

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELEKTROSPİN YÖNTEMİYLE MONOMERDEN
NANOFİBERLERİN ELDE EDİLMESİ VE OPTİMUM REAKSİYON
ŞARTLARI

Güven AKPINAR
Fizik Anabilim Dalı
Tezin Sunulduğu Tarih: **28/08/2018**

Tez Danışmanı:
Prof. Dr. Hilal GÖKTAŞ

ÇANAKKALE

Güven AKPINAR tarafından Prof. Dr. Hilal GÖKTAŞ yönetiminde hazırlanan ve 28/08/2018 tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “Elektrospin Yöntemiyle Monomerden Nanofiberlerin Elde Edilmesi Ve Optimum Reaksiyon Şartları” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Fizik Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Prof. Dr. Hilal GÖKTAŞ

.....

Başkan

Prof. Dr. İsmet KAYA

.....

Üye

Prof. Dr. Rifat ÇAPAN

.....

Üye

Prof. Dr. Levent GENÇ

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:.....

Bu çalışma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince Desteklenmiştir. Proje Numarası:1380

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI



Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Güven AKPINAR

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleştirilmesinde, çalışmanın her safhasını sabırla takip eden ve samimi olarak fikir alışverişinde bulunduğum akademik bilgi ve tecrübelerini tez yazım sürecinde benimle paylaşan saygı değer danışman Hocam Prof. Dr. Hilal GÖKTAŞ'a içten dileklerle teşekkürlerimi sunarım.

Prof. Dr. İsmet KAYA Hocama Polimer Analiz Laboratuvarı imkânlarını kullanımını sağlaması, bazı spektroskopik ölçümlerin alınmasında Dr. Öğr. Üyesi Feyza KOLCU ve Dr.Öğr. Üyesi Dilek BAHÇECİ'ye yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Biyoloji Bölümü Dr. Öğr. Üyesi Hanife AKYALÇIN Hocama Biyoloji Laboratuvarında optik mikroskop cihazını kullanmamıza izin verdiği için teşekkür ederim.

Lisans ve yüksek lisans süresi boyunca maddi ve manevi her türlü konuda yanımda olan, beni daima destekleyen Aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Güven AKPINAR
Çanakkale, Ağustos 2018

SİMGELER VE KISALTMALAR

Nf.	Nanofiber
PANİ	Polianilin
Es	Elektrospining
İP	İletken Polimer
μL	Mikro litre
nm	Nanometre
mL/ h	Mililitre/saat
keV	kilo elektronvolt
M Ω	Mega ohm
K Ω	Kilo ohm

ÖZET
ELEKTROSPİN YÖNTEMİYLE MONOMERDEN NANOFİBERLERİN ELDE
EDİLMESİ VE OPTİMUM REAKSİYON ŞARTLARI

Güven AKPINAR
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Prof. Dr. Hilal GÖKTAŞ
28/08/2018, 82

Elektrospining, yüksek bir elektrik alanı altında polimer çözeltilerinden mikrometreden nanometre düzeyine kadar polimer fiberlerin elde edildiği bir yöntemdir. Bu tez çalışmasında geleneksel polimer çözeltisi yerine, kloroform, hidroklorik asit ve hidrojen peroksit ile anilin monomeri kullanılarak monomerik çözeltiler hazırlandı. Anilin + hidroklorikasit - kloroform (AN-HC), anilin + hidroklorikasit - kloroform - hidrojen peroksit (AN-HCH) ve anilin + hidroklorik asit (ANH), %60-%40 oranında hazırlanan bu çözeltilerden direkt olarak elektrospining yöntemiyle polianilin (Pani) fiberleri üretildi. Elde edilen bu fiberlerin yapısal özellikleri Kızıl Ötesi Fourier Dönüşüm (FTIR), UV-Visible ve Raman fotospektrometri kullanılarak Pani bantları tesbit edildi. İyot buharının katkılamaı ile Pani fiberlerin optik özellikleri üzerindeki etkisi UV-Vis spektroskopisi ve iletkenliği 4-Probe tekniğiyle incelendi. Fiber geometrisi, morfolojisi ve elemental analizinde Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) kullanıldı. Sentezlenen fiberlerin oligomer yapıda olduğu tespit edildi.

Anahtar sözcükler: Elektrospining, Polimer, Nanofiber, Anilin, Monomer, Polianilin.

ABSTRACT

PRODUCTION OF NANOFIBERS FROM MONOMER BY ELECTROSPINNING METHOD AND OPTIMUM REACTION CONDITIONS

Güven AKPINAR

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Science and Engineering

Chain for Physics Thesis of Master of Science

Advisor: Prof. Dr. Hilal GÖKTAŞ

28/08/2018, 82

Electrospinning is a method in which polymer fibers are obtained from micrometers to nanometers from polymer solutions under a high electric field. In this thesis, monomeric solutions were prepared by using aniline monomer with chloroform, hydrochloric acid and hydrogen peroxide instead of a conventional polymer solution. Aniline + hydrochloric acid - chloroform (AN -HC), aniline + hydrochloric acid - chloroform - hydrogen peroxide (AN-HCH), aniline + hydrochloric acid (AN -H), %60 - %40 of these solutions are prepared to directly produce (Pani) fibers by electrospinning method. The structural properties of these fibers were determined by Infrared Fourier Transformation (FTIR), UV-Vis and Raman photospectrometry. The effect of iodine vapor on the optical properties of Pani fibers was investigated by UV-Vis spectroscopy and the electrical conductivity by 4-Probe technique. Fiber geometry, morphology and elemental analysis were performed by Scanning Electron Microscope (SEM-EDX). The synthesized fibers were found to be oligomeric.

Keywords: Electrospinning, Polymer, Nanofiber, Aniline, Monomer, Polyaniline.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAVI SONUÇ FORMU	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	v
ÖZET	vi
ABSTRACT.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2	
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	3
2.1. Polimer Bazlı Nanofiberlerin Üretimi.....	3
2.1.1. Nanofiberler İçin Kullanılan Polimerler	3
2.1.2. Nanofiber Üretim Yöntemleri	5
2.1.2.1. Çekme Yöntemi	5
2.1.2.2. Şablon Sentezi.....	6
2.1.2.3. Faz Ayırma	6
2.1.2.4. Kendinden Montaj.....	6
2.1.2.5. Elektrospining	6
2.2. Elektrospining Yöntemi	7
2.2.1. Elektrospining Genel Çalışma İlkesi	7
2.2.2. Elektrospinning İşlemini Sürdüren Kuvvetler	8
2.2.3. Elektrospining Elektrostatik Analizi	11
2.2.4. Elektrospining Sistem Parametreleri	18
2.2.4.1. Uygulanan Voltaj	18
2.2.4.2. Akış Hızı.....	18
2.2.4.3. İğne-Ucu ve Toplayıcı Plaka Arası Uzaklık.....	19
2.2.4.4. Viskozite.....	19
2.2.4.5. Yüzey Gerilimi.....	19
2.2.4.6. Çözelti İletkenliği.....	20
2.2.4.7. Konsantrasyon.....	20

2.3. Elektrosponing Yöntemiyle Yapılan Konjuge Yapılı Nanofiber Çalışmaları.....	21
2.4. Elektrosponing Nanofiberlerin Uygulamaları	23
2.5. Konjuge Polimerler	25
2.5.1. Anilin Monomeri	27
2.5.2. Polianilin	28
2.5.3. Elektrosponing Yöntemiyle Üretilen Poli(anilin) Nanofiberleri.....	31
2.6. Sentezlenen PANİ Fiberlerin Karakterizasyon Yöntemleri	33
2.6.1. FTIR (Fourier-Dönüşüm Kızılötesi) Spektroskopisi.....	33
2.6.2. Raman Spektroskopisi	36
2.6.3. Moröresi-Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis)	38
2.6.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX).....	40
2.6.5. Dört Nokta Prob Yöntemi.....	42
BÖLÜM 3	
MATERYAL VE YÖNTEM	45
3.1. Elektrosponing Sistemi	45
3.2. Numunelerin Hazırlanması.....	46
BÖLÜM 4	
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	52
4.1. PANİ Fiberlerinin Karakterizasyonu	52
4.1.1. Kızılötesi Fourier Dönüşüm (FTIR) Spektroskopisi Analiz Sonuçları	52
4.1.2. Raman Spektroskopi Analiz Sonuçları.....	57
4.1.3. UV-Vis Analiz Sonuçları.....	61
4.1.4. SEM-EDX Analiz Sonuçları	65
4.1.5. Elektriksel İletkenlik Ölçümü Analiz sonuçları.....	72
BÖLÜM 5	
SONUÇ VE ÖNERİLER	74
KAYNAKLAR	76
ÖZGEÇMİŞ	I

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2. 1. Elektrospining için kullanılan tipik bir kurulum	7
Şekil 2. 2. Taylor konisi ve elektrospın nanofiberlerin bir SEM görüntüsü.....	8
Şekil 2. 3. Elektrospining işlemini sürdüren kuvvet sistemi	9
Şekil 2. 4. Elektrik alan içinde yüklü polimer sıvı jeti içinde yüklü parçaçıkların durumu	10
Şekil 2. 5. Elektrospining sisteminde farklı bölgeler	12
Şekil 2. 6. Coulomb etkileşim kuvvetlerinin iki yük için temsili gösterimi	12
Şekil 2. 7. Elektrik alan çizgisi dağılımı ve elektrik alan vektörleri	13
Şekil 2. 8. Elektrospining sisteminde fiber üretim aşamasında elektrik alan durumu	13
Şekil 2. 9. İğne içerisindeki polimer çözeltilerindeki yük ve iyon durumu.....	14
Şekil 2. 10. Pozitif ve negatif iyonların iğne ucundaki düzeni	14
Şekil 2. 11. Yüksek voltaj bağlantısından sonra iğne içindeki yük dağılımı.....	15
Şekil 2. 12. İğne ucunda oluşan elektrik alan vektörleri	16
Şekil 2. 13. Dış elektrik alan varlığında iğne ucu üzerindeki dağılmış iyonlar	16
Şekil 2. 14. Elektrospining işleminin adım adım işleyişi	17
Şekil 2. 15. Katmanlı nanofiber malzemeden oluşan hava filtresi.....	23
Şekil 2. 16. Bir lityum pili içyapısı	25
Şekil 2. 17. Poliasetilenin konjuge yapısı.....	26
Şekil 2. 18. İletken polimerlerin tipik yapıları.....	27
Şekil 2. 19. Anilin monomeri.....	27
Şekil 2. 20. Polianilin genel yapısı.....	28
Şekil 2. 21. Polianilin çeşitli oksidasyon durumları.....	29
Şekil 2. 22. PANİ'nin farklı oksidasyon durumları arasındaki geçişler	29
Şekil 2. 23. Bir anilin molekülünden bir protonun çekilmesi.....	30
Şekil 2. 24. Anilin'in oksidatif polimerizasyonu.....	30
Şekil 2. 25. Bir Michelson interferometresinin şeması	34
Şekil 2. 26. Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	34
Şekil 2. 27. Molekülde oluşan titreşimler	35
Şekil 2. 28. Düzlem-dışı ve düzlem-İçi eğilme titreşimleri.....	35
Şekil 2. 29. FTIR spektrumunda band absorpsiyon bölgeleri	35
Şekil 2. 30. Raman spektroskopisi genel şeması	36
Şekil 2. 31. Rayleigh ve Raman saçılması olayı.....	37
Şekil 2. 32. Uv-Vis temel çalışma ilkesi diyagramı.....	39
Şekil 2. 33. Elektronik geçişler ve enerji seviyeleri.....	40
Şekil 2. 34. SEM genel yapısı.....	41
Şekil 2. 35. Dört prob yöntemi için şematik bir gösterim	42
Şekil 2. 36. Dairesel ve dikdörtgen yüzeye sahip örnek malzemeler üzerinde dört nokta prob yöntemi şematik gösterim.....	43
Şekil 2. 37. Örnek çapına karşı düzeltme faktörleri.....	44
Şekil 3. 1. Elektrospining sistemi ve şematik bir çizimi	46
Şekil 3. 2. Optik mikroskop görüntüleri.....	48
Şekil 4. 1. Anilin monomerine ait FTIR spektrumu.....	53
Şekil 4. 2. PANİ fiberlere ait FTIR spektrumu	54
Şekil 4. 3. Anilin monomeri ve PANİ fiberlerin birlikte FTIR spektrumu	55
Şekil 4. 4. AN-HC'a ait PANİ fiberlerin Raman spektrumu.....	57
Şekil 4. 5. AN-HCH'e ait PANİ fiberlerin Raman spektrumu	58
Şekil 4. 6. AN-H PANİ fiberlerin Raman spektrumu	58

Şekil 4. 7. PANİ fiberlerin kıyaslamalı Raman spektrumu	59
Şekil 4. 8. Sıvı Anilin monomerine ait UV-Vis spektrumu.....	61
Şekil 4. 9. Üç numunenin katkısız UV-Vis spektrumu	62
Şekil 4. 10. AN-HC'a ait UV-Vis spektrumu	63
Şekil 4. 11. AN-HCH'e ait UV-Vis spektrumu	64
Şekil 4. 12. AN-H'e ait UV-Vis spektrumu	64
Şekil 4. 13. AN-HC'e ait SEM görüntüleri	65
Şekil 4. 14. AN-HC'e ait farklı noktalardan alınan EDX 1, 2 ve 3 spektrumları	66
Şekil 4. 15. AN-HCH'e ait SEM görüntüleri.....	67
Şekil 4. 16. AN-HCH'e ait farklı noktalardan alınan EDX 4, 5, 6, 7 ve 8 spektrumları.....	68
Şekil 4. 17. AN-H'e ait SEM görüntüleri.....	69
Şekil 4. 18. AN-H'e ait farklı noktalardan alınan EDX 9, 10 ve 11 spektrumları.....	70
Şekil 4. 19. Örnek bir pellet için şematik gösterimi. t kalınlık, d pellet çapı	72



ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 2. 1. Elektrospining için kullanılan bazı polimer- çözücü sistemleri	5
Çizelge 3. 1. Ön çalışma deney parametreleri	47
Çizelge 3. 2. Hidrojen peroksit eklenerek yapılan deney parametreleri.....	49
Çizelge 3. 3. Farklı çözücülerle yapılan deneyler	50
Çizelge 3. 4. Fiber alınan deney parametreleri	51
Çizelge 4. 1. Anilin ve fiberlere ait absorpsiyon pikleri ve bant yapıları.....	56
Çizelge 4. 2. Fiberlerin Raman spektrumunda alınan pikler ve bant yapıları	60
Çizelge 4. 3. AN-HC'e ait EDX yüzde elemental bileşim oranları	66
Çizelge 4. 4. AN-HCH'e ait EDX yüzde elemental bileşim oranları	69
Çizelge 4. 5. AN-H'e ait EDX yüzde elemental bileşim oranları.....	70
Çizelge 4. 6. Pellet olarak alınan iletkenlik ve direnç değerleri	73



BÖLÜM 1

GİRİŞ

Nano yapılar, 100 nm veya daha küçük boyutlu yapılar olarak, yeni, önemli ölçüde geliştirilmiş biyolojik, kimyasal ve fiziksel özellikleri nedeniyle çok modern mühendislik ve bilimsel araştırmanın ilk sırasında yer almıştır. Esas olarak dört tür nano yapı vardır. Bunlar sıfır boyutlu olarak nanopartiküller, bir boyutlu yapılar nanoteller, nanotüpler ve nanofiberler, iki boyutlu yapılar ise filmler ve tabakalar iken üç boyutlu yapılara örnek olarak polikristaller verilebilir. Bunlar arasında, nanofiberlerin de bulunduğu tek boyutlu nano yapılar, dünya çapında oldukça kapsamlı çalışmaların odak noktasındadır, çünkü yüksek en boy oranlarına ve esneklik derecelerine sahip en küçük boyutlu yapıları temsil ederler (Izwan ve ark., 2015). Bu nedenle, bu bir boyutlu nano yapılar, optoelektronik ve doku mühendisliğinde, süperkapasitörler, kimyasallar ve biyosensörler gibi çeşitli uygulamalara sahip nano cihazlarda eleman olarak kullanılabilir.

Konjuge polimerler iletken polimerler olarak da adlandırılır. Bu polimerler ile üretilen nanofiberler, sensör uygulamaları için filmlerin, membranların ve nano elektrotların geliştirilmesinde kaynak haline gelmiştir. Nötr durumlarında iletkenlikleri tipik olarak 10^{-10} ila 10^{-5} S/cm⁻¹ arasındadır. Bununla birlikte iletkenlik, kimyasal veya elektrokimyasal redoks reaksiyonları yoluyla yarıiletken veya iletken hallere yükseltilebilir. İletken polimerler, dördüncü nesil polimerik malzemelerdir. Polianilin (PANI), polipirrol (PPY), poli (p-fenilen vinilen) (PPV), poli (3,4-etilen dioksitiyofen) (PEDOT) ve diğer politiyofen türevleri gibi çeşitli iletken polimerler nanotüpler ve nanoteller gibi bir boyutlu nano yapılara sentezlenerek, özel iletim mekanizmaları, benzersiz elektriksel özellikleri, geri dönüşümlü doping/özdirençleme süreci, kontrol edilebilir kimyasal ve elektrokimyasal özellikleri ve işlenebilirliği nedeniyle nanobilim ve nanoteknoloji alanlarında dikkat çekmiştir. İletken polimerler arasında, polianilin (PANI) kolay sentezlenmesi, mükemmel optik ve manyetik özellikleri nedeniyle en çok incelenen malzemelerden biridir. PANI, yüksek stabilitesi, sentez kolaylığı, protonasyon veya oksidasyon durumunu değiştirerek elektriksel iletkenlik kontrolünün fizibilitesi ve anilin monomerinin düşük maliyeti nedeniyle en çekici iletken polimerlerden biri haline gelmiştir. Ayrıca, elektriksel özellikleri, oksidasyon ve protonasyon durumu ile kontrol edilebilir bir polimerdir (Izwan ve ark., 2015).

Elektrospinning terimi, teknik olarak filamentler üretmek için elektrik yüklerinin kullanıldığı “elektrostatik eğirme”den elde edilir (Aussawasthien, 2006). Bu yöntem basit olarak yüksek gerilim DC güç kaynağı (5-30 kV), polimer çözeltisinin veya eriyiğinin bulunduğu ve çözeltinin ayarlanabilen bir akış hızında akmasını sağlayan bir şırınga pompası, pompa ucunda metalik iğne bir iğne ve toplayıcı bir plakadan oluşmaktadır. Önceden hazırlanan polimer çözeltisi şırınga içine alınarak pompa içine koyulur. Şırınga ucundaki metalik iğneye yüksek gerilim uygulanarak toplayıcı plakada katılaşmış polimer nanofiberlerin toplanması prensibine dayanır. Elektrospining yöntemi uygun maliyetli, uzun ve sürekli nanofiberler elde edilmesi avantajlarının olmasına rağmen, polimer sıvısının jet kararsızlığı, fiber çapı kontrolü dezavantajlarıdır (Sarac, 2016).

Tez kapsamında direkt monomerden fiber üretmek için anilin monomeri, kloroform, hidroklorik asit ve hidrojen peroksit ile belli oranlarda hazırlanan çözeltilerden Polimer Analiz Laboratuvarında bulunan elektrospining cihazı ile elektrospining yönteminin sistem parametreleri olan uygulanan voltaj, akış hızı, iğne ucu-plaka arası uzaklık parametreleri optimizasyonu ile PANİ fiberleri üretildi. Üretilen bu fiberlerin fiber yapı tayini ve optiksel özelliklerini belirlemek için FTIR, Raman ve UV-Vis spektroskopi yöntemleri ile fiberlerin çapı ve yüzey morfolojisi için SEM-EDX analizinden yararlanıldı. Elektriksel iletkenlik ölçümü için 4-probe yöntemi kullanıldı.

Bu tezin amacı elektrospining yöntemi ile polimerik çözelti yerine monomer olarak anilinin kullanıldığı monomerik çözeltilerden direkt olarak PANİ fiberlerini üretmek ve bu fiberlerin kimyasal yapısının ve morfolojisinin nasıl olduğunu ve diğer fiberlerden farkını görmek. Katkılama için kullanılan iyod buharı ile katkılama yapılarak fiberlerin elektrik ve optik özelliklerinin nasıl değiştiğini katkısız halleri ile karşılaştırmasını yapmaktır. Bölüm 2’de elektrospining yöntemi, fiber üretim yöntem ve analiz teknikleri açıklanarak, Bölüm 3’de kullandığımız yöntem ve materyaller verilerek, belirlenen deney parametreleri tartışıldı. Bölüm 4’de ise belli koşullar altında üretilen fiberlerin analitik yöntemlerle karakterizasyonları ve çıkan sonuçlar değerlendirildi.

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Polimer Bazlı Nano Fiberlerin Üretimi

Polimer fiberleri, geleneksel fiber üretim yöntemleri ile mikrometre aralığına kadar üretilmektedir. Bu yöntemlerde polimer fiberleri ıslak eğirme, kuru eğirme, eriyik eğirme, jel eğirme ile elde edilmektedir. Geleneksel fiber üretim yöntemlerinin aksine elektrostatik eğirme veya ‘electrospining’ ise elektrik alan varlığında çapları birkaç mikrondan aşağı 100 nm'den daha küçük çaplı fiberlere kadar değişen polimer nano fiberlerin üretildiği bir yöntemdir.

Nanofiberler, çok küçük çaplarından dolayı, birim kütle başına geniş yüzey alanı ve küçük gözenek boyutu ile ultra ince katı fiberlerdir. Polimer fiberlerinin bir hedef yüzey üzerine biriktirilmesini kontrol edebilen elektrospining işleminin doğal özelliklerinden dolayı, karmaşık ve kesintisiz üç boyutlu şekillere sahip nanofiberlerin üretimini mümkün kılmaktadır. Bunun yanında katı çubuk polimerleri ve esnek polimerlerin bir karışımından oluşan elektrospining ile nano ölçekli kompozit fiberlerin eldesi de mümkündür. Ayrıca, kullanılan polimere bağlı olarak, mukavemet, ağırlık, gözeneklilik, yüzey işlevselliği vb., ultra ince tabakaların üretilmesi için çeşitli tiplerde polimerler ile polimer çözeltisine küçük çözünmeyen parçacıkların eklenmesiyle kuru nanofiberlerin üretimi yapılmaktadır (Palmqvist, 2003)

Polimer nanofiberler, elektrospining yönteminde bir polimer çözeltisinin yüzeyinde elektriksel kuvvet uygulanarak elde edilebilir. Yüklü bir jet iğnenin ucuna doğru püskürtülür ve jet uzar, kıvrılır ve daha sonra elektrik alanın hareketine bağlı olarak döner ve spiral bir yol izler. Toplayıcıya ulaşmaya kadar çok inceler. Birkaç nanometre ile yüzlerce nanometre arasında çapa sahip olan nanofiberler, dokunmamış fiber mat yüzeyler biçiminde elde edilebilir (Nayak ve ark., 2012). Bu da fiberlerin küçük çapları, geniş yüzey alanı-kütle oranı mükemmel gözenek yapıları ile ara bağlantıya sahip gözenekli bir yapı oluşturarak fiber morfolojisinde çok küçük gözenek boyutlarının oluşmasını sağlar (Yanılmaz ve Sarac, 2014).

2.1.1. Nanofiberler İçin Kullanılan Polimerler

Tipik olarak, geleneksel fiber üretiminde kullanılan polimerler elektrospining yönteminde de kullanılabilir. Poliolefin, poliamidler, poliester, polipeptitler, biyopolimerler, konjuge polimerler gibi çok çeşitli polimerler genel olarak sıralanabilir.

Yüksek özgül yüzey alanı ve elektrospining ile üretilen nanofiberlerin küçük gözenek büyüklüğü bu nanofiberleri çok çeşitli uygulamalar için ilginç adaylar haline getirmektedir. Örneğin, 100 nm çapındaki nanofiberler, yaklaşık 100 m²/g'lık bir geometrik yüzey alanı oranına sahiptir. Elektrospining fiberlerinin kullanılmasının bir başka ilginç yönü ise, fiberlerin, polimerin elektriksel özelliklerine bağlı olarak elektrostatik yükleri dağıtabilmesi veya tutabilmesidir. Yükler, elektrik alanları tarafından manipüle edilebilir ve fiberlerin elektrik polaritesi, uygulanan voltajın polaritesinden etkilenir. Nanofiberler, çapları nanometre ile mikrometre aralığında değişmekle birlikte uzunlukları kilometre mertebesine kadar çıkabilmektedir. Bu nedenle, son zamanlardaki araştırmalar, bu tür özelliklerden yararlanmak ve nihai uygulamalar için çeşitli polimerleri elektrospining yöntemi kullanarak çok fonksiyonlu fiberlerin üretimini sağlamak amacıyla uygun koşulların belirlenmesine odaklanmaktadır (Palmqvist, 2003). Elektrospining ile geleneksel nanofiber üretiminde kullanılan polimerlerin bir kısmı poli (etilen oksit) (PEO), DNA, poli (akrilik asit) (PAA), poli (laktik asit) (PLA) ve ayrıca kollajen, naylon, poliester ve akril reçine gibi diğer polimerler ve poli (vinil alkol) (PVA), polistiren (PS), poliakrilonitril (PAN), peptid, selüloz, polianilin, politiyofen ve türevleri, polipirol polimerlerdir (Sarac, 2016). Bazı polimer-çözücü sistemleri Çizelge 2. 1'de verildi.

Çizelge 2. 1. Elektrospining için kullanılan bazı polimer- çözücü sistemleri (Huang ve ark., 2003)

No.	Polimer	Çözücü
1	Selüloz asetat	Aseton
2	Akrilik reçine (% 96 akrilonitril)	DMF
3	Polietilen oksit (PEO)	Su, kloroform ve su / etanol karışımı
4	Poli (2-hidroksietil metakrilat)	Formik asit ve etanol
5	Polietilen tereftalat (PET)	Diklorometan ve trifloroasetik asit karışımı
6	Polianilin-PEO karışımları	Kloroform
7	Poli-L-laktid (PLLA)	Diklorometan
8	Polivinil alkol	Su
9	Poli laktik asit (PLA)	Kloroform
10	Polivinil klorür (PVC)	Tetrahidrofur (THF) ve DMF

2.1.2. Nanofiber Üretim Yöntemleri

Fiber veya nanofiber üretiminde başlıca kullanılan yöntemler çekme (drawing), faz ayırma, şablon sentezi, kendinden montaj ve polimerik nanofiberler için en yaygın olan elektrospining yöntemidir. Kullanılan bu yöntemlerde üretim süreci elektrospining haricinde çoğunda uzun olmakla birlikte üretim verimi de oldukça düşük olmaktadır. Ayrıca sürekli fiber eldesi de zordur.

2.1.2.1. Çekme Yöntemi

Bu teknikte uzun tekli nanofiberler üretmek mümkün olduğundan sadece viskoelastik özelliği olan malzemeler için kullanılabilir. Çekme işlemi esas olarak, hazırlanan çözelti damlacıklarının buharlaşmasına bağlı olmakla birlikte zamanla değişen damlacıkların viskozitesine bağlıdır. Bu durum fiber çapı üzerinde olumsuz etki yapar ve sürekli bir fiber eldesini engeller (Xing ve ark., 2008).

2.1.2.2. Şablon Sentezi

Nano ölçekteki çaplarda membranların kullanımı ile mikro ve nano yapıların üretiminde kullanılan bir teknik olmakla birlikte istenilen büyüklükte nano malzeme şablon ile uyumlu uygun gözenekleri kullanılarak elde edilir. Membranların silindirik gözenekleri veya kanalları vardır ve bunların her biri membran boyunca tek biçimli bir çapa sahiptir (Nayak ve ark., 2012). Polimer, sitem içerisinde su basıncının kullanılmasıyla istenen çapa sahip gözenekli zardan dışarı çıkmaya zorlanması prensbine dayanır.

2.1.2.3. Faz Ayırma

Nanofiberler genel olarak, polimerin bir çözücü içinde çözündürülmesinden sonra, karışım bir jel halini oluşturmak üzere hazırlanır. Bu süreç beş adımdan oluşur; polimerin çözünmesi, jelleşme, çözücünün ortamdan çıkması, donma ve vakum altında dondurarak kurutmadır (Nayak ve ark., 2012).

2.1.2.4. Kendinden montaj

Bu yöntemde, nanofiberler halihazırda var olan tek küçük moleküllerden türetilerek bu moleküllerin kendilerini istenen nano ölçekli yapılara organize etmesi prensibine dayanır. Kendinden montaj yönteminin asıl çalışma ilkesi bu küçük moleküller arasındaki moleküler arası kuvvetlerin ortaya çıkması ile bu kuvvetlerin nanofiberlere genel şeklini vermesidir (Fang ve ark., 2008).

2.1.2.5. Elektropsining

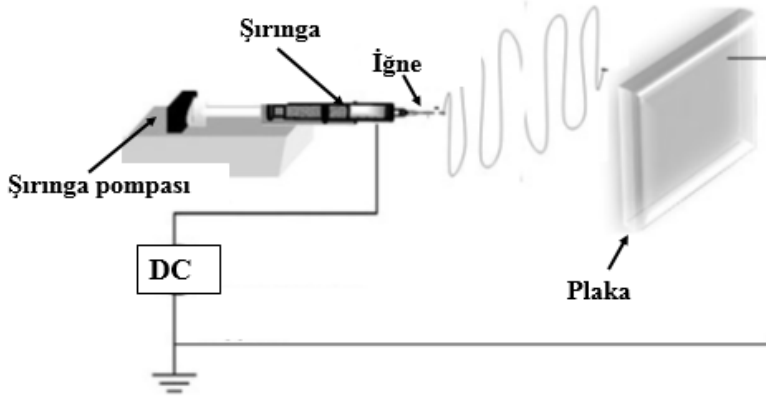
Elektropsining terimi, teknik olarak filamentler üretmek için elektrik yüklerinin kullanıldığı elektrostatik eğirme olan iki kelimenin birleşiminden oluşmuştur (Aussawasthien, 2006). Bu yöntem temel olarak yüksek potansiyel bir elektrik alanı altında polimer çözelti ve eriyiği ile çapları mikrometre ile nanometre arasında değişen polimer fiberlerin üretilmesi esasına dayanır. Önceden hazırlanan polimer çözücüsü ucunda metal iğne olan şırınga içerisine alındıktan sonra sabit bir akış hızı ile çözelti akışı iğne ucundan çıkacak şekilde çözelti akışı sağlanır. Bu sırada iğne ucuna yüksek voltaj uygulanarak çözeltinin yüklü bir jet halini almasıyla püskürtülerek plakaya doğru ilerlerken katılır ve sonuç olarak plaka yüzeyinde katı halde polimer yapıda fiberler biriktirilir. Yöntemin kendi içerisinde farklı parametrelerinin olması elde edilen fiber morfolojisi üzerinde ayrıca etkili bir rol oynamaktadır. Bunlar kısaca sistem parametreleri olan uygulanan voltaj, iğne ucu-plaka arası uzaklık, akış hızı, çözelti parametreleri ise başlıca viskozite, polimer

konsantrasyonu, çözelti iletkenliği, yüzey gerilimi, çözücü uçuculuğu, ortam parametreleri ise nem ve ortam sıcaklığıdır. Bu parametreler daha sonra detaylı olarak sonraki bölümlerde açıklanmaktadır.

2.2. Elektrospining Yöntemi

2.2.1. Elektrospining Genel Çalışma İlkesi

Elektrospining yöntemi ile çapları birkaç mikrondan başlayıp çapları 100 nm'nin altına kadar değişen aralıkta nanofiberlerden oluşan polimerik yüzeyler üretmek mümkündür. Elektrospinning yöntemiyle, yüksek voltaj elektriksel alan kullanılarak çözelti veya eriyik haldeki polimerik akışkandan nanofiberler oluşturulur. Uygulanan voltaj, sistem parametreleri optimizasyonu ile 5 ile 30 kV'a kadar değişmektedir. Bu teknikte, önceden sentezlenmiş haldeki polimer uygun bir çözücünde çözülür veya eriyik olarak hazırlanarak şırınga içine alınır. Şırınga ucunda bulunan metalik iğne ucuna da yüksek gerilim kaynağı bağlanır ve sabit bir akış hızında pompa yardımıyla çözeltinin şırınga ucuna akması sağlanır (Şekil 2. 1). Böylece bir elektrik alan arasında kalan yüklü polimer çözeltisi plakaya doğru ilerlerken havada kaldığı süre boyunca katılaşır ve plaka üzerinde katı nanofiberler elde edilir.

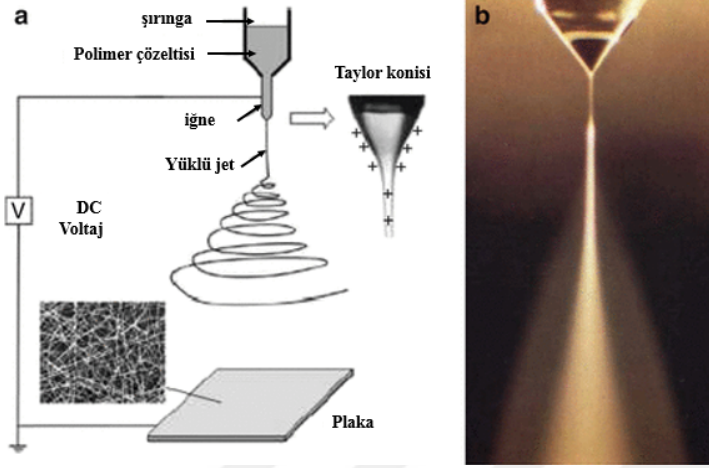


Şekil 2. 1. Elektrospining için kullanılan tipik bir kurulum (Sarac, 2016)

En basit anlamıyla elektrospining yöntemi, çözelti üzerindeki yüklerin birbirlerini itmesiyle polimer jetin gerilmesi ve uzaması prensibine dayanır. Uygulanan potansiyel farkı bir eşik değerine ulaştığı anda, elektrostatik kuvvetler yüzey gerilimi kuvvetlerine eşitlenir ve polimer damlası Taylor konisi biçimini alır (Şekil 2. 2).

Polimer damlası Taylor konisi halini aldıktan sonra çok küçük bir voltaj artışıyla koni ucundan bir jet fışkırır ve ince yüklü bir jet oluşur.

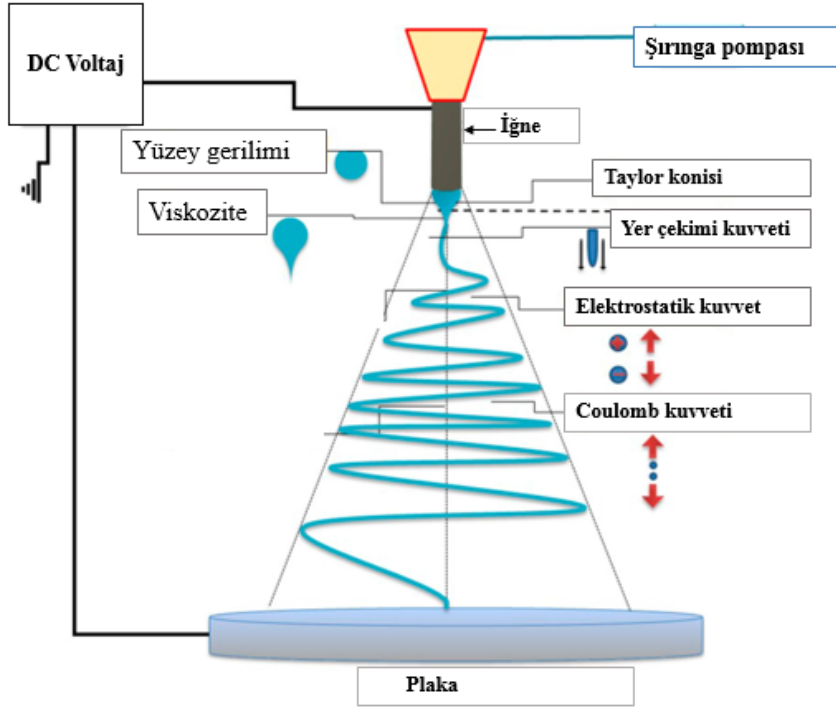
Yüklü polimer jeti metal iğne ucundan çıktıktan sonra toplayıcı plakaya doğru ilerlerken gerilir ve uzar. Bu uzama sırasında polimer zincirlerinin birbirlerine dolanması ile jetin kopması engellenir ve böylece sürekli bir çözelti jeti muhafaza edilir. Çözücü uçtuktan sonra geriye katı nanofiber kalır. Toplayıcı plaka, üretilcek fiberlerin kullanım amaçlarına göre dönele, düz plaka, dairesel, ızgara gibi farklı geometrik şekillerde olabilmektedir.



Şekil 2. 2. Taylor konisi ve elektrospinning nano fiberlerin bir SEM görüntüsü (Niu ve ark., 2011)

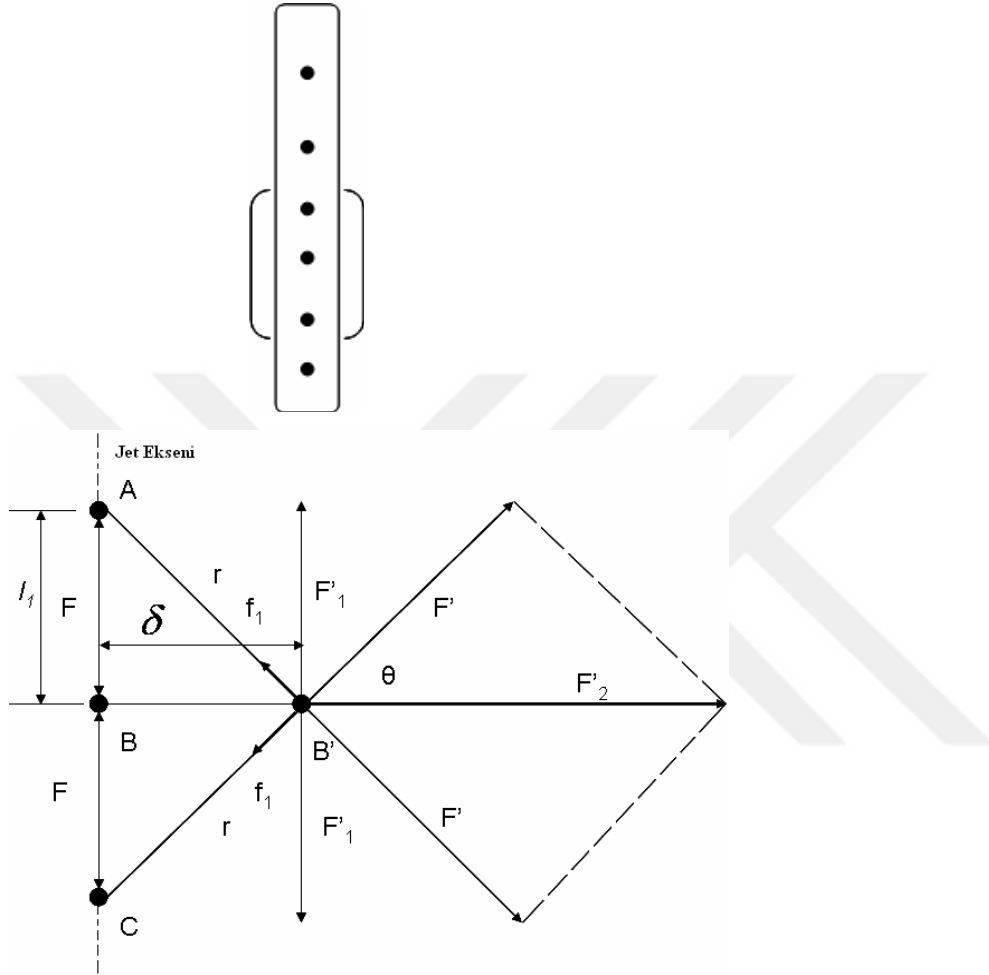
2.2.2. Elektrospinning İşlemini Sürdüren Kuvvetler

Eletrospinning işlemini ilgilendiren iki kuvvet dengesi mevcuttur. Birincisi elektrospinning işleminin sürdürülmesi için gerekli olan kuvvet sistemi, ikincisi işlemin önünde engel teşkil eden kuvvet sistemidir. Birinci kuvvet sistemi, iğne ucunda oluşan 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 (Reneker ve Yarin, 2000). Bu kuvvetler Şekil 2. 3’de ve bu kuvvetlerin polimer sıvısının elektrik alan içinde genel modellenmesi ile Şekil 2. 4’de verildi.



Şekil 2. 3. Elektrospining işlemini sürdüren kuvvet sistemi (Sapountzi ve ark., 2017)

Polimer sıvısının lineer bir parçası A ve B boncuklarının dizilimi ile gösterilmektedir. Her parçacığın (boncuk) bir e^- elektrik yükü bir m kütlesi mevcuttur. Bu parçacık iki paralel plaka arasında V_0 'lık bir potansiyel fark olacak şekilde tutulmaktadır.



Şekil 2. 4. Elektrik alan içinde yüklü polimer sıvı jeti içindeki yüklü parçacıkların durumu

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 $F=eE=(e*V_0/h)$ kuvveti ile hareket ettirilir. Burada h damla ile toplayıcı arasındaki mesafedir. Elektrosponing işlemini sürdüren bu kuvvettir.

2. A parçacığından gelen Coulomb itme kuvveti (F_c): Bu kuvvet A parçacığından B'ye etki eden Coulomb itme kuvvetidir. Kuvvetin değeri $F_c = e^2/l^2$ 'dir. Burada; l iki parçacık arasındaki mesafedir. Bu kuvvet parçacıkların birbirini itmesini sağlayarak jetin uzamasını sağlar ve elektrospining işlemindeki ikinci 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 $F_{cap} = \pi a \alpha$ 'dır. α yüzey gerilimidir.

4. Viskoelastik kuvvet (F_{ve}):

Bu kuvvet polimer jetinin uzamasına ve akmasına engel olur.

$$\frac{d\sigma}{dt} = G \frac{dl}{dt} - \frac{G}{\mu} \sigma \quad (2.1)$$

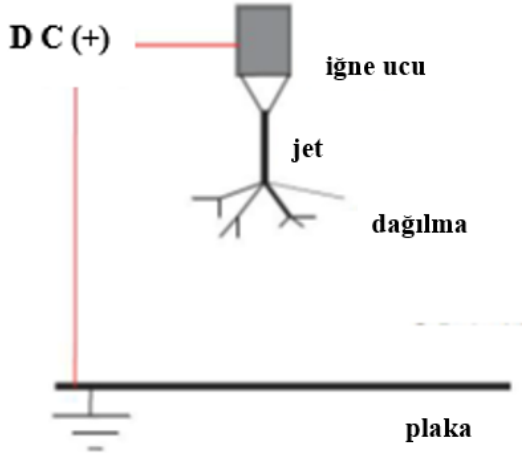
Gerilme kuvveti, B parçacığını A parçacığına doğru iter. Burada; t zaman, G elastiklik modülü, σ gerilme tensörü, μ ise polimerin viskozitesidir. B'ye etki eden net kuvvet $F_{ve} = \sigma \pi a^2$ 'dir. a jetin yarıçapıdır.

5. Yerçekimi kuvveti (F_g): birim uzunluğa düşen yerçekimi kuvveti $F_g = \rho g \pi a^2$. Burada; ρ sıvının yoğunluğu, g yerçekimi ivmesidir. B parçacığına etki eden toplam kuvvet; $F_t = F + F_c + F_{ve} + F_{cap} + F_g = -m (dl/dt^2)$. (2.2)

2.2.3. Elektrospining Elektrostatik Analizi

Bu kısımda elektrospining fiber üretiminde yöntemin işleyiş sürecinin bir elektrostatik analizi olarak polimer çözeltisi ve fiber oluşumunun aşamalı bir şekilde iğneden, toplayıcı plakada toplanmaya kadar olan elektrostatik davranışları açıklandı. Hareketli çözeltideki yüklü türler ile bunları takip eden kutuplaşma ve uygulanan dış elektrik alanı ile indüklenen iç alan arasındaki karmaşık ilişki sistematik olarak açıklandı.

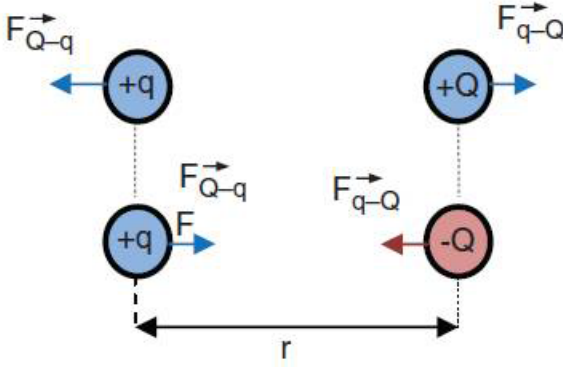
Şekil 2. 5'de verildiği üzere elektrospining yönteminde, fiber üretim aşamasında iğne ucu ile plaka arasındaki dört farklı bölgenin olduğu kabul edilmektedir. Bu bölgeler şöyledir; çözeltinin yüklü yüzeyi iğne ucu yani taban bölgesi, çözeltinin düz bir çizgi boyunca ilerlediği jet bölgesi, jetin birçok nanofibere ayrıldığı dağılma bölgesi ve sonunda nanofiberlerin toplandığı plaka bölgesidir (Hamzeh ve ark., 2014).



Şekil 2. 5. Elektrospining sisteminde farklı bölgeler (Hamzeh ve ark., 2014)

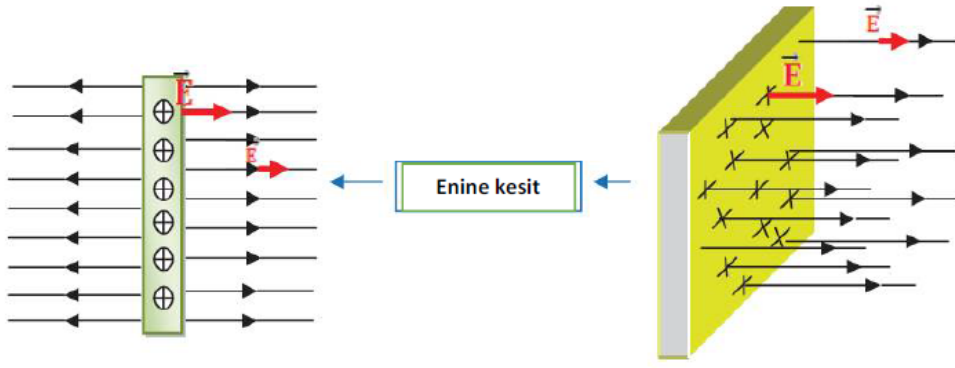
Temel olarak Coulomb etkileşim kuvveti eşitlik 2.3’de verildiği üzere bir r mesafedeki, q nokta yükü ile oluşturulan elektrik yoğunluğunu temsil eden elektrik alan vektörü E ’nin büyüklüğü, F elektrik kuvveti olmak üzere E ve F ’nin aynı yönde hareket eden vektörel niceliklerini ifade etmektedir (Şekil 2. 6).

$$E = \frac{F}{q} = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{|Q|}{r^2} \quad (2.3)$$



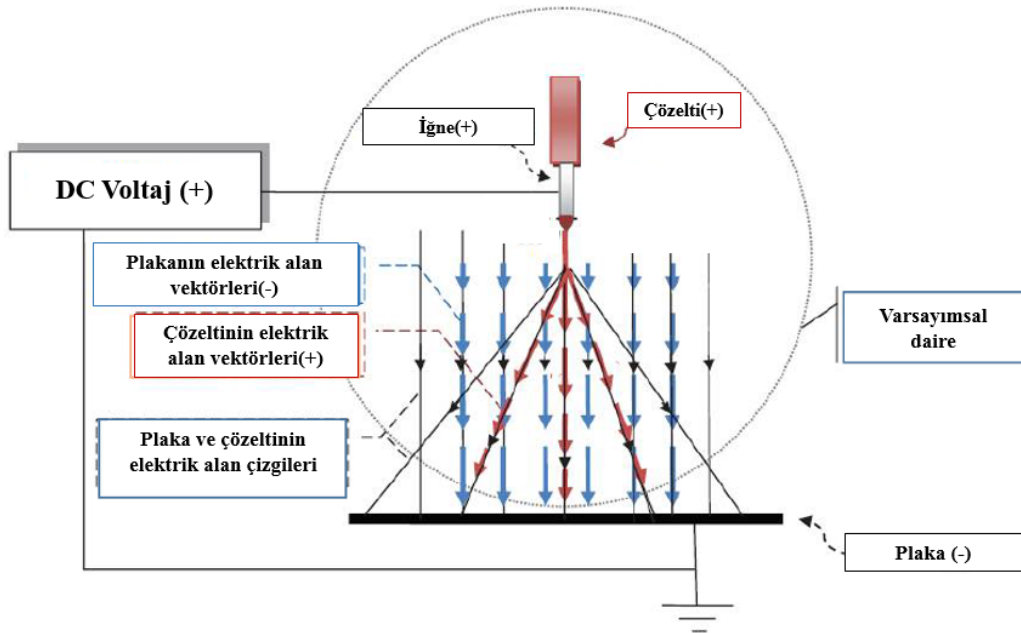
Şekil 2. 6. Coulomb etkileşim kuvvetinin iki yük için temsili gösterimi (Hamzeh ve ark., 2014)

Elektrospining yönteminde iğne ucuna DC yüksek voltajı uygulandığında aşağıdaki levha örneğindeki gibi elektrik alan çizgileri oluşmaktadır (Şekil 2. 7). Tıpkı bu levhadaki gibi oluşan elektrik alan varlığında iğneden çıkan polimerik jet sıvısı elektrik alandaki elektrik kuvveti ile yani bu alan varlığında plakaya doğru hareket etmektedir.



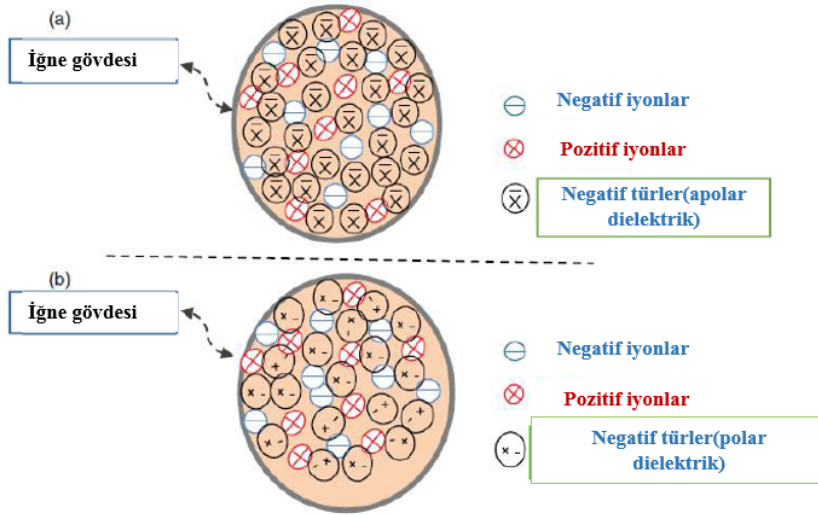
Şekil 2. 7. Elektrik alan çizgisi dağılımı ve elektrik alan vektörleri (Hamzeh ve ark., 2014)

Bu duruma benzer olan elektrospring yöntemindeki negatif yüklü toplayıcı bir plaka tarafından pozitif yüklü bir çözelti çekildiğinde elektrik alan hatlarının genel durumu Şekil 2. 8'deki gibidir.



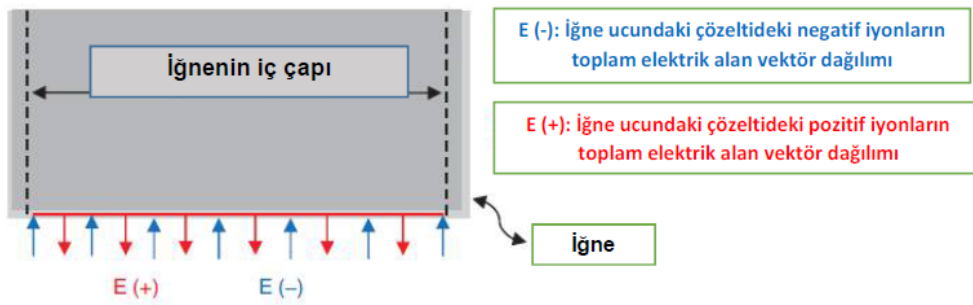
Şekil 2. 8. Elektrospring sisteminde fiber üretim aşamasında elektrik alan durumu (Hamzeh ve ark., 2014)

Şekilde 2. 9'da görüldüğü gibi çözelti içindeki durum yüksek voltaj uygulanmadan önce (a) ve uygulandıktan sonra (b) incelenecek olursa, iğne ucundaki ve çözelti içindeki pozitif ve negatif iyonların nötr türlerinin rastgele birlikteliği görülmektedir (Hamzeh ve ark., 2014).



Şekil 2. 9. İğne içerisindeki polimer çözeltilerindeki yük ve iyon durumu (Hamzeh ve ark., 2014)

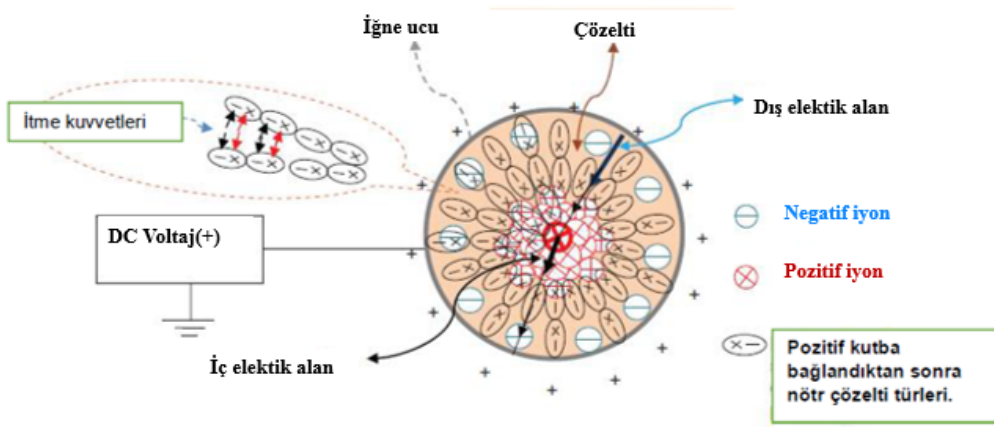
İğne içindeki çözelti elektrik alanına maruz kaldığında hem kutupsal hem de kutupsuz türler sonunda kutupsuz hale gelir ve kutup türlerinin elektrik dipol momentleri bu koşullar altında artar. Yüksek voltaj bağlantısından önce yüksüz çözeltinin elektrik alan vektörleri iğne ucunda, çözeltinin yüzeyi üzerindeki yüklü iyonların toplam elektrik alan vektörleri, aşağıda Şekil 2. 10'da gösterildiği gibi her yönde etki eder (Hamzeh ve ark., 2014).



Şekil 2. 10. Pozitif ve negatif iyonların iğne ucundaki düzeni (Hamzeh ve ark., 2014)

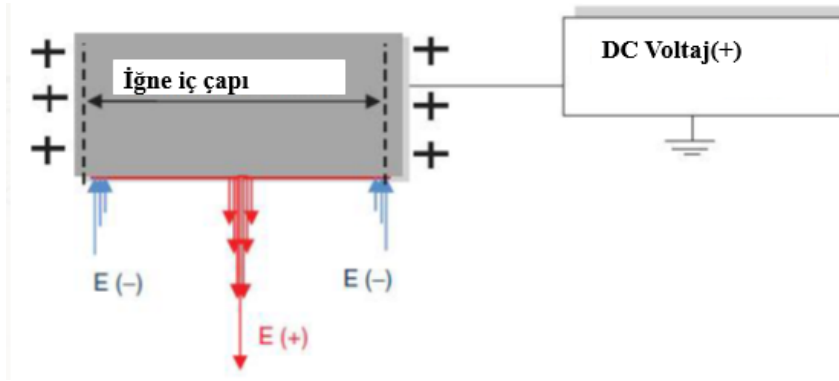
Elektrospining işlemi başladığında yani yüksek voltajlı DC güç kaynağının pozitif kutbu iğneye bağlandığında, pozitif kutup iğnenin merkezine doğru bir elektrik alan vektörü oluşturur (dış elektrik alan). Çözeltinin pozitif iyonlarının iğne kenarlarından merkeze doğru itilmesine (Coulomb kuvveti) neden olurken aynı zamanda çözeltideki negatif iyonlar iğnenin iç yüzeyinde DC beslemesi tarafından uyarılan pozitif yüklerle

çekilir (Şekil 2. 11). Çözeltideki indüklenen elektrik alan vektörü olan iç elektrik alan tersi durumda etki eder. Çözeltideki nötr türler ayrıca çözeltinin dış elektrik alan vektörü boyunca polarize olurlar (polar ve polar olmayan). Bu durumda çözelti eşit sayıda pozitif ve negatif iyonlara sahip olmasına rağmen, iğnenin merkezinde biriken pozitif iyonların yoğunluğu, iğnenin iç tarafında dağılmış olan negatif iyonlardan çok daha yüksek olur. Çözeltideki mevcut nötr türler, iç elektrik alan vektör yönüne uygun, ideal olarak radyal yönde dipolar ve polar hale dönüşür. Bununla birlikte, komşu kutuplaşmış yüklerin dizilimi pozitif-pozitif ve negatif-negatif olmasından ötürü birbirlerini itme eğiliminden dolayı Coulomb kuvveti oluşur (Hamzeh ve ark, 2014).



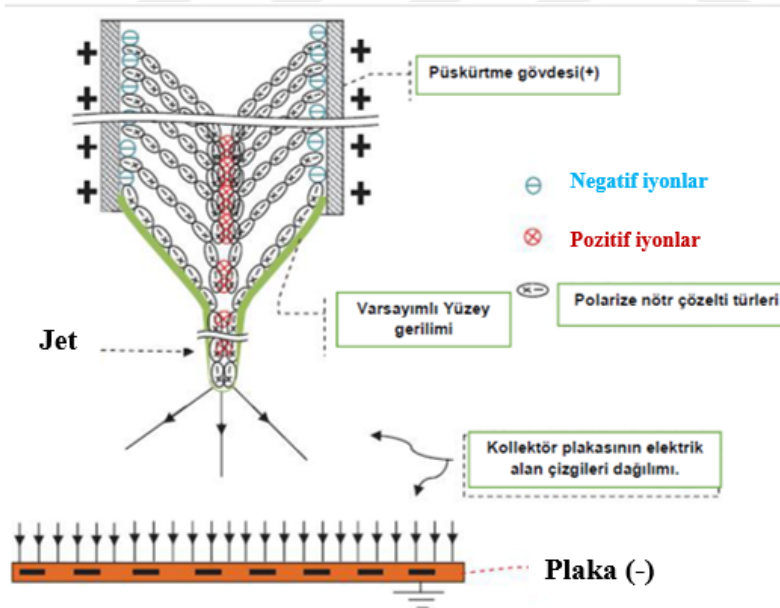
Şekil 2. 11. Yüksek voltaj bağlantısından sonra iğne içindeki yük dağılımı (Hamzeh ve ark., 2014)

İğnenin merkezinde biriken pozitif iyonlar, Coulomb kuvveti etkisiyle yüksek itici kuvvetlere sahiptir ve sıkı bir şekilde bir arada bulunan pozitif yüklerin merkezi dikey eksen boyunca hizalanmasına neden olur. Merkezdeki pozitif yüklerin toplam yoğunluğu, iğnenin iç kenarı boyunca bulunan negatif yüklerin yoğunluğundan daha fazladır. Bu nedenle, elde edilen elektrik alan vektör toplamının daima merkezde daha yüksek olduğu varsayılır. İki uç arasında, nötr türler dış elektrik alanı yönünde, yani iğnenin dikey eksenine dik olarak polarize edilir. Bu durum Şekil 2. 12’de daha detaylı olarak gösterilmektedir.



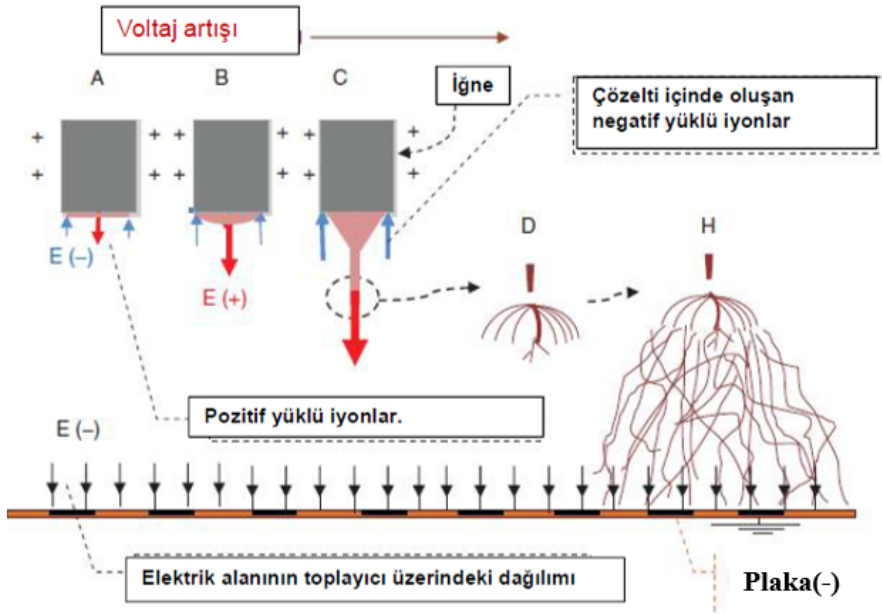
Şekil 2. 12. İğne ucunda oluşan elektrik alan vektörleri (Hamzeh ve ark., 2014)

Son durumda Şekil 2. 13’de gösterildiği gibi pozitif yüksek gerilim uygulandıktan sonra, negatif yüklü toplayıcının iğne ucundan çıkan çözelti üzerindeki etkisi göz önüne alınırsa Coulomb yasasının çekme kuvvetine dayanarak, iğnenin ucunda biriken net pozitif yük, toplayıcının düzgün şekilde dağıtılan negatif yüküne karşı kuvvetli bir çekime sahiptir. Bununla birlikte, aynı zamanda, iğne ucunun duvarlarında biriken negatif yükler toplayıcının itme kuvvetlerinden etkilenir.



Şekil 2. 13. Dış elektrik alan varlığında iğne ucu üzerindeki dağılmış iyonlar (Hamzeh ve ark, 2014)

İğne ucunun iç duvarındaki negatif yüklerin eşit dağılım gösterdiği göz önüne alındığında, iğnenin merkezinde odaklanan pozitif iyonlar ile toplayıcı arasında toplam çekim kuvveti çok daha kuvvetlidir ve bu durum çözeltiyi toplayıcıya zorlar (Şekil 2.14, A-B). Bununla birlikte, çözeltinin yüzey gerilimi tarafından sunulan direnç kombine etkinin Taylor Konisi olarak bilinen koni benzeri bir yapı oluşturmaya neden olur (Şekil 2.14, C) (Hamzeh ve ark., 2014). Şekil 2.14, D’de gösterildiği gibi kollektörün çekim kuvvetlerinden daha etkili olan itici güçler nedeniyle birbirlerini itmeye meyilli olup bu da şemsiye benzeri bir patlamaya neden olur. Fiberler toplayıcı plakaya doğru ilerledikçe, eğimli fiberler ile toplayıcı arasındaki elektrostatik kuvvetler giderek baskın hale gelir. Elektrik alan kuvveti ile fiberler toplayıcıya doğru ilerlediğinde eş zamanlı olarak Coulomb kuvveti etkisinde şiddetli bir kırbaçlanma eylemine neden olur (Şekil 2.14, H). Bu eylem, yüzey alanını arttırarak fiberlerin çizilmesine katkıda bulunur ve bu da polimer çözeltisi için kullanılan çözücünün buharlaşmasına neden olur ve katılaştır. Sonuç olarak polimer nanofiberler katı halde toplayıcı plaka üzerinde rastgele çökmesi ile sonuçlanır (Hamzeh ve ark., 2014).



Şekil 2. 14. Elektrosponing işleminin adım adım işleyişi (Hamzeh ve diğerleri, 2014)

2.2.4. Elektropsining Sistem Parametreleri

2.2.4.1. Uygulanan Voltaj

Uygulanan voltaj polimer çözeltisi jetinin içerdiği yük miktarını belirler. Yüksek voltaj, polimer çözeltisinde elektrostatik kuvvetin çözeltinin yüzey gerilimini aşması durumunda hem elektropsining işlemini başlatan dış elektrik alanı hem de paralel olarak elektropsining için gerekli yükleri üretecektir (Sarac, 2016). Kritik bir voltajdan sonra, iğnenin ucundaki çözelti damlasının Taylor konisinin şeklini bozmasına neden olabilir (Taylor, 1964). Taylor konisini kararlı hale getirmek için daha yüksek bir voltaj gerekebilir. Jet içindeki itme kuvveti daha sonra viskoelastik çözeltinin gerilmesine neden olur. Yüksek voltaj uygulaması durumunda, daha yüksek miktarda yük oluşumuna sebep olacağından, jetin hızlanmasına neden olur ve iğnenin ucundan daha fazla çözelti çıkacaktır. Bu da daha küçük ve daha az kararlı bir Taylor konisine neden olabilir (Zong ve ark., 2002). Uygulanan voltaj miktarının fiber morfolojisi üzerinde etkisi vardır. Voltaj artışı fiber çapında bir azalmaya neden olur. Genel olarak, yüksek bir voltaj, daha yüksek boncuk oluşumuna neden olurken artan jet gerilmesi, daha az sayıda taneciğe yol açar. Düşük voltaj ise daha zayıf elektrostatik kuvvete neden olacağından iğneden çıkan polimer jetinin daha uzun uçuş süresine neden olur. Bu da jetin daha uzun sürede daha fazla gerilmesine neden olarak fiber çapının düşmesini sağlamaktadır (Sarac, 2016).

2.2.4.2. Akış Hızı

Akış hızı, fiber üretiminde elektropsining için kullanılacak çözeltinin miktarıdır. Fiber çapı üzerinde etkili olduğundan akış hızı artışında, fiber çap veya boncuk boyutunda da bir artışa neden olduğundan akış hızı ne çok ne de az olmalıdır. Bu durum, çözeltinin viskozite veya polimer konsantrasyonu ile da ilgilidir. Bunun yanı sıra daha yüksek akış hızına bağlı olarak fiber çapındaki artışın bir sınırı vardır. Eğer akış hızı, polimer çözeltisi elektropsining sırasında jet tarafından taşınırken aynı orandaysa, akış hızı oranı arttığında bu orana karşılık gelen yükte de bir artış olmalıdır. Böylece, akış hızına bağlı olarak artan hacim nedeniyle fiber çapındaki artışa karşı gelen çözeltinin gerilmesinde de bir artış gerçekleşeceğinden fiber çapı artışı dengelenmiş olacaktır (Yuan X ve ark., 2004).

2.2.4.3. İğne-Ucu ve Toplayıcı Plaka Arası Uzaklık

İğnenin ucu ile toplayıcı plaka arasındaki mesafe, elektrik alan şiddeti ve polimer jetin uçuş süresi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu mesafe çok kısa olursa iğneden çıkan jet toplayıcıya ulaşmadan önce çözücü tamamen buharlaşmak için gereken zamanı bulamayabilir. Çok uzak mesafelerde ise bu sefer de jet, toplayıcı plakaya ulaşmayabilir. Kısa mesafelerde üretilen fiberlerin üzerinde buharlaşmadan kalan bazı çözücüler içerebilir ve bu artık çözücüler fiberlerin birbirine yapışmasına neden olarak fiber morfolojisini kötü etkileyebilmektedir. İğne ve toplayıcı arasındaki daha kısa mesafe, elektrik alanının gücünde bir artışa yol açabilir. Mesafenin azaltılması, fiber boyutlarını ve şeklini etkilemez fakat elektrik alan kuvvetindeki artışa bağlı olarak homojen olmayan şekilde dağıtılmış boncuklar gözlemlenebilir. Uzak mesafelerde çözelti jeti çözücünün buharlaşması için daha fazla zaman bulur ve jet toplayıcı plakaya ulaşmadan önce yeterince gerilebilir. Çalışma mesafesinin arttırılması hem boncuk sayısını hem de fiberlerin yoğunluğunu arttırır (Jarusuwannapoom ve ark., 2005).

2.2.4.4. Viskozite

Viskozite kullanılan çözeltinin akışkanlığı ile ilgilidir ve en uygun çözelti viskozitesi, elektrospining ile fiber üretiminde gereklidir. Çok düşük viskoziteli çözelti fiber oluşumuna yol açmaz ve çok yüksek viskoziteli çözelti ise jetin polimer çözeltisinden oluşmasını zorlar ve çıkmasına engel olur. Viskozite, polimer konsantrasyonu ve polimerin molekül ağırlığı birbiriyle ilişkilidir. Genel olarak, çözelti viskozitesi, çözeltinin polimer konsantrasyonu değiştirerek ayarlanabilir. Farklı çözelti viskoziteleri farklı yapılara neden olur. Elektrospining ölçümlerinde farklı polimerler için viskozite aralığı birbirinden farklıdır. Artan viskozite veya konsantrasyon, daha büyük ve daha düzgün çapa sahip nanofiberlere neden olur (Z. Li ve Wang, 2013). Yüzey gerilimi, düşük viskozitelere, boncuk veya boncuklu fiberlerin sonucu olan baskın bir faktördür (Karakas, 2014).

2.2.4.5. Yüzey Gerilimi

Yüzey gerilimi, birim uzunluk başına yüzey düzlemine uygulanan kuvvet olarak tanımlanır. Sıvılarda, havaya düşen küçük bir damla küresel bir şekil alır. Yüzey gerilimi olarak bilinen sıvının yüzey özelliği bu olguya neden olur.

Bir sıvı içindeki moleküller birbirini çeker ve sıvının kütleindeki molekülün etkileşimleri, her yönden eşit derecede çekici bir kuvvetle dengelenir. Bu durumun net etkisi, yüzeyde serbest enerjinin varlığıdır. Fazla enerjiye yüzey serbest enerjisi denir ve

enerji/alan ölçümü olarak yapılabilir. Bu durumu, bir kuvvet/uzunluk ölçümü olarak ölçülen bir çizgi gerginliği veya yüzey gerilimi olarak tanımlamak da mümkündür. Yüzey gerilimi için ortak birimler dyne/cm veya N/m'dir. 1 dyne = 10^{-5} N'dur. Su gibi polar sıvılar, güçlü moleküller arası etkileşimlere ve dolayısıyla yüksek yüzey gerilimine sahiptir. Bu etkileşimin gücünü azaltan herhangi bir faktör yüzey gerilimi azaltacaktır. Bundan dolayı bir sistemin sıcaklığındaki artış yüzey gerilimini düşürecektir (Sarac, 2016). Elektrospining işleminde ise, polimer çözeltisindeki yüzey geriliminin üstesinden gelmek için yeterli yüke sahip olması gerekmektedir. Fiber üretim sırasında, yüksek yüzey gerilimi değerleri nedeniyle polimer jet içinde boncuklu fiber oluşumu gözlemlenebilir.

2.2.4.6. Çözelti İletkenliği

Çözelti iletkenliği esas olarak kullanılan polimer tipi, kullanılan çözücü ve iyonize edilebilir tuzların varlığı ile belirlenir. Genel olarak, daha yüksek iletkenliğe sahip çözeltiler, daha küçük çaplı nanofiberlerin elde edilmesini sağlar (Karakas, 2014). Polimer çözeltisine tuzların eklenmesi, çözeltinin iletkenliğini ve çözeltinin yüzey yük yoğunluğunu artırır (Bhardwaj ve Kundu, 2010). Çözeltinin iletkenliğini arttırmak için tuzun eklenmesi, poliakrilik asit, poliamid 6, polietilen oksit (PEO), kolajen tipi PEO, vb. gibi birçok polimer tarafından kullanılmıştır. Zong ve arkadaşları daha küçük çaplarda KH_2PO_4 , NaH_2PO_4 ve NaCl gibi iyonik tuzların eklenmesiyle 100 ila 200 nm arasında değişen laktik asit (LA) nanofiberler ve tuz ilavesiz elde edilen fiber yapısına kıyasla yapı üzerindeki iyonların etkisini göstermişlerdir (Zong ve ark, 2002).

2.2.4.7. Konsantrasyon

Moleküler ağırlık, viskozite, yüzey gerilimi ve iletkenliği etkilediğinden dolayı nanofiber morfolojisini etkileyen bir diğer önemli parametredir. Prensipte olarak, moleküler ağırlık, polimer zincirlerinin çözeltideki dolaşıklığını, yani çözelti viskozitesini yansıtır. Konsantrasyonu sabit tutarak, çok düşük moleküler ağırlığa sahip bir polimer kullanmak, fiberler yerine boncuk oluşumuna yol açar. Moleküler ağırlığın artmasıyla pürüzsüz fiberler elde edilirken, çok büyük bir moleküler ağırlığı olan çözeltilerden ise çok büyük çaplara sahip fiberler elde edilir (Bhardwaj ve Kundu, 2010), (Z. Li ve Wang, 2013).

2.3. Elektrosponing Yöntemiyle Yapılan Konjuge Yapılı Nanofiber Çalışmaları

Yaklaşık 70-300 nm aralığında çapları olan iletken poli(piröl) nanofiberleri elektrosponing yöntemi ile polimer çözeltilerinden 30 kV'luk voltajda, oda sıcaklığında, 0,8 mm'lik bir iğne çapına sahip, toplayıcı plaka olarak bir kağıt tabakası ile örtülü topraklanmış bir metal levha ve iğne-toplayıcı arası mesafe ise 20 cm alınarak elde edilmiştir. Elektrospon nanofiberler, poli(piröl) (PPy) ve poli (etilen oksit) (PEO) içeren bir çözelti karışımından, polipirölün elektrosponing için çözeltisini uygun hale getirmek için bir taşıyıcı olarak hazırlanmıştır. İletken nanofiberlerin morfolojisi ve fiziksel stabilitesi iyi tanımlanıp, en düşük PPy konsantrasyonundan en yüksek konsantrasyona doğru yapılan elektriksel iletkenlik değerleri $4,9 \times 10^{-8}$ S/cm ile $1,2 \times 10^{-5}$ S/cm arasında değiştiği ölçülmüştür (Chronakis ve ark., 2006). Poli (metil metakrilat) (PMMA) ve poli (3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) içeren nanofiberler, elektrosponing (ES) ve oksidatif polimerizasyon (OP) yöntemleri kullanılarak ikili bir süreçle yapılan çalışmada EDOT monomerini içeren PMMA nanofiberleri bir PMMA ve EDOT monomer karışımı bir oksidan çözeltisi üzerine elektrosponing ile elde edilmiştir. PMMA / EDOT çözeltisi, 0,9 mL/sa'lık bir akış hızında, yüksek gerilim kaynağı 6-7 kV elektrosponing işlemi ile gerçekleştirilmiştir. Elektrosponing işleminin değişik zamanlı işlem sürelerinde elde edilen nanofiberlerin iletkenlikleri sırasıyla 0,86, 1,04, 1,17, 0,19 ve 0,25 S/cm olarak ölçülmüştür (Park ve ark., 2013). PAN-PPy çekirdek-kılıf kompozit nanofiberleri, elektrosponing tekniğinin ve bir oksidant olarak Fe^{+3} 'ün kullanıldığı yüzey aktif polimerizasyon işlemlerinin dikkatli bir kombinasyonu ile yapılan çalışmada 0,5 mL/sa akış hızı ve 15 cm iğne-kolektör mesafesi ile elektrosponing için yüksek voltaj (yaklaşık 10 kV) güç kaynağı kullanılarak elektrospon PAN/ $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ nanofiberleri bir alüminyum folyo yüzeyi üzerinde biriktirilerek elde edilmiştir (Ji ve ark., 2010). Poli(piröl)'ün düşük çözünürlüğü, elektrosponing işlemini zorlaştırır ve pirölün düşük viskozitesi elektrosponing için uygun değildir. Bundan dolayı piröl çözeltisinin elektrosponing ve ardından oksidasyon yoluyla poli(piröl)/poli(vinil pirolidon) nanofiberlerin sentezi için yapılan çalışmada poli(vinil pirolidon) eklenerek piröl viskozitesi arttırılmış ve elektrosponing ile fiber üretiminin mümkün kıldığı gösterilmiştir. Yine bu çalışmada elektrosponing ile elde edilen Piröl-PVP nanofiberleri $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ etanol içinde PPy'e polimerize edilmiş ve elektrosponlenmiş Piröl-PVP-katkılı nanofiberler bir alüminyum folyo üzerinde toplanarak daha sonra pirölü polimerize etmek için nanofiber hasırlar $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ çözeltisine batırılmış ve dopant olarak P-toluen sülfonik asit (PTSA) ve antrakınon-2-sülfonik asit sodyum tuzu (AQSA) kullanılmıştır.

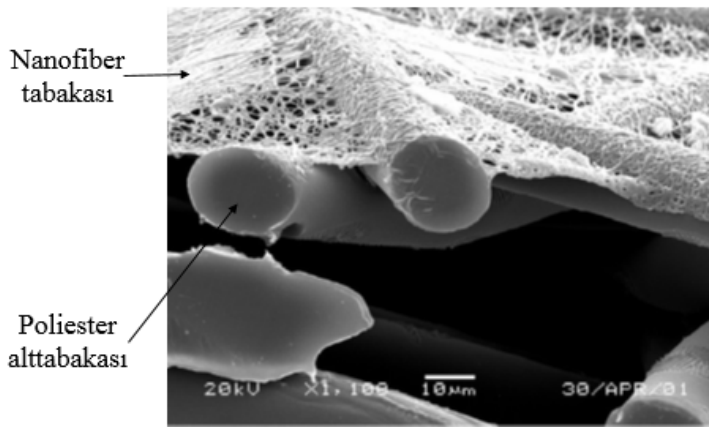
Pirol çözeltisinin elektrospining ve ardından oksidasyon yoluyla poli(pirol)/poli(vinil pirolidon) nanofiberlerin üretimi farklı elektrospining parametrelerinde gerçekleştirilmiş ve farklı kalınlığa sahip Pirol-PVP katkılı nanofiberler bir alüminyum folyo üzerinde biriktirilerek elde edilmiştir. 440 nm kadar düşük bir ortalama çapa sahip PPy-PVP nanofiberlerin hazırlanabileceği gösterilmiştir ve elde edilen en yüksek elektriksel iletkenlik $5,22 \times 10^{-1}$ S/cm olarak ölçülmüştür (Tavakkol, 2017). 500 nm'ye kadar çaplara sahip P3HT-PEO(poli-3-heksiltiyofen/polietilen oksit) karışıklı nanofiberlerin kloroform çözeltilerinden elektrospining tekniği ile elde edildiği çalışmada polimerlerin fiber içindeki yapısal düzeninin, iki polimerin oranına göre değiştiği gözlenmiştir. Elektriksel iletkenlik ölçümlerinden ölçülen maksimum iletkenlik 0,16 S/cm iken ve nanofiberler tercihlil bir yönde hizalanırken iletkenliği 0,3 S/cm'ye kadar yükselmiştir. İletkenliğin, azalan çap ile arttığı görülmüştür ve buna polimer zincirlerinin fiberlerin içinde sıkıştırılmasının neden olduğu zincir içi etkileşimlerdeki bir gelişme veya mat (hasır) halindeki fiberlerin paketleme yoğunluğundaki artış ile ilişkili olabileceği düşünülmüştür (Laforgue ve Robitaille, 2008). Elektrospining ve buhar fazlı polimerizasyonu birleştiren iki aşamalı bir süreç ile yüksek iletken PEDOT nanofiberlerin üretildiği bir başka çalışmada ise elde edilen nanofiberlerin çapları ortalama 350 nm civarındadır ve iletkenlikleri yaklaşık olarak 60 ± 10 S /cm civarında ölçülmüştür. Elektrospining parametreleri ise iğne ile toplayıcı plaka arasındaki mesafe 15 cm'de, gerilim ise $27,0 \pm 1,0$ kV'da sabitlenmiştir. Elektrospining cihaz içindeki bağıl nem, nano fiberlerin nem alımı ile sıvılaşmasını önlemek için $\%10,0 \pm 2,0$ alınmış ve sıcaklık $30,0 \pm 5,0$ °C ye ayarlanmıştır (Laforgue ve Robitaille, 2010).

Bunun dışında inorganik malzemelerle de uygun çözeltileri hazırlanarak elektrospining yöntemi ile nanofiber üretimi gerçekleştirilmiştir. Elektrospining ile üretilen yarı iletken anorganik $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ nanofiberleri için bant aralığı değerleri sırasıyla 1,48, 1,49 ve 1,51 eV olarak ölçülmüştür (Lee ve Chen, 2016). NO_2 gaz sensörü için elektrospining yöntemi ile p-tipi yarı iletken davranışı gösteren saf ve Cu katkılı $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ yarı iletken nanofiberler elde edilmiştir (Wu ve ark., 2017). Elektrospining tekniği ile Mn_2O_3 oksidantı şablon olarak kullanılarak PANI nanotüp üretimi yapılmıştır (Y. Li ve ark., 2011). Ferromanyetik davranışı gösteren Co katkılı $\text{CuAl}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$ nano fiberler elektrospining ile üretilmiştir (W. Yu ve ark., 2015). Farklı ağırlık oranlarında hazırlanan Titanyum izopropoksit/poli (vinil asetat) sol-jeller hazırlanarak elektrospining ile nanofiberler üretilmiştir (Barakat ve ark., 2012).

2.4. Elektrosponing Nanofiberlerin Uygulamaları

Elektrosponing yöntemi kullanılarak üretilmiş nanofiberler yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahip olmalarının yanında gözenekleri ve bu gözenekler arası bağlantısı olan morfolojik yapılara sahiptir. Bu özelliklerinin yanında bu nanofiberleri üretmede kullanılan farklı polimerlerin de kendine has kimyasal yapılarının sağladığı fonksiyonel işlevsellikle birleştiğinde, arzu edilen elektronik, optik, mekanik ve kimyasal gibi değişik özellikleri göstermeleri sağlanır (Fang ve ark., 2008).

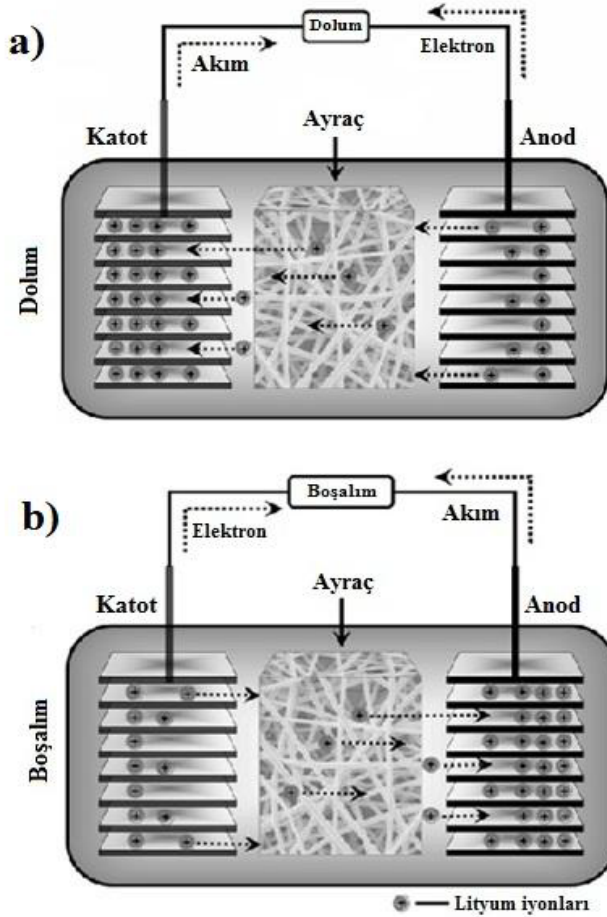
Filtrasyon uygulamasında fiber bazlı bir filtre için, parçacıkların uzaklaştırılması farklı mekanizmalarla belirlenir. Elek etkisi nedeniyle büyük parçacıklar filtre yüzeyinde takılı olarak kalır çünkü fiber çapı nanometre düzeyinde olabilmektedir. Yüzey gözeneklerinden daha küçük olan parçacıklar, fiberler tarafından yakalanabilen düzeyde ve sıkışan veya statik elektriksel çekim yoluyla toplanabilen filtreye girer ise bu parçacıklar Brownian hareket etkisine bağlı olarak yakalanabilir. Filtrasyon etkinliği normal olarak filtre fiziksel yapısından (fiberlerin inceliği, matris yapısı, kalınlık, gözenek boyutu), fiber yüzey elektronik özelliklerinden ve yüzey kimyasal özelliğinden etkilenir. Parçacık toplama kapasitesi, toplanan parçacıkların boyut aralığı ile de ilgilidir. Filtrasyon verimliliğinin yanı sıra, basınç düşüşü ve akı direnci gibi diğer özellikler de filtre ortamı için değerlendirilecek önemli faktörlerdir (Fang ve ark., 2008). Hem deneysel ölçümler hem de teorik hesaplamalar elektrosponing ile üretilmiş nano fiberlerin havadaki parçacıkları (0,5-200 μm) yakalamada son derece verimli olduğunu ortaya koymuştur (Gibson ve ark., 2001). Nanofiberlerden yapılmış örnek bir hava filtresinin SEM görüntüsü Şekil 2. 15’de verildi.



Şekil 2. 15. Katmanlı nanofiber malzemeden oluşan hava filtresi (Fang ve ark., 2008)

Sensörler, çevre koruma, endüstriyel sürecin kontrolü, tıbbi teşhis, güvenlik ve savunma uygulamalarında kimyasalları tespit etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek duyarlılık ve hızlı yanıt, sensör cihazının geniş bir yüzey alanına ve oldukça gözenekli bir yapıya sahip olmasını gerektirir. Elektrospining yöntemi ile üretilen nano fiberler bu gereksinimlere iyi uymaktadır (Fang ve ark., 2008). Elektriksel iletkenlik, bir sensör cihazı için önemli bir özellik olduğunda iletken nano fiberlerin üretiminde, yarı iletken oksitler, iletken polimerler ve iletken olmayan polimerlerden üretilebilir. Oksit nano fiberlerin kullanıldığı gaz moleküllerinin saptanması, analist gazların oksitlere olan doping etkisine bağlı olarak iletkenlik değerlerinde meydana gelen değişiklik prensibine dayanmaktadır (Fang ve ark., 2008). Birkaç oksit nano fiberler, amonyum için MoO_3 nano fiberler, amonyak için vanadyum oksit (WO_3) ve NO_2 nano fiberleri (Gouma, 2003) sıralanabilir.

Bir başka uygulamalarından birisi olarak elektrospining nano fiberler için enerji depolama cihazları olan bataryalardır. Gözenekli bir yapı çoğu piller için temel bir gereksinimdir. Sünger benzeri ayırıcı bir elektrot hem yüksek boşaltma akımına ve kapasitesine sahip olacak hem de anod ve katod elektrotları arasındaki gözenekli bir ayırıcı kısa devreyi etkili bir şekilde durdurabilecek fakat pil içerisinde anod-katod arası iyonların serbestçe geçişine izin vermelidir (Fang ve ark., 2008). Geniş yüzey alanı ile birlikte yüksek gözenek yapısı sayesinde elektrospining nano fiberleri pillerde bu amaca yönelik olarak kullanılmaktadır. Nano fiberlerin kullanıldığı bir lityum pili iç yapısı Şekil 2. 16'da verildi. Bunların yanında elektrospining yöntemi ile üretilen nano fiberlerin katı oksit yakıt hücrelerinde, düşük sıcaklık proton değişim membran yakıt hücrelerinde, hidrojen depolamada, süper kapasitörlerde, lityum iyon pil malzemelerinin geliştirilmesi ve boya duyarlı güneş pili uygulamaları gibi enerji bağlamında farklı uygulama alanları bulunmaktadır (Cavaliere, 2015). Nano fiberler iletken, yalıtkan ve yarıiletken polimer malzemelerin dışında inorganik bileşiklerin karışımları ile de üretilebildiklerinden ve bu farklı varyasyonlardan dolayı sahip oldukları elektriksel, optiksel, kimyasal ve mekanik özellikleri elektronik uygulamaları dışında özellikle biyomedikal alanında doku mühendisliği ve ilaç salınımında, tekstil endüstrisinde geniş bir uygulama alanı bulmuştur.



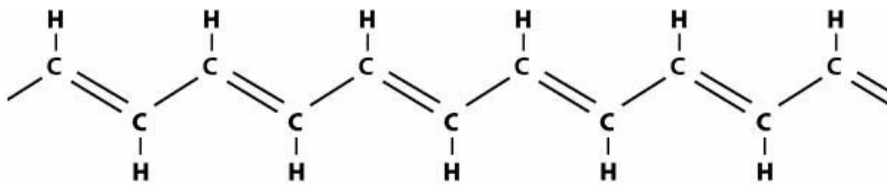
Şekil 2. 16. Bir lityum pili içyapısı (Fang ve ark., 2008) ; a) dolum, b) boşalım

2.5. Konjuge Polimerler

Polimerler genel olarak elektriği iletmeyen yalıtkan malzeme olarak bilinmektedir. Uzun yıllar bu özelliklerinden dolayı farklı endüstri alanlarında kullanım alanı bulmuştur. Polimer teknolojisinin çoğu için polimerlerin en önemli özelliklerinden biri olan mükemmel bir yalıtkan olma özellikleridir. Bu yalıtkan olma özelliğine rağmen elektriksel olarak iletken polimerler sentezleme fikri uzun yıllar büyük ilgi görmüştür. Bu düşüncenin temelinde ise bir yarı iletken veya bir metalin elektrik özelliklerini birleştiren polimer bir malzeme elde etmek olmuştur. Polimerler, elektrik ve elektronik özellik bakımından yarı iletkenler ve metaller ile karşılaştırıldığında mekanik özelliklerinden ötürü, hazırlanması ve üretim maliyetlerinin kolay ve düşük olması da bu düşüncüyü desteklemiştir (Tezal, 2007). Bazı polimerler, yalıtkanların ve metallerin iletkenlikleri arasında bulunan bir iletkenlik gösterir. İletken polimer terimi iki farklı anlama sahiptir. İlk tanım, karbon siyahı, metal fiberleri gibi iletken malzemelerle doldurulmuş polimerleri kapsamaktadır.

Polimerin ana işlevi, iletken elemanları katı bir malzeme içerisinde bir arada tutmak için bir tutkal görevi görmektir. İkinci terim olarak ise elektriksel olarak polimer zinciri boyunca yük taşıyıcılarının üretimi ve yayılmasından sorumlu olan polimerler için geçerlidir (Tezal, 2007). İletken polimerler (İP), iletkenlik açısından yarı iletkenler gibi davranırlar fakat normal olarak sentezlendiklerinde nötr olmaları nedeniyle düşük iletkenlik gösterirler. Metalik iletkenlik göstermeleri için doping (katkılama) işlemi sırasında bir katkı maddesi ile takviye edilmeleri gerekir. Doping, polimer zincirine elektronların eklenmesi (redüksiyon) veya polimer zincirinden elektronların uzaklaştırılması (oksidasyon) işlemidir. Oluşan yüklü türler, elektron taşınmasına izin vererek elektronik olarak iletken bir malzeme gibi elektronlar karbon zinciri boyunca ilerleyerek elektriksel iletkenlik sağlanmış olur (Sarac, 2016). Katkılama yapıldığında, delokalize sistemdeki yük taşıyan türler polimerin omurga zinciri boyunca hareket etme hareketliliğine sahiptir. Ayrıca doping p veya n tipi olarak bir elektrik alanında hareket eden yük taşıyıcıları üretir. Pozitif yükler yani elektron boşluğu ve negatif yükler olan elektronlar karşıt elektrotlara geçer. Bu da, elektriksel iletkenlik için yük hareketini sağlar (Guimard ve ark., 2007).

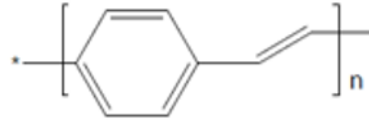
İletken polimerlerin diğer polimer türlerinden farkı karbon atomları arasında sırayla değişen tek ve çift bağlardan oluşan bir yapıya sahip olmalarıdır. Bu değişen bağ yapısından dolayı konjuge polimerler olarak da adlandırılmaktadırlar (Şekil 2. 17). Bu konjuge yapıya sahip bazı iletken polimerler ve tipik yapıları Şekil 2. 18’de verildi.



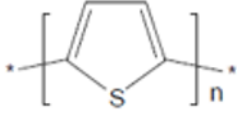
Şekil 2. 17. Poliasetilenin konjuge yapısı



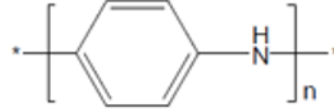
Poli (p-fenilen)



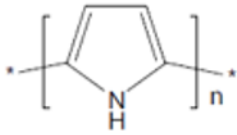
Poli (fenilen vinilen)



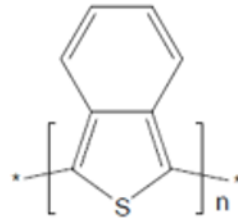
Poli (tiyofen)



Poli (anilin)



Poli (pirol)

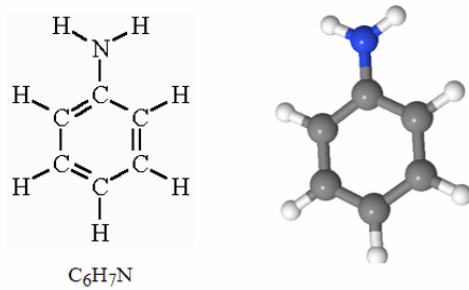


Poli (izotianaften)

Şekil 2. 18. İletken polimerlerin tipik yapıları (Molapo ve ark., 2012)

2.5.1. Anilin Monomeri

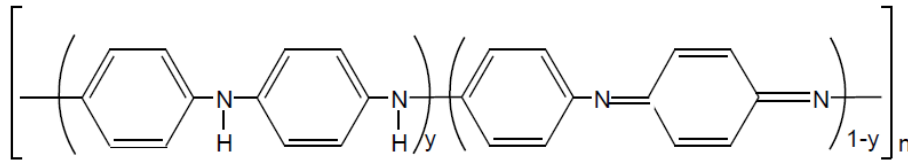
Anilin, oda sıcaklığında şeffaf, renksiz, yağlı, kaynama noktası 184 °C, erime noktası -6 °C, suda az çözünen yağlı bir sıvıdır. Normal şartlarda karardır, ancak hava ile temas edince yavaşça oksitlenebilir. Ticari olarak anilin, demir ve hidrojen klorür gibi çeşitli indirgeyici maddeler ile nitrobenzenin indirgenmesi ve ardından buharla damıtılmasıyla üretilir (Carey, 2000).



Şekil 2. 19. Anilin monomeri

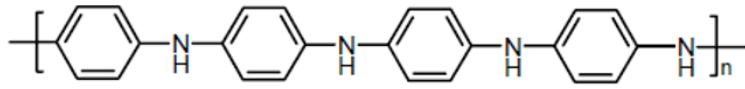
2.5.2. Polianilin

İletken polimerler arasında Polianilin (PANI), sentezi için özel bir sentezleme mekanizması gerektirmeyen bir polimerdir. İletken polimerler genellikle dikkate değer bir kimyasal bellek ile yüksek ölçüde geri çevrilebilir redoks davranışı sergilerler ve bu nedenle, endüstriyel sensörler gibi cihazların üretilmesi için yeni bir malzeme olarak düşünülmüştür. İletken polimerlerin özelliklerini polimerin doping seviyesi, protonasyon seviyesi, katyon iyon boyutu ve su içeriği büyük ölçüde belirlemektedir. Polianilin, indirgenmiş (y) ve oksitlenmiş (1-y) kısımlarından meydana gelen birimlerden oluşur (Şekil 2. 20).

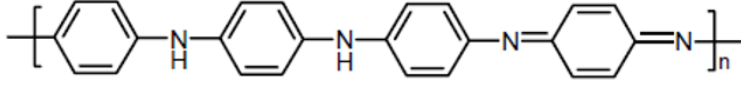


Şekil 2. 20. Polianilin genel yapısı (Molapo ve ark., 2012)

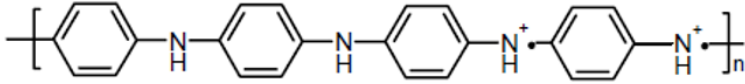
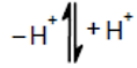
Burada $0 \leq y \leq 1$ 'dir. Polimerin redoks durumu, 0 ile 1 arasında değişebilen y değeri ile belirlenir. $y = 0.5$ 'de, polianilin emeraldin formunda, $y = 0$ tamamen okside formu olan pernigranilin'e karşılık gelirken, $y = 1$ durumunda indirgenmiş form olan leucoemeraldin formuna karşılık gelir. Pernigranilin ve emeraldin formları tuz veya baz olarak oluşabilir (Boeva ve Sergeyev, 2014). PANİ'nin formları farklı renkler, kararlılıklar ve iletkenliklere sahiptir (Şekil 2. 21). Leucoemeraldine formdaki polimer sadece benzen ve amino grupları içerdiğinden havada yavaşça oksitlenir ve elektriksel olarak iletken değildir. Leucoemeraldine, asidik bir ortamda iletken emeraldin tuzuna oksitlenebilir. Pernigranilin formunda her üç benzenoid halkasına karşılık bir kinoid halkasının tekrar eden bir yapısı vardır. PANİ'nin emeraldin tuzu ise, emeraldin bazının organik ve inorganik asitlerle protonlanması sırasında oluşur (Boeva ve Sergeyev, 2014). Polianilinin oksidasyon durumalarının kimyasal yapıları ve bu yapılar arasındaki geçişler Şekil 2. 22'de verildi.



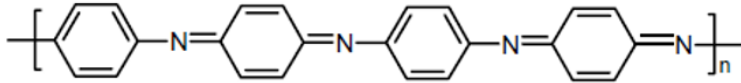
Leucoemeraldin



Emraldin baz (mavi)

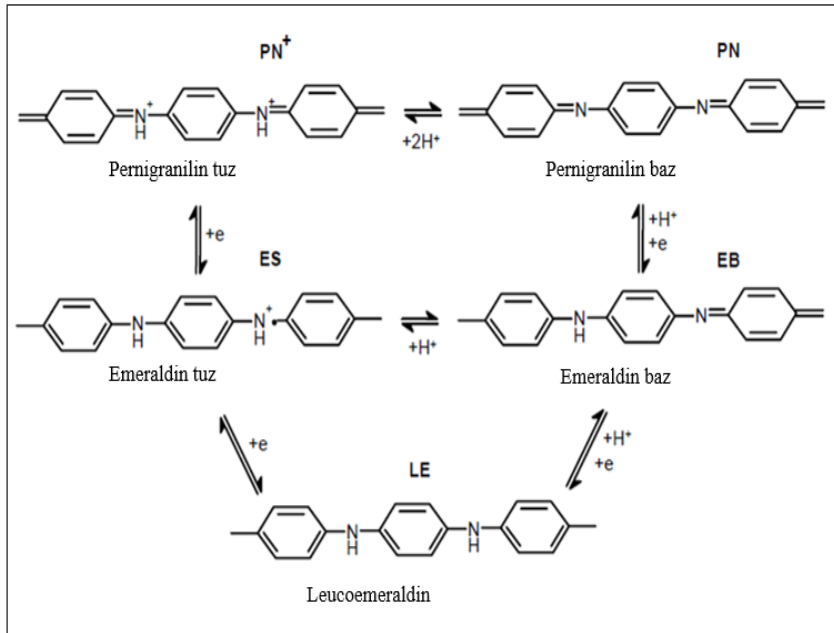


Emraldin tuz (yeşil)



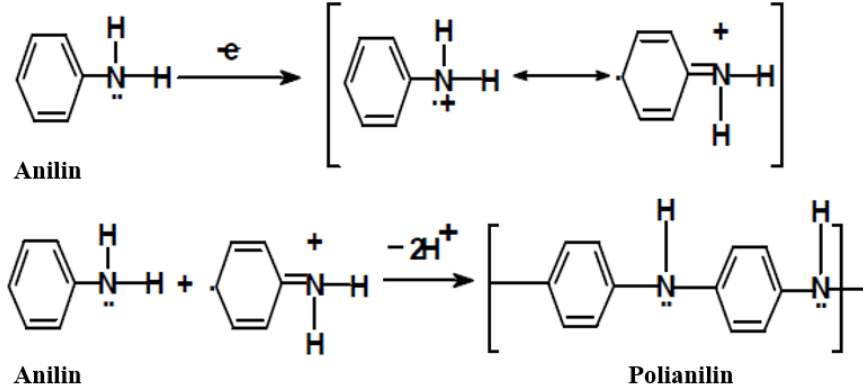
Pernigralin (mor)

Şekil 2. 21. Polianilin çeşitli oksidasyon durumları (Shreepathi, 2006)



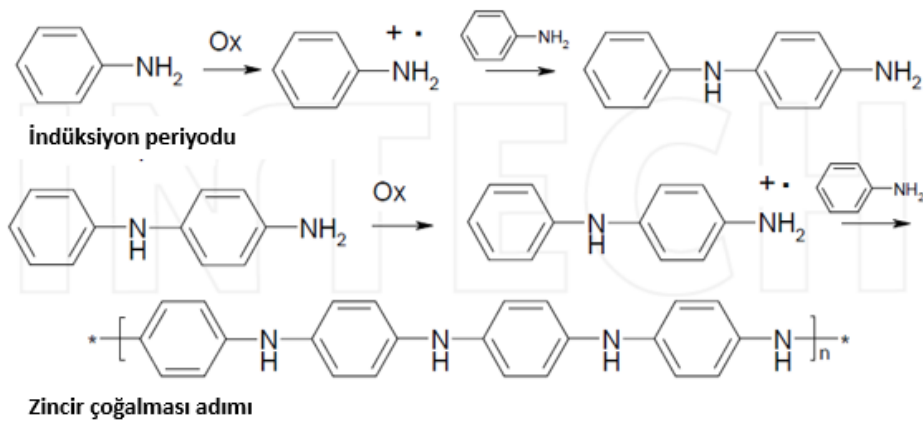
Şekil 2. 22. PANİ'nin farklı oksidasyon durumları arasındaki geçişler (Shreepathi, 2006)

PANI'nin kimyasal oksidatif polimerizasyon ile sentezi, sulu ortam içinde bir oksitleyici varlığında hidroklorik veya sülfürik asidin kullanılmasını içerir. En yaygın olan asitler esas olarak hidroklorik asit (HCl) ve sülfürik asittir (H₂SO₄). Oksitleyiciler olarak (NH₄)₂S₂O₈, K₂Cr₂O₇, KIO₃, H₂O₂ tavsiye edilir (Malinauskas, 2001). Oksitleyicinin temel işlevi, ara ürün veya sonuç ürünü ile güçlü bir koordinasyon bağı oluşturmada bir anilin molekülünden bir protonu çekmektir. Bu durum Şekil 2. 23'de verildi.



Şekil 2. 23. Bir anilin molekülünden bir protonun çekilmesi (Mr.Ravindrakumar G. Bavane, 2014)

Bununla birlikte, oluşan polimerin oksidatif bozunmasından kaçınmak için daha az miktarda oksidan kullanılır. Polimer zincirleri, zincir ucuna monomer eklenmesi ile büyüyen zincir ve anilin arasında bir redoks işlemi ile ilerleremesi Şekil 2. 24'de verildi (Mr.Ravindrakumar G. Bavane, 2014).



Şekil 2. 24. Anilin'in oksidatif polimerizasyonu (Sapurina ve Shishov, 2012)

2.5.3. Elektrosponing Yöntemiyle Üretilen Poli(anilin) Nanofiberleri

Moutsatsou ve arkadaşları CSA/PEO iletken nanofiberlerle katkılı elektrosponing yöntemi ile poli(anilin) ürettikleri çalışmada nem, voltaj ve akış hızının fiber morfolojisi ve çapı üzerindeki birleşik etkilerini incelemişlerdir. Düşük nemin, pürüzsüz fiberlerin oluşumunu desteklerken, yüksek nem oranı ya fiber oluşumunu engellediği ya da jet yüküne bağlı olarak veya su emilimi ve faz ayrışmasından dolayı fiberlerde kusur oluşumuna neden olduğunu belirtmişlerdir. Deneysel ve teorik tahminler arasında çok iyi bir uyum olduğu gözlenmiş, sadece sınırlı sayıda deneysel şartlar elde edilmiş, diğer tüm durumlar için sapma gözlenmiştir. Elektrosponing için kullanılan iğne çapı 20 Gauge, toplayıcı plaka-iğne arası mesafe ise 12 cm belirlenerek diğer parametreler olan akış hızı, uygulanan voltaj ve ortam nemi değiştirilerek bu üç parametrenin etkilerini inceledikleri bu çalışmada nemin, elektron örgüsünü etkileyen ve PANI için elektrosponing yönteminde en önemli parametre olduğunu tesbit etmişlerdir. Sadece çok düşük nemde bile, elektrosponingün mümkün olduğu, bunun da iletken polimerlerde nem etkisinin iletken olmayan polimerlerinkine kıyasla önemli ölçüde daha büyük olabileceği sonucuna ulaşmışlardır. Ayrıca daha yüksek ortam nemi elektrosponing işlemini bozmuş, düzensiz ve pürüzlü fiber morfolojisi ile sonuçlanmıştır. Bunun yanında önemli bir parametre olan uygulanan voltajın daha yüksek değerleri, daha ince nanofiberlerin elde edilmesine neden olmuştur. Fakat, yüksek voltaj, düşük akış oranı ile birleştirildiğinde, daha büyük çap dağılımı ile sonuçlanmış, jetin dallanma olayı gözlenmiştir ve aslında akış hızının etkisinin uygulanan voltaja bağlı olduğu bulunmuştur. Akış hızının orantılı olarak yüksek voltaj ile arttıkça, jetin daha yavaş katılaştığı ve dolayısıyla daha ince nanofiberlerin oluşumuna yol açan daha fazla gerilmeye maruz kaldığı sonucuna ulaşılmış ve bu da yüksek voltajda, çapın artan akış oranı ile neden azaldığını açıklamaktadır (Moutsatsou ve ark., 2015).

Karthik ve Parvathy'nin yaptığı çalışmada arayüzey polimerizasyonu ile sentezlenen poli(anilin) yapısı, daha iyi bir fiber yapısı elde etmek için elektrosponing ile elde edilen polianilin yapısı karşılaştırılmıştır. Anilin monomerinin mol sayısını, başlatıcı amonyum peroksi disülfat (APS) ile 4:1 oranında 50 mL'ye ulaşması için, anilin toluene eklenmiştir. Organik faz ve sulu faz karıştırılmadan önce, 5 dakika boyunca manyetik bir karıştırıcıda karıştırıldıktan kısa bir süre sonra, ilk olarak iki fazın sınırında poli(anilin) sentezlenmiştir. HCl katkılı poli(anilin) ile ara yüzey polimerizasyonu sonucu oluşan poli(anilin), elektrosponing için uygun hale getirmek amacıyla HCl'nin etkisini ortadan kaldırmak veya poli(anilin)'in katkılanmasını önlemek için NH_3 ile yıkanmıştır.

Ardından poli(anilin)-dimetil sülfoksit (DMSO) çözeltisi bir poli(vinil) alkol (PVA) çözeltisi ile karıştırılmasıyla hazırlanmış, DMSO içindeki poli(anilin) çözeltisi, ağırlıkça % 5'lik bir konsantrasyonda oluşturularak ve PVA çözeltisi, ağırlıkça % 15'lik bir konsantrasyonda seçilmiştir. 1 saat karıştırma işleminden sonra, elektrospining yapmadan önce 10 saat bekletilerek, elektrospining işlemi için 15 kV DC yüksek voltaj ve 0,5 mm çaplı şırınga iğnesi, iğne-plaka ucu arasındaki mesafe 11 cm uzunluğunda seçilerek 15-30 dakika süre içinde fiberler elde edilmiştir. Fiber çapı ara yüzey polimerizasyonunda $58,1 \pm 0,2$ nm olduğu ve elektrospining ile elde edilenin ise $202,6 \pm 2,5$ nm olduğu bulunmuştur. Arayüzey polimerizasyonundan elde edilen poli(anilin) fiber çapı elektrospining yöntemi ile elde edilenden daha küçük olmakla birlikte, elektrospiningle elde edilen fiberlerin daha uniform bir yapıya sahip olduğu ve daha iletken olduğunu saptamışlardır (Karthik ve Parvathy, 2017).

S. Li ve arkadaşlarının PANİ/PEO polimer çözeltilerinden hazırlanan polimer çözeltisi, bir cam slayt üzerine spincoting yöntemiyle 500 rpm ve 30 s ile kaplanıp, yine bu çözelti ile elektrospining yöntemiyle nanofiberler elde edilmiştir. Nanofiberler ile film iletkenliği kıyaslanmış ve nanofiberlerin daha yüksek bir iletkenliğe sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca bu nanofiberlerin NH₃ gaz sensörü olarak uygulanmasını da yapmışlardır. Polimer çözeltisi, ilk olarak, 10 mL kloroformda 0,10 g poli(anilin) emeraldin bazı ve 0,129 g kamforsülfonik asidin çözülmesiyle hazırlanarak çözelti daha sonra oda sıcaklığında gece boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra bu çözelti, 0,45 µm çapa ve 25 mm uzunluğa sahip olan bir şırınga filtresi ile filtrelenmiştir. Ardından filtrelenmiş çözeltiye poli(etilen oksit) (PEO) ilave edilerek yaklaşık 2 saat karıştırılmıştır. % 0,25 PEO'lik PANİ/PEO kloroform çözeltisi önce sabit akış hızı olan 5 µL/dakika ve iğne ucu-plaka arası uzaklık 16 cm mesafede 5,5 kV, 7 kV, 8,5 kV, 10 kV ve 11,5 kV'luk farklı voltajlarda çalışılmıştır. Sonra akış hızını sırasıyla 1 µL/dakika, 3 µL/dakika, 5 µL/dakika, 7 µL/dakika ve 9 µL/dakika farklı değerlerde seçip sabit 8,5 kV'da 16 cm mesafede elektrospining yapmışlardır. Elde edilen nanofiberlerin NH₃ gaz sensörü olarak uygulanmasında ise yanıt süresi yaklaşık 6 saniye kadar kısa ve havaya maruz kaldığında 6 dakikalık döngü süresinde tekrar kullanılabilir durumda olduğunu saptamışlardır (S. Li ve ark., 2013).

Yu ve arkadaşlarının HCl ve H₂SO₄ katkılı PANİ nanofiberleri elde ettiği çalışmada PANİ'nin tipik bir polimerizasyonu olan, 0,5 g anilin, oda sıcaklığında 40 mL 1 M HCl/H₂SO₄ çözeltisi içinde karıştırılarak çözülmesi sağlanıp karışım daha sonra bir buz

banyosunda 5 °C'nin altına kadar soğutulmuş ve oksidant olarak 1,22 g APS çözeltisi kullanılmıştır. Çözücü olarak sıcak sülfürik asit kullanılarak toplayıcı olarak da seyreltik sülfürik asit banyosu kullanılarak, elektrospining parametreleri ise uygulanan gerilim DC 12 veya 18 kV, mesafe 13 cm ayarlanmasıyla 370 nm çapında, 52,9 S/cm yüksek iletkenliğe sahip homojen PANİ nanofiberlerini başarılı bir şekilde elde etmişlerdir. HCl katkılı PANİ fiberlerinin ve H₂SO₄ katkılı PANİ fiberlerinin FTIR spektrumunun katkısız PANİ fiberlerine benzer olduğunu, ancak HCl katkılı PANİ fiberleri ve H₂SO₄ katkılı PANİ fiberleri için bazı belirgin değişiklikler gözlemlemişlerdir. 1160 cm⁻¹'deki aromatik halkadaki C-H ya da N-H eğilme titreşim bantlarının yavaş yavaş büyümekte ve bu bandın yanında, katkılı PANİ'nin karakteristiği olan 1143 cm⁻¹'de yeni bir pikin oluştuğunu söylemişlerdir. 3425 cm⁻¹'de oluşan ve katkısız PANİ'de bulunmayan yeni bir N-H bağlarının oluşumunu gösterdiğini ve bununla bazı azot atomlarının protonlanmasına işaret ettiğini bildirmişlerdir. UV-Vis absorpsiyon spektrumlarından ise katkısız PANİ'nin belirgin karakteristik pikleri 326 ve 630 nm'de görünür iken, HCl katkılı PANİ'nin ise 328 ve 656 nm'ye kaydığı ve H₂SO₄ katkılı PANİ'nin 321 ve 618 nm'ye kaydığı sonucuna ulaşmışlardır. Bu piklerin, sırasıyla benzendiamin ve kinoidimin birimlerinin elektron geçişine karşılık geldiğini söylemişlerdir (Q. Z. Yu ve ark., 2008).

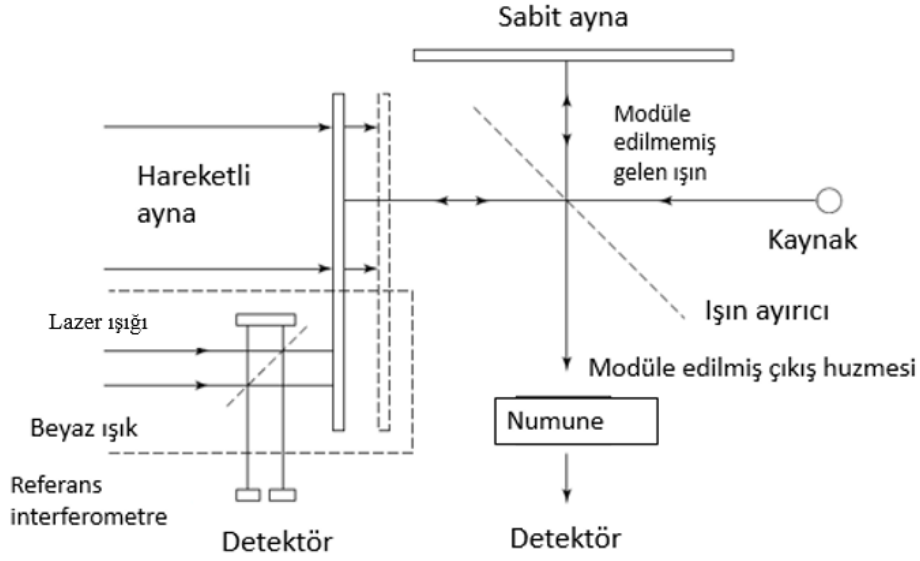
2.6. Sentezlenen PANİ Fiberlerin Karakterizasyon Yöntemleri

2.6.1. FTIR (Fourier-Dönüşüm Kızılötesi) Spektroskopisi

Fourier-dönüşüm kızılötesi (FTIR) spektroskopi yönteminde infrared (kızılötesi) ışınları molekülleri titreştirerek uyarır. Her bir molekülün farklı titreşim enerjileri vardır ve bu ışınlar da bu moleküller ile etkileştiğinde molekülde titreşime neden olurlar. Moleküllerin hepsinin iç enerjisi farklı olduğundan sürekli titreşim halindedirler. Gelen kızılötesi ışının enerjisi bu titreşimlerden hangisine denk gelirse o molekülü uyarır ve bu frekansa karşılık gelen enerjide pik verir. Teknik olarak FTIR spektroskopisi iki ışın arasındaki interferogramı vermek için kızılötesi ışımının girişimine dayanır. Bu yöntemde kullanılan en yaygın interferometre, biri dikey olarak düzleme dik yönde hareket edebilen düzlemlili iki aynadan oluşan bir Michelson interferometresidir (Şekil 2. 25). Yarı yansıtıcı bir film olan ışın dağıtıcı, bu iki aynanın düzlemlerini ikiye böler. Gelen kızılötesi radyasyonun yarısı aynalardan birine yansırken, yarısı diğer aynaya iletilecektir. İki ışın, bu aynalardan yansıyarak, yeniden birleştirilip müdahale ettiği ışın dağıtıcıya geri döner.

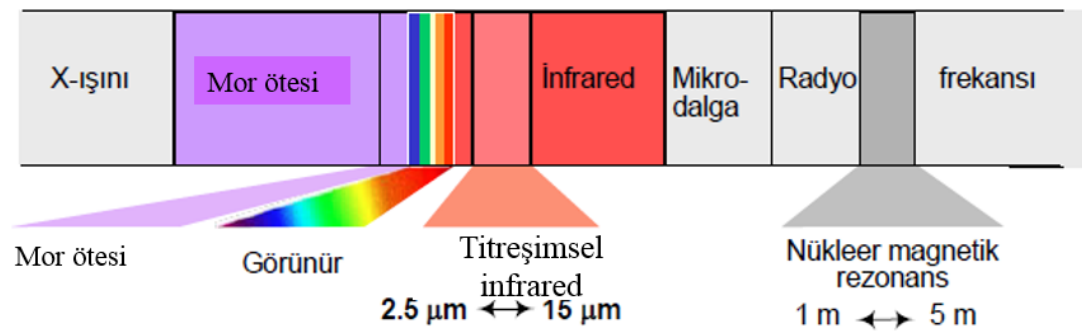
Sabit aynadan yansıyan ışının yarısı ışın dağıtıcıdan iletilirken, yarısı kaynak yönünde geri yansıtılır.

İnterferometreden doksan derece açı ile çıkan ışın giriş ışınına iletilen ışın denir ve FTIR spektrometrisinde tespit edilen ve spektrum alınan ışın budur (Stuart, 2004).



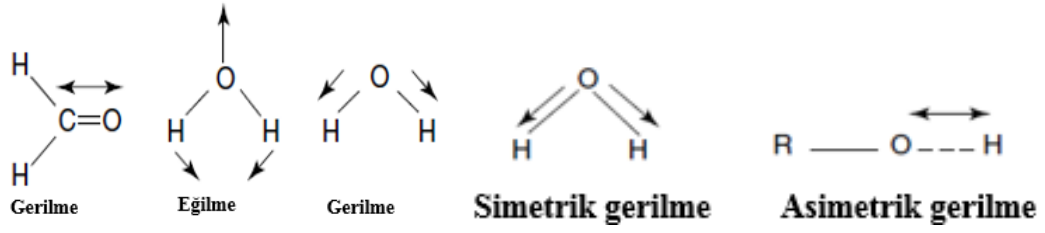
Şekil 2. 25. Bir Michelson interferometresinin şeması (Stuart, 2004)

Elektromanyetik spektrumun infrared (IR) bölgesi, yani FTIR spektroskopisinin de içinde bulunduğu bölge için dalga sayısı $12800-10\text{ cm}^{-1}$ veya dalga boyu $0,77-1000\text{ }\mu\text{m}$ aralığındaki ışını kapsar. Uygulama ve cihaz yönünden ise üç gruba bölünür. Bunlar; Yakın IR için dalga boyu $0,78-2,5\text{ }\mu\text{m}$, dalga sayısı $12500-4000\text{ cm}^{-1}$, Orta IR için dalga boyu $2,5-50\text{ }\mu\text{m}$, dalga sayısı $4000-200\text{ cm}^{-1}$, Uzak IR için dalga boyu $50-1000\text{ }\mu\text{m}$, dalga sayısı $200-10\text{ cm}^{-1}$ aralığındadır. FTIR spektrumu, elektromanyetik spektrumun dalga boyu $2,5$ ile $15\text{ }\mu\text{m}$ arasında olan orta IR bölgesinde $4000\text{ cm}^{-1} - 650\text{ cm}^{-1}$ 'ye karşılık gelen bölgede alınır (Şekil 2. 26).

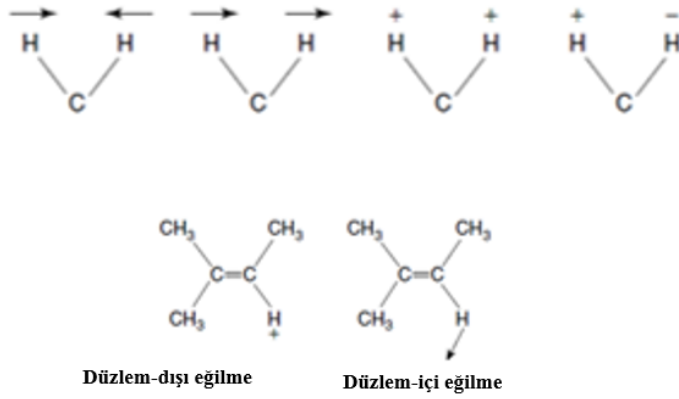


Şekil 2. 26. Elektromanyetik spektrum bölgeleri

Kızılötesi ışıyla etkileşen moleküllerde simetrik ve asimetrik gerilme ile eğilme titreşimleri meydana gelmektedir. Bu titreşimler Şekil 2. 27-28'deki gibidir.

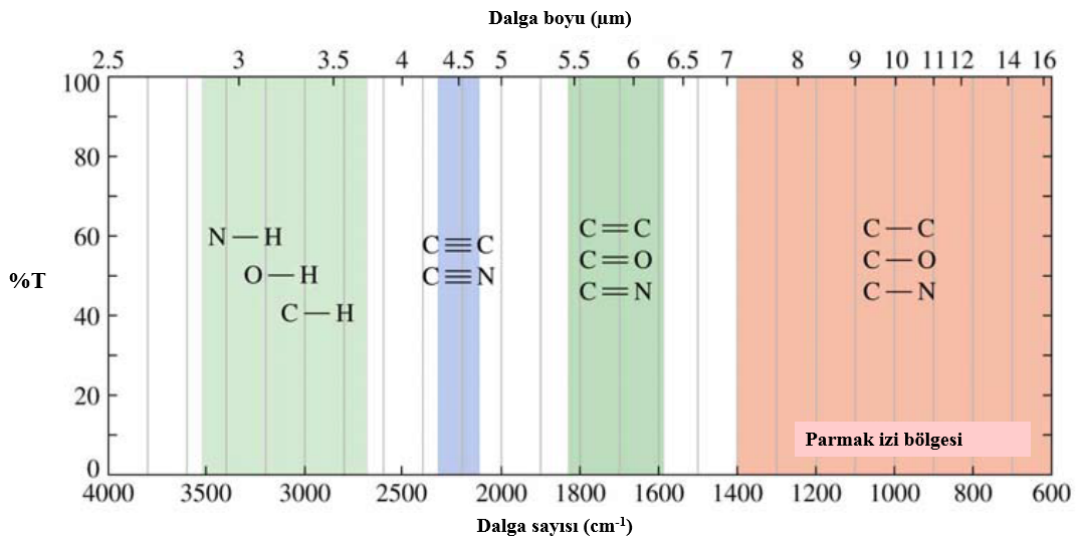


Şekil 2. 27. Molekülde oluşan titreşimler (Stuart, 2004)



Şekil 2. 28. Düzlem-dışı ve düzlem-içi eğilme titreşimleri (Stuart, 2004)

FTIR spektrumunda band absorpsiyon bölgeleri ve aralıkları Şekil 2. 29'da verildi.

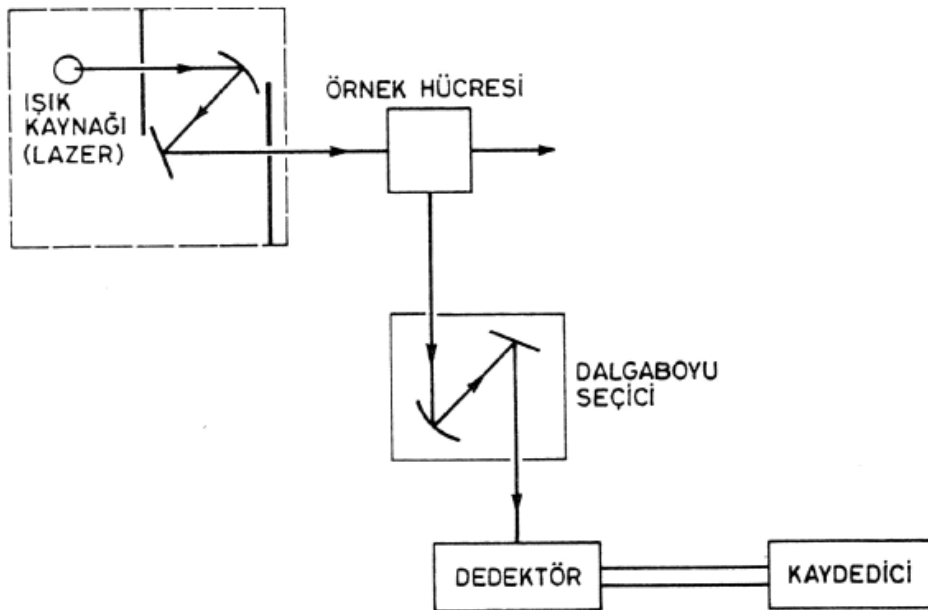


Şekil 2. 29. FTIR spektrumunda band absorpsiyon bölgeleri

(<http://faculty.ksu.edu.sa/Alomar/Documents/IR.ppt>)

2.6.2. Raman Spektroskopisi

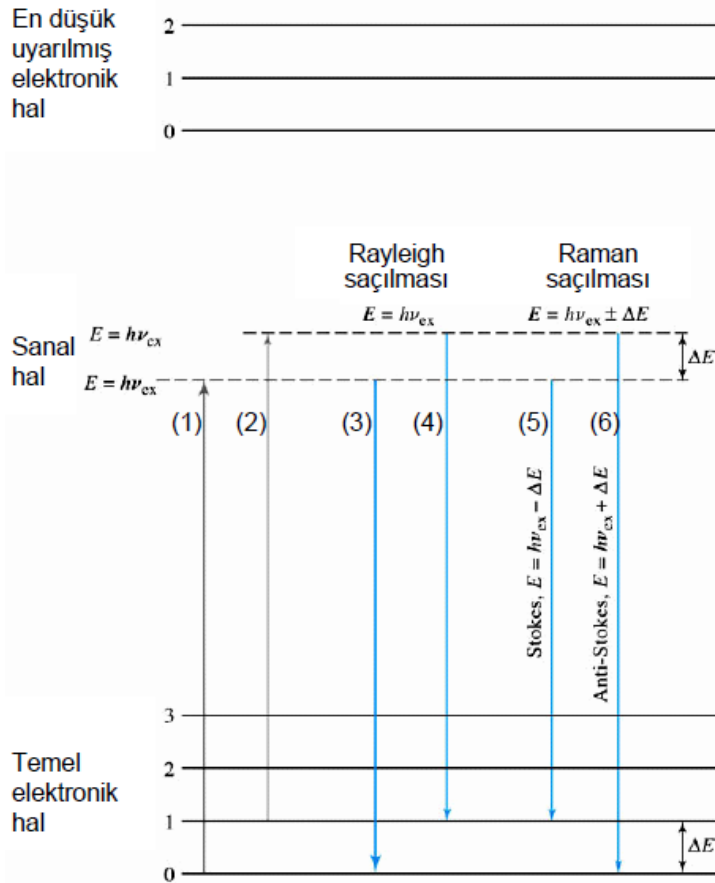
Işık bir madde ile etkileşime girdiğinde, ışığı oluşturan fotonlar soğurulabilir, saçılabilir veya materyal ile etkileşime girmeyebilir ve düz bir şekilde içinden geçebilir. Madde ile etkileşime giren bir fotonun enerjisi, bir molekülün temel durumu ile uyarılmış bir durum arasındaki enerji boşluğuna karşılık gelirse, foton absorbe edilebilir ve molekül daha yüksek bir enerji durumuna uyarılabilir. Bu değişim, absorpsiyon spektroskopisinde ışığın ışıma enerjisinin kaybının saptanmasıyla ölçülür. Bununla birlikte, fotonun molekül ile etkileşmesi ve fotondan saçılması da mümkündür. Raman Spektroskopisi maddenin her türlü halinin titreşim, dönme ve diğer düşük frekanslı durumlarının çalışıldığı spektroskopik bir tekniktir (Smith ve Dent, 2005). Raman spektroskopisinin temeli, incelenen numunenin görünür bölge veya yakın infrared bölgede ışın veren monokromatik ışımdan oluşan güçlü bir lazer kaynağı ile numune üzerine ışınlanmasıyla, saçılan ışının belirli bir açıdan (genellikle 90°) ölçümüne dayanır.



Şekil 2. 30. Raman spektroskopisi genel şeması

Raman spektroskopisinin değerlendirilmesi, infrared spektroskopisindekiyle benzerdir. Çünkü Raman ve IR spektroskopisindeki pikler titreşim enerji seviyeleri arasındaki farktan kaynaklandığı için, spektrumlarda oluşan pikler aynı dalga sayısına sahip olup, yorumları aynıdır. Fakat ışımının IR ve Raman spektroskopisinde kullanıldığı yöntem farklıdır. Kızılötesi spektroskopide, bir dizi frekansı kapsayan kızıl ötesi enerji numuneye yönlendirilir.

Soğurma, gelen radyasyonun frekansının bir titreşiminkiyile uyuşması durumunda oluşur, böylece molekül titreşimli bir uyarılmış duruma geçer. Daha sonra numuneden geçtikten sonra ışıktan gelen bu radyasyon frekansının kaybı tespit edilir. Tersine, Raman spektroskopisi örneği ışınlamak için tek bir radyasyon frekansı kullanır ve algılanan ışın demetinden farklı bir titreşimsel enerji birimi olan molekülden saçılan radyasyondur. Böylece, kızılötesi absorpsiyondan farklı olarak, Raman saçılması, gelen radyasyonun yer ve uyarılmış durumları arasındaki enerji farkına uymasını gerektirmez. Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşmesi sırasında ışık soğurma olayı gerçekleşmiyorsa, ışık saçılması olayı meydana gelir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür elastik saçılma olayına Rayleigh saçılması denir. Elastik saçılma olayının yanısıra saçılan ışığın çok az bir kısmı ise molekül ile etkileşmeye giren ışığın enerjisinden daha farklı enerjilerle saçılır. Bu tür elastik olmayan saçılma olayı ise, Raman saçılmasıdır.

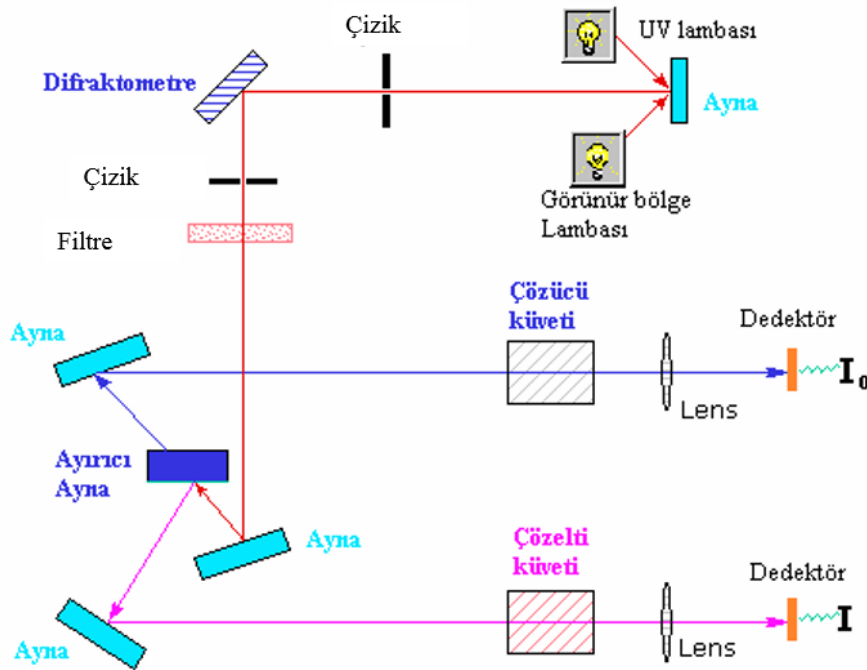


Şekil 2. 31. Rayleigh ve Raman saçılması olayı (Skoog ve Leary, 1992)

FTIR spektroskopisinde, IR ışınının frekansı molekülün titreşim frekansına eşitlenirse molekül ışını absorplar ve molekülün titreşim şiddetinde bir değişme meydana gelir. Bir molekülün bir fotonla Raman türü saçılma etkileşmesine girebilmesi için ise molekülün titreşimi sırasında etkileştiği fotonun elektrik alanı tarafından periyodik ve fotonun frekansına eşit frekanslı olarak polarlanabilmesi yani periyodik ve geçici bir dipol momentinin oluşması (anlık dipol) gereklidir. Görüldüğü gibi Raman ve IR için piklerin oluşum kaynağı, farklı titreşim modlarıdır. Birinde dipol momentlerde değişme aranırken, diğerinde polarlanabilme özelliğinde bir değişme olması gerekmekte ve bu durumları itibarı ile bu iki teknik tüm titreşim modlarını temsil ettiklerinden bir birinin tamamlayıcısı iki teknik olarak bilinirler. Raman spektroskopisi çoğunlukla görünür, yakın infrared veya yakın görünür bölgede bir lazerden gelen monokromatik bir ışığın (fotonun) elastik olmayan saçılması esasına dayanır (Smith ve Dent, 2005).

2.6.3. Moröresi-Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis)

Ultraviyole-görünür spektroskopisi 200-800 nm aralığında elektronların π veya bağ yapmamış orbitallerden taşınmasına bağlı olarak molekül içindeki elektronik enerji seviyelerindeki değişiklikleri inceler. Bu absorpsiyon (soğurum) spektroskopisi elektromanyetik ışımının 190 nm ila 800 nm arasında kalan aralığı kullanır ve ultraviyole bölgesi 190-400 nm, görünür bölge 400-800 nm bölgelerine ayrılmaktadır. Bir molekül tarafından ultraviyole veya görünür bölgedeki ışını absorbsiyonu, molekülün elektronik enerji seviyeleri arasında geçişe yol açtığı için, genellikle elektronik spektroskopisi olarak da adlandırılır (Kumar, 2006).

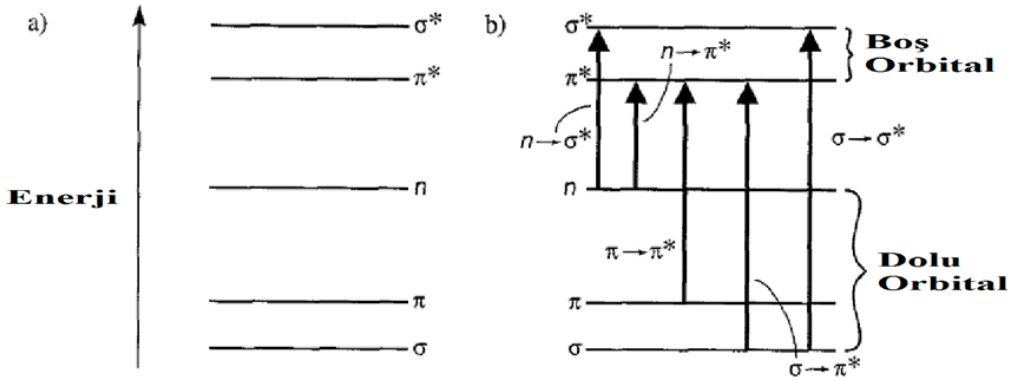


Şekil 2. 32. Uv-Vis temel çalışma ilkesi diyagramı

(<http://w3.balikesir.edu.tr/~hnamli/oya/uvvis/cihazcalisma.php>)

Şekil 2. 32’de görünür bölge ve UV lambasından çıkan ışık demetleri bir prizmadan geçirilerek içerdiği dalga boylarına ayrılır. Her bir monokromatik ışın bir ayna ile eşit iki parçaya ayrılır. Bu demetlerden biri sadece çözücü içeren UV geçirgen bir küvetten geçirilir. Diğeri ise eşdeğer küvette, aynı çözücüde örnek madde ile oluşturulmuş çözeltiden geçirilir. Burada amaç küvet ve çözücünden gelen etkileşimleri fark alarak ortadan kaldırmaktır. Bu sayede sadece numunenin etkileşimleri ortaya çıkacaktır. Çözücü içeren küvetten geçen ışık şiddetine I_0 , numunenin olduğu küvetten geçen ışık şiddeti ise I diye adlandırılır. Her ikisi de elektronik dedektörlerce okunarak değerlendirilir. Bu işlem hem UV (190-400 nm) hemde görünür bölge (400-800 nm) monokromatografik ışınları için taranır. Örnek içeren çözeltide küvete göre extra bir absorbsiyon gözlenmeyen dalga boylarında, $I = I_0$ olur ve fark sıfırdır. Bu durumda cihazdan her hangi bir tepki gözlenmez. Eğer numune her hangi bir dalga boyunda ışın absorblamaya başlarsa I ve I_0 arasında farklılık ortaya çıkar. İşte bu fark dalga boyuna karşı grafik edilir ve örnek için UV grafikleri bu şekilde elde edilir. Bir molekülün toplam enerjisi, elektronik, titreşim enerjisi ve dönme enerjisi toplamıdır. UV bölgesinde absorbe edilen enerji, molekülün elektronik enerjisinde değişiklikler meydana getirir. Bir molekül enerjisi absorpladığı zaman elektron, işgal edilmiş moleküler orbitalden daha büyük bir potansiyel enerjinin işgal edilmemiş moleküler orbitaline uyarılır.

Çoğu molekül için, en düşük enerjili işgal edilmiş moleküler orbitaller, σ bağlarına karşılık gelen σ orbitallerdir. π orbitalleri, σ orbitallerden nispeten daha yüksek enerji seviyelerinde bulunurlar ve eşleşmemiş elektron çiftlerini tutan bağ yapmamış orbitaller daha yüksek enerjilere kadar uzanırlar. Bağ yapmamış orbitaller (π^* ve σ^*) en yüksek enerjili orbitallerdir. En olası geçiş, en yüksek işgal edilmiş moleküler orbitalden (HOMO) en düşük moleküler orbital (LUMO) olana kadar bir elektronun uyarılmasını içerir, ancak birçok durumda spektrumda birkaç absorpsiyon bandı veren birçok geçiş gözlemlenebilir (Kumar, 2006). Enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçişler, ışının absorpsiyonu ile olur. Bu geçişler $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ olan geçişlerdir (Şekil 2. 33).

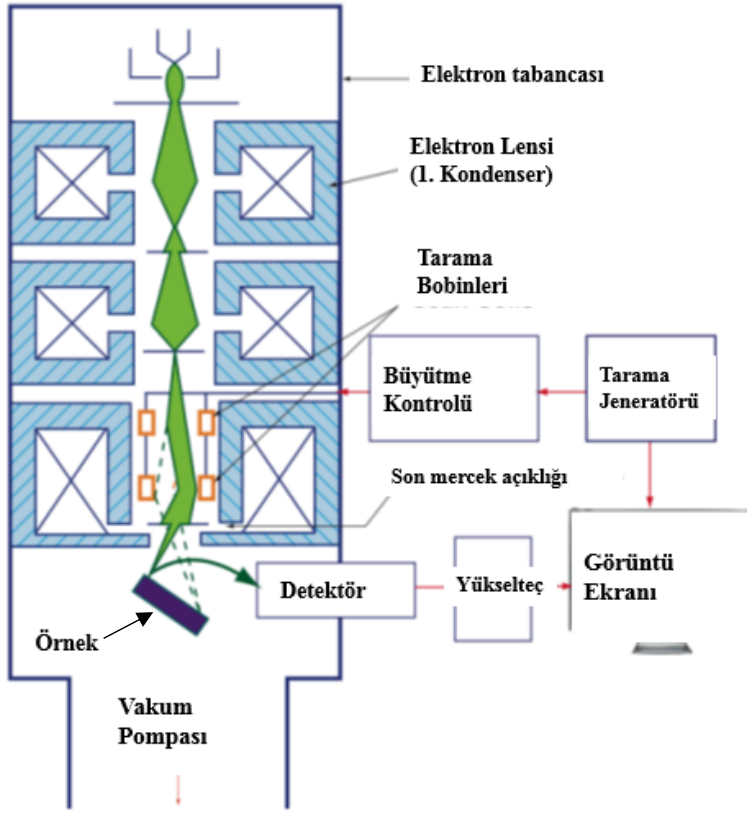


Şekil 2. 33. Elektronik geçişler ve enerji seviyeleri (Pavia ve ark., 2001)

2.6.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), örnek bir yüzeyin yüksek çözünürlüklü görüntülerini üretebilen önemli bir araçtır. Tipik bir SEM'in ana bileşenleri elektron kolonu, tarama sistemi, dedektörler, ekran, vakum sistemi ve elektronik kumandalar. SEM'in elektron kolonu, bir elektron tabancası ve vakumda çalışan iki veya daha fazla elektromanyetik mercekten oluşur. Elektron tabancası serbest elektronlar üretir ve bu elektronları SEM'de 1-40 keV arasındaki enerjilere hızlandırır.

Elektron merceklerinin amacı, örnek üzerinde küçük, odaklanmış bir elektron probu oluşturmaktır. Çoğu SEM, numune yüzeyinde, kabul edilebilir bir görüntü oluşturmak için yeterli akımı taşıyan ve çapı 10 nm'den küçük olan bir elektron ışını oluşturabilir. Tipik olarak, elektron ışını 1 nm ile 1 μ m aralığında prob çapı, prob akımı pA ila μ A arasında tanımlanır ve prob yakınsaması 10^{-4} ila 10^{-2} radyan arasındadır.



Şekil 2. 34. SEM genel yapısı (Kim ve ark., 2004)

SEM’de görüntülerin üretilmesi için elektron ışını, tarama yüzeyi yardımı ile numunenin yüzeyi boyunca taranan ince bir sondaya odaklanır. Hızlandırılmış elektronların çarptığı numunedeki her nokta, elektromanyetik radyasyon şeklinde sinyal yayar. Bu radyasyonun seçilmiş kısımları, genellikle sekonder (ikincil) ve/veya geri saçılan elektronlar, bir detektör tarafından toplanır ve elde edilen sinyal, bir bilgisayar monitöründe büyütülür ve görüntüler elde edilir. Ortaya çıkan görüntü, en azından düşük büyütmelerdeki nesnelerin topografik olarak görüntülenmesi için yorumlanması genellikle kolaydır. Elektron ışını, örnekle yaklaşık 1µm derinliğe kadar etkileşir. Işın elektronlarının, numunenin atomları ile karmaşık etkileşimleri, çok çeşitli radyasyon üretir. Görüntülerin güvenilir bir şekilde yorumlanması için görüntü oluşumu sürecinin anlaşılması gereksinimi, özel durumlarda ve çoğunlukla yüksek büyütmeli görüntüleme durumunda ortaya çıkar. Böyle bir durumda, SEM cihazı gücünün başarılı bir şekilde kullanılması için elektron optiği, kirış-örnek etkileşimleri, tespit ve görselleştirme süreçleri bilgisi gereklidir (Kim ve ark., 2004).

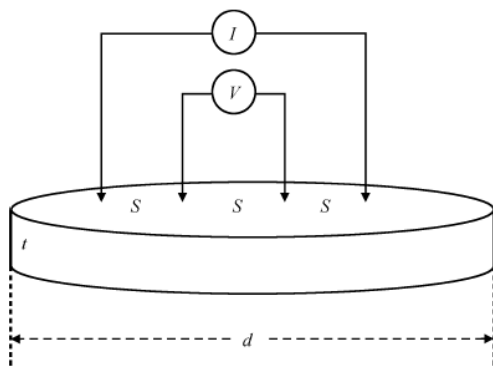
2.6.5. Dört Nokta Prob Yöntemi

Genel olarak $I=V/R$ ifadesine Ohm Yasası denir ve akım şiddeti I , uygulanan gerilim V , direnç ise R ile ifade edilir. Bir malzemenin direnci onun karakteristiğine bağlıdır. Örneğin bakır bir tel aynı kesit ve uzunluktaki demir tele oranla daha düşük bir dirence sahiptir. Bu fark ohm kanununa ilave edilerek öz direnç (ρ) elde edilir ve öz direnç $\rho = \frac{RA}{l}$

eşitliği ile verilir. Burada l örnek uzunluğu m, A kesit alanı m^2 , ρ örneğin öz direnci olan $\Omega.m$ 'dir. Elektriksel iletkenlik σ öz direncin tersine eşittir ve $\sigma = \frac{1}{\rho}$ eşitliği ile verilir.

Elektriksel iletkenliğin birimi $(\Omega.m)^{-1}$ ve Ω .'un tersi Siemens'tir. Bu durumda iletkenlik birimi S/m veya S/cm olarak adlandırılır.

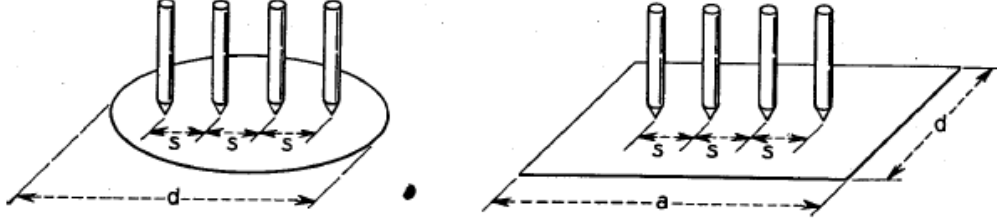
Yarıiletken malzemelerin öz direnç ölçümü ve elektriksel özelliklerini belirlemede iki nokta ve dört nokta prob tekniği en çok kullanılan iki yöntemdir. İki nokta prob yönteminin yorumlanması zor olduğundan yarıiletkenlerin öz direnç ölçümünde dört nokta prob yöntemi en yaygın olarak kullanılmaktadır. Dört nokta prob yönteminde problemlerden ikisi akım kaynağı olarak diğer ikisi ise gerilim ölçmede kullanılır. Gerilim ölçmek için kullanılan probdan akım geçmeyeceği için bu prob üzerinde ve bağlantı arayüzeyinde gerilim düşmesi olmayacaktır. Dolayısıyla bu problemlerden elde edilen gerilim farkı sadece ölçülen malzemeden geçen akım nedeniyle oluşacak gerilim farkıdır. Ölçüm için kullanılan problemler arası mesafe s genelde eşit aralıkta olmaktadır. Örneğin 0,5 mm veya 1 mm gibi. Şekil 2. 35'de dairesel bir yüzeyde dört prob yöntemi için şematik bir gösterimi verildi.



Şekil 2. 35. Dört prob yöntemi için şematik bir gösterim (Yılmaz, 2015)

Dört probe yönteminde ölçülecek örnek malzemenin geometrik şekline göre ölçümün doğru alınmasını sağlayan geometrik direnç düzeltme faktörü veya katsayısı kullanılmaktadır.

Bu düzeltme katsayıları dikdörtgen ve dairesel yüzeye sahip örnekler için farklılık göstermektedir. Şekil 2. 36’da dairesel ve dikdörtgen bir yüzeyde dört nokta prob yönteminde problemlerin yüzey üzerindeki konumu için örnek bir şematik gösterimi verildi.



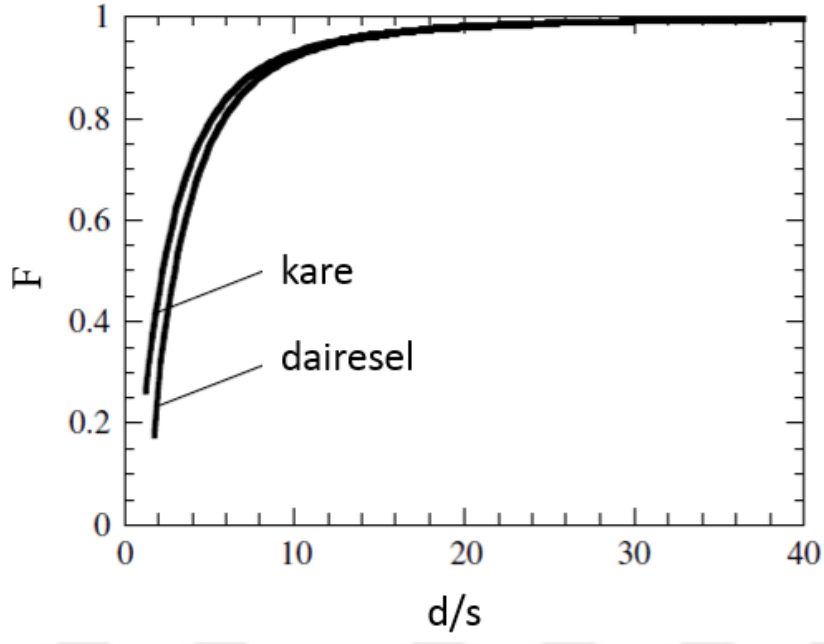
Şekil 2. 36. Dairesel ve dikdörtgen yüzeye sahip örnek malzemeler üzerinde dört nokta prob yöntemi şematik gösterim (Singh, 2013)

Düzeltilme katsayısı, ölçüm alınacak örnek malzemenin kalınlığı, genişliği ve ölçüm için kullanılan cihazın problemleri arasındaki uzaklık dikkate alınarak hesaplanır. Ölçüm için kullanılan dört prob nokta cihazının özellikleri de kullanılacak düzeltme faktörü için dikkate alınır.

Dairesel bir örnek için düzeltme katsayısı F hesabı:

$$F(d/s) = \left[1 + \frac{1}{\ln 2} \ln \frac{(d/s)^2 + 3}{(d/s)^2 - 3} \right]^{-1} \quad \text{eşitliği ile hesaplanır.} \quad (2.4)$$

Burada d dairesel örnek çapı, s dört prob ölçümünde problemler arası mesafedir. Örnek için hesaplanan d/s değerine karşılık gelen sayı düzeltme katsayısı olarak alınır.



Şekil 2. 37. Örnek çapına karşı düzeltme faktörleri. Dairesel örnekler için: d = örnek çapı, dikdörtgen numuneler için: d = numune genişliği, s = prob aralığı (Dieter, 2006)

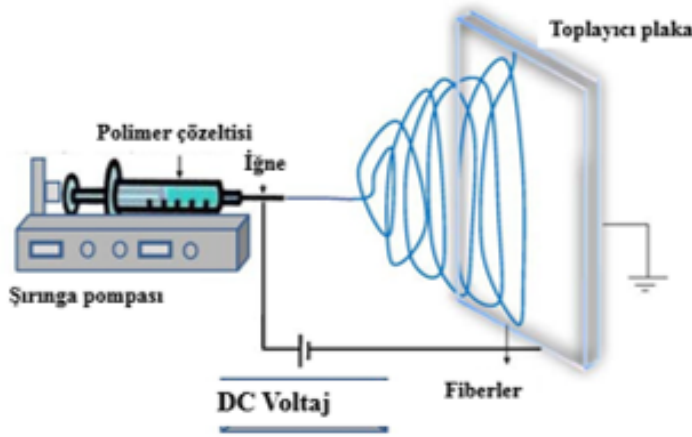
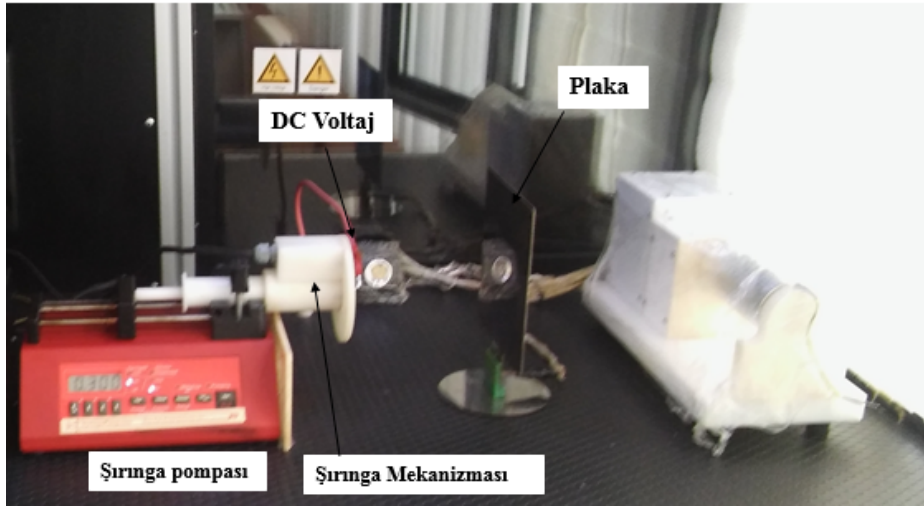
BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Elektrospining Sistemi

Fiber üretiminde kullanılan elektrospining cihazı DC yüksek gerilim kaynağı aralığı olarak 5-30 kV ve toplayıcı olarak sabit metal kare bir plaka alüminyum ile kaplanarak fiberler bu plaka üzerinde biriktirildi. Çözelti akışı için akış oranı 0,1 ile 9 mL/sa aralığında değişen şırınga pompası kullanıldı. Şırınga olarak 2 mL hacimli ve çapı 27 Gauge (0,40x0,50 mm) olan metal iğne kullanıldı. Şekil 3. 1’de elektrospining cihazı (fotoğrafı) ve şematik bir çizimi verildi.

Elektrospining sistemi ana bileşenler olarak yüksek bir elektrik alan oluşması için DC yüksek voltaj bir gerilim kaynağı, çözelti şırıngası, şırınga pompası ve metal toplayıcı plakadan oluşur. Elektrospining için hazırlanan uygun polimer çözeltisi şırınga içerisine alındıktan sonra şırınga pompası mekanizmasına sabitlenir. Şırınga pompasının akış hızı sabit bir değerde ayarlanır, şırınga ucunda bulunan iğne ucuna ise DC yüksek voltaj bağlantısı uygun kısaç aparatı ile yapılır. Toplayıcı plaka nötr (ground) bağlantısı yapıldıktan sonra belirlenen uygun mesafeye yerleştirilir. Şırınga pompası çözelti akışı için çalıştırılır ve ardından DC gerilim uygulanarak yüksek elektrik alan varlığında iğne ucundan çıkan çözelti fiber formunu alarak plaka üzerinde polimerik fiber tabakası olarak toplanır.



Şekil 3. 1. Elektropsining sistemi ve şematik bir çizimi (Kim ve ark., 2004)

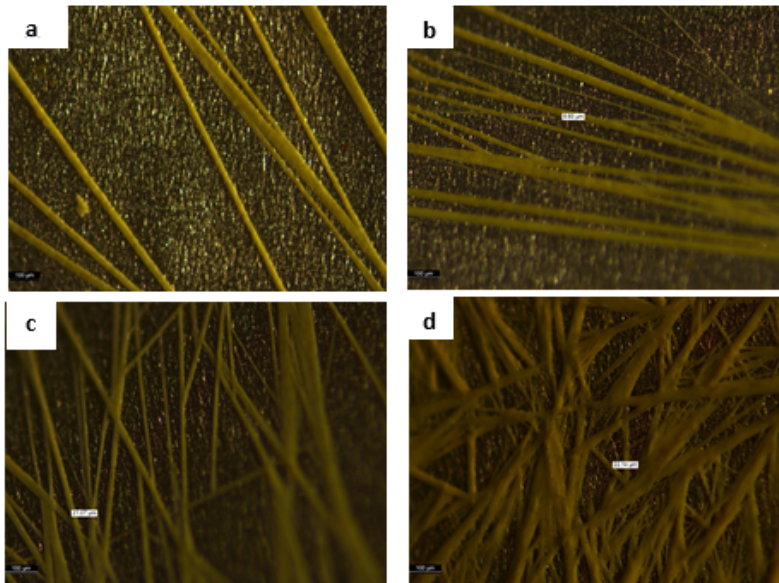
3.2. Numunelerin Hazırlanması

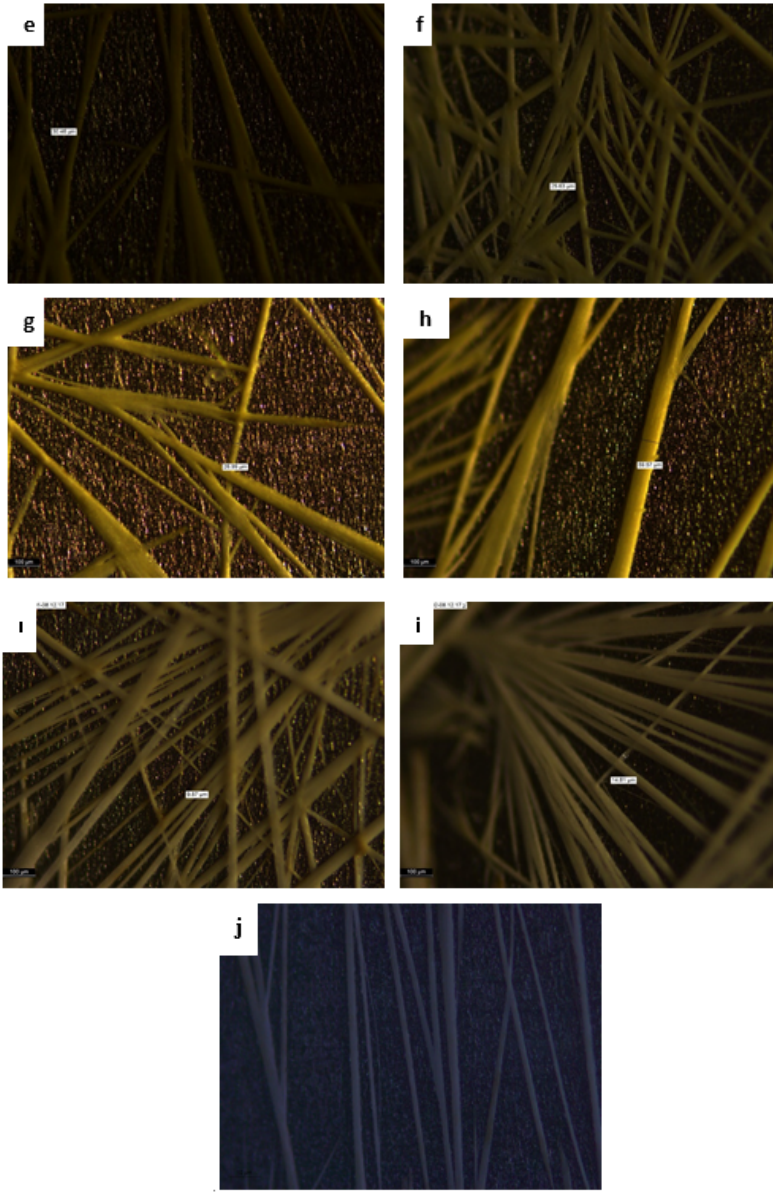
Elektropsining yöntemi ile yapılmış olan çok sayıda çalışma ve bu çalışmalarda elde edilmiş, PANİ ve diğer polimer fiberlerin üretiminde kullanılan parametreler önce belirlenmiş, ardından bu parametreler ile PANİ fiber veya nanofiber üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu tez kapsamında polimerik çözelti yerine anilin monomeri kullanılarak monomerik olan çözeltiden polimer fiber üretim çalışması yapıldığından hem elektropsining çalışma prensbini kavrama hem de elektropsining için çalışılacak parametreleri belirlemek amacıyla bir kısım ön deneyler yapıldı. Bu deneylerden elde edilen veriler yardımıyla uygun değer deney parametreleri optimize edildi. Bu ön deneylerde sadece anilin ve hidroklorik asit kullanılarak farklı oranlarda ve farklı deney parametrelerinde çalışıldı. Çalışılan bu parametreler Çizelge 3. 1’de verildi.

Çizelge 3. 1. Ön çalışma deney parametreleri

Çözelti AN-H (%-%)	No	Volt (kV)	Akış hızı (mL/sa)	Mesafe (cm)	İğne çapı (Gauge)	Süre (dk)	Fiber
(40-60)	1	18	1	6	21	10	Var
(40-60)	2	20	0,4	8	21	10	Var
(80-20)	3	15	0,3	5	27	20	Var
(80-20)	4	18	0,2	8	27	15	Var
(80-20)	5	20	0,4	9	27	11	Var
(70-30)	6	18	0,4	8	27	20	Var
(70-30)	7	18	0,3	8	25	20	Var
(70-30)	8	21	0,6	10	25	12	Var
(70-30)	9	18	0,5	6	25	10	Var
(70-30)	10	18	0,3	8	25	10	Var
(70-30)	11	18	0,3	8	25	12	Var

Çizelge 3. 1’de AN-H (%-%) anilin-hidroklorik asit olarak yüzde çözelti oranını vermektedir. Örneğin; AN-H %40-%60 vb. Optik mikroskop görüntüleri deney numrasına göre, elde edilen fiberlerin çalışma parametreleri sırasıyla bu görüntülerin altında verildi (Şekil 3. 2, a-j).





Şekil 3. 2. Optik mikroskop görüntüleri. **a)** 18 kV, 1 mL/sa, 6 cm, 21 gauge iğne. **b)** 20 kV, 0,4 mL/sa, 8 cm, 21 gauge iğne. **c)** 15 kV, 0,3 mL/sa, 5 cm, 27 gauge iğne. **d)** 18 kV, 0,2 mL/sa, 8 cm, 27 gauge iğne. **e)** 20 kV, 0,4 mL/sa, 9 cm, 27 gauge iğne. **f)** 18 kV, 0,4 mL/sa, 8 cm, 27 gauge iğne. **g)** 18 kV, 0,3 mL/sa, 8 cm, 25 gauge iğne. **h)** 21 kV, 0,6 mL/sa, 10 cm, 25 gauge iğne. **i)** 18 kV, 0,5 mL/sa, 6 cm, 25 gauge iğne. **j)** 18 kV, 0,3 mL/sa, 8 cm, 25 gauge iğne.

Optik mikroskop görüntüleri (Şekil 3. 2, a-j) incelendiğinde çok düşük akış hızına karşı yüksek voltajda iyi sonuç alınamadığı, Çizelge 3. 1'deki parametreler ile resimlerdeki fiber morfolojisi birlikte değerlendirildiğinde bu durum göze çarpmaktadır. Dolayısıyla yüksek akış hızı genel olarak bu ön deneylerdeki parametre ve resimlerden yola çıkarak fiber morfolojisine olumlu etkilemektedir. Ancak kullanılan iğne çapı ve uzaklıkta bu akış hızı ile orantılı olmalıdır. Optik mikroskop resimlerinden 4 numaralı örnek için yüksek voltaja karşılık düşük akış hızında düzenli olmayan bir morfoloji göze çarpmaktadır. Bu deneylerden elde edilen numunelerde plaka ıslaklığı oluşmakta ve bu ıslaklığın kurumasından sonra fiber yapısı ortaya çıktığından ve kuruma sonucunda fiberlerin hava ile teması deforme olmasına neden olmaktadır. Bu nedenlerden dolayı hem bu ıslaklığı en aza indirmek veya tamamen gidermek hem de bu deformasyonu engellemek için bu deneylerden sonra hidrojen peroksit, anilin-hidroklorik asit çözeltisine 0,2 mL eklenerek farklı parametre ve oranlarda deneyler yapıldı. Bu deney parametreleri ve oranlar Çizelge 3. 2'de verildi.

Çizelge 3. 2. Hidrojen peroksit eklenerek yapılan deney parametreleri

Çözelti AN-HH (%-%)	No	Volt (kV)	Akış hızı (mL/sa)	Mesafe (cm)	İğne çapı (Gauge)	Süre (dk)	Fiber
(45-55)+0,2 mL H ₂ O ₂	1	14	0,2	8	27	18	Yok
(60-40)+0,2 mL H ₂ O ₂	2	20	0,2	8	27	10	Yok
(60-40)+0,2 mL H ₂ O ₂	3	16	0,2	9	27	20	Yok
(60-40)+0,2 mL H ₂ O ₂	4	18	0,3	8	27	15	Yok
(60-40)+0,2 mL H ₂ O ₂	5	21	0,3	8	27	15	Yok
(60-40)+0,2 mL H ₂ O ₂	6	22	0,3	8	27	15	Yok
(47-53)+0,2 mL H ₂ O ₂	7	18	0,2	8	27	10	Yok
(60-40)+0,2 mL H ₂ O ₂	8	18	0,2	7	27	15	Yok

Çizelge 3. 2’de AN-HH (Anilin-Hidroklorik asit+Hidrojen peroksit) farklı oranlarda anilin, hidroklorik asit (2M) ile karışımı hazırlanıp (% AN - % HCL ; % 45 - % 55) hidrojen peroksit bu karışım üzerine 0,2 ml damlatılarak tekrardan karıştırılarak deneyler yapıldı. Hidrojen peroksitin kullanımı ile yapılan deneylerde elektrospining sırasında çözeltinin dağınık püskürtmesi ve püskürtme sonucu plakada ıslaklık ile birlikte fiber yapısı yerine ıslaklığın kurumasından sonra film halinde bir yapı oluştuğundan hidrojen peroksit ile birlikt başka çözücülerin kullanılması gerekliliği ortaya çıktığından yeniden bir kısım deneyler kloroform ve dimetilformamid kullanılarak yapıldı. Bu deneylerde hem peroksit hem de peroksitin olmadığı çözeltiler kullanılmıştır. Bu deneyler için çalışılan parametreler Çizelge 3. 3’de verildi.

Çizelge 3. 3. Farklı çözücülerle yapılan deneyler

Çözelti (%60-%40)	Numune no	Volt (kV)	Akış hızı (mL/sa)	Mesafe (cm)	İğne çapı (Gauge)	Süre (dk)	Fiber
AN-HDMF	1	18	0,5	8	27	15	Yok
AN-HC	2	18	0,3	8	27	20	Var
AN-HDMFH	3	18	0,4	8	27	15	Yok
AN-HCH	4	21	0,4	10	27	20	Var
AN-H	5	21	0,4	9	27	15	Var
AN-HH	6	21	0,4	9	27	10	Yok

Çizelge 3. 3’de AN-HDMF (Anilin-hidroklorik asit+DMF), AN-HC (Anilin-hidroklorik asit+kloroform), AN-HDMFH (Anilin-hidroklorik asit+ DMF +hidrojenperoksit), AN-HCH (Anilin-hidroklorik asit+hidrojenperoksit), AN-H (Anilin-hidroklorik asit), AN-HH (Anilin-hidroklorik asit+hidrojenperoksit) kısaltama olarak çizelgede temsil etmektedir.

Elektrospining için kullanılacak monomerik çözeltiler anilin monomeri, kloroform, hidrojen-peroksit ve hidroklorik asit ile farklı oranlarda hazırlandı. Bu deneylerde çözeltiler anilin oranı % 60 olacak şekilde 2M hidroklorik asit çözeltisine anilin monomeri, damla damla karıştırılarak oluşan faz oluşumunu gidermek için kloroform ve dmf ile çözelti faz oluşumu giderilerek hidroklorik asit, dmf veya kloroformun toplam oranı % 40 olacak şekilde hazırlandı.

Ayrıca hidrojen peroksitin kullanıldığı deneylerde de bu orana uyuldu. Hazırlanan çözeltilerin polimerleşmesi beklenmeden 2 mL hacimli şırınga içerisine alınarak direkt olarak bu monomerik çözeltiler ile elektrospining deneyleri yapıldı. Yapılan 2, 4 ve 5 numune no'lu deneylerde fiber sentezi gerçekleştirildi. Diğer deneylerde ise plaka yüzeyinin ıslak kalması ile birlikte plaka yüzeyinde film şeklinde tabaka oluştuğundan fiber elde edilemedi. Fiber elde edildiği deney parametreleri Çizelge 3. 4'de verildi.

Çizelge 3. 4. Fiber alınan deney parametreleri

Çözelti (%60-%40)	Numune no	Volt (kV)	Akış hızı (mL/sa)	Mesafe (cm)	İğne çapı (Gauge)	Süre (dk)
AN-HC	2	18	0,3	8	27	20
AN-HCH	4	21	0,4	10	27	20
AN-H	5	21	0,4	9	27	15

Fiberler alüminyum kaplı plaka üzerinde elde edildi ve ayrıca UV-Vis ölçümü alınabilmesi için etanol ile yıkanan şeffaf asetat kâğıdı alüminyum kaplı plaka üzerine elektrik alanın oluşmasını engellemeyecek şekilde plaka yüzeyine sabitlendi ve bu şekilde şeffaf bir yüzey üzerinde fiberler üretildi. Deneyler monomerik çözeltilerden yapıldığından dolayı plaka yüzeyinde lokal ıslaklıkların olması ile birlikte bu ıslaklıkların nedeni ise elektrospining sırasında iğneden çıkan çözeltinin plakaya ulaşıncaya kadar havada kaldığı süre içinde kısmi katılaşmasının gerçekleşmemesindendir. Fakat bu ıslaklıklar genel fiber morfolojisine zarar vermemiştir. Her deneyin çözeltisi deney yapılmadan önce hazırlandı ve elektrospining yapılmadan önce çözeltinin şırınga içine alınması, plaka uzaklığının ayarlanması için çözeltilerin bekleme süresi maksimum 3-5 dakika olarak seçildi.

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

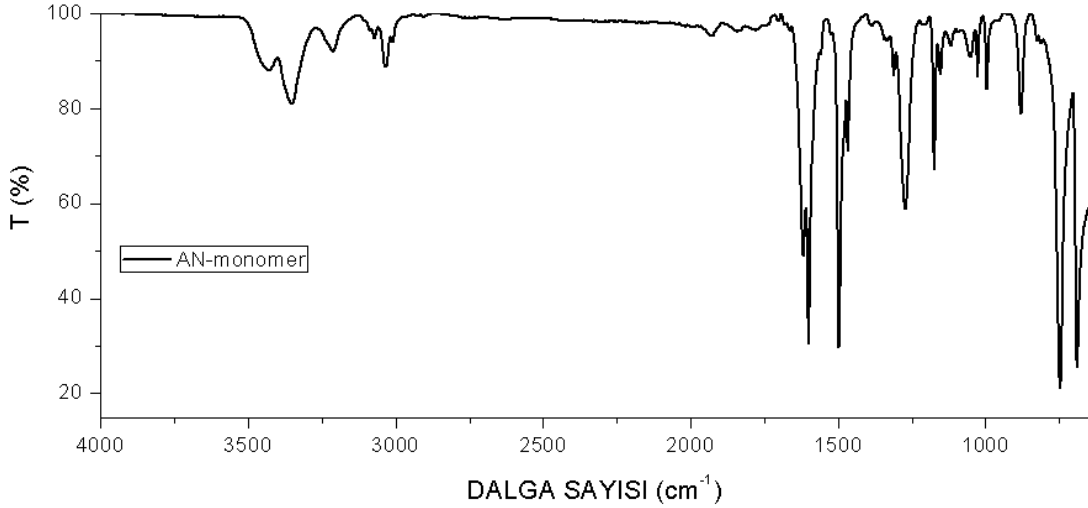
4.1. PANİ Fiberlerin Karakterizasyonu

Elektrospining yöntemi kullanılarak elde edilen fiberlerin kimyasal yapısı, optiksel özellikleri, fiber çapı, geometrisi ve yüzey morfoloji özelliklerinin belirlenmesi için FTIR, Raman, UV-Vis ve SEM-EDX spektroskopisi yöntemleri ile elektriksel ölçümü için 4-nokta uç tekniği kullanıldı.

4.1.1. Kızılötesi Fourier Dönüşüm (FTIR) Spektroskopisi Analiz Sonuçları

FTIR spektroskopisi, elde edilen fiberler hakkında yapı tayinini belirlemek amacıyla kullanıldı. Ölçümler $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ aralığında PERKIN ELMER 100 FTIR spektrum cihazıyla Kimya Bölümü'nde alındı. Fiber üretiminde kullanılan anilin monomerine ait FTIR spektrumu Şekil 4. 1'de ve oluşan bantlar Çizelge 4. 1'de verildi. Kullanılan monomere ait FTIR spektrumu ve oluşan bandlar NIST (Nistchemistry webbook) FTIR spektrumu ile uyumludur. Anilin monomerine ait pikler ve titreşim yapıları aşağıdaki gibidir.

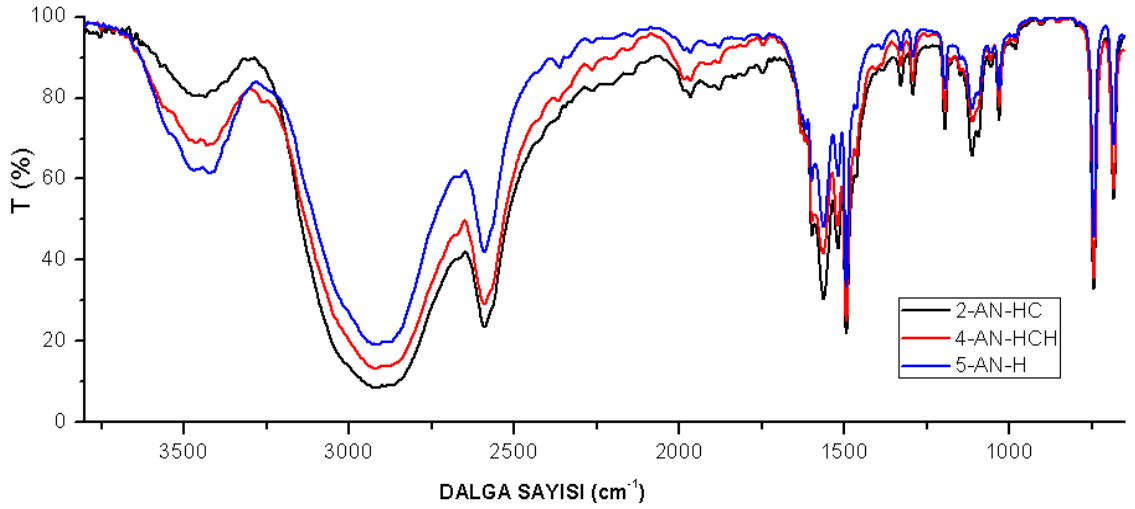
3426 cm^{-1} , 3351 cm^{-1} ve 3210 cm^{-1} 'de primer N-H gerilmesi, 1618 cm^{-1} 'de primer N-H eğilmesi, 3034 cm^{-1} ve 3011 cm^{-1} 'de aromatik $=\text{C-H}$ gerilmesi, 1602 cm^{-1} , 1497 cm^{-1} ve 1467 cm^{-1} 'de aromatik $\text{C}=\text{C}$ halka gerilmesi, 1311 cm^{-1} ve 1272 cm^{-1} 'de C-N gerilmesi, 1174 cm^{-1} ve 1153 cm^{-1} 'de aromatik C-H ya da N-H eğilme titreşimi, 1052 cm^{-1} , 1027 cm^{-1} ve 995 cm^{-1} 'de aromatik C-H düzlem-içi eğilmesi, 748 cm^{-1} 'de C-H düzlem-dışı eğilmesi, 690 cm^{-1} de $\text{C}=\text{C}$ düzlem-dışı eğilmesi, 1929 cm^{-1} , 1840 cm^{-1} ve 1783 cm^{-1} 'de düzlem-dışı aromatik C-H gerilmesine ait bantlar gözlemlendi. Yapının mono-substitue olduğunu, 690 cm^{-1} ve 748 cm^{-1} 'deki şiddetli bantlarla beraber zayıf kombinasyon ve over tonlarına karşılık gelen 1929 cm^{-1} , 1842 cm^{-1} ve 1783 cm^{-1} 'de gözlenen zayıf piklerden anlaşılmaktadır (Pavia ve ark., 2001).



Şekil 4. 1. Anilin monomerine ait FTIR spektrumu

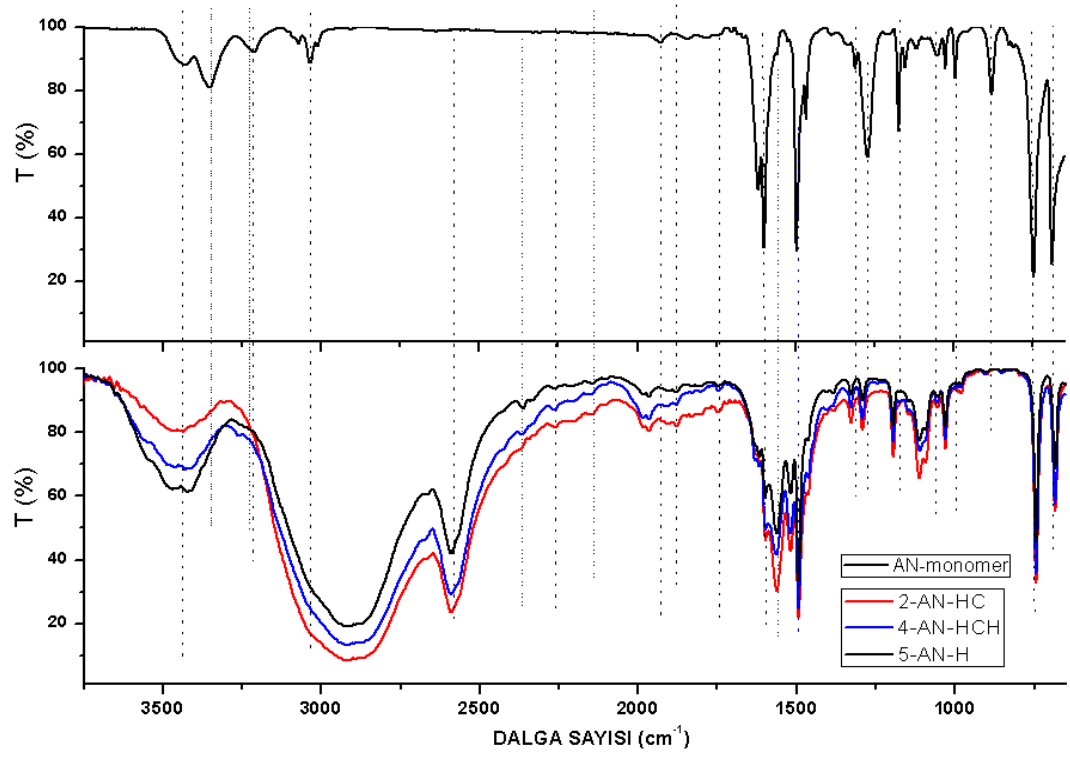
PANİ fiberlerin FTIR absorpsiyon piklerine ait spektrum Şekil 4. 2 ve bu piklerin titreşim band yapıları Çizelge 4. 1’de verildi. Fiberlerin pik değerleri şöyledir; Anilin monomerinde 3426 cm^{-1} , 3351 cm^{-1} ve 3210 cm^{-1} ’de oluşan primer N-H gerilmesi, fiberlerde AN-HC 3448 cm^{-1} , AN-HCH 3429 cm^{-1} ve AN-H 3423 ve 3472 cm^{-1} ’de primer ve sekonder N-H gerilmesi omuz halinde buna bağlı O-H titreşimleri geniş bir bant halinde gözlemlendi. 3000 cm^{-1} C-H civarındaki C-H gerilme titreşimleri üç numunede 2920 cm^{-1} civarında gerçekleşen asimetric C-H gerilme titreşimleri ile birlikte bir omuz olarak bant halinde gerçekleşmiştir. Bu durumda fiberlerde hem aromatik yapı hem de alifatik yapı oluşmuştur. Anilin monomerinde olmayan ve üç örnekte de 2590 cm^{-1} ’de oluşan pik farklı bir yapının oluştuğunu göstermektedir. Bu pik N-H gerilmesine ait olan $3330\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$ aralığında geniş bir bant halinde soğurma yapmasının nedeni amin tuzudur. Primer ve sekonder amin tuzları $3100\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ ’de bu aralığın ortasında absorpsiyon yapmasından dolayı 2590 cm^{-1} ’da oluşan pik de bunu desteklemektedir. Ayrıca bu yapıda tuz olduğundan konjugasyonu arttırarak geniş bir pik vermesine neden olmuştur. 1665 cm^{-1} ’de düzlem-dışı aromatik C-H gerilmesi, 1618 cm^{-1} ’de primer N-H eğilmesi, 1599 cm^{-1} , 1493 cm^{-1} ve 1461 cm^{-1} ’de aromatik C=C halka gerilmesi gerçekleşmiştir (Pavia ve ark., 2001). Anilin monomerinde olmayan 1562 cm^{-1} ve 1517 cm^{-1} ’de oluşan pikler kinoid (N=Q=N) halkasındaki gerilme, yine 1493 cm^{-1} ve 1461 cm^{-1} pikleri benzen (N-B-N) halkasındaki gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir (Hidayat ve ark., 2016). Ayrıca anilin monomerindeki 1311 cm^{-1} , 1272 cm^{-1} ve 1170 cm^{-1} pikler, sırasıyla 1327 cm^{-1} , 1292 cm^{-1} ve 1194 cm^{-1} dalga sayılarına kaymıştır.

Monomerde 881 cm^{-1} 'deki pik üç örnekte de kaybolmuştur. 1327 cm^{-1} ve 1292 cm^{-1} 'de aromatik C-N gerilmesi ve aynı zamanda bu 1328 cm^{-1} 'deki pik bir kinoid halkasının (C - N = Q = N - C) yanındaki C-N bağlarının gerilmesine atfedilmektedir. Yine 1292 cm^{-1} 'deki pik, ikincil aromatik iminlerin C-N bağlarının gerilmesine veya polimerin asidik ortamdaki katkısından dolayı indüklenen elektronların yer değiştirmesine bağlanır (C. Gomes ve A. S. Oliveira, 2012). 1194 cm^{-1} , 1113 cm^{-1} ve 1148 cm^{-1} 'de aromatik C-H ya da N-H eğilme titreşimi, 1057 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} ve 980 cm^{-1} 'de aromatik C-H düzlem-içi eğilmesi, 744 cm^{-1} 'de C-H düzlem-dışı eğilmesi, 682 cm^{-1} 'de C=C düzlem-dışı eğilme titreşimlerine karşılık gelmektedir (Goktas ve ark., 2013) AN-HC, AN-HCH ve AN-H fiberlerin FTIR spektrumu Şekil 4. 2'de verildi.



Şekil 4. 2. PANİ fiberlere ait FTIR spektrumu

Anilin monomeri ile elde edilen fiberlerin farkını FTIR spektrumları üzerinde de görmek için monomer ve fiber spektrumları Şekil 4. 3'de birlikte verildi.



Şekil 4. 3. Anilin monomeri ve PANİ fiberlerin birlikte FTIR spektrumu

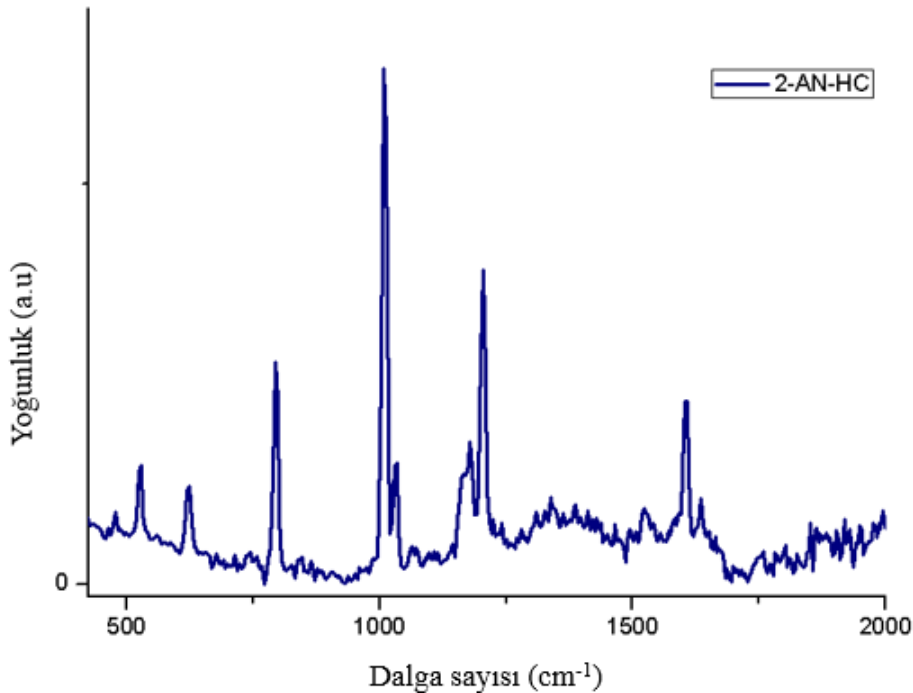
Çizelge 4. 1. Anilin ve fiberlere ait absorsiyon pikleri ve bant yapıları

Anilin monomeri (Dalga sayısı cm⁻¹)	AN-HC, AN-HCH, AN-H (Dalga sayısı cm⁻¹)	Fonksiyonel grup	Referans
3426, 3351 ve 3210		Primer N-H gerilmesi	Pavia, 2001
	3448, 3429, 3423 ve 34772	Primer ve sekonder N-H gerilmesi	Pavia, 2001
3034 ve 3011	2913, 2920, 2915	Aromatik =C-H gerilmesi	Sharma, 2014
	2590	N-H gerilmesi	Pavia, 2001
1929, 1840 ve 1783	1965,1876, 1750	düzlem-dışı aromatik C-H gerilmesi	Stuart, 2004
1618	1614,1615	Primer N-H eğilmesi	Pavia, 2001
1602, 1497 ve 1467	1599,1493 ve 1462	C=C halka gerilmesi	Stejskal, 2015
	1560	Primer N-H gerilmesi	Hidayat, 2016
1311 ve 1272	1328 ve1292	C-N gerilmesi	C. Gomes, 2012
1174 ve 1153	1194, 1148	Aromatik C-H ya da N-H eğilmesi	Pavia, 2001
1052, 1027 ve 995	1110, 1057, 1030	Aromatik C-H düzlem-içi eğilmesi	Pavia, 2001
880		C-H düzlem-dışı eğilmesi	Pavia, 2001
748	744	C-H düzlem-dışı eğilmesi	Goktas, 2013
690	682	C=C düzlem-dışı eğilmesi	Hidayat, 2016

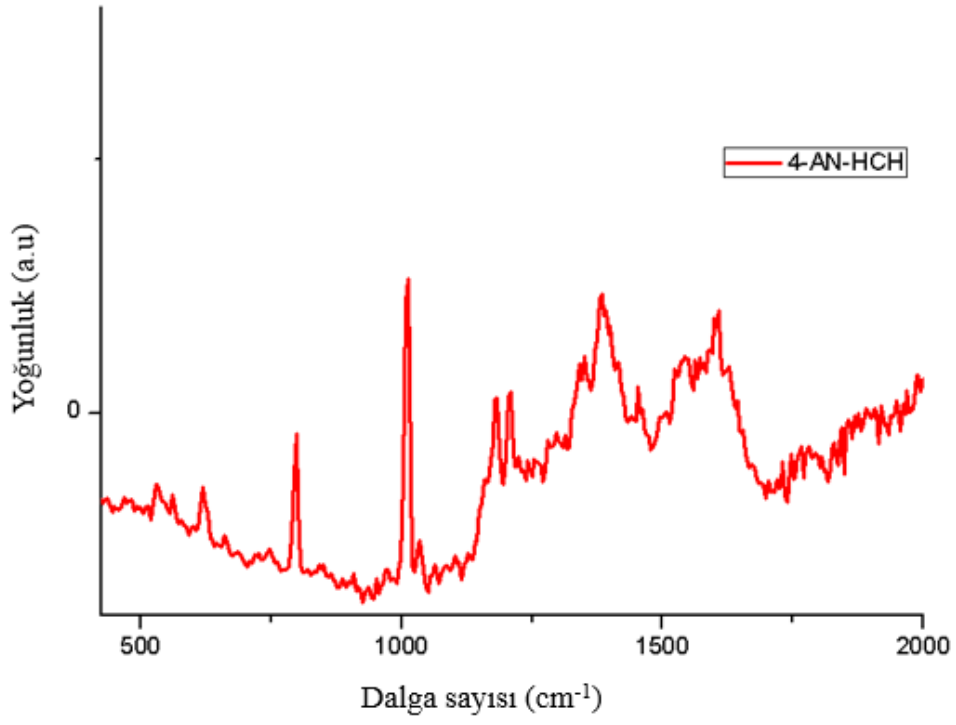
4.1.2. Raman Spektroskopisi Analiz Sonuçları

Raman spektroskopisi elde edilen PANİ fiberlerin yapısı hakkında bilgi edinmek için kullanıldı. FTIR spektroskopisi ile elde edilen veriler ile Raman spektroskopisi verileri birlikte değerlendirilerek numune analizleri daha kolay yapılmaktadır. Bu iki spektroskopik yöntem birbirini tamamlar nitelikte olduğundan Raman ölçümleri bu nedenden dolayı alındı. Ölçümler $400 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ aralığında Raman-AFM kombinasyonlu Alpha 300 RA cihazı ile ÇOMÜ Merkez Laboratuvarı'nda alındı. Raman spektrumunda alınan pikler Şekil 4. 4, Şekil 4. 5, Şekil 4. 6 ve Şekil 4. 7 'de ve bu piklerin bant yapıları Çizelge 4. 2'de verildi.

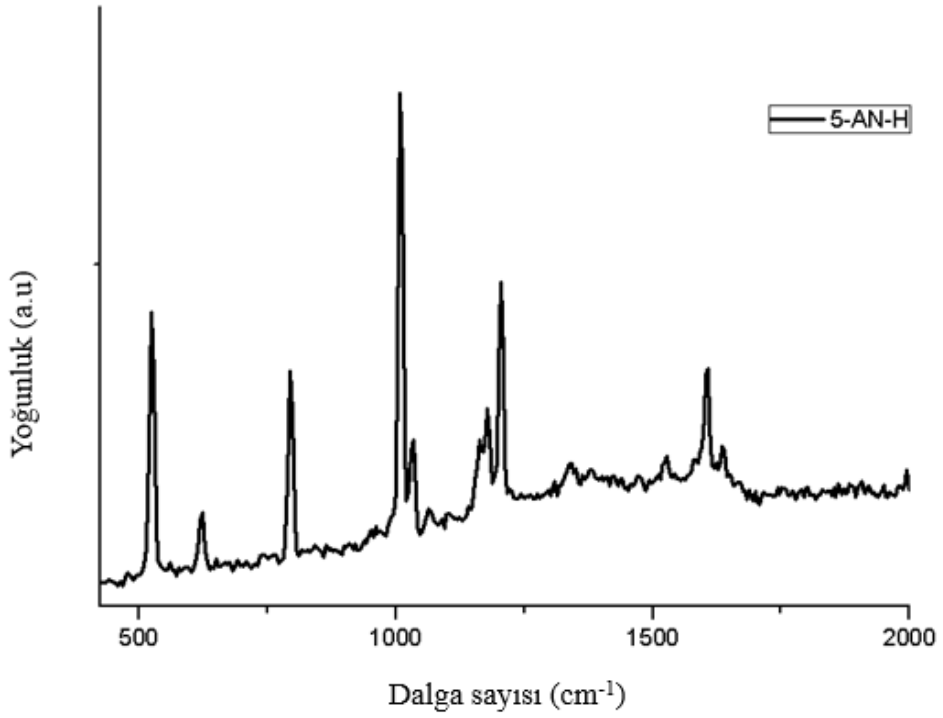
PANİ fiberlere ait Raman spektrum piklerine karşılık gelen değerler şöyledir; AN-HC pikleri: 1638 cm^{-1} , 1604 cm^{-1} C=C benzenoid, 1520 cm^{-1} 'de çok az şiddette olan ve az miktarda bulunan C=C kinoid halkası gerilmesi piklerini vermiştir (Ding ve ark., 2015). 1340 cm^{-1} C-N gerilme titreşimi veya benzen halka deformasyonu, 1161 cm^{-1} ve 1176 cm^{-1} C-H düzlem-dışı eğilme titreşimidir. 1340 cm^{-1} 'deki pik, delokalize polaronik yapının $\text{C}\sim\text{N}^+$ titreşimlerine aittir. 1208 cm^{-1} 'de C-N gerilmesi veya benzen halkası deformasyonu, 1035 cm^{-1} , 1006 cm^{-1} aromatik C-H düzlem-içi eğilmesidir (Humpolíček ve ark., 2015). 792 cm^{-1} C-H benzen halka deformasyonu titreşimine karşılık gelmektedir (Moravkova ve ark., 2012).



Şekil 4. 4. AN-HC'a ait PANİ fiberlerin Raman spektrumu

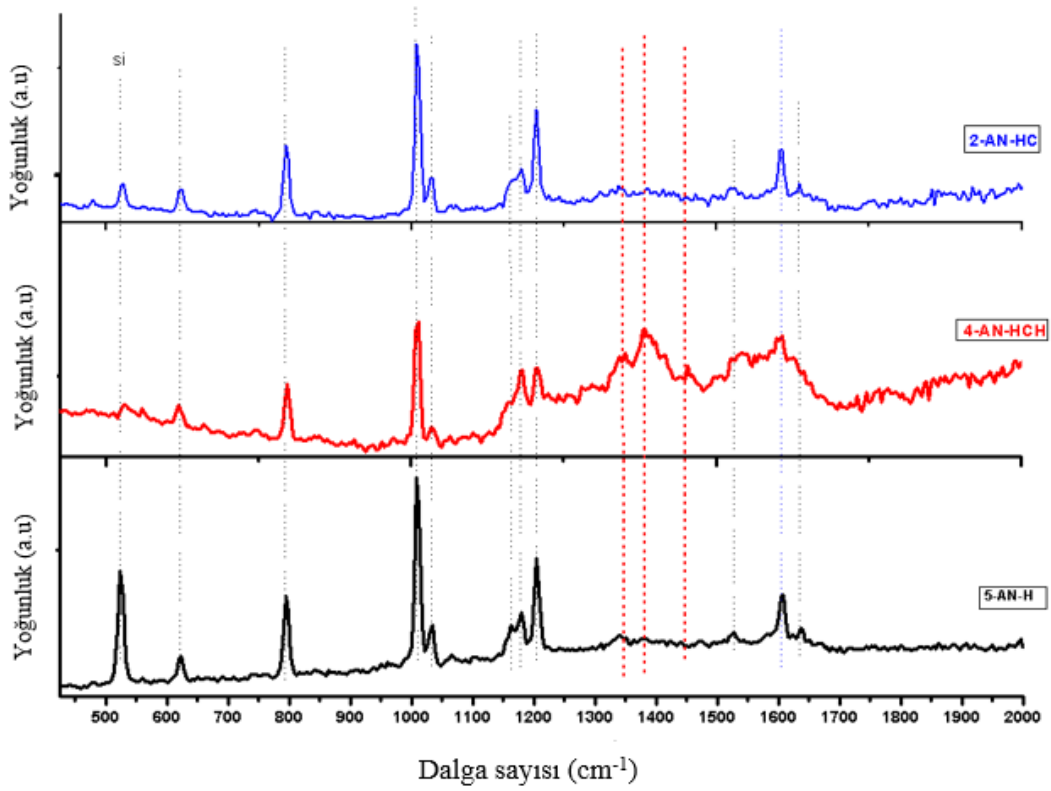


Şekil 4. 5. AN-HCH'e ait PANİ fiberlerin Raman spektrumu



Şekil 4. 6. AN-H PANİ fiberlerin Raman spektrumu

2 ve 5 numaralı numuneler olan AN-HC ve AN-H'in Raman spektrumları bu fiberlerin Raman spektrumuna göre aynı yapıda olduğunu gösterirken 4 numaralı AN-HCH numunesine ait Raman spektrumunda özellikle 1384 cm^{-1} ve 1452 cm^{-1} 'de iki farklı piki belirgin bir şekilde vermiştir. Bu iki pikin civarında da daha düşük şiddette pikler bulunmaktadır ve bu iki pikin şiddeti daha fazladır. 1452 cm^{-1} 'deki pikin az miktarda görülen C=N kinoid halka gerilme titreşimidir (Anand, 2015). Ayrıca 1340 cm^{-1} 'deki pikin şiddeti diğer iki numuneye göre daha fazladır. Bu farklılığa numune çözeltisinde diğer AN-HC ve AN-H numunelerinde kullanılmayan hidrojen peroksitin neden olması muhtemeldir. Bu fark Şekil 4. 7'de verilen fiberlere ait kıyaslamalı Raman spektrumunda görülmektedir.



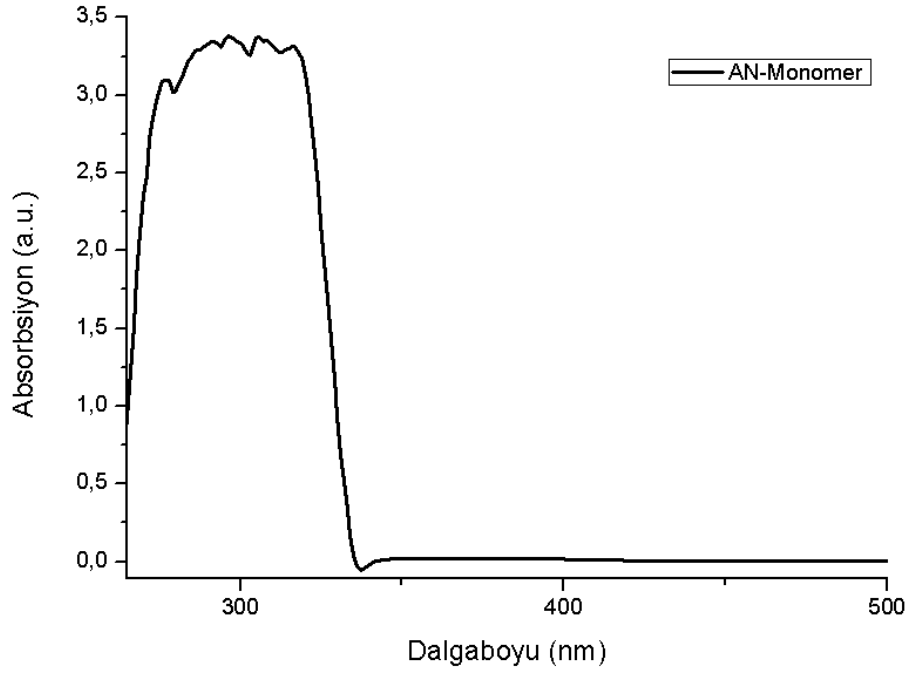
Şekil 4. 7. PANİ fiberlerin kıyaslamalı Raman spektrumu

Çizelge 4. 2. Fiberlerin Raman spektrumunda alınan pikler ve bant yapıları

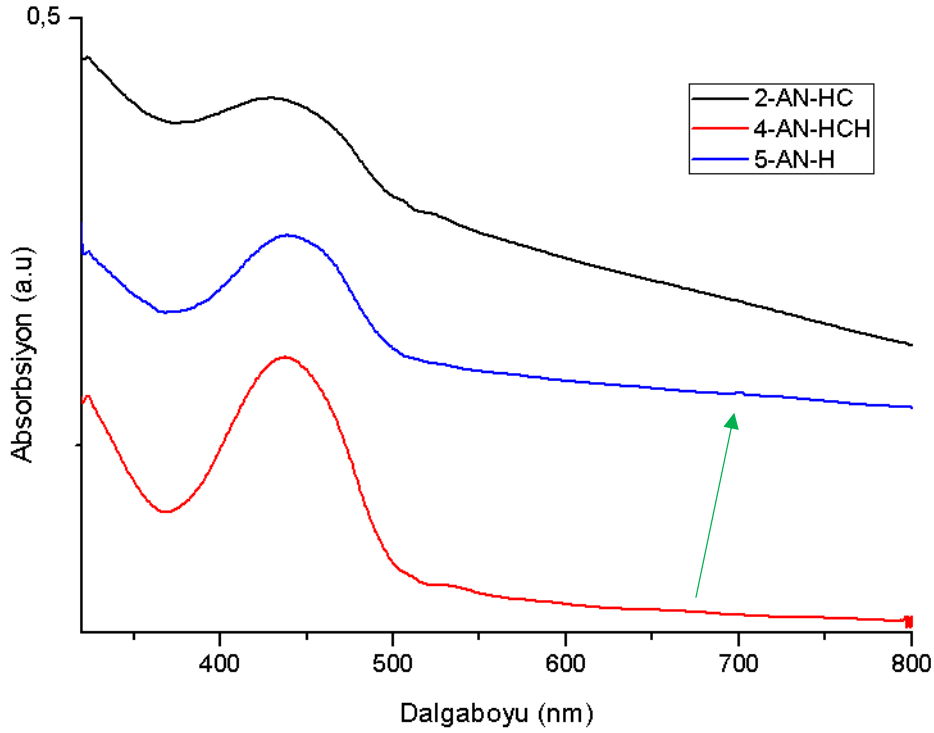
AN-HC, AN-H (Dalga sayısı cm^{-1})	AN-HCH (Dalga sayısı cm^{-1})	Fonksiyonel grup	Referans
1638, 1604	1638, 1604	C=C benzen halka gerilmesi	Ding, 2015
1520	1520	C=C kinoid halka gerilmesi	Ding, 2015
	1452	C=N kinoid halka gerilmesi	Anand, 2015
1340 cm^{-1}		C-N benzenoid halka deformasyonu	Humpolíček, 2015
1161, 1176	1161, 1176	C-H düzlem dışı eğilmesi	Rao, 2002
1208	1208	C-N gerilmesi	Humpolíček, 2015
1035, 1006	1030, 1006	Aromatik C-H düzlem-içi eğilmesi	Humpolíček, 2015
792	792	C-H benzen halka deformasyonu	Moravkova, 2012

4.1.3. UV-Vis Analiz Sonuçları

UV-Vis spektroskopisi ile üretilen PANİ fiberlerin optik özelliklerini belirlemede 200 nm ile 800 nm aralığında ANALYTİK JENA SPECORD 210 PLUS spektrometre cihazıyla, Polimer Analiz Laboratuvarı'nda katkılı ve katkısız fiberlerin spektrumları alındı. Anilin monomerinin sıvı haldeki spektrumu da ayrıca alındı. Şekil 4. 8'de anilin monomeri, Şekil 4. 9'da katkısız fiberlerin spektrumları verildi.



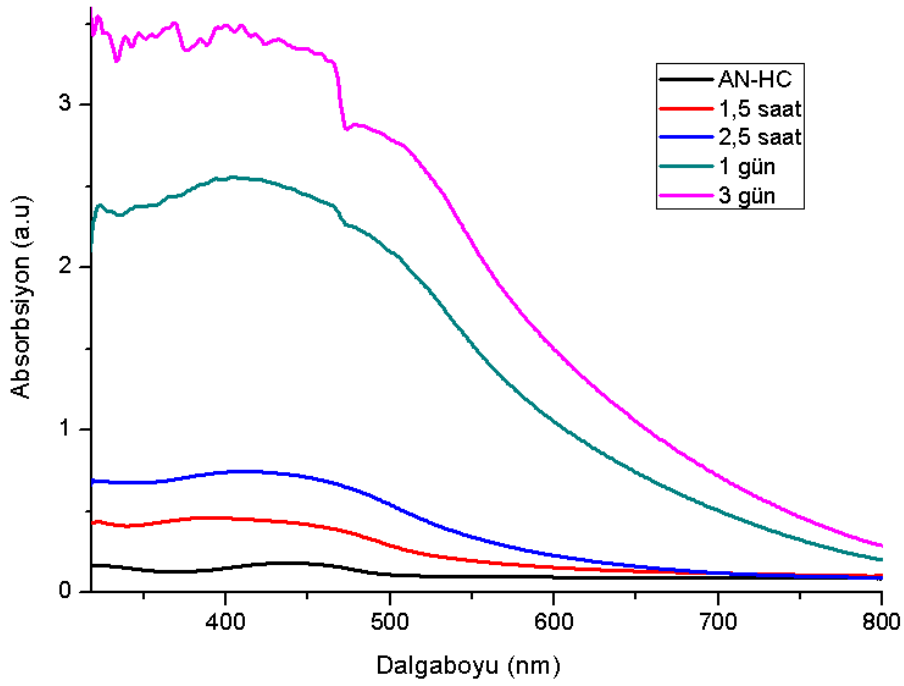
Şekil 4. 8. Sıvı Anilin monomerine ait UV-Vis spektrumu



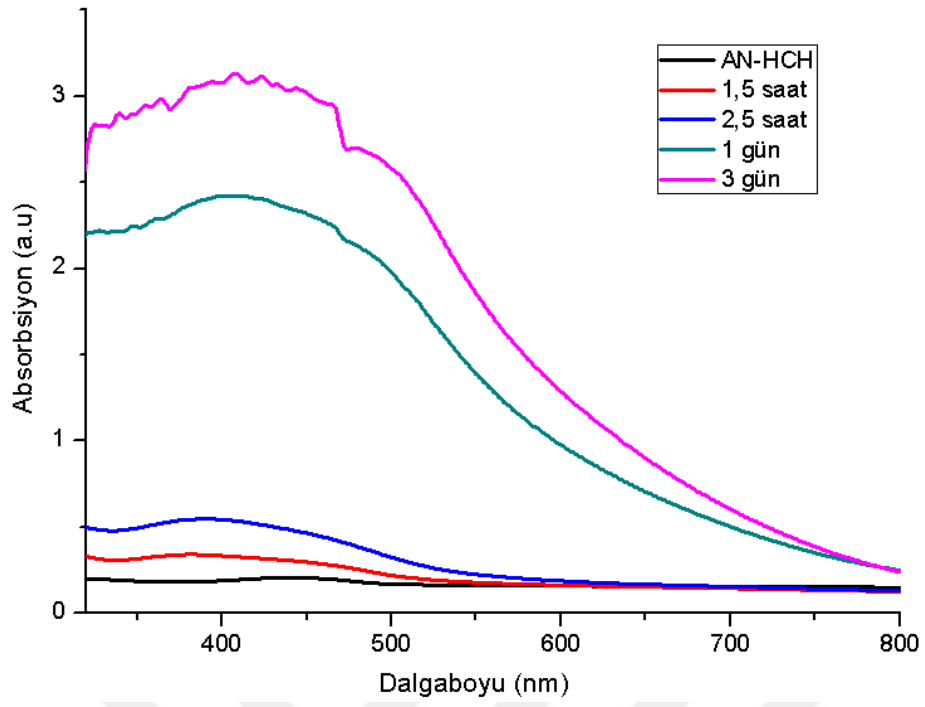
Şekil 4. 9. Üç numunenin katkısız UV-Vis spektrumu

Anilin monomeri 275 nm ile 325 nm arasında geniş bir bant halinde soğurum yapmıştır. Anilin monomerindeki soğurma 325 nm civarında sonlanırken, PANİ fiberlerin katkısız hallerinde bile soğurma 430-450 nm aralığında gerçekleşmiştir. Üç fiber numunesinin katkılı durumlarında katkılama süresinin artışı ile soğurma büyük dalga boyuna kaymıştır. Bu durum PANİ fiberlerinde katkı süresinin artmasıyla daha büyük dalga boylarına kayan soğurumun konjugasyonu arttığını göstermektedir. Numunelerin katkısız hallerinde belirgin bir bant olarak gerçekleşen soğurum pikleri sırasıyla AN-HC, AN-HCH ve AN-H için 370, 380 ve 375 nm civarında başlayıp 510 nm, 500 nm ve 513 nm civarında sonlanmış olup maksimum soğurum pik değerleri üç numune için de 450 nm civarındadır. 680 nm civarında gözlemlenen zayıf pikin kuinod halkasına ait olduğu atfedilmektedir. Literatürde leucoemeraldine, emraldin ve pernigranilin formları olan PANİ için iki formu olan emraldin ve pernigranilin 425-450 nm ve 650-800 nm aralığında soğurum yapmaktadır. Bu iki formu dikkate alınırsa elde edilen fiberler oligomer emeraldin veya pernigralin formdadır.

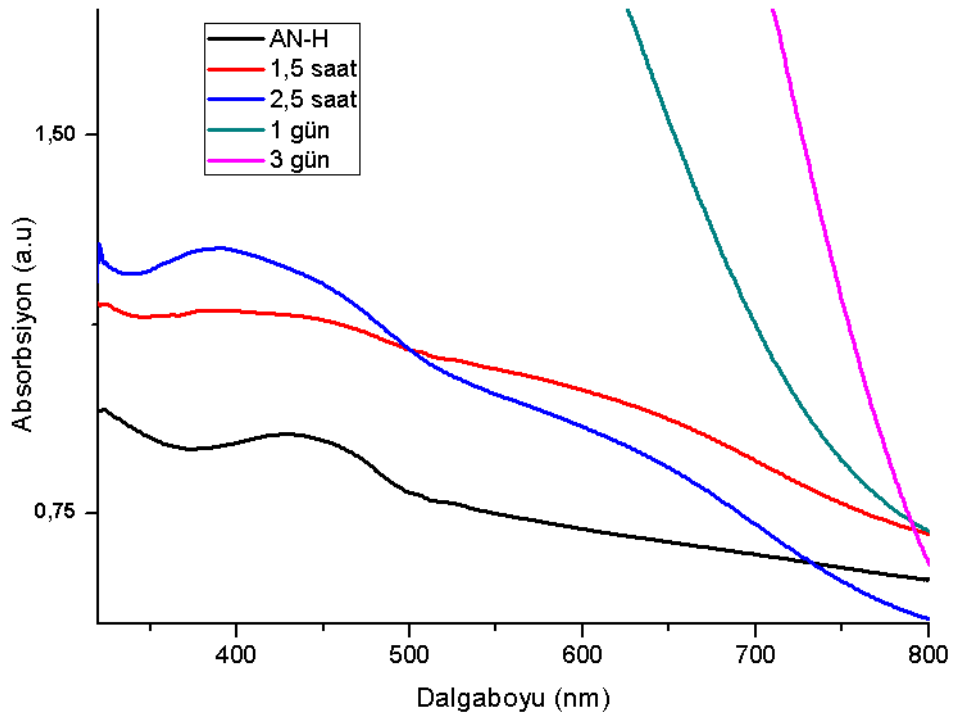
Numuneler iyot buharında belli sürelerle bekletilerek katkılama yapıldı. Katkılama sonucunda numunelerin UV-Vis spektrumları Şekil 4. 10, 11, 12’de verildiği üzere soğurum piklerinin kıızıla kaydığı görüldü. AN-H numunesinin katkılı halindeki soğurma diğer numunelere kıyasla iyi gerçekleşmemiştir. Nedeni ise SEM görüntülerinde de bu numunenin hem fiber çaplarının büyük ve hem de morfolojisinin diğer iki numuneye göre daha iyi olmamasıdır.



Şekil 4. 10. AN-HC’a ait UV-Vis spektrumu



Şekil 4. 11. AN-HCH'e ait UV-Vis spektrumu

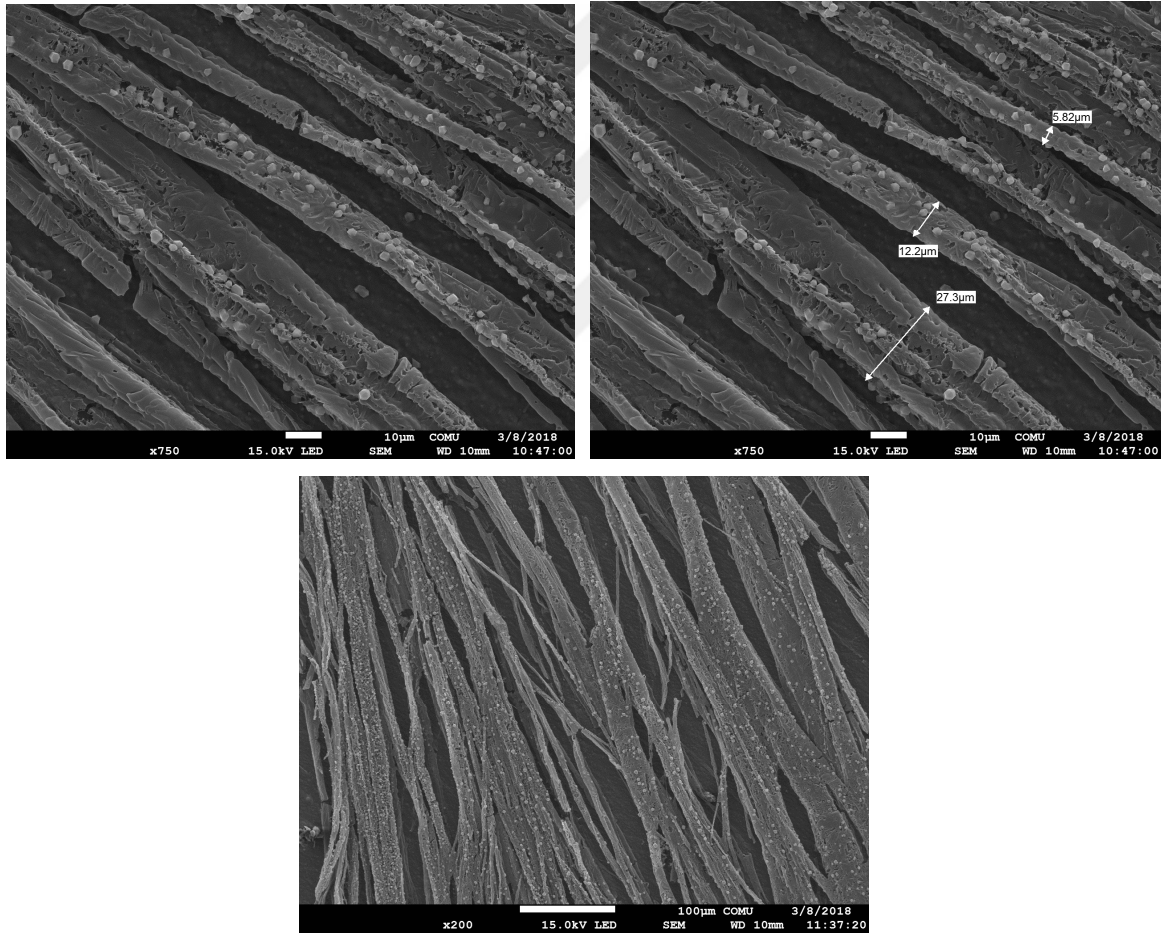


Şekil 4. 12. AN-H'e ait UV-Vis spektrumu

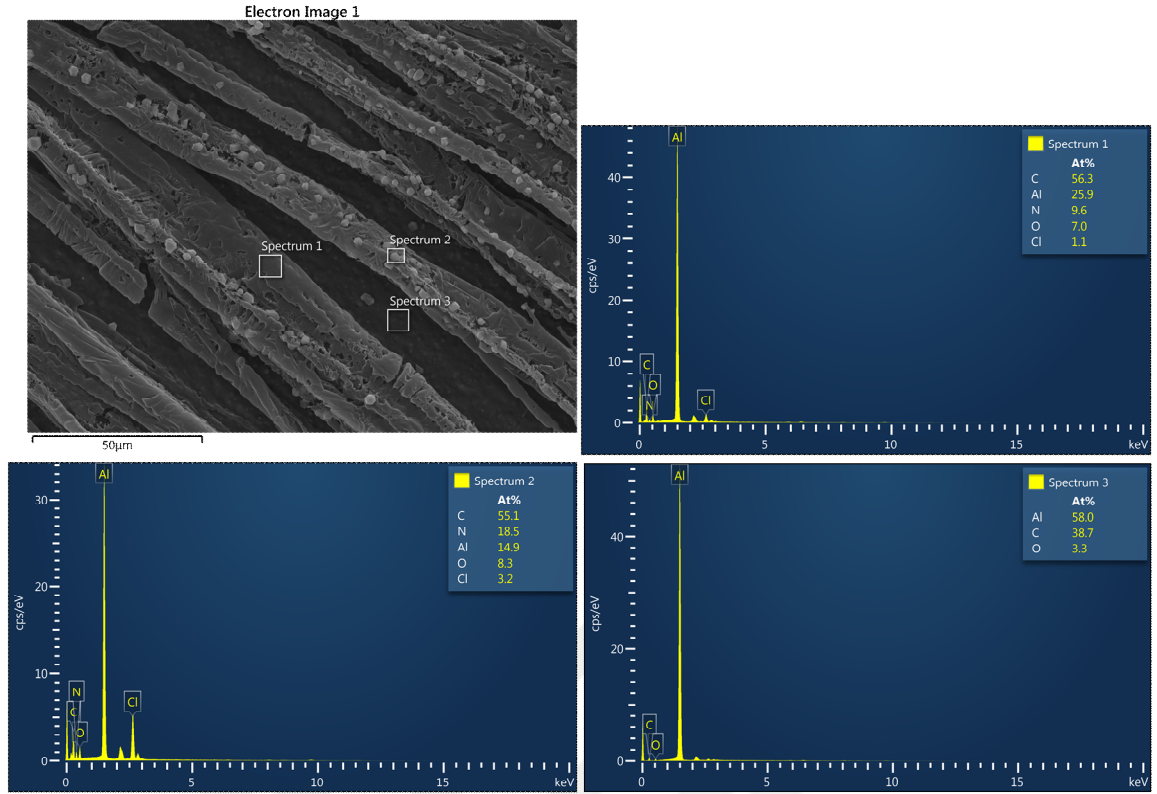
4.1.4. SEM-EDX Analiz Sonuçları

SEM-EDX üretilen PANİ fiberlerin yüzeyi altın kaplama işlemine tabi tutulduktan sonra yüzey morfolojisi ve fiberlerin çapını tesbit etmek için kullanıldı. Ayrıca EDX sistemi ile de fiber yüzeyi üzerinden yüzde elemental dağılım analizleri yapıldı. Bu SEM-EDX görüntüleri JEOL SEM-7100-EDX cihazıyla ÇOMÜ Merkez Laboratuvarı'nda alındı. Görüntüler numunelerin farklı noktalarından 100, 200, 250, 300, 750x'lik büyütme oranında alındı. SEM için alınan görüntüler fiberlerin katkısız hallerine ait olup Şekil 4. 13, 14, 15, 16, 17 ve 18'de verildi.

AN-HC numunesine ait SEM görüntüsü ve EDX spektrumu Şekil 4. 13 ve Şekil 4. 14'de verildi.



Şekil 4. 13. AN-HC'e ait SEM görüntüleri



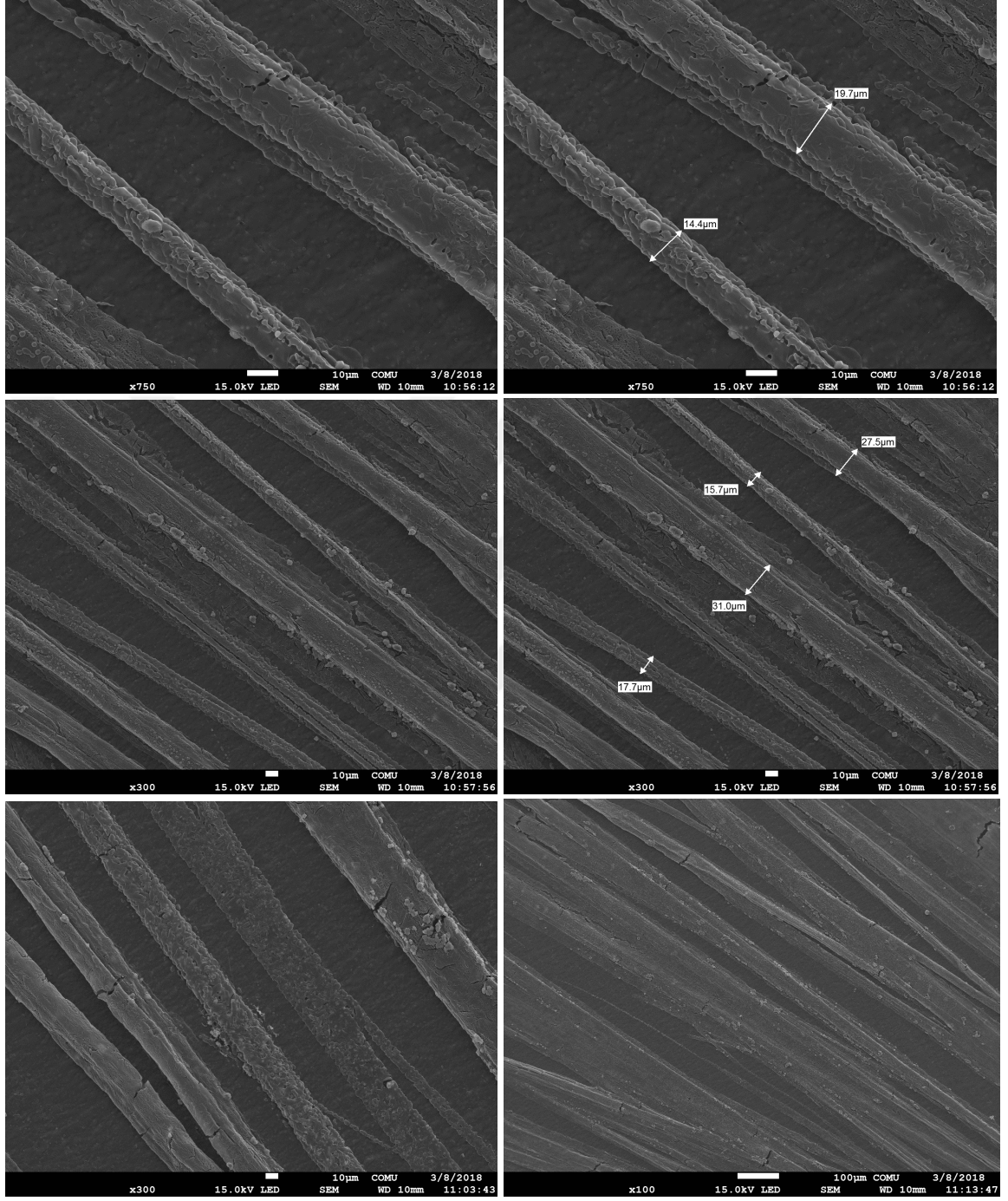
Şekil 4. 14. AN-HC'e ait farklı noktalardan alınan EDX 1, 2 ve 3 spektrumları

SEM görüntüsü ile birlikte AN-HC numunesine ait farklı noktalardan alınan spektrum değerleri Çizelge 4. 3'de verildi.

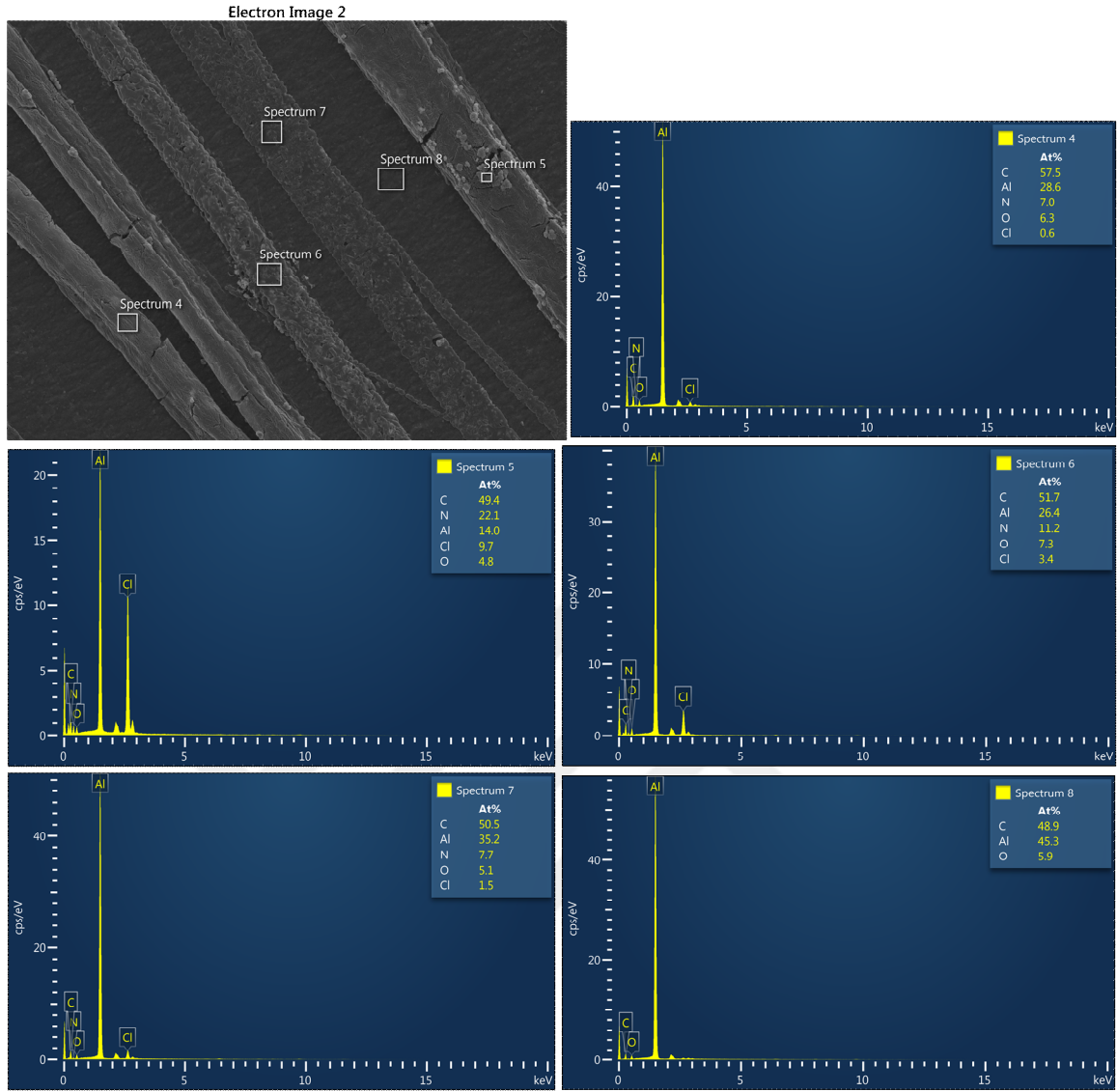
Çizelge 4. 3. AN-HC'e ait EDX yüzde elemental bileşim oranları

AN-HC (%)			
Spektrum	1. Nokta	2. Nokta	3. Nokta
X_C	56,3	55,1	38,7
X_N	9,6	18,5	-
X_O	7,0	8,3	3,3
X_{Cl}	1,1	3,2	-
$X_{C/N}$	5,86	2,97	-

AN-HCH numunesine ait SEM görüntüsü ve EDX spektrumu Şekil 4. 15 ve Şekil 4. 16'da verildi.



Şekil 4. 15. AN-HCH'e ait SEM görüntüleri



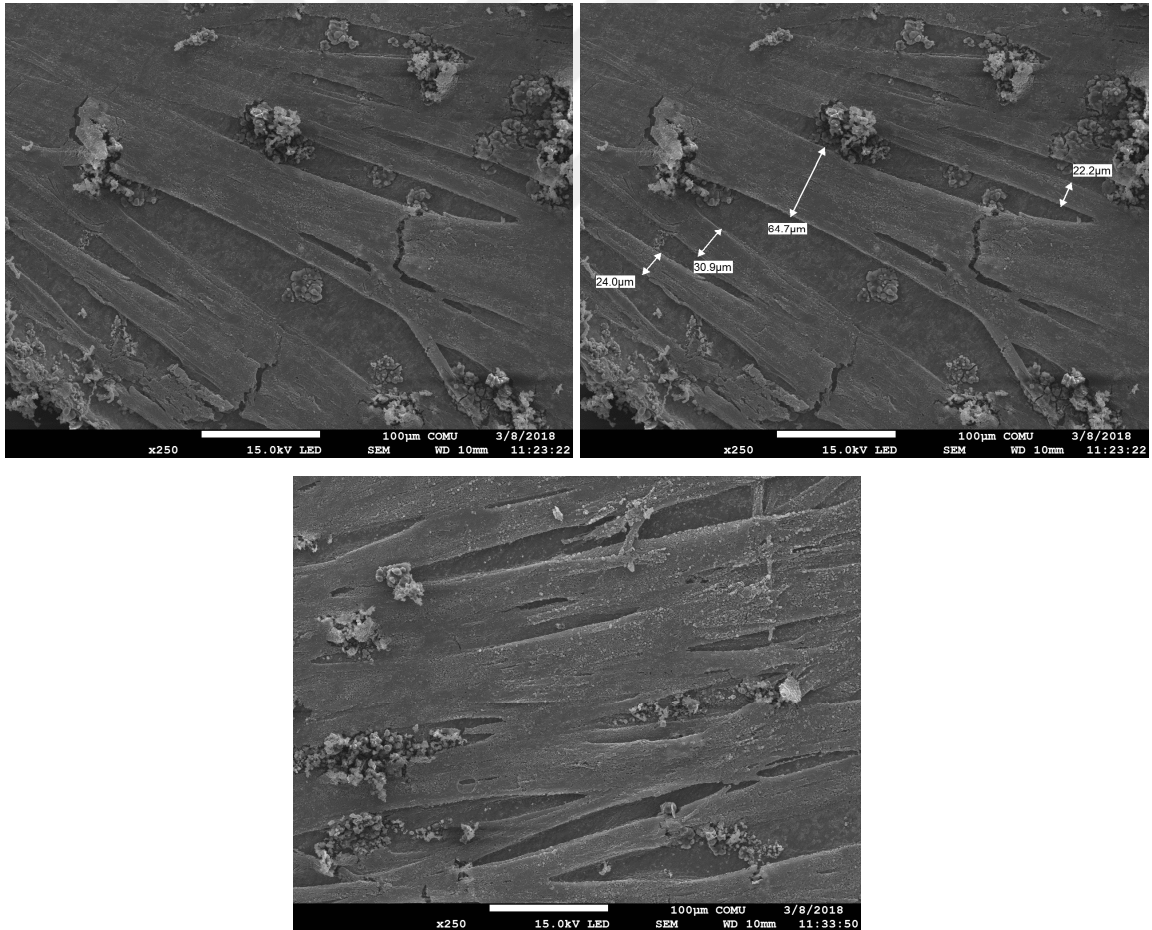
Şekil 4. 16. AN-HCH'e ait farklı noktalardan alınan EDX 4, 5, 6, 7 ve 8 spektrumları

SEM görüntüsü ile birlikte AN-HCH numunesine ait farklı noktalardan alınan spektrum değerleri Çizelge 4. 4'de verildi.

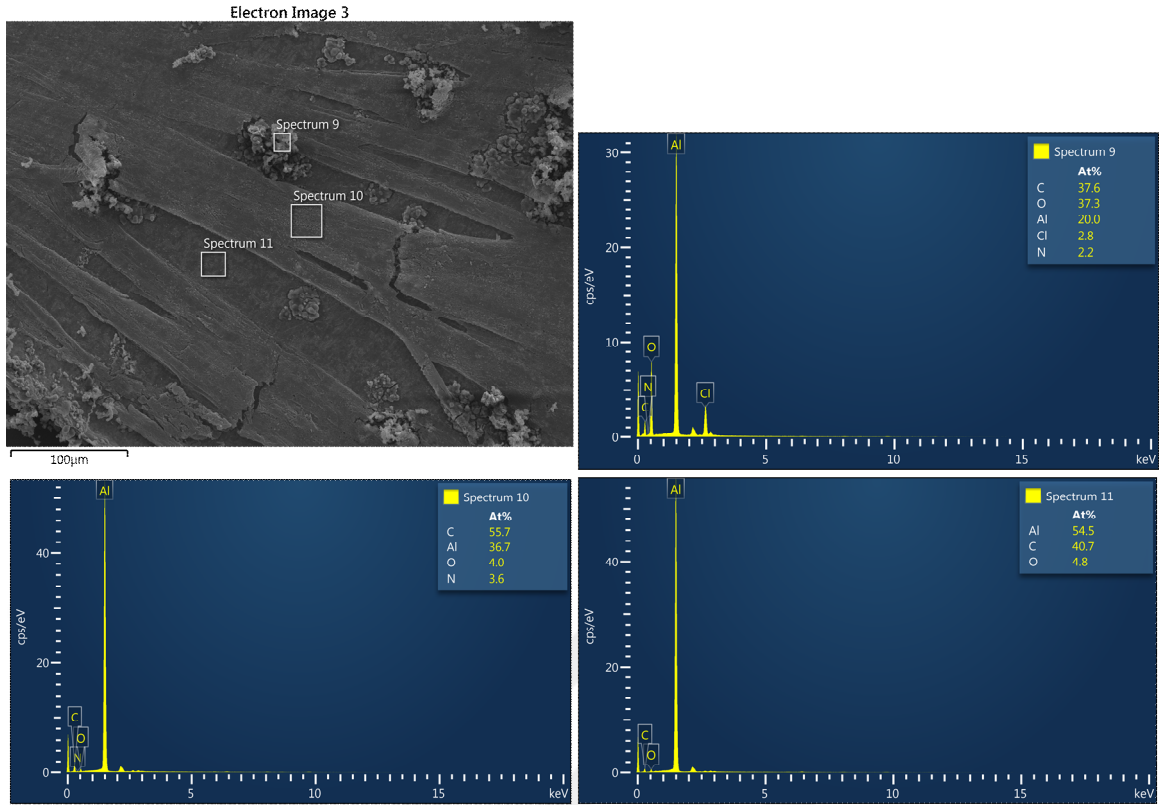
Çizelge 4. 4. AN-HCH'e ait EDX yüzde elemental bileşim oranları

AN-HCH (%)					
Spektrum	4. Nokta	5. Nokta	6. Nokta	7. Nokta	8. Nokta
X_C	57,5	49,4	51,7	50,5	48,9
X_N	7	22,1	11,2	7,7	-
X_O	6,3	4,8	7,3	5,1	5,9
X_{Cl}	0,6	9,7	3,4	1,5	-
$X_{C/N}$	8,21	2,23	4,61	6,55	-

AN-H numunesine ait SEM görüntüsü ve EDX spektrumu Şekil 4. 17 ve Şekil 4. 18'de verildi.



Şekil 4. 17. AN-H'e ait SEM görüntüleri



Şekil 4. 18. AN-H'e ait farklı noktalardan alınan EDX 9, 10 ve 11 spektrumları

AN-H numunesine ait farklı noktalardan alınan spektrum değerleri aşağıdaki Çizelge 4. 5'de verildi.

Çizelge 4. 5. AN-H'e ait EDX yüzde elemental bileşim oranları

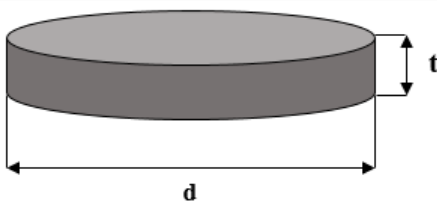
AN-H (%)			
Spektrum	9. Nokta	10. Nokta	11. Nokta
X_C	37,6	55,7	40,7
X_N	2,2	3,6	-
X_O	37,3	4,0	4,8
X_{Cl}	2,8	-	-
$X_{C/N}$	17,0	15,4	-

PANİ fiberlerin SEM görüntülerinden fiber morfolojisi olarak en üniform olarak AN-HCH numunesi olduğu göze çarpmaktadır. İkinci olarak ise AN-HC ve en son olarak ise fiber benzeri yapının çok az görüldüğü AN-H numunesidir. Fiber çapı olarak AN-HC numunesi için fiberler farklı çaplarda olduğundan ortalama çapı 15 μm , AN-HCH için ortalama çap 22 μm ve AN-H için 33 μm olarak bulundu. Genel olarak fiber çapları 15 ila 30 μm arasında değiştiği gözlemlendi. Fiber çapının bu kadar büyük olmasının nedenleri olarak; elektrospining yönteminde önemli bir parametre olan uygulanan voltajın yüksek fakat yüksek voltaja karşılık orantılı olmayan düşük akış hızı, daha büyük fiber çapı oluşumuna neden olmuştur. Ayrıca çözelti jetinde dallanma olayının varlığı yine AN-HC ve AN-H numunelerinde görülmektedir. Bu da akış hızının voltaja bağlı olduğunu göstermektedir. Bu durumu Çizelge 3. 1’de verilen deney parametrelerinde AN-HC için voltajın 18 kV, akış hızının 0,3 mL/sa ortalama fiber çapının ise 15 μm , AN-HCH numunesi için 21 kV akış hızı 0,4 mL/sa ortalama fiber çapının 22 μm ve AN-H için ise 21 kV ve akış hızı 0,4 mL/sa ile ortalama çapın 33 μm olduğu desteklemektedir. Genel olarak yüksek voltajlarda çalışıldığından ve direkt monomerik çözeltiden fiber üretimi gerçekleştirildiğinden yüksek fiber çapı dağılımı ile sonuçlanmıştır. Numunelerin SEM görüntüleri ile birlikte her numune için farklı noktalardan yüzey üzerinden alınan EDX spektrumlarında hem SEM görüntülerinde hem de EDX spektrumlarında düzenli şekillerde görünen yapıların tuz olduğu görülmektedir. Bu tuz yapısının $\text{Cl}^-\cdots\text{N}^+$ olduğu alınan spektrumlardan anlaşılmaktadır. Tuz formundaki yapıların EDX analizlerinden hem Cl hem de N değerlerinin eş zamanlı arttığı gözlemlendi. FTIR spektrumlarında gözlemlenen amin tuz pikleriyle uyum içerisinde. Çizelgelerde X_1 ile verilen parametre spektrumdaki o atoma ait yüzdesini verir. Çizelge 4. 1’de AN-HC numunesinden alınan 1, 2 ve 3 spektrumları için C/N oranı sırasıyla 5,86, 2,97 ve 3 numaralı spektrum yüzey olan Al’ ye aittir. Çizelge 4. 2’de AN-HCH numunesi için 4, 5, 6, 7 ve 8 spektrumlarında C/N oranı sırasıyla 8,21, 2,23, 4,61, 6,55 ve 8 spektrumu yüzey Al’dir. Çizelge 4. 3’de AN-H için 9, 10 ve 11 spektrumlarında ise C/N oranı sırasıyla 17, 15,4 ve 11 spektrumu yüzey Al’dir. Anilin monomerinde stokiometrik karbonun azota oranı 6:1 iken numune yüzeylerinin farklı noktalarından spektrumlar alındığında bu oran değişiklik göstermiştir. Bu durumun nedeni çözelti içindeki 2M HCl asitin varlığı çözeltinin yüklü olmasına neden olduğundan ve yüklü çözeltinin de elektrospining sırasında elektrik alanı oluşması nedeni ile bu elektrik alandan etkilenecek homojen olmayan bir dağılıma neden olduğu olasıdır.

Ayrıca çözeltinin de monomerik bir çözelti olduğu göz önüne alındığında polimer çözeltilerinde olduğu gibi çözelti uzaması, gerilmesi ve katılaşması yeteri kadar gerçekleşmediğinden bu hem fiber morfolojisini hem de yapısını etkilemiştir. AN-H için EDX analizindeki C/N oranı diğer iki numuneye ait spektrumlara göre oldukça yüksektir. AN-H numunesine ait SEM görüntülerinden diğer iki numune ile kıyaslandığında fiber yapısı düzenli değildir.

4.1.5. Elektriksel İletkenlik Ölçümü Analiz sonuçları

Fiberlerin elektriksel özelliklerini belirlemek için Kimya bölümü Polimer Analiz Laboratuvarı'nda bulunan Isı Kontrollü Dört Nokta (Four Point Probe) FPP 470 ölçüm cihazı kullanıldı. Pellet haline getirilen fiberlerin önce katkısız olarak, sonra 1 saat, 2 saat ve 1 günlük katkılama süreleri sonunda iletkenlik ve direnç değerleri ölçüldü. Cihaz özellikleri olarak dört nokta ölçüm cihazı prob ölçüm noktaları 0,5 mm çaplı dört probdan ve problar arası mesafe 1mm, standart yapıdadır. Cihaz ön panelinde bulunan tuş takımından d (örnek kalınlığı) ve k (düzeltme katsayısı) girilerek cihaz ekranında direnç değeri Ohm biriminde, iletkenlik değeri Siemens/cm biriminde doğrudan okunarak ölçümler alındı. S/cm değeri cihaz tarafından girilen kalınlık ve k katsayısına göre hesaplanarak göstergeye aktarılmaktadır. Ölçümlerde ısı kontrol ünitesi kullanılmadan ortam sıcaklığında alındı. Fiberler pellet haline getirildikten sonra pellet çapı ve pellet kalınlığı elektronik kumpas ile ölçüldü. Düzeltme katsayısı veya geometrik düzeltme faktörü pellet genişliği burada d alındı ve problar arası mesafe s 'ye oranı hesaplanarak k değeri her örnek için aynı katsayı alındı, fakat örnek kalınlığı her örnek için farklı olduğundan cihaz ekranından kalınlıklar manuel olarak girildi. Pellet haline getirilen fiberler AN-HC, AN-HCH ve AN-H numune numaraları sırasıyla 2, 4 ve 5'dir.



Şekil 4. 19. Örnek bir pellet için şematik gösterimi. t kalınlık, d pellet çapı

Numune çapı ve kalınlıkları olarak AN-HC için $t = 1,2$ mm, AN-HCH için $t = 2,63$ mm ve AN-H için $t = 1,5$ mm'dir. Pellet genişliği üç örnek içinde aynı ve $d = 13,1$ mm'dir.

Dört nokta probe ölçüm için cihaz ekranından manuael olarak girilen k düzeltme

katsayısı eşitlik (2.4) ile verilen $F(d/s) = \left[1 + \frac{1}{\ln 2} \ln \frac{(d/s)^2 + 3}{(d/s)^2 - 3} \right]^{-1}$,

denkleminde d=13,1mm ve s=1 mm yerine yazıldığında d/s oranı 13,1 ve bu değere karşılık gelen Şekil 2. 37’de verilen grafikte 0.95 olan F değeri olan k katsayısına eşittir.

Ölçümler k katsayısı 0.95 tüm örnekler için aynı olarak alındı ve her örnek için örnek kalınlığı değiştiğinden farklı kalınlıklar için ölçümler alındı. Cihaz ekran üzerinden direkt iletkenlik ve direnç cinsinden okunan değerler Çizelge 4. 6’da verildi.

Çizelge 4. 6. Pellet olarak alınan iletkenlik ve direnç değerleri

	Katkısız		1 saat		2 saat		1 gün	
Pellet	R (MΩ)	S (S/cm)	R (MΩ)	S (S/cm)	R (MΩ)	S (S/cm)	R (KΩ)	S (S/cm)
AN-HC	52,6	3,6x10 ⁻⁹	9,8	1,9x10 ⁻⁸	0,4	4,5x10 ⁻⁷	33	5,7x10 ⁻⁶
AN-HCH	8,2	1,05x10 ⁻⁸	6,8	1,27x10 ⁻⁸	5,6	1,5x10 ⁻⁸	115	7,7x10 ⁻⁷
AN-H	65,3	2,3x10 ⁻⁹	2,9	5,2x10 ⁻⁸	2,1	7,3x10 ⁻⁸	860	1,7x10 ⁻⁷

Dört nokta prob yöntemi ile pellet olarak yapılan elektriksel ölçümler sonucunda iletkenlik değerleri 10⁻⁹ ile 10⁻⁶ S/cm arasında değişmektedir ve yalıtkan durumdadır. İyod buharında katkılama yapılmadan iletkenlik değerleri 10⁻⁹ düzeyinde iken 1 saat, 2 saat ve 1 günlük katkılama süreleri sonunda alınan ölçümlerde katkılama süresi ile iletkenlikleri belli bir artış göstererek 10⁻⁶ düzeyine kadar yükselmiştir. İletkenliğin tüm örnekler için yaklaşık on kat arttığı söylenebilir. Aynı zamanda katkılama süresi ile direnç değerleri de MΩ düzeyinden KΩ düzeyine kadar düşmüştür. İletkenliğin düşük olması fiberlerin oligomer yapıda olduğunu göstermektedir. Bu durumu FTIR, Raman ölçümleri, SEM-EDX ölçümlerindeki EDX spektrumlarındaki C/N oranı, UV-Vis ölçümlerindeki düşük dalga boyundaki soğurum pikleri de desteklemektedir.

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında anilin monomeri ile hidroklorik asit, kloroform ve hidrojen peroksit ile hazırlanan monomerik çözeltilerden direkt olarak elektrospining yöntemi ile oligomer PANİ fiberleri üretildi. Fiberler iyod katkılanması yapılarak optiksel olarak katkısız durumlarından, üretildikleri halleri ile de kimyasal yapısı bakımından özellik farklılıkları araştırıldı.

Elektrospining yöntemi ile elde edilen fiberlerin kimyasal yapıları hakkında bilgi edinmek amacıyla FTIR ve Raman spektroskopisi analiz sonuçları incelendi. FTIR analizinde üç numune için bariz bir farklılık olmazken Raman analizi verileri hidrojen peroksitin kullanıldığı numunenin diğer iki numuneden farklı olduğunu göstermiştir. Bu farklılığın nedeni olarak Raman spektrumunda 1384 cm^{-1} ve 1452 cm^{-1} 'de oluşan iki pikir.

UV-Vis spektroskopisi ile optik özellikleri incelenen fiberler için anilin monomerine göre daha yüksek dalga boylarında absorpsiyon pikleri elde edildi. Anilin monomerinde 275-325 nm aralığında geniş bir bant halinde absorpsiyon oluşurken fiberlerin katkısız hallerinde bile 370 nm ile 500 nm arasında bir bant halinde absorpsiyon yapmıştır. Katkılama sonrasında fiberler katkısız hallerine göre katkılama süresi arttıkça absorpsiyon daha büyük dalga boylarına kaydığı gözlemlendi. 680 nm civarında gözlemlenen zayıf pikin kuinod halkasına ait olması sebebiyle sentezlenen yapının leucoemeraldine formunda olmadığı görülmüştür.

Üretilen fiberlerin yüzey morfolojisi ve çap dağılımını belirlemek için SEM numune görüntüleri alındı. Ayrıca yüzey üzerinden EDX ile de yüzde elemental bileşim oranları tesbit edildi. SEM görüntülerinden fiberlerin çap dağılımı farklılık göstermekle beraber ortalama çap dağılımı AN-HC için $15\mu\text{m}$, AN-HCH için $22\mu\text{m}$ ve AN-H için $33\mu\text{m}$ olduğu tesbit edildi. Bunun yanında fiber morfolojisinde kırıkların olduğu göze çarpmaktadır. EDX analizlerinden AN-HC ve AN-HCH örnekleri için C/N yüzde oranları dikkate alındığında bazı spektrumlarda 6 civarındaki çıkan oranın bu numenlerde yapının AN-H numunesine göre daha korunur halde kaldığını gösterdi. SEM görüntülerinde düzenli şekillerde görünen yapıların, EDX spektrum analizlerinden tuz olduğu tespit edilmiştir. Bu tuz yapısının $\text{Cl} \dots \text{N}^+$ olduğu alınan spektrumlardan anlaşılmaktadır.

Dört nokta prob yöntemi ile pellet olarak yapılan elektriksel ölçümler sonucunda iletkenlik değerleri 10^{-9} ile 10^{-6} S/cm arasında değiştiği ve yalıtkan durumda olduğu görüldü. Katkısız ve belli periyotlarla katkılama yapılarak alınan ölçümlerde iletkenliğin yaklaşık on kat arttığı ve direncinde katkılama süresi ile MΩ düzeyinden KΩ düzeyine kadar düştüğü gözlemlendi. İletkenliğin düşük olması fiberlerin oligomer yapıda olduğunu göstermektedir ve bu durumu FTIR, Raman, SEM-EDX ve UV-Vis ölçümlerinin desteklediği görüldü.

Elektrospining yöntemi ile üretilen PANİ fiberlerin çapını düşürmek için özellikle uygulanan voltaj ile birlikte çözelti homojenliğinin sağlanması için uygun oranlarda hazırlanacak çözeltinin içeriği zenginleştirilmelidir. Polimerleşme sürecini hızlandırmak için ısı kullanmak veya kullanılacak oksidantın anilinin polimerleşmesi için daha uygun olanı belirlenmelidir. Ayrıca, polimer sentezleme safhasını en aza indirerek hazırlanan çözeltinin elektrospining esnasında polimerleştirirken çözeltinin gerilmesi, uzaması ve katılaşması daha çok sağlanarak daha düşük çaplarda ve daha kısa zaman zarfında polimerik nanofiber sentezleme çalışmaları yapılmasında fayda görülmektedir.

KAYNAKLAR

- Aussawasthien D., 2006. Electrospun Conducting Nanofiber–Based Materials and Their Characterizations: Effects of Fiber Characteristics on Properties and Applications. PhD Dissertation (Doktora Tezi). The University of Akron, Akron, Ohio, USA.
- Barakat N.A.M., Hamza A.M., Al-deyab S.S., Qurashi A. ve Yong H., 2012. Titanium-based polymeric electrospun nanofiber mats as a novel organic semiconductor. *Materials Science & Engineering B*, 177 (1) : 34–42.
- Bhardwaj N. ve Kundu S.C., 2010. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 28 (3): 325–347.
- Boeva Z.A. ve Sergeyev V.G., 2014. Polyaniline: Synthesis, properties, and application. *Polymer Science Series C*, 56 (1): 144–153.
- Bunn B.J. ve Simpkins N.S., 1877. Organic chemistry. *Journal of the Chemical Society Series C* (32): 725-791.
- Anand P.B., 2015. New studies on the versatile roles of Polyaniline and its composites in polymer based optoelectronic and energy storage devices. PhD Dissertation (Doktora Tezi). Cochin University of Science & Technology. India
- C. Gomes E. ve A.S. Oliveira M., 2012. Chemical Polymerization of Aniline in Hydrochloric Acid (HCl) and Formic Acid (HCOOH) Media. Differences Between the Two Synthesized Polyanilines. *American Journal of Polymer Science*, 2 (2): 5-13.
- Cavaliere S., 2015. Electrospinning for advanced energy and environmental applications. CRC Press Inc., Boca Raton, London. 302 p.
- Chronakis I.S., Grapenson S. ve Jakob A., 2006. Conductive polypyrrole nanofibers via electrospinning : Electrical and morphological properties. *Polymer* 47 (5): 1597-1603.

- Dieter, K. S., 2006. Semiconductor Material and Device Characterization. Wiley Interscience Publication (3rd ed.), New York. 8-12.
- Ding J., Li X., Wang X., Zhang J., Yu D. ve Qiu B., 2015. Fabrication of Vertical Array CNTs/Polyaniline Composite Membranes by Microwave-Assisted In Situ Polymerization. *Nanoscale Research Letters*, 10 (1): 1–9.
- Fang J., Niu H.T., Lin T., Wang X.G., 2008. Applications of electrospun nanofibers. *Chinese Science Bulletin*, 53 (15): 2265–2286.
- Gibson P., Schreuder-Gibson H., Rivin D., 2001. Transport properties of porous membranes based on electrospun nanofibers. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, 187 (188): 469–481.
- Goktas H., Demircioglu Z., Sel K., Gunes T., Kaya I., 2013. The optical properties of plasma polymerized polyaniline thin films. *Thin Solid Films*, 548: 81–85.
- Gouma P.I., 2003. Nanostructured polymorphic oxides for advanced chemosensors. *Reviews on Advanced Materials Science*, 5 (2): 147–154.
- Guimard N.K., Gomez N., Schmidt C.E., 2007. Conducting polymers in biomedical engineering. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 32(8–9): 876–921.
- Hamzeh S., Miraftab M., Yoosefinejad A., 2014. Study of electrospun nanofibre formation process and their electrostatic analysis. *Journal of Industrial Textiles*, 44 (1): 147-158.
- Hidayat A.T., Kusumaatmaja A., Chotimah Soekrisno R., Triyana K., 2016. Effect of polyaniline polymerization methods on the preparation of electrospun polyaniline nanofiber. *AIP Conference Proceedings*, 1755.
- Huang Z.M., Zhang Y.Z., Kotaki M., Ramakrishna S., 2003. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 63 (15): 2223–2253.

- Humpolíček P., Radaszkiewicz K.A., Kašpárková V., Stejskal J., Trchová M., Kuceková Z., Minařík A., 2015. Stem cell differentiation on conducting polyaniline. *RSC Advances*, 5 (84): 68796–68805.
- Izwan S., Razak A., Wahab I.F., Fadil F., Dahli F. N., Khudzari A.Z., Adeli H., 2015. A Review of Electrospun Conductive Polyaniline Based Nanofiber Composites and Blends : Processing Features , Applications , and Future Directions. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015.
- Jarusuwannapoom T., Hongrojjanawiwat W., Jitjaicham S., Wannatong L., Nithitanakul M., Pattamaprom C., Supaphol P., 2005. Effect of solvents on electro-spinnability of polystyrene solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyrene fibers. *European Polymer Journal*, 41 (3): 409–421.
- Ji L., Lin Z., Li Y., Li S., Liang Y., Toprakci O., Zhang X., 2010. Formation and characterization of core-sheath nano fibers through electrospinning and surface-initiated polymerization. *Polymer*, 51 (19): 4368–4374.
- Karakas H., 2014. Electrospinning of Nanofibers and Their Applications. *MDT Electrospinning*, 3: 1–35.
- Kim E., Iroaga E., Murmann B., 2004. Brief Introduction to Scanning Electron Microscopy (SEM). [Http://Cfamm.Ucr.Edu/Documents/Sem-Intro.Pdf](http://Cfamm.Ucr.Edu/Documents/Sem-Intro.Pdf), (i): 35–37.
- Kumar S., 2006. Spectroscopy of Organic Compounds. *Dept. of Chemistry*, 66: 1–36.
- Laforge A., Robitaille L., 2008. Fabrication of poly-3-hexylthiophene / polyethylene oxide nanofibers using electrospinning. *Synthetic Metals*, 158 (14): 577–584.
- Laforge A., Robitaille L., 2010. Production of Conductive PEDOT Nanofibers by the Combination of Electrospinning and Vapor-Phase Polymerization. *Macromolecules*, 43 (9): 4194–4200.

- Lee C., Chen L., 2016. Polyvinylbutyral assisted synthesis and characterization of kesterite quaternary semiconductor $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ nano fibers by electrospinning route. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 151: 24–29.
- Li S., Zheng G., Wang X., Chen Y., Wu D., Sun D., 2013. Improved electrical conductivity of PANI/PEO polymer via electrospinning and its application as NH_3 gas sensor. 8th Annual IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, 891–894.
- Li Y., Gong J., He G., Deng Y., 2011. Synthesis of polyaniline nanotubes using Mn_2O_3 nanofibers as oxidant and their ammonia sensing properties. *Synthetic Metals*, 161 (1–2): 56–61.
- Li Z., Wang C., 2013. One-Dimensional nanostructures. *Electrospinning Technique and Unique Nanofibers*. Springer Science & Business Media., London. 75–80
- Malinauskas A., 2001. Chemical deposition of conducting polymers. *Polymer*, 42 (9): 3957–3972.
- Molapo K.M., Ndangili P.M., Ajayi R.F., Mbambisa G., Mailu S.M., Njomo N., Iwuoha E.I., 2012. Electronics of conjugated polymers (I): Polyaniline. *International Journal of Electrochemical Science*, 7 (12): 11859–11875.
- Moravkova Z., Stejskal J., Fluids I., 2012. Spectroscopy of thin polyaniline films deposited during chemical oxidation of aniline. *Chemical Papers*, 66 (5): 415–445.
- Moutsatsou P., Coopman K., Smith M.B., Georgiadou S., 2015. Conductive PANI fibers and determining factors for the electrospinning window. *Polymer*, 77: 143–151.
- Mr. Ravindrakumar G. Bavane, SOPS, NMU J., 2014. Synthesis of Polyaniline (PANI). *Synthesis and Characterization of Thin Films of Conducting Polymers for Gas Sensing Applications*. Chapter 3, 1–22.

- N. Karthik., Parvathy A.K., 2017. Design of Automatic Number Plate Recognition on Android Smartphone Platform. *Indonesian Journal of Electrical Engineering and Computer Science*, 5 (1): 48–57.
- Nayak R., Padhye R., Kyratzis I.L., Truong Y.B., Arnold L., 2012. Recent advances in nanofiber fabrication techniques. *Textile Research Journal*, 82 (2): 129–147.
- Niu H., Wang X., Lin T., 2011. Needleless Electrospinning : Developments and Performances. *Nanofibers-Production, Properties and Functional Applications*, Chapter 2, 18.
- Palmqvist A.E.C., 2003. Synthesis of ordered mesoporous materials using surfactant liquid crystals or micellar solutions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 8 (2): 145-155.
- Park H., Jong S., Kim S., Woog H., Hwan S., Hee H., Kim J., 2013. Conducting polymer nanofiber mats via combination of electrospinning and oxidative polymerization. *Polymer*, 54 (16): 4155–4160.
- Pavia D.L., Lampman G.M., Kriz G.S., 2001. *Introduction to Spectroscopy* (4th ed.). Copyright 2009, Brooks/Cole, Cengage Learning, USA. 17-25 p.
- Rao P.S., Sathyanarayana D.N., Palaniappan S., 2002. Polymerization of Aniline in an Organic Peroxide System by the Inverted Emulsion Process. *Macromolecules*, 35 (13): 4988–4996.
- Reneker D.H., Yarin A. L., 2000. Bending Instability of Electrically Charged Liquid Jets of Polymer Solutions in Electrospinning. *Journal Of Applied Physics*, 87 (9): 4531-4547.
- Sapountzi E., Braiek M., Chateaux J., Jaffrezic-renault N., Lagarde F., Byron A., Cedex F., 2017. Recent Advances in Electrospun Nanofiber Interfaces for Biosensing Devices. *Sensors*, 17 (8): 1887

- Sapurina I.Y., Shishov M.A., 2012. Oxidative Polymerization of Aniline: Molecular Synthesis of Polyaniline and the Formation of Supramolecular Structures. New Polymers for Special Applications, Chapter: 9, pp. 251-312
- Sarac A.S., 2016. Nanofibers of Conjugated Polymers. CRC Press Taylor & Francis Group., Boca Raton, U.S. 290 p.
- Shreepathi S., 2006. Dodecylbenzenesulfonic acid: a surfactant and dopant for the synthesis of processable polyaniline and its copolymers. MSc dissertation (Yüksek Lisans Tezi). Chemnitz University of Technology. Germany.
- Singh Y., 2013. Electrical Resistivity Measurements: A Review. International Journal of Modern Physics, Conference Series, 22: 745–756.
- Skoog D.A., Leary J.J., 1992. Principles of Instrumental Analysis (4th ed.). Journal of chemical education, 69 (8).
- Smith E., Dent G., 2005. Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach. John Wiley & Sons, Inc., England. pp. 55-80
- Stejskal J., Trchová M., Bober P., Humpolíček P., Kašpárková V., Sapurina I., Varga M., 2015. Conducting Polymers: Polyaniline. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, pp.1-44
- Stuart B., 2004. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, Inc., England. pp. 80-100
- Tavakkol E., Tavanai H., Abdolmaleki A., Morshed M., 2017. Production of conductive electrospun polypyrrole / poly (vinyl pyrrolidone) nanofibers. Synthetic Metals, 231: 95–106.
- Taylor G., 1964. Disintegration of Water Drops in an Electric Field. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 280 (1382): 383–397.

- Tezal F., 2007. Structural Analysis of Polyaniline-Polypyrrole Copolymers Via Pyrolysis Mass Spectrometry. Yüksek Lisans Tezi. Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Türkiye.
- Wu R., Lin C.W., Tseng W.J., 2017. Preparation of electrospun Cu-doped α -Fe₂O₃ semiconductor nano fibers for NO₂ gas sensor. *Ceramics International*, 43:535–540.
- Xing X.B., Wang Y.Q., Li B.J., 2008. Nanofiber drawing and nanodevice assembly in poly(trimethylene terephthalate). *Optics Express*, 16 (14): 10815–10822.
- Yanılmaz M., Sarac A.S., 2014. A review: Effect of conductive polymers on the conductivities of electrospun mats. *Textile Research Journal*, 84 (12): 1325–1342.
- Yılmaz S., 2015. The Geometric Resistivity Correction Factor for Several Geometrical Samples. *Journal of Semiconductors*, 36 (8).
- Yu Q.Z., Shi M.M., Deng M., Wang M., Chen H.Z., 2008. Morphology and conductivity of polyaniline sub-micron fibers prepared by electrospinning. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 150 (1): 70–76.
- Yu W., Chengjun D., Yahui C., Yiding W., 2015. Room Temperature Ferromagnetism in Co-doped CuAlO₂ Nano fibers Fabricated by Electrospinning. *Journal of Wuhan University of Technology. Materials Science Edition*, 30 (1): 1-5.
- Zong X., Kim K., Fang D., Ran S., Hsiao B.S., Chu B., 2002. Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *Polymer*, 43 (16): 4403–4412.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Güven AKPINAR

Doğum Yeri: Erzurum

Doğum Tarihi: 01.10.1992

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi (Fizik Bölümü)

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi (Fizik Anabilim Dalı)

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

- a) Poster Sunumu, “Mathmetical Modelling in Electrospinning Process for Polymer Nanofiber”, Türk Fizik Derneği 33.Uluslararası Fizik Kongresi, 6-10 Eylül 2017, Bodrum/Türkiye.
- b) Sözlü Sunum, “Fabrication of PANI Nanofibers Directly From Its Monomer Using Electrospinning Method”, Türk Fizik Derneği 34.Uluslararası Fizik Kongresi, 5-9 Eylül 2018, Bodrum/Türkiye.
- 1- “Elektrospining yöntemiyle monomerden nanofiberlerin elde edilmesi ve teorik olarak modellenmesi” 2017-1380 nolu BAP Projesi tamamlandı.

İLETİŞİM

E-posta Adresi: guvenakpinar@outlook.com