

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTROSPİNNİNG YÖNTEMİ İLE DOĞAL SELÜLOZDAN
NANOFİBER ELDE EDİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayla Gözde KİPER

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2018

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTROSPİNNİNG YÖNTEMİ İLE DOĞAL SELÜLOZDAN
NANOFİBER ELDE EDİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ayla Gözde Kiper
(506131037)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Serdar YAMAN

HAZİRAN 2018

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506131037 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Ayla Gözde KİPER, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “ELEKTROSPİNNİNG YÖNTEMİ İLE DOĞAL SELÜLOZDAN NANOFİBER ELDE EDİLMESİ ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Serdar YAMAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr.Melek Mümine EROL TAYGUN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **04.05.2018**
Savunma Tarihi : **05.06.2018**



ÖNSÖZ

Danışmanım Prof. Dr. Serdar Yaman’a, eğitimlerimin başından sonuna kadar verdiği tüm destekleri için özel teşekkürlerimi sunmak istiyorum. Bu projeyle bu laboratuvarında çalışma şansı verdiği için ve her zaman ihtiyacım olan her şeye sahip olduğumdan emin olmak için deneylerimin her adımında bana göz kulak olmaktan dolayı tekrardan çok teşekkür ederim,.

Aynı zamanda, Dr. Ayşe ARİFOĞLU projemize destek olmak için tüm tecrübelerini ve bilgilerini paylaştığı ve hızla ilerlememe yardımcı olduğu için çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasını, 9440 Proje no.lu (39653 kodlu) Lisans üstü tez projesi ile desteklemiş olan İTÜ Bilimsel Araştırmalar Proje Birimine de teşekkür ederim.

Ayşen AKTÜRK’e laboratuvarındaki rehberliği ve arkadaşlığı için teşekkür ederim. Alev AKBAŞ ve Ahsen ÜNAL’a arkadaşlıklarından dolayı teşekkür etmek istiyorum.

Burak ENGÜR’e, bu süreçte her zaman yanımda olduğu ve gerekli özveriyi gösterdiği için teşekkür etmek istiyorum.

Son olarak, hayatımda her zaman yanımda olan aileme en derin minnettarlığımı ifade etmek istiyorum. Bu ailenin çocuğu olduğum için kendimi şanslı hissediyorum. Herşey için çok teşekkürler

Haziran 2018

Ayla Gözde KİPER
(Kimya Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	viii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xiii
ÖZET	xv
SUMMARY	xviii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
1.1 Nanoteknoloji	2
1.2 Nanoteknolojinin Kullanım Alanları	2
1.2.1 Yüzey uygulamalarında nanoteknoloji	3
1.2.2 Elektrik ve bilgisayar teknolojisi	5
1.2.3 Medikal alanda nanoteknoloji	6
1.2.4 Havacılık ve uzay araştırmaları	6
1.2.5 Çevre ve enerji	6
1.2.6 Biyoteknoloji ve tarım	6
1.2.7 Savunma teknolojisi	6
1.2.8 Nanoteknolojinin dünyadaki durumu	7
1.3 Nanofiber	7
1.3.1 Nanofiber üretim yöntemleri	7
1.3.1.1 Kendiliğinden tutunma	7
1.3.1.2 Faz ayrımı	8
1.3.1.3 Kalıp sentezi	9
1.3.1.4 Çekme	9
1.3.1.5 Eriyik püskürtme (meltblown)	10
1.3.1.6 Çift bileşenli (bicomponent) ekstrüzyon	11
1.3.1.7 Kuvvetle döndürme yöntemi (forcespinning)	11
1.4 Elektrosinning	12
1.4.1 Elektrosinning düzeneği	13
1.4.2 Elektrosinning parametreleri	15
1.4.2.1 Çözelti özellikleri	15
1.4.2.2 Proses değişkenleri	18
1.4.2.3 Çevre koşulları	19
1.4.3 Elektrosinning yönteminde kullanılan kolektör çeşitleri	20
1.5 Nanofiber Kullanım Alanları	21
1.5.1 Nanofiber takviyeli kompozitler	21
1.5.2 Filtrasyon uygulamaları	21
1.5.3 Biyomedikal uygulamaları	22
1.5.4 Doku mühendisliği uygulamaları	23
1.5.5 Elektriksel ve optik uygulamalar	24
1.5.6 Savunma uygulamaları	24
1.5.7 Uzay uygulamaları	24

1.5.8 Diğer uygulamaları.....	24
1.6 Selüloz	25
1.6.1 Moleküler yapısı.....	25
1.6.2 Nanoselüloz.....	27
1.6.2.1 Nanoselüloz kullanım alanları.....	27
1.6.3 Selüloz Asetat.....	27
2. ELEKTROSPINNING VE SELÜLOZ İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR.....	29
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	37
3.1 Malzemeler.....	37
3.2 Elektrosprinning Çözeltisinin Hazırlanması	37
3.2.1 Selüloz asetat+aseton/DMac çözeltisinin hazırlanması	37
3.2.2 Selüloz+LiCl/DMac çözeltisinin hazırlanması	38
3.2.2.1 Selüloz aktivasyonu.....	39
3.2.3 Selüloz+TFA çözeltisinin hazırlanması	41
3.3 Elektrosprinning.....	42
3.3.1 Elektrosprinning cihazı.....	42
3.3.2 Elektrosprinning; selüloz+liCl/DMac çözeltisi	43
3.3.3 Elektrosprinning; selüloz+TFA çözeltisi.....	45
3.4 Karakterizasyon	47
3.4.1 Taramalı elektron mikroskopu (SEM)	47
3.4.2 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	48
3.4.3 X-ışınları kırınımı analizi (XRD).....	48
4.DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ.....	51
4.1 SEM Analizi Sonuçları.....	51
4.2 FTIR Analizi Sonuçları	61
4.3 XRD Analizi Sonuçları.....	64
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	67
5.1 Sonuçlar.....	67
5.2 Öneriler.....	68
KAYNAKLAR.....	69
EKLER	73
ÖZGEÇMİŞ.....	77

KISALTMALAR

TFA	: Trifloroasetik Asit
DMAc	: Dimetilasetamid
LiCl	: Lityum Klorür
CA	: Selüloz Asetat
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
XRD	: X-Işınları Kırınımı Analizi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
Dk	: Dakika



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Nano malzemelerin geleneksel endüstrilerdeki uygulamaları.....	4
Çizelge 1.2 : Nanofiber üretim tekniklerinin karşılaştırılması.	11
Çizelge 1.3 : Nanofiber üretim tekniklerinin avantajları ve dezavantajları.....	12
Çizelge 1.4 : Elektrospinning yöntemine etki eden parametreler.....	15
Çizelge 3.1 : Selüloz asetat+aseton/DMAc yüzdeleri.	38
Çizelge 3.2 : Selülozun aktivasyonu ve çözünme işlemi.....	39
Çizelge 3.3 : Selüloz+TFA çözelti konsantrasyonları.	41
Çizelge 3.4 : Selüloz asetat için elektrospinning çalışma koşulları.....	43
Çizelge 3.5 : Selüloz+LiCl/DMAc elektrosponing detayları.	44
Çizelge 3.6 : Elektrospinning çalışma koşulları.	45
Çizelge 4.1 : Ortalama fiber çapları.....	54
Çizelge 4.2 : Tuvalet kağıdı ortalama lif çapları.	60
Çizelge 4.3 : Optimum konsantrasyon için ortalama fiber çapları.	60
Çizelge 4.4 : Çalışılan materyaller tarafından sunulan ana FTIR bantları.	61



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1	: Nanoteknolojinin kullanım alanları.....	3
Şekil 1.2	: Süperhidrofobik yüzeylerin otomotiv camlarındaki uygulaması, buğulanmayan camlar	3
Şekil 1.3	: a) Lotus yaprağın yüzey yapısı , b) Lotus efekti	5
Şekil 1.4	: Süperhidrofobik bir yüzeyden kayan su damlacığı.	5
Şekil 1.5	: Kalıp sentezi yöntemi ile nanofiber	8
Şekil 1.6	: Kalıp sentezi yöntemi ile nanofiber üretimi.	9
Şekil 1.7	: Çekme Yöntemi.....	10
Şekil 1.8	: Basit bir elektrsopinning düzeneği	13
Şekil 1.9	: Artan elektrostatik kuvvet altında polimer damlacığının Taylor konisine daha sonra ise jet oluşumuna şekil değiştirmesi	14
Şekil 1.10	: Düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona doğru SEM görüntüleri	16
Şekil 1.11	: Nanofiber üretiminde kullanılabilecek kollektör çeşitleri a) düz levha b)dönen silindir c) paralel çubuklar d)halkalar	20
Şekil 1.12	: Lif çapının filtre verimliliği ile ilişkisi.	22
Şekil 1.13	: Kirliliğin önem arz ettiği yerlerde kullanılan Hepa filtrelerinde de Nanofiber teknolojisi kullanılır.....	22
Şekil 1.14	: Yara örtüsü olarak kullanılan nanofiberler.....	23
Şekil 1.15	: Tek bir selüloz zinciri.....	25
Şekil 1.16	: Selüloz fibrilleri organizasyonu... ..	26
Şekil 1.17	: Selüloz asetatın kimyasal yapısı.....	27
Şekil 3.1	: Soldan sağa %2 tuvalet kağıdı %2,%4 ve % 6 LiCl/DMAc çözeltisi....	38
Şekil 3.2	: %2 Tuvalet kağıdı %8'lik LiCl/DMAc çözeltisi.....	39
Şekil 3.3	: %2,5 Tuvalet kağıdı+TFA çözeltisi	41
Şekil 3.4	: Elektrospinning cihazı.....	42
Şekil 3.5	: Sıcak su banyosunda çözeltinin ısıtılması... ..	43
Şekil 3.6	: a) Sıcak hava tabancasıyla b) Infrared ısıtıcı ile çözelti sıcaklığın sabit tutulmaya çalışılması.....	44
Şekil 3.7	: SEM, Quanta 250 FEG.....	48
Şekil 3.8	: Perkin Elmer, Spektrum 100 FT-IR spektrometre	48
Şekil 3.9	: PANanalytical; X'Pert Pro	49
Şekil 4.1	: Selüloz asetat+aseton/DMAc SEM görüntüsü, 4µm.....	51
Şekil 4.2	: Selüloz asetat+aseton/DMAc SEM görüntüsü, 5µm.....	52
Şekil 4.3	: %2,75 Kısa elyaf	53
Şekil 4.4	: %2,75 Tuvalet kağıdı	53
Şekil 4.5	: %2,75 Uzun elyaf	54
Şekil 4.6	: %2,5 Uzun elyaf, 500 nm	55
Şekil 4.7	: %2,5 Uzun elyaf, 5 µm.....	55
Şekil 4.8	: %2,5 Uzun elyaf, 10 µm.....	56
Şekil 4.9	: %2,5 Kısa elyaf, 2 µm.....	56
Şekil 4.10	: %2,5 Kısa elyaf, 4 µm.....	57

Şekil 4.11 : %2,5 Kısa elyaf, 10 µm	57
Şekil 4.12 : %2,5 Tuvalet kağıdı, 400 nm	58
Şekil 4.13 : %2,5 Tuvalet kağıdı, 2 µm	58
Şekil 4.14 : %2,5 Tuvalet kağıdı, 10 µm	59
Şekil 4.15 : %2 Tuvalet kağıdı, 5 µm, 7 ml/h.....	59
Şekil 4.16 : %2 Tuvalet kağıdı, 2 µm, 7 ml/h.....	60
Şekil 4.17 : Selülozun TFA ile esterleşme tepkimesi	61
Şekil 4.18 : Tuvalet kağıdının FTIR spektrumu	62
Şekil 4.19 : Cast film FTIR spektrumu.....	63
Şekil 4.20 : Tuvalet kağıdı için; nanofiber ve nanofiber ² 'nin FTIR spektrumları.....	64
Şekil 4.21 : Tuvalet kağıdı-cast film ve nanofiberlr için FTIR spektrumları	64
Şekil 4.22 : Selüloz nanofiberlerin XRD analiz sonuçları.....	65
Şekil 4.23 : Elektrospinlenmiş selüloz nanofiberler,cast film ve tuvalet kağıdının karşılaştırmalı XRD analizi sonuçları	66
Şekil A.1 : %18 CA+DMAc çözeltisi SEM görüntüsü	74
Şekil B.1 : %20 CA+aseton/DMAc çözeltisi SEM görüntüsü	75



ELEKTROSPINNING YÖNTEMİ İLE DOĞAL SELÜLOZDAN NANOFİBER ELDE EDİLMESİ

ÖZET

Nanoteknoloji, yüzey uygulamalarında, elektrik-bilgisayar teknolojisinde, medikal alanlarda, havacılık-uzay araştırmalarında, biyoteknoloji-tarım ve çevre-enerji gibi çeşitli endüstrilerde kullanılarak nano ölçekli üstün özellik ve performansa sahip malzemelerin geliştirilmesini kapsamaktadır. Nanofiberlerin lif çapının nanometre düzeyinde olması, malzemenin yüzey/hacim oranını ve liflerin mekanik özelliklerini artırmaktadır.

Nanoteknoloji, çevre ve enerji araştırmalarında artan küresel enerji talebinden ve dolayısı ile çevre üzerindeki etkisi, katma değerli ürünlerin üretilmesi için ham madde olarak yenilenebilir rezervlere ilgi göstermeye başlamıştır. Yenilenebilir biyokütle hammaddelerinden elde edilen plastikler ve kompozitler sentetik polimerleri değiştirmek ve fosil yakıtlara küresel bağımlılığı azaltmak için umut verici malzemeler olarak görülmektedir.

Yenilenebilir malzemeler arasında selüloz biyolojik bozunabilirlik, biyolojik uyumluluk ve yenilenebilirlik gibi çevre dostu özelliklerinden dolayı petrol esaslı polimerlerin yerini alması için en güçlü potansiyel aday olarak kabul edilir. Yüksek termal stabilite ve arzu edilen mekanik dayanım gibi üstün özellikleri sayesinde tekstil mühendisliği, gıda bilimi ve biyomedikal mühendisliği gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Buradan yola çıkarak günlük hayatta kullandığımız selülozun uygun çözücüler içerisinde çözünmesi ve daha sonra elektrospinlenmesi amaçlanmıştır.

Deneyisel çalışmanın ilk kısmında ana hammadde olan tuvalet kağıdının (selüloz) hidrojen bağlarını kırabilecek ve elektrospinlenmesini sağlayacak uygun bir çözücü araştırılmıştır. İlk olarak çözme işlemi gerçekleştirilmeden önce; selüloz, su+metanol ve DMAc ile aktive edilmiş ve %8'lik DMAc/LiCl içerisinde %2-3 arası konsantrasyonlarda çözme işlemi gerçekleştirilmişse de elde edilen çözeltinin viskozitesi çok yüksek kalmıştır. Electrospinning işlemi yüksek viskoziteden dolayı başarılı olamamıştır. Daha sonra ise çözeltinin ısıtılması denenmiş ;ama electrospinning işlemine başlayana kadar çözelti tekrardan oda sıcaklığına dönmüştür. İkinci ve üçüncü bir sistem olarak ise ısı tabancası ve infrared ısıtıcı kullanılmış ama cihazın sınırlarından dolayı istenilen sonucu vermemiştir.

Deneyisel çalışmanın ikinci kısmında ise çözücü TFA olarak değiştirilmiştir. %2-2,5 konsantrasyonlara sahip selüloz çözeltisi hazırlanmış ve viskozite ilk kısma göre daha düşük olmuştur. Bu sayede electrospinlenme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen fiberler SEM, FTIR ve XRD ile incelenmiştir. %2,5 tuvalet kağıdı, %2,5 uzun elyaf ve %2,5 kısa elyafdan fiberler elde edilmiştir. Elde edilen FTIR sonuçlarından cast film uzun süre dışarıda durduğundan içerisindeki TFA pikine işaret eden 1790 cm^{-1} 'lik bant görülmemiştir. Nanofiberlerin bir miktar havaya maruz kaldıktan sonraki FTIR analizi sonucunda, ester gruplarının hava nemi ile hidroizi ve aynı zamanda doğal buharlaşma yoluyla TFA tortusunun kısmen uzaklaştığı görülmüştür.

Daha uzun süreler havaya maruz kalındığında bu piklerin tamamen ortadan kaybolduğu görölmüşür.

XRD sonuçlarından tuvalet kağıdından üretilen nanofiber amorf bir durum sergilemiştir. Bu selüloz nanofiberin gerilme özelliklerinin geneleksel çözelti spinlenmesinden daha düşük olduğunu düşündürmektedir. Sonuç olarak elde edilen selüloz nanofiberin amorf özellikte olması ve TFA'dan komple arındırılabilir olması, hızlı biyodegrasyon için bir avantaj sağlayabilir ve selülozun biyo-uyumlu ve biyo-bozunabilir bir materyal olarak kullanılması amaçlanabilir.



PREPARATION OF NANOFIBERS FROM NATURAL CELLULOSE BY ELECTROSPINNING METHOD

SUMMARY

Nanotechnology involves the development of nanoscale materials with superior properties and performance in surface applications, electrical-computer technology, medical fields, aerospace-space research, biotechnology-agriculture and environment-energy industries. Because the nanofibers diameter is at the nanometer level, it increases the surface / volume ratio of the material and the mechanical properties of the fibers.

Nanotechnology has begun to show interest, in renewable reserves as a raw material for the creation of value-added products for the increasing global energy demand in environmental and energy research for the environmental ethics. Plastics and composites derived from renewable biomass raw materials are seen as promising materials for replacing synthetic polymers and reducing global dependence on fossil fuels.

Among renewable materials, cellulose is considered to be the strongest potential candidate for the recruitment of petroleum-based polymers due to environmental friendliness such as biodegradability, biocompatibility and renewability. Thanks to its superior properties such as high thermal stability and desirable mechanical strength, it is used in various fields such as textile engineering, food science and biomedical engineering. Cellulose is the most abundant natural organic chemical substance of the world produced by living organisms on earth and produces about 180 billion tons of cellulose per year. Among the most primitive plants, high organized trees, even in some animal sources, cellulose is present. Cellulose is regarded as an almost inexhaustible source of raw material, with an increase in demand for friendly biocompatible materials. While the chemical structure properties of the cellulose from different sources are similar to those of the building stone, there are significant differences between them physically (crystal structure, polymerization degree, etc.). From here we aim to, dissolve the cellulose that we use in our daily life, in suitable solvents and then electrospinning.

To demonstrate the operability of the electrospinning device and proving the gathering of the nanofibers, cellulose acetate solution is used. Cellulose acetate solution is dissolved in acetone/DMAc. Electrospinning process is done for the cellulose acetate solution and then for the characterization of the nanofibers, SEM is used. The average fiber diameter for cellulose acetate is 126.9 ± 12 nm.

In the first part of the experimental study, a suitable solvent is searched for the breaking down the hydrogen bonds of the toilet paper (cellulose) which is the main raw material we use in this study and then tried to electrospin the solution. Firstly, before the dissolving process is carried out; cellulose in DMAc/LiCl always requires a pre-activation process. The main purpose for activation process is to weaken the polymer chain interaction to get a relaxed conformation. There are two main methods

for cellulose activation process; high temperature activation and polar medium exchange activation. The high temperature activation method degrades cellulose notably by the effect of high temperature. Besides, polar medium exchange activation; without any degradation of cellulose, achieved better, faster and more reproducible dissolution. In our first part of study, we used polar medium activation. For the activation process before dissolution water x2 (45 min) + methanol x2 (45 min) + DMAc (45 min. + overnight) are used.

Activated cellulose with concentrations of 2-3% in DMAc / LiCl of 8% are prepared, but the viscosity of the obtained solution is very high for the electrospinning process. Electrospinning has not been made successfully due to high viscosity. Later, heating of the solution was tried, but until starting the electrospinning process, the solution returned to room temperature. As a second system, a heat gun was used but due to the limits of the electrospinning device, the heat gun also did not give the desired result. As the last system infrared heater was used, it was attached to the top of the electrospinning device. Although the temperature was set at 60°C, due to the limits of the electrospinning device, the infrared heater also did not give the desired result.

In the second part of the experimental work, the solvent was changed to TFA. Since TFA is volatile, it should be used immediately after opening the lid or it is starting to lose its effect. The cellulose solution with concentrations of 2-2.5% was prepared and the viscosity was lower than the first used solvent. Electrospinning was made successfully with this effect.

The obtained fibers were examined by SEM, FTIR and XRD. From the 2.5% toilet paper, 2.5% long fiber and 2.5% short fiber, nanofibers were obtained. When the solution concentration is above 2.5%, the solution becomes very viscous and takes bulk consistency. As a result of the different experiments, the concentration of optimum solution is determined as 2.5% for long fiber. At concentrations below 2.5%, no nanofibers were obtained. The optimum concentration for Short Fiber is 2.5%. Working with high concentrations results poor conductivity between nanofibers. When concentration is reduced, more nanofibres are obtained. The optimum concentration for toilet paper is 2.5%. As the concentration decreases, the diameters of the fibers obtained increase. The best and optimum working conditions for the toilet paper, long and short fibers are; 5 ml/hr for the flow rate, for the voltage 25-27 kV, for the distance between needle and the collector is around 12 cm and the relative humidity is Rh 60 %.

As a result of the obtained FTIR, most of the cellulosic peaks were seen in FTIR analysis, as toilet paper consisted of pure cellulose. Before the FTIR analysis the cast film was exposed to air for a long time and the band of 1790 cm^{-1} indicating the TFA peak was not observed. After exposure of the nanofibers to air, FTIR analysis showed that the ester groups were partially removed from the TFA trough by hydration with air humidity and, at the same time, natural evaporation. It has been seen that these peaks disappear completely when exposed to air for longer periods. In nanofibers, the peak at 1426 cm^{-1} , known as crystallinity peak, disappeared, indicating that the structure has a amorphous phase. FT-IR results showed an almost complete removal of the TFA by the exposure of air; thus, contact with or consumption for humans is safe. Therefore, the idea of an application in materials such as food industry can be reasonable.

From the results of XRD, the nanofibers produced from the toilet paper exhibited an amorphous state. This cellulose suggests that the tensile properties of the nanofiber are lower than that of the conventional solution spinning. The resulting cellulose nanofiber, which has amorphous properties and can be completely purified from

TFA, cellulose may provide an advantage for rapid biodegradation and may be intended to be used as a biocompatible and biodegradable material.



1.GİRİŞ VE AMAÇ

Modern yaşam tarzlarının son otuz yıldaki gelişimiyle birlikte beyaz kirlilik olarak adlandırılan plastik atıklar kademeli olarak arttı ve önemli bir sorun haline geldi. Plastik atık, normal olarak toprak doldurma, yanma ve geri dönüşüm gibi geleneksel çözümler ile ortadan kaldırılmaya çalışılmaktadır. Bununla birlikte, bu yöntemler ekolojik sistemde ikincil bir kirliliğe neden olmaktadır. Sera gazı emisyonlarının kontrolü ve özellikle karbondioksit'in iklim değişikliğine verdiği büyük zarar nedeniyle biyolojik olarak bozunabilir polimerler, özellikle de doğal polimerlere ilgi büyüktür [1].

Artan küresel enerji talebi ve dolayısıyla çevre üzerindeki etkisi, katma değerli ürünlerin üretilmesi için ham madde olarak yenilenebilir rezervlere ilgi göstermeye başlamıştır. Yenilenebilir biyokütle hammaddelerinden elde edilen plastikler ve kompozitler sentetik polimerleri değiştirmek ve fosil yakıtlara küresel bağımlılığı azaltmak için umut verici malzemeler olarak görülüyor [2].

Yenilenebilir malzemeler arasında selüloz, biyolojik bozunabilirlik, biyolojik uyumluluk ve yenilenebilirlik gibi çevre dostu özelliklerinden dolayı petrol esaslı polimerlerin yerini alması için en güçlü potansiyel aday olarak kabul edilir. Yüksek termal stabilite ve arzu edilen mekanik dayanım gibi üstün özellikleri de araştırmacılar tarafından ilgi çekicidir. Selüloz uygulamaları, tekstil mühendisliği, gıda bilimi ve biyomedikal mühendisliği gibi çeşitli alanlarda büyük ilgi gördüğü gibi biyoyakıtlar için uygun bir besleme hammaddesi olarak da düşünülmüştür [3].

Bu çalışmada günlük hayatta kullanılan selüloz tabanlı hammaddelerin molekül içi ve moleküller arası güçlü hidrojen bağları ve yüksek kristallliği sebebiyle doğrudan yaygın çözücüler içerisinde çözünmemesi nedeniyle, doğru çözücü seçimi ile çözeltiye alınması ve elektrospinning yöntemi ile spinlenmesi amaçlanmıştır. Elde edilen selüloz nanoliflerin düzenli morfolojide ve minimum fiber çapında üretilmesi için farklı çözelti değişkenleri ve proses şartları incelenmiştir. Selüloz nanoliflerin karakterizasyonu SEM, FTIR ve XRD teknikleri ile

yapılmıştır. Günlük hayatta kullanılan kağıt hammaddelerinden atık haline geldikten sonra, tekrardan değerlendirilerek selülozik nanolifler elde edilmesi ile sera gazı emisyonları azaltılabilir ve nanoteknoloji alanında selülozik atıklar değerlendirilebilir.

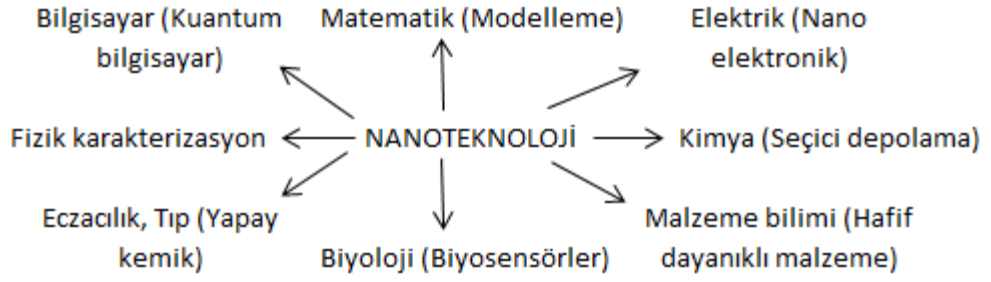
1.1 Nanoteknoloji

Nanoteknoloji maddenin atomik, moleküler ve süper ölçekte manipüle edilmesidir. Nanoteknolojideki nano kelimesi Yunancada cüce anlamına gelen “Nanos” kelimesinden gelmektedir. 1959’da Richard Feynman “There’s plenty of room at the bottom” (Aşağıda daha çok yer var) adlı konuşmasında atomun doğrudan manipüle edilmesi ile sentez imkanını tarif etti. İlk nanoteknoloji terimi 1974 yılında Tokyo Üniversitesinde Norio Taniguchi tarafından kullanılmıştır.

1 nanometre 1 metrenin milyarda biridir; bir insan saçının çapından 100,000 kat daha küçüktür. Atomik boyutları anlatmak için yaygın olarak kullanılan terim 10 Angstrom (Å) olup 1 nm’e eşittir. Nanoteknoloji geniş bir kullanım alanına sahiptir; araştırmaların büyük çoğunluğu biyoloji, mühendislik disiplinleri ve uzay uygulamalarına yoğunlaşmıştır [4].

1.2 Nanoteknolojinin Kullanım Alanları

Nano ölçek malzemelerin üstün fiziksel özellikleri vardır; bunlar da; bilişim-iletişim, elektronik, biyoteknoloji, tıp, tekstil, farmakoloji, savunma, makine ve inşaat sanayileri gibi çeşitli alanlarda kullanılarak devrim niteliğinde yeni ürünler elde edilmektedir. Nanoteknolojinin kullanım alanları şekil 1.1’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.1: Nanoteknoloji kullanım alanları.

1.2.1 Yüzey uygulamalarında nanoteknoloji

Malzemelerin “yüzey özellikleri” yani sürtünme, yapışma, hidrofobik ya da hidrofilik özelliklerinin kontrollü ve akıllı bir şekilde kullanımını sağlayan teknoloji nanoteknolojidir. Malzemelerin yüzey özellikleri kullanılarak çok sayıda farklı malzeme üretilmiştir. Bunlara örnek olarak hidrofobik (suyu sevmeyen) özelliğinden dolayı silecek gerektirmeyen otomobil camları, buğulanmayan aynalar, kendi kendini temizleyen bina dış cepheleri, deniz canlılarının yapışmadığı gemi dış yüzey boyaları akıllı yüzey uygulamalarından bazılarıdır. Süperhidrofobik yüzeylerin otomotiv sektöründe kullanımı şekil 1.2’ de görülmektedir [5].



Şekil 1.2: Süperhidrofobik yüzeylerin otomotiv camlarındaki uygulaması, buğulanmayan camlar.

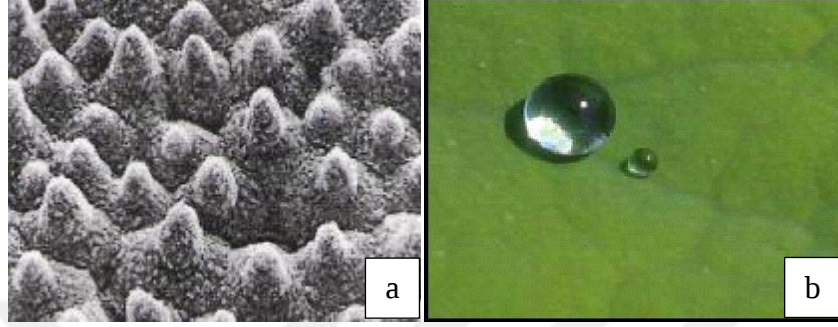
Koruyucu kaplama teknolojisi malzeme yüzeylerinin; sürtünme,korozyon ve paslanma sebebiyle deforme olmaması için geliştirilen yöntemlerden biridir. En yaygın olarak kullanımı UV soğurucuların kullanıldığı güneşliklerdir. Nano malzemelerin endüstriyel alanlarda uygulamaları çizelge 1.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 1.1: Nano malzemelerin geleneksel endüstrilerdeki uygulamaları [4].

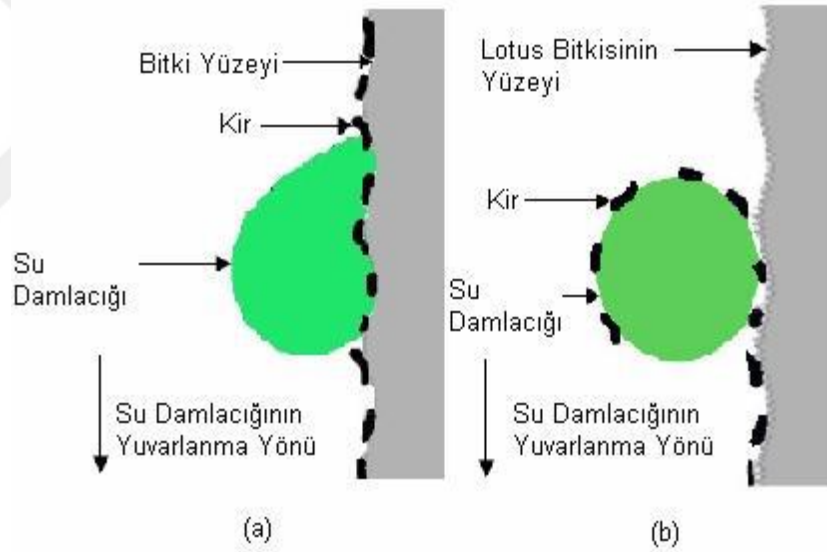
	Nanoteknoloji Katma Değeri	Nano Ürünler
Plastik Endüstrisi	-Nanoparçacık, yüzey modifikasyonu, dispersiyon teknolojisi	→Termal yalıtım, anti UV,anti bakteriyel, solmayan plastikler
Sentetik Elyaf Endüstrisi	-Nanofonksiyon formülasyon teknolojisi	→ Yüksek mukavemetli, anti bakteriyel, aşınma azaltıcı, iletken, gaz geçirgenliği düşük, çevreye duyarlı
Kaplama Endüstrisi	-Nanogözenekli yapı teknolojisi	→Aşınma dayanımlı, anti bakteriyel, UV dayanımlı, yüksek ısıda kararlı, alev geciktirici ve yüksek ısıda iletkenlik özellikli
Yapı Endüstrisi	-Nano-arayüz muamele teknolojisi	→Kendini temizleyen, ısı izolasyonlu, anti-sis malzemeler
Kağıt Endüstrisi	-Kendinden düzenlemeli proses	→Gıda koruyucu, yüksek kaliteli baskı,yüksek mekanik özellikli filmler
Metal Endüstrisi	-Nanoparçacık kaplı katmanlar	→Özel amaçlar için tasarlanmış metaller
Kimya Endüstrisi	-Nanokimyasal reaksiyon mekanizma kontrol teknolojisi	→Nanokatalizörler,yüksek ısısal iletkenlik yüzey kaplamalar,sensörler

Nanoteknolojinin tekstildeki uygulamasına örnek verecek olursak, kumaşın su iticiliği özelliği geliştirilerek su ve kir tutmayan kumaşlar geliştirilmektedir. Mekanizma olarak doğada bulunan lotus çiçeği (Nilüfer) dikkate alınmıştır. Bu

çiçeğin yapraklarındaki nano boyuttaki pürüzlülük sayesinde üzerinde kir, su yağ gibi malzemeleri tutmaz; bundan dolayı bilim adamları nanoboyutta malzemelerin yüzeylerinde pürüzlülük oluşturarak kendi kendini temizleyen kumaşlar geliştirmişlerdir. Lotus yaprağının yüzey yapısı şekil 1.3’de, süperhidrofobik bir yüzeyden kayan su damlacığı ise şekilde 1.4’de gösterilmiştir.



Şekil 1.3: a) Lotus yaprağın yüzey yapısı , b) Lotus efekti.



Şekil 1.4:Süperhidrofobik bir yüzeyden kayan su damlacığı [6].

1.2.2 Elektrik ve bilgisayar teknolojisi

Nano boyutta ortaya çıkan malzeme özellikleri ile çok küçük hacimlere bilgi depolama ve işleme konularına ağırlık verilmiştir. Bu sayede kuantum bilgisayarları geliştirilmiştir ve kıyaslanamayacak kadar yüksek işlem gücüne sahip Pentium bilgisayar geliştirilmektedir. Güneş pilleri, nanotransistörler, led ve oled ekranlar elektrik alanında nanoteknolojiye örnektir.

1.2.3 Medikal alanda nanoteknoloji

Nanoteknoloji canlı sistemine moleküler seviyede müdahale etmemize olanak sağlamaktadır. İlaç salınımı yapan kapsüller, kanın pıhtılaşmasını engelleyen nanostentler, yaşayan organizma ile iletişime geçebilecek araçlar üretilmesi, kuantum nanoparçacıkların kullanılması ile kanserli hücrenin tespitinin yapılması potansiyel nanoteknoloji uygulamalarından bazılarıdır [5].

1.2.4 Havacılık ve uzay araştırmaları

Havacılık ve uzay araçları çok maliyetli teknolojilerdir ve bu maliyeti en çok etkileyen faktörlerden biri ise malzemelerin ağırlığıdır. Nanoteknoloji bu malzemelerin ağırlığını önemli ölçüde düşürebilmektedir. Çekme direnci çelikten kat ve kat yüksek olan nanotüpler sayesinde uzun yapılar inşa edilebilmektedir; bu da fırlatma maliyetini düşürmektedir.

1.2.5 Çevre ve enerji

Fosil yakıt endüstrisinde, nanokompozitlerin kullanılması ile verimliliği artırma potansiyeli vardır. Bitkisel yağların biyo-yakıtlara dönüştürülmesinde ihtiyaç duyulacak nano katalizörlerin geliştirilmesi enerji alanında yapılan çalışmalara örnek verilebilir. Yenilenebilir enerji kaynağı olarak görülen güneş enerjisinden yararlanan güneş pilleri maalesef hala yüksek maliyete sahip bir teknolojidir. Üzerine düşen güneş ışığını elektrik akımına dönüştüren yarı-iletken (silikon) hücrelerin enerji dönüşüm verimi yüksek olmasına rağmen, üretim maliyetleri oldukça yüksek olduğundan dolayı güneş pillerinden yeterince yararlanılamamaktadır [7].

1.2.6 Biyoteknoloji ve tarım

Yeni ilaçlar, gübreler, daha besleyici ve hastalık direnci yüksek bitkiler veya hayvanlar nanoteknolojinin araştırma konularındandır. Akışkanların nano düzeydeki özelliklerine bağlı olarak hastalıkların teşhisi, DNA manipülasyonu ve işlenmesi, vücuda alınan sıvı ve gıda maddelerinin izlenmesi gelecekte mümkün olacak nanoteknoloji uygulama alanlarından birkaç tanesidir.

1.2.7 Savunma teknolojisi

Geliştirilmiş asker üniformaları (kurşun geçirmez yelekler vb.) daha iyi silah sistemleri, geliştirilmiş elektronik savaş kapasitesi bu alanlara örnektir [8].

1.2.8 Nanoteknolojinin dünyadaki durumu

Aşağıdaki şirketler nanoteknolojide öncü şirketlerden bazılarıdır.

IBM: STM (Scanning Tunneling Microscope) ve AFM (Atomic Force Microscope) keşfetmiştir. Hali hazırda karbon nanotüp transistörler, manyetik kayıt sistemleri, nano yapıli saklama cihazları ile ilgili çalışmalarını sürdürmektedir.

General Motors: Kompozit malzemeler içeren kamyonetlerini piyasaya sunmuştur. Yakıt hücreleri, algılayıcılar ve seramik motorlar üzerinde çalışmalar yapmaktadır.

Nanophase Technologies Corporation: Toz halde seramik ve metalik malzemeleri içeren nanokristal malzemeler üretmektedir; aynı zamanda nanogüneş kremi ile ismini duyurmuştur.

Nano-Tex: Dayanıklı, leke ve koku barındırmayan kumaşlar üretmektedir.

Nanoteknoloji konusunda en çok araştırmayı yapan ülkeler Amerika Birleşik Devletleri, Almanya ve Fransa olarak sıralanmaktadır. Ancak son on yılda Uzakdoğu ülkeleri bu konuda araştırmalarını oldukça artırmışlardır [4].

1.3 Nanofiber

Kalınlığı bir mikrometre veya altındaki fiberlere nanofiber denir. Nanofiberler birim hacimde geniş yüzey alanlarına sahiptirler.

1.3.1 Nanofiber üretim yöntemleri

Son yıllarda polimerik mikro ve nano fiberler elde etmek için birçok farklı üretim teknikleri kullanılmıştır. Elektrostatik kuvvet uygulanmadan üretilen nanofiberler aşağıda belirtilmiştir. Bunlar; kendiliğinden tutunma (self assembly), faz ayrımı (phase separation), kalıp sentez (template synthesis), çift bileşenli ekstrüzyon (bicomponent), çekme (drawing), eriyik üfleme (meltblown), eğirmeli bağlama (spunbond) ve kuvvetle döndürme yöntemi'dir (forcespinning).

1.3.1.1 Kendiliğinden tutunma

Nano ölçekli lifler küçük molekülleri kullanarak bloklar inşa eder. Küçük moleküller kendi aralarında eşmerkezli olacak şekilde bağ oluştururlar. Daha sonra bunlar birleşerek nanofiberleri oluşturur. Moleküller arası kuvvetler kendiliğinden tutunmanın ana mekanizmasıdır. Moleküller arası kuvvetler en küçük birimi bir araya getirir ve en küçük moleküller makromolekül nanofiberin şeklini belirler.

1.3.1.2 Faz ayrımı

5 ana basamaktan oluşur. Şekil 1.5’de faz ayrımı yönteminin şematiksel olarak gösterimi mevcuttur.

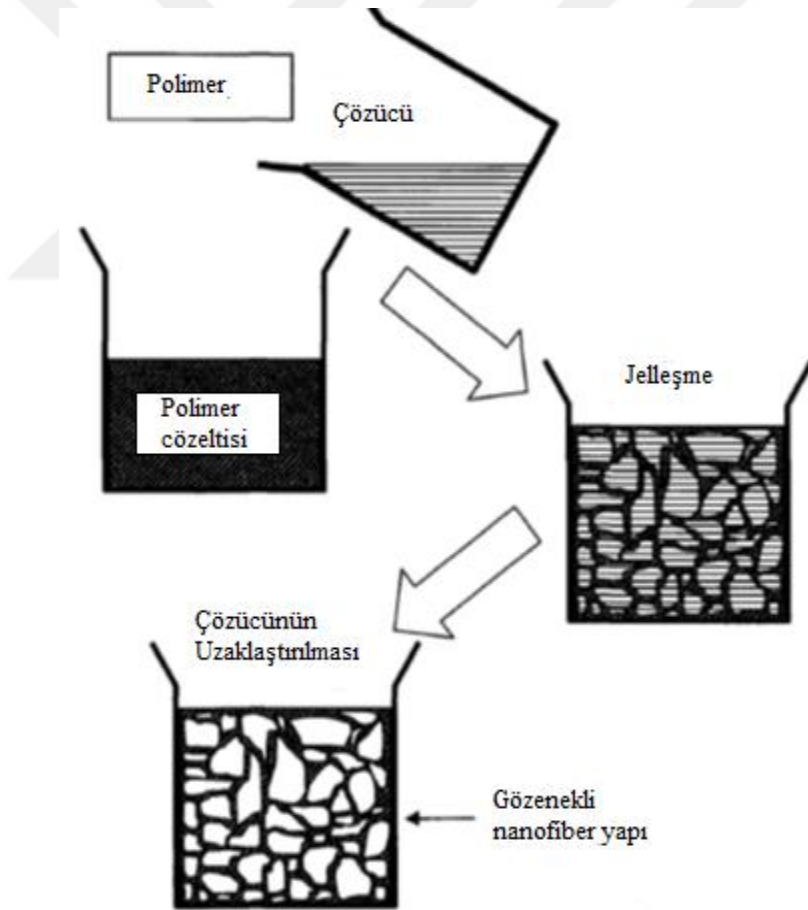
i)Polimerin çözünmesi: Uygun bir çözücünde polimer çözülecektir.

ii)Jelleşme: Jel oluşumu için, uygun kimyasallar teflon şişenin içine ilave edilir ve buzdolabında muhafaza edilir.

iii)Çözücü Ekstraksiyonu: Teflonun içerisindeki jel, çözücünün uzaklaşması için distile suyun içerisine konur ve 2 gün boyunca günde 3 kez distile su değiştirilir.

iv)Dondurma: Jel sudan çıkartılır ve filtre kâğıdından süzülür. Daha sonra dondurucuda -18°C ’ de 2 saat süre ile dondurulur.

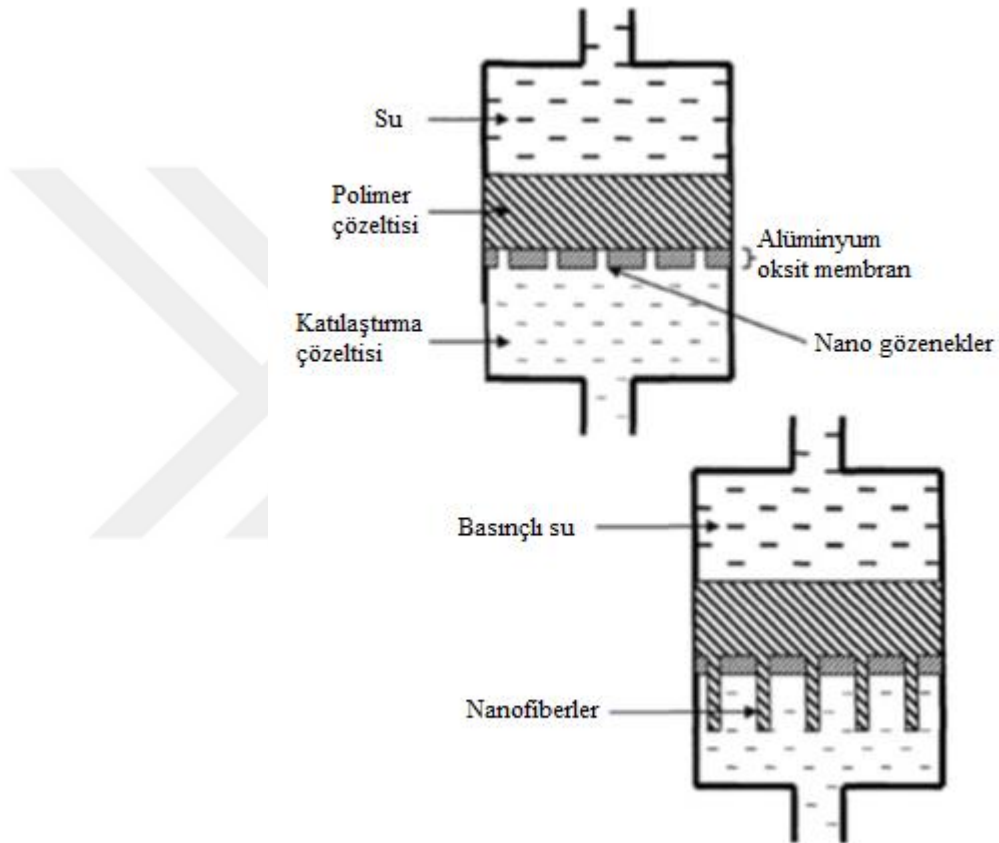
v)Kurutma: Donmuş jel soğuk kurutma kanallarında -55°C ’de 1 hafta boyunca bekletilir [9].



Şekil 1.5: Faz ayrımı yönteminin şematiksel gösterimi.

1.3.1.3 Kalıp sentezi

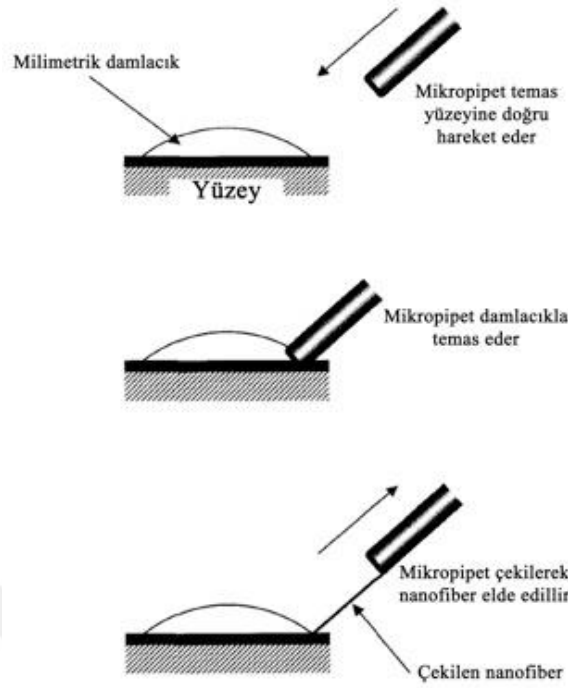
Nanofiber üretmek için nano ölçekli gözeneklere sahip metal oksit bir kalıp kullanılır. Şekil 1.6’da görüldüğü gibi polimer çözeltisi nano ölçekli gözeneklere sahip bir kalıp içerisine yerleştirilir ve su basıncının yardımı ile kalıbın içerisindeki gözenekli yapıdan çözeltinin akması sağlanır. Katılaştırma çözeltisi ile bir araya gelen polimer çözeltisi, nanofiberleri oluşturur. Oluşan nanofiberlerin çapını kullanılan kalıbın gözenek boyutları belirler [10].



Şekil 1.6: Kalıp sentezi yöntemi ile nanofiber üretimi.

1.3.1.4 Çekme

Polimer uygun bir çözücü ile çözülür ve yüzeyde polimer damlacığı oluşturulur. Birkaç mikrometre çapındaki mikropipet bir mikro manipülatör yardımı ile polimer damlacığına batırılır. Mikropipet damlacıktan 10^{-4} m/s hız ile çekilir ve fiberler yüzeyde toplanır. Bu işlem aynı damlacık için birkaç kez tekrarlanır, yüzeydeki buharlaşmadan dolayı damlacığın viskozitesi artar. Şekil 1.7’de çekme yöntemi gösterilmiştir.



Şekil 1.7: Çekme Yöntemi.

1.3.1.5 Eriyik püskürtme (meltblown)

Polimer çözücüsü gerektirmediği için diğer nanofiber üretim tekniklerine göre daha ekonomiktir. İlk olarak polimerik yapı eriyik hale getirilmekte daha sonra filtrasyondan geçerek bir pompa yardımı ile fiber çekim başlığına gelmektedir. Başlıktan çıkan erimiş polimer doğrudan sıcak havaya maruz kalır, bir yandan da dışarıdan üflenene soğuk havaya maruz kalır ve polimer katılaşarak nanofiberler elde edilir [11].

Bu yöneme benzeyen ama uygulanan havanın sıcaklığı ve hızının farklılık gösterdiği eğirmeli bağlama metodu (spunbond) da nanofiber üretiminde kullanılır. Eğirmeli bağlama yönteminde inceltme kuvveti uygulamak için ortam sıcaklığına yakın, daha küçük hacimde bir hava kullanılır ve bu kuvvet polimer soğutulduktan ve sertleştikten sonra başlığın ucundan belirli bir mesafeden uygulanır. Bundan dolayı eriyik püskürtme yöntemine göre daha kalın lifler elde edilmektedir.

1.3.1.6 Çift bileşenli (bicomponent) ekstrüzyon

Aynı polimerin içinde bulunan iki farklı bileşenin ayrı başlıklardan çıkması olarak tanımlanabilir. Nanofiberler bicomponent yani iki bileşenli fiberlerin ayrılması ile üretilir. Çift bileşenli fiberler yüksek hava ya da su püskürtme yardımı ile bölünürler.

Fiberler kesit yapılarına göre sınıflandırılır. Bunlar; yan-yan (side by side), kabuk öz (steath core), denizde adacık (island in the sea), dış merkezli (exantric) ve dilimli pasta (segmented pie)'dır [12].

1.3.1.7 Kuvvetle döndürme yöntemi (forcespinning)

Elektrospinningde kullanılan elektrik kuvveti, santrifüj kuvveti ile yer değiştirir. İşlem, elyaf oluşturan bir malzemenin ısıtılmış bir yapıda ısıtılmasını ve ısıtılmış yapıyı (en az bir meme ile) çok yüksek bir hızda döndürerek malzemenin nanofiberlerini ekstrüze edilir.

Çizelge 1.2'de nanofiber üretim yöntemlerinin karşılaştırılması, Çizelge 1.3'de ise avantajları ve dezavantajları mevcuttur.

Çizelge 1.2 : Nanofiber üretim tekniklerinin karşılaştırılması.

Üretim Tekniği	Üretim Tipi	Ortalama Fiber Çapı (nm)	Tekrarlanabilirlik	Fiber boyutları üzerinde kontrol
Çekme	Laboratuvar	2-1000	Evet	Hayır
Şablon Sentez	Laboratuvar	~100	Evet	Evet
Faz Ayrımı	Laboratuvar	50-500	Evet	Hayır
Kendiliğinden tutunma	Laboratuvar	7-100	Evet	Hayır
Eriyik Püskürtme	Endüstriyel	>250	Evet	Evet
Çift Bileşenli Ekstrüksiyon	Endüstriyel	>500	Evet	Evet
Kuvvetle Döndürme	Endüstriyel	>200	Evet	Evet
Elektrospinning	Endüstriyel	50-500	Evet	Evet

Çizelge 1.3 : Nanofiber üretim tekniklerinin avantajları ve dezavantajları.

Üretim Tekniği	Avantajlar	Dezavantajlar
Çekme	Basit bir proses	Sürekli değildir ve az üretim
Şablon Sentez	Farklı şablonlar kullanılarak fiber çapları değiştirilebilir	Karışık bir proses
Faz Ayrımı	Basit ekipmanlar gereklidir	Sadece belirli polimerler kullanılır
Kendiliğinden Tutunma	Küçük fiber üretmek için iyi	Kompleks bir proses
Eriyik Püskürtme	Uzun ve sürekli lifler, yüksek verimlilik	Polimer sınırlamaları, polimerlerin termal bozunum dereceleri
Çift Bileşenli Ekstrüzyon	Fiber boyutları üzerinde kontrol	Pahalı üretim teknikleri
Kuvvetle Döndürme	Yüksek voltaj yok, çevre dostu	Zaman zaman yüksek sıcaklık şartı aranır, yüksek korozyon
Elektrospinning	Uzun ve sürekli fiberler	Yüksek voltaj- jet kararsızlığı

1.4 Elektrospinning

Elektrospinning yüksek bir elektrik alan uygulanarak kontrollü elyaf inceliği ve morfolojisine sahip polimerik nanofiberlerin üretimi için uygun maliyetli ve çok yönlü bir tekniktir. Elektrospinning ile nanolif elde edilmesi, elektrik alanından kaynaklanan elektrostatik kuvvet ile polimer çözeltisinin yükleri arasındaki Coulomb kuvveti, yüzey gerilimi ve viskoelastik kuvvetlerin yenilmesidir. 1934 yılında Formhals, elektrostatik kuvvetler kullanılarak polimerlerden lif üretilmesi işleminin

patentini almıştır ve bu yöntem electrospinning olarak tanımlanmıştır (US Patent, 1-975-504). O zamanlar bu yöntem daha çok elektrospraying olarak biliniyordu. Yaklaşık 70 yıl sonra ise bu tekniğin gerçek değeri keşfedilmiştir.

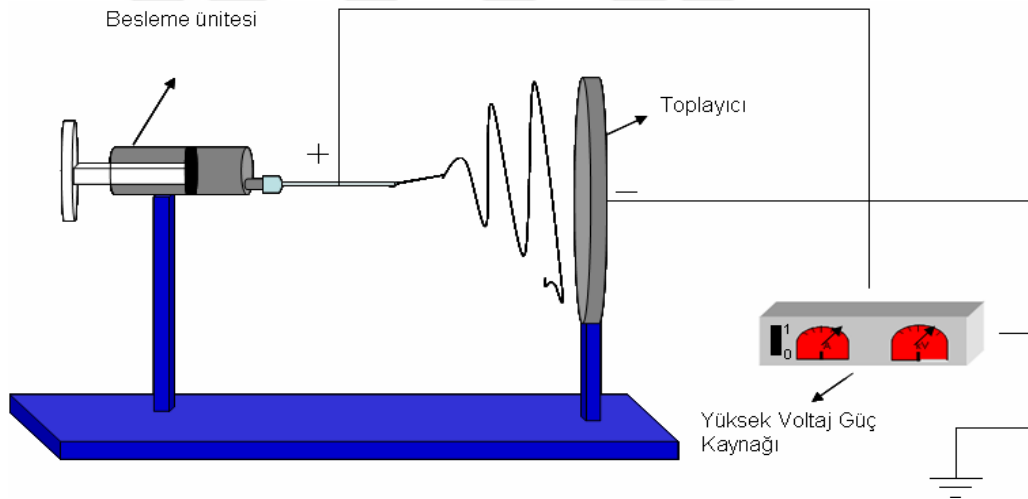
1.4.1 Elektrosinning düzeneği

Elektrosinning sistemi 3 ana parçadan oluşmuştur. Bunlar şekil 1.8’de belirtilmiştir.

1.Yüksek güç kaynağı; elektrik alan oluşturmak için. 5-35 kV arasında doğru akım (DC) gerilimi kullanılmaktadır. Çok yaygın olmasa da alternatif akım da bu amaçla kullanılabilir.

2.Besleme Ünitesi; şırınga- iğne (pompa yardımı ile).Polimer çözeltisi şırınganın içerisinde bulunur, polimer çözeltisinin akış debisini kontrol etmek için pompa kullanılır.

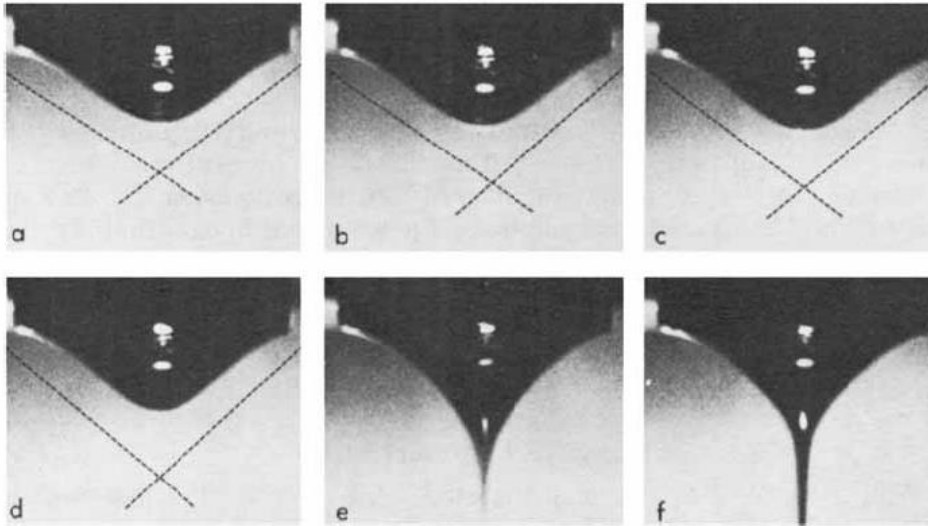
3.Toplayıcı; döner silindir-iletken plaka, genellikle alüminyum folyo ile toplayıcının etrafına sarılır.



Şekil 1.8: Basit bir elektrosinning düzeneği.

Uygun bir çözücüde çözünen polimer çözelti haline getirilir ve besleme ünitesinde bulunan şırınganın içine yerleştirilir. Elektrosinning prosesi yüksek voltaj kullanarak iğnenin ucundaki polimer çözeltisi ile toplayıcı plaka arasında bir elektrik alanı oluşturur. Gerilim kaynağının bir elektrotu çözeltiliye diğeri ise toplayıcıya bağlanır, bu da aralarında elektrostatik kuvvet oluşmasına neden olur. İğnenin ucunda asılı halde duran polimer çözeltisi küresel bir biçimde durmaktadır. Yüzey gerilimi elektrostatik kuvvetinden büyük olduğu sürece polimer damlası küresel biçimde kalır. Ta ki yüzey gerilimi ve elektrostatik kuvvet eşik değerine ulaşır ve bu

iki kuvvet birbirine eşit oluncaya kadar, bu noktada damlacık koni biçimini almaya başlar. Voltaj yükseldikçe elektrostatik kuvvet, yüzey geriliminin tersinde bir kuvvet uygular; bu da şırınganın ucundaki polimer çözeltisi damlacığının küresel şeklinden koni şeklini almasını sağlar. Bu oluşan koni yapısına Taylor konisi denir. Elektrostatik kuvvet polimer çözeltisi damlacığının yüzey gerilimini aştığında, fiber oluşumu için polimer jeti (şarjlı, sürekli bir çözelti jeti) oluşur. Polimer jeti iğnenin ucundan fışkırır ve toplayıcıya doğru hareket etmeye başlar. Şekil 1.9’da polimer çözeltisi damlacığının yarı küresel bir damladan (a), Taylor konisine geçiş (b,c) ve Taylor konisi (d) en son olarak da polimer çözeltisinin Taylor konisinden jet halinde çıkışı gösterilmiştir. Polimer jeti topraklanmış toplayıcısına doğru hareket ederken uzamaya ve incelmeye başlar; bu sırada çözücüsü de buharlaşmaya başlar. Topraklanmış toplayıcının üzerinde rastgele yönlendirilmiş katı nanofiberlerden oluşmuş dokunmamış bir mat oluşur.



Şekil 1.9: Artan Elektrostatik kuvvet altında polimer damlacığının Taylor konisine daha sonra ise jet oluşumuna şekil değiştirmesi.

Polimerik jet bir süre kararlı şekilde hareket eder, daha sonra jette bir kararsızlık hali baş göstermeye başlar. Üç farklı kararsızlık hali vardır, bunlar kullanılan polimer çözeltisi, sistem parametreleri ya da çözücünün özelliklerine göre bağlı olarak kendilerini gösterebilir. Bu kararsızlık halleri; Rayleigh kararsızlığı, Eksenel simetrik alan akımlanması ve Whipping kararsızlığıdır [13].

Whipping kararsızlığının başlıca nedeni, jette merkezden radyal bir şekilde tork oluşmasıdır. Bunun nedeni jet üzerindeki yüklerin birbirlerini itmesi ve bir arada

olamamalarıdır; bunlar da jet plakaya yaklaştığında ana jetten ayrılan küçük jetler oluşmasına neden olmaktadır.

1.4.2 Elektrospinning parametreleri

Nanofiberlerin çapı, düzgünlüğü gibi morfolojisine etki eden üç temel parametre vardır. Çizelge 1.4’de özetlenen bu parametreler şunlardır:

1. Çözelti Özellikleri,
2. Proses Değişkenleri,
3. Çevre koşulları.

Çizelge 1.4: Elektrospinning yöntemine etki eden parametreler.

Çözelti Özellikleri	Viskozite Polimer konsantrasyonu Polimerin moleküler ağırlığı Elektrik iletkenliği Çözücünün dielektrik sabiti Yüzey gerilimi
Proses Değişkenleri	Uygulanan Voltaj Şırınga ve toplayıcı arası mesafe Çözelti besleme hızı İğne çapı Çözelti sıcaklığı
Çevre Koşulları	Sıcaklık Nem Basınç

1.4.2.1 Çözelti özellikleri

Elektrospinning işleminde kullanılan çözeltinin özellikleri fiber morfolojisini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu özellikler, konsantrasyon, yüzey gerilimi, viskozite, çözelti iletkenliği ve çözeltinin dielektrik sabiti olarak belirtilebilir.

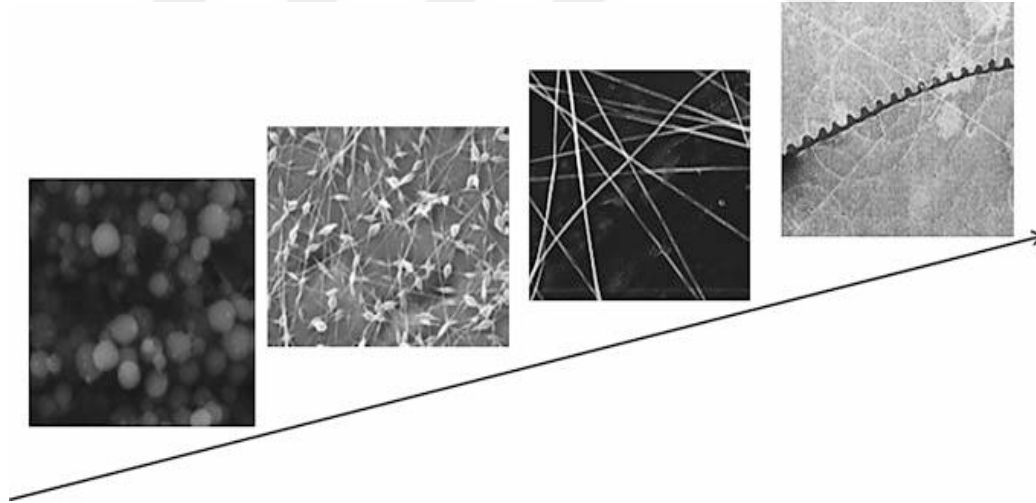
Elektrospinning işlemi için tercih edilen çözücüler, polimerlerinde tamamen çözünür olmalıdırlar. İkinci olarak, çözücü orta derecede kaynama noktasına sahip olmalıdır. Kaynama noktası, bir çözücünün uçuculuğu hakkında bir fikir verir. Genel olarak uçucu olan çözücüler, yüksek buharlaşma hızlarından dolayı iğneden toplayıcıya doğru olan uçuşları sırasında çözücünün nanofiberlerden kolay buharlaşmasına imkan sağlar. Yüksek derecede uçucu çözücüler çoğunlukla tercih edilmez; çünkü düşük kaynama noktaları ve yüksek buharlaşma oranlarından dolayı, iğnenin ucunda jetin kurummasına neden olurlar ve iğnenin ucunu bloke ederek elektrospinning

işleminin yapılmasını engellerler. Benzer şekilde, daha az uçucu çözücüler de, yüksek kaynama noktalarından dolayı nanofiberin uçuşu sırasında kurummasını önlediğinden ve çözücü içeren nanofiberlerin toplayıcı üzerinde birikmesi, boncuklu nanofiberlerin oluşumuna neden olacağından tercih edilmez.

1.4.2.1.1 Çözelti konsantrasyonu

Çözelti konsantrasyonunda 4 tane kritik adım vardır. Bunlar düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona aşağıda belirtilmiştir. Şekil 1.10'da konsantrasyon artıkça fiber yapılarındaki değişim görülmektedir.

1. Eğer konsantrasyon çok düşük ise, mikro (nano)-partiküller elde edilecektir. Düşük viskozite yüksek yüzey geriliminden dolayı elektrospinning yerine elektropüskürtme olacaktır [14].
2. Konsantrasyon artıkça, boncuklu ve fiber yapı karışık bir şekilde elde edilecektir [15].
3. Uygun bir konsantrasyonda pürüzsüz fiberler elde edilir [16].
4. Eğer konsantrasyon çok yüksek ise helezon şeklinde mikroribonlar gözlemlenecektir.



Şekil 1.10: Düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona doğru SEM görüntüleri [17].

1.4.2.1.2 Molekül ağırlığı ve viskozite

Polimerin molekül ağırlığı nanofiber morfolojisinde önemli bir etkiye sahiptir. Molekül ağırlığı çözeltideki polimer zincirlerinin birbirini ile bağlanmasını ifade eder yani viskozitesini yansıtır. Konsantrasyon sabit tutulduğunda, polimerin moleküler

ağırlığı azaltıldığında boncuklu bir yapının oluştuğu gözlenmiştir. Molekül ağırlığı artırıldığında daha pürüzsüz fiberler oluşturulacaktır [18].

Çözelti viskozitesi lif morfolojisinin belirlenmesinde kritik anahtardır. Kesintisiz ve pürüzsüz liflerin çok düşük viskozitede yerçekimi etkisi ile iğne ucundan damlamasına, çok yüksek viskozite ise iğne ucunun tıkanmasına ve üretimin engellenmesine sebep olmaktadır. Başka bir deyişle, elektrospinning için uygun viskozite şartı vardır. Viskozite, polimer konsantrasyonu ve polimerik molekül ağırlığının birbiriyle ilişkili olduğunu unutmamak önemlidir. Düşük viskoziteli çözelti için yüzey gerilimi hakim faktördür ve sadece boncuklar veya boncuklu lif oluşur. Çözelti uygun viskoziteye sahipse, sürekli elyaf elde edilebilir. Yüksek viskoziteye sahip çözeltiler, daha kalın fiberlerin oluşmasına neden olurlar. Polimerin molekül ağırlığı çözeltinin viskozitesini belirlemektedir. Düşük molekül ağırlığına sahip polimerler daha az viskoz olurlar, bu da boncuklu bir lif yapısı oluşturmalarına neden olur.

1.4.2.1.3 Yüzey gerilimi

Yüzey gerilimi önemli başka bir parametredir. Çözeltinin yüzey gerilimini aşacak kadar elektrostatik kuvvet uygulanmalıdır. Eğer yüzey gerilimi yüksek olursa nanofiberlerde boncuksu yapılar gözlenir. Konsantrasyon sabit olarak çözeltinin yüzey gerilimini azaltarak, boncuklu lifler pürüzsüz liflere dönüştürülebilir.

1.4.2.1.4 Çözelti iletkenliği

Çözeltinin elektrik iletkenliği elektrospinning yönteminde spinlenebilme kabiliyetini açıklar. Elektrik iletkenliği çözeltinin elektrik akımı taşıyabilme özelliğidir. Çözelti iletkenliği esas olarak polimer türü, çözücü sınıflandırması ve tuz ile belirlenir. Çözeltinin iletkenliği, çözeltiye uygun bir tuz ilave edilerek kontrol edilebilir. Tuzun eklenmesi elektrospinning işlemini iki şekilde etkiler: (i) polimer çözeltisindeki iyon sayısını artırır, bu da sıvının yüzey yük yoğunluğunun ve uygulanan elektrik alanının ürettiği elektrostatik kuvvetin artmasına neden olur. ii) polimer çözeltisinin iletkenliğini artırır, bu da sıvının yüzeyi boyunca teğetsel elektrik alanda azalmaya neden olur. Bununla birlikte, bu teğetsel elektrik alanı, çözeltinin iletkenliğindeki artışla birlikte yoğun bir şekilde azaldığında, akışkanın yüzeyindeki elektrostatik kuvvet azalır ve bu da Taylor konisinin oluşumunu olumsuz yönde etkiler. Genellikle, doğal polimerler genelde polielektrolitiktirler ve iyonlar polimer jetinin

yük taşıma kabiliyetini artırır, elektrik alanı altında daha yüksek gerilime maruz kalırlar ve sentetik kopyanın aksine zayıf elyaf oluşumuna neden olurlar.

1.4.2.1.5 Çözücünün dielektrik sabiti

Dielektrik sabiti bir polimerin üzerinde yük depolayabilme özelliğini ölçmeye yarayan bir katsayıdır. Yüksek dielektrik özelliğe sahip çözeltilerin nanofiberleri daha az boncuklu yapıya sahiptir ve fiber çapları düşüktür.

1.4.2.2 Proses değişkenleri

Elektrospinning işleminde diğer bir önemli faktör ise proses parametreleridir. Bu parametreler işlem sırasında uygulanan voltaj, besleme hızı, çözeltinin sıcaklığı, kullanılan iğne ucu ve toplayıcı arasındaki mesafe, kullanılan iğnenin çapı ve fiberlerin toplandığı plaka olarak belirtilebilir.

1.4.2.2.1 Uygulanan voltaj

Elektrospinning işleminde uygulanan voltaj genellikle 6 kV-40 kV arasında değişkenlik göstermektedir. 6 kV'ın altındaki voltaj değerlerinde Taylor konisi oluşamaz ve spinleme işlemi gerçekleştirilemez. Uygulanan voltaj artırıldığında çözelti üzerinde daha fazla yük birikimi olur ve bu da hızlı bir jet oluşumuna ve kararsız bir Taylor konisine neden olur. Eğer çözeltinin viskozitesi düşükken yüksek voltaj uygulanırsa, ikinci bir jet oluşumu meydana gelir. Düşük voltaj uygulandığında elektrik alanı ve jetin hızı azalacağından havada kalması süresi artacaktır bu durumda daha ince fiberlerin oluşmasına olanak sağlayacaktır. Çeşitli çalışma grupları, daha yüksek voltajların, yüklü jet üzerindeki elektrostatik itici kuvveti artıracaklarını ve fiber çapının inceleceğini gözlemlemişlerdir. Bazı araştırmacılar ise, yüksek voltajın boncuk oluşum ihtimalini artırdığını söylemişlerdir. Bu durumda voltajın lif çapını etkilediğini söyleyebiliriz ama hangi oranda etkilediğini bilebilmek için polimerin konsantrasyonu, iğne ve toplayıcı arasındaki mesafeler dikkate alınmalıdır.

Elektrospinning işleminde genellikle Doğru akım (DC) voltaj kaynakları kullanılmaktadır. Alternatif akım (AC) kullanan voltaj kaynaklarında çözeltinin elektrik ile yüklenmesi ve jet oluşumu voltaj değişiminden önce gerçekleşir. Doğru akım kaynaklarında ise elektrik yüklenen jette eğme kararsızlığı daha azdır ve elde edilen fiber çapları daha kalındır [19].

1.4.2.2.2 Çözelti akış hızı

Polimer çözeltisinin şırınga içerisindeki akış hızı, başka bir önemli işlem parametresidir. Genellikle, polimer çözeltisinin kutuplaşma için yeterli zaman alacağı için daha düşük akış hızı önerilir. Akış oranı çok yüksek olursa, kollektöre ulaşmadan önceki kısa kuruma süresi ve düşük gerilme kuvvetleri nedeniyle ince çaplı pürüzsüz lifler yerine kalın çaplı boncuk lifleri oluşacaktır. Kollektöre ulaşmadan önce polimer çözeltisinin çözücüsünün buharlaşması gerekmektedir. Eğer çözelti sıcaklığı yüksek olursa buharlaşma hızı artacak, çözelti viskozitesi azalacaktır [17].

1.4.2.2.3 İğne ucu ve kollektör arasında mesafe, iğne çapı

Kollektör ile şırınganın ucu arasındaki mesafenin fiber çapını ve morfolojilerini de etkilediği kanıtlanmıştır. Kısacası, mesafe çok kısa olursa, elyaf kollektöre ulaşmadan önce katılaşmaya yetecek kadar zamana sahip olmayacak, öte yandan mesafe çok uzunsa, boncuk lifi elde edilebilecektir. Elektrospinningden elde edilen lifin önemli bir fiziksel yönünün, çözücünün kuruluğu olduğu iyi bilinir, bu nedenle optimum mesafe önerilir.

Çözeltinin daha küçük çaplı bir iğneden beslenmesi, üretilen fiberlerin çapını küçültür ve boncuk oluşumunu azaltır [20].

1.4.2.2.4 Çözelti sıcaklığı

Çözelti sıcaklığı yükseldiği zaman, elektrospinning işlemi sırasında çözücünün buharlaşması artar ve viskozitesinin azalmasına neden olur. Bu da polimer mobilitesini artırır. Böylece polimer jetinin uzaması kolaylaşır ve eş dağılımlı nanofiberler elde edilebilir.

1.4.2.3 Çevre koşulları

Ortam parametreleri olan nem, sıcaklık basınç ve atmosfer cinsi lif çapı vb. morfolojileri yakından etkilemektedir.

1.4.2.3.1 Nem

Polimerin hidrofobik ve hidrofilik özelliklerine bağlı olarak neme karşı davranışları farklı olabilir. Hidrofobik (suyu sevmeyen) yapıya sahip polimerler yüksek nem değerlerinde saçaklanmaya neden olurken hidrofilik yapıya sahip bir başka polimer

yüksek nemden etkilenmemektedir. Yapılan araştırmalar %50 nem oranında çalışıldığı zaman daha düzgün fiberlerin elde edildiğini öngörmüştür.

1.4.2.3.2 Basınç

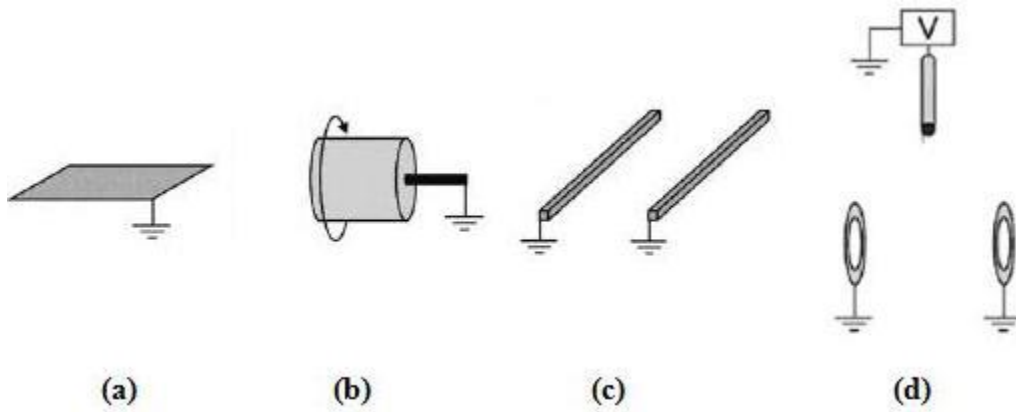
Elektrospinning işlemi genellikle atmosfer basıncı altında gerçekleştirilir. Eğer atmosfer basıncının altında çalışılmak istenirse iğne içerisindeki polimer dışarı akarak için büyük bir eğilim gösterecektir ve kararsız bir jet oluşacaktır.

1.4.2.3.3 Atmosfer Cinsi

Elektrostatik kuvvet altında farklı gazlar, farklı davranışlar sergileyebilir. Örneğin helyum yüksek elektrostatik alan altında bozunurken ve lif oluşumu sağlanamazken, yüksek bozunma voltajına sahip Freon-12 gazı kullanıldığında aynı şartlarda hava ortamında oluşan liflerin iki katı kadar çap elde edilir.

1.4.3 Elektrospinning yönteminde kullanılan kolektör çeşitleri

Elektrospinning işleminde farklı malzemeler ve toplayıcılar kullanılabilir. Kullanılan toplayıcılar iletkenlik özelliğine sahip olmalıdırlar. Şekil 1.11’de gösterildiği gibi bunlar düz bir levha, dönen bir silindir, birbirinden ayrı olacak şekilde yerleştirilmiş iki çubuk veya karşılıklı yerleştirilmiş halkalar şeklinde olabilir.



Şekil 1.11: Nanofiber üretiminde kullanılabilecek kolektör çeşitleri a) düz levha b) dönen silindir c) paralel çubuklar d) halkalar.

1.5 Nanofiber Kullanım Alanları

Elektrospinning yönteminde kullanılan polimer çeşidinin fazla olması nedeniyle, bu yöntemle çok çeşitli malzeme üretimi sağlanabilir. Nanofiberlerden oluşturulan malzemelerin birim ağırlıkta yüksek hacime sahip olması ve iyi mukavemet göstermesi gibi özellikleri, nanofiberlerin kompozit, filtre, biyomedikal, savunma, sanayi, doku mühendisliği alanlarında çok aranan malzeme olmasının başlıca sebeplerindedir.

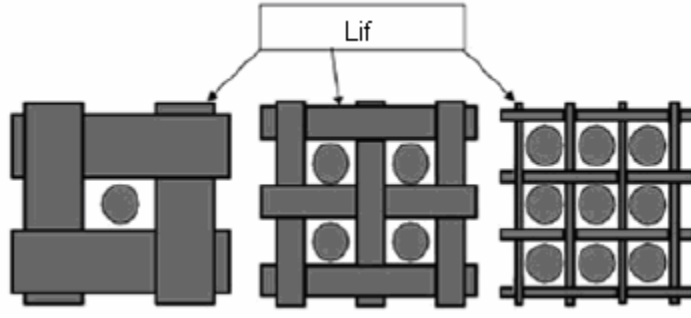
1.5.1 Nanofiber takviyeli kompozitler

Nanofiberler yüksek yüzey-hacim oranına sahip olduklarından matris malzeme ile aralarındaki etkileşim makro boyuttaki fiberlere göre daha fazladır. Nanofiber takviyeli kompozitler yüksek elastiklik modülüne ve mukavemet/ağırlık oranı gibi özelliklere sahiptirler.

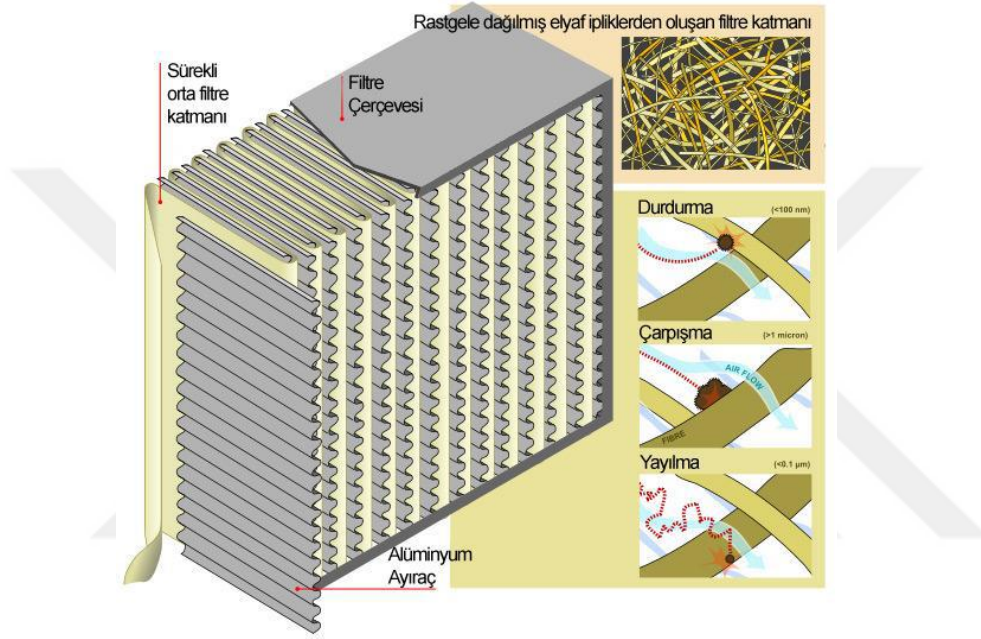
1.5.2 Filtrasyon uygulamaları

Elektrospinning ile üretilen nanofiberlerden oluşan filtreler yüksek yüzey alanı, gözenekli yapısı ve yüksek yüzey kohezyonuna sahip olmaları nedeniyle 0.5 μm 'den daha küçük partikülleri bile hava, su ve kan gibi akışkanlardan rahatlıkla tutabilmektedirler. Elektrospinning prosesi ile elde edilen lifler küçük çapa sahiptirler ve bu yüzden küçük partiküllerin uzaklaştırılması daha kolaydır. Lif çapı küçüldükçe filtrenin verimliliği de artmaktadır. Lif çapının filtre verimliliği ile ilişkisi Şekil 1.12'de gösterilmiştir.

Nanofiberlerden elde edilen kumaşlar 100 mm'den daha küçük partikülleri veya damlacıkları sıvıdan ve gazdan uzaklaştırabilir bu da nanofiberlerin filtrasyon amacı ile kullanımına olanak sağlar. Kullanılan filtrelerin verimliliğini ve performansını etkileyen lif inceliği en önemli özelliklerden biridir. İlaç endüstrisi, elektronik ve ameliyathaneler gibi yerlerde kullanılan bütün filtre yapıları temiz hava sağlamak için kullanılırlar. Şekil 1.13'de kirliliğin önem arz ettiği yerlerde kullanılan Hepa filtreleri gösterilmiştir.



Şekil 1.12: Lif çapının filtre verimliliği ile ilişkisi.



Şekil 1.13: Kirliliğin önem arz ettiği yerlerde kullanılan Hepa filtrelerinde de nanofiber teknolojisi kullanılır.

1.5.3 Biyomedikal uygulamaları

İnsan vücudunda bulunan doku ve organlar nanometre düzeyinde lifli yapılardır. Bundan dolayı, nanofiber araştırmaları biyomühendislik alanına yönelmiştir. Gümüş iyonlarının ve gümüş kristallerinin anti-bakteriyel özelliği olduğundan, deri yanıklarında kullanılmaktadır. Gümüş metali kararlı olduğundan ve insan derisi ile tepkimeye girmediğinden dolayı medikal alanda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Eğer yara sargısı içerisinde nem oluşursa veya yara kanamaya başlarsa, gümüş iyonları serbest kalacak ve yararlı deri hücrelerine de zarar vermeye başlayacaktır. Nanofiberlerin biyomedikal alanda kullanılmaları aşağıda belirtilmiştir.

- a) Tıbbi Protezler: Elektrospinning yöntemi ile üretilen biyolojik uyuma sahip nanolifler sert doku protezi üzerine ince bir film şeklinde yerleştirilir ve insan dokusu ile protez arasında ara bir faz olarak çalışıp, protez uyumsuzluğunun önlenmesini sağlamaktadır.
- b) Teletıp: Elektrospinning prosesi ile elektrik iletkenliğine sahip nanolifler oluşturulup nanosensörler şeklinde giysilerin içine monte edilebilir. Bu da hastanın tıbbi verilerinin doktora ulaştırılmasına imkan sağlamaktadır.
- c) İlaç Salınımı: Polimerik nanoliflerin ilaç salınımında, hem ilaç hem de ihtiyaç duyulan taşıyıcı yüzey alanının çoğaltılması ile partiküllerin çözünme hızı arttığından dolayı kullanılmaktadır.
- d) Yara Örtücüler: Nanolifler yüksek gözenekli yapılara sahip olduğundan insan derisindeki yara ve yanıkların tedavisinde kullanılmaktadır. Hem yara yüzeyinin kurummasını engellerken hem de yaranın akan sıvısının dışarı alınmasını ve tabaka altında birikmesine engel olur. Aynı zamanda oksijen ve hava geçirgenliği sayesinde enfeksiyon yapıcı bakterilerin engellenmesi gibi bir çok özelliğe sahiptir.

Elektrik alan yardımı ile yaralı yüzeyin üzerine biyolojik olarak parçalanabilen polimerler püskürtülür ve yaralı yüzey üzerinde lifli bir tabaka oluşur, yaklaşık olarak gözenek boyutları 500 nm ve 1 μ m arasındadır. Bu da yaraların daha hızlı iyileşmesine yol açar ve konvansiyonel tedavinin aksine bu uygulamadan sonra yara izi kalmaz. Şekil 1.14’de yara örtüsü olarak kullanılan nanofiberler görülmektedir.



Şekil 1.14: Yara örtüsü olarak kullanılan nanofiberler.

1.5.4 Doku mühendisliği uygulamaları

Elektrospinning yöntemi ile elde edilen nanoliflerden yüksek gözenekliliğe sahip örülmemiş matrisler elde etmek mümkündür. Kemik dokusunda 100 ile 350 nm

arasında gözenek ebatı olmalıdır ve bu gözenekliliğin %80-90 seviyelerinde olması gerekmektedir. İnsan hücreleri çok küçük çaplarda lif şeklinde yerleşebilirler ve bu açıdan nanofibrilli yapılarla benzerlik göstermektedirler. Bu biyolojik uyumlu üç boyutlu yapılar hücrelerin tohumlanması, büyümesi ve migrasyonu için ideal olmakla beraber, hücre büyümesi için biyomatrıs kompozitlerinde çeşitli dokuların onarımı ve yer değiştirmesinde kullanılmaktadır [4].

1.5.5 Elektriksel ve optik uygulamalar

İletken nanofiberlerden oluşan membranlar, elektrokimyasal reaksiyonların hızı elektrotun yüzey alanı ile orantılı olduğundan dolayı, yüksek performanslı pilleri geliştirmek için gözenekli elektrot olarak kullanıma uygundur. Aynı zamanda İletken nanofiberlerden oluşan membranlar elektrostatik yayılım, korozyon koruması, elektromanyetik engelleme gibi çeşitli kullanım alanları da bulunmaktadır [19].

1.5.6 Savunma uygulamaları

Askeri uygulamalarda kullanılan koruyucu giysilerden, kişiyi hayatta tutabilecek maksimum seviyede koruyucu, nükleer- kimyasal- biyolojik saldırılara karşı dayanıklı olması beklenir. Nanoliflerden yapılmış kumaşlar geniş yüzey alanlarına sahip olmaları nedeniyle, kimyasal maddenin nötralizasyonunu gerçekleştirebildiğı gibi su buharı ve hava geçişine de izin verir. Yüksek gözenekli ama gözenek boyutu çok küçük yapısından dolayı kimyasal maddesinin kumaş içerisinde nüfuz etmesine karşı çok iyi bir bariyer oluşturur.

1.5.7 Uzay uygulamaları

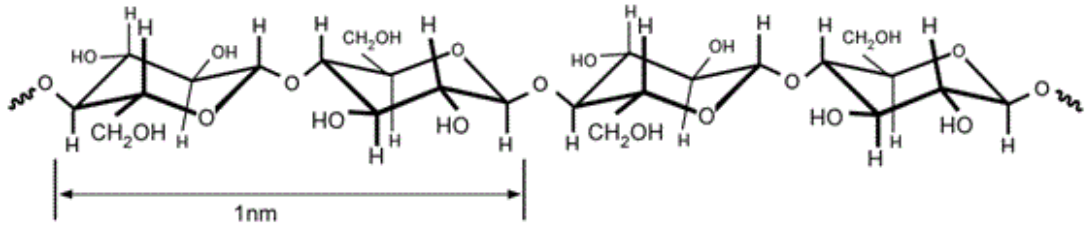
eliğın çok ağır olması, aynı mukavemette ve daha hafif bir malzemenin arayışını başlatmıştır. Karbon tabanlı nanofiberler çelikten kat ve kat yüksek mukavemete sahiptirler ve düşük ağırlıklarından dolayı uzay çalışmalarında yoğun bir şekilde kullanılmaktadırlar.

1.5.8 Diğır uygulamaları

Bitkilerin üzeri nanofiberler ile kaplanarak zararlı kimyasallar ve böceklerle karşı koruma sağlanabilmektedir. Aynı zamanda sera etkisi oluşturarak UV ışınlarından da koruyabilmektedir.

1.6 Selüloz

Selüloz, yeryüzündeki canlı organizmalar tarafından üretilen en önemli ve dünyanın en yaygın doğal organik kimyasal maddesidir ve yılda yaklaşık 180 milyar ton selüloz üretilmektedir. En ilkel bitkilerden yüksek organizasyonlu ağaçlara, hatta bazı hayvansal kaynaklarda bile selüloz bulunmaktadır. Selüloz, dost canlısı biyoyouumlu materyallere olan talebin artmasıyla neredeyse tükenmez hammadde kaynağı olarak kabul edilir. Farklı kaynaklardan gelen selülozların kimyasal yapı özellikleri, yapıtaşları bağlanma özellikleri benzerlik gösterirken fiziksel olarak (kristal yapısı, polimerleşme derecesi vb.) aralarında ciddi farklılıklar bulunmaktadır. Selüloz hücre çeperinin ana bileşenidir. Glikoz anhidrit birimlerinden ($C_6H_{10}O_5$) oluşan selüloz, zincir şeklindeki selüloz moleküllerinden meydana gelir. Şekil 1.15’de selülozun yapısı görülmektedir.

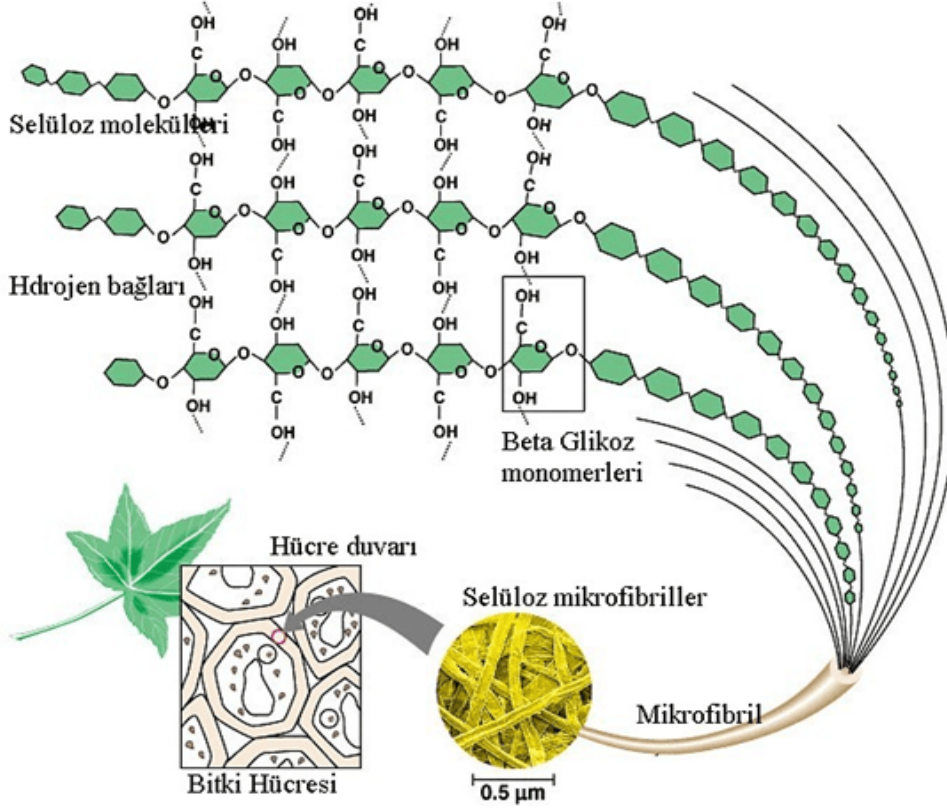


Şekil 1.15: Tek bir selüloz zinciri.

1.6.1 Moleküler yapısı

Selüloz molekülünde ortalama 10.000 glikoz birimi bulunur ve selüloz molekülleri birbirleri ile birleşmiş demetler halinde bulunurlar. Selüloz beta (β) 1 $\rightarrow$ 4 glikozidik bağlarla birleştirilen uzun beta zincir glikoz moleküllerinden oluşur. Alfa (α) 1 $\rightarrow$ 4 bağlarından oluşan başka bir glikoz, nişasta polimerinden farklıdır. İnsan vücudundaki nişastayı α bağlarını hidrolize ederek sindiren enzimler, selülozda bulunan β bağlarını hidrolize edemez. Poli- β - (1 $\rightarrow$ 4) -D-glikopiranoz zincirleri, enzimlerle biyosentezlenir ve mikrofibriller oluşturmak üzere kendi kendine toplanır. Bu mikrofibriller uzun iplik benzeri molekül demetleridir, güçlü ve çok karmaşık bir iç ve molekül içi hidrojen bağları tarafından stabilize edilmiştir. Selüloz mikrofibriller, yerlerine bağlı olarak 2 ila 20 nm arasında değişen çaplara sahiptir. Elementel fibrille, en küçük demet denir ve çapı 3.5 nm olup, aynı yönde uzanan 40 selüloz molekülünden oluşmaktadır. Mikrofibriller; bir düzen içerisinde ve yoğun hidrojen bağlarının demetler şeklinde bulunduğu kristalin bölge ile daha gevşek

düzenin bulunduğu amorf bölge olmak üzere iki farklı kısımdan oluşmaktadır. Genel olarak selüloz; % 60-70 kristal, % 30-40 amorf bölgeden oluşur. Şekil 1.16'de selüloz fibriller organizasyonu görülmektedir [21].



Şekil 1.16: Selüloz fibriller organizasyonu.

Selülozun altı polimorfu vardır. Selüloz I doğal olarak oluşurken polimorflar kimyasal işlem ve sıcaklık gibi etkenlerle oluşurlar. Selüloz I doğal liflerde; pamuk, rami, hint keneviri, deniz algleri ve bakterilerde bol bulunan bir yapıdır. Selüloz II konsantre alkali çözeltisi ile selülozun merserizasyonu sonucu meydana gelen termodinamik bakımdan en kararlı bir bileşiktir. Selüloz I veya II'nin sıvı amonyak ile şişirilmesi ve sonuçta bileşenlerine ayrılması sonucunda Selüloz III oluşur. Selüloz I, II ve III'ün gliserinde ısıtılması sonucunda Selüloz IV elde edilir. Selüloz 250°C 'ye kadar ısıtıldığında selülozun molekül içi hidrojen bağı gevşemekte ve buna bağlı olarak kristal yapısı değişmektedir. Selüloz V güçlü fosforik asit ya da hidroklorik asit ile pamuğun ya da kağıt hamurunun işleme tabi tutulması ile elde edilmektedir [21].

1.6.2 Nanoselüloz

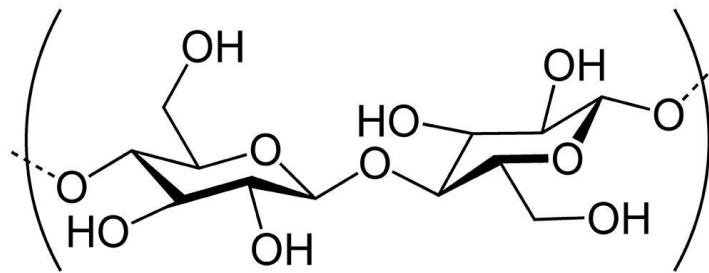
Kimyasal ya da mekanik işlemler aracılığı ile selülozdan daha üstün özelliklere sahip olan selüloz nanofiber (CNF) ya da selüloz nanokristal (CNC) selülozdan elde edilebilir.

1.6.2.1 Nanoselüloz kullanım alanları

Güneş enerjisini elektriğe çevirebilen kompozitlerde, selüloz nanokristallerinin saydam film yapısından faydalanılır. Kağıt sanayisinde nanoselüloz kullanımının kağıdı güçlendirdiği tespit edilmiştir. Gıda endüstrisinde nanoselülozlar kıvam arttırıcı ve stabilizatör olarak kullanılabilir. Nanoselüloz malzemelerin absorpsiyon özellikleri iyi olduğu için peçete, dokusuz ürünler bebek bezi gibi ürünlerde kullanılmaktadır.

1.6.3 Selüloz Asetat

Selüloz asetat, selülozun asetat esteri olup amorf termoplastik reçinedir. Şekil 1.17’de selüloz asetatın kimyasal yapısı görülmektedir. Selüloz asetat 260°C’de eriyen, 60-97 °C arasında yumuşayan, beyaz toz şeklinde bir bileşiktir. Suya dayanıklıdır ama nem çekici özelliği olduğundan şişme eğilimi gösterir. Selüloz asetatın karakteristik özellikleri; mekanik dayanıklılık, yüksek aşınma direnci, boyanabilme, kalıplanabilirlik, yüksek dielektrik özelliği, saydamlık ve işlenebilme özellikleridir [22].



Şekil 1.17: Selüloz asetatın kimyasal yapısı.



2. ELEKTROSPINNING VE SELÜLOZ İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Haizhen Chen ve ark. (2015) aktive edilmiş mısır selülozunu(CN) DMAc/LiCl çözeltisi içerisinde çözüp elektrospinlemişlerdir. Mısır selülozunu aktive etmek için Haizhen ve arkadaşları su,monohidrik (metanol,etanol) ve polihidrik (etilen glikol, gliserin) alkoller kullanmışlardır. İlk olarak bütün mısır selülozu nemi gidene kadar vakum altında kurutulur ve çözücüler içerisinde 1 saat oda sıcaklığında bekletilir. FTIR ve X-Işınları teknikleri ile aktive edilmiş mısır selülozunun karakterizasyonu yapılmıştır. Aktivasyon işleminden sonra mısır selülozu için kullanılacak çözücüler hazırlanmıştır. İçerisinde kalan sudan kurtulmak için DMAc 105°C'e kadar ısıtılmış ve kuru LiCl 80°C'deki ılık DMAc'in üzerine ilave edilmiştir. Manyetik karıştırıcı ile tamamen eriyene kadar karıştırılmış, ağırlıkça %9'luk DMAc/LiCl çözeltisi hazırlanmıştır. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra aktive edilmiş mısır selülozu DMAc/LiCl çözeltisine eklenmiş ve 24 saat karıştırılmaya bırakılmıştır. Elektrospinning için koşullar şu şekildedir; 18-21 kV, iğnenin kollektöre uzaklığı 10-15 cm, besleme debisi ise 1.8 ml/saat şeklindedir. Fiber toplama işlemi sırasında LiCl ve DMAc çözücülerin uzaklaştırılması ve liflerin hızlı bir şekilde katılaşmasını sağlamak için kolektöre su püskürtme cihazı ile su püskürtülmektedir

Üç farklı solvent arasından monohidrik alkoller, lif morfolojisi ve çap dağılımı dikkate alındığında selülozun aktivasyonunda en iyi etkiyi göstermiştir. Aktive edilmemiş selüloz, etilen glikol veya gliserin ile aktive edilmiş selüloz çözeltilerinden elektrospinning sonucu fiber elde edilememiştir [23].

Xu He ve ark. (2014), DMAc/LiCl çözeltisi içerisindeki doğal selülozun elektrospinning işlemini etkileyen parametreleri incelemiş ve hücre yapısı sıralı bir şekilde elektrospinlenmiş yapı iskelesi üzerinde test edilmiştir. Saflaştırılmış

pamuk hammadde olarak kullanılmış ve aktivasyon işlemi için çözücü değişim yöntemi uygulanmıştır. Selüloz 1 saat boyunca suya daldırılmış ve daha sonra su vakum filtrasyonu ile uzaklaştırılmıştır. Selüloz 1 saat boyunca metanol ile yıkanmış ve daha sonra metanolün uzaklaştırılması için vakum filtrasyonu yapılmıştır. Kalan metanolden kurtulmak için en son DMAc ile yıkanmış ve vakum filtrasyonundan sonra 70°C’de kurutulmuştur. LiCl ve DMAc’deki su fazlasından kurtulmak için sırasıyla 110°C’ye ve 105°C’ye ısıtılmış ve desikatörde muhafaza edilmiştir. %8 LiCl/DMAc çözeltisi manyetik olarak karıştırılarak hazırlanmıştır. (yaklaşık 30 dakika). LiCl/DMAc çözeltisi içerisinde farklı selüloz konsantrasyonları (%0.5-3) hazırlanmıştır.

Elektrospinning işlemi oda sıcaklığında, alüminyum folyo ile sarılı metalik döner kolektör şırınganın ucundan 10 cm uzaklıkta ve çözelti besleme hızı 0.03 ml/dk şeklinde gerçekleştirilmiştir. Dönen kolektör boyutsal olarak kararlı fiberler elde etmek ve DMAc ve LiCl’yi uzaklaştırmak için koagülasyon banyosu olarak kullanılan suya daldırılmıştır. Elektrospinning işleminden sonra selüloz nanofiberlere birincil insan dental folikül hücreleri (hDFC’ler) ilave edilmiştir. %0.5 konsantrasyona sahip çözelti düşük viskozite, %3’e sahip olan ise yüksek viskozite nedeniyle elektrospinning yapılamamıştır. %1 ve %2 konsantrasyona sahip selüloz çözeltileri ise elektrospinlenmişlerdir. Uygulanan voltaj 15 kV’dan 25 kV’a yükseltildiğinde, ortalama fiber çapı 300 nm’den 210 nm’ye düşmüştür. Hücre kültürü deneylerinden sıralı elektrospinlenmiş yapı iskelesi hDFC’lerin bağlanması ve çoğalması için oldukça uygun olduğu görülmüştür [24].

Haiqing Liu ve ark (2006), DMAc/Aseton çözeltisindeki elektrospinlenmiş selüloz asetatın, çözelti konsantrasyonu, şırınga boyutu, vizkozite ve molekül ağırlığı gibi faktörleri incelemiştir. Hacimce 2:1 (v/v) DMAc/Aseton kullanıldığında daha çok boncuklu yapıya sahip lifler elde edilirken, hacimde 1:2 (v/v) DMAc/Aseton kullanıldığında boncuksuz lifler elde edilmiştir. Şırınganın delik boyutu önemli bir etki göstermemiştir ama küçük boyutlu şırınga deliği daha büyük boyutlarda fiber oluşmasına neden olmuştur. Molekül ağırlığı lif boyutunu, dağılımını ve boncuklu yapıyı etkilemektedir. Yüksek molekül ağırlığına sahip polimerler daha az kusurlu ve ortalama daha büyük çapa sahip fiberler vermiştir [25].

Yongjun Ahn ve ark. (2011), lignoselülozik biyokütlenin iyonik sıvı kullanarak IL (1-etil-3-metilimidazolyum asetat [C2min] [OAc]) elektrospinlenmesini incelemişlerdir. Lignin içeriğini azaltmak için biyokütle alkaliler; NaOH ve NaClO₂ ile muamele edilmiştir. Daha iyi bir spinleme için DMF ilave edilmiştir. Düşük lignin içerikli (düşük viskoziteli) çözelti kullanıldığında, daha ince ve düzgün lif ağları elde edilmiştir [2].

Anne-Laurence Dupont ve ark (2003), farklı kağıt tabakaların aktivasyonu ve LiCl/DMAc içerisinde çözünmesini çalışmışlardır. Selüloz olarak Whatman No:1 filtre kağıdı kullanılmıştır. Aktivasyon işlemi için 2 yöntem incelenmiştir, yüksek sıcaklık aktivasyonu ve çözücü değişimi aktivasyonu. Yüksek sıcaklığa maruz kaldığında selülozun bozunması önemli bir sınırlayıcılık oluşturmuştur. Bu nedenle, çözücü değişimi aktivasyonu daha iyi ve daha hızlı selüloz çözünmesini sağlamıştır. Öğütülmüş selüloz kağıtları suda 1 saat bekletilmiştir daha sonra metanol ile (45 dakika) iki defa yıkanmıştır. Daha sonra 1 kez DMAc (45 dakika) ile yıkanıp selülozların daha iyi çözünmesi için 1 gece DMAc içerisinde bekletilmiştir.%1'lik selüloz çözeltisi %8(wt/v) LiCl/DMAc içerisinde 48 saat sonra tam anlamı ile çözünmüştür [26].

Chaorong Li ve ark (2010,) yüksek polimerizasyon derecesine sahip doğal pamuk linterlerinden elektrospining ile nanofiber üretimi yapmışlardır. Pamuk linterlerin çözünmesinden önce polimer zincirlerini zayıflatmak için çözücü değişim aktivasyonu yapılmıştır. İlk olarak 1 gece suyun içerisinde bekletilmiştir daha sonra su uzaklaştırılmış ve metanol ve DMAc ile 2 kez yıkanmıştır. Çözünme işlemi için %8.5 (w/v) LiCl/DMAc içinde farklı konsantrasyonlarda (%1'den %1.35'e kadar) selüloz lintern hazırlanmıştır. Selülozun yüksek polimerizasyon derecesinden dolayı, çok düşük konsantrasyonlarda bile çok yüksek viskoziteye sahip olmuştur. Bundan dolayı şırınga ve kolektör arasındaki yolun sürekli ısıtılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Düzgün bir elektrospining için en iyi konsantrasyon değeri %1.15 olarak belirlenmiştir (debi 0.4 ml/dk elektrik alan şiddeti ise 1.2kV/cm şeklindedir) [27].

Kousaku Ohkawa ve ark (2009), TFA ve TFA/MC çözücüleri kullanarak doğal pamuk selülozundan non-woven kumaş olarak nanofiberler elde etmişlerdir. Selüloz oda sıcaklığında farklı konsantrasyonlarda (%2-5) TFA içerisinde çözünmüştür. %2 ve %3 şeklinde hazırlanan pamuk selüloz konsantrasyonlarında viskozite çok az

olduğundan boncuklu fiber yapıları elde edilmiştir % 4 ve 4.5'de ise bir fiber ağı oluşmuştur. Ağırlıkça % 5'de, fiber çapları 70 ila 130 nm arasında değişmektedir. Ağırlıkça% 5.5'in üzerindeki konsantrasyonlarda, yüksek viskozite nedeniyle jet emisyonunda başarısız olmuştur. Odun hamuru selülozu için de, benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Bu çalışmada % 10'luk bir hacim oranında metilen diklorür (MC) ilavesi, selüloz nanofiberin spinlenebilirliğini iyileştirmiştir. Bununla birlikte, çapın saf TFA ile hazırlanana kıyasla daha kalın (60-75 nm) olduğu ve MC'nin zayıf çözücü gibi davrandığı belirlenmiş ve selüloz moleküllerinin MC'nin varlığında kısmen toplandığı sonucuna varılmıştır.

Pamuklu ve odun hamuru selülozundan ESNW kumaşları, nanofiber matriste neredeyse amorf bir durum sergilemiştir. Selüloz ESNW kumaşının amorf özellikleri, hızlı biyolojik bozunum için bir avantaj olabilir [28].

Vahid Mottaghitaleb ve ark (2013), Ham selülozca zengin bir kaynak olan pirinç kamışından, lignin ve hemiselüloz içermeyen işlenebilir α -selüloz malzemeleri elde etmek için kimyasal ve / veya mekanik işlemleri incelemişlerdir. Ekstraksiyon işlemi için üç farklı yöntem uygulanmıştır. İlk yöntemde, dewaxed toz, 14 saat süreyle 45 ° C'de hidrojen peroksit varlığında reaksiyona sokulmuştur. Lignin giderme ve yöntem II'deki kimyasal ağartma, asetik asit kullanılarak pH 4 ile 4.5 arasında ayarlanmış olan sodyum klorür çözeltisi (% 7 w / w) kullanılarak 60-70 ° C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Üçüncü yöntem, aynı konsantrasyonda tekrarlanan ancak 45 dakika süreyle bir ultrason homojenizatörü kullanılarak NaOH muamelesi uygulanana kadar ikinciye benzerdi. Üçüncü yöntem, amorf alanın ve ayrıca lignin ve hemiselülozun kristalin α -selüloz yapısından ayrılmasına atıfta bulunarak, diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında kristallik üzerinde daha fazla etki olduğunu göstermiştir.

Elektrospinlenmiş selüloz nanofiberin hazırlanması uygun çözücü madde içindeki çözünme yoluyla yapılabilir. NMMO / H₂O, DMAc / LiCl ve TFA da dahil olmak üzere üç farklı çözücü sistemindeki selüloz çözeltisi bir dereceye kadar çözünürlük göstermiş, ancak TFA diğer çözücülere kıyasla daha yüksek çözünürlük gücü sergilemiştir. Daha yüksek çözelti konsantrasyonu, daha yüksek uygulanan voltaj ve daha kısa spinlenme mesafesi, hızlı akış hızlarında düzensiz elyafların oluşumunu

teşvik eder. Çözelti konsantrasyonu ne kadar yüksek olursa, tektip lifler o kadar az olur. Düşük uygulanan voltajlar konsantrasyon azaltılarak daha düzgün fiberler oluşmasını sağlamıştır. Daha uzun spinning mesafesi daha düzgün fiberler elde edilmesinde yol açmıştır. Düşük konsantrasyonlar, uygulanan gerilimi azaltarak düzgün liflerin oluşumunu kolaylaştırmaktadır [29].

Choo-Won Kim ve ark (2006), ait çalışmada elektrospining işlemi için 2 farklı polimerizasyon derecesine sahip selüloz kullanılmış, iki farklı çözücü sisteminde (LiCl/DMAc, NMMO/su) çözümü; polimerizasyon derecesi, çalışma koşulları ve spinning sonrası selüloz liflerinin su ile muamelesi açısından electrospinninglenmesi incelenmiştir.

DP 1140'a sahip selüloz tozu ilk olarak 8 saat boyunca su ile muamele edilmiştir. Selüloz vakum altında (60°C) kurutulduktan sonra ağırlıkça %1-3 şeklinde LiCl/DMAc (ağırlıkça %8) çözeltisinde 50-60 °C'de 2 saat boyunca karıştırılmaya bırakılmıştır. 12 saat boyunca karıştırılmasına devam edilmiştir ve bozunma olmaması için sıcaklık 80 °C'nin altında tutulmuştur.

NMMO/Su sistemi için selüloz vakum fırında 80 °C'de 8 saat boyunca tutulmuştur. Ağırlıkça %85/15 olacak şekilde NMMO/su sistemin içerisinde selüloz miktarının %0.5-1'i kadar antioksidan özelliğe sahip propyl gallate ilave edilmiş; DP 1140 için ağırlıkça %1-3 , DP 210 için ise ağırlıkça %9'luk çözelti hazırlanmıştır.

LiCl/DMAc sistemi oda sıcaklığında yapılmışken, NMMO/su sisteminde şırınga ve iğnenin ucu 70-100 °C'de sabit tutulmuştur. Uzaklık olarak 10-20 cm arası, voltaj 15-25 kV ve debi ise 0.005-0.03 ml/dakika olacak şekilde çalışma yapılmıştır. LiCl/DMAc sisteminde kollektör ısıtılmış ve spinning işleminden sonra su ile kaagülasyon yapılmıştır DMAc ve LiCl'den kalıntılardan kurtulmak için. NMMO/su sisteminde kollektör oda sıcaklığının altında tutulmuştur ve koagülasyon işlemi 9-10 °C arasında gerçekleştirilmiştir.

LiCl / DMAc sistemi için, toplayıcının ısıtılması, elyaf morfolojisinin stabilitesini büyük ölçüde artırmıştır; ancak toplayıcının ısıtılmasıyla DMAc'nin uzaklaştırılması ve tuzun koagülasyon ile uzaklaştırılması kuru ve dengeli selüloz fiberlerin imalatı için gereklidir. Düşük konsantrasyona sahip selüloz (LiCl / DMAc içinde ağırlıkça % 1 DP1140), düzensiz şekilli kümelere yol açarken, ağırlıkça% 3'lük lifler böyle

kümeleri göstermemiştir. Bu, çözücünün ve tuzun zamanında ve eksiksiz olarak çıkarılması için daha yüksek bir konsantrasyona ihtiyaç duyduğunu göstermiştir.

DP1140 selüloz liflerinin ortalama lif çapının (250-750 nm) genel olarak DP210 selüloz liflerindeki ile karşılaştırılabileceğini, ancak daha yüksek polimerizasyon derecesine sahip selüloz çözeltilerdeki çözücü miktarındaki artışın kuru liflerin elde edilmesini zorlaştırdığı belirtilmiştir. Selüloz konsantrasyonu düştükçe liflerin ıslak hale geldiği ve film oluşturduğu görülmüştür. Şırınganın ucundaki sıcaklık düşük olduğunda (50°C) bu durum daha da belirginmiş ve böylece çözücünün (NMMO/su) uzaklaştırılması daha az etkili olmuştur. Sonuç olarak, yüksek konsantrasyona sahip DP1140 selüloz (%2.5) çözeltisinden kuru lifler elde edilirken şırınga ucu sıcaklık 50 °C ,%1.5 konsantrasyona sahip DP1140 selüloz çözeltisi için şırınga ucu sıcaklık daha yüksek 70 °C civarında olması gerektiği gösterilmiştir [30].

Alex Pankonian ve ark (2011), tarafından gerçekleştirilmiş bu çalışmada selüloz ve CNT-selüloz kompozit lifleri elektrospinning yöntemi ile hazırlanmıştır. Fiber üretimi için optimal deney koşulları bulunmuştur. Polimerizasyon derecesi 4500 olan ham pamuk ve LiCl içerisinde kalan suyu uzaklaştırmak için 100°C'de etüvde kurutulmuştur. Daha sonra, elde edilen kurutulmuş ham selüloz LiCl/DMAc'nin (selüloz/LiCl/DMAc=2/8/90 oranında) içerisinde 155°C'ye kadar ısıtılarak karıştırılmış ve solvent içerisinde tamamen çözünmüştür. Hazırlanan çözeltinin çok viskoz olduğu tespit edilmiştir ve Taylor konisi yerine viskoz bir damla oluştuğu görülmüştür. Viskoz kuvvetler mevcut düzenek ile etkili ve güvenli bir şekilde yenilememiştir. Çözeltinin ısıtılmasıyla, kimyasal bileşimini büyük ölçüde değiştirmeden, çözeltinin viskozitesini düşürmek için çeşitli düzenekler araştırılmıştır.

İlk kurulum olan A düzeneği için, çözelti şırınga içine yüklenmeden önce ön ısıtma işlemi için sıcak bir plaka kullanılmıştır. Üretilmiş olan elyaflar tutarsız çaplara sahiptirler; çünkü çözelti başlangıçtaki sıcaklığına tekrar düşmüş ve yine viskoz hale gelmiştir. Soğuyan çözelti, kararlı bir Taylor konisinin oluşmasına izin vermemiştir.

İkinci kurulum olan B düzeneği için, çözelti şırınga içindeyken radyasyonla ısıtmak için bir ısı lambası kullanılmıştır. Bu ısıtma yöntemi, çözeltiyi sabit ve yüksek bir sıcaklıkta tutmuştur. Bununla birlikte, iğne, çözeltinin viskozitesini önemli ölçüde düşürecek kadar yüksek bir sıcaklığa erişmek için yeterli ısıyı absorbe edememiştir

ve bir seferde sadece birkaç saniye boyunca bir Taylor konisinin oluşmasına neden olmuştur. Fiber çapı daha tutarlı olsa da Taylor konisi çok sayıda elyaf üretmek için yeterince uzun sürememiştir.

Son kurulum olan düzenek C’de, şırıngadaki çözeltiyi sabit bir sıcaklıkta tutmak için ısı tabancası kullanılmıştır böylece daha uzun süreli Taylor konisi ve tutarlı çaplarda bolca lif üretilmiştir.

DMAc içinde çözünmüş tek duvarlı karbon nanotüpleri (SWNT) ile karıştırılan selüloz çözeltisi elektrospining işlemi için ilave bir zorluk getirmiştir. SWNT'nin konsantrasyonunun, nanofiberlerin etkin özelliklerini etkilemek için yeterince yüksek olması gerektiği görülmüştür. Çözeltinin özelliklerine olan etkilerini arttırmak için çözeltiye daha fazla SWNT eklenmiş, DMAc miktarının da artırılması ile çözelti viskozitesi düşürülmüştür. Viskozitedeki bu değişiklik, çözeltinin elektrospining parametrelerini değiştirmiş, gereken gerilimi ve çözelti akış oranını düşürmüş ve çözeltinin ısıtılması gerekliliğini ortadan kaldırmıştır. Sonuç olarak, orijinal, ısıtılmamış selüloz düzeneği, selüloz SWNT çözeltisiyle birlikte kullanılmıştır.

Optimum çalışma koşulları % 2.5’lik (Düzenek C) selüloz için mesafe 10 cm, voltaj 18 kV, debi 2ml/h sıcaklık ise 45°C olarak; %2’lik SWNT’li selüloz için ise mesafe 10 cm, voltaj 11 kV, debi 1mL/hr ve sıcaklık 22°C olarak belirlenmiştir [31].

Choo-Won Kim ve ark (2005), selülozu LiCl/DMAc çözelti içerisinde çözüp çalışma koşullarının ve çözelti özelliklerinin etkilerini incelemişlerdir. %3’lük konsantrasyona sahip selüloz çözeltisi çok viskoz olduğundan ısıtılmış toplayıcılar kullanılmış ve kuru ve kararlı lifler elde etmek için spinning işleminden sonra su ile muamele edilmiştir. Sıcaklık yükseltildiği zaman çözücünün (DMAc) uzaklaşması sağlanırken su ile muamele de fiberlerin üzerinde bulunan tuzun (LiCl) uzaklaştırılması sağlanmıştır. Düşük konsantrasyona sahip çözeltilerde sıcaklık ve suyla bile düzgün lifler elde edilememiştir [32].



3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Malzemeler

Çözücü olarak LiCl (Sigma), DMAc(Merck), Aseton (Sigma) ve TFA (%98 Carlo Erba-%99 Merck); aktivasyon işlemi için metanol (Merck) kullanılmıştır. Selüloz asetat (CA) %98 saflık derecesine sahip olup Sigma firmasından temin edilmiştir. Kullanılan ham selüloz hammaddeler ise Beyaz Kuğu tuvalet kağıdı, Whatman Filtre kağıdı, Pamuk lintern, Ermo pamuk, Kombassan ve Essel firmasından temin edilen uzun ve kısa elyaflardır. Tüm kimyasallar, daha fazla saflaştırma işlemi uygulanmadan temin edildikleri şekilde kullanılmışlardır.

3.2 Elektrospinning Çözeltilisinin Hazırlanması

İlk olarak cihazın çalışabilirliğinin ve nanofiberlerin elde edilebileceğinin gösterilmesi için CA+Aseton/DMAc çözeltisi hazırlanmış ve elektrospinning işlemi gerçekleştirilmiştir.

İlk deney setinde; LiCl/DMAc çözücü olarak kullanılmış, farklı ön işlemlerden geçirilmiş ve selüloz hammaddesini çözmesi sağlanmıştır. Elektrospinning işleminde istenen fiber yapılar LiCl/DMAc ile elde edilememiştir.

İkinci deney setinde ise ; çözücü olarak TFA kullanılmış ve elektrospinning işleminde istenen fiber yapılar elde edilmiştir.

3.2.1 Selüloz asetat + aseton/DMAc çözeltisinin hazırlanması

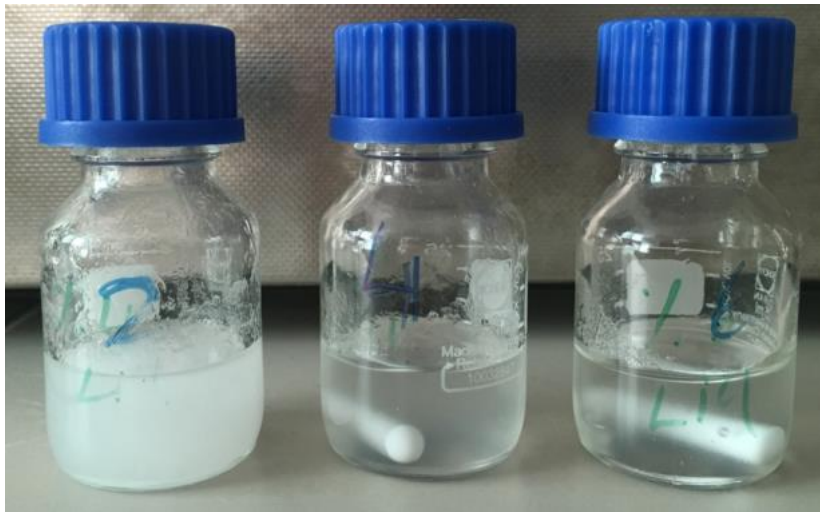
Hacimce 2:1 oranında Aseton/DMAc manyetik karıştırıcı altında yaklaşık 1 saat karıştırılır. Daha sonra üzerine 3 farklı konsantrasyonda (%15,17 ve 20) selüloz asetat ilave edilir; yaklaşık 2 saat boyunca tamamen çözününceye kadar karıştırılır. Kullanılan maddelerin miktarları çizelge 3.1’de gösterilmiştir. Selüloz asetatın sadece DMAc kullanılarak çözünmesi de denenmiştir ama elektrospinning işleminde düzgün fiberler elde edilememiştir; SEM görüntüsü ek A’da verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Selüloz asetat + aseton/DMAc yüzdeleri.

No	Kullanılan Malzemeler	Miktarlar	Konsantrasyon
1	Aseton	10 ml	%15
	DMAc	5 ml	
	Selüloz Asetat	2,25 gr	
2	Aseton	10 ml	%17
	DMAc	5 ml	
	Selüloz Asetat	2,55 gr	
3	Aseton	10 ml	%20
	DMAc	5 ml	
	Selüloz Asetat	3 gr	

3.2.2 Selüloz + LiCl/DMAc çözeltisinin hazırlanması

Ağırlıkça %8’lik LiCl/DMAc çözeltisi hazırlanması amacıyla 0,8 g susuz LiCl, 9,2 g DMAc çözeltisine ilave edilir ve manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Hazırlanan çözücünün üzerine herhangi bir ön işlem (aktivasyon) görmeden ilave edilen selülozun çözünmemesi nedeniyle aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda LiCl kullanıldığından tuz oranı yetersiz kalmaktadır ve çözünme gerçekleşmemiştir. Şekil 3.1’de %2, %4 ve %6 LiCl/DMAc çözeltisi içerisindeki tuvalet kağıdının çözünme durumları görülmektedir.



Şekil 3.1: Soldan sağa %2 tuvalet kağıdı %2, %4 ve %6 LiCl/DMAc çözeltisi.

3.2.2.1 Selüloz aktivasyonu

Kullanılan selüloz hammaddesi ilk olarak farklı zaman aralıkları ve bekleme süreleri ile su, metanol ve DMAc ile yıkanmıştır. Sadece su, metanol ya da DMAc kullanılması istenilen sonucu vermemek ile beraber farklı işlem sürelerinin uygulanması da çözünme işlemine fayda sağlamamaktadır. Her aktivasyon arasında vakum filtrasyonu uygulanarak kurutma işi sağlanmıştır. Daha sonra farklı konsantrasyonlarda aktive edilmiş selüloz, LiCl/DMAc çözeltisine ilave edilip, manyetik karıştırıcı ile minimum 2 gün boyunca tamamen çözününceye kadar karıştırılmıştır. Şekil 3.2’de %8’lik LiCl+DMAc çözeltisi içerisinde çözünmüş tuvalet kağıdı gösterilmektedir. Çizelge 3.2’de aktivasyon ve çözünme işlemlerinin detayları verilmiştir.



Şekil 3.2: %2 Tuvalet kağıdı %8’lik LiCl/DMAc çözeltisi.

Çizelge 3.2 : Selülozun aktivasyonu ve çözünme işlemi.

Hammadde	Kullanılan Çözücü	%Konsantrasyon	Su	Metanol	DMAc	Çözünme
Beyaz Kuğu Tuvalet Kağıdı	LiCl+ DMAc (%8)	1	+	-	-	-
		2	+	-	-	
		3	+	-	-	
		0,5	+ / 1 saat	+ / 1 saat	+ / 1 saat	+
		0,8	+ / 1 saat	+ / 1 saat	+ / 1 saat	
		1	+ / 1 saat	+ / 1 saat	+ / 1 saat	
Beyaz Kuğu Tuvalet Kağıdı	LiCl+ DMAc (%8)	1,25	+ / 1 saat	+ / 1 saat	+ / 1 saat	
		1,5	+ / 1 saat	+ / 1 saat	+ / 1 saat	
		1,8	+ / 1 saat	+ / 1 saat	+ / 1 saat	
		2	+ / 1 saat	+ / 1 saat	+ / 1 saat	+
		2	+ / 1 saat x2	+ / 45 dakika x2	+ / 45 dakika + Tüm gece	

Çizelge 3.2 (devam) : Selülozun aktivasyonu ve çözünme işlemi.

Hammadde	Kullanılan Çözücü	%Konsantrasyon	Su	Metanol	DMAc	Çözünme
Beyaz Kuğu Tuvalet Kağıdı	LiCl+ DMAc (%8,5)	0,6	+ / 1 saat	+ / 1 saat	+ / 1 saat	
		1,2	+ / 1 saat	+ / 1 saat	+ / 1 saat	
		1,25	+ / 1 saat	+ / 1 saat	+ / 1 saat	+
		1,5	+ / 1 saat	+ / 1 saat	+ / 1 saat	
		1,8	+ / 30 dk	+ / 30 dk	+ / 30 dk	-
		1,8	+ / 1 saat	+ / 1 saat	+ / 1 saat	+
Adana Pamuk	LiCl+ DMAc (%8,5)	2	+ / 1 saat	+ / 1 saat	+ / 1 saat	
		1	+ / 1 saat	+ / 1 saat	+ / 1 saat	+
		1,5	+ / 1 saat	+ / 1 saat	+ / 1 saat	
		1,5	+ / 1 saat	-	-	-
		2	+ / 1 saat x2	+ / 45 dakika x2	+ / 45 dakika + Tüm gece	+
		1	+ / 1 saat x2	+ / 45 dakika x2	+ / 45 dakika + Tüm gece	
Beyaz Filtre Kağıdı (389)	LiCl+ DMAc (%8)	1,5	+ / 1 saat x2	+ / 45 dakika x2	+ / 45 dakika + Tüm gece	+
		2	+ / 1 saat x2	+ / 45 dakika x2	+ / 45 dakika + Tüm gece	
		1	+ / 1 saat (yıkandı çok)	+ / 30 dakika x2	+ / 30 dakika x3	-
Ermo Pamuk	LiCl+ DMAc (%8)	2	+ / 1 saat x2	+ / 45 dakika x2	+ / 45 dakika + Tüm gece	
		1	+ / 1 saat	+ / 1 saat	+ / 1 saat	+
Ham İplik	LiCl+ DMAc (%8)	2*	+ / 1 saat	+ / 45 dakika x2	+ / 45 dakika + Tüm gece	+
		3*	+ / 1 saat	+ / 45 dakika x2	+ / 45 dakika + Tüm gece	
		1,5*	+ / 1 saat	+ / 45 dakika x3	+ / 45 dakika x3	-
Ham Pamuk	LiCl+ DMAc (%8)					
Havlü Kağıt	LiCl+ DMAc (%8,5)	1,2	+ / 1 saat	+ / 1 saat	+ / 1 saat	
Karton	LiCl+ DMAc (%8)	1	+	-	-	-
	LiCl+ DMAc (%8)	1	+ / 1 saat	+ / 1 saat	+ / 1 saat	
Kartuş	LiCl+ DMAc (%8)	2	+ / 1 saat x2	+ / 45 dakika x2	+ / 45 dakika + Tüm gece	+
		2	+ / 1 saat x2	+ / 30 dakika x2	+ / 20 dakika + Tüm gece	
Kraft odun hamuru	LiCl+ DMAc (%8)	2	+ / 1 saat x2	+ / 45 dakika x2	+ / 45 dakika + Tüm gece	
		1	+ / 1 saat x2	+ / 45 dakika x2	+ / 45 dakika + Tüm gece	+
Mavi Filtre Kağıdı	LiCl+ DMAc (%8)	2	+ / 1 saat x2	+ / 45 dakika x2	+ / 45 dakika + Tüm gece	
		1,2	+ / 1 saat	+ / 1 saat	+ / 1 saat	-
Peçete Sargı bezi	LiCl+ DMAc (%8,5)	1	+ / 1 saat	+ / 1 saat	+ / 1 saat	-
		1,5	+ / 1 saat	+ / 30 dakika x3	+ / 30 dakika x3	-
Sıkıştırılmış Pamuk	LiCl+ DMAc (%8)	1,5	+ / 8 saat	-	-	-
		2	+ / 1 saat x2	+ / 45 dakika x2	+ / 45 dakika + Tüm gece	+
Siyah Filtre Kağıdı	LiCl+ DMAc (%8)	1	+ / 1 saat x2	+ / 45 dakika x2	+ / 45 dakika + Tüm gece	

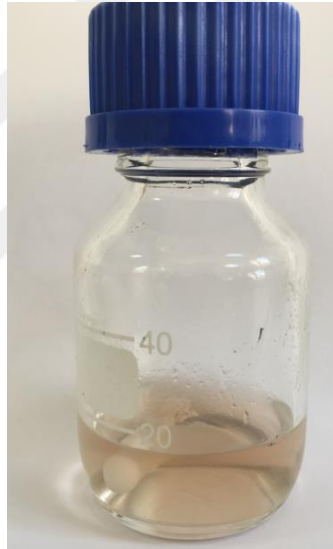
Çizelge 3.2 (devam) : Selülozun aktivasyonu ve çözünme işlemi.

Hammadde	Kullanılan Çözücü	%Konsantrasyon	Su	Metanol	DMAc	Çözünme
Siyah Filtre Kağıdı	LiCl+ DMAc (%8)	2	+ / 1 saat x2	+ / 45 dakika x2	+ / 45 dakika + Tüm gece	+
		3	+ / 1 saat x2	+ / 45 dakika x2	+ / 45 dakika + Tüm gece	

*%17,5'luk NaOH çözeltisi içerisinde 90° C'de 2 saat karıştırılır daha sonra %10'luk asetik asit çözeltisi ile vakum altında yıkanır.

3.2.3 Selüloz + TFA çözeltisinin hazırlanması

Farklı selüloz tabanlı hammaddeler farklı konsantrasyonlarda herhangi bir ön işleme gerek duymaksızın TFA içerisinde çözünmüşlerdir. Aşağıda çizelge 3.3'de kullanılan hammaddeler ve konsantrasyonları verilmiştir. Şekil 3.3'de TFA içerisinde çözünmüş tuvalet kağıdı görülmektedir.



Şekil 3.3: %2,5 tuvalet kağıdı +TFA çözeltisi.

Çizelge 3.3: Selüloz + TFA çözelti konsantrasyonları.

Hammadde	Konsantrasyon (%)
Tuvalet kağıdı	2,37
	2,5
	2,6
	2,75
	2,75
Çam-Uzun Elyaf (Kombasan)	2,5
Okalıptüs - Kısa Elyaf (Kombasan)	2,75
Okalıptüs-Kısa Elyaf (Kombasan)	2,5
Uzun Elyaf-Kombasan	2,75
Whatman-Sigma	2,5

3.3 Elektrosinning

Selüloz Asetat Aseton/DMac çözeltisi farklı koşullarda elektrosinlenmiş ve selüloz fiberleri oluşturulmuştur. Çizelge 3.4’de elektrosinning işlemine ait çalışma şartları gösterilmiştir.

3.3.1 Elektrosinning cihazı

Nanospinner24-XP Elektrosinning cihazı (Şekil 3.4) elektrosinning işlemi için kullanılmıştır. Cihaz, nanofiber üretimi sırasında çözücünün damlamasını önleyen aşağıdan yukarıya doğru spinleme özelliğine sahiptir. Ortamın sıcaklık ve nem oranını gösteren programlanabilir dokunmatik ekranlı kontrol paneli hassas kontrol sağlamaktadır. İğne ucundan kolektöre (dönen silindir ya da düz bir levha) kadar olan mesafe otomatik olarak ayarlanabilir. Çoklu nozullara sahip olma özelliği sayesinde, kısa sürede daha fazla nanofiber üretimini mümkün hale getirmektedir. Yatay olarak hareket edebilen kolektör sayesinde (homojenizasyon) farklı kalınlıktaki nanofiber üretimi gerçekleştirilebilmektedir.



Şekil 3.4: Elektrosinning cihazı.

Çizelge 3.4 : Selüloz asetat için elektrospining çalışma koşulları.

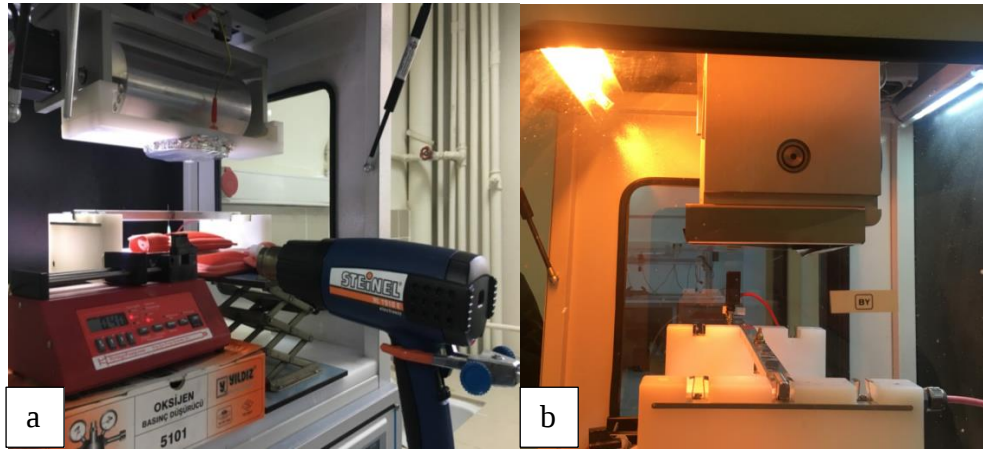
Hammadde	% Konsantrasyon	Sıcaklık (°C)	Nem (Rh %)	Voltaj (kV)	Mesesafe (mm)	Debi (mL/saat)
Selüloz	15	24	46	19	170	1
Asetat	17	22	61	19	170	0,7
	20	23	55	19	160	0,55

3.3.2 Elektrospinning ; selüloz + LiCl/DMAc çözeltisi

LiCl/DMAc ile çözünme işlemi gerçekleştirilen farklı selüloz hammaddeleri elektrospinning cihazında spinlenmeye çalışılmıştır. Hazırlanan çözeltilerin viskoziteleri yüksek olduğundan, şekil 3.5’de gösterildiği gibi önce su banyosunda ısıtılmıştır daha sonra şekil 3.6’da olduğu gibi ise ısı tabancası ve infrared ısıtıcı ile de sıcaklıkları sabit tutulmaya çalışılmıştır; buna rağmen düzgün fiberler elde edilememiştir. Selülozik maddelerin LiCl/DMAc çözeltilerinde çözünme işleminin uzun süre aldığı ve genellikle selülozun çözelti ile şişmesi durumunun ortaya çıktığı literatürdeki diğer çalışmalarda da bildirilmiştir. Chen ve Ç.A. mısır selülozunun LiCl/DMAc çözeltilerinde elektrospinlenmesini incelemiştir [24]. Selülozun bu çözeltilerde etkin bir şekilde çözünebilmesi için ön aktivasyon işlemi uygulanması gerektiği sonucuna varılmış ve bu amaçla; metanol, etanol, etilen glikol ve gliserin gibi çözücüler kullanılmıştır. Her malzeme için birçok farklı çalışma koşulu ve farklı kombinasyonlar denenmiş olup (nem, sıcaklık, debi, uzaklık ve voltaj) istenilen fiberler elde edilememiştir. Çizelge 3.5’de çalışma koşulları ve spinlenme davranışları detaylı olarak anlatılmıştır.



Şekil 3.5: Sıcak su banyosunda çözeltinin ısıtılması.



Şekil 3.6: a) Sıcak hava tabancasıyla b) Infrared ısıtıcı ile çözelti sıcaklığın sabit tutulmaya çalışılması.

Çizelge 3.5 : Selüloz + LiCl/DMAc elektrospinning detayları.

Hammadde	Kullanılan Çözücü	%Konsantrasyon	Elektrospinning, çalışma koşulları ve davranışları
Beyaz Kuğu Tuvalet Kağıdı	LiCl+ DMAc (%8)	0,5	Çözelti atmıştır.
		0,8	0.4 ml/hr-25 kV-120 mm- 32 °C -64 %Rh Çözelti atıp ince ince uzamıştır.
		1	Saçaklanmalar ve çözelti atmalar.
		1,25	Hemen çözelti atmaya başlıyor.
		1,5	Çok az attı- 30 °C 52 %Rh-25 kV-120mm
		1,8	hiçbir tepki yok.
		2	Hep çözelti spinledi; 30 °C – 25 kV -0.9 ml/hr-44%Rh-135mm.
		2*	Saçaklanma yapıyor.
		0,6	Tepki yok çözelti atmıştır.
		1,2	Püskürtme yaptı çözelti attı, 1 dk'dan az spinler gibi yaptı.
Adana Pamuk	LiCl+ DMAc (%8,5)	1,25	Anında çözelti atmaya başlıyor.
		1,5	Spinler gibi bir şeyler yapmıştır. Ucundan bir delik bulup çıkmaya çalışmıştır. SEM sonucunda fiber oluşumuna rastlanmamıştır.
		2	Renginde bozulma yoktu ama spinlemedi.
		1	Çözelti atmıştır.
Beyaz Filtre Kağıdı (389)	LiCl+ DMAc (%8)	2	Saçaklanmalar ve çözelti atmalar mevcuttur.
		1	Tepki yok çözelti atmıştır.
		1,5	arada bir yerlerden çıkarak spinleme benzeri çözelti attı ; SEM'de bir sonuç yok.
		2	Çok az attı, çözelti de atıyor; SEM'de bir sonuç yok
Ham İplik	LiCl+ DMAc (%8,5)	1*	Hep çözelti attı
		2*	Hep çözelti attı

Çizelge 3.5 (devamı) : Selüloz + LiCl/DMAc elektrospinning detayları.

Hammadde	Kullanılan Çözücü	%Konsantrasyon	Elektrospinning, çalışma koşulları ve davranışları
Ham İplik	LiCl+ DMAc (%8)	3*	Küçük parçalar halinde atma yaptı.
Kartuş	LiCl+ DMAc (%8)	2	Viskoz değil-çözelti attı.
Kraft Pulp Wood	LiCl+ DMAc (%8)	2	Saçaklanma yapıyor.
Mavi Filtre Kağıdı	LiCl+ DMAc (%8)	2	Çözelti atmıştır.
Peçete	LiCl+ DMAc (%8,5)	1,2	Püfleme şeklinde yapıyor, spinleme yok.
Sıkıştırılmış Pamuk	LiCl+ DMAc (%8)	2	Aynı saçaklanmalar çözelti atmalar yaptı.
			Çözelti atmıştır.
			Saçaklanma yapıyor.
			Viskoz değil-ısıtma yapılmadı püf püf şekilde 2 tane attı- ısıtılıp tekrar denendi herhangi bir değişme olmadı.
Siyah Filtre Kağıdı	LiCl+ DMAc (%8)	1	Hep çözelti attı.
		2	%3'lük olmasına rağmen çok viskoz değildi, puf gibi çözelti atmaya devam etti.
		3	

3.3.3 Elektrospinning ; selüloz + TFA çözeltisi

Selüloz/TFA çözeltisi için, herhangi bir ısıtma işlemine gerek duyulmadan elektrospinlenmiştir. Elektrospinning çalışma koşulları Çizelge 3.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 3.6: Elektrospinning çalışma koşulları.

Hammadde	Tedarikçi	Çözücü	Konsantrasyon (%)	Debi (ml/hr)	Uzaklık (mm)	Voltaj (kV)	Nem (Rh %)
Tuvalet Kağıdı	Market	Carlo Erba TFA	2,6	5	160	27	70
Çam-Uzun Elyaf	Kombasan	Carlo Erba TFA	2,5	5	160	27	60
Okaliptus-Kısa Elyaf	Kombasan	Carlo Erba TFA	2,5	5	160	27	62
Tuvalet Kağıdı	Market	Carlo Erba TFA	2,5	5	160	27	61
Tuvalet Kağıdı	Market	Carlo Erba TFA	2,5	5	180	27	61
Tuvalet Kağıdı	Market	Carlo Erba TFA	2,5	5	190	27	61
Tuvalet Kağıdı	Market	Carlo Erba TFA	2,5	5	200	27	61

Çizelge 3.6 (devam): Elektrosinning çalışma koşulları.

Hammadde	Tedarikçi	Çözücü	Konsantrasyon (%)	Debi (ml/hr)	Uzaklık (mm)	Voltaj (kV)	Nem (Rh %)
Tuvalet Kağıdı	Market	Merck TFA	2,5	5	180	27	60
Tuvalet Kağıdı	Market	Merck TFA	2,5	5	170	27	60
Okalıptus-Kısa Elyaf	Kombasan	Merck TFA	2,5	5	170	27	60
Okalıptus-Kısa Elyaf	Kombasan	Merck TFA	2,5	1,5	170	27	60
Tuvalet Kağıdı	Market- 4 gün sonra	Carlo Erba TFA	2,5	5	190	27	64
Tuvalet Kağıdı	Market- 4 gün sonra	Carlo Erba TFA	2,5	5	205	27	59
Tuvalet Kağıdı	Market- 4 gün sonra	Merck TFA	2,5	5	160	27	60
Tuvalet Kağıdı	Market- 4 gün sonra	Merck TFA	2,5	5	190	27	60
Tuvalet Kağıdı	Market- 4 gün sonra	Merck TFA	2,5	4	170	27	60
Tuvalet Kağıdı	Market- 4 gün sonra	Merck TFA	2,5	7	180	27	60
Çam-Uzun Elyaf	Kombasan 4 gün sonra	Carlo Erba TFA	2,5	5	170	27	57
Çam-Uzun Elyaf	Kombasan 4 gün sonra	Carlo Erba TFA	2,5	5	180	27	57
Çam-Uzun Elyaf	Kombasan 4 gün sonra	Carlo Erba TFA	2,5	5	160	27	58
Whatman	Sigma	Carlo Erba TFA	2,5	5	160	27	57
Tuvalet Kağıdı	Market	Merck TFA	2,5	2	140	27	53
Tuvalet Kağıdı	Market	Merck TFA	2,5	2,5	150	23	53
Tuvalet Kağıdı	Market	Merck TFA	2,5	2,25	150	26	53
Tuvalet Kağıdı	Market	Merck TFA	2,37	5	170	26	53
Tuvalet Kağıdı	Market	Merck TFA	2,37	9,25	180	27	53

Çizelge 3.6 (devam): Elektrosinning çalışma koşulları.

Hammadde	Tedarikçi	Çözücü	Konsantrasyon (%)	Debi (ml/hr)	Uzakhk (mm)	Voltaj (kV)	Nem (Rh %)
Okalıptus-Kısa Elyaf	Kombasan	Merck TFA	2,75	5,25	170	27	57
Çam- Uzun Elyaf	Kombasan	Merck TFA	2,75	7,25	180	28	57
Çam-Uzun Elyaf	Kombasan	Merck TFA	2,75	12,25	180	28	57
Çam- Uzun Elyaf	Kombasan	Merck TFA	2,7,5	9,25	180	28	57
Tuvalet Kağıdı	Market	Merck TFA	2,75	7,25	180	28	57
Tuvalet Kağıdı	Market	Merck TFA	2,5	5	160	27	56

3.4 Karakterizasyon

FTIR ve XRD analizlerinde kullanılan cast film; TFA içerisinde çözünmüş tuvalet kağıdının cam bir plakaya dökülerek kurutulması ile elde edilmiştir.

Karakterizasyon analizlerinde kullanılmak üzere, tuvalet kağıdından elde edilen nanofiber'in nanofiber²'ye göre daha uzun süre hava ile teması sağlanmıştır.

3.4.1 Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

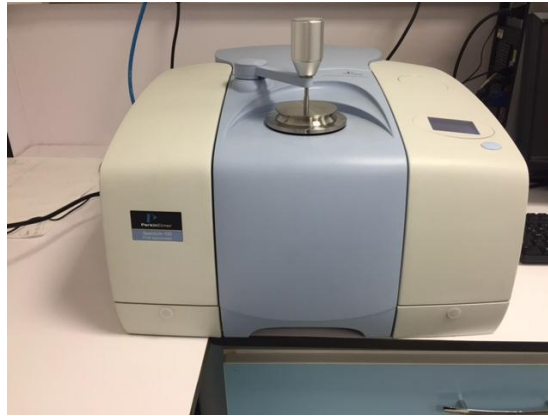
Nanofiberlerin morfolojik görüntüleri SEM (Scanning Electron Microscopy), Quanta 250 FEG ile alınmıştır (Şekil 3.7). Analiz öncesinde numuneler (SC7620 püskürtmeli kaplayıcı, Quorum Technologies Ltd, Birleşik Krallık) 120 saniye süreyle ince bir platin tabakayla kaplandı.



Şekil 3.7: SEM, Quanta 250 FEG.

3.4.2 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Fiber yapılarıdaki kimyasal bağları belirlemek için nanofiberlerin FTIR spektrumları bir Perkin Elmer, Spectrum 100 FT-IR spektrometresi (Şekil 3.8) ile kaydedildi.



Şekil 3.8: Perkin Elmer, Spektrum 100 FT-IR spektrometre.

3.4.3 X-ışınları kırınımı analizi (XRD)

Şekil 3.9’da gösterilen PANalytical X’Pert Pro modeli ile selüloz, kast film ve nanofiberlerin kristal yapısındaki değişim 45 kV ve 40 mA değerlerinde çalışılmıştır.



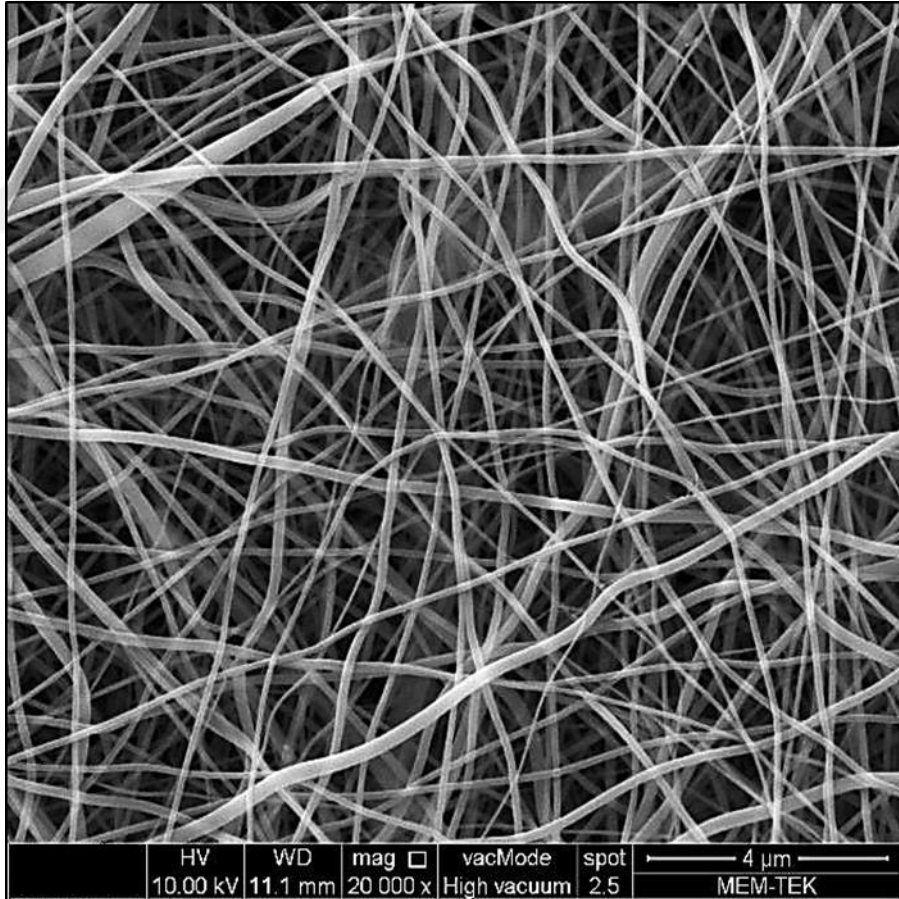
Şekil 3.9: PANalytical; X'Pert Pro.



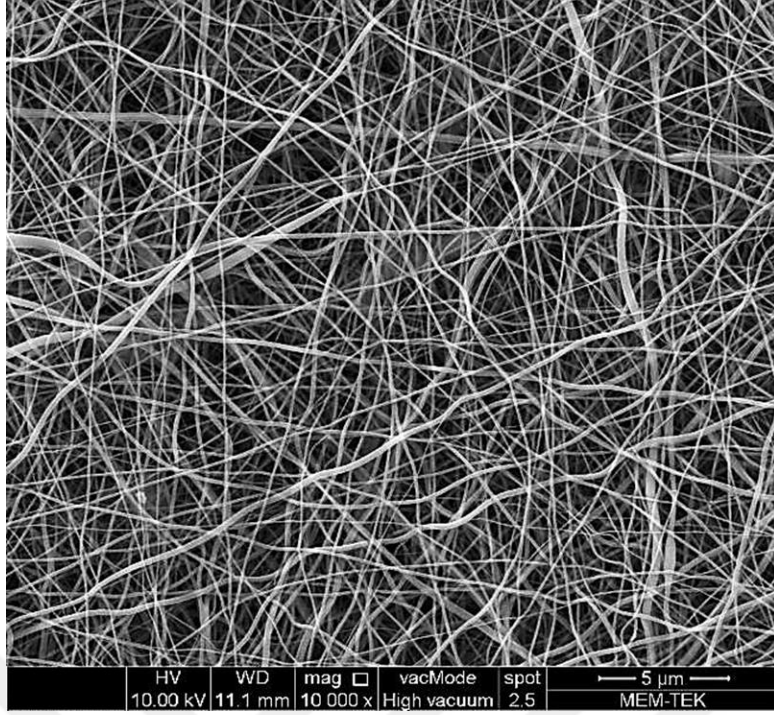
4.DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1 SEM Analizi Sonuçları

Cihazın çalışabilirliğinin test edilmesi ve nanofiber üretiminin gösterilmesi için %17' lik selüloz asetat kullanılarak üretilen nanofiberler şekil 4.1 ve 4.2'de gösterilmiştir. Selüloz Asetat için ortalama fiber çapı 126.9 ± 12 nm'dir. Bu görüntü, selüloz asetatın, selüloz nanofiberi üretilmesi için iyi bir hammadde olduğunu göstermektedir. Oluşan yoğun fiber ağında, fiberlerin genelde birbirine yakın kalınlıkta olduğu; ancak çok ince ve kalın fiberlerin de bulunduğu görülmektedir. %20'lik selüloz asetat SEM görüntüsü ek B'de verilmiştir.



Şekil 4.1: Selüloz asetat+ aseton/DMAc SEM görüntüsü, 4µm.

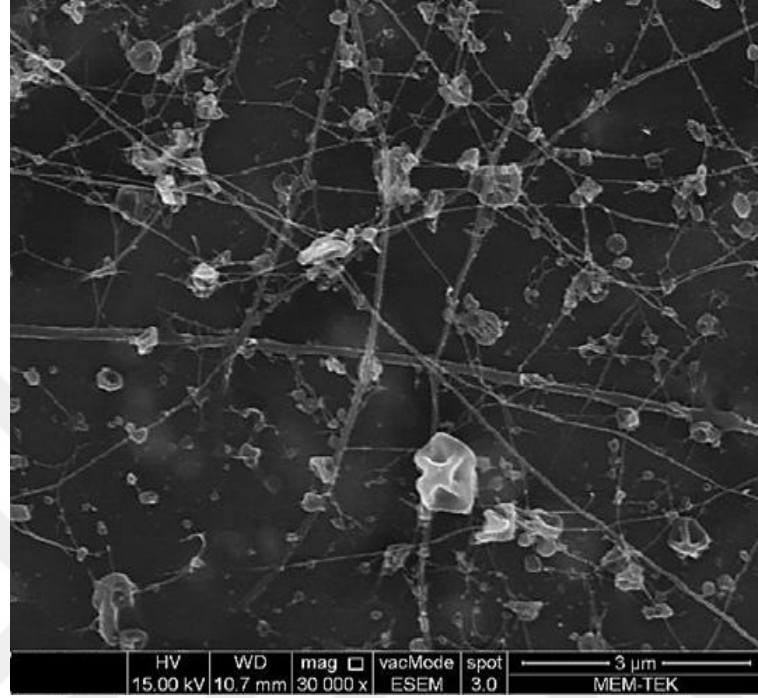


Şekil 4.2: Selüloz asetat+ aseton/DMAc SEM görüntüsü , 5µm.

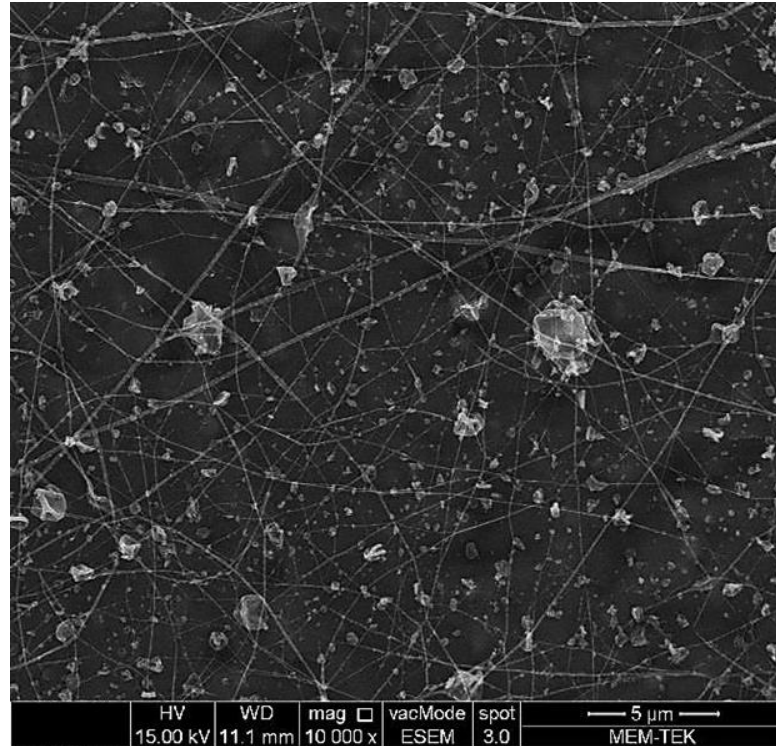
Selüloz + DMAc/ LiCl çözeltisinden; çözeltinin çok viskoz olmasından dolayı spinleme işlemi ve buna bağlı nanofiber elde edilmesi yapılamamıştır. Elektrosinning işleminde çözeltiye alınan kimyasal maddenin moleköl ağırlığı doğrudan viskoziteyi etkilemektedir. Selüloz polimerik bir yapıya sahiptir ve bu nedenle, spinleme işlemi için gerekli viskozitenin üzerine çıkılması spinleme ile lif oluşmasını engellemiştir.

Selüloz + TFA çözeltisinden nanofiber elde edilmiştir ama çözeltiden kurtulma işlemi cihazın sınırlarından dolayı yapılamamıştır. Çözelti konsantrasyonu % 2,5'un üzerinde olduğunda çözelti çok viskoz hale gelmekte ve bulk kıvamını almaktadır. Bundan dolayı yapılan spinning işleminden şekil 4.3, 4.4 ve 4.5'deki SEM görüntüleri elde edilmiştir. Bu görüntüler, genel olarak nanofiber oluşumunun yanısıra, ortamda yoğun şekilde çözelti varlığının bulunduğunu ortaya koymaktadır. Damlacık halindeki çözeltiler, üretilen nanofiber kalitesi üzerinde olumsuz etki yapmaktadır. %2,75 konsantrasyonunda kısa elyaf kullanıldığında üretilen fiberlerin ortalama çapı 82.6 ± 24.8 nm olup diğer çalışma koşullarında üretilen fiberlere göre daha incedir. Büyütme oranının 30,000 kat olduğu söz konusu SEM görüntüsünde (Şekil 4.3) çözeltinin fiberler arasında ne kadar yaygın olduğu yakından görünmektedir. Buna karşın, ortalama fiber çapının en büyük (169.5 ± 58 nm)

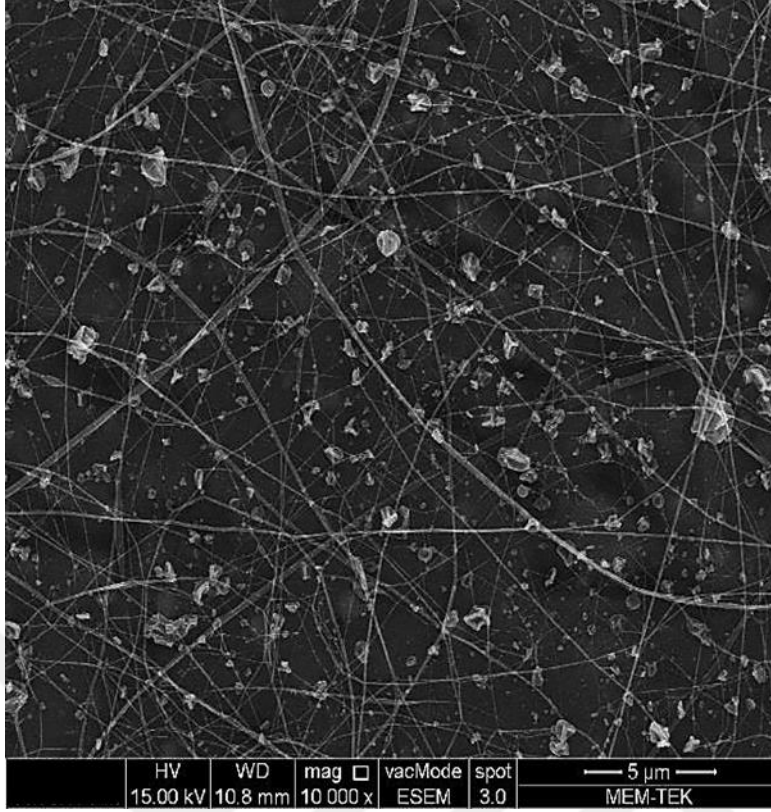
olduğu %2,75 konsantrasyonundaki uzun elyaf kullanılarak üretilen fiberler arasında, diğerlerine göre daha az çözelti varlığı belirlenmiştir. Bu durum, ortamdaki çözelti zenginliği ile üretilen fiber çapı arasında ters orantı olduğunu ortaya koymaktadır. Çizelge 4.1’de ortalama fiber çapları gösterilmiştir.



Şekil 4.3: %2,75 Kısa elyaf .



Şekil 4.4: %2,75 Tuvalet kağıdı.



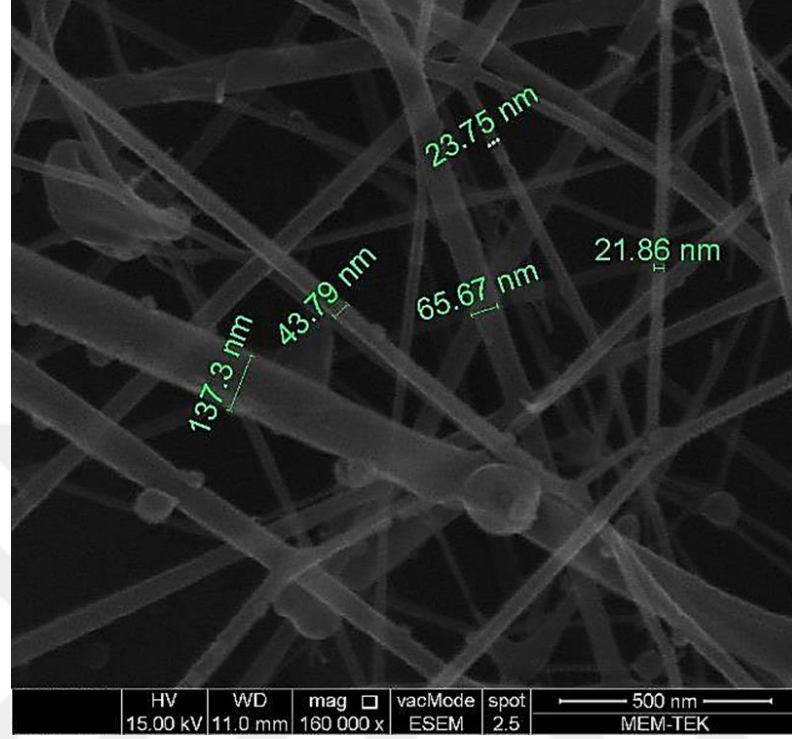
Şekil 4.5: %2,75 Uzun Elyaf.

Çizelge 4.1: Ortalama Fiber Çapları.

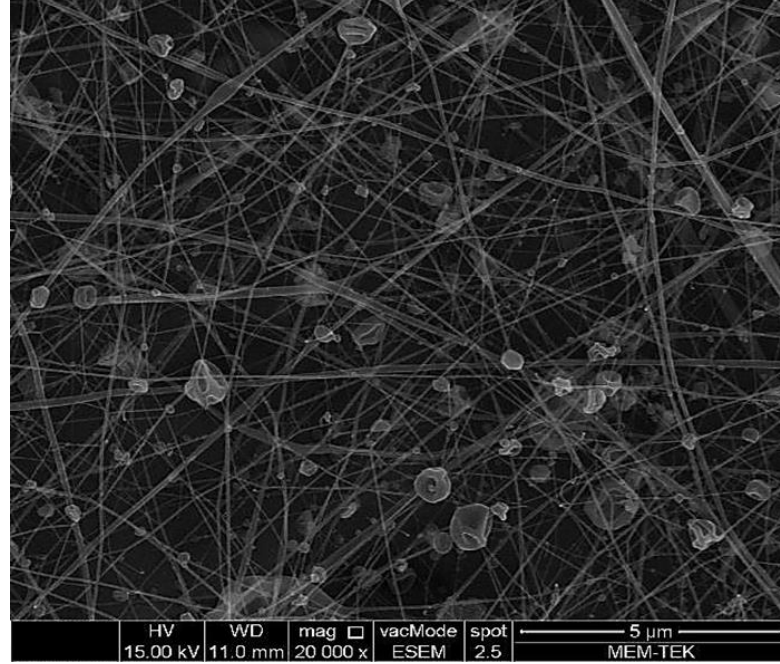
Hammadde	Ortalama Çap (nm)
%2,75 Uzun Elyaf	169.5 ± 58
%2,75 Tuvalet Kağıdı	104.5±53.2
%2,75 Kısa Elyaf	82.6±24.8

Farklı denemelerin sonucundan optimum çözelti konsantrasyonu Uzun Elyaf için %2,5 şeklinde belirlenmiştir. %2,5'un altında çalışılan konsantrasyonlarda bir sonuç elde edilmemiştir. Uzun Elyaf için elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.6, 4.7 ve 4.8'de gösterilmiştir. Bu görüntüler birbirlerinden çok farklı büyütme oranları (160,000; 20,000 ve 10,000) için elde edilmiştir. Şekil 4.6'da, %2.75 konsantrasyonundaki uzun elyaf için verilen SEM görüntüsünde, dar bir alanda yer alan fiberlerin 21.86-137.3 nm gibi oldukça geniş bir aralıkta değişen çaplara sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, ortamdaki çözelti damlacıklarının da daha önce gözlemlenen çözelti damlalarına göre küçülme göstererek lif çapları ile mukayese

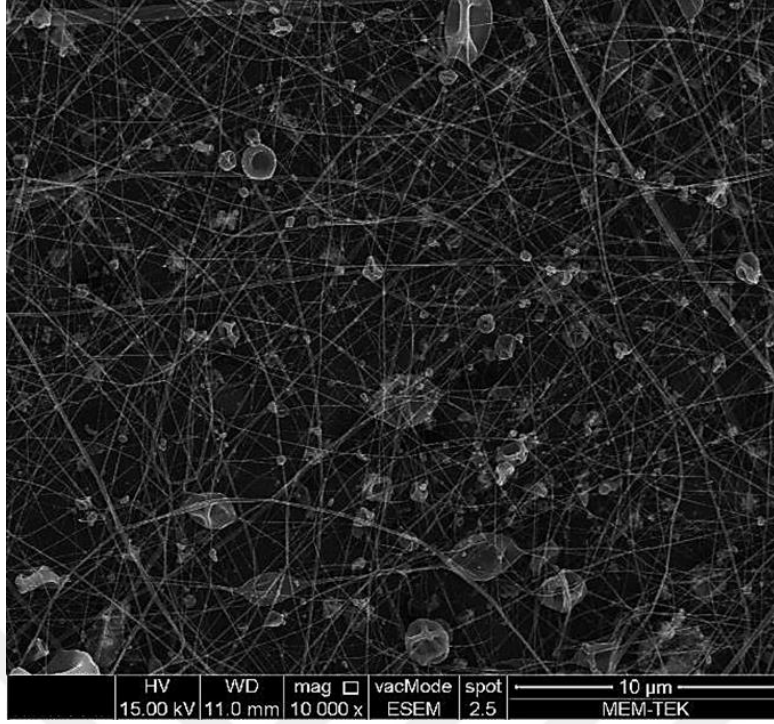
edilebilir boyutlara indiđi saptanmıřtır. Konsantrasyonun %2.5'a dűřűrlmesi durumunda, daha etkin bir spinlenme meydana gelmiř olmasına rađmen, SEM gűrűntűlerinde yođun bir cűzelti varlıđı tespit edilmiřtir.



şekil 4.6: %2,5, Uzun Elyaf, 500 nm.

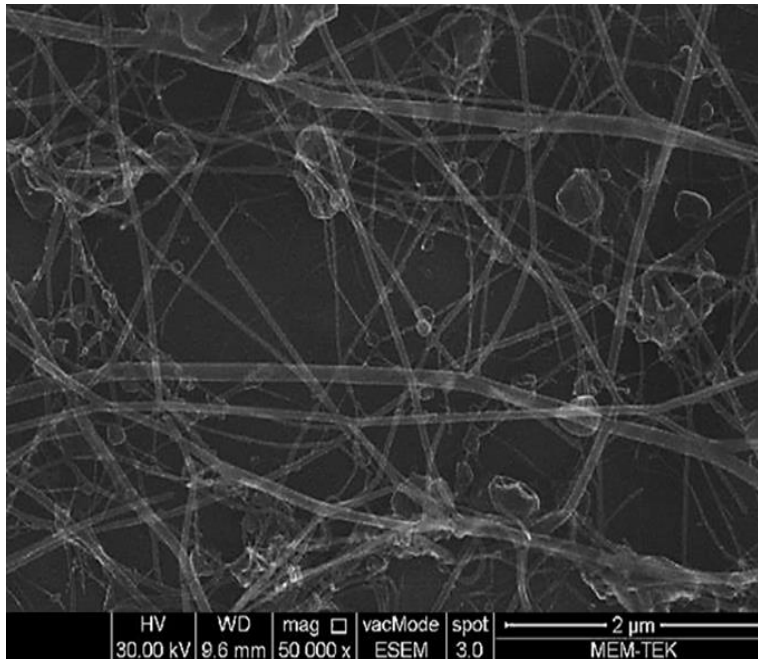


şekil 4.7 %2,5 Uzun elyaf, 5μm.

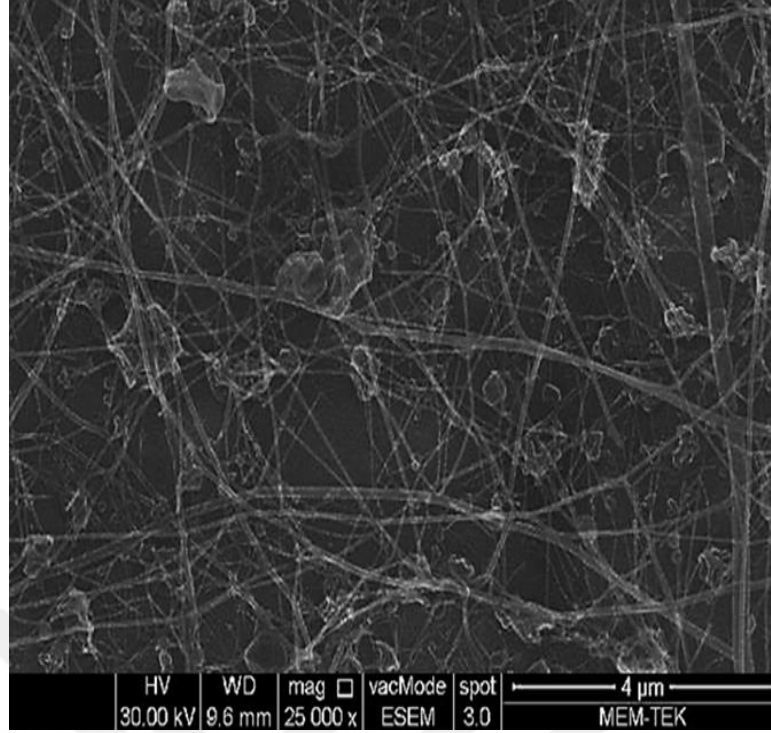


Şekil 4.8 %2,5 Uzun elyaf, 10 μm.

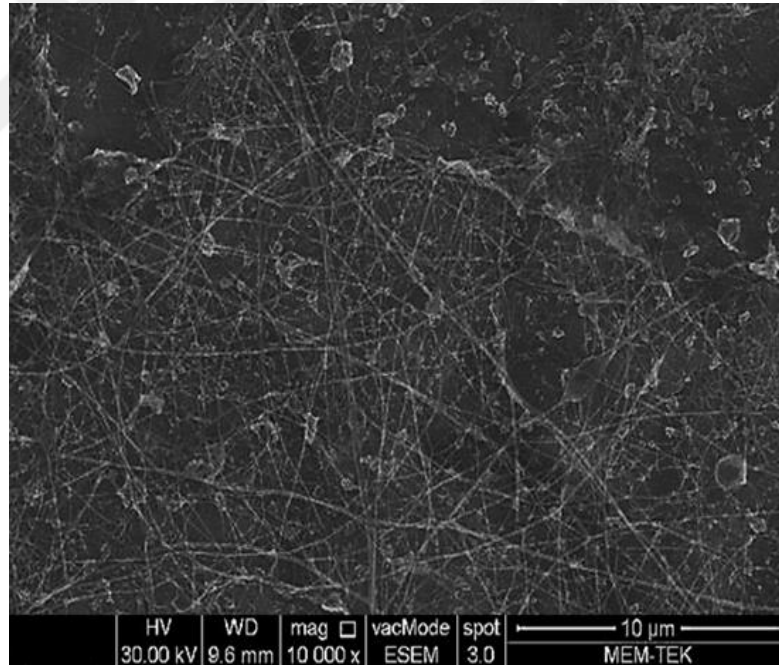
Kısa Elyaf içinde optimum konsantrasyon %2,5 şeklinde belirlenmiştir. Yüksek konsantrasyon da çalışıldığı zaman liflerler arası bağlantılar zayıftır. Konsantrasyon düşürüldüğünde daha fazla nanofiber elde edilmiştir. Şekil 4.9, 4.10 ve 4.11’de %2,5 kısa elyaf için SEM görüntüleri gösterilmiştir.



Şekil 4.9: %2,5 Kısa elyaf, 2μm.



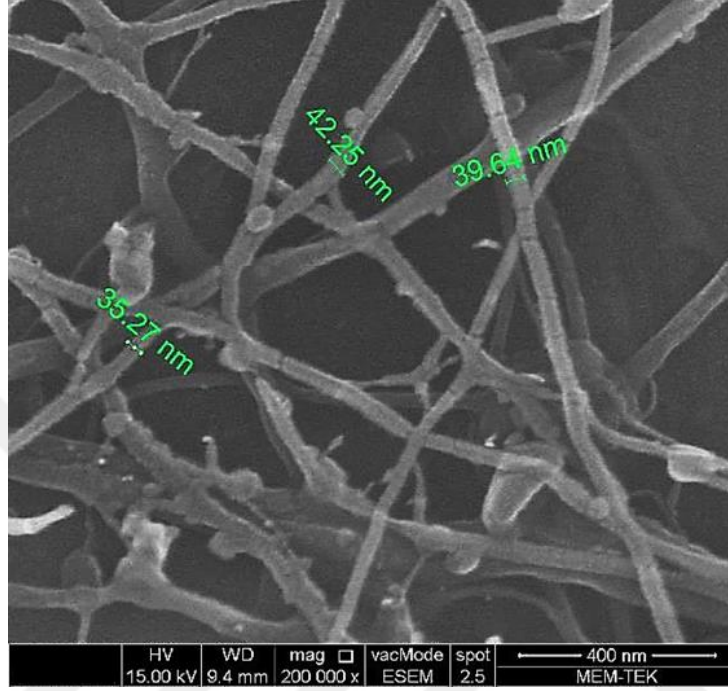
Şekil 4.10: %2,5 Kısa elyaf, 4μm.



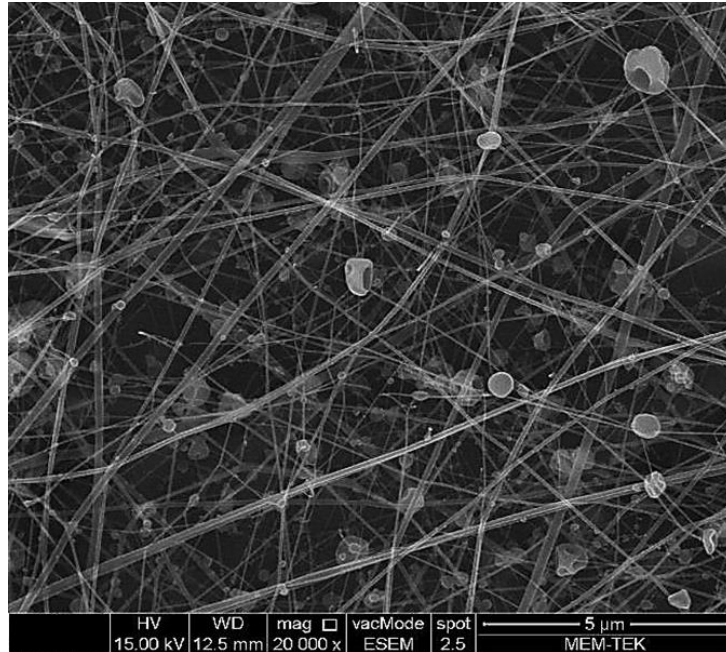
Şekil 4.11: %2,5 Kısa elyaf, 10μm.

Tuvalet kağıdı için de optimum konsantrasyon % 2,5 şeklinde belirlenmiştir. Şekil 4.12, 4.13 ve 4.14’de %2,5 konsantrasyonu için SEM görüntüleri verilmiştir. Konsantrasyon azaldıkça elde edilen liflerin çapları da artmaktadır. Şekil 4.15 ve 4.16’da %2’lik Tuvalet kağıdı çözeltisinin SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülerden, % 2 konsantrasyonunda oluşan fiberlerin belirgin şekilde kalınlaştığı

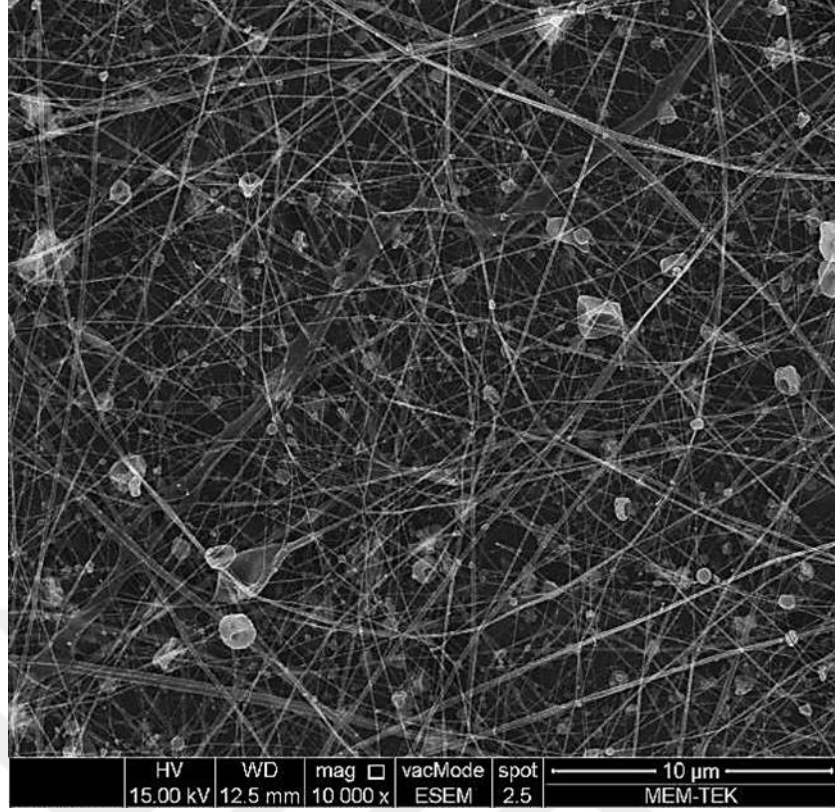
ve ortamdaki çözelti damlalarının küçülerek boyutlarının fiber çapına yaklaştığı anlaşılmaktadır. Oysa, Şekil 4.13 ve 4.14'te tuvalet kağıdı konsantrasyonunun %2,5 olması halinde, çözelti damlalarının lif çapına göre daha büyük boyutlu olduğu görülmüştür.



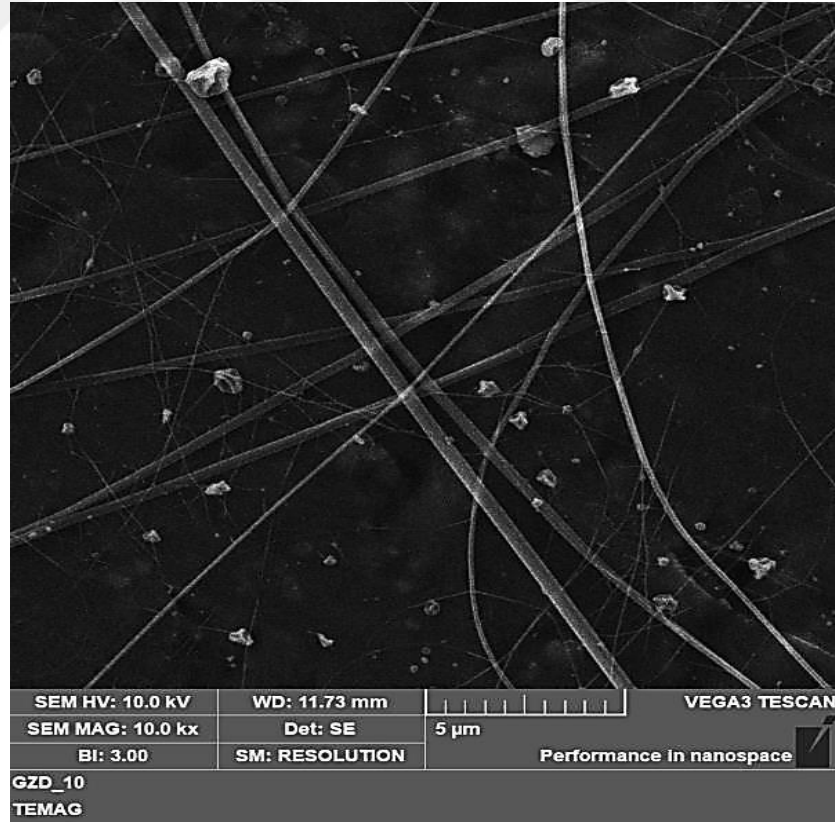
Şekil 4.12 : %2,5 Tuvalet kağıdı, 400 nm.



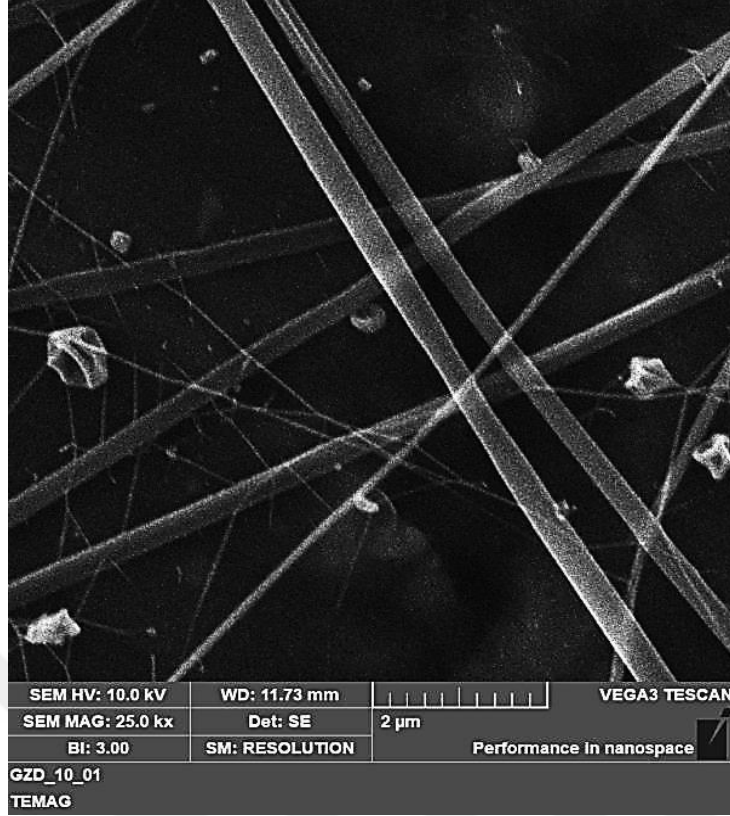
Şekil 4.13 : %2,5 Tuvalet kağıdı, 5 µm.



Şekil 4.14 : %2,5 Tuvalet kağıdı, 10 µm.



Şekil 4.15 : %2 Tuvalet kağıdı, 5 µm, 7 ml/h.



Şekil 4.16 : %2 Tuvalet kağıdı, 2 μm, 7 ml/hr.

%2 ve %2,5'luk tuvalet kağıdı için ortalama lif çapları çizelge 4.2'de; optimum konsantrasyona sahip çözeltilerin lif çapları ise çizelge 4.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2: Tuvalet kağıdı ortalama lif çapları.

Hammadde	Ortalama Çap (nm)
%2 Tuvalet Kağıdı	238.6±102
%2,5 Tuvalet Kağıdı	89.8±23.4

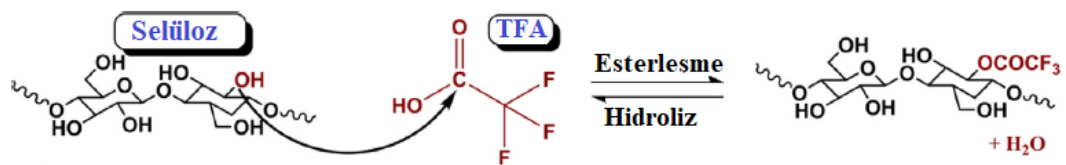
Çizelge 4.3: Optimum konsantrasyon için ortalama fiber çapları.

Hammadde	Ortalama Çap (nm)
%2,5 Uzun Elyaf	54.8±29.1
%2,5 Kısa Elyaf	76.4±21
%2,5 Tuvalet Kağıdı	89.8±23.4

SEM görüntüleri üretilen liflerin nano-lif olarak kabul edilebilir boyutlarda olduklarını ortaya çıkarmıştır.

4.2 FTIR Analizi Sonuçları

FTIR spektroskopisi selülozik materyallerin fizikokimyasal özelliklerini ve fonksiyonel gruplarını incelemek için kullanılan bir yöntemdir. Tuvalet kağıdı neredeyse saf selülozdan üretilmiştir. Şekil 4.17’de Selülozun TFA ile esterleşme reaksiyon mekanizması gösterilmiştir. Çizelge 4.4’de incelenen materyaller tarafından elde edilen ana FTIR bantları gösterilmiştir. Hem selüloz, hem cast film, hem de nanofiberlerin FTIR analizi yapılarında değişiklik olduğu görülmüştür. Şekil 4.18’de tuvalet kağıdının yüzeyindeki –OH gruplarının titreşiminden ve absorbe edilmiş su molekülünden dolayı $\sim 3330\text{ cm}^{-1}$ ’de güçlü bir O-H gerilme piki ve orta yoğunlukta $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ C-H gerilme bandı gözlenmiştir [33]. 1640 cm^{-1} ile 1670 cm^{-1} arası geniş bir bantda omuz olarak isimlendirilen su absorbiyon piki görülmektedir. [34]. Yaklaşık olarak 1428 ve 1315 cm^{-1} ’de CH_2 bükülme titreşimleri, $\sim 1369\text{ cm}^{-1}$ ’da CH deformasyon titreşimi, $\sim 1160\text{ cm}^{-1}$ ’da asimetrik C-O-C titreşimleri görülmüştür ve bu da β -(1 $\rightarrow$ 4)-glikozit selüloz bandına denk gelmektedir. 1107 cm^{-1} ’de gulukoz halkalarının, 1031 cm^{-1} ’de ise C-O gerilme titreşimleri görülmektedir [35]. Yaklaşık olarak 897 cm^{-1} ’deki bant β -glikozit bağlarının C-O-C gerilimini göstermektedir [36].



Şekil 4.17 : Selülozun TFA ile esterleşme tepkimesi [37].

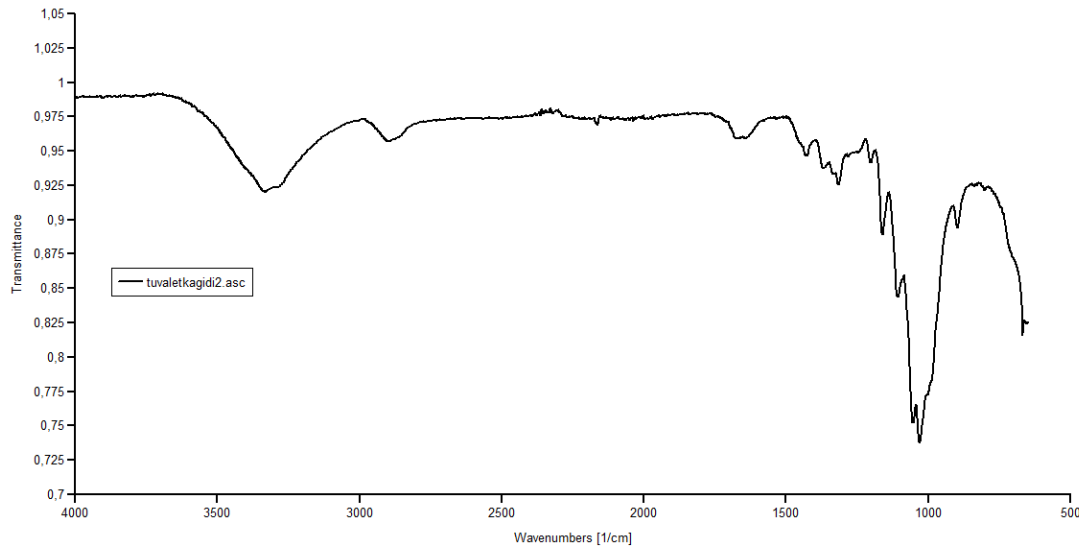
Çizelge 4.4: Çalışılan materyaller tarafından sunulan ana FTIR bantları.

Titreşim (cm^{-1}) fonksiyonel grup	Bandın Yoğunluğu			
	Tuvalet Kağıdı	Cast Film	Nanofiber	Nanofiber ²
~ 3330 , O-H gerilmesi	Kuvvetli	Kuvvetli	Kuvvetli	Kuvvetli
~ 2900 , C-H gerilmesi	Orta	Orta	Orta	Orta

Çizelge 4.4 (devam): Çalışılan materyaller tarafından sunulan ana FTIR bantları.

Titreşim (cm^{-1}) fonksiyonel grup	Bandın Yoğunluğu			
	Tuvalet Kağıdı	Cast Film	Nanofiber	Nanofiber ²
~ 1790 , C=O TFA ^a			Orta	Daha Az
~ 1428 , $-\text{CH}_2$ bükülmesi	Zayıf	Zayıf	Zayıf	Zayıf
~ 1030 , C-O gerilmesi	Kuvvetli	Kuvvetli	Kuvvetli	Kuvvetli

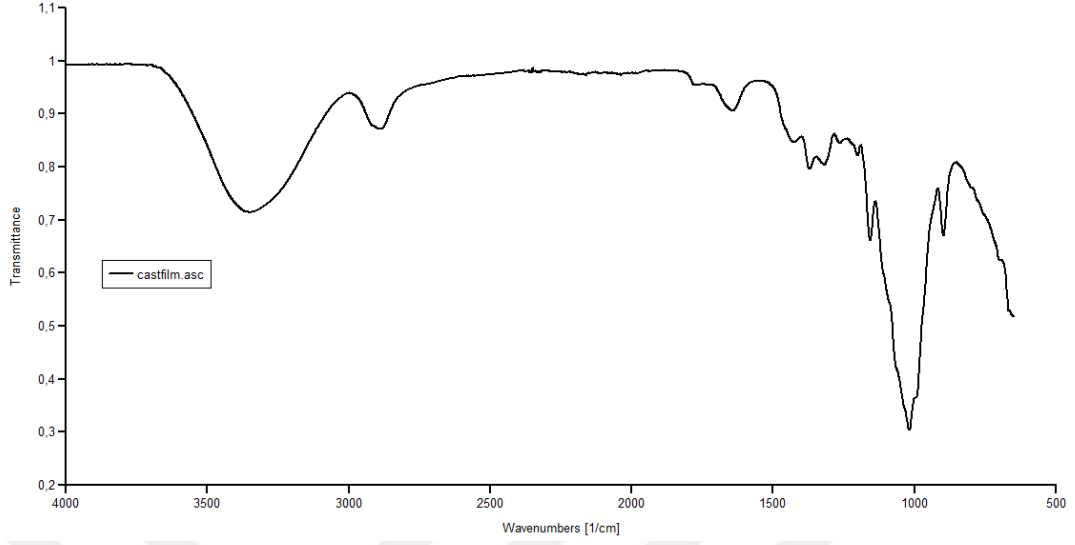
^aTFA, trifluoroasetik asit; Nanofiber, dışarıda bırakılmış; ²Nanofiber, dışarıda daha az bırakılmış



Şekil 4.18: Tuvalet kağıdının FTIR spektrumu.

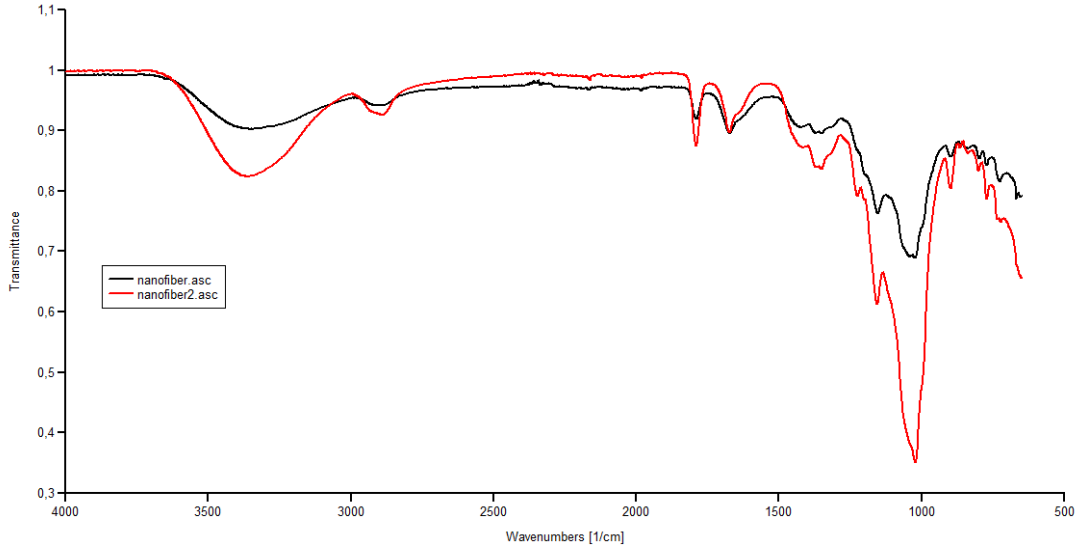
TFA selüloz yapılarında bulunan hidroksil gruplarının esterleştirici bir maddesi olarak işlev görebilir. Selüloz TFA içinde çözüldüğünde, selülozun karbonunda alkolde seçici olarak trifloroasetil esterleri oluşmaktadır [38]. Selüloz içeren numunelerin spektrumları, yaklaşık 1790 cm^{-1} 'de küçük bir "omuz" içerir ve bu da trifloroasetil gruplarının karbonilleridir. Şekil 4.19'da elde edilen cast filmin FTIR görüntüsü gösterilmektedir. Elde edilen cast film de 1790 cm^{-1} 'deki omuz görülmedi çünkü solüsyon havaya maruz kaldıkça (oda sıcaklığında 3 gün kurutulmuştur) selülozun çözünmesi sırasında oluşan trifloroasetil gruplarının ikame derecesinin azaldığını ve trifloroasetil ester gruplarının havadaki nem ile kademeli olarak hidrolize edilebildiği ve bu nedenle TFA'nın doğal buharlaşma yoluyla uzaklaştırıldığı belirlenmiştir [39]. Tuvalet kağıdının yapısında bulunan 1107 cm^{-1} 'de glikoz halkalarının gerilme titreşimi cast filmde görülmemektedir aynı zamanda

1160 cm^{-1} 'de ki pikin de 1156 cm^{-1} 'e kaydığı görölmüştür. Tuvalet kağıdında görölmeyen 1264 cm^{-1} 'de C-O titreşim bağı oluşmuştur [35].

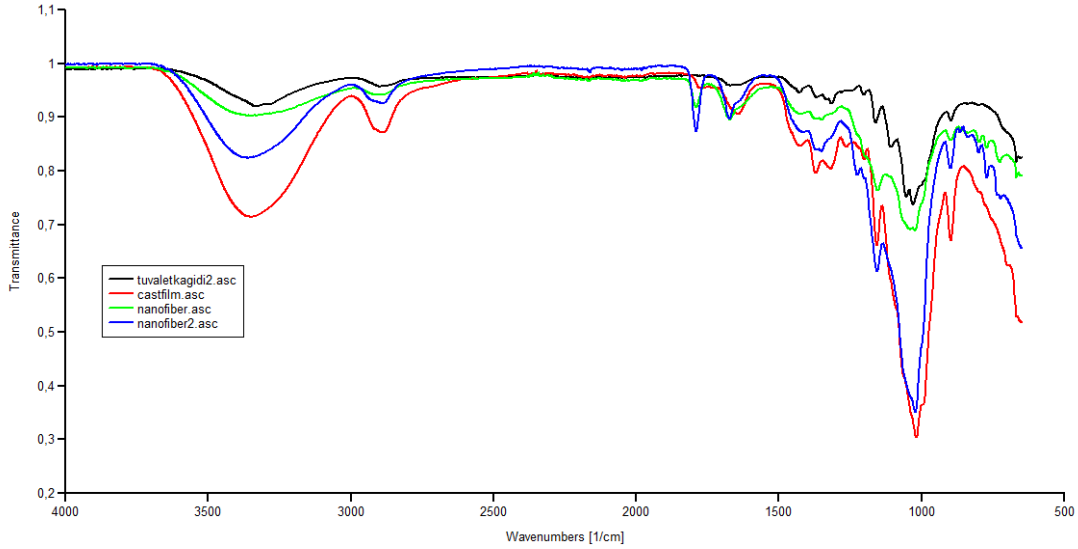


Şekil 4.19: Cast film FTIR spektrumu.

Elde edilen nanofiberin hava ile teması nanofiber²'e göre daha fazladır, bundan dolayı her iki nanofiberde de 1790 cm^{-1} 'in bandının ortaya çıktığını ama şiddetinin farklı olduğu şekil 4.20'de gözlenmektedir. Bu bandın ortaya çıktığını söyleyebiliriz çünkü bu çalışmada elde edilen nanofiber², havaya maruz kalmadan analiz edildi. Ancak, nanofiberler havaya maruz kaldıkça bu bant azalmaya ve ortadan kaybolmaya başladı. Cast film, nanofiber ve nanofiber²'den görülebileceği gibi uzun süre havaya maruz kalmak (nem mevcudiyeti) ve zaman içinde, kendiliğinden hidroliz meydana gelir, bu da ester karbonil gruplarına bağlı pikin ortadan kalkmasına ya da şiddetinin azalmasına yol açar. Amorf selülozların spektrumlarından elde edilen hidrojen bağlarının zirveleri, iç ve dış moleküller arası hidrojen bağlarının dökülmesiyle ilişkilendirilebilen ve tuvalet kağıdı ile kıyasla daha keskin ve daha düşük yoğunluklu hale gelmiştir. Şekil 4.21'de görüleceği gibi ayrıca, amorf duruma gelmiş nanofiberlerde, pik daha yüksek dalga boyu değerlerine kaymıştır [40]. Nanofiber ve nanofiber²'de cast filme göre 1264 ve 1319 pikleri kaybolmuştur. Nanofiber² ve Nanofiber¹ de kristallilik piki olarak bilinen 1426 cm^{-1} 'deki pik kaybolmuştur, bu da yapının amorf faza geçtiğini işaret etmektedir. Nanofiberler de bulunan 3355 cm^{-1} O-H ve 2904 cm^{-1} 'deki C-H gerilmelerinin yoğunlukları tuvalet kağıdına göre azalmış ve dalga boyları artmıştır. Bu da kristal özellikten amorf özelliğe geçişinin bir göstergesidir.



Şekil 4.20: Tuvalet kağıdı için; nanofiber ve nanofiber²'nin FTIR spektrumları.

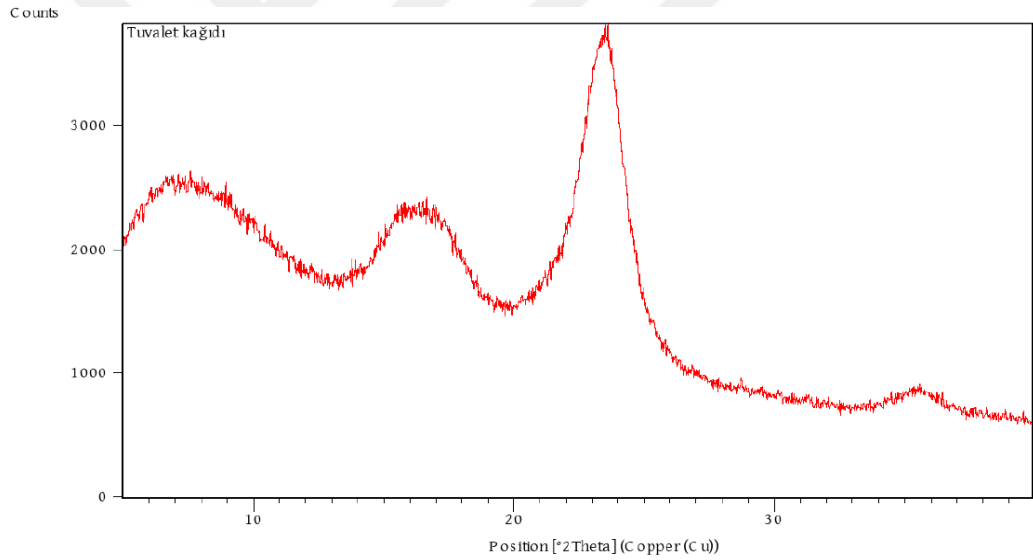


Şekil 4.21: Tuvalet kağıdı-cast film ve nanofiberler için FTIR spektrumları.

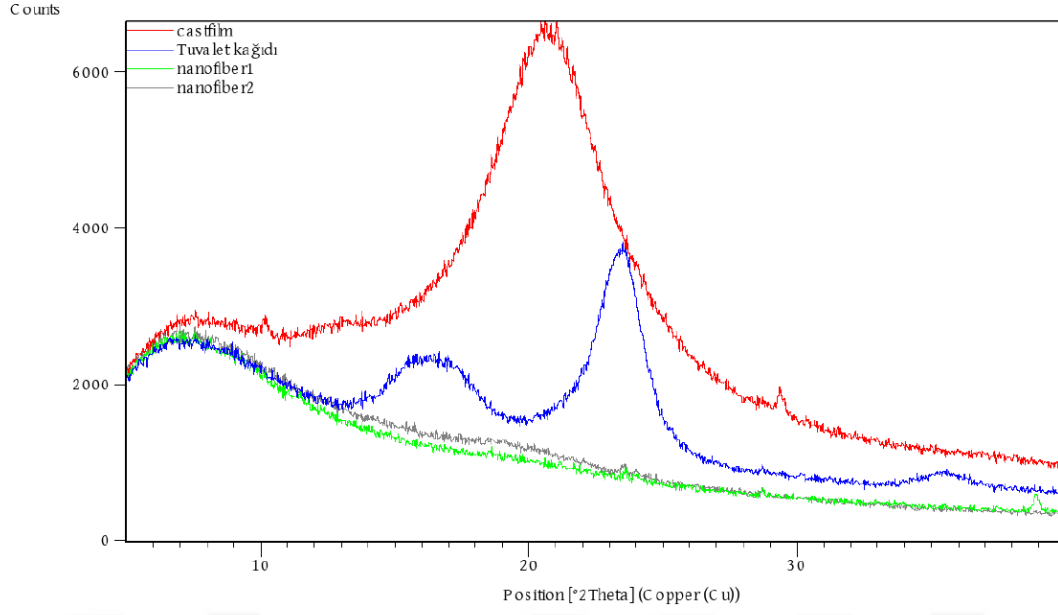
4.3 XRD Analizi Sonuçları

Selüloz filmlerin X-ışını kırınım modelleri Şekil 4.22'de gösterilmektedir. Elektrospinning öncesinde ve sonrasında selülozun kristal yapısında bir değişiklik olmuştur. Doğal selülozda en yüksek moleküller arası ve molekül içi hidrojen bağı polimorfu olan Tip-I kristal formuna sahiptir. Şekil 4.22'deki difraktogramlar, tuvalet kağıdının, selülozun doğal kristal yapısına karşılık gelen tip I kristal yapısına (karakteristik pikler; $2\theta=15^\circ$, 16.8° , ve 23° 'dir) sahip olduğu göstermiştir. Elektrospinning işlemi sırasında, doğal selülozun kristal yapısı, çökeltme üzerine

nanofiberin kristalliğini görünüşte azaltarak düzensizleştirdi [41]. Selülozun TFA’da çözünmesi üzerine, $2\theta = 23^\circ$ ’de tepe noktası, 20.9° ’ye kaydırıldı, bu da, kristalli yapının selüloz I’den selüloza II’ye dönüşümünü ifade etmektedir[42]. Nanofiberlerdeki amorf fazlar, selüloz çözüldüğünde çoğu hidrojen bağının (iç ve moleküller arası) yok edilmesinden kaynaklanır [42]. Şekil 4.23’de görüldüğü üzere, nanofiberler amorf bir faz sergilemektedir. Bu, elektrospinning ile ilişkili zaman ayarının, selüloz kristalizasyonu için olduğundan daha kısa olduğunu gösterir. Elde edilen nanofiberler difraksiyon tepesi içermeyen amorf bir halde oldukları görülmüştür. Bunun nedeni toplayıcıya yüksek sıcaklığın uygulanması ve kolektörün ısıtılması, elektrospinning sırasında oluşan herhangi bir kristal yapıyı silebilir ve ardından su ile pıhtılaşabilir, bu da selülozun yeniden kristalleşmesini desteklemeyen söndürme görevi görebilir. Selülozun TFA içerisinde çözünmesi kristalin I yapısını bozar ve daha kolay elektrospinlemesini sağlar [43].



Şekil 4.22: Selüloz nanofiberlerin XRD analizi sonuçları.



Şekil 4.23: Elektrospinlenmiş selüloz nanfiberler,cast film ve tuvalet kağıdının karşılaştırmalı XRD analizi sonuçları.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu çalışma da %17'lik selüloz asetat 2:1 oranında aseton/DMAc içerisinde çözünmüştür ve elektrospinlenmiştir. SEM sonuçlarından selüloz asetat için fiber oluşumu kanıtlanmıştır.

Tuvalet kağıdının, ve diğer doğal malzemelerin LiCl/DMAc içerisinde çözünmesi için gerekli olan selüloz aktivasyonu için ilk olarak 45'er dakika 2 defa su ile daha sonra 45'er dakikadan 2 defa metanol ile en son ise 45 dakika ve bütün gece DMAc içerisinde bekletilerek selülozun aktivasyonu sağlanmıştır. %8'lik LiCl/DMAc içerisinde çok farklı konsantrasyonlar da selüloz çözünmüştür. Viskositesi çok yüksek olduğundan ısıtılma işlemi yapılmadan elektrospinlenmesi mümkün olmamıştır. Çözeltinin ısıtılması, ısı tabancası kullanılması ve infrared ısıtıcı da denense kullandığımız elektrospinning cihazının imkanlarından dolayı istenilen sıcaklık sağlanamamıştır ve düzgün fiberler elde edilememiştir.

Tuvalet kağıdı, uzun ve kısa elyaf doğrudan hiçbir ön işleme gerek duyulmadan %2,5'luk konsantrasyonunda olacak şekilde TFA içerisinde çözünmüşlerdir. TFA ile hazırlan çözeltiler de viskoz olduğundan ön ısıtmaya (60°C) ihtiyaç duyulmuştur.

Selüloz özellikleri SEM, FTIR ve XRD teknikleri ile incelenmiştir. Aşağıdaki genel sonuçlar çıkarılabilir.

- SEM sonuçlarından tuvalet kağıdı, uzun elyaf ve kısa elyaf için fiber oluşumu gösterilmiştir. Elde edilen nanofiberlerin çapları optimum koşullarda, çözelti konsantrasyonu azaldıkça azalmaktadır. Konsantrasyon olarak %2'nin altına inildiğinde elektrospinning işlemi başarıya ulaşamamıştır. Çözeltinin ısıtıldığı sıcaklık elektrospinning işlemi süresince korunamadığından (cihazın kısıtlamalarından dolayı) fiberlerin arasında çözelti bulunduğu görülmektedir.
- FTIR sonuçlarından kullanılan tuvalet kağıdının ham selüloz olduğu görülmüştür. TFA içerisinde çözüldükten sonra cast film haline getirilip ve uzun süre havaya maruz bırakıldıktan sonra FTIR spektrumuna bakıldığında 1790 cm^{-1} 'da TFA piki

görülmemiştir. Oysa elde edilen nanofiberlerin FTIR spektrumuna bakıldığı zaman havaya az maruz kalanda daha şiddetli bir TFA piki görünürken havaya daha uzun süre maruz kalanın TFA piki daha azdır. Bu da elde edilen nanofiberlerin içerisinde TFA çözeltisinin kaldığını hem FTIR spektroskopisi hem de SEM görüntüleri ile doğrulamaktadır.

- XRD sonuçlarından tuvalet kağıdının selüloz I kristal yapısında olduğu görülmektedir. TFA selüloz moleküllerinin kristal yapısını bozarak, sonra nanofiberlerin amorf bir özellik sergilemesini sağlamıştır. Selüloz nanofiberlerin gerilme özelliklerinin, geleneksel çözelti spinlenmesinden daha düşük olması gerektiğini düşündürmüştür.

5.2 Öneriler

- LiCl/DMAc kullanıldığında, selülozun aktivasyonunda metanol dışındaki diğer polar çözücülerin etkinliği araştırılabilir.
- Selülozun çözünmesi için iyonik çözücüler kullanılabilir
- Tuvalet kağıdından elde edilen nanofiber, içerisinde kalan TFA çözeltisinden daha iyi arındırılabilir.
- Selüloz nanofiberler tamamen TFA'dan arındırıldığı zaman, insan teması veya tüketimi için amaçlanan biyokompozitlerde takviye edici materyal olarak uygulanması mümkün olabilir.
- Elektrosponning sırasında ortam sıcaklığının istenilen dereceye ayarlanması üzerine çalışma yapılabilir.
- Gümüş iyonları nanofibere ilave edilip antibakteriyel özellik kazandırılabilir.
- Gıda ile temasta olabilecek malzemelerde uygulama fikri mantıklıdır.
- Selüloz nanofiberin amorf özellikleri hızlı biyodegradasyon için bir avantaj olabilir.
- Selüloz nanofiberlerin biyo-uyumlu ve biyo-bozunabilir bir malzeme olarak kullanılması ve hızlı ilaç salma özellikleri ile birleştirilerek, malzemelerin geniş yüzey alanına göre selüloz nanofiberlerin kullanıldığı en uygun uygulamadır. Örnek olarak, selüloz nanofiber, epidermik uygulama veya yara sargısı dahil olmak üzere diğer tıbbi kullanımlar için en umut verici materyallerden biridir.
- Ek olarak, selüloz nano elyaflı malzeme, kompozit materyallerde kullanılan sentetik elyafların yerini geniş bir endüstriyel uygulama yelpazesi içinde kapsamaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Lin, X., Li, Y., Chen, Z., Zhang, C., Luo, X., Du, X., Huang, Y. (2012) Synthesis, characterization and electrospinning of new thermoplastic carboxymethyl cellulose (TCMC), *Chem. Eng. J.*, vol. 215–216, pp. 709–720.
- [2] Ahn, Y., Lee, S.H., Kim, H.J., Yang, Y.H., Hong, J.H., Kim, Y.H., Kim, H. (2011) Electrospinning of lignocellulosic biomass using ionic liquid, *Carbohydr. Polym.*, vol. 88, no. 1, pp. 395–398.
- [3] Lin, L., Li, Y., Ko, F.K. (2013) Fabrication and properties of lignin based carbon nanofiber,” *J. Fiber Bioeng. Informatics*, vol. 6(4), p. 335–347.
- [4] Celep, Ş. (2007). Nanoteknoloji ve tekstilde uygulama alanları.(Yüksek lisans tezi). Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [5] Dinç, H. (2013) Polivinil borat sentezi ; elektrospin yöntemiyle nanofiber hazırlanması ve karakterizasyonu.(Yüksek lisans tezi) Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [6] Tübitak. (2006) Türkiye’de Nanoteknoloji. Tübitak Bilim ve Tek. Dergisi-Yeni Ufuklara. no. Aralık Eki, pp. 1–24.
- [7] Özdoğan, E., Demir, A., Seventekin, N. (2006) Nanoteknoloji ve tekstil uygulamaları. *Tekst. ve Konfeksiyon*, vol. 3, pp. 159–168.
- [8] Özer, Y., (2008) Nanobilim ve nanoteknoloji: ülke güvenliği/etkinliği açısından doğru modelin belirlenmesi.(Yüksek lisans tezi) T.C Kara Harp Okulu Savunma Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [9] Ramakrishna, S. (2005) An introduction to electrospinning and nanofibers. pp. 1–12, 2005. Singapore: World Scientific Publishing.
- [10] Kavaz, D. (2011). Nanopartiküller. *Nanobülten*, vol. 13, pp. 12–20.
- [11] Evcin, A. (2017) Nanolif üretimi ve uygulamaları, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- [12] Košťáková, E. (2012). Polymeric nanofibers production (except electrospinning) .*Text. nano Mater.*
- [13] Shin, Y. M., Hohman, M. M., Brenner, M. P., Rutledge, G. C. (2011) Experimental characterization of electrospinning: the electrically forced jet and instabilities. *Polymer (Guildf)*. vol. 42, no. 25, pp. 09955–09967.
- [14] Deitzel, J., Kleinmeyer, J., Harris, D., Beck Tan, N.C. (2000) The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer (Guildf)*. vol. 42, no. 1, pp. 261–272.
- [15] Eda, G., Shivkumar, S. (2007) Bead to transition in electrospun polystyrene. *J. Applied polymer science* vol. 106, pp. 475–487.
- [16] Fong, H., Chun, I., Reneker, D. H. (1999) Beaded nanofibers formed during electrospinning, *Polymer (Guildf)*, vol. 40, no. 16, pp. 4585–4592.

- [17] Li, Z., Wang C. (2013) One-Dimensional nanostructures. SpringerBriefs in materials. pp. 15–29.
- [18] Koski, A., Yim, K., Shivkumar, S. (2004) Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning, Mater. Lett., vol. 58, no. 3–4, pp. 493–497.
- [19] Süslü, A. (2009) Elektro-eğirme yöntemi ile nanofiber ve nanotüp Üretimi (Yüksek lisans tezi) Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [20] Haider, A., Haider, S., Kang, I.K. (2015) .A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. Arabian Journal of Chemistry.
- [21] Gümüşkaya, E. (2005) Selülozun kristal yapısı. Artvin orman fakültesi dergisi, vol. 6, artvin, pp. 69–78.
- [22] Akçay, E. (2011) Biyolojik uyumlu selüloz asetat membranlardan teofilin salımına etkilerin incelenmesi (Yüksek lisans tezi) Gazi üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [23] Chen, H., Ni, J., Chen, J., Xue, W., Wang, J., Na, H., Zhu, J. (2015). Activation of corn cellulose with alcohols to improve its dissolvability in fabricating ultrafine fibers via electrospinning. Carbohydr. Polym., vol. 123, pp. 174–179.
- [24] He, X., Cheng L., Zhang, X., Xiao, Q., Zhang, W., Lu, C. (2015) Tissue engineering scaffolds electrospun from cotton cellulose. Carbohydr. Polym., vol. 115, pp. 485–493.
- [25] Liu, H., Tang, C. (2007). Electrospinning of cellulose acetate in solvent mixture N,N-Dimethylacetamide (DMAc)/Acetone, Polym. J., vol. 39, no. 1, pp. 65–72.
- [26] Dupont, A. L. (2003) Cellulose in lithium chloride/N,N-dimethylacetamide, optimisation of a dissolution method using paper substrates and stability of the solutions,” Polymer (Guildf)., vol. 44, no. 15, pp. 4117–4126.
- [27] Chen, C. Li, R., Zhang, X., Xiong, J., Zheng, Y., Dong, W., (2011) Fabrication and characterization of electrospun nanofibers of high DP natural cotton lines cellulose. Fibers Polym., vol. 12, no. 3, pp. 345–351.
- [28] Ohkawa, K., Hayashi, S., Nishida, A., Yamamoto, H., Ducreux, J. (2009) Preparation of pure cellulose nanofiber via electrospinning. Text. Res. J., vol. 79, no. 15, pp. 1396–1401.
- [29] Mottaghitab, V., Farjad, M. (2013) Electrospun cellulosic structure nanofibre based on rice straw. J. Polym. Eng., vol. 33, no. 9, pp. 857–873, 2013.
- [30] Kim, C. W., Kim, D. S., Kang, S. Y., Marquez, M., Joo, Y. L. (2006) Structural studies of electrospun cellulose nanofibers,. Polymer (Guildf). vol. 47, no. 14, pp. 5097–5107.
- [31] Pankonian, A., Ounaies, Z., Yang, C., (2011) Electrospinning of cellulose and SWNT-cellulose nano fibers for smart applications. J. Mech. Sci. Technol., vol. 25, no. 10, pp. 2631–2639.
- [32] Kim C.W., Frey, W. M., Marquez, M., Joo, Y.L. (2005). Preparation of submicron-scale electrospun cellulose fibers via direct dissolution. J Polym Sci Part B: Polym Phys 43: pp. 1673–1683.
- [33] Wang, X. Q., Zhou, R. W., Groot, G. De., Bazaka, K., Murphy, A. B.,

- Ostrikov, K. K. (2017). Spectral characteristics of cotton seeds treated by a dielectric barrier discharge plasma. *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–9.
- [34] Sun, X. F., Sun, R. C., Su, Y., Sun, J. X., (2004). Comparative study of crude and purified cellulose from wheat straw. *J. Agric. Food Chem.*, vol. 52, no. 4, pp. 839–847.
- [35] Nowrouzi, M., Behin, J., Younesi, H., Bahramifar, N., Charpentier, P. A., Rohani, S. (2017). An enhanced counter-current approach towards activated carbon from waste tissue with zero liquid discharge, *Chem. Eng. J.*, vol. 326, pp. 934–944.
- [36] Montano-Leyva, B., Rodriguez-Felix F., Torres-Chavez, P., Ramirez-Wong, B., Lopez-Cervantes, J., Sanchez-Machado, D. (2011) Preparation and characterization of durum wheat (*Triticum durum*) straw cellulose nanofibers by electrospinning. *J. Agric. Food Chem.*, vol. 59, no. 3, pp. 870–875.
- [37] Oliveira Santos, R. P. de., Rodrigues, B. V. M., dos Santos, D. M., Campana-Filho, S. P., Ruvoilo-Filho, A. C., Frollini, E. (2017). Electrospun recycled PET-based mats: Tuning the properties by addition of cellulose and/or lignin. *Polym. Test.*, vol. 60, pp. 422–431.
- [38] Santos, R. P. O., Rodrigues, B. V. M., Ramires, E. C., Ruvoilo-Filho, A. C., Frollini, E., (2015). Bio-based materials from the electrospinning of lignocellulosic sisal fibers and recycled PET. *Ind. Crops Prod.*, vol. 72, pp. 69–76.
- [39] Rodrigues, B. V. M., Ramires, E. C., Santos, R. P. O., Frollini, E., (2015) Ultrathin and nanofibers via room temperature electrospinning from trifluoroacetic acid solutions of untreated lignocellulosic sisal fiber or sisal pulp. *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 16.
- [40] Ciolacu, D., Ciolacu, F., Popa, V. I. (2011) Amorphous cellulose – structure and characterization, *Cellulose Chem. Technol.*, vol. 45, pp. 13–21.
- [41] Park, Y. B., Lee, C. M., Koo, B.-W., Park, S., Cosgrove, D. J., Kim, S. H. (2013). Monitoring meso-scale ordering of cellulose in intact plant cell walls using sum frequency generation spectroscopy. *plant physiol.*, vol. 163, no. 2, pp. 907–913.
- [42] Mahadeva, S. K., Yeol Yang, S., Kim, J., (2013). Effects of solvent systems on its structure, properties and electromechanical behavior of cellulose electro-active aaper. *Curr. Org. Chem.*, vol. 17, no. 1, pp. 83–88.
- [43] Zhang, H., Wu, J., Zhang, J., He, J., (2005). 1-allyl-3-methylimidazolium chloride room temperature ionic liquid: A new and powerful nonderivatizing solvent for cellulose. *Macromolecules*, vol. 38, no. 20, pp. 8272–8277.

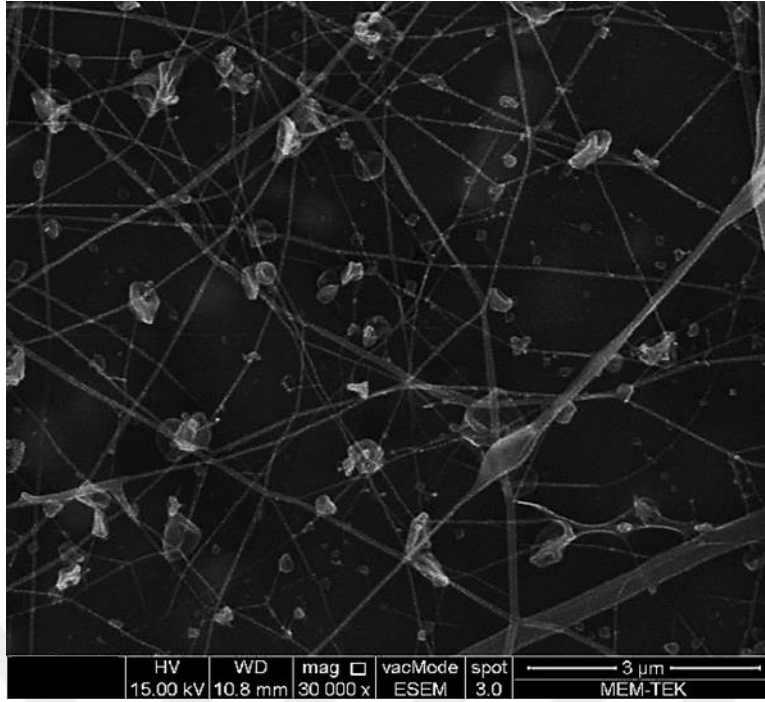


EKLER

EK A: %18 CA+DMAc çözeltisi SEM görüntüsü

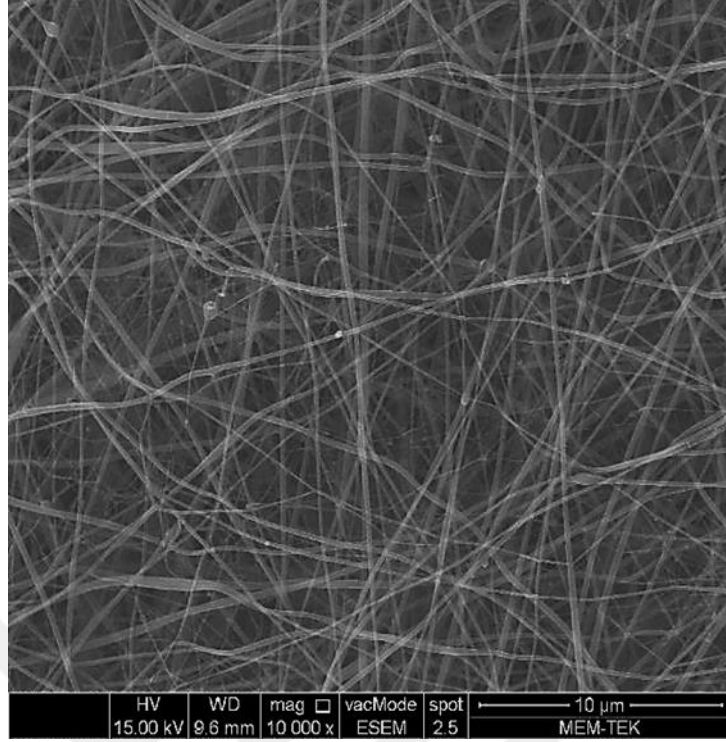
EK B: %20 CA+aseton/DMAc çözeltisi SEM görüntüsü





Şekil A.1 : %18 CA+DMAc çözeltisi SEM görüntüsü.

EK B



Şekil B.1: %20 CA+aseton/DMAc çözeltisi SEM görüntüsü.



ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Ayla Gözde KİPER
Doğum Tarihi ve Yeri : 26/04/1991, İSTANBUL
E-posta : aylagozdekipер@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2013,Marmara Üniversitesi,Mühendislik Fakültesi,Kimya Mühendisliği