

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

**FİLTASYON UYGULAMALARI İÇİN KİTOSAN
NANOLİFLERİNİN ELEKTROLİF ÇEKİM
YÖNTEMİYLE ÜRETİLMESİ**

Deniz ÖZDEN

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Güldemet BAŞAL BAYRAKTAR

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu: 621.01.07

Sunuş Tarihi: 14.09.2011

**Bornova-İZMİR
2011**

Deniz ÖZDEN tarafından Yüksek Lisans tezi olarak sunulan “**Filtrasyon Uygulamaları İçin Kitosan Nanoliflerinin Elektrolif Çekim Yöntemiyle Üretilmesi**” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 14.09.2011 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

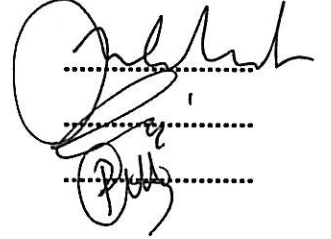
Jüri Üyeleri:

Jüri Başkanı : Doç. Dr. Güldemet BAŞAL BAYTAKTAR

Raportör Üye: Doç. Dr. Oğuz BAYRAKTAR

Üye : Doç. Dr. Pınar ÇELİK

İmza



ÖZET**FİLTASYON UYGULAMALARI İÇİN KİTOSAN NANOLİFLERİNİN
ELEKTROLİF ÇEKİM YÖNTEMİYLE ÜRETİLMESİ**

ÖZDEN, Deniz

Yüksek Lisans Tezi, Tekstil Mühendisliği Bölümü

Tez Yöneticisi: Doç. Dr. Güldemet BAŞAL BAYRAKTAR

Eylül 2011, 106 sayfa

Bu çalışmanın amacı; özellikle hastane ortamında ve yüksek filtre verimliliğinin istenildiği diğer ortamlardaki hava filtrelerinde (Örn: HEPA filtreler) kullanılmaya yönelik antimikrobiyal özellikli ve düzgün formda nanolifli yüzeylerin elektrolif çekim yöntemiyle üretilmesi ve üretilen nanolif kaplı HEPA filtrelerin performans değerlerinin ve antimikrobiyal özelliklerinin belirlenmesidir.

Bu amaca yönelik olarak öncelikle kitosan nanoliflerinin elektrolif çekimi olanakları araştırılmıştır. Kitosanın polietilen oksit ile karışımı elektrolif çekimi ile başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiş; fakat PEO'nun suya karşı dayanıksız olması, nem ortamında hava filtrasyonunu olumsuz etkileyeceğinden; bir filtrenin sahip olması gereken gerekli ve yeterli mekanik özellikleri sağlayabilecek Poliamid 6 ve filtrenin antimikrobiyal etkinlik kazanmasını sağlayacak olan kitosan polimerleri farklı konsantrasyonlarda ve karışım oranlarında formik asit/asetik asit çözgen karışımlarında çözülmüş ve elektrolif çekimiyle başarılı bir şekilde çekimi yapılmıştır. Çapları 15–216 nm arasında değişen nanolifler elde edilmiştir. Voltaj ve elektrot-toplayıcı arası uzaklığın lif çapına etkisi incelenmiş; artan voltaj ve uzaklık işlem parametrelerinin etkisiyle nanolif çapının düştüğü gözlemlenmiştir. Lif çapının filtre verimliliğine etkisini değerlendirmek üzere, daha sonra üretilen nanolifler HEPA filtre üzerine 15'er dk depolanma süreleriyle çekilmiş ve NaCl aerosol yöntemiyle filtre performans testleri yapılmıştır. Üretilen nanolif tabakalarının antimikrobiyal testleri AATCC 100–2004 test metoduna göre yapılmıştır.

Sonuç olarak; kitosan ve PA 6 polimer karışımıları uygun çözelti, işlem, ortam koşullarında ve uygun polimer karışım oranlarında, elektrolif çekimiyle başarılı bir şekilde üretilebilmektedir. CH/PA 6 nanolifleri alt tabaka olarak kullanılan HEPA filtrelerin üzerine çekilerek, artan basınç düşümüne rağmen filtre verimliliğinde çok yüksek artış sağlanabilmektedir. Kitosan içeriğinin, nanoliflerin antimikrobiyal etkinliğini önemli ölçüde arttırdığı görülmüştür.

Anahtar kelimeler: PA 6, kitosan, elektrolif çekimi, nanolifler, hava filtrasyonu, antimikrobiyalılık.

ABSTRACT**PRODUCTION OF CHITOSAN NANOFIBERS VIA ELECTROSPINNING
FOR FILTRATION APPLICATIONS**

ÖZDEN, Deniz

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Güldemet BAŞAL BAYRAKTAR

September 2011, 106 pages

The aim of this study is electrospinning of uniform nanofiber sheets featured with antimicrobial activity for filters to be used especially at hospitals and where high efficiency air filtration (E.g HEPA filters) is needed and determining the filter performance values and the antimicrobial activity of nanofiber coated HEPA filter samples.

For this purpose, in the first instance, the electrospinnability of chitosan nanofibers is investigated. The electrospinning of chitosan mixed with polyethylene oxide is successfully carried out; however due to PEO's solubility in water will be effecting the air filtration in high moist conditions negatively; PA 6 polymer, providing sufficient mechanical properties that a filter must have and chitosan polymer, providing antimicrobial activity of the filter; were dissolved in acetic acid/formic acid solvent mixture in different concentrations and mixing ratios and electrospun successfully. Nanofibers having diameter ranges between 15–216 nm were obtained. The process parameters: tip to collector distance and applied voltage affects on fiber diameter was investigated and the increase in both of them is resulted with reduction of fiber diameter. For the purpose of evaluating the effect of fiber diameter on filter efficiency; nanofibers were collected on HEPA filters with 15 min deposition times afterwards and filter performance tests were made using NaCl aerosol test method. The antimicrobial activity of nanofiber sheets was made by using AATCC Test Method 100–2004.

Consequently, chitosan and PA 6 polymer mixture can be electrspun successfully under convenient solution, process, environment conditions and appropriate mixing ratios. Despite the rise in pressure drop, it is possible to obtain a high increase in filter efficiency via electrospinning of CH/PA 6 nanofibers

VIII

collected on HEPA filters used as the substrate. It was observed that the content of chitosan increased the antimicrobial activity of nanofibers significantly.

Key Words: PA 6, chitosan, electrospinning, nanofibers, air filtration, antimicrobial.

TEŞEKKÜR

Tez hazırlama aşamasındaki tüm katkılarından dolayı danışman hocam Sayın Doç. Dr. Güldemet Başal Bayraktar'a teşekkürü borç bilirim.

Tez çalışmasının başlangıcında, deneysel kısımlarında yardımlarını esirgemeyen Senem Karagönlü ve Uşak Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü'nde görev yapmakta olan Ar. Gör. Gamze Doğan'a teşekkür ederim.

Liberec Teknik Üniversitesi Nonwoven Departmanı'nda, fikir ve deneyimlerinden faydalandığım başta Nonwoven Departmanı bölüm başkanı Assoc. Prof.Lenka Martinová'ya olmak üzere, elektrolif çekimi uygulamalarında Prof. Dr. David Lukáš'a ve Ing. Ph.D Petr Mikeš'e, filtrasyon uygulamalarında Ing.Ph.D Jakub Hrůza'ya ve laboratuvar teknikeri Denisá Zalešaková'ya çok teşekkür ederim.

Üretilen örneklerin antimikrobiyal testlerinde ve yorumlanmasında yardımcı olan Figen Özyıldız'a ve Doç. Dr. Ataç Uzel'e teşekkür ederim.

Tez aşamasının her anında manevi desteklerini daima yanımda hissettiğim biricik aileme ve değerli arkadaşlarıma sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	V
ABSTRACT	VII
TEŞEKKÜR	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	XV
ÇİZELGELER DİZİNİ	XX
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XXI
1. GİRİŞ	1
2. NANOTEKNOLOJİ ve TEKSTİLDEKİ UYGULAMALARI	3
2.1 Nanoteknolojinin Tanımı ve Amaçları	3
2.2 Nanoteknolojinin Tekstildeki Uygulamaları	6
2.2.1 Nanolifler	8
3. ELEKTROLİF ÇEKİM YÖNTEMİ	17
3.1 Elektrolif Çekiminin Tanımı ve Tarihçesi	17
3.1.1 Damlacık Oluşumu	19
3.1.2 Taylor Konisi Oluşumu	20
3.1.3 Jet Yörüngesi	21
3.2 Elektrolif Çekim Yöntemini Etkileyen Faktörler	25

İÇİNDEKİLER (devam)

3.2.1 Polimer Çözelti Parametreleri	25
3.2.2 İşlem Parametreleri	34
3.2.3 Çevresel Etkenler (Sıcaklık, Nem, Atmosfer Tipi ve Basınç)	38
4. FİLTRASYON.....	40
4.1 Hava Filtrasyonu	41
4.1.1 Filtrasyon Mekanizmaları ve Değişkenleri	43
4.1.2 Parçacık Yakalama Mekanizmaları	46
4.2 Filtre Performansının Geliştirilmesi için Seçilen Yöntemler.....	49
4.2.1 Hava Filtrelerinde Nanoliflerin Kullanımı.....	51
4.2.2 Filtrelerin Pilelenmesi	58
4.3 HEPA Filtreler ve Özellikleri	59
5. NANOLİF ÜRETİMİNDE KULLANILAN POLİMERLER	61
5.1 Kitosan Nanoliflerinin Elektrolif Çekimiyle Üretimi ve Kullanımı	63
5.1.1 Kitosan	63
5.1.2 Kitosanın Antimikrobiyal Etkinliği	65
5.1.3 Kitosanın Elektrolif Çekimi	68
5.2 Poliamid 6 Nanoliflerinin Elektrolif Çekimiyle Üretimi ve Kullanımı	71
5.2.1 Poliamid 6	71

İÇİNDEKİLER (devam)

5.2.2 Poliamid 6'nın Elektrolif Çekimi	73
6. MATERYAL VE YÖNTEM.....	76
6.1 Materyal.....	76
6.2 Yöntem	76
6.2.1 Çözeltilerin Hazırlanması	76
6.2.2 Elektrolif Çekim Düzeneği.....	78
6.2.3 Örneklerin Görüntülenmesi	80
6.2.4 Kullanılan Antimikrobiyal Etkinlik Test Yöntemi.....	80
6.2.5 Filtre Testleri	81
7. BULGULAR ve TARTIŞMA	84
7.1 Konsantrasyon, Kitosan İçeriği ve Moleküler Ağırlığın Elde Edilen Nanolif Yapılarına Etkisi.....	84
7.2 Kılcal Uç-Toplayıcı Arası Uzaklık ve Uygulanan Voltajın Elde Edilen Nanolif Yapılarına Etkisi.....	86
7.3 Nanolif Çapına göre Filtre Performanslarının Değerlendirilmesi	90
7.4 Kitosan İçeren Nanoliflerin Antimikrobiyal Etkinliğinin Değerlendirilmesi.	93
8. SONUÇ.....	96
9. ÖNERİLER	98
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	99

İÇİNDEKİLER (devam)

ÖZGEÇMİŞ 106

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Metrik Ölçekle İfade Edilmiş Farklı Örnekler	3
2.2 a) Karbon Nanotüpleri, b) Nanolif Örneklerinin SEM Görüntüleri	7
2.3 Nanolif SEM Görüntüsü ve Çeşitli Liflerin Boyutları	8
2.4 Çekim Yöntemiyle Nanolif Oluşumu.....	11
2.5 Şablon Senteziyle Nanolif Eldesi	12
2.6 Faz Ayırma Yöntemiyle Nanolifli Yapıların Eldesi.....	12
2.7 Kendiliğinden Düzenlenme ile Nanolif Oluşumuna Örnek	13
2.8 Meltblow Yönteminin İşlem Akış Şeması	14
2.9 Bikomponent Lif Örneklerinin Kesit Görünümleri ve Denizde Adacıklar Yöntemiyle Yapılan 600 Adacıklı Bikomponent Lif	15
2.10 Bikomponent Lif Üretimde Lazer Isıtmalı Çekim a) Lazer Isıtmalı Çekimin Şematik Gösterimi, b) Bikomponent Yöntemiyle Üretilmiş Demet Halinde Lifin TEM Görüntüsü (A)PET Ada Lifi (B) PA 6 Deniz Lifi)	15
3.1 Elektrolif Çekim Ünitesinin Şematik Gösterimi.	17
3.2 Damlacığın Elektrik Alan ve Dış Hava Etkileriyle Aldığı Şekil.....	20
3.3 Taylor Konisinde Oluşan Yarı Konik Açısı $\alpha \sim 49,3^\circ$	21
3.4 a) Taylor Konisinin Optik Görüntüsü, b) Pratikte Elde Edilebilen Değişik Geometrilerde Taylor Konileri.....	21
3.5 Jet Yörüngesi.....	22

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.6 Farklı Akışkanlardaki Whipping Kararsızlığı Bölgeleri a)Visko-kapiler Jetin Whipping Kararsızlığı (Heksanda çözülmüş gliserin jeti, iğne iç çapı 0.8 mm), b) Su Jetinin Farklı Elektrik Alanlarda Aldığı Şekiller a) 0 kV, b)13 kV, c) 14.5 kV, d) 15.5 kV, e) 19 kV	23
3.7 Değişik Konsantrasyon Rejimlerindeki Polimer Çözeltisinin Şematik Gösterimi.....	26
3.8 Berry Sayısına Göre Oluşan Nanoliflerin Yapıları	26
3.9 Çözelti Konsantrasyonunun (zincir dolaşıklığının) Toplayıcıya Taşınan Nanolif Yapısı Üzerindeki Etkilerinin Şematik Olarak Gösterimi.....	27
3.10 Çözgen Kalitesinin Polimer Zinciri Geometrisine Etkilerinin Gösterimi	27
3.11 Çeşitli Boncuk Yapıları.....	29
3.12 PEO Çözeltisinin Elektrolif Çekim Sürecinde Konsantrasyonun Artmasıyla Birlikte Elektropüskürtmeden Elektrolif Çekimine Doğru Geçiş Konsantrasyonlar: a)5, b)10, c)20, d)30, e)40, f)50, g)60, h)70 g/L.....	29
3.13 Farklı Elektrik Alan Değerlerinde Konsantrasyon ve Lif Çapı Arasındaki İlişki ...	30
3.14 Sıvıların Yüzey Gerilimi	30
3.15 Polimer Molekülleri ile Çözgen Arasındaki Etkileşimlerin Şematik olarak Gösterimi a) Yüksek Viskoziteli Çözeltide, Çözgen ve Polimer Molekülleri Arasında Yüksek Etkileşim, B) Düşük Viskoziteli Çözeltide, Çözgen ve Polimer Molekülleri Arasında Düşük Etkileşim	30
3.16 PEO Nanolif Çaplarının Çözeltide Kullanılan Farklı Dielektrik Katsayısına Sahip Çözgenlere Göre Değişimi	32

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.17 Farklı Kaynama Noktalarına Sahip Çözgenin Lif Çapına ve Çözgen Tipinin Lif Yapısına Etkisi, a) Çözgenin Kaynama Noktası ile Lif Çapı Arasındaki İlişki, b)Yeterince Kuruma Gösterememiş PCL Lifleri (Çözgen olarak kloroform kullanılmış).....	33
3.18 12 kV, 15kV ve 18kV Olarak Uygulanan Voltajlarda Lif Çapı ile Elektrik Alan Arasındaki İlişki	34
3.19 Polimer Çözeltisinin Akış Hızıyla Oluşan Lif Çapı Arasındaki İlişki	35
3.20 Nylon 6-Formik Asit Çözeltisinden Çekilmiş Nanolif SEM Görüntüleri a) 0.26 ml/sa, b)0.300 ml/sa (çözelti konsantrasyonu kütlece %20, uygulanan voltaj 15 kV, ve kılcal uç toplayıcı arası uzaklık 8 cm).....	35
3.21 Elektrolif Çekim Yöntemide Kullanılan Farklı Geometrilerde Toplayıcılar	36
3.22 Farklı Uzaklıklarda Üretilmiş Nylon 6.6 Nanoliflerinin SEM Görüntüleri a) 2 cm, b) 0.5 cm	37
3.23 Farklı Bağlı Nemlerde PVP Liflerinin (Kütlece %10'luk Konsantrasyon ve 12 Cm Kılcal Uç Toplayıcı Arası Uzaklıkta)SEM Görüntüleri a)% 45, b) %60 bağlı nem	38
4.1 Filtrasyonun Şematik Gösterimi.....	40
4.2 Parçacık Boyutuna Göre Filtrasyon Mekanizmaları	41
4.3 Yüzey Filtrasyonunun Şematik Gösterimi	43
4.4 Derinlemesine Filtrasyonun Şematik Gösterimi	44
4.5 Derinlemesine Filtrasyonda Parçacık Yakalama Mekanizmaları.....	48
4.6 Parçacık Çaplarına Bağlı Olarak Değişen Yakalama Etkileri	48

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.7 MPPS Şematik Gösterimi	49
4.8 Slip Flow (kayar akım) Şematik Gösterimi.....	52
4.9 Pilelenmiş Filtrenin Şematik Gösterimi	58
4.10 HEPA Filtrenin Şematik Olarak Gösterimi.....	60
4.11 Konvansiyonel Temiz Oda Sistemi	60
5.1 Kitin ve Kitosanın Kimyasal Yapıları.....	64
5.2 Kitin ve Kitosan içeren PET Nanoliflerinde Antimikrobiyal Etkinlik.....	68
5.3 Poliamid 6'nın Kimyasal Yapısı	72
5.4 Poliamid 6 Granülü	72
6.1 Çubuk Elektrotlu Elektrolif Çekim Düzeneği ve Çubuk Üzerindeki Damlacıktan Çıkan Polimer Jetleri	79
6.2 İğneli Elektrolif Çekim Düzeneği	79
6.3 NaCl Aerosol Test Düzeneği.....	82
6.4 Filtre Test Düzeneğinin Şematik Gösterimi.....	82
7.1 Farklı Konsantrasyonlarda CH/PEO Nanoliflerinin SEM Görüntüleri. a) %1, b) %1.5, c) %2'lik konsantrasyonlar.....	84
7.2 Kütlece %4'lük DMA Kitosan ve %10'luk PA 6 Çözeltilerinin Farklı Oranlarda Karışımlarından Oluşan Nano Yapıların SEM Görüntüleri(5.000x büyütme) a)1:1, b)1:2, c) 3:7, d)2:8 (CH/PA 6 kütlece karışım oranlarıdır. Bkz. Çizelge 6.1, 2. grup-d, c, b, a).....	85

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.3 Kütlece %6'lık DMA Kitosan ve %13'lük PA 6 Çözeltilerinin Farklı Oranlarda Karışımlarından Oluşan Nano Yapıların SEM Görüntüleri (5.000x büyütme) a) 1:1, b) 1:2, c) 3:7, d) 2:8 (Sırasıyla CH/PA 6 kütlece karışım oranlarıdır. Bkz. Çizelge 6.1, 2. grup-i, g, f, e)	85
7.4 Farklı Moleküler Ağırlıkta Kitosan İçeren PA 6/Kitosan Nanoliflerinin SEM Görüntüleri (5.000 ve 15.000x büyütme) a) (Bkz. Çizelge 6.1: 1. Grup-f)%10'lük Yüksek Moleküler Ağırlıklı Kitosan/PA 6 Nanolifleri-Karışım Oranı 2:8, b) (Bkz. Çizelge 6.1: 1. Grup-g)%10'lük Düşük Moleküler Ağırlıklı Kitosan/PA 6 Nanolifleri-Karışım Oranı 2:8.	86
7.5 HEPA Filtre Üzerine Çekilmek Üzere Üretilen CH/PA 6 Nanoliflerinin ve HEPA Filtrenin SEM Görüntüleri (25.000 ve 50.000x büyütme) a) P1(7 cm, 17 kV), b) P2(10 cm, 17 kV), c) P3(10 cm, 22 kV), d) HEPA Filtre	86
7.6 P1'e ait Lif Çapı Histogramı ve Normal Dağılım Eğrisi.....	86
7.7 P2'ye ait Lif Çapı Histogramı ve Normal Dağılım Eğrisi.....	88
7.8 P3'e ait Lif Çapı Histogramı ve Normal Dağılım Eğrisi.....	88
7.9 HEPA Filtreye ait Lif Çapı Histogramı ve Normal Dağılım Eğrisi	88
7.10 İşlem Parametrelerine göre Lif Çapı Ortalaması Değişimi	89
7.11 Üretilen Filtrelerin ve HEPA Filtrenin Filtre Verimliliği ve Basınç Düşümü Grafiği	91
7.12 Lif Çapı Ortalamalarına göre Filtre Verimliliği ve Basınç Düşümü Grafiği.....	91
7.13 F1, F2 ve F3'e ait Basınç Düşümü ve Kalite Faktörü Değişimleri	92
7.14 CH/PA 6 ve PA 6 Nanolif Tabakalarının Antimikrobiyal Etkinliği a) <i>S.Aureus</i> Bakterisine Karşı Etkinlik, b) <i>E.Coli</i> Bakterisine Karşı Etkinlik	94

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Nanoliflerin Kullanım Alanları ve Etkileri	10
3.1 Elektrolif Çekiminde Genel Olarak Kullanılan Çözgenlere ait Veriler	32
4.1 Filtrelerin CEN/EUROVENT'e göre Sınıflandırılması	43
5.1 Elektrolif Çekiminde Kullanılan bazı Sentetik Polimerler	62
5.2 Elektrolif Çekiminde Kullanılan Bazı Polimer Çeşitleri ve Çözgenler	63
6.1 Çözeltiler, Konsantrasyonlar ve Karışım Oranları.....	77
6.2 İğneli Elektrolif Çekiminde Kullanılan Üretim Parametreleri.....	80
6.3 Üretilen Filtre Kodları ve Filtre Testlerinde Kullanılan Parametreler	83
7.1 P1 ve P3 Nanoliflerinin P2 ile Eşlenik T Testi Analizi Sonuçları.....	89
7.2 Üretilen Filtrelerin Test Sonuçlarına ait Veriler	90
7.3 Nanolif Tabakalarının Antimikrobiyal Etkinlik Sonuçları	93
7.4 Antimikrobiyal Etkinliğe ait Eşlenik T Testi Sonuçları	95

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
AA	Asetik Asit
AATCC	American Association of Textile Chemists and Colorists
ASHRAE	American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers
BS	British Standards (İngiliz Standartları)
CA	Selüloz Asetat
CEN	Comité Européen de Normalisation (Avrupa Standartları Komitesi)
CH	Kitosan
CO ₂	Karbondioksit
DCM	Diklormetan
DIN	Deutsches Institut für Normung (Alman Standartlar Enstitüsü)
DMA	Düşük Moleküler Ağırlıklı
DMF	Dimetil Formamid
DNA	Deoksiribonükleik Asit
DSC	Differential Scanning Calorimeter (Diferansiyel Tarama Kalorimetresi)
EN	European Norm (Avrupa Normu)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
EUROVENT	European Committee of Air Handling & Refrigerating Equipment Manufacturers
FA	Formik Asit
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektrometresi
HEPA	Yüksek Verimlilikte Parçacık Yakalama
HFIP	Heksafloro isopropanol
HVAC	Isıtma Havalandırma Hava Sistemleri
MPPS	Most Penetrating Particle Size-Filtreden Geçebilen En Büyük Parçacık Boyutu
NaCl	Sodyumklorit
PA 6	Poliamid 6
PA 6.6	Poliamid 6.6
PAN	Poliakrilonitril
PCL	Poli (ϵ -kaprolakton)
PEO	Poliäten Oksit
PES	Poliester
PET	Poliäten Tereftalat
PF	Fenol Formaldehit

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
PLGA	Poli (DL-laktik-ko-glikolid)
PLLA	Poli (L-laktik asit)
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PVA	Polivinil Alkol
RNA	Ribonükleik Asit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskobu
THF	Tetrahidrofur
TFA	Triflorasetik Asit
ULPA	Ultra Düşük Hava Penetrasyonu
UV	Ultra Viyole
XRD	X-Işını Difraksiyon Spektroskopisi
YMA	Yüksek Moleküler Ağırlıklı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
<i>Be</i>	Berry Numarası
<i>c</i>	Konsantrasyon
<i>cP</i>	Centi Poise
cfu/ml	Colony Forming Units per Milliliter
<i>DD</i>	Degree Of Deacetylation/Deasetilleme Derecesi
<i>H</i>	Gerçek Viskozite
<i>kDa</i>	Kilo Dalton
<i>kV</i>	Kilovolt
μm	Mikrometre
<i>mN/m</i>	Milnewton/Metre
$\mu s/cm$	Mikrosiemens/Santimetre
<i>nm</i>	Nanometre

1. GİRİŞ

Nanoteknoloji, çeşitli görüntüleme ve analiz tekniklerinin gelişmesiyle beraber özellikle 20. yüzyılın sonlarından günümüze kadarki dönemde üretilen yapıların fonksiyonellik kazanması, endüstriye ve gündelik yaşama getirdiği etkiler bakımından çağın en önemli bilimsel uğraş alanlarından biri olmuştur. Maddenin boyutları birkaç atomun yan yana gelmesiyle oluşan nanometrik boyuta doğru indirildiğinde; mekanik, elektriksel ve fiziksel özelliklerinin değiştiği gözlemlenmektedir. Bu yeni yapısal ve işlevsel özellikler, çeşitli üretim teknikleriyle kontrollü olarak maddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bir araya getirilmesiyle kazandırılabilir. Elde edilen bu gelişmeler ve sonuçlar nanometre boyutlarında malzemelerin teknolojiye ne kadar büyük olanaklar kazandırabileceğini göstermiştir.

Tekstil teknolojisinde; farklı çaplar, düzenleme ve dağılımlar kullanılarak son üründe istenilen özelliklerin sağlanmasında önemli etkiye sahip yapıtaşları olan liflerin önemi büyüktür. Lif çapı azaltıldığında görülen etki, yüzey alanında ve rastgele üretim olduğu takdirde gözeneklilikte artış, gözenek boyutundaki düşüştür. Bu kazandığı özelliklerle üretilen nanolifler özellikle filtrasyon uygulamalarında büyük avantaj sağlamaktadır. Bu avantajın sağlanmasında çıkış noktası olarak, elde edilen yüksek filtre verimliliği gösterilebilmektedir.

Nanolif üretiminde etkin olarak kullanılan bir yöntem olan elektrolif çekim yöntemi göze çarpmaktadır. Nanolif üretiminde; fizik, polimer kimyası, akışkanlar mekaniği, elektrostatik alan teorisi gibi mühendislik bilimlerinin kullanıldığı çok disiplinli bir işlem olan elektrolif çekim yöntemi; 50'den fazla polimerle çalışılabilme, işlemin kolay, kesiksiz olması ve parametrelerle oynanarak lif çaplarının ve yapısının kolayca değiştirilebilmesi gibi avantajlara sahip olması bakımından günümüzde daha çok tercih edilmektedir.

Çeşitli kimyasal ve işlevsel özelliklere sahip olan polimerlerin uygun işlem, polimer çözelti parametreleriyle ve ortam şartlarında istenilen amaca uygun olarak bir araya getirilmesi mümkündür. Nano boyutta istenilen özellikler malzemeye çeşitli nano kaplama yöntemleriyle (Örn: fiziksel/kimyasal buhar depozisyonu, lazer kaplama, plazma püskürtme, elektrolitik kaplama v.b.) sonradan

kazandırılabilceği gibi (Örn: kir/su iticilik, lotus etkisi v.b.); polimerlerin karışımıyla nanolif üretimi şeklinde de olabilmektedir (Örn: mekanik özellikler ve antimikrobiyal etkinliğin istendiği durumlarda sentetik polimerlerin ve biyopolimerlerin uygun oranlarda karıştırılması).

Bu çalışmada, özellikle hastane ortamında ve yüksek filtre verimliliğinin istenildiği diğer ortamlardaki hava filtrelerinde (Örn: HEPA filtreler) kullanılmaya yönelik antimikrobiyal özellikli ve düzgün formda nanolifli yüzeylerin elektrolif çekim yöntemiyle üretilmesi ve üretilen nanolif kaplı filtrelerin verimlilik ve antimikrobiyal özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla iyi biyouyumluluğa, biyobozunurluğa ve antimikrobiyal etkinliğe sahip olan kitosan polimeriyle, filtrasyon için gerekli ve yeterli mekanik özellikleri sağlayabilecek ve elektrolif çekiminde eşit dağılımlı yapı gösterebilecek bir sentetik polimer olan Poliamid 6'nın karışımı uygun bulunmuştur. Ulaşılmak istenen; nanoliflerin, alt tabaka olarak kullanılacak HEPA filtre malzemesi üzerine kaplanarak, lif çapı etkisinin filtre verimliliğine ve kitosan içeriğinin antimikrobiyal etkinliğe etkisini incelemektir.

Üretilen nanoliflerin yapısal analizleri taramalı elektron mikroskopuyla (SEM), antimikrobiyal testleri AATCC 100–2004 test metoduyla ve filtre testleri NaCl aerosol test düzeneğiyle (Bench Mounting Rig tipi 1100 P) yapılmıştır.

Nano boyuta indirildiğinde malzemelerin elektriksel iletimden, kopma mukavemetine kadar birçok özelliğinin makroskobik ölçekten farklılaştığı, hatta yeni özellikler kazandığı görülmüştür. Araştırmaları devam eden bu değişik özellikleri kullanarak, yeni teknolojik nano boyutta aygıtlar ve malzemeler yapmanın mümkün olduğu bildirilmiştir. Aşırı derecede küçük boyutlara sahip bu yapılar için, çevremizdeki nesnelere için geçerli olan fiziksel ve kimyasal yasalar geçerli değildir. Yani belli bir hacim kaplayan bir madde bir veya birden fazla boyutta (uzunluk, genişlik veya kalınlık) nanometre boyutlarında veya bundan daha küçük parçacıklara bölündüğünde, taneciklerin her biri kendi başına en başta belli bir hacmi olan bu maddenin özelliklerinden çok farklı ve beklenmedik özelliklere sahip olmaktadır. Örneğin, nano ölçekteki malzemelerin iletim özellikleri (momentum, enerji ve kütle) artık sürekli olarak değil ancak kesikli olarak tarif edilmektedir. Benzer olarak, optik, elektronik, manyetik ve kimyasal davranışlar klasik değil kuantum olarak tanımlanmaktadır (Celep, 2007). Malzemelerin kazandıkları yeni yapı ve işlevlerle birlikte yeni üretim süreçleriyle şekillenen malzemeler üretilmektedir. Bunlardan saf, yumuşak, siyah, renkli, iletken ve ucuz niteliklere sahip olan grafit kömürü, sözü geçen işlemlerden geçtikten sonra atom yapısının değişmesiyle birlikte sert, şeffaf, elektriği iletmeyen ve pahalı bir malzemeye dönüşmektedir (Ayhan,A., 2006).

Nanoteknolojide temel olarak iki yöntem kullanılmaktadır. Bunlar:

1. *Yukarıdan aşağıya (top down) yöntemi:* Mikro elektroniğin var olan metodlarının nanoteknolojiye uyarlanmış hali biçiminde ifade edilebilecek bu yöntemde küçük özelliklere ulaşmak için daha büyük malzemelerden başlanır (örneğin yarı iletkenler). Ağırlıklı olarak litografik yöntemler kullanılır. Oyma ve işleme yöntemi ile nano yapılar ve şekiller elde edilir.

2. *Aşağıdan yukarıya (bottom-up) yöntemi:* Bu yöntemin özü biyolojiden alınmıştır. Nanobilim, fiziksel bir bilim olarak düşünülür ancak hücre biyolojisi de nano ölçekte çalışmaktadır. Nano ölçekteki aletler yaşayan hücrelerin fonksiyonlarını taşımaktadırlar. Bottom-up yönteminin esası atomlar veya moleküller ile organik veya inorganik yapı inşa etmeye dayanır. Nano yapıları birleştirmek için doğadaki kuvvetlerden yararlanır. Örneğin DNA gibi biyolojik sistemlerin kendi kendine birleşme özelliğinden yararlanılarak karbon nanotüplerin kontrolü sağlanabilir. Kolloid ve sol-jel yöntemleri de bu yöntem içerisinde yer almaktadır (Üreyen, 2006).

Nanoteknoloji ile geleneksel yukarıdan aşağıya “top down” üretim metodları yerini aşağıdan yukarıya “bottom up” üretim metodlarına bırakmaktadır. Yukarıdan aşağıya metodları genelde yığın malzemelere uygulanan öğütme, kesme veya birleştirme gibi metodlardır. Aşağıdan yukarıya üretim metoduyla ise küçük parçacıklardan, genellikle tek tek moleküllerden başlayarak farklı molekül veya atomları üzerine istenilen yönde inşa edilebilmektedir(Çeliker, 2011).

Nano teknoloji, her türlü nesnenin yapıtaşı olan atomları, istenilen şekilde düzenleme şansına sahip olmayı ve her alanda, daha dayanıklı, daha hafif ve doğaya daha az zarar vererek üretim yapılmasını sağlayacak bir teknolojidir. Örneğin, tarama ve atomik kuvvet mikroskoplarını kullanarak yüzey üzerinde atomları iterek birbirlerinden ayırmak ve istenilen şekilde dizmek mümkün olmaktadır (Özdoğan vd., 2006).

Nanoteknolojinin sunduğu olanaklar ile güttüğü amaçlar aşağıda görüldüğü gibi sıralanabilmektedir (Celep, 2007):

- Uygun atomları ya da molekülleri doğru biçimde bir araya getirerek istenen yapıyı oluşturmak,
- Yapı bölümlerinin kontrollü biçimde kendi kendilerinin kopyalamalarını ve büyümelerini sağlamak,
- Canlı yapılarla cansız yapıların bir arada işlev görmesini sağlamak,
- Nanometre ölçekli yapıların üretimi,
- Nanometre ölçekli yapıların analizi ile nanometre boyutunda yapıların fiziksel özelliklerinin anlaşılması,
- Nano ölçekli cihazların geliştirilmesi,
- Uygun yöntemler bulunarak nano ölçekli ve makro ölçekli sistemler arasındaki bağın kurulması,
- Alışıldandan farklı ve üstün malzeme özellikleri /üretim süreçlerinin elde edilmesi,
- Daha dayanıklı, daha hafif, daha hızlı yapıların üretimi,
- Daha az malzeme ve enerji kullanımı.

2.2 Nanoteknolojinin Tekstildeki Uygulamaları

Tekstil endüstrisi de diğer endüstriler gibi nanoteknolojiden etkilenmiştir. Performans iyileştirmeye ya da yeni fonksiyonel tekstil malzemeleri yaratmaya yönelik nanoteknoloji araştırmaları devam etmektedir. Nanoteknoloji, tekstil kimyasalları endüstrisi, leke tutmaz, alev almaz giysiler, kırılmaya dayanıklı bitim işlemleri, nem yönetimli, antimikrobik, UV koruyucu, kir itici vb. kumaşların üretiminde çok çeşitli uygulamalara sahiptir. Nanoteknolojinin tekstil uygulamalarındaki gelişimi iki koldan devam etmektedir:

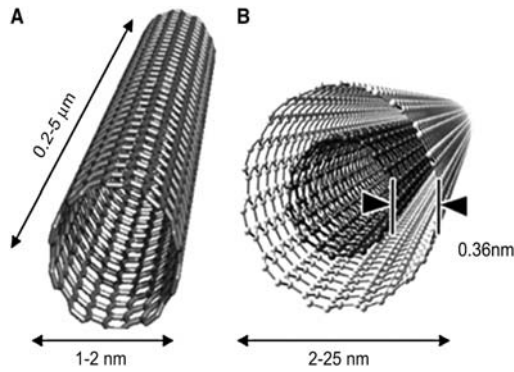
- Tekstil malzemesinin mevcut fonksiyonelliğinin ve performansının iyileştirilmesi:

- Lif, iplik veya kumaş yüzeyine farklı özellikler kazandıran nanopartiküller, nanokompozitler vb. eklemek,
- Atom ve moleküllerin yerleri ile oynayarak, ileri teknolojilerle (plazma, sol-jel vb) ile kaplama yaparak yeni/fonksiyonel yüzey tabakaları elde etmek.

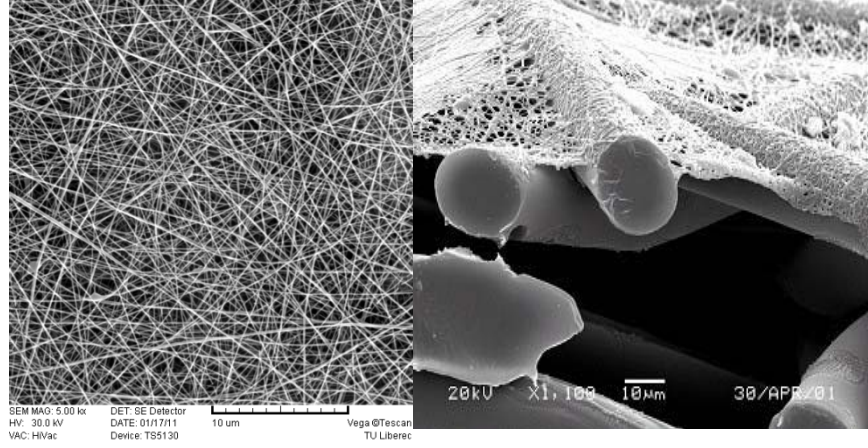
- Yeni fonksiyonlara sahip akıllı tekstillerin geliştirilmesi.

Yukarıda belirtilen yeni fonksiyonlar; giyilebilir güneş pilleri ve enerji depoları, sensörler, bilgi edinme ve transferi, çok yönlü ve karmaşık bulma ve koruma, sağlık hizmeti, yara iyileştirme fonksiyonu, kendi kendini temizleme ve tamir etme fonksiyonlarıdır(Yanılmaz, 2010).

Nano materyaller bir, iki veya üç boyutlu olabilmektedirler. Tek boyutlu nanomateryaller, çok ince yüzey filmleri veya kaplamaları (2–3 nm ile 100 nm arasında değişebilmektedir) alanında kullanılabilirler. İki boyutlu nanomateryaller, nanolif veya karbon nanotüpleri kapsamaktadır (Şekil 2.2a).



(a)



(b)

Şekil 2.2 a) Karbon Nanotüpleri (Reilly, 2007), b) Nanolif Örneklerinin SEM Görüntüleri.

Bunlar aynı zamanda havacılık, uzay gemileri, otomobil endüstrisi ve balistik tekstillerde kullanımı için son derece yüksek mukavemete sahip nanokompozit üretiminde kullanılmaktadır. Üç boyutlu yapıdaki nano materyaller yumuşatma, antimikrobiyal, yağ ve kir iticilik bitim işlemleri, güç tutuşurluk gibi çok geniş bir yelpazede kullanılmaktadır. Ayrıca, polimer içinde mikrokapsül olarak da farklı uygulamalarda kullanılabilir (Özdoğan vd., 2006).

Nanoteknoloji ve nanomalzemeleri uygun koşul ve miktarlarda kullanarak tekstil ürünlerine aşağıda verilen işlevleri kazandırmak mümkündür (Dağ, 2006):

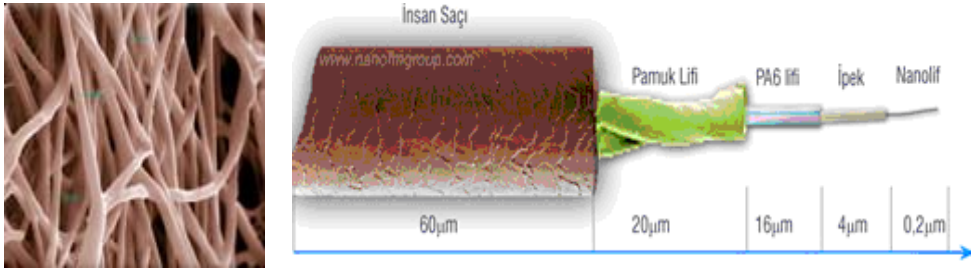
- Mekanik, kimyasal, fotokimyasal veya termal bozunmalara karşı dayanıklılığın artırılması,
- Su, yağ ve kirlenmeye karşı iticiliğin geliştirilmesi, buruşmazlık,
- Morötesinden kızılötesine elektromanyetik dalgayı soğurma ve ısıtma özelliğinin değiştirilebilmesi,
- Ses absorpsiyonunun iyileştirilmesi,
- Antistatik ve elektromanyetik koruyucu etkiler için elektrik iletkenliğinin geliştirilmesi,
- Aktif ajanların tutulabilmeleri (hareketsizleştirme) ve kontrollü salımları.

Yukarıda verilen işlevlerin yanı sıra nanoteknoloji ile tekstil ürünleri antifungisid olabilmekte, ısı yalıtımı ve mekanik dayanım performansları geliştirilip, kamuflej amaçlı sensörler olarak kullanılabilirler.

2.2.1 Nanolifler

Nanolifler, genel olarak bir mikrondan daha düşük çapa sahip olan lifler olarak tanımlanmaktadır. Nanoliflerden oluşan yüksek yüzey alanına sahip ve gözenekli yüzeyler, farklı özellikleri sebebiyle pek çok alanda kullanım olanağına sahip olmaktadır (Süpüren vd., 2007). Nanolifler, geometrik olarak nanotüp ve nanoçubukları da kapsayan tek boyutlu nano-ölçekli elementler kategorisine girmektedir. Nanolifler, lif çapları göz önünde bulundurularak, nano-parçacıkların bir araya gelerek kompozit nanolifleri oluşturduğu nanoyapılı materyaller olarak varsayılabilirler.

Nanometrik ölçek denildiği zaman metrenin milyarda biri anlaşılmalıdır. Yaklaşık 10 tane hidrojen atomu yan yana gelerek 1 nm' yi oluşturmaktadır. Nanolifler de; tek boyutu, yani kesit çapı nanometrik ölçekle ifade edilen liflerdir. Ancak, farklı endüstri kolları birbirinden farklı tanımlamalar kullanmaktadırlar. Bir başka tanımlamada nanolifler, çapları 0,5 mikrondan daha az olan lifler olarak ifade edilmektedirler. Halen bilinen tipik nanoliflerin çapları ise 50–300 nanometre arasındadır (Cireli vd., 2006; Celep'ten, 2007). Şekil 2.3'te nanoliflerin SEM görüntüleri ve çeşitli liflerle boyut kıyaslanması şematik olarak görülebilir.



Şekil 2.3 Nanolif SEM Görüntüsü ve Çeşitli Liflerin Boyutları (Nanofiber Membranes Group, 2011).

Nanolifler genellikle lif çekimi sonrasında bir yüzey üzerinde toplanarak dokusuz yüzey haline getirilmektedirler. Alternatif olarak tek tek lif ya da bu liflerin oluşturduğu ipliklerin elde edilebilmesinin de mümkün olduğu belirtilmektedir. Sayısız nanoliften elde edilen bu ipliklerin çapları mikron seviyesindedir. Bu iplikler, nanoliflerin dokuma ve örme yüzeylerde kullanılmasına olanak sağlamaktadırlar.

Çeşitli kimyasal ve fiziksel yöntemlerle üretilen bir boyutlu nano yapılarla kıyaslandıklarında, nanolifler oldukça uzundurlar. Elektrolif çekimi kesintisiz bir

süreç olduğundan elde edilen lif birkaç kilometre uzunluğunda olabilmektedir. Bu uzunluk, geleneksel yöntemlerle üretilen kimyasal liflerinkine benzemektedir. Üretilen lifler doğrudan dokusuz yüzey haline getirilmektedir ve bu gözenekli yüzeyler çok çeşitli uygulamalar için kullanılabilir.

Nanolifler, özel uygulamalara sahip materyallerin geliştirilmesine olanak sağlayan mikro ve nano yapısal özellikleri nedeniyle, son yıllarda giderek önem kazanan bir araştırma konusu haline gelmişlerdir. Büyük yüzey alanları ve küçük gözenek boyutları, nanoliflerin önemini artırmaktadır(Süpüren vd., 2007). Nanolifler yüksek moleküler oryantasyona sahiplerdir, küçük boyutları sayesinde daha az yapısal kusur taşırlar, bu sayede oldukça iyi mekanik özellikleri vardır, küçük çaplarından ötürü yüzey/hacim oranları veya yüzey/kütle oranları yüksektir, dolayısıyla yüksek spesifik yüzey alanlarına sahiplerdir(Kut ve Güneşoğlu, 2005; Celep'ten, 2007).

Nanoliflerin kullanımı tekstil endüstrisini çok fonksiyonlu hale getirmiştir. Nanoteknolojinin ve nanolif yapısının kullanıcıya ve endüstriye kazandıracağı bazı getiriler arasında:

- Birim kütle örtme alanının artması ve antimikrobiyal özellik kazandırılarak medikal alanda avantaj sağlama,
 - Lif incilmesi sebebiyle yüksek yüzey alan ve gözeneklilik sayesinde filtrelemede yüksek performans,
 - Su geçirmezlik, leke tutmazlık, kırışmazlık gibi kumaş performans özelliklerinde iyileşme,
 - Ses ve nem absorpsiyonunda iyileşme,
- gibi özellikler bulunmaktadır.

Tekstil endüstrisinde daha çok bu yapılardan:

- Teknik tekstiller (spor malzemeleri, dış giyim),
- Koruyucu materyaller (ses absorpsiyonu, kimyasal ve biyolojik ajanlara karşı koruyucu giysiler),
- Medikal alanda (yara örtüleri, medikal malzemeler, maske ve filtreler, implant yapıları, doku iskelesi ve yapay organ bileşenleri v.b.),
- Filtrasyon (HVAC sistem filtreleri, HEPA ve ULPA filtreler, otomotiv için hava ve yağ filtreleri, içecek, eczacılık ve medikal uygulamalar için filtreler), gibi

alanlarda yarar sağlanmaktadır. Çizelge 2.1’de, nanoliflerin sağladığı özellikler ve kullanımları belirtilmiştir.

Çizelge 2.1 Nanoliflerin kullanım alanları ve etkileri (Yanılmaz, 2010).

Özellikler	Değişik etkileri	Kullanım Alanları
Yüzey alanı etkisi	Geleneksel liflerden 100 kat daha fazla adsorpsiyon	Adsorpsiyon malzemeleri, Biyokimyasal tehdit önleyiciler, İyon değiştirici malzemeler
Kayma etkisi	Moleküllerin akışı değişir ve basınç kaybı azalır	Hava filtresi, biyokimyasal tehdit önleyiciler
Boşluk etkisi	Küçük boşluklar sayesinde eleme	Ayırma malzemeleri, sensörler
Işık etkisi	Çapı görünür ışığın dalga boyunda küçük liflerin transparan renk görüntüsü	Elektronik kağıt, moda malzemeleri, kutuplaştırıcı
Yüzey gerilimi etkisi	Düşük yüzey gerilim kuvveti, su iten polimerler	Kaplama malzemeleri, boya
Alaşım etkisi	Nanometre düzeyinde alaşım	Elektromanyetik dalga, kalkanlama malzemeleri, yüksek mukavemetli yapı malzemeleri
Boşluk etkisi	Nanoboşluklu lifler	Nem tutucu malzemeler, kir tutmaz malzemeler
Üç boyutlu etki	Nonwoven tekstilin üzerinde üç boyutlu hücre büyümesi	Reklamasyon malzemesi
Kaydırma etkisi	Kayma etkisinde artış	Kompleks malzemeler, uçak
Mikronaltı malzeme yakalama etkisi	Mikronaltı parçacıkları yakalama	Biyokimyasal tehdit önleyici, motor filtresi, kazan, hava temizleyici, iklimlendirici
Hücre, canlı organizma, malzeme tanıma etkisi	Tanıma ve hücreye bağlanma için üstün yapı	Reklamasyon malzemesi, biyosensör

2.2.1.1 Nanolif üretim yöntemleri

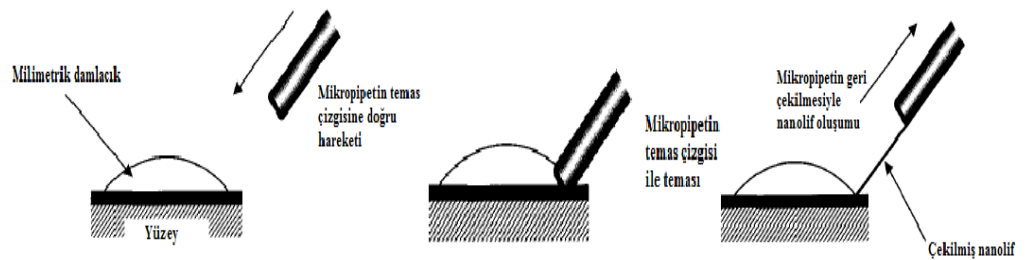
Ultra ince liflerin üretim yöntemleri üç kategoride toplanmaktadır: kendiliğinden düzenlenme tipi, rastgele tip ve filament tipi. Kendiliğinden düzenlenme yönteminin tipik bir örneği karbon nanotüpleridir. 30–50 nm çapında polietilen nanolifleri de aşırı derecede küçük bir alanda polimerizasyonun yer aldığı bir yöntemle üretilmektedir. Bu yöntem aşağıdan yukarı üretime örnek olarak verilebilir. Diğer yandan, meltblowing ve elektrolif çekim yöntemi rastgele tip üretim metodu içerisinde yer almaktadır. Özellikle elektrolif çekimi günümüzde diğer yöntemlerle üretimi yapılmamış olan yeni çeşitte ultra ince liflerin üretiminde dikkat çekmektedir (Nakata et al., 2007).

Nanolifler; elektrolif çekim yöntemi, çekim yöntemi, şablon sentezi, faz ayırma işlemi, kendiliğinden düzenlenme, meltblowing ve bikomponent üretim teknikleri ile üretilmektedirler.

2.2.1.1.1 Çekim (Drawing)

Çekim yönteminde, birkaç μm çapındaki bir mikropipet, damlacığın yüzeye temas çizgisinin kenarına bir mikromanipülatör yardımıyla daldırılmakta ve ardından yaklaşık 10^{-4} m/sn hızla geri çekilerek nanolif oluşmaktadır. Çekilen bu tek nanolif, yüzey üzerinde, mikropipetin ucunun yüzeye değdirilmesiyle biriktirilmektedir. Her damlacıktan lif çekimi birkaç kez tekrarlanabilmektedir (Şekil 2.4).

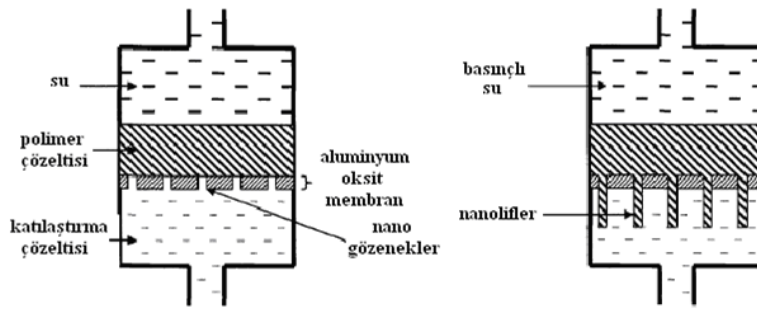
Lif çaplarının kontrol edilememesi ve kesikli bir işlem olması yöntemin dezavantajlarıdır. Moleküler düzeyde kuru çekim işlemi olarak nitelendirilebilmektedir. Çekim yöntemi; çekim süresince oluşacak strese karşı yeterince kohesif olabilen ve güçlü deformasyonlara karşı koyabilen viskoelastik materyal kullanımını gerektirmektedir (Ramakrishna et al., 2005).



Şekil 2.4 Çekim Yöntemiyle Nanolif Oluşumu (Ramakrishna et al., 2005).

2.2.1.1.2 Şablon sentezi (Template synthesis)

Şablon sentezi, kalıp veya şablon kullanılarak istenilen yapının veya materyalin elde edilmesidir. Nano ölçekli gözeneklere sahip metal oksit membranlar aracılığıyla nano ölçekli lifler elde edilmektedir. Bir taraftan uygulanan su basıncı ve bu basınca karşı koyan nano gözenekli membran sayesinde polimer ekstrüzyonu sağlanmaktadır. Ekstrüze edilen polimer membranın diğer tarafındaki katılaştırma çözeltisi içerisinde katılarak nanolif halini almaktadır (Ramakrishna et al., 2005). Şekil 2.5'te şablon sentezi ile nanolif oluşumu görülmektedir.

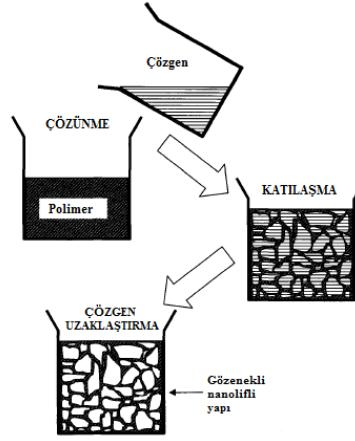


Şekil 2.5 Şablon Senteziyle Nanolif Eldesi (Ramakrishna et al., 2005).

2.2.1.1.3 Faz ayırma (Phase separation)

Bu yöntemde öncelikle, polimer katılaşmaya uğramadan önce uygun bir çözümlerle karıştırılır. Yöntemin prensibi adından anlaşılacağı üzere fiziksel uyuşmazlıktan doğan faz ayırımına dayanmaktadır. Fazlardan biri olan çözümler işlem sonucu uzaklaştırılarak geriye diğer fazı, yani nanolifli yapıyı bırakmaktadır. İşlem beş basamaktan oluşmaktadır. Bunlar: Çözünme, katılaşma, çözümler uzaklaştırma, dondurma ve dondurarak kurutma ile uzaklaştırma.

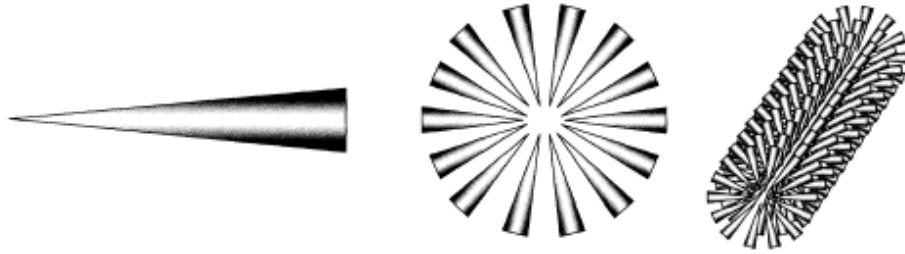
Yöntemde minimum donanım gereksinimi söz konusu olmasının yanında, direkt olarak nanolif matrisi oluşturulabilmektedir. Matrisin mekanik özellikleri polimer çözeltisinin konsantrasyonu ayarlanarak değiştirilebilir. Bütün bu avantajların yanı sıra, kullanılabilen polimerlerin sınırlı olması da yöntemin dezavantajıdır (Ramakrishna et al., 2005). Faz ayırma yönteminin genel ve sadeleştirilmiş gösterimi Şekil 2.6'da görülebilmektedir.



Şekil 2.6 Faz Ayırma Yöntemiyle Nanolifli Yapıların Eldesi (Ramakrishna et al., 2005).

2.2.1.1.4 Kendiliğinden düzenlenme (Self-assembly)

Genel olarak bu yöntem, moleküler düzeydeki yapı taşlarının birleşerek nano ölçekli lifleri meydana getirmesi olarak tanımlanabilmektedir. Küçük moleküller eşmerkezli olarak, oluşacak nanolifli yapının uzunlamasına kesidi boyunca bir arada yerleşip bu yapıyı inşa etmektedirler (Şekil 2.7). Moleküller arası kuvvetlerle bu küçük moleküller bir arada durmakta ve oluşan bağlar ile makromoleküler nanolifin son şeklini belirlemektedirler. Sürecin karmaşık olması, yöntemi dezavantajlı duruma getirmektedir (Ramakrishna et al., 2005).



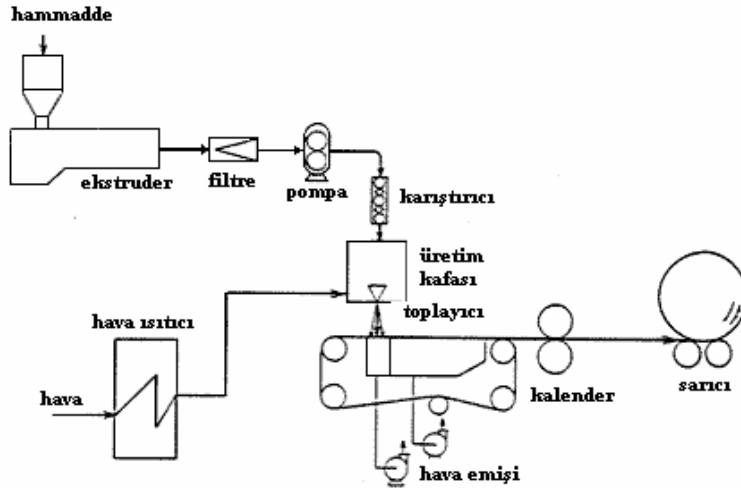
Şekil 2.7 Kendiliğinden Düzenlenme ile Nanolif Oluşumuna Örnek (Hartgerink et al., 2001; from Ramakrishna et al., 2005).

2.2.1.1.5 Melt-blow yöntemi (Meltblowing)

Meltblowing işlemi, küçük çaplı lif üretimi için kullanılan yaygın bir yöntem olarak kullanılmakla beraber teorik olarak 0,5 ile 30 μm , pratik olarak ise 2–7 μm çaplarında lif üretmek mümkündür. Meltblown tekniğinde yüksek hızlı sıcak hava ile filamentler düzelerden fibrilli bir tülbent oluşturmak üzere çekim işlemine tabi tutulurlar. Bu işlem genelde nonwoven kumaş üretmek için kullanılan yeni ve yaygın bir yöntemdir. Bu kumaşlar diğer nonwoven kumaşlara

oranla daha yumuşak bir tuşeye sahip olmakla birlikte; kumaş üzerindeki kaplama özelliği, şeffaflık ve gözeneklilik filament çaplarının farklı dağılımından dolayı farklı oranlarda olabilmektedir.

Bu teknolojide termoplastik lifler kullanılmakla beraber yaygın olarak PET, PP ve PA 6 kullanılır. Polimer çipsleri öncelikle bir ekstrüdere beslenirler burada sıvı hale gelen polimer çeşitli filtrelemelerden geçtikten sonra pompa yardımıyla karıştırıcı bölgede homojenlik sağlamak için iletilir. Bu sistemin normal eriyikten üretim sisteminden farkı düze bölümüdür. Bu sistemde düze, enine uzunlukta yaklaşık olarak 1,5–3,0 m arasında bir eni sahiptir. Ayrıca düzeden polimer geçirilirken yüksek basınçta sıcak hava üflenerek düzeden çıkan filamentler inceltir ve hareketli bant üzerinde toplanır. Filamentler taşıyıcı bantta uzunlamasına serilirler ve daha sonra kalender silindirlerinden geçirilerek levende sarılırlar (Kozanoğlu, 2006). Yöntemin işlem akış şeması Şekil 2.8’de gösterilmiştir.



Şekil 2.8 Meltblow Yönteminin İşlem Akış Şeması.

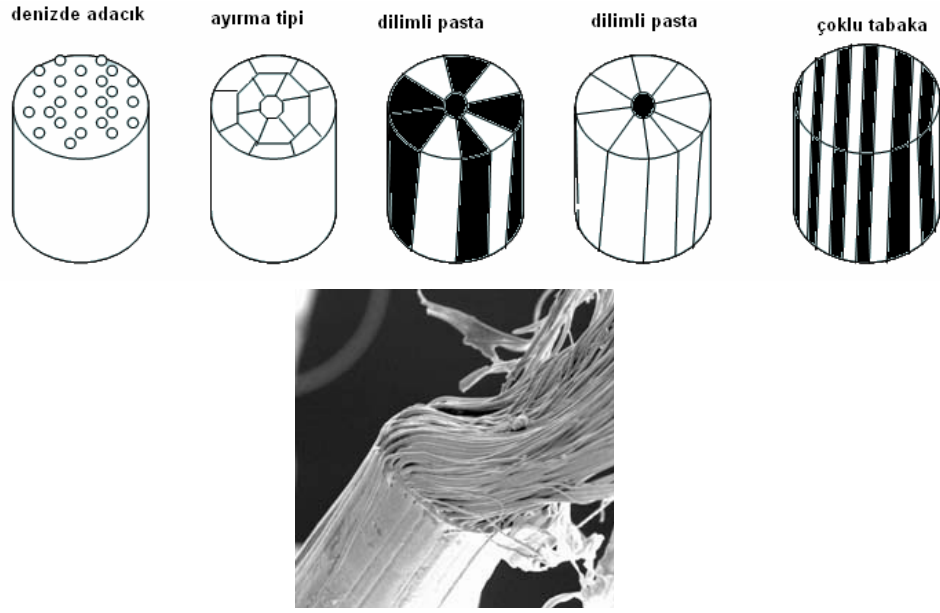
Melt blowing tekniği, termoplastik polimerlerin daha düşük masraflı üretim süreciyle kullanımına elverişlidir. Geniş oranda lif çaplarının elde edilmesinin yanı sıra; çekim masrafına karşılık oluşan düşük üretim hızı bu yöntemin teknik ve ekonomik engelleridir. Bu tip engeller düzeltildiği takdirde, ileride bu yöntemle üretimi sınırlı olan nanoliflerin daha büyük ticari kullanımının mümkün olacağı öngörülmektedir (Hills, Inc., 2011).

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

kılmak için bu işlemin değiştirilmesi doğrultusunda pek çok araştırma ve geliştirme çalışmaları sürdürülmektedir.

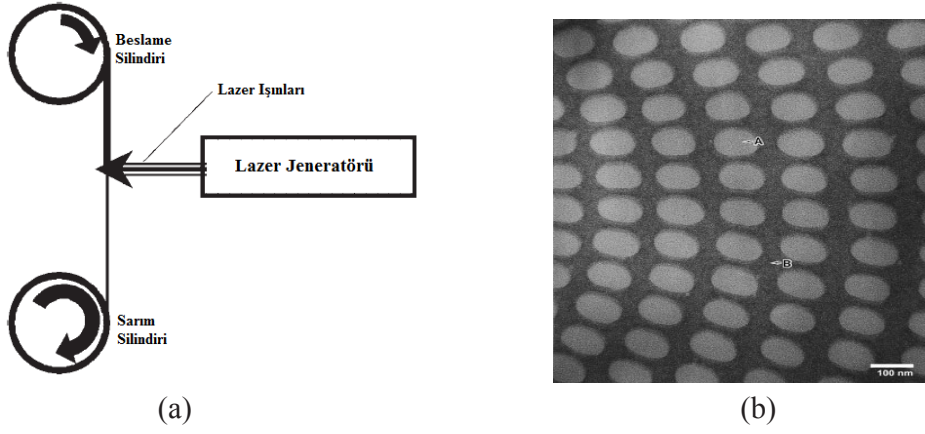
2.2.1.1.6 Bikomponent lifler

Bikomponent lif, aynı lifi oluşturacak iki farklı polimerin aynı düze deliğinden akıtılarak elde edilmesi olarak tanımlanabilir. Bikomponent lifler genel olarak kesit şekillerine göre içi-içe, yan-yana, denizde adacık ya da dilimli pasta bikomponent lifler olarak sınıflandırılırlar (Şekil 2.9).



Şekil 2.9 Bikomponent Lif Örneklerinin Kesit Görünümleri ve Denizde Adacıklar Yöntemiyle Yapılan 600 Adacıklı Bikomponent Lif (Hills Inc., 2011).

Nakata et al. (2007), yapmış oldukları bir çalışmada PA 6/PET ultra-çoklu-denizde adacık bileşimli eriyikten çekilmiş lifleri, 174 çekim oranında CO₂ lazer ışınlanmasıyla ısıtarak tekrar çekmişlerdir (Şekil 2.10). Bu yöntemle 39 nm çapında PET nanolifleri, deniz bileşeninin ortadan kaldırılmasıyla elde edilmiştir. Buna ek olarak, çekilen liflerin 0,54 GPa dayanıma sahip olduğu görülmüştür. Bu sonuca göre, bileşik eriyikten lif çekimi-lazer ısıtmalı çekim birleşiminden oluşan bu üretim tekniğiyle üretilen PET nanoliflerinin dayanımının, geleneksel yöntemle üretilen PET liflerinininkine hemen hemen aynı değerde olduğunu göstermektedir.



Şekil 2.10 Bikomponent Lif Üretimde Lazer Isıtmalı Çekim

- a) Lazer Isıtmalı Çekimin Şematik Gösterimi
 b) Bikomponent Yöntemiyle Üretilmiş Demet Halinde Lifin TEM Görüntüsü (A)PET Ada Lifi (B) PA 6 Deniz Lifi (Nakata et al., 2007) .

Görüldüğü üzere nanoliflerin üretimi için, ayrıştırılabilen veya çözülebilen bikomponent lifleri de kullanılmaktadır. Üzerinde en çok çalışılan yaklaşım ise standart bir üretim-çekim işlemi ile deniz-adacık tipi bikomponent liflerin üretimidir. Denizde adacıklar yöntemiyle üretilen lifler özellikle yapay kürklerde, sentetik damarlarda, filtrasyon malzemelerinde ve birçok uygulama alanında kullanılabilir. .

2.2.1.1.7 Elektrolif çekim yöntemi (Electrospinning)

Elektrolif çekimi, polimer çözeltisi veya eriyik jetinden, elektrostatik kuvvetler yardımıyla nanolif üretim teknolojisi olarak tanımlanabilir. Sürecin sürekli olması, kesiksiz nanolif üretimine olanak sağlarken; elektrik alanında oluşan jetin kararsızlığı da üretilen lif yerleşim düzeninin homojen olmaması açısından yöntemin dezavantajı olarak görülmektedir.

Diğer üretim yöntemlerinden farklı olarak elektrolif çekim yöntemi; 50'den fazla polimerle çalışılabilme, işlemin kolay, kesiksiz olması ve parametrelerle oynanarak lif çaplarının ve yapısının kolayca değiştirilebilmesi gibi avantajlara sahip olması bakımından günümüzde daha çok tercih edilmektedir. Yöntemin gelişim süreci, kavramlar ve süreci etkileyen parametreler bir sonraki bölümde ayrıntılı olarak anlatılacaktır.

3. ELEKTROLİF ÇEKİM YÖNTEMİ

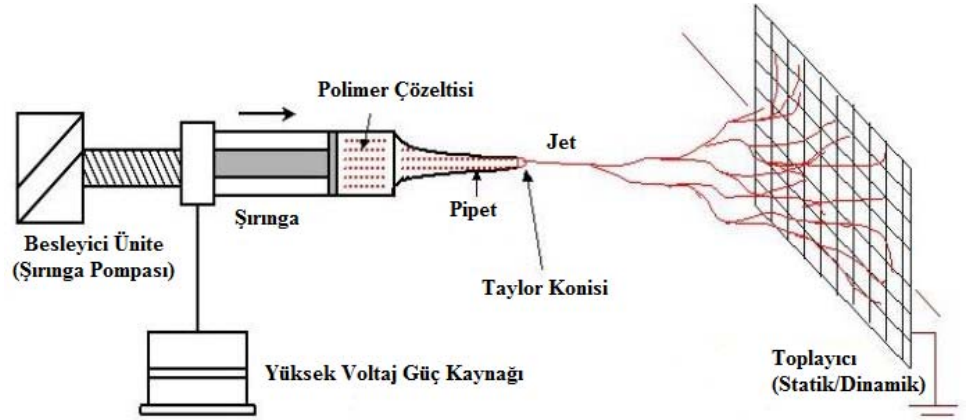
3.1 Elektrolif Çekiminin Tanımı ve Tarihçesi

Elektrolif çekimi ile nanolif üretimi; polimer kimyası, akışkanlar mekaniği, elektrostatik alan teorisi gibi mühendislik bilimlerinin kullanıldığı çok disiplinli bir işlemdir.

Fiziksel olarak elektrolif çekim süreci; elektrostatik ve kapiler kuvvetler arasında gerçekleşen bir savaş olarak algılanabilir (Lukáš et al., 2009).

Bu süreçte bulunan ana birimler:

- Polimer çözeltisinin içinde bulunduğu ve aynı zamanda elektrot görevi gören şırıngalı besleme ünitesi (Elektrot olarak görev yapacak birim kılcal bir uç olabildiği gibi serbest bir yüzey de olabilmektedir.),
- Elektroda bağlı bulunan ve 15–50 kV arası gerilim üretebilen yüksek voltajlı güç kaynağı (Bu pozitif veya negatif olabilir),
- Nanoliflerin üzerine toplandığı topraklanmış toplayıcı metal plaka.



Şekil 3.1 Elektrolif Çekim Ünitesinin Şematik Gösterimi (Virginia Tech, 2011).

Elektrolif çekiminin temel prensibi, elektrot ile toplayıcı arasında oluşan elektrostatik ve konvektif (taşınımlı) kuvvetlerin belli kritik bir değeri aştıklarında polimer çözelti özelliklerine bağlı olarak, çözelti üzerindeki viskoelastik ve yüzey gerilimi kuvvetlerini yenmesi sonucu, polimer moleküllerinin, bir jet halinde gözle görülemeyecek bir hızda ve boyutta elektrottan toplayıcıya taşınmasıdır. Bu koşullar altında nanometre boyutunda lif demetleri oluşmaktadır. Sistemde ve cihazda yapılan çeşitli modifikasyonlarla, oluşan lif demetleri istenilen şekilde

yönlendirilebilmektedir (Örn: Desenlendirme, nanoiplikler, içi boş nanolifler, kabuk-öz nanolifleri vb.).

Voltaj gerilimi arttırıldığında akışkan yüzeyinde bir yük dolaşımı meydana gelmekte ve belli bir voltaj gerilimi değerinin üzerine çıkıldığında şırınganın ucunda Taylor konisi şekli ortaya çıkmaktadır. Daha sonra ise Taylor konisi incelerken jet halini alır ve bu jet de giderek inceliyor ve daha kararlı bir yapıya dönüşür. Bir süre bu kararlı yapı sürecektir ve ardından jet kararsız ayrışma bölgesine gelecektir. Bu bölgede gerçekleşen olay ise; benzer yüke sahip moleküllerin toplayıcı plakaya yaklaşması üzerine birbirlerini itmeleri ve büyük moleküllerin parçalanarak nanolifler halinde plaka üzerine yapışmalarıdır. Özet olarak bu sistemde gerçekleşen olay basitçe: elektrik alanı kullanarak pozitif veya negatif yüklü polimer çözeltisinin/erişiminin besleyici üniteden toplayıcı birime nanolif halinde aktarılmasıdır.

Yöntemin tarihçesine bakıldığında, 1600-1980'li yıllar arası matematiksel modelleme ve teorilere dayanan araştırmaların; 1980 ve sonrasında günümüze kadar gelen dönemde daha çok modifikasyon ve üretim hızını arttırmaya yönelik olduğu görülmektedir. Yöntemin gelişimine katkıda bulunan belli başlı çalışmalar aşağıda belirtilmiştir (Subbiah et al., 2005; Lukáš et al., 2009):

- *Gilbert*: 1600 yılında plastik bir amber çubuk kuru bir yüzey üzerinde duran su damlacığı etrafına yaklaştırıldığında damlacığın yarıküre şeklinden konik bir yapıya dönüştüğünü gözlemlemiştir. Bu da modern elektrolif çekim yönteminin ana çıkış noktası sayılmaktadır.

- *Rayleigh*: 1897 yılında Rayleigh belli bir çaptaki yalıtkan bir damlacığın sabit kalabileceği limit şarjı hesaplamıştır.

- *Formhals*: Şu anki elektrolif çekim teknolojisinin babası sayılan Formhals, 1934'te elektrostatik kuvvet kullanılarak polimer filament oluşturmak için deneysel bir aparatın patentini almıştır. 57 kV altında selüloz asetat çözeltisi ile denemeler yapmıştır.

- *Rozenblum ve Petryanov*: 1938'de elektrolif çekimiyle Petryanov filtreleri olarak anılan filtreleri geliştirmişlerdir. Özellikle aerosol tutma özellikleri iyi olan askeri gaz maskeleri üretmişlerdir (Wikipedia, 2011).

- *Taylor*: 1960'larda Taylor elektropüskürtme ve elektrolif çekimi ile ilgili yaptığı çalışmalarında elektrik alan altında damlacıkların yarı küre formundan koni formuna geçtiğini gözlemlemiş ve bu yapının matematiksel modellemesini

yaparak koni iç yarı açısını 49,3 derece olarak belirlemiştir. Bugün bu yapı Taylor konisi olarak tanımlanmaktadır.

- *Baumgarten*: Çapları 50–1100 nm arasında değişen akrilik nanolifleri üretmek için bir aparat geliştirmiştir.

- 1980'lerden sonra *Amerikan Donaldson firması*, ticari olarak özellikle taşıt motorları için ürettikleri ve patentini aldıkları nanofiltrelerle yüksek filtre verimliliği ve yüzey alanının avantajını kullanmıştır.

- 2000'li yıllarda ise Liberec Teknik Üniversitesinde Prof. Jirsak ve arkadaşlarının patentini aldıkları ve serbest yüzeyle elektrolif çekimi yapan *Nanospider* ticari markalı bir sistem geliştirilmiştir. Bu sistemle üretim hızları 30 m/dk ya ulaşan ve eni 1 metreden daha büyük nanoağlar üretilebilmektedir.

Akademik olarak yapılan çalışmalar ve bu alana ilgi 2000'li yıllardan itibaren artarak devam etmektedir.

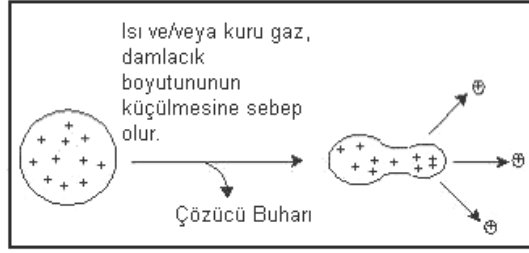
Bu çok disiplinli işlemin daha net anlaşılması için süreci etkileyen fiziksel ve kimyasal ilişkilere değinmek faydalı olacaktır. Burada karşılaşılan: damlacık oluşumu, Taylor konisi oluşumu ve jetin aldığı yörüngeler, yöntemin önemli kavramlarını oluşturmaktadır.

3.1.1 Damlacık Oluşumu

Laboratuar çalışmalarında, elektrolif çekiminin ilk aşamasının polimer çözelti damlacığının şarj edilmesi olduğu bilinmektedir. Genel olarak polimer çözeltisi bir besleme pompası yardımıyla düşük bir akış hızında kılcal uca doğru pompalanmaktadır. Elektrik alanın yokluğunda, damlacıklar kılcal ucun sonunda şekil alarak yerçekimi etkisi altında yere düşmektedirler. Akışkanın yüzey gerilimini γ ve yerçekimi kuvvetini F_G olarak alındığında, bu iki kuvvet damlacığa etki eden kuvvetler olarak varsayıldığında, kılcal ucun iç yarıçapı R 'nin oluşturduğu damlacığın yarıçapı r_0 , akışkanın yoğunluğu ρ ve yerçekimi katsayısı g arasında denklem (3.1)'deki gibi bir ilişki ortaya çıkmaktadır:

$$r_0 = (3R \gamma / 2\rho g)^{1/3} \quad (3.1)$$

Bu durum düşük elektrik alanlarda dahi geçerli olabilmektedir. Yeterli voltaj uygulandığında ve sıvı iletkenliği belirli bir noktaya ulaştığında; elektrik kuvveti F_E ve yerçekimi kuvveti F_G , kılcal yüzey kuvvetlerine karşı koyacak ($F_\gamma = F_G + F_E$) ve kılcal uçtaki damlacığın çapı azalacaktır ($r < r_0$) (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Damlacığın Elektrik Alan ve Dış Hava Etkileriyle Aldığı Şekil.

Uygulanan voltaj artırıldığında, damlacık çapı voltaj kritik bir değere gelene kadar hızlı bir azalma göstermektedir. Uygulanan voltaj, kritik voltaj değerine geldiğinde de elektropüskürtme başlamaktadır (Andrady, 2008). Elektrolif çekiminin başlangıcı aynı zamanda, elektrik basıncının kapiler basıncını geçtiği anda ($p_e > p_c$) gerçekleşmektedir (ϵ iletkenlik katsayısı) (Lukáš et al., 2009).

$$p_e = \frac{1}{2} \cdot \epsilon \cdot E \quad (3.2)$$

$$p_c = \frac{2\gamma}{r} \quad (3.3)$$

3.1.2 Taylor Konisi Oluşumu

Taylor tarafından geliştirilen teoride, bir elektrik alan içindeki viskoz damlacıktan ince liflerin oluşmasının, elektriksel kuvvetler tarafından yüklenen sıvı yüzeyindeki maksimum kararsızlıktan dolayı gerçekleştiği açıklanmıştır. Yüksek voltajlarda yarıküresel bir damlacık oluşur ve kritik noktada viskoz damlacığın bu şekli bozularak jet oluşumundan önce koni şeklini almaktadır. Koni ucuyla taban çizgisi arasında $\alpha \sim 50$ derecede yarı dikey açı bulunmaktadır (Şekil 3.3).

Elektriksel kuvvetlerin etkisi altında, viskoz akışkanın yüzey kıvrımlığı değişir. Bu değişimde etkisi olan kuvvet, elektrik ve yerçekimi kuvvetlerine karşı koyan yüzey geriliminin oluşturduğu kapiler kuvvetlerdir. Maksimum kararsızlık halindeki kritik voltaj (V_c) değerinin formülü, Taylor tarafından 1969'da verilmiştir (Lukáš et al., 2009).

$$V_c^2 = 4 \ln(2h/R) (1.30\pi R \gamma) (0.09) \quad (3.4)$$

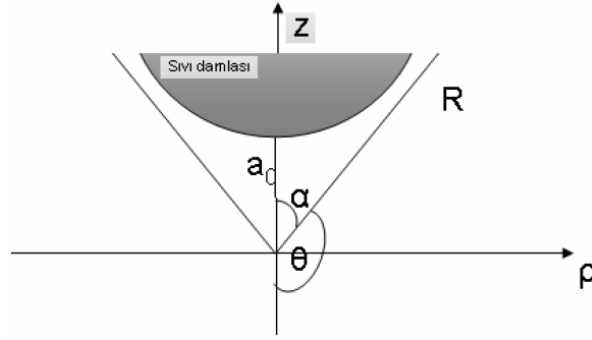
Burada;

h: elektrot ile toplayıcı arası mesafe (cm),

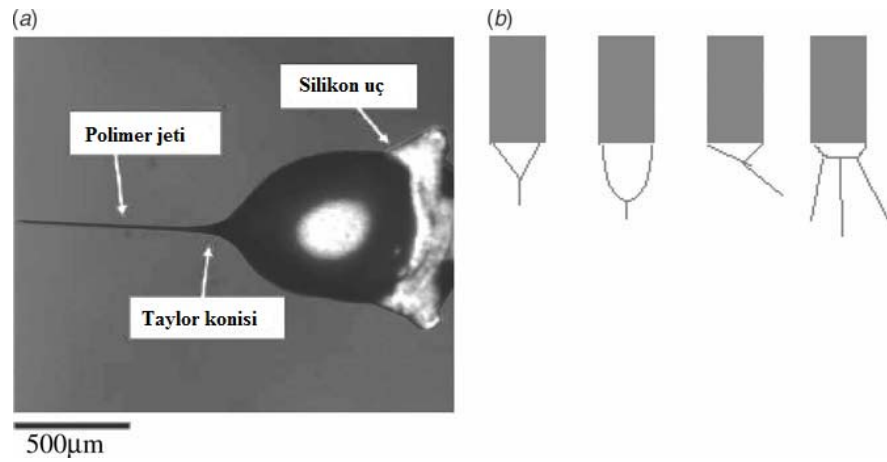
R: kılcal borunun yarıçapı (cm) ve

γ : yüzey gerilimi (mN/m) dir.

(0.09) faktörü voltajı kilovolt olarak ifade etmek için kullanılmıştır.



Şekil 3.3 Taylor Konisinde Oluşan Yarı Konik Açısı $\alpha \sim 49,3^\circ$



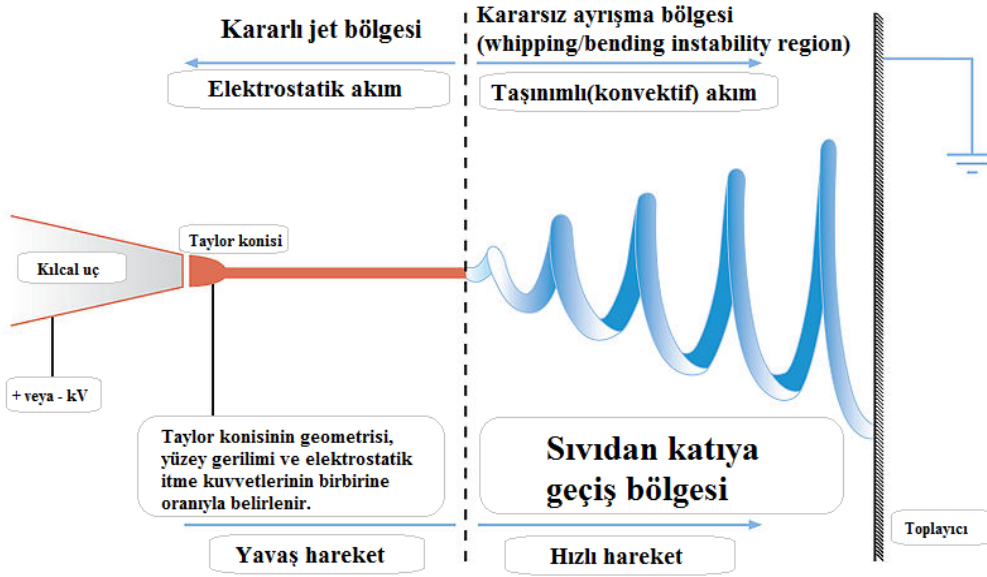
Şekil 3.4 a) Taylor Konisinin Optik Görüntüsü b)Pratikte Elde Edilebilen Değişik Geometrilere Taylor Konileri (Andrady, 2008).

Jet oluşumu ise Taylor konisinin oluşumundan sonra ve elektrostatik basıncın kapiler basınca üstün geldiği durumda başlamaktadır (Lukáš et al., 2009). Jet içindeki akış alanı, jet eksenini boyunca uzunlamasına (extensional) bileşkeye sahip bir hız değişimi (gradient) gibi olacaktır. Uzunlamasına hız değişimi (ikinci tür kararsızlıktan kaynaklanan benzer yüklerin birbirini itmesi) çok ince lif oluşumu ve polimer zincirlerinin uzamasında çok verimli olarak bilinir. Bunun yanında, elektrostatik uzamaya sebep olan uygulanan voltajın artmasıyla liflerin çapı azalır (Kozanoğlu, 2006).

3.1.3 Jet Yörüngesi

Polimer jetinin oluşması, elektrolif çekimini mümkün kılan en önemli aşamadır. Her bir jet, yüzey geriliminin etkilediği Rayleigh kararsızlığına bağlı olarak izole damlacıklara ayrılmak gibi doğal bir eğilim göstermektedir, her bir

damlacığın ayrışabilmesi için gerekli bir limit şarj bulunmaktadır. Bir sonraki aşamada jet, “sabit jet bölgesi” olarak adlandırılan ve jet çapının, jetin oluşmaya başladığı ilk doğrultusu boyunca giderek azaldığı bölüme gelmektedir. Son ve en karmaşık bölüm ise “Whipping/Bending kararsızlığı veya kararsız ayrışma bölgesi” olarak adlandırılan bölgedir. Bu bölgede şarj edilmiş elektrolif jeti, elektrik alanda sabit bir dengede tek başına kararlılığını koruyamamaktadır. Aynı yüke sahip moleküller, toplayıcı plakaya yaklaşırken birbirlerini giderek artan bir alana yayılarak itmektedir. Bu bölgede jet, dallanmaya başlar ve spiraller çizerek toplayıcıya doğru yol alır. Sonuç olarak, büyük moleküller parçalanarak nanolifler halinde toplayıcı plaka üzerine yapışmaktadır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5 Jet yörüngesi (Wikipedia, 2011).

—Rayleigh Kararsızlığı Bölgesi

Stabilizasyonunun sağlanacağı herhangi bir dış etken söz konusu olmadıkça, silindirik jet şeklinde sıvı cisimler, yüzey geriliminden dolayı küçük damlacıklara ayrılmaktadırlar. Sıvı cisimlerin, silindir veya damlacık formunda, sahip oldukları iki tip enerji bulunmaktadır. Bunlardan birincisi yüzey gerilimi (yüzey enerjisi), diğeri ise kapiler basıncıdır. Sıvının ayrışma olmadan sahip olduğu silindirik formdaki yüzey enerjisi, ayrıştıktan sonra dönüştüğü küresel damlacık formundaki yüzey enerjisinden daha büyüktür.

Elektrostatik alanın varlığı, Rayleigh kararsızlığının, jetin başlangıcına kadar ve elektrolif çekim süresince oluşumunu devam ettirmektedir (Lukáš et al., 2009). Taylor konisi oluşumundan sonra jet, sabit jet bölgesine girecektir.

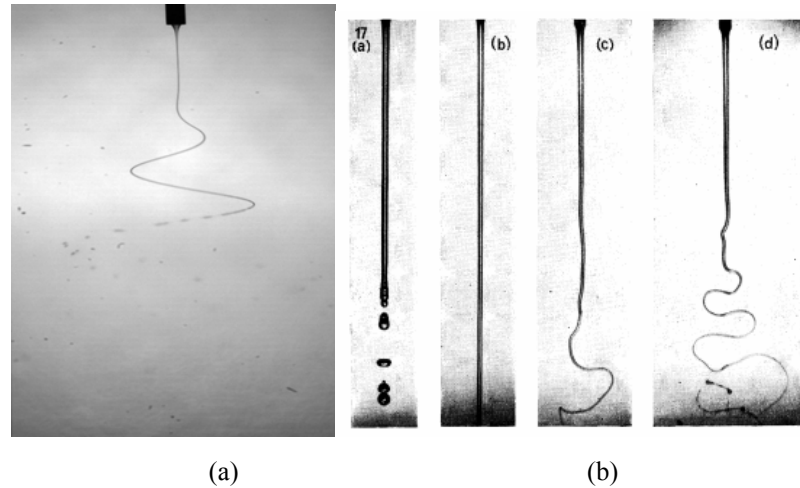
—*Sabit Jet Bölgesi*

Sabit jet bölgesinin analizinde karşılaşılan üç kavram bulunmaktadır. Bunlar: kütle, net yük ve jetin sahip olduğu enerjidir (Lukáš et al., 2009). Jet yüzeyindeki yüklerin birbirlerini itmeleri, jetin aksenal bir bileşeni olarak toplayıcıya doğru uzamasını sağlamaktadır. Jetin çapı, bu uzama ve çözgenin kısmen buharlaşmasıyla birlikte hızla azalmaktadır. Jet incelendiğinde, jetin birim kütledeki yüzey alanı artarken, birim alandaki yüzey yükü azalmaktadır.

Lifler üzerindeki yüzey yükünü etkisizleştiren havadaki iyonların neden olduğu harici yük boşalması, yüzey alanı arttığında giderek artmaktadır; ancak çözgenin buharlaşması, sürekli olarak birim alandaki yüzey yükünü artırıcı etki göstermektedir. Bu durumda jetin uzamasıyla beraber yüzey alanı da artmaktadır. Hızla kuruyan jetin uzama katsayısı, kapiler kararsızlığın başlamasını önleyerek sabit bir jet oluşumunu sağlar (Andrady, 2008).

—*Whipping/Bending Kararsızlığı Bölgesi (Kararsız Ayrışma Bölgesi)*

Taylor konisinin ucundan belli bir uzaklık sonrasında elektriksel olarak yönlendirilen bir kararsızlık başlamaktadır. Jetin bu eğilimi, yüzey alanını arttırmakta, dolayısıyla üzerindeki yük yoğunluğunu azaltıcı bir eğilim göstermektedir. Jet üzerindeki net yükler ve dış elektostatik alan arasındaki etkileşimler jetin kararsızlığında rol oynayan önemli nedenlerdir (Lukáš et al., 2009). Şekil 3.6'da viskoz jetin ve su jetinin Whipping kararsızlığı bölgesine girdiklerinde aldıkları biçimler görülmektedir.



Şekil 3.6 Farklı Akışkanlardaki Whipping Kararsızlığı Bölgeleri

a) Visko-kapiler Jetin Whipping Kararsızlığı (Heksanda çözülmüş gliserin jeti, iğne iç çapı 0.8 mm) (Riboux, G., Barrero, A., 2011), b) Su Jetinin Farklı Elektrik Alanlarda Aldığı Şekiller a) 0 kV, b)13 kV, c) 14.5 kV, d) 15.5 kV, e) 19 kV (Taylor, 1969).

Whipping kararsızlığı bölgesindeki jete etki eden kuvvetler aşağıda verilmektedir (Andrady, 2008; from Wannatong et al., 2004):

- F_G (yerçekimi kuvveti), çözeltinin yoğunluğuna bağlıdır (çoğu modelde yok sayılır). $F_G = \rho \pi r^2 g$, ρ sıvının yoğunluğunu, g ise yerçekimi ivmesini ifade etmektedir.

- F_E (elektrostatik kuvvet), jetin uzamasını sağlayan ve toplayıcıya doğru taşıyan kuvvettir. Elektrostatik kuvvet, uygulanan elektrik alan ve materyalin karakteristikleri tarafından belirlenir.

- F_C (coulomb itme kuvveti) jet yüzeyinde kararsızlığı ve eğilme hareketlerini başlatan kuvvettir. Bu kuvvetin büyüklüğü, polimer ve çözgen özelliklerinden etkilenir.

- Viskoelastik kuvvetler, elektrik alan içerisinde jetin uzamasına karşı koyan kuvvetlerdir. Polimerin moleküler ağırlığından, çözgünden ve polimer cinsinden etkilenmektedir.

- Yüzey gerilimi kuvvetleri, jetin uzamasına karşı koyan kuvvetlerdir. Bu da çözgen tipine, kullanılan polimer tipine ve katkı maddelerine bağlı olarak değişmektedir.

- Sürtünme kuvvetleri, jetin yüzeyin ile çevresindeki hava/gaz arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır.

Bu kuvvetlerin bileşkesi jetin çapını belirlemektedir. Bunlardan bazıları çözgenin buharlaşması ve yük boşalması nedeniyle zaman içinde hızla değişmektedir ki bu da sürecin tanımlanmasını güçleştirmektedir. Sonuç olarak, şimdiye kadar Whipping kararsızlığı altındaki jeti tanımlamak için tatmin edici herhangi bir matematiksel model elde edilememiştir.

Jetin Whipping kararsızlığı bölgesine girmesi için gereken süre, kullanılan çözgenin uçuculuk oranı ile belirlenir. Whipping kararsızlığı bölgesine giren jetin ivmesinin ($\sim 600 \text{ m/sn}^2$) ve kapladığı alanın hızla artması çözgenin uçuculuk oranını arttırmaktadır. Dolayısıyla bu bölgede polimer çözeltisi içerisindeki çözgenin yaklaşık %80'i uzaklaşmaktadır.

3.2 Elektrolif Çekim Yöntemini Etkileyen Faktörler

En iyi elektrolif çekim koşullarında üretilmiş nanolifler, genel olarak enine kesidi yuvarlak, kesiksiz ve boncuksuz bir yapıda kabul edilmektedir (Andrady, 2008). Elektrolif çekimi ve dolayısıyla oluşacak nanolifin ve nanotabanın yapısal özellikleri; çözelti özelliklerinden, çekim sürecinden ve çevresel etkenlerden ayrı ayrı etkilenmektedir.

Yöntemi etkileyen parametreleri: polimer çözelti parametreleri, işlem parametreleri ve çevresel etkenler olarak üç başlık altında toplamak mümkündür.

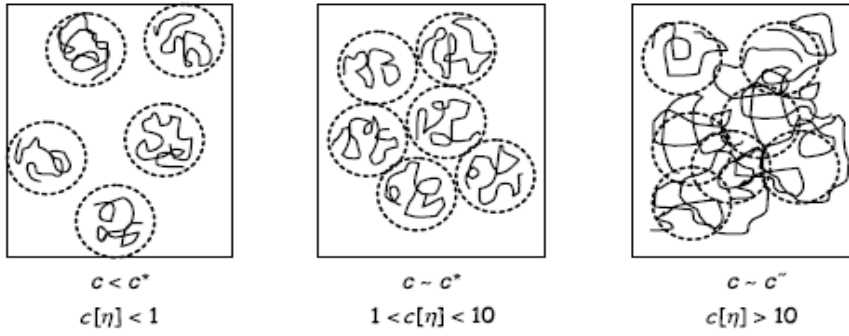
3.2.1 Polimer Çözelti Parametreleri

Elektrolif çekiminde ulaşılmak istenen yapının elde edilebilmesi için öncelikle gerekli olan; doğrusal makromoleküler yapının sağlanabilmesi, bir başka deyişle; yeterli ortalama moleküler ağırlığa ve aynı zamanda yeterli zincir dolaşıklığının sağladığı belirli bir jet elastikiyetinin oluşacağı çözeltilerde, açık zincir yapıdaki geometriye sahip polimerlerin kullanılmasıdır(Andrady, 2008).

—*Çözelti Konsantrasyonu, Berry Sayısı, Çözelti Viskozitesi*

Nanoliflerin kalitesi, üretildiği uygun elektrik alanda sürekli ve üniform bir lif oluşumuna izin veren çözeltinin konsantrasyonuna ve uygun zincir dolaşıklığına sahip olmasına bağlıdır. Genel olarak elektrolif çekimi, konsantrasyonu belli bir değere kadar olan çözeltilerde, yeterli polimer zincir dolaşıklığı elde edildiğinde mümkün olabilmektedir. Şekil 3.7’de değişik çözelti rejiminde, polimer zincirlerinin konumları görülmektedir. Çözelti seyreltikten derişige doğru gittikçe zinciri çevreleyen damlacıklar giderek birbirine yaklaşmakta, kritik konsantrasyon değerinde birbirine dokunmakta, çözelti konsantrasyonu kritik konsantrasyonu aştığında ise birbiri içine girmekte ve kapalı damlacık formundan çıkarak açık bir biçim almaktadır. Polimer zincirlerinin iç içe geçmesi durumunda, çözelti rejiminin seyreltikten derişige doğru geçişi söz konusudur.

Berry sayısı, çözeltilerde bulunan polimer zincirinin kapladığı çözelti hacminin içinde bulunan makromolekül sayısını açıklamaktadır. Bu da literatürde zincir dolaşıklığı sayısı olarak ifade edilmektedir (Lukáš et al., 2009).



Şekil 3.7 Değişik Konsantrasyon Rejimlerindeki Polimer Çözeltisinin Şematik Gösterimi
(Andrady, 2008).

$$Be = [\eta]c \quad (3.5)$$

Be: Berry numarası

η : Gerçek viskozite

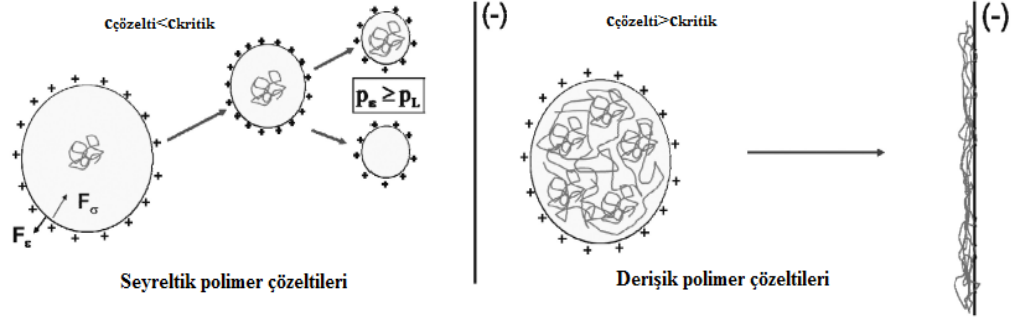
c: Konsantrasyon

Berry sayısı değeri, konsantrasyon kritik konsantrasyon değerindeyken $1 < [\eta]c < 10$ arasındadır (Andrady, 2008).

Berry sayısı 1' den küçük olduğunda polimer çözeltileri çok seyreltik olmakta, 1' den büyük olduğunda konsantrasyon kritik konsantrasyonu aşmakta ve çözeltilerden lif elde etmek mümkün olmaktadır (Brenner, 2009). Şekil 3.8'de Be sayısına göre nanoliflerin oluşumu gösterilmektedir.

	I. Bölge	II. Bölge	III. Bölge	IV. Bölge
Berry Sayısı	$Be < 1$	$1 < Be < 2.7$	$2.7 < Be < 3.6$	$Be > 3.6$
Çözeltideki Polimer Zincir Konformasyonu				
Lif Morfolojisi				
Ortalama Lif Çapı (nm)	Sadece damlacık oluşur	- 100 - 500	- 1700 - 2800	- 2500 - 3000

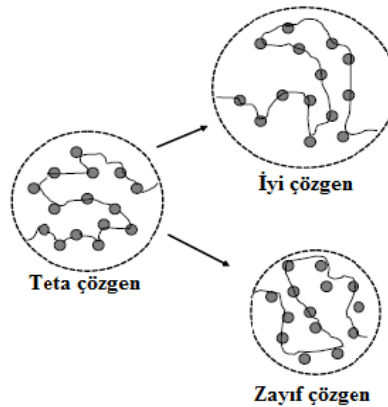
Şekil 3.8 Berry Sayısına Göre Oluşan Nanoliflerin Yapıları (Brenner,2009) .



Şekil 3.9 Çözelti Konsantrasyonunun (zincir dolaşıklığının) Toplayıcıya Taşınan Nanolif Yapısı Üzerindeki Etkilerinin Şematik Olarak Gösterimi (Kriegel et al., 2008).

Şekil 3.9’da gösterilen ilk durumda çözünenin hızlı buharlaşması ile damlacıkların boyu giderek azalmaktadır. Bu durumda damlacık üzerindeki yük yoğunluğu, elektrostatik itme kuvvetleri artmakta ve damlacığın parçalanması gerçekleşmektedir, lif çekimi yerine damla atma ve boncuk oluşumu gerçekleşir. İkinci kısımda ise, çözelti konsantrasyonunun kritik konsantrasyonu geçtiği durumda, damlacığın saçılması artık mümkün olmamakta; artan polimer zincir dolaşıklığı ile birlikte jetin toplayıcıya doğru nanolif halinde çekilmesi söz konusu olmaktadır (Kriegel et al., 2008).

Kritik konsantrasyon değeri, ortalama polimer moleküler ağırlığına, polimer zincirinin esnekliğine (veya polimerin kimyasal yapısına), sıcaklığa ve çözünenin doğasına bağlıdır. Polimer çözeltilerinde belirleyici faktörlerden bir tanesi de çözünenin kalitesidir (Andrady, 2008). İyi bir çözünen ile tekrar eden birimlerin etkileşimleri maksimize edilmektedir. Bu durumda polimer zincirleri daha da açılmış durumdadırlar. Bunun aksine, zayıf çözünenler içerisinde, polimer zincirleri çözelti içinde olabilecekleri en yüksek sıkışıklıkta şekil almaktadırlar (Şekil 3.10). Bu durumda da polimer zincirleri, rijit kürecikler halinde çözelti içinde askıda durmaktadırlar.



Şekil 3.10 Çözgen Kalitesinin Polimer Zinciri Geometrisine Etkilerinin Gösterimi

Kritik moleküler ağırlığı değerinde, zincir dolaşıklığı önemli hale gelmektedir.

Polimer zincirleri tekrar eden yapılardan oluştuğu gibi, polimerin moleküler ağırlığı da, polimeri oluşturan her bir monomerin moleküler ağırlıklarının toplamından oluşmaktadır. Genel olarak, yüksek moleküler ağırlıklarda, polimerin çözgünde çözünmesi zorlaşmaktadır. Aynı zamanda, polimerin moleküler ağırlığı direkt olarak çözeltinin viskozitesini de arttırmaktadır. Gerçek viskozite ile polimer moleküler ağırlığı arasındaki ilişki, formül (3.6)'da görülmektedir.

Viskozite, materyalin akışa karşı gösterdiği direnç olarak bilinmektedir. Yüksek viskoziteler çekimi zorlaştırmaktadır. Oluşan damlacık iğne ucunda kuruyabilmektedir; bunun için yeterli polimer zinciri dolaşıklığını sağlayabilecek polimer çözeltileri sürekli jetin oluşumunu sağlayacak konsantrasyonlarda hazırlanmalıdır.

$$[\eta] = K M_a \quad (3.6)$$

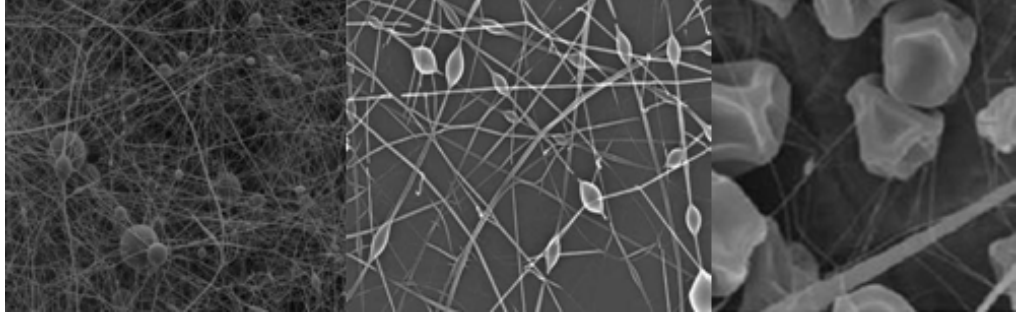
η : Gerçek viskozite, K ve a: Polimer, çözelti ve sıcaklığa bağlı katsayılar(a: polimer dolaşıklığının şekline bağlı olarak değişen üs),

M: Ortalama moleküler ağırlık (Ramakrishna et al., 2005).

Konsantrasyonun lif yapısı üzerindeki etkilerini açıklamadan önce, konsantrasyonun ve diğer birçok parametrenin de etkilediği boncuk(bead) yapılarından söz etmek faydalı olacaktır. Boncuklu yapı, elektrolif çekiminde karşılaşılan tipik bir hata örneğidir. Boncuklu yapılarının oluşumuna neden olan çeşitli faktörler vardır. Bunlar genel olarak;

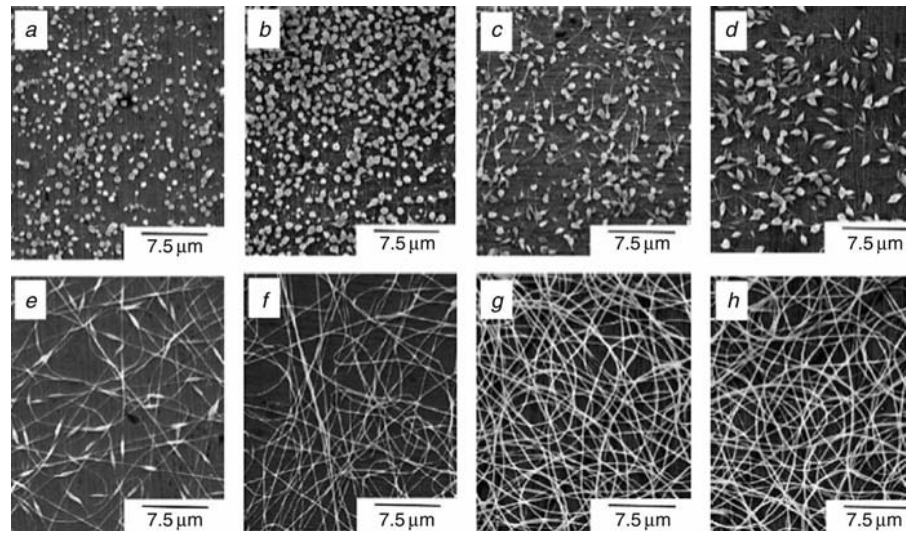
- Konsantrasyonun, polimer molekül ağırlığının ve dolayısıyla zincir dolaşıklığının yetersiz olması,
- Uygulanan voltajın yetersizliği,
- Çözgenin uçuculuğunun az olması (jetin tam kurumamış olan kısımları toplayıcı ile arasındaki bağlantıda üzerindeki şarjı kaybedebilir ve küçülerek boncuk yapısı oluşturabilir),
- Hızlı bir uzamaya uğrayan jetin elektrik alan içerisinde maruz kaldığı çeşitli kararsızlıklar ve çözelti iletkenliğinin yetersiz olması v.b. sayılabilir.

Bunların bir kısmı boncuk şeklini de etkilemektedir (Örn; viskozite artışına bağlı olarak boncuk yapısının yuvarlaktan içsi bir yapıya dönüşmesi gibi) (Fong et al., 1999; Ramakrishna et al., 2005; Andrady, 2008). Şekil 3.11'de çeşitli boncuk yapıları görülmektedir.



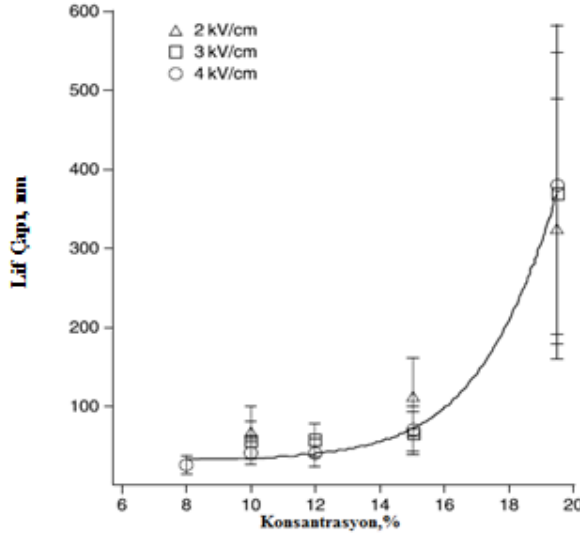
Şekil 3.11 Çeşitli Boncuk Yapıları.

Düşük viskozitelerde, toplayıcı üzerinde lifler boncuklu bir yapı oluşturmaktadır. Viskozitenin artmasıyla, boncuk şeklinin küresel bir biçimden, iğsi bir biçime doğru değiştiği gözlemlenmiştir. Yapılan birçok araştırmada, çözelti konsantrasyonunun artışı, lif çapındaki artış ile sonuçlanmıştır. Pillai ve arkadaşları (2009), kitin ve kitosan nanoliflerinin elektrolif çekim yöntemi ile üretilmesi ve uygulama alanları üzerine yaptıkları bir çalışmada; önceki çalışmaların gösterdiği ölçüde saf kitosan (CH) kullanmışlar; fakat CH' nin elektrolif çekim yöntemiyle üretimi zor olmuştur; çünkü CH yüksek polimer konsantrasyonuna ve yüzey gerilimine sahiptir. Bununla birlikte birkaç araştırma grubu PEO polimeriyle CH karışımını kullanarak lif çekimini başaramışlardır. Klossner ve ark. Elektrolif çekim yöntemiyle yaklaşık 62 ± 9 nm – 129 ± 16 nm çap aralığında CH ve PEO karışımı nanolif üretmişlerdir. SEM görüntülerinde, CH/PEO polimer konsantrasyonu arttıkça oluşan boncuk sayısının azaldığı gözlemlenmiştir (Şekil 3.12).



Şekil 3.12 PEO Çözeltisinin Elektrolif Çekim Sürecinde Konsantrasyonun Artmasıyla Birlikte Elektropüskürtmeden Elektrolif Çekimine Doğru Geçişi
Konsantrasyonlar: a)5, b)10, c)20, d)30, e)40, f)50, g)60, h)70 g/L (Morota et al.,2004; from Andrady, 2008).

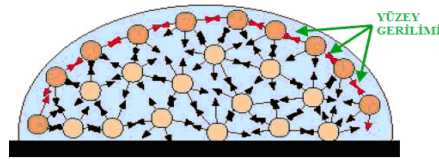
Şekil 3.13’ te de çözelti konsantrasyonunun artmasıyla, lif çapının arttığı görülmektedir.



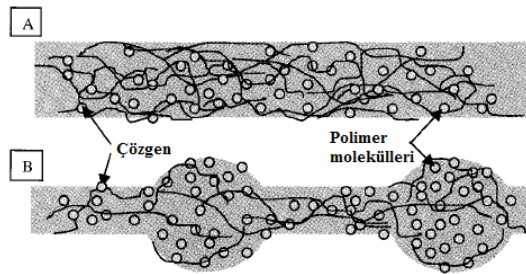
Şekil 3.13 Farklı Elektrik Alan Değerlerinde Konsantrasyon ve Lif Çapı Arasındaki İlişki (Sukigara et al., 2003; from Andradý, 2008).

—Yüzey Gerilimi

Bilimsel tanımla; sıvı yüzeyinde birim uzunluğu gergin tutan kuvvete yüzey gerilimi denir (Wikipedia, 2011). Yüzey geriliminin, sıvının birim kütleinde bulunan yüzey alanını azaltıcı bir etkisi bulunmaktadır. Bu durumda, çözelti içerisinde bulunan serbest çözgen moleküllerinin konsantrasyonu arttıkça, bu çözgen moleküllerinin yüzey gerilimine bağlı olarak bir araya gelip küre şeklinde yapılar oluşturduğu gözlemlenmiştir (Şekil 3.15).



Şekil 3.14 Sıvıların Yüzey Gerilimi (Helios Kiln Glass Studio, 2011).



Şekil 3.15 Polimer Molekülleri ile Çözgen Arasındaki Etkileşimlerin Şematik olarak Gösterimi

- Yüksek viskoziteli çözeltide, çözgen ve polimer molekülleri arasında yüksek etkileşim,
- Düşük viskoziteli çözeltide, çözgen ve polimer molekülleri arasında düşük etkileşim.

Yüzey gerilimi, elektrolif çekiminde, coulomb kuvvetlerine karşı koyan ilk kuvvettir (Lukáš et al., 2009). Yüksek viskoziteli çözeltilerde, çözen moleküllerinin polimer molekülleriyle etkileşimi fazla olduğundan, elektrik alan etkisinde daha çok polimer molekülleri üzerinde yayılmış olacağı için yüzey gerilimi düşük olacaktır. Görüldüğü üzere bu parametre, polimer kimyasından kaynaklandığı gibi, çözeltinin konsantrasyonu ile de yakından ilgilidir. Yüzey gerilimi, jet toplayıcı tabakaya ulaşırken, boncuklu bir yapının oluşumuna neden olabilir. Sıcaklık ve elektrik alanının varlığından etkilenmektedir. Çözelti konsantrasyonuna ve seçilen çözügene bağlı olarak yüzey gerilimi değişmektedir (Yüksek konsantrasyonlu çözeltilerde ve düşük yüzey gerilimine sahip olan çözenler kullanıldığında, çözeltinin yüzey gerilimi düşmektedir). Yüzey etken maddeler, az konsantrasyonlarda çözüme eklenerek, çözeltinin yüzey gerilimini azaltıp daha düzgün yapıda lifler elde edilmesine yardımcı olabilir (Andrady, 2008,; Ramakrishna et al., 2005).

—Çözeltinin İletkenliği

Elektrolif çekimi, çözelti yüzeyindeki yüklerin itme kuvvetiyle çözeltinin çekilmesine dayanmaktadır. Böylelikle çözelti iletkenliği artırıldığında, elektrolif jetinin taşıdığı yük miktarı da artacaktır. Çözeltiye iyon eklenmesiyle arttırılacak çözelti iletkenliğiyle beraber, çekilen miktar artacak, dolayısıyla boncuklu yapı oluşumu azalacaktır (Uyar et al., 2008).

Çözelti iletkenliğinin artmasıyla beraber, elektrolif çekiminde oluşacak kritik voltaj değeri de düşecektir. Artan yük miktarı aynı zamanda kararsız ayrışma bölgesi alanını arttırıcı etki göstererek, toplayıcıda daha geniş alanda nanolif tabakası birikmesini sağlayacaktır. İletkenliği arttırmak için; çözüme NaCl, iyonik organik bileşikler (PF, PLLA, pallyyum diasetat v.b.) eklenebilir, çözeltinin pH'ı değiştirilebilir (baziklik arttıkça CA çözeltisinden elektrolif çekiminde daha düşük çaplı nanolifler elde edilmiştir) (Andrady, 2008).

Çizelge 3.1'de elektrolif çekiminde sıkça kullanılan çözenler ve çözenlere ait birtakım veriler görülmektedir.

Çizelge 3.1 Elektrolif Çekiminde Genel Olarak Kullanılan Çözgenlere ait Veriler (Andrady, 2008).

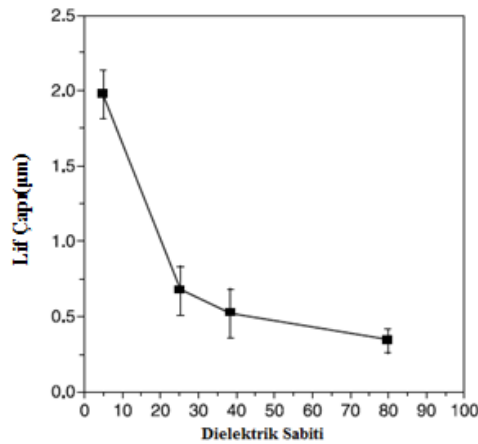
Çözgen	Yoğunluk (g/cm ³)	T(°C)	Dielektrik Sabiti	Yüzey Gerilimi (mN/m)	Viskozite (mPa.sn)
Aseton	0.790	56	20.7	23.46	0.324
Kloroform	1.483	62	4.81	26.67	0.568
THF	0.889	66	7.6	23.97	0.468
Siklohegzan	0.779	81	2.02	24.65	0.979
Su	0.998	100	78.5	71.99	1
Toluen	0.867	111	2.38	27.93	0.59
DMF	0.944	153	36.7	-	0.92
Formik Asit	1.213	101	58.5	37.7	1.8
Asetik Asit	1.050	118	6.19	26.9	1.1

—Dielektrik Sabiti □

Dielektrik sabiti, bir malzemenin üzerinde yük depolayabilme yeteneğini ölçmeye yarayan katsayıdır. Aynı şekilde çözeltinin de elektriksel yük depolayabilme özelliği de elektrolif çekiminde etkisi olan faktörlerden biridir.

Dielektrik sabiti yüksek olan çözeltilerde, jetin yüzeyindeki yük yoğunluğu eşit oranda yayılarak nanolif üretimini olumlu yönde etkilemektedir. Genel olarak, daha fazla dielektrik sabitine sahip çözeltiler kullanıldığında, elektrolif çekim yöntemiyle oluşan liflerde boncuk oluşumu ve lif çapı azalmaktadır (Andrady, 2008). Çizelge 3.1’de çeşitli çözgenlere ait dielektrik sabiti değerleri görülebilmektedir.

Şekil 3.16’da PEO nanolif çaplarının, çözeltide kullanılan farklı dielektrik katsayısına sahip çözgenlere göre değişimi görülmektedir. Çözeltinin dielektrik sabiti arttıkça, oluşan nanoliflerin çapının azaldığı gözlemlenmiştir.



Şekil 3.16 PEO Nanolif Çaplarının Çözeltide Kullanılan Farklı Dielektrik Katsayısına Sahip Çözgenlere Göre Değişimi (Andrady, 2008).

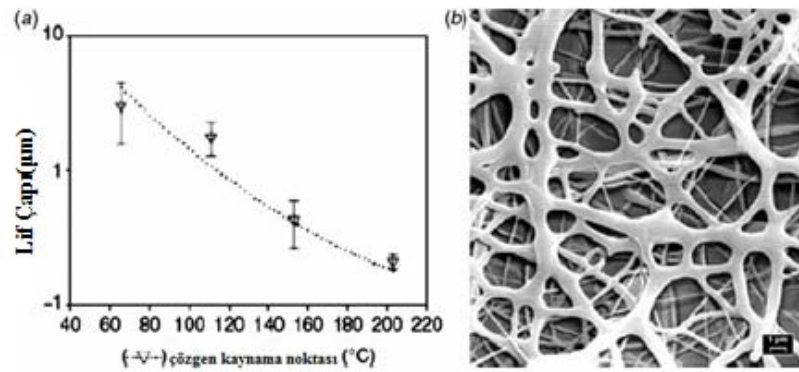
Yapılan diğer araştırmalar, dielektrik sabitinin artışının eğilme karasızlığını ve bununla beraber liflerin toplayıcıdaki depolanma alanını arttırdığını göstermektedir (Ramakrishna et al., 2005).

Wannatong ve arkadaşları (2004), çözüenlerin, elektrolif çekimiyle üretilmiş polimer liflerine olan etkilerini inceledikleri çalışmalarında, dielektrik sabitinin arttırılmasıyla, lif üretim veriminin(birim zamanda üretilen birim alandaki lif ağlarının sayısı) arttığını gözlemlemişlerdir. Özellikle DMF çözüenin diğerler çözüenler arasında, PS liflerinin optimum yapıda ve en yüksek verimlilikte oluşumunu sağladığı görülmüştür.

—Çözüenin Uçuculuğu

Lif formu oluşabilmesi için, jet formundan toplayıcıya gelme aşamasında çözücünün yeteri kadar buharlaşabilmesi gerekmektedir. Buharlaşma oranı; buhar basıncı, ortam sıcaklığı, çözelti üzerindeki havanın hareketi, kaynama noktası, özgül ısı v.b. gibi birçok faktörden etkilenmektedir. Buharlaşma oranı fazla olan çözüenler kullanıldığında ise, katılaşma jet çıkışında meydana gelerek kullanılan kılcal uça akışı engelleyen tıkanmalar oluşabilmektedir.

Buharlaşma oranı yeterli olmayan çözüenler kullanıldığında ise, yuvarlak enine kesitli nanolif yapıları yerine, toplayıcıda ince polimer film tabakası şeklinde yapılar meydana gelmektedir. Kimi durumlarda ise yüksek uçuculuğa sahip çözüen kullanıldığında, çözelti buharlaştıktan sonra dahi tek yönlü bir jet uzaması dolayısıyla nanoliflerde lif eksenine boyunca gözenek yapıları meydana gelebilmektedir (Andrady, 2008). Şekil 3.17'de kullanılan çözüenin farklı kaynama noktalarıyla PS liflerinin çapı arasındaki ilişki ve yeterince kuruma gerçekleşmemiş liflerin SEM görüntüsü görülmektedir.



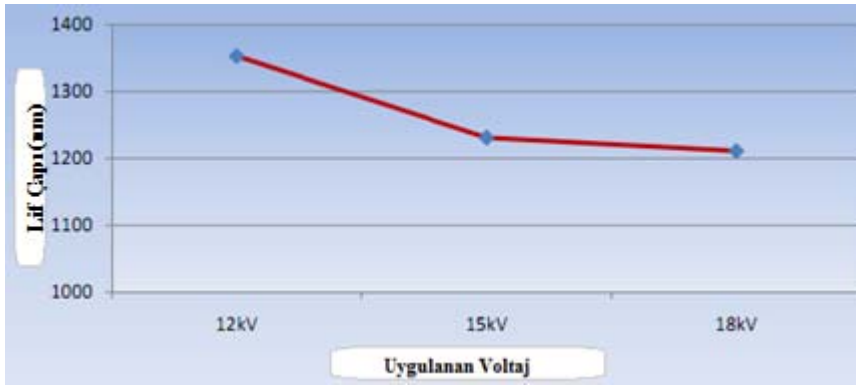
Şekil 3.17 Farklı Kaynama Noktalarına Sahip Çözüenin Lif Çapına ve Çözüen Tipinin Lif Yapısına Etkisi , a) Çözüenin Kaynama Noktası ile Lif Çapı Arasındaki İlişki (Wannatong et al., 2004), b) Yeterince Kuruma Gösterememiş PCL Lifleri (Çözüen olarak kloroform kullanılmış) (Andrady, 2008).

3.2.2 İşlem Parametreleri

—Uygulanan Voltaj

Elektrostatik kuvvetlerin, kapiler kuvvetlerden üstün olduğu durumda gerçekleşen elektrolif çekim yönteminde, uygulanan voltajın işlem üzerinde ve lif yapısında önemli etkileri bulunmaktadır. Uygulanan yüksek gerilim, çözelti içindeki iyonları tetikleyerek ve oluşan elektrik alanla birlikte, jette oluşan itme eğilimindeki elektrostatik kuvvetler viskoelastik çözeltiyi çekmektedir.

Taylor'a göre, 6 kV'un üzerinde uygulanan pozitif veya negatif voltajlar, jet oluşumunda iğne ucunda oluşan damlacık şeklinin Taylor konisi formuna dönüşümünü sağlamak için yeterli olacaktır (1969). Akış hızına bağlı olarak 6 kV tan daha yüksek voltajlarda sürekli sabit bir Taylor konisi oluşumu sağlanabilir. Voltaj arttırıldığı takdirde daha yüksek oranda şarj jet ucunda depolanıp daha yüksek miktarda çözeltinin toplayıcı plaka üzerinde toplanmasına yol açacaktır. Kritik voltaj daha fazla aşıldığında, sabit akış hızında, Taylor konisi yapısının iğnenin içine doğru çekildiği gözlemlenebilmektedir. Genel olarak kritik voltaj değerinde ve üzerinde voltaj arttırıldıkça lif çapının düştüğü ve boncuk yapısının azaldığı gözlemlenmektedir (Şekil 3.18).



Şekil 3.18 12 kV, 15kV ve 18kV Olarak Uygulanan Voltajlarda Lif Çapı ile Elektrik Alan Arasındaki İlişki (Chowdhury and Stylios, 2010).

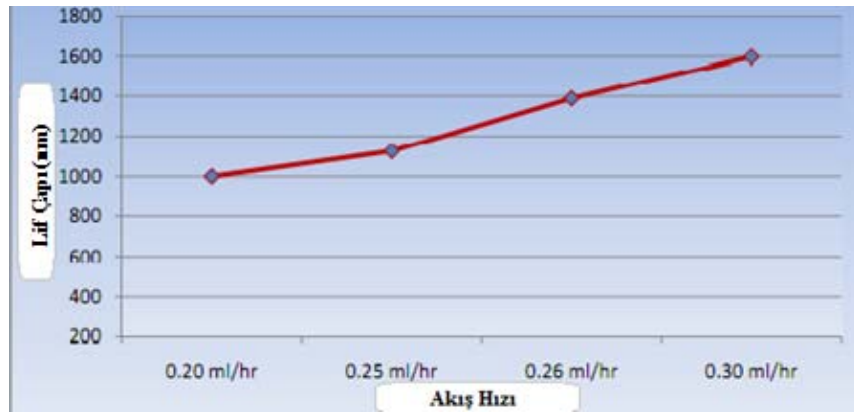
Oluşan lif çaplarına voltajla ilintili bir başka etki daha bulunmaktadır. Bu da jetin uçuş süresidir (Taylor konisi oluşumundan toplayıcıya gelmesine kadar geçen süre). Yüksek jet uçuş süreleri, lifin toplayıcıya toplanmadan önce daha uzun sürelerde çekilip uzamasını sağlayacaktır. Düşük voltajlarda, jetin azalan hareketi ve düşük elektrik alan dolayısıyla elektrolif jetinin uçuş süresini

arttırabilmekte ve daha düşük çapta lif oluşumuna yol açabilmektedir (Ramakrishna et al., 2005; Andradı, 2008).

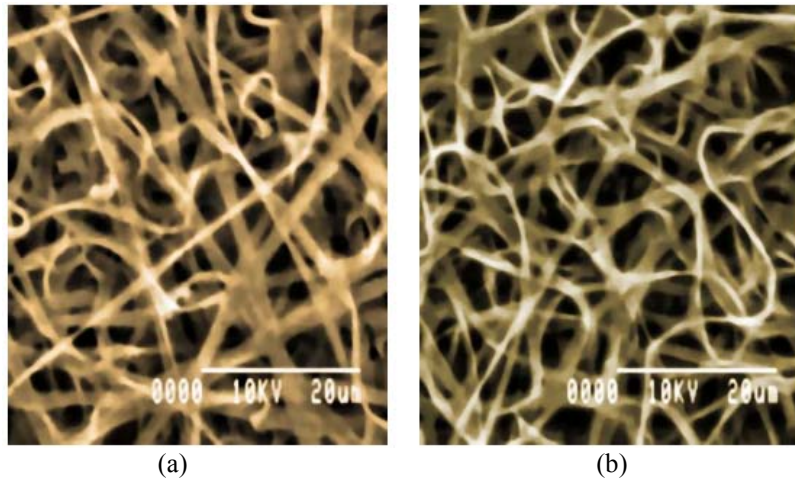
—Akış Hızı

İğneli elektrolif çekim yönteminde lif yapısının kontrol edilebildiği bilinmektedir. Bu kontrolün sağlandığı bir başka parametre ise ayarlanabilen çözelti akış hızıdır. Taylor konisi ve jet oluşumunun sağlandığı belli bir voltaja karşılık gelen belli bir akış hızı bulunmaktadır.

Akış hızı arttırıldığı zaman, lif çapında veya boncuk boyutunda bununla doğru orantılı olarak bir artış gözlemlenmektedir (Şekil 3.19). Akış hızı optimumun üzerinde arttırıldığında, daha fazla miktarda çözelti çekileceği için, çözücü buharlaşmak için yeterli zaman bulamayacağından, tam kurumamış olan lifler yuvarlak değil de yassı bir kesit halinde toplayıcıda toplanabilmektedir (Şekil 3.20).



Şekil 3.19 Polimer Çözeltisinin Akış Hızıyla Oluşan Lif Çapı Arasındaki İlişki (Chowdhury and Stylios, 2010).



Şekil 3.20 Nylon 6-Formik Asit Çözeltisinden Çekilmiş Nanolif SEM Görüntüleri
a) 0.26 ml/sa, b) 0.300 ml/sa (çözelti konsantrasyonu kütlece %20, uygulanan voltaj 15 kV, ve kılcal uç toplayıcı arası uzaklık 8 cm) (Mohammad et al., 2010).

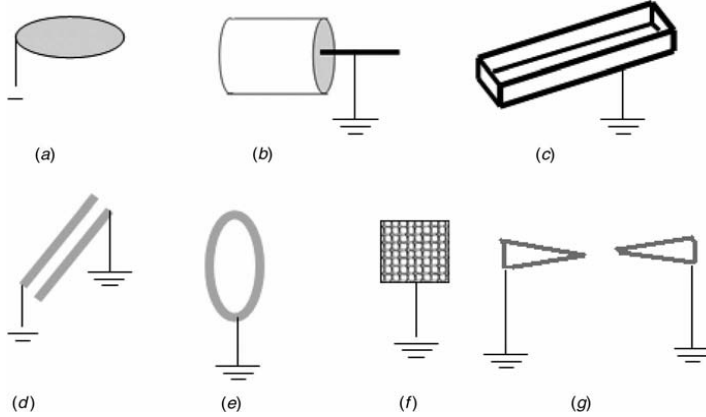
—*Kullanılan Toplayıcı Tipi*

Genel olarak elektrolif çekim yönteminde kullanılan toplayıcı tipi kılcal uca belirli bir uzaklığa yerleştirilen sabit metal bir plaka olmaktadır (Andrady, 2008).

Yapılan araştırmalarda kullanılan özel toplayıcı tipleriyle beraber, iletken alanların yönlendirilmesiyle toplanan liflerin kütle dağılımı, homojenlik, desenlendirilme, gözeneklilik v.b. gibi özellikler kontrol edilerek üretilen nanolif tabakası yapısında çeşitli değişiklikler sağlanabildiği görülmüştür.

Toplayıcı tipleri sabit ve hareketli olmak üzere iki çeşitte sınıflandırılabilir. İletken ve yalıtkan kısımlar belirli düzenlerle kullanılarak lifler değişik şekillerde ve yoğunluklarda toplanabilmektedir. Sabit toplayıcılarda paralel konumlandırılmış plakalarla veya çerçevelerle, hareketli toplayıcılarda silindirin dönüş hızıyla ve konumlandırılmasıyla değişik açılarda yönlendirilmiş lifler elde edilebilmektedir.

Ayrıca dikey yönde düzenlenmiş sıralı lameller kullanılarak hacimli (3 boyutlu) liflerin oluşumu sağlanmıştır. Bunun, özellikle doku mühendisliği uygulamaları için avantaj sağlandığı söylenebilir (Lukáš et al., 2009). Şekil 3.21’de elektrolif çekiminde kullanılan farklı tipte toplayıcılar görülmektedir.



Şekil 3.21 Elektrolif Çekim Yönteminde Kullanılan Farklı Geometrilere Toplayıcılar (Andrady, 2008).

Topraklanmış toplayıcı yüzeyiyle şarj edilmiş nanoliflerin teması ile birlikte nanolifler üzerindeki yükleri boşaltmaktadırlar; ancak nanoliflerin metal kısmıyla temas eden ilk katmanı, üzerindeki şarjı hızla boşaltabilmektedir. Nanoliflerin iyi yalıtkan özelliğe sahip olmaları sebebiyle toplayıcıya yapışacak olan sonraki nanolif tabakalarının üzerindeki yükü boşaltması daha yavaş olacaktır. Üretim sürecinin, toplayıcının dielektrik özelliklerinden etkilendiği üzere, toplayıcı

seçimi de oluşacak nanolif katmanının yapısında ve paketlenme yoğunluğunda önemli bir faktör olmaktadır (Andrady, 2008).

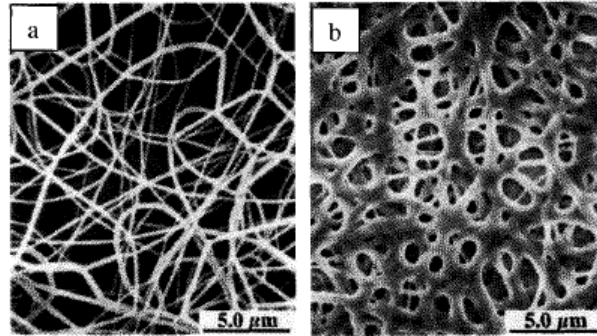
Sonuç olarak elektro üretim düzeneğinde birçok farklı modifikasyonlar olabilmektedir. Bu düzeneklerden elde edilen nanoliflerin özellikleri birbirinden farklıdır. İstenilen özellikte nanolif üretmek için farklı düzenek türleri kullanılmaktadır (Kozanoğlu, 2006).

—*Kullanılan İğne/Pipet Kanalı Çapı*

Kullanılan iğnenin iç çapı küçüldükçe iğne ucundaki tıkanmalar azaldığı gibi, üretilen liflerde boncuk oluşumu da azalmaktadır. Kanal çapı azaldıkça lif çapı da azalmaktadır. Aynı zamanda bu etki, iğne ucunda oluşan damlacığın yüzey geriliminde artmaya da neden olacaktır. Bu da aynı değerde uygulanan voltaj altında jet oluşumu için daha fazla coulomb kuvveti gereksinimi demektir. Bu durumda jet ivmelenmesinin azalarak, toplayıcıya gelmeden önce çözelti daha çok çekilmekte ve uzamaktadır. Bu etkilerin sonucunda da lif çapı azalmaktadır (Ramakrishna et al., 2005; Lukáš et al., 2009). Metal iğneler ve iletken olmayan materyaller kullanılarak elektrolif çekimi yapılmıştır. Keskin uçlu elektrotların kullanımıyla çözeltinin daha etkili olarak şarj edilebildiği gözlemlenmiştir (Andrady, 2008).

—*Kılcal Uç ile Toplayıcı Arası Uzaklık*

Elektrik alan kuvveti ve jet uçuş süresi bu parametreden etkilenmektedir. Uzaklık azaldığında jet toplayıcıya ulaşmaya kadar daha az yol kat edecektir ve aynı zamanda oluşan elektrik alan kuvveti artacak ve bu da jet hareketini hızlandıracaktır. Bu durumda toplayıcıya ulaşmaya kadar damlacıktaki çözgen yeterli derecede uzaklaşmayabilir ve oluşan yapılar birbiriyle kaynaşabilir (Şekil 3.22). Ayrıca diğer koşullar sabit tutulduğunda mesafenin artırılması oluşan lif çapında düşüşe yol açmaktadır (Ramakrishna et al., 2005; Andrady, 2008).



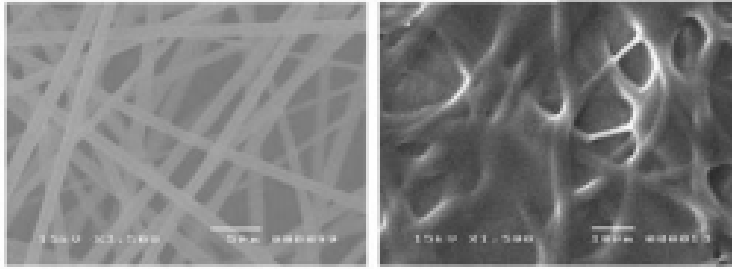
Şekil 3.22 Farklı Uzaklıklarda Üretilmiş Nylon 6.6 Nanoliflerinin SEM Görüntüleri

a) 2 cm, b) 0.5 cm.

Lou ve arkadaşları, elektrolif çekim yöntemiyle PEO/CH lif membranlarının hazırlanışı ve biyo-uyumluluğun değerlendirilmesi üzerine yaptıkları çalışmada (2008); kılcal uç ile toplayıcı arası mesafeyi 10–15 cm ve verilen gerilim 6–10 kV arasında ayarlayarak lifin eğrilebilme kapasitelerini karşılaştırmışlardır. Kılcal uç ve toplayıcı arası mesafe 10 cm'den az olduğunda, aynı elektrik alanlarda lif eğrilememektedir; çünkü daha az mesafe nedeniyle çözünenin tamamının uzaklaştırılması engellenmiş olmaktadır.

3.2.3 Çevresel Etkenler (Sıcaklık, Nem, Atmosfer Tipi ve Basınç)

Sıcaklığın artması çözeltinin viskozitesini düşürdüğü gibi, buharlaşma oranını arttırmaktadır. Bu durumda daha düzgün lif yapılarının elde edildiği gözlemlenmiştir. Bu durum, polimerin daha fazla çözünürlüğe sahip olması ve molekül hareketliliğinin artması ile açıklanabilir. Elektrolif çekim ortamındaki nemin lif üzerinde yoğunlaştığı düşünüldüğünde bu, özellikle uçucu çözünenlerde çözünmüş polimerler üzerinde etki sağlayabilmektedir. Yapılan çalışmalarda, yükselen nemle beraber lif yüzeyi üzerinde dairesel gözeneklerin oluştuğu gözlemlenmiştir. Artan nem bu gözeneklerin daha da büyümesine yol açmıştır. Şekil 3.23'te nem artışına bağlı olarak değişen lif yapısı görülebilmektedir.



(a)

(b)

Şekil 3.23 Farklı Bağıl Nemlerde PVP Liflerinin (Kütlece %10'luk Konsantrasyon Ve 12 Cm Kılcal Uç Toplayıcı Arası Uzaklıkta) SEM Görüntüleri.

a) % 45, b) %60 bağıl nem (Vrieze et al., 2009).

Hardick ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir başka çalışmada (2010), kontrol edilen sıcaklık ve bağıl nem koşullarında üretilen nanoliflerin yapıları incelenmiştir. CA çözeltisi; aseton, DMF ve etanolde çözümlenerek hazırlanmış; ortam koşulları farklı sıcaklık ve bağıl nemlerde ayarlanarak, bu koşulların lif

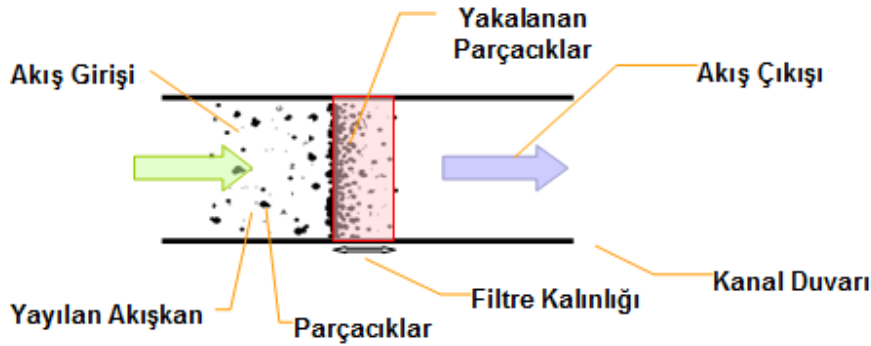
aplarına etkisi gözlemlenmiştir. Sonuç olarak artan sıcaklıkla birlikte düşen lif çapının, artan nemle birlikte yükseldiği gözlemlenmiştir.

Atmosfer tipinde, farklı gazlar elektrik alan içinde farklı davranışlar göstermektedir. Örneğin Helyum yüksek elektrik alan içerisinde bozunmaktadır ve elektrolif çekimi mümkün olmamaktadır. Bozunma voltajı daha yüksek olan atmosfer koşullarında aynı çekim parametreleri kullanıldığında, havaya oranla iki kat daha fazla çapta nanolif elde edilmiştir.

Ortam basıncı atmosfer basıncından düşük olduğu takdirde ozeltinin iğne dışına çıkma eğilimi artacak ve dolayısıyla düzensiz bir jet oluşumu gözlenecektir (Ramakrishna et al., 2005).

4. FİLTRASYON

Filtrasyon, ortamdaki yayılan akışkan içinde bulunan parçacıkların akışkan içinden gözenekli bir yapı kullanılarak ayrılması işlemidir (Şekil 4.1). Bu akışkan, gaz/gaz karışımı veya sıvı olabilmektedir. Filtrasyonun asıl amacı filtre edilen malzemenin saflığını arttırmaktır. Tekstil filtre malzemeleri genelde katı-gaz ve katı-sıvı ayrımında kullanılır. Ayırma işlemine bağlı olarak, filtrasyon genelde parçacık filtrasyonu, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz olarak adlandırılır (Sutherland, 2008; Kaynak ve Değirmenci, 2010).



Şekil 4.1 Filtrasyonun Şematik Gösterimi.

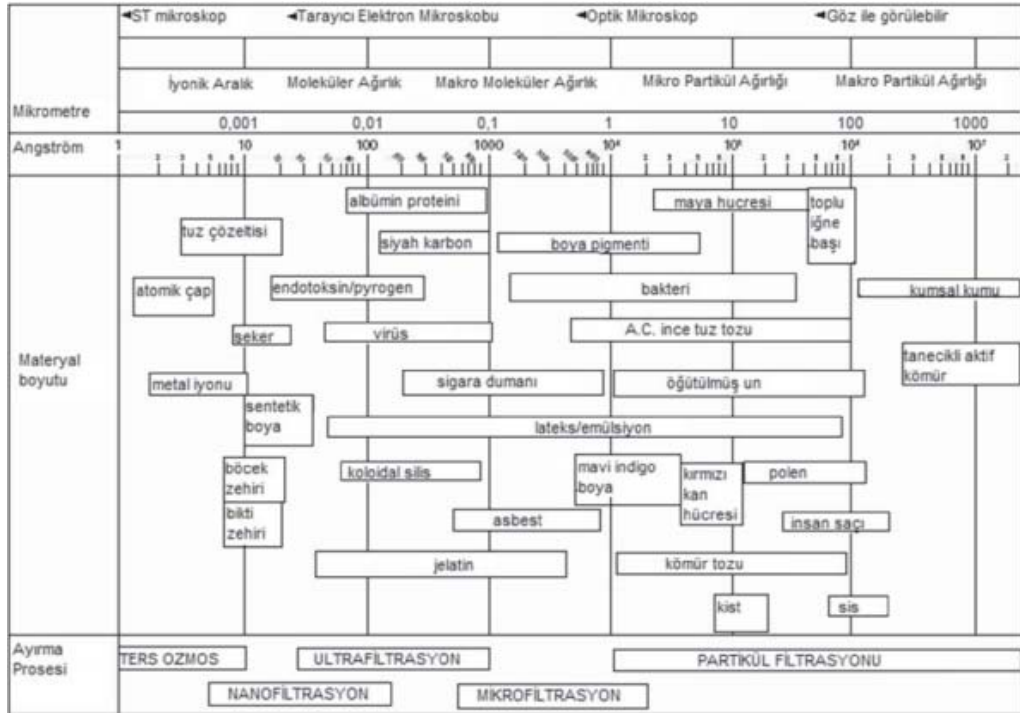
Katı parçacıkların tekstil filtre yapıları ile sıvılardan veya gazlardan ayrılması, çok sayıda endüstriyel işlem için ürünün saflığını arttıran, enerji tasarrufu sağlayan, süreç verimliliğini yükselten, değerli maddelerin geri kazanılmasına olanak tanıyan ve kirlilik kontrolünde ve çevresel etkilerde genel anlamda iyileşme sağlayan bir işlemdir. Hava saflaştırıcılar, kişisel koruyucu ekipmanlar (cerrahi maske, önlük ve gaz maskeleri), yağ ve yakıt filtreleri, içlerinde tekstil fabrikalarının da bulunduğu endüstriyel tesislerin atık su arıtma ve kimyasal boyarmadde geri dönüşümü tesislerinde kullanılan yapılar tekstil filtre kullanım alanlarına bazı örneklerdir. Dokuma ve dokusuz yüzey filtre yapılar, hammadde ve yapısal özelliklerine bağlı olarak kalınlıkları ve kalınlık doğrultusunda oluşan üç boyutlu cepler ile belirlenen boyuttaki parçacıklar için filtrasyon işlemi gerçekleştirirler. Filtre yapıları sadece dokuma ve dokusuz yüzeylerden üretilebildiği gibi bazı uygulamalarda bu yüzeylerin bir araya getirilmesiyle elde edilen çok katlı kompozit yapılar ve bitim işlemleri ile modifiye edilmiş ürünler şeklinde de kullanılabilir (Aslan ve Kaplan.,

2010). Tez çalışmasının hava filtrasyonuna yönelik olması dolayısıyla bu bölümdeki diğer alt başlıklarda hava filtrasyonuna ait prensipler ve mekanizmalardan söz edilecektir.

4.1 Hava Filtrasyonu

Dış atmosferik havada, bulunan yere göre değişen miktarlarda bitki tozları, bakteri, çeşitli ölü veya canlı mikroorganizmalar, erozyon sonucu ortaya çıkan tozlar ve sulardan buharlaşma sonucu oluşan tanecikler bulunmaktadır. Yukarıda sayılan tanecikler, havalandırma sistemi ile kapalı ortamlara girebilmekte ve bunun dışında ortamda bulunan çeşitli eşyalardan, insanlardan kaynaklanan parçacıklar, sigara dumanı, formaldehit gibi kirleticiler ortam havasında bulunabilmektedir.

Çoğunlukla 0,4–5 mikron çapında olan bakterilerle; 0,003 ile 0,06 mikron çapları arasındaki havada bulunan virüsler, kapalı ortamlarda bulunan insanlar için büyük tehlike taşırlar. Solunum yollarında hastalığa sebep olan mikroorganizmaların iç ortamlarda yayılmaları, iç hava kalitesinin sağlanması yolunda önemli bir problem teşkil etmektedir (Köksal, 2001). Şekil 4.2’de değişen parçacık boyutuna göre filtrasyon mekanizmaları görülmektedir.



Şekil 4.2 Parçacık Boyutuna Göre Filtrasyon Mekanizmaları (Aslan vd., 2010).

Tüm bu problemlerin çözülmesinde hava filtrasyonu; günümüze kadar, parçacık yakalama mekanizmaları, kalite faktörü, filtre verimliliği ve filtre ömrü bazında iyileştirmeye yönelik ele alınmıştır.

Hava filtreleri, etkileşim içinde buldukları hava ortamına bağlı olarak üç kategoriye ayrılmaktadır (Sutherland, 2008):

- Birincil filtreler, büyük boyutlarda (5–10 µm çapında) hava-toz parçacıklarını yakalamaya yönelik filtrelerdir. Yüksek toz tutma kapasiteleri bulunmaktadır. Genellikle panel tipi filtre olarak kullanılmaktadır ve diğerlerine oranla daha yüksek hava akımı hızlarıyla çalışabilmektedirler.

- İkinci aşamadaki filtreler, birincil filtrelerden geçmiş olan daha ince parçacıkların (0.5–5 µm) tutulmasında etkilidir ve genel olarak daha ince yapıda filtrelerdir. Bu parçacıklar daha çok makine elemanlarına, basınç ünitelerine zarar veren parçacıklardır, dolayısıyla bu filtreler genişletilmiş filtre derinliklerinin kullanıldığı, panel, paket veya torba filtreler olarak kullanılabilirler. Maksimum hava akış hızları genellikle düşüktür (0.12 m/sn veya daha düşük).

- Ultra ince veya son filtre olarak nitelendirilen filtreler, mikron altı parçacıkların yakalanmasında yüksek filtre verimlilikleri (%99.95 veya daha fazla) sağlamaktadır. En çok bilinen tipleri, HEPA (yüksek verimlilikte parçacık yakalama) ve ULPA (ultra düşük hava penetrasyonu) filtreleridir. Genel olarak mikron altı çapındaki sentetik liflerin çeşitli yollarla üretilerek yüksek paketleme yoğunluğundaki yapılar haline getirilmesi sonucunda oluşturulan bu filtre tiplerinde, hava akış hızı 0.03 m/sn civarında tutulmaktadır.

Filtre ünitelerinin seçilmesinde göz önüne alınacak özellikler aşağıdaki gibidir (Sutherland, 2008):

- İhtiyaç duyulan filtrasyon seviyesi,
- Uygun maliyet,
- Sabit yakalama verimi,
- Düşük basınç düşümüyle yüksek toz tutma kapasitesi.

Bu durumda ihtiyaç duyulan filtrasyonun sağlanması için, uygun yöntem ve malzemeyle üretilmiş bir filtre malzemesinin optimum kullanım şartlarında kullanılması gerekmektedir. Örneğin, yüksek verimlilikteki filtrelerin, bir ön filtre ile beraber kullanılmasıyla servis ömürleri uzatılabilmektedir. Çizelge 4.1’de çeşitli filtrelerin CEN (Comité Européen de Normalisation) /EUROVENT

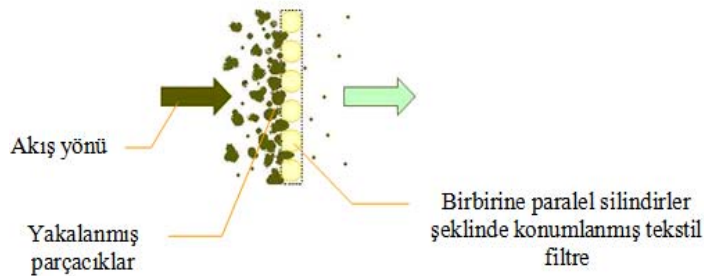
(European Committee of Air Handling & Refrigerating Equipment Manufacturers)'e göre sınıflandırılması görülmektedir.

Çizelge 4.1 Filtrelerin CEN/EUROVENT' göre Sınıflandırılması (Sutherland, 2008).

Filtre Tipi	Eurovent sınıfı	CEN EN779 sınıfı	Verimlilik (%)	Ölçüldüğü parçacık	Standartlar
Kaba toz filtresi	EU1	G1	<65	Sentetik tanecik ağırlık tartımı	ASHRAE 52-76
	EU2	G2	65<80		
	EU3	G3	80<90	Eurovent 4/5	
	EU4	G4	>90		
İnce toz filtresi	EU5	F5	40<60	Atmosferik tanecik spot verimliliği	BS 6540
	EU6	F6	60<80		DIN 24 185
	EU7	F7	80<90		
	EU8	F8	90<95		
	EU9	F9	>95		
High efficiency particulate air filter (HEPA)	EU10	H10	85	Sodyum klorit veya sıvı aerosol	BS 3928
	EU11	H11	95		Eurovent 4/5
	EU12	H12	99.5		
	EU13	H13	99.95		
	EU14	H14	99.995		
Ultra low penetration air filter (ULPA)	EU15	U15	99.9995	Sıvı aerosol	DIN 24 184 (DIN 24 183)
	EU16	U16	99.99995		
	EU17	U17	99.999995		

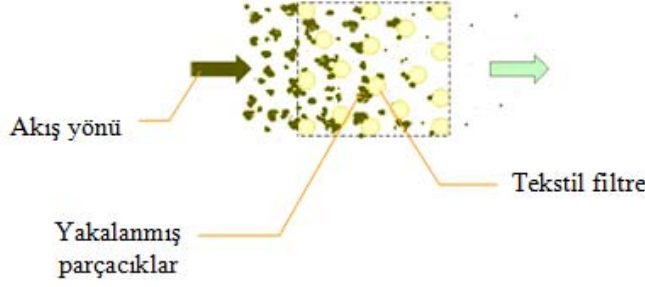
4.1.1 Filtrasyon Mekanizmaları ve Değişkenleri

Filtrasyon mekanizmaları iki başlık altında toplanmaktadır. Bunlar yüzey filtrasyonu (flat filtration) ve derinlemesine filtrasyondur (depth filtration). Yüzey filtrasyonunda, filtre gözeneğinden daha büyük olan tüm parçacıklar filtre yüzeyinde yakalanmaktadır (Şekil 4.3). Spunbond filtreler buna örnek olarak verilebilmektedir. Bu filtreler için gözenek dağılımı ve geçirgenlik önemli parametrelerdir. Yüzey filtrasyonu, daha çok sıvı filtrasyonunda kullanılmaktadır.



Şekil 4.3 Yüzey Filtrasyonunun Şematik Gösterimi.

Derinlemesine filtrasyonda, yüzey filtrasyonuna göre daha küçük parçacıkların yakalanması mümkün olabilmektedir. Filtre malzemesindeki lifler arası uzaklıktan çok daha küçük parçacıklar lifli yapıya nüfuz etmektedir(Şekil 4.4). Bir başka deyişle parçacıklar filtrenin derinliği boyunca tutulmaktadır. Hava filtrasyonunda daha yaygın olarak görülmektedir.



Şekil 4.4 Derinlemesine Filtrasyonun Şematik Gösterimi.

Hava filtrasyonunda etkili olan birtakım değişkenler, parçacık yakalama mekanizmaları ve filtrasyon özellikleri bulunmaktadır. Bunlardan filtrasyon değişkenleri:

- Filtre değişkenleri (kalınlık, paketleme yoğunluğu, lif dağılım düzeni, lif çapı, lif enine kesidi, mekanik özellikler-çekme dayanımı ve uzama),
- Akışkan ortam değişkenleri (akışkanın viskozitesi, yüzey hızı, sıcaklık, nem ve basınç),
- Yakalanan parçacık değişkenleri(parçacık boyutu, parçacık boyutu dağılımı, parçacık yoğunluğu, parçacık şekli ve yüzeyi, parçacıkların elektriksel özellikleri),

Parçacık yakalama mekanizmaları:

- Atalet etkisi,
- Yakalanma etkisi,
- Difüzyon etkisi,
- Elek etkisi,
- Elektrostatik çekim,

Filtrasyon özellikleri:

- Filtre verimliliği,
- Basınç düşümü,
- Filtre ömrü,

- Çevre koşullarına karşı dayanım,
- Diğer özellikler (hava geçirgenliği, gözeneklilik, v.b.)

olarak sıralandırılabilmektedir (J. Hruza, 2010, sözlü görüşme).

Sonraki bölümlerde hava filtrasyonunda, özellikle lif çapına bağlı olarak değişen filtrasyon özellikleri ve parçacık yakalama mekanizmaları detaylandırılarak anlatılacaktır.

4.1.1.1 Filtre verimliliği, basınç düşümü ve kalite faktörü

Hava akımı bir filtreden geçerken, bir basınç düşümü meydana getirmektedir. Basınç düşümü ve filtre malzemesinin performansı filtrenin yüzeyel hızıyla doğru orantılıdır. Genel olarak hava filtrelerinin performansı; belli bir hava akımında belli bir basınç düşümüyle, ihtiyaç duyulan filtre verimliliğinin sağlanması şeklinde tanımlanabilir.

Bu noktada karşımıza hava filtreleri için öncelikli önem teşkil eden filtre verimliliği ve basınç düşümü kavramları çıkmaktadır. Filtre verimliliği, havada bulunan parçacıkların ne kadarının filtre tarafından tutulduğuyla belirlenirken; basınç düşümü ise belirli bir filtre verimliliğine izin verecek derecede hava akışının sağlandığı, filtre giriş ve çıkışındaki hava basıncının farkıdır. Formül (4.1)'de; E filtre verimliliğini, G_1 filtre tarafından tutulan parçacık miktarını, G_2 filtre akış girişindeki toplam parçacık miktarını, G_1/G_2 ise penetrasyonu, bir başka deyişle parçacıkların filtreye nüfuz etme oranını ifade etmektedir. Filtre verimliliği, filtrede kullanılan lif çapının düşmesiyle beraber artış göstermektedir (Park and Park, 2005; Qin and Wang, 2006).

$$E = \left(1 - \frac{G_1}{G_2}\right) \cdot 100 \quad (4.1)$$

Basınç düşümü; havanın viskozitesinden, akış hızından ve filtre tabakasının kalınlığından etkilenmekte, gözenekliliğin artmasıyla ve lif çapının artmasıyla azalmaktadır (Ahn et al., 2005; Qin and Wang, 2006). Basınç düşümü bir filtrede, enerji giderlerini belirleyen önemli bir parametredir. Yüksek bir basınç düşümü artan enerji gideri ve azalan filtre ömrü demektir (Carlsson, 2001).

$$\Delta p = \frac{16 \cdot c \cdot h \cdot \eta \cdot U}{d_f^2 \cdot \left(-\frac{1}{2} \cdot \ln(c) - 0,75 + c - \frac{c^2}{4}\right)} \quad (4.2)$$

Formül (4.2)'de (Brown, 1993), ΔP basınç düşümü, c paketleme oranı, h filtre kalınlığı, η havanın viskozitesi, U hava yüzey hızı ve d_f lif çapı olarak ifade edilmiştir. Kalite faktörü ise, elektrolif çekimiyle üretilmiş filtrelerin yüksek derecede üniformitesini ve elektrolif çekiminin sürekliliğinin ispatını gösteren bir kavramdır. P penetrasyonuna, ΔP basınç düşümüne bağlı olarak kalite faktörü q_F , formül (4.3)'teki gibi hesaplanmaktadır (Hinds, 1999; from Yun et al., 2007):

$$q_F = \frac{\ln(1/P)}{\Delta p} \quad (4.3)$$

Kalite faktörü; filtre verimliliğinin basınç düşümüne oranı olarak ifade edilmektedir. Yüksek filtre verimliliğine veya düşük basınç düşümüne sahip filtreler yüksek kalite faktörüne, dolayısıyla daha iyi bir kaliteye sahip olacaktır (Yun et al., 2007; Leung et al., 2009).

4.1.2 Parçacık Yakalama Mekanizmaları

Dokusuz yüzey filtrelere dair çoğu teorinin derinlik filtrasyonu etkisine dayalı olduğu görülür. Derinlik filtrasyonu ve ayrıştırma teorileri; atalet etkisi, yakalanma etkisi, difüzyon etkisi, elek etkisi ve elektrostatik çekim gibi parçacık yakalama mekanizmaları ile gerçekleşmektedir (Aslan ve Kaplan, 2010). Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da parçacık boyutuyla beraber değişen parçacık yakalama mekanizmalarının şematik olarak gösterimi ve aralarındaki ilişki görülebilmektedir.

—*Atalet Etkisi* :

Akım çizgileri, önüne bir filtre elyafı çıktığı zaman onun etrafında paralelliklerini bozmadan dönerek yollarına devam etmektedirler. Ancak akış içinde sürüklenen tanecikler ataletleri dolayısıyla filtre elyafı etrafında dönemeyerek, elyafa çarpıp onun yüzeyine yapışırlar. Bu etki; hava hızının artması, tanecik çapının büyümesi ve elyaf çapının küçülmesi ile artar. Parçacık boyutunun yaklaşık 200 nm'yi geçtiği durumda görülebilmektedir.

—*Yakalanma Etkisi*:

Tanecik çapı çok küçük ise tanecik hava ile beraber elyaf iplikçiği etrafında bir yörünge takip edebilir. Ancak bu yörünge taneciğin elyaf etrafındaki hareketinde, elyafa tanecik yarıçapından daha yakın bir yerden geçiyorsa, tanecik elyaf tarafından yakalanır ve elyafa yapışır. Tanecik çapı artıp, elyaf çapı ve elyaf

iplikçikleri arasındaki mesafe azaldıkça bu etki artar. Bir filtre elyafı içinde, tutulmak istenen tanecik çapına yakın ne kadar küçük çaplı filtre elyafı varsa bu yakalama etkisi de o derece kuvvetli olur. Bu etki, parçacık boyutunun yaklaşık 100 nm'yi geçtiği durumda görülebilmektedir.

—*Difüzyon Etkisi:*

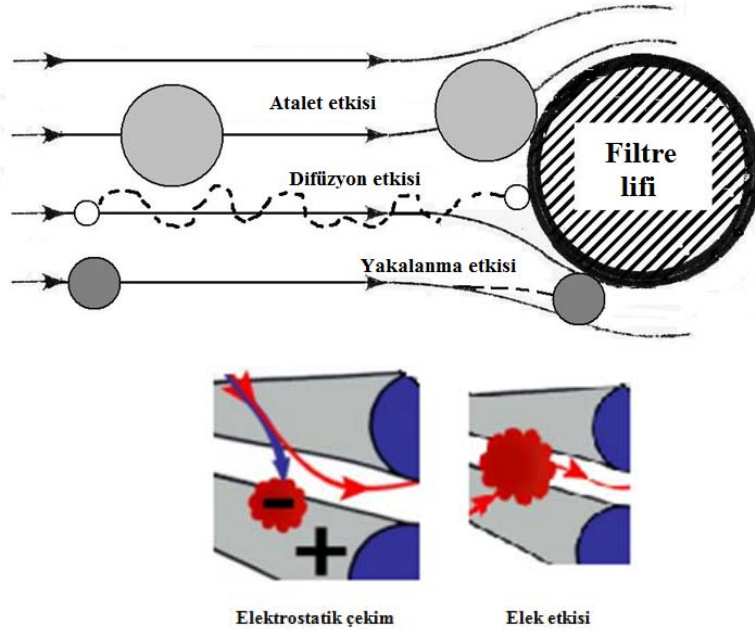
Tanecik çapının 100 nm'den daha küçük olması halinde, taneciklerle çarpışan gaz molekülleri onların düzensiz hareket etmelerine neden olabilmektedir. Gaz moleküllerinin Brownian hareketi denen bu davranışları sonucu filtre elyafı ile çarpışan tanecikler onlara yapışabilmektedir. Bu etki; hava hızı, tanecik çapı ve elyaf çapı küçüldükçe artmaktadır.

—*Elek Etkisi:*

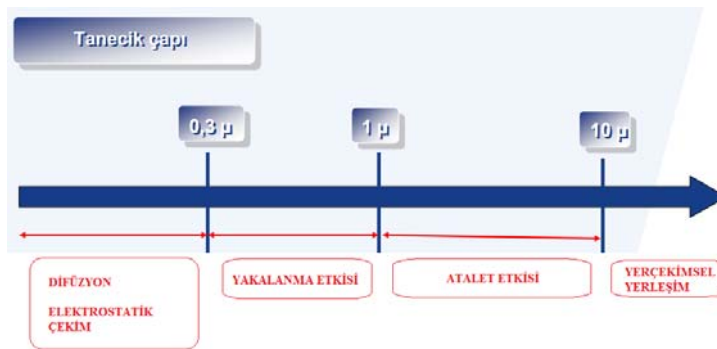
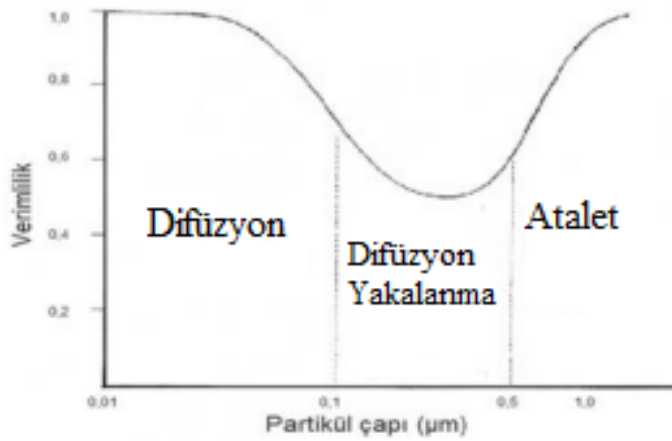
En basit mekanizma olarak tanımlanabilen elek tipi filtrasyon, çapı filtre elemanı olarak kullanılan iki elyaf iplikçiğinin arasındaki açıklıktan daha büyük olan taneciklerin tutulması olayıdır (Parçacık çapının filtre gözenek çapından büyük olduğu durumlarda gerçekleşir).

—*Elektrostatik Çekim:*

Sadece mekanik metotların birleşimi ile filtre edilen akışkandaki parçacıkların tutulması zordur. Bir parçacık, elektrostatik bir alandan geçerse, kendisi ile zıt yüklü bir gövde üzerinde tutulur. Bu sebeple liflere üretimleri sırasında elektrostatik yükler verilerek parçacıkları çekmesi sağlanabilir. Bu mekanizma küçük ve orta büyüklükteki parçacıklar için kullanılabilir. Elektrostatik olarak yüklenmiş olan filtreler, filtrasyonun ilk aşamalarında geleneksel filtreler göre yüksek verimliliğe sahiptirler. Ancak yüklenmiş filtre kumaşlarının verimliliklerinin, filtrasyonun ilerleyen aşamalarında filtre üzerindeki elektrostatik yük etkisinin azalması sonucunda biraz düştüğü, daha sonra da filtrenin üzerinde oluşan toz kekinin verimliliğe pozitif yönde etkisi sonucu yükseldiği tespit edilmiştir (Aslan ve Kaplan, 2010).



Şekil 4.5 Derinlemesine Filtrasyonda Parçacık Yakalama Mekanizmaları (Oberta, A.F., 2011).



Şekil 4.6 Parçacık Çaplarına Bağlı Olarak Değişen Yakalama Etkileri (Aslan ve Kaplan, 2010; Nanofiber Membranes Group, 2011).

Şekil 4.6'da görüldüğü üzere tanecik çapı arttıkça yakalanma ve atalet etkisi artarken difüzyon etkisinin azalmaktadır. Bu da bir filtrede yakalanması en zor olan belli bir tanecik boyutunun varlığına işaret etmektedir. Burada seçilen belirli

bir hız için tutulması en zor olan yani verimin minimum olduğu bir tanecik çapını ifade eden MPPS (most penetrating particle size) kavramı karşımıza çıkmaktadır. Bu noktada parçacık yakalama verimi minimumken, parçacıkların nüfuz etme oranı maksimumdur (Whitt, S., 2011).



Şekil 4.7 MPPS Şematik Gösterimi (Işık, K.Z., 2011)

Genel olarak mekanik filtreler için MPPS; 0.1 μm ile 0.5 μm arasındadır. Teorik öngörülere ve daha önce yapılmış olan araştırmalara bakıldığında, nanolifli tabakaya sahip filtrelerde; hafif oranda artan basınç düşümü ile MPPS bazında önemli derecede artan bir filtre verimliliği elde edilebilmiştir (Podgórski et al., 2006). Aynı zamanda MPPS'nin, alt filtre olarak mikrolifli filtrenin üzerine çekilen nanolifli tabakanın paketleme yoğunluğunun artmasıyla beraber azaldığı; çekilen tabakanın kalınlığının artmasıyla beraber arttığı gözlemlenmiştir (Leung et al., 2010).

4.2 Filtre Performansının Geliştirilmesi için Seçilen Yöntemler

Filtrenin performans özelliklerini etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Bunlar; kullanılan malzemenin ve filtre özelliklerinin (lif çapı-mikron altı liflerin kullanımı, lif dağılımı, filtre kalınlığı, filtre paketleme yoğunluğu), filtreye uygulanan işlemlerin (filtrenin elektriksel olarak şarj edilmesi, filtrelerin pilelenmesi) ve sistem parametrelerinin (hava akış hızı, parçacık boyutu v.b.) belirleyici olduğu faktörlerdir.

Filtre paketleme yoğunluğunun artışı filtre verimliliğinin ve aynı zamanda basınç düşümünün artmasına neden olmaktadır. Paketleme oranı, filtredeki gözenek boyutunun azalmasıyla artmaktadır. Filtre kalınlığının ise filtre performansına olumsuz etkisi bulunmaktadır. Kalınlık arttıkça; filtredeki basınç düşümünün artmasına göre, filtre verimliliği azalan bir artış göstermektedir. Bu

kısaca, filtre verimliliğinde önemli bir artış olmaksızın basınç düşümünün giderek artması demektir ki bu da filtre performansının düşmesi ve daha fazla enerji gereksinimi anlamlarına gelmektedir. Filtre verimliliğine etkisi olan bir başka faktör de uygulanan hava akış hızıdır. Hava akış hızının artışı, filtre verimliliğinin azalışıyla sonuçlanmaktadır. Leung ve arkadaşları; yüzeysel hız, nanolif paketleme yoğunluğu ve kalınlığın, bir alt tabaka üzerine kaplanmış nanolifli yüzeyden oluşan filtrelerin performansına etkilerini inceledikleri çalışmalarında (2010); alt tabaka olarak nanolif tabakayla kıyaslandığında göz ardı edilebilir bir basınç düşümü ve filtre verimliliğine sahip olan nonwoven mikrofiber katman kullanmışlardır. Nanolif tabakası, elektrolif çekim yöntemiyle üretilen ve ortalama lif çapı 208 nm olan PEO nanoliflerinden oluşmaktadır. Test parçacığı (aerosol) olarak 50–480 nm arasında değişen sodyum klorit kullanılmıştır. Deney sonuçlarına göre, nanolif paketleme yoğunluğu arttıkça, nüfuz edebilen en büyük parçacık boyutu 140 nm' den 90 nm' ye inmiştir. Yüzeysel hız 5cm/sn' den 10 cm/sn' ye çıktığında filtrasyon verimliliği genel olarak azalmış ve azalma miktarı, boyutu 100 nm'den az olan parçacıklarda daha da artmıştır. Nanolif paketleme yoğunluğu 8.7×10^{-2} de korunup, nanolif tabakasının kalınlığı yaklaşık olarak üç katına çıkarıldığında, nüfuz edebilen en büyük parçacık boyutu 140 nm'den 120 nm'ye inmiştir. Bu durumda nanolif katmanının kalınlığı, paketleme yoğunluğuna göre nüfuz edebilen en büyük parçacık boyutunda daha belirgin bir etkiye sahiptir.

Özetlenecek olursa; MPPS (nüfuz edebilen en büyük parçacık boyutu) nanolif paketleme yoğunluğu ile birlikte azalmaktadır. Yakalama etkisi prensibine dayanarak, yüzeysel hız arttığında filtrasyon verimliliği azalmıştır. Nanolifin katman kalınlığı arttıkça MPPS' nin arttığı gözlemlenmiştir. Mikrofiber alt tabaka üzerine çekilen nanolif katmanının kalınlığı arttıkça filtrasyon verimliliği, basınç düşümüne göre azalan oranda bir artış göstermiştir; dolayısıyla tek bir tabakada toplanan nanoliflerde filtre verimliliği önemli derecede yükselmeksizin basınç düşümünde artış görülmektedir, bu da kalite faktörünü düşürücü etki göstermektedir. Bundan yola çıkılarak filtrasyon performansını arttırmak üzere çoklu tabaka üretim sistemi önerilmiştir. Çoklu tabaka üretim sistemiyle beraber basınç düşümü değerleri daha yüksek nanolif gramajlarında önemli hale gelmektedir.

Hava akışına dik veya paralel olacak şekilde düzenlenen lif dağılımı bulunan filtrelerde, hava akışına paralel yönde düzenlenmiş liflerin bulunduğu

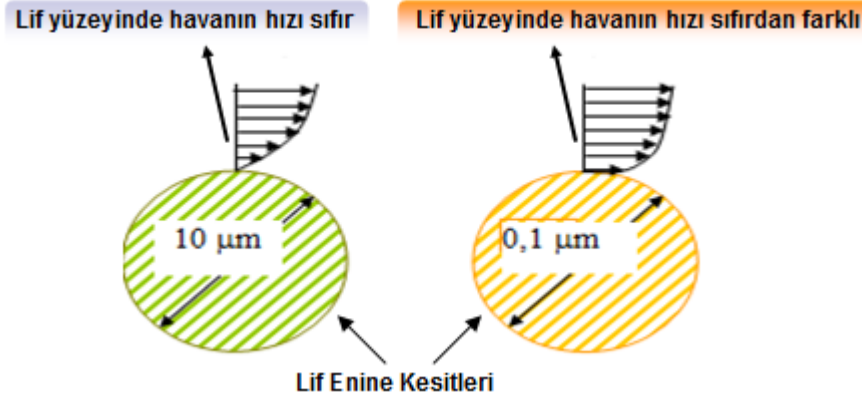
filtreler daha yüksek filtre ömrü ve daha düşük basınç düşümü göstermişlerdir. Bu yerleşim düzeni, parçacıkların filtre içerisinde daha derine ve eşit dağılımlı olarak nüfuz etmelerine yol açmıştır. Diğer yandan, hava akış yönüne dik olarak düzenlenmiş lif dağılımlarında; parçacıklar filtre yüzeyinde daha çok yakalanma etkisiyle toplanmış, toz keki oluşturmuş ve bu da giderek artan bir basınç düşümüne sebebiyet vermiştir.

Filtre içerisindeki elektrostatik şarjla beraber yüklü parçacıkların yakalanma verimi, basınç düşümünde artış olmaksızın artmaktadır. Lifli materyal; triboelektrik işlemle (mekanik kuvvetler, özellikle sürtünme kuvvetinin etkisiyle), korona yüklemesiyle (yüksek voltaj işleminden önce veya filtrelemeden sonra polarizasyon için filtreye verilmektedir, elektrik yükü filtre yüzeyindedir) ve elektrolif çekimiyle (işlem süresince, polimer eritildiğinde dışarıdan elektrostatik alan uygulanmakta ve sonra yüklü moleküller kalıcı olarak yerleşmekte böylece liflerin polarizasyonu zamanında sabitlenmektedir) şarj edilebilmektedir. Elektrostatik olarak şarj edilen filtrelerde genel olarak PP veya PET polimerleri kullanılmaktadır (J.Hruza, 2010, sözlü görüşme).

4.2.1 Hava Filtrelerinde Nanoliflerin Kullanımı

Hava filtrasyonunda mikron altı boyuttaki lifler, diğerlerine oranla aynı basınç düşümünde daha yüksek filtre verimliliği sağlamaktadır. Basınç düşümü artmasına rağmen, nanoliflerin sahip olduğu daha yüksek difüzyon, atalet ve yakalanma etkileri basınç düşümüne oranla daha fazla artacağı için, bu durum filtre performansına olumlu yönde etki edecektir.

Genel varsayıma göre, sabit bir objenin etrafındaki akışkanın hızı sıfır olarak kabul edilir. Lif çapının 0.5 mikrondan küçük olması durumunda lifin etrafındaki havanın hızı artık sıfır olarak kabul edilemez ve bu da “Kayar Akım (slip flow)” olarak adlandırılmaktadır (Şekil 4.8). Başka bir deyişle serbest hava moleküllerinin hareketi bu koşulda önemli hale gelmiştir ve akış sürekli değildir. Lif yüzeyindeki havanın kayma etkisiyle sürüklenme hızı azalarak daha düşük bir basınç düşümü elde edilmektedir. Diğer yandan hava akış çizgileri nanoliflere daha yakın geçeceğinden tek lifin küçük parçacıkları yakalama verimi artarak; difüzyon, yakalanma ve atalet etkileri ve aynı zamanda filtre verimliliği de artmış olacaktır (Graham et al., 2002; Kosmider and Scott, 2002).



Şekil 4.8 Slip Flow (kayar akım) Şematik Gösterimi (Graham et al., 2002).

Graham ve arkadaşları, polimerik nanoliflerin hava filtrasyon uygulamaları üzerine yaptıkları çalışmada (2002); nanolif üretim sürecini, yararlarını, sınırlamalarını ve yapılarını araştırdıkları gibi, nanolifli tabakadan oluşturdukları filtrelerin performans özelliklerini de incelemişlerdir. Özellikle nanoliflerin, çok düşük bir basınç düşümü ile birlikte filtre verimliliğinde belirgin bir yükselişi sağladığı görülmüştür. Üretilen polimerik nanolifler; cam, PES, naylon ve selüloz içerikli alt tabakaların üzerine çekilmiştir. Burada alt tabaka mekanik özellikler sağlarken, filtre performansı nanolifli ağ tabaka tarafından kontrol edilmektedir.

Üretilen filtrelerin performansları iki farklı uygulamayla test edilmiştir. Bunlardan ilki olan Pulse-Clean toz toplama test sisteminde, nanolifli tabakanın kendi kendini temizleyebilme özelliği test edilmiştir. Bu sistemde temiz hava bir HEPA filtre içinden geçirildikten sonra bir toz akımıyla birleştirilmekte ve birçok kanaldan geçerek filtre elemanına ulaşmaktadır. Filtrelenmiş hava, sistemi yine bir HEPA filtreden geçerek basınçlı hava üfleyiciden terk etmektedir. Burada kanallar filtreye gelene kadar hava akış hızının değişmez ve düzenli bir biçimde olmasını sağlamaktadır. Filtreler; selüloz tabaka, selüloz/sentetik tabaka ve nanolif yüzeyli selüloz tabaka olmak üzere üç şekilde test edilmiştir. Sonuç olarak nanolif yüzeyli selüloz tabakanın diğer iki filtre tabakasına göre daha az bir basınç düşümü gösterdiği görülmüştür. Bu test sisteminde en az basınç düşümü gösteren kompozit tabaka, daha uzun ömürlü bir filtre ömrünü tanımlamaktadır. Diğer test yöntemi olan kabin hava filtrasyonu ölçme düzeneğinde ise, selüloz ve nanolif yüzeyli selüloz tabaka olmak üzere iki örnek alınmıştır. İki tanesi standart tabakalı ve diğer ikisi de yüksek verimlilikte nanolifli tabakalı olmak üzere dört adet filtre test edilmiştir. Sonuç olarak, basınç düşümünde önemli bir artma ve filtre

ömüründe bir düşüş olmaksızın parçacık giderme etkinliğinin arttığı gözlemlenmiştir.

Park ve Park; elektrolif çekim yöntemiyle üretilmiş ultra ince lif ağlarının filtrasyon özelliklerini inceledikleri çalışmalarında (2005); farklı üretim parametreleriyle nanolif üretmişler ve bu parametrelerin lif yapısına ve filtre performansına etkilerini incelemişlerdir. Üretim parametrelerinden değişken olarak uygulanan voltaj ve silindir tipi toplayıcının devir hızı alınmıştır. Nanoliflerin lif ve ortalama gözenek çapının, uygulanan voltajın ve toplayıcının devir hızının artmasıyla birlikte azaldığı gözlemlenmiştir. Filtrasyon özelliklerinin belirlenmesinde hava geçirgenliği ve aerosol toplama etkinliği araştırılmıştır. Hava geçirgenliğinin değerlendirilmesi için örneklerdeki tüm basınç düşümü değerleri her bir örneğin kalınlığına uygun olarak standartlaştırılmıştır; çünkü filtrenin basınç düşümü kalınlığıyla doğru orantılıdır. Farklı hızlarda ölçülmüş basınç düşümü grafiklerine bakıldığında, basınç düşümü eğrilerinin eğimi uygulanan voltajın ve toplayıcı hızının artmasıyla birlikte artmıştır. Daha fazla bir eğim, daha az bir hava geçirgenliğini ifade etmektedir. Sonuç olarak, yüzeyin basınç düşümü ve aerosol toplama etkinliği de azalan lif ve gözenek çapıyla beraber artmıştır. Dolayısıyla, parametrelerden özellikle uygulanan voltajın artması, nanolifli yüzeyin filtrasyon özelliklerine önemli derecede etki etmiştir.

Oluşturulan nanolifli filtreler, ticari yüksek verimlilikte cam lifinden oluşan filtrelerle karşılaştırıldığında, hava filtrasyonunda çok daha yüksek bir performans göstermişlerdir; bu da elektrolif çekim yöntemiyle üretilmiş nanolifli yüzeylerin ana filtre malzemesi olarak kullanılabilirliğini göstermektedir.

Ahn ve arkadaşları; nanoliflerden yapılmış yüksek verimlilikte nano filtrelerin gelişimi üzerine yaptıkları çalışmada (2006); PA 6 kullanılarak üretilen nanoliflerin üretimi için optimize edilmiş koşullar araştırılmış ve 80-200 nm çap aralığındaki nanoliflerden üretilmiş PA 6 nano filtreleri, filtre verimliliği ve basınç düşümü ölçülmek üzere üretilmiştir. PA 6 konsantrasyonu %15 olduğunda, elektrolif çekimiyle üretilmiş nanoliflerin çapı ortalama olarak 80 nm olarak ölçülmüş fakat çok fazla boncuk oluşumu gözlenmiştir. Konsantrasyon %24'e çıkarıldığında ise lif çapı 200 nm'ye yükselmiş ve boncuk oluşmadığı gözlenmiştir.

Filtre performansı ölçümlerinde ise üç adet örnekle çalışılmıştır. Bunlardan biri, referans değerlerinin ölçümü için kullanılmış olan ticari HEPA filtre, diğer ikisi ise basınç düşümü ve filtre verimliliği ölçülmek üzere PA 6 nano filtreleridir. Burada hız arttırıldığında dağılımdan kaynaklanan toplanma azalırken (difüzyon etkisi), yakalama etkisi artmıştır. Yüksek hız koşullarında, daha fazla momentuma sahip olan parçacıklar nispeten daha ince filtre kalınlığına sahip olan birinci filtre örneğinden kolayca geçebilmiştir; diğer taraftan, birinci filtre örneğinin iki katı filtre kalınlığına sahip olan ikinci filtre örneğinde de daha yüksek filtre verimliliği görülmüştür. Filtre verimliliği testinde PA6 nano filtrelerinin verimliliği, yüzeysel hız 5cm/s olacak şekilde ve 0.3 µm test parçacığı ile ölçüm yapıldığında %99.993 olarak bulunmuştur ki bu oran karşılaştırma olarak alınan ticari HEPA filtrenin filtre verimliliğine (yaklaşık %99.97) göre daha üstün çıkmıştır. HEPA ve ULPA filtrelere göre daha yüksek basınç düşümü göstermesine rağmen nano filtrelerin, bu filtrelerin uygulama alanlarında kullanılabilme potansiyeline sahip olduğu görülmüştür.

Qin ve Wang; elektrolif çekim yöntemiyle üretilmiş nanoliflerin filtrasyon özellikleri üzerine yaptıkları çalışmada (2006); farklı yüzey alanı/hacim oranlarında PVA nano lifleri spunbond veya meltblown yüzeylerin üzerine çekilmiştir. Nanolif yüzeylerin ve alt tabakaların lif çapı, gözenek boyutları, filtre verimliliği ve filtre dayanımları ölçülmüştür. Spunbond, meltblown ve nanolif ortalama çapları sırasıyla 13 µm, 4µm ve 0.2 µm olarak ölçülmüştür. PP spunbond alt tabaka ile nanolif yüzeyin gözenek çapları ölçülmüş ve nanolif kaplanmış yüzeyin ortalama gözenek çaplarının ve varyasyon katsayılarının spunbond tabakaya göre oldukça düşük olduğu gözlenmiştir. Filtre malzemesi olarak kullanılan nanolif yüzeylerin verimliliğinin diğer tabakalara göre daha yüksek olduğu söylenebilmektedir.

Sonuç olarak, filtre verimliliği, daha düşük lif ve gözenek çaplarında daha yüksek çıkmıştır. Nanolif yüzeyler diğer alt tabakaların üzerine elektrolif çekimiyle çekildiklerinde, filtre verimliliğinin ve basınç düşümünün arttığı gözlemlenmiş ve maksimum filtre verimliliği için bir optimum basınç düşümü olduğu ve optimum değerın spunbond tabaka yerine meltblown tabaka üzerine yapılacak daha az bir nanolif kaplama ile elde edileceği sonucuna varılmıştır.

Kalaycı ve arkadaşları; yüksek verimlilikteki filtrasyon uygulamalarında polimerik nanoliflerin kullanılması üzerine yaptıkları çalışmada (2006);

nanoliflerin daha yüksek verimlilikteki filtre uygulamalarında kullanılabilirliği ele alınmıştır. Özellikle nanolifli malzemenin HEPA filtrelerle karşılaştırılabilir ölçüde performans sağladığı açıklanmıştır. Filtrasyonda dayanıklılığın, basınç düşümü ve verimliliği etkilediği açıklanmıştır. Cam elyaflından üretilmiş HEPA filtrenin kullanım ömrünü arttırmak ve hava akışı kapasitesini sabit tutmak adına bir taşıyıcı tabakanın üzerine kaplanmış polimerik nanolifler, HEPA filtrenin üst kısmına lamine edilmiştir. HEPA filtre, belli aralıklarla basınçlı havayla etkileşim halinde tutularak, filtre yüzeyinin temiz ve hava akış kapasitesininin sabit tutulması sağlanmıştır.

Nanoliflerle boşluk sağlayan parçacıklar birleştirilerek yüksek verimlilikte yapılar elde edilmeye çalışılmıştır. Belli bir yüzey alanındaki nanolif miktarı çok fazla olduğu takdirde, lifler birbirleri içine kaynaşarak yüksek parçacık verimliliği sağlamayan hava akış kapasitesini azaltıcı membran benzeri yapılar oluşturmaktadırlar. Burada amaçlanan, polimerik mikro küreciklerin nanoliflerin aralarında boşluk bıraktırmak, verimi azaltıcı etkilerini yok etmektir. Oluşan yeni yapının dayanıklılığı ve hava geçirgenliği önemli ölçüde artmıştır. Buna ek olarak parçacık yakalama etkinliğinin de, oluşan bu kıvrımlı yapı dolayısıyla belirgin bir biçimde arttığı gözlemlenmiştir. Sonuçta elde edilen HEPA filtre-ara tabaka-nanolif yüzeyden oluşan yeni filtre malzemesinin, iyi bir temizleme etkinliğini sağladığı ve filtre ömrüne artı değer kattığı ortaya konmuştur.

Schaefer ve arkadaşları; filtre malzemesi olarak nanolifler üzerine yaptıkları araştırma sonucunda (2007); elektrolif çekim yönteminin polimer çözeltilerine ve polimer eriyiklerine uygulanışını, işlem parametrelerini, sınırlayıcı parametreleri ve sonuçları karşılaştırmalı olarak açıklamışlardır. Elektrolif çekimi ve elektro püskürtme yöntemleri birbiriyle kıyaslanmış; elektro püskürtme işleminin polimerik sıvıların jet haline geçerken kararsızlığa uğraması sonucunda damlacık yayılımlarına yol açtığı; elektro çekim işleminin ise polimer çözeltisini daha ince jetler halinde ayrılarak süper ince lifleri oluşturduğu ortaya konmuştur. Her iki işlem sürecinin mekaniksel olarak benzerlikler göstermesinin yanı sıra istisnai olarak elektrolif çekim işleminde, yüksek molekül ağırlıklı polimerler ve yüksek konsantrasyona sahip polimer çözeltilerindeki zincirlerin karmaşık yapısı, püskürtmeye kıyasla işlem sonucunda daha kararlı bir yapı almaktadır. Çözeltide polimer konsantrasyonunun artmasıyla beraber işlem, elektro püskürtmeden elektrolif çekimine doğru yol almaktadır. Fonksiyonel lif kaplamaları elektro

püskürtme işlemiyle elde edilirken, nonwoven kumaşlara nanolif ağlarının uygulanması elektro çekim yöntemiyle elde edilebilmektedir.

Bu çalışmada ayrıca nanolif ağlarının filtre malzemesi uygulamalarında kullanımına değinilmiş, düşük lif çapının ve ince lif tabakasının, mümkün olan en az basınç düşümü artışıyla birlikte yüksek bir filtre verimliliğini sağladığı açıklanmıştır; buna ek olarak nanolifli filtre malzemesinin diğer filtre malzemelerinden daha uzun bir filtre ömrünü sağladığı ortaya konmuştur. Sentetik polimerlerin kullanımının yanı sıra polimer çözeltilerine, özellikle karışımlar eklenerek kimyasal ve biyolojik fonksiyonellik kazandırılabilir. Üzerinde durulan bir başka konu ise kitosanın filtrasyon uygulamalarında kullanılması olmuştur. Kitosan içeren veya kitosarla sonradan kaplanmış olan nanoliflerin, mikrobiyal büyümeyi azaltabildikleri ve hava filtrasyonunda kullanım potansiyeline sahip oldukları açıklanmıştır. Kitosanın moleküler yapısında bulunan hidrojen bağlarının yol açtığı sıkı yapının bozulması için kitosan çözeltilisine bu etkiyi sağlayacak başka polimerlerin (Örneğin: PEO) eklenmesinin gerekliliği üzerine durulmuş; biyopolimerlerin ve suda çözülebilen polimerlerin bir arada çekilmesinde ve lif kararlılığının sağlanması adına kullanılacak çapraz bağlayıcılara gereksinim olduğu açıklanmıştır.

Yun ve arkadaşları; elektrolif çekim yöntemiyle üretilmiş polimer liflerle yapılan nano parçacık filtrasyonu üzerine yaptıkları çalışmalarında (2007); 270–400 nm çap aralığına sahip PAN nanoliflerini filtre malzemesi olarak kullanılmak üzere üretmişlerdir. Üretilen filtre nano parçacıklarla deneysel ölçümlere tabi tutularak filtrasyon performansı test edilmiştir. Bunun için monodispers NaCl nano parçacıkları (boyut olarak 80 nm'nin altında) filtrelere nüfuz ettirilmiştir. Poliolefin ve cam liflerinden oluşan ticarileşmiş filtrelerle karşılaştırıldığında, elektrolif çekimiyle üretilmiş nano filtreler çap olarak daha eşit dağılımlı bir yapıya sahiptir.

Üretilmiş olan nano filtrelere uygulanan parçacık penetrasyonu, filtre kalite faktörü ve tek lif yakalama verimi, verilen lif ve parçacık çapına göre sabit tutulurken, filtre kalınlığının güçlü bir fonksiyonu olarak ortaya çıkmıştır. Ticari filtrelerle aynı parçacık penetrasyonuna sahip olabilmeleri için elektrolif çekim yöntemiyle üretilmiş olan filtrelerin, yüksek lif hacim oranı ve düşük hidrolik geçirgenlikleriyle ilişkili olarak daha az filtre kütlesi ve daha yüksek basınç düşümü değeri gerektirdikleri ortaya konmuştur.

Elektrolifle çekilmiş gözenekli tabakaların yüksek verimlilikte filtrasyonda kullanımını araştıran bir çalışmada; PEO, PA 6 ve PVA nanoliflerini farklı depolanma süreleriyle çekmişler ve kalınlığın hava geçirgenliğine etkisini araştırmışlardır. Artan depolanma süresiyle beraber artan filtre kalınlığı, hava geçirgenliğinde hemen hemen yarı yarıya bir düşüşle sonuçlanmıştır (Dotti et al., 2007).

Zhang ve arkadaşları; nanolif ağlarının çoklu ince tabakalar halinde üst üste getirilmesi ile oluşturulan nano filtrasyonun geliştirilmesi üzerine yaptıkları çalışmada (2009); elektrolif çekim yöntemiyle üretilmiş olan farklı kalınlıktaki nano lif tabakaları, filtre kalite faktörlerini ölçmek için değerlendirilmiştir. Kısa zamanlı üretilen nanolif tabakaları, uzun zamanlı üretilenlere göre daha iyi kalite faktörü göstermiştir. Bundan yola çıkılarak, çok tabakalı ince nanolif ağları üst üste getirilerek filtre kalitesinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Yapılan değerlendirmeler sonucunda bu üretilen çok katmanlı filtre tabakasının, tek nanolif katmanından oluşan filtre tabakasına göre çok daha fazla kalite faktör değeri gösterdiği görülmüştür. Burada daha iyi bir kalite değerinin elde edilmesi için eşit dağılımlı kalınlığın ve düşük lif çapının gerektiği açıklanmıştır. Sonuç olarak; birden çok nanolif katmanının üst üste yığılmasıyla her bir tabakanın alt kısımlarının birbirini dengelemesi üzerine filtre verimliliğinin yükselmesi sağlanmıştır.

Desai ve arkadaşları; filtrasyon uygulamaları için kitosan içeren nanolif yüzeyli nonwoven kumaşları üzerine yaptıkları çalışmada (2009); elektrolif çekim yöntemiyle ürettikleri kitosan/PEO karışımı nanolifleri bir nonwoven polipropilen alt tabakaya çekmişlerdir. Farklı lif çaplarında ve gramajlarda filtre malzemesi elde edilmiştir. Ağır metal bağlama, antimikrobiyal ve fiziksel filtre verimlilikleri üzerine çalışılmış ve filtre malzemesinin yüzey kimyası ve fiziksel karakteristikleri ile ilişkilendirilmiştir. Üretilen nanolifli filtre malzemesinin filtrasyon verimliliğinin, lifin çapı ve yüzeyinde içerdiği kitosan miktarıyla kuvvetli bir ilişki içinde olduğu bulunmuştur. Kitosan esaslı nanolifli filtre tabakasının; hava ve sudaki toksik çevre kirletici maddeleri etkisizleştirilmesi ve bir sonraki nesilde doğal meydana getirilen biyo-uyumlu materyallerle beraber antitoksik etki göstermeleri gibi avantajları bulunmaktadır. Bu çalışmada iki farklı moleküler ağırlıkta kitosan kullanılmıştır. Bunlardan 1400 kDa moleküler ağırlığa sahip olan kitosan polimeri %80, %70 ve %67 deasetilleme oranlarıyla

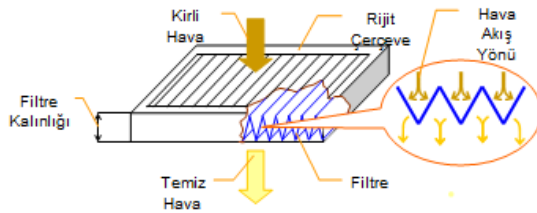
kullanılırken; daha az moleküler ağırlığa sahip olan kitosan polimeri(100 kDa), %83 deasetilleme derecesiyle kullanılmıştır. Yüksek moleküler ağırlıktaki kitosan %1.33'lük konsantrasyonda ve kitosan/PEO oranları 90:10 olarak alınmıştır. Elektrolif çekim ünitesinde işlem parametrelerinden akış hızı 0.08 ml/dk, uygulanan voltaj 30 kV ve kılcal uç-toplayıcı arası mesafe olarak 10 cm kullanılmıştır. Polimer çözeltileri manyetik karıştırıcıda daha homojen olması adına 24 saat karıştırılmıştır.

Yapılan deneyler sonucunda filtre malzemesinin filtrasyon özelliklerini değerlendirmek için 3 mikron boyutlarında polistiren parçacıklarından 10 ml'si, %80 deasetillenmiş 90:10 kitosan/PEO karışımıyla üretilen filtre malzemesine nüfuz ettirilmiştir. Lifin çapı arttıkça, maksimum gözenek büyüklüğü ve dolayısıyla hava geçirgenliği artmış; böylelikle polistiren parçacık filtrasyonu verimliliğinin azaldığı görülmüştür.

Zhang ve arkadaşları (2009), Elektrolif çekimiyle üretilmiş ince nanolif tabakalarının filtrasyon uygulamalarında kullanım olanaklarını araştırmışlardır. Polimer çözelti konsantrasyonunun, akış hızının ve kılcal uç-toplayıcı arası uzaklığın lif çapı dağılımına etkisi incelenmiştir. Yüksek çözelti konsantrasyonu, artan kılcal uç-toplayıcı arası uzaklık ve akış hızı ile birlikte artan lif çapları dolayısıyla üretilen filtre malzemesinin daha düşük basınç düşümü ve yüksek filtre verimliliği gösterdiği görülmüştür. Sonuçlara göre, parçacık boyutu 50 nm'den daha küçük olan parçacıkların yakalanmasında etkili olan filtrelerin etkili kullanımının mümkün olduğu görülmüştür.

4.2.2 Filtrelerin Pilenmesi

Pilenmiş filtrelerin etrafındaki hava akımı düz değildir (Şekil 4.9). Dolayısıyla birim alandaki pile sayısı arttıkça havanın geçirgenliği de toplam filtre alanıyla doğru orantılı olmayacaktır. Yani pile sayısının artışı hava geçirgenliğinde biraz düşüşe yol açacaktır.



Şekil 4.9 Pilenmiş Filtrenin Şematik Gösterimi.

Genel olarak kabul görülen durumda, liflerin çevresindeki havanın hızı azaldığında, küçük parçacıkları filtreleme verimi artmaktadır. Hava akımı sabit tutulduğunda, pilelenmiş filtrelerde liflerin çevresindeki havanın hızı, düz bir filtredesine göre daha düşüktür. Böylece pilelenmiş filtrenin verimi genellikle daha yüksektir (J. Hruza, 2010, sözlü görüşme). Uygun bir pileleme ile optimum bir basınç düşümü elde edilebilir. Basınç düşümünü 1 Pa azaltmak dahi yıllık enerji kazanımına önemli katkı sağlayacaktır (yaklaşık 1.55 Amerikan doları). HEPA filtreler pilelenerek kullanılmaktadır.

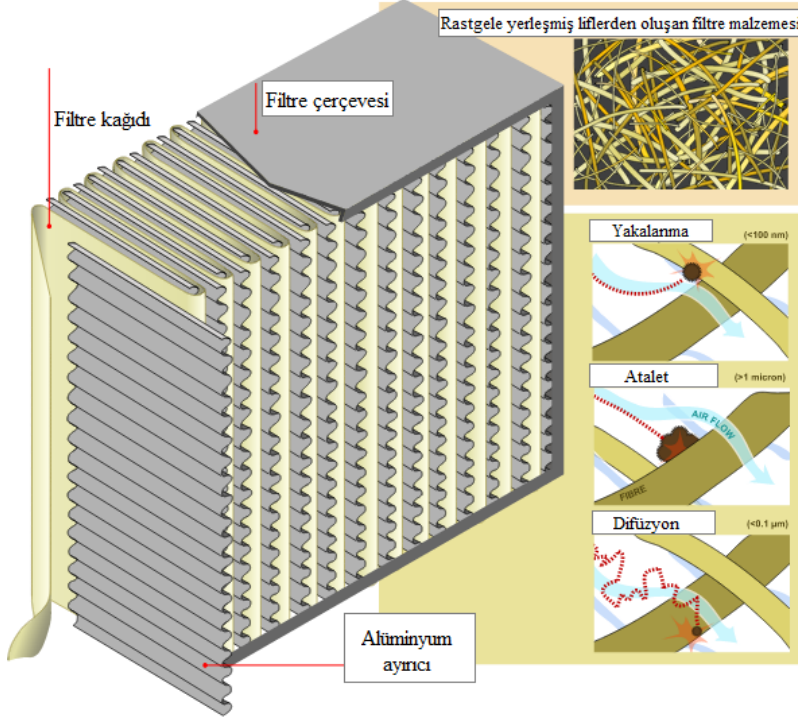
4.3 HEPA Filtreler ve Özellikleri

HEPA filtreler, genellikle %100 cam lifinden üretilen,%85'in üzerinde filtre verimliliği gösteren ve havada bulunan boyutu 0.3 mikrona kadar olan partikülleri havadan arındırabilen hava filtreleridir. Genel olarak temiz odalarda, hastane, ameliyathane ve laboratuvar ortamlarında kullanılmaktadırlar. Steril ortamlarda bu filtrelerin kullanılmasındaki amaç; geçebilecek parçacık miktarını sınırlandırarak enfeksiyon riskini minimuma indirmektir.

Günümüzde kullanılan bu yüksek verimlilikteki hava filtreleri ancak 0.3 µm ve üzerindeki partikülleri yakalayabildiklerinden, bu filtreler virüs gibi boyutları daha küçük patojenik ajanları filtrelemek için yetersiz kalmaktadır. Yüksek yüzey alanı ve düşük ölçekteki gözenek yapısı sayesinde nanolifli yüzeylerin filtrasyon amaçlı kullanımı bu konuda birçok avantaj sağlamaktadır.

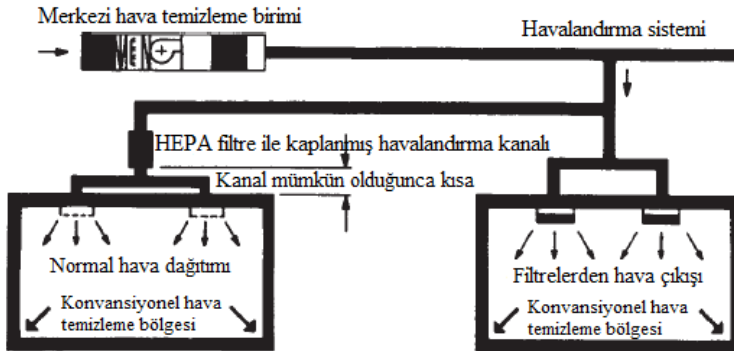
HEPA filtrelerin üretiminde, çapları 0.5–2 µm arasında değişen cam mikrolifleri ve sentetik polimer lifleri(Spunbond veya Meltblown ile üretilmiş) kullanılabilir. Bu liflerin filtre tabakasının üzerine rastgele yerleşiminden sonra soğuk şekillendirme ve termal kabartma teknikleri kullanılmaktadır. Termal kabartma yöntemiyle, derinliği 280 mm'ye kadar olan filtreler üretilmektedir (Sutherland, 2008). Şekil 4.10'da görüldüğü üzere bu filtreler efektif yüzey alanını arttırmak üzere pilelenmiştir. SEM görüntülerinde, HEPA filtrede rastgele bir lif düzeni görülmektedir. Bu rastgele ve dolambaçlı lif yerleşim düzeni, derinlemesine filtrasyonda mümkün olan en küçük parçacıkların yakalanmasında avantaj sağlamaktadır. Aynı zamanda pilelenmiş yapısı sayesinde, filtreden geçen hava akışı bölünerek daha düşük hızda filtreden geçmektedir. Bu durumda filtrelenen istenen tanecikler, lif yüzeyleri ile daha çok temas edecek ve filtre tarafından tutulma oranları artacaktır. Daha önce bahsedilen parçacık yakalama

mekanizmalarının bileşimi, HEPA filtreden geçen hava akımıyla beraber parçacık yakalama verimliliğinde yükselme ile sonuçlanmaktadır (Whitt, S., 2011).



Şekil 4.10 HEPA Filtrenin Şematik Olarak Gösterimi (Wikipedia, 2011).

Aynı zamanda temiz odalarda bu filtreler, havanın odaya girişinden hemen önce yerleştirilmişlerdir. Böylelikle korumanın en son hattını oluşturarak, kirlilikten mümkün olduğunca uzak tutulmaktadır (Şekil 4.11) (Sutherland, 2008).



Şekil 4.11 Konvansiyonel Temiz Oda Sistemi (Sutherland, 2008).

5. NANOLİF ÜRETİMİNDE KULLANILAN POLİMERLER

Şimdiye kadar sayısı 50'den fazla polimerin elektrolif çekim yöntemiyle başarılı bir şekilde çekildiği bilinmektedir. Farklı kullanım alanlarında uygulanmak üzere çeşitli sentetik polimerler ve biyopolimerler elektrolif çekim yöntemiyle üretilebilmektedir. Sentetik polimerler; düşük maliyetleri, kullanılabilirliğinin yüksek olması, çok çeşitli iyi tanımlanmış moleküler ve fonksiyonel yapıları nedeniyle nanolif üretiminde tercih edilmektedir. Kullanılan polimere bağlı olarak uygun bir çözen seçimi, kaliteli bir çözelti ve dolayısıyla istenilen özellikte nanolif yapılarının elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Sentetik ve suda çözünmeyen nanoliflerin iyi mekanik özellik gösterdikleri ve biyopolimerlere göre suyla temaslarında yapısal bütünlüklerini daha iyi korudukları görülmüştür. Bunun yanında sentetik polimerler, iyi tanımlanmış kimyasal özellikleri (moleküler ağırlık, polimer zinciri üzerindeki fonksiyonel grupların dağılımı) sayesinde elektrolif çekim sürecinde daha eşit dağılımlı bir davranış göstermektedir.

Biyopolimerler, gıda başta olmak üzere birçok endüstri dalında büyük ilgi görmektedir. Bunun nedenleri olarak:

- Toksik olmamaları, yenilebilir ve sindirilebilir olmaları,
- Biyoyumlu ve biyolojik olarak çözünebilir olmaları,
- Yenilenebilir ve sürdürülebilir olmaları

gibi özellikler gösterilebilir. Bu özellikleri sayesinde biyopolimerler; biyomedikal, eczacılık, kozmetik, tekstil ve bunlarla ilgili diğer alanlarda kullanım olanağı bulmaktadır (Krieger et al., 2008; Schiffman and Schauer, 2008).

Elektrolif çekiminde de biyopolimerlerin kullanımı, katma değer yaratan bir etken olmuştur; ancak teknik zorluklar sebebiyle üretimleri kısıtlıdır. Bu zorluklar aşağıda sıralanmaktadır:

- Biyopolimerler elektrolif çekimine gelmeden önce; uzun, karmaşık ve pahalı bir arıtım işlemi görmektedir,
- Birçok organik çözügede çözünmeleri, yüksek kristalinite düzeylerinden dolayı daha zordur (Örn: kitosan, aljinat),

• Birçok biyopolimer güçlü hidrojen bağları kurma eğilimindedir; bu da artan viskoziteye, jel formu oluşumuna ve dolayısıyla elektrolif çekimin zorlaşmasına neden olmaktadır,

• Mekanik özellikleri ve işlenebilirliği genellikle zayıftır.

Araştırmalar sonucu tüm bu sınırlandırmalarının üstesinden gelebilmek için; biyopolimerlerin sentetik polimerlerle karıştırılıp işlenmesinin, biyopolimerlerin çoğul elektrolit makromoleküler yapısında oluşacak yüksek polimer zincir dolaşıklıklarını nanoliflere dönüştürmede etkili bir çözüm olduğu görülmüştür. Karışım yapıldığında, daha esnek olan sentetik polimer zincirleri, daha hareketsiz olan biyopolimer zincirlerini çevreleyebilmekte ve istenilen bağlantı ve zincir dolaşıklığı sağlandığında, elektrolif çekimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmektedir. Polimer karışımları yapılarak aynı zamanda, biyoyumluluk ve iyi mekanik özellikler bir araya getirilerek; ayrı ayrı oldukları durumdan daha üstün özellikler gösterebilmektedirler (Kriegel et al., 2008). Çizelge 5.1 ve 5.2’de elektrolif çekiminde kullanılan polimer çeşitleri ve çözümleri verilmiştir.

Çizelge 5.1 Elektrolif Çekiminde Kullanılan bazı Sentetik Polimerler (Young, 2006).

Polimer	Çözgen
PA 6 ve PA 6.6	Formik asit
Poliakrilonitril	Dimetil formaldehit
Polietilen tereftalat	Triflorasetik asit/Dimetil klorit
Polivinil Alkol	Su
Polistiren	DMF/Toluen
Nylon-6-ko-poliamid	Formik asit
Polibenzimidazol	Dimetil asetamid
Poliaramid	Sülfürik asit

Çizelge 5.2 Elektrolif Çekiminde Kullanılan Bazı Polimer Çeşitleri ve Çözgenler(Celep, 2007; Ramakrishna et al., 2005).

Polimer Sınıfı	Polimer	Çözgen
Yüksek performans polimerleri	Poliimidler Poliamik Asit	Fenol m-Kresol
Sıvı Kristalin bölgeye sahip polimerler	Polieterimid Poli-gamma-benzil glutamat Poli (p-fenilen Tereftalat)	Metilen Klorit Dimetilformamid Sülfürik Asit
Kopolimerler	Poliamid 6-Poliimid	Formik Asit
Tekstil lif polimerleri	Poliakrilonitril Poliyeten Tereftalat Poliamid	Dimetilformamid Vakumda Eritilmiş Triflorasetik asit ve Diklorometan Sülfürik Asit
İletken polimerler	Polianilin	Sülfürik Asit
Biyopolimerler	DNA Polihidroksibütirat-valerat Bombyx mori- ipek fibroini Kazein/PEO(80:20) Selüloz asetat Kitosan(MA:210.000, DD:%78) Kitosan(DD:%50):PEO(1500kDa)(50:50) Kolajen Jelatin Gluten	Su Kloroform Formik Asit Trietanolamin N,N-dimetilasetamid/aseton(1:2) %70 TFA, %30 Metilen klorit Asetik asit HFIP 2,2,2-trifloretilanol HFIP

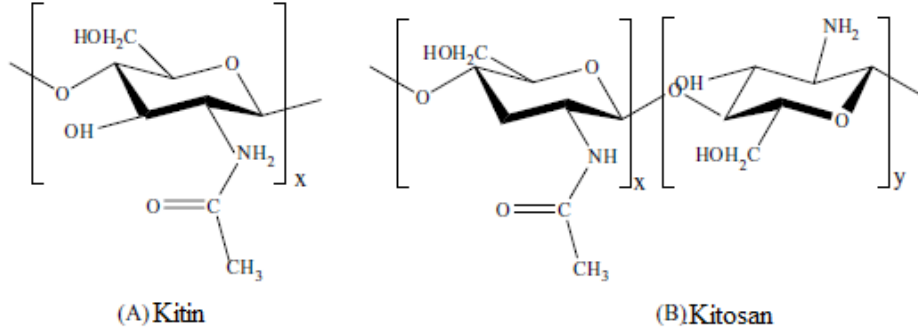
5.1 Kitosan Nanoliflerinin Elektrolif Çekimiyle Üretimi ve Kullanımı

5.1.1 Kitosan

Kitosan, kitinin deasetillenmesi sonucu elde edilen bir polisakkarittir. Kitin, selülozdan sonra dünyada en yaygın olarak bulunan ikinci biyopolimerdir.

Yengeç, karides gibi kabuklu su ürünlerinin ana bileşenidir ve böceklerin iskeletinde ve mantarların hücre duvarlarının yapısında da bulunmaktadır.

Kitosanın kimyasal yapısı, poli- $[\beta\text{-}(1,4)\text{-}2\text{-amino-2-deoksi-}\beta\text{-D-glukopiranoz}]$ şeklindedir (Şekil 5.1). Kitin ve kitosan birer polisakkarittir ve kimyasal yapıları bakımından selüloza benzemekle birlikte kendi aralarında birtakım farklılıklar göstermektedir. Selülozdaki ikinci karbon atomu hidroksil (-OH) grubu bağlyken, kitinde asetamid (-NHCOCH₃), kitosanda ise amin (-NH₂) grubu bağly bulunmaktadır (Demir vd., 2008).



Şekil 5.1 Kitin ve Kitosanın Kimyasal Yapıları (Kriegel et al., 2008).

Kitosanın özelliklerine etki eden parametreler; deasetilleme derecesi, molekül ağırlığı, viskozite, çözünürlük ve rengi şeklinde sıralanabilmektedir. Kitin ve kitosan arasındaki temel farklılık, yapılarındaki asetil içeriğinden kaynaklanmaktadır. “Deasetilleme Derecesi (DD)” kitinin yapısında bulunan aminoasetil gruplarından asetil grubunun uzaklaştırılma derecesidir. Böylece geride sadece amin grubu kalmaktadır. Kitosanın deasetilleme derecesinin, başta çözünme özelliği olmak üzere birçok parametre üzerinde büyük etkisi bulunmaktadır. Yapılan araştırmalar iyi bir çözünürlük için en az % 75–80 deasetilleme derecesine sahip olması gerektiğini göstermiştir.

Kitosanın doğal ve sentetik polimerlere uygulamasında önemli olan diğer bir parametre de molekül ağırlığıdır. Molekül ağırlıkları, elde edildiği kaynağa ve özellikle deasetilleme koşullarına (sıcaklık, zaman ve NaOH konsantrasyonu) bağly olarak değişmektedir.

Kitosanın çözünmesi amacıyla genellikle asetik asit, formik asit ve laktik asit gibi organik asitler kullanılmaktadır. Bunlar arasında en çok kullanılan çözgen asetik asittir. Kitosanın çözünürlüğünü etkileyen birçok parametre

arasında: sıcaklık, alkali konsantrasyonu ve parçacık büyüklüğü bulunmaktadır (Demir, 2007).

Doğal bir biyopolimer olan kitosan, özellikle son 50 yıldır araştırmacılar için ilginç bir materyal olarak yerini korumaktadır. Kitine göre birçok avantaja da sahip olan kitosan; gıda, kozmetik, ziraat, tıp, kâğıt ve tekstil gibi birçok endüstri dalında kullanım alanı bulmuştur. Kitosanın tıbbi uygulamalar için çok uygun bir materyaldir; çünkü nontoksiktir, biyouyumluluğu iyidir, antimikrobiyal özelliği vardır, yara iyileştirmeyi destekler. Son gelişmelerle birlikte; yüksek performanslı filtrelerde, doku mühendisliğinde, biyomateryallerde, yara örtülerinde geniş bir uygulama alanı bulmaktadır.

Kitosanın sahip olduğu özellikler ve nanolif olarak kullanım alanları aşağıdaki gibi sıralanabilir (Pillai and Sharma, 2009):

- *Doku iskelesi, sinir doku ve kemik dokuda kullanılmak üzere doku mühendisliği uygulamaları* (PLLA, PLGA, PCL, kitosan ve kolajen karışımlarında ayarlanabilir hücre aktiviteleri ve doku için mekanik destek sağlama)-(biyo uyumluluk ve biyo bozunurluk),
- *İlaç salımı uygulamaları* (kitosan/PVA-PBC polipropilen karbonat) koaksiyal elektrolif çekimi) (uygun parçalanma hızları),
- *Antimikrobiyal ve yara iyileşmesi uygulamaları* (*S. aureus* ve *E. coli* bakterilerine karşı antimikrobiyal etkinlik),
- *Nanokompozit ve hibrit nanolifler* (kitosanın çapraz bağlanmasıyla arttırılan mekanik özellikleri göstermesi ve PLGA ile karışımıyla elde edilen hücre uyumluluğu, yüksek su emiciliği),
- *Hava ve sıvı filtrasyonu uygulamaları,*
- *Koaksiyal nanolif üretimi* (biyomedikal uygulamalar).

5.1.2 Kitosanın Antimikrobiyal Etkinliği

Kitosan çeşitli bakteri ve mantarlara karşı antimikrobiyal aktivite göstermektedir. Bu durum özellikle kitosanın polikatyonik yapısından kaynaklanmaktadır. Kitosanın antimikrobiyal etkinliği üzerine çeşitli görüşler ileri sürülmüştür. Bunlar (Demir vd., 2008):

- Asidik ortamda NH₂ gruplarının –NH₃⁺ gruplarına dönüşmesiyle hücre zarı zarar görmekte ve bakterilerin beslenmesi için gerekli olan besinler hücre dışına sızmakta, hücre ölümü gerçekleşmektedir,

- Hücre yüzeyi üzerinde bulunan kitosan (özellikle yüksek molekül ağırlığına sahip) burada bir polimer tabakası oluşturmakta ve hücre için gerekli besinlerin içeri girmesini önlemektedir,

- Düşük molekül ağırlığındaki kitosan, hücre içerisine kadar ilerleyebilmekte burada DNA'ya bağlanmakta, RNA ve protein sentezini engellemekte ve böyle hücrenin yaşamını sona erdirmektedir,

- Kitosan polikationik yapısı nedeniyle hücrede bulunan elektronegatif yüklü maddeleri adsorplayıp, çöktürmekte ve hücrenin fizyolojik aktivitelerini deforme ederek hücre ölümüne sebep olmaktadır.

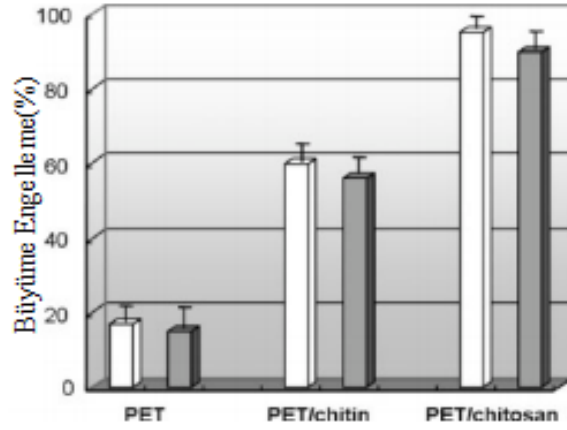
Kitosanda birincil amin grupları pozitif yük sağlayarak bakteriler üzerindeki negatif yüklerle etkileşime girmektedir. Bu etkileşimle beraber, hücre yüzeyinde büyük değişim yaşanmakta ve hücreler arası öz maddeler sızıntıya uğramaktadır (Gao and Cranston, 2008).

PET/kitosan karışımı nanoliflerin antimikrobiyal etkinliğinin ölçüldüğü bir çalışmada, *Staphylococcus aureus* ve *Klebsiella pneumoniae* bakterilerinde karşı koloni sayım metodu uygulanmıştır. Sonuçlara göre PET/kitosan nanoliflerinde, kontrol grubu olarak kullanılan PET nanoliflerine kıyasla koloni büyümesinin önemli derecede azaldığı görülmüştür (Jung et al., 2007).

Desai ve arkadaşları; filtrasyon uygulamaları için kitosan içeren nanolif yüzeyli nonwoven kumaşları üzerine yaptıkları çalışmada (2009); iki farklı moleküler ağırlıkta kitosan kullanılmıştır. Bunlardan 1400 kDa moleküler ağırlığa sahip olan kitosan polimeri %80, %70 ve %67 deasetilleme oranlarıyla kullanılırken; daha az moleküler ağırlığa sahip olan kitosan polimeri (100 kDa), %83 deasetilleme derecesiyle kullanılmıştır. Yüksek moleküler ağırlıktaki kitosan kütleye %1.33 konsantrasyonda hazırlanmış ve kitosan/PEO oranları 90:10 olarak alınmıştır. Elektrolif çekim ünitesinde işlem parametrelerinden akış hızı 0.08 ml/dk, uygulanan voltaj 30 kV ve kılcal uç-toplayıcı arası mesafe olarak 10 cm kullanılmıştır. Polimer çözeltileri manyetik karıştırıcıda daha homojen olması adına 24 saat karıştırılmıştır.

Üretilen nanolifli filtre malzemesinin antimikrobiyal özelliklerine bakıldığında, kitosanın NH₃ + pozitif yüklü yüzeyi, bakteriyel hücre duvarındaki negatif yüklü bileşiklere bağlanarak hücrenin büyümesini engellerken sonuç olarak mikroorganizmayı öldürebilmektedir. Kitosan/PEO karışımı nanoliflerin kitosan içeriğinin, kitosanın moleküler ağırlığının ve kitosanın deasetilleme derecesinin antimikrobiyal performansı üzerine etkileri incelenmiştir. Test mikroorganizması olarak *E. coli* kullanılmıştır. Bakteri miktarındaki azalma: $\log \text{azalma} = \log(\text{başlangıçtaki bakteri konsantrasyonu}) - \log(\text{son bakteri konsantrasyonu})$ formülüyle hesaplanmıştır. Karışımındaki % PEO miktarının artması ve kitosanın moleküler ağırlığının azalmasıyla beraber antimikrobiyal etkinliğin düştüğü gözlemlenmiştir. Moleküler ağırlığın kitosanın antimikrobiyal aktivitesine etkisi tam olarak anlaşılmamıştır. Bazı gruplar, 220 kDa moleküler ağırlık eşik değerinin olduğunu ve moleküler ağırlık bu değere kadar arttıkça antimikrobiyal etkinin arttığını ileri sürmüş; bu eşik değeri geçtiğinde antimikrobiyal etkinliğin, moleküller arası hidrojenin artması ve oluşan protonlanmış amine sitelerin azalması dolayısıyla, moleküllerin daha yoğun bir şekilde sıkışmasıyla beraber azaldığını söylemişlerdir. Yine de 6 saatlik etkileşim süresi sonucunda kitosan içerikli nanolifler ile birlikte *E.coli* kültüründe 2–3 log azalma saptanmıştır. Yapılan deneylere göre deasetilleme derecesinin arttırılmasıyla artan protonlanmış amine sitelerin varlığı sayesinde antimikrobiyal etkinliğin de arttığı görülmüştür.

Bir başka çalışmada PET, PET/kitin ve PET/kitosan nanolif tabakalarının *S. aureus* ve *K. pneumoniae* mikroorganizmalarına karşı antimikrobiyal etkinliği tayin edilmiştir. Kütlece %10'luk konsantrasyonla hazırlanmış kitosan ile karıştırılan PET nanolif tabakası, hücre büyümesini %95'in üzerinde engellerken; bu oran tek başına PET nanoliflerinde %20'nin altında kalmıştır. Kütlece %10'luk konsantrasyonla hazırlanmış kitin ile PET karışımında ise hücre büyümesi %60 oranında bulunmuştur. Sonuç olarak kitosan ilavesinin aynı oranda kitin ilavesine göre antimikrobiyal etkinliği daha da arttırdığı görülmüştür (Şekil 5.2) (Pillai and Sharma, 2009).



Şekil 5.2 Kitin ve Kitosan içeren PET Nanoliflerinde Antimikrobiyal Etkinlik.

5.1.3 Kitosanın Elektrolif Çekimi

Okhawa ve arkadaşları (2004), elektrolif çekim yöntemiyle saf kitosan ve kitosan/PVA karışımı nanolifleri üretmişlerdir. Kullandıkları çözümler, seyreltik hidroklorik asit, asetik asit, formik asit ve triflorasetik asittir. Artan kitosan konsantrasyonuyla beraber, toplayıcıda toplanan yapı küresel boncuk formundan birbiriyle bağlanmış lifli ağ formuna dönüşmüştür. Buna ek olarak TFA'ya eklenen diklormetan, kitosan liflerinin daha düzgün yapıda oluşmasını sağlamıştır. Sonuç olarak düzgün yapıda ve ortalama çapları 330 nm olan nanolifler elde edilmiştir.

Çapları 38 ± 8 nm olan kitosan nanolifleri, 190 kDa kitosan ve 900 kDa PEO karışımını kütlece %3'lük Triton X ve %10'luk dimetil sülfoksit (DMSO)'te çözünerek elde edilmiştir. Yüzey aktif madde olarak Triton X'in kullanımı, karışımın lif formu kazanmasını iyileştirmiştir (Bhattarai et al., 2005).

Schiffman ve Schauer (2007); düşük, orta ve yüksek moleküler ağırlıktaki kitosani, kütlece %2.7'lik TFA'da çözmüş ve tüm tiplerde çapları sırasıyla 74 nm, 77 nm ve 108 nm olan düzgün dağılımlı kitosan nanolifleri elde edebilmişlerdir. Moleküler ağırlıktaki artış, daha yüksek lif çaplarıyla sonuçlanmıştır.

Jung ve arkadaşları (2007), PET ve kitosani TFA'da çözmüşler ve mikro boyutlu PET tekstil malzemesinin üzerine elektrolif çekim yöntemiyle çekmişlerdir. Çekilen nanoliflerin çapı 500–800 nm arasındadır. Kitosan içeriği sayesinde, fibroblast hücreleri PET nanoliflerine kıyasla PET/kitosan karışımı nanoliflere daha iyi bağlanmıştır. Bu da kitosan varlığının doku ile

uyumluluğunun bir göstergesidir. Aynı zamanda kitosan içeriği sayesinde üretilen nanoliflerin hidrofilyk özelliği de artmıştır.

Martinov ve Lubasov, elektrolif çekim yöntemi ile üretilmiş kitosan esaslı nanolifler üzerine yaptıkları çalışmada(2008);  tipte kitosan çözeltisi hazırlamışlardır:

- CH-A: %0.5'lik çözelti ve %1 asetik asitte viskozitesi 5–20 cP ve DD(degree of deacetylation)%78

- CH-B: orta moleküler ağırlıkta, %1'lik çözelti ve %1 asetik asitte viskozitesi 200–800 cP ve DD%75–85

- CH-C: yüksek moleküler ağırlıkta, %1'lik çözelti %1 asetik asitte viskozitesi 800–2000 cP ve DD>%75 olacak şekilde hazırlanmıştır.

Kitosan %10, 30 veya 60'lık asetik asitte ve %30 laktik asitle muamele edilmiş ve kütlece %10'luk CH-A, %2'lik CH-B ve %1'lik CH-C elde edilmiştir. PEO ise 400 kDa ve 900 kDa moleküler ağırlığında alınmıştır. Tüm zelteleri hazırlamak için deiyonize su kullanılmıştır. Sodyum klorit, tuz eklenerek %5'lik PEO sulu çözeltisinde kullanılmış ve 0.24'ten 0.85 mol/lt aralığında konsantrasyonlar elde edilmiştir. Kitosan zelteleri ve PEO zelteleri ayrı ayrı hazırlanmış(kitosan farklı asit ve PEO zeltelerinde su ve sodyum kloritle beraber bir gün oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır), her iki çözelti daha sonra tekrar beraber aynı şartlarda karıştırılmıştır. CH/PEO karışımları 70/30'dan 95/5'e kadar ağırlık oranlarında kombine edilmiştir. 50–55 kV gerilim, elektrotlar arası mesafe 10 cm, hava sıcaklığı 22°C ve bağıl nem %38 olarak ayarlanmıştır. Sonuç olarak; %90–95 CH içeren CH/PEO karışımının başarılı bir şekilde lif olarak çekilebildiği grlmştir. Kitosanın zayıf asitlerde çözüldüğünde elektrolif çekimiyle nanolif olarak üretimi kolaylaşmaktadır (L. Martinov, 2010, szli görüşme).

Lou ve arkadaşları, elektrolif çekim yöntemiyle PEO/kitosan lif membranlarının hazırlanışı ve biyo-uyumluluğun değerlendirilmesi üzerine yaptıkları çalışmada (2008); elektrolif çekim yöntemi, 0.6 kV/cm elektrik alanında, PEO/CH oranları 60:40 olacak şekilde uygulanmış ve yaklaşık 30 nm çapında nanolifler elde edilmiştir. Moleküler ağırlığı $3 \times 10^5 - 5 \times 10^5$ Da PEO ve %85 deasetile CH kullanılmıştır. Tüm zelteler oda sıcaklığında hazırlanmış ve elektrolif çekim uygulamaları yine oda sıcaklığında yapılmıştır. PEO DW(deiyonize su)-metanol ve DW-etanol zeltelerinde kütlece %4'lk

konsantrasyonda çözülmüştür. PEO/CH çözeltileri, oranları 100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80 ve 0:100 olacak şekilde %1'lik asetik asit ve metanol çözeltilerinde çözümlenerek hazırlanmıştır.

Elektrolif çekim düzeneğinde, 10 kV DC güç kaynağı kullanılmış ve iğne ucuyula toplayıcı arası mesafe 15 cm olarak hazırlanmıştır. Elektrik alanı 0.4 kV/cm olduğunda PEO/CH membranının hemen hemen hiç lif içermediği; 0.6 kV/cm'e çıkarıldığında ise lifin eğrilme kapasitesinin arttığı görülmüştür. Tip ile toplayıcı arası mesafe 10–15 cm arasında ve verilen gerilim 6–10 kV arasında ayarlanarak lifin eğrilebilme kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Tip ve toplayıcı arası mesafe 10 cm'den az olduğunda aynı elektrik alanları lifi eğirememektedir; çünkü daha az mesafe nedeniyle çözgenin tamamının uzaklaştırılması engellenmiş olmaktadır.

Sonuç olarak; SEM görüntülerinde, uçucu çözgenin kullanımının eğirme kapasitesini arttırdığı ortaya konmuştur. PEO/CH karışım oranının membran formunu etkileyen önemli bir faktör olduğu görülmüştür. PEO/CH oranının 60:40 olduğu durumda membran yapısının optimal olduğu ve lif çaplarının 200 nm'den 30 nm'ye indiği gözlemlenmiştir. Diğer bir önemli faktör olan elektrik alanının en uygun değerinin 0.6 kV/cm, 10 kV gerilimde ve tip-toplayıcı arası mesafenin 15 cm olduğu durumda ulaşıldığı görülmüştür. Gerek PEO gerekse de PEO/CH membranları; biyotoksisite, hücrelerin hızlı çoğalması gibi biyouyumluluk özelliklerini göstermiştir.

Pillai ve arkadaşları kitin ve kitosan polimerlerinin kimyası, çözünürlüğü ve lif formuna getirilmesi üzerine yaptıkları bir çalışmada(2009); kitosanın PEO ile sulu çözelti karışımında elektrolif çekim yöntemi ile 40–290 nm çap aralığında lif üretimi mümkün olmuştur. Ultra ince lifler, PEO ilavesinin kitosan/PEO karışımının 2:1 veya 1:1 kütle oranlarında yapılmasıyla ve CH/PEO çözeltisinin sırasıyla %4 ve %6'lık konsantrasyonlarda hazırlanmasıyla üretilmiştir. Aynı zamanda PEO ilavesinin, lifli yapının formunun geliştirilmesini artırıcı yönde etki yaptığı görülmüştür.

Pillai ve Sharma; kitin ve kitosan nanoliflerinin elektrolif çekim yöntemi ile üretilmesi ve uygulama alanları üzerine yaptıkları bir çalışmada(2009); önceki çalışmaların gösterdiği ölçüde saf CH kullanılarak elektrolif çekim yöntemiyle lif çekimi zor olmuştur; çünkü CH yüksek polimer konsantrasyonuna ve düşük viskoziteye sahiptir. Bununla birlikte birkaç araştırma grubu PEO polimeriyle CH

karışımını kullanarak lif çekimini başarabilmişlerdir. Klossner ve arkadaşları elektrolif çekim yöntemi ile yaklaşık 62 ± 9 nm – 129 ± 16 nm çap aralığında CH ve PEO karışımı nanolif üretmişlerdir.

SEM görüntüleriyle, CH/PEO polimer konsantrasyonu arttıkça oluşan boncuk sayısının azaldığı; CH konsantrasyonu arttıkça lif çapının düştüğü tespit edilmiştir. Eğer CH/PEO çözeltisinin fazları süreç içinde ayrılıyorsa NaCl kullanılarak çözelti stabilize edilmiştir. Aynı zamanda araştırmalarında, deasetillemenin elektrolif çekimi ile üretilmiş CH lifi deneyleriyle kıyaslamak için çok önemli bir parametre olduğunu ortaya koymuşlardır.

Çalışma sonuçlarına göre kitosana PEO polimer ilavesinin, CH'ın çözünürlüğünü arttırdığını ve elektrolif çekim işlem süreci boyunca lif formunun korunmasını olanaklı hale getirdiği görülmüştür. Böylece yüksek moleküler ağırlıkta CH/PEO (95:5) karışım oranlarıyla lif çapının en az 80 ± 35 nm olduğu ve boncuk hatalarının olmadığı elektrolif çekimi ile üretilmiş nanoliflerin hava ve su filtrasyon uygulamalarında kullanımının mümkün olduğu sonucuna varılmıştır.

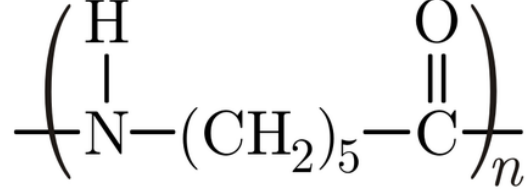
Elektrolif çekimiyle üretilmiş kitosan nanoliflerinde antimikrobiyal etkinlik ve işlem parametrelerinin rolünün incelendiği bir araştırmada; zayıf asitlerin tek başına kullanımıyla kitosanın elektrolif çekiminin zor olduğu görülmüştür. Bunun için, zayıf asitlerle uçucu çözenler karıştırılarak kitosan nanoliflerinin oluşumunun kolaylaştığı gözlemlenmiştir. Aynı zamanda PEO karıştırılmasıyla düzenli nanolif oluştuğu ve karışımdaki kitosan oranı arttığında oluşan boncuk sayısının azaldığı sonucuna varılmıştır (Jacobs et al., 2010).

5.2 Poliamid 6 Nanoliflerinin Elektrolif Çekimiyle Üretimi ve Kullanımı

5.2.1 Poliamid 6

İlk sentetik lif olan poliamid lifleri 1928 yılında Carothers tarafından bulunmuştur. Carothers'in bulduğu poliamid lifi Poliamid 6.6 (Naylon)'dır. Daha sonra Poliamid 6(Perlon), kaprolaktamdan hareket ederek elde edilmiştir(Şekil 5.3). Kaprolaktamın polimerleşmesinde, kaprolaktamın su ile tepkimeye girerek ϵ -aminokapraonik aside dönüştüğü ve bunların polikondenzasyonu sonucunda poliamid 6 makromoleküllerinin oluştuğu varsayımı kabul edilmektedir. Poliamid lifleri genel olarak asitlere karşı dayanıksızdır. Seyreltik asitler pek etki

yapmamasına rağmen, sıcak ve derişik asitler poliamidi parçalamaktadır (Seventekin, 2003).



Şekil 5.3 Poliamid 6'nın Kimyasal Yapısı (Wikipedia, 2011).



Şekil 5.4 Poliamid 6 Granülü (Recycled Plastic dot Com, 2011).

PA 6 ile yapılan bir çok çalışmada, PA 6 nanolif yüzeyleri yüksek kopma mukavemeti (12+-0.2 Mpa) ve uzaması (%50-300) gibi iyi mekanik özellikler göstermiştir (Marsano et al., 2010). Bu özellikleriyle bu polimer özellikle hava filtrasyonunda filtre ömrü açısından önem teşkil etmektedir. Genel olarak bu polimer FA/AA, DCM (diklormetan)/FA, HFIP/FA (heksafloroizopropanol) gibi çözgen ve bunların karışımlarında çözünebilmektedir. Çeşitli elektrolif çekimi koşullarında 50–500 nm arasında lifler üretilebilmektedir.

PA 6 liflerinin özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Mükemmel sertlik ve sağlamlık,
- Yüksek kimyasal direnç
- Yüksek ısı ve mekanik dayanıklılık,
- İyi boyutsal kararlılık,
- İyi yüzey kalitesi,
- Gerilmeye karşı dayanım,

- Çok iyi elektriksel özellikler,
- Kolay işlenebilirlik,
- Düşük su emiciliği v.b.

5.2.2 Poliamid 6'nın Elektrolif Çekimi

Poliamid plastikleri yüksek kopma mukavemeti, darbe dayanımı ve aşınma direnci gibi iyi mekanik özelliklere sahip olması nedeniyle mühendislikte tercih edilen bir malzemedir. Günümüzde, araştırmaları hız kazanan biyomedikal uygulamalarda biyopolimerlerle karıştırılarak özellikle yara örtücü olarak kullanım alanı bulan PA 6 nanolifleri; üstün mekanik özellikleri ve düzgün dağılımlı gözenekli yapısı dolayısıyla filtrasyon uygulamalarında da geniş yer bulmaktadır.

Elektrolif çekim yöntemi, farklı kökenlerden malzemeler kullanılarak; mikronaltı lif çaplarına sahip, ultra ince lif üretiminde kullanılmaktadır. Polimer ya da eriyik çözeltileri ile temas halinde olan “yayma – emitting” elektrodunun polaritesi pozitif ya da negatif olabilmektedir. Elektrot polaritesi ve PA 6 konsantrasyonu, PA 6 moleküler ağırlığı, elektrostatik alan mukavemeti, çözelti sıcaklığı, çözgen tipi ve inorganik tuz ilavesi gibi bazı işlem parametrelerinin, morfolojik görünüm ve ortalama PA 6 lif ölçüleri hakkındaki etkileri incelendiği bir çalışmada; taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılan incelemeler, pozitif ve negatif polariteye sahip yayma elektrodu ile üretilen PA 6 liflerinin belirgin morfolojik farklılıklara sahip olduğunu göstermiştir. En belirgin farklar; negatif elektrot polaritesi olan PA 6 liflerinin enine kesitleri düz iken, pozitif olanlarıki daireseldir; ayrıca negatif elektrot polaritesine sahip olan PA 6'nın ortalama elyaf çapı, pozitif olanlardan daha yüksek bulunmuştur (Supaphol and Nithittanakul, 2005).

Çeşitli poliamid polimerleri kullanılarak yapılan ve elektrolif üretim sonucu oluşan nanolif tabakalarının filtrasyon özelliklerinin araştırıldığı bir çalışmada; özellikle PA 66 ve PA 6 nanolif tabakalarının 0.5 g/m² gramajda dahi, 0.16 µm parçacık boyutuyla test edildiğinde %95'in üzerinde filtre verimliliği gösterdiği tespit edilmiştir. Üretilen tabakanın ağırlığının artmasının, filtre verimliliğinde önemli bir artış göstermeksizin kullanımı mümkün olmayan düzeyde artan bir basınç düşümüne neden olduğu görülmüştür(Heikkila ve ark., 2008).

Filtrasyon uygulamalarında kullanılabilen PA 6 polimeri ile elektrolif çekim yöntemi kullanılarak yapılan bir çalışmada; kitosanla karışım yapılmış ve çözücü olarak HFIP/FA hacimce 90:10 oranlarında kullanılmıştır. Kitosan ve PA6 karışımı kütlece %6'lık konsantrasyonda ve PA6/CH oranları 100/0, 90/10, 85/15, 80/20, 75/25 ve 70/30 olacak şekilde hazırlanmıştır. Elektrolif çekimiyle üretilen nanoliflere bakıldığında, artan konsantrasyonla beraber liflerin boncuklu yapıdan üniform bir yapıya doğru davranış gösterdiği görülmüştür. Çözelti konsantrasyonu %4'ün altında ve %8'in üzerinde hazırlandığında sürekli olmayan ve asimetrik lif yapılarının oluştuğu gözlemlenmiştir. Nanoliflerin morfolojileri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiş ve moleküllerarası etkileşimleri mekanik testlerin yanısıra FT-IR, X-Ray difraksiyonu ve DSC diferansiyel tarama kalorimetresi ile de analiz edilmiştir. Nanoliflerin morfolojisi ve çapının çözelti konsantrasyonundan etkilendiği ve karışımı oluşturan bileşenlerin ağırlık oranlarına bağlı olduğu saptanmıştır. Ayrıca, FT-IR analizleri göstermiştir ki; karmaşık yapıdaki kitosan miktarından bağımsız olarak bir IR band frekans değişimi gözlenmektedir. XRD ve DSC analizleri, karışımdaki kitosan miktarı arttırıldıkça γ fazlı kristallerin oluştuğunu ve arttığını göstermiştir; bu da PA 6 ile kitosan arasında moleküller arası etkileşimlerin oluştuğunu ispatlar. Mekanik testlerinin performans verileri, karışımdaki kitosan miktarı değiştikçe lifin moleküllerarası etkileşimlerinin de değiştiğini belirtmektedir. Sonuç olarak bu polimer karışımında, polimerler bileşenleri arasında yeni hidrojen bağları kurularak birbiriyle uyumluluğu tespit edilmiş ve bu yapının nanoliflerin kullanım alanını genişletebileceği öngörülmüştür (Zhang et al., 2009).

Elektrolif çekimiyle üretilmiş PA 6 nonwoven yapılar üzerine bir çalışmada, PA 6'yı çözmek için TFE (2,2,2-trifloretilanol) kullanılmıştır. Kullanılan çözelti konsantrasyonlarının, iletkenliğin, bağıl nemin ve uygulanan voltaj değerinin lif yapısı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bağıl nem ve iletkenlik değiştirilerek nanoliflerin çapı ve gözenekliliği ayarlanabilmektedir. Çapları 300–600 nm arasında değişen nanolifler elde edilmiştir. Üretilen nonwoven tabakaların mekanik özelliklerinin de incelendiği bu çalışmada, PA 6 nanolifli nonwoven tabakalar, 12 ± 0.2 MPa kopma mukavemeti ve 300 ± 50 uzama göstermiştir. Aynı zamanda bu kopma mukavemeti değeri, üretilen tabakanın hiçbir destek alt tabakaya ihtiyaç duymaksızın filtre malzemesi olarak kullanımını mümkün kılmıştır. Sahip olduğu yüksek spesifik yüzey alanı ve gözenekler arası

bağlantıların iyi olması dolayısıyla bu yapılar filtrasyonda parçacık yakalama verimliliğinin gelişmesine olanak sağlamaktadır (Marsano et al., 2010).

Nirmala ve arkadaşları, PA 6 ve kitosan (DD:%85, düşük moleküler ağırlıklı), karışımını %85'lik formik asitte çözerek elektrolif yöntemiyle çekmişlerdir. Kütlece %18'lik PA 6 çözeltisi sırasıyla kütlece %0, %1, %1.5 ve %2'lik konsantrasyonda hazırlanmış kitosan çözeltileriyle karıştırılarak hazırlanmıştır. İğneli elektrolif çekiminin kullandığı çalışmada, 22 kV voltaj, toplayıcı iğne ucu arası uzaklık 15 cm seçilmiştir. Çekimin ardından 80 °C sıcaklıkta ve 48 saat süreyle üzerinde kalan çözgeni uzaklaştırmak üzere etüvde bırakılmıştır. Sonuç olarak düzgün dağılımlı ve çapları 20–60 nm arasında değişen nanolifler başarılı bir biçimde elde edilmiştir. FT-IR spektroskopisinde amid gruplarının PA 6 nanoliflerini sabit bir yapıyla sınırlandırdığı görülmüştür. PA 6/kitosan nanolifleri 220 °C'de erime noktası göstermiştir (Nirmala et al., 2011b).

PA 6'nın kitosanla karışım yapıldığı bir başka çalışmada, kitosan içeriğinin artmasıyla iletkenliğin arttığı gözlemlenmiştir. Artan kitosan oranının ultra ince lif yoğunluğunu arttırdığı görülmüştür. Bu biyo bozunurluğa sahip karışımın ileriki aşamalarda nanoteknoloji alanında yarar sağlayacağı öngörülmüştür (Nirmala et al., 2011a).

PA 6 polimerinin elektrolif çekimiyle kullanımında uygulama alanı bulduğu başka bir alan ise antimikrobiyal ilaç salımıdır. PA 6 nanolifleri, 5,5-dimetil hidantoin (DMH) ile karıştırılarak antimikrobiyal ilaç olarak kullanımı araştırılmıştır. PA 6 kütlece %12'lik konsantrasyonda, formik asitte 60–70 °C'de çözünerek hazırlanmış ve %5'lik konsantrasyonda DMH ile karıştırılmıştır. Poliamid az miktarda metanolde eritilerek PA 6 çözeltisine eklenmiş ve elektrolif çekiminden önce oda sıcaklığında 1–2 saat karıştırılmıştır.

PA 6/DMH nanolifleri 15–328 nm çap aralığında Nanospider teknolojisi kullanılarak başarıyla üretilmiştir. Elektrolif yöntemiyle çekilmiş ve ilaç olarak kullanılacak liflerin antimikrobiyal aktivite tayini yapılmıştır. Sonuçlara göre, antimikrobiyal etkinliğin, test organizmasına göre değiştiği tespit edilmiştir.

Bu karışımın özellikle yara iyileştirme uygulamalarında gelecek vaat ettiği belirtilmiştir (El-Newehy et al., 2011).

6. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada yapılan deneylere ait veriler PASW Statistics 18 programıyla değerlendirilmiştir. SEM görüntülerindeki lif çapları Image J programı kullanılarak ölçülmüştür.

6.1 Materyal

Materyal olarak kullanılan polimerler kitosan (CH), poliamid 6 (PA 6) ve polietilen oksit (PEO)' dir. Düşük moleküler ağırlıklı kitosan Chitosan-5 (20 °C'de 5 g/l viskoziteli), WAKO Pure Chemical Industries, LTD.'den; yüksek moleküler ağırlıklı kitosan(Brookfield viskozitesi 200.000 cps'ten büyük) Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir. PA 6 (Ultramid® B24 N 03, ISO 307 2.43±0.03' e göre %96'lık (g/g) sülfürik asitte bağıl viskozitesi %1(g/l) BASF The Chemical Company'den temin edilmiştir. PEO, moleküler ağırlığı 900.000 g/mol, Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.

Çözgen olarak kullanılan asetik asit (%100) ve formik asit (%98–100) Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.

Filtre alt malzemesi olarak kullanılacak HEPA filtre kâğıdı (%100 cam mikrolifli) Mikropor Filtre Makine Sanayi Ticaret A.Ş.'den sağlanmıştır.

6.2 Yöntem

6.2.1 Çözeltilerin Hazırlanması

Kitosanın tek başına elektrolif çekiminin, sahip olduğu yüksek viskozite ve yüzey gerilimi nedenleriyle çok zor olduğu bilinmektedir, dolayısıyla çeşitli polimer ve polimer çözeltileriyle karıştırılıp eğrilebilirliği arttırılabilmektedir.

Yapılan bir dizi ön çalışmada öncelikle kitosan/PEO karışımlarından nanolifler elde edilmeye çalışılmıştır. İğneli elektrolif çekim yöntemi kullanılarak çekilen CH/PEO çözeltileri, kütlece %1, %1.5 ve %2'lik konsantrasyonlarda ve 1:1 karışım oranlarıyla hazırlanmıştır.

PEO, saf su içerisinde; yüksek moleküler ağırlıklı kitosan, hacimce sırasıyla 10:90 oranında karıştırılan saf su ve asetik asit karışımında çözülmek üzere manyetik karıştırıcıda oda koşullarında 24 saat boyunca ayrı ayrı

kariştirilmiflardır. Ardından bu iki çözeltili kütlece 1:1 karişim oranlarında tekrar 24 saat boyunca oda koşullarında manyetik kariştiricıda kariştirilmiştir. Kitosan oranı %50'nin üzerinde arttırılmaya çalışılmış; fakat yüksek viskozite sebebiyle elektrolif çekimi mümkün olmamıştır.

Daha sonra, suda kolayca çözünen PEO'nun filtre malzemesi olarak kullanımında ortamdaki nemden etkileneceği düşüncesiyle, kitosanın PA 6 ile karişiminin amacımıza daha uygun olduğuna karar verilmiş ve bu iki polimerden çeşitli konsantrasyonlarda ve karişim oranlarında çözeltiler hazırlanarak lif çekimi yapılmıştır. Çizelge 6.1'de hazırlanmış olan çözeltiler, konsantrasyonları ve karişim oranları görölmektedir.

Çizelge 6.1 Çözeltiler, Konsantrasyonlar ve Karişim Oranları.

<i>1. Grup: PA 6/CH polimer karişimları</i>	<i>Konsantrasyon(%)g/g</i>
a -90/10(CH-DMA)	8
b -80/20(CH-DMA)	8
c -70/30(CH-DMA)	8
d -66/34(CH-DMA)	8
e -80/20(CH-DMA)	6
f -80/20(CH-YMA)	10
g -80/20(CH-DMA)	10
h -80/20(CH-DMA)	12
<i>2. Grup PA6 ve CH çözeltilerinin karişimleri</i>	<i>Konsantrasyon(%)g/g-PA6/CH</i>
a -80/20(CH-DMA)	10-4
b -70/30(CH-DMA)	10-4
c -66/34(CH-DMA)	10-4
d -50/50(CH-DMA)	10-4
e -80/20(CH-DMA)	13-6
f -70/30(CH-DMA)	13-6
g -66/34(CH-DMA)	13-6
h -60/40(CH-DMA)	13-6
i -50/50(CH-DMA)	13-6

(DMA: düşük moleküler ağırlıklı, YMA: yüksek moleküler ağırlıklı)

Çizelge 6.1'de görölen çözeltilerin tümünde çözgen olarak asetik asit:formik asit hacimce 2:1 oranında hazırlanarak kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltili konsantrasyonları kütlece hazırlanmıştır(g/g). Polimer ve polimer çözeltilerinin karişim oranları kütle bazındadır.

1. grup olarak adlandırılan grupta CH ve PA 6 polimerleri aynı çözücüde karıştırılarak çözülmüştür; 2. grupta ise CH ve PA 6 polimerleri aynı çözücüde karışımında ayrı ayrı çözümlenerek daha sonra farklı karışım oranlarında karıştırılmıştır.

Her iki grupta da çözeltiler oda koşullarında 24 saat boyunca manyetik karıştırıcılarda karıştırılarak hazırlanmıştır.

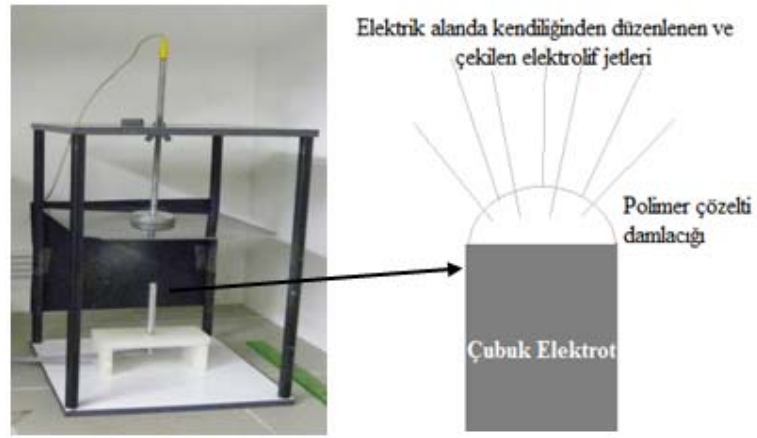
Bunun dışında düşük moleküler ağırlıklı ve kütlece %7'lik konsantrasyona sahip kitosanın %10'luk sitrik asitte çözünmesi sağlanmış; fakat PA 6 ile karışımında, sitrik asit PA 6'yı çözmek için zayıf kalmış ve PA 6'nın katılarak çöktüğü görülmüştür.

6.2.2 Elektrolif Çekim Düzenegi

Yüksek moleküler ağırlıklı kitosan ve PEO karışımı ile farklı konsantrasyon ve karışım oranlarında çözeltiler hazırlanmıştır. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan 1:1 karışım oranına sahip CH/PEO çözeltileri iğneli elektrolif çekim yöntemiyle çekilmiş; 0.8 mm iç çaplı iğne ve 15 mm çaplı şırınga kullanılmış, iğne ucu-toplayıcı arası uzaklık 10 cm, akış hızı 1µl/dk ve uygulanan voltaj 10 kV olarak ayarlanmıştır. Kullanılan toplayıcı sabit metal plakadır ve ortam sıcaklığı 25 °C, bağıl nem ise %45'tir.

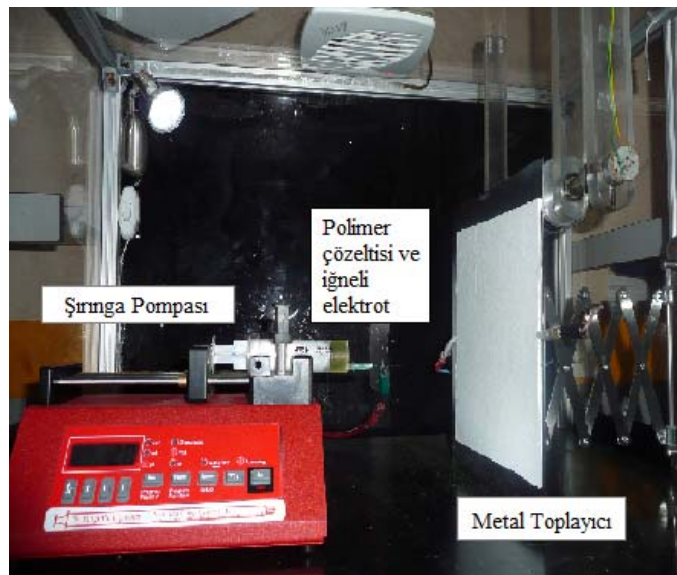
İdeal nanolif yapısının oluşmasına kadar geçen süreçte PA 6 ve kitosan polimerleri kullanılarak yapılan ön çalışmalar Liberec Teknik Üniversitesi-Tekstil Fakültesi, nonwoven departmanı laboratuvarlarında yapılmış olup, elektrolif çekimi için çubuk elektrodu ve statik metal toplayıcıdan oluşan bir düzenek kullanılmıştır (Şekil 6.1). Bu düzenek serbest yüzey prensibine göre çalışmakta ve laboratuvar tipi ön çalışmalar için kullanılmaktadır. Lif oluşumunun gözlenmesi için kolay uygulanabilir bir yöntemdir. Bu tipteki düzenekte, polimer çözeltisinden, çubuğun etrafından taşmayacak şekilde bir damla alınarak çubuk üzerine konmaktadır. Yüksek voltajda oluşturulan elektrik alan, polimer çözelti damlasında aynı tipte yüklerin yüzeyde toplanması ve kendiliğinden düzenlenmesi ile uzamaya neden olmaktadır. Lif oluşumu için uygun parametrelerle çalışıldığında (uygun konsantrasyon, toplayıcı elektrot arası uzaklık ve voltaj) uygulanan voltaj kritik voltaj değerini geçtiğinde ise lif çekimi gerçekleşmektedir. Ortam koşulları ~18°C sıcaklık ve %43 bağıl nemde gerçekleştirilen bu çekimde, kullanılan çubuk

elektrodun çapı 10 mm ve elektrot ile toplayıcı arası uzaklık 10 cm ve uygulanan voltaj ise (+)25 kV olarak seçilmiştir.



Şekil 6.1 Çubuk Elektrotlu Elektrolif Çekim Düzeneği ve Çubuk Üzerindeki Damlacıktan Çıkan Polimer Jetleri.

Yapılan ön çalışmalardan sonucunda, lif yapısının en düzgün olduğu konsantrasyon ve karışım oranları belirlendikten sonra (%13'lük PA 6 ve %6'lık kitosan çözeltilerinin karışım oranları 8:2), çalışmalara Ege Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü elektrolif çekim laboratuvarında iğneli elektrolif çekim yöntemi ile devam edilmiştir. Hazırlanan polimer karışım çözeltisi iğneli sistem elektrolif çekimine tabi tutulmuş ve kılcak uç-toplayıcı arası mesafenin ve uygulanan voltajın lif yapısına etkisi incelenmiştir. Şekil 6.2'de kullanılan iğneli elektrolif çekim düzeneği görülmektedir.



Şekil 6.2 İğneli Elektrolif Çekim Düzeneği.

Bu düzenekte 20 cm-20 cm boyutlarında sabit metal toplayıcı kullanılmıştır. New Era Syringe Pump Systems marka NE300 model şırınga pompası ile Iseg marka yüksek voltaj güç kaynağı kullanılmıştır.

Çizelge 6.2’de iğneli yöntemle üretilen nanoliflerin üretim parametreleri verilmiştir. Üretimde 20 mm iç çaplı şırınga ve 0.8 mm (21 Gauge) iç çaplı metal iğne kullanılmıştır.

Çizelge 6.2 İğneli Elektrolif Çekiminde Kullanılan Üretim Parametreleri.

Kod	Çözelti Özellikleri			Elektrolif Çekim Parametreleri			Ortam Koşulları (Sıcaklık(°C)/Bağıl nem(%))
	Konsantrasyon (gr/gr)	Kütlece Karışım Oranı (PA6:Kitosan)	İletkenlik ($\mu\text{s/cm}$)	Akış Hızı ($\mu\text{l/dk}$)	Kılcal Uç-Toplayıcı arası Uzaklık(cm)	Uygulanan Voltaj (kV)	
P1	%13’lük PA6/%6’lık Kitosan(DMA)	8:2	518	3	7	17	22/50
P2	%13’lük PA6/%6’lık Kitosan(DMA)	8:2	518	3	10	17	22/50
P3	%13’lük PA6/%6’lık Kitosan(DMA)	8:2	518	3	10	22	22/50

6.2.3 Örneklerin Görüntülenmesi

Lif yapısının incelenmesinde SEM (SEM, Philips, XL-30S FG) taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Yapıları incelenecek nanolif örnekleri, alüminyum folyo üzerine çekilmiş ve 5mm-5mm boyutlarında kesilerek çift taraflı karbon bant yapıştırılmak suretiyle örnek tutucularına sabitlenmiştir. Ardından liflerin üzerine altın kaplama işlemi uygulanmış ve 10.000, 15.000, 20.000, 40.000 ve 50.000x büyütme ile görüntüler alınmıştır. Lif çapları ise Image J programıyla, görüntülerden 25’er adet örnek ölçülerek yapılmıştır.

6.2.4 Kullanılan Antimikrobiyal Etkinlik Test Yöntemi

Kitosan/PA 6 nanolif tabakalarının antimikrobiyal testleri AATCC 100–2004 test metoduna göre yapılmıştır. *Escherichia coli* (*E. coli*-0157H7IRSSK 232) ve *Staphylococcus aureus* (*S.aureus*, RSKK95047) test mikroorganizmaları olarak kullanılmıştır. Aktif haldeki mikroorganizmalar NaCl solüsyonu ile seyreltilmiş ve bulanıklığı MC Farland 0.5’e göre ayarlandıktan sonra, test organizmalarının başlangıç mikroorganizma solüsyonu elde edilmiştir. 100 ml başlangıç mikroorganizma solüsyonundan 2 cm–2 cm kesilmiş CH/PA 6 nanolif tabakası üzerine konulmuştur. Mikroorganizma konulmuş nanolif tabakaları 1 saat

*süreyle 37 °C’de etüvde bekletilmiştir. Daha sonra nanolif tabakaları PBS(fosfat buffer saline) +%2 Tween 80 çözeltisine alınmış, vorteksle 2 dk boyunca karıştırılmış ve seyreltmeler yapılmıştır. Tüm bu işlemler, kontrol grubu olarak kullanılacak olan PA 6 nanolif tabakalarına da uygulanmıştır. Seyreltilen bölümler Meuller Hilton agar besiyeri tabakaları üzerine kaplanmıştır. Agar tabakası üzerinde canlı kalan bakteri kolonileri 37 °C’de ve 24 saat süreyle inkübasyondan sonra sayılmıştır. Bakteri sayısındaki azalma oranı formül 6.1’e göre hesaplanmıştır:

$$R(\%)= (B-A) \times 100 / B \quad (6.1)$$

R azalma oranını, A nanolif tabakaları mikroorganizmalarla birleşme zamanından sonra geriye kalan bakteri sayısını ve B nanolif tabakaları mikroorganizmalarla birleşme olmadan sayılan bakteri sayısını ifade etmektedir. Sonuç azalması Log azalması olarak rapor edilmiştir.

6.2.5 Filtre Testleri

Filtre performansının ölçümleri, Liberec Teknik Üniversitesi, filtre laboratuvarında, NaCl aerosol test düzeneğiyle(Bench Mounting Rig tipi 1100 P) yapılmıştır (Şekil 6.3).

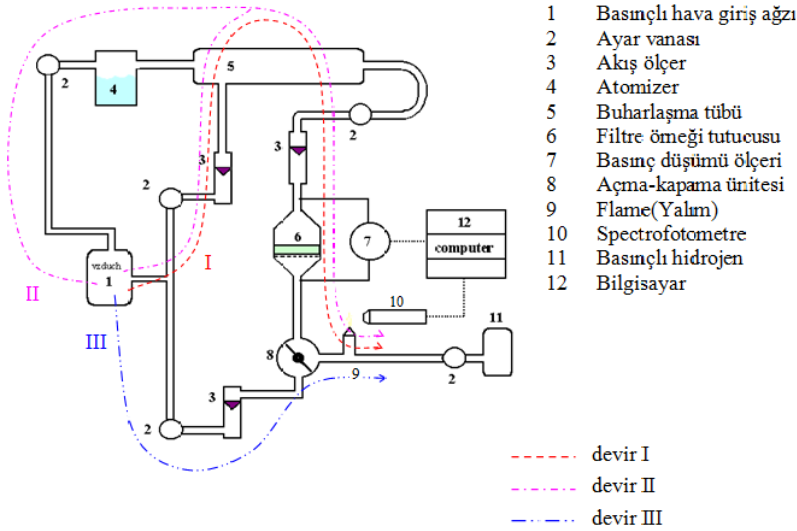
Bu test düzeneği ile filtre verimliliği ve basınç düşümü ölçümü; BS 4400 (İngiliz standardına göre respiratör filtreleri için sodyum klorit parçacıklı test metodu), EN 149 ve EN 143 (Solunum koruma cihazları Avrupa standartları) standartlarına göre yapılabilmektedir. Aynı zamanda bu düzenele, HEPA filtre gibi yüksek verimlilikte filtrelerin testleri yapılabilmektedir. ASHRAE 52.2, EN 779 ve EN 1822 test standartlarına göre sınıfları hesaplamak mümkündür.

Kullanılabilen parametreler:

- Test parçacığı: NaCl,
- Parçacık boyutu: 0.002–2 µm, ortalama değeri 0.6 µm,
- Parçacık konsantrasyonu: en fazla 13 mg/m³,
- Hava akışı: 10- 95 l/dk, hava yüzey hızı: 1–9.5 m/dk,
- Test örneği boyutu: 100 cm²,
- Filtre örneği kalınlığı: en fazla 40 mm.



Şekil 6.3 NaCl Aerosol Test Düzenegi(Librec Teknik Üniversitesi-Filtre Laboratuarı).



Şekil 6.4 Filtre Test Düzeneginin Şematik Gösterimi

HEPA filtre örnekleri 15cm-15cm olacak şekilde kesilmiş ve önceden belirtilen nanolif tabakalarıyla 15'er dk depolanma süreleriyle kaplanmıştır. Uygulanan hava akış miktarı ve havanın yüzey hızı değerleri sabit olup sırasıyla, 50 l/dk ve 5 m/dk'dır. Çizelge 6.3'te filtre numunelerine ait kodlar ve uygulanan parametreler verilmektedir.

Çizelge 6.3 Üretilen Filtre Kodları ve Filtre Testlerinde Kullanılan Parametreler .

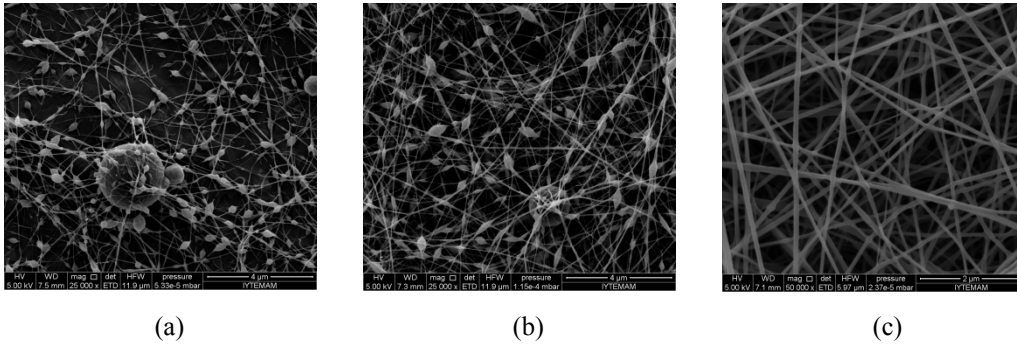
Filtre Kodu	Kaplanan Nanolif Tabakası Kodu	Nanolif Depolanma Süreleri(dk)	Hava Akış Miktarı(l/dk)	Havanın yüzey hızı(m/dk)
F1	P1	15	50	5
F2	P2	15	50	5
F3	P3	15	50	5
F4(HEPA)	-	15	50	5

Üzeri nanolifle kaplanmış HEPA filtrelerin daha sonra bu düzenekle, verilen parametrelerde filtre verimliliği ve basınç düşümü testleri yapılmıştır.

7. BULGULAR ve TARTIŞMA

7.1 Konsantrasyon, Kitosan İçeriği ve Moleküler Ağırlığın Elde Edilen Nanolif Yapılarına Etkisi

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan 1:1 karışım oranına sahip CH/PEO çözeltileri iğneli elektrolif çekim yöntemiyle çekilmiş; 0.8 mm iç çaplı iğne ve 15 mm çaplı şırınga kullanılmış, iğne ucu-toplayıcı arası uzaklık 10 cm, akış hızı 1 μ l/dk ve uygulanan voltaj 10 kV olarak ayarlanmıştır. Şekil 7.1’de farklı konsantrasyonlarla çekilmiş CH/PEO nanoliflerinin SEM görüntüleri görülmektedir.



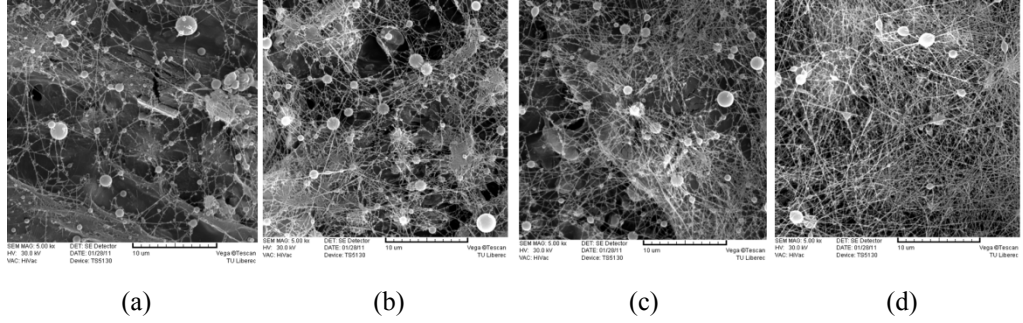
Şekil 7.1 Farklı Konsantrasyonlarda CH/PEO Nanoliflerinin SEM Görüntüleri.

a) %1, b) %1.5, c) %2’lik konsantrasyonlar

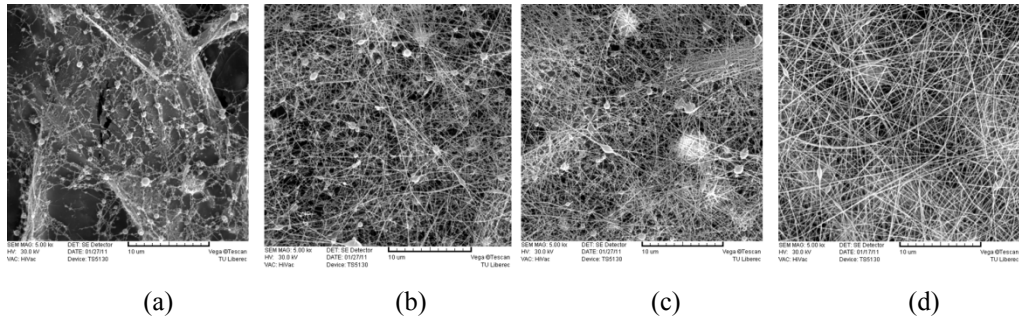
Artan konsantrasyonlarla beraber boncuklu yapıdan lifli bir yapıya geçiş söz konusudur. Bu durum, çözelti konsantrasyonunun kritik konsantrasyon değerini aşması ve yeterli polimer zincir dolaşıklığı sayısına ulaşılmasıyla açıklanabilir. Düzgün ve eşit dağılımlı CH/PEO nanoliflerine kütlece %2’lik konsantrasyonda ve 1:1 orandaki karışımda ulaşılmıştır. Polimer karışım çözeltisindeki kitosan oranı 1:1’in üzerinde arttırılmış; fakat yüksek çözelti viskozitesi ve yüzey gerilimi nedeniyle uygulanan voltaj kapiler kuvvetleri yenememiş ve dolayısıyla çekim gerçekleştirilememiştir (Ramakrishna et al., 2005).

Çizelge 6.1’de belirtilen 2.grupta bulunan farklı karışım oranlarındaki kitosan ve PA 6 çözelti karışımlarından çubuk elektrot kullanılarak elektrolif çekim denemeleri yapılmıştır. Şekil 7.2’de gösterilen kütlece %4’lük konsantrasyondaki kitosan çözeltisiyle %10’luk PA 6 çözeltisi farklı karışım oranlarıyla karıştırılmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde, kitosan oranının

artışıyla birlikte boncuk miktarında artış olduğu görülmektedir. Polimer çözeltilerinin 1:1 olduğu durumda, hemen hemen hiç lif oluşmamıştır. Kitosan oranı %50'nin üzerine çıkarıldığı zaman yüksek viskozite dolayısıyla elektrolif jeti gözlenememiş dolayısıyla lif çekimi gerçekleşmemiştir (Pillai et al., 2009).



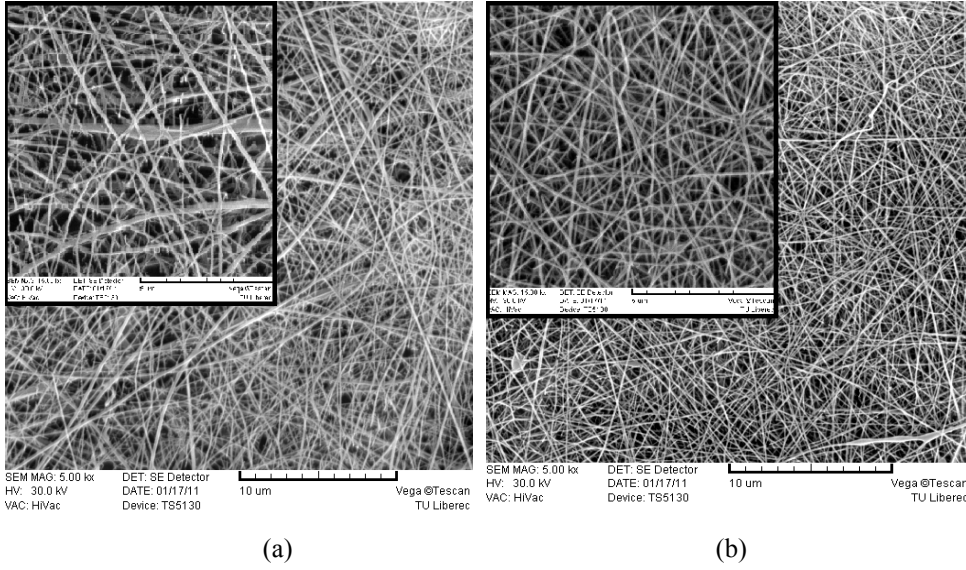
Şekil 7.2 Kütlece %4'lük DMA Kitosan ve %10'lük PA 6 Çözeltilerinin Farklı Oranlarda Karışımlarından Oluşan Nano Yapıların SEM Görüntüleri (5.000x büyütme)
a)1:1, b)1:2, c) 3:7, d)2:8(CH/PA 6 kütlece karışım oranlarıdır. Bkz. Çizelge 6.1, 2. grup-d, c, b, a).



Şekil 7.3 Kütlece %6'lük DMA Kitosan ve %13'lük PA 6 Çözeltilerinin Farklı Oranlarda Karışımlarından Oluşan Nano Yapıların SEM Görüntüleri (5.000x büyütme)
a) 1:1, b) 1:2, c) 3:7, d) 2:8 (Sırasıyla CH/PA 6 kütlece karışım oranlarıdır. Bkz. Çizelge 6.1, 2. grup-i, g, f, e).

Şekil 7.3'te de yine Çizelge 6.1'de 2. grupta hazırlanan %6'lük kitosan ve %13'lük PA 6 çözeltilerinin farklı oranda karışımlarından çubuk elektrot ile elektrolif çekim denemesi yapılmıştır. Hazırlanan çözelti konsantasyonlarından kitosanın %4'ten %6'ya; PA 6'nın %10'dan %13'e artmasıyla beraber lif oluşumu daha belirgin hale gelmiştir. Karışımın kitosan içeriğinin azalmasıyla boncuklu yapıdan lifli yapıya geçiş sağlanmış ve kitosan/PA 6 karışım oranının 2:8 olduğu durumda boncuksuz ve eşit dağılımlı nanolifler elde edilmiştir. Çizelge 6.1'de 1.grupta elektrolif çekimiyle denenen çözeltiler 2. grupta denenenlerle, çap dağılımı ve yapı itibariyle hemen hemen aynı sonuçlar göstermiştir.

Şekil 7.2 ve Şekil 7.3'teki görüntüler kıyaslandığında; artan kitosan ve PA 6 konsantrasyonları boncuklu yapıdan lifli yapıya geçişi sağlamıştır (Okhawa et al., 2004).



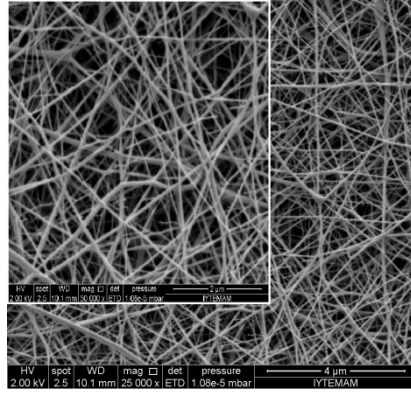
Şekil 7.4 Farklı Moleküler Ağırlıkta Kitosan İçeren PA 6/Kitosan Nanoliflerinin SEM Görüntüleri (5.000 ve 15.000x büyütme)

- a) (Bkz. Çizelge 6.1: 1. Grup-f)%10'luk Yüksek Moleküler Ağırlıklı Kitosan/PA 6 Nanolifleri-Karışım Oranı 2:8,
b) (Bkz. Çizelge 6.1: 1. Grup-g)%10'luk Düşük Moleküler Ağırlıklı Kitosan/PA 6 Nanolifleri-Karışım Oranı 2:8.

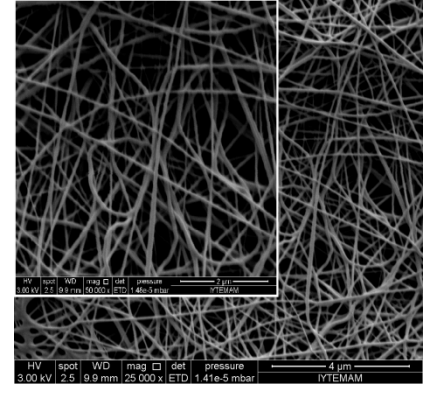
Şekil 7.4'te SEM görüntüleri görülen nanolifler düşük ve yüksek moleküler ağırlıklı kitosan ile üretilmiştir. Moleküler ağırlığın lif yapısına etkisi açıkça görülmektedir. Diğer çekim ve çözelti parametreleri sabit tutulduğunda; yüksek moleküler ağırlıklı kitosan içeriğinin lif çapını arttırdığı görülmüştür. Bu da moleküler ağırlık artışının konsantrasyonu doğrudan arttırması, dolayısıyla, artan konsantrasyonla beraber lif çapının artması ile sonuçlanması olarak açıklanabilir (Ramakrishna et al., 2005; Schiffman and Schauer, 2007).

7.2 Kılcal Uç-Toplayıcı Arası Uzaklık ve Uygulanan Voltajın Elde Edilen Nanolif Yapılarına Etkisi

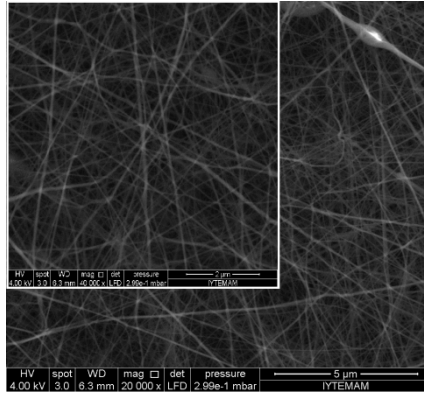
Şekil 7.5'te filtre üzerine çekilmek üzere iğneli elektrolif çekimiyle üretilen CH/PA 6 nanoliflerinin ve nanoliflerin üzerine çekileceği HEPA filtrenin SEM görüntüleri görülmektedir. P1, P2 ve P3 liflerinde, iğne ucu-toplayıcı arası uzaklık ve uygulanan voltaj parametrelerinin etkisi incelenmiştir.



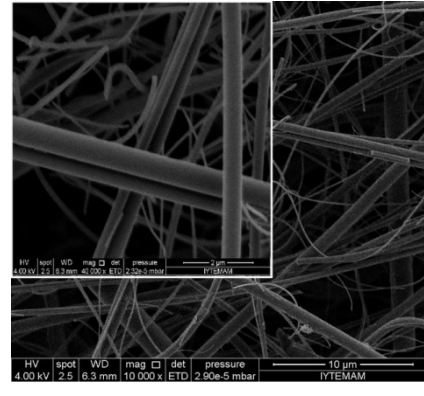
(a)



(b)



(c)

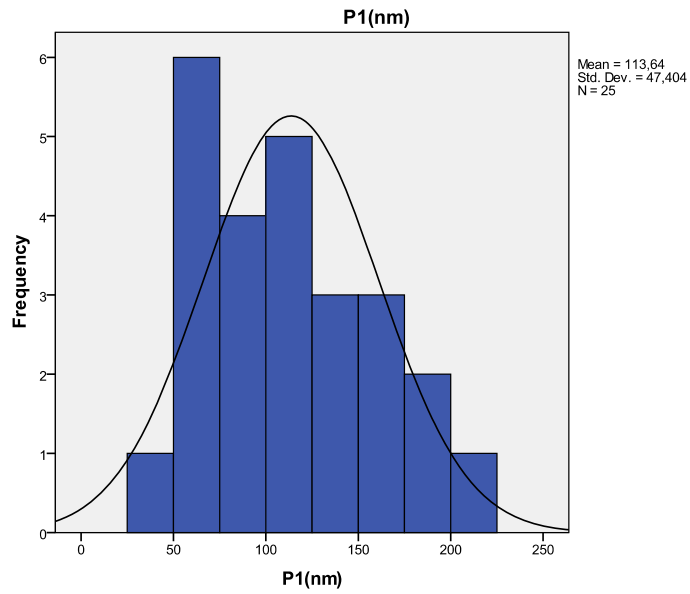


(d)

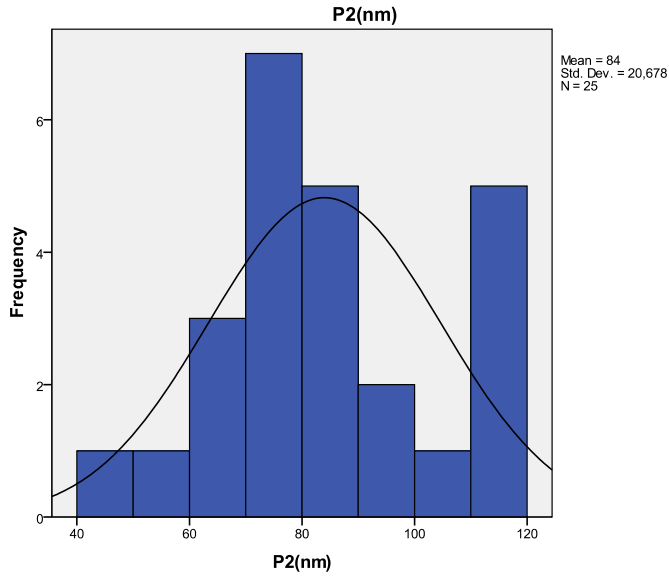
Şekil 7.5 HEPA Filtre Üzerine Çekilmek Üzere Üretilen CH/PA 6 Nanoliflerinin ve HEPA Filtrenin SEM Görüntüleri (25.000 ve 50.000x büyütme).

a) P1(7 cm, 17 kV), b) P2(10 cm, 17 kV), c) P3(10 cm, 22 kV), d) HEPA Filtre (Bkz. Çizelge 6.2).

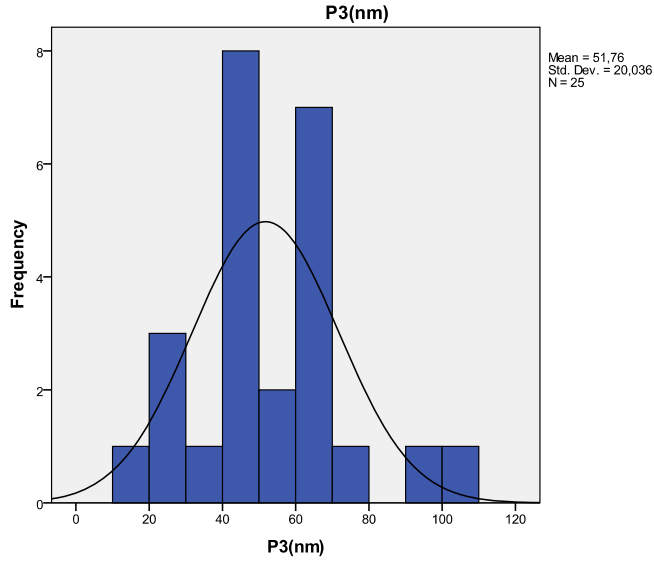
Aşağıda üretilen bu nanoliflerin ve HEPA filtrenin nm cinsinden lif çapı frekans dağılımları ve istatistikî bulguları verilmektedir.



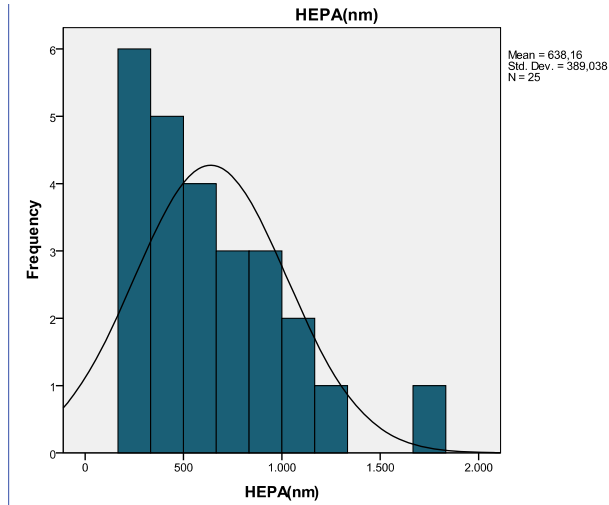
Şekil 7.6 P1'e ait Lif Çapı Histogramı ve Normal Dağılım Eğrisi.



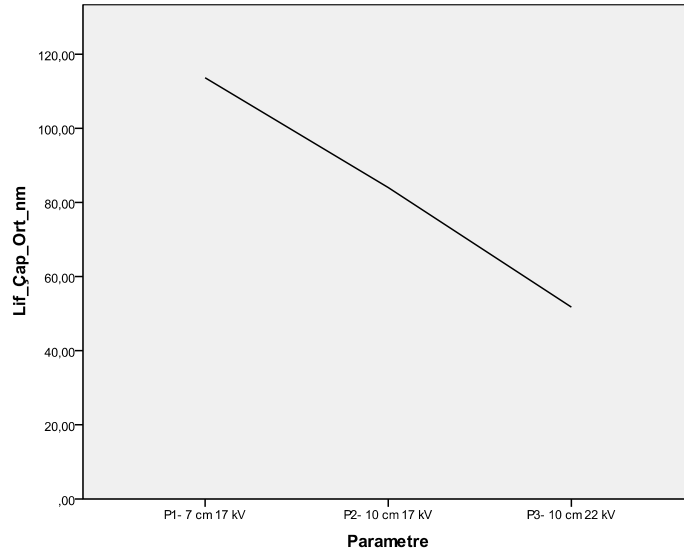
Şekil 7.7 P2'ye ait Lif Çapı Histogramı ve Normal Dağılım Eğrisi.



Şekil 7.8 P3'e ait Lif Çapı Histogramı ve Normal Dağılım Eğrisi.



Şekil 7.9 HEPA Filtreye ait Lif Çapı Histogramı ve Normal Dağılım Eğrisi.



Şekil 7.10 İşlem Parametrelerine göre Lif Çapı Ortalaması Değişimi.

Sonuçlara bakıldığında artan iğne-toplayıcı arası uzaklığın ve uygulanan voltaj artışının lif çapını düşürdüğü gözlemlenmiştir. Artan voltaj etkisiyle elektrolif jeti daha çok çekilmiş ve toplayıcıya gelene kadar jet üzerindeki yüklerin hareketliliği hızlandığı için birbirlerini daha çok itmeleri sonucunda daha ince lifler elde edilmiştir (Chowdhury and Stylios, 2010). Bu iki parametrenin karşılaştırılmasında P2 nanolifinin parametreleri referans olarak alınmıştır. Lif çapının düşüşünde ortalamalar karşılaştırılmış ve P1-P2 ve P2-P3 eşlenik T testi uygulanmıştır. Seçilen güven aralığı %95 olup, sonuçlarda Sig. değerinin 0.05'ten küçük olması durumunda seçilen parametrenin etkisinin önemli olduğu yorumu yapılabilmektedir. Çizelge 7.1'de istatistik analiz sonuçları görülmektedir.

Çizelge 7.1 P1 ve P3 Nanoliflerinin P2 ile Eşlenik T Testi Analizi Sonuçları

	Çift Farklılıkları					t	df	Sig. (2-parçalı)
	Ortalama	Std. Sapma	Std. Hata Ort.	%95 Güven Aralığı				
				En Alt	En Üst			
Çift 1 P1(nm)- P2(nm)	29,640	43,043	8,609	11,873	47,407	3,443	24,000	0,002
Çift 2 P2(nm)- P3(nm)	32,240	25,836	5,167	21,575	42,905	6,239	24,000	0,000

Sonuçlara bakıldığında, Sig. değerinin her iki eşleşmede de 0.05'ten küçük olduğu görülmektedir. Bu durumda uzaklık ve uygulanan voltaj değerinin lif çapı değişiminde etkisi önemli bulunmuştur.

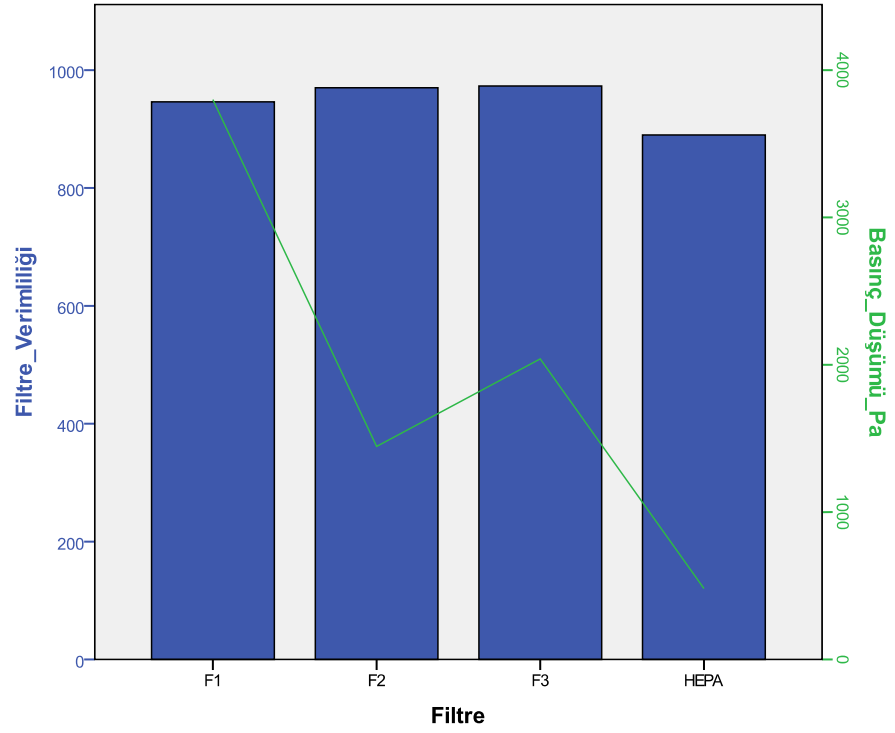
7.3 Nanolif Çapına göre Filtre Performanslarının Değerlendirilmesi

Değişen lif çaplarının filtre verimliliğine ve basınç düşümüne etkilerinin değerlendirilmesi sonucunda; teoriyle uyuşacak şekilde lif çapının azalışı filtre verimliliğindeki artış ile sonuçlanmıştır. Filtre verimlilikleri, üretilen her üç örnek için çok yüksek çıkmıştır (%99.995'in üzerinde). Çizelge 7.2'de test sonuçlarına ait veriler görülmektedir.

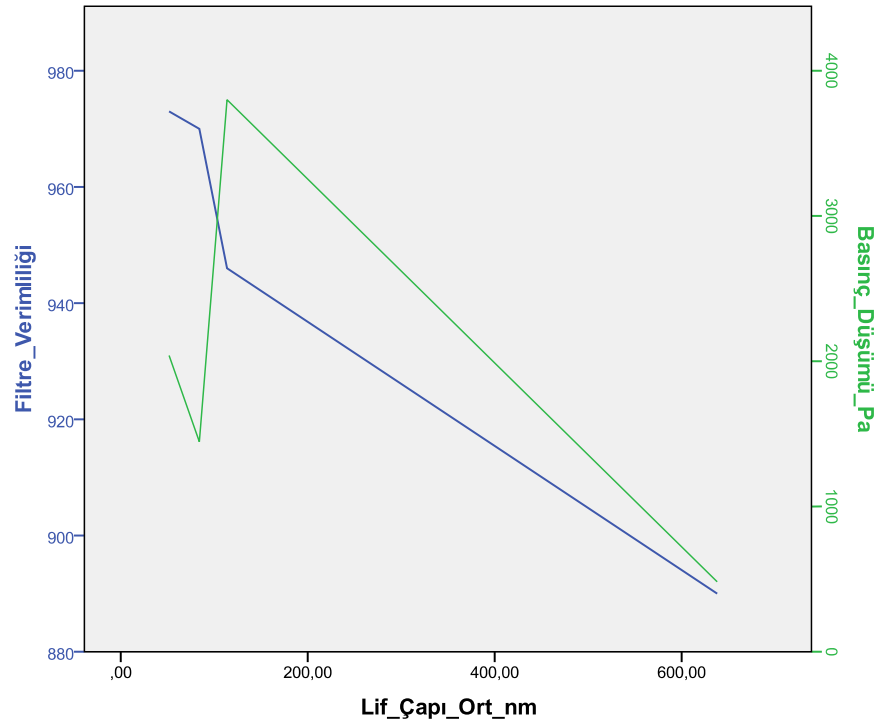
Çizelge 7.2 Üretilen Filtrelerin Test Sonuçlarına Ait Veriler.

Filtre Kodu	Kaplanan Nanolif Tabakasının Kodu	Depolanma Süresi (dk)	Filtre Verimliliği (%)	Basınç Düşümü (Pa)
F1	P1	15	99.999946	3800
F2	P2	15	99.999970	1446
F3	P3	15	99.999973	2040
F4	HEPA FİLTRE	-	99.999890	482

Grafiklerde görülen filtre verimlilik değerleri %99.999'dan sonra devreden rakamlarla ifade edilmiştir.

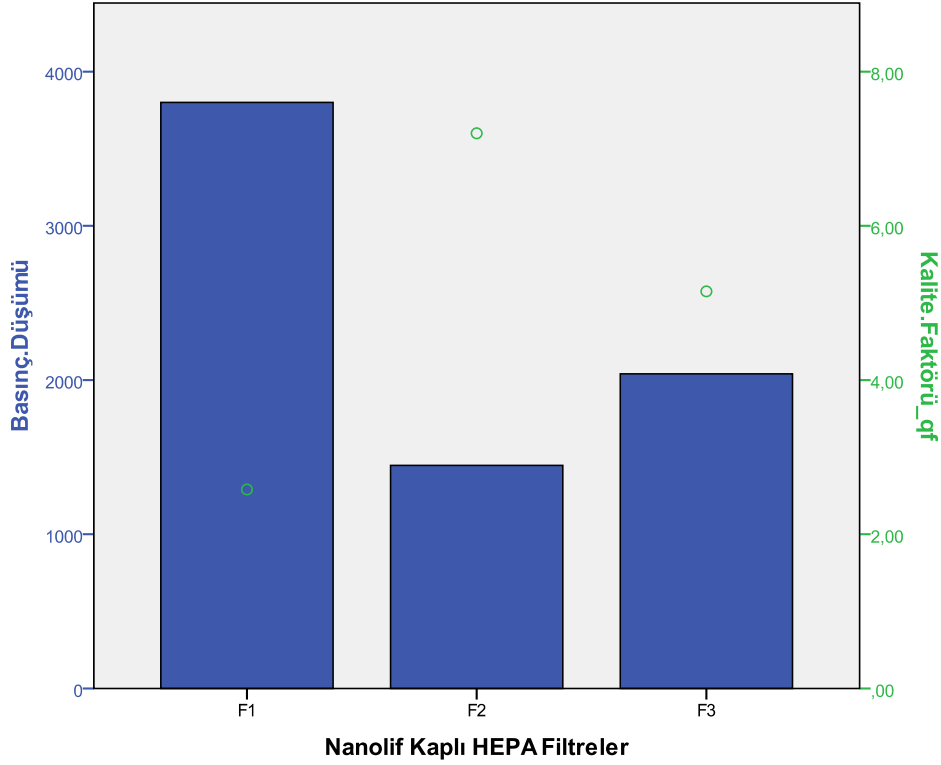


Şekil 7.11 Üretilen Filtrelerin ve HEPA Filtrenin Filtre Verimliliği ve Basınç Düşümü Grafiği.



Şekil 7.12 Lif Çapı Ortalamalarına göre Filtre Verimliliği ve Basınç Düşümü Grafiği.

Nanolif kaplı HEPA filtrelerin, formül 4.3'e göre hesaplanan kalite faktörü değerlerinin basınç düşümüne göre değişimi şekil 7.13'teki grafikte görülmektedir.



Şekil 7.13 F1, F2 ve F3'e ait Basmaç Düşümü ve Kalite Faktörü Değişimleri

Literatürde genel olarak basmaç düşümünün lif çapının azalışıyla artması söz konusudur (Graham et al., 2002; Kosmider et al., 2002; Park and Park, 2005; Dotti et al., 2007). Bu çalışmada, bunun aksine basmaç düşümünün lif çapının azalışıyla beraber yalnızca bir yerde azaldığı görülmektedir (F1'den F2'ye). Burada aynı depolanma sürelerine rağmen, nanoliflerin eşit dağılımlı olarak depolanmasından dolayı, basmaç düşümünde farklı değerler elde edildiği tahmin edilmektedir. Aynı zamanda buna etken olarak, ortalama lif çapının yanısıra lif çapı dağılımı da gösterilebilir. P2 nanoliflerinde 110–120 nm boyutunda da önemli miktarda lif bulunmaktadır. Nanolif kaplı HEPA filtre örneklerinden; çekilen nanolif çap ortalamasının en yüksek olduğu F1 filtresindeki basmaç düşümü en fazla çıkarken; nanolif çap ortalamasının F1 ve F3'ün arasında olduğu F2 filtresinde basmaç düşümü en düşük çıkmıştır. Bunun nedeni olarak, iğneli sistemden kaynaklanan ve HEPA filtre tabakası üzerine çekilen nanolif tabakasının eşit dağılımlı olarak çekilememiş olması gösterilebilir. Filtre kalınlığı arttıkça filtrenin hava geçirgenliği azalmakta; dolayısıyla basmaç düşümü artmaktadır (Dotti et al., 2007). Eşit dağılımlı çekilmemesi, çekilen nanolif tabakasının inceli kalınlı bir yapıda oluşmasıyla sonuçlanabilmekte ve

filtre performans testinde, test örneğinin filtrenin ince olan yerinden alınmış olma olasılığının da lif çapının düşüşüne rağmen azalan basınç düşümüne sebep olarak gösterilebileceği düşünülmektedir.

Şekil 7.13'teki grafiğe göre, azalan basınç düşümünün en az olduğu filtre, en yüksek kalite faktörü değerini göstermektedir. F2 filtresi F3'e göre daha düşük çaplı nanolifle kaplanmış olmasına rağmen daha düşük basınç düşümü değeri göstermiş; dolayısıyla kalite faktörü değeri daha yüksek çıkmıştır. Kalite faktörü en yüksek olan F2 filtresinin kullanım ömrü açısından en uygun filtre olduğu söylenebilir.

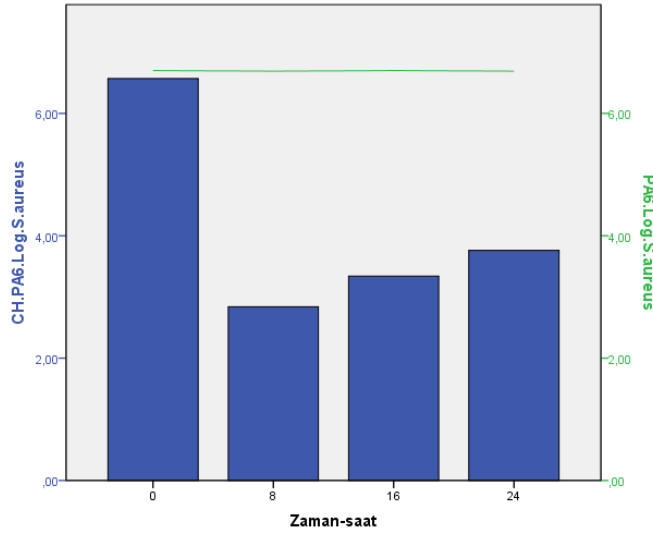
7.4 Kitosan İçeren Nanoliflerin Antimikrobiyal Etkinliğinin Değerlendirilmesi

Üretilen CH/PA 6 ve PA 6 nanolif tabakaları gram negatif (*E.coli*) ve gram pozitif (*S.aureus*) bakterileriyle antimikrobiyal değerlendirmeye girmiştir. Çizelge 7.3'te CH/PA 6 ve PA 6 nanolif tabakalarının *E.coli* ve *S.aureus* bakterileriyle etkileşiminden önce ve sonra elde edilen bakteri sayıları ve bakteri azalma oranları görülmektedir.

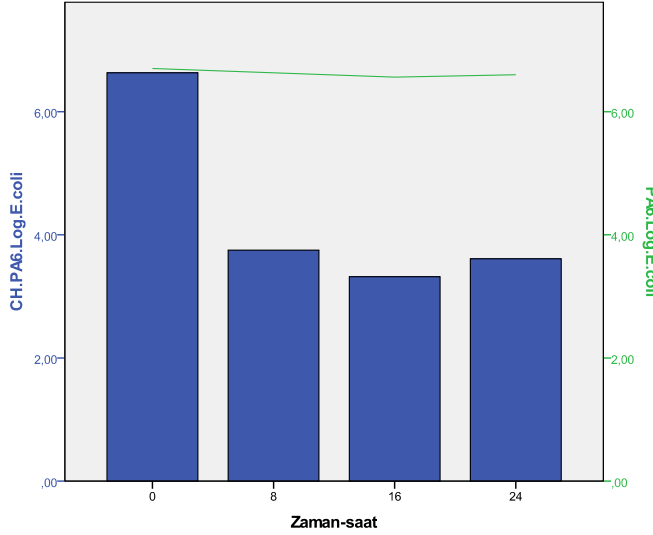
Çizelge 7.3 Nanolif Tabakalarının Antimikrobiyal Aktivite Sonuçları

Nanolif tabakası	Bakteri tipi	Başlangıçtaki bakteri sayısı(Log)	Bitişteki bakteri sayısı(Log)	%R
CH/PA 6	<i>S. aureus</i>	3,8.10 ⁶ (6,57)	1,9.10 ⁵ (5,27)	95
	<i>E. coli</i>	4,3.10 ⁶ (6,63)	4,0.10 ⁵ (5,60)	90.69
PA 6	<i>S. aureus</i>	5,1.10 ⁶ (6,70)	5,0.10 ⁶ (6,69)	1.96
	<i>E. coli</i>	4,3.10 ⁶ (6,63)	4,0.10 ⁶ (6,60)	6.97

Çizelge 7.3'te bitişteki bakteri sayılarının ortalama değerleri verilmiştir. Verilen değerlere bakıldığında, *S.aureus* ve *E. coli* bakterileriyle etkileşimlerinde CH/PA 6 nanoliflerinde, PA 6 nanoliflerine göre bakteri sayısında önemli ölçüde daha fazla azalma gözlemlenmiştir.



(a)



(b)

Şekil 7.14 CH/PA 6 ve PA 6 Nanolif Tabakalarının Antimikrobiyal Etkinliği

a) *S.Aureus* Bakterisine Karşı Etkinlikb) *E.Coli* Bakterisine Karşı Etkinlik

Aynı tabakaya üçer kez test uygulanmıştır. Zamana bağlı olarak her iki bakteri tipine karşı azalma oranları CH/PA 6 nanolif tabakasında %90'lardayken, PA 6 nanolif tabakasında %1–6 arasında kalmıştır. Şekil 7.14'e bakıldığında sayılan bakterilerin başlangıçtaki ve bitişteki Log değerlerinin ortalamalarının arasındaki fark CH/PA 6 nanoliflerinde PA 6 nanoliflerine göre daha belirgindir.

Elde edilen verilere eşlenik T testi uygulanarak, aralarındaki ortalama farklarının anlamlı olup olmadığı karşılaştırılmıştır. %95 güven aralığıyla test edilen verilerde, Sig. değerinin 0.05'ten küçük olması durumunda kitosan içeren nanoliflerle, kontrol grubu olan PA 6 nanolifleri arasında antimikrobiyal etkinlik farkı önemlidir yorumu yapılabilir. Karşılaştırmalar her iki bakteri grubu için

CH/PA 6 ve PA 6 nanolif tabakalarının bitişteki bakteri sayıları kullanılarak yapılmıştır.

Çizelge 7.4 Antimikrobiyal Aktiviteye ait Eşlenik T Testi Sonuçları

	Çift Farklılıkları					t	df	Sig. (2-parçalı)
	%95 Güven Aralığı							
	Ortalama	Std. Sapma	Std. Hata Ort.	En Alt	En Üst			
Çift 1 CH/PA6 <i>S.aureus</i> - PA6 <i>S.aureus</i>	-4997100,000	101817,828	58784,550	-5250029,505	-4744170,495	-85,007	2,000	0,000
Çift 2 CH PA6 <i>E.coli</i> PA6 <i>E.coli</i>	-3996033,333	298200,022	172165,863	-4736803,255	-3255263,412	-23,210	2,000	0,002

Çizelge 7.4'te görülen eşlenik T testi sonuçları göstermektedir ki; kitosan içeriğinin, kontrol grubu olan PA 6 nanolifleriyle kıyaslandığında, her iki bakteri grubuna karşı antimikrobiyal etkinliğe etkisinin önemli olduğu yorumu yapılabilir (Sig. değerleri her iki bakteri grubu için 0.05'ten küçük). Literatürdeki sonuçlara paralel olarak, kitosan varlığında, bakterilerin çoğalması önemli ölçüde önlenmiş, dolayısıyla antimikrobiyal etkinlik sağlanabilmiştir (Schaefer et al., 2007).

8. SONUÇ

Bu çalışmada, özellikle hastane ortamında ve yüksek filtre verimliliğinin istenildiği diğer ortamlardaki hava filtrelerinde (Örn: HEPA filtreler) kullanılmaya yönelik antimikrobiyal özellikli nanolifli yüzeylerin elektrolif çekim yöntemiyle üretilmesi ve üretilen nano filtrelerin performans ve antimikrobiyal özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Bu amaçla öncelikle kitosan polimerinin, literatürde sıkça karşılaşılan ve kitosanın lif formu oluşumuna katkı sağlayan PEO polimeriyle karışımı denenmiş ve toksik olmayan asetik asit ve su çözünen olarak kullanıldığında, başarılı bir şekilde lif oluşumu gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, PEO'nun suda çözünürlüğü göz önünde bulundurularak, yüksek nemli bir hava ortamında, hava filtrelerinde kullanımının filtre ömrünü olumsuz etkileyebileceği öngörülmüştür. Bu nedenle; iyi biyouyumluluğa, biyobozunurluğa ve antimikrobiyal etkinliğe sahip olan kitosan polimeriyle, filtrasyon için gerekli mekanik özellikleri sağlayabilecek ve elektrolif çekiminde eşit dağılımlı yapı gösterebilecek bir sentetik polimer olan PA 6'nın karışımı uygun bulunmuştur. İnsan sağlığı göz önünde bulundurularak, bu iki polimeri çözebilecek formik asit ve asetik asit gibi toksik olmayan çözünenlerin karışımı kullanılmıştır. Ön çalışmaları Liberec Teknik Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Nonwoven Departmanı Laboratuvarı'nda yapılan çubuk elektrotlu elektrolif çekimi sonucunda boncuksuz ve eşit dağılımlı, enine yuvarlak keside sahip CH/PA 6 nanoliflerinin elde edilmesi amaçlanmıştır. Uygun lif yapısının oluşmasına kadar yapılan bir dizi çalışmada farklı çözelti konsantrasyonları ve farklı moleküler ağırlığa sahip kitosan kullanımının lif yapısına etkileri incelenmiştir. Artan kitosan ve PA 6 çözelti konsantrasyonları ve çözeltinin PA 6 içeriği, yapının boncuklu bir yapıdan lifli bir yapıya geçmesiyle sonuçlanmıştır. Aynı zamanda karışımdaki kitosan oranındaki artışla beraber boncuk sayısının arttığı gözlemlenmiştir. Kitosan oranının %50'yi geçmesi durumunda elektrolif çekimi artan viskozite ve yüzey gerilimi dolayısıyla gerçekleştirilememiştir.

Boncuksuz ve eşit dağılımlı nanolif yapılarının elde edildiği çözelti konsantrasyon ve polimer karışım oranlarında, elektrolif çekim denemelerine Ege Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Elektrolif Çekim Laboratuvarı'nda iğneli

elektrot sistemi ile devam edilmiştir. Uygulanan voltaj ve iğne ucu-toplayıcı arası uzaklık parametrelerinin lif çapına etkileri incelenmiştir. İğneli elektrolif çekimi sonucunda çapları 15–216 nm arasında değişen nanolifler elde edilmiştir. Alınan SEM görüntüleri ve yapılan istatistikî grafiklerine ve dağılım eğrilerine göre; artan voltajın ve iğne ucu-toplayıcı arası uzaklığın, lif çapındaki değişime etkisi önemli bulunmuştur.

Farklı çap ortalamalarına sahip bu lifler daha sonra aynı depolanma süreleriyle HEPA filtre malzemesinin üzerine çekilmiştir. Filtre testinde NaCl aerosol sistemi kullanılmış; kullanılan test parçacığı boyutu, havanın yüzey hızı ve hava akış miktarı sabit tutulmak suretiyle, filtre örneklerine verimlilik ve basınç düşümü testleri uygulanmıştır. Lif çapının azalması filtre verimlilik değerlerindeki artışla sonuçlanmıştır. Basınç düşümü değerlerinde ise liflerin filtre üzerine eşit dağılımlı olarak çekilmemiş olması faktörü tahmin edilerek, varsayılandan farklı olarak dalgalanma görülmüştür. Basınç düşümü azalan lif çapıyla beraber istisnai olarak bir yerde azalış göstermiştir. Buna paralel olarak, basınç düşümünün en az olduğu filtre örneğinde, kalite faktörü değeri en yüksek çıkmıştır.

Üretilen nanolif tabakalarında antimikrobiyal etkinliğin ölçümü AATCC 100–2004 test metoduna göre yapılmıştır. Etkinliğin ölçümü için CH/PA ve kontrol grubu için PA 6 nanolif tabakaları üretilmiştir. *E.coli* ve *S.aureus* bakterilerine karşı yapılan testlerde bakteri sayısındaki azalma oranı CH/PA 6 nanolif tabakalarında %90'larda iken, kontrol grubu olan PA 6 nanolif tabakalarında %1–6 arasında kalmıştır. Kitosan içeriğinin antimikrobiyal etkinliğe önemli derecede etkisi olduğu gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak; kitosan ve PA 6 polimer karışımları uygun çözelti, işlem, ortam koşullarında ve uygun polimer karışım oranlarında, elektrolif çekimiyle başarılı bir şekilde üretilebilmektedir. CH/PA 6 nanolifleri HEPA filtrelerin üzerine çekilerek, artan basınç düşümüne rağmen filtre verimliliğinde, verimliliğin %100'e daha çok yaklaşmasını sağlayacak artışlar sağlanabilmektedir. Bu çalışmanın; elde edilen bu karışım nanolifleriyle, antimikrobiyal etkinliğin, uygun basınç düşümündeki filtre verimliliğinin ve yeterli mekanik özelliklerin istendiği hava filtrasyonu uygulamalarında ileriki çalışmalarda kullanılmak üzere yol gösterici bir ön çalışma niteliğinde olduğu söylenebilir.

9. ÖNERİLER

Üretilen nanolif kaplı HEPA filtreler antimikrobiyal etkinlik kazandırılarak; hem lif çapı azalması ve gözenekliliğin artışı avantajları kullanılarak filtre performansında gelişme kazanmakta; aynı zamanda da bakterilerin etkisizleşmesi sağlanmaktadır. Bu da özellikle temiz oda uygulamalarında ve solunum havasının saflaştırılmasında bir hayli önemlidir.

Bu çalışma göstermiştir ki; uygun üretim koşulları sağlandığında nanolif kaplı HEPA filtreler %100'e çok yakın filtre performansına sahiptir. Filtre test parametreleri ayarlanarak (hava akış hızının ve kullanılan parçacık boyutunun azaltılması) ve aynı zamanda HEPA filtrelerin uygun pilelemeyle kullanımıyla, basınç düşümünde optimizasyon sağlanabilir. Bunun dışında, elektrolif çekiminde karşılaşılan en büyük problem olan jetin kararsızlığı ve çözelti parametrelerinin zaman içinde değişimi(zamana bağlı olarak viskozitenin artması, sıcaklığa bağlı olarak çözgen uçuculuğunun artması sebebiyle çözgenin çabuk buharlaşması sonucu iğne ucunda tıkanma oluşması) gibi birçok güçlükle karşılaşılmaktadır. Bu problemlerin en aza indirilmesi için sabit nem ve sıcaklığa sahip çevresel koşulların varlığı önemlidir. Üretim hızını yavaşlattığı görülen, kitosanın sebep olduğu yüksek yüzey gerilimi, uygun yüzey aktif maddeler kullanılarak azaltılabilir. Bunun dışında; liflerin düzgün dağılımlı çekilememesi, bir başka deyişle farklı paketleme yoğunluklarında filtre yüzeyine çekilmesinden doğan problemlerin, serbest yüzeyle elektrolif çekimiyle veya çok iğneli elektrotların uygun yerleşimiyle giderilebileceği söylenebilir.

Sonraki çalışmalar için yön gösterici nitelikte olan bu çalışmanın, kitosan/PA 6 nanoliflerinin farklı yapılarla ve yerleşim düzenleriyle bir araya getirilerek kompozit oluşturulup filtre performanslarının geliştirilmesi gibi uygulamalarla geliştirilebileceği öngörülmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ahn, Y.C., Park, K., Hwang, Y.J., Lee, C.G., Shin, H.S., Lee, J.K.,** 2005, Development of high efficiency nanofilters made of nanofibers, *Current Applied Physics*, 6:1030-1035.
- Andrady, A.L.,** 2008, Science and Technology of Polymer Nanofibers, John Wiley& Sons, USA, 389 p.
- Aslan, S., Kaplan, S.,** 2010, Filtrasyon tekstilleri: kullanılan hammaddeler, üretim yöntemleri ve kullanım alanları, *TMMOB Tekstil Mühendisleri Odası Tekstil ve Mühendis Dergisi*, Yıl: 17, Sayı: 79, Sayfa: 24-37.
- Ayhan, A.2006.** Yeni bir teknolojik çağın kapısı aralanırken: nanoteknoloji, <http://www.teknogirisim.com.tr/default.asp?yazid=11&id=10> (Erişim tarihi: 11 Temmuz 2011).
- Bhattacharai, N., Edmondson, D., Veisoh, O., Matsen, F. A., and Zhang, M. Q.,** 2005, Electrospun chitosan-based nanofibers and their cellular compatibility, *Biomaterials*, 26(31): 6176.
- Brenner E.K.,** 2009, Investigation into the Electrospinning of Hyaluronic Acid, Master of Science Thesis, Drexel University, USA, 93 p.
- Brown, R.C.,** 1993, An Integrated Approach to the Theory and Applications of Fibrous Filters, Air Filtration, Pergamon Press, UK, 272p.
- Carlsson, T.,** 2001, Indoor air filtration: Why use polymer based filter media?, *Filtration and Separation*, March.
- Celep, Ş.,** 2007, Nanoteknoloji ve Tekstilde Uygulama Alanları, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 171s.
- Chowdhury, M., Stylios, G.,** 2010, Effect of experimental parameters on the morphology of electrospun nylon 6 fibers, *International Journal of Basic & Applied Sciences IJBAS-IJENS*,10(6).
- Çeliker, G.,** [http://www.indeksiletisim.com/images/Makale/BOYA %20SEKT%C3%96R%C3%9CNDE%20NANOTEKNOLOJ%C4%B0.pdf](http://www.indeksiletisim.com/images/Makale/BOYA%20SEKT%C3%96R%C3%9CNDE%20NANOTEKNOLOJ%C4%B0.pdf) “Boya Sektöründe Nanoteknoloji” (Erişim tarihi: 4 Temmuz 2011).
- Dağ, Ö.,** 2006, Çok fonksiyonlu nanomalzemeler, *Bilim ve Teknik*, Aralık, 1-4
- Demir, A.,** 2007, Tekstil Terbiyesinde Chitin ve Chitosanın Kullanım Olanaklarının Araştırılması, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Tekstil Müh. Anabilim Dalı, İzmir, 219s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Demir, A., Öktem, T., Seventekin, N.,** 2008, Kitosanın tekstil sanayinde antimikrobiyal madde olarak kullanımının araştırılması, *Tekstil ve Konfeksiyon Dergisi*, 94-102.
- Desai, K., Kit, K., Li, J., Davidson, M., Zivanovic, S., Meyer, H.,** 2009, Nanofibrous chitosan non-wovens for filtration applications, *Polymer*, 50: 3661-3669.
- Dotti, F., Varesano, A., Montarsolo, A., Aluigi, A., Tonin, C., Mazzuchetti, G.,** 2007, Electrospun porous mats for high efficiency filtration, *Journal of Industrial Textiles*, 37: 151-161.
- El-Newehy, M.H., Al-Deyab, S.S., Kenawy, E.R., Megeed, A.A.,** 2011, Nanospider technology for the production of nylon-6 nanofibers for biomedical applications, *Journal of Nanomaterials*, 8p.
- Enrico Marsano, Lijo Francis, Francesco Giunco,** 2010, Polyamide 6 nanofibrous nonwovens via electrospinning, *Journal of Applied Polymer Science*, 117: 1754–1765.
- Fong, H., Chun, I., Reneker, D.H.,** 1999, Beaded nanofibers formed during electrospinning, *Polymer*, 40: 4585-4592.
- Gao, Y., Cranston, R.,** 2008, Recent advances in antimicrobial treatments of textiles, *Textile Research Journal*, 78: 60-72.
- Graham, K., Ouyang, M., Raether, M., Grafe, T., McDonald, B., Knauf, P.,** 2002, Polymeric nanofibers in air filtration applications, 15. Annual Technical Conference&Expo of the American Filtration & Separations Society, Galveston, Texas, USA, 17p.
- Hardick, O., Stevens, B., Bracewell, D.G.,** 2010, Nanofiber fabrication in an temperature and humidity controlled environment for improved fiber consistency, *Nature Precedings*.
- Heikkila, P., Taipale, A., Lehtima, M., Harlin, A.,** 2008, Electrospinning of polyamides with different chain compositions for filtration application, *Polymer Engineering and Science*, 1168-1176.
- Helios Kiln Glass Studio,** “Surface Tension”,
http://fusedglass.org/learn/project_tutorials/kiln_pressed_glass_surface_tension (Erişim tarihi: 25 Temmuz 2011)

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hills, Inc.**, “Fibers Cross Sections”, <http://www.hillsinc.net/Fibers.shtml> (Erişim tarihi: 12 Temmuz 2011).
- Hills, Inc.**, “Production of Sub-micron Fibers in Non-Woven Fabrics”, <http://www.hillsinc.net/submicron%20.shtml> (Erişim tarihi: 20 Temmuz 2011).
- Işık, K.Z.**, “Application of Nanofiber to Improve the Filtration Efficiency of the Most Penetrating Aerosol Particles in Fibrous Filters”, <http://www.nanofmgroupp.com/pdfs/Application%20of%20nanofiber%20to%20improve%20the%20filtration%20efficiency.pdf> (Erişim tarihi: 15.03.2011)
- Jacobs, V., Patanaik, A., Anandjiwala, R.D.**, 2010, Electrospun chitosan nanofibre membranes for antimicrobial application: role of electrospinning processing parameters, *European Cells and Materials*, 19: 4.
- Jung, K.H., Huh, M.W., Meng, W., Yuan, J., Hyun S.H., Bae, J.S., Hudson, S.M., Kang, I.K.**, 2007, Preparation and antibacterial activity of pet/chitosan nanofibrous mats using an electrospinning technique, *Journal of Applied Polymer Science*, 105: 2816–2823.
- Kalaycı, V., Ouyang, M., Graham, K.**, 2006, Polymeric nanofibers in high efficiency filtration applications, *Filtration Solutions*, 6(4): 286-293.
- Kaynak, H.K., Değirmenci, Z.**, 2010, Teknik tekstil uygulamalarında kullanılan nonwoven filtreler, *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 4(2): 78-84.
- Kosmider, K., Scott, J.**, 2002, Polymeric nanofibers exhibit an enhanced air filtration performance, *Filtration and Separation*, July/August.
- Kozanoğlu, G.**, 2006, Elektrospinning Yöntemiyle Nanolif Üretim Teknolojisi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 148s.
- Köksal, Y.**, 2001, Kapalı Mahallerde Hava Kalitesinin İyileştirilmesi, 5. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi ve Sergisi, 625-645.
- Kriegel, C., Arrechi, A., Kit, K., Clements, D.J., Weiss, J.**, 2008, Fabrication, functionalization and application of electrospun biopolymer nanofibers, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 48: 775-797.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Leung, W.W., Hung, C.H., Yuen, P.T.,** 2010, Effect of face velocity, nanofiber packing density and thickness on filtration performance of filters with nanofibers coated on a substrate, *Separation and Purification Technology*, 71: 30-37.
- Lou, C.W., Lin, J.H., Yen, K.C., Lu, C.T., Lee, C.Y.,** 2008, Preparation of polyethylene oxide/chitosan fiber membranes by electrospinning and the evaluation of biocompatibility, *Textile Research Journal*, 78: 254–257.
- Lukáš, D., Sarkar, A., Martinová, L., Vodsed'álková, K., Lubasová, D., Chaloupek, J., Pokorný, P., Mikeš, P., Chvojka, J., Komárek, M.,** 2009, Physical principles of electrospinning (Electrospinning as a nano-scale technology of the twenty-first century), *Taylor&Francis-Textile Progress*, 41(2):59-140.
- Martinová, L., Lubasová, D.,** 2008, Electrospun chitosan based nanofibers, *RJTA*, 12(2): 72-79.
- Nakata, K., Fujii, K., Ohkoshi, Y., Gotoh, Y., Nagura, M., Numata, M., Kamiyama, M.,** 2007, Poly(ethylene terephthalate) nanofibers made by sea-island type conjugated melt spinning and laser-heated flow drawing, *Macromol. Rapid Commun*, 28: 792–795.
- Nanofiber Membranes Group,** <http://www.nanofmgroup.com/kaynaklar.html> (Erişim tarihi: 10 Haziran 2011).
- Nirmala, R., Navamathavan, R., El-Newehy, M.H., Kim, H.Y.,** 2011a, Preparation and electrical characterization of polyamide-6/chitosan composite nanofibers via electrospinning, *Materials Letters*, 65: 493–496.
- Nirmala, A., Navamathavan, R., Kang, H.S., El-Newehy, M.H., Kim, H.Y.,** 2011b, Preparation of polyamide-6/chitosan composite nanofibers by a single solvent system via electrospinning for biomedical applications, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 83: 173–178.
- Oberta, A.F.,** “The Truth about HEPA Filters”, <http://www.asbestosguru-oberta.com/hepa.htm> (Erişim tarihi: 26.06.2011).
- Okhawa, K., Cha, D., Kim, H., Nishida, A., Yamamoto, H.,** 2004, Electrospinning of chitosan, *Macromol. Rapid Communications*, 25: 1600–1605.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Özdoğan, E., Demir, A., Seventekin, N.,** 2006, Nanoteknoloji ve tekstil uygulamaları, *Tekstil Ve Konfeksiyon*, 3
- Park, H.S., Park, Y.O.,** 2005, Filtration properties of electrospun ultrafine fiber webs, *Korean J., Chem. Eng.*, 22(1): 165-172.
- Pillai, C.K.S., Sharma, C.P.,** 2009, Electrospinning of chitin and chitosan nanofibers, *Trends Biomater. Artif.Organs*, 22(3): 179-201.
- Pillai, C.K.S., Paul, W., Sharma, C.P.,** 2009, Chitin and chitosan polymers: chemistry, solubility and fiber formation, *Polymer Science*, 34: 641-678.
- Podgórski, A., Balazy, A., Gradoń, L.,** 2006, Application of nanofibers to improve the filtration efficiency of the most penetrating aerosol particles in fibrous filters, *Chemical Engineering Science*, 61: 6804 – 6815.
- Qin, X.H., Wang, S.Y.,** 2006, Filtration properties of electrospinning nanofibers, *Journal of Applied Polymer Science*, 102:1285-1290.
- Ramakrishna S., Fujihara K., Teo W.E., Lim T.C., Ma Z.,** 2005, An Introduction to Electrospinning and Nanofibers, World Scientific Publishing, Singapore, 382p.
- Recycled Plastic dot Com,** “Polyamide 6 Granules”, <http://www.recycledplastic.com/listing/polyamide-6-granules/> (Erişim tarihi: 15 Temmuz 2011).
- Reilly, G.M.,** 2007, Carbon nanotubes: potential benefits and risks of nanotechnology in nuclear medicine, *The Journal of Nuclear Medicine*, 48(7):1039-1041.
- Riboux, G., Barrero, A.,** “Whipping jet motion”, http://www.gimf.us.es/congreso_sevilla_2010/Index_files/Im_whipping.php (Erişim tarihi: 21 Temmuz 2011).
- Schaefer, K., Thomas, H., Dalton, P., Moeller, M.,** 2007, Nano-fibers for filter materials, *Springer Series in Materials Science*, 97(2): 125-138.
- Schiffman, J. D., Schauer, C. L.,** 2007, Cross-linking of chitosan nanofibers, *Biomacromolecules*, 8(2): 594.
- Schiffman, J., Schauer, C.L.,** 2008, A review: electrospinning of biopolymer nanofibers and their applications, *Polymer Reviews*, 48(2): 317-352.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Seventekin, N.**, 2003, Kimyasal Lifler, E.Ü. Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma-Uygulama Merkezi Yayını, İzmir, 130s.
- Subbiah, T., Bhat, G.S., Tock, R.W., Parameswaran, S., Ramkumar, S.S.**, 2005, Electrospinning of nanofibers, *Journal of Applied Polymer Science*, 96(2): 557-569.
- Supaphol, P., Nithittanakul, U.**, 2005, Ultrafine electrospun pa 6 fibres: effect of emitting electrode polarity on morphology and average fibre diameter, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 43: 3699–3712.
- Sutherland, K.**, 2008, Filters and Filtration Handbook-Fifth Edition, Elsevier, UK, 523p.
- Süpüren, G., Kanat, E., Çay, A.**, Nano lifler, *Tekstil ve Konfeksiyon*, Bölüm 2:83-89.
- Tan, K., Obendorf, S.K.**, 2007, Fabrication and evaluation of electrospun nanofibrous antimicrobial nylon 6 membranes, *Journal of Membrane Science*, 305:2887-298.
- Taylor, G.**, 1969, Electrically driven jets, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 313(1515): 453–475.
- Tyndall National Institute**, “Length Scale”, http://www.tyndall.ie/nanotech/length_scales_hires.html (Erişim tarihi: 5 Haziran 2011)
- Uyar, T., Besenbacher, F.**, 2008, Electrospinning of uniform polystyrene fibers, *Polymer*, 49(24): 336-5343.
- Üreyen, M.E.**, 2006, Nanoteknoloji ve tekstil uygulamaları, Gemesan Teknik Bülten, Mayıs-Ağustos: 2–7.
- Virginia Tech, Department of Chemical Engineering**, “Electrospinning”, <http://www.che.vt.edu/Wilkes/electrospinning/electrspinning.html> (Erişim tarihi: 5 Mayıs 2011).
- Vrieze, S.D., Camp, T.V., Nelvig, A., Hagström, B., Westbroek, P., Clerek, K.D.**, 2009, The effect of temperature and humidity on electrospinning, *Journal of Materials Science*, 44(5): 1357-1362.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wannatong, L., Sirivat, A., Supaphol, L.,** 2004, Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: preliminary study on polystyrene, *Polymer International*, 53: 1851-1859.
- Whitt, S.,** “Air Filtration and the Use of HEPA Filters in Biological Safety Cabinets”, <http://www.nuaire.com/download/whitepaper/use-of-hepa-filters-in-bscs.pdf> (Erişim tarihi: 25.04.2011).
- Wikipedia,** “Electrospinning”, <http://en.wikipedia.org/wiki/Electrospinning> (Erişim tarihi: 5 Haziran 2011).
- Wikipedia,** “Yüzey Gerilimi” ,http://tr.wikipedia.org/wiki/Y%C3%BCzey_gerilimi (Erişim tarihi: 25 Temmuz 2011).
- Wikipedia,** “HEPA”, <http://en.wikipedia.org/wiki/HEPA> (Erişim tarihi: 28.07.2011)
- Wikipedia,** “PA 6”, <http://it.wikipedia.org/wiki/File:PA6-PA66.png> (Erişim tarihi: 30 Temmuz 2011).
- Yanılmaz, M.,** 2010, Yüksek performanslı tekstiller için nanoteknoloji uygulamaları, *Tekstil Teknoloji Uluslararası Tekstil Teknoloji Dergisi*, Yıl: 15, Sayı: 169.
- Young, D.,** 2006, Hyaluronic Acid-Based Nanofibers via Electrospinning, Master Thesis, Graduate Faculty of North Caroline State University, USA, 97p.
- Yun, K.M., Hogan Jr., C.J., Matsubayashi, Y., Kawabe, M., Iskandar, F., Okuyama, K.,** 2007, Nanoparticle filtration by electrospun polymer fibers, *Chemical Engineering Science*, 62: 4751-4759.
- Zhang, H., Li,S., White, C.J., Ning, X., Zhu, L.,** 2009, Studies on electrospun nylon-6/chitosan complex nanofiber interactions, *Electrochimica Acta*, 54:5739–5745.
- Zhang, S., Shim, W.S., Kim, J.,** 2009, Design of ultra-fine nonwovens via electrospinning of nylon 6: spinning parameters and filtration efficiency, *Materials and Design*, 30 : 3659-3666.
- Zhang, Q., Welch, J., Park, H., Wu, C.Y., Sigmund, W., Marijnissen, J.C.M.,** 2010, Improvement in nanofiber filtration by multiple thin layers of nanofiber mats, *Journal of Aerosol Science*, 41: 230-236.

ÖZGEÇMİŞ

Deniz Özden, 1985 yılında Çanakkale’de doğdu. Çanakkale Gazi İlkokulu’nu 1996’da bitirdi. Ortaokul ve liseyi Çanakkale Milli Piyango Anadolu Lisesi’nde okudu ve 2003 yılında lisenin fen-matematik alanından mezun oldu. Lisans eğitimi 2004 yılında Ege Üniversitesi Tekstil Mühendisliği bölümünde başladı ve bölümün Tekstil Teknolojisi Opsiyonu’ndan 2009 yılında mezun oldu. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği A.B.D-Tekstil Teknolojisi Bilim Dalı’nda yüksek lisans eğitimine 2009 yılında başladı. 2010 yılında tez aşamasının ilk döneminde Liberec Teknik Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü Nonwoven Departmanı’nda tez çalışmalarına devam etti.