	921 ±172	1126 ±229	1749 ± 234	1906 ± 304
35	18	305 ± 57	315 ± 54	405 ± 85	447 ± 109	621 ± 98
	19	395 ± 64	455 ± 92	659 ±178	848 ± 196	966 ± 267
	20	431 ± 69	639 ±184	922 ±193	1150 ± 318	1725 ± 347

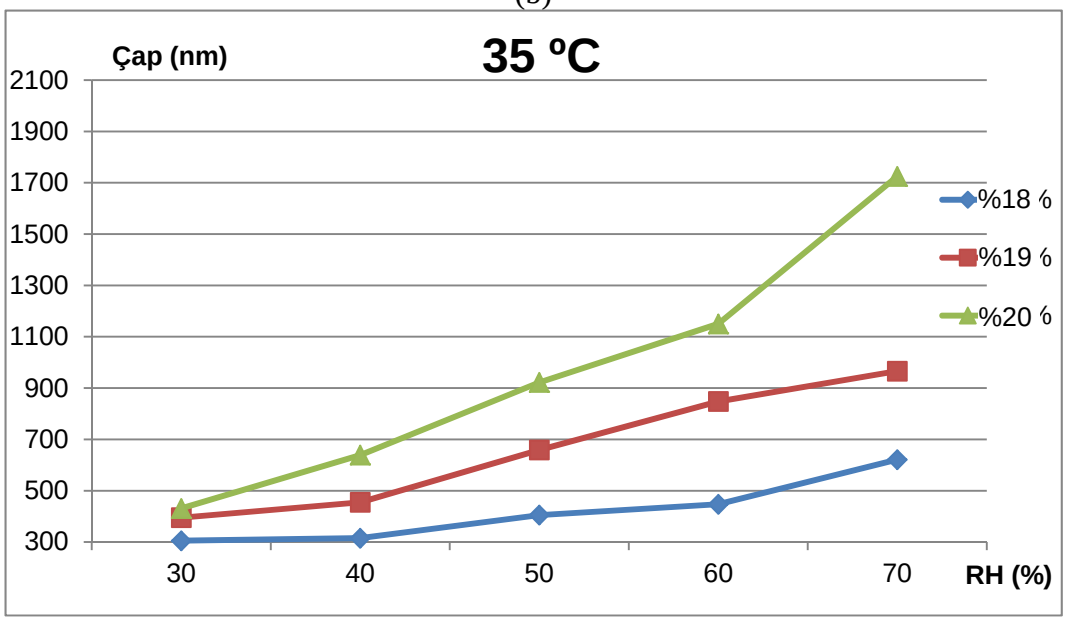
Şekil 4.10'da 15 ºC, 25 ºC ve 35 ºC sıcaklıklar için konsantrasyon ve bağıl nem bazlı ortalama nanolif çap değişimleri gösterilmektedir.



(a)



(b)



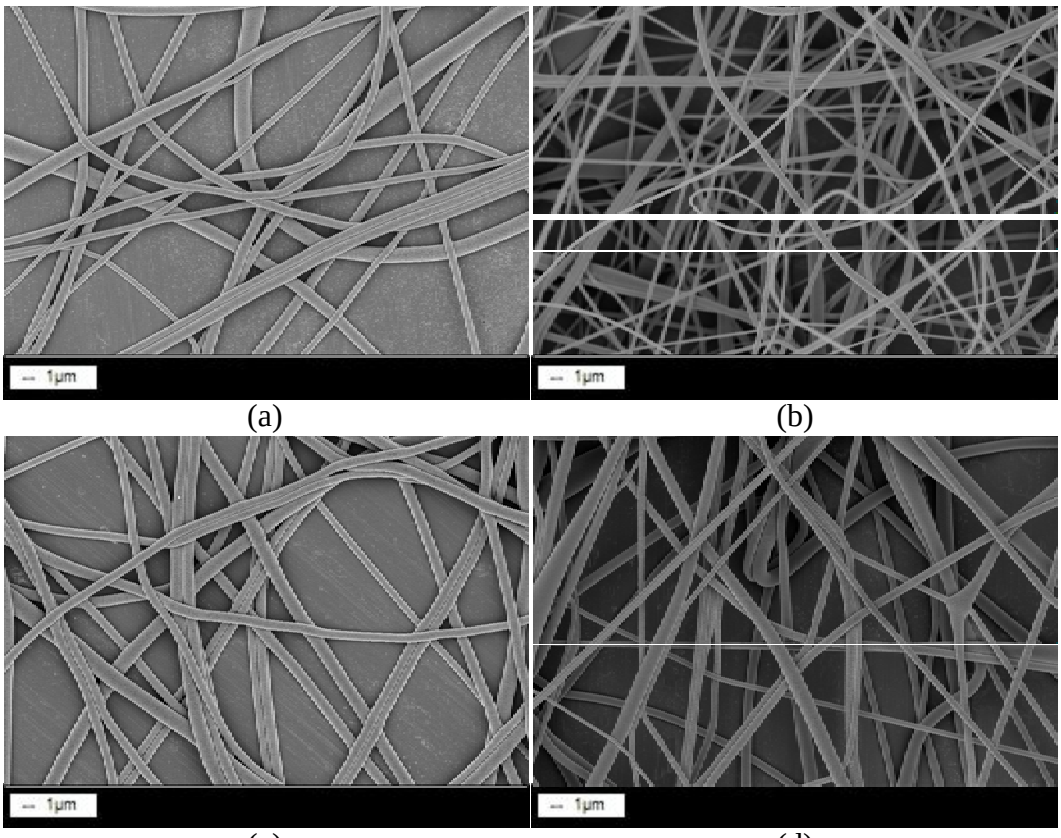
(c)

Şekil 4.10. Çözelti konsantrasyonu ve bağıl nem bazlı ortalama PEI nanolif çap değişimleri: (a) 15 ºC, (b) 25 ºC, (c) 35 ºC.

Aynı bağıl nem değeri için konsantrasyon artışının liflerin kalınlaşmasına neden olduğu Çizelge 4.3'te görülmektedir. Bunun temel sebebi, konsantrasyonun artmasının viskoziteyi arttırması ve bunun da uygulanan elektriksel yüke karşı direnci arttırmasıdır. Bu şekilde daha az çekilen polimer jeti, daha kalın liflerin oluşması sonucunu doğurmaktadır.

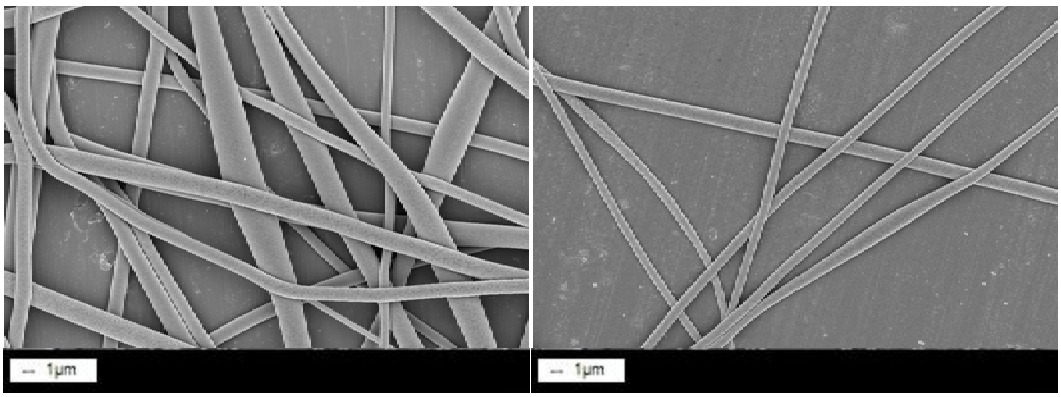
Bağıl nemin artmasının tüm konsantrasyon değerleri için ortalama nanolif çaplarının artmasına neden olduğu görülmektedir (Şekil 4.10). Bu durumun başlıca nedenleri "Bölüm 4.1.2"de detaylı olarak anlatılmıştır. Nem değişiminin ortalama nanolif çapları üzerindeki etkisinin en çok %20 çözelti konsantrasyonunda olduğu görülmektedir. Ayrıca bu etkinin konsantrasyon azaldıkça azaldığı da görülmektedir. Örneğin, 35 ºC'de %30 RH'den %70 RH değerine çıkıldığında %18, %19 ve %20 çözelti konsantrasyonları için ortalama nanolif çap artışı sırasıyla %103, %144 ve %300 olarak gerçekleşmiştir.

PEI nanoliflerinin %50 RH'deki 15 ºC ve 35 ºC bazlı FESEM görüntüleri Şekil 4.11'de örnek olarak verilmiştir.



(a) (b)

(c) (d)

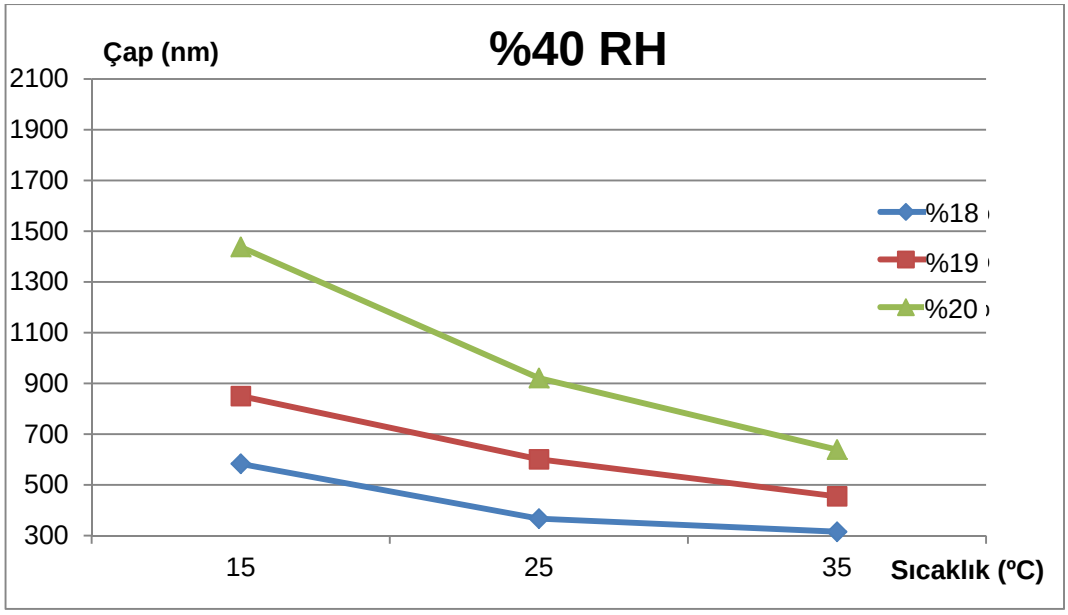


(e) (f)

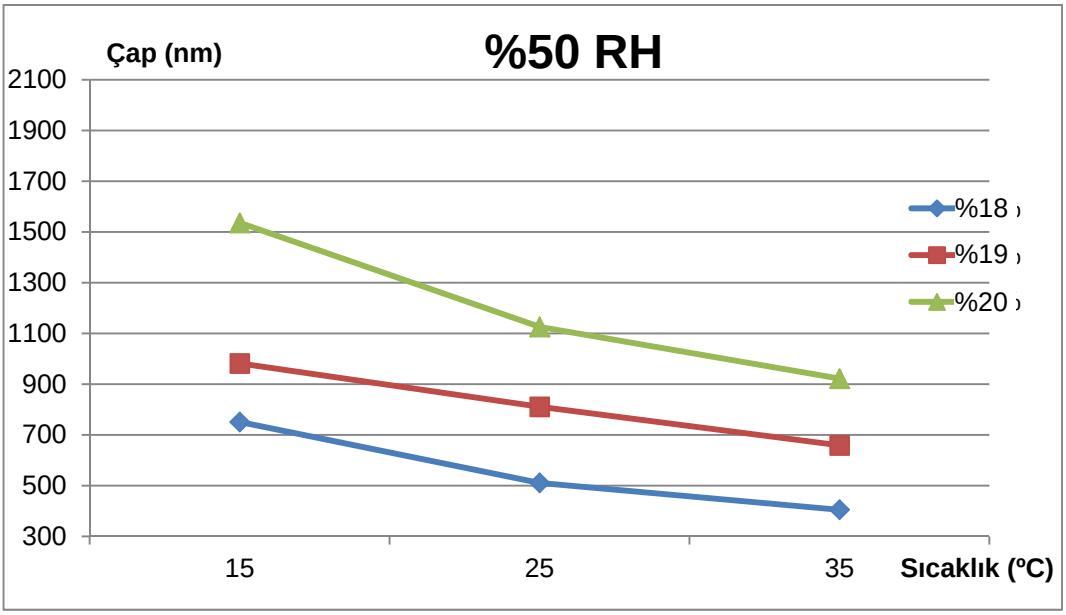
Şekil 4.11. PEI nanoliflerinin %50 RH için farklı sıcaklık ve konsantrasyon değerlerindeki FESEM görüntüleri: (a) 15 ºC, %18, (b) 35 ºC, %18, (c) 15 ºC, %19, (d) 35 ºC, %19, (e) 15 ºC, %20, (f) 35 ºC, %20.

Genel olarak tüm nanoliflerin dairesel çaplı olduğu söylenebilir. Üretilen nanolif miktarı açısından sıcaklık artışının %20'lik konsantrasyonda daha çok azalmaya neden olduğu da söylenebilir.

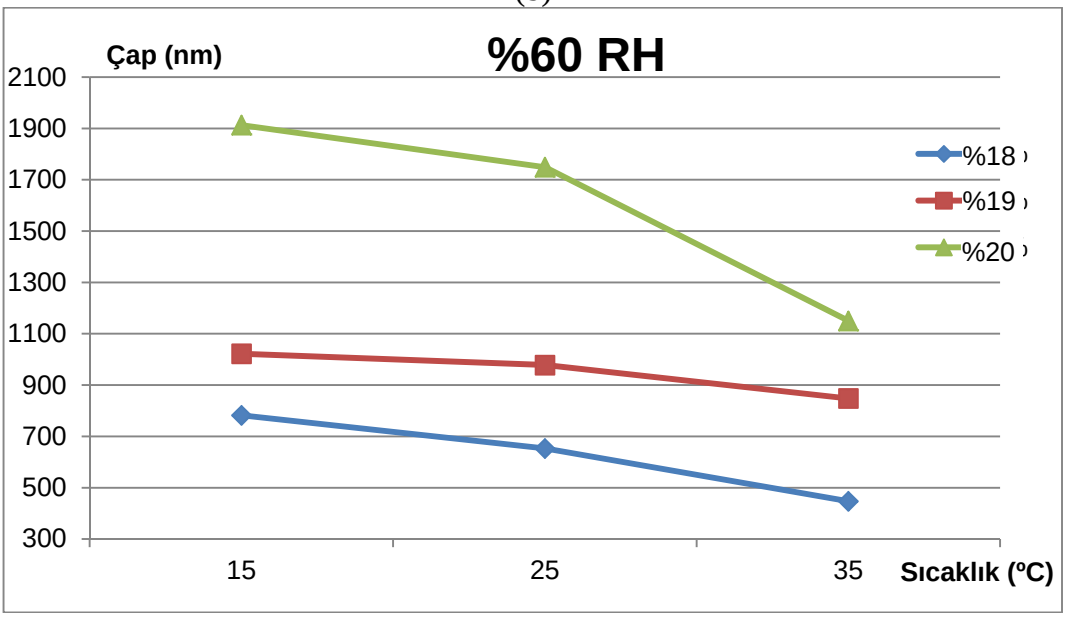
Şekil 4.12'de %40, %50, %60 ve %70 RH değerleri için konsantrasyon ve sıcaklık bazlı ortalama nanolif çap değişimleri gösterilmektedir.



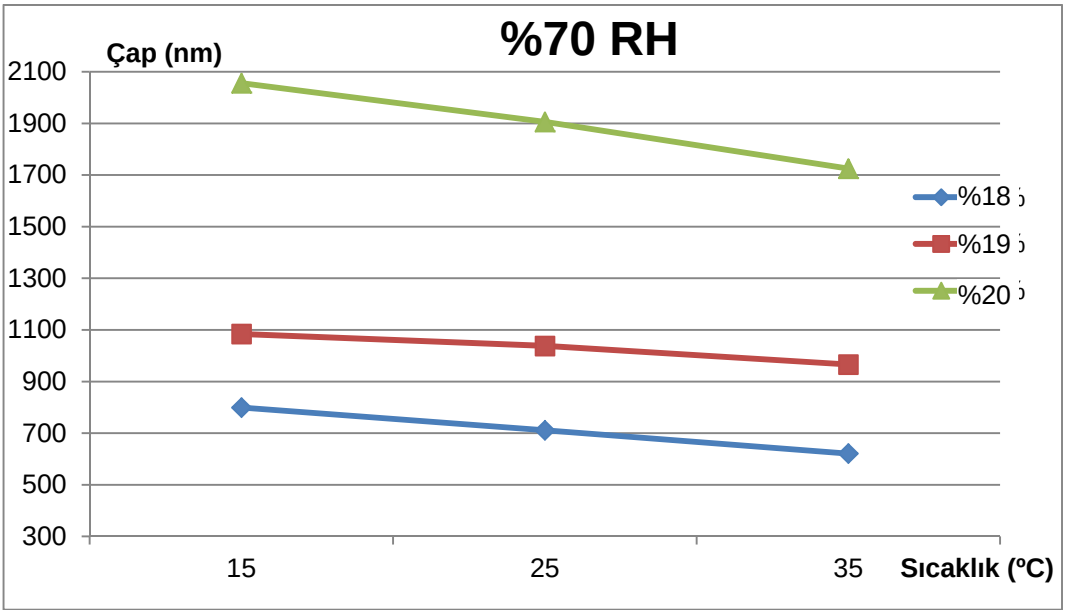
(a)


Çap (nm)
%50 RH
2100
1900
1700
1500
1300
1100
900
700
500
300
15
25
35
Sıcaklık (ºC)
%18
%19
%20

(b)


Çap (nm)
%60 RH
2100
1900
1700
1500
1300
1100
900
700
500
300
15
25
35
Sıcaklık (ºC)
%18
%19
%20

(c)



(d)

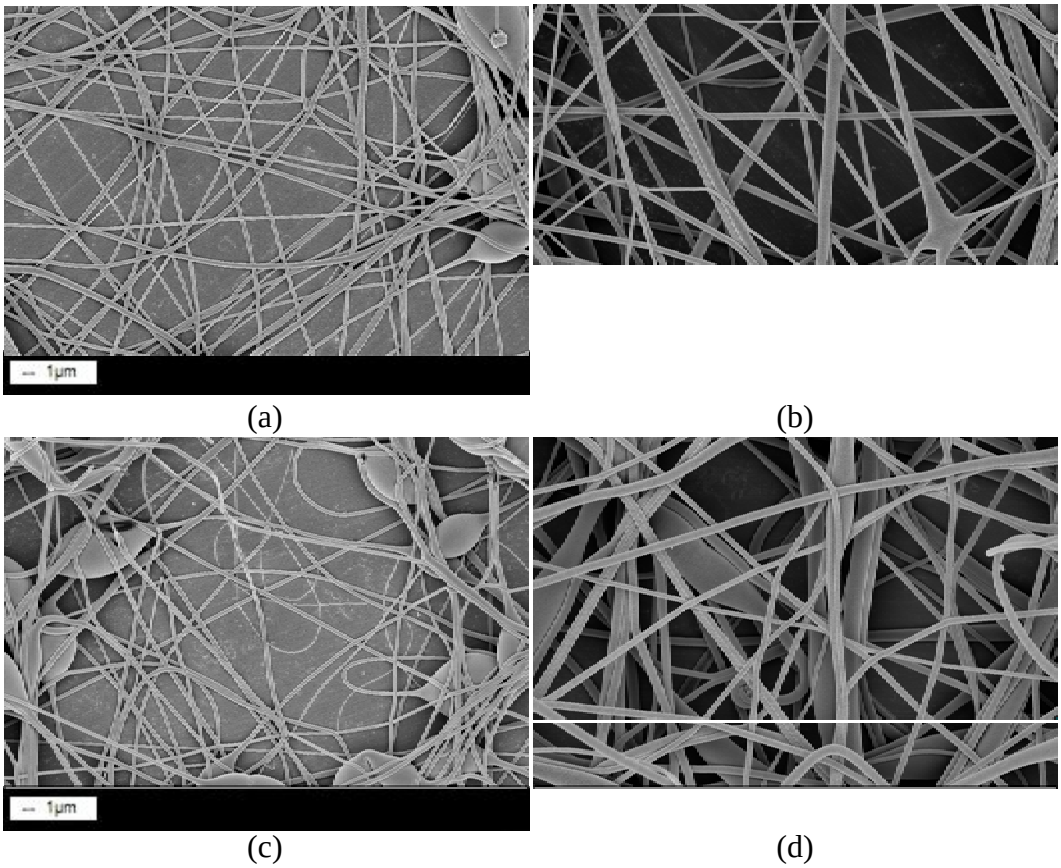
Şekil 4.12. Çözelti konsantrasyonu ve sıcaklık bazlı ortalama PEI nanolif çap değişimleri: (a) %40 RH, (b) %50 RH, (c) %60 RH, (d) %70 RH.

Aynı sıcaklık değeri için konsantrasyon artışının liflerin kalınlaşmasına neden olduğu Şekil 4.11'den görülmektedir. Bu durumun viskozite ile ilgili olduğu önceki bölümlerde bahsedilmiştir.

Sıcaklığın artmasının tüm konsantrasyon değerleri için ortalama nanolif çaplarının azalmasına neden olduğu görülmektedir (Şekil 4.12). Bu durumun başlıca nedenleri "Bölüm 4.1.2"de anlatılmıştır. Sıcaklık değişiminin ortalama nanolif çapları üzerindeki etkisinin en çok %20 çözelti konsantrasyonunda olduğu görülmektedir. Bu nedeni de yüksek konsantrasyonda daha çok polimer malzeme bulunmasından kaynaklandığı söylenebilir. %70 RH değerlerinde %20'lik çözelti konsantrasyonunda çok daha kalın nanoliflerin oluşmasının temel sebebinin "fusing" olduğu söylenebilir. Bu bağıl nem değerinde jetin katılaşma sürecinde nanoliflerin birbirlerine tutunarak görünür hale gelmesi ve kalınlaşması söz konusudur.

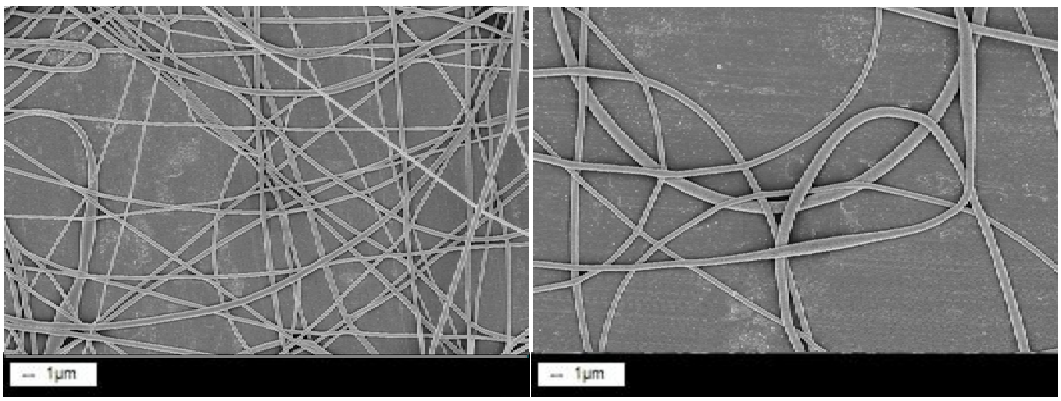
4.1.4. Çevresel Parametrelerin Uygulanan Voltaja Göre PEI Nanoliflerinin Morfolojilerine Etkileri (Grup No:3)

Çizelge 3.1'de belirtilen değerlere göre yapılan deneyler sonucunda elde edilen PEI nanoliflerinin 25 ºC'deki %40 ve %60 RH bazlı FESEM görüntüleri Şekil 4.13'de örnek olarak verilmiştir.



(a) (b)

(c) (d)



(e) (f)

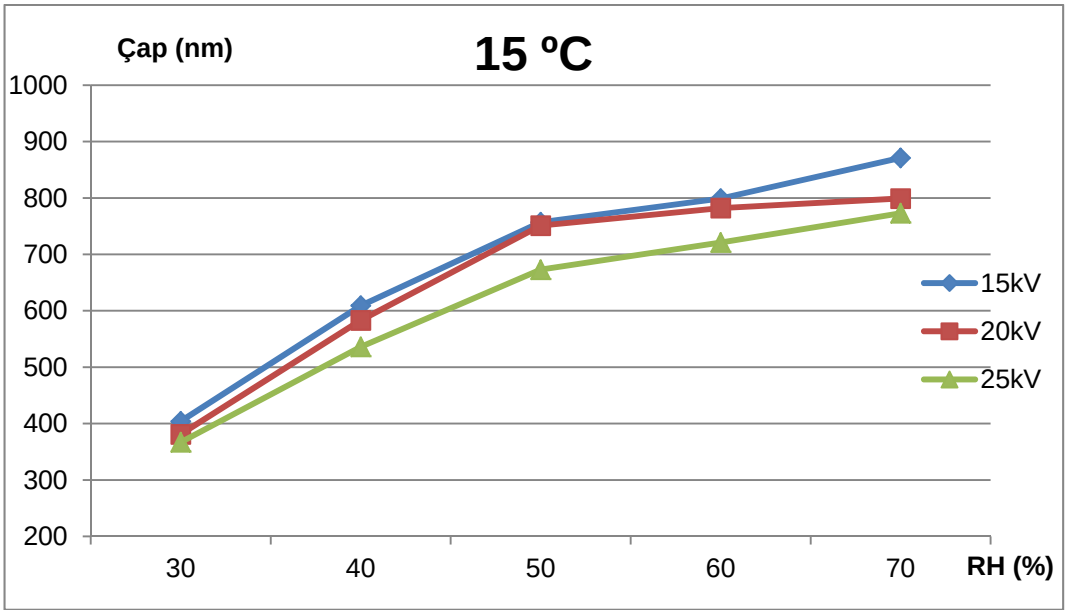
Şekil 4.13. PEI nanoliflerinin 25 ºC için farklı bağıl nem ve voltaj değerlerindeki FESEM görüntüleri: (a) %40 RH, 15 kV, (b) %60 RH, 15 kV, (c) %40 RH, 20 kV, (d) %60 RH, 20 kV, (e) %40 RH, 25 kV, (f) %60 RH, 25 kV.

Genel olarak tüm nanoliflerin dairesel çaplı olduğu söylenebilir. Çizelge 4.4'te PEI nanoliflerinin ortalama çapları ve çap varyasyonları uygulanan voltaj ve çevresel parametreler bazlı olarak verilmiştir.

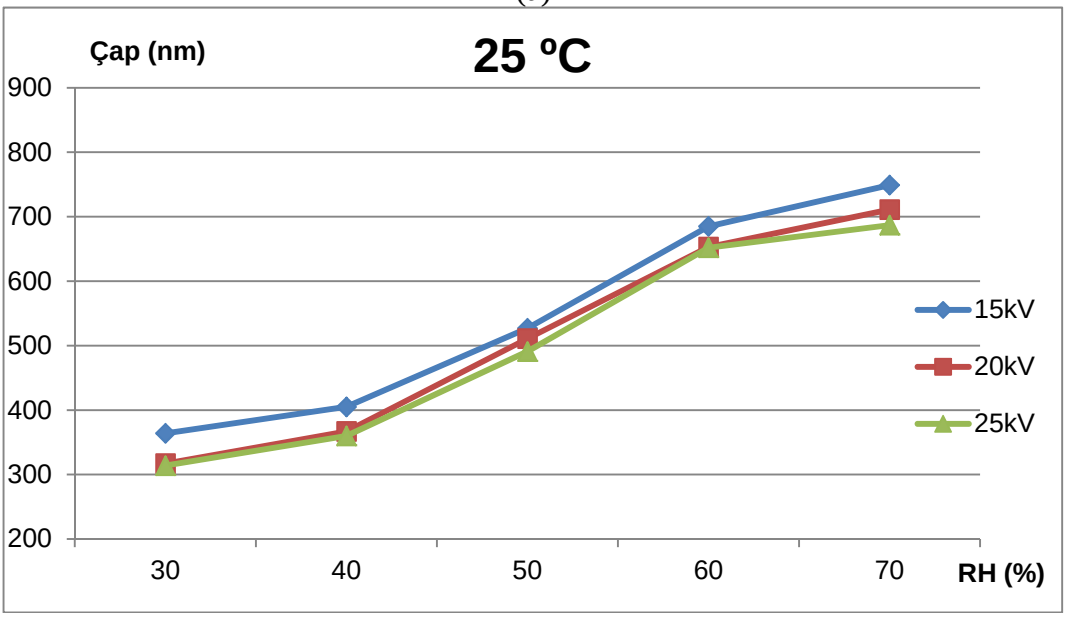
Çizelge 4.4. Voltaj ve çevresel parametreler bazlı PEI nanoliflerinin ortalama çapları(nm) ve çap varyasyonları(nm)

Sıcaklık (ºC)	**Voltaj (kV)**	**Bağıl nem**				
		%30	**%40**	**%50**	**%60**	**%70**
15	15	404 ± 42	609 ± 107	757 ± 154	799 ± 175	871 ± 248
	20	381 ± 57	583 ± 111	751 ± 186	782 ± 187	799 ± 281
	25	367 ± 59	536 ± 81	673 ± 128	721 ± 169	773 ± 111
25	15	364 ± 32	405 ± 69	527 ± 70	685 ± 191	749 ± 158
	20	317 ± 55	367 ± 46	511 ± 116	653 ± 127	711 ± 171
	25	314 ± 20	360 ± 61	491 ± 67	652 ± 161	687 ± 91
35	15	348 ± 28	376 ± 84	483 ± 112	557 ± 113	683 ± 68
	20	305 ± 57	315 ± 54	405 ± 85	447 ± 109	621 ± 98
	25	297 ± 31	310 ± 41	393 ± 65	434 ± 93	610 ± 171

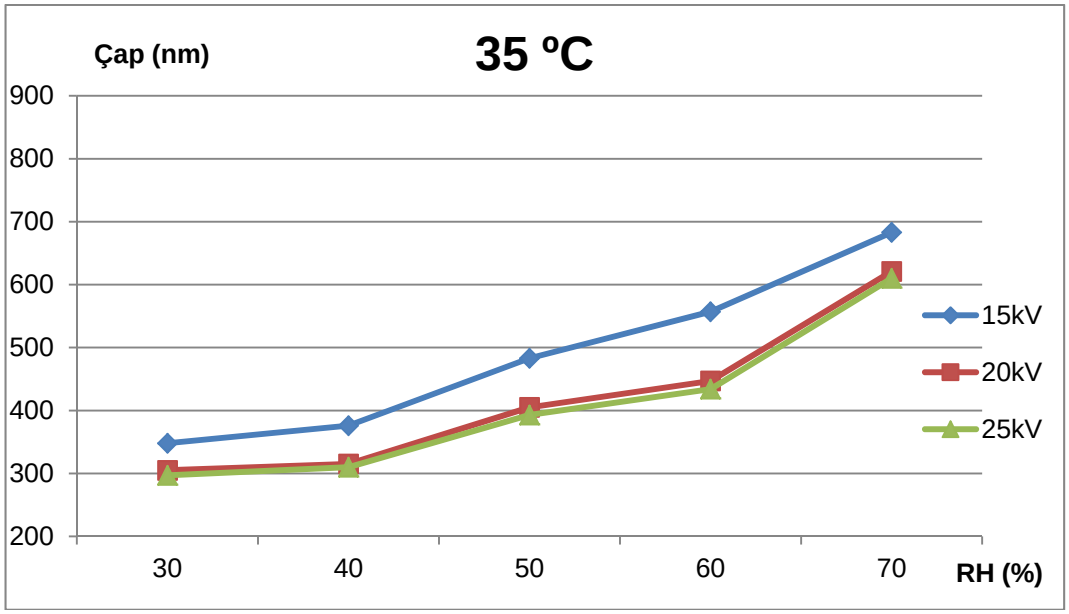
Şekil 4.14'te 15 ºC, 25 ºC ve 35 ºC sıcaklıklar için voltaj ve bağıl nem bazlı ortalama nanolif çap değişimleri gösterilmektedir.


Çap (nm)
15 ºC
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
30
40
50
60
70
RH (%)
15kV
20kV
25kV

(a)


Çap (nm)
25 ºC
900
800
700
600
500
400
300
200
30
40
50
60
70
RH (%)
15kV
20kV
25kV

(b)



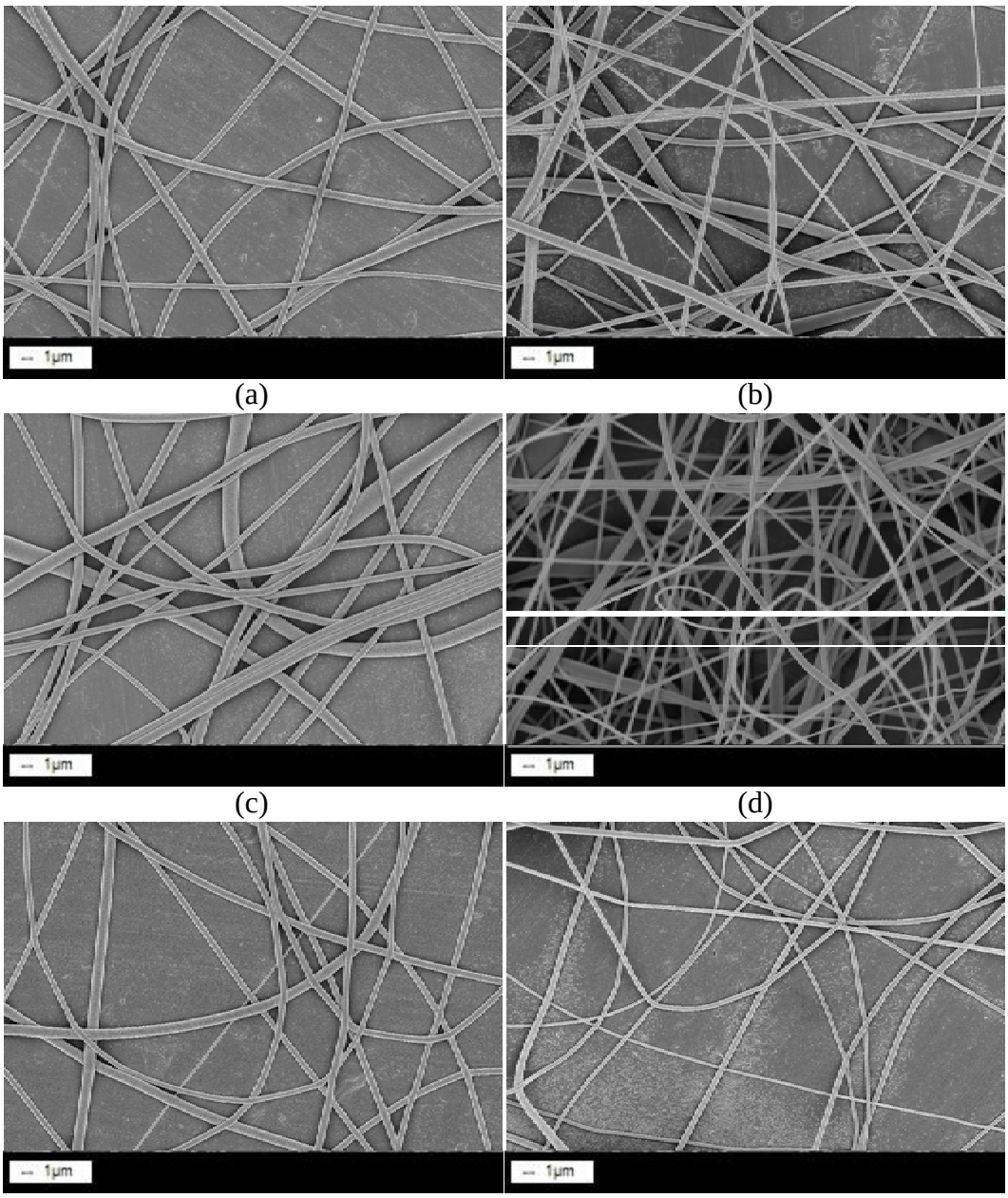
(c)

Şekil 4.14. Voltaj ve bağıl nem bazlı ortalama PEI nanolif çap değişimleri: (a) 15 ºC, (b) 25 ºC, (c) 35 ºC.

Aynı bağıl nem değeri için uygulanan voltajın artmasının liflerin incelmesine neden olduğu Çizelge 4.4'ten görülmektedir. Bunun sebebi, voltaj artışının polimer jetinin daha çok çekilmesine neden olmasıdır. Bu da nanoliflerin incelmesine neden olmaktadır.

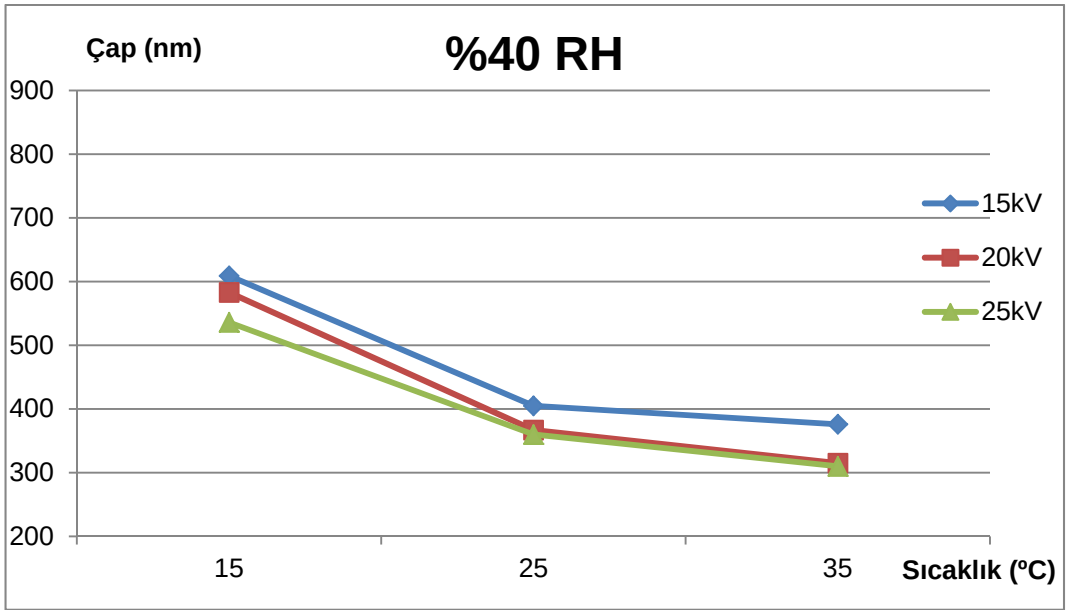
Bağıl nemin artmasının tüm voltaj değerleri için ortalama nanolif çaplarının artmasına neden olduğu görülmektedir (Şekil 4.14). Bu durumun başlıca nedenleri "Bölüm 4.1.2"de anlatılmıştır. Nem değişiminin ortalama nanolif çapları üzerindeki etkisinin tüm voltaj değerlerinde birbirine yakın düzeyde olduğu görülmektedir. Örneğin 15 ºC'de %30 RH'den %70 RH değerine çıkıldığında tüm voltaj değerleri için ortalama nanolif çap artışı yaklaşık %110- %115 olarak gerçekleşmiştir.

PEI nanoliflerinin %50 RH'deki 15 ºC ve 35 ºC bazlı FESEM görüntüleri Şekil 4.15'de örnek olarak verilmiştir.

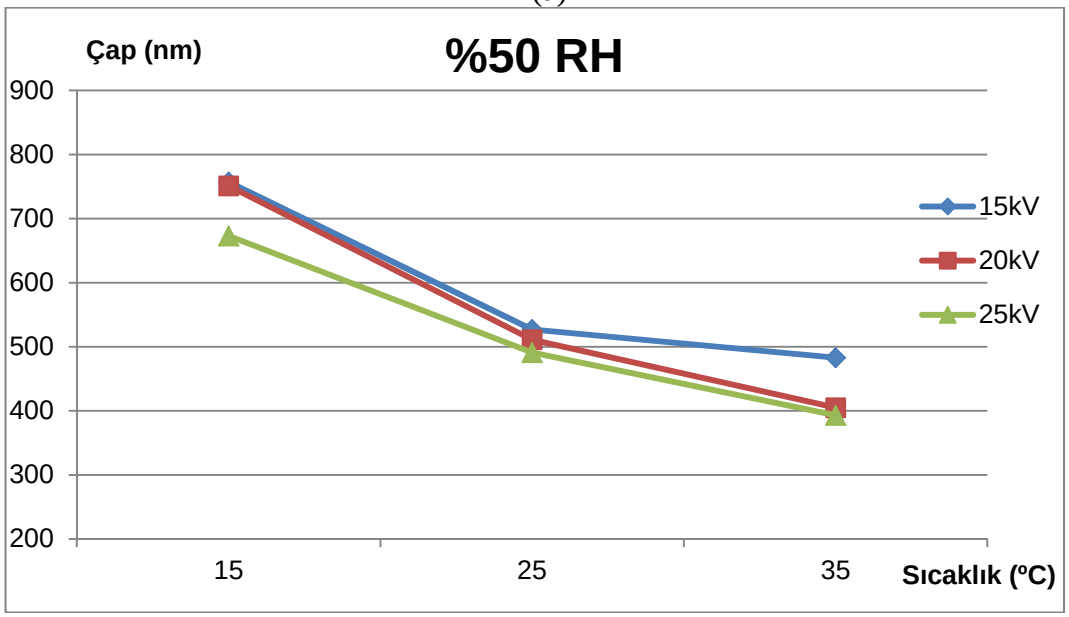


Şekil 4.15. PEI nanoliflerinin %50 RH için farklı sıcaklık ve voltaj değerlerindeki FESEM görüntüleri: (a) 15 ºC, 15 kV, (b) 35 ºC, 15 kV, (c) 15 ºC, 20 kV, (d) 35 ºC, 20 kV, (e) 15 ºC, 25 kV, (f) 35 ºC, 25 kV.

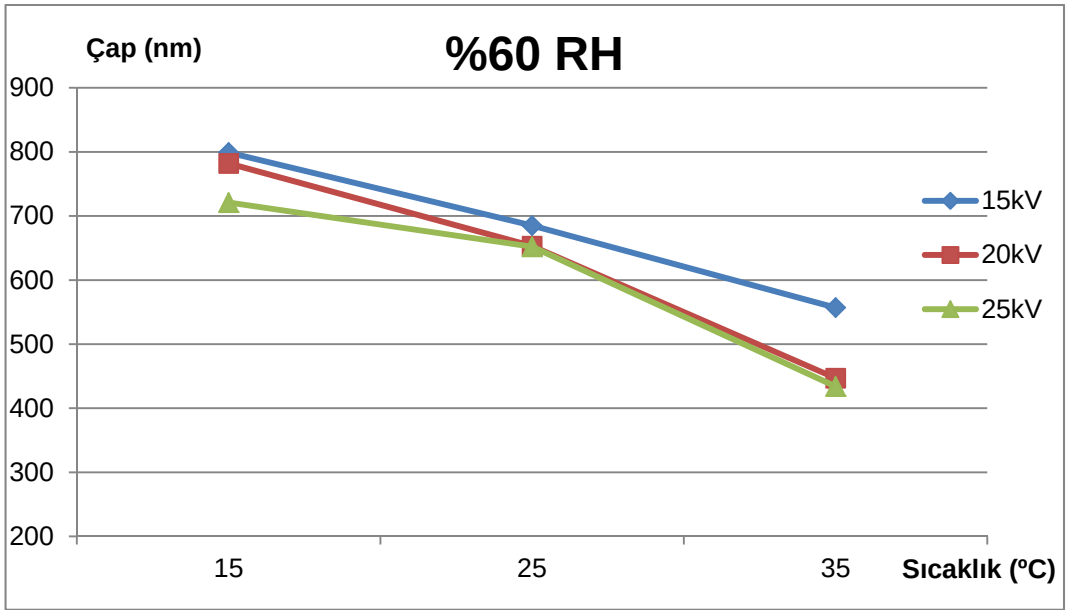
Genel olarak tüm nanoliflerin dairesel çaplı olduğu görülmektedir. Şekil 4.16'da %40, %50, %60 ve %70 RH değerleri için voltaj ve sıcaklık bazlı ortalama nanolif çap değişimleri gösterilmektedir.


Çap (nm)
%40 RH
900
800
700
600
500
400
300
200
15
25
35
Sıcaklık (ºC)
15kV
20kV
25kV

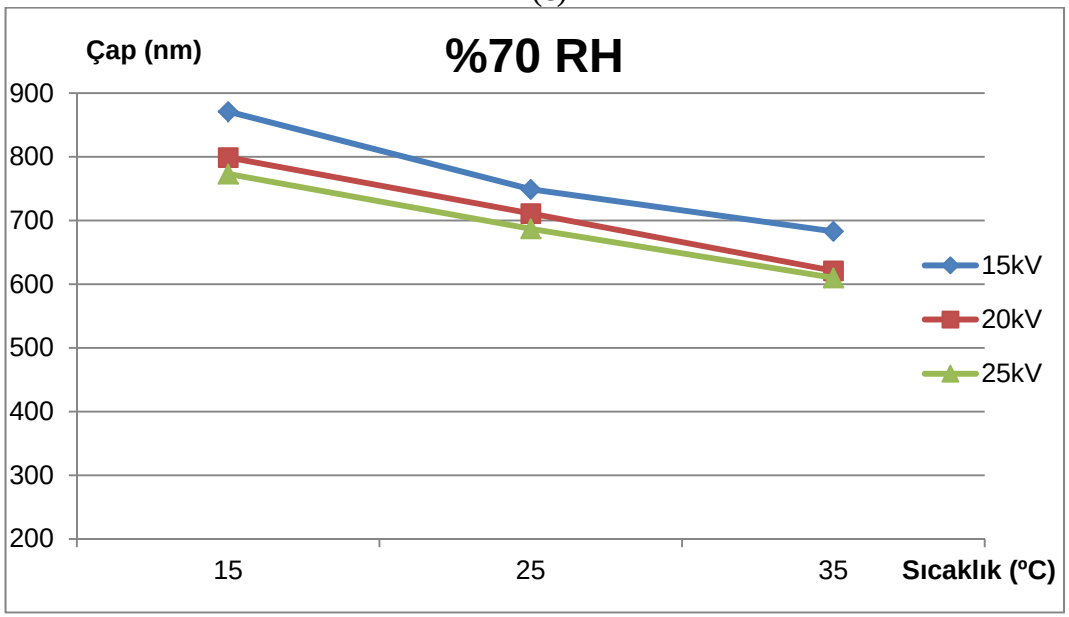
(a)


Çap (nm)
%50 RH
900
800
700
600
500
400
300
200
15
25
35
Sıcaklık (ºC)
15kV
20kV
25kV

(b)



(c)



(d)

Şekil 4.16. Uygulanan voltaj ve sıcaklık bazlı ortalama PEI nanolif çap değişimleri: (a) %40 RH, (b) %50 RH, (c) %60 RH, (d) %70 RH.

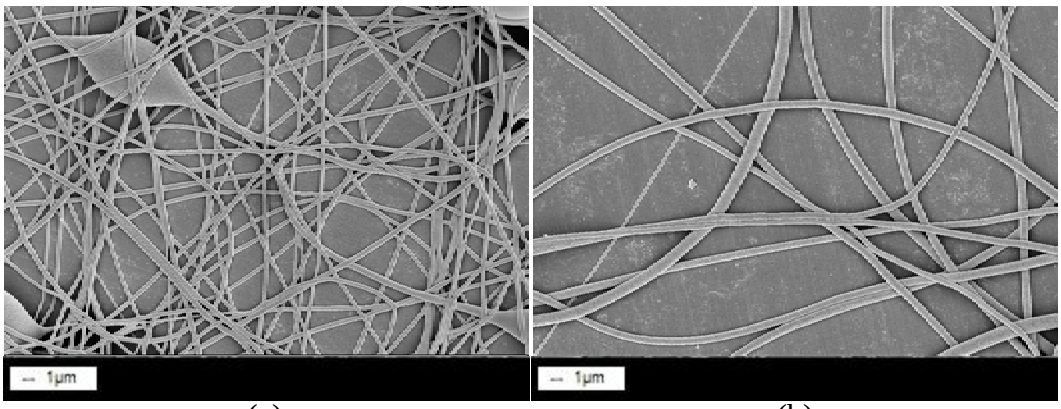
Aynı sıcaklık değeri için voltaj artışının liflerin belli oranda incelmesine neden olduğu görülmektedir (Şekil 4.16). Bu durumun uygulanan yükteki artışa paralel olarak liflerin çekilmesindeki artış ile ilgili olduğu söylenebilir.

Sıcaklığın artmasının uygulanan tüm voltaj değerleri için ortalama nanolif çaplarının azalmasına neden olduğu görülmektedir (Şekil 4.16). Bu durumun başlıca

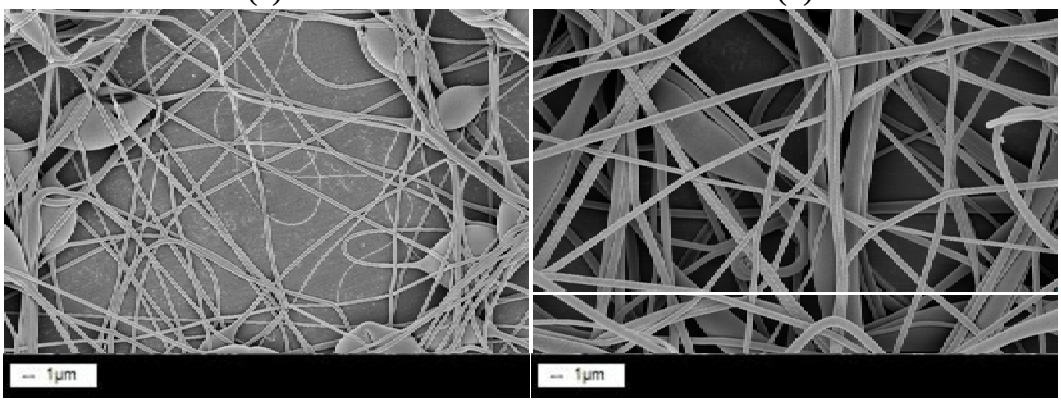
nedeninin, sıcaklık artışının çözelti viskozitesi ve yüzey gerilimini azaltması söylenebilir. Sıcaklık değişiminin ortalama nanolif çapları üzerindeki etkisinin test edilen her üç voltaj değeri için de birbirine yakın olduğu görülmektedir.

4.1.5. Çevresel Parametrelerin İğne Ucu-Toplayıcı Arasındaki Mesafeye Göre PEI Nanoliflerinin Morfolojilerine Etkileri (Grup No:4)

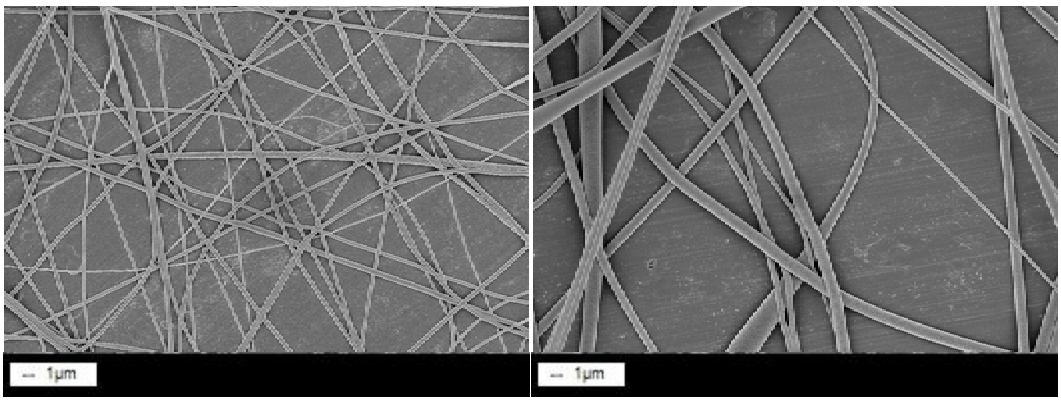
Çizelge 3.1'de belirtilen değerlere göre yapılan deneyler sonucunda elde edilen PEI nanoliflerinin 25 ºC'deki %40 ve %60 RH bazlı FESEM görüntüleri Şekil 4.17'de örnek olarak verilmiştir.



(a) (b)



(c) (d)



(e) (f)

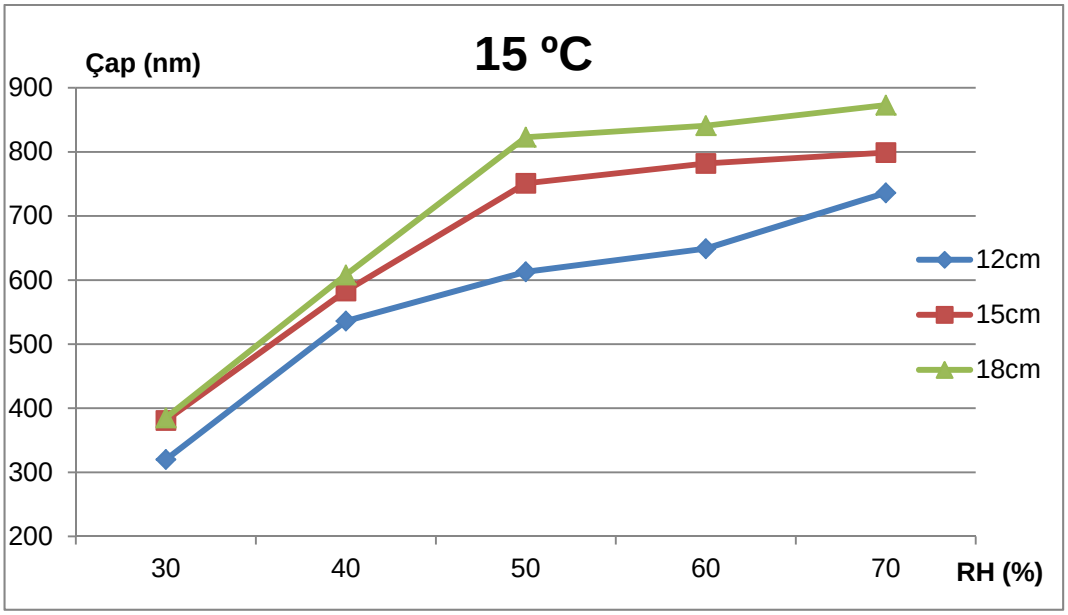
Şekil 4.17. PEI nanoliflerinin 25 ºC için farklı bağıl nem ve TCD değerlerindeki FESEM görüntüleri: (a) %40 RH, 12 cm, (b) %60 RH, 12 cm, (c) %40 RH, 15 cm, (d) %60 RH, 15 cm, (e) %40 RH, 18 cm, (f) %60 RH, 18 cm.

Aynı bağıl nem değeri için iğne ucu-toplayıcı arasındaki mesafenin (TCD) değişmesinin nanolif yapısındaki boncuk oluşumuna etki ettiği Şekil 4.17'den görülmektedir. Özellikle 18 cm TCD için boncuk oluşumu söz konusu değildir. Genel olarak tüm nanoliflerin dairesel çaplı olduğu söylenebilir. Çizelge 4.5'te PEI nanoliflerinin ortalama çapları ve çap varyasyonları iğne ucu-toplayıcı arası mesafe(TCD) ve çevresel parametreler bazlı olarak verilmiştir.

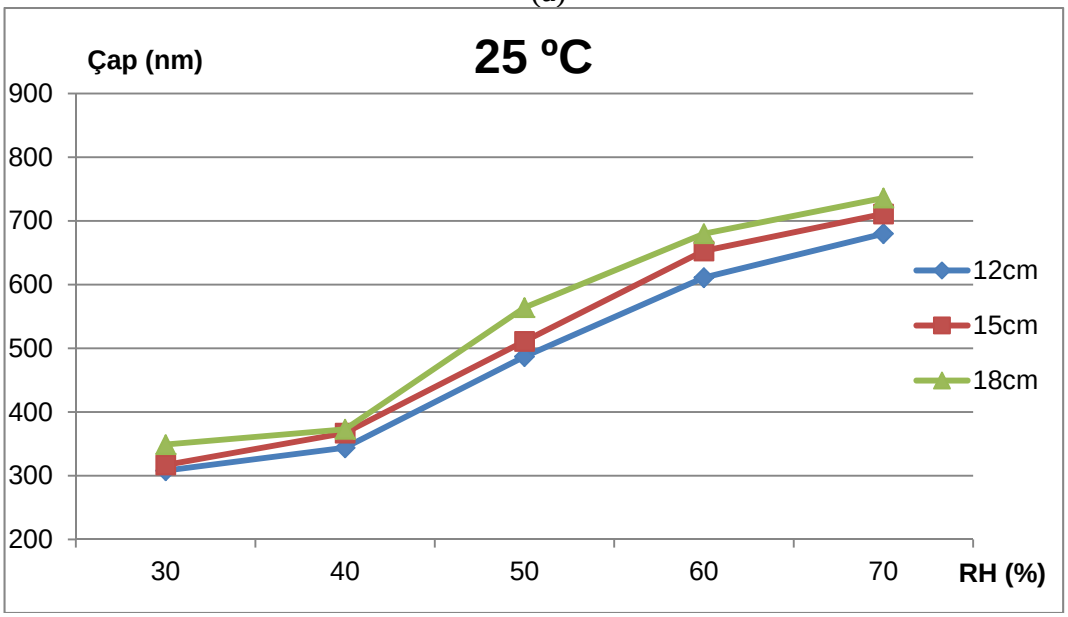
Çizelge 4.5. TCD ve çevresel parametreler bazlı PEI nanoliflerinin ortalama çapları(nm) ve çap varyasyonları(nm)

Sıcaklık (ºC)	**TCD (cm)**	**Bağıl nem**				
		%30	**%40**	**%50**	**%60**	**%70**
15	12	320 ± 64	536 ± 116	613 ± 121	649 ± 192	736 ± 228
	15	381 ± 57	583 ± 111	751 ± 186	782 ± 187	799 ± 281
	18	385 ± 54	608 ± 127	823 ± 152	841 ± 164	873 ± 344
25	12	308 ± 37	344 ± 50	487 ± 72	611 ± 137	680 ± 150
	15	317 ± 55	367 ± 46	511 ± 116	653 ± 127	711 ± 171
	18	349 ± 49	373 ± 78	564 ± 92	680 ± 197	736 ± 129
35	12	319 ± 49	362 ± 116	528 ± 136	658 ± 182	715 ± 151
	15	305 ± 57	315 ± 54	405 ± 85	447 ± 109	621 ± 98
	18	330 ± 57	346 ± 76	518 ± 118	622 ± 174	705 ± 168

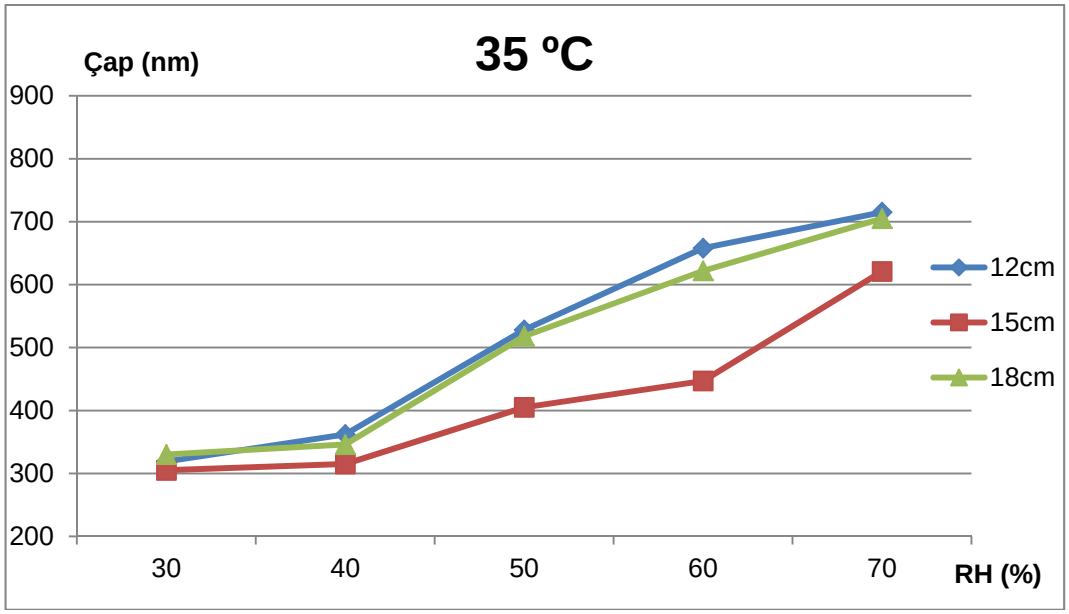
Şekil 4.18'de 15 ºC, 25 ºC ve 35 ºC sıcaklıklar için TCD ve bağıl nem bazlı ortalama nanolif çap değişimleri gösterilmektedir.


15 ºC
Çap (nm)
900
800
700
600
500
400
300
200
30
40
50
60
70
RH (%)
12cm
15cm
18cm

(a)


25 ºC
Çap (nm)
900
800
700
600
500
400
300
200
30
40
50
60
70
RH (%)
12cm
15cm
18cm

(b)

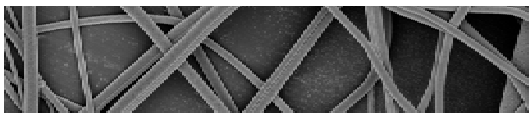


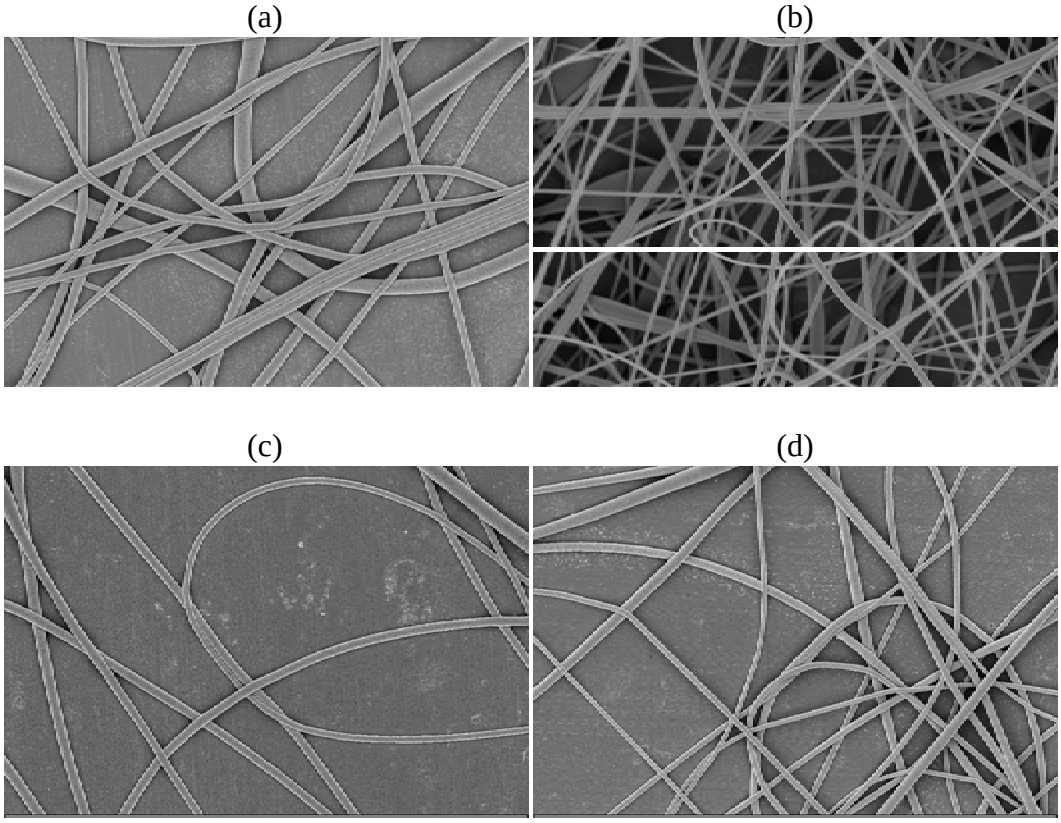
(c)

Şekil 4.18. TCD ve bağıl nem bazlı ortalama PEI nanolif çap değişimleri: (a) 15 ºC, (b) 25 ºC, (c) 35 ºC.

Bağıl nemin artmasının tüm TCD değerleri için ortalama nanolif çaplarının artmasına neden olduğu görülmektedir (Şekil 4.14). Bu durumun başlıca nedenleri "Bölüm 4.1.2"de detaylı olarak anlatılmıştır.

PEI nanoliflerinin %50 RH'deki 15 ºC ve 35 ºC bazlı FESEM görüntüleri Şekil 4.19'da örnek olarak verilmiştir.

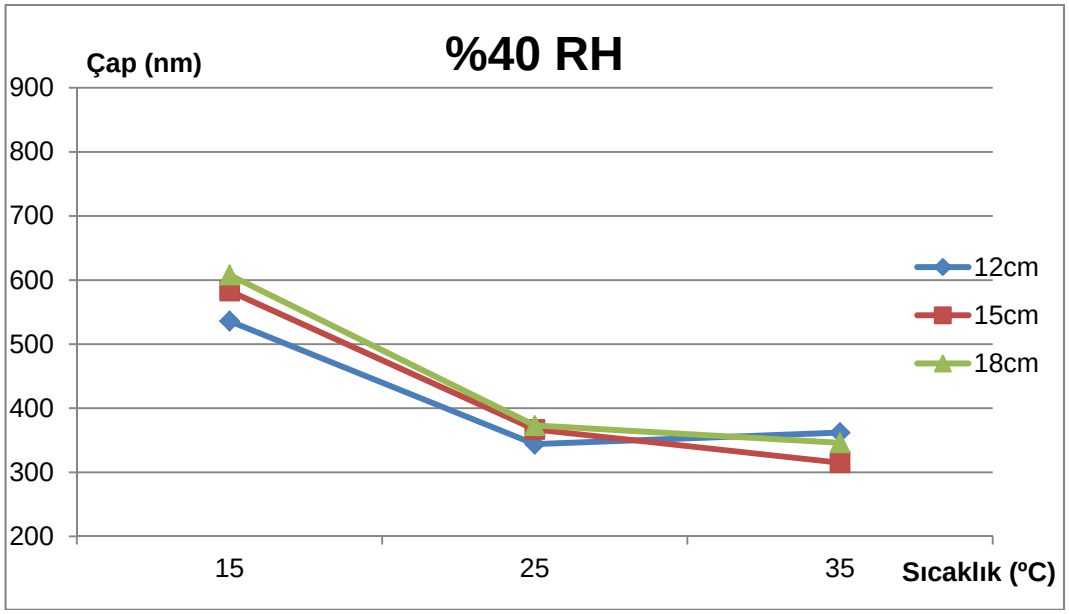




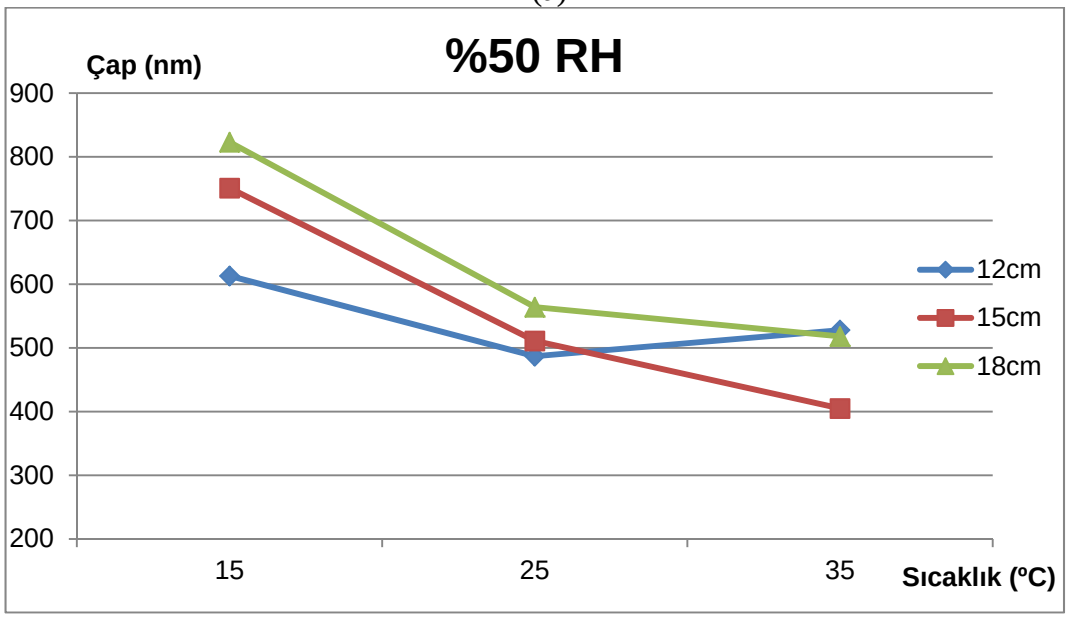
Şekil 4.19. PEI nanoliflerinin %50 RH için farklı sıcaklık ve TCD değerlerindeki FESEM görüntüleri: (a) 15 ºC, 12 cm, (b) 35 ºC, 12 cm, (c) 15 ºC, 15 cm, (d) 35 ºC, 15 cm, (e) 15 ºC, 18 cm, (f) 35 ºC, 18 cm.

Genel olarak tüm nanoliflerin dairesel çaplı olduğu ve boncuk oluşumunun bu nem değeri için söz konusu olmadığı görülmektedir.

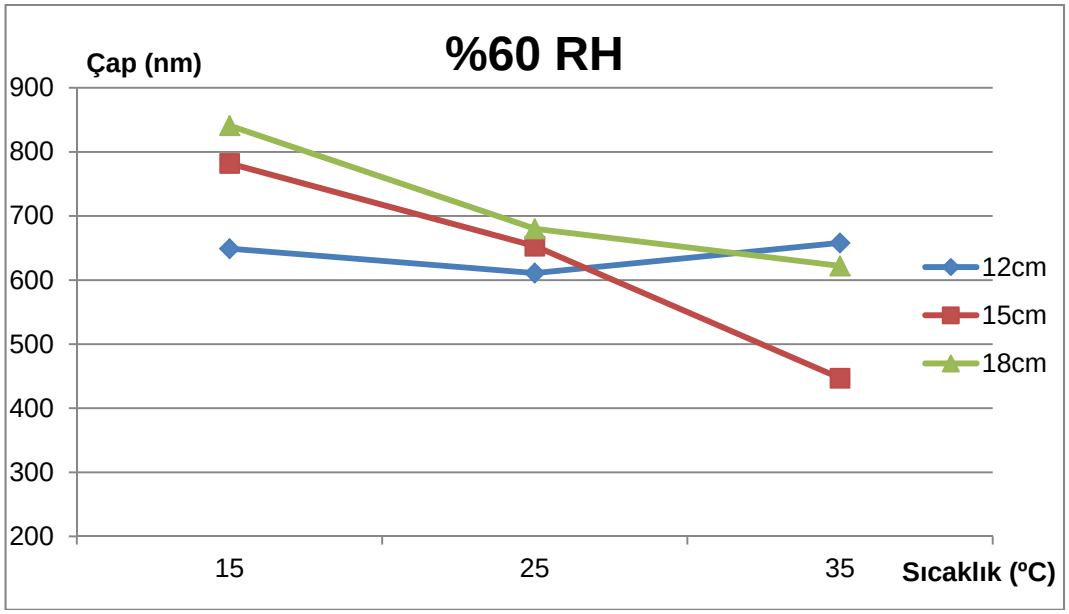
Şekil 4.20'de %40, %50, %60 ve %70 RH değerleri için TCD ve sıcaklık bazlı ortalama nanolif çap değişimleri gösterilmektedir.


%40 RH
Çap (nm)
900
800
700
600
500
400
300
200
15
25
35
Sıcaklık (ºC)
12cm
15cm
18cm

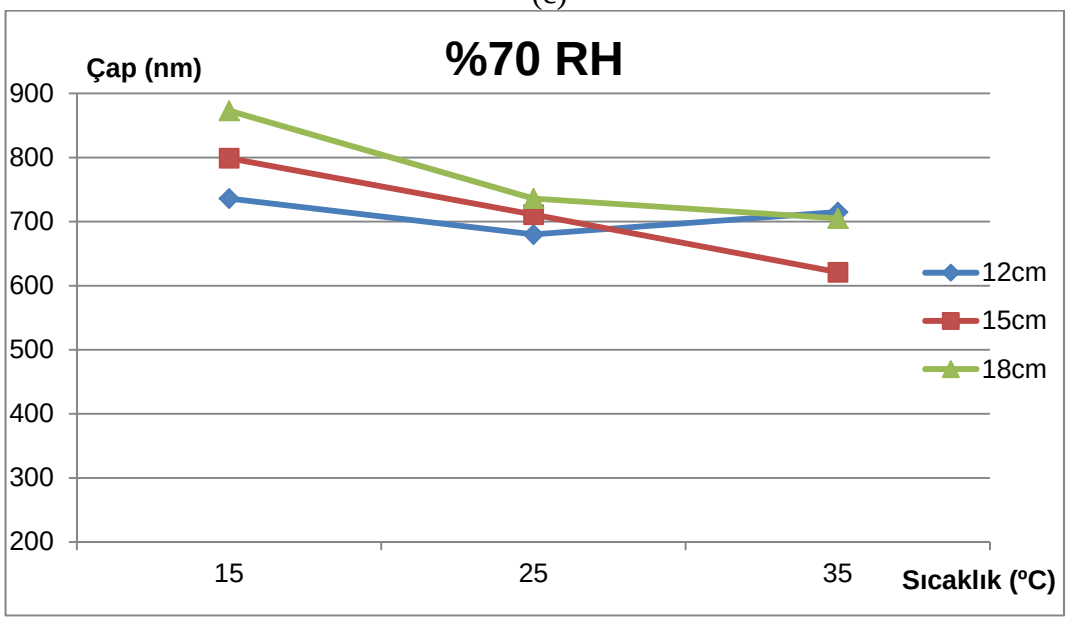
(a)


%50 RH
Çap (nm)
900
800
700
600
500
400
300
200
15
25
35
Sıcaklık (ºC)
12cm
15cm
18cm

(b)



(c)



(d)

Şekil 4.20. TCD ve sıcaklık bazlı ortalama PEI nanolif çap değişimleri: (a) %40 RH, (b) %50 RH, (c) %60 RH, (d) %70 RH.

Sıcaklığın artmasının uygulanan 15 cm ve 18 cm TCD değerleri için ortalama nanolif çaplarında azalmaya neden olduğu görülmekle beraber, bu durum 12 cm TCD için farklılık arz etmektedir. 12 cm TCD için tüm bağıl nemlerde 15 ºC'den 25 ºC'ye geçildiğinde ortalama nanolif çaplarının azaldığı, 25 ºC'den 35 ºC'ye geçildiğinde ortalama nanolif çaplarının arttığı görülmektedir (Şekil 4.16). Bu durum

şu şekilde açıklanabilir. Sıcaklık artışının çözelti viskozitesi ve yüzey gerilimini azalttığı bilinmektedir(Huang ve ark., 2008). Bu durum da polimer jetinin çekme-uzamasının arttırmasına neden olur. 12 cm TCD en kısa mesafedir ve uçuş süresi bu mesafede en azdır. Sıcaklık artışının aynı zamanda çözücünün buharlaşmasını hızlandıracağı da göz önüne alınırsa, nanoliflerin diğer uzun mesafeler kadar yeterli düzeyde çekime tabi tutulmadan katılaşmasını ortaya çıkmaktadır. Bu da liflerin daha kalın olması sonucunu doğurmaktadır.

4.1.6. Çevresel Parametrelerin PEI Nanoliflerine Etkilerinin İstatistiksel Olarak Değerlendirilmesi

Çizelge 4.6'da PEI polimeri için gerçekleştirilen çalışmanın ANOVA tablosu verilmiştir.

Çizelge 4.6. PEI polimeri için ANOVA tablosu

Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	p değeri
Model	231730244,19	119	1947312,98	74,527	0,000
Sıcaklık(A)	12886741,00	5	2577348,20	98,639	0,000
RH(B)	25753605,21	4	6438401,30	246,408	0,000
Konsantrasyon(C)	55871635,52	2	27935817,76	1069,149	0,000
Voltaj (D)	487191,08	2	243595,54	9,323	0,000
TCD (E)	454582,60	2	227291,30	8,699	0,000
AB	2271358,62	20	113567,93	4,346	0,000
AC	2729937,63	4	682484,41	26,120	0,000
AD	59682,25	4	14920,56	,571	0,684
AE	681863,41	4	170465,85	6,524	0,000
BC	10715033,00	8	1339379,13	51,260	0,000
BD	23816,59	8	2977,07	,114	0,999
BE	133025,21	8	16628,15	,636	0,748
Hata	58476765,84	2238	26129,03		
Toplam	1174753174,00	2358			
Düzeltilmiş Toplam	290207010,02	2357			

İstatistiksel değerlendirmede uygulanan varyans analizi(ANOVA) sonucunda bağıl nem ve sıcaklık parametreleri, tekli ve birlikte olmak üzere üretilen PEI nanoliflerinin ortalama çap değerine etki ettiği istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır ($p \leq 0,01$). Ayrıca, PEI polimer konsantrasyonu, uygulanan voltaj ve TCD parametrelerinin de ortalama çap üzerinde etkili olduğu istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır ($p \leq 0,01$). Sıcaklık parametresinin hem konsantrasyon, hem de TCD ile ve RH parametresinin konsantrasyonla ortalama çap üzerindeki ikili etkisinin istatistiksel olarak anlamlı olduğu Çizelge 4.6'dan görülmektedir. Voltaj parametresinin çevresel parametrelerle olan ortalama çap üzerinde ikili etkileşiminde istatistiksel olarak anlamlı bir etki gözlemlenmemiştir. Ayrıca RH parametresinin TCD ile ortalama çap üzerinde ikili etkileşiminde de istatistiksel olarak anlamlı bir etki gözlemlenmemiştir. Çizelge 4.7'de PEI polimeri için yapılan çalışmanın Pearson korelasyon katsayıları verilmiştir.

Çizelge 4.7. PEI polimeri için Pearson korelasyon katsayıları

	Ortalama Çap
Sıcaklık	-0,305**
RH	0,530**
Konsantrasyon	0,577**
Voltaj	-0,040
TCD	0,288

**: 0,01 düzeyinde anlamlı çıkmıştır

Pearson korelasyon testine göre, çevresel parametrelerden RH değerinin artmasının ortalama nanolif çapını arttırdığı, sıcaklık değerinin artmasının da ortalama nanolif çapını azalttığı istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır ($p \leq 0,01$). Ayrıca konsantrasyon ve TCD değerlerinin artmasının ortalama çapı arttırdığı, voltaj değerinin yükselmesinin ise ortalama çapı azalttığı istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır.

4.2. PTT Polimerine Ait Test Sonuçları

4.2.1. PTT Çözeltilerinin Test Sonuçları

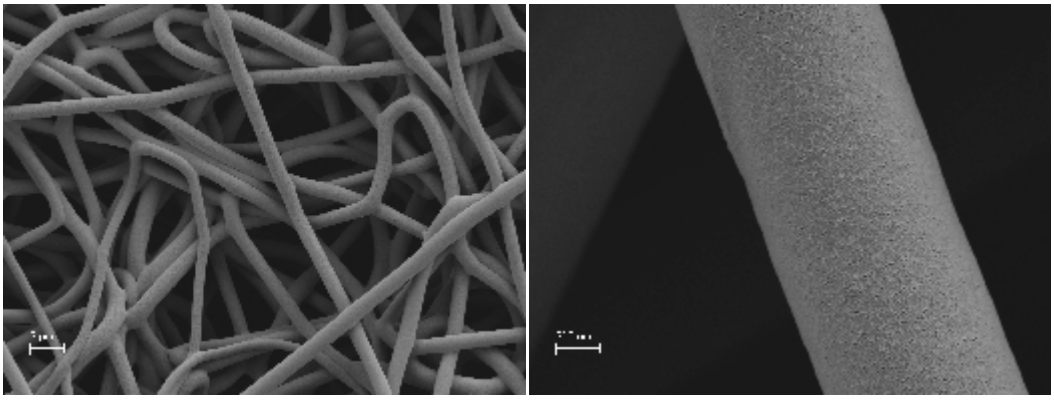
PTT çözeltisine uygulanan iletkenlik, viskozite ve yüzey gerilimi test sonuçları Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. PTT çözeltisinin iletkenlik, viskozite, yüzey gerilimi sonuçları

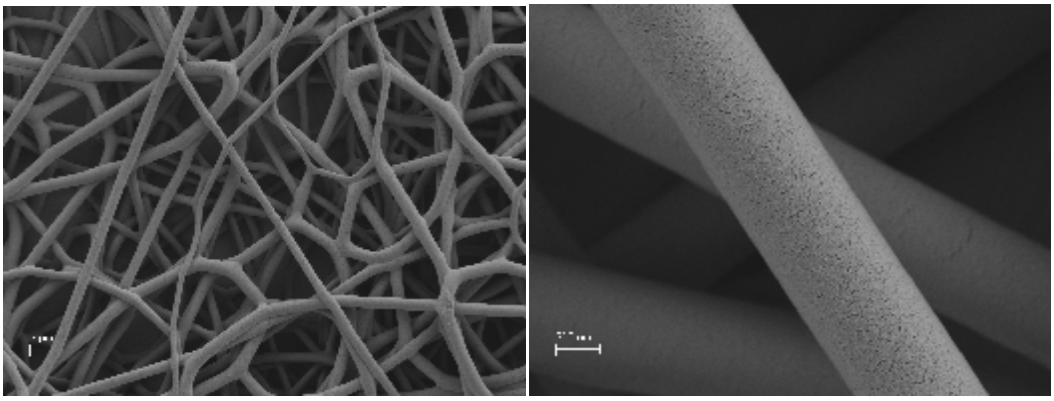
Konsantrasyon (%)	İletkenlik (µS/cm)	Viskozite (cP)	Yüzey Gerilimi (mN/m)
16	6,72	1340	18,14

4.2.2. Çevresel Parametrelerin PTT Nanoliflerinin Morfolojilerine Etkileri (Grup No:1)

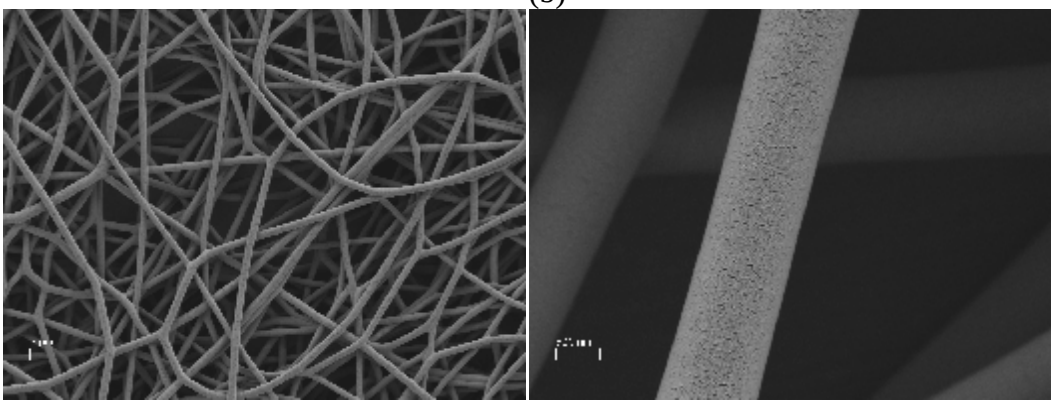
Çizelge 3.2'de belirtilen değerlere göre yapılan deneyler sonucunda elde edilen PTT nanoliflerinin 20ºC'deki RH bazlı FESEM görüntüleri Şekil 4.21'de verilmiştir.



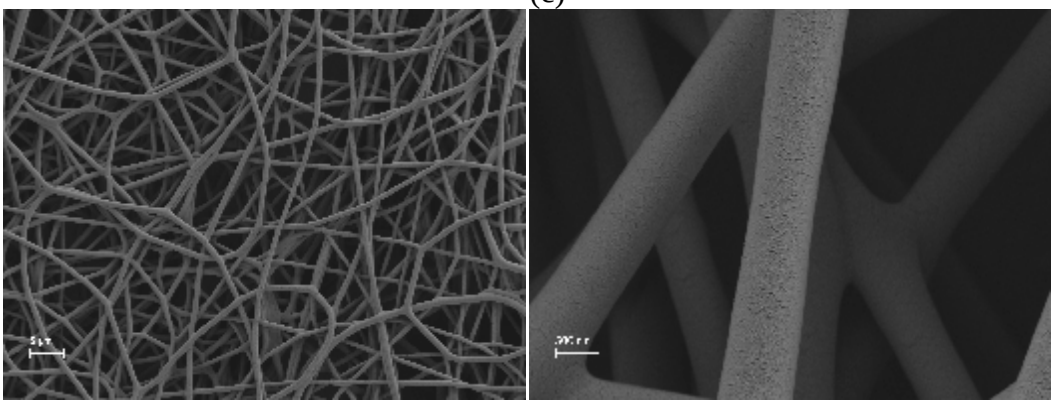
(a)



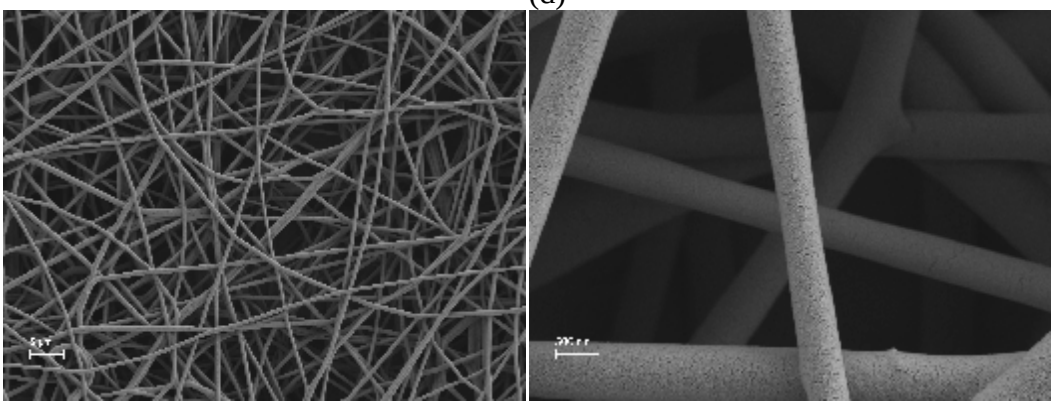
(b)



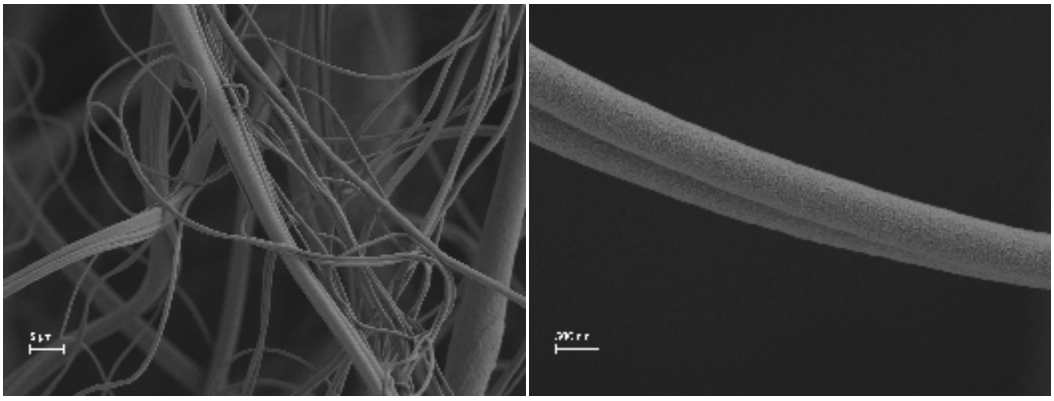
(c)



(d)



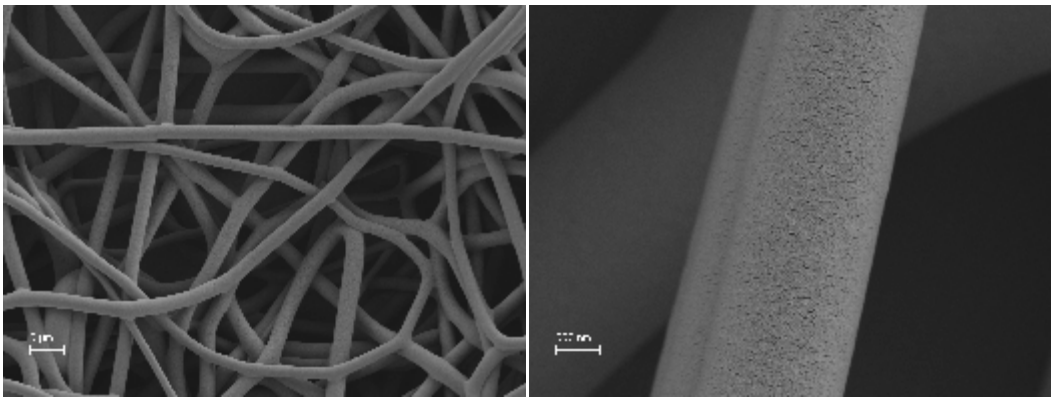
(e)



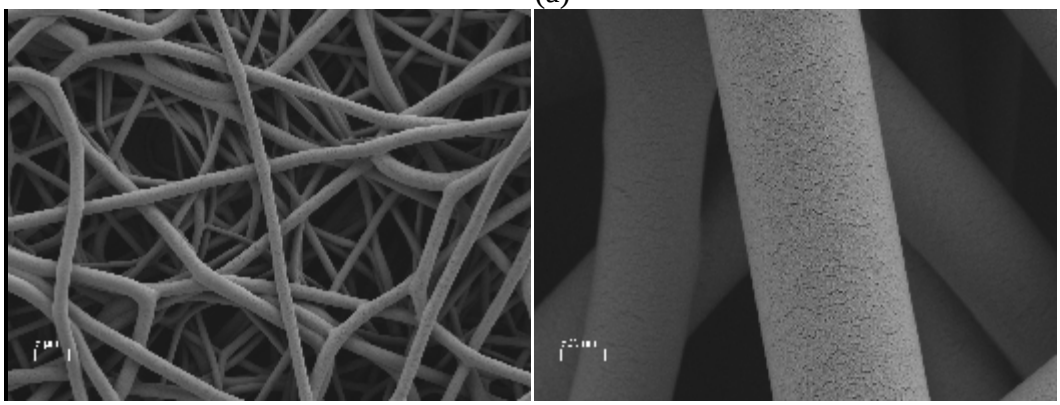
(f)

Şekil 4.21. PTT nanoliflerinin 20ºC için farklı bağıl nem değerlerindeki FESEM görüntüleri:(a) %20, (b) %30, (c) %40, (d) %50, (e) %60 ,(f) %70.

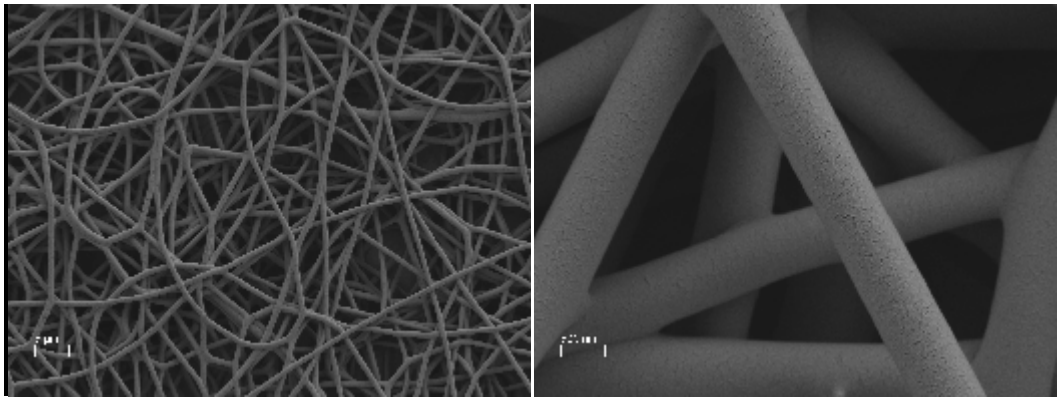
Üretilen PTT nanoliflerinin 30ºC'deki RH bazlı FESEM görüntüleri Şekil 4.22'de verilmiştir.



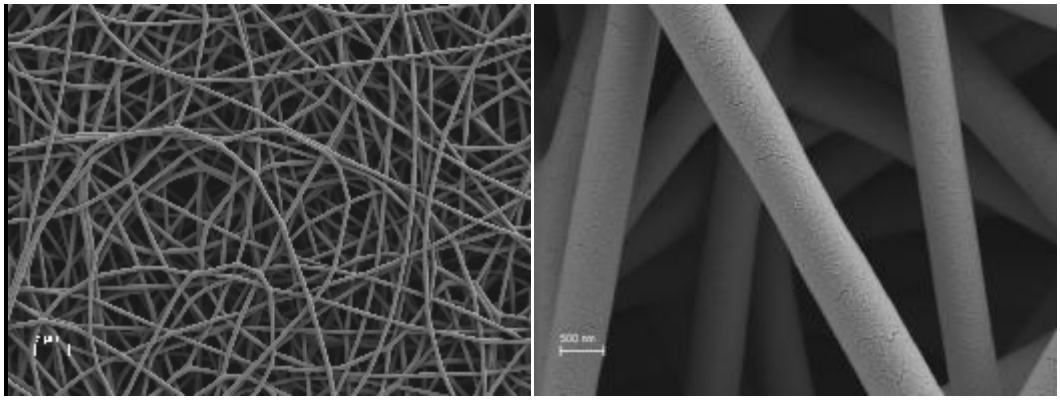
(a)



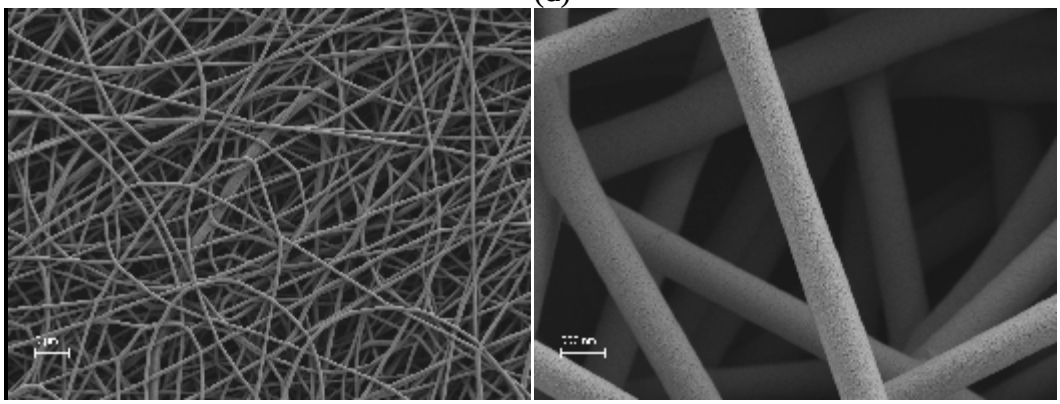
(b)



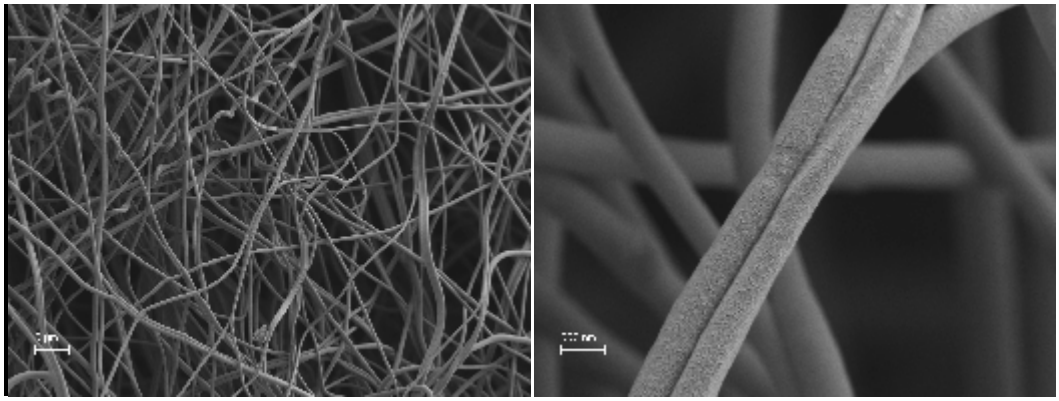
(c)



(d)



(e)



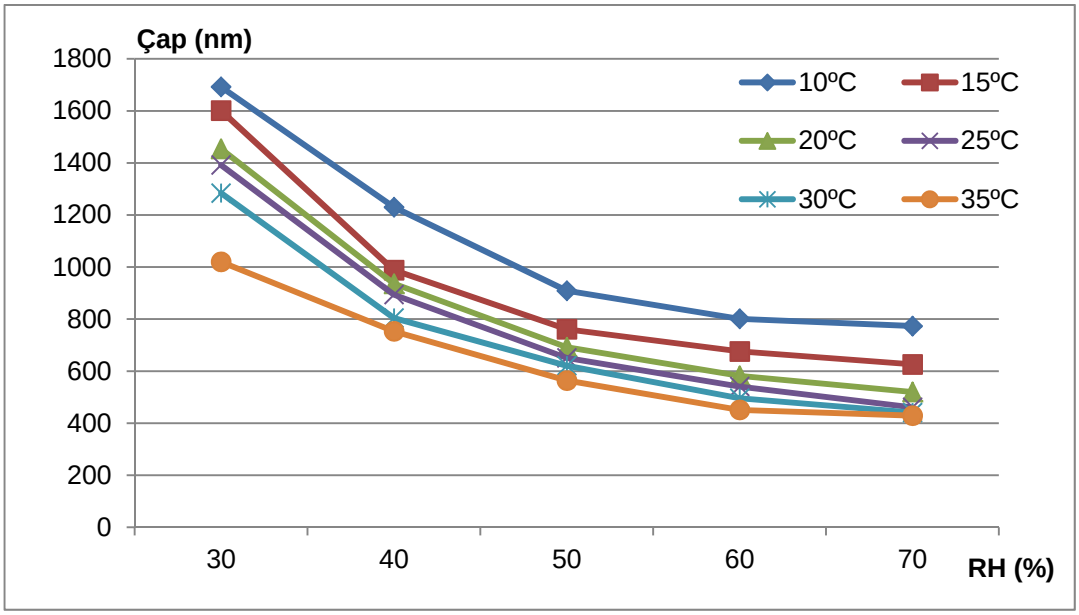
(f)

Şekil 4.22. PTT nanoliflerinin 30ºC için farklı bağıl nem değerlerindeki FESEM görüntüleri:(a) %20, (b) %30, (c) %40, (d) %50, (e) %60 ,(f) %70.

Şekil 4.21 ve 4.22 incelendiğinde, düşük RH değerleri için (%20, %30) nanoliflerin birbirine yapışması ve tutunmasının daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durum çözücülerin buharlaşmasının temas bölgelerinde daha yavaş kalmasıyla açıklanabilir. Tüm RH değerleri için boncuk oluşumunun gözlemlenmediği nanolif tabakaları elde edilmiştir. Kesit olarak tüm bağıl nem değerlerinde dairesel nanolif oluşumu gözlemlenmiştir. Boncuk oluşumunun görülmemesi ve dairesel kesit oluşumu, çözeltinin yüzey gerilimi ve viskozitesiyle alakalıdır. Bir önceki PEI bölümünde kolay şekil alma özelliğinin kullanılan NMP çözücüsünün yüksek kaynama noktasıyla ilgili olduğu belirtilmişti. Fakat PTT için kullanılan çözücüler düşük kaynama noktasına sahip çözücülerdir. Buna rağmen tüm sıcaklık ve nem değerlerinde dairesel nanoliflerin elde edilmesini çözeltinin oldukça düşük olan yüzey gerilimi ile açıklanabilir.

Tüm RH değerlerinde düzgün yüzeyli nanolifler üretilmiştir. Bağıl nemin değişmesinin nanolif yüzey pürüzlülüğünü etkilemediği görsel olarak Şekil 4.21 ve 4.22'den rahatlıkla söylenebilir. Ayrıca tüm RH değerleri için gözenekli nanolif oluşumu gerçekleşmemiştir.

Şekil 4.23'de ortalama nanolif çaplarının bağıl neme göre değişimleri gösterilmiştir.



Şekil 4.23. Ortalama PTT nanolif çaplarının bağıl neme göre değişimleri

Çizelge 4.9'da tüm sıcaklık ve bağıl nem değerleri için hesaplanan ortalama nanolif çapları verilmiştir.

Çizelge 4.9. Çevresel parametreler bazlı PTT nanoliflerinin ortalama çapları(nm) ve çap varyasyonları(nm)

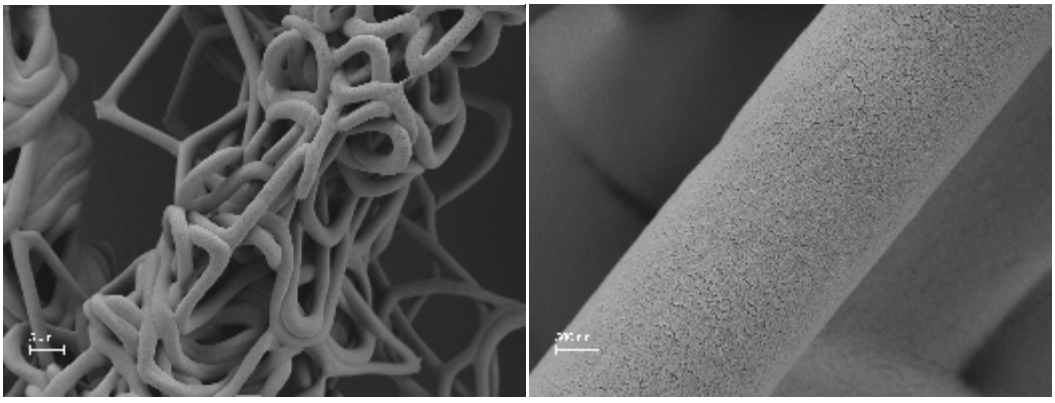
Sıcaklık (ºC)	**Bağıl Nem**					
	%20	**%30**	**%40**	**%50**	**%60**	**%70**
10	2291 ± 209	1692 ± 106	1230 ± 93	909 ± 131	801 ± 448	773 ± 427
15	2225 ± 112	1601 ± 60	988 ± 86	761 ± 209	676 ± 90	626 ± 124
20	1964 ± 311	1454 ± 216	936 ± 91	692 ± 62	582 ± 65	520 ± 118
25	1756 ± 122	1392 ± 111	894 ± 96	651 ± 61	541 ± 66	461 ± 86
30	1666 ± 306	1284 ± 397	804 ± 61	621 ± 47	496 ± 33	441 ± 69
35	1553 ± 156	1020 ± 160	753 ± 70	564 ± 70	451 ± 50	429 ± 48

PTT nanoliflerinin ortalama çaplarının, tüm sıcaklık değerler için bağıl nemin artmasıyla beraber azaldığı görülmektedir (Şekil 4.23). Bu sonuçlar polietilen oksit (PEO), polivinil pirolidon (PVP), polyamid 6 (PA6), polyamid 4.6 (PA4.6) ve polyamid 6.9 (PA6.9) nanolifleri ilen yapılan çalışmalarla paralellik göstermektedir (Tripatanasuwan ve ark., 2007; De Vrieze ve ark., 2009; De Schoenmaker ve ark., 2013; De Vrieze ve ark., 2011; Cai ve Gevelber, 2013; De Schoenmaker v ark., 2013). Diğer yandan selüloz asetat (CA), polistiren (PS), akrilik (PAN), polisülfon

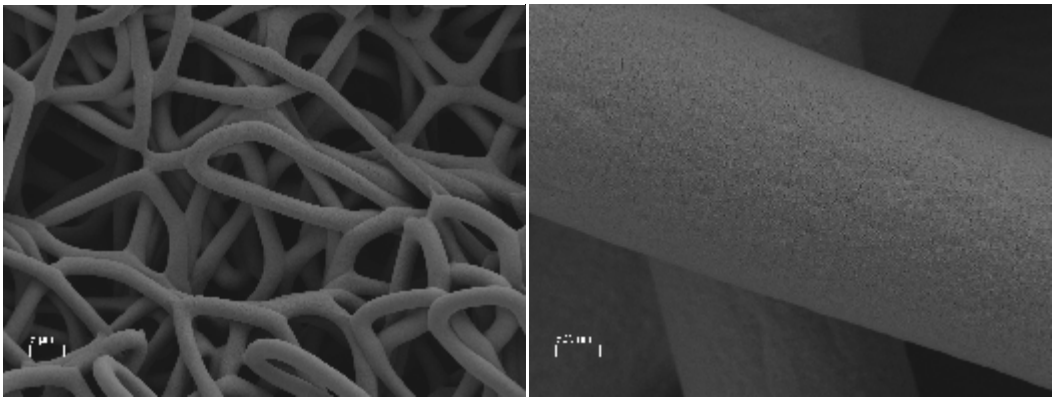
(PSU) ve PEI nanolifleriyle yapılan çalışmalarda tam tersi bir etki gözlemlenmiştir (De Vrieze ve ark., 2009; Hardick ve ark., 2011; Kim ve ark., 2005; Huang ve ark., 2011; İcoglu ve Ogulata, 2013). PTT polimeri elde edilen sonuçlar buharlaşma hızıyla açıklanabilir. Yüksek bağıl nem değerlerinde kabin içindeki havada bulunan su miktarı fazladır. Yüksek su miktarı da polimer jetinin katılaşma işlemini yavaşlatmaktadır. Böylece polimer jetinin uçuş süresi artmakta ve daha uzun süreli bir çekim işlemi gerçekleşmektedir. Çekim arttıkça da nanolifler incelmektedir. Burada, RH arttıkça ortamdaki su miktarının artmasının uygulanan voltajın etkisinin azaltıyor olması durumu da vardır. Fakat bu etkinin bu polimer için çok daha az etkili olduğu söylenebilir.

Genel olarak bakıldığında düşük sıcaklık değerlerinde %70 RH değerlerinde elde edilen çap varyasyonu değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu RH değeri için ince-kalın varyasyonun yüksek olduğu, Şekil 4.12 ve 4.22'den rahatlıkla görülmektedir. Bu durum, ortamdaki yüksek su miktarının polimer jetinin uçuş yolunda dengesizliklere neden olmasından(moleküler polarizasyondan dolayı) kaynaklandığı söylenebilir.

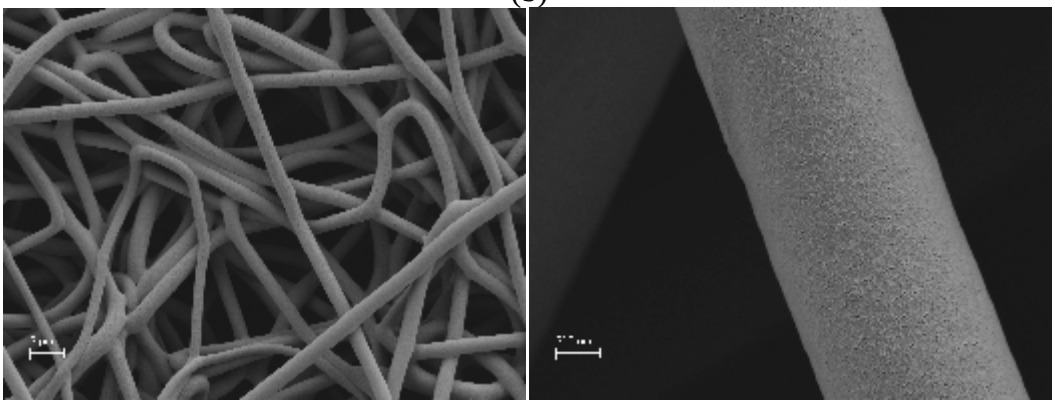
PTT nanoliflerinin %20 RH değerinde sıcaklık bazlı FESEM görüntüleri Şekil 4.24'te verilmiştir.



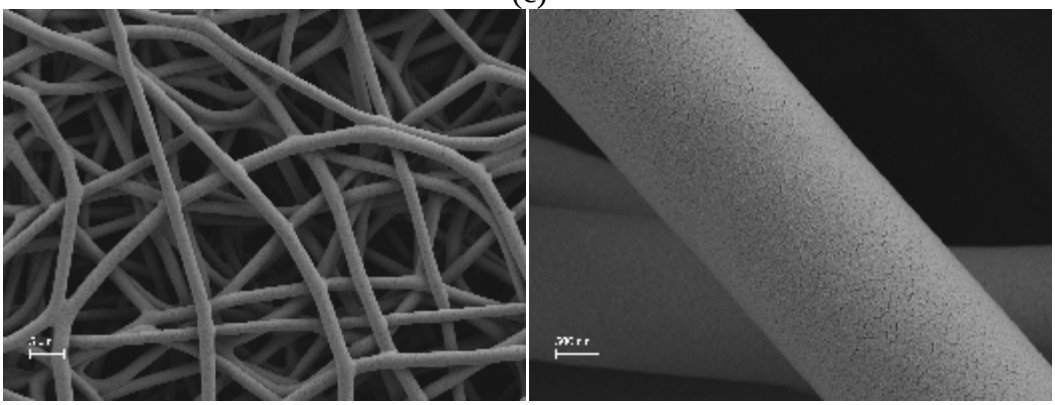
(a)



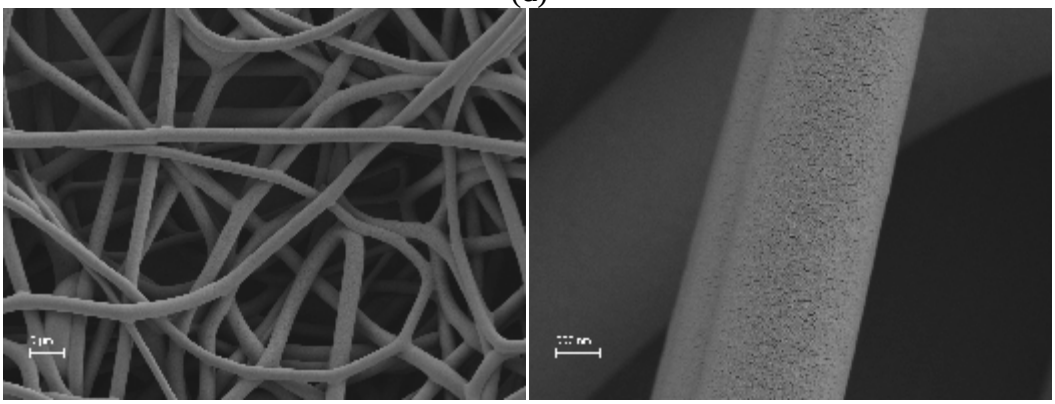
(b)



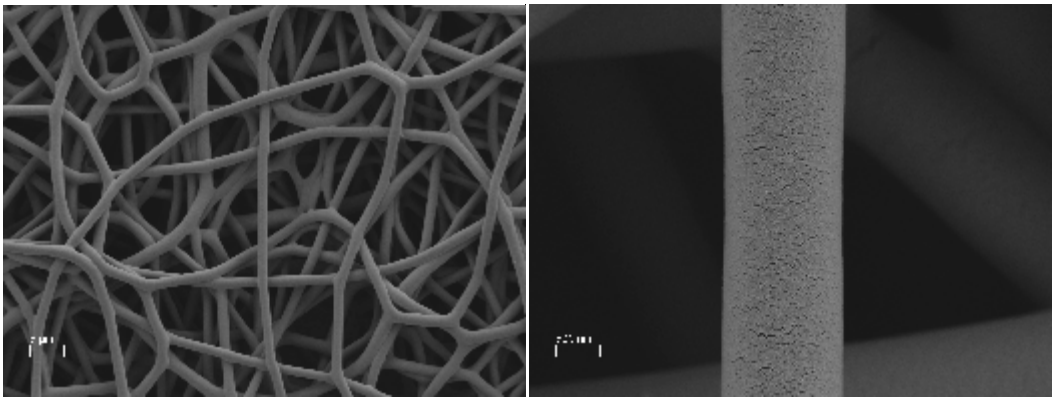
(c)



(d)



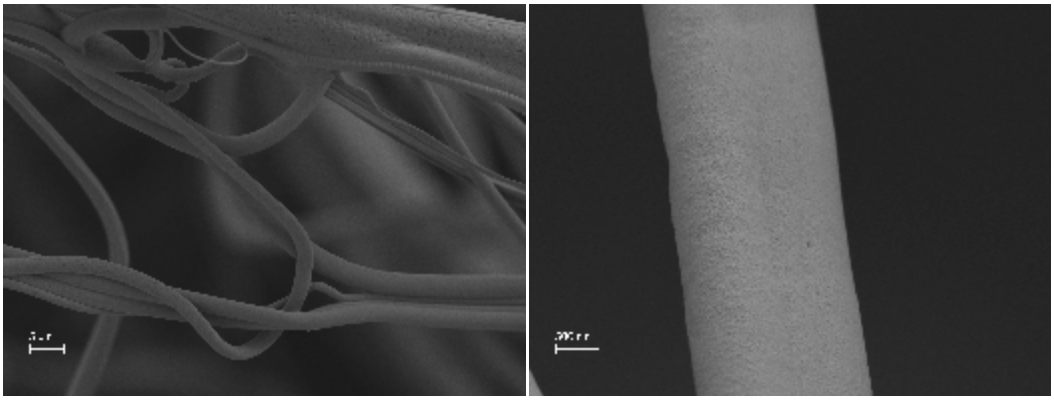
(e)



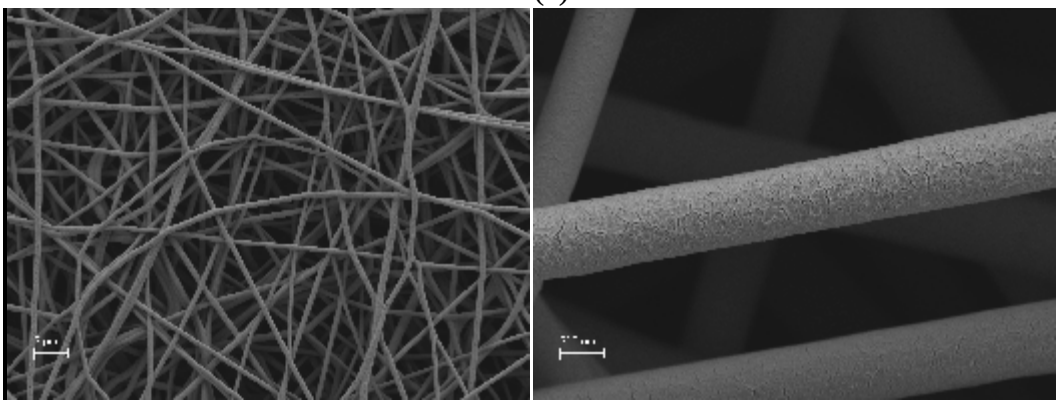
(f)

Şekil 4.24. PTT nanoliflerinin %20 RH için farklı sıcaklık değerlerindeki FESEM görüntüleri:(a) 10 ºC (b) 15 ºC, (c) 20 ºC, (d) 25 ºC, (e) 30 ºC, (f) 35 ºC .

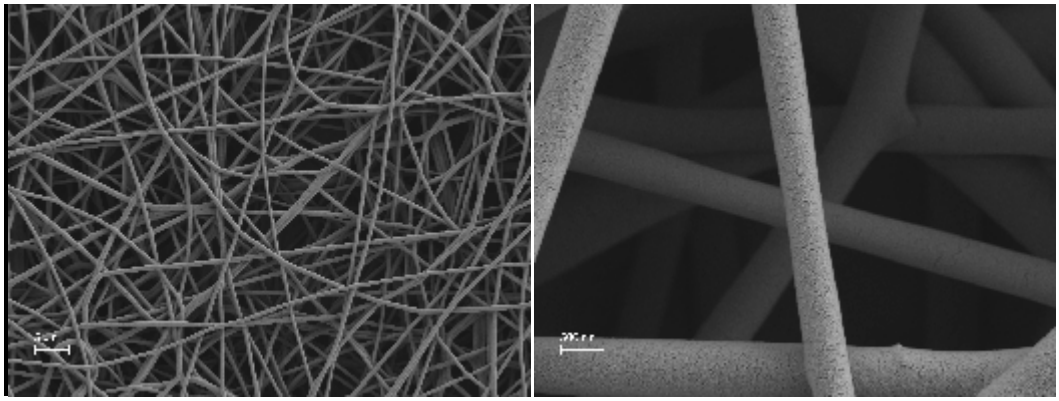
PTT nanoliflerinin %60 RH değerinde sıcaklık bazlı FESEM görüntüleri Şekil 4.25'te verilmiştir.



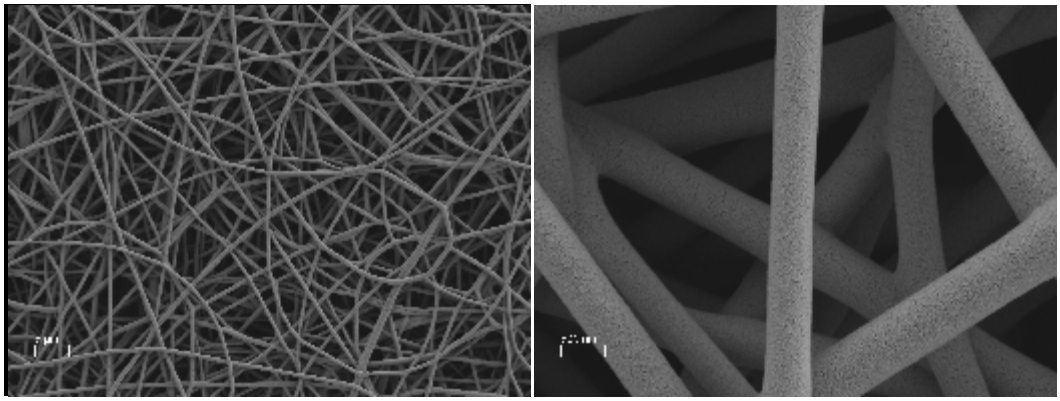
(a)



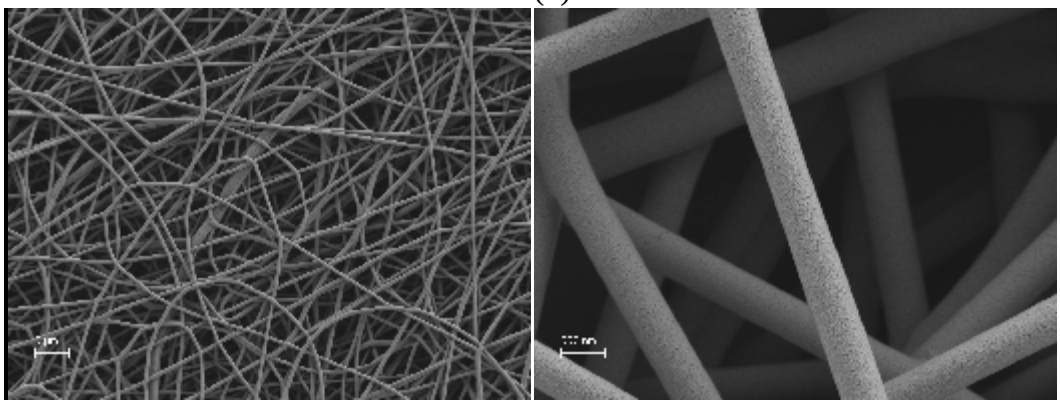
(b)



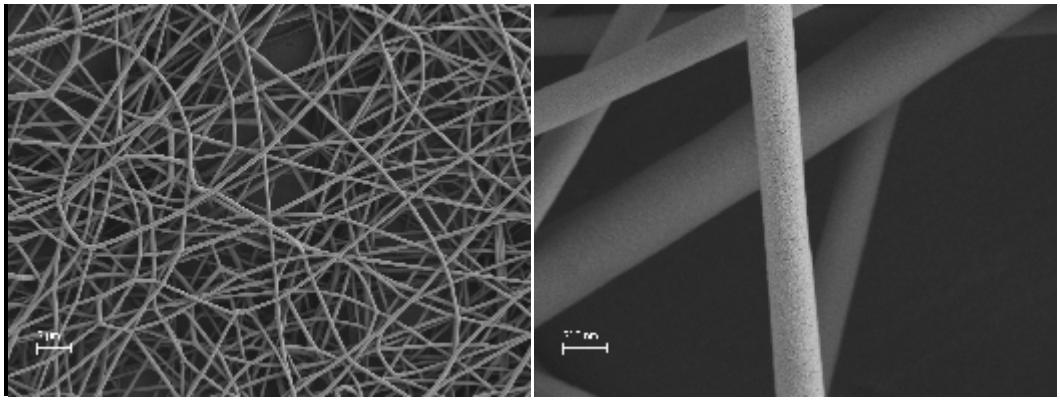
(c)



(d)



(e)

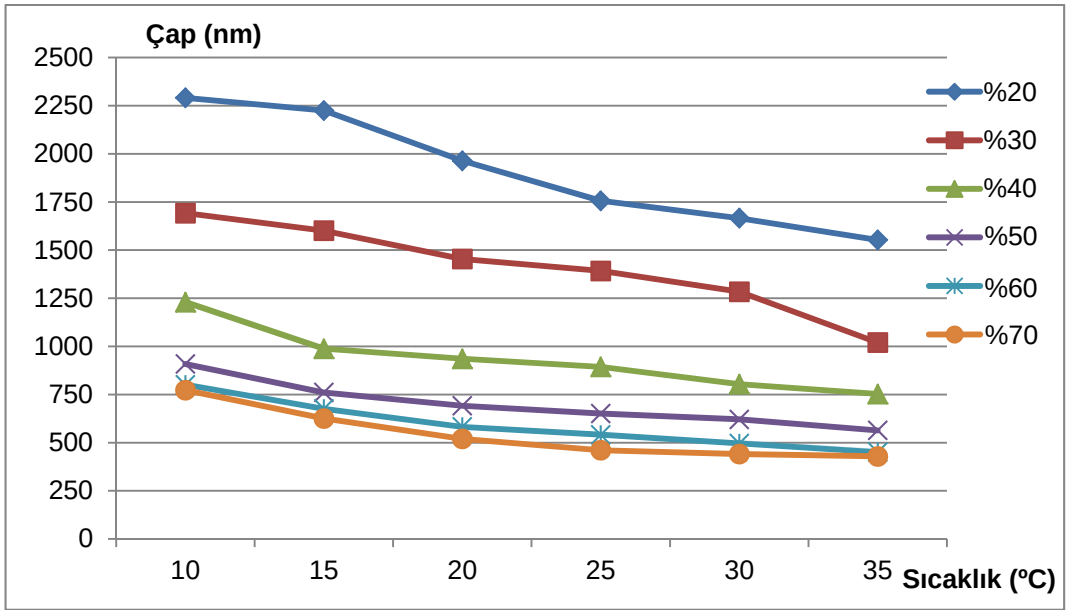


(f)

Şekil 4.25. PTT nanoliflerinin %60 RH için farklı sıcaklık değerlerindeki FESEM görüntüleri: (a) 10 ºC (b) 15 ºC, (c) 20 ºC, (d) 25 ºC, (e) 30 ºC, (f) 35 ºC .

Şekil 4.24 ve 4.25 incelendiğinde, sıcaklık artışının nanoliflerin birbirine yapışması ve tutunmasını azalttığı görülmektedir. Bu durum özellikle düşük RH değerlerinde daha belirgin şekilde gözlemlenmektedir. Bu durum, çözücülerin buharlaşmasının temas bölgelerinde daha yavaş kalmasıyla açıklanabilir. 10 ºC ve %20 RH değerinde sarmal yapıda birbirine tutunmuş şekilde nanolifler üretilmişlerdir (Şekil 4.24.(a)). Tüm sıcaklık değerleri için boncuk oluşumunun gözlemlenmediği nanolif tabakaları elde edilmiştir. Kesit olarak tüm sıcaklık değerlerinde dairesel nanolif oluşumu gözlemlenmiştir. Boncuk oluşumunun görülmemesi ve dairesel kesit oluşumu, çözeltinin yüzey gerilimi ve viskozitesiyle alakalıdır. Özellikle düşük yüzey gerilimi PTT nanoliflerinin şekil almasını kolaylaştırmıştır. Tüm sıcaklık değerlerinde düzgün yüzeyli nanolifler üretilmiştir. Sıcaklık değişiminin nanolif yüzey pürüzlülüğünü etkilemediği görsel olarak Şekil 4.24 ve 4.25'ten rahatlıkla söylenebilir. Ayrıca tüm sıcaklık değerleri için gözenekli nanolif oluşumu gerçekleşmemiştir.

Şekil 4.26'da ortalama nanolif çaplarının sıcaklığa göre değişimleri gösterilmiştir.



Şekil 4.26. Ortalama PTT nanolif çaplarının sıcaklığa göre değişimleri

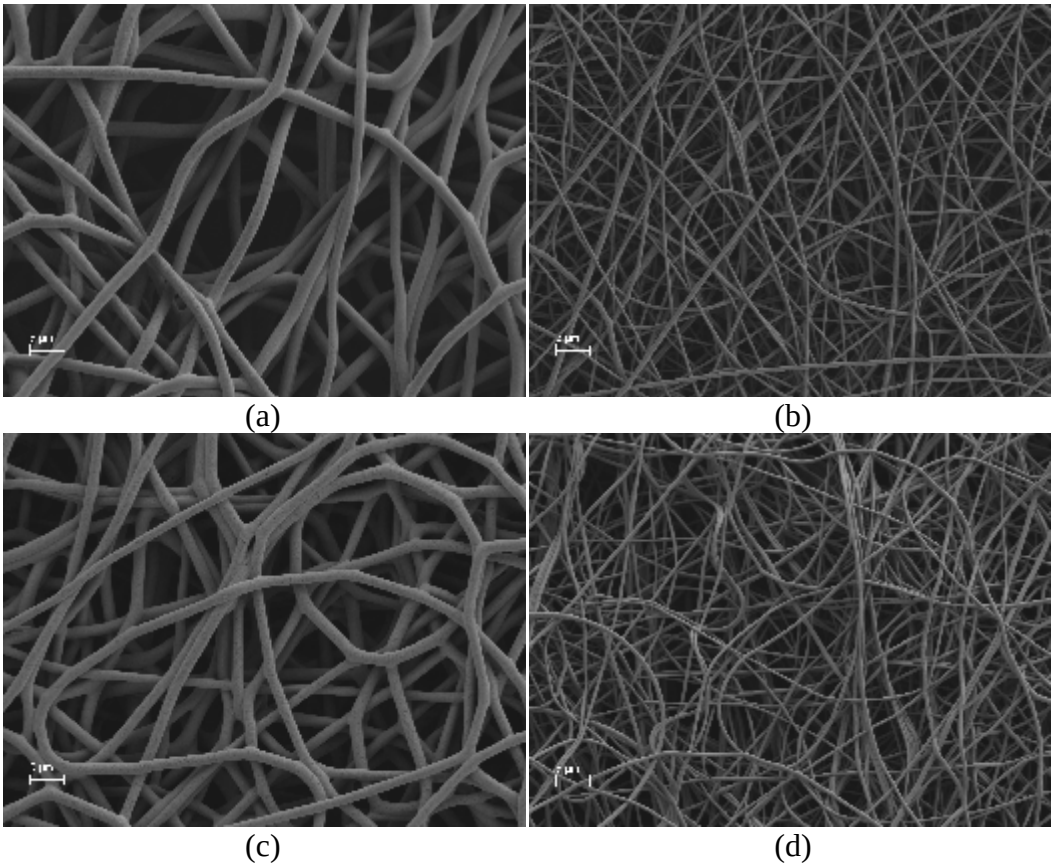
Şekil 4.26'dan görüldüğü üzere sıcaklık artarken, tüm RH değerleri için, ortalama lif çapları azalmaktadır. Bu sonuçlar, polivinildenflorid (PVDF), CA ve PEI nanolif üretimleri için elde edilen sonuçlarla paralellik göstermektedir (Huang ve ark., 2008; Hardick ve ark., 2011; İçoğlu ve Oğulata, 2013). Polimer çözeltilerinin viskozitesi ve yüzey geriliminin, sıcaklık arttıkça azaldığı bilinmektedir (Mit-uppatham ve ark., 2004; Huang ve ark., 2008). Sıcaklığın artmasıyla beraber bu değerlerin azalması, polimer jetine uygulanan elektrik yükünün etkinliğini arttıracak ve jetin daha çok çekilmesine neden olacaktır. Çekimin artması da üretilen liflerin incelmesine neden olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.9'da verilen ortalama nanolif çap varyasyonları incelendiğinde, yüksek RH değerlerinde görülen yüksek çap varyasyonu değerleri, sıcaklığın artmasıyla birlikte azaldığı görülmektedir. Bu durum da yüksek nemim neden olduğu dengesizliğin sıcaklıkla birlikte artan buharlaşma hızıyla dengelenmesi ile açıklanabilir.

4.2.3. Çevresel Parametrelerin İğne Ucu-Toplayıcı Arasındaki Mesafeye Göre PTT Nanoliflerinin Morfolojilerine Etkileri (Grup No:2)

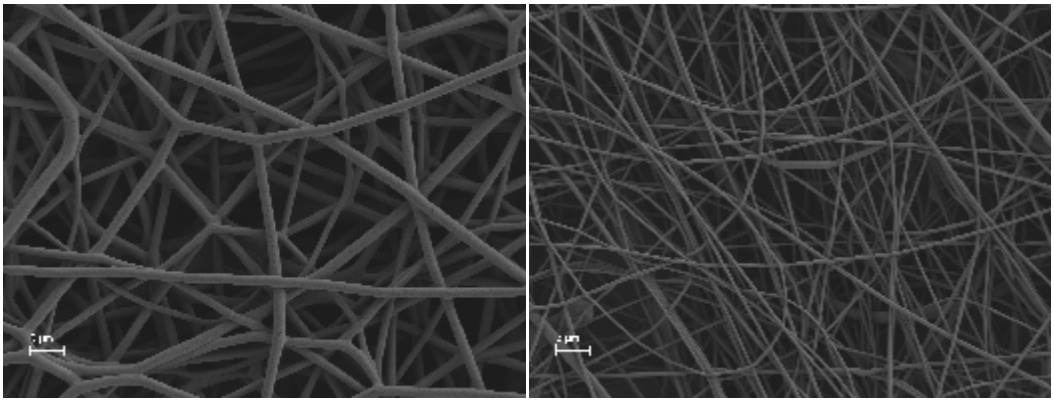
Bu bölümde anlatılan TCD çalışmasının bir önceki PEI bölümünde anlatılan TCD çalışmasından farkı, bu çalışmada birim yüklerin sabit tutulmasıdır. PEI polimeri için yapılan TCD çalışmasında uygulanan voltaj değeri sabit tutulmuştur. Bu çalışmada ise uygulanan voltaj değerleri TCD değerlerine göre ayarlanarak, birim uzunlukta aynı kV değeri olacak şekilde uygulanmıştır.

Çizelge 3.2'de belirtilen değerlere göre yapılan deneyler sonucunda elde edilen PTT nanoliflerinin, 25 ºC'deki %30 ve %70 RH bazlı FESEM görüntüleri Şekil 4.27'de örnek olarak verilmiştir.



(a) (b)

(c) (d)



(e) (f)

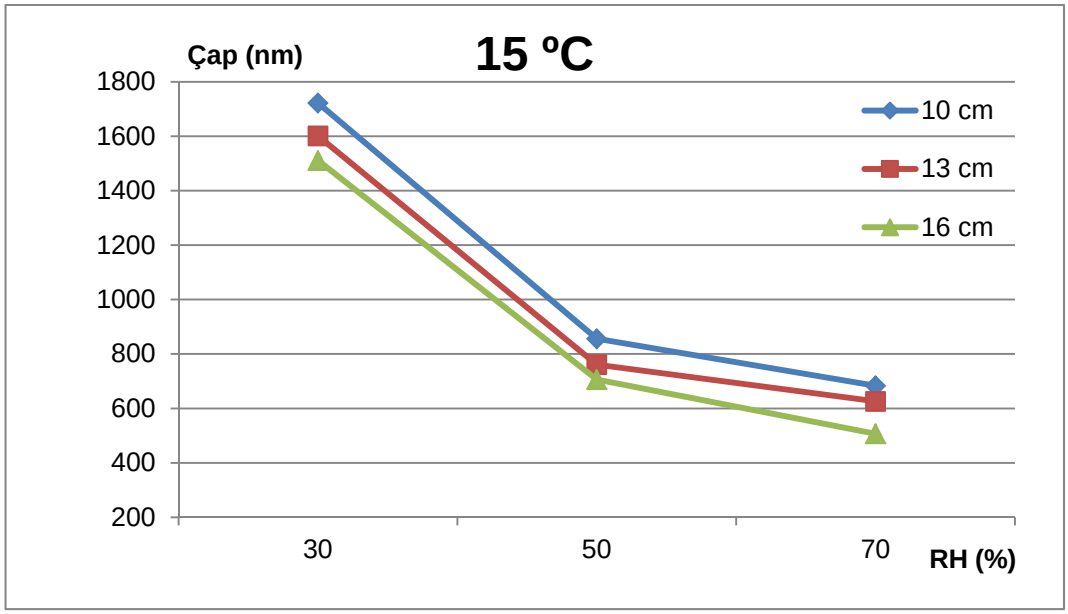
Şekil 4.27. PTT nanoliflerinin 25 ºC için farklı bağıl nem ve TCD değerlerindeki FESEM görüntüleri:(a) %30 RH, 10 cm, (b) %70 RH, 10 cm, (c) %30 RH, 13 cm, (d) %70 RH, 13 cm, (e) %30 RH, 16 cm, (f) %70 RH, 16 cm.

Farklı RH değerlerinde her üç TCD değeri için de boncuk oluşumundan söz etmek mümkün değildir (Şekil 4.27). Genel olarak tüm TCD değerleri için üretilen PTT nanolifleri dairesel çaplıdır ve düzgün yüzey yapısına sahiptir. Çizelge 4.10'da PTT nanoliflerinin ortalama çapları ve çap varyasyonları iğne ucu-toplayıcı arası mesafe(TCD) ve çevresel parametreler bazlı olarak verilmiştir.

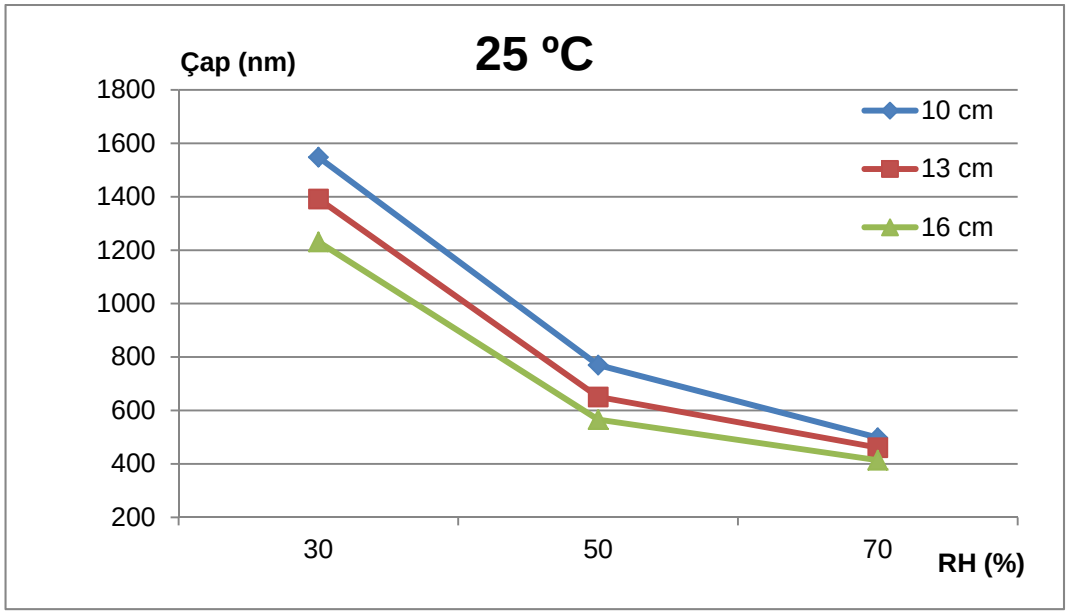
Çizelge 4.10. TCD ve çevresel parametreler bazlı PTT nanoliflerinin ortalama çapları(nm) ve çap varyasyonları(nm)

Sıcaklık (ºC)	**TCD (cm)**	**Bağıl nem**		
		%30	**%50**	**%70**
15	10	1722 ± 162	856 ± 114	683 ± 275
	13	1601 ± 60	761 ± 209	626 ± 124
	16	1511 ± 110	706 ± 71	507 ± 82
25	10	1548 ± 138	770 ± 33	498 ± 146
	13	1392 ± 111	651 ± 61	461 ± 86
	16	1231 ± 253	566 ± 40	414 ± 56
35	10	1189 ± 222	673 ± 94	464 ± 94
	13	1020 ± 160	564 ± 70	429 ± 48
	16	947 ± 65	500 ± 105	398 ± 59

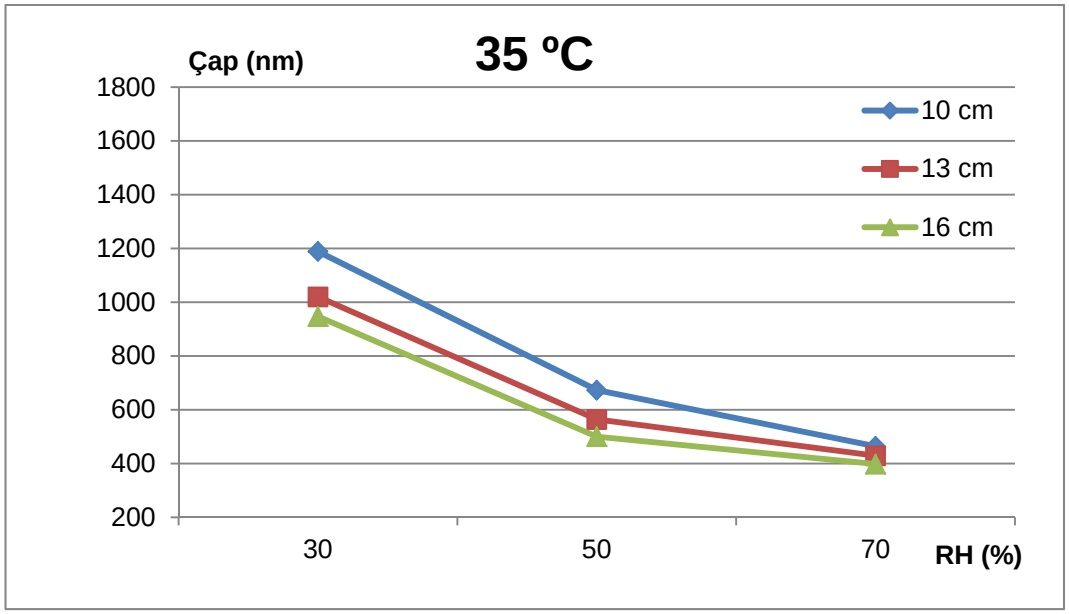
Şekil 4.28'de 15 ºC, 25 ºC ve 35 ºC sıcaklıklar için TCD ve bağıl nem bazlı ortalama nanolif çap değişimleri gösterilmektedir.


15 ºC
Çap (nm)
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
30
50
70
RH (%)
10 cm
13 cm
16 cm

(a)


25 ºC
Çap (nm)
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
30
50
70
RH (%)
10 cm
13 cm
16 cm

(b)



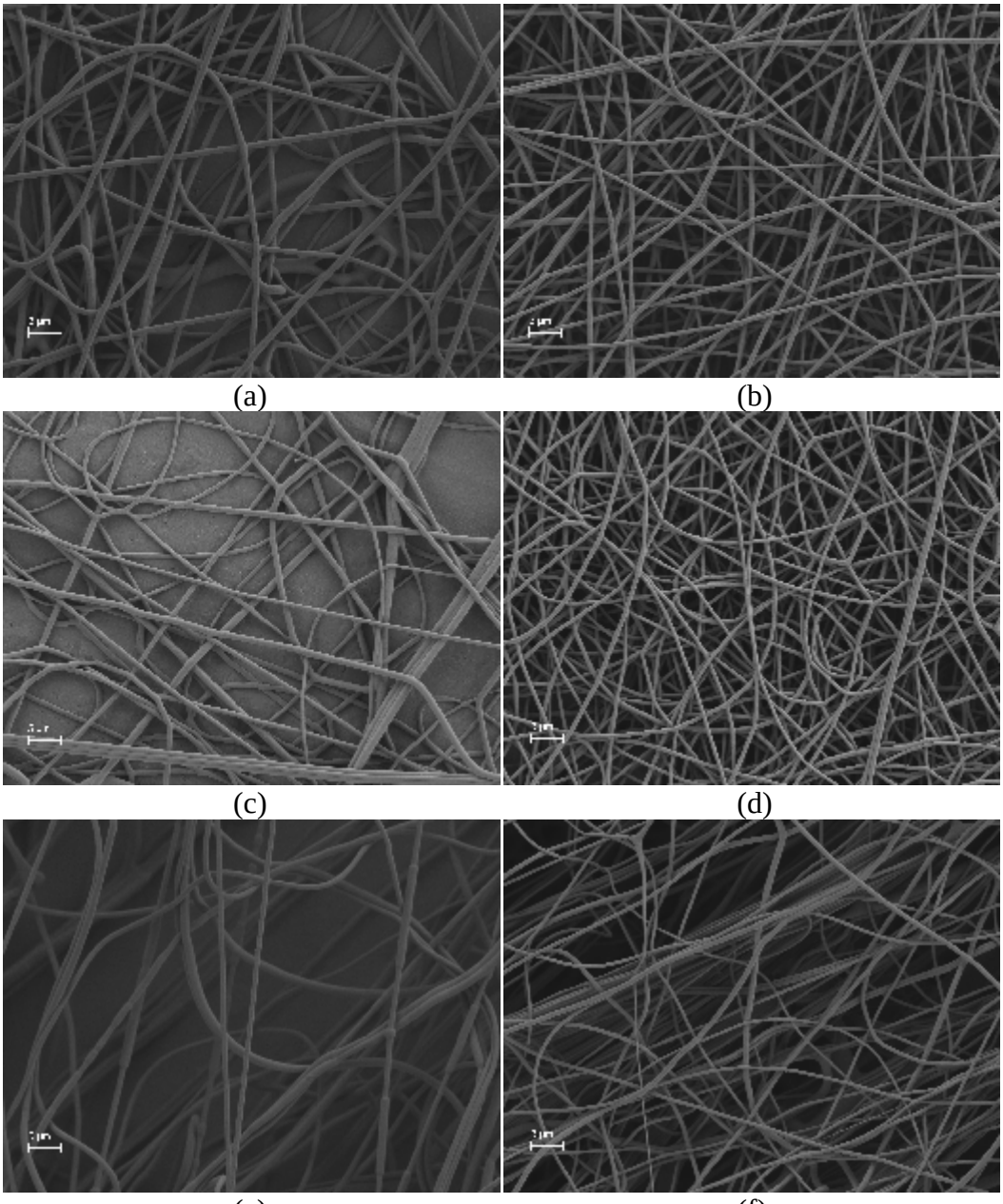
(c)

Şekil 4.28. TCD ve bağıl nem bazlı ortalama PTT nanolif çap değişimleri: (a) 15 ºC, (b) 25 ºC, (c) 35 ºC.

Tüm RH değerleri için, TCD değerinin artmasının ortalama nanolif çapını azalttığı görülmüştür (Çizelge 4.10). Bu durumun temel sebebi eşit birim yük altındaki polimer jetinin yüksek TCD değerinde daha fazla uçuş süresine sahip olmasından kaynaklı daha fazla çekme-uzamaya maruz kalmasıdır.

RH değerlerinin artmasının tüm TCD değerleri için ortalama nanolif çaplarının azalmasına neden olduğu görülmektedir (Şekil 4.28). Her üç TCD değeri için de bu azalmanın birbirine paralel ve benzer oranda olduğu görülmektedir.

PTT nanoliflerinin %50 RH'deki 15 ºC ve 35 ºC bazlı FESEM görüntüleri Şekil 4.29'da örnek olarak verilmiştir.



(a) (b)

(c) (d)

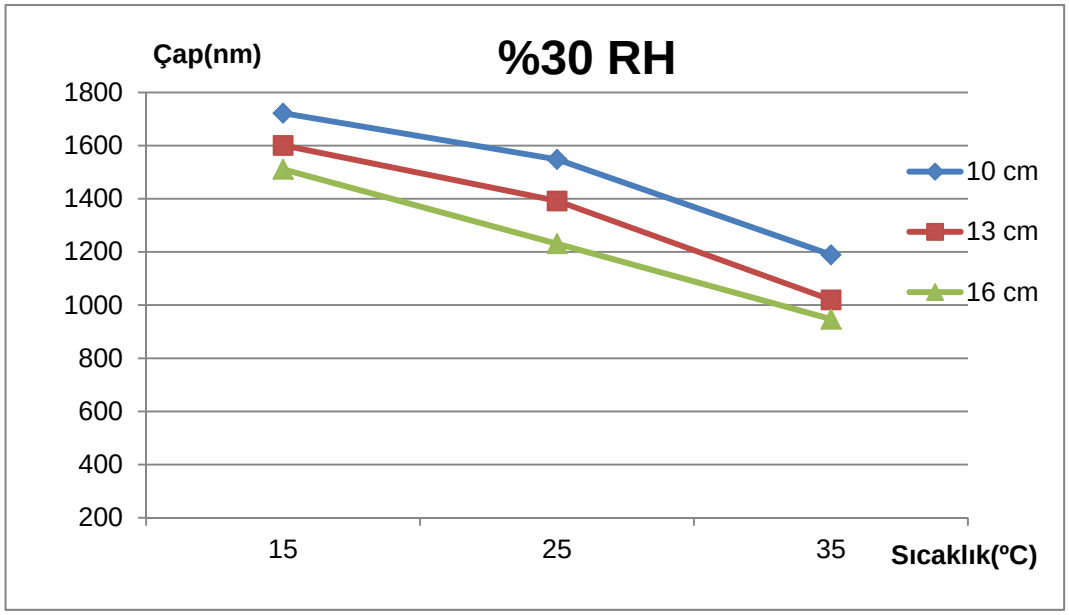
(e) (f)

Şekil 4.29. PTT nanoliflerinin %50 RH için farklı sıcaklık ve TCD değerlerindeki FESEM görüntüleri:(a) 15 ºC, 10 cm, (b) 35 ºC, 10 cm, (c) 15 ºC, 13 cm, (d) 35 ºC, 13 cm, (e) 15 ºC, 16 cm, (f) 35 ºC, 16 cm.

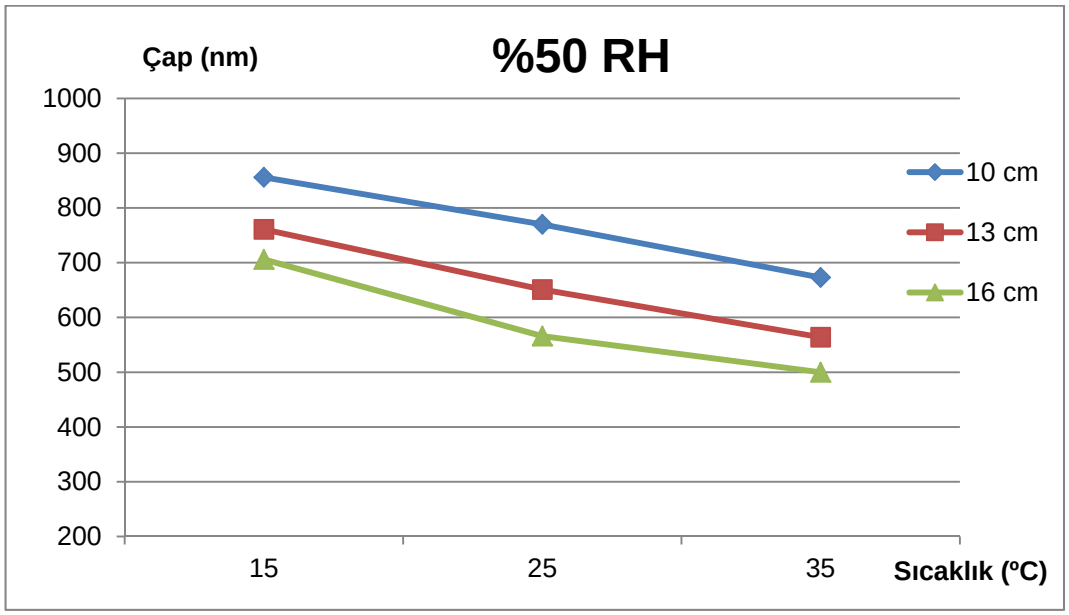
Farklı sıcaklık değerlerinde her üç TCD değeri için de boncuk oluşumundan söz etmek mümkün değildir (Şekil 4.29). Genel olarak tüm TCD değerleri için üretilen PTT nanolifleri dairesel çaplıdır ve düzgün yüzey yapısına sahiptir. 15 ºC'de, %50 RH değerinde ve 16 cm TCD değerinde üretilen PTT nanoliflerinin

bazılarında uzunlukları boyunca ince ve kalın yerlerin olduğu Şekil 4.29. (e)'de görülmektedir.

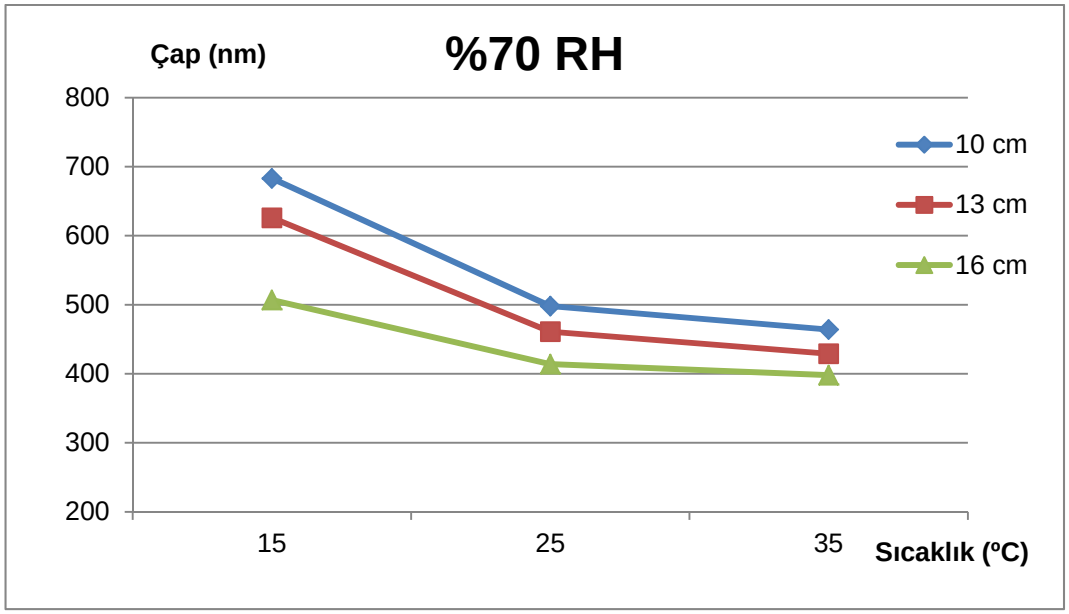
Şekil 4.30'de %30, %50 ve %70 RH değerleri için TCD ve sıcaklık bazlı ortalama nanolif çap değişimleri gösterilmektedir.



(a)



(b)



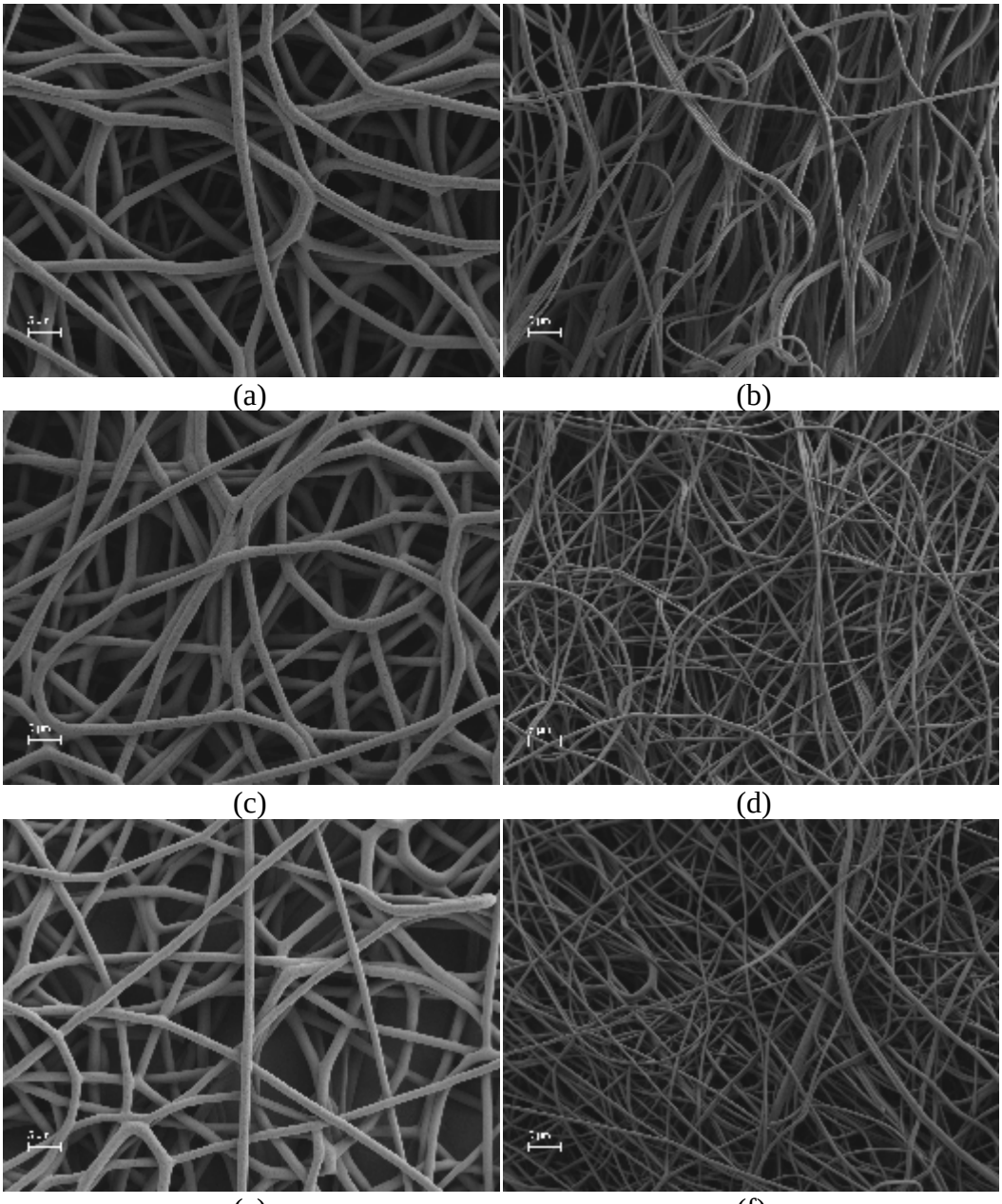
(c)

Şekil 4.30. TCD ve sıcaklık bazlı ortalama PTT nanolif çap değişimleri: (a) %30 RH, (b) %50 RH, (c) %70 RH.

Tüm sıcaklık değerleri için, TCD değerinin artmasının ortalama nanolif çapını azalttığı görülmüştür (Şekil 4.30). Bu durumun temel sebebi eşit birim yük altındaki polimer jetinin yüksek TCD değerinde daha fazla uçuş süresine sahip olmasından kaynaklı daha fazla çekme-uzamaya maruz kalmasıdır. Yine Şekil 4.30'da verilen grafikler incelendiğinde, sıcaklığın artmasının uygulanan tüm TCD değerleri için ortalama nanolif çaplarında azalmaya neden olduğu görülmektedir. Bu azalma eğilimi her üç TCD değeri için de paralel ve benzer oranlarda gerçekleşmiştir.

4.2.4. Çevresel Parametrelerin Uygulanan Birim Yüke(CD) Göre PTT Nanoliflerinin Morfolojilerine Etkileri (Grup No:3)

Çizelge 3.2'de belirtilen değerlere göre yapılan deneyler sonucunda elde edilen PTT nanoliflerinin, 25 ºC'deki %30 ve %70 RH bazlı FESEM görüntüleri Şekil 4.31'de örnek olarak verilmiştir.



(a) (b)

(c) (d)

(e) (f)

Şekil 4.31. PTT nanoliflerinin 25 ºC için farklı bağıl nem ve TCD değerlerindeki FESEM görüntüleri:(a) %30 RH, 1 kV/cm, (b) %70 RH, 1 kV/cm, (c) %30 RH, 1,5 kV/cm, (d) %70 RH, 1,5 kV/cm, (e) %30 RH, 2 kV/cm, (f) %70 RH, 2 kV/cm.

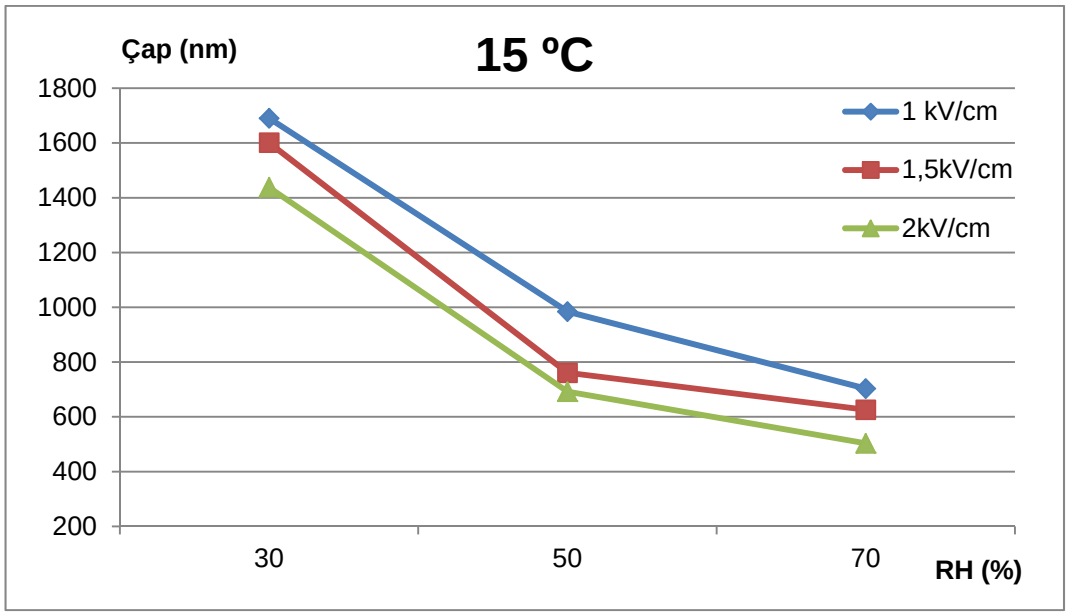
Şekil 4.31'deki FESEM görüntüleri incelendiğinde, farklı RH değerlerinde her üç birim yük(CD) değeri için de boncuk oluşumu gözlemlenmemiştir. Ayrıca tüm CD değerleri için üretilen PTT nanolifleri dairesel kesitlidir ve düzgün yüzey

yapısına sahiptir. Çizelge 4.11'de PTT nanoliflerinin ortalama çapları ve çap varyasyonları, CD ve çevresel parametreler bazlı olarak verilmiştir.

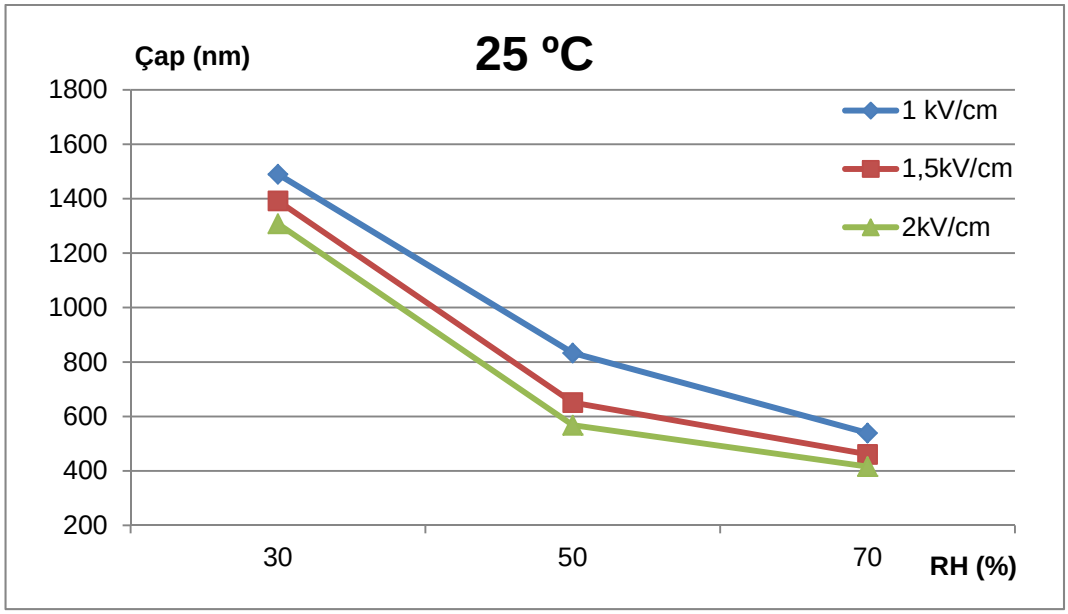
Çizelge 4.11. CD ve çevresel parametreler bazlı PTT nanoliflerinin ortalama çapları(nm) ve çap varyasyonları(nm)

Sıcaklık (ºC)	**CD (kV/cm)**	**Bağıl nem**		
		%30	**%50**	**%70**
15	1	1690 ± 132	984 ± 362	703 ± 167
	1,5	1601 ± 60	761 ± 209	626 ± 124
	2	1438 ± 158	692 ± 76	503 ± 116
25	1	1490 ± 202	833 ± 116	539 ± 133
	1,5	1392 ± 111	651 ± 61	461 ± 86
	2	1308 ± 89	568 ± 46	416 ± 54
35	1	1378 ± 124	780 ± 71	449 ± 104
	1,5	1020 ± 160	564 ± 70	429 ± 48
	2	832 ± 137	501 ± 47	408 ± 64

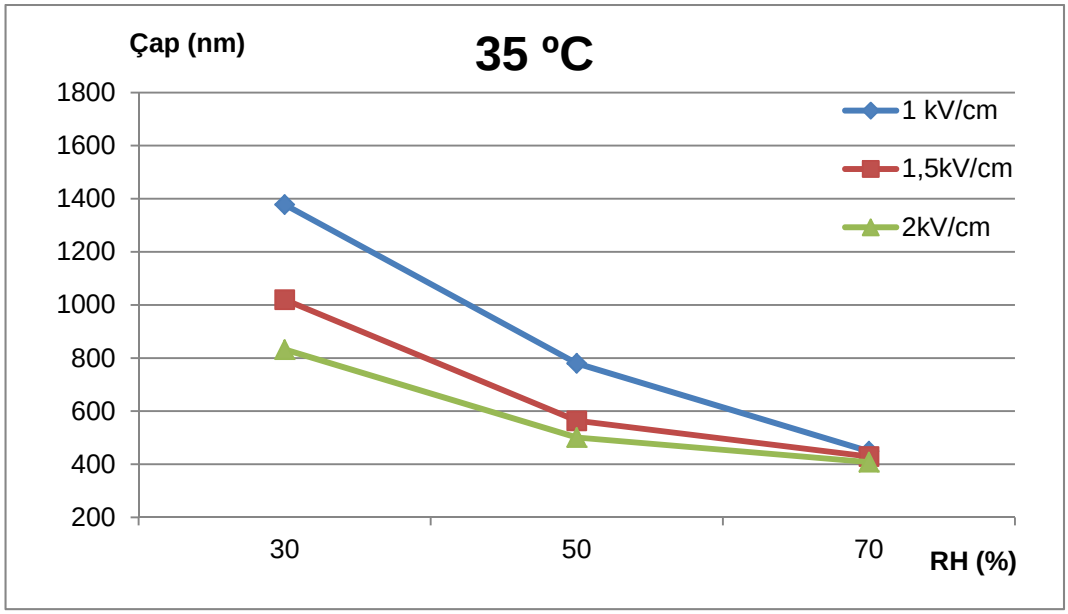
Şekil 4.32'de 15 ºC, 25 ºC ve 35 ºC sıcaklıklar için CD ve bağıl nem bazlı ortalama nanolif çap değişimleri gösterilmektedir.



(a)



(b)



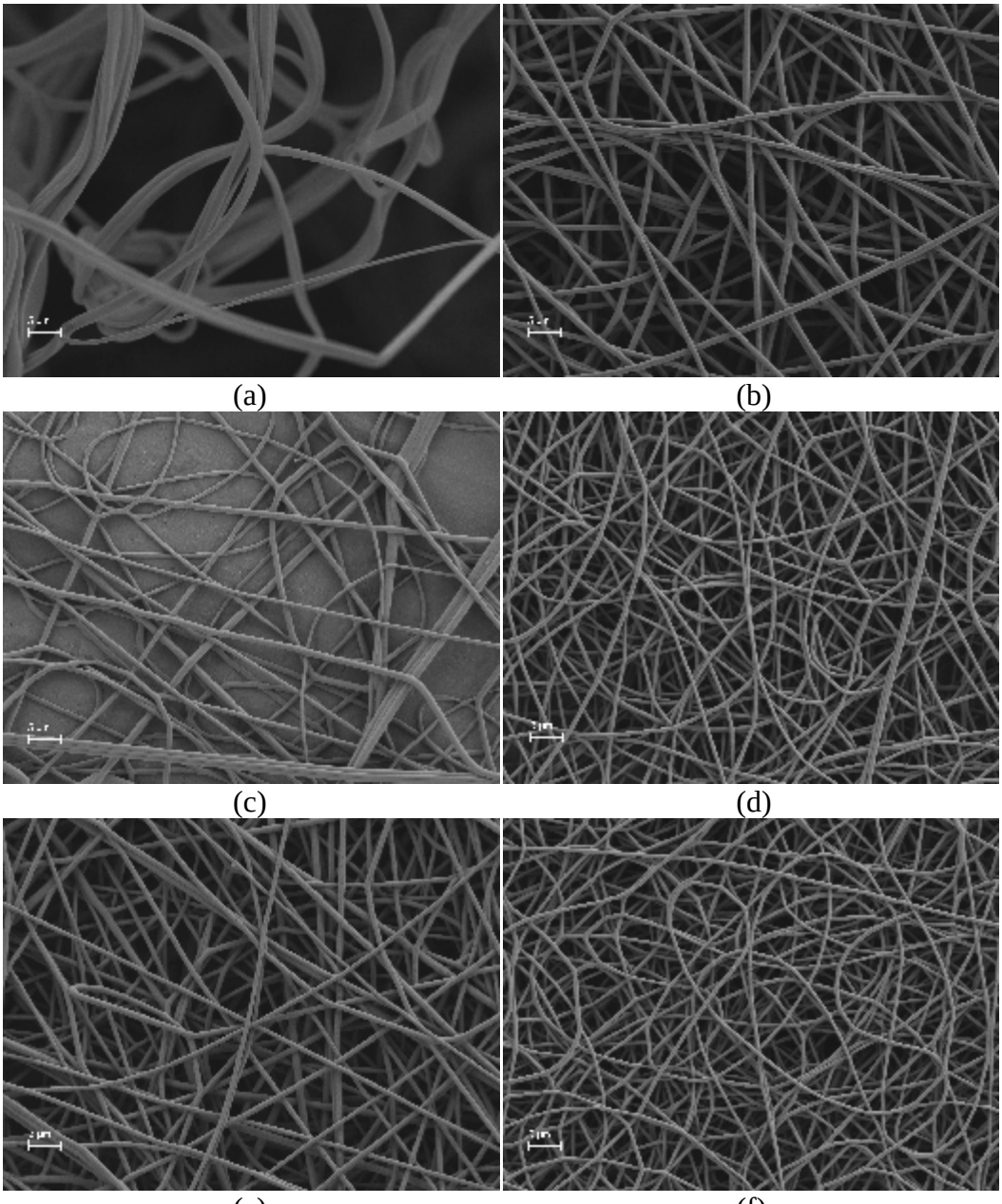
(c)

Şekil 4.32. CD ve bağıl nem bazlı ortalama PTT nanolif çap değişimleri: (a) 15 ºC, (b) 25 ºC, (c) 35 ºC.

Aynı bağıl nem değeri için, birim yükün artmasının liflerin incelmesine neden olduğu Çizelge 4.11'den görülmektedir. Bunun sebebi, uygulanan voltaj değerinin artışının polimer jetinin daha çok çekilmesine neden olmasıdır. Bu da nanoliflerin incelmesine neden olmaktadır. RH değerlerinin artmasının tüm CD değerleri için ortalama nanolif çaplarının azalmasına neden olduğu görülmektedir (Şekil 4.32). Her

üç CD değeri için de bu azalmanın birbirine paralel ve benzer oranda olduğu görülmektedir.

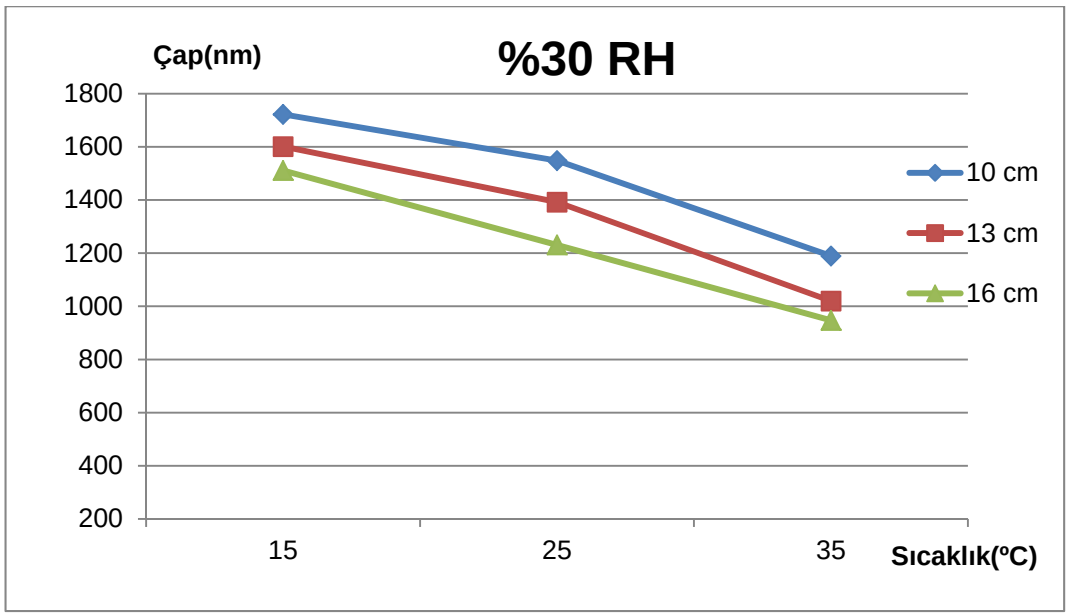
PTT nanoliflerinin %50 RH'deki 15 ºC ve 35 ºC bazlı FESEM görüntüleri Şekil 4.33'de örnek olarak verilmiştir.



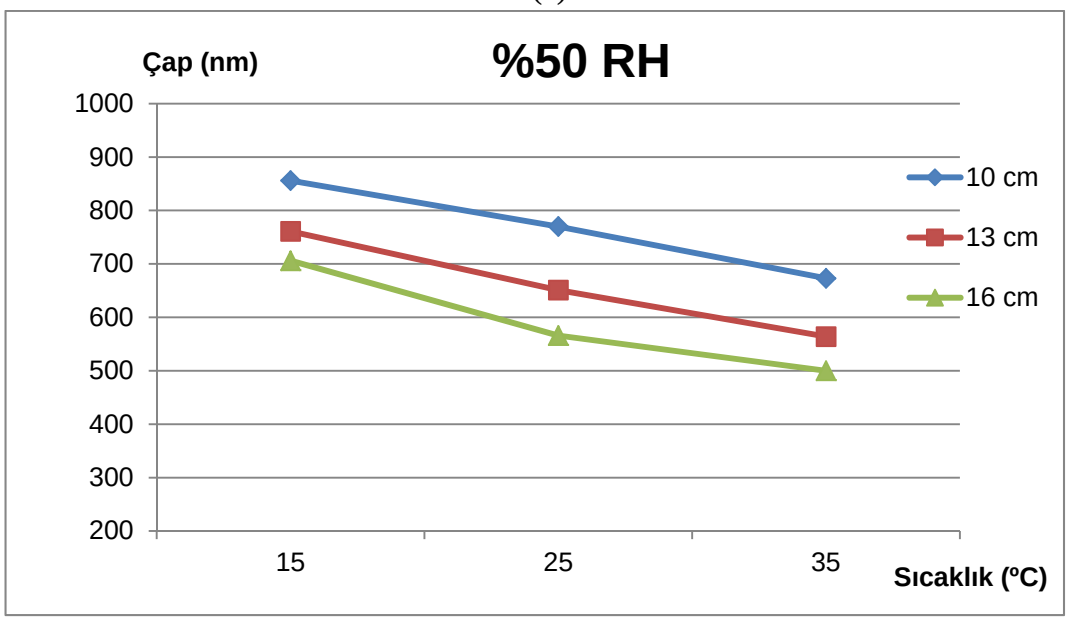
(a) (b) (c) (d) (e) (f)

Şekil 4.33. PTT nanoliflerinin %50 RH için farklı sıcaklık ve CD değerlerindeki FESEM görüntüleri:(a) 15 ºC, 1 kV/cm, (b) 35 ºC, 1 kV/cm, (c) 15 ºC, 1,5 kV/cm, (d) 35 ºC, 1,5 kV/cm, (e) 15 ºC, 2 kV/cm, (f) 35 ºC, 2 kV/cm.

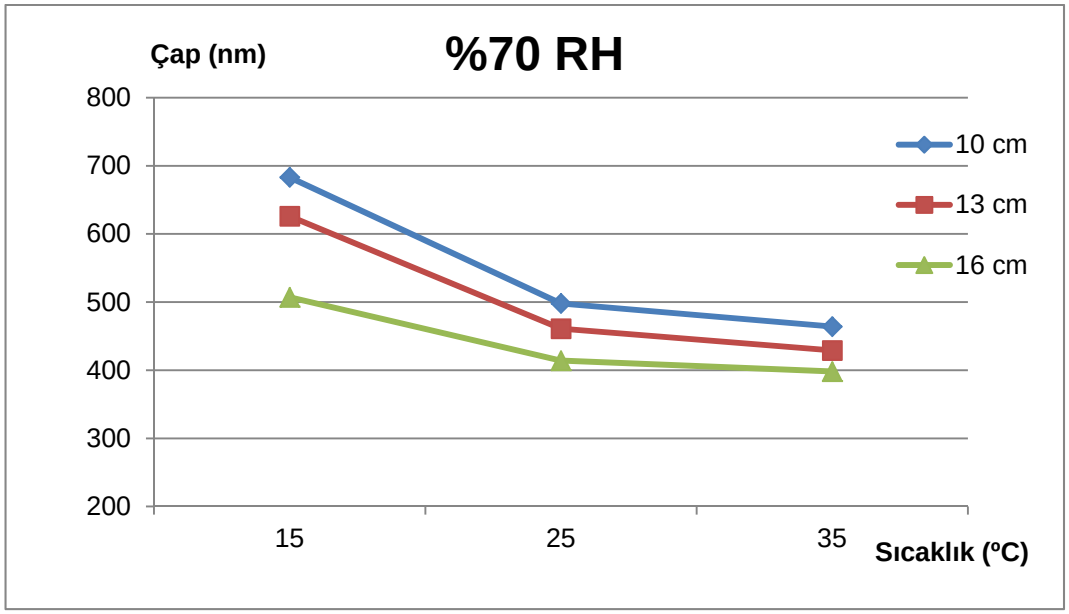
Farklı sıcaklık değerlerinde her üç CD değeri için de boncuk oluşumundan söz etmek mümkün değildir (Şekil 4.33). Genel olarak tüm CD değerleri için üretilen PTT nanolifleri dairesel kesitlidir ve düzgün yüzey yapısına sahiptir. Şekil 4.34'te %30, %50 ve %70 RH değerleri için CD ve sıcaklık bazlı ortalama nanolif çap değişimleri gösterilmektedir.



(a)



(b)



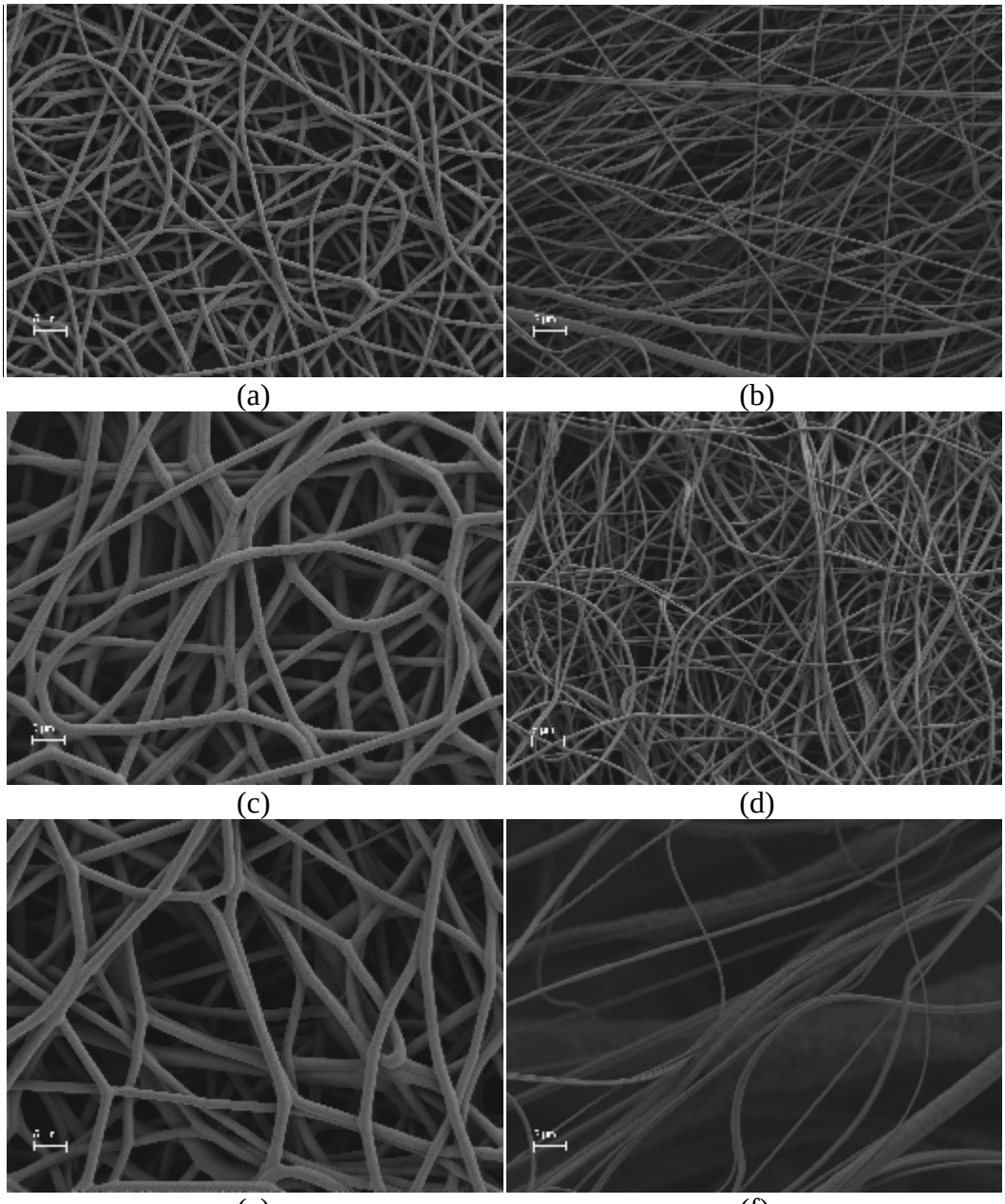
(c)

Şekil 4.34. CD ve sıcaklık bazlı ortalama PTT nanolif çap değişimleri: (a) %30 RH, (b) %50 RH, (c) %70 RH.

Aynı sıcaklık değeri için, birim yükün artmasının liflerin incelmesine neden olduğu Şekil 4.34'ten görülmektedir. Bunun sebebi, uygulanan voltaj değerinin artışının polimer jetinin daha çok çekilmesine neden olmasıdır. Bu da nanoliflerin incelmesine neden olmaktadır. Şekil 4.34'de verilen grafikler incelendiğinde, sıcaklığın artmasının uygulanan tüm CD değerleri için ortalama nanolif çaplarında azalmaya neden olduğu görülmektedir. Bu azalma eğilimi her üç CD değeri için de paralel ve benzer oranlarda gerçekleşmiştir.

4.2.5. Çevresel Parametrelerin Debiye Göre PTT Nanoliflerinin Morfolojilerine Etkileri (Grup No:4)

Çizelge 3.2'de belirtilen değerlere göre yapılan deneyler sonucunda elde edilen PTT nanoliflerinin, 25 ºC'deki %30 ve %70 RH bazlı FESEM görüntüleri Şekil 4.35'te örnek olarak verilmiştir.



(a) (b)

(c) (d)

(e) (f)

Şekil 4.35. PTT nanoliflerinin 25 ºC için farklı bağıl nem ve TCD değerlerindeki FESEM görüntüleri:(a) %30 RH, 0,3 ml/sa, (b) %70 RH, 0,3 ml/sa, (c) %30 RH, 0,6 ml/sa, (d) %70 RH, 0,6 ml/sa, (e) %30 RH, 0,9 ml/sa, (f) %70 RH, 0,9 ml/sa.

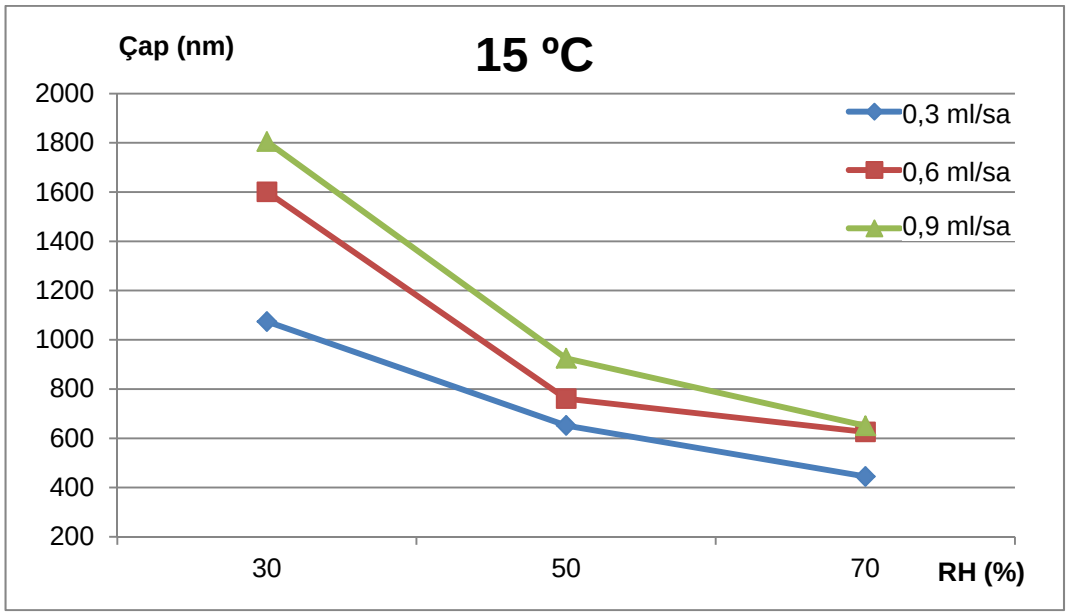
Şekil 4.35'deki FESEM görüntüleri incelendiğinde, farklı RH değerlerinde her üç debi değeri için de boncuk oluşumu gözlemlenmemiştir. Ayrıca tüm debi değerleri için üretilen PTT nanolifleri dairesel kesitlidir ve düzgün yüzey yapısına

sahiptir. Çizelge 4.12'de PTT nanoliflerinin ortalama çapları ve çap varyasyonları, debi ve çevresel parametreler bazlı olarak verilmiştir.

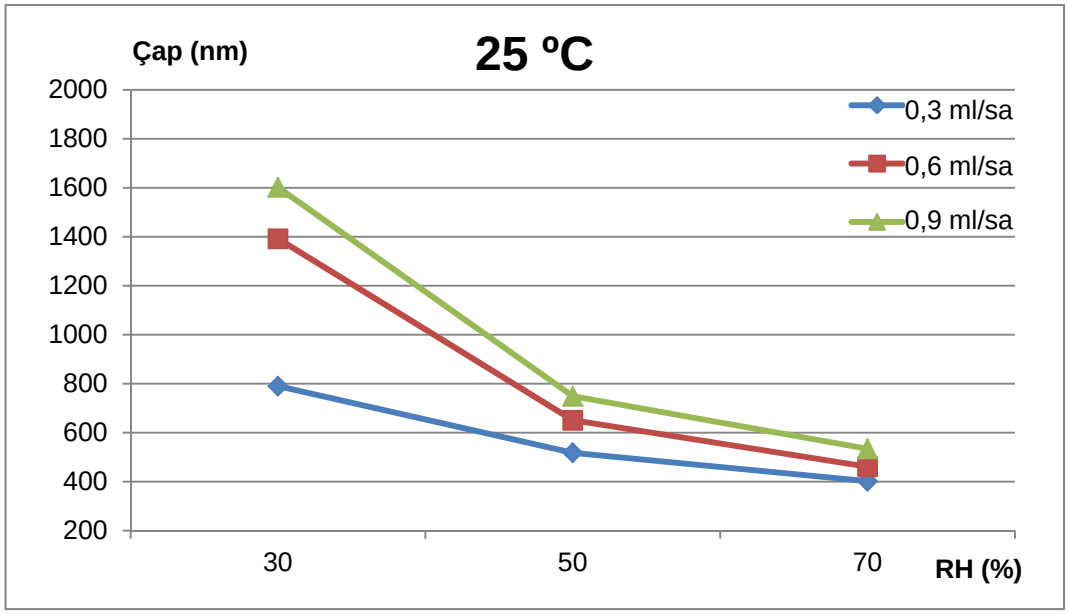
Çizelge 4.12. Debi ve çevresel parametreler bazlı PTT nanoliflerinin ortalama çapları(nm) ve çap varyasyonları(nm)

Sıcaklık (ºC)	**Debi (ml/sa)**	**Bağıl nem**		
		%30	**%50**	**%70**
15	0,3	1074 ± 137	652 ± 84	445 ± 85
	0,6	1601 ± 60	761 ± 209	626 ± 124
	0,9	1805 ± 182	925 ± 129	651 ± 236
25	0,3	790 ± 69	518 ± 38	402 ± 49
	0,6	1392 ± 111	651 ± 61	461 ± 86
	0,9	1602 ± 141	749 ± 65	534 ± 154
35	0,3	756 ± 92	494 ± 40	373 ± 43
	0,6	1020 ± 160	564 ± 70	429 ± 48
	0,9	1535 ± 116	610 ± 33	481 ± 102

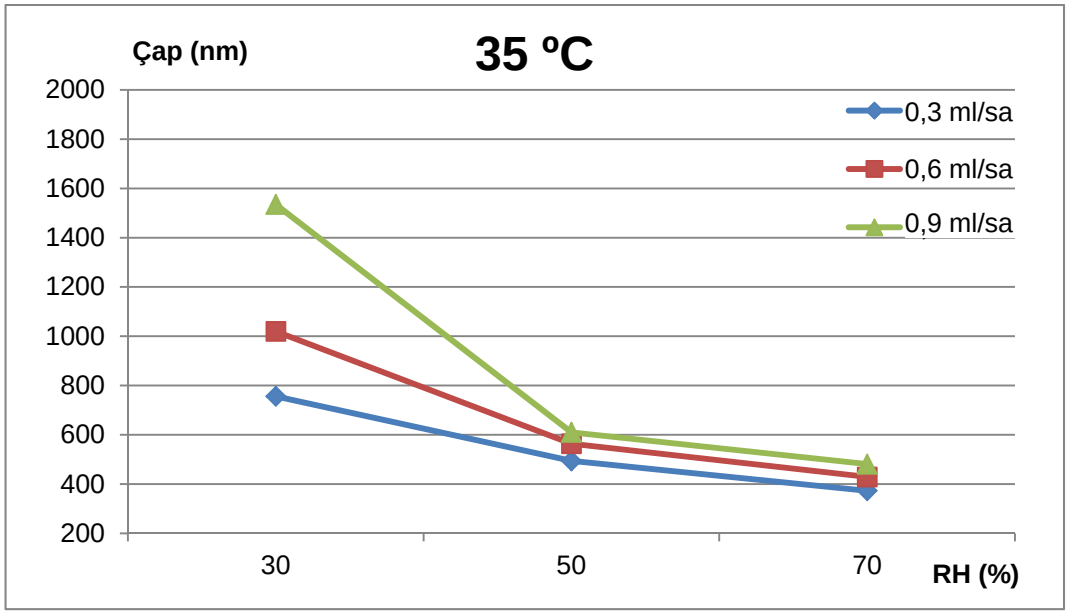
Şekil 4.36'da 15 ºC, 25 ºC ve 35 ºC sıcaklıklar için debi ve bağıl nem bazlı ortalama nanolif çap değişimleri gösterilmektedir.



(a)



(b)



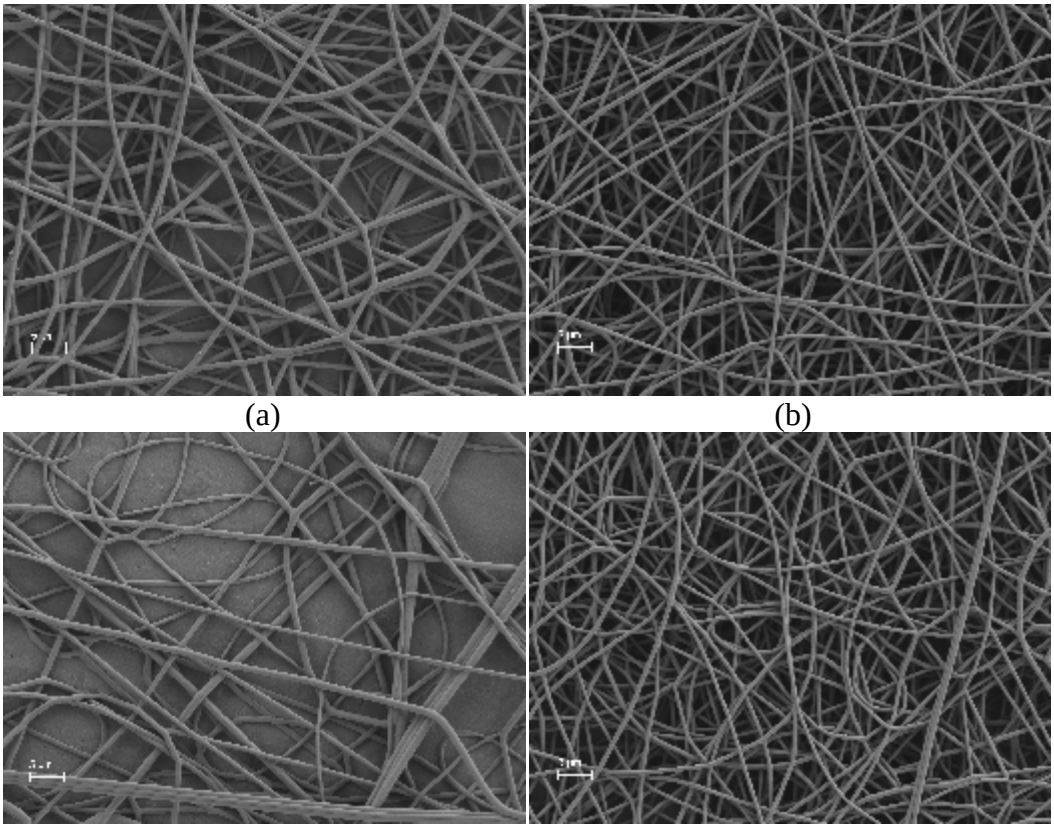
(c)

Şekil 4.36. Debi ve bağıl nem bazlı ortalama PTT nanolif çap değişimleri: (a) 15 ºC, (b) 25 ºC, (c) 35 ºC.

Aynı bağıl nem değeri için debinin artmasının liflerin kalınlaşmasına neden olduğu Çizelge 4.12'den görülmektedir. Bunun temel sebebi, debinin artmasıyla beraber daha çok polimer çözeltisinin elektrospin işlemine tabi tutulmasıdır. Tüm parametreler sabitken birim zamanda verilen çözelti miktarının artması, polimer jetine uygulanan germe-uzama işleminin etkisinin daha az olmasına ve liflerin de

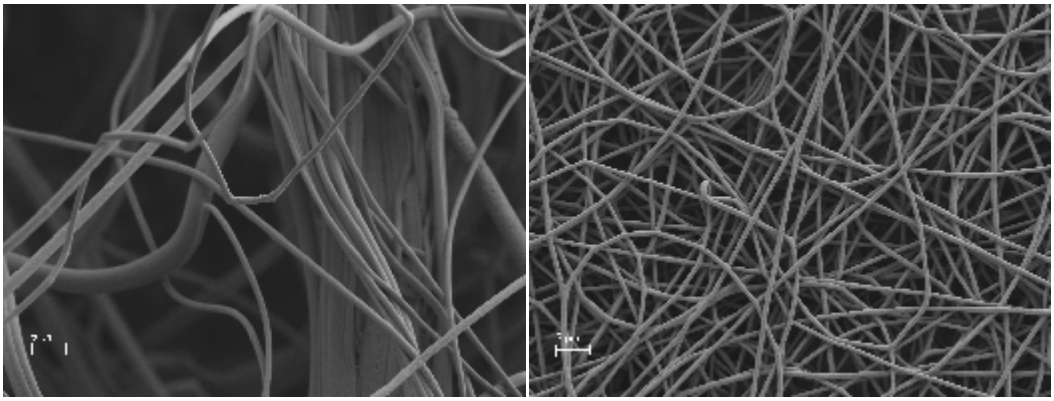
daha kalın oluşmasına neden olmaktadır. Bağıl nemin artmasının tüm debi değerleri için ortalama nanolif çaplarının azalmasına neden olduğu görülmektedir (Şekil 4.36). Bağıl nem değerinin %30'dan %70'e çıkarılmasından dolayı ortalama nanolif çaplarındaki azalmanın en çok 0,9 ml/sa debi değerinde olduğu görülmektedir. Örneğin, 35 ºC'de %30 RH'den %70 RH değerine çıkıldığında 0,3 ml/sa, 0,6 ml/sa ve 0,9 ml/sa debi değerleri için ortalama nanolif çap azalması sırasıyla %51, %58 ve %69 olarak gerçekleşmiştir.

PTT nanoliflerinin %50 RH'deki 15 ºC ve 35 ºC bazlı FESEM görüntüleri Şekil 4.37'de örnek olarak verilmiştir.



(a) (b)

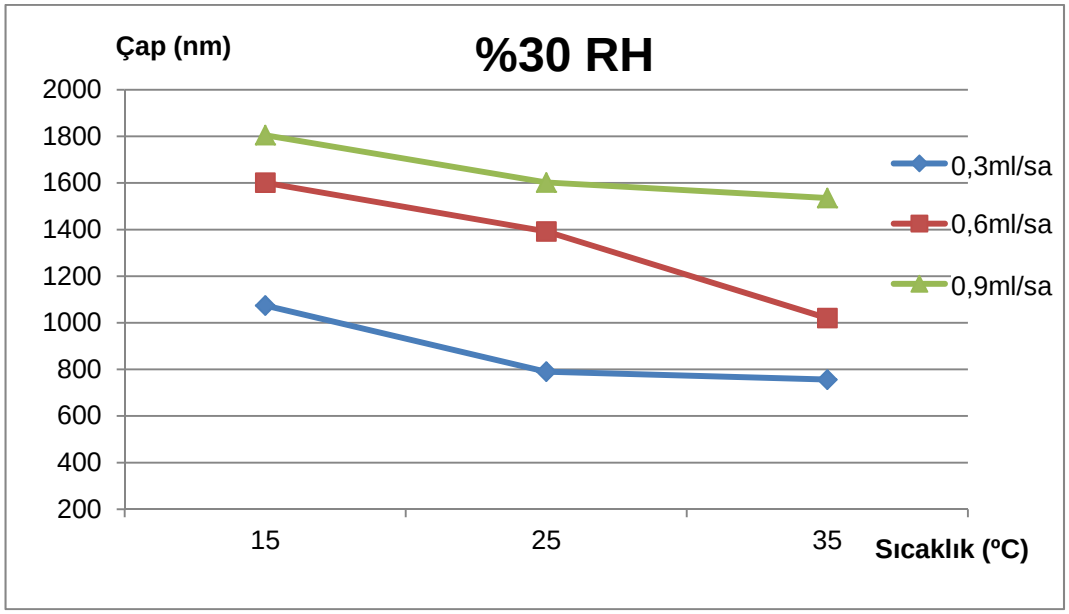
(c) (d)



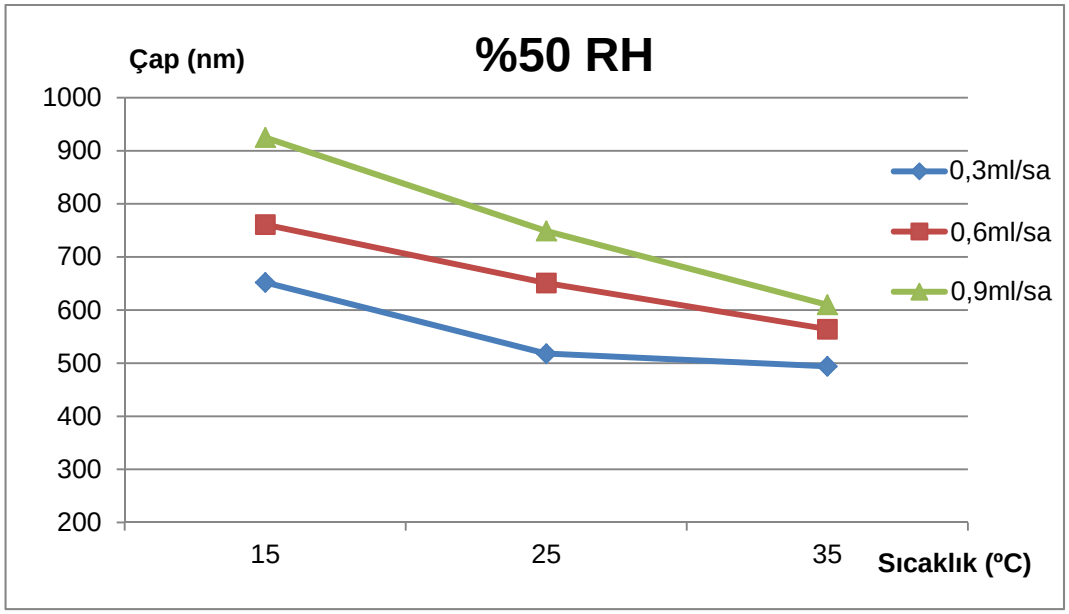
(e) (f)

Şekil 4.37. PTT nanoliflerinin %50 RH için farklı sıcaklık ve debi değerlerindeki FESEM görüntüleri:(a) 15 ºC, 0,3 ml/sa, (b) 35 ºC, 0,3 ml/sa, (c) 15 ºC, 0,6 ml/sa, (d) 35 ºC, 0,6 ml/sa, (e) 15 ºC, 0,9 ml/sa, (f) 35 ºC, 0,9 ml/sa.

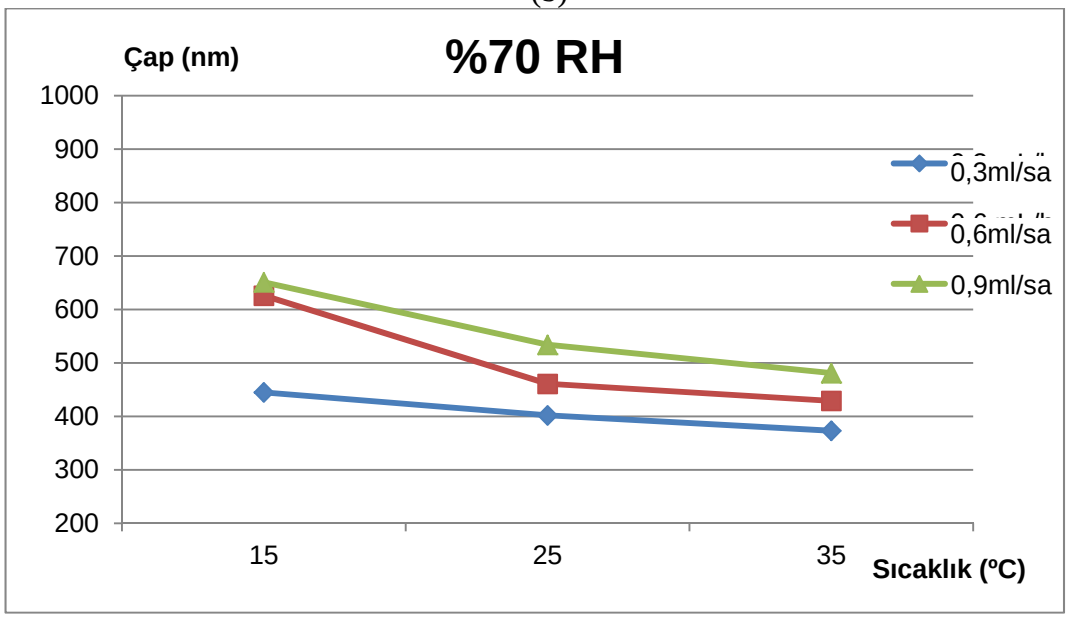
Şekil 4.37'deki FESEM görüntüleri incelendiğinde farklı sıcaklık değerlerinde, her üç debi değeri için de boncuksuz nanolif üretiminin gerçekleştiği görülmektedir. Her üç debi değeri için de üretilen PTT nanolifleri dairesel kesitlidir ve düzgün yüzey yapısına sahiptir. Şekil 4.38'de %30, %50 ve %70 RH değerleri için debi ve sıcaklık bazlı ortalama nanolif çap değişimleri gösterilmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.38. Debi ve sıcaklık bazlı ortalama PTT nanolif çap değişimleri: (a) %30 RH, (b) %50 RH, (c) %70 RH.

Aynı sıcaklık değeri için debinin artmasının üretilen liflerin kalınlaşmasına neden olduğu Şekil 4.38'den görülmektedir. Bu durumun birim zamanda gönderilen polimer miktarının artmasıyla ilgili olduğu önceki bölümlerde bahsedilmiştir. Yine Şekil 4.38'de verilen grafikler incelendiğinde, sıcaklığın artmasının tüm debi değerleri için ortalama nanolif çaplarının azalmasına neden olduğu görülmektedir.

4.2.6. Çevresel Parametrelerin PTT Nanoliflerine Etkilerinin İstatistiksel Olarak Değerlendirilmesi

Çizelge 4.13'de PTT polimeri için gerçekleştirilen çalışmanın ANOVA tablosu verilmiştir.

Çizelge 4.13. PTT polimeri için ANOVA tablosu

Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	p değeri
Model	580540543,98	89	6522927,46	348,034	0,000
Sıcaklık (A)	21410458,03	5	4282091,61	228,473	0,000
RH (B)	252181796,37	5	50436359,27	2691,055	0,000
CD (C)	6989619,40	2	3494809,70	186,467	0,000
TCD (D)	4346411,61	2	2173205,80	115,952	0,000
Debi (E)	18032485,57	2	9016242,79	481,066	0,000
AB	5360507,65	25	214420,31	11,440	0,000
AC	312297,01	4	78074,25	4,166	0,002
AD	64701,74	4	16175,44	,863	0,485
AE	638800,25	4	159700,06	8,521	0,000
BC	1093680,38	4	273420,10	14,588	0,000
BD	507131,92	4	126782,98	6,765	0,000
BE	10480757,83	4	2620189,46	139,801	0,000
Hata	52478230,17	2800	18742,225		
Toplam	2835860591,54	2890			
Düzeltilmiş Toplam	633018774,14	2889			

İstatistiksel değerlendirmede uygulanan varyans analizi(ANOVA) sonucunda bağıl nem ve sıcaklık parametreleri, tekli ve birlikte olmak üzere üretilen PTT nanoliflerinin ortalama çap değerine etki ettiği istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır ($p \leq 0,01$). Ayrıca, birim yük(CD), debi ve mesafe(TCD) parametrelerinin de ortalama çap üzerinde etkili olduğu istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır. Sıcaklık parametresinin hem CD, hem de debi ile ve RH parametresinin de CD, debi ve TCD ile ortalama çap üzerindeki ikili etkisinin istatistiksel olarak anlamlı olduğu Çizelge 4.13'ten görülmektedir. Sıcaklık parametresinin TCD ile ortalama çap üzerinde ikili

etkileşiminde istatistiksel olarak anlamlı bir etki gözlemlenmemiştir. Çizelge 4.14'te PTT polimeri için yapılan çalışmanın Pearson korelasyon katsayıları verilmiştir.

Çizelge 4.14. PTT polimeri için Pearson korelasyon katsayıları

	Ortalama Çap
Sıcaklık	-0,337**
RH	-0,811**
CD	-0,088**
TCD	-0,073**
Debi	0,161**

**: 0,01 düzeyinde anlamlı çıkmıştır

Pearson korelasyon testine göre, çevresel parametrelerden RH ve sıcaklık değerlerinin artmasının ortalama nanolif çapını azalttığı istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır ($p \leq 0,01$). Ayrıca CD ve TCD değerlerinin artmasının ortalama çapı azalttığı, debi değerinin yükselmesinin ise ortalama çapı arttırdığı istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır ($p \leq 0,01$).

4.3. PA6.6 Polimerine Ait Test Sonuçları

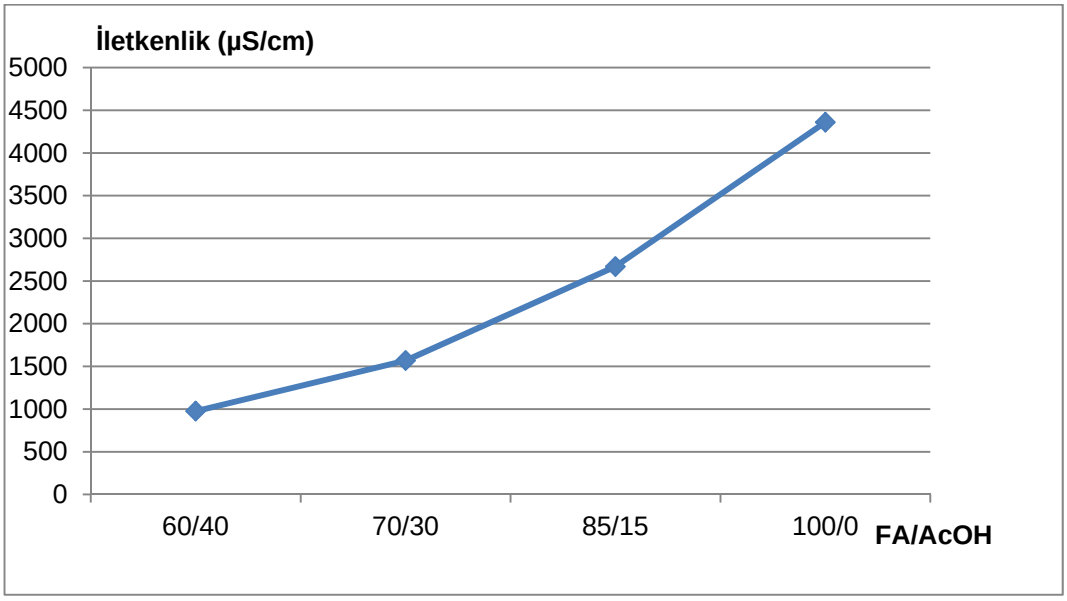
4.3.1. PA6.6 Çözeltilerinin Test Sonuçları

PA6.6 çözeltilerine uygulanan iletkenlik, viskozite ve yüzey gerilimi test sonuçları Çizelge 4.15'te verilmiştir.

Çizelge 4.15. PA6.6 çözeltilerinin iletkenlik, viskozite, yüzey gerilimi sonuçları

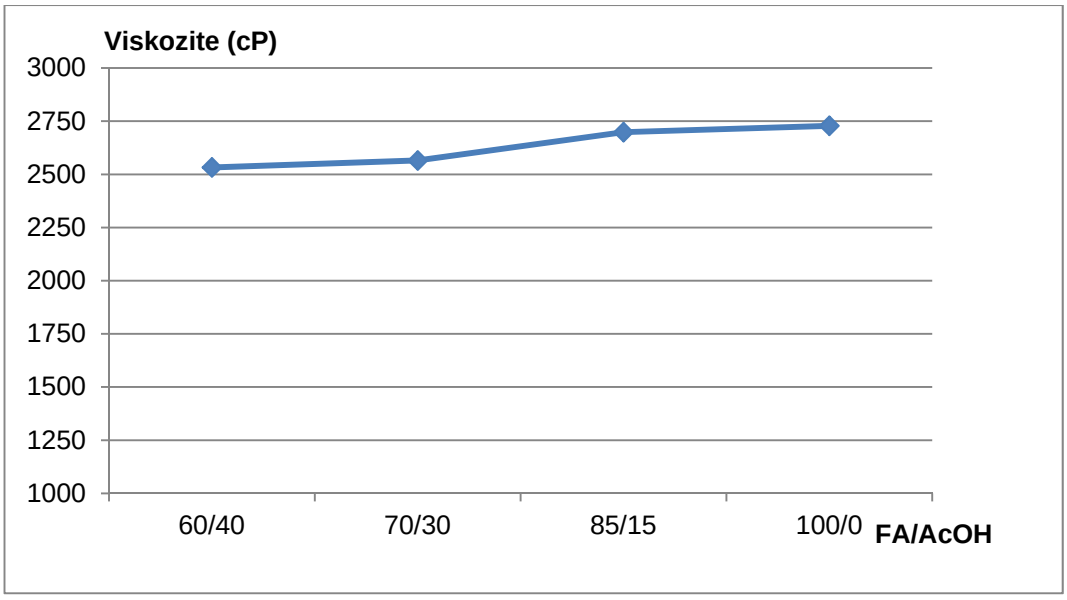
Konsantrasyon (%)	**Formik Asit/ Asetik Asit (hacim/hacim)**	**İletkenlik (µS/cm)**	**Viskozite (cP)**	**Yüzey Gerilimi (mN/m)**
14	60/40	976	2532	28,43
14	70/30	1568	2565	28,97
14	85/15	2670	2698	32,03
14	100/0	4360	2728	33,07

PA6.6 çözeltilerinin çözücü karışım oranlarına göre iletkenlik, viskozite, yüzey gerilimi değişimleri sırasıyla Şekil 4.39, 4.40 ve 4.41'de verilmiştir.



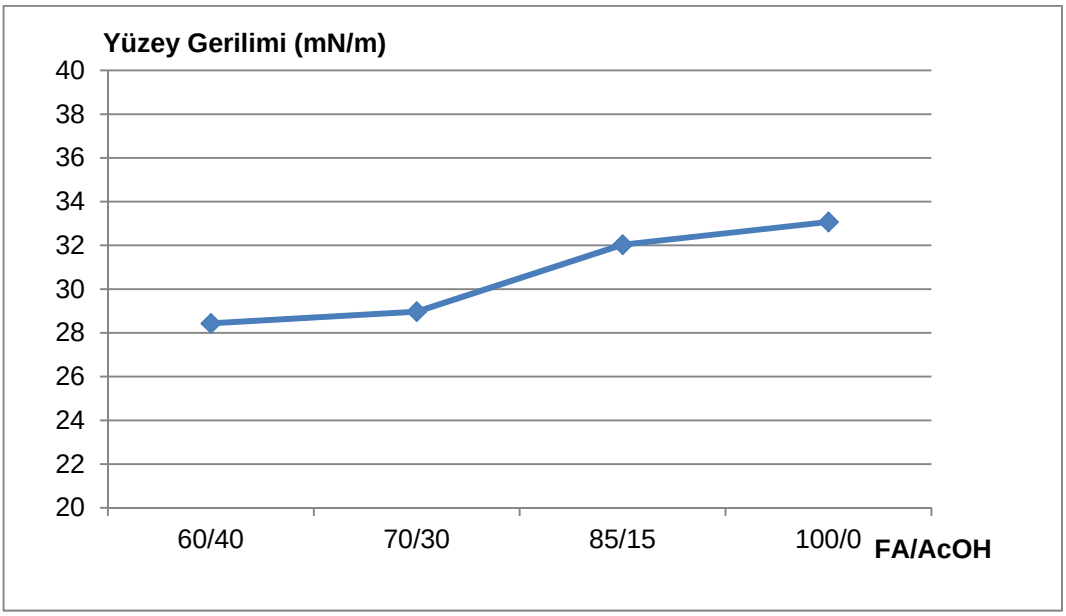
Şekil 4.39. PA6.6 çözeltilerinin çözücü karışım oranı-iletkenlik grafiği

Şekil 4.39'daki grafikten de görüleceği üzere PA6.6 çözeltilerin iletkenlik değerleri, çözeltideki formik asit oranı arttıkça artmaktadır. Bu artış formik asidin yüksek dielektrik katsayısına sahip olmasından kaynaklanmaktadır (Çizelge 3.5).



Şekil 4.40. PA6.6 çözeltilerinin çözücü karışım oranı-viskozite grafiği

Şekil 4.40'da verilen grafik incelendiğinde, PA6.6 çözelti viskozitesinin formik asit oranı arttıkça arttığı görülmektedir. Bu artışın düşük düzeyde kaldığı ilgili grafikten rahatlıkla görülebilir.

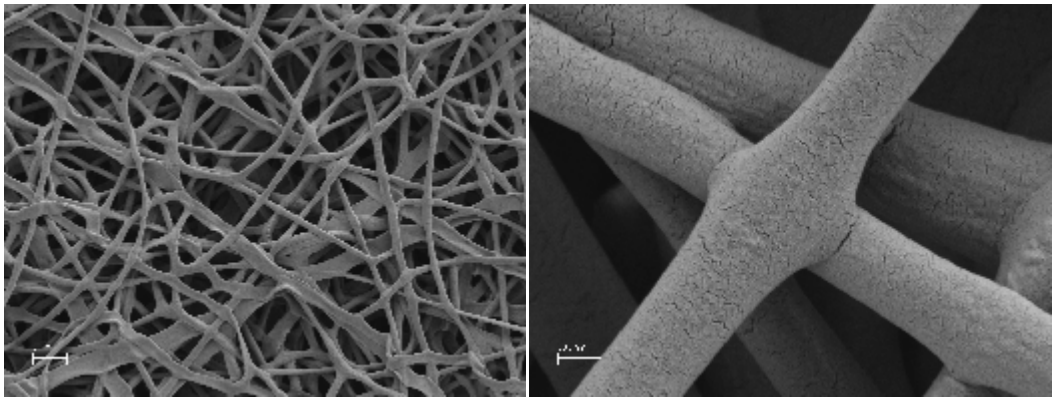


Şekil 4.41. PA6.6 çözeltilerinin çözücü karışım oranı-yüzey gerilimi grafiği

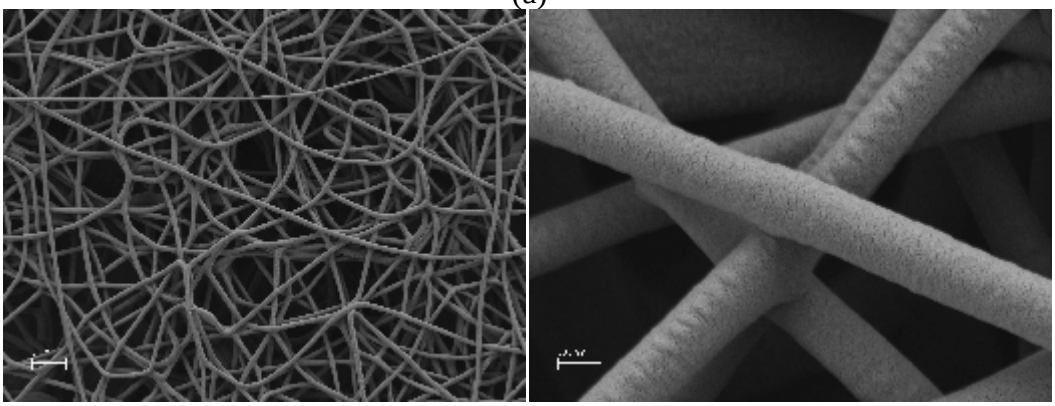
Şekil 4.41'de verilen grafik incelendiğinde, PA6.6 çözelti yüzey geriliminin formik asit oranı arttıkça arttığı görülmektedir. Yüzey gerilimi viskozite ile birlikte elektrospin işleminde uygulanan elektrostatik yüke zıt yönde direnç kuvvetleri oluşturan iki temel çözelti özelliğidir.

4.3.2. Çevresel Parametrelerin PA6.6 Nanoliflerinin Morfolojilerine Etkileri (Grup No:1)

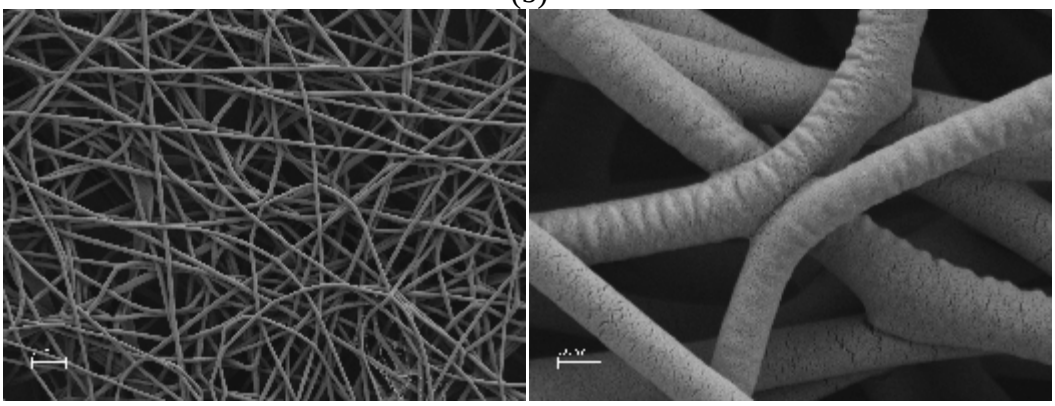
Çizelge 3.3'te belirtilen değerlere göre yapılan deneyler sonucunda elde edilen PA6.6 nanoliflerinin 20 ºC'deki RH bazlı FESEM görüntüleri Şekil 4.42'de verilmiştir.



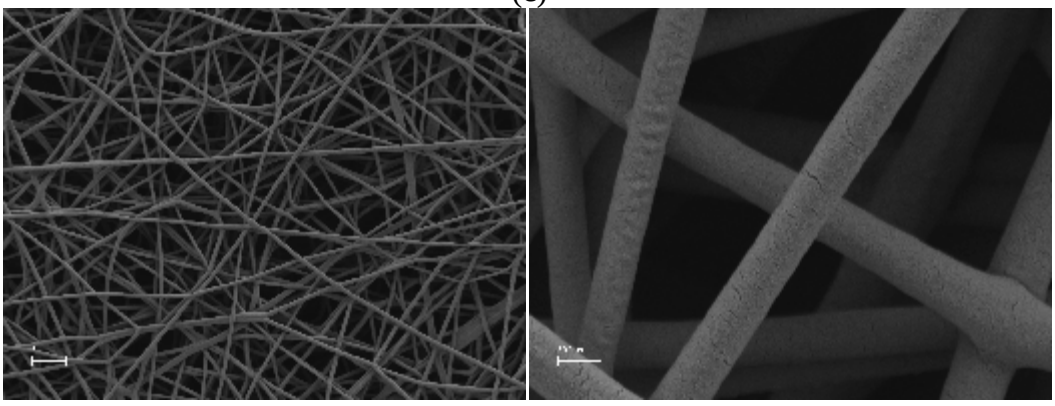
(a)



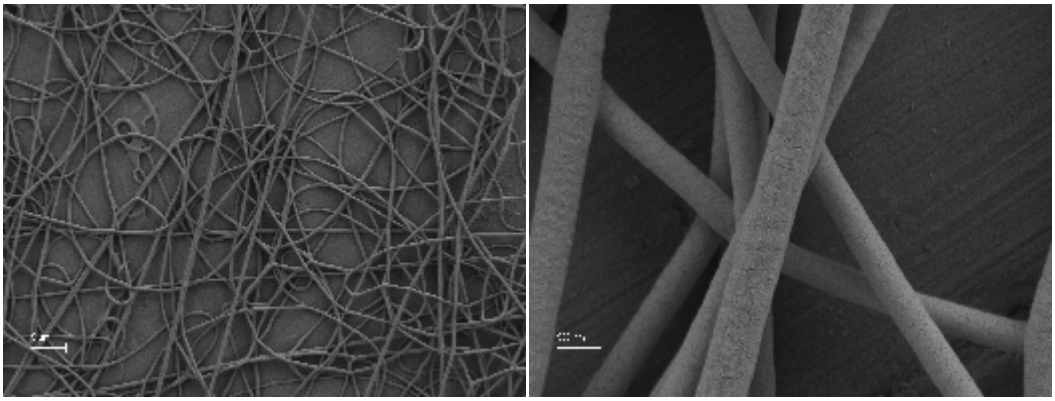
(b)



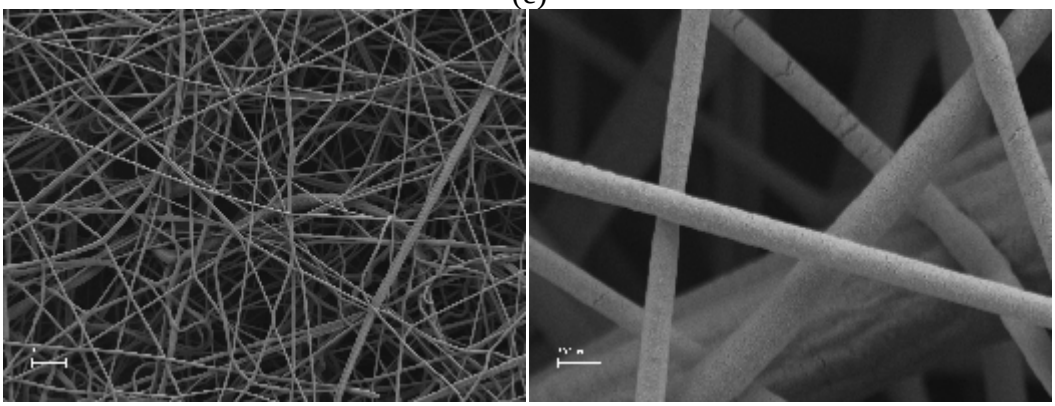
(c)



(d)



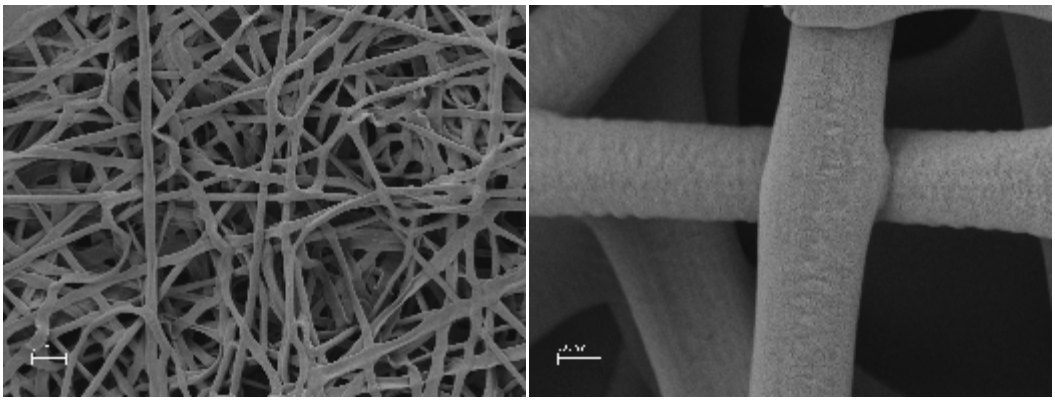
(e)



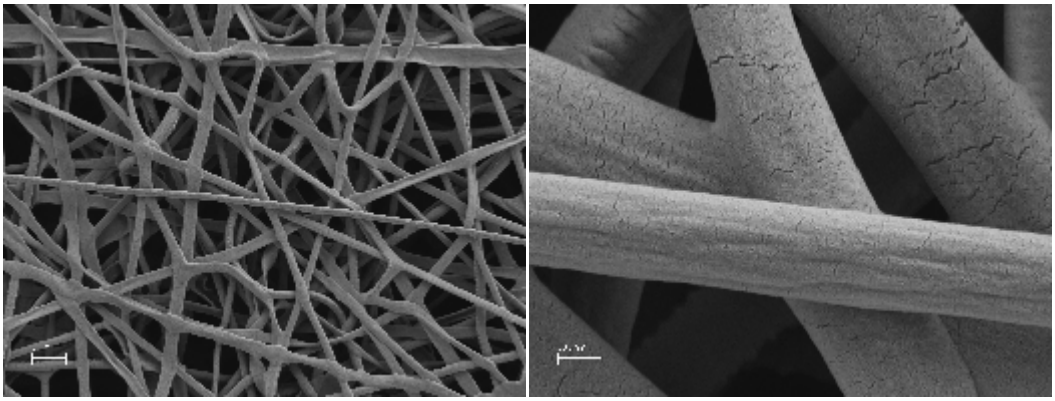
(f)

Şekil 4.42. PA6.6 nanoliflerinin 20ºC için farklı bağıl nem değerlerindeki FESEM görüntüleri:(a) %20, (b) %30, (c) %40, (d) %50, (e) %60 ,(f) %70.

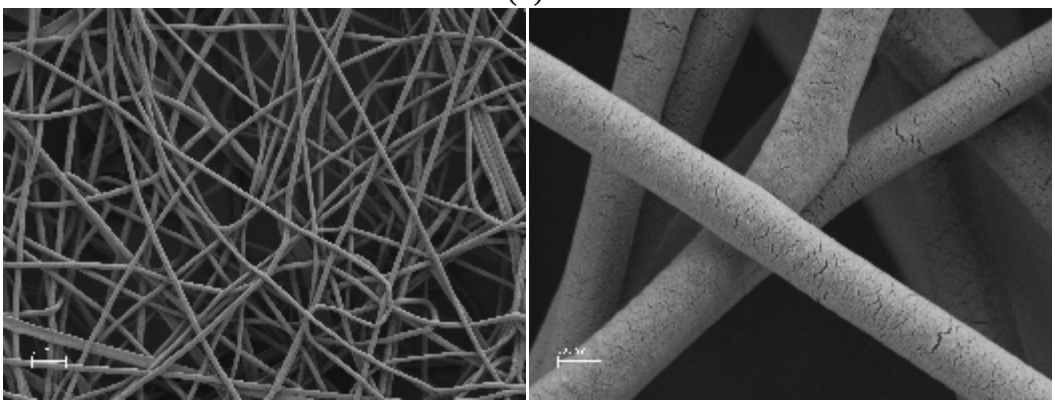
Üretilen PA6.6 nanoliflerinin 30 ºC'deki RH bazlı FESEM görüntüleri Şekil 4.43'te verilmiştir.



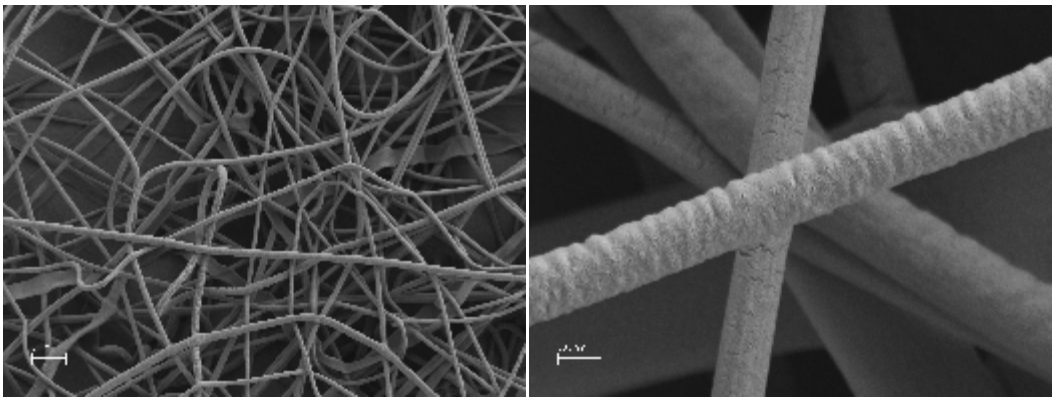
(a)



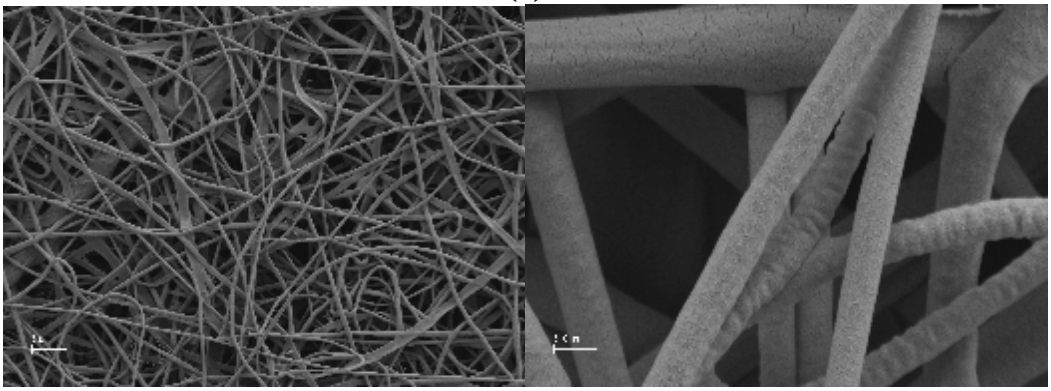
(b)



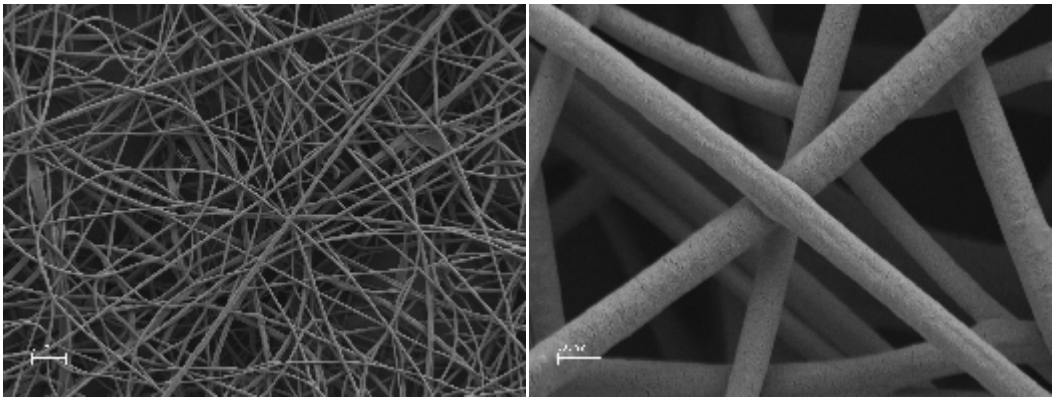
(c)



(d)



(e)



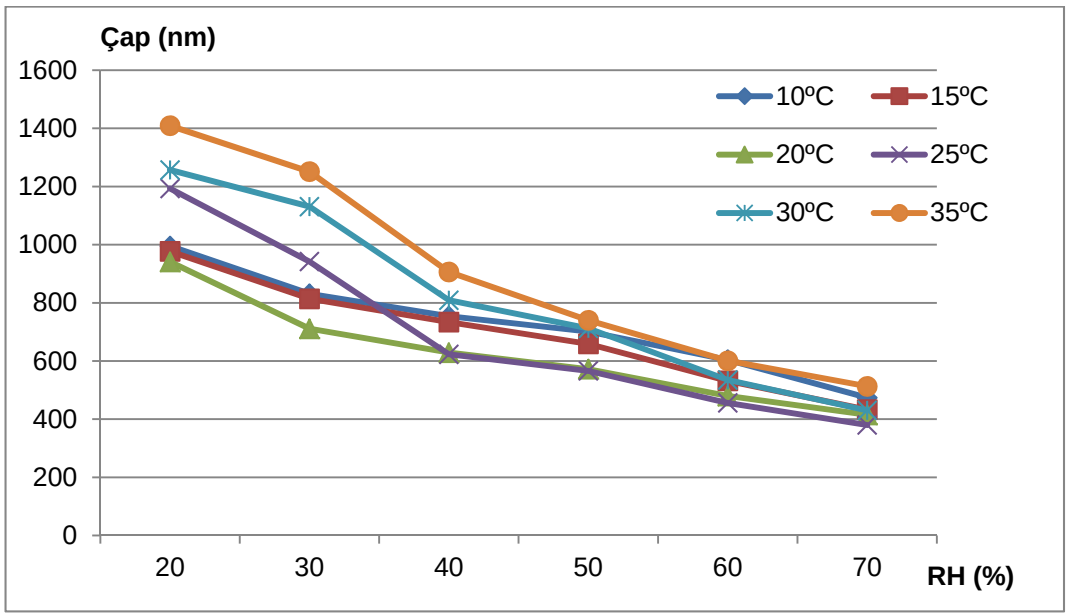
(f)

Şekil 4.43. PA6.6 nanoliflerinin 30ºC için farklı bağıl nem değerlerindeki FESEM görüntüleri:(a) %20, (b) %30, (c) %40, (d) %50, (e) %60 ,(f) %70.

Şekil 4.42 ve 4.43 incelendiğinde, düşük RH değerleri (%20, %30) için nanoliflerin yassı formda oluştuğu görülmektedir. Bağıl nem değeri azaldıkça üretilen nanoliflerin yassı formda oluşması artmaktadır. Koombhongse ve arkadaşları (2001) yassı lif oluşumunun nedeni olarak polimer jetinin dış katmanının hızlı katılaşması sonucu bir deri tabakasının oluşması ve iç kısımda çözücünün hapsolması olduğunu söylemişlerdir. Toplayıcı üzerinde toplanan liflerin iç katmanındaki çözücü atmosferik basıncın etkisiyle buharlaşır ve lifler yassı forma dönüşür. PA6.6 polimeri için uygulanan elektrospin parametrelerinden TCD değeri 6 cm'dir. Yani polimer jetinin uçuş mesafesi kısadır. Bununla birlikte uygulanan voltaj ise 30 kV'dir. Ayrıca kullanılan çözeltinin yüksek iletkenlik değeri de göz önüne alındığında, özellikle düşük RH değerlerinde polimer jetinin sadece dış kısmının hızlı bir şekilde katılaştığı ve iç kısmın tam katılaşmadan toplayıcı üzerinde veya toplayıcının hemen önünde nanoliflerin üretildiği ve akabinde içerdeki çözücünün uzaklaşarak liflerin yassı forma geldiği söylenebilir. Ayrıca yassı nanoliflerde, liflerin birbirlerine yapışma özelliklerinin de daha fazla olduğu Şekil 4.42 ve 4.43'ten rahatlıkla görülebilir. Yine bu durum da çözücünün tam olarak buharlaşmadan nanoliflerin toplayıcı üzerinde toplanmasından kaynaklanmasıyla açıklanabilir.

Tüm RH değerleri için boncuk oluşumunun gözlemlenmediği nanolif tabakaları elde edilmiştir. Ayrıca tüm RH değerleri için gözenekli nanolif oluşumu da gerçekleşmemiştir. Genel olarak tüm RH değerlerinde düzgün yüzeyli nanolifler üretilmiştir.

Şekil 4.44'te ortalama nanolif çaplarının bağıl neme göre değişimleri gösterilmiştir.



Şekil 4.44. Ortalama PA6.6 nanolif çaplarının bağıl neme göre değişimleri

Çizelge 4.16'da tüm sıcaklık ve bağıl nem değerleri için hesaplanan ortalama nanolif çapları verilmiştir.

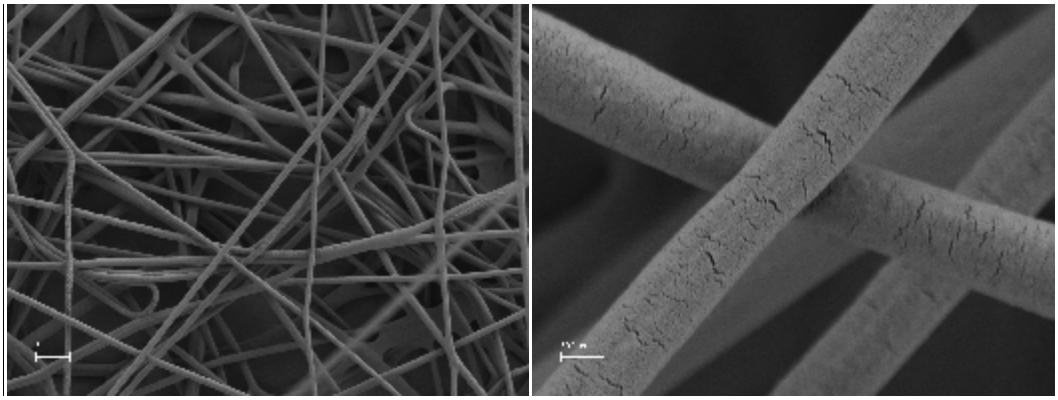
Çizelge 4.16. Çevresel parametreler bazlı PA6.6 nanoliflerinin ortalama çapları(nm) ve çap varyasyonları(nm)

Sıcaklık (ºC)	**Bağıl Nem**					
	%20	**%30**	**%40**	**%50**	**%60**	**%70**
10	995 ± 88	831 ± 78	754 ± 65	701 ± 102	604 ± 63	474 ± 85
15	977 ± 201	814 ± 93	734 ± 87	659 ± 40	532 ± 67	433 ± 73
20	941 ± 153	711 ± 54	629 ± 73	572 ± 67	480 ± 82	415 ± 59
25	1193 ± 164	942 ± 136	623 ± 67	566 ± 66	456 ± 109	380 ± 72
30	1257 ± 288	1131 ± 146	809 ± 119	712 ± 101	535 ± 99	430 ± 64
35	1409 ± 278	1251 ± 211	906 ± 143	740 ± 142	601 ± 114	513 ± 100

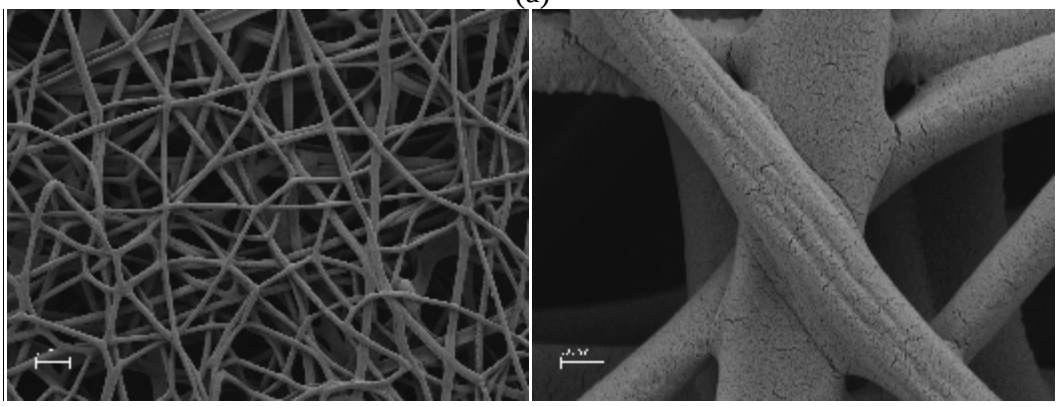
PA6.6 nanoliflerinin ortalama çaplarının, tüm sıcaklık değerleri için bağıl nemin artmasıyla beraber azaldığı görülmektedir (Şekil 4.44). Bu sonuçlar polietilen oksit (PEO), polivinil pirolidon (PVP), polyamid 6 (PA6), polyamid 4.6 (PA4.6) ve polyamid 6.9 (PA6.9) nanolifleri ilen yapılan çalışmalarla paralellik göstermektedir

(Tripatanasuwan ve ark., 2007; De Vrieze ve ark., 2009; De Schoenmaker ve ark., 2013; De Vrieze ve ark., 2011; Cai ve Gevelber, 2013; De Schoenmaker v ark., 2013). PA6.6 polimeri elde edilen bu sonuçlar, buharlaşma hızıyla açıklanabilir. Yüksek bağıl nem değerlerinde kabin içindeki havada bulunan su miktarı fazladır. Yüksek su miktarı da polimer jetinin katılaşma işlemini yavaşlatmaktadır. Böylece polimer jetinin uçuş süresi artmakta ve daha uzun süreli bir çekim işlemi gerçekleşmektedir. Çekim arttıkça da nanolifler incelmektedir. Çap varyasyonu olarak bakıldığında, düşük nem değerinde üretilen yassı nanoliflerde varyasyon daha yüksek oranda görülmektedir (Çizelge 4.16).

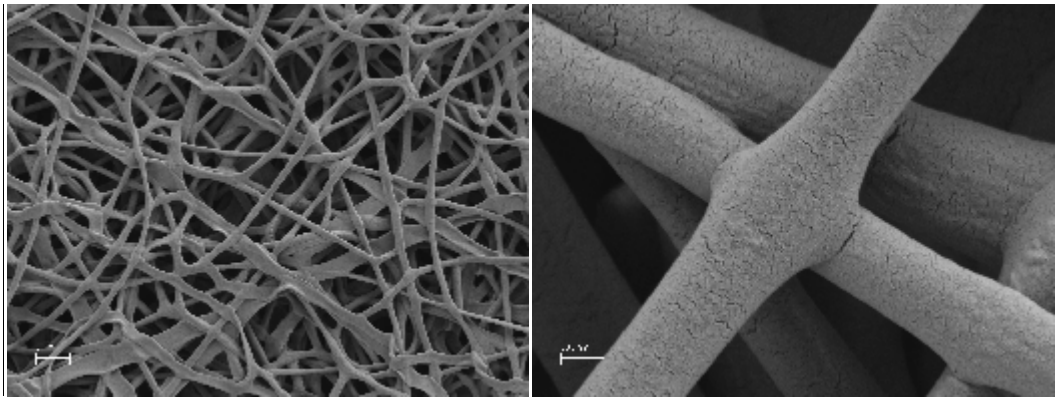
PA6.6 nanoliflerinin %20 RH değerinde sıcaklık bazlı FESEM görüntüleri Şekil 4.45'te verilmiştir.



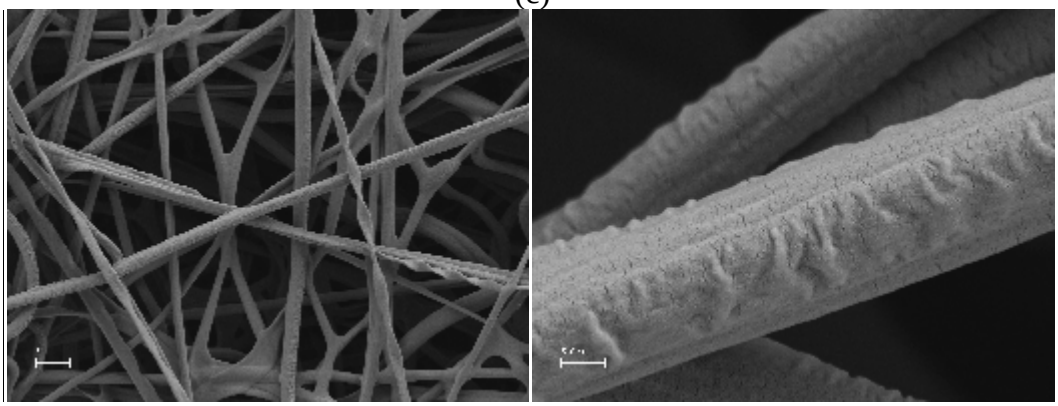
(a)



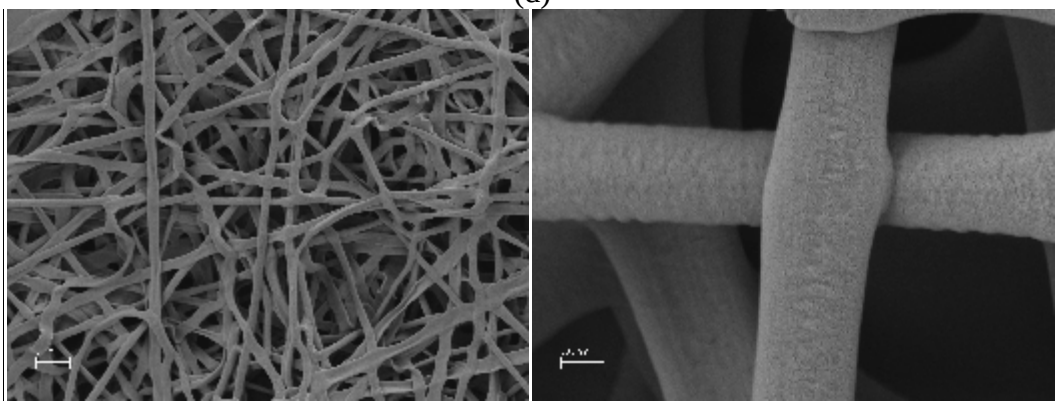
(b)



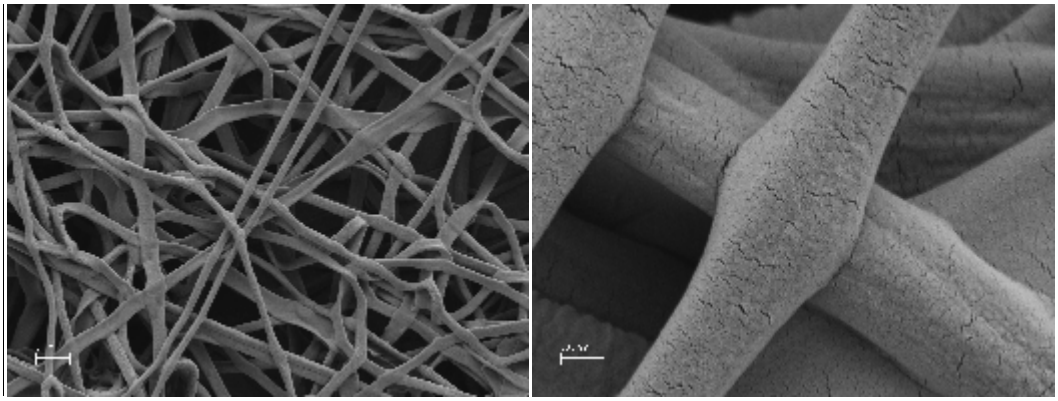
(c)



(d)



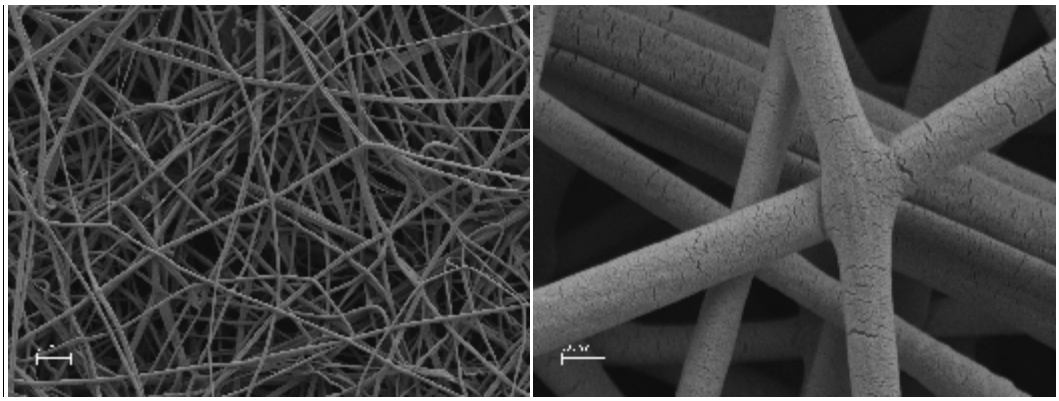
(e)



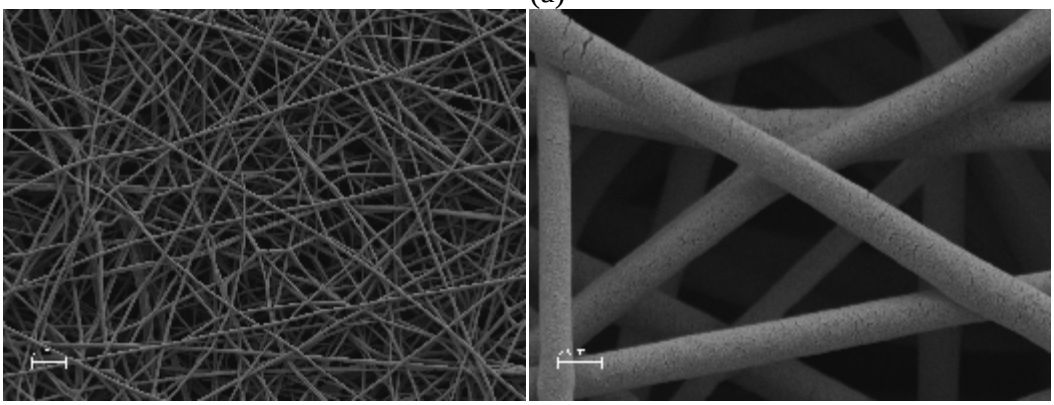
(f)

Şekil 4.45. PA6.6 nanoliflerinin %20 bağıl nem için farklı sıcaklık değerlerindeki FESEM görüntüleri:(a) 10 ºC, (b) 15 ºC, (c) 20 ºC, (d) 25 ºC, (e) 30 ºC, (f) 35 ºC.

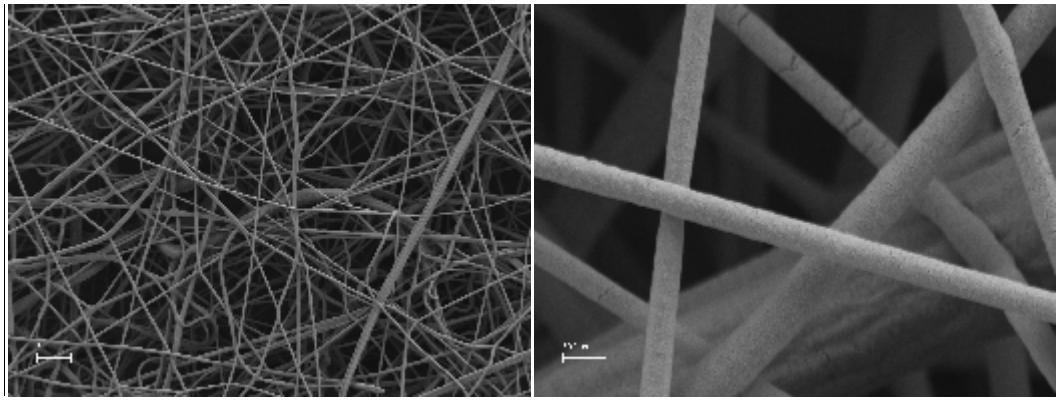
PA6.6 nanoliflerinin %70 RH değerinde sıcaklık bazlı FESEM görüntüleri Şekil 4.46'da verilmiştir.



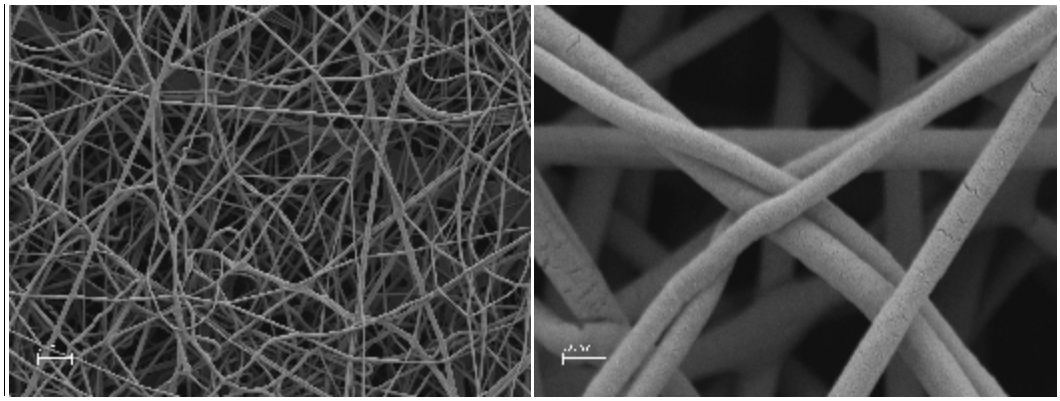
(a)



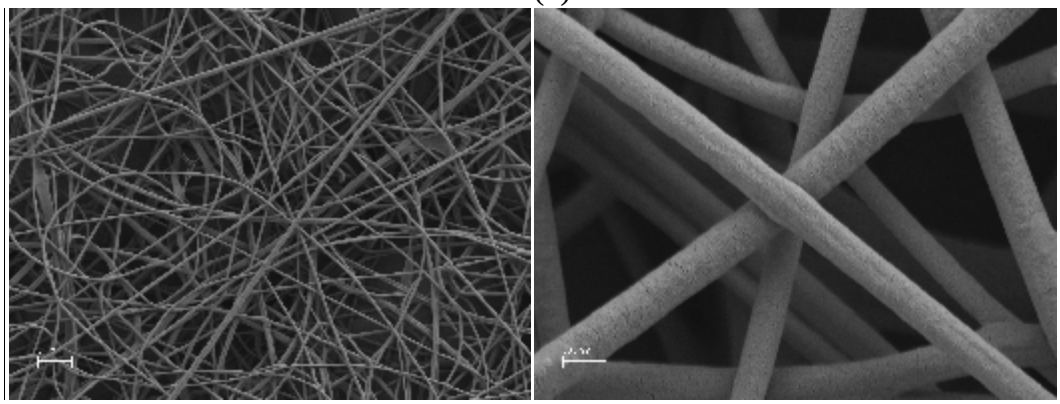
(b)



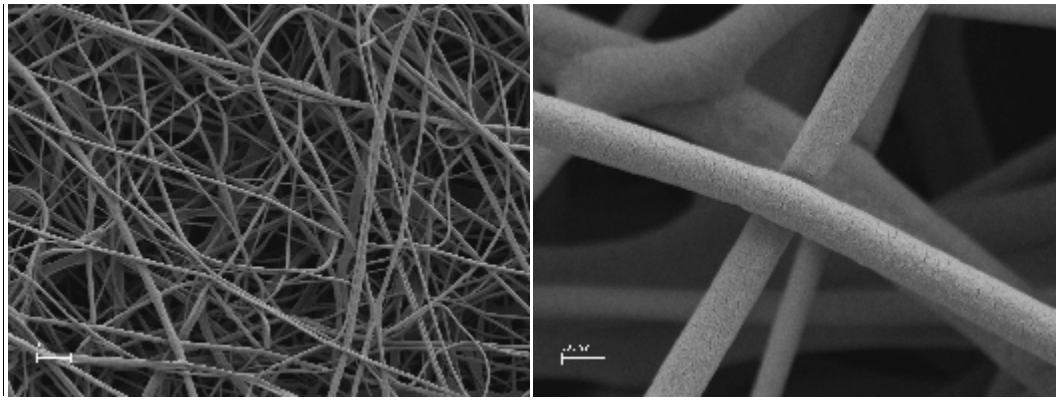
(c)



(d)



(e)



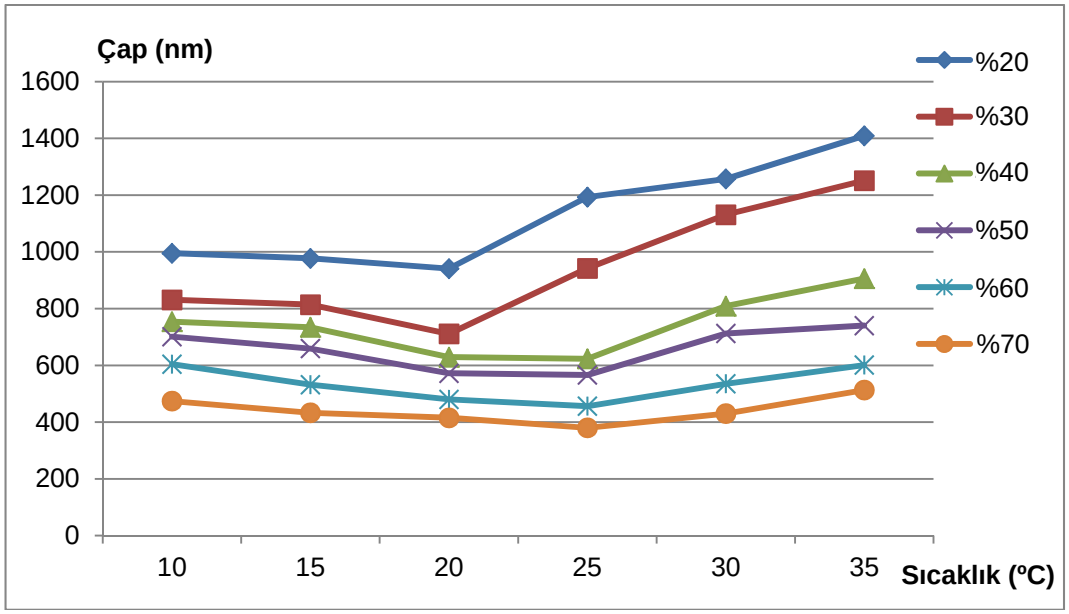
(f)

Şekil 4.46. PA6.6 nanoliflerinin %70 bağıl nem için farklı sıcaklık değerlerindeki FESEM görüntüleri:(a) 10 ºC, (b) 15 ºC, (c) 20 ºC, (d) 25 ºC, (e) 30 ºC, (f) 35 ºC .

Şekil 4.45 ve 4.46 incelendiğinde, düşük RH değerleri (%20, %30) için elde edilen yassı formda nanoliflerin sıcaklığın artmasıyla arttığı görülmektedir. Bu artışın sebebi olarak, sıcaklığın artmasının buharlaşmayı daha da hızlandırması olduğu söylenebilir. Sıcaklık artışı ile polimer jetinin dış katmanındaki deri tabakası daha kolay oluşur. Ayrıca yassı nanoliflerde, liflerin birbirlerine yapışma özelliklerinin de daha fazla olduğu Şekil 4.46 ve 4.47'den rahatlıkla görülebilir. Yine bu durum da çözücünün tam olarak buharlaşmadan nanoliflerin toplayıcı üzerinde toplanmasından kaynaklanmasıyla açıklanabilir.

Tüm sıcaklık değerleri için boncuk oluşumu gözlemlenmemiştir. Ayrıca tüm sıcaklık değerleri için gözenekli nanolif oluşumu da gerçekleşmemiştir. Genel olarak tüm sıcaklık değerlerinde düzgün yüzeyli nanolifler üretilmiştir.

Şekil 4.47'de ortalama nanolif çaplarının sıcaklığa göre değişimleri gösterilmiştir.

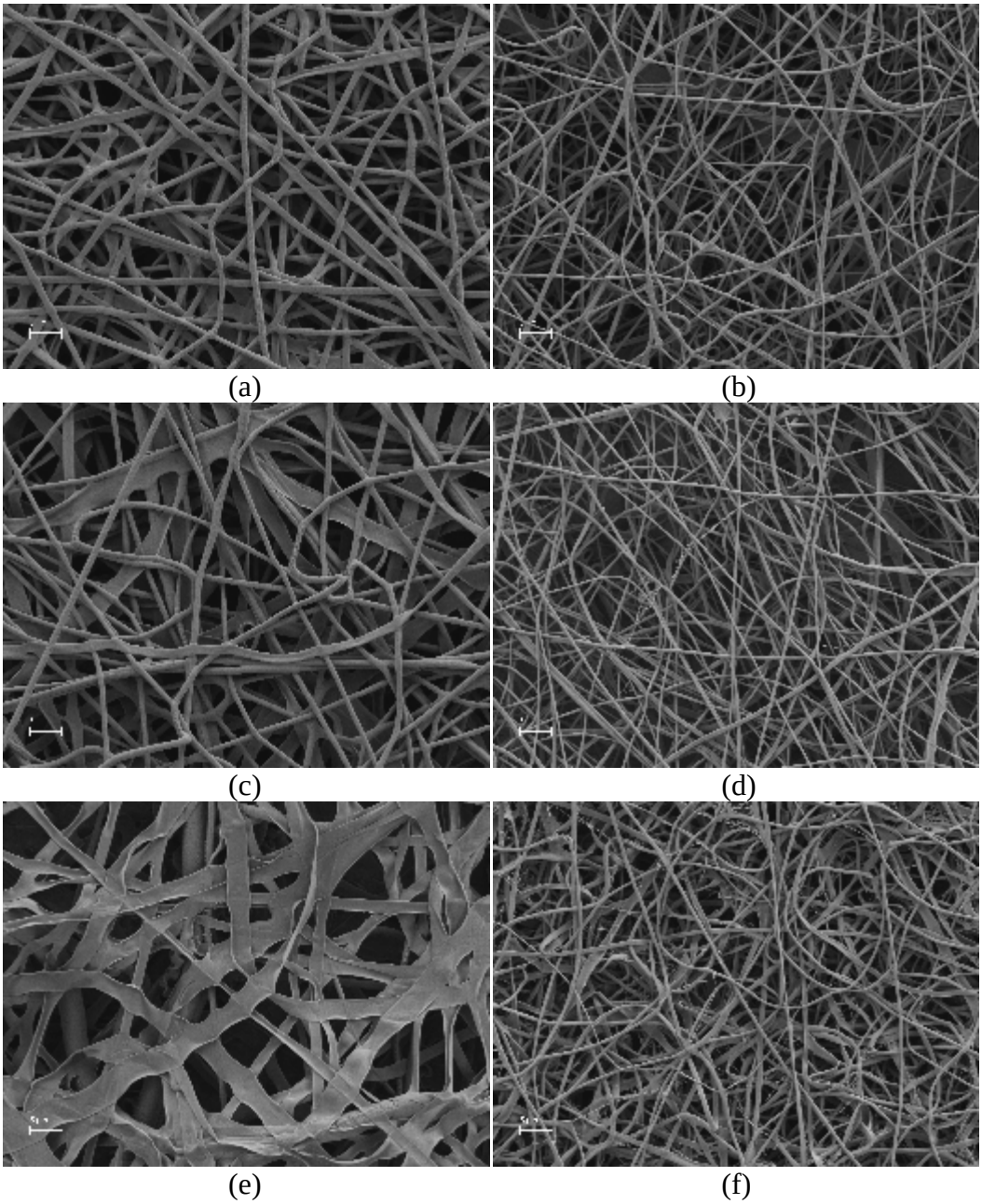


Şekil 4.47. Ortalama PA6.6 nanolif çaplarının sıcaklığa göre değişimleri

Şekil 4.47'den görüldüğü üzere tüm RH değerleri için, sıcaklık artarken ortalama lif çapları önce azalmaktadır sonra artmaktadır. %20 ve %30 RH değerleri için ortalama nanolif çapında azalma 20 ºC'ye kadar görülürken, diğer RH değerlerinde ortalama nanolif çaplarındaki azalma 25 ºC'ye kadar görülmektedir. Polimer çözeltilerinin viskozitesi ve yüzey geriliminin, sıcaklık arttıkça azaldığı bilinmektedir (Mit-uppatham ve ark., 2004; Huang ve ark., 2008). Sıcaklığın artmasıyla beraber bu değerlerin azalması, polimer jetine uygulanan elektrik yükünün etkinliğini arttıracak ve jetin daha çok çekilmesine neden olacaktır. Çekimin artması da üretilen liflerin incelmesine neden olduğu söylenebilir. Ortalama nanolif çaplarının belli bir sıcaklık değerinden sonra artmasının sebebi, çalışmada uygulanan kısa mesafe değeri olabilir. Artan sıcaklık değeri uygulanan elektrik yükünün etkinliğini önemli derecede yükseltecek ve polimer jetinde hızlı katılaşma meydana gelecektir. Ortalama çaplardaki artış oranının özellikle düşük RH değerlerinde daha yüksek oranlarda gerçekleşmesi, bu tezi desteklemektedir. Çünkü düşük RH değerlerinde ortamdaki su molekülleri sayısı azdır ve uygulanan yükteki kayıplar da az olacaktır. Yani düşük RH değerlerinde polimer jeti daha güçlü bir elektrik alana maruz kalmaktadırlar.

4.3.3. Çevresel Parametrelerin Çözücü Karışım Oranına Göre PA6.6 Nanoliflerinin Morfolojilerine Etkileri (Grup No:2)

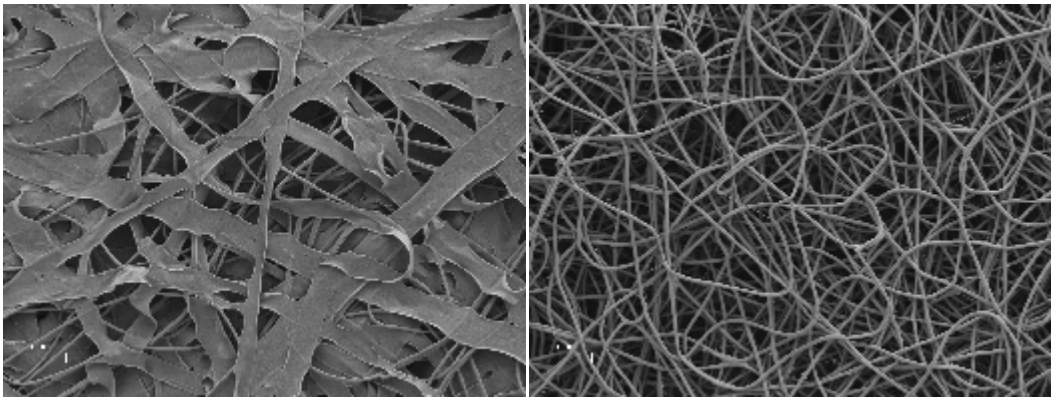
Çizelge 3.3'te belirtilen değerlere göre yapılan deneyler sonucunda elde edilen PA6.6 nanoliflerinin, 25 ºC'deki %30 ve %70 RH bazlı FESEM görüntüleri Şekil 4.48'de örnek olarak verilmiştir.



(a) (b)

(c) (d)

(e) (f)



(g) (h)

Şekil 4.48. PA6.6 nanoliflerinin 25 ºC için farklı bağıl nem ve FA/AcOH çözücü karışım oranlarındaki FESEM görüntüleri:(a) %30 RH, 60/40(FA/AcOH), (b) %70 RH, 60/40(FA/AcOH), (c) %30 RH, 70/30(FA/AcOH), (d) %70 RH, 70/30(FA/AcOH), (e) %30 RH, 85/15(FA/AcOH), (f) %70 RH, 85/15(FA/AcOH), (g) %30 RH, 100/0(FA/AcOH), (h) %70 RH, 100/0(FA/AcOH).

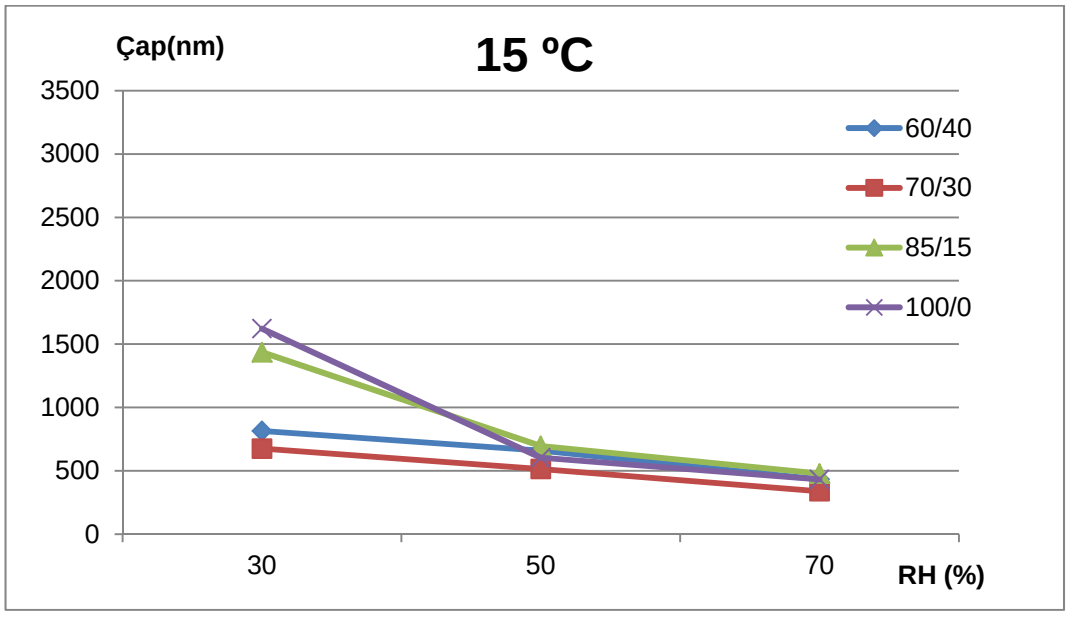
Şekil 4.48 incelendiğinde, %30 RH değeri için nanoliflerin yassı formda oluştuğu görülmektedir. Tüm çözücü karışım oranları değerinde, bağıl nem değeri azaldıkça üretilen nanoliflerin yassı formda oluşması artmaktadır. Yassı formda lif oluşumu, çözücü karışımındaki asetik asit oranı azaldıkça artmaktadır. Bunun da asetik asidin formik aside göre daha düşük dielektrik katsayısına sahip olmasından (bakınız Çizelge 3.5) kaynaklandığı rahatlıkla söylenebilir. Asetik asit oranı azaldıkça çözeltinin iletkenlik değeri artmaktadır (Şekil 4.39). Bu nedenle uygulanan elektrostatik yükün etkinliği düşük asetik asit oranında daha yüksek olmaktadır. Böylece hızlı kuruma olayı daha fazla olmaktadır. Bir önceki bölümde ortaya konan ani kuruma tezini bu sonuçlar da desteklemektedir. Yine tüm karışım oranları için üretilen yassı nanoliflerde, liflerin birbirlerine yapışma özelliklerinin de daha fazla olduğu Şekil 4.48'den rahatlıkla görülebilir.

Tüm RH değerleri için boncuk oluşumunun gözlemlenmediği nanolif tabakaları elde edilmiştir. Ayrıca tüm RH değerleri için gözenekli nanolif oluşumu da gerçekleşmemiştir. Genel olarak tüm RH değerlerinde düzgün yüzeyli nanolifler üretilmiştir. Çizelge 4.17'de PA6.6 nanoliflerinin ortalama çapları ve çap varyasyonları çözücü karışım oranı ve çevresel parametreler bazlı olarak verilmiştir.

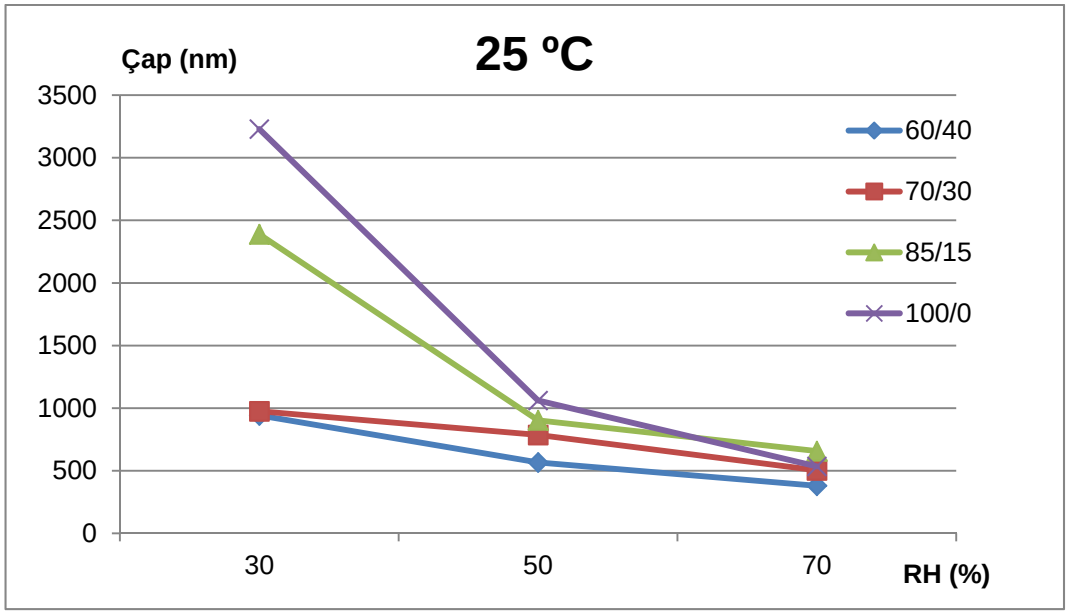
Çizelge 4.17. Çözücü karışım oranı ve çevresel parametreler bazlı PA6.6 nanoliflerinin ortalama çapları(nm) ve çap varyasyonları(nm)

Sıcaklık (ºC)	FA/AcOH	Bağıl nem		
		%30	%50	%70
15	60/40	814 ± 93	659 ± 40	433 ± 73
	70/30	675 ± 99	514 ± 66	339 ± 68
	85/15	1436 ± 331	696 ± 171	478 ± 112
	100/0	1622 ± 607	603 ± 113	432 ± 68
25	60/40	942 ± 136	566 ± 66	380 ± 72
	70/30	975 ± 215	786 ± 275	503 ± 128
	85/15	2389 ± 785	903 ± 371	657 ± 177
	100/0	3229 ± 788	1061 ± 350	534 ± 31
35	60/40	1251 ± 211	740 ± 142	513 ± 100
	70/30	1623 ± 279	905 ± 329	609 ± 88
	85/15	2526 ± 951	1092 ± 442	720 ± 242
	100/0	3465 ± 861	1577 ± 616	623 ± 226

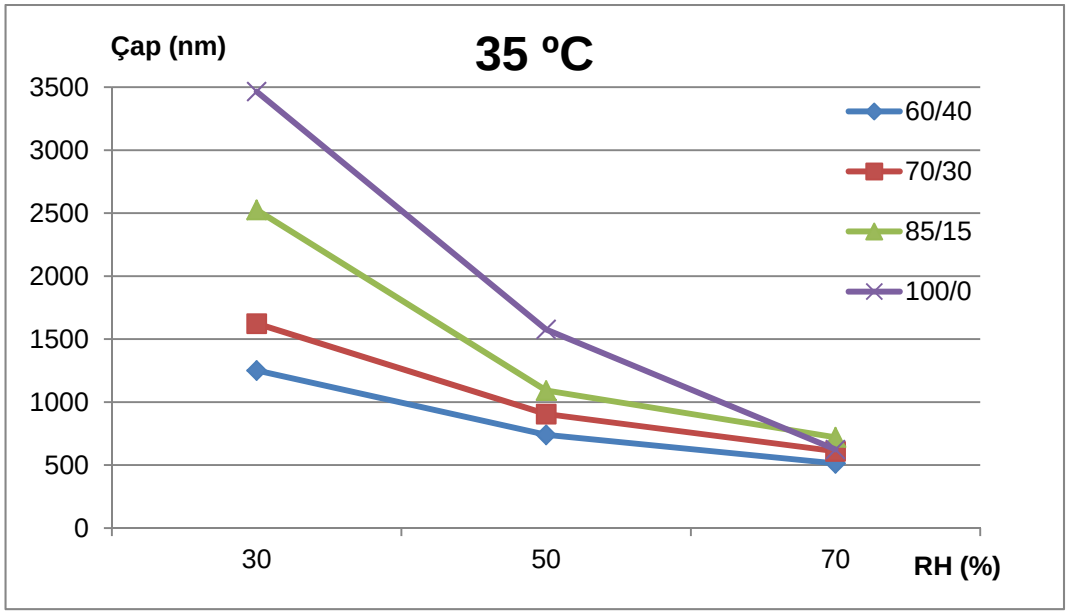
Şekil 4.49'da 15 ºC, 25 ºC ve 35 ºC sıcaklıklar için çözücü karışım oranı ve bağıl nem bazlı ortalama nanolif çap değişimleri gösterilmektedir.



(a)



(b)



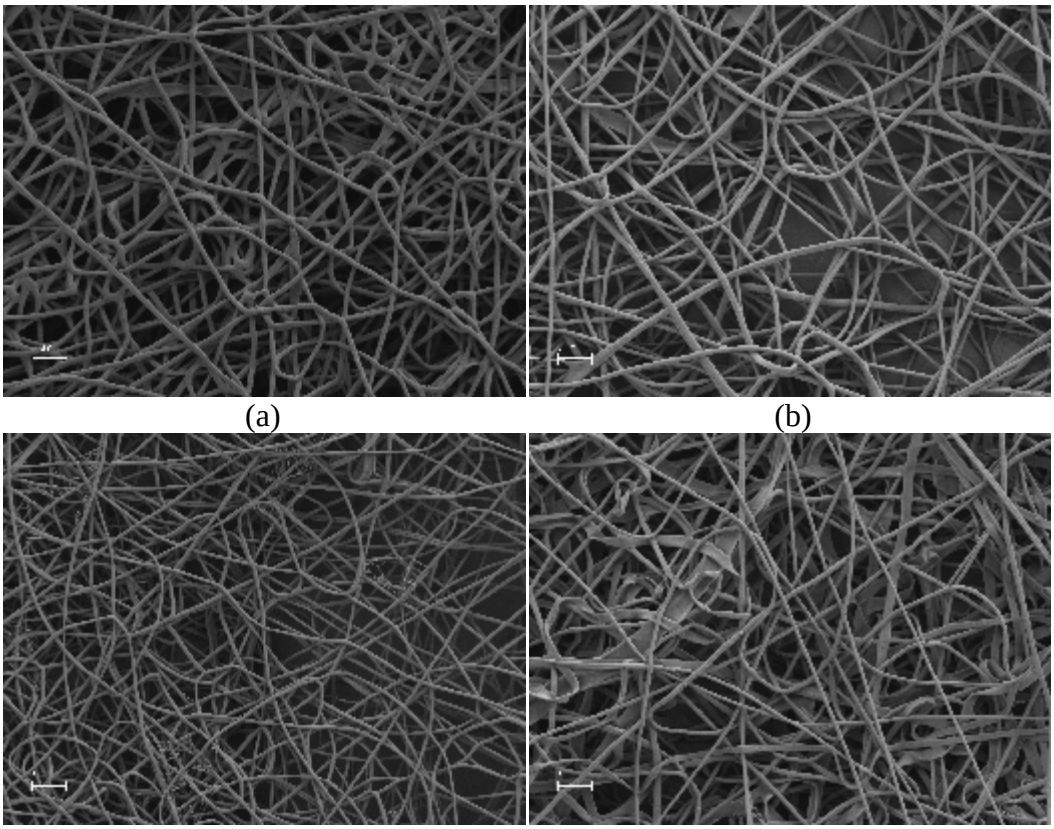
(c)

Şekil 4.49. Çözücü karışım oranı (FA/AcOH) ve bağıl nem bazlı ortalama PA6.6 nanolif çap değişimleri: (a) 15 ºC, (b) 25 ºC, (c) 35 ºC.

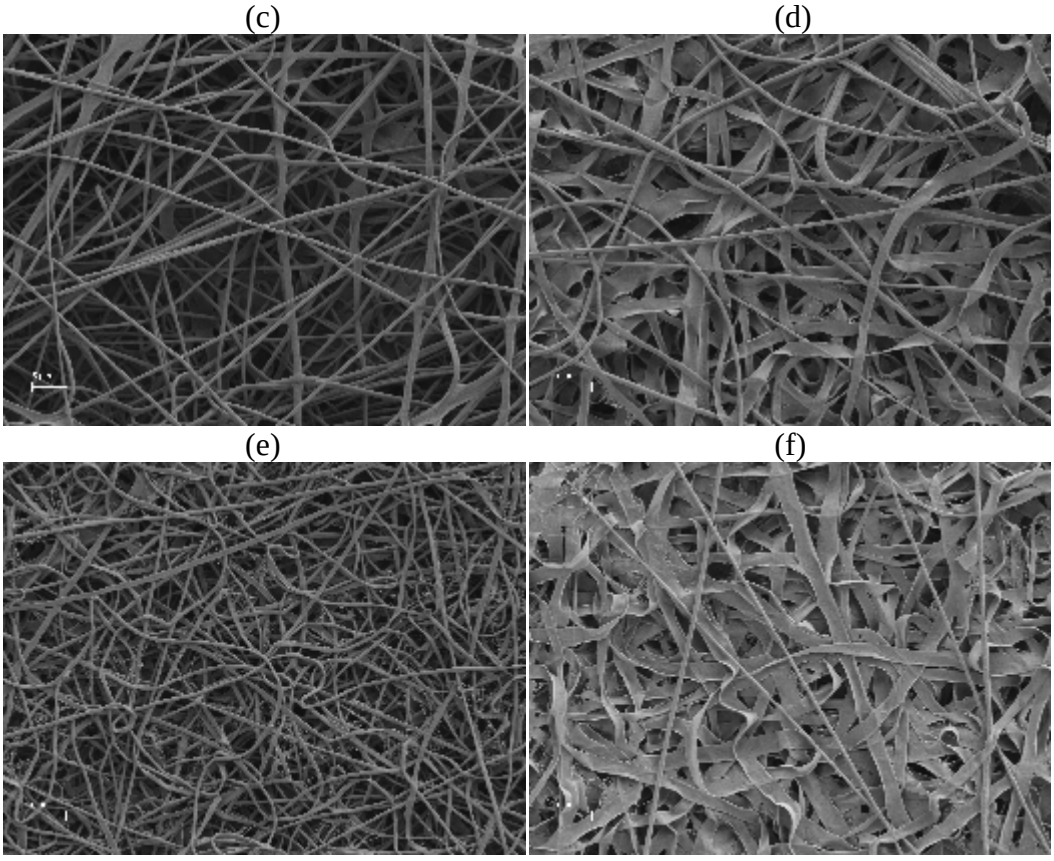
Aynı bağıl nem değeri için çözücü karışımındaki formik asit oranının artmasının, özellikle yassı nanolif yapısının görüldüğü şartlarda(yüksek sıcaklık ve düşük nem değerlerinde) liflerin kalınlaşmasına neden olduğu görülmüştür. Çizelge 4.17'de verilen ortalama nanolif çapları incelendiğinde, 25 ºC ve 35 ºC'de %30 ve %50 RH için ortalama çaplardaki artış görülmektedir. Ortalama çaplardaki artış

eğilimi, formik asit oranın artmasıyla çözeltinin iletkenliğinin artmasına bağlı olarak ani kurumaya neden olmasıyla açıklanabilir. İletkenlik artışının, polimer jetinin daha çok çekilmesine ve liflerin incelmesine neden olduğu göz önüne alınırsa, yassı nanolif görülmeyen veya yassı/dairesel karışık olarak üretilen PA6.6 nanolifleri için net bir azalma eğilimi veya artma eğilimi olmaması; ani kuruma ve çekme-uzama arasındaki zıtlıktan kaynaklandığı söylenebilir. Bağıl nemin artmasının tüm çözücü karışım oranı değerleri için ortalama nanolif çaplarının azalmasına neden olduğu görülmektedir (Şekil 4.49). Bağıl nem değerinin %30'dan %70'e çıkarılmasından dolayı ortalama nanolif çaplarındaki azalmanın en çok %100'lük formik asit oranı değerinde olduğu görülmektedir. Örneğin, 35 ºC'de %30 RH'den 70% RH değerine çıkıldığında 60/40, 70/30, 85/15, 100/0 formikasit/asetik asit çözücü karışım oranı değerleri için ortalama nanolif çap azalma oranları sırasıyla %59, %62, %71 ve %82 olarak gerçekleşmiştir.

PA6.6 nanoliflerinin %50 RH'deki 15 ºC ve 35 ºC bazlı FESEM görüntüleri Şekil 4.50'de örnek olarak verilmiştir.



(a) (b)

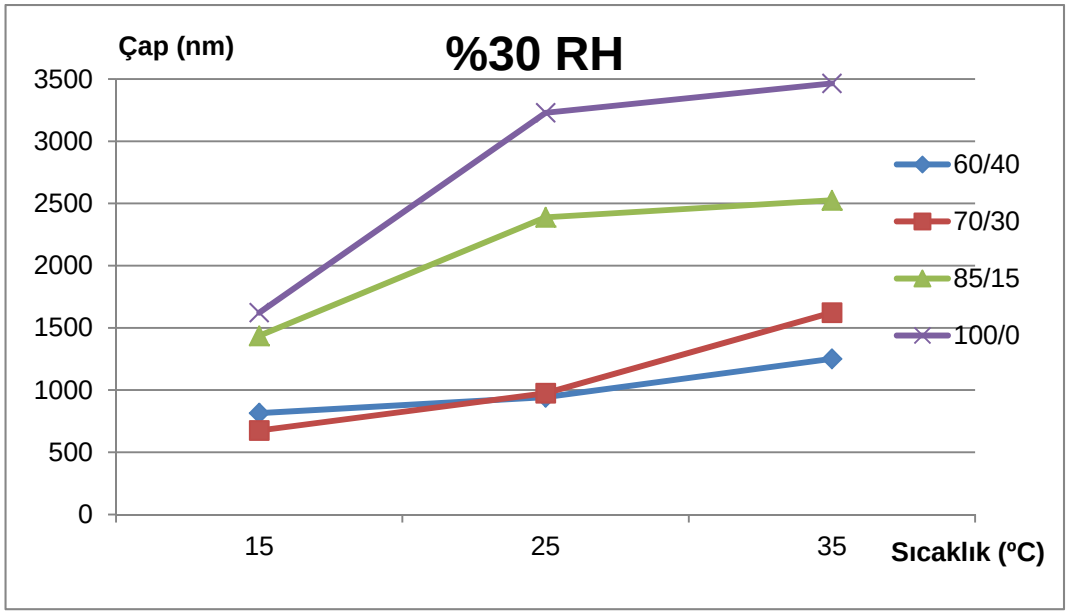


Şekil 4.50. PA6.6 nanoliflerinin %50 RH için farklı sıcaklık ve çözücü karışım oranlarındaki FESEM görüntüleri:(a) 15 ºC, 60/40(FA/AcOH), (b) 35 ºC, 60/40(FA/AcOH), (c) 15 ºC, 70/30(FA/AcOH), (d) 35 ºC, 70/30(FA/AcOH), (e) 15 ºC, 85/15(FA/AcOH), (f) 35 ºC, 85/15(FA/AcOH), (g) 15 ºC, 100/0(FA/AcOH), (h) 35 ºC, 100/0(FA/AcOH).

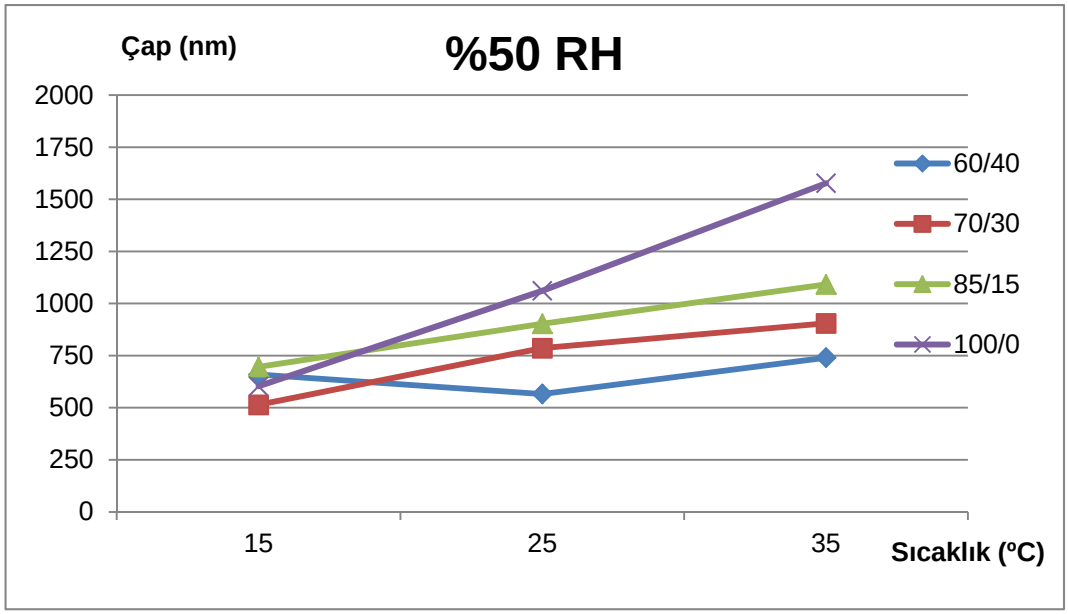
Şekil 4.50 incelendiğinde, tüm çözücü karışım oranları değerinde, sıcaklık arttıkça üretilen nanoliflerin yassı formda oluşması artmaktadır. Tüm sıcaklık değerleri için yassı formda lif oluşumu, çözücü karışımındaki asetik asit oranı azaldıkça artmaktadır. Şekil 4.50'deki FESEM görüntüleri incelendiğinde 15 ºC'den 35 ºC'ye çıkıldığında, üretilen nanoliflerin kesit yapısının asetik asit oranı azaldıkça arttığı rahatlıkla görülmektedir. Yine tüm karışım oranları için üretilen yassı nanoliflerde, liflerin birbirlerine yapışma özelliklerinin de daha fazla olduğu Şekil 4.30'dan görülebilir. Tüm sıcaklık değerleri için boncuk oluşumunun gözlemlenmediği nanolif tabakaları elde edilmiştir. Ayrıca tüm sıcaklık için

gözenekli nanolif oluşumu da gerçekleşmemiştir. Genel olarak tüm sıcaklık düzgün yüzeyli nanolifler üretilmiştir.

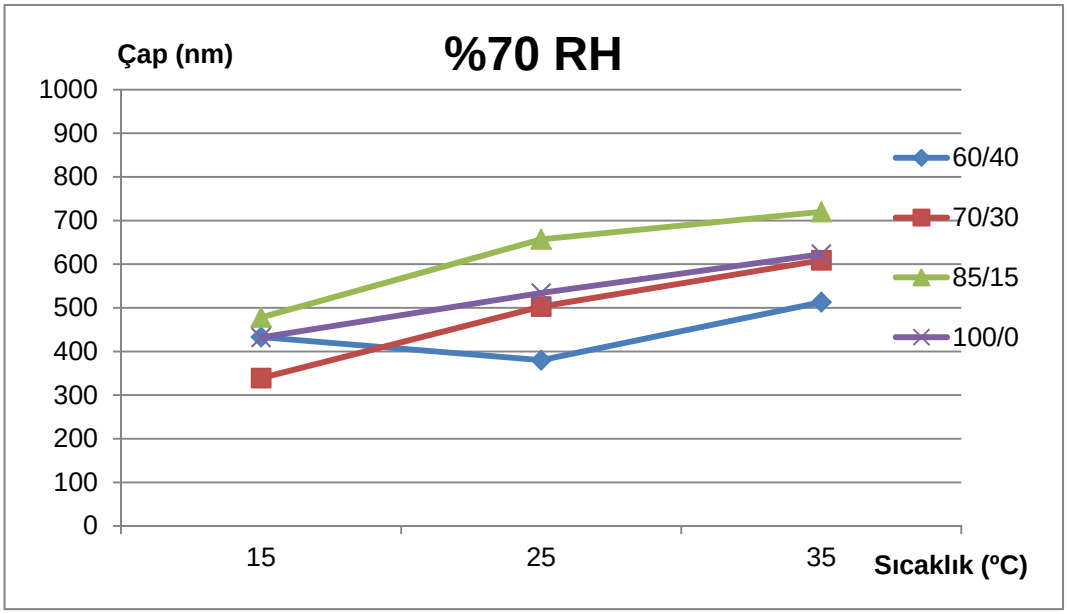
Şekil 4.51'de %30, %50 ve %70 RH değerleri için FA/AcOH çözücü karışım oranı ve sıcaklık bazlı ortalama nanolif çap değişimleri gösterilmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.51. Çözücü karışım oranı (FA/AcOH) ve sıcaklık bazlı ortalama PA6.6 nanolif çap değişimleri: (a) %30 RH, (b) %50 RH, (c) %70 RH.

Şekil 4.51'de verilen ortalama çap grafikleri incelendiğinde, ortalama nanolif çaplarının, 60/40 formik asit/asetik asit çözücü karışım oranı haricindeki diğer üç karışım oranı için tüm bağıl nem değerlerinde sıcaklık artışıyla birlikte arttığı görülmektedir. 60/40 çözücü oranı için ise sıcaklık artarken ortalama nanolif çapları önce azalma sonra da artma eğilimi göstermiştir. Bu eğilim sadece yüksek bağıl nem değerleri (%50 ve %70) için söz konusu olmuştur. 60/40 çözücü karışım oranının ortalama nanolif çapına etkisinin, yassı nanolif formunun görüldüğü %30 bağıl nem değerinde, diğer karışım oranlarına paralel olduğu görülmektedir. Asetik asit oranın az olduğu 70/30, 85/15 ve 100/0 karışım oranlarında ortalama nanolif çapının sıcaklıkla berber artıyor olmasının sebebi olarak artan çözücü iletkenliğine bağlı olarak hızlı kuruma etkisin ağır bastığı söylenebilir. Ortalama nanolif çaplarının artış oranları açısından bakıldığında, örnek olarak %50 RH değerinde 15 ºC'den 35 ºC'ye çıkıldığında 60/40, 70/30, 85/15, 100/0 formikasit/asetik asit çözücü karışım oranı değerleri için ortalama nanolif çap artış oranları sırasıyla %112, %176, %156 ve %261 olarak gerçekleşmiştir.

4.3.4. Çevresel Parametrelerin PA6.6 Nanoliflerine Etkilerinin İstatistiksel Olarak Değerlendirilmesi

Çizelge 4.18'de PA6.6 polimeri için gerçekleştirilen çalışmanın ANOVA tablosu verilmiştir.

Çizelge 4.18. PA6.6 polimeri için ANOVA tablosu

Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	p değeri
Model	639476203,78	62	10314132,32	131,113	0,000
Sıcaklık (A)	57083117,37	5	11416623,48	145,128	0,000
RH (B)	273491193,34	5	54698238,67	695,325	0,000
FA oranı (C)	105504767,19	3	35168255,73	447,060	0,000
AB	32414908,78	25	1296596,351	16,482	0,000
AC	18990881,97	6	3165141,00	40,235	0,000
BC	96580311,51	6	16096718,59	204,622	0,000
Hata	146475514,44	1862	78665,69		
Toplam	2320528504,00	1925			
Düzeltilmiş Toplam	785951718,21	1924			

İstatistiksel değerlendirmede uygulanan varyans analizi(ANOVA) sonucunda bağıl nem ve sıcaklık parametreleri, tekli ve birlikte olmak üzere üretilen PA6.6 nanoliflerinin ortalama çap değerine etki ettiği istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır ($p \leq 0,01$). Ayrıca, çözücü karışım oranı (FA karışım yüzdesi bazında analiz edilmiştir) parametresinin de ortalama çap üzerinde etkili olduğu istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır. Sıcaklık ve RH parametrelerinin çözücü karışım oranıyla birlikte ortalama çap üzerindeki ikili etkilerinin istatistiksel olarak anlamlı olduğu Çizelge 4.18'den görülmektedir. Çizelge 4.19'da PA6.6 polimeri için yapılan çalışmanın Pearson korelasyon katsayıları verilmiştir.

Çizelge 4.19. PA6.6 polimeri için Pearson korelasyon testi sonuçları

	Ortalama Çap
Sıcaklık	0,270**
RH	-0,520**
FA oranı	0,375**

**: 0,01 düzeyinde anlamlı çıkmıştır

Pearson korelasyon testine göre, çevresel parametrelerden RH değerinin artmasının ortalama nanolif çapını azalttığı istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır ($p \leq 0,01$). Sıcaklık parametresinin artmasının ise ortalama nanolif çapını arttırması yönünde etkili olduğu istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır ($p \leq 0,01$). Ayrıca FA karışım oranının artmasının ortalama çapı arttırdığı istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır ($p \leq 0,01$).

4.4. PSU Polimerine Ait Test Sonuçları

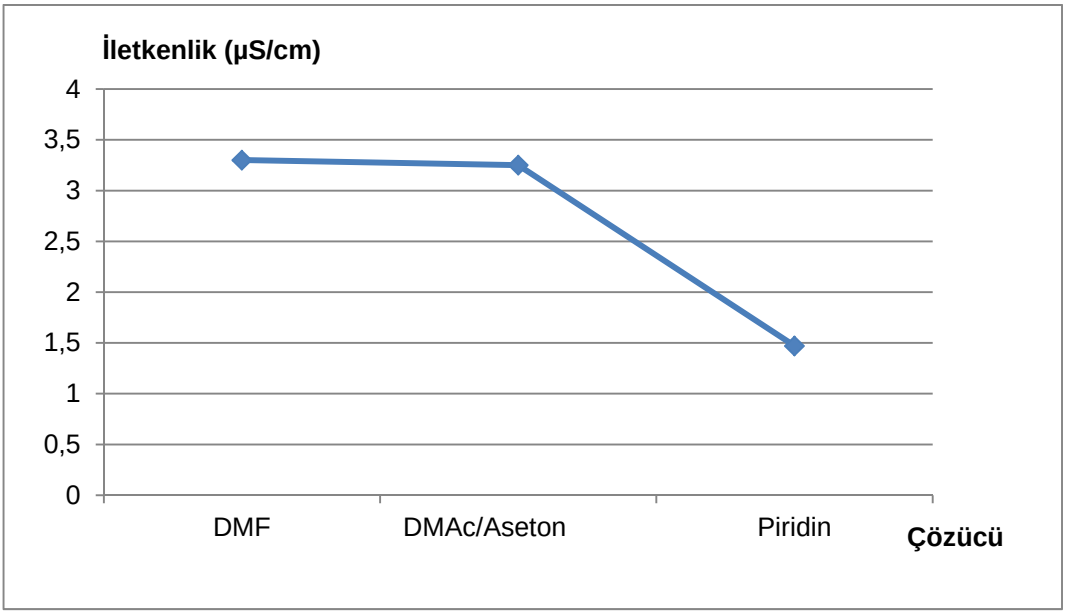
4.4.1. PSU Çözeltilerinin Test Sonuçları

PSU çözeltilerine uygulanan iletkenlik, viskozite ve yüzey gerilimi test sonuçları Çizelge 4.20'de verilmiştir.

Çizelge 4.20. PSU çözeltilerinin iletkenlik, viskozite, yüzey gerilimi sonuçları

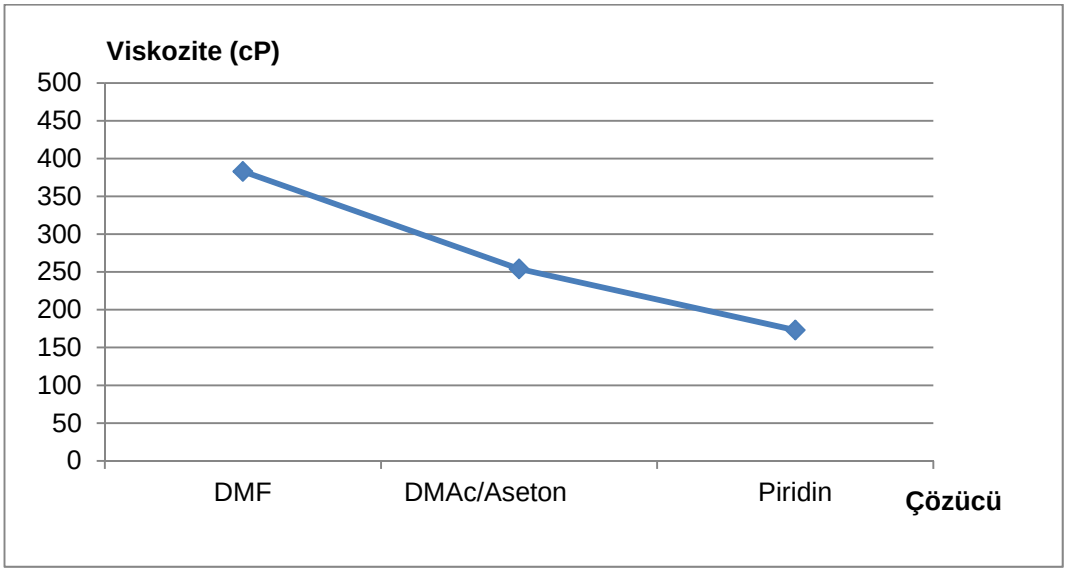
Konsantrasyon (%)	**Çözücü**	**İletkenlik (µS/cm)**	**Viskozite (cP)**	**Yüzey Gerilimi (mN/m)**
20	DMF	3,30	383	38,16
20	DMAc/Aseton (90/10)	3,25	254	36,55
20	Pridin	1,47	173	35,75

PSU çözeltilerinin farklı çözücülere göre iletkenlik, viskozite, yüzey gerilimi değişimleri sırasıyla Şekil 4.52, 4.53 ve 4.54'te verilmiştir.



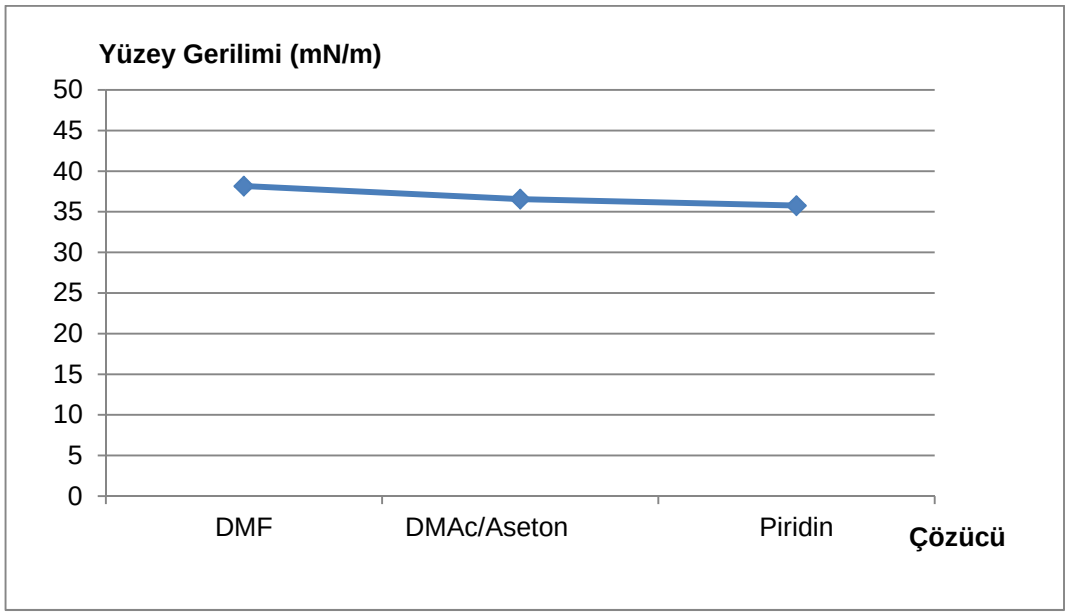
Şekil 4.52. PSU çözeltilerinin çözücü çeşidi-iletkenlik grafiği

Şekil 4.52'deki iletkenlik grafiği incelendiğinde, çözücü tipine bağlı olarak PSU çözeltileri için farklı iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Bunun temel sebebi Çizelge 3.5'te bazı teknik özellikleri verilen çözücülerin farklı dielektrik katsayısına sahip olmalarıdır. Dielektrik katsayısı sıralaması olarak yüksekten alçağa doğru sıralandığında birinci DMF, ikinci DMAc/aseton karışımı ve üçüncü olarak da pridin gelmektedir. Buna paralel bir iletkenlik ölçümü yapılmıştır.



Şekil 4.53. PSU çözeltilerinin çözücü çeşidi-viskozite grafiği

Şekil 4.53'deki viskozite grafiği incelendiğinde, DMF ile hazırlanan PSU çözeltisinin en yüksek viskoziteye, pridin ile hazırlanan PSU çözeltisinin ise en düşük viskoziteye sahip olduğu görülmektedir.

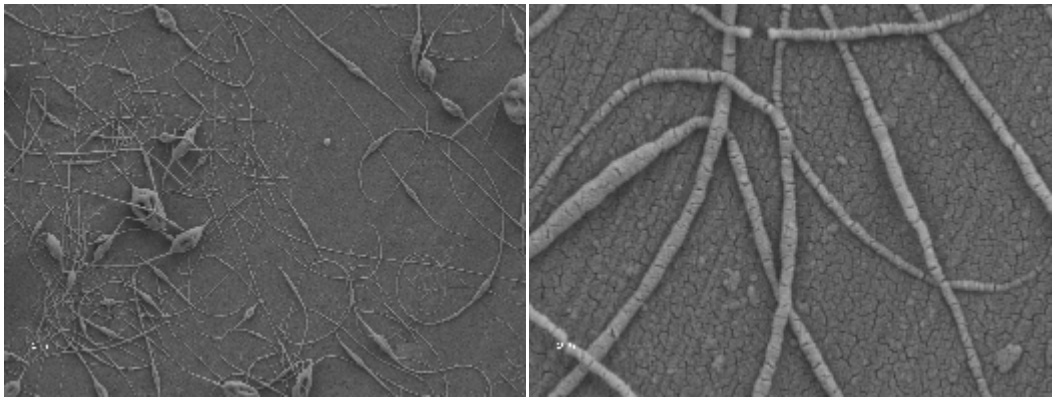


Şekil 4.54. PSU çözeltilerinin çözücü çeşidi-yüzey gerilimi grafiği

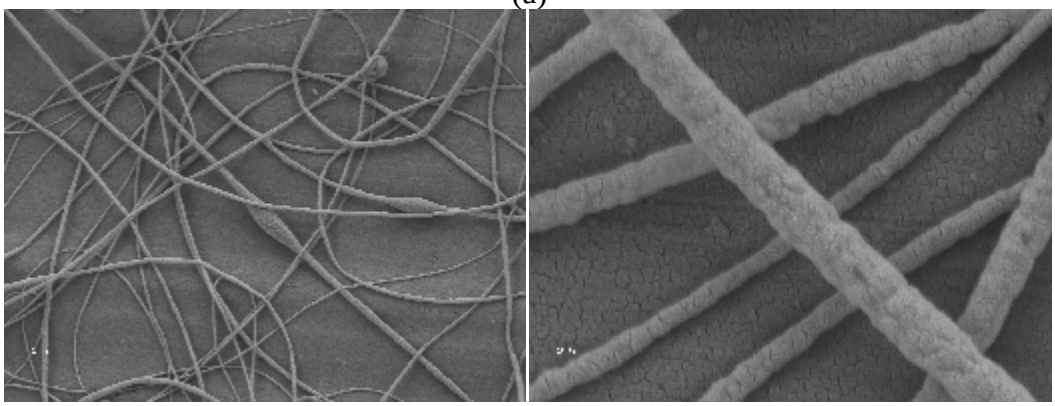
Şekil 4.54'te verilen yüzey gerilimi grafiğine göre, çözeltilerin yüzey gerilimi sıralaması DMF-DMAc/Aseton-Pridin olarak ölçülmüştür.

4.4.2. Çevresel Parametrelerin PSU Nanoliflerinin Morfolojilerine Etkileri (Grup No:1)

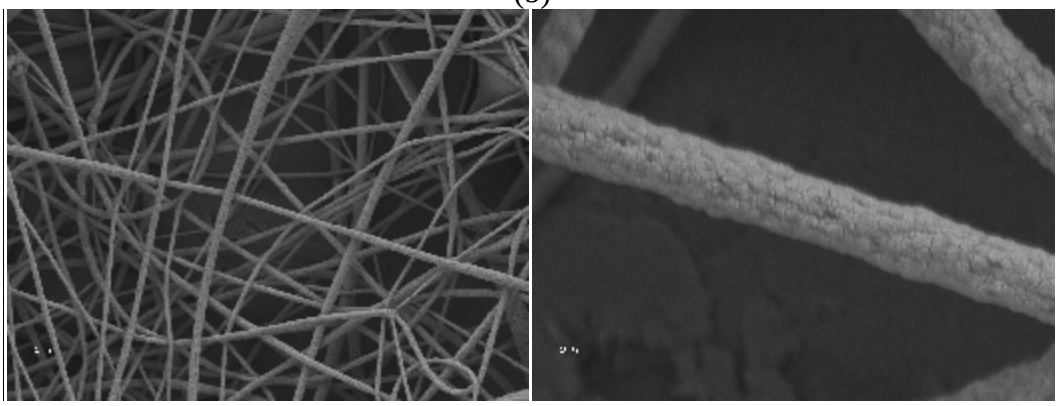
Çizelge 3.4'te belirtilen değerlere göre yapılan deneyler sonucunda elde edilen PSU nanoliflerinin 20 ºC'deki RH bazlı FESEM görüntüleri Şekil 4.55'te verilmiştir.



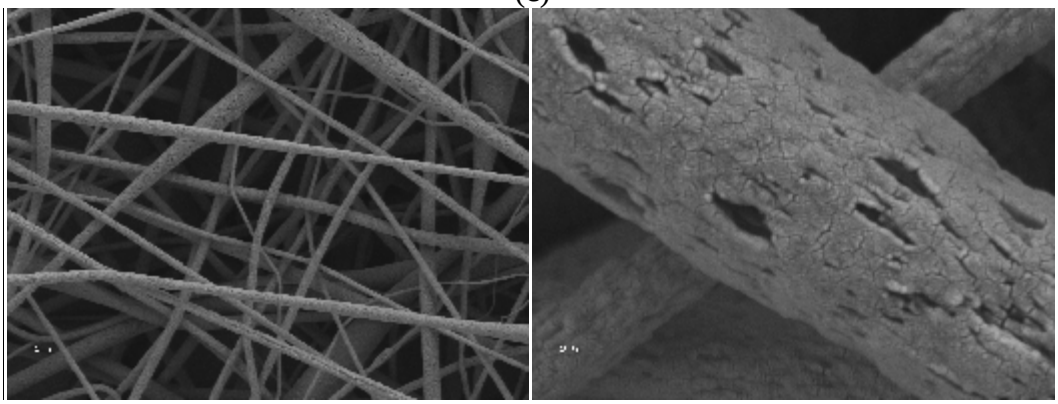
(a)



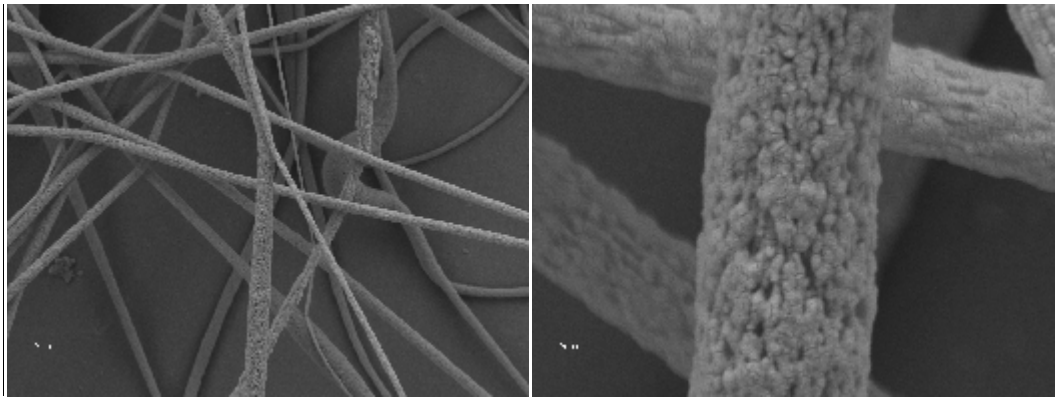
(b)



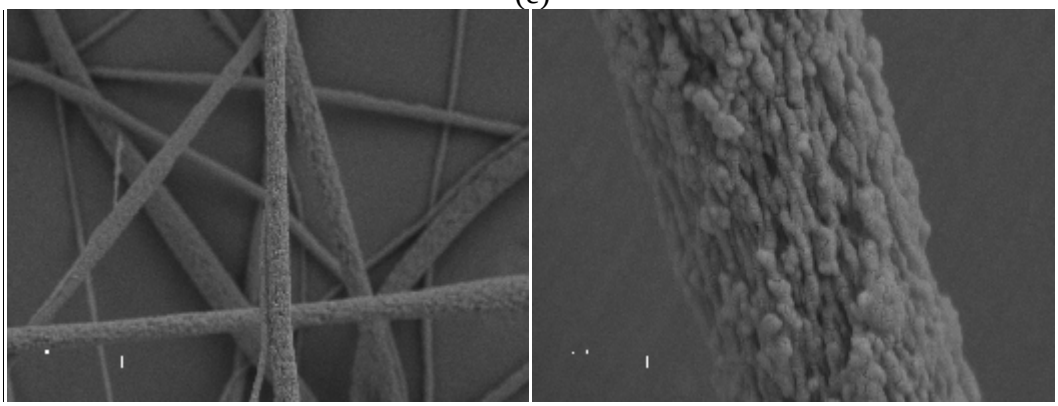
(c)



(d)



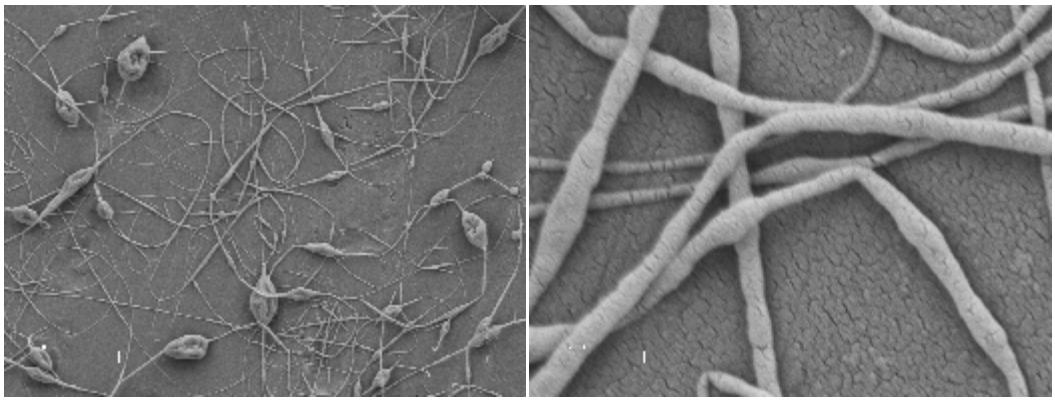
(e)



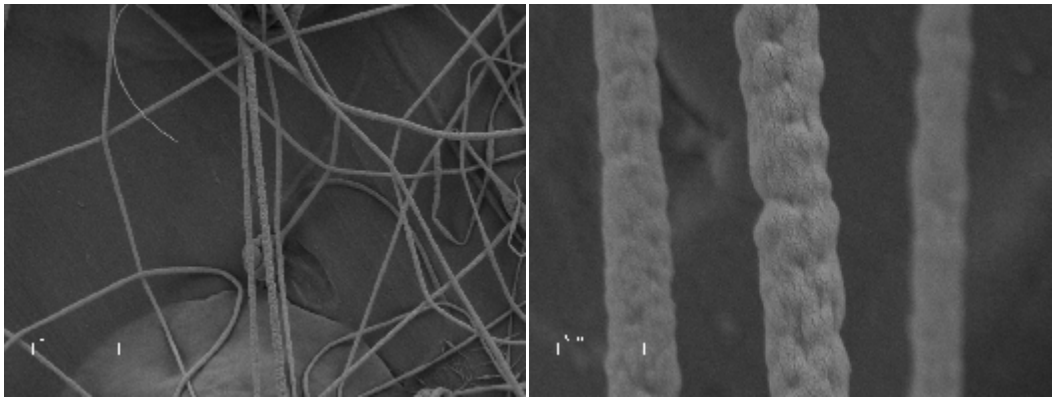
(f)

Şekil 4.55. PSU nanoliflerinin 20 ºC için farklı bağıl nem değerlerindeki FESEM görüntüleri:(a) %20, (b) %30, (c) %40, (d) %50, (e) %60 ,(f) %70.

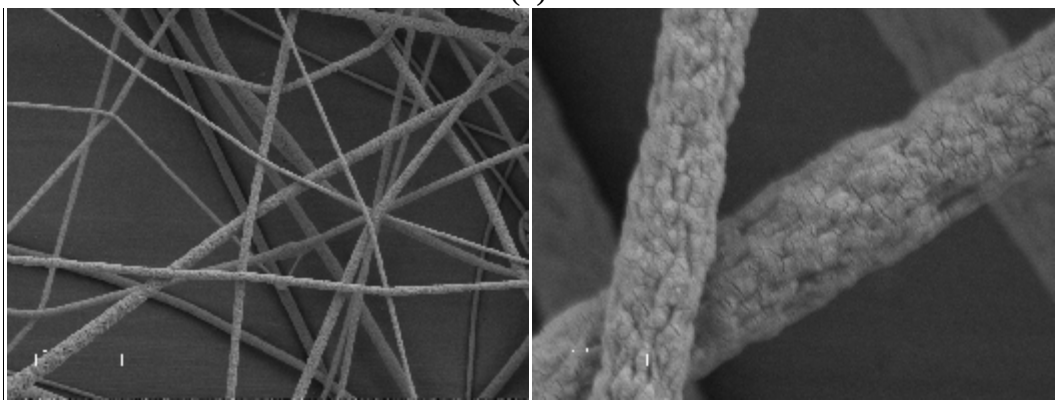
Üretilen PSU nanoliflerinin 30 ºC'deki RH bazlı FESEM görüntüleri Şekil 4.56'da verilmiştir.



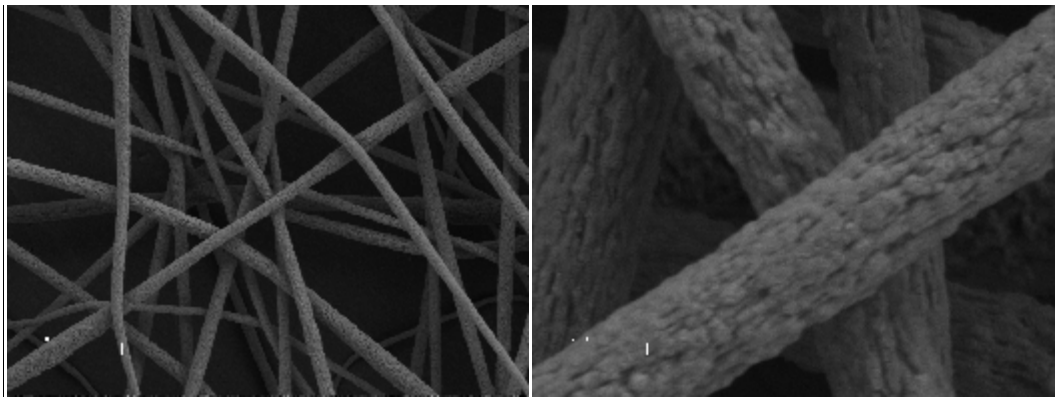
(a)



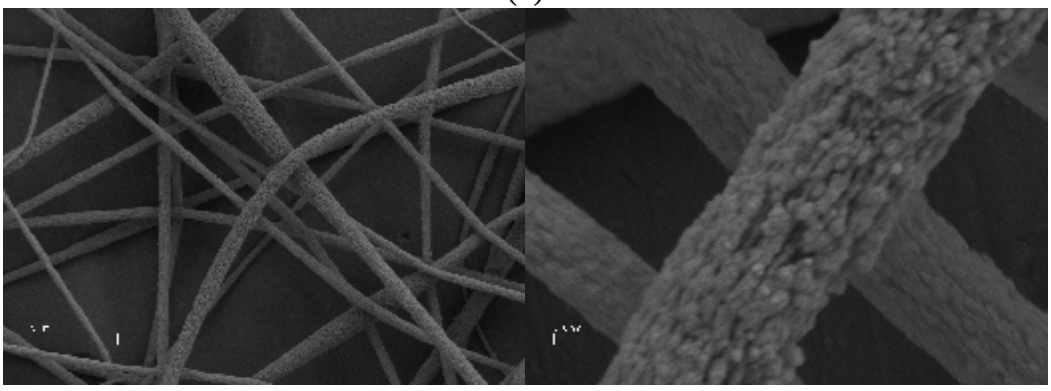
(b)



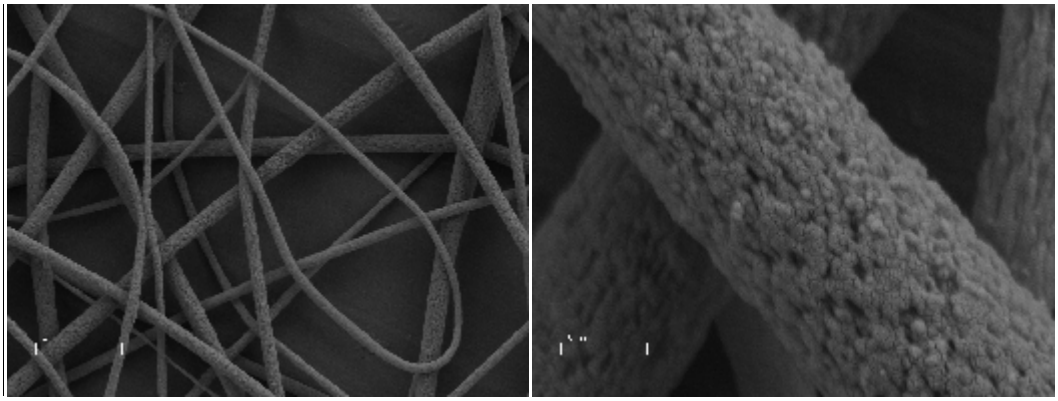
(c)



(d)



(e)



(f)

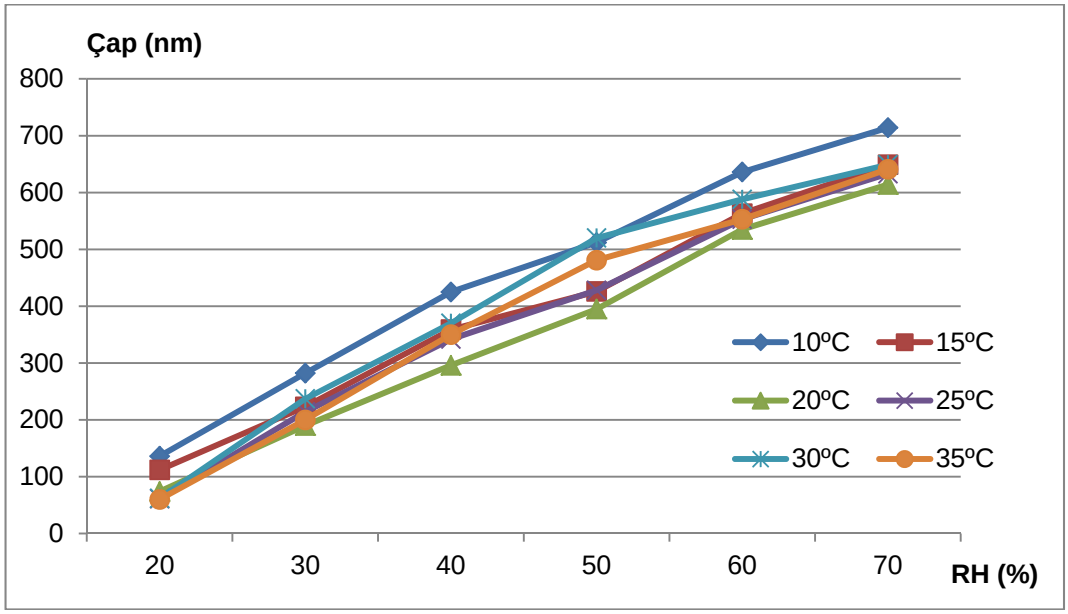
Şekil 4.56. PSU nanoliflerinin 30 ºC için farklı bağıl nem değerlerindeki FESEM görüntüleri:(a) %20, (b) %30, (c) %40, (d) %50, (e) %60 ,(f) %70.

Tüm sıcaklıklar için %20'lik RH değerinde PSU nanolifleri boncuklu yapıda gerçekleşmiş ve nanoliflerde kırılmalar ve kopmalar gözlemleniştir (Şekil 4.55 ve 4.56). Bunun nedeni, ortamdaki su miktarının çok düşük seviyede olmasından kaynaklanan yüksek etkinlikteki elektrostatik kuvvet olduğu düşünülebilir. Çünkü uygulanan elektriksel yükün bir bölümü ortamdaki su molekülleri tarafından, suyun dielektrik katsayısı (80,1) yüksek olduğu için çekilir ve azaltılır (Kalayci ve ark., 2005). Ortamda su miktarı ne kadar çok olursa polimer çözeltisine uygulanan elektrostatik yükteki kayıp da moleküler polarizasyondan dolayı o kadar fazla olacaktır. Bu RH değerinde yüksek elektrik yükü, çözücünün hızlı buharlaşmasına ve polimer jetinin çekme-uzamasının artmasına ve dolayısıyla yer yer nanoliflerde kırılmalara neden olmuştur. Çözücü olarak kullanılan DMF'nin düşük uçuculuk özelliği bu RH değerinde boncuk oluşumuna sebebiyet verdiği söylenebilir. Yüksek RH değerlerinde boncuk oluşumu gözlemlenmemiştir.

Kesit olarak tüm bağıl nem değerlerinde dairesel nanolif oluşumu gözlemlenmiştir. Bağıl nemin artması PSU nanolif yüzey pürüzlülüğünü arttırmış ve gözenekli nanolif oluşumu gerçekleşmiştir. Yüksek düzeyde gözenekli lif oluşmaması, kullanılan DMF çözücüsünün düşük buhar basıncıyla ve üretilen nanoliflerin 1 mikronun altında olmasıyla ilişkilendirilebilir. Kullanılan çözücülerin buhar basınçları azaldıkça, elde edilen nanoliflerin yüzey pürüzlülüklerinin azaldığı bilinmektedir (Hardick ve ark., 2011). Ayrıca gözenekli lif üretimi için liflerin kalın olması (2-3 mikron) gereklidir (Medeiros ve ark., 2008). Çapları yüksek olan PSU

nanoliflerinin gözenekli yapıda olduğu Şekil 4.55 (d)'de rahatlıkla görülebilmektedir. PSU nanoliflerinin pürüzlü ve gözenekli yapısı incelendiğinde bu etkinin daha çok buharla indüklenen faz ayırmadan (vapor-induced phase seperation, VIPS) kaynaklandığı söylenebilir. Bu mekanizmaya göre kullanılan çözücünün su ile karışabilir olmasından dolayı polimer jetine su absorplanır. Polimerin hidrofobik olmasından dolayı suyla temas noktalarında katılaşma görülür ve faz ayrımı meydana gelir. Böylece jet içerisinde polimerin yoğun ve az yoğun olduğu bölgeler oluşur. Uçuculuğu yüksek çözücü hızlı buharlaşmaya ve jetin bu haliyle katılaşmasına neden olur. Katılaşma işleminin tamamlanmasının ardından düzensiz formda gözenekler ortaya çıkar (Megelski ve ark., 2002; Casper ve ark., 2003). PSU çalışmasında kullanılan DMF su ile karışabilir özelliktedir ve PSU da hidrofobik karakterde bir polimerdir (Huang ve ark., 2011). Fakat DMF'nin kaynama noktası yüksek olup, uçuculuğu düşük seviyededir. Buna rağmen RH değerinin artmasıyla pürüzlülük artmış ve gözeneklilik kısmen de olsa sağlanmıştır.

Şekil 4.57'de ortalama nanolif çaplarının bağıl neme göre değişimleri gösterilmiştir.



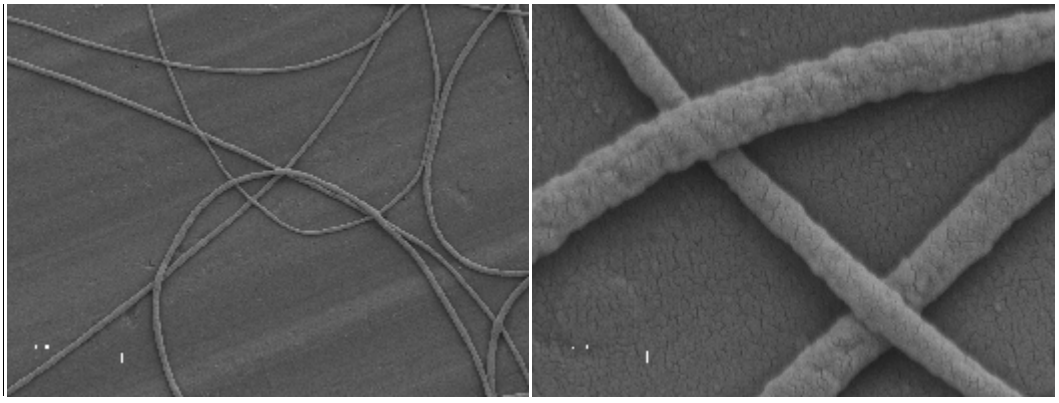
Şekil 4.57. Ortalama PSU nanolif çaplarının bağıl neme göre değişimleri

Çizelge 4.21'de tüm sıcaklık ve bağıl nem değerleri için hesaplanan ortalama nanolif çapları verilmiştir.

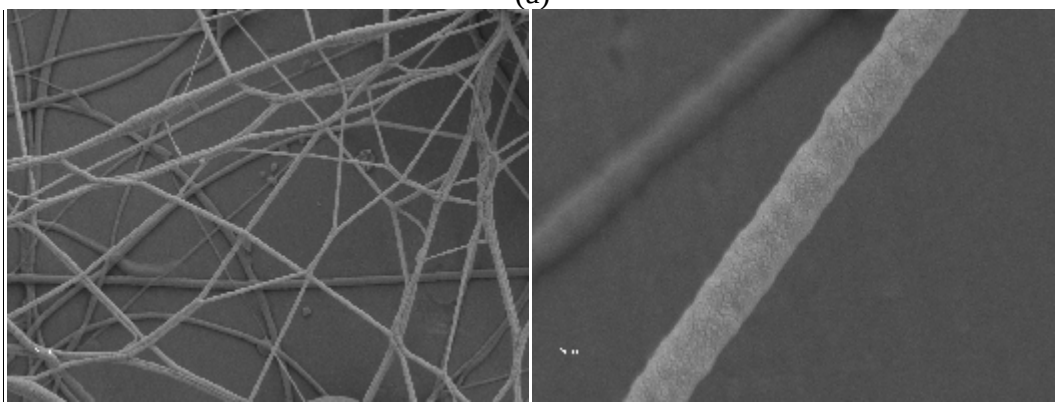
Çizelge 4.21. Çevresel parametreler bazlı PSU nanoliflerinin ortalama çapları(nm) ve çap varyasyonları(nm)

Sıcaklık (ºC)	**Bağıl Nem**					
	%20	**%30**	**%40**	**%50**	**%60**	**%70**
10	136 ± 44	282 ± 65	425 ± 87	512 ± 138	636 ± 292	714 ± 299
15	112 ± 33	223 ± 64	359 ± 123	426 ± 171	563 ± 198	649 ± 210
20	74 ± 25	190 ± 64	296 ± 71	395 ± 116	535 ± 154	614 ± 233
25	61 ± 18	214 ± 68	342 ± 123	428 ± 121	553 ± 124	633 ± 158
30	62 ± 16	237 ± 56	370 ± 95	520 ± 157	588 ± 225	649 ± 181
35	60 ± 21	200 ± 71	350 ± 92	481 ± 154	553 ± 200	641 ± 192

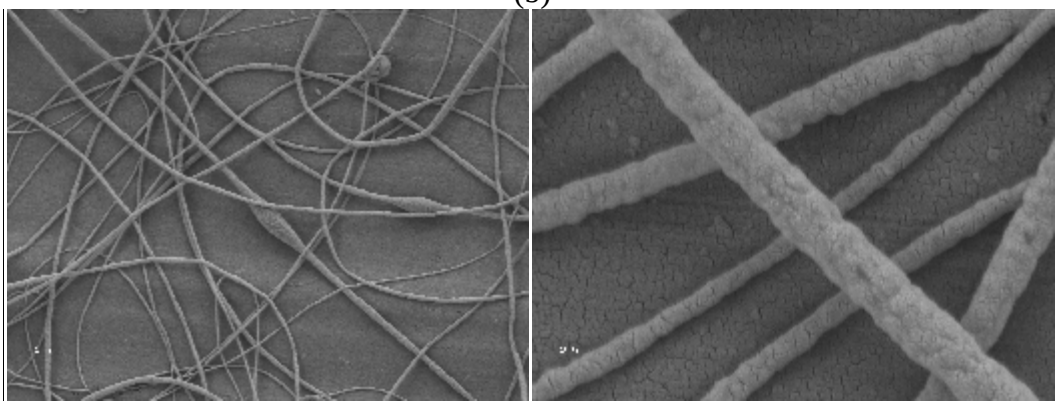
PSU nanoliflerinin ortalama çaplarının bağıl nemin artmasıyla beraber arttığı görülmektedir (Şekil 4.57). Bu sonuçlar CA, PS, PAN, PSU ve PEI nanolifleriyle yapılan çalışmalarla paralellik göstermektedir (De Vrieze ve ark., 2009; Hardick ve ark., 2011; Kim ve ark., 2005; Huang ve ark., 2011; İcoglu ve Ogulata, 2013). PSU nanolifleri için RH değerinin artmasıyla ortalama nanolif çaplarının artmasının iki farklı nedenden kaynaklandığı söylenebilir. Bunlardan birincisi, PSU/DMF çözeltisinin su ile etkileşim mekanizmasıdır. PSU/DMF çözeltisi, az miktarda bile olsa su ile temas ederse polimer çöker. İşte bu nedenle yüksek RH değerlerinde suyla temas artacağından hızlı bir katılaşma işleminin gerçekleşmesi ve buna bağlı olarak polimer jetinin yeterince çekme-uzamaya maruz kalmaması durumu ortaya çıkmaktadır. Ayrıca RH değeri arttıkça ortamdaki su moleküllerinin miktarı artacak ve suyun moleküler polarizasyon özelliğinden dolayı uygulanan elektrostatik yük azalacaktır. Bu da çekme-uzamayı azaltır ve lifleri kalınlaştır. Çap varyasyonu açısından bakıldığında RH değerinin artması varyasyonu da arttırmıştır (Çizelge 4.21). PSU nanoliflerinin %30 RH değerinde sıcaklık bazlı FESEM görüntüleri Şekil 4.58'de verilmiştir.



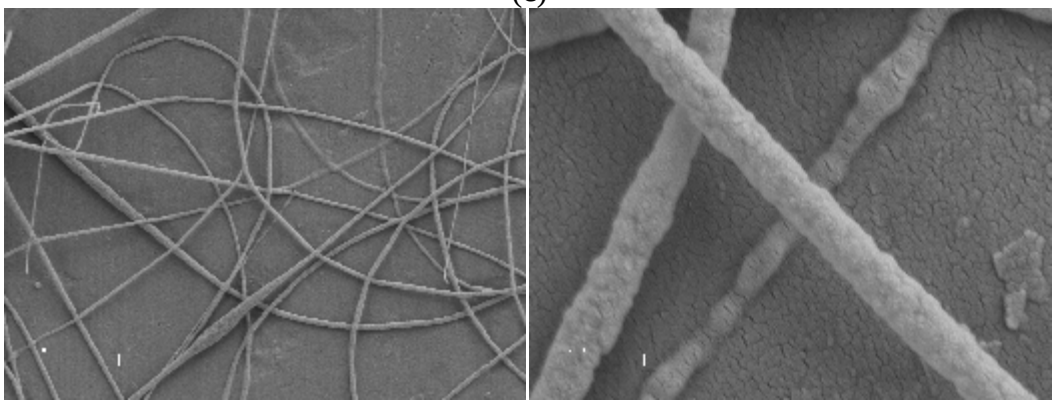
(a)



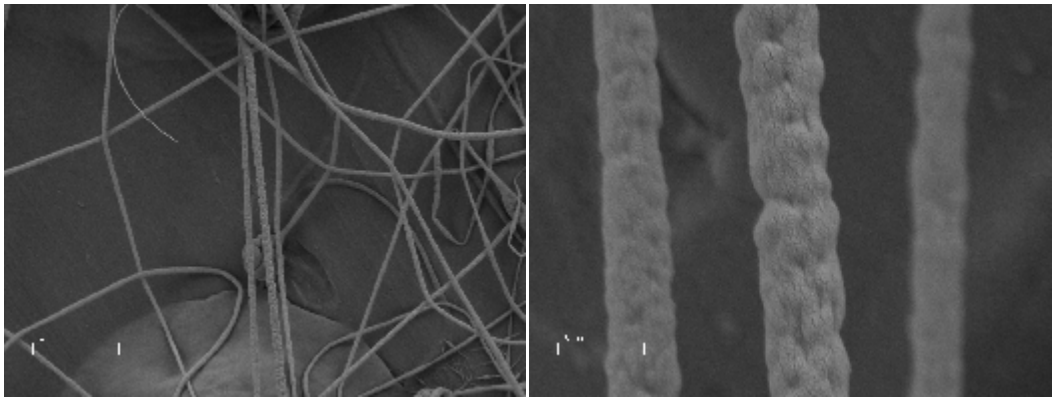
(b)



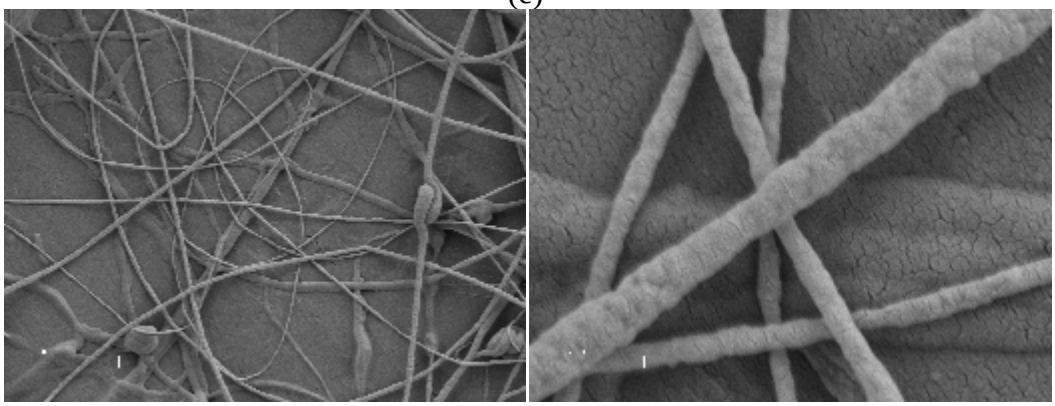
(c)



(d)



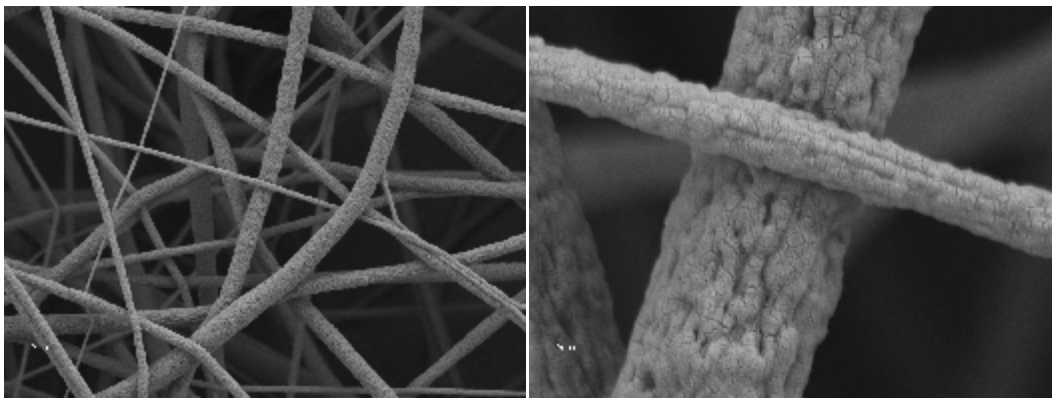
(e)



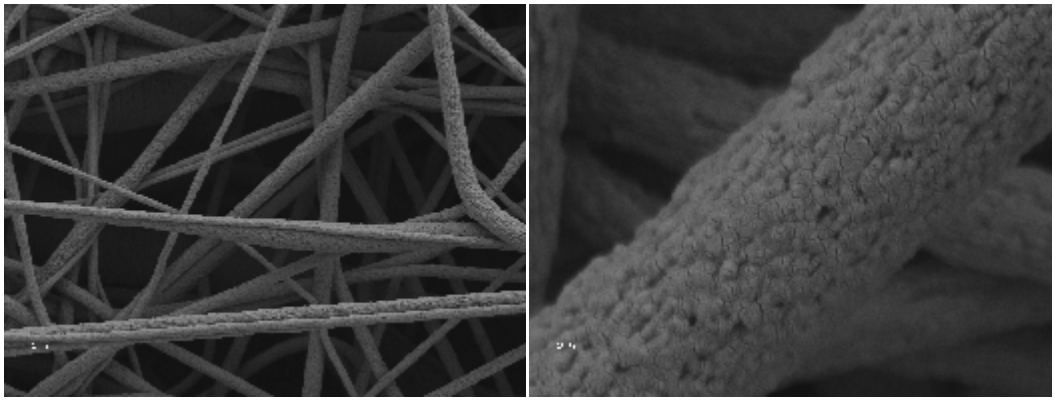
(f)

Şekil 4.58. PSU nanoliflerinin %30 RH için farklı sıcaklık değerlerindeki FESEM görüntüleri:(a) 10 ºC (b) 15 ºC, (c) 20 ºC, (d) 25 ºC, (e) 30 ºC, (f) 35 ºC.

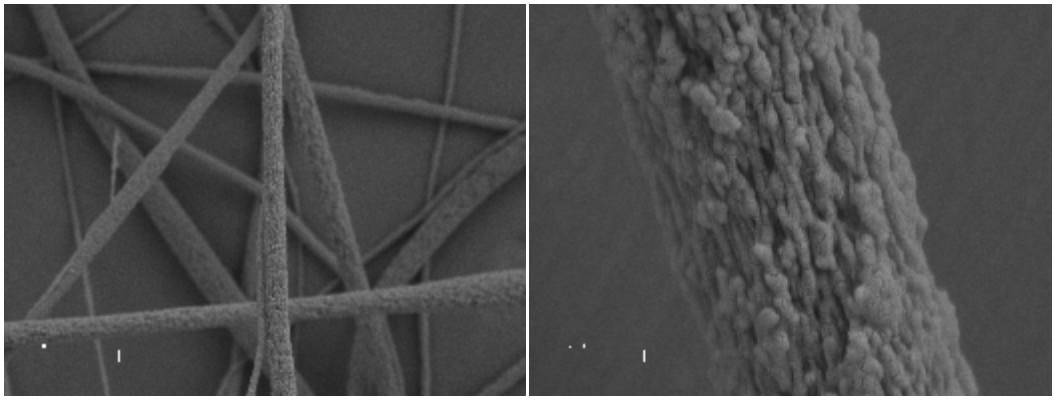
PSU nanoliflerinin %70 RH değerinde sıcaklık bazlı FESEM görüntüleri Şekil 4.59'da verilmiştir.



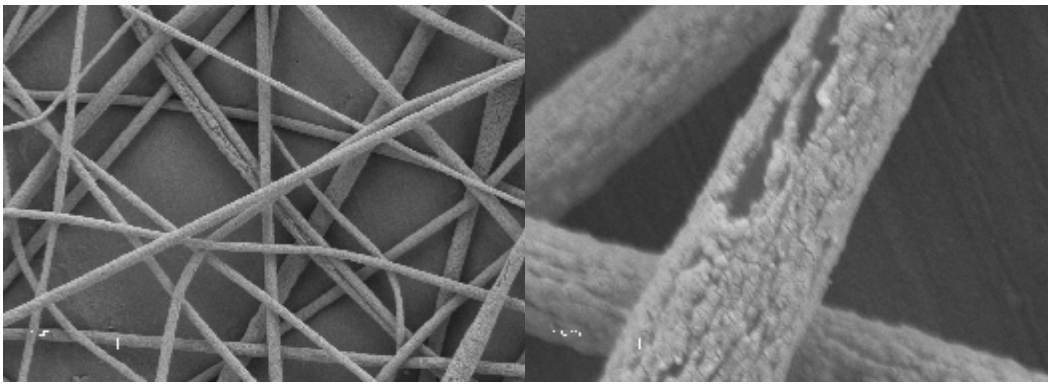
(a)



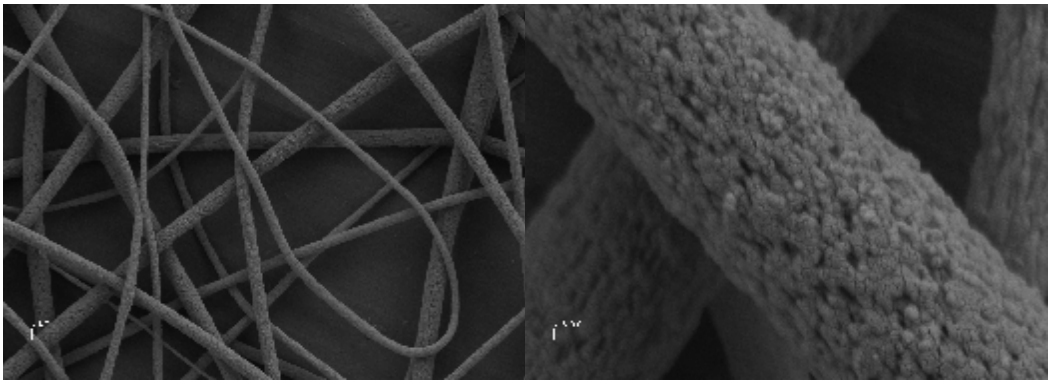
(b)



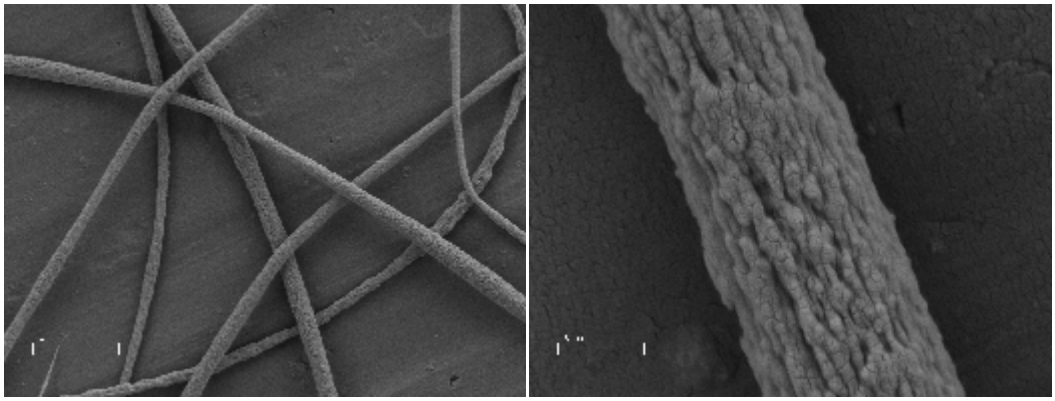
(c)



(d)



(e)

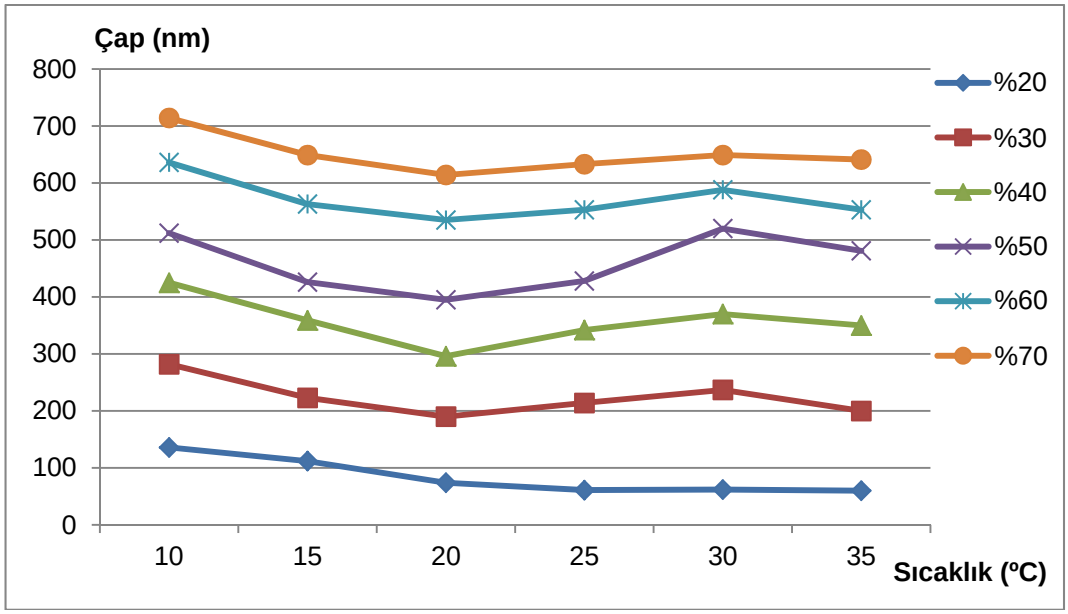


(f)

Şekil 4.59. PSU nanoliflerinin %70 RH için farklı sıcaklık değerlerindeki FESEM görüntüleri:(a) 10 ºC (b) 15 ºC, (c) 20 ºC, (d) 25 ºC, (e) 30 ºC, (f) 35 ºC .

Şekil 4.58 ve 4.59'da verilen FESEM görüntüleri incelendiğinde, tüm sıcaklık değerlerinde kesit olarak dairesel nanolif oluşumu gözlemlenmiştir. Düşük RH değerleri için sıcaklığın artması boncuk oluşumunu arttırdığı görülmüştür. Bu durum sıcaklık artışının elektrospin işlemini dengesizleştirmesi ile açıklanabilir. Ayrıca yüksek nem değerleri için sıcaklığın artması PSU nanolif gözenekliliğini ve yüzey pürüzlülüğünü arttırmıştır. Bu durumun sıcaklık artışı ile çözücünün daha hızlı buharlaşması ile ilgili olduğu düşünülebilir.

Şekil 4.60'da ortalama nanolif çaplarının sıcaklığa göre değişimleri gösterilmiştir.



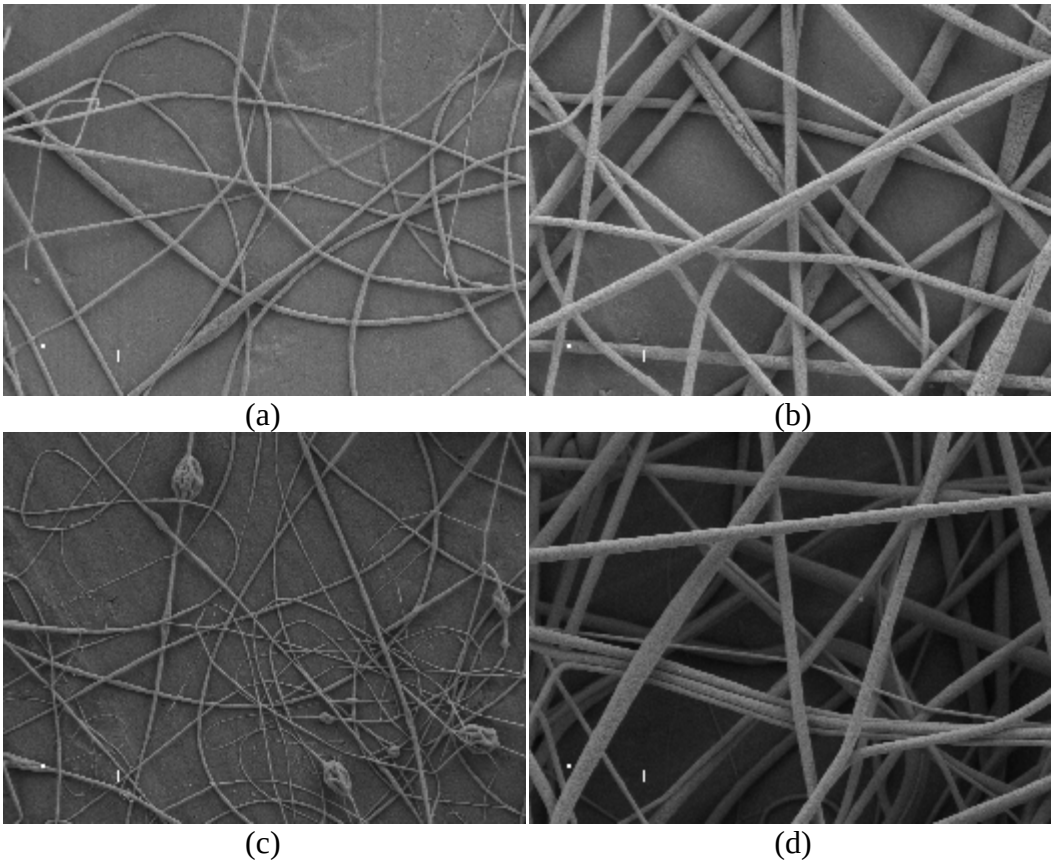
Şekil 4.60. Ortalama PSU nanolif çaplarının sıcaklığa göre değişimleri

Şekil 4.60'dan görüldüğü üzere en düşük RH değeri hariç tüm RH değerleri için, sıcaklık artarken ortalama lif çapları önce azalmaktadır sonra artmaktadır. Bu RH değerlerinde ortalama nanolif çaplarında azalma 20 ºC'ye kadar görülmektedir. Polimer çözeltilerinin viskozitesi ve yüzey geriliminin, sıcaklık arttıkça azaldığı bilinmektedir (Mit-uppatham ve ark., 2004; Huang ve ark., 2008). Sıcaklığın artmasıyla beraber bu değerlerin azalması, polimer jetine uygulanan elektrik yükünün etkinliğini arttıracak ve jetin daha çok çekilmesine neden olacaktır. Çekimin artması da üretilen liflerin incelmesine neden olduğu söylenebilir. Ortalama nanolif çaplarının belli bir sıcaklık değerinden sonra artması, bir önceki bölümdeki morfolojik değerlendirmede belirtilen sıcaklık artışının nanoliflerin yüzey pürüzlüğünü ve gözeneklilik özelliğini arttırmasıyla ilişkilendirilebilir. Nanoliflerdeki pürüzlülük artışı, çapta varyasyonlara ve dengesizliklere neden olmaktadır. Şekil 4.60'ta belirtilen farklı sıcaklık değerleri için ölçülen ortalama nanolif çapları arasındaki farklılıkların düşük düzeyde olduğu göz önüne alındığında, nanoliflerin yüzey yapısındaki pürüzlülükten kaynaklanan çap değişimleri, azalan yöndeki eğilim değişmesine neden olmuş olabilir. Çalışmada uygulanan en düşük ve en yüksek sıcaklık değerleri baz alındığında, yani 10 ºC'den 35 ºC'ye çıkıldığında

sıcaklık artışının ortalama nanolif çaplarını azalttığı Şekil 4.60'tan rahatlıkla görülmektedir.

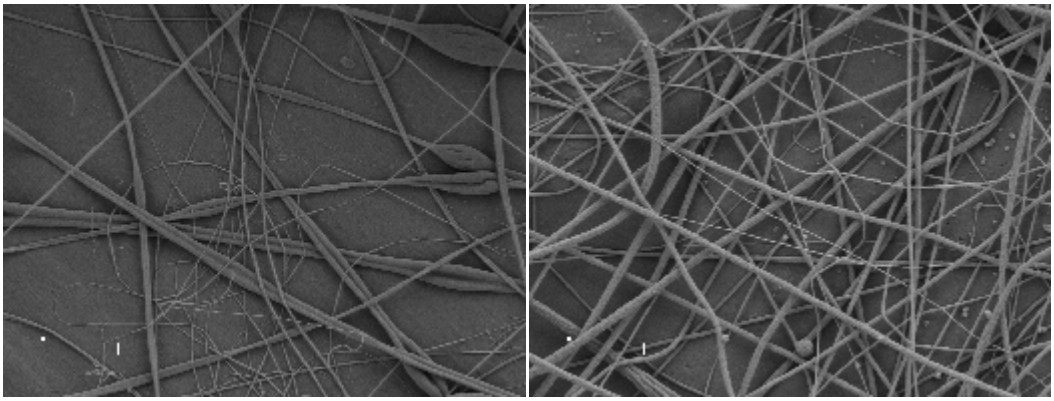
4.4.3. Çevresel Parametrelerin Çözücü Çeşidine Göre PSU Nanoliflerinin Morfolojilerine Etkileri (Grup No:2)

Çizelge 3.4'te belirtilen değerlere göre yapılan deneyler sonucunda elde edilen PSU nanoliflerinin, 25 ºC'deki %30 ve %70 RH bazlı FESEM görüntüleri Şekil 4.61'de örnek olarak verilmiştir.



(a) (b)

(c) (d)



(e) (f)

Şekil 4.61. PSU nanoliflerinin 25 ºC için farklı bağıl nem ve çözücü çeşidine göre FESEM görüntüleri:(a) %30 RH, DMF, (b) %70 RH, DMF, (c) %30 RH, DMAc/Aseton (90/10), (d) %70 RH, DMAc/Aseton (90/10), (e) %30 RH, Pridin, (f) %70 RH, Pridin.

Şekil 4.61'den de görüleceği üzere, %30 RH değerinde boncuklu yapıda nanolif üretimi gerçekleştirilmiştir. Boncuk miktarı ve büyüklüğünün pridin kullanıldığında arttığı görülmüştür. Bu da pridin ile hazırlanan PSU çözeltisinin en düşük viskoziteye sahip olmasıyla açıklanabilir (Çizelge 4.14). Yüksek RH değerlerinde her üç çözelti için de boncuk oluşumu gözlemlenmemiştir. Kesit olarak tüm bağıl nem değerlerinde her üç çözelti için de dairesel nanolif oluşumu gözlemlenmiştir.

Bağıl nemin artması her üç çözelti için de nanolif yüzey pürüzlülüğünü arttırmıştır. DMF ve DMAc/aseton çalışmalarında gözenekli nanoliflere rastlanmıştır. Fakat pridin ile yapılan çalışmada pürüzlülüğün diğer iki çözücü ile yapılan çalışmalara göre daha düşük düzeyde kaldığı ve gözenekli nanolif oluşumunun gerçekleşmediği görülmüştür. Pürüzlülük açısından çözücü tipine göre bir sıralama yapılırsa RH değeri arttıkça, en yüksek pürüzlülük DMF ile yapılan çalışmada, en düşük pürüzlülük de pridin ile yapılan çalışmada elde edildiği görülmektedir. Bu durumun üretilen PSU nanoliflerinin ortalama çapları arasındaki farktan kaynaklandığı söylenebilir. Pürüzlülüğe neden olan mekanizmanın, içerde hapsolan çözücü ile alakalı olduğu bir önceki bölümde bahsedilmişti. Lif kalınlığı ne kadar az olursa içerde kalan çözücü miktarı da o kadar az olacak ve durumuma göre

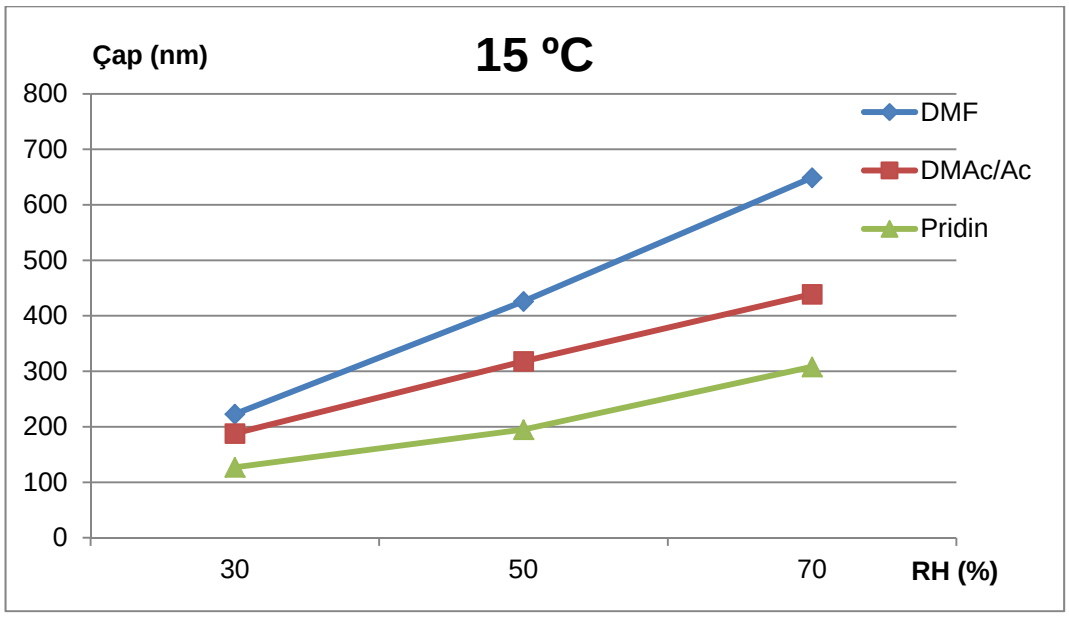
hiç olmayacaktır. Pürüzlülüğün arttığı yüksek RH değerleri için pridin ile elde edilen çap değerlerinin en az olduğu Çizelge 4.22'de görülmektedir.

Çizelge 4.22'de PSU nanoliflerinin ortalama çapları ve çap varyasyonları çözücü çeşidi ve çevresel parametreler bazlı olarak verilmiştir.

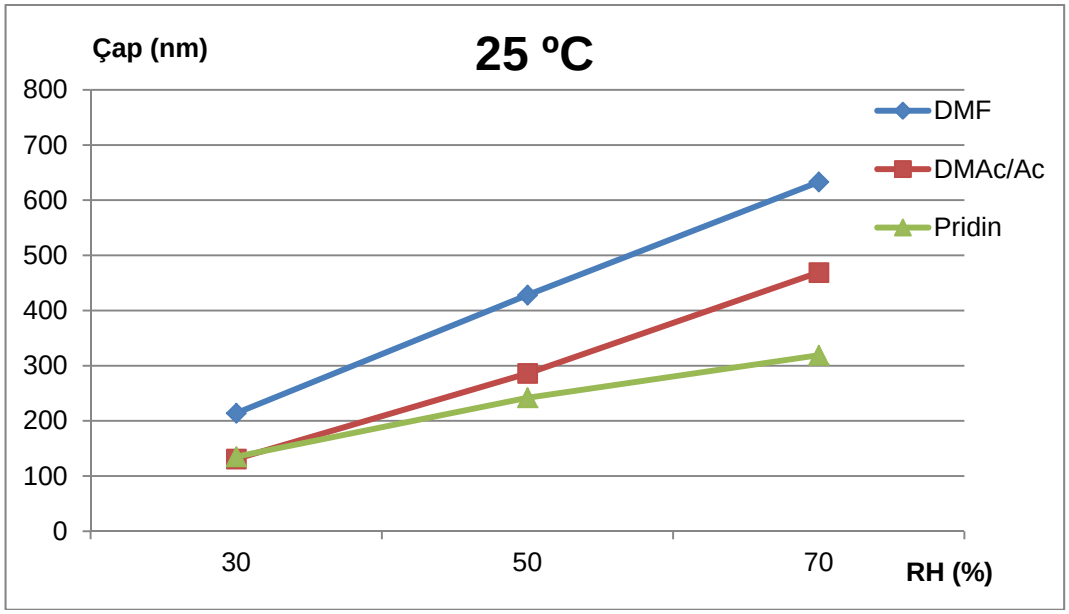
Çizelge 4.22. Çözücü çeşidi ve çevresel parametreler bazlı PSU nanoliflerinin ortalama çapları(nm) ve çap varyasyonları(nm)

Sıcaklık (ºC)	**Çözücü**	**Bağıl nem**		
		%30	**%50**	**%70**
15	DMF	223 ± 64	426 ± 171	649 ± 210
	DMAc/Aseton (9/1)	188 ± 50	318 ± 85	439 ± 88
	Pridin	127 ± 34	195 ± 87	308 ± 126
25	DMF	214 ± 68	414 ± 121	658 ± 158
	DMAc/Aseton (9/1)	131 ± 39	286 ± 75	469 ± 157
	Pridin	135 ± 49	242 ± 117	319 ± 96
35	DMF	237 ± 71	481 ± 154	595 ± 192
	DMAc/Aseton (9/1)	120 ± 40	330 ± 72	553 ± 68
	Pridin	141 ± 40	253 ± 86	364 ± 105

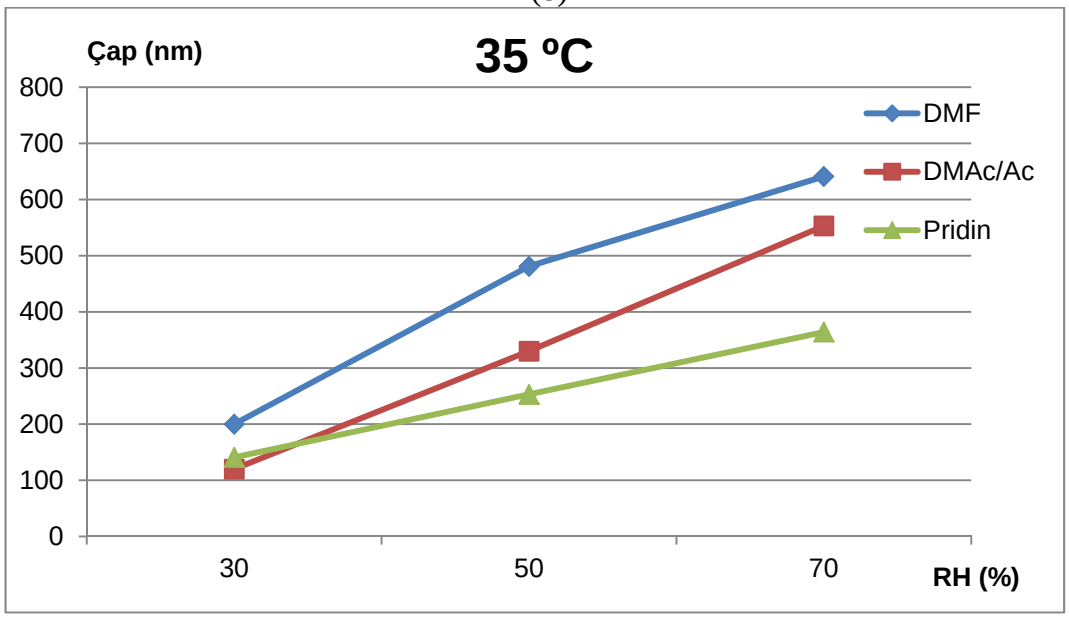
Şekil 4.62'de 15 ºC, 25 ºC ve 35 ºC sıcaklıklar için çözücü çeşidi ve bağıl nem bazlı ortalama nanolif çap değişimleri gösterilmektedir.



(a)



(b)



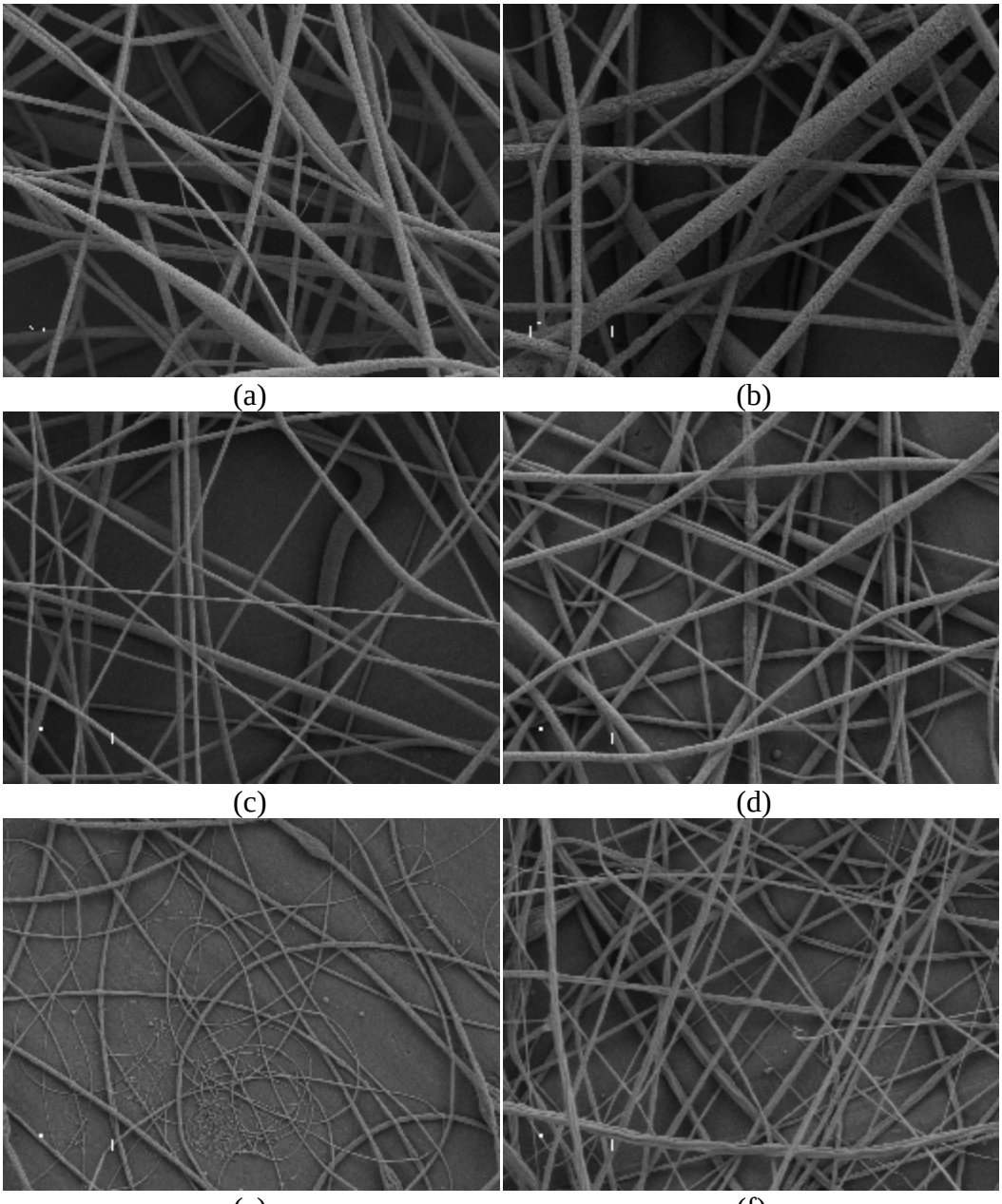
(c)

Şekil 4.62. Çözücü çeşidi ve bağıl nem bazlı ortalama PSU nanolif çap değişimleri: (a) 15 ºC, (b) 25 ºC, (c) 35 ºC.

PSU nanoliflerinin ortalama çaplarının, her üç çözücü tipi için de bağıl nemin artmasıyla beraber arttığı görülmektedir (Şekil 4.62). Ortalama nanolif çaplarındaki artış oranları her üç çözücü için de birbirine paralel ve yakın oranlarda gerçekleşmiştir. Ayrıca %30 RH değerinden %70 RH değerine çıkıldığında ortalama çap varyasyonunun her üç çözücü için de arttığı görülmüştür. Bu durumda bağıl

neme bağlı olarak değişen ortalama nanolif çapının artma veya azalma eğiliminin özellikle polimere daha çok bağlı olduğu söylenebilir.

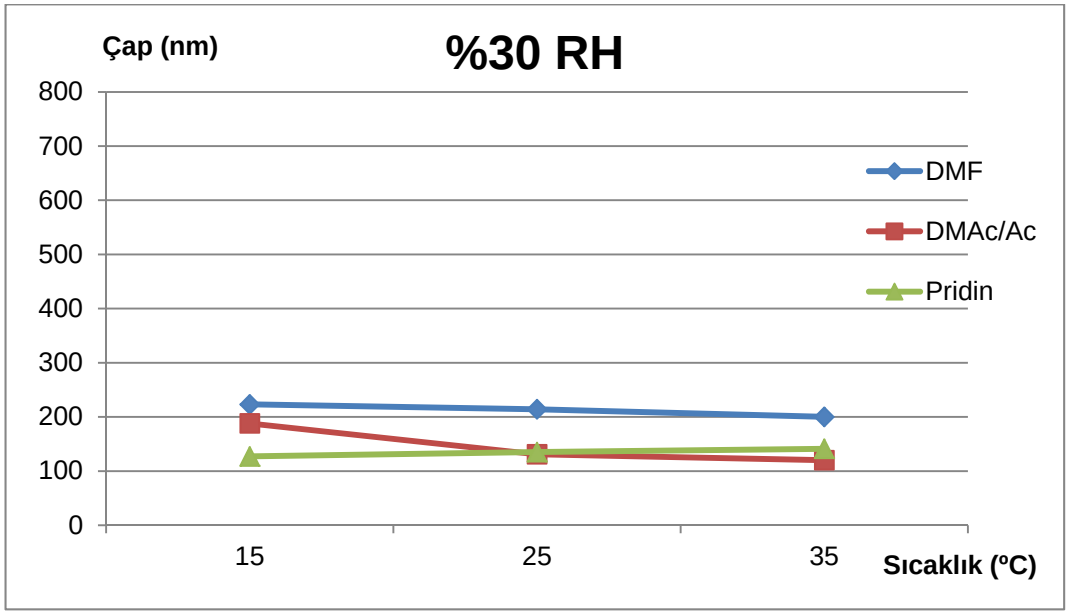
PSU nanoliflerinin %50 RH'deki 15 ºC ve 35 ºC bazlı FESEM görüntüleri Şekil 4.63'te örnek olarak verilmiştir.



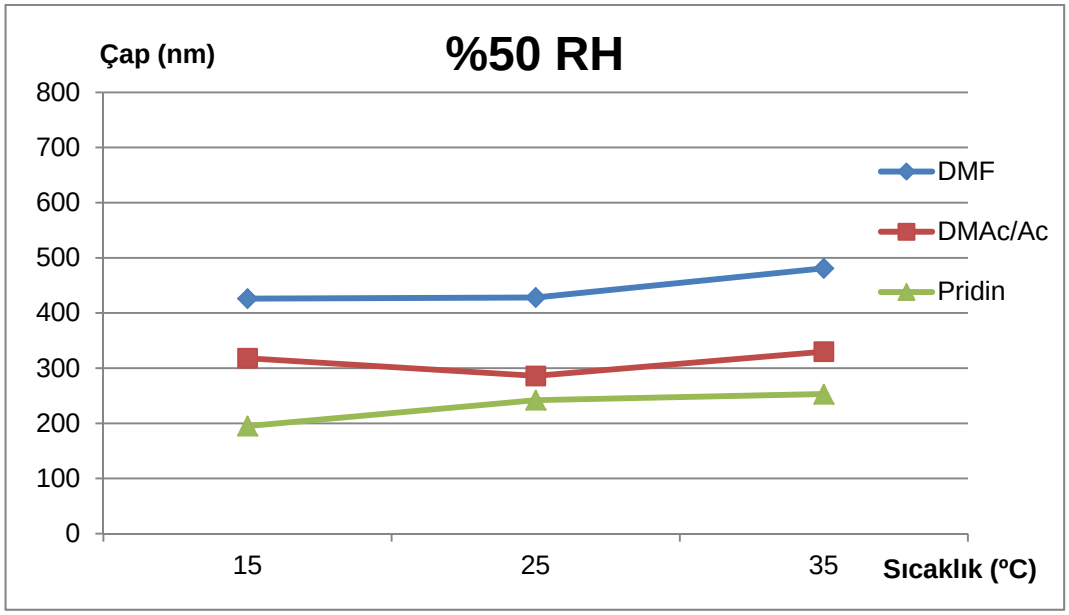
Şekil 4.63. PSU nanoliflerinin %50 RH için farklı sıcaklık ve çözücülerdeki FESEM görüntüleri:(a) 15 ºC, DMF, (b) 35 ºC, DMF, (c) 15 ºC, DMAc/Aseton (90/10), (d) 35 ºC, DMAc/Aseton (90/10), (e) 15 ºC, Pridin, (f) 35 ºC, Pridin.

Kesit olarak tüm sıcaklık değerlerinde her üç çözelti için de dairesel nanolif oluşumu gözlemlenmiştir (Şekil 4.63). DMF ve DMAc/aseton için düşük RH değerlerinde sıcaklığın artmasının boncuk oluşumunu arttırdığı görülürken, pridin için tam tersi bir durum görülmüştür. Ayrıca sıcaklık arttıkça her üç çözücü için de yüzey pürüzlülüğü artmıştır. Fakat pridin için genel olarak düşük düzeyde pürüzlü yapı görülmüştür. Bu durumun sıcaklık artışı ile çözücünün daha hızlı buharlaşması ile ilgili olduğu düşünülebilir. Ayrıca pridin için özellikle yüksek RH değerlerinde sıcaklık arttıkça nanoliflerin birbirlerine yapışıp birleşmesi durumu ilgili FESEM görüntülerinden tespit edilmiştir.

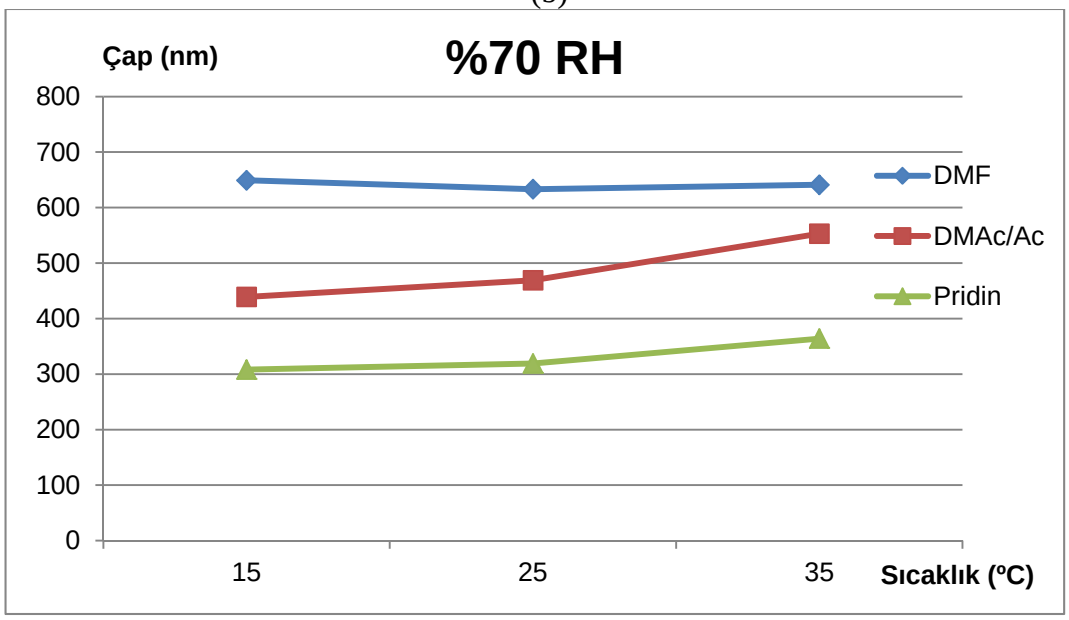
Şekil 4.64'te %30, %50 ve %70 RH değerleri için çözücü çeşidi ve sıcaklık bazlı ortalama nanolif çap değişimleri gösterilmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.64. Çözücü çeşidi ve sıcaklık bazlı ortalama PSU nanolif çap değişimleri: (a) %30 RH, (b) %50 RH, (c) %70 RH.

Şekil 4.64'teki sıcaklığa bağlı ortalama nanolif çapları grafikleri incelendiğinde, sıcaklığın çapa olan etkisinin farklı bağıl nem değerleri için çözücü tipine göre değişiklik gösterdiği görülmektedir. %30 RH değerinde DMF ve pridin için sıcaklığın artması ile ortalama nanolif çapındaki değişim çok az görülürken, DMAc/aseton için sıcaklık artışının ortalama nanolif çapını azalttığı görülmektedir.

%50 RH değerinde DMF ve pridin için sıcaklığın artması ile ortalama nanolif çapında artış görülürken, DMAc/aseton için sıcaklık artışının ortalama nanolif çapını önce azalttığı sonra arttırdığı görülmektedir. %70 RH değerinde DMF için sıcaklığın artması ile ortalama nanolif çapındaki değişim çok az görülürken, pridin ve DMAc/aseton için sıcaklık artışının ortalama nanolif çapını arttırdığı görülmektedir. Sıcaklık artışının pürüzlülük üzerindeki etkisinden dolayı ortalama çapı arttırması konusu bir önceki bölümde açıklanmıştı. Özellikle pürüzlü nanolif yapısının görüldüğü DMF ve DMAc/aseton için bu etkiden bahsedilebilir. Fakat pridin ile elde edilen PSU nanoliflerinin pürüzlülük durumu söz konusu değildir. Buna rağmen sıcaklık artışının özellikle yüksek RH değerlerinde ortalama çapı arttırmasının nedeni olarak, pridin ile yapılan çalışmada yüksek sıcaklıklarda nanoliflerin birbirlerine yapışıp birleşmesi olduğu söylenebilir.

4.4.4. Çevresel Parametrelerin PSU Nanoliflerine Etkilerinin İstatistiksel Olarak Değerlendirilmesi

Çizelge 4.23'te PSU polimeri için gerçekleştirilen çalışmanın ANOVA tablosu verilmiştir.

Çizelge 4.23. PSU polimeri için ANOVA tablosu

Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	p değeri
Model	44819812,02	53	845656,83	57,947	0,000
Sıcaklık (A)	610215,95	5	122043,19	8,363	0,000
RH (B)	31935921,65	5	6387184,33	437,669	0,000
Çözücü tipi (C)	4411851,26	2	2205925,63	151,157	0,000
AB	505327,89	25	20213,12	1,385	0,098
AC	42750,53	4	10687,63	,732	0,570
BC	1019752,76	4	254938,19	17,469	0,000
Hata	18533912,51	1270	14593,632		
Toplam	206111308,00	1324			
Düzeltilmiş Toplam	63353724,53	1323			

İstatistiksel değerlendirmede uygulanan varyans analizi(ANOVA) sonucunda bağıl nem ve sıcaklık parametreleri, bireysel olarak üretilen PSU nanoliflerinin ortalama çap değerine etki ettiği istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır ($p \leq 0,01$). Ayrıca, çözücü tipi parametresinin de ortalama çap üzerinde etkili olduğu istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır. Sıcaklık parametresinin, RH ve çözücü tipi ile birlikte ortalama çap üzerindeki ikili etkisinin istatistiksel olarak anlamlı olmadığı Çizelge 4.23'ten görülmektedir. Çizelge 4.24'te PSU polimeri için yapılan çalışmanın Pearson korelasyon katsayıları verilmiştir.

Çizelge 4.24. PSU polimeri için Pearson korelasyon katsayıları

	Ortalama Çap
Sıcaklık	-0,112**
RH	0,718**
Çözücü tipi	-0,250**

**: 0,01 düzeyinde anlamlı çıkmıştır

Pearson korelasyon testine göre, çevresel parametrelerden RH değerinin artmasının ortalama nanolif çapını arttırdığı istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır ($p \leq 0,01$). Sıcaklık parametresinin artmasının ise ortalama nanolif çapını azaltması yönünde etkili olduğu istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır ($p \leq 0,01$). Çözücü tipinin değişmesinin ortalama nanolif çapına etkisinin de istatistiksel olarak anlamlı olduğu Çizelge 4.24'ten görülmektedir.

4.5. PCL Polimerine Ait Test Sonuçları

4.5.1. PCL Çözeltisi Test Sonuçları

PCL çözeltisine uygulanan iletkenlik, viskozite ve yüzey gerilimi test sonuçları Çizelge 4.25'te verilmiştir.

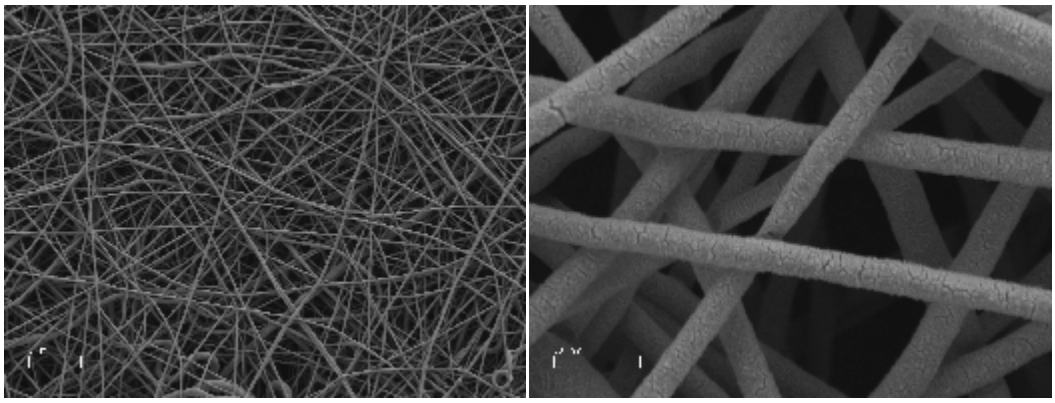
Çizelge 4.25. PCL çözeltisinin iletkenlik, viskozite, yüzey gerilimi sonuçları

Konsantrasyon (%)	**Çözücü**	**İletkenlik (µS/cm)**	**Viskozite (cP)**	**Yüzey Gerilimi (mN/m)**
15	AcOH/Pridin	15,93	725	26,75

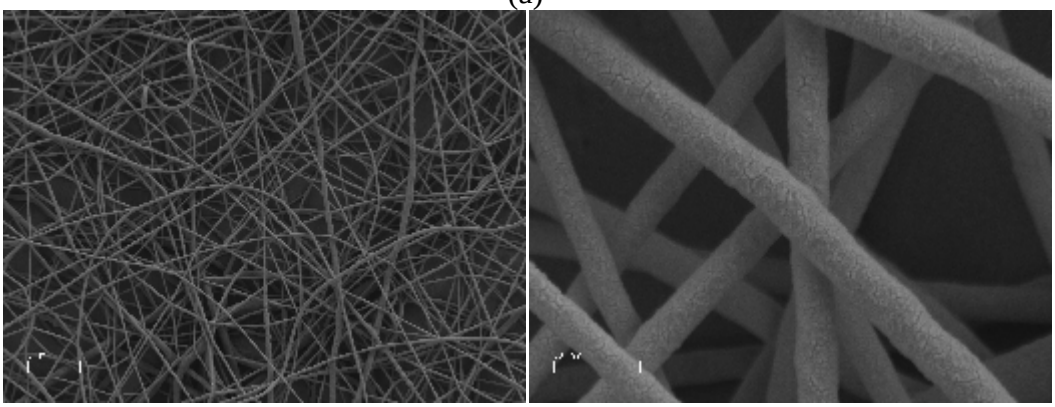
PCL polimerini çözmek için kullanılan asetik asit içerisine konan az miktarda pridin, dielektrik katsayısı yüksek olduğu için iletkenliğin bir miktar yükselmesine neden olduğu söylenebilir. Bu şekilde elektrospin işleminin kolaylaştırılması amaçlanmıştır.

4.5.2. Çevresel Parametrelerin PCL Nanoliflerinin Morfolojilerine Etkileri

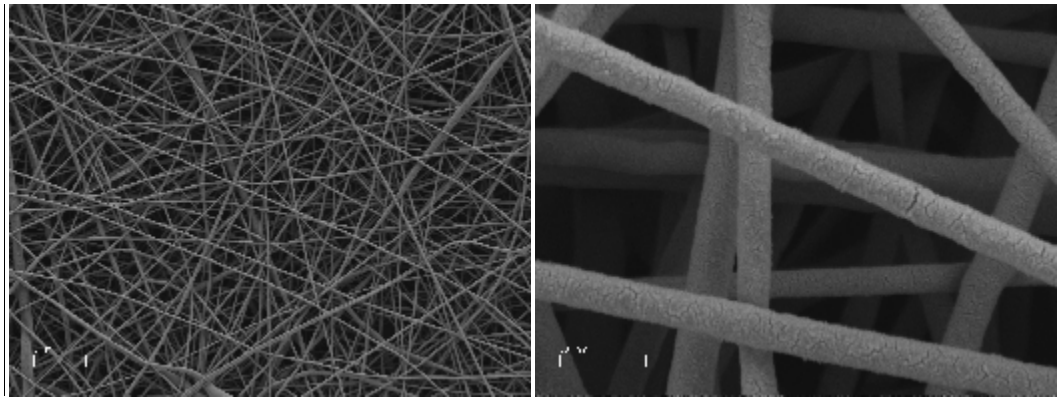
Bölüm 3.2.2.5'te belirtilen değerlere göre yapılan deneyler sonucunda elde edilen PCL nanoliflerinin 20 ºC'deki RH bazlı FESEM görüntüleri Şekil 4.65'te verilmiştir.



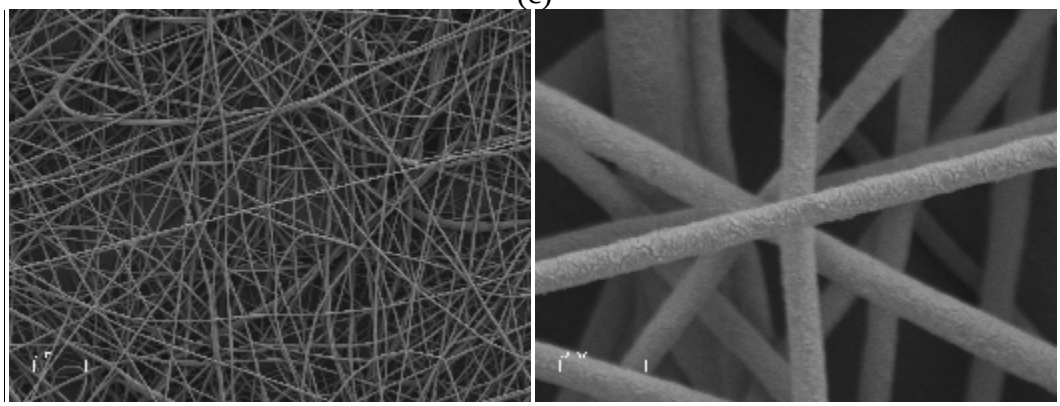
(a)



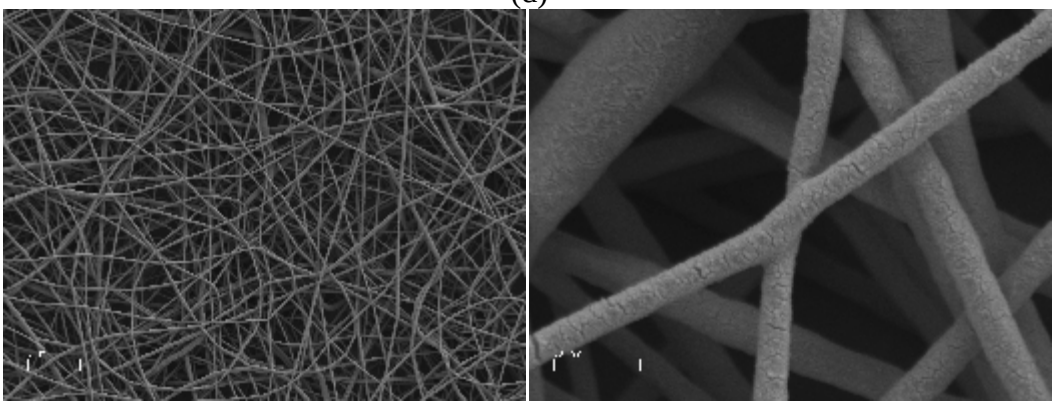
(b)



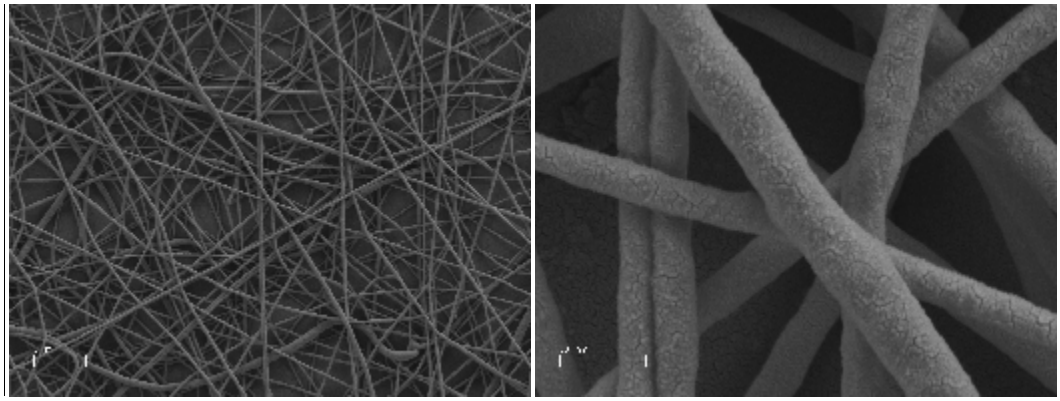
(c)



(d)



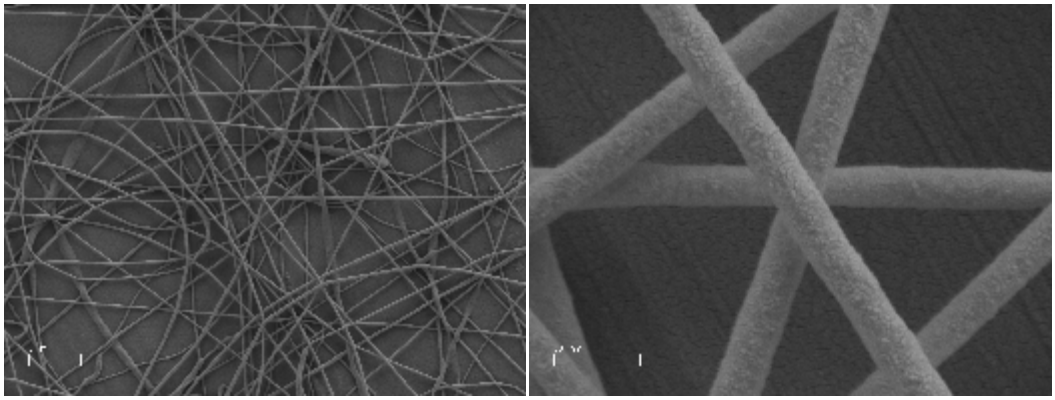
(e)



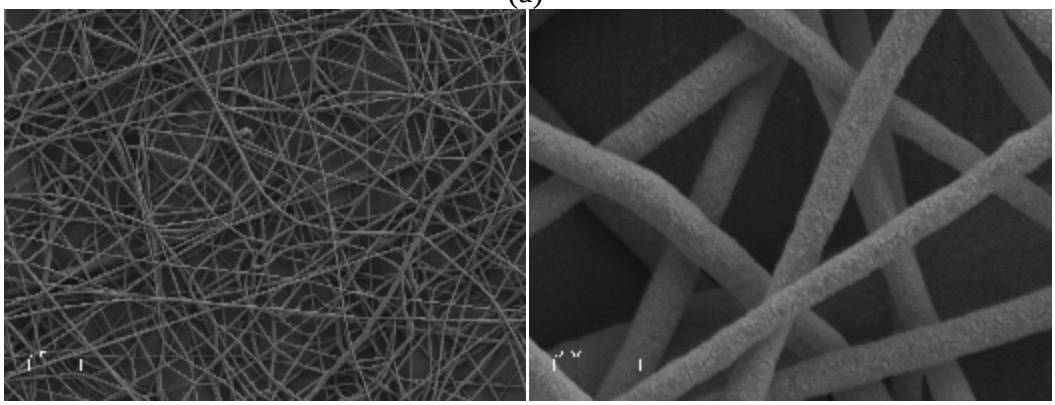
(f)

Şekil 4.65. PCL nanoliflerinin 20 ºC için farklı bağıl nem değerlerindeki FESEM görüntüleri:(a) %20, (b) %30, (c) %40, (d) %50, (e) %60, (f) %70.

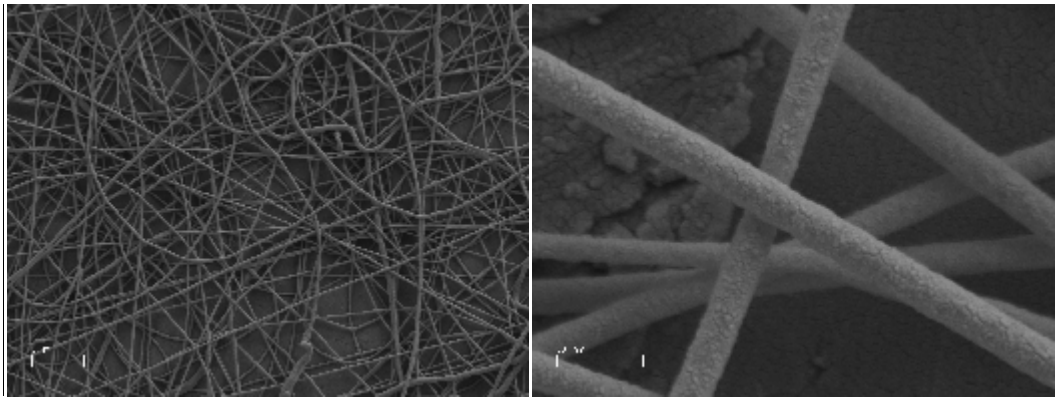
Üretilen PCL nanoliflerinin 30 ºC'deki RH bazlı FESEM görüntüleri Şekil 4.66'da verilmiştir.



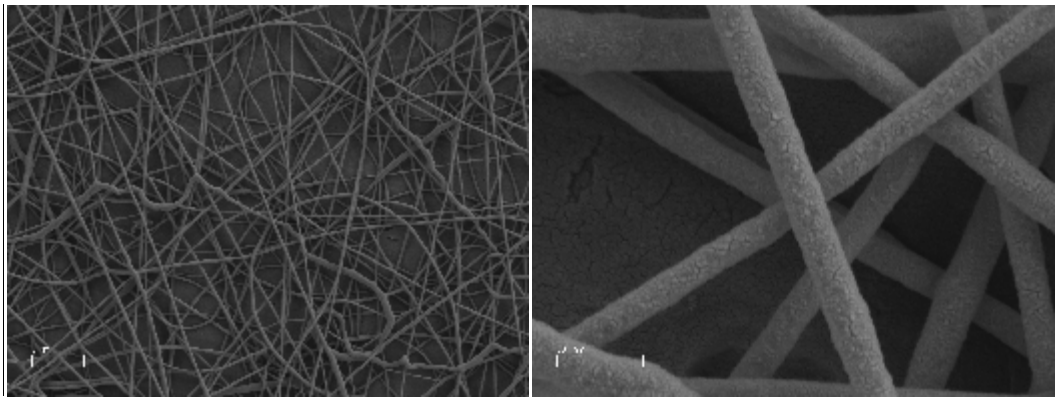
(a)



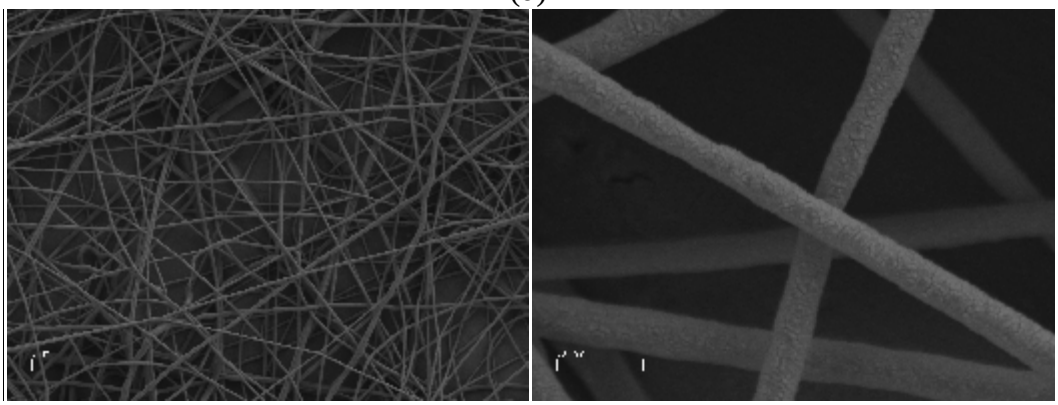
(b)



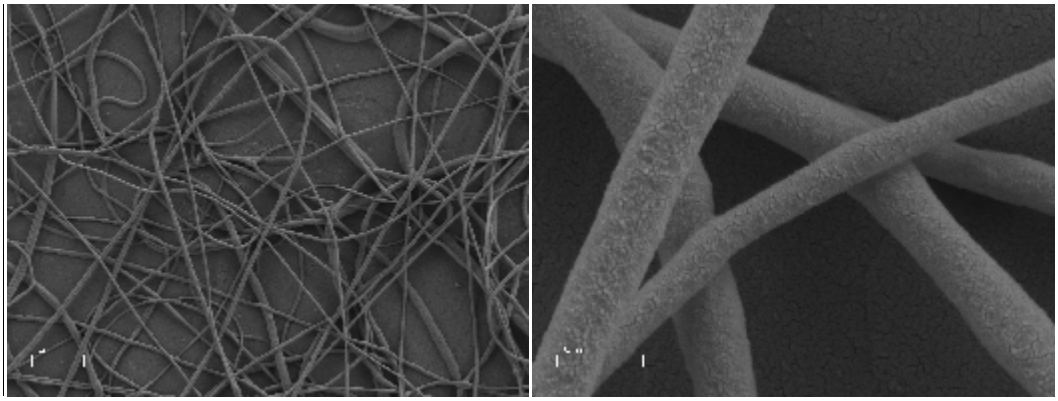
(c)



(d)



(e)



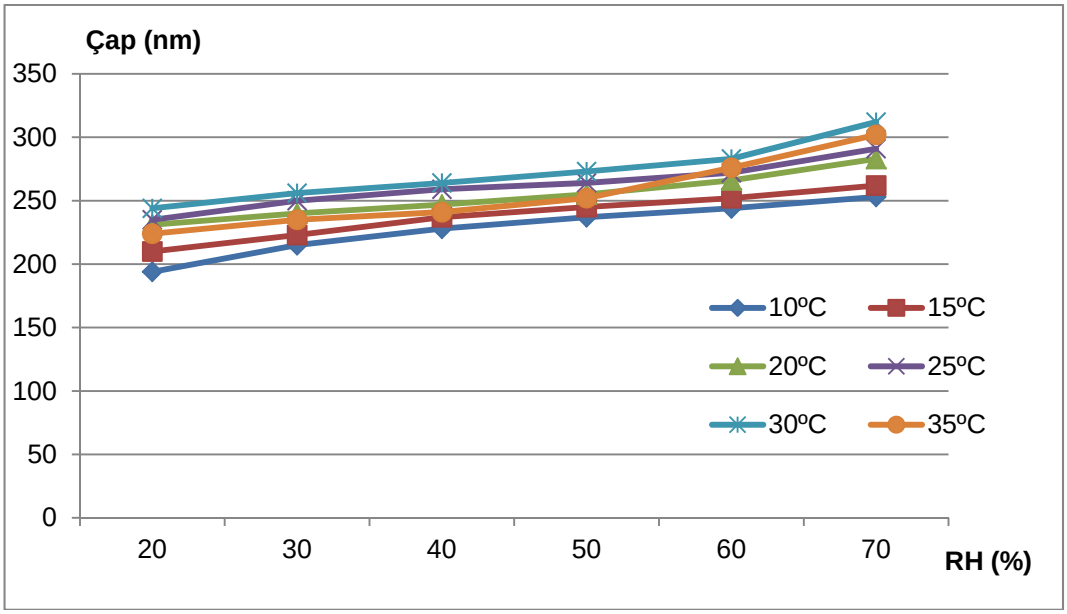
(f)

Şekil 4.66. PCL nanoliflerinin 30ºC için farklı bağıl nem değerlerindeki FESEM görüntüleri:(a) %20, (b) %30, (c) %40, (d) %50, (e) %60, (f) %70.

Şekil 4.65 ve 4.66'da verilen PCL nanoliflerine ait FESEM görüntüleri incelendiğinde, tüm RH değerleri için boncuk oluşumunun gözlemlenmediği nanolif tabakalarının üretildiği görülecektir. Boncuk oluşumunun görülmemesi çözeltinin yüzey gerilimi ve viskozitesiyle alakalıdır. Kesit olarak tüm bağıl nem değerlerinde dairesel nanolif oluşumu gözlemlenmiştir. Nanolif kesitlerinin dairesel olması da kullanılan asetik asit ve pridin çözücülerinin yüksek kaynama noktalarıyla açıklanabilir (Çizelge 3.5). Yüksek kaynama noktası, uçuculuğun düşük düzeyde olduğunu gösterir ve bu da nanoliflerin düzgün şekil almasına dairesel formda oluşmasına neden olmaktadır (Medeiros ve ark., 2008).

Tüm RH değerlerinde düzgün yüzeyli nanolifler üretilmiştir. Bağıl nemin değişmesinin nanolif yüzey pürüzlülüğünü etkilemediği görsel olarak Şekil 4.65 ve 4.66'dan rahatlıkla söylenebilir. Ayrıca tüm RH değerleri için gözenekli nanolif oluşumu gerçekleşmemiştir.

Şekil 4.67'de ortalama nanolif çaplarının bağıl neme göre değişimleri gösterilmiştir.



Şekil 4.67. Ortalama PCL nanolif çaplarının bağıl neme göre değişimleri

Çizelge 4.26'da tüm sıcaklık ve bağıl nem değerleri için hesaplanan ortalama nanolif çapları verilmiştir.

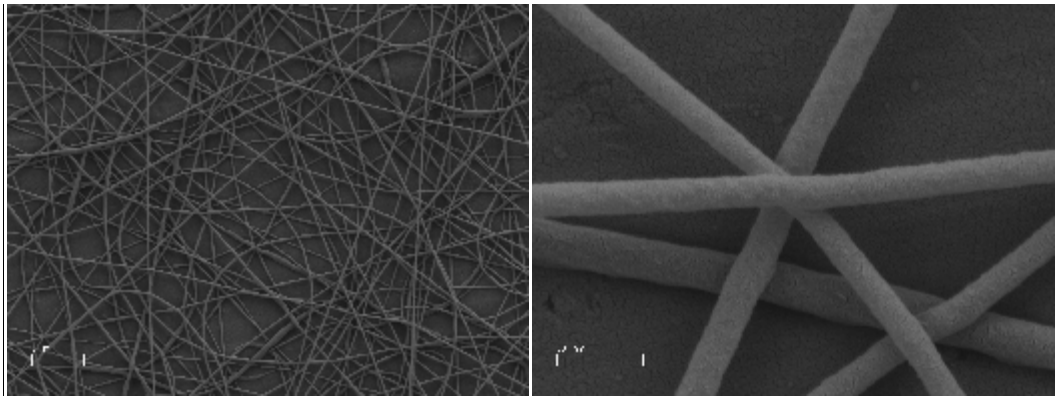
Çizelge 4.26. Çevresel parametreler bazlı PCL nanoliflerinin ortalama çapları(nm) ve çap varyasyonları(nm)

Sıcaklık (ºC)	**Bağıl Nem**					
	%20	**%30**	**%40**	**%50**	**%60**	**%70**
10	194 ± 33	215 ± 30	228 ± 38	237 ± 45	244 ± 46	253 ± 74
15	210 ± 23	223 ± 44	237 ± 46	245 ± 45	252 ± 52	262 ± 63
20	231 ± 26	240 ± 34	247 ± 36	255 ± 44	266 ± 39	283 ± 38
25	235 ± 31	250 ± 32	259 ± 29	264 ± 28	272 ± 46	291 ± 50
30	244 ± 37	256 ± 38	264 ± 37	273 ± 37	283 ± 45	312 ± 60
35	224 ± 21	235 ± 32	241 ± 38	252 ± 36	276 ± 45	302 ± 48

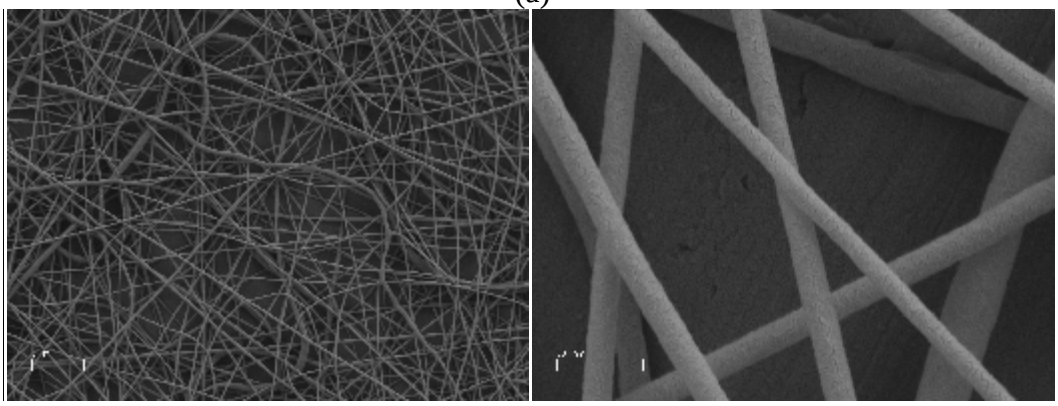
PCL nanoliflerinin ortalama çaplarının bağıl nemin artmasıyla beraber arttığı görülmektedir (Şekil 4.67). Bu sonuçlar CA, PS, PAN, PSU ve PEI nanolifleriyle yapılan çalışmalarla paralellik göstermektedir (De Vrieze ve ark., 2009; Hardick ve ark., 2011; Kim ve ark., 2005; Huang ve ark., 2011; İcoglu ve Ogulata, 2013). PCL nanolifleri için RH değerinin artmasıyla ortalama nanolif çaplarının artmasının iki farklı nedenden kaynaklandığı söylenebilir. Bunlardan birincisi, PCL/asetik asit/pridin çözeltisinin su ile etkileşim mekanizmasıdır. PCL çözeltisi, az miktarda

bile olsa su ile temas ederse polimer çöker. İşte bu nedenle yüksek RH değerlerinde suyla temas artacağından hızlı bir katılaşma işleminin gerçekleşmesi ve buna bağlı olarak polimer jetinin yeterince çekme-uzamaya maruz kalmadan kuruma işleminin tamamlanması durumu ortaya çıkmaktadır. Ayrıca RH değeri arttıkça ortamdaki su moleküllerinin miktarı artacak ve suyun moleküler polarizasyon özelliğinden dolayı uygulanan elektrostatik yük azalacaktır. Bu da çekme-uzamayı azaltır ve lifleri kalınlaştır. Çap varyasyonu açısından bakıldığında tüm sıcaklık değerleri için %20 RH değerinde düşük çap varyasyonları gözlenirken %70 RH değerinde yüksek çap varyasyonları gözlemlenmiştir (Çizelge 4.26).

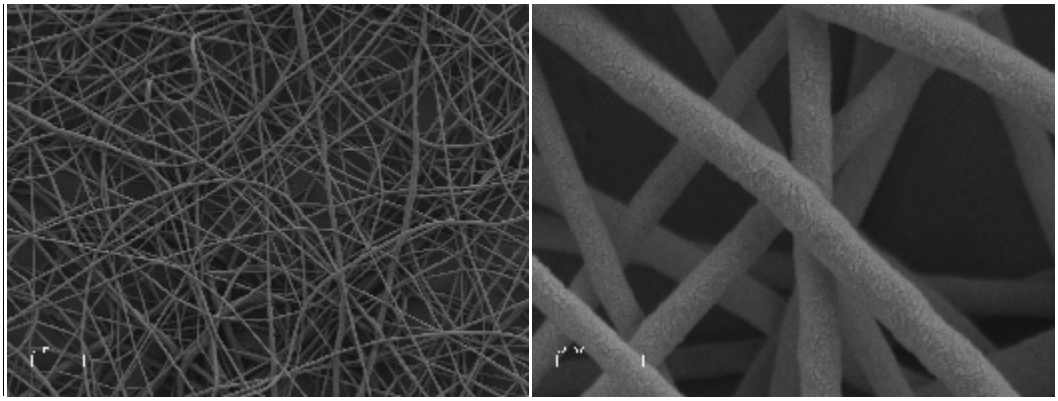
PCL nanoliflerinin %30 RH değerinde sıcaklık bazlı FESEM görüntüleri Şekil 4.68'de verilmiştir.



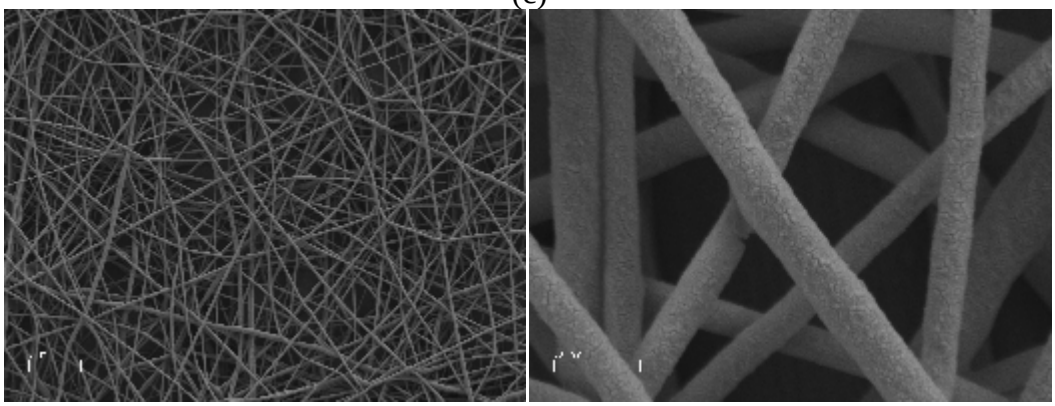
(a)



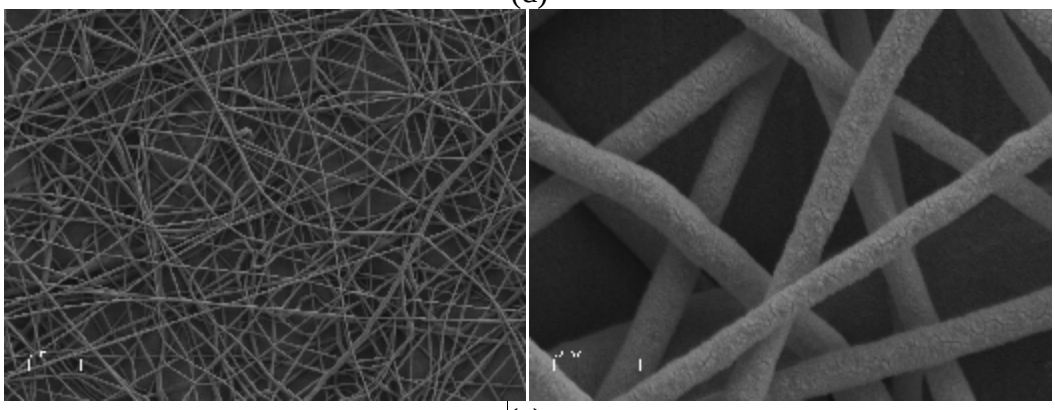
(b)



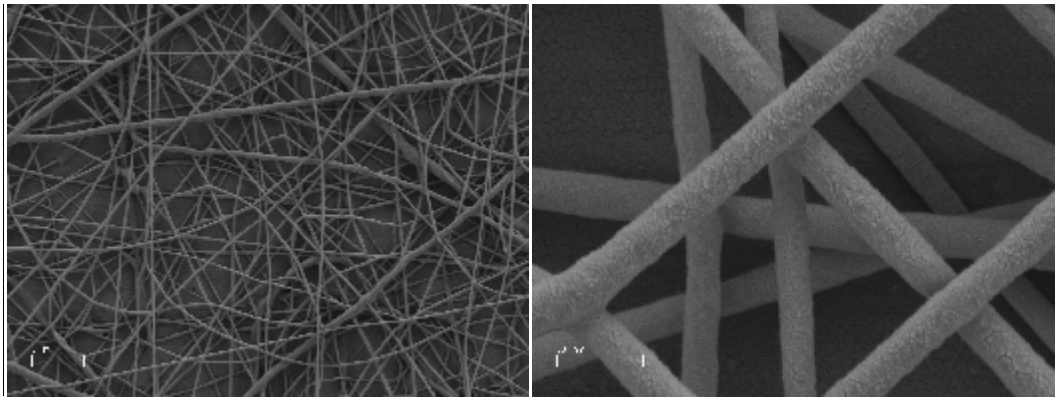
(c)



(d)



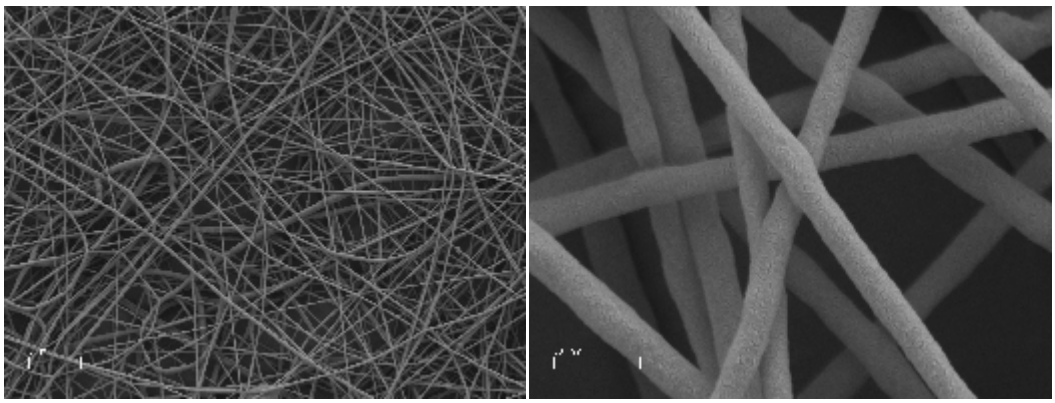
(e)



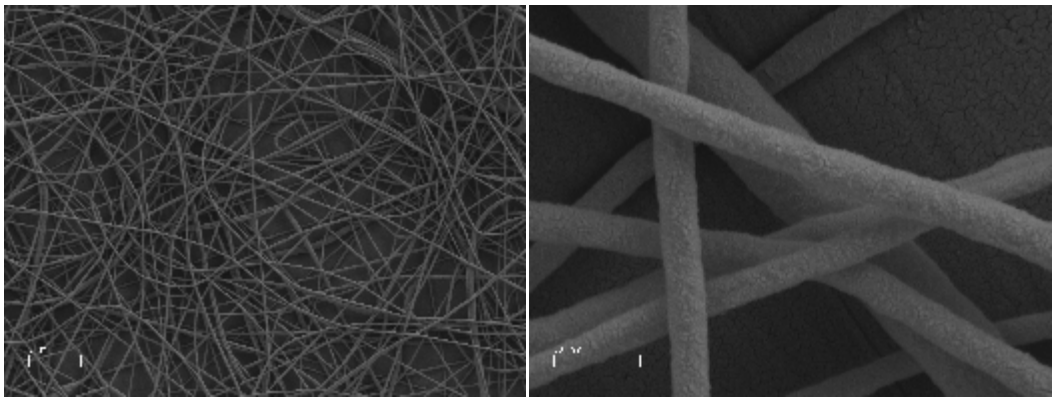
(f)

Şekil 4.68. PCL nanoliflerinin %30 RH için farklı sıcaklık değerlerindeki FESEM görüntüleri:(a) 10 ºC (b) 15 ºC, (c) 20 ºC, (d) 25 ºC, (e) 30 ºC, (f) 35 ºC.

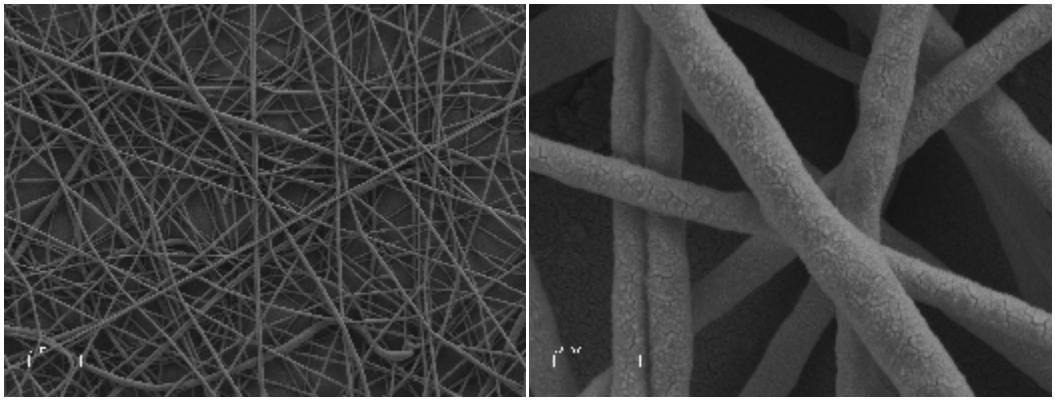
PSU nanoliflerinin %70 RH değerinde sıcaklık bazlı FESEM görüntüleri Şekil 4.69'da verilmiştir.



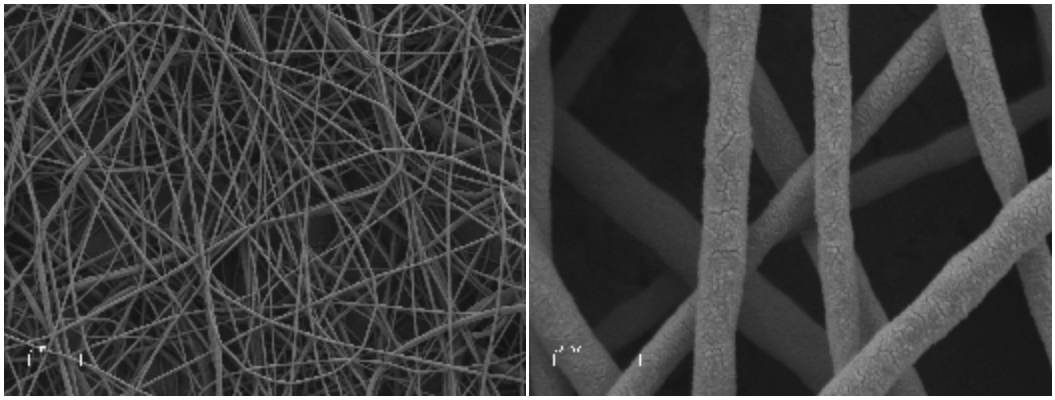
(a)



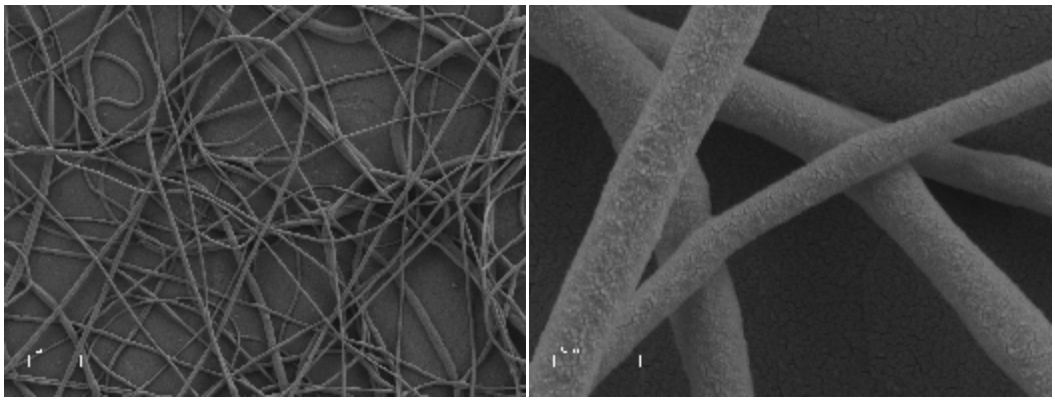
(b)



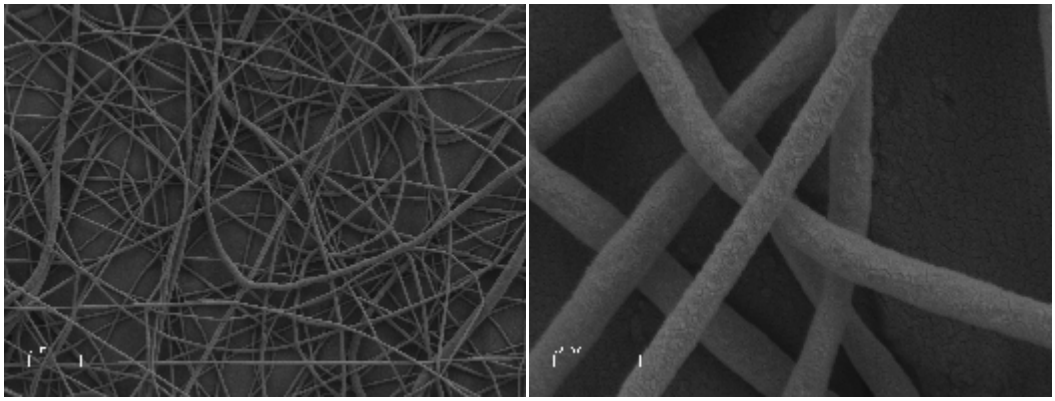
(c)



(d)



(e)

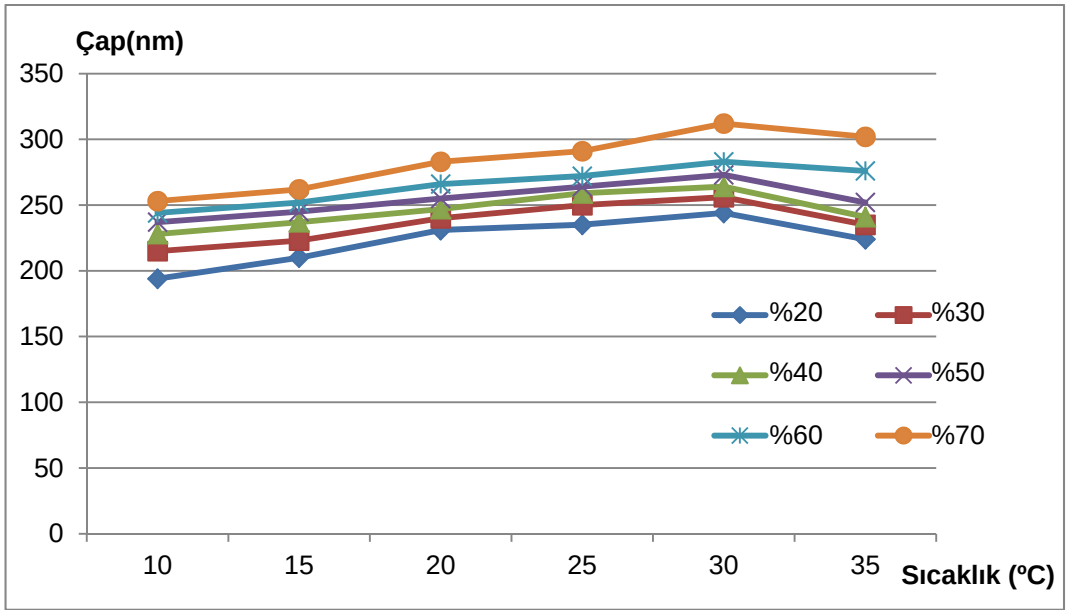


(f)

Şekil 4.69. PCL nanoliflerinin %70 RH için farklı sıcaklık değerlerindeki FESEM görüntüleri:(a) 10 ºC (b) 15 ºC, (c) 20 ºC, (d) 25 ºC, (e) 30 ºC, (f) 35 ºC .

Şekil 4.68 ve 4.69'da verilen PCL nanoliflerine ait FESEM görüntülerine göre, tüm sıcaklık değerleri için boncuk oluşumu gözlemlenmemiştir. Kesit olarak tüm sıcaklık değerlerinde dairesel nanolif oluşumu gözlemlenmiştir. Nanolif kesitlerinin dairesel olmasının kullanılan asetik asit ve pridin çözücülerinin yüksek kaynama noktalarıyla ilgili olduğu bir önceki bölümde açıklanmıştır. Tüm sıcaklık değerlerinde düzgün yüzeyli nanolifler üretilmiştir. Sıcaklık değişmesinin nanolif yüzey pürüzlülüğünü etkilemediği görsel olarak Şekil 4.68 ve 4.69'dan rahatlıkla söylenebilir. Ayrıca tüm sıcaklık değerleri için gözenekli nanolif oluşumu gerçekleşmemiştir.

Şekil 4.70'de ortalama nanolif çaplarının sıcaklığa göre değişimleri gösterilmiştir.



Şekil 4.70. Ortalama PCL nanolif çaplarının sıcaklığa göre değişimleri

Şekil 4.70'den de görüldüğü üzere sıcaklık artarken, ortalama lif çapları önce artmaktadır sonra azalmaktadır. Bu sonuçlar, CA nanolif çalışması için elde edilen sonuçlarla paralellik göstermektedir (De Vrieze ve ark., 2009). Bu durumun görülmesinin, sıcaklık değişiminin iki farklı etkiye neden olmasından kaynaklandığı söylenebilir. Sıcaklık azaldıkça buharlaşma hızı azalacağından çekme-uzama işlemi daha fazla olacak ve lifler incelecektir. Sıcaklığın artması ise polimer çözeltilerinin viskozitesi ve yüzey geriliminin azalmasına neden olmaktadır (Mit-uppatham ve ark., 2004; Huang ve ark., 2008). Yüzey gerilimi ve viskozitenin düşmesi de polimer jetine uygulanan elektrik yükünün etkinliğini arttıracak ve jetin daha çok çekilmesine neden olacaktır. Bu şekilde daha ince liflerin eldesinin gerçekleştiği söylenebilir.

4.5.3. Çevresel Parametrelerin PCL Nanoliflerine Etkilerinin İstatistiksel Olarak Değerlendirilmesi

Çizelge 4.27'de PCL polimeri için gerçekleştirilen çalışmanın ANOVA tablosu verilmiştir.

Çizelge 4.27. PCL polimeri için ANOVA tablosu

Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	p değeri
Model	3330395,12	29	114841,21	61,709	0,000
Sıcaklık (A)	1364708,86	5	272941,77	146,664	0,000
RH (B)	1786690,84	4	446672,71	240,018	0,000
AB	178995,42	20	8949,77	4,809	0,000
Hata	111660,00	60	1861,000		
Toplam	32056033,00	90			
Düzeltilmiş Toplam	3442055,12	89			

İstatistiksel değerlendirmede uygulanan varyans analizi(ANOVA) sonucunda bağıl nem ve sıcaklık parametreleri, tekli ve birlikte olmak üzere üretilen PCL nanoliflerinin ortalama çap değerine etki ettiği istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır ($p \leq 0,01$). Çizelge 4.28'de PCL polimeri için yapılan çalışmanın Pearson korelasyon katsayıları verilmiştir.

Çizelge 4.28. PCL polimeri için Pearson korelasyon katsayıları

	Ortalama Çap
Sıcaklık	-0,620**
RH	0,712**

**: 0,01 düzeyinde anlamlı çıkmıştır

Pearson korelasyon testine göre, çevresel parametrelerden RH değerinin artmasının ortalama nanolif çapını arttırdığı istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır ($p \leq 0,01$). Sıcaklık parametresinin artmasının ise ortalama nanolif çapını azalttığı istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır ($p \leq 0,01$).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Çalışmanın Özeti

Çevresel parametreler olan ortam sıcaklığı ve bağıl nemin elektrospin yöntemiyle üretilen nanolifler üzerindeki etkileri, yapılan çalışma ile ortaya konulmaya çalışılmıştır. Çalışmada PEI, PTT, PA6.6, PSU ve PCL olmak üzere beş farklı polimer ile çalışılmıştır. Ayrıca çevresel parametreler ile proses ve çözelti parametreleri birlikte incelenmiştir. Polimer bazlı gerçekleştirilen doktora tez çalışmasında izlenen adımlar aşağıda sıralanmıştır.

1. Deneylerde kullanılacak elektrospin deney düzeneğinin çevresel parametreler açısından kontrol edilebilir hale getirilmesi üzerinde çalışılmıştır. Bu amaçla deney düzeneğinin bulunduğu kapalı kabin içerisine; ortam sıcaklığı ve nemini arttırıp azaltabilen ve belirli seviyelerde tutabilmesi için ek üniteler yerleştirilmiştir. Deney düzeneğinde ortam şartlarının değişmeden kalma süresi üzerinde test çalışmaları yapılmış ve sıcaklık ve bağıl nem için alt ve üst çalışma limitleri belirlenmiştir. Yapılan literatür çalışması da baz alınarak sıcaklık için 10 ºC - 35 ºC(5 ºC aralık) ve bağıl nem için %20 - %70 (%10 aralık) alt ve üst limitler olarak belirlenmiştir.
2. Çalışmada kullanılacak polimerlerin belirlenmesi için daha önceden elektrospin yöntemiyle nanolif üretiminde kullanılan polimerler detaylı olarak incelenmiştir. Yapılan geniş çaplı polimer araştırması sonucu, PEI, PTT, PA6.6, PSU ve PCL olmak üzere beş farklı polimer seçilmiştir. Bu seçim yapılırken birinci kıstas olarak sıcaklık ve nem çalışmasının yapılmamış olması göz önüne alınmıştır. Bunun haricinde konvansiyonel olmak, fonksiyonel özelliğe sahip olmak, doğal ve biyolojik bozunmaya uygun olmak gibi özellikler de dikkate alınmıştır.
3. Polimerlerin seçiminden sonra uygun çözücülerin belirlenmesi, tüm kimyasalların ve polimerlerin temin edilmesi aşamasına geçilmiştir. Bu bağlamda PTT polimeri SASA firmasından temin edilmiştir. Kalan

diğer dört polimer ve çözücüler Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır.

4. Tez çalışması, polimer bazlı gerçekleştirilmiştir. PEI polimeri üzerinde yapılan çalışmalar kapsamında çevresel parametrelerin yanında, konsantrasyon, voltaj ve TCD parametreleri de incelenmiştir. PTT polimeri üzerinde yapılan çalışmalar kapsamında çevresel parametrelerin yanında, debi, birim yük ve TCD parametreleri de incelenmiştir. PA6.6 polimeri üzerinde yapılan çalışmalar kapsamında çevresel parametrelerin yanında, çözücü karışım oranı parametresi de incelenmiştir. PSU polimeri üzerinde yapılan çalışmalar kapsamında çevresel parametrelerin yanında, farklı çözücü kullanımı da incelenmiştir. PCL polimeri üzerinde yapılan çalışmalar kapsamında çevresel parametreler incelenmiştir.
5. Tez çalışması kapsamında incelenen beş farklı polimer uygun çözücüler ve çözücü karışımları ile karıştırılarak çözelti formuna getirilmişlerdir. Elektrospin işlemi öncesi bu çözeltilerin viskoziteleri, iletkenlikleri ve yüzey gerilimleri, Gaziantep Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Laboratuvarında bulunan ilgili cihazlar kullanılarak ölçülmüştür.
6. Elektrospin deney düzeneğinde polimer bazlı yapılan ön çalışmalar sonucu düzgün ve sürekli nanolif oluşumunun tespit edildiği şartlar sabit tutularak çevresel parametre çalışmalarına ait nanolif numuneleri üretilmiştir.
7. Elektrospin yöntemiyle üretilen nanoliflerinin çeşitli kullanım alanları için istenen en temel özelliklerin başında gelen çap ve morfolojik özelliklerin (boncuk durumu, lif kesit şekli ve yüzey özellikleri) tespit edilmesi amacıyla Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma Merkezinde bulunan alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM, Zeiss Supra 55®) kullanılmış ve nanolif numunelerine ait iki farklı büyütme oranında FESEM görüntüleri elde edilmiştir. Yüksek büyütme morfolojik özelliklerin belirlenmesi için kullanılırken, düşük büyütme ise genel görüntü ve çap ölçümü için kullanılmıştır.

8. Elde edilen FESEM görüntüleri, Image Pro-Plus dijital görüntü analiz programı ile incelenerek, ortalama nanolif çapının ve nanolif çapındaki varyasyonun belirlenmesi sağlanmıştır. Ortalama nanolif çapları belirlenirken 60 ölçümün ortalaması hesaplanmıştır.
9. Çevresel parametrelerin ve çevresel parametrelerle birlikte incelenen diğer parametrelerin ortalama nanolif çapına etkilerinin istatistiksel olarak değerlendirilmesi ve doğrulanması amacıyla, elde edilen veriler varyans analizi (ANOVA) ve Pearson doğrulama testine tabi tutulmuştur. İlgili analizler için SPSS istatistik programı (IBM SPSS Statistics 22.0.0® trial version; IBM, Chicago, USA) kullanılmıştır.

5.2. Çalışmanın Sonuçları

Çevresel parametreler olan ortam sıcaklığı ve bağıl nemin elektrospin yöntemiyle üretilen nanolifler üzerindeki etkileri üzerine yapılan tez çalışması sonunda elde edilen sonuçlar aşağıda polimer bazlı olarak verilmiştir.

5.2.1. PEI Polimeri İle Yapılan Çalışmanın Sonuçları

- Tüm sıcaklıklar için %20'lik RH değerinde PEI nanolif üretimi gerçeklememiştir. Düşük bağıl nemin çözeltinin buharlaşmasını tetiklemesinin bu duruma neden olduğu düşünülmektedir.
- Kesit olarak tüm bağıl nem değerlerinde dairesel nanolif oluşumu gözlemlenmiştir. Bağıl nem ve sıcaklık parametrelerinin değişmesi kesit şekli üzerinde etkili olmamıştır.
- PEI nanoliflerinin ortalama çaplarının bağıl nemin artmasıyla beraber arttığı görülmüştür. Bu durumun tüm sıcaklık değerlerinde de aynı yönde olduğu tespit edilmiştir. Genel olarak bakıldığında %30 RH değerlerinde elde edilen çap varyasyonu değerleri, %70 RH değerine çıkıldığında artmış olduğu tespit edilmiştir.

- Yüksek bağıl nem değerlerinde (%60, %70) “fusing” adı verilen ve liflerin toplayıcıya varmadan erken katılaşması fakat çözücünün tam olarak buharlaşmayıp lif yüzeyinde kalmasından kaynaklanan nanoliflerin birbirlerine tutunması olayı gözlemlenmiştir.
- Sıcaklığın artması ortalama nanolif çaplarının azalmasına neden olmuştur. Bu durum tüm bağıl nem değerleri için paralellik göstermektedir. Ayrıca yüksek sıcaklık değerleri az da olsa boncuklu yapıların ortaya çıkmasına da neden olmuştur.
- Aynı bağıl nem ve sıcaklık değerleri için çözelti konsantrasyonun artmasının liflerin kalınlaşmasına neden olduğu görülmüştür. Nem değişiminin ortalama nanolif çapları üzerindeki etkisinin en çok %20 çözelti konsantrasyonunda olduğu görülmüştür. Ayrıca bu etkinin konsantrasyon azaldıkça azaldığı da görülmüştür. Sıcaklık değişiminin ortalama nanolif çapları üzerindeki etkisinin en çok %20 çözelti konsantrasyonunda olduğu görülmektedir.
- Aynı bağıl nem ve sıcaklık değerleri için uygulanan voltajın artmasının liflerin incelmesine neden olduğu görülmüştür. Nem ve sıcaklık değişimlerinin ortalama nanolif çapları üzerindeki etkilerinin tüm voltaj değerlerinde birbirine yakın düzeyde ve paralel olduğu görülmüştür.
- Aynı bağıl nem değeri için iğne ucu-toplayıcı arasındaki mesafenin (TCD) değişmesinin nanolif yapısındaki boncuk oluşumuna etki ettiği görülmüştür. Ayrıca bağıl nemin artmasının tüm TCD değerleri için ortalama nanolif çaplarının artmasına neden olmuştur. Sıcaklığın artmasının uygulanan TCD değerleri için ortalama nanolif çaplarında genel olarak azalmaya neden olduğu görülmekle beraber, bu durum 12 cm TCD için farklılık arz etmektedir. 12 cm TCD için tüm bağıl nemlerde 25 ºC’den 35 ºC’ye geçildiğinde ortalama nanolif çaplarının arttığı görülmüştür.
- Uygulanan varyans analizi(ANOVA) sonucunda bağıl nem ve sıcaklık parametreleri, tekli ve birlikte olmak üzere, üretilen PEI nanoliflerinin ortalama çap değerine etki ettiği istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır (p

≤ 0,01). Ayrıca, PEI polimer konsantrasyonu, uygulanan voltaj ve TCD parametrelerinin de ortalama çap üzerinde etkili olduğu istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır ($p \leq 0,01$). Sıcaklık parametresinin hem konsantrasyon, hem de TCD ile ve RH parametresinin konsantrasyonla ortalama çap üzerindeki ikili etkisinin istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır ($p \leq 0,01$).

- Pearson korelasyon testine göre, çevresel parametrelerden RH değerinin artmasının ortalama nanolif çapını arttırdığı, sıcaklık değerinin artmasının da ortalama nanolif çapını azalttığı istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır ($p \leq 0,01$).

5.2.2. PTT Polimeri İle Yapılan Çalışmanın Sonuçları

- Tüm RH ve sıcaklık değerleri için boncuk oluşumunun gözlemlenmediği nanolif tabakaları elde edilmiştir. Kesit olarak tüm RH ve sıcaklık değerlerinde dairesel nanolif oluşumu gözlemlenmiştir. Tüm RH ve sıcaklık değerlerinde düzgün yüzeyli nanolifler üretilmiştir. Bağıl nemin ve sıcaklığın değişmesinin nanolif yüzey pürüzlülüğünü etkilemediği görülmüştür. Ayrıca tüm RH ve sıcaklık değerleri için gözenekli nanolif oluşumu gerçekleşmemiştir.
- PTT nanoliflerinin ortalama çaplarının, tüm sıcaklık değerleri için bağıl nemin artmasıyla beraber azaldığı tespit edilmiştir. Genel olarak bakıldığında düşük sıcaklık değerleri için %70 RH değerinde elde edilen çap varyasyonu değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür.
- PTT nanoliflerinin ortalama çaplarının, tüm RH değerleri için, sıcaklığın artmasıyla beraber azaldığı tespit edilmiştir. Yüksek RH değerlerinde görülen yüksek çap varyasyonu değerleri, sıcaklığın artmasıyla birlikte azaldığı görülmüştür.
- Genel olarak tüm TCD değerleri için üretilen PTT nanolifleri dairesel çaplıdır ve düzgün yüzey yapısına sahip olduğu ve boncuk oluşumunun gözlemlenmediği tespit edilmiştir. Tüm sıcaklık ve RH değerleri için,

TCD değerinin artmasının ortalama nanolif çapını azalttığı görülmüştür. RH değerlerinin artmasının tüm TCD değerleri için ortalama nanolif çaplarının azalmasına neden olduğu görülmüştür. Her üç TCD değeri için de bu azalmanın birbirine paralel ve benzer oranda olduğu belirlenmiştir. Sıcaklığın artmasının uygulanan tüm TCD değerleri için ortalama nanolif çaplarında azalmaya neden olduğu görülmektedir. Bu azalma eğilimi her üç TCD değeri için de paralel ve benzer oranlarda gerçekleşmiştir.

- Tüm RH ve sıcaklık değerlerinde her üç birim yük(CD) değeri için de boncuk oluşumu gözlemlenmemiştir. Ayrıca tüm CD değerleri için üretilen PTT nanolifleri dairesel kesitlidir ve düzgün yüzey yapısına sahiptir. Aynı bağıl nem ve sıcaklık değeri için, birim yükün artmasının liflerin incelmesine neden olduğu görülmüştür. RH değerinin artmasının tüm CD değerleri için ortalama nanolif çaplarının azalmasına neden olduğu görülmüştür. Her üç CD değeri için de bu azalmanın birbirine paralel ve benzer oranda olduğu görülmüştür. Sıcaklığın artmasının uygulanan tüm CD değerleri için ortalama nanolif çaplarında azalmaya neden olduğu görülmüştür. Bu azalma eğilimi her üç CD değeri için de paralel ve benzer oranlarda gerçekleşmiştir.
- Tüm RH ve sıcaklık değerlerinde her üç debi değeri için de boncuk oluşumu gözlemlenmemiştir. Ayrıca tüm debi değerleri için üretilen PTT nanolifleri dairesel kesitlidir ve düzgün yüzey yapısına sahiptir. Aynı bağıl nem ve sıcaklık değeri için, debinin artmasının liflerin kalınlaşmasına neden olduğu görülmüştür. Bağıl nemin artmasının tüm debi değerleri için ortalama nanolif çaplarının azalmasına neden olduğu görülmüştür. Bağıl nem değerinin %30'dan %70'e çıkarılmasından dolayı ortalama nanolif çaplarındaki azalmanın en çok 0,9 ml/sa debi değerinde olduğu tespit edilmiştir. Sıcaklığın artmasının tüm debi değerleri için ortalama nanolif çaplarının azalmasına neden olduğu görülmüştür.

- Uygulanan varyans analizi(ANOVA) sonucunda bağıl nem ve sıcaklık parametreleri, tekli ve birlikte olmak üzere üretilen PTT nanoliflerinin ortalama çap değerine etki ettiği istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır ($p \leq 0,01$). Ayrıca, birim yük(CD), debi ve mesafe(TCD) parametrelerinin de ortalama çap üzerinde etkili olduğu istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır ($p \leq 0,01$). Sıcaklık parametresinin hem CD, hem de debi ile ve RH parametresinin de CD, debi ve TCD ile ortalama çap üzerindeki ikili etkisinin istatistiksel olarak anlamlı olduğu saptanmıştır ($p \leq 0,01$).
- Pearson korelasyon testine göre, çevresel parametrelerden RH ve sıcaklık değerlerinin artmasının ortalama nanolif çapını azalttığı istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır ($p \leq 0,01$).

5.2.3. PA6.6 Polimeri İle Yapılan Çalışmanın Sonuçları

- Düşük RH değerleri (%20, %30) için PA6.6 nanoliflerinin yassı formda oluştuğu görülmüştür. Bağıl nem değeri azaldıkça üretilen nanoliflerin yassı formda oluşması artmaktadır. Düşük RH değerleri (%20, %30) için elde edilen yassı formda nanoliflerin sıcaklığın artmasıyla arttığı görülmektedir. Ayrıca yassı nanoliflerde, liflerin birbirlerine yapışma özelliklerinin de daha fazla olduğu ilgili FESEM görüntülerinden tespit edilmiştir. Tüm RH ve sıcaklık değerleri için boncuk oluşumunun gözlemlenmediği nanolif tabakaları elde edilmiştir. Ayrıca tüm RH ve sıcaklık değerleri için gözenekli nanolif oluşumu da gerçekleşmemiştir. Genel olarak tüm RH ve sıcaklık değerlerinde düzgün yüzeyli nanolifler üretilmiştir.
- PA6.6 nanoliflerinin ortalama çaplarının, tüm sıcaklık değerleri için bağıl nemin artmasıyla beraber azaldığı tespit edilmiştir. Düşük nem değerinde üretilen yassı nanoliflerde varyasyon daha yüksek oranda çıkmıştır.
- Tüm RH değerleri için, sıcaklık artarken ortalama lif çapları önce azalmaktadır sonra artmaktadır. %20 ve %30 RH değerleri için

ortalama nanolif çapında azalma 20 ºC'ye kadar görülürken, yüksek RH değerlerinde ortalama nanolif çaplarındaki azalma 25 ºC'ye kadar görülmektedir.

- Tüm çözücü karışım oranları değerinde, bağıl nem değeri azaldıkça üretilen nanoliflerin yassı formda oluşması artmaktadır. Yassı formda lif oluşumu, çözücü karışımındaki asetik asit oranı azaldıkça artmaktadır. Tüm karışım oranları için üretilen yassı nanoliflerde, liflerin birbirlerine yapışma özelliklerinin de daha fazla olduğu ilgili FESEM görüntülerinden tespit edilmiştir. Tüm çözücü karışım oranı değerleri için, Tüm RH ve sıcaklık değerlerinde boncuk oluşumunun gözlemlenmediği nanolif tabakaları elde edilmiştir. Ayrıca tüm RH ve sıcaklık değerleri için gözenekli nanolif oluşumu da gerçekleşmemiştir. Genel olarak tüm RH ve sıcaklık değerlerinde düzgün yüzeyli nanolifler üretilmiştir. tüm çözücü karışım oranları değerinde, sıcaklık arttıkça üretilen nanoliflerin yassı formda oluşması artmaktadır. Tüm sıcaklık değerleri için yassı formda lif oluşumu, çözücü karışımındaki asetik asit oranı azaldıkça artmaktadır.
- Aynı bağıl nem değeri için çözücü karışımındaki formik asit oranının artmasının, özellikle yassı nanolif yapısının görüldüğü şartlarda(yüksek sıcaklık ve düşük nem değerlerinde) liflerin kalınlaşmasına neden olduğu görülmüştür. Bağıl nemin artmasının tüm çözücü karışım oranı değerleri için ortalama nanolif çaplarının azalmasına neden olduğu görülmüştür. Ortalama PA6.6 nanolif çaplarının, 60/40 formik asit/asetik asit çözücü karışım oranı haricindeki diğer üç karışım oranı için tüm bağıl nem değerlerinde sıcaklık artışıyla birlikte arttığı görülmüştür. 60/40 çözücü oranı için ise sıcaklık artarken ortalama nanolif çapları önce azalma sonra da artma eğilimi göstermiştir.
- Uygulanan varyans analizi(ANOVA) sonucunda bağıl nem ve sıcaklık parametreleri, tekli ve birlikte olmak üzere üretilen PA6.6 nanoliflerinin ortalama çap değerine etki ettiği istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır ($p \leq 0,01$). Ayrıca, çözücü karışım oranı (FA karışım yüzdesi bazında

analiz edilmiştir) parametresinin de ortalama çap üzerinde etkili olduğu istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır ($p \leq 0,01$). Sıcaklık ve RH parametrelerinin çözücü karışım oranıyla birlikte ortalama çap üzerindeki ikili etkilerinin istatistiksel olarak anlamlı olduğu saptanmıştır ($p \leq 0,01$).

- Pearson korelasyon testine göre, çevresel parametrelerden RH değerinin artmasının ortalama nanolif çapını azalttığı istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır ($p \leq 0,01$). Sıcaklık parametresinin artmasının ise ortalama nanolif çapını arttırması yönünde etkili olduğu istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır ($p \leq 0,01$).

5.2.4. PSU Polimeri İle Yapılan Çalışmanın Sonuçları

- Tüm sıcaklıklar için %20'lik RH değerinde PSU nanolifleri boncuklu yapıda gerçekleşmiş ve nanoliflerde kırılmalar ve kopmalar gözlemleniştir. Yüksek RH değerlerinde boncuk oluşumu gözlemlenmemiştir. Kesit olarak tüm bağıl nem değerlerinde dairesel nanolif oluşumu gözlemlenmiştir. Bağıl nemin artması PSU nanolif yüzey pürüzlülüğünü arttırmış ve gözenekli nanolif oluşumu gerçekleşmiştir.
- PSU nanoliflerinin ortalama çaplarının bağıl nemin artmasıyla beraber arttığı tespit edilmiştir.
- Tüm sıcaklık değerlerinde kesit olarak dairesel nanolif oluşumu gözlemlenmiştir. Düşük RH değerleri için sıcaklığın artması boncuk oluşumunu arttırdığı görülmüştür. Ayrıca yüksek nem değerleri için sıcaklığın artması PSU nanolif gözenekliliğini ve yüzey pürüzlülüğünü arttırmıştır.
- En düşük RH değeri hariç tüm RH değerleri için, sıcaklık artarken ortalama lif çapları önce azalmaktadır sonra artmaktadır. Bu RH değerlerinde ortalama nanolif çaplarında azalma 20 ºC'ye kadar görülmüştür.

- %30 RH değerinde boncuklu yapıda nanolif üretimi gerçekleştirilmiştir. Boncuk miktarı ve büyüklüğünün pridin kullanıldığında arttığı görülmüştür. Yüksek RH değerlerinde her üç çözelti için de boncuk oluşumu gözlemlenmemiştir. Kesit olarak tüm bağıl nem ve sıcaklık değerlerinde her üç çözelti için de dairesel nanolif oluşumu gözlemlenmiştir. Bağıl nemin artması her üç çözelti için de nanolif yüzey pürüzlülüğünü arttırmıştır. DMF ve DMAc/aseton çalışmalarında gözenekli nanoliflere rastlanmıştır. Fakat pridin ile yapılan çalışmada pürüzlülüğün diğer iki çözücü ile yapılan çalışmalara göre daha düşük düzeyde kaldığı ve gözenekli nanolif oluşumunun gerçekleşmediği görülmüştür.
- PSU nanoliflerinin ortalama çaplarının, her üç çözücü tipi için de bağıl nemin artmasıyla beraber arttığı tespit edilmiştir. Ortalama nanolif çaplarındaki artış oranları her üç çözücü için de birbirine paralel ve yakın oranlarda gerçekleşmiştir. Ayrıca %30 RH değerinden %70 RH değerine çıkıldığında ortalama çap varyasyonunun her üç çözücü için de arttığı görülmüştür. Sıcaklığın çapa olan etkisinin farklı bağıl nem değerleri için çözücü tipine göre değişiklik gösterdiği görülmüştür. %30 RH değerinde DMF ve pridin için sıcaklığın artması ile ortalama nanolif çapındaki değişim çok az görülürken, DMAc/aseton için sıcaklık artışının ortalama nanolif çapını azalttığı görülmüştür. %50 RH değerinde DMF ve pridin için sıcaklığın artması ile ortalama nanolif çapında artış görülürken, DMAc/aseton için sıcaklık artışının ortalama nanolif çapını önce azalttığı sonra arttırdığı görülmektedir. %70 RH değerinde DMF için sıcaklığın artması ile ortalama nanolif çapındaki değişim çok az görülürken, pridin ve DMAc/aseton için sıcaklık artışının ortalama nanolif çapını arttırdığı görülmüştür.
- Uygulanan varyans analizi(ANOVA) sonucunda bağıl nem ve sıcaklık parametreleri, bireysel olarak üretilen PSU nanoliflerinin ortalama çap değerine etki ettiği istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır ($p \leq 0,01$).

Ayrıca, çözücü tipi parametresinin de ortalama çap üzerinde etkili olduğu istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır ($p \leq 0,01$).

- Pearson korelasyon testine göre, çevresel parametrelerden RH değerinin artmasının ortalama nanolif çapını arttırdığı istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır ($p \leq 0,01$). Sıcaklık parametresinin artmasının ise ortalama nanolif çapını azaltması yönünde etkili olduğu istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır ($p \leq 0,01$).

5.2.5. PCL Polimeri İle Yapılan Çalışmanın Sonuçları

- Tüm RH ve sıcaklık değerleri için boncuk oluşumunun gözlemlenmediği nanolif tabakaları elde edilmiştir. Kesit olarak tüm RH ve sıcaklık değerlerinde dairesel nanolif oluşumu gözlemlenmiştir. Tüm RH ve sıcaklık değerlerinde düzgün yüzeyli nanolifler üretilmiştir. Bağıl nemin ve sıcaklığın değişmesinin nanolif yüzey pürüzlülüğünü etkilemediği görülmüştür. Ayrıca tüm RH ve sıcaklık değerleri için gözenekli nanolif oluşumu gerçekleşmemiştir.
- PCL nanoliflerinin ortalama çaplarının bağıl nemin artmasıyla beraber arttığı tespit edilmiştir. Çap varyasyonu açısından bakıldığında tüm sıcaklık değerleri için %20 RH değerinde düşük çap varyasyonları gözlenirken %70 RH değerinde yüksek çap varyasyonları gözlemlenmiştir.
- PCL nanoliflerinin ortalama çaplarının sıcaklık artarken, önce arttığı sonra azaldığı tespit edilmiştir.
- Uygulanan varyans analizi(ANOVA) sonucunda bağıl nem ve sıcaklık parametreleri, tekli ve birlikte olmak üzere üretilen PCL nanoliflerinin ortalama çap değerine etki ettiği istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır ($p \leq 0,01$).
- Pearson korelasyon testine göre, çevresel parametrelerden RH değerinin artmasının ortalama nanolif çapını arttırdığı istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır ($p \leq 0,01$). Sıcaklık parametresinin artmasının ise ortalama

nanolif çapını azaltması yönünde etkili olduğu istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır ($p \leq 0,01$).

5.3. Sonraki Çalışmalar İçin Öneriler

Bu çalışmada, çevresel parametreler olan sıcaklık ve bağıl nemin beş farklı polimer için elektrospin tekniğiyle nanolif üretiminde, nanoliflerin çap ve morfolojik özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu çalışma temel alınarak yapılacak ileriki çalışmalar için aşağıda önerilen konularda araştırmalar yapılabilir.

- Yapılan çalışmada çevresel parametrelerden sıcaklık ve bağıl nemin etkisi üzerinde durulmuştur. İleriki çalışmalarda atmosfer tipi, basınç vb. farklı çevresel parametreler üzerinde çalışılabilir.
- Seçilen beş farklı polimerin haricinde, kullanım potansiyeli yüksek ve çevresel parametrelerin çalışılmadığı polimerler üzerinde incelemeler yapılabilir.
- Yapılan çalışmada çözeltiler üzerinde durulmuştur. İleriki çalışma olarak eriyik kullanılması durumunda bağıl nem ve sıcaklığın etkisi incelenebilir.
- Yapılan çalışmada mevcut deney düzeneğinden dolayı kısa süreli üretim gerçekleştirilmiştir. İleriki çalışma konusu olarak uzun süreli üretimlerin yapıldığı bir sistemin geliştirilmesi ve bu sayede nanoliflerin mekanik özelliklerin de incelendiği araştırmalar üzerinde durulabilir.
- Yapılan çalışmada %20 bağıl nem alt sınır olarak uygulanmıştır. Daha düşük bağıl nem değerleri üzerine çalışmalar yapılabilir. Aynı şekilde sıcaklık için seçilen limitlerin ötesinde de çalışılabilir.
- Farklı kullanım alanları için üretilen nanoliflerin verimliliğinde çevresel parametrelerin etki derecelerinin incelenmesi üzerinde çalışılabilir.

KAYNAKLAR

ABDOLMOHAMMADI, S., SIYAMAK, S., IBRAHIM, N.A., YUNUS, W.M.Z.W., AB RAHMAN, M.Z., AZIZI, S. ve FATEHI, A., 2012. Enhancement of Mechanical and Thermal Properties of Polycaprolactone/Chitosan Blend by Calcium Carbonate Nanoparticles, International Journal of Molecular Sciences, 13:4508-4522.

AGUILAR, S.M., SHEA, J.D., AL-JOUMAYLY, M.A., VAN VEEN, B.D., BEHDAD, N. ve HAGNESS, S.C., 2012. Dielectric Characterization of PCL-Based Thermoplastic Materials for Microwave Diagnostic and Therapeutic Applications, IEEE Transactions Biomedical Engineering, 59:627–633.

AMIRALIYAN, N., NOURI, M. ve KISH M.H., 2009. Effects of Some Electrospinning Parameters on Morphology of Natural Silk-Based Nanofibers, Journal of Applied Polymer Science, 113:226-234.

BAUMGARTEN, P.K., 1971. Electrostatic Spinning of Acrylic Microflbers, Journal of Colloid Interferance Science, 36:75-79.

BROWN, P. VE STEVENS, K., 2007. Nanofibers and Nanotechnology in Textiles, Woodhead Publishing Ltd. Cambridge, UK, 528 p.

BUCHKO, C.J, CHEN, L.C, SHEN, Y. ve MARTIN, D.C., 1999. Processing and Microstructural Characterization of Porous Biocompatible Protein Polymer Thin Films, Polymer, 40:7397-7407.

CAI, Y. ve GEVELBER, M., 2013. The Effect of Relative Humidity and Evaporation Rate on Electrospinning: Fiber Diameter and Measurement for Control Implications, Journal of Material Science, 48:7812–7826.

CASPER, C.L., STEPHENS, J.S., TASSI, N.G., CHASE, D.B. ve RABOLT, J.F., 2004. Controlling Surface Morphology of Electrospun Polystyrene Fibers: Effect of Humidity and Molecular Weight in the Electrospinning Process, Macromolecules, 37:573-578.

CHOI, S.S., LEE, S.G., JOO, C.W., IM S.S. ve KIM S.H., 2004. Formation of Interfiber Bonding in Electrospun Poly(etherimide) Nanofiber Web, Journal of Materials Science, 39:1511-1513.

CHOONG, L.T., KHAN, Z. ve RUTLEDGE, G.C., 2014. Permeability of Electrospun Fiber Mats under Hydraulic Flow, Journal of Membrane Science 451:111–116.

DALTON, P.D., KLEE, D. ve MOLLER, M., 2005. Electrospinning with Dual Collection Rings, Polymer, 46:611–614.

DE SCHOENMAKER, B., SCHUEREN, L.V., ZUGLE, R., GOETHALS, A., WESTBROEK, P., KIEKENS P., NYOKONG, T. ve CLERCK, K.D., 2013. Effect of the Relative Humidity on the Fibre Morphology of Polyamide 4.6 and Polyamide 6.9 Nanofibres, Journal of Material Science. 48:1746-1754.

DE VRIEZE S., WESTBROEK P., CAMP T.V. ve DE CLERCK K., 2010. Solvent System for Steady State Electrospinning of Polyamide 6.6, Journal of Applied Polymer Science, 115:837–842.

DE VRIEZE, S., DE SCHOENMAKER, B., CEYLAN, Ö., DEPUYDT, J., LANDUYT, L.V., RAHIER, H., ASSCHE G.V.ve DE CLERCK, K., 2011. Morphologic Study of Steady State Electrospun Polyamide 6 Nanofibres, Journal of Applied Polymer Science, 119:2984–2990.

DE VRIEZE, S., VAN CAMP, T., NELVIG, A., HAGSTROM, B., WESTBROEK, P. ve DE CLERCK, K., 2009. The Effect of Temperature and Humidity on Electrospinning, Journal of Material Science, 44:1357–1362.

DEMİR, M.M., YİLGOR, I., YİLGOR, E. ve ERMAN, B., 2002. Electrospinning of Polyurethane Fibers, Polymer, 43:3303-3309.

EBEWELE, R.O., 2000. Polymer Science and Technology, 1st edition, CRC Press LLC, Florida, USA. 483 p.

FASHANDI H. ve KARIMI M., 2014. Comparative Studies on the Solvent Quality and Atmosphere Humidity for Electrospinning of Nanoporous Polyetherimide Fibers, Industrial & Engineering Chemistry Research. 53:235-245.

FENNESSEY, S.F. ve FARRIS, R.J., 2004. Fabrication of Aligned and Molecularly Oriented Electrospun Polyacrylonitrile Nanofibers and the Mechanical Behavior of their Twisted Yarns, Polymer, 45:4217-4225.

FONG, H., CHUN, I. ve RENEKER, D.H., 1999. Beaded Nanofibers Formed During Electrospinning, Polymer, 40:4585-4592.

FORMHALS A., 1934. Process and Apparatus for Preparing Artificial Threads.,US Patent. 1,975,504.

FUJIHARA, K., KOTAKI, M. ve RAMAKRISHNA, S., 2005. Guided Bone Regeneration Membrane Made of Polycaprolactone/Calciumcarbonate Composite Nanofibers, Biomaterials, 29:4139-4147.

GUERRINI L.M., BRANCIFORTI M.C., CANOVA T. ve BRETAS R.E.S., 2009. Electrospinning and Characterization of Polyamide 66 Nanofibers with Different Molecular Weights, Materials Research-Ibero-American Journal of Materials, 12:181-190.

HAJIANI, F., JEDDI, A.A.A. ve GHAREHAGHAJI, A.A., 2012. An Investigation on the Effects of Twist on Geometry of the Electrospinning Triangle and Polyamide 66 Nanofiber Yarn Strength, Fibers and Polymers, 13:244-252.

HARDICK, O., STEVENS, B. ve BRACEWELL, D.G., 2011. Nanofibre Fabrication in a Temperature and Humidity Controlled Environment for Improved Fibre Consistency, Journal of Material Science, 46:3890-3898.

HARPER, C.A. 2004. Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites, 4th Edition, McGraw-Hill Handbooks. New York, USA, 884 p.

HOUCK, M.M., HUFF A., LOWE C. ve MENOLD E., 2001. Poly(Trimethylene Terephthalate): A "New" Type of Polyester Fiber, Forensic Science Communications, 3:217-221.

HUANG, F.L., WEI, Q.F., WANG, J.X., CAI, Y.B. ve HUANG, Y.B, 2008. Effect of Temperature on Structure, Morphology and Crystallinity of PVDF Nanofibers via Electrospinning, E-Polymers, 152.

HUANG, L., BUI, N.-N., MANICKAM, S.S. ve MCCUTCHEON, J.R., 2011. Controlling Electrospun Nanofiber Morphology and Mechanical Properties Using Humidity, Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 49:1734-1744.

HUANG, L., MANICKAM, S.S. ve MCCUTCHEON J.R., 2013. Increasing Strength of Electrospun Nanofiber Membranes for Water Filtration Using Solvent Vapor, Journal of Membrane Science, 436:13–220.

İÇOĞLU, H.İ. ve OĞULATA, R.T., 2013. Effect of Ambient Parameters on Morphology of Electrospun Polyetherimide (PEI) Fibers, Tekstil ve Konfeksiyon, 23:313-318.

JAWOREK A., KRUPA, A., LACKOWSKI, M., SOBCZYK, A.T., CZECH, T., RAMAKRISHNA, S., SUNDARRAJAN, S. ve PLISZKA, D., 2009. Electrospinning and Electrospraying Techniques for Nanocomposite Non-Woven Fabric Production, Fibres & Textiles in Eastern Europe, 17:77-81.

KALAYCI, V.E., PATRA, P.K. , KIM, Y.K., UGBOLUE, S.C. ve WARNER, S.B., 2005. Charge Consequences in Electrospun Polyacrylonitrile (PAN) Nanofibers, Polymer, 46:7191–7200.

KHIL M.S., KIM H.Y., KIM M.S., PARK S.Y. ve LEE D.R., 2004. Nanofibrous Mats of Poly(Trimethylene Terephthalate) via Electrospinning, Polymer, 45:295–301.

KILGUS, R.,1996. Clothing Technology, English edition, Verlag Europa-Lehrmittel. GERMANY. 256 p.

KIM, G.T., LEE, J.S., SHIN, J.H., AHN, Y.C., HWANG, Y.J., SHIN, H.S., LEE, J.K., ve SUNG, C.M., 2005. Investigation of Pore Formation for Polystyrene Electrospun Fiber: Effect of Relative Humidity, Korean Journal of Chemical Engineering, 22:783-788.

KIRECCI, A., ÖZKOÇ, Ü. Ve İÇOĞLU, H. İ., 2012. Determination of Optimal Production Parameters for Polyacrylonitrile Nanofibers. Journal of Applied Polymer Science, 124:4961-4968.

KOOMBHONGSE, S., LIU, W. ve RENEKER, D.H., 2001. Flat Polymer Ribbons and Other Shapes by Electrospinning, Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 9:2598-2606.

KURIAN, J.V., 2005. A New Polymer Platform for the Future — Sorona® from Corn Derived 1,3-Propanediol, Journal of Polymers and the Environment, 13:159-167.

LARRONDO, L. ve MANLEY R.S.I.,1981a. Electrostatic Fiber Spinning from Polymer Melts. I. Experimental Observations on Fiber Formation and Properties, Journal of Polymer Science Pol. Phys. 19:909-920.

LARRONDO, L. ve MANLEY R.S.J., 1981b. Electrostatic Fiber Spinning from Polymer Melts. II. Examination of the Flow Field in an Electrically Driven Jet, Journal of Polymer Science Pol. Phys. 19:921-932.

LARRONDO, L. ve MANLEY R.S.J., 1981c. Electrostatic Fiber Spinning from Polymer Melts. III. Electrostatic Deformation of a Pendant Drop of Polymer Melt, Journal of Polymer Science Pol. Phys. 19:933-940.

LEE, J.S., CHOI, K.H., GHIM, H.D., KIM, S.S., CHUN, D.H., KIM, H.Y. ve LYOO, W.S., 2004. Role of Molecular Weight of Atactic Poly(vinyl alcohol) (PVA) in the Structure and Properties of PVA Nanofabric Prepared by Electrospinning, Journal of Applied Polymer Science, 93:1638-1646.

LEE, K.H., KIM, H.Y., KHIL, M.S., RA, Y.M. ve LEE, D.R., 2003. Characterization of Nano-structured Poly(ε-caprolactone) Nonwoven Mats via Electeospinning, Polymer, 44:1287–1294.

LEE, S.G., CHOI, S.S. ve JOO, C.W., 2002. Nanofiber Formation of Poly(etherimide) under Various Electrospinning Conditions, Journal of the Korean Fiber Society, 39:1-13.

LEWIN, M., 2006. Handbook of Fiber Chemistry, 3rd edition, CRC Press. USA, 1056 p.

LI, C.J., WANG, J.N. ve ZHANG, B.F., 2012. Direct Formation of "Artificial Wool" Nanofiber via Two-Spinneret Electrospinning, Journal of Applied Polymer Science, 123:2992-2995.

LI, M.F., XIAO, R. ve SUN, G., 2011. Preparation and Properties of Poly (trimethylene terephthalate) Nanofiber Membrane, International Forum On Biomedical Textile Materials, Proceedings, Şangay, ÇİN, JUN 07-08, p.258-263.

LI, M.F., XIAO, R. ve SUN, G., 2012. Preparation of Polyester Nanofibers and Nanofiber Yarns from Polyester/Cellulose Acetate Butyrate Immiscible Polymer Blends, Journal of Applied Polymer Science, 124:28-36.

LI, X., YAO, C., SUN, F., SONG, T., LI, Y. ve PU, Y., 2008. Conjugate Electrospinning of Continuous Nanofiber Yarn of Poly(L-lactide)/Nanotricalcium Phosphate Nanocomposite, Journal of Applied Polymer Science, 107:3756–3764

LIDE, D.R., 2002. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 83rd edition, CRC Press, Florida, USA. 2661 p.

LUO, C.J., STRIDE, E. ve EDIRISINGHE M., 2012. Mapping the Influence of Solubility and Dielectric Constant on Electrospinning Polycaprolactone Solutions, Macromolecules, 45:4669−4680.

LYONS, J., LI, C. ve KO, F., 2004. Melt-Electrospinning Part I: Processing Parameters and Geometric Properties, Polymer, 45:7597-7603.

MA, Z. ve RAMAKRISHNA, S., 2006. Ce(IV)-Induced Graft Copolymerization of Methacrylic Acid on Electrospun Polysulphone Nonwoven Fiber Membrane, Journal of Applied Polymer Science, 101:3835–3841.

MA, Z., KOTAKI, M. ve RAMAKRISHNA, S., 2006. Surface Modified Nonwoven Polysulphone (PSU) Fiber Mesh by Electrospinning: A Novel Affinity Membrane, Journal of Membrane Science, 272:179–187.

MARK, J. E. 1999. Polymer Data Handbook, 1st Edition, Oxford University Press. New York, USA, 1018 p.

MCINTYRE, J.E., 2005. Synthetic fibres: nylon, polyester, acrylic, polyolefin, CRC Press, USA. 300 p.

MEDEIROS, E.S., MATTOSO, L.H.C., OFFEMAN, R.D., WOOD, D.F. ve ORTS, W.J., 2008. Effect of Relative Humidity on the Morphology of Electrospun Polymer Fibers, Canadian Journal of Chemistry, 86:590-599.

MEGELSKI, S., STEPHENS, J.S., CHASE, D.B. ve RABOLT, J.F., 2002. Micro- and Nanostructured Surface Morphology on Electrospun Polymer Fibers, Macromolecules, 35:8456-8466.

MIT-UPPATHAM, C., NITHITANAKUL, M. ve SUPAPHOL P., 2004. Ultrafine Electrospun Polyamide-6 Fibers: Effect of Solution Conditions on Morphology and Average Fiber Diameter, Macromolecular Chemistry and Physics, 205:2327-2338.

MO, X.M., XU, C.Y., KOTAKI, M. ve RAMAKRISHNA, S., 2004. Electrospun P(LLA-CL) Nanofiber: a Biomimetic Extracellular Matrix for Smooth Muscle Cell and Endothelial Cell Proliferation, Biomaterials, 25:1883-1890.

MOGHE, A.K., HUFENUS, R., HUDSON, S.M. ve GUPTA, B.S., 2009. Effect of the Addition of a Fugitive Salt on Electrospinnability of Poly(ε-caprolactone), Polymer, 50:3311–3318.

MOON, S.C., CHOI J.K. ve FARRIS, R.J., 2008. Preparation of Aligned Polyetherimide Fiber by Electrospinning, Journal of Applied Polymer Science, 109:691–694.

NEZARATI, R.M., EIFERT, M.B. ve COSGRIFF-HERNANDEZ E., 2013. Effects of Humidity and Solution Viscosity on Electrospun Fiber Morphology, Tissue Engineering: Part C, 19:810-819.

OĞULATA, R.T. ve İÇOĞLU, H.İ., 2015. Interaction between Effects of Ambient and Those of Other Important Parameters on Electrospinning of PEI/NMP Solution, The Journal of The Textile Institute, 106:57-66.

RAMAKRISHNA, S., FUJIHARA, K., TEO, W.E., LIM, T.C. ve MA, Z., 2005. An Introduction to Electrospinning and Nanofibers, World Scientific Publishing, SINGAPUR. 382 p.

SANATGAR, R.H., BORHANI, S., RAVANDI, S.A.H. ve GHAREHAGHAJI, A.A., 2012. The influence of solvent type and polymer concentration on the physical properties of solid state polymerized PA66 nanofiber yarn, Journal of Applied Polymer Science, 126:1112–1120.

SCARLET, R., MANEA, L.R., SANDU, I., CRAMARIUC, B. ve SANDU, A.V., 2012b. The Influence of the Needle - Collector Distance upon the Characteristics of the Polyetherimide Nanofibres Obtained by Electrospinning, Chemistry Magazine (Bucharest), 63:777-782.

SCARLET, R., MANEA, L.R., SANDU, I., MARTINOVA, L., CRAMARIUC, O. ve SANDU, I.G., 2012a. Study on the Solubility of Polyetherimide for Nanostructural Electrospinning, Chemistry Magazine (Bucharest), 63:688-692.

SHALUMON, K.T., ANULEKHA, K.H., GIRISH, C.M., PRASANTH, R., NAIR, S.V. ve JAYAKUMAR, R., 2010. Single Step Electrospinning of Chitosan/Poly(Caprolactone) Nanofibers Using Formic Acid/Acetone Solvent Mixture, Carbohydrate Polymers, 80:413–419

SMITH, R., 2005. Biodegradable polymers for industrial applications, 1st edition, CRC Press, New York, USA, 516 p.

SON, W.K., YOUK, J.H., LEE, T.S. ve PARK, W.H., 2004. Electrospinning of Ultrafine Cellulose Acetate Fibers: Studies of a New Solvent System and Deacetylation of Ultrafine Cellulose Acetate Fibers, Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 42:5-11.

SUNDARRAJAN, S. ve RAMAKRISHNA, S., 2007. Fabrication of Nanocomposite Membranes from Nanofibers snd Nanoparticles for Protection against Chemical Warfare Stimulants, Journal of Material Science, 42:8400–8407.

TAYLOR, G., 1964. Disintegration of Water Drops in an Electric Field. Proc. R. Soc. Lond. A., 280:383-397.

TEO, W.E., GOPAL, R., RAMASESHAN, R., FUJIHARA, K. ve RAMAKRISHNA S, 2007. A Dynamic Liquid Support System for Continuous Electrospun Yarn Fabrication, Polymer, 48:3400-3405.

TRIPATANASUWAN, S., ZHONG, Z. ve RENEKER, D.H., 2007. Effect of Evaporation and Solidification of the Charged jet in Electrospinning of Poly(ethylene oxide) Aqueous Solution, Polymer, 48:5742-5746.

VAN DE VELDE, K. ve KIEKENS, P., 2002. Biopolymers: Overview of Several Properties and Consequences on Their Applications, Polymer Testing, 21:433–442.

VAN DER SCHUEREN, L., DE SCHOENMAKER, B., KALAOGLU, Ö.I. ve DE CLERCK, K., 2011. An Alternative Solvent System for the Steady State Electrospinning of Polycaprolactone, European Polymer Journal, 47:1256–1263.

VAN DER SCHUEREN, L., STEYAERT I., DE SCHOENMAKER, B.,ve DE CLERCK, K., 2012. Polycaprolactone/chitosan Blend Nanofibres Electrospun from An Aceticacid/Formic Acid Solvent System, Carbohydrate Polymers, 88: 1221– 1226.

WHINFIELD, J.R. ve DICKSON J.T., 1941. Improvements Relating to the Manufacture of Highly Polymeric Substances, British Patent 578,079; Polymeric Linear Terephthalic Esters, U.S. Patent 2,465,319, 1949.

XING X., WANG Y., ve LI B., 2008. Nanofiber Drawing and Nanodevice Assembly in Poly(Trimethylene terephthalate), Optics Express, 16:10815-10822.

YANG, Y., JIA, Z., LI, Q. ve GUAN Z., 2006. Experimental Investigation of the Governing Parameters in the Electrospinning of Polyethylene Oxide Solution, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 13:580-585.

YAO, Y.Y., ZHU, P.X., YE, H., NIU, A.J., GAO, X.S. ve WU, D.C., 2005. Polysulfone Nanofibers Prepared by Electrospinning and Gas-Jet/Electrospinning, Acta Polymerica Sinica, 5:687-692.

YU, H.Q., LIAO, D.W., JOHNSTON, M.B. ve LI, B.J., 2011. All-Optical Full-Color Displays Using Polymer Nanofibers, ACS NANO, 5:2020-2025.

YUAN, X., ZHANG, Y., DONG, C. ve SHENG J., 2004. Morphology of Ultrafine Polysulfone Fibers Prepared by Electrospinning, Polymer International, 53:1704–1710.

ZAMPETTI E., MUZYCZUK A., MACAGNANO A., PANTALEI S., SCALESE S., SPINELLA C. ve BEARZOTTI A., 2011. Effects of Temperature and Humidity on Electrospun Conductive Nanofibers Based on Polyaniline Blends, Journal of Nanoparticle Research, 13:6193–6200.

ZHANG, L., LIU, L.G., PAN, F.L., WANG, D.F. ve PAN, Z.J., 2012. Effects of Heat Treatment on the Morphology and Performance of PSU Electrospun Nanofibrous Membrane, Journal of Engineered Fibers and Fabrics, Special issue:7-16.

ZHAO, S.L., WU, X. H., WANG, L.G. ve HUANG, Y., 2004. Electrospinning of Ethyl-Cyanoethyl Cellulose/Tetrahydrofuran Solutions, Journal of Applied Polymer Science, 91:242-246.

ZHENG, J., ZHANG, H., ZHAO, Z. ve HAN, C.C., 2012. Construction of Hierarchical Structures by Electrospinning or Electrospraying, Polymer 53:546-554.

ZHONG, X.H., KIM, K.S., FANG, D.F., RAN, S.F., HSIAO, B.S. ve CHU, B., 2002. Structure and Process Relationship of Electrospun Bioabsorbable Nanofiber Membranes, Polymer, 43:4403-4412.

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

http://www.cidraprecisionservices.com (Erişim tarihi: Mart 2014)

http://www.en.wikipedia.org/wiki/Electrospinning (Erişim tarihi: Aralık 2012)

http://www.sabic-ip.com, SABIC Innovative Plastics (Erişim tarihi: Mart 2013)

http://www.ultem.org (Erişim tarihi: Aralık 2012)

http://www2.dupont.com/Sorona/en_US/index.html (Erişim Tarihi: Ağustos 2010)

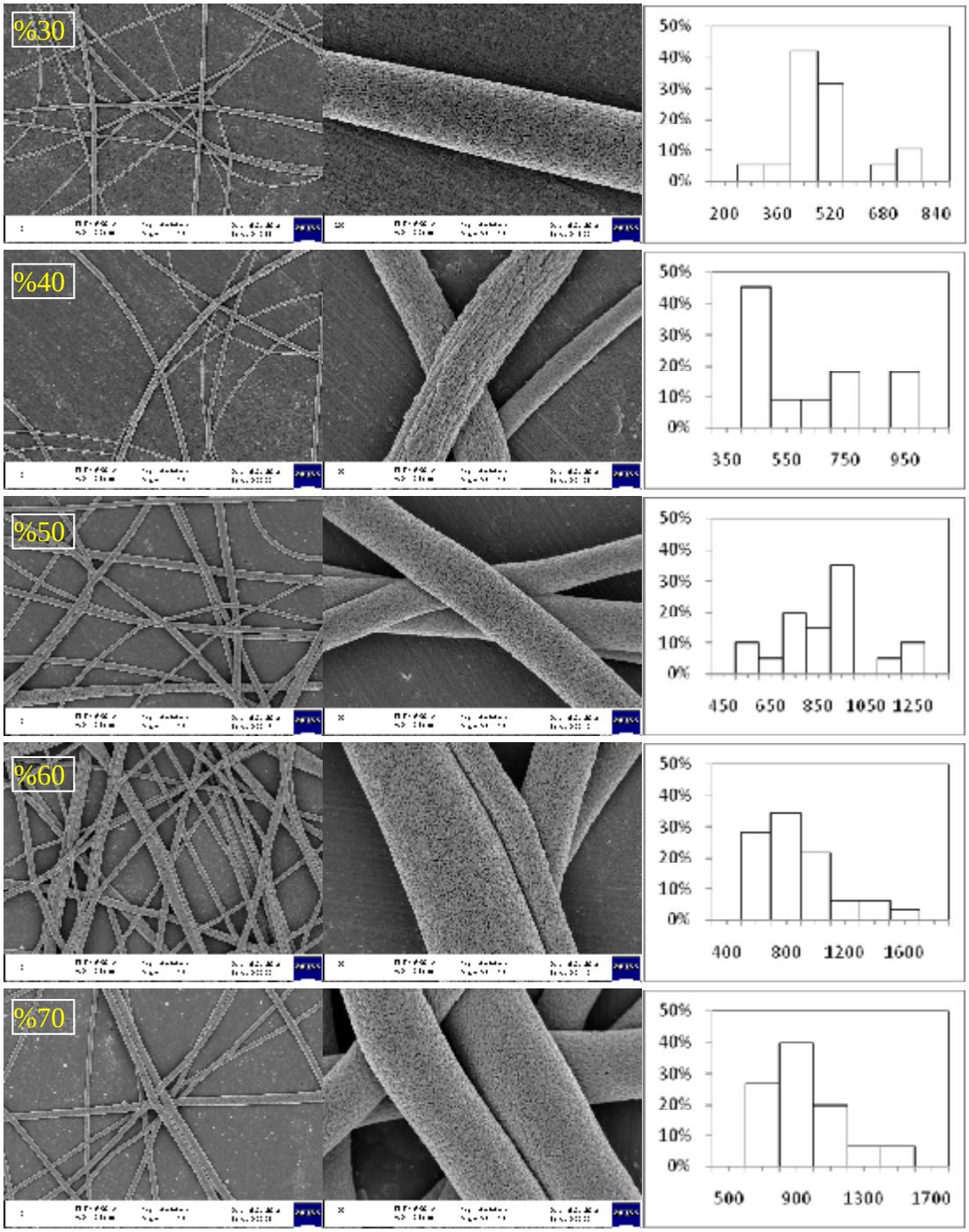
ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Adana'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Adana'da tamamladı. 1998 yılında başladığı Çukurova Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü'nden 2003 yılında "Fakülte Birincisi" olarak mezun oldu ve aynı yıl Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı ve 2006 yılında tamamladı. 2006 yılında Gaziantep Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak atandı. 2008 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalında doktora çalışmasına başladı. Evli ve iki çocuk babasıdır.

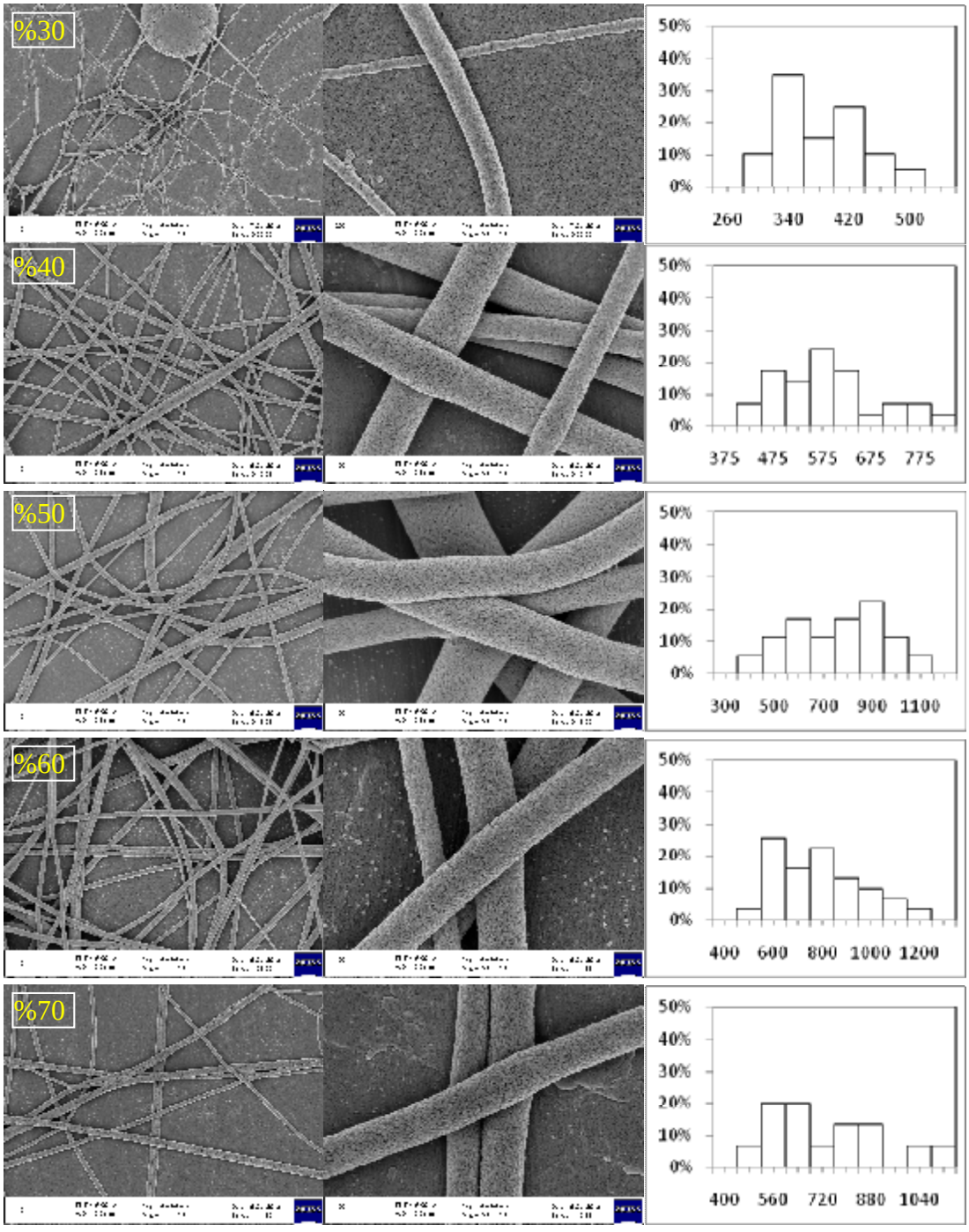
EKLER

Çalışma kapsamında üretilen tüm nanoliflere ait FESEM görüntüleri ve ölçülen nanolif çapı histogramları, polimer bazlı olarak bu bölümde verilmiştir.

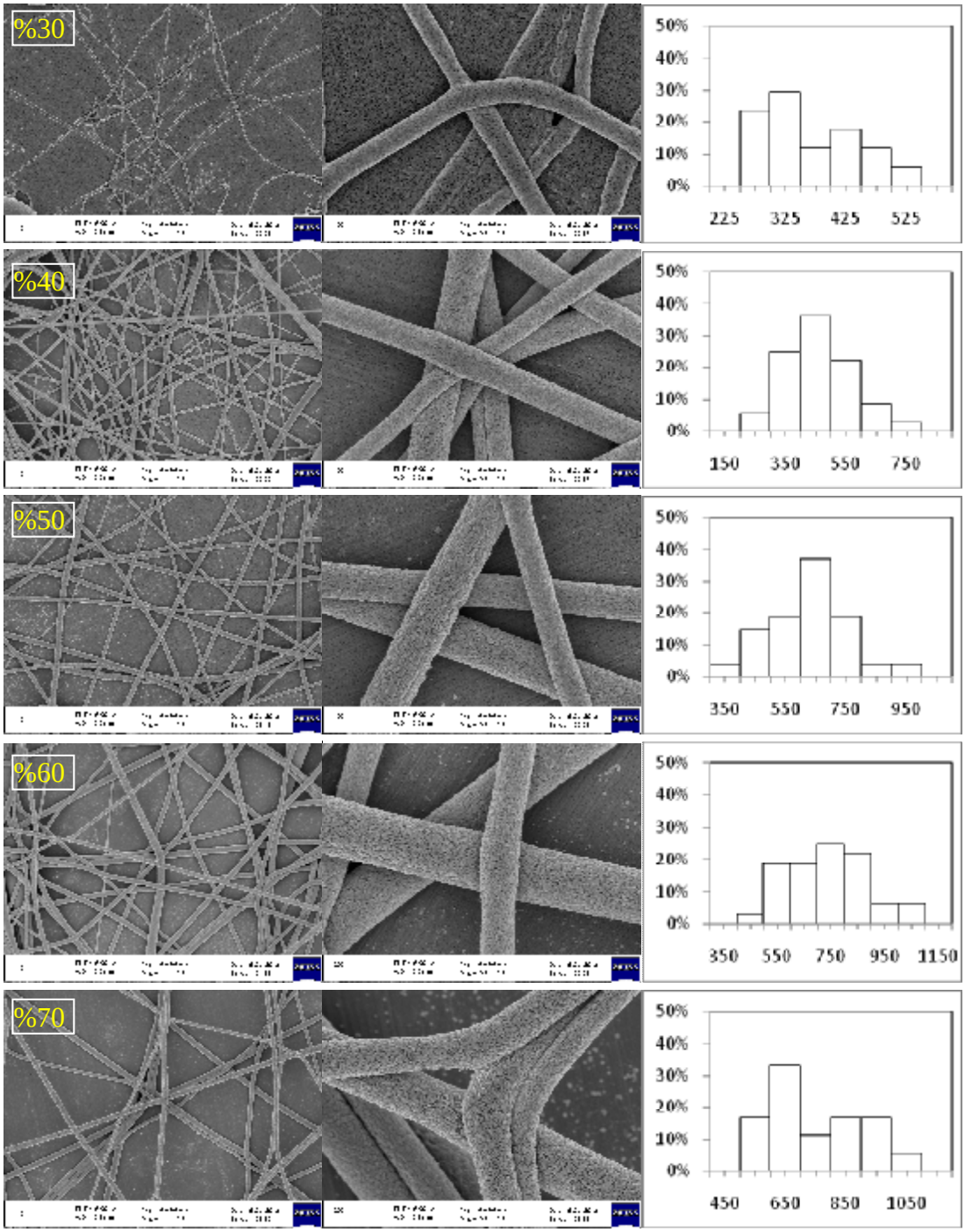
Ek-1.1. 10 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PEI/Grup No:1



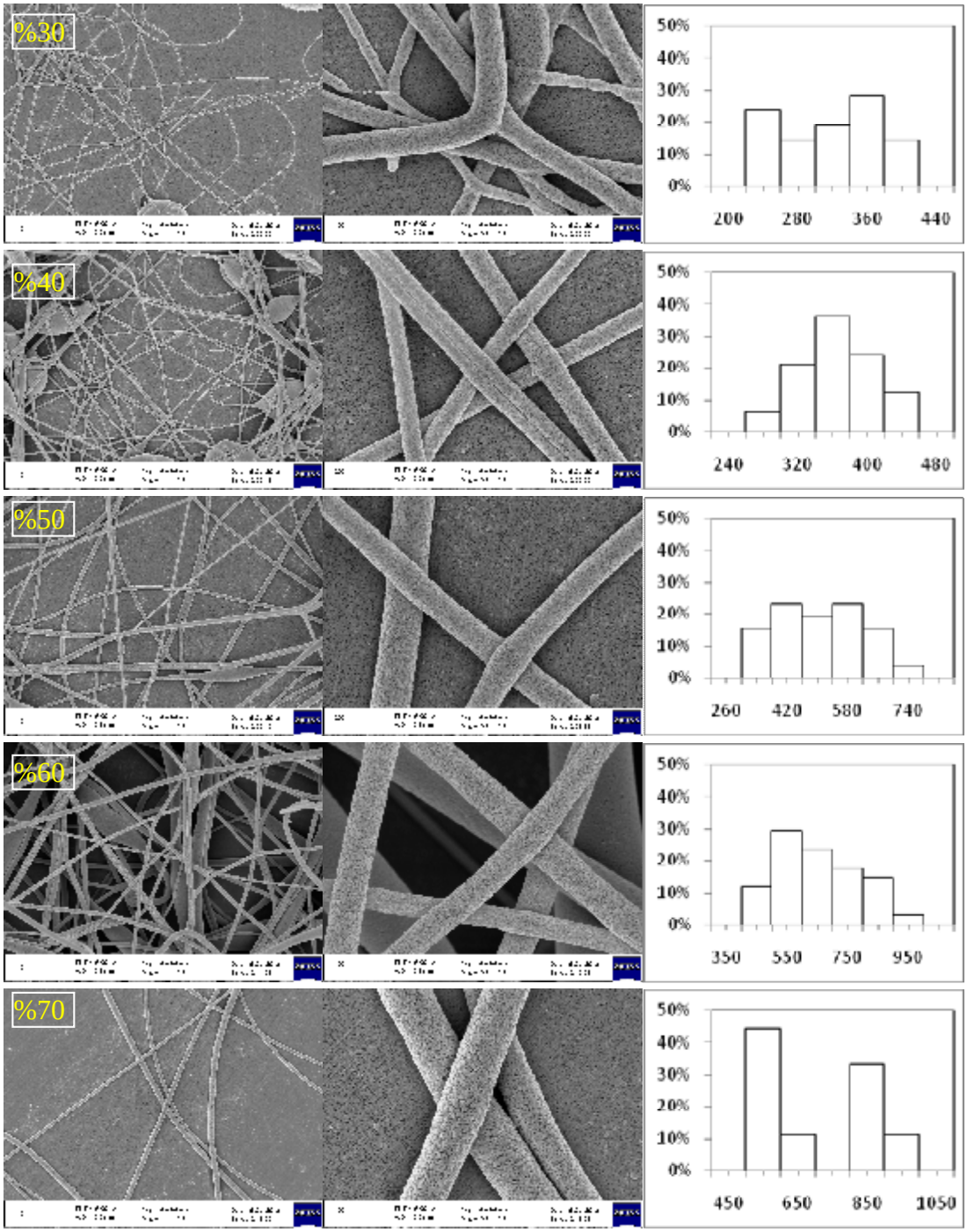
Ek-1.2. 15 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PEI/Grup No:1



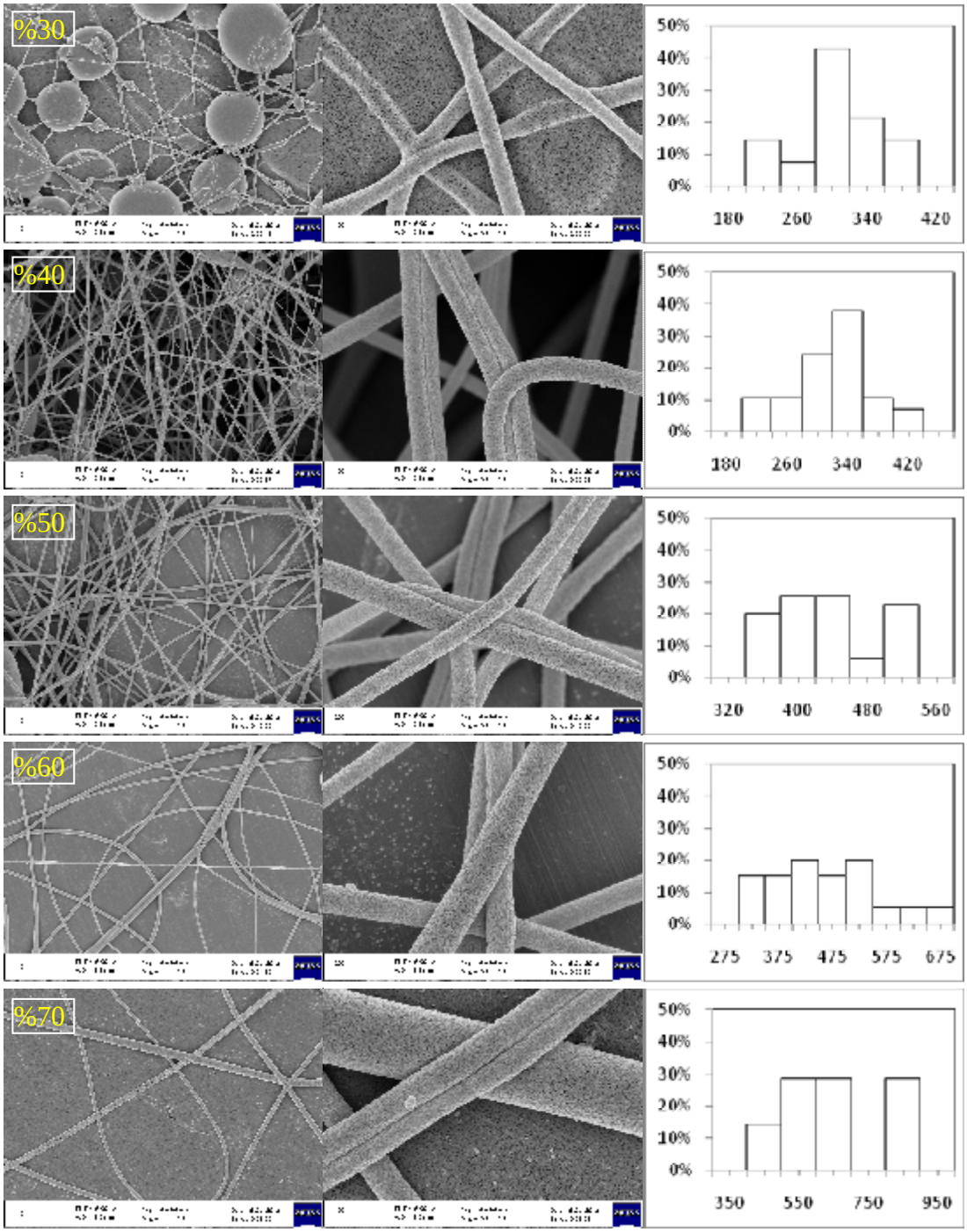
Ek-1.3. 20 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PEI/Grup No:1



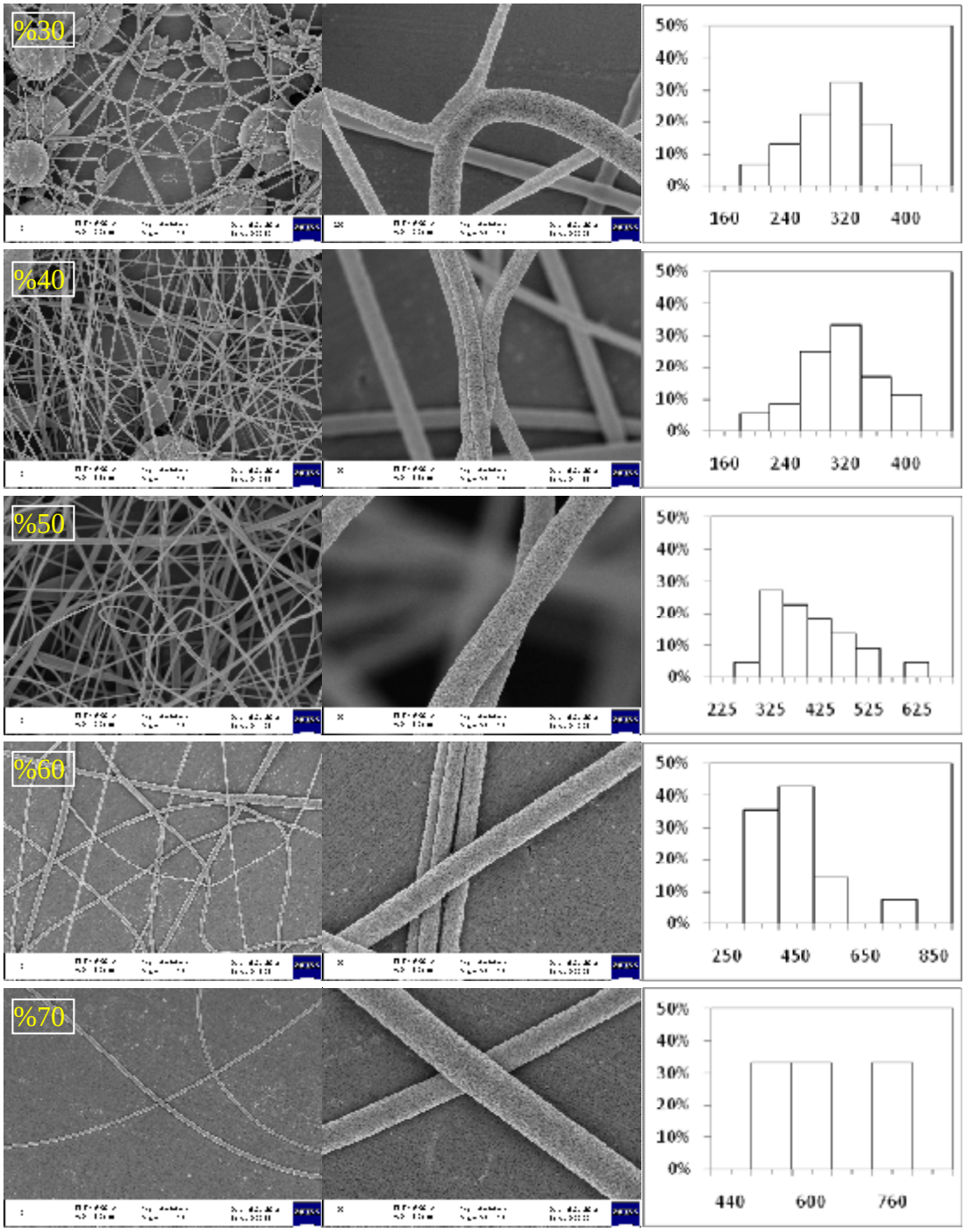
Ek-1.4. 25 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PEI/Grup No:1



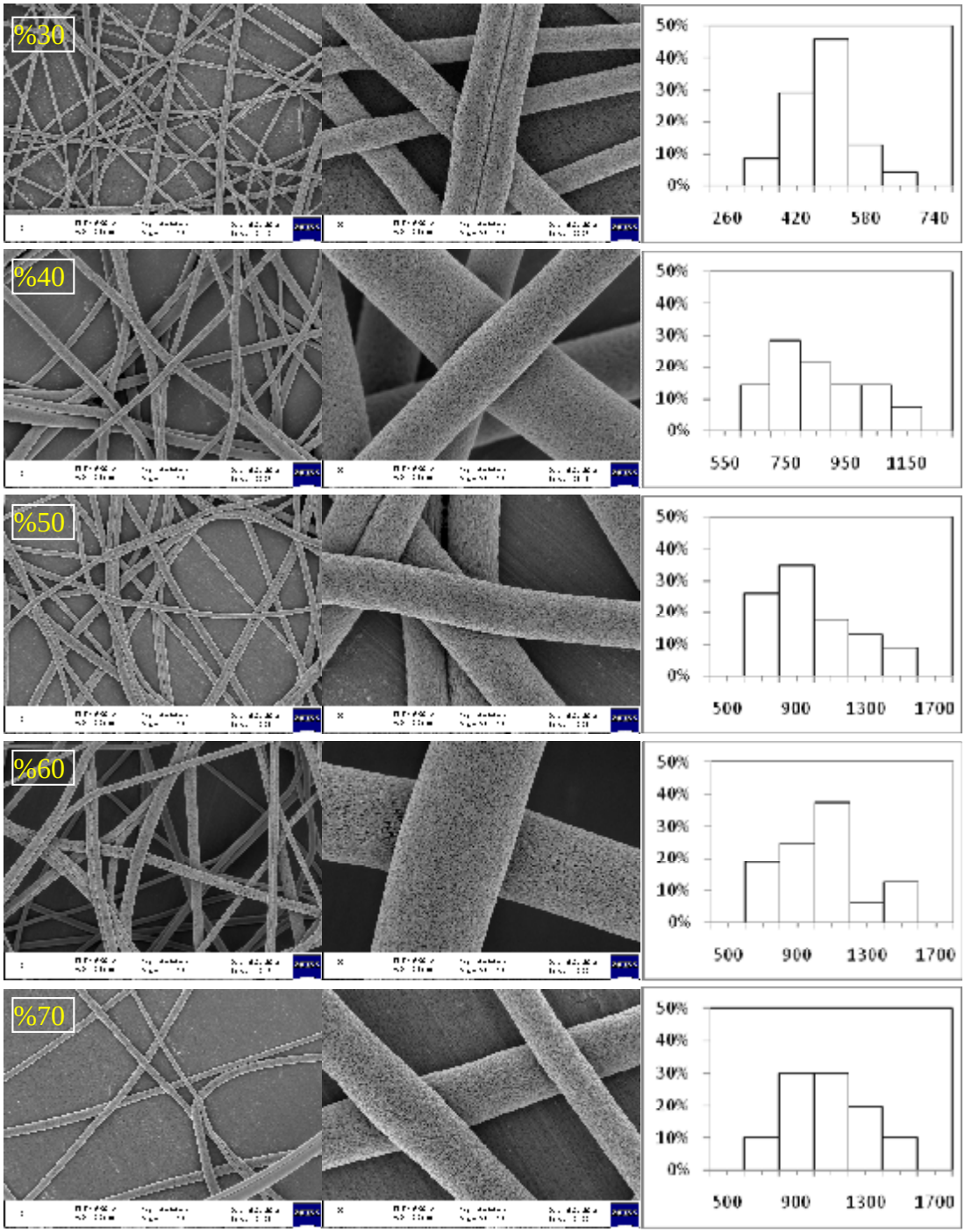
Ek-1.5. 30 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PEI/Grup No:1



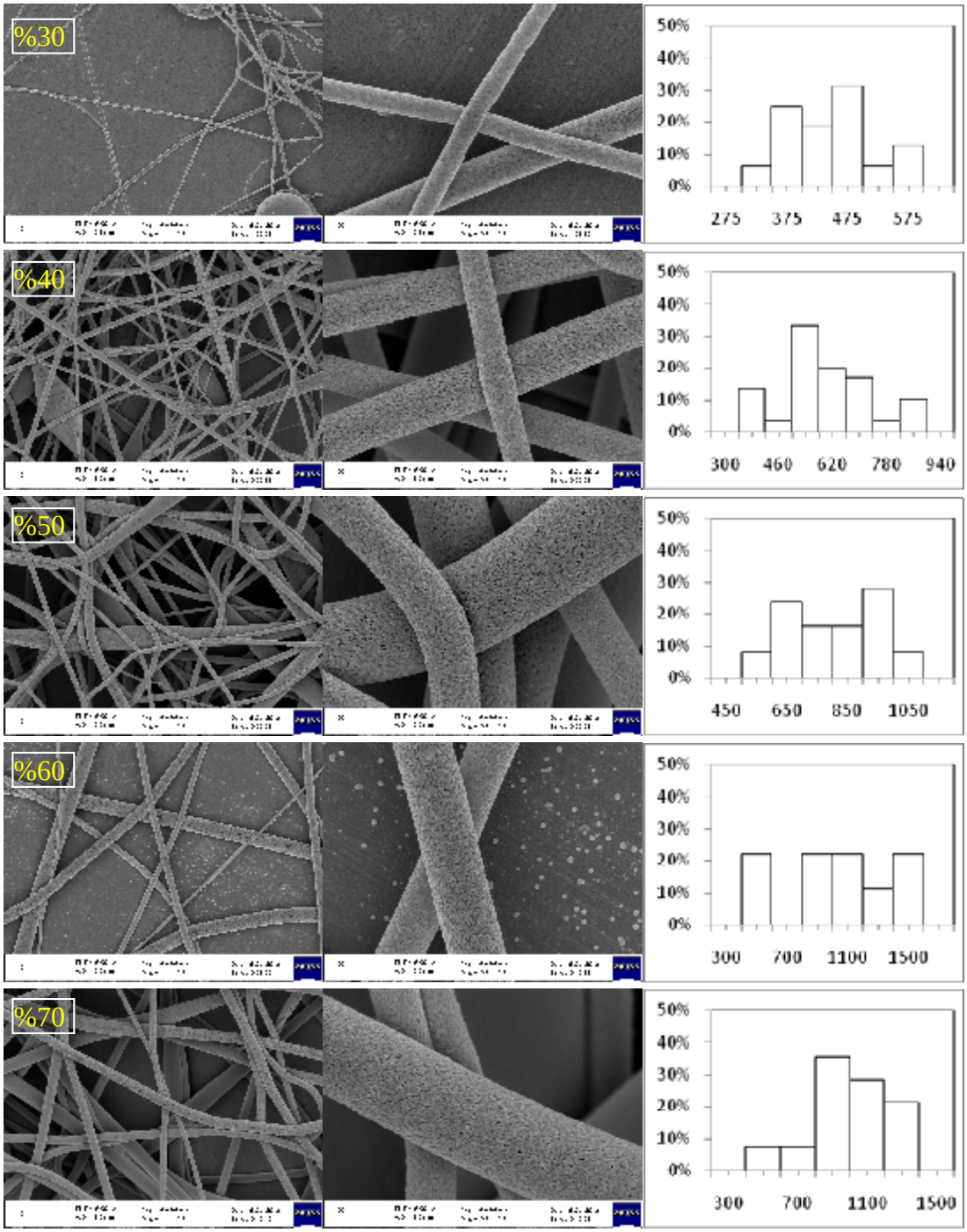
Ek-1.6. 35 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PEI/Grup No:1



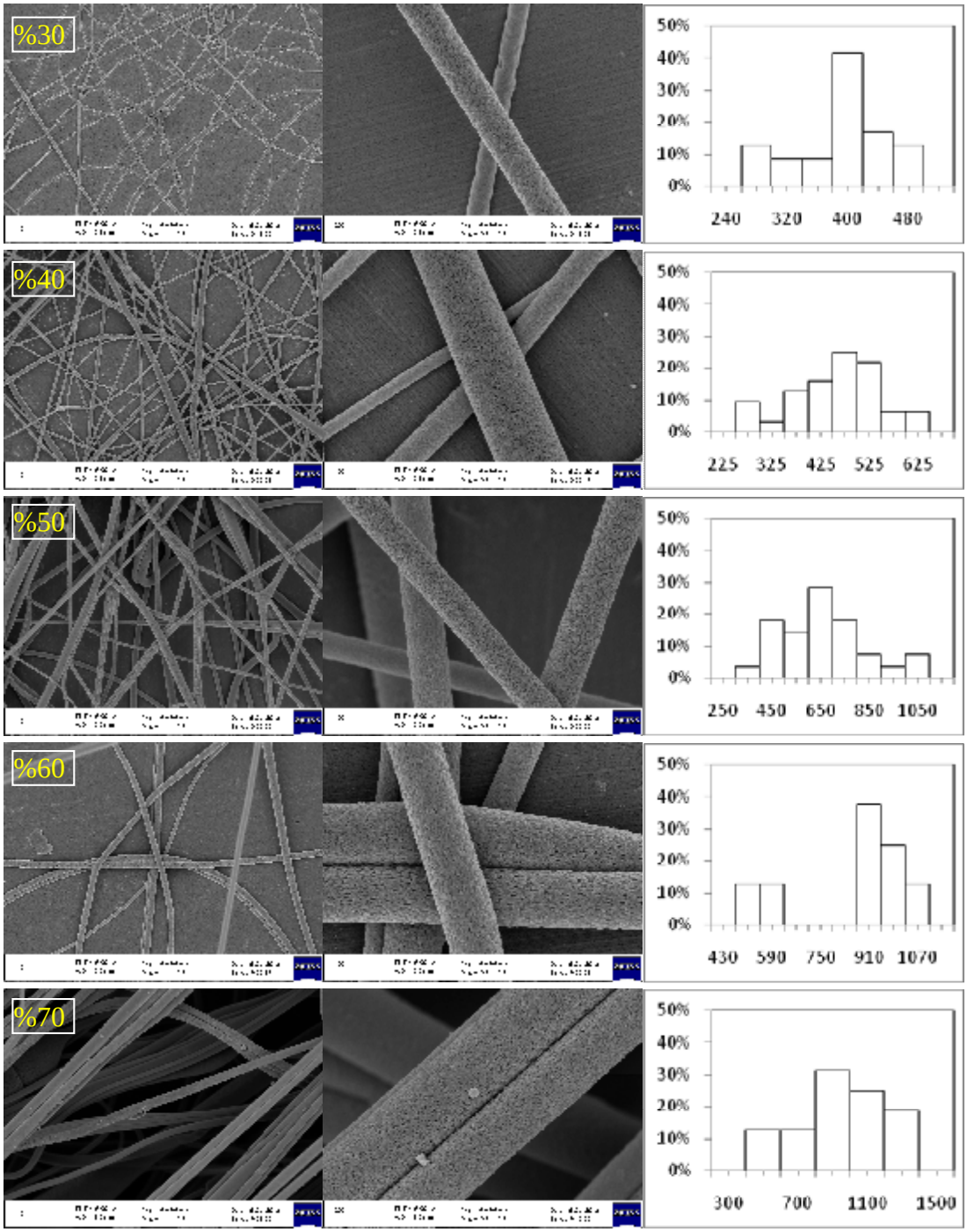
Ek 1.7. %19 - 15 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PEI/Grup No:2



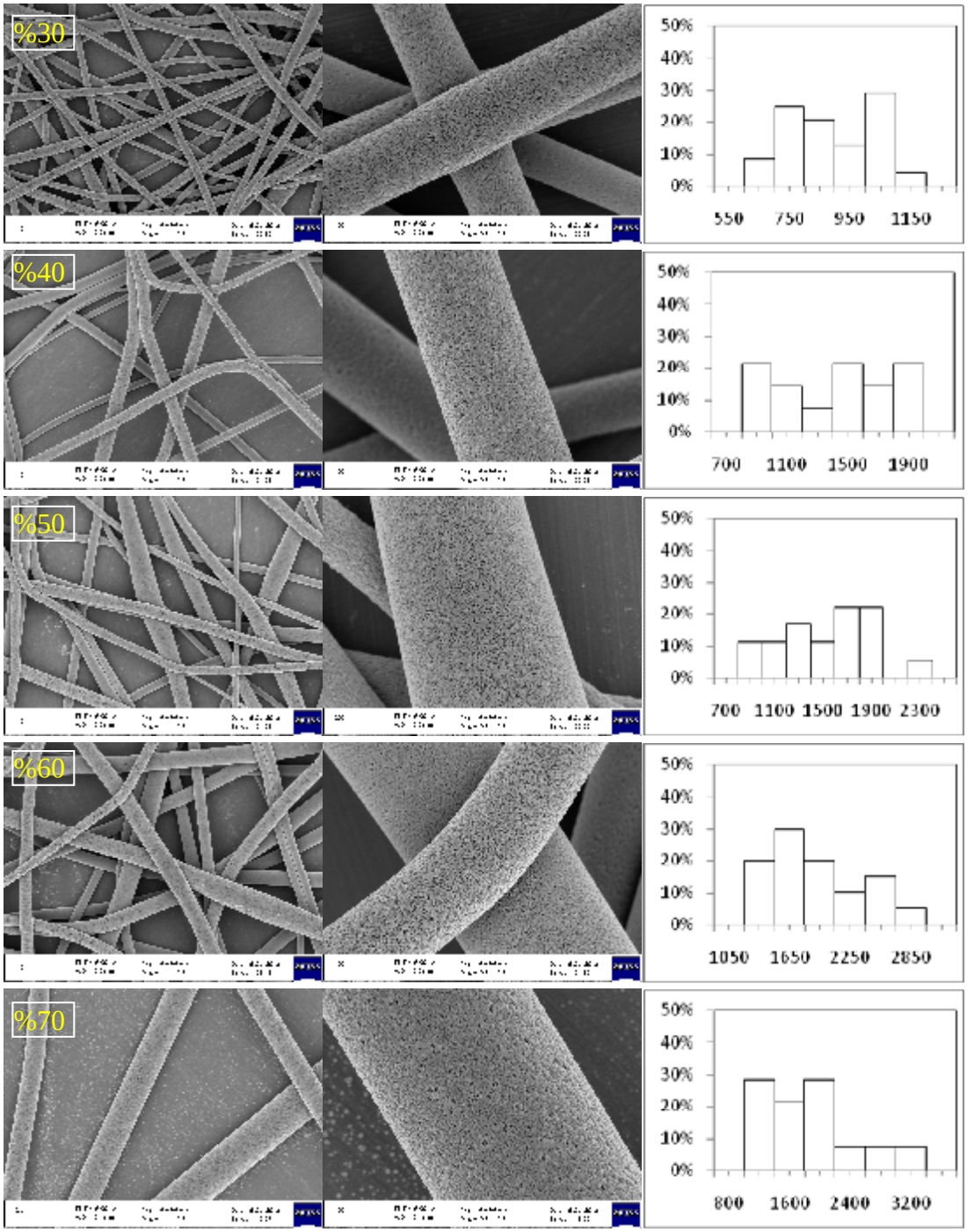
Ek-1.8. %19 - 25 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PEI/Grup No:2



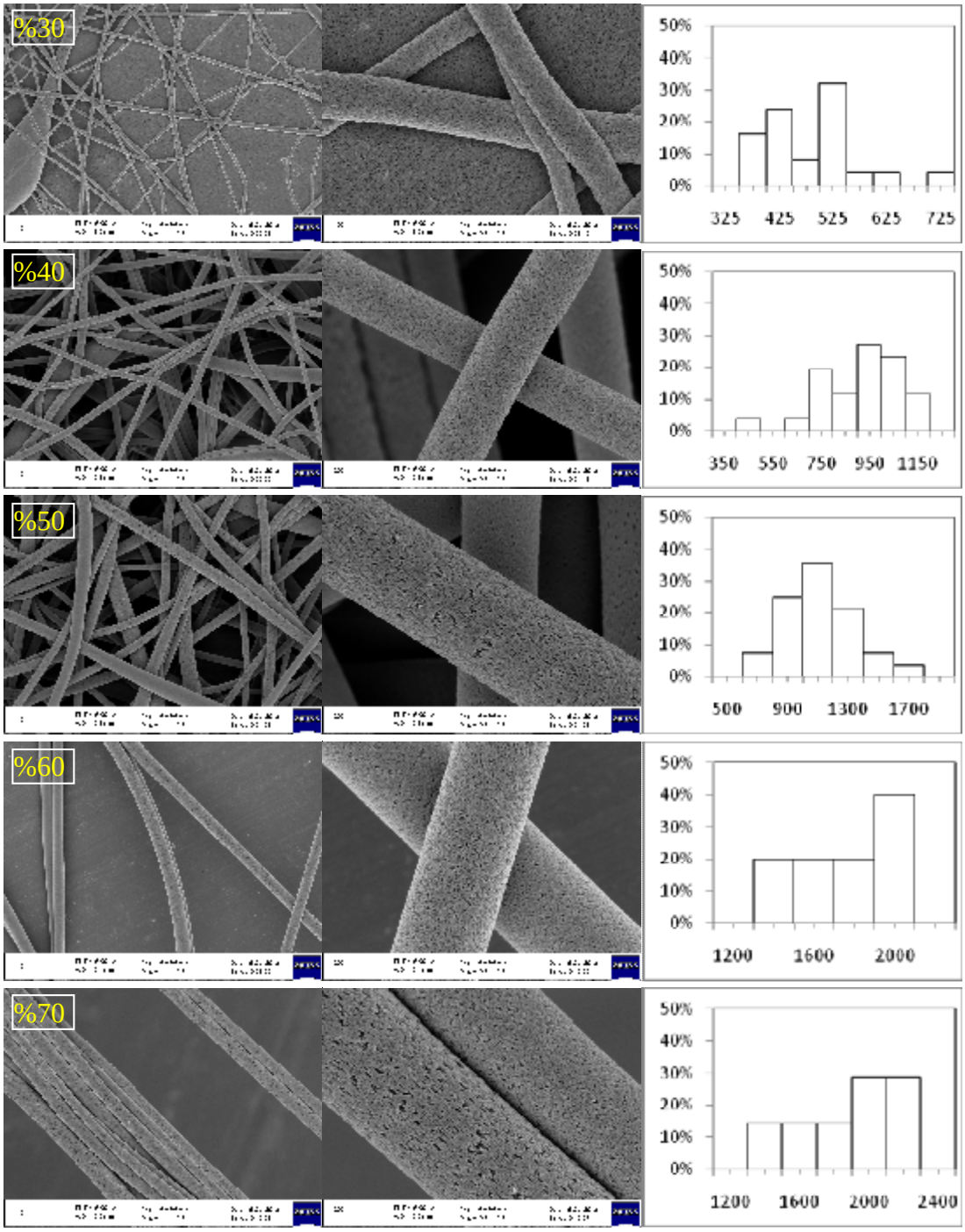
Ek-1.9. %19 - 35 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PEI/Grup No:2



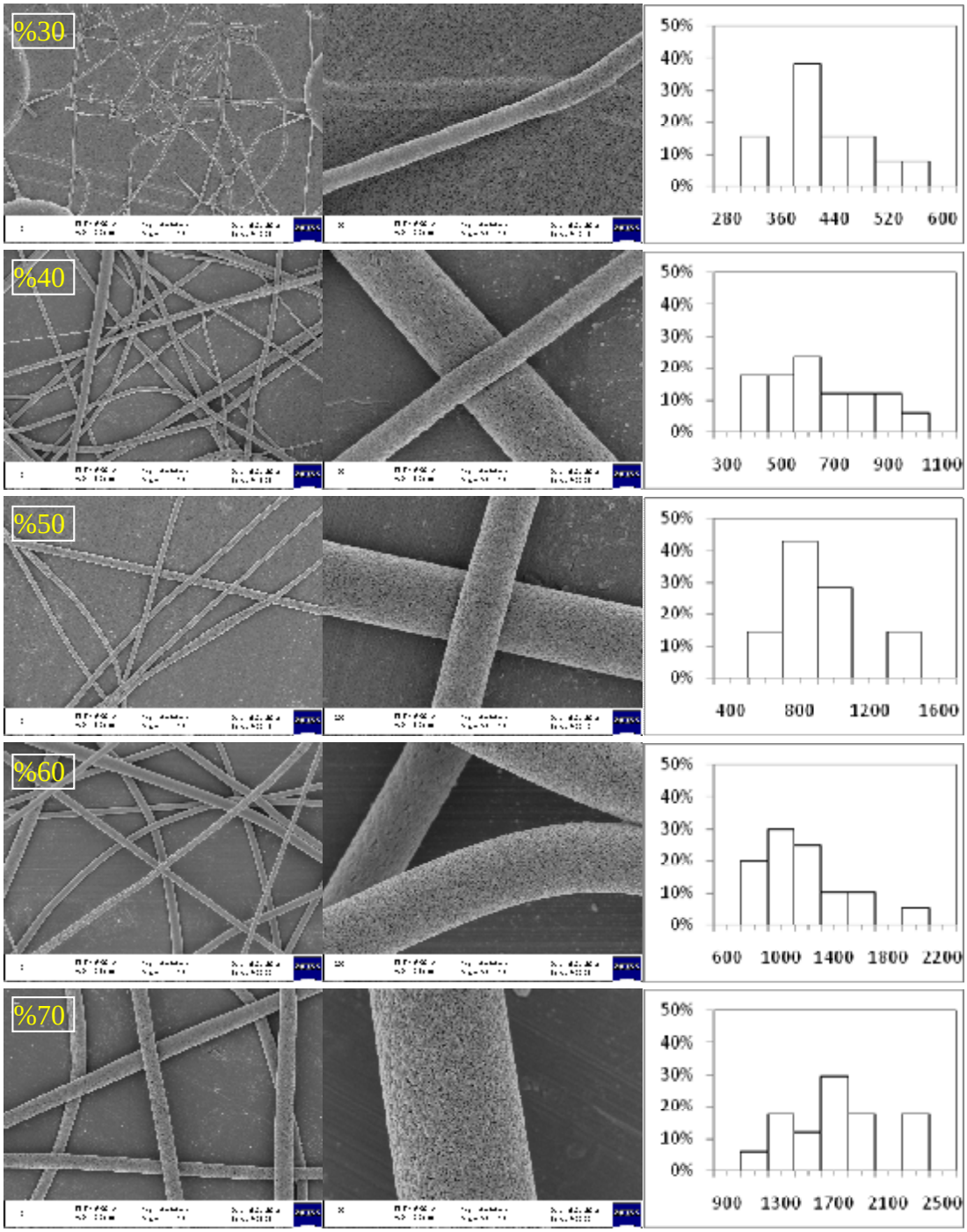
Ek-1.10. %20 - 15 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PEI/Grup No:2



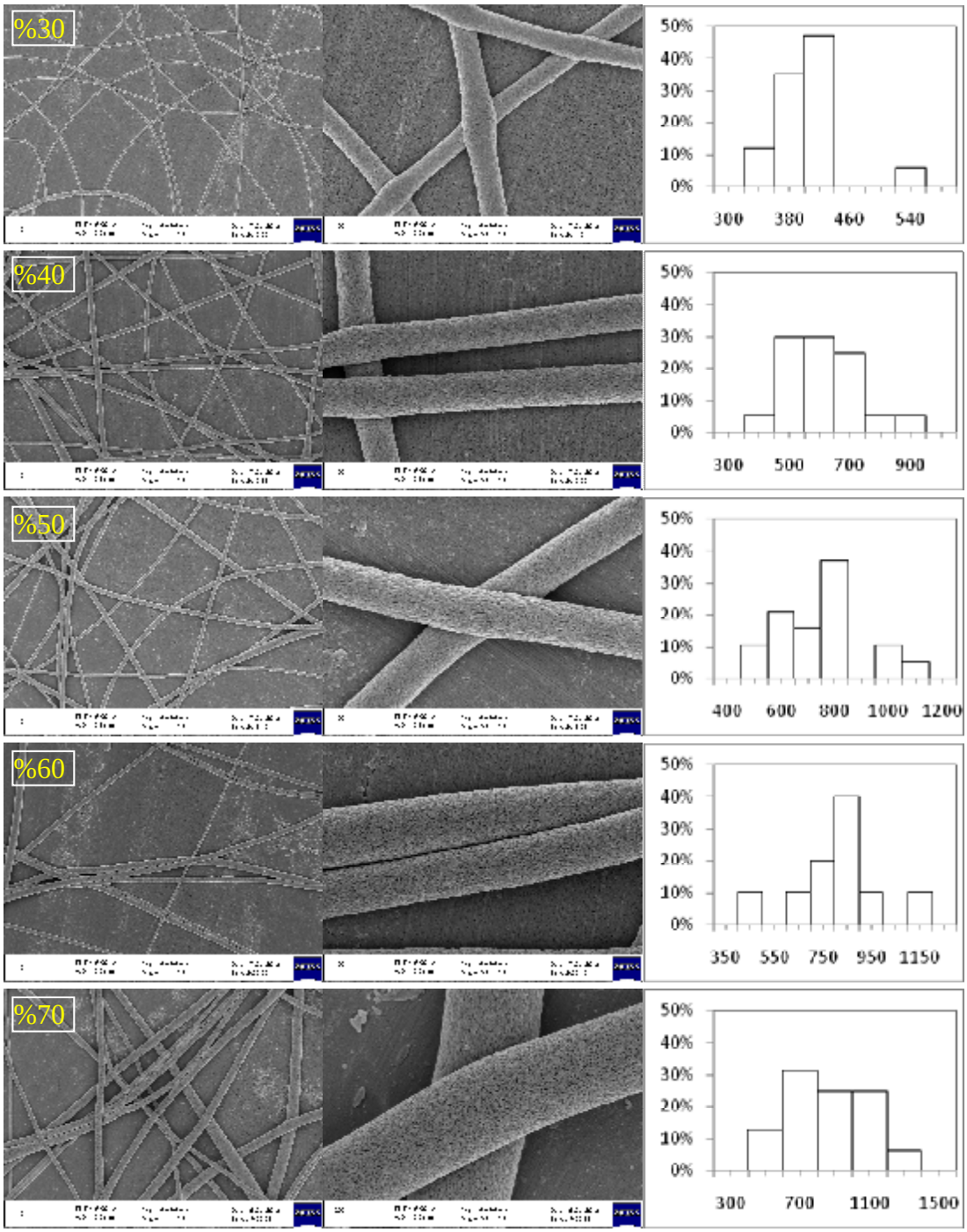
Ek-1.11. %20 - 25 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PEI/Grup No:2



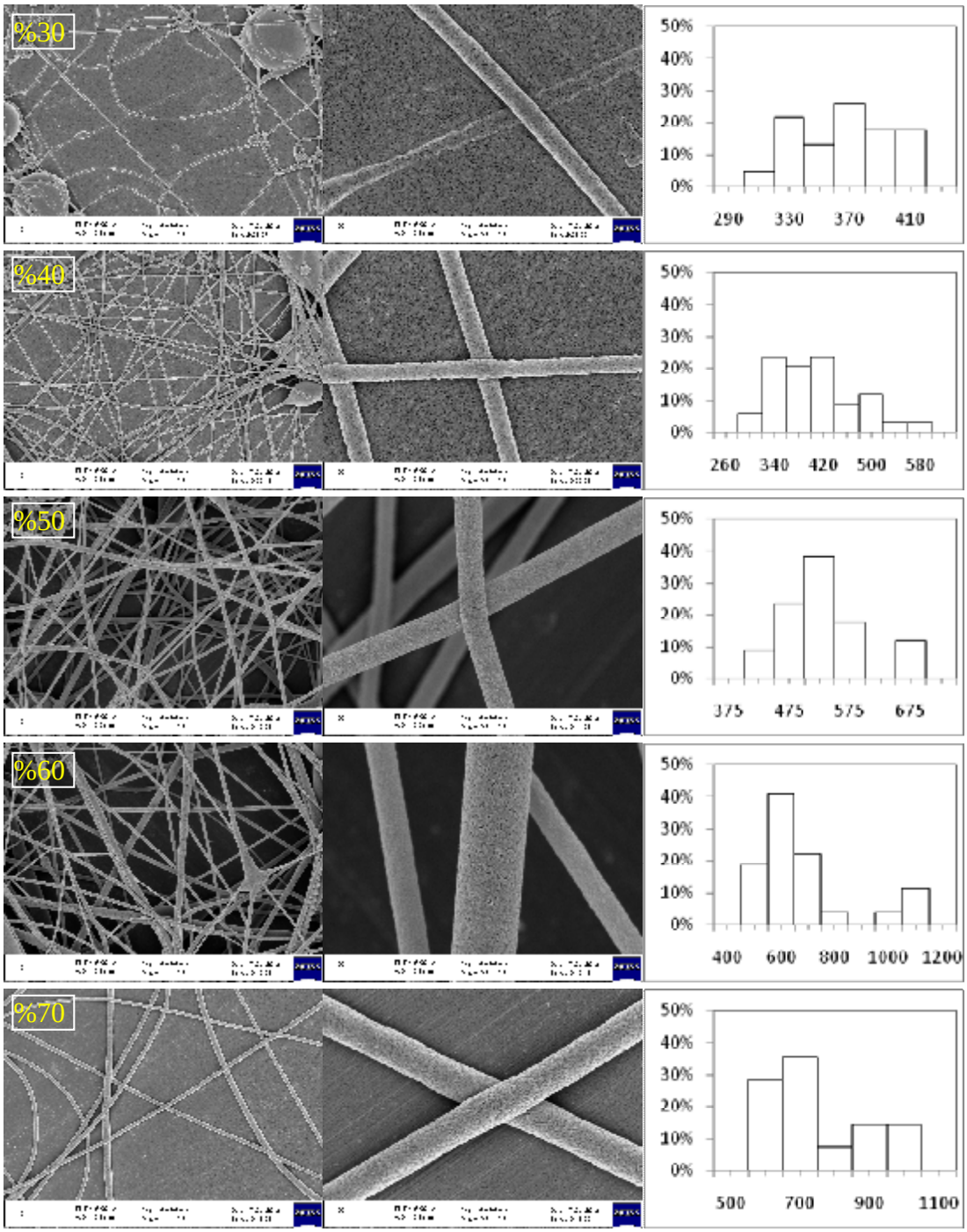
Ek-1.12. %20 - 35 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PEI/Grup No:2



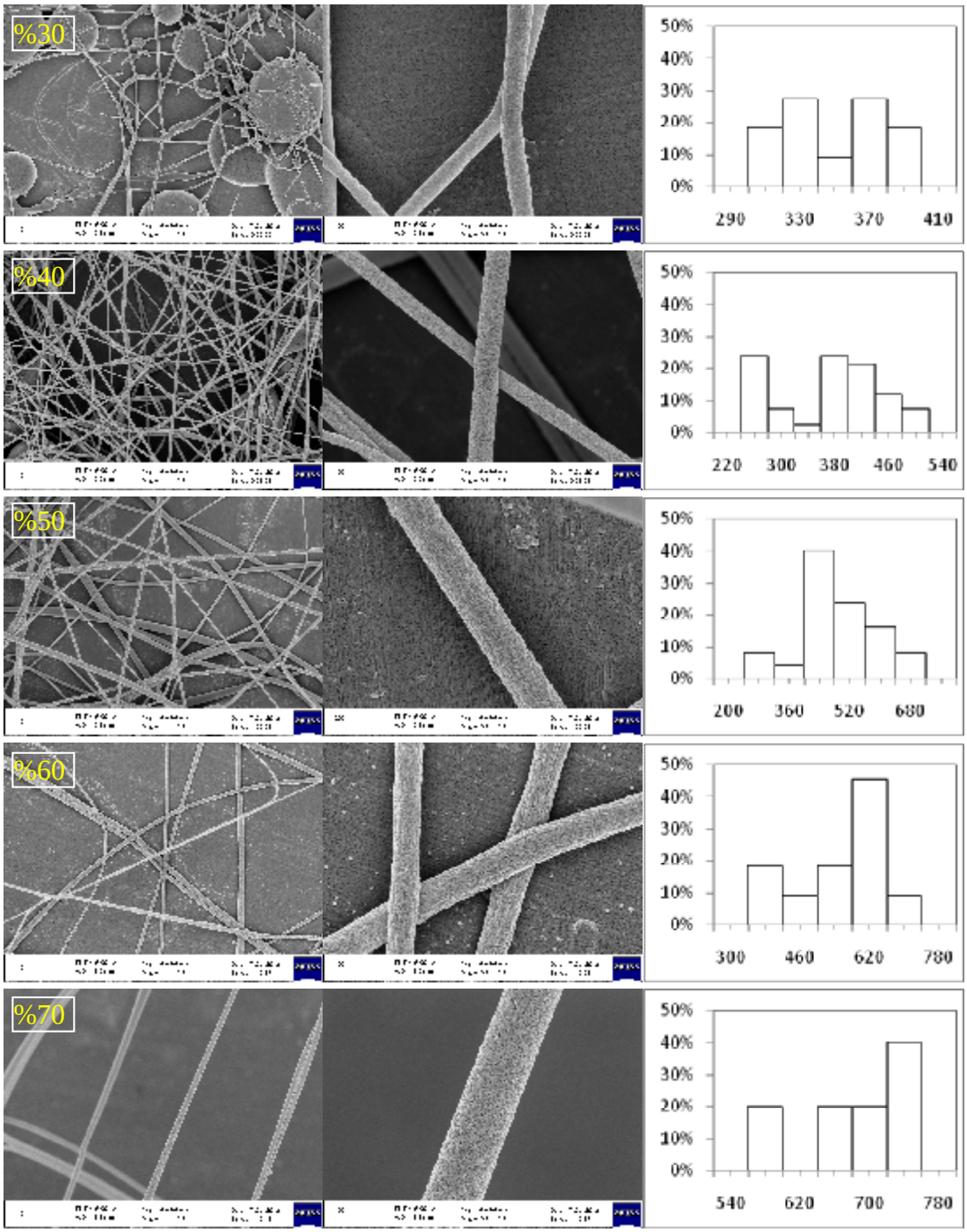
Ek-1.13. 15 kV - 15 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PEI/Grup No:3



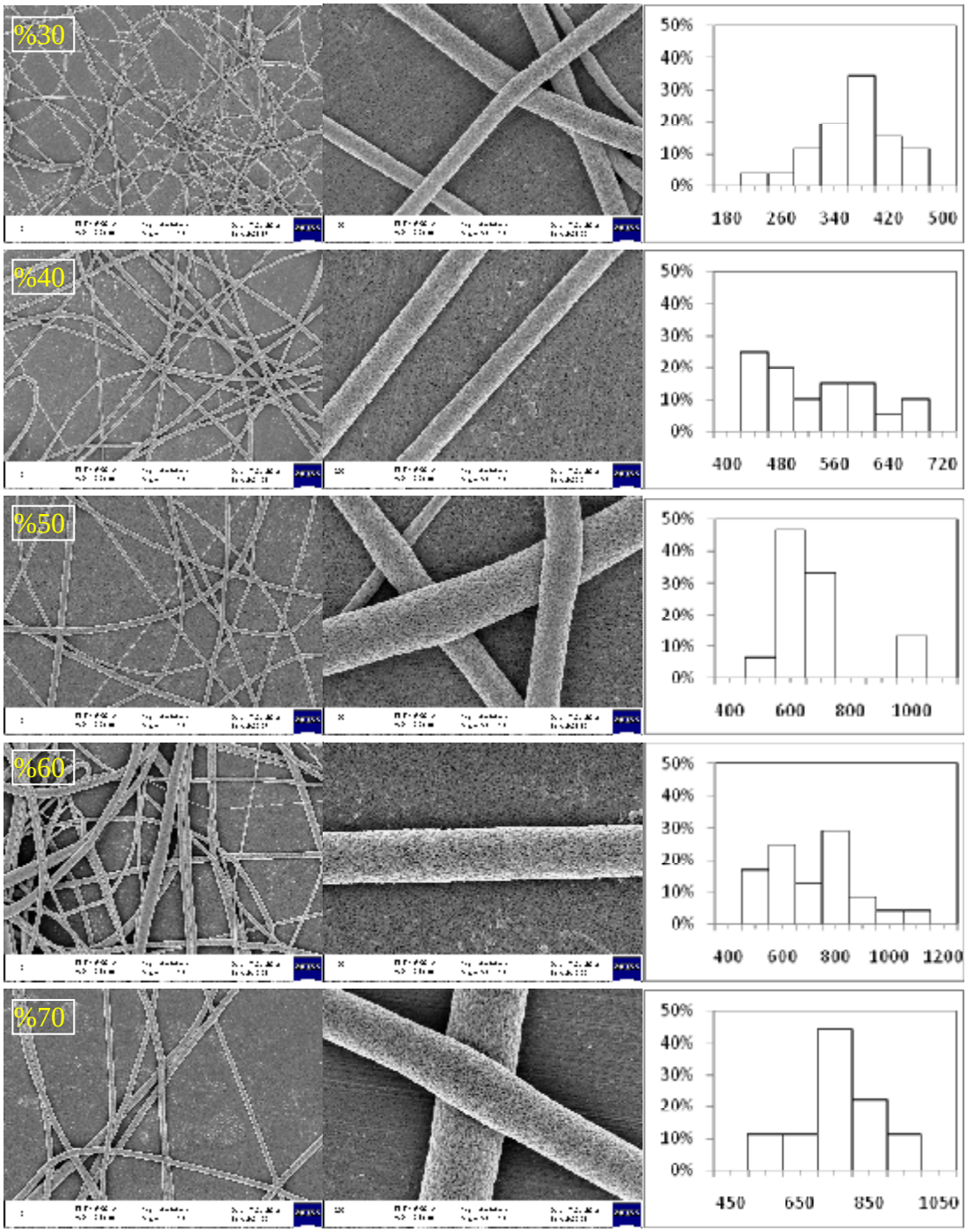
Ek-1.14. 15 kV - 25 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PEI/Grup No:3



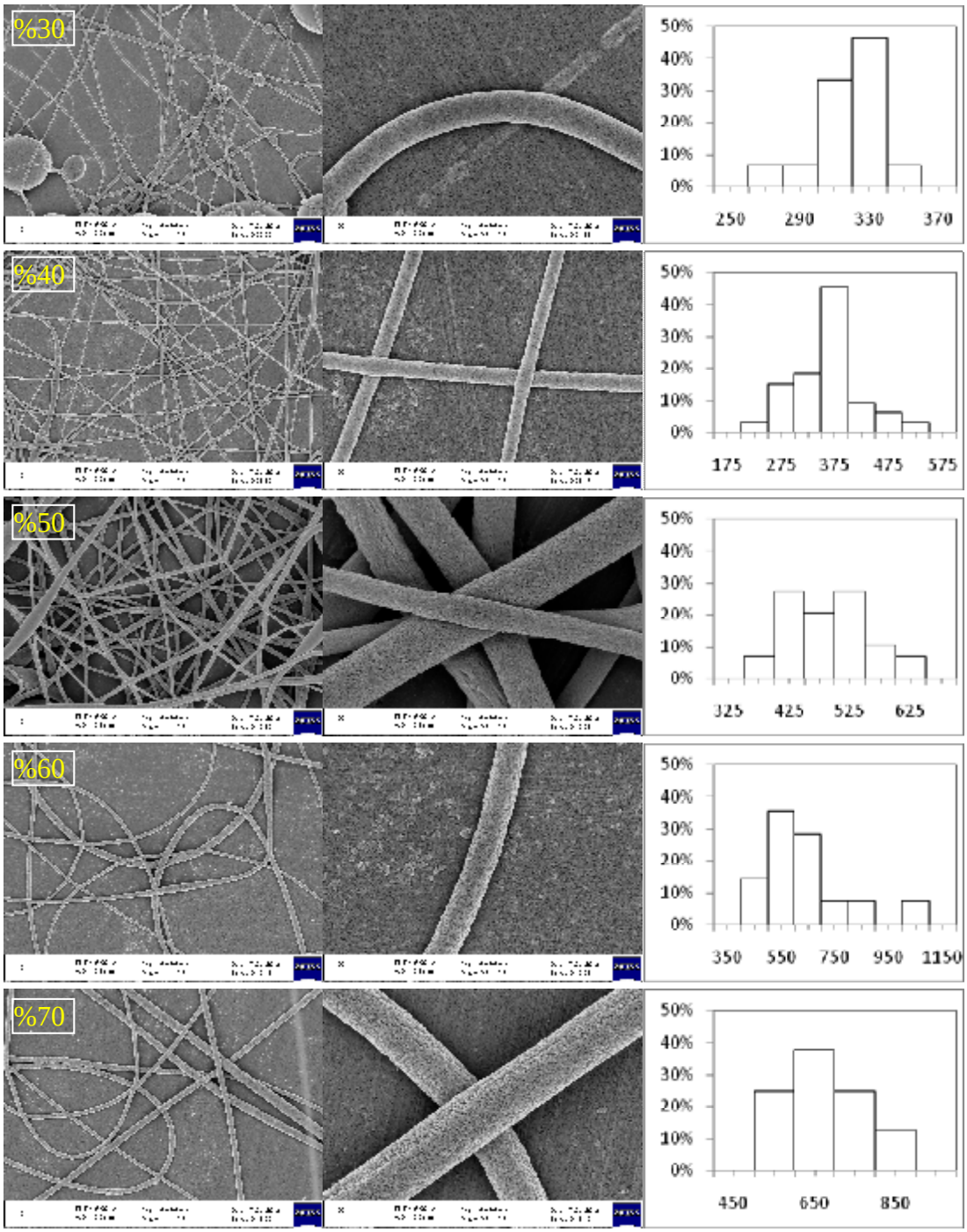
Ek-1.15. 15 kV - 35 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PEI/Grup No:3



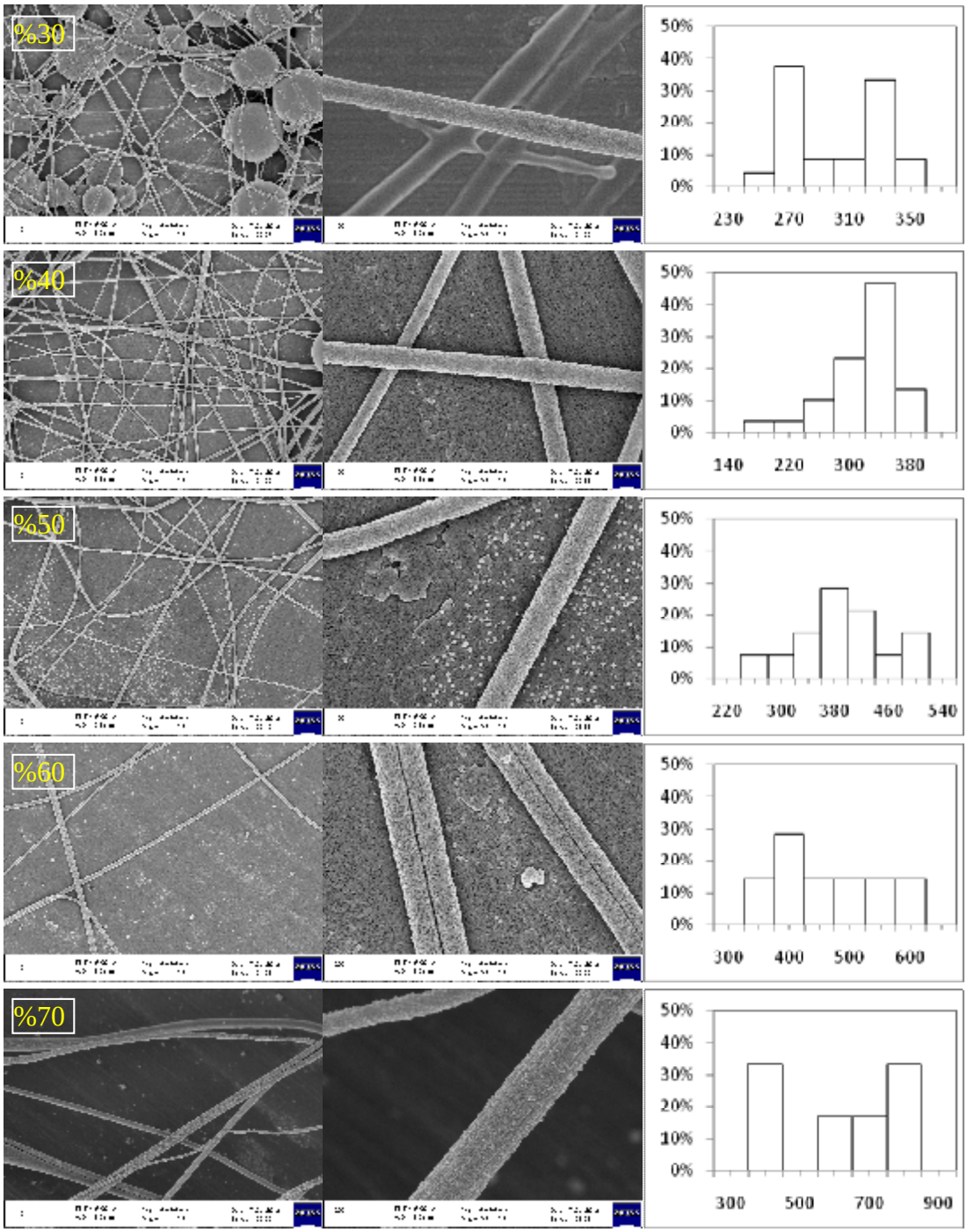
Ek-1.16. 25 kV - 15 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PEI/Grup No:3



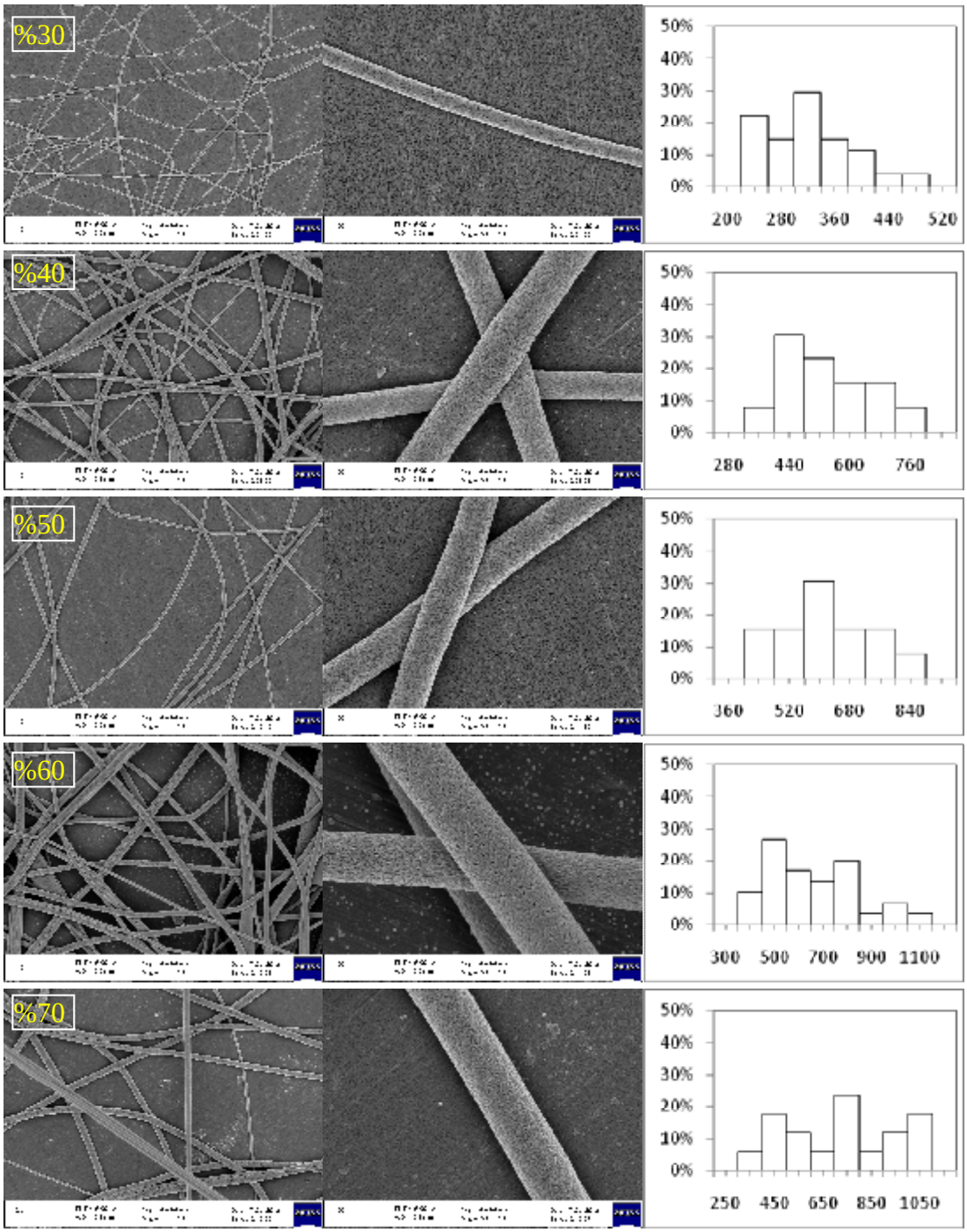
Ek-1.17. 25 kV - 25 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PEI/Grup No:3



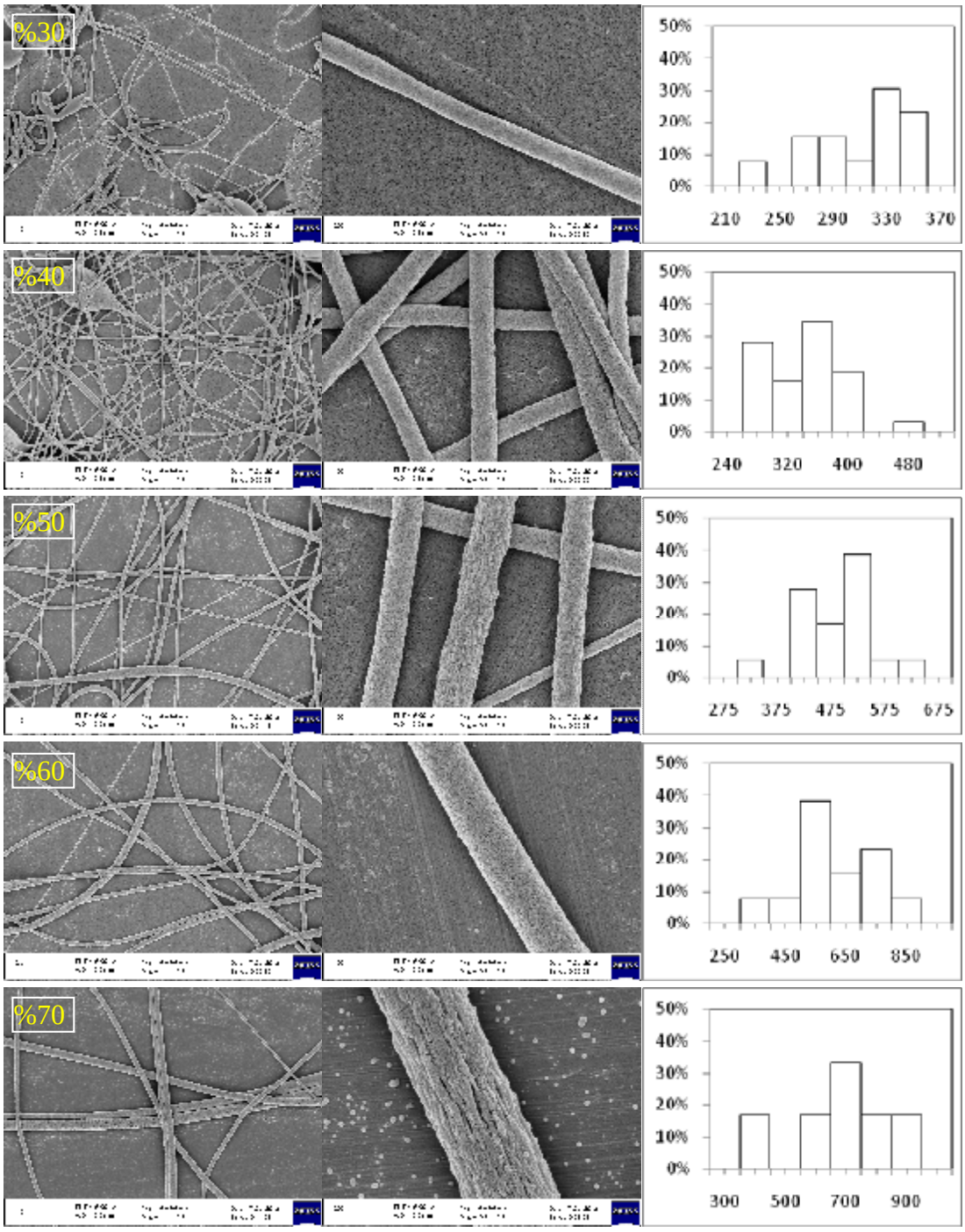
Ek-1.18. 25 kV - 35 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PEI/Grup No:3



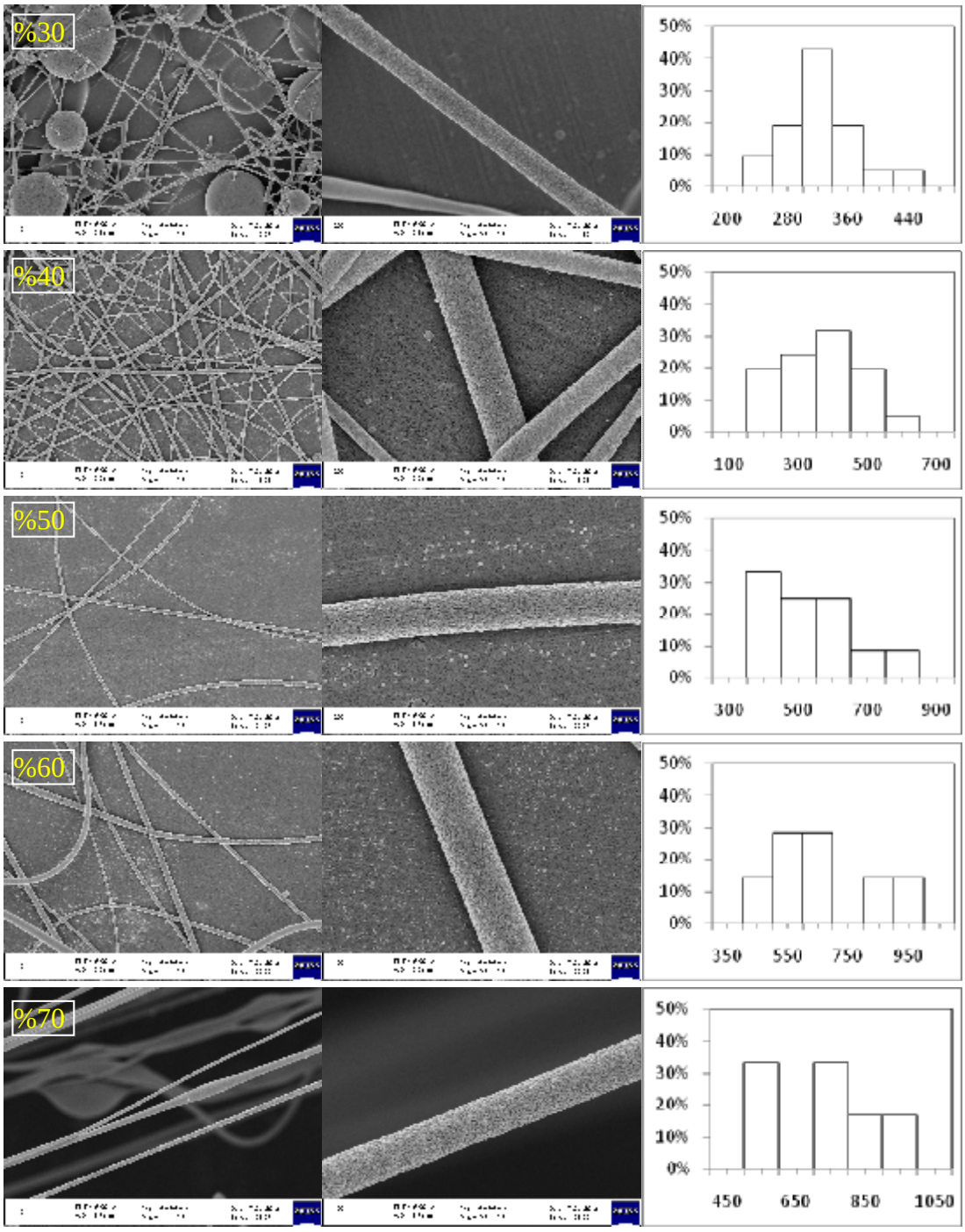
Ek-1.19. 12 cm - 15 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PEI/Grup No:4



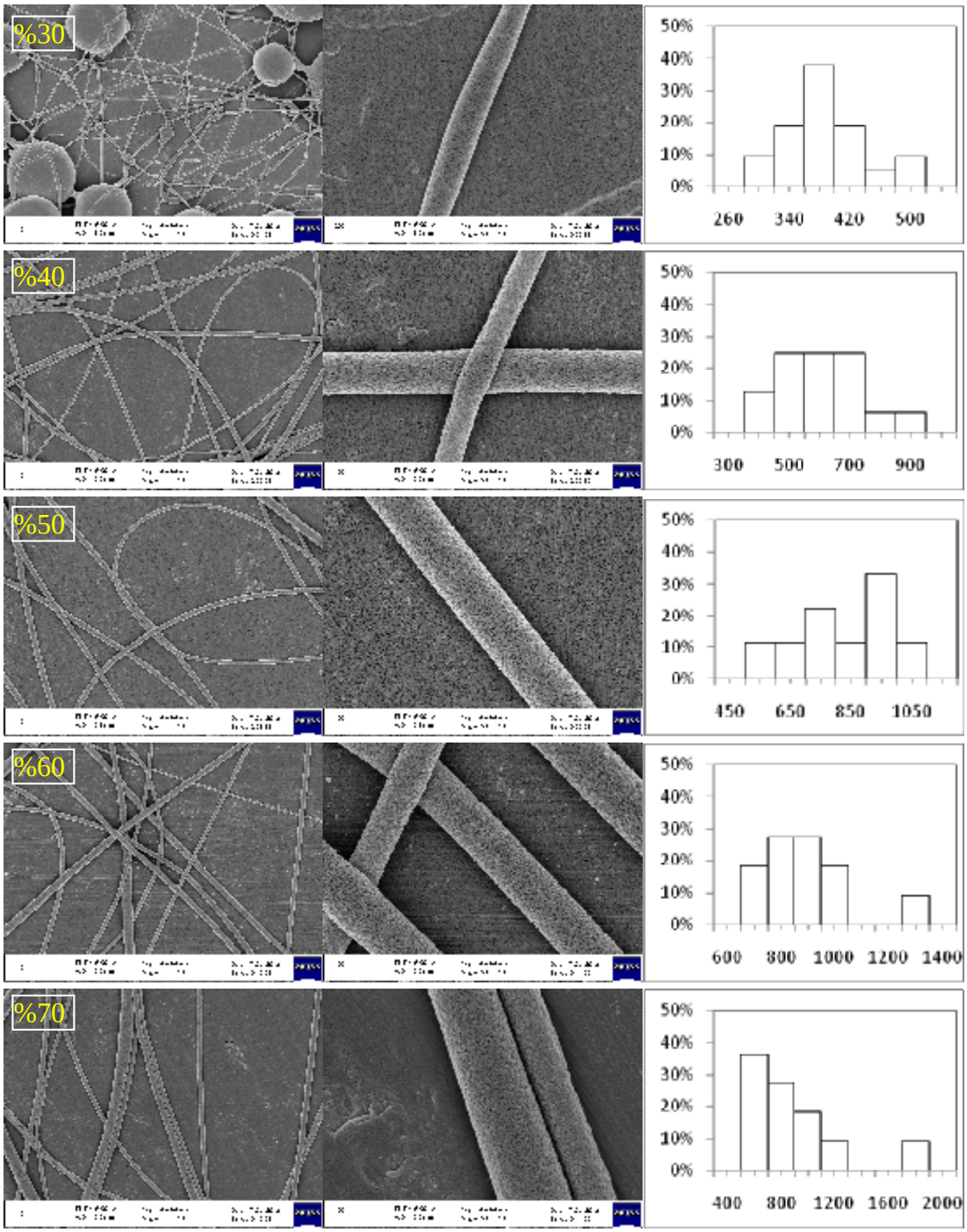
Ek-1.20. 12 cm - 25 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PEI/Grup No:4



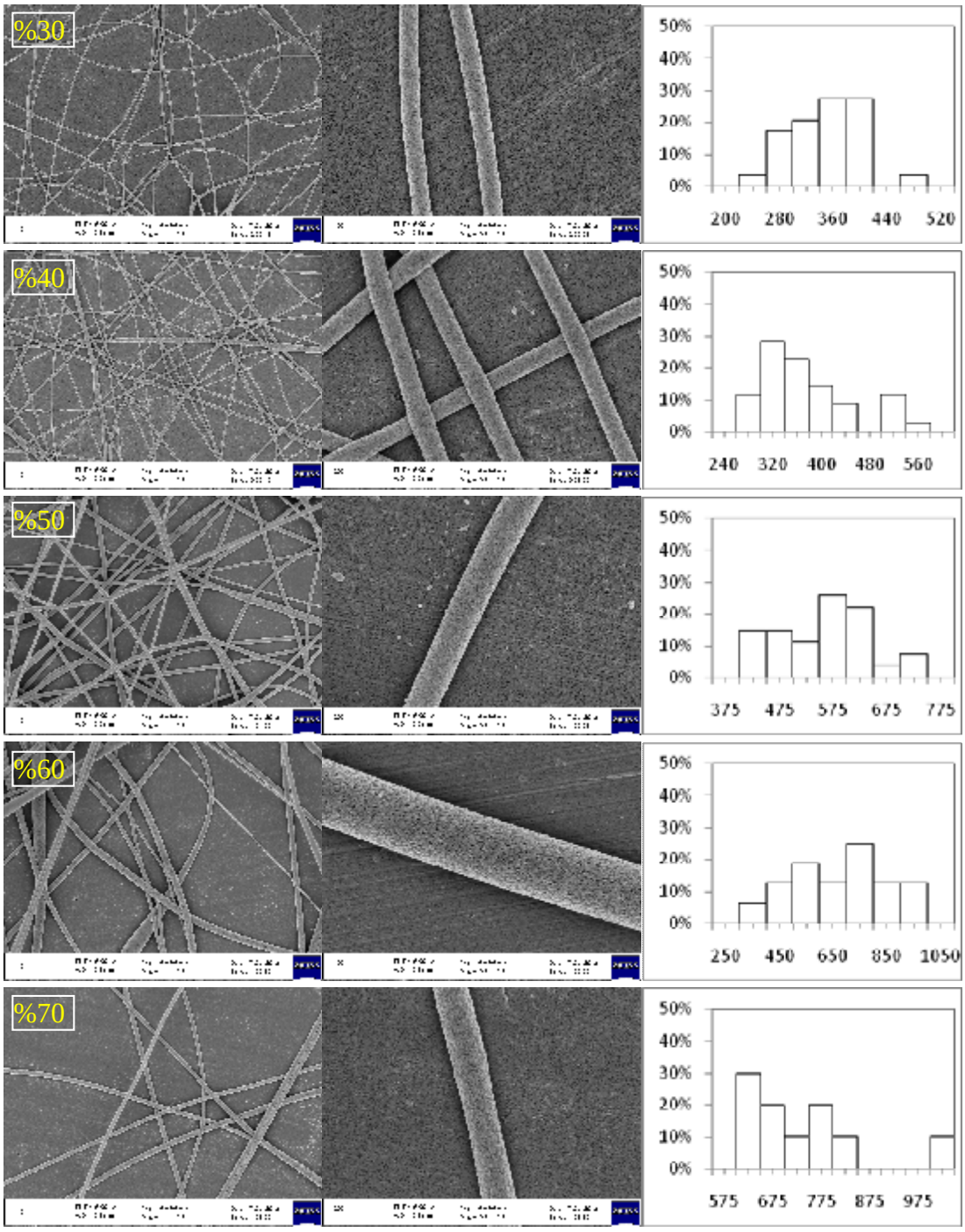
Ek-1.21. 12 cm - 35 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PEI/Grup No:4



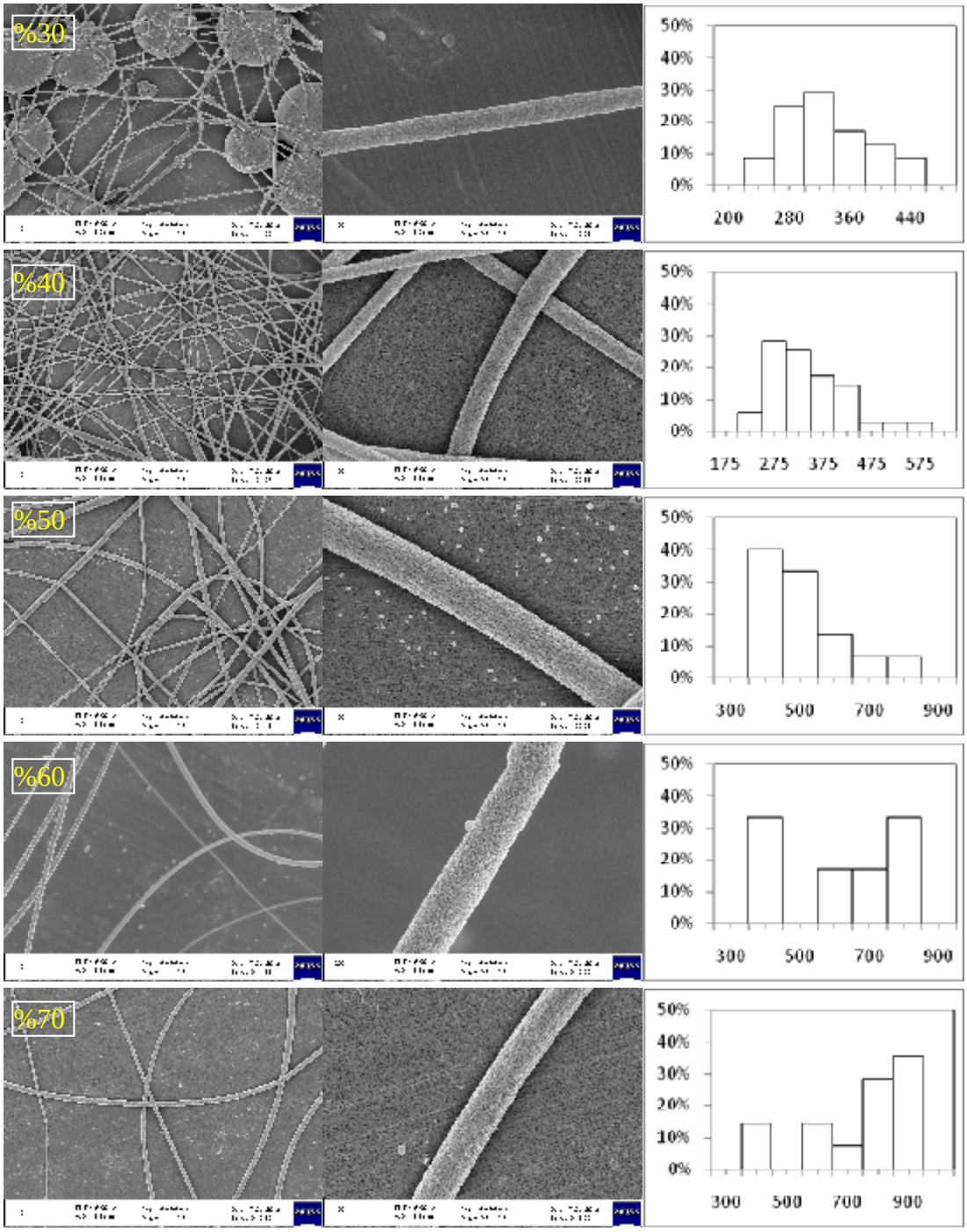
Ek-1.22. 18 cm - 15 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PEI/Grup No:4



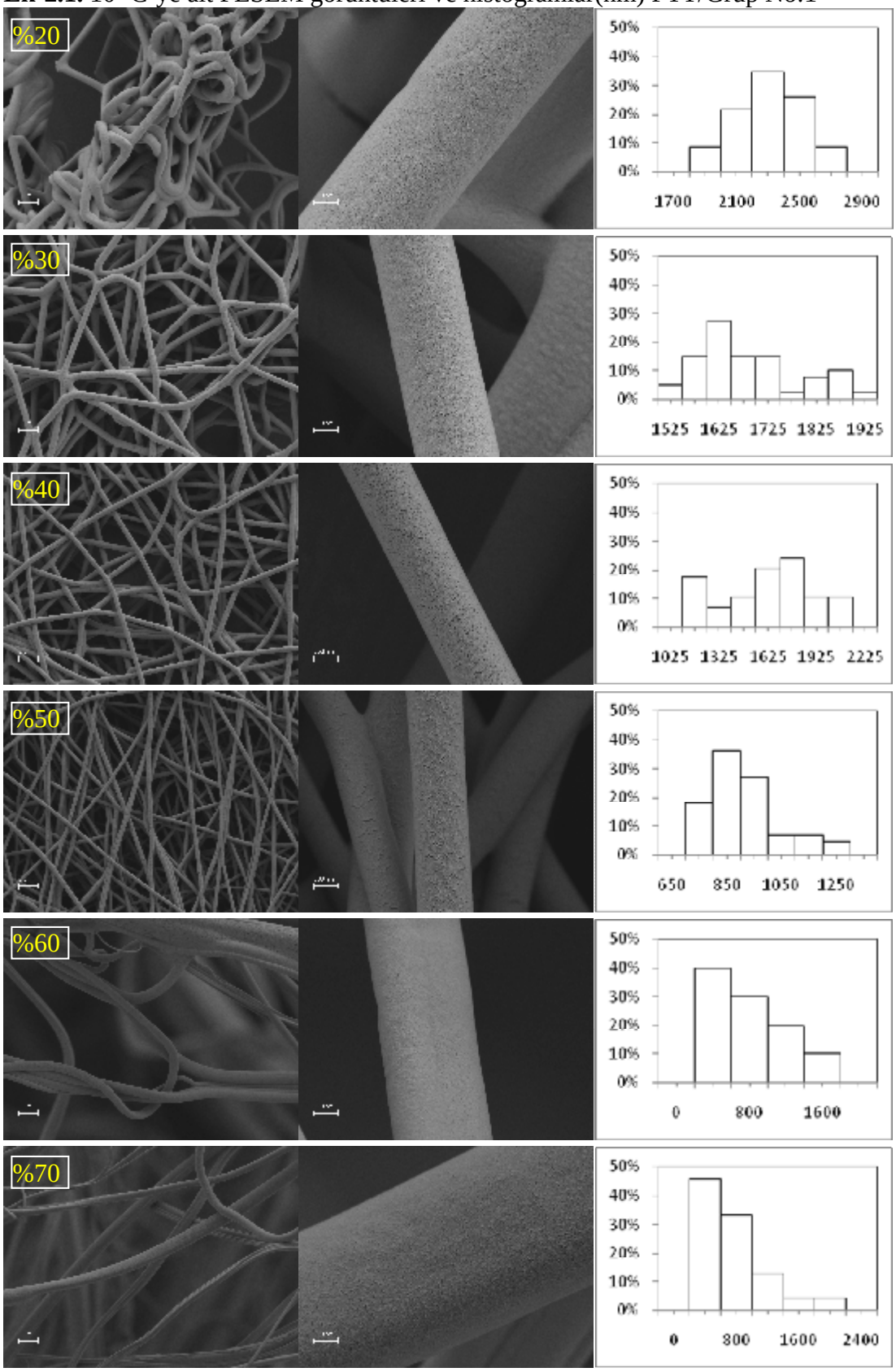
Ek-1.23. 18 cm - 25 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PEI/Grup No:4



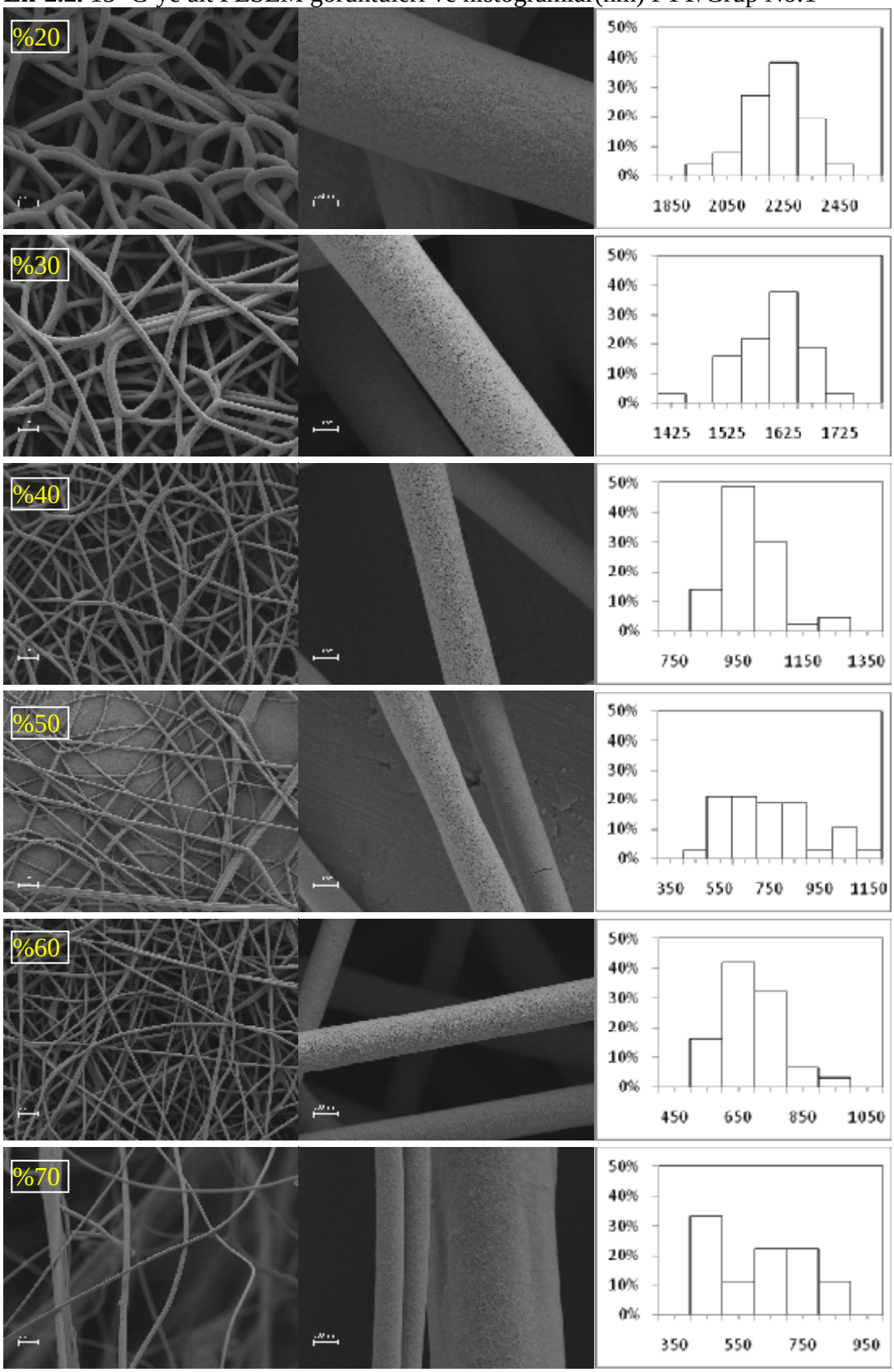
Ek-1.24. 18 cm - 35 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PEI/Grup No:4



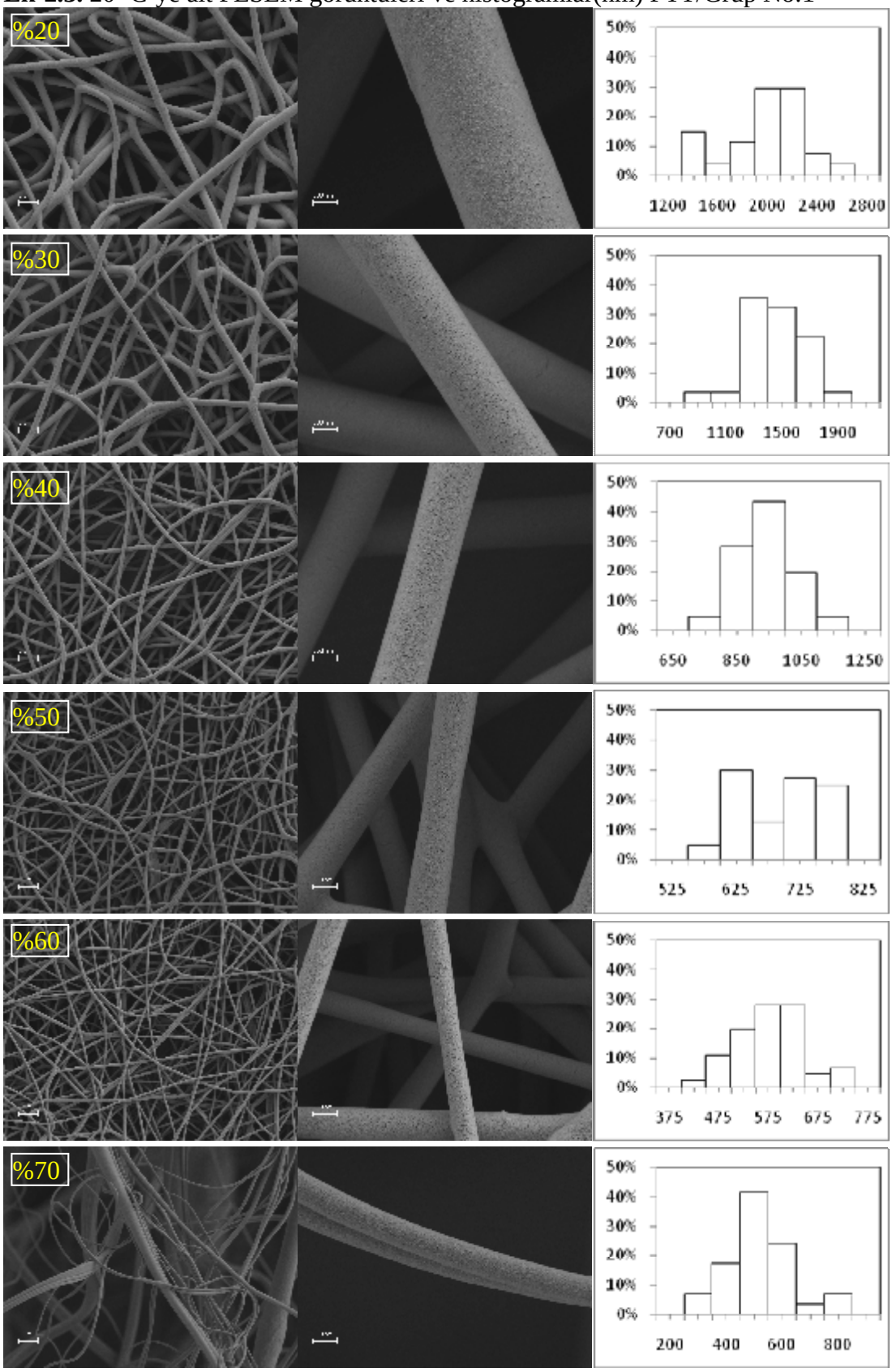
Ek-2.1. 10 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PTT/Grup No:1



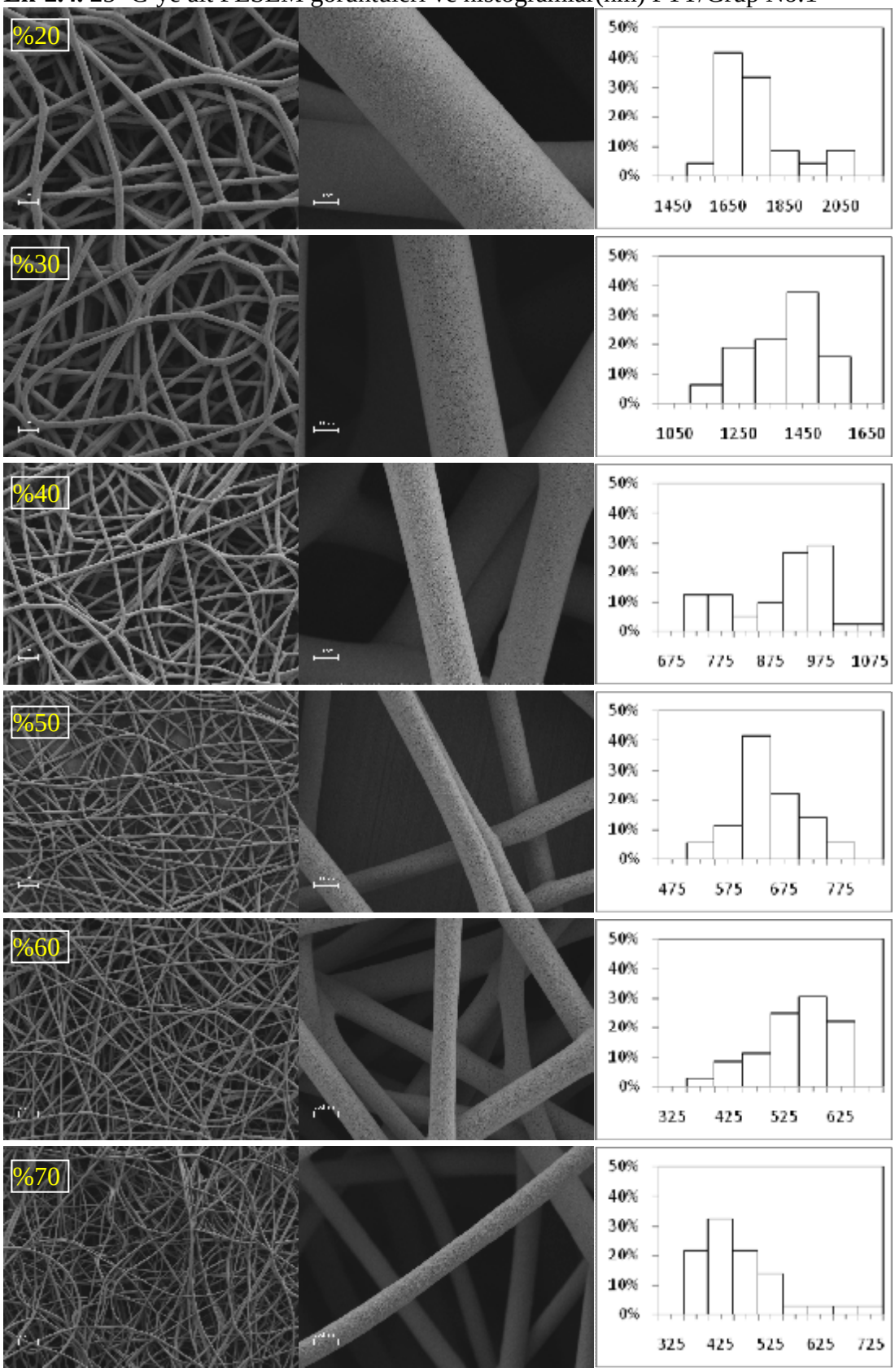
Ek-2.2. 15 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PTT/Grup No:1



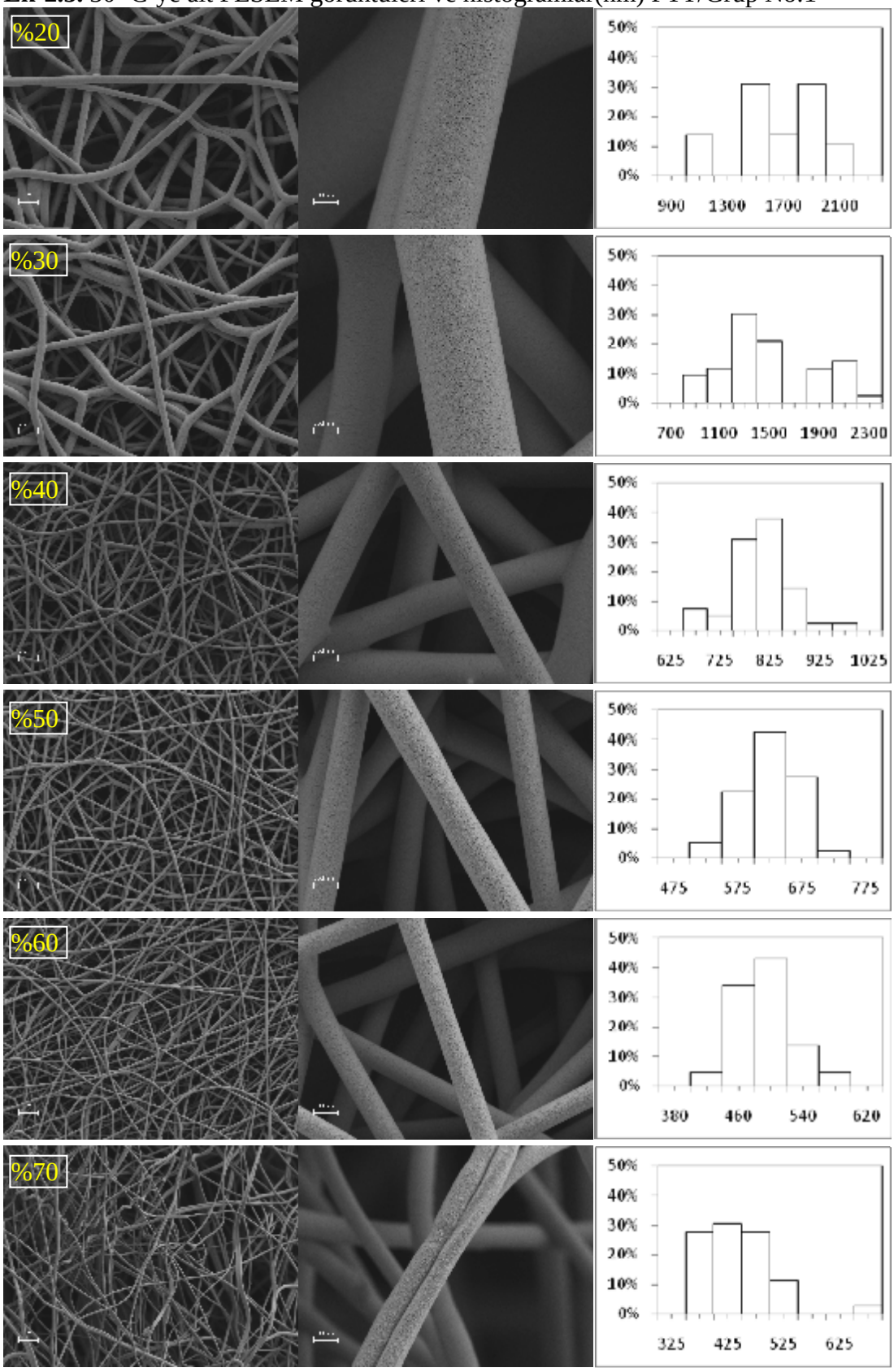
Ek-2.3. 20 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PTT/Grup No:1



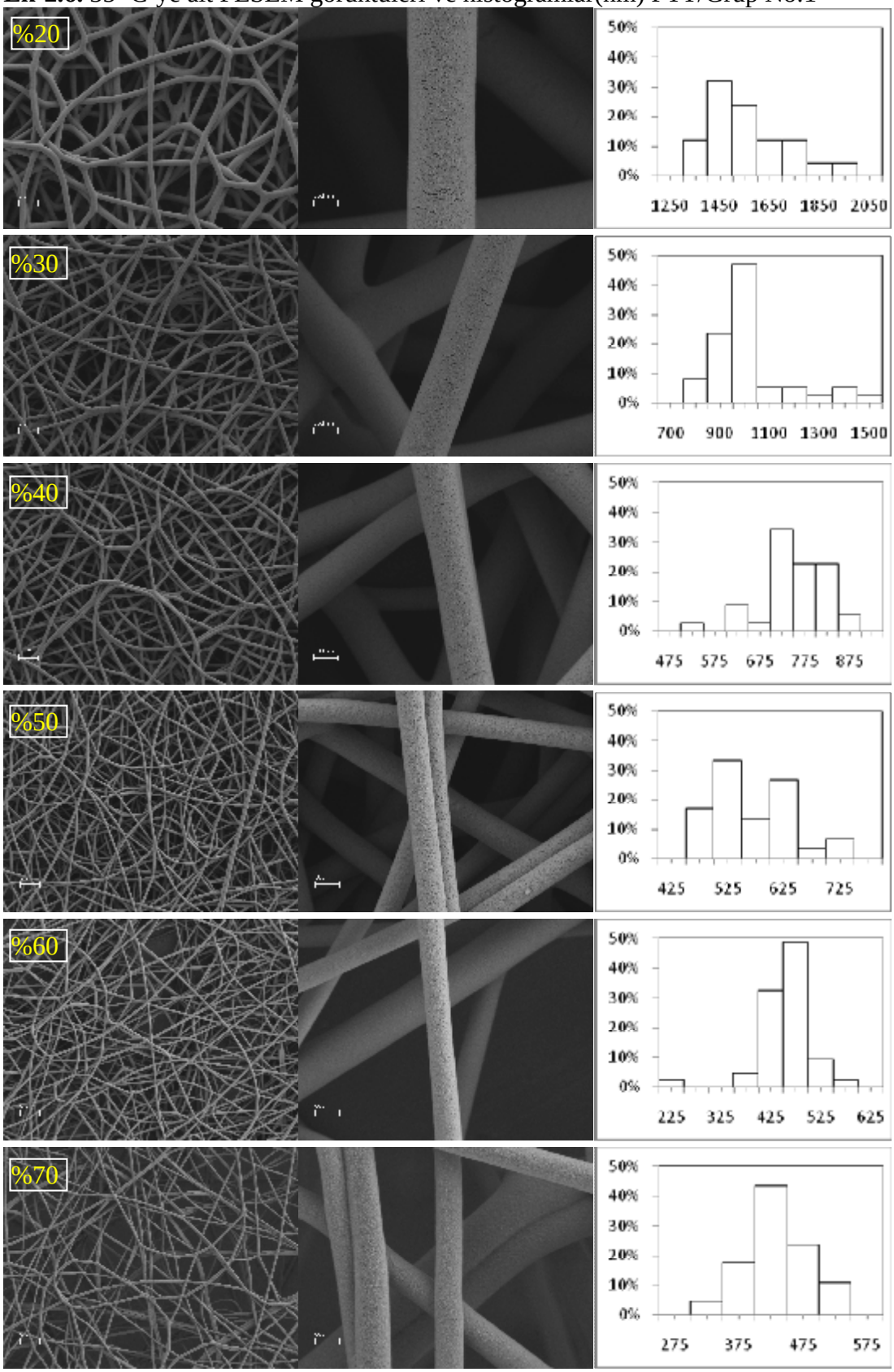
Ek-2.4. 25 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PTT/Grup No:1



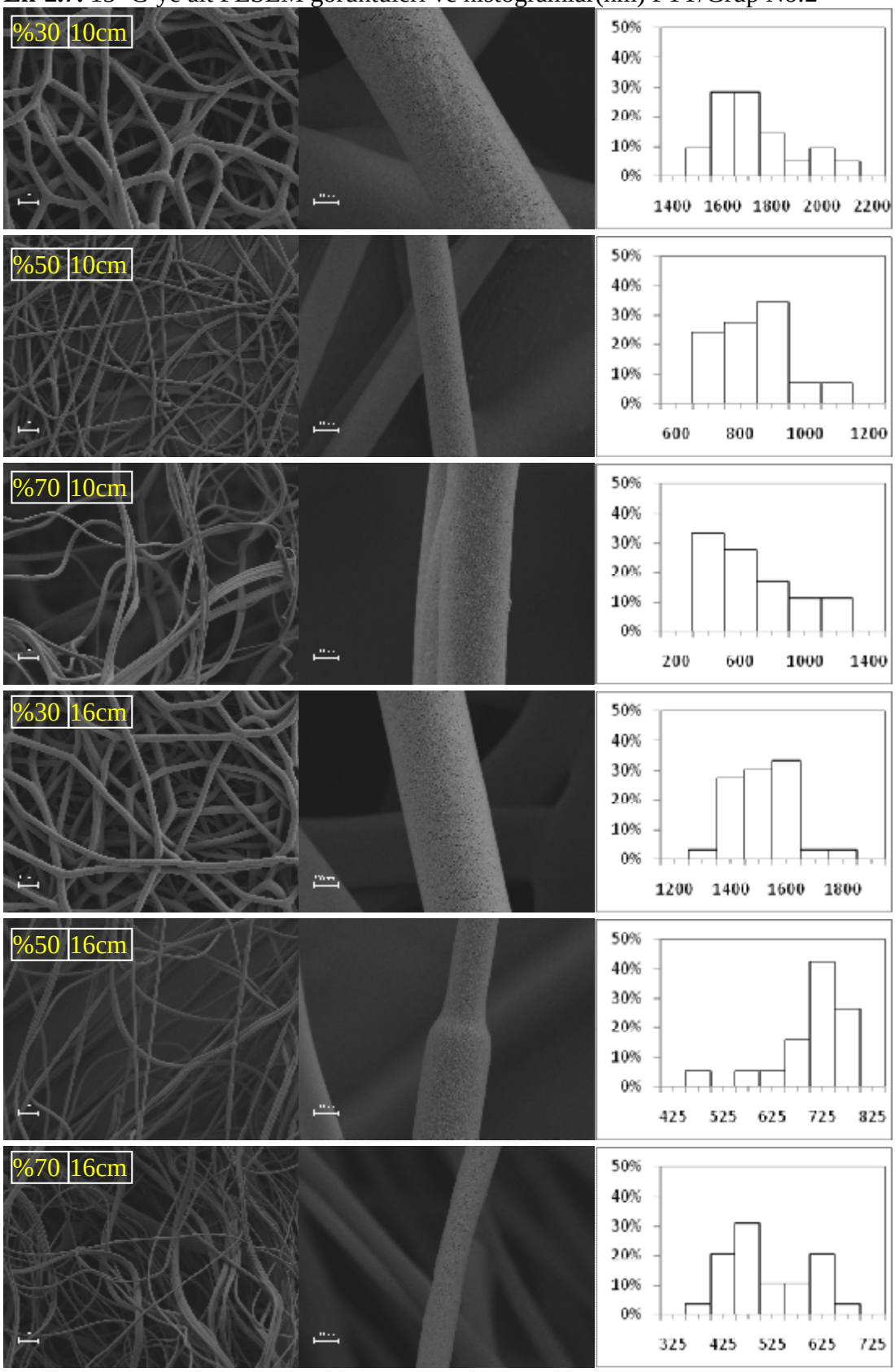
Ek-2.5. 30 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PTT/Grup No:1



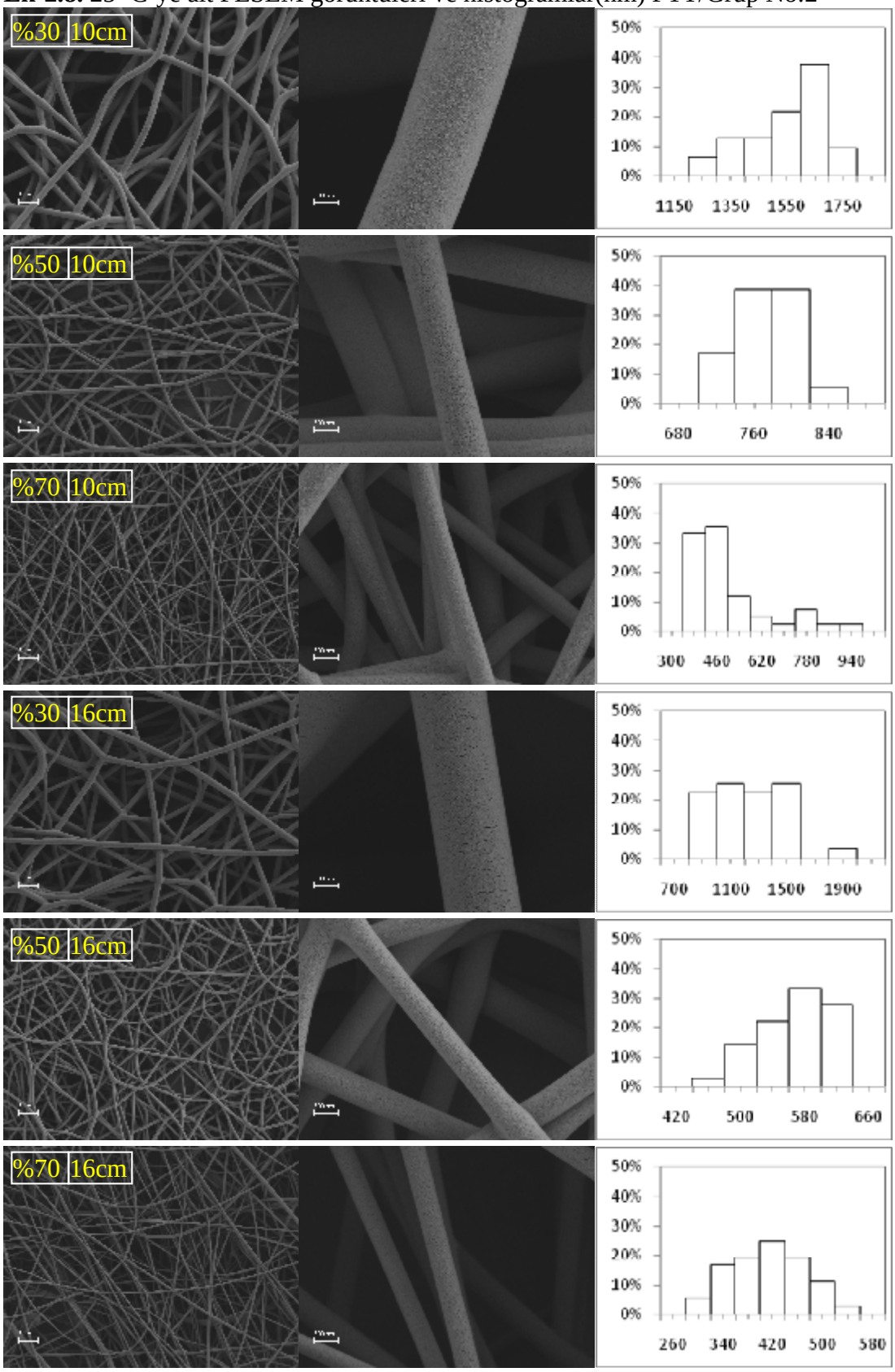
Ek-2.6. 35 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PTT/Grup No:1



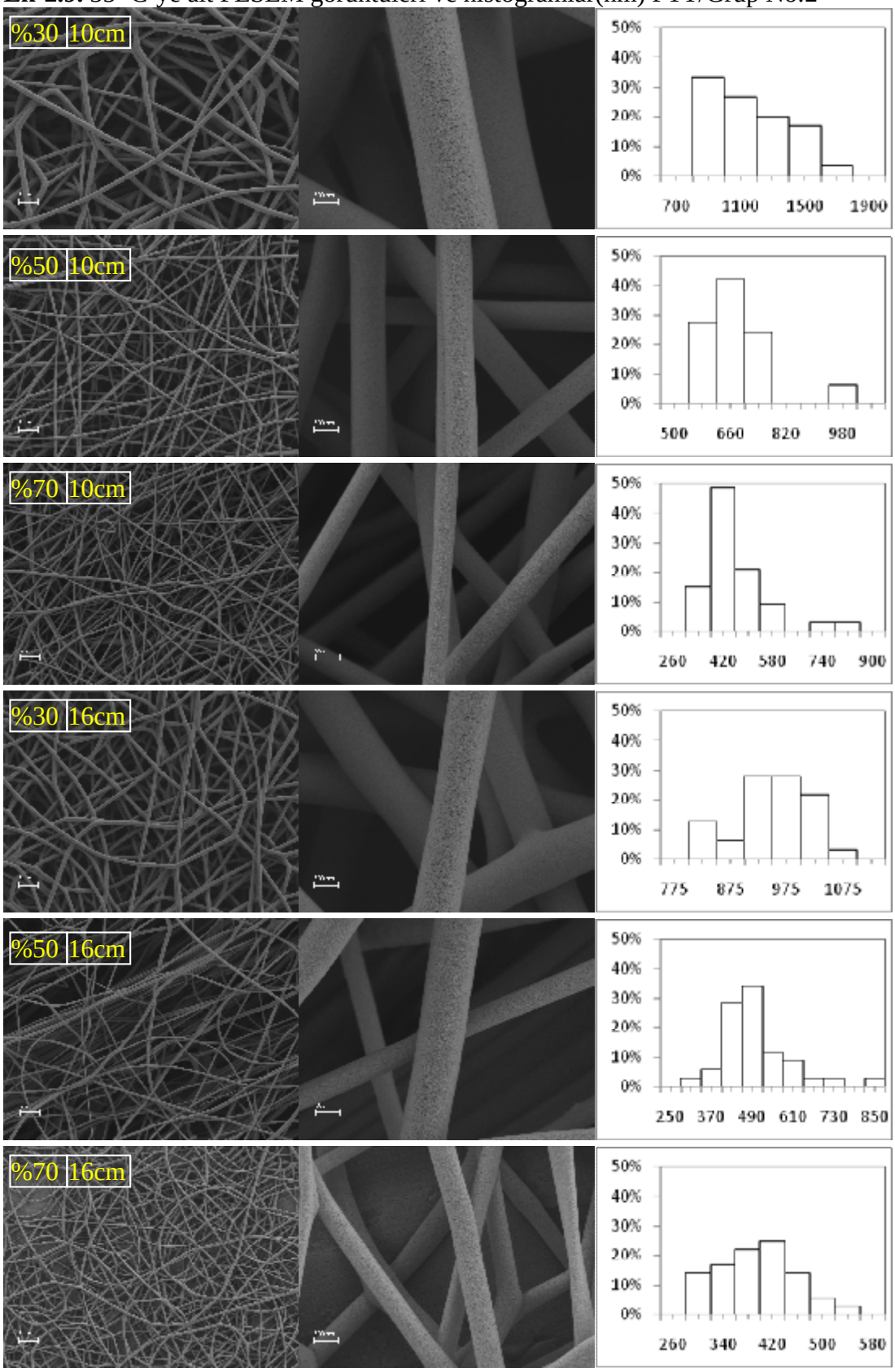
Ek-2.7. 15 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PTT/Grup No:2



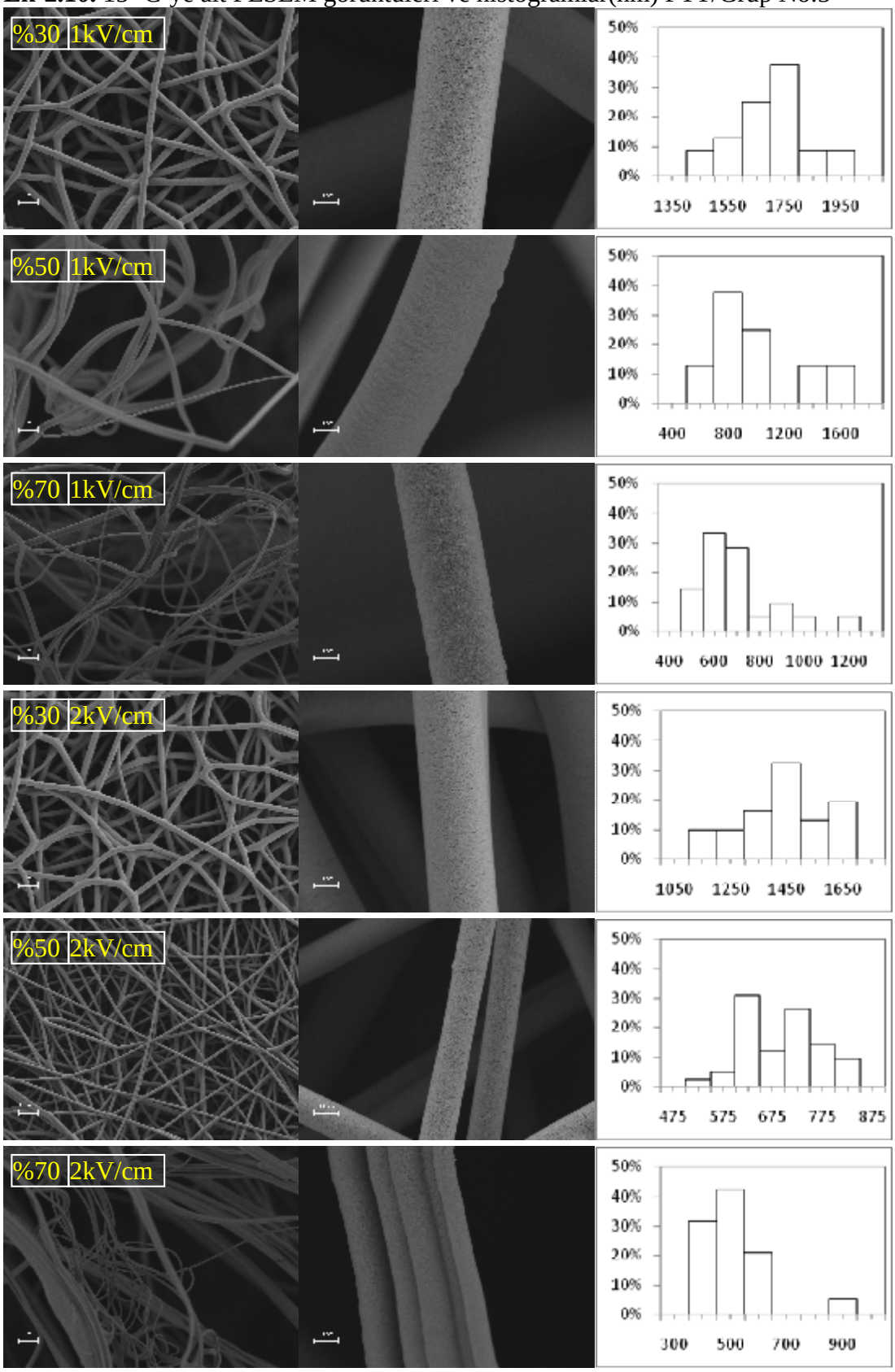
Ek-2.8. 25 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PTT/Grup No:2



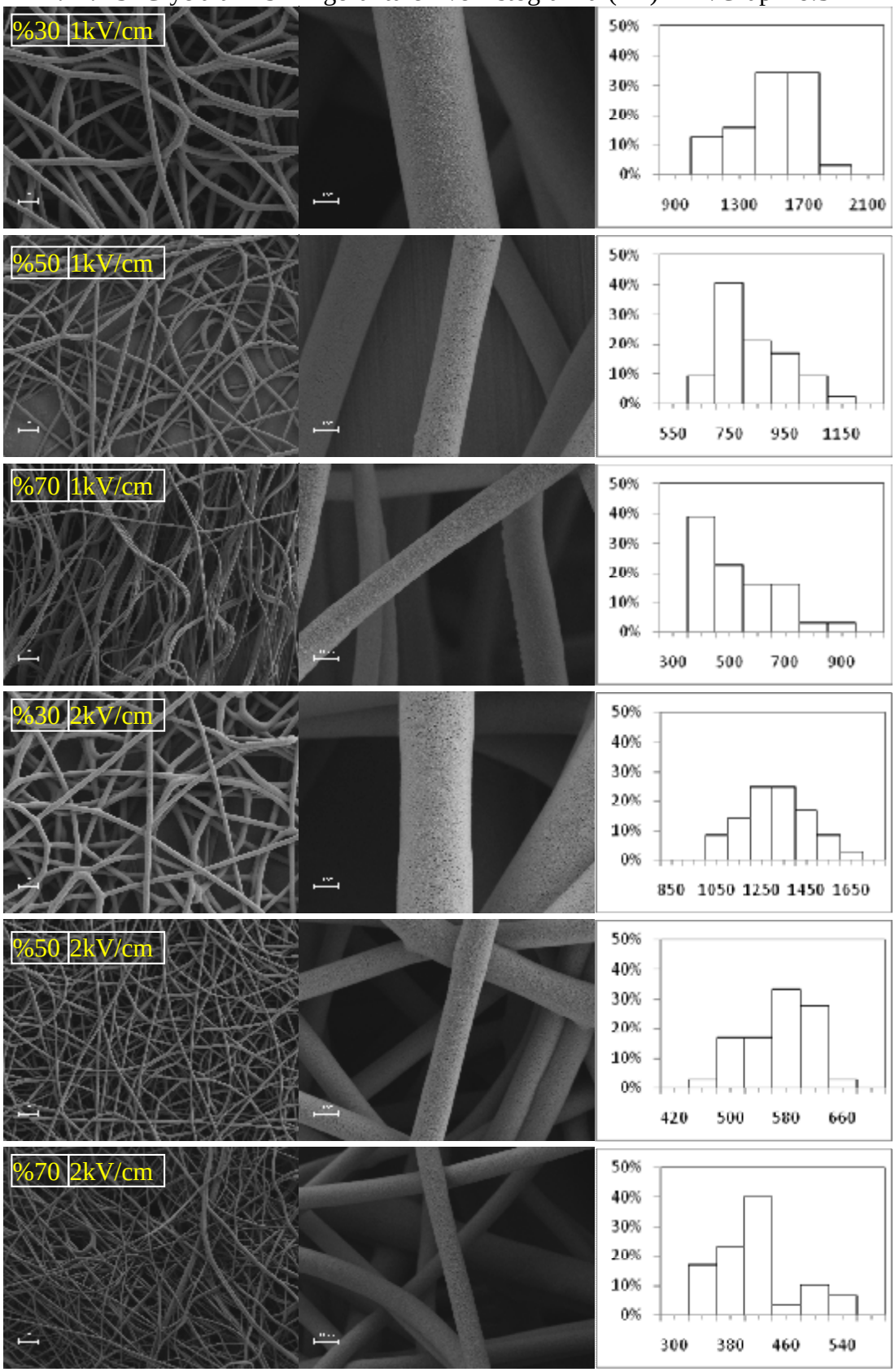
Ek-2.9. 35 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PTT/Grup No:2



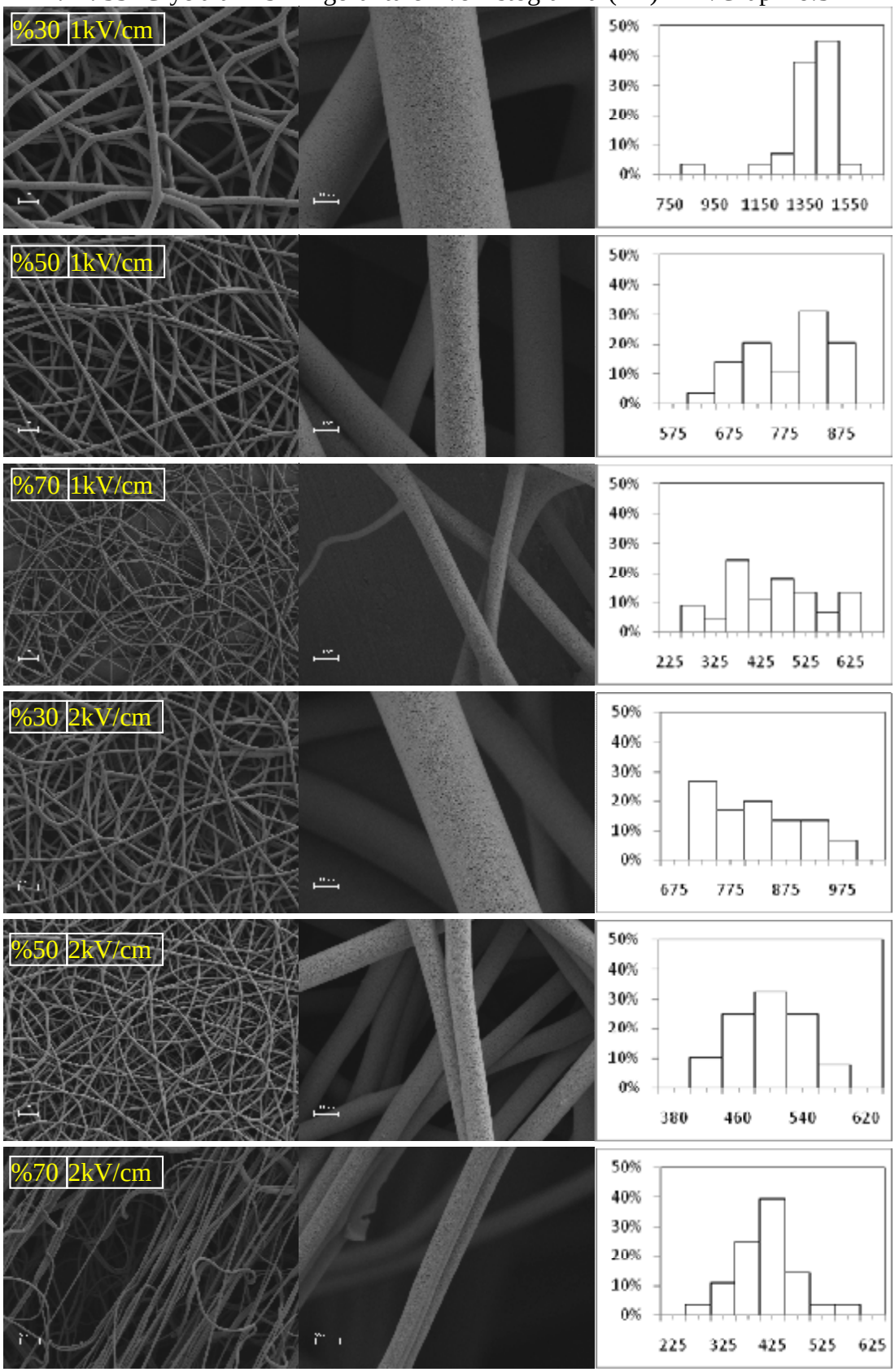
Ek-2.10. 15 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PTT/Grup No:3



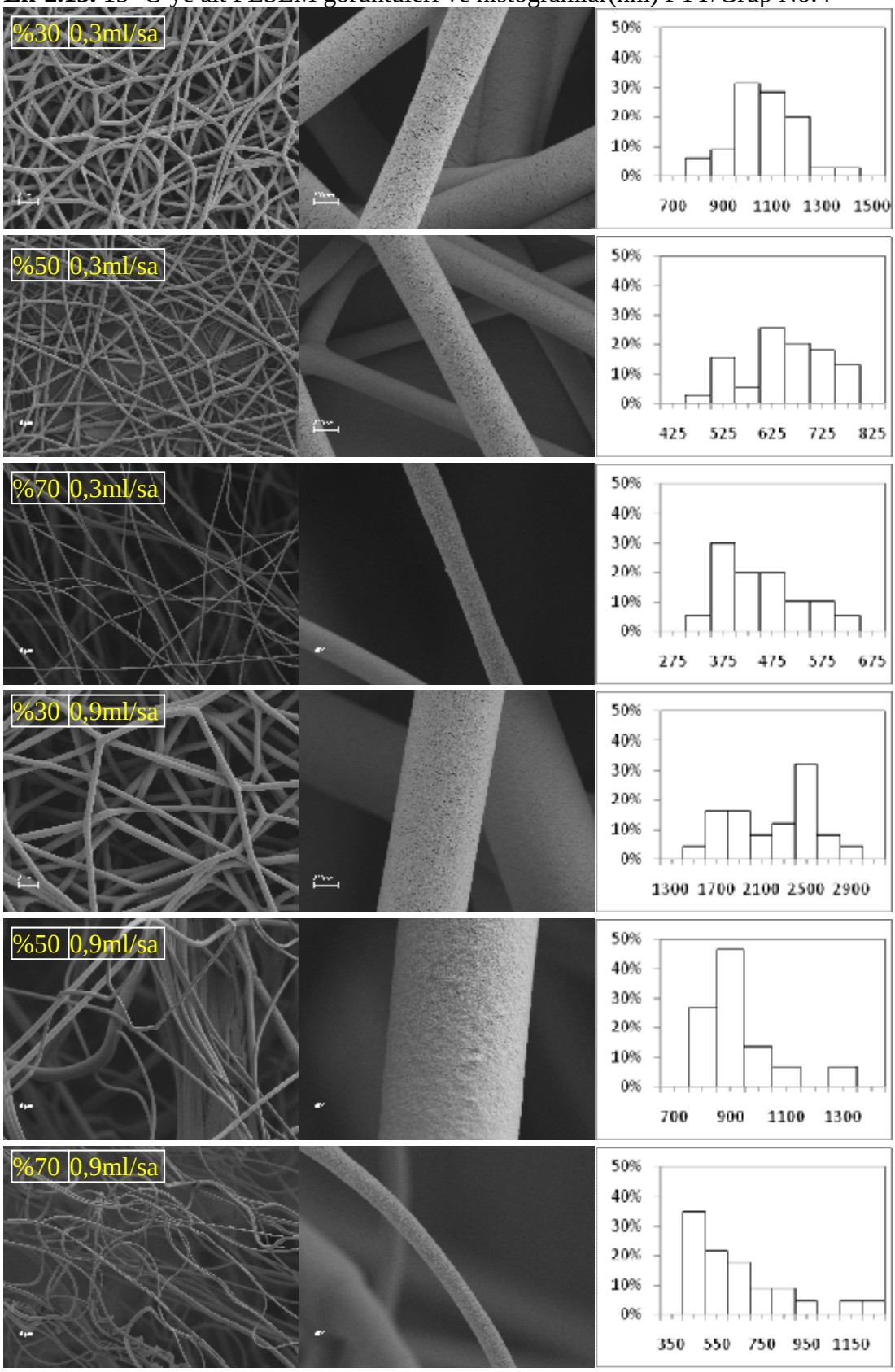
Ek-2.11. 25 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PTT/Grup No:3



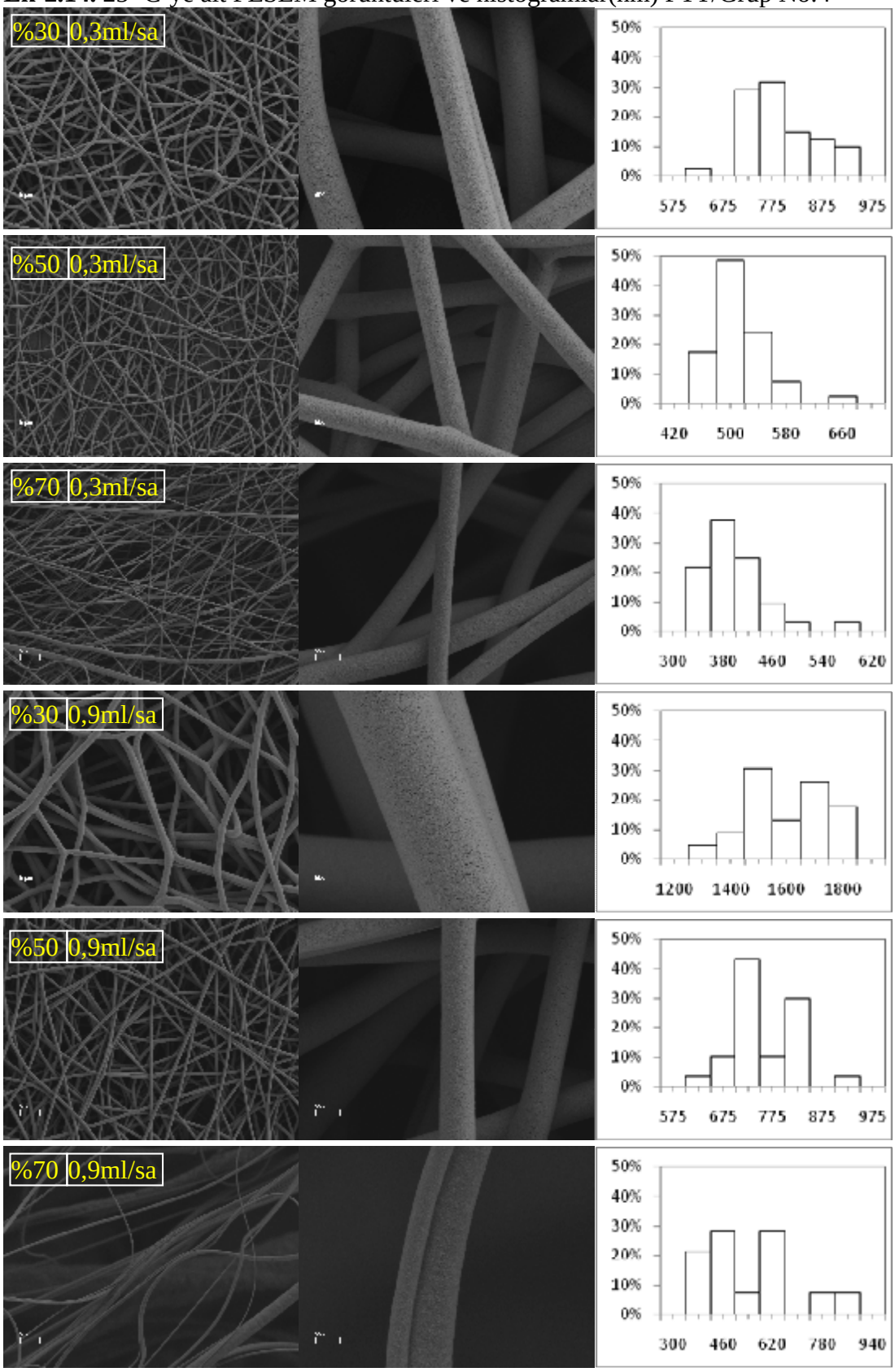
Ek-2.12. 35 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PTT/Grup No:3



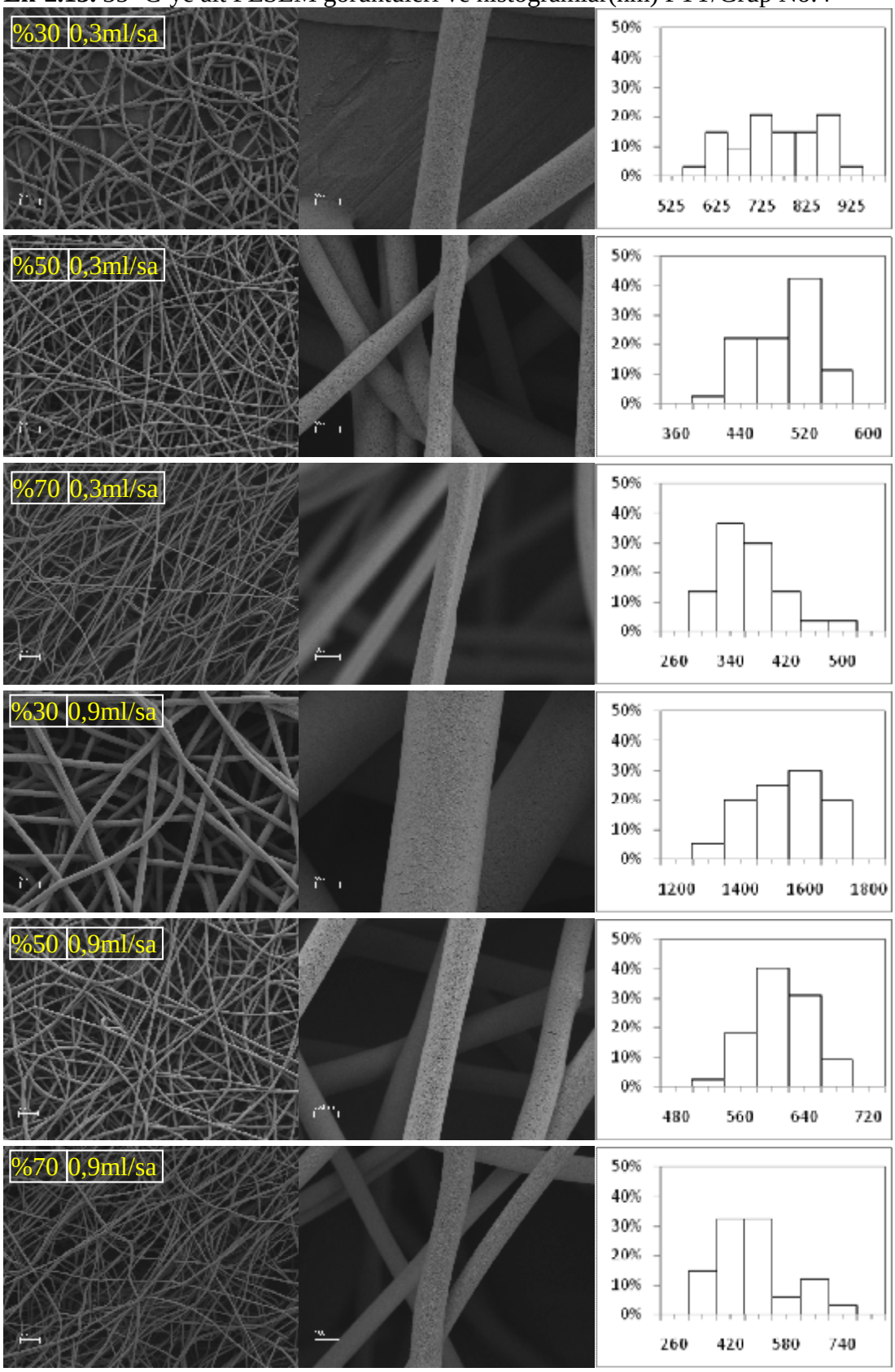
Ek-2.13. 15 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PTT/Grup No:4



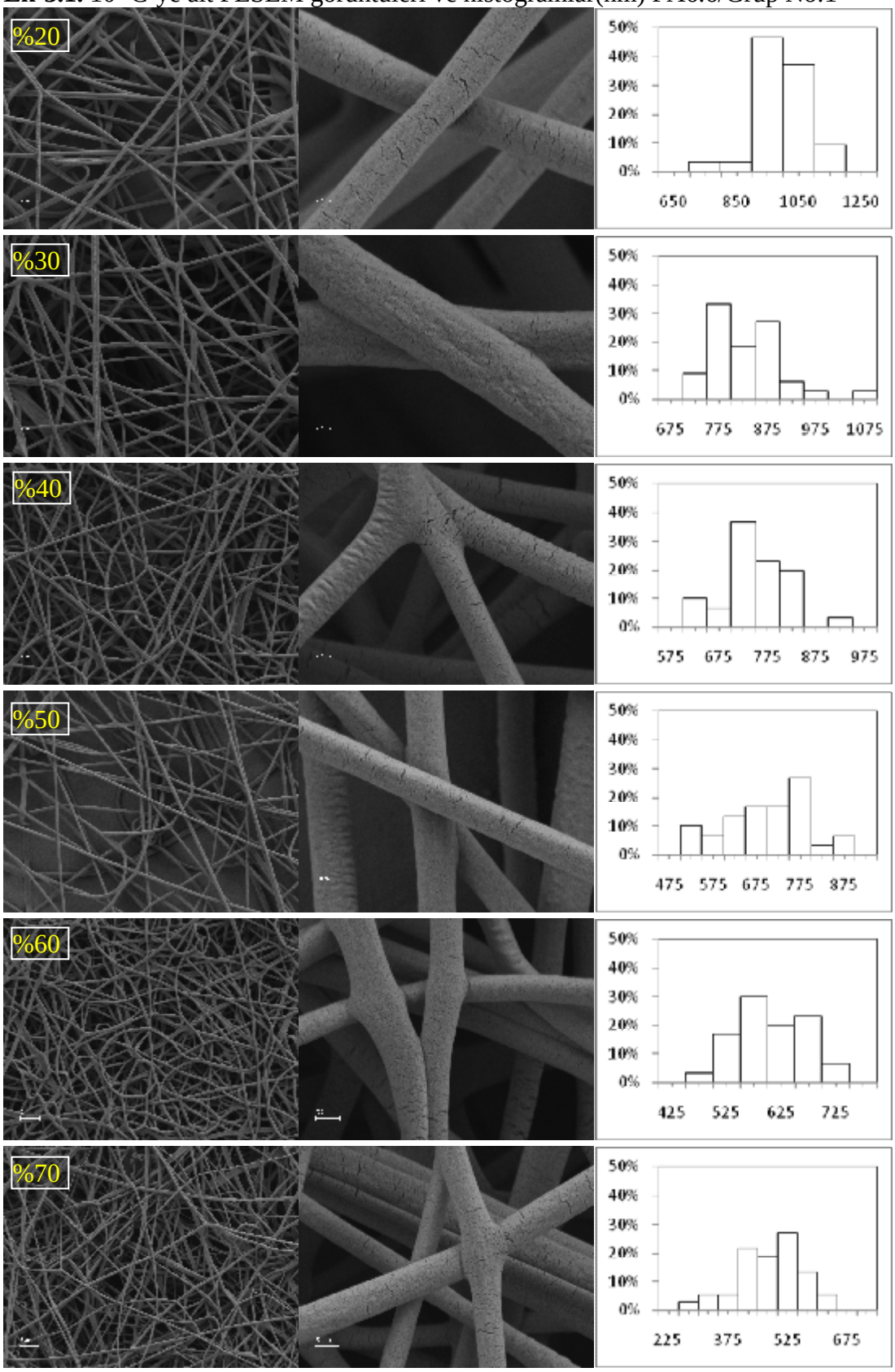
Ek-2.14. 25 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PTT/Grup No:4



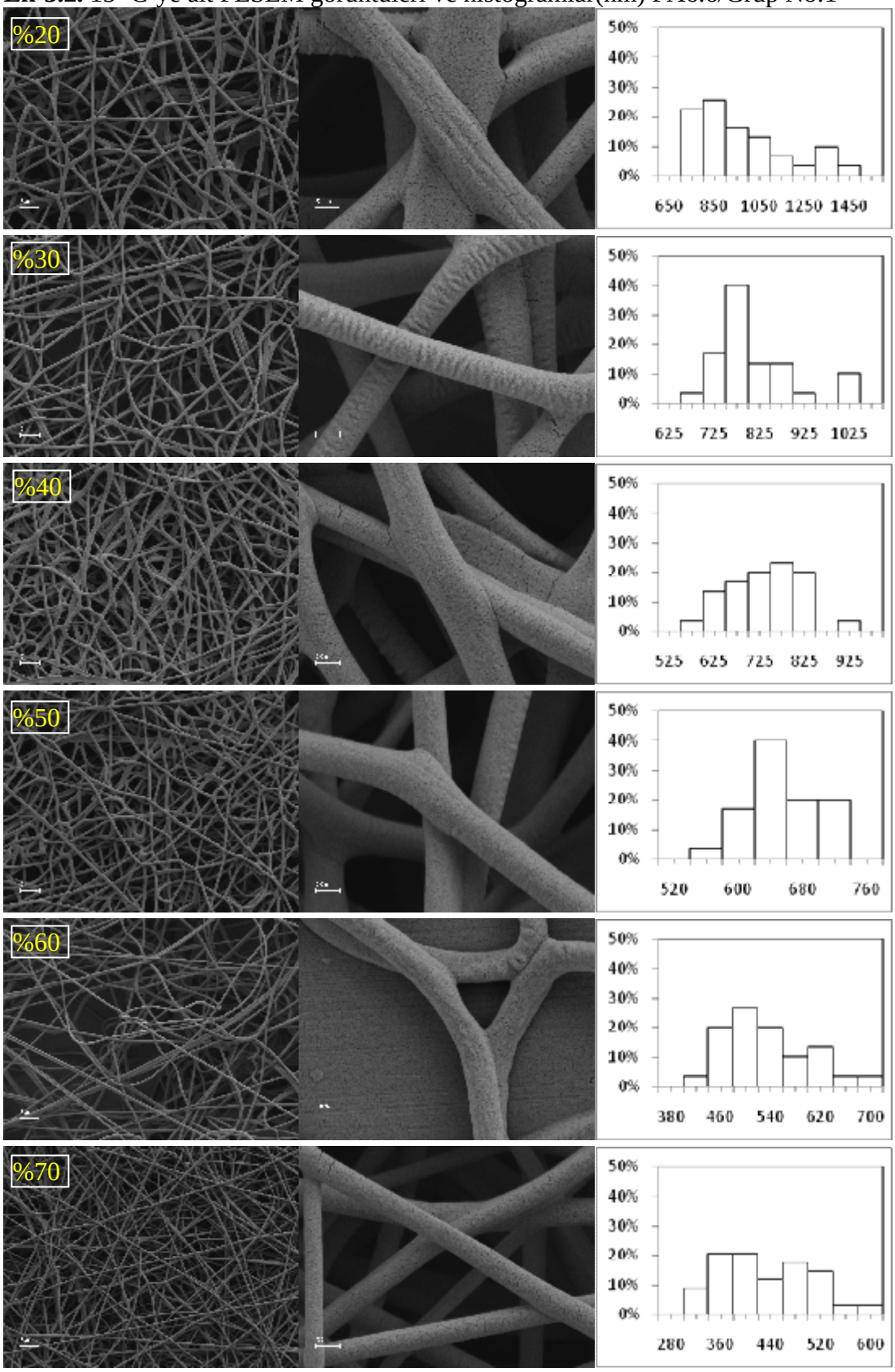
Ek-2.15. 35 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PTT/Grup No:4



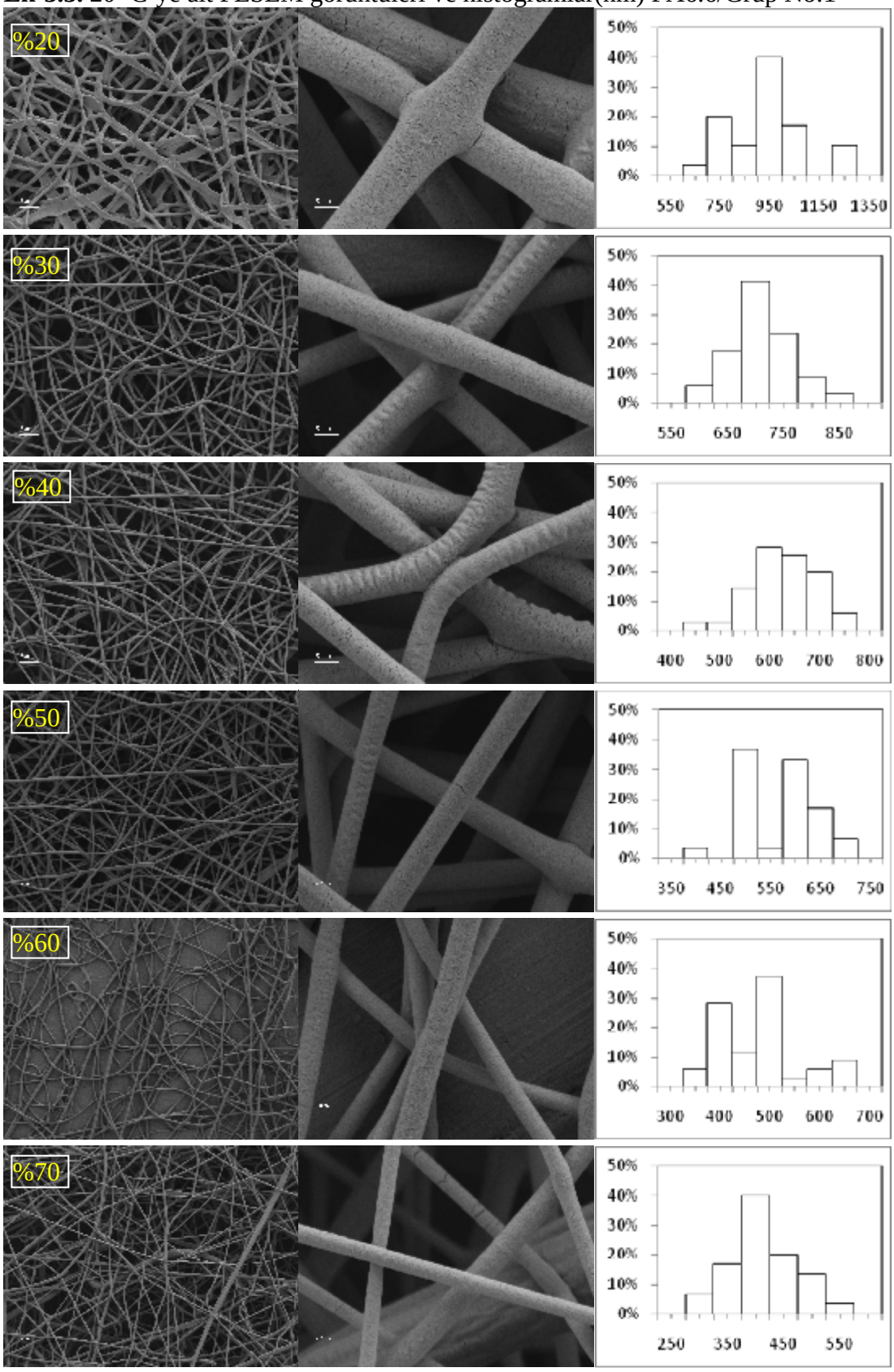
Ek-3.1. 10 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PA6.6/Grup No:1



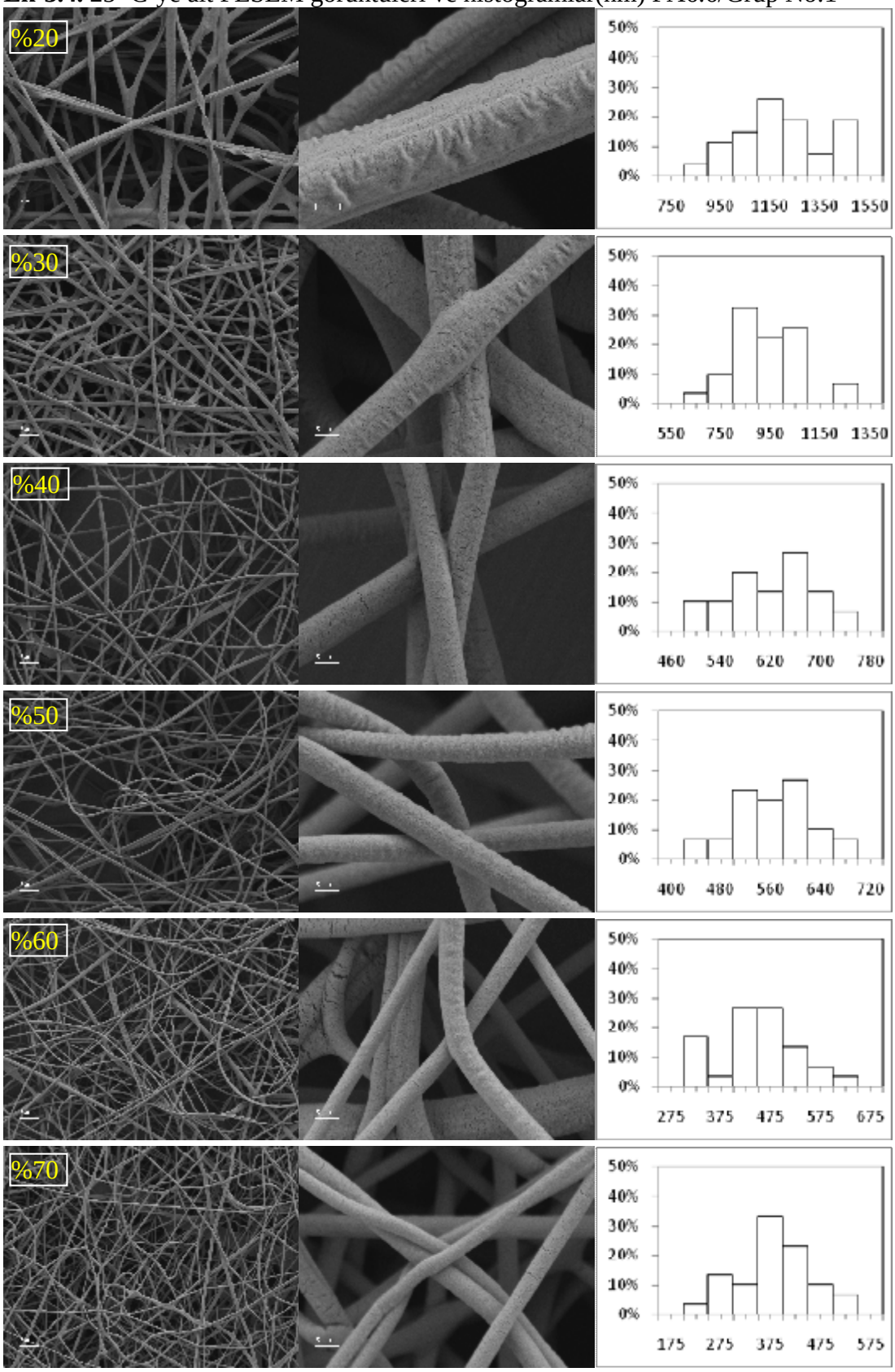
Ek-3.2. 15 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PA6.6/Grup No:1



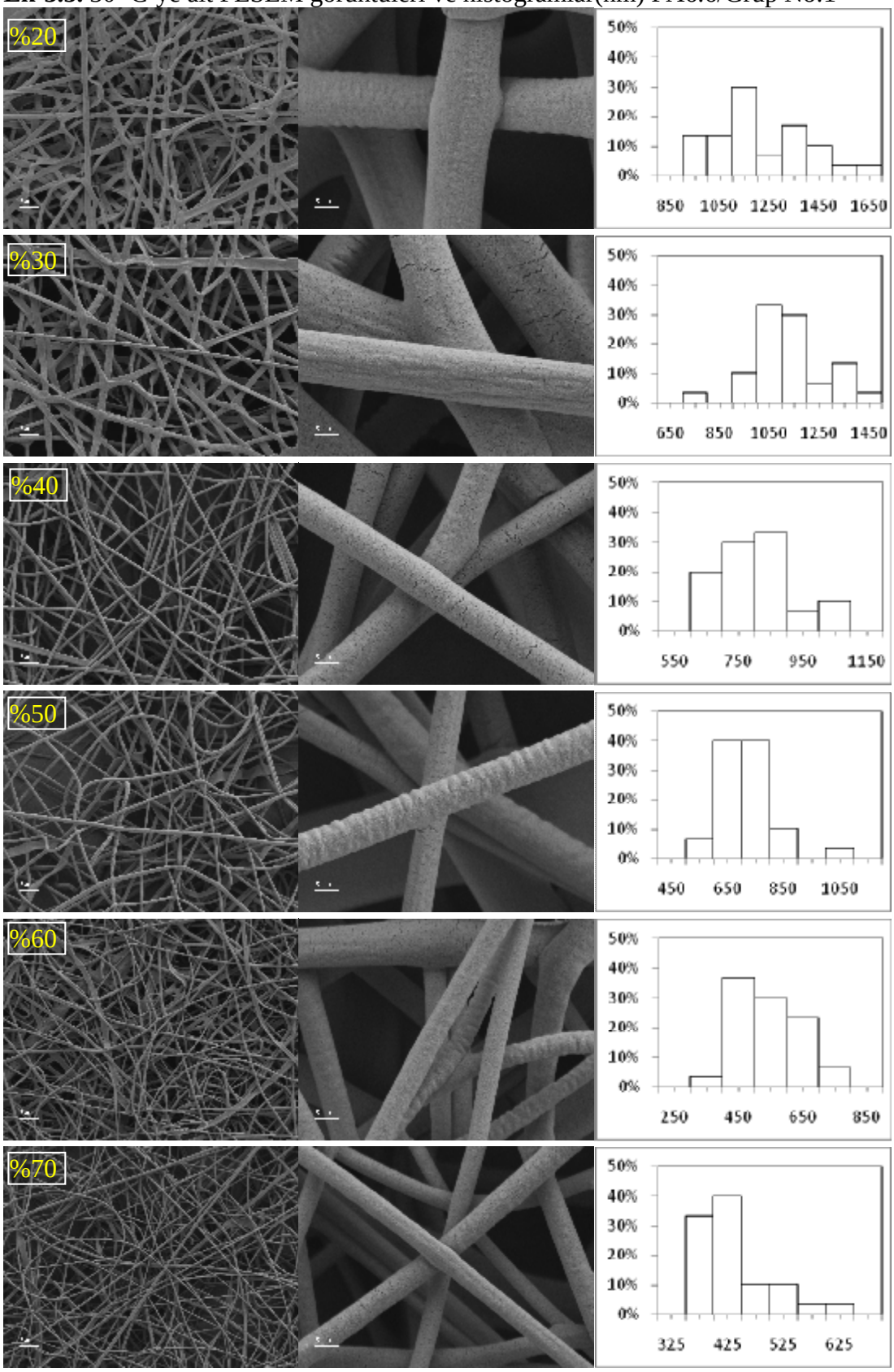
Ek-3.3. 20 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PA6.6/Grup No:1



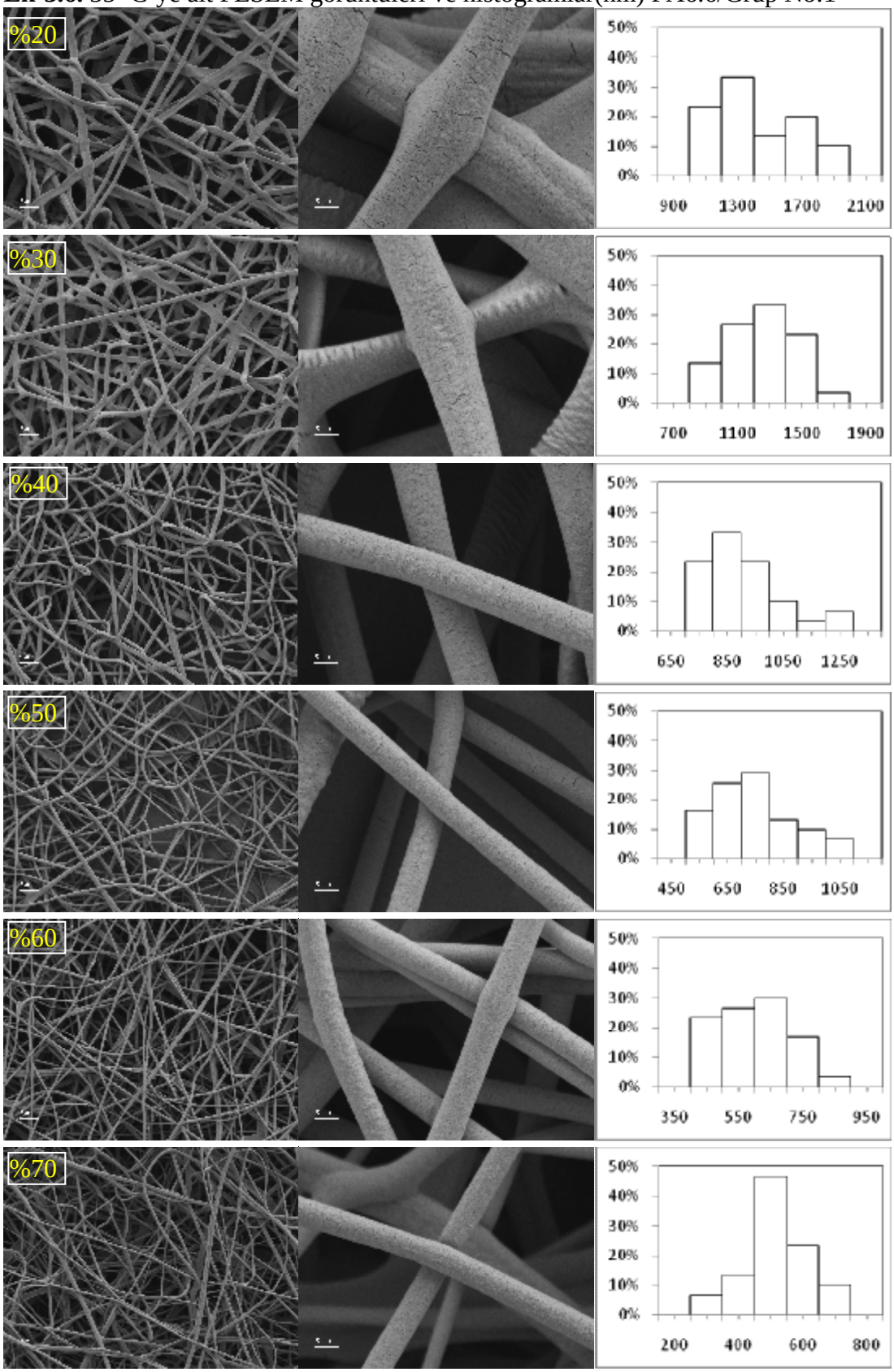
Ek-3.4. 25 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PA6.6/Grup No:1



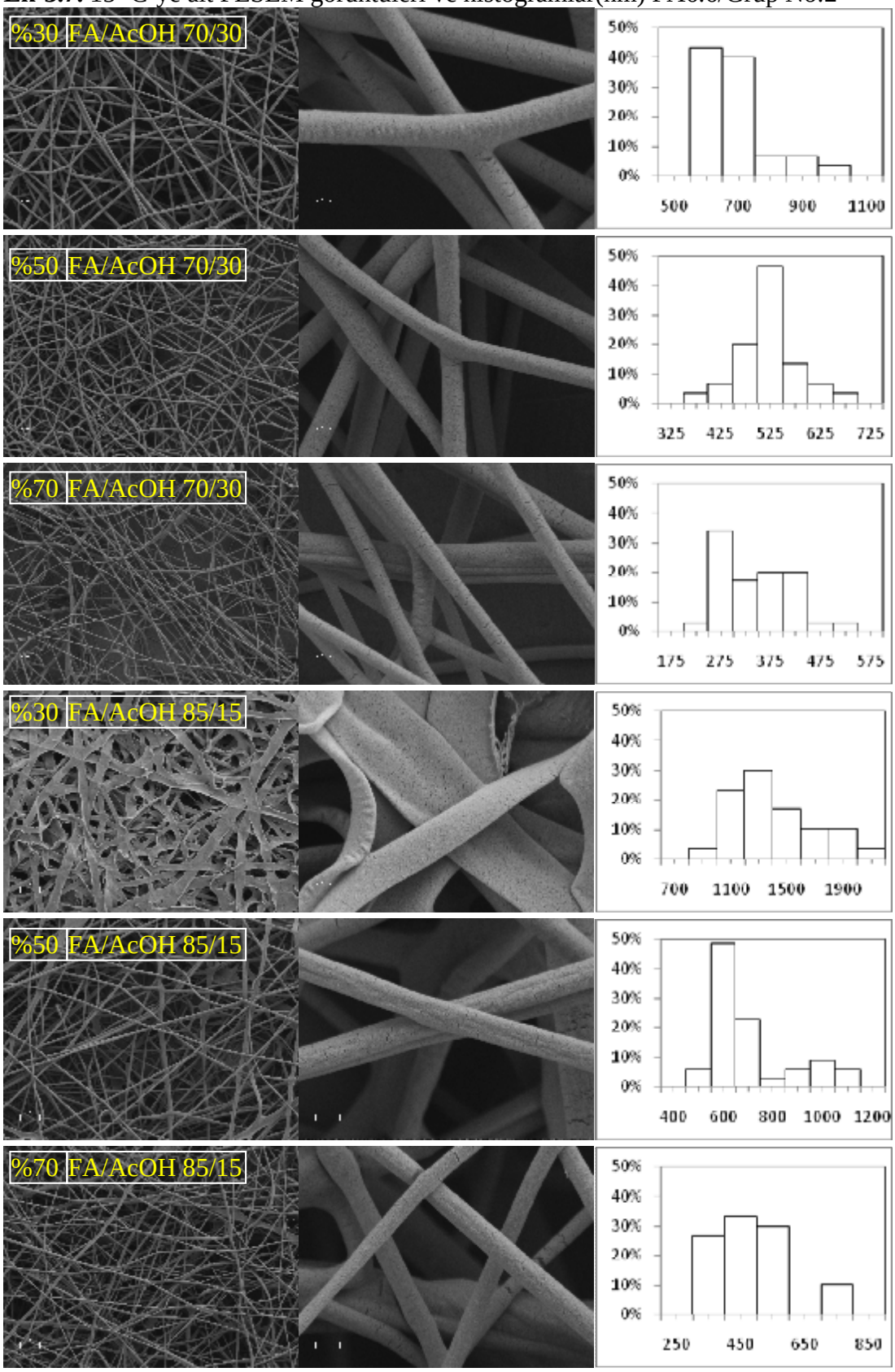
Ek-3.5. 30 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PA6.6/Grup No:1

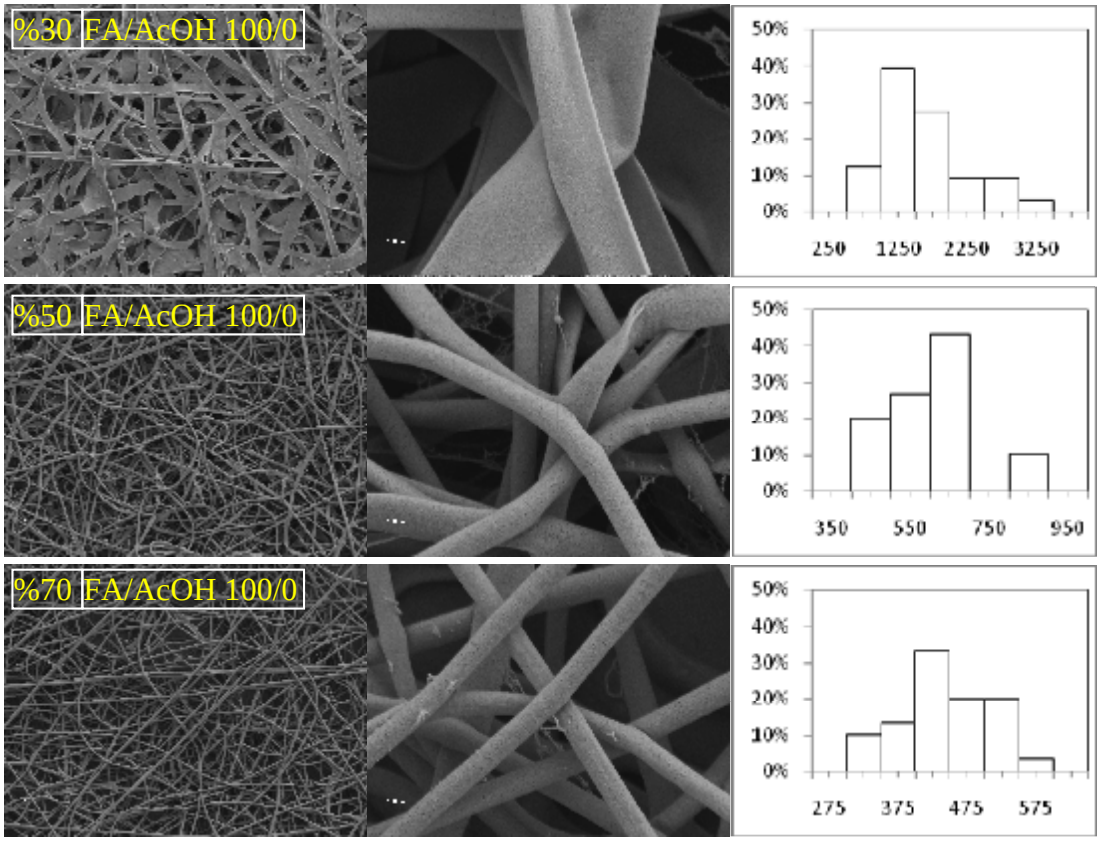


Ek-3.6. 35 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PA6.6/Grup No:1

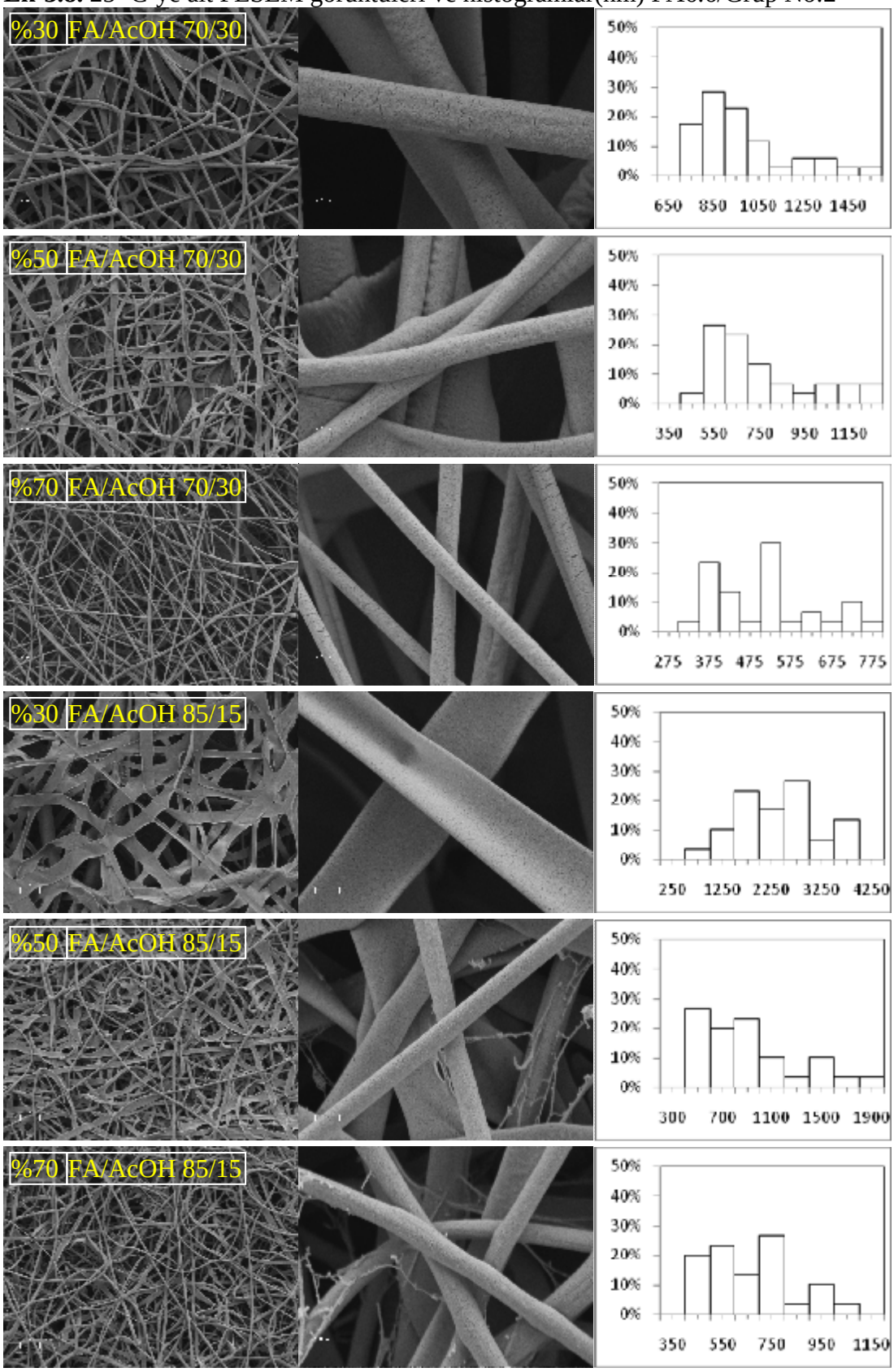


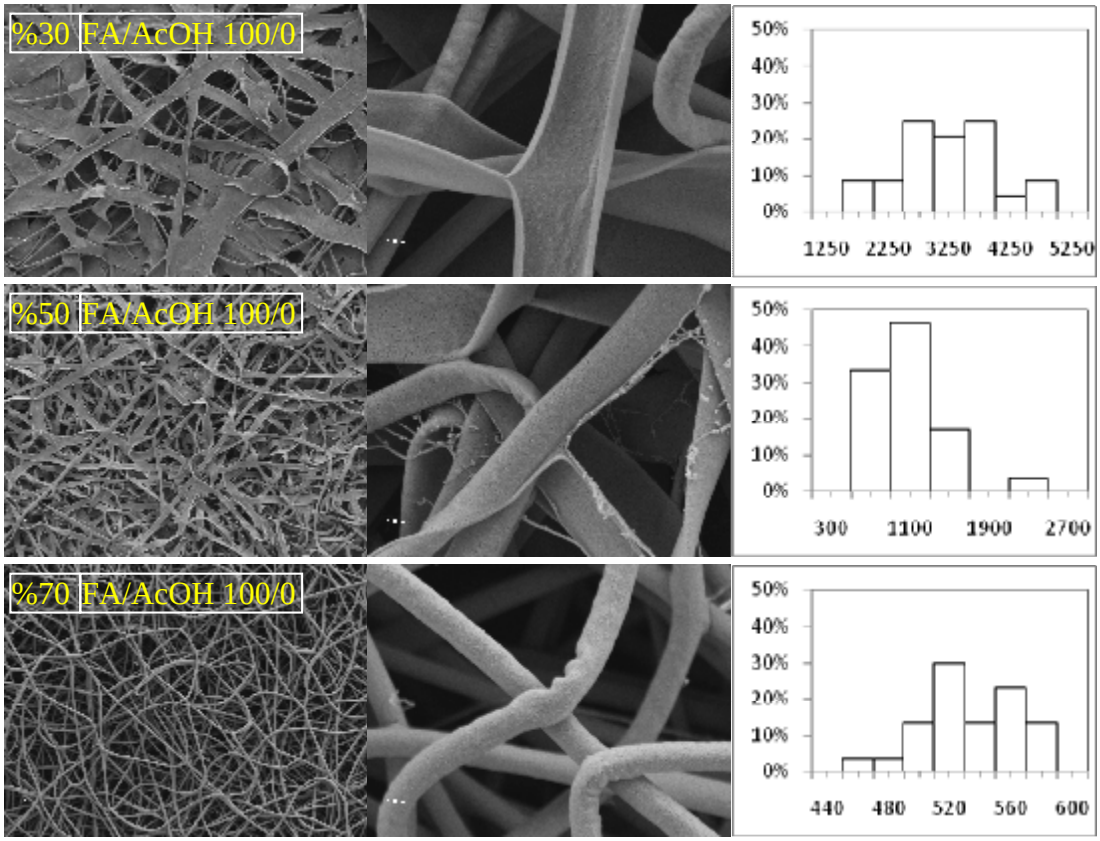
Ek-3.7. 15 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PA6.6/Grup No:2



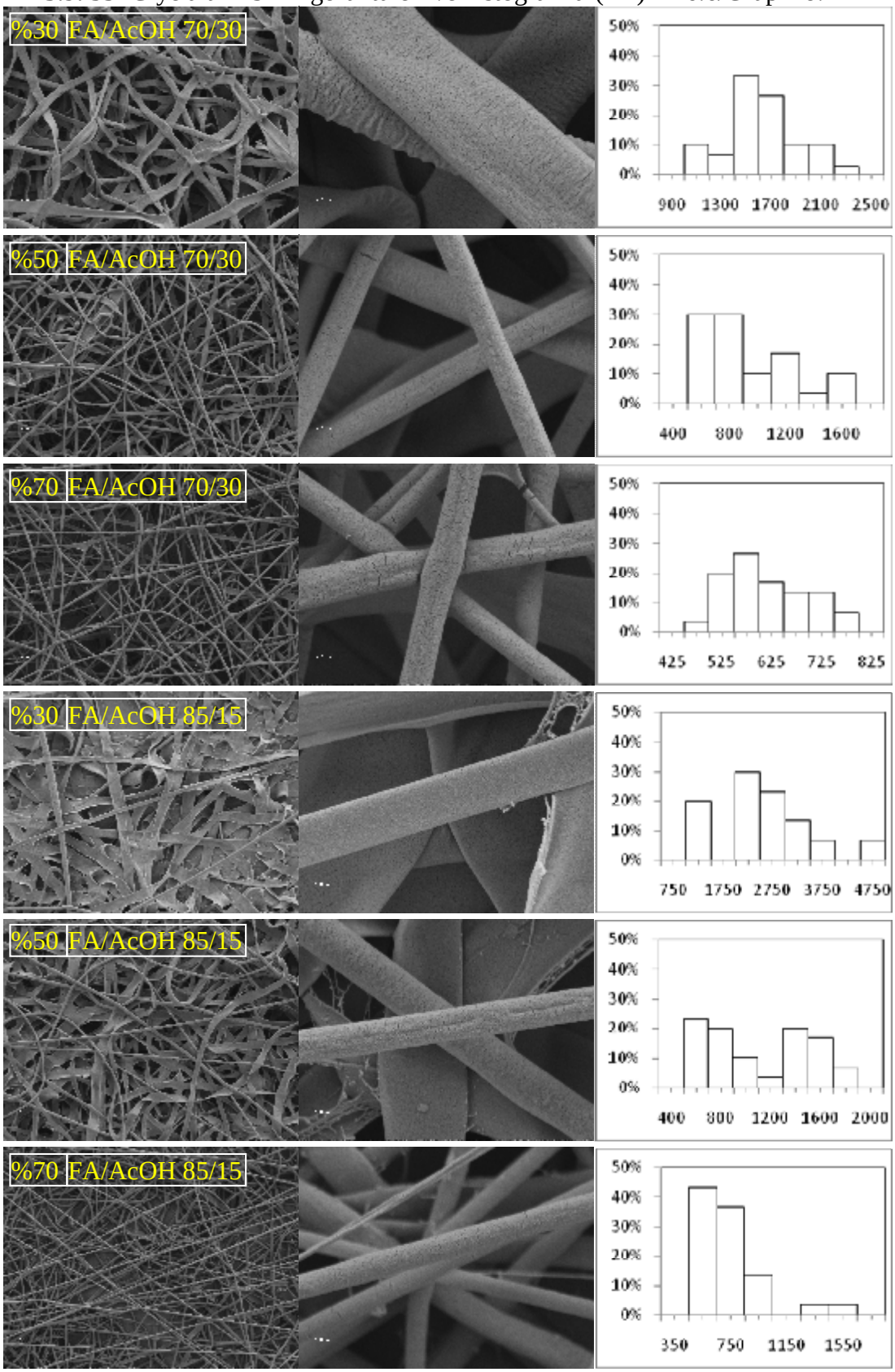

%30 FA/AcOH 100/0
50%
40%
30%
20%
10%
0%
250
1250
2250
3250
%50 FA/AcOH 100/0
50%
40%
30%
20%
10%
0%
350
550
750
950
%70 FA/AcOH 100/0
50%
40%
30%
20%
10%
0%
275
375
475
575

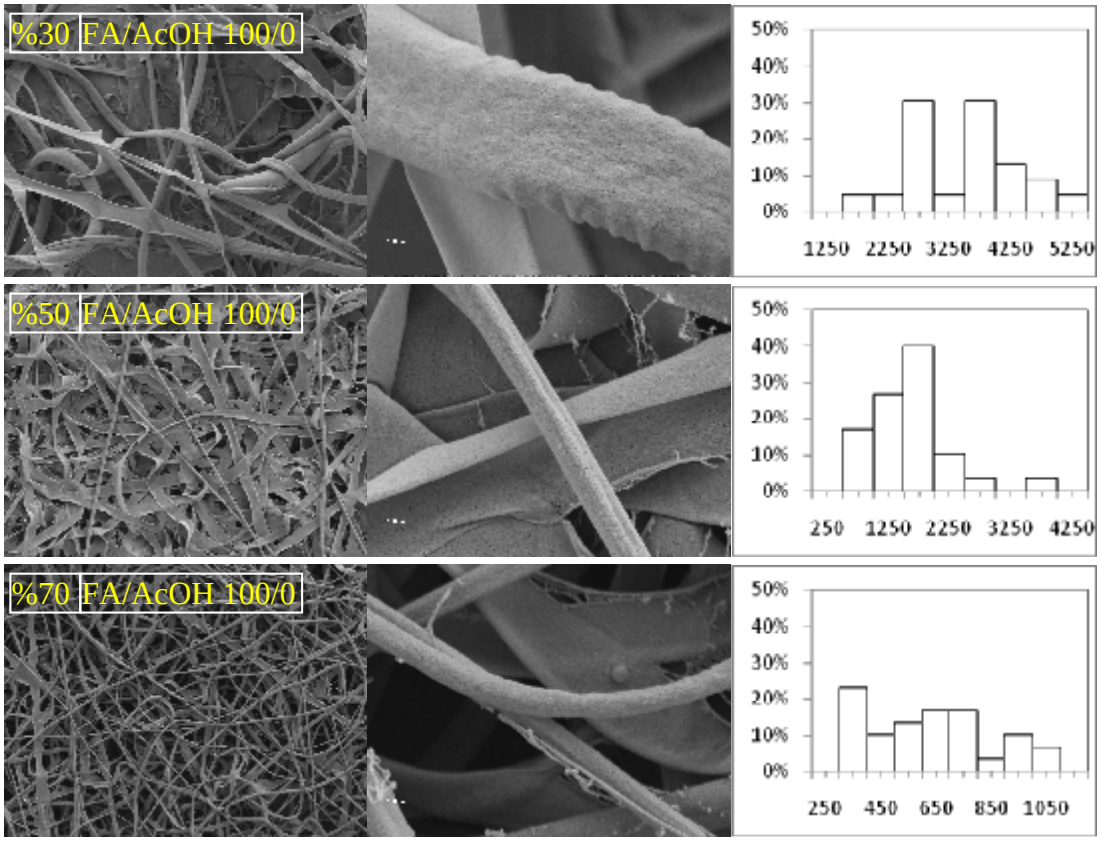
Ek-3.8. 25 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PA6.6/Grup No:2



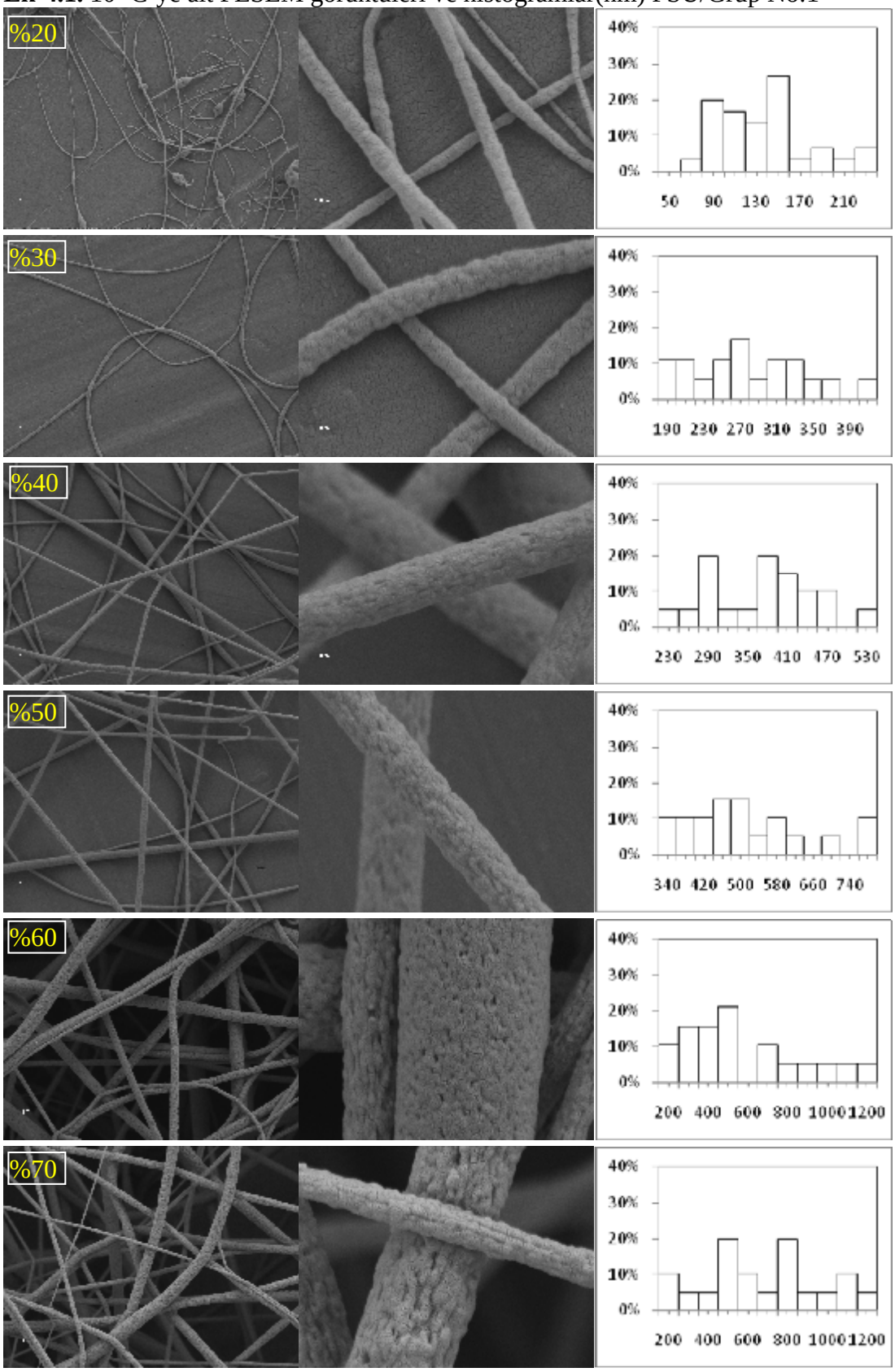

%30 FA/AcOH 100/0
50%
40%
30%
20%
10%
0%
1250 2250 3250 4250 5250
%50 FA/AcOH 100/0
50%
40%
30%
20%
10%
0%
300 1100 1900 2700
%70 FA/AcOH 100/0
50%
40%
30%
20%
10%
0%
440 480 520 560 600

Ek-3.9. 35 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PA6.6/Grup No:2

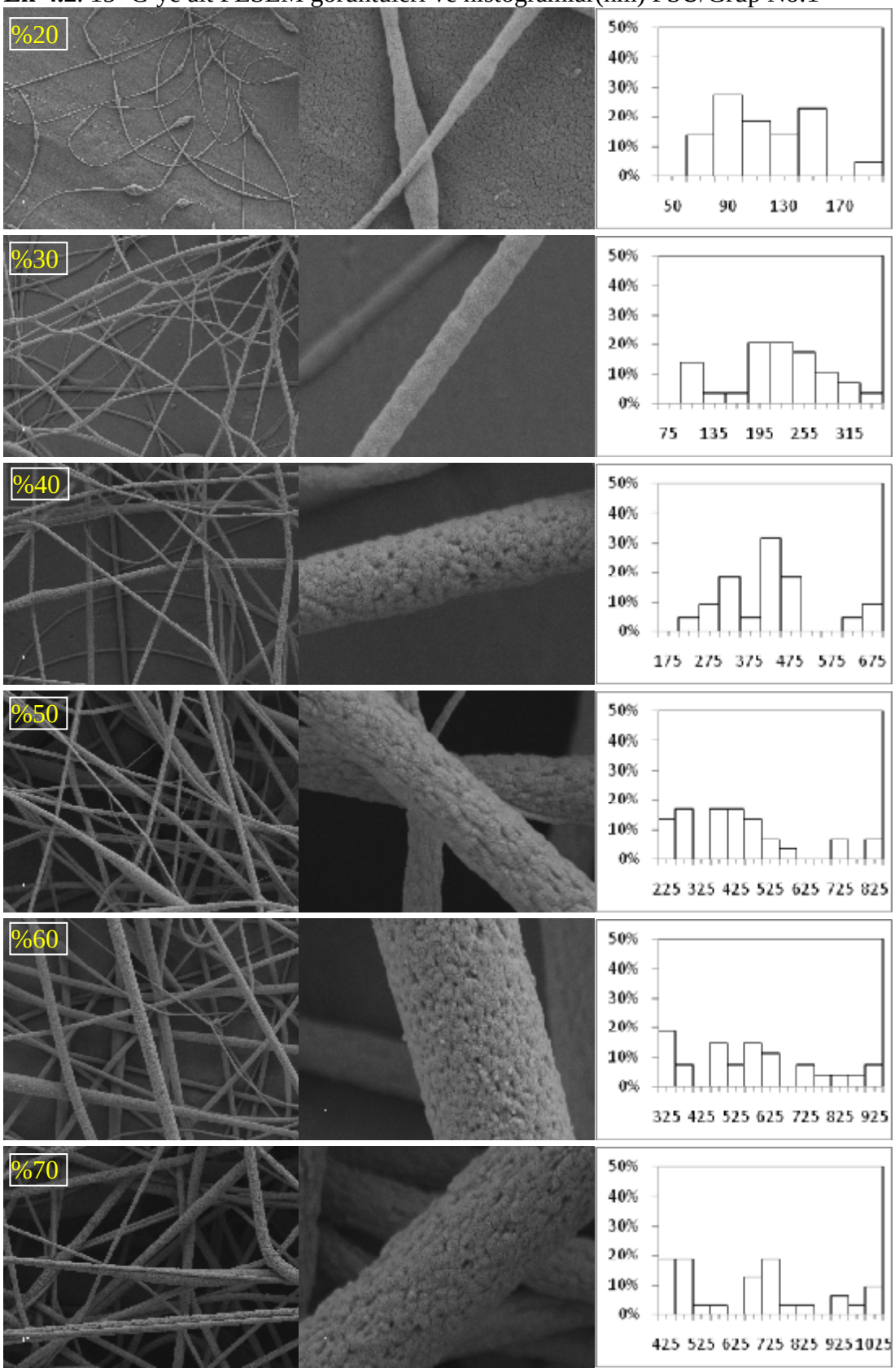



%30 FA/AcOH 100/0
50%
40%
30%
20%
10%
0%
1250 2250 3250 4250 5250
%50 FA/AcOH 100/0
50%
40%
30%
20%
10%
0%
250 1250 2250 3250 4250
%70 FA/AcOH 100/0
50%
40%
30%
20%
10%
0%
250 450 650 850 1050

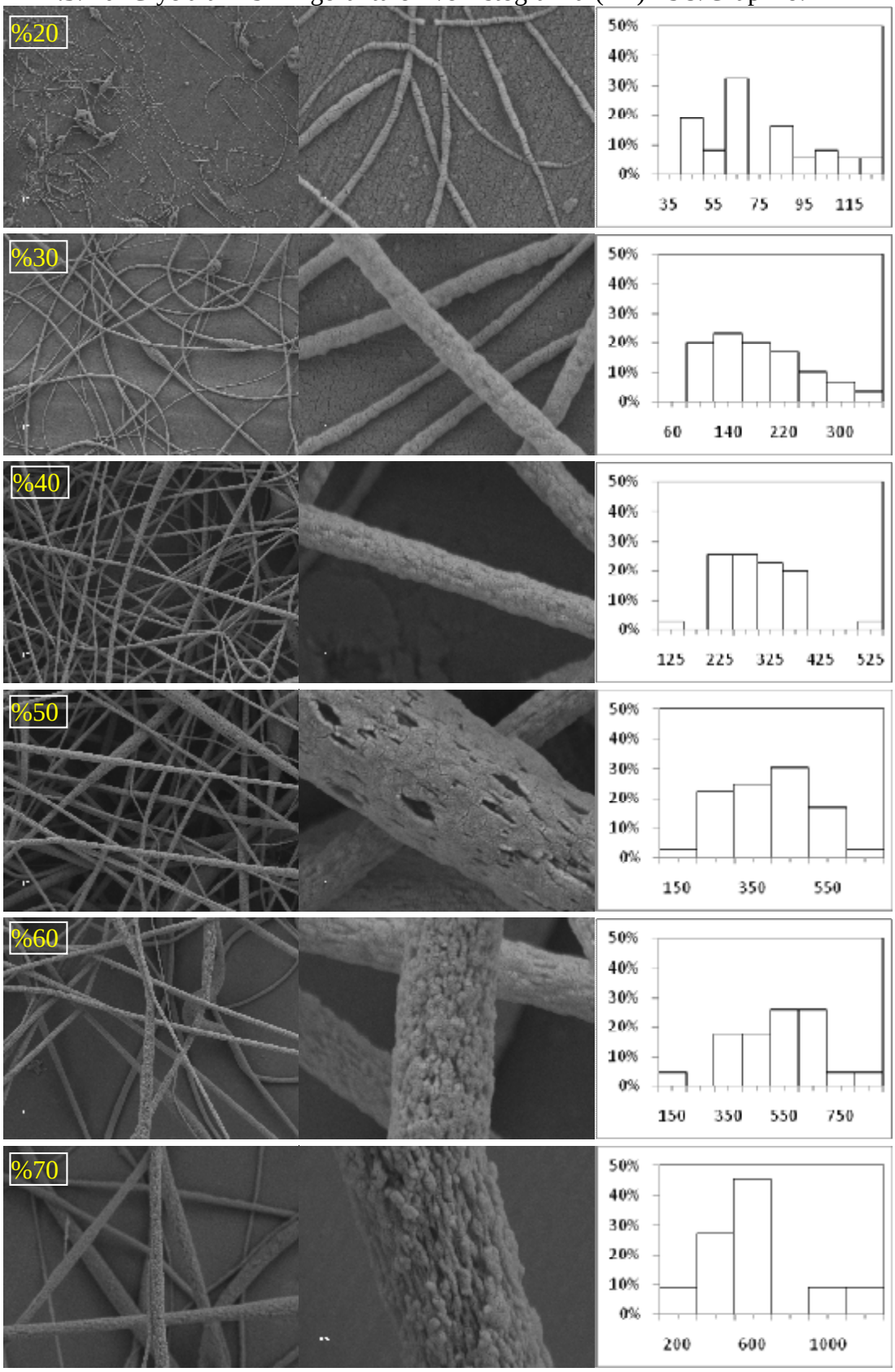
Ek-4.1. 10 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PSU/Grup No:1



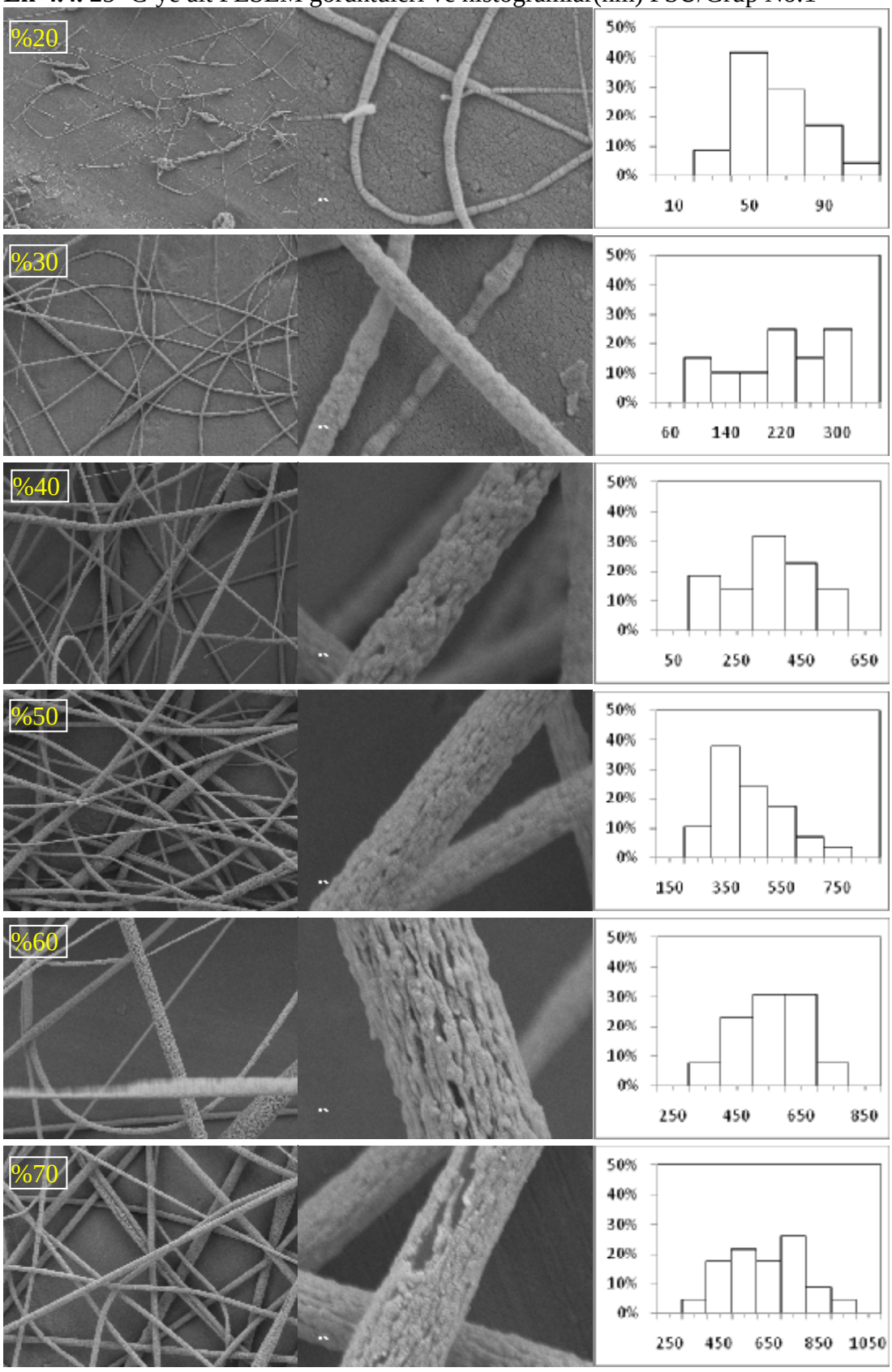
Ek-4.2. 15 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PSU/Grup No:1



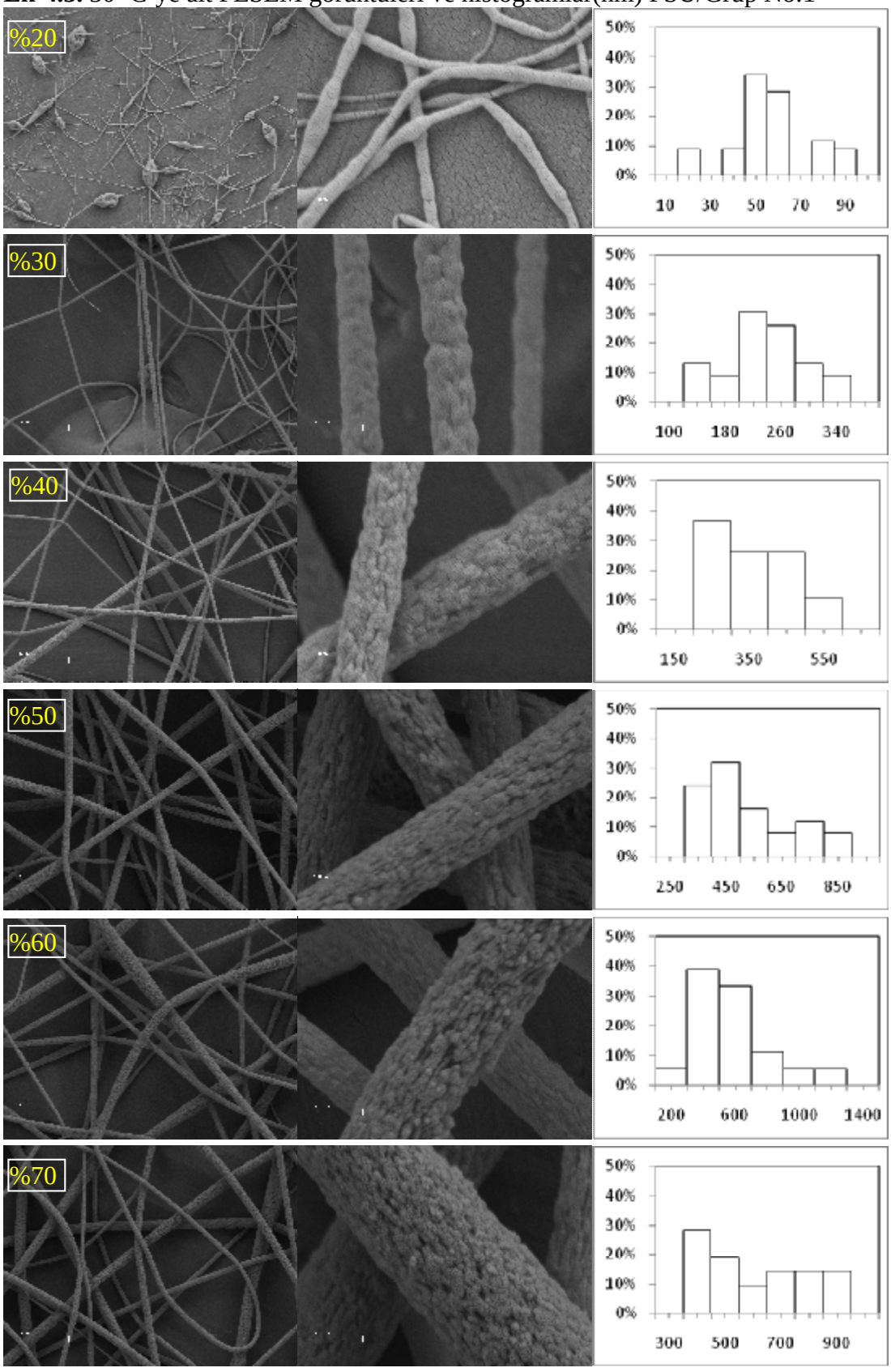
Ek-4.3. 20 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PSU/Grup No:1



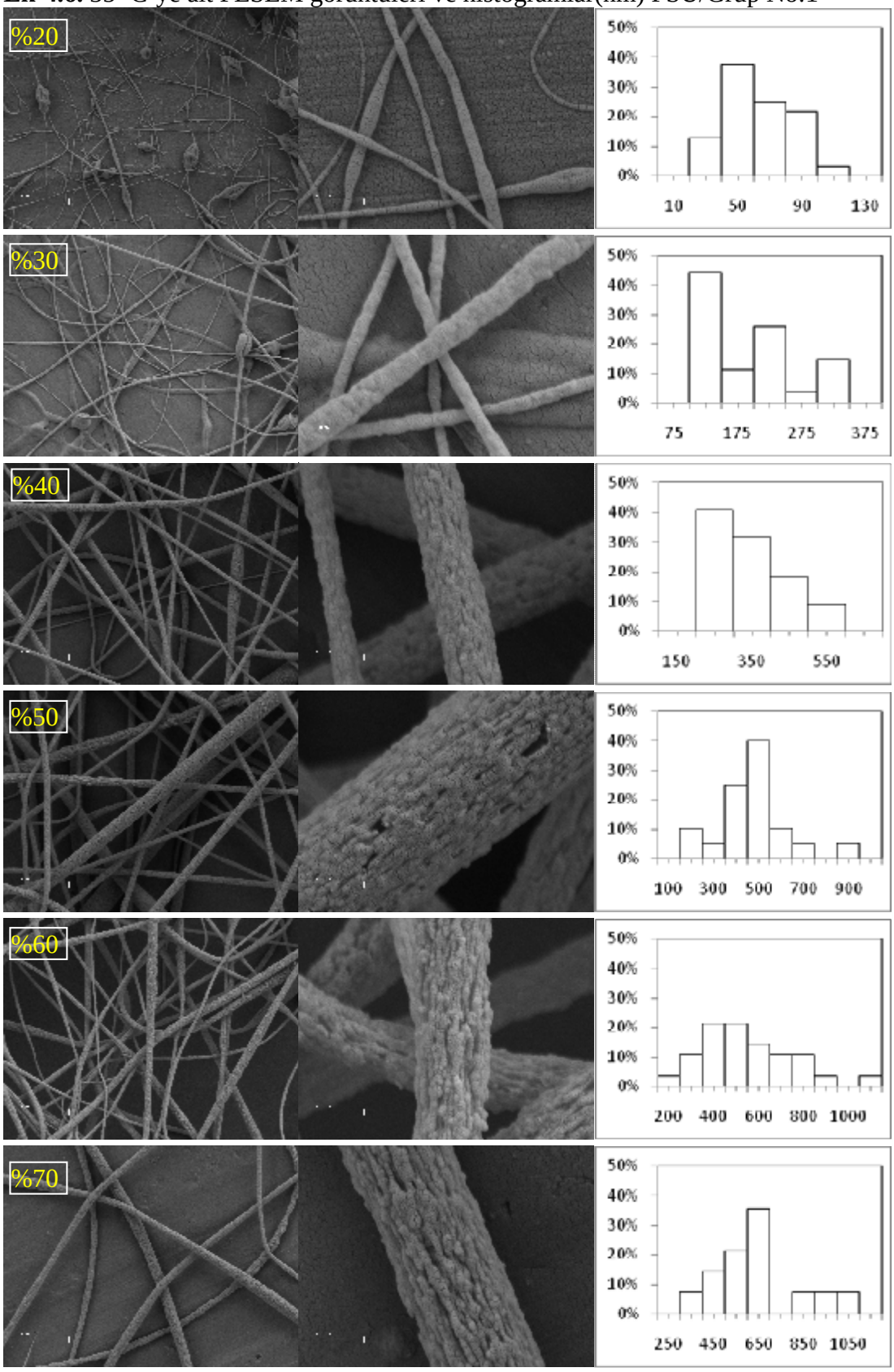
Ek-4.4. 25 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PSU/Grup No:1



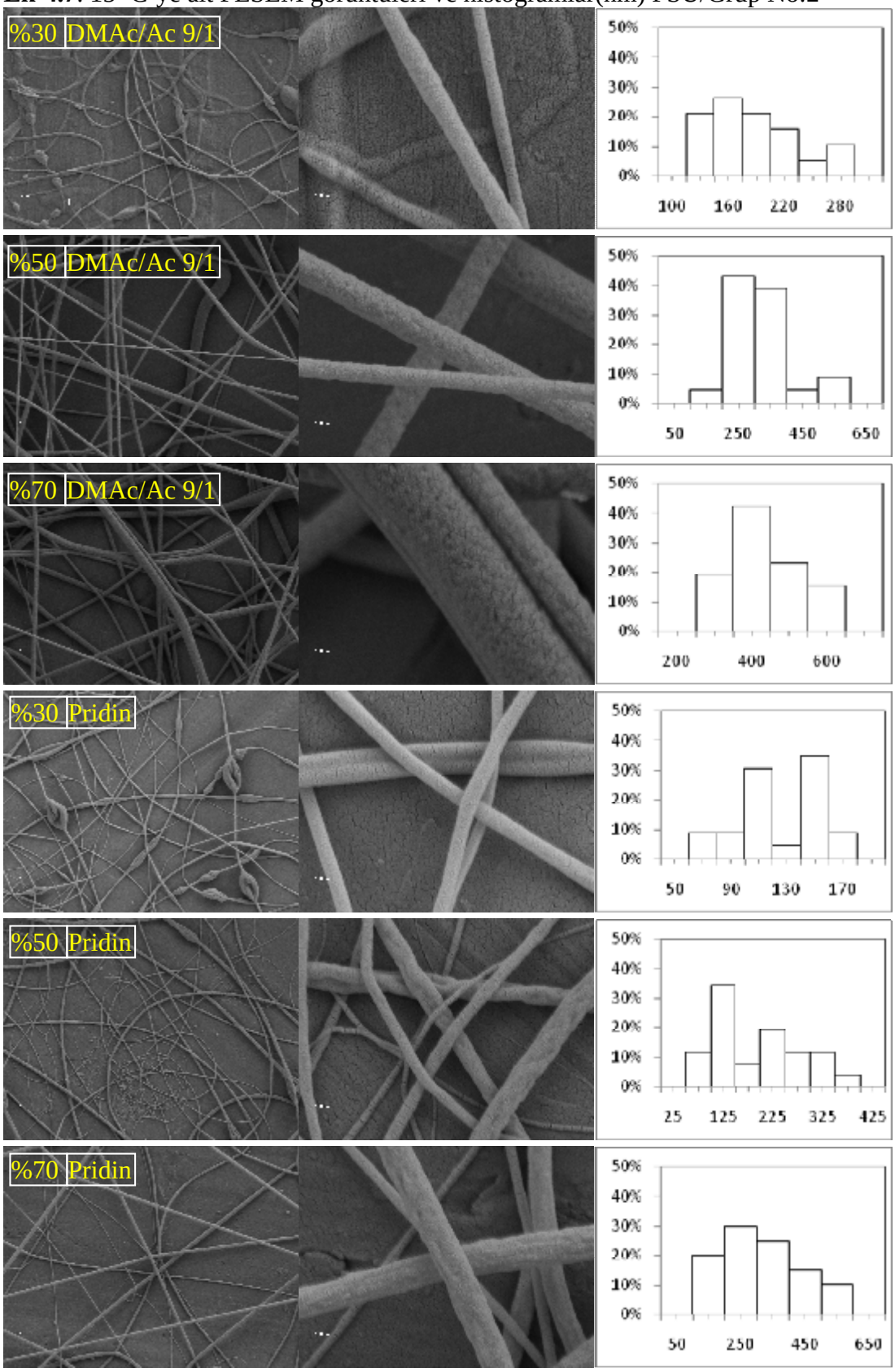
Ek-4.5. 30 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PSU/Grup No:1



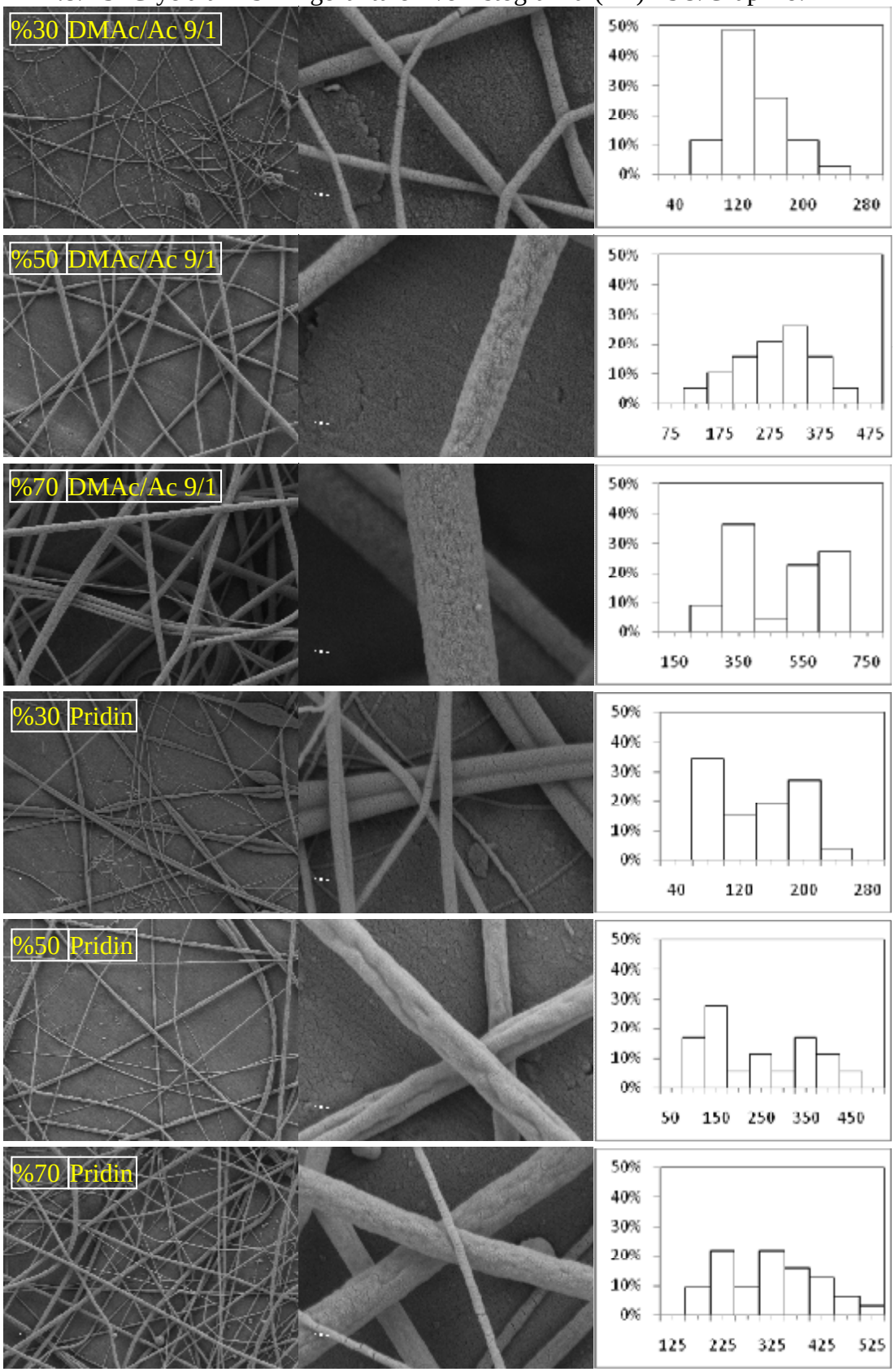
Ek-4.6. 35 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PSU/Grup No:1



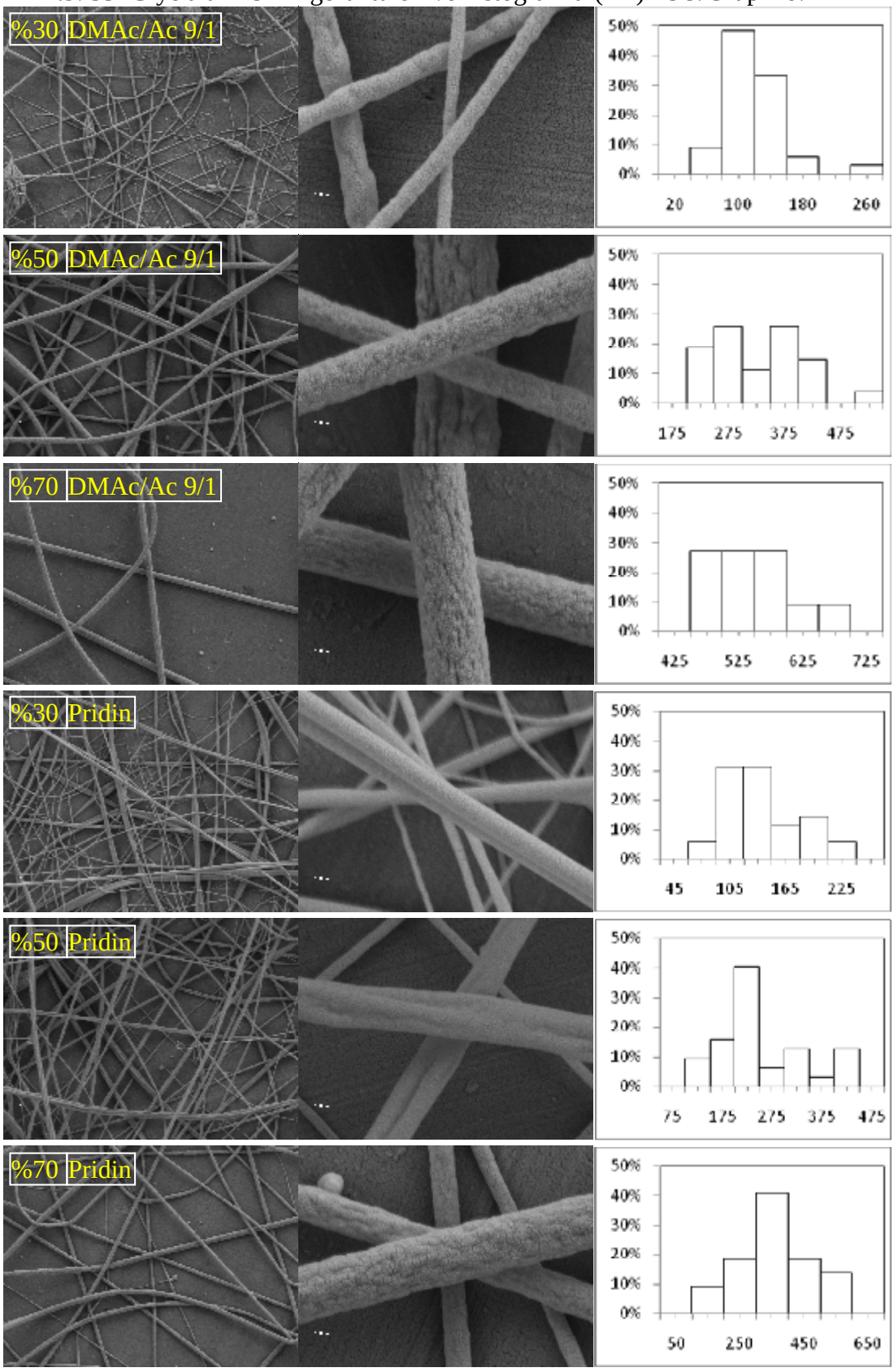
Ek-4.7. 15 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PSU/Grup No:2



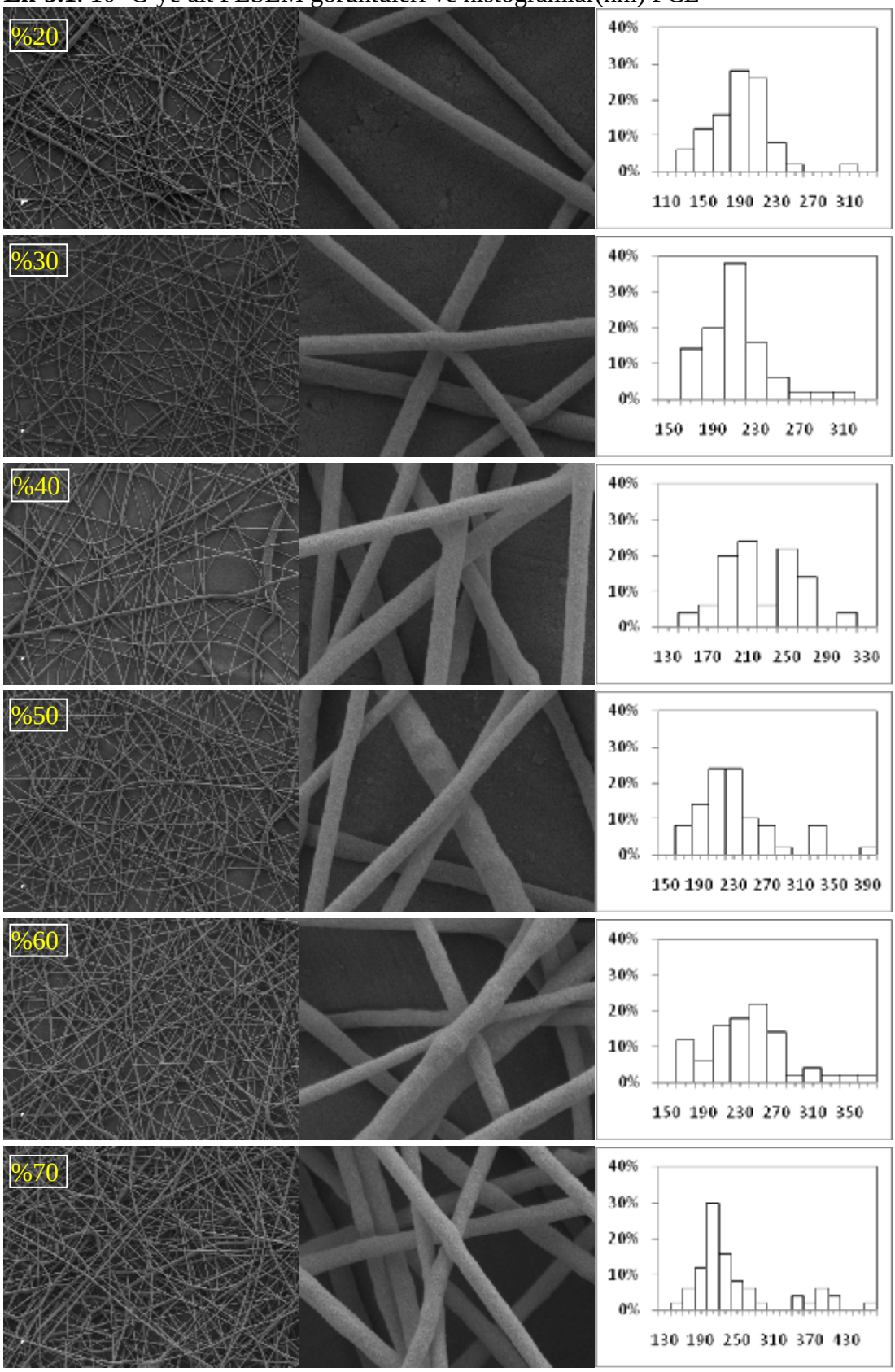
Ek-4.8. 25 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PSU/Grup No:2



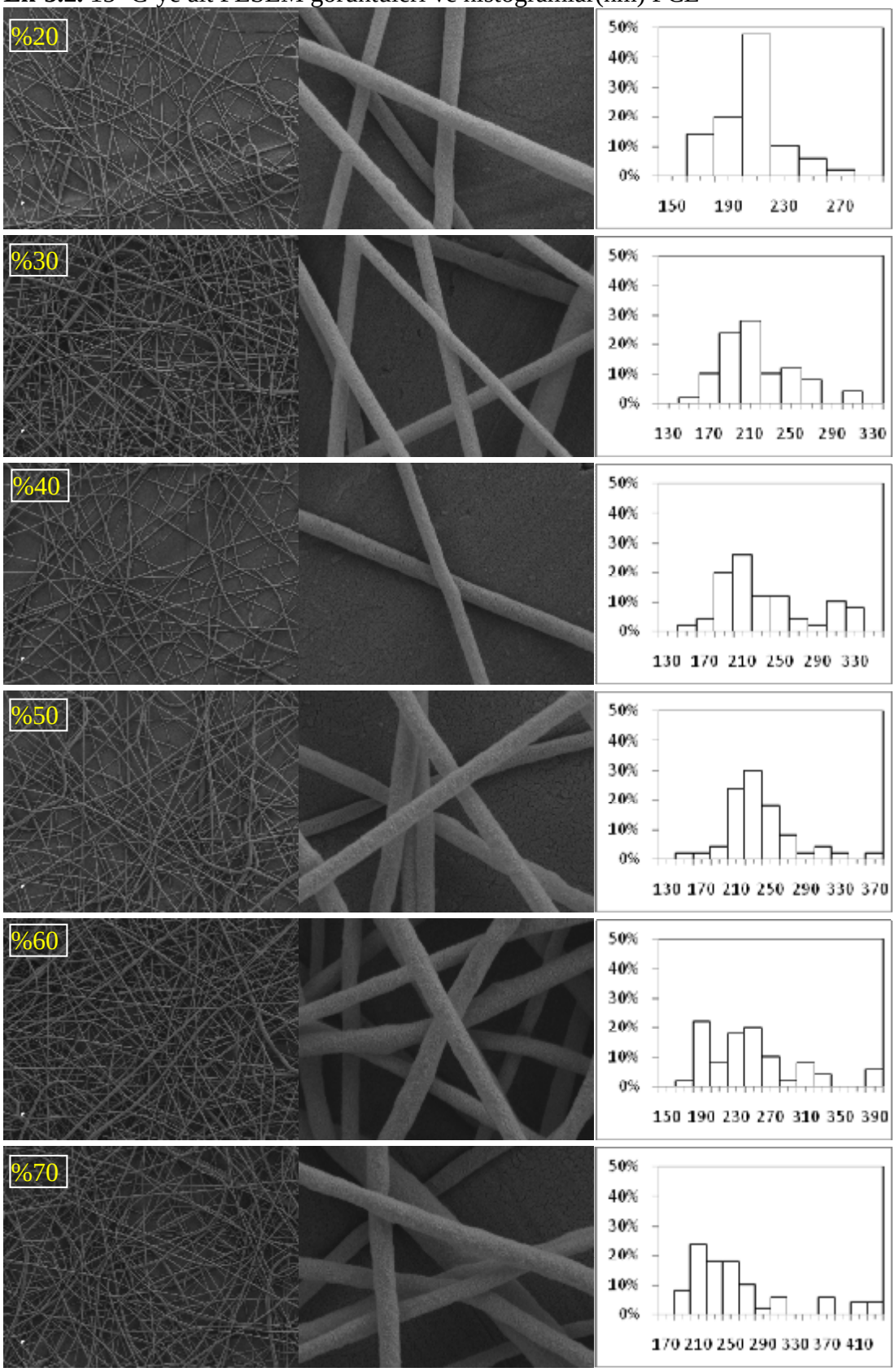
Ek-4.9. 35 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PSU/Grup No:2



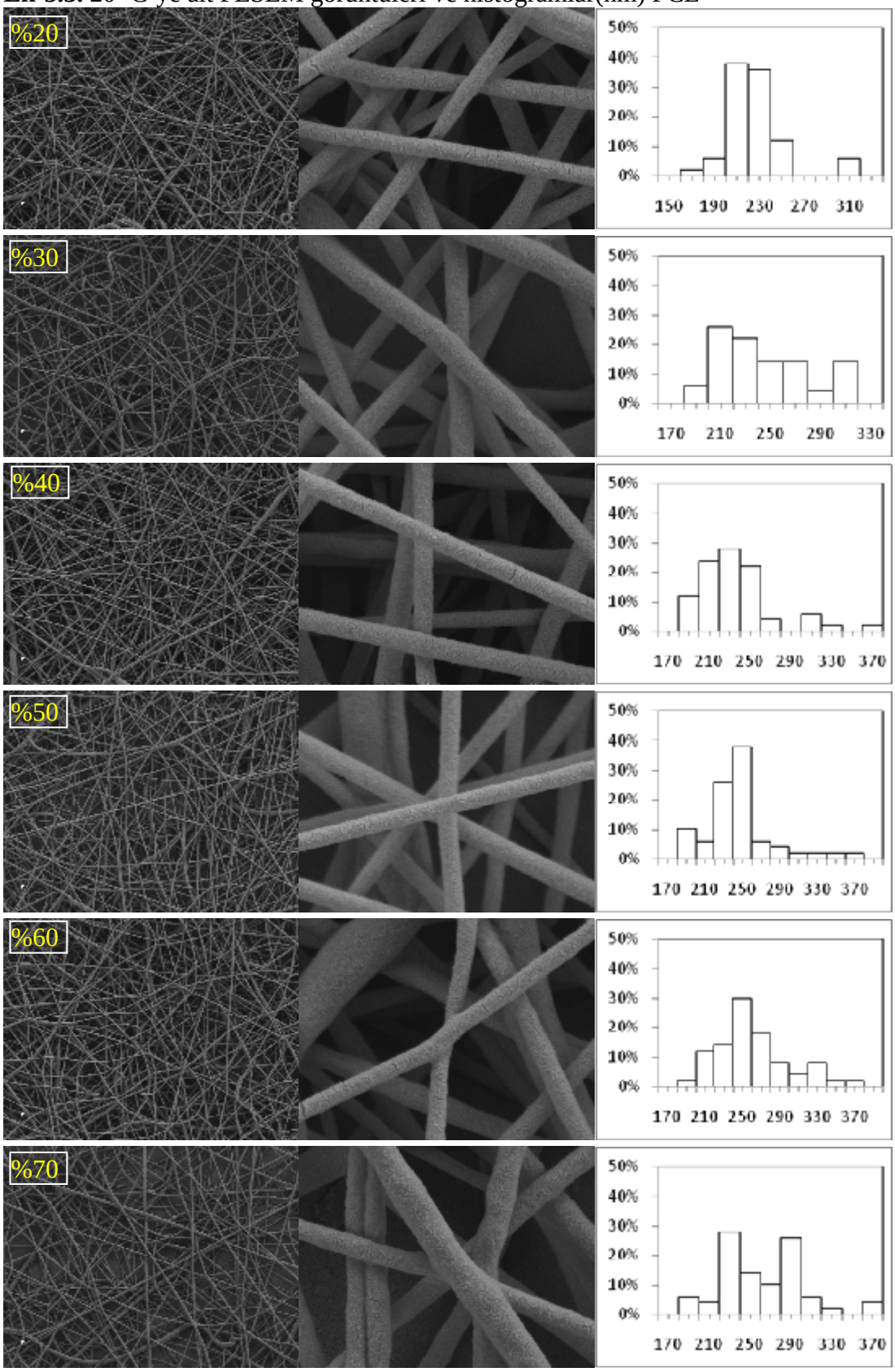
Ek-5.1. 10 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PCL



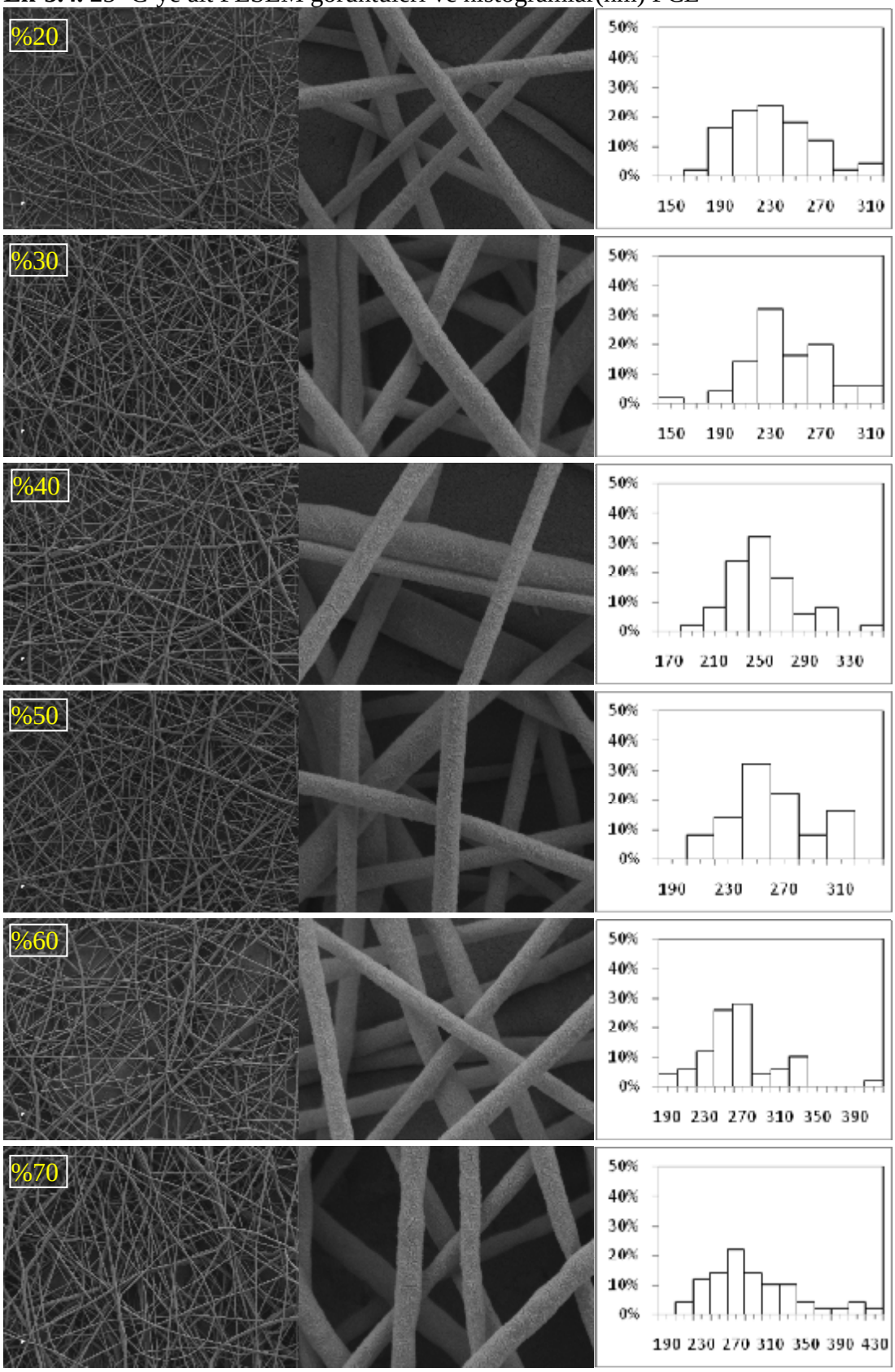
Ek-5.2. 15 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PCL



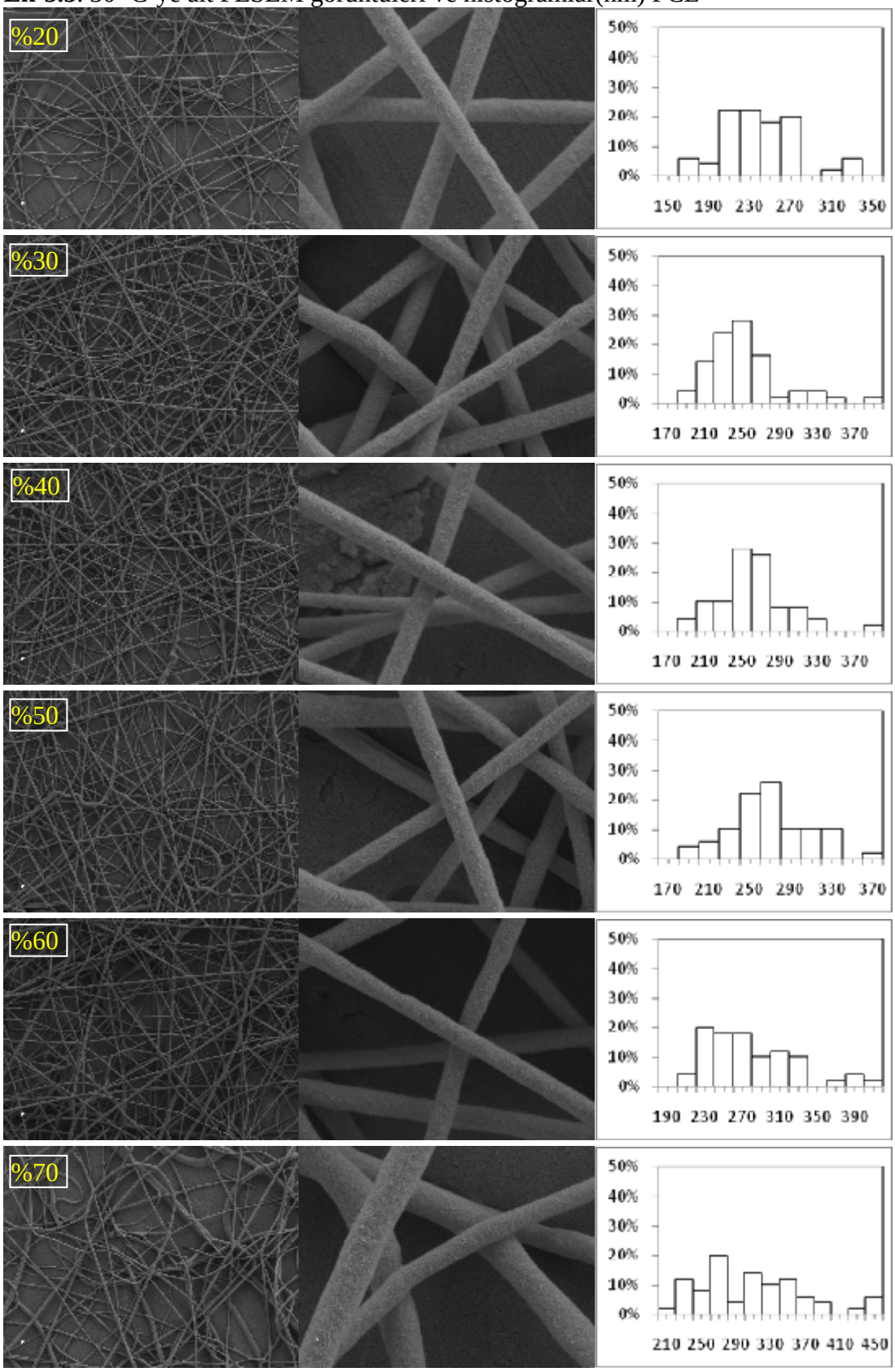
Ek-5.3. 20 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PCL



Ek-5.4. 25 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PCL



Ek-5.5. 30 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PCL



Ek-5.6. 35 ºC'ye ait FESEM görüntüleri ve histogramlar(nm) PCL

