

**ELEKTROEĞİRME YÖNTEMİYLE
Al₂O₃.TiO₂ NANOLİFLERİN ÜRETİMİ
VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Dudu Ash KAYA

**DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Atilla EVCİN**

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

MAYIS 2009

AFYONKARAHİSAR
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ELEKTROEĞİRME YÖNTEMİYLE $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2$ NANOLİFLERİN
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

DUDU ASLI KAYA

DANIŞMAN

Yrd.Doç. Dr. Atilla EVCİN

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

MAYIS 2009

ONAY SAYFASI

Yrd. Doç. Dr. Atilla EVCİN danışmanlığında,
Dudu Aslı KAYA tarafından hazırlanan
Elektroeğirme Yöntemiyle $Al_2O_3.TiO_2$ Nanoliflerin Üretimi
ve Karakterizasyonu
başlıklı bu çalışma lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri
uyarınca
...../...../.....
tarihinde aşağıdaki jüri tarafından
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi olarak oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Ünvan, Adı, SOYADI

İmza

Başkan

Üye

Üye

İÇİNDEKİLER

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen bilimleri enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Zehra BOZKURT

Enstitü Müdürü

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
RESİMLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii

1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Nanoteknoloji	4
2.1.1. Nanoteknolojinin Doğuşu	7
2.1.2. Nanoteknolojide Son Gelişmeler	10
2.1.2.1 Karbon Nanotüpler	11
2.1.3 Atom Zincirleri	14
2.2 Nanolifler	16
2.2.1. Nanolif Üretim Teknikleri	17
2.2.1.1 Fibrilasyon ile Nanolif Üretimi	19
2.2.1.2 Meltblown Tekniği ile Nanolif Üretimi	19
2.2.1.3 Bikomponent Yöntemiyle Nanolif Üretimi	21
2.2.1.4 Elektro Eğirme Yöntemi ile Nanolif Üretimi	22
2.2.2 Nanoliflerin Kullanım Alanları	23
2.2.2.1 Nanoliflerin Kompozit Uygulamaları	26
2.2.2.2 Filtrasyon Uygulamaları	28
2.2.2.3 Biyomedikal Uygulamaları	33
2.2.2.4 Elektriksel ve Optik Uygulamalar	40
2.2.2.5. Savunma Uygulamaları	40
2.2.2.6 Tarım Uygulamaları	41
2.2.2.7 Uzay Uygulamaları	42

2.2.2.8 Diğer Uygulamalar	42
2.3 Elektroeğirme Yöntemi	42
2.3.1 Elektro Üretim Yönteminin Tarihsel Gelişimi	43
2.3.2 Elektroeğirme Yöntemi Nedir?	60
2.3.3 Elektrosponning Yönteminde Kullanılan Malzeme Sınıfları	69
2.3.3.1 Polimerler	70
2.3.3.2 Kompozitler	70
2.3.3.3 Seramikler	71
2.3.4. Elektroeğirme İşlemine Etki Eden Parametreler	71
2.4 Nanoliflerin Karakterizasyonu	85
2.4.1 Nanoliflerin Morfolojisi	85
2.4.2 Nanoliflerin Moleküler Yapısı	87
2.4.3 Nanoliflerin Mekanik Özellikleri	89
2.5 Alüminyum titanat	89
3. MATERYAL ve METOT	90
3.1 Deneyde Kullanılan Malzemeler	90
3.2 Alüminyum Titanat ($Al_2O_3 \cdot TiO_2$) Fiber Üretimi	90
3.3 Metot	93
3.3.1 Deney Düzenneği	94
3.3.1.1 Yüksek Voltajlı Güç Kaynağı	96
3.3.1.2 Besleme Ünitesi	96
3.3.1.3 Toplayıcı Plaka	96
4. BULGULAR	97
4.1 Akış Hızının Etkisi	102
4.2 Uygulanan Akımın Etkisi	105
4.3 Besleme Ünitesi ile Toplayıcı Plaka Arasındaki Mesafenin Etkisi	112
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	115

6. KAYNAKLAR	118
6.1 İnternet Kaynakları	120
7. ÖZGEÇMİŞ	122

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELEKTROEĞİRME YÖNTEMİYLE $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2$ NANOLİFLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

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

Bu çalışmada elektro üretim yöntemi kullanılarak nanolif üretim teknolojisi irdelenmiş ve lif morfolojisi ve sistem incelenmiştir.

Deneysel çalışmalarda elektro üretim yöntemi esnasında işlem değişkenleri olarak; uygulanan voltajın etkisi, toplayıcı ile besleme ünitesi arasındaki mesafenin ve akış hızının etkisi incelenmiştir.

Sonuç olarak voltajın artması ile beslemedeki düzensiz artış oranından dolayı nanoliflerde düzensizlik ve yüksek çap dağılımı gözlenmiştir. Aradaki mesafenin artması ile lif çapının azaldığı gözlenmiştir.

2009 , 122 sayfa

Anahtar kelimeler: nanolif, elektroeğirme, lif morfolojisi, $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2$

ABSTRACT

M.Sc THESIS

Al₂O₃.TiO₂ NANOFIBER PRODUCTION TECHNOLOGY BY ELEKTROSPINNING METHOD AND CHARACTERIZATION

Afyon Kocatepe University,
Institute for the Natural and Applied Sciences

In the general context of textile fibers, the term ‘nano’ describes the diameter of a single fiber. Some regards fibers with less than one micron diameter as nanofibers, whereas some others accept the diameter of a nanofiber as less than 0,3 micron. As of today, there is no readily available technology which spins a fibre with less than one micron. This Project will treat a fiber with “less than one micron” diameter as nanofiber and will investigate the “electrospinning” technique as the most recent technology.

In this study nanofiber production technology by means of electrospinning method was studied and fiber morphology and method was investigated.

In the experimental studies, effect of system parameters on the fiber morphology in electrospinning method are; the applied voltage, the distance between collector and feeding unit and the speed of flow.

In conclusion, increasing voltage causes irregular flow rates so roughness and high diameter ranges were observed on nanofibers produced. A decrease in fiber diameter was obtained by increasing the distance between collector and feeding unit.

2009 , 122 pages

Key words: nanofibre, electrospinning, fiber morphology, Al₂O₃.TiO₂

TEŐEKKÖR

Lisansüstü çalışma konumun belirlenmesi, planlanması ve tez haline getirilmesinde en büyük paya sahip, yüksek lisans çalışması esnasında benden hiçbir desteğini esirgemeyen, tezimin deneysel çalışmalarına büyük katkısı olan değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Atilla EVCİN'e

Yüksek lisans dönemi boyunca deneyimlerinden ve bilgilerinden yararlandığım tüm öğretim üyeleri ve araştırma görevlilerine,

Ayrıca beni bu yaşa kadar büyüten, eğitimim için hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan ve her zaman destekçim olan anneme, babama ve kardeşlerime sonsuz teşekkür ederim.

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

1. Simgeler

α	Alfa
β	Beta
γ	Gama
δ	Sigma
Δ	Delta
μ	Mikro
n	Nano
kV	Kilo volt
μm	Mikrometre
m^2	Metrekare
$^{\circ}\text{C}$	Santigrad Derece

2. Kısaltmalar

TTM	Taramalı tünelleme mikroskobu
AKM	Atomik kuvvet mikroskobu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
nm	Nanometre
DNA	Deoksi Ribo Nükleik Asit
RNA	Ribonükleik asit
Cr	Krom
Co	Kobalt
Ti	Titanyum
PET	Polietilentereftalat
PP	Polipropilen
PA	Poliamid
CV	Düzgünsüzlük değeri
PBI	Polybenzimidazole
PAN	Poliakrilonitril

PTFE	Politetrafloroetilen, teflon
MFI	Eriyik Akışkanlık İndeksi
PEO	Polietilenoksit
NaCl	Sodyum Klorür
DC	Doğru Akım Kaynağı
AC	Alternatif Akım Kaynağı
CMC	Karboksimetilselüloz
PVA	Polivinil Alkol
PVP	Polivinilprolidon
MB	Meltblown
SB	Spunbond

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2.1 Futbol topunun dünyaya göre olan büyüklüğü	4
Şekil 2.2 Karbon nanotüpün yapısı	13
Şekil 2.3 Ti atomuyla kaplanan nanotüpler	14
Şekil 2.4 Bilgisayarlarda RAM belleğin kapasitesini arttırma çalışmaları	15
Şekil 2.5 RNA ve DNA ‘dan yapılan nanorobot	16
Şekil 2.6 Meltblown yönteminin basit bir gösterimi	20
Şekil 2.7 Bikomponent lif üretimi ile üretilmiş liflerin kesit ve boy görüntüleri	21
Şekil 2.8 Denizde adacıklar yöntemiyle yapılan 600 adacıklı bikomponent lif	22
Şekil 2.9 Nanolif uygulama alanları	25
Şekil 2.10 Nanolif katmana sahip kompozit kumaş tasarımı	28
Şekil 2.11 Filtreleme işleminde parçacık çapı ile toplanma verimliliği arasındaki ilişki	30
Şekil 2.12 Spunbond poliester dokusuz yüzey üzerine yerleştirilmiş nanoliflerden oluşan filtre	31
Şekil 2.13 Nanolif kullanılarak üretilmiş hava filtresi	32
Şekil 2.14 Spunbond ve nanolif tülbentinden oluşturulmuş dokusuz yüzey	33
Şekil 2.15 Kırmızı kan hücresi ile nanoliflerden oluşmuş tülbentin boyutsal karşılaştırması	36
Şekil 2.16 Yara örtücü olarak kullanılan nanoliflerin uygulanması	37
Şekil 2.17 Askeri amaçlı robot yapımı	41
Şekil 2.18 Zeleny deney düzeneği	45
Şekil 2.19 Formhals deney düzeneği	46
Şekil 2.20 Gladding deney düzeneği	46
Şekil 2.21 Elektrostatik fiskiye	47
Şekil 2.22 Taylor deney düzeneği	49

Şekil 2.23 Taylor konisi oluşumu ve liflerin dağılımı	49
Şekil 2.24 Taylor konisinde oluşan yarı konik açısı	50
Şekil 2.25 Simons deney düzeneği	51
Şekil 2.26 Baumgarten deney düzeneği	53
Şekil 2.27 Martin deney düzeneği	54
Şekil 2.28 Simm deney düzeneği	55
Şekil 2.29 Fine ve Toranın deney düzeneği	55
Şekil 2.30 Lorrando ve Manley deney düzeneği	56
Şekil 2.31 Bornat deney düzeneği	59
Şekil 2.32 How deney düzeneği	59
Şekil 2.33 Elektro üretim işlemi hakkında Dünyada yapılan bilimsel yayınların yıllara göre değişimi	60
Şekil 2.34 Basit bir elektrospinning düzeneği	61
Şekil 2.35 Kılcal boru ucundaki damlanın ilerleyerek artan voltaj etkisiyle taylor konisi ve konisi ve jet oluşumu	62
Şekil 2.36 Elektro üretimde whipping kararsızlığı ve taylor konisi	63
Şekil 2.37 Elektrik alan içinde yüklenmiş polimer sıvı jetinin modellenmesi	65
Şekil 2.38 25 fps' daki whipping olayının fotoğrafı b) 4000 fps'da whipping olayının fotoğrafı	66
Şekil 2.39 Lif çapının yüzey alana etkisi	67
Şekil 2.40 Elektroegirme işleminde voltaj-akım ilişkisi	74
Şekil 2.41 Voltaj-Lif morfoloji ilişkisi	75
Şekil 2.42 Voltaj ile üretim açısı arasındaki ilişki	76
Şekil 2.43 Uygulanan voltajın üretim açısına etkisi	76
Şekil 2.44 Elektro üretim yöntemi ile elde edilen liflerin SEM görüntüleri	78
Şekil 2.45 Viskozite –boncuklu yapı ilişkisi	80
Şekil 2.46 Konsantrasyon ve voltaj etkisinde boncuk şekilleri	81
Şekil 2.47 Lif çapına etki eden proses parametreleri	82
Şekil 2.48 SEM 'in şematik yapısı	86

Sayfa No

Şekil 3.1 Alümina sol eldesi	91
Şekil 3.2 Titanya sol eldesi	92
Şekil 3.3 Alüminyum titanat üretimi	92
Şekil 3.4 Elektroeğirme düzeneği	94
Şekil 4.1 XRD analizi sonucu	100
Şekil 4.2 EDX analiz	101

RESİMLER DİZİNİ

Sayfa No

Resim 2.1: Bazı polimerlerden oluşan nanoliflerin SEM görüntüleri	67
Resim 2.2: XRD şematik gösterimi	87
Resim 2.3: Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	88
Resim 2.4: FTIR cihazı	88
Resim 3.1: Oluşan alüminyum titanat sol görüntüsü	93
Resim 3.2: Elektroegirme yöntemi deney düzeneği	95
Resim 4.1: Akım 5 kwatt iken SEM görüntüsü	98
Resim 4.2: Akım 6 kwatt iken SEM görüntüsü	98
Resim 4.3: Akım 7 kwatt iken SEM görüntüsü	99
Resim 4.4: Akım 8 kwatt iken SEM görüntüsü	99
Resim 4.5: Akış hızı 0,4 ml/h olduğunda nanofiber görüntüsü	103
Resim 4.6: Akış hızı 0,5 ml/h olduğunda nanofiber görüntüsü	103
Resim 4.7: Akış hızı 0,6 ml/h olduğunda nanofiber görüntüsü	104
Resim 4.8: Akış hızı 0,7 ml/h olduğunda nanofiber görüntüsü	104
Resim 4.9: Akış hızı 0,8 ml/h olduğunda nanofiber görüntüsü	105
Resim 4.10: Mesafe 4 cm akım 12 kwatt iken SEM görüntüsü	106
Resim 4.11: Mesafe 4 cm akım 14 kwatt iken SEM görüntüsü	107
Resim 4.12: Mesafe 4 cm akım 16 kwatt iken SEM görüntüsü	107
Resim 4.13: Mesafe 4 cm akım 18 kwatt iken SEM görüntüsü	108
Resim 4.14: Mesafe 8 cm akım 12 kwatt iken SEM görüntüsü	108
Resim 4.15: Mesafe 8 cm akım 14 kwatt iken SEM görüntüsü	109
Resim 4.16: Mesafe 8 cm akım 16 kwatt iken SEM görüntüsü	109
Resim 4.17: Mesafe 8 cm akım 18 kwatt iken SEM görüntüsü	110
Resim 4.18: Mesafe 10 cm akım 12 kwatt iken SEM görüntüsü	110
Resim 4.19: Mesafe 10 cm akım 14 kwatt iken SEM görüntüsü	111
Resim 4.20: Mesafe 10 cm akım 16 kwatt iken SEM görüntüsü	111
Resim 4.21: Mesafe 10 cm akım 18 kwatt iken SEM görüntüsü	112

Sayfa No

Resim 4.22	Besleme ünitesi ile toplayıcı plaka arasındaki mesafe 4 cm	113
Resim 4.23	Besleme ünitesi ile toplayıcı plaka arasındaki mesafe 8 cm	113
Resim 4.24	Besleme ünitesi ile toplayıcı plaka arasındaki mesafe 10 cm	114

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1 Bazı doğal ve yapay liflerin çaplar	19
Çizelge 2.2 Tekstil giysilerinde nanoteknoloji kullanılarak kazandırılan önemli özellikler	26
Çizelge 2.3 Farklı elyaf çaplarından oluşmuş dokusuz yüzeylerin birim ağırlıktaki yüzey alanları	31
Çizelge 2.4 Polimer sıcaklıkları ve düze çapları	58
Çizelge 2.5 Bağıl nemin lif çapına etkisi	84
Çizelge 3.1 Kullanılan su ve Al-alkoksit miktarları	90
Çizelge 3.2 Kullanılan etanol ve Ti-alkoksit miktarları	91
Çizelge 4.1 Uygulanan akım değerleri	97
Çizelge 4.2 Akış hızının etkisi	102
Çizelge 4.3 Uygulanan akımın etkisi	106
Çizelge 4.4 Besleme ünitesi ile toplayıcı plaka arasındaki mesafenin etkisi	112

1.GİRİŞ

Materyallerin elikten yüz kat daha güçlü ama altıda biri ağırlıkta; nakliye işlemlerinin hem ucuz hem de sesten hızlı; bilgisayarın, günümüzde kullandığımız bilgisayarlardan milyonlarca kez daha güçlü ve daha etkili; kanser tedavisinde kullanılan ilaçlardan her yerde fazla fazla bulunabildiğini düşünebiliyor musunuz? Tüm bunlar, bir hayalperestin tahminleri değil, aksine son derece ciddi ve saygın bilim adamlarının, hızlı gelişmekte olan bu yeni bilim dalını, yani nanoteknolojiyi tarif ederken vardıkları sonuçların yansımalarıdır.

Bu tür tahminleri imkansız yada mantıksız görebilirsiniz. Ama görmeyin! Wright kardeşlerin 1903 yılındaki ilk uçuş deneyiminden, 10 yıldan daha kısa bir süre önce, Royal Society başkanı Lord Kelvin, “havadan daha ağır uçan makinelerin olması imkansızdır” açıklamasını kendisinden son derece emin bir tavırla yapmıştı. 1943 yılında ise, IBM’in Yönetim Kurulu Başkanı Thomas Watson, şu meşhur sözleri sar etmiştir: “Dünya pazarında muhtemelen sadece beş bilgisayara yer var”. Hatta saygıdeğer Albert Einstein da bu sözleri söylerken büyük bir yanılgı içerisindeydi: “Nükleer enerjiyi elde etmek için en ufak bir gösterge bile yok”. Nanoteknoloji’ nin ardındaki bilim tam manasıyla gerçek; o şimdiden hayatımızda; durmadan gelişiyor, yayılıyor ve büyüyor; hem de yaşam biçimimizi tepeden tırnağa değiştirmek için gün sayıyor (Baltık 2007).

Kelime anlamı tam olarak nanoteknoloji, maddenin atom seviyesinde bilinçli olarak işlenmesiyle, daha gelişmiş ve tepeden tırnağa değişmiş materyaller, ve sistemler elde etme olarak tanımlanabilir. Bunun ne anlama geldiğini tam olarak anlayabilmek için, şunları düşünmemizde yarar var: maden kömürü ve elmas, aynı materyalden, yani karbon atomdan meydana getirilmiştir. Ne var ki, bu atomlara uygulanan aranjman, bu atomların kullanım biçimlerini ve değerlerini doğrudan etkilemiştir. İkisi de aynı maddenin uzantısı oldukları halde, biri pahalı olmayan bir yakıt kaynağı olurken, bir diğeri pahalı nişan yüzüğüne dönüştürülmüştür.

Buradaki hassas nokta, maddenin moleküler bileşiminin ta kendisidir. Atomu işlemeyi başarabilirsek, hemen hemen her üründe, oyunun kuralı baştan aşağı değişir. Yediğimiz yemekten, giydiğimiz elbiseler; ürettiğimiz ürün ve materyallerden, çalıştığımız ve yaşadığımız binalara; kullandığımız araba ve uçaklardan, kendi vücutlarımızın kompozisyonuna kadar etrafımızdaki her şey atomlardan oluşmaktadır ve nanoteknolojinin etkilerinden nasibini alacaktır.

Nanoteknoloji bilimi, maden kömürü içindeki atomları yeniden işleyerek elmas haline dönüştürmeyi henüz başarabilmiş olmasa da, hızla geliştiği ve iş dünyasını önümüzdeki birkaç yıl içinde – ve yakın gelecekte sular seller gibi kapsayacak olduğu kesindir. Nanoteknolojiyi, kendi iş dünyamıza nasıl entegre edeceğinize, nanoteknolojiyi işinize nasıl dahil edeceğinize ya da bir işbirliği olanağını nasıl kurgulayacağınıza karar vermek için, bu furyanın sakinleşmesini beklemeyi tercih ediyorsanız, ancak nanoteknolojiyi, bir Star Trek filminden fırlamış, onun için hazırlanmanıza yetecek daha bir çok yılın önümüzde olduğunu hayal ettiğiniz bir konsept olarak algılama hatasına düşmeyin. Kulağa çok uzak yılların bir mahsulü gibi gelse de, on yıl içinde, nanoteknoloji, imalat, sağlık, enerji, tarım, iletişim, nakliyat ve elektronik gibi sayısız endüstriyi ekliyor olacaktır. Bu tezde de birçok bilim dalını ve endüstri kolunu etkileyecek olan nanolifler üzerine çalışılmıştır. Bazı araştırmacılar çapı bir mikronun altındaki liflere nanolif derken, diğerleri ise nanolif için çapı 0,3 mikron veya daha az olan lifler tanımını uygun görmüşlerdir. Günümüzde, mevcut lif üretim teknikleriyle çapı bir mikron ve altında lif üretilmediği için, bu araştırma kapsamında "çapı bir mikron ve altındaki lifler" nanolif olarak kabul edilmiş ve bu lifleri üretmek için geliştirilmiş en son teknolojilerden biri olan elektroğirme (electrospinning) yöntemi araştırılmıştır.

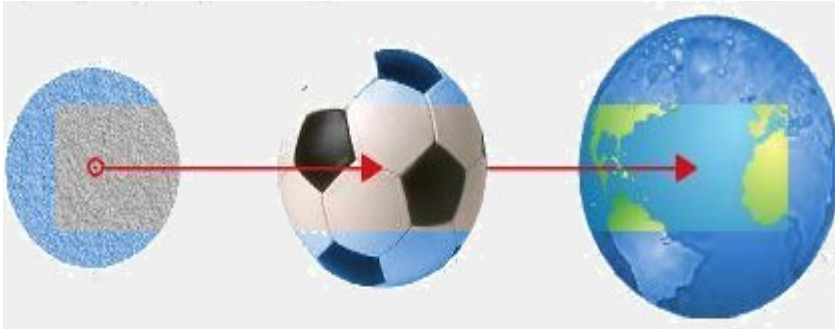
Bilinen lif üretim tekniklerine ek olarak son yıllarda giderek yaygınlaşan, ama aslında patent literatüründe 20. yüzyılın başında örnekleri görülen, elektrospraying işleminin bir tür benzeri olan elektro üretim (elektroğirme) yöntemi araştırılmakta ve geliştirilmektedir. Adından da anlaşılacağı gibi bu yöntemde, elektrostatik kuvvetler kullanılarak polimer çözeltilerinden veya polimer eriyiklerinden lif üretimi yapılmaktadır. Bu yöntemi diğer geleneksel tekniklerden ayıran temel özellik, üretilen

liflerin çaplarının mikron mertebelerinin altında olmasıyla beraber diğ er tekniklerde kullanılan tüm polimerlerin bu teknikte hem eriyik hem de çözelti şeklinde kullanılmasıdır. Elektroğirme yöntemiyle nanolif üretimi, kullanım alanları ve endüstriyel etkileri hakkında bilgiler ilerki bölümlerde ele alınacaktır.

2. GENEL BİLGİLER

2. 1 Nanoteknoloji

Nanoteknolojisi aşırı küçük yapısal maddelerin üretimi, araştırılması ve bunlardan yararlanmanın teknikleri üzerinde çalışır. "Nano" sözcüğü Yunancadan alınmıştır ve "Cüce" anlamına da gelmektedir. Bir Nanometre (nm = Metrenin Milyarda biri) bir milimetrenin milyonda biri kadar bir uzunluktur ve bir insan saçının on binde biri kadar bir kalınlığa tekabül eder. Bu uzunluk terimi atom ve moleküllerin içindeki en küçük mesafeleri tanımlamak için kullanılır. Dört ila altı atom yan yana sıraladığında bu uzunluğa eşit bir uzunluk meydana getirirler. Nano derecesindeki parçacıklar (Nano parçacıkları) veya polimerler (100 nm 'den küçüktürler) bu teknolojinin yapı taşlarını teşkil ederler. Atomsal düzeydeki malzemelerin amaca yönelik yapılandırılmalarında ve bu kadar küçük boyuttaki özel fenomenlerden yararlanma bir çok alanda yeni imkanların doğmasına yol açmıştır. Bu alanlardan bazıları şunlardır: Enerji, çevre tekniği, IT- branşı, tıp, eczacılık vs. atomsal düzeyde kimya, biyoloji ve fizik arasında sınır yoktur. Her şey bir çapraz teknolojisinde birleştirilmiştir, yani birçok dalda tüm sınırlar ortadan kalkacaktır (İnt.Kay.1).



Şekil 2.1 : Futbol topunun dünyaya göre olan büyüklüğü (İnt.Kay. 1)

Bir Nano yapısal elemanın büyüklüğü, bir futbol topunun dünyaya göre olan büyüklüğü kadardır. (şekil 2.1)

Atomların dünyasında kuantum etkisi (Kuant: Bir fiziksel alanın parçacık olarak kabul edilen enerji birimidir) ve kuantum mekaniği (Enerjinin kuant yapısını dikkate alan mekanik) ultra ince kaplamalarda önemini gittikçe arttırmaktadır. Ev eşyalarında olsun, otomobil, uçak, malzeme tekniği, bilgisayar dalında olsun Nano parçacıklar yüzeylere, çizilmezlik ve parçalanmama özelliği ile korozyona karşı dayanıklılık ve büyük ölçüde kaydırma özelliği kazandırmaktadırlar.

Eğer malzemelerin içinde karışık bir şekilde oradan, oraya dolaşan molekülleri, her atomun olması gereken yerde olacak şekilde, düzenlemek mümkün olsaydı, imkânsız olan bir şeyi gerçekleştirmek te mümkün olurdu. Kontrollü ve sıkı bir düzene sahip malzemeler yeni bir güç kazanırlar. Üretim işlemleri daha basit, daha ucuz ve daha fazla çevre dostu olurlar. Nanoteknolojisi molekülleri elektrik akımı, mıknatıslık ve kimya ile manipüle ederek, bunların kendi, kendilerine düzenli bir şekil almalarını sağlar. Burada doğanın kendisi de bir örnek teşkil eder. Örneğin hücreler ve işlevleri gibi. O halde nanoteknolojisinin hedefi moleküllerin kendi, kendilerini düzenlemeleri ve insan elinin bu işe karışmamasını sağlamaktır. Bu aralarda Japon bilim adamlarının başarmış oldukları gibi, bu moleküller kendi, kendilerini mümkün mertebe yeniden üretmelidirler.

Günümüzde nanoteknoloji ülkeler için stratejik bir önem taşımaya başlamış durumdadır. Gelişmiş ülkeler öncelikli alanlarını belirleyip çalışma ve eğitim programlarını geliştirirken, ülkemizde nanoteknoloji araştırmalarının çoğu kuramsal ve bireysel düzeydedir. Avrupa Birliğinin 6. Çerçeve Programı sayesinde nanoteknoloji araştırmalarımız yeniden yapılanma ve ivme kazanmış durumdadır. Bu arada nanoteknoloji, TÜBİTAK tarafından hazırlanan Vizyon 2023 Programı'na öncelikli alanlardan biri olarak alınmış bulunuyor.

Bilkent Üniversitesi Fizik Bölümü'nde 1989 yılından beri nanoteknolojiyle ilgili düşük boyutlu kuantum yapılarında elektron taşınımı, tarayıcı tünelleme mikroskopu (TTM) ve atomik kuvvet mikroskopu (AKM) uç-yüzey arası etkileşmeler ve nanotriboloji, nanotüp ve atom zincirleri konularında yoğun kuramsal araştırmalar yapılmaktadır. Ayrıca, 2 boyutlu elektron sistemlerinin özelliklerini kullanan Ga-As teknolojisi zaman kaybedilmeden yakalanmış, T.C. Savunma Sanayii Müsteşarlığı tarafından desteklenen

İleri Araştırmalar Laboratuvarı kurulmuştur. Günümüzde, bu laboratuvarı, teknolojinin sınırında çok önemli opto-elektronik ve elektronik aygıtlar yapılmakta, TTM ve AKM bazı mikroskoplarda yeni teknolojiler geliştirilmektedir.

Nanoteknolojide uygulamaların önem kazanması sonucu, kuramla deneysel çalışmaların sıkı bir işbirliği yapması ve belli hedeflere odaklanan disiplinler arası araştırma çalışmalarının yapılması zorunlu hale geldi. Bunun yanında iyi yetişmiş deneyimli uzman gereksinimi de ortaya çıktı. Nanoteknoloji konusunu geniş bir kapsamda ele almak, bazı kritik konularda gerekli teknolojiyi geliştirmek, uzman yetiştirmek üzere hazırlanan Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Projesini T.C. Devlet Planlama Teşkilatı desteklemeye karar vermiş bulunuyor.

Projede prototipler geliştirmeye yönelik araştırma konuları belirlendi. Kuramsal çalışmalar nano bilimin temel problemlerinin çözümleriyle uğraşarak uygulamalı çalışmalara destek verecek, çok parçalı sistemlerinin kuantum mekaniğine dayalı hesaplama yöntemleriyle yeni nano yapılar (tüpler, teller, kuantum noktaları, manyetik moleküller, sürtünmesiz yüzeyler vb) geliştirilecek, spin ve enerjinin denge dışı kuantum istatistik fizik kuramıyla taşınması ve tutarlılığı incelenecek. Kuramsal çalışmalar merkezde kurulacak süper bilgisayarlar sayısal hesaplara dönüştürülecek, elde edilen sonuçlar yeni aygıt ve detektörlerin tasarlanmasında kullanılacak. Uygulamalı alanda çalışmalar, nanoelektronik ve algılayıcılar (sensörler), nanofotonik, nanofiber ve akıllı tekstil, atom manipülasyonu, yüksek çözünürlüğe sahip ölçü aletlerinin geliştirilmesi ve lazer konularına odaklanacak. Projede ülkemizin tekstil sanayine teknolojik destek sağlamak, öncelikle kir ve su tutmayan, nemi uzaklaştıran, zararlı ışınımı soğuran, renk tutabilen polimerleri geliştirmek için yoğun araştırma programları uygulanacak (Toran 2005).

Sürtünme günümüzde halen güncelliğini ve önemini koruyan konulardan biridir. Sürtünme nedeniyle enerji ve malzeme kayıpları çok önemli değerlere ulaşmaktadır. Triboloji ya da sürtünme bilimi kapsamında çeşitli disiplinlerde (fizik, kimya, makine ve malzeme mühendisliği vb) yoğun araştırmalar yapılmaktadır. TTM ve AKM'nin gelişmesi, sürtünmeyi atomsal düzeyde inceleyebilmemize ve tribolojinin hızla ilerlemesine zemin hazırlamış bulunuyor. Sanayinin değişik sektörlerinin sürtünmeden

değişik beklentileri var. Birçok sanayi dalı sürtünmeyi azaltmak ya da tümüyle ortadan kaldırmak isterken, taşıt vasıtalarında lastiğin daha iyi yol tutması ve sürtünme katsayısının artırılması için geniş kaynaklar ayrılıyor.

2.1.1 Nanoteknolojinin Doğuşu

"Nano" sözcük olarak, bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri anlamına gelir. Bir nanometreyse, metrenin bir milyarda birine eşit bir uzunluk birimidir. İnsan saç telinin çapının yaklaşık 100.000 nanometre olduğu düşünülürse ne kadar küçük bir ölçekten bahsedildiği daha rahat anlaşılır. Bir başka deyişle, bir nanometre içine yanyana ancak 2-3 atom dizilebilir; yaklaşık 100-1000 atom bir araya gelerek nano ölçeklerde bir nesneyi oluşturur. Bildiğimiz birçok molekül de nanoyapı tanımına girer. 20. yüzyılın başlarında maddeyi oluşturan parçacıklardan, örneğin elektronların hem parçacık hem de dalga gibi davrandığı, yine bu ölçeklerde belirsizlik kuramının geçerli olduğu saptandı. Bu temel öğelerden doğan kuantum mekaniği sayesinde atom ve moleküller doğru olarak algılanıp anlaşıldı, temel bilimler ve ilgili teknolojiler hızla gelişti. Kuantum mekaniği sayesinde, atomun enerji durumlarının neden kesikli olduğu, katıların klasik parçacık kuramı kullanarak hesaplanan bazı temel elektronik ve manyetik özelliklerinin neden gözlemlerden büyük sapmalar gösterdiği, artık bir bilmece olarak kalmaktan kurtuldu.

Kuantum mekaniğine paralel olarak 20. yüzyılın ilk ve ikinci çeyreğinde makine imalat sanayinde de önemli gelişmeler yaşandı. Bu gelişmelerden daha sonra yeni bir sanayi devrimi ortaya çıktı. Klasik mekaniğin geçerli olduğu imalat sanayisinde kullanılan malzemelerin atomsal yapısı, mekanik, elektronik ve manyetik özellikleri ancak kuantum mekanik sayesinde anlaşıldı. Bu bilgiler ışığında yeni malzemeler de geliştirildi. En önemlisi, yarıiletken malzemeler, özellikle silisyum teknolojisi önem kazanıp, mikroelektronik sanayi hızla gelişmeye başladı. Mikroelektronik, iletişim teknolojilerinden başlayıp her alanda uygulama buldu. Özellikle bilgisayarların ve bilişim teknolojilerinin yaygın kullanımı, mikroelektronik başta olmak üzere, optoelektronik, fotonik teknolojilerinin gelişmesinde itici kuvvet rolünü üstlendi. Bilgisayar kullanımının her alanda getirdiği hız, daha hızlı ve daha küçük bilgisayarlara

olan talebi canlı tuttu. Bu sayede bilgisayarlar yaklaşık her 18 ayda işlemci hızlarını ikiye katlayarak gelişimlerini sürdürmektedirler. Günümüzde bilgisayarlarda aygıt boyutları 50 nanometrenin altına inerken, mevcut teknolojilerin çözemeyeceği ısınma problemleri ortaya çıkmaktadır. Bunun yanında daha küçük boyutlarda elektronik aygıtların işleyişindeki yarı klasik fizik kuramları geçerliliğini yitirip, kuantum olaylar önem kazanmaya başlamaktadır (Toran 2005).

Bilgisayarın, daha sonra internetin yaygın kullanımı, yaşam tarzımızı da çeşitli yönlerden etkiledi ve zamanla kullanılan teknolojiler yetersiz kalmaya başladı. Yaşantımızı ve sağlığımızı yakından ilgilendiren, fakat daha önce hayal bile edilemeyen birçok gelişmenin kişisel kullanıma sunulması gündeme geldi. Yeni teknolojilerin sağlık hizmetlerinde başarıyla uygulanması, DNA'yla ilgili teknolojilerin gelişmesi bilim insanları ve mühendisleri her gün daha küçük boyutlara inmeye, daha az yer kaplayan, daha az enerji harcayarak daha hızlı çalışabilen aygıtlar yapmaya zorladı.

Bir aygıtta kullanılan malzemenin boyutu küçüldükçe çalışma hızı da artıyor ve o malzemenin yeni özellikleri ortaya çıkıyor. Boyutlar nanometre ölçeklerine yaklaşırken malzemenin fiziksel özellikleri kuantum mekaniğinin kontrolüne giriyor, elektron durumlarının fazı ve enerji spektrumunun kesikli yapısı daha belirgin hale geliyor. Daha da önemlisi, malzemeyi oluşturan atom sayıları 100'ler düzeyine inince, atomsal yapının geometrisi, hatta atom sayısının kendisi bile fiziksel özelliklerin belirlenmesinde etken oluyor. Nano ölçeklerdeki bir yapıya yeni eklenen her atomun fiziksel özelliklerde neden olduğu değişiklikler, bu atomun cinsine, nano yapının türüne ve geometrisine bağlı olarak belirginleşir. Örneğin, nano yapının iletkenliği, o yapıya tek bir atom eklense bile değişebilir. Benzer şekilde, nano ölçeklerde atomlar arası bağ yapısı da değişikliğe uğrayabilmekte; mekanik olarak malzeme güçlenirken ya da zayıflarken, elektronik olarak iletkenlik özelliği tümüyle değişebilmektedir. Örneğin, yarı iletken olarak bilinen ve çağımızın en önemli malzemesi olan silisyumdan yapılan bir telin çapı nanometreye yaklaşırken tel iletken bir karakter sergiler. Diğer ilginç bir malzeme de karbon elementidir. Yapıtaşını karbon atomunun oluşturduğu elmas kristali, bilinen en sert ve yalıtkan malzemedir. Kurşunkalemlerden tanıdığımız, 2 boyutlu, düzlemsel grafit tabakalarıysa karbon atomunun yumuşak ve iletken bir yapısı

vardır. Bir boyuttaysa, karbon atomları çelikten çok daha yüksek bir çekme mukavemetine sahip olan ve normal koşullarda çok iyi bir iletken olan kararlı sicimleri (atom zincirlerini) yapıyorlar. Teknolojinin yeni taleplerine yanıt verebilen bu olağanüstü özellikler, nanometre boyutlarında yapay malzeme sentezlenmesini özendiriyor.

Nano yapıların olağanüstü özellikleri çok öncelerden tahmin edilmekteydi. Nitekim 1960'lı yıllarda, Feynman nano yapıların bu yönünü vurgulayarak bilim insanlarının dikkatlerini nanometre boyutlarına çekmek için çaba gösterdi. O sıralarda kimyacılar da mikroelektronik sanayine seçenek oluşturmak üzere moleküllerden transistör yapmayı önerdiler. Moleküler transistör yapımının başarılmaması, Bell Laboratuvarları'nda 1940'lı yıllarda Shockley, Bardeen ve Brattain tarafından yapılan ve bir yumruk büyüklüğünde olan katı transistörün boyutunun, yaklaşık yüz milyonda bir küçülmesi anlamına gelmektedir. Ancak, moleküler transistörlerin birbirlerine iletken tellerle bağlanmaları ve bu transistörlerden bütünleşik devre yapılması, çözümü zor problemleri de beraberinde getirdi. Bu nedenle silisyum mikroelektronik teknolojisi hâlâ egemenliğini sürdürebilmektedir.

1980'li yıllarda peşpeşe gelen Nobel Fizik Ödüllerine konu olan çeşitli bilimsel çalışmalar hem nanometre ölçeklerinde saklı yeni davranışları ortaya çıkardı, hem de atomu görüp onu istediğimiz yere taşıyabilmemizi olanak verecek yeni gelişmelere yol açtı. Kuantum Hail etkisi ve düşük boyutlu elektron sistemlerinde gözlenen yeni kuantumlaşmalar, yeni süper iletkenlik mekanizmaları, bilimsel araştırmaları kuantum kuyularına, kuantum telleri ve noktalarına yöneltti. Bu araştırmalar, büyüklükler nanometre düzeyine inince elektron enerjisinin kuantumlaşmasının elektrik ve ısı iletkenliği gibi fiziksel özelliklere yansıtacağını ve yeni kuantumlaşmalara neden olacağını gösterdi. Önce taramalı tünelleme mikroskopunun (TTM) daha sonra atomik kuvvet mikroskopunun (AKM) keşfi, yüzeyde bulunan atomların ve moleküllerin gözlenmesine, atomsal düzeyde tepkimelerin izlenmesine olanak tanıdı. Dr Eigler yüzeyde bulunan bir atomun TTM ucuyla başka bir yere nasıl taşınabileceğini, yüzeyle uç arasında atomun isteğe bağlı olarak hareket ettirilerek nasıl akım şiddetini ayarlayan atom-anahtar yapılabileceğini gösterdi. Böylece 20. yüzyılın son çeyreğinde, doğada bulunmayan yeni nano yapıların atomsal düzeyde tasarlanarak sentezlenmesi devri

başladı. İnsanlık, 60 yıl içinde metre-milimetre büyüklüğünde malzemeyi kesici takımlarla işleyen ya da yüksek sıcaklıklarda kalıplara dökerek ya da döverek şekillendiren imalat teknolojisinden, atomsal düzeyde malzemeyi tasarlayıp yeni moleküller oluşturmaya yönelik bir imalat yöntemine geçti ve nanoteknolojiyle tanıştı. Nanoteknoloji nano ölçeklerde malzeme tasarlayıp üretmeyi, bu malzemelerden yeni yöntemlerle aygıt, alet üretmeyi amaçlar. Bu bağlamda nanoteknolojide kullanılan yöntemler, bilinen yöntemlerden çok farklı olabiliyor. ABD'de mevcut teknolojiler doyum noktasına yaklaşırken ve uluslararası rekabet karşısında kâr marjları düşerken, nanoteknolojide oluşabilecek pazar ve elde edilecek kârı çok iyi değerlendirebilen ekonomistler, Başkan Clinton'a baskı yapıp nanoteknolojiyi öncelikli alan olarak ilan ettirdiler. O günden bu günlere gelirken ABD'de kurumlar yeniden yapılanmaya giderek yeni yatırımlar yaptılar ve, çok sayıda laboratuvar kuruldu. 2015 yılında ABD'de nanoteknoloji ürünlerinin satışlarının 1-3 trilyon dolar dolaylarında gerçekleşeceği tahmin edilmektedir. ABD'de üniversite ve araştırma merkezlen kendi aralarında örgütlenerek kaynakları daha etkin kullanmak üzere "araştırma üçgenleri" oluşturmuş bulunuyorlar. Günümüzde ABD dışında Japonya, Avrupa Birliği ülkeleri, İsrail, Çin ve Kore'de de nanoteknolojiye önem verilmektedir. Çin'de nanoteknoloji konusunda bir milyon uzman ve araştırmacı yetiştirmek üzere yeni bir program başlatılmış durumdadır.. Avrupa Birliği 2010 yılında ABD ve Japonya'yı yakalamak için 6. Çerçeve Programında nanoteknolojiyi öncelikli alan ilan etti. Son zamanlarda ABD ve Avrupa'da çok sayıda nanoteknoloji araştırma merkezi, ayrıca üniversitelerde bu alanda yüksek lisans programları açıldı (Toran 2005).

2.1.2 Nanoteknolojide Son Gelişmeler

Nanoteknolojinin önümüzdeki 10-15 yıl içinde yeni bir teknoloji devrimi olarak ortaya çıkacağına inanılıyor. Teknolojide ilerlemiş ülkeler nanoteknolojiye odaklanarak, bu devrimin içinde yer almalarını sağlayacak programlar üzerinde ciddi çalışmalar yapmaktalar. Bütün bu çabaların altında teknoloji yarışında geri kalma endişesi yatıyor. 20. yüzyılın başından beri gelişmekte olan ve her alanda, bilgi işlemde akıllı malzemelere ve mikro-elektronığa kadar çok gelişmiş teknolojileri kullanan otomotiv endüstrisinde

rekabet nedeniyle son yıllarda kâr marjları çok düşmüş durumdadır. Gelişmiş ülkeler otomotiv sanayii ve benzer sanayileri daha az gelişmiş ülkelere bırakıp rekabetsiz bir ortamda yüksek kârlı teknolojilere yönelmektedirler. Nanoteknoloji bu bağlamda (kozmetikte reflektan boyalardan tıp dalında kanser tedavisine kadar) geniş bir alanı kapsayan uygun bir konu olarak ortaya çıktı ve bu nedenle de bütün önceliklere sahip oluverdi. Günümüzde tekstil sanayii de benzer sıkıntıları yaşamaktadırlar. İşçiliklerin çok yüksek olduğu gelişmiş ülkelerin tekstil sanayii, gelişmekte olan ülkelerin, özellikle Çin'in ucuz iş gücüne dayalı rekabeti karşısında yok olmaya yüz tutmaktadır. Şimdi İngiltere ve ABD'de yüksek teknoloji kullanılarak tekstil sanayilerinin yeniden canlandırılması için ciddi adımlar atılıyor. Ancak, Çin'de de tekstil sanayiinde uygulanacak nanoteknoloji ürünleri hızla geliştiriliyor. Çin'de geliştirilen kirlenmeyen kumaşlar ve dokuma ürünleri nedeniyle, çamaşır makinası üreten kuruluşların stoklarını eritip kapasite indirimine gideceklerinden bahsediliyor. Aslında nanoteknolojinin tekstil sanayinde çok önemli işlevinin olacağı biliniyor. Dokumada kullanılacak elektronik fiberler sayesinde, istenildiğinde renk değiştirebilen, vücudumuzu zararlı ışıklardan koruyan, güneş enerjisinden elektrik üreterek yazın soğutan, kışın ısıtabilen giysilerin yakın bir zamanda vitrinlere çıkması beklenmektedir. Özel polimerler sayesinde terin emilip vücudun kuru kalmasını sağlayan, ve su tutmayan giysiler şimdiden geliştirildi.

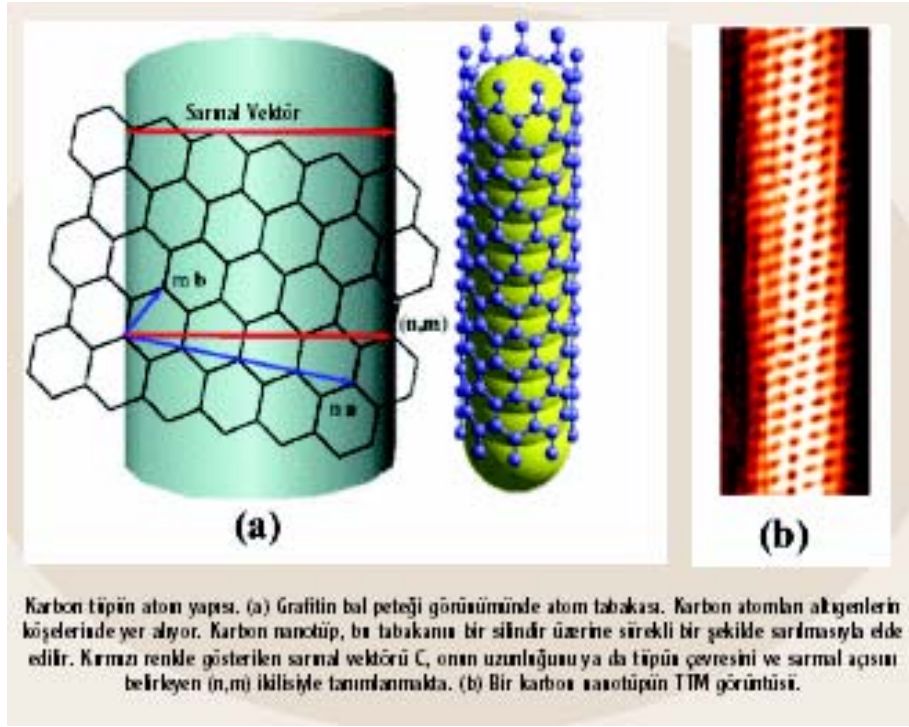
Nanobilim ve nanoteknolojide araştırma çalışmaları çok çeşitli alanlarda sürdürülüyor. Son zamanlarda nanometre boyutlarında ortaya çıkan çeşitli kuantum olaylar, ısı ve elektrik iletkenliğinin kuantumlaşması, spine bağlı elektron taşınması, faz tutarlılığı, kararlılık ve denge dışı fiziksel olaylar çok sayıda kuramsal ve deneysel çalışmalara konu oldu. Nanotellerde kuantum iletkenlikle tel kesiti arasında gözlemlenen ilginç ilişkiler, nano ölçeklerde tel çapının ve bir bakıma kesitte bulunan atom sayısının bile kesikli olarak değişeceğini gösteriyor (Toran 2005).

2.1.2.1 Karbon Nanotüpler

1991 yılında karbon nanotüplerin sentezlenmesiyle bazı nanoyapıların ne kadar farklı davranabilecekleri ve bu farklılıklardan çok değişik işlevlerin elde edilebileceği anlaşıldı. Karbon nanotüp, grafitin bal peteğini andıran atom düzleminin bir silindir

üzerine hiç bir kusur oluşturmada kesiksiz olarak sarılmış bir şekli olarak düşünülebilir. Şekil 2.2'de de görülebileceği gibi, karbon nanotüpler (n,m) tam sayılarıyla tanımlanmaktadır ve elektronik özellikler n ve m sayılarının değerine bağlı olarak değişmektedir. Örnek olarak, (n,m) yarıiletken tüpte bal peteği altıgenleri iki kenarı tüpün eksenine paralel olacak şekilde yönelmiş. (n,n) tüplerinin tümüyle iletken bir karakter göstermektedir. Kısaca çaplarına ve (n,m) değerine bağlı olarak karbon nanotüpler çok farklı elektronik yapıda olabiliyor, yarıiletken olanların bant aralıkları da geniş bir aralıkta değişiyor. Ayrıca (n,m) yarıiletken tüpler radyal deformasyon altında iletkene dönüşürler. Bu özellik, normalde yarı iletken olan bir nanotüp boyunca çeşitli yerlere deformasyon uygulayarak metal-yarıiletken eklemleri gibi değişik elektronik aygıt yapımında kullanılabilir. Karbon nanotüplerin bir başka ender özellikler de, eksenleri boyunca çelikten bile kat kat dirençli, radyal yönde yüksek elastik özelliklere sahip olmalarıdır. Bu özellik, karbon nanotüplerin uzay asansöründe halat olarak kullanılması gibi fikirleri çağrıştırmışsa da, daha gerçekçi uygulamalar üzerine çalışmalar hızla artmaktadır. (İnt Kay. 2)

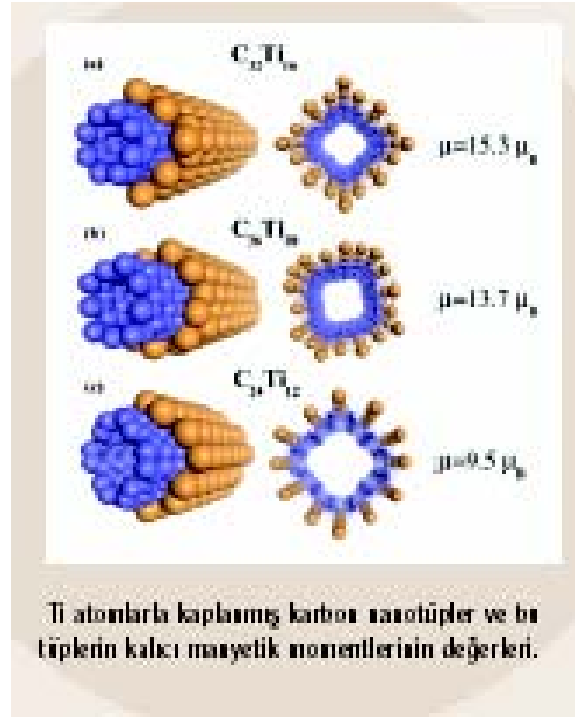
Karbon nano tüpleri bir silindir içerisinde yukarıya doğru grafitten çekilmiş küçük kabuklardan meydana gelmiştir. Karbon nano tüpleri içerisinde tek duvarla çevrili karbon nano tüpleri ve multi (çok) duvarla çevrili karbon tüplerine çevrilmiştir. Gerilim gücüne 100 kat daha fazla sahiptir. Isı iletkenliği saf elmasan çok daha iyidir, elektriksel iletkenliği bakırinkine benzer ancak daha yüksek akım taşır. Karbon nano tüpü materyal için şaşırtıcı derecede güç ve yüksek elektriksel iletkenlik uygular. Buna başarılı bir örnekte CNT karbon nano tüpleri SWNT (tek duvarla çevrili nano tüp) polivinil alkol lifleri ile mikrometre çapı genişliğinde katılarak eğirme yöntemiyle üretildi. Elde edilen lif iki kat kalın ve dayanıklı, çelik telden 20 kat daha dayanıklıdır. Lifin dayanabilirliği örümcek ipeğinden 4 kat daha fazladır. Kevlar lifinden 17 kat daha büyüktür kurşun geçirmez liflerin yapımında kullanılır bu nedenle bu tür lifler güvenlik kemerlerinde, patlama denemelerinin yapıldığı örtülerde, elektromanyetik koruyucularda kullanılmaktadır (İnt Kay. 2).



Şekil 2.2: Karbon nanotütün yapısı (Toran 2005)

Bütün olağanüstü fiziksel ve kimyasal özellikleri yanında, dış ya da iç cidarlarına atom ya da moleküller soğurarak daha işlevsel hale getirilmeleri, karbon nanotüpleri araştırmada ilgi odağı haline getirmiştir. Nano yapıların işlevsel hale getirilmesinin nanoteknolojide taşıdığı önemi Bilkent Üniversitesi Fizik Bölümü'ndeki araştırma grubunda kuantum mekaniğine dayalı olarak yapılan bazı kuramsal çalışma sonuçlarını özetleyerek göstermeye çalışacağım. Bunun için yarı iletken bir karbon nanotüp dış cidarına soğurulan titanyum (Ti) atomunu ele alalım. Bir geçiş elementi olan Ti kolaylıkla nanotüp cidarına bağlanıp güçlü bir bağ oluşturabiliyor. Bu güçlü bağ sayesinde Ti atomu, nanotüp yüzeyini düzgün olarak kaplayabilen ender bir element. Diğer elementlerse oluşturdukları zayıf bağlar nedeniyle tüp yüzeyinde topaklar oluşturuyorlar. Cidarlarını düzgün olarak kaplayan Ti atomları sayesinde, karbon nanotüp, teknolojik olarak önemli özellikler sergiliyor. Öncelikle, Ti atomları üzerinden taşınabilen akım sayesinde tüp, yüksek bir iletkenlik kazanıyor. Çapları nanometreden küçük olan bu iletken teller, aygıtların birbirine bağlanmasında kullanılabilecek. Ayrıca Ti atomlarıyla kaplanan bir tüp, yüksek değerlerde manyetik momente sahip oluyor.

(Şekil 2.3) Daha da önemlisi, tüpün toplam manyetik momenti, tüpe eksenî boyunca elastik deformasyon uygulayınca ya da tüp üzerine yeni Ti atomları soğurunca önemli değişiklikler gösteriyor. Yüksek manyetik momente sahip olan Ti kaplanmış tüplerin nanomıknatıs, yüksek yoğunluklu bilgi depolayan küçük ölçekli sabit disk ve deformasyon ölçmeye yönelik ölçü aletleri yapımında kullanılması bekleniyor.



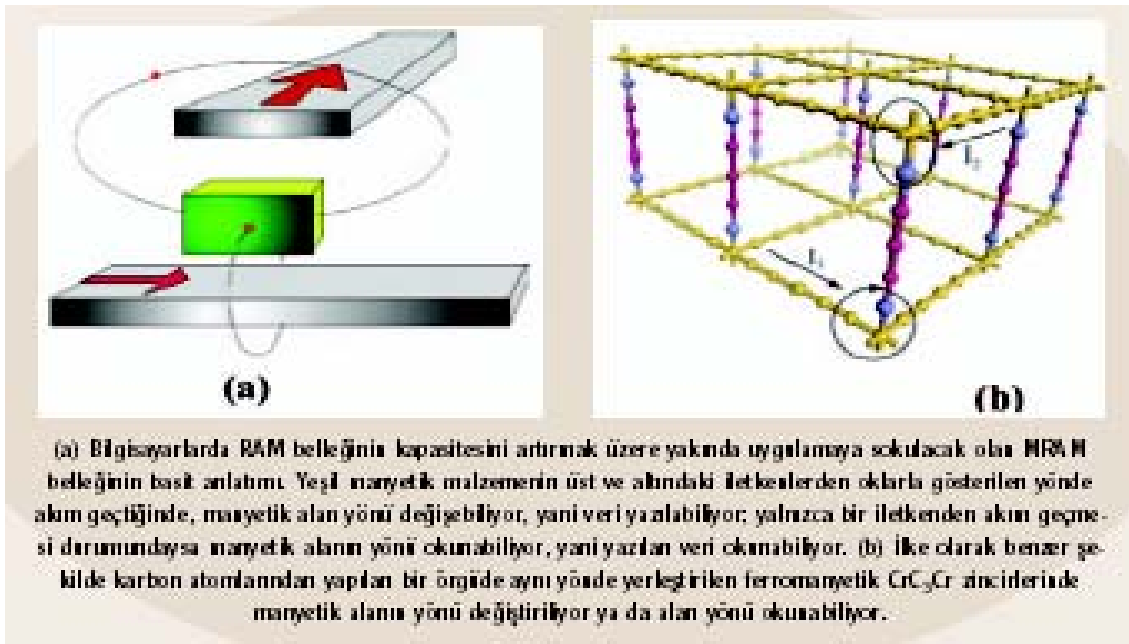
Şekil 2.3: Ti atomuyla kaplanan nanotüpler

2.1.3 Atom Zincirleri

Her karbon atomu en yakın iki komşusuyla çift bağ yaparak bazıları deneysel olarak da gözlemlenmiş olan sicimleri oluşturur. Normal koşullarda söz konusu çift bağ sayesinde karbon sicimi, altın atomunun zincirinden daha iyi bir iletkenliğe sahiptir. Yine çift bağ sayesinde, çekmeye karşı nanotüpten yaklaşık iki kat daha yüksek bir direnç gösterirken, bükülme esnekliği sayesinde halka, helis, örgü ve ızgaralar da yapabilmekte. İlke olarak, arzu edilen herhangi bir geometriye göre tasarlanan örgülerin düğüm noktalarına moleküler aygıt yerleştirilerek, nano ölçülerde bütünleşik devre yapmak mümkün olabilecektir. Sonlu sayıda karbon atomundan oluşan sicimin iki

metal elektrot arasında iletkenliği, atom sayısına, halta bu sayının tek ya da çift olmasına bağlı olarak önemli değişiklikler gösterir. Kuantum etkisinin bir sonucu olarak doğrusal sicimin uzunluğu artarken direnci azalabilir.

Başka bir ilginç durumda Cr, Co, hatta Ti atomlarıyla periyodik olarak katkılanan C_nCo ya da C_nCr ($n=34$) zincirleri, olağanüstü bir elektronik özellik gösterir. Farklı spin yönüne sahip bantlar ayrışarak zincire ferromanyetik bir yapı kazandırır. Bunun da ötesinde, bir spin yönünün elektronik enerji bandı metal gibi davranırken, tersi spin yönünde bantlar, yalıtkan ya da yarıiletken gibi davranır. Normalde kristaller metal ya da yarı iletken olabilirken, Co ya da Cr ile periyodik olarak katkılanan atom zincirin aynı antla hem metal hem de yarı iletken gibi davranışı, akımı ileten elektronların mutlak spin kutuplanmasına sahip olduğunu gösterir. Bir başka deyişle, böyle bir aygıt ancak bir yönde spine açık ters yndekilere kapalı kalır. Elektronların spinlerine bağlı olan bu tür elektroniğe "spintronik" adı veriliyor. Spintronikte iletişim kapasitesi artırılıp değişik elektronik ve manyetik aygıtlar yapmak amaçlanıyor. (şekil 2.4)



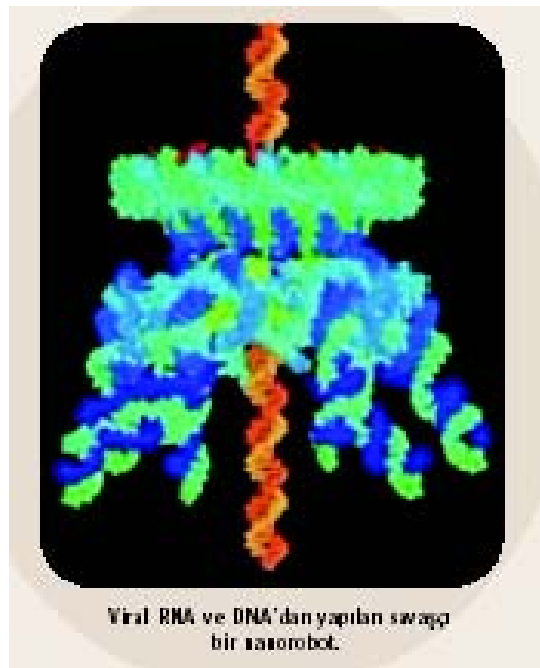
şekil 2.4: Bilgisayarlarda RAM belleğin kapasitesini arttırma alışmaları

Birkaç karbon atomundan oluşan zincir parçalan uçlarından Co ya da Cr atomlarıyla kapanınca, yapay ve doğrusal CpC_nCo ya da CrC_nCr molekülleri ortaya

ıkar. Kuantum mekaniğine dayalı duyarlı hesaplar, bu moleküllerin de kalıcı manyetik özelliklere sahip olduğunu gösteriyor.

Co, Cr gibi atomlarla katkılanan ve birkaç karbon atomunu içeren manyetik moleküllerin gelecekte ilginç bir uygulama alanı, çok yoğun bilgi depolanmasında görülebilecektir.

Bütün dünyada bir yılda yaklaşık 10^{19} bit bilgi üretiliyor. Bu kadar bilgiyi günümüz teknolojiyle depolayan CD'ler üst üste dizilse 6000 km yüksekliğinde bir sütun oluştururdu. İlkece, nanoteknoloji kullanarak tüm bu bilginin yaklaşık 1 cm^3 lük bir hacim içerisinde depolanabileceği öngörülüyor. Aşağıdaki şekil, bunun nasıl gerçekleşebileceği konusunda bir model sunmaktadır. (şekil 2.5)



şekil 2.5: RNA ve DNA ‘dan yapılan nanorobot

2.2 Nanolifler

Nanoteknolojideki gelişmelerin sonucu olarak insanların günlük yaşamda kullandıkları tekstil ürünleri gibi ürünlerin değişime uğraması da mümkün olacaktır. Bu bağlamda lifleri de nano boyuta indirgeyerek son ürünlerde elde edilecek özelliklerin

değiştirilmesi mümkün olacaktır. Nanolif kullanılarak oluşturulabilen tekstil ürünleri ve gelecekte oluşturulabilecek potansiyel ürünler aşağıda verilmiştir. (İnt.Kyn.3)

1. Filtrasyon amaçlı ürünler (Sun Im and Kim and Lee 2008)
2. Biyomedikal uygulamalar: Yara bezleri, ilaç üretim sistemleri, sentetik kan damarları, yapay organlar, koruyucu giysiler
3. Tarım uygulamaları: Gübrelerin bitkilerle zamanla salınmasını sağlayan kumaşlar, bitkileri böcekten korumak için izolasyon amaçlı kumaşlar
4. Yüksek sıcaklık ve yüksek modül gereken yerlerde kullanılan seramik ve karbon nanolifler (Erkan ve Erdoğan ve Kayacan 2005)

Bu şekilde üretilmiş liflerden elde edilen tekstil maddeleri, filtrasyon uygulamalarında ve giyim sanayide büyük gelişmelere yol açmaya adaydır. Buna ilave olarak elektro üretimle elde edilmiş lifler yüksek miktarda statik yük taşıyarak, yeniden yapı oluşturarak üç boyutlu yapılara dönüştürülebileceği yönünde bazı kanıtlar vardır. Bununla beraber, küçük gözenekli yapı ve yüksek yüzey alanı sağlaması bakımından biyo medikal uygulamalarda kullanılması imkan dahilindedir (Deitzel and Kleinmeyer and Haris and Beck Tan 2001).

Bu açıdan nanoliflerin son ürüne kazandıracağı bazı özellikler aşağıda belirtilmiştir.

1. Birim kütlede elde edilen yüzey alanında artış (İnt.Kay.4)
2. Filtrelemede yüksek performans (Grafe and Graham 2003)
3. Su geçirmezlik, leke tutmazlık, kırışmazlık gibi kumaş performans özelliklerinde yüksek derecede artış (Lyons and Kaufmann 2004)

2.2.1 Nanolif Üretim Teknikleri

Tekstil endüstrisi yıllardan beri görüntüsünü ve dokunuşunu ipek lifine benzeyen lif elde etmek için uğraş vermektedir. Bu nedenle çok ince (ultra-fine) lif terimi tekstil endüstrisinde yerini aldı (Kozanoğlu 2006). Çizelge 2.1’ de bazı doğal, suni ve sentetik liflerin çap değerleri verilmiştir. Görüldüğü gibi örümcek lifinin çap değeri en düşüktür.

Çizelge 2.1 : Bazı doğal ve yapay liflerin çaplar (Kozanoğlu 2006).

Lif	Ortalama Çap (mikron)	CV Değeri (%)
Örümcek Lifı	3,57	14,8
İpek	12,9	24,8
Merinos Yünü	25,5	25,6
Poliester	13,3	2,4
Poliamid 6	16,2	3,1
Kevlar 29	13,8	6,1

Yukarıdaki tabloda liflerin boyutlar (çap değeri) mikron ölçüsünde verilmiştir. Fakat tekstilde kullanılan liflerin boyutlandırılmasında çeşitli terimler kullanılır ve bu terimler aşağıdaki gibi tanımlanmıştır (İnt. Kay. 4)

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

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

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

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

Nanolifler: Çapları 1,0 mikrondan daha az olan lifler için kullanılan terimdir. Tipik nanoliflerin çapları 50 ila 300 nanometre arasındadır. Grsel boyutta olmadan görülemezler. Nanolifler aşağıdaki yöntemler ile üretilmektedir.

1. Fibrilasyon ile nanolif retimi,
2. Meltblown tekniğı ile nanolif retimi,
3. Bikomponent nanolif retimi,
4. Elektro retim (elektrospinning), (elektroeğirme) yöntemiyle nanolif üretimi

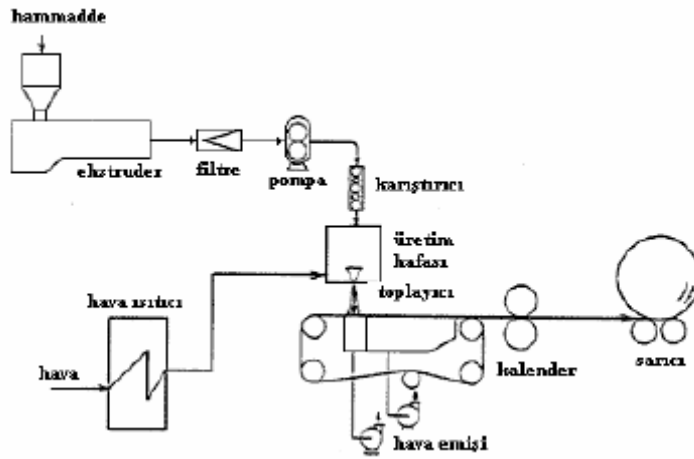
2.2.1.1 Fibrilasyon ile Nanolif retimi

Nanolif retiminde kullanılan bir yöntem olarak, selüloz gibi lineer hücresel yapıya sahip liflerin nano boyutlu daha ince lifikler halinde fibrilasyonu işlemdir (İnt.Kay. 4). Çözünme, jelleşme, farklı çözücüler kullanılarak üretim, dondurma ve nano gözenekli köpük oluşturacak şekilde kurutmayı içerir. Bu işlem zaman alıcı bir süreçtir (şenol ve Erdoğın ve Kayacan 2005). Bu teknikle üretilen lifler orta düzeyde mukavemet özelliklerine sahip olmalarına rağmen, boyut ve oluşumda büyük değişiklikler gösterirler. Lyocell liflerinin üretim koşullarının son derece kritik olmasından dolayı, bu teknikte başarılı olma olasılığı son derece azdır ve beklenildiğı gibi başka uygulamalarda fibrile olmayacak iyi lyocell lifleri üretmek için gerekli üretim şartlarıyla zıtlık arz etmektedir (Kozanoğılu 2006).

2.2.1.2 Meltblown Tekniğı ile Nanolif retimi

Meltblown prosesi, küçük çaplı lif üretimi için kullanılan yaygın bir yöntem olarak kullanılmakla beraber teorik olarakta 0,5 ile 30 um ,pratik olarak ise 2-7 um çaplarında lif üretmek mümkündür. Meltblown tekniğinde yüksek hızlı sıcak hava ile filamentler düzelerden fibrilli bir tlbent oluşturmak üzere çekim işlemine tabi tutulurlar. Bu işlemde genelde nonwoven kumaş üretmek için kullanılan yeni ve yaygın bir yöntemdir. Bu kumaşlar diğerk nonwoven kumaşlara oranla daha yumuşak bir tuşeye sahip olmakla

birlikte kumaş üzerindeki kaplama özelliği, şeffaflık ve gözeneklilik filament çaplarının farklı dağılımından dolayı farklı oranlarda olabilmektedir (İnt. Kay. 5). Bu teknolojiye termoplastik lifler kullanılmakla beraber yaygın olarak PET, PP ve PA 6 kullanılır. Polimer cipsleri öncelikle bir ekstrüdere beslenirler burada sıvı hale gelen polimer çeşitli filtrelemelerden geçtikten sonra pompa yardımıyla karıştırıcı bölgede homojenlik sağlamak için iletilir. Bu sistemin normal eriyikten üretim sisteminden farkı düze bölümüdür. Bu sistemde düze enine uzunlukta yaklaşık olarak 1,5-3 m arasında bir eni sahiptir. Ayrıca düzeden polimer geçirilirken yüksek basınçta sıcak hava üflenerek düzeden çıkan filamentler inceltir ve hareketli bant üzerine dökülür. Filamentler taşıyıcı bantta uzunlamasına serilirler ve daha sonra kalender silindirlerinden geçirilerek levente sarılırlar. Meltblown yönteminin işlem akışını gösteren şekil 2.6 verilmiştir.



Şekil 2.6 : Meltblown yönteminin basit bir gösterimi (İnt. Kay. 6)

Meltblown işleminden çıkan ürünler; rastgele bir elyaf oryantasyonuna sahip olması, yüksek şeffaflıkla birlikte örtücülük özelliği, yüksek yüzey alanına sahip olmasından dolayı iyi yalıtım ve filtrasyon özelliği, liflerin düz bir yüzeye ve yuvarlak kesit alanına sahip olmaları, üretilen kumaşların lif çapları ile doğru orantılı olarak gramajlarının düşük olması gibi birçok özelliklere sahiptirler (İnt. Kay. 5).

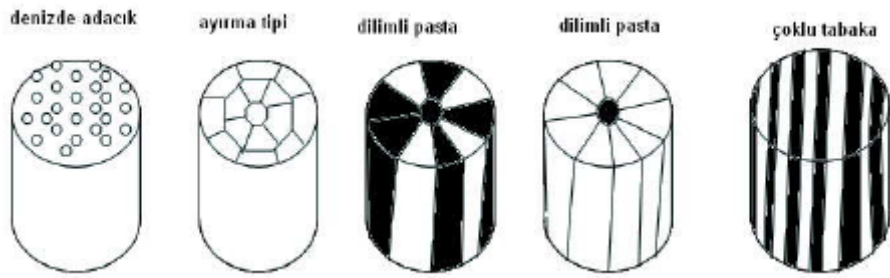
Eriyikten lif üretiminin, çok miktarlarda lif üretimine elverişli olması nedeniyle nanoliflerin doğrudan eriyikten üretim tekniği ile üretilmesini mümkün kılmak için bu

işlemin değiştirilmesi doğrultusunda pek çok araştırma ve geliştirme çalışmaları sürdürülmektedir. Bu araştırmaların çoğunluğu sadece araştırmacıların bilgisi dahilinde olan gizli araştırmalardır ve bu yüzden de detaylar kapsamlı bir şekilde henüz açıklanmamıştır. Korea'daki Nano Tecnis'in nanolif filtre materyali, elektro üretimden daha ziyade değiştirilmiş bir meltblowing işlemiyle üretilmektedir (Kozanoğlu 2006).

Sonuç olarak lif boyutlarının değişim aralığı ile birlikte ortalama meltblown lif boyutu da büyük ölçüde bu yöntem sayesinde azaltıldı. Bu teknikte düze delik çapları 0,1 ile 0,15 mm arasında değiştiği için polimer 1000 veya üzerinde MFI'e (MFI : Melt Flow Index, Eriyik Akış Hızı İndeksi) sahip olmalı ve ayrıca da son derece temiz olmalıdır. Bu düzeyle uzun vadeli üretim işlemi halen geliştirme aşamasındadır (Kozanoğlu 2006).

2.2.1.3 Bikomponent Yöntemiyle Nanolif Üretimi

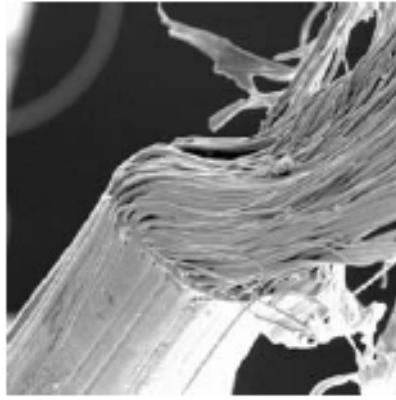
Bikomponent lif, aynı lifi oluşturacak iki farklı polimerin aynı düze deliğinden akıtılarak elde edilmesi olarak tanımlanabilir. Bikomponent lifler genel olarak kesit şekillerine göre içi-içe, yan-yana, denizde adacık ya da dilimli pasta bikomponent lifler olarak sınıflandırılırlar (Kozanoğlu 2006). (Bakınız Şekil 2.7)



Şekil 2.7 : Bikomponent lif üretimi ile üretilmiş liflerin kesit ve boy görüntüleri

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

2006). Denizde adacık modelinde iki ayrı polimer özel yapılmış düzelerden geçirilerek iç yapıdaki polimer fibrilli bir şekilde dış polimerin içine yerleşir. Genelde adacıklarsın sayısı 100 ila 600 arasında değişmektedir. Filament üretildikten sonra klasik yöntemlerle kumaş veya iplikler oluşturulur. Daha sonra dış yada deniz olarak adlandırılan polimer uygun çözücünde çözülür. Adacıklar yada fibrillerin bunların çapları nanometre seviyelerine kadar inebilmektedir. Bu konuda Hills Şirketi'nin bir çok çalışması vardır (İnt. Kay. 4). Şekil 2.8 bu firmanın ürettiği 600 adacıktan oluşan bir lifi göstermektedir.



Şekil 2.8 : Denizde adacıklar yöntemiyle yapılan 600 adacıklı bikomponent lif
(İnt. Kay. 4).

Denizde Adacıklar Yöntemiyle üretilen lifler özellikle yapay kürklerde, sentetik damarlarda, filtrasyon malzemelerinde ve birçok uygulama alanında kullanılabilmektedir.

2.2.1.4 Elektro Eğirme Yöntemi ile Nanolif Üretimi

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

Geleneksel lif üretim yöntemleri olarak tanımlanabilecek olan elektro eğirme dışındaki tüm diğer lif üretim yöntemleri lif üretiminde mekanik kuvvetleri esas etken olarak kullanır. Öte yandan elektro eğirme yöntemi, elektrik alan kuvvetleri yardımı ile

polimerden lif oluşumunu sağlar ve bu yöntemde elde edilen liflerin çapları nanometre boyutundadır (Audrey and Ioannis 2003).

Polimer esaslı nanoliflerin üretimi için en etkin yöntem elektro eğirme yöntemidir. Bu teknikte, polimer uygun bir çözücünde çözülür veya ısı ile eritildikten sonra bir ucu kapalı ve daralan, öbür ucunda küçük bir delik bulunan cam bir pipetin içine yerleştirilir (Gregory and Rutledge and Servey 2007). Daha sonra ise polimer çözeltisine/eriyiğine ve pipetin açık ucunun yakınındaki bir toplayıcı levhaya yüksek gerilim (50 kV'a kadar) uygulanır. Sonuç olarak toplayıcı levhada oluşan ağımsı yüzeyde çapları 30 nm'den 1 mikronun üzerindeki değerlere kadar değişen lifler bulunabilmektedir.

2.2.2 Nanoliflerin Kullanım Alanları

Nano yapılar, nanokapsüller, nanotüpler ve nanolifler olmak üzere üç gruba ayrılır (Kozanoğlu 2006).

Nanokapsüller, milimetrenin binde biri büyüklüğünde, ince iş boş kapsüllerdir. Bu kapsüller içersinde ilaç veya kozmetik ürünleri hapsedilir ve kumaş içerisine bu kapsüllerin yerleştirilmesiyle giyim sırasında giyene ilacın veya kozmetik ürünün uygulaması söz konusu olabilir (Kozanoğlu 2006).

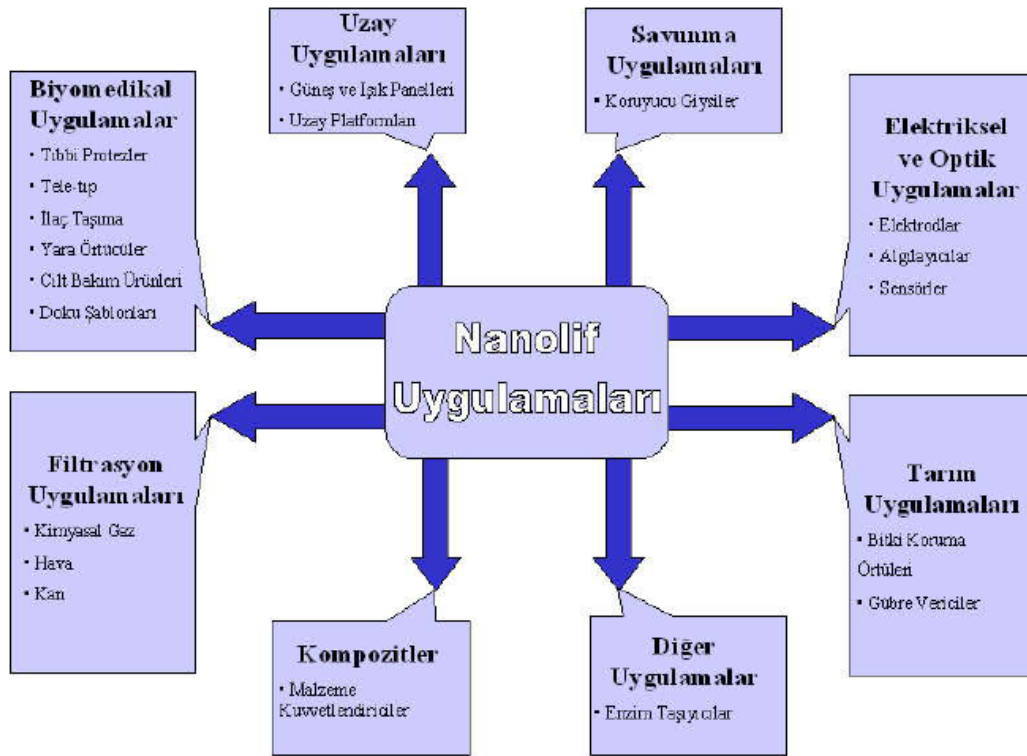
Nanotüpler, birkaç mikron veya milimetre uzunluğunda ve çapları nanometre boyutunda olan içi boş yapılardır. Karbon, elmas ve grafit gibi kristalin, siyah karbon ve pirokarbon gibi amorf formlarıyla teknolojik materyaller arasında önemli bir yere sahiptirler. Karbon nanolifleri grafit yapılı bir silindirdir. Bunun ötesinde karbon nanotüpleri iyi mekanik özelliklere sahiptir, çelikten 100 kat daha güçlü ve 6 kat daha hafiftir. Bu yüzden geleceğin yüksek performanslı liflerini oluşturabilir (Kozanoğlu 2006).

Nanolifler ise mikrondan daha küçük çapa sahip lifler olarak adlandırılabilirler (Kozanoğlu 2006). Basit donanımlar ile imalat yapılabilmesi ve üretimleri için az enerji gerektirmesi nanolifleri cazip hale getirmektedir.

Nanoliflerin üretilmesi için en uygun yöntemin elektro üretim yöntemi olduğu daha önceki bölümlerde belirtilmişti. Bu yöntem ile oluşturulabilecek materyallerde kullanılan polimer çeşidinin çok fazla oluşu, çok çeşitli malzeme üretimine olanak sağlar. Bunun sonucu olarak bu yöntem ile üretilmiş nanoliflerin kullanım alanı da oldukça geniş olacaktır. Elektro üretim işlemi ile üretilen nanoliflerin uygulama alanları Şekil 2.9'da özet olarak verilmiştir.

Bunun yanında nanoliflerden oluşturulan yapıların, birim ağırlıkta sağlanan yüksek alan özelliği, yumuşak tutumu, iyi mukavemet/ birim ağırlık özelliği ve mikroorganizmalara ve ince parçacıklara bariyer oluşturması gibi özellikleri, nanoliflerin birçok alanda kullanılmasının başlıca sebepleridir. Bu avantajlar nanoliflerin bir çok endüstri alanına rahatlıkla girebilmesine ve kendisine potansiyel kullanım alanı sağlamasına izin vermektedir.

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



Şekil 2.9 : Nanolif uygulama alanları

Tekstil giysilerinde nanoteknoloji kullanılarak kazandırılan önemli özellikler çizelge 2.2’de sıralanmıştır (Kozanoğlu 2006). Tekstil ve nanoteknoloji alanlarında yaşanan gelişmelere paralel olarak günümüzdeki giysiler yeni fonksiyonlar kazanmıştır. Bu fonksiyonların içinde hem nanolif kullanılarak kazandırılan özellikler hem de diğer nano uygulamalarla kazandırılan özellikler birlikte tartışılmaktadır (Erkan ve Erdoğan ve Kayacan 2005).

Çizelge 2.2 : Tekstil giysilerinde nanoteknoloji kullanılarak kazandırılan önemli özellikler

Giysi kullanım konforu	Antimikrobiyal, Koku gidericilik, Vücut iklimi düzenleme, Kolay temizlenme (Kir tutmazlık).
------------------------	--

Vücut sağlığı koruma	Anti statik giysiler, UV ışınlardan koruma, Parfümlü giysiler, Tıbbi koruyucu Giysiler, Manyetik alanlara karşı koruma,
İletişim ve bilgi teknolojileri	Giyilebilir elektronik, GPS sistemleri, Fotovoltaik giysiler,
Güvenlik ve dış etkilere koruma	Kendinden ışıklı giysiler, Bebek elbiseleri,

Çizelge 2.2 : Tekstil giysilerinde nanoteknoloji kullanılarak kazandırılan önemli özellikler (devamı)

2.2.2.1 Nanoliflerin Kompozit Uygulamaları

Nanolif teknolojisi oldukça küçük ve hafif ürünler oluşturabilmesi, kompozit endüstrisinde yaygın kullanımına olanak sağlamaktadır (İnt.Kay.7). Özellikle kevlar, karbon, cam gibi mühendislik lifleri kompozitlerde güçlendirme olarak kullanılırlar (Kozanoğlu 2006).

Bu güçlendirmelerle kompozitler;

1. Yüksek elastik modülü, ve
2. Mukavemet / ağırlık oranı önemli özellikler kazanırlar.

Nanolifler bazı malzemelerin mikro liflerinden daha iyi mekanik özellikler gösterir ve bu da kompozitlerde süper yapısal özellikleri artırır. Bunun yanında nanolifle güçlendirilmiş kompozitler geleneksel mikrolifli kompozitlerde görülmeyen artı bazı niteliklere sahiptir. Mesela matris ile lif arasındaki yansıma indekslerinde bir fark var ise, oluşan kompozitte ışık dağılması yüzünden saydam olmayan bir yapı olur. Fakat bu sınırlamadan görünen ışığın dalga boyundan daha küçük çaplı lifler kullanılarak kaçınılabılır (Kozanoğlu 2006).

Şu anda çalışılan nanolifli kompozitlerin önemli bir kısmı karbon nanolifler veya güçlendirilmiş nanotüplerdir. Bu nanolifler veya nanotüpler elektro üretim kullanılarak yapılamazlar. Bu konu ile ilgili çalışmalar pek çok gözden geçirme makalesine özetlenmiştir (Huang and Zhang and Kotaki and Ramakrishna 2003). Ancak, elektro üretim yöntemiyle yapılan polimer nanolifler kompozit malzeme uygulamalarında birkaç araştırmacı dışında kullanılmamıştır.

Kim ve Reneker (Huang and Zhang and Kotaki and Ramakrishna 2003), (Kozanoğlu 2006). PBI (polybenzimidazole) elektrospun nanoliflerini epoksi ve kauçuk matrislerde güçlendirme amaçlı araştırmalar yapmışlardır. PBI polimeri nonwoven kumaş olarak elektro üretilmiş ve sıvı sülfürik asitle maruz bırakıldıktan ve diğer işlemler uygulanarak kompozit malzeme elde edilmiştir. Örneklerin normal testleri yapıldıktan sonra lif içeriği artırıldıkça epoksi nanokompozitin Young modülüsü ve çatlak direnci marjinal bir şekilde artmaktadır fakat çatlama enerjisi önemli bir şekilde artmaktadır. Fakat kauçuk nanokompozit için, Young modülüs on kat ve yırtılma direnci de iki kat lifle dolmamış kauçuk malzemeye oranla daha fazladır. Bergshoef ve Vansco, poliamid 4.6 nanoliflerini kullanarak epoksi matris ve nonwoven zar içeren bir nanokompozit üretmişlerdir (Kozanoğlu 2006). Elektro üretimden sonra, zarlar etanol ile yıkanır ve oda sıcaklığında atmosferik basınçta kurutulur ve daha sonra seyreltilmiş resin için damlama yoluyla epoksi resin doyurulur. Daha sonra kompozit film oda sıcaklığında muhafaza edilir.

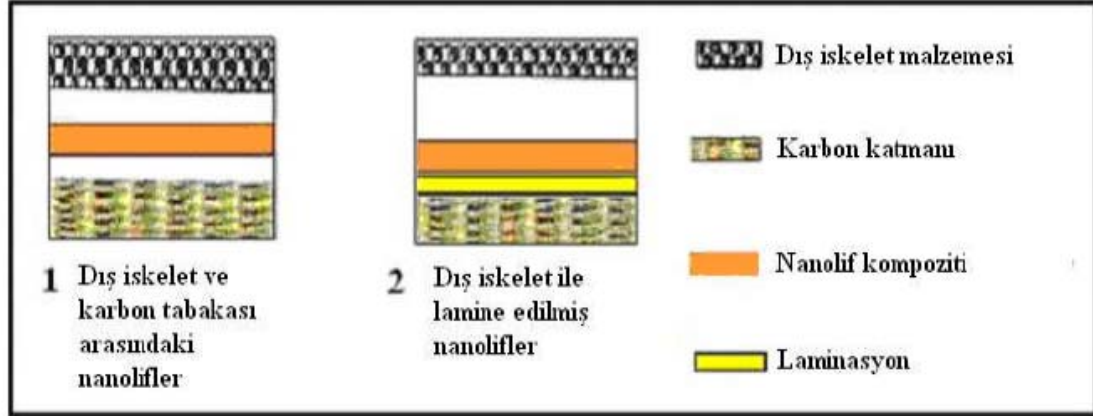
Sertliğin ve mukavemet geliştirmelerinin yanı sıra, araştırmacılar kompozitlerin diğer mekanik özelliklerini modifiye etmek için elektro üretilmiş ultra ince nanolifleri kullanmaya çalışmışlardır. Mesela bu liflerin çok yüksek yüzey hacim oranlarından dolayı bu lifler yüksek performanslı kompozit kaplamasının ara kaplama sertliğini geliştirmek için kullanılır. Dzenis ve Reneker (Kozanoğlu 2006) tarafından yapılan patent çalışmasında kaplamalar arasına polimer nanolif uygulayarak delaminasyon direncini artırmaktadırlar. Onlar PBI nanoliflerini kaplamalar arasına sererek kat kalınlığını ve ağırlığı artırmadan laminasyon işleminin daha kuvvetli olmasını

sağlamışlardır. Nanolif tül bendindeki liflerin inceliği ise yaklaşık 300-500 nm'dir. Şekil 2.10'da nanolif kompoziti kullanılmış bir kumaş tasarımı örneği verilmiştir.

Bir başka örnekte (Kozanoğlu 2006), 30-200 nm'lik poliamid 4.6 nanoliflerinden oluşmuş epoksi kompozitlerde karakteristik bir transpanlık göstermişlerdir .Bunun sebebi ise lif çaplarının görülen ışığın dalga boyundan küçük olmasıdır.

Kompozitlerin yanı sıra karbon nanolifleri de uygulama alanları bakımından önemli bir yere sahiptir. Yine karbon nanolifleri de gaz ve sıvılardan küçük parçaları ayırmak için filtreleme uygulamalarında, yüksek sıcaklığa dayanıklılık, yarı iletken ve uçak gereçlerinde ısı malzemesi olarak,küçük elektronik eşyalarda, şarj edilebilir pillerde ve süper kapasitörlerde kullanılmaktadır (Kozanoğlu 2006).

Polimer nanolif kompozitleri,kimyasal ajanlara,mikro damlalara, biyolojik aerosollere , radyoaktif tozlara ve benzeri maddelere karşı korumayı artırıcı rol oynar (İnt.Kay.8). Kompozit yapının sağlamlığı ve performansı malzemenin yapısına bağlıdır.



Şekil 2.10 : Nanolif katmana sahip kompozit kumaş tasarımı

2.2.2.2 Filtrasyon Uygulamaları

Filtrasyon pazarının 2020'de 700 milyar ABD Dolar'ına çıkması beklenmektedir. Filtrasyon için kullanılan fibrilli materyallerin avantajları yüksek filtrasyon

verimlilikleri, düşük hava dirençleridir. Filtrasyon verimliliği lif inceliği ile yakından alakalıdır ve filtre performansını belirleyen en önemli özelliktir (Kozanoğlu 2006).

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

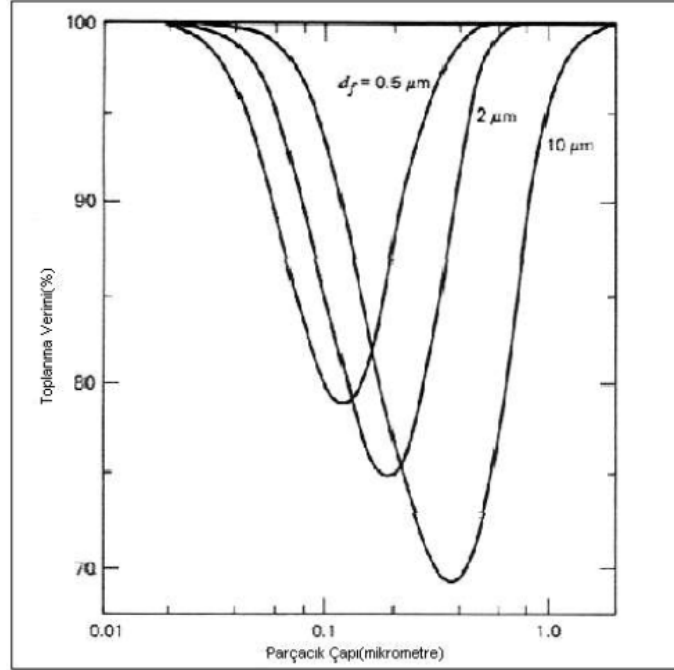
İnce partiküller ($<0,3 \mu\text{m}$ boyutunda olanlar) nanolif yapılarında kolaylıkla tutulabilirler ve filtrasyon verimliliğini geliştirebilirler (Kozanoğlu 2006). Nanolifler ile elde edilen kumaş yapısı 100 nm'den daha küçük parçacıkları veya damlacıkları sıvıdan veya gazlardan uzaklaştırabilir. Bu da nanoliflerin filtrasyon amaçlı kullanımını sağlar (Erkan ve Erdoğan ve Kayacan 2005).

Nanolif uygulamaları uzun filtre ömrü ve yüksek tutuş kapasitesi nedeniyle tercih edilmektedir (Grafe and Graham 2003). Azalan lif çapı filtreyi daha dolgun hale getireceğinden akışa karşı koyan çarpma ataletleri ve engel olma isteği artacak, bu yüzden partiküller daha sık yakalanacaktır.

Endüstride bütün filtre yapıları temiz hava sağlamak için kullanılır. Bu filtre yapılarının yaklaşık $0,5 \mu\text{m}$ boyutunda yağ parçacıklarını tutması gerekir. Elektro üretim yöntemi ile mikrondan daha küçük çapa sahip olan lifler elde edildiği için bu parçacıkların uzaklaştırılması kolaydır (Kozanoğlu 2006). Şekil 2.11'de toplama verimi (%) ile parçacık çapı arasındaki bağıntı verilmiş olup ince çapa sahip filtre malzemelerinden daha yüksek verim elde edildiği görülmüştür.

Yakın zamandaki bir Amerikan patenti, nanolifli nonwoven bir tabaka ve taşıyıcı malzeme tabakasından oluşan çok tabakalı bir toz filtreleme çantasının icadını duyurmuştur. Yine nanoliflerin kullanıldığı maden araçlarının hava filtrelemesinde kullanılan bir filtre malzeme kabini yapılmıştır (Kozanoğlu 2006). Polimer nanolifleri elektrostatik olarak yüklenebildiği için filtreleme verimini artırmak için basınç farkında bir artma olmadan parçacıklar elektrostatik çekim ile tutulurlar. Bu bağlamda elektro

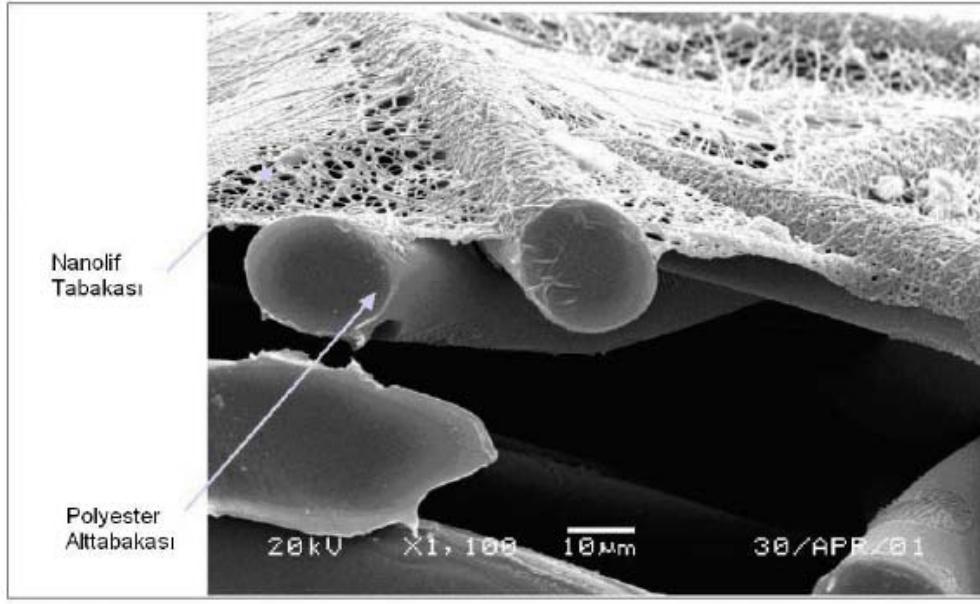
Üretim tekniği tek basamakta hem nanolif üretir hem de liflerin elektrostatik olarak yüklenmesini sağlar. (Kozanoğlu 2006).



Şekil 2.11 : Filtreleme işleminde parçacık çapı ile toplanma verimliliği arasındaki ilişki (Kozanoğlu 2006).

Filtrasyonda geleneksel amaçların dışında nanolif membranlar kullanılarak özellikle özel polimerlerin kullanılmasıyla kimyasal ve biyolojik ajanlara karşıda filtreleme yapılabilir. Şekil 2.12’de bir filtre tülbendi görünmektedir. Filtrelemede nanotlbentler kullanılmasından dolayı ne kadar ince lif, o kadar ince ağ demektir. İnce nanotlbent geleneksel metodlarla filtreye aktarılamaz. “Zemin tabaka” denilen lif tabakası kullanılır. Ezmeye, seri üretime, kullanım dayanımına ve bazı örneklerde temizlemeye uygun yapıda tabakalar kullanılır. Zemin tabaka, filtreye mekanik özellikler sağlarken, filtre performansı ağ sayesinde.

Yapılan deneylerde bu numunenin sadece poliester spunbond filtre kumaşına göre 2.5 kat daha çok toz kütlesi tuttuğu grlmştr. Bu toz tutma kapasitesinin artmasındaki gelişim lif çapının azalmasına yani yüzey alan/birim ağırlık oranının artmasına bağlıdır (Kozanoğlu 2006).



Şekil 2.12: Spunbond poliester dokusuz yüzey üzerine yerleştirilmiş nanoliflerden oluşan filtre (kozanoğlu 2006).

Filtrasyon uygulamalarında, nanoliflerden oluşturulmuş dokusuz yüzeylerdeki elyaf boyutları ve birim ağırlıktaki (g) yüzey alanı (m^2) çizelge 2.3’de verilmiştir.

Çizelge 2.3: Farklı elyaf çaplarından oluşmuş dokusuz yüzeylerin birim ağırlıktaki yüzey alanları

Lif Tipi	Lif Çapı (μm)	Birim Ağırlıktaki Yüzey Alanı (m^2/g)
Nanolif	0,05	80
Spunbond	20	0.2
Melt Blown	2.0	2

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

Endüstride bütün filtre yapıları temiz hava sağlamak için kullanılır. Bu filtre yapılarının yaklaşık boyutunda yağ parçacıklarını tutması gerekmektedir. Elektro üretim süreci ile mikrondan daha küçük çapa sahip olan lifler elde edildiği için bu partiküllerin uzaklaştırılması kolaydır (Kozanoğlu 2006).

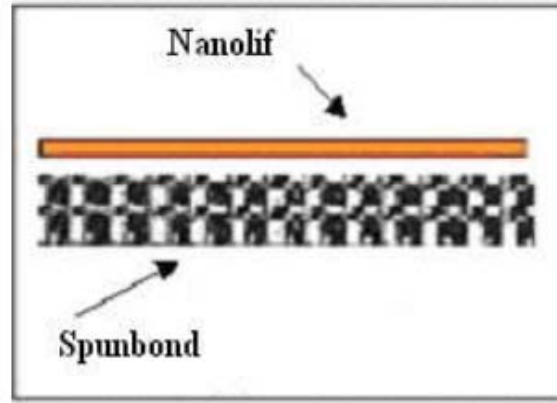
E-Spin Teknolojileri şirketi, aktifleştirilmiş karbon nanolifinden oluşturulmuş bir prototip üretmiştir. Bu prototipte, PAN tabanlı nanolifler elektro üretim yöntemiyle oluşturulmuştur. Daha sonra bu tülbentler sağlamlaştırılmış, karbonize işlemine tabi tutulmuş ve aktifleştirilmiştir. Bu aktifleştirilmiş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

Elektro üretim yöntemiyle üretilmiş nanoliflerden oluşan tülbentler çok özel filtrasyon uygulamalarında da kullanılmaktadır. Donalson, gaz tribünleri, kompresörler ve jeneratörler için elektro üretim ile üretilmiş poliamid elyaflarını bir araya getirerek, filtreleme malzemesi oluşturmuş ve bu malzemeleri pazarlamıştır. (Bakınız Şekil 2.13)



Şekil 2.13: Nanolif kullanılarak üretilmiş hava filtresi (Kozanoğlu 2006).

Nanoliflerden oluşturulmuş filtre malzemelerinde, spunbond (SB) veya meltblown (MB) tülbentleri, nanotülbenti filtrasyon verimliliğini arttırırken, mekanik mukavemetin, stabilizasyonun, kat oluşturmaının sağlamasında kullanılır. (Bakınız Şekil 2.14)



Şekil 2.14: Spunbond ve nanolif tülbentinden oluşturulmuş dokusuz yüzey

2.2.2.3 Biyomedikal Uygulamaları

Son yayınlara göre, biyoteknoloji ve tıptaki nano yapıdaki materyallerdeki payının, 2015 yılında 180 milyar Amerikan Doları seviyesinde olacağı tahmin edilmektedir (Reneker and Chun 1996)

Biyolojik açıdan insan doku ve organları nanofibrinli yapıda bulunurlar. Kemik, diş, kallojen, deri ve kıkırdak dokuyu örnek olarak verilebilir. Tümü nanometre ölçeğindeki fibrinli yapılardır. Bundan dolayı nanoliflerin şimdiki araştırmalarında onların biyo mühendislik alanındaki uygulamalarına yöneliktir (Kozanoğlu 2006).

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

Multi-jet elektro üretim yöntemini kullanarak biyolojik olarak bozulan nanofibrilli nonwoven tülleri polivinilalkol ve selüloz asetat kullanılarak yapılmıştır. Bu tüller filtre ve Biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır (Kozanoğlu 2006).

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

Bu problemi çözebilmek için bir deneme yapılmıştır. Özel bir gümüş kompleksinden beklenen daha iyi bir iyon salınımı ve daha iyi bakteriyel yok etme özelliğidir. Yapılan deneylerde kompleksin iyi bir bakterial yok etme özeline sahip olduğu gözlemlenmiştir. Fakat gümüş kompleksinin gümüş iyonunu bırakması çok hızlı olmuş ve ayrılan iyonlar hemen katılışp iyi bir iyonlaşma işlemi gerçekleşmesini engellemiştir. Dolayısıyla gümüş kompleksinin tek başına kullanımı pek çok pratik uygulamada mümkün olmamıştır (Kozanoğlu 2006).

İyonların gümüş kompleksinden ayrılmasını yavaşlatmak için gümüş kompleksi electro-üretim ile elde edilmiş Tecophilic lifleriyle kapsüllenmiştir. Tecophilic bir çeşit termoplastik-alifatik poliüretan ve kendi ağırlığının 1.5 katı kadar nem çekebilme özelliğine sahiptir. Gümüş kompleksi bu polimerin içinde olduğu taktirde polimerin yüksek hidrofil özelliği sayesinde düzgün bir iyonlaşma işlemi gerçekleşecektir. Ayrıca, tecophilic polimeri yara üzerinde sabit bir nem oranı sağlayacak ve yaranın iyileşmesini hızlandıracaktır. Bu amaçla polimer ve gümüş kompleksi etanol içerisinde homojen karışım oluşturacak şekilde çözölmüş ve oluşan karışım elektro üretime tabi tutulup gümüş kompleksi kapsüllenmiş lifler elde edilmiştir. Lifler incelendiğinde 20 nm çapında gümüş parçacıklarını içerdikleri görölmüştür. Elde edilen gümüş parçalıklı polimer lifleri antimikrobiyal testlere sokulmuş ve yaygın olarak kullanılan gümüş nitrat ve gümüş sulfadiazine (SSD) gibi maddelerle karşılaştırılmıştır. Sonuçlara göre; gümüş kapsülleyen lifler, gümüş nitrat ve SSD'ye nazaran daha iyi bir bakteri yok etme etkisine, çok daha az gümüş metali kullanarak ve daha iyi bir iyon salınımı sağlayarak ulaşmışlardır (Kozanoğlu 2006).

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

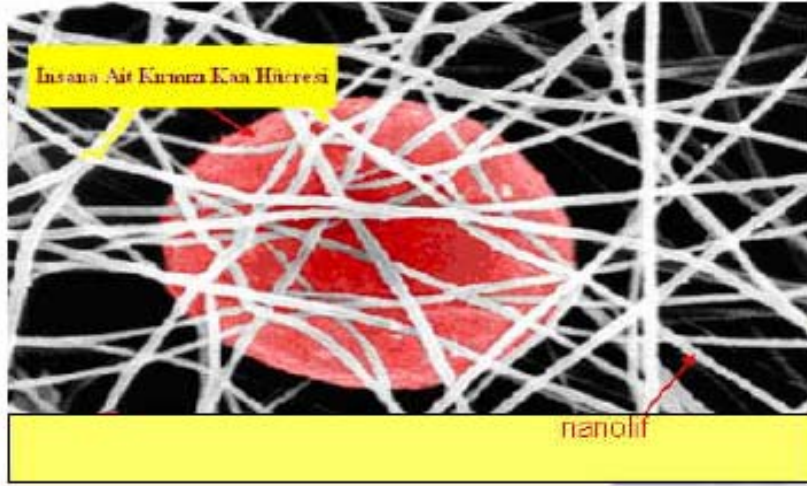
Tıbbi Protezler

Kan damarları, göğüs gibi yumuşak doku uygulamalarının pek çoğu için elektrostatik çekim ile üretilen nanolifler önerilmektedir. Yine biyolojik uyuma sahip nanolifler sert doku protezi üzerine ince gözenekli film şeklinde yerleştirilebilirler ve insan vücudu içine implante edilebilirler.

İlaç Dağıtımı

Polimer nanoliflerle ilaç dağıtımının temeli hem ilaç hem de ihtiyaç duyulduğunda taşıyıcı yüzey alanının çoğaltılması ile parçacıkların çözünme hızının artırılması prensibine dayanır. Nanolif ve kann hücresinin boyutlarını şekil 2.15 de görülebilir. Nanolif ürünlerin içerisine yerleştirilmiş olan ilaç çeşitli yapılarda bulunabilir; (Kozanoğlu 2006)

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



Şekil 2.15: Kırmızı kan hücresi ile nanoliflerden oluşmuş tülbentin boyutsal karşılaştırması (Kozanoğlu 2006)

Yara Örtücüler

Nanolifler insanın derisindeki yara ve yanıkların tedavisinde kullanılabilir. İnsan yarası sürekli akıntılar üreten bir hüviyete sahip olduğundan, bu tarz liflerin gözenekli yapıya sahip olmaları büyük avantaj sağlar. Böyle bir yüzey yaranın kurumasını önlerken, yaranın akan sıvısını dışarı alınmasını ve tabaka altında birikmemesini de sağlar. Bunlara ilaveten, mükemmel oksijen ve hava iletimi, enfeksiyon yapıcı bakterileri engellemesi gibi önemli özelliklere sahiptir. Belli özelliklerle hemostatik aletler için tasarlanabilir. Elektrik alan yardımıyla biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerin ince lifleri yaralı yüzey üzerine doğrudan spreyledir veya püskürtülür (Şekil 2.16). Yüzey üzerinde bir fibrili tabaka oluşturur. Bu da yaraların iyileşmesine yardımcı olur, normal cilt büyümesini geliştirir. (Kozanoğlu 2006)



Şekil 2.16: Yara örtücü olarak kullanılan nanoliflerin uygulanması

Geleneksel yöntemle yapılan tedavi sonrasında iz kalırken, bu uygulamadan sonra iz kalmaz. Dokusuz yüzey nanolif yapılarından yara örtücü olarak kullanılanların gözenek boyutları 500nm ve 1µm arasındadır. Bunlar yarayı bakteri nüfuziyetine karşı korur, parçacık yerleşmesini engeller. 5-100 m² /g civarında olan yüksek yüzey alanı değerleri de sıvı emilimi için oldukça verimlidir .

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

Elektro üretim ile elde edilmiş lifler direkt olarak insan derisine toplanabilir. Ve ağ yüzeyin şekline göre kendisini deri yüzeyine konforlu bir şekilde toplayacaktır. Yara örtücü olarak kullanılan polimerlerin başında kitin polimeri gelmektedir . Kitin, antibakteriyel, antimetstatik, ve antiosteoroprotik ajanı olarak aktiftir. Kitin insan enzimleri varlığından biyolojik olarak parçalandığından zehirli olmadığına ve insan vücuduna faydalı olduğuna dair bir çok bilimsel kanıt bulunmaktadır. (Bakınız ABD patentleri; Unitika Ltd. Japon: USD48322404,1990; US4431601, 1984) son zamanlarda Chitomed projesi çerçevesinde, kitinin bir esteri olan ve lif film olma özellikleri

barındıran, insan vücuduna biyolojik olarak uygunluğu ve organların iyileştirilmesinde desteklendiği bilinen dibütrilkitin (DBC) sentezi geliştirilmiştir. Bu nedenle özellikle derideki yanıklarda DBC polimeri yara örtücü malzeme olarak kullanılmaktadır. DBC polimerinden fil eldesi için son kullanılan yöntem olarak elektro üretim metodu önerilmektedir. Elektrik alanı ile lif çekimi tekniğinin kullanılması tülbendi oluşturan liflerin enine boyutlarını iki kat azalmasına olanak tanır. Bu boyutların nanometre bölgesine inmesi demektir.

Cilt Bakım Ürünleri

Şu anki cilt bakım maskeleri, kremler, merhemler veya losyonlar şeklinde uygulanmaktadır. Bunların uygulanması sırasında, göz, burun gibi hassas bölgelere migrasyonu kullanıcıya zarar verir. Nanolifler cilt iyileştirici, temizleyici olarak ve diğer tıbbi özellikleri sağlayacak şekilde hiçbir katkı maddesi içermeyen cilt bakım maskesi olarak uygulanır. Gerekli polimer elektro üretim işlemi ile üretilir ve nanolifler elde edilir. Bu nanolif yapılı cilt bakım maskesi yüksek yüzey alanı sayesinde daha verimlidir, cilde maddenin transfer hızı yüksektir.

Doku Şablonu

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

İnsan vücudundaki doğal matrisin biyolojik fonksiyonlarını ve yapısını taklit edebilmek için sentetik matrislerin ve yapı malzemelerinin ideal tasarımı gereklidir. Bu da doku mühendisliği ve biyomateryallerin uygulama alanına girer. İnsan hücreleri çok küçük çaplarda lif şeklinde yerleşebilirler. Bu açıdan nano ölçekli fibrinli yapılar hücrelerin tohumlanması, büyümesi ve migrasyona uğraması için optimum şablonlardır. Hücreler

bu şablonlar üzerine depolanır ve hızla çoğalır. Doku mühendisliğinde yeniden üretilbilir ve biyolojik olarak uyumlu üç boyutlu yapılar hücre büyümesi için biyomatris kompozitlerinde çeşitli dokuların onarımı ve yer değiştirilmesinde kullanılır.

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

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

1. Yüksek su buharı geçişi,
2. Geçirgenlik,
3. Yüzey rahatlığı,
4. Bakteri koruyuculuktur

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

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

2.2.2.4 Elektriksel ve Optik Uygulamalar

Tekstil kumaşlarının iletkenliğini geliştirme konusunda yapılmış ilk yaklaşım mekanik tellerin ve ince metalik bantların kullanılmasıdır. Metalik teller kumaş yapısı içerisine bir a gibi örtülürler ve kumaşa gerekli elektriksel iletim özelliğini kazandırır. Elektrik iletkenliğine sahip polimerlerden nanolifler üretilmesi pek çok avantajı beraberinde getirmiştir. İletken nanoliflerin küçük elektronik aletlerin veya makinelerin imalatında kullanımı söz konusudur. Elektrodun yüzey alanı ile elektro kimyasal reaksiyon hızı orantılı olduğu için iletken nanoliflerden yapılmış membranların yüksek performanslı bir pil geliştirmede gözenekli elektrot olarak kullanılması oldukça uygundur. İletken membranlar elektrostatik dağılma, korozyon koruması, elektromanyetik engelleme gibi çeşitli uygulama alanları için potansiyel teşkil ederler .

2.2.2.5. Savunma Uygulamaları

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

Askeri uygulamalarda iz bulma işlemi için nanosensörlerden, çeşitli kontroller için nano elektroniklerden, hafifliğin gerektiği platformlar için nano kompozitelerden faydalanır. Nano-ölçekli materyallerle genel bilgisayara bağlı iletişim aletleri yapılabilmektedir.

Bunlar kafaya yerleştirilebilmekte, bileğe takılabilmekte ve gömlek apoletleri içerine btnleştirilebilmektedir. Bu şekilde savunma alanında kullanılmak üzere askeri üniformalara kullanıcı destekli bilgisayar yerleştirilebilmektedir .

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

(şekil 2.17)



şekil 2.17: Askeri amaçlı robot yapımı (Toran 2005)

2.2.2.6 Tarım Uygulamaları

Nanoliflerden oluşmuş tlbent ile kaplanmış bitkiler zararlı kimyasallara ve böceklere karşı korunmuş olur . Aynı zamanda bu nanoliften oluşmuş tabaka sayesinde bitkiye, daha önceden nanoliften oluşmuş tülbente enjekte edilmiş gübrenin zamanla sağılması da sağlanabilir.

2.2.2.7 Uzay Uygulamaları

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

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

2.2.2.8 Diğer Uygulamalar

Elektro üretim ile üretilmiş nanoliflerin diğer potansiyel kullanım alanları arasında;

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

2.3 Elektroeğirme Yöntemi

Elektroeğirmeyi anlayabilmek için polimer fiberlerin üretimindeki mekanizmayı inceleyebiliriz. Geleneksel büyük çaplı fiberler kalıbın içerisindeki polimer eriyiğinin kalıptan dışarıya doğru çekilmesiyle üretilir. Gergin haldeki polimer eriyiği fiber iplikleri oluşturmak üzere kuruyacaktır. Buna benzer şekilde elektroeğirme akışkanın (polimer eriyiği veya çözeltisi) kalıptan çekilmesiyle olur. Ancak geleneksel çekme metodlarındaki gibi polimer eriyiğini kalıptan dışarıya doğru iten dış bir mekanik kuvvetin yerine elektrik akımı, potansiyel farkı olan toplayıcıya germe kuvveti

sağlaması için, akışkana uygulanır.Yeterince yüksek voltaj oluşturulduğu zaman polimer çözeltisi damlacığından polimer çözeltisi fiskiyesi oluşacaktır. Çözeltideki polimer zinciri düğümleri elektroğirme fiskiyesinin ayrılmasını engelleyecektir. Hem geleneksel fiber üretiminde hem de elektroğirme metodunda kullanılan polimer eriyiği atmosferde fiberi oluşturmak için soğur ve katılaşıp iken, polimer çözeltisinin elektroğirme polimer fiber oluşturmak için katılaşıp polimer çözücüsünün buharlaşması esasına dayanır.

Birçok farklı polimer çeşidi ve başlangıç kimyasalı fiber oluşturmak için elektrosprin edilebilir, çünkü elektroğirme polimer akışkanın çekilmesidir. Kullanıma bağlı olarak malzemeler elektrosprin edilebilir, örneğin polimer ve polimer nano fiber kompozitler elektroğirme yöntemi ile doğrudan üretilebilir .Diğer malzemeler örneğin seramikler ve karbon nanotüpler üretimi elektrosprin edilmiş fiberlerden sonra da işlem gerektirir.

2.3.1 Elektro Üretim Yönteminin Tarihsel Gelişimi

Elektro üretim işlemi yeni bir teknoloji değildir. Bu işlem 1600 lü yıllarda, William Gilbert'in manyetizma üzerine çalışmalarını sürdürürken tesadüf bir şekilde elektro-manyetizmanın sıvılar üzerine etkisini gözlemlemesiyle ortaya çıkmıştır (Kataphinan 2004). Çalışmasında bir su damlasını elektriksel olarak kuru bir yüzeyden belli bir mesafede bir koni biçiminde çekildiğine işaret etmiştir. İşte bu elektro spray ve elektro üretim işleminin tarihinin başladığı noktadır (Kozanoğlu 2006).

1882 'de Lord Rayleigh, elektrik yüküne sahip damlaların elektro- üretim sırasında gösterdiği düzensiz hareketler üzerinde çalışmıştır (Kozanoğlu 2006). Rayleigh yalıtılmış yüklü bir damlacağın karalılığı üzerine teorik bir çalışma yaptı ve yükün kararlılığını sağlayan yüzey geriliminin üstünde bir değer aldığında damlacığın karasız bir hale geldiğini ve parçalanmanın gerçekleştiğini tahmin etmiştir. Elde ettiği sonuçlara göre damla üzerine etkiyen iki kuvvetten biri elektrik kuvveti, diğeri ise elektrik kuvvetine tam zıt yönde damlayı etkileyen yüzey gerilimi kuvvetidir. Elektrik kuvvetinin yüzey geriliminden kaynaklanan kuvveti yendiği anda ise damla ince jetlere

ayrılarak akmaya başlar (Kozanoğlu 2006). Aynı zamanda damlanın düze ucundan çıkması için gerekli maksimum yükü de hesaplamıştır. Bu olay için kritik nokta denklemini ise

$$q^2 = 64\pi^2 \epsilon_0 \gamma a^3 \quad (2.1)$$

olarak vermiştir.

Burada;

Q : damla üzerindeki yük,

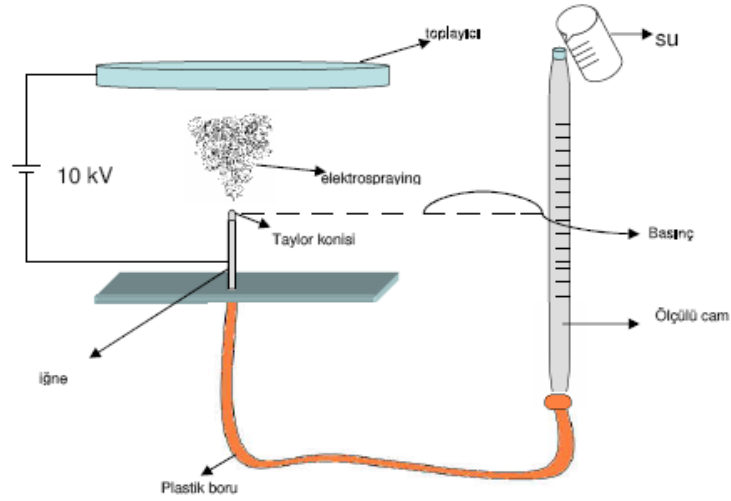
ϵ_0 : serbest uzayın iletkenlik sabiti,

γ : damlanın yüzey gerilimi,

a : damlanın çapıdır (Rangkupan 2002).

1914 yılında Zeleny, damla ucundaki (meniscus) elektrik yükü yoğunluğunu basınçlı sıvı kolonunun yüksekliğine bakarak tespit etmiştir. Burada, elektrik yüklü damla ucunun elektrik alan sayesinde mekanik bir kuvvet uygulayarak sıvı kolonunu yükselteceği varsayılmıştır. Ayrıca Zeleny damla ucunda meydana gelen deformasyonları da incelemiş ve 1915 yılında da damladan jete geçiş durumunu incelemiş ve Lord Rayleigh ile aynı sonuçları elde etmiştir. Düşük moleküler ağırlığa sahip bir sıvı kullanarak püskürme olayını (spray olgusu) fotoğraflarla desteklemiştir (Kozanoğlu 2006). Bu fotoğraflardan anlaşılan ise alkole göre daha yüksek yüzey gerilimine sahip olan suyun damladan jete geçiş konumuna gelebilmesi için alkole nazaran yüksek bir gerilime ihtiyaç duyduğudur. 1917 yılında ise Zeleny, ilk defa elektriklenmiş sıvı yüzeylerinin hızlı elektro hidrodinamik çarpmasını gözlemlemiştir. Gözlemin sonucunda oluşan spreyn çözücünün yapısının, yüksek voltajın ve borunun ucundaki sıvı basıncının bir fonksiyonu olduğunu belirlemiştir .

Zeleny'nin çalışmış olduğu deney düzeneğinin bir benzeri Şekil 2.18'de gösterilmiştir.

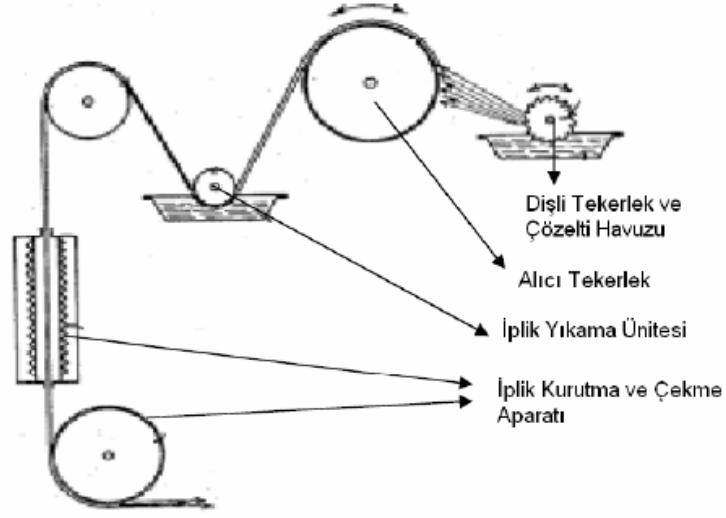


Şekil 2.18 : Zeleny deney düzeneği

Elektro üretim yöntemiyle lif üretimi hakkındaki ilk patent 1934 yılında Anton Formhals (US Patent ,1-975-504) tarafından alınmıştır. Formhals'ın icadı sıvılar üzerindeki alan kullanımı ile suni ve sentetik filament üretiminin bir tarsiymıydı (Desai 2004). Formhals, polimer filamentlerinin üretimi için elektrostatik kuvvetin kullanıldığı bir sistem geliştirdi. Selüloz asetatın polimer çözeltisi elektrik alana maruz bırakıldı. Çözelti selüloz asetatın etilen glikol de çözünmesiyle hazırlanmıştır. Zıt kutuplara sahip elektrotlar arasında yol alan polimer çözeltisinden filamentler elde edildi. Elektrotlardan biri çözeltisine içerisine konurken diğeri de hareketli toplayıcıya monte edildi. Elektrik yüklü lifler hareketli plaka üzerinde toplandı. (bakınız şekil 2.19) Bu işlem için gerekli gerilim çözeltinin yapısına bağlı idi ve bu yapıyı ise esas olarak polimerin moleküler ağırlığı ve viskozitesi belirlemekteydi. Küçük deliklere sahip şırıngalar metal alaşımların delinmesiyle elde edildi. Şırınga uçlarının şekilleri düzensiz akış problemlerini engelleyecek şekilde tasarlandı ve bu uçlar uniform ve hafif eğimli yuvarlak çapraz kesitlere sahipti (Kozanoğlu 2006). Formhals patentinde gereken potansiyel farkın çözeltinin özelliklerine bağlı olduğunu, bu özelliklerin ise polimerin moleküler ağırlığı ve viskozitesi gibi parametreler olduğunu ifade etmişler.

Potansiyel fark olarak 5-10 kV uygulamıştır. 1939 da sistem şırınga ile toplayıcı arasındaki mesafenin ayarlanabildiği gibi bir şekilde tekrar tasarlandı.çünkü mesafe kısa tutulduğu takdirde çözücünün tam olarak buharlaşmaması sebebiyle lifler birbirlerine ve

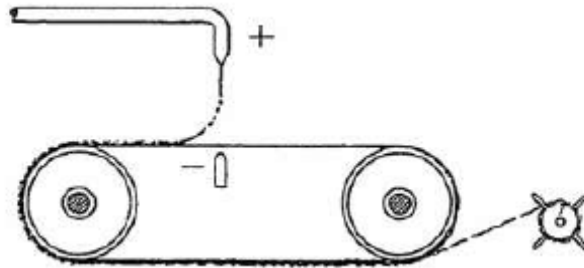
plakaya yapışma eğilimi göstermekteydi. Hareketli toplayıcı plaka sayesinde liflerin tamamen kurumasına imkan tanıyacak mesafe sağlanabiliyordu (Kozanoğlu 2006).



Şekil 2.19 Formhals deney düzeneği (Mohan 2002)

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

Gladding (Kozanoğlu 2006) daha istikrarlı bir üretim yapabilmek amacıyla elektro üretimi kullanarak yeni bir sistem geliştirdi. Bu sistemde liflerin toplanması için sürekli bir konveyör bant kullanıldı. Bu bant iki elektrot arasından geçip, oluşan lifleri toplayıp taşımaktaydı. Elektro üretim için geliştirilen bu sistem Şekil 2.20’de gösterilmiştir.



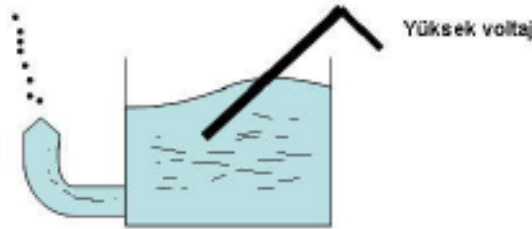
Şekil 2.20 : Gladding deney düzeneği

1941’de elektrik alan ile ince lif üretim tekniği Childs tarafından elektrostatik üretim olarak adlandırılmıştır .

Wilson ve ekibi elektrik alan içerisindeki sabun baloncuklarının patlama hareketlerini incelediler. Bu deneyde, sabun baloncuğu bir plaka üzerine konulmuş ve diğer bir plaka ilk plakanın biraz uzağına ve üstüne gelecek şekilde yerleştirilmiştir. Üstteki plakaya gerilim uygulanmış ve oluşan elektrik alanının artırılmasıyla baloncuğun uzayarak şekil değiştirmeye başladığı gözlemlenmiştir. Bu hareketi gösteren baloncuk için denge denklemleri hesaplanmıştır (Kozanoğlu 2006).

Macky, çapları 0,085-0,26 cm arasında değişen su damlalarının elektrik alan içerisindeki davranışlarını incelemiştir. Elde ettiği sonuçlar Wilson ‘un kine benzerdir. Bu sonuçlara göre; elektrik alan artırıldığında su damlası uzamaya başlar ve kararsızlığın oluştuğu bir sınır değerden sonra filamentler damladan kopmaya başlar.

Vonnegut ve Neubauer 1952 yılında çapları yaklaşık 0,1 mm olan elektrikle yüklü damlalar elde etmeyi başardılar.Çalışmaları sonucunda Şekil 2.21’deki elektrostatik fiskiye



Şekil 2.21 : Elektrostatik fiskiye

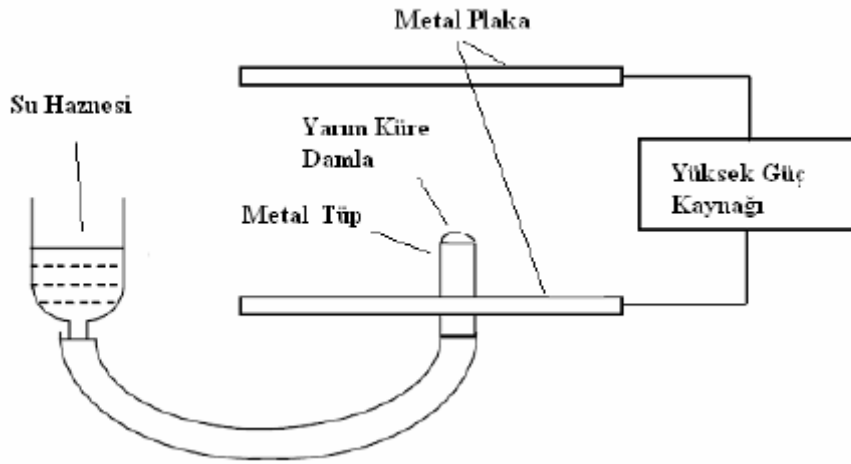
Şekil 2.21’deki sistemin çalışabilmesi için suyun dolduğu kabın ana kısmının su seviyesi borununkinden biraz yukarıda olmalıdır. Bu kaba, yüksek gerilim uygulandığı

taktirde borunun ucundan küçük damlacıklar çıkacaktır. Damlacıklardan oluşan bu jet eğer paralel beyaz ışık demetine maruz bırakılırsa renklendiği görülecektir ve bu da jeti oluşturan damlacıkların çapının yaklaşık 1 mikron olduğu ve damlacıkların uniform olduğunu ispatlamaktadır. Damlacıkların boyutları uygulanan gerilim ile değişmektedir (Kozanoğlu 2006).

Drozin deneylerinde birçok sıvı kullanmış ve bu sıvıları da 0-12 kV aralığında yüksek gerilimlere tabi tutmuştur. Uygulanan gerilim düşük tutulduğunda damlalar oluşurken gerilimin artırılması üzerine damlalar uzamış ve nihayetinde de kararlı bir jet halini almıştır. Gerilim artırılmaya devam edilirse önce küçük jetler oluşmaya başlamış ve ardından ince damlalardan müteşekkil bir bulut, oluşan 3 ya da 4 jete eşlik etmiştir. Yüksek voltajlarda ise küçük jetler kaybolmuş ve yerlerini çok ince damlacıkları barındıran bir damlacık bulutuna bırakmıştır (Kozanoğlu 2006).

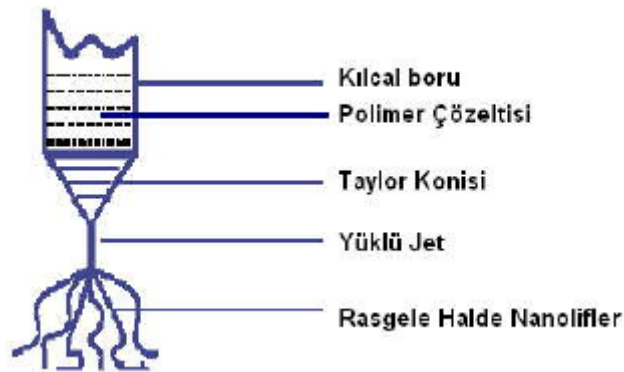
Wachtel ve ekibi elektrostatik yöntemi kullanarak emülsiyon parçacıklarını hazırladılar. Bu yöntemle yağın su içinde mono-dispers bir emülsiyonu elde edilmiş oldu. Elde edilen damlacık parçacıklarının çapları 0,5 ila 1,6 mikron arasında idi (Kozanoğlu 2006).

1960'lı yıllarda Taylor tarafından yapılan çeşitli çalışmalarda,elektriklenmiş sıvıların temel teorik prensipleri açıklanmıştır .Bu çalışmalardan bir tanesinde, iki sıvı arasındaki koni ara yüzün elektrik alan içerisinde dengede olduğu gösterilmiştir (Kozanoğlu 2006). Elektrik alan etkisi altında sıvı yüzeyi yüklenir ve karşılıklı yüklerin birbirlerini itmesi ile dış bir kuvvet oluşur. Eşik değerini geçtikten sonra elektrostatik kuvvetle, sıvı damlacığı bir koni şeklini alır ve fazla yükler koninin ucunda oluşan yüklenmiş jetten dışarı çıkar. Taylor, elektriksel kuvvetin yüzey gerilimine eşit olduğu bu kritik noktada koni oluştuğunu ve bu koninin yarım açısını 49,3 derece olarak tahmin etmiştir. Bu tahminleri yaptığı deneylerle uygunluk göstermiştir. Taylor'ın deney düzeneği şekil 2.22 'de verilmiştir.



Şekil 2.22 : Taylor deney düzeneği (Mohan 2002)

Taylor tarafından geliştirilen teoride (Mohan 2002), bir elektrik alan içindeki viskoz damladan ince liflerin oluşması, elektriksel kuvvetler tarafından yüklenen sıvı yüzeyindeki maksimum kararsızlıktan dolayı gerçekleştiği açıklanmıştır. Yüksek voltajlarda küresel bir damla oluşur ve kritik noktada viskoz damlanın yarı küresel şekli bozularak jet oluşumundan önce koni şeklini alır.(Şekil 2.23) Koni ucundan taban çizgisi arasında alfa 50 derecede yarı dikey açı vardır.(Şekil 2.24) Elektriksel kuvvetlerin etkisi altında, viskoz akışkanın yüzey kıvrımlığı değişir. Bu sırada yüzey gerilimi elektriksel kuvvetlere karşı koyan tek kuvvettir.



Şekil 2.23 : Taylor konisi oluşumu ve liflerin dağılımı

Maksimum kararsızlık halindeki kritik voltaj (V_c) değerin denklemleri, Taylor tarafından 1969 da verilmiştir (Mohan 2002).

$$V_c^2 = 4(H^2/L^2) * (\ln(2L/R) - 1.5) * (1.3\pi RT) * (0.09) \quad (2.2)$$

Burada ;

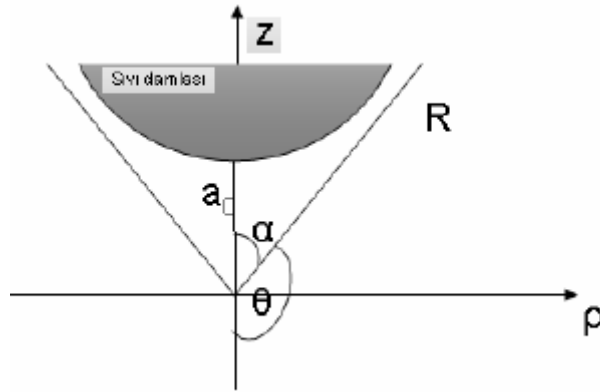
H: elektrotlar arası mesafe (cm),

L: kılcal borunun uzunluğu (cm),

R : Kılcal borunun yarı çapı (cm) ve

T: yüzey gerilimi (dyne/cm) dir.

Jet içindeki akış alanı ,jet eksenini boyunca uzunlamasına (extensional) bileşkeye sahip bir hız değişimi (gradient) gibi olacaktır. Uzunlamasına hız değişimi (ikinci tür kararsızlıktan kaynaklanan benzer yüklerin birbirini itmesi) çok ince lif oluşumu ve polimer zincirlerinin uzamasında çok verimli olarak bilinir. Bunun yanında, elektrostatik uzamaya sebep olan uygulanan voltajın artmasıyla liflerin çapı azalır (Mohan 2002).

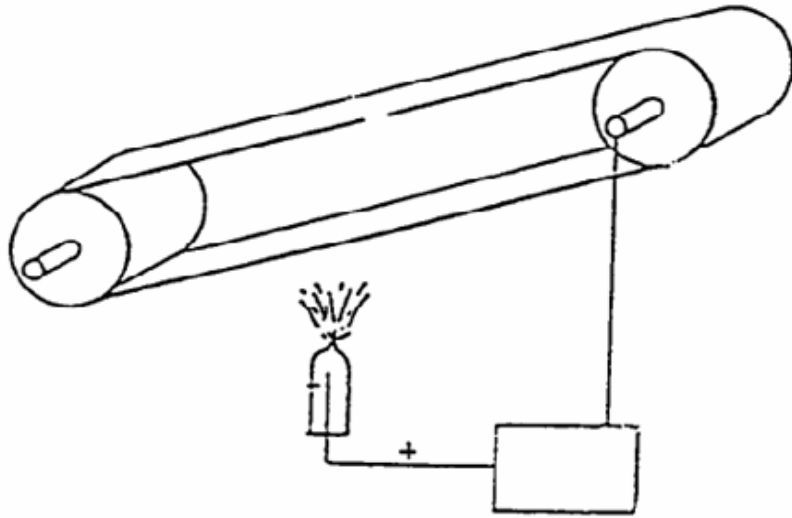


Şekil 2.24 : Taylor konisinde oluşan yarı konik açısı

Hendricks ve Schneider (Mohan 2002) iletken bir damlacık için yüzey gerilimi ve elektrik kuvvetinin etkisindeki denge durumunu hesaplamıştır. Kritik voltaj değeri için bir formül geliştirmişlerdir.

$$V=300\sqrt{20\pi TR} \quad (2.3)$$

1966'da Simons, elektro üretim için yeni bir sistem geliştirdi ve patentini aldı. Bu deneyde kullanılan iki elektrottan pozitif yüklü olan çözeltinin içine batırılırken diğeri de toplayıcı plakaya yapıştırıldı. Lifleri üreten sistem ve liflerin üzerinde toplandığı plaka şekil 2.25'de gösterilmiştir. Bu yöntemle çok hafif ve ince nonwoven yapılar elde edilmiştir. Kullanılan çözeltiler ise, metiletil keton içerisinde poliüretan ve metil klorür içerisinde polikarbonattır. Ulaşılan sonuçlar ise şöyledir; düşük vizkoziteli çözeltiler daha kısa ve ince lifler üretirken daha yüksek vizkoziteye sahip çözeltilerden daha sürekli lifler elde edilmektedir (Kozanoğlu 2006).



Şekil 2.25: Simons deney düzeneği

1964'te Doyle'un gözlemlerine göre; elektrik kuvveti belirli bir sınır değere ulaştığı anda solvent molekülleri elektrikle yüklü damlacıktan buharlaşarak uzaklaşır ve damlacık üzerindeki yüzey yük yoğunluğu arttığı için damlacığı parçalara ayrılmaya başlar. Bu ayrışma yüklü damlacığın çok sayıda küçük damlacıklara bölünmesi şeklinde olur (Kozanoğlu 2006).

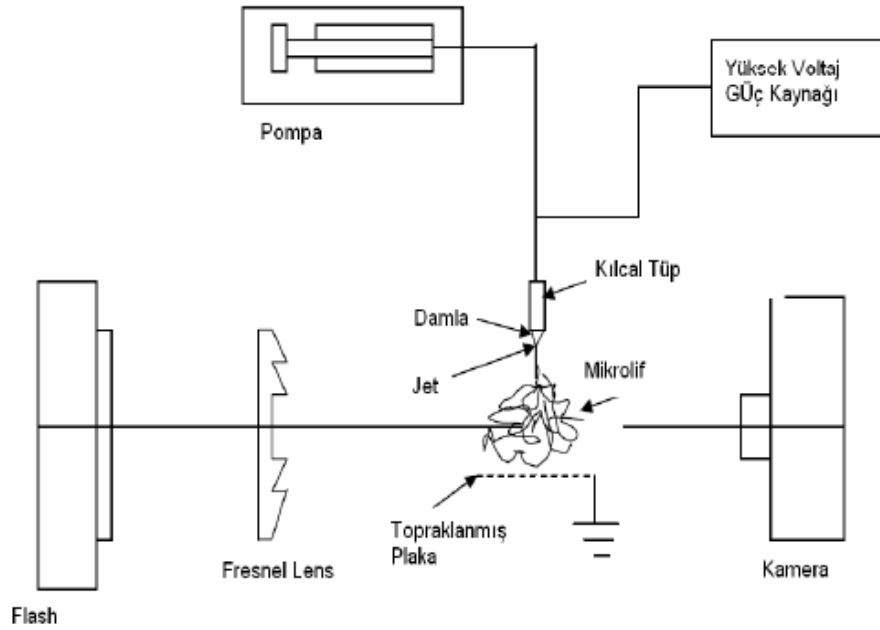
1968’de Erin ve arkadaşları, çapları 90 ila 150 µm arasında değişen uniform yapıdaki yüklü sodyum nitrit parçacıkları elde ettiler (Kozanoğlu 2006).

1971’de Baumgarten elektro üretim yöntemiyle akrilik polimerlerden 0.005-1.1 µm çaplarında, sürekli bir şekilde, lifler üreten bir cihaz geliştirmiştir. Dimetilformamid içerisinde zlmş poliakrilonitril polimeri elektro üretime tabi tutulmuş ve çözeltiye 5 - 20 kV arasında gerilim uygulanmıştır. Bu deneyde, lif çapı, çözelti viskozitesi, jet uzunluğu, debi ve ortam gazı arasındaki ilişkiler incelenmiştir. Lif çapının çözelti viskozitesiyle ve jet uzunluğu ile doğru orantılı olduğu anlaşılmaktadır. Jet uzunluğu ise, jetin oluşmaya başladığı yer olan damla ucu ile kararsız dalgalanmanın başladığı nokta arasındaki mesafe olarak tanımlanabilir. Debinin lif çapına etkisi küçüktür. Ortam gazının etkisi ise nem oranına bağlıdır. Kuru havada damlacık kurumaya meyilli iken nemli havada % 12.5 ‘lik derişime sahip çözeltiden elde edilen lifler tamamen kurumaz ve toplama plakası üzerinde birbirine yapışır.

Helyum ortamda deney yapılırsa akış başlamayacaktır. Çünkü akışın başlayabilmesi için gerekli gerilim değeri 2500 volttan başlamaktadır. Ayrıca Baumgarten elektro üretimdeki hızın 275 – 380 m/sn hızlarına ulaştığını ki bu hızların havadaki ses hızına yakın değerler olduğunu belirtmiştir (Kozanoğlu 2006).

1970’lerin sonuna doğru Baumgarten, PE ve PP eriği ve parafin içinde PP zeltisi kullanmıştır. Bu gösteriyor ki elektrostatik üretim yöntemiyle damlacıklar yerine ince liflerde oluşabilmektedir. Baumgarten Dupont’ta çalışırken elektro üretim yöntemiyle üretilen akrilik liflerinin oluşumunu yüksek hızda fotoğraflama tekniği ile görüntüleme işlemini yapmıştır (Mohan 2002). (şekil 2.26)

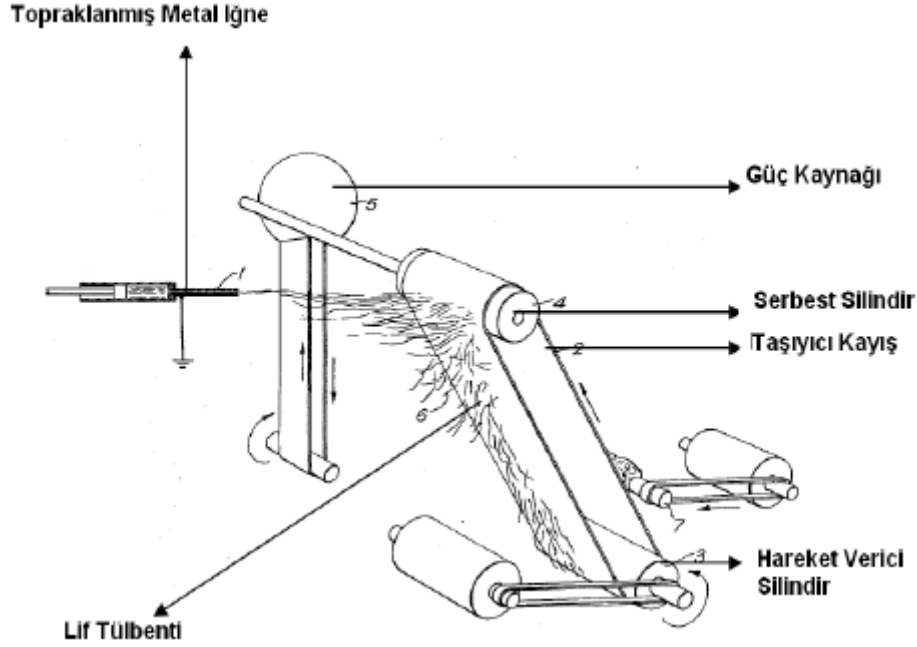
Baumgarten elektro üretim işleminde jetin çapının belli bir elektrik alan gücünde minumuma ulaştığını ve elektrik alan gücünün artmasıyla jet apınında arttığını göstermiştir. Bunun sebebi olarak ise kılcal boru ucundaki polimer besleme oranının elektrik alan gücünün artmasıyla arttığını belirtmiştir.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



Şekil 2.26: Baumgarten deney düzeneği

1977’de Martin ve ekibi elektro üretim yoluyla organik polimerlerin lif ağını elde ettiler (Mohan 2002). Böylece Martin ve ekibi fibrilli tülbenti icat etmiş oldular. İki veya üç boyutlu organik malzemelerin liflerinden oluşan tıbbi malzemelerde kullanılmak üzere elektro üretim yöntemiyle lif ağı oluşturmışlardır. Kullandıkları organik malzemeler PTFE süspansiyonu, poliüretanlar, polivinilalkol, polivinilpirolidon ve polietilenoksitdir. Sıvı çözeltileri topraklanmış şiringa ucuna beslenerek elektrostatik yöntemle lif ağları üretmiştir. Bu işlemde güç kaynağı hareketli taşıyıcı kayışlar ile metal iğne arasına uygun bir mesafede konuşmuştur. Burada kayış sistemi iletken değildir ve lifler bu kayışlara toplanır. Potansiyel fark olarak 20 kV kullanılmış ve toplayıcı ile hareketli bant arasındaki mesafe 5-35 cm arasında değişmektedir. (Şekil 2.27) Üretilen ağ sargı bezi olarak kullanılabilirdi. Üretilen ağın çok ince ve küçük liflerden yapılmış olması pek çok avantaj sağlıyordu. Mesala, ağ çok ince boşluklara sahipti ve yüksek bir yüzey alanı oluşturuyordu. Eğer bu sargı ıslanabilir bir polimerden yapıldığı taktirde, yaradan dışarı çıkan kan ya da serum sargıya nüfuz ederken kolayca pıhtılaşır ve çok sayıda ince yarık sayesinde sargının yüzey alanının da yüksek olması ile pıhtılaşma kolay bir şekilde gerçekleşmişti. Bu sargılar ara yüzeyi ile atmosfer arasında yeterli oksijen ve su buharı geçişini sağlayacak derecede delikli yapıya sahiptir.

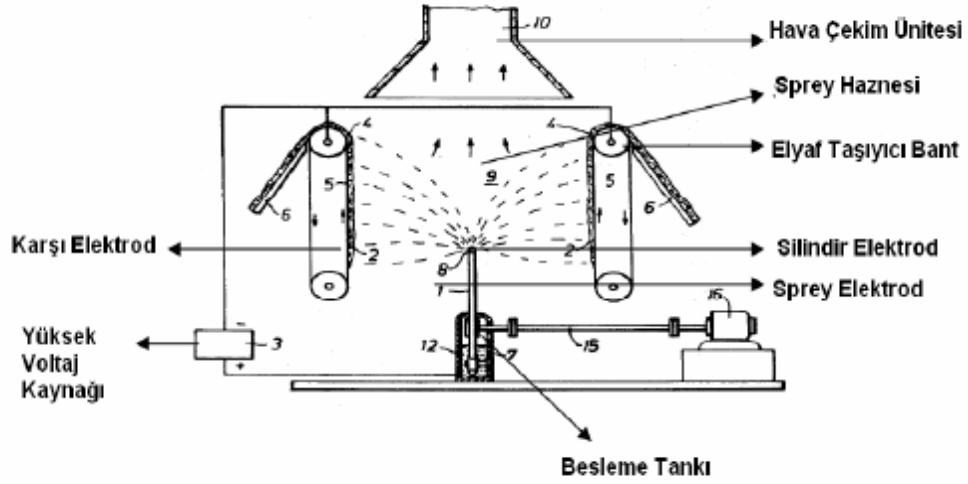
Ayrıca sargıların altına veya üstüne antiseptik ya da yara iyileştirici malzeme yüzeyleri konulabilir (Kozanoğlu 2006).



Şekil 2.27: Martin deney düzeneği

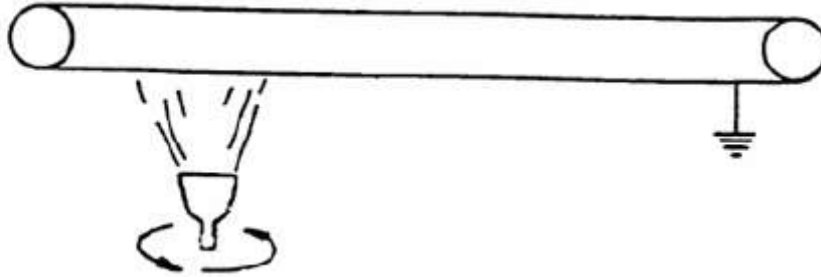
1978’de Simm ve ekibi elektro üretim ile elde ettikleri lifleri hava filtresinde kullanmışlardır. Tekstil makinelerin da liflerin kullanılmasıyla elde edilen havalar bir gaz akışında mevcut olan tozların filtrelenmesinde kullanılmıştır. Filtrasyon verimliliği ise lif çapına ve gözenek oranına bağlıdır. Filtrelemedeki bir diğer önemli husus ise liflerin sahip olduğu elektriksel yüklerin yine yüklü toz parçacıklarını çekebilme kabiliyetidir. Çünkü yüklü tozların yine yüklü lifler üzerine yapışması beklenmektedir. Liflerin havlar yapılırken sürtünme ile elektriklenmesi sağlanır. Bu anlatılan sistemin daha yüksek verimliliğe sahip olması istenilirse; daha ince lifler kullanılmalı ve liflerin sahip olduğu yükler daha stabil hale getirilmelidir. Klasik üretim metotlarında genelde 10-20 mikron arası lifler elde edilmektedir. Deneylerinde Simm’in amacı, elektrik yüklerini kullanarak çok ince lifler elde edip bunları havlara yerleştirmek idi. Hav olarak kullanılacak liflerin eldesi için deneylerde kullanılan şu çözümler; polistren-metilenkrolit, polikarbonat-metilen krolit ve poliakrilonitril-dimetilformamid olarak belirlenmiştir. Elektro üretim ile üretilen liflerin filtrasyonda hav olarak kullanılmasıyla

0.5 mikron boyutlara sahip parçacıklar filtre edilebilmiştir (Kozanoğlu 2006). Simm'in deney düzeneği de şekil 2.28 'de gösterilmiştir.



Şekil 2.28 Simm deney düzeneği (Mohan 2002)

1980'de Fine ve Tora üst kısmı açık bir kabın içine polimer yerleştirdiler ve elektro üretim işlemini Şekil 2.29 gibi gerçekleştirip patentini almışlardır.

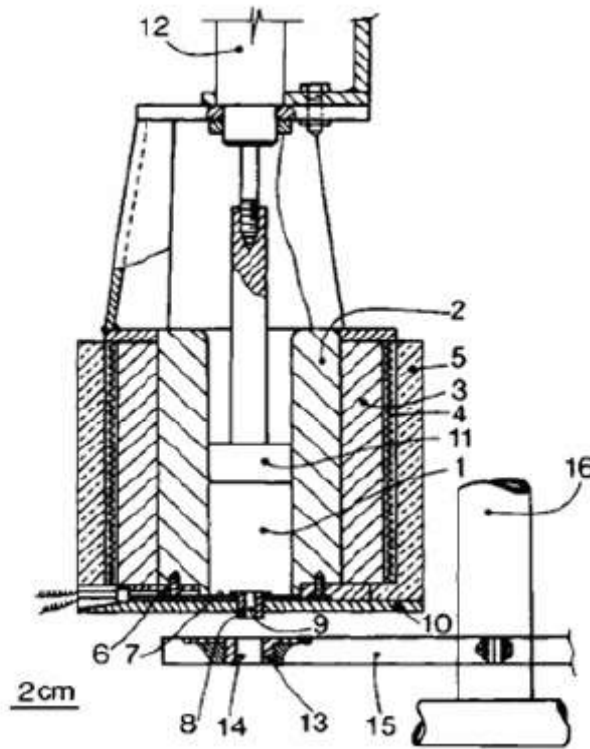


Şekil 2.29: Fine ve Toranın deney düzeneği

Yapılmış olan bir başka çalışmada, termoplastik elastomerik poliüretan polimeri uçucu bir çözücünün (tetrahidrofuran) içinde çözülerek bir kabın içine beslenmiş ve merkezkaç kuvveti sayesinde kabın kenarlarına doğru yayılmıştır. Kaba elektrik gerilimi uygulandığında çözelti yüzeyinde bir elektrik alan oluşur ve kabın kenarlarındaki

polimer kısımlardan jetler oluşmaya başlar. Kabin üzerinde ki bant ise belirli bir hızda ilerlemektedir. Bandın alüminyum bir film ile kaplanmış olmasının yanında polimere etki eden merkezkaç ve elektrik kuvvetleri sayesinde jetler halinde banda yapışan lifler elde edilmiştir (Mohan 2002).

1981’ de Lorrando ve Manley, poletilen ve polipropilen gibi çabuk kristalleşebilen termoplastik polimerlerin elektrik alan kuvvetleri altında çekimi ile bu polimerlerin sürekli lif eldesi üzerinde çalışmışlardır .Bu üretim deneyinde kullanılan malzemeler ise MFI değeri 2 olan polietilen ve MFI değeri 0,5 olan polipopilendir. Çoğu denemelerde polimerler eriyik halinde kullanılmış fakat polietilen bazen parafinde çözülerek çözelti halinde kullanılmıştır (Kozanoğlu 2006).



Şekil 2.30: Lorrando ve Manley deney düzeneği

Şekil 2.30’da termoplastik polimerlerden lif üretim sisteminin düzeneği görülmektedir.

Şekildeki kısımlar;

1. Dikey silindirik hazne,
2. Silindirik haznenin çelikten yapılmış yapılmış duvarları,
3. Duvarın etrafı iyi bir ısı iletkenliği için alüminyum ile sarılmış
4. Elektrikli ısıtıcı
5. Elektrikli ısıtıcı etrafında sarılı asbestos ceket,
6. Haznenin içinde sıcaklığı ölçmek ve kontrol etmek amaçlı termokuple,
7. Haznenin alt ucu,
8. Çıkarılabilir paslanmaz çelik düze,
9. Düze ucu,
10. Aparatın altının ısıya yalıtılması için asbestos kaplama,
11. Eriyiğe basınç sağlamak için gereken piston,
12. Hava silindiri ,
13. Metal plaka,
14. Polimer akış deliği (aperture),
15. Elektrik iletmeyen kol,
16. Mesafe ayarı için dikey olarak ayarlanan dönen mil.

Elektrik bağlantıları düze ile metal plaka arasına yapılmıştır. Bu deneyde DC güç kaynağı kullanılmıştır. Uygulanan voltaj asılı duran sıvının üstesinden gelerek eriyik polimerinden jet elde etmek için yeterince fazladır (10-23 kV) maksimum voltaj kısa mesafede elektriksel yük boşalmasına neden olacağından sınırlandırılmıştır. Aradaki mesafe 1-3 cm arasında değişmektedir. Pratikte uygulanan gerilimler 3-8 kV arasındadır (Kozanoğlu 2006).

İşlem de hazne polimer ile doldurulup yeterli sıcaklığa çıkartılmıştır. Denge sağlandığında piston hareket ederek düzenin ucunda yarım küre şeklinde durması gereken sıvı için basınç uygulanmaktadır. Bu sırada düze ucu ile metal plaka arasına yeterli potansiyel uygulanır. Potansiyelin kademeli olarak yükseltilmesiyle damla deformasyona uğrayarak koni şeklini almaya başlar ve elektrik alan yönünde uzar. Kritik voltaj değerine ulaştığında, statik denge bozularak polimer eriyiği koni ucundan

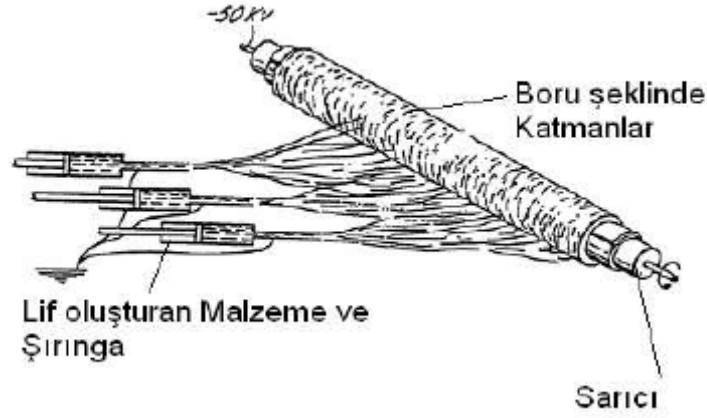
ince bir jet halinde çekilmeye başlar. Düzenin çıkışından kısa bir mesafede polimerin kristalleşmesi olur ve sürekli lif oluşur. Çizelge 2.4’de polimer sıcaklıkları ve düze çapları verilmiştir. Lif delikten geçerek dönen bir bobine sarılır (Kozanoğlu 2006).

Çizelge 2.4: Polimer sıcaklıkları ve düze çapları

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

Bu yöntemle elde edilen liflerin yapısı çekimsiz yada az oryantasyonlu poliolefin liflerinin yapısına benzer, yani klasik üretim metotlarıyla üretilen liflerle anı özellikler sağlanmış olur. Manley çalışmalarında gerilimin lif çapına etkisini de göstermiştir. Hem polietilen hem de polietilen lifleri incelendiğinde elektrik alanının artmasıyla lif çapının azaldığı gözlemlenmiştir. 220 °C de sarımsız üretilen liflerin çapları 200 °C’ dekilere nazaran daha küçüktür. Üretimde mekanik sarımın kullanıldığı işlemlerde elde edilen liflerin çapları da sarımsızlara göre daha küçüktür. Şırınga ucundaki deliğin çapının etkisi ise bu işlemde önemsenecek derecede azdır. Lif çapı genel anlamda uygulanan elektrik alana, ortam sıcaklığına ve eriyiğin viskozitesine bağlıdır. Lif özellikleri X-ışını difraksiyonu ve mekanik testlerle karakterize edilmiştir. Üretilen liflerin X-ışını düzenleri göstermiştir ki, uygulanan elektrik alan ve sarım hızı arttırıldığı taktirde lif içindeki halkalı yapılar kısmi bir çekimle yay yapılarına dönüşmüştür. Böylece, hafif de olsa lif eksenine göre bir oryantasyon sağlanmış ve başlangıç modülünün altında değerler elde edilmiştir (Mohan 2002).

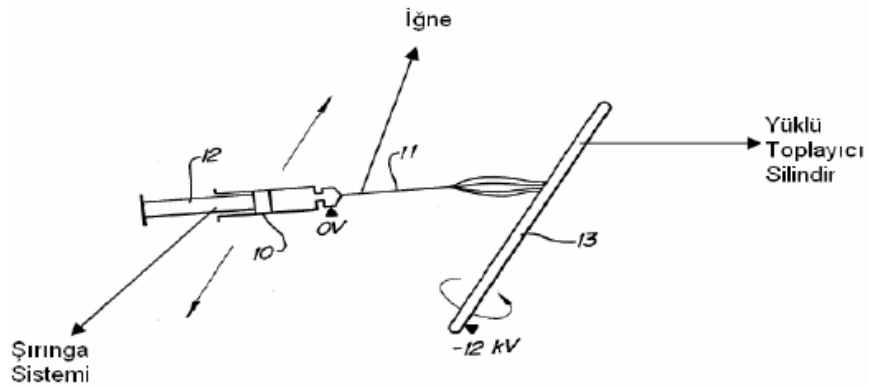
1982 de Bornat, bir silindir üzerine takılıp sökülebilir bir tabaka sarmıştır ve bu mekanizmayı elektro üretimde kullanmıştır (Mohan 2002). Şekil 2.31 de bu sistem gösterilmiştir. Bu sistemde de ana süreçler öncekilerle aynıdır. Bornat, bu işlemde poliüretanın kullanılmasıyla elde edilen tüp yapılarının suni kan damarları ve idrar kanalı olarak kullanılabileceğini iddia etmiştir. Elektro üretim yönteminin kullanılarak suni vasküler doku nakli yapılarının elde edildiği başka patentlerde vardır.



Şekil 2.31: Bornat deney düzeneği

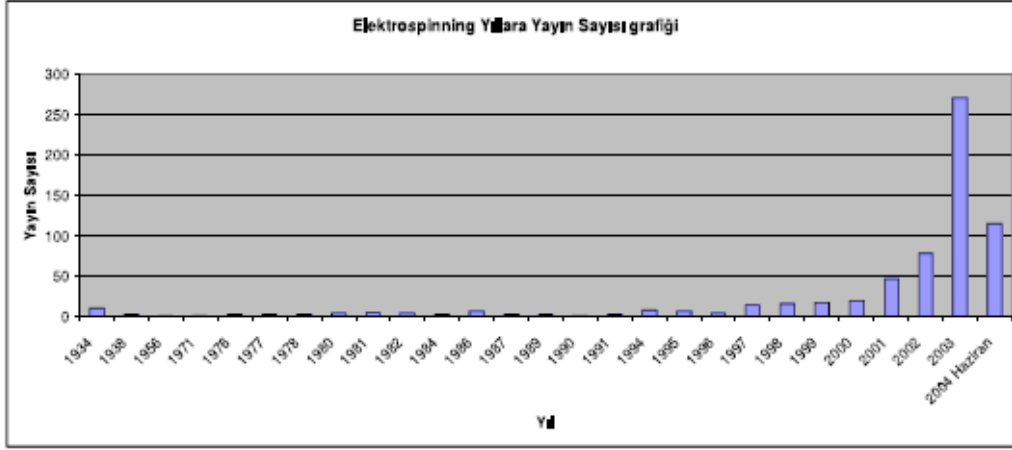
Bornat' ın deneylerinde kullandığı malzemeler biyolojik bakımdan kabul edilir polimer maddeleridir. Bunlar; poliüretanlar, politetrafloretilen, termoplastik olan polimerlerden poliamidler, poliakrilonitril, suda çözünebilen polimerlerden ponivinilalkol, polivivilprolidon ve polietilenoksittir (Mohan 2002). Ayrıca Bornat 1982 ve 1987 yıllarında birer patent almıştır (Mohan 2002).

1985 yılında How poliüretandan sentetik damar üretimi için bir proses tanımlamış ve patentini almıştır (Mohan 2002). Sistemin çalışma prensibi (Şekil 2.32) önceki çalışmalara benzemektedir. Diğer sistemlerden ayrılan özelliği, toplayıcı silindir üzerine negatif 12 kV lık bir potansiyel uygulanarak 2000 ila 20000 rpm dönüş hızıyla dönmesidir. Bu damarın tek yönde kuvvet taşıma özelliğini (anizotropi) kazandırmaktır.



Şekil 2.32: How deney düzeneği (Mohan 2002).

1990'lı yılların ortalarına doğru Reneker ve grubunun (Kozanoğlu 2006) elektro üretim işlemi üzerine çalışmaya başlamasıyla bir çok araştırmacı da bu konu üzerine yoğunlaştı. Bu tarihten sonra yayınlanan makaleler ve tezler giderek arttı ve bu konuyla ilgili Sci-Finder araştırma veri tabanında 2004 Hazirana kadar yayınlanan yayınların sayısını ve yıllarını veren grafik Kataphinan (Kozanoğlu 2006) tarafından hazırlanmış ve şekil 2.33'de gösterilmiştir.

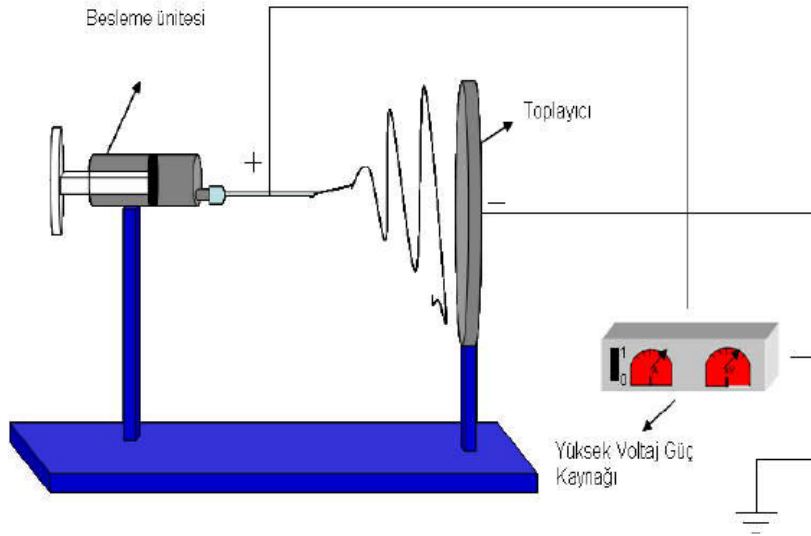


Şekil 2.33: Elektro üretim işlemi hakkında Dünyada yapılan bilimsel yayınların yıllara göre değişimi

2.3.2 Elektroegirme Yöntemi Nedir?

Elektrospinning yöntemiyle üretilmiş bir çok lif vardır (Sung Wook and Young and Sung-Seen and Tae Young and Yong Lak and Seung Goo 2007), (Tekmen ve Süslü ve Cocen 2008), (Zhang and Ding and Gao and Yang 2008), (Huajun and Thomas and Yang 2006).

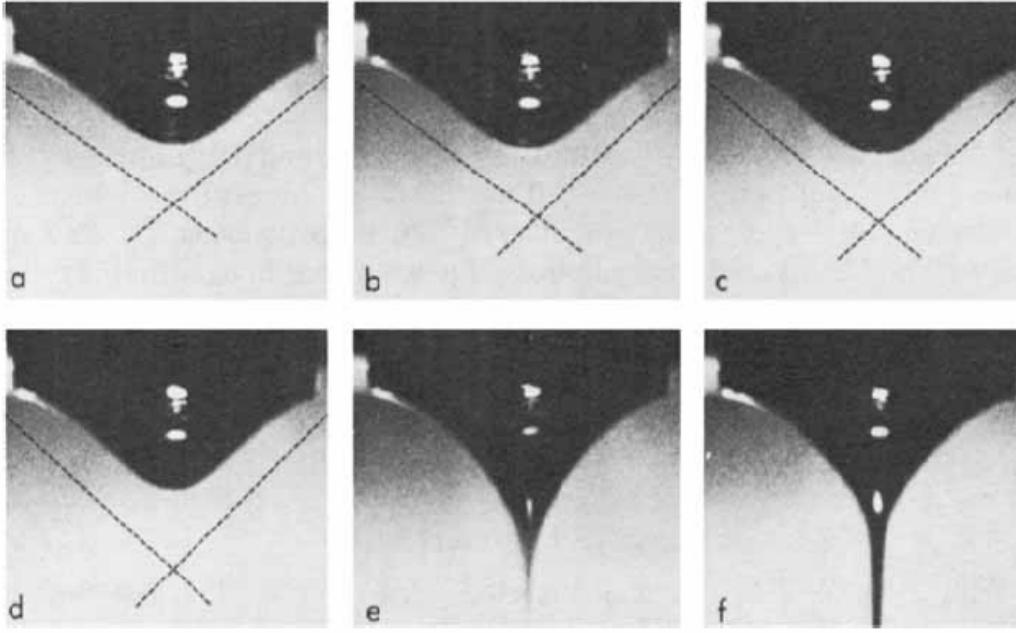
Polimer esaslı nanoliflerin üretimi için en etkin yöntem electrospinning (elektro eğirme) yöntemidir. Electrospinning, akışkanlar dinamiği, polimer kimyası, temel fizik, elektrik fiziği, makine ve tekstil mühendisliği disiplinlerini barındıran multidisipliner bir yöntemdir. Electrospinning yöntemi için gerekli deney düzeneği (Şekil 2.34) temel olarak önemli üç parçadan oluşmaktadır.



Şekil 2.34: Basit bir elektrosinning düzeneği

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

Bu teknikte, polimer uygun bir çözücünde çözülür veya ısı ile eritilir, ucunda küçük bir delik bulunan cam bir pipetin veya şırınganın içine yerleştirilir. Daha sonra polimer çözeltisi/eriyiği ile pipetin açık ucunun karşısındaki bir toplayıcı levha arasında 50 kV'a kadar gerilim uygulanır. Besleyici üniteadaki iğnenin ucunda asılı durumda duran polimer damlası kritik bir voltaj değerine kadar, yüzey geriliminin uyguladığı kuvvetlerden dolayı, küresel bir biçimde bulunur. Uygulanan potansiyel fark bir eşik değerine ulaştığı anda, elektrostatik kuvvetler yüzey gerilimi kuvvetlerine eşitlenir. Bu noktada polimer damlası şekil değiştirerek koni biçimini alır. Bu koniye Taylor konisi denir. Şekil 2.35 'de polimer damlasının artan voltaj etkisiyle yarı küresel damladan (a), Taylor konisindeki şekli (d) ve Taylor konisinden bir jet halinde çıkışı verilmiştir. Taylor'ın koni üzerine yaptığı çalışmada bulunduğu kritik voltaj değerindeki yarı koni açısı 49.3° dir (Kozanoğlu 2006).

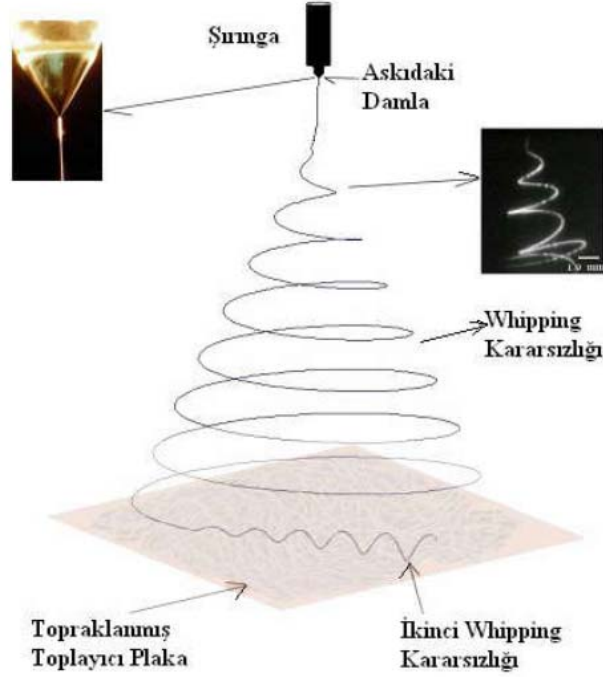


Şekil 2.35: Kılcal boru ucundaki damlanın ilerleyerek artan voltaj etkisiyle taylor konisi ve jet oluşumu (a) 110 (b) 107 (c)104 (d) 100

Polimer damlası Taylor konisi halini aldıktan sonra voltajdaki çok küçük bir artışla birlikte koni ucundan bir jet fışkırır (e). Jet toplayıcı levha ile metal iğne ucu arasında ilerlerken farklı yollar izler. Yüklenen jet Taylor konisinden çıktıktan sonra belli bir mesafede kararlı bir şekilde hareket eder. Daha sonra jette kararsızlık hali belirir. Kullanılan polimerin çözeltisi veya eriyiğinin özelliğine ve sistem değişikliklerine bağlı olarak değişebilen üç kararsızlık hali mevcuttur. Jet bu kararsızlık hallerinden sadece birini gösterebileceği gibi üç kararsızlık halini de gösterebilir (Kozanoğlu 2006). Bu kararsızlık halleri; (i) klasik Rayleigh kararsızlığı, (ii) Eksenel simetrik elektrik alan akımlanması, (iii) Whipping kararsızlığı olarak Shin ve arkadaşları tarafından açıklanmış ve matematiksel olarak modellenmiştir .

Elektro üretim işleminde en çok görünen kararsızlık hali whippingdir. Whipping oluşumunun nedeni, jet yüzeydeki yüklerin karşılıklı olarak birbirlerini itmesi ile meydana gelen ve yüklerin bir arada olamamalarından dolayı jette merkezden radyal bir şekilde tork oluşmasıdır. Jet toplayıcı plakaya yaklaştığında ise ana jetten ayrılan küçük jetler meydana gelir. Bu küçük jetlerin oluşmasının nedeni ise radyal yüklerin birbirini itmesi sonucu ana jetten ayrılması olarak izah edilmiştir. Jet yeterince incelendiğinde ve

viskoelastik kuvvetler yeterince sönümlendiğinde yeni whipping kararsızlıkları oluşur. Bu kararsızlık haline ikinci whipping kararsızlığı denir. Bu olay Şekil 2.36'da gösterilmiştir.



Şekil 2.36: Elektro üretimde whipping kararsızlığı ve taylor konisi

Elektrik alan içinde yüklenmiş polimer sıvı jetinin modellenmesi aşağıdaki bölümlerde detaylı bir şekilde anlatılmaktadır.

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

Şekil 2.37' de polimer sıvının elektrik alan içinde modellenmesi görülmektedir. Polimer sıvısının lineer bir parçası A ve B boncuklarının dizilimi ile gösterilmektedir. Her parçacığın (boncuk) bir e elektrik yükü bir m kütlesi mevcuttur. Bu parçacık ili paralel

plaka arasında V_0 lık bir potansiyel fark olacak şekilde tutulmaktadır. Elektrik alan etkisi altında B parçacığına beş farklı kuvvet etki etmektedir;

1. Dış elektrik alan içindeki elektrik kuvveti: Bu kuvvet plakadan gelen yüklerden etkilenen her bir boncuğa etki eden kuvvettir. Polimer jeti toplayıcıya doğru

$$F=e*E=(e*V_0/h) \quad (2.4)$$

kuvveti ile hareket ettirilir. Burada; h damla ile toplayıcı arasındaki mesafedir. Elektro üretim işlemini sürdüren de bu kuvvettir.

2. A parçacığından gelen Coulomb itme kuvveti (F_c): Bu kuvvet A parçacığından B ye etki eden Coulomb itme kuvvetidir. Değeri ise ;

$$F_c=e^2/\ell^2 \quad (2.5)$$

Burada ; ℓ ikili parçalık arasındaki mesafedir. Bu kuvvet parçacıklarının birinin itmesi itmesini sağlayarak jet uzamasını sağlar ve elektro üretimi işlemindeki diğer ana ana kuvvettir.

3. Yüzey gerilimi kuvveti (F_{cap}): Bu kuvvet damlayı ve jeti sabitlemek isteyen kuvvet olup jetin uzamasını engeller ve yüzey geriliminden gelen toplam kuvvet;

$$F_{cap}=\pi a \alpha \quad (2.6)$$

Burada α ise yüzey gerilimidir.

4. Viskoelastik kuvvet (F_{ve}): Bu kuvvet polimer jetinin uzamasına ve akmasına engel olur. Gerilme kuvveti, σ B parçacığının A parçacığına doğru

$$\frac{d\delta}{dt} = G \frac{dl}{dt} - \frac{G}{\mu} \sigma \text{ iter.} \quad (2.7)$$

(2.8)

Burada a jetin yarıçapıdır.

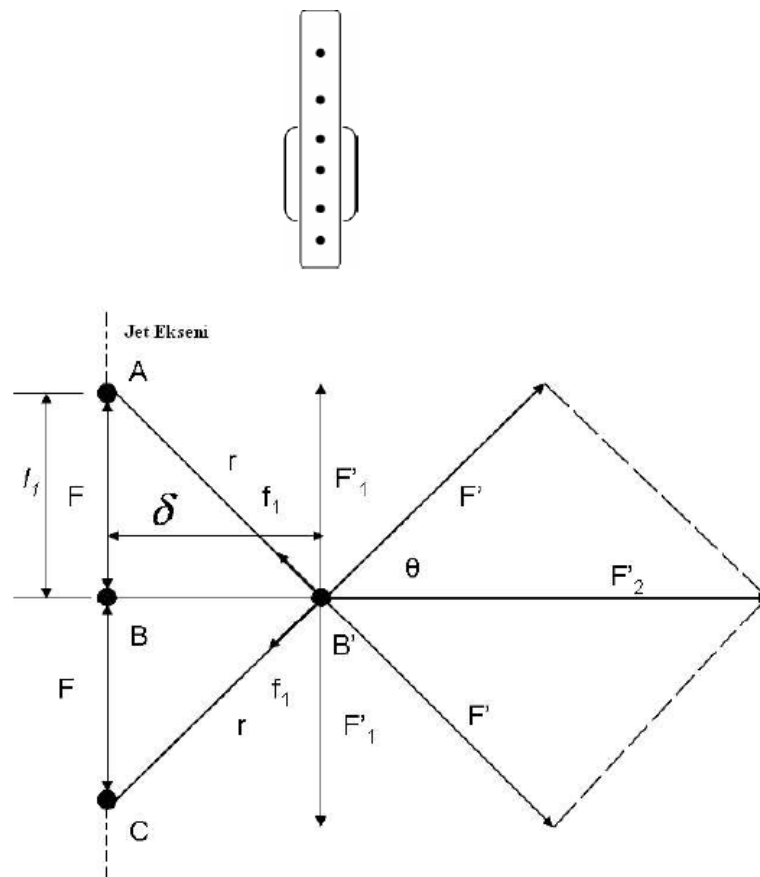
5. Yerçekimi kuvveti (fg): birim uzunluğa düşen yerçekimi kuvveti;

$$\text{fg}=\rho g n a^2, \text{dir.} \quad (2.9)$$

Burada; ρ sıvının yoğunluğu, g ise yerçekimi ivmesidir.

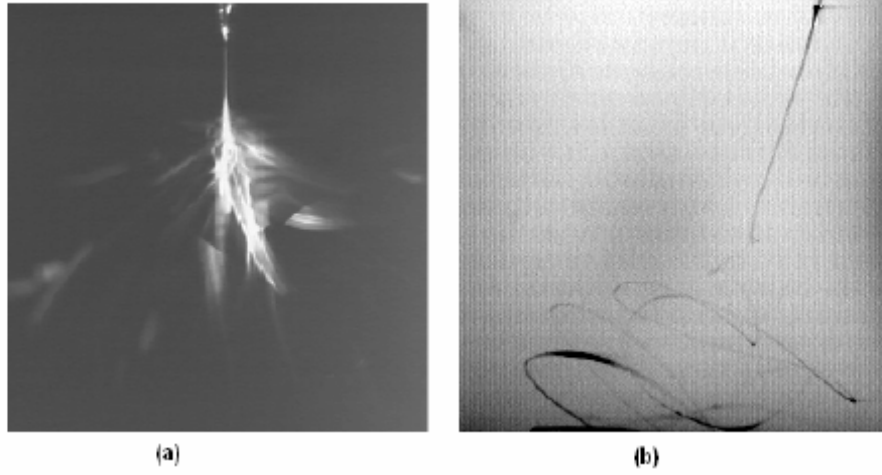
Sonuçta B parçacığına etki eden toplam kuvvet;

$$F_t = F_o + F_{ve} + F_{cap} + F_g = -M(d^2l/dt^2) \quad (2.10)$$



Şekil 2.37: Elektrik Alan İçinde Yüklenmiş Polimer Sıvı Jetinin Modellenmesi

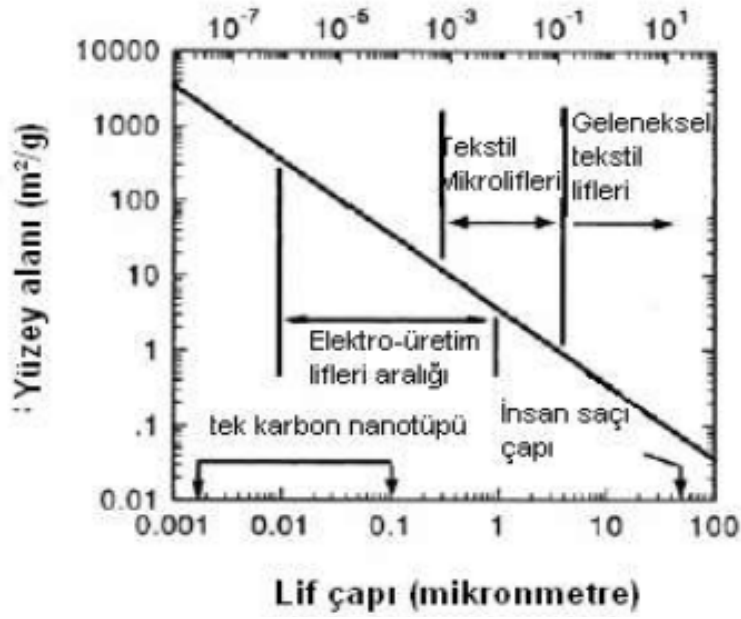
Geçmişte whipping olayı, çoğu araştırmacı tarafından gözlemlenemediğinden dolayı jetlerin parçalanarak toplayıcıya doğru ilerleyip böylelikle nanoliflerin oluştuğunu ifade edilmiştir. Esasında whipping olayı çok hızlı gerçekleştiği için yüksek hızlı fotoğraflama tekniği olmaksızın gözlemlenemez. Şekil 2.38’ de aynı olayın hem 25 fps (frame per second: saniyede çekilen resim sayısı) hem de 4000 fps’de çekilmiş fotoğrafları gösterilmiş olup, fark açıkça ortaya çıkmıştır .



Şekil 2.38: a) 25 fps’deki whipping olayının fotoğrafı b) 4000 fps’de whipping olayının fotoğrafı (İnt.Kay.9)

Düzeden çıkan jet birinci ve ikinci whipping kararsızlık bölgelerinden sonra lifler toplayıcı plaka üzerine rasgele bir şekilde nonwoven olarak toplanır. Toplayıcı levhada oluşan ağımsı yüzeyde çapları 3 mm’den 1 mikronun üzerindeki değerlere kadar değişen lifler bulunabilmektedir. Renkler tarafından üretilmesi başarılan 3nm çaplı liflerin kesitinde yalnızca 40 molekül bulunduğu gözlemlenmiştir (Ko 2004). Bu sayının yarısı zaten lifin dış çeperini oluşturmaktadır (Ko 2004). Elektro üretim prosesi ile elde edilmiş lifler elektrostatik olarak yüklenmiş olabilirler veya yük üretebilirler (Kozanoğlu 2006).

Nanolifin azalan çapı, özgül yüzey alanı doğrultusunda büyük artışlara neden olmuştur. Hatta 1 gram polimerden 600 m² alan oluşturmak mümkün hale gelmiştir. Geleneksel sistemlerle üretilen ürünlerde ise 1m²/g civarındadır. Şekil 2.39’da nanoliflerle konvensiyonel yollarla yapılan ürünlerin çap-yüzey alan ilişkileri verilmiştir (Ko 2004).

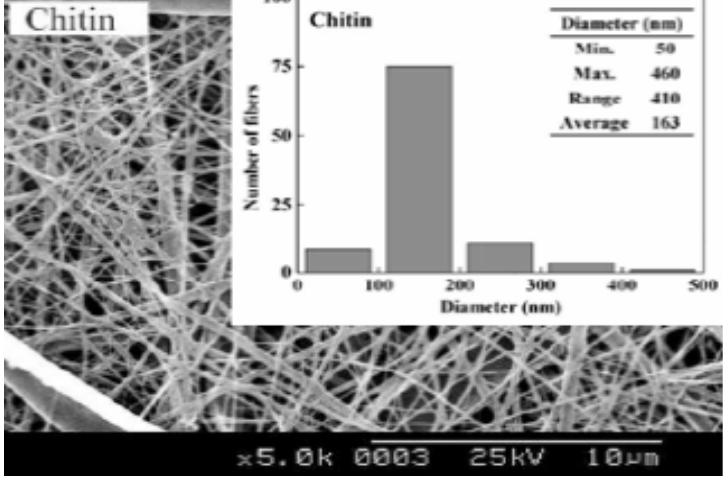
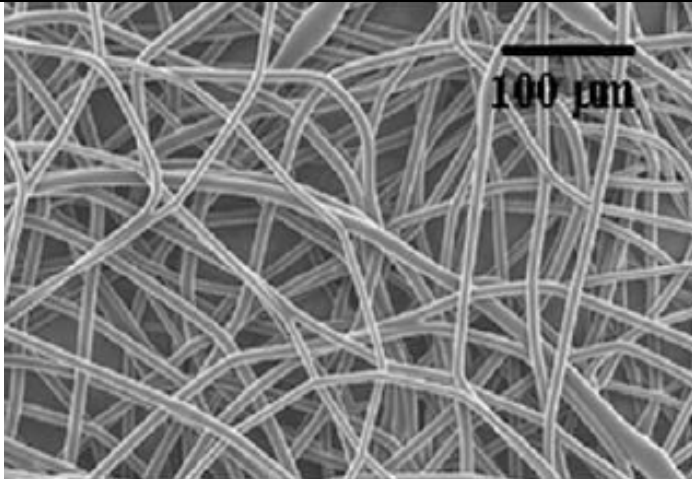
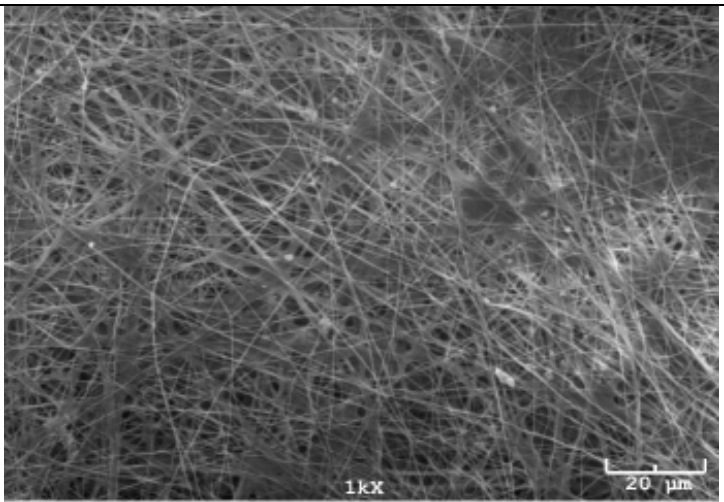


Şekil 2.39: Lif çapının yüzey alana etkisi

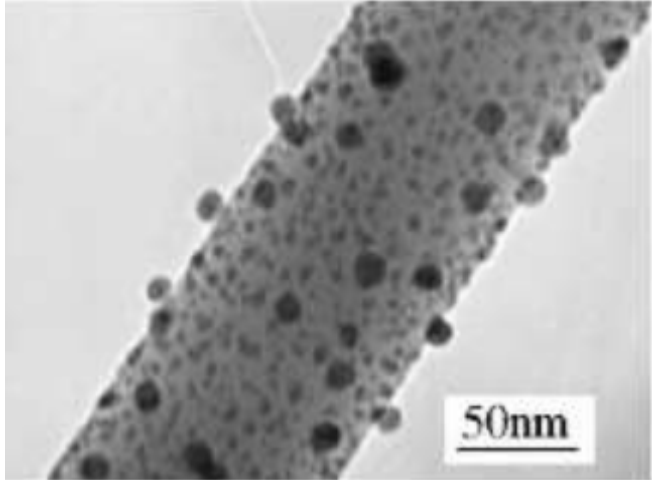
Toplayıcı levhaya toplanan nanoliflerin karakterizasyonları ve morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmektedir. Bazı SEM görüntüleri resim 2.1’de ortalama çapları ile verilmiştir.

Polimer Adı ve Ortalama Çapı (nm)	Sem Görüntüsü
Polibenzimidazol-250	

Resim 2.1: Bazı polimerlerden oluşan nanoliflerin sem görüntüleri

Polimer Adı ve Ortalama Çapı (nm)	Sem Görüntüsü
Kitin-165	
Polipropilen 2500-3500	
Polivinilalkol-400	

Resim 2.1:Bazı polimerlerden oluşan nanoliflerin sem görüntüleri (Devamı)

Polimer Adı ve Ortalama Çapı (nm)	Sem Görüntüsü
Poliakrilonitril-gümüş parçacıkları	

Resim 2.1:Bazı polimerlerden oluşan nanoliflerin sem görüntüleri (Devamı)

2.3.3 Elektrospinning Yönteminde Kullanılan Malzeme Sınıfları

Elektrospin edilmiş fiberlerin uygulamaları ve malzemeleri pek çoktur, malzeme özellikleri kullanım alanlarına bağlı olarak düşünülmelidir. Elektro eğirme işlemi, istenilen şekil ve özellikte elektrospin edilmiş fiberin elde edilmesi için, değiştirilebilir. Nanofiberin kendisi kompozit olarak veya nanofiber matris deki destek malzemesi olarak kullanılabilir (Ramakrishna and Kazutoshi and Wee-Eong and Teik-Cheng and Zuwei 2005).

Seramik fiberin üretiminde fiberler elektrospin edildikten sonrada işlem gerekir. Bu yüzden özel uygulamalar için elektrospin edilmiş en uygun fiberleri seçmeden önce malzemelerin farklı gruplarını anlayabilmek çok önemlidir.

2.3.3.1 Polimerler

Polimerler tekrar eden monomer adı verilen uzun moleküler zincirler içerir ve monomerler genellikle birbirlerine kovalent bağ ile bağlıdırlar. Buna örnek polimer polietilendir, burada tekrar eden kısım $[CH_2CH_2-]_n$ dir. İşte bu kısım monomer olarak ta bilinir. Monomer amino (NH_2) grupları gibi reaktif fonksiyonel gruplara veya tekrar eden kısımlar arasında kovalent bir bağ ya da köprüyü uygun şartlar altında oluşturabilmek için çift bağa sahip olmalıdır. Bu güçlü bağlar polimer zincirinin omurgasını oluşturur. Molekül zincirleri arasında zayıf ikincil bir bağ da bulunabilir, bu bağ zincirlerin birbirleri üzerinden kaymasına zemin sağlar. Polimerler birçok uygulamalar için gereken özellikleri gösterir. Birçok polimer basit elementler içerdiği için ucuzdur ve sentezlenmeleri oldukça basittir.

2.3.3.2 Kompozitler

Birbirlerinin zayıf yönünü düzelterek üstün özellikler elde etmek amacıyla bir araya getirilmiş değişik tür malzemelerden veya fazlardan oluşan malzeme sistemine kompozit malzeme denir (Ramakrishna and Kazutoshi and Wee-Eong and Teik-Cheng and Zuwei 2005).

Bu fazlar matrix olarakta bilinen bulk fazı ve destek fazıdır. Destek fazının gücü ve matrixin dayanıklılığı kompozit malzemeye tek bir malzemede olmayan üstün özellikler verir. Matrix ve destek fazı metal, seramik veya polimer malzeme olabilirler. Matrix malzemesi genellikle destek malzemelerini bir arada tutarak kompozit malzemeye şeklini, yüzey görünümünü ve çevresel etkilere karşı direncini belirler. Matrix genelde yumuşak ve dayanıklı bir malzeme iken, destek malzemesi düşük yoğunlukta ve kuvvetli bir yapıdadır. Yükün büyük bir bölümünü taşıyan ve malzemeye sertlik güçlülük veren kısım destek malzemesidir. Genelde kompozit malzemeler yük altındaki uygulamalar için üretilirler ama elektriksel, termal ve mekanik özelliklerinden yararlanılan değişik uygulamaları da vardır.

2.3.3.3 Seramikler

Seramikler, polimer malzemeler gibi post-elektro eğirme işlemine gerek duymazlar. Seramik nanofiberler, seramik başlangıç malzemelerinin elektroegirmesi ve bunu takiben elektrospun fiberlerin sinterlenmesinden üretilirler. Seramikler metal ve metal olmayan elementler ve oksit, nitrür, karbür bileşiklerinden oluşurlar. Birçok seramik malzeme kristal yapıda iken aynı zamanda amorf yapıda seramik malzemelerde vardır. Atomlar arası bağları iyonik ve/veya kovalent olduğundan boşta elektronları yoktur. Bunun sonucu olarak ta yalıtıkcandırılar. İyonik ve kovalent bağlı olmaları seramiklere birçok özellik kazandırır: yüksek sıcaklıkta kararlılık, kimyasal ataklara karşı dirençli olma, ayrıca bu kararlı yapı seramik malzemelere kırılabilirlik verir (Ramakrishna and Kazutoshi and Wee-Eong and Teik-Cheng and Zuwei 2005).

Gelişen teknoloji ile yalıtkan özellikleri ve mekanik sertliğinden yararlanılan geleneksel uygulamaları dışında başka amaçlar içinde kullanılmaya başlandı. Örneğin; biyomalzeme olarak yaygın kullanımı vardır. Nano boyutta seramiklerde üretilmiş ve yüksek yüzey alanlarıyla birçok alanda uygulama bulmuştur.

2.3.4. Elektroegirme İşlemine Etki Eden Parametreler

Mevcut bilgilerden faydalanarak gerek elektroegirme gerekse de elektrospray olsun, son ürünün morfolojisi ve yapısı elektrostatik kuvvetlerin ve çözelti parametrelerinin sinerjik etkisinden etkilenmektedir. Elektro üretim yöntemiyle çözülden veya eriyikten nanolif dönüşümüne birçok değişken etki etmektedir. Bu değişkenler iki kısma ayrılabilir (Ramakrishna and Kazutoshi and Wee-Eong and Teik-Cheng and Zuwei 2005).

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

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

Bu parametreleri de üç alt başlık altında incelenebilir;

1.Çözelti veya eriyik değişkenleri

1.1.Moleküler ağırlık ,

1.2.Moleküler ağırlık dağılımı,

1.3 Polimerin yapısı (linner, dallı, ağ),

1.4 Çözelti özellikleri,

1.4.1. Viskozite,

1.4.2. İletkenlik,

1.4.3. Yüzey gerilimi,

1.4.4. Elastiklik,

1.4.5. Ph

2. İşlem değişkenleri,

2.1. Kılcal boru ucundaki elektrik potansiyeli (uygulanan voltaj),

2.2. Kılcal boru içindeki hidrostatik basınç,

2.3. Akış hızı,

2.4. Toplama plakası ile düze arasındaki mesafe,

2.5. Toplama plakasının hareketi.

3.Çevresel değişkenler

3.1. Sıcaklık

3.1.1. Eriyik sıcaklığı,

3.1.2. Çözelti sıcaklığı,

3.1.3. Çevre sıcaklığı,

3.2. Bağıl nem,

3.3. Hava akış hızı,

3.4. Vakum.

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

Şırınganın kılcal ucu ile toplayıcı arasındaki mesafenin azaltılmasıyla morfolojik değişimler yapılabilir. Mesafeyi artırarak veya elektrik alan gücü azaltılarak damla yoğunluğu azaltılır. Yüklü alanlar periyodik yollarla morfolojiyi etkileyebilir, yüzey şekillerinde değişikliğe sebep olabilir (Kozanoğlu 2006).

Elektroeğirme de üretilen ideal nanolifleri üretmek için üç önemli işlem gerçekleştirilebilmektedir.

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

Fakat araştırmacıların çalışmaları göstermiştir ki, bu üç hedefin başarıya ulaşması zordur. Elektroeğirme işleminde en önemli konu lifin çapının gerçekten nanometre seviyelerinde olmasıdır.

Fridrikh ve arkadaşları üretim sırasında lif çapının kontrol edilebileceğini göstermişlerdir (Kozanoğlu 2006). Onlar lif çapı ile hacimsel yük yoğunluğu arasındaki ilişkiyi ortaya çıkarmak için akışkan jetin elektrik alan içinde olduğu zaman ki modellenmesini yaparak sunmuşlardır. Bunu yapmak için, elektrostatik alanının özelliklerini değiştirmişlerdir. Bunlar; malzeme iletkenliği (K), dielektrik geçirgenliği (ϵ), dinamik viskozite (u), yüzey gerilimi (γ), yoğunluk, işlem karakteristikleri ($debi(Q)$), uygulanan elektrik alan (E) ve elektrik akımı). Denklem 2.11 sonucu ortaya koymuştur;

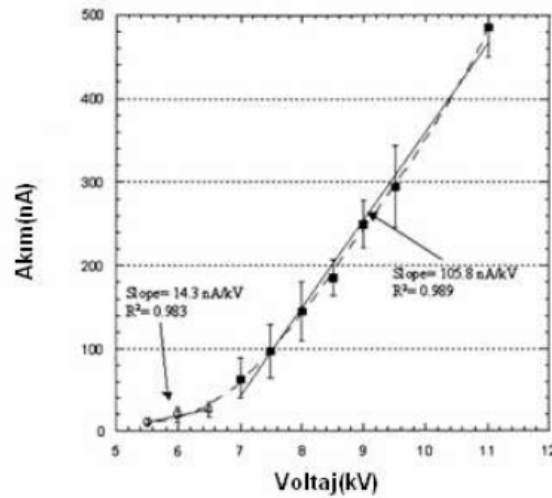
$$H_1 = (\gamma \cdot \epsilon \cdot (Q^2/I^2) \cdot 2 / \pi \cdot (2 \ln x - 3))^{1/3} \quad (2.11)$$

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

Çözelti viskozitesinin, başlangıç damlacık şeklinin ve jet yörüngesini etkilediği tespit edilmiştir. Artan çözelti konsantrasyonunun daha büyük ϕ ta lif üretimini sağladığı bulunmuştur. Baumgarten ise splaying olayının varlığı ile atmosfer şartlarını tanımlamıştır (Deitzel and Kleinmeyer and Haris and Beck 2001).

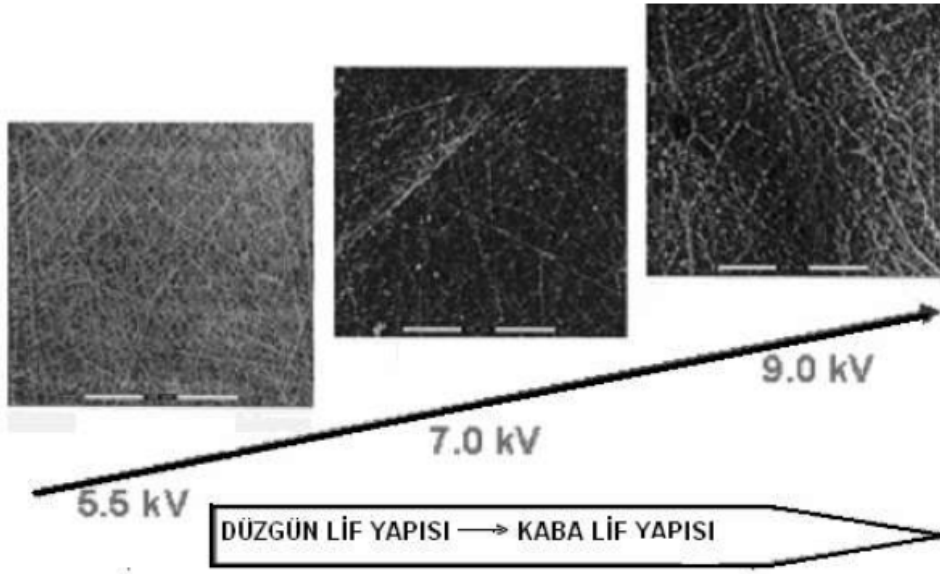
Deitzel (Deitzel and Kleinmeyer and Haris and Beck 2001) ve arkadaşlarının yaptığı deneysel çalışmadaki amacı voltaj değişiminin ve çözelti konsantrasyonunun lif yapısı ve morfolojisi üzerine etkisine sistematik olarak incelemektedir. Bu işlemleri yaparken diğer proses parametrelerini ve çözelti parametrelerini sabit değerlerde tutarak deney çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir.

Diğer değişkenler sabit tutulduğunda (iletkenlik, dielektrik sabiti, çözeltinin kılcal uca beslenme miktarı), PEO –su çözeltisi için işlem akımının artan voltaj ile beraber arttığı gözlemlenmiştir (Bakınız Şekil 2.40).



Şekil 2.40 : Elektroeğirme işleminde voltaj-akım ilişkisi

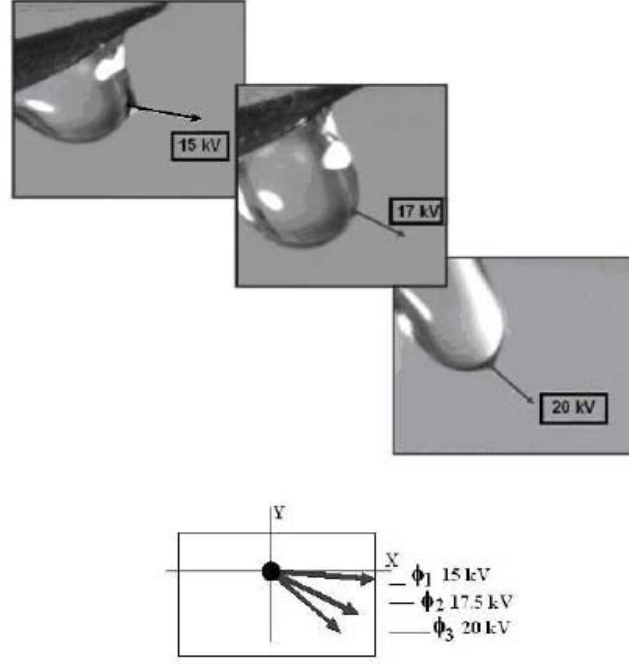
Voltajın artmasıyla lif çapı belli bir noktaya kadar azalırken, o noktadan sonra voltajın artması daha fazla polimer beslenmesine neden olur. Taylor konisi iğnenin ucunda olma eğilimi gösterirken, artan voltaj değeri ile koni iğne içinde oluşmaya başlar ve daha fazla polimer çekilir. Öte yandan lif çapı artarken, elektroegirme hata olarak nitelendirilen, lifler üzerinde boncuklu yapı oluşmaya başlar (Deitzel and Kleinmeyer and Haris and Beck 2001). Şekil 2.41 uygulanan gerilimin artmasıyla lif morfolojisinin nasıl değiştiğini göstermektedir.



Şekil 2.41: Voltaj-lif morfoloji ilişkisi

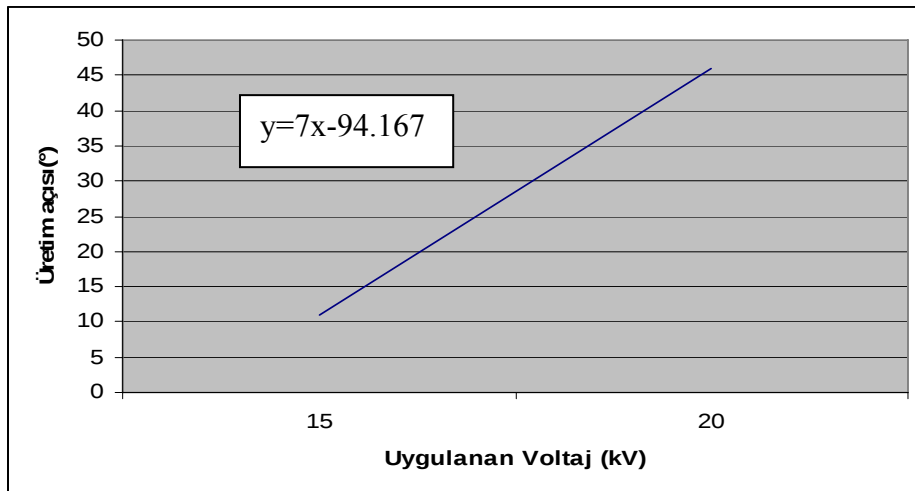
Chun (Kozanoğlu 2006) farklı polimerler kullanarak uygulanan gerilimin lif çapına olan etkisini incelemiştir. PET lifinin çapına uygulanan gerilimin etkisi diğer durumların sabit olup gerilimin artırılması ile gözlemlenmiştir. Bunun için sırasıyla uygulanan gerilim 0,75 kV/cm ve 0,92 kV/cm'dir. 0,92 kV/cm olan gerilimde lif çaplarının 0,75 kV/cm 'ye göre daha ince olduğu gözlemlenmiştir. Bu teknikte elektriksel itici kuvvetlerin elektrik alanı ve uygulanan gerilim ile orantılı olduğu görülmüştür. Bu işlem konveksiyonel üretim işlemindeki sarıcı silindirlerin hızların artmasıyla filamentlerin daha ince olmasına benzemektedir .

Aşcıoğlu'nun (Kozanoğlu 2006) çalışmasında voltaj etkisi ile lif üretim açısı hesaplanmış ve fotoğraflandırılmıştır. 15 kv uygulanan voltaj değeri için üretim açısı -7 ve -10 derece ve 17,5 kv için yaklaşık -30 derece ve 20 kv için açı 45 derece bulunmuştur. (Bakınız Şekil 2.42).



Şekil 2.42 : Voltaj ile üretim açısı arasındaki ilişki

Aşcıoğlu yaptığı deneylerin sonucunda üretim açısının uygulanan voltaj tarafından etkilendiğini ve şu sonuca ulaşmıştır. (şekil 2.43)



Şekil 2.43 : Uygulanan voltajın üretim açısına etkisi

Bu gözlemler sonucunda, denklem (2.12) aşağıdaki halini almıştır; Grafikten voltaj ile üretim arasındaki empirik ilişki şöyle elde edilir;

$$Y=7x-94.167 \quad (2.12)$$

Burada; x uygulanan voltaj, Y ise üretim açısıdır.

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

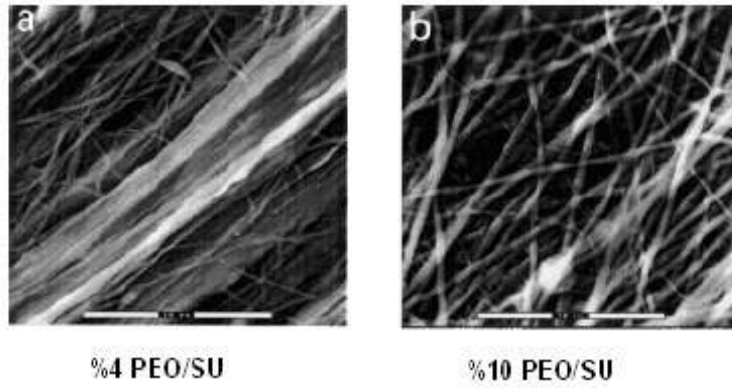
Lif morfolojisine etki eden diğer önemli parametre ise çözeltinin konsantrasyonu ya da eriyiğin viskozitesidir. Lif oluşumu için konsantrasyon değerinin veya viskozitenin belli değerleri aşması gerekmektedir .Aksi taktirde lif oluşumu yerine damla oluşumu meydana gelecektir. Aynı zamanda çözeltinin konsantrasyonu değişen viskozite ve yüzey gerilimlerinden dolayı elektroğirme yöntemi ile oluşturulmuş lifler için sınır oluşturmaktadır (Deitzel and Kleinmeyer and Haris and Beck 2001).

Düşük konsantrasyon yüzey geriliminden dolayı damlacıklar oluştururke, yüksek konsantrasyonlar ise yüksek viskoziteden dolayı lif oluşumunu engeller.

Elektrospray çalışmasında görüldüğü gibi, konsantrasyondaki değişimin lifin son boyutu ve dağılımına etkisi büyüktür. Çözelti yüzey gerilimi ve viskozite de sürekli liflerin üretilebileceği konsantrasyon aralığına etki eder ve ($\eta < 1$ poise) gibi düşük viskozitelerde, yüzey gerilimin lif morfolojisi üzerine etkisi büyüktür. Belli bir konsantrasyon değerinin altında ise lif yerine damlacık yapısı oluşur.Yüksek konsantrasyonlarda ($\eta < 20$ poise), işlem yüksek viskoziteye sahip çözeltilerin kohesiv doğaları ve polimer çözeltinin iğnenin ucuna transferinin güç oluşu nedeniyle bu deneylerde kullanılamazlar (Deitzel and Kleinmeyer and Haris and Beck Tan 2001).

Deitzel'in çalışmasında 400000 molekül ağırlıklı PEO'nun %4-10 'luk sulu çözeltilerden lif elde edilmiştir. Bu çözeltiler 1-20 poise aralığında viskoziteye, 55-35 dyne/cm aralığında yüzey gerilimine sahiptirler. %4 lük konsantrasyonların altında, elektro üretim işlemi lif ve damlacık karışımı bir yapı üretilir. %10'nun üzerindeki konsantrasyonlardaki çözeltilerin ise yüksek viskozitelerinden dolayı nanolif üretimi için uygun olmadıkları ileri sürülmektedir. Viskozitesi yüksek çözeltileri şırınga ucuna beslemek oldukça zordur. %15'lik ya da daha yüksek konsantrasyondaki çözeltilerde damlacık kılcalın ucunda çapı 0,5 mm olan kalın bir yapıya dönüşüp titreşim hareketi yaptı. Sonunda yerçekimi nedeniyle kılcaldan kopup zemim üzerine iner. Bu nedenle, devamlı bir jet eldesi oldukça zordur. Eğer diğer tüm değişkenler sabit tutulursa, lif üretilen konsantrasyon aralığı kullanılan polimer/çözücü sistemi, viskozite ve yüzey gerilimi kuvvetlerine bağlı olarak işlemin üst ve alt sınırları belirleyecektir (Deitzel and Kleinmeyer and Haris and Beck Tan 2001).

Eğer lif aralığında olsa bile, çözelti konsantrasyonunun değişmesi üretilen liflerin morfolojisini belirler. %4'lük ve %10'luk PEO'dan elde edilen liflere ait elektron mikroyrafları şekil 2.44'de verilmiştir.



Şekil 2.44 : Elektro üretim yöntemi ile elde edilen liflerin sem görüntüleri;

a) %4'lük PEO-su b) %10'luk PEO-su

Bu resimler, alt ve üst sınırlarda gerçekleşen işlemlerden elde edilen liflerin morfolojisini göstermektedir. Düşük konsantrasyonlarda işlem aralığının sonunda, oluşan liflerin düzensiz yapılı oldukları ve lif boyunca çaplarının değiştiği tespit

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

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

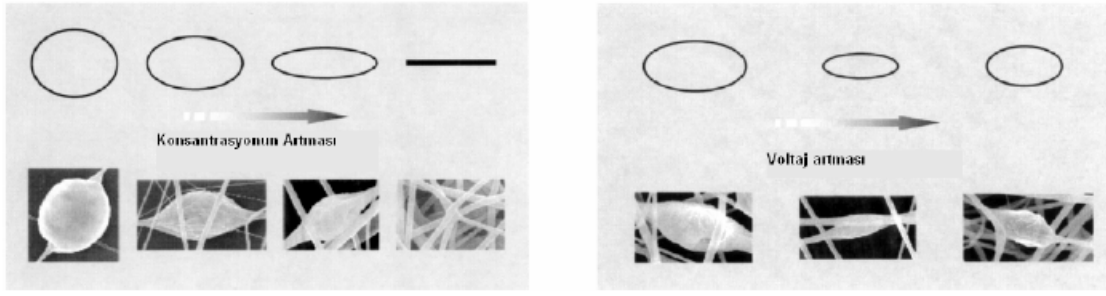
Bu hatalar boncuksu yapı veya tespih tanesi (bead) denmektedir. Bu konuyla ilgili çalışmaları Reneker ve grubu, Lee ve grubu ve Zuo ve grubu yönetmektedirler (Kozanoğlu 2006). Bu hataların oluşmasında en önemli işlem faktörleri şöyle sıralanabilir;

1. Viskozite yüksek olursa boncuk oluşumu engellenebilir,

1.1. Net yük yoğunluğu boncuk oluşumunu önlerken aynı zamanda daha ince lif oluşumuna da yardım eder,

1.2. Yüzey gerilimi boncuk oluşumunu iten bir faktördür, fakat düşük bir yüzey gerilimi boncuk oluşumunu engelleyebilir.

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



Şekil 2.46 : Konsantrasyon ve voltaj etkisinde boncuk şekilleri

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

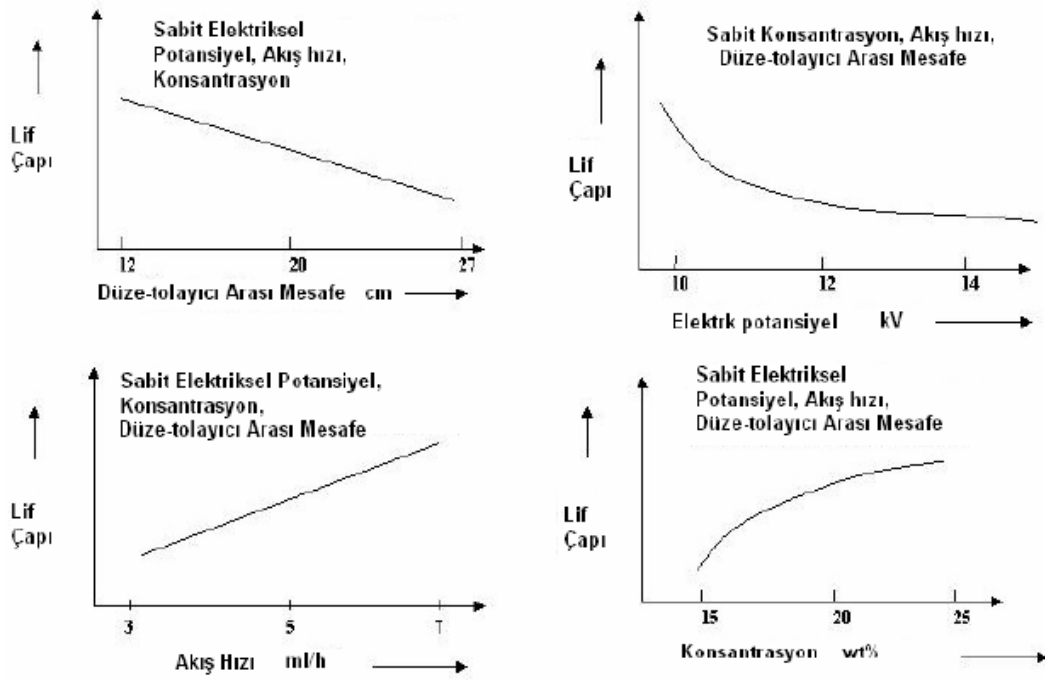
Toplama plakası ile düze arasındaki mesafe lif morfolojisini etkileyen bir diğer önemli değişkendir. Bu mesafede lif oluşumu meydana gelir, çözücü uzaklaşır ve lif katılaşır, toplayıcıya lif depolanma zamanı bu arada gerçekleşir. Bu mesafenin artması jetin izleyeceği mesafe artacağından lifin inceliği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

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

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

Yukarıda ele alınan dört parametre nanolifin çapı üzerine etki etmektedir. Bu nedenle şekil 2.47 'de lifin çapına etki eden parametrelerin grafikleri verilmiştir (İnt.Kay.19).

Ele alınan parametrelerden ayrı olarak bazı parametrelerde araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Öncelikle çözelti iletkenliği ele alınacaktır.



Şekil 2.47 : Lif çapına etki eden proses parametreleri

Çözelti iletkenliği fazla olan polimerlerde iyonların fazla olmasından dolayı yük taşıma kapasitesi artar ve bu da uygulanan elektrik alan ile daha fazla gerilime sebep olur. Baumgarten jet çapının çözeltinin iletkenliğinin küp kökünün tersiyle orantılı olduğunu göstermiştir. Zong ve arkadaşları ise çözeltiye tuz ekleyerek çözeltinin iletkenliğini artırmış ve jetin taşıyabileceği maksimum yükü taşımasını sağlamıştır. Polimer çözeltisine NaCl gibi tuz katarak boncuksuz çapları 200 nm ile 1000 nm arasında değişen lifler elde etmişlerdir (Kozanoğlu 2006)

Çözücünün buharlaşma kabiliyeti de elektro üretim işleminde jetin katılaşmasında önemli bir faktördür. Diğer bir konu olarak çözeltideki çözücünün çok kısa bir süre içinde nasıl bu kadar hızlı bir şekilde uzaklaştığı ve hedefe varan polimerin kupkuru lifler bıraktığı konusudur. Bu konuda iki farklı görüş vardır ;

1. İlk görüşte polimer çözeltisi içindeki polimer çözücü elektriksel itme kuvvetlerinden dolayı uzaklaşması ki çözücülerin buharlaşmasını hızlandığı ifade edilmektedir. Fakat çözeltinin ve ya çözücünün pH değerinde hesaplanan molekül sayısındaki azlıktan dolayı bu işlemin böyle izah edilmesinde yanlışlıklar doğuracağı ifade edilebilir. Şöyle

ki çözücü olarak kullanılan suyun pH değeri 7'dir. Hesaplamaların ardından 10^{-7} kadar molekülün yüklenebileceği ifade edilerek itme kuvvetlerinin az olduğu vurgulanmaktadır.

2. İkinci görüş ise, Thomson-Kelvin Kanunu olarak bilinen potansiyel etkisidir.

$$\Delta U = 2 \cdot \sigma / r_c \quad (2.13)$$

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

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

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

Chun ve Reneker'in yaptığı eriyikten elektro üretim işleminde eriyik polimer önce hava ortamında üretilirken daha sonra bir vakum sistemi geliştirilerek vakum ortamında işlemler yapılmıştır. Vakum altında yapılan üretimde lif çapına etki tam olarak gözlenemezken liflerin toplayıcıya ulaştığında yeterli kurumanın sağlanamadığı gözlenmektedir. Vakum ortamında yapılan elektro üretim işleminde uygulanan gerilim verimli bir şekilde kullanıldığı ve aynı çapı üretmek için daha az bir gerilim gerektiği ortaya çıkmaktadır. Yine aynı çalışmada eriyik sıcaklığı önemli bir parametre haline gelmekte ve sıcaklık arttıkça viskozitedeki azalmadan dolayı hem daha az gerilim uygulanma ihtiyacı ortaya çıkmakta ve aynı zamanda lif çapları azalmaktadır. Vakumlu sistemde çevre etkileri en aza indirgenmektedir (Kozanoğlu 2006).

Bir başka farklı uygulama ise uygulanan gerilimin genelde elektro üretimde DC (doğru akım) yüksek güç kaynakları kullanılmakta iken bu çalışmada AC (alternatif akım) güç kaynakları kullanılmaktadır. Karboksimetilselüloz (CMC) kullanılarak yapılan kaplama işleminde hem DC hem AC potansiyeli kullanılmaktadır. Fakat AC kullanıldığı zaman yalıtılmış alt tabakaya kaplama daha verimli olmaktadır buradaki neden ise yüzey

yüklerinin toplamının azaltılması olduğu söylenebilir. Ayrıca AC kullanılarak yapılan elektroegirmede whipping kararsızlığının ortadan kaldırabilir veya etkisi azaltılabilir. AC kullanıldığı zaman net yük yoğunluğu azalmakta ve bu da elektrostatik kuvvetlerin kararsızlığını azaltmaktadır. Ayrıca toplanan liflerin oryantasyonu daha iyi olmasına rağmen çözücü fazlası olmaktadır. Her iki sistemde de lif çapı inceliği polimer konsantrasyonu ile yakından alakalıdır .

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

Bunlara ek olarak ortamın bağıl nemi de elektro üretim işlemini etkileyen bir başka parametredir. Bu çalışmada polistiren nanoliflerin %10'dan %70'e kadar değişen aralıklarda bağıl nem değerlerinde lif çapına etkisi incelenmiştir. Sonuçta bağıl nem arttıkça lif çapının da arttığı deneylerden gözlenmiştir ve çizelge 2.5'da bu açıkça görülmektedir.

Çizelge 2.5 : Bağıl nemin lif çapına etkisi

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

Bağıl nem arttıkça lif çapının da artmasının sebebi olarak, polimer çözeltisinin yüzeyinde oluşan elektrostatik yüklenmeye olduğu vurgulanmıştır .Bir başka ifadeyle

lifin incilmesi için gerekli olan elektrik alan gücünün bağıl nem dolayısıyla azaldığı veya tam olarak yüzeye etki edememesidir .

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

2.4 Nanoliflerin Karakterizasyonu

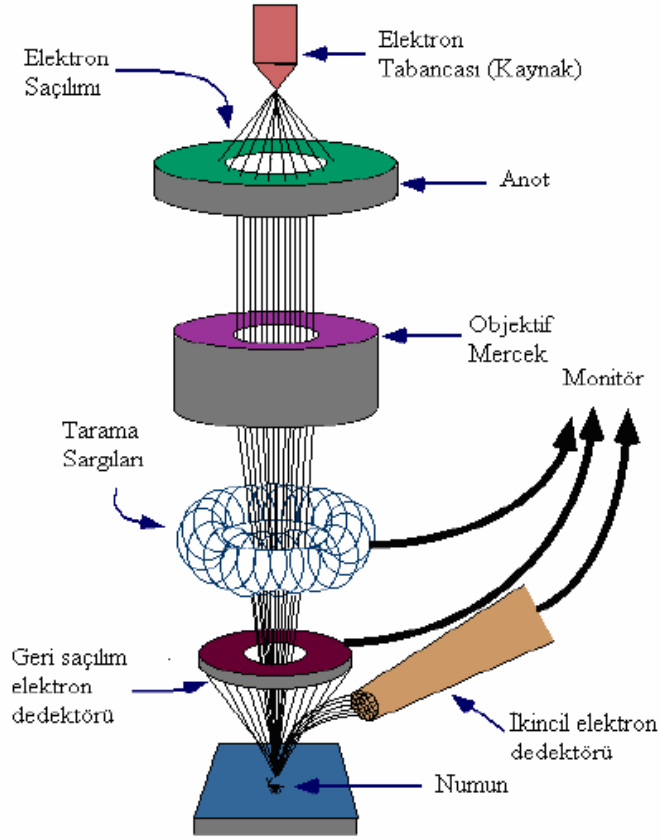
Nanoliflerin temel özellikleri morfolojileri, moleküler yapıları ve mekanik özellikleridir. Nanoliflerin birçok kullanım alanı vardır ve bu kullanım alanları da bu özelliklerine bağlıdır. Morfolojik yapı denince, oluşan fiberin yarıçapı, fiber yüzeyindeki gözenekler ve porozite akla gelmelidir. Hidrofobik özelliği de morfoloji kavramı içine girer. Fiberin moleküler yapısı ise nanolifin optik geçirgenliğini, termal davranışlarını ve mekanik özelliklerini belirler. Mekanik özelliği de çok önemlidir çünkü mekanik açıdan stabil yapıda olmayan nanolifler kullanılamaz (Ramakrishna and Kazutoshi and Wee-Eong and Teik-Cheng and Zuwei 2005).

2.4.1 Nanoliflerin Morfolojisi

Nanoliflerin morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve atomik güç mikroskobuyla (AFM) yardımıyla incelenir.

Taramalı elektron mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Taramalı elektron mikroskobu optik

kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır. Şekil 2.48’de şematik yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.48: SEM ‘in şematik yapısı

Çok ince bir örnekten geçen elektron demeti kullanıldığı için, ilk elektron mikroskobuna, «geçirimli (transmisyonlu) elektron mikroskobu» (TEM) adı verildi. Nesnenin yoğunluğundaki değişiklikler, gölge görüntüde parlaklığı değişen bölgeler olarak ortaya çıkar. Geçirimli elektron mikroskobunun örnekte odaklanabileceği derinlik (alan derinliği) sınırlıdır

AFM yüzey topografisini angstrom seviyesinden 100 microns kadar ölçebilen bir metottur. Çok duyarlı cantilever yüzeyi taramasıyla Atomik seviyedeki kuvvetleri ölçebilir (İnt.Kay.10).

AFM 10 pm çözünürlükte çalışır. AFM iğne örnek üzerinde hareket eder ve iğne-örnek arasındaki itme ve çekme kuvvetlerini (10^{-11} – 10^{-6} Newton) ölçer.

2.4.2 Nanoliflerin Moleküler Yapısı

Nanoliflerin moleküler yapısı X-Ray Diffraction (XRD) spektroskopisi, TEM, nükleer magnetik rezonans (NMR) spektroskopisi, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve fourier transformu kızılötesi spektroskopisi (FTIR) kullanılır. X-Ray Diffraction (XRD) spektroskopisi olarak bilinen X-Işını Difraksiyon spektroskopisi isminden anlaşılacağı üzere X-ışını denilen Ultraviyole ışıktan daha kuvvetli fakat Gamma ışınından daha zayıf enerjili ışın kullanılarak yapılan analizi temel alır.(İnt.Kay.11).

XRD tekniği, bir kristal düzleminin birim hücre boyutlarıyla birlikte kristalin atom düzlemleri arasındaki uzaklığı belirleyebilen bir tekniktir. X – ışını içinden geçtiği madde elektronları arasındaki etkileşme neticesinde saçılma olur. Eğer X-ışınları bir kristaldeki düzenli ortam tarafından saçılırsa, saçılmayı yapan merkezler arasındaki uzaklık x-ışınının dalga boyu ile aynı mertebeden olduğu için saçılan ışınlar olumlu ya da olumsuz girişim yaparlar. Bu durumda kırılım meydana gelir (Biçer 2008). Resim 2.2’de XRD gösterilmiştir.



Resim 2.2 XRD şematik gösterimi

DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre), örnek ısıtılırken, soğutulurken yada sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan yada salıverilen enerji miktarını ölçer. Bu teknikte, referans ile örnekten gelen yada uzaklaşan ısı farkı sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilir. DSC, DTA ile aynı ölçüm prensiplerini kullanır. Her ikisinde de örnek ve referans örneği bulunur (İnt. Kay. 16). Resim 2.3 DSC cihazının temsili resmini göstermektedir.



Resim 2.3: Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) (İnt.Kay.15)

FTIR ölçümü spektrometreye bağlanmış bir bilgisayarda yapılır ve dalga boyuna karşı soğurma kaydedilir. Birkaç gram örnekle analiz kısa bir zamanda yapılabilir. Spektrum dijital bir şekilde de kaydedildiğinden bir karışımın analizinde bileşenlerden birinin spektrum verileri karışımın spektrum verilerinden çıkarılarak diğer bileşenlere ait spektrum verileri elde edilebilir (Taşdemir 2008). Resim 2.4 FTIR cihazının şematik gösterimidir.



Resim 2.4: FTIR cihazı (İnt.Kay 17)

2.4.3 Nanoliflerin Mekanik Özellikleri

Nanoliflerin mekanik davranışlarında başta elastikiyet modülü ve mukavemet değerinin tespiti gelir. Uygulama sahaları göz önüne alındığında bu durum mantıklı görünmektedir. Çünkü bu materyaller fiziksel olarak büyük zorlanmaya tabi olurlar. Bunun yanında elektroegirme ile elde edilmiş lif tabakasının ne kadar olduğu, sahip olduğu kopma mukavemet değeri, bireysel olarak lifin oryantasyon yeteneği, su emiciliği, hava geçirgenliği, gözenek yapısı gibi birçok fiziksel özellik araştırılmaya değerdir ve bu değerlerin şu anki teknolojik yapı ölçüsünde ölçülmesi başarılmıştır .

2.5 Alüminyum Titanat

Oksit seramik malzemeler termal izolatörlerdir ama sadece yüksek termal şok dayanımları ve düşük termal genleşme özelliği sahip olanlardır. Bu nedenle Al_2TiO_5 yüksek ergime sıcaklığından dolayı çok elverişlidir. Bununla beraber bu bileşik $1200\text{ }^{\circ}C$ altında kararlı değildir.

Al_2TiO_5 düşük termal genleşme katsayısı, yüksek termal şok dayanımı, yüksek refrakterlik ve iyi korozyon direncine sahip malzemedir. Genel olarak bu malzeme düşük termal iletkenlik ve yüksek ergime sıcaklığına sahiptir. ($1860\text{ }^{\circ}C$ civarı). Bu özelliklerinden dolayı demirsiz metalurji endüstrisinde kullanılmaktadır.

3. MATERYAL METOT

3.1 Deneyde Kullanılan Malzemeler

Deneylerimizde Merck firmasından sağlanan alüminyum tri seconder bütoksit ($C_{12}H_{27}AlO_3$), titanyum izo propilat ($Ti(PrO_4)$) kaynağı olarak Merck firmasına ait $Ti(PrO_4)$ kullanılmıştır ayrıca asetik asit, polivinilprolidon (PVP, Aldrich, Mw 1,300,000) ve etanol kullanıldı. Hazırlanan alümina sol ve titanya sol kullanılarak alüminyum titanat ($Al_2O_3.TiO_2$) solü hazırlandı.

Bağlayıcı olarak çözelti içerisine PVP (C_6H_9NO)_n ethanol içerisinde çözülerek eklenmiştir.

3.2 Alüminyum Titanat ($Al_2O_3.TiO_2$) Üretimi

Alüminyum tri seconder bütoksit ($C_{12}H_{27}AlO_3$) kullanılarak alümina sol elde edildi. Başlangıç maddesini alüminyum tri seconder bütoksit ($C_{12}H_{27}AlO_3$) çözmek içinse su kullanıldı. Çizelge 3.1 'de kullanılan su ve alüminyum tri seconder bütoksit ($C_{12}H_{27}AlO_3$) miktarları verilmiştir.

Çizelge 3.1: Kullanılan su ve alüminyum tri seconder bütoksit ($C_{12}H_{27}AlO_3$) miktarları

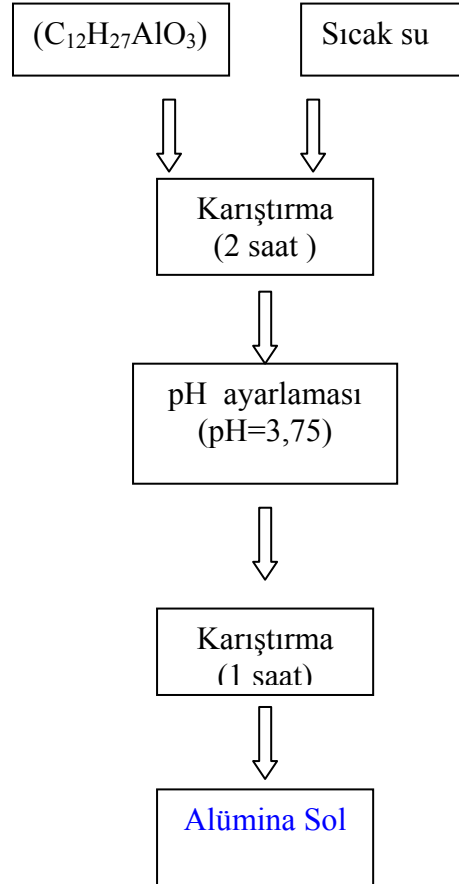
alüminyum tri seconder bütoksit ($C_{12}H_{27}AlO_3$) (ml)	Su (ml)
5.2	44

Başlangıç maddesi olarak titanyum izo propilat ($Ti(PrO_4)$) kullanılarak titanya sol elde edildi.. Ayrıca etilalkol ve pH ayarı içinse asetik asit kullanıldı. Titanyum izo propilat ($Ti(PrO_4)$) ve kullanılan etanol miktarları çizelge 3.2 'de verildi.

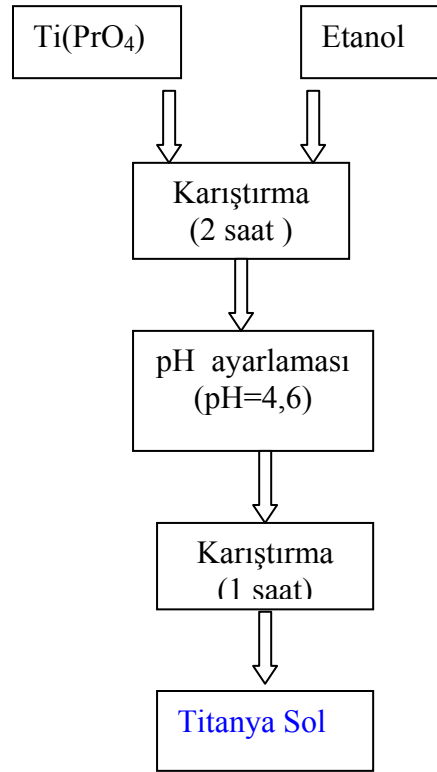
Çizelge 3.2: Kullanılan etanol ve titanyum izo propilat miktarları

Titanyum izo propilat miktarı (ml)	Etanol miktarı (ml)
3	40

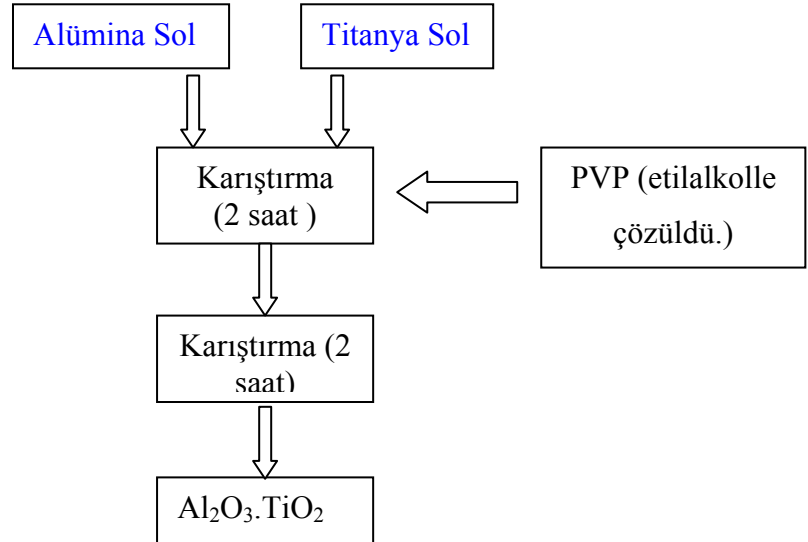
Hazırlanan alümina sol ve titanya sol başlangıç maddeleri olarak kullanıldı (1:1 stokiyometrik oranda) ve alüminyum titanat üretildi. Deneyde izlenen aşamalar şekil 3.1 ‘de alümina sol eldesi şekil 3.2’de titanya sol eldesi ve şekil 3.3’de alüminyum titanat eldesi için akım şeması verilmiştir. Resim 3.1 ‘de ise oluşan sol görüntüsü vardır.



Şekil 3.1: Alümina sol eldesi



Şekil 3.2: Titanya sol eldesi



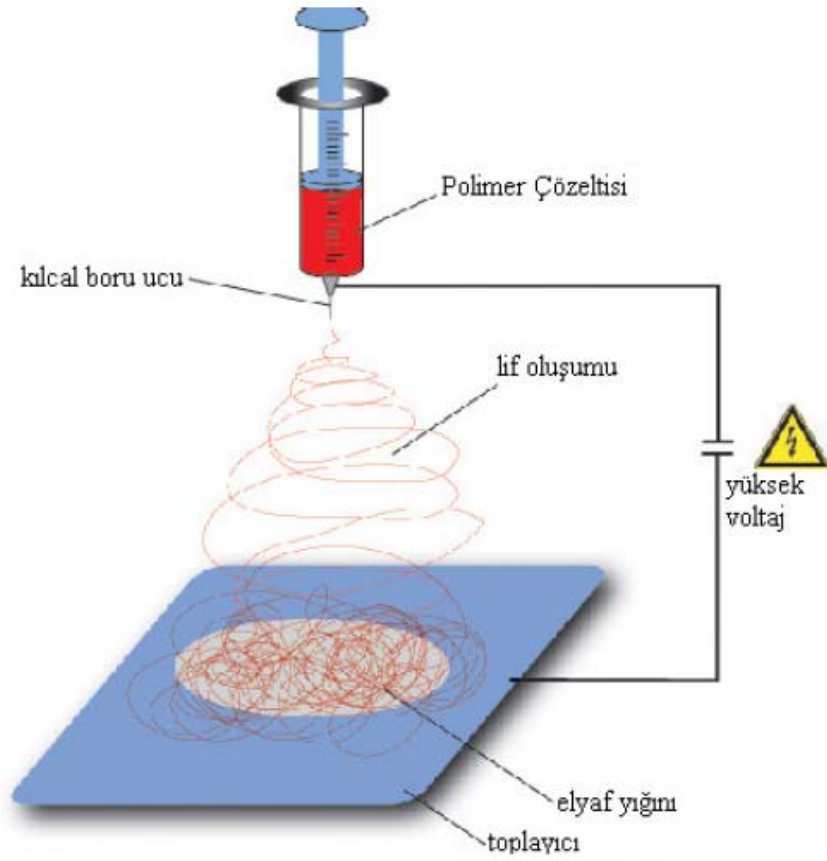
Şekil 3.3 Alüminyum titanat üretimi



Resim 3.1: Oluşan alüminyum titanat sol görüntüsü

3.3 Metot

Daha önceki bölümlerde kullanılabilecek tüm deney düzenekleri hakkında bilgi verilmiştir. Bu çalışmada elektroerime deney düzeneği (şırınga ve çubuk sistemi) kullanılmıştır (Şekil 3.4). Dokuz Eylül Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde kurulu bulunan düzende deneyler yapılmıştır. Bu düzeneğine ait şekiller gösterilecek ve hangi amaç için yapıldıkları anlatılacaktır.



Şekil 3.4: Elektroeğirme düzeneği

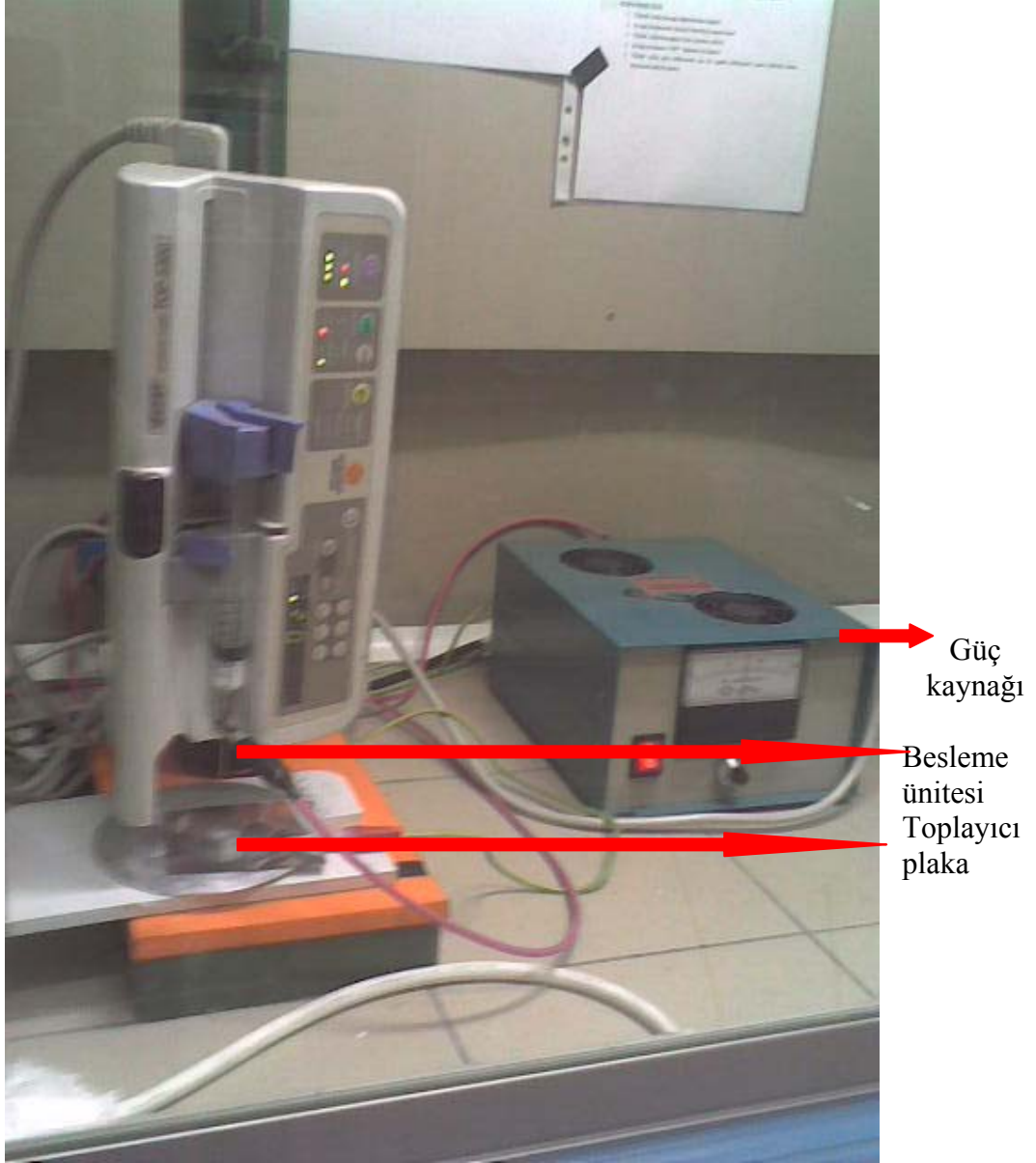
3.3.1 Deney Düzeneği

Elektro eğirme düzeneğinin kurulumu sürecinde, öncelikle literatür araştırması esnasında erişilen yayınlanmış makaleler ve kaynaklardan yararlanılmıştır. Dokuz Eylül Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde kurulu bulunan düzenek incelenmiştir ve üniversitenin laboratuvarlarında deneyler gerçekleştirilmiştir.

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

1. Yüksek voltajlı güç kaynağı,
2. Besleme ünitesi,
3. Toplayıcı plaka,
4. Sol ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2$).

Resim 3.2' deki düzende hazırlanan sol şırınga içine yerleştirilir. Katot uç bazı durumlarda iğneye verilirken bazı durumlarda da şırınga içine yerleştirilen bakır elektroda bağlanır ve sonrasında voltaj uygulamasıyla mekanizma çalışır.



Resim 3.2: Elektroeğirme yöntemi deney düzeneği

3.2.1.1 Yüksek Voltajlı Güç Kaynağı

Yapılacak deneylerde kullanılmak üzere, Gamma ES30 marka, DC güç kaynağı temin edilmiştir (Bakınız Resim 3.2). Kademesiz olarak voltaj ayarlama imkanı mevcut olup elektro üretim deney düzeneği içerisinde, besleme ve toplama ünitelerine bağlanan pozitif (+) ve negatif uçlar (-) ile voltaj uygulanır. Bu voltaj elektro üretim işleminde solun besleyici üniteden toplayıcı üniteye hareketini sağlar. Bu hareket esnasında ise lif incelik.

3.2.1.2 Besleme Ünitesi

Farklı derişimlerde hazırlanan sol 10 ml'lik 22 gauge paslanmaz çelik uçlu bir şırınga içine konulup deney düzeneğine yerleştirilir. Resim 3.2'de besleme ünitesinin resmi görölmektedir. Besleme ünitesi güç kaynağına bağlıdır.

3.2.1.3 Toplayıcı Plaka

Besleme ünitesinin altına toplayıcı plakalar yerleştirildi. Toplayıcı plakada güç kaynağına bağlanır. Besleme ünitesi ve toplayıcı plakalara bağlanan uçlara akım uygulanır, böylelikle besleme ünitesinden toplayıcı plakaya akış oluşturulur.

Bu çalışma içerisinde toplayıcı plaka olarak alüminyum folyo kullanıldı. Resim 3.2'de toplayıcı plaka olarak alüminyum folyo kullanılan bir deneye aittir.

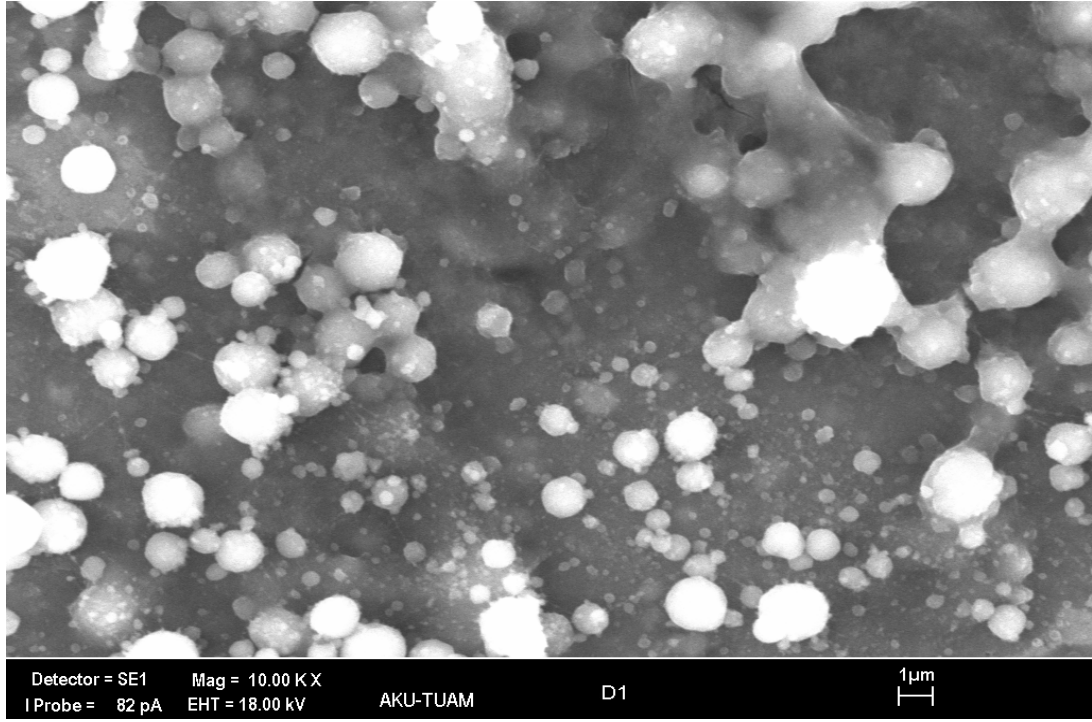
4. BULGULAR

Bu bölümde yapılan deneylerden ortaya çıkan sonuçlar tartışılmıştır. Elde edilen sonuçlar sistem parametreleri ve morfolojik açıdan incelenmiştir. Sistem parametreleri, uygulanan voltaj, besleme ünitesi ile toplayıcı plaka arasındaki mesafe ve akış hızıdır. Üretilen nanofiberler 1200 °C’de 2 saat ısıtılma tabi tutularak PVP’ nin giderilmesi amorf yapının kristalize olması sağlanmıştır. Üretilen nanofiberlerin morfolojik yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğraflarıyla incelenmiştir. SEM görüntülerinde oluşan nanofiberlerin çapları belirlenmiştir. Ayrıca X-Ray Diffraction (XRD) spektroskopisi ve EDX analizleri de yapılmıştır.

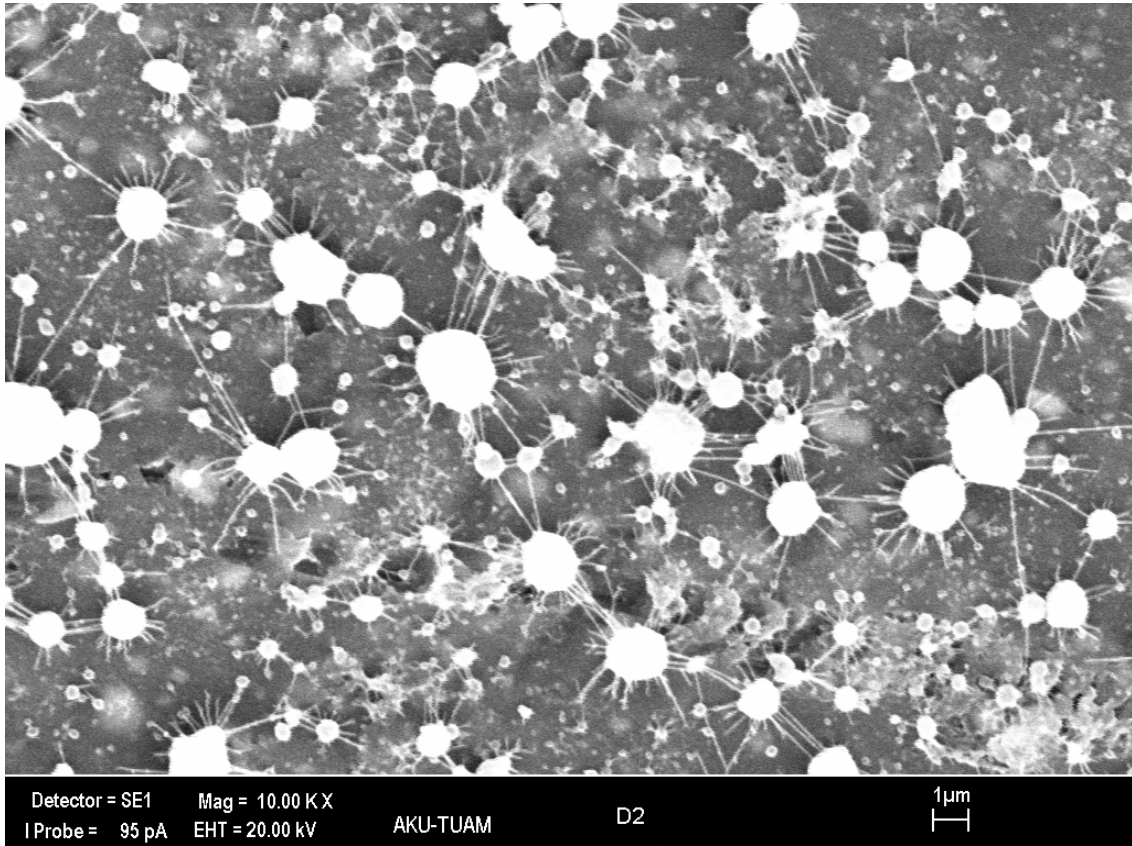
Yapılan deneylerde Resim 3.2’de gösterilen düzenek kullanılmıştır. Fiber oluşumunu sağlayacak şartları belirlemek için çalışmaya denemeler yapılarak başlanılmıştır. Yapılan ilk 4 denemede fiber oluşumu gözlenmemiştir. İstenmeyen bead (boncuk) oluşumu meydana gelmiştir. Resim 4.1- 4.4 ‘de boncukların görüntüleri vardır. Fiber oluşmamasının nedeni olarak uygulanan akımın şiddetinin düşük olmasının neden olduğu gösterilebilir. Çizelge 4.1 ‘de uygulanan akım değerleri gösterilmiştir. Uygulanan akımın düşük değerlerde olması oluşan elektrik alanının gücünü düşürür ki bu da solün hareketi için yeterli olmayan bir elektrik alanı meydana getirir. Solün hareketi için yeterli olmayan bir elektrik alanı sonucu fiber oluşmadan şırıngadan istenmeyen boncuklar atılır. Daha sonraki deneylerde akım şiddeti artırılmıştır ve böylece fiber oluşumu sağlanmıştır.

Çizelge 4.1: Uygulanan akım değerleri

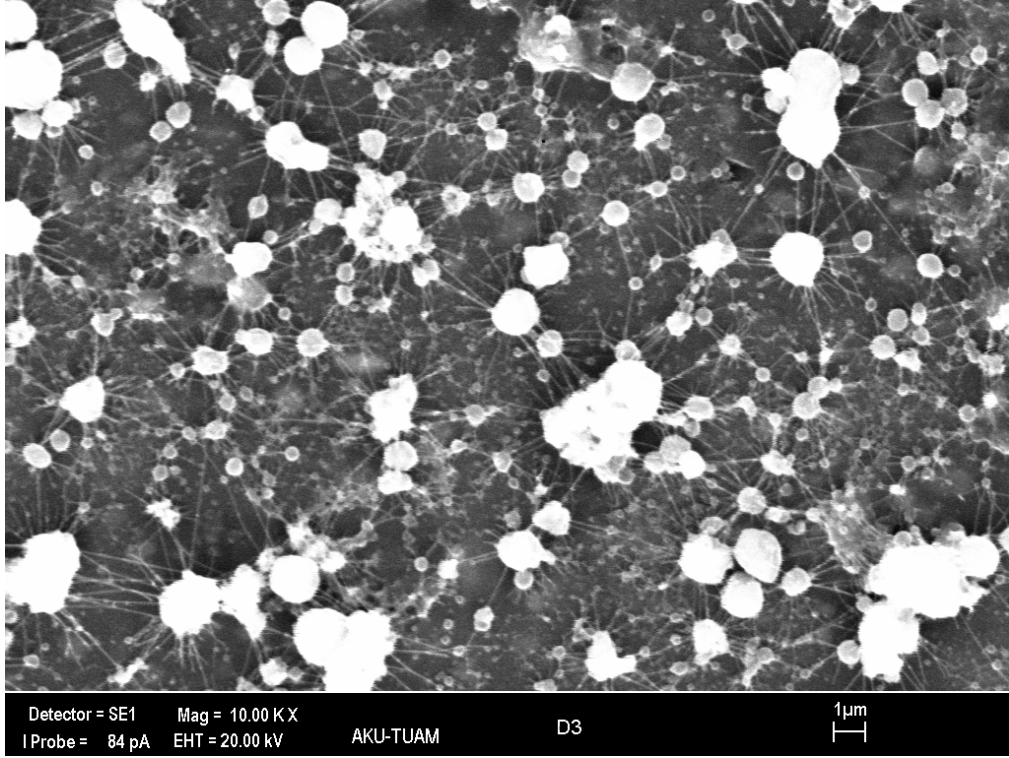
Nanofiber	Mesafe (cm)	Akım (kV)	Akış hızı(ml/h)
D1	4	5	0,7
D2	4	6	0,7
D3	4	7	0,7
D4	4	8	0,7



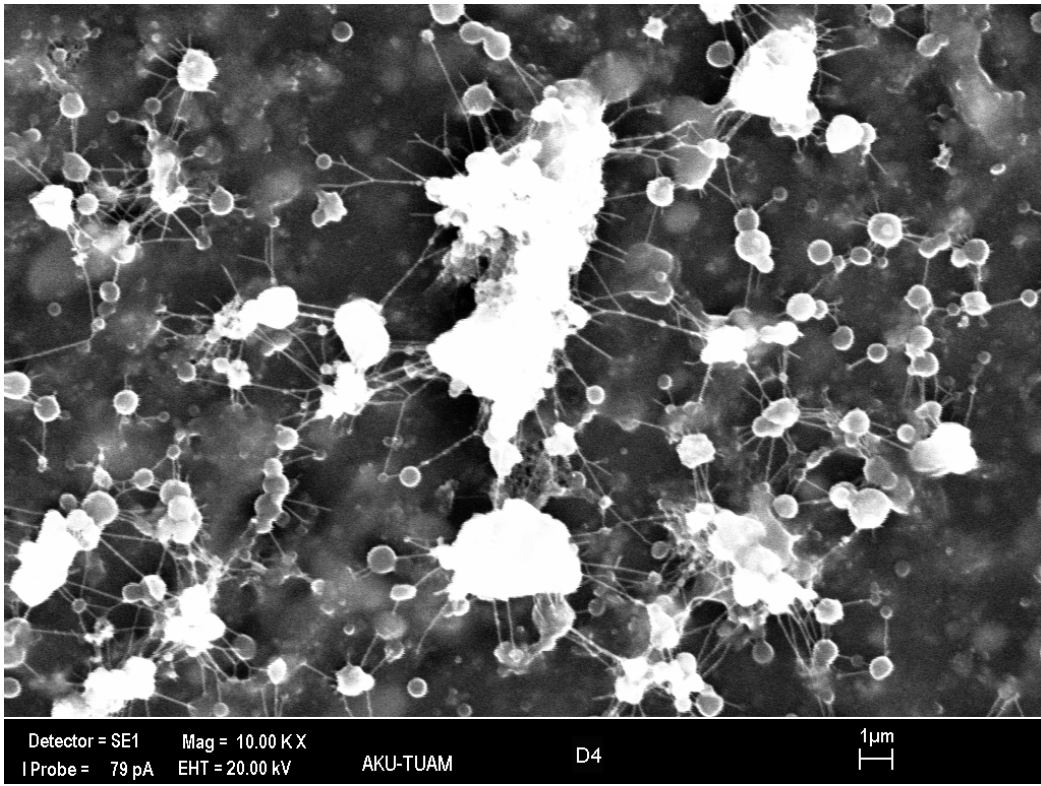
Resim 4.1: Akım 5 kV iken sem görüntüsü



Resim 4.2: Akım 6 kV iken sem görüntüsü

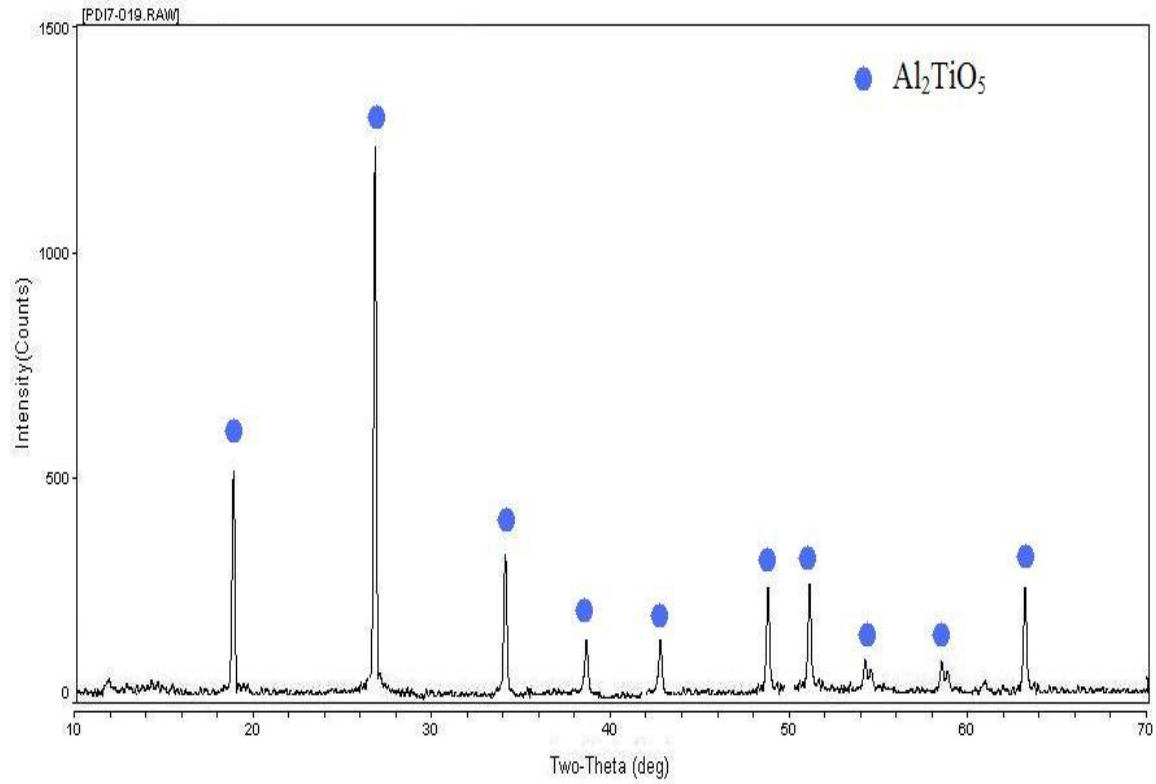


Resim 4.3: Akım 7 kV iken sem görüntüsü



Resim 4.4: Akım 8 kV iken sem görüntüsü

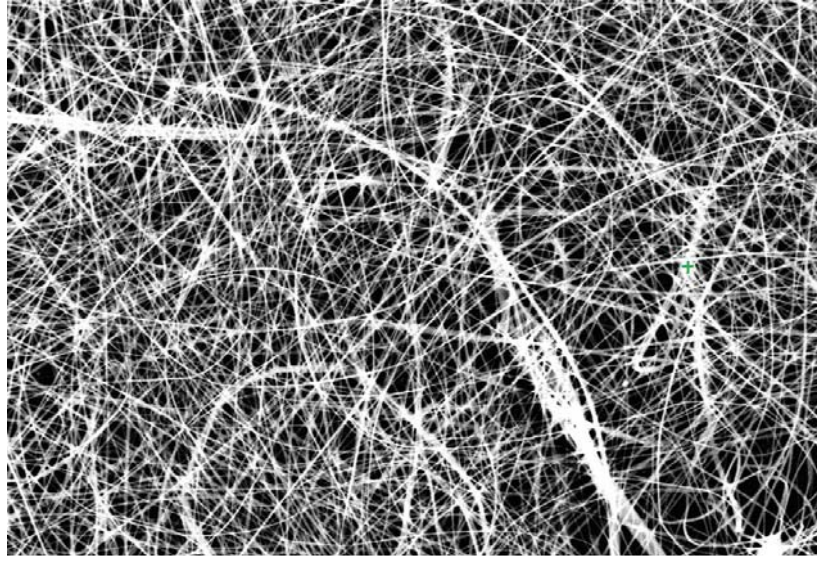
Alümina ve titanya sollarının karıştırılmasıyla elde edilen alüminyum titanat solünün jelleştirilip kurutulması sonrasında 1200 °C de 2 saat süreyle kalsinasyonu yapılmıştır. Kalsine tozun XRD paternleri Şekil 4.1’de görülmektedir.



Şekil 4.1: Üretilen alüminyum titanat tozunun XRD paternleri

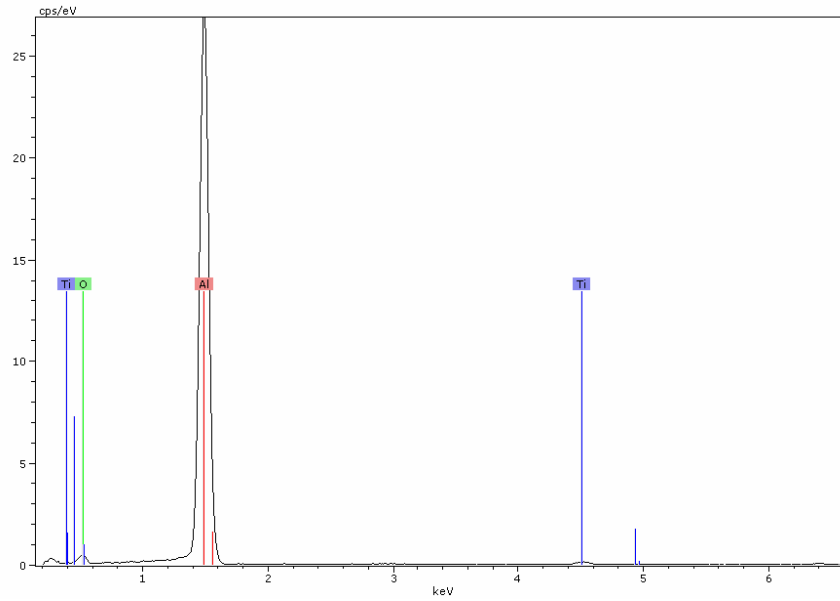
Alüminyum sec-bütoksit ve titanyum izopropilat kullanılarak hazırlanan alümina ve titanya sollarının 1:1 stokiyometrik oranında karıştırılmasıyla hazırlanan alüminyum titanat solunun jelleşmesi ve kurutulmasından sonra 1200 °C ‘de 2 saat kalsinasyonu sonucu elde edilen tozun XRD analizi sonucu Şekil 4.1’den de görüldüğü gibi saf alüminyum titanat oluşmuştur. Başka bir safsızlık ve fazlara rastlanmamıştır.

Şekil 4.2 de EDX analiz görüntüsü görülmektedir. Yapılan EDX noktasal analizi üretilen solun alüminyum titanat solu olduğunu görülmektedir.



Spectra: Object

Element	Series	Net [wt.-%]	unn. C [wt.-%]	norm. C [at.-%]	Atom. C
Oxygen	K series	2520	17.46	19.06	28.60
Aluminium	K series	199702	72.66	79.34	70.59
Titanium	K series	1578	1.46	1.60	0.80
Total:		91.6 %			



Şekil 4.2: EDX analiz görüntüsü

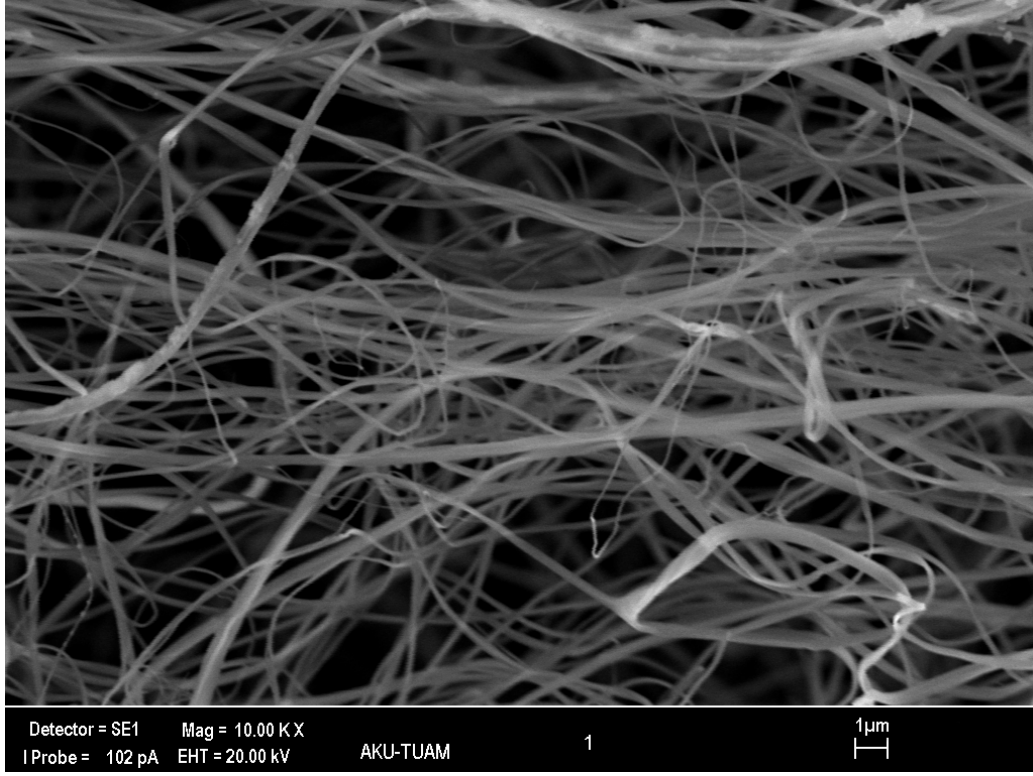
4.1 Akış Hızının Etkisi

Şırınga ve toplayıcı plaka arasındaki mesafe (cm) ve uygulanan akım (kV) sabit tutularak akış hızının nanofiber oluşumuna etkisi incelenmiştir. Çizelge 4.2’de akış hızının oluşan nanofiber üzerindeki etkisi gösterilmiştir.

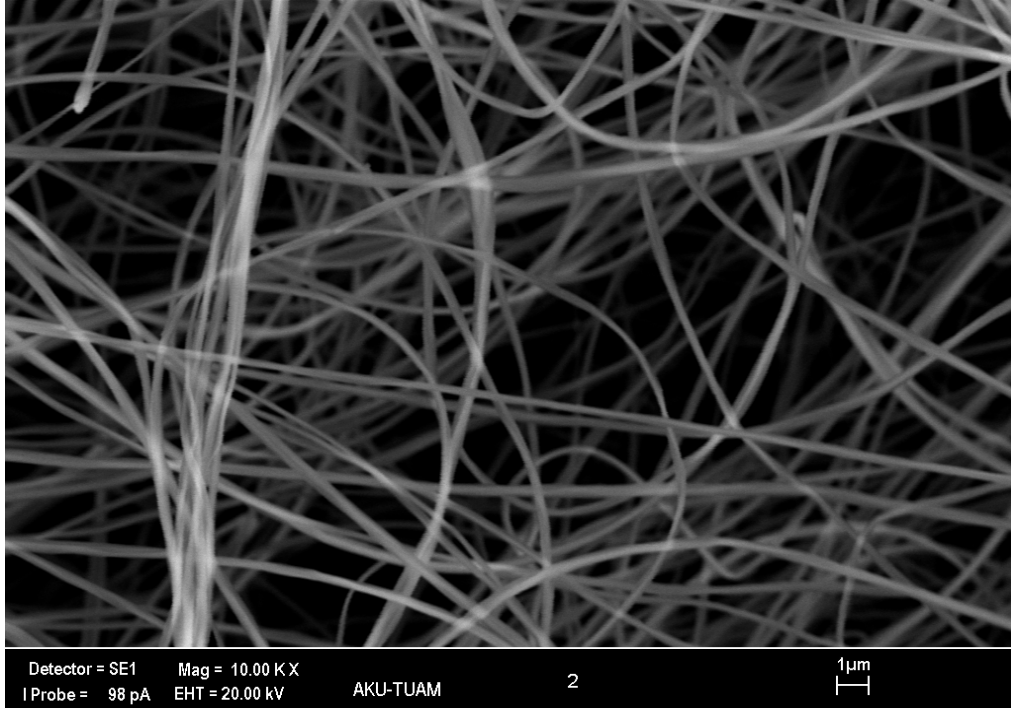
Çizelge 4.2: Akış hızının etkisi

Nanofiber	Büyütme×	Çap min(nm)	Çap max.(nm)	Çap ort(nm)	Mesafe (cm)	Akım (kV)	Akış hızı(ml/h)
1	10000	44,8	168	106,4	4	16	0,4
2	10000	65,8	117,6	91,7	4	16	0,5
3	10000	84,4	179,2	131,6	4	16	0,6
4	10000	82,6	232,4	157,5	4	16	0,7
5	10000	99,4	371	235,2	4	16	0,8

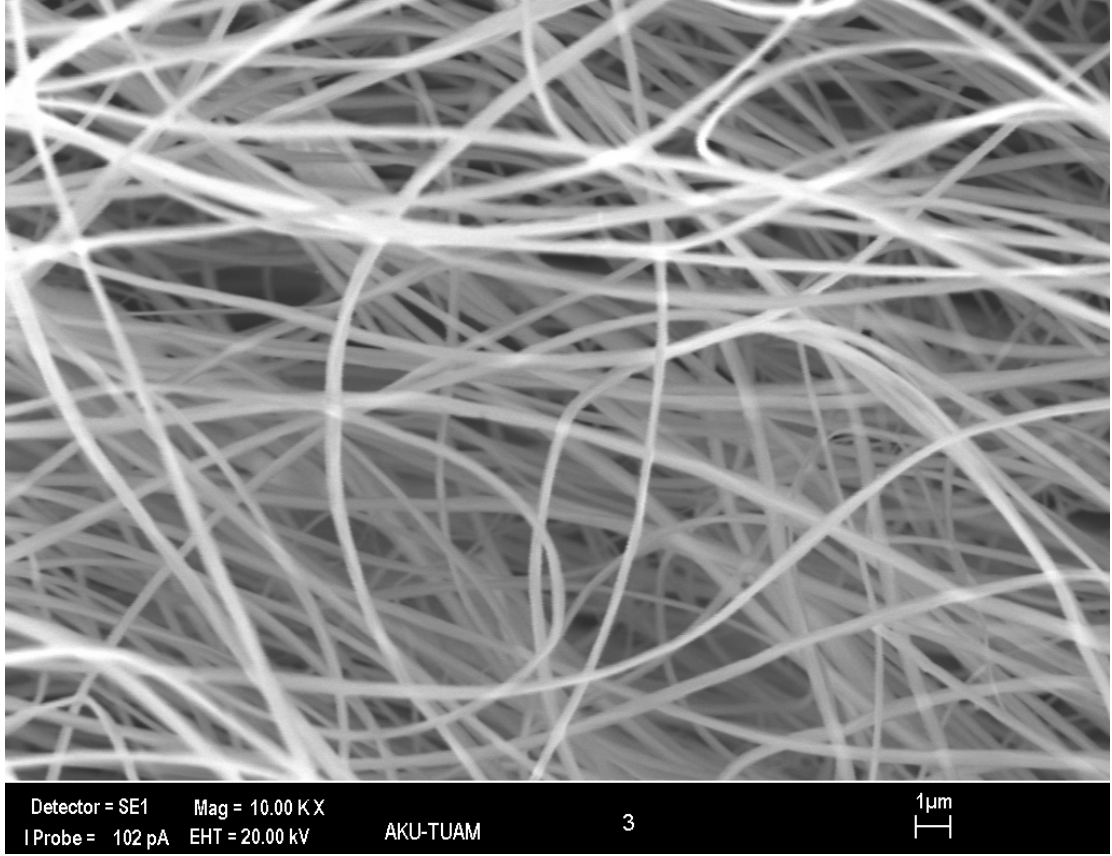
Polimer akış hızı, jetin hızını ve malzeme transfer hızını etkileyen önemli bir parametredir. Akış hızındaki artış lif çapının kalın olmasını ve gözenek çapını büyük olmasına neden olur. Çünkü uygulanan gerilimin sabit kalmasından dolayı malzemeyi incelemek yeterli elektriksel kuvvetler azalmış olacaktır. Çizelge4.2 de görüldüğü gibi akış hızının artmasıyla oluşan nanofiberlerin çapları da artmıştır. Akış hızının artması daha fazla sol beslemesine neden olur. Buda lif çapının artmasına neden olur ama lif çapı artarken elektroegirme işleminde hata olarak nitelendirilen, lifler üzerinde boncuklu yapı oluşmaya başlar. Oluşan nanofiberlerin SEM görüntüleri Resim 4.5 – 4.9’da gösterilmiştir. Deneylerde akış hızı için 0,8 ml/h değerine kadar çıkmıştır akış hızının daha da arttırılması boncuk oluşumuna neden olacağı düşünülmüştür.



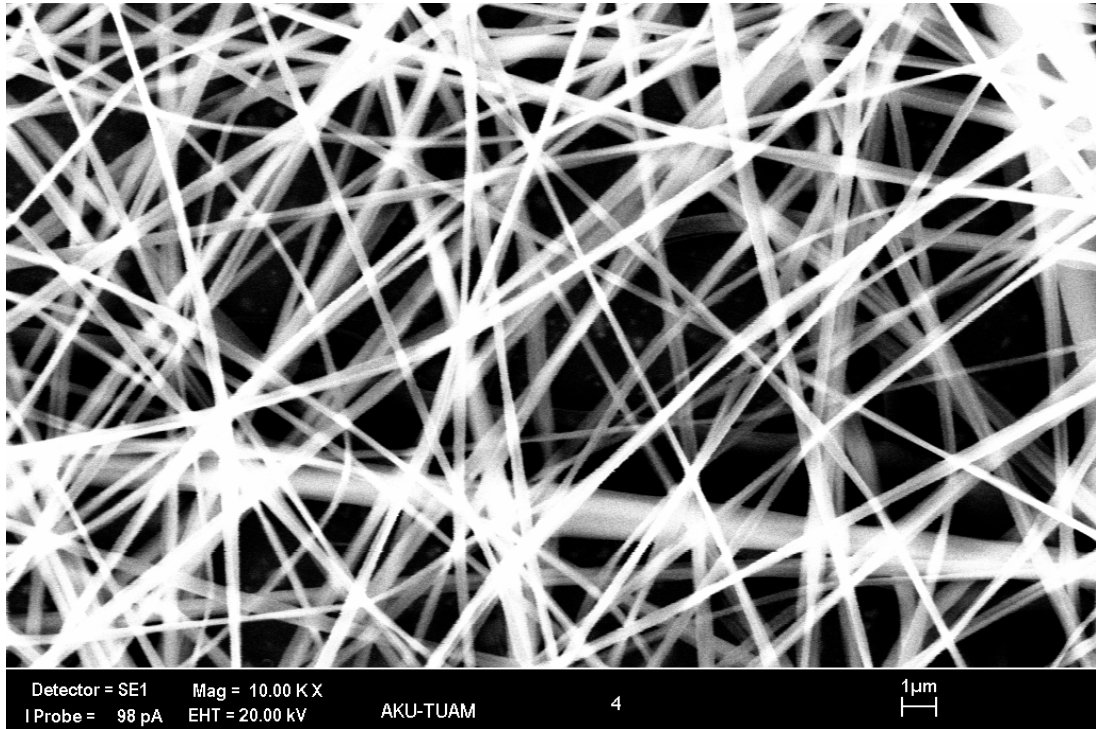
Resim 4.5: Akış hızı 0,4 ml/h olduğunda nanofiber görüntüsü



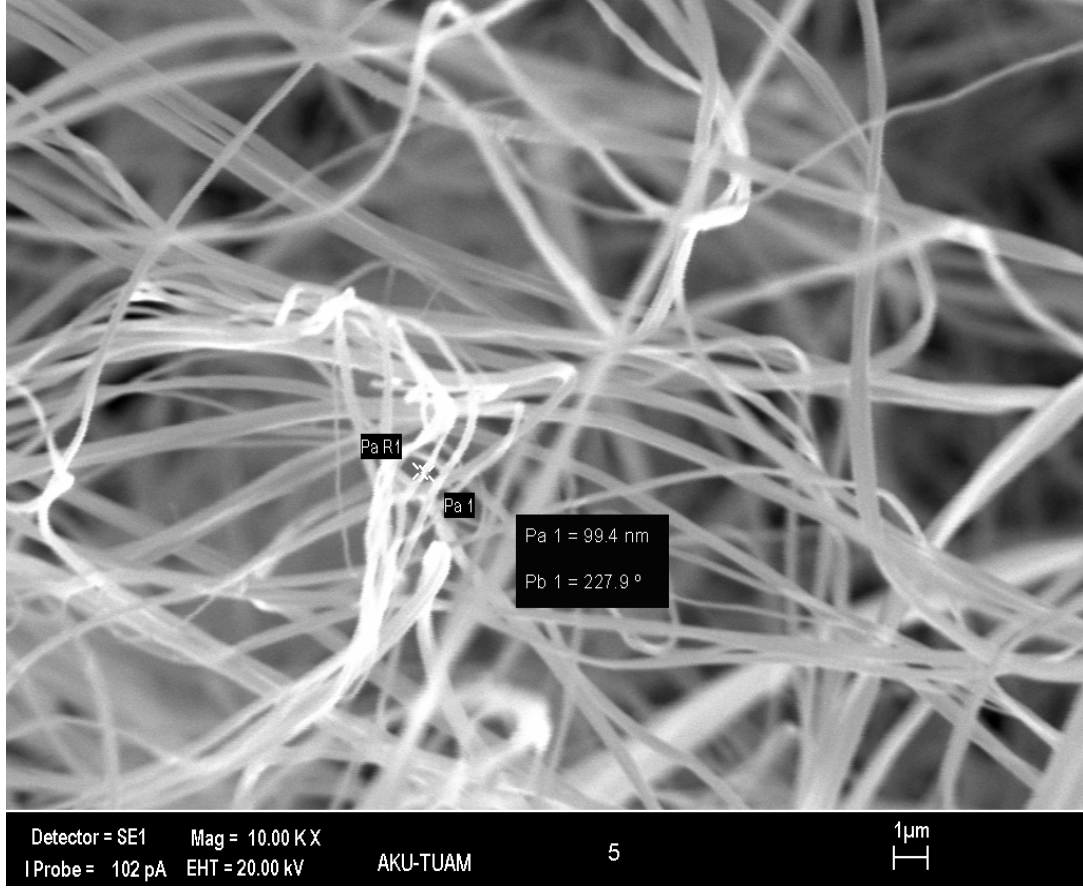
Resim 4.6: Akış hızı 0,5 ml/h olduğunda nanofiber görüntüsü



Resim 4.7 Akış hızı 0,6 ml/h olduğunda nanofiber görüntüsü



Resim 4.8: Akış hızı 0,7 ml/h olduğunda nanofiber görüntüsü



Resim 4.9: Akış hızı 0,8 ml/h olduğunda nanofiber görüntüsü

4.2 Uygulanan Akımın Etkisi

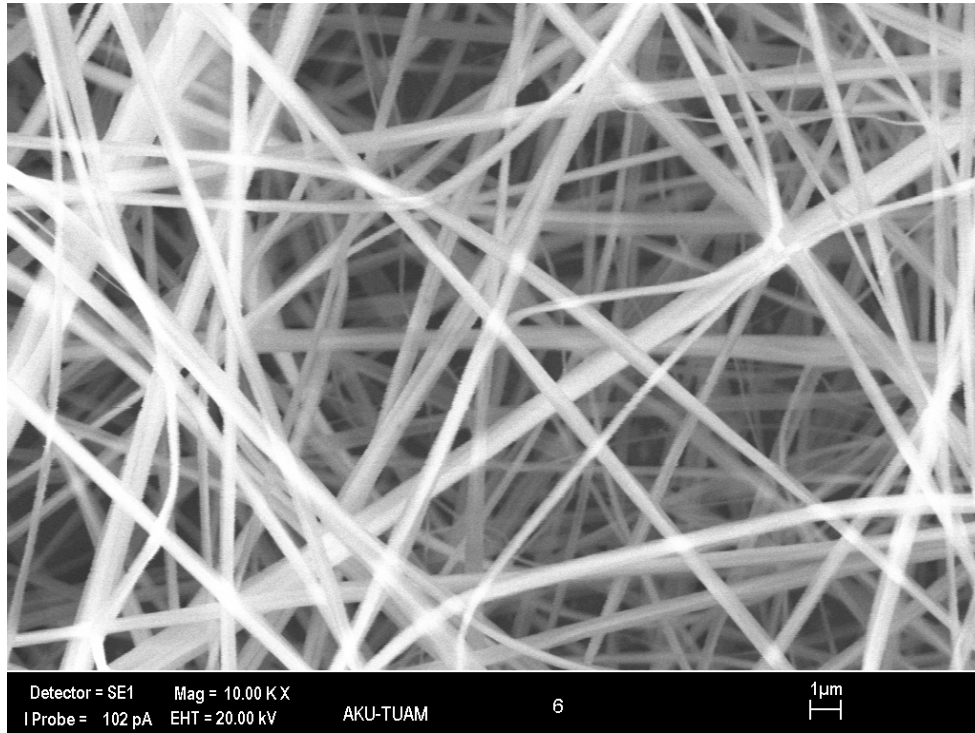
Toplayıcı plaka ile şırınga ucunun arasındaki mesafe ve akış hızı sabit tutularak farklı akımlar uygulandı ve akımın nanofiber oluşumu üzerine etkisi incelendi. Çizelge 4.3’de oluşan nanofiberlerin çapları verilmiştir. Resim 4.10- 4.20’de ise nanoliflerin SEM görüntüleri gösterilmiştir.

Elektroeğirme yönteminde uygulanan akımın lif çapı ve morfolojisine büyük etkileri mevcuttur. Voltajın artmasıyla lif çapı belli bir noktaya kadar azalırken, o noktadan sonra voltajın artması daha fazla polimer beslenmesine neden olur. Taylor konisi iğnenin ucunda olma eğilimi gösterirken, artan voltaj değeri ile koni iğne içinde oluşmaya başlar ve daha fazla polimer çekilir. Öte yandan lif çapı artarken, elektro üretimde hata olarak nitelendirilen, lifler üzerinde boncuklu yapı oluşmaya başlar.

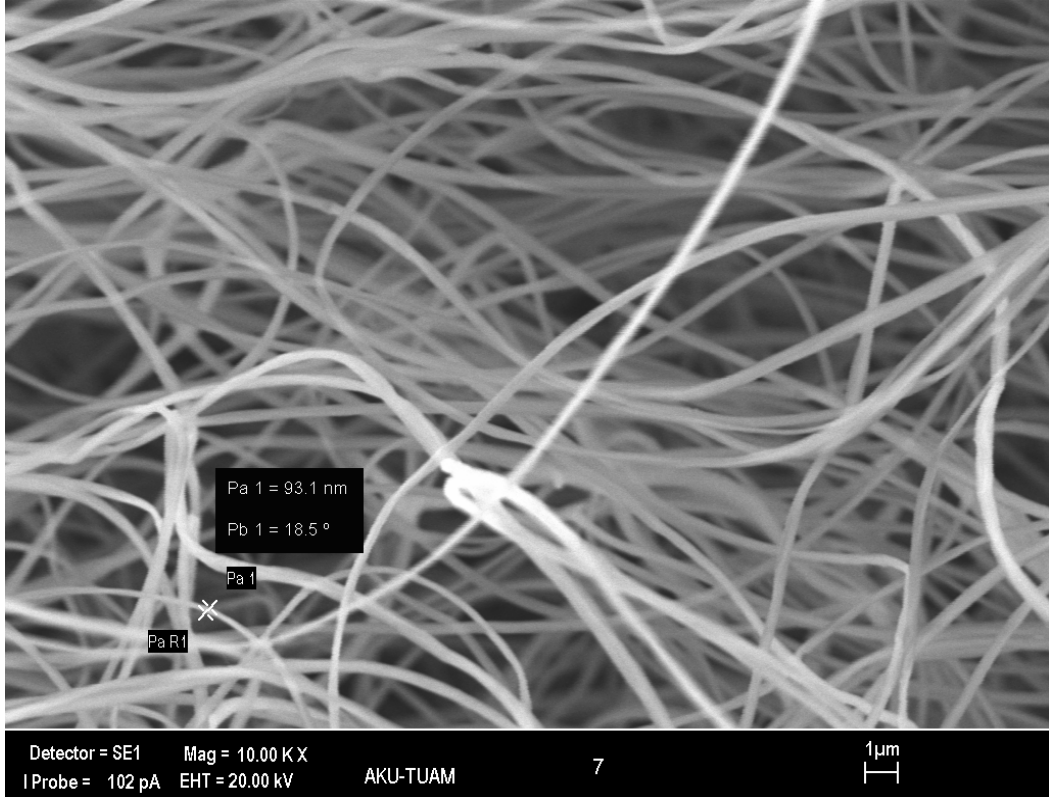
Oluşan 6,7,8 no' lu nanofiberleri incelersek; çap akım 12 ml/h iken 231,7 nm ama akım 14ml/h olunca çap azalır, akım arttırmaya devam edildiğinde ise çap büyümeye başlar.

Çizelge 4.3: Uygulanan akımın etkisi

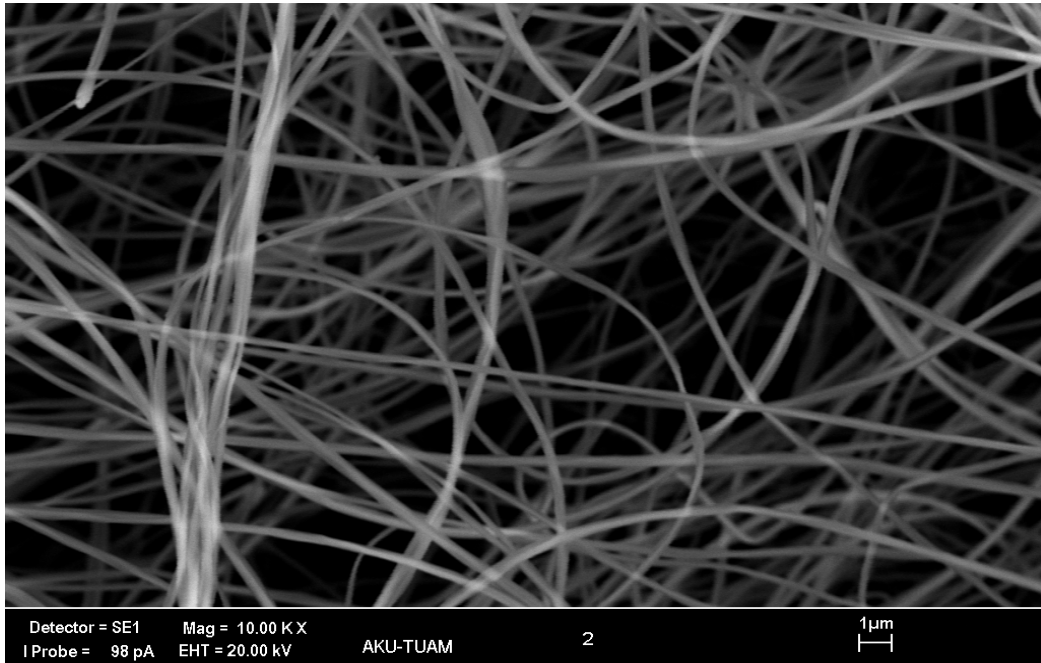
Nanofiber	Büyütme×	Çap min(nm)	Çap max.(nm)	Çap ort(nm)	Mesafe (cm)	Akım (kV)	akış hızı(ml/h)
6	10000	46,2	417,2	231,7	4	12	0,5
7	10000	93,1	288,4	190,75	4	14	0,5
2	10000	65,8	117,6	91,7	4	16	0,5
8	10000	39,2	483	261,1	4	18	0,5
9	10000	102,2	523,6	312,9	8	12	0,5
10	10000	100,8	442,4	271,6	8	14	0,5
11	10000	54,6	456,4	255,5	8	16	0,5
12	10000	44,8	470,4	257,6	8	18	0,5
13	10000	91	2326,8	1208,9	10	12	0,5
14	10000	135,8	932,4	534,1	10	14	0,5
15	10000	294	582,4	438,2	10	16	0,5
16	10000	120,4	816,2	468,3	10	18	0,5



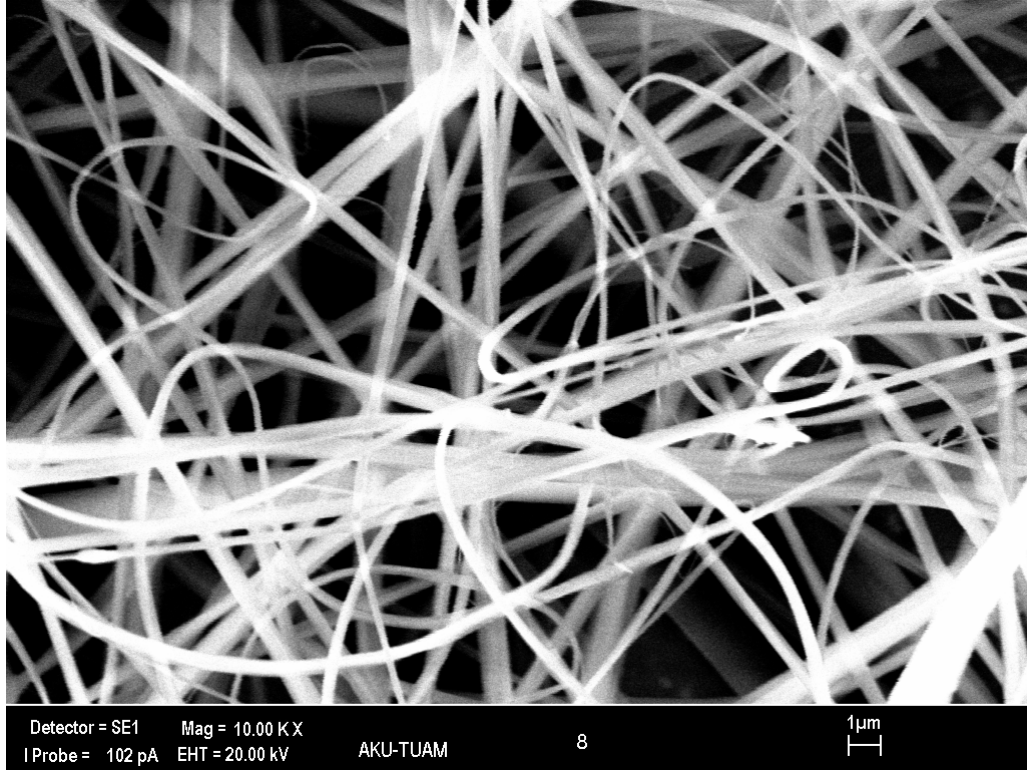
Resim 4.10: Mesafe 4 cm akım 12 kV iken SEM görüntüsü



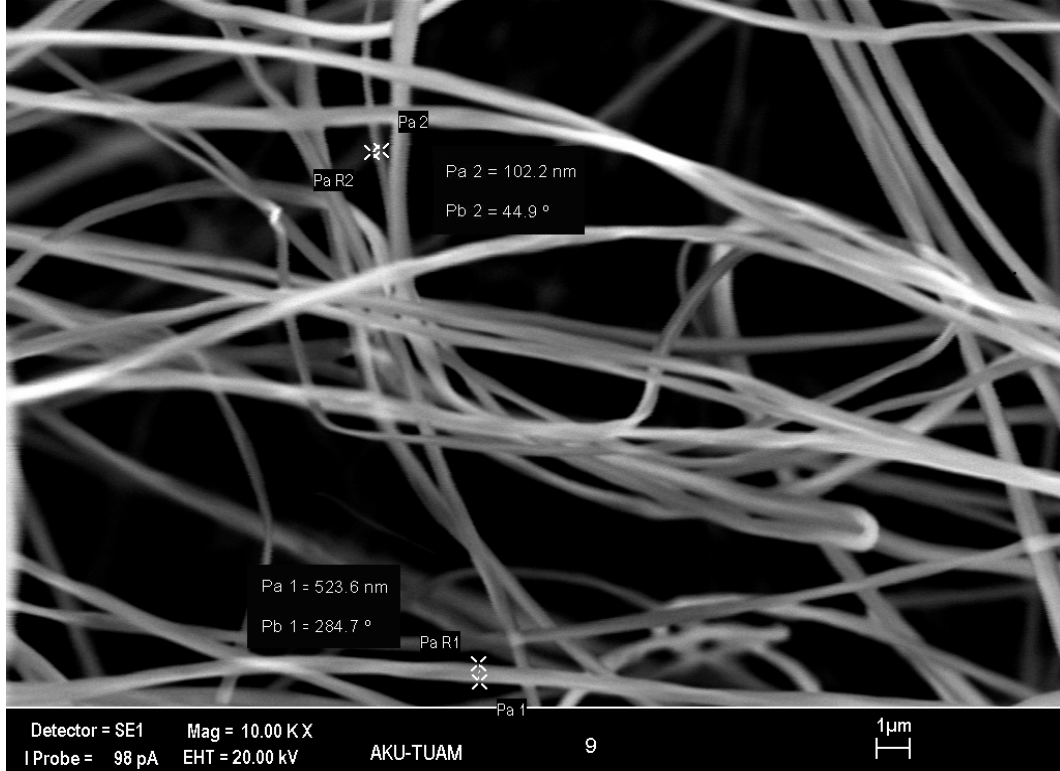
Resim 4.11: Mesafe 4 cm akım 14 kV iken SEM görüntüsü



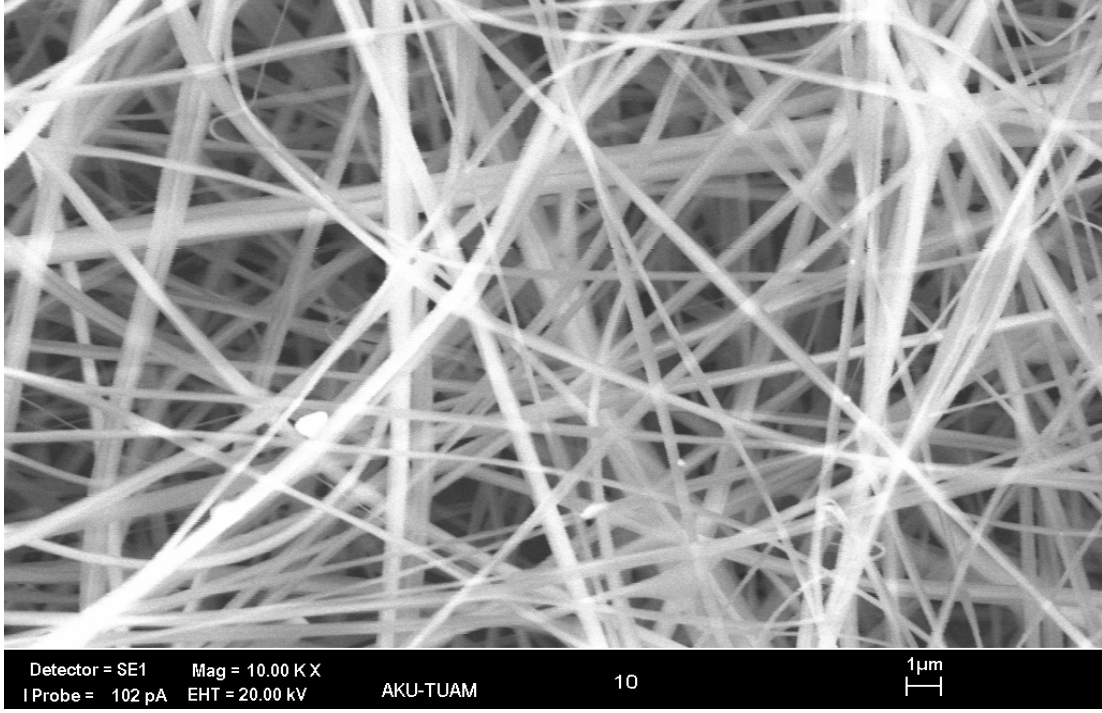
Resim 4.12: Mesafe 4 cm akım 16 kV iken SEM görüntüsü



Resim 4.13: Mesafe 4 cm akım 18 kV iken SEM görüntüsü



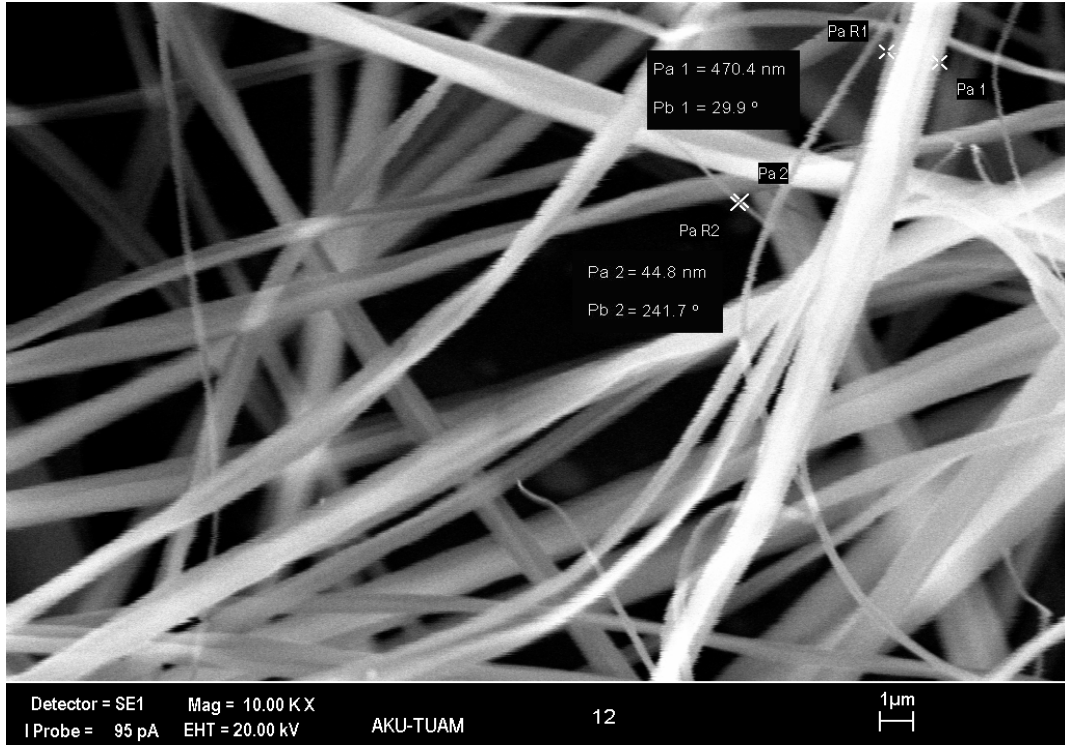
Resim 4.14: Mesafe 8 cm akım 12 kV iken SEM görüntüsü



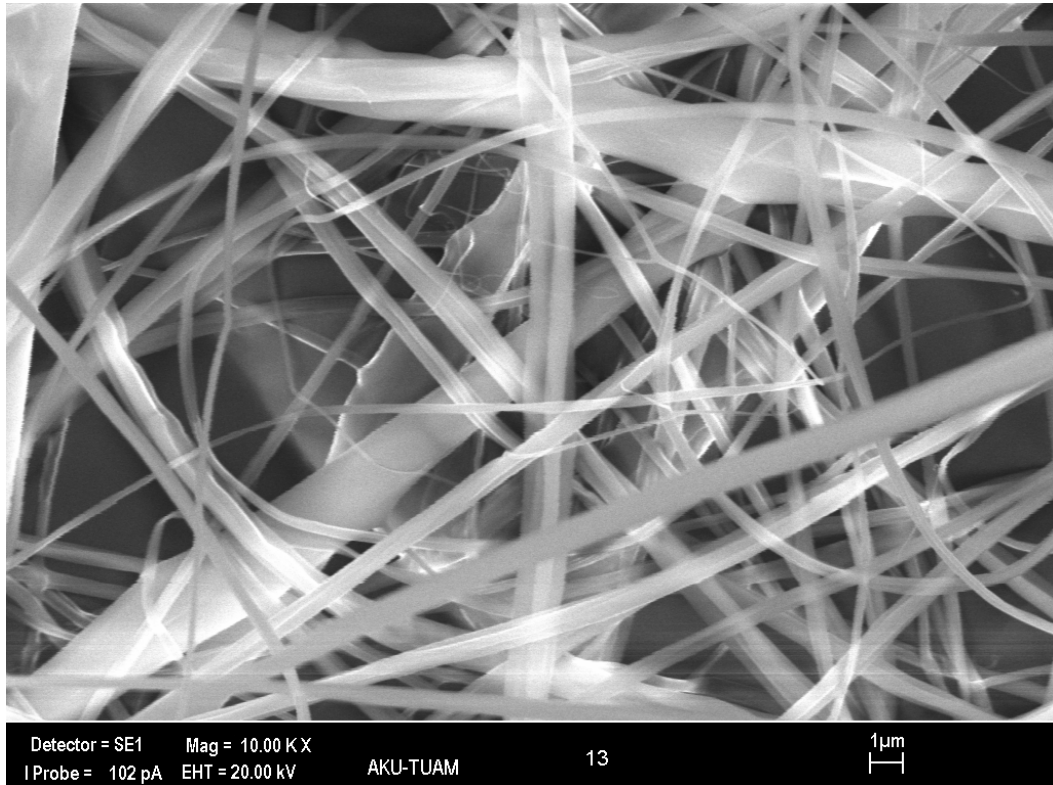
Resim 4.15: Mesafe 8 cm akım 14 kV iken SEM görüntüsü



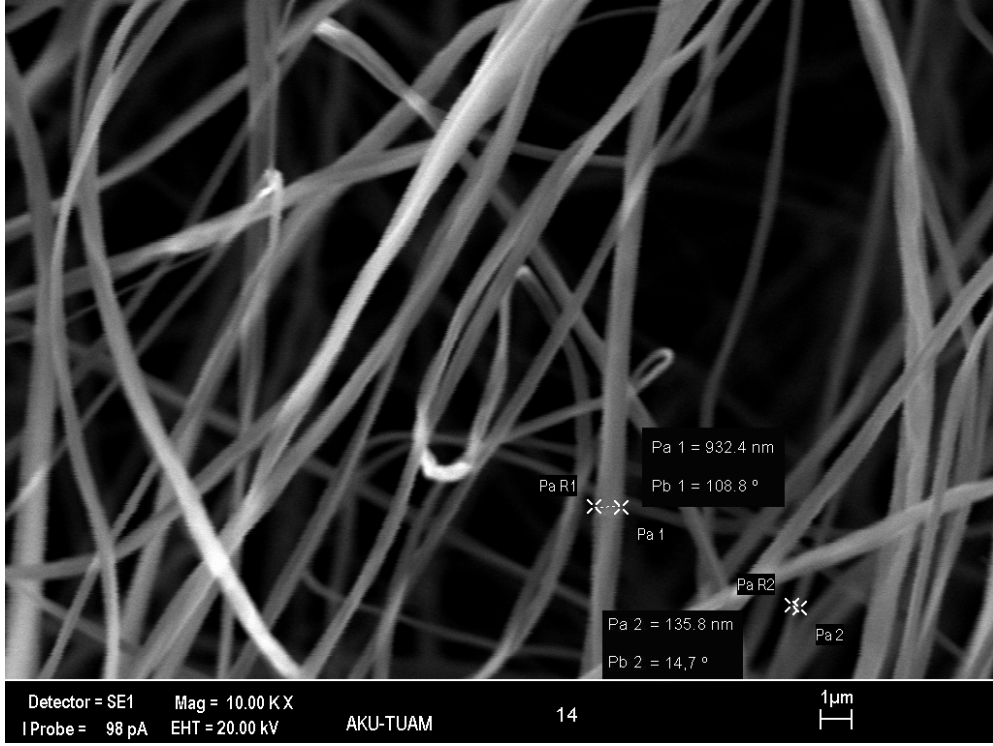
Resim 4.16: Mesafe 8 cm akım 16 kV iken SEM görüntüsü



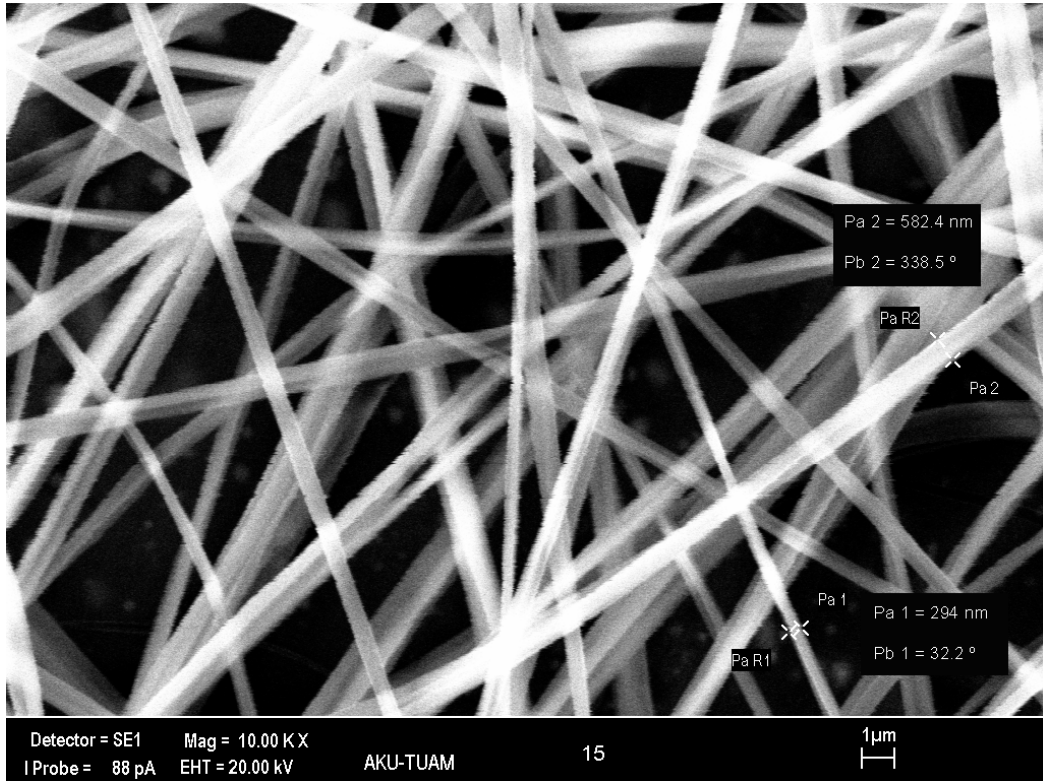
Resim 4.17: Mesafe 8 cm akım 18 kV iken SEM görüntüsü



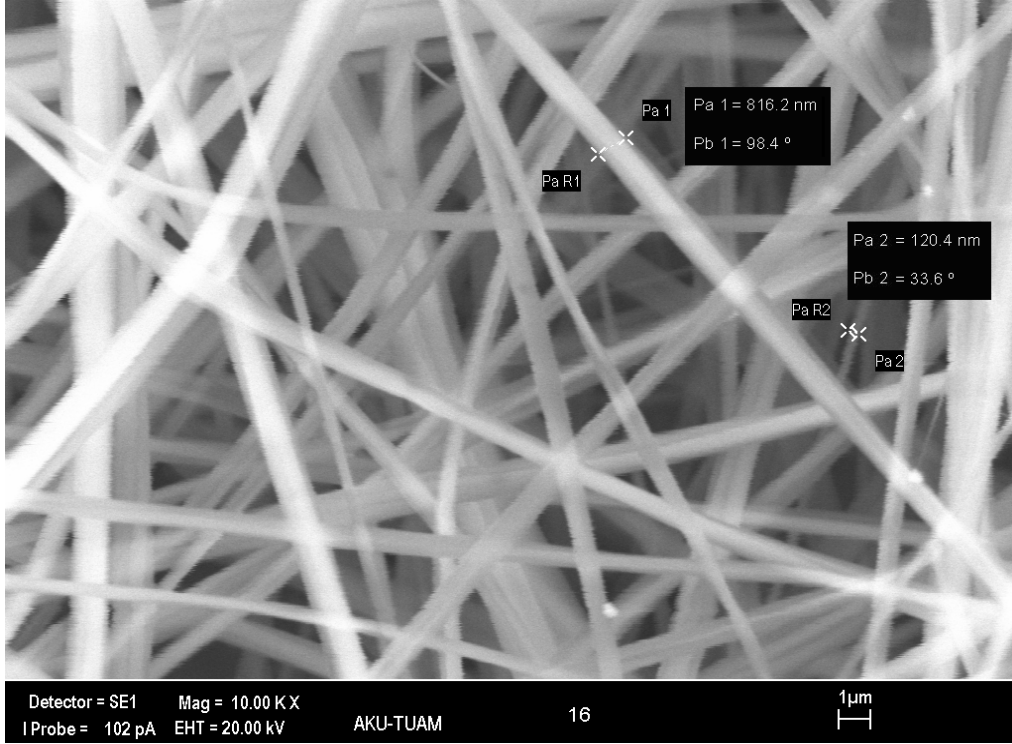
Resim 4.18: Mesafe 10 cm akım 12 kV iken SEM görüntüsü



Resim 4.19: Mesafe 10 cm akım 14 kV iken SEM görüntüsü



Resim 4.20: Mesafe 10 cm akım 16 kV iken SEM görüntüsü



Resim 4.21: Mesafe 10 cm akım 18 kV iken SEM görüntüsü

4.3 Besleme Ünitesi ile Toplayıcı Plaka Arasındaki Mesafenin Etkisi

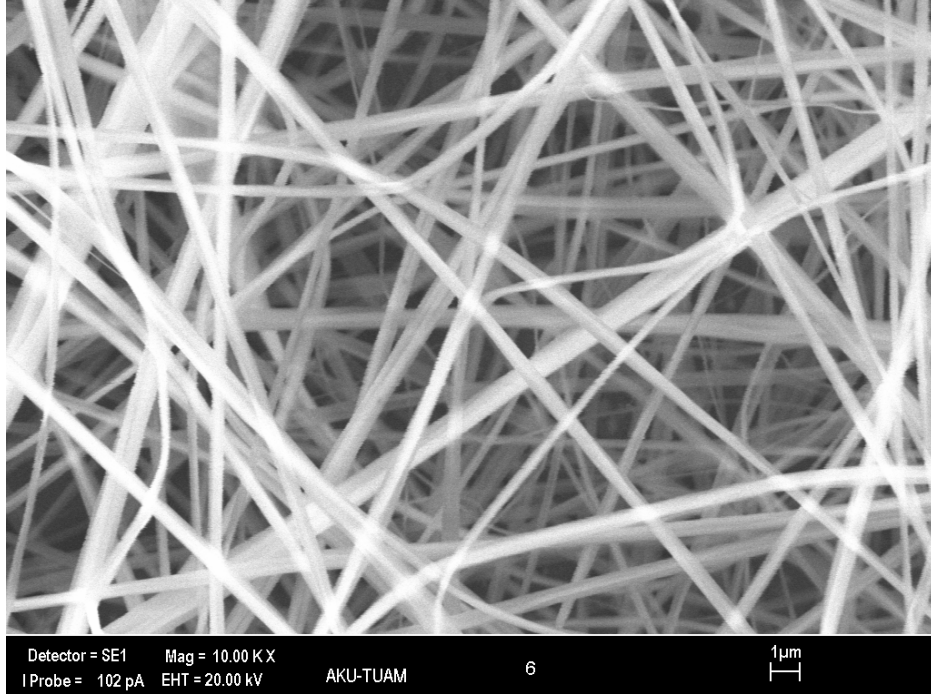
Toplayıcı plaka ile şırınga ucu arasındaki mesafenin nanolifler üzerine etkisi araştırıldı. Uygulanan akım ile akış hızı sabit tutularak farklı mesafelerde oluşan nanolif çapları ve görüntüleri karşılaştırılmıştır. Çizelge 4.4’de nanoliflerin çapları ve resim 4.21-4.23 ’de SEM görüntüleri verilmiştir.

Çizelge 4.4: Besleme ünitesi ile toplayıcı plaka arasındaki mesafenin etkisi

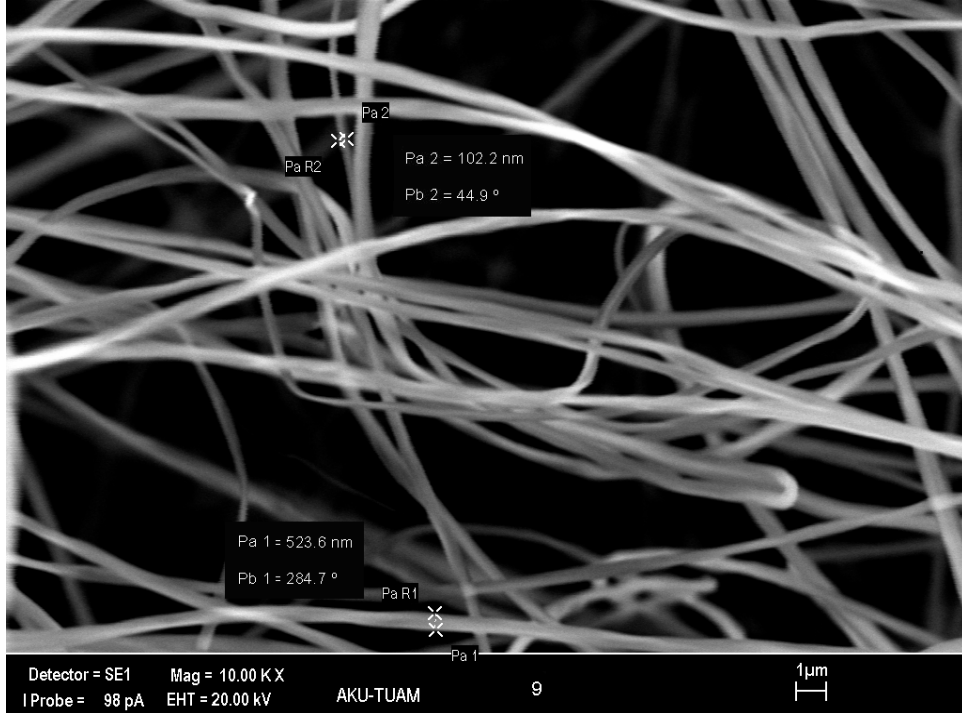
Nanofiber	Büyütme×	Çap min(nm)	Çap max.(nm)	Çap ort(nm)	Mesafe(cm)	Akım (kV)	akış hızı(ml/h)
6	10000	46,2	417,2	231,7	4	12	0,5
9	10000	102,2	523,6	312,9	8	12	0,5
13	10000	91	2326,8	1208,9	10	12	0,5

Şırınganın kılcal ucu ile toplayıcı arasındaki mesafenin azaltılmasıyla morfolojik değişimler oluşur. Mesafeyi artırarak damla yoğunluğu azaltılır. Buda istenmeyen

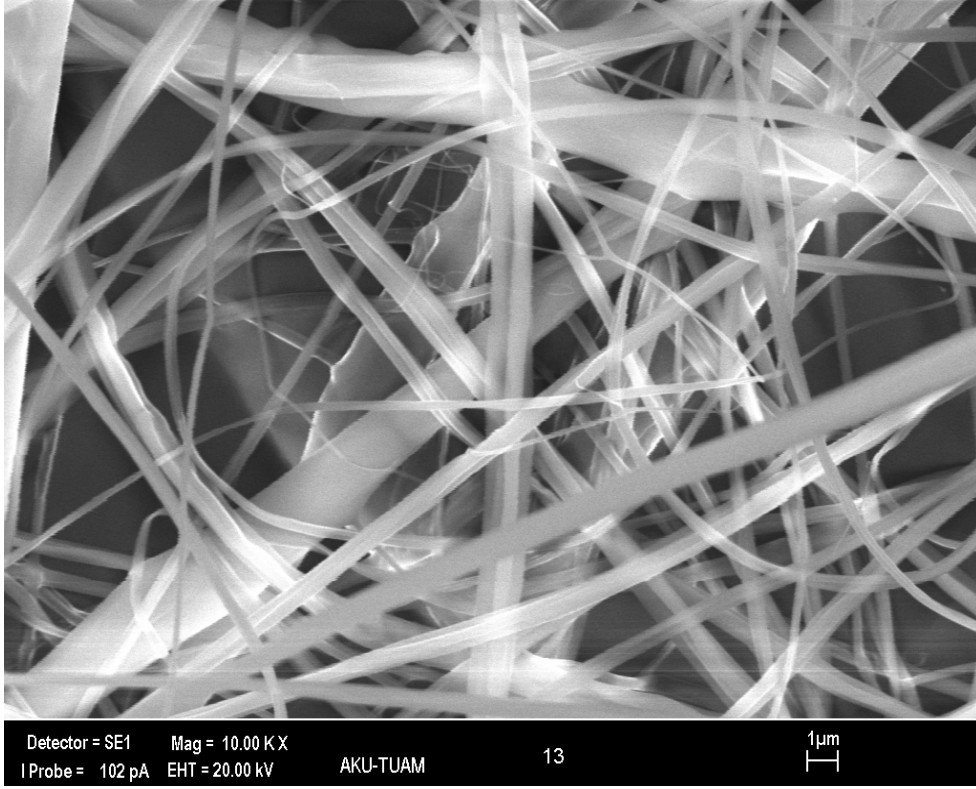
boncukların oluşumunu engeller. Besleme ünitesi ve toplayıcı plaka arasındaki mesafenin artırılmasıyla oluşan nanofiberlerin çapları artmıştır.



Resim 4.22 : Besleme ünitesi ile toplayıcı plaka arasındaki mesafe 4 cm



Resim 4.23: Besleme ünitesi ile toplayıcı plaka arasındaki mesafe 8 cm



Resim 4.24: Besleme ünitesi ile toplayıcı plaka arasındaki mesafe 10 cm

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Elektroegirme yöntemi nano boyutunda lif üretmek için hızlı ve basit bir yöntemdir. Bu yöntem ile özellikle birim kütleden elde edilecek yüzey alanındaki artış ve sonucunda ortaya çıkacak gözeneklilik bir çok sektörde geniş kullanım alanı oluşturmaktadır.

Oksit seramik malzemeler termal izolatörlerdir ama sadece yüksek termal şok dayanımları ve düşük termal genleşme özelliği sahip olanlardır. Bu nedenle yüksek ergime sıcaklığına sahip Al_2TiO_5 'ın nano boyutlu lifler halinde üretilebilirliği üzerine çalışma yapılmıştır.

Yapılan ilk 4 denemede fiber oluşumu saplanamamıştır. İstenmeyen bead boncuk oluşumu gözlenmiştir. Fiber oluşmamasının nedeni olarak uygulanan akımın şiddetinin düşük olması gösterilebilir. Polimer hareketi için yeterli olmayan bir elektrik alanı sonucu fiber oluşmadan şırıngadan istenmeyen boncuklar atılır. Bu durum literatürle paralellik göstermektedir. Tekmen C. ve Süslü A. ve Cocen U. tarafından 2008 yılında yapılan çalışmada da uygulanan elektrik akımına bağlı olarak istenmeyen boncuk oluşumu gözlenmiştir.

Dokuz Eylül Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümündeki düzenekle yapılan diğer deneylerde elektrostatik kuvvetin etkisiyle Alüminyum titanat solünden nano boyutunda lifler üretmek mümkün olmuştur.

Elektroegirme işlemine etki eden parametrelerden; uygulanan akımın, besleme ünitesi ve toplayıcı arasındaki mesafenin ve akış hızının etkisi incelenmiş ve literatürle karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonucu literatürle paralellik ortaya çıkmıştır. (Ramakrishna and Kazutoshi.and Wee-Eong and Teik-Cheng and Zuwei 2005; Kozanoğlu 2006; Gregory and Rutledge and Sergey 2007).

Voltajın artması bir değere kadar lif çapını azaltma eğiliminde iken belli bir değer üstünde beslemeden kontrolsüz sol aktarılmasıyla lifler karmaşık bir yapı halinde toplayıcı tabakada toplanmıştır.

Yüksek voltaj, Taylor konisinin kararlı olması için gerekir.

Uygulanan voltaj ne kadar yüksekse, daha büyük yük miktarı jeti hızlandıracak ve şıngının ucundan daha fazla çözelti hacmini sürükleyecektir.

Çoğu durumlarda yüksek voltaj, büyük Coulomb kuvvetleri nedeniyle çözeltinin üzerindeki yükün artmasına neden olarak, fiber çaplarının azalması yönünde etkiye neden olacaktır. Benzer durum Kozanoğlu (2006) çalışmasında da görülmüştür.

Toplayıcı plaka ve besleme ünitesi arasındaki mesafe elektrik alan gücünü zayıflatmakta ama jetin takip edeceği yolu uzattığından liflerin daha ince ve kuru halde plakada toplanmasını sağlamıştır.

Toplayıcı ile şırınga arasındaki mesafe azaldığında, elektriksel alan artar ve jeti hızlandırır. Yani mesafe arttığında uygulanan voltajın birim uzunluğa etkisi azalacak ve taylor konisinin kararlılığı azalacaktır.

Besleme ünitesi ve toplayıcı plaka arasındaki mesafenin artırılmasıyla oluşan nanofiberlerin çapları artmıştır. Mesafe daha da düşürüldüğünde toplayıcı üzerinde fiber oluşmaz. Benzer sonuçlar Buchko (1999) ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarla paralellik göstermektedir.

Bu sonuçlara göre nano boyutlu Alüminyum titanat lifi üretmek için denemiş olduğumuz parametrelerde optimum şartlar; akış hızı 0,5 mL/h, uygulanan voltaj 16 kV ve besleme ünitesi ve toplayıcı arasındaki mesafe de 4 cm olarak bulunmuştur.

Elektroegirme yöntemi ilerleyen yıllarda gelişmeye açık bir yöntemdir, elektroegirme yönteminin geliştirilip optimum şartlara getirilmesi için çalışılmalıdır. Bu konuda çalışma yapmak isteyen araştırmacılar ve öğrenciler için bazı tavsiyelerde verilebilir.

Elektroegirme işlemi disiplinler arası bir yöntemdir, bundan dolayı elektrik fiziği, akışkanlar mekaniği, polimer kimyası, sol jel gibi disiplinler çok iyi anlaşılmalı ve bu konulara da hakim olunmalıdır.

Jelleşme olayında çözeltinin asidik veya bazik karakter göstermesi jel yapısındaki fiberlerin kristalleşmesinde etkilidir. Asidik etkilerden dolayı jel yapıda gerilimler oluşmaktadır ve üretimin daha sonraki kademelerinde ise nanofiberlerde mikro ve nano çatlaklar oluşmaktadır. Bundan dolayı çözeltinin pH değeri kontrol edilmelidir.

Elektroeğirme işlemi çevresel etkilerden etkilendiği için kapalı bir ortamda çevre şartları tasarlanmalıdır.

İstenilen nano boyutta fiber üretmek için ve nanoliflerin üzerlerinde istenmeyen boncuklar oluşmasını engellemek için elektroeğirme yöntemini etkileyen parametreler üzerinde denemeler yapılmalı ve optimum şartlar sağlanmalıdır.

Sonuç olarak, elektroeğirme yöntemi basit bir yöntem olmasına karşın, oluşan lifin özelliklerini etkileyen pek çok parametre olması ve multidisipliner bir işlem olması nedeniyle karmaşık bir yöntemdir. Ama nanofiber üretiminde etkili ve verimli bir yöntem olarak literatüre girmiştir. Elektroeğirme yönteminin önümüzdeki yıllarda daha da önem kazanacağı ve uygulama alanının artacağı yaygın bir kanattır. Elektroeğirme yönteminin gelişmesi bir çok endüstriyel alanda ve özellikle tıp alanında bir çok yenilik ve uygulama çeşitliliği getirecektir. Bu çalışmayla elektroeğirme yönteminin gelişmesine katkıda bulunulduğu düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Audrey, F., Ioannis, S., C., 2003, "Polymer nanofibers assembled by electrospinning", Current Opinion in Colloid and Interface Science, Vol.8, pp.64-75
- Baltık, K., 2007, "Nano ölçeekte talaş kaldırmanın simülasyonu", Yüksek lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Biçer. M., 2008, "Bakır Nanopartiküllerinin Sentezi ve Karakterizasyonu",Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Sakarya
- Deitzel, J., M., Kleinmeyer, J., Haris, D., Beck Tan, N., C., 2001, "The effects of Processing Variables on The Morphology of Elektrospun Nanofibers and Textiles, Polymer, 42, 261-272.
- Deitzel, J., M., Kleinmeyer, J., Haris, D., Beck Tan, N., C., 2001,"Controlled Deposition Of Elektrospun Polyethylene Oxide Fibers", Polymer, 42, 8163-8170
- Erkan, G., Erdoğan, H., Kayacan, O., 2005, Tekstil sektöründe Nanoteknoloji uygulamaları, Tekstil Teknolojileri ve Tekstil Makineleri Kongresi, Gaziantep, Türkiye
- Grafe, T., Graham, K., M., 2003, "Nanofiber Webs From Elektrospinning, Nonwovens in Filtration", Fifth International Conference, March 2003, Stuttgart, Germany
- Gregory, C., Rutledge, Sergey, V., F., 2007, "Formation of fibers by elektrospinning", Advanced Drug Delivery Reviews, 59, 1384-1391
- Huajun, Z., Thomas, B.,G., Yong, L., 2006, "The Thermal effects on elektrospinning of polylactic acid melts", Polymer , 7497-7505

- Kim, B., Park, H., Lee, S., Sigmund, W., 2005, "Poly(acrylic acid) nanofibers by electrospinning", *Materials Letters*, 59, 829-832
- Ko, F., 2004, "Nanofiber Technology: Bridging the Gap Between Nano and Macro World, NATO ASI on Nanoengineered Nanofibrous Materials, Kluwer Academic Publishers, Drexel, USA, 1-18
- Kozanoğlu, G., S., 2006, "Elektrospinning Yöntemiyle Nanolif Üretim Teknolojisi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Lyons, J., Kaufmann, J., 2004, "Electrospinning: Past, Present, Future", *Textile World* 154, 8, 46-48
- Mohan, A., 2002, "Formation and Characterization of Electrospun Nonwoven Webs, MSc Thesis, The Graduate Faculty of North Carolina State University
- Ramakrishna, S., Kazutoshi, F., Wee-Eong, T., Teik-Cheng, L., Zuwei, M., 2005, "An Introduction to Electrospinning and Nanofibers", World Scientific Publishing Company, Singapore
- Reneker, D., H., and Chun, I., 1996, "Nanometer diameter fibres of polymer produced by electrospinning", *Nanotechnology* 7, 216-223
- Sung Wook, L., Young Un, K., Sung-Seen, C., Tae Young, P., Yong Lak, J., Seung Goo, L., 2007, "Preparation of SiO₂/TiO₂ composite fibers by sol-gel reaction and electrospinning", *Material Letters*, 61. 889-893
- Sun Im, J., Kim, M., Lee, Y., 2008, "Preparation of PAN- based electrospun nanofiber webs containing TiO₂ for photocatalytic degradation", *Materials Letters*, 62, 3652-3655

- Taşpınar, M., H., 2008, “Katalizör Yüzeylerinde Ürenin Bozunmasının İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, SakaryaAnkara
- Tekmen, C., Süslü, A., Cocen, U., 2008, “Titania nanofibers prepared by electrospinning”, Materials Letters, 62, 4470-4472
- Toran, S., 2005, “Türkiye’de Nanoteknoloji”, Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Sivas
- Zhang, Y., Ding, Y., Gao, J., Yang, J., 2008, “Müllite fibres prepared by sol-gel method using polyvinyl butyral”, Journal of the European Ceramic Society

6.1 İnternet Kaynakları

1. <http://tr.percenta.com/nanoteknoloji.php>, 3.2.2009
2. <http://www.kimyaturk.net/index.php?topic=14419.0>, 4.2.2009
3. <http://vizyon2023.tubitak.gov.tr/stratejikteknoloji/nano.pdf>, 3.4.2008
4. http://msewww.engin.umich.edu:81/people/milty/equipment_electrospinning.php, 4.11.2008
5. http://www.apparesearch.com/education_research_nonwoven_melt_blown_technology.htm, 9.01.2009
6. <http://www.kodoshi.co.jp/english/images/meltblown.gif>, 3.2.2009
7. <http://www.textilindustries.com/News.htm?CD=2585&ID=7684>, 1.11.2008
8. <http://www.engr.utk.edu/mse/pages/Textiles/Nanofiber%20Nonwovens.htm>, 5.10.2008
9. <http://fluid.ippt.gov.pl/sblonski/nanofibers.html>, 5.11.2008
10. http://yunus.hacettepe.edu.tr/~emreacan/stm/afm_ve_tar.htm, 4.4.2009
11. <http://www.uq.edu.au/nanoworld/index.html?page=43961>, 12.11.2008
12. http://www.biltek.tubitak.gov.tr/merak_ettikleriniz/index.php?kategori_id=6&sortu_id=297, 3.11.2008
13. www.pharmacy.arizona.edu/faculty/anglab/, 18.11.2008

14. <http://www.chemligand.net/Facility.htm>, 12.10.2008
15. <http://www.mam.gov.tr/kce/lab/lab-polimer.html#dsc>, 11.12.2008
16. <http://www.kimyaturk.net/index.php?topic=4258.0>, 22.11.2008
17. <http://www.andersonmaterials.com/ftir.html>, 15.10.2008
18. <http://www.cis.rit.edu/htbooks/nmr/inside.htm>, 21.10.2008
19. <http://www.che.vt.edu/Wilkes/electrospinning/electrspinning.html>, 19.09.2008

7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Dudu Aslı KAYA

Doğum Yeri: Weilheim

Doğum Tarihi: 08.10.1980

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dili: İngilizce, Almanca

Eğitim Durumu (Kurumu ve Yılı)

Lise: Afyon Kocatepe Anadolu Lisesi

Lisans: Eskişehir Osmangazi Üniversitesi-Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans: Afyon Kocatepe Üniversitesi

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Sörmaş Söğüt Refrakter Malzemeleri A.Ş 2008 / Halen