



**MARMARA ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**ÇAPRAZ BAĞLI TİYOFEN ESASLI  
NANOFİBERLERİN HAZIRLANMASI VE  
KARAKTERİZASYONU**

---

ELİF MERVE EMİNOĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Programı

**DANIŞMAN**

Doç. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN

**İSTANBUL, 2013**

---





**MARMARA ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**ÇAPRAZ BAĞLI TİYOFEN ESASLI  
NANOFİBERLERİN HAZIRLANMASI VE  
KARAKTERİZASYONU**

---

**ELİF MERVE EMİNOĞLU**  
**(520811019)**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
Kimya Anabilim Dalı  
Organik Kimya Programı

**DANIŞMAN**  
Doç. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN

**İSTANBUL, 2013**

---



## ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans tez çalışması, Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu çalışma FEN-C-YLP-040712-0284 numaralı proje kapsamında Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BAPKO) tarafından desteklenmiştir.

Yüksek Lisans eğitimim boyunca, çok değerli bir bilim insanı olmasının yanında, mütevazı ve cesaret veren yaklaşımıyla da desteğini hiç eksik hissetmediğim tez danışmanım Doç. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN' a,

Laboratuvar çalışmalarında bana yardımcı olan Araş.Gör. Emrah ÇAKMAKÇI'ya Burcu OKTAY'a, Ferhat ŞEN ve diğer arkadaşlarıma,

Her zaman yanımda olan dostlarım Elif DENİZGÖR ve Sertaç TOKGÖZ'e,

Benim için her türlü fedakarlıkta bulunan ve yalnız olmadığımı hissettiren sevgili anneme, babama ve ablama,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

**Haziran 2013**

**Elif Merve EMİNOĞLU**



# İÇİNDEKİLER

	SAYFA
ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	iii
ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
SEMBOLLER	xi
KISALTMALAR	xiii
ŞEKİL LİSTESİ	xv
TABLO LİSTESİ	xix
<b>1. GİRİŞ</b>	<b>1</b>
1.1. Giriş	1
1.2. Tezin Amacı	1
1.3. İletken Polimerlerin Tarihsel Gelişimi	1
1.4. Ekstrinsik ve İntrensik İletken Polimerler	4
1.5. Band Kuramı ve Konjuge polimerlerde Doping Geçişler	5
1.6. Politiyofenler	10
1.7. Nanoteknoloji ve Kullanım Alanları	12
1.8. Nanofiber Nedir?	13
1.9. Elektrospinning Yönteminin Tarihsel Gelişimi	14
1.10. Elektrospinning Tekniği ile Nanofiber Eldesi	17
1.11. Elektrospinningi Etkileyen Parametreler	22
1.11.1. Polimer çözeltisinden kaynaklanan parametreler	23
1.11.1.1. Çözelti iletkenliği	23
1.11.1.2. Yüzey gerilimi	24
1.11.1.3. Çözelti viskozitesi ve molekül ağırlığı	25
1.11.1.4. Çözücünün dielektrik etkisi	26
1.11.2. Polimer prosesinden kaynaklanan parametreler	26
1.11.2.1. Uygulanan voltaj	26
1.11.2.2. Çözelti besleme hızı	27
1.11.2.3. Toplayıcı ile düze arasındaki mesafe	28
1.11.3. Çevresel parametreler	29

1.12.	İletken Polimer Nanofiberleri ve Sensör Uygulamaları	30
<b>2.</b>	<b>MATERYAL VE YÖNTEM</b>	<b>33</b>
2.1.	Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler	33
2.2.	Kullanılan Cihaz Ve Aletler	37
2.3.	Deneysel Yöntemler	39
2.3.1.	Politiyofen sentezi	39
2.3.2.	3-(etil akrilat)tiyofen (AC-TP) sentezi	40
2.3.3.	3-(etil maleat) tiyofen (MA-TP) sentezi	40
2.3.4.	Poli- [(3-etil akrilat) tiyofen] P(AC-TP) sentezi	41
2.3.5.	Poli [( 3- etil maleat) tiyofen] P(MA-TP) sentezi	41
2.3.6.	Elektrospinning çözeltilerinin hazırlanması ve çapraz bağlanofiber eldesi	42
2.3.6.1.	Polivinil alkol çözeltisinin hazırlanması ve elektrospinnig yöntemi ile nanofiber eldesi	42
2.3.6.2.	P (AC-TP)/PVA ve P (MA-TP)/PVA çözeltilerinin hazırlanması ve elektrospinning yöntemi ve UV ışınları ile sertleştirilmiş çapraz bağlı nanofiber eldesi	43
<b>3.</b>	<b>BULGULAR VE TARTIŞMA</b>	<b>47</b>
3.1.	Sentezlenen Monomerlerin <sup>1</sup> H-NMR ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumları	47
3.1.1.	3-(etil akrilat) tiyofen (AC-TP) in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	47
3.1.2.	3-(etil akrilat) tiyofen (AC-TP) nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	47
3.1.3.	3- (etil maleat) tiyofen (MA-TP) nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	48
3.2.	Sentezlenen Monomer ve Polimerlerin FT-IR Spektrumları	49
3.2.1.	Politiyofenin FT-IR spektroskopisi	49
3.2.2.	3- Tiyofen etanol, 3-(etil akrilat) tiyofen (AC-TP) ve Poli [3-(etil akrilat) tiyofen] P(AC-TP) ın FT-IR spektrumları	49
3.2.3.	3- Tiyofen etanol 3- (etilmaleat) tiyofen (MA-TP) ve (c) Poli( 3- etilmaleat tiyofen) P(MA-TP) nin FT-IR spektrumları	50
3.3.	Nanofiberlerin Karakterizasyonu	51
3.3.1.	F1 nanofiberinin morfolojik analizi	51
3.3.2.	F2 nanofiberinin morfolojik analizi	52
3.3.3.	F3 nanofiberinin morfolojik analizi	54
3.3.4.	F4 nanofiberinin morfolojik analizi	55

3.3.5. F5 nanofiberinin morfolojik analizi	57
3.3.6. Nanofiberlerin termal kararlılıklarının karşılaştırılması	60
<b>4. SONUÇLAR/CONCLUSIONS</b>	<b>63</b>
<b>KAYNAKLAR</b>	<b>65</b>
<b>EKLER</b>	<b>73</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	



## ÖZET

### ÇAPRAZ BAĞLI TİYOFEN ESASLI NANOFİBERLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Elektrospinning nanofiber üretiminde çok yaygın kullanılan bir tekniktir. Bu teknikte nanofiberler yüksek elektrik alan kullanılarak sıvı polimer çözeltileri ya da eriyiklerinden hazırlanır. Nanofiber yapısı, geniş yüzey/hacim oranı ve uzunluk/çap oranına sahiptir. Sonuç olarak, malzeme süper mekanik özelliklere sahip olur. Nanofiberler; biyosensörler, elektronik ve biyomedikal aletler ile yapay organlar, doku mühendisliği, implant malzemeler, ilaç salınımı, yara örtüsü, medikal tekstil materyallerini içeren tıp uygulamaları gibi sayısız kullanım alanlarına sahiptir.

Son yıllarda, konjuge polimerlerin neredeyse metaller seviyesinde elektrik iletkenliğine sahip olabilmesi daha fazla önem kazanmıştır. Bu sebeple konjuge polimerlerin nanoboyutlarda kullanımı yeni nesil elektronik ve optik cihazlarda kullanımına öncülük edebilir. Politiyofenler (PT) mükemmel termal kararlılığı, kolaylıkla fonksiyonallite kazanabilmesi ve iyi iletkenlik özellikleri sayesinde konjuge polimerler sınıfında en önemli yere sahip polimerlerden biridir.

Bu çalışmada, UV ve elektrospinning tekniğinin eş zamanlı kullanılmasıyla çapraz bağlı tiyofen esaslı nanofiberler hazırlanmıştır. Bu amaçla değişik monomerler ve polimerler sentezlenmiştir. Sentezlenen monomer ve polimerlerin kimyasal yapıları fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR) ve nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR) teknikleriyle incelenmiştir.

İlk olarak, elektrospinning tekniğiyle, polivinil alkol (PVA) sulu çözeltisinden nanofiber membranlar hazırlanmıştır. Sentezlenen polimerler için uygun çözücü belirlendikten sonra, değişik miktarlarda polimer içeren çözeltileri hazırlanmış, ve PVA çözeltileriyle karıştırılmıştır. UV ve elektrospinning tekniğinin eş zamanlı kullanılmasıyla çapraz bağlı tiyofen esaslı nanofiberler hazırlanmıştır.

Polimerlerin ve nanofiberlerin termal özellikleri termo gravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile incelenmiştir. Nanofiberlerin yüzey

morfolojileri ve ortalama fiber çapları, taramalı elektron mikroskopuyla (SEM), kimyasal bileşimleri ise enerji dağılım spektroskopisi (EDS) ile incelenmiştir.

**Haziran 2013**

**Elif Merve EMİNOĞLU**

## **ABSTRACT**

### **PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PHOTO CROSS-LINKED THIOPHENE BASED NANOFIBERS**

Electrospinning became a widely used technique of generating nanofibers. In this technique nanofibers are formed from a liquid polymer solution or melt using high electrical field. Nanofiber structure provides large surface to volume ratio and length to the diameter ratios. As a result, the material possesses superior mechanical performance. Nanofibers have numerous applications like biosensors, electronic and biomedical devices, medicine, including artificial organ components, tissue engineering, implant material, drug delivery, wound dressing, and medical textile materials.

In recent years, the development of conjugated polymers that can exhibit relatively same conductivities as metals, is gaining more attention. Therefore the use of conjugated polymers in nanoscales can lead to the next generation of electronic and optical devices. Polythiophenes (PT)s are one of the most important class of conjugated polymers owing to their excellent thermal stability, ease of functionalization and good conductivity properties.

In this study, photo-cross linked thiophene based nanofibers were prepared by utilizing UV and electrospinning technique at the same time. For this purpose different types of monomers and polymers were synthesized.

The chemical structures of the synthesized monomers and polymers were investigated by fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) techniques.

Firstly, nanofibers were prepared from aqueous Polyvinyl alcohol (PVA) solution with electrospinning technique. After determining the appropriate solvent for the polymers, the solutions, containing different amounts of polymers were prepared and mixed with PVA solutions. By utilizing UV and electrospinning technique at the same time, photo cross-linked thiophene based nanofibers were prepared. The thermal properties of nanofibers and polymers were examined by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The morphology of nanofibers were

investigated by scanning electron microscopy (SEM), the chemical composition of fibers were investigated by energy dispersive spectrometer (EDS).

**June 2013**

**Elif Merve EMİNOĞLU**

## SEMBOLLER

$\gamma$	: Sıvının yüzey gerilimi
<b>E<sub>g</sub></b>	: Değerlik bandı ve iletkenlik bandı arasındaki enerji
<b>H</b>	: Kapiler ve toplayıcı arası mesafe
<b>kV</b>	: Kilovolt
<b>L</b>	: R yarıçaplı kapilerin uzunluğu
<b>nm</b>	: Nanometre
<b><math>\mu</math>m</b>	: Mikrometre
<b>T<sub>g</sub></b>	: Camsı geçiş sıcaklığı
<b>T<sub>10%</sub></b>	: %10 kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık
<b>V<sub>c</sub></b>	: Kritik voltaj



## KISALTMALAR

<b>(SN)<sub>x</sub></b>	: Poli(sülfürnitrit)
<b>AC-TP</b>	: 3-(etil akrilat) tiyofen
<b>CB</b>	: İletkenlik Bandı
<b>CTAB</b>	: Setiltrimetilamonyum bromür
<b>DSC</b>	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
<b>DMAC</b>	: Dimetilasetamid
<b>DMF</b>	: N,N-Dimetilformamid
<b>FTIR</b>	: Fourier Transform Infrared Spectrometer
<b>HOMO</b>	: En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
<b>LUMO</b>	: En Düşük Boş Moleküler Orbital
<b>LiCl</b>	: Lityum klorür
<b>MA-TP</b>	: 3-(etil maleat) tiyofen
<b>MgCl<sub>2</sub></b>	: Magnezyum klorür
<b>NaCl</b>	: Sodyum klorür
<b>NMP</b>	: N-Metil-2-prolidon
<b>NMR</b>	: Nükleer Manyetik Rezonans
<b>PAc</b>	: Poliasetilen
<b>P3HT</b>	: Poli (3-hekziltiyofen)
<b>P(AC-TP)</b>	: Poli [(3-etil akrilat) tiyofen]
<b>P(MA-TP)</b>	: Poli [(3-etil maleat) tiyofen]
<b>PAni</b>	: Polianilin
<b>PAT</b>	: Poli(3-alkiltiyofen)
<b>PCz</b>	: Polikarbazol

<b>PEDOT</b>	: Poli (3,4-etilendioksitiyofen)
<b>PEO</b>	: Poli (etilen oksit)
<b>PPP</b>	: Poli (p-fenilen)
<b>PPV</b>	: Poli (p-fenilen vinilen)
<b>PPy</b>	: Polipirol
<b>PSSA</b>	: Poli (stiren sülfonik asit)
<b>PT</b>	: Politiyofen
<b>PVA</b>	: Poli (vinil alkol)
<b>PVB</b>	: Poli(vinil bütiral)
<b>PS</b>	: Polistiren
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>TGA</b>	: Termogravimetrik Analiz
<b>THF</b>	: Tetrahidrofuran
<b>UV</b>	: Ultraviyole
<b>VB</b>	: Değerlik Bandı

## ŞEKİL LİSTESİ

	<b>SAYFA</b>
<b>Şekil 1.1.</b> İletken polimer (SN) <sub>x</sub> 'den bir kesit b) S <sub>2</sub> N <sub>2</sub> bağının yapısı	2
<b>Şekil 1.2.</b> Başlıca konjuge polimerler (a) poli(asetilen), (b) poli(pirrol), (c) poli(tiyofen), (d) poli(3,4-etilendioksitiyofen), (e) poli(p-fenilen), (f) poli(p-fenilen vinilen), (g) poli(anilin), (h) poli(fluoren), and (i) poli(karbazol)	3
<b>Şekil 1.3.</b> Poli(anilin) in primer formları	5
<b>Şekil 1.4.</b> n=1-4 oligotiyofenlerin ve politiyofenlerin hesaplanmış eşik enerji düzeyleri, E <sub>g</sub> = band aralığı	6
<b>Şekil 1.5.</b> Klasik sentetik yöntemlerle elde edilen regio kimyasal izomerler	7
<b>Şekil 1.6.</b> Band boşlukları ve düzlemsellik ile elektrik ve optik özelliklerin değişimi	8
<b>Şekil 1.7.</b> Solitonların şematik gösterimi	8
<b>Şekil 1.8.</b> (a) Konjuge polimerlerin band teorisi. (b) Polipirolda oksidatif doping sonrasında oluşan polaron ve bipolaron oluşumuyla gözlenen yapısal değişiklikler	10
<b>Şekil 1.9.</b> Politiyofenin a) metal katalizli ve b) kimyasal oksidasyonla sentezi	11
<b>Şekil 1.10.</b> Politiyofenin FeCl <sub>3</sub> ile oksidatif polimerizasyonunun mekanizması	12
<b>Şekil 1.11.</b> (a) Saç teli nanolif kıyaslaması; (b) Polen sporu nanolif kıyaslaması; (c) Alyuvar hücresi nanolif kıyaslaması	14
<b>Şekil 1.12.</b> Elektrospinning yönteminin tarihsel gelişimi	15
<b>Şekil 1.13.</b> Basit elektrospinning düzeneği, elektrospin edilmiş nanofiber fotoğrafı ve SEM görüntüsü	18
<b>Şekil 1.14.</b> Kılcal Boru Ucundaki Damlanın İlerleyerek Artan Voltaj Etkisiyle Taylor Konisi ve Jet Oluşumu (a) 110° (b) 107° (c) 104° (d) 100°	19
<b>Şekil 1.15.</b> Elektrospinning İşleminde Whipping Kararsızlığı Ve Taylor Konisi	20
<b>Şekil 1.16.</b> Kararsızlık bölgesinde jete etki eden kuvvetler	21
<b>Şekil 1.17.</b> Elektrospinning yöntemini etkileyen parametreler	23
<b>Şekil 1.18.</b> PEO çözeltilisine etanol eklenerek yüzey geriliminin düşürülmesi ve bu şekilde daha uniform nanofiberlerin elde edilmesi	24
<b>Şekil 1.19.</b> Çözelti konsantrasyondaki artışla boncuk şekli arasındaki ilişki	25

<b>Şekil 1.20.</b> %75 P3HT içeren nanofiberlerin değişik voltalardaki SEM görüntüleri ve çaplarının nm cinsinden değeri. a) 14 kv b) 18kv c) 22 kv D:10 cm akış hızı: 0.5 ml/saat	27
<b>Şekil 1.21.</b> Elektro çekim metodu ile elde edilen polikaprolaktan (PCL) nanoliflerinde artan çözelti besleme hızına bağlı olarak boncuk boyutlarındaki artış. (a) 0.5 ml/saat; (b) 2 ml/saat	28
<b>Şekil 1.22.</b> İki farklı toplayıcı-düze mesafesinde üretilen Nylon 6,6 nanolifleri (a) 2 cm toplayıcı-düze mesafesi; (b) 0.5 cm toplayıcı-düze mesafesi	29
<b>Şekil 1.23.</b> Periyodik olarak metanol buharına maruz bırakılan nanofiberlerin yanıtları. (a) PEDOT:PSS/PVP (uygulanan voltaj: 18 kV, akış hızı: 0.2 ml/h, toplayıcı düze arası mesafe: 15 cm) and (b) PVP (uygulanan voltaj: 11 kV, akış hızı: 0.1 ml/h, toplayıcı düze arası mesafe: 15 cm)	31
<b>Şekil 1.24.</b> Çeşitli elektrospinning çözeltileriyle hazırlanan nanofiberlerin SEM görüntüleri (a) [PANi-PSSA] = 20 mg/mL, [PVB] = 60 mg/mL; (b) [PANi-PSSA] = 20 mg/mL, [PVB] = 6 mg/mL; (c) [PANi-PSSA] = 20 mg/mL, [PVB] = 30 mg/mL and (d) [PANi-PSSA] = 20 mg/mL, [PVB] = 30 mg/mL. Tüm nanofiberler 100 °C de 2 saat ısıtılmıştır	32
<b>Şekil 2.1.</b> Elektrospinning cihazı	37
<b>Şekil 2.2.</b> Elektrospinning cihazının toplayıcı ünitesi	37
<b>Şekil 2.3.</b> Tiyofenin FeCl <sub>3</sub> ile oksidatif polimerizasyonunun mekanizması	40
<b>Şekil 2.4.</b> 3-tiyofen etanolün akrillenme reaksiyonu	40
<b>Şekil 2.5.</b> 3-tiyofen etanolün maleiklenme reaksiyonu	41
<b>Şekil 2.6.</b> AC-TP nin FeCl <sub>3</sub> ile polimerizasyonu	41
<b>Şekil 2.7.</b> MA-TP nin FeCl <sub>3</sub> ile polimerizasyonu	42
<b>Şekil 2.8.</b> P(AC-TP)/PVA çözeltisinden çapraz bağlı nanofiber eldesi	45
<b>Şekil 2.9.</b> P(MA-TP)/PVA çözeltisinden çapraz bağlı nanofiber eldesi	45
<b>Şekil 3.1.</b> AC-TP nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	47
<b>Şekil 3.2.</b> AC-TP nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	48
<b>Şekil 3.3.</b> MA-TP in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	48
<b>Şekil 3.4.</b> Politiyofenin FT-IR spektrumu	49
<b>Şekil 3.5.</b> (a) 3- tiyofen etanol, (b) AC-TP ve (c) P(AC-TP) nin FT-IR spektrumları	50
<b>Şekil 3.6.</b> (a) 3-tiyofen etanol, (b) MA-TP ve (c) P(MA-TP) nin FT-IR spektrumları	50

<b>Şekil 3.7.</b> F1 nanofiberinin SEM görüntüleri (A)F1 X 1000 (B) F2 X 5000 (C) F2 X 10000 (D) F2 X 20000	51
<b>Şekil 3.8.</b> F1 nanofiberinin çaplarını gösteren SEM Görüntüsü F1 X 15000	52
<b>Şekil 3.9.</b> F2 nanofiberin SEM görüntüleri (A) F2 X 4000, (B) F2 X 50000, (C) F2 X 75000, (D) F2 X 100000.	53
<b>Şekil 3.10.</b> F2 nanofiberinin çaplarını gösteren SEM Görüntüsü F2 X 50000	53
<b>Şekil 3.11.</b> F3 nanofiberin SEM görüntüleri (A) F3 X 5000, (B) F3 X 10000, (C) F3 X 5000, (D) F3 X 100000	54
<b>Şekil 3.12.</b> F3 nanofiberinin çaplarını gösteren SEM Görüntüsü F3 X 50000	55
<b>Şekil 3.13.</b> F4 nanofiberin SEM görüntüleri (A) F4 X 5000, (B) F4 X 10000, (C) F4 X 75000, (D) F4 X 100000	56
<b>Şekil 3.14.</b> F4 nanofiberinin çaplarını gösteren SEM Görüntüsü F4 X 50000	56
<b>Şekil 3.15.</b> F5 nanofiberinin SEM Görüntüleri (A) F5 X 5000, (B) F5 X 10000, (C) F5 X 75000, (D) F5 X 100000	57
<b>Şekil 3.16.</b> F5 nanofiberinin çaplarını gösteren SEM Görüntüsü F5 X 50000	58
<b>Şekil 3.17.</b> F2, F3, F4 ve F5 nanofiberlerinin SEM-EDS analizleri	60
<b>Şekil 3.18.</b> A) Sentezlenen P(AC-TP) polimeriyle F1,F2 ve F3 nanofiberlerinin TGA grafığı B) Sentezlenen P(MA-TP) polimeriyle F1,F4 ve F5 nanofiberlerinin TGA grafığı	62



## TABLO LİSTESİ

	<b>SAYFA</b>
<b>Tablo 2.1.</b> PVA Nanofiberinin Üretiminde Uygulanan İşlem Parametreleri	42
<b>Tablo 2.2.</b> P(AC-TP) ve P(MA-TP) polimerlerinin çeşitli çözücülerde çözünme durumları	43
<b>Tablo 2.3.</b> Elektrosinning için hazırlanan çözelti içerikleri	44
<b>Tablo 2.4.</b> P(AC-TP)/PVA ve P(MA-TP)/PVA çözeltilerine uygulanan elektrosinning işlem parametreleri	44
<b>Tablo 3.1.</b> Nanofiberlerin ve polimerlerin termal özellikleri	61



# 1. GİRİŞ

## 1.1. Giriş

Nanoteknoloji; nano, yani metrenin milyarda biri büyüklüğünde boyutlarla ilgilenen yeni bir teknolojidir. Nanofiberler ise genel anlamda çapları 300 nm ve daha küçük olan fiberler olarak tanımlanabilir. Geniş yüzey alanına sahip ve gözenekli yüzeyler oluşturan nanofiberler, sahip oldukları üstün özellikleri sebebiyle çok çeşitli kullanım alanlarına sahiptir. Bu sebeple nanofiber üretimi için pek çok yöntem geliştirilmiştir. Bunların arasında elektrospinning hem ekonomik bir yöntem olması, işlemin basit olması hem de az malzeme gerektirmesi gibi avantajlara sahiptir. Son yıllara bakıldığında elektrospinning tekniği ile çeşitli amaçlar için nanofiberler üretilmiş ve yayın sayısı da artış göstermiştir. Konjuge polimerlerin neredeyse metaller seviyesinde iletkenlik gösterebilmesi ve metallere göre oda sıcaklığında daha hızlı yanıt verebilmesi gibi avantajları sayesinde nano boyutlarda sensör ve biyosensörler geliştirilmektedir. Bu amaçla politiyofen türevleri üstün çevresel kararlılığı ve iyi iletkenlik özelliği gösterebilmesi gibi avantajlarıyla nanoboyutta sensörlerin geliştirilmesi için yeni kapılar açabilir.

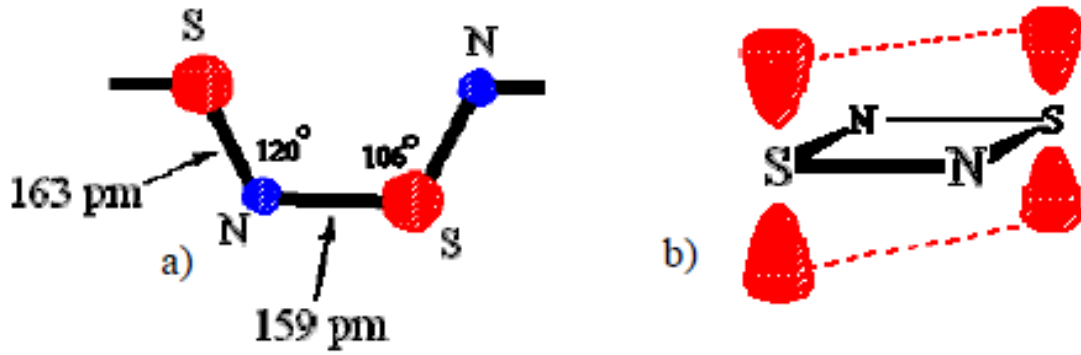
## 1.2 Tezin Amacı

Politiyofen esaslı çapraz bağlı nanofiber membranlar geliştirmek üzere gerekli monomer ve polimerler sentezlenecektir. Sentezlenen monomer ve polimerlerin karakterizasyonları yapılacaktır. Daha sonra bu polimerlere çözünürlük testi uygulanıp, uygun çözücüyle çözeltileri hazırlanacak, yüksek kalitede nanofiber membran geliştirmek için PVA çözeltisiyle karıştırılacaktır. Sonra elektrospinning ve UV tekniğinin eş zamanlı kullanılmasıyla çapraz bağlı nanofiber membranlar geliştirilecektir. Elde edilen nanofiber membranların morfolojileri ve termal özellikleri incelenecek ve yorumlanacaktır.

## 1.3. İletken Polimerlerin Tarihsel Gelişimi

Anilin siyahı olarak bilinen polianilin (PAni) bilinen en eski iletken polimerlerden biridir. İlk olarak Letheby tarafından 1982 yılında anilinün sülfirik asitte anodizasyonu ile hazırlanmış [1] ve baskı endüstrisinde kullanılmıştır [2]. İlk olarak asetilenden

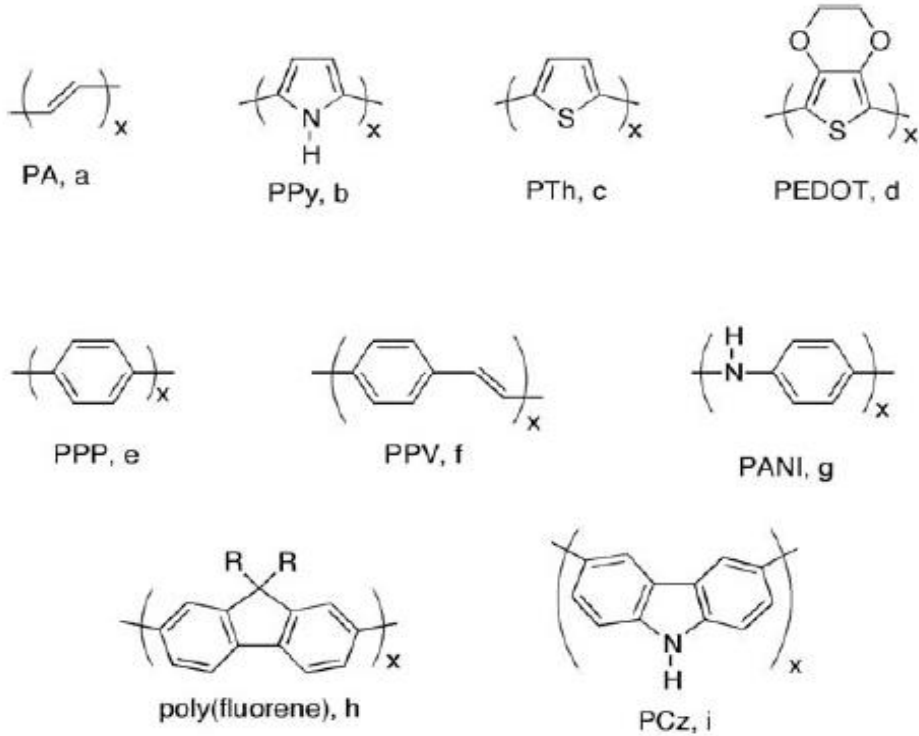
poliasetilenin (PAC) polimerizasyonu 1958 de Natta ve arkadaşları [3] tarafından bildirilmiştir. Ama elde edilen PAC in çözünmemesi ve eritememesi sebebiyle pek fazla ilgi görmemiştir. Konjuge polimerlerin iyi elektrik iletkenliğine sahip olabileceği fikri, 1960 larda Macdiarmid ve diğerlerinin poli(sülfürnitrid)  $(SN)_x$  in polimerik inorganik patlayıcı olarak [4] yüksek iletkenliğe sahip olduğunu keşfetmelerine dayanır [5]. Şekil 1.1. a ve b de görüldüğü üzere  $(SN)_x$ , her S atomunun zincirini birarada tutan  $\sigma$  bağlarını oluşturan elektronlarının yanında, yarı dolu  $\pi$  orbitallerinden oluşur ve merkezde eşleşmemiş elektronları bulunan N atomu vardır. Bu sebeple polimer her iki tarafta tek elektron içeren S atomlarının tek boyutlu bir zinciri gibi düşünülebilir. Bu yarı dolu banda eşdeğerdir ve dolayısıyla polimerin metalik seviyede olduğu söylenebilir [6].



Şekil 1.1. İletken polimer  $(SN)_x$ 'den bir kesit b)  $S_2N_2$  bağının yapısı

İletken polimerlerin modern çağı, 1970 lerin sonuna doğru poliasetilenin (PAC) yüksek iletkenliğe sahip doplanmış filmlerinin sentezlenmesinin keşfiyle başlar [7]. Alan Heeger, Alan Macdiarmid, ve Hideki Shirakawa'nın önceki çalışmaları 2000 Nobel Kimya ödülüne layık görülmüştür [8]. Polimer plastiklerinin karbon atomlarını bağlayan tek ve çift bağlarının oksidasyonla elektronlarının arttırılması ya da indirgenme ile elektronlarının eksiltilmesi sayesinde elektriği ileten hale getirilebileceğini kanıtlamışlardır. Genelde bağlardaki elektronlar yerleşik olarak kalırlar ve elektrik akımı taşıyamazlar, ama iyot gibi yüksek elektron alıcılarıyla doplanmış polimer, elektriği bir metale yakın, saf poliasetienden (PAC)  $10^{11}$  defa fazla iletmeye başlamıştır [9,10].

Poliasetilenden daha iyi özelliklere sahip iletken polimerler elde etmek için yeni polimer yapıları geliştirilmiştir (Şekil 1.2.). Yeni sınıf iletken polimerler politiyofen (PTh) [11], polifuran [12], polipirol (PPy) [13], poli(p-fenilen) (PPP) [14], poli(p-fenilen vinilen) (PPV) [15], polifluoren [16], polianilin [17] (PAn), ve polikarbazol (PCz) [18] gibi polimerlerden oluşuyor. Hiçbirinin PA dan daha fazla iletkenlik göstermemesine rağmen, bu polimerler çözünür ve kararlı yeni yapılar tasarlanmasında kullanışlıdır. Politiyofen ve polipirol gibi elektron zengini heterosiklik polimerler p-doplanmış formlarında çözünebilir ve çok kararlı olmaları sebebiyle çok çalışılan polimerlerden ikisidir. Oksidasyon potansiyellerinden kaynaklanan kararlılıkları sıralandığında, PAc>PTh>PPy. Özellikle bu yapılar PAc a göre daha kolay modifiye edilebildiğinden çok çeşitli yapıların oluşturulmasına olanak verirler [19].



**Şekil 1.2.** Başlıca konjuge polimerler (a) poli(asetilen), (b) poli(pirrol), (c) poli(tiyofen), (d) poli(3,4-etilendioksitiyofen), (e) poli(p-fenilen), (f) poli(p-fenilen vinilen), (g) poli(anilin), (h) poli(flouren), and (i) poli(karbazol).

#### 1.4. Ekstrinsik ve İntrensik İletken Polimerler

Konjuge polimerler sınırlı bant aralığına sahip olmalarından dolayı yarıiletken sınıfına dahil olsalar da çeşitli yöntemlerle polimer zincirine yük kazandırılmasıyla iletken hale getirilebilirler. Polimer zincirinde yük oluşturmak için ilk yöntem zincirden elektron uzaklaştırılması (oksidasyon ya da p-doping) ya da zincire elektron kazandırılması (redüklenme ya da n-doping) dir. Bugün bilinen konjuge polimerlerin büyük kısmı elektron verici gruplarla desteklenmiştir. Bu sayede  $I_2$  ve  $FeCl_3$  gibi oksidantlarla doplanabilen p-tipi yarıiletken polimerlere dönüşürler [19].

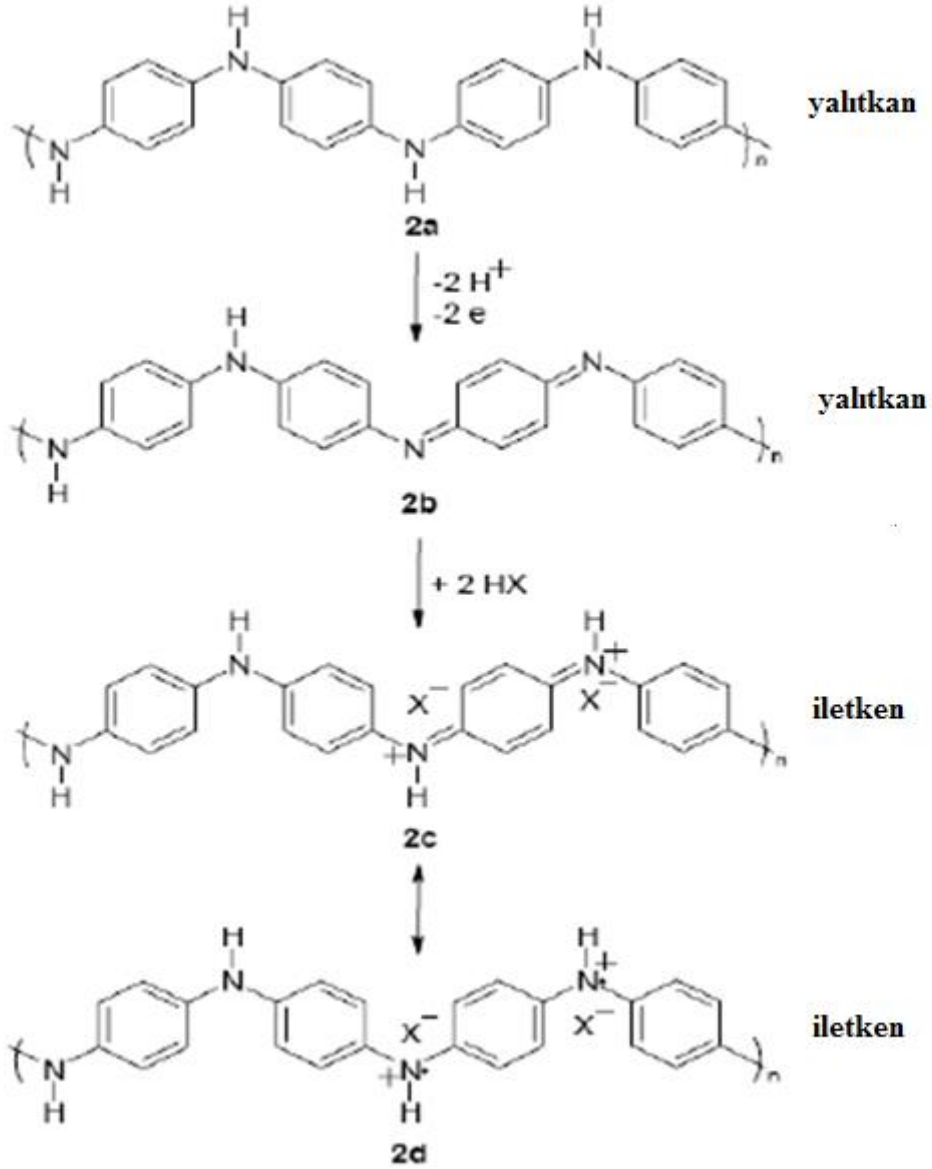
Şekil 1.8. sayfa 10 da polipirol örneğinde gösterildiği gibi konjuge polimerde oksidasyonla yapıda gerçekleşen değişimler gösterilmiştir. Polipirolle aynı şekilde politiyofen oksidasyonunda [20-21] zincirden bir elektron çıkışıyla polimer zinciri polaron adı verilen radikal katyona dönüşür. İleri oksidasyonda ise polaron bipolarona dönüşür. Her iki durumda da negatif yüklü karşı iyonla muamelesiyle zincire pozitif yük kazandırılır [19].

İkinci yöntem protonlanmaya uygun yerleri bulunan konjuge polimerlerin asitle dop edilmesidir. Bu sayede polimerin ana zinciri yüklenmiş olur. Buna en iyi örnek ise polianilindir (Şekil 1.3.). Nötr lökoemeraldin form 2a bir emeraldin bazına 2b karşı iyon gerekmezsiniz yükseltgenebilir. Ancak emeraldin bazı yeterince güçlü bir asitle (HX) muamele edildiğinde iletken hale gelir. HX kuvvetli asidi imindeki azotları protonlar ve yapıya bir karşı iyon ( $X^-$ ) girer. İletken emeraldin 2c, 2d deki mezomerik yapıyla da gösterilebilir. Bu yapıda tüm fenil halkaları aromatiktir ve her ikinci azot atomunda radikal katyonlar mevcuttur. Bu dejenere mezomerik yapı yüksek yük taşıyıcı mobiliteye ve böylece yüksek iletkenliğe sahiptir. Ancak kristalite gibi konformasyonel faktörler de polianilin filmlerde çok önemli yere sahiptir [19].

Yukarıdaki 2 örnekte yük taşıyıcıların yapıya katılmasına karşı iyonlar da eşlik eder. Bunlar ekstrinsik iletken polimerler doplandıktan sonra iletken hale gelen  $\pi$  konjuge polimerlerdir. Tüm  $\pi$ -konjuge polimerler bir yükseltgeyici ya da indirgeyici ajanla dop edilerek veya asit ya da self doping ile iletken hale getirilir.

Bunun dışında intrinsik iletken polimerler doplanmaya gerek kalmaksızın iletken olabilen  $\pi$ -konjuge polimerlerdir. Bu polimerler bazı  $\pi$ - elektron bandları kısmen dolu

olan nötral konjuge polimerlerdir. İletkenlikleri, komşu moleküllerin  $\pi$ -orbitallerinin çakışma derecesine bağlı olarak metaller seviyesine yakındır [19].



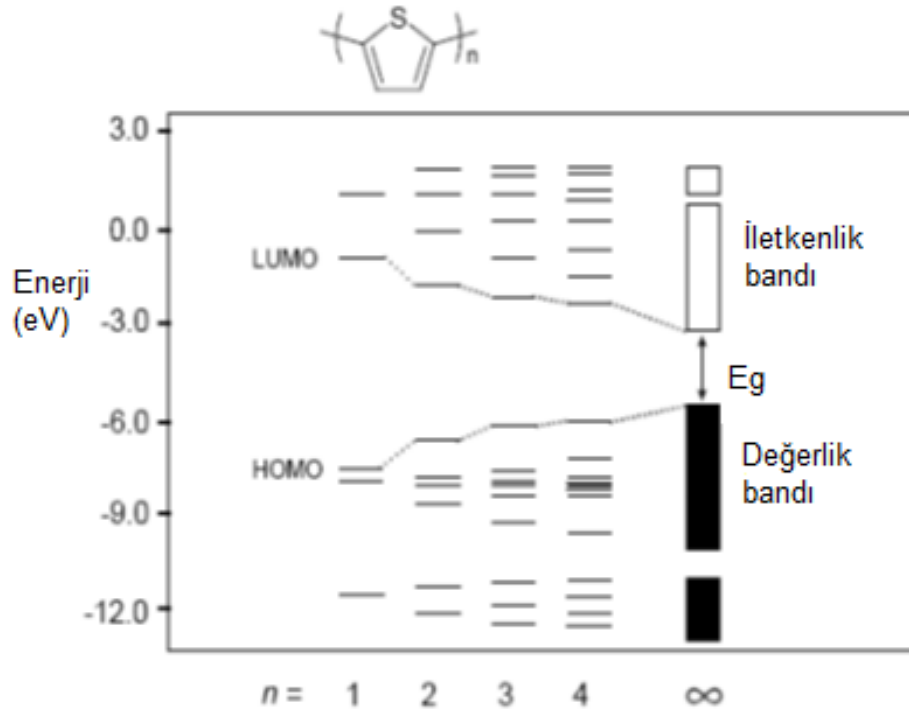
Şekil 1.3. Poli(anilin) in primer formları

### 1.5. Band Kuramı ve Konjuge polimerlerde Doping Geçişler

Elektrokimyasal ve fotokimyasal doping işlemiyle konjuge polimerlerde, elektronların uyarılması ya da elektron çıkışı veya girişi söz konusudur. En basitiyle konjuge

polimerler için yüksek derecede konjugasyon 2 ayrı enerji bandı oluşturur. Bunlar değerlik bandı (VB) olarak bilinen en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ile iletkenlik bandı (CB) olarak bilinen en düşük boş moleküler orbital (LUMO) dur. Bu iki band arası enerjiye band aralığı ( $E_g$ ) adı verilir. Nötr konjuge polimerlerde ise  $\pi$ - $\pi^*$  geçişi olarak bilinir. UV-Vis spektrumunda konjuge polimerlerin  $E_g$  değeri  $\pi$ - $\pi^*$  geçişinin başlangıcından yaklaşık olarak bulunabilir. Nötr hallerinde konjuge polimerler yarı iletkenlerdir, ancak oksidasyonla (p-doping) veya indirgenmeyle (n-doping) VB ile CB arası band geçişleri, band aralığının azalmasına böylece polimer zincirinde yük taşıyıcılarının oluşmasını sağlar [19].

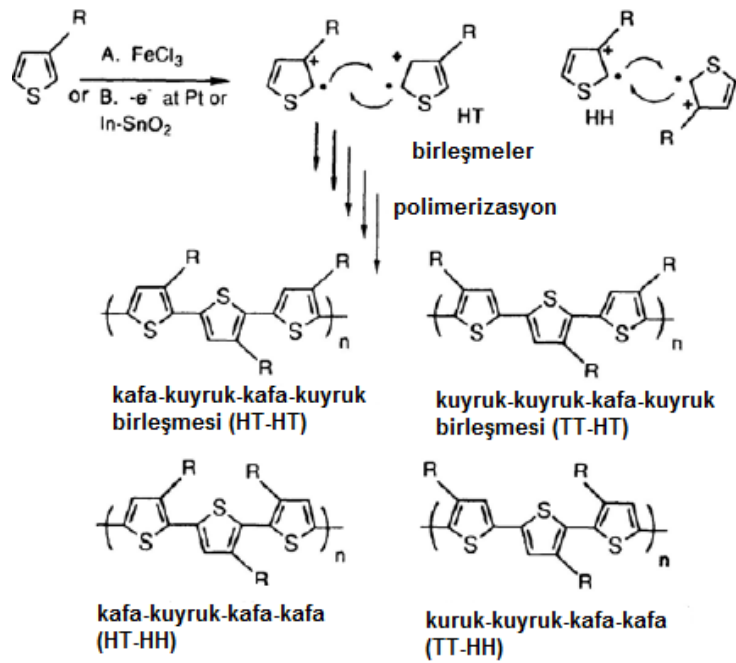
Konjuge polimerlerin band yapısı zincir boyunca tekrar eden ünitelerin orbitallerinin etkileşmelerinden meydana gelir. Şekil 1.4.'de örneklendirildiği üzere  $n=1-4$  enerji seviyelerinden oluşan tiyofen oligomeri gösterilmiştir [22]. Zincire her tiyofen biriminin eklenmesiyle bağ orbitallerinin sayısı artar ve orbital enerji düzeyleri arasındaki fark azalır. Bir noktada birbirinden net ayrılmış enerji düzeyleri yerine sürekli görünümdeki bir enerji bandı oluşur [19].



**Şekil 1.4.**  $n=1-4$  oligotiyofenlerin ve politiyofenlerin hesaplanmış eşik enerji düzeyleri,  $E_g$ = band aralığı [21].

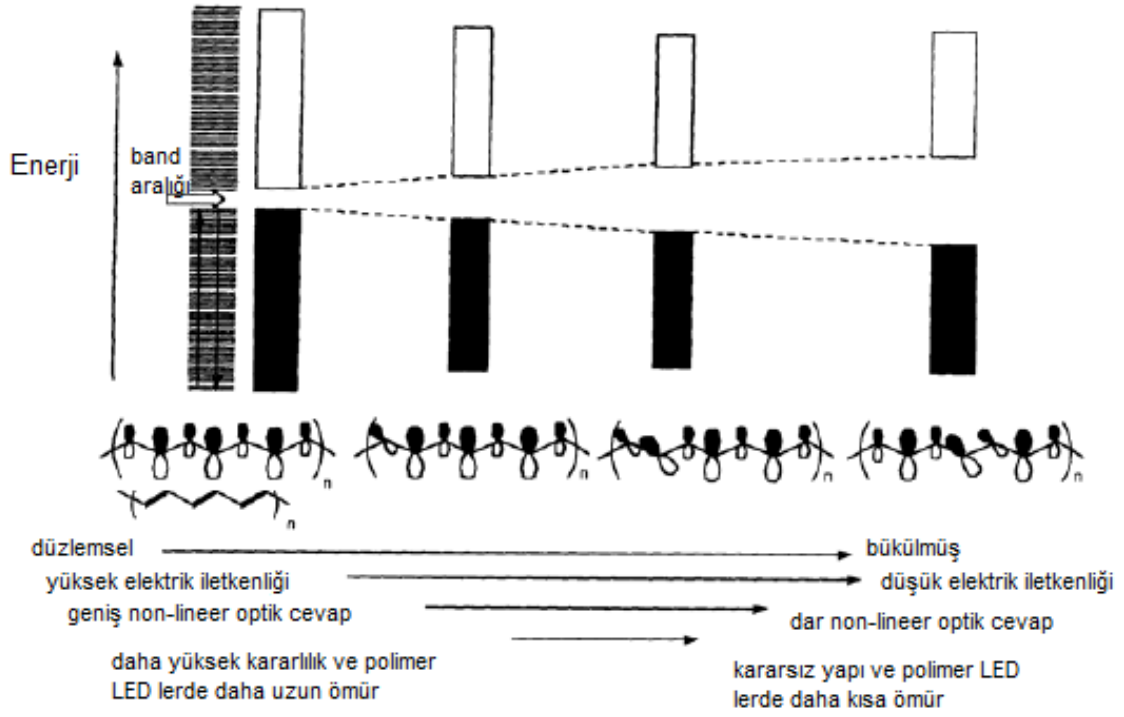
3- substitue tiyofenlerin polimerizasyonunda polimer zincirinde 3 çeşit yapı oluşabilir. Bunlar kafa kuyruk (HT), kafa-kafa (HH), kuyruk-kuyruk (TT) şeklinde olabilir. Böylece dört farklı kimyasal yapı izomeri karışımı meydana gelir (Şekil 1.5.).

HH birleşmesinden meydana gelen düzensiz politiyofenlerde tiyofen birimlerinde siterik itme sebebiyle bükülme meydana gelir. Konjugasyon azalır. Bu sonuçlar band aralığının artmasına (absorpsiyonda maviye kayma) sebep olur. Böylece iletkenlik azalır [23]. Diğer taraftan düzenli bir zincir bağ yapısında (HT) poli(3-substitue) tiyofen düşük enerjili konformasyona ulaşabilir. Böylece konjugasyon artar (Şekil 1.6.) [24].

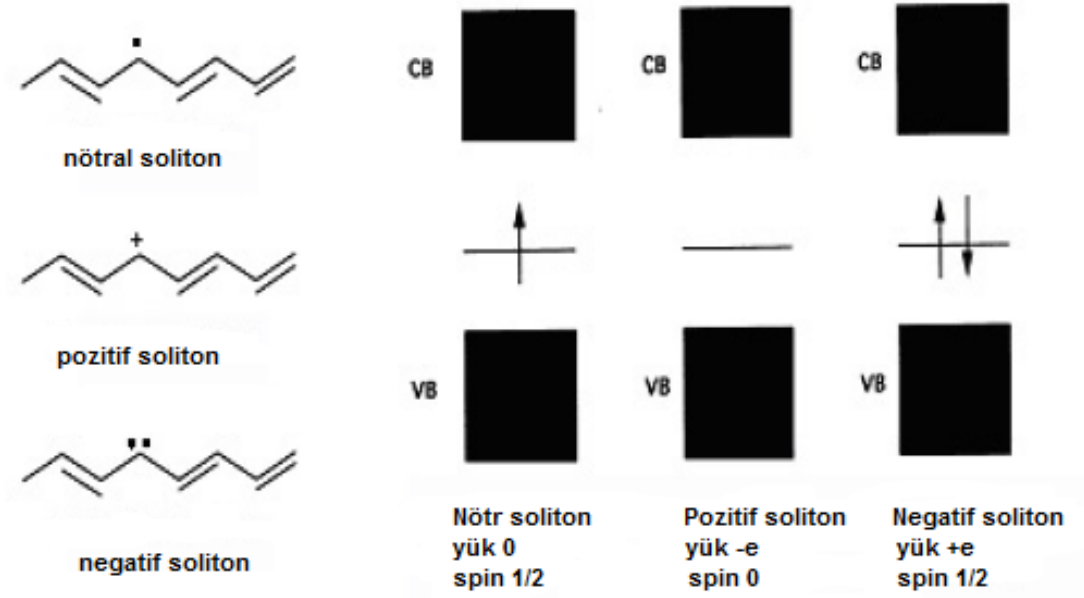


**Şekil 1.5.** Klasik sentetik yöntemlerle elde edilen regio kimyasal izomerler

Band teorisi için ilk çalışmalar poli(asetilen) üzerinedir. Nötral PAc polimeri her iki rezonans formunda da dejenere durumdadır. Böylece oksidasyonla solitonların oluşumu gözlenir. Lokalize olmuş elektronik hal olan solitonun enerji seviyesi,  $\pi$ - $\pi^*$  yani bağ ile antibağ seviyelerinin ortasında yer alır. Soliton zincirin simetrisini bozan kusurlu bir durumdur [25]. Soliton modeli ilk olarak dejenere polimerler (PAc dışında) için önerilmiştir. Soliton tek boyutlu yapı olduğundan her soliton bir polimer zincirine hapsolmuştur. Böylece zinciriçi hopping ile iletkenlik sağlanmaz. Ayrıca solitonlar bozulmaya açıktırlar. Herhangi bir safsızlık, bükülme, zincir uçları veya çapraz bağlar gibi kusurlar ile lokalize olurlar [26-27].



Şekil 1.6. Band boşlukları ve düzlemsellik ile elektrik ve optik özelliklerin değişimi [24].

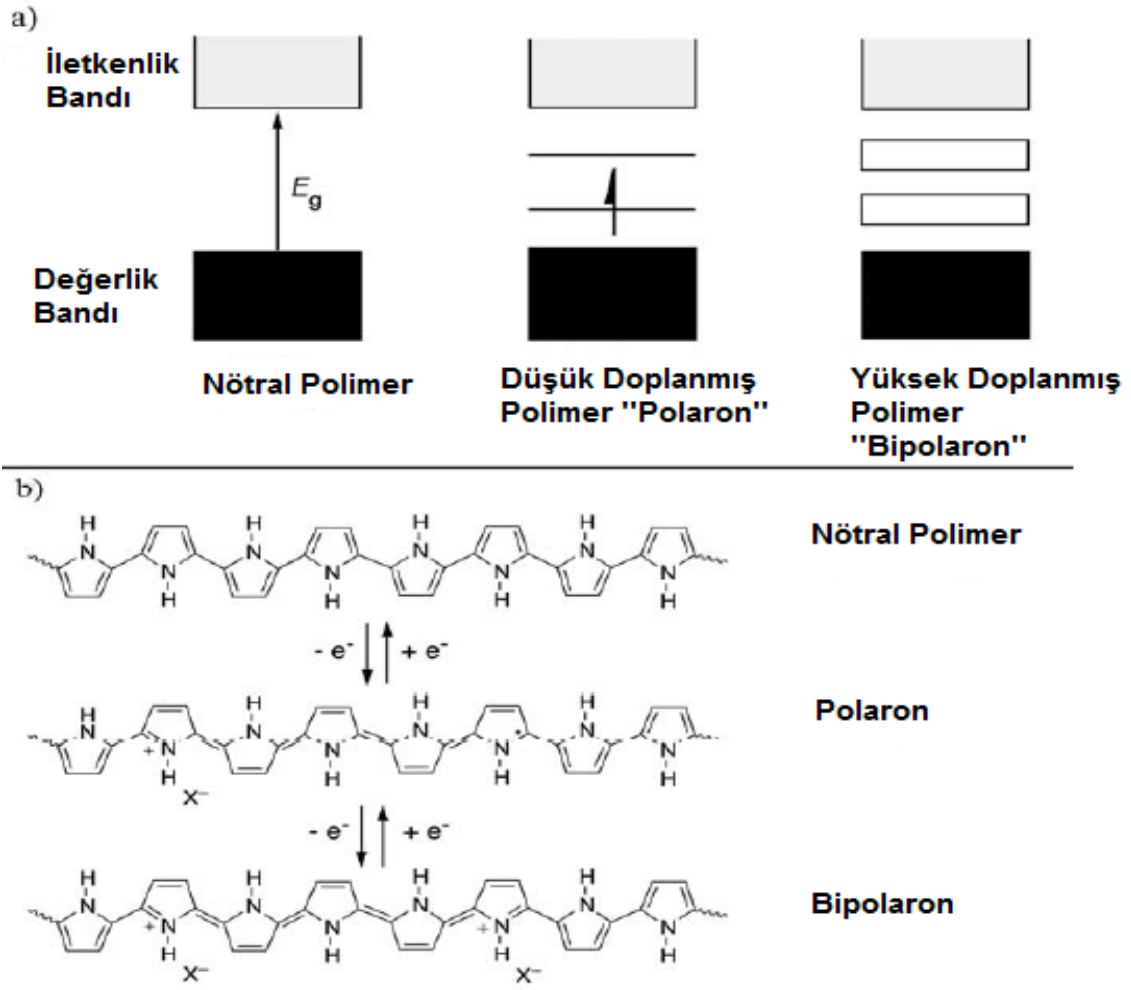


Şekil 1.7. Solitonların şematik gösterimi

Dejenere olmamış temel halinden dolayı aromatik polimerlerde durum daha farklıdır. Örnek olarak PPy Şekil 1.8. a'da gösterilmiştir. Polimerin yükseltgeyici ajanla muamelesinde VB ile CB arası enerji farkı büyür. Stabilize orbitalden bir elektron çıkışıyla radikal katyon ya da polaron oluşur. Daha sonraki yükseltgenme aşamasında ise dikatyon veya bipolaronlar oluşur. Bu radikal katyonlar ve dikatyonlar konjuge polimerlerde iletkenliği sağlayan yük taşıyıcılarıdır. PA hariç, konjuge polimerlerin dejenere olmamış enerji geçişlerinde ise oluşan yapısal değişiklik Şekil 1.8. b'de PPy için gösterilen mekanizmayla gerçekleştiği kabul edilmiştir [28].

Elektron paramanyetik rezonans (EPR) spektroskopisi bu mekanizmayı destekler. Nötral ve yüksek dop edilmiş polimerler hiç eşleşmemiş elektron içermezler. Düşük dop edilmiş polimerler EPR sinyali vermezler [29,30]. Yukarıda açıklanan teori Fesser, Bishop ve Campbell in FBC teorisidir. Konjuge polimerlerin optik geçişlerini yorumlama amacıyla bilim adamları tarafından en çok atıf yapılan teoridir [31].

Konjuge polimerlerin oksidatif doping işleminde, çok kabul gören bir diğer model ise bipolaron oluşumu yerine p-dimerlerin oluşumudur. P-dimer teorisinde ayrı polimer zincirlerindeki polaronlar etkileşime girerler ve EPR sinyali vermeyen diamanyetik türleri oluştururlar [32-34]. Apperloo ve arkadaşları tiyofen bazlı oligomerlerin p- dimer oluşumuna dair inandırıcı çalışmalar yapmışlardır [35,36]. Ancak konjuge polimerlerde hangi tip oksidatif doping modelinin gerçekleştiği bilinmemekle beraber çalışmalar sürmektedir. Bu iki teoriden faydalanarak organik kimyacılar konjuge polimerlerin optik ve elektronik özelliklerini ayarlamak için band yapılarını yorumlayabilir ya da değiştirebilirler. Bu malzemelerin birçoğunda yapılan çalışmalarda organik ve organik olmayan küçük moleküllerde gözlenen renk değişiminden faydalanılmıştır. Polimerlerin elektronik ve yapısal özelliklerinin kontrol edilebilmesi, bu malzemeleri alışılmış malzemelerden ayırmış ve yapılan araştırmalarda çok büyük başarılar elde edilmesini sağlamıştır [19].



**Şekil 1.8.** (a) Konjuge polimerlerin band teorisi. (b) Polipirolde oksidatif doping sonrasında oluşan polaron ve bipolaron oluşumuyla gözlenen yapısal değişiklikler

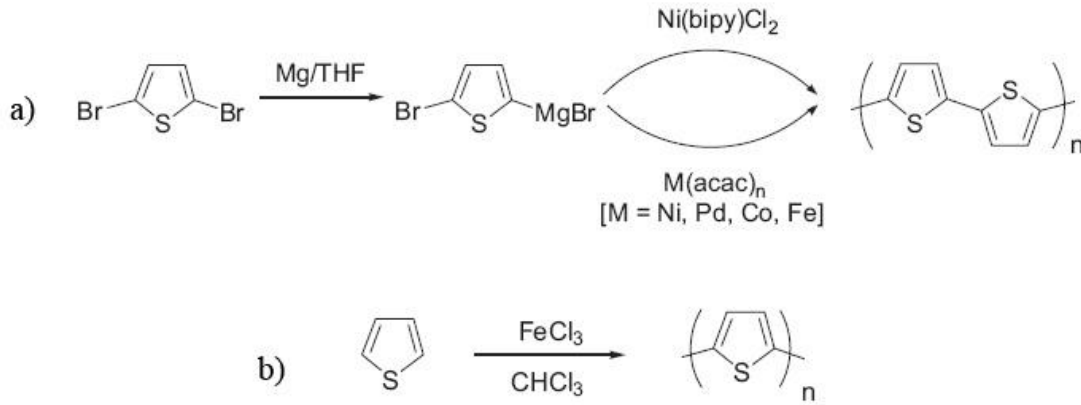
## 1.6. Politiyofenler

Politiyofenler, PT, mükemmel termal kararlılığı (900 °C de %42 kütle kaybı) ve iyi iletkenlik özellikleri (iyotla dop edildiğinde  $3.4 \times 10^{-4} - 1.0 \times 10^{-1}$  S/cm) sayesinde konjuge polimerlerin arasında önemli bir sınıfı oluştururlar [37].

Yüksek iletkenlik, kısmen düşük bağ band aralığı ve kolaylıkla  $\beta$ -pozisyonuna yan grupların eklenebilmesi özellikleri sayesinde politiyofenler elektronik ve optoelektronik uygulamalar için uygun polimerlerdir. Tiyofen halkasının elektronca zengin karakterinden dolayı PT ler kolaylıkla geri dönüşümlü olarak kimyasal ve

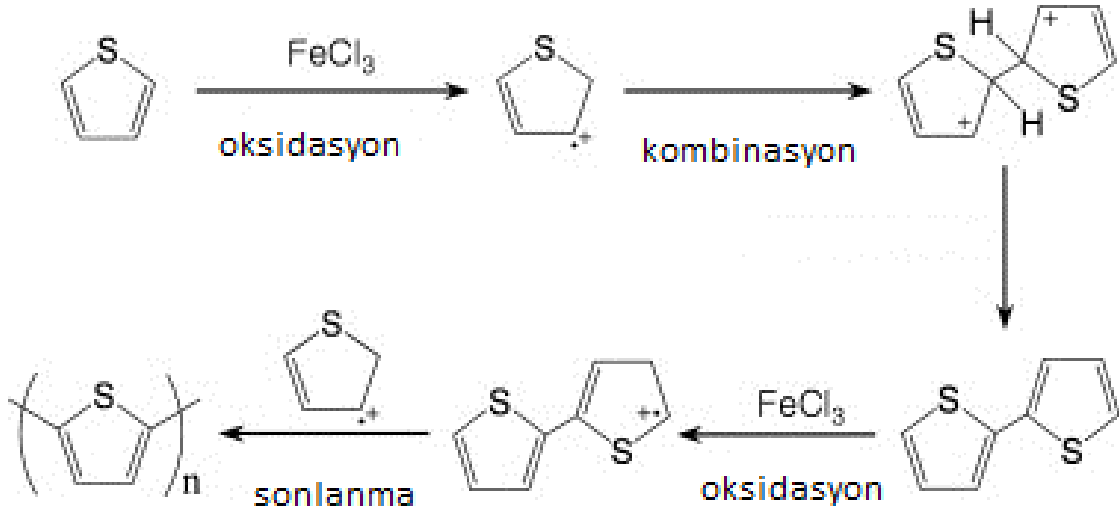
elektrokimyasal olarak p-doping ile genellikle yüksek iletkenliğe sahip hale getirilebilirler [38].

1980’de Yamamoto ve arkadaşları [39] Ni katalizli 2,5 bromotiyofenlerin polikondenzasyonu ile politiyofen sentezlemiştir (Şekil 1.9.). Aynı yıl Lin ve Dudek Ni, Pd, Co ve Fe nin asetoasetonatlarını kullanarak metal katalizli politiyofen sentezlemiştir [40]. Ancak bu metodlarla sentezlenen PT ler düşük molekül ağırlığına sahiptirler. Ayrıca çözünmezler ve THF de çökerler. Yoshino ve arkadaşları [41] tarafından bildirilen  $FeCl_3$  ile oksidatif polimerizasyon bugün en çok kullanılan yöntemdir. Bu yöntemle polidispersiteleri 1.3-5 aralığında yüksek molekül ağırlıklı polimerler hazırlanır. Şekil 1.10. da tiyofenin  $FeCl_3$  ile oksidasyon polimerizasyon mekanizması gösterilmiştir [42].



**Şekil 1.9.** Politiyofenin a) metal katalizli ve b) kimyasal oksidasyonla sentezi

Substitue olmamış PT çözülemez ve eritilemez. Bu sebeplerle polimer hazırlandığında işlenmesi ve elektronik uygulamalar için kullanılması zordur. Politiyofenin üç pozisyonuna yan zincirlerin, özellikle n-alkil substituentlerin katılımıyla çözünebilirlik büyük ölçüde geliştirilebilir [42].



Şekil 1.10. Politiyofenin  $\text{FeCl}_3$  ile oksidatif polimerizasyonunun mekanizması

### 1.7. Nanoteknoloji ve Kullanım Alanları

Latince cüce kelimesinden türetilmiş olan nanoteknoloji; mühendislik, elektronik, fizik ve malzeme bilimlerinde mikron altı veya moleküler düzeydeki üretim alanlarında kullanılmaktadır. Nano boyuttaki materyaller bir cihaz, bir sistem, supramoleküler yapılar, kompleksler ya da bileşikler olabilir.[43] Nanoteknoloji terimi, ilk defa 1959 yılında fizikçi Richard Feynman'ın malzeme ve cihazların moleküler boyutlarda üretilmesi ile nano yapıların ölçülebileceği ve yeni amaçlar doğrultusunda kullanılabilceğini belirtmesiyle ortaya çıkmıştır. Albert Franks, bilim ve teknoloji alanındaki 0.1 nm ile 100 nm arasındaki büyüklükleri nanoteknoloji olarak tanımlamıştır [44,45]

Nanoteknoloji; atomları ve molekülleri tek tek işleme ve yeniden düzenleme yoluyla kullanışlı materyal, araç ve sistem yaratma sanatı ve bilimi olarak da tanımlanmaktadır [46]. Nanodüzeyde, maddenin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri temelden ve önemli ölçüde farklılıklar göstermekte ve tek tek atomların, moleküllerin ve kütlelerin özelliklerinde değişimler söz konusu olmaktadır. Bu düzeyde kimyasal kompozisyon değişmeden, bazı temel sabitlerde değişimler gözlemlenebilmektedir (örneğin, ergime sıcaklığı, elektriksel iletkenlik, manyetik özellikler, yüzey gerilimleri gibi). Maddenin boyutları küçüldükçe yüzey alanının hacme oranı artmakta ve söz konusu boyutlar

“nano” düzeylere ulaştığında bu oran olağanüstü bir artış göstermektedir [47]. Buna bağlı olarak,örneğin:

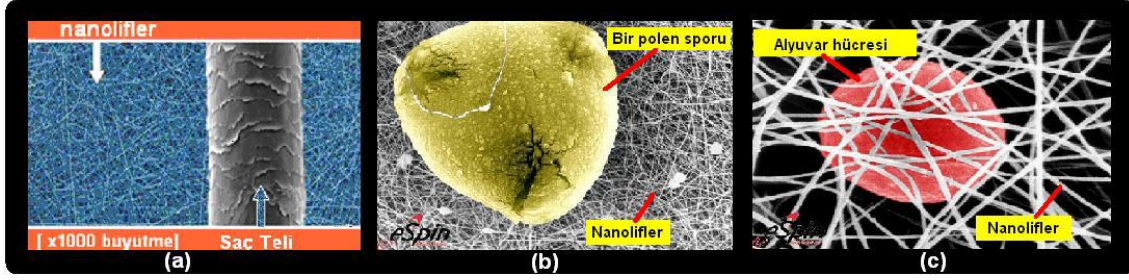
- Nano şeker suda daha iyi çözünmekte ve çok daha iyi buzlanmaktadır.
- Nano gümüş anti-bakteriyel,anti-mikrobik nitelikler taşımaya başlamakta ve ilk yardım müdahalelerinde yara bandı olarak kullanılmaya başlanmıştır.
- Nano altın ergime noktası birkaç yüz derece düşmektedir.
- Nanokompozitler ısı iletkenlik kazanmakta, radyasyon kalkanı olabilmekte,wireless iletişimde kullanılmakta ve ısıyı elektriğe çevirebilecek niteliklere kavuşmaktadır [48].

Malzeme ve üretim sektörü, nano elektronik ve bilgisayar teknolojileri (fiber optik iletişim ağları), havacılık ve uzay araştırmaları, çevre ve enerji, tarım, kimya mühendisliği, savunma sektörü, biyoloji, biyoteknoloji, tıp ve sağlık sektörü nanoteknolojinin önemli kullanım alanları arasında yer almaktadır [46].

Maddelere, milimetrenin milyonda biri büyüklüğindeki yapılara inerek yeni sentez özellikleri kazandıran nano teknoloji, yakın gelecekte tüm dünyanın sanayi kollarına ve insan hayatının her alanına yön verecektir. Nano teknoloji, atom ve molekül ölçeğinde özel yöntem ve tekniklerle yapıların, materyallerin ve araçların inşa edilmesini; bu ölçekte ölçme, tahmin etme, izleme ve yapım faaliyetlerinde bulunmayı ve bu ölçeğin bazı temel özelliklerinden yararlanmayı ifade etmektedir [49].

### **1.8. Nanofiber Nedir?**

Nanofiberler basit olarak, çapları nanometre boyutlarında olan fiberler olarak tanımlanabilmektedirler. Ancak, bu konuda birbirinden farklı tanımlamalar kullanılmaktadır. Bazı kaynaklar çapı 1 mikronun altındaki fiberlere nanofiber derlerken, bazıları ise bu tanımı çapı 0,3 mikron (=300 nanometre) veya daha az olan fiberler için uygun görmektedirler. Bir başka tanımlamada nanofiberler, çapları 0,5 mikrondan daha az olan fiberler olarak ifade edilmektedirler [50].



**Şekil 1.11.** (a) Saç teli nanolif kıyaslaması; (b) Polen sporu nanolif kıyaslaması; (c) Alyuvar hücresi nanolif kıyaslaması [51].

Nanofiberler çok çeşitli polimerlerden hazırlanabilir. Fiberlerin çok geniş yüzey alanına sahip olması ve çaplarının küçük olması sayesinde birbirine bağlı çok gözenekli yapıya sahiptirler. Bu eşsiz özellikleri ve işlevleri sayesinde nanofiberler ileri uygulamalar için çok önemli yere sahiptirler [52].

Nanofiberlerin son ürünlere kazandıracığı özellikler aşağıda belirtilmektedir [47,53].

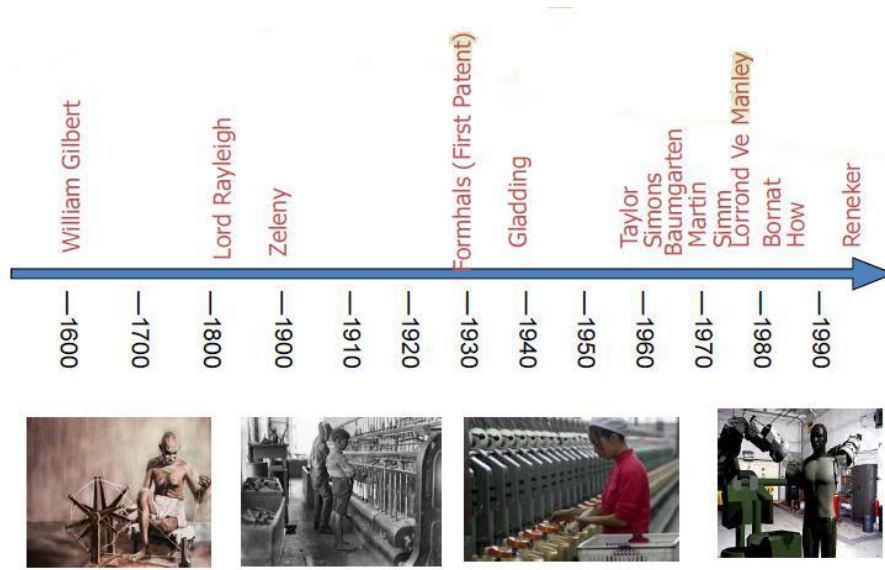
- İnsan saçından daha ince bir yapıya sahip olmaları,
- Birim kütleden elde edilebilecek yüzey alanında artış,
- Farklı çaplarda, çok katlı olabilen, çok kararlı yapılar,
- Daha dayanıklı, daha hafif yapılar oluşturmaları,
- Üretimlerinde daha az malzeme kullanımı,
- Daha az enerji kullanımı,
- Filtrelemede yüksek performans göstermeleri,
- Su geçirmezlik, leke tutmazlık, kırışmazlık gibi kumaş performans özelliklerinde yüksek derecede artış sağlamaları nanofiberlerin son ürüne kattıkları özelliklerden sadece birkaçıdır.

Nanofiberlerin üretilmesi için pek çok yöntem geliştirilmiştir. Elektrospinning yöntemiyle nanofiber üretiminin en önemli avantajları, kolay ve düşük maliyetli olmasıdır [54].

### 1.9. Elektrospinning Yönteminin Tarihsel Gelişimi

1600'lü yıllarda, William Gilbert'in [55] manyetizma üzerine çalışmalarını sürdürürken tesadüfi bir şekilde electro-manyetizmanın sıvılar üzerine etkisini gözlemlemesiyle ortaya çıkmıştır. Çalışmasında bir su damlasını elektriksel olarak kuru bir yüzeyden

belli bir mesafede, bir koni biçiminde çekildiğine isaret etmiştir. İşte bu elektro spray ve elektro üretim işleminin tarihinin başladığı noktadır [55,56].



Şekil 1.12. Elektrospraying yönteminin tarihsel gelişimi [47].

1745 yılında Bose yapmış olduğu çalışmalarla sıvıların elektro-hidrokinamik davranışlarını tanımlamıştır [57]. 1882’de Lord Rayleigh [58], Elektrik yüküne sahip damlaların elektro-üretim sırasında gösterdiği düzensiz hareketler üzerinde çalışmıştır. Rayleigh yalıtılmış bir yüklü damlacığın kararlılığı üzerine teorik bir çalışma yaptı ve yükün kararlılığını sağlayan yüzey geriliminin üstünde bir değer aldığı anda damlacığın kararsız bir hale geldiğini ve parçalanmanın gerçekleştiğini tahmin etmiştir [59]. Elde ettiği sonuçlara göre; damla üzerine etkiyen iki kuvvetten biri elektrik kuvveti, diğeri ise elektrik kuvvetine tam zıt yönde damlayı etkileyen yüzey gerilimi kuvvetidir. Elektrik kuvvetinin yüzey geriliminden kaynaklanan kuvveti yendiği anda ise damla ince jetlere ayrılarak akmaya başlar [58,60-62].

1915 yılında Zeleny sıvı damlacığın ucunda (menisküs) meydana gelen deformasyonları ve damladan jete geçiş durumunu fotoğraflarla incelemiştir. Gözlemin sonucunda oluşan spreyn çözücünün yapısına, uygulanan voltaja ve borunun ucundaki sıvı basıncına bağlı olduğunu belirlemiştir [63]. Farklı çözeltileri inceleyen Zeleny, sıvının viskozitesi ile bu sıvının yüzey gerilimini yenmesi gereken elektriksel kuvvetlerin gerilimi arasında doğrudan bir ilişki olduğunu tespit etmiştir [64].

Elektro çekim yöntemiyle lif üretimi ile ilgili önemli patentler, 1934 yılında Anton Formhals tarafından alınmıştır. Formhals'ın icadı, sıvılar üzerindeki alan kullanımı ile suni ve sentetik filament üretiminin bir tasarımıdır [62]. 1934'ten 1944'e kadar Formhals, elektrostatik kuvvetler kullanarak polimer filament üretimi için deneysel düzenekler sunan bir seri patent yayınlamıştır. Selüloz asetat gibi bir polimer çözeltisi elektrik alana maruz bırakılmıştır. Zıt kutupların elektrik yüklerinin çektiği iki elektrod arasında çözüldüden polimer filamentleri oluşmuştur. Elektrodlardan biri çözeltinin içine, diğeri toplayıcının üzerine yerleştirilmiştir. Küçük bir deliği olan metal düzeden püskürtülünce yüklü polimer jetindeki çözücü buharlaşmış ve toplayıcı üzerinde katı lifler toplanmıştır [64,65].

1960 lı yıllarda Taylor tarafından yapılan çeşitli çalışmalarda, elektriklenmiş sıvıların temel teorik prensipleri açıklanmıştır. Bu çalışmalardan bir tanesinde, iki sıvı arasındaki koni ara yüzün elektrik alan içerisinde dengede olduğu gösterilmiştir.

Taylor'un çalışmalarında elektrik alan etkisi altında sıvı yüzeyi yüklenmiş ve karşılıklı yüklerin birbirlerini itmesi ile bir dış kuvvet oluşmuştur. Eşik değerini geçtikten sonra elektrostatik kuvvetle, sıvı damlacığı bir koni şeklini almış ve fazla yükler koninin ucunda oluşan yüklenmiş jetten dışarı çıkmıştır. Taylor, elektriksel kuvvetin yüzey gerilimine eşit olduğu bu kritik noktada koni oluştuğunu ve bu koninin yarım açısının 49.3° olduğunu tahmin etmiştir. Bu tahminleri yaptığı deneylerle uygunluk göstermiştir [62].

Taylor' un kritik voltaja ait denklemi eşitlik 1.1. de görülmektedir [18].

$$V_c^2 = 4 \frac{H^2}{L^2} \left( \ln \frac{2L}{R} - \frac{3}{2} \right) (0.117 \pi \gamma R)$$

**Eşitlik 1.1.**

Burada;

V<sub>c</sub>= kritik voltaj

H= kapiler ve toplayıcı arası mesafe

L= R yarı çaplı kapilerin uzunluğu

$\gamma$  = sıvının yüzey gerilimi

ifade etmektedir.

1971 yılında Baumgarten, elektro-üretim yöntemiyle akrilik polimerlerden 0.00-1.1  $\mu\text{m}$  çaplarında, sürekli bir şekilde, lifler üreten bir cihaz geliştirmiştir. Yapılan bu deneyde, lif çapı, çözelti viskozitesi, jet uzunluğu, debi ve ortam gazı arasındaki ilişkiler incelenmiştir [47].

1986 yılında Hayati ve Tadros çalışmalarında elektrik alanın, kararlı jetler oluşturabilme kabiliyetini incelediler. Yayınlarında jet oluşumunu belirleyen en önemli faktörün sıvının iletkenliği olduğunu ortaya koydular. Yüksek iletkenliğe sahip sıvıların, voltaj artışıyla birçok damlaya ayrılabilen jetler oluştururken, yalıtkan malzemelerin yüzeylerinde yük taşıyamaması nedeniyle jetin meydana gelmediğini belirlediler. Yarı iletken sıvılarınsa koni şeklinde kararlı jetler oluşturduğunu gösterdiler [47].

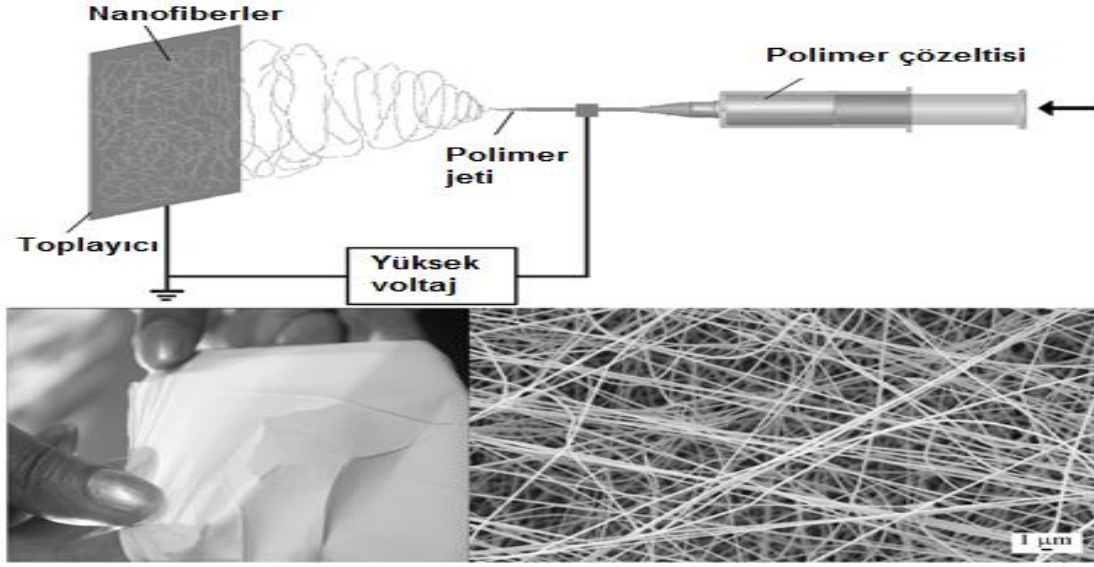
1990'ların ortalarında Reneker ve grubu, elektro çekim prosesi üzerine çalışmaya başlamış ve pek çok araştırmacı, bu konu üzerine yoğunlaşmıştır. Bu tarihten sonra da elektro çekim yöntemi ile nanolif üretimine dair yayınlanan makale ve tezlerin sayısında gözle görülür bir artış gerçekleşmiştir. [62]

### **1.10. Elektrospinning Tekniği ile Nanofiber Eldesi**

Elektrospinning sisteminin bileşenleri;

- Yüksek voltaj güç kaynağı
- Besleme ünitesi (düze, şırınga, metal iğne vs.)
- Topraklanmış toplayıcı (plaka, silindir, disk, dönen tambur vs.)
- Sıvı formda viskoz bir polimer (eriyik ya da çözelti) dir. [64]

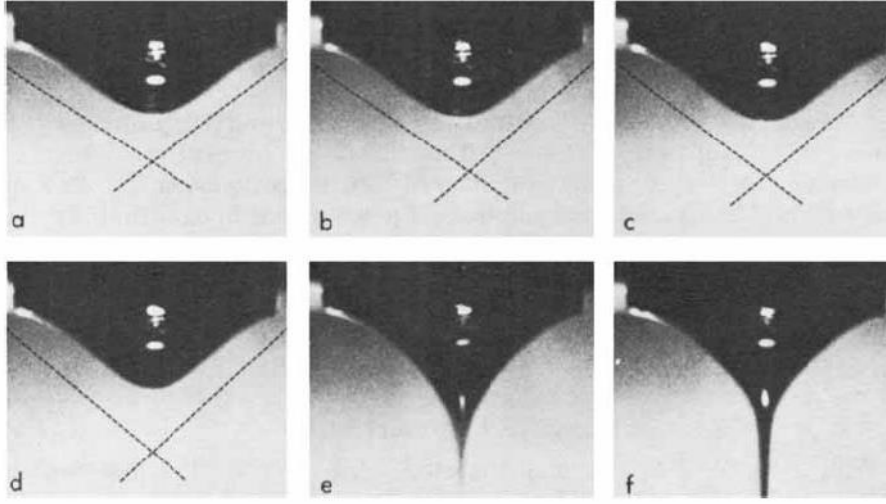
Elektrospinning işlemi, yüksek voltajda elektrik alan kullanarak polimer çözeltisi ya da eriyiğinden çözücünün buharlaştırılması yoluyla elektrik yüklü nanofiberlerin jet halinde oluşmasını sağlar [66].



**Şekil 1.13.** Basit elektrospinning düzeneği, elektrospin edilmiş nanofiber fotoğrafı ve SEM görüntüsü [52].

Elektrospinning yönteminde, enerji kaynağı ve toplayıcı bir uçlarından toprak bağlantılı olduklarından, sistem kapalı devre görünümündedir. Devredeki iki elektrottan biri fiber çekim çözeltisi ya da eriyiğinin içine doğru yerleştirilmekte, diğeri ise karşıdaki toplayıcıya bağlanmaktadır. Şırınganın arka kısmına yerleştirilmiş olan bir pompa, şırınga içerisindeki polimer çözeltisini, pipet boyunca uç kısma doğru itecek sürekli bir basınç meydana getirmektedir. Polimer çözeltisine verilen elektrik akımı ile elektriksel alan oluşturulmaktadır. Sıvının yüzeyinde bir elektriksel yüklenme meydana getirilmekte ve yüzey gerilimine zıt yönde bir kuvvet oluşmaktadır. Sisteme yüklenen gerilim 50 kV'a kadar çıkabilmektedir. Elektriksel alanın şiddeti arttığında düze ucundaki yarı küresel haldeki sıvı, konik bir şekil oluşturacak şekilde uzamaktadır. Bu konik şekil, literatürde “Taylor Cone” (Taylor Konisi) olarak geçmektedir [47].

Şekil 1.14.te polimer damlasının artan voltaj etkisiyle yarı küresel damladan (a), Taylor konisine geçişi (b,c), Taylor konisindeki şekli (d) ve Taylor konisinden bir jet halinde çıkışı verilmiştir. Taylor'ın koni üzerine yaptığı çalışmada bulduğu kritik voltaj değerindeki yarı koni açısı  $49.3^\circ$  dir [62].



**Şekil 1.14.** Kılcal boru ucundaki damlanın ilerleyerek artan voltaj etkisiyle Taylor Konisi ve jet oluşumu (a)  $110^\circ$  (b)  $107^\circ$  (c)  $104^\circ$  (d)  $100^\circ$  [62].

Taylor konisinin bitişi ile liflerin oluşmaya ve dağılmaya başladığı mesafe arasındaki uzunluğa jet uzunluğu denir. Çözelti iğne ucundan harekete başladıktan sonra toplayıcıya gelir. Bu sürede polimer üzerindeki çözücü buharlaşır ve polimer toplayıcı üzerinde rastgele sıralanmış lif demetleri halinde birikir [67].

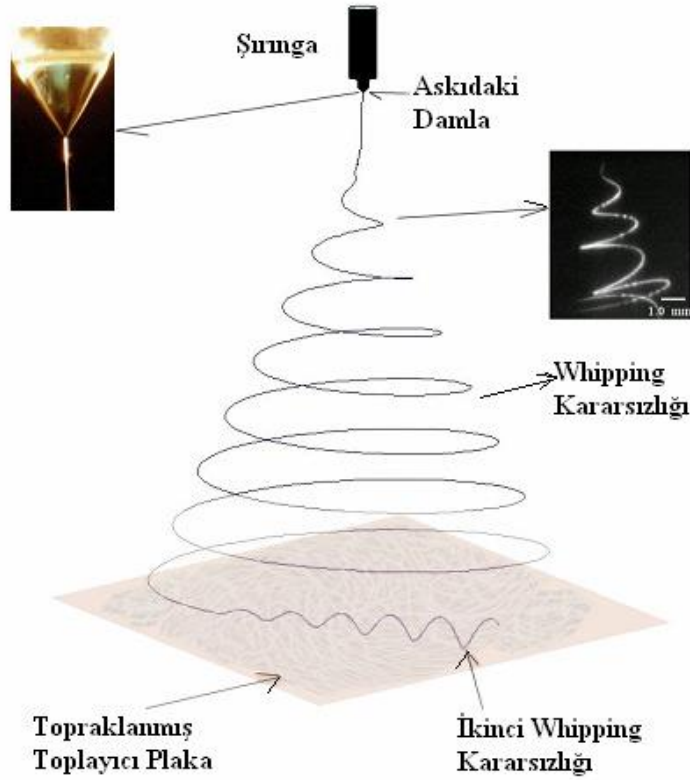
Polimer damlası Taylor konisi halini aldıktan sonra voltajdaki çok küçük bir artışla birlikte koni ucundan bir jet fıskırır (e). Jet toplayıcı levha ile metal iğne ucu arasında ilerlerken farklı yollar izler. Yüklenen jet Taylor konisinden çıktıktan sonra belli bir mesafede kararlı bir şekilde hareket eder [62].

Daha sonra jette kararsızlık hali belirir. Kullanılan polimerin çözeltisi veya eriyiginin özelliğine ve sistem değişkenlerine bağlı olarak değişebilen üç kararsızlık hali mevcuttur. Jet bu kararsızlık hallerinden sadece birini gösterebileceği gibi üç kararsızlık halini de gösterebilir. Bu kararsızlık halleri;

- Klasik Rayleigh kararsızlığı
- Eksenel simetrik elektrik alan akımlanması
- Whipping kararsızlığı olarak Shin ve arkadaşları tarafından açıklanmış ve matematiksel olarak modellenmiştir [62].

Elektro üretim işleminde en çok görünen kararsızlık hali whippingdir. Whipping oluşumunun nedeni, jet yüzeyindeki yüklerin karşılıklı olarak birbirlerini itmesi ile

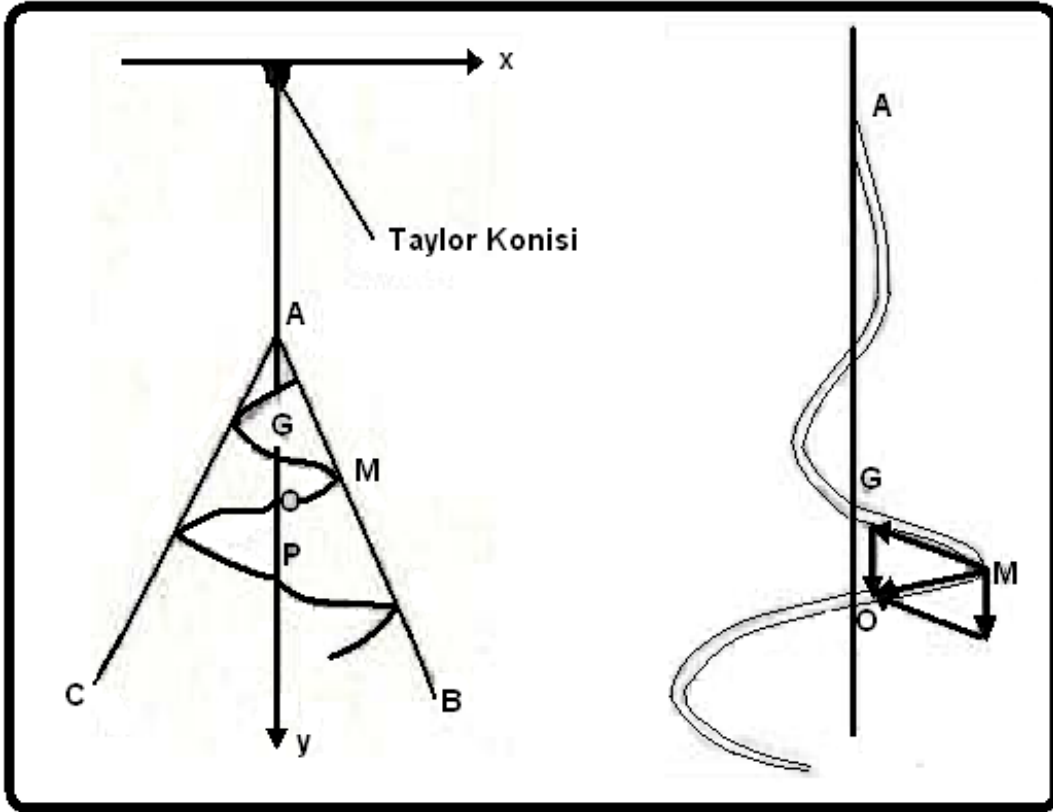
meydana gelen ve yüklerin bir arada olamamalarından dolayı jette merkezden radyal bir şekilde tork oluşmasıdır. Jet toplayıcı plakaya yaklaştığında ise ana jetten ayrılan küçük jetler meydana gelir. Bu küçük jetlerin oluşmasının nedeni ise radyal yüklerin birbirini itmesi sonucu ana jetten ayrılması olarak izah edilmiştir [42]. Jet yeterince inceldiğinde ve viskoelastik kuvvetler yeterince sönümlendiğinde yeni whipping kararsızlıkları oluşur. Bu kararsızlık haline ikinci whipping kararsızlığı denir. Bu olay Şekil 1.15. da gösterilmiştir [62].



**Şekil 1.15.** Elektrosinning İşleminde Whipping Kararsızlığı Ve Taylor Konisi [62].

Yapılan hesaplamalar ve denemeler neticesinde, yüksek gerilim altında polimer jet hızının, en az sesin havadaki yayılma hızı kadar olduğu tespit edilmiştir (340 m/s). Polimer jeti elektriksel kuvvet etkisiyle hızlanırken viskoz direnci de giderek artmaktadır ve viskoelastik kuvvetler, elektrostatik kuvvetlere eşit olduğu anda polimer jeti stabil olmayan bir harekete başlamaktadır. Bu durumda, oluşan hafif bir hava türbülansı bile salınımına neden olmaktadır. Polimer jeti, Şekil 1.16.'de gösterilen M noktasına geldiğinde lifin x eksenindeki hızı sıfırdır ve bu noktada üç kuvvetin etkisi altındadır (viskoelastik kuvvet, elektrostatik kuvvet ve eylemsizlik kuvveti).

Viskoelastik kuvvetin yönü polimer jetinin hareketine ters yöndedir. Elektrostatik kuvvet ve eylemsizlik kuvvetinin bileşkesinin yönü de z eksenı yönündedir. Bu da paralel kenar kanunu ile diyagonalin yönünde hareketi gerektirmektedir ve polimer jeti bu kuvvetlerin bileşkesi yönünde hareketine devam etmektedir. Elektro çekim yönteminde bu stabil olmayan hareket, sarkaç hareketine benzemektedir. İşlem sırasında polimer jeti önce hızlanmakta, hız arttıkça hava direnci artmakta, bir müddet sonra ivme sıfıra düşmekte ve sabit hızla hareketine devam etmektedir [51].



Şekil 1.16. Kararsızlık bölgesinde jete etki eden kuvvetler [51].

### **1.11. Elektrospringi Etkileyen Parametreler**

Elektrospring yönteminde istenilen yapıya ve özelliklere sahip nanofiberler elde etmek için çeşitli değişkenler, aşağıdaki gibi üç başlıkta incelenebilir.

#### **1) Polimer çözeltisinden kaynaklanan parametreler**

- a. Çözelti iletkenliği
- b. Yüzey gerilimi
- c. Dielektrik etki
- d. Çözelti vizkozitesi
- e. Molekül ağırlığı

#### **2) Polimer prosesinden kaynaklanan parametreler**

- a. Voltaj
- b. Akış hızı
- c. İğne-toplayıcı arası mesafe
- d. Toplayıcı etkisi
- e. Şırınga çapı

#### **3) Çevresel parametreler**

- a. Sıcaklık
- b. Nem
- c. Basınç
- d. Atmosfer tipi

Elektrospring işleminde nanofiber çapını ve morfolojisini etkileyen faktörler aşağıdaki tabloda kısaca özetlenmiştir [63].

Parametre	Fiber Morfolojisine Etkisi
Uygulanan voltaj ↑	Fiber çapı başlangıçta ↓ sonra ↑ (monoton değil)
Akış hızı ↑	Fiber çapı ↑ (çok fazla akış hızı varsa boncuk oluşumu gözlenir)
Kapiler ve toplayıcı arası uzaklık ↑	Fiber çapı ↓ (mesafe çok kısa ise boncuk oluşumu gözlenir)
Polimer konsantrasyonu ↑	Fiber çapı ↑ (bellibir aralıkta)
Çözelti iletkenliği ↑	Fiber çapı ↓ (geniş çap dağılımı)
Çözücü uçuculuğu ↑	Yüzeyde gözenekler oluşur ve yüzey alanı genişler

**Şekil 1.17.** Elektrosinning yöntemini etkileyen parametreler [63].

### 1.11.1. Polimer çözeltisinden kaynaklanan parametreler

#### 1.11.1.1.Çözelti iletkenliği

Dielektrik malzemeler gibi bazı istisnalar dışında polimerler genelde iletkenlerdir. Polimer çözeltisinde yüklenmiş iyonlar jet oluşması için önemli etkiye sahiptirler. İyonlar, jetin yük taşıyıcı kapasitesini arttırarak onların daha yüksek gerilime maruz kalabilmelerini sağlarlar. Baumgarten, jet yarı çapının çözeltinin iletkenliğinin küp köküyle ters orantılı olduğunu göstermiştir [66].

Bir çalışmada PS (polistiren)18 ayrı çözücüde elektrosin edilmiştir [68]. Sonuç olarak iletken çözücülerin iletken olmayanlara göre daha iyi elektrosin edildiği gözlemlenmiştir.

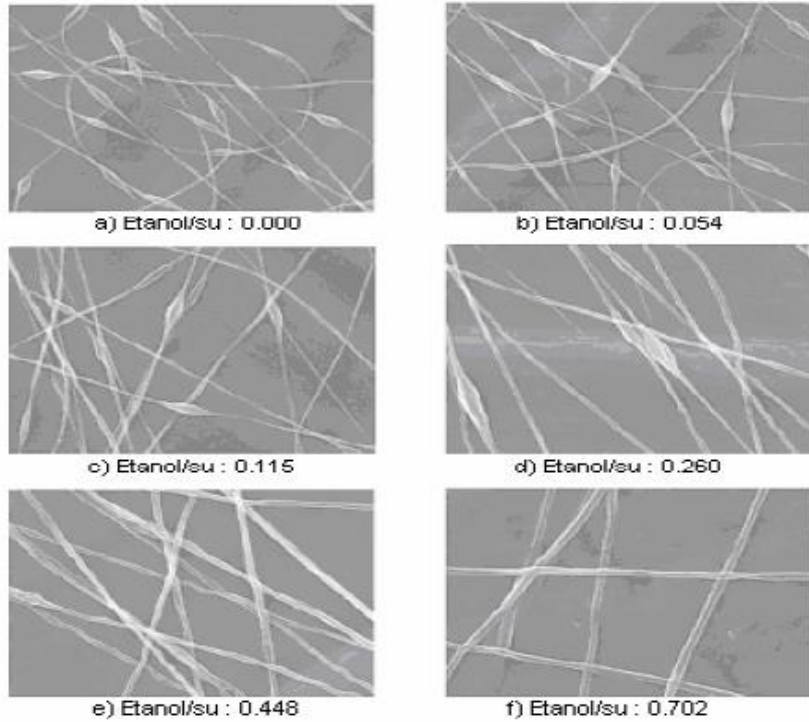
İletkenliğin artışı için inorganik tuzların ilavesinin etkisi incelendiğinde, NaCl, LiCl, MgCl<sub>2</sub>, ilavesi monoton bir iletkenlik artışı sağlamış ancak artan tuz miktarıyla birlikte elde edilen fiberlerin çapı artmıştır. Bunun nedeni ise viskoelelastik kuvvetin artışı ve artan kütle miktarıdır. Tersine organik çözünen bir tuz katıldığında fiber çapı azalmıştır [68].

Kısaca çözelti iletkenliği; iletken çözücüler, iyonik ya da non-iyonik yüzey aktif maddelerin ilavesi, organik ya da inorganik tuz ilavesi veya pH ayarlanmasıyla gerçekleştirilebilir [63].

### 1.11.1.2. Yüzey gerilimi

Yüzey gerilimi; birim uzunluk başına yüzey düzlemine etki eden kuvvet olarak tanımlanır. Bir sıvı damlasının havadan düşerken küresel bir şekil almasının sebebi bu yüzey gerilimidir. Elektro çekimin başlayabilmesi için, elektriksel olarak yüklenen çözeltinin, yüzey geriliminin üstesinden gelmesi gerekir. Elektrosinning yönteminde boncuklu yapılar yüksek yüzey gerilimi sebebiyle görülebilir [63].

Yüzey gerilimi faktörü polimer ve çözücüye bağlıdır. Düzgün nanofiberlerin oluşumunu desteklemek için elektrosinning çözeltisine etanol gibi düşük yüzey gerilimine sahip çözücüler ilave edilebilir [51]. Şekil 1.18. de PEO (Poli(etilenoksit)) çözeltisine etanol eklenerek çözeltinin yüzey gerilimi düşürülmüş ve daha uniform nanofiberler elde edilmiştir [47]. Yüzey gerilimini azaltmanın diğer bir yolu da, çözeltiliye yüzey aktif madde ilave etmektir. Yüzey aktif madde ilavesi ile daha üniform nanofiberler elde edilebilir. Çözeltiye, ince toz halinde, çözünmeyen bir yüzey aktif madde ilave edildiğinde dahi, nanofiber morfolojisi geliştirilir [69].



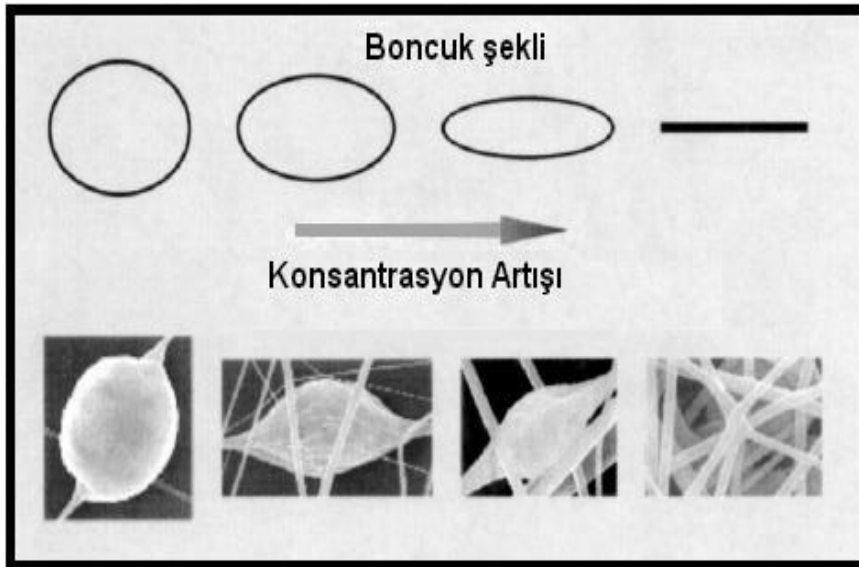
**Şekil 1.18.** PEO çözeltisine etanol eklenerek yüzey geriliminin düşürülmesi ve bu şekilde daha uniform nanofiberlerin elde edilmesi.

### 1.11.1.3. Çözelti viskozitesi ve molekül ağırlığı

Çözelti viskozitesini etkileyen faktörlerden biri, polimerin molekül ağırlığıdır. Aynı polimerin farklı molekül ağırlığındaki numuneleri çözücü içerisinde çözüldüğünde genel olarak, yüksek molekül ağırlığına sahip polimerden elde edilen çözelti, düşük molekül ağırlığına sahip polimerin çözeltisinden daha yüksek viskoziteye sahip olur. Yani polimerin molekül ağırlığı arttıkça oluşturduğu çözeltinin viskozitesi de artar [69].

Yüksek moleküler ağırlıklı polimer kullanmak viskoziteyi ve zincir karışıklığını artırır. Polimer miktarının artırılması (konsantrasyon artışı) ise viskoziteyi arttırmak için bir başka yoldur. Artan konsantrasyon, moleküler ağırlık artışı ile aynı etkiyi gösterir. Polimer zincir karışıklığı her durumda da artırılır [63].

Yüksek konsantrasyonlar viskoziteyi artırır, viskozitedeki artış polimerin zincir karmaşıklığını artırarak elektro çekim prosesinde sürekli jet oluşumunu sağlar. Artan viskozite ile fiber çapları da artar. Bu durum muhtemelen çözeltinin jetteki yükler nedeniyle gerilmeye karşı direncinin artmasına bağlıdır. Düşük viskozitelerde, düşük zincir karmaşıklığı vardır ve elektro çekim esnasında jet üzerinde yüzey gerilimi kuvvetlerinin baskın etkisi olur. Bu nedenle sürekli bir jetin oluşmaması veya boncuk oluşumları (şekil 1.19.) görülebilir [64].



Şekil 1.19. Çözelti konsantrasyondaki artışla boncuk şekli arasındaki ilişki [62].

#### **1.11.1.4. Çözücünün dielektrik etkisi**

Bir çözücünün dielektrik sabiti, elektrospinning işlemi için oldukça önemli bir etkidir. Genellikle, yüksek dielektrik özelliğine sahip bir çözelti, boncuk oluşumunu ve elde edilen nanofiber çapını azaltır. Yüksek dielektrik sabitli çözelti kullanıldığında toplam yük yoğunluğu artar. Buda polimer jeti boyunca yük artışına sebep olur. Jet uzaması kolaylaşır. Nanofiber çapının azalması ve boncuk oluşumunun azalması böylece açıklanabilir [47].

#### **1.11.2. Polimer prosesinden kaynaklanan parametreler**

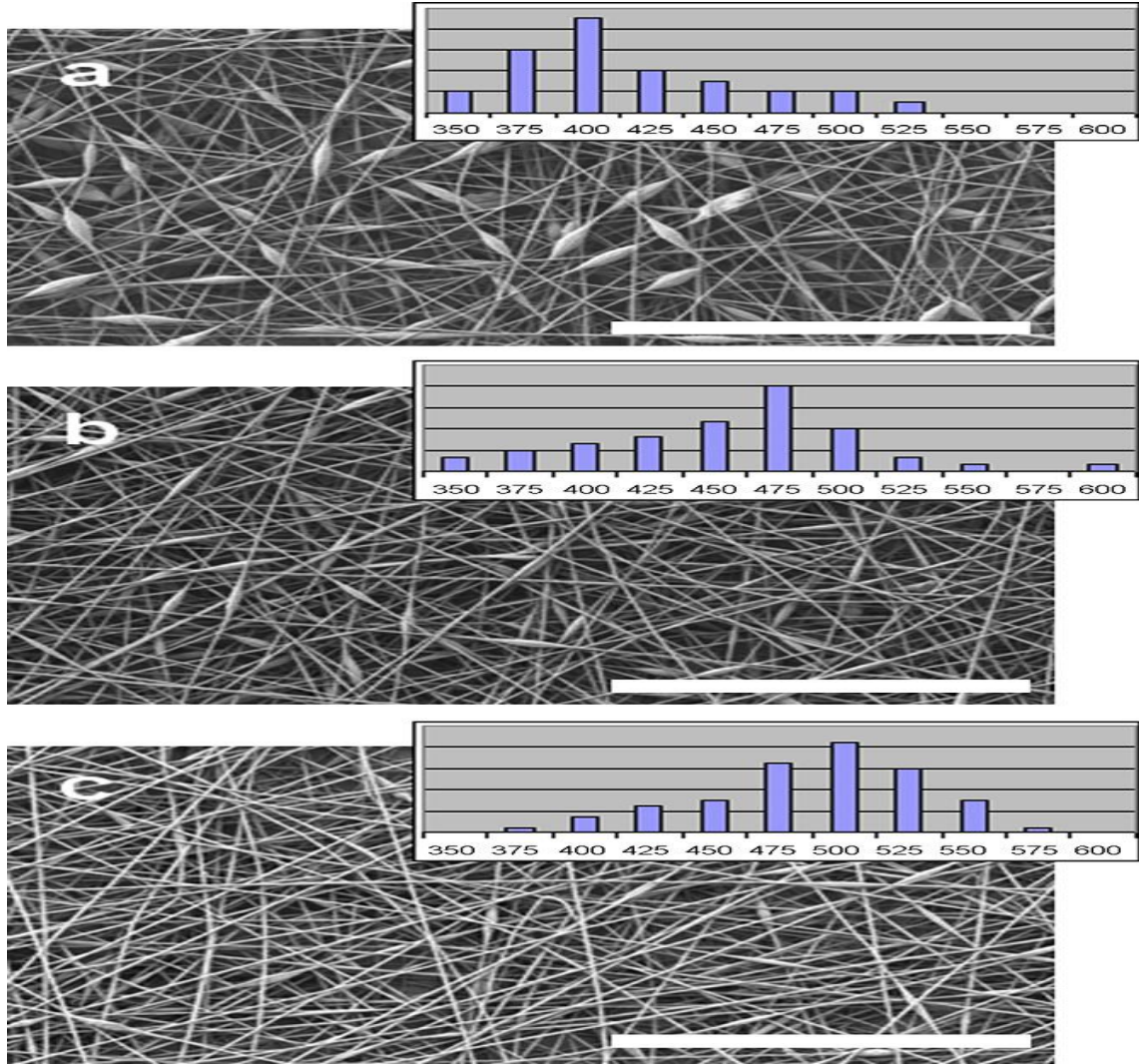
##### **1.11.2.1. Uygulanan voltaj**

Polimer çözeltilisine yüksek voltaj uygulanması, elektro çekim prosesinin kilit noktasıdır. Uygulanan yüksek voltaj, belirli bir elektrik iletkenliğine sahip polimer çözeltisinin elektriksel olarak yüklenmesini sağlar ve çözeltinin topraklanmış bir toplayıcıya doğru ince bir jet halinde ilerlemesini sağlayan elektrostatik kuvvetleri oluşturur. Çözeltiyeye etki eden elektrostatik kuvvetler, çözeltinin yüzey gerilimi kuvvetlerini yendiğinde elektro çekim süreci başlar [64].

Voltaj arttıkça jet üzerindeki elektrostatik itme kuvvetlerinin de artması sonucu elde edilen lif çapı incelik ve genel olarak boncuk oluşumu azalır. Ancak çok yüksek voltajlarda Taylor konisinin düze içerisine geri çekilmesi ile jet kararsızlığında artış görülebilir ve bunun bir sonucu olarak da boncuk oluşumunda artış görülebilir [70]. Belirli bir değere kadar voltaj artışı ile boncuk oluşumu azalırken boncuk şekilleri küresel formdan iğ benzeri forma gelirler. Ancak voltajın daha fazla artması ile boncuklar tekrar küresel forma yaklaşır. Yani uygulanan voltajın da bir üst limiti olmalıdır [64].

Şekil 1.20. de P3HT-PEO (poli-3-hekziltiyofen/polietilen oksit) nanofiberlerinin uygulanan voltaj artışıyla fiber morfolojisinin değişimi aşağıda gösterilmiştir. 12 kv da boncukların oluşumu gözlemlenirken 14 kv da boncuk oluşumu azalmış ve kritik voltaj 22 kv da boncuk oluşumu kaybolmuştur. Uygulanan voltajın artmasıyla nanofiber çaplarında 400nm den 500 nm ye artış gözlemlenmiştir. Bunun sebebi artan voltaj

sayesinde baloncuklanmaya harcanacak polimer malzemenin fiber oluşumuna katkıda bulunmasıdır [71].

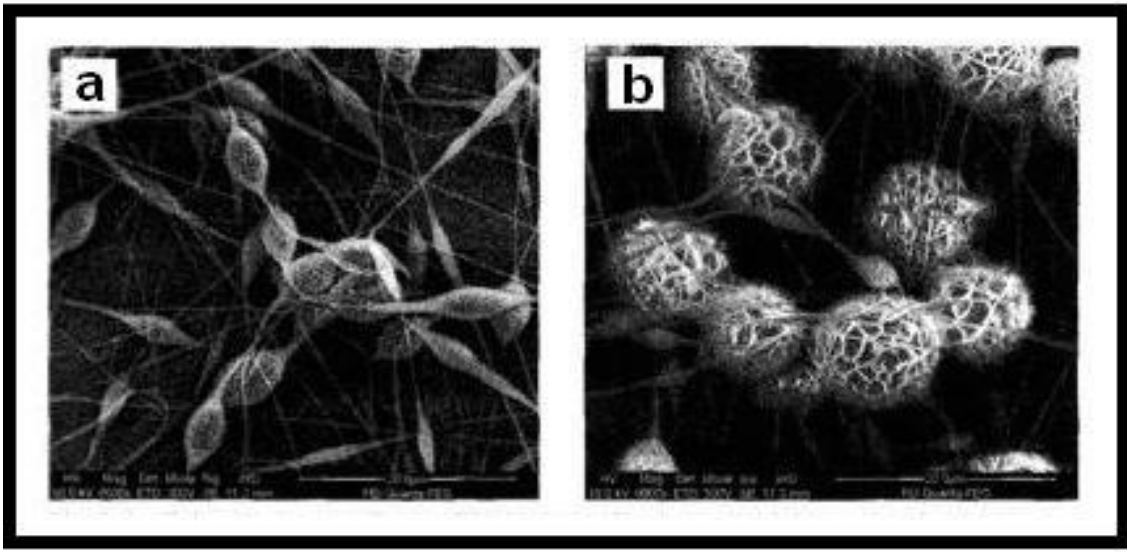


**Şekil 1.20.** %75 P3HT içeren nanofiberlerin değişik voltalardaki SEM görüntüleri ve çaplarının nm cinsinden değeri. a) 14 kv b) 18kv c) 22 kv D:10 cm akış hızı: 0.5 ml/saat [71].

#### 1.11.2.2. Çözelti besleme hızı

Besleme hızı, elektro çekim için kullanılabilir çözelti miktarını tanımlar. Taylor konisini stabil tutmak için, belirli bir voltaj için ilgili bir besleme hızı söz konusudur. Besleme hızı arttığında, düzeden çekilen çözeltinin hacmi arttığından lif çapında ya da boncuk boyutlarında artış gerçekleşir. Ancak, yüksek besleme hızına bağlı olarak lif çapındaki artışın da bir limiti vardır (Şekil 1.21) [64,69]. Düzeye ucundan çekilen çözelti hacminin

daha fazla olmasına bağı olarak, jetin kurumasi daha uzun zaman alır. Sonuç olarak ise, aynı uçuş süresinde toplanan lifler içindeki çözücü, buharlaşmak için yeterli süreyi bulamaz. Buharlaşmadan kalan bir miktar çözücü, lifler toplayıcı üzerinde konumlandıktan sonra buharlaşacağından liflerin birbiri ile temas ettiği noktalarda yapışmalar gerçekleşebilir. Bu nedenle çözelti besleme hızı, çözücünün buharlaşmak için yeterli zaman bulabileceği kadar düşük olmalıdır. Ancak, elektrostatik kuvvetlerle çözeltinin toplayıcı plakaya çekilme hızı, kaynaktan beslenme hızından daha yüksek olursa koni stabilitesi bozulabilir ve bu da boncuk oluşumuna neden olur [69].



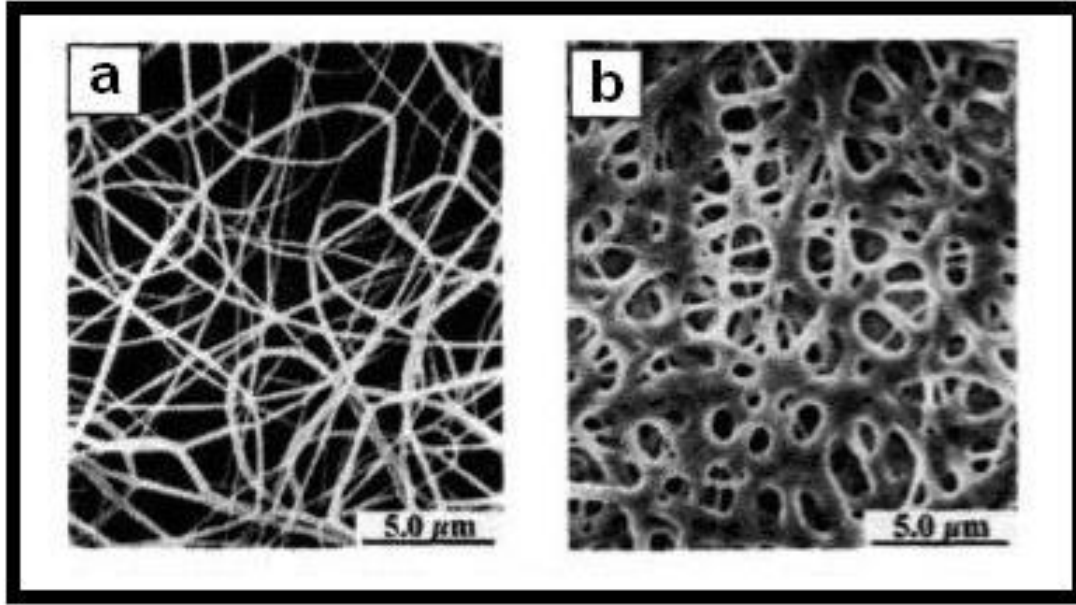
**Şekil 1.21.** Elektro çekim metodu ile elde edilen polikaprolaktan (PCL) nanoliflerinde artan çözelti besleme hızına bağı olarak boncuk boyutlarındaki artış. (a) 0.5 ml/saat; (b) 2 ml/saat [69].

### 1.11.2.3. Toplayıcı ile düze arasındaki mesafe

Polimer jetinin toplayıcı ulaşana kadar havada geçirdiği uçuş süresi ve elektrik alan kuvveti, elektro çekim prosesini ve oluşan lifleri etkileyen faktörlerdir. Düze ile toplayıcı arasındaki mesafe değiştirilerek hem uçuş süresi hem elektrik alan kuvveti değiştirilmiş olur [64]. Bağımsız nanolif oluşumu için jetin uçuş süresi, çözücünün buharlaşmasına yetecek kadar uzun olmalıdır. Mesafe kısaldığında bu süre kısılacak, çözücünün tamamı buharlaşmadığı için liflerin temas noktalarında yapışmalar ve boncuk oluşumları görülecektir (Şekil 1.22). Ayrıca, toplayıcı ile düze arasındaki

mesafe arttığında elektrik alan kuvveti de artacak ve jetin hızının artmasına neden olacak ve polimer jeti toplayıcıya daha erken ulaşacaktır [69].

Mesafe arttığında jetin izlediği yol arttığından elde edilen lif çaplarında düşüş görülür. Ayrıca Buckho'nun yaptığı çalışmada, toplayıcı-düze mesafesi kısaldığında elde edilen lifleri enine kesitlerinin dairesel formdan yassı forma dönüştüğü görülmüştür [62].



**Şekil 1.22.** İki farklı toplayıcı-düze mesafesinde üretilen Nylon 6,6 nanolifleri (a) 2 cm toplayıcı-düze mesafesi; (b) 0.5 cm toplayıcı-düze mesafesi [69].

### 1.11.3. Çevresel parametreler

Elektrospinningde nanofiberlerin çapı ve morfolojisini etkileyen diğer durum çevresel parametrelerdir. Bunlar jetin bulunduğu ortamdaki nem, vakum şartları ve gaz gibi parametrelerdir [72].

Baumgarden ortamdaki relatif nem miktarının %60 olduğu durumda spin edilmiş akrilik fiberlerin düzgün kurumayıp, toplayıcının yüzeyine dolandığını gözlemlemiştir [72]. Elektro çekimin gerçekleştiği ortamdaki havanın bileşimi de önemlidir. Çünkü bazı gazlar yüksek elektrik alan altında farklı davranışlar sergilerler. Örneğin helyum gazı, elektrik alana maruz kaldığında bozulur ve elektro çekimi engeller. Ortamdaki basıncın azalması genellikle elektro çekim üzerinde olumlu bir etkiye sahip değildir [64]. Elektroçekim, atmosfer basıncından daha düşük bir basınç altında gerçekleştirildiğinde

şırıngadaki çözeltinin dışarı akma eğilimi daha fazla olur ve bu durum stabil olmayan jet başlangıcına sebep olur [69].

Atmosfer basıncından düşük basınçlarda polimer çözeltisi daha fazla akma eğilimindedir. Bu ise kararsız jet oluşumuna neden olur. Daha fazla basınç düşüşünde ise polimer jetinin kabarcık oluşturduğu gözlemlenir. Kritik bir basınç değerine inildiğinde ise yükün doğrudan toplayıcıya boşalması nedeniyle elektrospinning işlemi gerçekleşmez [63].

### **1.12. İletken Polimer Nanofiberleri ve Sensör Uygulamaları**

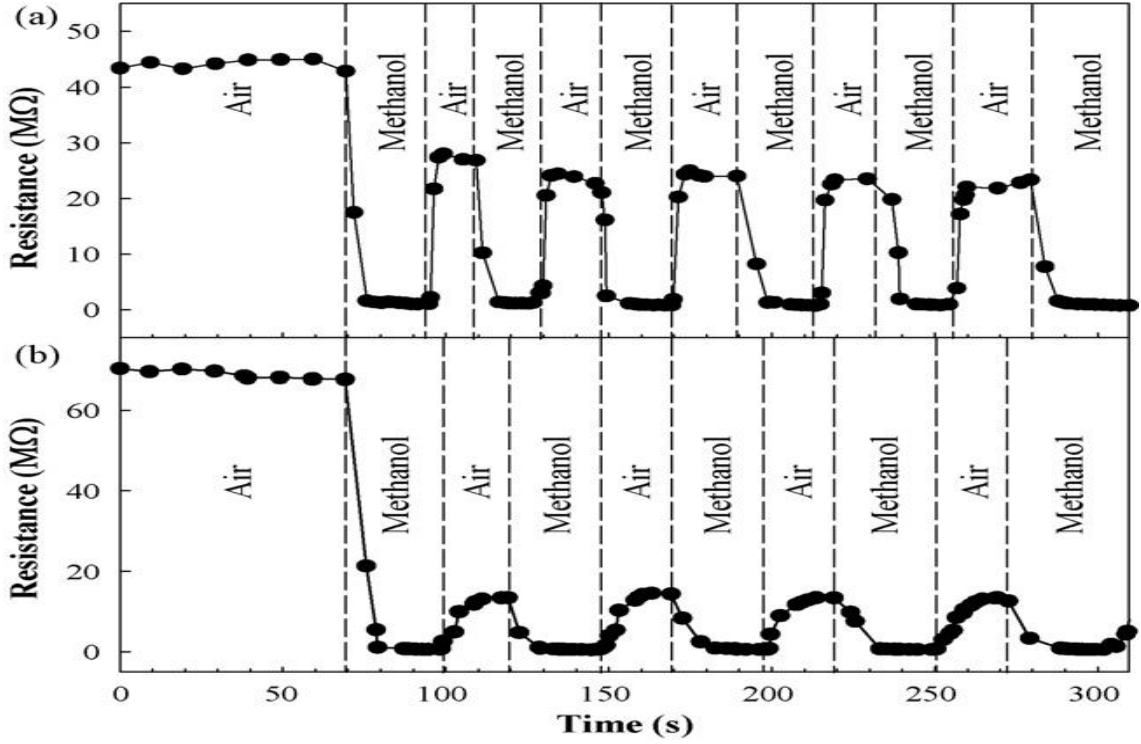
Elektrospinning ile elde edilen nanofiberlerin kullanım alanları çok geniştir. Nanofiberler elektronik ve biomedikal cihazlar, kompozitler, üç boyutlu doku iskelesi, sensör ve biyosensör gibi çok çeşitli uygulama alanlarında kullanılabilirler. [73].

Nanoteknolojinin yükselen gelişimiyle beraber nanoboyutta sensörler çok ilgi görmeye başlamıştır [74].

Seçiciliği gelişmiş ve hızlı yanıt veren cihazlar, nanoteknolojiyle geniş yüzey alanı ve yüksek yoğunlukta duyarlı bölgeleri gibi özelliklere sahip olurlar [75].

Sensörler olarak en çok metal oksit yarıiletkenleri ya da iletken polimerler kullanılmaktadır. İletken polimer bazlı sensörler ucuz, yüksek duyarlılıkta, oda sıcaklığında hızlı yanıt verme gibi özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir. Buna karşılık metal-oksit bazlı sensörler genelde 100-400 derece aralığında çalışır. Ayrıca nanoyapıdaki yüzeylerin proteinlerin boyut aralığına uygun olması sebebiyle elektrokimyasal biyosensörler de geliştirilmektedir. Nanoyapıdaki yüzeylerin kazandırdığı üstün özelliklerden dolayı elektrospinning ile sensör ve biyosensör geliştirilmesi ilgi görmeye başlamıştır [76].

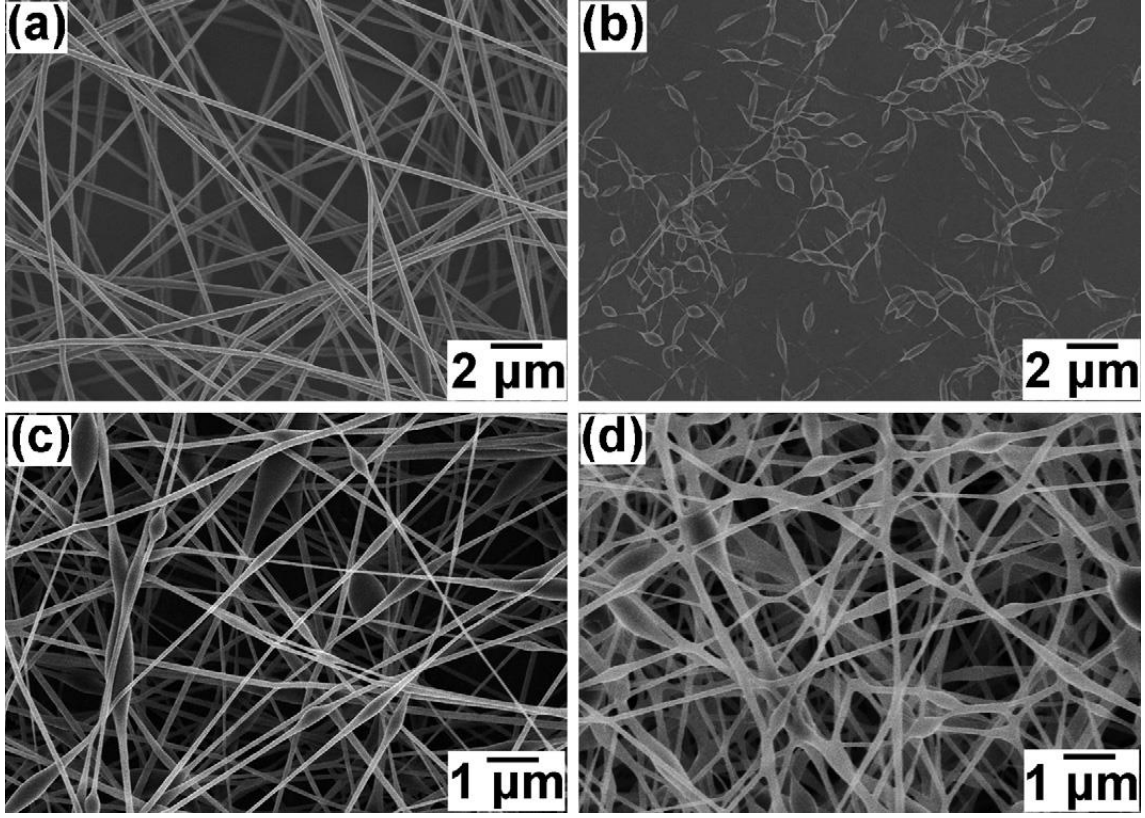
Poli(3,4-etilendioksitiyofen)-poli(stirensülfonat)/Polivinil prolidon (PEDOT:PSS/PVP) nanofiberleri organik buhar sensörü olarak kullanılmıştır. Polivinilprolidon burada taşıyıcı polimer, çözelti viskozitesini ayarlayıcı ve algılayıcı olarak kullanılmıştır. PEDOT:PSS nin yüksek elektrik iletkenliği, çevre dostu oluşu ve yüzeylerde film kaplaması yapmanın kolay olması sebebiyle tercih edilmiştir [76].



**Şekil 1.23.** Periyodik olarak metanol buharına maruz bırakılan nanofiberlerin yanıtları. (a) PEDOT:PSS/PVP (uygulanan voltaj: 18 kV, akış hızı: 0.2 ml/h, toplayıcı düze arası mesafe: 15 cm) and (b) PVP (uygulanan voltaj: 11 kV, akış hızı: 0.1 ml/h, toplayıcı düze arası mesafe: 15 cm) [76].

PEDOT:PSS/PVP poli(3,4-etilendioksitiyofen)–poli(stirensülfonat)/Polivinil prolidon (PEDOT:PSS/PVP) nanofiberleri ile sadece PVP nin sensör özelliği karşılaştırıldığında iletken polimer olan PEDOT:PSS katkısıyla organik buharlara karşı daha iyi detekte ettiği ve daha hızlı yanıt alındığı görülmektedir (şekil 1.23) [76].

Bir başka çalışmada, Polianilin (PANİ), poli(vinil bütiral) (PVB), polietilen oksit (PEO) ve dopant olarak poli(stiren sülfonik asit) (PSSA) karışımının elektrospinning tekniği ile nem sensörü nanofiberi geliştirilmiştir. Hidrofobik PVP miktarının artışıyla boncuklu yapıda nanofiberler elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlarda boncuklu yapıdaki nanofiberlerin boncuksuz yapıya göre nemi daha iyi algıladığı görülmüştür (şekil 1.24.) [74].

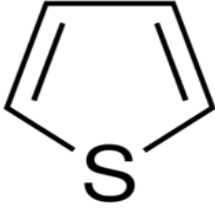


**Şekil 1.24.** Çeşitli elektrospinning çözeltileriyle hazırlanan nanofiberlerin SEM görüntüleri (a) [PANi-PSSA] = 20 mg/mL, [PVB] = 60 mg/mL; (b) [PANi-PSSA] = 20 mg/mL, [PVB] = 6 mg/mL; (c) [PANi-PSSA] = 20 mg/mL, [PVB] = 30 mg/mL and (d) [PANi-PSSA] = 20 mg/mL, [PVB] = 30 mg/mL. Tüm nanofiberler 100 °C de 2 saat ısıtılmıştır [75].

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler

#### Tiyofen



Üretici Firma: Alfa Aesar

Molekül Formülü: C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S

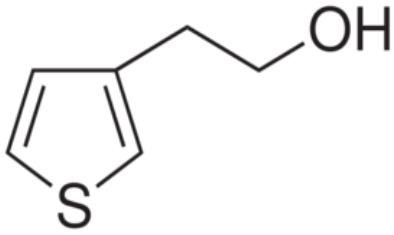
Molekül Ağırlığı: 84.14 g/mol

Safılık Derecesi: > %99.9

Özkütlesi: 1.06 g/ml

Kaynama Noktası: 84 °C

#### 3-Tiyofen etanol



Üretici Firma: Alfa Aesar

Molekül Formülü: C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>OS

Molekül Ağırlığı: 128.19g/mol

Safılık Derecesi: %99

Özkütlesi: 1.144 g/ml

Kaynama Noktası: 110-111°C

**Demir (III) Klorür (susuz):**



Üretici Firma: Alfa Aesar

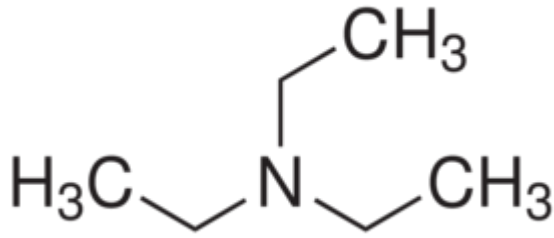
Molekül Formülü:  $\text{FeCl}_3$

Molekül Ağırlığı: 162.20 g/mol

Saflik Derecesi: %98

Erime Noktası: 304°C

**Trietil Amin**



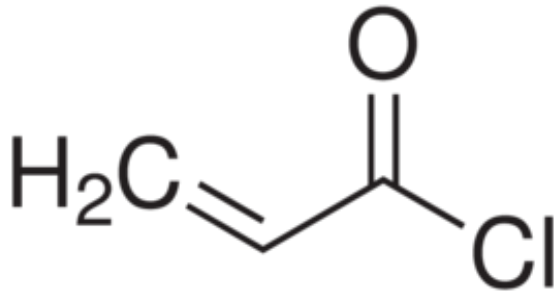
Üretici Firma: Alfa Aesar

Molekül Formülü:  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$

Molekül Ağırlığı: 101.19 g/mol

Saflik Derecesi: % 99

**Akriloyl Klorür**



Üretici Firma: Alfa Aesar

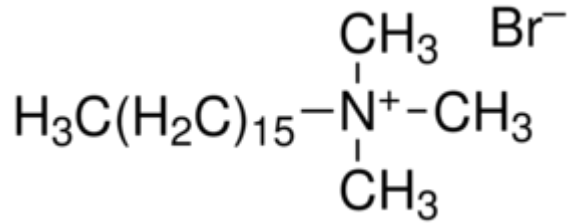
Molekül Formülü: CH<sub>2</sub>=CHCOCl

Molekül Ağırlığı: 90.51 g/mol

Safılık Derecesi: % 96

Stabilizer içeriği: 400 ppm fenotiyazin

**Setiltrimetilamonyum bromür (CTAB)**



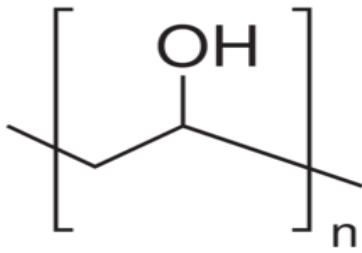
Üretici Firma: Sigma Aldrich

Molekül Formülü: CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>N(Br)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Molekül Ağırlığı: 364.45g/mol

Safılık Derecesi: >% 99

**Polivinil Alkol (PVA)**



Üretici Firma : Sigma-Aldrich

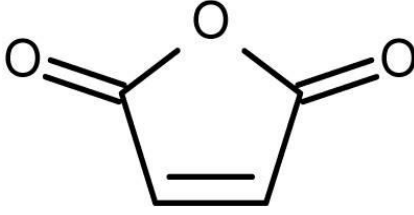
Molekül Formülü : (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>

Molekül Ağırlığı: 84000-89000 g/mol

Hidroliz Derecesi: % 86-89 mol

Polimerizasyon derecesi: 1700-1800

### **Maleik Anhidrit**



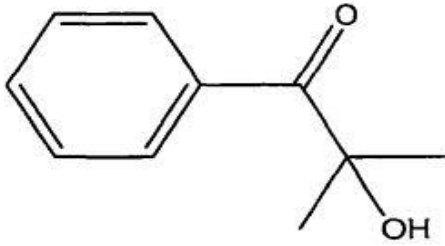
Üretici Firma: Sigma Aldrich

Molekül Formülü:  $C_4H_2O_3$

Molekül Ağırlığı: 98.06 g/mol

Saflık Derecesi:  $\geq 99$

### **2-Hidroksi-2-metil-1-fenil-propan-1-on (Daracur 1173)**



Üretici Firma : Ciba Specialty Chemicals

Molekül Formülü :  $C_6H_5COC(CH_3)_2OH$

Saflık Derecesi: %97

Molekül Ağırlığı: 164.20g/mol

Yoğunluğu: 1.077 g/ml

Kaynama Noktası: 102-103 °C

### **Kullanılan Çözücüler**

Deneysel çalışmalarda reaksiyon çözücüsü ve çözünürlük testleri için NMP (N-Metil-2-prolidon), kloroform, diklorometan, THF (Tetrahidrofur), DMF (dimetilformamid), metanol, DMAC ( Dimetilasetamid), toluen, aseton gibi çözücüler hiçbir işlem görmeden kullanılmıştır.

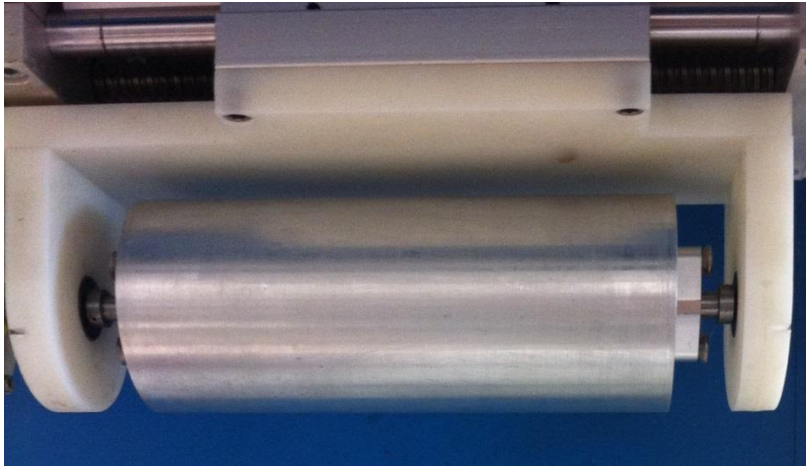
## 2.2. Kullanılan Cihaz Ve Aletler

### Laboratuvar Ölçekli Elektrosinning Cihazı



**Şekil 2.1.** Elektrosinning cihazı

NE 200 tipi laboratuvar ölçekli elektrosinning cihazı nanofiberlerin üretilmesi için kullanılmıştır. Kullanılan elektrosinning cihazı Şekil 2.1’de görülmektedir.



**Şekil 2.2.** Elektrosinning cihazının toplayıcı ünitesi

Elektrospinning işleminde üretilen nanofiberler toplayıcıda toplanır. Toplayıcı olarak dönen silindir tip alüminyum toplayıcı kullanılmıştır. Nanofiber üretimi sırasında kullanılan toplayıcı Şekil 2.2’de gösterilmiştir.

### **UV Lambası:**

Kuvars camdan, yüksek basınçlı civa ark tüpü ve tungsten filamentten yapılmış, güneş ışınlarının spektral dağılımına yakın ışık verebilen Osram firmasına ait Ultrawit 300 markalı, 300 Watt gücünde UV lambası kullanıldı.

### **Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi:**

Sentezlenen monomer ,polimer ve hazırlanan nanofiberlerin fonksiyonel grup analizi FT-IR Spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirildi. Spektrumlar, Perkin Elmer Spektrum 100 FT-IR Spektrometre cihazı ile 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında kaydedildi.

### **$^1\text{H}$ and $^{13}\text{C}$ NMR Spektroskopisi:**

Sentezlenen monomerlerin karakterizasyonu için Bruker Advance 500 MHz spectrometresi kullanıldı. Örnekler dötoro kloroformda çözüldü ( $\text{CDCl}_3$ ).

### **Termogravimetrik analiz (TGA):**

Sentezlenen polimer ve hazırlanan nanofiber malzemelerin termo-oksidatif kararlılıklarını ölçmek amacıyla, Perkin Elmer Pyris 1 model TGA cihazı kullanıldı. Ölçümler azot atmosferinde 10  $^{\circ}\text{C}$  / dak ısıtma hızıyla 30  $^{\circ}\text{C}$  - 750  $^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkları arasında yapıldı.

### **Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC):**

Hazırlanan nanofiberlerden 8-10 mg arasında numuneler alınıp, 0 $^{\circ}\text{C}$ ’den 220 $^{\circ}\text{C}$ ’ye kadar 10  $^{\circ}\text{C}$  /dk hızı ile ısıtılıp, 220  $^{\circ}\text{C}$ ’de 1 dk boyunca tutulmuş ,bu sıcaklıktan 0  $^{\circ}\text{C}$ ’ye kadar 100 $^{\circ}\text{C}$ /dk hız ile soğutulmuş, 0  $^{\circ}\text{C}$ ’de 5 dk boyunca tutulmuş ve tekrar 0 $^{\circ}\text{C}$ ’den 220 $^{\circ}\text{C}$ ’ ye kadar 10 $^{\circ}\text{C}$ /dk hız ile ısıtılmıştır. Deney sırasında ortamda 30 mg/dk hız ile azot gazı beslenmiştir.

## **Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS):**

Hazırlanan nanofiberlerin morfolojisi Philips marka XL30 ESEM-FEG/EDAX model cihaz ile incelenmiştir. Ayrıca enerji dağılım spektroskopisi için Oxford Instruments-INCA, Model No.7274, EDS cihazı kullanılmıştır (Boğaziçi Üniversitesi). Analiz edilen nanofiber numuneleri altın kaplanmıştır.

## **Liyofilizatör:**

Christ marka liyofilizatör sentezlenen polimerlerde ve elektrospin edilmiş nanofiberlerde kalan çözücünün uzaklaştırılmasında kullanıldı.

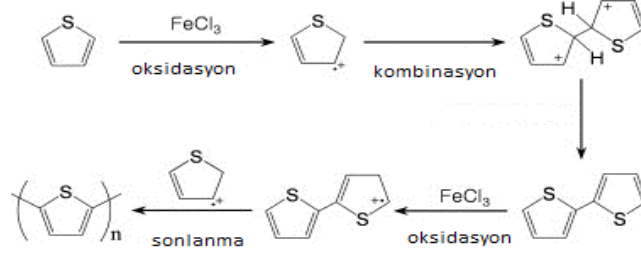
## **2.3. Deneysel Yöntemler**

- Bu çalışmada ilk olarak tiyofenden  $FeCl_3$  ile politiyofen sentezlenmiştir. Elektrospinning yapılması için çeşitli çözücülerde çözünürlük testi yapılmıştır.
- 3-tiyofen etanole akrilat ve maleik fonksiyonallikleri kazandırılıp,  $FeCl_3$  ile polimerleştirilmiştir. Bu sayede polimerlerin çözünürlüğü artırılıp, UV ile sertleşebilecek fonksiyonalliteye sahip olmuştur.
- Polivinil alkol çözeltisinden sabit proses parametrelerinde elektrospinning yöntemi ile nanofiber yüzeyler elde edilmiş ve yüzey morfolojisi ve üretilen PVA nanofiberinin çap boyutu araştırılmıştır.
- Daha sonra polivinil alkol çözeltisine sentezlenen polimerlerden çeşitli oranlarda katılarak elektrospinning ve UV tekniğinin eş zamanlı uygulanmasıyla çapraz bağlı nanofiberler oluşturulmuş ve polimerlerin katkısının nanofiber çapları üzerine etkisi incelenmiştir. TGA ile nanofiberlerin termal dayanımları, DSC ile erime noktaları, SEM ile morfolojisi ve EDS ile elementel analizleri incelenmiştir.

### **2.3.1. Politiyofen sentezi**

0.029 mol tiyofen 50 ml  $CHCl_3$  ile reaksiyon balonunda karıştırıldıktan sonra; 0.0034 mol CTAB ın 30 ml  $CHCl_3$  teki çözeltisi eklenip 15 dakika daha manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Monomer/surfaktan mol oranı 7/1 olarak ayarlandı. 0.055 mol  $FeCl_3$  180 ml  $CHCl_3$  ile ultrasonik banyoda karıştırıldıktan sonra damlatma hunisiyle reaksiyona

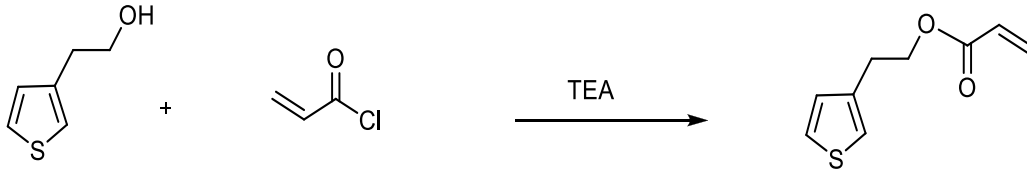
damla damla eklendi. 24 saat reaksiyon süresinden sonra politiyofen filtrasyonla toplandı. Koyu kahverengi politiyofen  $\text{CHCl}_3$  ve metanolle yıkandı.



**Şekil 2.3.** Tiyofenin  $\text{FeCl}_3$  ile oksidatif polimerizasyonunun mekanizması.

### 2.3.2. 3-(etil akrilat) tiyofen (AC-TP) sentezi

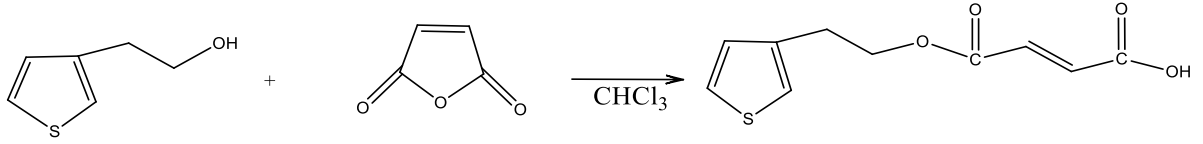
10 g (0.78 mol) 3-tiyofen etanol ve 11.84 g (0.117 mol) trietilamin 320 ml diklorometanda reaksiyon balonunda karıştırıldı. 10.58 g (0.117 mol) akriloyl klorürün 80 ml diklorometandaki çözeltisi reaksiyona damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 12 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Daha sonra su eklenerek organik faz ile sulu faz ayırma hunisi yardımıyla ayrıldı. Sonra susuz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile dekante edildi. Çözücü evaporatörde uçuruldu. 12.71 g % 89 verimle 3-(etil akrilat) tiyofen elde edildi.



**Şekil 2.4.** 3-tiyofen etanolün akrillenme reaksiyonu

### 2.3.3. 3-(etil maleat) tiyofen (MA-TP) sentezi

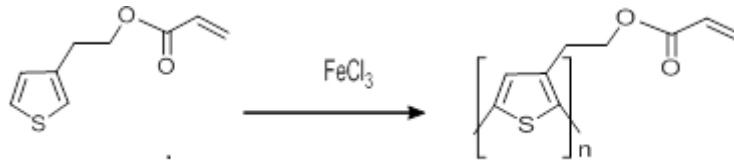
0.026 mol (2.57 g) maleik anhidrit 40 ml kloroformla reaksiyon balonunda karıştırıldıktan sonra 0.026 mol (3.36 gr) tiyofen etanol ile 10 ml kloroform karışımı damlatma hunisiyle damla damla reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon 2 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Daha sonra sıcaklık  $60\text{ }^\circ\text{C}$  ye çıkarılarak 30 dakika daha karışması sağlandı. Elde edilen üründeki kloroform evaporatörde uzaklaştırıldı. Ürün 4.89 g % 83 verim ile elde edildi.



**Şekil 2.5.** 3-tiyofen etanolün maleiklenme reaksiyonu

### 2.3.4. Poli- [(3-etil akrilat) tiyofen] P(AC-TP) sentezi

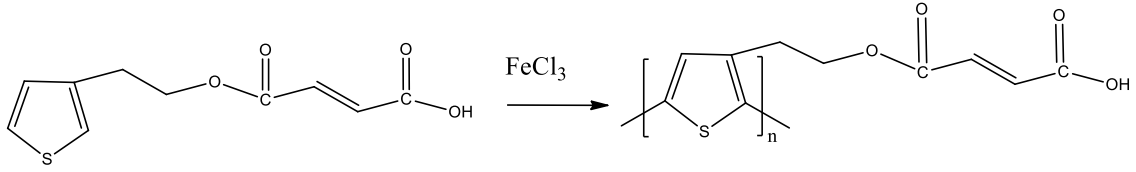
0.0274 mol (5g) 3-(etil akrilat)tiyofen 60 ml CHCl<sub>3</sub> ile reaksiyon balonunda karıştırıldıktan sonra; 0.0039 mol CTAB ın 35ml CHCl<sub>3</sub> teki çözeltisi eklenip 15 dakika daha manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Monomer/surfaktan mol oranı 7/1 olarak ayarlandı. 0.063 mol FeCl<sub>3</sub> 200 ml CHCl<sub>3</sub> ile ultrasonik banyoda karıştırıldıktan sonra damlatma hunisiyle reaksiyona damla damla eklendi. 24 saat reaksiyon süresinden sonra çökelek vakum filtrasyonu ile toplandı. Çökelek CHCl<sub>3</sub> ve metanolle yıkandı. Liyofilizatörde -76 °C de 24 saat kurutuldu.



**Şekil 2.6.** AC-TP nin FeCl<sub>3</sub> ile polimerizasyonu

### 2.3.5. Poli [( 3- etil maleat) tiyofen] P(MA-TP) sentezi

0.0221 mol (5 g) 3-(etilmaleat) tiyofen 50 ml CHCl<sub>3</sub> ile reaksiyon balonunda karıştırıldıktan sonra 0.0039 mol CTAB ın 35 ml CHCl<sub>3</sub> teki çözeltisi eklenip 15 dakika daha manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Monomer/surfaktan mol oranı 7/1 olarak ayarlandı. 0.051 mol FeCl<sub>3</sub> 160 ml CHCl<sub>3</sub> ile ultrasonik banyoda karıştırıldıktan sonra damlatma hunisiyle reaksiyona damla damla eklendi. 24 saat reaksiyon süresinden sonra politiyofen vakum filtrasyonu ile toplandı. Koyu kahverengi politiyofen CHCl<sub>3</sub> ve metanolle yıkandı. Çökelek liyofilizatörde -76 °C de 24 saat kurutuldu.



**Şekil 2.7.** MA-TP nin  $FeCl_3$  ile polimerizasyonu

### 2.3.6. Elektrospinning çözeltilerinin hazırlanması ve çapraz bağlı nanofiber eldesi

- İlk olarak sentezlenen politiyofen çeşitli solventlerde çözülmeye çalışıldı. Çok düşük çözünürlüğe sahip olduğundan elektrospinning yapılamadı.
- Suda kolay çözünmesi ve elektrospinning yönteminde çok iyi nanofiber malzeme oluşturması sebebiyle PVA polimerinin sulu çözeltisi kullanılmıştır. Sentezlenen P(AC-TP) ve P(MA-TP) polimerlerinden 0.05 gr ve 0.1 gr lık 2 şer örnek alınarak çözünürlüğü arttırmak için %37 lik HCl çözeltisinde 2 saat bekletilmiş, daha sonra NMP deki çözeltileri 180 °C de birkaç saat ısıtıldıktan sonra çözünen polimerler PVA ile çeşitli oranlarda karıştırılarak elektrospinning çözeltileri hazırlanmıştır.

#### 2.3.6.1. Polivinil alkol çözeltisinin hazırlanması ve elektrospinnig yöntemi ile nanofiber eldesi

Suda kolay çözünmesi ve elektrospinning yönteminde çok iyi nanofiber malzeme oluşturması sebebiyle PVA polimerinin sulu çözeltisi kullanılmıştır. Toz PVA polimeri, saf su içerisinde 80 °C sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda 6 saat karıştırılarak %10'luk konsantrasyonda homojen bir çözelti elde edilmiş ve hazırlanan çözelti oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiştir.

**Tablo 2.1.** PVA Nanofiberinin Üretiminde Uygulanan İşlem Parametreleri

Örnek kodu	% 10 PVA çözeltisi (ml)	Uygulanan Voltaj (kv)	Toplayıcı- Besleme Arası Mesafe (cm)	Polimer Akış Hızı (ml/saat)	Ortalama Nanofiber Çapı (nm)
<b>F1</b>	40	27	18	3	176

Hazırlanan % 10'luk PVA çözeltisinden Tablo 2.1'de gösterilen işlem parametrelerinde elektrospinning yöntemi ile PVA nanofiberleri üretilmiştir. Elde edilen nanofiberler -76 °C de 1 gün boyunca kurutulmuş ve morfolojik analizleri SEM, termal analizleri ise TGA ve DSC ile yapılmıştır.

### 2.3.6.2. P(AC-TP)/PVA ve P(MA-TP)/PVA çözeltilerinin hazırlanması ve elektrospinning yöntemi ve UV ışınları ile sertleştirilmiş çapraz bağlı nanofiber eldesi

Sentezlenen P(AC-TP) ve P(MA-TP) polimerlerinin çözünürlüğünü arttırmak için %37 lik HCl çözeltisinde 2 saat bekletildikten sonra çeşitli çözücülerde çözülmeye çalışıldı. En iyi çözünürlük NMP de gözlemlendi (tablo 2.2.) Daha sonra polimer çözeltileri 180 °C de birkaç saat ısıtılarak iyice çözünmesi sağlandı.

**Tablo 2.2.** P(AC-TP) ve P(MA-TP) polimerlerinin çeşitli çözücülerde çözünme durumları

ÖRNEK	DMF	THF	DMAC	TOLUEN	ASETON	NMP
P(AC-TP)	-	-	-	-	-	+
P(MA-TP)	-	-	-	-	-	+

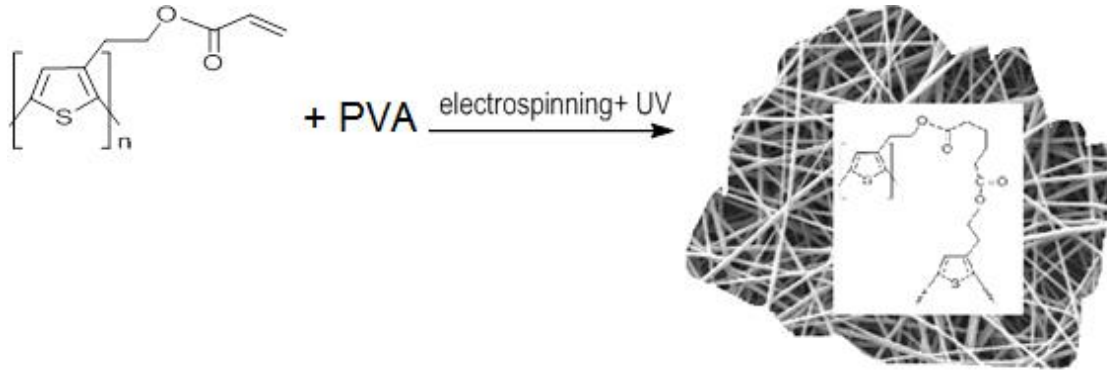
Daha sonra tablo 2.3. de gösterilen oranlarda P(AC-TP) ve P(MA-TP) polimer çözeltileri ile PVA çözeltisi karıştırıldıktan sonra formülasyonlara başlatıcı olarak % 2 oranında Daracur 1173 eklendi. Manyetik karıştırıcı ile homojen bir karışım elde edilene kadar karıştırıldı. Daha sonra tablo 2.4. te gösterilen işlem parametrelerinde çözeltilere elektrospinning ve UV tekniği eş zamanlı uygulandı.

**Tablo 2.3.** Elektrospinning için hazırlanan çözelti içerikleri

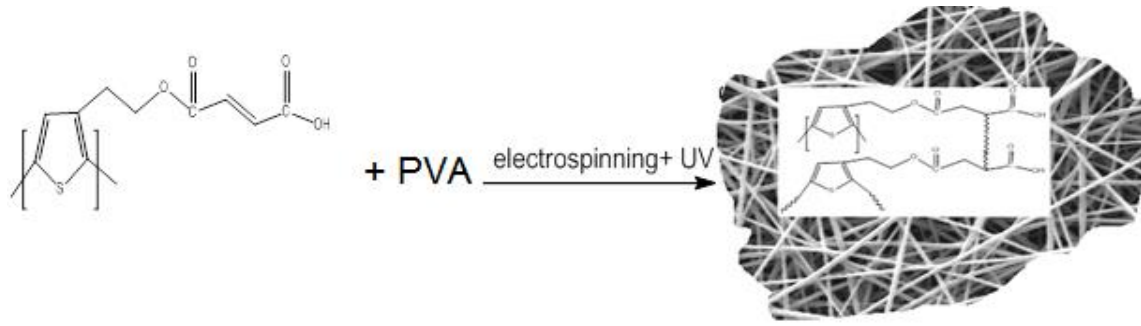
<b>ÖRNEK</b>	<b>%10 PVA (ml)</b>	<b>P(AC-TP) (g) /10 ml NMP</b>	<b>P(MA-TP)(g) /10ml NMP</b>
<b>F2</b>	40	0.05	-
<b>F3</b>	40	0.1	-
<b>F4</b>	40	-	0.05
<b>F5</b>	40	-	0.1

**Tablo 2.4.** P(AC-TP)/PVA ve P(MA-TP)/PVA çözeltilerine uygulanan elektrospinning işlem parametreleri

<b>ÖRNEK</b>	<b>Uygulanan Voltaj (kv)</b>	<b>Toplayıcı- Besleme Arası Mesafe (cm)</b>	<b>Polimer Akış Hızı (ml/saat)</b>	<b>Ortalama Nanofiber Çapı (nm)</b>
<b>F2</b>	27	18	3	110
<b>F3</b>	27	18	3	97
<b>F4</b>	27	18	3	83
<b>F5</b>	27	18	3	73



**Şekil 2.8.** P(AC-TP)/PVA çözeltisinden çapraz bağlı nanofiber eldesi



**Şekil 2.9.** P(MA-TP)/PVA çözeltisinden çapraz bağlı nanofiber eldesi

F2 ve F3 numunelerinden çapraz bağlı nanofiber eldesi şekil 2.8. de, F4 ve F5 numunelerinden çapraz bağlı nanofiber eldesi ise şekil 2.9. da gösterilmiştir. Elde edilen nanofiberler  $-76\text{ }^{\circ}\text{C}$  de 1 gün boyunca kurutulmuş ve morfolojik analizleri SEM, elementel analizleri EDS, termal analizleri ise TGA ve DSC ile yapılmıştır.

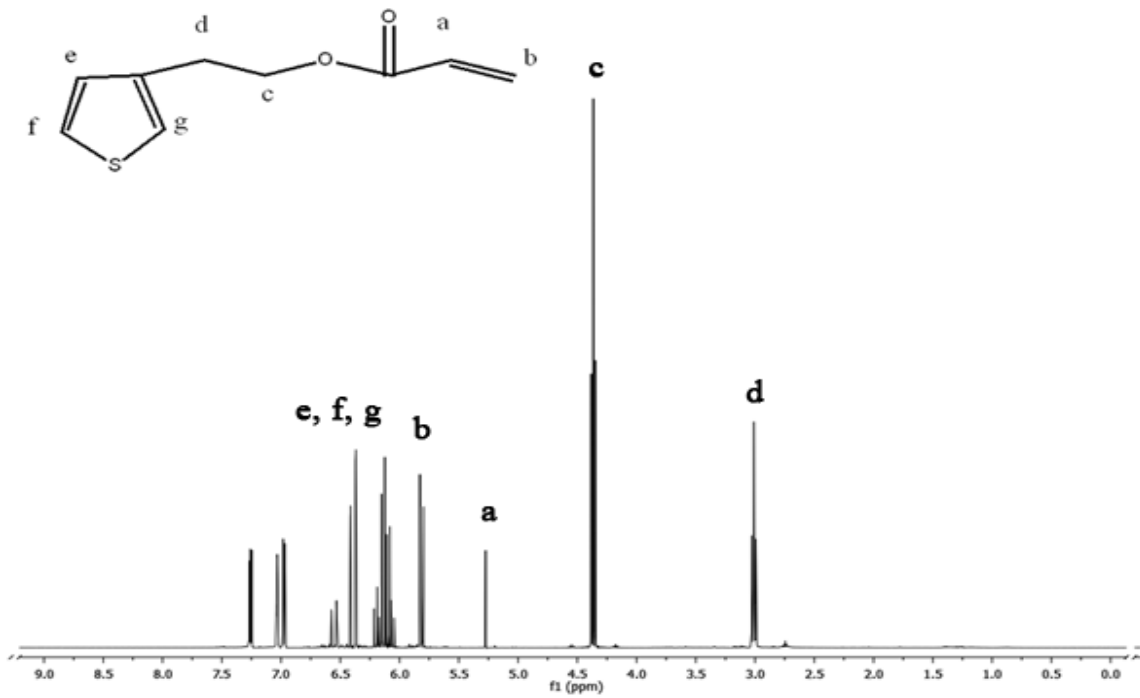


### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. Sentezlenen Monomerlerin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları

##### 3.1.1. 3-(etil akrilat) tiyofen (AC-TP) in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

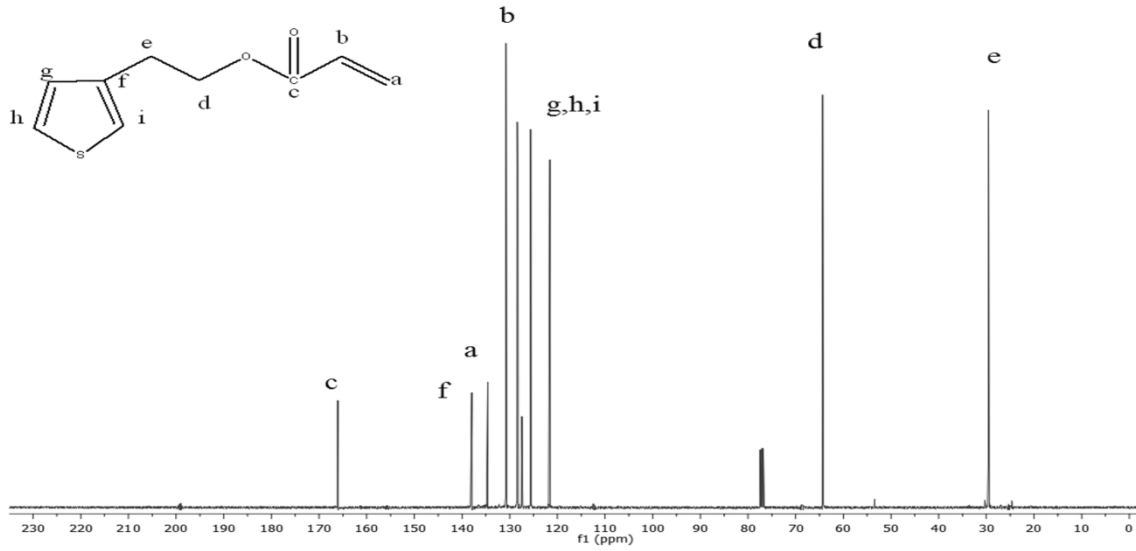
AC-TP nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu şekil 3.1. de görülmektedir. Tiyofen halkasına ait protonlar 6-7 ppm arasında e, f, g de görünmektedir. Alifatik gruba ait protonlar c ve d de gösterilmiştir. 7-7.5 arasında  $\text{CDCl}_3$  çözücü piki vardır.  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  grubuna ait protonlar a ve b de görülmektedir [77]. Akrilleme reaksiyonu başarılı olmuştur.



Şekil 3.1. AC-TP nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

##### 3.1.2. 3-(etil akrilat) tiyofen (AC-TP) nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

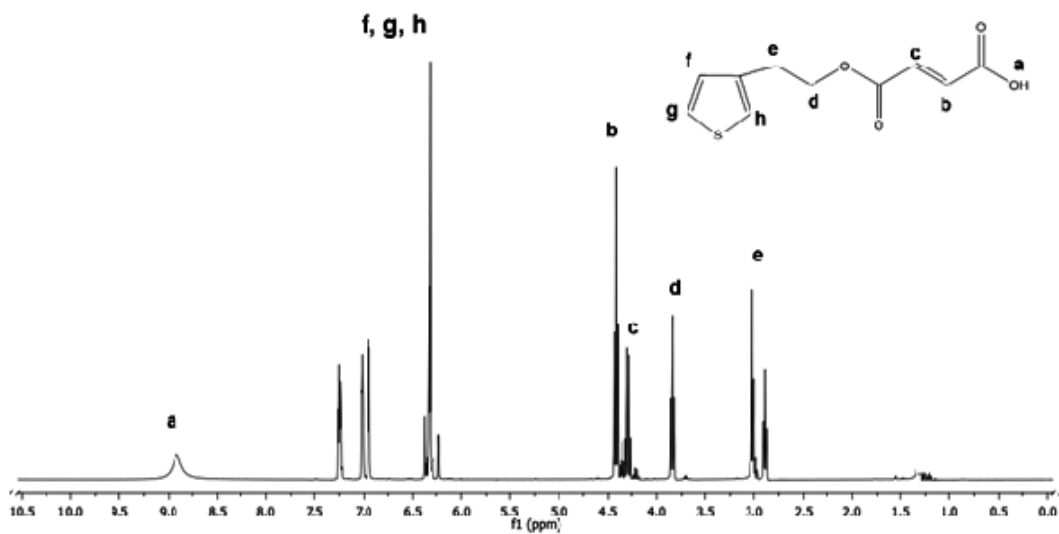
AC-TP nin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu şekil 3.2. de görülmektedir. Tiyofen halkasına ait karbonlar 120-130 ppm arasında g,h,i ile gösterilmiştir. Alifatik karbonlar e ve d de gösterilmiştir. 70-80 ppm arasında  $\text{CDCl}_3$  çözücü piki vardır. Karbonile ait karbon 160-170 ppm de c ile,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  grubuna ait karbon pikleri de a ve b de görülmektedir.



Şekil 3.2. AC-TP nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

### 3.1.3. 3- (etil maleat) tiyofen MA-TP nin $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

MA-TP nin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu şekil 3.3. de gösterilmektedir. Karboksilik asite ait –OH piki a da 9.5 ppm de, tiyofen halkasına ait aromatik protonlar 6-7 ppm arasında (f,g,h) [77], çift bağa ait pikler 4-4.5 ppm arasında c ve b ile, alifatik zincire ait protonlar e ve d de 3 ve 4 ppm civarında görülmektedir. 70-80 ppm arasında  $\text{CDCl}_3$  çözücü piki görülmektedir. MA-TP monomeri başarı ile sentezlenmiştir.

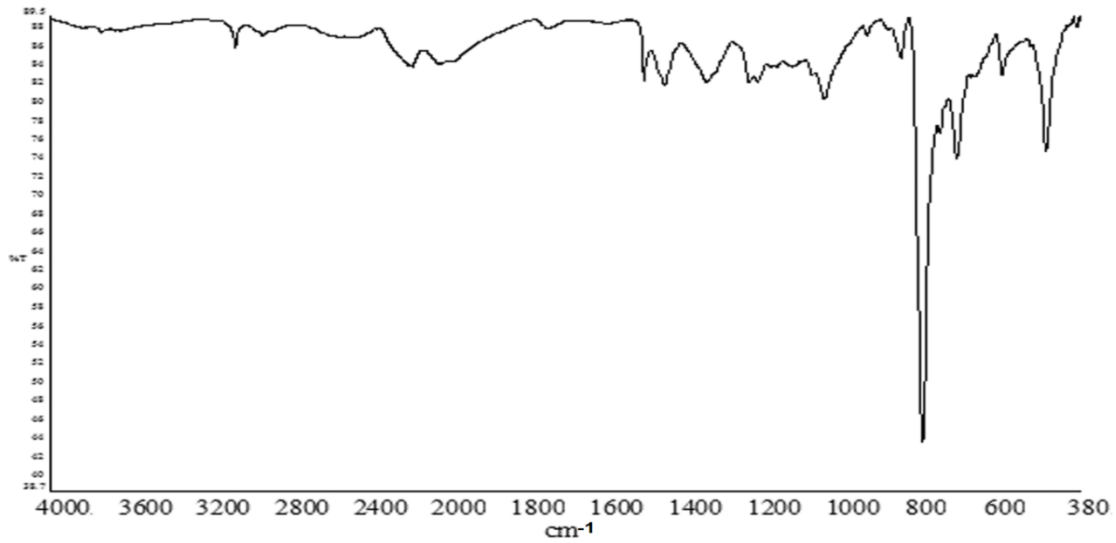


Şekil 3.3. MA-TP in  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

## 3.2. Sentezlenen Monomer ve Polimerlerin FT-IR Spektrumları

### 3.2.1. Politiyofenin FT-IR spektroskopisi

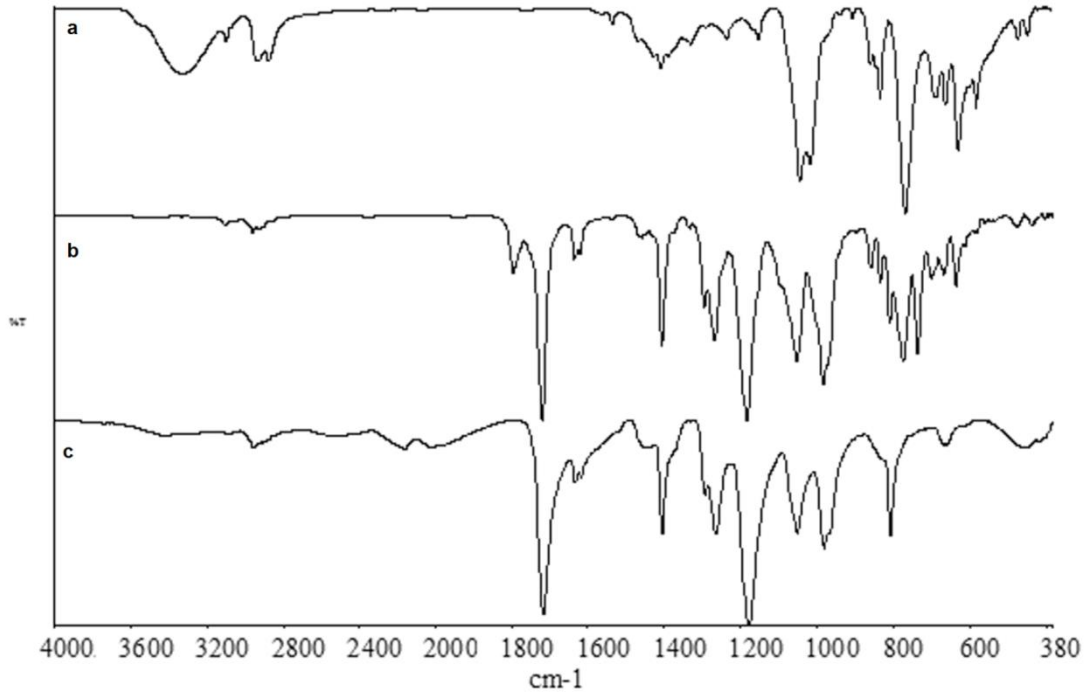
Şekil 3.4. teki spektrumda 3061, 2924 de tiyofen halkasının C-H titreşimleri [78,79], 1490, 1438 de Tiyofen halkası C=C simetrik gerilimi [78,80,81], 1033, 1116 C-H düzlem içi aromatik titreşim, 781 de  $\alpha$  pozisyonundan bağlanan tiyofen halkalarındaki düzlem dışı C-H gerilimi [82,83], 694, 646 da ise C-S gerilimi vardır [81,82].



Şekil 3.4. Politiyofenin FT-IR spektrumu

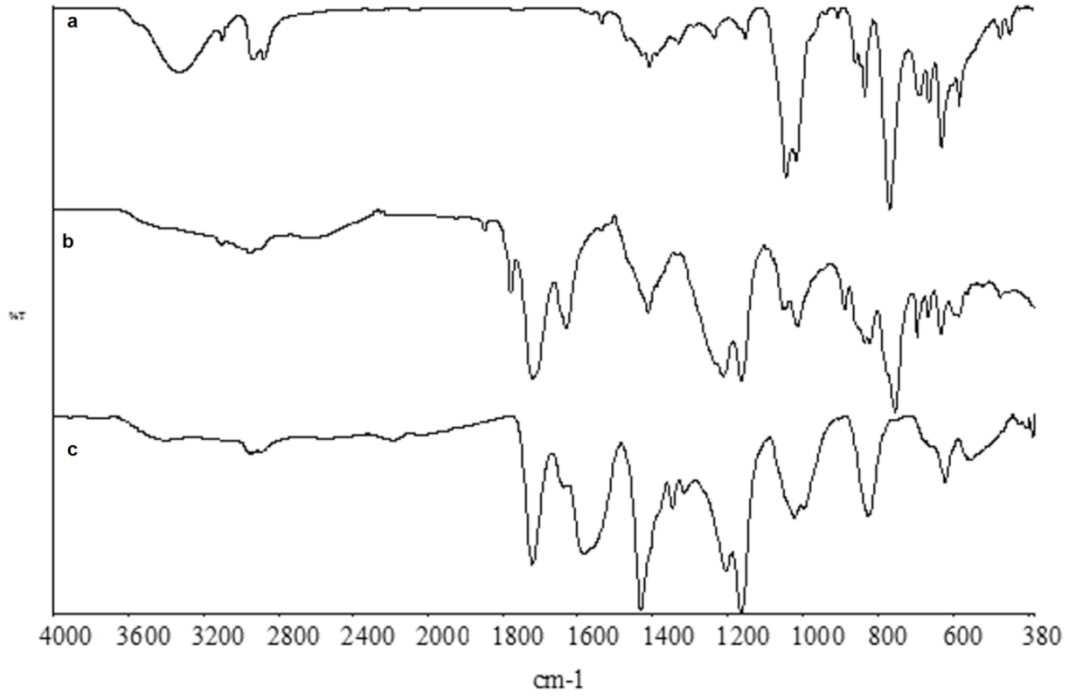
### 3.2.2. 3- Tiyofen etanol, 3-(etil akrilat) tiyofen (AC-TP) ve Poli [3-(etil akrilat) tiyofen] P(AC-TP) ın FT-IR spektrumları

Şekil 3.5. te, a ile gösterilen 3-tiyofen etanoldeki 3332 de -OH gerilimi, 3101 de C-H, 2931 ve 2876 da -CH<sub>2</sub>, 629 ve 688 de C-S [81-82] gerilim titreşimleri görülmektedir. AC-TP sentezlendiğinde (b) 3332 deki -OH bandının kaybolması ve 1719 da C=O pikinin, 1634 ve 1620 de RCH=CH<sub>2</sub> ye ait piklerinin oluşması akrillenme reaksiyonunun kanıtıdır. Ayrıca 3100 de C-H gerilimi ile 1183 te RCO<sub>2</sub>R pikinin oluştuğu görülmektedir [84]. 635 ve 700 de C-S pikleri görülmektedir.(c) de P(AC-TP) başarı ile sentezlenmiştir.



Şekil 3.5. (a) 3- tiyofen etanol, (b) AC-TP ve (c) P(AC-TP) in IR spektrumları

### 3.2.3. 3- Tiyofen etanol 3- (etil maleat) tiyofen (MA-TP) ve (c) Poli( 3- etil maleat tiyofen) P(MA-TP) nin FT-IR spektrumları



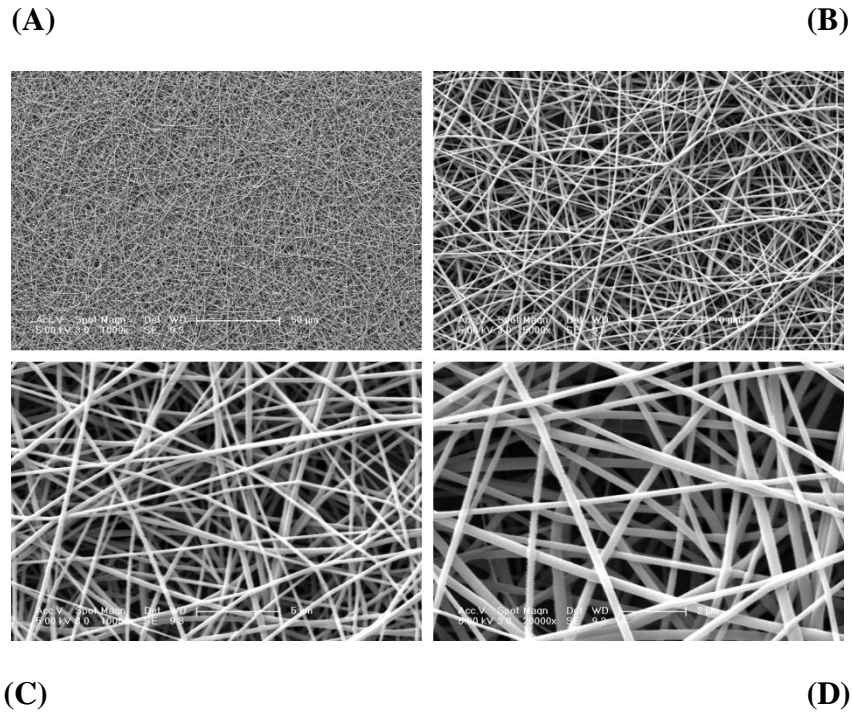
Şekil 3.6. (a) 3-tiyofen etanol, (b) MA-TP ve (c) P-(MA-TP) nin FT-IR spektrumları

Şekil 3.6. da a ile gösterilen, 3-tiyofen etanoldeki 3332 de –OH gerilimi, 3101 de C-H, 2931 ve 2876 -CH<sub>2</sub> , 629 ve 688 de C-S gerilim titreşimleri görülmektedir. MA-TP sentezlendiğinde (b) 3332 deki –OH bandının kaybolması ve 3434 te asit grubununa ait yayvan –OH piki ile 1719 da estere ait C=O pikinin oluşması maleiklenmenin kanıtıdır. Ayrıca 631 ve 695 da C-S titreşimleri ile 3103, 2957 de C-H pikleri görülmektedir [81,82]. P(MA-TP) sentezi başarılı bir şekilde gerçekleşmiştir (c).

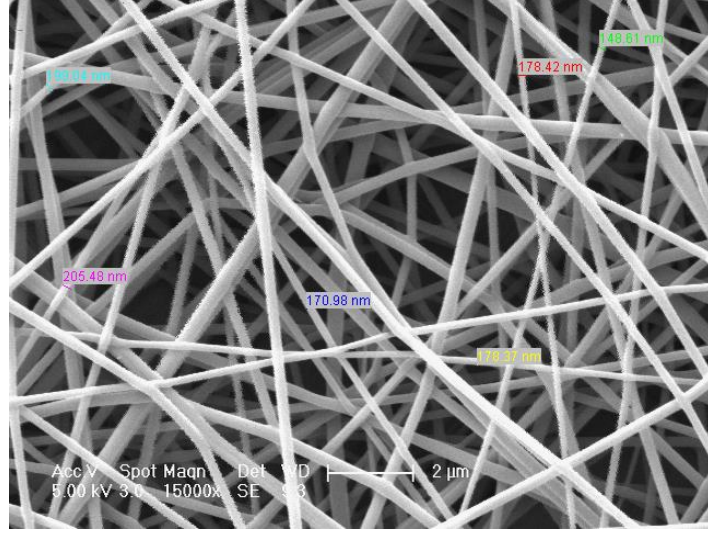
### 3.3. Nanofiberlerin Karakterizasyonu

#### 3.3.1. F1 nanofiberinin morfolojik analizi

F1 nanofiberi, % 10 PVA nın sulu çözeltisinden, 27 kV voltaj değerinde 18 cm toplayıcı ile düze arası mesafede ve 3 ml/saat polimer çözeltisi akış hızı işlem parametrelerinde elde edilmiştir. PVA nanofiberine ait 1000x , 5000x , 10000x , 20000x büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 3.7.'de verilmiştir.Şekil 3.7. nin SEM görüntüleri incelendiğinde PVA nanofiberinin düzgün bir ağ yapısına ve boncuksuz bir morfolojiye sahip olduğu gözlemlenmektedir. Şekil 3.8'de PVA nanofiberinin ortalama çapının 176 nm olduğu görülmektedir.



Şekil 3.7. F1 nanofiberinin SEM görüntüleri (A)F1 X 1000 (B) F2 X 5000 (C) F2 X 10000 (D) F2 X 20000



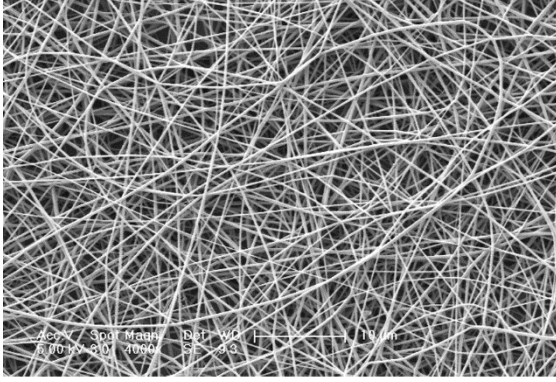
**Şekil 3.8.** F1 nanofiberinin çaplarını gösteren SEM Görüntüsü F1 X 15000

### 3.3.2. F2 nanofiberinin morfolojik analizi

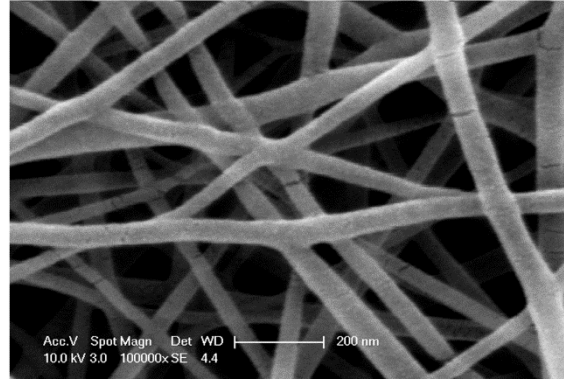
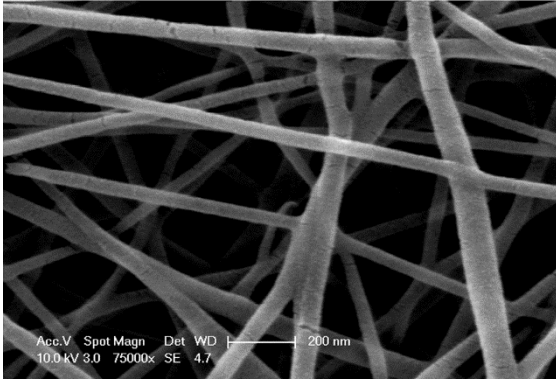
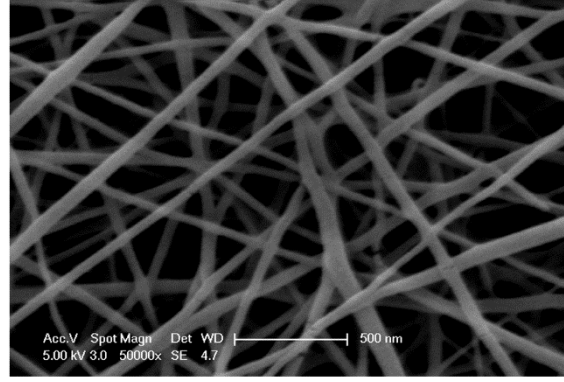
F2 nanofiberi, %10 PVA sulu çözeltisi ile 0.05 g P(AC-TP) nin 10 ml NMP deki çözeltisinin karışımından, 27 kV voltaj değerinde 18 cm toplayıcı ile düze arası mesafede ve 3 ml/saat polimer çözeltisi akış hızı işlem parametrelerinde elde edilmiştir. P(AC-TP)/PVA nanofiberine ait 4000x , 50000x , 75000x , 100000x büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 3.9’da verilmiştir.

Şekil 3.9 da F2 nin SEM görüntüleri incelendiğinde, boncuksuz yapıda düzgün ağ yapısına sahip olduğu görünmekle birlikte, ortalama fiber çapında düşme gözlemlenmiştir. Ortalama fiber çapı şekil 3.10. da görüldüğü gibi 110 nm ye düşmüştür. Bu düşüşün sebebi PVA çözeltisine katmış olduğumuz P(AC-TP) iletken polimer çözeltisinin iletkenliği arttırdığı ve ortalama nanofiber çapını düşürdüğünü söyleyebiliriz. Ayrıca şekil 3.9. C ve D de çapraz bağlanan P(AC-TP)/PVA nanofiberleri de net olarak görülmektedir.

(A)



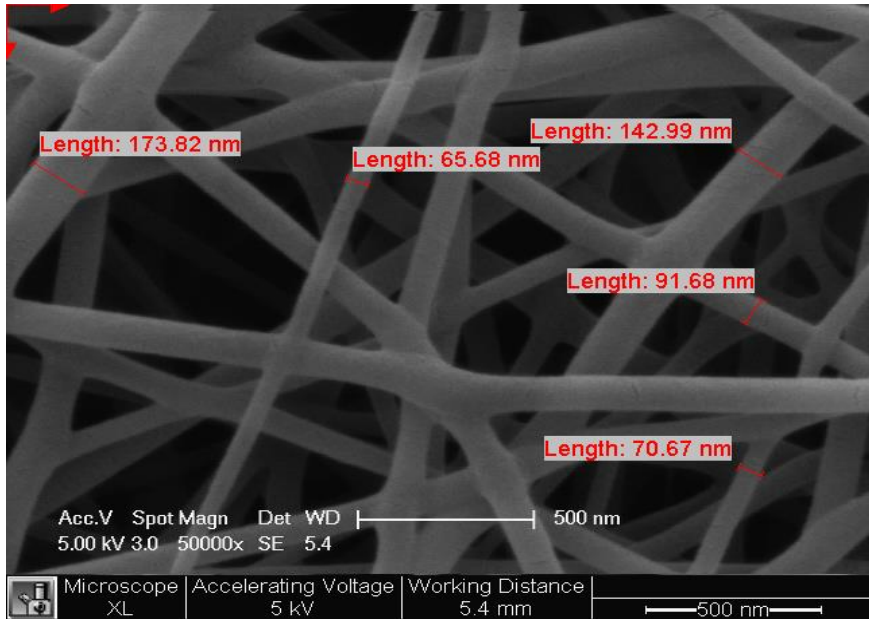
(B)



(C)

(D)

**Şekil 3.9.** F2 nanofiberin SEM görüntüleri (A) F2 X 4000, (B) F2 X 50000, (C) F2 X 75000, (D) F2 X 100000.

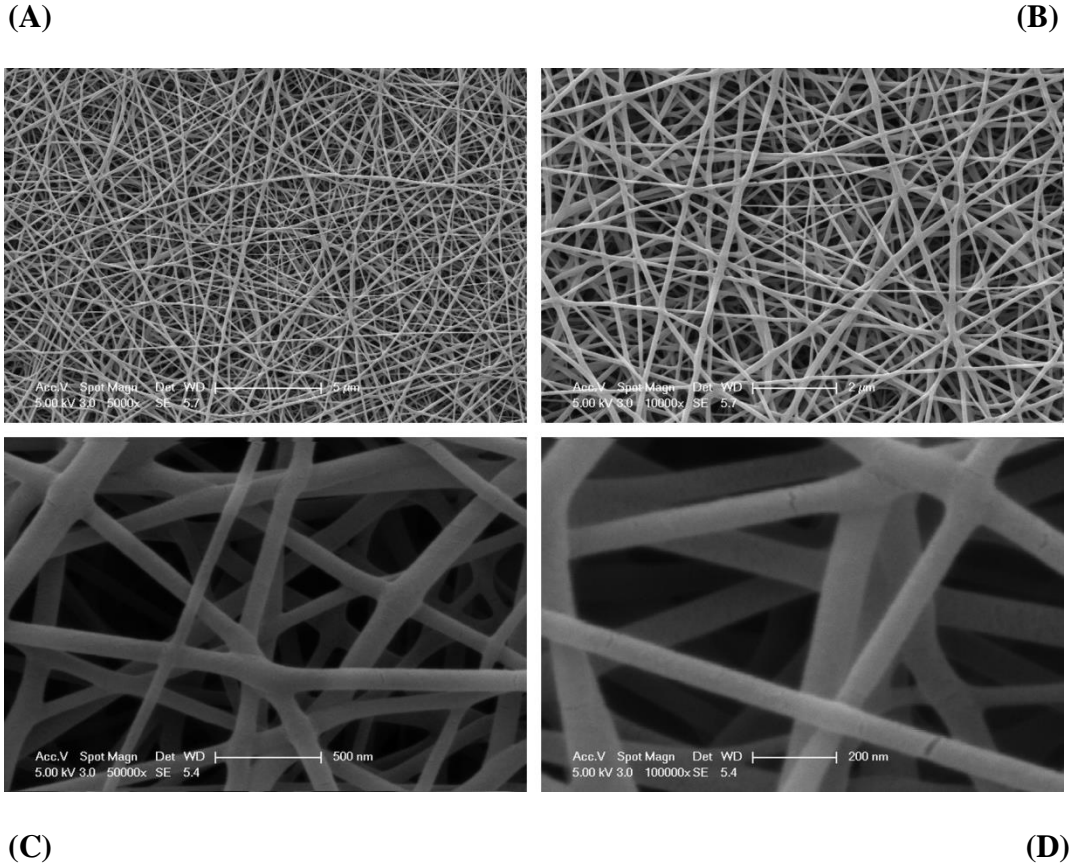


**Şekil 3.10.** F2 nanofiberinin çaplarını gösteren SEM Görüntüsü F2 X 50000

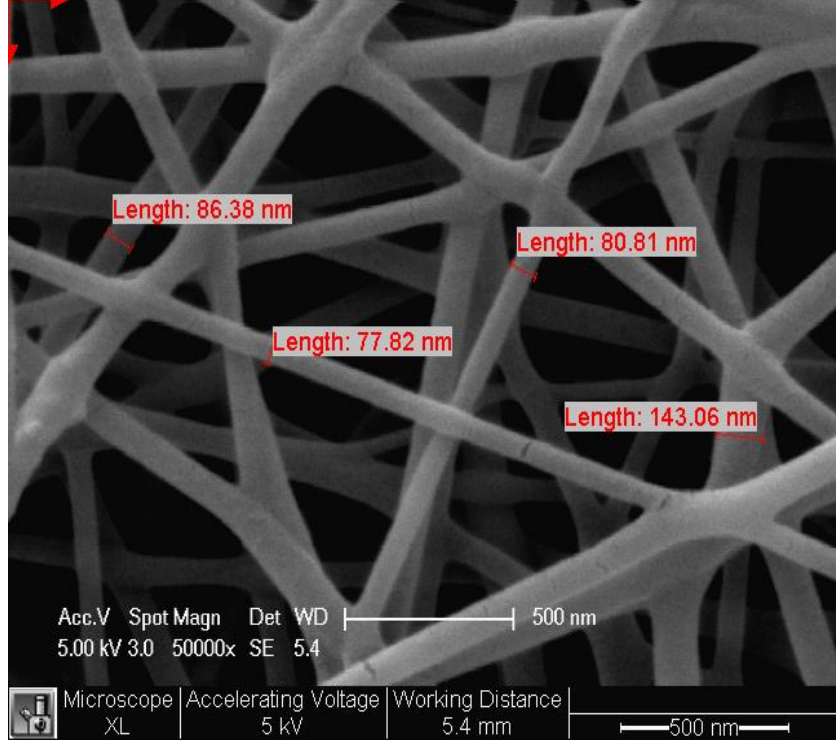
### 3.3.3. F3 nanofiberinin morfolojik analizi

F3 nanofiberi, %10 PVA sulu çözeltisi ile 0.05 g P(AC-TP) nin 10 ml NMP deki çözeltisinin karışımından, 27 kV voltaj değerinde 18 cm toplayıcı ile düze arası mesafede ve 3 ml/saat polimer çözeltisi akış hızı işlem parametrelerinde elde edilmiştir. P(AC-TP)/PVA nanofiberine ait 5000x, 10000x, 75000x, 100000x büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 3.11. de verilmiştir.

Şekil 3.11 de F3 nanofiberlerinin SEM görüntüleri incelendiğinde boncuksuz yapıda düzgün ağ yapısına sahip olduğu görünmekle birlikte, ortalama fiber yarıçapında düşme gözlemlenmiştir. Ortalama fiber çapı şekil 3.12 den görüldüğü gibi 97 nm ye düşmüştür. Bu düşüşün sebebi PVA çözeltisine katmış olduğumuz F2 ye göre 2 kat fazla P(AC-TP) iletken polimer çözeltisiyle iletkenliğin artmasıdır. Ayrıca şekil 3.11. C ve D den çapraz bağlanmış P(AC-TP)/PVA nanofiberleri çok net görülmektedir. P(AC-TP) oranı arttıkça çapraz bağ yoğunluğu da artmıştır.



Şekil 3.11. F3 nanofiberin SEM görüntüleri (A) F3 X 5000, (B) F3 X 10000, (C) F3 X 75000, (D) F3 X 100000



Şekil 3.12. F3 nanofiberinin çaplarını gösteren SEM Görüntüsü F3 X 50000

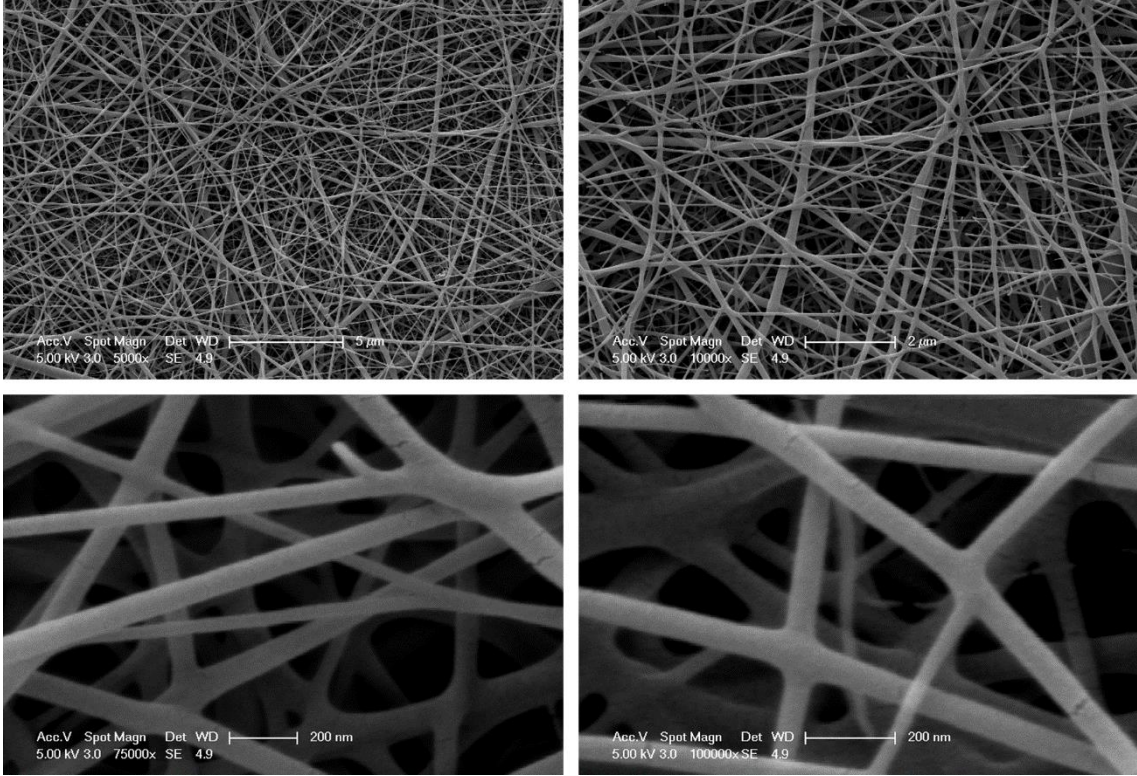
### 3.3.4. F4 nanofiberinin morfolojik analizi

F4 nanofiberi, %10 PVA sulu çözeltisi ile 0.05 g P(AC-TP) nin 10 ml NMP deki çözeltisinin karışımından 27 kV voltaj değerinde 18 cm toplayıcı ile düze arası mesafede ve 3 ml/saat polimer çözeltisi akış hızı işlem parametrelerinde elde edilmiştir. P(MA-TP)/PVA nanofiberine ait 5000x , 10000x, 75000x , 100000x büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 3.13.'de verilmiştir.

Şekil 3.13 de F4 ün SEM görüntüleri incelendiğinde boncuksuz yapıda düzgün ağ yapısına sahip olduğu görünmekle birlikte, şekil 3.14 de ortalama fiber çapı 84 nm olarak görülmektedir. Fiber çapının F2 ve F3 e daha düşük çıkmasının sebebi P(MA-TP) polimerinin P(AC-TP) ye göre daha kolay çözünmesi ve çözeltinin iletkenliğini daha çok arttırması olarak söylenebilir. Ayrıca şekil 3.13. C ve D den çapraz bağlanmış P(MA-TP)/PVA nanofiberleri çok net görülmektedir.

(A)

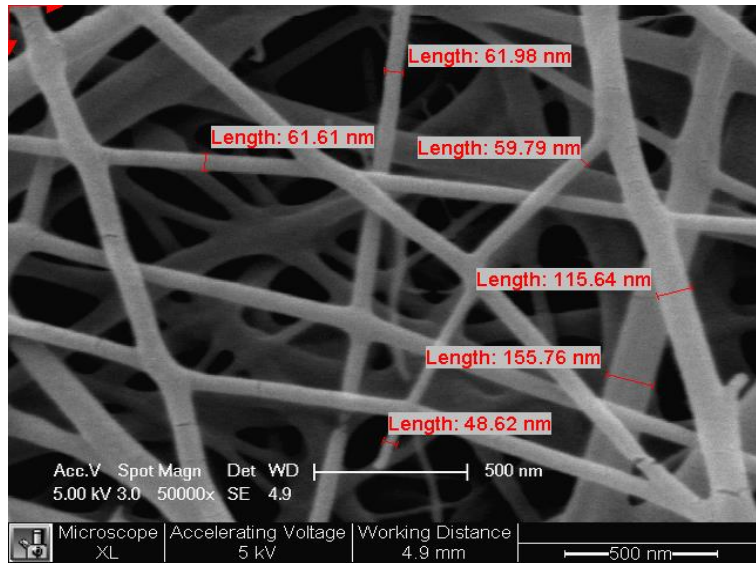
(B)



(C)

(D)

Şekil 3.13. F4 nanofiberin SEM görüntüleri (A) F4 X 5000, (B) F4 X 10000, (C) F4 X 75000, (D) F4 X 100000



Şekil 3.14. F4 nanofiberinin çaplarını gösteren SEM Görüntüsü F4 X 50000

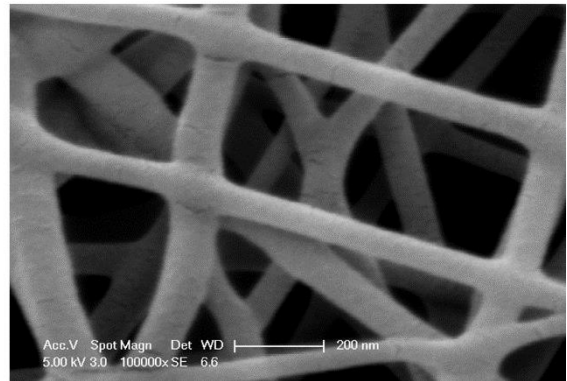
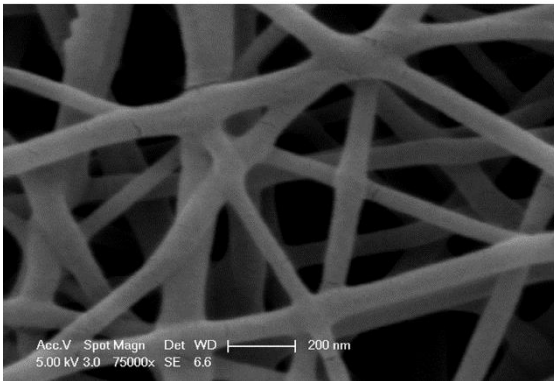
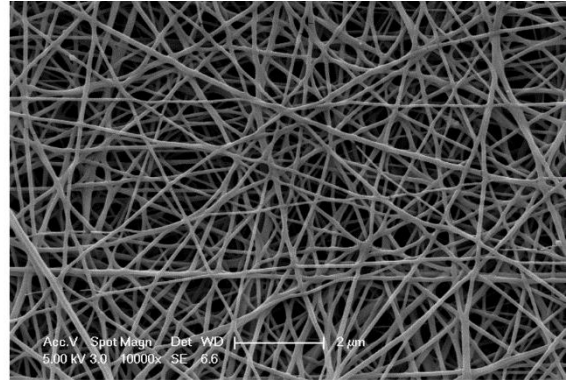
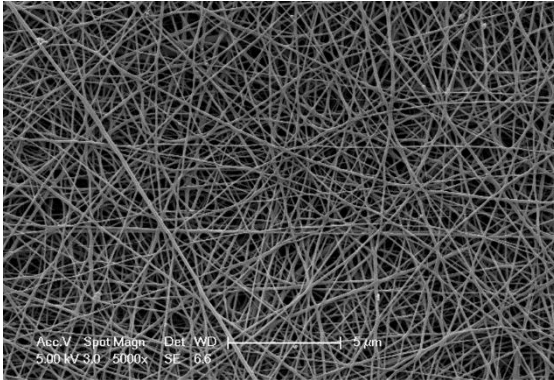
### 3.3.5. F5 nanofiberinin morfolojik analizi

F5 nanofiberi, %10 PVA sulu çözeltisi ile 0.05 g P(AC-TP) nin 10 ml NMP deki çözeltisinin karışımından 27 kV voltaj değerinde 18 cm toplayıcı ile düze arası mesafede ve 3 ml/saat polimer çözeltisi akış hızı işlem parametrelerinde elde edilmiştir. P(MA-TP)/PVA nanofiberine ait 5000x , 10000x , 75000x , 100000x büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 3.15.'te verilmiştir.

Şekil 3.15 den F5 in SEM görüntüleri incelendiğinde boncuksuz yapıda düzgün ağ yapısına sahip olduğu görünmekle birlikte, ortalama fiber çapı 73 nm dir (şekil 3.16). Ortalama fiber çapının F4 e göre daha düşük çıkmasının sebebi PVA ya katmış olduğumuz P(MA-TP) polimerinin iki kat daha fazla olmasıyla artan çözelti iletkenliğidir. Ayrıca artan çapraz bağ yoğunluğu da şekil 3.15 C ve D deki SEM resimlerinden görülmektedir.

(A)

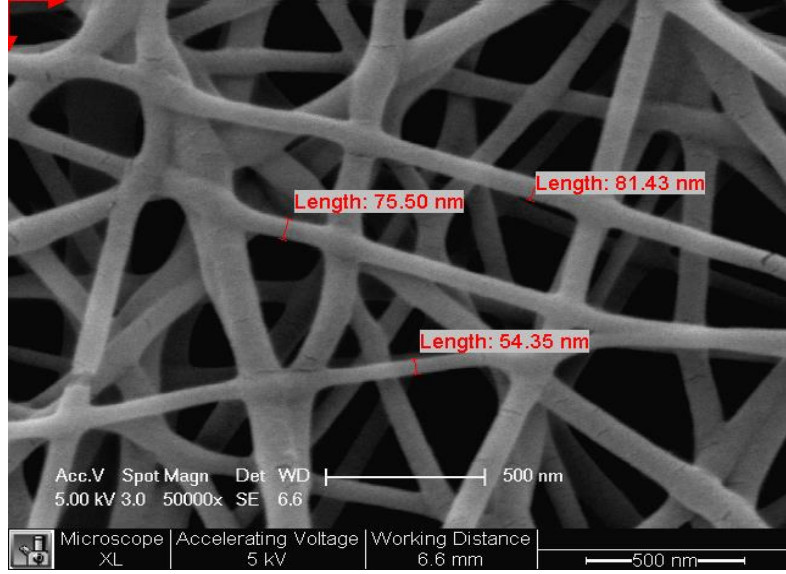
(B)



(C)

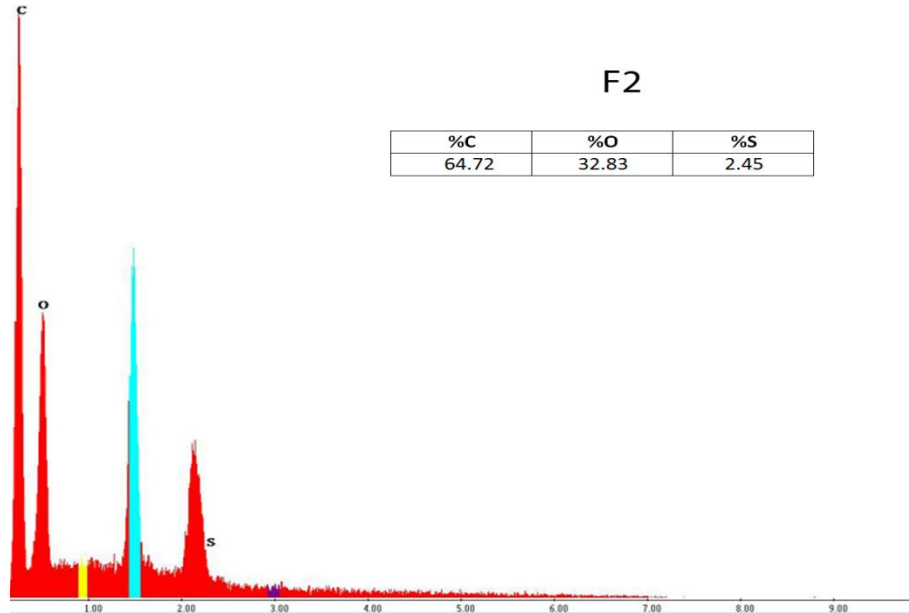
(D)

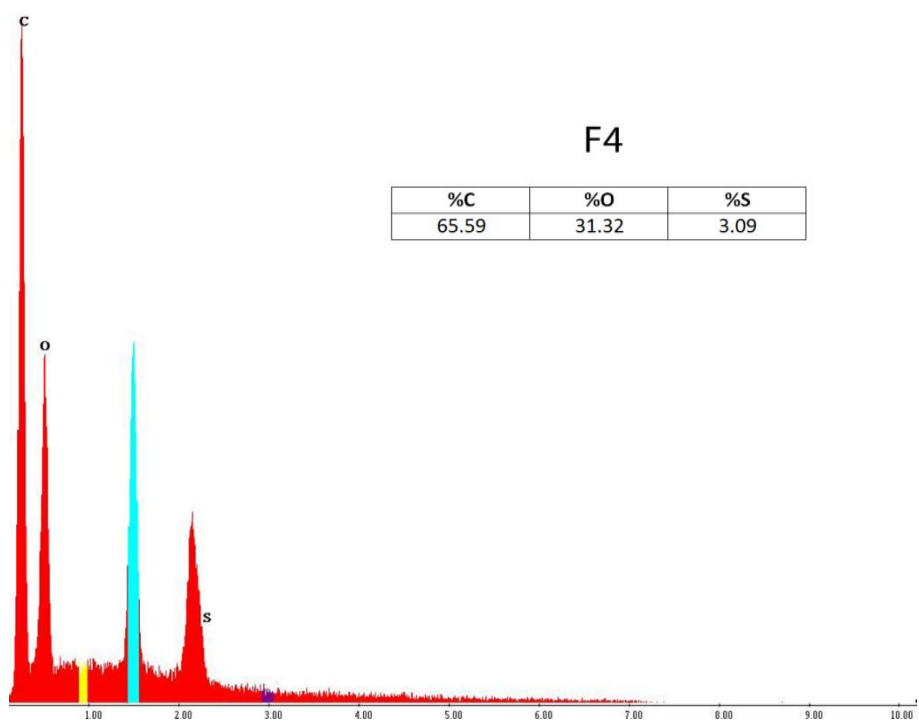
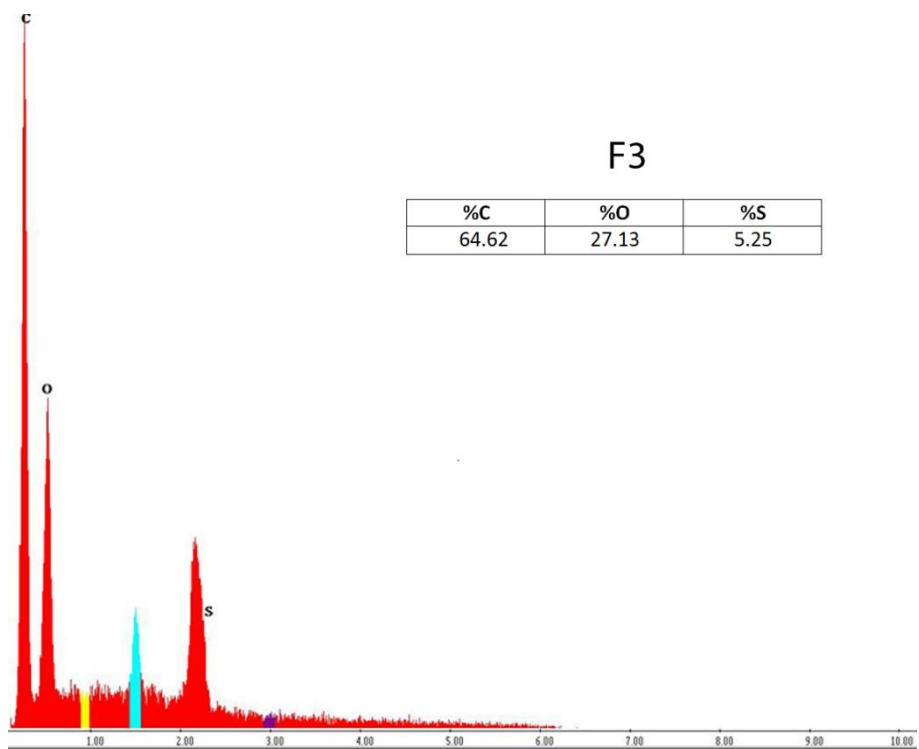
**Şekil 3.15.** F5 nanofiberinin SEM Görüntüleri (A) F5 X 5000, (B) F5 X 10000, (C) F5 X 75000, (D) F5 X 100000

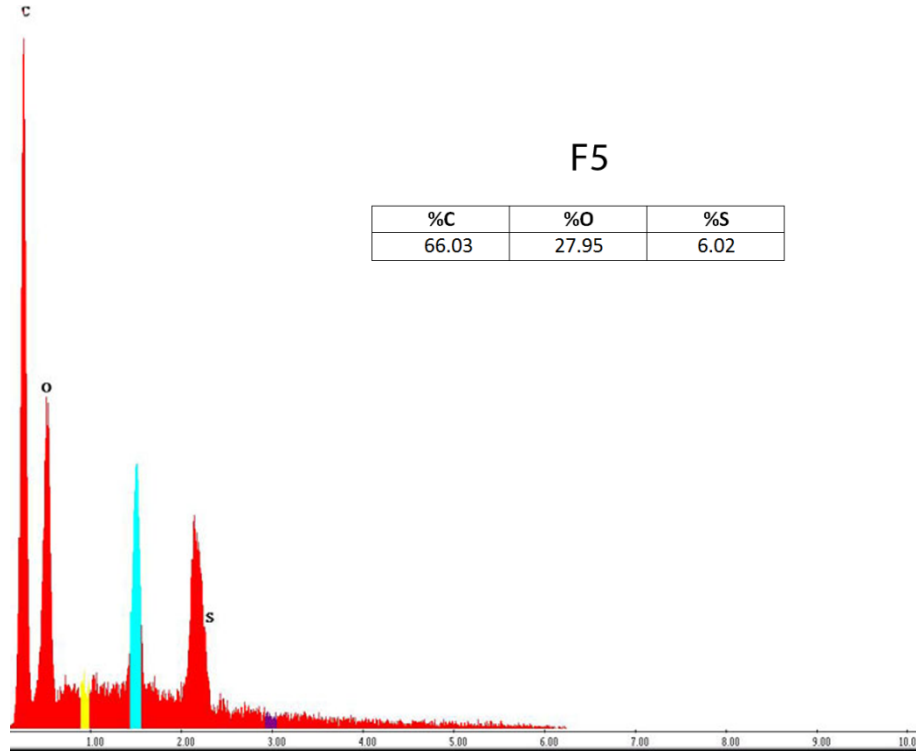


**Şekil 3.16.** F5 nanofiberinin çaplarını gösteren SEM Görüntüsü F5 X 50000

Ayrıca F2, F3, F4 ve F5 nanofiber numunelerinin yüzeylerindeki kükürt yüzdesini belirlemek için EDS analizi yapıldı. EDS analiz görüntüleri ve sonuçları Şekil 3.17’de gösterilmiştir. Elde edilen nanofiber numunelerinin kükürt oranlarına bakıldığında elektrospinning öncesi hazırlanan çözeltilerdeki P(AC-TP) ve P(MA-TP) miktarlarıyla uyum göstermektedir.







Şekil 3.17. F2, F3, F4 ve F5 nanofiberlerinin SEM-EDS analizleri

### 3.3.6. Nanofiberlerin termal kararlılıklarının karşılaştırılması

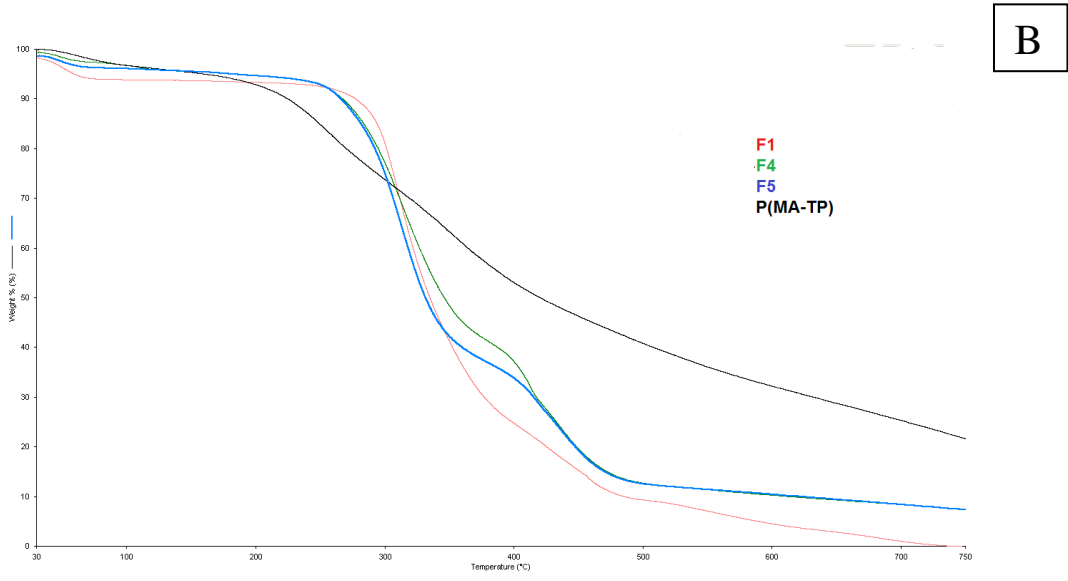
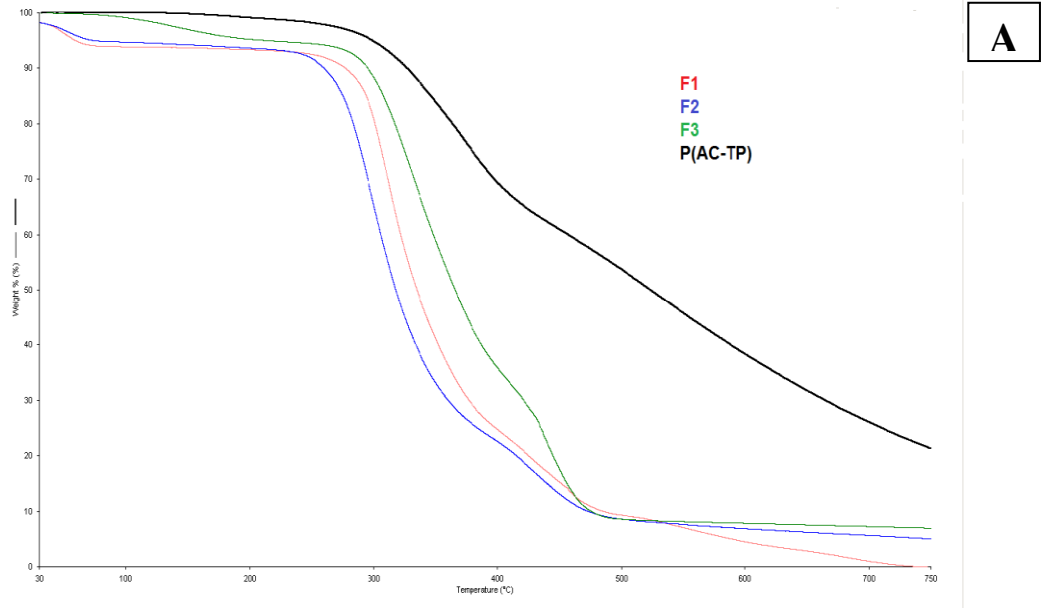
Nanofiberlerin termal kararlılıklarını belirlemek için TGA dan, erime noktalarını belirlemek için DSC den yararlanıldı. Numuneler TGA cihazında 30 °C'den 750 °C'ye 10 °C/dakika hızla azot atmosferi altında ısıtılarak şekil 3.18. de verilen termogramlar elde edildi. Bu doğrultuda nanofiberlerin termal kararlılıklarını değerlendirmek için %10 ve maksimum kütle kaybının meydana geldiği sıcaklıklar ile 750 °C'de geriye kalan % kül miktarı dikkate alındı. Elde edilen veriler Tablo 3.1.'de gösterilmiştir.

Şekil 3.18. de görüldüğü gibi sadece PVA içeren F1 numunesinin kül miktarı sıfıra yakinken, F2 numunesine eklenen P(AC-TP) miktarıyla kül oranı % 5.0'e çıkmıştır. F3 te ise P(AC-TP) miktarının artmasıyla kül oranı ve maksimum kütle kaybının olduğu sıcaklık artmıştır. Bunun sebebi P(AC-TP) polimerinin termal dayanımının yüksek olmasıdır. Ayrıca nanofiberlerin  $T_m$  değeri de artan P(AC-TP) miktarıyla artmaktadır. Bunun sebebi çapraz bağlanmış P(AC-TP)/PVA nanofiberlerinin zincir hareketlerinin, çapraz bağ yoğunluğunun artmasıyla azalmasıdır. Aynı zamanda F5 nanofiberinin de F4 e göre termal dayanımının fazla olduğu kül miktarının ve maksimum bozunma

sıcaklığının artmasıyla anlaşılabilir. Bunun sebebi de termal dayanımı yüksek P(MA-TP) polimerinin miktarının artmasıdır. Aynı zamanda artan çapraz bağ yoğunluğu zincir hareketlerini kısıtladığından erime noktası da artış göstermiştir. Tablo 3.1 de sonuçlar gösterilmiştir.

**Tablo 3.1.** Nanofiberlerin ve polimerlerin termal özellikleri

Numune	T <sub>10%</sub> (°C)	Max. kütle kaybı (°C)	Kül (%)	T <sub>m</sub> (°C)
F1	279	292	0	185
F2	262	271	5.0	208
F3	293	295	6.9	227
F4	267	277	7.4	190
F5	264	280	7.3	210
P(AC-TP)	329	317	21.2	249
P(MA-TP)	225	232	21.6	227



**Şekil 3.18.** A) Sentezlenen P(AC-TP) polimeriyle F1, F2 ve F3 nanofiberlerinin TGA grafiği B) Sentezlenen P(MA-TP) polimeriyle F1, F4 ve F5 nanofiberlerinin TGA grafiği

## 4. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında; elektrospinning yöntemi ile düzgün ve gözenekli yapıda nanofiber membranların geliştirilmesi amaçlandı. Bu amaçla;

- ✓ Tiyofenden politiyofen sentezlendi. FT-IR analiz sonuçları polimerizasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini kanıtladı. Sentezlenen politiyofene yapılan çözünürlük testleri başarısız olduğundan elektrospinning yapılamadı.
- ✓ 3-tiyofen etanolden yola çıkılarak 3-(etil akrilat) tiyofen (AC-TP) ve 3-(etil maleat) tiyofen (MA-TP) monomerleri sentezlendi. <sup>13</sup>C-NMR, <sup>1</sup>H- NMR ve FT-IR analiz sonuçları monomerlerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini kanıtladı. Daha sonra bu monomerlerden P(AC-TP) ve P(MA-TP) polimerleri sentezlendi ve FT-IR ile analiz edildi. Sentezlenen polimerlerin TGA analiz sonuçlarından termal dayanımlarının çok iyi olduğu görüldü.
- ✓ P(AC-TP) ve P(MA-TP) polimerlerine çeşitli çözücülerle çözünürlük testleri yapıldı. Yapılan testler sonucunda polimerlerin en iyi NMP'de çözüldüğü gözlemlendi.
- ✓ %10 PVA içeren F1 numunesinden elektrospinning tekniği ile nanofiber elde edildi. Morfolojik analizi SEM ile yapıldı. Ortalama nanofiber çapı 176 nm bulundu.
- ✓ F2 numunesine F1 numunesine ek olarak 0.05 g P(AC-TP) nin NMP deki çözeltisi eklenerek elektrospinning ve UV işlemi eş zamanlı uygulandı. Eklenen polimer çözeltisiyle artan iletkenlik sayesinde ortalama nanofiber çapı 110 nm ye düştü. Ayrıca P(AC-TP) nin fonksiyonalitesine bağlı olarak oluşan çapraz bağlar gözlemlendi. Zincir esnekliğinin çapraz bağ yoğunluğuyla azalmasıyla erime noktasında artış gözlemlendi. Nanofiberlerin termal dayanımı da arttı.
- ✓ F3 numunesine F1 e ek olarak 0.1 g P(AC-TP) nin NMP deki çözeltisi eklenerek elektrospinning ve UV tekniği eş zamanlı uygulandı. F3 numunesinde F2 ye göre iki kat fazla P(AC-TP) polimeri bulunduğundan elde edilen nanofiberlerin çapraz bağ yoğunluğu artmış, bu sebeple nanofiberlerin erime noktasında da artış gözlenmiştir. Artan P(AC-TP) miktarıyla nanofiberlerin termal dayanımı artmıştır. Nanofiber çapları da, artan çözelti iletkenliğiyle 97 nm ye düşmüştür.
- ✓ F4 numunesine F1 e ek olarak 0.05 gr P(MA-TP) polimerinin NMP deki çözeltisi eklendi. Elektrospinning ve UV tekniği eş zamanlı uygulanarak çapraz bağlı nanofiberler elde edildi. Elde edilen nanofiber çaplarında artan çözelti iletkenliğiyle

azalma gözlemlendi. Ortalama nanofiber çapı 84 nm bulundu. Termal dayanımı ve erime noktasında da artış gözlemlendi.

- ✓ F5 numunesine F1 e ek olarak 0.1 gr P(MA-TP) polimerinin NMP deki çözeltisi eklendi. Elektrospinning ve UV tekniğinin eş zamanlı uygulanmasıyla çapraz bağlı nanofiberler elde edildi. F5 numunesi F4 ten iki kat fazla P(MA-TP) polimeri içerdiğinden artan çözelti iletkenliğiyle nanofiber çapı 71 nm ye düştüğü gözlemlendi. F5 nanofiberlerinin termal dayanımı, artan P(MA-TP) miktarıyla artmış ve çapraz bağ yoğunluğunun artmasıyla da erime noktası artış göstermiştir.

Elde edilen sonuçlara göre; elektrospinning tekniği ile nanofiber eldesinin çok kullanışlı bir yöntem olduğu görüldü. Sentezlenen tiyofen esaslı iletken polimerlerin kullanımıyla çözelti iletkenliği arttığından, hazırlanan nanofiberlerin çaplarında azalma görüldü. Sentezlenen polimerlerin termal dayanımlarının iyi olduğu ve katıldıkları nanofiber yapılarının da termal dayanımını arttırdığı gözlemlendi. Ayrıca, maleik ve akrilat fonksiyonlitesine sahip polimerlerin miktarının artmasıyla, çapraz bağ yoğunluğu artış gösterdiğinden, hazırlanan nanofiber yapılarının erime noktası da artış göstermiştir.

## KAYNAKLAR

- [1] Letheby H. (1862) On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. *Journal of the Chemical Society*, 15, 161.
- [2] Noelting E. (1989) *Scientific and Industrial History of Aniline Black*; J. Matheson, New York.
- [3] Natta, G., Mazzanti, G., Corradini, P. (1958) *Atti Accad. Lincei Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.* 25, 3.
- [4] Burt, F.B. (1910) *J. Chem. Soc.* 68, 105.
- [5] MacDiarmid, A. G. (1976) *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 3884.
- [6] Gerratt, J., McNicholas, S.J, Sironi, M., Cooper, D.L., Karadakov, P.B. (1996) The Extraordinary Electronic Structure of  $S_2N_2$ . *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 6472.
- [7] Shirakawa, H., Louis F.J, , MacDiarmid A.G., Chiang, C. K., Heeger, A.J. (1977) Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene,  $(CH)_x$ , *B J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578.
- [8] (a) Shirakawa, H. (2001) *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 2574. (b) MacDiarmid A. G. (2001) *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 2581. (c) Heeger, A.J. (2001) *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 2591. (d) Shirakawa, H. (2002) *Synthetic Metals*, 125, 3. (e) MacDiarmid A.G. (2002) *Synthetic Metals.*, 125, 11. (f) Heeger A.J. (2002) *Synthetic Metals*, 125, 23.
- [9] Shirakawa, H., Louis E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K., Heeger, A.J. (1977) Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene,  $(CH)_x$ , *Journal of the Chemical Society Chemical Communications*, 578.
- [10] Chiang, C.K., Fischer, C.R., Park, Y. W., Heeger, A.J, Shirakawa, H., Louis, E.J., Gau, S.C., MacDiarmid, A.G. (1977) *Phys. Rev. Letters*, 39, 1098.
- [11] Gandini, A., Belgancem, M. N. (1997) *Prog. Polym. Sci.* 22, 1203.
- [12] (a) Diaz, A.F., Kanazawa, K. K., Gardini, G.P. (1979) *Journal of the Chemical Society Chemical Communications*, 635 (b) Diaz, A. F., Castillo, J.I., Logan, J.A., Lee W., (1981) *J. Electroanal. Chem.* 129,115 (c) Lee, K., Heeger, A. J. (1997) *Synthetic Metals* 84,715.

- [13] (a) Bayer, A.G. (1988) Eur. Patent 339, 340, (b) Jonas, F., Schrader, L. (1991) *Synthetic Metals*, 41, 831 (c) Heywang, G. Jonas F. (1992) *Advanced Materials*, 4,116.
- [14] Grem, G., Leditzky, G., Ullrich, B., Leising G. (1992) *Advanced Materials*, 4, 36.
- [15] Burroughes, J.H., Bradley, D.D.C., Brown, A.R., Marks, R.N., MacKay, K. Friend, R.H., Burn, P.L. Holmes, A.B., (1990) *Nature* 347, 539.
- [16] Rault-Berthelot, J., Simonet J. (1985) *Journal of the Electrochemical Society*, 182, 187.
- [17] MacDiarmid, A. G., Epstein, A.J. (1989) *Farad. Discuss. Chem. Soc.* 88, 317
- [18] Desbene-Monvernay, A., Lacaze, P.-C., Dubois, J.-E (1981) *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 129, 229.
- [19] Ak, M. (2006) *Synthesis of polythiophene and polypyrrole derivatives and their application in electrochromic devices*, PhD. Thesis, Middle East Technical University, The Graduate School of Natural and Applied Sciences, Ankara, Turkey.
- [20] Fagerstriim, J., Stafstrijm, S. (1997) *Inter- and intrachain electron-hole recombination in polythiophene. Synthetic Metals* 85, 1065-1068
- [21] Trivedi, D.C. (1997) *In Organic Conductive Molecules and Polymers*, vol:2 Ed.; H.S. Nalwa, John Wiley & Sons Chichester.
- [22] Salzner, U., Lagowski, J.B., Pickup, P.G., Poirier (1998) *P.A. Synthetic Metals*, 96, 177.
- [23] Perepichka, I. F., Perepichka, D. F., Meng, H., Wudl, F. (2005) *Light-Emitting Polythiophenes Advanced Materials*, 17, 1.
- [24] Leclerc, M., Faid, K. (1998) *Handbook of Conducting Polymers*. Editors: Skotheim, T.A. , Elsenbaumer, R.A . Reynolds, J.R. Marcel Dekker, Ch 24 New York.
- [25] Heeger, A.J. Kivelson, S., Schrieffer, J.R., Su, W.P. (1988) *Reviews of Modern Physics*, 60,781.
- [26] Johansson, A., Stafstrom, S. (2002) *Physical Review B*, (045207) 6504
- [27] Bredas, J.L., Beljonne, D., Cornil, J., Calbert, J.P., Shuai, Z., Silbey,R. (2001) *Synthetic Metals*, 125, 107.

- [28] Brédas, J.-L., Street G.B. (1985) *Acc. Chem. Res.* 18, 309.
- [29] Hoier, S.N., Park, S.-M. (1992) *J. Phys. Chem.* 96, 5188.
- [30] Oudard, J.F., Allendoerfer, R.D., Osteryoung, R.A. (1988) *Journal of the Electroanalytical Chemistry*, 241, 231.
- [31] Fesser, K., Bishop, A.R., Campbell, D.K. (1983) *Phys. Rev. B* 27, 4804.
- [32] Hill, M.G., Penneau, J.F., Zinger, B., Mann, K.R., Miller, L.L. (1992) *Chem. Mater.*, 4, 1106.
- [33] Bäuerle, P., Segelbacher, U., Maier, A., Mehring, M. (1993) Electronic-structure of monomeric and dimeric cation radicals in end-capped oligothiophenes. *J. Am. Chem. Soc.* 115, 10217.
- [34] Furukawa, Y., J. (1996) *Phys. Chem.* 100, 15644.
- [35] Apperloo, J.J., Janssen, R.A.J. (1999) *Synthetic Metals*, 101, 373.
- [36] Apperloo, J.J., Groenendaal, L., Verheyen, H., Jayakannan, M., Janssen, R.A.J., Dkhissi, A., Beljonne, D., Lassaroni, R. Brédas, J.L.(2002) *Chem.Eur. J.* 8, 2384
- [37] Mitchell, M. (2007) Synthetic approaches to novel highly functionalized polythiophenes. Master Thesis, Iowa State University, Ames, Iowa.
- [38] Perepichka, I.F., Perepichka, D. F., Meng, H. Wudl F. (2005) *Light-Emitting Polythiophenes*, *Adv. Mater.*, 17, 1.
- [39] Yamamoto Y., Sanechika,K., Yamamoto, A. (1980) *J. Polym. Sci. Polym.*, ,18,9.
- [40] Lin J.W.P., Dudek, L.P. (1980) *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 18, 2869.
- [41] Yoshino, K., Hayashi, S., Sugimoto, R. (1984) *J. Appl. Phys. Part 2*, 23, 899.
- [42] Çamurlu, P. (2006) Syntheses of conducting polymers of 3-ester substituted thiophenes and characterization of their electrochromic properties. The Degree of Doctor of Philosophy, Middle East Technical University, The Graduate School of Natural and Applied Sciences ,Ankara, Turkey.
- [43] Gülsün, T. (2009) Nanoteknoloji uygulaması ile ilaç biyoyararlanımının artırılmasına yönelik yaklaşımlar. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- [44] Zhang, L., Webster, T. J. (2009) Nanotechnology and nanomaterials: promises for improved tissue regeneration, *Nano Today*, 4, 66-80.

- [45] Sahoo, S. K., Labhassetwar, V. (2003) Nanotech approaches to drug delivery and imaging. *Drug Discovery Today*, 8, 24, 1112-1120.
- [46] Mamalis, A.G., (2007) Recent Advances in Nanotechnology, *Journal of Materials Processing Technology*, 181, 52–58.
- [47] Baştürk, E. (2012) Çapraz bağlı PVA/B nanofiberlerin elektrospin yöntemi ile hazırlanması ve karakterizasyonu. Yüksek lisans tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- [48] Baykara, T., Günay, V., Musluoğlu, E. (2010) Nanoteknoloji ve Nano-Malzeme Süreçleri , Tübitak Mam Malzeme Enstitüsü.
- [49] Barlak S. (2010) Mikro borularda basınç düşüşü. Yüksek lisans tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, Türkiye.
- [50] Cireli, A., Kutlu, B., Onar, N., Erkan, G. (2006) Tekstilde İleri Teknolojiler, *Tekstil ve Mühendislik Dergisi*.
- [51] Üstündağ, G.C. (2009) Elektrospinning yöntemi ile biyomedikal kullanıma yönelik nanolif yüzey üretimi ve uygulaması. Yüksek lisans tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, Türkiye.
- [52] Fang J., Niu H., Lin T., Wang X. (2008) Applications of electrospun nanofibers, *Chinese Science Bulletin*, 53, (15) , 2265-2286.
- [53] Lyons, J.M. (2004) Melt Electrospinning of Thermoplastic Polymers: An Experimental and Theoretical Analysis. PhD Thesis, The Faculty Of Drexel University.
- [54] Scampicchio M., Bulbarello A., Arecchi A., Cosio M. S, Benedetti S., Manninob S. (2012) Electrospun nonwoven nanofibrous membranes for sensors and biosensors, *Electroanalysis*, 24, (4), 719 – 725.
- [55] Kataphinan, W. (2004) Electrospinning and potential applications, PhD Thesis, The Graduate Faculty Of The University Of Akron.
- [56] Lam, H.L. (2004) Electrospinning of single wall carbon nanotube reinforced aligned fibrils and yarns, PhD Thesis, The Faculty Of Drexel University.
- [57] Bose, G.M. (1745) Recherches sur la causa et sur la veritable theorie del'electricite. Wittenberg.
- [58] 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. PhD Thesis, The Graduate Faculty of The University of Akron.
- [59] Yarin, A.L., Koombhongse, S. and Reneker, D. H. (2001) Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers , Journal of Applied Physics, 90-9, 4837-4846.
- [60] Sanders E. H. (2005) Electrostatic processing of polymers and polymer composites, PhD Thesis, Virginia Commonwealth University.
- [61] Reneker, D.H, Yarin, A.L., Koombhongse, S., Fong, H., 2000. Bending instability of electrical charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning., Journal of Applied Physics, 87-9 ,4531-4547.
- [62] Kozanoğlu, G. S. (2006) Elektrosinning tekniğiyle nanolif üretim teknolojisi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- [63] Çakmakçı, E. (2009) Elektrosinning yöntemi ile yeni polimerik malzemelerin sentezi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- [64] Üstündağ, G. C. (2009) Elektrosinning yöntemi ile biyomedikal kullanıma yönelik nanolif yüzey üretimi ve uygulaması. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, Türkiye.
- [65] Daşdemir, M. (2006) Electrospinning of thermoplastic polyurethane (TPU) for producing nanofibers. M.Sc. Thesis, University of Gaziantep, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Gaziantep, Turkey.
- [66] Subbiah, T., Bhat ,G. S., Tock,R. W., Parameswaran, S., Ramkumar S., S. (2005) Electrospinning of nanofibers, Journal of Applied Polymer Science, 96, 557–569.
- [67] Yener, F. (2010) Klasik ve iğnesiz elektrosinning yöntemleriyle elde edilen nanoliflerin kıyaslanması ve bu yöntemlerdeki sistem parametrelerinin lif üzerinde etkileri. Yüksek lisans tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, Türkiye.
- [68] Jarusuwannapoom, T., Hangrojjanawiwat, W., Jitjaicham, S., Wannatong, L.,Nithitanakul, M., Pattamaprom, C., Koombhongse, P., Rangkupan, R., Supaphol, P. (2005) Effect of solvents on electrospinnability of polystyrene

- solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyrene fibers. *European Poly. J.*, 41, 409-421.
- [69] Ramakrishna, S., Fujihara, K., TEO, W.E., LiM T.C., MA., Z. (2005) *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. World Scientific Publishing Co., 381, Singapore.
- [70] Deitzel, J.M., Kleinmeyer, J., Harris, D., Becktan, N.C. (2001) The Effect of Processing Variables on the Morphology of Electrospun Nanofibers and Textiles. *Polymer*, 42, 261–272.
- [71] Laforgue, A., Robitaille, L., Laforgue, A., Robitaille, L. (2008) Fabrication of poly-3-hexylthiophene/polyethylene oxide nanofibers using electrospinning. *Synthetic Metals*, 158, 577–584.
- [72] Baumgarten, P.K. (1971) Electrostatic spinning of acrylic microfibers, *J. Colloid Interface Sci.*, 36 (1), 71-79.
- [73] Matteo, S., Bulbarelo, A., Arecchi, A., Cosio, M. S, Benedetti S.,b Manninob, Saverio (2012) Electrospun Nonwoven Nanofibrous Membranes for Sensors and biosensors. *Electroanalysis*, 24 (4), 719 – 725.
- [74] Craighead, H.G., Liu, H.Q., Kameoka, J., Czaplewski, D.A. (2004) Polymeric nanowire chemical sensor. *Nano Letters*, 4, 671–675.
- [75] Lin, Q., Li Y., Yang M. (2012) Polyaniline nanofiber humidity sensor prepared by electrospinning. *Sensors and Actuators B*, 161, 967– 972.
- [76] Choia J., Leea J., Choia J., Jungb D., Shima S., E., Choi J. (2010) Electrospun PEDOT:PSS/PVP nanofibers as the chemiresistor in chemical vapour sensing. *Synthetic Metals*, 160, (1415–1421).
- [77] Lai, C., Guo, W., Tang X., Zhang G., Pan Q., Pei, M., (2011) Cross-linking conducting polythiophene with yellow green light emitting properties and good thermal stability via free radical polymerization and electropolymerization. *Synthetic Metals*, 161, 1886-1891.
- [78] Ma, X. F., Li G., Xu, H., Z., Wang, M., Chen, H. Z. (2006) Preparation of polythiophene composite film by in situ polymerization at room temperature and its gas response studies. *Thin Solid Films*, 515, 2700-2704.
- [79] Zhu, Y., F., Xu, S., B., Jiang, L., Pan, K., Dan, Y. (2008) *React. Funct. Polym.*, 68, 1492.

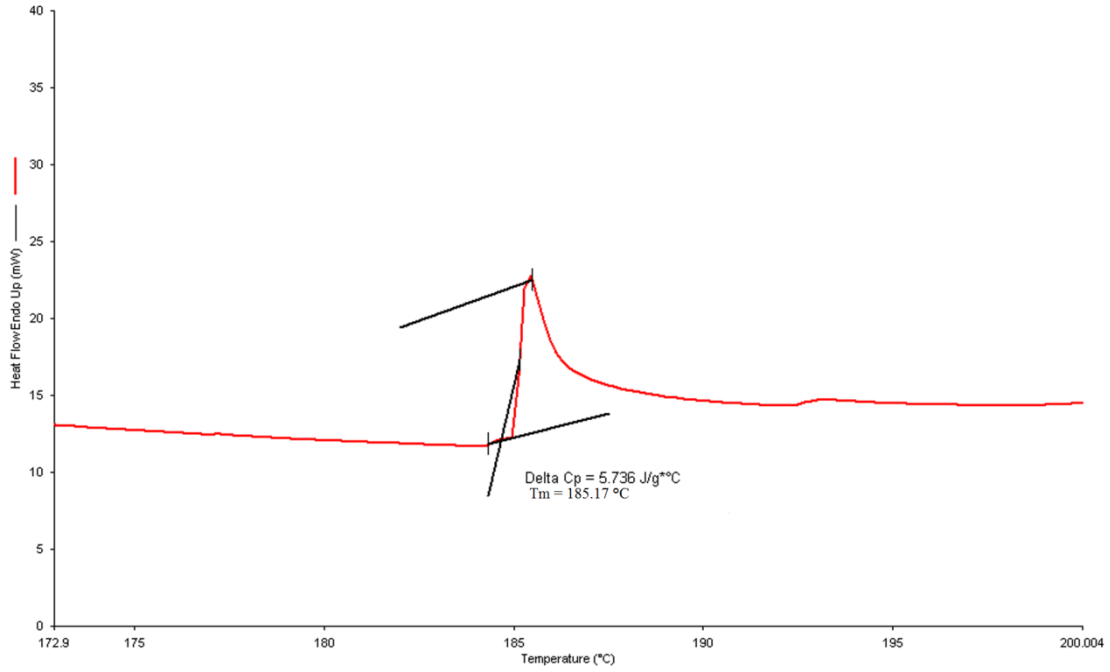
- [80] Gök, A., Omastová, M., Yavuz, A. G. ( 2007) Synthesis and characterization of polythiophenes prepared in the presence of surfactants. *Synthetic Metals*, 157, 23-29.
- [81] Karim, M. R., Lee C. J., Lee, M. S. (2006) *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 44, 5283–5290.
- [82] Lu, M. D., Yang, S. M. (2005) Syntheses of polythiophene and titania nanotube composites. *Synthetic Metals*, 154, 73–76.
- [83] Wang, H.M., Tang G.Q., Jin., S.S., Bian, C.X., Han, F.F., Liang D., Xu, X.C. (2007) *Acta Chim. Sin. (Engl. Ed.)* 65, 2454.
- [84] Lankinen, E., Sundholm, G., Talonen, P., Granö, H., Sundholm, F. (1999) Synthesis, electropolymerization and electrochemical characterization of some new acrylate substituted thiophene derivatives. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 460, 176-187.



## EKLER

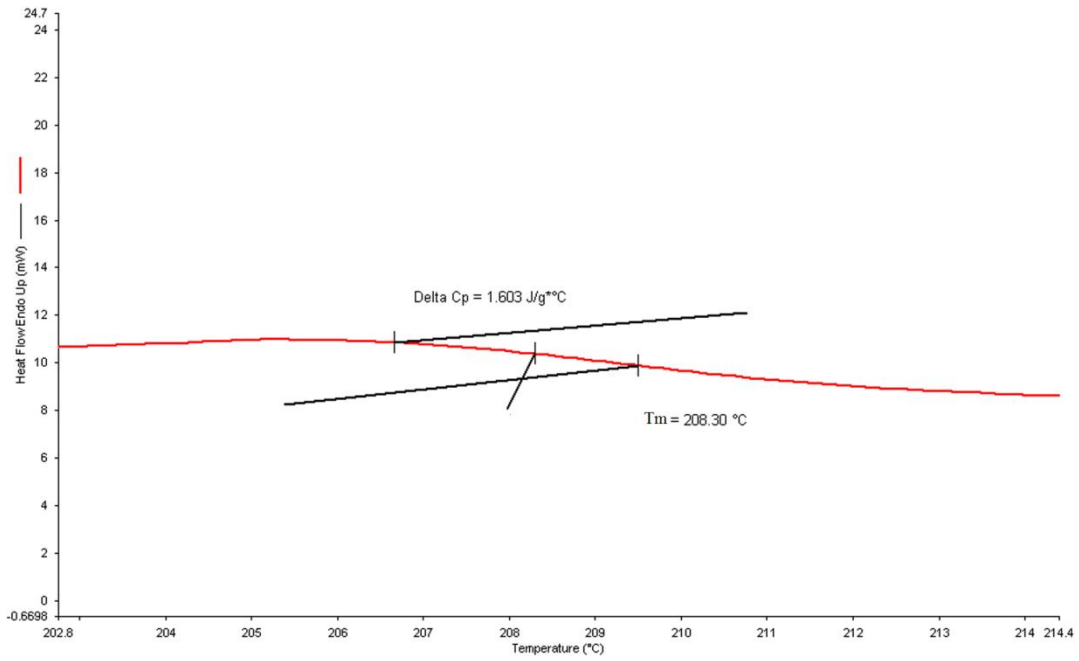
### Ek I - Şekil 1

F1 numunesinin DSC grafiği



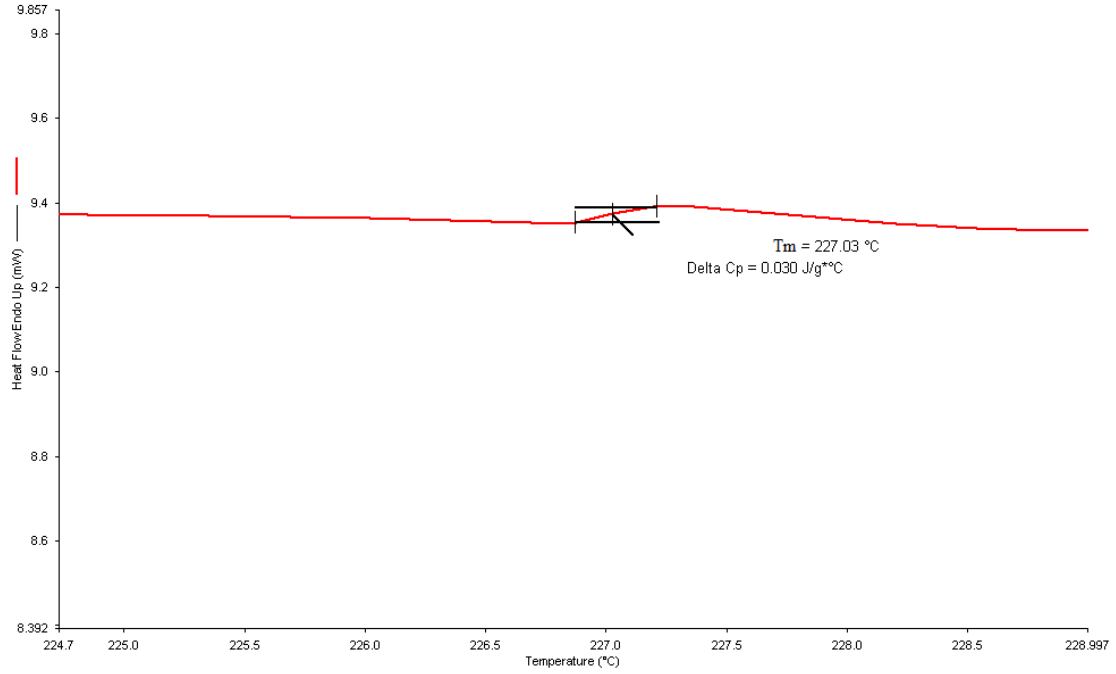
### Ek I - Şekil 2

F2 numunesinin DSC grafiği



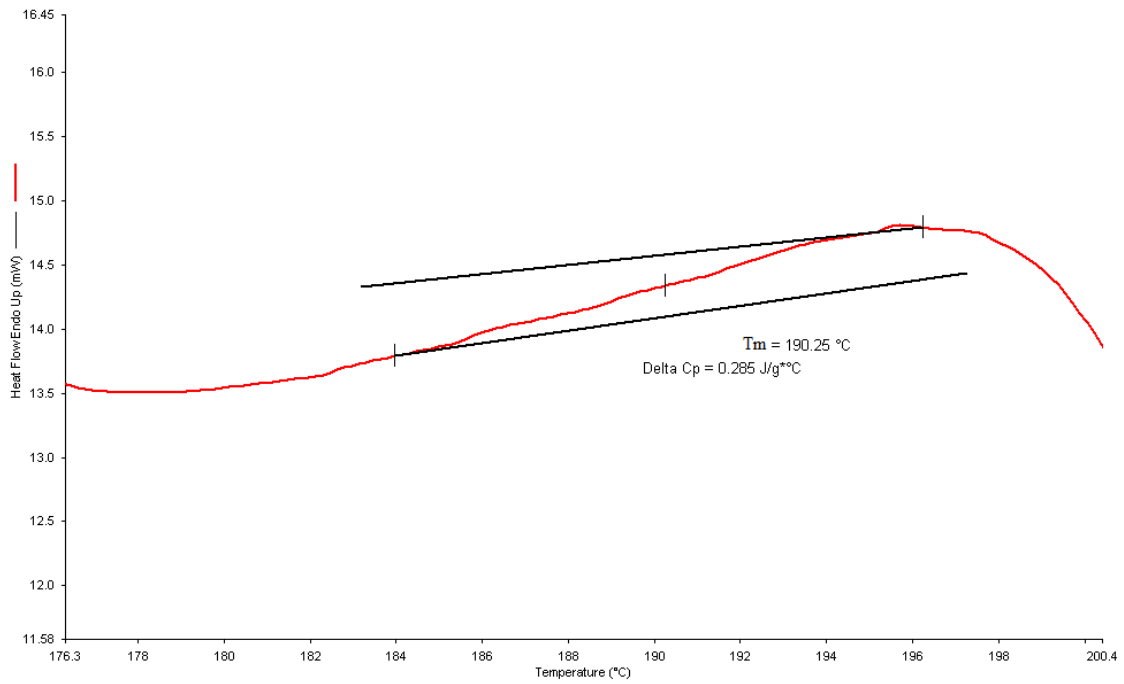
### Ek I - Şekil 3

F3 nanofiberinin DSC grafiği



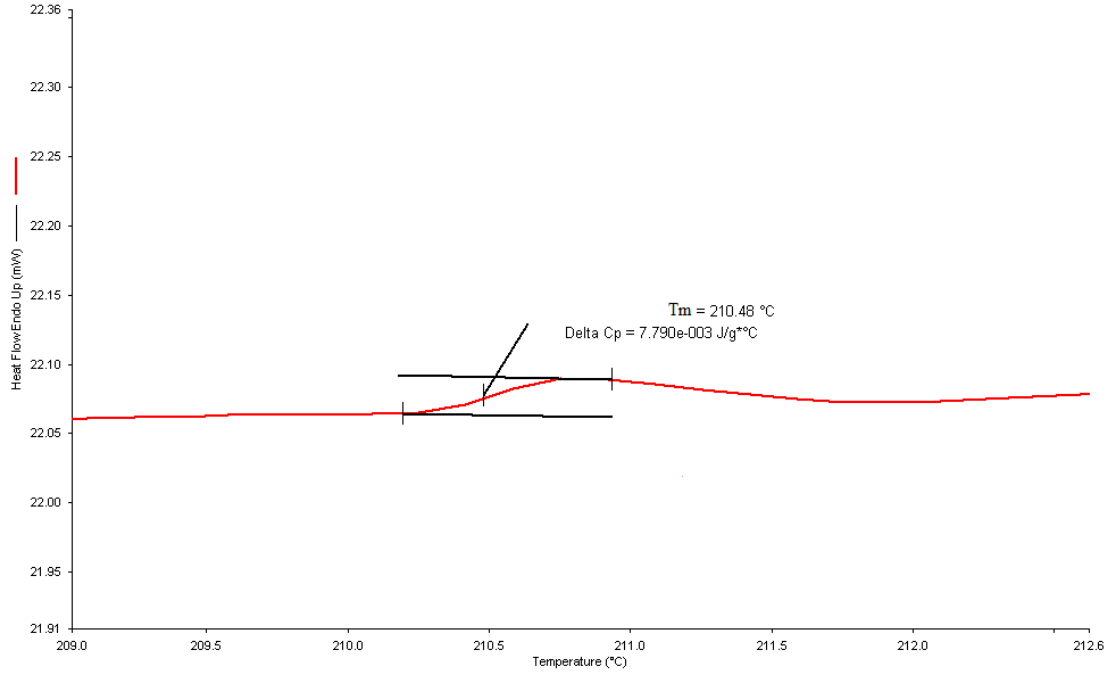
### Ek I - Şekil 4

F4 nanofiberinin DSC grafiği



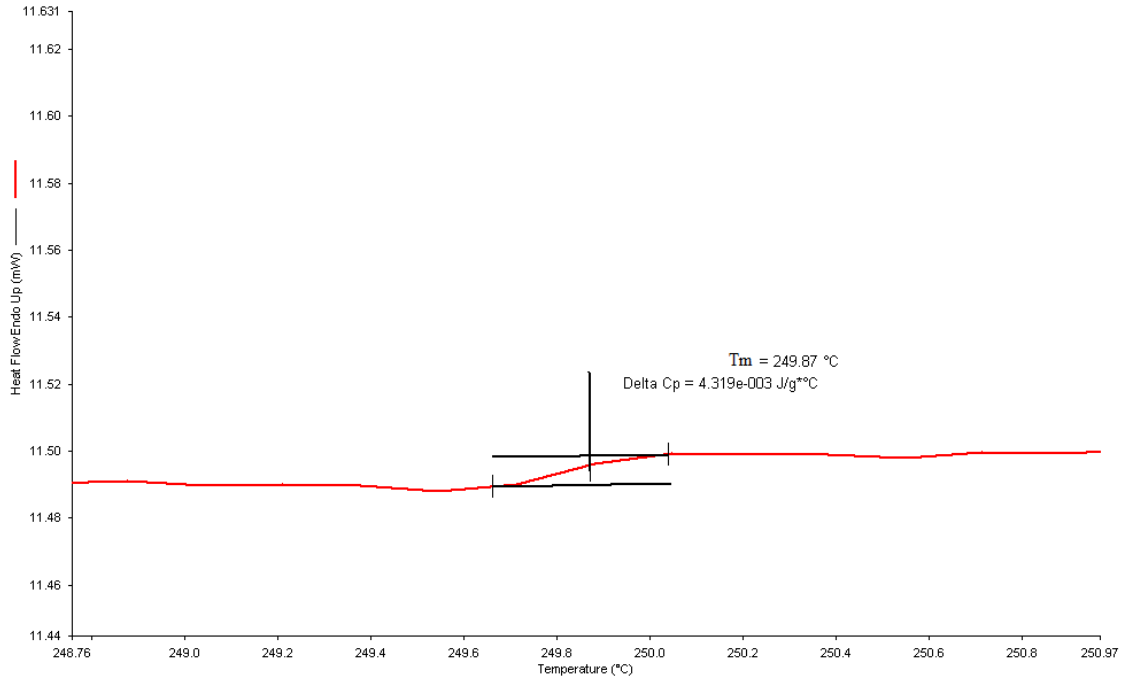
## Ek I - Şekil 5

F5 nanofiberinin DSC grafiği



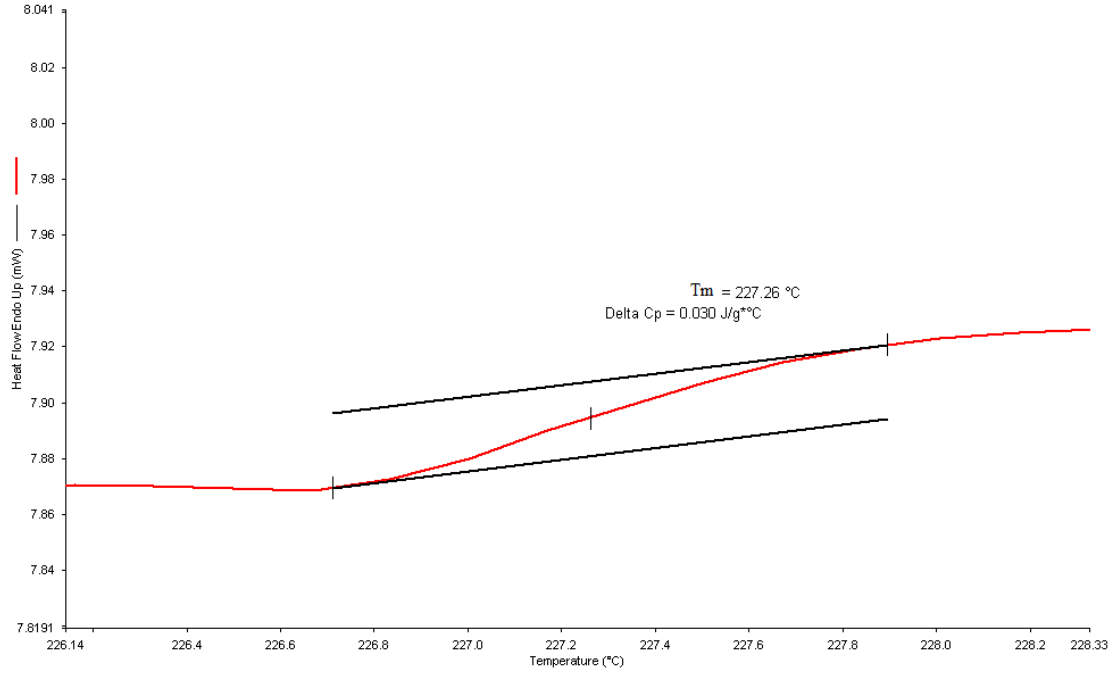
## Ek I - Şekil 6

P(AC-TP) polimerinin DSC grafiği



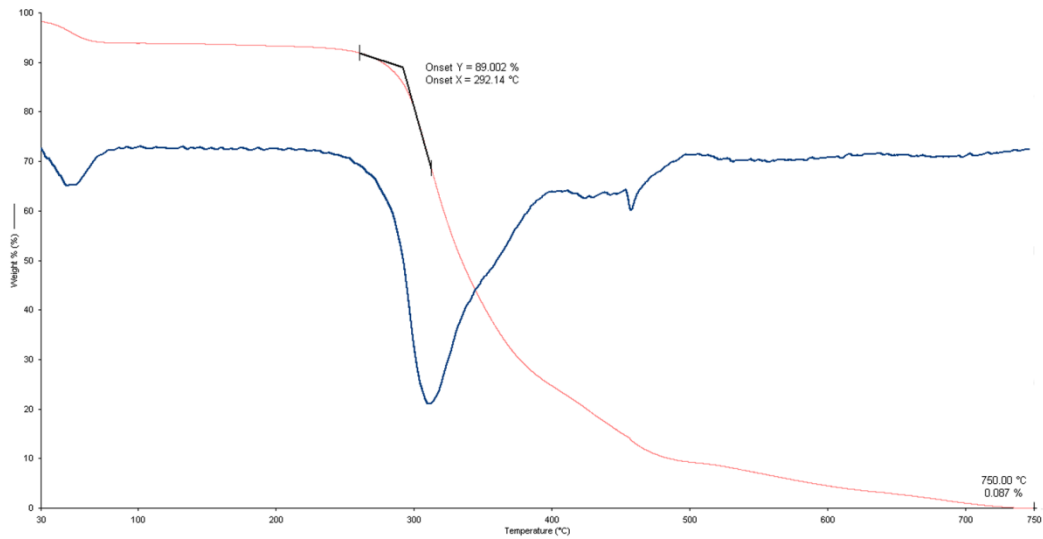
## Ek I - Şekil 7

P(MA-TP) polimerinin DSC grafiği



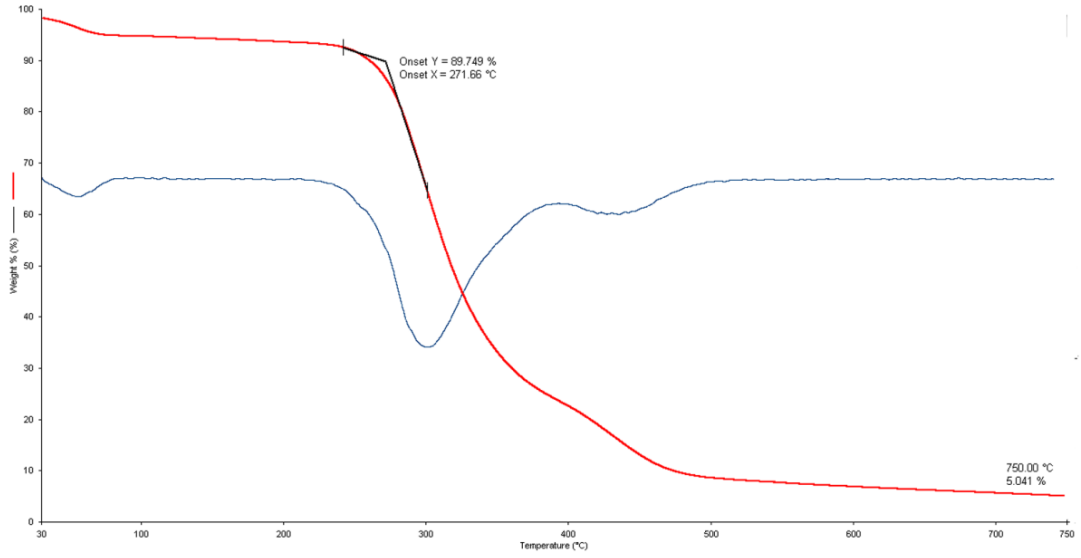
## EK II - Şekil 1

F1 nanofiberinin TGA grafiği



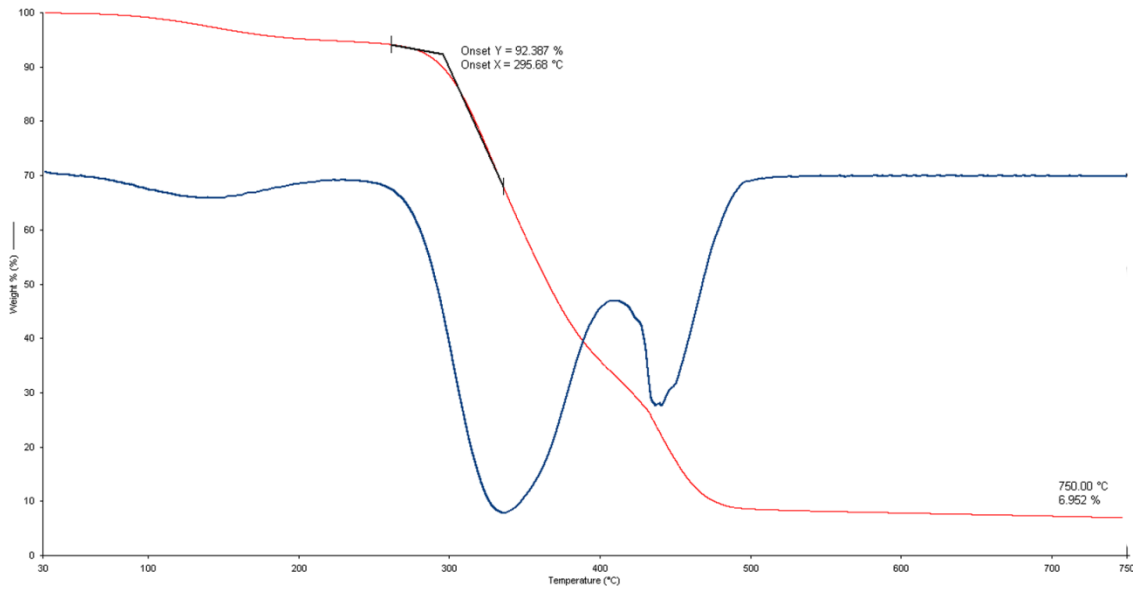
## EK II - Şekil 2

F2 nanofiberinin TGA grafiği



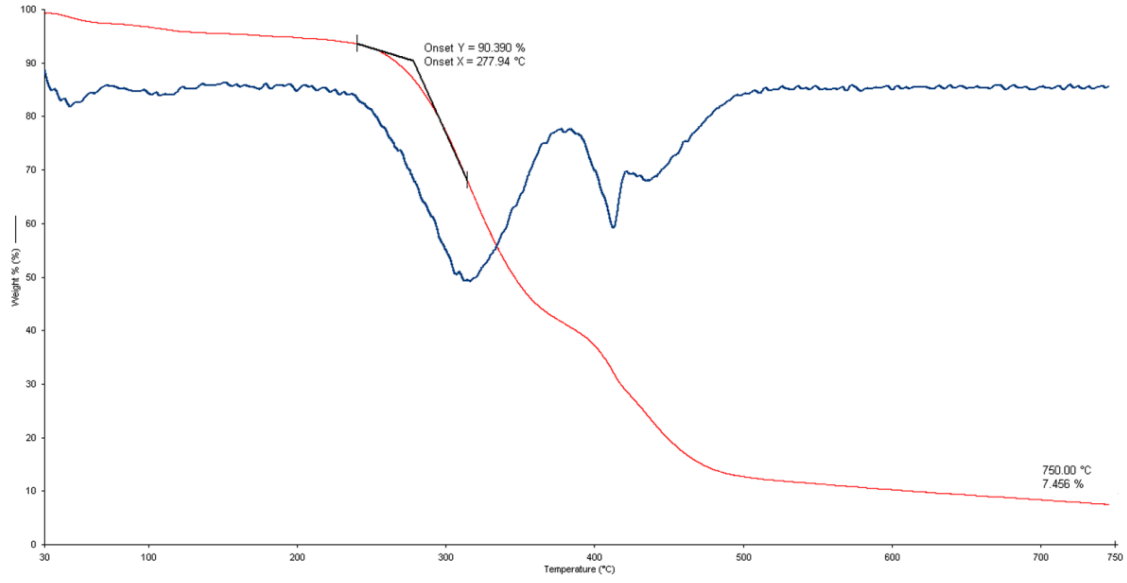
## EK II - Şekil 3

F3 nanofiberinin TGA grafiği



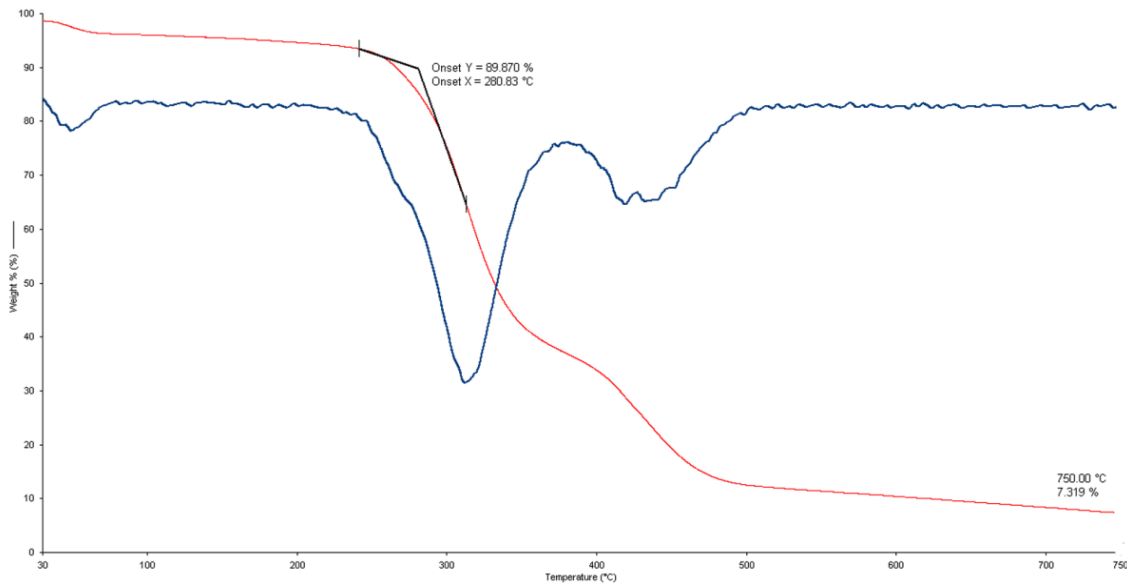
## EK II - Şekil 4

F4 nanofiberinin TGA grafiği



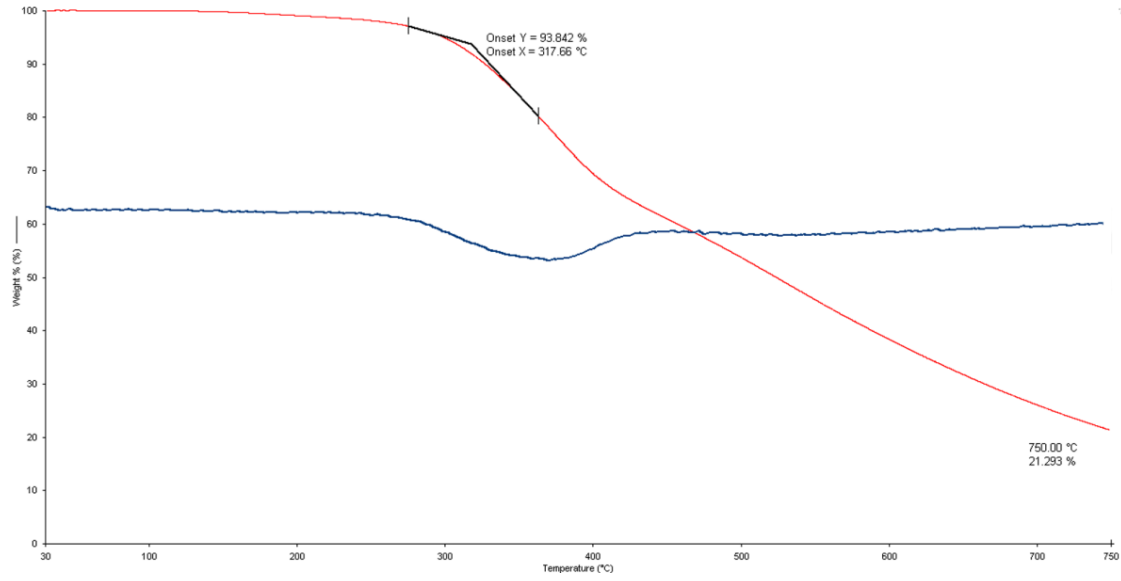
## EK II - Şekil 5

F5 nanofiberinin TGA grafiği



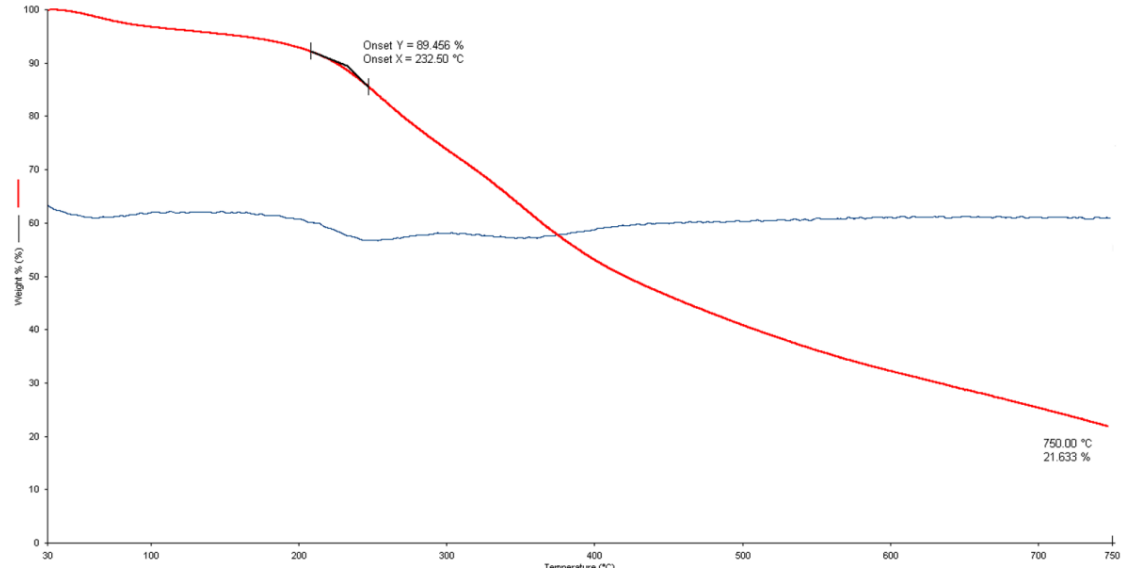
## EK II - Şekil 6

P(AC-TP) polimerinin TGA grafiği



## EK II - Şekil 7

P(MA-TP) polimerinin TGA grafiği





## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı** : Elif Merve EMİNOĞLU  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : İstanbul – 09.05.1984  
**Yabancı Dili** : İngilizce  
**E-Posta** : merve.eminoglu@gmail.com

### Öğrenim Durumu

Derece	Bölüm/Program	Üniversite/Lise	Mezuniyet Yılı
Ortaöğretim	Fen Bilimleri	Özel Doğuş Lisesi	2002
Lisans	Kimya	Kocaeli Üniversitesi	2007

### İş Deneyimi

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2007	Sanofi-Aventis Medikal/Klinik Operasyonlar	Stajyer
2007	Sandoz İlaç	Stajyer
2008	Seviye Dergisi Dershanesi	Öğretmen
2009-2011	Komtürk İletişim	Yönetici Asistanı

### Bilimsel Eserler:

### Projelerde Yaptığı Görevler:

- Çapraz Bağlı Tiyofen Esaslı Nanofiberlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi C Tipi Projesi, FEN-C-YLP-040712-0284. 04.07.2012 - 04.07.2013 (Devam ediyor).

### **Uluslararası Kongrelerde Sunulan Bildiriler**

- Fabrication and Characterization of Photo Cross-linked Polythiophene Based Nanofibers Obtained by Reactive Electrospinning. E. Merve Eminoğlu, M.Vezir Kahraman, 19th European Symposium on Polymer Spectroscopy (ESOPS19), Praque-Czech Republic, 07-11 July 2013

### **Ulusal Kongrelerde Sunulan Bildiriler**

- Tiyol-En Esaslı Polipirol İçeren Kompozitler. Seyfullah MADAKBAŞ, Elif Merve EMİNOĞLU, Ferhat ŞEN, Fatih DUMLUDAĞ, Memet Vezir KAHRAMAN. II. Ulusal Ege Kompozit Malzemeler Sempozyumu, 07-09 Kasım 2013, Kuşadası, Aydın.