

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SEÇİCİ GEÇİRGEN NANO TEKSTİL
YAPILARDA ALTERNATİF YÖNTEMLERİN
İNCELENMESİ



ÇETİN AKA

Şubat, 2023
İZMİR

SEÇİCİ GEÇİRGEN NANO TEKSTİL YAPILARDA ALTERNATİF YÖNTEMLERİN İNCELENMESİ

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Çetin AKA

Şubat, 2023

İZMİR

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

Çetin AKA tarafından **Prof. Dr. Aysun AKŞİT** yönetiminde hazırlanan “**SEÇİCİ GEÇİRGEN NANO TEKSTİL YAPILARDA ALTERNATİF YÖNTEMLERİN İNCELENMESİ**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Aysun AKŞİT

Yönetici

Prof. Dr. Ümit Halis ERDOĞAN

Tez İzleme Komitesi Üyesi

Prof. Dr. Mehmet Özgür SEYDİBEYOĞLU

Tez izleme Komitesi Üyesi

Prof. Dr. Güldemet BAŞAL BAYAKTAR

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Mehmet SARIKANAT

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Okan FISTIKOĞLU

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Bu doktora tez çalışması süresince göstermiş olduğu destek için Sayın Prof. Dr. Aysun AKŞİT'e teşekkürü bir borç bilirim. Bu süreçteki katkıları, çözüm odaklı ve teşvik edici yaklaşımdan dolayı bu tez çalışmasının tamamlanmasının yanısıra sanayiye uygulanabilirlik açısından Nanofiber Tekstil Teknolojileri ve Makineleri LTD. ŞTİ.'nin kurulması için verdiği manevi destek için kendimi şanslı hissettiğimi belirtmek isterim.

Ayrıca, tez izleme komitesi üyelerim Sayın Prof. Dr. Ümit Halis ERDOĞAN ve Sayın Prof. Dr. Mehmet Özgür SEYDİBEYOĞLU hocalarıma verdikleri destek ve katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Diğer taraftan, doktora sürecim boyunca manevi desteğini sonsuz veren sevgili hayat arkadaşım Tuğba AKA'ya ve bu zaman zarfında yeterince zaman ayıramadığım oğlum Oğuz Bilge AKA'ya sabrı ve sonsuz sevgisi için teşekkür ederim. Dahası, beni büyüten ve iyi bir eğitim vererek ailenin ilk doktoralı mensubu olmamı sağlayan canım annem Müşerref AKA ve babam Orhan AKA'ya sonsuz teşekkür etmek isterim. Son olarak ismini sayamadığım manevi desteğini esirgemeyen ve varlıklarından büyük mutluluk duyduğum sevdiklerime ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkür ederim.

Bu doktora tezinde santrifüj elektro lif çekim sisteminin ilk prototipi üretilerek sekiz yıllık bir hayal gerçekleştirilmiştir. Bu cihazın yapılmasında maddi destek sağlayan Dokuz Eylül Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi komisyonuna(Proje no: 2020.KB.MLT.002) ve TÜBİTAK'a (1512 BİGG No:2210134) teşekkür ederim. Prototipin montaj ve hazırlanmasında hizmet alımı yapılan HTMAK firmasına ve çalışanlarına polimer tedariki sağlayan TEKSMER'e de teşekkür ederim. Katkılarından dolayı İZDELTA şirketine ve çalışanlarına teşekkür ederim.

Çetin AKA

SEÇİCİ GEÇİRGEN NANO TEKSTİL YAPILARDA ALTERNATİF YÖNTEMLERİN İNCELENMESİ

ÖZ

Elektro lif çekimi mikron altı çapta filament üretme tekniğidir. Basit tek iğneli sistemlerle küçük çaplı nanolifli dokusuz yüzeyler üretilebilmesine rağmen, bu yüzeyler ticarileştirilememiştir. Bu çalışmada, nanolifli yüzeylerin yığın halde üretilebilmesi için yeni bir elektro lif çekim sistemi alternatif bir yöntem olarak geliştirilmiştir. Bu tezin amacı, atık ve bol miktarda bulunan poliesterin yüksek katma değerli nanolifli dokusuz yüzeylere dönüştürülmesi için alternatif olanaklarının araştırılmasıdır. Bu amaç çerçevesinde, tek iğneli ve santrifüj elektro lif çekim sistemler kullanılarak nanolifli dokusuz yüzeyler üretilmiş ve oluşan liflerin özellikleri karşılaştırılmıştır.

Bu tez çalışmasında poliestere polimerlerine ait molekül ağırlığı kinematik viskozimetri yöntemiyle tespit edilmiş ve lif özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Tek iğneli sistemde lif çekim sırasında oluşan elektriksel jetin ve oluşan liflerin morfolojik yapısı görüntü işleme yöntemiyle karakterize edilmiştir. İğneli sistemle üretilen liflerin çekim oranları hesaplanmıştır. Diğer yandan, alternatif ve yenilikçi bir santrifüj elektro lif çekim prototipi geliştirilmiş ve lif çekimi gerçekleştirilmiştir.

Tek iğneli elektro lif çekim sisteminde nanolifli dokusuz yüzeylerin üretilmesinde konsantrasyondaki artışın uzun jetlerin ve ardından daha kalın çaplı liflerin oluşumuna neden olduğu belirlenmiştir. Molekül ağırlığının ve konsantrasyonun lif morfolojisine önemli ölçüde etki ettiği bulunmuştur. Çözücüdeki Trifloroasetik asit oranının lif özelliklerini önemli derecede değiştirdiği saptanmıştır. Polietilentereftalat şişeden hem tek iğneli hem de santrifüj elektro lif çekimi sistemiyle 500 nm altında düzgün filament nanolifli yüzeylerin çekilebildiği bulunmuştur. Santrifüj elektro lif çekimi ile tek iğneli sistemle aynı çapta boncuksuz lifler daha kısa sürede çekilebilmektedir.

Anahtar kelimeler: Tek iğneli, santrifüj, elektro lif çekimi, görüntü işleme, jet

THE INVESTIGATION OF ALTERNATIVE METHODS IN SELECTIVE PERMEABLE NANO TEXTILE STRUCTURES

ABSTRACT

Electrospinning is a technique of producing filaments in submicron diameter. Ultra-fine diameter fibre nonwovens haven't been commercialized, although they can produce with simple single-needle assemblies. In this study, a new electrospinning system has been developed as an alternative method to produce high-throughput nanofiber mat. The aim of thesis is to investigate alternative possibilities of converting waste and abundant polyester to high value-added nanofiber nonwovens. For this purpose, nanofiber nonwoven mats were produced using single-needle and centrifugal electrospinning systems and the properties of the spun fibres were compared.

In this thesis, the molecular weight of polyester was determined by kinematic viscometer method and its effect on fibre properties was investigated. The morphological structure of the electrical jet and the fibres formed during spinning were characterized by image processing. Draw ratios of the single-needle fibres were calculated. On the other hand, an alternative and innovative centrifugal electrospinning prototype was developed and fibre spun.

It was determined that the increase in concentration in the single-needle electrospinning system resulted in the formation of long jets and then coarser diameter fibres. It was found that molecular weight and concentration significantly affect fibre morphology. It was determined that the Trifluoroacetic acid ratio in the solvent significantly changed the fibre properties. It has been found that smooth filament nanofiber surfaces can be spun from the waste polyethylene terephthalate bottle under 500 nm with both systems. With the centrifugal electrospinning system, bead-free fibres of the same diameter can be spun in shorter time than the single-needle system.

Keywords: Single-needle, centrifugal, electrospinning, image processing, jet

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
SEMBOLLER LİSTESİ	xxi
KISALTMALAR	xxii
BÖLÜM BİR-GİRİŞ	1
1.1 Nano, Nanolif ve Elektro Lif Çekimi Tanımı	1
1.2 Küresel Çerçevede Araştırmacıların Elektro Lif Çekim Yöntemine Olan İlgisi	7
1.3 Endüstrinin Elektro Lif Çekim Yöntemine Olan İlgisi	10
1.4 Küresel Pazarda Nanolifli Dokusuz Yüzeylerin Durumu	12
1.5 Küresel Pazarda Elektro Lif Çekimi Sistemlerinin Durumu	14
1.6 Elektro Lif Çekim Yöntemi Tarihçesi ve Gelişimi	24
1.7 Elektro Lif Çekimi Yönteminin Teorisi	30
1.7.1 Lif Çekim Konisi ve Jeti Oluşum Modelleri	30
1.7.2 Elektro Lif Çekim Yöntemiyle Nanolif Oluşum Prensibi	34
1.7.3 Elektro Lif Çekiminde Boncuk Oluşum Davranışı	37
1.7.4 Santrifüj Kuvvetinin Elektro Lif Çekimine Etkisi	39
1.8 Elektro Lif Çekim Yöntemlerinin Karşılaştırılması ve Sınıflandırılması	48

1.9 Santrifüj Elektro Lif Çekim Yöntemleri	55
1.9.1 Santrifüj Elektro Lif Çekim Sistemlerinin Gelişimi.....	58
1.10 Santrifüj Elektro Lif Çekiminde Lif Oluşumunu ve Morfolojisini Etkileyen Parametreler.....	86
1.10.1 Çözelti Parametreleri	87
1.10.1.1 Polimer Kaynaklı Çözelti Parametrelerinin Nanolif Oluşumu ve Morfolojisi Üzerine Etkisi	87
1.10.1.1.1 Viskozite, Konsantrasyon ve Moleküler Ağırlık.....	87
1.10.1.1.2 Moleküler Ağırlık Dağılımı	101
1.10.1.1.3 Yüzey Gerilimi	101
1.10.1.2 Çözücü Kaynaklı Çözelti Parametrelerinin Nanolif Oluşumu ve Morfolojisi Üzerine Etkisi	103
1.10.1.2.1 İletkenlik.....	103
1.10.1.2.2 Ağdaki yük yoğunluğu.....	105
1.10.1.2.3 Çözücünün Dielektrik Sabiti	107
1.10.1.2.4 Çözücü Uçuculuğu ve Buhar Basıncı.....	107
1.10.1.2.5 Çözücü Sistemleri	110
1.10.2 Sistem (Proses) Parametreleri.....	113
1.10.2.1 Voltaj(Elektrik Alan Kuvveti)	114
1.10.2.2 Lif Çekim Mesafesi(Açıklık).....	121
1.10.2.3 Akış Oranı(Besleme Hızı).....	122
1.10.2.4 Düze Tipi	123
1.10.2.5 Düze Dönüş Hızı.....	124
1.10.2.6 Kolektör (Toplayıcı) Tipi.....	128
1.10.3 Atmosfer Koşulları	133
1.10.3.1 Sıcaklık	133
1.10.3.2 Rutubet.....	134

1.10.3.3 Hava Akış Hızı.....	136
1.10.3.4 Basınç.....	137
1.11 Santrifüj Elektro Lif Çekimi ile Üretilen Nanoliflerin Kullanım Alanları..	137
1.12 Lif Çekiminde Kullanılan Polimerler ve Özellikleri.....	138
1.12.1 Poliester (PET).....	138
1.12.1.1 Global PET Üretimi ve Tüketimi.....	140
1.12.2 Geri Dönüşüm PET (r-PET)	142
1.12.2.1 R-PET Üretim Yöntemleri.....	143
1.12.2.2 R-PET'in Tekstildeki Uygulama Alanları	145
1.12.3 PET'in Çözünürlüğü.....	147
1.12.4 PET'in Kinematik Viskozite Yöntemiyle Molekül Ağırlığının Hesaplanması.....	151
1.13 Tezin Amacı ve Hedefi.....	157
BÖLÜM İKİ-MATERYAL ve YÖNTEM.....	159
2.1 Materyal.....	159
2.1.1 Virgin Poli(etilen tereftalat) (v-PET) ve Geri dönüşüm Poli(etilen tereftalat) Şişe(r-PET).....	159
2.1.2 Çözücüler.....	160
2.1.3 Molekül Ağırlık Tayininde Kullanılan Malzemeler	160
2.1.4 Tek İğneli Elektro Lif Çekim Sistem Yapımında Kullanılan Malzeme ve Cihazlar.....	161
2.1.5 Santrifüj Elektro Lif Çekim Sisteminin Prototip Yapımında Kullanılan Alet, Malzeme ve Teçhizatlar.....	162
2.2 Yöntem	162
2.2.1 PET Polimerinin Çözücüsünün Belirlenmesi	162

2.2.2 PET Polimerik Çözeltisinin Hazırlanması.....	164
2.2.3 PET Polimerlerinin Moleküler Ağırlıklarının Hesaplanması	164
2.2.4 Berry Sayısının Hesaplanması.....	166
2.3 Tek İğneli Elektro Lif Çekim Düzeneginin Kurulması.....	166
2.4 Tek İğneli Elektro Lif Sistemi İçin Belirlenen Lif Çekim Parametreleri.....	167
2.5. Santrifüj Elektro Lif Çekim Sisteminin Tasarlanması	176
2.6 Santrifüj Elektro Lif Çekim Sisteminin Prototipinin Üretilmesi.....	178
2.7 Santrifüj Elektro Lif Çekim Sisteminin Prototipi ile Nanolif Üretim Parametreleri	183
2.8 Tek İğneli Elektro Lif Çekimi Sırasında Oluşan Jetin Morfolojisinin Görüntü İşleme Yöntemi ile Belirlenmesi	187
2.9 Nanolifli Dokusuz Yüzeylerin Karakterizasyonu	187
2.9.1 Taramalı Elektro Mikroskobu (SEM) ve EDX Analizi.....	187
BÖLÜM ÜÇ BULGULAR ve TARTIŞMA.....	189
3.1 Kinematik Viskozite Yöntemi ile V-PET ve R-PET 'in Molekül Ağırlığının Hesaplanması.....	189
3.2 PET Polimerlerinin Berry Sayılarının(Be) Hesaplanması.....	191
3.3 Tek İğneli Elektro Lif Çekim Sisteminde Jet Morfolojisinin İncelenmesi ...	192
3.4 Tek İğneli Elektro Lif Çekim Sisteminde Parametrelerin Lif Morfolojisine Etkisi.....	199
3.5 Tek İğneli Elektro Lif Çekim Sisteminde Oluşan Jetin Özelliklerinin Lif Morfolojisine Etkisi.....	207
3.6 Tek İğneli Elektro Lif Çekiminde Lif Çekme Oranının Hesaplanması	209
3.7 Nanolifli Dokusuz Yüzeyler Üzerindeki Artıkların Değerlendirilmesi	211
3.8 Santrifüj Elektro Lif Çekim Sistem ile Nanoliflerin Oluşumu.....	213

3.9 Santrifüj Elektro Lif Çekim Sisteminde Lif Çekim Parametrelerinin Lif Morfolojisine Etkisi.....	217
3.10 Tek İğneli ve Santrifüj Elektro Lif Çekim Sistemiyle Elde Edilen Liflerin Karşılaştırılması.....	224
BÖLÜM DÖRT- SONUÇLAR ve ÖNERİLER	226
KAYNAKLAR.....	231



ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 Nano ölçeğinin büyüklükleri bilinen maddeleri ile ölçeklendirilmesi.....	1
Şekil 1.2 Yıllara göre elektro lif çekim ile yapılan akademik çalışmalar (1993-2023) (Scopus, Erişim tarihi: 1 Mart 2023)	7
Şekil 1.3 Yıllara göre elektro lif çekim ile yapılan yayın sayısı(1993-2023) (webofscience.com, erişim tarihi: 01.03.2023)	8
Şekil 1.4 Yıllara göre elektro lif çekimi çalışan bilim dalları (1993-2023) (webofscience.com, erişim tarihi: 1.03.2023)	8
Şekil 1.5 Ülkelere göre elektro lif çekimi ile ilgili yayın sayısı (1993-2023) (webofscience.com, erişim tarihi: 1.03.2023)	9
Şekil 1.6 Türkiye'de elektro lif çekimi uygulayan bilim dalları(YÖKTEZ) (Erişim tarihi: 1 Mart 2023).....	10
Şekil 1.7 Yığın halde üretim yapabilen eriyikten elektro lif çekim sistemi (Li vd. 2014)	24
Şekil 1.8 Cooley tarafından geliştirilen ilk elektro lif çekim sisteminin patenti(Cooley, 1902).....	27
Şekil 1.9 Morton tarafından geliştirilen patentli elektro lif çekim sistemi(Morton, 1902).....	28
Şekil 1.10 Norton tarafından geliştirilen eriyikten elektro lif çekim sistemleri(Norton, 1936).....	29
Şekil 1.11 Zeleny'ye ait elektro lif çekim düzeneği(Taylor, 1969)	31
Şekil 1.12 Jet oluşum mekanizması ve Taylor konisi oluşumu: Kapılar uçtaki sıvıya etki eden kuvvet sonrası jet oluşumları ve sonrasındaki kararsızlık(Taylor, 1969).....	32
Şekil 1.13 İki plaka arası iletken sıvı jeti (akış hızı 0,28 cm ³ /s, Plakalar arası mesafe=5,5 cm, Lif çekim mesafesi=1,7cm, boru çapı=0,053cm, C voltaj(kV) a)0, b)10,7, c) 15, d=17,5 (Taylor, 1969)	33
Şekil 1.14 Jet oluşum mekanizması A: Taylor konisi ve jet oluşumu, B: Taylor konisi geometrisi, C: lif çekim jeti D: Kararsızlığın başlama anında etkili olan	

kuvvetler, E: ikincil saçaklanma, F: birikmiş lifler (Reneker ve Yarin, 2008)	35
Şekil 1.15 Jetin boncuğa evrilme süreci(Zuo vd., 2005).....	37
Şekil 1.16 Jeti üzerinde boncuk oluşum mekanizması: (a) Polimer makro molekülleri ve jet içerisindeki hız profili, (b) jetin çevresinde yönelmiş bölge ve jetin merkezinde bulunan dolaşık bölge (c) boncuk oluşumu(Tong ve Wang, 2011).....	39
Şekil 1.17 Santrifüj Elektro lif çekim yönteminin lif oluşturma mekanizması(Chang vd., 2014).....	40
Şekil 1.18 Santrifüj elektro lif çekim yönteminde jet çapı ve jetin eğrilik yarıçapı(Chang vd., 2014)	41
Şekil 1.19 Santrifüj ve elektrik alan kuvvetlerinin lif oluşumuna katkısı ve lif çekimi sırasında viskoz jete etkiyen kuvvetler (Chang vd., 2014).....	44
Şekil 1.20 Santrifüj elektro lif çekim yöntemiyle lif oluşumu (Dabirian vd., 2011) .	45
Şekil 1.21 Santrifüj lif çekiminde Dönme hızına bağlı jet profilinin değişimi(Liao vd., 2011b).....	46
Şekil 1.22 Lu'nun geliştirildiği santrifüj elektro lif çekim sisteminde lif oluşumu(Lu vd., 2010).....	48
Şekil 1.23 Çoklu iğneli sistemin dezavantajı:bölgeler hainde lifli yüzey oluşumu (Yang vd., 2010).....	51
Şekil 1.24 Silindir kolektörlü santrifüj elektro lif çekim sistemi(Liao vd., 2010).....	57
Şekil 1.25 Pamuk şeker makinasından santrifüj elektro lif çekim sistemleri(Sol:Sandou ve Oya 2005, Sağ: Li vd., 2012).....	59
Şekil 1.26 Santrifüj Elektro lif çekim yöntemi için döner sprej bağılığı ve lif çekim sistemi, Başlık çapı 20 mm, iğne çapı 0.205 mm , dönme hızı 1000 rpm, çözelti pompalama hızı 1,5 ml/saat ve voltaj 2kV/cm, mesafe 13 cm (Andrady vd., 2006).....	59
Şekil 1.27 Konik düzeli santrifüj elektro lif çekim sistemi, %10'luk bir PVA çözeltisi, alüminyumdan 64 mm çaplı ($\beta=14^\circ$) bir rotor, 22,3 ml/saat besleme hızı, dönme hızı 4500 rpm, mesafe 173 mm, Voltaj 45kV(Hangström 2006)..	60

Şekil 1.28 Santrifüj elektro lif çekim cihazı tasarımı, konik düze çapı 65 mm, dönme hızı 50.000 rpm, voltaj 50 kV, konsatrasyon %15, PVA, mesafe 53,34 cm ortalama çekilen lif çapı 415 nm(Marshall vd., 2008)	61
Şekil 1.29 Konik düzeli santrifüj elektro lif çekim düzesi ve sistemi, PA6, dönme hızı 6300 rpm mesafe 36 cm, ortalama çapı 263,77 nm (Engström ve Hagström 2009).....	62
Şekil 1.30 Çözeltiden santrifüj elektro lif çekim sistemi(Huang 2009).....	62
Şekil 1.31 Aşağı yönlü konik düzeli santrifüj elektro lif çekim sistemi (Lu vd., 2010)	63
Şekil 1.32 Konik düzeli santrifüj elektro lif çekim sistemi, disk çapı 15 cm, %10 PEO, çözeltisi besleme oranı 8 ml/saat, dönme hızı 2000 rpm, mesafe 30 cm, voltaj 25 kV, ortalama lif çapı 200 nm (Babar vd., 2018; Peterson 2010) 64	
Şekil 1.33 Santrifüj elektro lif çekim sistemi(Shijiang vd., 2010).....	65
Şekil 1.34 Elektro santrifüj lif çekim sistemi(Dabirian vd., 2010, Dabirian vd., 2013)	65
Şekil 1.35 Santrifüj elektro lif çekim sistemi, %16 (PAN/DMF), 6360 rpm dönme hızı, voltaj 15 kV, ortalama lif çapı 440 nm (Dabirian vd., 2011)	66
Şekil 1.36 Nanolif üretimi için santrifüj elektro lif çekim sistemi tasarımı, başlık çapı 60 mm, 108 delikli,. Mesafe 400 mm, %10 PVA, voltaj 60 kV, dönme hızı 3999-5000 rpm, altlık kumaş hızı 5 mm/dak(Kurokova vd., 2011)	67
Şekil 1.37 Sızdırmaz kapaklı santrifüj elektro lif çekim sistemi tasarımı(Valipouri vd., 2013).....	68
Şekil 1.38 Hizalanmış ultra ince lifler çekebilen santrifüj elektro lif çekime sistemi(Liu vd., 2013).	69
Şekil 1.39 Santrifüj elektro lif çekim sistemi tasarımı, Voltaj 8-22 kV arası dönme hızı 1200 ve 2000 rpm. PAN %17, mesafesi 14 cm(Khamforoush vd., 2014) 69	
Şekil 1.40 Kancheva tarafından geliştirilen iğneli santrifüj elektro lif çekim sistemi, %17 PAN:DMF, Dönme hızı 1900 rpm, mesafe 13 ve 17 cm, voltaj 40 kV, ortalama çap 700 ve 500 nm (Kancheva vd., 2014)	71
Şekil 1.41 Zhang tarafından geliştirilen iğneli santrifüj elektro lif çekim sistemi (Zhang ve Lu, 2014).....	72

Şekil 1.42 Molnar tarafından geliştirilen santrifüj elektro lif çekim sistemi (Molnar ve Nagy 2016)	72
Şekil 1.43 Molnar sisteminde jet ve lif oluşumu (Molnar and Nagy 2015).....	73
Şekil 1.44 İğneli santrifüj elektro lif çekim sistemi (Erickson vd., 2015)	74
Şekil 1.45 İğneli santrifüj elektro lif çekim sistemi, dairesel kolektör ve hareketli altlık üzerine lif çekimi, %21 PVP:su, dönme hızı 3000 rpm, voltaj 8 kV, mesafe 12 cm, ortalama çap 600 nm (Chen vd., 2017).....	75
Şekil 1.46 Farklı polimerlerle iğneli santrifüj elektro lif çekim sistemi, dairesel kolektöre (Wang vd., 2017).....	76
Şekil 1.47 Santrifüj elektro lif çekim sistemi ve lif çekim başlığı tasarımı Kim ve Kim (2018).....	77
Şekil 1.48 Guojun tarafından geliştirilen santrifüj elektro lif çekim sisteminin konisi (Jiang vd., 2018)	78
Şekil 1.49 Yukarı yönlü konik düzeli santrifüj konik düzeli elektro lif çekim sistemi Greenawalt (2018)	79
Şekil 1.50 Norzain and Wei tarafından geliştirilen santrifüj konik düzeli elektro lif çekim sistemi (Norzain and Lin 2019)	80
Şekil 1.51 Molnar tarafından geliştirilen santrifüj elektro lif çekim sistemi Molnar (2019).....	81
Şekil 1.52 Müller tarafından geliştirilen santrifüj elektro lif çekim sistemi(Müller vd., 2020a)	83
Şekil 1.53 Müller tarafından geliştirilen santrifüj elektro lif çekim sistemi (Müller vd., 2020b).....	84
Şekil 1.54 Hoffmann ve Kuehne tarafından geliştirilen santrifüj elektro lif çekim sistemi (Hoffmann ve Kuehne, 2021).....	85
Şekil 1.55 Kolektörden gerilimli santrifüj elektro lif çekim sistemi(Chen vd.,2022)	86
Şekil 1.56 Kritik konsantrasyona bağlı çözelti rejimleri (Gupta vd., 2005)	90
Şekil 1.57 Berry sayısının lif morfolojisine etkisi(Ko 2006).....	91
Şekil 1.58 Berry sayısı ile lif çapı arasındaki ilişki (Nasouri vd., 2012; Tao ve Shivkumar 2006)	92
Şekil 1.59 Lif çapı ile sıfır kesme η_0 viskozitesi arasındaki ilişki(Gupta vd., (2005)	95

Şekil 1.60 Konsantrasyona bağlı olarak zincir dolaşıklığının lif oluşumu üzerindeki etkisi(Shenoy vd., 2005)	98
Şekil 1.61 Konsantrasyonun PET lifi morfolojisine etkisi(Veleirinho vd., 2008).....	99
Şekil 1.62 Konsantrasyonun lif çapına ve nanolif üretim oranına etkisi(Peterson 2010)	100
Şekil 1.63 a)Konsatrasyonun(%2, %4 ve %8) lif çapına etkisi b) farklı konsatrasyonda lif çap dağılımı (Müller vd., 2020b)	100
Şekil 1.64 Viskozite artışının lif morfolojisine etkisi(Hoffmann ve Kuehne, 2021)	101
Şekil 1.65 Ağdaki yük yoğunluğunun lif morfolojisine etkisi(Fong vd., 1999).....	106
Şekil 1.66 Farklı elektrolit konsantrasyonun kullanımının lif morfolojisine etkisi(Son vd., 2004)	106
Şekil 1.67 Çözücü kaynama noktasının lif morfolojisine ve görünüşüne etkisi(Lee vd., 2003)	108
Şekil 1.68 Çözücünün lif morfolojisine etkisi(Yang vd., (2004)	109
Şekil 1.69 Çözücü sisteminin(THF/DMF) polimer çözeltisinin yüzey gerilimine ve viskozitesine etkisi(Lee vd., 2003)	112
Şekil 1.70 İğneli elektro lif çekim sisteminde voltaj artışının jet oluşumu ve bükülme kararsızlığına etkisi(http://electrospintech.com/voltage.html#.WSZBUPnAjQk , Deitzel vd., 2001)	115
Şekil 1.71 İğnesiz lif çekim sistemlerinde uygulanan voltajın lif çapına ve verimliliğe etkisi(Niu vd., 2009)	117
Şekil 1.72 Santrifüj elektro lif çekim sisteminde döner konik düzeye etki eden voltajın lif morfolojisine etkisi(Lu vd., 2010)	118
Şekil 1.73 Santrifüj elektro lif çekim sisteminde voltajın lif çapına ve verimliliği etkisi(Peterson 2010)	119
Şekil 1.74 Santrifüj elektro lif çekim sisteminde voltajın lif oluşumuna etkisi(Hoffmann ve Kuehne, 2021)	120

Şekil 1.75 Santrifüj elektro lif çekim sisteminde voltajın lif çapına etkisi(Müller vd., 2020b).....	120
Şekil 1.76 Santrifüj elektro lif çekim sisteminde mesafenin lif morfolojisine etkisi(Peterson 2010)	122
Şekil 1.77 Santrifüj elektro lif çekim sisteminde polimer besleme hızının lif morfolojisine etkisi ve lif üretim kapasitesine etkisi(Peterson 2010).....	123
Şekil 1.78 iğnesiz elektro lif çekim yöntemlerinde kullanılan lif çekim başlıkları(düze tipleri) (Babar vd., 2018)	124
Şekil 1.79 Santrifüj elektro lif çekim sisteminde dönüş hızının lif morfolojisine etkisi ve lif üretim kapasitesine etkisi(Peterson 2010).....	126
Şekil 1.80 Santrifüj elektro lif çekim sisteminde dönüş hızının lif morfolojisine etkisi(Müller vd., 2020b).....	127
Şekil 1.81 Sıcaklık ve nemin PVP lif morfolojisine etkisi(De Vrieze vd., 2009) ..	134
Şekil 1.82 Bağlı nemin lif oluşumuna etki mekanizması(Mailley vd., 2021).....	135
Şekil 1.83 %50 bağlı nem ortamında çekilmiş lifin yüzey morfolojisi(Casper vd., 2004).....	135
Şekil 1.84 Bağlı Nemin lif oluşumuna ve morofolojisine etkisi(Pelipenko vd., 2013)	136
Şekil 1.85 Bağlı nemin jet özelliklerine ve lif oluşumuna etkisi(Pelipenko vd., 2013)	136
Şekil 1.86 Polietilen terafitalat polimerinin tekrar eden yapı taşı.....	139
Şekil 1.87 PET'i için çözücü parametreleri grafiği-TEAS Grafiği(Mahalingam vd., 2015).....	150
Şekil 1.88 Ubbelohde viskozimetresi Tip 1B-ASTM ASTM D 4603'e uygun https://www.cannoninstrument.com/media/assets/product/documents/manual.viscosity.brochure.pdf)	153
Şekil 1.89 Konsantrasyona bağlı logaritmik ve indirgenmiş viskozitelerin kalibrasyon eğrisi(Sanches vd., 2005).....	154
Şekil 2.1 Viskozmetre Düzeneği: Ubbelohde viskozimetresi tip 1B, tutucu, haznesi ve sıcaklık problu manyetik karıştırıcı	161
Şekil 2.2 Tek iğneli elektro lif çekim sistemi düzeneği	167

Şekil 2.3 Patenti alınan santrifüj elektro lif çekim sistemi(Ulusal Patent No:2019/22055).....	176
Şekil 2.4 Santrifüj elektro lif çekim sisteminin çoklu konik lif çekim başlığı tasarımı (Ulusal Patent No:2019/22055).....	177
Şekil 2.5 Santrifüj elektro lif çekimine ait sistem tasarımları.....	178
Şekil 2.6 Santrifüj elektro lif çekim sistemi prototipi.....	179
Şekil 2.7 Basit arayüz tasarımı(Fan hızı, mesafe, pompa, düze dönme hızı ve altlık hareket hızının ayarlanması).....	180
Şekil 2.8 Santrifüj elektro lif çekim sistemi için geliştirilen kullanıcı giriş ekranı..	181
Şekil 2.9 Santrifüj elektro lif çekim cihazı için geliştirilen kullanıcı ara yüzü.....	182
Şekil 2.10 Sigma profil ve tırtıllı somun.....	182
Şekil 2.11 Lif çekim platformu ve lif çekim mesafesini ayarlama mekanizması....	183
Şekil 2.12 İKÇÜ Merkez laboratuvar bünyesinde bulunan taramalı Carl Zeiss 300VP elektron mikroskobu ve altın kaplama cihazı.....	188
Şekil 3.1 Elektro lif çekimi esansında jet oluşumu ve temel lif oluşum bölgeleri...	193
Şekil 3.2 Tek iğneli elektro lif çekiminde jetin izlediği yolun 0,2 saniye aralıklarla görüntülenmesi	194
Şekil 3.3 Lifin hareket yolunda oluşan kendi etrafında dönen halkaları.....	195
Şekil 3.4 Elektro lif çekimi sırasında alınan jet görüntüleri ve görüntü işleme ile jet morfolojisinin belirlenmesi.....	196
Şekil 3.5 KV/cm'nin jet uzunluğuna ve jet çapına etkisi a) v-PET, b) r-PET(noktalar ortalama değeri, çubuklar standart sapmayı göstermektedir).....	198
Şekil 3.6 Ağırlıkça %10 çözeltilerden elde edilen liflerin morfolojik özellikleri a) v-PET b) r-PET (noktalar ortalama değeri, çubuklar standart sapmayı göstermektedir).....	200
Şekil 3.7 Ağırlıkça %20 çözeltilerden üretilen liflerin morfolojik özellikleri a) v-PET b) r-PET (noktalar ortalama değeri, çubuklar standart sapmayı göstermektedir).....	206
Şekil 3.8 V-PET'in a)jet uzunluğu ve b) jet çapının lif morfolojisi üzerindeki etkisi(noktalar ortalama değeri, çubuklar standart sapmayı göstermektedir)	208

Şekil 3.9 R-PET'in a)jet uzunluğu ve b) jet çapının lif morfolojisi üzerindeki etkisi(noktalar ortalama değeri, çubuklar standart sapmayı göstermektedir)	209
Şekil 3.10 PET tipleri için enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi; a) v-PET b) r-PET	212
Şekil 3.11 Polimerin yüksek santrifüj kuvvetiyle saçılması (santrifüj atomizasyon, https://www.youtube.com/watch?v=ww6OFUei5po&t=31s , erişim tarihi 11.12.2022)	214
Şekil 3.12 Konik düzeli santrifüj elektro lif çekim sisteminde lif oluşum mekanizması	215
Şekil 3.13 Yüksek konsatrasyondaki polimerin santrifüj elektro lif çekim sisteminin düzesinde katılaşması	216
Şekil 3.14 Santrifüj elektro lif çekim sistemiyle üretilen liflerin çekim parametrlrine karşılık gelen çap değerleri	219

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 1.1 Pilot elektro lif çekim sistemleri ve lif oluşum yöntemleri	17
Tablo 1.2 Gelişmiş endüstriyel elektro lif çekim sistemleri ve özellikleri	20
Tablo 1.3 Eriyikten ve çözeltiden elektro lif çekim sistemleri sistemlerin avantaj ve dezavantajları (Afsahari 2017; Liao vd., 2011a; Li vd., 2012; Lu vd., 2010; Nayak vd., 2011; Persano vd., 2013; Thoppey 2012; Zhou vd., 2009).....	50
Tablo 1.4 Yüksek üretim kapasiteli elektro lif çekim sistemlerinin sınıflandırılması (Thoppey 2012)	54
Tablo 1.5 Elektro lif çekim sistemleri için önerilen sınıflandırma	55
Tablo 1.6 Zhang sisteminde kullanılan lif çekim parametreleri (Zhang ve Lu, 2014)	71
Tablo 1.7 Greenawalt sisteminde kullanılan lif çekim (Greenawalt, 2018)	79
Tablo 1.8 Greenawalt sisteminde kullanılan lif çekim parametreleri(Greenawalt, 2018)	80
Tablo 1.9 Greenawalt sisteminde elde edilen lif çap sonuçları (Greenawalt, 2018)..	80
Tablo 1.10 Kritik polimer konsantrasyonunun lif morfolojisine etkisi (McKee vd., 2004).....	94
Tablo 1.11 Sabit kolektör tipleri, avantaj ve dezavantajları.....	129
Tablo 1.12 Hareketli kolektör tipleri, avantaj ve dezavantajları.....	131
Tablo 1.13 PET'in ticari isimleri ve üreticileri (Westerhoff vd., 2008)	139
Tablo 1.14 R-PET'in geri dönüşümü için karşılaması gereken özellikler ve minimum değerler (Elamri vd., 2017).....	143
Tablo 1.15 PET ve çeşitli çözücülere ait çözünürlük parametreleri (Pulido vd., 2019)	149
Tablo 1.16 Hansen uzayındaki iki madde arasındaki mesafe ve bağıl enerji farkı (RED) (Pulido vd., 2019)	149
Tablo 1.17 Farklı PET tipleri için içsel viskozite değerleri(Farah vd., 2015; Elamri vd., 2017).....	152
Tablo 1.18 Farklı sıcaklık ve çözücü için kullanılan Mark Houwink-Sakurada sabitleri	156

Tablo 1.19 Farklı PET polimeri için içsel viskozite, molekül ağırlık ve zincir dağılım indeksi (Sanches vd., 2005; Farah vd., 2015).....	157
Tablo 2.1 TFA:DCM çözücü ikilisi içerisinde ağırlıkça %10 ve %20 konsantrasyona sahip r-PET ve v-PET polimerlerinin çözünme durumu(Evet, Hayır, Kısmi çözüldü)	163
Tablo 2.2 Tek iğneli elektro lif çekim sisteminde uygulanacak parametreler (SN: tek iğneli sistemi; V:v-PET, R:r-PET; 100 ve 200 Polimer konsantrasyonunu, 13,15 ve 19 lif çekim mesafesini temsil etmektedir).....	169
Tablo 2.3 PET ve R-PET'in elektro lif çekim yöntemiyle lif çekim parametreleri ve lif morfolojisi	170
Tablo 2.4 Santrifüj elektro lif çekim yöntemiyle nanolif çekimi için kullanılan parametreler (CES: santrifüj elektro lif çekim sistemini; V:v-PET, R:r-PET; 30, 50, 70 ve 100 lif çekim mesafesini temsil etmektedir).....	184
Tablo 2.5 Literatürde santrifüj elektro lif çekim sistemleri için kullanılan parametreler ve lif morfoloji sonuçları	185
Tablo 3.1 PET'e ait kinematik viskozite değerleri.....	189
Tablo 3.2 Polimerlerin her iki denkleme göre hesaplanmış molekül ağırlıkları.....	190
Tablo 3.3 R-PET ve v-PET için hesaplanan Berry sayısı	191
Tablo 3.4 Tek iğneli elektro lif çekim sistemi ile çekilen liflerin SEM görüntüleri ve yapısal özellikleri.....	202
Tablo 3.5 Jet ve lif çapları ile hesaplanan çekme oranları	211
Tablo 3.6 Santrifüj elektro lif çekim sistemi ile PET polimerinin lif çekim parametreleri ve lif morfolojileri	220

SEMBOLLER LİSTESİ

Re	: Jetin viskoz yayılıma göre kinetik enerjisi
We	: Viskoelastik jet için eğrilik yarıçapının büyüklüğü
Pe	: Jet hareketine göre serbest yüklerin hareketini
Oh	: Viskoz kuvvetin yüzey gerilimine oranı
Π	: Jetinin elektrostatik gerilmesinin elektro-viskoz gerilmeye oranı
ε	: Elektrostatik kuvvet
Ce	: Kritik zincir dolanma konsantrasyonu
n_{sp}	: Spesifik-özgül viskozite
k_H	: Huggins katsayısı
η	: <i>Intrinsic</i> -içsel viskozite
Be	: Berry sayısı
M_w	: Ağırlıkça molekül ağırlığı
M_n	: Sayıca molekül ağırlığı
ϕ_p	: Polimer hacim fraksiyonu
δD	: Dispersiyon bağ kuvveti
δP	: Dipol-dipol etkileşim kuvveti
δH	: Hidrojen bağ kuvveti

KISALTMALAR

TFA	: Trifloroasetik asit
DCM	: Diklorometan
PET	: Polietilen terafitalat
v-PET	: Virgin PET
r-PET	: Geri dönüşüm PET
ASTM	: American Society for Testing and Materials
APS	: American Polymer Standards
EPO	: Avrupa Patent ofisi(Europian Patent Office)
YÖKTEZ	: Ulusal Tez Merkezi
SSCB	: Sovyet Sosyalist Cumhuriyetler Birliği
CAGR	: Yıllık birleşik büyüme oranı
PCL-PDMS	: Poly(εcaprolactone) – polydimethylsiloxane
PMMA	: Polimetilmetakrilat
PEO	: Polyetilenoksit
PLA	: Polilaktikasit
HFIP	: Hekza-floroisopropanol
PA	: Poliamid
CES	: Centrifugal electrospinning system
PAN	: Poliakrilnitril
DMF	: Dimetilformamid
PVA	: Polivinilalkol
PS	: Polistiren
THF	: Tetrahidrofuran
kV	: Kilovolt
rpm	: Revolution per minute
TCM	: Tetraklorometan
PAA	: Poliakrilik asit sodyum tuzu
PAH	: Polialilamine hidroklorit
PVC	: Polivinil klorür
PVP	: Polivinilpirolidon

DCM	: Diklorometan
ASCES	: Air-Sealed Cenntrifugal Electrospinning system
PSU	: Polisülfon
PVA/HA	: Polivinilalkol/hyalüranük asit
PEO/CS	: Polietilen oksit/Kitosan
RED	: Bağıl enerji farkı
SEC-LALLS	: Düşük açı laser ışığı saçma dedektörü
PTFE	: Poli-tetrafloretilen)
PP	: Polipropilen
PLC	: Programlanabilir mantıksal denetleyici

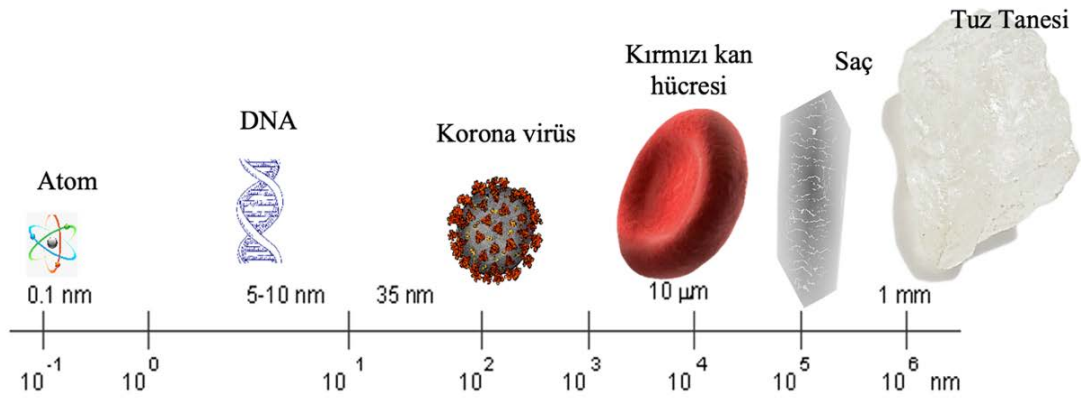


BÖLÜM BİR

GİRİŞ

1.1 Nano, Nanolif ve Elektro Lif Çekimi Tanımı

Nanolif sözcüğü, her ikisi de Türkçe olmayan nano ve lif kelimelerinin birleşiminden meydana gelmektedir. İngilizcesi “*Nanofibre*” olan bu kelime, nanolif şeklinde Türkçe’ye kazandırılmıştır. Nano, Yunancada “*nanos*” kelimesinden gelmekte ve “*cüce, küçük, yaşlı adam*” anlamına taşımaktadır (Abbas vd., 2018; Ramakrishna, 2005; Nasouri, Shoushtari, ve Kafrou, 2013). Bu, tarihte ilk defa 1956 yılında ünlü fizikçi Dr. Richard P. Feynman tarafından bir fiziki büyüklüğü ölçeklendirmek için ön ek olarak kullanılmıştır (Drexler, 1981). Nano ön eki, bir büyüklüğün milyarda biri anlamında kullanılmıştır ($1\text{nm}=10^{-9}\text{metre}$). Nano boyutun anlaşılabilmesi için edilebilmesi için büyüklüğü bilinen nesnelerle kıyaslama yapılmıştır (Şekil 1.1).



Şekil 1.1 Nano ölçeğinin büyüklükleri bilinen maddeleri ile ölçeklendirilmesi

Türk Dil Kurumu lif kelimesini “*Her türlü maddeyi oluşturan çok ince ve uzun parça*” olarak tanımlamıştır. Oxford İngilizce sözlüğünde “*fibre: a lobe or portion of the liver*” yani “*karaciğerin bir parçası veya lobu*” veya “*dietary material that is resistant to the action of the digestive enzymes*” yani “*sindirim enzimlerinin etkisine dirençli beslenme materyali*” anlamları karşımıza çıkmaktadır. Botanikçiler ise şu şekilde tanımlamaktadır: “*bitki dokusuna güç ve destek veren uzun, kalın duvarlı hücreler*” (Ramakrishna, 2005). Anatomide, “*fibers*” kelimesi, “*bağ dokusunun hücre*

dışı matrisini oluşturan filamentlerden herhangi biri veya çeşitli uzun hücrelerden veya iplik benzeri yapılardan herhangi biri” olarak tanımlanmaktadır (Ramakrishna, 2005).

Tekstille alakalı olarak kullanılan “fibre” kelimesi İlk olarak Faraday’ın 1827’de kitabındaki referansında “*a silk fibre*” olarak verilmiştir. Tekstil literatüründeki en alakalı kullanım ise “*a fibrous substance fit for use in textile fabrics*” yani “*tekstil kumaşlarında kullanıma uygun lifli madde*”dir (Hearle, 2009). “The Textile Institute” tarafından tekstil için lif kelimesinin anlamı özel olarak şöyle tanımlanmıştır: “*textile raw material, generally characterised by flexibility, fineness and high ratio of length to thickness*” yani, “*genellikle esneklik, incelik ve yüksek uzunluk / kalınlık oranı ile karakterize edilen tekstil hammaddesi*”dir (Hearle, 2009).

Tekstil lifleri 20.yy’e kadar 10-50 µm çapında ve 1 cm’den daha uzundu (Hearle, 2009). Mevcut lif çapı bazı uygulamalar (Filtrasyon, batarya separator, yara örtüsü, medikal tekstil ve greftleri ve doku mühendisliği uygulamaları vb.) için yetersiz kalmış ve polimerik esaslı mikron altı çapa sahip nanoliflere ihtiyaç duyulmuştur. Mikron altı liflerin üretilmesi için birçok yöntem bulunmaktadır. Bunlar, bikomponent lif çekimi (denizde adacık) (Soltani ve Macosko 2018), flash spinning (Wu, Sota, Hirogaki, ve Aoyama, 2021), kendiliğinden düzenlenme (Self Assembly) (Xie vd., 2022), eriyik veya çözelti üfleme (Melt or Solution blowing) (Wu, Sota, Hirogaki, ve Aoyama, 2021), elektro lif çekimi (Electrospinning) (Ramakrishna, 2005), Faz Ayırma (Phase Separation-Freeze dry) (Zhao vd., 2013; Liu, Liu, Feng, Chen, ve Xu, 2023), Çekim (Drawing) (Jayaraman, Kotaki, Zhang ve Mo 2004), Şablon Sentezi (Template Synthesis) (Yin, Li, Yuan, Jiao ve Lu, 2021), hidro-termal prosesleme (Liu vd., 2022), kuru çekim (Contact drawing) (Verma vd., 2022), santrifüj lif çekimi (Gu vd., 2022; Güngör, Çalışır, Durmuş, Akgül, Selçuk, Demir ve Kılıç 2021), Elektro üfleme (Elektro blown spinning) (Liu vd., 2020), Forcespinning (Agubra vd., 2016) teknikleri şeklinde sıralanabilir (Afshari, 2017; Khajavi ve Abbasipour, 2012; Ramakrishna, 2005). Ayrıca iplik üretimi de yapılabilmektedir (Göktepe ve Mülâyim 2015). Ancak, bu tekniklerin birçoğuyla elde edilen nanoliflerin laboratuvar ölçeğinde kaldığı,

endüstriyel prosese uygun olmadığı ve lif çapının kontrol edilemediği için sürdürülebilirliğinin de düşük olduğu görülmüştür.

Nanolif, ultra ince veya süper ince yapıda ipliksi, uzun, nano ölçüde çapa sahip bir lif olarak tanımlanmaktadır (Babar, Iqbal, Wang, Yu, ve Ding, 2018). Nanolifler diğer liflere nazaran gerek yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahip olması gerek çok küçük gözenek yapısına ve yüksek gözenek sayısına sahip olması gerekse yüksek mekanik özellikleri ve esneklikleri nedeniyle diğer doğal ve sentetik mikro liflerin yerini almıştır (Afshari, 2017). Doğal tekstil liflerindeki ortalama çap ipek lifi ve örümcek lifinde sırasıyla 12,90 μm ve 3,57 μm , Poliester ve Naylon 6 liflerinde 13,30 μm ve 16,20 μm olarak ölçülmüştür (Hearle, 2009). Nanolif üretim teknikleri ile özellikle de “*electrospinning*” yöntemiyle çekilen liflerin çapı 3 nm’ye kadar hatta nanometrenin de altına lif çapı düşürülebilmektedir (Kozanoğlu, 2006; Jian vd., 2018). Literatürde 200 nm yani 0,2 μm çapın altındaki lifler için nanolif ve 10 mikrona kadar olanlar için de mikro lif terimi kullanılmaktadır (Chung vd., 2004).

Literatürde nanolifin çapının genellikle birkaç nanometreden birkaç mikrometreye kadar olan aralıkta olduğu belirtilirken, akademik olarak bir nanoteknoloji sınıflandırması yapılmak istendiğinde referans olarak 100 nm altı nanoteknoloji olarak kabul görmektedir (Nasouri vd., 2013). Ticari olarak veya bazı akademisyenlerin sınıflandırmasında 500 nm gibi esnek bir değer referans olarak kabul edilmektedir (Afshari 2017; Jian vd., 2018; Xue, Wu, Dai, ve Xia, 2019). Bu değer altı mikron-altı nanoteknoloji olarak isimlendirilmektedir.

Ramaknisha (2005), nano boyut için olan bu belirsizliği kitabında şu şekilde yorumlamaktadır: *“Yazarlar, her iki referansın da kendi yararları olduğu görüşündedir. Bir tür standardı sürdürülebilir kılmak için katı bir referansın dayatılması gerekliken, gevşek tanım, ürün kalitesinin ve boyutunun nihai olarak yalnızca ölçümler tarafından değil tüketiciler tarafından belirlendiği sektör için faydalı olacaktır. Gevşek tanımın erdemine işaret ettikten sonra, katı tanımın önemi, gevşek tanımın ışığında ortaya çıkar ve katı bir standart, gevşek tanımın kontrolden çıkmasını engeller”*.

Nanoteknoloji kavramı ise ilk kez Eric Drexler tarafından yazılan ve Yaratılışın Motorları anlamına gelen “*Engines of Creation*” adlı kitapta bahsedilmiştir. Ayrıca 1950’li yıllarda nanoteknolojik nanoteller ve nanorodların büyütülmesi çalışması ve 1960 yılındaki katı-sıvı-katı yöntemiyle nanotellerin elde edilmesi çalışması nanoteknoloji alanında yapılan ilk çalışmalar olarak görülmektedir. Fakat bunlardan önce altın nano-partiküllerinin sentezi Faraday tarafından orta çağda gerçekleştirilmiştir (Ramakrishna, 2005).

Nanoteknoloji kavramının ilk tanımı 1974’te Norio Taniguchi tarafından şu şekilde yapılmıştır: “*Elektronik endüstrisinin ihtiyaçları tarafından yönlendirilen, malzemeleri tam olarak nanometre düzeyinde tasarlama becerisine*” nanoteknoloji denir (Hunt, 2004). Silva (2004), günümüzdeki nanoteknolojik çalışmalar için yazdığı tanım ise şu şekildedir: “*Nanoteknoloji, nanometre ölçeğinde veya bir metrenin milyarda biri boyutunda en küçük işlevsel organizasyonu olan malzeme ve cihazların tasarımında, sentezinde, karakterizasyonunda ve uygulamasında yer alan bilim ve mühendislik olarak tanımlanabilir*”.

Nano malzemeler işlendikçe ve özellikleri geliştirilen ölçüm cihazları(Tünelleme mikroskobu, elektron mikroskop, atomik kuvvet mikroskobu gibi) görüntüleme yöntemleri tarafından tespit edildikçe mevcut geleneksel malzemelerinden daha yüksek özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu da yeni mühendislik malzemelerinin farklı alanlarda kullanılmasını sağlamıştır. Nanoteknolojinin tekstildeki uygulamaları nanolifli yapıları üretimi ve nano parçacıklar ile geleneksel liflerin birleştirilmesi olarak iki sınıfa ayrılmıştır (Güneşoğlu, 2009).

Nano yapılar boyut olarak sınıflandırılmaktadır. Bunlar; sıfır boyutlu (0D) olan nanopartiküller, tek boyutlu daha karmaşık nano yapılar üretebilen nanotel, nanolif, nanotüp ve nanorodlar (1D) ve iki boyutlu “nanoplatelet” ve “nanodiskler”dir. Bunlar “nanodevice” yani nano-cihaz veya “nanostructure” yani nano-yapı olarak kullanılabilir. Örneğin, bir Atomik Kuvvet Mikroskobunun (AFM) ucu olarak karbon nanotüpün kullanılması onu bir nano-yapı olarak sınıflandırılmasını sağlamaktadır.

Aynı nanotüp, tek moleküllü bir devre olarak veya minyatürleştirilmiş bir elektronik bileşenin parçası olarak kullanılabilir, böylece bir nano-cihaz olarak sınıflandırılacaktır. Bir nanolif 1D boyutlu bir nano malzemedir ve içerisine nano partiküller eklendiği takdirde bir nano-yapılı malzeme olarak kabul edilir (Ramakrishna, 2005).

Nanolif üretim tekniklerinden en çok kullanılanı “elektrospinning” yani elektro lif çekim yöntemidir. Bu metot, görece basit bir kurulumla, çok yönlülüğe (farklı malzemelerle çalışabilme), kontrol edilebilir bir lif çapına, kolay üretime, düşük maliyete ve sürdürülebilir bir prosese sahip olmasından dolayı tercih edilmektedir. Ayrıca uygun parametreler kullanıldığı takdirde, üretilen nanoliflerin çapı diğerlerine nazaran daha düşüktür (Ramakrishna, 2005; Afshari, 2017). Nanolif üretimde kullanılan diğer yöntemler çok basamaklı ve sürekli üretimi de daha zor proseslerdir.

Elektro lif çekim, elektro-spreyleme tekniğinin bir çeşidi olarak düşünülebilir, her ikisi de sıvı jetleri püskürtmek için yüksek voltaj kullanımına dayanmaktadır. Bailey (1984), iki teknik arasındaki temel fark, ilgili sıvının viskozitesinden kaynaklı jetin farklı davranışlar sergilediğini ortaya koymuştur. Elektro lif çekimi esnasında jet damlacıklar halinde kırılmak yerine kesiksiz bir lif oluşturacak şekilde davranış sergilemektedir (Bailey, 1984). Elektro lif çekimi, onlarca nanometreden birkaç mikrometreye kadar değişen çaplarda kesiksiz nanoliflerin üretimini kolaylaştıran bir yöntemdir (Dzenis, 2004).

Literatürde “*elektrospinning*” sözcüğü ilk kez 1994 yılında kullanılmaya başlanmış ve elektrostatik kuvvetler yardımıyla polimerik filament üretme tekniği olarak tanımlanmıştır (Bölgen, 2005). Doshi ve Reneker (1995), elektro lif çekim için, polimerik çözeltilerden mikro denye inceliğinde sentetik kesiksiz lifleri çekebilmek için kullanılan bir yöntem olarak tanımlamıştır. “*Electrospinning*” kelimesi köken olarak “*Electric*” ve “*Spinning*” kelimelerinin birleşiminden oluşmuş ve elektriksel eğirme veya elektriksel çekim anlamı taşımaktadır. İlk zamanlar bu kelime yerine elektrostatik spreyleme “*Electrospraying*” veya elektrostatik çekim “*Electrostatic spinning*” kelimeleri kullanılmaktaydı.

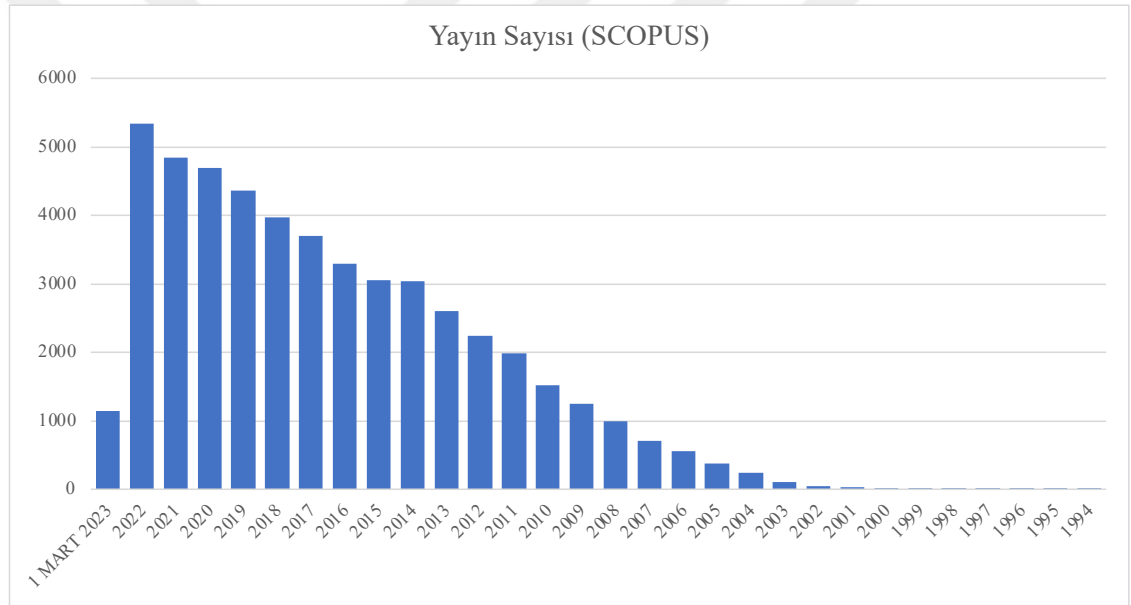
İlk Türkçe literatürlere bakıldığında Demir (2001), yüksek lisans tezinde “elektrik kuvvetiyle çekim” yani “*electrospinning*” sözcük öbeğini ilk kez kullanmıştır. Ulusal tez merkezi sayfasından “*electrospinning*” anahtar kelimesinin tezin içerisinde bulunan çalışmalar incelendiğinde farklı araştırmacıların, “elektrik kuvveti ile çekim”, “elektro-döndürme”, “elektrospinning”, “elektrik alan ile lif çekimi”, “elektro lif çekimi”, “elektrostatik nanolif çekimi”, “elektrik alan ile nanolif çekimi”, “elektro-eğirme”, “elektro-çekim”, “elektro-dokuma”, “elektrospinning”, “elektrospinning”, “elektrostatik eğirme” ve “elektro-üretim” isimlerini kullandıkları görülmektedir.

“*Electrospinning*” yönteminin temelde Fizik ve Tekstil Mühendisliği’nin bir araştırma konusu olması ve lif çekim esnasında lif üzerinde oluşan elektrik alan vasıtasıyla bir çekim yapması, yöntemin diğer tekstil lif çekim yöntemleri gibi lifi gerip inceltmesi, Türkçe karşılığının elektriksel kuvvet ile lif çekimi yani elektro lif çekimi olmasının daha doğru olacağı düşünülmüştür. Bu tez çalışmasında elektro lif çekim yöntemi veya sistemi olarak kullanılacaktır.

Elektro lif çekimi, elektrik alan kuvveti vasıtasıyla, çözünmüş veya erimiş polimerin yüzey gerilim kuvvetini aşmasını sağlayarak, oluşan jetin üzerinden karşı kolektöre polimerin ultra incelikte (nano) gerdirilerek çekilmesi işlemi olarak tanımlanmaktadır. Bunun sonucunda lif toplama biriminde nanoliflerden oluşan ağsı bir katman biriktirilmektedir. Ulusal Tez Merkezi’ne göre (erişim tarihi: 01.03.2023) Türkçe literatürde bu yapıya, nanolifli dokusuz yüzey, tabaka, katman, mat, nonwoven tülbent, örgüsüz yapı, örtü, iskele, membran ve nanolifli malzeme gibi farklı isimler kullanılmıştır. İngilizce literatürde Science Direct (erişim tarihi: 01.03.2023) ise uygulama alanına göre “*nanofibrous mat*”, “*electrospun mat*”, “*e-spun mat*”, “*nanofiber membrane*”, “*nanofibrous nonwoven mat*”, “*electrospun mat*”, “*nanofiber matrix*” ve “*nanofibers*”, ve “*electrospun film*” gibi farklı isimlendirmeleri mevcuttur. Elektro lif çekim yöntemindeki benzer sebeplerden dolayı bu terimin Türkçe karşılığı olarak nanolifli dokusuz yüzey olarak kullanılmasının daha doğru olacağı düşünülmüştür.

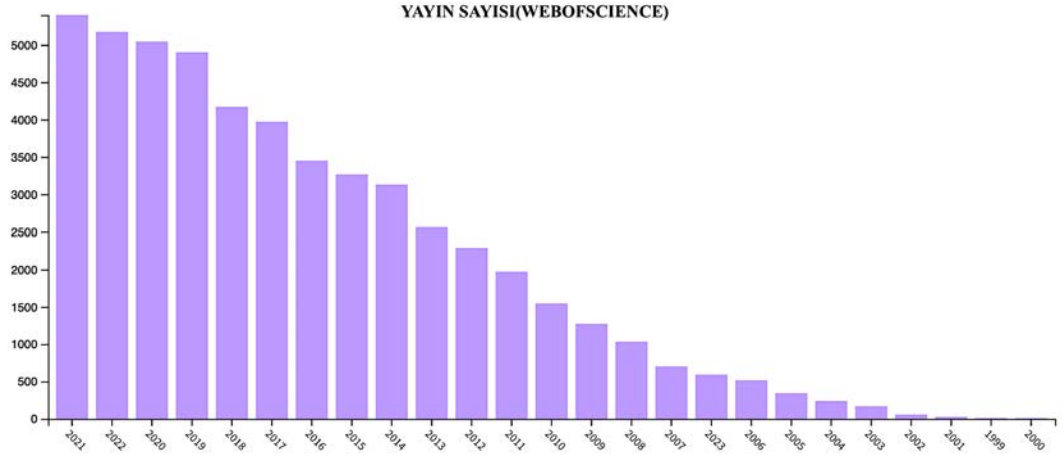
1.2 Küresel Çerçevede Araştırmacıların Elektro Lif Çekim Yöntemine Olan İlğisi

Elektro lif çekimi ve nanolifli dokusuz yüzeye ait bugüne kadarki akademik çalışmaların bir istatistiğini yapmak için 22.02.2023 tarihinde “scopus” veri tabanında özet içinde “*electrospinning*” veya “*electrospun*” kelimeleri taratılmıştır. Bu tarama sonucunda, 1993-2023 yılları arasında 48788 makale, 1097 kitap bölümü, 81 kitap ve diğer yazılı eserler olmak üzere toplam 50131 eser bulunmuştur. Bu eserlerin yıllara göre dağılımı Şekil 1.3’te verilmiştir. Buna göre şu ana kadar yapılan çalışmaların yarısından fazlası son 7 yılda yapıldığı görülmektedir. Bu alana olan ilginin gün geçtikçe arttığı açıkça görülmektedir (Şekil 1.2).



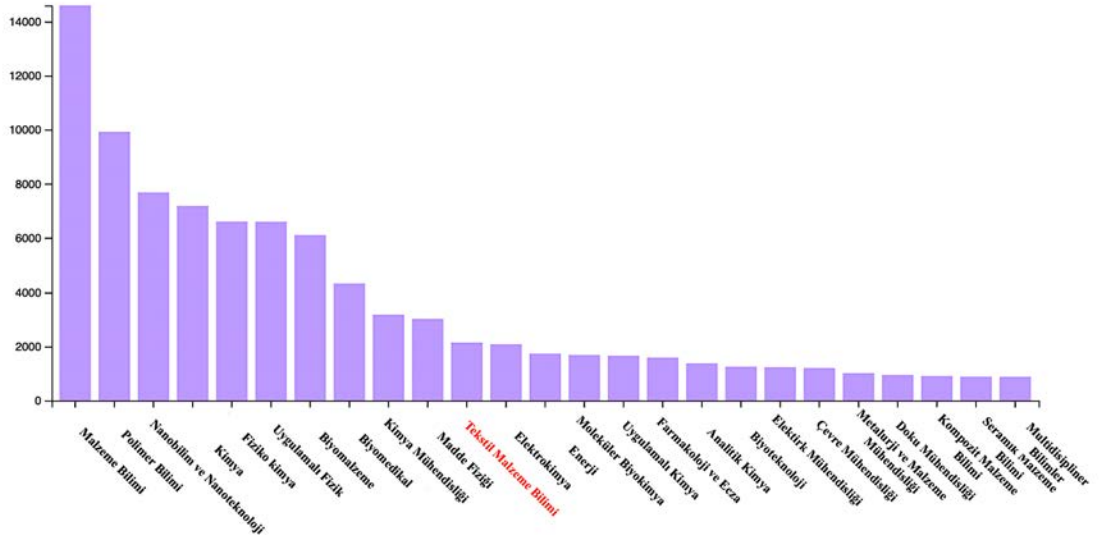
Şekil 1.2 Yıllara göre elektro lif çekim ile yapılan akademik çalışmalar (1993-2023) (Scopus, Erişim tarihi: 1 Mart 2023)

Benzer arama yöntemiyle “*web of science*” veri tabanında anahtar kelime olarak başlık içerisinde “*electrospinning*” veya “*electrospun*” kelimeleri taratılmıştır. Buna göre sonucunda, 1993-2023 arasında 51094’nün makale olarak yayınlandığı toplam 50131 eser bulunmuştur. Yıl geçtikçe bu konu hakkında yapılan araştırmaların arttığı ve 2022 yılında 5332 yayın yapıldığı görülmüştür.



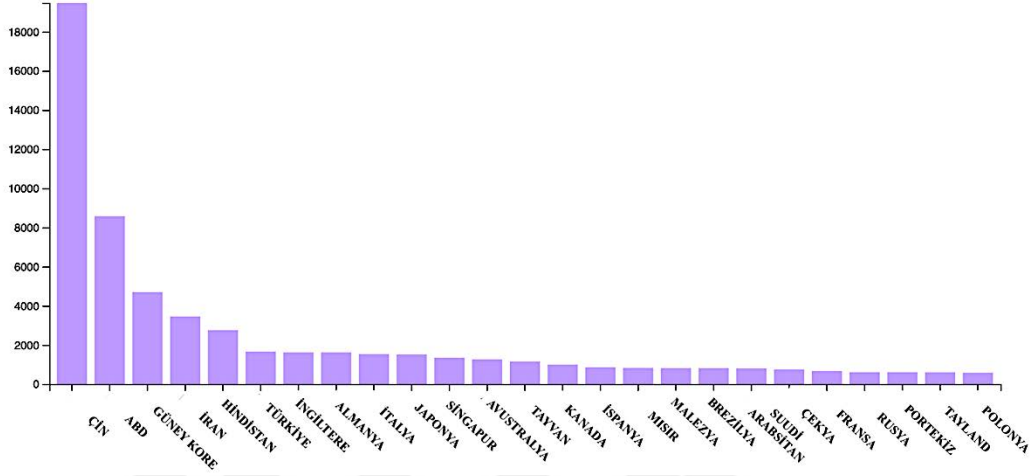
Şekil 1.3 Yıllara göre elektro lif çekim ile yapılan yayın sayısı(1993-2023) (webofscience.com, erişim tarihi: 01.03.2023)

Nanolifli yüzeyleri üreten bilim dalları ise Şekil 1.4'te özetlenmiştir. Buna göre, günümüze kadar bu konuda en çok çalışma yapan 14593 çalışma ile malzeme bilimi(çok disiplinli) olmuştur. Bunu, 9919 yayın ile polimer bilimi izlemiştir. Tekstil malzeme bilimi olarak sınıflandırılmış bilim dalında günümüze kadar 2144 eser yayınlanmıştır. Bu açıdan bakıldığında, elektro lif çekimi ile dokusuz yüzey eldesi, son 30 yılda diğer bilimlere nazaran çok az (72 yayın/yıl) araştırma yapıldığı görülmektedir.



Şekil 1.4 Yıllara göre elektro lif çekimi çalışan bilim dalları (1993-2023) (webofscience.com, erişim tarihi: 1.03.2023)

Ayrıca ülkelere göre, yayınlanan eser dağılımı Şekil 1.5’te verilmiştir. Buna göre, en yüksek yayına sahip ülke Çin(19465), ABD(8575) ve Güney Kore(4696)’dir. “*Web of science*” ’ta taranan, ülkemize ait yayın sayısının 1658 olduğu görülmüştür (Şekil 1.5).



Şekil 1.5 Ülkelere göre elektro lif çekimi ile ilgili yayın sayısı (1993-2023) (webofscience.com, erişim tarihi: 1.03.2023)

Benzer bir bakış açısı ile aynı tarihlerde “*EPO(Europian Patent Office)*” ’de arama yapılmış ve başlık, özet ve içerisinde “*electrospinning or electrospun*“ anahtar kelimesi ile tarama yapıldığında 2023 Şubat sonuna kadar tescillenmiş 24329 patent tespit edildiği bulunmuştur. Google Patent üzerinden yapılan araştırmada başlığında ve özetinde “*electrospinning*“ veya “*electrospun*” kelimesinin geçtiği patent sayısı 89157 olarak tespit edilmiştir.

Türkiye’de Ulusal Tez Merkezi’nin 01.03.2023 tarihine kadarki (2001 yılından 2023’e) verilerine göre, abstract veya özet içerisinde “*electrospinning*” veya nanolif anahtar kelimeleri kullanılarak yapılan tezler incelenmiştir. Bu göre, 110’ü doktora ve 306’sı yüksek lisans ve 5’i uzmanlık olmak toplam 421 lisans üstü tez yürütüldüğü bulunmuştur. Bu tez çalışmalarının bilim dallarına göre dağılımı Şekil 1.6 ‘da verilmiştir. Buna göre, bu alanda en çok çalışmayı Tekstil Mühendisliği bilim dalının literatüre kazandırdığı görülmektedir. Ayrıca, Ocak 2023’e kadar olan tüm çalışmaların %62’sinin son 6 yılda yapıldığı da tespit edilmiştir (Şekil 1.6).



Şekil 1.6 Türkiye'de elektro lif çekimi uygulayan bilim dalları (YÖKTEZ) (Erişim tarihi: 1 Mart 2023)

1.3 Endüstrinin Elektro Lif Çekim Yöntemine Olan İlgi

Elektro lif çekimi, yalnızca laboratuvar ölçeğinde değil, aynı zamanda endüstriyel üretim ve gerçek uygulama alanları için lif üretim kapasitesini etkin bir şekilde arttırılabildiği benzersiz bir lif çekim teknolojisi olarak görülmektedir. Laboratuvar ölçeğinde, akademik araştırmalardaki deneylerin çoğu halen düşük lif çekim kapasiteleriyle ($\mu\text{L/dk}$) gerçekleştirilirken, kesintisiz ve büyük ölçekli çalışmalar çok yüksek kapasitede (ml/dk) polimer çözeltisinin işlenmesine imkan tanımaktadır. Bugün, endüstriyel veya pilot uygulamalara yönelik önde gelen elektro lif çekim firmaları tarafından özel yüksek kapasiteli lif çekim sistemleri geliştirilmektedir (Persano, Camposeo, Tekmen, ve Pisignano, 2013). Bu gelişimler sayesinde endüstriyel cihazlarla elde edilen yüzeylerin fonksiyonel özellikleri ve potansiyel uygulama alanları artmaktadır (Yang, Hong, ve Dong, 2012).

Elektro lif çekim sistemi için alınan ilk patentler üretilen lifli yapıların milimetrenin altındaki özelliklerini araştırmaya uygun karakterizasyon yöntemlerinin bulunmamasından dolayı yöntemin gelişmesi ve endüstriyel uygulamalar için

kullanılabilecek seviyeye gelmesi yaklaşık 150 yılı almıştır. 1930'ların sonunda Petryanov-Sokolov ve işbirlikçileri Petryanov gaz maskelerini üretmek için ilk endüstriyel elektro lif çekim tesisinin kurulması üzerine deneme yapmış ve yaklaşık yirmi sene sonra saatte 6,5 kg nanolifli yüzeyler üretim kapasitesine sahip bir fabrika kurmuştur. Fakat bu sistemler SSCB dışına çıkmamıştır (Barhate ve Ramakrishna 2007; Filatov, Budyka, ve Kirichenko, 2007; Persano vd., 2013) Mikron ölçeğinde ilk ticari lif ABD'de 1980'de Donaldson Company, 1989'da da Dupont tarafından üretilmiştir (Persano vd., 2013). Doshi ve Reneker (1995) elektro lif çekim sistemi yeniden geliştirilmeye başlamış ve bundan yaklaşık on sene sonra Elmarco firması endüstriyel elektro lif çekim sistemini piyasaya sürmüştür.

Büyük ölçekte mikron altı çapta lif üretebilecek elektro lif çekim sistemleri halen gelişme aşamasındadır. Lif çekiminde en önemli handicap tekrarlanabilirlik, doğruluk ve çevresel ve güvenlik sorunlarıdır. Çünkü, prosesi etkileyen ve kontrol altına alınması gereken çok fazla parametre bulunmaktadır. Endüstriyel olarak üretilen elektro lif çekimi nanolifler, nominal olarak özdeş numuneler arasında yüzde on puanlık veya daha kötü bir boyutsal yayılıma ulaşmaktadır (Persano vd., 2013).

Laboratuvar ve büyük ölçekli elektro lif çekimi ekipmanı veya nanolifli ürünler (esas olarak filtrasyon için) tedarik eden birçok şirket halihazırda mevcuttur ve gelişen ve niş bir pazara da sahiptir. Nanoliflerin tüm uygulamaları için daha fazla araştırma ve kapsamlı deneysel çalışmalar sonrasında bu yüzeylerin ticarileştirilebilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sebeple yüksek hacimli üretim kapasitesine sahip sistemlerle bu yüzeylerin yığın halde üretilmesi kritik öneme sahip olmaktadır.

Bugüne kadar, üretim hacmini artırmak için keşfedilen en ilgili teknolojik gelişmeler, esas olarak polimer enjeksiyon sisteminin modifikasyonuna dayanmaktadır ve aşağıdakilerden oluşmaktadır:

- Paralel çoklu işlemeye izin veren çoklu düze (Inovenso-PE550)
- Serbest elektro lif çekim sistemleri (Elmarco-NS8S1600U ve Inovenso-SS1600)

Geleneksel tek iğneli ve endüstriyel çoklu iğneli sistemlerin en büyük problemi iğne tıkanması olarak görülmektedir. İğne inceliği, çözelti viskozitesi veya çözücü uçuculuğu arttıkça ve çözeltiye partikül eklendiğinde tıkanma problemi artmaktadır. Bu sebeple iğnesiz serbest yüzden lif çekebilen elektro lif çekim sistemleri geliştirilmiştir. Bu sistemler serbest yüzeyde üretilen damlacıkların elektrik alan yöntemiyle çoklu halde çekilmesini kapsamaktadır.

1.4 Küresel Pazarda Nanolifli Dokusuz Yüzeylerin Durumu

Nanolifli dokusuz yüzey ürünler için küresel pazar, 2021'de 872 Milyon ABD doları değerindeydi ve 2027 yılına kadar yıllık %25,93'lik birleşik büyüme oranı ile (*Compound Annual Growth Rate*-“CAGR”) 3,5 Milyar ABD dolarına ulaşması beklenmektedir (Nanofiber market- Global Industry Analysis and Forecast 2022-2027). Diğer bir rapora göre, 2020-2024 döneminde Nanolif pazarı, 2,9 milyar dolar büyümesi ve bu dönemde %25'lik bir CAGR ile ilerlemesi ön görülmektedir (Global Nanofiber Market 2020-2024).

Global Nanofibers Market-Industry Analysis and Forecast raporuna göre, nanolifler havacılık, otomotiv, savunma, güneş enerjisi ve yakıt hücreleri gibi yüksek değerli sektörlerdeki şirketler için önemli fırsatlara sahip olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, kompozit nano ölçekli liflerden meydana gelen ürünlerin geniş bir yelpazede üretilmesinin endüstride yeniliği teşvik etmesi ve böylece otomotiv ve tekstil pazarındaki penetrasyonunu artırması beklenmektedir. Bununla birlikte, yüksek başlangıç maliyeti ve nanolif sistemleri ile ilgili kısıtlı teknik bilgi, pazarın büyümesini sınırlamaktadır. Ar-Ge'ye artan yatırımın ve küresel olarak yeni üretim tekniklerinin pazara girmesi ve Covid-19 ile maske ve koruyucu ekipmana olan talebin de artması ile pazarın hızlı bir şekilde büyümesine katkı sağlayacaktır (Nanofibers: Global Strategic Business Report 2022).

Kuzey Amerika, ilaç ve sağlık sektörlerinin sayısındaki artış nedeniyle küresel olarak en yüksek gelirle nanolif pazarına katkıda bulunan öncü bölgelerden olmuştur. Nanolifler fizikokimyasal, mekanik ve farmasötik özellikleriyle Kuzey Amerika (ABD, Kanada, Meksika) ve Avrupa (UK, Almanya, Fransa) ülkelerinde popülerlik

kazanmıştır. Toplam nanolif pazarının %23-25 arasındaki katkısı Almanya (%10,50-11,25), Fransa (%5,20-5,56), Hindistan (%4,21-4,79) ve Çin (3,10-3,50) arasında katkı sağlamaktadır (Nanofiber Market-2022-2030). Asya pasifik (Hindistan, Çin ve Japonya, Güney Kore gibi) ülkeleri, nanoteknoloji alanındaki araştırma projelerine yapılan devasa hükümet harcamalarının yanı sıra, devasa son kullanım endüstrilerinden gelen artan talep nedeniyle bu bölgedeki lider pazarlar konumundadır (Nanofibers Market-Forecast(2022-2027)).

Çin, bölgedeki en büyük tüketici ve en hızlı büyüyen pazar konumundadır ve onu Hindistan ve Güneydoğu Asya ülkeleri izlemektedir. Ulusal İstatistik Bürosu'na (NBS) göre, Çin'deki endüstriyel üretim 2018 yılında %6,3 artarken, benzer bir eğilim 2019'un ilk yarısında %3,4'lük bir büyüme gösteren Hindistan'da gözlemlendi. Tıbbi uygulamalarda polimer nanoliflerin kullanılması nedeniyle Avrupa'nın da 2025'e kadar önemli ölçüde bir büyüme göstermesi beklenmektedir. Buna ek olarak, gaz depolama, absorpsiyon, algılama ve diğer uygulamalar için polimer nanoliflerin kullanımındaki artış bölgesel pazarı yönlendirmektedir. Almanya, tıbbi yaşam bilimleri ve ilaç endüstrisinin büyümesi nedeniyle bölgedeki lider ülke konumundadır. Fransa, İngiltere ve Rusya gibi ülkelerin bölgedeki nanolif pazarını daha da büyütmesi öngörülmektedir. Latin Amerika, Orta Doğu ve Afrika bölgelerinin, petrol-su ayırma ve soğurma işlemlerinde polimerik nanoliflerin kullanılması nedeniyle 2027'e kadar dikkate değer bir büyüme göstermesi beklenmektedir (Polymer Nanofiber Market Research Report-2027).

Global nanolifli dokusuz yüzey pazarında faaliyet gösteren en büyük şirketler arasında Dupont, Donaldson Company, Elmarco Inc., Abalıoğlu Holding Inc., NanoTechLabs, Inc. Kuraray Co. Ltd., Clearbridge NanoMedics Pte Ltd., Mitsubishi Chemical Corporation, eSpin Technologies, ESFIL TEHNO AS, Toray Industries, Hollingsworth, Vose, Tejin Fibers, Argonide Corporation, BioMers, Ahlstrom Corporation, C-Polymers GmbH, Catalytic Materials LLC, Carbon NT, Catalyx Nanotech Inc., ACS Material (US), Electrovac AG, FibeRio Technology Corporation, FutureCarbon GmbH, Finetex Technology, Grupo Antolin, Johns Manville, Met-Pro Corporation, Nanofiber Solutions, SNS Nano Fiber Technology ve NanoMas

Technologies Inc. firmaları bulunmaktadır (Global Nanofiber Production Machines Market size 2022; Persano vd., 2013).

1.5 Küresel Pazarda Elektro Lif Çekimi Sistemlerinin Durumu

Nanoliflere olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Nanoliflerin üretim kapasitesinin artırılmasına yönelik birçok çalışma yapılmıştır. Bunlardan ilki 2005 yılında Elmarco şirketinin çıkardığı “*cylindrical electrospinning machine*” sistemidir. Bu sayede ilk kez 10g/saat üretim kapasitesine sahip ilk ticari elektro lif çekim sistemi geliştirilmiştir. Daha sonra birkaç firma daha nanolifli dokusuz yüzey üreten cihazları üretip ticarileştirmiştir. Farklı prensiplere göre endüstriyel nano lif çekim cihazları üretilmiştir. Bunlar, “*Magneto spinning*”, “*Force spinning*”, “*Rotary jet spinning*” vb. olarak sıralanabilir (Global Nanofibers Market-Industry Analysis and Forecast 2019-2027).

Yeni nesil iğnesiz elektro lif çekim sistemlerinin yanında çoklu iğneli elektro lif çekim cihazlarının nanolif üretim kapasitelerinin geliştirilmesi konusunda önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Bu konudaki patent sayısında ve üretici şirket sayısında son on yılda kayda değer bir makine ve üretici şirket artışı gözlemlendi (Yan, Niu, ve Lin 2019). Ticari açıdan, elektro lif çekimine ilginin artması, önce laboratuvar ölçekli cihazlar arasındaki rekabeti artırmıştır (Persano vd., 2013). Şirketler daha fazla pazar payı elde etmek için farklı lif çekim toplama sistemleri, elektrotlar (düzeler) ve aksesuarlar sunmaktadır. Bu nedenle, piyasada çok çeşitli laboratuvar ölçekli elektro lif çekim ekipmanı bulunmaktadır. Endüstriyel ölçekli ekipman pazarında da birkaç üretici bu pazarı domine etmektedir (Persano vd., 2013).

Laboratuvar ölçeğindeki ekipmanların çoğu, üretim oranları nispeten düşük, ancak uygulamalı araştırmalar için yeterli olan iğne tipi elektro lif çekim cihazları olarak pazara sunulmaktadır. Opsiyonel aksesuarlar ve bileşenler, özellikle kontrolörler ve yüksek hızlı kameralar dahil olmak üzere laboratuvar ölçekli cihazlar için birçok farklı lif çekim başlığı ve toplama sistemini kullanıma sunmaktadır. Endüstriyel sistemlerde, nanolifler esas olarak dönen bir tambur üzerinde veya bir altlık dokusuz yüzey üzerinde sarma-açma sistemleri kullanılarak lifler toplanmaktadır (Yan vd., 2019).

Akademik çalışmlarda kullanılacak ticari elektro lif çekim sistemlerinin, farklı araştırma projelerinin uygulanabilmesi açısından çok işlevli ve esnek çalışma koşullarına uyum sağlaması gerekmektedir. O yüzden bu sistmlerin düşük maliyetli, çok işlevli ve kompakt olması önem arz etmektedir. Endüstriyel cihazlar için verimlilik, sürdürülebilirlik ve çözücü geri kazanımı ön plana çıkmaktadır (Persano vd., 2013; Yan vd., 2019).

Nanospider elektro lif çekim sistemi polimerik çözelti içerisine daldırılmış bir silindirin döndürülmesiyle, üzerine aldığı çözeltinin serbest yüzeyden elektrik alan kuvvetiyle çekilmesini içermektedir. Serbest yüzeyden lif çekimi yapabilen Elmarco NS 8S1600U elektro lif çekim sistemi ortalama 150 nm çapa sahip yıllık 20 milyon m²'ye varan üretim kapasitesinde nanolifli dokusuz yüzeyler üretebilmektedir (Elmarco, Erişim tarihi: 21 Ekim 2022)

İnovenso Ltd., ticari olarak mevcut endüstriyel ölçekli StreamSpinner1000 elektro lif çekim sistemiyle, günde yaklaşık 25000 m²'ye kadar ve 1000 mm eninde nanolif kaplama yapabilmektedir (İnovenso, Erişim tarihi: 21 Ekim 2022). İnovenso NANOSPINNER41 (NS416) çoklu iğneli model, yaklaşık saate 5000 g üretim bir üretim kapasitesine (5000m²/gün) sahiptir ve 50-400 nm'ye kadar küçük çapta lifler üretilmektedir (İnovenso, Erişim tarihi: 21 Ekim 2022).

Dienes Appartebau (*Mühlheim am Main, Almanya*) şirketi tarafından sağlanan üç çekim başlıklı bir santrifüj elektro lif çekim ünitesini geliştirilmiştir. Bu sistem, 25 sıralı 1250 çekim jeti kullanarak geleneksel iğneli elektro lif çekim sisteminden potansiyel olarak 1000 kat daha yüksek, 80 nm kadar düşük çaplar sergileyen nanolifler üretebilmektedir (Dienes, Erişim tarihi 21 Ekim 2022; Persano vd., 2013).

Bu sistemler büyük ölçeklendirme için birer örnek teşkil etmektedir. Birçok gelişmiş uygulama ve aktif polimer malzeme, imalat sürecinin çok yüksek ihtiyaç duyulan doğruluğunu ve tekrarlanabilirliğini garanti edebilen güvenilir ve uygun maliyetli elektro lif çekim yaklaşımlarının eksikliği ve teorik modelleme ile ilgili

parametrelerle gerçek zamanlı parametreler arasındaki korelasyon çalışmasının eksikliğini çekmektedir.

Akademik alanda çalışmayı hedefleyen elektro lif çekim sistemlerinde, bir ekipmanın farklı araştırma projelerini yürütebilmesi için çok işlevli, düşük maliyetli, esnek ve kompakt olması önem arz etmektedir (Persano vd., 2013).

Laboratuar ölçeğindeki ekipmanların çoğu, üretim oranları nispeten düşük, ancak uygulamalı araştırmalar için yeterli olan iğne tipi elektro lif çekim cihazları pazara sunulmaktadır. Bu sistemlerin üreticileri ve lif oluşum yöntemleri Tablo 1.1’de özetlenmiştir.

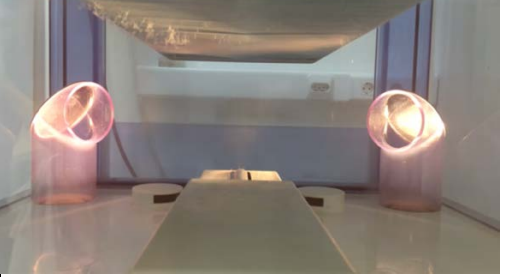
Elektro lif çekim ekipmanları üreten belli başlı şirketlerin listesi şunları içerir: Elmarco (www.elmarco.com), Tongli (www.electro-spinning.com), Holmarc (www.holmarc.com), E-Spin Nanotech (www.espinnanotech.com), Linari Engineering (www.linarinanutech.com), Kato Tech (www.keskato.co.jp), Mecc Co. (www.mecc-jp.com), Electrospunra (www.electrospunra.com), IME Technologies (www.imetechnologies.nl), Inovenso (www.inovenso.com), 4spin (www.4spin.info/), Bioinicia (www.bioinicia.com), Erich Huber (www.ehuber.de), Fnm (www.en.fnm.ir), Nadetech (www.nadetech.com), NanoNC (www.nanonc.co.kr), SKE (www.ske.it), Spraybase (www.spraybase.com), Yflow (www.yflow.com) ve Nanoworx (nanoworx.net) (Afshari, 2017; Persano vd., 2013; Yan vd., 2019).

Ülkemizde Inovenso firması elektro lif çekim cihazı ihracatında ilk ve öncü bir şirket olma pozisyonunu devam ettirmektedir. Dünya genelinde %20’lik pazar payına sahip şirket, 30 ülkeye 350’den fazla cihaz satarak ekonomiye 40 milyon dolarlık katkı sağladığı belirtilmektedir. Inovenso Türkiye’nin ihraç ettiği teknoloji gelirin %3,5’ini ifade ettiğini bildirmiştir (Tekstil Teknik Dergisi, erişim tarihi:15 Ekim 2022).

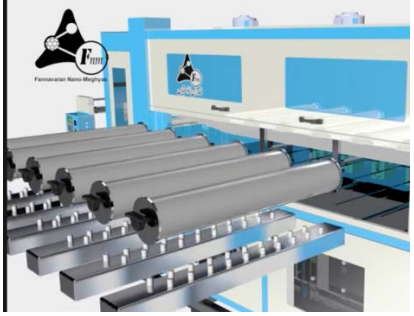
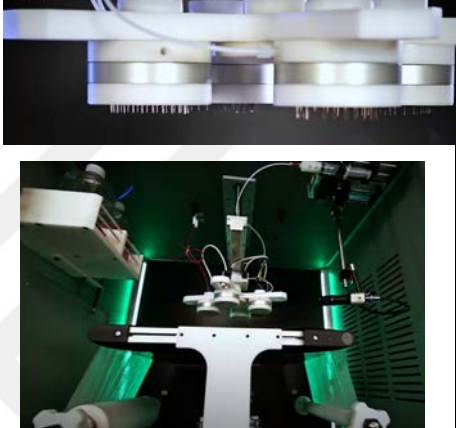
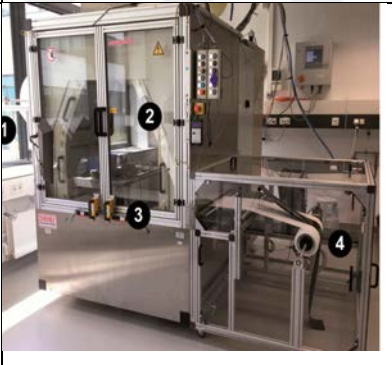
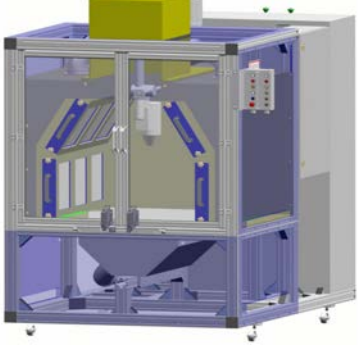
Ülkemizde nanolif üretimi için Abaloğlu Holding, Elmarco’nun üç endüstriyel cihazına ve yıllık 20 milyon m²’ye kadar nanolif üretim kapasitesine sahiptir.

İnovenso'nun 110 iğneli elektro lif çekim cihazı ile 5000 m²/gün'e (yaklaşık 5 kg) kadar nanolifli yüzey çekebilmektedir.

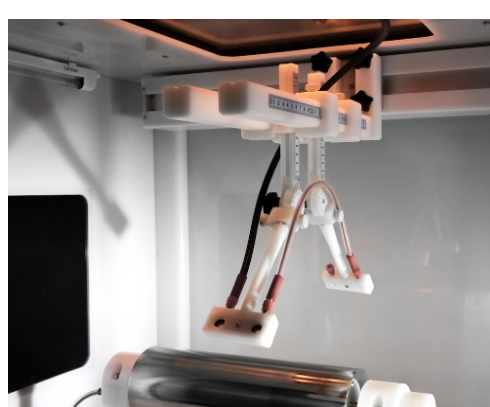
Tablo 1.1 Pilot elektro lif çekim sistemleri ve lif oluşum yöntemleri

Firma/Refereans	Cihaz	Lif oluşum şekli
Elmarco www.elmarco.com		
Elmarco www.elmarco.com		
İnovenso www.inovenso.com		
4spin www.4spin.info		

Tablo 1.1 Devamı

Firma	Cihaz	Lif oluşum şekli
FNM www.fnm.ir		
Bioinicia www.bioinicia.com		
Dienes Apparatebau www.dienes.net		
Linari www.linarinanotech.com		

Tablo 1.1 Devamı

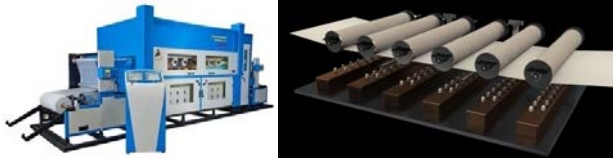
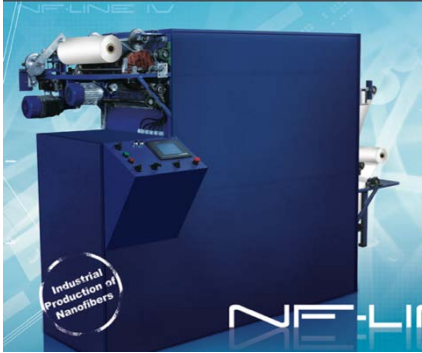
Firma	Cihaz	Lif oluşum şekli
Tong Li Tech www.electro-spinning.com		
Nanoflux www.nanoflux.com.sg		
SKE www.ske.it		
Holmarc holmarc.com		

Gelişmiş endüstriyel sistemler, bunları üreten firmalar ve bu elektro lif çekim sistemlerinin özellikleri Tablo 1.2’de özetlenmiştir.

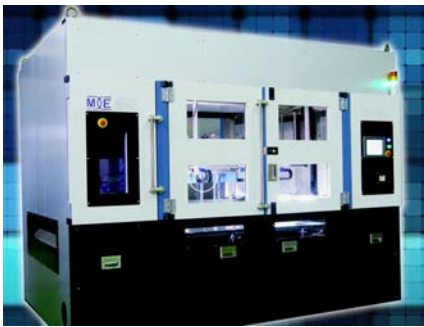
Tablo 1.2 Gelişmiş endüstriyel elektro lif çekim sistemleri ve özellikleri

Firma/Referans	Makine Özellikleri
Elmarco www.elmarco.com 	• Maks. 8 tel elektrot • 20 milyon m² yıllık üretim kapasitesi • 150 nm (PA-6) lif çapı • Kumaş eni: 550 mm veya 1600 mm • Kumaştan kumaşa sürekli lif çekimi • Aşağıdan yukarıya lif çekimi
Inovenso Co. www.inovenso.com 	• Çoklu İğneli • 180-5000 m²/gün • Çoklu iğneli tam otomasyon • Aşağıdan yukarıya lif çekimi Serbest yüzey • 15m/dk üretin hızı (0.1 gsm PA6) 600 mm kumaş eni

Tablo 1.2 Devamı

Firma	Makine Özellikleri
FNM Co. www.fnm.ir 	• Silindir, disk ve tel • 40, 60, 100 cm kumş eni • 250-1000m²/saat • Aşağıdan yukarıya lif çekimi • Kumaştan kumaşa sürekli lif çekimi
Spur Nanotechnologies www.spur.cz 	• 120 cm kumaş eni • Günkük 4.5 kg lif çekim kapasitesi • 0.25 gsm • 300 m²/Sa • Yukarıdan aşağı sürekli lif çekimi
Asian Nanostructures ANSTCO www.anstco.co 	• Çoklu İğneli 4 ünite • 150-2000 mm kumaş eni • 1-1.5 g/dak.m
Nanolayer Co. www.nanolayr.com 	• Çoklu İğneli • 2000 mm kumaş eni • 50-1000 m²/Sa • 150-300 nm lif çapı • 0.05 gsm

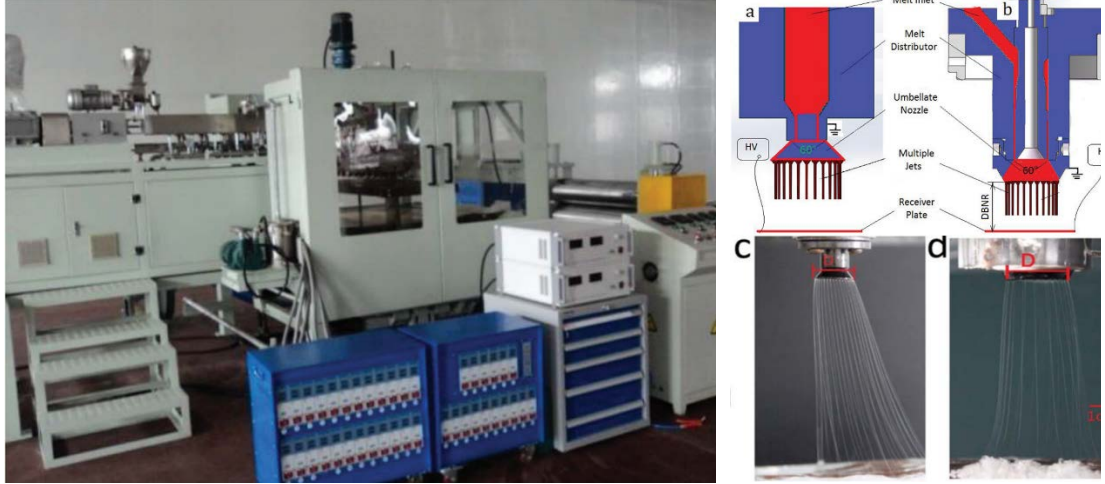
Tablo 1.2 Devamı

Stellenbosch Nanofiber Company www.sncfibers.com 	• Küre düze • 100 cm kumaş eni • 1000 m²/sa • 0.05 gsm
MD-ESP www.buct.edu.cn 	• Eriyikten nanolif çekimi • Umbralle düze • 80 cm kumaş eni • 300-600 g/sa • Yukardan aşağı sürekli yüzey üretimi
Deakin University Lin (2020) 	• 200 cm kumaş eni • 200 g/sa
Mecc Co. Ltd. www.mecc-nano.com 	• 1.25 metre eninde yüzey üretimi • Çoklu jet başlığından lif çekimi • Kumaştan kumaşa kesiksiz üretim • Yukarıdan aşağı lif çekimi 

Tablo 1.2 Devamı

Tong Li Tech Co Ltd. www.electro-spinning.com 	• Çoklu iğneli • İğne hareket mekanizmalı • Değişebilir başlıklı • Koaksiyel başlıklı • Kumaştan kumaşa kesiksiz üretim • Aşağıdan yukarıya lif çekimi
Nanoflux Ltd. www.nanoflux.com.sg 	• 60 cm kumaş eni • Çoklu iğneli başlık • Kumaştan kumaşa kesiksiz üretim • Yukarıdan aşağıya lif çekimi
Yflow TECH www.yflow.com  	• 170 cm'e kadar yüzey genişliği • Yuvarlak çoklu iğne başlığı

Diğer taraftan eriyikten elektro lif çekim yöntemiyle nano lif çekimi yapan endüstriyel cihazların gelişimi çözüldü elektro lif çekim sistemlerine nazaran çok geride kalmıştır. Li vd. (2014), geliştirdiği “*umbrella*” isimli bir düzeden eriyikten elektro lif çekim sisteminin ilk prototip cihazı ile günde 14,4 kg kapasitesine kadar nanolifli dokusuz yüzey çekilebilmiştir (Şekil 1.7) (Haoyi, Weimin, Hongbo, Jing, ve Pengcheng, 2016)



Şekil 1.7 Yığın halde üretim yapabilen eriyikten elektro lif çekim sistemi (Li vd. 2014)

Farklı nanolifli ürün üreten firmalar Donaldson (www.donaldson.com), DuPont (www.dupont.com), Ahlstrom (www.ahlstrom.com), NanoFiber Technology (www.snsnano.com), Esfil Tehno (www.esfiltehnno.ee), Finetex Technology (www.finetextech.com), Espin Technologies (www.espintechnologies.com), Hemcon Medical Technologies (www.hemcon.com), Japan Vilene (www.vilene.co.jp), Johns Manville (www.jm.com), Nanofiber Solutions (www.nanofibersolutions.com), Yflow (www.yflow.com), Polynanotec (www.polynanotec.com) ve Soft Materials and Technologies (www.smtnano.com) (Persano vd., 2013).

Endüstriyel iğnesiz elektrolif çekim sistemleri yığın halde ince lifler üretebilen sistemler olsa da hala çap dağılımı geniş bir lif üretimine sahiptir. Ayrıca, iğnesiz sistemleri bikomponent veya koaksiyel lif çekimi konusunda hala geliştirilmeyi beklemektedir. Çözüldüden yığın üretim yapan elektro lif çekim sistemlerinin en büyük problemi çözücünün doğaya salınması ve geri kazanılmasının zor olmasıdır. Çözücü geri kazanımı üzerinde alınan patentler olsa da endüstriyel cihazlarda verimli şekilde çözücü geri kazanımı henüz başlangıç aşamasındadır.

1.6 Elektro Lif Çekim Yöntemi Tarihçesi ve Gelişimi

Elektro lif çekim prosesi neredeyse 400 yıllık bir geçmişe sahiptir. Öyle ki, yüklü kuvvetlerin nesneler üzerinde bir çekim kuvveti oluşturduğu antik Yunanlılar tarafından bilinmekteydi. “*Thales of Miletus*” (M.Ö. 630-550) yüklü kehribarın

nesneler üzerinde bir çekim kuvveti oluşturduğunu aktarmış olsa da *Theophrastus* (M.Ö. 374-287) statik elektriklenmeyle ilgili ilk yazılı metni oluşturmuştur (Lang, 1999).

Milenyumun başlarında farklı araştırmacılar tarafından ilgi görmeye başlasa da yöntem, geçmiş yüzyıllarda modern fizikçilerin deneysel çalışma konularından biriydi (Nascimento, Araujo, Cordeiro, Oliveira, ve Oliveira, 2015). Elektrostatik çekim veya elektro spreyleme yöntemlerinin başlangıcını, 16 yüzyılın sonlarında fizik alanında araştırma yapan William Gilbert, manyetik ve elektrostatik olayların davranışlarını incelemiştir. Onun çalışması modern elektro lif çekim sisteminin en erken örneklerinden sayılmaktadır. Yüklü bir kehribarı küresel su damlasına yaklaştırdığında damlacığın deforme olduğunu ve bir koni şeklini aldığını gözlemlemiştir (Gilbert, 1958; Kataphinan, 2004; Nascimento vd., 2015). Bu durumun, yüklü taneciklerin damlacık yüzeyindeki yüzey gerilimini yenmesi sonucu meydana geldiğini savunmuştur (Han, Reneker, ve Yarin, 2007; Zhang, 2009).

Bundan yaklaşık bir asır sonra Stephen Gray, çok ince bir akışın meydana geldiği bir su damlacığının elektro hidrodinamik atomizasyonunu gözlemlemiştir (Garay 1731). Ayrıca araştırmacı Larmor, 1700'lerde elektrik yükün etkisi altında dielektrik sıvının uyarılmasını açıklayabilmek için elektrodinamikleri de kullanmıştır (Afshari, 2017; Larmor, 1898).

Daha sonra 1747'de Abbé Nollet isimli araştırmacı, bilinen en eski elektro-spreyleme deneyini gerçekleştirmiş ve yere yakın bir konuma yerleştirilmiş suyun elektrostatik olarak yüklü bir kaptan geçerken aerosol olarak püskürtülebileceğini göstermiştir (Nollet, 1748).

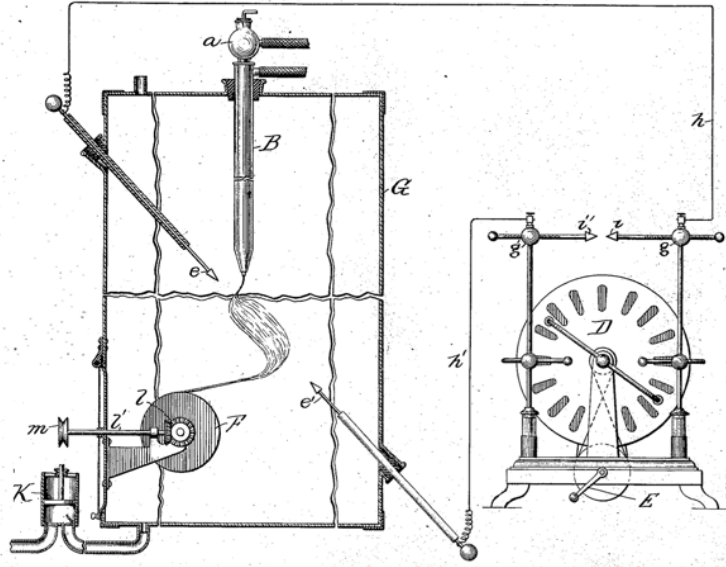
Ardından, 1882 yılında yüklü damlacıkların davranışını fizikçi Lord Rayleigh sistematik olarak incelenmiş ve bir damlacığının yüzeyden sıvı püskürtülmeden önce taşıyabileceği maksimum yük miktarını tahmin etmiştir. Bununla beraber, elektrik yüklü sıvı damlacıklardaki kararsızlık durumunu analiz etmiş ve yüzey gerilimi elektrostatik kuvvetle dengelendiğinde sıvının çok küçük parçacıklarının jetler halinde

püskürtüldüğünü kaydetmiştir (Chun, 2005; Nascimento vd., 2005; Rayleigh 1882). Elektro lif çekimi ve elektro spreylemenin benzer bir tekniğe sahip olduğunu ve elektro lif çekiminde sıvının viskozitesinin jetin davranışına etki ettiğini belirtmiştir. Spreylemeye yöntemine nazaran lif üretimi için kesintisiz bir form oluşumunun meydana gelmesi gerektiği bildirilmiştir (Bailey, 1984).

İngiliz fizikçi Charles V. Boys, liflerin harici bir elektrik alanı varlığında viskoelastik bir sıvıdan çekilebileceğini 1887'de bildirmiş ve elektrik kaynağına bağlı çanak benzeri bir aparat kullanarak viskoz bir sıvının (Örn; balmumu ve kolodion) kabın kenarına doğru hareket ettirildiğinde hüzmeler halinde çekilebileceğini kanıtlamıştır (Boys 1887; Xue vd., 2019; Nascimento vd., 2005).

XX. yüzyıla kadar polimer alanında kayda değer gelişmeler yaşanmadığından, elektro spre ve elektro lif çekimi konuları araştırmacıların ilgi alanına girmemiştir. Polimerik çözeltiden elektrostatik kuvvet yardımıyla lif çekimi üzerine ilk yazılı belgeler bu sistemin ilk patentlerini (Cooley, 1902; Morton, 1902) alan J.F. Cooley ve W.J. Morton adındaki iki araştırmacıya aittir (Stanger, Tucker, ve Staiger, 2005; Xue ad., 2019)

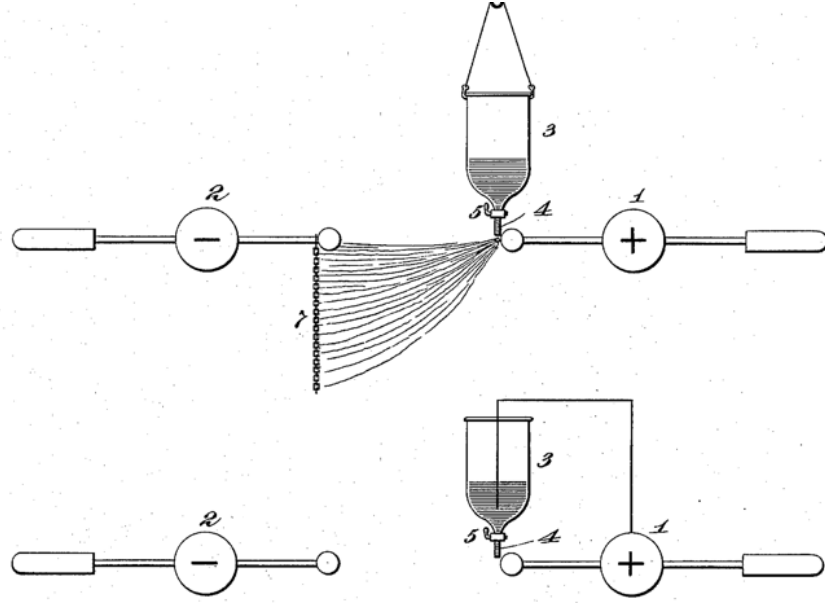
J.F. Cooley, dispersiyon haldeki bir akışkanın elektriksel alan kuvvetiyle inceltilebilirliğini, bunun sonucunda oluşan filamentlerin bir yüzey üzerinde toplanmasının mümkün olduğunu savunmuş ve elektriksel polimerik çözeltiden lif çekim sistemin patentini 1902 yılında almıştır (Cooley, 1902; Nascimento vd., 2015) (Şekil 1.8). Bu ilk patentte, sıvının bu yöntemle lif haline getirilebilmesi için; (I) yeterli viskoziteye sahip olması, (II) lifin oluşması için uçucu bir çözücünün kullanılması ve (III) yeterli bir elektrik alanının olması gerektiği vurgulanmıştır (Stanger, vd., 2005).



Şekil 1.8 Cooley tarafından geliştirilen ilk elektro lif çekim sisteminin patenti(Cooley, 1902)

W.J. Morton ise, farklı tipte kolektör ve elektrot tasarımları kullanarak, bir kanal içerisinde damla damla veya sürekli ince bir akış oluşturacak şekilde geçen malzemeye elektriksel alan kuvveti etki ettirerek ağırsı bir lif kütesinin negatif yüklü kolektörde toplanmasını sağlayan sistemin patentini 1902 yılında almıştır (Şekil 1.9) (Morton, 1902). Bu iki patent, günümüzdeki geleneksel çözeltiden elektro lif çekiminin temelini oluşturmaktadır. Bu iki araştırmacı sayesinde 1900'li yılların başında o günün teknolojisine uygun polimerlerden filament lifler elde etme fikri, araştırmacıların ilgisini bu konuya çekmeye başlamış ve bu çalışmaların sonucunda polimerden bir damlacık oluşturup elektrostatik kuvvet yardımıyla polimerin gerilip, inceltirilip lif formuna dönüştürülebildiği fikri araştırmacılar için bakir bir alanın önünü açmıştır.

Cooley bir yıl sonra 1903'te, bu çalışmaya benzer bir çalışmayla elektriksel lif çekim konusunda bir patent daha almıştır. Burada, elektriksel eğrilmiş lifler elde etmek için yüklü bir elektrotun ucuna yakın, ancak bununla temas etmeyecek kadar uzağa konulan viskoz polimerik çözeltiden elektrik alan kuvvetiyle bir jet oluşturulabildiğini kanıtlamış ve 1846'da Alman-İsviçreli kimyager Christian Friedrich Schönbein'in bulduğu nitroselüloz polimerinden liflerin bu yöntemle çekilebildiğini vurgulamıştır (Cooley, 1903; Nascimento vd., 2015).

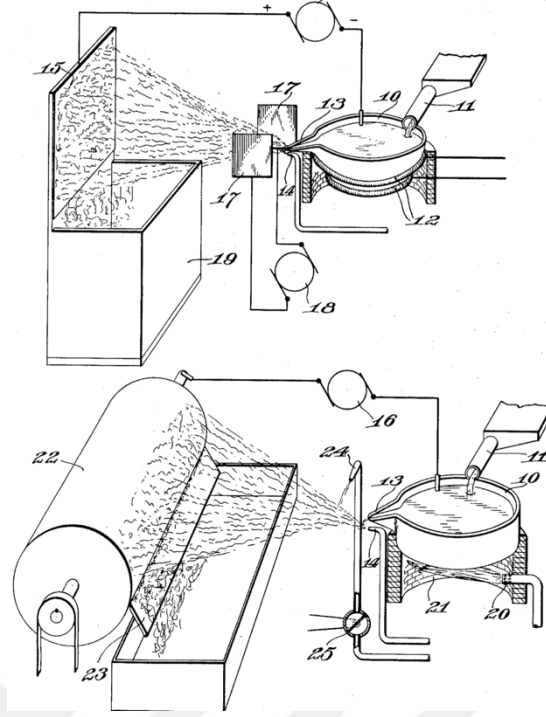


Şekil 1.9 Morton tarafından geliştirilen patentli elektro lif çekim sistemi (Morton, 1902)

John Zeleny 1914'te metal kapılar borunun ucunda, damlacığın akış davranışı inceleyen bir akademik çalışma yapmıştır. Bu çalışma, elektrostatik kuvvetler altındaki akışkanın davranışlarının matematiksel modellenmesi üzerine yapılmış ilk akademik çalışma niteliği taşımaktadır (Stanger vd., 2005; Nascimento vd., 2015).

İlk patentlerin alınmasından yaklaşık otuz yıl sonra Formhals 1934'te daha gelişmiş bir elektro lif çekim sisteminin ve aparatının patentini almıştır (Formhals, 1934). Formhals, 1944 yılına kadar bu sistemi geliştirerek birkaç farklı patent daha almış ve çok bileşenli liflerin çekimi üzerinde çalışmalar yapmıştır (Xue vd., 2019; Formhals, 1939a, 1939b). Yapay iplik hazırlama ve işleme aparatı adında bir patent de almıştır (Formhals, 1934).

Bugün eriyikten elektro lif çekim yöntemi olarak adlandırılan yöntem üzerinde araştırmalar yapan Norton ilk patentini 1936 yılında almıştır (Şekil 1.10).



Şekil 1.10 Norton tarafından geliştirilen eriyikten elektro lif çekim sistemleri(Norton, 1936)

Nikolai Albertowich Fuchs ve Nathalie D. Rozenblum adındaki iki araştırmacı 1938’de elektro lif çekim yöntemiyle lif üreterek ilk ticari girişimde bulunan kişiler olmuşlardır (Nascimento vd., 2015).

Daha sonra, araştırmacılar, sentetik polimerlerden elektrostatik çekim yöntemiyle elde edilen filamentlerin bir araya getirilerek cer bandına benzer lif demetlerinin oluşturulması fikri üzerinde çalışmalarına devam etmiştir. Dahası, yeni tasarlanmış elektriksel lif çekim sistemleri ile elde edilen lif bantlarının geleneksel iplik eğirme yöntemleriyle eğirilerek suni polimerik iplikler yapılabileceği de düşünülerek bu fikirlere ait patentler alınmıştır (Formhals, 1939a, 1939b; 1940; 1944; Gladding, 1939; Norton, 1940).

İngiliz fizikçi, Sir Geoffrey Ingram Taylor 1969’da bir kılcal borunun ucunda asılı duran viskoz damlacığın elektrik alan etkisiyle oluşturduğu konik geometriyi matematiksel modelle açıklamış ve ”*elektrik tahrikli jetler*” makalesini yayınlamıştır (Lam, 2004). İkinci dünya savaşı sonrası polimer teknolojisindeki gelişmeler ve yeni bulunan polimerler (PET, PE, PA, PEO, PTFE, PAN, PVP, PMMA, PS) elektro lif çekim yöntemine olan ilginin artmasını sağlamıştır (Martin, 1977). Bu gelişmeler

sonrasında da birçok araştırmacı elektro lif çekim sistemleri ve bu yöntemle elde edilen lifleri geliştirme konusunda hızlı bir ilerleme kaydedememiştir.

1990 yılında fizikçi Darrell Reneker ve S. Ramakrishna öncülüğünde elektro lif çekim yöntemi tekrar ilgi odağı haline gelmiştir. Sonrasında, A. Greiner, C. Wang, S.I Stupp, P. Supaphol, H.Y Kim, Yarin ve Jirsak bu konuya önemli katkılarda bulunmuştur (Nascimento vd., 2015). Bu araştırmalar, 21 yüzyılda nanoteknolojik uygulamaların ve ileri malzemelerin gelişimine büyük katkı sağlamasının yanında birçok araştırmacı için de yeni bir bilim dünyasına adım atmasına olanak sağlamıştır (Reneker ve Yarin, 2008).

Son yirmi yılda, elektro lif çekim yöntemiyle farklı kullanım alanları için kullanılmak üzere iki nanometreden birkaç mikrometreye kadar değişen çaplarda lif çekimi gerçekleştirilmiş ve nanoteknolojinin gelişimine önemli bir katkıda bulunmuştur.

1.7 Elektro Lif Çekimi Yönteminin Teorisi

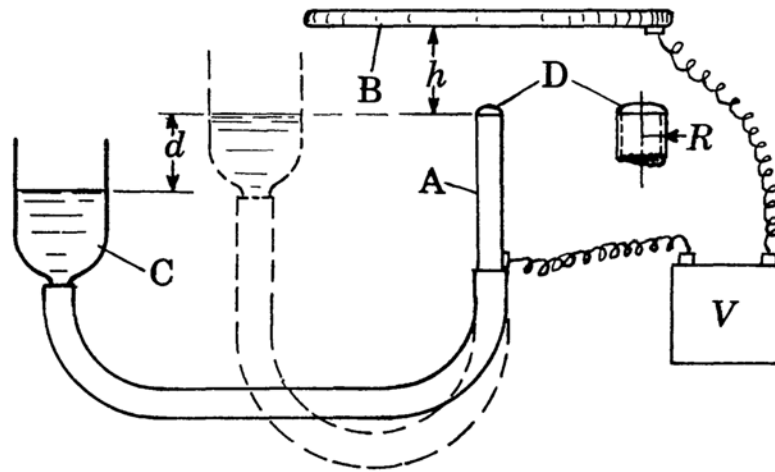
1.7.1 Lif Çekim Konisi ve Jeti Oluşum Modelleri

Elektrostatik lif çekiminin başlangıç noktası, William Gilbert adındaki bir araştırmacının 1600'lü yılların başında küre şeklindeki su damlacığının kuru bir yüzeyden belirli bir mesafeye yerleştirilmiş cilalı bir kehribar konik içerisine çekilmesiyle başlamıştır (Taylor, 1969; Saville, 1997). Bu fenomen 1964 yılında Geoffrey Taylor adındaki bir araştırmacı tarafından teorik olarak çalışılmış ve elektrik alan altında iletken bir sıvının konik oluşturma formu için $(T/r_0)^{1/2}$ eşitliğini açığa çıkarmıştır. Burada T , yüzey gerilimini, r_0 , kürenin başlangıç yarıçapını ifade etmektedir (Taylor, 1969).

XIX. yüzyılda damla dinamiği çalışmaları sayesinde ara yüzey yükünden kaynaklanan radyal yönlendirilmiş kuvvetlerin yüzey gerilimini nasıl dengelediği Rayleigh tarafından ortaya çıkarılmıştır (Saville, 1997). Fakat, Taylor'un çalışmasına

kadar mükemmel iletkenler (su ve civa) veya mükemmel dielektrikler (apolar sıvılar benzen vb.) üzerinde birçok araştırmacı çalışmıştır (Saville, 1997).

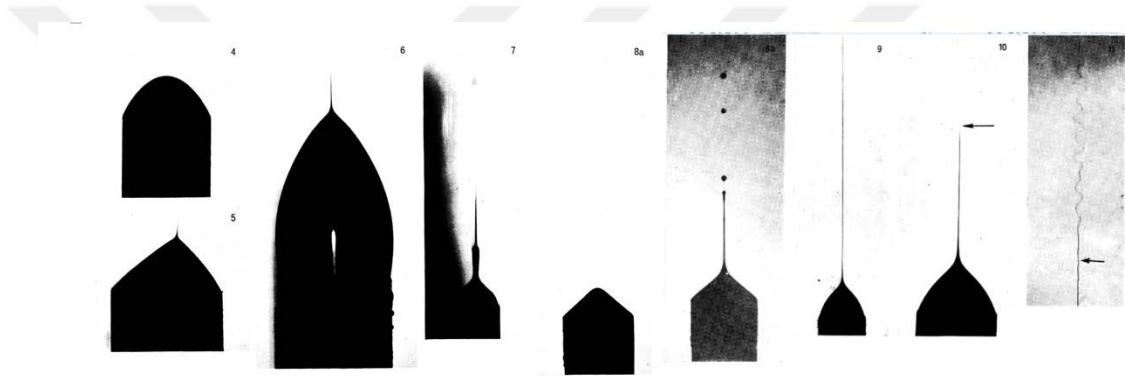
Yüksüz damlacık stabil bir elektrik alan içerisine sokulduğunda küresel formunun kaybolduğu ve elektrik alan kuvveti arttırıldığında damlacığın kararsız bir hal alarak kürenin ekvatorial çapının yaklaşık 1,85 kat uzadığı gözlemlenmiştir (Taylor, 1969). Taylor, Elektrik alan arttırıldığında damlanın küresel şeklini koruyamadığını, kürenin üzerinde dışarı doğru uzayan uçların oluştuğunu ve bu uçlardan küçük jetlerin veya damlacıkların saçıldığını gözlemlemiştir. Taylor (1964) bu jetin deneysel ve teorik tanımlamasını yapabilmek için 1917 yılında Zeleny adındaki bir araştırmacıya ait deney düzeneğini kullanmıştır (Taylor, 1969). Şekil 1.11’de gösterilen bu düzende, “A” ile gösterilen açık uçlu kapılar bir metal ya da cam tüp iletken bir sıvı ile doldurulmuştur. Belirli bir “ h ” yüksekliği kadar mesafeye metal bir “B” plakası yerleştirilmiştir. “A” ve “B” arasında oluşturulan potansiyel fark “ V ”, açık uçlu yüzeyde “D” sıvının koni oluşturmasını sağlamıştır. Bu sebeple “ h ” kadar mesafede iki paralel plaka içeren plakalar arasında fark oluşturulup, bunların arasında bir kapılar tüpün bulunduğu düzenek üzerinde çalışılmıştır. Sıvı, alt plaka ortasından geçirilen “ L ” uzunluğundaki metal boruya “A”, ya “C” rezervuarından esnek bir tüple ya da bir şırınga yardımıyla belirli bir besleme oranında gönderilmiştir. Bu deneysel düzenek Taylor’ın yeni bir teorik eşitlik üzerinde çalışmasını sağlamıştır (Taylor, 1969).



Şekil 1.11 Zeleny’ye ait elektro lif çekim düzeneği(Taylor, 1969)

$$Kuvvet = P = \frac{V^2 L^2}{4H^2} \frac{1}{\ln(\frac{2L}{R}) - 3/2} \quad (1.1)$$

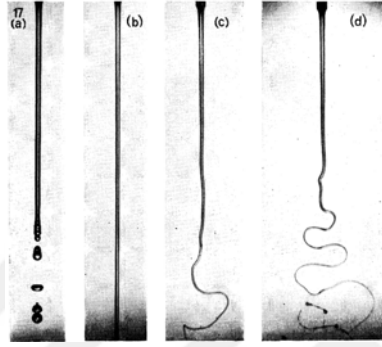
Elektriksel potansiyel oluşturulan bir düzeneğe, yağ veya silikon gibi iletken olmayan sıvılar konulduğunda, kapilar boru ucundaki önce iletken sıvılara benzer bir şekilde yol izlediği fakat gerilim iletken sıvılar ince bir jet oluşturduğu potansiyel değerine kadar artırıldığında bir damlacık şeklinde atıldığı gözlemlenmiştir. Elektriksel gerilim kritik bir eşiğin üzerine çıktığında, saçılan damlacık sayısında bir artış görülmekle beraber, sıvı akış hızının da arttığı, böylelikle damlaların birbiriyle birleştiği bir olay görülmüştür (Taylor, 1969).



Şekil 1.12 Jet oluşum mekanizması ve Taylor konisi oluşumu: Kapilar uçtaki sıvıya etki eden kuvvet sonrası jet oluşumları ve sonrasındaki kararsızlık (Taylor, 1969)

İki paralel plaka arasında yapılan deneyde, çapı 30 cm ve 5 cm uzaklıkta iki plaka ve 0,1 ve 0,134 cm çapında metal kapilar tüpler kullanılmıştır. Plakalara 1,7 ve 2,7 cm uzaklığa konumlandırılmış aparat ile sıvı beslenmiştir. İki plaka arasında potansiyel bir fark oluşturulduğunda, önce Rayleigh tepesi kararsızlığının olduğu daha sonra jetin kırılarak damlalar halinde saçıldığı görülmüştür. Potansiyel fark veya akış hızı arttırıldığında ya da metal tüpün yarıçapı arttığında jetin sürekli kısmının arttığı, belirli bir gerilimle sabit bir jet meydana geldiği belirlenmiştir (Şekil 1.12). Gerilimdeki artış ikinci bir kritik değerin üzerine çıkarsa, jet kararsız hale gelmektedir (Şekil 1.12). Bu kararsız hareketin elektriksel potansiyelin artması ile arttığı tespit edilmiştir. Fakat daha sonra jetin kırılıp sıvının püskürtüldüğü görülmüştür. **Viskoz iletken sıvılarda elektriksel potansiyel varlığında bir süre kırılma olmadan kararlı ve sürekli akış meydana geldiği fakat sıvının daha sonrasında kararsız bir yol izlediği**

belirtilmiştir. Bu kararsızlık hareket sonunda oluşan ince lifler “*ipek iplikler*” olarak tanımlanmıştır (Taylor, 1969). Sıvı akışının sürekli jet oluşuma etkisinin düşük olduğu bildirilmiştir. Tuz çözeltisinin kullanıldığı deneylerde, iletkenlik arttığı için elektriksel potansiyelde küçük bir artış olsa bile, jet daha kısa bir sürede kararsız hale gelmektedir. İletken çözelti, yalnızca jet boyunca içerisindeki yük dağılımını etkilemektedir (Şekil 1.13) (Taylor, 1969).



Şekil 1.13 İki plaka arası iletken sıvı jeti (akış hızı $0,28 \text{ cm}^3/\text{s}$, Plakalar arası mesafe=5,5 cm, Lif çekim mesafesi=1,7cm, boru çapı=0,053cm ve voltajlar(kV) a)0, b)10,7, c) 15, d=17,5 (Taylor, 1969)

Taylor’ın bu çalışmaları sonrasında elektro lif çekim prosesi için jetin hareketi stabil jet “*stable jet*” ve kamçı kararsızlığı “*whipping instability*” adında ikiye ayrılmıştır (Chang, Wang, ve Chen, 2014). Günümüzde yapılan birçok analitik modele göre elektrolif çekimindeki damlacık jetinin davranış teorisi, elektrodinamik modele, viskoz güç yasasına, Newtonyan olmayan viskozite modeline ve lineer Maxwell eşitliğine göre tahminlenmiştir (Chang vd., 2014).

Elektro-hidrodinamik alanındaki çalışmalar, sulu elektrolitlerin içerisindeki partiküllerin elektriksel yüklenme davranışını Saville, (1997) incelemiştir. Taylor ve Saville’nin modelleri arasında büyük bir fark bulunmaktadır. Elektro-hidrodinamik modelde, iyon adsorpsiyonu ve iyonize olan kovalent bağlardan toplanan yükün etkisiyle elektro-kinetik olaylar gerçekleşmektedir. Bu şekilde yüklü bir yüzeyin yakınında, zıt yüklü elektrolit iyonları ara yüze doğru çekilirken difüze olmuş bir yük bulutu oluşmaktadır. Difüzyon, elektro-migrasyonu dengelediği için bir konsantrasyon yoğunluğu oluşmaktadır. Daha sonra, bir elektrik alan oluşturulduğunda, bu difüze olmuş katmandaki yük elektro-mekaniği kontrol etmektedir (Chang vd., 2014).

Spivak ve Dzenis (1998), ilk olarak kararlı jet modelini önermiştir. Modelinde, jetin momentum denklemini, jetin süreklilik denklemini ve elektrik alan denklemlerini birbiri ile ilişkilendirmiştir. Düzeden uzaklaşarak hareket eden jetin yarıçap profilinin tahmin edilmesinde modelin kullanılabilir olduğunu ifade etmiştir.

Hohman vd. (2001), kararlı jet bölgesi modelini kullanmış ve jetin merkez hattından asimetrik olarak uzaklaşma hareketini analiz eden lineer kararlılık üzerinde çalışmıştır (Chang vd., 2014).

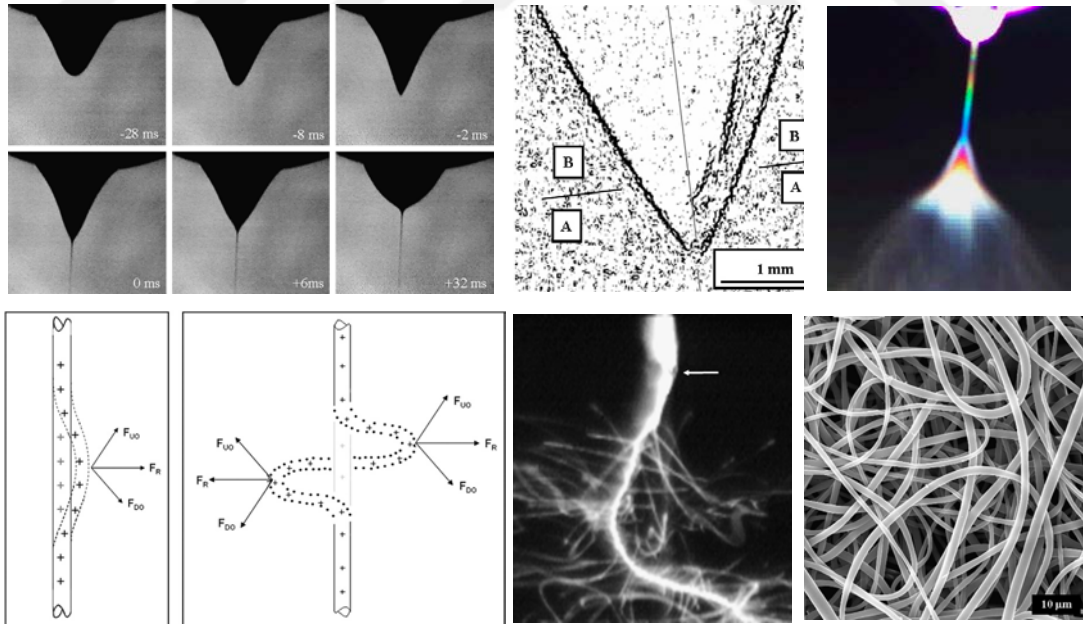
Reneker vd. (2000) ve Yarin vd. (2001) “kamçılama kararsızlığı” profili için ikinci modeli önermiştir. Bu yaklaşımda, elektrolif çekim jeti, viskoelastik yaylarla birbirine bağlanan bir dizi farklı yüklü boncuklar olarak kabul edilmiştir. Bu yaklaşımın en büyük avantajı, jetin kesikli hale gelmesi ile eğilme kararsızlığı arttıkça izlediği yolun takip edilmesine imkan vermesidir. Bu analiz sonucu elde edilen eğilme kararsızlığının oluşturduğu yolun, deneysel olarak elde edilenlere benzer bir karakterde olduğu belirlenmiştir. Fakat, bu modelin tümü pratikte ölçülmesi çok zor olduğu ve önceden bilinmesi imkansız internal parametreleri içerdiği bildirilmiştir (Chang vd., 2014).

1.7.2 Elektro Lif Çekim Yöntemiyle Nanolif Oluşum Prensibi

Elektro lif çekim yönetiminde polimerik çözelti bir pompa yardımıyla lif çekim ucuna gönderilerek lif çekim ucunda bir küresel damlacık oluşturulmaktadır (Reneker ve Chun, 1996) (Şekil 1.14). Damlacıklar üzerinde oluşturulan yoğun elektriksel yük, damlacığın yüzeyinde birikmektedir (Dabirian, Hosseini Ravandi, Pischevar, ve Abuzade, 2011; Reneker ve Chun, 1996). Yükler genellikle, sıvı içinde daha hızlı, sıvının şekliyle orantılı veya ondan daha yavaş hareket edebilen iyonlar tarafından taşınmaktadır. Aynı polariteye sahip yükler birbirinden itici kuvvetler ile uzaklaşmaktadır (Reneker ve Yarin, 2008).

Sabit miktarda sıvı üzerine etki eden yüklü iyonlar arası Coulomb itme kuvveti jetin oluşumunu desteklerken, sıvı yüzey gerilimi sıvının küre halde kalmasını istemektedir.

Metal uçta gerilimin arttırılması ezeltide pozitif iyonun yükünün artıp sının karşı yüke yönelme davranışını başlatmaktadır (Reneker ve Yarin, 2008) (Şekil 1.14). Yani elektrik alan kuvveti, polimer yüzey gerilim kuvvetine eşıt olduğunda Taylor konisi oluşmaktadır (Şekil 1.14) (Dabirian vd., 2011). Bu itme kuvvetleri potansiyel farkla yeteri kadar arttırıldığında, sıvı yüzey gerilimini bozma yönünde ilerlemekte ve jet şeklinde yüklü parçacıklar sıvıyı pskrtmektedir (Hille, 1992; Dabirian vd., 2011). Jet, polimerik damlacık üzerinde oluşan nanolif başlangıcının bir yolda ilerlerken gerdirip çekilip inceltilerek nanolife dönüşmesini sağlamaktadır (Dabirian vd., 2011). Lifin bu aldığı yol boyunca kırbaçlama kararsızlığı meydana gelir (Şekil 1.15D) ve şiddetli spiral salınım ile jet inceltilirken bir yandan da çözücü uzaklaştırılarak katılaşması mümkün olmaktadır (Şekil 1.14) (Saville, 1997). Kırbalama kararsızlığı lif çekimi sırasında polimer zincirinin lif çekim eksenine paralelliğinin azalmasına neden olur. Bu lif çekimi sırasında hala bir sorun oluşurmaktadır. Ayrıca jetin davranışının lifin morfolojik ve fiziksel özelliklerine olan etkisi henüz netlik kazanmamıştır (Saville 1997). Bu nedenle viskoelastik jetin davranışının lifin özelliklerine etkisi ampirik metot olan parametre optimizasyonu ile tayin edilmektedir.



Şekil 1.14 Jet oluşum mekanizması A: Taylor konisi ve jet oluşumu, B: Taylor konisi geometrisi, C: Lif ekim jeti D: Kararsızlığın başlama anında etkili olan kuvvetler, E: İkincil saçaklanma, F: Birikmiş lifler (Reneker ve Yarin, 2008)

Lif çekim yolu boyunca, çözücü buhar basıncına veya kaynama noktasına bağlı olarak buharlaşmakta veya polimer eriyiği katılaşmaktadır. Bu yol sırasında polimer viskozitesi veya moleküler ağırlığı düşük olan polimerler, damla jetinden çıktıktan kısa bir süre sonra kırılmaya başlamaktadır. Bu olaya elektro-spreyleme adı verilmiştir. Farklı endüstrilerde mikron altı damlacık üretiminde kullanılmaktadır (Dabirian vd., 2011).

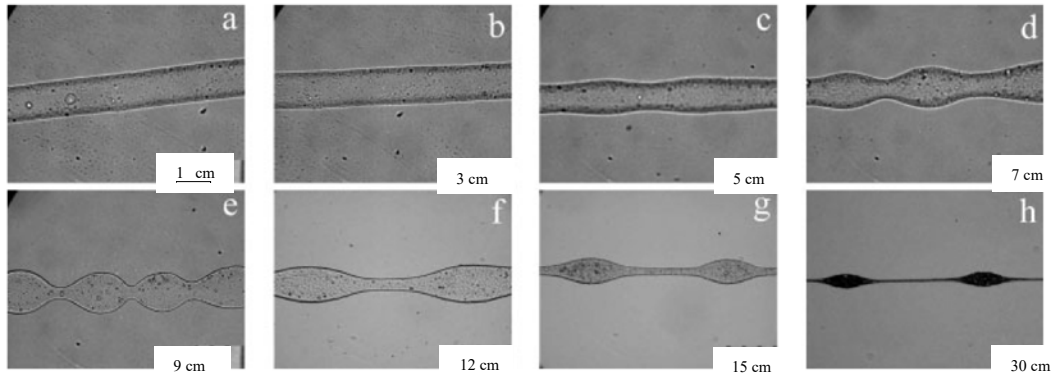
Reneker ve Chun (1996), kararlı stabil bir lif çekimi esnasında dört bölgenin oluştuğunu bildirmiştir. Bunlar; **taban, jet, yayılma ve toplanma** bölgeleridir. Taban bölgesindeki yüklü yüzeyden jet Taylor konisi oluşturarak çıkmaktadır. Elektriksel potansiyelin tahriki ile tabana yakın jet geometrisi konik olduğunda, polimerik jet eksenli boyunca hızını arttırıp viskoelastik gerilmeye geçmektedir. Elektriksel yükler sayesinde, jet bölgesindeki bir noktadan birim zamanda geçen kütle sabit kalacak şekilde jetin çapı daralmakta ve uzunluğu yani yüzey alanı artmaktadır. Çözücü buharlaştıkça, jet sıcaklığı ve viskoelastik özellikler değişmektedir. **Çözücü yüksek buhar basıncına sahipse kütle akış hızı azalabilmekte, jetin uzunluğu ve incelmesi azalabilmektedir** (Reneker ve Chun, 1996). Yayılma bölgesinde elektriksel yüklerin meydana getirdiği radyal kuvvetler, jet içindeki kohezyon kuvvetini aşmakta ve birim uzunluk başına düşen yük, jetin boyuna bölünmesine sebep olmaktadır (Şekil 1.14). Bu olay lif çekim yolu boyunca birkaç kez ardı ardına tekrarlanmakta ve yeni oluşan lifler uzayarak daha küçük lifleri meydana getirmektedir. Bu bölünme yüzey gerilimine bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Reneker ve Chun, 1996).

Yayılma bölgesinde bulutumsu (çalı benzeri) bir yapı gözlemlenmek mümkün olmaktadır (Şekil 1.14). Toplanma bölgesinde çözücünden buharlaştıktan sonra kalan katı lif formu üst üste rastgele birikmektedir. Sabit plakalarda yüksek hızla çarpan lif kırılmaya sebep olmaktadır. Döner toplayıcıya çarpan lif bir miktar gerilerek daha düzgün bir yerleşim gösterebilmektedir. Her lif katmanı, bir önceki çekilen elektriksel yüklü lifler tarafından itme eğilimine maruz kalmaktadır. Toplanan lifler tam kuru halde ise yük göçü yavaş olabilse de iletken bir altlık ile yük göçü artırılabilir (Reneker ve Chun, 1996).

1.7.3 Elektro Lif Çekiminde Boncuk Oluşum Davranışı

Elektro lif çekim yönteminde nanolif morfolojisini bozan en temel sorun lifin üzerindeki boncuk oluşumudur. Zuo vd. (2005), PHBV liflerinin elektro lif çekimi esnasında boncuk oluşum süreci üzerinde çalışma gerçekleştirmiştir. Gerilmiş Taylor konisinde jetin ilk oluşum şeklinin pürüzsüzden dalga benzerine evrildiğini göstermiştir.

Bir süre sonra dalga jetin gelişimiyle arada düz bölümlerin olduğu dambıl benzeri jetin meydana geldiği görülmektedir (Şekil 1.15) (Zuo vd., 2005). Ardından daha büyük damlalı boncukların oluştuğu ve jetin daha incelmesiyle boncuklar arasında liflerin katılarak son halini aldığı bir durumun meydana geldiği görülmüştür. Elektrikle yönetilen bir polimerik çözelti jetinin kararsızlığı, Rayleigh kararsızlığı(a), simetrik iletken kararsızlık(b) ve kırbaçlama iletken kararsızlığı(c) olmak üzere 3 farklı kararsızlık tipi olarak tanımlanmıştır (Shin, Hohman, Brenner, ve Rutledge, 2001; 2001b). Rayleigh kararsızlığı ve eksenel simetrik iletken kararsızlık hem eksenel simetriyi hem de dalga benzeri veya dambıl benzeri jet şekillerine neden olan eksenel simetrik deformasyonu ve akışı oluşturmaktadır. Bu iki kararsızlık boncuk oluşumunun en olası mekanizması olarak kabul edilmektedir (Zuo vd., 2005).



Şekil 1.15 Jetin boncuğa evrilme süreci (Zuo vd., 2005)

Hohman vd. (2001), elektrik alan kuvveti ile elektriksel kuvvetle yönetilen jetin kararsızlığının mekaniği üzerine bir model çalışma gerçekleştirmiştir. Onun teorisine

göre, jetin uzun, ince bir nesne olarak modellenebilmesi için jetin yarıçapından çok daha uzun dalga boylarında jet kararsızlığı meydana gelmektedir.

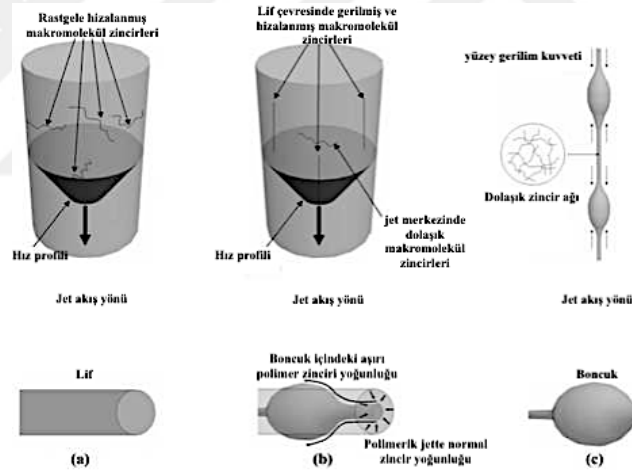
Elektro lif çekim yönteminde polimerik jet, Taylor konisi tepesinden toplayıcıya doğru hızlanırken, gerilme anında yüzey gerilimi çözeltinin damlacıklara bölünmesine neden olabilmektedir. Bu da liflerin boncuklu çekilmesine neden olabilmektedir. Yüzey gerilimi, bir sıvının birim kütlesi başına yüzey alanını azaltma etkisine sahiptir (Ramakrishna, 2005).

Eksenel simetrik kararsızlıklar arttırılırsa boncuklu lifler üretileceği ve eksenel simetrik modlar bastırılırsa, elektro lif çekimiyle pürüzsüz lifler çekilebileceği vurgulanmıştır. Elektrikle çalışan bir jetin kararsızlık analizi uygulanan voltajın, çözelti yüzey geriliminin ve jetin yük yoğunluğunun, kararsızlık tipini belirlemede önemli rol oynadığı ortaya konmuştur. Tüm bu parametrelerin boncuklu liflerin oluşumu üzerinde büyük etkileri olabileceği sonucuna varılmıştır (Zuo vd., 2005).

Tong ve Wang (2011), boncuk oluşum davranışını incelemek için akan jetin hız profilini incelemiştir (Şekil 1.16). Bu akış davranışının, jet yörüngesinin spiral şekline, akan jetin hızına ve polimerik çözeltinin viskozitesine bağlı olduğunu ifade etmiştir. Teoriye göre moleküller, jetin uzun eksenel(lif çekim eksenel) doğrultusunda olduğunda, hız profiline göre merkezdeki polimer molekülleri akıştan etkilenmediği fakat, jetin çevresel kenarına yakın moleküllerin iki ucu farklı hızlarda aktığı ifade edilmiştir. Makro molekül zincirleri kırıldığında bu olayın gerçekleşmesinin mümkün olmadığı belirlenmiştir. Diğer taraftan jetin çevresel kenarındaki moleküller akış yönünde (jet akış eksenel boyunca) hizalanmaya zorlanırken jetin merkezindeki moleküller, hız sabit olduğu için etkilenmediği görüşü ağır basmıştır. Sonuç olarak, çözünmüş polimerin makro molekül zincirleri jetin eksenel akışıyla, lifin dış çevresine yakın bölgede yönlenmiş zincirler meydana getirirken, merkezde dolaşık zincir ağları şeklinde kaldığı ifade edilmiştir. Dolaşık ağların viskoelastik özelliklerinden dolayı jetin hızlı kırılması önlemektedir. Yüzey gerilimi, jet yarıçapının daralmasıyla kalan çözeltinin boncuk oluşturma sonucunu ortaya çıkarmaktadır. Bu nedenle lif, toplayıcı üzerinde

boncuklu lifler olarak biten jetin yörüngesi sırasında boncuklu bir ip yapısı oluşmaktadır (Tong ve Wang, 2011) (Şekil 1.16).

Tong ve Wang (2011), lif çekimi sırasında mesafenin azaltılmasının, jetin büzülme süresini kısalttığı, kalın lifleri oluşturduğu ve böylece polimer çözeltisinin boncuk oluşturma olasılığını düşürdüğünü belirtmiştir. Optimum çözelti konsantrasyonunun kullanılması, jetin lif toplayıcıya ulaşmadan önce kurutulmasını sağlayabilmektedir. Lif çekim yörüngesi üzerinde kuruyan lifler, elektrik alan kuvveti ile yeterince gerilebilmekte ve böylece boncuklu liflerin oluşması engellenebilmektedir. Boncuklu lifler oluşturmak üzere iğneden fazla polimer çözeltisinin fırlamasını önlemek için çözelti besleme hızında bir üst sınırın kullanılması önerilmiştir. Uygulanan voltajın alt sınırının, boncuksuz lifler elde etmek ve jeti germek için gereken minimum elektrik kuvvetini sağlaması gerektiğini de vurgulamıştır (Tong ve Wang, 2011).

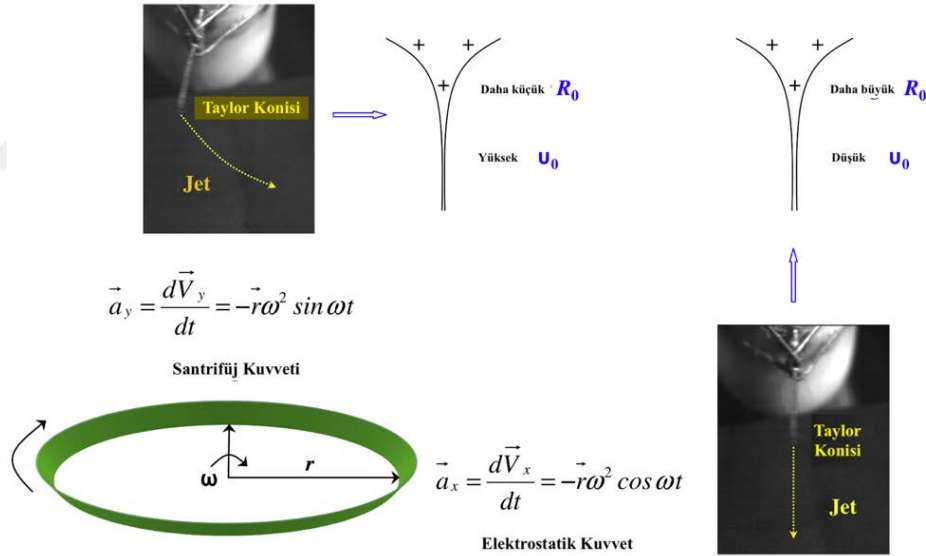


Şekil 1.16 Jeti üzerinde boncuk oluşum mekanizması: (a) Polimer makro molekülleri ve jet içerisindeki hız profili, (b) Jetin çevresinde yönlenmiş bölge ve jetin merkezinde bulunan dolaşık bölge (c) Boncuk oluşumu (Tong ve Wang, 2011)

1.7.4 Santrifüj Kuvvetinin Elektro Lif Çekimine Etkisi

Dönen elektrik yüklü bir viskoelastik jetin spesifik davranışı, mevcut elektro lif çekim tekniğinin problemlerini iyileştirebilmektir (Chang vd., 2014). Santrifüj elektro lif çekiminde nanoliflerin oluşumu, santrifüj kuvveti, elektrostatik kuvvet, yerçekimi, hava direnci, yüzey gerilimi vb. dahil olmak üzere birçok faktörden etkilenmiştir

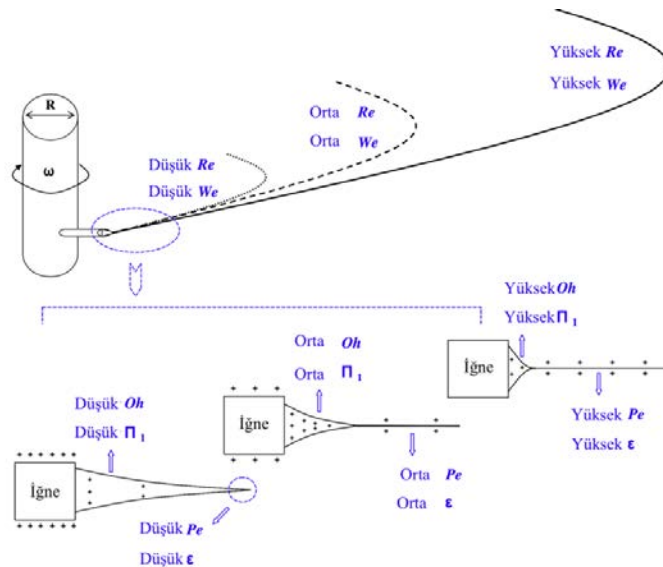
(Chen vd., 2022). Santrifüj elektro lif çekim tekniği, geleneksel elektro lif çekimi tekniğine göre jetin daha güçlü bir germe kuvvetine maruz kalarak daha fazla uzamasına neden olduğu bilinmektedir. Geleneksel elektro lif çekim tekniği, bir elektrostatik alan altında yalnızca jetin eksenel (ax) yönde bir germe kuvvetine sahipken, santrifüj elektro lif çekim tekniği, elektrostatik ve merkezkaç alan kuvvetleri altında jetin eksenel (ay) ve teğetsel (ax) yönlerde bir germe kuvvete maruz kalmasını sağlamaktadır (Şekil 1.17). Santrifüj sistemlerde oluşan viskoelastik jete aynı anda etki eden anlık hız ve teğetsel ivme tanjansiyel doğrultuda bir germe kuvvetinden daha fazlasını uyguladığı bilinmektedir (Chang vd., 2014). Burada polimer damlacığında uzaması görülürken, bileşke kuvvet jettin boyun vermesine sebep olmakta ve arkasından birbirini takip eden S şeklinde ve düz şekilde bir jet oluşumu meydana gelmektedir (Xu vd., 2014). Bu bileşke kuvvet konvansiyonel elektro lif çekim sistemlerinininkinden çok daha fazladır.



Şekil 1.17 Santrifüj Elektro lif çekim yönteminin lif oluşturma mekanizması (Chang vd., 2014)

Bileşke kuvvet altında oluşabilecek jetin ve Taylor konisinin varyasyonları Şekil 1.17’de gösterilmiştir. Bileşke kuvvetinin etkisi altında jetin kamçılama kararsızlığının kaybolduğu tespit edilmiştir. Elektrostatik ve merkezkaç kuvvetlerinin kombinasyonu, elektrik yüklü, dönen bir viskoelastik jeti başarıyla üretilebilmektedir (Chang vd., 2014).

Chang vd. (2014), viskoz bir akışkan jetin eğrilik yarıçapının, viskozite arttıkça (daha küçük Re sayısı) daha sıkı bir şekilde sarıldığını belirlemiştir (Şekil 1.18). Viskoz bir sıvı jeti, viskozite azaldıkça (daha büyük Re sayısı) merkez çizgisiyle olan eğrilik yarıçapının büyüdüğünü belirlemiştir. Eğrilik yarıçapı arttığında jet yarıçapı kademeli olarak incelmektedir (daha büyük Re sayısı). Buna ek olarak, viskoz bir akışkan jetinin eğrilik yarıçapının, yüzey gerilimi arttıkça (daha küçük We sayısı) daha küçük olduğu belirtmiştir. Eğrilik yarıçapı arttıkça jet yarıçapı kademeli olarak incelmektedir (daha büyük We sayısı) (Şekil 1.18).



41

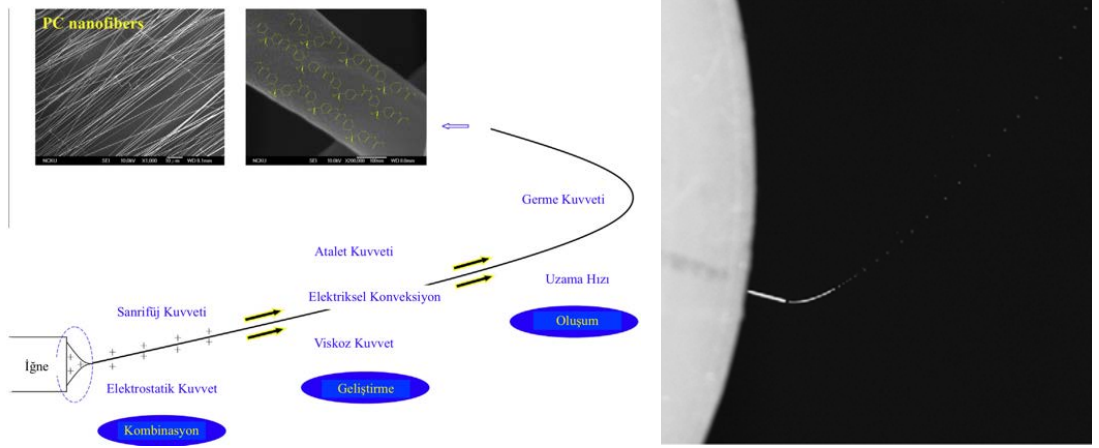
Elektrik yüklü, dönen bir viskoelastik jet için eğrilik yarıçapının büyüklüğü, Şekil 1.18’de gösterildiği gibi “ Re ” ve “ We ” sayıları ile ifade edilmektedir. “ Pe ” sayısı, jet hareketine göre serbest yüklerin hareketini temsil eden elektrik iletme oranı olarak ifade edilmektedir (Helgeson ve Wagner, 2007). Elektrik iletimi arttıkça (daha küçük Pe sayısı) iğnenin etrafında pozitif yükler birikmekte; dahası, bu sıvı damlacıkta yalnızca daha küçük bir miktarda pozitif yük bulunmaktadır (Chang vd., 2014). Bu nedenle bir viskoelastik jet, sıvı damlacığını kırmak istediğinde damlacıktaki pozitif yük miktarı yetersiz olduğundan jet, sürekli olarak incelememektedir. Pozitif yük, elektrik iletimi arttıkça (daha büyük Pe sayısı) bir sıvı damlacığında birikmektedir. Bu durumda viskoelastik jet, sıvı damlacığını kırmak ve sürekli incelmek için yeterli pozitif yüke sahip olmaktadır (Şekil 1.18) (Chang vd., 2014).

Elektrik iletimi arttıkça (daha küçük Pe sayısı) viskoz bir sıvı jetinin jet uzunluğu daha kısa olmaktadır. Ayrıca, viskoelastik jetteki (daha küçük Pe sayısı) düzgün olmayan pozitif yük dağılımı nedeniyle, pertürbasyon fenomeni kararlı bir jette daha şiddetli hale gelmektedir (Rutledge ve Fridrikh, 2007). Viskoz bir akışkan jeti, elektriksel iletim arttıkça (daha büyük Pe sayısı) daha uzun jet oluşturmaktadır. Pozitif yük bir viskoelastik jette (daha büyük Pe sayısı) düzgün bir şekilde dağıldığı için kararlı bir jet oluşacaktır. Jet uzunluğu arttıkça jet yarıçapı kademeli olarak inceler (Rutledge ve Fridrikh, 2007) (Şekil 1.18).

Bir viskoelastik jet, elektro lif çekim işlemi sırasında elektrostatik kuvvet ve yerçekimi kuvvetinden aynı anda etkilenmektedir. Yerçekimi kuvveti elektrostatik kuvvetten daha büyük olduğunda (daha küçük ε sayısı) ve viskoelastik jetin uzunluğu daha kısa olduğunda elektrostatik kuvvet, viskoelastik jeti inceltmeye yetecek zaman bulamayacaktır. Elektrostatik kuvvet yerçekimi kuvvetinden daha büyük (daha büyük ε sayısı) ve viskoelastik jetin uzunluğu daha uzun olduğunda, viskoelastik jetin incelmesi için yeterli zaman oluşmaktadır (Chang vd., 2014) (Şekil 1.18).

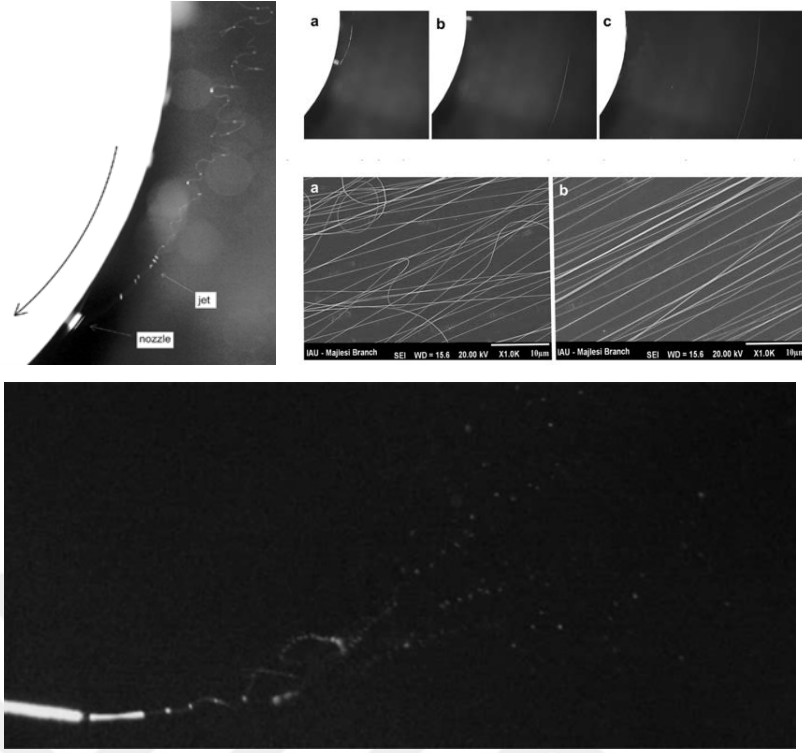
“ Oh ” sayısı, viskoz kuvvetin yüzey gerilimine oranıdır. Oh sayısının, küçük bozuklukların bir sıvı jetinin kapılar kırılmasına yol açtığı serbest yüzey akışlarının davranışını tanımlamaktadır. Oh sayısı azaldığında, jet içindeki viskoz kuvvetler,

düzensizlikleri stabilize etmek için yetersiz kalmakta ve kapiler kırılmaya yol açmaktadır. Oh sayısı arttıkça, viskoz kuvvetler jet yüzeyindeki bozuklukları stabilize etmekte ve orta Oh değerlerinde bir dizi konfigürasyonda boncuklara ve yeterince yüksek Oh değerlerinde kararlı jetler oluşturmaktadır. “ Π_1 ” sayısı, elektrostatik olarak sürülen bir akışkan jetinin maruz kaldığı elektrostatik gerilmelerin elektro-viskoz gerilmelere oranıdır ve jet uzamasını tahrik eden boyutsuz bir gerilme olarak yorumlanabilmektedir (Helgeson ve Wagner, 2007). Π_1 sabit bir Oh sayısı altında arttığında, jet içindeki viskoz kuvvetler düzensizlikleri stabilize etmek için yetersiz kalmakta ve kapılar kırılmaya yol açmaktadır. Sabit bir Oh sayısı altında Π_1 azaldıkça, viskoz kuvvetler jet yüzeyindeki bozuklukları düzeltmektedir. Bu da orta Oh sayılarında boncuklar üzerinde bir konfigürasyona ve yeterince yüksek Oh sayılarında da kararlı jetlerin oluşmasını sağlamaktadır (Helgeson ve Wagner, 2007). Böylece, elektrik yüklü, dönen bir viskoelastik jet için Taylor konisinin morfolojisi, Şekil 1.18'de gösterildiği gibi Π_1 ve Oh sayıları ile tahmin edilebilir hale gelmektedir. Yukarıdaki tartışmadan, eğrilik yarıçapı, jet uzunluğu ve elektrik yüklü, dönen bir viskoelastik jet için Taylor konisi Re ve We , Pe ve ε , Π_1 ve Oh sayılarıyla tanımlanabilir hale getirilmiştir. Böylece, elektrik yüklü, dönen bir viskoelastik jet, eş zamanlı olarak atalet stresinden, elektriksel iletimden ve viskoz streten etkilenmiştir (Şekil 1.19). Re ve We , Pe ve ε , Π_1 ve Oh sayılarının hesaplanmasıyla, bir viskoelastik jetin daha küçük jet yarıçapı (R_0) ve daha büyük hız nedeniyle üstün atalet stresine, elektriksel iletme ve viskoz strese sahip olacağı bulunabilmektedir (Chang vd., 2014).



Şekil 1.19 Santrifüj ve elektrik alan kuvvetlerinin lif oluşumuna katkısı ve lif çekimi sırasında viskoz jete etkiyen kuvvetler (Chang vd., 2014)

Santrifüj elektro lif çekim sisteminde damlacık üzerindeki elektrostatik yüklerin oluşturduğu itme kuvveti ve merkezkaç kuvveti birleşerek, polimer yüzey gerilim kuvvetinin daha düşük elektriksel gerilimle aşılmasını sağlamaktadır (Dabirian vd., 2011). Santrifüj elektro lif çekim yönteminde merkezkaç kuvvetinin etkisiyle Rayleigh eğilme düzensizliği bozulmakta, genlik frekansı azalmakta ve lifler daha düzgün bir yol izleyerek kolektörde toplanmaktadır (Şekil 1.20). Bu sayede daha düzgün, üniform ve düzenli halde çekilebilmektedir. Ayrıca, merkezkaç kuvvetinden dolayı lif oluşumu sırasında oluşan hava akımı ile jet arasındaki bağıl hız farkından dolayı, çözelti ve eriyik üzerinde oluşan düzensizlik kısa sürede katılaşmaktadır. Polimer konsantrasyonu artırıldığında polimerik jetin eğilme kararsızlığı azalmakta ve polimer daha düz bir yolda ilerlemektedir. Bu sayede daha oryantasyonu yüksek lifler elde edilebilmektedir (Dabirian vd., 2011) (Şekil 1.20).



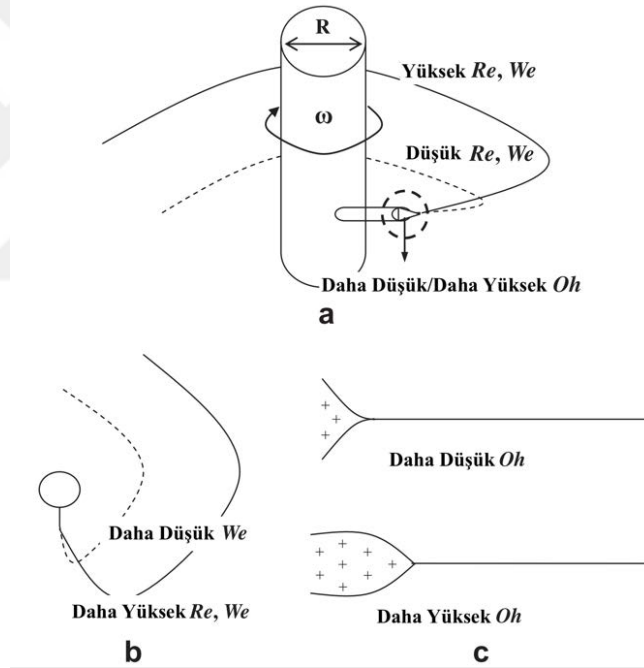
Şekil 1.20 Santrifüj elektro lif çekim yöntemiyle lif oluşumu (Dabirian vd., 2011)

Farklı proses parametrelerinde, jetin eğilme kararsızlığının ve merkez eksenle yaptığı yarıçapın değiştiği gözlemlenmiştir. Viskozite arttığında (Re sayısı sayısının düştüğü), eğilme kararsızlığının eğrilik yarıçapının giderek azaldığı görülmüştür. Öte yandan, polimer besleme oranının sabit viskozite ve konsantrasyonda kademeli olarak azaltılması, ω_0 ve Re sayılarının artmasına neden olmuştur. Oluşan jetin yarıçapının (R_0) da besleme oranına bağlı olarak düşeceği bildirilmiştir. Bir diğer tespit de voltaj kademeli olarak arttırıldığında (diğer parametreler sabitken), Re ve ω_0 sayılarını artması olmuştur (Liao, Wang, Shih, ve Chen, 2011b).

Viskozite ve hız viskoelastik sıvıların molekülerinin ortalama momentumlarından elde edilmektedir. Laminar bir akış için moleküllerin entropisi ve hareket frekansı viskoelastik baskınlık sebebiyle düşmektedir. Türbülanslı akışta aksine artış görülmektedir. Elektro lif çekim prosesinde düşük hız ve yüksek viskozitede viskoelastik akış meydana gelmektedir. Bu sebeple Re sayısı daha düşük olmaktadır. Bir elektrostatik alanla üretilen germe kuvveti altında moleküllerin entropisi ve hareket frekansı önemli ölçüde azalmaktadır. Santrifüj kuvveti bu düşüşe önemli ölçüde katkı sağlayarak bunların daha da düşmesine neden olmaktadır. Bu da Nanolifteki

moleküllerin düzenliliğini ve moleküler oryantasyonu iyileştirmektedir (Liao vd., 2011b).

We sayısının santrifüj elektro lif çekimindeki jete etkisinin, Re sayısının etkisine benzer olduğu bulunmuştur. We sayısı düştüğünde jet merkez eksene doğru yaklaşmaktadır (Şekil 1.21). Oh sayısı, serbest yüzey akışının içindeki sıvı jetinin kapılar kırılmasına neden olan küçük parazitlerin davranışlarını ifade etmektedir. Bu sayı düştüğünde, jet içindeki viskoz kuvvetler bozulmalara engel olamamakta ve kapılar kırılma gerçekleşmektedir. Aksine yeteri kadar artması durumunda, jet yüzeyindeki parazitler düzeltilmektedir. Bu durumda stabil bir jet ve boncuksuz lif oluşumu gerçekleşmektedir (Liao vd., 2011b) (Şekil 1.21).



Şekil 1.21 Santrifüj lif çekiminde Dönme hızına bağlı jet profilinin değişimi (Liao vd., 2011b)

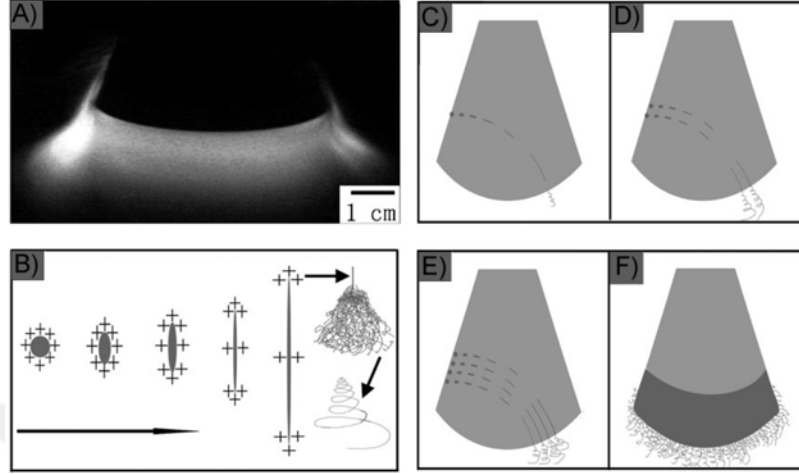
Elektro lif çekim prosesine santrifüj kuvveti eklendiğinde, Taylor konisi ve viskoelastik jetin yarıçapı (R_0) ve merkez çizgi doğrusallığı azalmaktadır. Santrifüj kuvveti daha güçlü bir germeye neden olduğundan, moleküler düzenliliği ve oryantasyonu arttırmaktadır. Bu yöntemde, tek eksenli düzende lif çekimi görülmektedir (Chang, Wang ve Chen 2019, Chen vd., 2022, Liao vd., 2011b).

“Oh” sayısındaki azalma veya artış, jetin boncuk oluşumuna sebep olmaktadır. Boncuk oluşumuna, germe ve viskoz kuvvetlerindeki değişim etki etmektedir. Buna göre, santrifüj kuvveti daha stabil Taylor konilerinin oluşmasına neden olmaktadır (Liao vd., 2011b) (Şekil 1.21).

Kolektörün konumuna göre santrifüj ve elektrik alan kuvvetleri yatay veya düşey doğrultu boyunca, yer çekimi ise düşey doğrultu boyunca etki etmektedir. Kolektör düzenin üzerine konumlandırıldığında, santrifüj ve elektrik alan kuvveti birbirine dik konuma gelmektedir. Yer çekimi ise elektrik alan ile aynı doğrultuda fakat ters yöndedir. Yer çekimi kuvveti elektrik alan kuvvetinin yönünü değiştirmeden fakat elektrik alan kuvvetini azaltan bir vektörel bileşke kuvvet meydana getirmektedir. Merkezkaç kuvveti ile elektrik alan kuvvetinin bileşke kuvvetlerinin vektörel bileşkeleri bu iki kuvvet arasında ve büyük olan kuvvete daha yakın olmaktadır. Hızın artmasıyla merkezkaç kuvveti artmakta ve bu son bileşke kuvvetin değeri merkezkaç kuvvetine yaklaştığı için yatay ekseninde daha küçük açı oluşturmaktadır. Aksi durumda düşey eksene yaklaşmaktadır. Merkezkaç kuvveti artırıldığı durumda, jetin kolektöre varana kadar izlediği yol ve maruz kaldığı bileşke kuvvet artmaktadır. Bu, Rayleigh kararsızlığını azaltmakta ve düzenliliği yüksek ve ince liflerin çekilmesine olanak sağlamaktadır. Aksi durumda jet daha kısa sürede kolektöre ulaşmaktadır. Buhar basıncı düşük çözücüler kısa sürede buharlaştıkları için düşük dönme yüksek elektriksel gerilimlerle çekilmesi gerekmektedir (Liao vd., 2011b).

Lu vd. (2010), konik düzeli santrifüj elektro lif çekim sistemindeki nanolif üzerinde çalışma gerçekleştirmiştir. Polimerin, konik düze üzerinde birçok kuvvetinin bileşkesiyle(Coulomb kuvveti eylemsizlik momenti, yer çekimi, kayma gerilmesi ve yüzey gerilim kuvveti) parabolik yay çizerek düzenin uç noktasına gelerek polimer jeti oluşturduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 1.22C-E). İlk olarak, damlacık düze üzerine düştüğünde, santrifüj kuvveti altında yuvarlak, yüklü sıvı damlacığının gerildiği ve ince bir eliptik şekle bürünerek kademeli bir şekilde mikro veya nanolif jeti oluşturacak şekilde deforme olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 1.22C-E). Eliptik şekilli yüklü damlacığın elektrik alan kuvveti kararsızlığı nedeniyle eğilme açısı Taylor koni açısına eşit olduğunda nano veya mikro lifler oluşmaya başlamaktadır. Sürekli bir

polimerin beslenmesi oluşan jetin sayısını artırmakta ve bu da lif üretim kapasitesinin artmasına neden olmaktadır (Şekil 1.22A ve F) (Lu vd., 2010).



Şekil 1.22 Lu'nun geliştirildiği santrifüj elektro lif çekim sisteminde lif oluşumu (Lu vd., 2010)

1.8 Elektro Lif Çekim Yöntemlerinin Karşılaştırılması ve Sınıflandırılması

Elektro lif çekimi tekstilde nano boyutta lifler ve bunlardan dokusuz yüzey elde etmek için kullanılan bilinen en eski lif çekim yöntemlerindendir. Dünyada en çok kullanılan ve en basit yöntem olarak bilinen tek, çoklu iğneli veya düzeden oluşan ve elektrik alan kuvveti veya yardımcı kuvvetlerle polimeri mikron altı boyuta kadar incelterek lif formunu aldırıldığı yöntem olarak tanımlanmaktadır (Lu vd., 2010; Nayak, Padhye, Kyratzis, Truong ve Arnold, 2011). Bilindiği gibi, temel tek iğneli elektro lif çekim teknolojisi, sınırlı üretim miktarı (0,01-0,1 g/saat/iğne veya 300 mg/saat) nedeniyle endüstriyel üretime uygulanamamaktadır (Lu vd., 2010; Thoppey 2012; Zhou, Gong, ve Porat, 2009).

Onlarca uygulama alanı olmasına rağmen, nanolifin bu yöntemle yığın halde üretilmemesi bu konuda yapılan çalışmaları akademik çalışmaların ötesine taşıyamamıştır.

Elektro lif çekim işlemi, polimerin hazırlanma yöntemine göre çözelti (emülsiyon) ve eriyik olmak üzere iki ana gruba ayrılabilir (Li vd., 2012; Liao vd., 2011a; Nayak vd., 2011; Persano vd., 2013).

Günümüzde kurulum kolaylığı, düşük maliyeti, çözücü ve polimer çeşitliliğinin fazlalığı, düşük enerji tüketimi, parametre kontrol kolaylığı ve yaygın bir yöntem olması nedeniyle çözeltiden elektro lif çekim yöntemi daha fazla kullanılmaktadır (Lu vd., 2010; Nayak vd., 2011; Persano vd., 2013). Bunun yanında bu yöntemin, çözücü maliyeti, çözücü buharının kirleticiliği veya toksikliği ve nanolifli yüzeylere ard işlem yapma gerekliliği gibi birkaç olumsuz yönü bulunmaktadır (Nayak vd., 2011).

Eriyikten elektro lif çekimi çevre dostu olması (çözücü içermemesi) yüksek verim oranı ve proses güvenliği nedeniyle birçok araştırmacının ilgisini çekmektedir (Persano vd., 2013). Eriyikten elektro lif çekiminin günümüze kadar çok fazla ilgi görmemesinin sebebi, sıcaklık kontrolündeki zorluklar, termoplastik polimer kısıtı, yüksek basınç ve sıcaklık çalışma koşullarının ve parametre kontrollerinin daha çok olması ve kalın çapta lif (1-5 mikron) üretim kapasitesi olarak görülmektedir. Bu yöntemde ince liflerin üretilmesi için yüksek sıcaklık ve yüksek basınçta ince düze delikleri ile çalışılması gerekmektedir. Eriyik zamanla katılaşp düzenin kanallarını veya deliklerini tıkayabilmektedir (Nayak vd., 2011) (Tablo 1.3).

Çözelti ve eriyikten elektro lif çekimi yapan sistemlerin karşılaştırılması Tablo 1.3'te yapılmıştır. Bu sistemlere ait avantaj ve dezavantajlar irdelenmiştir.

Son yirmi yılda elektro lif çekim tekniğinin verimliliğini (lif üretim kapasitesini) arttırmaya yönelik birçok çalışma yapılmış alternatif elektro lif çekim yaklaşımları ortaya çıkmıştır. Bunlar, tek iğneden çoklu jetler, çok iğneden çoklu jetler ve iğnesiz veya serbest yüzey lif çekim sistemleridir (Nayak vd., 2011; Thoppey 2012).

İlk çalışmalarda, temel tek iğneli elektro lif çekim sistemleri kullanılırken, günümüzde halen, kolay lif çekimi, ucuz kurulum maliyeti ve yüksek nanolif özellikleri üretebilmesinden dolayı fazlaca tercih edilmektedir. Bu sistemin

dezavantajlarından birisi üretim kapasitesinin çok düşük olmasıdır. Araştırmacılar bu sorunu ortadan kaldırmak için önce çoklu jet sistemleri daha sonra da çoklu iğneli elektro lif çekim sistemlerini geliştirmişlerdir.

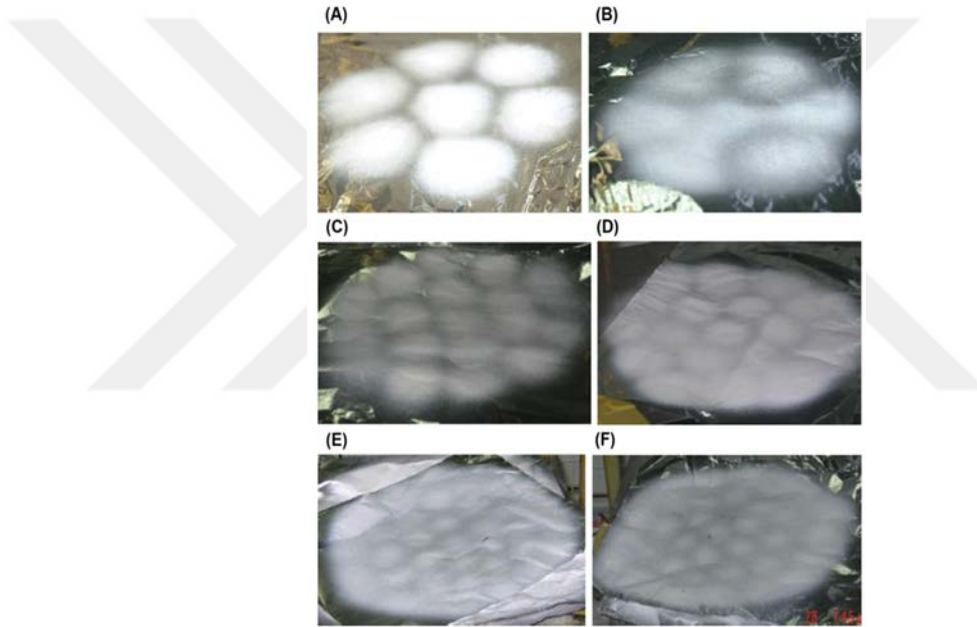
Tek iğne üzerinde oluşturulan polimerik damlacıkta çoklu Taylor konileri ve jetlerinin oluşturulması ile liflerin çekilmesi sağlanmıştır (Ding vd., 2004; Theron Yarin, Zussman, ve Kroll, 2005; Yamashita, Ko, Tanaka, ve Miyake, 2007). Verim bu yaklaşımla arttırılmış olsa da her bir jet arasındaki etkileşimlerin nasıl önlenilebileceği ve çoklu jetlerin çalışmadığında nasıl temizleneceği gibi zorlukları bulunmaktadır (Lu vd., 2010).

Tablo 1.3 Eriyikten ve çözeltiden elektro lif çekim sistemleri sistemlerin avantaj ve dezavantajları (Afsahari 2017; Liao vd., 2011a; Li vd., 2012; Lu vd., 2010; Nayak vd., 2011; Persano vd., 2013; Thoppey 2012; Zhou vd., 2009)

Eriyikten elektro lif çekim sistemleri	Çözeltiden elektro lif çekim sistemleri
Yeşil bir lif üretim sistemidir.	Lif çekimi sırasında buharlaşan çözücünün geri kazanılma problemi vardır.
Lif üretimi için kullanılan polimer sayısı kısıtlıdır.	Yüksek polimer çeşitliliği ile çalışma imkanı sunar
Polimer erime sıcaklığını kontrol etmek zordur. Çekim bölgesi sıcaklığı da kontrol edilmelidir.	Çözelti sıcaklığının kontrol edilmesine gerek yoktur. Ortam sıcaklığı sabit tutulmalıdır.
Daha kalın lifler çekilir.	Çok ince lifler çekilir.
Daha yüksek kurulum maliyetli gerek duyulmaktadır (ekstrüzyon).	Nispeten ucuz sistemlerdir.
Düze veya iğne tıkanma problemleri vardır (Yüksek viskozite).	Tıkanma nispeten düşüktür
Polimer eriyiğinin elektrik iletkenliği düşük olduğu için lif çekimi zordur. İletkenliği arttırmak için katkı maddelerine ihtiyaç vardır.	Özellikler iyonik çözücüler çözelti polaritesi arttırdığı için iletkenlik yüksektir ve daha kolay ve ince liflerin çekilmesini sağlar.
Elde edilen lifler kullanıma hazırdır.	Lifler üzerindeki çözücü artığını uzaklaştırılması için bir ard işlem yapılmalıdır.

Nanolif çekim kapasitesini artırmak için iğne temelli ikinci yaklaşım birden fazla iğneden çoklu jetlerin oluşturulması prosesidir (Teo, Gopal, Ramaseshan, Fujihara, ve Ramakrishna, 2007; Kim, Cho ve Kim, 2006). Bu yaklaşım birden fazla iğnenin farklı

geometrik konfirmasyonlarda (eliptik, dairesel, üçgen kare, poligonal) dizilmesi ile oluşturulmaktadır (Bowman, Taylor, Sharma, Lynch, ve Chadha, 2003). Tüm iğnelere aynı anda, aynı miktarda polimerik çözeltinin beslenip, eşit elektrik alan kuvvetiyle çekilmesi prensibine dayanmaktadır. Bu yaklaşımda, iğnelerin oluşturduğu eşit ve aynı yüklerin birbirini itmesi, farklı iğnelerden çıkan liflerin birbiri ile karışmaması ve öbekler halinde kolektörde toplanması, merkez ve sınır iğneleri arasındaki jet oluşumundaki fark en büyük sorunu oluşturmaktadır (Theron vd., 2005) (Şekil 1.23). Ayrıca çalışmayan iğneler kolektör üzerindeki nanolifli yüzey yapısının bozulmasına neden olmaktadır (Yang vd., 2010).



Şekil 1.23 Çoklu iğneli sistemin dezavantajı; bölgeler hainde lifli yüzey oluşumu (Yang vd., 2010)

Araştırmacılar, gerek çekim esnasında iğnelerdeki tıkanma ve üretimin durması problemleri gerekse düşük dokusuz yüzey üretim kapasitelerinden dolayı, iğnesiz veya serbest yüzeyden lif çekim yaklaşımları geliştirmiştir (Jirsak vd., 2009; Lu vd., 2010; Nayak vd., 2011; Thoppey 2012). Bu yaklaşımla geliştirilen elektro lif çekim sistemleri top, silindir, spiral, disk, tel, zincir, boncuk, baloncuk koni vb. gibi farklı şekillerde lif çekim başlıklarından oluşmaktadır (Afshari 2017; Nayak vd., 2011). Bu başlıkların ortak ve temel amacı, ince polimerik filmlerin veya damlacıkların oluşmasını sağlamak ve elektrik alana ek veya yardımcı kuvvetlerle (santrifüj, hava

akışı, manyetik, ultrasonik, yardımcı elektrot, sıyırma vb. gibi) polimerin yüzey gerilimini düşürmeyi kolaylaştırmaktır.

Yarin ve Zussman (2004) alt tarafında ferromanyetik süspansiyon tabakasından ve bir üst tabakası polimer çözeltisinden oluşan iki katlı sistemde, normal bir manyetik alan ve elektrik alan ikili etkisini kullanarak elektrik alan yöntemiyle başarılı bir nano lif çekimi gerçekleştirmiştir. Bu yöntemle, multijet ve gözenekli sistemlerin problemlerinin çözüldüğü görülmüştür. Bununla birlikte, lif çekim hızı, geleneksel yönteme göre 12 kat daha arttırılmıştır.

Weitz vd. (2008), tarafından geliştirilen polimer nano liflerin düzesiz santrifüj ile eğrilmesi, çeşitli polimer çözeltiilerden liflerin verimli, basit ve düzesiz üretimi için elektro lif çekimine çekici bir alternatif sunmuştur. Fakat bu şekilde üretilen liflerin çapının, 25 nm ila 500 nm arasında değiştiği gözlenmiştir.

Wang vd.,(2009), düze olarak konik bir metal tel bobin kullanan yeni bir elektro lif çekim düzeneği ile yüksek bir lif çekim verimi elde etmiştir. Geleneksel elektro lif çekimi işleminden çok daha yüksek bir voltaj uygulandığı görülmüştür.

Lu vd. (2010), çalışmasında yüksek devirle hareket eden konik bir düze tasarlamıştır. Merkezkaç ve yer çekimi etkisi ile düzenin ağız kısmına gelen polimerik çözeltiyi elektrik alan kuvvetinin etkisiyle nanolifli dokusuz yüzeyleri toplamıştır. Düşük voltajlarda dahi yüksek üretim kapasitesine sahip bir konik düze ile 200nm çapında liflerin çekilebildiği görülmüştür. Tek iğneli sisteme göre 550 kat daha yüksek üretim kapasitesine sahip lifler çekilebilmiştir.

Jirsak çözelti içerisinde dönen yatay bir silindir üzerinde bir polimer filmi oluşturarak elektik alan kuvveti ile nanolifleri çekmeyi başarmıştır (Jirsak vd., 2005). Niu ve Lin (2009), disk düzeden düşük voltajda yüksek verimle lif çekim sağlamıştır.

Elmarco şirketi, tel üzerinde polimerik malzemenin ince film oluşturacak şekilde kaplanmasını ve buradan elektrik alan kuvvetiyle jet oluşturulmasını sağlayan bir

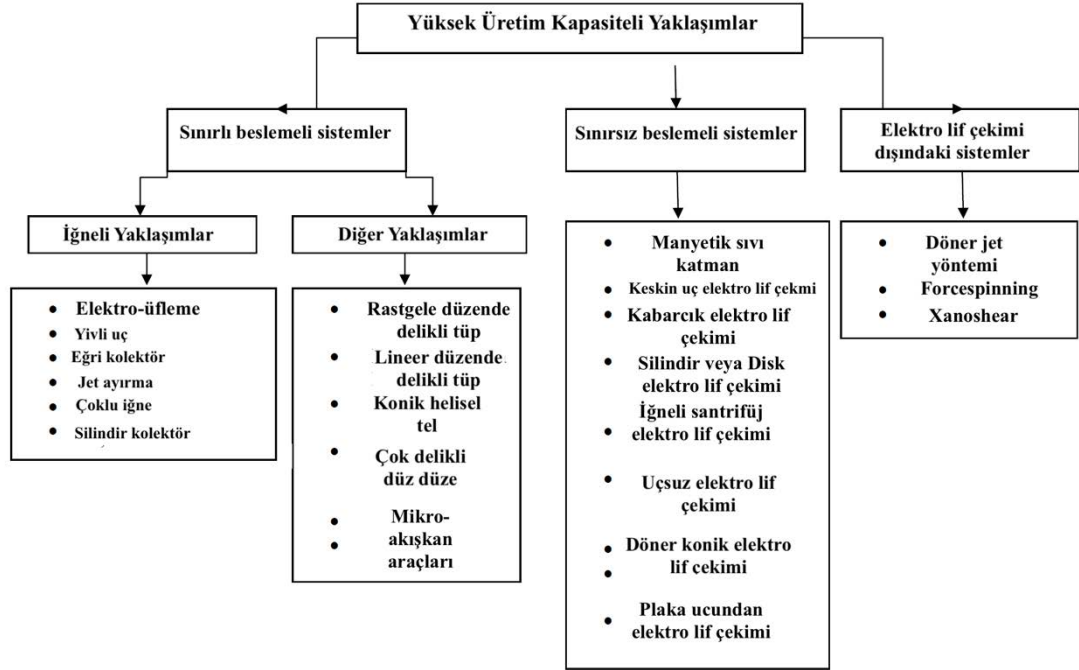
laboratuvar ve endüstriyel tip elektro lif çekim sistemleri geliştirmiştir. Elmarco şu anda dünyada en çok kullanılan endüstriyel telli elektro lif çekim sistemini geliştirmiştir. Gerdirilmiş bir tel üzerinde hareket eden polimer besleme başlığı, tek doğrultuda ileri geri hareket ederek, tel üzerine ince film tabakası oluşturacak şekilde polimerin kaplaması sağlanmıştır. Elektrik alan kuvvetinin etkisiyle polimerik filmin yüzey gerilimi düşürülmekte ve jet oluşturularak nanolifler çekilebilmektedir.

Bu tez konusu santrifüj elektro lif çekim sisteminin geliştirilmesine odaklandığı için diğer iğnesiz elektro lif çekim sistemleri detaylı olarak eklenmemiştir. Endüstriyel elektro lif çekim sistemleri Bölüm 1.5’te, santrifüj elektro lif çekim yöntemleri de Bölüm 1.9’da detaylı olarak incelenmiştir.

Daha önce literatürde elektro lif çekim sistemlerinin tamamını kapsayan detaylı bir sınıflandırma yapılmadığı tespit edilmiştir. Bu sistemlerin bir sistematik içerisinde sınıflandırılması gerekliliği doğmuştur. Elektro lif çekimi sistemlerine ait sınıflandırmalar detaylı olarak incelerek bir sınıflandırma önerisinde bulunulmuştur.

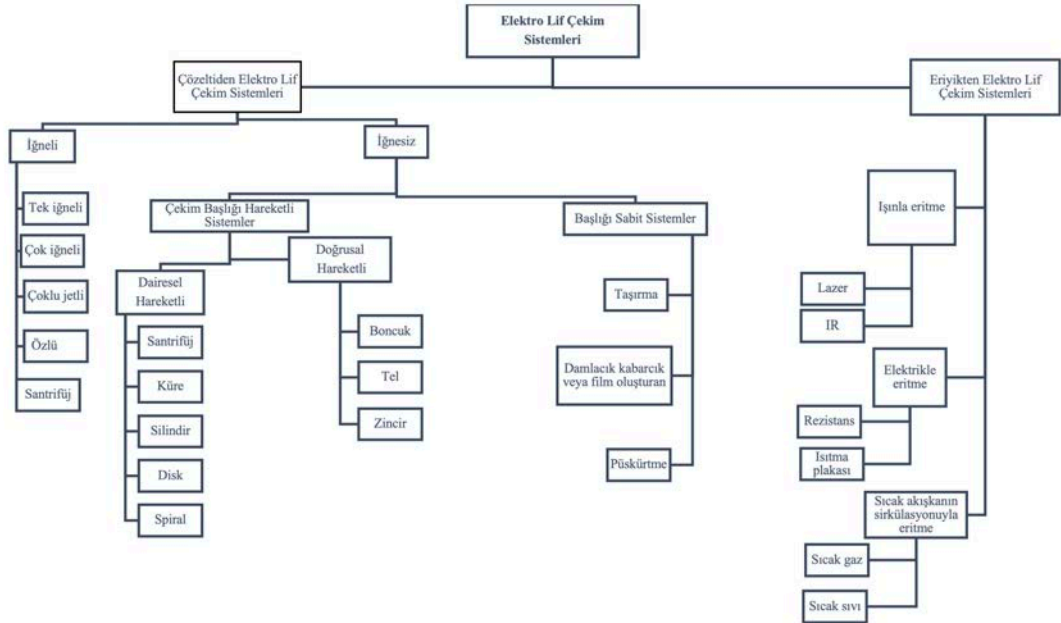
Thoppey (2012), yığın halde nanolif çeken sistemleri incelemiş ve sistemleri lif çekim alanına besledikleri çözelti miktarına göre sınıflandırmıştır. Polimer, bir muhafaza içinden besleniyorsa sınırlandırılmış “*confine*” sıvı akışı, başka bir malzemenin yüzeyinden besleniyorsa sınırlandırılmamış “*unconfine*” olarak sınıflandırılmıştır (Tablo 1.4). Bu iki kategorili sınıflandırma günümüzdeki yığın haldeki sistemler düşünüldüğünde, daha kapsayıcı bir sınıflandırmaya ihtiyaç duyulduğu görülmüştür.

Tablo 1.4 Yüksek üretim kapasiteli elektro lif çekim sistemlerinin sınıflandırılması (Thoppey 2012)



Bu tez çalışmasında günümüzdeki gelişmiş sistemler de göz önünde bulundurularak tüm elektro lif çekim yöntemlerini kapsayan bir sınıflandırma yapılmıştır. Sistem çözültiden ve eriyikten olmak üzere iki ana kategoriye ayrılmıştır (Tablo1.5). Çözültiden elektro lif çekim sistemleri kendi içerisinde iğneli ve iğnesiz olarak iki alt kategoriye ayrılmıştır. İğnesiz sistemlerde çok fazla özel düze, başlık ve lif çekim elemanı bulunmaktadır. Bunların temel ve ortak özellikleri dikkate alınarak başlığın hareket durumuna göre alt sınıflandırma yapılmıştır. Niu ve Lin (2012), iğnesiz elektro lif çekim sistemlerini şematik olarak özetlerken döner başlıklı düzeler "*rotating spinnerets*" ve sabit başlıklı düzeler "*stationary spinnerets*" terimini kullanmıştır. Bu nedenle sınıflandırma önerisinde hareketli ve sabit başlıklı sistemler terimleri kullanılmıştır. Eriyikten elektro lif çekim yöntemleri için farklı sınıflandırmalar da yapılabilir fakat, öneride eriyik oluşturma elemanına göre sınıflandırma tercih edilmiştir.

Tablo 1.5 Elektro lif çekim sistemleri için önerilen sınıflandırma



1.9 Santrifüj Elektro Lif Çekim Yöntemleri

Konvansiyonel tek iğneli elektro lif çekim teknolojisi, sınırlı lif üretim kapasitesi nedeniyle endüstriyel üretime uygun olmadığı bilinmektedir (Dosunmu, Chase, Kataphinan, ve Reneker, 2006; Erickson vd., 2015). Bu yüzden yıllık yaklaşık 5000 çalışmanın yapıldığı bir araştırma alanının çıktısı laboratuvar seviyesinde kalmaktadır. Bu nedenle son yirmi yılda, elektro lif çekim tekniğinin verimliliğini arttırmaya yönelik birçok çalışma yapılmıştır. Gelişimin önündeki ana engel, temel yöntemlerin sahip olduğu dezavantajlardır. Bu nedenle, kontrollü bir şekilde yüksek kaliteli nanoliflerin büyük ölçekli üretimi için uygun yeni elektro lif çekim sisteminin geliştirilmesine acil bir ihtiyaç olduğu görülmektedir. Sistemin ölçeğini büyütmedeki engeller verimi artırmayı zorlaştıran elektrik alan, polimerin elektrostatik yüklenmesi ve çözücünün buharlaşma zamanı gibi karmaşık sorunlar olarak görülmektedir (Erickson vd., 2015; Thoppey, 2011).

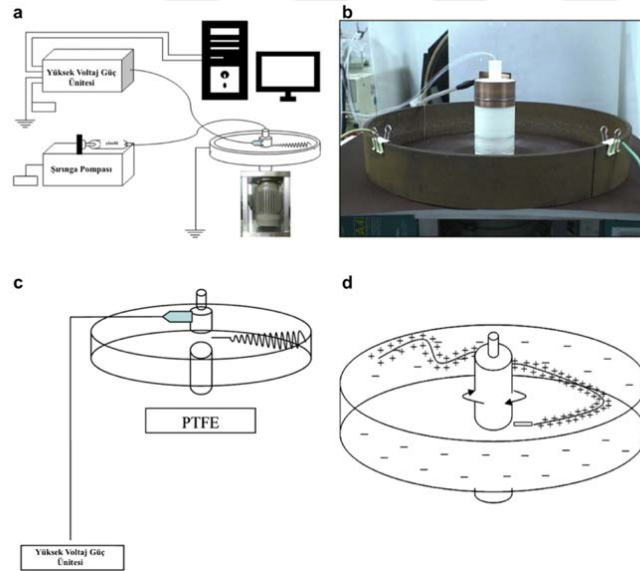
Son zamanlarda birçok yöntemle nanolif çekim kapasitesini ve lif özelliklerini geliştirmek üzere yeni cihazlar geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden birisi de santrifüj elektro lif çekim sistemidir.

Elektro lif çekimi ve santrifüj lif çekimi, nanoliflerin üretimi için kullanılan en yaygın iki yöntem olarak bilinmektedir. Elektro lif çekimi, benzersiz yapısı ve yüksek performansı ile ultra ince liflerin üretilmesini sağlamakta, ancak düşük üretim verimi, endüstriyel sistem gelişimini sınırlamaktadır. Öte yandan, santrifüj lif çekimi, nispeten daha yüksek üretim hızı ve yönlendirilmiş lif biriktirme özelliği nedeniyle nanoliflerin seri üretimi için uygun bir aday olmaktadır, fakat tek iğneli elektro lif çekimi ile karşılaştırıldığında ince lif çaplarına ulaşamamaktadır (Erickson vd., 2015). Bu sebeple bu iki tekniğin birleştirilmesi hem santrifüj lif çekimine göre daha ince hem de daha yönlendirilmiş liflerin çekilmesini sağlamaktadır. Bu sebeple, bu tez çalışmasında yüksek üretim kapasitesine sahip alternatif bir elektro lif çekim sisteminin geliştirilmesi için santrifüj lif çekim yöntemiyle birleştirilmiş bir sistem geliştirilmiştir.

Farklı uygulama alanları için nanoliflerin düzenliliği istenilmektedir. Örneğin; hücre çoğalmasını arttırdığı veya filtrasyon özelliklerini geliştirdiği bilinmektedir (Cooper, Jana, Bhattarai ve Zhang, 2010). Bu sebeple nanoliflerin oryantasyonun ve üniformitesinin kontrol edilebilmesi için çalışmalar yapılmıştır. Döner toplama tamburlarının ve yardımcı veya paralel elektrot kullanımı bu özellikleri geliştirmektedir (Baji vd., 2010; Theron, Zussman, ve Yarin, 2001). Bu yöntemler ne kadar düzenli liflerin toplanmasına katkı sağlasa da numune boyutu veya lif uzunlukları sınırlı kalmaktadır. Santrifüj sistemlere göre elektro-santrifüj lif çekim sistemlerinin, polimerik çözeltinin akışını ve lif özelliklerini kontrol edebildiği tespit edilmiştir (Chen, Li, Li, ve Yang, 2017). Bu sebeple santrifüj elektro lif çekim yönteminin geliştirilmesi üzerine birçok çalışma ve patent bulunmaktadır.

Santrifüj elektro lif çekimi akademik olarak ilk kez Liao, Hou, Wang ve Chen (2010), elektro lif çekimi ve santrifüj çekim yöntemlerinin avantajlarını birleştiren umut verici kombine bir yöntem olarak ortaya çıkmıştır. Bu elektro santrifüj lif çekim cihazı çözelti besleme pompası, güç ünitesi, döndürme birimi, lif çekim başlığı ve toplama ünitesinden oluşmaktadır (Şekil 1.24) (Liao Hou, Wang, ve Chen, 2010a; Liao Wang, Shih, ve Chen, 2011; Liao, Wang ve Chen, 2011b, Liao, Wang, Chen ve Lia, 2011c). Döner motor ve güç kaynağı, düzenin ağzındaki polimer solüsyon damlacığı

üzerinde merkezkaç kuvveti ve elektrostatik kuvvetlerinin bileşkelerini oluşturularak polimerik damlacığın yüzey gerilim kuvvetini kolayca aşmakta, yüklü polimer jetinin hızla fırlatılarak toplayıcıda birikmesi sağlanmaktadır. Jet toplayıcıya doğru hızlanırken çözücü buharlaşmakta ve lifler sürekli bir gerilime ve bölünmeye maruz bırakılmaktadır. Bu bileşke kuvvet, çekim sırasında polimer jetlerine uygulanan gerilmeyi diğer yöntemlere nazaran arttırmaktadır. Santrifüj elektro lif çekimi sırasında jete merkezkaç, elektrostatik, yerçekimi ve yardımcı kuvvetlerin bileşkesi etki etmektedir. Bu kuvvetlerin bazıları jet yüzey gerilimi ve viskoz dirençten daha yüksekse, jet tamamen gerilmekte ve ultra ince liflere dönüşmektedir (Peng, Liu ve Ramakrishna, 2017).



Şekil 1.24 Silindirik kolektörlü santrifüj elektro lif çekim sistemi (Liao vd., 2010)

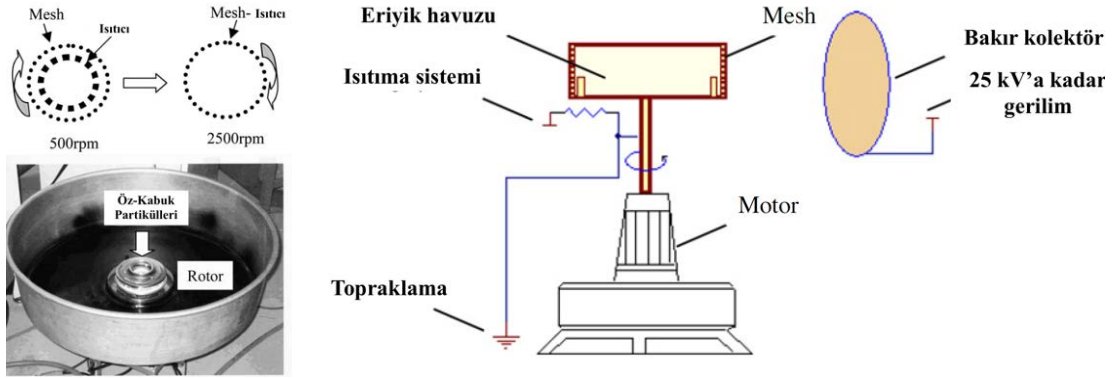
Santrifüj elektro lif çekiminde elektrostatik ve merkezkaç kuvvetleri birleştirildiğinden, tek iğneli elektro lif çekimi ve santrifüj lif çekim yöntemlerine kıyasla daha düşük çalışma voltajı ve daha yavaş dönüş hızı kullanımı meydana gelmektedir (Li vd., 2012). Elektro santrifüj lif çekimi oldukça yeni bir yöntem ve hala geliştirilmesinin ilk aşamalarında olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, bu yöntemle lif çekim parametrelerinin kontrolü önümüzdeki yıllarda hala araştırılması gereken konular arasındadır. Elektro santrifüj lif çekiminin gelecekteki teknolojik gelişmeler için gelişmiş nanolif özellikleri ve daha yüksek üretim kapasitesi sağlayacağı düşünülmektedir (Babar vd., 2018).

Santrifüj elektro lif çekim için farklı lif çekim düzeleri(başlıkları) kullanılmaktadır. Bunlar, içneli platformlar, döner diskler ve döner konik çanlardır.

1.9.1 Santrifüj Elektro Lif Çekim Sistemlerinin Gelişimi

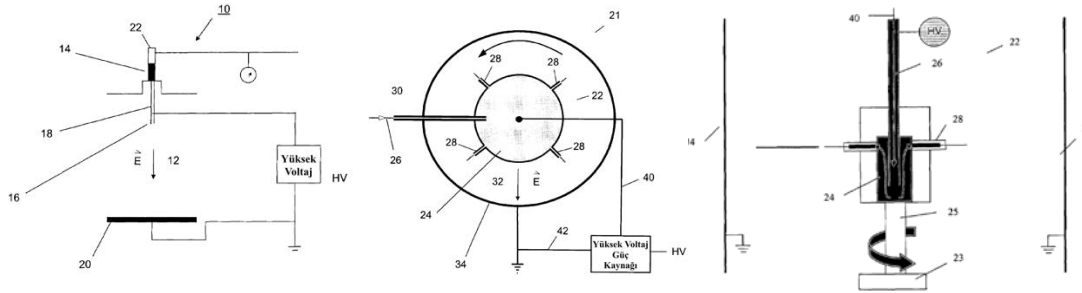
Geçmişten günümüze çeşitli santrifüj elektro lif çekim cihazları geliştirilmiştir. Bu bölümde santrifüj elektro lif çekim sistemlerine ait cihaz gelişimleri detaylı olarak incelenmiştir. Bu tez çalışmasında, makale, patent ve diğer dokümanlar incelenerek santrifüj elektro lif çekim sistemlerinin gelişimi, gelişmesi beklenen yönleri, avantajları ve dezavantajları ele alınarak yeni bir sistemin tasarlanması amaçlanmıştır. Mevcut sistemlerin çalışma mekanizmaları ve lif çekim parametreleri, bu tez çalışmasında geliştirilen santrifüj elektro lif çekim sistemi ve nanolifli dokusuz yüzeyler için yol gösterici olmuştur. Bu detaylı inceleme sonucunda patentlerin veya mevcut sistemlerin eksiklerini görülmüş ve yapılacak sistemin yenilikçi yönleri tespit edilebilmiştir.

Sandou ve Oya (2005), pamuk şeker makinesini modifiye ederek lif çekimi yapabilen koaksiyel eriyikten santrifüj lif çekim sistemi geliştirmiştir. Yüksek sıcaklıkta eriten polimerler gözeneklerden üflenerek lif halini almaktadır (Li vd., 2012; Sandou ve Oya (2005). Polimer 600 K^o'ye kadar ısıtılmış ve 250 rpm'de döndürülerek eriyik santrifüj kuvveti ile gözeneklerden geçirilmiş ve 25 kV gerilimle yüklenen dairesel kolektör üzerine liflerin toplanması sağlanmıştır (Şekil 1.25).



Şekil 1.25 Pamuk şeker makinasından santrifüj elektro lif çekim sistemleri (Sol: Sandou ve Oya 2005, Sağ: Li vd., 2012)

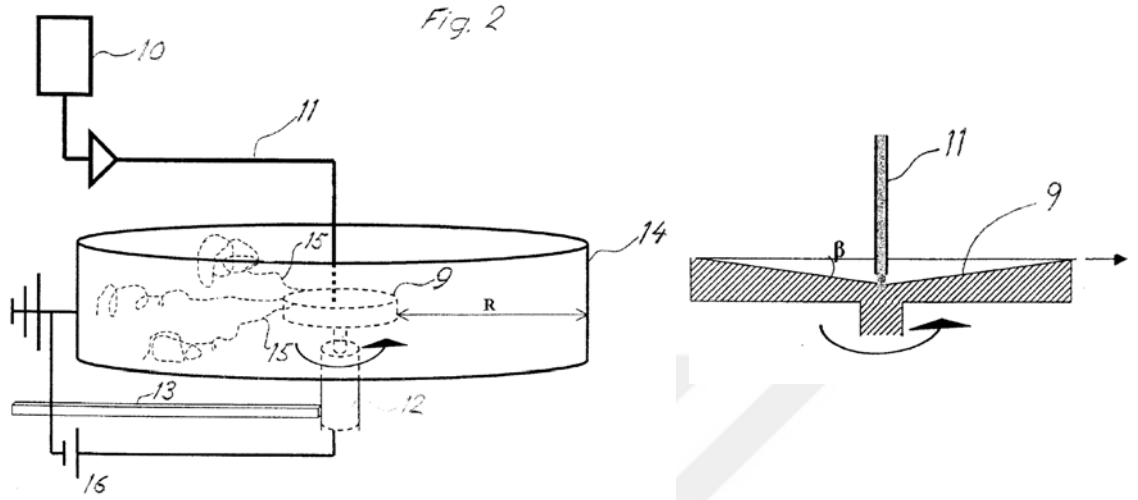
Andrady vd. (2006), bir santrifüj elektro lif çekim cihazı geliştirerek patentini almıştır. Bu sistem, dört düzeye(iğneye) sahip döner bir püskürtme başlığına sahiptir. Çözelti/Eriyik haldeki polimer bir aktarma elemanı ile başlıktaki rezervuara gönderilmektedir (Şekil 1.26) Santrifüj kuvvetinin etkisi ile polimerik çözelti/eriyik başlık ucuna transfer olmaktadır. Altta veya yanlarda bulunan bir toplayıcı/toplayıcı elektrotlar yardımıyla lifler başlıktan kolektöre yüksek elektrik gerilimi ile çekilmektedir. Başlık ucundaki iğnelerin çapının 50-250 μm olduğu belirtilmiştir.



Şekil 1.26 Santrifüj elektro lif çekim yöntemi için döner spray başlığı ve lif çekim sistemi, başlık çapı 20 mm, iğne çapı 0.205 mm, dönme hızı 1000 rpm, çözelti pompalama hızı 1,5 ml/saat ve voltaj 2kV/cm, mesafe 13 cm (Andrady vd., 2006)

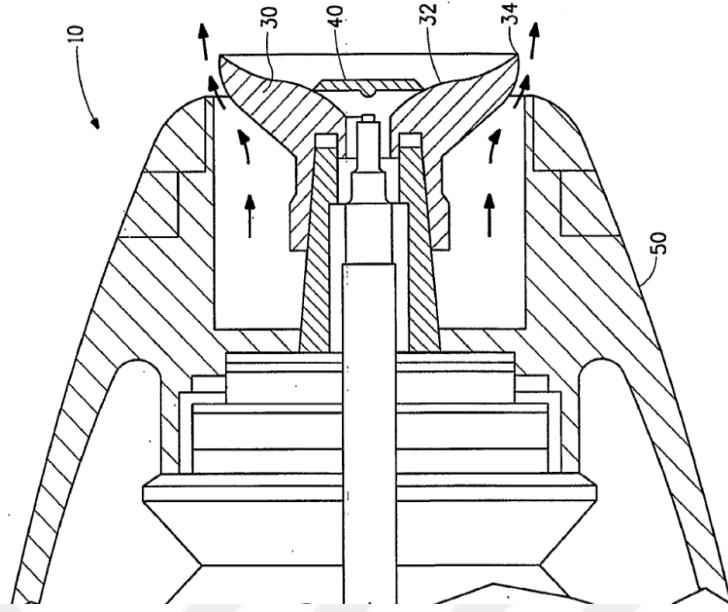
Hangström (2006), nanoliflerin santrifüj elektrolif çekimi yöntemiyle seri halde üretilmesinin amaçlayan bir elektro lif çekim sistemi geliştirmiştir. Düşey eksen etrafında döndürülen yatay konumlandırılmış konik bir lif çekim başlığının üst kısmından merkeze pompalanan polimerik çözelti santrifüj kuvvetinin etkisi ile başlığın konik iç duvarından en uç kısma sürülmüştür. Yüksek gerilimin bağlandığı

dairesel toplayıcı ile düze arasında lif çekimi gerçekleştirilmektedir (Şekil 1.27). Daha fazla lifin çekilebilmesi için başlık sayısının düşey ekseninde artırılabilirliği bildirilmiştir.



Şekil 1.27 Konik düzeli santrifüj elektro lif çekim sistemi, %10'luk bir PVA çözeltisi, alüminyumdan 64 mm çaplı ($\beta=14^\circ$) bir rotor, 22,3 ml/saat besleme hızı, dönme hızı 4500 rpm, mesafe 173 mm ve Voltaj 45kV (Hangström, 2006)

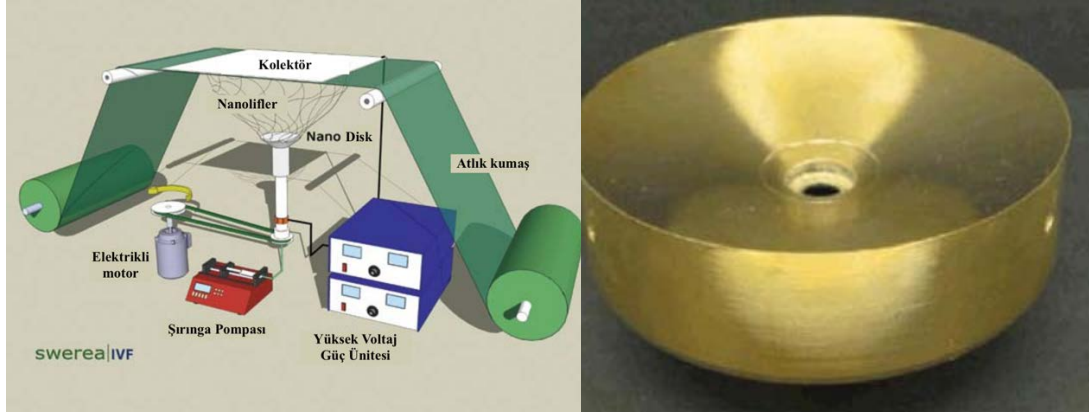
Marshall vd. (2008), yüksek hızda dönen, polimerik çözeltiyi konik düzenin ortasından sprej şeklinde düze duvarına püskürtüp santrifüj ve elektrik alan kuvvetini kullanarak lif çekimi gerçekleştiren bir sistem geliştirmiştir (Şekil 1.28). Konik döner düzenin merkezinden beslenen polimerik çözelti, yüksek santrifüj kuvvetinin etkisi altında düzenin konkav yüzeyini süpürerek keskin uca getirilmektedir. Polimerin düze içerisinde homojen dağılımını sağlamak için dağıtıcı disk tasarlanmış ve bu düze merkezine yerleştirilmiştir. Düze ucundan saçılan polimerik çözelti düzgün ve kesiksiz bir lif çekimi gerçekleştirirken, düze yanlarından verilen gaz hem oluşan lifleri yönlendirmekte hem de çözücünün kısa sürede buharlaşmasını sağlamaktadır. Elektrik alan varlığında veya yokluğunda nanolifler toplayıcıya ağısı formda çekilebilmektedir Marshall vd., 2008).



Şekil 1.28 Santrifüj elektro lif çekim cihazı tasarımı, konik düze çapı 65 mm, dönme hızı 50.000 rpm, voltaj 50 kV, konsantrasyon %15, PVA, mesafe 53,34 cm ortalama çekilen lif çapı 415 nm (Marshall vd., 2008)

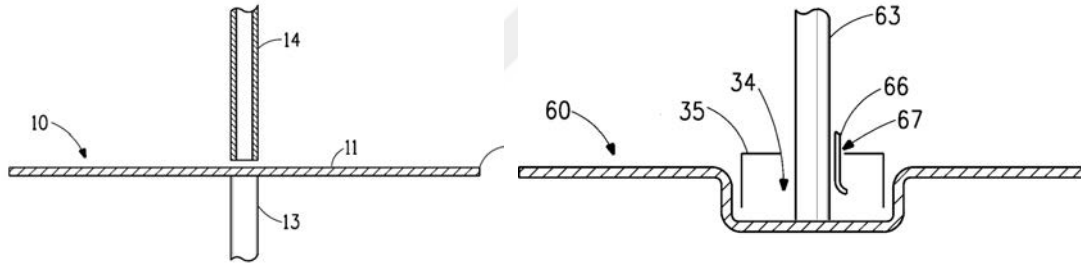
Düze en uç kısmı keskin veya testere dişleri şeklinde olabilmektedir. Opsiyonlu olarak hem toplayıcı hem de düze elektrik gerilim verilerek düze ve kolektör arasında elektrik alan oluşturulabilmektedir (Marshall vd., 2008).

Engström ve Hagström (2009), polimerik çözeltiden 500 nm'nin altında boncuksuz ve deliksiz nanolifli kaplamayı yığın halde üretebilen bir elektro lif çekim sistemini SWREA IVF şirketinde geliştirmiştir. Sistemin çalışma prensibi şu şekildedir: sistemde yüksek hızla döndürülen altın kaplanmış alüminyum bir disk düzenin merkezine polimerik çözelti pompalanmakta ve merkezci kuvvetler sayesinde polimerik çözelti disk ucuna gönderilmektedir. Bu sırada santrifüj ve elektrik alan kuvvetinin oluşturduğu bileşke kuvvetin etkisiyle, yüzey geriliminin üstesinden gelinmekte ve çoklu lif çekim jetleri oluşmaktadır. Bu bileşke kuvvet, jetin gerdirilip çekilmesine ve inceltilerek lifler halinde bir alt üzerine biriktirilmektedir (Engström ve Hagström 2009) (Şekil 1.29).



Şekil 1.29 Konik düzeli santrifüj elektro lif çekim düzesi ve sistemi, PA6, dönme hızı 6300 rpm, mesafe 36 cm, ortalama çapı 263,77 nm (Engström ve Hagström 2009)

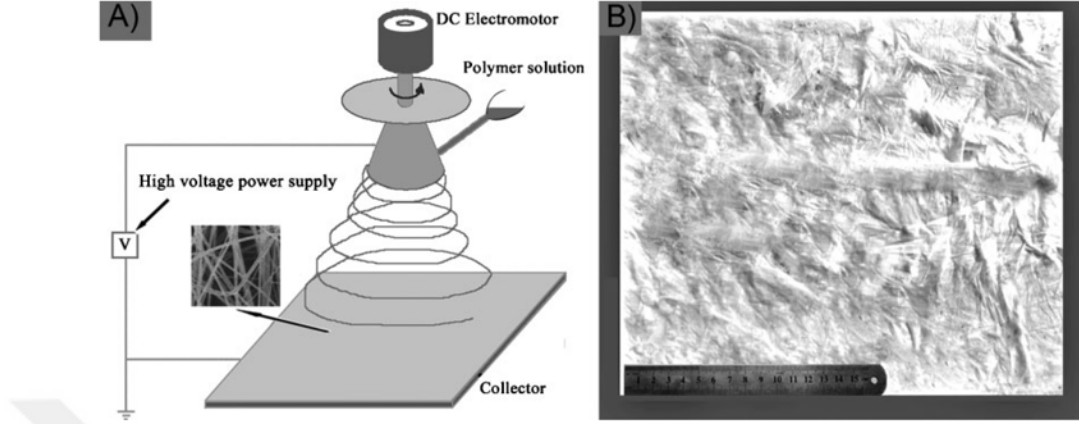
Bu konik düzeli santrifüj elektro lif çekim sistemi ile saatte 30g/m^2 ağırlığında nanolifli yüzeylerin üretilebildiği hesaplanmıştır. Bu sistemde bir saate üretilen nanolifli dokusuz yüzeyin boyutları $40 \times 7500\text{ cm}^2$ olarak bulunmuştur (Engström ve Hagström 2009).



Şekil 1.30 Çözeltiden santrifüj elektro lif çekim sistemi(Huang 2009)

Huang (2009), yüksek hızda dönen bir lif çekim diskini kullanarak yığın halde nanolifler çeken bir santrifüj elektro lif çekim sistemi geliştirmiştir. Düz bir yüzeye ve bir saçılma kenarına sahip döndürme diski, yüksek hızlı bir motora bağlı olan bir tahrik şaftı üzerine monte edilmiştir (Şekil 1.30). Polimerik çözelti döndürme şaftının içerisinden veya karşısında bulunan besleme borusundan geçerek, diskin merkezine gönderilmektedir. Santrifüj kuvvetinin etkisi ile polimerik çözelti diskin uç noktalarına doğru polimerik bir film oluşturacak şekilde diskin yüzeyini kaplamaktadır. Diskin uç kısımla toplayıcı arasında oluşturulan elektrik alan ve merkezkaç kuvveti ile nanolifler kolektöre biriktirilmektedir. Diskin uç kısmı yuvarlak, keskin tırtıklı veya bölünmüş

sırtlardan oluşabilmektedir. Düzenin merkezine polimerin depolanabilmesi için iç bükey bir rezervuar da eklenebilmektedir (Huang 2009).

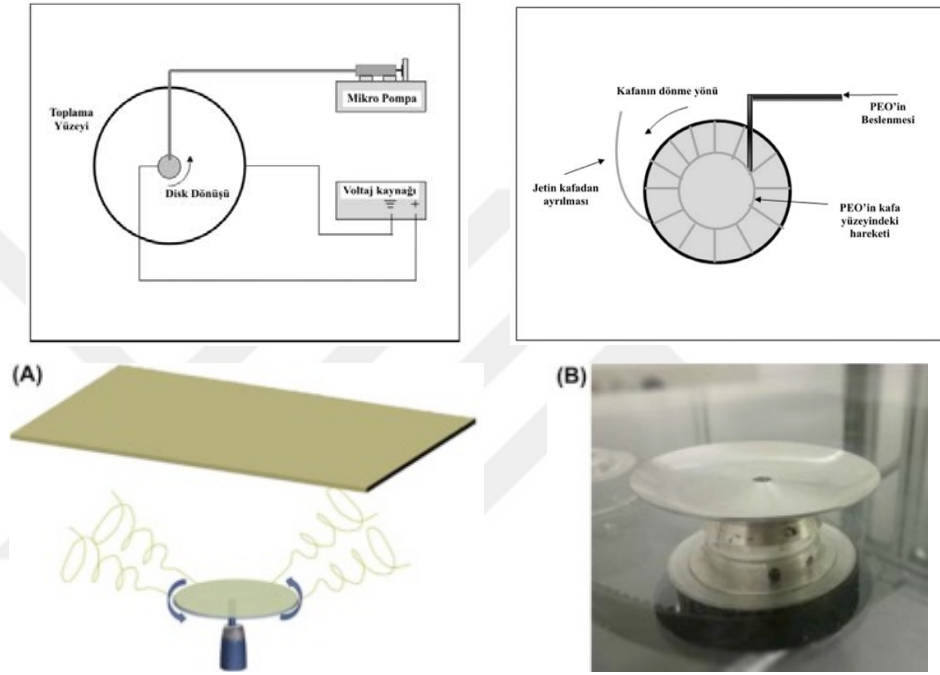


Şekil 1.31 Aşağı yönlü konik düzeli santrifüj elektro lif çekim sistemi (Lu vd., 2010)

Lu vd. (2010), çalışmasında yüksek verimli nanolifli yüzeyler üretebilmek için, yüksek hızda hareket eden konik düzeli bir elektro lif çekim sistemi tasarlamıştır. Sistem dört ana elemandan oluşmaktadır. Bunlar; yüksek voltajlı güç kaynağı, bir metal koni, DC motor ve bir toplayıcıdır (Şekil 1.31). Konik düzenin geniş ağzı aşağıya bakacak şekilde konumlandırılmış ve düzenin dış çeperinden polimerik çözeltiyi belirli bir akış oranında akıtmıştır. Merkezkaç ve yer çekimi etkisi ile düzenin ağız kısmına kadar gelen polimerik çözeltiyi elektrik alan ve merkezkaç kuvvetinin etkisiyle nanolifli dokusuz yüzeyler alüminyum toplayıcıda biriktirebilmektedir. Düşük voltajlarda dahi yüksek üretim kapasitesine sahip bir konik düze geliştirmiştir. Ayrıca, Yüksek hizalanmış lifler elde etmek için paralel alüminyum toplayıcılar arasında çekim yapılmıştır (Lu vd., 2010).

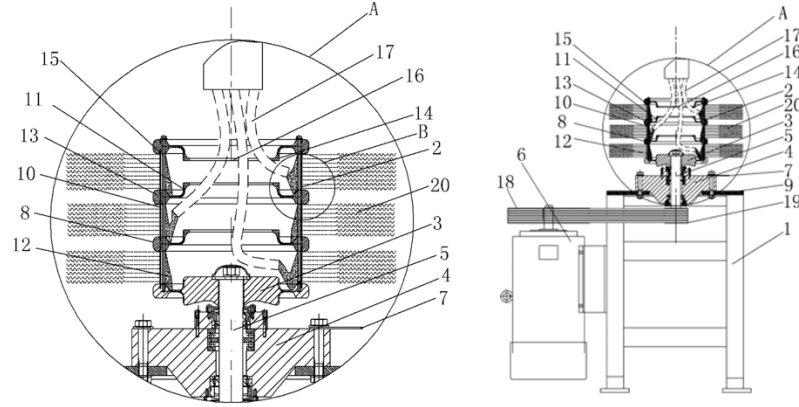
Bakırdan yapılmış konik düzenin alt çapı, üst çapı, yüksekliği ve kalınlığı sırasıyla 30 mm, 7 mm, 40 mm ve 2 mm'dir. Dönen düzeye yüksek elektrik gerilimini aktarabilmek için bakır fırça teller koniye sürtülmüştür (Lu vd., 2010). Dış çapı 30 mm olan düzeye 20 cm mesafeden lif çekimi yapıldığında 30 x 30 cm² ve 30 x 60 cm² alanında kolektör üzerinde lif biriktirme işlemi yapılabilmıştır (Lu vd., 2010).

Peterson (2010) tezinde, merkezkaç kuvvetlerini kullanan bir hibrit elektro lif çekim prosesini geliştirmiştir. Yöntem, çok sayıda elektro lif çekim jeti üretmek için dönen bir diskten gelen merkezkaç kuvvetini elektrostatik kuvvetle birleştirmektedir. Döner disk, geleneksel elektro lif çekim kurulumlarında kullanılan standart şırınga veya pipet ucunun yerini alarak, sisteme daha fazla polimer çözeltisi beslemesine izin vermektedir (Şekil 1.32) (Peterson 2010).



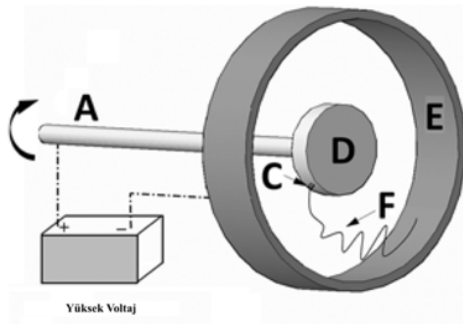
Şekil 1.32 Konik düzeli santrifüj elektro lif çekim sistemi, disk çapı 15 cm, %10 PEO, çözeltisi besleme oranı 8 ml/saat, dönme hızı 2000 rpm, mesafe 30 cm, voltaj 25 kV, ortalama lif çapı 200 nm (Babar vd., 2018; Peterson, 2010)

Shijiang vd. (2010), çoklu jet oluşturabilen santrifüj elektro lif çekim sistemi geliştirmiştir. Sistem döner bir şaft üzerine yerleştirilmiş bir lif çekim haznesinden oluşmaktadır (Şekil 1.33). Çözelti bir pompa ile hazne içerisine beslenmektedir. Üzerinde delikleri bulunan iletken hazne, yüksek santrifüj kuvvetinin etkisiyle çözeltiyi deliklerden dışarı çıkarmaktadır. Burada oluşan damlacıklara elektriksel gerilim uygulandığında çoklu jet oluşumu meydana gelmektedir (Shijiang vd., 2010).



Şekil 1.33 Santrifüj elektro lif çekim sistemi(Shijiang vd., 2010)

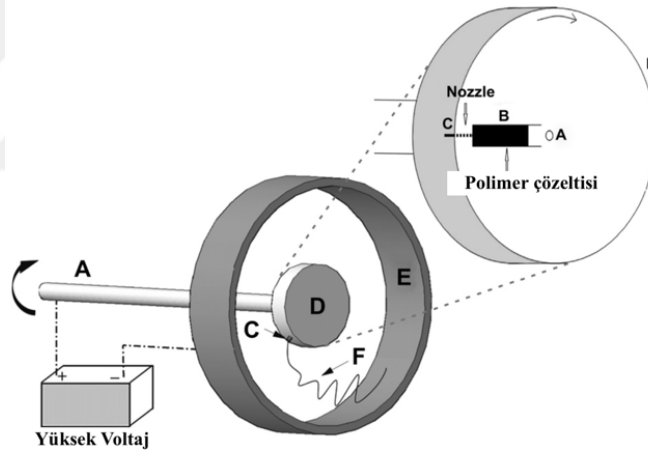
Dabirian vd. (2010 ve 2013), çalışmasında tasarladığı yeni bir santrifüj elektro lif çekim başlığı ile lif çekimi gerçekleştirmiştir. Başlığın üzerinde 0,3 mm çapında iğneler bulunmaktadır. Başlığın arka bölümüne iç çapı 4,6 mm olan çözelti depolama rezervuarı eklenmiştir. Yüksek santrifüj kuvvetinin etkisiyle rezervuardan iğne dışına çıkarılan polimerik çözelti elektrik alan varlığında başlık etrafını saran kolektörün üzerine lifli tabaka halinde toplanmaktadır (Dabirian vd., 2010) (Şekil 1.34). Çalışmada, %12-16 arasındaki konsantrasyonunda PAN/DMF polimerik çözeltisi 0-9540 rpm arasında hız uygulanmış ve 10 kV'den 22 kV'ye kadar bir yüksek gerilimle nanolif çekim denemeleri yapılmıştır. Çapları 200-600 nm arasında olan nanolifler çekilebilmiştir (Dabirian vd., 2010).



Şekil 1.34 Elektro santrifüj lif çekim sistemi(Dabirian vd., 2010, Dabirian vd., 2013)

Dabirian vd. (2011) ve Dabirian vd. (2013), daha önce geliştirdiği hem santrifüj lif çekimi hem de santrifüj elektro lif çekimi yapabilen sistemini geliştirmiştir. Sistem, yatay şekilde konumlandırılmış döner (6630 rpm) bir lif çekim başlığından, çember

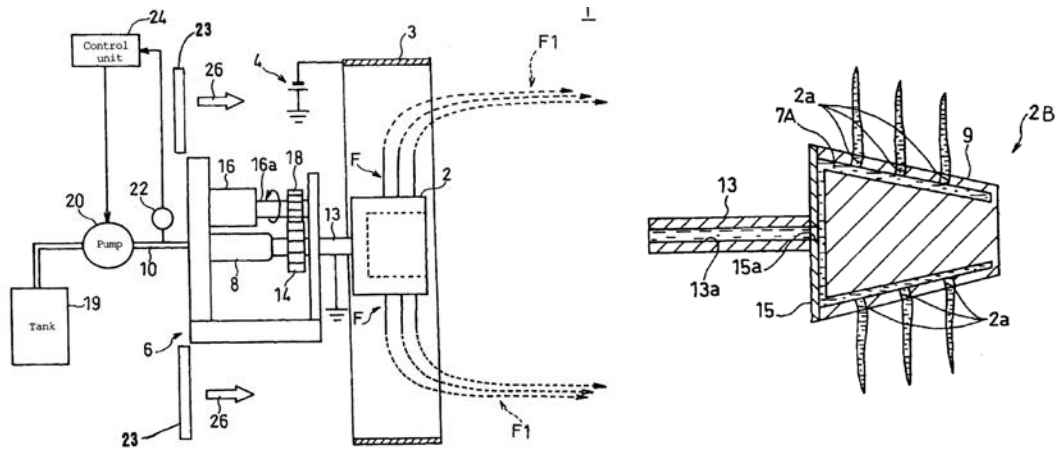
şeklinde merkezden 13,3 cm uzaklığa konumlandırılan bir lif toplama biriminden (çapı 26,6 cm yüksekliği 10 cm) ve gerilim ünitesinden oluşmaktadır (Şekil 1.35). Lif çekim kafasında bulunan polimerik çözelti depolama biriminden (B), 18 mm uzunluğunda ve 160 µm iç çapa sahip iğne ucuna güçlü bir santrifüj kuvveti ile gönderilmektedir. Bu sistemde pozitif gerilim döner başlığa, negatif gerilim ise toplayıcıya bağlanmıştır. Lif çekim esnasında iğneden dolayı başlık etrafında oluşan hava akımı, iğne ucundan çıkan polimerin kısa sürede katılaşıp iğneyi tıkamasına neden olmuştur. Bu problemi önlemek için, iğne ucu 2 mm kalacak şekilde bir başlık (merkezden iğne ucuna mesafe 5,3 cm) kullanılmıştır. Böylelikle başlık etrafından bir hava akımının sebep olduğu konvektif ısı ve kütle transferi ve çözücünün erken buharlaşma problemi en aza indirilmiştir (Dabirian vd., 2010 ve 2013). Örnek çalışmasında lif üretim kapasitesi, ağırlıkça %13 konsantrasyonda ve 10kV voltajda geleneksel elektro lif çekimi yaklaşımından 12 kat daha fazla olduğu hesaplanmıştır (Dabirian vd., 2011).



Şekil 1.35 Santrifüj elektro lif çekim sistemi, %16 (PAN/DMF), 6360 rpm dönme hızı, voltaj 15 kV, ortalama lif çapı: 440 nm (Dabirian vd., 2011)

Liao vd. (2011a, 2011b, 2011c), santrifüj elektro lif çekim sistemiyle, nanolif çekiminin atmosfer koşullarından etkilenmesini engellemek için sıcaklığı 25°C ve bağıl nemi %68'e sabitlemiştir. BPAAPC polimerinden nanolif çekilebilmesi için akış hızı 0,25 ml/saat akış hızı, 20 cm lif çekim mesafesi, 25 kV gerilim, 1800 rpm dönme hızı parametre olarak kullanılmıştır. Çözücü artıklarının nanolifler üzerinden uzaklaştırılabilmesi için 25°C'de vakum işlemi yapılmıştır.

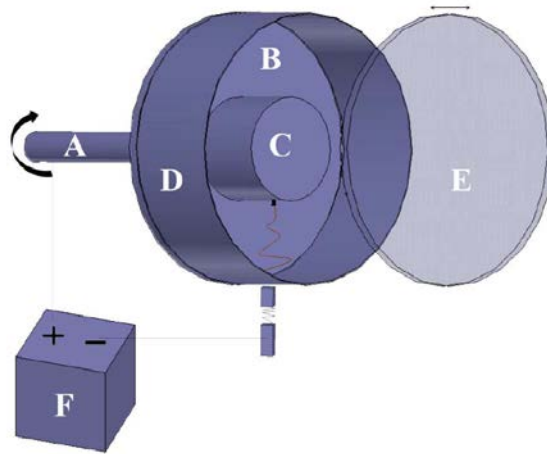
Kurokawa vd. (2011), yığın halde nanolif üretebilmek daha önceki sistemlerin problemini gideren santrifüj elektro lif çekim sisteminin patentini almıştır. İçi boş silindirik veya konik bir lif çekim başlığına eşit aralıklarla açılmış delikler bulunmaktadır. Döner başlığın içerisindeki kanal, pompalanan polimerik çözeltinin iğnelere iletilmesini sağlamaktadır. Ayrıca, uzun bir levhanın her iki ucunun uzunlamasına birleştirilmesiyle üretilen ve yüksek gerilimin bağlandığı halka şeklindeki bir elektrot, topraklanmış başlıkla eş eksenli olacak şekilde yerleştirilmiştir (Şekil 1.36). Bir elektrikli motorunun, lif çekim başlığına bağlı döner şaftı dişli mekanizmasıyla tahrik vermesi ile dönme hareketi sağlanmıştır. Pompalanan polimerik çözelti döner şaftın içerisinde bulunan besleme tüpünden geçerek başlıktaki deliklere gönderilmektedir. Santrifüj ve elektrik alan kuvvetinin etkisiyle delikler üzerinde oluşan damlacıklardan polimer jeli oluşmaktadır. Topraklanan başlıktan negatif gerilimli halka plakaya doğru çekilen lifler lif çekim başlığının altından üflenen hava akımı sayesinde lifler plakaya ulaşmadan lif eksenine dik doğrultuda saptırılmaktadır (Şekil 1.36). Bu sayede lifler toplayıcı üzerine ulaşana kadar bir miktar daha germe işlemine maruz bırakılmakta, lifler üzerindeki çözücü uzaklaştırılmakta ve üniform hizalanmış lifler çekilebilmektedir. Kolektöre pozitif gerilim uygulanarak liflerin dik açıyla yönlendirilmesi kolaylaştırılmıştır. Devir sayısı yükseldikçe viskozitenin düştüğü görülmüştür (Kurokawa vd., 2011).



Şekil 1.36 Nanolif üretimi için santrifüj elektro lif çekim sistemi tasarımı, başlık çapı 60 mm, 108 delikli, mesafe 400 mm, %10 PVA, voltaj 60 kV, dönme hızı 3999-5000 rpm, altlık kumaş hızı 5 mm/dak (Kurokawa vd., 2011)

Valipouri vd. (2013), santrifüj elektro lif çekim sisteminde düze etrafında oluşan hava akımının nanolif özelliklerini incelemek için hava sızdırmaz bir sistem geliştirmiştir. Sistem bir döner şafttan, izolasyon plakasından, polimer depolama haznesinden, silindirik metal toplayıcıdan, yüksek voltaj güç ünitesinden ve bir şeffaf kapaktan oluşmaktadır (Şekil 1.37). Polimer depolama haznesinin içerisine ucunda iğne olan şırınga konumlandırılmıştır. İğne ile toplayıcı arasındaki mesafe 8 cm olarak sabitlenmiştir. İzolasyon plakası ile şaft ve hazne birbirinden ayrılmıştır. Başlığın dönerken hava akımı oluşturmasını engellemek için silindir toplayıcının üzerine şeffaf bir kapak yerleştirilmiştir.

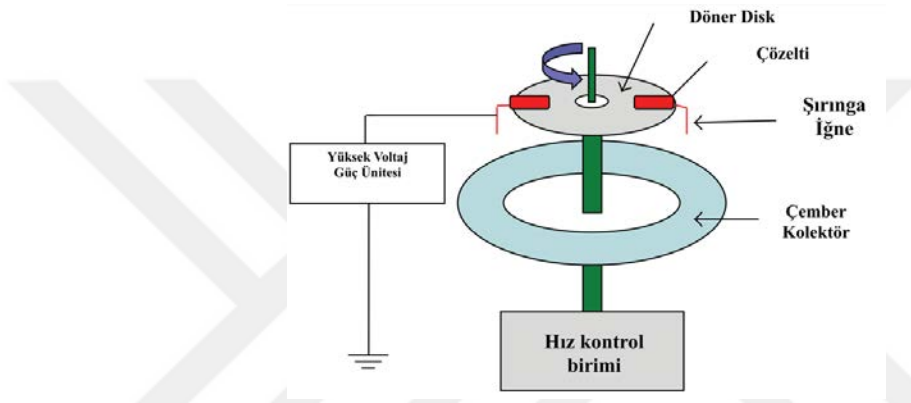
Merkezkaç kuvveti nedeniyle, yüzey gerilimi düşürülen polimer çözeltisi, iğne ucundan radyal olarak dışarı doğru taşınmaktadır. Dönme hızının daha da artmasıyla, merkezkaç kuvvetinin yüzey gerilimi aşılmakta ve sıvı jetinin iğne ucundan püskürtülmektedir. Bu esnada eş zamanlı olarak uygulanan gerilim jeti toplayıcıya doğru yönlendirerek çözücünün buharlaşıp lifin katılarak toplanmasını sağlamaktadır. Şeffaf kapak, lif çekimi sırasında oluşan hava akımının neden olduğu çözücünün erken buharlaşması sorunu ortadan kaldırması için konulmuştur (Valipouri, Ravandi, ve Pishevar 2013; Valipouri, Hosseini, ve Pishevar, 2014).



Şekil 1.37 Sızdırmaz kapaklı santrifüj elektro lif çekim sistemi tasarımı(Valipouri vd., 2013)

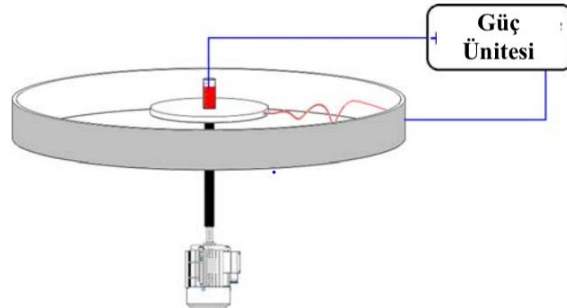
Liu vd. (2013), konvansiyonel tek iğneli elektro lif çekim sistemi ile santrifüj lif çekim sistemi birleştirerek bir santrifüj elektro lif çekim sistemi geliştirmiştir. Yatay olarak konumlandırılmış adına “çekim disk” denilen bir lif çekim başlığında sağa

doğru açılı, merkezden 16 cm uzağa yerleştirilmiş bir iğne ve buna bağlı şırınga bulunmaktadır (Şekil 1.38). Bu disk, dönme hızı kontrollü bir motor ile döndürülmektedir. Lif çekim diski altına halka şeklinde lif toplama halkası (dış çap: 44 cm iç çap: 20 cm) yerleştirilmiş ve başlık ile halka arasında oluşturulan bileşke kuvvetle (elektrostatik ve santrifüj) nanolifler çekilmiştir. Lif çekimi sırasında jet öncelikle düz bir yolda ilerlemeye başlamakta ve eğilme kararsızlığı sonucu kolektöre doğru hareket etmektedir. Jette oluşan itici kuvvetler, lifin kolektöre ulaşınca kadar gerilip incelmesini sağlamaktadır (Liu vd., 2013).



Şekil 1.38 Hizalanmış ultra ince lifler çekebilen santrifüj elektro lif çekime sistemi(Liu vd., 2013).

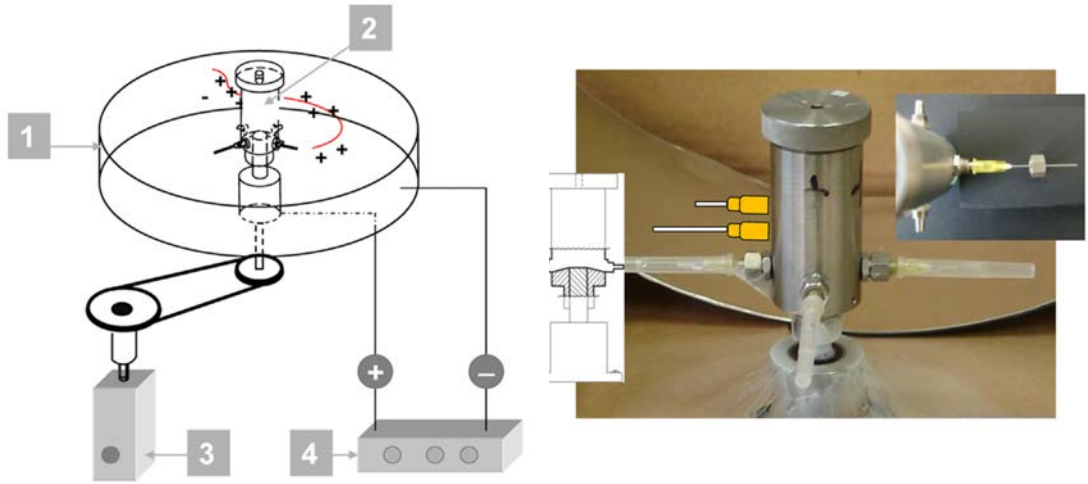
Khamforoush vd. (2014), Dabirian'ın geliştirdiği santrifüj elektro lif çekim sistemi (ECS) Dabirian vd., (2011) modifiye ederek sistemi geliştirmiştir. Önceki çalışmada dikey konumlandırılmış sistem, yüksek düzenlilikte nanolifler çekmek için yatay olarak konumlandırılmıştır.



Şekil 1.39 Santrifüj elektro çekim sistemi tasarımı, voltaj 8-22 kV arası dönme hızı 1200 ve 2000 rpm. PAN %17, mesafesi 14 cm (Khamforoush vd., 2014)

Sistem, düz bir döner diskin merkezine yatay olarak monte edilmiş özel yapım silindirik bir kabı ihtiva etmektedir. Bu kabın ucuna düz uçlu paslanmaz iğneler, lif çekim ucu olarak yerleştirilmiştir. Kap ve döner disk, içi boş silindirik bir kolektörün merkezinde yatay olarak konumlandırılmış ve dönme devri bir motor ile ayarlanmıştır (Şekil 1.39). İğne ucu 0,5 mm çapa ve 15 mm uzunluğa sahiptir. İçi boş halka toplayıcının yüksekliği 8 cm olarak belirlenmiştir. Santrifüj ve elektrik alan kuvvetleri ile nanolifler kolektörde toplanmıştır. İğne ucundaki polimerin, hava akış hızından dolayı hızlıca kurumasını engellemek amacıyla iğne ucu 2 mm dışarda kalacak şekilde silindirik kapakla kapatılmıştır. Hizalanmış nanolifler oluşturmak için 5 cm çapında döner bir tambur kolektör olarak kullanılmıştır. Düzeği beslemek için, döner tamburun önüne silindir eksenini boyunca karşılıklı hareket eden, hareketli bir şırınga pompası yerleştirilmiştir (Khamforoush vd., 2014). Araştırmacı santrifüj elektro lif çekim sistemi ve döner kolektör yöntemlerinin nanolif üretim özelliklerinin karşılaştırmıştır. Nanoliflerin düzenlik derecesine doğrudan etkisi olan parametrelerin voltaj, polimer konsantrasyonu, mesafe, dönme hızı ve akış hızı olduğuna karar vermiştir.

Kancheva vd. (2014), içerisinde polimer rezervuarı bulunan bir lif çekim başlığına dört iğne yerleştirmiş ve bunu kayış kasnak sistemine bağlı bir motorla döndürmüştür. Yüksek voltajın pozitif ucu lif çekim başlığının altındaki metal konsola, negatif ucu ise kolektöre bağlanmıştır (Şekil 1.40). Lif çekimi önce silindirik kolektöre sonra da aralıklı plakalı çember kolektörler üzerine yapmıştır. Kolektör çapı 45 cm olduğunda 2200 cm^2 yüzey alanına sahip dokusuz yüzey elde edilmiştir. Polimerik çözelti içerisinde nano boyutta metal veya oksit partiküller eklenerek nanolifler çekilebilmiştir. Silindir kolektör kullanıldığında yüksek hızda çekilen nanolifler rezervuarın dönme yönünde düzgün sıralı halde olduğu, aralıklı plakalardan oluşan kolektör kullanıldığında düzgün sıralı halde nano şeritlerin oluştuğu görülmüştür (Kancheva vd., 2014).



Şekil 1.40 Kancheva tarafından geliştirilen iğneli santrifüj elektro lif çekim sistemi, %17 PAN:DMF, Dönme hızı 1900 rpm, mesafe 13 ve 17 cm, voltaj 40 kV, ortalama çap 700 ve 500 nm (Kancheva vd., 2014)

Zhang ve Lu (2014), piezo-elektrik malzeme olarak kullanmak üzere, liflerin yüksek derecede hizalanması ve tekdüze lif yapılarını üretebilmek için paralel elektrot ve merkezkaç lif çekimini birleştiren bir santrifüj elektro lif çekim sistemi geliştirmiştir (Şekil 1.41). Polimerik çözelti, ince iletken bir uç vasıtasıyla santrifüj ve elektrik alan kuvveti ile düzlem boyunca, lif halinde çekilmektedir. Lifler bir halka etrafında belirli aralıklarla konumlandırılmış levhalar üzerinde yüksek hizalanmış şekilde biriktirilmektedir. Lif çekim başlığı, üzerindeki motor ile düşey eksen etrafında döndürülebilmektedir. Topraklanmış kolektör, başlıkla aynı yönde veya farklı yönde dönebilmektedir (Zhang ve Lu, 2014). kullanılan lif çekim parametreleri ve lif özellikleri Tablo 1.6’de verilmiştir.

Tablo 1.6 Zhang sisteminde kullanılan lif çekim parametreleri (Zhang ve Lu, 2014)

Polimer	İğne çapı	Kons. (%)	Speed (RPM)	Voltaj (kV)	Mesafe (cm)	Çap (nm)	Boncuk oluşumu
PVDF: DMF/ASETON	25G	20	0	12	10,16	345	Var
PVDF: DMF/ASETON	25G	20	100	12	10,16	~200	Yok
PVDF: DMF/ASETON	25G	20	200	12	10,16	~200	Var
PVDF: DMF/ASETON	25G	20	300	12	10,16	224	Sadece boncuk

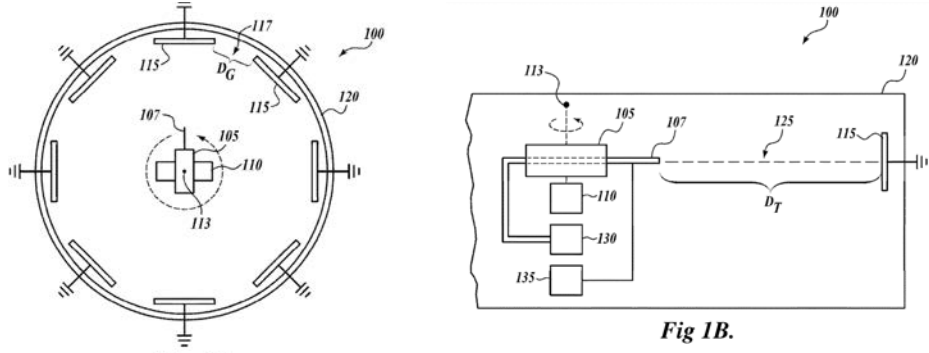
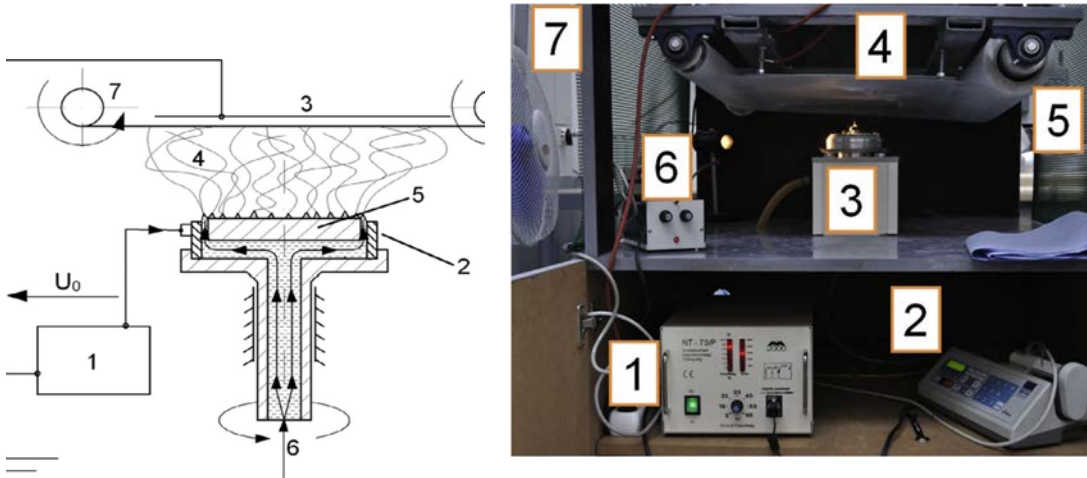


Fig. 1A.

Fig. 1B.

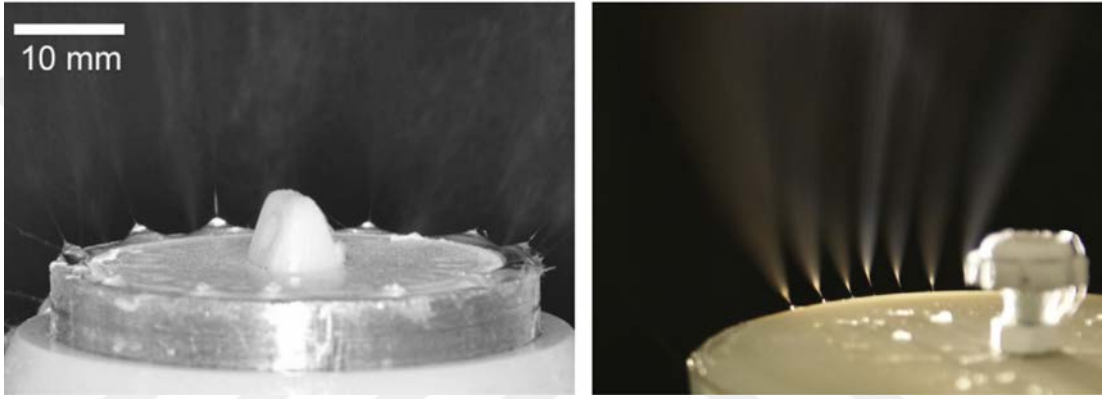
Şekil 1.41 Zhang tarafından geliştirilen iğneli santrifüj elektro lif çekim sistemi (Zhang ve Lu, 2014)

Molnar ve Nagy (2016), adına “corona” denilen yeni bir santrifüj elektro lif çekim başlığı ve sistemi geliştirip patentini almıştır. Sistem, polimerik çözeltiyi boyuna yuvarlak olukları olan silindir başlığın içerisinden geçirip korona başlığındaki keskin uçlu metal bileziğe göndermektedir. Elektrik gerilimi ile keskin uçlarda elektriksel yük yoğunlaşmakta ve keskin uçlarda çoklu Taylor konileri oluşmaktadır. Çözeltinin oluklardan taşmasını önlemek, yuvarlak oluklarda polimerin homojen bir şekilde dağılmasını sağlamak amacıyla, korona başlığı belirli bir hızda döndürülmüştür. Oluşturulan santrifüj ve elektrik alan kuvvetinin bileşkesi ile nanoliflerin korona uçlarından kolektör önündeki hareketli bir dokusuz yüzey üzerine çekilmesi sağlanmıştır (Şekil 1.42). Deneysel çalışmada, %20’lik PVP/etanol ve %12’lik PAN/DMF çözeltileri kullanılmış ve sonuçlar tek iğneli elektro lif çekim sistemiyle çekilen nanoliflerin özellikleriyle kıyaslanmıştır.



Şekil 1.42 Molnar tarafından geliştirilen santrifüj elektro lif çekim sistemi (Molnar ve Nagy 2016)

Çapı 42 mm ve 110 mm olan iki korona nanolif çekim başlığı kullanılmıştır. Nanolif çekim mesafesi 120 mm ve gerilim 55 kV olarak belirlenmiştir. Alüminyumdan yapılmış korona başlığın dönme hızı 90 rpm olarak ayarlanmıştır. Altlık olarak, polipropilen dokusuz yüzey kullanılmış ve 100 mm/dak. hızda çekim bölgesinden geçirilmiştir. Polimerin besleme oranı düzeden taşmayacak şekilde ayarlanmış ve PVP çözeltisi için 120 ml/saat (korona çapı 42 mm), PAN çözeltisi için 60 ml/saat (korona çapı 110 mm) olarak ayarlanmıştır (Molnar ve Nagy 2016) (Şekil 1.44).

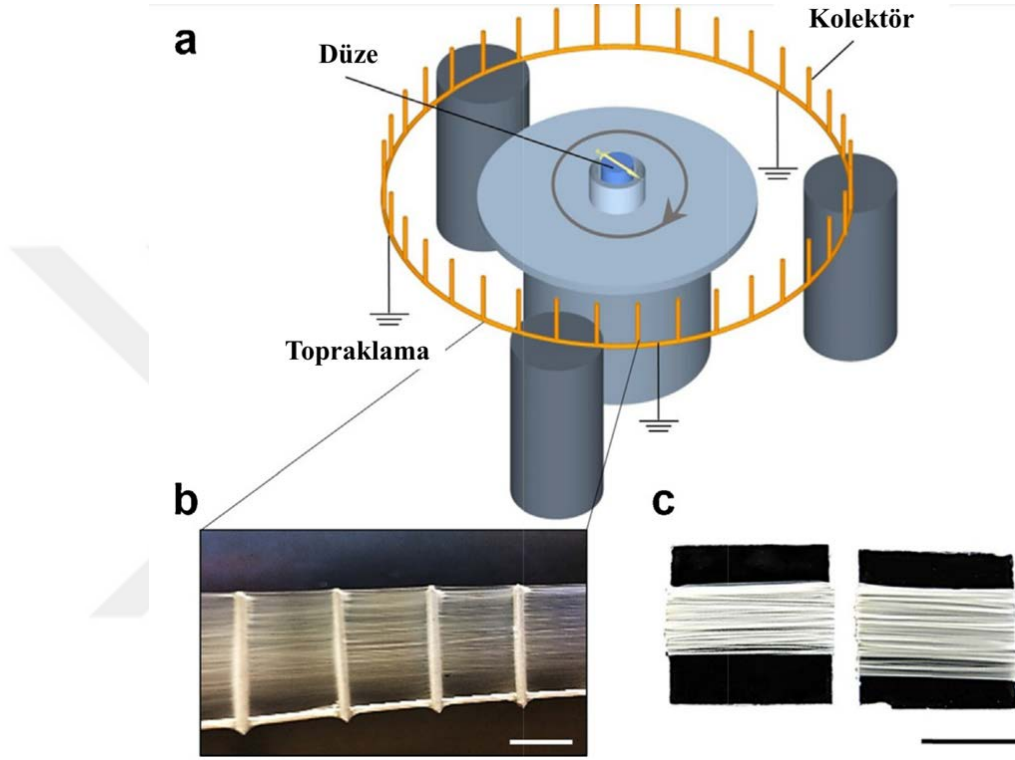


Şekil 1.43 Molnar sisteminde jet ve lif oluşumu (Molnar and Nagy 2015)

Sistemde oluşan elektrik alan dağılımı ANSYS FEA yazılımındaki “*self-development method*” kullanılarak oluşturulmuştur. Oluşturulan modelde en yüksek elektrik alan geriliminin korona uçlarında meydana geldiği görülmüştür. Tek iğneli sistemde elektrik alan kuvveti tüm iğne üzerine dağıldığı görülmüştür. Korona başlığına sahip sistemin elektrik alan yoğunluğunun daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu da daha yüksek alana nanoliflerin depolanmasını sağlamaktadır. Korona başlığı ile PVP çözeltisinin lif çekimi 30 kV gerilimde başlamaktadır. Korona sistemi 55 kV gerilimle 550 nm lifler çekebilirken tek iğneli sistem 25kV gerilimle 530 nm çapında lifler çekebilmiştir. Tek iğneye göre çok daha yüksek kapasitede nanolif üretilebilmiştir (Molnar ve Nagy 2016).

Erickson vd. (2015), yığın halde nanolif üretimi gerçekleştirmek için bir santrifüj elektro lif çekim sistemi geliştirmiştir. Sistem, yüksek hızla döndürülen negatif voltajın bağlandığı iğneli bir lif çekim başlığı, 40,5 cm çapında bir dairesel çoklu

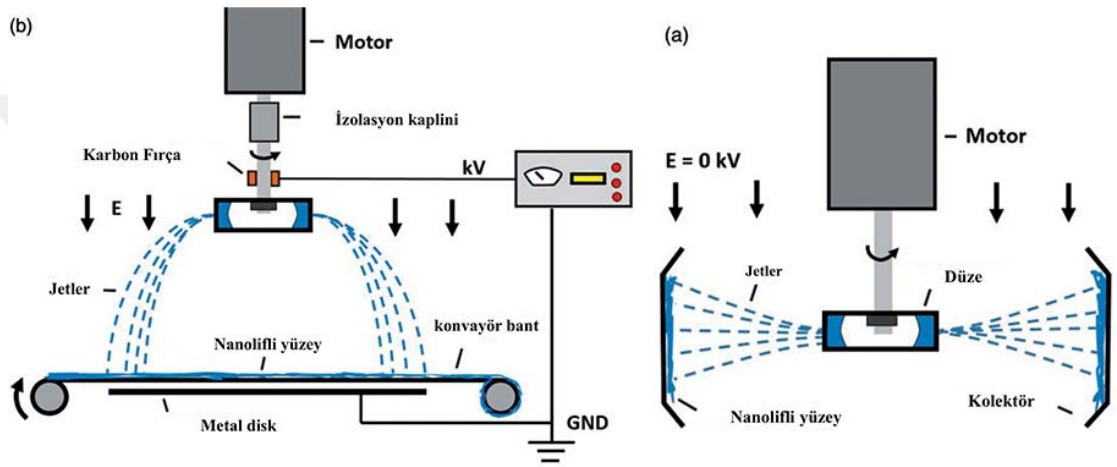
elektrotlu bir toplayıcı ve yüksek voltaj güç ünitesini içermektedir (Şekil 1.44). Lif çekim mesafesi 10,7 cm olarak ayarlanmıştır. Kolektör üzerinde birbirinden 1,27 cm aralıklarla yerleştirilmiş elektrotlardan oluşmaktadır. Oluşturulan santrifüj ve elektrik alan kuvvetinin bileşkesi ile kolektöre liflerin düzenli olarak toplanması sağlanmaktadır (Erickson vd., 2015).



Şekil 1.44 İğneli santrifüj elektro lif çekim sistemi (Erickson vd., 2015)

Chen vd. (2017), elektrik alan yardımıyla toplu halde lif çekimi yapabilen santrifüj elektro lif çekim sistemi geliştirmiştir. Sistem, içerisinde polimerik çözelti rezervuarı bulunan pozitif yüklü dönen bir eliptik başlıktan, yüksek gerilim ünitesinden, hareketli lif toplama mekanizmasından oluşmaktadır. Lif çekim başlığı üzerinde iki adet 27G 20 mm uzunluğundan iğne yerleştirilmiştir. Dönen şafta ve buradan da metal başlığa yüksek voltajı iletebilmek için karbon fırça kullanılmıştır. Motoru gerilimden izole etmek için de yalıtkan bir kaplin kullanılmıştır. Konveyör bandın altına 16 cm çapında disk kolektör yerleştirilmiş ve lif çekim mesafesi 12 cm olarak ayarlanmıştır (Chen vd., 2017).

Polimerik çözelti merkezkaç kuvvetinin etkisiyle merkezden dışa doğru saçılarak düze üzerinde bulunan iki iğnenin deliğinden çıkarak damlacık oluşturmaktadır. Merkezkaç, elektrik alan ve yer çekimi kuvvetlerinin bileşkesi bu damlacığı deforme ederek yüzey geriliminin üstesinden gelir ve kolektöre doğru yönelen jetler oluşturmaktadır (Şekil 1.45a). Lif çekim alanı içerisinde gerilip inceliyor kuruyan lifler, konveyör band üzerine düzenli bir şekilde birikerek dokusuz yüzey yapısını oluşturmaktadır (Şekil 1.45b) (Chen vd., 2017).

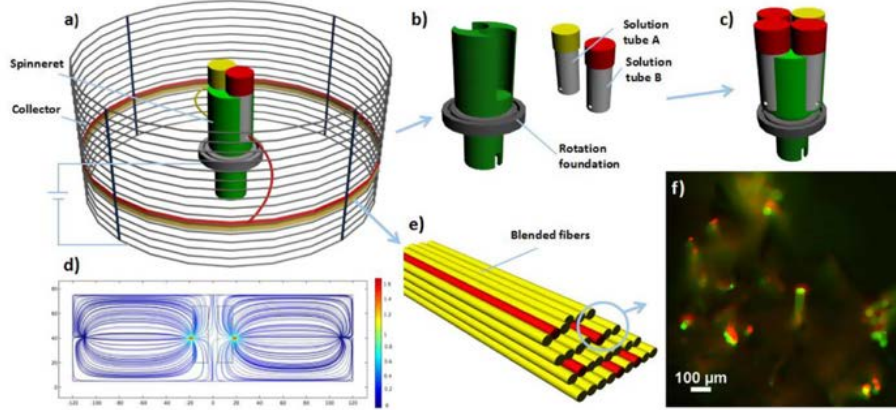


Şekil 1.45 İğneli santrifüj elektro lif çekim sistemi, daireysel kolektör ve hareketli altlık üzerine lif çekimi, %21 PVP:su, dönme hızı 3000 rpm, voltaj 8 kV, mesafe 12 cm, ortalama çap 600 nm (Chen vd., 2017)

Elektrik alan kullanılmadığında ve toplayıcı halka şeklinde düze etrafına yerleştirildiğinde liflerin daireysel bir şekilde halka üzerine toplandığı görülmüştür. Düzeyle kolektör arasında elektrik alan oluşturulduğunda, liflerin kolektör üzerindeki konveyör banda toplandığı görülmüştür. Santrifüj elektro lif çekim yönteminde santrifüj lif çekimine göre neredeyse yok derecesinde boncuk oluşumu gözlemlenmiştir. Ayrıca santrifüj elektro lif çekim sistemiyle 600 nm çapında lifler elde edilirken, santrifüj sisteminde 1300 nm çapında lifler elde edilmiştir (Chen vd., 2017).

Wang vd. (2017), hücreler için hücre matrisi olarak kullanılmak üzere yüksek derecede hizalanmış nanolifli yüzeylerin elde etmek için santrifüj elektro lif çekim

sistemi geliştirmiştir. Sistem, iletken bir demir toplayıcıdan, motora bağlı döner bir lif çekim başlığından ve g ünitesinden oluşmaktadır (şekil 1.46).



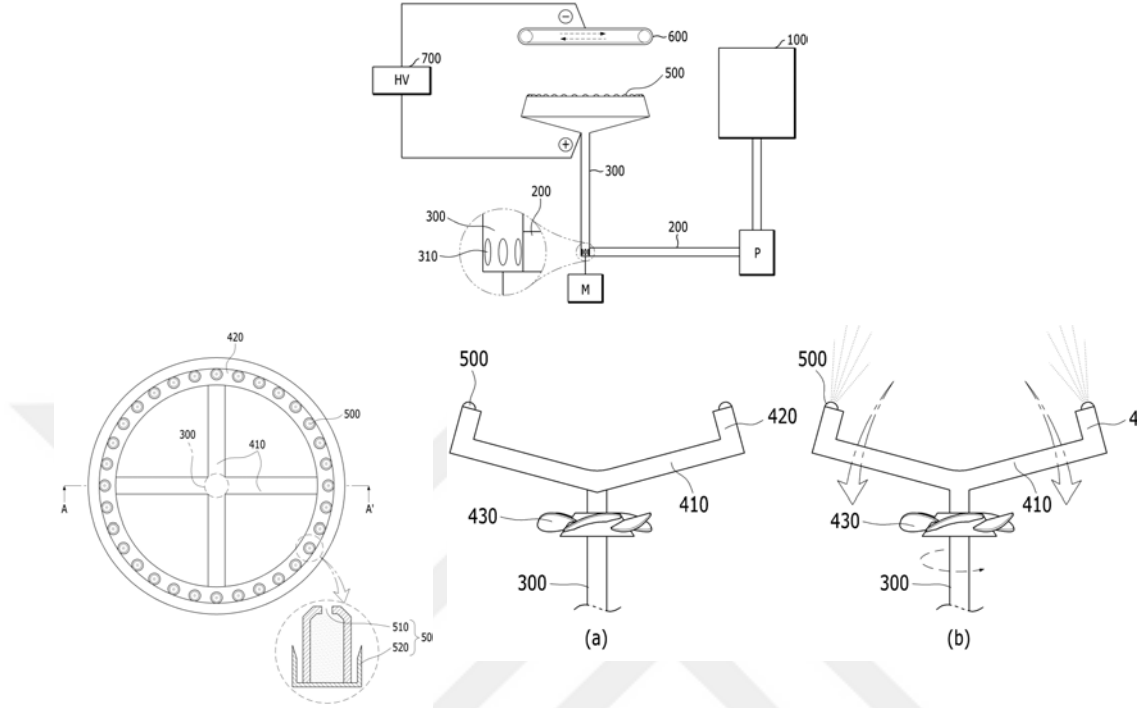
şekil 1.46 Farklı polimerlerle iğneli santrifüj elektro lif çekim sistemi, dairesele kolektöre (Wang vd., 2017)

Düze zerine yerleştirilmiş her biri 2 ml olan iki haznesi bulunmaktadır. Santrifüj kuvvetinin etkisiyle polimerik çözelti bu haznelerin altında bulunulan gözenekli yapılardan geçirilir. Elektrik alan kuvvetinin de etkisiyle jet çekilir ve farklı polimerik çözeltilerden çekilen lifler kompozit bir dokusuz yüzey yapısı oluşturarak toplayıcıda biriktirilir (Wang vd., 2017).

Kim ve Kim (2018), merkezkaç kuvveti kullanarak sürekli olarak ince lifler üretebilen bir merkezkaç elektro lif çekim cihazı geliştirmiştir. Sistem, elektrik motoruna bağlı yüksek hızda döndürülen bir lif çekim başlığı, yüksek voltaj güç nitesi, sonsuz bant şekilde bir kolektör ve polimerik çözeltiyi besleme pompasından oluşmaktadır (şekil 1.47).

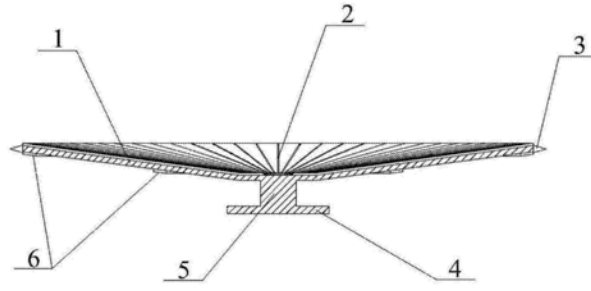
Polimerik zelti, düze altında ortası boş döndürme şaftından lif çekim başlığına gönderilmektedir. Lif ekim başlığı, en az iki borunun belli bir açıyla (yükselme açısı) bir çember boruya bağlanması ile meydana gelmiştir. Bu ember boru üzerindeki enjeksiyon delikleri, polimerik çözeltiden damlacık oluşturarak merkezkaç ve elektrostatik kuvvetlerle lifin gerilip çekilmesini sağlamaktadır. şaft üzerine yerleştirilmiş opsiyonlu bir pervane ile çözücünün lif çekimi sırasında daha hızlı

buharlaşmasını sağladığı ve bu sayede üretim miktarının geliştirilebileceği sonucuna varılmıştır (Kim ve Kim, 2018).



Şekil 1.47 Santrifüj elektro lif çekim sistemi ve lif çekim başlığı tasarımı (Kim ve Kim, 2018)

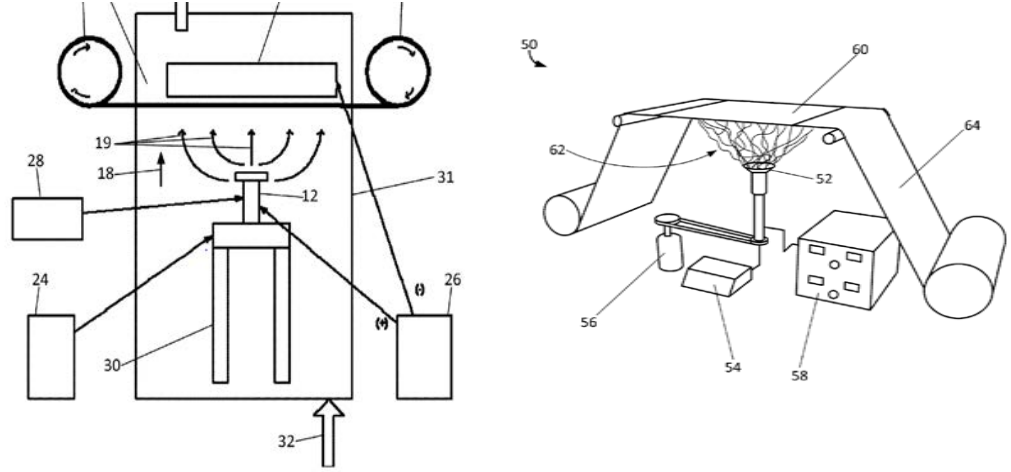
Jiang vd. (2018) elektrostatik lif çekimi yöntemi ile nanolifler çekebilmek için döner konik bir lif çekim düzesi geliştirmiş ve faydalı model olarak tescillenmiştir. Döner düze ile oluşturulan santrifüj kuvveti, beslenen polimerik çözeltiyi konik düze kenarına dağıtmaktadır. Polimerin homojen şekilde dağılmasını sağlamak için konik düzenin içerisine merkezden uca kılavuz olukları(18-72 adet) açılmıştır (Şekil 1.48). Uygulanan voltajı azaltmak için konik düzenin kenarları keskinleştirilmiş ve sivri parçalar eklenmiştir. Döner konik düze ile kolektör arasında oluşturulacak elektrik alan kuvveti ve santrifüj kuvveti ile lif çekimi kolaylaştırılmaktadır (Jiang vd., 2018).



Şekil 1.48 Guojun tarafından geliştirilen santrifüj elektro lif çekim sisteminin konisi (Jiang vd., 2018)

Greenawalt (2018), yığın halde nanolifler üretmek için yeni bir santrifüj elektro lif çekim sistemi geliştirmiştir. Sistem yüksek hızlı, kontrollü dönen konik çana benzeyen lif çekim başlığından, yüksek voltaj güç ünitesinden, hızı ayarlanabilir bir altlık mekanizması ve toplayıcıdan, bir polimer pompasından, şartlandırılmış hava akış biriminden ve basınçlı hava pompasından oluşmaktadır (Şekil 1.49). Akış pompasıyla beslenen çözelti konik düzenin merkezinden beslenmektedir. Yüksek hızda dönen düze, polimeri santrifüj kuvveti ile konik düzenin ucuna doğru göndermektedir. Eş zamanlı olarak, düze ile toplayıcı plaka arasında oluşturulan elektrik alan, düze ucundaki liflerin kolektöre yönelip, çekilip, incelmesini sağlamaktadır.

Bu patentin en özgün yönlerinden birisi yüksek hızda döndürülen düzenin tasarımıdır. Polimerik çözelti konik düzenin keskin en uç kısmına kadar dönme eksenini boyunca bir besleme tüpünün içerisinde farklı eksende yollar izleyerek taşınmaktadır. Düzenin içerisine difüzör parça ve konik çanı alan bir döner eleman bulunmaktadır (Şekil 1.49). Difüzör, konik çanla beraber dönerek, tüpün çıkış deliğini kapatmaktadır. Üzerinde bulunan yarım ay şeklindeki çoklu delikler sayesinde polimer akışı düzenlenmiş ve düze eğimli yüzeyine eşit bir şekilde polimer dağıtılmıştır. Polimerik çözelti bu düze üzerinde santrifüj kuvveti ile sürüklenerek uzamakta ve düzenin uç noktalarına hareket ettirilmektedir.



Şekil 1.49 Yukarı yönlü konik düzeli santrifüj konik düzeli elektro lif çekim sistemi (Greenawalt, 2018)

Bu sistemde lif çekimi için kullanılacak parametrelerin yapay sinir ağıları metodu kullanılarak tespit edilmesi üzerine çalışma yapılmıştır. Santrifüj elektro lif çekim parametreleri bağımsız değişkenler ve çoklu bağımsız değişkenler olarak tanımlanmış ve istenilen en az bir cevap değişkeni bulunmuştur (Greenawalt, 2018).

Değişkenlerin optimize edilmiş yanıt yüzeyine doğru en hızlı şekilde hareket edebileceği gradyanı veya yönü belirlemek için en dik çıkış yöntemi kullanılmıştır. Daha sonra, değişkenlerin optimize edilmiş yanıt yüzeyine doğru en hızlı şekilde hareket edebileceği gradyanı veya yönü belirlemek için ikinci bir en dik yükseliş kullanılmıştır. Daha sonra, yerleştirilmiş işlerlik bölgesi içindeki gerçek yanıt fonksiyonunu doğru bir şekilde yaklaşık olarak tahmin etmek için ikinci dereceden bir model veya daha yüksek dereceden bir polinom modeli üretilmiştir. İlk çalıştırma testi sonuçlarına göre şu parametreler elde edilmiştir (Tablo 1.7).

Tablo 1.7 Greenawalt sisteminde kullanılan lif çekim (Greenawalt, 2018)

Adım	Kons. (%)	Speed (RPM)	Voltaj (kV)	Akış oranı (ml/dak)	Mesafe (cm)	Nem (%)	Temp. (C)	Hava akışı (SCFM)
Min	11	3000	30	12.5	20.3	38	20.55	9
Orta	12	3500	40	15	25.4	40	22.22	10
MAX	13	4000	50	17.5	30.5	42	23.89	11

RSM denemeleri sırasında deneysel veriler toplanmıştır. YSA modelleri ile çok iyi tahminler yapılamamıştır. Araştırmaya dayalı olarak, ilk iki seviyeli kesirli faktöriyel tasarımı geliştirmek ve bir temel oluşturmak için bir başlangıç noktası olarak aşağıdaki

test parametreleri kullanılmıştır (Tablo 1.8). Ortalama olarak liflerin %75'inin çapı 500 nm'den az olduğu tespit edilmiştir (Tablo 1.9).

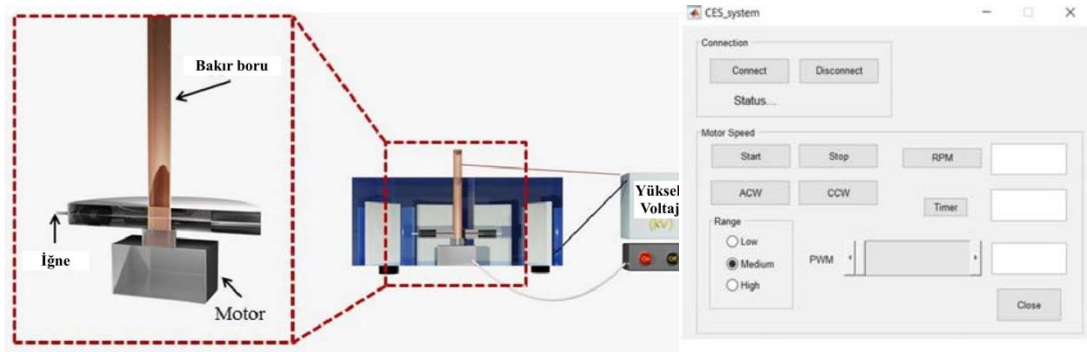
Tablo 1.8 Greenawalt sisteminde kullanılan lif çekim parametreleri (Greenawalt, 2018)

Prog.	Kons. (%)	Hız (RPM)	Voltaj (kV)	Akış oranı (ml/dak)	Mesafe (cm)	Nem (%)	Sıcak. (C)	Hava akışı (SCFM)
P1	13	3000	30	15	30	42	22.22	11
P2	13	3000	30	13	20	42	22.22	11
P3	13	2000	30	13	20	39	22.78	11
P4	13	2000	40	13	20	39	22.78	11
P5	13	2000	40	15	20	38	22.22	11

Tablo 1.9 Greenawalt sisteminde elde edilen lif çap sonuçları (Greenawalt, 2018)

Prog.	etki%	Ortalama lif çapı	Min lif çapı	Max lif çapı	500 nm >
P1	49.47	430.38	149.84	932.62	22.2
P2	31.31	435.07	173.08	997.34	22.8
P3	27.60	468.87	185.90	809.18	24.9
P4	30.44	460.79	154.03	912.01	29.0
P5	29.13	446.05	187.84	997.27	20.6

Norzain and Lin (2019), düzenli yerleşim ve üniform lifleri üretebilmek için basit ve küçük ölçekli bir santrifüj elektro lif çekim sistemi tasarlamıştır. Sistem arduno ile elektronik olarak kontrol edilebilen fırçasız bir motordan, DC yüksek voltaj ünitesinden, dairesel içerisinde şırınga ve iğnesi olan lif çekim başlığından ve bir dairesel bir toplayıcıdan oluşmaktadır (Şekil 1.50).



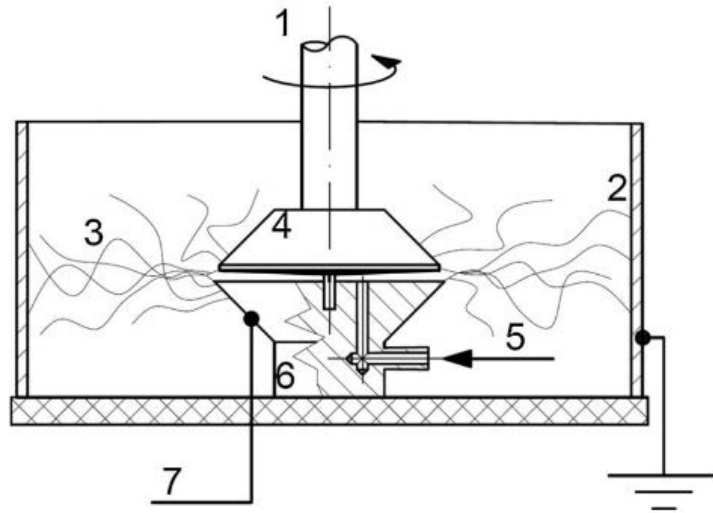
Şekil 1.50 Norzain and Wei tarafından geliştirilen santrifüj konik düzeli elektro lif çekim sistemi (Norzain and Lin 2019)

Dairesel lif çekim başlığının üzerinde bakırdan yapılmış bir çubuk bulunmaktadır. Başlığın ucunda bir veya birden fazla iğne yerleştirilmiştir. Bunlara pozitif gerilim verilirken, dairesel toplayıcıya da negatif elektrot bağlanarak ikisi arasında bir elektrik

alan oluşturulmuştur. Tüm sistem güvenlik sağlamak için PMMA(Polmetilmetakrilat) ile kaplanmıştır. Sistemi çalıştırmak için grafik kullanıcı ara yüzü tasarlanmıştır (Norzain and Lin 2019).

Molnar (2019), dairesel plakalar arası bir yarıktan yığın halde nanolif çekimi yapabilen bir sistem geliştirmiştir. Arasında küçük bir boşluk olan ve üst üste yerleştirilmiş iki alüminyum daireden sadece üst kısımdaki daire bir motor ile döndürülmektedir (Şekil 1.51). Düze arasında dönmeden kaynaklı hız farkı, polimerik çözeltide kayma gerilmesi oluşturarak çözeltinin önce polimer filmi oluşturulmasını sonra da alt silindirin keskin ucundan santrifüj ve elektrik alan kuvvetinin yardımıyla dairesel kolektöre nanoliflerin toplanmasını sağlamaktadır. Düzerler arası yarık istenilen mesafeye ayarlanabilmektedir. Alt silindir 50 mm çapa, konik şekilli üst silindirin 48 mm çapa ve kolektörün 300 mm çapa sahip olduğu belirtilmiştir. Lif çekim mesafesi ise 125 mm olarak sabitlenmiştir (Molnar, 2019).

Lif çekim kapasitesi tek iğneli bir sistemin en az 20 katı kadar olduğu hesaplanmıştır. Düze döndürülmediğinde dahi kalın liflerin üretilebildiği görülmüştür. Hız arttırıldıkça, jetler yarık boyunca daha homojen ve düzenli halde oluşmaktadır (Molnar, 2019).



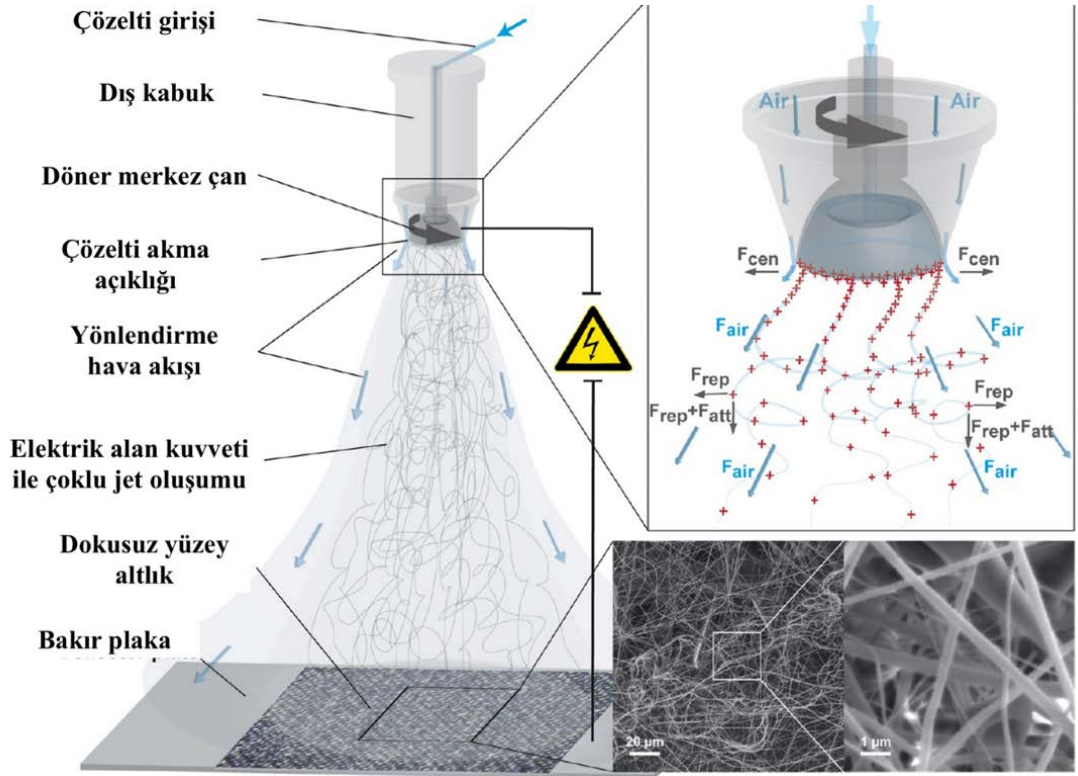
Şekil 1.51 Molnar tarafından geliştirilen santrifüj elektro lif çekim sistemi Molnar (2019)

Müller vd. (2020a), elektro lif çekim ve santrifüj lif çekiminin avantajlarını birleştirmesinin yanında, nanoliflerin üretilebilmesi için bir kılavuz bir hava akımının

da kullanıldığı bir lif çekim sistemi geliştirmiştir. Bu kılavuz hava akımı daha yüksek akış hızı sağlayarak nanoliflerin üretilmesini sağlamaktadır.

Müller vd. (2020a) ve Müller vd. (2022b) yeni bir santrifüj elektro lif çekim sistemi (CES) geliştirmiştir. CES cihazı, içine çekim çözeltisinin enjekte edilebileceği bir konik elektrot olarak dönebilen bir lif çekim çanını içermektedir. Santrifüj lif çekimindekine benzeyen düzeye enjekte edilen çekim çözeltisi, çanın santrifüj kuvveti ile çan kenarına doğru hareket ettirilmesini ve oluşturulan merkezkaç kuvvetinin yüzey gerilimini yenmesini kolaylaştırmaktadır. Düzenin çapı 56 mm'dir. Dönen çan, kenarı boyunca aynı anda çok sayıda jet ve lif oluşumunu sağlayarak lif üretim kapasitesinin artırılması için tasarlanmıştır (Şekil 1.52). Oluşan lifleri odaklamak, uzatmak ve hizalamak için dönme düzlemine dik uygulanan bir elektrik alanı kullanılmıştır. Karşı elektrot olarak kullanılan metal bir plaka, toplayıcı görevi görmektedir. Ayrıca, şekillendirici lifleri ek olarak germek ve kurutmak için çekim çanı boyunca bir sıkıştırılmış hava akımı kullanılmaktadır. Bu üç parametre, belirli proses ve çekim parametrelerinin kontrolüne izin vermekte ve prosesi daha ayarlanabilir hale getirerek, nanoliflerin üretimi için yüksek oranda kontrol edilebilir ve tekrarlanabilir bir yöntem sağlamaktadır (Müller vd., 2022b).

Müller vd. (2020a), PEO:Su ve PLA:Kloroform çözeltileri döner düzenin merkezine beslenmekte ve santrifüj kuvvetiyle düze kenarına gönderilir. Yüksek miktarda elektriksel yük polimerik çözeltinin moleküler yüzeyinde yüksek itme kuvveti oluşturarak yüzey geriliminin kırılmasına ve Taylor konisinin oluşmasına neden olmaktadır. Burada itme kuvvetinin yanında santrifüj kuvveti de yüzey geriliminin aşılmasında etkin rol oynamaktadır. Elektriksel yükler çanın kenarında yoğunlaşmaktadır. Jetten çıkan polimerik lif başlangıcı ivme kazanmakta ve daha fazla gerilmeye maruz kalmaktadır. Eğilme kararsızlığına uğrayan lifler kolektörün zıt yükü nedeniyle, ona doğru yönlenmektedir. Bu esnada kılavuz hava akımı oluşan lifleri dönme ekseninden saptırmakta, liflere fazladan bir gerilim uygulamakta ve çözücünün kurumasını sağlamaktadır (Şekil 1.52) (Müller vd., 2020a).

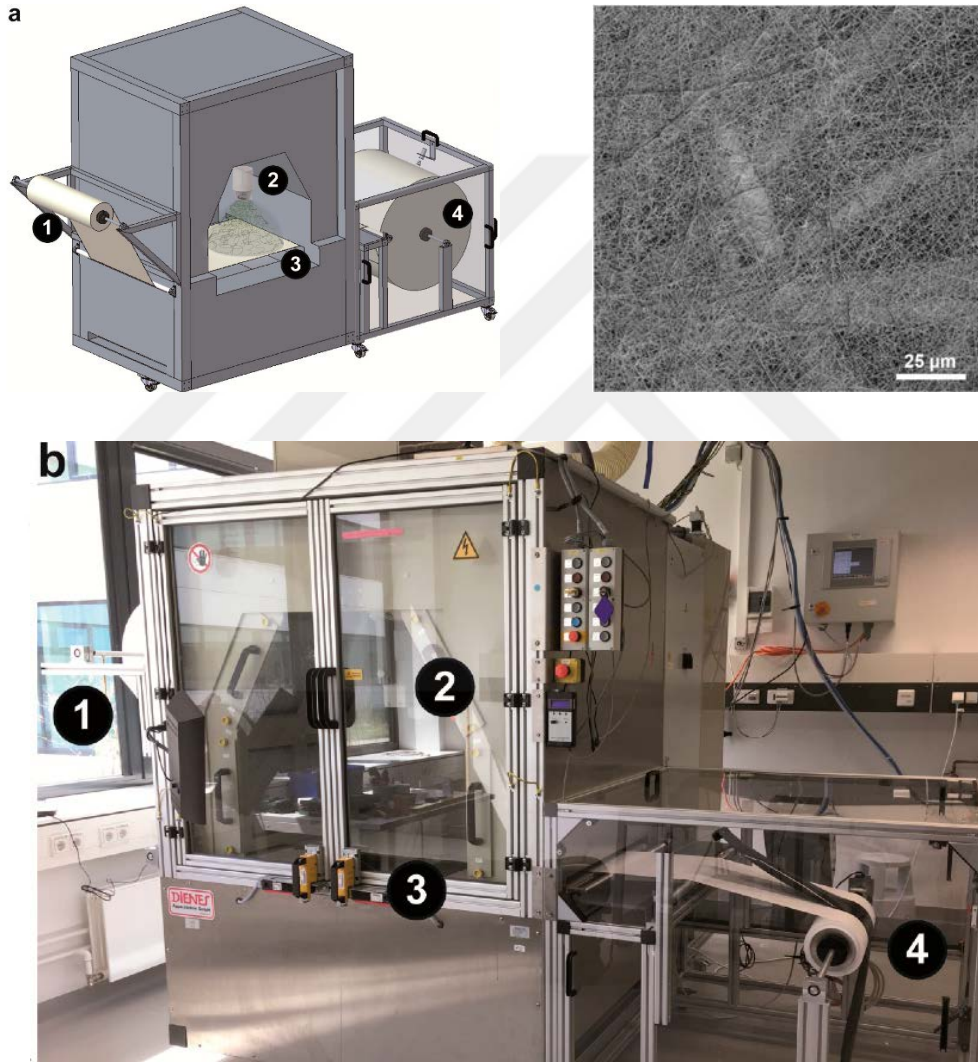


Şekil 1.52 Müller tarafından geliştirilen santrifüj elektro lif çekim sistemi(Müller vd., 2020a)

Aynı konsantrasyondaki polimerik çözeltilerle iğneli ve santrifüj elektro lif çekim sistemlerinin sonuçları kıyaslanmıştır. İğneli elektro lif çekim sistemi ile PEO (Polietilenoksit) ve PLA (Polilaktikasıit) liflerinin ortalama çapı sırasıyla 180 nm ve 525 nm olarak tespit edilmiştir. Santrifüj elektro lif çekim sisteminde oluşan liflerin ortalama çapı 143 nm ve 66 nm olarak hesaplanmıştır (Müller vd., 2020a).

Müller vd. (2020b), örümcek ipeğini HFIP(hekza-floroizopropanol) içerisinde çözerek, geliştirdiği santrifüj elektro lif çekim sistemiyle ağısı dokusuz yüzey kumaşlar üretmiştir. Bir şırınga pompası yardımıyla polimerik çözelti bir boru içerisine taşınarak dönen çanın merkezine pompalanmıştır. Maksimum hız 50k rpm ve dönen çan kenarında 70000G’lik merkezkaç kuvvet uygulanmıştır. Yönlendirici bir hava akımıyla (0-6 bar), dönen çan polimerle kaplanmıştır. Çana 0-90 kV arasında, toplayıcıya da 0-20 kV arasında değişen yüksek verim verilmiştir. Altlık olarak 40x40 cm boyutlarında bir yalıtkan PA dokusuz yüzey kumaş kullanılmıştır. Çekim işlemini güvenceye almak için, içine püskürtme düzesinin ve toplayıcının yerleştirildiği, topraklanmış bir metal muhafaza ile çevrelenen, egzoz emişli, iletken

olmayan büyük bir lif çekim kabini kullanılmıştır (Şekil 1.53). Altlık kumaş rulosunu bir rulodan çekip diğer rulo sarmak için sarma milleri için süspansiyon ve bir çekme motoru kullanılmıştır. Altlık geçişinin hızının sabit bir çekme hızını sağlamak için motor, germe milinin çapını ölçen ve buna göre sarım hızını ayarlayan bir ultrasonik sensör tarafından kontrol edilmiştir. Rulodan rulo üretim sırasında, altlık kolektördeki yükleri azalttığı ve dolayısıyla potansiyelini düşürdüğü için kolektörde yüksek gerilim kullanılmıştır (-20kV) (Şekil 1.53).



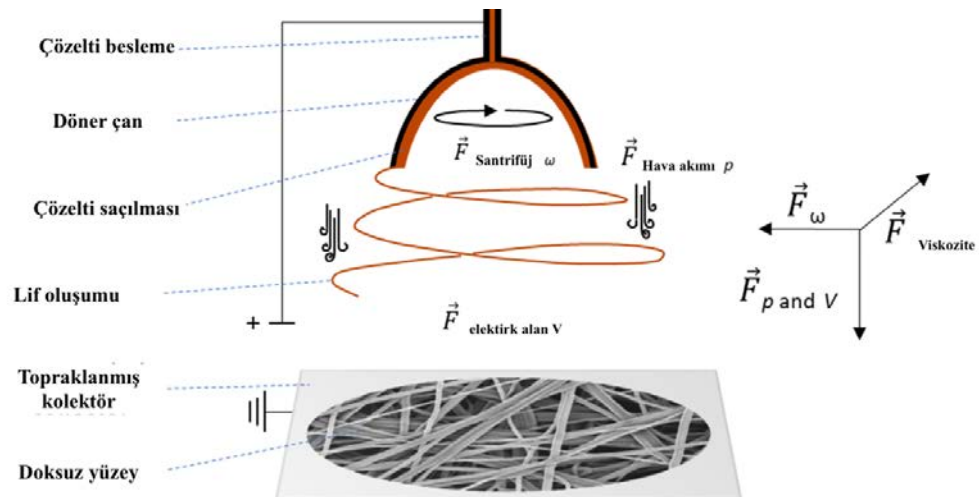
Şekil 1.53 Müller tarafından geliştirilen santrifüj elektro lif çekim sistemi (Müller vd., 2020b)

Hoffmann ve Kuehne (2021) merkezkaç, elektrik alan ve hava akış kuvvetlerinin bileşkesi ile yığın halde nanolif çekimi yapabilen yeni bir sistem tasarlamıştır. Sistemde baş aşağı konumlandırılmış parabolik çan şeklinde dönen bir düzenin iç

yüzeyine, çanın merkezinden PAN (Poliakrilnitril) çözeltisi pompalanmaktadır (Şekil 1.54). Bu sırada, çan dışından belirli bir hızda hava akışı ve çan ile toplayıcı arasında oluşturulan elektrik alan kuvveti de etki etmektedir. Çanın en uç noktasında polimer jet oluşturularak alttaki kolektörde toplanmaktadır. Lif çekim mesafesi 43 cm, polimer besleme oranı 9 ml/dakika, emiş gücü 1000 m²/saat olarak sabit tutulmuştur. Döze dönüş hızı 10-30k rpm olarak belirlenmiştir. Bu yöntemle 50 cm çapında bir lif biriktirme alanı elde edilmektedir (Şekil 1.54) (Hoffmann ve Kuehne, 2021).

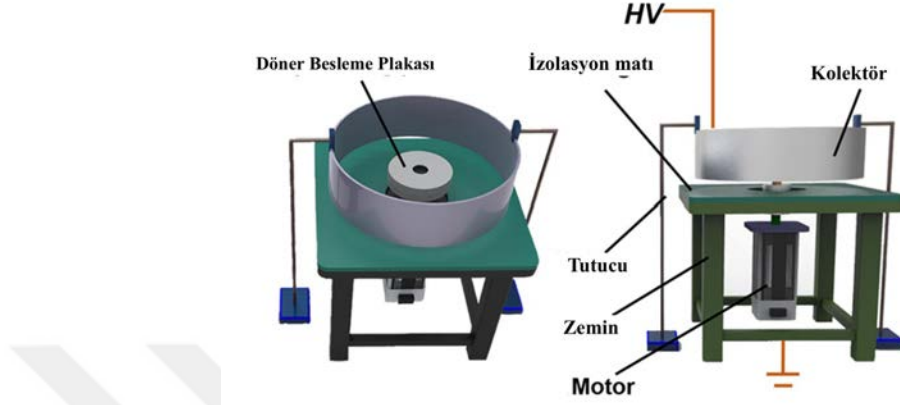
Diğer taraftan polimer viskozitesi lif çapı üzerinde doğrusal bir etkiye sahip olduğunu tespit etmiş, polimer zincirindeki makro molekül etkileşiminin derecesinin lifin çekilebilme sınırını belirlediğini bildirmiştir (Hoffmann ve Kuehne, 2021).

Elektrik alan ve hava emiş kuvveti düşey yönde oluşturulmuş, merkezkaç kuvveti yatay olarak oluşmaktadır. Bileşke vektör kuvvetin çekme derecesi ile polimer incelmekte ve kolektör üzerinde nanolif birikmektedir. Vektörün yönü, toplayıcı üzerinde biriken lifin konumunu etkilemektedir. Yüksek dönme hızı liflerin daha geniş bir alana saçılmasını sağlamaktadır. Yüksek hızda dönen çan, sabit kolektörde lifin toplanmadığı alanların oluşmasına yani lif halkasının oluşmasına neden olmaktadır (Hoffmann ve Kuehne, 2021).



Şekil 1.54 Hoffmann ve Kuehne tarafından geliştirilen santrifüj elektro lif çekim sistemi (Hoffmann ve Kuehne, 2021)

Hava emiş hızının artırılması çekilen lifin doğrudan çan altında birikmesine neden olmaktadır. Bu da liflerin birbirine olan temasın azalarak mekanik özelliklerinin kısıtlanmasına yol açmaktadır. Bu şekilde bir lif çekiminde daha kısa mesafede lif yeterince kuruyup katılaşamamaktadır (Hoffmann ve Kuehne, 2021).



Şekil 1.55 Kolektörden gerilimli santrifüj elektro lif çekim sistemi (Chen vd.,2022)

Chen vd. (2022), bir servo motora bağlı döner besleme plakasına beslenen polimeri, belirli bir çapta konumlandırılmış metal halka kolektöre elektrik ve santrifüj kuvvetlerinin bileşkesi ile nano lif halinde toplayabilen bir santrifüj elektro lif çekim sistemi tasarlamıştır. Topraklanan besleme plakasının çapı 12 cm, yüksek gerilim bağlanan halka toplayıcının çapı ve yüksekliği sırasıyla 21 ve 15 cm olarak belirlenmiştir (Şekil 1.55). Besleme plakasına 0,2 mm'lik kanal açılarak polimerin bu açıklıktan akması sağlanmıştır. Farklı voltaj ve dönüş hızlarından lif çekimi gerçekleştirilmiştir. voltajın lif çekim verimliliğine çok az bir katkısının bulunduğu fakat dönme hızındaki artışın lif verimliliğinin %103 artmasına sebep olduğunu bildirilmiştir.

1.10 Santrifüj Elektro Lif Çekiminde Lif Oluşumunu ve Morfolojisini Etkileyen Parametreler

Elektro lif çekim sisteminde lif çekim parametrelerinin belirlenmesi Taylor konisi, jet ve lif oluşumu ve morfolojisinin anlaşılması açısından büyük önem arz etmektedir. Elektro lif çekimini etkileyen çözelti ve atmosfer parametreleri tüm elektro lif çekim sistemleri için ortaktır. Fakat, bazı lif çekim sistemlerinde lif çekim başlığının değişmesi, hareket ettirilmesi veya farklı tip kolektörlerin kullanılması lif özelliklerine

önemli derecede etki etmektedir. Bu tezin de bir konusu olan santrifüj elektro lif sistemlerinde lif çekimini etkileyen parametrelerin başında, dönme hızı, düze özellikleri gelmektedir. Santrifüj elektro lif çekim sisteminin ait parametrelerinin nanolif çekimine etkisi üzerine literatürde kısıtlı bilgi bulunduğu görülmüştür. Bu bölümde iğneli elektro lif çekim ve santrifüj elektro lif çekim sistemlerine ait çözelti, sistem ve atmosfer parametrelerinin lif morfolojisine etkisi araştırılmıştır.

1.10.1 Çözelti Parametreleri

Bir polimerik çözeltinin elektro lif çekim yöntemiyle lif haline getirilebilmesi için çözelti parametreleri lif oluşumu ve morfolojisini açısından büyük bir önem arz etmektedir. Bu bölümde, çözelti parametrelerinden viskozite, konsantrasyon, moleküler ağırlık, iletkenlik, yüzey gerilimi, çözücü uçuculuğu ve buhar basıncının lif oluşum ve morfolojisine etkileri detaylı olarak araştırılmıştır. Bu parametrelerin etkisi, tek tip ve sürdürülebilir bir nanolif çekimi için önemli görülmektedir. Bu tez kapsamında nispeten yeni bir yöntem olmasından dolayı santrifüj elektro lif çekim sistemine ait çözelti parametrelerinin nanolif çekimine etkisi üzerinde çalışmaların kısıtlı olduğu görülmüştür. Bu sebeple, çözeltilerden tek iğneli elektro lif çekimini etkileyen çözelti parametreleri ve santrifüj elektro lif çekim parametreleri beraber incelenmiştir.

1.10.1.1 Polimer Kaynaklı Çözelti Parametrelerinin Nanolif Oluşumu ve Morfolojisi Üzerine Etkisi

1.10.1.1.1 Viskozite, Konsantrasyon ve Moleküler Ağırlık. Polimer çözeltisinin reolojik davranışları (viskozite, kayma gerilmesi, molekül ağırlığı, polimer zincir uzunluğu, ortalama polimerizasyon derecesi, zincir dolaşıklığı vb.) elektro lif çekim yöntemiyle nanoliflerin çekilebilirliğini anlamamıza olanak sağlamaktadır (Gupta, Elkins, Long, ve Wilkes, 2005; Mahalingam, Raimi-Abraham, Craig ve Edirisinghe, 2015; Afshari, 2017; Doshi ve Reneker 1995).

Genel olarak çözeltinin viskozitesi, polimerin molekül zincir dolaşıklığının derecesi ile ilgilidir. Viskozite, bir malzemenin akmağa karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür. Bağlı viskozite bir polimer çözeltisinin viskozitesinin çözücününkine

oranıdır. Özgöl (spesifik) viskozite, bağıl viskoziteden çözücü viskozitesinin çıkarılmış halidir. İndirgenmiş (*reduced*) viskozite, özgöl viskozitenin çözelti konsantrasyonuna bölünmüş halidir. İçsel (*Intrinsic*) viskozite ise, konsantrasyona bağlı polimerik zincirin dolanıklığının bir ölçüsüdür (Ramakrishna, 2005).

Bir polimer çözücü içinde çözüldüğünde iki aşama vardır. İlk olarak, çözücü molekülleri, şişmiş bir jel oluşturmak için polimer yığınının yavaşça yayılmaktadır. Polimer-polimer moleküller arası kuvvetler çapraz bağlanma ve kristalite güçlü hidrojen bağlarının bir sonucu olarak yüksekse, polimer-çözücü etkileşimleri polimer-polimer bağına kırarak kadar güçlü olamamaktadır. Çözünmenin ikinci aşaması, yalnızca polimer-polimer bağı gerçek çözeltiyi vermek üzere kırıldığında gerçekleşmektedir (Ramakrishna, 2005).

Viskozite, sabit molekül ağırlığında konsantrasyon (polimer/çözücü oranı) ile, sabit konsantrasyonda ise molekül ağırlığı (g/mol) ile doğru orantılı olarak değiştirilebilmektedir (Andrady vd., 2006; Cannon, 2008; Moghe, 2008; Ramakrishna, 2005). Polimerin molekül ağırlığı polimer zincir uzunluğuna, bu da çözelti viskozitesine etki etmektedir. Polimerizasyon derecesinin düşmesi daha düşük zincir uzunluğuna ve daha düşük viskoziteye neden olmaktadır (Moghe, 2008).

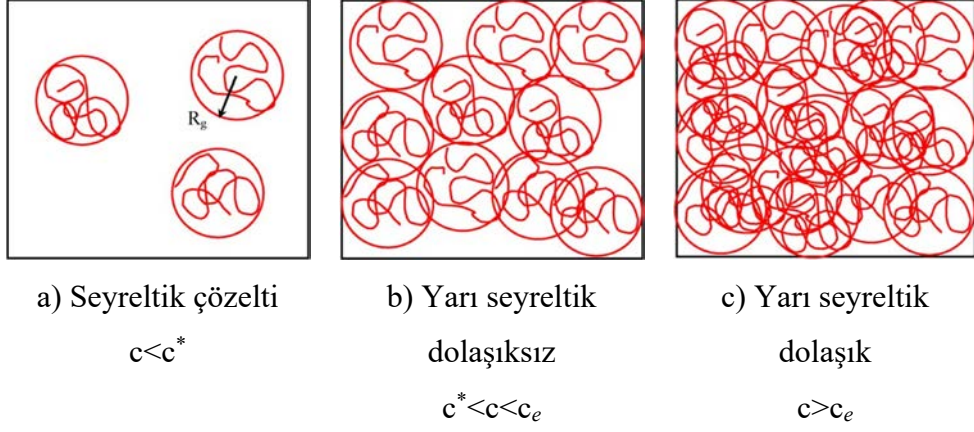
Elektro lif çekiminde kullanılan parametreler oluşan nanolifin çapını, boncuk büyüklüğünü, sayısını ve nanolifli yüzey üzerindeki delik büyüklüğünü ve sayısını doğrudan ve önemli derecede etkilemektedir. Düşük konsantrasyon ve yüksek elektrik alan ince liflerin çekilmesine katkıda bulunmaktadır (Engström ve Hanström 2009).

Gupta vd. (2005), viskoz polimerik çözeltilerde konsantrasyonuna bağlı olarak, ani değişen kritik zincir örtüşme konsantrasyonunu (c^*) olarak tanımlamıştır. Dahası (c^*), seyreltik ve yarı seyreltik konsantrasyon rejimleri arasındaki geçiş konsantrasyonudur. Fiziksel olarak, kritik zincir örtüşme konsantrasyonu, tek bir makro moleküler zincir içindeki konsantrasyonun çözelti konsantrasyonuna eşit olduğu noktadır (Gupta vd., 2005). Bu değer polimerin zincir uzunluğuna bağlı olarak belirlenmekte, deneysel olarak ölçülebilmekte ve içsel viskozite değerinden tahminlenmektedir. “ C^* ” değeri,

polimerin kimyasal yapısına molekül ağırlığına sıcaklığa ve çözücü tipine bağlı olmaktadır (Müller vd., 2002b; Mahalingam vd., 2015). Lif çekiminin gerçekleşebilmesi için minimum seviyede zincir dolanması veya minimum polimer konsantrasyonu olması gerektiği ifade edilmiştir. Kritik zincir dolanma konsantrasyonu (C_e) olarak bilinen minimum polimer konsantrasyonu, nanolifleri oluşturmak için bir ön koşuldur (Mahalingam vd., 2015).

Santrifüj lif çekimi için C_e 'nin altında sadece polimer boncuklar veya damlacıklar elde edilirken, iyi çözücüler içindeki PET için C_e değeri ağırlıkça %20 olarak belirlenmiştir (Mahalingam vd., 2015). Bu değer elektro-santrifüj lif çekimi için daha düşük olacaktır. Nanolifleri çekmek için polimer zincir dolaşma derecesi, moleküler ağırlık ve bir polimer için kullanılan çözücü/çözücü sistemleri lif çekimini etkilemektedir. Şişmenin derecesi, belirli bir sıcaklıkta polimer-çözücü etkileşimine ve bir polimerin nemine bağlıdır. Bu nedenle, polimerin zincir geometrisi değişmekte ve kritik zincir dolaşma konsantrasyonu farklı polimerler için farklılaşmaktadır (Mahalingam vd., 2015).

Gupta vd. (2005), iyi çözücülerde çözünen polimerler için 3 farklı rejim tanımlamıştır. Bunlar, seyreltik çözeltiler ($c < c^*$), yarı-seyreltik çözeltiler ($c > c^*$) ve derişik çözeltiler ($c \gg c^*$) dir. Polimerik çözelti ölçekleme yasasına göre viskozitesi Eşitlik 1.2 ile belirlenmektedir (Şekil 1.56).



Şekil 1.56 Kritik konsantrasyona bağlı çözelti rejimleri (Gupta vd., 2005)

$$\eta = \eta_{sp} \left(\frac{c}{c^*} \right)^{3/(3\nu-1)} \quad (1.2)$$

Burada, ν teta çözücü için 0,5, iyi çözücüler için 0,6 alınan Flory üssü değeridir.

Doğrusal bir polimerin homojen çözeltileri için konsantrasyona bağlı viskozite değeri Huggins eşitliği (Eşitlik 1.3) ile hesaplanmaktadır. Burada k_H Huggins katsayı, η ise içsel viskozite $\eta_{sp}(c)$ özgül viskozite c polimer konsantrasyonudur (Gupta vd., 2005). İçsel viskozite, özgül viskozite ile konsantrasyon arasındaki grafiğin başlangıç eğimidir ve polimer zincirinin uçtan uca mesafesinin karesinin karekökü ile ilgilidir.

$$\eta_{sp}(c) = [\eta]c + k_H([\eta]c)^2 + \dots \quad (1.3)$$

Konsantrasyon ve içsel viskozitenin boyutsuz çıktısı Berry sayısı (Be) Eşitlik 1.4'de verilen formül ile hesaplanmaktadır (Gupta vd., 2005; Lam, 2004; Lukas vd., 2009).

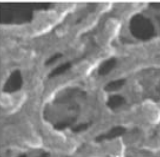
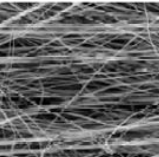
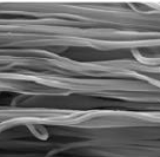
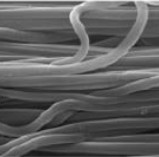
$$Be = [\eta]c \quad (1.4)$$

Polimer zincirlerinin dolaşıklık derecesinin bir ölçüsü olarak Be sayısı kullanılmaktadır. Çok seyreltik çözeltilerde $Be < 1$ olduğunda, polimerik zincirin çözücü içerisindeki dağılımı veya belirli bir noktadaki bulunma olasılığı düşüktür. Bu halde polimerik zincirlerin birbiri ile karışması ve dolaşıklık denilen olayın meydana gelme olasılığı düşmektedir. $Be > 1$ olduğunda ise konsantrasyon, viskozite ve

moleküler zincir dolaşıklığı arttığından elektro lif çekiminde jetin uzamasına, viskoelastik davranış göstererek jetin sürekli oluşumuna neden olmaktadır. Seyreltik çözeltilerde ise polimer zincirleri birbirleriyle kesişemediği için en iyi ihtimalle $Be \sim 1$ olmaktadır (Gupta vd., 2005) (Şekil 1.57).

Lukas vd. (2009), polimerin zincir dolaşıklık derecesini ifade etmek için Berry sayısının kullanıldığını, bu sayının 1-2,7 arasında olmasının kritik zincir dolaşıklığını sağlayarak ortalama lif çapını 100-500 nm arasında değiştirdiğini belirtmiştir. Daha yüksek Berry sayısının ortalama lif çapını mikro lif bölgesine çektiğini göstermiştir.

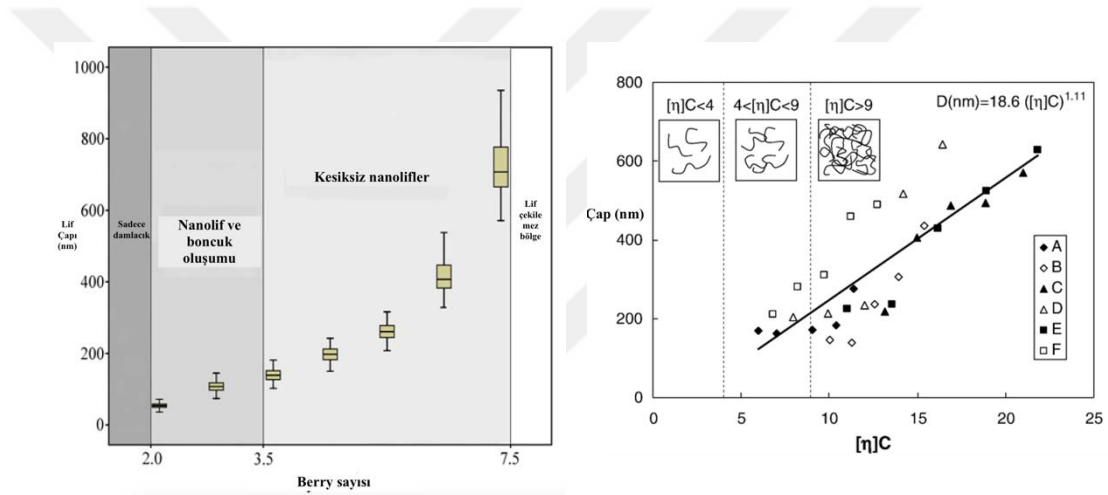
Andrady vd. (2008), Berry sayısının kritik konsantrasyonda $1 < Be < 10$ koşulunu sağladığını bildirmiştir.

	I. Bölge	II. Bölge	III. Bölge	IV. Bölge
Berry Sayısı	$Be < 1$	$1 < Be < 2.7$	$2.7 < Be < 3.6$	$Be > 3.6$
Çözeltideki polimer zincir konformasyonu				
Lif Morfolojisi				
Ortalama Lif Çapı (nm)	Sadece Damlacık Oluşumu	$\sim 100 - 500$	$\sim 1700 - 2800$	$\sim 2500 - 3000$

Şekil 1.57 Berry sayısının lif morfolojisine etkisi(Ko 2006)

Nasouri vd. (2013) $Be < 2$ koşulunda polimer zincirlerinin çözelti içinde seyrek bir şekilde dağıldığını ifade etmiştir. Berry sayısı koşulu $2 < Be < 3,5$ olduğunda önemli derecede zincir dolanması olmadığı, $3,5 < Be < 7,5$ koşulunda zincir dolaşıklığının meydana geldiği, $Be > 7,5$ koşulunda ise lif çekiminin gerçekleşmediği bildirilmiştir (Şekil 1.58). Benzer şekilde Gupta vd. (2005), PMMA(M_w 12.740-365.000 g/mol) polimerinden Berry sayısı $4 < Be < 10$ koşulu sağlandığında kesiksiz lifler çekebilmiştir. Casper vd.(2004), Polistirenden lif çekimi yapabilmek için Berry sayısının $Be > 13$

olması gerektiğini bildirmiştir. Koski vd. (2004), PVA'dan ($M_w = 9,000-186,000$ g/mol) elektro lif çekim yöntemiyle lif elde edebilmek için Be sayısı koşulunun $5 < Be < 9$ arasında olması gerektiği bildirilmiştir. Hsu ve Shivkumar (2004) benzer şekilde PCL'dan lif eldesi için bu koşulun $Be > 4,5$ olması gerektiğini ifade etmiştir. Tao ve Shivkumar (2006), farklı molekül ağırlığındaki PVA polimerinden içsel viskozite değeri hesaplamış ve buradan Berry sayılarını belirlemiştir. Bir güç yasası ilişkisi belirleyerek lif çapının Berry sayısı ile tahminlenebileceğini ifade etmiştir (Şekil 1.58). Zincir dolanmalarının önemi kabul edilmiş olsa da belirli bir polimer çözeltisinden lif oluşumunu etkilemek veya stabilize etmek için dolanmanın ne kadar olması gerektiği olduğu konusunda net bir anlayış yoktur (Lukas vd., 2009).



Şekil 1.58 Berry sayısı ile lif çapı arasındaki ilişki (Nasouri vd., 2012; Tao ve Shivkumar 2006)

Mark Houwing-Sakurada molekül ağırlığa bağlı içsel viskozite eşitliğini aşağıdaki verilen Eşitlik (1.5) ile tanımlamıştır. Burada M molekül ağırlığı, K çözeltiye, polimere ve sıcaklığa bağlı olarak belirlenen katsayıyı temsil etmektedir (Gupta vd., 2005; Rai ve Rosen, 1997; Ramakrishna, 2005).

$$[\eta] = K \times \overline{M}_v^\alpha \quad \text{ve} \quad \overline{M}_v = \left(\frac{\sum N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum N_i M_i} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \quad (1.5)$$

Colby ve Rubinstein (1990)'nin modeli, iyi çözücülerde lineer polimerlerin viskozitesinin konsantrasyon bağımlılığını ölçmüş ve seyreltik, yarı seyreltik dolaşıksız, yarı seyreltik dolaşıklık ve konsantre rejimdeki çözeltileri farklı

konsantrasyon rejimlerine göre tanımlamıştır. Dolaşıklık konsantrasyonu, C_e , yarı seyreltik dolaşıksız ve yarı seyreltik dolaşık rejimler arasındaki sınırdır ve polimer zincirlerinin önemli ölçüde üst üste binmesinin zincir hareketini topolojik olarak sınırlayarak dolanmaya neden olduğu nokta olarak tanımlamaktadır (Gupta vd., 2005). Konsantre rejimde (C^*) konsantrasyon arttıkça, polimer zincir dolaşıklıkları akış davranışına hakim olmakta ve zincir boyutları konsantrasyondan bağımsız hale gelmektedir (Colby ve Rubinstein, 1990; Mahalingam vd., 2015).

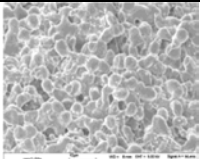
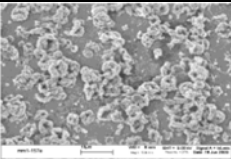
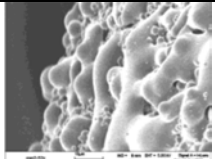
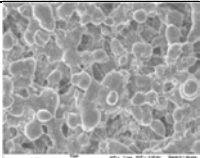
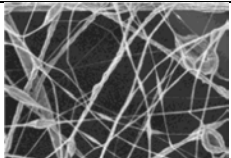
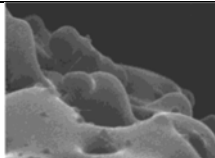
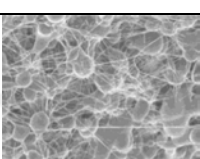
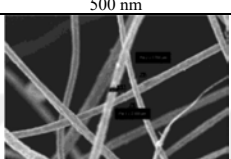
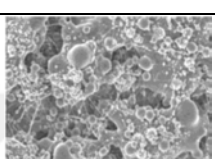
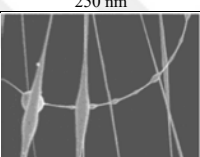
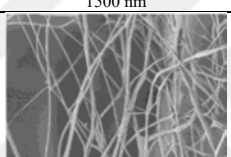
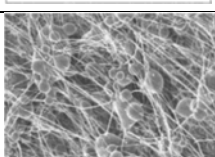
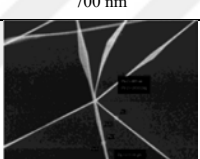
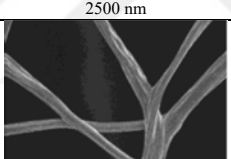
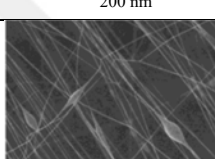
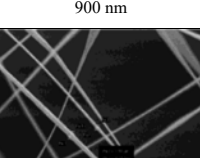
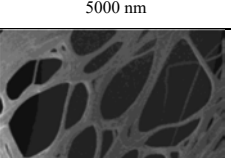
McKee vd. (2004), poliester ve dallı poliester polimerlerinin CHCl_3/DMF (kloroform:Dimetilformamid) ikili çözücü sistemi içerisinde farklı konsantrasyonlarda çözerek, konsantrasyonun viskozite üzerindeki etkisini incelemiş ve konsantrasyona bağlı olarak viskozitenin arttığını bir grafik üzerinde göstermiştir. Dolaşıklık konsantrasyonu (C_e) ve konsantre rejimler (C^*) olarak tespit edilmiştir (Tablo 1.10). Lifin çapını (mikron) viskozitenin bir fonksiyonu olarak Eşitlik (1.6) formülüne göre hesaplanmıştır:

$$d(\mu) = 0.05[\eta_0]^{0.8} \quad (1.6)$$

Viskozitedeki artış jetin uzamasına ve ayrıca daha fazla dolaşıklığa sebep olduğundan nanolif çapında artış meydana getirdiği belirtilmiştir (Lam, 2004; McKee vd., 2004) (Tablo 1.10).

C_e altındaki konsantrasyonlarda yeterli zincir dolaşıklığı görülmediği için elektrik alan kuvvetinin etkisi ile jet damlacıklara ayrılmıştır (Gupta vd., 2005; McKee vd., 2004). İlk lif oluşumu $C_e=C$ koşulunda görülmeye başlanmıştır. Konsantrasyon arttıkça boncuklu lif yapısı iğsi forma dönüşmekte ve liflerin çapı artmaktadır. Düşük moleküler ağırlıklı polimerle çok yüksek konsantrasyonlarda, ancak boncuklu lifler çekilebildiği görülmüştür. Yeterli zincir dolaşıklığı sağlanamadığı için lifli yapının üretilmesi zorlaşmaktadır. Tablo 1.10'de görüldüğü üzere, $C_e \leq C$ olduğu durumlarda lif çekiminin görülmediği, $C_e \approx 2C$ olduğu duruma yakın konsantrasyonlarda düzgün ve hatasız lif çekilebildiği görülmüştür (McKee vd., 2004). Üretilen nanoliflerin çapını Eşitlik (1.7) formülle göre hesaplanmıştır.

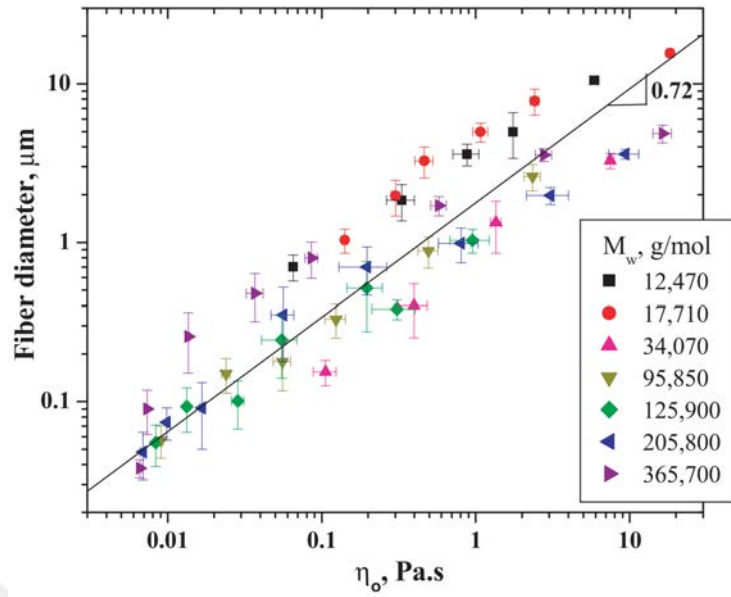
Tablo 1.10 Kritik polimer konsantrasyonunun lif morfolojisine etkisi (McKee vd., 2004)

Kons.	$C_e = \%10$ $M_w = 76.000 \text{ g/mol}$ <i>Dallanmış PET-co-PEI</i>	Kons.	$C_e = \%4,5$ $M_w = 77.300 \text{ g/mol}$ <i>Doğrusal PET-co-PEI</i>	Kons.	$C_e = \%18$ $M_w = 11.700 \text{ g/mol}$ <i>Doğrusal PET-co-PEI</i>
%8		%3,5		%18	
%10		%6	 500 nm	%20	
%12	 250 nm	%10	 1500 nm	%22	
%16	 700 nm	%12	 2500 nm	%26	 200 nm
%18	 900 nm	%17	 5000 nm	%28	 400 nm
%20	 1200 nm	%20			

$$d(\mu m) = \left(\frac{c}{c_e} \right)^{2.6} \quad (1.7)$$

Gupta vd., (2005) lif çapı ile sıfır kesme η_0 viskozitesi arasındaki doğrusal bir korelasyon ilişki ile Eşitlik (1.8)'deki gibi ilişkilendirmiştir (Şekil 1.59).

$$d(\mu m) = \eta_0^{0.72}, R^2=0.93 \quad (1.8)$$



Şekil 1.59 Lif çapı ile sıfır kesme η_0 viskozitesi arasındaki ilişki (Gupta vd., (2005))

Gupta vd. (2005), C_e 'nin hemen altındaki bir konsantrasyon aralığında düşük moleküler ağırlıklı polimer için lif yerine damlacıkları gözlemlemiştir. Bununla birlikte moleküler ağırlık arttığında boncuklu ve kesikli ince lif yapısı görülmüştür. Lif çekim sırasında düşük moleküler ağırlıklı polimerlerin çekiminde kılcal parçalanma görülmektedir. Kılcal kararsızlık nedeniyle jet kırılmak yerine, damlacıklar arasında bir nanolif oluştururken, yüzey gerilimi jetin yarıçapını daraltmakta ve böylece kalan çözeltinin bir boncuk oluşturmaya neden olmaktadır. Bu nedenle moleküler ağırlık arttıkça boncuklar ve damlacıklar daha az sayıda olurken, boncuklar arasındaki mesafe büyümekte ve lif çapı daha düzgün hale gelmektedir (Gupta vd., 2005).

Veleirinho vd. (2008), farklı TFA:DCM ikili çözücü sistemlerinde içerisinde çözünen PET polimerinin farklı konsantrasyonlarda polimerik çözeltiler hazırlamış ve lif çekimini gerçekleştirmiştir. Bu çözeltilerden lif çekiminde, %10'dan daha düşük konsantrasyonlarda lif çekiminin gerçekleşmediği sadece damlacık spreyi meydana geldiğini bildirmiştir. Bunun sebebini, stabil bir jet oluşturmak için kritik konsantrasyon değerinin altında, daha düşük zincir dolaşıklığı yoğunluğu nedeniyle jetin damlacıklara halinde püskürtülmesi şeklinde açıklamıştır. Kritik konsantrasyon değerlerinin alt ve üst limitleri $10 \leq C_e \leq 30$ olarak belirlenmiştir (Veleirinho vd., 2008).

Ramakrishna (2005), artan viskozitenin jetin eğilme kararsızlığını azaltarak, jetin daha düz bir yolda ilerlemesine neden olduğunu bu da jetin izlediği yolu kısaltarak jetin daha az gerilmesine ve daha kalın çapta liflerin çekilmesine neden olduğunu belirlemiştir. Viskozite fazlaca düştüğünde yüksek konsantrasyonlarda çalışılmaz ise, kesiksiz bir lif çekiminin gerçekleşmediği, fakat elektro püskürtmenin meydana geldiği tespit edilmiştir (Bonfim, Cruz, Guerra, ve Aguiar, 2021a ;Liu ve Ma, 2009; Mit-uppatham vd., 2004; Pena, 2009; Nezarati, Eifert, ve Cosgriff-Hernandez, 2013). Böyle bir durumda polimer zincir kısa olup hareketi arttığından ve yeterli dolanma hareketi (*entanglement*) yapamadığından dolayı jet yeterince gerilip çekilememekte ve jette kırılma meydana gelmektedir. Sonuç olarak, kesikli bir çekimin oluştuğunu yani jetin damlacıklar halinde püskürtüldüğü gözlemlenmektedir (Fong, Chun, ve Reneker, 1999). Ayrıca bu durumda, elektrik gerilimi artırıldığında polimer damlacığında çoklu jet meydana geldiği de görülmüştür (Pena, 2009).

Fong vd. (1999), çalışmasında çözelti viskozitesinin ve iletkenliğinin lif oluşumu ve morfolojisine etkisini incelemek için öncelikle aynı çözücü (distile su) ile farklı viskozitelere sahip PEO çözeltilerinden elektrik alan kuvveti etkisi altında lif çekimi gerçekleştirmesi sonucu, viskozite veya konsantrasyonun, belirli bir sınır değere kadar artırıldığında önce püskürtmenin azalarak boncuklu lif çekimine geçildiğini, devamında ise boncuklu lif yapısının kaybolarak kesiksiz düzgün morfolojilerde liflerin çekildiğini göstermiştir. Ayrıca, **viskoz çözeltilerin boncuk ve boncuklu lif oluşturma olasılığının daha düşük olduğu (Veleirinho vd., 2008), fakat viskoziteyi arttırmaya devam edildiğinde boncuk büyüklüğünün arttığı ve boncuklar arası mesafenin artarak boncuk şeklinin küreselden iğ şekline geldiği kaydedilmiştir** (Fong vd., 1999).

Yüksek moleküler ağırlıklı fakat düşük konsantrasyonlardaki çözeltiler ile lif çekiminin zor ve çekilen liflerin de boncuklu olduğu gösterilmiştir (Shenoy, Bates, Frisch ve Wnek 2005). Bir alt sınır (düşük) kritik konsantrasyon değeri ile bir üst sınır (aşırı konsantrasyon) değeri arasında lifler boncuksuz ve düzgün bir şekilde çekilebilmektedir.

Mit-uppatham vd. (2004), polimerik çözelti konsantrasyonunun artmasının lif toplama alanının azalmasına sebep olduğunu gözlemlemiştir. Bunun sebebi jetin eğilme kararsızlığının bozulması sonucunda jetin daha düz bir yol izlemesi olarak görülmüştür. Bu fenomen sonucunda polimerler daha az viskoelastik kuvvete maruz kalarak daha az gerilemekte, dolayısıyla daha kalın liflerin çekilmektedir (Mit-uppatham vd., 2004; Bonfim vd., 2021a).

Mit-uppatham vd. (2004), ortalama lif çapının (d) viskozite (μ) ile değişimini tahminleyen Eşitlik (1.9)'da verilen matematiksel bir formül kullanarak hesaplamıştır.

$$d(n) = 88.7 + 0.804 e^{(0.00137) \times \text{viskozite (cP)}} \quad (1.9)$$

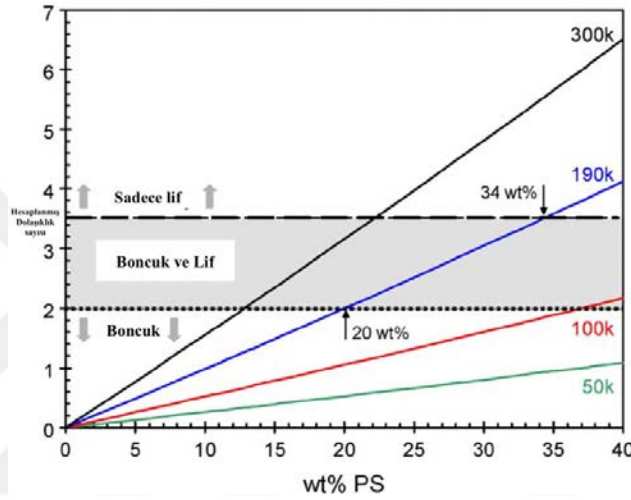
Shenoy vd. (2005), bir çözelti dolaşıklık sayısı kavramını kullanan elektrolif çekimi sırasında lif oluşumunda zincir dolaşıklıkının rolünü konsantrasyona bağlı olarak aşağıdaki formüle Eşitlik (1.10) göre incelemiştir.

$$(n_e)_{\text{çözeltili}} = \frac{M}{(M_e)_{\text{çözeltili}}} = \frac{\phi_p M_w}{M_e} \quad (1.10)$$

Burada M_w ağırlıkça moleküler ağırlığını, ϕ_p polimer hacim fraksiyonunu, M_e dolaşıklık molekül ağırlığı yani dolaşıklık bağlantı noktalarını (“*entanglement junction*”) arasındaki ortalama molekül ağırlığına karşılık gelmektedir (Shenoy vd., 2005). Buna göre hesaplanan zincir dolaşıklığı $\eta_{e(\text{çözeltili})}=2$ seviyesi lif oluşum başlangıcı olarak tespit edilmiştir. Boncuksuz liflerin oluşması için bu değerin 3,5’in üzerinde olması gerektiği belirtilmiştir (Şekil 1.60).

Gupta vd. (2005) ve Heikkilä (2008)’e göre de viskozite, konsantrasyon ve moleküler ağırlığa bağlı olup, temelde lif çekiminde polimerin yeterli zincir dolaşıklıkının bulunmadığı durumlarda yüksek zincir hareketliliğinden dolayı lif çekiminin gerçekleşmediğini bildirmiştir.

Polimer/çözücü sisteminde, çözücü polimer makro molekülleri arasına girerek zincirler arası bağları ana zinciri kırmadan kırmaktadır. Serbest kalan makromolekül zincirleri çözücünün çok olduğu seyreltik sistemlerde rastgele dağınık bir halde bulunmayı tercih ettiği bilinmektedir. Zincirlerin birbiri ile dolanıklığı nispeten düşük olduğundan elektriksel gerilim kuvveti uygulandığında, zincirler sürekli bir akış oluşturamadığı için jet kırılmaları meydana gelmektedir (Gupta vd., 2005; Heikkilä 2008).



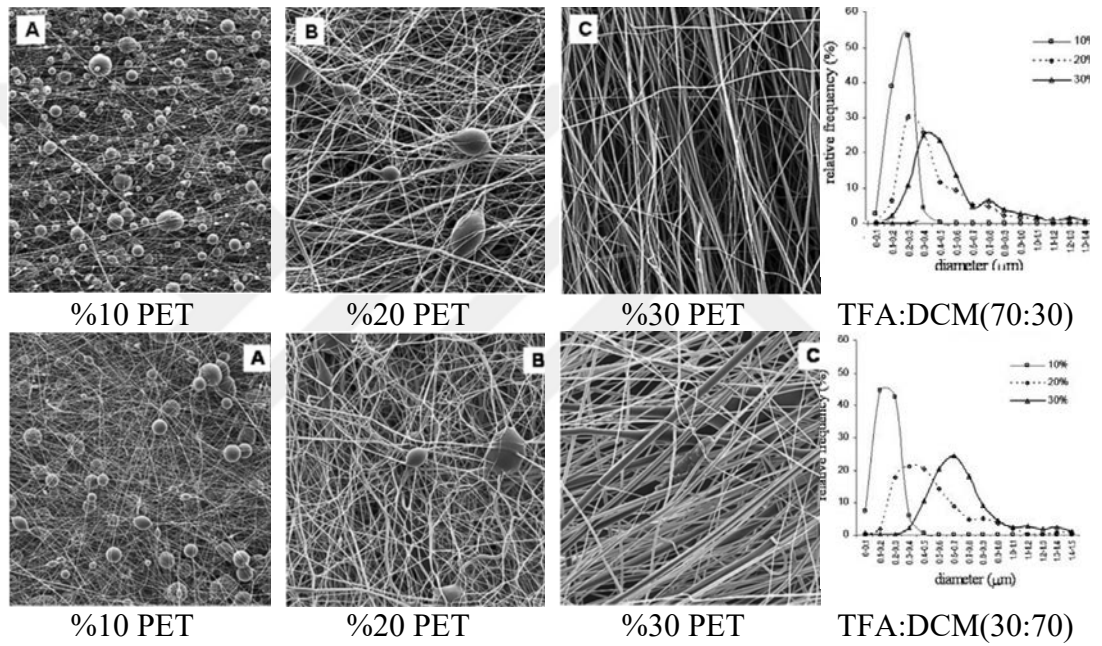
Şekil 1.60 Konsantrasyona bağlı olarak zincir dolaşıklığının lif oluşumu üzerindeki etkisi(Shenoy vd., 2005)

Veleirinho vd. (2008) PET'in TFA:DCM çözücü sisteminde çözülürken konsantrasyon arttığında ortalama lif çapının da arttığı fakat boncuklu yapının azaldığı bildirmiştir (Şekil 1.61). Konsantrasyondaki artış viskozite ve elastisiteyi arttırdığı bu da çözücü özellikleri sabit tutulduğunda jetin gerilmesini engellendiği ve daha büyük çapta liflerin oluşturduğu bildirilmiştir. Liflerin çap dağılımının konsantrasyondan önemli derecede etkilenmediği sonucuna varmıştır.

Polimerin molekül ağırlığına göre elde edilen nanoliflerin oluşumu ve aldığı form değişiklik gösterebilmektedir. Koski vd. (2004), farklı molekül ağırlığına sahip polimerlerle yaptığı çalışmada aynı konsantrasyonda düşük molekül ağırlığındaki polimerik çözelti ile yaptığı elektro lif çekimi sonucunda boncuklu, orta molekül

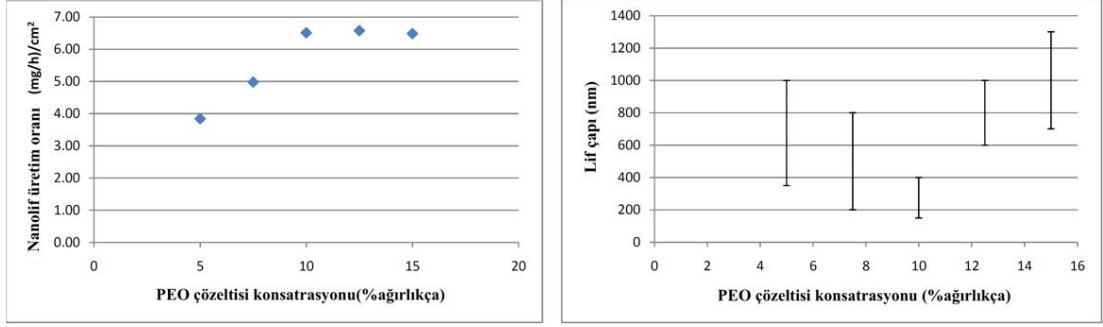
ağırlıklı polimer kullandığında silindirik ve yüksek molekül ağırlıklı polimer kullandığında ise şerit şeklinde nanoliflerin çekildiğini görmüştür.

Engström ve Hagström (2009) konsantrasyon düşürüldüğünde polimerik çözeltinin viskozitesinin düştüğü için, jetin oluşumu ve lif çekimine karşı gösterilen direncin azaldığını ve daha ince lifler çekilebildiğini bildirmiştir. Yüksek konsantrasyon viskozite ile yüzey geriliminin arttığı, bu sayede boncuk oluşumunun önlediği ifade edilmiştir.



Şekil 1.61 Konsantrasyonun PET lifi morfolojisine etkisi(Veleirinho vd., 2008)

Peterson (2010) santrifüj elektro lif çekim sisteminde konsantrasyonun %10'a gelene kadar lif üretim oranının artmasına katkı sağladığını, daha sonra sabit kaldığını belirlemiştir. Ayrıca, %10'luk konsantrasyona kadar lif çapı ve dağılımının azaldığı, üstündeki değerlerde artış gösterdiği gözlemlenmiştir. Konsantrasyon değeri %10 ve üzerinde olduğunda düzgün ve boncuksuz liflerin çekme eğiliminin artmaya başladığı sonucuna varmıştır (Şekil 1.62).

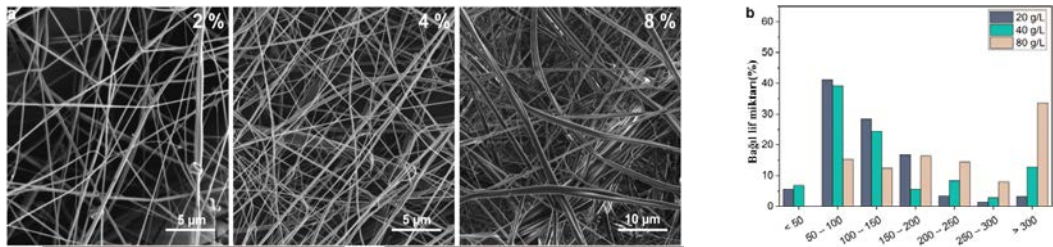


Şekil 1.62 Konsantrasyonun lif çapına ve nanolif üretim oranına etkisi(Peterson 2010)

Liao vd. (2011a), santrifüj elektro lif çekim yönteminde kritik konsantrasyonun altında kalan çözücüler ile lif çekimi sırasında jet oluşmadığı veya jetin kolayca kırılıp lif çekiminin engellendiğini belirtmiştir. Düşük konsantrasyonun düzenli veya düzensiz boncuklu (tespih konfirmasyonu) liflerin çekilmesine neden olduğunu ifade etmiştir. Konsantrasyon kritik değeri aştığında stabil bir şekilde düzgün lif çekildiğini bildirmiştir. Daha yüksek viskozitedeki çözeltilerde, polimer besleme hızının stabil şekilde kontrolünün zorlaştığı belirtilmiştir (Liao vd., 2011a; Liu vd., 2013).

Zhang ve Lu (2014), çalışmasında, santrifüj elektro lif çekiminde polimerik çözelti konsantrasyonunu arttıkça lif çapında ve dağılımında artış gözlemlediğini bildirmiştir.

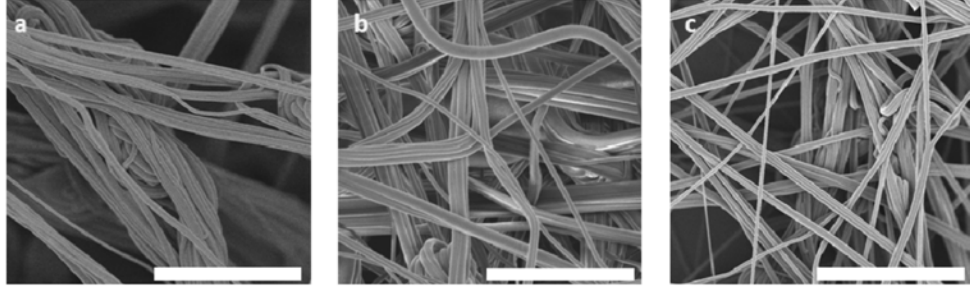
Müller vd. (2020b), konsantrasyonun artması (%1'den %8'e) lif çapının kalınlaşmasına neden olduğu bildirilmiştir (Şekil 1.63).



Şekil 1.63 a)Konsantrasyonun(%2, %4 ve %8) lif çapına etkisi b) farklı konsantrasyonda lif çap dağılımı (Müller vd., 2020b)

Düşük viskoziteli çözeltilerle lif çekimi yapıldığında çap dağılımının daha dar olduğu sonucuna varılmıştır (Hoffmann ve Kuehne, 2021). Viskozite arttığında liflerin

demetler halinde toplandığını görmüştür (Şekil 1.64). Jet oluşumu sırasında akım arttırılırsa lifler ayrılarak tek tek toplanmaktadır (Hoffmann ve Kuehne, 2021).



Şekil 1.64 Viskozite artışının lif morfolojisine etkisi(Hoffmann ve Kuehne, 2021)

1.10.1.1.2 Moleküler Ağırlık Dağılımı. Gupta vd. (2005), çalışmasında hem geniş hem de nispeten dar dağılımda moleküler ağırlığına sahip polimerler kullanarak nanolifler elde etmiştir. Daha geniş moleküler ağırlık dağılımına sahip polimerlerin, nispeten dar olanlarla kıyaslandığında, nanolif oluşum konsantrasyonunun ve viskozitenin daha yüksek oranlarda meydana geldiği sonucuna varılmıştır. Jetin gerilmesi sırasında daha küçük hidrodinamik hacme ve dolayısıyla daha düşük yerel zincir dolaşıklık yoğunluğuna sahip olan nispeten küçük polimer zincirlerinin varlığı, yerel zincirlerler arası bağların erken kırılmasına neden olan zayıf bir bağ görevi görmektedir. Bu da jetin damlacıklar halinde püskürtülmesi ile sonuçlanmaktadır.

1.10.1.1.3 Yüzey Gerilimi. Yüzey gerilimi, sıvı moleküllerinin güçlü kohezif özelliğini veya başka bir deyişle, ara yüzdeki fazların farklılığının bir göstermektedir (Afshari, 2017; Sabit, 2019). Çözelti içerisine daldırılan bir sıvı molekül onu çevreleyen diğer sıvı molekülleri bu moleküle kuvvet uygulamaktadır. Sıvı molekülleri, gaz moleküllerinden daha büyük bir çekme kuvvet uygulanarak tutulmaktadır (Ramakrishna, 2005).

Viskozitesi düşük polimerik çözeltilerde zayıf makro moleküller arası etkileşimler ve yüksek çözücü konsantrasyonu nedeniyle, serbest çözücü moleküllerin yüzey gerilimi, makro moleküllerin küresel bir şekil alma eğiliminde olmasına ve ayrılmasına neden olmaktadır (Engström ve Hagström 2009; Liu vd., 2008; Mckee vd., 2004). Viskozitesi yüksek polimerik çözeltideki çözücü molekülleri, zincir

dolaşıklığı yüksek polimer makromoleküllerinin zincir kırılmasının engelleyerek, jet üzerindeki Rayleigh kararsızlık eğilimini azaltmaktadır (Mckee vd., 2004). Böylece, çözücü molekülünün bir araya gelme eğilimi (Ramakrishna, 2005) ve boncuk oluşumu azalmaktadır (Engström ve Hagström 2009). Fakat bu da daha büyük çapta deliklerin ve kalın liflerin oluşmasına neden olmaktadır.

Magarvey ve Outhouse (1962), yüzey geriliminin, elektro lif çekim yönteminde liflerin boncuklu bir yapıya sahip olmasında etkisi olduğunu ilk kez belirtmiştir. Yüzey gerilimi, jetleri kürelere dönüştürerek birim kütledeki yüzey alanını küçültmeye çalışırken, aşırı yükten gelen kuvvetler de boncuk oluşumuna karşı olan yüzey alanını arttırmaya çalışmaktadır. Ayrıca, şekildeki bu hızlı değişimlere karşı viskoelastik kuvvetler ince jetlerin oluşumunu sağlamaktadır. Yüzey gerilimi viskoziteye bağlı bir şekilde artmaktadır.

Sıcaklık, elektrik alan kuvveti ve hacim artışı ile moleküller arası bağ azalmakta ve yüzey gerilimini düşürmektedir. Etanol gibi düşük yüzey gerilimine sahip çözücülerin kullanılması veya yüzey aktif maddelerin kullanılması çözeltinin yüzey gerilimi düşürülebilmektedir (Çallıoğlu 2014, Fong vd., 1999; Ramakrishna, 2005).

Yüzey gerilimi, lif parçalarının küreciklere dönüştürme eğiliminde olan bir jetin üzerinde olduğu gibi, katı bir life de aynı etkiyi uygulamaktadır. Fakat katı haldeki yüzey gerilimi deformasyon bu deformasyonu engelleyebilecek kadar yüksektir. Yüzey gerilimine neden olan kuvvet ($\pi \times D(\text{Çap}) \times T(\text{yüzey gerilim katsayısı})$) olduğundan, alan $\pi D^2/4$ dairesel bir kesit üzerindeki basınç $4T/D$ olarak hesaplanabilmektedir. “D” tek bir molekül çapına yaklaştıkça yüzey geriliminin etkisiyle genişletilmiş konformasyonu kararsız hale getirmektedir. “D” 2 nm’den küçükse germe yoluyla elde edilen bir nanolif, yüzey enerjisini en aza indirmek için gerilim kaldırıldığında bükülüp, eğilip, katlanabilmekte veya deforme olabilmektedir. Elektro lif çekim yöntemiyle üretilen nanoliflerin eksenler boyunca gerilme kuvvetleri sıfır ise, yüzey gerilimiyle kolaylıkla deforme olabilecektir. Çözücünün yüzey gerilim katsayısının düşürülmesi daha büyük çaplı liflerin oluşumunu desteklemektedir (Fong vd., 1999).

1.10.1.2 Çözücü Kaynaklı Çözelti Parametrelerinin Nanolif Oluşumu ve Morfolojisi Üzerine Etkisi

1.10.1.2.1 İletkenlik. Elektro lif çekim yönteminde polimerik çözeltideki yükler lif çekiminde önemli rol oynamaktadır. Elektrik alan uygulandığında iyonların zıt yüklü elektrolitlere hareket etmesiyle iyon hareketi indüklenmektedir (Reneker ve Yarin 2008; Reneker, Yarin, Fong ve Koombhongse, 2000; Son, Youk, Lee ve Park, 2004). Çözeltinin iletkenliği elektro jetin yükü taşıma kapasitesini belirlemektedir. Böylece, liflerin düzeden toplayıcıya akışı için itici bir güç oluşturulabilmektedir (Deitzel vd., 2001).

Yüksüz çözeltiye bir tuzun eklenmesi çözeltinin elektriksel nötrlüğü korumakta fakat tuz molekülleri bağımsız hareket eden pozitif ve negatif iyonlara ayrışırken çözeltinin elektrik iletkenliğini arttırmaktadır (Çaydamlı, 2012; Reneker ve Yarin, 2008). Sulu çözeltilere iyon veren çözücüler hariç genel olarak, çözücülerin elektrik iletkenliği çok düşüktür. Bu sebeple çözücünün elektriksel iletkenliği, kimyasal olarak etkileşime girmeyen bileşenlerin karıştırılmasıyla önemli ölçüde arttırılabilmektedir. İletkenliği arttırmak için çözücüye eklenebilecek maddeler olarak mineral tuzları, mineral asitleri, karboksilik asitler, asitlerin aminlerle bazı kompleksleri, kalay klorür ve bazı tetra-alkilamonyum tuzları ve organik asit çözücüler az miktarda su ilave edilebilmektedir (Çaydamlı, 2012; Ramakrishna, 2005).

Çözeltinin iyonitesi arttığında çözelti iletkenliği artmakta, kritik voltaj seviyesinde düşüş gerçekleşmekte ve jetin bükülme kararsızlığı da artmaktadır (Son vd., 2004). Böylelikle, lif biriktirme alanı artmakta, jetin aldığı yol uzamakta ve daha ince liflerin elde çekilmesi sağlanmaktadır (Kim, Lee, Kim, Salih ve Knowles, 2005; Ramakrishna, 2005).

Çözeltinin elektriksel iletkenliği düşük olduğunda boncuklanma meydana gelebilmektedir. Artan çözelti iletkenliği taşınan elektriksel yükün artmasına, polimerik jetin daha fazla gerilmesine ve boncuksuz liflerin oluşturulabilmesine

olanak sağlamaktadır. Bu sayede düzgün boncuksuz ve küçük çapa sahip lifler çekilebilmektedir (Zong et. al. 2002; Son vd., 2004)

Bununla birlikte, lif çapındaki azalmanın da bir sınırı bulunduğu belirlenmiştir. Aşırı iletken çözelti uzatıldığında, Coulomb yükü kuvvetlerine karşı hareket eden daha büyük bir viskoelastik kuvvet meydana gelmektedir (Choi vd., (2004). Buna destek olarak, Jarusuwannapoom vd., (2005) çok yüksek elektrik iletkenliği elde edilen liflerin kalın olarak üretilmesine neden olduğu sonucuna varmıştır. Bunun nedeninin yüksek iletkenlikte, jetin bükülme kararsızlığına uğramaması ve jetin hızının artmasına bağlı olarak üretim kapasitesinin artması olarak görülmüştür (Lee vd., 2003).

Organik çözücülerin polaritesi yüksek olduğunda boncuksuz ince lifler çekilebilirken, düşük olanlarda ise lif çekiminin gerçekleştirilmesi zorlaşmaktadır (Ramakrishna, 2005).

Zuo vd., (2005) çözelti sistemi etil alkolle oluşturulduğunda, boncuk oluşumu önemli ölçüde azalarak kalın çapında pürüzsüz liflerin çekilebildiği görmüştür. Bunun temel sebebi olarak, çözeltiye alkol eklenmesiyle çözücü iletkenliğinin artması olarak gösterilmiştir. Buna karşılık, çözelti sistemi Tetraklorometan (TCM) ile oluşturulduğunda büyük boncukların oluştuğu bildirilmiştir. DMF eklenmesi durumunda ise sadece kloroform kullanıldığında oluşan boncuk büyüklüğüne nazaran belirgin bir azalma olduğunu görmüştür.

Mit-uppatham vd. (2004), elektrolitin nanolif oluşumu ve morfolojisine etkisini araştırmak için çözeltiye farklı miktarda(%1-5)değişen farklı tuzlar (NaCl, LiCl ve MgCl₂) ilave etmiştir. Öncelikle tuzun çözünmesi çözücü cinsine ve çözelti konsantrasyonuna kısıtlayıcı faktör olduğu etki etmektedir (Çaydamalı, 2012). Tüm tuz cinslerinde, tuz miktarındaki artış çözeltinin viskozitesini, yüzey gerilimini iletkenliğini arttırmaktadır. Fakat elde edilen liflerin ortalama çaplarına bakıldığında tüm tuz cinslerinde, tuz miktarındaki artış, lif çapını arttırdığı tespit edilmiştir. Viskoelastik kuvvetteki artış daha kalın liflerin çekilmesine sebep olmaktadır. Tuz

viskoziteyi arttırmakla kalmamış, aynı zamanda çözelti iletkenliğini de arttırmıştır (Çaydamalı, 2012; Kim vd., 2005; Mckee vd., 2004; Mit-uppatham vd., 2004). İletkenliğin artması lif çapının düşmesine neden olduğu bildirilmiştir.

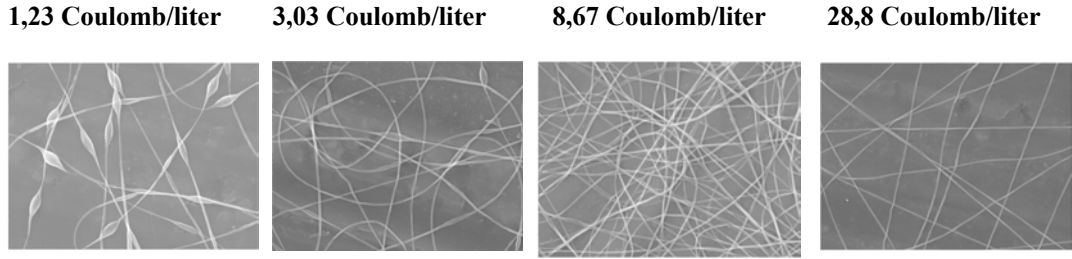
Polimerik çözelti içerisine katılan iyonun boyutu lifin morfolojisini etkilemektedir. Zong vd. (2002), büyük atom yarıçapına sahip iyonların hareketliliği elektrik alan içerisinde daha büyük olduğundan, NaCl gibi büyük atom yarıçapına sahip iyonların kullanıldığında lif çapının azalmasına sebep olduğunu bildirmiştir (Choi vd., 2004).

Liu vd. (2008), tuz miktarının artmasıyla boncuk sayısında ve boncuklu lif oluşumunda önemli derecede bir düşüş yaşandığını kaydetmişlerdir. İyonite arttıkça boncuk formu yerini iç benzeri bir forma sokmaktadır.

1.10.1.2.2 Ağdaki yük yoğunluğu. Hareket eden jet tarafından taşınan ağın yük yoğunluğu (C/l), elektrik akımından ve kolektör üzerinde toplanan kuru polimer kütlesinden Eşitlik (1.11)'deki gibi ifade edilmektedir (Fong vd., 1999).

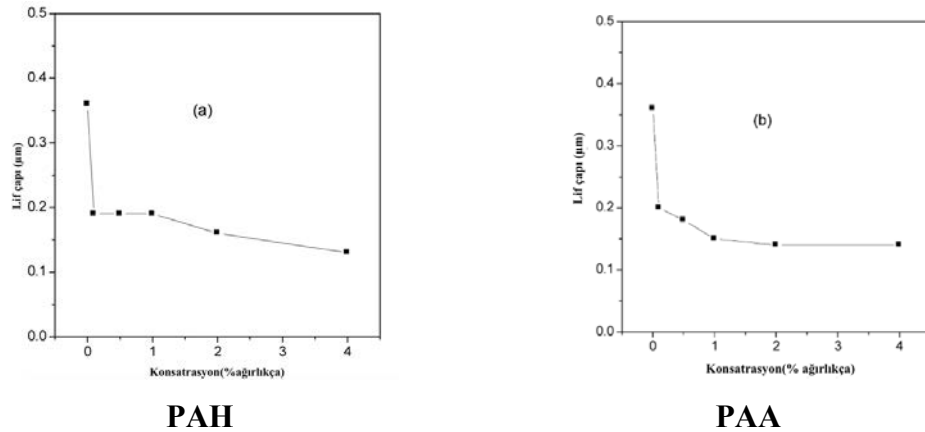
$$\text{Ağdaki yük yog.} = (\text{jet akımı}) \times (\text{topl. süresi}) \times (\text{Polimer kons.}) \times \frac{\text{çözelti yoğunluğu}}{\text{kuru polimer kütlesi}} \quad (1.11)$$

Ağın yük yoğunluğu, viskozitesinin artırılmasına benzer bir şekilde boncuklu liflerin oluşumu ile ilişkili olarak görülmüştür (Fong vd., 1999, Liu vd., 2008). Ağ yük yoğunluğu, öz dirençle ters orantılı olarak bulunmuştur. Deneysel sonuçlar, PEO çözeltisine NaCl eklenmesinin hareketli jet tarafından taşınan ağ yük yoğunluğunu arttırdığını göstermektedir. Çözeltinin öz direncindeki azalma, jet yoluyla taşınan yükteki artışı hesaba katacak basit iyonik iletkenlik için yeterince büyük olmadığı tespit edilmiştir. Tuz eklenmesiyle öz dirençte gözlenen azalma, jete akan net yükün artmasından kaynaklanmaktadır. Bu daha yüksek ağ yükü, daha sonra jet üzerine uygulanan gerilim kuvvetini ve boncukları oluşturan mekanizmayı arttırdığını göstermiştir. Jet tarafından taşınan ağ yükünün yoğunluğu ne kadar yüksek olursa, pürüzsüz bir lifin çekilme olasılığının o kadar yüksek olduğu sonucuna varılmıştır (Fong vd., 1999; Zheng vd., 2014) (Şekil 1.65).



Şekil 1.65 Ağdaki yük yoğunluğunun lif morfolojisine etkisi(Fong vd., 1999)

Son vd. (2004), polielektrolit miktarının viskozite ve yüzey gerilimini çok az değiştirdiği görülse de iletkenlik değerine etkisinin bir hayli yüksek olduğu bildirilmiştir. Elektrolit miktarı ağırlıkça sadece %0,1 eklendiğinde bile, lif çapında önemli bir azalma meydana geldiği ve daha düzgün liflerin çekilebildiği belirtilmiştir. Fakat çaptaki azalmanın çözeltideki elektrolit miktarının artışı ile doğru orantılı olarak artmadığı, %4'lük bir üst sınıra kadar çapta bir düşüş gözlemlendiğini belirtmiştir. Bununla beraber, polielektrolit kullanımı kritik lif çekilebilirlik konsantrasyonunu da düşürdüğü tespit edilmiştir. Daha düşük konsantrasyonlarda bile düzgün boncuksuz liflerin çekilebildiğini gözlemlemiştir. Elektrolif çekiminde ağ yük yoğunluğunun artışı polimerik jetin viskoelastik gerilmesini arttırmakta ve daha ince lifler çekilebilmektedir (Şekil 1.66).



Şekil 1.66 Farklı elektrolit konsantrasyonunun kullanımının lif morfolojisine etkisi(Son vd., 2004)

Çözelti iletkenliğindeki artış, hareketli jet tarafından taşınan yük yoğunluğunun artmasına yol açmakta ve elektrikle çalışan bir jet için baskın kararsızlığın yük

yoğunluğuna güçlü bir şekilde bağlı olduğunu ispatlanmaktadır. Düşük yük yoğunluğuna eksenel simetrik kararsızlıkların hakim olduğu ve yük yoğunluğu artarsa, kırbaçlama kararsızlığının baskın olarak görüldüğü sonucuna varılmıştır (Zuo vd., 2005).

Stanger vd. (2009), elektro lif çekim işlemi sırasında yük yoğunluğundaki bir artışın kütle biriktirme hızında ve başlangıç jet çapında bir azalmaya yol açtığını bulmuştur.

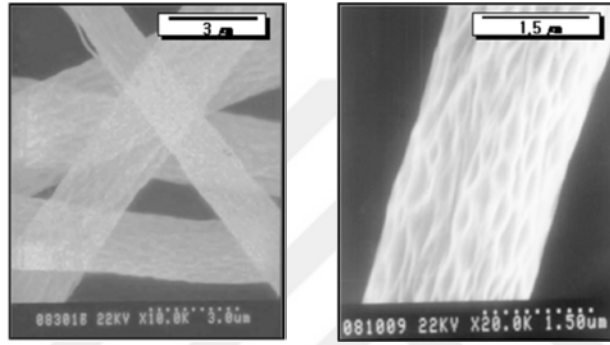
1.10.1.2.3 Çözücünün Dielektrik Sabiti. Çözücünün dielektrik sabiti, çekilen lifi karakterize etmektedir. Dielektrik sabiti, çözücü polaritesinin göstergesi olarak ifade edilmektedir. Dielektrik sabiti yüksek olan çözücülerin ağdaki yük yoğunluğu yüksek olduğu için bu özellik arttıkça boncuk oluşumu ve nanolif çapının azaldığı görülmüştür (Son vd., 2004). Elektro lif çekiminde jetin bükülme kararsızlığının arttırılması çözeltinin dielektrik sabitinin arttırılması ile mümkün olmaktadır. Bunun sonucunda lif toplama alanı genişledikçe, aldığı yol uzadığı için daha ince lifler çekilebilmektedir.

Dielektrik sabiti düşük çözücülerin bu özelliklerinin arttırılması için dielektrik sabiti yüksek çözücülerin eklenmesi önerilmektedir. Lee vd. (2003) PS liflerini çekmek için dielektrik sabiti THF çözücü kullanarak lif çekimi gerçekleştirildiklerinde boncuklu liflerin elde edildiğini fakat çözücü içerisine dielektrik sabiti daha yüksek olan DMF çözücüsü eklendiğinde boncuk yapısının kaybolduğu sonucuna varmıştır.

1.10.1.2.4 Çözücü Uçuculuğu ve Buhar Basıncı. Çözücü kaynama noktası, uçuculuğu veya buhar basıncı, nanoliflerin morfolojisini önemli derecede etkilediği bilinmektedir (Mahalingam vd., 2015). Buharlaşma hızı, çözücünün kaynama noktasına, buhar basıncına, molekülleri arasındaki etkileşime, yüzey gerilimine, entalpisi ve öz ısısına, buharlaşma sıcaklığına ve akış hızına bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Ramakrishna, 2005). Çözücünün buharlaşma hızı, jetin oluşumunu ve bükülme kararsızlığını etkilemektedir (Andrady vd., 2006). Çözücü, elektro lif çekimi sırasında lifin yapısal bütünlüğünü belirli bir süre için koruması, lif kolektöre ulaşır ulaşmaz tamamen buharlaşarak onun katılaşmasına imkan vermesi gerekmektedir.

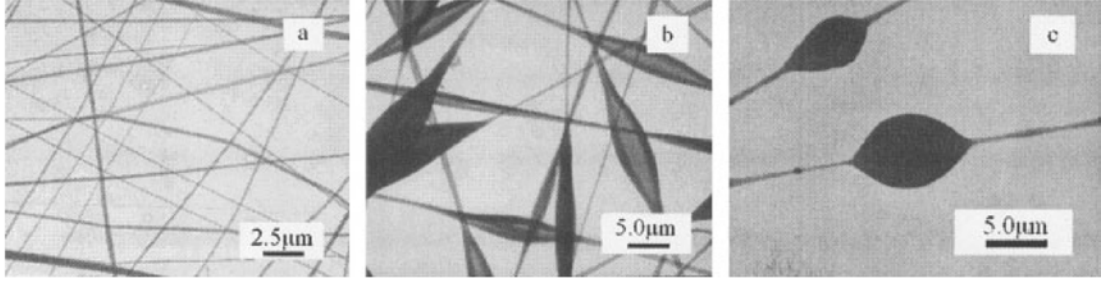
Aksi takdirde liflerin kaynaşmasına, boncuk oluşumuna, şerit oluşumuna veya dokusuz lifli yüzeyde deliklere neden olabilmektedir (Lee vd., 2003).

Lee vd. (2003), PVC'yi %100'lük THF içerisinde çözmüş ve bu çözeltiden lif çekimi gerçekleştirmiştir. Oluşan nanoliflerin yüzeyinin düşük kaynama noktası ve hızlı buharlaşmasından dolayı kırışık gözenekli veya pullu yapıların meydana geldiği görülmüştür (Şekil 1.67). Çözücünün kaynama noktası arttırıldığında düzgün liflerin çekildiğini bildirilmiştir.



Şekil 1.67 Çözücü kaynama noktasının lif morfolojisine ve görünüşüne etkisi(Lee vd., 2003)

Yang vd. (2004), çözücü olarak etanol kullanıldığında elde edilen PVP liflerin düzgün pürüzsüz, geniş çap dağılımına sahip ve lif çapının düşük olduğunu belirtmiştir. Buna karşılık DCM kullandığında içi boş veya katı yapılara sahip içi boş benzeri boncuklu nanolifler, DMF kullandığında katı bir küre yapısına sahip boncuklu nanoliflerin çekildiğini tespit etmiştir (Şekil 1.68). DCM çözeltisiyle elde edilen içi boş boncuklar düşük kaynama sıcaklığına bağlanmıştır. Bu fenomen, elektro lif çekimi sırasında polimerik çözeltinin çözücüsünün çekirdeğiyle kıyaslandığında jetin yüzeyinden daha hızlı buharlaşarak ayrıldığını göstermiştir. Jetinin yüzeyinden çözücünün daha hızlı buharlaşması nedeniyle içi boş çekirdekli boncukların ortaya çıkmasına neden olduğunu gözlemlenmiştir.



Şekil 1.68 Çözücünün lif morfolojisine etkisi(Yang vd., (2004)

Mahalingam vd. (2015), çalışmasında TFA'nın, DMF, DCM ve CHCl_3 ile ikili karışımlarını kullanarak PET nanoliflerin oluşumunu ve morfolojisine etkisini incelemiştir. TFA'nın kaynama noktası ($72,4^\circ\text{C}$), DMF'nin kaynama noktası (153°C) ve DCM'nin kaynama noktası ($39,6^\circ\text{C}$)'dır. Yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler yavaş buharlaşmakta ve bu da lif çekim sırasında polimerik jetin gerilmesine neden olmaktadır (Mahalingam vd., 2015). TFA+DCM ikili çözücü sistemi kullanıldığında elde edilen nanoliflerin gözenekli olduğu görülmüştür. TFA+ CHCl_3 ve TFA+DMF ikili çözücü sistemleri kullanıldığında nanoliflerde gözenek yerine pürüzler görülmüştür. Bu ikili çözücü sistemlerindeki faz ayrımı gözenek oluşumuna neden olmaktadır (Megelski, Stephens, Chase ve Rabolt, 2002). Nanolif çekimi sırasında yüksek gerilim nedeniyle farklı zamanlarda buharlaşan çözümler gözenek oluşumuna sebep olmaktadır. Dahası, polimerin iyi bir polimer çözücü ve bir çözücü olmayandan oluşan ikili bir çözücü sistemiyle çözünmesi, polimerce zengin ve polimerce fakir bir bölgeye yol açabilmekte ve bu da faz ayrılmasının gözenekli yapılar oluşturmaya neden olmaktadır. Bu yüzden, çözücünün uçuculuğu gözenekli yapıyı açıklamaya tek başına yeterli görülmemektedir (Van de Witte, Dijkstra, Van den Berg ve Feijen, 1996). İkili çözücü sistemler ile elde edilen nanoliflerin yüzey gözenekliliği, yüksek uçuculuk ve düşük buhar basıncı ile tetiklenmektedir (Mahalingam vd., 2015).

Liao vd. (2010), BPAPC polimerinden nanolif çekimi için çözücü cinsinin lif özelliklerine etkisinin araştırılması için üç farklı çözücü (DCM-Kn: $39,6^\circ\text{C}$, CHCl_3 -Kn: $61,2^\circ\text{C}$ ve THF-Kn: 66°C) ile farklı konsantrasyonda (sırasıyla %10, %12 ve %14) hazırlanan polimerik çözeltiler aynı lif çekim parametreleri ile boncuksuz ve tek eksende yönlendirilmiş lifler çekilebilmiştir. Çalışmada çözücünün kaynama noktasına

bağlı olarak lif çapının düştüğü sonucuna varılmıştır. Bunun sebebi olarak erken buharlaşan çözünün hızlı katılaşmaya sebep olması sonucu kalın liflerin üretilmesiyle sonuçlandığını bildirmiştir. Santrifüj elektro lif çekimi için çözücünün buhar basıncı kısmı kristalin lif çekimini etkileyen en önemli faktörlerden birisi olarak bulunmuştur. **Santrifüj kuvveti etkili bir şekilde Rayleigh düzensizliğini ortadan kaldırmaktadır.** Bu sebeple tek eksende düzenli nanolifler çekilebilmektedir. Santrifüj kuvveti ile güçlü bir germe çekme, çözeltideki polimer konfirmasyonuna bağlı olarak nanolifin kristalleşme oranına katkı sağlamaktadır (Liao vd., 2010).

Santrifüj elektro lif çekim sisteminde düze ucunda oluşan jetin katılaşması esnasında çözücünün buharlaşması için gereken sürenin artması, altlık kumaş üzerinde toplanan nanoliflerin üzerinde çözücü kalıntısının kalmasına ve lifi çözüp atlık dokusuz yüzeyde delik oluşturmaya neden olmaktadır (Engström ve Hagström 2009).

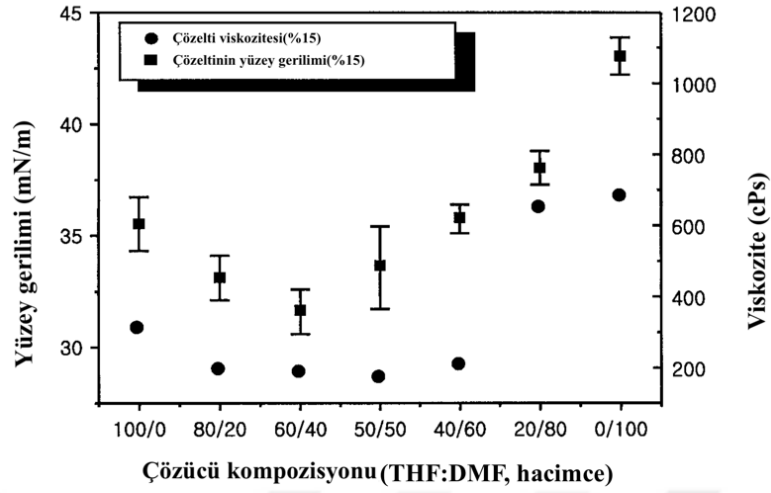
1.10.1.2.5 Çözücü Sistemleri. Çözücü veya çözücü sistemi seçimi çözeltiden nanolif çekimi için kritik bir öneme sahiptir. Çözücü, çekilecek olan polimerin lif eldesi için en düşük konsantrasyonunu alt limitini belirlemekte ve nanolif çekimi sırasında polimer zincirlerinin kritik minimum birbirine dolanma kabiliyetine karar vermektedir (Mahalingam vd., 2015).

Daha yüksek polimer çözme kabiliyetine sahip çözücü, polimer zincirleri arasına girmekte, lifi şişirip genişleterek makro moleküller arası mesafeyi en yüksek mertebeye çıkarmaktadır. Çözünürlük düştüğünde, makro molekül zincirleri birbirlerine yakın konumda kalmaktadır. Ayrıca, çözünürlük sıcaklığa bağlı olarak ve çözücünün cinsine göre farklılık göstermektedir (Mahalingam vd., 2015). Çözünürlükteki değişim, polimerin zincir konfirmasyonuna, viskoelastisiteye, kritik minimum konsantrasyona, lif çapına, kristaliniteye, kopma gerilmesine ve lif morfolojisine etki etmektedir (Fong vd; 1999; Veleirinho vd., 2008). Bu sebeple nanolif çekimi için çözünürlük büyük bir öneme sahip olmaktadır (Mahalingam vd., 2015).

Çözücü sistemlerin nanolif oluşumu ve morfolojine etkilerini görmek için Mit-uppatham vd. (2004), PA6 polimerini farklı oranlardaki Formikasit/m-creasol (100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50 v/v) çözücü sistemleri içerisinde çözüp nanolif çekimi gerçekleştirmiştir. Çözelti sistemi içerisindeki m-creasol çözücü miktarının artışı viskozitede keskin bir artışa, yüzey geriliminde ve iletkenlikte ise önemli ölçüde düşüşe sebep olduğu belirlenmiş ve elde edilen liflerin çapında da artış meydana geldiği sonucuna varılmıştır. Düşük dielektrik sabitine sahip bir çözücünün çözelti içerisindeki miktarının artırılması çözücü sistemin iletkenliğini önemli ölçüde düşürmektedir. PA6'nın %85'lik Formik asit çözeltisinde çözünüp lif olarak çekilebilmesine karşın, aynı koşulda %100'lük m-creasol içerisinde çözündüğünde lif olarak çekilemediği, sadece damlacık oluşturduğu görülmüştür. M-creasol kaynama noktası 202°C iken, formik asit ise 101°C'dir. Çözücü sistem içerisindeki m-creasol'un miktarı arttıkça sistemin kaynama noktasını yukarı çekmektedir. Bu da lif çekimi sırasında lif çekim yolu üzerinde liflerin üzerindeki çözücünün kolektöre ulaşmadan önce buharlaşamamasına yol açmakta ve jetlerin kaynaşarak damlacık oluşturmalarına neden olmaktadır. Çözücü sisteminde m-creasol miktarı %30'a kadar kullanıldığında nanoliflerin ayrı ve pürüzsüz olduğu görülürken, daha yüksek miktarlarda liflerin birbirine temas ettiği noktalarda lif kaynaşmasının meydana geldiği de gözlemlenmiştir (Mit-Uppatham vd., 2004).

Lee vd. (2003), PVC polimerini çözmek için 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80, 0:100 olacak şekilde ikili THF/DMF çözücülerini hazırlamıştır. Buna göre çözeltinin yüzey gerilimi ve viskozitesini değiştirdiği sonucuna ulaşmıştır (Şekil 1.69).

DMF dipolar ve aprotik bir çözücü olarak bilinmektedir. Yüksek dielektrik sabitine (25°C'de 36,7) ve dipol momentine (3.8D) ve çözeltide pozitif ve negatif yüklere sahiptir. Bu nedenle polielektrolit davranışı göstermektedir. THF ise düşük dielektrik sabite (25°C'de 7.6) ve dipol momentine (1.7D) sahiptir. THF PVC'yi çözebilmesine rağmen polielektrolit davranışı göstermemektedir. THF:DMF karışım oranı 60:40, 50:50, 40:60 olduğunda lif çekiminin kolaylaştığı tespit edilmiştir. Viskozite ve yüzey geriliminin düşürülüp polielektrolit miktarının artması lif çapını düşürüp boncuksuz liflerin çekilmesini ve çap dağılımının daralmasını sağlamıştır (Lee vd., 2003).



Şekil 1.69 Çözücü sisteminin(THF/DMF) polimer çözeltisinin yüzey gerilimine ve viskozitesine etkisi (Lee vd., 2003)

Yang vd. (2004), çözücü sistemlerinin ($C_2H_5OH:DMF$) lif morfolojisi üzerinde etkisini araştırmıştır. Çözücü sistemi içerisinde DMF miktarı kademeli olarak arttırıldığında PVP polimerik çözeltisinin yüzey gerilimi yükselirken, viskozitesinin düştüğü görülmüştür. Bu çözeltiler ile çekilen liflerin ortalama çaplarında DMF'in eklenmesine bağlı olarak düşüş gözlemlenmiştir. Fakat DMF'in %50'den fazla kullanılması saf DMF kullanıldığında görülen boncukların oluşmasına sebep olmuştur. $C_2H_5OH:DMF$ oranı 63:35 ve 50:50 oranında karıştırıldığında boncuksuz ultra ince(20-30 nm) çapında liflerin çekilebildiği görülmüştür. DMF yüksek dielektrik sabitine sahip olduğu için çözücü sistem içerisinde polielektrolit davranışı göstererek yük yoğunluğunu arttırmakta ve daha ince liflerin çekilmesini sağlamaktadır. Ayrıca, etanolün kaynama sıcaklığı $78,3^{\circ}C$, DMF'in ise $153^{\circ}C$ 'dir. Çözücü sistemin içerisine DMF eklendiğinde kaynama noktası yükselmekte ve çözücü sistemin uçuculuğu azalmakta ve lifin gerilmesi sırasında oluşan erken buharlaşmasının önüne geçilmiş olmaktadır. Bununla birlikte DMF eklenmesi çözelti yüzey gerilimini yükselttiği için düzgün boncuksuz ve ince liflerin çekilebildiği sonucuna varılmaktadır (Yang vd., 2004).

Veleirinho vd. (2008), PET'in elektro lif çekim yönteminde çözücü karışımlarının lif morfolojisine etkisini incelemiştir. PET'i çözmek için TFA:DCM (100:0, 30:70,

50:50, 70:30, 100:0) karışımları kullanılmıştır. **İkili çözücü sisteminde TFA miktarındaki artışın jetin incelmesini, yayılmasını ve ayrılmasını arttırdığını gözlemlemiştir.** DCM ile karşılaştırıldığında TFA'nın sergilediği bu davranışın daha düşük yüzey gerilimi ve daha yüksek dielektrik sabitinden kaynaklandığı bildirilmiştir. Ayrıca TFA miktarının artışı çözeltide daha yüksek yük yoğunluğu ve yüksek elektrostatik itme kuvvetinden dolayı daha ince jetler oluşmuştur. Ayrıca bu artış kolektör yüzeyinde elde edilen lifli bölgenin genişliğini artırmıştır. Karışımdaki DCM miktarı arttıkça çözücü buharlaşmasının daha hızlı olması, jet kararsızlıklarının (kırbaçlanma ve yayılma) gelişimini de engellemekte ve böylece ikincil jetlerin oluşumunu en aza indirebilmektedir. PET, 40:60 veya 30:70 TFA:DCM çözücü ikilisi içinde çözüldüğünde prosesin kararsızlığı artmıştır. Bu durumda jet daralmış, yüksek yüzey gerilimi ve düşük çözelti iletkenliğinden dolayı jette bozulma meydana gelmiştir. Farklı çözücü sistemleri ile elde edilen nanolifli matların özellikleri, çözücü buharlaşma hızının etkisinin bir sonucu olarak, farklı özellikler (yüksek gözeneklilik, yoğunluk, yüzey özellikleri, yumuşaklık artışı) göstermiştir. Düşük TFA miktarı çözücünün erken buharlaşmasına, nanolifli yüzeyin daha kırılkan ve düşük gözenekliliğe sahip olmasına neden olmuştur. Yaklaşık %60'a kadar TFA miktarı için liflerin kaynaşmadığı ve silindirik olduğu görülmüştür. Daha yüksek TFA oranlarında lifler birbiri ile kaynamaya başlamakta ve dallara benzer yapılar oluşmaktadır (Veleirinho vd., 2008).

1.10.2 Sistem (Proses) Parametreleri

Elektro lif çekim yöntemiyle elde edilen liflerin morfolojik özelliklerini etkileyen sistem parametreleri bu bölümde ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu tez kapsamında yeni iğnesiz konik düzeli santrifüj elektro lif çekim sistemi geliştirildiği için iğnesiz ve santrifüj sistemlerin proses parametreleri de incelenmiştir. İğnesiz elektro lif çekim sistemleri kedine özgü düze, kolektör, dönme elamanları vb. sahip olması, onları konvansiyonel iğneli elektro lif çekim sistemlerinden ayırmaktadır. Santrifüj elektro lif çekim sistemleri ile ilgili geniş bir literatür olmadığı için tek iğneli elektro lif çekim sistemiyle ortak elemanlarının lif çekimine etkisi benzer olduğu varsayıldığından, bu bölümde her iki sisteme ait ortak değişkenlerin lif çekimine ve morfolojisine etkisi de

irdelenmiştir. Elektro lif çekim yönetiminde lif oluşumu ve morfolojisine etki eden parametrelerin tek başına yeterli olduğu söylenemez. Bu sebeple bu parametrelerin sinerjik etkileri de irdelenmiştir.

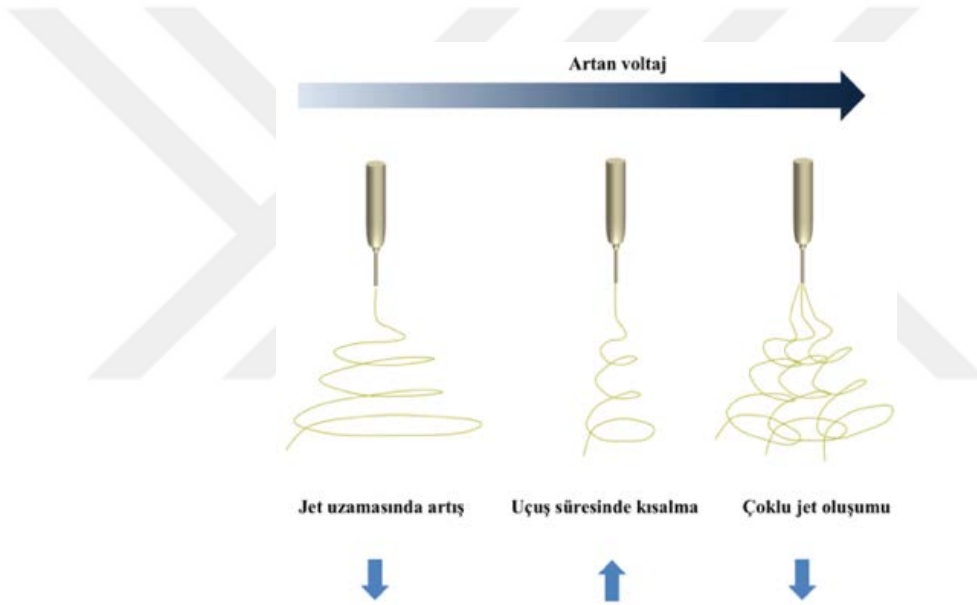
1.10.2.1 Voltaj(Elektrik Alan Kuvveti)

Elektro lif çekim yöntemiyle mikron altı çapta liflerin çekimini başlatan etmen lif çekim ucu ile kolektör arasında uygulanan yüksek AC veya DC elektrik gerilimi veya mesafeye bağlı olarak hesaplanan elektrik alan kuvvetidir (Liao vd., 2011; Ramakrishna, 2005; Reneker ve Yarin, 2008). Geleneksel tek iğneli sistemlere kıyasla, iğnesiz veya düzeden elektro lif çekim sistemleri yığın halde lif çekimi için yüksek voltajlara (60-100 kV) veya birden fazla gerilim sistemine (pozitif-negatif) ihtiyaç duymaktadır.

Tek iğneli sistemlerde iğneye voltaj uygulandığında polimerik çözeltinin yüzeyinde Coulomb yükleri (elektrostatik yükler) oluşmakta ve bu yükler çözeltinin yüzey gerilimini yenerek polimerin dışarı doğru itilmesini, viskoelastik bir jetin oluşmasını ve lifin çekim yörüngesinde hareket ettirilmesini sağlamaktadır (Deitzel, Kleinmeyer, Harris, ve Beck Tan, 2001; Zong vd., 2002; Liao vd., 2011; Ramakrishna 2005; Yarin, Pourdeyhimi ve Ramakrishna, 2014). Uygulanan voltaj arttırıldıkça elektrostatik yük miktarı artarak jetin hızlanmasına ve daha fazla viskoz çözeltinin lif çekim ucuna çekilmesine neden olmaktadır. Bu da sabit akışla beslenen bir sistemde daha küçük ve daha kararsız Taylor konisinin oluşmasına neden olmaktadır (Zong vd., 2002).

Literatürde çoğu çalışmada daha yüksek voltaj, jetin daha çok gerilmesine neden olduğunu belirtilmiştir. Voltajdaki artış, jetin üzerindeki elektrostatik yükün artmasına neden olmakta ve bu da jetin eğilme kararsızlığını artırmaktadır. Jetin büyük spiraller oluşturması sonucu, lifin izlediği yol ve uçuş süresi artmakta, çözücü hızlı bir şekilde buharlaşmakta, polimer daha fazla gerilmekte ve daha ince ve boncuksuz lifler çekilmektedir (Dhanalakshmi, Lele ve Jog, 2015; Doshi ve Reneker 1995; Hohman, Shin, Rutledge ve Brenner, 2001; Katti, Robinson, Ko ve Laurencin, 2004; Lee vd., 2003; Liu vd., 2013; Peng vd., 2017; Rangkupan ve Reneker 2003; Spivak, Dzenis ve

Reneker, 2000; Wannatong, Sirivat ve Supaphol, 2004; Zhao, Wu, Wang ve Huang, 2004; Zuo vd., 2005) (Şekil 1.70). Artan voltajın etkisiyle yukarıda anlatılan sebeplerden dolayı boncuk oluşumunda azalmanın meydana gelmesi beklenmektedir. Fakat diğer çalışmalar göstermiştir ki, yüksek voltaj boncuklu lif oluşturma olasılığını veya yoğunluğunu arttırabilmektedir (Deitzel vd., 2001; Demir, Yilgor, Yilgor, ve Erman, 2002; Ramakrishna, 2005; Tan, Inai, Kotaki, ve Ramakrishna, 2005). Bunun sebebi ise, yüksek voltajda jetin bozulması ve kararsızlığın artması olarak görülmektedir (Deitzel vd., 2001; Krishnappa vd (2003). Artan voltaj, boncuk yoğunluğunun arttırmakta ve boncukların çekim esansında birleşmesi sonucu daha kalın ve düz lifler elde edilmektedir (Wang ve Lin 2013).



Şekil 1.70 İğneli elektro lif çekim sisteminde voltaj artışının jet oluşumu ve bükülme kararsızlığına etkisi <http://electrospintech.com/voltage.html#.WSZBUPnAjQk>, (Deitzel vd., 2001)

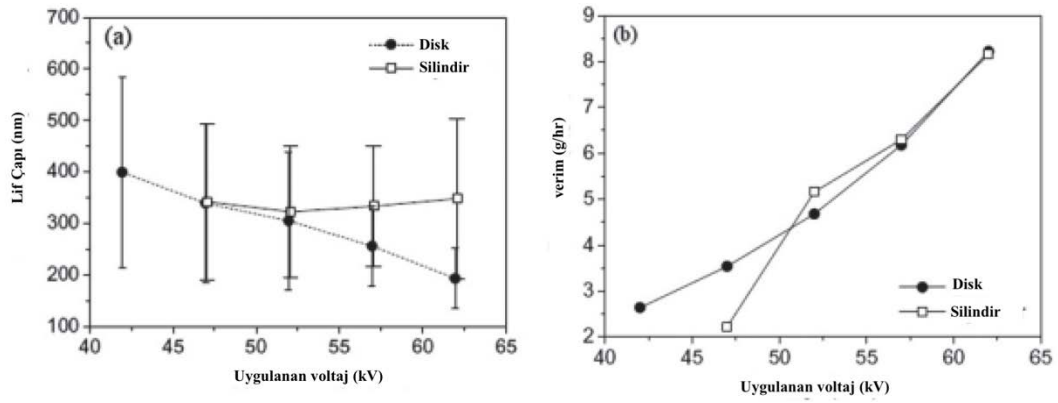
Ayrıca, Zong vd., (2002) voltajın artırılması boncuk şeklinin iğsi yapıdan küresel yapıya dönmesinde etkili olduğunu ifade etmiştir. Diğer taraftan, voltajın aşırı yüksek uygulanması sonucunda sabit olmayan bir polimer jeti oluşmakta ve aşırı gerilme sonucu jette kırılma meydana gelmektedir. **Uygun bir aralık içerisinde voltaj arttığında lif çapının düştüğü belirtilmiştir** (Chang, Wang, ve Chen, 2014; Peng vd., 2017).

Polimerik çözeltiler yüksek voltaj fakat düşük konsantrasyonda çekildiğinde ikincil jet oluşumu nedeniyle küçük çapta liflerin çekilebildiği bildirilmiştir (Demir vd., 2002; Wu, Chiou, Lin ve Lin, 2012). Değişen voltaj, jet kararsızlığının dalga boyunu kontrol etmektedir. Daha düşük dalga boyu, yüzey geriliminin düşmesine çoklu jetlerin oluşmasına neden olmaktadır. Bu sebeple yüzey gerilimini kontrol edebilmek için polimerik çözeltiye yüzey aktif ajanlar eklenmesi önerilmektedir (Wei, Yu, Jia, ve Qin, 2016).

Yüksek voltajın, lifin sadece fiziksel görünüşünü değil, lifin morfolojik yapısını da etkilediği görülmüştür. Belirli bir voltaj değerine kadar elektriksel olarak yönlendirilen liflerin makro molekülleri, yüksek voltajın altında daha düzenli bir hal aldığı ve liflerin kristalinitesinin arttığı tespit edilmiştir. Ancak üst limit değeri aşıldığında jetin kararsızlığı artmakta, lifin uçuş süresi kısaltmakta ve makro molekül oryantasyonu düştüğü için daha amorf lifler çekilmektedir. Bu nedenle lifin gerilmesi ve çözücünün buharlaşması için yeterli uçuş süresi(yeterli lif çekim mesafesi) verildiğinde, makro molekül oryantasyonun iyileşeceği belirtilmiştir (Zhao vd. 2004).

Santrifüj elektro lif çekim sistemindeki voltaj ve dönme hızındaki artışlar, kırbaçlama kararsızlığının ortadan kalkmasına neden olmakta ve konvansiyonel elektro lif çekiminden farklı sonuçlar doğurmaktadır (Peng vd., 2017).

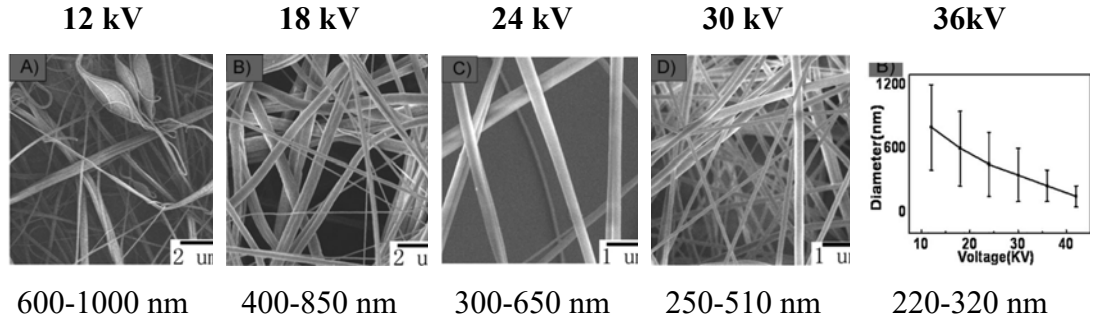
İğnesiz elektro lif çekim yöntemlerinde disk gibi ince uçlu düzelerle elektrik alan yoğunlaştırıldığında lif çekimini başlatmak için gerekli olan kritik voltaj değerinin düştüğü görülmüştür (Niu ve Lin, 2009). Silindir elektro lif çekim sisteminde uygulanan voltajın arttırılması elde edilen liflerin ortalama çapları üzerinde çok büyük bir etki yaratmadığı görülmüş fakat disk düzede voltaj artışının çapın düşmesine sebep olduğu belirtilmiştir. Fakat liflerin çap dağılımının daralmasına ve lif veriminin artmasına sebep olmaktadır (Niu ve Lin, 2009) (Şekil 1.71).



Şekil 1.71 İğnesiz lif çekim sistemlerinde uygulanan voltajın lif çapına ve verimliliğe etkisi(Niu vd., 2009)

Hagström (2006), santrifüj elektrolif çekim sisteminde voltajın lif çapına önemli derecede etki etmediğini belirtmiştir. Fakat Liao vd. (2011), yüksek elektrik alanının jetin aşırı gerilip çekilip incelmesine sebep olduğunu, bunun polimerik jet üzerindeki yüklü parçacıkların eğilme kararsızlığını arttırdığını, fakat santrifüj kuvvetinin neden olduğu germe kuvvetinin de eklenmesiyle eğilme kararsızlığının düştüğünü saptamıştır. Bu yöntem, düzenli ve moleküler olarak oryantasyonu yüksek liflerin çekilmesini sağlamıştır. **Ayrıca voltaj artırıldığında santrifüj kuvveti ile meydana gelen eğilme kararsızlığının ortadan kaldırılması ile merkezden daha uzakta bir eğrilikle liflerin hareket ettiği görülmüştür. Bu sayede, nanolif çapının, boncuk büyüklüğü ve çapının dramatik olarak azaldığı tespit edilmiştir** (Liao vd., 2011; Valipouri vd., 2014).

Lu vd. (2010), Voltaj değeri düşükse, yeterli gerilim oluşmadığı için liflerde yüksek yoğunlukta boncuk oluştuğunu gözlemiştir (Şekil 1.72). Araştırmacı, voltajın santrifüj elektro lif çekim sisteminde lif çapını ve dağılımını önemli ölçüde etkilediğini kanıtlanmıştır. Endüstriyel üretim için döner konik düze ile yüksek verimli lif çekim işleminde lifteki çapı kontrolünün voltajla kolaylıkla sağlanabileceğini bildirilmiştir (Lu vd., 2010).

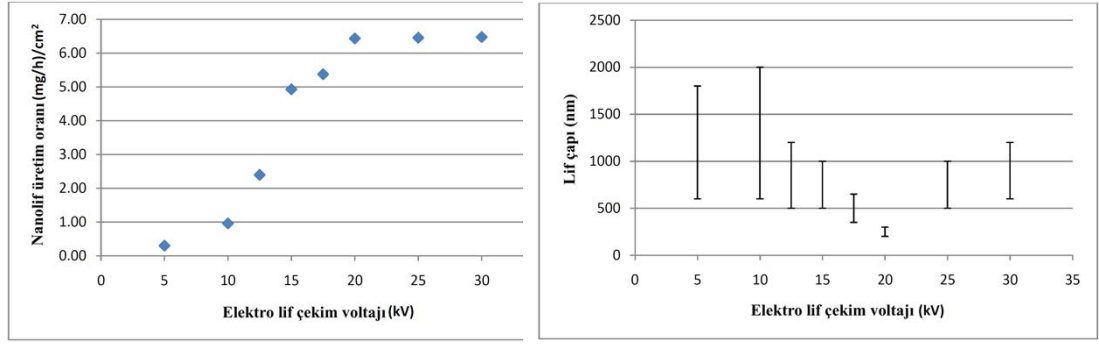


Şekil 1.72 Santrifüj elektro lif çekim sisteminde döner konik düzeye etki eden voltajın lif morfolojisine etkisi (Lu vd., 2010)

Marshall vd. (2008), geliştirdiği konik düzeli santrifüj elektro lif çekim sisteminde voltaj uygulamadan aynı parametrelerle daha kalın lifler çektiğini belirtmiştir. Benzer şekilde Dabirian vd. (2010), santrifüj lif çekimi sistemiyle gerilimli ve gerilimsiz lif çekimi gerçekleştirmiş ve lif çekimine voltaj dahil edildiğinde ortalama lif çapının düştüğünü belirlemiştir. Ayrıca, araştırmacı dönme hızı sabit tutulup voltaj değerini arttırdığında, liflerin boncuklanmaya başladığını bildirmiştir (Dabirian vd., 2010 ve 2013).

Engtsröm ve Hanström (2009) geliştirdiği konik düzeli santrifüj elektro lif çekim sisteminde yüksek elektrik alan kuvvetinin jeti yüksek elektrostatik yüklerle yüklediği için, jetin yüksek derece gerilmesine ve daha ince liflerin çekilmesine sebep olduğunu belirtmiştir.

Peterson (2010), santrifüj elektro lif çekim sisteminde lif üretim kapasitesinin 20 kV'a kadar arttığını daha sonra sabit kaldığını bulmuştur. Ayrıca bu değere kadar liflerde boncuk oluşumu gözlenmemiştir (Şekil 1.73). Ayrıca bu değere kadar boncuk oluşum eğiliminin ve nemli lif oranının arttığı belirlenmiştir.

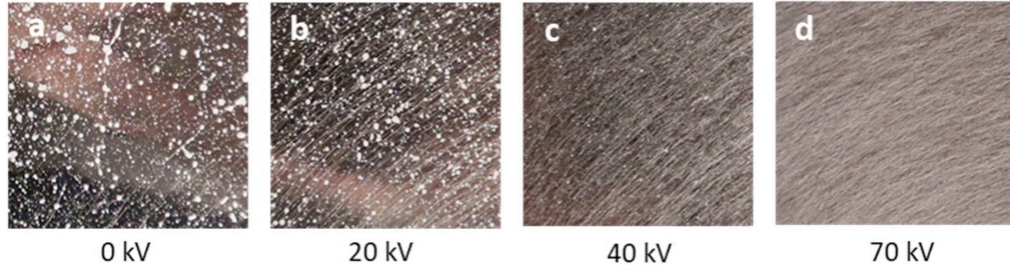


Şekil 1.73 Santrifüj elektro lif çekim sisteminde voltajın lif çapına ve verimliliği etkisi(Peterson 2010)

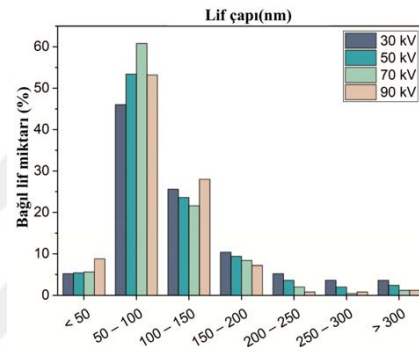
Chen vd., (2017) santrifüj elektro lif çekim sisteminde voltajı sıfırdan 10kV'ya çıkardığında boncuk oluşumunun önemli ölçüde azaldığını, ortalama lif çapının da biraz düştüğünü görmüştür. Lif çapının yeteri kadar azalmamasının iki sebebi olduğunu kaydetmiştir. Bunlardan birincisi, voltajın lifi inceltmek yerine, polimerik jetin yönünü saptırmasıdır. İkincisi ise, çekim sırasında voltajdaki artış, jetin çeken kuvvetinin artmasına neden olduğundan, jetin çapında biraz azalma meydana gelmesidir. Lif çekiminde çözücünün erken buharlaşması kalın liflerin oluşması ile sonuçlanmaktadır. Jetin viskoelastikliği de azaldığından, deformasyon ve uzama imkansız hale gelmekte ve kısa jet kalın liflerin çekilmesine neden olmaktadır (Chen vd., 2017).

Norzain and Wei (2019) voltaj arttığında lif çapında bir azalma meydana geldiğini tespit etmiştir. Araştırmacı, voltaj arttığında polimer jetinin çekme kuvvetini arttırdığını ve bunu da jet incelmeye neden olduğunu belirlemiştir.

Müller vd. (2020b), konik düzeye sahip sistemde arttırılan gerilim, jet üzerindeki yük yoğunluğunun artmasına, daha yüksek itme kuvvetlerinin meydana gelmesine ve böylece daha yüksek eğilme kararsızlığının oluşmasına neden olduğunu vurgulamıştır. Bunun sonucu olarak jet uzamış ve ortalama lif çapı küçülmüştür. Kolektöre verilen zıt yükün lif çekimini yönlendirdiği ve kolaylaştırdığı görülmüştür (Larrondo ve Manley, 1981). Ayrıca, diğer teoriye göre de artan elektrik alan kuvveti, düzeden kütle akışını arttırmakta, bu da lif çapının artmasına sebep olabilmektedir. Araştırmacı, voltajın arttırılması sonucu lifin incelmesinin belirli bir dereceye kadar etki ettiğini belirtmiştir (Şekil 1.74).



Şekil 1.74 Santrifüj elektro lif çekim sisteminde voltajın lif oluşumuna etkisi (Hoffmann ve Kuehne, 2021)



Şekil 1.75 Santrifüj elektro lif çekim sisteminde voltajın lif çapına etkisi (Müller vd., 2020b)

Sistemdeki elektrik alan kuvvetinin arttırmak için kolektöre negatif bir gerilim (-20 kV) de bağlanmaktadır. Elektriksel gerilim arttığında, lif çapının azaldığı ve çap dağılımının bir çap etrafında yoğunlaştığı sonucuna varılmıştır (Şekil 1.75) (Müller vd., 2020b).

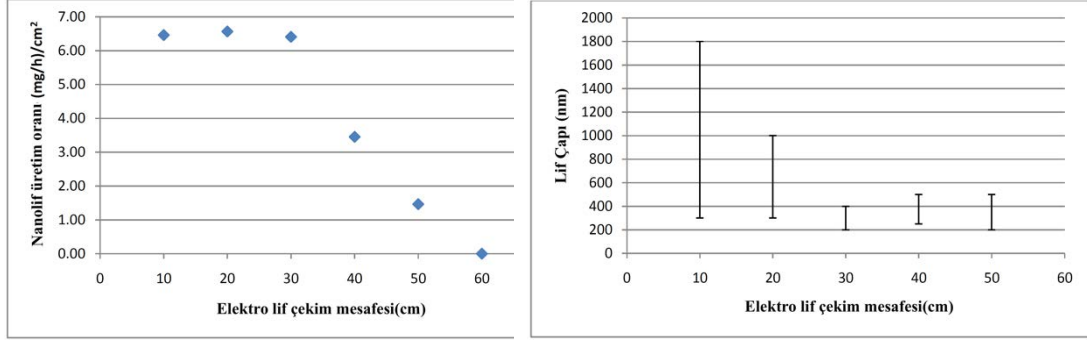
Hoffmann ve Kuehne (2021), santrifüj elektro lif çekim sisteminde, elektrik alan kuvvetinin lif çapı üzerinde önemli bir etkisi olmadığı sonucuna varmıştır. Fakat elektrik alan uygulanmadığında yalnızca santrifüj çekim kuvveti ile düzgün lifin oluşmadığını belirtmiştir. Bu sebeple voltajın lif çekiminde başlangıçta etkili olduğu fakat yüksek voltaj değerlerine ihtiyaç olmadığını belirtmiştir. Çünkü diğer kuvvetlerin, lif çekimini sağlayan kuvvetleri telafi ettiğini varsaymıştır (Hoffmann ve Kuehne, 2021). Jet oluşumu sırasında akım arttırılırsa lifler ayrılarak tek tek toplanmaktadır. Buna göre, lifler arasındaki Van der Waals etkileşimlerinin sonucu oluşabilen lif demetlenmesi sorunu Coulomb itmesi ile giderilebileceği sonucuna varılmıştır (Hoffmann ve Kuehne, 2021).

1.10.2.2 Lif Çekim Mesafesi(Açıklık)

Lif çekim mesafesi (lif çekim ucu ile kolektör arası uzaklık) nanolifin hem uçuş süresi hem de elektrik alan kuvveti üzerinde bir etkiye sahiptir. Voltaj sabit tutulduğunda elektrik alan kuvveti mesafeyle ters orantılı olarak değişmektedir. Bu mesafe içinde, çözücünün buharlaşması ve liflerin katılaşması istenilmektedir. Mesafe arttıkça, lifin uzun uçuş süresi içinde daha fazla kuvvete maruz kalması nedeniyle daha ince liflerin çekilebildiği görülmüştür (Deitzel vd., 2001; Kancheva vd., 2014; Mazoochi, Hamadani, Ahmadi, ve Jabbari, 2012; Ramakrishna, 2005; Reneker vd., 2000; Peng vd., 2017; Zong vd., 2002).

Mesafe belirli bir değer üzerine çıkarıldığında yeteri kadar elektrik alan kuvveti oluşamayacağı ve germe-çekme miktarı da azalacağı için lifler önce kalınlaşmaya ve kaynaşmaya başlamakta (Niu ve Lin., 2009, Wei vd., 2016), daha da arttırıldığında ise kolektöre ulaşamadığı için lif oluşumu gerçekleşmemektedir (Zhao vd., 2004). Mesafe, alt kritik değerinin altına indiğinde, lif çekim ucundan kolektöre elektrik arkı oluşmakta (korona deşarjı), plazma haline geçen çözücü çok hızlı buharlaştığı için polimer zarar gördüğü için lif çekimi gerçekleşmemekte (Niu ve Lin, 2009; Ramakrishna, 2005) veya jetin eğilme kararsızlığı lifin kolektör yüzeyine çarpmadan hemen önce gerçekleşmediği için lif katılaşacak zaman bulamamaktadır (Liu vd., 2013).

Peterson (2010) kısa mesafede liflerin çap dağılım aralığı çok geniş ve ıslak olduğu görmüştür (Şekil 1.76). Mesafe arttığında lif biriktirme yoğunluğunun düştüğünü ve ıslak lif oluşumuna rastlanmadığını belirtmiştir. Mesafe 60 cm'ye ayarlandığında kolektörde lif birikiminin gerçekleşmediğini görmüştür.



Şekil 1.76 Santrifüj elektro lif çekim sisteminde mesafenin lif morfolojisine etkisi(Peterson 2010)

1.10.2.3 Akış Oranı(Besleme Hızı)

Çözelti besleme veya akış oranı tek iğneli sistemlerde lif çekimi için önemli bir parametreyken, iğnesiz veya santrifüj sistemlerde lif oluşumuna ve morfolojisine önemli bir katkı sağlamadığı öne sürülmektedir. Fakat bu parametrenin lif üretim kapasitesini büyük ölçüde etki ettiği belirtilmiştir (Lu vd., 2010).

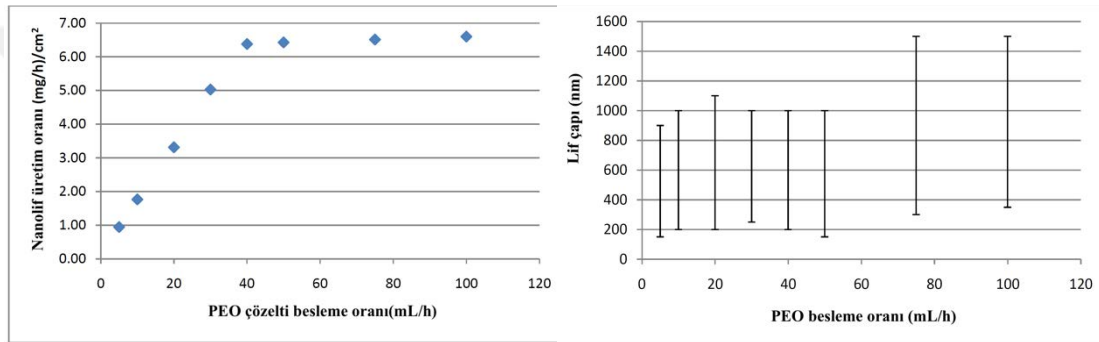
Lu vd. (2010), ters konik düzeli santrifüj elektro lif çekiminde, polimer besleme oranının lif çapına etki etmediği, aynı zamanda üretim kapasitesini de arttırdığı için bu sistemin endüstriyel uygulamalarda kullanılmasının lif çekiminde ve parametre kontrolünde kolaylık sağlayacağı bildirilmiştir (Lu vd., 2010; Engtsröm ve Hangström 2009).

Müller vd. (2020), çözeltiden santrifüj elektro lif çekim sistemlerinde verimliliğin çözeltinin konsantrasyonuna ve besleme hızına bağlı olduğunu belirtmiştir. Santrifüj elektro lif çekim sistemiyle yapılan çalışmada PEO ve PLA çözeltilerinde üretilmiş nanoliflerin üretim kapasitelerinin sırasıyla 38,3 ve 12,8g/saat olarak hesaplamıştır. Lif üretim kapasitesi yükseldikçe daha kalın liflerin üretildiği görülmüştür (Müller vd., 2020).

Lu vd. (2010), akış oranının tek iğneli sistemde lif üretim kapasitesi ve lif çapını arttırdığı, buna karşın santrifüj kuvveti lif çekim sisteminde kapasiteyi artmasına rağmen lif çapını çok fazla değiştirmedeğini göstermiştir. Bunu kanıtlamak için santrifüj elektro lif çekim sisteminde elektriksel gerilimi 30 kV ve lif çekim mesafesini

20 cm olacak şekilde sabit tutarak, farklı polimer akış oranlarında lif çekimi gerçekleştirmiştir. Üretim kapasitesinin 5 g/dak olduğu liflerin ortalama çapının 320 nm olduğu belirlenmiştir (Lu vd., 2010).

Peterson (2010) santrifüj elektro lif çekim sisteminde besleme oranının lif oluşumu ve morfolojisine etkisini incelemek için farklı besleme oranlarında (5, 10, 20, 30, 40, 50, 75 ve 100 ml/sa) lif çekimi gerçekleştirmiştir. Buna göre, besleme oranı arttığında nanolif üretim oranının arttığı ($\text{mg/h}/\text{cm}^2$) ve bir limit değerinden (40 ml/sa) sonra artışın üretim kapasitesine etki etmediği sonucuna varmıştır (Şekil 1.77).



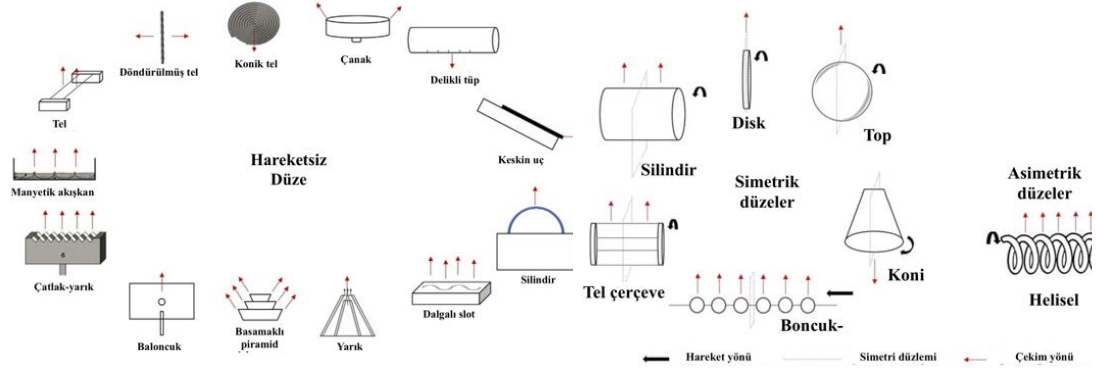
Şekil 1.77 Santrifüj elektro lif çekim sisteminde polimer besleme hızının lif morfolojisine etkisi ve lif üretim kapasitesine etkisi (Peterson 2010)

1.10.2.4 Düzge Tipi

İğnesiz elektro lif çekim sistemleri farklı tip lif çekim başlıklarından veya düzelerinden oluşmaktadır. Bunlar, disk, silindir, küre, tel, konik düze vb. lif çekim elemanlarıdır (Şekil 1.78). Polimerik çözelti lif çekim elemanlarının yüzeyinde ya da uç kısmında ince polimerik filmlerin ve damlacıkların oluşmasını sağlamaktadır (Babar vd., 2018). İğnesiz elektro lif çekim sistemlerinin amacı, lif çekim başlıklarının yüzey alanını artırarak çoklu jetlerin oluşumunu sağlayarak yüksek üretim kapasitesinde nanoliflerin çekilmesini sağlamaktır.

Molnar (2018) 110 mm çaplı korona düzesinden nanolif toplanmıştır. “Corona” başlıklı lif çekim sistemi daha geniş bir alana lif toplayabilmekte ve liflerin tek iğneli sisteme göre 20-50 kat daha fazla üretilmesini sağlamaktadır. Corona sisteme (55 kV)

göre tek iğneli sistemde (25 kV) daha düşük voltaj gereksinimi olduğu belirtilmiş, “corona” sistemle iğneli sisteme nazaran daha ince lifler çekilmiştir.



Şekil 1.78 iğnesiz elektro lif çekim yöntemlerinde kullanılan lif çekim başlıkları (düze tipleri) (Babar vd., 2018)

1.10.2.5 Düze Dönüş Hızı

Geleneksel bir elektro lif çekim sisteminde çekim anında polimer damlacığa etki eden kuvvetler, elektrostatik kuvvet, Coulomb kuvveti, yüzey gerilim kuvveti viskoelastik kuvvet ve yer çekimi kuvvetidir. Santrifüj elektro lif çekim sistemlerinde bu kuvvetlere ek santrifüj kuvveti de etki etmektedir.

Döner düzeli elektro lif çekim sistemlerinde düzenin dönme hızı, yapısı ve boyutları nanoliflerin çekimini, morfolojisini ve düzenliliğini etkilemektedir. Düze hızı değiştirilerek açısal hız artacak şekilde yeni bir düze tasarımı yapmak liflerin düşey eksenle yaptığı açığı azaltmakta ve lifler daha düzenli şekilde toplanabilmektedir (Andrady vd., 2006).

Geleneksel elektro lif çekim yöntemiyle karşılaştırıldığında, santrifüj elektro lif çekiminde merkezkaç kuvveti nedeniyle jetin gerilme hızı önemli ölçüde iyileştirilmiş ve polimer besleme oranı artırılabilmiştir (Peng vd., 2017). Bu yöntem, çözücülerin buharlaşmasını ve liflerin katılaşmasını hızlandıran bir hava akışı da sağlarken jetin gerildiği süreyi de kısaltmaktadır (Peng vd., 2017).

Dönme hızı sürekli artırıldığında, lif çapı bir noktaya kadar azalmakta, daha sonra artmaktadır (Chang vd., 2014; Dabirian vd., 2011; Dabirian vd., 2013; Liu vd., 2013; Liao vd., 2010). Ek olarak dönüş hızının, lifin oryantasyonundaki veya düzenli toplanmasındaki etkisinin, lifin çapına olan etkiye benzer olduğunu belirtmiştir (Valipouri vd., 2013; Valipouri vd., 2014).

Dönme hızı hem liflerin katılma süresini hem lif morfolojisini hem de nanolif üretim kapasitesini etkilemektedir (Liu vd., 2013; Peng vd., 2017). Nanolif oluşumu için hem voltajın hem de dönme hızının kritik iki faktör olduğu belirtilmiştir (Lu vd., 2010; Liu vd., 2013). Santrifüj kuvveti arttırıldığında yüzey gerilim kuvveti düşürülerek, jetin daha düşük voltajla lif çekmesine imkan tanımaktadır. Elektrik alan kuvveti uygulanmadan nanoliflerin çekilmesi zorlaşmaktadır (Liu vd., 2013).

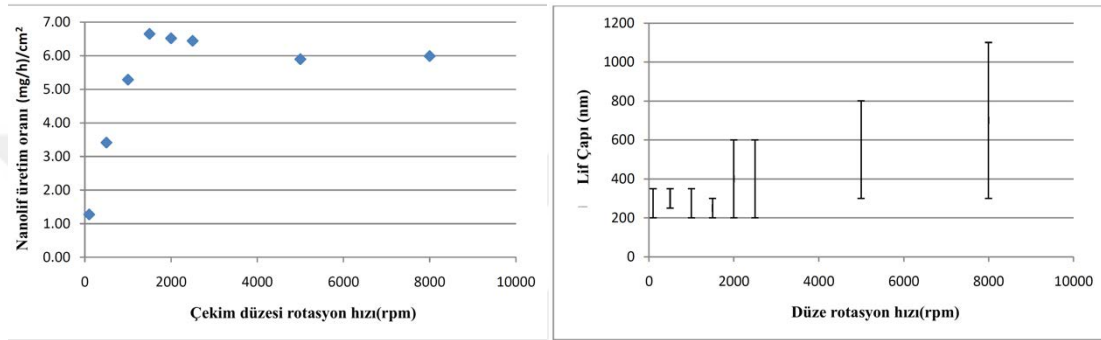
Zhang ve Lu (2014), çalışmasında dönme hızı arttıkça lif hizalanma derecesinin arttığı, boncuk sayısı ve lif çapının azaldığı sonucuna varmıştır. Belirli bir dönme hızından sonra filament lif oluşumunun kaybolduğu belirtilmiştir. **Taylor konisi ve jet oluşumunu engelleyecek kadar merkezkaç ve elektrostatik kuvvetin artması, jetin kısa sürede kırılmasına neden olduğu sonucunu doğurmuştur** (Zhang ve Lu, 2014).

Dabirian vd., (2010) düzenin dönme hızının kritik bir rpm'e kadar nanolif ortalama çapının ve çap dağılımının düşürdüğünü, fakat daha sonra bu özellikleri artıracak şekilde etki ettiğini belirlemiştir. Valipouri vd., (2013) Dabirian vd., (2010)'ın yaptığı sistemdeki hava akışını engellediğinde, bu sistemle daha düşük çaplı nanolifler çekilebildiğini tespit etmiştir. **Düze tarafındaki hava akışı engellenerek polimerik jetteki çözücünün hızlı buharlaşması engellenmiş ve polimerin viskozitesi de hızlı bir şekilde düşmediği için de jetteki deformasyon azaltılmıştır.** Bu sayede yüksek hızlarda üniform ve uzun bir jet uzamasıyla daha dar çap dağılımına sahip nanolifler çekilebilmiştir.

Dabirian vd., (2013) sabit akış hızında dönme hızının arttırılması, lif çapının da artmasına neden olduğunu ifade etmiştir. Yüksek dönme hızlarında polimerin

çözücüsü daha kısa sürede kuruduğu ve lifin gerilmesine engel olduğu için kalın lifler çekilmesiyle sonuçlanmıştır.

Peterson (2010), düze dönüş hızı arttığında nanolif üretim oranının önce arttığını((mg/h)/cm²) sonra biraz düşerek sabit kaldığı görmüştür (Şekil 1.79). Hız arttıkça artan merkezkaç kuvvetinin daha fazla polimeri saçmaya çalışması sonucu lif çapının ve çap dağılımının arttığını tespit etmiştir.



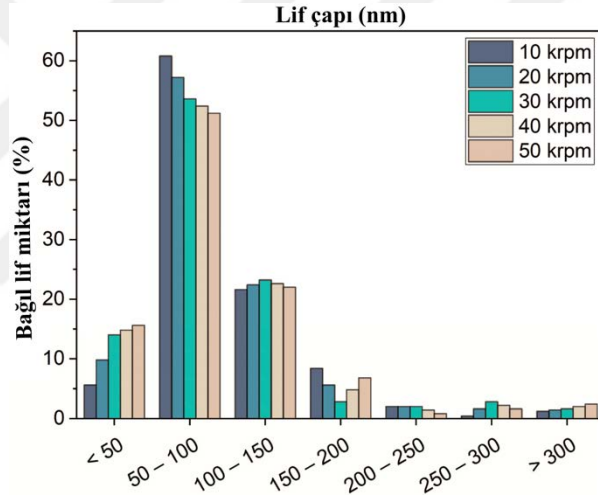
Şekil 1.79 Santrifüj elektro lif çekim sisteminde dönüş hızının lif morfolojisine etkisi ve lif üretim kapasitesine etkisi(Peterson 2010)

Santrifüj kuvveti liflerinin düzenliliğinin artmasını sağlamıştır. Tek iğneli sisteme göre, lif çapı daha düşük, üniform ve çap dağılımı daha dar bulunmuştur (Erickson vd., 2015).

Dönme hızı, jet çekme işleminin, sıvıların akış hızının ve hava sürtünmesinin belirlenmesinde kritik bir rol oynamaktadır. Dönme hızı kritik bir değeri aştığında, sonraki tüm hızlarda boncuklanma yapısı görülebilmektedir. Burada yüksek dönme hızında boncukların oluşmasının sebebi, jet gerilmesi sırasında bir boyun verme olgusu meydana gelmesidir. Ayrıca yüzey gerilimi ve hava akışının kararsız hale gelmesi jetin boyun verme süresini geliştirmektedir. Bu da lif üzerinde tespih benzeri bir boncuklanma bölümlerinin oluşmasına neden olmaktadır. Dönme hızı artırıldığında hava akış hızı ve çözücü buharlaşma hızında önemli derecede bir artış meydana gelmektedir. Bunun sonucu olarak jet viskoelastikliğinde bir artış olmakta ve lif çekimi zorlaşmaktadır (Chen vd., 2017). Norzain ve Wei (2019), geliştirdikleri sistemde dönme hızını arttığında, ortalama lif çapının düştüğünü gözlemlemiştir.

Molnar (2019), çok düşük dönme hızında liflerin incelmeye başladığını fakat, boncuk oluşumu gözlemlediğini belirtmiştir. Dönme hızı arttığında, viskozitenin yavaşça azaldığını ve boncuk sayısında da düşüş görüldüğü bildirmiştir (Hoffmann ve Kuehne, 2021; Molnar, 2019, Müller vd., 2020b). Dönme hızı daha da artırıldığında, boncuk sayısında artış gözlemlenmiş, buna karşın lif çapında önemli bir fark gözlememekle beraber düşük hızlara göre lif çapında düşüş tespit etmiştir.

Müller vd. (2020a), düşük moleküler ağırlıkta ve düşük konsantrasyonda daha yüksek dönme hızı lif oluşumuna katkısının daha yüksek olduğunu bulmuştur. Artan dönüş hızı daha ince liflerin çekilmesini sağlamaktadır. Dönme hızı daha da artırıldığında gevşek bükümlü iplik yapısına benzer kıvrımlı lifler çekilmiştir.



Şekil 1.80 Santrifüj elektro lif çekim sisteminde dönüş hızının lif morfolojisine etkisi(Müller vd., 2020b)

Müller vd. (2020b), konik düzenin dönüş hızının, çözeltinin yüzey geriliminin üstesinden gelmesinde rol oynadığını ve ataletlerinden dolayı merkezkaç kuvvetinin oluşan jetleri gerdiğini bildirmiştir. Dönüş hızı arttırıldığında lif çapı, önceki parametre çalışmalarına göre daha da inceltilmiş olduğunu fakat kendi içinde kıyaslandığında dönme hızının artışının ortalama lif çapına önemli bir etkisinin olmadığını, sadece liflerin daha fazla bükülüp karıştırıldığını söylemiştir (Şekil 1.80).

Chen vd. (2022) voltajın lif çekim verimliliğine çok az bir katkısının bulunduğu fakat dönme hızındaki artışın lif verimliliğinin %103 artmasına sebep olduğunu bildirilmiştir.

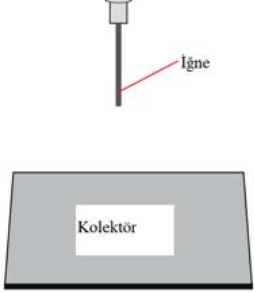
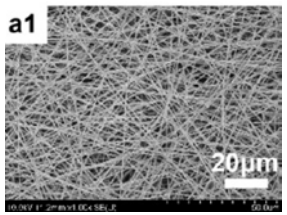
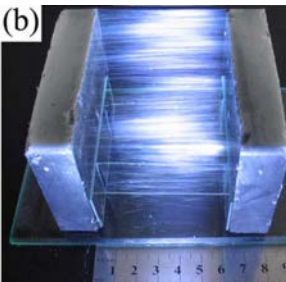
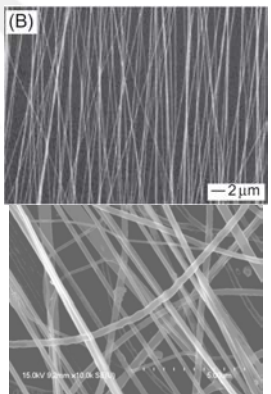
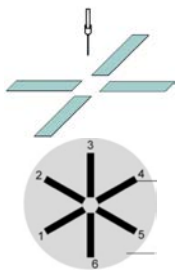
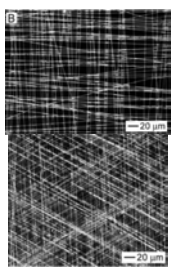
1.10.2.6 Kolektör (Toplayıcı) Tipi

Elektro lif çekim sisteminde yüklü parçacıkların oluşturduğu liflerin sabit veya hareketli iletken bir yüzeyde veya boşlukta toplanması gerekmektedir. Kolektör tipinin lifin morfolojisine çok büyük etkisi olduğu bilinmektedir. Toplayıcı tipinin lifin hizalanmasında ve yoğunlaştırılmasında önemli rolü bulunmaktadır (Afshari, 2017; Babar vd., 2018). Hareketli toplayıcıda ve boşlukta çekilen liflerde yüksek hizalanma olduğu görülmektedir (Tablo 1.11 ve Tablo 1.12). Bazı sistemlerde kolektöre negatif yük bağlanarak veya toplayıcının yüzey alanı küçültülerek elektrik alan kuvvetinin etkisi arttırılmıştır (Babar vd., 2018).

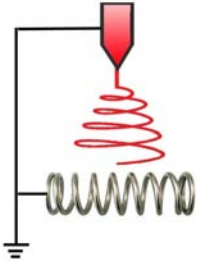
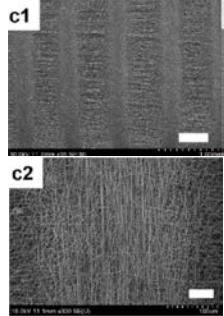
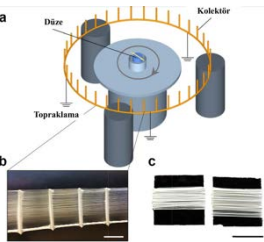
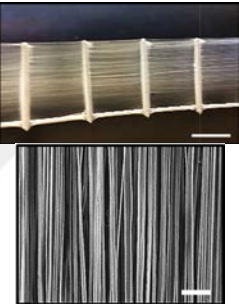
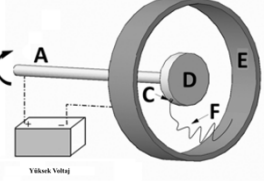
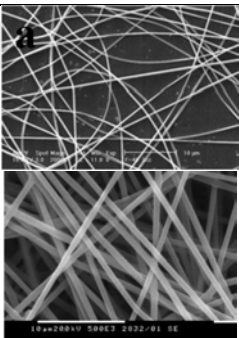
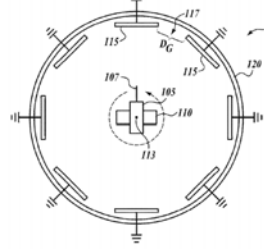
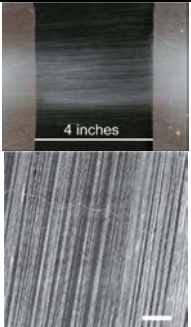
Döner kolektör sistemlerin çözücü buharlaşma hızını arttırdığını ifade etmiştir (Huang, Zhang, Kotaki, ve Ramakrishna 2003; Matthews vd., 2002). Beachley vd. (2012), dönen kolektör sistemlerinde hıza bağlı lif hizalanmasının üç aşamada gerçekleştiğini belirlemiştir. Bunlar, (1) düşük hızda hizalanma düşük, (2) kritik hızlanma sonrası artan hizalanma derecesi, (3) filamentin kırılması, kesikli liflerin oluşması ve kolektör etrafında türbülans oluşması şeklinde sıralanmıştır. Ayrıca dönme hızındaki artışın nanolif çapında genellikle bir düşüşe sebep olduğunu belirtilmiştir. Katta (2004), katman kalınlığının liflerin hizalanma derecesini ve ortalama lif çapının etkilediğini bildirmiştir. Brenner (2009) sürekli aynı bölgede lif biriktiren kolektör, uzun süreler sonrasında toplanan nanolif katmanının elektrik alan kuvvetinin azaltmasından dolayı, dokusuz yüzeyin lif özellikleri bakımından baş ve sonda farklı olmasına sebep olduğunu belirtmiştir.

Toplayıcılar incelendiğinde, sabit, hareketli ve nanolifi iplik yapanlar olmak üzere üç sınıfta toplanabileceği görülmüştür (Afshari, 2017; Teo ve Ramakrishna, 2006).

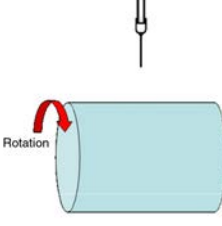
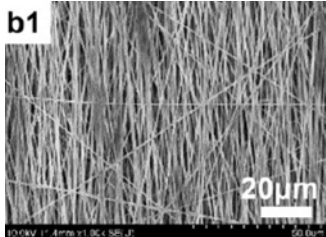
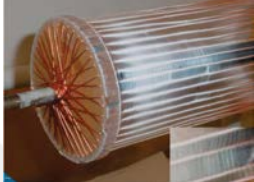
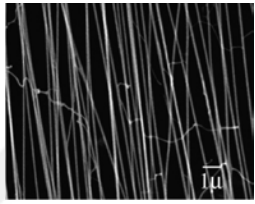
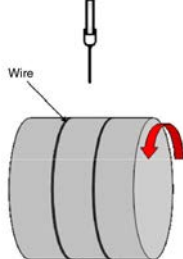
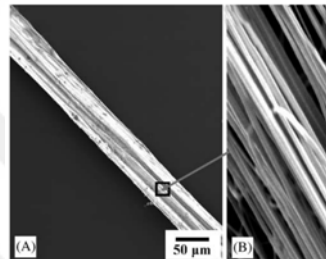
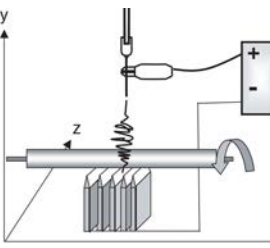
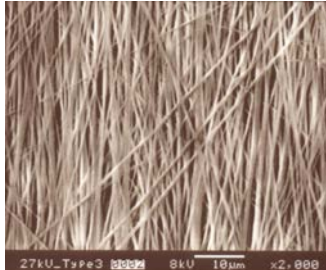
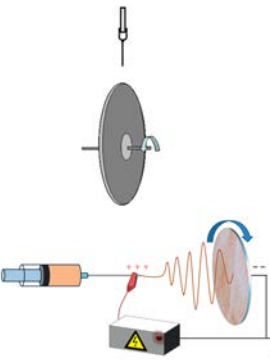
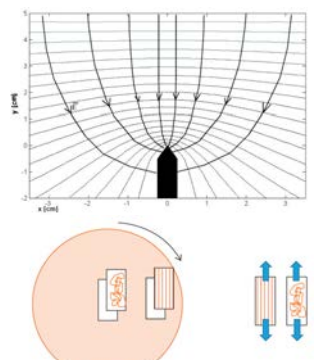
Tablo 1.11 Sabit kolektör tipleri, avantaj ve dezavantajları

SABİT KOLEKTÖRLER			
Kolektör tipleri	Avantajları	Dezavantajları	Lif morfolojisi
	• Basit kurulum • Rastgele düzende lif çekimi • Lif çekilen alan mesafe ile orantılıdır.	• Hizalanma düşük • Kolektör merkezinden uca doğru katman kalınlığı düşer	
Gupta vd., (2005); Xu vd., (2015)			
	• Boşluğu dolduran lifler • Yüksek hizalanma • Geniş boşluk	• Yalnızca Ferro-manyetik malzemeden yapılmış kolektörde oluşur.	
Yan, Liu ve Zhang, (2009); Yang vd., (2007); Liu, Zhang, Xia, ve Yang, (2010)			
	• Yüksek hizalanmış ve oryante olmuş lifler sağlar • Nanoliflere transfer kolaylığı sağlar.	• Mesafe kısıtı bulunmaktadır. • Kalın nanolif katmanı üretilemez.	
Beachley and Wen, (2009); Li vd., (2003); Li ve Xia, (2004); Peterson (2010); Secasanu, Giardina, ve Wang, (2009); Teo ve Ramakrishna, (2006)			
	• Yüksek hizalanmış lifler • Kolay lif transferi • Çok yönlü lif çekimi	• Kısıtlı alanda lif çekimi • Kısıtlı katman kalınlığı	
Li ve Xia, (2004)			

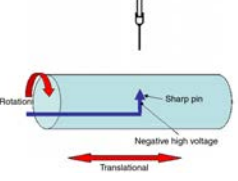
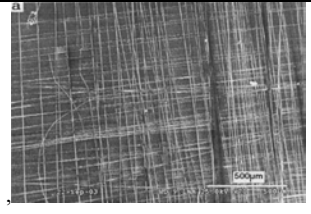
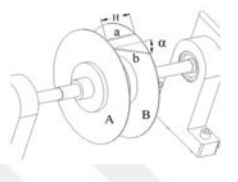
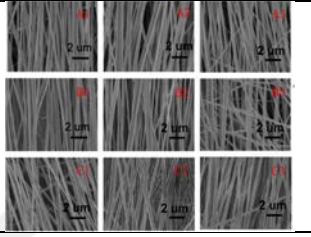
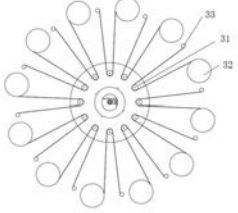
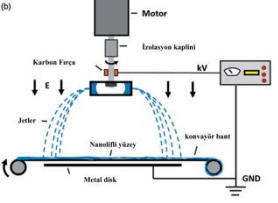
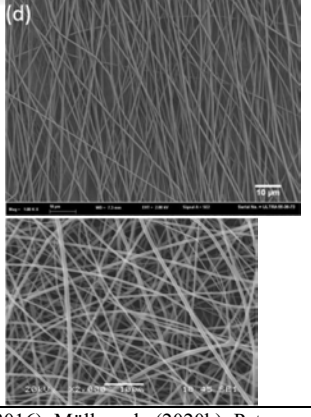
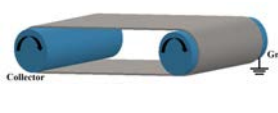
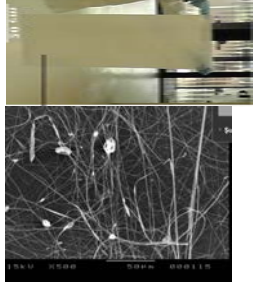
Tablo 1.11 Devamı

SABİT KOLEKTÖRLER			
Kolektör tipleri	Avantajları	Dezavantajları	Lif morfolojisi
	- Anizotropik ve heterojen olarak hizalanmış desenli katmanlar, - Gevşek gözenekli nanolif 3D yapılar elde edilir.	- Bölgesel nanolif yoğunluk farkı, - Düzenlilik kabartma bölgesinde düşük diğer bölgelerde yüksektir.	
Xu vd., (2015)			
	Yüksek hizalanmış lif	- Kısıtlı lif eni, - Lif yoğunluğunun bölgesel değişimi problemi	
Erickson vd., (2015); Wang vd., (2017)			
	Kullanılan başlığa bağlı olarak farklı derecede hizalanmış veya rastgele dağılmış lif üretimi,	- Sabit mesafede lif çekimi, - Kısıtlı lif çekim alanı	
Chen vd., (2017); Dabirian vd., (2010); Dabirian vd., (2011); Hagström (2006); Kancheva vd., (2014); Khamforoush vd., (2014); Liao vd., (2010); Molnar 2019; Norzain ve Wei (2019); Thoppey (2010); Valipouri vd., (2013)			
	Yüksek hizalanmış lifler	- Bölgesel lif yoğunluk farkı, - Kısıtlı üretim kapasitesi	
Zhang ve Lu (2014), Zhang ve Edmondson, (2012)			

Tablo 1.12 Hareketli kolektör tipleri, avantaj ve dezavantajları

HAREKETLİ KOLEKTÖRLER			
Kolektör tipleri	Avantajları	Dezavantajları	Lif morfolojisi
	- Hizalanmış liflerin çekilmesini sağlar. - Filtrasyon kapasitesi artar. - Lifin çap dağılımı daralmaktadır.	- Yüksek hızda lifler kopmakta ve kesikli bir lif üretim meydana gelir. - Yüzey büyüklüğü silindirik çapı ile sınırlıdır.	
Kim vd., (2004); Matthews vd., (2002); Son vd., (2004); Wannatong vd., (2004); Xu vd., (2015)			
	Yüksek derece hizalanmış nanolifler sağlar.	- Lif katman kalınlığı sınırlıdır. - Farklı lif bölge birikimi	
Katta vd., (2004)			
	- Bakır metal üzerinde hizalanmış lifler - Demet halinde lif çekimi - Kontrol edilebilir lif demet boyutu	Nanolif yoğunluğunun tel etrafında birikme yoğunluğu problemi bulunmaktadır.	
Bhattacharai vd., (2005)			
	Yüksek hizalanmış lifler	- Etkili olması için voltaj bağlanması gerekir - Küçük çapta tüp formunda lifli yüzey çekimi sağlar.	
Teo vd., (2005)			
	- Dikey veya yatay yönde hizalanmış lifler - İplik üretimine uygun kolektör, - Dikey pozisyonda elektrik alanı artar.	- Kısıtlı lif toplama alanı, - Yatay pozisyonda merkez ile uç arasında lif farklı hizalanma derecesi problemi	
Kameoka vd., (2004); Nitti vd., (2018); Theron vd., (2001),			

Tablo 1.12 Devamı

HAREKETLİ KOLEKTÖRLER			
Kolektör tipleri	Avantajları	Dezavantajları	Lif morfolojisi
	- Geniş alanda yüksek hizalanmış lifler, - Birbiri ile dik kesişen desenli homojen dağılımlı lifler	- Karmaşık sistem, - Kısıtlı katman kalınlığı, - Uzun süren lif çekimi, - Eşit katman kalınlığı sorunu	
Sundaray vd., (2004)			
	- Kalın hizalanmış nanolif katmanı - Kolay lif kaldırma 3D nanolifli yüzey üretimi	Kısıtlı nanolif boyutu	
Mi vd., (2015)			
	- Çoklu kolektör - Yığın üretime uygun - Yüksek hizalanmış nanolif üretimi	- Lif çekim mesafesi sınırlı - Kesikli lif oluşumu	
Wang vd., (2020)			
	- Yığın üretime uygun - Lif düzenlendiği artırır - Lifi katmanlı üretir.	- Karmaşık sistem - Otomasyon kontrolü gerekir.	
Chen vd., (2017); Engström ve Hagström (2009); Greenawalt (2018); Molnar ve Nagy (2016); Müller vd., (2020b); Peterson (2010)			
	- Kısa metrajda lif üretimi - Lif düzenliliği artarken varyansı azalır. - Kalın katmanlar elde edilir.	Yığın üretime uygun değil.	
Hodgyai vd., (2020); Kim ve Kim (2018); Peterson (2010); Yan, (2017)			

1.10.3 Atmosfer Koşulları

Elektro lif çekim yöntemlerinin tamamına ortak etki eden parametreler sıcaklık, nem, Hava akış hızı ve hava basıncıdır. Bu parametrelerin lif nanolif oluşumuna ve morfolojisine etkisi literatürde nispeten daha azdır. Sürdürülebilir bir lif çekimi ve stabil özellikte lifler elde etmek için bu parametrelerin kontrol altına alınması veya sabitlenmesi büyük önem taşımaktadır. konvansiyonel tek iğneli elektro lif çekim sistemlerinde atmosfer parametrelerinin kontrol altına alınması mümkün değildir fakat sabit sıcaklık ve nem değerlerine sahip olan koşullarda lif çekimi yapılması gerekmektedir. Atmosfer parametreleri çözelti özelliklerinin değişmesine neden olmakta, lif oluşumunu, morfolojisini ve yüzeyin özelliklerini önemli derecede etki etmektedir (Hardick vd., 2011).

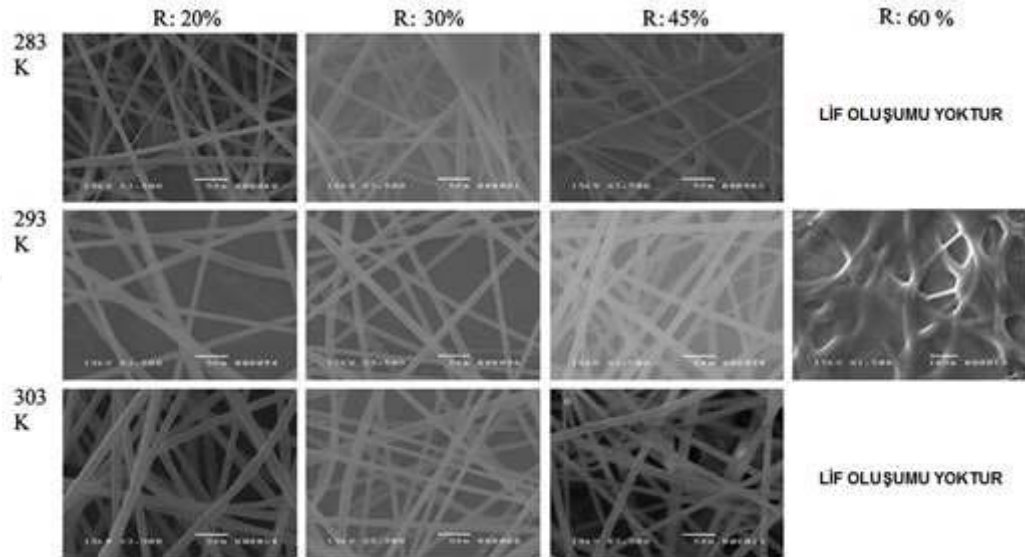
1.10.3.1 Sıcaklık

Sıcaklık, elektro lif çekiminde iki şekilde etki etmektedir. Sıcaklık artışı, çözücünün buharlaşma hızını arttırmakta ve viskozitenin düşmesine neden olmaktadır. Çözeltinin hızlı uzaklaşması lifi kısa sürede katılaştırmakta ve viskoelastik davranışını bozarak kalın liflerin çekilmesine neden olmaktadır. Öte yandan, Sıcaklık artışıyla meydana gelen çözelti viskozitesinin düşmesi, jetin uzamasını azaltmakta ve eğilme kararsızlığının daha erken gerçekleşip çekim yolunun artmasına neden olmaktadır. Çözücü erken uzaklaşmadığı takdirde bu da daha ince liflerin çekilmesine neden olmaktadır (De Vrieze vd., 2009). Ayrıca sıcaklık moleküler zincir hareketliliğini arttırdığından polimerin çözünmesine katkı sağlamaktadır.

Mit-uppatham vd. (2004), çözelti sıcaklığını arttırarak daha ince lifler çekebildiğini ifade etmiştir. Amiraliyan vd., (2009) sıcaklık artışının (25, 50 ve 75°C) ipek lifin kesitine (dairesel ve yassı) etki ettiğini fakat çap dağılımında önemli bir değişiklik oluşmadığını belirlemiştir.

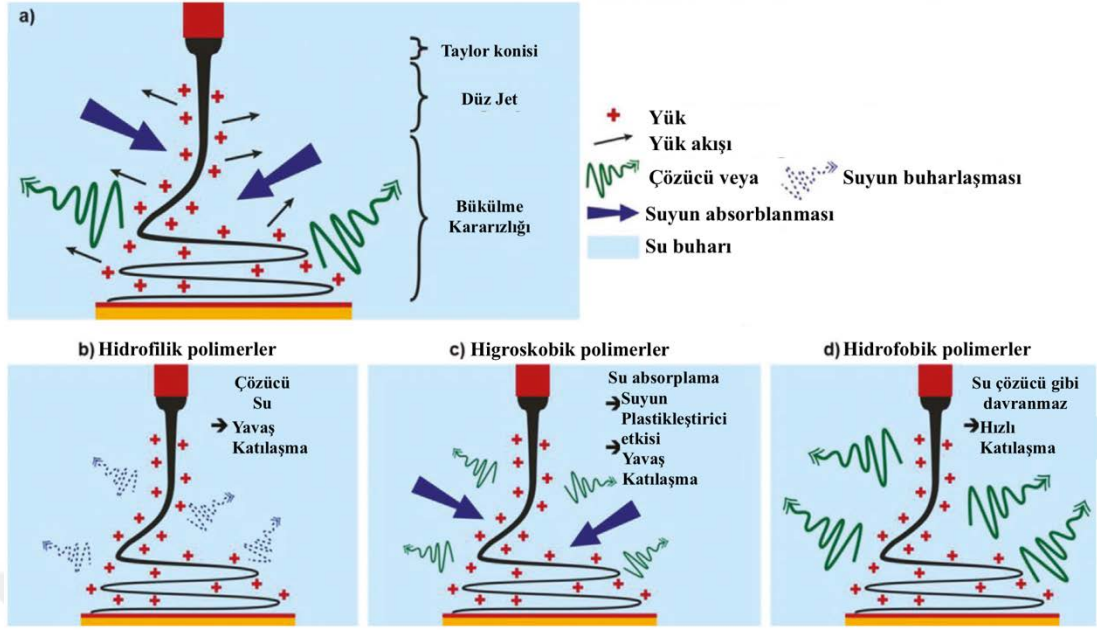
1.10.3.2 Rutubet

Elektro lif çekim yönteminde nemin belirli bir eşik değeri üzerinde olması absorpsiyon artıp ve statik elektriğin azalmasından dolayı lif çekiminin olanaksız kılabilir. Yüksek nem koşullarında jet üzerindeki yükler azalmakta, daha küçük elektriksel yük, jetin gerilip çekilmesini azaltmakta, kalın yapışık veya boncuklu lifler elde edilmektedir (De Vrieze vd., 2009) (Şekil 1.81). Düşük nem çözücünün erken buharlaşarak lifin erken katılaşmasına neden olmaktadır (Yüksek sıcaklık etkisine benzer) (Golin, 2014; Yuya, Kai, Kim, ve Kim, 2010). Lif çekim ortamı içinde yükler nem artışına bağlı olarak havayı iletken hale getirebilmektedir (Mailley, Hebraud ve Schlatter, 2021).



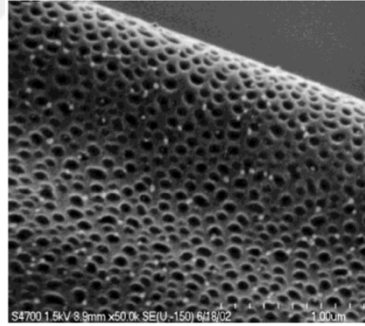
Şekil 1.81 Sıcaklık ve nemin PVP lifi morfolojisine etkisi(De Vrieze vd., 2009)

Nem artışı iyonlaşmayı arttırmakta ve jet daha fazla deşarj olarak kamçılama genliğini düşürmektedir. Bu da çözücünün buharlaşma hızını azaltmaktadır. Bununla beraber higroskopik lifler havada bulunan az miktardaki nemi absorbe edebilmektedir. Oluşan plastikleşme etkisi liflerin daha uzun süre uzamasına destek olabilmektedir. Hidrofobik bir polimer kullanıldığında su buharı çözücü görevi göremediğinden nem artışı bu liflerin kalınlaşmasına neden olmaktadır (Mailley vd., 2021) (Şekil 1.82).



Şekil 1.82 Bağlı nemin lif oluşumuna etki mekanizması(Mailley vd., 2021)

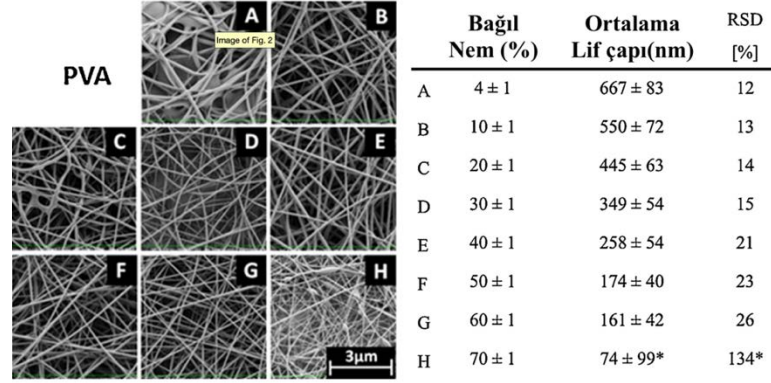
Tripatanasuwan vd. (2007), PEO nanoliflerin eldesinde %50'ye kadar nemin lifleri incelediğini, fakat daha yüksek değerlerde liflerde boncuk oluştuğunu bildirmiştir.



Şekil 1.83 %50 bağıl nem ortamında çekilmiş lifin yüzey morfolojisi(Casper vd., 2004)

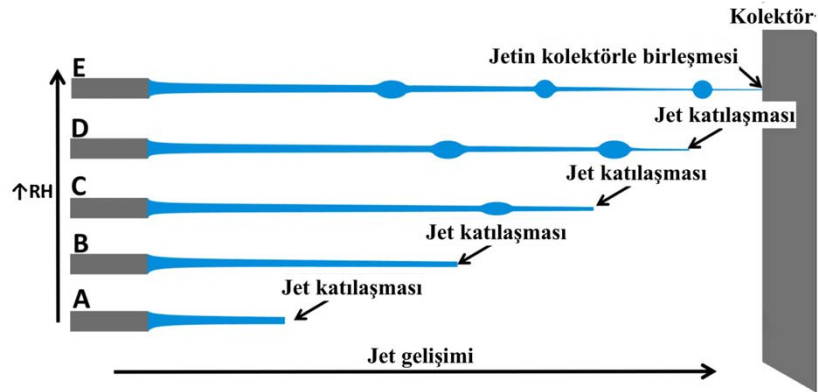
Huang vd. (2011), nem artışının, lifin daha kalın çekilmesine neden olduğunu bildirilmiştir. Bunun sebebi olarak statik elektriklenmenin nemli ortamda azalmasını göstermiştir. Casper vd. (2004), çözücü olarak THF kullanıldığında %25'ten daha düşük bir nemli ortamda çekilen liflerin pürüzsüz düzgün bir yapıya sahip olduğunu, %30'dan yüksek nemli ortamda üretilen liflerin üzerinde gözeneklerin oluştuğunu belirlemiştir (Şekil 1.83). Pelipenko vd. (2013), PVA için, düşük bağıl nemde kalın ve yapışkan lifler elde edilirken, %30 nemde optimum lif özelliklerine ulaşmıştır (Şekil

1.84). Ayrıca, bağıl nemin arttığında jeti daha çok uzadığını, incelen jette iğsi boncuk yapılarının oluşumunun arttığını bildirmiştir.



Şekil 1.84 Bağıl Nemin lif oluşumuna ve morfolojisine etkisi(Pelipenko vd., 2013)

Bağıl nem arttığında buharlaşmadaki gecikmeden dolayı viskoelastik kuvvetler daha fazla gerilmeye neden olduğundan ince lifler çekilmektedir. Bu gecikmeli buharlaşma elastik kuvvetlerin plastik kuvvetleri yenerek kademeli olarak bağıl neme bağlı boncuk oluşumunu açıklamaktadır (Pelipenko vd. 2013) (Şekil 1.85).



Şekil 1.85 Bağıl nemin jet özelliklerine ve lif oluşumuna etkisi(Pelipenko vd., 2013)

1.10.3.3 Hava Akış Hızı

Elektro lif çekiminde çözücü buharının ortamdan hızlıca uzaklaştırılması için bir hava emişi kullanılmaktadır. Ayrıca lif çekiminde yardımcı kuvvet olarak hava akışı kullanılmaktadır (Greenawalt, 2018; Marshall vd., 2008). Bu yardımcı kuvvetin lif çapının düşmesine etki edecek şekilde sonuç verdiği bildirilmiştir. Dabirian vd. (2010

ve 2013), çalışmasında santrifüj sisteminin dönme sırasında iğneni ucundaki polimer damlacığının hava akışı nedeniyle kurduğu için lif çekiminin imkansız hale geldiği bildirilmiştir.

Herhangi bir hava akışının yönünü ve hızını kontrol ederek, bir polimer jetinin uçuş hızı kontrol edilebilir. Örneğin, hava akışının net yönü polimer jet akışının yönüne zıtsa, jet uçuşta yer değiştireceğinden ve toplayıcı ile temas için geçen süre artacağından uzama artabilir (Robb ve Lennox, 2011).

1.10.3.4 Basınç

Ortamdaki hava basıncı polimer yüzey gerilimini etkilemekte ve jetin stabilitesini bozmaktadır. Basınç çözücünün buharlaşma hızına etki etmektedir. Ayrıca atmosfer basıncı, çözeltinin iğne ucundan çıkışını etkilemektedir. Çok düşük basınç altında elektriksel yüklerin deşarjı meydana gelebilmektedir (Ramakrishna, 2005).

Sıvıların kaynama noktası atmosfer basıncıyla orantılı olduğundan, çözücülerin vakuma buharlaşması çok hızlı olacaktır (Robb ve Lennox, 2011).

1.11 Santrifüj Elektro Lif Çekimi ile Üretilen Nanoliflerin Kullanım Alanları

Santrifüj elektro lif çekim yöntemiyle üretilen nanolifli yüzeyler düzgün, ince ve yönlenmiş lif yapıları üretilmesini desteklemektedir. bu nedenle birçok araştırmacı bu yöntemin geliştirilmesi üzerine çalışmaktadır. Bu sistemler farklı alanlarda kullanılacak gelişmiş nanolifli yapıların üretilmesinde kilit rol oynamaktadır. Bu bölümde santrifüj elektro lif çekim sistemi ile üretilmiş nanolifli dokusuz yüzeylerin hangi amaçlar ve hangi alanlar için üretildiği araştırılmıştır.

Santrifüj elektro lif çekim sistemi kullanılarak hava filtrasyonu (Müller 2020b) ve hareket sensörleri (Lu, Chen ve Lu, 2020) gibi uygulamalar için nanolifli membran kumaşlar üretilmiştir. Edmondson vd. (2012), nanolifli yapıların piezo-elektrik özelliklerini incelemiştir. Liflerin düzenliliği ve kristalinitenin artması bu özelliğin

gelişmesine neden olduğunu vurgulamıştır. Sonuç olarak, rastgele düzene sahip lifli yüzeden 0,059 mV elektrik üretilebilirken, santrifüj elektro lif çekim sistemiyle üretilen yüzeyle yaklaşık 3.04 mV elektrik üretmeyi başarmıştır. Ayrıca Kancheva vd. (2014) santrifüj elektro lif çekimiyle elde edilen liflerin mekanik özelliklerinin lifli yapının oryantasyonundan dolayı arttığını vurgulamıştır. Hoffmann ve Kuehne (2022) santrifüj elektro lif çekim yöntemi ile PAN çözeltisinden elde ettiği nanolifli dokusuz yüzeyleri filtrasyon uygulamalarında kullanmak için karbon yüzeyler elde etmiştir. Araştırmacı, bu yapıların foto-elektrokimya için katalizör destekleri, süper kapasitör elektrotları, filtreler ve absorbanlar için kullanılabilme potansiyeli olduğu ifade etmiştir. Hou vd. (2017) santrifüj elektro lif çekim yöntemiyle yüksek gözenekliliğe sahip nanoliflerin hızlı ve büyük ölçekli olarak üretebildiğini belirtmiştir. Ayrıca bu yöntemle doku mühendisliği, ilaç salım sistemleri ve elektrot olarak kullanılmak üzere gelişmiş nanolifli yüzeylerin üretilebileceği sonucuna varmıştır. Liao vd. (2011) santrifüj elektro lif çekim sistemi ile üretilen hizalanmış karbon nanoliflerin üstün mekanik performans isteyen uygulamalar için çok iyi bir aday olduğu sonucuna varmıştır. Liu vd. (2013) santrifüj elektro lif çekim yöntemiyle elektronik ve optoelektronik cihazlarda kullanılmak üzere ultra ince dokusuz yüzeylerin üretilebileceğini kaydetmiştir. Erickson vd. (2015) iğneli elektro lif çekim sistemi ile yüksek derecede hizalanmış liflerin piezo-elektrik ve biyomedikal uygulamalar için kullanılabilceğini ifade etmiştir.

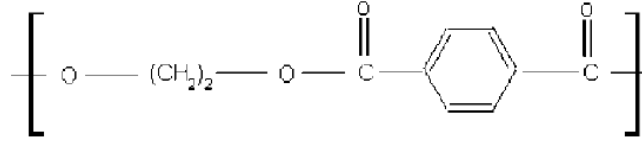
1.12 Lif Çekiminde Kullanılan Polimerler ve Özellikleri

Bu bölümde tez çalışmasında kullanılan polimerler, özellikleri, üretim yöntemleri ve kullanım alanlarından bahsedilmiştir.

1.12.1 Poliester (PET)

Alifatik poliesterlerin polikondenzasyon yoluyla sentezlenerek üretilmesi üzerine ilk çalışmalar 1930'ların başında Wallace Hume Carothers tarafından yayınlanmıştır (Carothers 1929; Carothers ve Hill 1932). İlk zamanlar bu polimerin düşük erime noktası nedeniyle kullanımı tercih edilmezken, 1941'de, 265 °C'lik yüksek bir erime

noktasına ve iyi hidrolitik stabiliteye sahip olan polietilen tereftalat'ın (PET) bulunmasıyla kullanımı artmıştır (Berg, 2018).



Şekil 1.86 Polietilen tereftalat polimerinin tekrar eden yapı taşı

Polietilen tereftalat (PET), bir dikarboksilik asit ve bir diol'ün polikondenzasyon polimerizasyon reaksiyonu sonucu meydana gelen polimerik zincire verilen isimdir. (Marsh ve Bugusu, 2007; Bai vd., 2020) (Şekil 1.86).

İkinci dünya savaşı'ndan sonra DUPONT firması, Dacron adında tekstil lifi olarak kullanılan bir Poliester'i piyasaya sürmüştür. Bu polimer günümüze kadar endüstride lif, film, şişe ve monofilament olmak üzere dört farklı ticari ürünü sınıfına ayrılarak üretilmiştir (Anjum, Gupta, Kumari ve Gupta, 2020; Naz vd. 2020; Santos, Ramos ve Frollini, 2020). Farklı şirketler farklı özelliklerdeki PET'i üreterek onları isimlendirmiştir (Tablo 1.13) (Westerhoff vd., 2008).

Tablo 1.13 PET'in ticari isimleri ve üreticileri (Westerhoff vd., 2008)

PET'in ticari ismi	Üretici şirketin adı
Rynite	DU PONT de Nemours &Co.
Diolen	ENKA-Glazstoff
Eastapac	EASTMAN Chemical Co.
Arnite	DSM Engineering Plastics
Mylar	DU PONT de Nemours &Co.
Melinex	Imperial Chemical Industries Ltd.

Günümüzde üstün özellikleri ve yüksek çekme ve darbe mukavemeti, berraklık, iyi işlenebilirlik, yüksek kimyasal direnç ve yüksek termal kararlılık gibi tipik özelliklerinden dolayı PET yaygın olarak kullanılmaktadır (Awaja ve Pavel 2005; Bonfim vd., 2021b; Doan vd., 2020; Düzyer, 2017; Elamri, Zdiri, Harzallah, ve Lallam, 2017; Grumezescu vd., 2019; Hussein vd., 2020; Mu, Zheng ve Xin, 2021; Rajabinezhad vd., 2009; Strain vd., 2015; Vasquez vd., 2021). Ayrıca bu poliester tipinin ana uygulama alanları yüksek mekanik özelliklerinden dolayı tekstil (giyim

eşyası, perde, döşeme, iplik, halat), teknik tekstil (lastik kord filamanları, endüstriyel lifler ve endüstriyel filtrasyon kumaşları, koruyucu giysi ve emniyet kemeri), ambalaj(film), biyosensör, biyomühendislik, tarım ve medikal ürünler olmuştur (Basu ve Domb, 2015; Berg, 2018; Bonfim vd., 2021b; Elamri vd., 2017; Farah, Kunduru, Basu ve Domb, 2015; Gergely, 2020; Grumezescu vd., 2019; Pulido, Habboub, Aristizabal, Szekely ve Nunes vd., 2019; Santos, Ramos ve Frollini, 2017; Sadeghi vd., 2021; Song vd., 2021; Strain vd., 2015; Xu vd., 2020; Vasquez vd., 2021; Zander, Gillan, ve Sweetser, 2016). Dahası, PET'in olağanüstü bariyer özellikleri nedeniyle, fotoğraf uygulamalarında, manyetik, X-ışını levhaları, filmleri veya bantlarında, metalize filmlerde ve ayrıca elektrik yalıtımı gibi birçok uygulama alanında kullanılmaktadır (Berg, 2018). Hassas kalıpların imalatında çelik, alüminyum ve diğer metallerin yerini alan mühendislik plastiği olarak da kullanılmaktadır (Farah vd., 2015). Oda sıcaklığında elektrik dipol yönelimini ciddi şekilde kısıtlanması nedeniyle PET filmlerin elektrik ve dielektrik uygulamalarında da yaygın bir şekilde kullanıldığı bildirilmektedir (Elamri vd., 2017).

Öte yandan PET, suya ve neme karşı önemli direnci nedeniyle, alkolsüz içecekler için plastik şişe yapımında yaygın olarak termoplastik polimer kaynağı olarak kullanılmaktadır. Yüksek kristallik ve erime sıcaklığına sahip (260°C) olan PET, 150–175°C'ye kadar önemli mekanik mukavemet, tokluk, termal ve çözücü dirence de sahiptir (Farah vd., 2015).

1.12.1.1 Global PET Üretimi ve Tüketimi

Son yüzyılda, polimer alanında yapılan gelişmeler farklı plastiklerin farklı kullanım alanları için üretilmesini sağlamıştır. Fakat bu gelişime, küresel bir atık plastik sorununu da beraberinde getirmiştir. Birçok plastik atık tek kullanımlık ömrünü tamamladıktan sonra çöpe atılmaktadır. ABD’de 2012 yılında, belediyenin toplam katı atığının yaklaşık 32 milyon tonu plastik atıktan oluştuğu tespit edilmiş (Strain vd., 2016) ve bunun ancak %5’inin geri dönüştürebildiği bildirilmiştir (Zander, Gillan, ve Sweetser, 2016; Zander, Sweetser, Cole, ve Gillan, 2015). Bunun parasal karşılığının yaklaşık 150 milyon dolar olduğu tahmin edilmektedir (Strain vd., 2016).

Plastik atığın üretim ve tüketimine ait küresel tahminler şu şekildedir: 1950’de 1,5 milyon ton (Mt) olan plastik tüketiminin 2015’te 330 Mt’a, 2018’de 359 Mt’a (Sadeghi vd., 2021) çıktığını, buna karşın önümüzdeki 30 yıl içinde bu malzemelerin üretiminin üç katına çıkacağı da tahmin edilmektedir (Lebreton ve Andrady 2019; Rigail-Cenedo vd., 2019).

PET tüketiminin büyük bir kısmını tek kullanımlık ambalaj atıkları oluşturmaktadır (Mansour ve Ikladious 2003; Santos vd., 2017). PET şişenin, küresel üretimi 2016’da 480 milyar adet olduğu, 2021’de bu rakamın 583 milyar adete ulaştığı ve tüketiminin her geçen yıl giderek arttığı vurgulanmıştır (Benavides vd., 2018; Bonfim vd., 2021b; Gawronska vd., 2022). Sadece yılda, üç milyon ton ağırlığında (100 milyardan fazla) Coca-Cola şişesi çöpe atılmaktadır ve bu şişelerin tamamı geri dönüştürülmüş olsaydı yaklaşık üç milyar dolar kadar tasarruf edileceği bildirilmiştir (Xu vd., 2020). Ayrıca, dünyada her dakikada yaklaşık 1 milyon plastik PET şişe çöpe atılmakta ve önümüzdeki 20 yıl içinde bu sayının iki katına çıkması tahmin edilmektedir (Magnier, Mugge ve Schoormans, 2019).

Tekstil liflerinin yaklaşık %63’ü petrokimyasal malzemelerden yapılmaktadır (Majumdar, Shukla, Singh ve Arora, 2020). Kişi başına tekstil lifi tüketiminin 1998’den 2013’e kadar yaklaşık 1,5 kat arttığı ve bunun da 2050’ye kadar iki kat daha artacağı ön görülmektedir (Majumdar vd., 2020).

Poliesterin, 2016 yılında küresel çaptaki üretimi 50 milyon ton olduğu ve bunun plastik pazarının %9’unu oluşturduğu raporlanmıştır (Pulido vd., 2019). Ayrıca, 2017 yılında dünya Poliester üretim kapasitesi 30,3 milyon ton (Santos vd., 2020) ve 2018 küresel pazar büyüklüğünün 25 milyar ABD doları (Santos vd., 2020) olarak hesaplandığı bildirilmiştir (Santos vd., 2020).

PET liflerinin toplam üretim maliyetinin %75’i hammaddedir. Bu nedenle bu liflerin üretim maliyetlerini düşürmenin temel yollarından biri de geri dönüştürülmüş PET (r-PET) kullanmaktır (Altun ve Ulcay 2004). Ayrıca, r-PET lifleri, benzer fiziksel

özelliklere sahip diğer liflere göre %20 daha ucuzdur (Abbasi, Mohades Mojtahedi ve Kotek, 2020). İşlenmemiş PET'in yerine r-PET kullanımının, maliyet başta olmak üzere birçok avantajı olmasına rağmen (Xu vd., 2020), PET'e olan tüm talebin geri dönüşüm yoluyla karşılanmasının mümkün olmadığı belirtilmektedir (Bonfiem vd., 2021b). Çünkü PET'i geri dönüştürme maliyeti yüksek ve elde edilen kâr da nispeten düşüktür (Doan vd., 2020). Ancak r-PET için alternatif yeniden işleme yöntemleri ve daha yüksek katma değerli ürünler geliştirilinceye kadar geri dönüşüm trendinin düşük kalması beklenmektedir (Zander vd., 2015).

PET pazarı son on yılda çok hızlı bir şekilde artmaktadır. 2015 yılında Avrupa'da PET'in pazar payı yüzde sekiz artmıştır. 2017 yılında dünya çapındaki PET pazarının 22726 kt, Avrupa'da ise 3432 kt olacağı tahmin edilmektedir (Berg 2018).

1.12.2 Geri Dönüşüm PET (r-PET)

Son yirmi yılda, dünyada plastik atık üretiminin azaltılması, üretim maliyetlerinin düşürülmesi, çevreye etkilerinin azaltılması ve geri dönüştürülebilir plastik malzemelerin ekonomiye geri kazanılması fikri araştırmacıların ilgi odağı haline gelmiştir (AliAkbari, Marfavi, Kowsari, ve Ramakrishna, 2020; Bonfim vd., 2021b; Strain vd., 2016; Lin vd., 2018). Bu malzemelerin geri dönüşümü sera gazlarının azaltılması, su/hava kirliliği, enerji tasarrufu ve doğal kaynakların korunması gibi pek çok konuda faydası da bulunmaktadır (Zander vd., 2015).

PET'in yaygın olarak kullanılması doğada bozulmayan plastik atık oranını arttırdığı için son yıllarda ciddi bir sorun haline geldiği belirtilmektedir (Abbas vd., 2018). Son zamanlarda, PET atıkların doğaya bırakılmasının üzerinden uzun seneler geçse bile doğada kolayca ve hızlıca çözünemediği, deniz ve okyanuslarda canlıların ölümüne neden olduğu, drenajları tıkayıp taşmalara ve bazen su baskınlarına neden olduğu haberleri fazlaca duyulmaktadır (Doan vd., 2020; Dutt ve Soni, 2013).

Aslında, PET'in ağırlığı sorun teşkil etmezken, kapladığı hacimden hafif bir malzeme olmasına neden olmaktadır. Bu da su veya şiddetli rüzgarların etkisiyle

polimerin kolayca hareket etmesine neden olmaktadır. En bakir alanlarda dahi toprakta ve suda atık olarak uzun seneler kaldığı, kara ve sucul türlerin yaşam alanlarını ve sağlığını tehdit ettiği bilinmektedir (Vasquez vd., 2021).

Son yıllarda, r-PET üretimi önemli ölçüde artmış, ancak PET şişelerin ancak %30'u geri dönüştürülebilmektedir (Sinha, Patel ve Patel, 2010; Chinchillas-Chinchillas vd., 2020). Küresel r-PET pazarının, %7,9'luk bir büyüme tahmini ile 2019 yılından 2027 yılına kadar 7,34 milyar ABD doları değerinde olacağı öngörülmektedir (Hussain vd., 2021). Avrupa'da, tüketici sonrası PET şişelerin geri toplanma orandaki artış yılda yaklaşık %5-20 arasında olduğu tahmin edilmektedir (Welle, 2011). Avrupa'da 2011 yılında geri dönüşüm uygulaması için 1,59 milyon tondan fazla PET toplanmıştır (Berg, 2018). Özellikle Almanya'da PET şişe, teneke kutu gibi tek yönlü kaplar için 2003 yılından beri uygulanan depozito sistemi nedeniyle Almanya'da geri toplanan PET oranı %90'ın üzerinde olduğu raporlanmıştır (Berg, 2018).

PET geri dönüştürüldükten sonra tekrar kullanılabilmesi için belirli özellikleri sağlayabilmesi gerekmektedir. Bu özellikler Tablo 1.14'te verilmiştir.

Tablo 1.14 R-PET'in geri dönüşümü için karşılanması gereken özellikler ve minimum değerler (Elamri vd., 2017)

R-PET'in minimum özellikler	Değerler
İçsel Viskozite [η]	>0,7 dL/g
Erime sıcaklığı (T_m)	> 240°C
Nem içeriği	<0.02 %
Boyarmadde içeriği	<10 ppm
Sarılık indeksi	<20
Metal içeriği	<3ppm
PVC içeriği	<50ppm
Poliolefin içeriği	10ppm

1.12.2.1 R-PET Üretim Yöntemleri

Geri dönüşüm teknolojisi temel olarak birincil, ikincil, üçüncül ve dördüncül yaklaşımlar olmak üzere 4 sınıfta incelenmektedir (Kumar, 2021; Berg, 2018).

- I. İlk yaklaşım, ürün geri dönüşümü, birincil geri dönüşüm veya kapalı döngü geri dönüşüm olarak adlandırılmaktadır.
- II. Geri dönüştürülmüş ürün daha az fiziksel, mekanik ve kimyasal özelliklere ve hatta yeni uygulamalara sahip olduğunda, ikincil geri dönüşüm veya açık döngü geri dönüşüm olarak sınıflandırılmaktadır.
- III. Geri dönüşüm işlemi piroliz, gazlaştırma ve hidroliz ve basit kimyasallara veya yakıtlara atık değişimi ile yapılırsa, üçüncül geri dönüşüm adı verilmiştir.
- IV. Katı atık malzemelerin yakılmasından elde edilen ısı enerjisi geri dönüşüm sürecinde kullanıldığında dördüncül geri dönüşümdür (Berg 2018; Sadeghi vd., 2021)

Tüketici sonrası atık PET şişelerin geri dönüştürülmesi ve geri dönüştürülmüş (r-PET) liflerine dönüştürülmesi ikincil geri dönüşümdür (Ronkay, Molnar, Gere ve Czigany, 2020). İlk kez 1970'lerde uygulanmıştır. Polimerin kirleticilerinden ayrılmasını ve mekanik yollarla granüllere yeniden işlenmesini içermektedir. Mekanik geri dönüşümün adımları, atıkların ayrılması, kirleticilerin uzaklaştırılması, ezme ve öğütme yoluyla boyutun küçültülmesi, ısı ile ekstrüzyon ve yeniden biçimlendirmeden oluşmaktadır. Atık ne kadar karmaşık ve kirliyse, mekanik olarak geri dönüştürülmesi o kadar zor olmaktadır. Birincil geri dönüşümün ana dezavantajları arasında katı atığın heterojenliği ve her geri dönüştürüldüğünde ürün özelliklerinin bozulması yer almaktadır (Elamri vd., 2017). Öte yandan, PET geri dönüşümün en iyi yolu olan mekanik yöntem toplam PET geri dönüşümün %84'ünü oluşturmaktadır (Ragaert, Delva ve Van Geem, 2017; Maris vd., 2018).

PET'in geri dönüşümü için diğer yöntem de kimyasal (üçüncül) yöntemdir. Kimyasal yöntemde, depolimerizasyon oluşturularak başlangıç monomerleri elde edilmektedir (Al-Sabagh vd., 2016; Scremin vd., 2019; Dębowski, Iuliano, Plichta, Kowalczyk ve Florjańczyk, 2019; Elamri vd., 2017). Genellikle solvolitik zincir bölünmesi yoluyla, bu işlem ya monomerlerine tam bir depolimerizasyon ya da oligomerlerine ve diğer endüstriyel kimyasallara kısmi bir depolimerizasyon prosesi şeklinde gerçekleşmektedir. PET, fonksiyonel ester gruplarına sahip bir poliester

olduğu için su, alkoller, asitler, glikoller ve aminler gibi bazı reaktifler tarafından parçalanabilmektedir. Ayrıca PET, tersine çevrilebilir bir polikondenzasyon reaksiyonu ile oluşturulduğu için, bir kondenzasyon ürününün eklenmesiyle reaksiyonu zıt yöne iterek monomer veya oligomer birimlerine geri dönüştürülebilmektedir. Bu düşük moleküler ürünler daha sonra saflaştırılabilmekte ve yüksek kaliteli kimyasal ürünler üretmek için hammadde olarak yeniden kullanılabilir (Carta vd., 2003). Bu yöntem malzemenin mekanik, termal ve elektriksel özelliklerini olumsuz yönde etkilediği için daha az tercih edilmektedir (El Essawy vd., 2017).

Dördüncül geri dönüşüm, plastik atıklardan yakma yoluyla enerji içeriğinin geri kazanılması yöntemidir. Plastik atıkların toplanması, ayrıştırılması ve ayrılması zor veya maliyeti yüksek olduğunda, atık, toksik ve işlenmesi tehlikeli plastik atıklardaki depolanan kimyasal enerjiyi termal enerji şeklinde geri kazanmak prosesini içermektedir. Bununla birlikte, havadaki toksik maddelerden kaynaklanan potansiyel sağlık riskleri nedeniyle ekolojik olarak kabul edilemez olduğu düşünülmektedir (Elamri vd., 2017). PET'in yakılması, düşük karbon emisyon hedeflerine aykırı olarak atmosfere büyük miktarlarda sera gazı ve toksik madde salmaktadır (Zander, Gillan ve Lambeth, 2018; Sinha vd., 2010; Zheng ve Suh 2019).

Son zamanlarda, içecekler için kullanılan pet şişelerin cam şişelere benzer şekilde geri toplanıp deterjanlı sıcak yıkama işlemine tabi tutularak tekrar kullanılması prosedürü uygulanmaya başlanmıştır. Bu birincil geri dönüşüm çerçevesinde değerlendirilmektedir. Fakat bu yöntemin dezavantajının PET tarafından emilen herhangi bir kirleticinin etkin bir şekilde ortadan kaldırılmasına izin verilmemesi olduğu ifade edilmektedir (Elamri vd., 2017).

1.12.2.2 R-PET'in Tekstildeki Uygulama Alanları

PET şişeler dünyada içme suyunda, gıda paketlenme ve alkolsüz içeceklerde ambalaj olarak en çok kullanılan ve paketlenme ömrü en kısa olup genellikle tek kullanımlık polimerik malzemeler olarak tanımlanmaktadır (Abbas vd., 2018; Doan vd., 2020;

Santos vd., 2017; Santos, Rodrigues, Ramires, Ruvolo-Filho ve Frollini, 2015; Siskova vd., 2020).

Kullanılmış PET şişeden poliester liflerinin eğirilmesi ve iplik haline getirilmesi üzerine literatürde çalışmalar bulunmaktadır (Abbasi vd., 2020). Süreç, şişelerden elde edilen küçük parçaların ekstrüzyon işleminden sonra önce ipliğe ve sonra kumaşa dönüşmesi şeklinde devam etmektedir (Montava-Jorda vd., 2020).

R-PET şişelerden çoğunlukla çarşaf, kırtasiye malzemesi ve deterjan şişeleri gibi düşük maliyetli ve katma değerli ürünler üretilmektedir (Doan vd., 2020). Dahası r-PET, tekstilde farklı yöntemler (kuru ve ıslak serme veya eriyik serme) kullanılarak dokusuz kumaşların eldesinde kullanılabilir. Bu dokusuz kumaşlardan ses emici yüzeyler, koruyucu giysi, medikal tekstiller, otomotiv tekstilleri, filtreler, hijyenik maskeler ve ambalajlar elde edilebilmektedir (Sadeghi vd., 2021).

Beton üretiminde maliyeti sera gazı salınımı azaltmak için peletler veya lifler halinde beton içerisine r-PET karıştırılmaktadır (Adnan ve Dawood 2020, Chinchillas-Chinchillas vd., 2020; Shaikh, 2020). Bu sayede hem betonun fiziksel ve mekanik özellikleri geliştirilmiş hem de çevresel ve finansal açıdan atık geri kazanımı ve bertarafı sağlanmıştır.

Doan vd. (2020), elektro lif çekim yöntemiyle r-PET lifli dokusuz yüzey üretmiş ve yağ-su karışımını ayırıcı membran olarak kullanmıştır. Bonfim vd., (2021a) ve Bonfim vd., (2021b) r-PET şişeden hava filtrasyonunda kullanılmak üzere nanolifli dokusuz yüzey membranlar üretmiştir. Grumezescu vd. (2019), PET çözeltisinden iğneli elektro lif çekim yöntemiyle gümüş katkılanmış antimikrobiyel nanolifli dokusuz yüzeylere elde etmiş ve bunları yara, pansuman ve biyomedikal uygulamalarında (yani implantlar, tıbbi yüzeyler, tıbbi tekstiller) kullanmıştır. Pulido vd., (2016) yüksek sıcaklık ve çözücülere dirençli nanolifli yüzeyler üretmiştir. Strain vd., (2015) şişeden elde edilen r-PET'i çözerek elektro lif çekim yöntemiyle elde ettiği membranlarını sigaranın dumanın filtresinde kullanmıştır. Zander vd., (2015) ve Zander vd., (2016) r-PET kullanarak elde ettiği nanolifli membranları su filtrasyon

uygulamalarında kullanılması için geliştirmiştir. Song vd., (2021) virüs filtrasyonu sağlamak amacıyla r-PET esaslı nanolifli membran geliştirmiştir. Vasquez vd. (2021), antibakteriyel ve antifungal uygulamalarda kullanılmak üzere elektro lif çekim yöntemini kullanarak r-PET/ ZnO-nanoartiküllü kompozit nanolifler üretmiştir. Siskova vd. (2020), plastik atıklardan elde ettiği PET'i kullanarak hava filtrasyon kullanılmak üzere nanolifli yüzeyler üretmiştir. Hussein vd. (2020), benzer elektro lif çekim yöntemi ve polimerle iletken nanolifli yüzeyler üretmiştir. Düzyer (2017), r-PET esaslı nanolifli doku iskeleleri geliştirmiştir.

Yukarıda r-PET kullanılarak elde edilen elektro lif çekim esaslı nanolifli dokusuz yüzeyler yüksek katma değerli ürünlerin geliştirilmesine birer örnek teşkil etmektedir. Farklı uygulama alanları için üretilen bu yüzeylerin endüstriyel hale getirilmesiyle PET veya diğer plastik atıklarının yüksek katma değerli ürünler şeklinde geri kazanılması ekonomiye büyük kazanımlar sağlayacaktır.

1.12.3 PET'in Çözünürlüğü

Çözültiden elektro lif çekim yöntemiyle polimer esaslı lifler oluşturmak için polimerin uygun bir çözücü veya çözücü sistemi içerisindeki çözünürlüğünün belirlenmesi en önemli adımlardan birisidir. Boncuksuz, düzgün bir morfolojiye sahip liflerin çekilmesi için polimerin iyi bir çözücü içerisinde iyi derecede çözünmüş olması gerekmektedir. Literatürde birçok araştırmacı PET polimerinin çözülmesi için farklı çözücü veya çözücü sistemleri kullanmıştır (Pulido vd., 2019).

Mahalingam vd. (2015), farklı çözücüler kullanarak PET polimerinin tek çözücü içerisindeki çözünürlüğünü incelemiştir. Barton çözünürlük parametrelerine dayanarak PET'in DCM, Formik asit ve THF içerisinde kısmi olarak çözündüğünü, TFA ve TCA gibi asitlerde yüksek oranda çözülebildiğini bildirmiştir (Pulido vd., 2019; Gergely, 2020). Yüksek çözünürlüğe sahip çözücülerle elektro lif çekim yöntemiyle lifler çekilebilirken, içerisinde PET'in kısmi çözündüğü çözücülerden boncukların ve damlacıkların oluştuğu görülmüştür (Pulido vd., 2019).

Elektro lif çekiminde kullanılması planlanan bir polimerin hangi çözücü veya çözücü sistemleri içerisinde çözüleceği Hansen çözünürlük parametreleri(δ) ile matematiksel olarak tahminlenerek karar verilebilmektedir. Bu parametreler bir mol malzemedeki tüm moleküler etkileşimleri yani, disperisyon kuvvetleri (δ_D), polar etkileşimleri (dipol-dipol- δ_P) ve hidrojen bağı (δ_H) gibi spesifik etkileşimlerini hesaba katarak matematiksel bir çözünürlük parametresini hesaplamayı sağlamaktadır (Hansen 2007; Mahalingam vd., 2015; Song vd., 2021). Belirli bir polimer için en iyi çözücüyü tahmin etmek için çözücünün çözünürlük parametreleri polimerinkine yakın olması gerekmektedir. Yani benzer δ değerleri daha yüksek çözünürlüğü tahmin etmeyi sağlamaktadır. Bu iki çözünürlük parametresinin arasındaki mesafenin hesaplanması Eşitlik (1.12)'ye göre yapılmaktadır.

$$R_a^2 = 4(\delta_{D_1} - \delta_{D_2})^2 + (\delta_{P_1} - \delta_{P_2})^2 + (\delta_{H_1} - \delta_{H_2})^2 \quad (1.12)$$

$$RED = \frac{R_a}{R_0} \quad (1.13)$$

Burada R_a , Hansen uzayındaki iki madde arasındaki mesafeyi temsil etmektedir. R_0 ise, polimerin etkileşim yarıçapıdır (Hansen 2007). Çözünürlük parametrelerindeki benzerlik, Eşitlik 1.12 'deki hesaplanan mesafe ve Eşitlik 1.13'teki bağıl enerji farkı (RED) değerleriyle iyi bir karşılaştırma imkanı sunmaktadır. Burada, $RED < 1$ ise etkileşimin yüksek, yaklaşık bir ise sınır koşulunu temsil etmektedir. $RED > 1$ koşulunda sayı büyüdükçe etkileşim ve çözünmenin olumsuz tarafa doğru arttığı anlamı çıkmaktadır (Hansen 2007).

Pulido vd. (2019), benzer PET polimerinin çözücü-polimer uyumluluğunu ve çözünürlüğünü tahmin etmek için Hansen çözünürlük parametreleri kullanarak çözücü seçiminin çözünürlüğe etkisini araştırmıştır. PET ve benzer çözünürlük parametrelerine sahip diğer çözücüler Tablo 1.15'te verilmiştir. Benzer benzerde ve polar polarda çözünür ilkesiyle polimer-çözücü veya çözücü-çözücü parametreleri birbirine ne kadar yakınsa birbirini çözmeleri veya birbiri içinde çözünmeleri o kadar olası olarak görülmüştür (Song vd., 2021).

Tablo 1.15 PET ve çeşitli çözücülere ait çözünürlük parametreleri (Pulido vd., 2019)

Polimer ve Çözücüler	δ_D (MPa ^{1/2})	δ_P (MPa ^{1/2})	δ_H (MPa ^{1/2})	R_o
PET	18,2	6,4	6,6	8,0
TFA	18,3	7,0	13,0	
DCM	18,2	6,3	6,1	
HFIP	17,2	4,5	14,7	
THF	16,8	5,7	8,0	
Su	15,5	16,0	42,3	

Buna göre, seçilen polimer/çözücü çiftleri için Hansen uzayındaki iki madde arasındaki mesafe R_a (MPa^{1/2}) ve bağıl enerji farkı denilen “RED” değeri Tablo 1.16’da verilmiştir. Buna göre, PET polimerinin TFA, DCM, THF ve HFIP çözücülerini ile etkileşimi yüksek olduğu için polimerin bu çözücülerle kolayca çözülebileceğini belirlenmiştir (Pulido vd., 2019).

Tablo 1.16 Hansen uzayındaki iki madde arasındaki mesafe ve bağıl enerji farkı (RED) (Pulido vd., 2019)

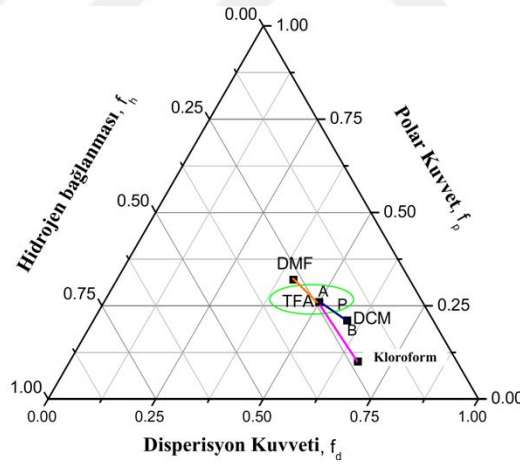
Polimer/çözücü	R_a (MPa ^{1/2})	RED
PET/TFA	6,4	0,8
PET/HFIP	8,6	1,1
PET/DCM	6,9	0,9
PET/THF	3,2	0,4
PET/Su	37,3	4,7

Yüksek polar polimerlerin yüksek polar çözücülerde çözünmesi iki ana süreci içermektedir. Başlangıçta, polar-polar bağlar parçalanırken, ardından yeni polar-polimer bağlarının oluşumu gerçekleşmektedir. Ayrıca, çözücü molekülleri önce entropik etkinin baskın etkisi altında polimer zincirlerine nüfuz etmekte ve polimer molekülleri arasındaki fiziksel bağları kırarak daha sonra çözücü molekülü ile polimer arasındaki fiziksel bağları entalpik etkinin baskın olduğu şekilde yeniden oluşturmaktadır (Eom ve Kim 2014).

Pulido vd., (2019) PET’i çözmek için incelediği çözücü sistemlerinden TFA ve HFIP, suyla karışabilmeleri ve yeşil proseslerde çözücü olarak kullanılabilimleri nedeniyle en uygun çözücüler olarak görmüştür (Lawrenson, Arav ve North, 2017; Deng, Zong ve Xiao, 2017). Literatürde PET için kullanılan diğer çözücüler 80–90°C

sıcaklıklarda o-klorofenol, o-kresol, m-kresol ve kaynama noktasına yakın (197°C) sodyum hidroksit glikol çözeltileridir. Bununla birlikte, bu çözücülerin toksisiteleri ve kullanımlarının zorluğu nedeniyle çok daha az çekici olduğu ifade edilmiştir (Pulido vd., 2019).

Mahalingam vd. (2015), Teas grafiğinin (çözücü parametreleri grafiği), nanoliflerin oluşumu için çözücü seçiminde önemli bir pratikliğe sahip olduğunu ifade etmiştir. İkili çözücü sistemleri için çözücü oranlarını TFA:DCM(50:50), TFA: CHCl_3 (80:20) ve TFA:DMF(80:20) şeklinde belirlemiştir. TFA:DCM (50:50) ikili çözücü sisteminin sırasıyla (f_d)=0,545, (f_p)=0,235 ve (f_h)=0,22 değerlerine sahip olduğunu, ağırlıklı ortalama ile hesaplamıştır. Bu ikili çözücünün Teas grafiğindeki konumu, PET'i iyi derecede çözen TFA'nın konumuna çok yakın olduğu için PET'i iyi derecede çözebilmektedir (Şekil 1.87). Mahalingam vd. (2015), PET'i yüksek derecede çözen bir TFA ve PET'i çözemeyen bir çözücü çözümlülük parametreleri TFA'ya yakın olacak şekilde karıştırarak bir ikili çözücü sistemi oluşturmuştur.



Şekil 1.87 PET'i için çözücü parametreleri grafiği-TEAS Grafiği(Mahalingam vd., 2015)

Kritik zincir dolanma konsantrasyonu (C_e) olarak bilinen minimum polimer konsantrasyonu nanoliflerin oluşması için bir ön koşuldur. Kritik zincir dolanma konsantrasyonunu şişme derecesi, sıcaklık ve bağıl nem etkilemektedir. İkili çözücü sistemleri ile çözünen PET ile kritik zincir dolanma konsantrasyonu altında çalışıldığında, lif yerine damlacık ve polimer boncuklarının elde edildiği kaydedilmiştir. İkili çözücü sistemleri TFA:DCM (50:50), TFA: CHCl_3 (80:20) ve

TFA:DMF (80:20) içerisinde PET'in kritik dolanma konsantrasyon(C_e) değeri %20 olduğu saptanmıştır (Mahalingam vd., 2015).

Veleirinho vd. (2008) PET'i çözmek için Çözücü karışımı içerisindeki DCM miktarı hacimce %70'den fazla olduğunda, çözücü sistemin %30'luk PET miktarını çözemediğini gözlemlemiştir.

1.12.4 PET'in Kinematik Viskozite Yöntemiyle Molekül Ağırlığının Hesaplanması

Makro molekül zincir uzunluğunun dağılımı, polimerin sentezi ile ilişkilidir. Bir polimerin, kohezyon kuvvetleri, paketlenme yoğunluğu, potansiyel kristallik ve polimerin moleküler hareketliliği gibi temel özellikleri onun diğer özelliklerini belirlemekte, bu da polimerin toplam davranışının moleküler ağırlık dağılımına bağlı olduğu anlamına gelmektedir (Kim, Bang, Choi, ve Kim, 1996). İlk olarak ortalama polimerizasyon derecesi ölçümleri ya erimiş viskozite ya da uygun bir çözücü içinde seyreltilmiş bir polimerin viskozitesi ile yapılmaktadır (Farah vd., 2015). İkinci yöntem olarak, seyreltik çözücü içindeki bir polimerin içsel viskozitesi olarak da bilinir. Bu yöntem polimerlere ait molekül ağırlığının hesaplanmasında diğer cihazlı yöntemlere nazaran ucuz ve basittir (Neira vd., 2013).

Bu yöntem, bir polimer çözeltisinin farklı çözelti konsantrasyonlarında bir cam kılcal boru içinden geçerken bağlı akış sürelerinin ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. Bir kılcal borudan geçen bir polimer çözeltisi, Poiseuille yasasına göre laminar akış göstermektedir (Barth, 1991).

Ayrıca, PET polimerlerinin moleküler ağırlığı, bozulmasını ve dolayısıyla doğadaki kirletici etkisini önemli ölçüde etkilemektedir (Sanches, Dias ve Pacheco, 2005). Viskozite, bir polimerin moleküler ağırlık dağılımına bağlıdır. Seyreltilmiş çözeltilerin viskozitesi ile farklı zincir uzunluklarına sahip molekülerin ağırlıkları arasında korelasyon bulunmuştur. Bununla birlikte, bu tür bir korelasyon, polimer yapısında dallanmaları sınırlamaktadır. Bu nedenle, doğrusal polimerler için bu korelasyon

doğrulanmışken dallanmış polimerler için viskozite ile ampirik bir ilişki gözlemlemek mümkün değildir (ASTM D2857; Sanches vd., 2005).

Her polimerin kullanım alanına göre PET polimerinin bir makro molekül uzunluğu ve ağırlığının olması gerekmektedir. Bu da onların farklı içsel viskozitelere sahip polimerlerin olmasına sebep olmaktadır (Tablo 1.17).

Tablo 1.17 Farklı PET tipleri için içsel viskozite değerleri(Farah vd., 2015; Elamri vd., 2017)

Farklı PET Tipleri	İçsel Viskozitesi(dL/g)
Tekstil için kullanılan tip	0,40-0,70
Teknik tekstil ve kord bezinde kullanılan tip	0,72-0,98
Tek yönlü oryante film	0,60-0,70
Termoform için film	0,70-1,00
Su şişesinde kullanılan tip	0,70-0,78
Gazlı içecek şişesinde kullanılan tip	0,78-0,85
Mühendislik plastiği veya monofilament tipi	1,00-2,00

İçsel viskozite, bağıl, logaritmik ve indirgenmiş viskozite üzerinden hesaplanma esasına dayanmaktadır. Bağıl viskozitenin hesaplanmasında yaygın olarak kullanılan Ubbelohde viskozimetresi kullanılmaktadır (Şekil 1.88). Bu aletle düşük konsantrasyondaki polimerik çözeltinin ve çözücünün zamana bağlı akış hızı belirlenmektedir. Akış süresi çözeltinin viskozitesi ile ters orantılıdır (Neira vd., 2013). İçsel viskozite değeri bu cihazdan elde edilen saniye cinsinden sonuçların bir dizi formülle hesaplanması(Eşitlik 1.13-1.20) sonucu elde edilmektedir. Seyreltik polimerik çözeltilere ait içsel ”*intrinsik*” viskozite değerleri ASTM D 4603-18 veya ASTM D 2857 sayılı standartlara göre hesaplanabilmektedir. Bu iki standart arasındaki fark ASTM D 4603-18’de tek bir sıcaklık ve konsantrasyon değeri üzerinden içsel viskozite hesaplanmasıdır.

Bu formül serisinde, t polimerik çözeltinin akış hızını (saniye), t_0 çözücünün akış hızını (saniye), C konsantrasyonu, η_{sp} spesifik viskoziteyi, K_{SB} sıcaklığa bağlı Schulz-Blaschke sabitini, k_1 Kraemer sabitini, k_2 Huggins sabitini ve $[\eta]$ (dL/g) içsel viskozite değerini temsil etmektedir (Şekil 1.88).



Şekil 1.88 Ubbelohde viskozimetresi Tip 1B-ASTM D 4603'e uygun
<https://www.cannoninstrument.com/media/assets/product/documents/manual.viscosity.brochure.pdf>

$$\eta_{bağul} = t/t_0 \quad (1.13)$$

$$\eta_{log} = (\ln \eta_{bağul})/C \quad (1.14)$$

$$\eta_{sp} = \eta_{bağul} - 1 \quad (1.15)$$

$$\eta_{ind} = (\eta_{sp})/C = [\eta] + k_2[\eta]^2C \quad (1.16)$$

$$[\eta] = 0,25(\eta_{bağul} - 1 + 3 \ln \eta_{bağul})/C \quad (1.17)$$

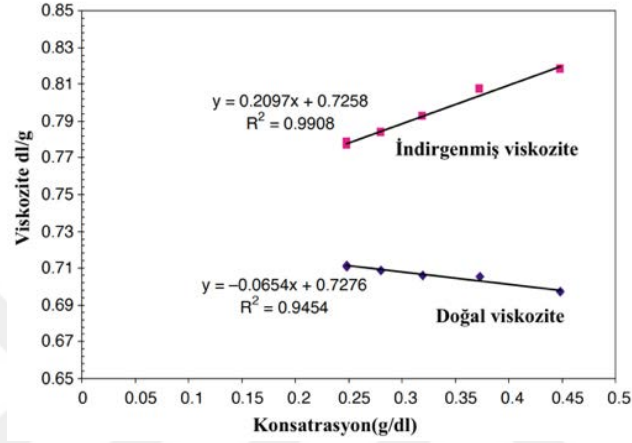
$$(\eta_{sp})/C = [\eta] + K_{SB} * (\eta_{sp}) * [\eta] \quad (1.18)$$

$$[\eta] = (2\{\eta_{sp} - \ln \eta_{bağul}\})^{0,5}/C \quad (1.19)$$

$$\frac{\ln \eta_r}{C} = [\eta] + k_1[\eta]^2C \quad (1.20)$$

Farklı araştırmacıların denklemleri kullanılarak (Huggins (1.16), Billmeyer (1.17), Schulz-Blaschke (1.18), Berkowitz (1.19) ve Kraemer (1.20)) içsel viskozite

hesaplanabilmektedir (ASTM D4603; Berkowitz, 1984; Farah vd., 2015; Neira vd., 2013). Bağlı viskozite ve Billmeyer denklemi ASTM D 4603 standardında, logaritmik ve indirgenmiş viskozite ise ASTM D 2857 standardında verilmiştir. K_{SB} çözücünden bağımsız olarak 25°C için 0,2345 ve 30°C için ise 0,3236 olarak bulunmuştur (Sanches vd., 2005).



Şekil 1.89 Konsantrasyona bağlı logaritmik ve indirgenmiş viskozitelerin kalibrasyon eğrisi (Sanches vd., 2005)

Logaritmik ve indirgenmiş viskoziteler farklı konsantrasyonlardaki numunelerle belirlendiği ve konsantrasyonun viskozite sınırı alınarak ekstrapolasyon yapıldığı için bir doğrulama grafiğinin çizilmesine ihtiyaç duymaktadır (Şekil 1.89) (Neira vd., 2013; Pulido vd., 2019; Sanches vd., 2005). Grafikten elde edilen Huggins sabiti aynı zamanda çözünün o polimer için iyi bir çözücü olup olmadığını anlamamızı da sağlamaktadır (Barth, 1991).

Ayrıca Berkowitz vd. (1984), SEC-LALLS cihazından elde ettiği sonuçları ve kendi eşitliğiyle elde ettiği sonuçları kıyaslamıştır. HFIP ile oluşturulan %0,5'lik konsantrasyona sahip farklı PET numunelerini kendi eşitliği (Eşitlik 1.22) ile hesaplandığında 0,22, 0,53, 0,79 ve 1,10 içsel viskozite değerlerine sahip olduğunu, cihazla ölçülen numunelerin sırasıyla 0,22, 0,54, 0,78 ve 1,13 içsel viskozite değerlerine sahip olduğunu görmüştür. Eşitliğin özellikle düşük molekül ağırlığına sahip polimerler için cihazla aynı içsel viskozite değerlerine sahip olduğunu bildirmiştir (Berkowitz vd., 1984).

Sanches vd., (2005) yaptığı çalışmasında farklı PET polimer tiplerinin farklı standart ve hesaplama formülleri ile içsel viskozite değerlerini hesaplandığında, tüm yöntemlerle elde edilen değerlerin birbirine çok yakın olduğunu bildirmiştir.

İçsel viskozite değerleri kullanılarak polimere ait molekül ağırlığı Mark-Houwink-Sakurada eşitliği (Eşitlik 1.22) kullanılarak sayıca (Eşitlik 1.23) ve ağırlıkça (Eşitlik 1.21) da hesaplanabilmektedir (M_n =sayıca ve M_w =ağırlıkça) (Berkowitz, 1984; Farah vd., 2015; Sanches vd., 2005; ASTM 4D603-18; ASTM D2857). Genellikle M_v , M_w 'den düşük ama M_n 'den yüksek çıkmaktadır. Bazen de $M_w=M_v$ olmaktadır (Neira vd., 2013).

$$[\eta] = KM_w^\alpha \quad (1.21)$$

$$[\eta] = KM_v^\alpha \quad (1.22)$$

$$[\eta] = KM_n^\alpha \quad (1.23)$$

Burada, K ve α (0,5-0,8 arasında) Mark-Houwink-Sakurada eşitliğinin sıcaklığa bağlı parametrelerini, M viskoziteye bağlı moleküler ağırlığı temsil etmektedir. “ α ” değerleri 0,8’e yakın olan bir polimerin iyi bir çözücü içerisinde çözüldüğü de söylenebilmektedir (Neira vd., 2013). Bu değerler belirli bir sıcaklıkta her çözücü ve polimer için tespit edilmiş değerlerdir. Farklı çözücüler ve sıcaklıklar için bu parametreler literatürden de bulunabilmektedir (APS-American Polymer Standards:<http://www.ampolymer.com/Mark-Houwink.html>; Farah vd., 2015; Jabarin 1987; Neira vd., 2013) (Tablo 1.18). Bu sabitler bulunamaz ise M_w değeri bilinen monodispers polimerler kullanarak tespit edilememektedir. Ayrıca yeni nesil jel geçirgen kromatografi cihazlarının dedektörleri sayesinde K ve α sabitleri tespit edilebilmektedir (Neira vd., 2013).

Tablo 1.18 Farklı sıcaklık ve çözücü için kullanılan Mark Houwink-Sakurada sabitleri

Referans	Sıcaklık (°C)	Çözücü (Oran)	K (dL/g)		α (dL/g)	
APS	25	HFIP	0,0039300		0,750	
APS	25	o-CP	0,0009631		0,658	
APS	30	TFA	0,0004300		0,680	
ASTM D 4603-18; Farah vd., (2015); Jabarin (1987); Sanches vd., (2005)	25	fenol/1,1,2,2-tetrakloroetan (60:40)	Mw	Mn	Mw	Mn
			0,000468	0,000372	0,68	0,73
Farah vd., (2015)	30	Fenol/TCE (50:50)	Mn=0,001175		Mn=0,627	
Farah vd., (2015)	20	Fenol/TCE (50:50)	Mn=0,000755		Mn=0,685	
Farah vd., (2015)	25	Fenol/TCE (50:50)	Mn=0,000656		Mn=0,73	
Farah vd., (2015)	20	Fenol/TCE (50:50)	Mn=0,000127		Mn=0,86	
Berkowitz vd., (1984)	25	Fenol:PTCE (60:40)	Mn=0,000329		Mn=1,54	
Berkowitz vd., (1984)	25	HFIP	0,005200		0,695	
Berkowitz vd., (1984)	25	OCP	0,000631		0,658	
Berkowitz vd., (1984)	25	PTCE	0,000744		0,648	
Berkowitz vd., (1984)	60	PFP	0,000385		0,723	
Berkowitz vd., (1984)	25	HFIP/PFP	0,000450		0,705	
Neira vd., (2013)	135	m-creasol	0,000175		0,81	
Elamri vd., (2020)	25	Fenol/TCE 60:40(w/w)	Mw	Mn	1,54	
			0,000658	0,000329		

Berkowitz, (1984) düşük açılı lazer ışığı saçma detektörü (SEC-LALLS) ile HFIP’de çözölmüş farklı PET numunelerine ait sayıca ve ağırlıkça molekül ağırlıkları sırasıyla 4700-36000, 6900-65800 arasında ölçmüştür. Farklı zaman ve sıcaklıklarda molekül ağırlıkta değişimin ihmal edilebilecek kadar düşük olduğunu bildirmiştir.

Selatile vd., (2021) kinematik viskozite yöntemiyle ham (virgin) PET’in moleküler ağırlığını ise 382000 g/mol olarak hesaplamıştır. PET’in ısıtılma işlemi sonrası molekül ağırlığının 73000 g/mol’e düştüğünü de bildirmiştir. Makkam ve Harnnarongchai, (2014) molekül ağırlığı 65900 g/mol olan bir PET polimerini tek vidalı ekstruderden geçirerek aynı polimeri geri kazanmış ve molekül ağırlığının 35300 g/mol’e düştüğünü bulmuştur. Bunun zincir kesme mekanizması yoluyla termo-mekanik parçalanmanın bir sonucu olduğunu bildirmiştir (Makkam ve Harnnarongchai, 2014). Elamri vd., (2017) Termo-mekanik ve hidrolitik bozunma işlemleri sonrasında PET’in molekül ağırlığında bir düşme meydana geldiğini ve buna bağlı olarak içsel viskozitede bir düşüş yaşandığını bildirmiştir. Bu yüzden dönüştürölmüş polimerin özelliklerini

yeterince yüksek tutmak için geri dönüştürülmüş PET ve işlem görmemiş PET karışımlarının kullanılmasını da önermiştir.

Pulido vd., (2019) moleküler ağırlığın hesaplanması için, Mark-Houwink-Sakurada eşitliğini kullanarak 30°C'de TFA içindeki PET çözeltisinin logaritmik viskozitesini ve indirgenmiş viskoziteyi kullanarak içsel viskoziteyi hesaplamıştır. Buna göre rPET'e ait sayıca moleküler ağırlığını $M_v=44500$ g/mol olarak hesaplamıştır. Daha önce ticari PET su şişeleri üzerinde yapılan GC analizi sonucu rPET (şişe) sayıca ve ağırlıkça molekül ağırlığı sırasıyla 45000 g/mol ve 82000 g/mol olarak ölçülmüştür (https://www.ktr.co.jp/english/zairyou/z1_sose32.html erişim tarihi 30 Mart 2022).

Sanches vd. (2005), Mark-Houwink-Sakurada eşitliğini ve parametrelerini kullanarak PET polimerinin içsel viskozite, M_w ve M_n değerlerini Tablo 1.19'da verildiği şekilde hesaplamıştır.

Tablo 1.19 Farklı PET polimeri için içsel viskozite, molekül ağırlık ve zincir dağılım indeksi (Sanches vd., 2005; Farah vd., 2015)

Polimer kaynağı	$[\eta]$	M_w	M_n	DPI
BPET(şişe)	0,805	57000	37000	1,5
RPET(geri dönüşüm)	0,785	55200	35800	1,5
RPET Comp	0,690	45700	30000	1,5
FPET(filament)	0,680	44700	29400	1,5
RYNITE	0,545	32300	21700	1,5

1.13 Tezin Amacı ve Hedefi

Bu tez çalışmasında konvansiyonel tek iğneli ve iğnesiz santrifüj elektro lif çekim sistemleri kullanılarak farklı yöntemlerle PET esaslı polimerik çözeltilerden nanolif üretilmesi üzerine çalışılmıştır. Bu tezin amacı, atık ve bol miktarda bulunan poliesterin yüksek katma değerli nanolifli dokusuz yüzeylere dönüştürülmesi için alternatif olanaklarının araştırılmasıdır. Bu amaç çerçevesinde, tek iğneli ve santrifüj elektro lif çekim sistemler kullanılarak nanolifli dokusuz yüzeyler üretilmiş ve oluşan liflerin özellikleri karşılaştırılmıştır.

Elektro lif çekim yönteminde, çözücünün doğru belirlenmesi, polimerik çözeltinin yüksek derecede ve homojen bir şekilde çözülmesini ve düzgün nanoliflerin çekilebilmesini sağlamak için çok önemlidir. Ayrıca kullanılacak olan polimerin molekül ağırlığının lif özelliklerine etkisinin önemli olduğu bilindiğinden, farklı PET numunelerine ait molekül ağırlık çalışması yapılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan v-PET ve r-PET numunelerinin ikili çözücü karışımları içerisinde çözülerek elektro lif çekim yöntemi ile nanolif eldesi üzerinde çalışılmıştır. Dahası, tek iğneli elektro lif çekim sisteminde lif oluşumunu ve özelliklerini daha iyi anlamak amacıyla çekim sırasında oluşan jetin görüntüleri alınarak görüntü işleme yöntemiyle işlenerek jet özellikleri karakterize edilmesi üzerine çalışmalar yürütülmüştür. Bu bulgular kullanılarak lif çekim oranı hesaplaması yapılmıştır.

Diğer yandan, yığın halde ve düzenli bir şekilde nanolifli seçici geçirgen yapılar elde etmek amacıyla alternatif ve yenilikçi santrifüj elektro lif çekim sistemi tasarlanmış ve prototip ile lif çekiminin yapılması planlanmıştır. Elde edilen filamentli lifli dokusuz yüzey, tek iğneli elektro lif çekim sistemi ile üretilen nanolifli yapılar yapılarla morfolojik açıdan kıyaslanmıştır.

Bu tez çalışmasında prototipi yapılan santrifüj elektro lif çekim sistemi ile filtrasyon, dekontaminasyon, biyomedikal, enerji depolama, askeri ve koruyucu ekipman alanında kullanılabilmesi olası, yüksek teknolojiye nanolifli dokusuz yüzeylerin yenilikçi bir yöntemle üretilmesi olanakları araştırılmıştır. Bu sayede, akademik çalışmadan öteye gidemeyen nanolifli dokusuz yüzeylerin ticarileştirilmesi içinde bir mihengi taşı olmuştur.

BÖLÜM İKİ

MATERYAL YÖNTEM

Elektro lif çekim yöntemi ile nanolifli seçici geçirgen yapıları elde etmek için tek iğneli basit bir düzenek ve iğnesiz pilot bir lif çekim sistemin prototipi geliştirilmiştir. Bu iki sistemle üretilen nanoliflerin morfolojik özellikleri incelenmiş ve nanolifli dokusuz yüzeylerin özellikleri araştırılmıştır. Bu tez çalışması kapsamında işlem görmemiş poliester (v-PET) ve geri dönüşüm poliester (r-PET) polimeri kullanılarak farklı yöntemlerle seçici geçirgen nanolifli dokusuz yüzeylerin üretilmesi amaçlanmıştır. Bu bölümde tez kapsamında kullanılan malzemelerin özellikleri, lif çekim yöntemleri ve kullanılan test yöntemleri açıklanmıştır.

2.1 Materyal

2.1.1 Virgin Poli(etilen tereftalat) (v-PET) ve Geri dönüşüm Poli(etilen tereftalat) Şişe(r-PET)

Bu tez çalışmasında tek iğneli ve santrifüj elektro sistemleriyle nanolif çekiminde kullanılmak üzere tekstil sınıfı için üretilmiş ve işlem görmemiş şeffaf Poliester (v-PET) granül ve KALTUN marka atık PET şişeden geri dönüşüm yoluyla elde edilmiş r-PET polimer kaynağı olarak kullanılmıştır. PET şişe, kampüs içerisinde bulunan plastik geri dönüşüm kutularından alınmıştır. Bu polimerlerin kullanılmasının amacı, ucuz ve bol bulunan bir polimer olması ve bunların farklı yöntemlerle üretilerek katma değeri yüksek nanolifli malzemelerin üretilmesidir. Bölüm 1.12.1’de geri dönüşüm şişe (r-PET) ve virgin poliester granülün (v-PET) kullanım alanları ve potansiyelleri hakkında detaylı bilgi verilmiştir.

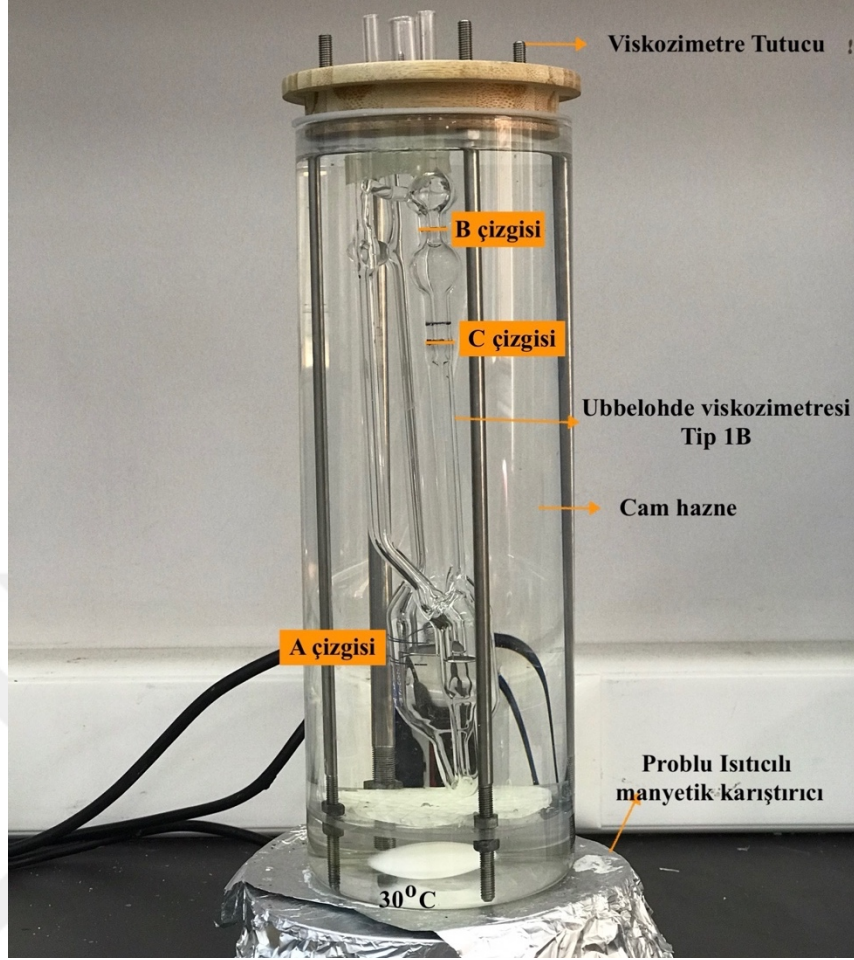
Bu tez çalışmasında kullanılan şeffaf granül haldeki tekstil filament tipi(eriyikten lif çekim amacıyla kullanılan) virgin PET (v-PET-SASA PET cips 0,64 dL/g) TEKSMER’den temin edilmiştir.

2.1.2 Çözücüler

Elektro lif çekim yöntemiyle nanolif çekimi için farklı sınıftaki PET polimerlerinin parçalanmadan çözülebilmesi için Trifloroasetik asit-TFA (%99-sentez için) ISOLAB Laborgeräte GmbH (Eschau, Almanya) firmasından ve Diklorometan-DCM (%99,8-analiz için) Merck (Darstadt, Almanya) firmasından satın alınmıştır.

2.1.3 Molekül Ağırlık Tayininde Kullanılan Malzemeler

Polimerlerin içsel (*Intrinsic*) viskozite yöntemiyle molekül ağırlığının hesaplanması için ASTM D446-12-2017:”*Standard Specifications and Operating Instructions for Glass Capillary Kinematic Viscometers*” standardında belirtilen ölçülerle üretilen Ubbelohde Tip 1B viskozimetresi Sentez-Lab firmasında sipariş üzerine satın alınmıştır. Testin sabit sıcaklık altında yapılabilmesi için 10 cm çapında ısıya dayanıklı borosilakat camdan yapılmış bir tüp satın alınmıştır. Sıcaklığın sabit tutulabilmesi için tekstil mühendisliği bölüm bünyesinde bulunan sıcaklık problu IKA marka(C-MAG-HS-7 model) ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Viskozimetrenin tüp içerisinde dik ve sabit durabilmesi için ahşap, paslanmaz çelik ve pleksi-glass kullanılarak ev yapımı bir viskozimetri tutucu tasarlanmış ve üretilmiştir (Şekil 2.1). Ubbelohde viskozimetrisinin içerisine çözelti eklendikten sonra alçak basınç oluşturup çözeltiyi cihaz üzerindeki çizginin üzerine çıkartmak için puar, şırınga ve uygun serim hortumları kullanılmıştır.



Şekil 2.1 Viskozimetre Düzeneği: Ubbelohde viskozimetresi tip 1B, tutucu, haznesi ve sıcaklık problu manyetik karıştırıcı

2.1.4 Tek İğneli Elektro Lif Çekim Sistem Yapımında Kullanılan Malzeme ve Cihazlar

Tek iğneli elektro lif çekim sistemi için, Dokuz Eylül Üniversitesi Tekstil Mühendisliği bölüm altyapısında bulunan ve NE-1000 NewERA marka şırınga pompası ve Gamma marka yüksek voltaj güç ünitesi (30 kV-5W) kullanılmıştır. Nanolif çekimi için 18G pembe renk iğne kullanılmıştır. PP'den yapılmış bağlantı elamanları (L ve I), PTFE'den yapılmış bağlantı hortumları ve kauçuksuz pistonlu şırınga (20 ml), Interlab firmasından satın alınmıştır.

Kolektör olarak 0,8 mm kalınlığında saf bakır levha kullanılmış ve altlık olarak alüminyum folyo veya Mogul Nonwovens firmasından temin edilen beyaz PP Eriyik

üfleme yöntemiyle oluşturulmuş dokusuz yüzey(30g/m²) ve DEÜ tekstil mühendisliği bölüm bünyesinde bulunan siyah PP Spunbond dokusuz yüzey (40g/m²) kullanılmıştır.

Lif çekim sırasında jet görüntüsünün ölçülmesinde 6500K ve 48W led ışık kaynağı ve Apple marka kamera((Lens, 28 mm and *f*1.8) kullanılmıştır.

2.1.5 Santrifüj Elektro Lif Çekim Sisteminin Prototip Yapımında Kullanılan Alet, Malzeme ve Teçhizatlar

Santrifüj elektro lif sisteminin üretilmesinde satın alınan malzeme, alet ve teçhizatlar; step motor, servo motor (frenli, frensiz), yüksek devirli rulman ve motor, sonsuz vidalı mil ve somunu, uç yatak, sonsuz vida redüktör, yüksek devirli motor, motor sürücüler (Delta), PLC (Programlanabilir mantık denetleyici) (Siemens S7-1200), sıcaklık nem ve reflekörlü sensör, konik sıkma, delrin, dokunmatik monitör, alçak basınç radyal salyangoz fan, triger kayış-kasnak, alüminyum sigma profil (80x80mm), alüminyum tamburlar, elektrik panosu ve şalt malzemeler (sigorta, kablo, şalter, düğme, potansiyometre vb.), PP ve PA dolu kütük, PTFE (politetra-floretilen) veya PP(polipropilen) bağlantı elemanları ve hortumları mini PC (DELL-optiplex), peristaltik pompa (Bimetron PSA 500), yüksek voltaj güç ünitesi(negatif ve pozitif Hivolt-70kV-350W)'dir. Sabit kolektör delikli alüminyum plakadan yapılmıştır. Döner tek duvarlı düze PP'den yapılmıştır.

2.2 Yöntem

2.2.1 PET Polimerinin Çözücüsünün Belirlenmesi

Çözücü veya çözücü sistemi seçimi çözeltinden lif çekimi için kritik bir öneme sahiptir. Çözücü, çekilecek olan polimerin lif eldesi için en düşük konsantrasyonunu alt limitini belirlemekte ve nanolif çekimi sırasında polimer zincirlerinin kritik dolanma (*entanglement*) kabiliyetine karar vermektedir (Mahalingam vd., 2015).

Literatür incelenmesi sonucunda PET'i çözmek için TFA(Trifloro asetik asit), TCA (Trifloro asetik asit), HFIP(1,1,1,3,3,3 hekza floro-2-propanol), m-Creasol, (TCE)1,1,2,2tetrakloroetan, Fenol, Kloroform, THF, DCM, gibi çözücülerin tek veya ikili çözücü sistemleri halinde kullanıldığı görülmüştür.

Ön denemeler göstermiştir ki; PET'i en iyi çözen çözücünün TFA'dır. Fakat TFA, kaynama noktası nispeten yüksek(72,4°C), korozyif ve pahalı bir asit olduğundan, DCM ile karıştırılarak ikili çözücü sistemi oluşturulmasına karar verilmiştir. Yine aynı sebeplerden, PET'in oda koşullarında çözülmesini göz önünde bulundurarak en az oranda TFA kullanmak amacıyla, PET'in kısmi çözücüsü DCM ile karıştırılarak kullanılmasına karar verilmiştir. DCM kaynama noktası nispeten düşük(39,6°C) bir çözelti olduğundan TFA:DCM ikili çözücü sistemin içindeki DCM miktarı arttıkça buhar basıncı da yükselmektedir. Böylelikle, lif çekimi sırasında çözücülerin hızla ve kolaylıkla uzaklaşması, lifli yapının oluşmasını sağlamaktadır.

Bu sebeple, farklı TFA:DCM oranlarında (hacimce 100:0, 90:10, 30:70, 50:50, 30:70, 10:90, 0:100 v/v) ve farklı konsantrasyonlarında (ağırlıkça %10 ve %20 w/v) r-PET ve v-PET polimerik çözeltilerinin çözünürlüğü araştırılmıştır.

Tablo 2.1 TFA:DCM çözücü ikilisi içerisinde ağırlıkça %10 ve %20 konsantrasyona sahip r-PET ve v-PET polimerlerinin çözünme durumu(Evet, Hayır, Kısmi çözüldü)

	TFA (100:0)		TFA:DCM (70:30)		TFA:DCM (50:50)		TFA:DCM (30:70)		TFA:DCM (10:90)		DCM (0:100)	
PET	r-PET	v-PET	r-PET	v-PET	r-PET	v-PET	r-PET	v-PET	r-PET	v-PET	r-PET	v-PET
%10	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet	Hayır	Hayır
%20	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet	Kısmi	Hayır	Hayır	Hayır

Buna göre, TFA içeren tüm çözeltilerin ağırlıkça %10'luk v-PET ve r-PET polimerlerini çözdüğü görülmüştür. Bu konsantrasyon için çözücü sisteminde bulunması gereken minimum TFA miktarının %10 olduğu bulunmuştur. Fakat, TFA:DCM oranı 10:90 olan çözelti kullanıldığında %20'lik r-PET polimerinin kısmı olarak çözüldüğü, v-PET polimerinin ise neredeyse hiç çözünemediği tespit edilmiştir (Tablo 2.1). Bu sebeple, %20'lik PET polimerik çözeltisinin homojen bir şekilde oluşturulabilmesi için çözücü içerisindeki minimum TFA miktarının %30 olmasına karar verilmiştir.

2.2.2 PET Polimerik Çözeltilisinin Hazırlanması

R-PET polimeri geri dönüşüm kutusundan alındığı için hazırlanan çözeltinin saflığını bozmaması için şişeler önce bulaşık deterjanı ile yıkanmış ve kurtulmuştur. Daha sonra etanol ile tekrar yıkanıp kurutulmuştur. Ardından bir makas yardımıyla yaklaşık 2x2 cm²'lik parçalar halinde kesilmiştir.

PET polimerik çözeltilerinden elektro lif çekim yöntemi kullanılarak nanolifli dokusuz yüzeyler elde etmek için hacimce 10:90, 30:70, 50:50 ve 70:30 (v/v) oranlarında TFA:DCM çözeltileri hassas bir şekilde hazırlanmıştır. Ağırlıkça %10 ve %20'lik r-PET ve v-PET çözeltileri lif çekimi yapılmadan en az 4 saat önce hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler oda koşullarında manyetik karıştırıcıda 400 rpm'de en az 4 saat karıştırılmıştır.

Karıştırma esnasında DCM'nin düşük kaynama sıcaklığı ve yüksek uçuculuğa sahip çözücülerin buharlaşıp çözelti konsantrasyonunu bozmaması için kapaklı otoklav şişeleri kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltiler hem tek iğneli sistemde hem de santrifüj elektro lif çekim sisteminde kullanılarak nanolif çekilebilirliği araştırılmıştır.

2.2.3 PET Polimerlerinin Moleküler Ağırlıklarının Hesaplanması

Elektro lif çekiminde doğrusal PET polimerlerinin molekül ağırlığının lif oluşumu ve morfolojisine etkisinin anlaşılabilmesi, içsel viskozitenin tahminlenmesi ve buradan moleküler ağırlığın hesaplanabilmesi amacıyla nanolif çekiminde kullanılacak v-PET ve r-PET kinematik viskozite yöntemine göre teste tabi tutulmuştur.

ASTM D 4603-18 standardına göre PET polimerlerinin içsel viskozitesini belirlenmek için TFA (Trifloroasetik asit) çözücüsü (isteğe bağlı HFIP, OCP veya bunlara ait ikili çözücü sistemleri ya da 60/40 Fenol/1,1,2,2- tetrakloroetan çözücülerini kullanılabılır) kullanılarak, PET'lerin %0,5'lik (w/v) (0,1263g/25ml) seyreltik çözeltileri oluşturulmuş ve bunlar oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 15 dakika

karıştırılmıştır. Ardından Ubbelohde tip 1B viskozimetresinde polimer çözeltisine ait içsel viskozite ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Ubbelohde viskozimetresi tutucuya yerleştirilmiş ve sabit sıcaklıkta moleküler ağırlığın hesaplanması için sıcaklığı 30°C olan hazne içerisine yerleştirilmiştir (ASTM D 4603-18). Şekil 2.2’de gösterilen birinci koldan A haznesine 15 ml seyreltik çözelti boşaltılmış ve 5 dakika beklenmiştir. En küçük çaplı kapılar uç kapatılarak B-C kolunda bir puar veya şırınga ile alçak basınç oluşturulmuştur. Böylece, çözeltinin kapılar kolda yükseltilip, önce C çizgisini ardından B çizgisini aşarak çözeltinin üst hazneyi doldurması sağlanmıştır. Ardından, uçlar serbest bırakılarak çözeltinin hidrostatik yük etkisi altında aşağı doğru hareket etmesi sağlanmıştır. Sırasıyla, çözelti B çizgisini geçtiğinde kronometre çalıştırılmış, C çizgisini geçtiğinde durdurulmuştur. Bu işlem beş kez tekrarlanmış ve geçen sürelerin saniye cinsinden ortalamaları alınmıştır. Bu işlem saf TFA için de gerçekleştirilmiştir. Akış süresine bağlı tüm viskozite hesapları Bölüm 1.12.4’te verilen formül serisine göre yapılmıştır.

Sanches vd. (2005), yaptığı çalışmada farklı PET polimer tiplerinin farklı standart ve hesaplama formülleri ile içsel viskozite değerlerini hesaplandığında, tüm yöntemlerle elde edilen değerlerin birbirine çok yakın olduğunu bildirmiştir. Bu sebeple, bu tez çalışmada uygulama açısından daha kolay olan ASTM D 4603-18 standart yönteminde belirtilen Billmeyer eşitliğini Berkowitz tarafından 1984’te yayınlanan Berkowitz eşitliğinin kullanılmasına karar verilmiştir.

Hesaplanan içsel viskozite değerleri kullanılarak polimerik çözeltilerinin moleküler ağırlıkları Bölüm 1.12.4’te verilen Mark-Houwink-Sakurada eşitliği ile hesaplanmıştır. Burada, daha önce tespit edilmiş 30°C TFA içerisindeki K ve a için sırasıyla 0,0004300 ve 0,680 değerleri kullanılmıştır (APS-American Polymer Standards; <http://www.ampolymer.com/Mark-Houwink.html>) (Tablo 1.18).

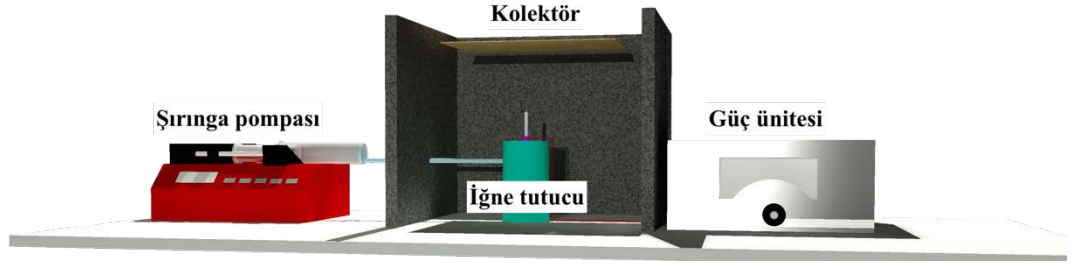
2.2.4 Berry Sayısının Hesaplanması

İçsel viskozitesi kinematik viskozite ile hesaplanan polimerlerin zincir dolaşıklığının belirlenmesi için Be sayısı (Be) Eşitlik 1.4'e (bkz.1.10.1.1.1) göre hesaplanmıştır. İçsel viskozite kinematik viskozite yöntemiyle belirlenmiş ve çözeltinin konsantrasyonu ile çarpılmıştır. Bulunan Berry sayılarının elektro lif çekim yönteminde lif oluşumuna etkisi yorumlanmıştır.

2.3 Tek İğneli Elektro Lif Çekim Düzenekinin Kurulması

Tek iğneli elektro lif çekim sistemi bir şırınga pompası (NewEra 1000), PP şırınga (Isolab 20 ml), bir yüksek voltaj güç ünitesi (Gamma, ES30P, 5W) ve PTFE bağlantı hortumu, PP bağlantı elemanları ve saf bakır plakadan (0.5 mm) oluşmaktadır. Topraklama plakası ve iğne arasındaki elektrik alanı izole etmek ve diğer cihazların zarar görmesini engellemek için lif çekim başlığının üç tarafını saracak şekilde siyaha boyanmış pleksi-glass ve strafor ile kapatılmıştır.

Tek iğneli elektro lif çekim sistemleri genellikle yatay olarak tasarlanmaktadır. Fakat bu sistemlerde, lif çekimi sırasında hem damlacığın hem de oluşan jetin yer çekim kuvvetinin etkisiyle yere doğru yöneldiği ve liflerin serbest düşme yaparak lifin toplanma alanını değiştirdiği ve homojen bir lif birikme alanının oluşmadığı tespit edilmiştir. Bu sebeple bu çalışmada, lif çekim yönü dikey olarak tasarlanmıştır. Yer çekimi yönünde dikey doğrultuda yerleştirilen iğne lif çekimi sırasında iğne ucunda oluşan damlacığın kolektör üzerine damlamasına neden olmaktadır. Bu da oluşan dokusuz yüzeyin üzerinde deliklerin oluşmasına neden olmaktadır. Bu yüzden lif çekimi yer çekimi kuvvetinin tersi yönde gerçekleştirilmiştir. Böylelikle, liflerin yer çekimi kuvveti sayesinde daha fazla kuvvet etki etmekte daha yüksek kuvvet uygulanarak lif çekimi gerçekleşmektedir. Lif inceliğinin artırılması ve homojen kaplamanın gerçekleşmesi için dikey lif çekimi sistemi kullanılmıştır. Bu sistem AUTOCAD 2022 uygulamasında Şekil 2.2'de görselleştirilmiştir.



Şekil 2.2 Tek iğneli elektro lif çekim sistemi düzeneği

Lif çekimi sırasında oluşan çözücü buharını ortamdan hızlıca uzaklaştırmak için tek iğneli elektro lif çekim sistemi çeker ocak içerisine kurulmuştur. Tüm lif çekim işlemleri oda sıcaklığında ve çeker ocağın emiş ayarı iki konumundayken yapılmıştır.

2.4 Tek İğneli Elektro Lif Sistemi İçin Belirlenen Lif Çekim Parametreleri

Tek iğneli elektro lif çekim sistemine göre PET polimerinden nanolif çekimi gerçekleştirmek için detaylı literatür taraması yapılmış, v-PET veya r-PET polimerlerinden tek iğneli elektro lif çekim yöntemiyle elde edilen liflerin oluşumu ve morfolojisi incelenmiştir (Tablo 2.3).

Literatürden de görüldüğü üzere, Poliesterin elektro lif çekim yöntemiyle lif halinde çekilebilmesi için genellikle çözücü ikili karışım sistemleri oluşturulmuştur. En fazla tercih edilen çözücü sistemi TFA:DCM karışımı olup, bu karışımın oranın ağırlıkça en az 10:90 olması gerektiği bildirilmiştir (Gergely 2020). Bu tez çalışmasında TFA:DCM 10:90, 30:70, 50:50, 70:30 (hacim/hacim) çözücü karışımları hazırlanmıştır. Literatürde v-PET ve r-PET polimer kaynaklarından ağırlıkça farklı konsantrasyonlarda (%5-30) çözeltilerinden nanolif çekimi yapıldığı görülmüştür (Tablo 2.3). Bu sebeple çalışmada, literatürde en fazla kullanılan ve düzgün lif çekimine imkan veren %10 (w/v) ile %20 (w/v) nanolif çekimi için konsantrasyon parametresi olarak belirlenmiştir (Tablo 2.2). Ön denemeler sonucunda %10 ve %20 v-PET ve r-PET konsantrasyonlarında çözeltiler hazırlandığında lif çekilebildiği görülmüş ve bunlar lif çekim için çözelti parametresi olarak kullanılmıştır.

Nanolif çekimine etki eden en önemli parametrelerden birisi de iğnenin iç çapı olarak görülmektedir. Bu çalışmada 1,2 mm iç çapa sahip (18G-pembe) ucu kesilmiş medikal bir iğne kullanılmıştır. Üç farklı lif çekim mesafesinde (130 mm, 150 mm ve 190 mm) Taylor konisi ve stabil jet oluşumuna göre sabit bir gerilim ve polimer besleme oranı belirlenerek nanolif çekimi gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem, büyük ölçüde tecrübe ve gözleme dayanan bir elektro lif çekim optimizasyonudur. Besleme oranı, lif üretim kapasitesini, gerilim ise lifin morfolojik yapısını etkilediği bilinmektedir. Atmosfer ve çözültiden kaynaklı etkenlerin lif oluşumu üzerinde anlamlı etkileri bulunmaktadır.

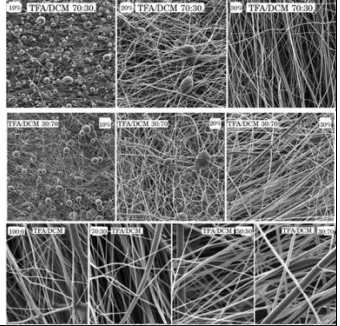
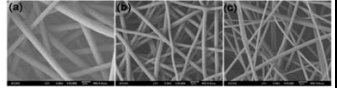
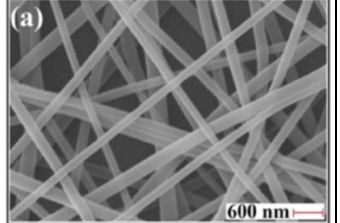
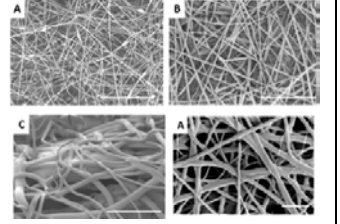
Literatürdeki aynı voltaj ve besleme değerleri kullanılsa bile çözelti (içsel viskozite, molekül ağırlık, polimer yapısı vb.) ve atmosfer (sıcaklık ve nem vb.) parametrelerinden dolayı sabit jet oluşumu ve düzgün lif çekimi gerçekleştirilememektedir. Bu sebeple parametre optimizasyonunda düzgün Taylor konisi ve stabil jet gözlemine bağlı gerilim ve polimer besleme oranı kullanılmıştır. Elektro lif çekim yönteminde voltaj ve besleme hızının parametre olarak sistematik bir şekilde lif çekimine ve morfolojisine etkisi incelenmektedir. Fakat, bu yöntem fazlaca değişkenin olduğu elektro lif çekiminde daha fazla numune üzerinde çalışılmasına, çalışmanın karmaşık hale gelmesine, zaman ve maddi kayıplara sebep olabilmektedir.

Literatüre bağlı kalınarak farklı PET kaynağı, çözücü karışım oranı, konsantrasyon ve mesafe değişkenleri kullanılarak bunların lif oluşumuna ve morfolojisine etkisini incelemek amacıyla Tablo 2.2’de verilen lif çekim parametreleri kullanılmıştır.

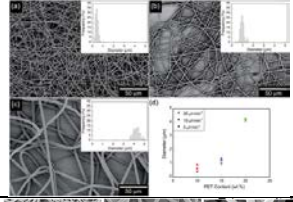
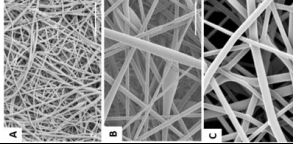
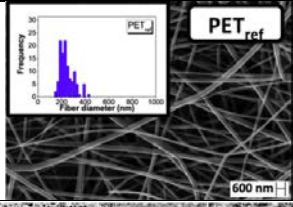
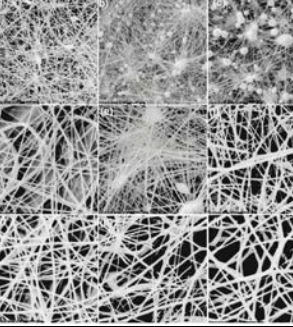
Tablo 2.2 Tek iğneli elektro lif çekim sisteminde uygulanacak parametreler (SN: tek iğneli sistemi; V:v-PET, R:r-PET; 100 ve 200 Polimer konsatrasyonunu, 13, 15 ve 19 lif çekim mesafesini temsil etmektedir)

Polimer Cinsi	Çözücü oranı TFA:DCM	Kons. %	Mesafe mm	Numune kodu	Polimer Cinsi	Çözücü oranı TFA:DCM	Kons. %	Mesafe mm	Numune kodu
Virgin PET (v-PET)	10:90	10	13	SN_5V-100_13	PET Şişe (r-PET)	10:90	10	13	SN_2R-100_13
	10:90	10	15	SN_6V-100_15		10:90	10	15	SN_3R-100_15
	10:90	10	19	SN_7V-100_19		10:90	10	19	SN_4R-100_19
	50:50	10	13	SN_14V-100_13		50:50	10	13	SN_17R-100_13
	50:50	10	15	SN_15V-100_15		50:50	10	15	SN_18R-100_15
	50:50	10	19	SN_16V-100_19		50:50	10	19	SN_19R-100_19
	30:70	20	13	SN_29V_200_13		30:70	20	13	SN_26R_200_13
	30:70	20	15	SN_30V_200_15		30:70	20	15	SN_27R_200_15
	30:70	20	19	SN_31V_200_19		30:70	20	19	SN_28R_200_19
	50:50	20	13	SN_23V_200_13		50:50	20	13	SN_20R_200_13
	50:50	20	15	SN_24V_200_15		50:50	20	15	SN_21R_200_15
	50:50	20	19	SN_25V_200_19		50:50	20	19	SN_22R_200_19
	70:30	20	13	SN_32V_200_13		70:30	20	13	SN_35R_200_13
	70:30	20	15	SN_33V_200_15		70:30	20	15	SN_36R_200_19
	70:30	20	19	SN_34V_200_19		70:30	20	19	SN_37R_200_19

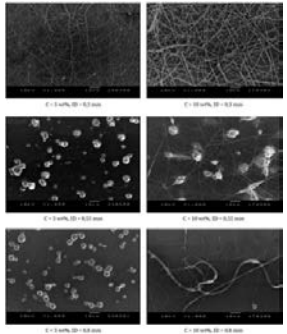
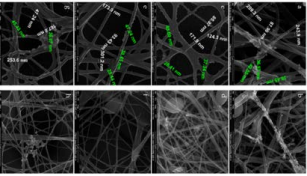
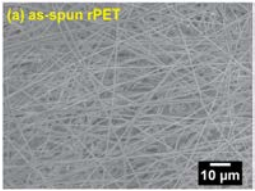
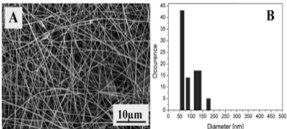
Tablo 2.3 PET ve R-PET'in elektro lif çekim yöntemiyle lif çekim parametreleri ve lif morfolojisi

Referans	Polimer	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Çözücü	Çözücü oranı K	Viskozite	Kons. (%) A	İğne çapı (mm- G) B	Akış Oranı (ml/Şa) C	Mesafe (cm) D	Voltaj (kV) E	Kolektör tipi F	Sic. ve Nem (%)	Çap (nm) ABCDEF	Lif Morfolojisi
Veleirinho vd., 2008	r-PET	--	TFA:DCM	K1=30:70 K2=50:50 K3=70:30 K4=100:0	---	A1=10 A2=20 A3=30 (w/v)	1,07 (19G)	0,2	12	26	900	20°C %45	K1A1= 201±62* K1A2= 496±235* K1A3= 729±273 K2A1= 209±62* K2A2= 374±152* K2A3= 625±224 K3A1= 215±56* K3A2= 420±224* K3A3= 544±325 K4A1= 194±48* K4A2= 330±146* K4A3= 505±383	
Zhang vd., 2011	PET cips	50.000 g/mol	TFA:DCM	50:50 (v/v)	---	12,8 (w/w) 9,5 (w/w) 6,5 (w/w)	3,8 (7G)		20	30	--	12°C %16	600-1000 (a) 300-500 (b) 200-400 (c)	
Santos vd., 2015	r-PET	--	TFA	100	---	15 (w/v)	0,45 (26G)	0,33	8	25	sabit	--	194±24	
Zander vd., 2015	r-PET şişe	--	HFIP HFIP:TBAC	100 95:5 (w/w)	~90 (%5) ~350 (%10) ~1350 (%15)	A1=5 A2=15 A3=20	0,8 (21G)	1	18	+17,5 ve -3kV	sabit	--	A1BCDEF=137±52* A2BCDEF=1000 A3BCDEF=3400±1100 TBAC-A1BCDEF=105±49	

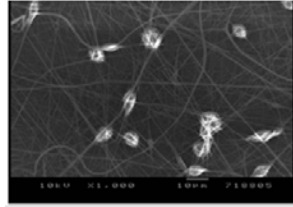
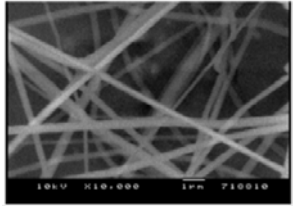
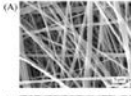
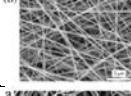
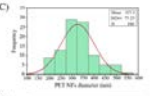
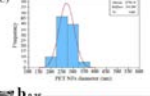
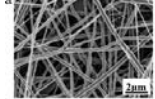
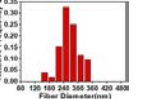
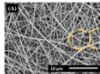
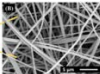
Tablo 2.3 Devamı

Referans	Polimer	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Çözücü	Çözücü oranı K	Viskozite cP	Kons. (%) A	İğne çapı (mm- G) B	Akış Oranı (ml/Sa) C	Mesafe (cm) D	Voltaj (kV) E	Kolektör tipi F	Sic. ve Nem (%)	Çap (nm) ABCDEF	Lif Morfolojisi
Strain vd., 2015	500 ml kola şişesi	30-80kDa	TFA:DCM	70:30 (wt)	--	A1=10 A2=15 A3=20	0,6 (23G)	C1=0,3 C2=0,6 C3=1,2	25	1,7 - 3	F1=sabit F2=döner	--	A1C1F1=410±120 A2C1F1=1000±190 A3C2F1=4300±340	
Zander vd., 2016	Su şişesi	--	HFIP:TBAC	95:5 (wt)	345 (A3)	A1=5 A2=7,5 A3=10	0,8 (21G)	1	18	iğne=17,5 kolektör=-3		--	A1=106±49 A3=1040±236	
Santos vd., 2017	rPET	---	TFA	100	55,2	15 (w/v)	0,45 (26G)	0.33	8	25	sabit	25°C %41	150-450nm	
Abbas vd., 2018	Su şişesi	8359	TFA:DCM	25:75	0,51206 dl/g	A1=5 A2=10 A3=15	0,41 (27G)	C1=0,5 C2= 1 C3= 2	D1=10 D2=13 D3=15	E1=9 E2=12 E3= 15	Sabit	-	A1C1D1E1=160±51* A1C2D2E2=105±37* A1C3D3E3=103±32* A2C1D2E3= 381±232 A2C2D3E1=171±45* A2C3D1E2=350±253 A3C1D3E2=342±180 A3C2D1E3=450±243* A3C3D2E1=403±93	

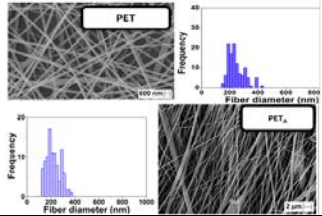
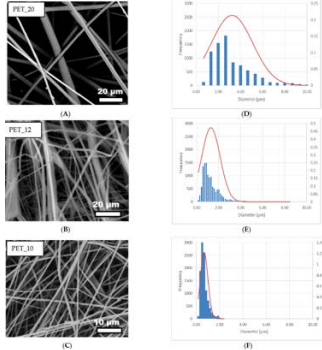
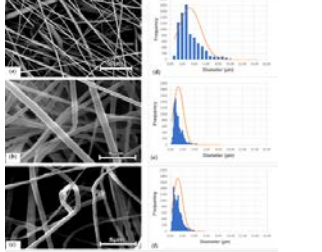
Tablo 2.3 Devamı

Referans	Polimer	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Çözücü	Çözücü oranı K	Viskozite cP	Kons. (%) A	İğne çapı (mm- G) B	Akış Oranı (ml/Sa) C	Mesafe (cm) D	Voltaj (kV) E	Kolektör tipi F	Sic. ve Nem (%)	Çap (nm) ABCDEF	Lif Morfolojisi
Gergely vd., 2019	Su şişesi	--	TFA	100	---	A1=10 A2=5	B1=0,8 (21G) B2=0,55 (25G) B3=0,3 (30G)	C1=0,9 C2=1,8 C3=2,7	D1=20 D2=25 D3=30	E1=15 E2=20 E3=25	--	--	A1B1C1D2E1=290±99 A1B1C1D2E2=503±264 A1B1C1D2E3=452±166 A1B1C1D2E2=322±151* A1B1C2D2E2=359±113 A1B1C3D1E2=549±236 A1B1C2D3E2=407±170* A1B2C1D2E2=297±107* A1B3C1D2E2=377±139* A2B1C1D2E2=126±49* A2B1C1D2E3=boncuk A2B1C2D2E2=118±166* A2B1C2D2E2=284±192* A2B1C3D2E2=171±81* A2B1C2D1E2=296±226* A2B1C2D3E2=346±132* A2B2C1D2E2=160±92* A2B3C1D2E2=246±76	
Grumezescu vd., 2019	r-PET su şişesi	---	TFA:DCM	50:50	---	---	---	C1=2,5 C2=5 C3=7,5 C4=10	---	E1=17,5 ve -5,73	Döner	27°C, %35	C1E1=87-244* C2E1=86-172* C3E1=93-301* C4E1=168-354*	
Doan vd., 2020	r-PET şişe pellet	---	TFA:DCM	70:30 (w/w)	---	12	0,4 (27G)	0,5	12.5	15	120 rpm	22±2°C% 30±5	710±249	
Siskova vd., 2020	İçecek şişesi	---	HFIP:DCM	20:80	--	10 (w/v)	0,8 (21G)	1	10	13	sabit	24°C %62	95±37	

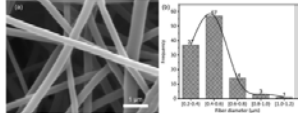
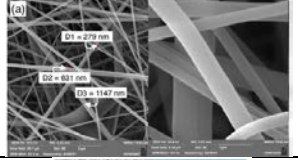
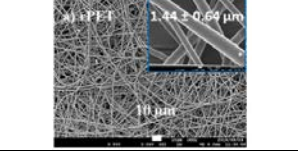
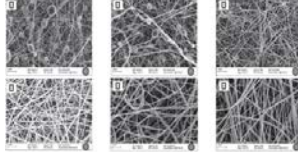
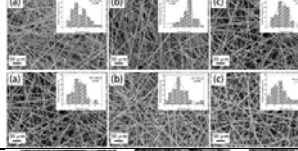
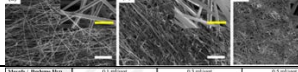
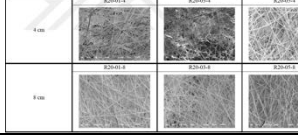
Tablo 2.3 Devamı

Referans	Polimer	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Çözücü	Çözücü oranı K	Viskozite cP	Kons. (%) A	İğne çapı (mm- G) B	Akış Oranı (ml/Sa) C	Mesafe (cm) D	Voltaj (kV) E	Kolektör tipi F	Sic. ve Nem (%)	Çap (nm) ABCDEF	Lif Morfolojisi
Gergely 2020	Su şişesi	--	TFA:DCM	Ç1=3:97 Ç2=10:90 Ç3=20:80 (wt)	---	10	0,7 (22G)	C1=0,8 C2=1 C3=1,2	D1=15 D2=20 D3=25	E1=25 E2=30 E3=35	--	--	Ç1=lif oluşmaz Ç2=Beyaz lif Ç3=Lif oluşur C2D3E1=265±101* C2D1E1=397±232* C3D2E3=158±163* C1D3E2=358±147* C2D2E2=412±256* C1D2E3=384±149* C2D1E3=388±149* C1D2E1=379±175* C2D3E3=366±112* C3D3E2=430±237* C3D2E1=342±151* C1D1E2=481±278* C3D1E2=483±234* C2D2E3=415±166* C2D2E2=465±246*	 
Jafari vd., 2020	PET pellet		TFA:DCM	50:50	--	7	0,7 (22G)	0,1	9	10	F1=150 F2=1000	26°C %48	ABCDEF1=327±75 ABCDEF2=271±34	   
Xu vd., 2020	Kola şişesi	30-80kDa	TFA	100	--	30 (w/v)	--	0,9	11	22	sabit	25°C %41	248	 
Hussein vd., 2020	Su şişesi	--	TFA:CHCl ₃	25:75	--	15 (w/v)	0,6 (23G)	0,5	15	15	tambur	---	350	  

Tablo 2.3 Devamı

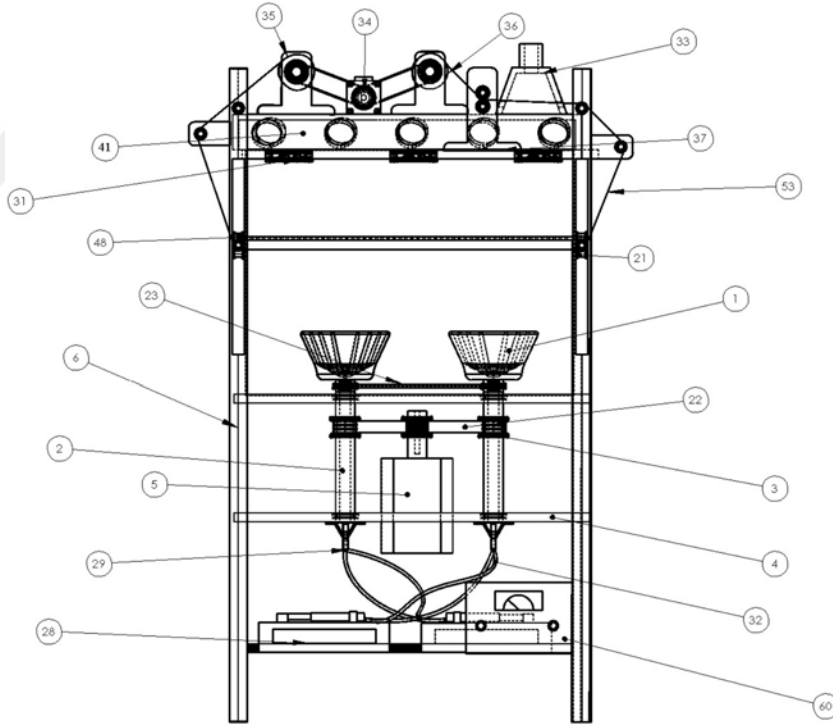
Referans	Polimer	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Çözücü	Çözücü oranı K	Viskozite cP	Kons. (%) A	İğne çapı (mm- G) B	Akış Oranı (ml/Sa) C	Mesafe (cm) D	Voltaj (kV) E	Kolektör tipi F	Sic. ve Nem (%)	Çap (nm) ABCDEF	Lif Morfolojisi
Santos vd., 2020	r-pet	---	TFA	100	---	15 (w/v)	0.45 (26G)	1,5	8	25	F1=sabit F2=3600rpm	26°C %48	F1=200 F2=200	
Bonfim vd., 2021a	500 ml Soda şişesi	---	TFA:DCM	70:30 (wt)	172,3 (A1) 221,7 (A2) 1286,7(A3)	A1=10 A2=12 A3=20	B1=0,3 (30G) B2=0,55 (25G) C3=0,7 (22G)	0,8	10	20	Döner silindir F1=177 rpm F2=357 rpm	----	A3B3F2=3200 A2B3F2=1290 A1B1F2=670 A1B1F1=650 A1B2F1=186	
Bonfim vd., 2021b	PET şişe	---	TFA:DCM	70:30 (wt)	221,7 cP 1286,7 cP	A1=12 A2=20	0,7 (22G)	C1=0,8 C2=1	10	20	357 rpm	---	A2C1=3250±1860 A1C1=1290±840 A1C2=1270±760	

Tablo 2.3 Devamı

Referans	Polimer	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Çözücü	Çözücü oranı K	Viskozite cP	Kons. (%) A	İğne çapı (mm- G) B	Akış Oranı (ml/Sa) C	Mesafe (cm) D	Voltaj (kV) E	Kolektör tipi F	Sic. ve Nem (%)	Çap (nm) ABCDEF	Lif Morfolojisi
Song vd., 2021	Kola şişesi	--	TFA:DCM	50:50 (w/w)	---	10 (w/w)	---	1	25	15	Döner silindir	25°C %40	200-600 Ort(480)	
Vasquez vd., 2021	Su şişesi	---	TFA	100	---	20 (w/v)	0,7 (22G)	3,5	12	20	Döner silindir	---	279-1147	
Selatile vd., 2021	PET r-pet	-	TFA:DCM	70:30	280 180	25(wt)	0,8 (21G)	0,3	15	15	Tambur 100rpm	---	0.52±11 1.44±0.64	
Düzyer vd., 2021	Tekstil tipi PET cips	-	TFA:DCM	50:50 (w/w)	38,4 (A1) 115,2 (A2) 278,4 (A3)	A1=10 A2=15 A3=20 (wt)	---	C1=1 C2=1,5	10	20	F1=250 F2=350 F3=500	Oda sic.	A1C1F1=587±276* A1C2F1=600±316* A1C1F3=575±252 A2C1F1=1375±660 A2C1F2=1368±665 A2C1F3=900±357 A3C1F1=2.825±791	
Mu vd., 2021	PET	--	TFA:DCM	70:30	---	10(wt)	0,6 (23G)	5	D1=13 D2=18 D3=23	E1=20 E2=25 E3=30	Sabit	25°C %30	D1E1=5270 D1E2=4590 D1E3=3490 D3E3=4590 D2E3=4860	
Kakoria vd., 2021	kola 500 ml şişe	30-80kDa	TFA:DCM	90:10	---	A1=16 A2=18 A3=20	0,9 (20G)	C1=1 C2=1,2	D=10	E=10-12	F=200	---	A1BC1DEF=1490±420 A2BC1DEF=1830±550 A3BC1DEF=1990±320	
Aydemir H., 2021	PET garnül, r-PET, granül	---	TFA:DCM	75:25	PET:234(A1), 422(A2), 880(A3) r-PET: 201(A1), 394(A2), 837(A3)	A=10 B=15 C=20	---	C1=0,1 C2=0,3 C3=0,5	D1=4 D2=8	18	Silindir	--	PETA1=219 PETB1=281 PETC1=505 r-PETA1=323 r-PETB1=385 r-PETC3=528	

2.5. Santrifüj Elektro Lif Çekim Sisteminin Tasarlanması

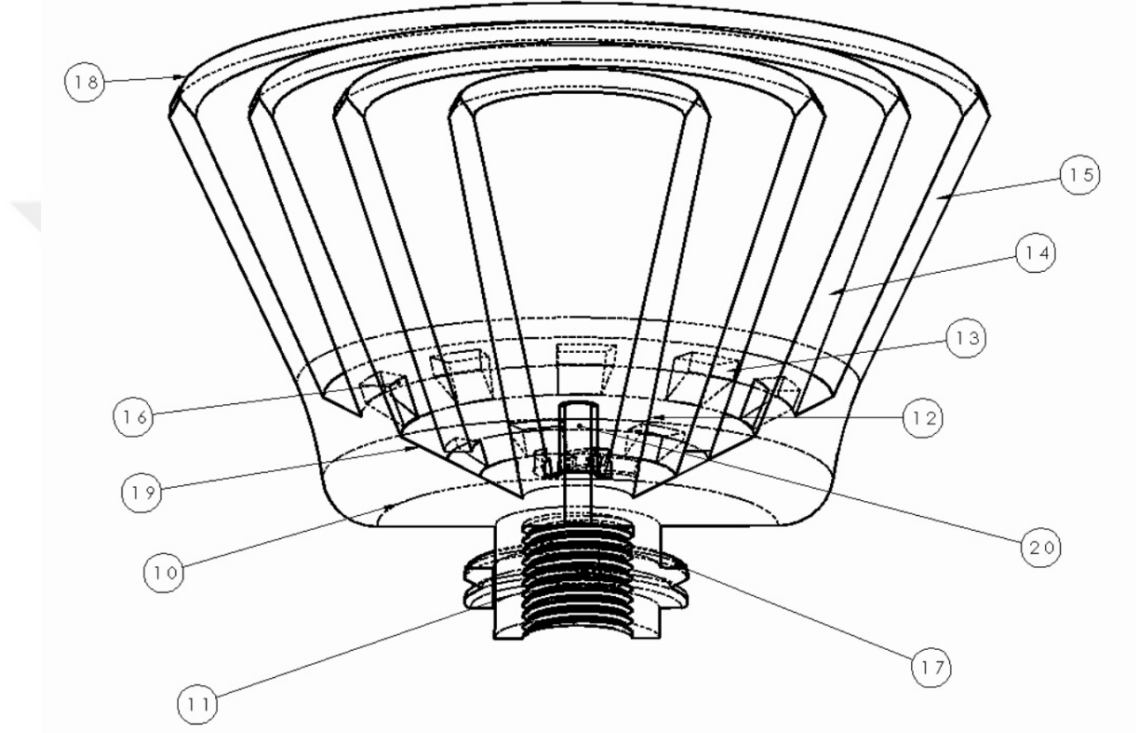
Santrifüj elektro lif çekim sistemi, merkezkaç ve elektrik alan kuvvetinin bileşke kuvveti ile lif çekimini esas alan bir iğnesiz bir yöntemdir. Bu tez çalışması öncesinde ve süresince yeni bir santrifüj elektro lif çekim sistemi için tek duvarlı konik düze ve santrifüj elektro lif çekim sistemi tasarlanmış ve buna ait ilk prototip geliştirilmiştir. Bu elektro lif çekim sistemi, mevcut patentli veya ticarileştirilmiş sistemlerden, konik düze, lif çekim sistemi ve üretilen dokusuz yüzeylerin özellikleri açısından farklılıklara sahip olmasından dolayı patent (Ulusal Patent No:2019/22055) almıştır. Patente konu olan santrifüj elektro lif çekim sisteminin tasarımı Şekil 2.3'te ve çok duvarlı konik düze tasarımı Şekil 2.4'te verilmiştir. Sisteme ait çizimler Solidworks 2020 programı ile yapılmıştır.



Şekil 2.3 Patenti alınan santrifüj elektro lif çekim sistemi (Ulusal Patent No:2019/22055)

Santrifüj elektro lif çekim sistemine ait elamanlar numaralandırılmıştır (Şekil 2.3). Bu elamanlar; konik düze (1), döndürme şaftı (2), rulman yatak (3), şasi katmanı (4), ana servo motor (5), ana şasi gövdesi (6), ayarlanabilir toplama plakası (21), ana tahrik

kayışı (22), yüksek voltaj teli (23), çözelti besleme pompası (28), kılavuz (29), fan (31), polimer besleme borusu (32), katkı maddesi püskürtme birimi (33), dokusuz yüzey besleme motoru(34), dokusuz yüzey besleme silindiri (35), dokusuz yüzey toplama silindiri (36), baca borusu (37), baca (41), dokusuz yüzey sevk silindiri (48), dokusuz yüzey (53), yüksek voltaj güç ünitesi (60)'dır.

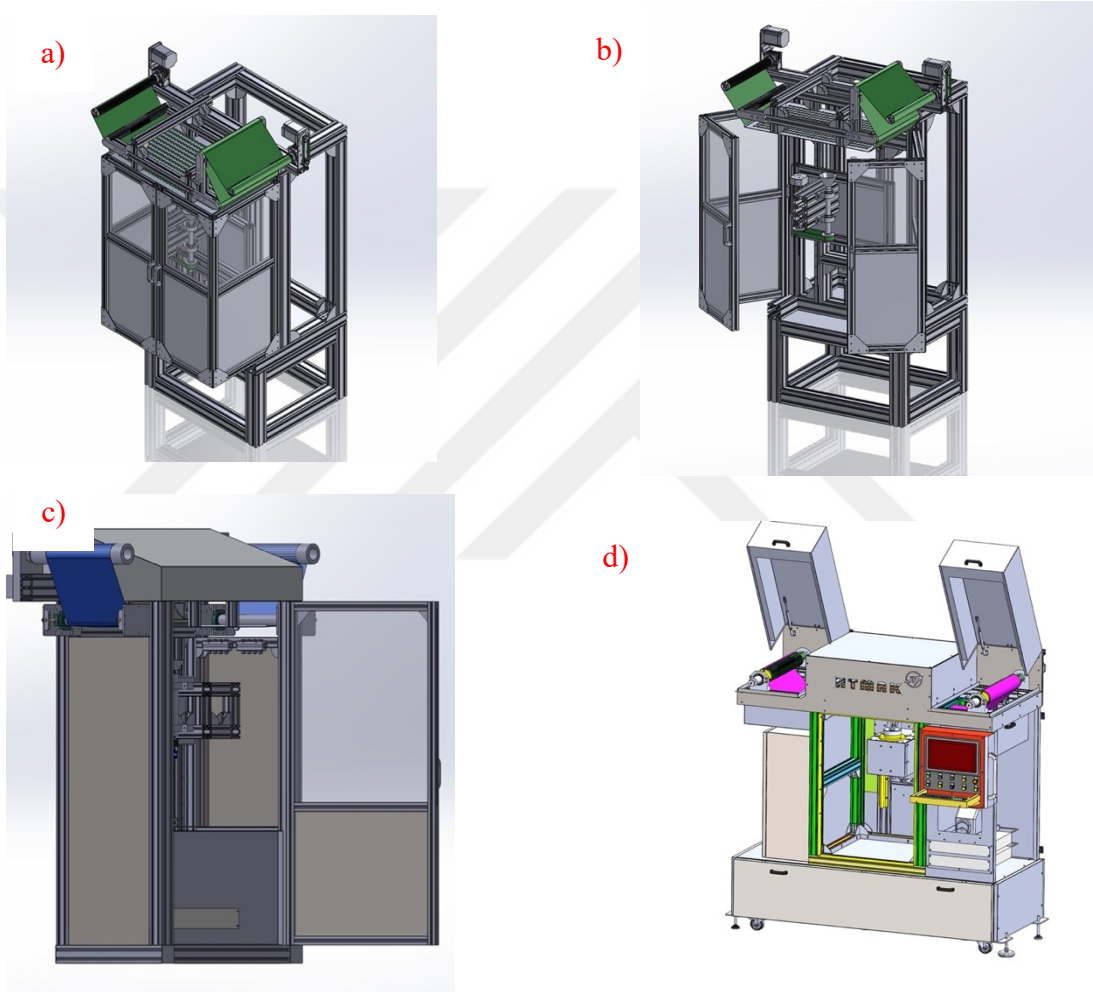


Şekil 2.4 Santrifüj elektro lif çekim sisteminin çoklu konik lif çekim başlığı tasarımı (Ulusal Patent No:2019/22055)

Çoklu duvarlı konik düzeyenin elemanlarına ait numaraları temsil eden elemanlar şu şekildedir: konik düze tabanı(10), pasolu somun(11), merkez odacık duvarı (12), ii. odacık duvarı (13) iii. odacık duvarı (14), iv. odacık duvarı (15), polimer transfer kanalı (16), makara (17), inceltilmiş duvar sırtı (18), polimerik çözelti taban yükselme açısı (19), polimer besleme borusu (20) dur (Ulusal Patent No:2019/22055) (Şekil 2.4).

Sisteme ait temel prensipler korunarak üretilecek prototip için farklı tasarımlar üzerinde çalışılmıştır (Şekil 2.5).

Döner konik düzeye bağlı lif çekim başlığı sistemin kabini içerisine yerleştirilmiştir. Bunun üst kısmına kolektör ve altlık hareket mekanizması yerleştirilmiştir. Prototip üretimine geçilmeden sistem tasarımı üzerinde değişiklikler yapılmıştır (Şekil 2.5d). Bu değişikliklerde kabin şasi içerisine gömülmüş, Konik düze hareket mekanizması, konik düze tasarımı değiştirmiş, altlık mekanizmasına ait kumaş topları kabin içerisine alınmıştır. Sisteme depolama alanları ve donanımlar için ek alanlar eklenmiştir.



Şekil 2.5 Santrifüj elektro lif çekimine ait sistem tasarımları

2.6 Santrifüj Elektro Lif Çekim Sisteminin Prototipinin Üretilmesi

Santrifüj elektro lif çekim sistemi Bölüm 2.1.5’te verilen malzeme, alet ve teçhizatlar kullanılarak Şekil 2.5’te belirtilen son tasarım üzerinden sistemin prototip

Şekil 2.6’da verildiği şekilde oluşturulmuştur. Sistemin otomasyonu ve prototipinin hazırlanması HTMAK firmasının desteği ile gerçekleştirilmiştir. Sisteme ait yazılım ise CDS otomasyon firması tarafından hizmet alımı yapılarak oluşturulmuştur. Santrifüj elektro lif çekim sistemi bir havalandırma sisteminden, şartlandırılmış bir kabinden, altlık hareket mekanizmasından (sarım-besleme), konik düze ve buna bağlı mesafe ayarlama mekanizmasından, sonsuz polimerik çözelti besleme sisteminden oluşmaktadır. Sistem, bilgisayara bağlı bir monitör üzerinden aldığı komutları motor ve diğer ekipmanlara bir PLC ve bunun modülleri vasıtasıyla işlemektedir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 Santrifüj elektro lif çekim sistemi prototipi

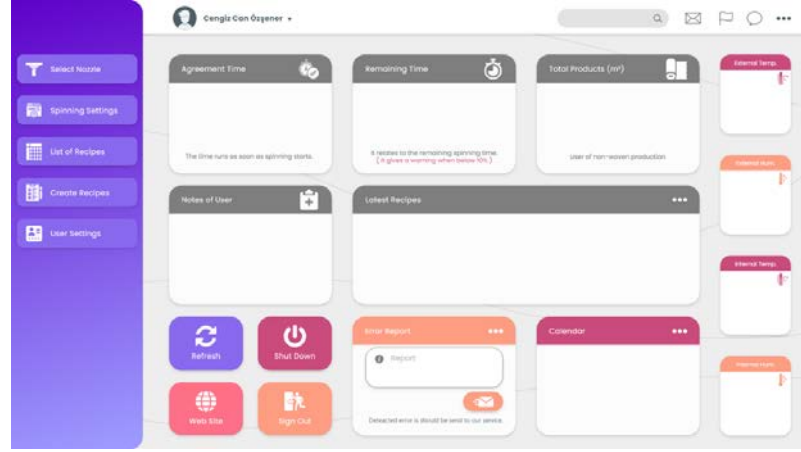
Başlangıçta santrifüj elektro lif çekim sisteminin çalıştırılması için basit bir ara yüz formu üzerinden cihaz test edilmiştir (Şekil 2.7). Bu ara yüz ile havalandırma hızının, lif çekim platformunun mesafesinin, pompadan gönderilen polimerin akış hızının, dönme hızının ve altlık hareket mekanizmasının hızının hassas bir şekilde ayarlanması

sağlanmıştır. Bu ara yüze girilen değerler, bağlı olduğu motorun hızının 0 ile 100 arasında değişmesini sağlayarak onun istenilen hızda dönmesi sağlamaktadır. Motorların limit hız değerleri bağlı olduğu sürücülere ait kataloglar kullanılarak ayarlanmıştır.

The screenshot shows a software interface titled "Form1" with a light gray background. It contains several control panels for different components. Each panel has a numerical input field, a range indicator, and "START" and "STOP" buttons. The components are: FAN HIZ (0-100), DÜZE HIZ (0-100), DÜZE MESAFE (-30/+30), POMPA (0-100), SPINDLE (0-100), SALMA (0-100), and TOPLAMA (0-100). The "DÜZE HIZ" panel also has a "DÜZE MESAFE" input field. There are also checkboxes for "Red_Lamp", "Blue_Lamp", "Yellow_Lamp", "Green_Lamp", "Ready_Lamp", "Start_Buton_Lamp", and "Stop_Buton_Lamp". At the bottom, there are buttons for "AUTOMATIC", "MANUAL", "TOPLAMA", "DÜZE", and "SALMA". The "AUTOMATIC" button is highlighted in green.

Şekil 2.7 Basit arayüz tasarımı(Fan hızı, mesafe, pompa, düze dönme hızı ve altlık hareket hızının ayarlanması)

Ara yüz yazılımının sonraki aşamasında revizyonlar yapılarak yazılım Şekil 2.8'deki son şekline getirilmiştir. Ara yüz tasarımı, düzeni ve görselleştirilmesi Visual Basic 2022 ve Adobe Illustrator xD 2020 ile yapılmıştır. Santrifüj elektro lif çekim sisteminin ticari yönü düşünülerek sistem dili İngilizce seçilmiştir (Şekil 2.8).



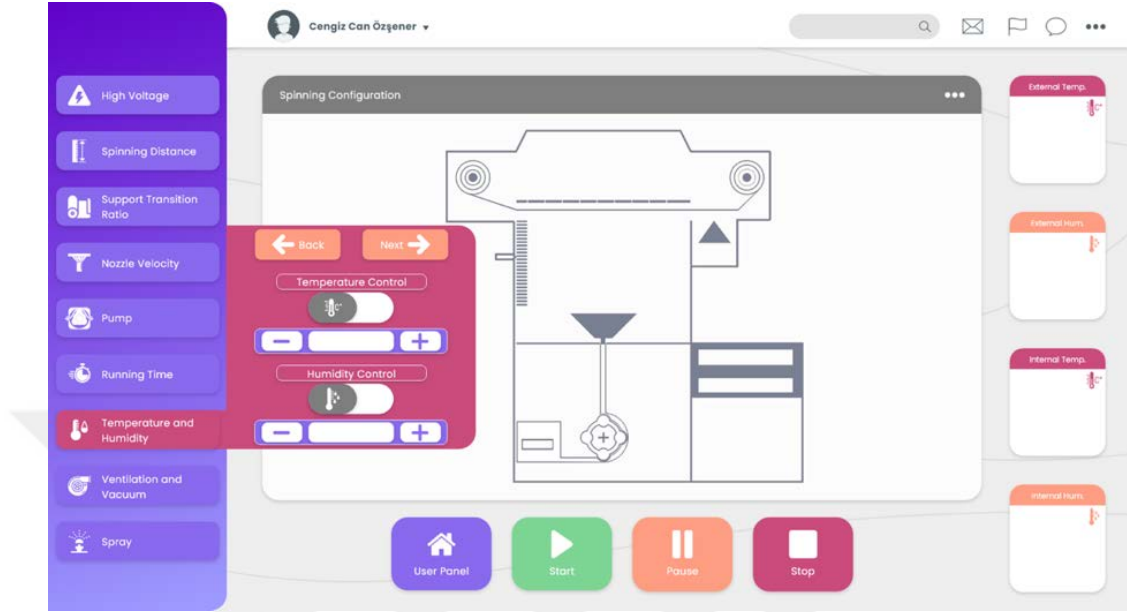
Şekil 2.8 Santrifüj elektro lif çekim sistemi için geliştirilen kullanıcı giriş ekranı

Ara yüz yazılımı karşılama ekranının sol tarafındaki sekmelerden kullanıcı ve sisteme ait bilgiler, oluşturulmuş lif çekim reçetelerinin listesi, reçete oluşturma, düze seçimi ve sisteme ait lif çekim parametrelerinin girildiği sekmeler bulunmaktadır. Sağ tarafta ise sürekli sabit konumda bulunan sıcaklık ve nem parametreleri bulunmaktadır (Şekil 2.8). Daha önceki parametreler listeden seçilerek veya yeni parametreler oluşturularak “*spinning setting*” başlığı altından lif çekim ekranına geçilebilmektedir (Şekil 2.8).

Reçetelerde kullanılan parametreler çözelti, sistem ve atmosfere ait parametre değerleridir. Literatürde bu parametrelerin lif oluşumuna ve morfolojisine etkisi tartışılmıştır (Bkz. Bölüm 1.10.1). Santrifüj elektro lif çekim sisteminde lif oluşumuna sistem, atmosfer ve çözelti parametreleri etki etmektedir. Fakat diğerlerinden farklı olarak düze dönme hızı ve kolektöre bağlı negatif voltaj değeri de lif oluşumuna ve morfolojisine etki etmektedir. Ara yüz programından girişi yapılan bu parametreler de eş zamanlı olarak sistem tarafından kayıt altına alınabilmektedir. Kullanıcı tarafından uygulanan reçeteler depolanmakta ve kullanıcıya Excel veya Pdf formatında verilebilmektedir.

Şekil 2.9’de verilen lif çekim ekranının sol tarafında verilen sekmeler sayesinde santrifüj elektro lif çekim sisteminin ekranı üzerinden yüksek voltaj güç ünitelerine, lif çekim mesafesine, altlık geçiş hızı ve yönüne, düze dönme hızına, polimer besleme hızına ve havalandırma sistemine ait parametreler ayarlanmaktadır. Prototipin sonraki

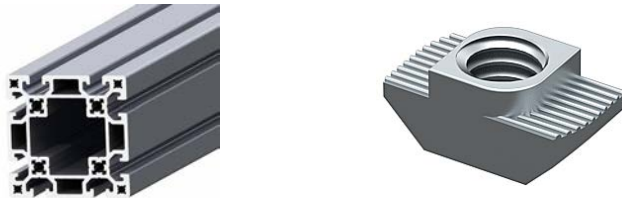
versiyonunda püskürtme sisteminin de elektro lif çekim sistemine dahil edilmesi planlanmıştır (Şekil 2.9).



Şekil 2.9 Santrifüj elektro lif çekim cihazı için geliştirilen kullanıcı ara yüzü

Sistemin elektrik-elektronik panosu sol bölümüne yerleştirilmiştir. Bu pano içerisinde PLC ve modülleri, motor sürücüler, sigortalar, şarteller, güç ünitesi, trafo, kablolar, kablo kanalları, röleler ve klemensler bulunmaktadır.

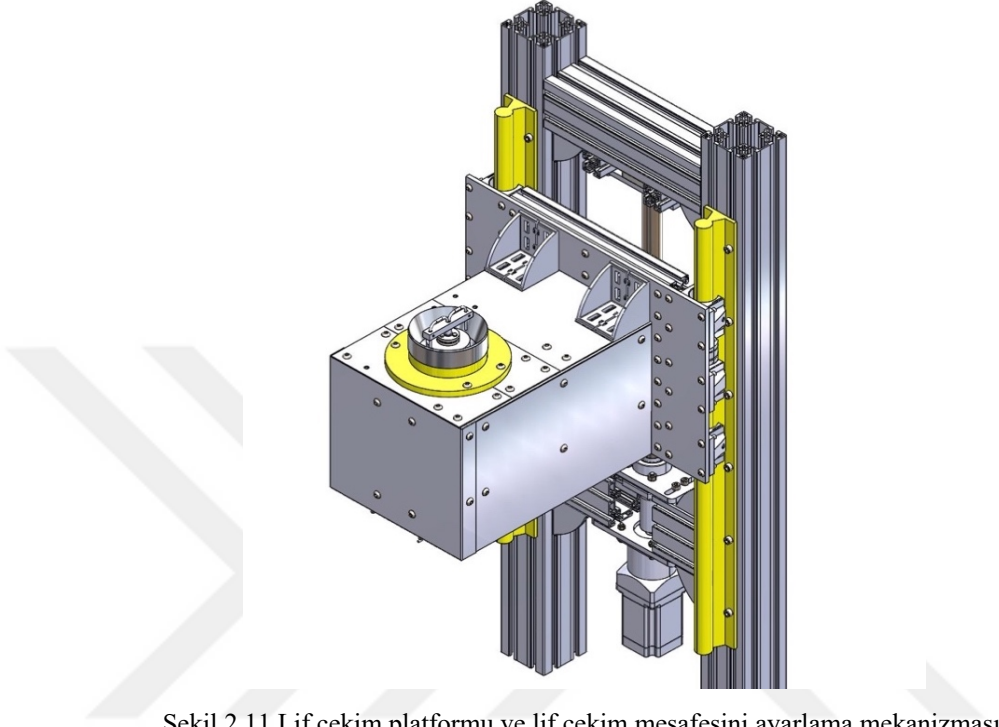
Sistemin şasisi 80x80 mm çift kanallı alüminyum Sigma profillerden yapılmıştır. Bağlantılar T ve L bağlantı aparatları imbus cıvata ve tırtıllı somun ile yapılmıştır (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 Sigma profil ve tırtıllı somun

Cihazın dışına boyanmış saçtan giydirme yapılmıştır. Lif çekim kabinin iç bölmesinde döner lif çekim başlığının konumlandırıldığı bir platform bulunmaktadır.

Bu platform düzenin dönmesini sağlayan mekanizmayı içerisinde barındırmaktadır. Dahası, lif çekim platformunun kolektöre mesafesi bir motor ve buna bağlı bir vidalı ile hassas bir şekilde ayarlanmaktadır (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 Lif çekim platformu ve lif çekim mesafesini ayarlama mekanizması

Cihazın sıcaklık, spreyci modülü ve farklı lif çekim başlığının uygulanması bu tezin kapsamı içerisine alınmamıştır. Bu lif çekim sistemi, parametrelerin hassas bir şekilde kontrol edilerek yönlendirilmiş, ince çapta ve boncuksuz lif oluşturması için geliştirilmiştir.

2.7 Santrifüj Elektro Lif Çekim Sisteminin Prototipi ile Nanolif Üretim Parametreleri

Santrifüj elektro lif çekim sisteminde farklı PET polimerleri ve farklı TFA:DCM çözücüsünden nanolifli dokusuz yüzeylerin çekilebilmesi için önce parametre çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda literatürdeki santrifüj elektro lif çekim sistemleriyle çekilen parametreler incelenmiş ve aşağıda verilen Tablo 2.5’te özetlenmiştir. Bu tablodaki değişkenlerden polimer/çözücü için “K”, konsantrasyon için “A”, düze çapı (mm) /açı (o) için “B”, besleme hızı (mL/dak) için “C”, Mesafe

(mm) için “*D*”, Voltaj (kV) için “*E*”, dönme hızı(rpm) için “*F*”, Lif çapı (nm) için de “*ABCDEF*” sembolleri kullanılmıştır. değişkenlerdeki değişim sembollere alt indis verilerek ifade edilmiştir.

Literatürde santrifüj elektro lif çekim sistemiyle PAN, PEO veya PVP gibi polimerlerin çekildiği, PET polimerinin bu sistemlerle daha önce çalışılmadığı görülmüştür (Tablo 2.5). Bu sebeple ön çalışmalar sonucunda tek iğneli sistemde de kullanılan 30:70, 50:50, 70:30 ve 100:0 (hacim/hacim) TFA:DCM çözücü sistemleri ile hazırlanmış ve %20, %10 ve %5 v-PET ve r-PET polimerik çözeltilerinin santrifüj elektro lif çekim yöntemiyle lif oluşumu ve morfolojisi üzerine etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada tek mesafe (300 mm) ve tek dönme hızı (7200 rpm) düze dönme hızının etkisi üzerinde durulmuştur. Santrifüj elektro lif çekim yöntemiyle nanolif çekimi için kullanılan parametreler Tablo 2.4’te verilmiştir.

Tablo 2.4 Santrifüj elektro lif çekim yöntemiyle nanolif çekimi için kullanılan parametreler (CES: santrifüj elektro lif çekim sistemini; V:v-PET, R:r-PET; 30, 50, 70 ve 100 lif çekim mesafesini temsil etmektedir)

Polimer Cinsi	Çözücü oranı (TFA:DCM)	Kons. (%)	Mesafe (mm)	Numune kodu	Polimer Cinsi	Çözücü oranı (TFA:DCM)	Kons. (%)	Mesafe (mm)	Numune kodu
Virgin PET	30:70	5	30	CES_5V_30	PET şişe	30:70	5	30	CES_1R_30
	50:50	5	30	CES_6V_50		50:50	5	30	CES_2R_50
	70:30	5	30	CES_7V_70		70:30	5	30	CES_3R_70
	30:70	10	30	CES_11V_30		100:0	5	30	CES_4R_100
	50:50	10	30	CES_12V_50		30:70	10	30	CES_8R_30
	70:30	10	30	CES_13V_70		50:50	10	30	CES_9R_50
						70:30	10	30	CES_10R_70

Bu tez çalışmasında voltaj değerleri, besleme hızı, altlık geçiş hızı değerleri ampirik yöntemle ve stabil jetlerin oluşumu gözlenerek elde edilmiştir. Diğer değişkenlerin lif oluşumuna ve morfolojisine etkisi bu çalışmada incelenmemiştir.

Çalışmada bir adet tek duvarlı düze kullanılarak lif çekimi gerçekleştirilmiştir. Bu tek duvarlı konik düzenin keskin üst çapı 135 mm, yüksekliği 40 mm ve polimer yükselme açısı (duvarın dikey eksenle açısı) 20° olarak belirlenmiştir.

Tablo 2.5 Literatürde santrifüj elektro lif çekim sistemleri için kullanılan parametreler ve lif morfoloji sonuçları

Referans	Polimer/Çözücü K	Kons. A	Düze Çapı (mm) /açı(°) B	Besleme Hızı (mL/dak) C	Mesafe (mm) D	Voltaj (kV) E	Dönem Hızı (Rpm) F	Sic.(°C) ve Nem (%)	Lif Çapı (nm) ABCDEF
Hagström, (2006)	PVA:Su	A=%10	B1=64/14°	C1=0,37 C2=6 C3=1,86	D1=173 D2=270	E1=45 E2=50	F1=4500 F2=2800		C1D1E1F1=150-400 C2D2E2F2=120-400 C3D3E1F1=300-1100
Hagström, (2006)	PA6:FA	A1=%13 A2=%7	B1=64/14° B2=100	C1=1,86 C2=60	D1=270 D2=360	E1=45 E2=100	F1=1500 F2=6300		A1B1C1D1E1F1=60-350 A2B2C2D2E2F2=263,77
Huang, (2009)	PEO:Su	A1= %8 A2= %10 A3= %12	B1=30 düz B2=150; iç bük. B3=300; iç bük	C1=2 C2=60 C3=200	67 110 127	E1=0 E2=73	21K 27K 40K		A2B2C2D1E2F2=191 A1B1C1D2E1F3=141 A3B3C3D3E1F1=254
Lu vd., (2010)	PVP:etanol	1:14 (w:w)	300	--	200	E1=12 E2=18 E3=24 E4=30 E5=36	100		E1=600-1000 E2=400-850 E3=300-650 E4=250-510 E5=220-320
Marshall vd., (2010)	PEO:Su (tuz)	A1=%10+ (%0,1) A2=%15	B1=aerobell B2=65 mm	C1=2 C2=17	D1=254 D2=533,4	E1=35 E2=50	F1=40K F2=50K		A1B1C1D1E1F1=350 A2B2C2D2E2F2=415
Peterson, (2010)	PEO:SU	A1=%65 A2=%7,5 A3=%10 A4=%12,5 A5=%15	150	C1=0,083 C2=0,16 C3=0,33 C4=0,5 C5=0,66 C6=0,83 C7=1,25 C8=1,66	D1=10 D2=20 D3=30 D4=40 D5=50 D6=60	E1=5 E2=10 E3=10 E4=12,5 E5=15 E6=20 E7=25 E8=30	F1=100 F2=500 F3=1000 F4=1500 F5=2000 F6=2500 F7=5000 F8=8000		A3C1D3E7F5=150-900 A3C2D3E7F5=200-1000 A3C3D3E7F5=200-1100 A3C4D3E7F5=250-1000 A3C5D3E7F5=200-1000 A3C6D3E7F5=150-1000* A3C7D3E7F5=300-1000* A3C8D3E7F5=350-1500* A3C5D3E7F1=200-350 A3C5D3E7F2=250-350 A3C5D3E7F3=200-350 A3C5D3E7F4=200-300 A3C5D3E7F5=200-600* A3C5D3E7F6=200-600* A3C5D3E7F7=300-800* A3C5D3E7F8=300-1100* A3C5D3E1F4=600-1800 A3C5D3E2F4=600-2000
Liao vd., (2011)	PAN:DMF	%12	60	0.25	200	30	1800	25, %68	221
Khamforoush vd., (2014)	PAN:DMF	%16,5	--	--	140	20	2650		764
Molnar ve Nagy 2015	PVP:Etanol	%20	42	120	120	55	90		550
Molnar ve Nagy 2015	PAN:DMF	%12	110	60	120	40	90		176

Tablo 2.5 Devamı

Referans	Polimer/Çözücü K	Kons. A	Düze Çapı (mm) /açı(°) B	Besleme Hızı (mL/dak) C	Mesafe (mm) D	Voltaj (kV) E	Dönem Hızı (Rpm) F	Sic.(°C) ve Nem (%)	Lif Çapı (nm) ABCDEF	Referans
Greenwalt, (2018)	-	%13	-	C1=15 C2=13	D1=300 D2=200	E1=30 E2=40	F1=3000 F2=2000	42, %22	C1D1E1F1=430 C2D2E1F1=435 C2D2E2F2=469	C2D1E2F2=460 C1D1E2F2=446
Molnar, (2019)	PEO (Su:Etanol) (3:1)	%4	50	5	125	35	F1=50 F2=200 F3=500 F4=1000 F5=1500		F1=144 F2=115 F3=94	F4=89 F5=87
Müller vd., (2020a)	PEO:SU K1=20 K2=35 K3=100 (kDa)	A1=%2,5 A2=%65 A3=%7,5 A4=%20 A5=%30 A6=%50	56	8,5	D1=300 D2=500	E1=85 E2=90 E3=95 E4=105	F1=30K F2=40K F3=50K		K1A1D2E2F3=143 K3A4D2E1-E3-E4F3=205-254 K3A5D1E2F1-F2-F3=	
Müller vd., (2020a)	PLA:KLOROFOR M (K1=39, K2=100 (kDa)	A1=%2,5 A2=%65 A3=%7,5 A4=%10	56	8,5	500	E1=10 E2=50 E3=90	F1=10K F2=20K F3=30K		K1A1E1F1=66 K1A1-A2E2F1= K2A2E1-E2-E3F1= K2A4E2F1-F3=	
Müller vd., (2020b)	Örümcek İpeği:hekza- floroisopropanol	A1%2 A2=%4 A3=%8	56	C1=1 C2=2 C3=4 C4=8	450	E1=50 E2=70 E3=90	F1=10K F2=20K F3=30K F4=40K F5=50K		A1C4E3F1=122 A2E3F1=50-200 A3E3F1=295 A1C1E3F1=109 A1C2E3F1=123 A1C3E3F1=170 A1C2E3F1=125 A1C2E1F1=96	A1C2E2F1=95 A1C2E3F1=96 A1C2E2F1=97 A1C2E2F2=96 A1C2E2F3=95 A1C2E2F4=94 A1C2E2F5=95
Hoffmann ve Kuehne, (2021)	DMSO:Aseton	%6-26	--	9	430	70	30k	%30	250-1250	
Hoffmann ve Kuehne, (2021)	DMSO:Aseton	%14	--	9	430	70	10k-35k	%30	750-1000	
Hoffmann ve Kuehne, (2021)	DMSO:Aseton	%14	--	9	430	40-70	30k	%30	500-1000	

2.8 Tek İğneli Elektro Lif Çekimi Sırasında Oluşan Jetin Morfolojisinin Görüntü İşleme Yöntemi ile Belirlenmesi

Yüksek gerilim varlığında iğne ucundaki polimer damlacığında Taylor konisi oluşmakta ve ardından çekim parametrelerine bağlı olarak değişen, düz ve uzun bir polimer jeti meydana gelmektedir. Bu jetin morfolojisinin lif morfolojisine etkisini araştırmak için jetin çapı ve uzunluğunun lif çekimi sırasında görüntülenmiş ve bunlar Image J (versiyon 1.59X) yazılımı ile şu sırayla işlenmiştir:

- Görüntü RGB'den 8-bit binary tipe dönüştürülür.
- Parlaklık /kontrast jet belirgin olacak şekilde ayarlanır.
- Proses sekmesindeki yerel kontrastı iyileştirme işlemi yapılır.
- Görüntünün sınır bölgeleri “*Threshold*” sekmesi ile belirlenir, görüntüye uygun sınır bölge operatörü seçilir ve uygulanır.
- Görüntüde ölçüm yapılabilmesi için bilinen bir mesafe olarak iğnenin çapı(1,2 mm) kullanılmıştır.
- Görüntü üzerindeki iğnenin çapı düz çizgi çizilerek işaretlenmiş ve analiz sekmesinde bulunan ölçek ayarlama bölümünde iğne çapı ve birimi girilerek görüntü ölçeklenmiştir.

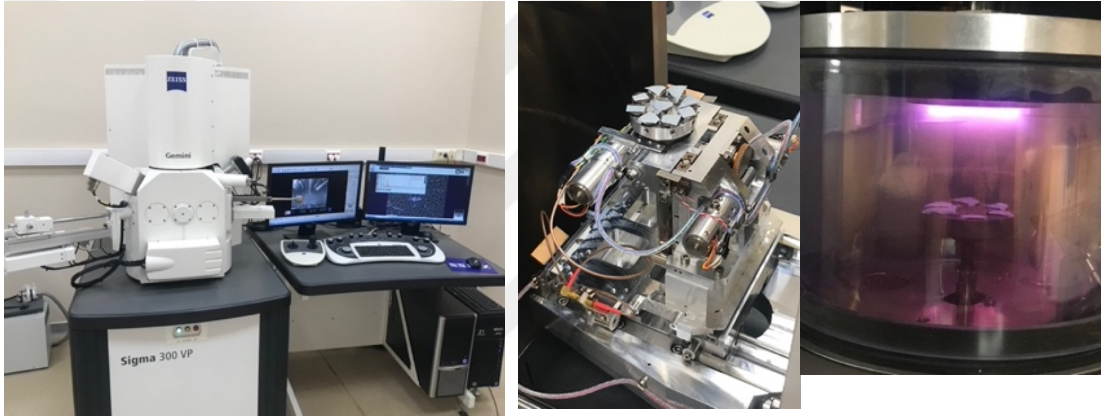
İlk olarak jetin Taylor konisinden yayılma bölgesine kadar olan çapı belirli aralıklarla ölçülmüştür. Jetin ilk çapıyla yayılma bölgesi öncesi son çapı arasındaki farkın %20'yi aştığı yer işaretlenmiş ve ortalama jet çapı ölçülen beş çapın ortalaması alınarak belirlenmiştir. Ayrıca, yayılma öncesi işaretlenen ve Taylor konisi sonrası ölçülen ilk çap arasındaki mesafe jet uzunluğu olarak belirlenmiştir.

2.9 Nanolifli Dokusuz Yüzeylerin Karakterizasyonu

2.9.1 Taramalı Elektro Mikroskobu (SEM) ve EDX Analizi

Farklı elektro lif çekim sistemleriyle elde edilen nanoliflerin morfolojilerini incelemek için İKÇÜ Merkez laboratuvar bünyesinde bulunan taramalı Carl Zeiss

300VP elektron mikroskobu kullanılmıştır (Şekil 2.12). Numunelerin elektron mikroskop Görüntüleri alınmadan önce PET nanoliflerin yalıtkan özelliğe sahip olmasından dolayı tüm numuneler (yaklaşık 0,5 cm x 0,5 cm boyutunda) örnek tutucuya yapıştırılıp kaplama QUORUM Q150R ES kaplama cihazı ile vakum altında argon atmosferinde bir dakika boyunca altın kaplanmıştır (Şekil 2.12). Analiz esnasında 5kV'luk gerilim uygulanarak 500x, 1000x, 2500x, 5000x, 10000x ve 20000x büyütmelerde nanoliflerin farklı bölgelerinden görüntüler alınmıştır. Görüntüleme sonrası nanolifli dokusuz yüzeylerin üzerinde Flor veya Klor vb. çözücü artıklarının kalıp kalmadığını öğrenmek için seçilen numunelere EDX analizi yapılmıştır.



Şekil 2.12 İKÇÜ Merkez laboratuvar bünyesinde bulunan taramalı Carl Zeiss 300VP elektron mikroskobu ve altın kaplama cihazı

SEM analizdeki görüntüler üzerinden boncukların ve nanoliflerin çapı ve dağılımının belirlenmesi için Image-J programı kullanılmıştır. SEM görüntülerinin alt kısmında bulunan ölçek görüntü işleme programında ölçek tanımlama yapılarak lif çapı ve boncuk çapı tayini yapılabilmektedir. Boncuk çapının belirlenmesi için 1000x büyütülmüş SEM görüntüleri üzerinden ölçülebilen boncukların tamamıyla ve nanolif çapının belirlenmesi için 5000x büyütülmüş SEM görüntüleri üzerinden 125 lif numunesiyle çap ölçümü yapılmıştır. Lif ve boncuklara ait sonuçların SPSS 24 istatistik programı kullanılarak ortalaması, standart sapması ve histogram dağılımları oluşturulmuş ve normal dağılım gösterip göstermediğine(basıklık-çarpıklık, normallik testi) bakılmıştır.

BÖLÜM ÜÇ

DENEYSEL SONUÇLAR

3.1 Kinematik Viskozite Yöntemi ile V-PET ve R-PET 'in Molekül Ağırlığının Hesaplanması

Polimerik çözeltinin viskozitesi, polimerin moleküler zincir dolanma derecesi ile doğrudan ilgilidir. Viskozite, sabit moleküler ağırlıkta konsantrasyonla (polimer/çözücü oranı) doğru orantılı olarak ve sabit konsantrasyonda moleküler ağırlıkla (g/mol) doğru orantılı olarak değiştirilebilmektedir (Ramakrishna, 2005; Shenoy vd., 2005; Mahalingam vd., 2015). Polimerizasyon derecesindeki bir azalma, daha kısa zincir uzunluğu ve daha düşük viskozite ile sonuçlanmaktadır. Elektro lif çekiminde çözelti viskozitesi(içsel viskozite), lif çapını, boncuk boyutunu, sayısını ve lifli yüzey oluşumunu doğrudan ve önemli ölçüde etkilemektedir (Larrondo, 1981; Mckee vd., 2004; Ramakrishna, 2005; Tong ve Wang, 2011).

R-PET ve v-PET polimerlerinin molekül ağırlıklarının belirlenmesi amacıyla polimerik çözeltilerin Ubbelohde viskozimetresi yardımıyla bağıl, spesifik, doğal, indirgenmiş ve içsel viskozite değerleri hesaplanmıştır. İçsel viskoziteyi hesaplamak için hem Billmeyer hem de Berkowitz eşitlikleri (bkz. eşitlik 1.19 ve eşitlik 1.20) kullanılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Test sonuçları Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1 PET’e ait kinematik viskozite değerleri

Viskozite	v-PET	r-PET
$[\eta]_{\text{bağıl}}$	1,3717±0,01	1,4297±0,03
$[\eta]_{\text{spesifik}}$	0,3717±0,01	0,4297±0,03
$[\eta]_{\text{logaritmik}}$	0,6321±0,01	0,7146±0,04
$[\eta]_{\text{indirgenmiş}}$	0,7435±0,01	0,8595±0,06
$[\eta]_{\text{içsel(dL/g) Billmeyer eşitliğine göre}}$	0,6599±0,01	0,7435±0,05
$[\eta]_{\text{içsel (dL/g) Berkowitz eşitliğine göre}}$	0,4718±0,01	0,5373±0,03

İçsel viskozite değerlerinden Mark Houwink-Sakurada eşitliği kullanılarak polimerlere ait molekül ağırlıklar hesaplanmıştır. Mark Houwink-Sakurada denkleminde sırasıyla K ve a sabitleri Amerikan Polimer Standartları Kurumunun(APS Corp.) resmi internet sitesinden alınmıştır (APS-Amerikan Polimer standartları kurumu <http://www.ampolymer.com/Mark-Houwink.html>). Polimerin çözücüsü olarak %100 TFA kullanıldığı için K ve a değeri için sırasıyla 0,00043 ve 0,68 alınmış ve molekül ağırlığı hesaplanmıştır.

Buna göre, r-PET polimerinin molekül ağırlığı Billmeyer eşitliği kullanıldığında ortalama 58650 ± 5650 g/mol Berkowitz eşitliği kullanıldığında ortalama olarak 35900 ± 3470 g/mol bulunmuştur. V-PET polimeri için bu değer Billmeyer eşitliği kullanıldığında ortalama 48500 ± 1230 g/mol, Berkowitz eşitliği kullanıldığında ortalama 29600 ± 760 g/mol bulunmuştur.

Tablo 3.2 Polimerlerin her iki denkleme göre hesaplanmış molekül ağırlıkları

Eşitlik Adı	Molekül Ağırlıkları	
	R-PET	V-PET
Billmeyer eşitliğine göre	58650 ± 5650	48500 ± 1230
Berkowitz eşitliğine göre	35900 ± 3470	29600 ± 760

Su şişelerinde ve tekstil lif çekiminde kullanılan PET tiplerinin içsel viskoziteleri sırasıyla 0,70-0,78 ve 0,40-0,70 aralığında değişmektedir (Elamri vd., 2017; Farah vd., 2015; Gupta vd., 2005). Bu nedenle, tespit edilen içsel viskozite sonuçları, tekstil lif sınıfı ($0,6599$ dL/g) ve şişe sınıfı PET'in ($0,7508$ dL/g) değerleri ile uyumludur.

Sanches vd., (2005) şişe ve geri dönüştürülmüş şişe için Mark-Houwink-Sakurada denklemini kullanarak PET polimerin içsel viskozitesini ve moleküler ağırlığını hesaplamıştır. Bu çalışmaya göre, şişenin ve geri dönüşüm şişesinin içsel viskozitesi ve moleküler ağırlıkları sırasıyla 0,805, 57000 ve 0,785, 55200 olduğu tahminlenmiştir.

Pulido vd. (2019), r-PET'in moleküler ağırlığını $M_n=44500$ g/mol olarak tahmin etmek için Mark-Houwink-Sakurada denklemini kullanmıştır. Çalışmada 30°C 'de

TFA içindeki PET çözeltisinin içsel viskozitesini hesaplamıştır. Ayrıca ticari PET su şişelerinde yapılan GPC analizi sayesinde r-PET molekül ağırlıkları (M_n ve M_w) sırasıyla 45000 g/mol ve 82000 g/mol olarak tahmin edilmiştir.

Gawronska vd., (2022) PET granül, PET şişe ve geri dönüştürülmüş PET şişe'ye ait farklı polimer tiplerinin moleküler ağırlığının belirlemek için jel geçirgenlik kromatografisi kullanmıştır. Çeşitli PET tiplerine ait molekül ağırlıklarını sırasıyla 61800, 56600, 58200 g/mol bulmuştur. Jel geçirgenlik kromatografisi ve Ubbelohde viskozimetresi ve Mark-Houwink Sakurada eşitliği ile bulunan molekül ağırlıklar uyumlu bulunmuştur.

Sonuç olarak, ASTM D 4603-18 standardında belirtilen yöntem ve Billmeyer denkleminde göre içsel viskozite değeri hesaplanmış ve literatürle uyumlu bulunmuştur. Benzer şekilde, her iki PET sınıfı için hesaplanan molekül ağırlığı literatürle uyum göstermektedir.

3.2 PET Polimerlerinin Berry Sayılarının(Be) Hesaplanması

Berry sayısı (Be), makro molekül zincirin dolaşıklık derecesinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Be sayısı çok seyreltik çözeltiler için $Be < 1$ olmakta ve polimerik zincirin çözücü içerisindeki dağılımı veya belirli bir noktadaki bulunma olasılığının düşük olduğunu göstermektedir. Bu halde polimerik zincirlerin birbiri ile karışması ve zincir dolaşıklık denilen olayın meydana gelme olasılığı düşmektedir (Lam, 2004). $Be > 1$ olduğunda ise, konsantrasyon viskozite ve moleküler zincir dolaşıklığı arttığı için elektro lif çekiminde jetin uzamasına, viskoelastik davranış göstererek sürekli bir jet oluşumuna neden olmaktadır. Be sayısı büyüdükçe lif çapında hızlı bir artış meydana geldiği görülmektedir (Lam, 2004).

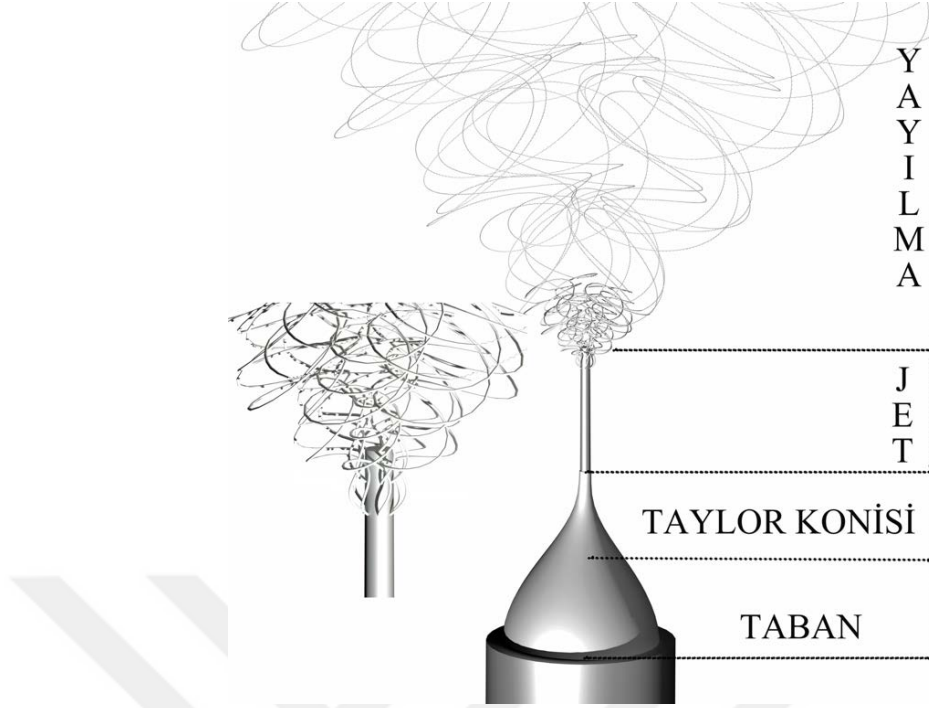
Tablo 3.3 R-PET ve v-PET için hesaplanan Berry sayısı

C [n]	v-PET		r-PET	
	%10	%20	%10	%20
Be Sayısı([n]=Billmeyer)	6,5	13,2	7,4	15,9

PET polimerleri için Berry sayısı $Be \gg 1$ olduğu koşul tespit edilmiştir. Aynı konsantrasyonda, r-PET ait Berry sayısı v-PET'den daha yüksek olduğu görülmüştür. Berry sayısı arttıkça elektro lif çekim yöntemine göre oluşan lif çapının artacağı viskoelastik özellikten dolayı da boncuk sayısının azalacağı bilindiğinden r-PET polimerinde daha kalın lifler olmasına rağmen daha düşük boncuk çapı ve boncuk sayısı elde edileceği ön görülmüştür.

3.3 Tek İğneli Elektro Lif Çekim Sisteminde Jet Morfolojisinin İncelenmesi

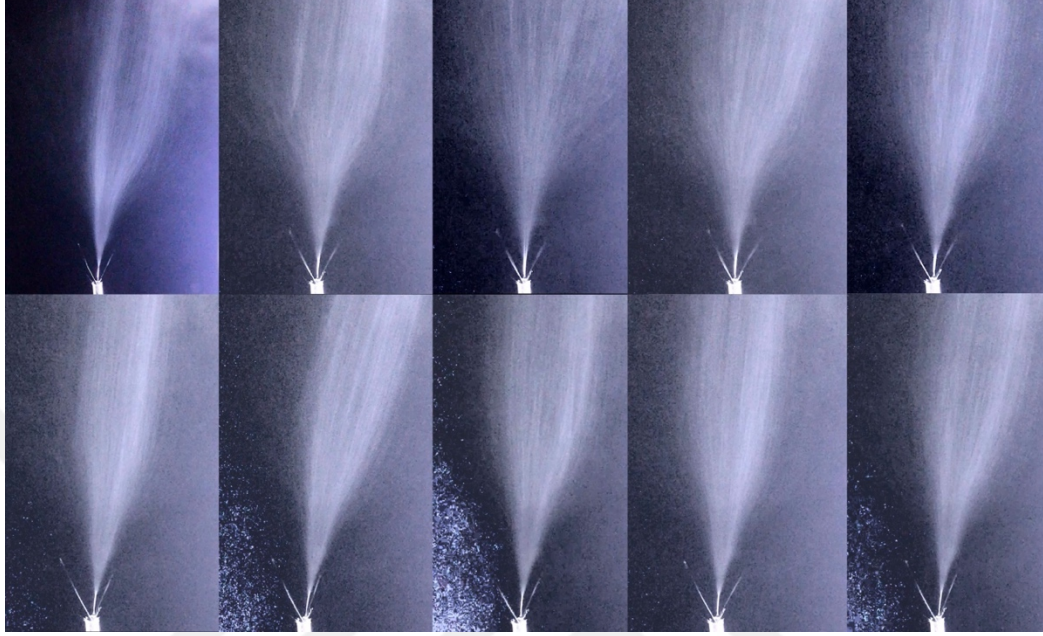
Elektro lif çekimi için iğne ucunda küresel bir polimerik çözelti damlası oluşturulmaktadır (Reneker ve Chun 1996) (Şekil 3.1). Damlacık üzerinde oluşan elektriksel Coulomb yükünün yoğunluğu damlacık yüzeyinde birikmektedir (Dabirian vd., 2011; Reneker ve Chun 1996). Damlacık üzerine etki eden yüklü iyonlar arasındaki itici Coulomb kuvveti jet oluşumunu desteklerken, sıvı yüzey gerilimi onu küresel tutmaktadır. iğne ucundaki elektrik potansiyelinin artırılması, damlacığın karşı şarj olma eğilimini başlatmakta ve damlacıktan bir viskoelastik jet oluşturmasını sağlamaktadır. Viskoelastik jet üzerindeki gerilim, polimerik jetin belirli bir mesafeden sonra dışa doğru bükülmesine, pertürbasyon eğiliminin artmasına ve jetin giderek kararsız bir spiral yol oluşturmasına neden olmaktadır (Reneker ve Yarin 2008; Yarin, 2011; Reneker vd., 2000; Yarin, Koombhongse ve Reneker, 2001). Lifin bu hareket yolu boyunca elektrik yükü, jetin sıcaklığını yükselterek çözücünün buharlaşmasına neden olmakta, gerilen jet incelerek katı filamentlere dönüşmektedir (Dabirian vd., 2011; Reneker ve Yarin 2008). Jetin bu davranışının, lifin morfolojik ve fiziksel özellikleri üzerindeki etkisi henüz tam olarak açıklanamadığı bildirilmiştir (Saville, 1997). Bu nedenle, viskoelastik jetin davranışının lif morfolojileri üzerindeki etkisi, ampirik yöntemle belirlenmektedir.



Şekil 3.1 Elektro lif çekimi esansında jet oluşumu ve temel lif oluşum bölgeleri

Reneker ve Chun (1996), kararlı elektro lif çekimi sırasında dört bölgenin oluştuğunu bildirmiştir. Bunlar; taban, jet, yayılma ve toplanma bölgeleridir. Süreç üç aşamaya ayrılmıştır. Bunlar; jetin başlaması, dallanma veya ayrılma ile veya ayrılma olmadan jet uzaması ve jetin nanolif halinde katılaşmasıdır (Garg ve Bowlin 2011). Taban bölgesindeki yüklü damlacık, Taylor konisini oluşturmaktadır (Şekil 3.1). Yüzey gerilimine bağlı olarak artan hızla jet bölgesi boyunca dairesel bir akış meydana gelmektedir. Bu bölgede jetin çapı küçülmekte ve uzunluğu yani yüzey alanı artmaktadır. Böylece jetin bir noktasından birim zamanda geçen kütle elektrik yüklerinden dolayı sabit kalmaktadır. Çözücünün buhar basıncı yüksekse, kütle akış hızı düşebilmekte ve jet kısalıp kalınlaşabilmektedir. Yayılma bölgesinde, elektrik yüklerinin yarattığı radyal kuvvetler jetteki kohezyon kuvvetlerini aşmakta ve birim uzunluk başına yük jetin boylamasına birçok küçük jete bölünmesine neden olmaktadır. Burada bulutlu (çalı benzeri) bir yapı görülmektedir. Bölgenin başlangıcında üç tür kararsızlık meydana gelebilmektedir. Bunlar, eksenel simetrik Rayleigh (damlacıklara ayrılan jet), eksenel simetrik bükülme ve eksenel simetrik olmayan kırbaç kararsızlığıdır (Garg ve Bowlin 2011). Son olarak, toplama

bölgesinde, çözücü tamamen buharlaştıktan sonra kalan katı lif formu (yığılmış halat şeklinde) üst üste gelir ve bir yüzey imal etmek için rastgele toplanmaktadır.

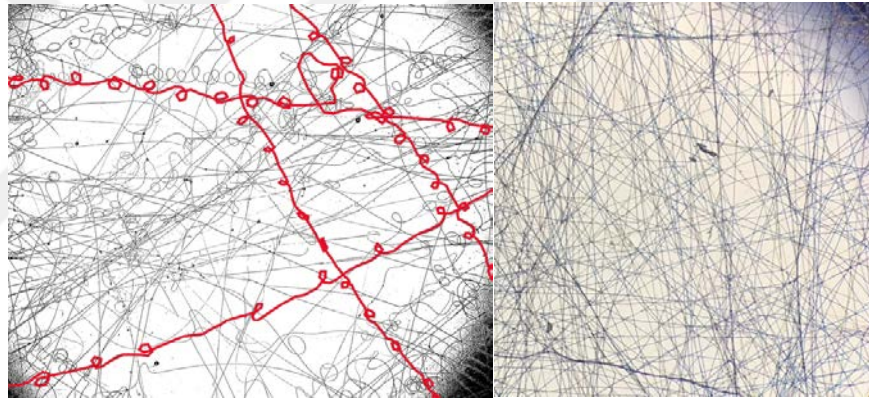


Şekil 3.2 Tek iğneli elektro lif çekiminde jetin izlediği yolun 0,2 saniye aralıklarla görüntülenmesi

Tez çalışmasının bu bölümünde farklı konsantrasyonlarda ve ikili çözücü oranlarında oluşturulan çözeltilerden elektro lif çekim jeti oluşturmak için akış hızı ve elektrik alanı (kV/cm) ayarlamaları yapılmıştır. Ayrıca farklı molekül ağırlıklarına sahip v-PET ve r-PET polimer kaynaklarının karakteristik jet oluşumuna etkisi araştırılmıştır.

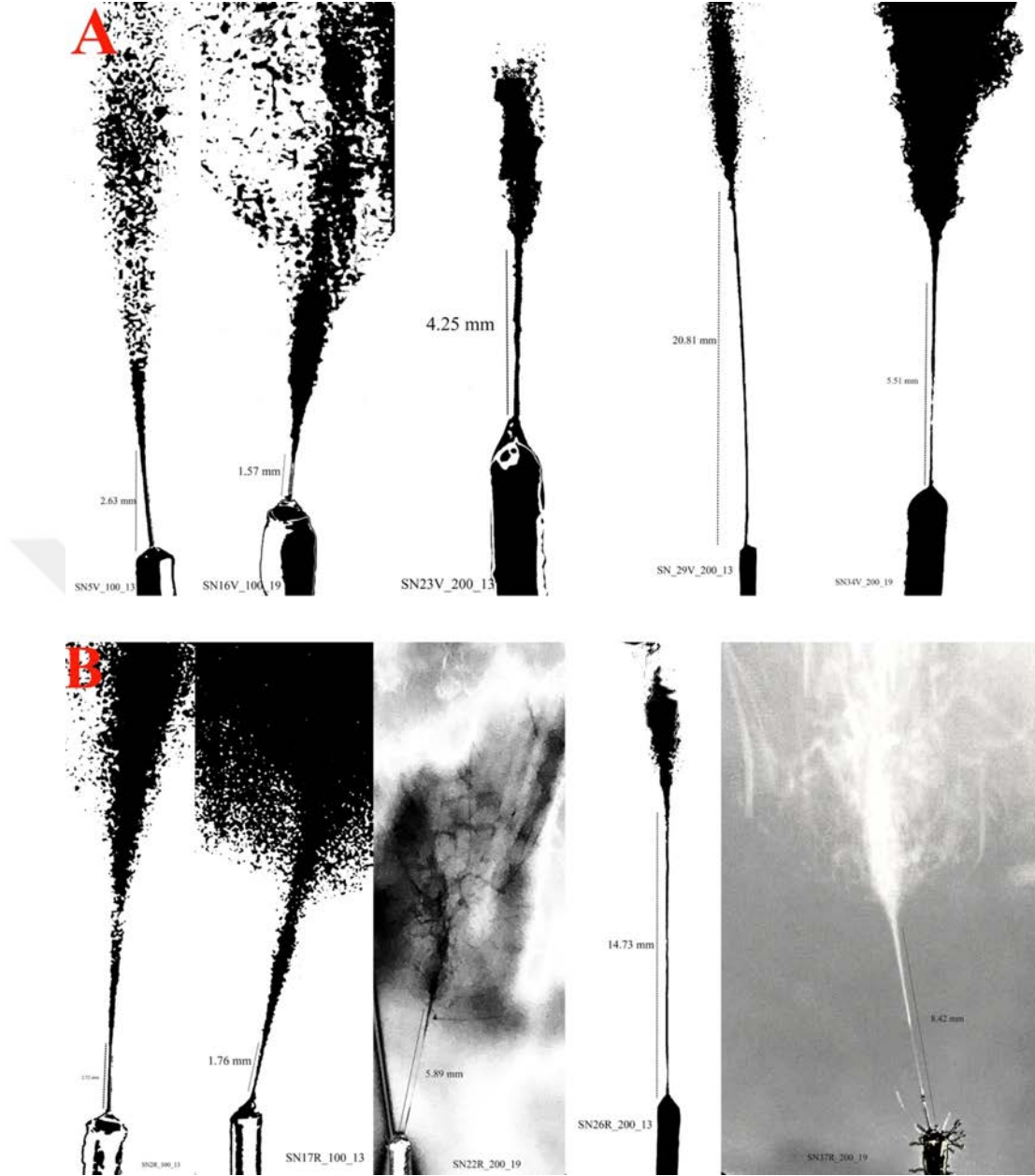
Alınan görüntülerde, voltajın yüzey gerilimini yenebilecek kadar arttırıldığında iğne ucundaki damlacıkta bir Taylor konisinin oluşturduğu görülmüştür (Reneker ve Chun 1996). Pozitif yükle yüklenmiş jetin uzunluğu ve çapı lif çekim parametrelerine ve çözelti özelliklerine göre değişiklik göstermektedir. Bu jetin Taylor konisinden çıktıktan sonra belirli bir bölüme kadar neredeyse düz bir çizgi üzerinde hareket ettiği, sonrasında jetin çapının arttığı gözlenmiştir. Burada Rayleigh kararsızlığı adı verilen 3D bir bükülme meydana gelmekte ve konik görüntüsü oluşturmaktadır (Şekil 3.2). Jet bu pozisyonda, kolektöre daha yakın konumda olduğundan elektrik alan kuvveti artmıştır. Pozitif yükler birbirini ittikleri için makro molekül zincirlerini bir arada tutan kohezyon ve yüzey gerilim kuvvetlerinin etkisi zayıflamış ve jetin çapı artmıştır.

Jetin yüzeyinden muz kabuğunun soyulmasına benzer şekilde mikro fibrillere ayrılmıştır. Yoğun pozitif yüklerin birbirinden uzak kalmak istemesi ve yukarı yönlü elektrik alan kuvveti bükülme düzensizliği başlatmaktadır. Bu durumda, çapı dışı doğru büyüyen helis halkaları oluşmakta ve mikro lifler meydana gelmektedir. Her bir halka belirli bir tur döndükten sonra kendi etrafında da dönme hareketi yapmaktadır. Bunu test etmek için lif çekim bölgesinin ortasına yerleştirilmiş mikroskop lamının üzerine lifin toplanması sağlanmıştır. Düzenli küçük halkalar sahip halde toplanan liflerin, çekim sırasında lif hareketinin izdüşümünü gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 3.3). Ayrıca, lifin izdüşümü takip edildiğinde, lifin hareket yolu bir eğri şeklinde olduğu açıkça görülmektedir. Dahası, kolektöre toplanan liflerde küçük halkalara rastlanmamıştır. Kolektöre yakın bir yerden itibaren liflerin kendi etrafında dönmeden düz bir yolda hareketine devam ettiği anlaşılmıştır.



Şekil 3.3 Lifin hareket yolunda oluşan kendi etrafında dönen halkaları

İlk olarak, damlacık şeklinin yoğun elektriksel yüklerinin itme kuvvetinin etkisiyle küreselden koniye doğru değiştiği (Taylor konisi) ve voltajın yüzey gerilimini yenecek kadar arttırıldığında iğne ucundaki damlacıktan jet oluştuğu görülmüştür (MacDiarmid vd., 2001). Oluşan jetin uzunluğu ve çapı jetin uzunluğu ve çapı, çekim parametrelerine ve çözelti özelliklerine göre değişmektedir. Bu silindirik jetin Taylor konisinden çıktıktan sonra incelendiği ve neredeyse düz bir yolda hareket ettiği ve daha sonra jet çapının 3 boyutlu olarak arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 3.4A ve Şekil 3.4B).



Şekil 3.4 Elektro lif çekimi sırasında alınan jet görüntüleri ve görüntü işleme ile jet morfolojisinin belirlenmesi

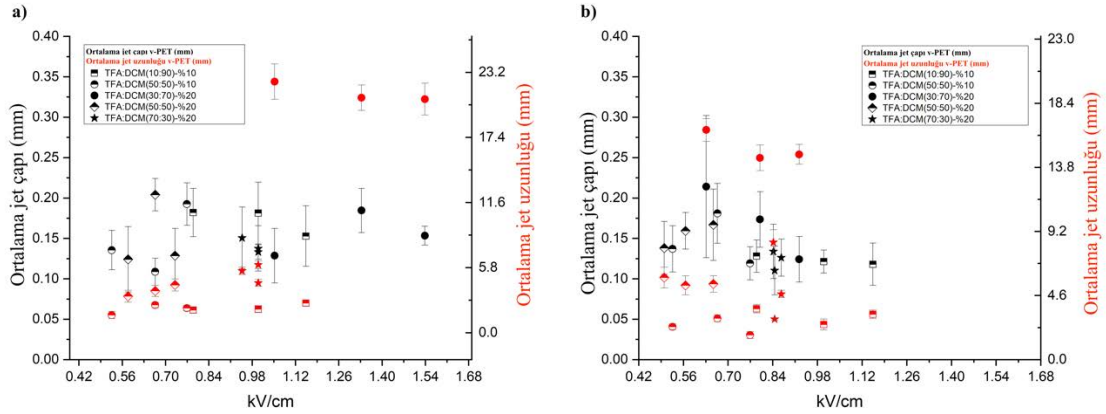
Rayleigh kararsızlığından sonra, bulutumsu bir koni oluşumu gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 3.4B). Pozitif yüklü makromolekül zincirleri birbirini iterek kohezyon ve yüzey gerilimi kuvvetlerini zayıflatmakta ve jet çapının artmasına neden olmaktadır. Jet yüzeyinden ayrılmak üzere küçük jetlerin (fibrilleşme) bölünmesi ile ikincil jetler oluşmakta ve liflerin birbirinden uzaklaştığı gözlemlenmiştir (Şekil 3.5B) (Koombhongse, Liu ve Reneker 2001). Bu durumda sarmal halkalar oluşmakta ve çap dışı doğru büyüyerek viskoelastik mikro lifler incelendiği görülmektedir (Han vd.,

2007). Lifin uçuş süresi boyunca çözücü uzaklaştırılır ve kuru lifler, lifli bir yapı oluşturmak üzere toplayıcı üzerinde katılaşmaktadır.

PET çözeltilerinin oluşturduğu karakteristik jetlerin çapları ve uzunlukları ikili (8 bit) görüntülerden hesaplanmıştır. Ayrıca kV/cm, TFA:DCM ikili çözücü sistemi ve molekül ağırlığının jet çapı ve uzunluğu üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Çözücü sistemi, moleküler ağırlık, konsantrasyon ve voltajın jet oluşumu ve morfolojisi üzerindeki etkisini değerlendirmek için TFA yüzdesi (10:90, 50:50, 30:70 ve 70:30), PET sınıfları (v-PET ve r-PET), çözücü içindeki PET yüzdeleri (%10 wt ve %20 wt) ve elektrik alan(kV/cm) oranı sırasıyla değiştirilmiştir. TFA:DCM çözücü sistemi içinde minimum TFA miktarı hacimce %10 kullanıldığında ağırlıkça %20'lik PET çözeltisi oluşturulamadığı için bu çözücü sistemi için yalnızca ağırlıkça %10 konsantrasyon kullanılmıştır.

Farklı TFA:DCM oranlarında(10:90 ve 50:50) ağırlıkça %10 v-PET çözöldüğünde, kV/cm arttırıldığında TFA yüzdesine bağlı olarak jet çapında bir değişiklik gözlenmesine rağmen jet uzunluğunda neredeyse bir değişme görülmemiştir (Şekil 3.5A). Ağırlıkça %20'lik v-PET'de, kV/cm'nin artması jet çapında önemli bir değişikliğe neden olurken jet uzunluğunda olmamıştır. TFA:DCM oranı (50:50) olduğunda v-PET için hem ağırlıkça %10 hem de ağırlıkça %20 konsantrasyonlarda en düşük jet çapı meydana gelmiştir. En yüksek jet uzunluğu, yüksek polimer konsantrasyonunda ve düşük TFA:DCM oranında oluşmaktadır.



Şekil 3.5 KV/cm'nin jet uzunluğuna ve jet çapına etkisi a) v-PET, b) r-PET (noktalar ortalama değeri, çubuklar standart sapmayı göstermektedir)

Benzer şekilde, r-PET jetler için, çözücü sistemindeki TFA yüzdesine ve KV/cm'ye bağlı olarak çaplar değişmiştir. R-PET için gerilimin artması, jetin ortalama uzunluğunu azalttığı bulunmuştur. Mu vd., (2021) jet uzunluğu 30:70'te (TFA:DCM) en yüksek değerine ulaşmakta, ancak jetin en düşük çapı, ağırlıkça %20 r-PET için 70:30 (TFA:DCM) çözücü sistemiyle oluşmaktadır (Şekil 3.5B). Daha elastik polimer zinciri, jetin kararsızlığını engelleyerek daha uzun mesafe kat etmesine izin vermektedir (Jian vd., 2006).

Mit-uppatham vd. (2004) ve Reneker ve Chun (1996) viskozitedeki (veya konsantrasyondaki) bir artışın, püskürtülen jetin lifin incelmeye karşı dirençli olmasına yol açtığını ortaya koymuştur. Bu nedenle jet, kararsızlıktan önce daha uzun bir mesafe boyunca düz bir yol boyunca hareket etmektedir. Jet uzunlukları, önceki bir raporla mükemmel bir tutarlılık göstermektedir.

Ramakrishna (2005), artan viskozitenin jetin bükülme kararsızlığını azalttığını, jetin daha düz bir yol üzerinde hareket etmesine neden olduğunu, bunun da jet yolunu kısalttığını, jetin daha az gerilmesine ve daha büyük çaplı liflerin bükülmesine neden olduğunu belirlemiştir. Ancak, bu fenomen ağırlıkça %10 ve ağırlıkça %20'lik PET jetleri için geçerli olmamıştır (Şekil 3.5). Polimerin viskoelastik özellikleri (yani, dolaşıklık), voltaj ve çözücü sistemleri, polimer jetlerinin morfolojisini etkilediğinden,

jetlerin boyunun ağırlıkça %20 konsantrasyona sahip PET çözeltilerinde daha uzun olduğu tespit edilmiştir.

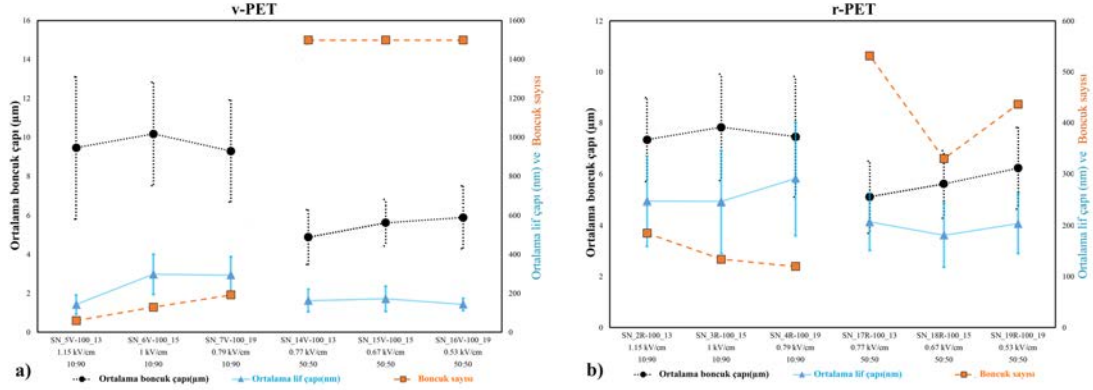
Makro molekül zincirlerinin birbirine dolanması nedeniyle polimer konsantrasyonu arttıkça, jet uzunluğunun arttığı sonucuna varılmıştır. Artan viskozite nedeniyle TFA yüzdesine göre değişen daha kalın jetler oluşmuştur. Ayrıca r-PET ile daha düşük kV/cm oranında daha kalın jetler oluşmuştur. R-PET ile kalın bir jet oluşturulsa da jet, v-PET'e kıyasla kV/cm'deki artışla incelmektedir. Uygulanan voltajın lif çapını iki şekilde (artış veya azalış) etkileyebileceği belirtilmektedir (Tong ve Wang 2011). Her iki polimer türü için de (30:70) TFA:DCM oranı kullanıldığında en uzun jetler elde edilmiştir.

3.4 Tek İğneli Elektro Lif Çekim Sisteminde Parametrelerin Lif Morfolojisine Etkisi

Elektro lif çekimi, çoklu değişkenlerin lif morfolojisini etkilediği bir süreçtir. Bu nedenle, düz, boncuksuz ve dokusuz membranlar üretmek için en uygun parametreler ampirik yöntemle belirlemektedir. Bu nedenle, çalışmanın bu bölümünde konsantrasyonun (ağırlıkça %10 ve ağırlıkça %20), çözücü oranının (TFA:DCM), elektrik alanının (kV/cm) ve moleküler ağırlığın (v-PET ve r-PET) lif morfolojisi (çap, boncuk çapı ve boncuk miktarı) üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elektro lif çekimi, bahsedilen değişkenler kullanılarak yukarı doğru tek iğneli düzenek ile gerçekleştirilmiştir. Lifli dokusuz yüzeylerin 1000x, 5000x ve 20000x büyütmelerindeki SEM görüntüleri alınmış ve görüntü işleme programı (Image J versiyon 1.59q) ile lif çapı, boncuk çapı veya uzunluğu ve boncuk sayısı hesaplanmıştır. Lif çekimde düzgün jet oluşumunu sağlayan SEM görüntüleri, lif ve boncuk dağılımı, kV/cm ve akış hızları Tablo 3.4'de verilmiştir.

Dokusuz yüzey üzerinden meydana gelen deformasyonun ve boncukların dağılımını değerlendirmek, lifli yüzeye geniş bir açıdan bakmak ve boncuk sayısını hesaplamak için düşük SEM büyütme oranı (1000x) kullanılmıştır. Tablolardaki boncuk sayısı 1000x büyütülmüş görüntülerdeki miktarı göstermektedir. Diğer

yandan, oluşan liflerin çapını daha hassas bir şekilde hesaplamak ve lif yüzeyinin morfolojisini yakından incelemek için de 5000x büyütme oranı kullanarak görüntüler elde edilmiştir. Liflerin yüzeyini ve lif yapısını detaylı görebilmek için 20000x büyütme oranı kullanılmıştır.



Şekil 3.6 Ağırlıkça %10 çözeltilerden elde edilen liflerin morfolojik özellikleri a) v-PET b) r-PET (noktalar ortalama değeri, çubuklar standart sapmayı göstermektedir)

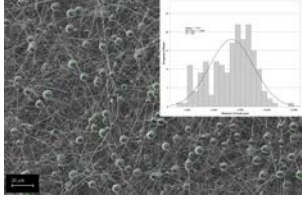
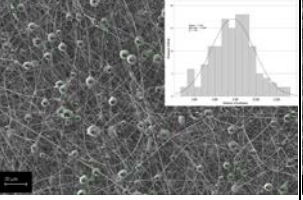
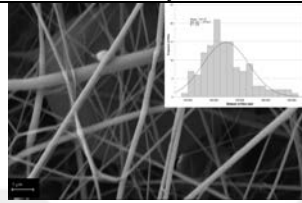
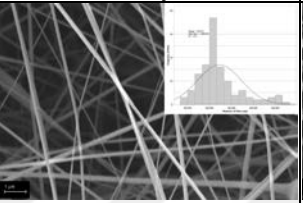
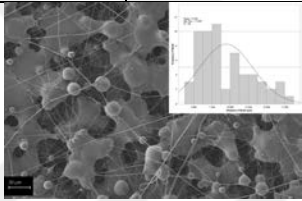
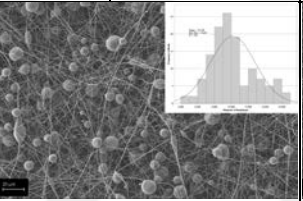
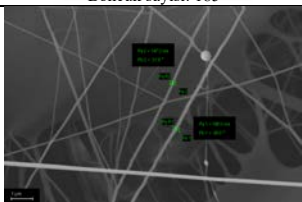
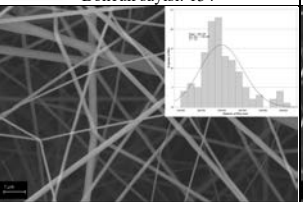
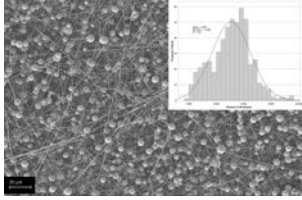
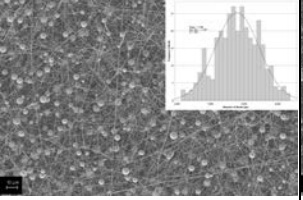
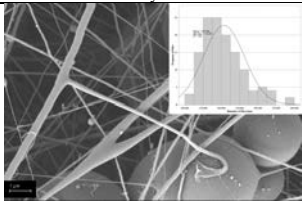
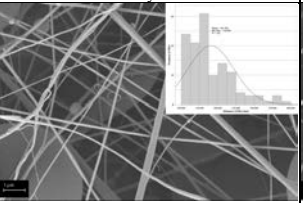
Birkaç numune hariç, boncukların ve liflerin çap dağılımının istatistiksel olarak normal bir dağılım gösterdiği (düzgünlük testi, basıklık çarpıklık testi yapıldı ve histogram diyagramı çizildi) belirlenmiştir. Ağırlıkça %10'luk bir PET çözeltisi konsantrasyonundan elde edilen tüm dokusuz yüzeyler aşırı küresel boncuk oluşturmuştur. TFA yüzdesindeki artış ve moleküler ağırlıktaki azalma (r-PET yerine v-PET kullanılması) boncuk miktarını arttırmıştır (Şekil 3.6A ve Şekil 3.6B). V-PET polimerik çözeltisinden elektro lif çekimi yapıldığında, lif (SN14V, SN15V ve SN16V) yerine neredeyse tamamen boncuklardan oluşan dokusuz yüzeyler üretilmiştir.

Uygun çözücülerde PET için kritik konsantrasyon, moleküler ağırlığa bağlı olarak ağırlıkça %20'dir (Mahalingam vd., 2015; Veleirinho vd., 2008). Kritik konsantrasyonun altında yeterli zincir dolaşıklığı gözlenmediği için jet damlacıklara bölünür ve boncuk oluşumu artmaktadır (Gupta vd., 2005; McKee vd., 2004; Veleirinho vd., 2008).

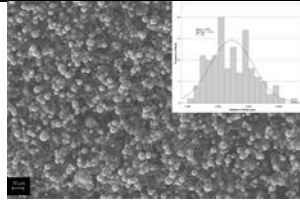
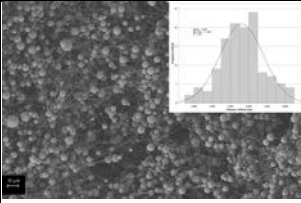
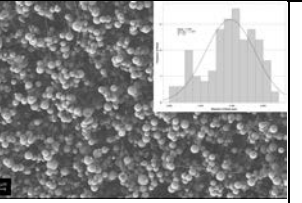
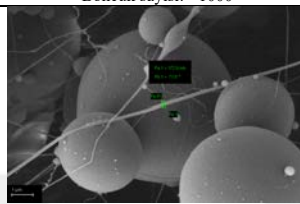
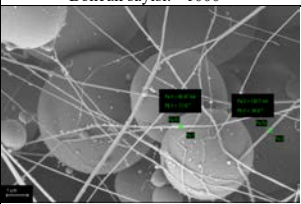
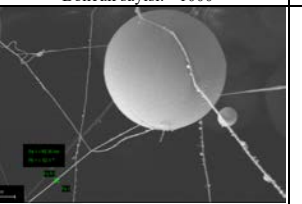
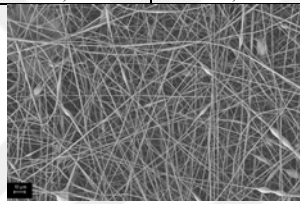
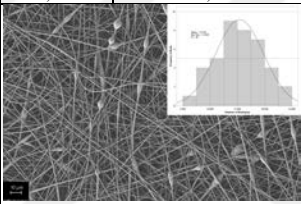
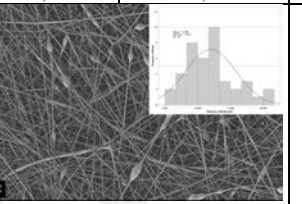
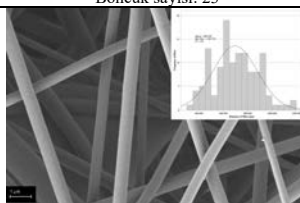
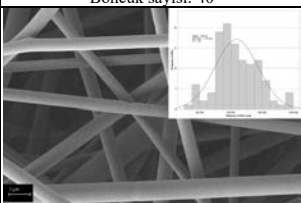
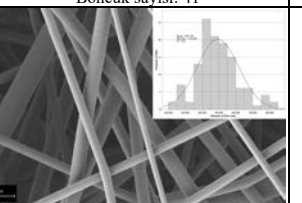
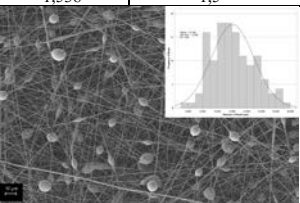
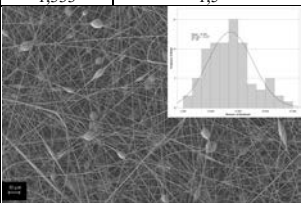
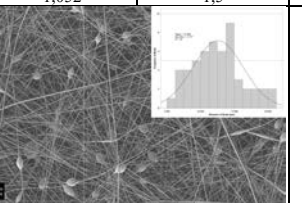
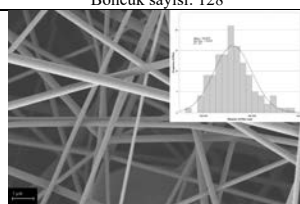
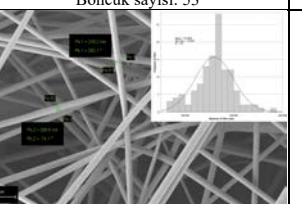
Viskozitenin çok düşük olması ve yüksek konsantrasyonların kullanılmaması durumunda sürekli lif çekiminin olmadığı ancak elektro püskürtmenin meydana geldiği tespit edilmiştir (Fong vd., 1999; Liu vd., 2008). Ağırlıkça %10 konsantrasyondaki PET numunelerinin (SN14R-15V-16V-17R-18R-19R) jetin daha kısa olmasına neden olduğu ve jet görüntülerinin %20'ye göre daha kararsız olduğu görülmüştür (Şekil 3.6). Ayrıca, aşırı boncuklu dokusuz yüzeylerin SEM görüntüleri ile kanıtlanmıştır (Tablo 3.4). Fong vd., (1999)'a göre, viskozite veya konsantrasyon belirli bir limite kadar arttırıldığında, öncelikle püskürtme azalmakta, boncuklu lif çekilmekte, daha sonra boncuklu lif yapısı kaybolarak sürekli ve pürüzsüz morfolojide lifler üretilmektedir. Bu nedenle, çalışmada konsantrasyon arttıkça boncuk sayısı ve çapının azaldığı görülmektedir (Şekil 3.6).

Sonuç olarak, ağırlıkça %10 PET çözeltisi, TFA:DCM çözücü sistemi kullanılarak tek tip ve boncuksuz nanolifin çekilmesine uygun değildir. Buna ek olarak, her iki polimer derecesi için ağırlıkça %10'luk bir konsantrasyon hazırlamak üzere çözücü sistemindeki TFA yüzdesinin arttırılması, küresel boncuk oluşumunu önemli ölçüde arttırmaktadır. Ancak, Siskova vd. (2020), TFA:DCM yerine HFIP:DCM kullanmış ve ağırlıkça %10 r-PET çözeltisi kullanarak ($M_n=31.000$ g/mol) 95 nm çapında boncuksuz nanolifli dokusuz yüzeyler üretmiştir.

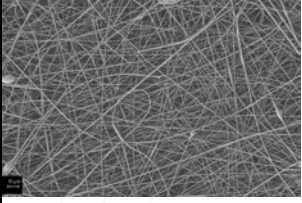
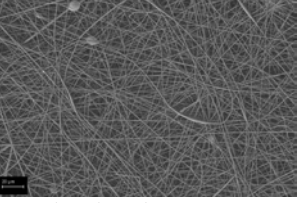
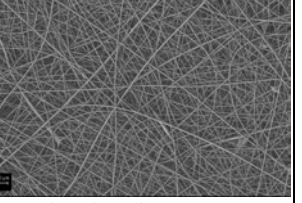
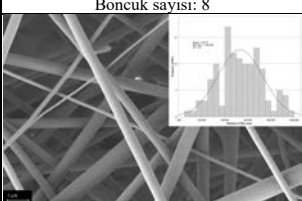
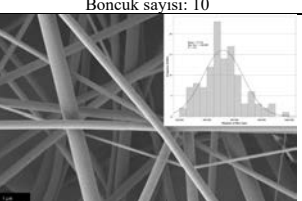
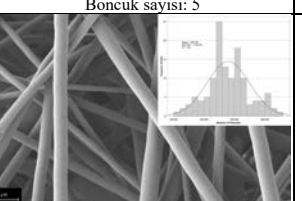
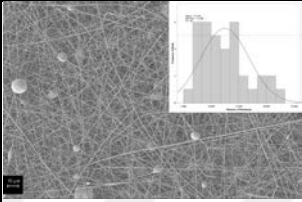
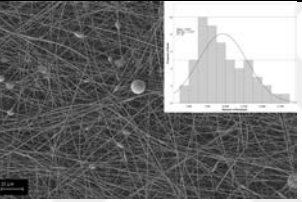
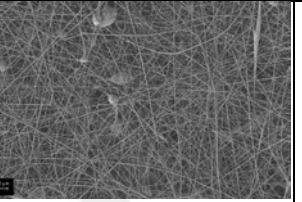
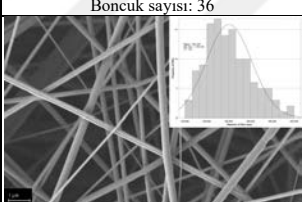
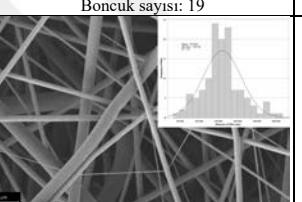
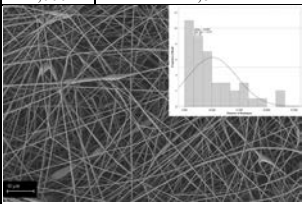
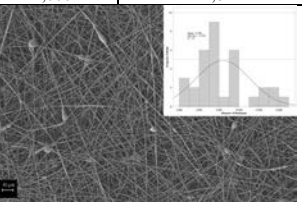
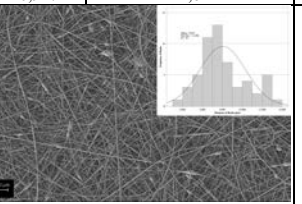
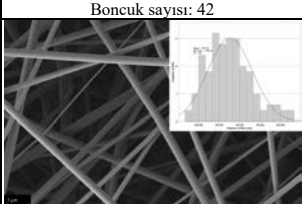
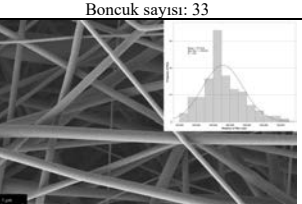
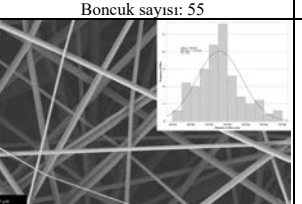
Tablo 3.4 Tek iğneli elektro lif çekim sistemi ile çekilen liflerin SEM görüntüleri ve yapısal özellikleri

Pol.	Kons.	TFA:DCM (10:90)						Büy. Oranı
		SN2R 100 13		SN3R 100 15		SN4R 100 19		
		kV/cm	Akış Oranı (ml/sa)	kV/cm	Akış Oranı (ml/sa)	kV/cm	Akış Oranı (ml/sa)	
		1,153	3,5	1.000	3,5	0,789	3,2	
r-PET	10%		Ortalama boncuk çapı: 7.3±1.7 µm Boncuk sayısı: 185			Ortalama boncuk çapı: 7.7±2.4 µm Boncuk sayısı: 120		x1000
			Ortalama lif çapı: 247±88 nm			Ortalama lif çapı: 291±111 nm		x20k
		TFA:DCM (10:90)						
		SN5V 100 13		SN6V 100 15		SN7R 100 19		
		kV/cm	Akış Oranı (ml/sa)	kV/cm	Akış Oranı (ml/sa)	kV/cm	Akış Oranı (ml/sa)	
		1,153	7,5	1.000	11,5	0,789	11,5	
v-PET	10%		Ortalama boncuk çapı: 9.5±3,6 µm Boncuk sayısı: 185			Ortalama boncuk çapı: 9.4±2,8 µm Boncuk sayısı: 120		x1000
			Ortalama lif çapı: 143±50 nm			Ortalama lif çapı: 294±96 nm		x20k
		TFA:DCM (50:50)						
		SN17R 100 13		SN18R 100 15		SN19R 100 19		
		kV/cm	Akış Oranı (ml/sa)	kV/cm	Akış Oranı (ml/sa)	kV/cm	Akış Oranı (ml/sa)	
		0,769	1,5	0,666	1,5	0,526	1,5	
r-PET	10%		Ortalama boncuk çapı: 5.1±1,4µm Boncuk sayısı: 532			Ortalama boncuk çapı: 6.2±1,6 µm Boncuk sayısı: 437		x1000
			Ortalama lif çapı: 207±56 nm			Ortalama lif çapı: 204±59 nm		x20k

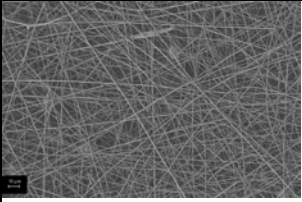
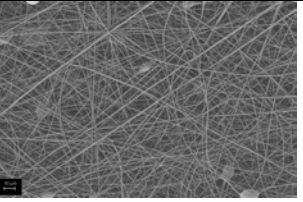
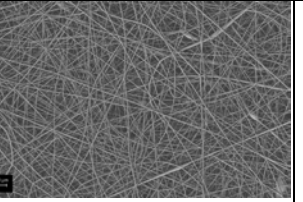
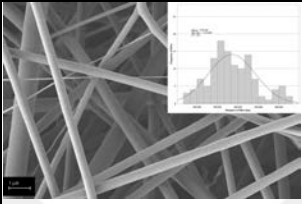
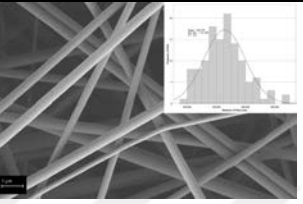
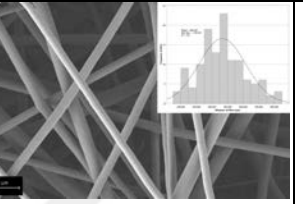
Tablo 3.4 Devamı

Poli mer	Kons.	TFA:DCM (50:50)						Büyüt. Oranı.
		SN14V 100 13		SN15V 100 15		SN16V 100 19		
		kV/cm	Akış Oranı (ml/sa)	kV/cm	Akış Oranı (ml/sa)	kV/cm	Akış Oranı (ml/sa)	
		0,769	1,5	0,666	1,5	0,526	1,5	
v-PET	10%						x1000	
		Ortalama boncuk çapı: 4,9±1,4 µm Boncuk sayısı: >1000		Ortalama boncuk çapı: 5,6±1,2 µm Boncuk sayısı: >1000		Ortalama boncuk çapı: 5,9 ±1,6 µm Boncuk sayısı: >1000		
							x20k	
		Ortalama lif çapı: 163±59 nm		Ortalama lif çapı: 172±66 nm		Ortalama lif çapı: 144±32 nm		
		TFA:DCM (30:70)						
		SN26R 200 13		SN27R 200 15		SN28R 200 19		
		kV/cm	Akış Oranı (ml/sa)	kV/cm	Akış Oranı (ml/sa)	kV/cm	Akış Oranı (ml/sa)	
		0,923	1,2	0,800	1,2	0,631	1,2	
r-PET	20%						x1000	
		Ort. boncuk uzunluğu: 15,2±3,7 µm Boncuk sayısı: 23		Ort. boncuk uzunluğu: 15,4±4,4 µm Boncuk sayısı: 40		Ort. boncuk uzunluğu: 12±3,8µm Boncuk sayısı: 41		
							x20k	
		Ortalama lif çapı: 697±183 nm		Ortalama lif çapı: 637±138 nm		Ortalama lif çapı: 494±123 nm		
		TFA:DCM (30:70)						
		SN29V 200 13		SN30V 200 15		SN31V 200 19		
		kV/cm	Akış Oranı (ml/sa)	kV/cm	Akış Oranı (ml/sa)	kV/cm	Akış Oranı (ml/sa)	
		1,538	1,5	1,333	1,5	1,052	1,5	
v-PET	20%						x1000	
		Ort. boncuk uzunluğu: 12,1±2,9 µm Boncuk sayısı: 128		Ort. boncuk uzunluğu: 13,6±4,1µm Boncuk sayısı: 80		Ort. boncuk uzunluğu: 12,6± 3,7µm Boncuk sayısı: 53		
							x20k	
		Ortalama lif çapı: 321±78 nm		Ortalama lif çapı: 320±85 nm		Ortalama lif çapı: 320±78 nm		

Tablo 3.4 Devamı

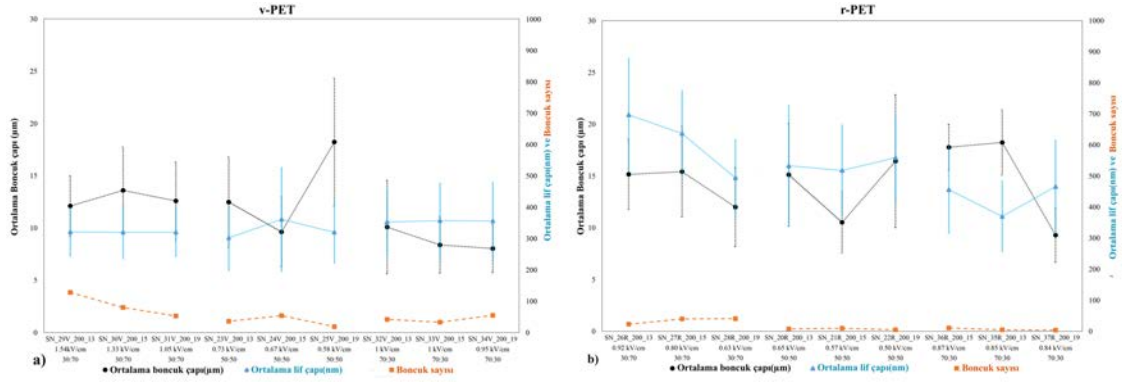
Poli mer	Kons.	TFA:DCM (50:50)						Büyüt. Oranı
		SN20R 200 13		SN21R 200 15		SN22R 200 19		
		kV/cm	Akış Oranı (ml/sa)	kV/cm	Akış Oranı (ml/sa)	kV/cm	Akış Oranı (ml/sa)	
r-PET	20%	0,653	0,65	0,667	0,65	0,500	0,75	x1000
								
		Ort. boncuk uzunluğu: 15,1±5,0 µm Boncuk sayısı: 8		Ort. boncuk uzunluğu: 10,5±2,9 µm Boncuk sayısı: 10		Ort. boncuk uzunluğu: 16,4±6,4 µm Boncuk sayısı: 5		x20k
								
		Ortalama lif çapı: 533±194 nm		Ortalama lif çapı: 518±147 nm		Ortalama lif çapı: 559±140 nm		
v-PET	20%	TFA:DCM (50:50)						x1000
		SN23V 200 13		SN24V 200 15		SN25V 200 19		
		kV/cm	Akış Oranı (ml/sa)	kV/cm	Akış Oranı (ml/sa)	kV/cm	Akış Oranı (ml/sa)	
		0,731	0,65	0,677	0,70	0,58	1,00	x1000
								
		Ort. boncuk uzunluğu: 12,5±4,3µm Boncuk sayısı: 36		Ort. boncuk uzunluğu: 9,6±3,3 µm Boncuk sayısı: 54		Ort. boncuk uzunluğu: 18,2±6,1 µm Boncuk sayısı: 19		x20k
								
		Ortalama lif çapı: 302±104 nm		Ortalama lif çapı: 361±166 nm		Ortalama lif çapı: 320±99 nm		
		v-PET	20%	TFA:DCM (70:30)				
SN32V 200 13				SN33V 200 15		SN34V 200 19		
kV/cm	Akış Oranı (ml/sa)			kV/cm	Akış Oranı (ml/sa)	kV/cm	Akış Oranı (ml/sa)	
1,000	1,6			1,000	1,6	0,947	1,6	x1000
								
Ort. boncuk uzunluğu: 10,1±4,5 µm Boncuk sayısı: 42				Ort. boncuk uzunluğu: 8,4±2,7 µm Boncuk sayısı: 33		Ort. boncuk uzunluğu: 8,0±2,3 µm Boncuk sayısı: 55		x20k
								
Ortalama lif çapı: 353±109 nm				Ortalama lif çapı: 357±120 nm		Ortalama lif çapı: 356±124 nm		

Tablo 3.4 Devamı

Polimer	Kons.	TFA:DCM (70:30)						Büyüt. Oranı
		SN35R 200 13		SN36R 200 15		SN37R 200 19		
		kV/cm	Akış Oranı (ml/sa)	kV/cm	Akış Oranı (ml/sa)	kV/cm	Akış Oranı (ml/sa)	
		0,846	2,5	0,866	2,5	0,842	2,5	
r-PET	20%				x1000			
		Ort. boncuk uzunluğu 18,2±3,2 µm Boncuk sayısı: 5	Ort. boncuk uzunluğu:17,8±2,2 µm Boncuk sayısı: 11	Ort. boncuk uzunluğu: 9,3±2,6 µm Boncuk sayısı: 4				
					x20k			
		Ortalama lif çapı: 370±115 nm	Ortalama lif çapı: 456±141 nm	Ortalama lif çapı: 466±150 nm				

PET'lerin ağırlıkça %20 konsantrasyonunda göze çarpan ilk fark, boncuk sayısındaki azalma ve boncuk yapısındaki değişiklik olmuştur (Şekil 3.7 ve Tablo 3.4). Ağırlıkça %10'luk konsantrasyonda PET çözeltileri küresel boncuk oluşumuna neden olurken, ağırlıkça %20'de uzatılmış boncuk (iğsi yapıda) oluşumu görüntülenmiştir (Fong vd., 1999; Gupta vd., 2005; McKee vd., 2004). İğsi boncuk yapıları, lif oluşum eksenini boyunca iki ucundan uzatılan küresel boncuklu yapıların lif çekim eksenini doğrultusunda uzatılmış formudur. Bu nedenle iğnin boyutu ölçülürken iğnin kısa çapı yerine lif eksenine paralel uzunlukları alınmıştır. Bunlar lifli yapı içinde kısmi kalın ve uzamış fraksiyonlar olarak görülebilmektedir (Tablo 3.4).

Ağırlıkça %20 r-PET için, çözücü sistemdeki TFA yüzdesinin arttırılması, lif çapını önemli ölçüde azaltmakta ve boncuksuz liflerin eğrilmesine katkıda bulunmaktadır. Bu sonuç Veleirinho vd. (2008) çalışmasının sonuçları ile uyumludur. Ancak oluşan iğsi boncuklarının uzunlukları kV/cm oranına bağlı olarak değişmektedir. Önceki çalışmalar ayrıca çözücü tipinin veya karışım oranının lif çapı ve boncuk oluşumu üzerindeki etkisini açıkça göstermiştir (Krishnappa, Desai ve Sung, 2003; Wu, Wang, Yu ve Huang, 2005). V-PET için boncuk sayısı azalırken TFA yüzdesinin lif çapını etkilemediği görülmüştür. Ayrıca TFA'nın, genellikle boncuk uzunluğunu azalttığı tespit edilmiştir.



Şekil 3.7 Ağırlıkça %20 çözeltilerden üretilen liflerin morfolojik özellikleri a) v-PET b) r-PET (noktalar ortalama değeri, çubuklar standart sapmayı göstermektedir)

TFA:DCM oranı ve kV/cm oranı, PET'lerin moleküler ağırlığına bağlı olarak lif özelliklerini etkilemiştir. TFA:DCM (30:70) içinde çözünen r-PET, lif çapının kV/cm oranında (697~183 nm'den 494~123 nm'ye) ve iç boncuk uzunluğunda (15.2~3.7 µm'den 12±3.8 µm) (Şekil 3.7A). Aynı TFA:DCM sisteminde çözünen v-PET için, kV/cm'lik bir azalmanın lif çapı (320-321 nm) ve iç boncuk uzunluğu (yaklaşık 12-13 µm) üzerinde kayda değer bir etkisinin olmadığı görülmüştür (Şekil 3.7B). Dahası, v-PET polimerik çözeltisinden lif çekimi için daha yüksek bir kV/cm oranı gerektiği ve sonuç olarak daha ince lifler üretildiği bulunmuştur.

Hacimce (50:50)TFA:DCM çözücü sisteminde, kV/cm oranı iki polimer üzerinde benzer bir etkiye sahip olmuştur. Lifler benzer kV/cm'de eğrilmesine rağmen, v-PET lifleri (302-361nm), r-PET'ten (518-559 nm) daha ince elde edilmiştir.

Her iki polimer için (70:30) TFA:DCM oranında, k/V oranındaki azalmanın boncuk çapını azaltmak dışında lif çapını önemli ölçüde etkilemediği bulunmuştur. Lif çekim mesafesindeki artışa bağlı olarak azalan kV/cm oranının boncuk çapını önemli ölçüde azalttığı bulgusu elde edilmiştir.

Konsantrasyon ile lif çapı arasında bir korelasyon olduğu bulunmuştur. PET konsantrasyonu ağırlıkça %10'dan %20'ye yükseldiğinde ortalama nanolif çapı önemli ölçüde artmıştır. Literatürde TFA:DCM çözücü sistemleri içinde ağırlıkça %20'lik konsantrasyonda PET'den sırasıyla 350-3250nm çapta lifler çekilmiştir (Abbas vd.,

2018; Bonfim vd., 2021a; Veleirinho vd. 2008). Literatürdeki belirtilen yüksek çaplara karşın bu çalışmada %20'lik konsantrasyonda r-PET için 370-697 nm v-PET için 302-361 nm aralığında lifler çekilmiştir.

Artan polimer konsantrasyonu ile boncuk oluşumu azalmasına rağmen, çözücü sistemindeki zengin DCM yüzdesi de yüksek konsantrasyonlarda boncuklara neden olabilmektedir. Veleirinho vd., (2008) bir çözücü sisteminde %60'ın üzerinde TFA kullanıldığında yapışık, dallanmış, ağsı veya ıslak liflerin çekildiğini belirtse de bu tez çalışmasında 70:30 TFA:DCM kullanılmasına rağmen bu gibi durumların ağırlıkça %20 PET konsantrasyonlarında meydana gelmediği tespit edilmiştir (Tablo 3.4).

Ayrıca, Berry sayısının yüksek olması liflerin çapının artmasına neden olurken, boncuk sayısının dramatik bir şekilde düşürmektedir. Berry sayısına göre, ağırlıkça %10'luk PET polimer konsantrasyonlarıyla elektro lif çekimi yapmak için bu çözeltinin seyreltik kaldığı görülmektedir. Düşük zincir dolaşıklığı boncuklu liflerin üretilmesine sebep olmaktadır. Bu nedenle %20'lik konsantrasyon civarındaki (± 5) çözeltilerden lif çekimi daha uygun olduğu belirlenmiştir.

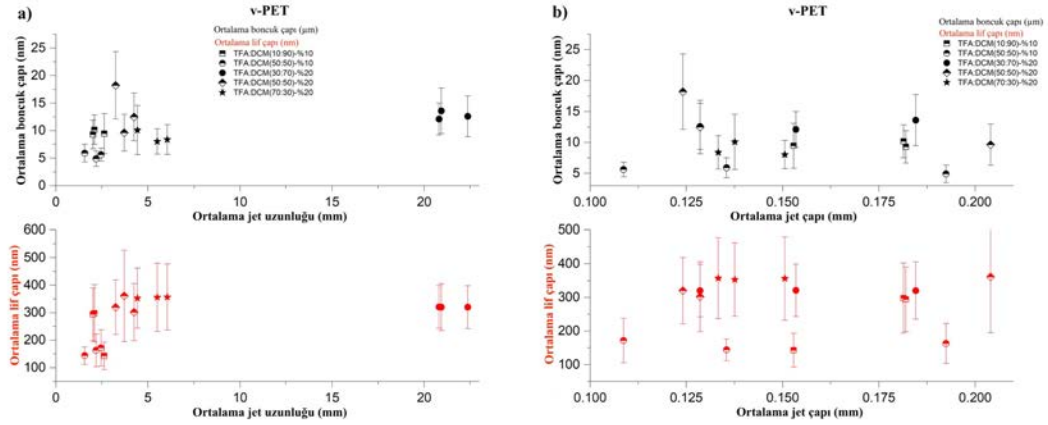
Sonuç olarak, yüksek moleküler ağırlıklı(r-PET) polimerlerden nanolif çekimi elde etmek için daha yüksek voltaja ihtiyaç duyulduğu ve daha yüksek moleküler ağırlığın daha kalın lif çapına neden olduğu görülmüştür. Ancak boncuksuz lifler daha yüksek moleküler ağırlıkla (r-PET) çekilebilmektedir. Bu nedenle, optimum lif çekim parametreleri (boncuksuz ince lifli) 22R ve 35R olarak bulunmuştur (Tablo3.4).

3.5 Tek İğneli Elektro Lif Çekim Sisteminde Oluşan Jetin Özelliklerinin Lif Morfolojisine Etkisi

Elektro lif çekim sırasında jetin çap ve uzunluk özelliklerinin lif ve boncuk morfolojisi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Ağırlıkça %10 konsantrasyonda çekilen PET polimerlerin ağırlıkça %20'lik çözeltiden daha kısa jetler oluşturduğu belirlenmiştir. Ayrıca bu konsantrasyonda çözücü sistemindeki TFA yüzdesi arttırıldığında jet uzunluğu önemli ölçüde değişmemektedir. Buna karşılık, bu jetin

oluşturduğu boncukların ve liflerin çapı azalmakta, ancak boncuk sayısı aşırı artmaktadır (SN2R-SN17R ve SN5V-SN14V). Bu nedenle, düşük viskoziteli polimerin(v-PET) kısa bir jet oluşturduğu ve bunun aşırı küresel boncuk oluşumuna neden olduğu ve ince lifler ürettiği sonucuna varılmıştır.

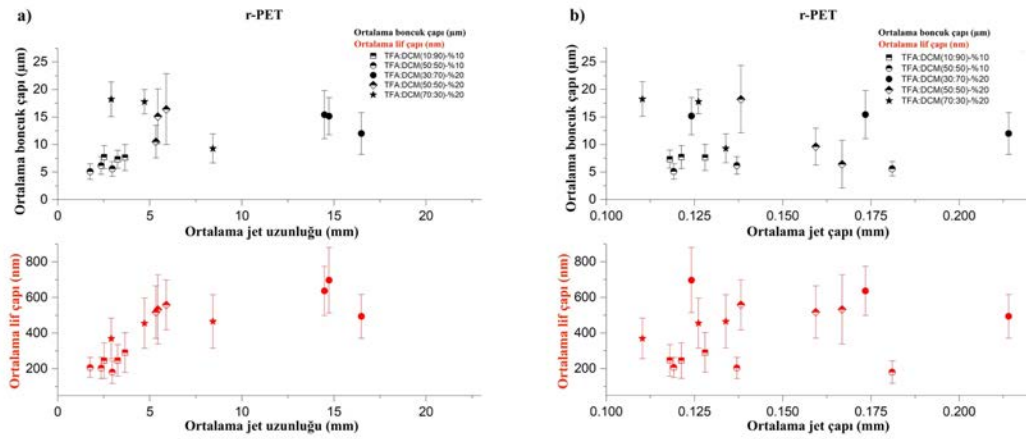
Jetin kılcal parçalanması nedeniyle sadece boncuklu liflerin düşük moleküler ağırlıklı polimer ile çok yüksek konsantrasyonlarda çekilebildiğini gözlemlemiştir (Şekil 3.8 ve Şekil 3.9). Bu sonuç, Gupta vd. (2005) ve McKee vd. (2004)'nin çalışmalarının sonuçları ile uyumludur.



Şekil 3.8 V-PET'in a)jet uzunluğu ve b) jet çapının lif morfolojisi üzerindeki etkisi(noktalar ortalama değeri, çubuklar standart sapmayı göstermektedir)

Ağırlıkça %20 konsantrasyonda, çözücü sistemindeki TFA yüzdesi arttıkça v-PET ve r-PET jet uzunluğu azalmaktadır. TFA miktarındaki artış jetin incelmelerini ve lif çekim alanını arttırırken nanolif çapını azaltmıştır. Bulgu (Veleirinho vd., (2008) çalışması tarafından desteklenmektedir. Bu nedenle, ağırlıkça %20 v-PET için jet uzunluğu ve çapının lif çapını önemli ölçüde etkilemediği sonucuna varılmıştır. Fakat, r-PET için jet uzunluğu ve çapı lif morfolojisini etkilendiği görülmüştür. Jet uzunluğu arttıkça ortalama lif çapı da artmaktadır (Şekil 3.9). Diğer taraftan, lif çapı jet çapı arttıkça azalma eğilimindedir. Viskozitedeki artışın jetin uzamasına ve daha fazla dolaşmasına neden olduğu için nanolif çapında bir artışa neden olduğu belirtilmektedir. Literatürdeki diğer çalışmalarla uyumludur (Baumgarten 1971; Bonfim vd., 2021a; Mit-uppatham vd., 2004; McKee vd., 2004; Vasquez vd., 2021).

Ayrıca kılcal kararsızlık nedeniyle jet kırılma yerine boncuklar arasında bir nanolif oluştururken, yüzey gerilimi jetin yarıçapını daraltarak kalan çözeltinin boncuk oluşturmaya neden olmaktadır (Gupta vd., 2005). Bu nedenle moleküler ağırlık arttıkça boncuk ve damlacıklar daha az miktarda olmakta, boncuklar arasındaki mesafe artmakta ve lif çapı daha üniform hale gelmektedir (Gupta vd., 2005) (Tablo 3.4).



Şekil 3.9 R-PET'in a)jet uzunluğu ve b) jet çapının lif morfolojisi üzerindeki etkisi(noktalar ortalama değeri, çubuklar standart sapmayı göstermektedir)

Öte yandan, Veleirinho vd., (2008) ve Song vd., (2021), TFA:DCM çözücü sistemindeki DCM yüzdesi arttıkça, daha hızlı çözücü buharlaşmasının (hızlı katılma) jet kararsızlıklarının (kırbaçlama) gelişmesini de engellediğini belirtmiştir. r-PET için bakıldığında, DCM miktarı arttığında ortalama jet uzunluğunda azalma fakat ilginç bir şekilde lif çapında azalma meydana gelirken boncuk çapı etkilenmektedir. Ortalama r-PET jet çapı arttığında DCM miktarın bağlı olarak boncuk çapında bir düşüş görülmüştür.

3.6 Tek İğneli Elektro Lif Çekiminde Lif Çekme Oranının Hesaplanması

Elektro lif çekim işleminde, damlacık üzerine etkiyen elektriksel kuvvetler, viskoelastik jetin gerilmesine ve incelmeye ve mikrofibrilden nanolife dönüşmesine neden olmaktadır. İğnenin ucunda oluşan damlacık, Taylor konisi oluşturarak

incelmeyi başlatmaktadır. Burada jetin düz bir yol izlediği varsayılmasına rağmen jet belirli bir uzunluğa kadar kademeli olarak incelmektedir (Şekil 3.4).

Belirli bir uzunluğa ulaşan jet tekrar kalınlaşır ve yayılma bölgesinde mikro fibrillere ayrılır (Bkz.Şekil 3.1). Lif bu bölgede uzamakta, katılaşmakta ve toplayıcıda nano veya mikrofilament lifler halinde toplanmaktadır. Diğer tekstil lifi çekim proseslerinde, kalın filamentleri inceltmek ve liflere dönüştürmek için mekanik germe ve çekme kuvvetleri uygulanmaktadır. Bu nedenle çekme hızı, lifin morfolojik özelliklerini olduğu kadar mekanik özelliklerini de etkilemektedir. Bu nedenle, jetin ortalama çapı ve görüntü işleme ile elde edilen lif kullanılarak elektro lif çekimi yapılmış liflerin çekme oranı hesaplanmıştır.

Ding vd. (2019), akış hızı ve jet hızına dayalı olarak jetin düz segmentinin çapını matematiksel olarak hesaplamıştır. Dahası düz segment ve jetin bükülmesi arasındaki jet uzunluğunun diferansiyel değişiminden çekme oranını tahmin etmiştir. Birçok araştırmacı, düz segmentte çapın giderek azaldığını vurgulamışlardır (Jian vd., 2006; Ding vd., 2019; Tripatanasuwan ve Reneker 2009). Jet çapının düz segmentinin en fazla 18,8 μm olduğu belirlenmiştir (Ding vd., 2019). Jian vd., (2006) kamçı kararsızlık noktasının başlangıcında jet çapının 20-40 μm 'de gözlemlenmiştir. Tripatanasuwan ve Reneker (2009) PEO jetinin yarıçapının 30 μm olduğunu hesaplamıştır. Ayrıca lifin 1632 çekme oranına ve 408 m/saniye jet hızına sahip olduğu hesaplanmıştır. Araştırmacılar Reneker vd. (2000) çalışmasında belirlenen PEO için çekme oranı 60000 ve çekme hızının 60000 m/saniye'nin çok çok altında olduğu vurgulanmıştır (Tripatanasuwan ve Reneker, 2009). Bu tez çalışmasında görüntü işleme ile elde edilen çekme oranı hesabına göre çekme oranının çözücü içeriğine, konsantrasyona ve lif çekim mesafesine göre değiştiği bulunmuştur. Buna göre lif çekim oranının en çok 1181 olarak bulunmuştur (Tablo 3.5). Jet çapı ve çekme oranının literatürle uyumlu olduğu görülmüştür. Bu yöntemle literatürde ilk kez çekme oranı hesaplanmıştır. Bundan sonraki çalışmalar için öncü bir çalışma olması beklenmektedir.

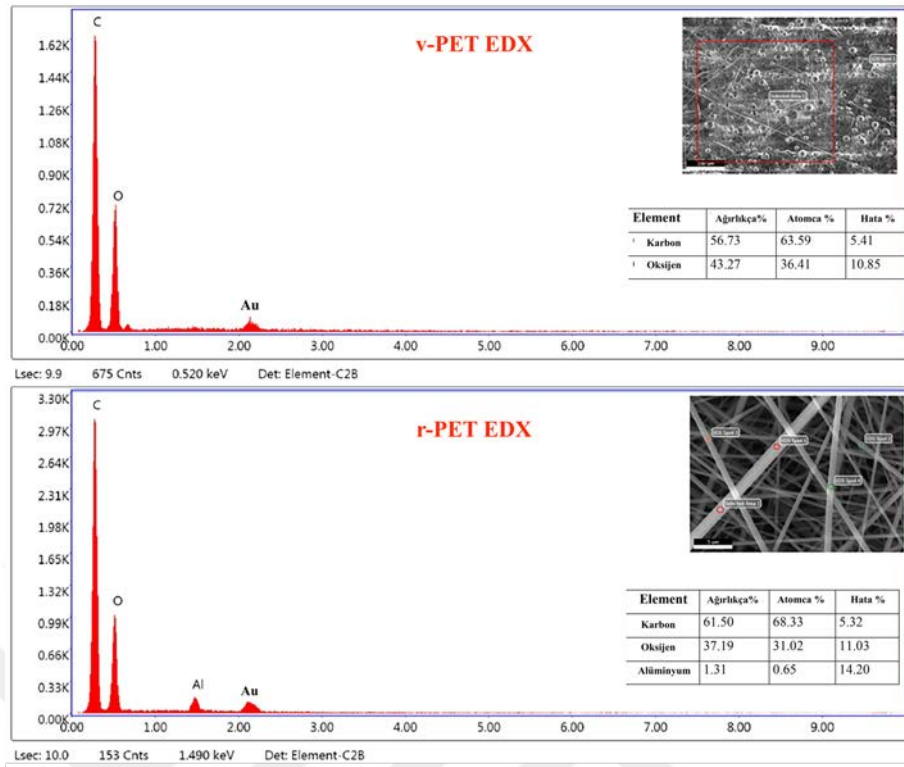
Tablo 3.5 Jet ve lif çapları ile hesaplanan çekme oranları

Numune kodu	Jet Çapı (mm)	Lif çapı (nm)	Çekme Oranı	Numune kodu	Jet Çapı (mm)	Lif çapı (nm)	Çekme Oranı
SN_5V_100_13	0,15±0,04	143±50	1069	SN_2R_100_13	0,12 ±0,03	247±88	478
SN_6V_100_15	0,18±0,04	298±104	609	SN_3R_100_15	0,12±0,01	246±100	493
SN_7V_100_19	0,18±0,03	294±96	619	SN_4R_100_19	0,13±0,02	291±111	440
SN_14V_100_13	0,19±0,03	163±59	1181	SN_17R_100_13	0,12±0,02	207±56	576
SN_15V_100_15	0,11±0,02	172±66	632	SN_18R_100_15	0,18±0,04	181±63	1000
SN_16V_100_19	0,14±0,02	144±32	940	SN_19R_100_19	0,14±0,03	204±59	672
SN_29V_200_13	0,15±0,01	321±78	478	SN_26R_200_13	0,12±0,03	697±183	178
SN_30V_200_15	0,18±0,03	320±85	577	SN_27R_200_15	0,17±0,03	637±138	272
SN_31V_200_19	0,13±0,03	320±78	402	SN_28R_200_19	0,21±0,09	494±123	433
SN_23V_200_13	0,13±0,03	302±104	426	SN_20R_200_13	0,17±0,04	533±194	313
SN_24V_200_15	0,20±0,02	361±166	565	SN_21R_200_15	0,16±0,02	518±147	308
SN_25V_200_19	0,12±0,04	320±99	388	SN_22R_200_19	0,14±0,03	559±140	247
SN_32V_200_13	0,14±0,03	353±109	390	SN_35R_200_13	0,11±0,03	370±114	298
SN_33V_200_15	0,13±0,01	357±120	373	SN_36R_200_19	0,13±0,02	456±141	277
SN_34V_200_19	0,15±0,04	356±124	423	SN_37R_200_19	0,13±0,03	466±150	287

Çapı ve uzunluğu görüntü işlemeye dayalı olarak belirlenen PET sınıfı çözeltilerin çekme oranlarının 373-1069 (v-PET) ile 178-1000 (r-PET) arasında değiştiği hesaplanmıştır. Sonuç olarak, bu çalışmada görüntü işleme ile elde edilen lif çekme oranlarının sonuçları, Ding vd., (2019) tarafından matematiksel olarak hesaplanan çekme oranları (239-869) ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Ayrıca düşük konsantrasyonlarda ve moleküler ağırlıkta çekme oranının arttığı gözlenmiştir. bu sebeple daha ince liflerin çekilebildiği tespit edilmiştir. Yüksek konsantrasyonlu veya moleküler ağırlıklı polimerlerin zincir dolaşıklığı daha yüksek olduğu viskoelastik kuvvetler daha fazla çekilmesine engel olmakta ve kalın lifler elde edilmektedir.

3.7 Nanolifli Dokusuz Yüzeyler Üzerindeki Artıkların Değerlendirilmesi

Elektro lif çekimi işleminde kullanılan malzemenin saflığını, bileşimini ve lif yüzeyinde çözelti kalıntılarının (özellikle Cl ve F) kalıp kalmadığını anlamak için EDX (enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi) element analizi yapılmıştır.



Şekil 3.10 PET tipleri için enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi; a) v-PET b) r-PET

Element analizi sonucunda v-PET ve r-PET lifleri üzerinde bulunan atomlar (karbon oksijen ve alüminyum) ağırlıklı yüzdeleri ve atom yüzdeleri Şekil 3.10'da verilmiştir. Lif yapısındaki atom yüzdelерinin benzer miktarlarda olduğu tespit edilmiştir. Bonfim vd. (2021a), v-PET ve r-PET'in karbon ve oksijen yüzdeleri sırasıyla %63,94, %74,92 ve %33,53, %24,9 olarak belirlenmiştir. Vasquez vd., (2021) r-PET'te karbon ve oksijen ağırlık yüzdelерinin 63,93 ve 36,07 olduğunu bulmuştur. Altlık olarak kullanılan alüminyum folyo da bir tepe noktası vermiştir. Ayrıca, bulunan küçük tepe, kaplamada kullanılan altına aittir.

Ayrıca, çözücülerin (Cl ve F) lif yüzeyindeki ve seçilen bölgedeki noktalardan tamamen uzaklaştırıldığı belirlenmiştir. Bu nedenle, iki polimer arasındaki karbon yüzdesinin değişimi PET tiplerinden(Molekül ağırlık) oluşmaktadır. R-PET'in daha yüksek karbon içeriği, yapısında veya zincirinde daha fazla karbon içerdiği anlamına gelir, bu da daha yüksek derecede polimerizasyon ve daha yüksek moleküler ağırlık anlamına gelmektedir. Bu sonuç, polimerlerin moleküler ağırlığı ile uyumludur.

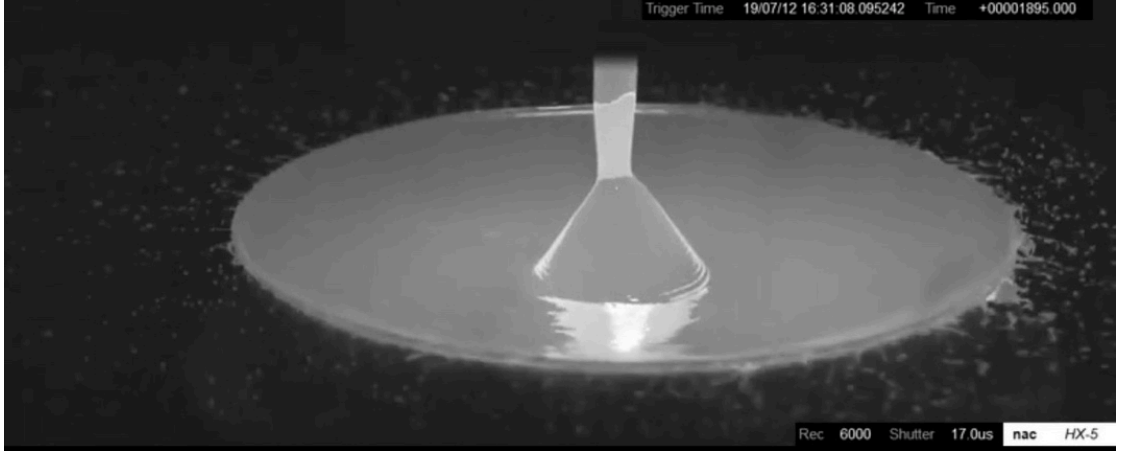
3.8 Santrifüj Elektro Lif Çekim Sistem ile Nanoliflerin Oluşumu

Konik düzeli santrifüj elektro lif çekim sisteminde lif oluşumunu başlatmak için santrifüj kuvveti ile damlacık oluşturmaları gerekmektedir. Yüksek santrifüj kuvveti polimerik çözeltinin yüzey gerilimini azaltmakta ve çözeltinin damlacıklar halinde saçılmasına neden olmaktadır.

Santrifüj kuvvetinin oluşturulması için yüksek devirli bir elektrik motoru ile konik düze döndürülmektedir. Bu sırada düze içerisine beslenen polimerik çözelti yüksek santrifüj kuvveti nedeniyle düze ucuna gönderilmektedir. Düze ucuna gelen polimerik çözelti lif çekim doğrultusuna dik bir şekilde saçılmaktadır (Şekil 3.12). Bu sırada düzeden uzakta konumlandırılan bakır tel üzerinde oluşturulan elektrik alan sayesinde saçılan damlacıklar çoklu Taylor konisi ve ardından çoklu jet oluşturarak lif çekiminin gerçekleştirmektedir (Şekil 3.12). Lif çekim yolu boyunca jet uzayıp gerilip incelirken, polimerik çözeltinin çözücüsü buharlaşmakta ve lifler katı halde kolektör üzerinde atlık malzemenin üzerine katmanlar halinde toplanmaktadır.

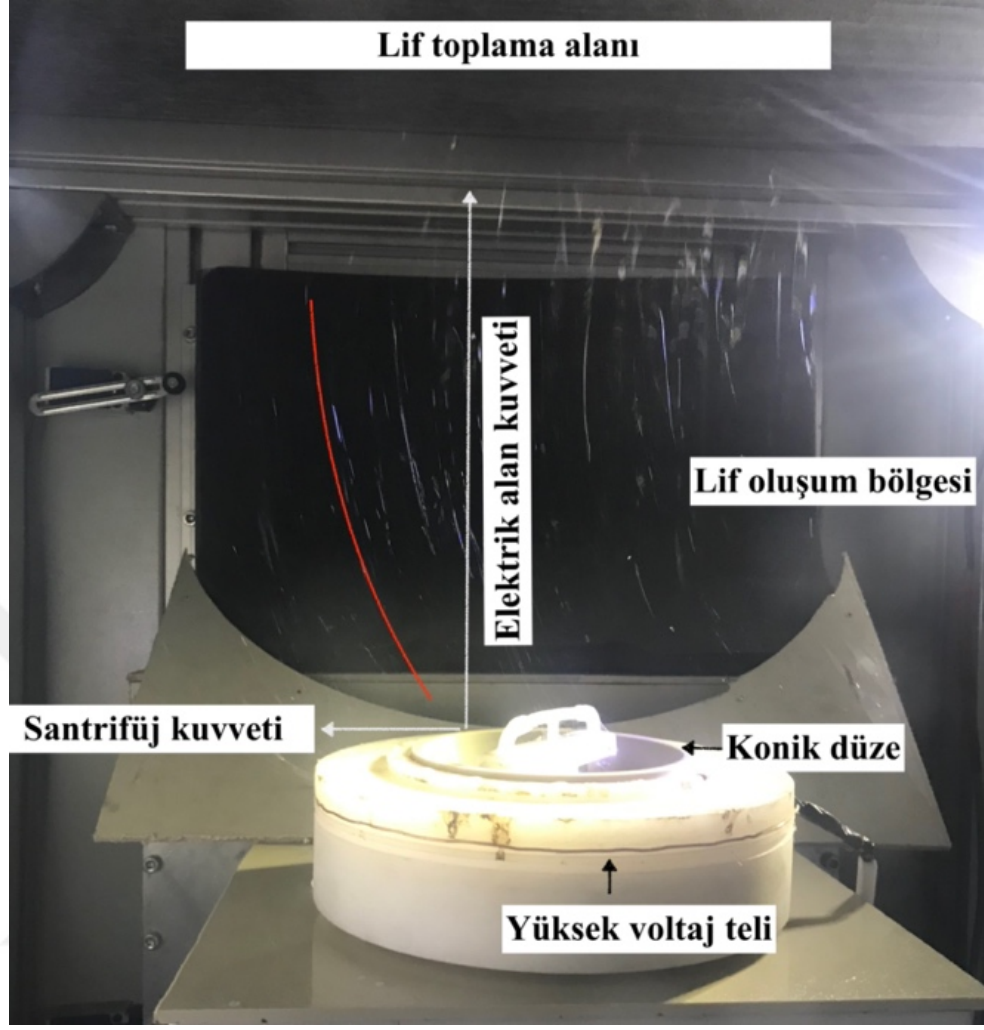
Sisteme yüksek devir ile yeterli santrifüj kuvveti verildiğinde polimerik çözeltiden, elektrik alana gerek duymadan da lif çekilebildiği görülmüştür (Santrifüj lif çekimi). Bu olay bu tez kapsamında incelenmemiş, fakat sonraki çalışmalarda detaylı olarak incelenecektir.

Yukarı yönlü santrifüj elektro lif çekim sisteminde lif çekimine etki eden temel kuvvetler, elektrik alan kuvveti, santrifüj kuvveti, yer çekim kuvvetidir. Bu kuvvetlerin bileşkesi lif oluşumunu ve liflerin kolektör üzerinde toplanacağı alana etki etmektedir. Düzeden saçılan damlacıklar belirli bir süre sonra yer çekiminin etkisi ile aşağı yönlü hareket etmektedir. Santrifüj kuvveti arttırıldığında daha küçük damlacıkların oluştuğu ve daha geniş bir alanda saçılmanın gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Oluşan bu damlacıkların lif katmanı halinde toplanabilmesi için yukarı yönlü bir kuvvete ihtiyaç duyulmaktadır. Yukarı yönlü oluşturulan bir elektrik alan kuvveti, lifleri yönlendirmekte inceltmekte ve katılaştırılmaktadır.



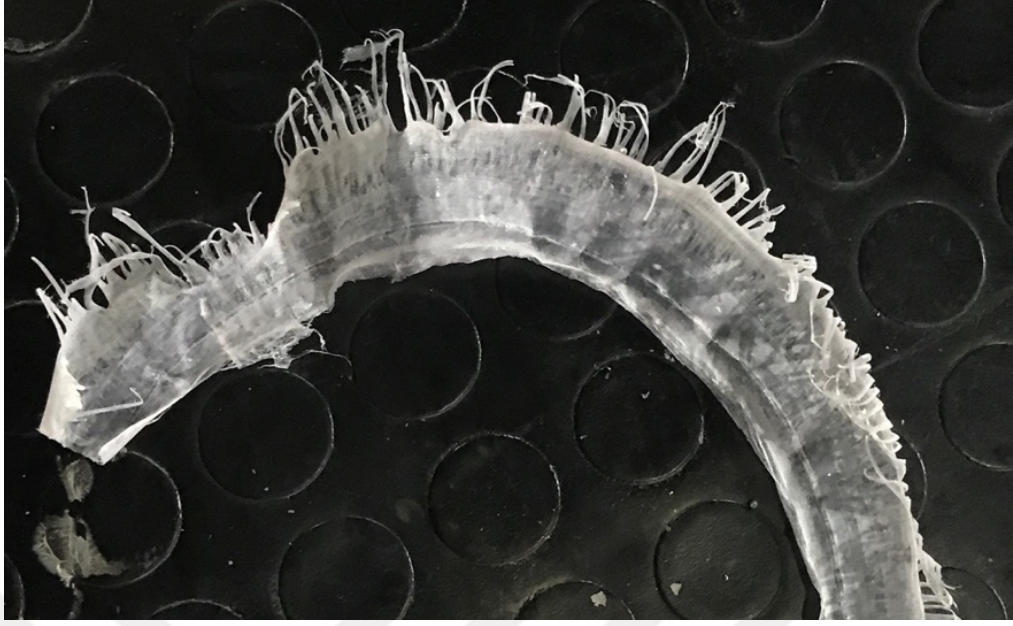
Şekil 3.11 Polimerin yüksek santrifüj kuvvetiyle saçılması (santrifüj atomizasyon, <https://www.youtube.com/watch?v=ww6OFUei5po&t=31s>, erişim tarihi 11.12.2022)

Bu teze konu olan konik düzeli santrifüj elektro lif çekim sisteminde elektrik alan oluşturmak için pozitif ve negatif olmak üzere iki yüksek voltaj güç ünitesi kullanılmış ve elektrik alan kuvvet bunlar arasında oluşturulmuştur. Pozitif DC yüksek voltaj, konik düzenin etrafında bulunan yalıtkan bir kaide üzerine yerleştirilen tele verilmiştir. Negatif DC yüksek voltaj kolektöre yani delikli alüminyum plakaya verilmiştir. Lif çekimini gerçekleştirmek için sadece kolektöre bağlı negatif DC yüksek voltaj kullanıldığında lif çekilebildiği gözlemlenmiştir. Fakat bu tez kapsamında bu şekilde bir lif çekimi tezin kapsamına dahil edilmemiştir.



Şekil 3.12 Konik düzeli santrifüj elektro lif çekim sisteminde lif oluşum mekanizması

Başlangıçta, iğneli elektro lif çekiminde de kullanılan 100:0, 70:30, 50:50 ve 30:70 TFA:DCM içerisinde çözünmüş %20 ve %10'lık r-PET çözeltileri kullanılarak lif çekim çalışması yapılmıştır. Çalışmanın bu bölümünde lif çekimi için farklı uzaklık, dönme hızı ve voltaj denenmiştir. Fakat, bu konsantrasyon ve deneme parametreleriyle lif çekimi gerçekleştirilememiştir. Polimerin düze içerisinden çıkmadan yüksek viskozite ve uçucu çözelti nedeniyle konik düze ucuna varmadan katılaşmaktadır.



Şekil 3.13 Yüksek konsatrasyondaki polimerin santrifüj elektro lif çekim sisteminin düzesinde katılaşması

Çözelti içeriğinde bulunan DCM miktarı arttıkça çözeltinin kaynama noktası düşmekte ve santrifüj kuvvetinin oluşturduğu polimer-yüzey sürtünmesinden dolayı PET, düzenin saçılma kenarına gelmeden buharlaşmakta ve saçak oluşturup katılaşmaktadır (Şekil 3.13). Ayrıca, yüksek konsantrasyon viskoziteyi arttırmakta ve hızlı çözücü buharlaşması polimerin saçılmadan katılaşmasına sebep olmaktadır. Daha sonra %5'lik r-PET çözeltisi ile santrifüj elektro lif çekim çalışması yapılmıştır. Bu konsantrasyonda lif çekimi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Aynı mesafe ve dönme hızı kullanılarak çözelti içerisindeki DCM'nin etkisi incelenmiştir. Diğer parametrelerin optimizasyonu ve lif morfolojileri üzerindeki etkisi sonraki çalışmalarda incelenecektir.

Benzer şekilde %5'lik v-PET çözeltileri ile santrifüj elektro lif çekim denemeleri yapıldığında farklı dönme hızı, voltaj ve mesafeler kullanılmasına rağmen lif çekimi gerçekleştirilememiştir. Bunun sebebinin v-PET'in moleküler ağırlığının r-PET'ten daha düşük olduğu sonucuna varılmıştır. Bu polimer yüksek santrifüj kuvveti ile çok küçük damlacıklar halinde saçılmakta fakat yeterli zincir dolaşıklığı oluşmadığı için filament halde lif çekimi gerçekleştirilememiştir. Voltaj yükseltildiğinde polimerin duman çıkartarak yandığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle v-PET için %10'luk

konsantrasyonda farklı çözeltilere ait lif çekim denemeleri yapılmış ve lif çekimi başarıyla gerçekleştirilmiştir.

Santrifüj elektro lif çekimi sırasında santrifüj kuvvetiyle oluşturulan PET polimer damlacığının büyüklüğü lif çekiminde anahtar bir rol oynamaktadır. Düşük voltajlarda liflerin çekilebilmesi için daha küçük polimer damlacıklarının oluşturulması gerekmektedir. Bunun sonucunda yüksek santrifüj kuvvetinin oluşturulması için yüksek dönme hızları kullanılmıştır. Bu sistemde voltaj yükseltildiğinde statik elektriğin ark yapmasından dolayı sistem kabini yalıtılmıştır. Önümüzdeki çalışmalarda yüksek voltaj ve düşük dönme hızlarında sistemde lif çekilebilirliği ve oluşan liflerin morfolojisi üzerine lif çekim çalışması yapılacaktır.

Son olarak santrifüj lif çekim sırasında düze etrafında yüksek devirli dönmeden kaynaklı bir hava akımı oluştuğu belirlenmiştir. Bu akım çözücünün daha hızlı buharlaşarak daha erken katılaşmasına sebep olduğu görülmüştür.

3.9 Santrifüj Elektro Lif Çekim Sisteminde Lif Çekim Parametrelerinin Lif Morfolojisine Etkisi

Santrifüj elektro lif çekim sisteminde lif çekimi %5 r-PET ve %10 v-PET ile gerçekleştirilmiştir. Lif çekimi her besleme hızı, dönme hızı ve voltajda gerçekleşmemektedir. İğneli sistemde kullanılan %20'lik PET çözeltilerinde lif çekimi gerçekleştirilememiştir. Ağırlıkça %10 r-PET çözeltisi ve ağırlıkça %5'lik v-PET çözeltisi ile santrifüj elektro lif çekimi gerçekleştirilememiştir (CES5V, CES6V, CES7V, CES8R, CES9R ve CES10R). Konsantrasyon santrifüj elektro lif çekinde kısıtlayıcı bir çözelti parametresi olmuştur. Konsantrasyon veya çözücü ikili karışımının değişmesi lif çekilebilirliğine yüksek derecede etki etmektedir. Bu yüzden bu çalışmada liflerin çekilebilmesi için parametre bulma çalışması üzerinde yapılmıştır. PET polimerlere ait lif çekim parametreleri tespit edilmiş, SEM görüntüleri ve liflerin morfolojik özellikleri Tablo 3.16'da verilmiştir.

R-PET için boncuk sayısı düşük ve normal dağılışı gösteren nanolifler çekilmiştir. TFA:DCM çözücü sisteminde DCM içeriğinin lif çapının değişimine önemli bir katkı sağladığı görülmüştür. Çözücü sistemde DCM kullanılmadan benzer parametrelerle lif çekimi gerçekleştirildiğinde daha ince lifler çekilebilmektedir. Buradan anlaşılmaktadır ki, DCM kullanıldığında lifler daha erken katılaşarak ve daha az çekilmektedir (Şekil 3.14). Dahası, çözücü olarak sadece TFA kullanıldığında liflerin çap dağılımının daha dar olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, TFA içeriği arttıkça küresel boncuk çapında ve sayısında bir artış gözlemlenmiştir. Lifler incelidikçe boncuk sayısı da arttığı sonucuna varılmıştır.

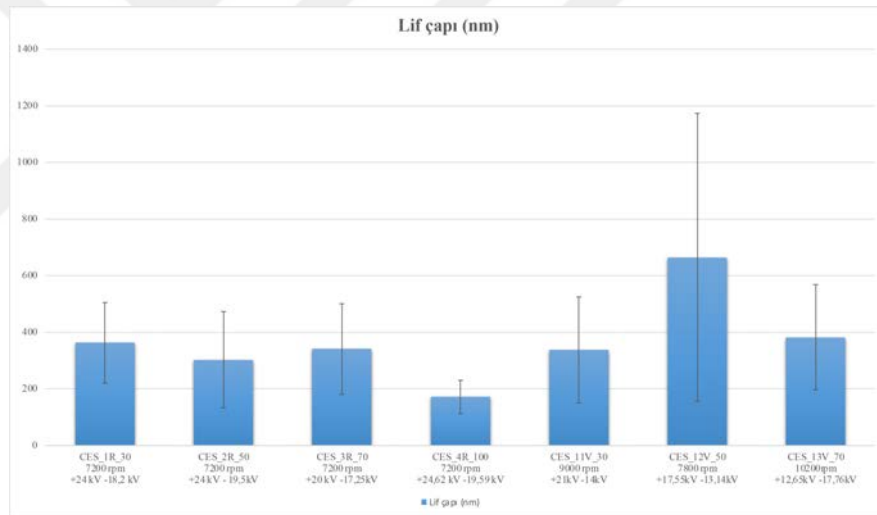
Öte yandan, hacimce %70 ve %100 TFA kullanıldığında, liflerin kaynaşp ağısı bir yapıya dönüştüğü görülmektedir. Veleirinho vd. (2008), yüksek miktarlarda TFA içeren PET çözeltisinin, daha fazla dallanmış ve çapraz bağlı liflerin üretilmesiyle sonuçlandığını bildirmiştir. Böyle bir etki, TFA'nın yüksek kaynama noktası (72°C) ile ilgili olduğu, bu da çözücünün tamamen buharlaşması için uzun bir süre geçmesi gerektiğinden, çözücünün lifleri bağlamasıyla sonuçlandığını bildirmiştir. Literatürle desteklenen yüksek TFA içeriğinin ortamdaki kolaylıkla uzaklaşmaması liflerin birbirleri ile temas ettiği noktalarda lifleri tekrar çözülerek birleştirdiği tespit edilmiştir.

SEM görüntülerinde altlık olarak kullanılan PP spunbond dokusuz yüzeye ait lifler de görülmektedir. Çekilen nanoliflerin bu liflerden çok daha ince olduğu görülmektedir (Tablo 3.6).

V-PET ile lif çekimine çözücü karışımı ve polimer konsantrasyonu ve dönme hızı önemli derecede etki ettiği görülmüştür. R-PET'e kıyasla daha düşük voltaj değerlerinde çekilmesine karşın daha yüksek santrifüj kuvveti ile çekilmektedir. Bunun sebebi, v-PET'in daha düşük moleküler ağırlığa sahip olduğu için daha yüksek konsantrasyonda lif çekimi yapılmasıdır. Müller vd. (2020b) santrifüj elektro lif çekim sisteminde aynı konsantrasyonda yüksek ve düşük moleküler ağırlıklı polimerler kıyaslanmış ve yüksek olanlarla çekilen liflerin, daha kararsız olduğu ve daha fazla boncuk oluşturduğunu görmüştür. Konsantrasyonun düşmesi viskoziteyi ve jetin

deformasyona karşı direncini azaltmakta, bu sebeple lif yerine damlacıkların oluştuğu görülmektedir.

TFA içeriği arttıkça, daha düşük alt voltajlar kullanılarak lif çekiminin gerçekleştiği bulunmuştur. Ayrıca dönme hızındaki artış ve TFA miktarındaki artış boncukların iğsi formdan küresel forma dönmesine neden olmaktadır. R-PET polimerinde 50:50 TFA:DCM oranında çözücü kullanıldığında 303 nm çapında lif elde edilebilmesine rağmen, v-PET polimerinde düzgün lif çekimi gerçekleşmediği ve elde edilen liflerin çapının 655 nm olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.14). Bunun sebebi olarak bu lifin daha düşük bir dönme hızında çekildiği belirlenmiştir. Çünkü 70:30 TFA:DCM ile daha düşük voltajda fakat daha yüksek dönme hızında düzgün ve boncuksuz ve 382 nm çapında liflerin çekildiği gözlemlenmiştir.

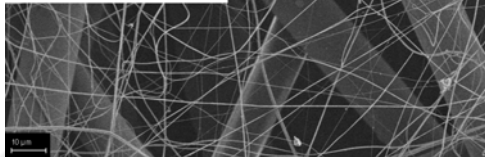
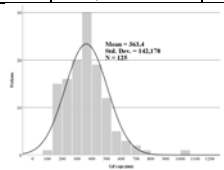
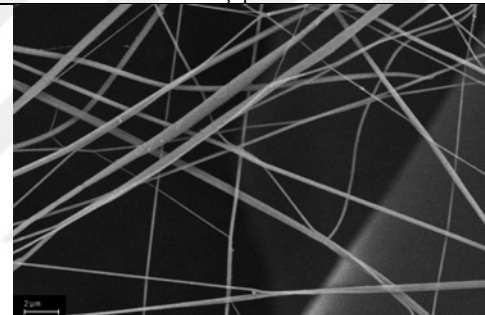
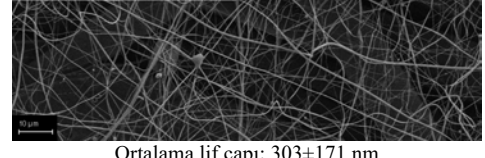
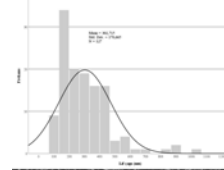
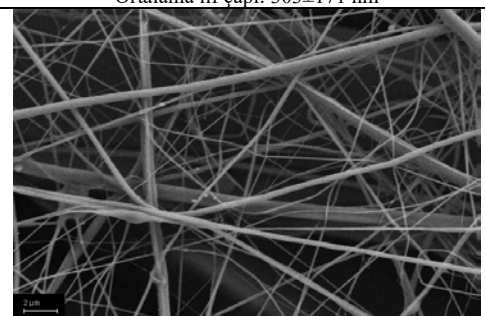


Şekil 3.14 Santrifüj elektro lif çekim sistemiyle üretilen liflerin çekim parametrelerine karşılık gelen çap değerleri

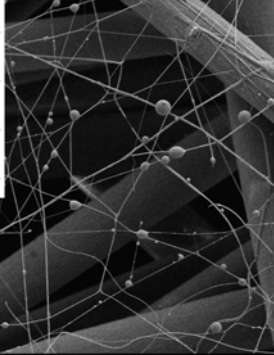
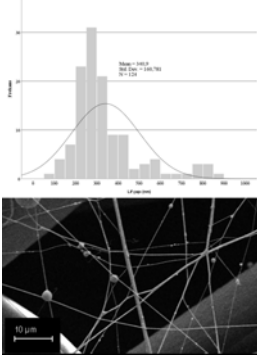
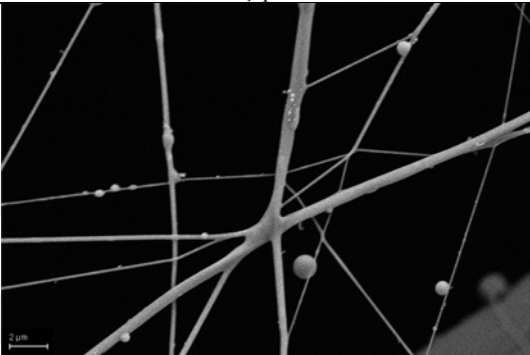
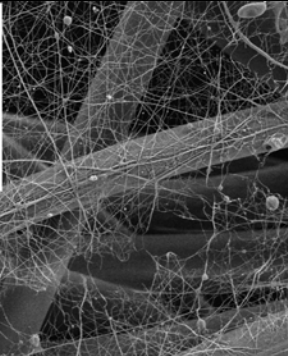
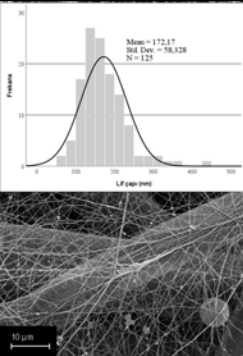
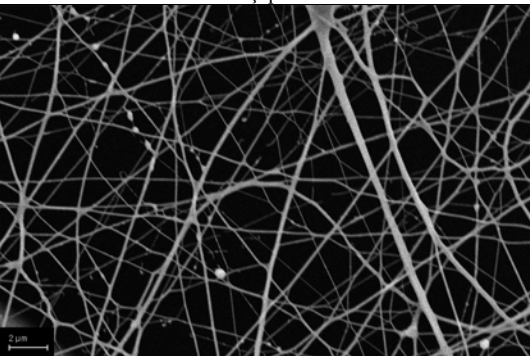
Santrifüj lif çekim denemelerinde lifli çekim sırasında altlık sistemi hareket mekanizması çalıştırılmamıştır. Bu denemelerde 100 ml'lik çözeltilerle lif çekimi gerçekleştirilmiştir. Bu çözeltilerin 20-30 ml'lik bölümü çözelti deposundan lif çekim başlığına kadar olan hortumun içerisinde kalmaktadır. Geri kalan çözelti, sistemin yaklaşık 3 dakika boyunca lif çekimi yapmasını sağlamaktadır. Bu nedenle altlık üzerine çok ince bir katman nanolif çekimi yapılmıştır. Belirlenen parametreler

üzerinden lif çekim yapılarak lif üretim kapasitesi üzerine çalışmaların yapılması planlanmaktadır.

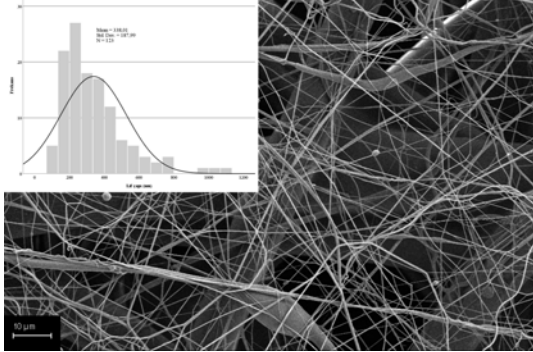
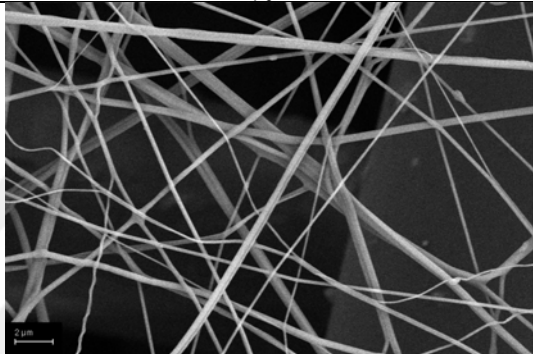
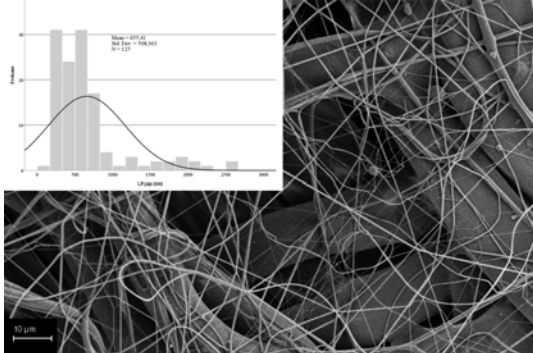
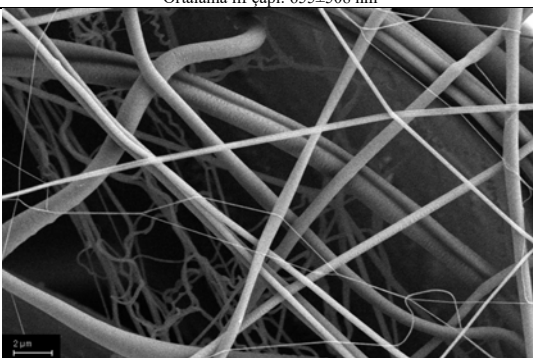
Tablo 3.6 Santrifüj elektro lif çekim sistemi ile PET polimerinin lif çekim parametreleri ve lif morfolojileri

Pol.	Kons.	TFA:DCM (30:70)						Büyüt. Oranı
		CES 1R 30						
		Alt Voltaj	Üst Voltaj	Besleme oranı	Dönme hızı	Mesafe	Hava emiş hızı	
		+24kV	-18,2kV	5,4 ml/dak.	7200 rpm	30	1500m ³ /h	
r-PET	%5	 Ortalama lif çapı: 363±142 nm						X2000
								x10000
Pol.	Kons.	TFA:DCM (50:50)						Büyüt. Oranı
		CES 2R 50						
		Alt Voltaj	Üst Voltaj	Besleme oranı	Dönme hızı	Mesafe	Hava emiş hızı	
		+24kV	-19,5kV	5,4 ml/dak.	7200 rpm	30	1500m ³ /h	
r-PET	%5	 Ortalama lif çapı: 303±171 nm						X2000
								X10000

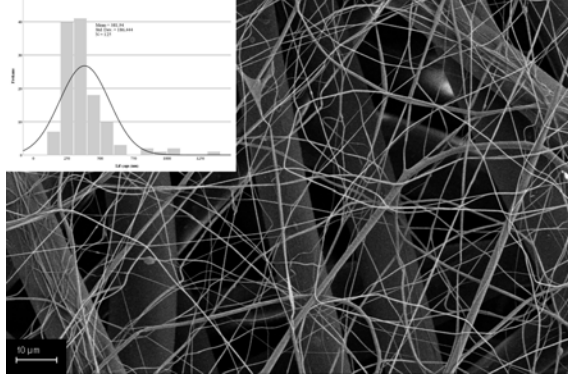
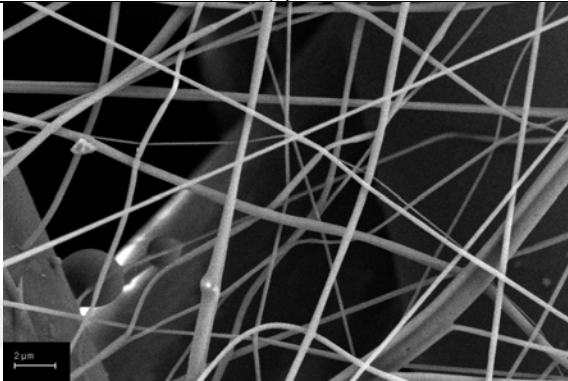
Tablo 3.6 Devamı

Pol.	Kons.	TFA:DCM (70:30)						Büyüt. Oranı
		CES_3R_70						
		Alt Voltaj	Üst Voltaj	Besleme oranı	Dönme hızı	Mesafe	Hava emiş hızı	
		+20kV	-17,25kV	1,75 ml/dak.	7200 rpm	30	1500m ³ /h	
r-PET	%5	 Ortalama lif çapı: 341±161 nm						X2000
								X10000
Polimer	Kons.	TFA:DCM (100:0)						Büyüt. Oranı
		CES 4R 100						
		Alt Voltaj	Üst Voltaj	Besleme oranı	Dönme hızı	Mesafe	Hava emiş hızı	
		+24,62kV	-19,59kV	7,1 ml/dak.	7200 rpm	30	1500m ³ /h	
r-PET	%5	 Ortalama lif çapı: 172±58 nm						X2000
								X10000

Tablo 3.6 Devamı

Pol.	Kons.	TFA:DCM (30:70)						Büyüt. Oranı
		CES 11V 30						
		Alt Voltaj	Üst Voltaj	Besleme oranı	Dönme hızı	Mesafe	Hava emiş hızı	
		+21kV	-14kV	10,4 ml/dak.	9000 rpm	30	1500m³/h	
v-PET	%10	 Ortalama lif çapı: 338±188 nm						X2000
								X10000
Pol.	Kons.	TFA:DCM (50:50)						Büyüt. Oranı
		CES 12V 50						
		Alt Voltaj	Üst Voltaj	Besleme oranı	Dönme hızı	Mesafe	Hava emiş hızı	
		+17,55kV	-13,14kV	8,75 ml/dak.	7800 rpm	30	1500m³/h	
v-PET	%10	 Ortalama lif çapı: 655±508 nm						X2000
								X10000

Tablo 3.6 Devamı

Pol.	Kons.	TFA:DCM (70:30)						Büyüt. Oranı
		CES 13V 70						
		Alt Voltaj	Üst Voltaj	Besleme oranı	Dönme hızı	Mesafe	Hava emiş hızı	
		+12,65kV	-17,76kV	6,25 ml/dak.	10200 rpm	30	1500m³/h	
v-PET	%10	 Ortalama lif çapı: 382±186 nm						X2000
								X10000

Santrifüj elektro lif çekim sistemi ilk prototip olduğu için üretimi ve lif çekimi sırasında birçok problemle karşılaşmıştır. Literatürde ilk kez voltajın temas etmediği bir lif çekim başlığı üzerinden lif çekimi gerçekleştirilmiştir. Yüksek hızda dönen bir başlığa yüksek voltajın kesintisiz ve güvenli bir şekilde verilmesinin zorluğundan dolayı bu sistem geliştirilmiştir.

Lif çekim denemeleri sırasında sistemin güçlü bir lif çekim potansiyeline sahip olduğu görülmüştür. Bu sistemin farklı polimerler ve parametreler ile yığın üretim yapma potansiyelinin bulunduğu sonucuna varılmıştır. Önümüzdeki dönemde sistemin geliştirilmesi ve farklı polimerlerden nanolifli dokusuz yüzeylerin çekilmesi üzerine çalışmalara devam edilecektir.

Sonuç olarak santrifüj elektro lif çekim sistemiyle r-PET ve v-PET polimerlerinin farklı konsantrasyonları kullanılarak düzgün, ince ve boncuksuz nanolifler

çekilebilmektedir. Buna göre en uygun çözücü içeriği r-PET için 30:70 ve 50:50 iken, vPET için bu yüksek dönme hızında kullanılan 30:70 karışımıdır. Sonraki çalışmalarda parametrelerin optimizasyonu üzerinde çalışılacaktır.

3.10 Tek İğneli ve Santrifüj Elektro Lif Çekim Sistemiyle Elde Edilen Liflerin Karşılaştırılması

Tek iğneli elektrolit çekim sistemiyle üretilen nano lifli yapılarının santrifüj elektronik çekim sistemiyle de üretilenmiştir. Fakat, iğneli sistemde kullanılan çözelti konsantrasyonlarının santrifüj elektro lif çekimine uygun olmadığı denemeler sonucu bulunmuştur. Santrifüj elektro lif çekim sistemiyle r-PET'in ağırlıkça %5'lik konsantrasyonu v-PET'in ağırlıkça %10'luk konsantrasyonu ile elektro lif çekimi yapılmıştır.

Santrifüj elektro lif çekim sistemiyle üretilen yüzeyler tek iğneli sistemde üretilen liflere benzer morfolojilerine morfolojilere sahip olduğu görülmüştür. İğneli sistemde %10'luk PET çözeltilerinden aşırı boncuklu lifler oluşmasına rağmen, santrifüj elektro lif çekiminde %5 ve %10'luk çözeltilerde boncuk sayısının çok azaldığı açıkça görülmüştür. Ayrıca, santrifüj elektro lif çekim sisteminde oluşan boncukların yapısı tek iğneli sistemde oluşan boncukların yapısı benzer morfolojidedir.

Santrifüj elektro lif çekim sisteminde 70:30 ve 100:0 TFA:DCM oranında çözücü sistemi kullanıldığında liflerin temas noktalarında birbiri ile kaynaştıkları görülmüştür. Bu sorun iğneli sistemle çekilen liflerin morfolojisinde görülmemiştir.

Tek iğneli sistemde boncuksuz ve düzgün morfolojide liflerin ortalama çapı 466nm (SN37R) ve 559nm (SN22R) olarak tayin edilmiştir. Santrifüj elektro lif çekim sisteminde 363nm (CES1R) ve 303nm (CES2R) olarak hesaplanmıştır. Santrifüj elektro lif çekim sistemiyle daha ince r-PET liflerinin çekilebildiği kanıtlanmıştır.

Meydana gelen bu morfolojik farklar iki elektro lif çekim sisteminin yapısından kaynaklanmaktadır. Fakat ortak nokta, iki sistemle benzer morfolojilerde düzgün PET

liflerinin üretilmesidir. Bu da santrifüj elektro lif çekiminin yenilikçi bir yöntem olarak iyi bir lif çekim potansiyeline sahip olduğunu kanıtlamıştır.



BÖLÜM DÖRT

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Atık polimer kaynaklarından farklı elektro lif çekim sistemleri ile yüksek katma değerli nanolifli seçici geçirgen yapılara dönüştürülmesi çalışması bu tezin çerçevesini oluşturmaktadır. Bu sebeple şişeden geri dönüştürülmüş v-PET polimeri ve bununla karşılaştırmak için işlem görmemiş v-PET polimeri kullanılarak elektro lif çekim yöntemiyle nanolifli membranların üretilmesi amaçlanmıştır. Bu tez çalışması iki bölümden oluşacak şekilde planlanmıştır. İlk bölümde PET polimerlerinin konvansiyonel tek iğneli sistem ile çekilip oluşan jet ve lif morfolojisinin incelenmesinden, ikinci bölümde ise, tez kapsamında tasarlanan patentli santrifüj elektro lif çekim sisteminin prototipinin üretilmesi, nanolifli yüzeylerin bu sistemle elde edilmesi ve liflerin morfolojilerinin incelenmesinden oluşmaktadır.

Çalışmanın ilk bölümünde, farklı PET derecelerinin (şişe-r-PET ve granül-v-PET) moleküler ağırlıkları tespit edilmiş, bunlar farklı çözücü karışımlarında çözölmüş ve polimerik çözeltilerin elektro lif çekimi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, lif çekim sırasında oluşan jetlerin görüntüleri alınarak jetin çapı ve uzunluğu görüntü işleme yöntemiyle işlenmiştir. Elde edilen liflerin morfolojik özellikleri(lif çapı, boncuk sayısı, boncuk çapı, boncuk yapısı vb.) incelenmiştir. Çalışmanın bu bölümü için elde edilen sonuçlar şu şekilde sıralanabilir:

- Elektro lif çekiminde farklı dereceli PET'lerin moleküler ağırlığı, oluşan jetin ve lifin morfolojisine önemli derecede etki ettiği belirlenmiştir.
- Lif çekim sırasında oluşan jetin uzunluğuna çözelti ve sistem parametreleri etki etmektedir.
- Rayleigh kararsızlığının başlangıcında, pozitif yüklerin itme kuvvetinin ve elektrik alan kuvvetinin birleşik etkisi ile, jet ucunda mikrofibriller jet ekseninden ayrılarak incelendiği gözlemlenmiştir.
- Lif çekimi sırasında, jet yüzeyinden ayrılmak üzere küçük jetlerin (mikro fibrillerin) bölünmesi ile ikincil jetlerin oluştuğu ve liflerin birbirinden uzaklaştığı gözlemlenmiştir.

- V-PET ve r-PET derecelerine ait moleküler ağırlık literatürle uyumlu olarak 48500 ve 58650 bulunmuştur.
- Ağırlıkça %10'luk PET polimerinin çözülebilmesi için çözücü sistem içindeki TFA oranının en az %10, ağırlıkça %20'lik PET'i için ise en az %20 olması gerektiği bulunmuştur.
- Düşük moleküler ağırlığa sahip olan v-PET polimerinin ağırlıkça %10 konsantrasyonu lif çekimine tabi tutulduğunda yüzeyin neredeyse tamamının boncuklardan oluştuğu görülmüştür. Benzer şekilde %10'luk r-PET çözeltisinden çekilen liflerin aşırı boncuklu bir yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. Ağırlıkça %10 PET çözeltileri, TFA:DCM çözücü sistemi kullanılarak tek tip ve boncuksuz nanolifin çekilmesine uygun değildir. dahası, düşük moleküler ağırlığın boncuklanma eğilimini artırdığı sonucuna varılmıştır.
- PET konsantrasyonu ağırlıkça %20 yapıldığında lif morfolojisinde göze çarpan ilk farkın, boncuk sayısındaki azalma ve boncuk yapısındaki değişiklik olduğu görülmüştür. Ağırlıkça %10'luk konsantrasyonda PET çözeltileri küresel boncuk oluşumuna neden olurken, ağırlıkça %20'de uzatılmış boncuk (iğ benzeri yapıda) oluşumu görüntülenmiştir.
- Makro molekül zincirlerinin birbirine dolanması nedeniyle polimer konsantrasyonu arttıkça, jet uzunluğunun arttığı sonucuna varılmıştır. Bu yüzden, en uzun jetin 30:70 TFA:DCM içinde çözülmüş ağırlıkça %20 PET konsantrasyonlarında gerçekleştiği bulunmuştur. Dahası, ağırlıkça %10 konsantrasyonda çekilen PET polimerlerin ağırlıkça %20'lik çözeltiden daha kısa jetler oluşturduğu belirlenmiştir. Çekilecek polimerin konsantrasyonu arttığında daha yüksek voltaj uygulanarak lif çekimi yapılabildiği tespit edilmiştir. Ayrıca r-PET ile daha düşük kV/cm oranında daha kalın jetler oluştuğu görülmüştür.
- TFA yüzdesindeki artış ve moleküler ağırlıktaki azalma (r-PET yerine v-PET kullanılması) boncuk miktarını arttırmıştır.
- Berry sayısının artması boncuk çapını ve boncuk sayısının azalmasına neden olduğu sonucuna varılmıştır.

- Konsantrasyon ile lif çapı arasında bir korelasyon olduğu literatürü destekler niteliktedir. Yüksek moleküler ağırlıklı(r-PET) polimerlerden nanolif çekimi elde etmek için daha yüksek voltaja ihtiyaç duyulmaktadır ancak boncuksuz lif çekimi için konsantrasyonun %20 dolaylarında olması gerektiği bulunmuştur.
- Boncuksuz düzgün liflerin çekilebilmesi için optimum lif çekim parametreleri 22R ve 35R olarak bulunmuştur.
- Ağırlıkça %10 konsantrasyonda çekilen PET polimerlerin çözücü sistemindeki TFA yüzdesi arttırıldığında jetin uzunluğunu önemli ölçüde değiştirmedeği belirlenmiştir. Buna karşılık, bu jetin oluşturduğu boncukların ve liflerin çapı azaldığı ancak boncuk sayısının aşırı arttığı görülmüştür (SN2R-SN17R ve SN5V-SN14V). Bu nedenle, düşük viskoziteli polimerin (v-PET) kısa bir jet oluşturduğu ve bunun aşırı küresel boncuk oluşumuna neden olduğu ve ince lifler ürettiği sonucuna varılmıştır.
- Ağırlıkça %20 konsantrasyonda, çözücü sistemindeki TFA yüzdesi arttıkça v-PET ve r-PET jet uzunluğu azalmaktadır. TFA miktarındaki artış jetin incelmesini ve lif çekim alanını arttırırken nanolif çapını azaltmıştır. Ağırlıkça %20 v-PET için jet uzunluğu ve çapının lif çapını önemli ölçüde etkilemediği sonucuna varılmıştır.
- Jet uzunluğu arttıkça ortalama lif çapı da artmaktadır. Diğer taraftan, lif çapı jet çapı arttıkça azalma eğilimindedir. Viskozitedeki artışın jetin uzamasına ve daha fazla dolaşmasına neden olduğu için nanolif çapında bir artışa neden olduğu belirtilmektedir.
- Moleküler ağırlık arttıkça boncuk ve damlacıklar daha az miktarda olmakta, boncuklar arasındaki mesafe artmakta ve lif çapı daha üniform hale gelmektedir.
- Bu çalışmada görüntü işleme ile elde edilen lif çekme oranlarının sonuçları, Ding vd., (2019) tarafından matematiksel olarak hesaplanan çekme oranları (239-869) ile uyumlu bulunmuştur.
- Ayrıca düşük konsantrasyonlarda ve moleküler ağırlıkta çekme oranının arttığı gözlenmiştir. Bu sebeple daha ince liflerin çekilebildiği tespit edilmiştir. Yüksek konsantrasyonlu veya moleküler ağırlıklı polimerlerin

zincir dolaşıklığı daha yüksek olduğu viskoelastik kuvvetler daha fazla çekilmesine engel olmakta ve kalın lifler elde edilmektedir

- EDX analizi sonucu çözücülerin (Cl ve F) lif yüzeyindeki ve seçilen bölgedeki noktalardan tamamen uzaklaştırıldığı belirlenmiştir.
- EDX analizi sonucu iki polimer arasındaki karbon yüzdesinin değişimi PET tiplerinden(Molekül ağırlık) kaynaklandığı belirlenmiştir. R-PET'in daha yüksek karbon içeriği, yapısında veya zincirinde daha fazla karbon içerdiği anlamına gelir, bu da daha yüksek derecede polimerizasyon ve daha yüksek moleküler ağırlık anlamına gelmektedir. Bu sonuç, polimerlerin moleküler ağırlığı ile uyumlu bulunmuştur.

Çalışmanın ikinci bölümünde ilk bölümde kullanılan v-PET ve r-PET polimerlerinin yığın halde üretilebilmesi için iğnesiz santrifüj elektro lif çekim sistemi tasarlanmış ve ilk prototipi üretilmiştir. Cihazın çalıştırılmasında ve lif çekimi sırasında meydana gelen bütün problemler çözüldükten sonra bu sistemle nanolif çekim denemeleri yapılmıştır. Bu tez çalışmasında tek iğneli elektro lif çekim sistemi ile üretilen nanolifli yapıların benzeri santrifüj elektro lif çekim sistemiyle üretilerek tezin amacı başarı ile tamamlanmıştır. Çalışmanın bu bölümünde için elde edilen sonuçlar şu şekilde sıralanmıştır.

- %20 ve %10'lık r-PET çözeltileri ile santrifüj elektro lif çekim sonucu lifli yapının çekilemediği görülmüştür. Tek iğneli sistemde %10'luk r-PET çözeltisi ile boncuklu lifler çekilirken santrifüj elektro lif çekim sisteminde %5'lik r-PET çözeltisinden iğneli sistemle çekilen lifler kadar ince fakat boncuksuz liflerin çekilebildiği bulunmuştur.
- Santrifüj elektro lif çekim sisteminde çözeltideki TFA içeriğinin artması lif çapına etki önemli bir etki etmediği fakat boncuklu yapının artmasına ve liflerin birbirine bağlanarak kaynaşmasına neden olduğu bulunmuştur. %100 TFA içerisinde çözünmüş r-PET'in santrifüj elektro lif çekimi sonucu ortalama 172 nm çapında ince liflerin çekilebildiği görülmüştür.
- V-PET ile santrifüj elektro lif çekiminde çözücü karışım oranı, polimer konsantrasyonun ve dönme hızının lif çekimine önemli derecede etki ettiği

görülmüştür. V-PET polimeri ile r-PET'e kıyasla daha düşük voltaj değerlerinde lif çekilmesine karşın daha yüksek santrifüj kuvveti kullanılmaktadır. TFA içeriği arttıkça, daha düşük pozitif DC voltaj kullanılarak lif çekiminin gerçekleştiği bulunmuştur.

- R-PET polimerinde 50:50 TFA:DCM oranında çözücü kullanıldığında 303 nm çapında lif elde edilebilmesine rağmen, v-PET polimerinde düzgün lif çekimi gerçekleşmediği ve elde edilen liflerin çapının 655 nm olduğu tespit edilmiştir.
- Santrifüj elektro lif çekim sisteminde en uygun çözücü karışımı oranı r-PET için 30:70 ve 50:50 TFA:DCM iken, v-PET için bu oran 30:70 TFA:DCM'dir.

Tüm bu sonuçlar ışığında v-PET ve r-PET polimerlerinin medikal, filtrasyon, biyomühendislik ve enerji depolama araçlarında kullanılma potansiyelinin yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Yenilikçi bir yaklaşımla üretilen santrifüj elektro lif çekim sistemi ile bu alanlarda üretilecek nanolifli seçici geçirgen yapıların tek iğneli elektro lif çekim sistemlerinin ürettiği lif morfolojisine benzer lifleri yığın halde üretme potansiyeli keşfedilmiştir. Literatüre ve endüstriye yeni bir elektro lif çekim sistemi kazandırılmıştır. Bu sistem için üretilen prototip başarıyla lif çekimi ve yüzey üretimini gerçekleştirmiştir. Gelecekteki çalışmalarda geçmişte tek iğneli elektro lif çekim sistemleri ile üretilen nanolifli yapıların bu sistemle yığın halde üretilmesi üzerine çalışmalar yapılacaktır. Santrifüj elektro lif çekim sisteminde planlanan geliştirmeler üzerine çalışmalar sürdürülecektir. Günümüzde enerji depolama araçlarına olan geliştirme taleplerini, yapılan akademik ve endüstriyel çalışmalarla görmekteyiz. Gelecekte bu alanda nanolifli seçici geçirgen yapıların santrifüj elektro lif çekim sistemiyle üretilmesi önerilmektedir. Bu tez çalışması bunun için bir başlangıç noktası olmuştur.

KAYNAKLAR

4spin. (10 Ekim 2022). *Electrospinning device 4Spin*.

http://www.4spin.info/index.php?option=com_content&view=article&id=1&Itemid=191)

Abbas, J. A., Said, I. A., Mohamed, M. A., Yasin, S. A., Ali, Z. A., ve Ahmed, I. H. (2018). Electrospinning of polyethylene terephthalate (PET) nanofibers: Optimisation study using taguchi design of experiment. *In IOP conference series: materials science and engineering 454(1)*, 012130. <http://doi:10.1088/1757-899X/454/1/012130>

Abbasi, M., Mohades Mojtahedi, M. R. ve Kotek, R. (2020). Experimental study on texturability of filament yarns produced from recycled PET. *Textile Research Journal*, 90(23-24), 2703-2713. <https://doi.org/10.1177/0040517520925859>

Adnan, H. M., ve Dawood, A. O. (2020). Strength behavior of reinforced concrete beam using re-cycle of PET wastes as synthetic fibers. *Case Studies in Construction Materials*, 13, e00367. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2020.e00367>

Afshari, M. (2017). *Electrospun Nanofibers*, The Textile Institute and Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100907-9.00001-5>.

Agubra, V. A., Zuniga, L., la Garza, D. D., Gallegos, L., Pokhrel, M. ve Alcoutlabi, M. (2016). Forcespinning: A new method for the mass production of Sn/C composite nanofiber anodes for lithium ion batteries. *Solid State Ionics*, 286, 72-82. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.12.020>.

Al-Sabagh, A., Yehia, F., Eshaq, G., Rabie, A. ve ElMetwally, A. (2016). Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(1), 53-64. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.001>

AliAkbari, R., Marfavi, Y., Kowsari, E. ve Ramakrishna, S. (2020). Recent studies on ionic liquids in metal recovery from E-waste and secondary sources by liquid-liquid extraction and electrodeposition: a review. *Materials Circular Economy*, 2(1), 1-27. <https://doi.org/10.1007/s42824-020-00010-2>

Altun, Ş. ve Ulcay, Y. (2004). Improvement of waste recycling in PET fiber production. *Journal of Polymers and the Environment*, 12(4), 231–237. <https://doi.org/10.1007/s10924-004-8150-4>

Andrady A. L., Ensor D. S., Newsome R. J. (2006). *U.S. Patent No:7,134,857B*.

- Andrady A. L. (2008). *Science and Technology of Polymer Nanofibers*, John Wiley & Sons Publications, New Jersey, 389 p.
- Anjum, S., Gupta, A., Kumari, S. ve Gupta, B. (2020). Preparation and biological characterization of plasma functionalized poly (ethylene terephthalate) antimicrobial sutures. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 69(16), 1034-1042. <https://doi.org/10.1080/00914037.2019.1655748>
- American Polymer standards (10 Ekim 2022), *Mark-Houwink Parameters for Polymers*. <http://www.ampolymer.com/Mark-Houwink.html>.
- American Society for Testing and Materials. (1994). *Standard Test Method for Dilute Solution Viscosity of Polymers*, in: *American Society for Testing and Materials*, (ASTM D2857-22). <https://www.astm.org/d2857-22.html>
- American Society for Testing and Materials. (2018). *Standard Test Method for Determining Inherent Viscosity of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) by Glass Capillary Viscometer* (ASTM D4603-18). <https://www.astm.org/d4603-18.html>
- American Society for Testing and Materials. (2017). *Standard Specifications and Operating Instructions for Glass Capillary Kinematic Viscometers*. (ASTM D446-12). <https://www.astm.org/d0446-12r17.html>
- Amiraliyan, N., Nouri, M., ve Kish, M. H. (2009). Effects of some electrospinning parameters on morphology of natural silk-based nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 113(1), 226-234 <https://doi.org/10.1002/app.29808>
- Awaja, F. ve Pavel, D. (2005). Recycling of PET. *European Polymer Journal*, 41(7), 1453-1477. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.02.005>
- Aydemir H. (2021). *Elektro lif çekiminde PET ve r-PET polimerleri kullanarak ses yutum özellikleri iyileştirilmiş dokusuz yüzey geliştirilmesi* [Doktora Tezi]. Erciyes Üniversitesi.
- Babar A. A., Iqbal N., Wang, X., Yu, J. ve Ding B. (2018). Electrospinning: nanofabrication and applications. B. Ding, J. Yu, X. Wang (Eds) içinde *Chapter 1: Fundamental of electrospinning*, William Andrew.
- Bai, B., Liu, Y., Zhang, H., Zhou, F., Han, X., Wang, Q. ve Jin, H. (2020). Experimental investigation on gasification characteristics of polyethylene terephthalate (PET) microplastics in supercritical water. *Fuel*, 262, 116630. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116630>.

- Bailey V. A. G. (1984). Electrostatic Spraying of Liquids. *Physics Bulletin* 35(4) 146-148.
- Baji, A., Mai, Y., Wong, S., Abtahi, M. ve Chen, P. (2010). Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties. *Composites Science and Technology*, 70(5), 703-718. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.01.010>
- Barth, H. G. ve Mays, J. W. (1991). *Modern methods of polymer characterization* (Vol. 115). John Wiley & Sons.
- Barhate, R. ve Ramakrishna, S. (2007). Nanofibrous filtering media: Filtration problems and solutions from tiny materials. *Journal of Membrane Science*, 296(1-2), 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.03.038>
- Baumgarten, P. K. (1971). Electrostatic spinning of acrylic microfibers. *Journal of colloid and interface science*, 36(1), 71-79.
- Beachley, V., Katsanevakis, E., Zhang, N. ve Wen, X. (2011). Highly aligned polymer nanofiber structures: Fabrication and applications in tissue engineering. In R. Jayakumat ve S. Nair (Ed.) *Biomedical Applications of Polymeric Nanofibers* içinde (171-212). Springer. https://doi.org/10.1007/12_2011_141
- Beachley, V. ve Wen, X. (2009). Effect of electrospinning parameters on the nanofiber diameter and length. *Materials Science and Engineering: C*, 29(3), 663-668. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.10.037>
- Benavides, P. T., Dunn, J. B., Han, J., Biddy, M. ve Markham, J. (2018). Exploring comparative energy and environmental benefits of virgin, recycled, and bio-derived PET bottles. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(8), 9725-9733. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00750>
- Berg, D. (2018). *Post-consumer Poly (ethylene terephthalate) properties, problems during reprocessing, and modification by reactive extrusion* [Doktora Tezi]. Universitätsbibliothek der RWTH Aachen.
- Berkowitz, S. (1984). Viscosity–molecular weight relationships for poly (ethylene terephthalate) in hexafluoroisopropanol–pentafluorophenol using SEC–LALLS. *Journal of Applied Polymer Science*, 29(12), 4353-4361.
- Bioinicia (10 Ekim 2022). Electropsinning (<https://bioinicia.com/electropsinning-electrospraying-lab-equipment/>)

- Bhattacharai, N., Edmondson, D., Veiseh, O., Matsen, F. A. ve Zhang, M. (2005). Electrospun chitosan-based nanofibers and their cellular compatibility. *Biomaterials*, 26(31), 6176-6184.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.03.027>
- Bonfim, D. P., Cruz, F. G., Guerra, V. G. ve Aguiar, M. L. (2021a). Development of filter media by electrospinning for air filtration of nanoparticles from PET bottles. *Membranes*, 11(4), 293. <https://doi.org/10.3390/membranes11040293>
- Bonfim, D. P., Cruz, F. G., Bretas, R. E., Guerra, V. G. ve Aguiar, M. L. (2021b). A sustainable recycling alternative: Electrospun PET-membranes for air nanofiltration. *Polymers*, 13(7), 1166. <https://doi.org/10.3390/polym13071166>
- Bowman, J., Taylor, M., Sharma, V., Lynch, A. ve Chadha, S. (2002). Multispinneret Methodologies for High Throughput Electrospun Nanofiber. *MRS Proceedings*, 752, AA1.5. <https://doi.org/10.1557/PROC-752-AA1.5>
- Boys, C. V. (1887). On the production, properties, and some suggested uses of the finest threads. *Proceedings of the Physical Society of London* 9(1), 8-19.
- Bölgen N., Menceloğlu Y. Z., Acataş K., Vargel, İ. ve Pişkin E. (2005). In vitro and in vivo degradation of non-woven materials made of poly (ϵ -caprolactone) nanofibers prepared by electrospinning under different conditions. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 16(12), 1537-1555.
<https://doi.org/10.1163/156856205774576655>
- Brenner, E. K. (2009). *Investigation into the electrospinning of hyaluronic acid*. [Yüksek Lisans tezi]. Drexel University
- Cannon, K.M. (2008). *Electrospinning Water Dispersible Polymers*, [Yüksek Lisans Tezi]. The Graduate Faculty of North Carolina State University
- Cannon Ubbelohde Type 1B Kinetamik viskozimetri kataloğu (10 Ekim 2022). <https://www.cannoninstrument.com/media/assets/product/documents/manual.viscosity.brochure.pdf>
- Casper, C. L., Stephens, J. S., Tassi, N. G., Chase, D. B. ve Rabolt, J. F. (2004). Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process. *Macromolecules*, 37(2), 573-578. <https://doi.org/10.1021/ma0351975>

- Choi, J. S., Lee, S. W., Jeong, L., Bae, S., Min, B. C., Youk, J. H. ve Park, W. H. (2004). Effect of organosoluble salts on the nanofibrous structure of electrospun poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *International Journal of Biological Macromolecules*, 34(4), 249-256. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2004.06.001>
- Carothers, W. H. (1929). Studies on polymerization and ring formation. I. An introduction to the general theory of condensation polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 51(8), 2548-2559.
- Carothers, W. H. ve Hill, J. W. (1932). Studies of polymerization and ring formation. XV. Artificial fibers from synthetic linear condensation superpolymers. *Journal of the American Chemical Society*, 54(4), 1579-1587.
- Carta, D., Cao, G. ve D'Angeli, C. (2003). Chemical recycling of poly (ethylene terephthalate) (PET) by hydrolysis and glycolysis. *Environmental Science and Pollution Research*, 10(6), 390-394.
- Chang, W., Wang, C. ve Chen, C. (2014). The combination of electrospinning and forcespinning: Effects on a viscoelastic jet and a single nanofiber. *Chemical Engineering Journal*, 244, 540-551. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.001>.
- Chang, W. M., Wang, C. C. ve Chen, C. Y. (2019). Fabrication of ultra-thin carbon nanofibers by centrifuged-electrospinning for application in high-rate supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 296, 268-275. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.08.048>
- Chen, H., Li, X., Li, N. ve Yang, B. (2017). Electrostatic-assisted centrifugal spinning for continuous collection of submicron fibers. *Textile Research Journal*, 87(19), 2349-2357. <https://doi.org/10.1177/0040517516671121>
- Chen, J., Hu, H., Song, T., Hong, S., Li, Y. V., Wang, C., ve Liu, Y. (2022). Competitive effects of centrifugal force and electric field force on centrifugal electrospinning. *Iranian Polymer Journal*, 31(9), 1147-1159. <https://doi.org/10.1007/s13726-022-01073-5>
- Chinchillas-Chinchillas, M. J., Gaxiola, A., Alvarado-Beltrán, C. G., Orozco-Carmona, V. M., Pellegrini-Cervantes, M. J., Rodríguez-Rodríguez, M. ve Castro-Beltrán, A. (2020). A new application of recycled-PET/PAN composite nanofibers

- to cement-based materials. *Journal of Cleaner Production*, 252, 119827. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119827>
- Chun I. (2005). *Finer Fibers Spun By Electrospinning Process From Polymer Solutions and Polymer Melts in Air and Vacuum: Characterization of Structure and Morphology on Electrospun Fibers and Developing a New Process Model*, [Doktora Tezi]. The Graduate Faculty of The University of Akron.
- Chung H. Y., Hall J. R. B., Gogins M. A., Crofoot D.G., Weik T. M., Chung H. Y., Hall J. R. B. ve Gogins M. A. (2004). U.S. Patent No:6,743,273B2.
- Cooper, A., Jana, S., Bhattarai, N. ve Zhang, M. (2010). Aligned chitosan-based nanofibers for enhanced myogenesis. *Journal of materials chemistry*, 20(40), 8904-8911. <https://doi.org/10.1039/C0JM01841D>
- Colby, R. H. ve Rubinstein, M. (1990). Two-parameter scaling for polymers in θ solvents. *Macromolecules*, 23(10), 2753-2757.
- Cooley J. F., (1902). U.S. Patent No:692,631A.
- Cooley J. F., (1903). U.S. Patent No:745,276.
- Cengiz-Çallıoğlu, F. (2014). Dextran nanofiber production by needleless electrospinning process. *e-Polymers*, 14(1), 5-13. doi.org/10.1515/epoly-2013-0021
- Çaydamlı, Y. (2012). *Elektrospinning Yöntemi İle Biyopolimer Esaslı Nanoyapıların Hazırlanması ve Karakterizasyonu* [Yüksek Lisans Tezi]. Dokuz Eylül Üniversitesi
- Dabirian, F., Hosseini Ravandi, S., Pischevar, A., ve Abuzade, R. (2011). A comparative study of jet formation and nanofiber alignment in electrospinning and electrocentrifugal spinning systems. *Journal of Electrostatics*, 69(6), 540-546. <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2011.07.006>
- Dabirian, F., Hosseini Ravandi, S. A., ve Pischevar, A. R. (2010). Investigation of parameters affecting PAN nanofiber production using electrical and centrifugal forces as a novel method. *Current Nanoscience*, 6(5), 545-552. <https://doi.org/10.2174/157341310797575078>
- Dabirian, F., Hosseini Ravandi, S. A. ve Pischevar, A. R. (2013). The effects of operating parameters on the fabrication of polyacrylonitrile nanofibers in electrocentrifugal spinning. *Fibers and Polymers*, 14(9), 1497-1504. <https://doi.org/10.1007/s12221-013-1497-1>

- De Vrieze, S., Van Camp, T., Nelvig, A., Hagström, B., Westbroek, P. ve De Clerck, K. (2009). The effect of temperature and humidity on electrospinning. *Journal of materials science*, 44(5), 1357-1362. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-3010-6>
- Dębowski, M., Iuliano, A., Plichta, A., Kowalczyk, S. ve Florjańczyk, Z. (2021). Chemical recycling of polyesters. *Polimery*, 64(11-12), 764-776. <https://doi.org/10.14314/polimery.2019.11.5>
- Deitzel, J., Kleinmeyer, J., Harris, D. ve Beck Tan, N. (2001). The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer*, 42(1), 261-272. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00250-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00250-0)
- Demir M. M. (2001). *Electrospinning and wet-spinning of elastic fibres*[Yüksek Lisans tez]. Sabancı Üniversitesi
- Demir, M., Yilgor, I., Yilgor, E. ve Erman, B. (2002). Electrospinning of polyurethane fibers. *Polymer*, 43(11), 3303-3309. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00136-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00136-2)
- Deng, W. W., Zong, Y. ve Xiao, Y. X. (2017). Hexafluoroisopropanol-based deep eutectic solvent/salt aqueous two-phase systems for extraction of anthraquinones from Rhei Radix et Rhizoma samples. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(5), 4267-4275. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00282>
- Ding, C., Fang, H., Duan, G., Zou, Y., Chen, S. ve Hou, H. (2019). Investigating the draw ratio and velocity of an electrically charged liquid jet during electrospinning. *RSC advances*, 9(24), 13608-13613. doi: 10.1039/C9RA02024A
- Dienes Appartebau GmbH, (Erişim Tarihi: 21 Ekim 2022); <https://www.dienes.net/nanofaser-spinnanlage/?lang=en>,
- Dhanalakshmi, M., Lele, A. K. ve Jog, J. P. (2015). Electrospinning of Nylon11: Effect of processing parameters on morphology and microstructure. *Materials Today Communications*, 3, 141-148. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2015.01.002>
- Dosunmu, O. O., Chase, G. G., Kataphinan, W. ve Reneker, D. H. (2006). Electrospinning of polymer nanofibres from multiple jets on a porous tubular surface. *Nanotechnology*, 17(4), 1123.
- Doshi, J. ve Reneker, D. H. (1995). Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *Journal of Electrostatics*, 35(2-3), 151-160. [https://doi.org/10.1016/0304-3886\(95\)00041-8](https://doi.org/10.1016/0304-3886(95)00041-8).

- Doan, H. N., Phong Vo, P., Hayashi, K., Kinashi, K., Sakai, W. ve Tsutsumi, N. (2020). Recycled PET as a PDMS-Functionalized electrospun fibrous membrane for oil-water separation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103921. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103921>
- Drexler K.E. (1981). Molecular engineering: An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 78:5275–5278.
- Dutt, K. ve Soni, R. K. (2013). A review on synthesis of value added products from polyethylene terephthalate (PET) waste. *Polymer Science Series B*, 55(7), 430-452. <https://doi.org/10.1134/S1560090413070075>
- Düzyer, Ş. (2017). Fabrication of electrospun poly (ethylene terephthalate) scaffolds: characterisation and their potential on cell proliferation in vitro. *Textile and Apparel*, 27(4), 334-341.
- Dzenis, Y. (2004). Spinning continuous fibers for nanotechnology. *Science*, 304(5679), 1917-1919. doi: 10.1126/science.1099074
- E-Spin Nanotech (10 Ekim 2022). <https://www.espinnanotech.com/electrospinning-super-es2.php>
- El Essawy, N. A., Ali, S. M., Farag, H. A., Konsowa, A. H., Elnouby, M. ve Hamad, H. A. (2017). Green synthesis of graphene from recycled PET bottle wastes for use in the adsorption of dyes in aqueous solution. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 145, 57-68. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.07.014>
- Elamri, A., Zdiri, K., Harzallah, O. ve Lallam, A. (2017). Progress in polyethylene terephthalate recycling. Polyethylene terephthalate: Uses, properties and degradation, *Nova Science Publishers*, 978, 1-22 <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02953197>
- ElectrospinTech, Volatge (21 Ekim 2022). <http://electrospintech.com/voltage.html#.Y1GWR-xBzvV>
- Electrospunra,(21 Ekim 2022). (http://www.electrospunra.com/sub/es210.html#page_1/
- Elmarco, NS 8S1600U 1600,(22 Ekim 2022). <https://www.elmarco.com>
- Elmarco s.r.o., (22 Ekim 2022) <https://www.elmarco.com>

- Engström, J., ve Hagström, B. (2009). Centrifugal spinning of nanofiber webs: A parameter study of a novel spinning process. *Nordic Textile Journal*.
- Eom, Y. ve Kim, B. C. (2014). Solubility parameter-based analysis of polyacrylonitrile solutions in N,N-dimethyl formamide and dimethyl sulfoxide. *Polymer*, 55(10), 2570-2577. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.03.047>
- Erickson, A. E., Edmondson, D., Chang, F., Wood, D., Gong, A., Levengood, S. L. ve Zhang, M. (2015). High-throughput and high-yield fabrication of uniaxially-aligned chitosan-based nanofibers by centrifugal electrospinning. *Carbohydrate Polymers*, 134, 467-474. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.07.097>
- Erich Huber (10 Ekim 2022). <https://www.ehuber.de/elektrospinning>
- Farah, S., Kunduru, K. R., Basu, A., ve Domb, A. J. (2015). Molecular Weight Determination of Polyethylene Terephthalate. *Poly(Ethylene Terephthalate) Based Blends, Composites and Nanocomposites*, 143-165. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-31306-3.00008-7>
- Filatov, Y., Budyka, A. ve Kirichenko, V. (2007). *Electrospinning of micro-and nanofibers*. New York: Begell House, Inc. Publishers.
- Fnm (10 Ekim 2022). <http://www.en.fnm.ir/Product>
- Fong, H., Chun, I., ve Reneker, D. (1999). Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer*, 40(16), 4585-4592. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00068-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00068-3)
- Formhals A. (1934). U.S. Patent No:1,975,504
- Formhals A. (1939a) U.S. Patent No:2,158,415
- Formhals A. (1939b) U.S. Patent No:2,160,962,
- Formhals A. (1939c) U.S. Patent No:215841
- Formhals A. (1939d) U.S. Patent No:2,160,962.
- Formhals A. (1940) U.S. Patent No:2,187,306.
- Formhals A. (1944) U.S. Patent No:2349950.
- Garay S. (1731). Letter Concerning the Electricity of Water, from Mr. Stephen Gray to Cromwell Mortimer. *Philos. Trans. R. Soc. London*, 37, 227–260. <https://doi.org/10.1098/rstl.1731.0040>
- Garg, K. ve Bowlin, G. L. (2011). Electrospinning jets and nanofibrous structures. *Biomicrofluidics*, 5(1), 013403.

- Gergely, A., Kántor, J., Bitay, E., ve Biró, D. (2019). Electrospinning of polymer fibres using recycled PET. *Acta Materialia, Transylvanica*, 2(1), 19-26. <https://doi.org/10.33924/amt-2019-01-04>
- Gergely, A. (2020). The Production of Polyethylene Terephthalate Nanofibers by Electrospinning with Minimum Amount of Trifluoroacetic Acid. *Biomedical Journal of Scientific & Technical Research*, 29(3), 22399-22401. <https://doi.org/10.26717/BJSTR.2020.29.004795>
- Gilbert, W. (1958). *De magnete*. Courier Corporation.
- Gladding Ernest K., 1939) U.S. Patent No: 2168027.
- Global Nanofiber Production Machines Market size 2022, (27 Ekim 2022). <https://www.digitaljournal.com/pr/global-nanofiber-production-machines-market-size-2022-detail-report-by-manufacturing-cost-structure-analysis-competitive-landscape-and-forecast-to-2025>
- Golin, A. (2014). *Humidity Effect on the Structure of Electrospun Core-shell PCL-PEG Fibers for Tissue Regeneration Applications* [Doktora Tezi]. The University of Western Ontario.
- Göktepe, F., Mülayım, B. B. (2015): Elektrik Alan Lif Çekimi (Elektrospinning) ile Nano Liflerden İplik Üretim Yöntemleri, *Tekstil ve Mühendis*, 22: 99, 51-67.
- GPC measurement of molecular weight distribution of PET (30 Mart 2022), https://www.ktr.co.jp/english/zairyou/z1_sose32.html
- Greenawalt, Frank E. (2018), U.S. Patent No: 9,988,742B2
- Grumezescu, A. M., Stoica, A. E., Dima-Bălcescu, M. Ş., Chircov, C., Gharbia, S., Baltă, C. ve Hermenean, A. (2019). Electrospun polyethylene terephthalate nanofibers loaded with silver nanoparticles: Novel approach in anti-infective therapy. *Journal of Clinical Medicine*, 8(7), 1039. <https://doi.org/10.3390/jcm8071039>
- Gu, J., Yagi, S., Meng, J., Dong, Y., Qian, C., Zhao, D., Kumar, A., Xu, T., Lucchetti, A., ve Xu, H. (2022). High-efficiency production of core-sheath nanofiber membrane via co-axial electro-centrifugal spinning for controlled drug release. *Journal of Membrane Science*, 654, 120571. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120571>.

- Gupta, P., Elkins, C., Long, T. E., ve Wilkes, G. L. (2005). Electrospinning of linear homopolymers of poly(methyl methacrylate): exploring relationships between fiber formation, viscosity, molecular weight and concentration in a good solvent. *Polymer*, 46(13), 4799-4810.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.04.021>
- Güneşoğlu, C., 2009, Nanoteknoloji ve Tekstil Sektöründeki Uygulamaları (Nano Tekstiller), *Mühendis ve Makine Dergisi*, 50:591, 25-34.
- Güngör M., Calisir, M. D., Akgul, Y., Selcuk, S., Ali, D., ve Kilic, A. (2021). Submicron aerosol filtration performance of centrifugally spun nanofibrous polyvinylpyrrolidone media. *Journal of Industrial Textiles*, 50(10), 1545-1558.
- Hussain, N., Mehdi, M., Yousif, M., Ali, A., Ullah, S., Hussain Siyal, S. ve Kim, I. S. (2021). Synthesis of highly conductive electrospun recycled polyethylene terephthalate nanofibers using the electroless deposition method. *Nanomaterials*, 11(2), 531. <https://doi.org/10.3390/nano11020531>
- Hagström B. (2006). S.E. Patent No:530,751C2.
- Han, T., Reneker, D. H. ve Yarin, A. L. (2007). Buckling of jets in electrospinning. *Polymer*, 48(20), 6064-6076. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.08.002>
- Hansen, C. M. (2007). *Hansen solubility parameters: a user's handbook*. CRC press.
- Haoyi, L., Weimin, Y., Hongbo, C., Jing, T. ve Pengcheng, X. (2016). Differential-Integral method in polymer processing: Taking melt electrospinning technique for example. In *AIP Conference Proceedings* 1713 (1), p. 080001). AIP Publishing LLC. <https://doi.org/10.1063/1.4942290>
- Hardick, O., Stevens, B. ve Bracewell, D. G. (2011). Nanofibre fabrication in a temperature and humidity controlled environment for improved fibre consistency. *Journal of materials science*, 46(11), 3890-3898. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5310-5>
- Hearle, J. (2009). *Fibre structure: its formation and relation to performance*. Handbook of Textile Fibre Structure, 3-21.
<https://doi.org/10.1533/9781845696504.1.3>.
- Heikkilä, P. (2008). *Nanostructured fibre composites, and materials for air filtration* [Doktora Tezi]. Tampere University of Technology.

- Helgeson, M. E., ve Wagner, N. J. (2007). A correlation for the diameter of electrospun polymer nanofibers. *AIChE journal*, 53(1), 51-55.
<https://doi.org/10.1002/aic.11056>
- Hiemenz, P. C. (1984). *Polymer Chemistry: The Basic Concepts* Marcel Dekker. Inc. New York and Basel, 211-215.
- Hille, B. (1992). Elementary properties of ions in solution. *Ionic channels of excitable membranes*, 2.
- Hodgyai, N., Farnos, R. L. ve Gergely, A. (2020). The design and implementation of a disk electrospinning device. *Papers on Technical Science*, 13, 72-76.
<https://doi.org/10.33894/mtk-2020.13.11>
- Hoffmann, A. ve Kuehne, A. J. (2021). High throughput centrifugal electrospinning of polyacrylonitrile nanofibers for carbon fiber nonwovens. *Polymers*, 13(8), 1313.
<https://doi.org/10.3390/polym13081313>
- Hohman, M. M., Shin, M., Rutledge, G. ve Brenner, M. P. (2001). Electrospinning and electrically forced jets. I. Stability theory. *Physics of fluids*, 13(8), 2201-2220.
<https://doi.org/10.1063/1.1383791>
- Holmarc, Nanofiber Electrospinning (10 Ekim 2022)
https://www.holmarc.com/nano_fiber_electrospinning_station.php (Erişim)
- Hou, T., Li, X., Lu, Y., ve Yang, B. (2017). Highly porous fibers prepared by centrifugal spinning. *Materials & Design*, 114, 303-311.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.11.019>
- Hsu, C. M., ve Shivkumar, S. (2004). Nano-sized beads and porous fiber constructs of poly (ϵ -caprolactone) produced by electrospinning. *Journal of Materials Science*, 39(9), 3003-3013. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000025826.36080.cf>
- Huang, Z., Zhang, Y., Kotaki, M., ve Ramakrishna, S. (2003). A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 63(15), 2223-2253.
[https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00178-7](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00178-7).
- Huang T. (2009). C.N. Patent No: 101,896,650B.
- Huang, L., Bui, N. N., Manickam, S. S., ve McCutcheon, J. R. (2011). Controlling electrospun nanofiber morphology and mechanical properties using

- humidity. *Journal of polymer science part B: Polymer physics*, 49(24), 1734-1744.
<https://doi.org/10.1002/polb.22371>
- Hunt, W.H., 2004, Nanomaterials: Nomenclature, Novelty, and Necessity, *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 56 (10): 13-18.
- IME Technologies (10 Ekim 2022).. <https://www.vivolta.com>
- Inovenso(10 Ekim 2022). (<https://www.inovenso.com/product/>)
- Jabarin, S. A. (1987). Crystallization kinetics of polyethylene terephthalate. II. Dynamic crystallization of PET. *Journal of applied polymer science*, 34(1), 97-102.
<https://doi.org/10.1002/app.1987.070340108>
- Jafari, S., Hosseini Salekdeh, S. S., Solouk, A. ve Yousefzadeh, M. (2020). Electrospun polyethylene terephthalate (PET) nanofibrous conduit for biomedical application. *Polymers for Advanced Technologies*, 31(2), 284-296.
<https://doi.org/10.1002/pat.4768>
- Jarusuwannapoom, T., Hongrojjanawiwat, W., Jitjaicham, S., Wannatong, L., Nithitanakul, M., Pattamaprom, C., Koombhongse, P., Rangkupan, R. ve Supaphol, P. (2005). Effect of solvents on electro-spinnability of polystyrene solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyrene fibers. *European Polymer Journal*, 41(3), 409-421.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.10.010>.
- Jayaraman K, Kotaki M, Zhang YZ, Mo XM, Ramakrishna S. Recent advances in polymer nanofibers. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2004;4:52–65.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2004.078>
- Jian, S., Zhu, J., Jiang, S., Chen, S., Fang, H., Song, Y. ve Hou, H. (2018). Nanofibers with diameter below one nanometer from electrospinning. *RSC advances*, 8(9), 4794-4802. doi:10.1039/C7RA13444D
- Jiang G., Jiang Y., Ni D.(2018). C.N. Patent No: 208,279,730U.
- Jirsak O., Sanetnik F., Lukas D., Kotek V., Martinova L., Chaloupek J., (2009). U.S. Patent No:7,585,437
- Jirsak O, Sanetnik F, Lukas D, Kotek V, Martinova L and Chaloupek J, 2005. WO Patent No: 2005-024101. Patent (Czech Republic),
- Kakoria, A., Chandel, S. S., ve Sinha-Ray, S. (2021). Novel supersonically solution blown nanofibers from waste PET bottle for PM0.1-2 filtration: From waste to

- pollution mitigation. *Polymer*, 234, 124260.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124260>
- Kameoka, J., Czaplewski, D., Liu, H., ve Craighead, H. G. (2004). Polymeric nanowire architecture. *Journal of Materials Chemistry*, 14(10), 1503-1505.
<https://doi.org/10.1039/B401804B>
- Kancheva, M., Toncheva, A., Manolova, N., ve Rashkov, I. (2014). Advanced centrifugal electrospinning setup. *Materials Letters*, 136, 150-152.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.08.045>
- Kataphinan W., 2004, *Electrospinnin gand Potential Applications* [Doktora Tezi]. The Graduate Faculty of The University of Akron, USA.
- Kato Tech(10 Ekim 2022), <https://english.keskato.co.jp>
- Katta, P., Alessandro, M., Ramsier, R. D. ve Chase, G. G. (2004). Continuous electrospinning of aligned polymer nanofibers onto a wire drum collector. *Nano letters*, 4(11), 2215-2218. <https://doi.org/10.1021/nl0486158>
- Katti, D. S., Robinson, K. W., Ko, F. K. ve Laurencin, C. T. (2004). Bioresorbable nanofiber-based systems for wound healing and drug delivery: Optimization of fabrication parameters. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 70(2), 286-296.
<https://doi.org/10.1002/jbm.b.30041>
- Khamfroush, M., Asgari, T., Hatami, T. ve Dabirian, F. (2014). The influences of collector diameter, spinneret rotational speed, voltage, and polymer concentration on the degree of nanofibers alignment generated by electrocentrifugal spinning method: Modeling and optimization by response surface methodology. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31(9), 1695-1706.
<https://doi.org/10.1007/s11814-014-0099-y>
- Khajavi, R. ve Abbasipour, M. (2012). Electrospinning as a versatile method for fabricating coreshell, hollow and porous nanofibers. *Scientia Iranica*, 19(6), 2029-2034. <https://doi.org/10.1016/j.scient.2012.10.037>
- Kijeńska-Gawrońska, E., Wiercińska, K. ve Bil, M. (2022). The Dependence of the Properties of Recycled PET Electrospun Mats on the Origin of the Material Used

- for Their Fabrication. *Polymers*, 14(14), 2881.
<https://doi.org/10.3390/polym14142881>
- Kim, N. J., Bang, J. H., Choi, S. W. ve Kim, E. R. (1996). Determination of the molecular weight distributions from rheological properties of viscoelastic polymers. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2(2), 97-105.
- Kim, K. W., Lee, K. H., Khil, M. S., Ho, Y. S. ve Kim, H. Y. (2004). The effect of molecular weight and the linear velocity of drum surface on the properties of electrospun poly (ethylene terephthalate) nonwovens. *Fibers and Polymers*, 5(2), 122-127. <https://doi.org/10.1007/BF02902925>
- Kim, H., Lee, E., Kim, H., Salih, V. ve Knowles, J. C. (2005). Effect of fluoridation of hydroxyapatite in hydroxyapatite-polycaprolactone composites on osteoblast activity. *Biomaterials*, 26(21), 4395-4404.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.11.008>
- Kim, G., Cho, Y. ve Kim, W. D. (2006). Stability analysis for multi-jets electrospinning process modified with a cylindrical electrode. *European Polymer Journal*, 42(9), 2031-2038. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.01.026>
- Kim C. K. ve Kim S. J. (2018) KR. Patent No:2018-0062210A.
- Ko, F. K. (2006). Nanofiber technology. In Y. Gogotsi (Ed.) *Nanotubes and nanofibers*, 233-244.
- Koombhongse, S., Liu, W., ve Reneker, D. H. (2001). Flat polymer ribbons and other shapes by electrospinning. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 39(21), 2598-2606. <https://doi.org/10.1002/polb.10015>
- Koski, A., Yim, K. ve Shivkumar, S. (2004). Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning. *Materials Letters*, 58(3-4), 493-497.
[https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00532-9](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00532-9)
- Kozanoğlu G. S.(2006). *Elektrospinning yöntemiyle nanolif üretim teknolojisi*. [Yüksek Lisans Tezi]. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Krishnappa, R. V. N., Desai, K. ve Sung, C. (2003). Morphological study of electrospun polycarbonates as a function of the solvent and processing voltage. *Journal of materials science*, 38(11), 2357-2365.
<https://doi.org/10.1023/A:1023984514389>

- Kumar, R. (2021). Tertiary and quaternary recycling of thermoplastics by additive manufacturing approach for thermal sustainability. *Materials Today: Proceedings*, 37, 2382-2386. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.183>
- Kurokawa, T., Sumida H., Ishikawa, K. ve Yokoyama, M. (2011). U.S. Patent No: 2011156319A1.
- Lam, H.L. (2004). Electrospinning of Single Wall Carbon Nanotube Reinforced Aligned Fibrils and Yarns, [Doktora Tezi]. The Faculty of Drexel University.
- Lang, S. B. (1999). The history of pyroelectricity: From ancient Greece to space missions. *Ferroelectrics*, 230(1), 99-108. <https://doi.org/10.1080/00150199908214903>
- Larmor, J. (1898). Note on the complete scheme of electrodynamic equations of a moving material medium, and on electrostriction. *Proceedings of the Royal Society of London*, 63(389-400), 365-372. <https://doi.org/10.1098/rspl.1898.0043>
- Larrondo, L. S. J. M. ve St. John Manley, R. (1981). Electrostatic fiber spinning from polymer melts. I. Experimental observations on fiber formation and properties. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 19(6), 909-920. <https://doi.org/10.1002/pol.1981.180190601>
- Lawrenson, S. B., Arav, R. ve North, M. (2017). The greening of peptide synthesis. *Green Chemistry*, 19(7), 1685-1691. doi: 10.1039/C7GC00247E
- Lebreton, L. ve Andradý, A. (2019). Future scenarios of global plastic waste generation and disposal. *Palgrave Communications*, 5(1), 1-11. <https://doi.org/10.1057/s41599-018-0212-7>.
- Lee, K., Kim, H., Bang, H., Jung, Y. ve Lee, S. (2003). The change of bead morphology formed on electrospun polystyrene fibers. *Polymer*, 44(14), 4029-4034. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00345-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00345-8)
- Li, D., Wang, Y. ve Xia, Y. (2003). Electrospinning of polymeric and ceramic nanofibers as uniaxially aligned arrays. *Nano letters*, 3(8), 1167-1171. <https://doi.org/10.1021/nl0344256>
- Li, D. ve Xia, Y. (2004). Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel. *Advanced materials*, 16(14), 1151-1170. <https://doi.org/10.1002/adma.200400719>

- Li, J., Guo, Q., Shi, J., Gao, X., Feng, Z., Fan, Z. ve Liu, L. (2012). Preparation of Ni nanoparticle-doped carbon fibers. *Carbon*, 50(5), 2045-2047. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.12.004>
- Li, H. Y., Bubakir, M. M., Xia, T., Zhong, X. F., Ding, Y. M. ve Yang, W. M. (2014). Mass production of ultra-fine fibre by melt electrospinning method using umbellate spinneret. *Materials Research Innovations*, 18(4), 4-921. <https://doi.org/10.1179/1432891714Z.0000000000877>
- Liao, C., Hou, S., Wang, C. ve Chen, C. (2010). Electrospinning fabrication of partially crystalline bisphenol A polycarbonate nanofibers: The effects of molecular motion and conformation in solutions. *Polymer*, 51(13), 2887-2896. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.04.046>
- Liao, C., Wang, C., Shih, K. ve Chen, C. (2011a). Electrospinning fabrication of partially crystalline bisphenol A polycarbonate nanofibers: Effects on conformation, crystallinity, and mechanical properties. *European Polymer Journal*, 47(5), 911-924. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.01.006>
- Liao, C., Wang, C. ve Chen, C. (2011b). Stretching-induced crystallinity and orientation of polylactic acid nanofibers with improved mechanical properties using an electrically charged rotating viscoelastic jet. *Polymer*, 52(19), 4303-4318. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.07.031>
- Liao, C., Wang, C., Chen, C. ve Lai, W. (2011c). Stretching-induced orientation of polyacrylonitrile nanofibers by an electrically rotating viscoelastic jet for improving the mechanical properties. *Polymer*, 52(10), 2263-2275. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.03.018>
- Lin, X., Yu, J., Li, H., Lam, J. Y., Shih, K., Sham, I. M. ve Leung, C. K. (2018). Recycling polyethylene terephthalate wastes as short fibers in Strain-Hardening Cementitious Composites (SHCC). *Journal of Hazardous Materials*, 357, 40-52. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.05.046>
- Lin T.(2020). Electrospinning and Piezoelectric Nanofibers. Vid. Proc. Adv. Mater., Volume 1, Article ID 200830.doi: 10.5185/vpoam.2020.0830
- Linari Engineering, Electrospinning Machines (10 Ekim 2022), <https://www.linarinanotech.com/collections/electrospinning-machines>

- Liu, Y., He, J. H., Yu, J. Y. ve Zeng, H. M. (2008). Controlling numbers and sizes of beads in electrospun nanofibers. *Polymer International*, 57(4), 632-636. <https://doi.org/10.1002/pi.2387>
- Liu, X. ve Ma, P. X. (2009). Phase separation, pore structure, and properties of nanofibrous gelatin scaffolds. *Biomaterials*, 30(25), 4094-4103. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.04.024>
- Liu, Y., Zhang, X., Xia, Y. ve Yang, H. (2010). Magnetic-field-assisted electrospinning of aligned straight and wavy polymeric nanofibers. *Advanced Materials*, 22(22), 2454-2457. <https://doi.org/10.1002/adma.200903870>.
- Liu, S. L., Long, Y. Z., Zhang, Z. H., Zhang, H. D., Sun, B., Zhang, J. C., ve Han, W. P. (2013). Assembly of oriented ultrafine polymer fibers by centrifugal electrospinning. *Journal of Nanomaterials*, 2013(2514103), 1-8. <https://doi.org/10.1155/2013/713275>
- Liu, Y., Wen, J., Chen, B., Zheng, M., Liu, D., Liu, Y., Tang, W., Liu, J., Nan, D. ve Wang, Z. L. (2020). Electro-blown spinning driven by cylindrical rotating triboelectric nanogenerator and its applications for fabricating nanofibers. *Applied Materials Today*, 19, 100631. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100631>.
- Liu, X., Liu, C., Wang, Z., Chen, H., Liu, Z., Yang, J., Lau, W. ve Zhou, D. (2022). Facile hydrothermal synthesis of V₂O₅ nanofibers as cathode material for aqueous zinc-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 896, 163071. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163071>.
- Liu, Q., Liu, Y., Feng, Q., Chen, C. ve Xu, Z. (2023). Preparation of antifouling and highly hydrophobic cellulose nanofibers/alginate aerogels by bidirectional freeze-drying for water-oil separation in the ocean environment. *Journal of Hazardous Materials*, 441, 129965. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129965>.
- Lu, B., Wang, Y., Liu, Y., Duan, H., Zhou, J., Zhang, Z. ve Xie, E. (2010). Superhigh-throughput needleless electrospinning using a rotary cone as spinneret. *Small*, 6(15), 1612-1616. <https://doi.org/10.1002/sml.201000454>
- Lukáš, D., Sarkar, A., Martinova, L., Vodsed'áková, K., Lubasová, D., Chaloupek, J. ve Komárek, M. (2009). Physical principles of electrospinning (electrospinning as a nano-scale technology of the twenty-first century). *Textile progress*, 41(2), 59-140. <https://doi.org/10.1080/00405160902904641>

- MacDiarmid, A., Jones, W., Norris, I., Gao, J., Johnson, A., Pinto, N., Hone, J., Han, B., Ko, F., Okuzaki, H. ve Liaguno, M. (2001). Electrostatically-generated nanofibers of electronic polymers. *Synthetic Metals*, 119(1-3), 27-30. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(00\)00597-X](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(00)00597-X)
- Mailley, D., Hebraud, A. ve Schlatter, G. (2021). A review on the impact of humidity during electrospinning: From the nanofiber structure engineering to the applications. *Macromolecular Materials and Engineering*, 306(7), 2100115. <https://doi.org/10.1002/mame.202100115>
- Magarvey, R. H. ve Outhouse, L. E. (1962). Note on the break-up of a charged liquid jet. *Journal of Fluid Mechanics*, 13(1), 151-157. <https://doi.org/10.1017/S0022112062000580>
- Magnier, L., Mugge, R. ve Schoormans, J. (2019). Turning ocean garbage into products – Consumers' evaluations of products made of recycled ocean plastic. *Journal of Cleaner Production*, 215, 84-98. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.246>
- Mahalingam, S., Raimi-Abraham, B. T., Craig, D. Q. ve Edirisinghe, M. (2015). Solubility–spinnability map and model for the preparation of fibres of polyethylene (terephthalate) using gyration and pressure. *Chemical Engineering Journal*, 280, 344-353. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.114>
- Majumdar, A., Shukla, S., Singh, A. A. ve Arora, S. (2020). Circular fashion: Properties of fabrics made from mechanically recycled poly-ethylene terephthalate (PET) bottles. *Resources, Conservation and Recycling*, 161, 104915. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104915>
- Makkam, S. ve Harnnarongchai, W. (2014). Rheological and Mechanical Properties of Recycled PET Modified by Reactive Extrusion. *Energy Procedia*, 56, 547-553. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.07.191>
- Mansour, S. H. ve Ikladios, N. E. (2016). Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) Waste Using 1,4-Butanediol and Triethylene Glycol. *Journal of Elastomers & Plastics*. <https://doi.org/10.1177/0095244303035002003>
- Maris, J., Bourdon, S., Brossard, J., Cauret, L., Fontaine, L. ve Montembault, V. (2018). Mechanical recycling: Compatibilization of mixed thermoplastic

- wastes. *Polymer Degradation and Stability*, 147, 245-266.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.11.001>
- Marsh, K. ve Bugusu, B. (2007). Food packaging—roles, materials, and environmental issues. *Journal of food science*, 72(3), 39-55. doi:10.1111/j.1750-3841.2007.0030.x
- Marshall L. R., Armantrout J. E., Huang T., Moore J. R. ve Pfeifferberger N. (2008). E.P. Patent No:1999304A1.
- Martin G. E., Cockshott I. D. (1977), U.S. Patent No:4043331
- Matthews, J. A., Wnek, G. E., Simpson, D. G. ve Bowlin, G. L. (2002). Electrospinning of collagen nanofibers. *Biomacromolecules*, 3(2), 232-238.
<https://doi.org/10.1021/bm015533u>
- Mazoochi, T., Hamadani, M., Ahmadi, M. ve Jabbari, V. (2012). Investigation on the morphological characteristics of nanofibrous membrane as electrospun in the different processing parameters. *International Journal of Industrial Chemistry*, 3(1), 1-8. <https://doi.org/10.1186/2228-5547-3-2>
- McKee, M. G., Wilkes, G. L., Colby, R. H. ve Long, T. E. (2004). Correlations of solution rheology with electrospun fiber formation of linear and branched polyesters. *Macromolecules*, 37(5), 1760-1767.
<https://doi.org/10.1021/ma035689h>
- Mecc Co, (10 Ekim 2022). <https://www.mecc-nano.com/equipment07/>
- Megelski, S., Stephens, J. S., Chase, D. B. ve Rabolt, J. F. (2002). Micro-and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers. *Macromolecules*, 35(22), 8456-8466. <https://doi.org/10.1021/ma020444a>
- Mi, S., Kong, B., Wu, Z., Sun, W., Xu, Y., ve Su, X. (2015). A novel electrospinning setup for the fabrication of thickness-controllable 3D scaffolds with an ordered nanofibrous structure. *Materials Letters*, 160, 343-346.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.07.042>
- Mit-uppatham, C., Nithitanakul, M. ve Supaphol, P. (2004). Ultrafine electrospun polyamide-6 fibers: effect of solution conditions on morphology and average fiber diameter. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 205(17), 2327-2338.
<https://doi.org/10.1002/macp.200400225>

- Moghe, A., Hufenus, R., Hudson, S. ve Gupta, B. (2009). Effect of the addition of a fugitive salt on electrospinnability of poly(ϵ -caprolactone). *Polymer*, 50(14), 3311-3318. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.04.063>
- Molnar, K., ve Nagy, Z. K. (2016). Corona-electrospinning: Needleless method for high-throughput continuous nanofiber production. *European Polymer Journal*, 74, 279-286. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.11.028>
- Molnár, K. (2019). Electrospinning setup analogous to a cone-plate rheometer. *Materials Today Communications*, 20, 100589. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100589>
- Montava-Jorda, S., Lascano, D., Quiles-Carrillo, L., Montanes, N., Boronat, T., Martinez-Sanz, A. V. ve Torres-Giner, S. (2020). Mechanical recycling of partially bio-based and recycled polyethylene terephthalate blends by reactive extrusion with poly (styrene-co-glycidyl methacrylate). *Polymers*, 12(1), 174. <https://doi.org/10.3390/polym12010174>.
- Morton W. J. (1902). Method of dispersing fluids, U.S. Patent No:705691.
- Martin G. E. ve Cockshott I. D. (1977), U.S. Patent No: 4043331.
- Mu, X., Zheng, Y. ve Xin, B. (2021). Effects of the electric field distribution on electrospun PET fibers properties. *Journal of Physics: Conference Series* 1790 (1), 012059. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1790/1/012059>
- Müller, F., Jokisch, S., Bargel, H. ve Scheibel, T. (2020a). Centrifugal electrospinning enables the production of meshes of ultrathin polymer fibers. *ACS Applied Polymer Materials*, 2(11), 4360-4367. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00853>
- Müller, F., Zainuddin, S. ve Scheibel, T. (2020b). Roll-to-roll production of spider silk nanofiber nonwoven meshes using centrifugal electrospinning for filtration applications. *Molecules*, 25(23), 5540. <https://doi.org/10.3390/molecules25235540>
- Nadetech (10 Ekim 2022). (<https://nadetech.com/products/electrospinning/nd-es-lab-electrospinning>)
- Nanofiber market- Global Industry Analysis and Forecast 2022-2027 (27Ekim 2022) <https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/global-nanofibers-market/30446/>
- Nanofiber Market- by product type, by application-2022-2030, (27 Ekim 2022). <https://www.researchandmarkets.com/reports/5641085/>

- Nanofibers Market Research Report by Product, End User, Region - 2027-2027, (27 Ekim 2022) <https://www.researchandmarkets.com/reports/4968758/nanofibers-market-research-report-by-product-end#src-pos-1>
- Nanofibers Market-Forecast (2022-2027), (27 Ekim 2022) <https://www.industryarc.com/Research/Nanofibers-Market-Research-502993>
- Nanofibers: Global Strategic Business Report, (27 Ekim 2022) [https://www.researchandmarkets.com/reports/3397973/nanofibers-global-strategic-business-report?utm_source=dynamic&utm_medium=BW&utm_code=rh8dnb&utm_campaign=1399115+-+Global+Nanofibers+Industry+\(2019+to+2027\)+-+Market+Trajectory+%26+Analytics&utm_exec=jamu273bwd](https://www.researchandmarkets.com/reports/3397973/nanofibers-global-strategic-business-report?utm_source=dynamic&utm_medium=BW&utm_code=rh8dnb&utm_campaign=1399115+-+Global+Nanofibers+Industry+(2019+to+2027)+-+Market+Trajectory+%26+Analytics&utm_exec=jamu273bwd)
- Global Nanofiber Market 2020-2024, (27 Ekim 2022) https://www.reportlinker.com/p03588328/Global-Nanofiber-Market.html?utm_source=PRN
- Nanoflux Ltd. (10 Ekim 2022). <https://www.nanoflux.com.sg/en/>
- NanoNC (10 Ekim 2022). <http://nanonc.co.kr/wordpress/>
- Nanoworx (10 Ekim 2022). <https://nanoworx.net/products-methods/>
- Nascimento, L. F., Araujo, M. S., Cordeiro, E. R., Oliveira, E. H. P. ve Oliveira, A. P. H. (2015). A literature investigation about electrospinning and nanofibers: historical trends, current status and future challenges. *Recent patents on nanotechnology*, 9(2), 76-85.
- Nasouri, K., Haji, A., Shoushtari, A. M. ve Kafrou, A. (2013). A Novel Study of Electrospun Nanofibers Morphology as a Function of Polymer Solution Properties [Doktora Tezi]. Sumy State University
- Nayak, R., Padhye, R., Kyrtziz, I. L., Truong, Y. B. ve Arnold, L. (2011). Recent advances in nanofibre fabrication techniques. *Textile Research Journal*. <https://doi.org/10.1177/0040517511424524>
- Naz, G., Asghar, H., Jalil, J., Arshad, M., Ahmed, R., Tahir, M. B. ve Haq, B. U. (2020). Highly ordered arrays of silver nanowires for transparent conducting PET film. *Beilstein Arch*, 2020(1), 108. <https://doi.org/10.3762/bxiv.2020.108.v1>
- Neira-Velázquez, M. G., Rodríguez-Hernández, M. T., Hernández-Hernández, E. ve Ruiz-Martínez, A. R. (2013). Polymer molecular weight measurement. In E.

- Saldívar-Guerra & E. V. Lima (Ed.), Handbook of polymer synthesis, characterization, and processing içinde (355-366). John Wiley & Sons, Inc..
<https://doi.org/10.1002/9781118480793.ch17>
- Nezarati, R. M., Eifert, M. B. ve Cosgriff-Hernandez, E. (2013). Effects of humidity and solution viscosity on electrospun fiber morphology. *Tissue Engineering Part C: Methods*, 19(10), 810-819. <https://doi.org/10.1089/ten.tec.2012.0671>
- Niu, H., Lin, T. ve Wang, X. (2009). Needleless electrospinning. I. A comparison of cylinder and disk nozzles. *Journal of applied polymer science*, 114(6), 3524-3530. <https://doi.org/10.1002/app.30891>
- Niu, H. ve Lin, T. (2012). Fiber generators in needleless electrospinning. *Journal of nanomaterials*, 2012, 1-13. <https://doi.org/10.1155/2012/725950>
- Nitti, P., Gallo, N., Natta, L., Scalera, F., Palazzo, B., Sannino, A., ve Gervaso, F. (2018). Influence of nanofiber orientation on morphological and mechanical properties of electrospun chitosan mats. *Journal of healthcare engineering*, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/3651480>
- Nollet, J. A. (1748). X. Part of a letter from Abbè Nollet, of the Royal Academy of Science at Paris, and FRS to Martin Folkes Esq; President of the same, concerning electricity. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 45(486), 187-194.
- Norton C. L., (1936). U.S. Patent No:2048651A.
- Norton J C. L. ve Dorothy N. (1940). U.S. Patent No: 2185417.
- Norzain, N. A. ve Lin, W. C. (2019). Electrostatic force and centrifugal force for fiber fabrication. *2019 International Conference on Electrical Engineering and Computer Science (ICECOS) 2019*, 112-116. doi: 10.1109/ICECOS47637.2019.8984455
- Park, C. H., Bae, H., Kwak, S. J., Jang, M. S., Lee, J. H. ve Lee, J. (2016). Interconnection of electrospun nanofibers via a post co-solvent treatment and its open pore size effect on pressure-retarded osmosis performance. *Macromolecular Research*, 24(4), 314-322. <https://doi.org/10.1007/s13233-016-4044-2>
- Părău, E. I., Decent, S. P., Simmons, M. J. H., Wong, D. C. Y. ve King, A. C. (2007). Nonlinear viscous liquid jets from a rotating orifice. *Journal of engineering mathematics*, 57(2), 159-179. <https://doi.org/10.1007/s10665-006-9118-2>

- Pelipenko, J., Kristl, J., Janković, B., Baumgartner, S., ve Kocbek, P. (2013). The impact of relative humidity during electrospinning on the morphology and mechanical properties of nanofibers. *International Journal of Pharmaceutics*, 456(1), 125-134. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2013.07.078>
- Pena, T. R. (2009). Preparation and Characterization of Electrospun Poly (D, L-lactide-co-glycolide) Scaffolds for Vascular Tissue Engineering and the Advancement of an In Vitro Blood Vessel Mimic [Yüksek Lisans Tezi]. California Polytechnic State University. <https://doi.org/10.15368/theses.2009.93>
- Peng, H., Liu, Y. ve Ramakrishna, S. (2017). Recent development of centrifugal electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(10). <https://doi.org/10.1002/app.44578>
- Persano, L., Camposeo, A., Tekmen, C. ve Pisignano, D. (2013). Industrial upscaling of electrospinning and applications of polymer nanofibers: a review. *Macromolecular materials and engineering*, 298(5), 504-520. <https://doi.org/10.1002/mame.201200290>
- Peterson, C. T. (2010). *Hybrid nanomanufacturing process for high-rate polymer nanofiber production*. [Yüksek Lisans Tezi]. University of Nebraska.
- Pulido, B. A., Habboub, O. S., Aristizabal, S. L., Szekely, G. ve Nunes, S. P. (2019). Recycled poly (ethylene terephthalate) for high temperature solvent resistant membranes. *ACS Applied Polymer Materials*, 1(9), 2379-2387. <https://doi.org/10.1021/acsapm.9b00493>
- Ragaert, K., Delva, L. ve Van Geem, K. (2017). Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management*, 69, 24-58. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.044>
- Rai, P. ve Rosen, S. L. (1997). An empirical relation between the Mark-Houwink-Sakurada constants. *Journal of polymer science. Part B. Polymer physics*, 35(12), 1985-1987.
- Rajabinezhad, H., Khajavi, R., Rashidi, A., Mansouri, N. ve Yazdanshenas, M. E. (2009). Recycling of used bottle grade poly ethyleneterephthalate to nanofibers by melt-electrospinning method. *International Journal of Environmental Research*. 2009; 3 (4): 663-670.

- Ramakrishna, S. (2005). *An introduction to electrospinning and nanofibers*. World scientific Singapore.
- Rangkupan, R., ve Reneker, D. H. (2003). Electrospinning Process of Molten Polypropylene in Vacuum. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 12(2), 81-87.
- Rayleigh, L. (1882). XX. On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 14(87), 184-186
- Reneker, D. H. ve Chun, I. (1996). Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology*, 7(3), 216. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/7/3/009>
- Reneker, D. H., Yarin, A. L., Fong, H., ve Koombhongse, S. (2000). Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning. *Journal of Applied physics*, 87(9), 4531-4547. <https://doi.org/10.1063/1.373532>
- Reneker, D. H. ve Yarin, A. L. (2008). Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer*, 49(10), 2387-2425. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.02.002>
- Rigail-Cedeño, A. F., Diaz-Barrios, A., Gallardo-Bastidas, J., Ullaguari-Loor, S. ve Morales-Fuentes, N. (2019). Recycled HDPE/PET Clay Nanocomposites. *Key Engineering Materials* 821, 67-73. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.821.67>
- Robb, B. ve Lennox, B. (2011). The electrospinning process, conditions and control. *Electrospinning for Tissue Regeneration*, 51-66. <https://doi.org/10.1533/9780857092915.1.51>
- Ronkay, F., Molnar, B., Gere, D. ve Czigany, T. (2021). Plastic waste from marine environment: Demonstration of possible routes for recycling by different manufacturing technologies. *Waste Management*, 119, 101-110. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.09.029>
- Rutledge, G. C. ve Fridrikh, S. V. (2007). Formation of fibers by electrospinning. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 59(14), 1384-1391. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2007.04.020>

- Sabit, B. (2019). *Elektro lif çekim (electrospinning) yöntemiyle üretilen nanolif iplik özelliklerinin iyileştirilmesi* [Yüksek Lisans Tezi]. Namık Kemal Üniversitesi
- Sadeghi, B., Marfavi, Y., AliAkbari, R., Kowsari, E., Borbor Ajdari, F. ve Ramakrishna, S. (2021). Recent studies on recycled PET fibers: Production and applications: A review. *Materials Circular Economy*, 3(1), 1-18. <https://doi.org/10.1007/s42824-020-00014-y>
- Sanches, N., Dias, M. ve Pacheco, E. (2005). Comparative techniques for molecular weight evaluation of poly (ethylene terephthalate) (PET). *Polymer Testing*, 24(6), 688-693. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2005.05.006>
- Sandou, T. ve Oya, A. (2005). Preparation of carbon nanotubes by centrifugal spinning of coreshell polymer particles. *Carbon* 43(9), 2015-2017. doi:10.1016/j.carbon.2005.02.006
- Santos, R. P., Rodrigues, B. V., Ramires, E. C., Ruvolo-Filho, A. C. ve Frollini, E. (2015). Bio-based materials from the electrospinning of lignocellulosic sisal fibers and recycled PET. *Industrial Crops and Products*, 72, 69-76. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.01.024>
- Santos, R. P., Rodrigues, B. V. M., Santos, D. M. D., Campana-Filho, S. P., Ruvolo-Filho, A. C. ve Frollini, E. (2017). Electrospun recycled PET-based mats: Tuning the properties by addition of cellulose and/or lignin. *Polymer Testing*, 60, 422-431. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.04.023>
- Santos, R. P., Ramos, L. A. ve Frollini, E. (2020). Bio-based electrospun mats composed of aligned and nonaligned fibers from cellulose nanocrystals, castor oil, and recycled PET. *International Journal of Biological Macromolecules*, 163, 878-887. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.064>
- Saville, D. (1997). Electrohydrodynamics: the Taylor-Melcher leaky dielectric model. *Annual review of fluid mechanics*, 29(1), 27-64. <https://doi.org/10.1146/annurev.fluid.29.1.27>
- Scopus, erişim tarihi 1.03.2023 <https://www.scopus.com/search/form.uri?display=basic#basic>
- Scremin, D. M., Miyazaki, D. Y., Lunelli, C. E., Silva, S. A. ve Zawadzki, S. F. (2019). PET recycling by alcoholysis using a new heterogeneous catalyst: study and its use

- in polyurethane adhesives preparation. *Macromolecular Symposia* 383(1), 1800027. <https://doi.org/10.1002/masy.201800027>
- Secasanu, V. P., Giardina C. K., ve Wang Y. (2009). A novel electrospinning target to improve the yield of uniaxially aligned fibers. *Biotechnology progress*, 25(4), 1169-1175. <https://doi.org/10.1002/btpr.163>
- Selatile, K., Ray, S. S., Ojijo, V. ve Sadiku, R. E. (2021). Morphological, Thermal, and Mechanical Properties of Electrospun Recycled Poly (ethylene terephthalate)/Graphene Oxide Composite Nanofiber Membranes. *ACS omega*, 6(32), 21005-21015. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02578>
- Shaikh, F. U. A. (2020). Tensile and flexural behaviour of recycled polyethylene terephthalate (PET) fibre reinforced geopolymer composites. *Construction and Building Materials*, 245, 118438. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118438>
- Shenoy, S. L., Bates, W. D., Frisch, H. L. ve Wnek, G. E. (2005). Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: good solvent, non-specific polymer–polymer interaction limit. *Polymer*, 46(10), 3372-3384. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.03.011>
- Shijiang L., Jie L., Yingchen Z., Mian J., Fengfeng X., Yongming S., Kuangbin W., Jianfeng S. ve Weihai Y. (2010). CN Patent No: 102061530A.
- Shin, Y., Hohman, M., Brenner, M. ve Rutledge, G. (2001). Experimental characterization of electrospinning: the electrically forced jet and instabilities. *Polymer*, 42(25), 09955-09967. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00540-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00540-7)
- Shin, Y. M., Hohman, M. M., Brenner, M. P. ve Rutledge, G. C. (2001). Electrospinning: A whipping fluid jet generates submicron polymer fibers. *Applied physics letters*, 78(8), 1149-1151. <https://doi.org/10.1063/1.1345798>
- Sinha, V., Patel, M. R. ve Patel, J. V. (2010). PET waste management by chemical recycling: a review. *Journal of Polymers and the Environment*, 18(1), 8-25. <https://doi.org/10.1007/s10924-008-0106-7>
- Šišková, A., Frajová, J. ve Nosko, M. (2020). Recycling of poly(ethylene terephthalate) by electrospinning to enhanced the filtration efficiency. *Materials Letters*, 278, 128426. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128426>

- SKE(10 Ekim 2022).<https://www.ske.it/products/ef500-needleless-system/>
- Soltani, I. ve Macosko, C. W. (2018). Influence of rheology and surface properties on morphology of nanofibers derived from islands-in-the-sea meltblown nonwovens. *Polymer*, 145, 21-30. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.04.051>.
- Son, W. K., Youk, J. H., Lee, T. S. ve Park, W. H. (2004). The effects of solution properties and polyelectrolyte on electrospinning of ultrafine poly(ethylene oxide) fibers. *Polymer*, 45(9), 2959-2966. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.03.006>
- Song, J., Zhao, Q., Meng, C., Meng, J., Chen, Z. ve Li, J. (2021). Hierarchical Porous Recycled PET Nanofibers for High-Efficiency Aerosols and Virus Capturing. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(41), 49380-49389. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c17157>
- Silva, G. A. (2004). Introduction to nanotechnology and its applications to medicine. *Surgical Neurology*, 61(3), 216-220. <https://doi.org/10.1016/j.surneu.2003.09.036>
- Spivak, A. F. ve Dzenis, Y. A. (1998). Asymptotic decay of radius of a weakly conductive viscous jet in an external electric field. *Applied Physics Letters*, 73(21), 3067-3069. <https://doi.org/10.1063/1.122674>
- Spivak, A. F., Dzenis, Y. A. ve Reneker, D. H. (2000). Model of steady state jet in the electrospinning process. *Mechanics research communications*, 27(1), 37-42. doi:10.1016/S0093-6413(00)00060-4
- Spraybase(10 Ekim 2022). <https://www.spraybase.com/kits>
- Spur Nanotechnologies (10 Ekim 2022). <https://www.spur.cz/en/research-and-development/>
- Stanger, J., Tucker, N., ve Staiger, M. (2005), *Electrospinning*, Volume 16, Number 10, report 190 Rapra Technology.: ISSN: 0889-3144.
- Stanger, J., Tucker, N., Kirwan, K. ve Staiger, M. P. (2009). Effect of charge density on the Taylor cone in electrospinning. *International Journal of Modern Physics B*, 23(06n07), 1956-1961. <https://doi.org/10.1142/S0217979209061895>
- Strain, I. N., Wu, Q., Pourrahimi, A. M., Hedenqvist, M. S., Olsson, R. T. ve Andersson, R. L. (2015). Electrospinning of recycled PET to generate tough mesomorphic fibre membranes for smoke filtration. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(4), 1632-1640. doi: 10.1039/C4TA06191H

- Sundaray, B., Subramanian, V., Natarajan, T. S., Xiang, R. Z., Chang, C. C. ve Fann, W. S. (2004). Electrospinning of continuous aligned polymer fibers. *Applied physics letters*, 84(7), 1222-1224. <https://doi.org/10.1063/1.1647685>
- Ubbelohde Capillary Kinematic Type 1B viscosimeter, Cannon catalogue(10 Ekim 2022),<https://www.cannoninstrument.com/media/assets/product/documents/manual.viscosity.brochure.pdf>
- Tan, S., Inai, R., Kotaki, M. ve Ramakrishna, S. (2005). Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process. *Polymer*, 46(16), 6128-6134. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.05.068>
- Tao, J., ve Shivkumar, S. (2007). Molecular weight dependent structural regimes during the electrospinning of PVA. *Materials Letters*, 61(11-12), 2325-2328. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.09.004>
- Taylor, G. I. (1969). Electrically driven jets. Proceedings of the Royal Society of London. *Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 313(1515), 453-475. <https://doi.org/10.1098/rspa.1969.0205>
- Teo, W. E., Kotaki, M., Mo, X. M. ve Ramakrishna, S. (2005). Porous tubular structures with controlled fibre orientation using a modified electrospinning method. *Nanotechnology*, 16(6), 918. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/6/049>
- Teo, W. E. ve Ramakrishna, S. (2006). A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. *Nanotechnology*, 17(14), R89. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/14/R01>
- Teo, W., Gopal, R., Ramaseshan, R., Fujihara, K. ve Ramakrishna, S. (2007). A dynamic liquid support system for continuous electrospun yarn fabrication. *Polymer*, 48(12), 3400-3405. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.04.044>
- Theron, A., Zussman, E. ve Yarin, A. L. (2001). Electrostatic field-assisted alignment of electrospun nanofibres. *Nanotechnology*, 12(3), 384. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/12/3/329>
- Theron, S., Yarin, A., Zussman, E. ve Kroll, E. (2005). Multiple jets in electrospinning: experiment and modeling. *Polymer*, 46(9), 2889-2899. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.01.054>

- Thoppey, N. M., Bochinski, J. R., Clarke, L. I. ve Gorga, R. E. (2011). Edge electrospinning for high throughput production of quality nanofibers. *Nanotechnology*, 22(34), 345301. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/34/345301>
- Thoppey Muthuraman, N. (2012). Edge Electrospinning for High Throughput Production of Nanofibers[Doktora Tezi]. NCSU.
- Tekstil&teknik dergisi, İnovento ihracatı(15 ekim 2022) Sayı:Ocak 2020 sayfa:85-87, <https://www.yumpu.com/en/document/read/63021107/tekstil-teknik-january-2020>
- Tong, H. W. ve Wang, M. (2011). Electrospinning of poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) fibrous scaffolds for tissue engineering applications: effects of electrospinning parameters and solution properties. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 50(8), 1535-1558. <https://doi.org/10.1080/00222348.2010.541008>
- Tongli (10 Ekim 2022). <https://www.electro-spinning.com>
- Tripatanasuwan, S., Zhong, Z. ve Reneker, D. H. (2007). Effect of evaporation and solidification of the charged jet in electrospinning of poly(ethylene oxide) aqueous solution. *Polymer*, 48(19), 5742-5746. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.07.045>
- Tripatanasuwan, S., ve Reneker, D. H. (2009). Corona discharge from electrospinning jet of poly(ethylene oxide) solution. *Polymer*, 50(8), 1835-1837. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.02.021>
- Ulusal Tez Merkezi (YÖKTEZ), erişim tarihi 1.03.2023. <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tarama.jsp>
- Valipouri, A., Ravandi, S. A. ve Pishavar, A. R. (2013). A novel method for manufacturing nanofibers. *Fibers and Polymers*, 14(6), 941-949. <https://doi.org/10.1007/s12221-013-0941-6>
- Valipouri, A., Hosseini, S. A. ve Pishavar, A. (2014). Ultrafine Solid State Polymerized PA66 Nanofibers Fabrication via Air-Sealed Centrifuge Electrospinning (ASCES). *Advanced Materials Research* 856, 290-293). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.856.290>
- Vazquez, K., Vanegas, P., Cruzat, C., Novoa, N., Arrué, R. ve Vanegas, E. (2021). Antibacterial and Antifungal Properties of Electrospun Recycled PET Polymeric

- Fibers Functionalized with Zinc Oxide Nanoparticles. *Polymers*, 13(21), 3763. <https://doi.org/10.3390/polym13213763>
- Van de Witte, P., Dijkstra, P., van den Berg, J. ve Feijen, J. (1996). Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation. *Journal of Membrane Science*, 117(1-2), 1-31. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(96\)00088-9](https://doi.org/10.1016/0376-7388(96)00088-9)
- Veleirinho, B., Rei, M. F. ve Lopes-DA-Silva, J. A. (2008). Solvent and concentration effects on the properties of electrospun poly (ethylene terephthalate) nanofiber mats. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 46(5), 460-471. <https://doi.org/10.1002/polb.21380>.
- Verma, S. K., Yaghoobi, H., Slaine, P., Baldwin, S. J., Rainey, J. K., Kreplak, L. ve Frampton, J. P. (2022). Multi-pin contact drawing enables production of anisotropic collagen fiber substrates for alignment of fibroblasts and monocytes. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 215, 112525. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2022.112525>
- Wang, X. ve Lin, T. (2013). *Needleless electrospinning of nanofibers: Technology and applications*. CRC Press.
- Wang, X., Niu, H., Lin, T. ve Wang, X. (2009). Needleless electrospinning of nanofibers with a conical wire coil. *Polymer Engineering & Science*, 49(8), 1582-1586. <https://doi.org/10.1002/pen.21377>
- Wang, L., Ahmad, Z., Huang, J., Li, J. ve Chang, M. (2017). Multi-compartment centrifugal electrospinning based composite fibers. *Chemical Engineering Journal*, 330, 541-549. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.179>
- Wang H., Xu W., Zeng J., He C., Zhan D., He X.,(2020). CN Patent:110656383A
- Wannatong, L., Sirivat, A. ve Supaphol, P. (2004). Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: preliminary study on polystyrene. *Polymer International*, 53(11), 1851-1859. <https://doi.org/10.1002/pi.1599>
- Web of science(webofscience.com) erişim tarihi: 1.03.2023. <https://www.webofscience.com/wos/woscc/summary/f45a33fd-ad40-4f83-a691-37aada8c0100-750eaa97/relevance/1>

- Weitz, R. T., Harnau, L., Rauschenbach, S., Burghard, M. ve Kern, K. (2008). Polymer nanofibers via nozzle-free centrifugal spinning. *Nano letters*, 8(4), 1187-1191. <https://doi.org/10.1021/nl080124q>
- Wei, L., Yu, H., Jia, L., ve Qin, X. (2016). High-throughput nanofiber produced by needleless electrospinning using a metal dish as the spinneret. *Textile Research Journal*. <https://doi.org/10.1177/0040517516677232>
- Welle, F. (2011). Twenty years of PET bottle to bottle recycling—An overview. *Resources, Conservation and Recycling*, 55(11), 865-875. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.04.009>
- Westerhoff, P., Prapaipong, P., Shock, E. ve Hillaireau, A. (2008). Antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water. *Water Research*, 42(3), 551-556. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.048>
- Wu, X., Wang, L., Yu, H. ve Huang, Y. (2005). Effect of solvent on morphology of electrospinning ethyl cellulose fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 97(3), 1292-1297. <https://doi.org/10.1002/app.21818>
- Wu, W., Sota, H., Hirogaki, T. ve Aoyama, E. (2021). Investigation of air filter properties of nanofiber nonwoven fabric manufactured by a modified melt-blowing method along with flash spinning method. *Precision Engineering*, 68, 187-196. <https://doi.org/10.1016/j.precisioneng.2020.12.010>.
- Wu, C. M., Chiou, H. G., Lin, S. L. ve Lin, J. M. (2012). Effects of electrostatic polarity and the types of electrical charging on electrospinning behavior. *Journal of Applied Polymer Science*, 126(S2), E89-E97. <https://doi.org/10.1002/app.36680>
- Xie, Y., Qin, X., Zhang, J., Sun, M., Wang, F., Huang, M., Jia, S., Qi, W., Wang, Y. ve Zhong, C. (2022). Self-assembly of peptide nanofibers with chirality-encoded antimicrobial activity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 622, 135-146. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.04.058>.
- Xu, H., Chen, H., Li, X., Liu, C., ve Yang, B. (2014). A comparative study of jet formation in nozzle-and nozzle-less centrifugal spinning systems. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 52(23), 1547-1559. <https://doi.org/10.1002/polb.23596>

- Xu, G., An, X., Das, R., Xu, K., Xing, Y., ve Hu, Y. (2020). Application of electrospun nanofibrous amphiphobic membrane using low-cost poly (ethylene terephthalate) for robust membrane distillation. *Journal of Water Process Engineering*, 36, 101351. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101351>
- Xue, J., Wu, T., Dai, Y. ve Xia, Y. (2019). Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications. *Chemical reviews*, 119(8), 5298-5415. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00593>
- Yan, H., Liu, L. ve Zhang, Z. (2009). Alignment of electrospun nanofibers using dielectric materials. *Applied Physics Letters*, 95(14), 143114. <https://doi.org/10.1063/1.3242378>
- Yan G., 2017, *Advanced Slot Needleless Electrospinning and Air Filtration Properties of Slot Electrospun Nanofibres* [Yüksek lisans Tezi]. Chengdu University of Technology
- Yan G., Niu H. Lin T. (2019). Chapter 7: Needle-less electrospinning, Ding, B., Wang, X. ve Yu, J, (Ed.) *Electrospinning: nanofabrication and applications* içinde(219-247) Elsevier.
- Yang, Q., Li, Z., Hong, Y., Zhao, Y., Qiu, S., Wang, C. E. ve Wei, Y. (2004). Influence of solvents on the formation of ultrathin uniform poly (vinyl pyrrolidone) nanofibers with electrospinning. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 42(20), 3721-3726. <https://doi.org/10.1002/polb.20222>
- Yang, D., Lu, B., Zhao, Y. ve Jiang, X. (2007). Fabrication of aligned fibrous arrays by magnetic electrospinning. *Advanced materials*, 19(21), 3702-3706. <https://doi.org/10.1002/adma.200700171>
- Yang, Y., Jia, Z., Li, Q., Hou, L., Liu, J., Wang, L. ve Zahn, M. (2010). A shield ring enhanced equilateral hexagon distributed multi-needle electrospinning spinneret. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 17(5), 1592-1601. doi: 10.1109/TDEI.2010.5595562
- Yang, H., Hong, W. ve Dong, L. (2012). A controlled biochemical release device with embedded nanofluidic channels. *Applied Physics Letters*, 100(15), 153510. <https://doi.org/10.1063/1.4704143>

- Yamashita, Y., Ko, F., Tanaka, A. ve Miyake, H. (2007). Characteristics of elastomeric nanofiber membranes produced by electrospinning. *Journal of Textile Engineering*, 53(4), 137-142. <https://doi.org/10.4188/jte.53.137>
- Yarin, A. L., Koombhongse, S. ve Reneker, D. H. (2001). Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers. *Journal of applied physics*, 90(9), 4836-4846. <https://doi.org/10.1063/1.1408260>
- Yarin, A. ve Zussman, E. (2004). Upward needleless electrospinning of multiple nanofibers. *Polymer*, 45(9), 2977-2980. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.02.066>
- Yarin, A. L., Pourdeyhimi, B. ve Ramakrishna, S. (2014). *Fundamentals and applications of micro-and nanofibers*. Cambridge University Press.
- Yarin, A. L. (2011). Coaxial electrospinning and emulsion electrospinning of core-shell fibers. *Polymers for Advanced Technologies*, 22(3), 310-317. <https://doi.org/10.1002/pat.1781>
- Yflow(10 Ekim 2022),(<http://www.yflow.com/electrospinning-machine/professional-electrospinning-machine/>)
- Yin, X., Li, H., Yuan, R., Jiao, Y. ve Lu, J. (2021). Templated synthesis of spinel cobaltite MCo_2O_4 (M=Ni, Co and Mn) hierarchical nanofibers for high performance supercapacitors. *Journal of Materiomics*, 7(4), 858-868. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2020.12.007>
- Yu, J. H., Fridrikh, S. V. ve Rutledge, G. C. (2006). The role of elasticity in the formation of electrospun fibers. *Polymer*, 47(13), 4789-4797. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.04.050>
- Yuya, N., Kai, W., Kim, B. S. ve Kim, I. S. (2010). Morphology controlled electrospun poly(vinyl pyrrolidone) fibers: effects of organic solvent and relative humidity. *Journal of Materials Science and Engineering with Advanced Technology* 2, 97.
- Zander, N. E., Sweetser, D., Cole, D. P. ve Gillan, M. (2015). Formation of nanofibers from pure and mixed waste streams using electrospinning. *Industrial & engineering chemistry research*, 54(37), 9057-9063. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02279>
- Zander, N. E., Gillan, M. ve Sweetser, D. (2016). Recycled PET nanofibers for water filtration applications. *Materials*, 9(4), 247. <https://doi.org/10.3390/ma9040247>

- Zander, N. E., Gillan, M. ve Lambeth, R. H. (2018). Recycled polyethylene terephthalate as a new FFF feedstock material. *Additive Manufacturing*, 21, 174-182. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.03.007>
- Zhao, S., Wu, X., Wang, L. ve Huang, Y. (2004). Electrospinning of ethyl–cyanoethyl cellulose/tetrahydrofuran solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, 91(1), 242-246. <https://doi.org/10.1002/app.13196>
- Zhao, J., Han, W., Tang, M., Tu, M., Zeng, R., Liang, Z. ve Zhou, C. (2013). Structure, morphology and cell affinity of poly (l-lactide) films surface-functionalised with chitosan nanofibers via a solid–liquid phase separation technique. *Materials Science and Engineering: C*, 33(3), 1546-1553. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.12.060>.
- Zhang, J., Wen, B., Wang, F., Ding, Y., Zhang, S. ve Yang, M. (2011). In situ synthesis of ZnO nanocrystal/PET hybrid nanofibers via electrospinning. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 49(19), 1360-1368. <https://doi.org/10.1002/polb.22306>
- Zhang S. (2009), *Mechanical and Physical Properties of Electrospun Nanofibers*, [Yüksek Lisans Tezi]. The Graduate Faculty of North Carolina State University.
- Zhang, X. ve Lu, Y. (2014). Centrifugal spinning: an alternative approach to fabricate nanofibers at high speed and low cost. *Polymer Reviews*, 54(4), 677-701. <https://doi.org/10.1080/15583724.2014.935858>
- Zhang, M. C. A. ve Edmondson D. (2017). U.S. Patent No. 9,644,295.
- Zuo, W., Zhu, M., Yang, W., Yu, H., Chen, Y. ve Zhang, Y. (2005). Experimental study on relationship between jet instability and formation of beaded fibers during electrospinning. *Polymer Engineering & Science*, 45(5), 704-709. <https://doi.org/10.1002/pen.20304>
- Zheng, J. Y., Zhuang, M. F., Yu, Z. J., Zheng, G. F., Zhao, Y., Wang, H. ve Sun, D. H. (2014). The effect of surfactants on the diameter and morphology of electrospun ultrafine nanofiber. *Journal of Nanomaterials*. <https://doi.org/10.1155/2014/689298>
- Zheng, J. ve Suh, S. (2019). Strategies to reduce the global carbon footprint of plastics. *Nature Climate Change*, 9(5), 374-378. <https://doi.org/10.1038/s41558-019-0459-z>

- Zhou, F. L., Gong, R. H. ve Porat, I. (2009). Mass production of nanofibre assemblies by electrostatic spinning. *Polymer International*, 58(4), 331-342. <https://doi.org/10.1002/pi.2521>
- Zong, X., Kim, K., Fang, D., Ran, S., Hsiao, B. S. ve Chu, B. (2002). Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *Polymer*, 43(16), 4403-4412. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00275-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00275-6)
- Zuo, W., Zhu, M., Yang, W., Yu, H., Chen, Y. ve Zhang, Y. (2005). Experimental study on relationship between jet instability and formation of beaded fibers during electrospinning. *Polymer Engineering & Science*, 45(5), 704-709. <https://doi.org/10.1002/pen.20304>