MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTROEĞİRME (ELECTROSPINNING) MAKİNASI TASARIMI VE KONTROLÜ

MEHMET GÜLMEZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Mekatronik Anabilim Dalı
Mekatronik Programı

DANIŞMAN

Doç. Dr. Haluk KÜÇÜK

EŞ DANIŞMAN

Yrd.Doç.Dr. Nazmi EKREN

İSTANBUL, 2013

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTROEĞİRME (ELECTROSPINNING) MAKİNASI TASARIMI VE KONTROLÜ

MEHMET GÜLMEZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Mekatronik Eğitimi Anabilim Dalı
Mekatronik Eğitimi Programı

DANIŞMAN

Doç. Dr. Haluk KÜÇÜK

EŞ DANIŞMAN

Yrd.Doç.Dr. Nazmi EKREN

İSTANBUL, 2013

TEŞEKKÜR

Bu Yüksek Lisans Tez çalışması, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Mekatronik Eğitimi Bölümü'nde gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans eğitimim ve çalışmalarım boyunca yakın ilgisini esirgemeyen, değerli bilgilerinden ve tecrübelerinden faydalandığım danışman hocamlarım Sayın Doç. Dr. Haluk KÜÇÜK ve Sayın Yrd.Doç.Dr. Nazmi EKREN'e saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans ve Lisans eğitimim boyunca yardım ve desteklerini esirgemeyen Mekatronik ve Elektrik bölümü değerli hocalarıma çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr.Erhan Önder, Yrd.Doç.Dr Tahir Ç. Akıncı, Arş. Gör. Dr. Erhan SANCAK, Arş. Gör. Dr. Nergis DEMİREL GÜLTEKİN ve Arş. Gör. Onur ATAK'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tüm yaşantım boyunca yardım ve desteklerini benden esirgemeyen sevgili aileme ve eşime çok teşekkür ederim.

Eylül, 2013 **Mehmet GÜLMEZ**

İÇİNDEKİLER

SAYFA

TEŞEKKÜR **i**

İÇİNDEKİLER **ii**

ÖZET **v**

ABSTRACT **vi**

SEMBOLLER **vii**

KISALTMALAR **viii**

ŞEKİL LİSTESİ **ix**

TABLO LİSTESİ **xi**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Tezin Amacı ve Gereksinimi 1

1.2. Nano Teknoloji 3

1.3. Nanolif Üretim Teknikleri 7

1.3.1. Çekim Prosesi (Drawing) 7

1.3.2. Şablon Sentezi (Template Synthesis) 8

1.3.3. Faz Ayırma (Phase Separation) 9

1.3.4. Kendiliğinden Düzenlenme (Self Assembly) 10

1.3.5. Fibrilasyon 11

1.3.6. Bikomponent Ekstrüzyon 11

1.3.7. Meltblowing 13

1.3.8. Spunbond 15

1.3.9. Elektroeğirme (Electrospinning) 15

1.3.10. Nano Spinder 16

1.3.11. Rotary Jet Spinning 17

1.4. Elektroeğirme (Elektrospinning) Yöntemi 18

1.4.1. Elektroeğirme Yönteminin Tarihçesi 22

1.4.2. Elektroeğirmeye Etki Eden Parametreler 33

1.4.2.1. Çözelti Parametreleri 34

1.4.2.2. Proses Parametreleri 37

1.4.2.3. Ortam Parametreleri 40

1.5. Nanoliflerin Özellikleri 42

1.5.1. Lif Boyu 42
1.5.2. Yüzey Alanı 42
1.5.3. Moleküler Seviyede Dizilimi 43
1.5.4. Lif Çapının Elektroaktivite Özelliğine Etkisi 44
1.6. Nanoliflerin Uygulama Alanı 45
1.7. Literatür Araştırması 45
2. MATERYAL VE YÖNTEM 49
2.1. Elektroeğirme (Elektrospinning) Cihazı Tasarımı 49
2.1.1. Kullanılan Malzemeler 49
2.1.2. Mekanik Kısım 49
2.1.3. Elektronik Kısım 51
2.2. Elektroeğirme (Elektrospinning) Cihazının Kullanımı 52
2.3. Deneysel Çalışmalar 54
2.3.1. Kullanılan Kimyasallar 54
2.3.2. Kullanılan Cihazlar 55
2.3.3. Çözeltilerin Hazırlanması 55
2.3.3.1. PVA Çözeltisinin Hazırlanması 55
2.3.3.2. Karbon Black,Karbon Nanotup ve Karbon Mix'lerin PVA Çözeltisine Eklenmesi 55
2.3.3.3. PVA /Karbon Nanotup/Karbon Black / Karbon Mix Nanoliflerinin Elektroeğirme İşlemi 56
2.3.4. Elde Edilen Numunelere Uygulanan Testler 57
2.3.4.1. Çözeltinin İletkenliği Ölçümü 57
2.3.4.2. Çözelti Viskozitesi Ölçümü 58
2.3.4.3. Yüzey İletkenliği Ölçümü 59
2.3.4.4. Çekme Deneyi Uygulaması 59
3. BULGULAR VE TARTIŞMA 61
3.1. Çözelti Viskozitesi Ölçüm Sonuçları ve Tartışılması 61
3.2. Çözelti İletkenliği Ölçüm Sonuçları ve Tartışılması 61
3.3. Yüzey İletkenliği Ölçüm Sonuçları ve Tartışılası 62
3.4. Nanolif Yüzeyin Mukavemet Ölçüm Sonuçları ve Tartışılması 63

4. SONUÇLAR **67**
KAYNAKLAR **69**
EKLER **75**
ÖZGEÇMİŞ

ÖZET

ELEKTROEĞİRME (ELECTROSPINNING) MAKİNASI TASARIMI VE KONTROLÜ

Nanoteknolojik uygulamaların keşfedilmesi ile birlikte malzemelerin nano boyutta benzersiz özellikler gösterdiği anlaşılmıştır. Bu nano malzemeler arasında nanolifler gösterdikleri üstün özellikler nedeniyle, tıbbi tekstillerden endüstriyel ürünlere, ileri teknoloji ürünlerinden askeri amaçlı ürünlere kadar çok geniş bir uygulama alanında kullanılabilmektedir.

Nanofiber üretimi için en etkili teknik "*Electrospinning*" yöntemidir. Bu, hızla gelişen teknik ile elde edilen liflerin özelliklerinin iyileştirilmesi için bir çok modifikasyon yapılmıştır.

Bu çalışama da, elektroeğirme (elektrospinning) cihazının üretimi hedeflenmiş olunup temel olarak gövde, motorlar ve toplayıcı taşıyan mekanizma, polimer yükleme tablası, polimer besleme ünitesi ve kontrol panelinden oluşan bir profesyonel bir cihaz tasarlanmış ve üretimi gerçekleştirilmiştir. Böylece daha dinamik ve hızlı bir üretim metodu geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Eylül, 2013 **Mehmet GÜLMEZ**

ABSTRACT

ELECTROSPINNING MACHINE DESIGN AND CONTROL

With the start of the nanotechnology revolution it has been identified that materials at the nano level, show unique properties. Among these nano materials, nanofibers can be used in a wide range of application areas from medical textile to industrial applications, from high technology products to military purpose products, due to their superior properties. For the production of nanofibers, the most efficient technique is the "*Electrospinning*" method.

Many modifications have been made to improve the properties of nanofibers produced by this rapidly developing technique.

In this study, electrospinning machine design was aimed. The machine consist of motors and the collector with the mechanism, polymer loading table, polymer feeding units and control panel was designed professionally and production was complited successfully. Thus, developing a more dynamic and rapid production method is aimed.

Eylül, 2013 **Mehmet GÜLMEZ**

SEMBOLLER:

a : Damlanın çapı

cm : Santimetre

E : Elektrik alan

g : Ağırlık

g/m^2 : Birim alandaki ağırlık

H : Kapiler ve toplayıcı arası mesafe

kHz : Kilohertz

kV : Kilovolt

L : R yarıçaplı kapilerin uzunluğu

m : Metre

mA : megaAmper

mm : Milimetre

m^2 : Metrekare

m^2/g : Birim ağırlıktaki yüzey alan

ml : Mililitre

m/s : Hız birimi

N/mm^2: Mukavemet değeri

nm : Lif çapı

pH : Çözeltinin asitlik veya bazlık derecesi

R : Damlanın yarıçapı

Rpm : Dakikada dönüş sayısı

V : Volt

V_c : Kritik voltaj

^{0}C : Santigrad derece

% : Yüzde

q : Damladaki yük

ε_0 : Uzayın iletkenlik sabiti

γ : Yüzey gerilimi

μm : Mikrometre

μ : Manyetik Geçirgenlik

KISALTMALAR

AC : Alternatif Akım

DC : Doğru Akım

DMF : Dimetil Formamid

KH_2PO_4 : Potasyum Dihidrojen Fosfat

Li : Lityum

MFI : Eriyik Akış Hızı İndeksi

NaCl : Sodyum Klorür

NaH_2PO_4 : Sodyum Dihidrojen Fosfat

PA : Poliamid

PA 6 : Poliamid 6

PAN : Poliakrilonitril

PDLA : Poli-D-laktit Asit

PEO : Polietilen Oksit

PET : Polietilen tereftalat

PFDMS : poli(ferrosenildimetilsilan)

PLA : Polilaktik asit

PLGA : poly(lactic-co-glycolic acid)

PLLA : Poli-L-Laktit Asid

PP : Polipropilen

PS : Polistiren

PTFE : Politetrafluoroetilen

PU : Poliüretan

PVA : Polivinil Alkol

PVP : Polivinilpirolidon

SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

$Si0_2$: Silisyum oksit

TEM : Transmisyon Elektron Mikroskobu

ŞEKİL LİSTESİ

SAYFA

Şekil 1.1. Lif Çapının Yüzey Alanına Etkisi 5

Şekil 1.2. Bazı Lif Çaplarının Görsel Kıyaslaması 6

Şekil 1.3. (a) Saç Teli Nanolif Kıyaslaması;(b) Polen Sporu Nanolif Kıyaslaması; (c) Alyuvar Hücresi Nanolif Kıyaslaması 6

Şekil 1.4. Nanolif Üretim Teknikleri 7

Şekil 1.5. Çekim Prosesi ile Nanolif Üretimi 8

Şekil 1.6. Şablon Sentezi Metodu İle Nanolif Üretimi 9

Şekil 1.7. Faz Ayırma Metodu İle Nanolif Üretimi 10

Şekil 1.8. Kendiliğinden Düzenleme Metodu İle Nanolif Üretimi (a) Küçük Birim; (b) Ortak Merkezde Sıralanmış Birimler; (c) Sıralı Birimlerin Düzlem Normalinde Uzaması 11

Şekil 1.9. Bikomponent Lif Üretimi İle Üretilmiş Liflerin Kesit ve Boy Görüntüleri 12

Şekil 1.10. Meltblown Yönteminin Basit Bir Gösterimi 14

Şekil 1.11. Spunbond Metodu İle Nanolif Üretimi 15

Şekil 1.12. Elektroeğirme Yöntemi İle Nanolif Üretimi 16

Şekil 1.13. Nanospinder Makinesi Görüntüsü 17

Şekil 1.14. Rotary Jet Spinning 18

Şekil 1.15. Kapiler Ucundaki Damlanın Üzerine Etki Eden Kuvvetler 20

Şekil 1.16. Kılcal Boru Ucundaki Damlanın İlerleyerek Artan Voltaj Etkisiyle Taylor Konisi ve Jet Oluşumu (a) 110º (b) 107º (c) 104º (d) 100º 21

Şekil 1.17. Kararsızlığı Gösteren Elektroeğirme Jeti 22

Şekil 1.18. Elektroeğirme Yöntemine Ait İlk Patent 24

Şekil 1.19. Formhals Deney Düzeneği 25

Şekil 1.20. Gladding Deney Düzeneği 26

Şekil 1.21. Taylor Deney Düzeneği 27

Şekil 1.22. Taylor Konisi Oluşumu ve Liflerin Dağılımı 27

Şekil 1.23. Simons Deney Düzeneği 28

Şekil 1.24. Martin Deney Düzeneği 30

Şekil 1.25. Simm Deney Düzeneği 30

Şekil 1.26. Lorrando ve Manley Deney Düzeneği 31
Şekil 1.27. How Deney Düzeneği 33
Şekil 1.28. Elektroeğirme Prosesine Etki Eden Parametreler 34
Şekil 1.29. A) Yüksek Viskozitede Çözücü Molekülleri ile Polimer Moleküllerinin Homojen Dağılımı B) Düşük Viskozitede Çözücü Moleküllerinin Yüzey Gerilimi Nedeni ile Bir Araya Toplanmasının Şematik Gösterimi 36
Şekil 1.30. Lif Çapına Bağlı Olarak Birim Kütledeki Yüzey Alanı 43
Şekil 1.31. Lif Çapına Bağlı Olarak İletkenlik Değerleri 44
Şekil 1.32. Nanoliflerin Kullanım Alanları 45
Şekil 2.1. Silindir Kollektörü 50
Şekil 2.2. Besleyici Yükleme Tablosu 51
Şekil 2.3. Elektroeğirme (Elektrospinning) Kontrol Paneli 51
Şekil 2.4. Elektroeğirme (Elektrospinning) Cihazı 54
Şekil 2.5. Ultrasonik Prob Cihazı 56
Şekil 2.6. Elektroeğirme Ünitesinde Uygulama Görüntüsü 57
Şekil 2.7. WTW Cond 3110 Sıvı İletkenlik Ölçüm Cihazı 58
Şekil 2.8. Brookfield DV-E Viskozimetre 58
Şekil 2.9. Yüzey İletkenliği Ölçüm Cihazı 59
Şekil 2.10. Nano Yüzey Numunesi 60
Şekil 2.11. Çekme Deneyi 60
Şekil 2.12. Çekme Deney Düzeneği 60
Şekil 3.1. Çözeltilerin Viskozitesi Grafiği 61
Şekil 3.2. Çözeltilerin İletkenliği Grafiği 62
Şekil 3.3. Nanoyüzeylerin Yatay ve Dikey Mukavemet Değerleri 64
Şekil 3.4. Nanoyüzeylerin Yatay ve Dikey Yüzde Uzama Değerleri 65

TABLO LİSTESİ

SAYFA

Tablo 1.1. Liflerin Çap ve Özgül Yüzey Büyüklüklerinin Karşılaştırılması 19

Tablo 1.2. Değişen Nem Oranlarında PS Nanoliflerinde Gözenek Çap Dağılımı 41

Tablo 3.1. Elde edilen Yüzeylerin Gerilimdeki Yüzey Öz Dirençleri 62

1.GİRİŞ

1.1. Tezin Amacı ve Gereksinimi

Teknolojinin hızla gelişmesiyle küresellesen dünyada mikro yapilardan nano yapilara doğru bir yönelme söz konusudur. Nano kelimesi, Yunanca "cüce" anlamına gelen 'nanos'tan gelmekte olup, herhangi bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri anlamındadır [1] . Bir metrede 1.000.000.000 nanometre vardır . Bir mektup kağıdının kalınlığı 100.000 nanometre olduğunu düşünürsek ne kadar küçük bir ölçekten bahsedildiğini daha rahat anlaşılmaktadır [2].

Nanoteknoloji vizyonunun ortaya çıkışı, 1959 yılında fizikçi Richard Feynman'ın malzeme ve cihazların moleküler boyutlarda üretilmesiyle başarılabilecekler üzerine yapmış olduğu konuşmasına kadar dayanabiliriz, ("There is Plenty of Room at the Bottom") Dr. Feynman bu konusmasında minyatürize edilmiş enstrümanlar ile nano yapiların ölçülebileceği ve yeni amaçlar doğrultusunda kullanılabileceğinin altını çizmiş, elektronlar, toplu iğnenin başına Britannica Ansiklopedisi'nin yazılabileceğini, bunun için fiziksel bir sınır olduğunu belirtmiştir. Fakat nanobilim ve nanoteknolojide gelişmeler hemen başlamamıştır. Bunun en önemli nedeni maddeyi nano boyutlarda görecek, inceleyecek mikroskopların olmamasıydı. O tarihlerde mevcut olan elektron mikroskop yeterli değildi. 1981 yılında taramalı tünelleme mikroskobu ve dört yıl sonra atomik kuvvet mikroskobunun geliştirilmesiyle nanobilim hızla gelişmeye başladı. Bu mikroskoplarla nm boyutundaki madde,atom ve moleküller incelenebiliyordu.[2]

Tekstil sektöründe nanoteknoloji, katma değeri yüksek ürünler üretip yüksek performans, fonksiyonellik, daha iyi kalite gibi ekstra özellikler kazandırılmış ürünler üretmeyi amaçlar. Tekstil sektöründe ürüne istenen özelliklerin kazandırılmasında en kalıcı ve etkili olanı lif ölçeğinde yapılan uygulamalardır. Bu nedenle lifleri de nano boyuta indirgeyerek son ürünlerde elde edilecek özelliklerin de değiştirilmesi mümkün olmaktadır [3].

Karbon doğada var olan en önemli element olarak bilinmektedir. Karbon, atomlarının düzenlenmesine göre çeşitli şekillerde kullanılabilen pek çok farklı özelliğe sahiptir. Canlıların temel taşı olan karbon, nano yapı hali ile nano teknoloji çağını başlatmadan önce doğal olarak bulunduğu gibi laboratuar şartlarında da üretilmiştir. Karbon sonlu

boyutlarda nanometre seviyesinde sağlam yapılara da sahip olmasından dolayı ayrıcalıklı bir element olup, periyodik tablodaki elementler içinde sıfır boyuttan üç boyuta kadar izomerleri bulunan tek elementtir [4] .

Karbon nanotüpler; nanometre boyutlarında oluşturulmuş oldukça küçük karbon lifleridir ve birkaç mikron veya milimetre uzunluğunda ve çapları nanometre boyutunda olan içi boş yapılardırlar.. İlk tüp şeklindeki molekülleri, 1991'de elektron mikroskobu uzmanı Sumia Iijima, fullerenlerin ark boşalımı sentezi sırasında katotta biriken malzemeyi incelerken gözlemlemiştir. Keşiflerinden sonra olağanüstü özelliklerinin fark edilmesiyle yoğun biçimde araştırılmaya başlanmış ve ilerleyen zamanla bu ilgi, söz konusu malzemenin özellikle nano bilim olmak üzere birçok farklı alanda bir 'fenomen'e dönüşmesine yol açmıştır. Hem uygulamalı hem de kuramsal birçok çalışmada karbon nanotüpler, nanoteknoloji için bir model sistem olmuştur. 1993'te tek duvarlı nanotüplerin elde edilmesi, karbon nanotüplerin gelişmesinde büyük bir aşama olmuştur. 1996 yılında Rice Üniversitesi'nde bir araştırma grubunun tek duvarlı nanotüp grupları oluşturmada daha etkin bir yöntem bulmasıyla, çok sayıda karbon nanotüp deneylerinin önü açılmıştır [4].

Bu tezin amacı, karbon nanotüpler ve karbon black partekulleri kullanılarak elektroeğirme yöntemi ile PVA(Polivinil Alkol) nanoliflerinin üretilmesiyle elde edilen yüzeye mukavemet özelliğini arttırmaktır.Yapılacak çalışmalarda, PVA çözeltisine belirli oranda karbon nanotüp, karbon black ve karbon mix. ilavesi ile elektroeğirme yöntemi ile üretilen nanoliflere mukavmet ve elektriksel iletkenliğinin kazandırıp kazandırmayacağı incelenecektir.

Bu çalışmaları gerçekleştirebileceğimiz ilkel olarak kullanılan elektroeğirme (elektrospinning) cihazını günümüzün teknolojik özelliklerinide kullanarak elektroeğirme cihazı tasarlanması ve geliştirilmesi. Sürekli olarak gelişen teknolojinin gereksinimlerini karşılayacak üstün performanslı yeni malzemelere ve yeni tekniklere ihtiyaç duyulmaktadır. Karbon nanotüpler ve karbon black nano boyutta sağladıkları avantajlar ile pek çok çalışmada yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tezde, karbon nanotüpler distile suyu ile hazırlanmış olan polivinil alkol çözeltisine ilave edilecek, yeterli dispersiyon sağlandıktan sonra elektroeğirme işlemiyle nanoliflerin üretilmesinde kullanılacaktır. Elde edilen çözeltinin vizkozite ve iletkenlik özelliği

incelenmiştir. Elektroeğirme cihazı ile çekimi yapılan nanolif yüzeylerin iletkenlik özellikleri değerlendirilerek liflerin mukavemet özelliğine sahip olup olmadığı test edilmiştir.

1.2. Nano Teknoloji

"Nano" terimi, bir metrenin milyarda biri anlamına gelir. "Nanoteknoloji", "nanobilim" gibi başında "nano" öndeki bulunan terimler, "nanometre" teriminden gelmektedir. Temel olarak nanometre, diğer ölçüm skalaları gibi bir ölçüm skalasıdır. Bir metrede 1.000.000.000 nanometre vardır, yani bir nanometre, bir metreden bir milyar kere küçüktür. Bir nanometre, aşağı yukarı orta-boyutta bir molekülün, örneğin 60 karbon atomu içeren bir molekülün boyutundadır.[5-8]

"Nanobilim", nanometre ölçeğinde madde ve enerjiyi inceleyen bilimdir. Önemi, nanometre ölçeğinde fizik kurallarının farklı işlemesinden ve maddeyle enerjinin bu ölçekte farklı özellikler taşımalarından kaynaklanmaktadır [9]. Parçacıklar yeterince küçük olduklarında ve nanoparçacıklar olarak nitelendirilebildiklerinde, mekanik özellikleri ve ışıkla diğer elektromanyetik ışınımların bunlarla etkileşimi değişir. Nano ölçekteki malzemeler, kütlesel malzemenin özelliklerinden ya da malzemenin moleküler haldeki özelliklerinden çok farklı olan yeni özelliklere sahiptirler. Yüzey davranışı, kütlesel malzeme davranışlarını baskılar. 100 nanometreden daha küçük boyutta olan malzemeler, kütlesel halde olan malzemelere göre toplam hacimlerine göre çok büyük oranda yüzeye sahiptirler [9].

Nanoteknoloji, nanobilimin buluşlarının gerçek hayattaki uygulamalarıyla ilgilidir. Nanoteknoloji, daha fazla işlevi olan, daha az ham madde ve daha az enerji tüketen, daha küçük, daha ucuz, daha hafif ve daha hızlı cihazların üretiminin önünü açmaktadır. Yani nanoteknoloji, özel bir bilim ya da mühendislik alanından çok, birçok teknolojinin, prosesin ve tekniğin toplamıdır.

Nanoteknoloji, gelişmekte olan yeni bir teknolojidir. Bu teknolojiyi kullanarak üstün niteliklere sahip malzemeler elde etmek mümkündür. Nanoteknoloji sayesinde katma değeri yüksek ürünler elde etmek mümkündür. Nanoteknolojinin birçok uygulama alanından biri de tekstildir [4].

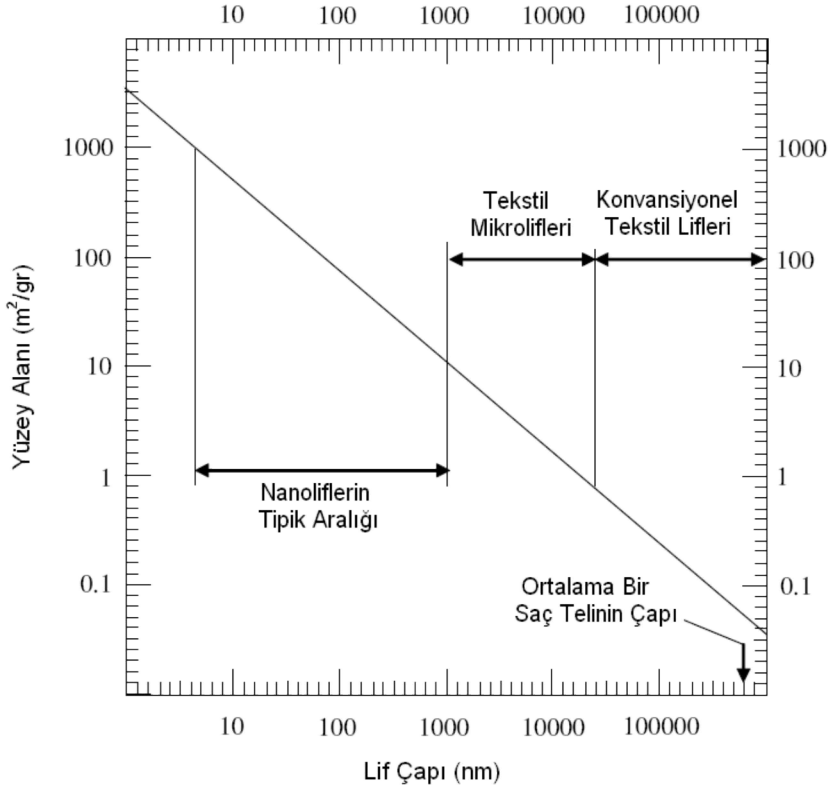
Tekstil endüstrisinde nanoteknoloji, küçük boyutlarda materyaller tasarlayıp bunlarla yüksek performans, fonksiyonellik, daha iyi kalite gibi ekstra özellikler kazandırılmış tekstiller üretmeyi amaçlar. Ürüne istenen özelliklerin kazandırılmasında en kalıcı ve etkili olanı lif ölçeğinde yapılan uygulamalardır. Bu bağlamda lifleri de nano boyuta indirgeyerek son ürünlerde elde edilecek özelliklerin de değiştirilmesi mümkün olmaktadır.[4]

Nanoteknoloji, tekstil ürünlerinin performanslarını geliştirmek için kullanılmaktadır. Doğal ve sentetik tüm tekstil ürünlerinin yapıtaşları moleküllerdir. Bu moleküller, lif oluşturacak şekilde dizilirler, lifler de iplik eldesi için kullanılırlar [4]. Bir kumaşın kullanım performansını geliştirmenin kalıcı yolu kumaşı meydana getiren liflerin, moleküler düzeyde takviyelendirilmeleriyle mümkündür . Nano materyaller bir, iki veya üç boyutlu olabilmektedirler. Tek boyutlu nanomateryaller, çok ince yüzey filmleri veya kaplamaları (2-3nm<100nm arasında değişebilmektedir) alanında kullanılabilmektedirler . İki boyutlu nanomateryaller, nanolif veya karbon nanotüpleri kapsamaktadırlar. Havacılık, uzay gemileri, otomobil endüstrisi ve balistik tekstillerde kullanımı için son derece yüksek mukavemete sahip nanokompozit üretiminde kullanılmaktadırlar. Üç boyutlu yapıdaki nano materyaller yumuşatma, antimikrobiyal, yağ ve kir iticilik bitim işlemleri, güç tutuşurluk gibi çok geniş bir yelpazede kullanılmaktadırlar. Ayrıca, polimer içinde mikrokapsül olarak da farklı uygulamalarda kullanılabilmektedirler [4].

Nanoteknoloji ve nanomalzemeleri uygun koşul ve miktarlarda kullanarak tekstil ürünlerine çeşitli özellikler kazandırmak mümkündür. Bunlara örnek olarak;

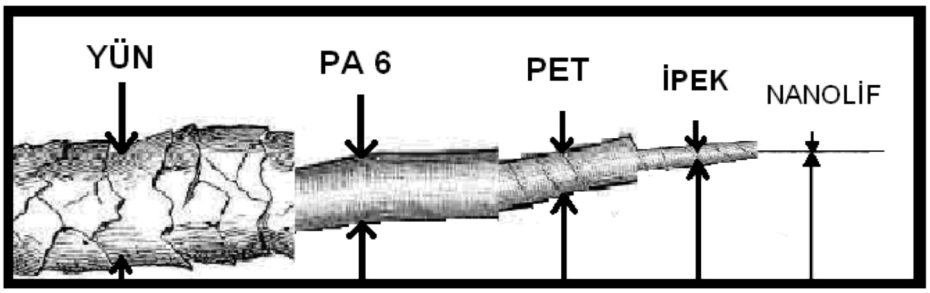
- Mekanik, kimyasal, fotokimyasal veya termal bozunmalara karşı dayanıklılığın arttırılması,
- Su, yağ ve kirlenmeye karşı iticiliğin geliştirilmesi,
- Morötesinden kızılötesine elektromanyetik dalgayı absorplama ve yansıtma özelliğinin değiştirilebilmesi,
- Antistatik ve elektromanyetik koruyucu etkiler için elektrik iletkenliğinin geliştirilmesi,
- Aktif ajanların tutulabilmeleri (hareketsizleştirme) ve kontrollü salınımları,
- Buruşmazlık verilebilir .

Nanolif teknolojisinin sağladığı avantajlardan birisi de, küçülen lif çapları sayesinde ağırlık ya da hacme oranla yüzey alanının inanılmaz şekilde yükselmesidir. **Şekil 1.1**'de lif çapı küçüldükçe birim kütledeki yüzey alanının artışı ile bir grafik görülmektedir. Nanoliflerin geniş yüzey alanına sahip yapılar oluşturmaları, fonksiyonel grupları, iyonları ve çok çeşitli nano seviyedeki partikülleri tutma veya yayma kapasitelerinin yüksek olmasını sağlamaktadır [3].



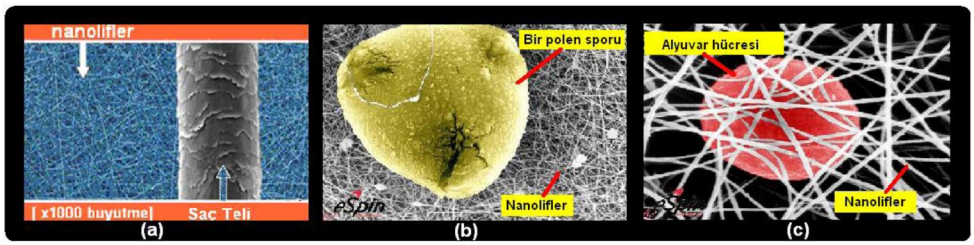
Şekil 1.1 Lif Çapının Yüzey Alanına Etkisi [3]

Şekil 1.2 'de Nanolif'in yün, PA6, Pet ve ipek lif çaplarının görsel kıyaslanması yapılması yapılmaktadır [3].



Şekil 1.2 Bazı Lif Çaplarının Görsel Kıyaslaması [3]

Nanolifler, mikroskobik bir büyütme olmaksızın görülemeyen, katı fazda lineer nano materyallerdir. **Şekilde 1.3**'te bir saç teli ve bir alyuvar hücresi ile nanoliflerin görsel olarak kıyaslandığı mikroskobik görüntüler verilmiştir [3].



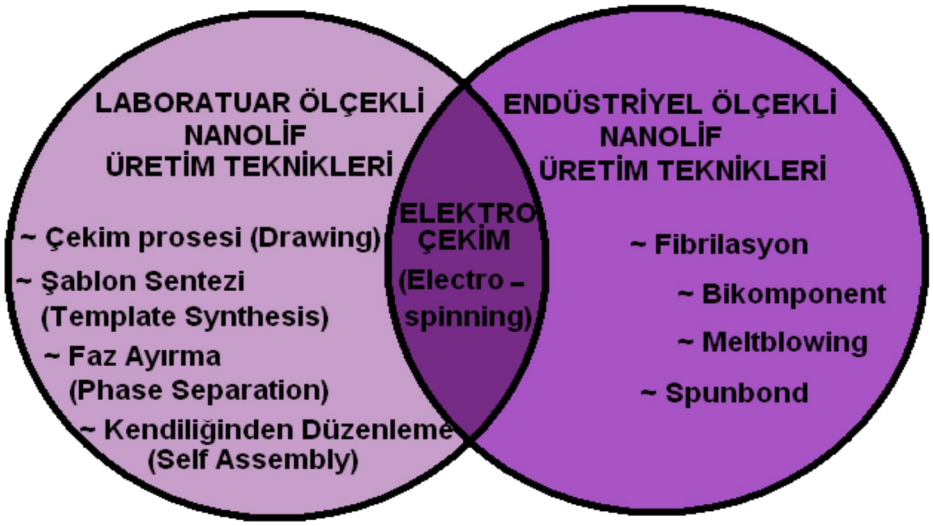
Şekil 1.3 (a) Saç Teli Nanolif Kıyaslaması; (b) Polen Sporu Nanolif Kıyaslaması; (c) Alyuvar Hücresi Nanolif Kıyaslaması [3]

Nanoliflerin ürünlere kazandıracağı bazı özellikler aşağıda belirtilmiştir [4]:

- İnsan saçından daha ince bir yapıya sahip olması
- Birim kütleden elde edilebilecek yüzey alanında artış
- Farklı yarıçaplarda, çok katlı olabilen, çok kararlı yapılar
- Daha dayanıklı, daha hafif yapılar
- Daha az malzeme kullanımı
- Daha az enerji kullanımı
- Filtrelemede yüksek performans
- Su geçirmezlik, leke tutmazlık, kırışmazlık gibi kumaş performans özelliklerinde yüksek derecede artış.

1.3. Nanolif Üretim Teknikleri

Nanolif üretimi bir kısmı laboratuar ölçekli birkısmıda endüstriyel uygulamaya yönelik olarak 2 grupta üretimi yapılmaktadır. En yeni ve en avantajlı nanolif üretim tekniği olarak bilinen elektroeğirme tekniği ile hem laboratuar ölçeğinde hem de endüstriyel olarak nanolif üretimi gerçekleştirilebilmektedir [3].

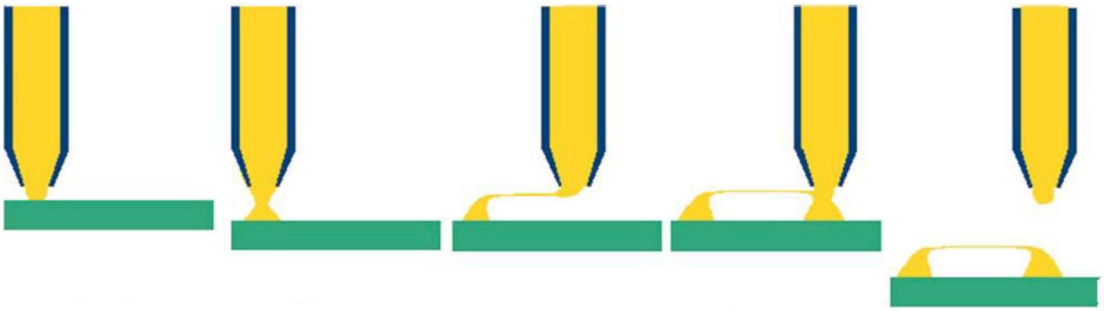


Şekil 1.4 Nanolif Üretim Teknikleri [3]

1.3.1. Çekim Prosesi (Drawing)

Çekim prosesi, lif endüstrisindeki kuru çekim yöntemine benzer. Bu teknikle tek tek ve uzun nanolifler elde edilebilir . Tipik bir çekim prosesi, nanolif üretimi için SiO_2 bir yüzey; bir mikropipet ve bir mikromanipülatör gerektirir (**Şekil I.5)**. Fakat bu teknik, nanoliflerin teker teker üretildiği laboratuar ölçeğinde bir tekniktir ve bu durum endüstriyel seviyede kullanılmasını engellemektedir [4].

Bu işlemde birkaç mikrometre yarıçapa sahip mikropipet bir mikro manipülatör yardımıyla polimer damlacığına daldırılır. Ardından mikro-pipet damlacıktan yaklaşık 10^{-4} m/s hızla çekilir ve lifler bir yüzeyde toplanır . Nanoliflerin çekilmesi her bir damlacık üzerinde birkaç kez tekrarlanır. Damlacığın yüzeyinde maddenin viskozitesi buharlaşma ile artar. Bu yüzden bir lifin çekilmesinde, çekim esnasında oluşan gerilimleri taşıyabilecek kadar kohezif olan ve güçlü deformasyonlardan geçebilecek viskoelastik materyaller kullanılarak nanolif üretimi gerçekleştirilebilir [4].

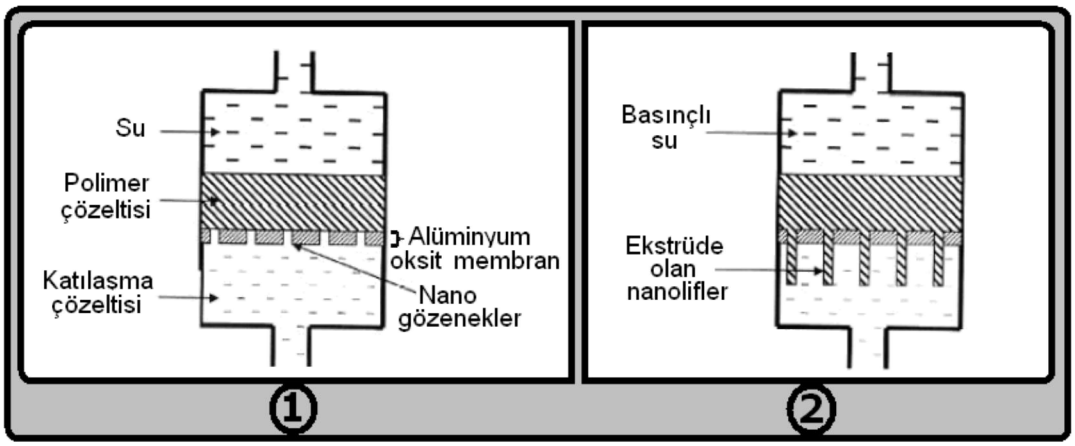


Şekil 1.5 Çekim Prosesi ile Nano lif Üretimi [10]

1.3.2. Şablon Sentezi (Template Synthesis)

Fibril veya tüp şeklinde nanolifler üretmek için nano gözenekli bir membranın şablon olarak kullanıldığı bir prosestir. Şablon olarak metal oksit bir membran kullanılır . Yöntemde nanolifler, nano gözenekli zarların gözeneklerinden geçirilen çeşitli özel malzemelerle elde edilirler. Membranlar 5-50 mm kalınlığında olup, silindirik gözeneklere sahiptir. Her bir gözenek, istenen nano yapının sentezlendiği beherler olarak görülebilir. Bu teknikte, sıvı polimerin bir tarafından uygulanan su basıncı, polimerin diğer tarafındaki membranın gözeneklerden ekstrüde olmasını sağlar. **(Şekil 1.6.)** Gözeneklerden çıkan polimer, katılaşma sıvısıyla temas eder ve böylece çapları gözenek boyutları ile belirlenen nanosilindirler elde edilmiş olur [4].

Elde edilen nanosilindirler, kullanılan materyale ve gözenek duvarının kimyasına bağlı olarak, fibriler ya da tüp yapısında olabilmektedir. Bu metotla, elektrik iletkenliği olan polimerler, metaller, yarı iletkenler veya karbon gibi çeşitli hammaddelerden tüp ve fibrillerin elde edilmesidir. Tek tek, sürekli nano lifler elde edilemez. Farklı şablonlar kullanarak farklı çaplarda nanolifler elde etmek mümkündür. Ancak şablon sentezi metodu, spesifik polimerlerin doğrudan nanolif yapısına dönüştürülmesi ile sınırlıdır ve bu teknik de laboratuar ölçeğinde bir tekniktir [3].



Şekil 1.6 Şablon Sentezi Metodu İle Nanolif Üretimi [3]

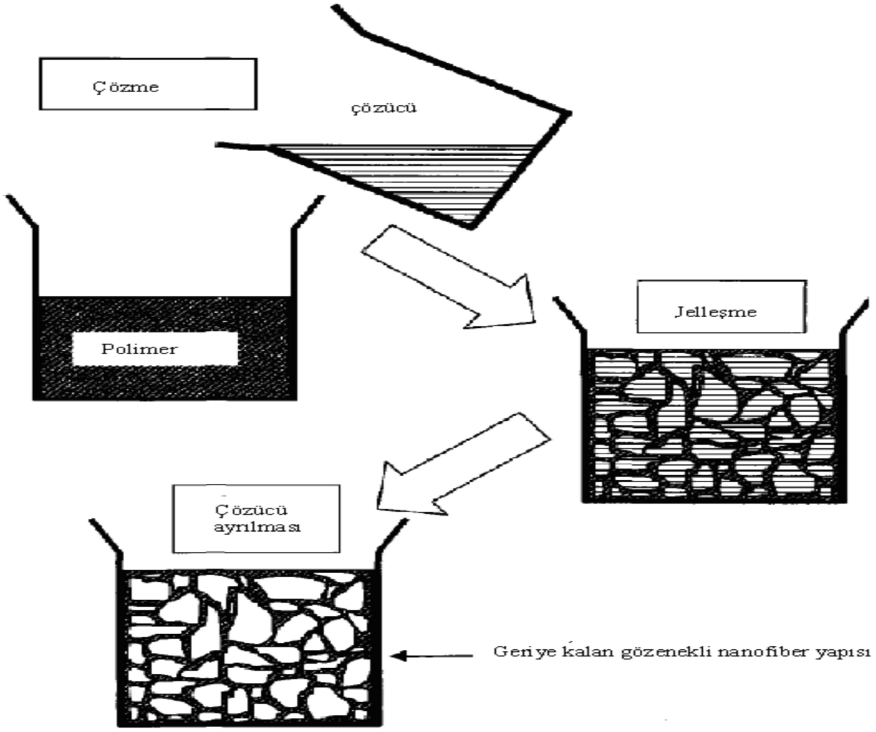
1.3.3. Faz Ayırma (Phase Separation)

Adından da anlaşılacağı gibi bu metotta bir faz ayrımı gerçekleşir. İşlem genel olarak beş aşamada yapılır [11];

1) Polimerin çözülmesi
2) Jellenme
3) Çözücü ekstraksiyonu
4) Soğutma
5) Soğutma-Kurutma

Bu prosesin ana mekanizması, adından da anlaşılabileceği gibi, fiziksel uyumsuzluğa bağlı faz ayrımıdır. Fazlardan bir tanesi çözücü, diğeri ise çözücü uzaklaştıktan sonra ardında kalan polimerik yapıdır. Faz ayırma tekniği, bir çözücü ile polimerden oluşan homojen bir çözeltinin termodinamik olarak iki faza ayrıştırılması esasına dayanır. Bu ayırma işlemi, ya çözeltinin kendisi ile karışmayacak bir çözücü ile muamele edilmesiyle ya da çözeltinin bimodal çözünürlük eğrisinin altına soğutulması ile sağlanır. Termal olarak uyarılan faz ayırmada, faz ayrımını sağlayan gizli çözücü olarak termal enerji kullanılır. Çözücünün donma noktasının altına kadar soğutulan polimer çözeltisi, gözenekli bir yapı elde edebilmek için dondurularak kurutulur [4].

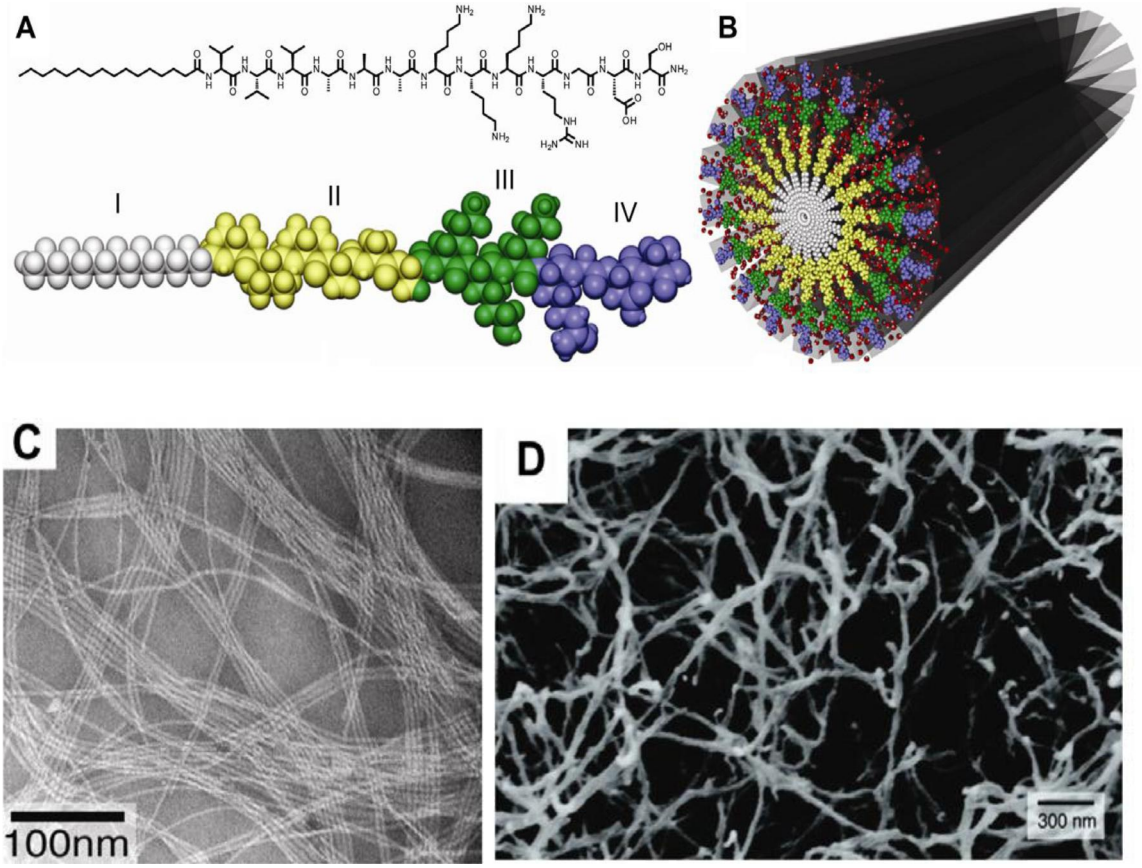
Bu teknikte, termodinamik ve kinetik parametreler ayarlanarak kolaylıkla nanolifli ve gözenekli yapılar elde edilebilir .Yöntem şematik olarak **Şekil 1.7'de** gösterilmiştir [3].



Şekil 1.7 Faz Ayırma Metodu İle Nanolif Üretimi [11]

1.3.4. Kendiliğinden Düzenlenme (Self Assembly)

Kendiliğinden birleşme yönteminde, atom ve moleküller nanoboyutta hidrojen bağları, Wan der Walls kuvvetleri, hidrofobik etkileşimler ve elektrostatik reaksiyonlar yardımıyla belirli bir düzen içerisinde dizilirler. Bu yöntem daha çok peptit nanofiber yapıları oluşturmak için kullanılmaktadır. Peptit yapısını oluşturan aminoasitlerin hidrofilik ve hidrofobik fonksiyonel yapılarının birbirleri ile etkileşimleri sonucunda bir düzen içerisinde dizilirler. Elde edilen nanofiberin çapları 5 ila 25 nm arasında değişim göstermektedir [9].



Şekil 1.8. (A): Peptit molekülünün kimyasal yapısı ve uzaydaki 3 boyutlu görüntüsü, (B): Peptit moleküllerinin nanoboyutta kendiliğinden birleşmesi (C): Peptit nanofiberlerinin TEM görüntüsü. (D): Peptit nanofiberlerinin SEM görüntüsü. [9]

1.3.5. Fibrilasyon

Nanolif üretiminde oldukça ilginç bir yaklaşım da selülozik liflerin çok ince lifler şeklinde fibrilasyonu sonucu nanoliflerin elde edilmesidir. Fibrasyona uğrayan selülozik liflerden, ince hidrofil, mikro gözenekli yapıda yüzeyler elde edilmekte ve bunların özellikle mikrobiyolojik alandaki uygulamalara olanak sağlayan filtrelerin üretiminde kullanılmasının uygun olduğu düşünülmektedir. Esasında bu yöntemle selülozik lif, 1 mikrondan daha küçük çapa sahip olan lifçiklere bölünmekte, ancak tek tek lifler halinde değil, nanolif tülbendi formunda alde edilmektedir [12].

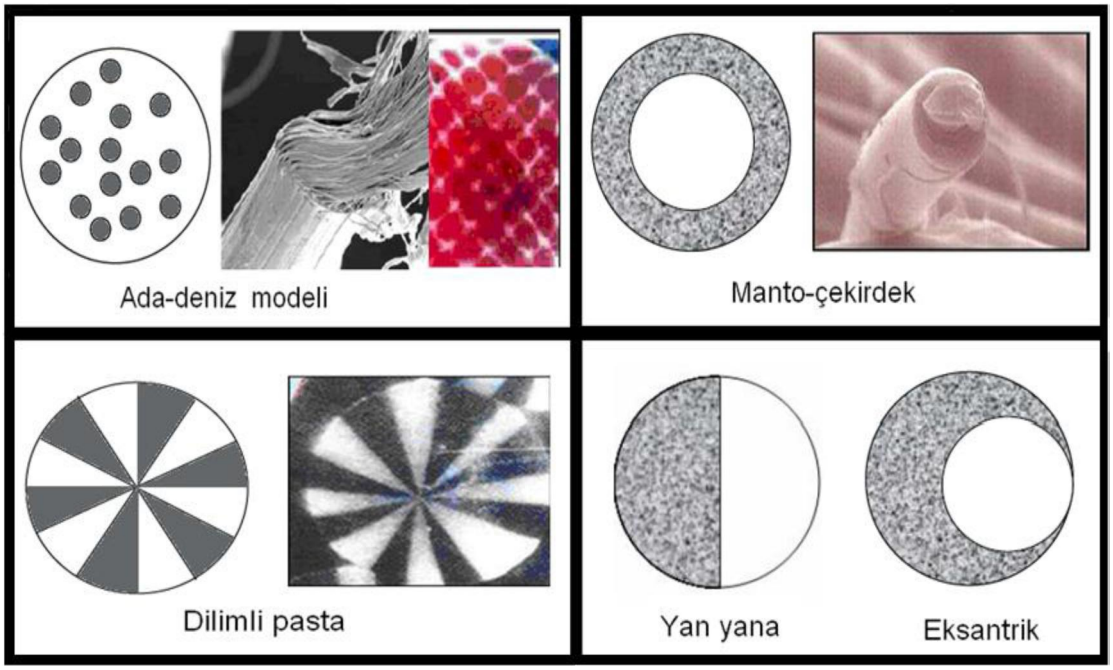
1.3.6. Bikomponent Ekstrüzyon

Bikomponent lif üretim tekniği, iki polimerin aynı düzeden püskürtülmesi ile iki polimeri de içeren bir filament üretilmesi esasına dayanır .Konvansiyonel yöntemlerde

düze içerisinden iki polimerin geçirilmesi ve oluşan lif karışımlarının daha sonra ayrılması mümkündür. Polimerler aynı düzeden püskürtüldükten sonra düze deliğinin hemen altında yapay bir soğutmaya tabi tutulurlar [3].

Nanolif üretimi için bikomponent lifleri parçalama ve eritme yoluna gidilmektedir. Bikomponent liflere örnek olarak; ada-deniz, pasta dilimi, manto çekirdek, eksantrik ve yanyana modelli lifler örnek verilebilir (**Şekil 1.9**). Nanolif üretimi için bu teknolojiyi kullanmanın en yaygın yolu ise ada-deniz yöntemidir. Nanolif üretiminde kullanılan bikomponent liflerin yapısında: polipropilen, poliester ve poliamid gibi lifler ile daha sonra eriyerek bikomponentten uzaklaşan bir polimer madde kullanılır. Bikomponent liflerde "adadeniz" modeline göre, eriyerek ortamdan uzaklaşan polimer "deniz", geriye kalan ve yaklaşık olarak 300 nm çapa sahip lifler de "ada" olarak adlandırılmaktadırlar.

Lif komponentlerinden birinin uzaklaştırılmasında, ısı, çözücü, kimyasal ya da mekanik aletler kullanılabilir [3].



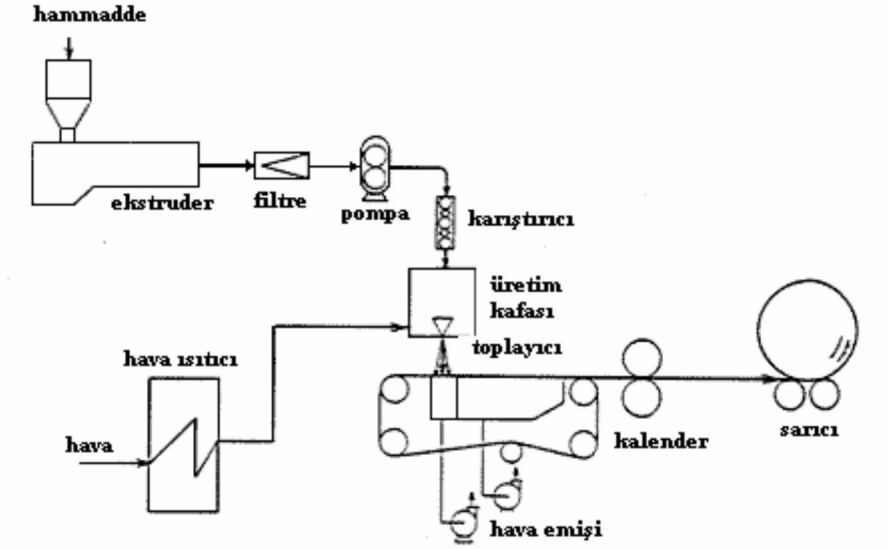
Şekil 1.9 Bikomponent Lif Üretimi ile Üretilmiş Liflerin Kesit Görüntüleri [3]

Ada-deniz modelinde iki ayrı polimer özel yapılmış düzelerden geçirilerek içyapıdaki polimer fibrilli bir şekilde dış polimerin içine yerleşir. Genelde adaların sayısı 100 ile 600 arasında değişmektedir. Filament üretildikten sonra klasik yöntemlerle kumaş veya iplikler oluşturulur. Daha sonra dış ya da deniz olarak adlandırılan polimer uygun çözücüde çözülür. Adalar ya da fibrillerin bunların çapları nanometre seviyelerine kadar

inebilmektedir. Denizde adacıklar yöntemiyle üretilen lifler özellikle yapay kürklerde, sentetik damarlarda, filtrasyon alzemelerinde ve birçok uygulama alanında kullanılabilmektedir. Bu teknik ile üretilen nanolifler, ticari uygulamalar için ekonomiktirler. Elektroeğirme ve meltblowing'den farklı olarak, bu teknolojiyle üretilen nanolifler daha dar çap değişim aralıklarına sahiptirler. Ancak oluşan liflerin inceliği üniform olmamakta ve enine kesit görünümleri de bir homojenlik göstermemektedir. Bu yöntemlerde nanolif üretimi rastgele olmakta ve üretilen liflerden ancak bir kısmı istenen özellikleri taşımaktadır [3]

1.3.7. Meltblowing

Meltblown prosesi, 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 tekniginde 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 diger nonwoven kumaşlara oranla daha yumuşak bir tuşeye sahip olmakla birlikte kumaş üzerindeki kaplama özelligi, 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 cipsleri öncelikle bir ekstürüdere beslenirler burada sıvı hale gelen polimer çesitli filtrelemelerden geçtikten sonra pompa yardımıyla karıstırıcı 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 ene sahiptir. Ayrıca düzeden polimer geçirilirken yüksek basınçta sıcak hava üflenerek düzeden çıkan filamentler inceltilir ve hareketli bant üzerine dökülür. Filamentler tasıyıcı bantta uzunlamasına serilirler ve daha sonra kalender silindirlerinden geçirilerek levente sarılırlar. Meltblown yönteminin işlem akışını gösteren **Şekil 1.10** aşağıda verilmiştir [13].



Şekil 1.10 Meltblown Yönteminin Basit Bir Gösterimi [13]

Meltblown işleminden çıkan ürünler; rasgele bir elyaf oryantasyonuna sahip olması, yüksek şeffaflıkla birlikte örtücülük özelliği, yüksek yüzey alanına sahip olmasından dolayı iyi yalıtım ve filtrasyon özelliği, liflerin düz bir yüzeye ve yuvarlak kesit alanına sahip olmaları, üretilen kumasların lif çapları ile dogru orantılı olarak gramajlarının düşük olması gibi birçok özelliklere sahiptirler [13].

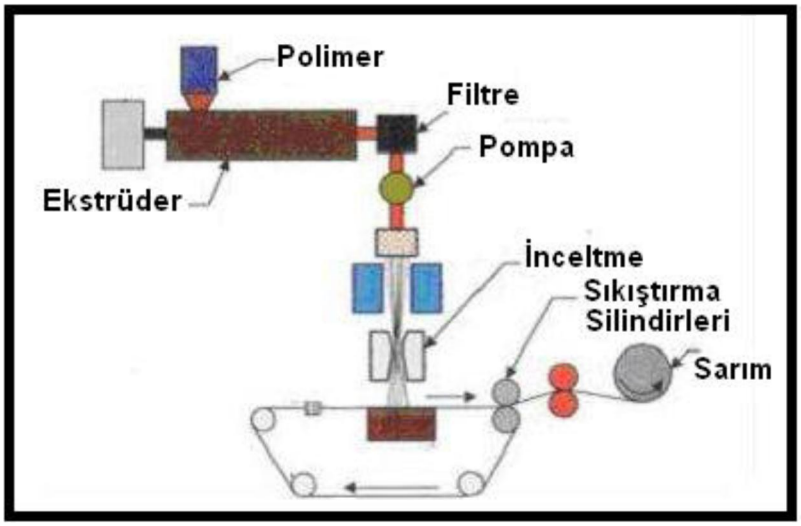
Eriyikten lif üretiminin, çok miktarlarda lif üretimine elverişli olması nedeniyle, nanoliflerin doğrudan eriyikten üretim tekniği ile üretilmesini mümkün kılmak için bu işlemin değiştirilmesi doğrultusunda pek çok araştırma ve geliştirme çalışmaları sürdürülmektedir [13].

Bu araştırmaların çoğunlugu sadece araştırmacıların bilgisi dahilinde olan gizli araştırmalardır ve bu yüzden de detaylar kapsamlı bir sekilde henüz açıklanmamıştır. Korea'deki Nano Tecnics'in nanolif filtre materyali, elektro üretimden daha ziyade değiştirilmiş bir meltblowing işlemiyle üretilmektedir [13].

Sonuç olarak lif boyutlarının değişim aralığı ile birlikte ortalama meltblown lif boyutu da büyük ölçüde bu yöntem sayesinde azaltıldı. Bu teknikte düze delik çapları 0.10 ile 0.15 mm arasında degistigi için polimer 1000 veya üzerinde MFI'e (MFI:Melt Flow Index, Eriyik Akıs Hızı indeksi) sahip olmalı ve ayrıca da son derece temiz olmalıdır. Bu düzeyle uzun vadeli üretim işlemi halen geliştirme aşamasındadır [13].

1.3.8. Spunbond

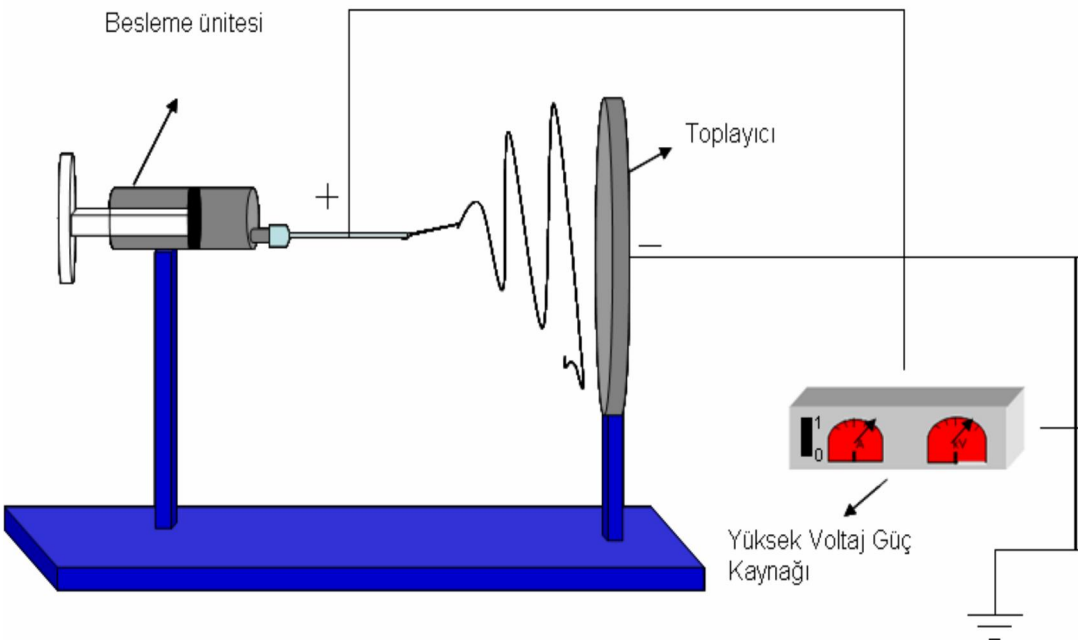
Spunbond yöntemi, meltblowing yöntemi ile teknik olarak çok benzemektedir. Ana farklılıklar, filamentleri inceltmek için kullanılan havanın hacmi ve sıcaklık ile ilgilidir. Bu farklılıklar, sonuçta oluşan liflerin fiziksel özelliklerini de doğrudan etkilemektedir. Meltblowing metodunda yüksek miktarda hava kullanılmaktır. Böylece hava akımı ile lifler gerdirilmekte ve inceltilmektedirler. Spunbond yönteminde ise polimer soğuyup katılaştığında uygulanan germe işlemi ile liflerin incelmesi sağlanmaktadır. Yani üretimi sırasında liflere bir germe etki etmemektedir. Bu sebeple üretilen lifler daha kalındır. Lif çapları spunbond prosesi ile elde edilen liflerde 20 mikrona kadar çıkabilirken, meltblown prosesi ile elde edilen liflerde bu değer 2 mikronu pek geçmemektedir. **Şekil 1.11**'de spunbond yöntemi şematize edilmektedir [3].



Şekil 1.11 Spunbond Metodu İle Nanolif Üretimi [3]

1.3.9. Elektroeğirme (Electrospinning)

Nanolif elde etmek için kullanılan en yaygın yöntem elektroeğirme yöntemidir [14]. Bir sonraki bölümde detaylı olarak incelenecek olan bu prosesle polimer eriyiği ya da çözeltisi küçük bir iğneden geçirilir. Elektrik alan uygulanarak yüklü çözelti ya da eriyiğin topraklanmış toplayıcıya doğru hareket etmesi sağlanır. Elektrik alan etkisinde oluşan polimer jetin (şırınga ucundan toplayıcıya doğru elektrik kuvvetlerinin etkisiyle incelerek ilerleyen polimer) hareketi esnasında çözücü buhar1aşır, toplayıcıda birikir [4,15].



Şekil 1.12. Elektroeğirme Yöntemi ile Nanolif Üretimi [13]

1.3.10. Nano Spinder

Nano spinder yöntemi elektroeğirme yönteminin endüstriyel yöntemi olarak karşılaşabiriz. Şekilde görüldüğü gibi nanospinning cihazının çözeltisi bir kap içerisine konur . Polimer havuzunun üzerindeki ünitede topraklanmış kollektör yer almaktadır. Kollektörün mesafe ayarı yapilabilmektedir. Kollektör yüzeyinden taşıyıcı yüzey geçirip nanoyüzeyi onun üzerine çekimi yapilip dışarı alabilmemizi sağlar. Hız ayarı ile taşıyıcı yüzeyin hareketini sağlayıp çekim yapılan yüzeyin kalınlığının ayarı yapilir. Elektroeğirme ile mantık olarak aynı fakat laboratuvar boyutundan endüstiriyel olarak üretim yapılmasına olanak sağlaması için geliştirilmiş cihazdır. Üretim hızı ve çalışma parametrelerin aralığı arttırılmış ve geliştirilmiş cihazdır.

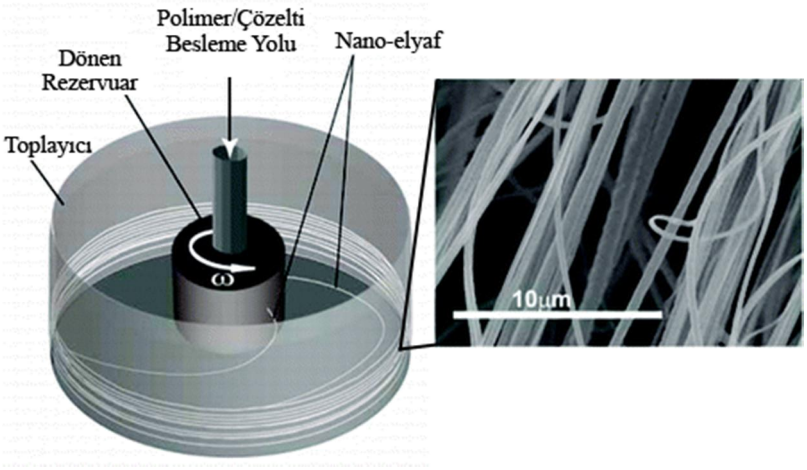


Şekil 1.13 Nanospinder Makinesi Görüntüsü

1.3.11. Rotary Jet Spinning

Pamuk şeker yapılan makinenin çalışma prensibinden esinlenen Harvard Üniversitesi'ndeki biyomühendislik grubu araştırmacıları , dönen bir tambur ve polimer çözeltisini püskürten bir ağız kullanarak oldukça pratik bir yöntemle 100 nanometre çapında polimer elyaflar elde ettiler. *Rotary Jet Spinning* olarak adlandırdıkları ve patentledikleri buluşun endüstri için önemli bir üretim yöntemi olacağını düşünen grup, bu yöntem ile yapay organ, biyolojik doku yenileme, tekstil elyafları ve hava filtreleri gibi birçok alanda ürün geliştirilebilieceği fikrini veriyor. Elektroeğirme gibi hali hazırda kullanılan yöntemlere göre daha yüksek üretim kapasitesi sağlayan yöntemin, endüstrinin ilgisi çekeceği düşünülüyor. Bu yöntemin özellikle nano-tekstil adıyla anılan nano-elyaf içeren tekstil ürünlerinin sürekli üretimi için kolaylık sağlayacağı öngörülüyor. Nano-elyaf üretimini mümkün kılan bu yöntem hem sentetik polimerlerden hem de doğal polimerlerden elyaf üretilmesini mümkün kılarken, elyafların yönlendirilmesinin, kalınlığının ve elyaflardan oluşan ağsı yapının gözenekli yapısının da kontrol edilmesini sağlıyor.

Yöntem basitçe şu şekilde çalışıyor: rezervuar içine yerleştirilen polimer çözeltisi bir motor yardımıyla istenilen hızda döndürülüyor. Hidrostatik kuvvet ve dönmeden kaynaklanan merkezcil kuvvet sayesinde, rezervuarın ağzından dışarı doğru polimer çözeltisi püskürmeye başlıyor. Püskürme sırasındaki hızdan dolayı çözücü buharlaşırken, polimer zincirleride merkezcil kuvvet sayesinde uzamaya ve elyaf haline dönüşmeye başlıyor. Tamburun içinde nano-elyaflardan oluşan bir polimer yığını elde ediliyor. [16]



Şekil 1.14 Rotary Jet Spinning [16]

I.4. Elektroeğirme (Electrospinning) YÖNTEMİ

Dilimize elektro lif çekimi, elektroeğirme gibi terimlerle giren electrospinning mikro-nano boyutlarda liflerin elde edilmesinde kullanılan basit, kurulumu ucuz, kolay ve hızlı çok değişik polimerlerin çekilmesine elverişli, ticari üretime uygun bir işlemdir [17].

Elektroeğirme yöntemi 1930'lu yıllarda Formhals tarafından keşfedile ve yüzlerce nanometre çap dağılımına sahip ultra ince polimerik liflerin üretilebildiği etkili ve kolay bir yöntemdir [18-20].

Bir elektroeğirme düzeneğinde temel olarak 4 ana eleman bulunur.

Bunlar;

- Yüksek voltaj güç kaynağı
- Besleme ünitesi (düze, şırınga, metal iğne vs.)
- Topraklanmış toplayıcı (plaka, silindir, disk, dönen tambur vs.)

- Sıvı formda viskoz bir polimer (eriyik ya da çözelti) dir.

Elektroeğirme prosesi, çekilecek olan polimer çözeltisi ya da eriyiği ile doldurulmuş şırınga ucuna bağlı bir elektrota yüksek voltaj uygulanarak, elektrostatik kuvvetler altında nanoliflerin üretimi olarak özetlenebilir. Şırınganın pompası istenilen hızda polimer çözeltisini besler. İğneden çıkan polimer damlacığı, bu alanda uygulanan yüksek voltaj sayesinde koni oluşturarak karşı elektroda doğru hareket eder. Bu hareket sırasında çözücü buharlaşır ya da eriyik katı hale geçer ve yüklü, katı lifler oluşur. Lifler yüksek oranda çekilmiştir ve kolektör üzerine toplanmadan önce yaptıkları rastgele hareket sırasında incelmişlerdir. Lifler, karşı elektrotun veya bu elektrot üstüne yerleştirilmiş olan bir materyal üzerinde toplanır [4].

Elektroeğirme artan ilgide, nanoliflerin konvansiyonel liflere nazaran çok daha ince aynı zamanda oldukça geniş yüzey alanına sahip olması büyük rol oynamıştır. Bu liflerin özgül yüzey bakımından konvansiyonel liflere kıyasla üstünlüğü aşağıdaki **Tablo 1.1**'de verilmiştir.

Tablo 1.1 Liflerin Çap ve Özgül Yüzey Büyüklüklerinin Karşılaştırılması

	Elyafçapı (mikron)	**Lineer yoğunluk (dtex)**	**Özgül yüzey (m^2/g)**
Konvansiyonel lifler	10-40	1-30	0.2
Melt-blown lifler	2	0.01	2
Nanolifler	0.2	0.0001	20

Elektroeğirme işlemi sıvı dinamiği ile ilgili bir durumdur. Nanoliflerin özellik, geometri ve kütle oluşumunu kontrol edebilmek için, elektro eğirme prosesinin milimetre çapında kapiler bir tüpteki sıvı bir çözeltiden, çap olarak 4-5 kat daha küçük olan katı liflerin oluşumunu kantitatif olarak anlamak gerekmektedir. Uygulanan elektrostatik kuvvetler sıvının yüzey gerilimini aştığı zaman yüklenmiş olan sıvıda kapiler ucun dışından topraklanmış olan toplama plakasına doğru jet oluşur [7,21-24].

Bu proses 3 aşamaya sahiptir [21]:

a. Jetin başlama aşaması
b. Whipping kararsızlığının gelişimi ve jetin incelme aşaması
c. Jetin katılaşarak nanolifler oluşturma aşaması

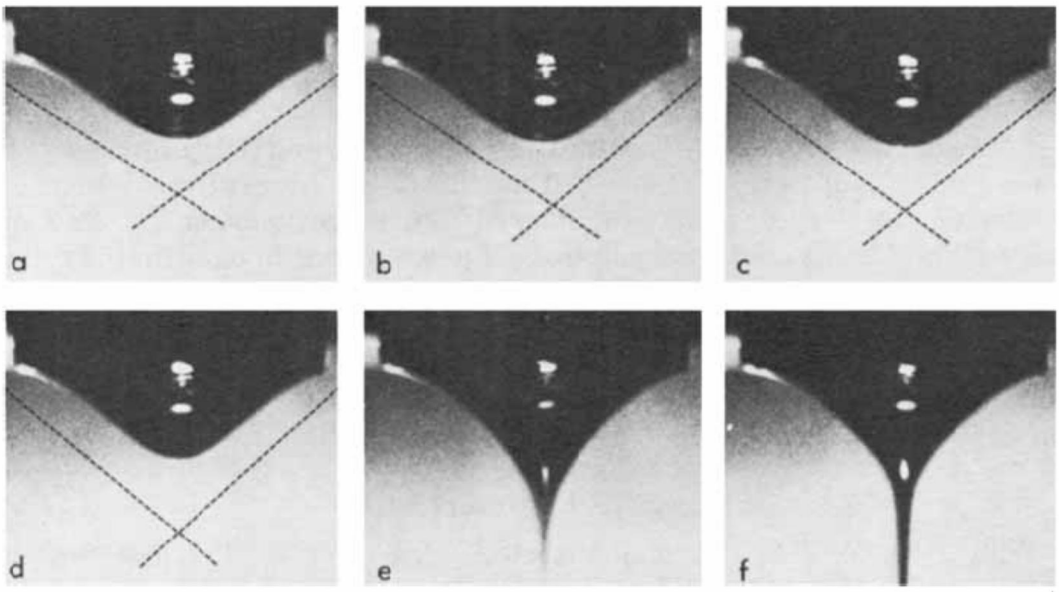
a.Jetin Başlaması

Jetin başlaması elektroeğirme işleminin ilk basamağıdır. Polimer çözeltisine yüksek voltaj uygulandığında damlanın yüzeyinde oluşan yükler, birbirlerini iterek yüzey gerilimine zıt yönde radyal elektrik kuvvetler oluştururlar. Toplamda damla üzerinde; damlayı uzatma eğilimindeki yerçekimi ve elektriksel polarizasyon, koni oluşumuna engel olmaya çalışan viskozite, damla yüzeyini çekerek yüzey alanını küçültmeye çalışan yüzey gerilimi ve yüzey alanını genişletmek isteyen normal elektrik yük arasında bir kuvvet dengesi vardır. Bu kuvvetler **Şekil 1.15**'te gösterilmiştir [11].



Şekil 1.15 Kapiler Ucundaki Damlanın Üzerine Etki Eden Kuvvetler [11]

Elektrik alan yeterli olduğunda bu kuvvetler damlanın şeklini Taylor konisi olarak bilinen koni şekline çevirir [11]. **Şekil 1.16**'te polimer damlasının artan voltaj etkisiyle yarı küresel damladan Taylor konisinden bir jet halinde çıkışı verilmiştir [25]. Taylor'ın koni üzerine yaptığı çalışmada bulduğu kritik voltaj değerindeki yarı koni açısı 49.3º'dir [25,26]. Ancak sonraki çalışmalarında bu açı 33.5º ve 22.5º olduğunu belirtmiştir [11].



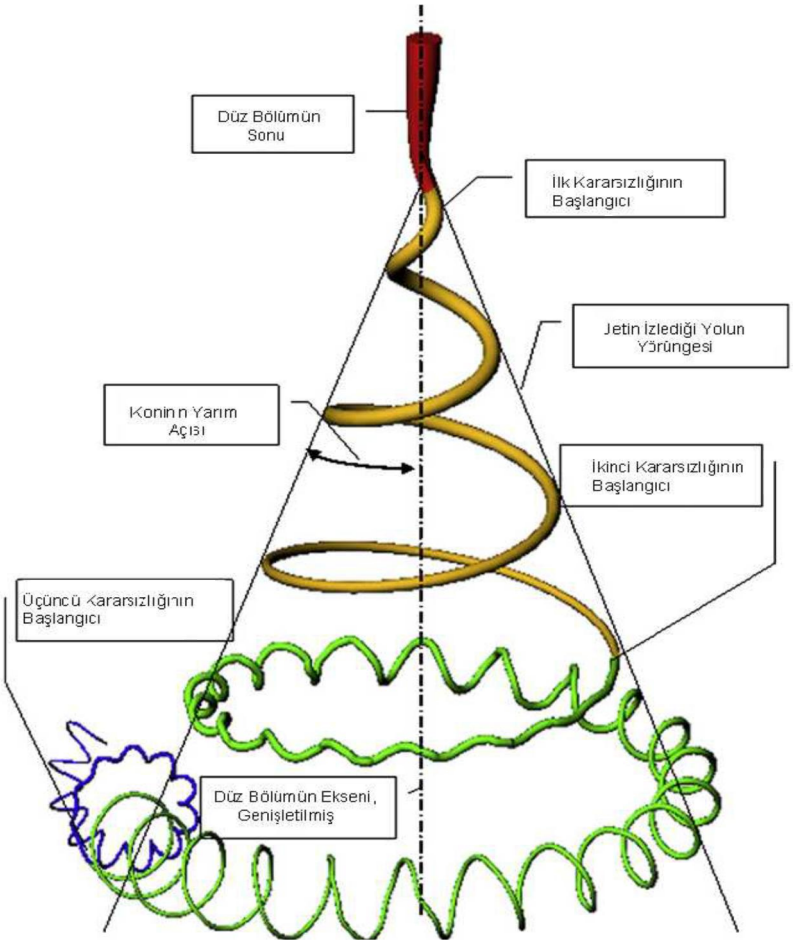
Şekil 1.16 Kılcal Boru Ucundaki Damlanın İlerleyerek Artan Voltaj Etkisiyle Taylor Konisi ve Jet Oluşumu (a) 110º (b) 107º (c) 104º (d) 100º [13]

b.Jetin İncelmesi

Bu aşamada çeşitli kararsızlıklar oluşur. Bir miktar mesafe sonrası koniden fırlayan jet toplayıcıya doğru, jetin içindeki yüklerden kaynaklanan itici elektrostatik kuvvetlere bağlı olarak bazı bükülme kararsızlıkları ile hızla uzamaya devam eder [11]. Kullanılan polimerin çözeltisi veya eriyiğinin özelliğine ve sistem değişkenlerine bağlı olarak değişebilen üç kararsızlık hali mevcuttur. Jet bu kararsızlık hallerinden sadece birini gösterebileceği gibi üç kararsızlık halini de gösterebilir [13].

- Rayleigh eksensimetrik kararsızlığı
- Eksensimetrik iletkenlik kararsızlığı
- Eksensimetrik olmayan whipping kararsızlığı

Elektrik alan düşük olduğunda Rayleigh kararsızlığı oluşur. Artan alan şiddeti ile yük yoğunluğunun da artmasıyla elektriksel kararsızlıklar artar. Önce Rayleigh kararsızlığı bastırılır ve eksensimetrik iletkenlik kararsızlığı oluşur, yüksek elektrik alan şiddeti altında ise whipping kararsızlığı baskındır. Whipping kararsızlığı, elektro çekim işleminde küçük çaplı liflerin oluşumunu sağlar [11].



Şekil 1.17 Kararsızlığı Gösteren Elektroeğirme Jeti [11]

c.Jetin Katılaşması

Elektroeğirme işlemini son basamağı jetin katılaşmasıdır. Jet hızlı bükülme ya da ince jetlere ayrılarak yoluna devam eder ve son olarak toplayıcıya ulaşır [11].

I.4.1. Elektroeğirme Yönteminin Tarihçesi

Elektroeğirme işleminin temelleri yaklaşık olarak 400 yıl öncesine;"*Elektro-hidrodinamik atomizasyon ya da püskürtme* (Electrohydrodynamic atomization or spraying (EHD))"olarak bilinen, bir sıvı damlasına elektrik uygulanması işlemine dayanır. Kapilerin ucunda bulunan yarı küresel damlacığa elektrik verildiğinde; damlanın yüzey gerilimini yenerek bir koni şekline aldığı ve hemen ardından da ufak damlalara ayrılan bir jet halinde kapilerden ayrıldığı belirlenmiştir [11].

Bu işlem 1600'lü yıllarda, William Gilbert'in manyetizma üzerine çalışmalarını sürdürürken tesadüfî bir şekilde elektro-manyetizmanın sıvılar üzerine etkisi gözlenmesiyle ortaya çıkmıştır. Çalışmasında bir su damlasını elektriksel olarak kuru bir yüzeyden belli bir mesafede, bir koni biçiminde çekildiğine işaret etmiştir. İşte bu elektro üretim ve püskürtme işleminin tarihinin başladığı noktadır [4].

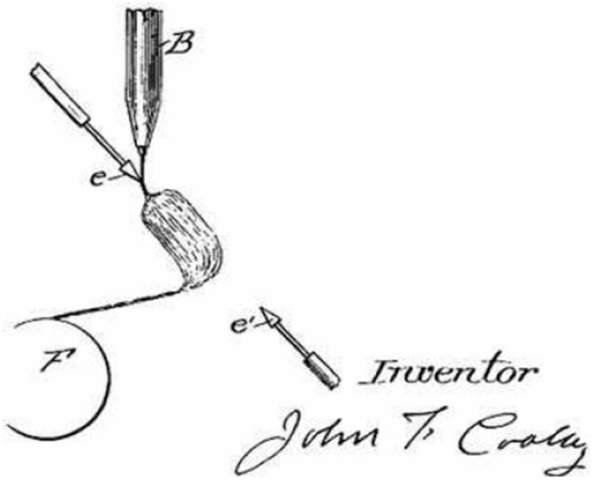
1745'te Bose; elektro-hidrodinamik atomizasyonu tanımlamıştır. 1882'de Rayleigh, ince sıvı jetlerinin elektrik alanındaki davranışlarını ve onların kararlılık kriterlerini incelemiştir [11].

Lord Rayleigh, elektrik yüküne sahip damlaların elektro-üretim sırasında gösterdiği düzensiz hareketler üzerinde çalışmıştır. Rayleigh yalıtılmış bir yüklü damlacığın kararlılığı üzerine teorik bir çalışma yapmış ve yükün kararlılığını sağlayan yüzey geriliminin üstünde bir değer aldığında damlacığın kararsız bir hale geldiğini ve parçalanmanın gerçekleştiğini tahmin etmiştir. Elde ettiği verilere göre; damla üzerine etkiyen iki kuvvetten biri elektrik kuvveti, diğeri ise elektrik kuvvetine tam ters yönde damlayı etkileyen yüzey gerilimi kuvvetidir. Elektrik kuvvetinin yüzey geriliminden kaynaklanan kuvveti aştığı anda ise damla ince jetlere ayrılarak çekim başlar. Aynı zamanda damlanın jete dönüşmesi için gerekli yükü de hesaplamıştır [4,27-30]. Bu olay için kritik nokta denklemini ise;

$q^2 = 64n^2\varepsilon_0\gamma a^3$ şeklindedir. **(I.1)**

Burada;
q: damla üzerindeki yük,
ε_0: serbest uzayın iletkenlik sabiti,
γ: damlanın yüzey gerilimi,
a: damlanın çapıdır [13]

Yönteme dair ilk patent 1902 yılında J. F Cooley tarafından selüloz nitratın aseton ya da eter içindeki çözeltisiyle alınmıştır. Kullanılan düzenek **Şekil 1.18'da** verilmiştir [4].



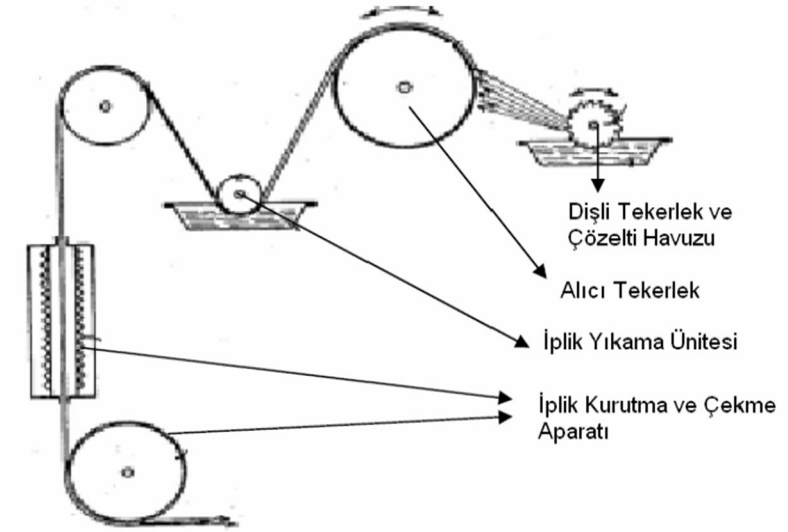
Şekil 1.18 Elektroeğirme Yöntemine Ait İlk Patent [4]

1914 yılında Zeleny, damla ucundaki (meniscus) elektrik yükü yoğunluğunu basınçlı sıvı kolonunun yüksekliğine bakarak tespit etmiştir. Burada, elektrik yüklü damla ucunun elektrik alan sayesinde mekanik bir kuvvet uygulayarak sıvı kolonunu yükselteceği varsayılmıştır. Ayrıca, Zeleny damla ucunda meydana gelen deformasyonları da incelemiştir. 1915 yılında da damladan jete geçiş durumunu incelemiş ve Lord Rayleigh ile aynı sonuçları elde etmiştir. Düşük moleküler ağırlığa sahip bir sıvı (etanol ve gliserol [11]) kullanarak püskürme olayını (sprey olgusu) fotoğraflarla desteklemiştir. Bu fotoğraflardan anlaşılan ise alkole göre daha yüksek bir yüzey gerilimine sahip olan suyun damladan jete geçiş konumuna gelebilmesi için alkole nazaran daha yüksek bir gerilime ihtiyaç duyduğudur [4]. 1917 yılında ise Zeleny, ilk defa elektriklenmiş sıvı yüzeylerinin hızlı elektro-hidrodinamik çarpmasını gözlemlemiştir [31].Gözleminin sonucunda oluşan spreyin çözücünün yapısının, yüksek voltajın ve borunun ucundaki sıvı basıncının bir fonksiyonu olduğunu belirlemiştir [4].

1934'te Anton Formhals tarafından arka arkaya çeşitli patentler alınmıştır[32]. Bir patentinde selüloz asetatı etilen glikolde çözmüş ve 5-10 dakika elektrik alan uygulayarak lifler elde edebildiği bir cihaz tasarlamıştır. Formhals polimer filamentlerinin üretimi için elektrostatik kuvvetin kullanıldığı bir sistem geliştirdi. Selüloz asetatın polimer çözeltisi elektrik alana maruz bırakıldı. Çözelti, selüloz asetatın etilen glikol de çözünmesiyle hazırlanmıştır. Zıt kutuplara sahip elektrotlar arasında yol alan polimer çözeltisinden filamentler elde edildi. Elektrotlardan biri çözeltinin içerisine konurken diğeri de hareketli toplayıcıya monte edildi. Elektrik yüklü lifler hareketli

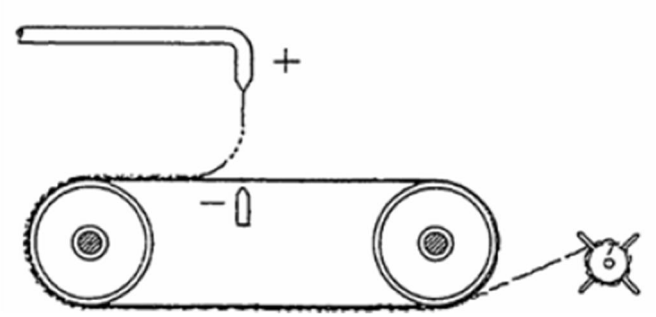
plaka üzerinde toplandı (**Şekil 1.19)**. Bu işlem için gerekli gerilim çözeltinin yapısına bağlıydı ve bu yapıyı ise esas olarak polimerin moleküler ağırlığı ve viskozitesi belirlemekteydi. Küçük deliklere sahip şırıngalar metal alaşımların delinmesiyle elde edildi. Şırınga uçlarının şekilleri düzensiz akış problemlerini engelleyecek şekilde tasarlandı ve bu uçlar uniform, hafif eğimli ve yuvarlak çapraz kesitlere sahipti. Formhals patentinde gereken potansiyel farkın çözeltinin özelliklerine bağlı olduğunu, bu özelliklerin ise polimerin moleküler ağırlığı ve viskozitesi gibi parametreler olduğunu ifade etmiştir [4].

Potansiyel fark olarak 5-10 kV uygulamıştır. 1939'da sistem, şırınga ile toplayıcı arasındaki mesafenin ayarlanabildiği bir şekilde tekrar tasarlandı. Çünkü mesafe kısa tutulduğu takdirde çözücünün tam olarak buharlaşmaması sebebiyle lifler birbirlerine ve plakaya yapışma eğilimi göstermekteydi. Hareketli toplayıcı plaka sayesinde liflerin tamamen kurumasına imkan tanıyacak mesafe sağlanabiliyordu [4].



Şekil 1.19 Formhals Deney Düzeneği [33]

Gladding daha istikrarlı bir üretim yapabilmek amacıyla elektro üretimi kullanarak yeni bir sistem geliştirdi. Bu sistemde liflerin toplanması için sürekli bir konveyör bant kullanıldı. Bu bant iki elektrot arasından geçip, oluşan lifleri toplayıp taşımaktaydı. Elektro üretim için geliştirilen bu sistem **Şekil 1.20**'de gösterilmiştir [13].



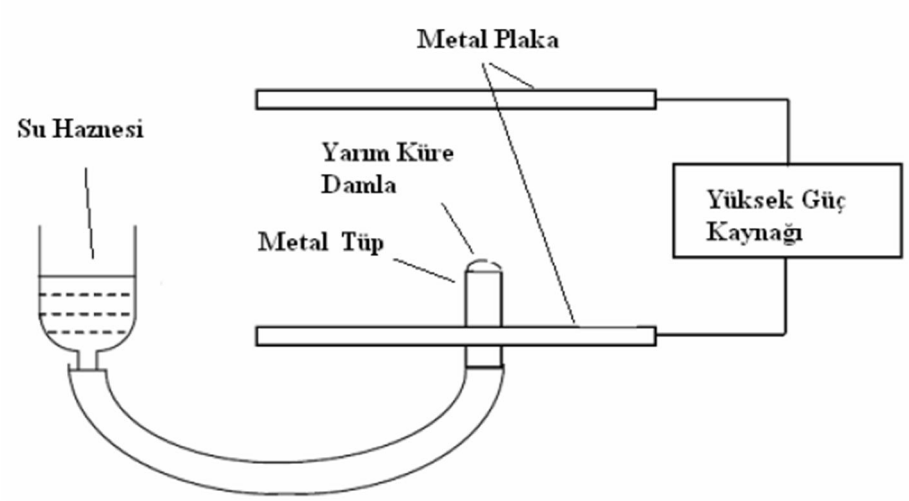
Şekil 1.20 Gladding Deney Düzeneği [13]

1941'de elektrik alan ile ince lif üretim tekniği Childs tarafından elektrostatik çekim olarak adlandırılmıştır [4].

Macky, çapları 0.085–0.26 cm arasında değişen su damlalarının elektrik alan içerisindeki davranışlarını incelemiştir. Elde ettiği sonuçlar Wilson'ınkine benzerdir. Bu sonuçlara göre; elektrik alan artırıldığında su damlası uzamaya başlar ve kararsızlığın oluştuğu bir sınır değerden sonra filamentler damladan kopmaya başlar [13].

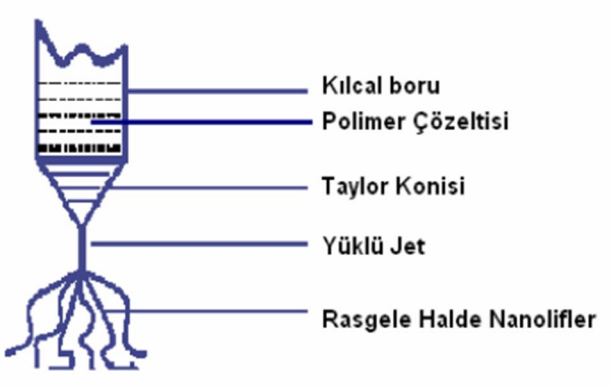
1952'de ise Vonnegut ve Neubaunen tek dağılımlı damlaların, 1.0-0.1 mikrometre aralığında sağlanabileceğini göstermiştir [11].

1960'lı yıllarda Taylor tarafından yapılan çeşitli çalışmalarda, elektriklenmiş sıvıların temel teorik prensipleri açıklanmıştır [34]. Bu çalışmalardan bir tanesinde, iki sıvı arasındaki koni ara yüzün elektrik alan içerisinde dengede olduğu gösterilmiştir. Elektrik alan etkisi altında sıvı yüzeyi yüklenir ve karşılıklı yüklerin birbirlerini itmesi ile dış bir kuvvet oluşur. Eşik değerini geçtikten sonra elektrostatik kuvvetle, sıvı damlacığı bir koni şeklini alır ve fazla yükler koninin ucunda oluşan yüklenmiş jetten dışarı çıkar. Taylor, elektriksel kuvvetin yüzey gerilimine eşit olduğu bu kritik noktada koni oluştuğunu ve bu koninin yarım açısını 49.3º olarak tahmin etmiştir. Bu tahminleri yaptığı deneylerle uygunluk göstermiştir [13]. Taylor'ın deney düzeneği **Şekil 1.21**'da verilmiştir [33].



Şekil 1.21 Taylor Deney Düzeneği [33]

Taylor tarafından geliştirilen teoride, bir elektrik alan içindeki viskoz damladan ince liflerin oluşması, elektriksel kuvvetler tarafından yüklenen sıvı yüzeyindeki maksimum karasızlıktan dolayı gerçekleştiği açıklanmıştır. Yüksek voltajlarda küresel bir damla oluşur ve kritik noktada viskoz damlanın yarıküresel sekli bozularak jet oluşumundan önce koni şeklini alır **(Şekil 1.22).** Koni ucundan taban çizgisi arasında ~50 derecede yarı dikey açı vardır **(Şekil 1.22).** Elektriksel kuvvetlerin etkisi altında, viskoz akışkanın yüzey kıvrımlığı değişir. Bu sırada yüzey gerilimi elektriksel kuvvetlere karşı koyan tek kuvvettir [13].



Şekil 1.22 Taylor Konisi Oluşumu ve Liflerin Dağılımı [33]

Maksimum karasızlık halinde kritik voltaj değerinin denklemi eşitlikte görülmektedir [35].

$$V_c^2 = 4\frac{H^2}{L^2}\left(\ln\frac{2L}{R} - \frac{3}{2}\right)(0.117\,\pi yR) \qquad \textbf{(I.2)}$$

Burada;

V_c= kritik voltaj

H= kapiler ve toplayıcı arası mesafe

L= R yarıçaplı kapilerin uzunluğu

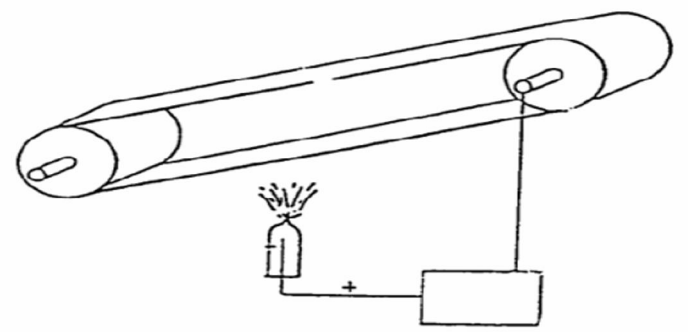
γ= sıvının yüzey gerilimi ifade etmektedir.

Hendricks ve Schneider iletken bir damlacık için yüzey gerilimi ve elektrik kuvvetin etkisindeki denge durumunu hesaplamıştır. Kritik voltaj değeri için bir formül geliştirmişlerdir. Elde edilen sonuçlar Taylor'un hesapları ile örtüşmektedir [13].

$$V = 300\sqrt{200\pi\gamma r} \qquad \textbf{(I.3)}$$

r= damlanın yarıçapı

1966'da Simons, elektro üretim için yeni bir sistem geliştirdi ve patentini aldı. Bu deneyde kullanılan iki elektrottan pozitif yüklü olan çözeltinin içine batırılırken diğeri de toplayıcı plakaya yapıştırıldı. Lifleri üreten sistem ve liflerin üzerinde toplandığı plaka **Şekil 1.23**'de gösterilmiştir. Bu yöntemle çok hafif ve ince nonwoven yapılar elde edilmiştir. Kullanılan çözeltiler ise, metil etil ketone içerisinde poliüretan ve metilen klorür içerisinde polikarbonattır. Ulaşılan sonuçlar ise şöyledir; düşük viskoziteli çözeltiler daha kısa ve ince lifler üretirken daha yüksek viskoziteye sahip çözeltilerden daha sürekli lifler elde edilmektedir [4].

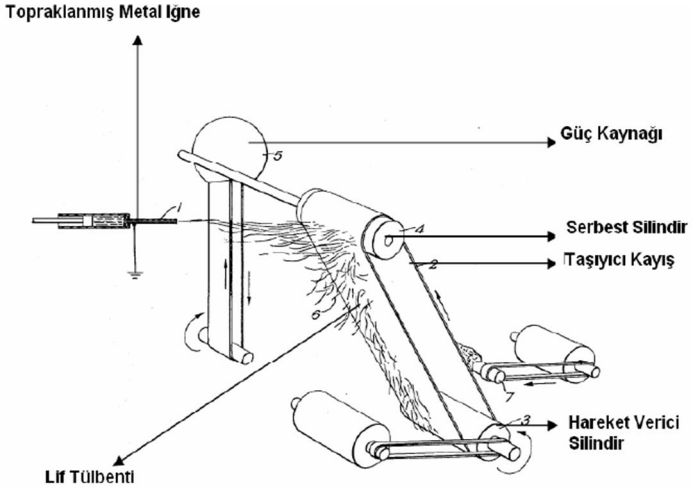


Şekil 1.23 Simons Deney Düzeneği [13]

1971'de Baumgarten elektro eğirme yöntemiyle akrilik polimerinden 0.05-1.1 μm çaplarında, sürekli bir şekilde, lifler üreten bir cihaz geliştirmiştir. Dimetilformamid içerisinde çözülmüş poliakrilonitril polimeri elektroeğirmeye tabi tutulmuş ve çözeltiye 5 – 20 kV arasında gerilim uygulanmıştır. Bu deneyde, lif çapı, çözelti viskozitesi, jet uzunluğu, debi ve ortam gazı arasındaki ilişkiler incelenmiştir. Lif çapının çözelti viskozitesiyle ve jet uzunluğu ile doğru orantılı olduğu anlaşılmaktadır. Jet uzunluğu ise, jetin oluşmaya başladığı yer olan damla ucu ile kararsız dalgalanmanın başladığı nokta arasındaki mesafe olarak tanımlanabilir [13].

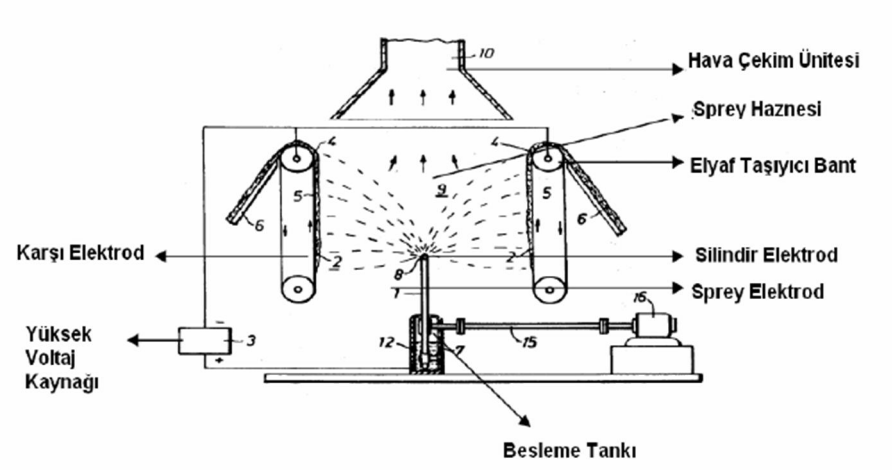
Debinin lif çapına etkisi küçüktür. Ortam gazının etkisi ise nem oranına bağlıdır. Kuru havada damlacık kurumaya meyilli iken nemli havada %12,5'luk derişime sahip çözeltiden elde edilen lifler tamamen kurumaz ve toplama plakası üzerinde birbirlerine karışırlar [13].

1977'de Martin ve ekibi elektroeğirme yoluyla organik polimerlerin lif ağını elde ettiler. Böylece Martin ve ekibi fibrilli tülbenti icat etmiş oldular. İki veya üç boyutlu organik malzemelerin liflerinden oluşan tıbbi malzemelerde kullanılmak üzere elektroeğirme yöntemiyle lif ağı oluşturmuşlardır. Kullandıkları organik malzemeler PTFE süspansiyonu, poliüretanlar, polivinilalkol, polivinilpirolidon ve polietilenoksitdir. Sıvı çözeltileri topraklanmış şırınga ucuna beslenerek elektrostatik yöntemle lif ağları üretmişlerdir. Bu işlemde güç kaynağı hareketli taşıyıcı kayışlar ile metal iğne arasına uygun bir mesafede konulmuştur. Burada kayış sistemi iletken değildir ve lifler bu kayışlara toplanmıştır. Potansiyel fark olarak 20 kV kullanılmıştır ve toplayıcı ile hareketli bant arasındaki mesafe 5-35 cm arasında değişmektedir (**Şekil 1.24)**. Üretilen ağ, sargı bezi olarak kullanılabilmektedir. Üretilen ağın çok ince ve küçük liflerden yapılmış olması pek çok avantaj sağlamaktadır. Eğer bu sargı ıslanabilir bir polimerden yapıldığı takdirde, yaradan dışarı çıkan kan ya da serum sargıya nüfuz ederken kolayca pıhtılaşır ve çok sayıdaki ince yarık sayesinde sargının yüzey alanının da yüksek olması ile bu pıhtılaşma kolay bir şekilde gerçekleşmiştir. Bu sargılar yara yüzeyi ile atmosfer arasında yeterli oksijen ve su buharı geçişini sağlayacak derecede delikli yapıya sahiptir. Ayrıca, sargıların altına veya üstüne antiseptik ya da yarayı iyileştirecek takviye malzeme yüzeyleri konulabilir [13].



Şekil 1.24 Martin Deney Düzeneği [33]

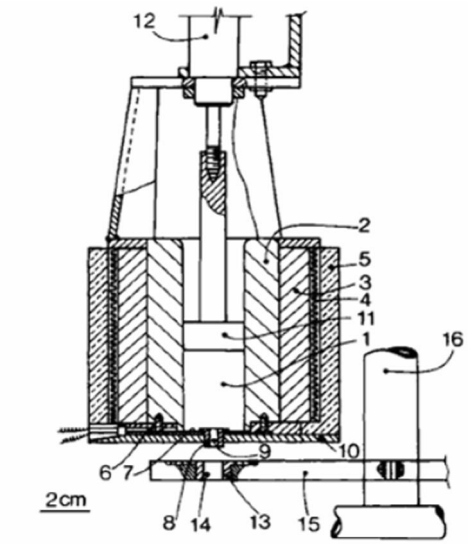
Simm 1978 yılında PS fiberlerden oluşan filtre yapımı için bir proses geliştirmiştir. Çözelti bir depolama tankından, döner bir elektrot ile püskürtülerek sıvının kuruyarak tıkanma problemi oluşturmasının önüne geçmiştir. Hareket eden elektrotlar toplayıcı konveyör kayışlarıdır. Burada ayrıca, çözelti iletkenliğinin lif kalınlığına etki ettiği gözlemlenmiştir. Simm deney düzeneği **Şekil 1.25**'de verilmiştir [4].



Şekil 1.25 Simm Deney Düzeneği [33]

1981'de Lorrand ve Manley, polietilen ve polipropilen gibi çabuk kristalleşebilen termoplastik polimerlerin elektrik alan kuvvetleri altında çekimi ile bu polimerlerin sürekli lif eldesi üzerine çalışmışlardır. Bu üretim deneyinde kullanılan malzemeler ise MFI değeri 2 olan polietilen ve MFI değeri 0,5 olan polipropilendir. Çoğu denemelerde

polimerler eriyik halinde kullanılmış fakat polietilen bazen parafinde çözülerek çözelti halinde kullanılmıştır [4].



Şekil 1.26 Lorrando ve Manley Deney Düzeneği [13]

Şekil 1.26'de termoplastik polimerlerden lif üretim sisteminin düzeneği görülmektedir. Şekildeki kısımlar [13];

1. Dikey silindirik hazne,
2. Silindirik haznenin çelikten yapılmış duvarları,
3. Duvarın etrafı iyi bir ısı iletkenliği için alüminyum ile sarılmış,
4. Elektrikli ısıtıcı,
5. Elektrikli ısıtıcı etrafında sarılı asbestos ceket,
6. Haznenin içinde sıcaklığı ölçmek ve kontrol etmek amaçlı termokuple,
7. Haznenin alt ucu,
8. Çıkarılabilir paslanmaz çelik düze,
9. Düze ucu,
10. Aparatın altının ısıca yalıtılması için asbestos kaplama,
11. Eriyiğe basınç sağlamak için gereken piston,
12. Hava silindiri,
13. Metal plaka,
14. Polimer akış deliği (aperture),
15. Elektrik iletmeyen kol,

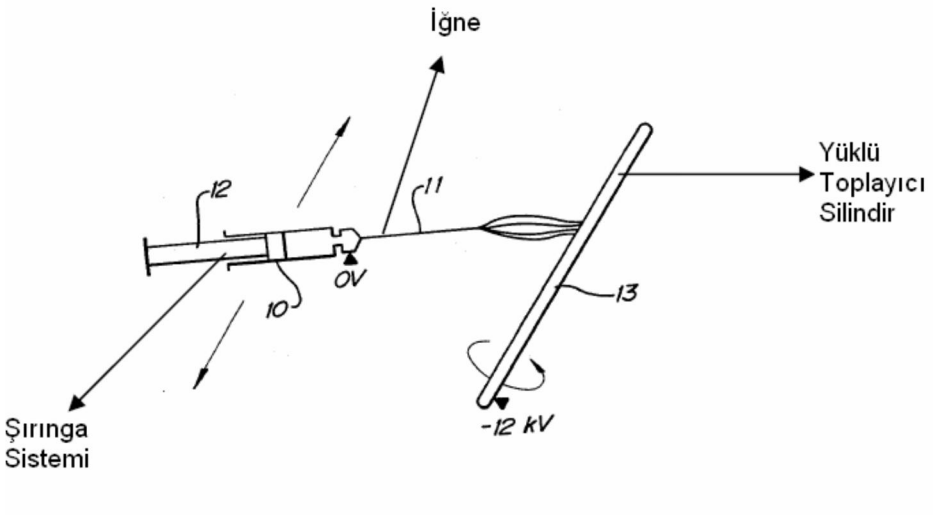
16. Mesafe ayarı için dikey olarak ayarlanan dönen mil.

İşlem de hazne polimer ile doldurulup yeterli sıcaklığa çıkarılmıştır. Denge sağlandığında piston hareket ederek düzenin ucunda yarım küre şeklinde durması gereken sıvı için basınç uygulanmaktadır. Bu sırada düze ucu ile metal plaka arasına yeterli potansiyel uygulanır. Potansiyelin kademeli olarak artırılmasıyla damla deformasyona uğrayarak koni şeklini almaya başlar ve elektrik alan yönünde uzar. Kritik voltaj değerine ulaştığında, statik denge bozularak polimer eriyiği koni ucundan ince bir jet halinde çekilmeye başlar. Düzenin çıkışından kısa bir mesafe de polimerin kristalleşmesi olur ve sürekli lif oluşur. Lif delikten geçerek dönen bir bobine sarılır [13].

Bu yöntemle elde edilen liflerin yapısı çekimsiz ya da az oryantasyonlu poliolefin liflerinin yapısına benzer, yani klasik üretim metotlarıyla üretilen liflerle aynı özellikler sağlanmış olur [33].

Bornat 1982'de medikal alanda kullanılabilecek tüp şeklindeki malzemeleri elektroeğirme ile elde etmiştir. Biyo uyumlu olarak kabul edilen PTFE, PU, PAN, PVP, PEO, PVA ve PA polimerler kullanılmıştır. Toplanan fiberler, tüp şeklinde olup, küçük çapa ve düşük kalınlığa sahip gözenekli yapılardır [4,36].

How, 1985'te PU'dan sentetik damar üretimi ile ilgili patent almıştır [37]. Polimer çözeltisi çelik bir şırınga ucundan verilir ve şırınga ucu topraklanmıştır. Sabit bir yönle şırınga bir piston ile itilir ve polimer püskürtülür. 12 kv potansiyel toplayıcı silindire uygulanır. Bu icadın özelliği, silindirin dönüş hızının 2000 ile 20000 rpm (dakikadaki dönüş sayısı) dönüş hızı aralığında kontrol edilerek istenen derecede anizotropi kazandırılabilmesidir. Çünkü doğal damarlar genellikle anizotroptur [4]



Şekil 1.27 How Deney Düzeneği [33]

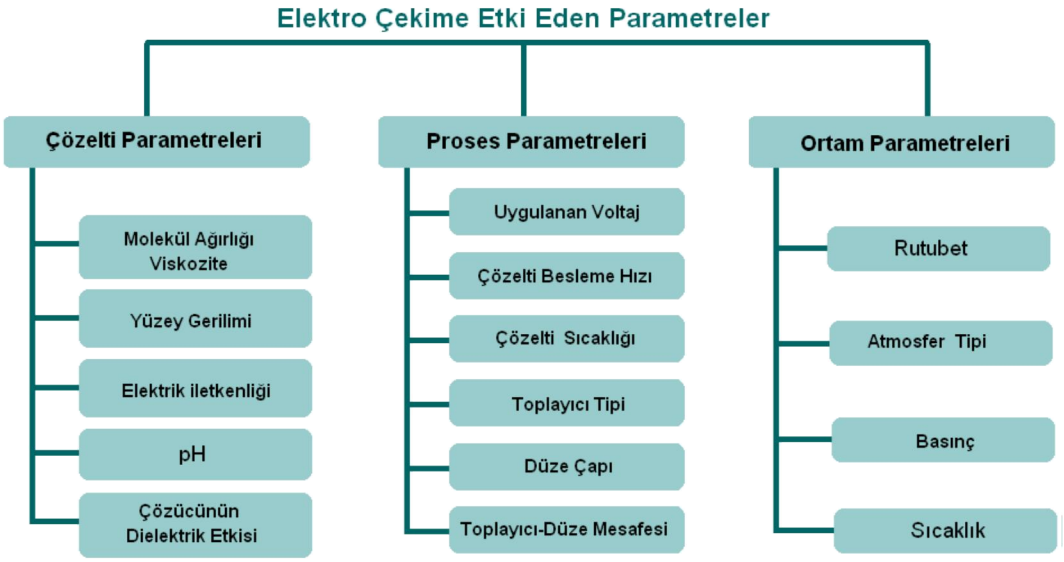
1995 yılına gelindiğinde ise Reneker ve Doshi tarafından "*Elektrospinning*" yöntemi popüler hale getirilmiştir ve birçok organik polimerin başarılı bir şekilde bu yönteme uygun bir şekilde kullanılabileceği gösterilmiştir [4].

I.4.2. Elektroeğirmeye Etki Eden Parametreler

Elektroeğirme yöntemi ile nanolif üretimine etki eden birçok faktör bulunmaktadır. Bu parametreler **Şekilde 1.26**'da görülmektedir. Bu parametrelerin değiştirilmesi ile farklı özelliklere sahip nano yüzeylerin elde edilmesi mümkündür [4].

İdeal bir elektroeğirme işleminde [3];

- Birbirine uygun ve kontrol edilebilir lif çapları,
- Lif yüzeyinde oluşacak hatasız yapı ya da kontrol edilebilir hata,
- Sürekli nanolif oluşumu sağlanabilmelidir .



Şekil 1.28 Elektroeğirme Prosesine Etki Eden Parametreler [3]

I.4.2.1 Çözelti Parametreleri

Elektroeğirme'de nanolif oluşumunu etkileyen çözelti parametreleri; molekül ağırlığı, viskozite, yüzey gerilimi, çözeltinin elektrik iletkenliği, pH değeri ve çözeltinin dielektrik etkisidir.

I.4.2.1.1. Moleküler Ağırlık ve Viskozite

Genellikle, yüksek moleküler ağırlığa sahip bir polimer çözücüde çözelti haline getirildiğinde aynı polimerin daha düşük moleküler ağırlığa sahip olanıyla hazırlanan çözeltisine göre daha yüksek bir viskoziteye sahip olur. Lif oluşumunda elektroeğirme için gerekli şartlardan biri çözeltinin yeterli moleküler ağırlığa sahip polimerden oluşması ve çözeltinin yeterli viskoziteyi sağlıyor olmasıdır[4].

Polimerin moleküler ağırlığı, polimer zincirinin uzunluğunu ifade etmektedir. Polimer zincir uzunluğu, çözeltinin viskozitesini etkilemektedir ve polimer uzunluğu ise çözeltideki polimer zincirlerinin dallanma miktarını belirlemektedir.

Üretim sırasında kullanılan çözeltinin viskozitesinin çok yüksek değerde olması iğne ucunun tıkanmasına, çok düşük olması da çözeltinin yerçekimi etkisi ile iğne ucundan damlamasına ve üretimin engellenmesine neden olur. Bunun için çözelti viskozitesi çok iyi ayarlanmalıdır. Polimer zincir dallanmaları, elektroeğirme jetinin küçük damlacıklara ayrılıp ayrılmamasında ve elde edilen elektroeğirme liflerin damlacıklı

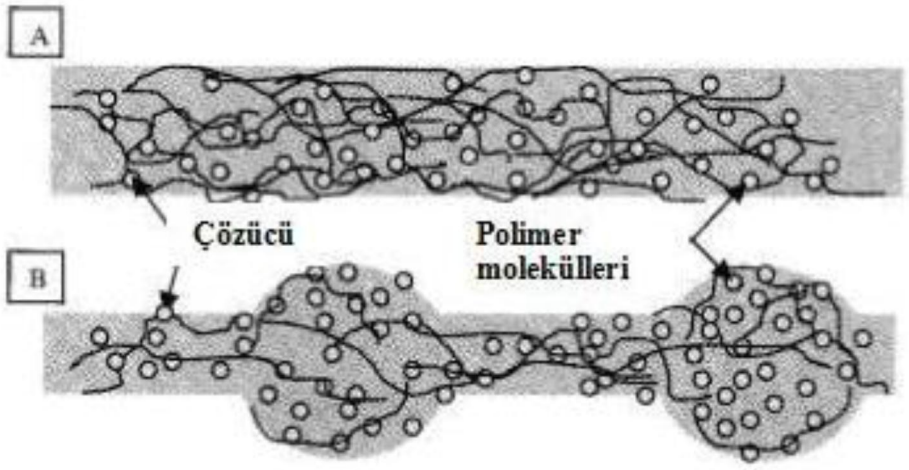
yapıya sahip olup olmamasında etkili olarak bulunmuştur. Düşük viskoziteli çözeltilerden üretilen liflerin üzerinde damlacık meydana gelmektedir[4].

Çözelti viskozitesi arttırıldığında damlacıkların şekli küreden elipse dönüşmekte ve giderek yok olmaktadır. Ancak, viskozite çok yüksek olduğu zaman, elektroeğirme işlemi başlamadan iğne ucundaki çözelti kuruyabilir [4].

Çözelti viskozitesinin etkilediği diğer bir özellik ise lif çapıdır. Yüksek viskoziteli çözeltilerden daha kalın lifler elde edilmektedir [4].

I.4.2.1.2. Yüzey Gerilimi

Elektroeğirme işleminin başlayabilmesi için yüklü çözeltinin kendi yüzey gerilimini aşması gerekmektedir. Yüzey gerilimi, bir sıvının birim kütledeki yüzey alanını düşürmede etkilidir. Yüzey gerilim kuvveti üretim sırasında boncuk oluşumuna da neden olabilir. Yüksek konsantrasyonda serbest çözücü molekülleri olduğunda, çözücü moleküllerinde birleşmeye karşı çok fazla yatkınlık olur ve yüzey geriliminden dolayı yuvarlak bir şekil alırlar. Yüksek viskozite, çözücü ve polimer molekülleri arasında kuvvetli bir etkileşim olduğu anlamına gelir. Böylece, yüklerin etkisi altında çözelti esnediği zaman çözücü molekülleri dallanmış polimer molekülleri üzerinden yayılmaya yatkınlaşacaklardır ve böylelikle, yüzey geriliminin etkisi altında çözücü moleküllerinin bir araya gelme yatkınlığı azalacaktır. Yüksek viskoziteye sahip çözeltide çözücü molekülleri ile polimer molekülleri arasındaki etkileşim nedeni ile boncuk oluşumu engellenmiş olur **(Şekil 1.29**) [3].



Şekil 1.29 A) Yüksek Viskozitede Çözücü Molekülleri ile Polimer Moleküllerinin Homojen Dağılımı B) Düşük Viskozitede Çözücü Moleküllerinin Yüzey Gerilimi Nedeni ile Bir Araya Toplanmasının Şematik Gösterimi [10]

I.4.2.1.3. Çözelti İletkenliği

Elektroeğirme işlemi sırasında oluşan jetin yüzeyindeki yüklerin birbirini itmesi nedeni ile jet üzerinde uzama meydana gelir. Eğer çözelti iletkenliği arttırılırsa jet üzerinde daha fazla yük taşınabilir. Çözeltinin iletkenliği iyon ilavesi ile artırılabilir. Eğer çözelti tam gerilme göstermez ise boncuk oluşumu gözlemlenir.

Çözeltiye tuz ilavesi yapılarak jetin üzerinde meydana gelen gerilme ve uzama arttırılmış olur ve aynı zamanda boncuk oluşumu da engellenir. Zong ve ekibi iyonların fiber morfolojisine etkisini araştırmışlardır ve poli-D-laktit (PDLA) liflerin üretimi için hazırlanan çözeltiye KH_2PO_4, NaH_2PO_4 ve NaCl iyonik tuzları ilavesi yaparak boncuksuz ve daha küçük çaplara sahip lifler elde edildiğini gözlemlemiştir [4,38].

I.4.2.1.4. Çözeltinin pH değeri

Son ve ark. tarafından yapılan çalışmada pH'ın PVA nanoliflerdeki etkileri incelenmiştir[4]. Bu çalışmada PVA çözelti iletkenliğinin pH değerinden oldukça etkilendiği görülmüştür. Ancak pH'ın, çözelti viskozitesi ve yüzey gerilimi üzerinde belirgin bir etkisi olmamıştır. Çözeltinin pH değerinin artmasıyla çözelti iletkenliği de arttığından daha düşük çaplara sahip nanolifler elde edilmiştir. [4]

I.4.2.1.5. Çözücünün Dielektrik Etkisi

Çözücünün dielektrik sabiti ortalama nanolif çapını etkilemektedir.Çözeltinin dielektrik sabiti yüksek olması, damlacıklı yapının oluşumunu engellediği gibi daha düşük çapta lif üretimine neden olur.

N-N'Dimetilformamit (DMF) gibi çözücüler ilave edildikleri çözeltinin dielektrik özelliklerini artırır ve lif morfolojisinin daha iyi olmasını sağlar. Jetin kararsızlığı çözücünün dielektrik sabitinin artması ile artmaktadır. Bu artış daha geniş bir bölgede daha küçük çaplarda lif birikimini sağlar [4].

I.4.2. 2.Proses Parametreleri

Elde edilen yüzeylerdeki lif çaplarını, lif çapı dağılımını ve yüzey morfolojisini kontrol altında tutabilmenin yolu, prosese etki eden parametrelerin anlaşılmasından geçmektedir. Elektroeğirme prosesini etkileyen önemli bir parametre de, elektroeğirme jetine etkiyen çeşitli dış faktörlerdir. Bu faktörler; uygulanan voltaj, besleme hızı, çözelti sıcaklığı, toplayıcı tipi, düze çapı ve düze ile toplayıcı arasındaki mesafedir [4].

I.4.2.2.1. Uygulanan Voltaj

Elektroeğirme işleminin en temel parametresi çözeltiye uygulanan yüksek voltajdır. Yüksek voltaj çözeltiye elektrik alandan etkilenebilmesi için gerekli olan yükü ve iğne ucu ile toplayıcı arasında elektrik alanının oluşmasını sağlar. 6 kV kritik bir voltaj değeridir. 6 kV'tan daha düşük voltaj değerlerinde çözeltinin iğne ucunda Taylor konisi şeklini alması ve nanolif oluşumu imkansızdır. 6 kV'un üzerindeki voltaj değerleri jetin voltajın uygulandığı yönde hareket etmesine neden olur. Jet üzerindeki yüklerden kaynaklanan itici kuvvetlerin etkisi ile viskoelastik çözelti gerilir. Eğer gerilim arttırılırsa çözelti üzerinde daha fazla yük birikimi olur ve daha hızlı jet oluşumu meydana gelir. Fakat bu durum Taylor konisinin kararsız olmasına neden olur [4].

Elektroeğirme işlemi sırasında yüksek gerilim uygulandığında çözelti üzerinde biriken yük miktarı artarken, bu yüklerin meydana getirdiği itici kuvvet de artar. Böylelikle jet üzerinde meydana gelen gerilim yani uzama artar ve daha ince lif elde edilir. Düşük viskoziteye sahip bir çözeltiye yüksek voltaj uygulanması durumunda işlem sırasında ikinci bir jet oluşumu meydana gelir bu durum lif çapında düşüşe neden olur. Lif çapını

etkileyen diğer bir durum ise elektroeğirme jetinin havada kaldığı süredir. Bu sürenin uzun olması liflerin toplayıcı yüzeye birikmeden önce daha uzun süre gerilmesi ve uzamasına neden olur. Böylece düşük voltaj uygulanması durumunda jetin hızının ve elektrik alanının azalması jetin havada kaldığı süreyi artırarak daha ince lif oluşumunu sağlar[4].

Yüksek voltajın boncuklu yapı oluşumuna yoğun bir etkisi olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, boncuk şekli de voltaj artışı ile küresel hale geçer. Yüksek voltaja bağlı olarak artan jet geriliminin daha az boncuk oluşumuna neden olduğu bazı çalışmalarda gözlemlenmiştir. Bazı çalışmalarda gözlemlenen voltaj artışı ile boncuk yoğunluğunun artığı durumlar jetin kararsızlığının artması ile açıklanmaktadır.

Yüksek gerilim liflerin fiziksel görünüşünün yanı sıra kristal yapısını da etki etmektedir. Uygulanan elektrik alan polimer moleküllerinin daha düzenli bir şekilde dizilmelerine neden olur ve liflerin kristal yapısını etkiler. Fakat polimer moleküllerinin belirli bir şekilde dizilebilmeleri için belirli bir süreye ihtiyaç vardır. Bu süre polimer damlasının iğne ucundan çıkıp altlık üzerine ulaşıncaya kadar geçen zamandır. Eğer gerilim arttırılırsa bu süre kısalacağı için kristalleşme için gerekli süre olmayabilir. Bu nedenle voltaj ne çok yüksek ne de az olmalıdır, belirli bir kritik değerde ayarlanmalıdır.

Elektroeğirme işleminde genellikle doğru akım (DC) voltaj kaynakları kullanılmakta olup, alternatif akım (AC) voltaj kaynaklarının da kullanılması mümkündür. Çözeltinin yüklenmesi jet oluşumu, gerilim ve çekim kararsızlığına yol açar. AC kaynaklarda, çözeltinin yüklenmesi ve jet oluşumu voltaj değişiminden önce gerçekleşir. DC kaynaklarında jette daha az eğme kararsızlığı ve gerilim oluşur ve elde edilen liflerin çapları daha kalındır [4].

I.4.2.2.2. Çözelti Besleme Hızı

Çözelti besleme hızı elektroeğirme için gerekli çözelti miktarını belirler. Elektroeğirme için uygun çözelti besleme hızının kritik değeri Taylor konisinin kararlı olduğu değerdir. Besleme hızı bu kritik değeri geçtiğinde lif çapı ve boncuk oluşumu da artar. Megelski ve ark. PS liflerin çaplarına, besleme hızı artışının etkisini incelemiştir. Artan besleme hızı ile lif çaplarının 90 nm'den 150 nm'ye artığını ve yapıda daha çok boncuk oluştuğunu belirlemiştir [4,26].

I.4.2.2.3. Çözelti Sıcaklığı

Çözelti sıcaklığının yüksek olması çözeltinin elektroeğirme işlemi sırasında buharlaşma hızını arttırırken viskozitesinin azalmasına neden olur. Yüksek sıcaklığa sahip çözeltilerden daha düzgün lifler elde edilir. Artan sıcaklık, polimer moleküllerinin hareketliliğinin artmasına ve sonuçta kolombik kuvvetlerin çözeltinin gerilimini artırmasına sebep olur. Ayrıca, yüksek sıcaklık yapılan çalışmalarda enzim, protein gibi çözeltiye eklenen biyolojik materyallerin fonksiyonelliğini yitirmesine sebep olabilir [4].

I.4.2.2.4. Toplayıcı Tipi

Elektroeğirme uygulamasın başlaya bilmesi için toplayıcı ile düze ucu arasında elektrik alan oluşturulması gerektiğinden toplayıcıların iletken olması gerekir. Bu nedenle toplayıcı olarak alüminyum folyo gibi iletken malzemeler kullanılır ve bu materyel elektriksel olarak topraklanır [3].

I.4.2.2.5. Düze Çapı

Elektroeğirme işlemi sırasında kullanılan düzenin iç çapı lif yapısını etkilemektedir. Düze çapının küçük olması daha ince liflerin oluşmasını sağlar. Düzenin iç çapı küçüldükçe ucunda oluşan damlacık daha küçük çapta olacağından damlacığın yüzey gerilimi artar. Bu durumda aynı miktarda voltaj altında jetin başlıyabilmesi için daha fazla coulomb itme kuvveti gerekir ve jetin ivmesi düşer. Dolayısı ile jetin toplayıcıya ulaşmadan önce havada ilerlediği ve gerildiği süre uzayacağından daha ince lifler olusur. Ancak çok küçük düze çapları çözeltinin püskürtülmesini zorlaştırarak tıkanmalara neden olur ve boncuk olışumunu arttırır [3]

I.4.2.2.6. Toplayıcı-düze arasındaki mesafe

Toplama plakası ile düze arasındaki mesafe lif morfolojisini etkileyen bir diğer önemli değişkendir. Bu mesafede lif oluşumu meydana gelir, çözücü uzaklaşır ve lif katılaşır, toplayıcıya lif depolanma bu arada gerçekleşir. Bu mesafenin artması ile jetin izleyeceği mesafe artacağından lifin inceliği artar ve lifler kuru bir şekilde toplanır. Düze ile toplayıcı arasındaki mesafe artıkça çözücünün buharlaşması için daha uzun bir süre

açığa çıkar. Liflerin havada kalma süresi lifin toplayıcıya ulaşmadan önce yapısındaki çözücünün buharlaşması açısından önemlidir. Eğer mesafe düşük olursa konsantrasyon parametresi ihmal edilerek lifler ıslak olarak toplanacağından boncuklu yapılar meydana gelir. Buchko ve ekibi yaptıkları çalışma sonucu mesafenin çok küçük olduğu durumlarda düze ile toplayıcı arasında oluşan elektrik alan kuvvetine bağlı olarak boncuksu yapı oluşumu gözlemlemiştir. Düze ile altlık arasındaki mesafenin azalması uygulanan voltajın artması ile benzer etkiye sahiptir [4].

I.4.2.3. Ortam Parametreleri

Atmosfer koşulları üretilecek olan fiber lifin yapısı açısından önemli etkiye sahiptir. Bu önemli koşullar şöyle sıralıya biliriz rutubet, atmosfer tipi, basınç ve sıcaklıktır.

I.4.2.3. 1. Nem

Nemin, nanoliflerin yüzey morfolojisi üzerinde direk olarak etkisi olduğu bilinmektedir.

Yüksek nemli ortamlarda gerçekleştirilen üretimlerde su moleküllerinin lif üzerinde yoğunlaşması nedeni ile gözenekli lif yapısı meydana gelmektedir. Nem miktarının artması oluşan gözeneklerin boyutunun ve derinliğinin artmasına sebep olmaktadır. Yapılan çalışmalar %50 nem oranının altında yapılan çalışmalarda daha düzgün liflerin elde edildiğini göstermektedir.

Ortamın nemi aynı zamanda üretim sırasında çözücünün liften buharlaşma hızını da etkilemektedir. Nemsiz ortamlarda çözünün buharlaşma hızı daha yüksek olmaktadır [4].

Ortamdaki nem oranının %25'ten daha düşük olduğu durumda elde edilen polistiren nanoliflerin pürüzsüz bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Nem oranının %31-38 aralığına çıkması ile lifin yüzey morfolojisinde belirgin değişimler gözlemlenmiştir. Bu değişim lif yüzeyinde gelişigüzel bir şekilde dağılmış olan yuvarlak yapılı gözeneklerdir. %40-45 aralığında ise gözeneklerin şeklinde değişim olmamıştır ancak lif yüzeyinde yoğun bir şekilde artış göstermişlerdir. En dikkat çekici artış ise %50-59 aralığında çekilen nanoliflerde görülmüştür. Nemin artmasıyla gözenekler, lif yüzeyinde hiçbir boşluk bırakmayacak şekilde artış göstermiştir. Küçük gözeneklerin birleşmesiyle gözenek şekli daireselden uniform olmayan yapılara dönüşmüştür. %60-72 nem

oranında ise yine uniform olmayan gözenekler bulunmaktadır ancak boyut olarak %50-59 oranında oluşan gözeneklere göre daha büyüktür. Tablo II.2'de değişen nem oranlarında ps nanoliflerinde gözenek çap dağılımı verilmiştir [4].

Tablo I.2 Değişen Nem Oranlarında PS Nanoliflerinde Gözenek Çap Dağılımı [39]

Nem Oranı (%)	Gözenek Çaplarının dağılımı (nm)	En Sık Görülen Gözenek Çapları (nm)
31-38	60-190	85
40-45	90-230	115
50-59	50-270	115
60-72	50-280	135

I.4.2.3. 2. Atmosfer tipi

Gazların elektrik alan altındaki davranışları farklılık gösterebilmektedir. Örnek olarak, helyum gazı elektrik alan altında parçalanmakta ve elektroeğirme işleminin gerçekleşmesine engel olmaktadır [10].

I.4.2.3. 3. Basınç

Düşük basınçlı ortamlarda gerçekleştirilen elektroeğirme istenilen bir işlem değildir. Çünkü düze ucundaki çözelti düşük basınçta işlem gerçekleştirilemeden toplayıcı üzerine düşer. Ayrıca düşük basınç, jet üzerindeki elektrik yüklerinin kolay boşalması nedeni ile elektroeğirme işlemini olanaksız kılmaktadır [4].

I.4.2.3. 4. Sıcaklık

Çözücünün buharlaşması elektroeğirme işleminin önemli parametrelerinden biridir. Bu sebeple ortam sıcaklığı da önemli bir faktör olmaktadır. Zeng ve ark.'na göre elektroeğirme işlemi yazın kolay kışın ise zordur. Yazın oda sıcaklığında (25°C) elektroeğirme işlemi ile elde ettikleri PLLA nanoliflerin, düzgün ve uniform çap dağılımına sahip olduklarını görmüşlerdir. Aynı üretim koşullarını kış mevsimindeki oda koşullarına (7°C) adapte ettiklerinde çözücü buharlaşması yavaş olduğundan elde ettikleri nanolifler tatmin edici olmamıştır [4].

I.5. Nanoliflerin Özellikleri

I.5.1. Lif Boyu

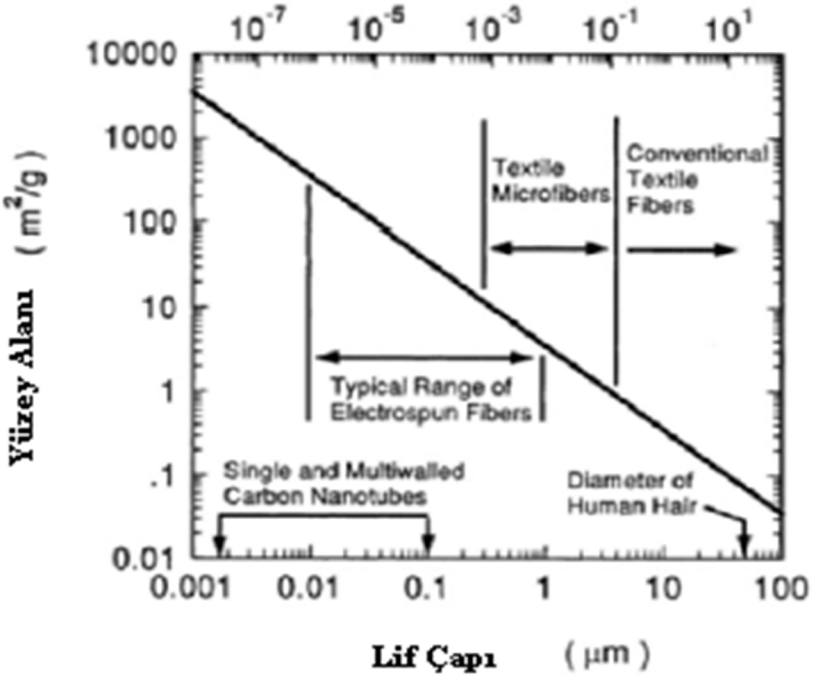
Diğer yöntemlerde üretilen bir boyutlu nanoyapılar ile karşılaştırıldığında sürekli bir süreç olması nedeniyle elektroeğirme ile üretilmiş nanoliflerin daha uzun olduğu görülmektedir. Bu yöntem ile üretilen nanoliflerin uzunlukları birkaç kilometre uzunlukta dahi olabilmektedir. Elektroeğirme yöntemi ile nanolifler yün yığınları şeklinde biriktirilebilirler. Bu gözenekli yapılar birçok uygulama için yararlı olabilmektedir. Örneğin, Pawlowski ve ekibi elektroeğirme ile üretilmiş polimer nanolifleri kanat iskeletinde kullanarak mikro-hava taşıtları için hafif kanatlar geliştirmiştir. Ayrıca, Xia ve Li; birkaç milimetreden santimetrelere kadar uzunluklardaki lifleri, aralarında belirli bir mesafe olan iki iletken şerit toplayıcı kullanılarak elde etmiştir. Bu liflerin yönlenmelerini toplayıcıların hareketleri ile kontrol etmiştir [4].

I.5.2. Yüzey Alanı

Geniş yüzey alanları ve küçük gözenek boyutları, nanoliflerin önemini artırmaktadır.

Elektroeğirme yöntemi ile üretilen nanolifler daha ince çapa ve daha yüksek yüzey-hacim oranına sahiptir ve karmaşık haldeki nanolif yığınları ile yüksek gözenek yoğunluğu elde edilir. Ayrıca elektroeğirme çözeltisi ve üretim parametreleri kontrol altında tutularak liflerin yüzeyinde küçük gözenekler oluşturulması yoluyla nanoliflerin yüzey alanları artırılabilir.

Şekilde görüldüğü gibi 5-500 nm aralığında çap değerlerine sahip nanoliflerin birim kütledeki yüzey alanı 10,000-1,000,000 m^2/kg'dır [4].



Şekil 1.30 Lif Çapına Bağlı Olarak Birim Kütledeki Yüzey Alanı [40]

Nanoliflerin geniş yüzey alanına sahip yapılar oluşturmaları, fonksiyonel grupları, iyonları ve çok çeşitli nano seviyedeki partikülleri tutma veya yayma kapasitelerinin yüksek olmasını sağlamaktadır. Poliamid 6 nanoliflerinden üretilen dokusuz yüzeyler üzerine yapılan bir çalışmada, lif çapına bağlı olarak yüzey alanının 9-15 m^2/g, gözenekliliğin % 25-80 ve gözenek boyutunun 2,737-0,167 μm arasında değiştiği tespit edilmiştir [7,40,41].

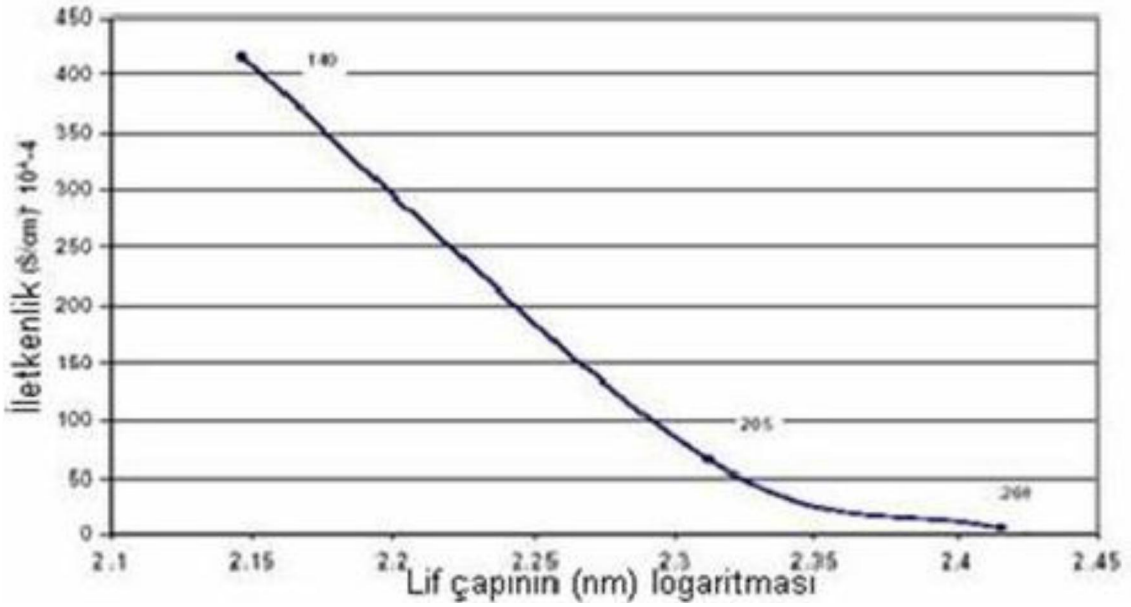
I.5.3. Moleküler Seviyede Dizilimi

Elektroeğirme yöntemi ile lif üretimi elektriklenmiş jetin gerilmesi ve çözücünün hızla buharlaşması olayına dayanmaktadır. Polimer zinciri işlem boyunca şiddetli kayma kuvvetine maruz kalır. Bu kayma kuvveti ve hızlı katılaşma, polimer zincirinin denge durumuna dönmesini engeller. Sonuç olarak zincir uzunluğu ve elde edilen polimer nanolifin kristalitesi diğer süreçler ile elde edilenlerden farklıdır. Örneğin Foster ve ekibi elektroeğirme ile üretilen poli(ferrosenildimetilsilan)'ın (PFDMS) polimer zincirini elektron difraksiyon analizi yoluyla lif ekseni boyunca uzatmışlardır. Pedicini ve Farris, poli-üretan (PU) lif yığınının, gerilme-şekil değiştirme davranışını incelemişler ve tek eksende dizilmiş liflerden farklı bir gerilme-şekil değiştirme eğrisi

gösterdiklerini bulmuşlardır. Bu farklılık lifteki zincirin yönlenmesinden kaynaklanmaktadır. Martin ve Lin, sıvı kristalize polimer olan poli(heksilizosirat)'dan elektroeğirme yöntemiyle üretilen nanoliflerin yapısını incelemiştir. Liflerdeki yönlenmenin lif çapına bağlı olduğunu belirlemiştir. Elektroeğirme (elektrospinning) prosesi sırasında hızlı bir buharlaşma meydana gelmektedir ve polimere zincirleri oldukça yüksek kayma gerilimlerine maruz kalmaktadırlar. Bu kayma gerilmeleri ve hızlı katılaşma polimer zincirlerinin gerilimsiz denge durumlarına dönmelerini engellemektedir. Sonuç olarak, zincir yerleşimi ve kristalinite, geleneksel yöntemlerle üretilen liflerden farklı olmaktadır [4].

I.5.4. Lif Çapının Elektroaktivite Özelliğine Etkisi

Lif çapı, liflerin iletkenlik özelliklerini de değiştirmektedir. İletken bir lifin boyutları sistemin elektrik uyarıcıya tepki süresini ve lifin metal kontaklar üzerinden akım taşıyabilme kapasitesini etkilemektedir. Yapılan çalışmalarda, lif çapı küçüldükçe tepki süresinin de azaldığı görülmüştür [4].



Şekil 1.31 Lif Çapına Bağlı Olarak İletkenlik Değerleri [40]

I.6. Nanoliflerin Uygulama Alanları

Nanoliflerin üretim yöntemi ile oluşturulabilecek malzemelerle kullanılan polimer çeşidinin çok fazla oluşu, çok çeşitli malzemeler üretimine olanak sağlar. Bunun sonucu olarak bu yöntem ile üretilmiş nanofiberlerin kullanım alanı oldukça geniştir. Şekil 1.30'da görülmektedir. Ayrıca, nanofiberlerden oluşturulan yapıların, birim ağırlıkta sağlanan yüksek alan özelliği, yumuşak tutumu, iyi mukavemet/birim ağırlık özelliği ve mikrıırganizmalar ile ince parçacıklara bariyer oluşturması gibi öezellikleri, nanofiberlerin birçok alanda kullanılmasının başlıca sebebidir [9].



Şekil 1.32 Nanoliflerin Kullanım Alanları [3]

1.7. Literatür Araştırması

2011'de Schiffman ve arkadaşları karbon black ve chitosan karışımından elektroeğirme yöntemi ile nanolifli yapılar elde etmişlerdir. Karışımın karbon black miktarındaki artısın yapısal değişmeleri incelenmiştir. Karbon black miktarının kütlece %0, %2.5, %6.25, %25 ve %62.5 durumlarındaki iletkenlik değeri $1.14x10^{-8} \pm 9x10^{-8}$ Scm^{-1} den 0.109 ± 0.5 Scm^{-1} olduğu gözlemlemişlerdir. [42]

2011'de Escobar ve arkadaşları karbon black- polistrenle ilgili bir çalışmasında elektriksel olarak iletken kompozitler üretmiştir.SBR-Karbon Black/PS kompozit yapısında elektriksel iletkenliği kütlece %2 karbon black varlığında 9.73x10-2 Scm-1 olarak elde edilmiştir. [43]

2009'de Lee ve arkadaşı ile yapmış olduğu çalışmada çok duvarlı karbon nanotup ve PA6 nanolifleri elektroeğirme yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen nanolifli yapı termal preslemeyle güçlendirilmiştir. Bunun sonucunda kaplama dayanımında artış görülmüştür. Kaplama uzamasında belirgin bir düşüş omluğu gözlemlenmiştir. [44]

2010'da İslam ve Karim PVA ve Alginat ile yapilan çalışmada nanolifleri elektroeğirme yöntemiyle üretmişlerdir. Alginatın farklı oranlarda eklenmesi sonucu karısım nanoliflerde mekanik özelliklerin geliştiği görülmüştür. [45]

2013'de jeon ve arkadaşları nylon 66 nanolifleri işlem görmüş ve işlem görmemiş çok duvarlı carbon nanotup elde etmişlerdir. Kütlece %0.5 oranında işlem görmüş çok duvarlı CNT ilavesi ile elde edilen nylon 66 kompozit nanoliflerde mekanik özelliklerin belirgin artış elde edilmiştir. Young modulu kopma mukavemeti ve kopma uzaması değeri kompozit nanoliflerde ham nylon 66 nanoliflerindekinden daha iyi çıkmıştır. [46]

2012'de Bang ve arkadaşları yapılan bir çalışmada çok duvarlı karbon nanotup konsatrasyonu ve ph değerinin PVA ve çok duvarlı karbon nanotup kompozit nanoliflerin mekanik ve yapısal özellikleri etkisi incelenmiştir. Kütlece %1 oranında karbon nanotup içerikli nanoliflerin yüksek Ph değerinde daha küçük çaplı oldukları görülmüştür. Düşük Ph 'ta nanoliflerin yapısının mekanik özellikleri yüksek Ph değerindekinden daha iyi olduğu görülmüştür. [47]

2007'de Jeong ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada PVA-ÇDKNT kompozit nanoliflerin elektroeğirme yöntemi ile üretilmiştir. Kütlece %1 oranında ÇDKNT içeren nanolifli yüzeyin ham PVA'ya göre kopma mukavemeti yaklaşık olarak %15 oranında artış olduğu görülmüştür. [48]

2011'de Huang ve arkadaşı yapmış oldukları bir çalışmada elektroeğirme süresince ortam rutubetinin nanolifli yüzeyin spesifik özelliklerinin etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada PAN ve PSU polimeri kullanılmıştır. Deneysel sonuçlar elektroeğirme süresince ortam rutubeti artmasıyla lif çapının artmasın ve mekanik dayanımın da düşmesine neden olduğu gözlemlenmiştir. [49]

2009’da Cengiz ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada çeşitli elektroeğirme yöntemleri ile elde edilen nanolifli yüzeylerin karşılaştırıldığı bir çalışmada. 3 farklı çekim yöntemi kullanılmıştır. Tek iğneli , nanospinder ve yarin-zussman’ın elektroeğirme yöntemi kullanılmıştır. Çeşitli işlem parametlereleri lif özelliklerine etkisi incelenmiştir. Klasik yönteme göre diğer iki özelliklerine etkisi incelenmiştir. Klasik yönteme göre diğer iki özellikteki cihazın verimlilik olarak daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Çözelti konsatrasyonu , elektrotlar arası mesafe ve uygulanan voltaj 3 yöntemlede lif çapını etkilemiş olduğu gözlemlenmiştir. Nanospinning kullanıldığı yapıda çekilmiş olan lif çapı dönen silindirin hızı artması ile düştüğü görülmüştür. Yarin-zussman yönteminde kütlece %10 polimer konsatrasyonunda diğer iki yönteme göre çok daha ince liflerin elde edildiği görülmüştür. [50]

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Elektroeğirme (Elektrospining) Cihazı Tasarımı

2.1.1.Kullanılan Malzemeler

- Yüksek Gerilim Ünitesi
- Çözelti Besleme Ünitesi
- Motor
- Motor Sürücüsü
- Role
- Güç Kaynağı
- Aktüatör
- Sensör
- Sıcaklık ölçer
- Nem ölçer
- Vantilatör
- Kabin
- Silindir Kollektör
- Kontrol Buton ve Analog Potansiyometre
- Kablo ve Gerekli Yardımcı Malzemeler
- Sigorta

2.1. 2. Mekanik Kısım

Gövde ve şase malzemesi olarak alüminyum profil ve saç kullanılmıştır.Yüksek gerilim kullanıldığı için elektriksel atlama olmaması için uygun mesafeler bırakılarak montaj yapilmiştir.

Polimer yükleme ünitesi yatayda veya aşağıdan yukarıya doğru elektroeğirme işlemlerinde üretim esnasında oluşan yarı katı jet veya damlacıklar üretilen nanolif yüzey üzerine düşmesi göz önüne alınırak aşağıdan yukarıya doğru elektroeğirme yapabilecek bir sistemin tasarımı üzerinde odaklanılmıştır.

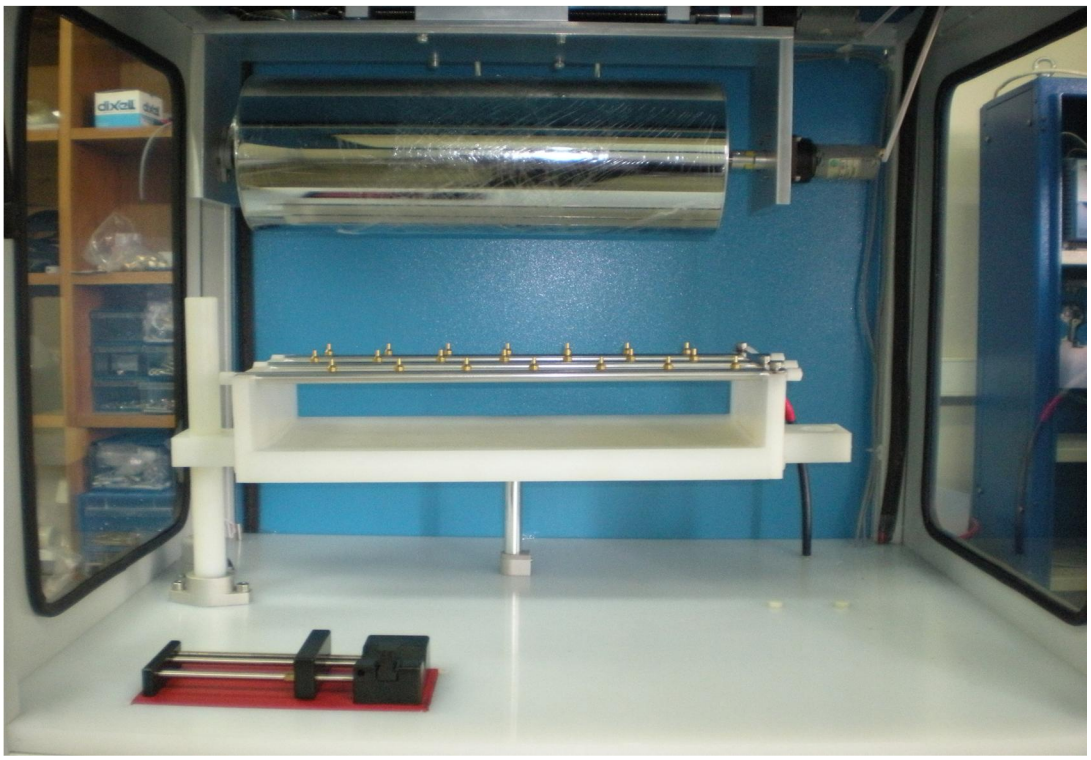
Toplayıcı kollektör kısmı çelik silindir tamburdan oluşturulmuştur ve millinden motor ile hız kontrolü yapilabilmektedir .Ayrıca kolektör tamburun montajının yapilmiş olan şaşeside yatay yönde hareket ettirilmesi için farklı bir motorlada vidali mil ile konum kontrolü yapilabilmektedir . Bu konum hareketlerinin sınırlarını iki manyetik sensör arasında belirleye biliyoruz.

Polimer yükleme ünitesi ile kolektör arasındaki mesafeyide kontrol etmek için iğneleme tablosunu aktüatör ile mesafe kontrolü yapmak için kullandık.

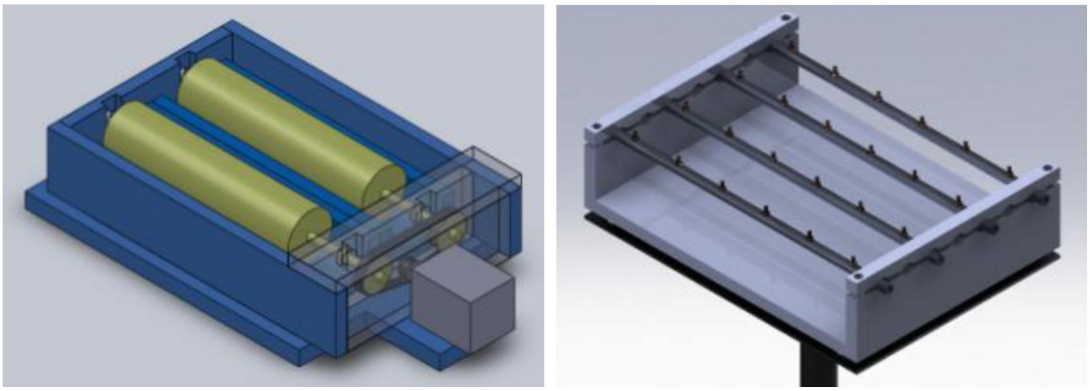
Kullanılan polimerin polimer yükleme ünitesine polimer sevki iki şekilde gerçekleştirilebilir;

• Polimer, bir pompa vasıtası ile düşük bir sabit debi ile iğne tipi polimer yükleme ünitesine beslenir.İğne blokları yüksek gerilimle beslenir.

• Polimer, bir havuza boşaltılarak içine silindir kısmen daldırılır. Silindire yüksek gerilim beslenir. Silindirin dönmesiyle toplayıcı ve silindirin açıkta kalan yüzeyi ile toplayıcı yüzeyi arasında oluşan elektrik alanı ile elektro üretim gerçekleşir. Bu işlem, havuz tipi polimer yükleme ünitesi ile gerçekleştirilmiştir [51].



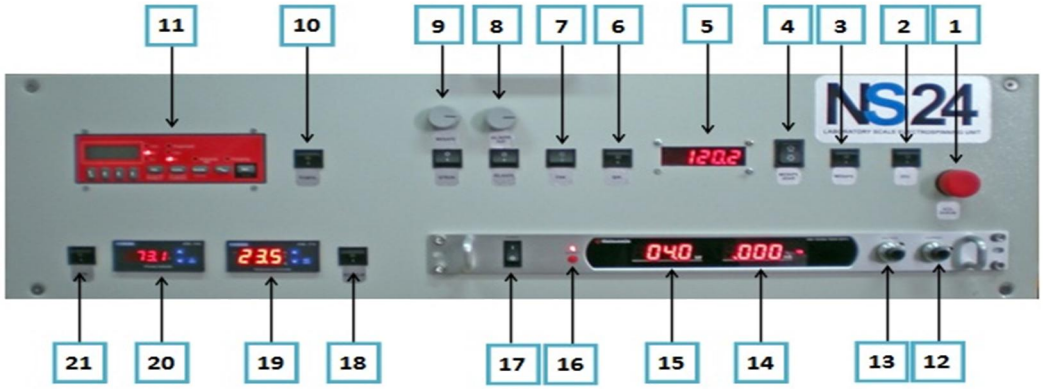
Şekil 2.1 Silindir Kollektörü [51]



Şekil 2.2 Besleyici Yükleme Tablosu[51]

2.1.3. Elektronik Kısım

İlk olarak güvenlik için makine girişine sigortası takıldı .Emniyet ve iş güvenliği için acil durum buton taktık. Lab. cihazı olduğu için her parametreleri kontrol etmek için her bölümü ayrı ayrı çalıştırmak için On-Off anahtarı taktık. Gerekli bağlantıları yapıldı. Bunun için her bölümü bağımsız gibi montajını yaptık. Böylelikle istediğimiz bölümü aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi aktif edip istediğimiz ayarı yapmamıza imkan sağlamaktadır.



Şekil 2.3 Elektroeğirme (Elektrospinning) Kontrol Paneli [51]

1-Acil Durum Anahtarı

2-Güç On-Off Anahtarı

3-Mesafe On-Off Anahtarı

4-Mesafe Ayarı 2 Yönlü Buton

5-Mesafe Gösterge Ekranı

6-Işık On-Off Anahtarı

7-Fan On-Off Anahtarı

8-Silindir Kollektör On-Off Anahtarı ve Hız Ayarı Potansiyometresi

9-Strok Hız Ayarı On-Off Anahtarı ve Potansiyometresi

10-Besleme Ünitesi On-Off Anahtarı

11-Besleme Ünitesi Operatör Paneli

12- Yüksek Gerilim Akım Ayarı Potansiyometresi

13- Yüksek Gerilim Voltaj Ayarı Potansiyometresi

14- Akım Değeri Gösterge Ekranı

15-Gerilim Değeri Gösterge Ekranı

16-Çıkış Voltaşı On-Off Butonu

17-Yüksek Gerilim Ünitesi On-Off Anahtarı

18- Sıcaklı Sensörü On-Off Anahtarı

19-Sıcaklık Göstergesi

20-Nem Sensörü On-Off Anahtarı

21-Nem Göstergesi

2.2. Elektroeğirme (Elektrospinning) Cihazının Kullanımı

İğneli polimer yükleme ünitesi takılı olduğu durumda ilk olarak iş kazası ve can güvenliğimiz açısından güç ünitesinin açık olup olmadığını kontrol ederiz. Güç ünitesi kapalı olduğu durumda çözeltimizi şırınga içerisine koyup cihazımızın kapağını açıp polimer besleme ünitesine yerleştiririz. Çözeltimizi şırıngadan iğneli polimer yükleme ünitesine taşıması için plastik hortum ile iletimini sağlarız. Kollektör üzerine elde ediceğimiz yüzeyin rahat birşekilde çıkarmak için A4 kağıt, yağlı kağıt, alimünyum folya veya ince tela ile silindir kolektörün üzerine sararız. silindir stroğunun hareket mesafesini belirlemek için stroğun manyetik sensörlerini aralığını belirleriz. Bu işlemler bittikten sonra cihazımızın kapağını kapatırız. Sırarıyla ilk olarak cihazımızın elektrik besleme sigortasını açarız 2 numaralı güç anahtarımızı açtıkmı artık cihazımızın hangi bölümünü çalıştırmak istiyorsak o bölümdeki anahtarını açarak çalıştırabiliriz. Cihazın içerisini görmemiz için 6 nolu anahtar ışığı açıp ve 7 nolu anahtarlada cihazın

vantilatörünü çalıştırmalıyız. 10 numaralı anahtar ilede besleme ünitesini açıp 11 numaralı üniteden ilk başta manuel kontrol edip çözeltinin hortum içerisinde ilerleyip iğne uçlarına gelmesi sağlanır. 8 numaralı anahtar açılıp üzerindeki potansiyometre ile silindirin hız ayarını ayarlarız. 9 numaralı anahtarlada stroğun hareketini başlatırız sağ ve sol yönde manyetik sensörlerin mesafesinde potansiyometre ile ayarladığımız hizda strokta hareket eder. Elektroeğirme işleminin başlaması için 17 numaralı anahtarı açarız yüksek gerilim ünitesinin güç kaynağını çalışmış olur 16 numaralı butona basarakta çıkış voltajını iletime geçmesine izin veririz. 15 numaralı potansiyometre ile kademe kademe arttırarak voltaj değerini artırırız. Bu voltaj değeri çözelti üzerine aktarılır ve topraklanmış olan kolektöre doğru nano lif oluşumu olduğu gözlenir. Ortam parametreleri için sıcaklık ve nem sen ölçümü yapmak için cihaz üzerindeki 18 ve 20 numaraları anahtarı açarak değerleri gösterge ekranından göre biliriz. Kollektör üzerinde liflerin sürekliliği ile belirli zaman sonucu nano yüzey oluşur. Bu oluşan yüzeyin özellikleri kollektör ile iğneler arasındaki mesafe, polimerin besleme akış hızı, voltaj ve vb birçok değişken parametreler vardır bu detayları önceki bölümlerde paylaşmıştık.cihazımızın polimer besleme ünitesini kapatıyoruz . Cihazımızı kapatırken bu sefer işlemleri tersten yapiyoruz . İlk önce yüksek gerilim ayar potansiyometresini sıfıra getirip çıkış voltaj anahtarını kapatıyoruz. Yüksek gerilim güç anahtarını kapatıyoruz . Sırasıyla diğer potansiyometre ve anahtarlarını kapatmaya devam ediyoruz. Bu işlemleri bittikten sonra kolektör silindir üzerindeki üretimini yaptığımız nanoyüzeyi uygun bir şekilde dikkatlice çıkarılabilmektedir.



Şekil 2.4 Elektroeğirme (Elektrospinning) Cihazı [51]

2.3.Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada, PVA, Karbon Nanotup, Karbon Black, Karbon Nanotup + Karbon Black karışım içerikli nanolifler elektro çekim yöntemiyle üretilmiştir. Bu sayede elde edilen yüzeylerin, yüzey özdirençleri, nanoliflerin özellikleri incelenmiş ve sonuçlar karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

2.3.1.Kullanılan Kimyasallar

- Polivinil Alkol (PVA)
- Karbon Nanotüp MK Nano
- Karbon Black (COBALT)

2.3.2.Kullanılan Cihazlar

-Isıtıcılı manyetik karıştırıcı

PVA çözeltilerinin hazırlanmasında kullanıldı.

-Brookfield DV-E Viskozimetre

Hazırlanan çözeltilerin viskozite ölçümlerinde kullanıldı.

-WTW Cond 3110 İletkenlik ölçüm cihazı

Hazırlanan çözeltilerin elektriksel iletkenliklerinin ölçümlerinde kullanıldı.

-Elektroeğirme ünitesi

Hazırlanan çözeltilerden nanoyüzeyin elde edilmesinde kullanıldı.

-KEITHLY 8009 Resistivity Text Fixture

Elde edilen numunelerin yüzey dirençlerinin ölçülmesinde kullanıldı.

-VWR Branson 250 Sonifier

PVA çözeltisinde Karbon katkılı çözeltinin dispersiyonunun sağlanmasında kullanıldı.

-İnstron 4411

Elde edilen numuneler çekme deneylerinin yapılmasında kullanıldı.

2.3.3. Çözeltilerin hazırlanması

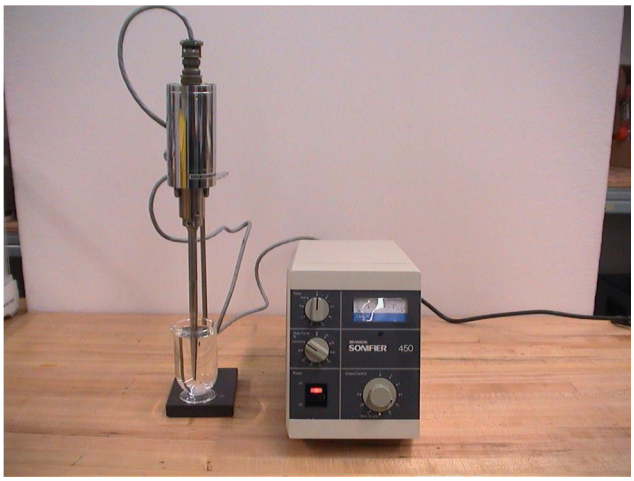
2.3.3.1.PVA çözeltisinin hazırlanması

Granül halinde bulunan PVA distile suyu içerisinde ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 70°C'de 3 saat süre ile karıştırılarak çözündürülmüştür.

2.3.3.2.Karbon Black,Karbon Nanotup ve Mix Karbonlar PVA Çözeltisine Eklenmesi

Yukarıda belirtilen şekilde hazırlanan oda sıcaklığındaki kütlece %12 PVA çözeltisine kütlece %1 oranlarda Karbonlar ilave edilmiştir. Karbon Mix karışımında ise kütlece %0.5 Karbon Black, %0.5 Karbon Nanotup karışımı yapılmıştır. Karbonların çözelti içerisindeki dispersiyonunun sağlanabilmesi için çözelti bir buz banyosu içerisinde kap içerisinde ultrasonik prob cihazına yerleştirilmiştir. Bu işlem Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Tekstil Eğitimi bölümü laboratuarında bulunan BRANSON

SONIFIER 250 cihazında yapılmıştır. Burada dispersiyon işlemi yaklaşık olarak 3 saat süre ile 20 kHz frekansında uygulanmıştır.

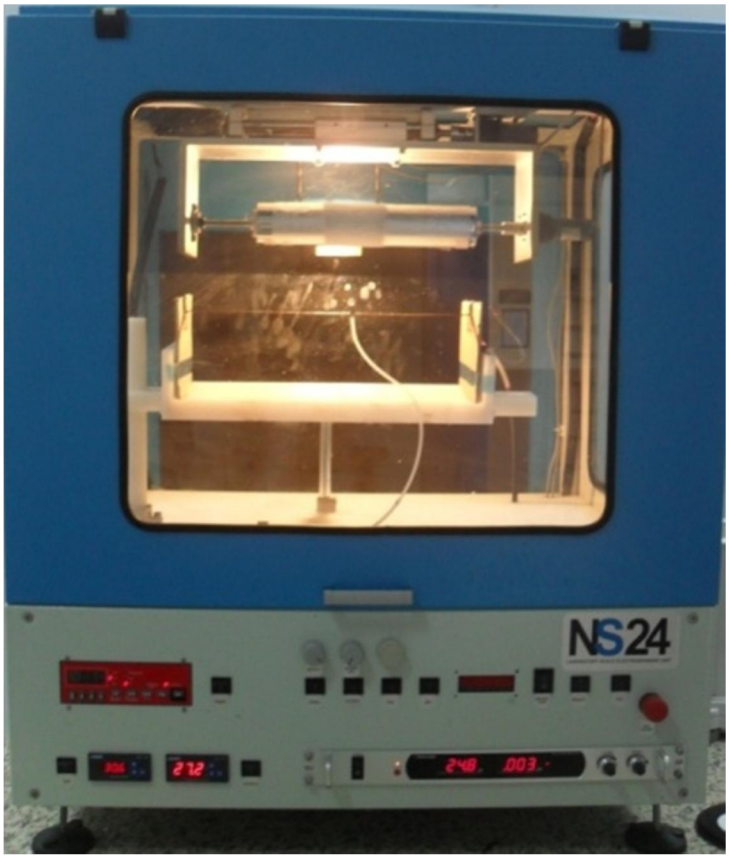


Şekil 2.5 Ultrasonik Prob Cihazı kaynak / [52]

2.3.3.3. PVA, Karbon Nanotüp, Karbon Black, Karbon Mix Nanoliflerinin Elektroeğirme İşlemi

Elektroeğirme işlemi için kütlece %12'lik PVA çözeltisi yukarıda belirtilen şekilde hazırlanmıştır. Aynı şekilde Karbon içeren çözelti, kütlece %12'lik PVA çözeltisine kütlece %1 Karbon Nanotup , kütlece %12'lik PVA çözeltisine %1 Karbon Black ve kütlece %12'lik PVA çözeltisine kütlece %0,5 Karbon Nanotup + %0,5 Karbon Black olacak şekilde eklenerek hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerin elektriksel iletkenlik ve viskozite ölçümleri yapıldı.Elektroeğirme işlemi tasarladığımız elektroeğirme ünitesinde gerçekleştirilmiştir.

Çözelti 10 ml'lik bir şırıngaya konulup elektroeğirme işlemine tabi tutuldu. Toplayıcı silindir ile düze arasındaki mesafe 12,5 cm olarak ayarlandı. 30 kV sabit voltajda oda sıcaklığıda 30 ^{0}C elektroeğirme işlemi gerçekleştirildi. Elektroeğirme işleminde diğer bütün parametreler sabit tutulmuştur. Nanolifler A4 fotokopi kağıtının yüzeyine toplatılmıştır.



Şekil 2.6 Elektroeğirme Ünitesinde Uygulama Görüntüsü.

2.3.4.Elde Edilen Numunelere Uygulanan Testler

2.3.4.1.Çözelti İletkenliği Ölçümü

Nanolif üretmek amacıyla hazırlanan kütlece %12'lik PVA, kütlece %1 Karbon Nanotup + kütlece %12'lik PVA , %1 Karbon Black + kütlece %12'lik PVA , %0,5 Karbon Black+%0,5 Karbon Nanotup karışımı içeren kütlece %12'lik PVA çözeltisinin elektriksel iletkenliği WTW Cond 3110 cihazı ile ölçüldü. Ölçümler Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Tekstil Eğitimi Bölümü laboratuarlarında 27°C'de oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.7. WTW Cond 3110 Sıvı İletkenlik Ölçüm Cihazı [53]

2.3.4.2.Çözelti Viskozitesi Ölçümü

Nanolif üretmek amacıyla hazırlanan kütlece %12'lik PVA, kütlece %1 Karbon Nanotüp + kütlece %12'lik PVA , %1 Karbon Black + kütlece %12'lik PVA , %0,5 Karbon Black+%0,5 Karbon Nanotup karışımı içeren kütlece %12'lik PVA çözeltisinin viskozite ölçümleri Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Tekstil Eğitimi Bölümü laboratuarında bulunan Brookfield DV-E Viskozimetre cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Burada ölçümleri sabit sıcaklıkta gerçekleştirebilmek için 25°C'ye ayarlanmış su banyosu kullanılmıştır.



Şekil 2.8 Brookfield DV-E Viskozimetre [54]

2.3.4.3.Yüzey İletkenliği Ölçümü

Üretmiş olduğumuz A4 sayfası üzerindeki nanoyüzeyin yüzey özdirenci ölçümü yapılmıştır. Direnç ve iletkenlik ters orantılı olduğundan özdirenç hesaplanarak numunelerin iletkenlikleri belirlenmiştir. Yüzey özdirenci ölçümü için Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Tekstil Eğitimi Bölümü laboratuarında bulunan Keithley 8009 Resistivity Test Fixture cihazı kullanılmıştır. Ölçümler ASTM D 257 standardına göre gerçekleştirilmiştir.



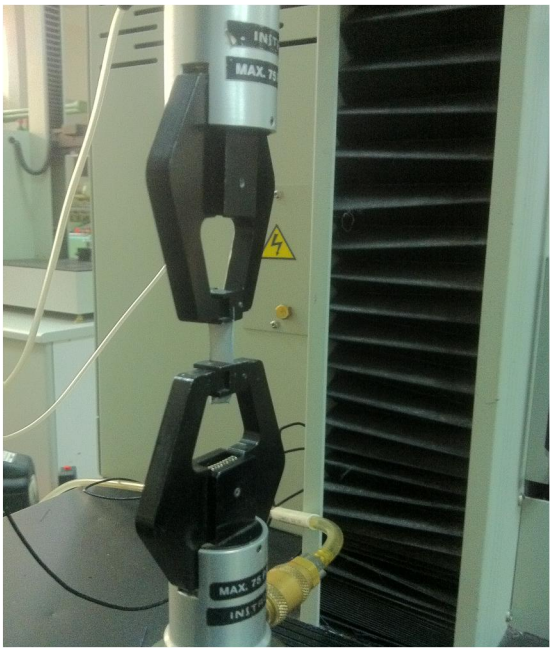
Şekil 2.9. Yüzey İletkenliği ölçüm Cihazı [55]

2.3.4.4. Çekme Deneyi Uygulaması

Üretmiş olduğumuz yüzeyleri yatay ve dikey yönde olmak üzere 1 cm x 3 cm olarak şekil a ‘daki gibi farklı yerlerden numuneler alarak çekme işlemini (şekil c) çekme deney cihazında numuneleri şekil b’de olduğu gibi yerleştirerek çekme deneyini gerçekleştirdik. Aynı numunenin sonuçlarını ekler kısmındaki tabloyu oluşturduk ve ortalama değerlerini alıp grafikler oluşturduk .



Şekil 2.10 Nano yüzey Numunesi



Şekil 2.11 Çekme Deneyi



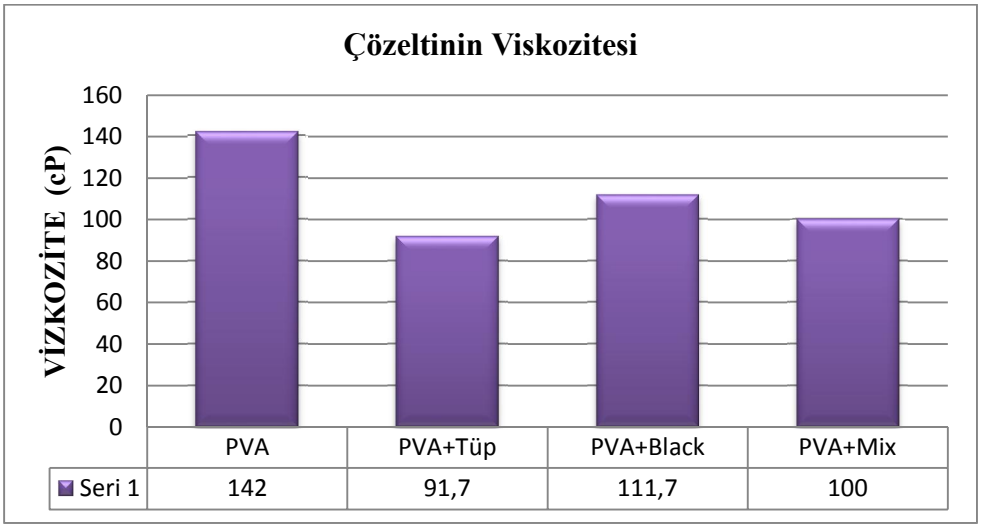
Şekil 2.12 Çekme Deney Düzeneği [56]

3.BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde A4 kağıt üzerine üretilmiş nanoliflere yapılmış olan testlerin sonuçları ve bu sonuçlara göre numunelerin elektriksel özellikleri tartışılmıştır.

3.1. Çözelti Viskozitesi Ölçüm Sonuçları ve Tartışılması

25 ^{0}C oda sıcaklığında ve 60 Rpm kademesinde S21 spinder numaralı prob uç ile ölçüm yaptığımızda çözeltiye karbon nanotup ilave ettiğimizde viskozite en çok azalan değişim olduğunu tablodan görüyoruz. %12 PVA çözeltisine %1 Karbon nanotup ilave edildiğinde viskozite değerinde %35.4 düşürücü yönde etki yapmıştır.%12 PVA çözeltisine %1 Karbon Black ilave edilince %21.33 düşürücü yönde etki yapmıştır. %12 PVA çözeltisine %1 Karbon mix'in ilave edildiğinde %28.38 değerinde düşürücü etki yapmıştır. PVA çözeltisine karbon ilaveler ile oluşturduğumuz çözeltilerin viskozite değerlerini düşürücü yönde etki yaptığını gördük. Karbon Mix ilaveli çözeltinin viskozite değeri Karbon Balack Ve Karbon Nanotup değerleri arasında değer çıkmıştır. Bu değerler Şekil 3.1 'de verilmiştir.

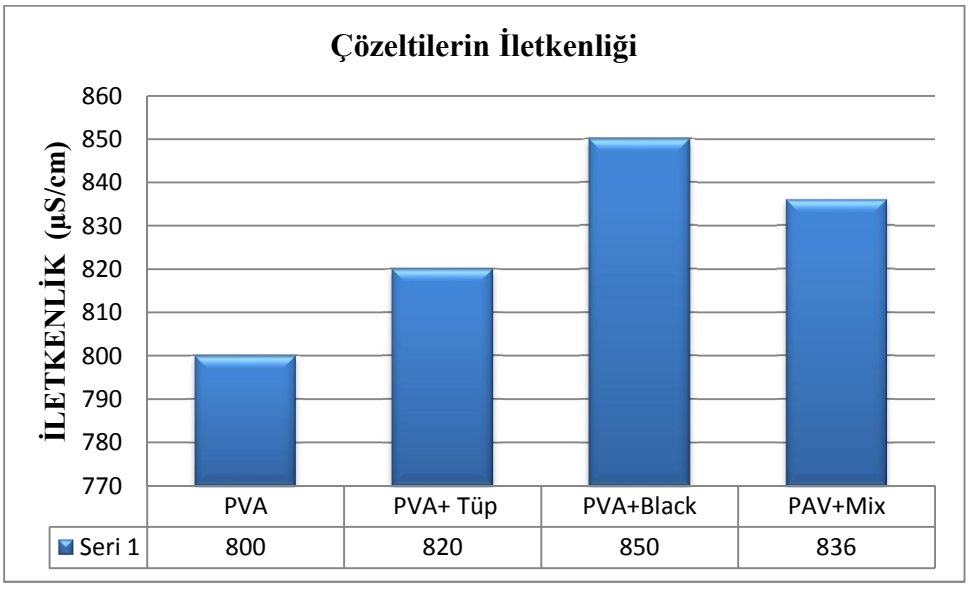


Şekil 3.1 Çözeltilerin Viskozitesi Grafiği

3.2.Çözelti İletkenliği Ölçüm Sonuçları ve Tartışılması

27 ^{0}C oda sıcaklığında yapmış olduğumuz ölçümde %12 PVA çözeltisine %1 Karbon Nanotup ilave edilerek oluşturulan karışımda PVA çözeltisine göre % 2.5 değerinde

çözeltinin iletkenliğini arttırıcı yönde etki yapmıştır. %12 PVA çözeltisine %1 Karbon Black ilave edilerek oluşturulan karışımda PVA çözeltisine göre %6.25 değerinde çözeltinin iletkenliğini arttırıcı yönde etki yapmıştır. %12 PVA çözeltisine % 1 Karbon Mix ilave edilerek oluşturulan karışımda PVA çözeltisine göre %1.045 değerinde çözelti iletkenliğini arttırıcı yönde etki yapmıştır. Karbon Mix'in çözelti iletkenliği değeri; Karbon Black ve Karbon Nanotup değerleri arasında çıkmıştır. Şekil 3.2 'de çözelti iletkenliği değerleri yer almaktadır.



Şekil 3.2. Çözeltilerin İletkenliği Grafiği

3.3. Yüzey İletkenliği Ölçüm Sonuçları ve Tartışılası

İletkenlik değerinin belirlenebilmesi için numunelerin yüzey özdirenci ölçülmüştür. Yüzey özdirenci arttıkça iletkenlik azalmaktadır; buna göre yüzey özdirenci ile iletkenlik ters orantılıdır.

Tablo 3.1 Elde Edilen Yüzeylerin Gerilimdeki Yüzey Özdirençleri

Carbon Tüp	342.828 ohm/sq	50V	20mA
Carbon Black	225.348 ohm/sq	30V	20mA
Carbon Mix	161.268 ohm/sq	30V	20mA

PVA çözelti konsantrasyonunun artması, elde edilen numuneleri yüzey özdirençlerinin yükselmesine karbonların etrafında daha yoğun polimer birikmesine neden olmaktadır.

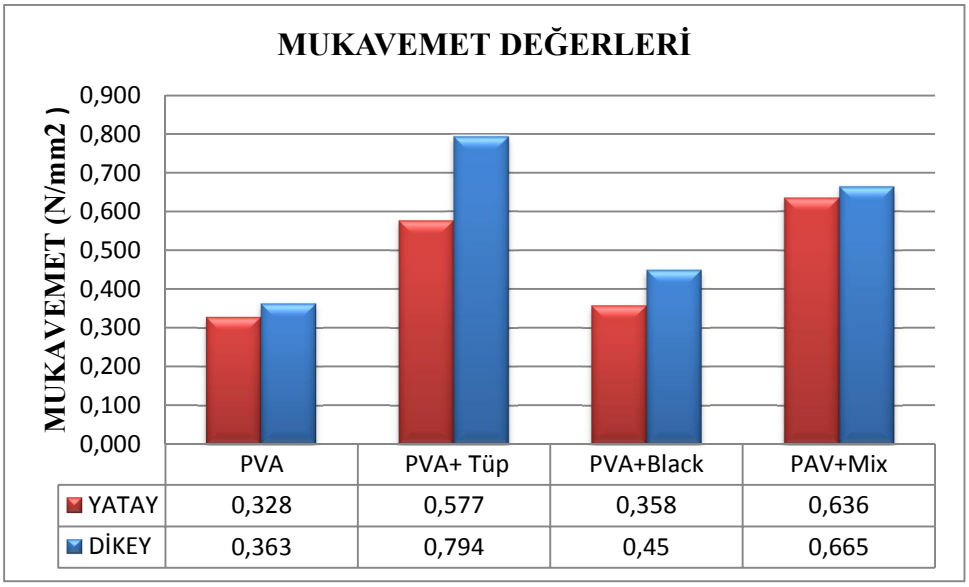
PVA yalıtkan bir malzeme olduğundan Karbonların iletkenliğini azaltmakta dolayısıyla yüzey özdirencini artırmaktadır.

3.4. Nanolif Yüzeyin Mukavemet Ölçüm Sonuçları ve Tartışılması

Yatay yönde mukavemet ölçümde %12 PVA çözeltisine %1 Karbon Nanotup ilave edilerek oluşturulan karışımından elde edilen nanolif yüzeyinin mukavemeti PVA çözeltisine göre %75.91 değerinde mukavemeti arttırıcı yönde etki yapmıştır. %12 PVA çözeltisine %1 Karbon Black ilave edilerek oluşturulan karışımdan elde edilen nanolif yüzeyinin mukavemeti PVA çözeltisine göre %10.9 değerinde mukavemetinde arttırıcı yönde etki yapmıştır. %12 PVA çözeltisine % 1 Karbon Mix ilave edilerek oluşturulan karışımdan elde edilen nanolif yüzeyinin mukavemeti PVA çözeltisine göre %93.9 değerinde mukavemetinde arttırıcı yönde etki yapmıştır.

Dikey yönde mukavemet ölçümde %12 PVA çözeltisine %1 Karbon Nanotup ilave edilerek oluşturulan karışımından elde edilen nanolif yüzeyinin mukavemeti PVA çözeltisine göre %118 değerinde mukavemeti arttırıcı yönde etki yapmıştır. %12 PVA çözeltisine %1 Karbon Black ilave edilerek oluşturulan karışımdan elde edilen nanolif yüzeyinin mukavemeti PVA çözeltisine göre %23.9 değerinde mukavemetinde arttırıcı yönde etki yapmıştır. %12 PVA çözeltisine % 1 Karbon Mix ilave edilerek oluşturulan karışımdan elde edilen nanolif yüzeyinin mukavemeti PVA çözeltisine göre %83.19 değerinde mukavemetinde arttırıcı yönde etki yapmıştır.

Alttaki şekilde gördüğümüz gibi yatayda ve dikeyde mukavemet değerleri artmaktadır . Karbon Mix'in mukavemet değeri Karbon Balack ve Karbon Nanotup değerleri arasında değer çıkmıştır. **Şekil 3.3** 'de görüldüğü gibi . Yapmış olduğumuz sonuçlar Ek te yer almaktadır.**Sekli 3.3** Lab deneylerimizin sonuçlarının ortalama değerleri alınarak çizilmiştir

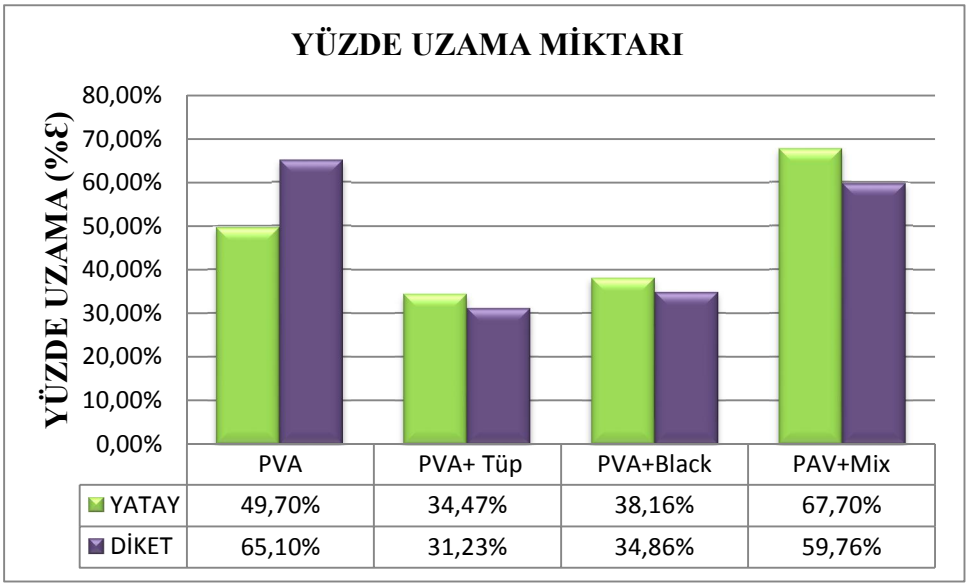


Şekil 3.3. Nanoyüzeylerin Yatay ve Dikey Mukavemet Değerleri

Yatay yönde yüzde uzama ölçümünde %12 PVA çözeltisine %1 Karbon Nanotup ilave edilerek oluşturulan karışımından elde edilen nanolif yüzeyinin yüzde uzaması PVA çözeltisine göre %30.6 değerinde yüzde uzamasını azaltıcı yönde etki yapmıştır. %12 PVA çözeltisine %1 Karbon Black ilave edilerek oluşturulan karışımdan elde edilen nanolif yüzeyinin yüzde uzaması PVA çözeltisine göre %23 değerinde yüzde uzamasını azaltıcı yönde etki yapmıştır. %12 PVA çözeltisine % 1 Karbon Mix ilave edilerek oluşturulan karışımdan elde edilen nanolif yüzeyinin yüzde uzaması PVA çözeltisine göre %36.21 değerinde yüzde uzamasını arttırıcı yönde etki yapmıştır.

Dikey yönde yüzde uzama ölçümünde %12 PVA çözeltisine %1 Karbon Nanotup ilave edilerek oluşturulan karışımından elde edilen nanolif yüzeyinin yüzde uzaması PVA çözeltisine göre %52 değerinde yüzde uzamasını azaltıcı yönde etki yapmıştır. %12 PVA çözeltisine %1 Karbon Black ilave edilerek oluşturulan karışımdan elde edilen nanolif yüzeyinin yüzde uzaması PVA çözeltisine göre %46.45 değerinde yüzde uzamasını azaltıcı yönde etki yapmıştır. %12 PVA çözeltisine % 1 Karbon Mix ilave edilerek oluşturulan karışımdan elde edilen nanolif yüzeyinin yüzde uzaması PVA çözeltisine göre %8.2 değerinde yüzde uzamasını azaltıcı yönde etki yapmıştır.

Alttaki şekilde gördüğümüz gibi yatayda ve dikeyde yüzde uzama değerleri PVA çözeltisine ilave edilen Karbonlu çözeltiler yüzde uzama miktarını azalmaktadır. **Şekil 3.4'te** görüldüğü gibi . Yapmış olduğumuz sonuçlar Ek te yer almaktadır. **Şekli 3.4** Lab deneylerimizin sonuçlarının ortalama değerleri alınarak çizilmiştir



	PVA	PVA+ Tüp	PVA+Black	PAV+Mix
YATAY	49,70%	34,47%	38,16%	67,70%
DİKET	65,10%	31,23%	34,86%	59,76%

Şekil 3.4. Nanoyüzeylerin Yatay ve dikey Yüzde Uzama Değerleri

4. SONUÇ

Elektroeğirme (elektrospinning) cihazı tasarımı yapılarak cihaz ile sağlıklı bir şekilde çalışmalar yapıldı.

Cihaz havuzlu ve iğneli tablo olarak iki kullanıma imkan uygundur. Cihazımız bazı çalışmalarda ortam parametrelerini kontrol altında tutamamaktadır bunun için kondisyonlu kabin gerekmektedir . Farklı zamanlarda çalışma yapildiğinda sürekli aynı parametreleri yakalamakta zorluklar yaşandı. Bunun için maddi imkanların yeterli olunması durumunda geliştirilmesi gerekmektedir. Değişik çözeltiler hazırlayıp PVA ya Karbon Black, Karbon Nanotup ve Mix Karışım oluşturarak çözeltilerden yüzey elde edildi. Yüzey oluştururken oda sıcaklığını 30 santigrat dereceye klima ile ayarlayıp çalışmak zorunda kalındı çünkü lif oluşumunda kesilmeler gerçekleşti. Oluşan yüzeyleri mukavemetine bakılırken yüzeyde toplanma ve buruşmalara rastlandı. Oluşan yüzeyde mukavemet ve yüzey öz dirençlerin oluşturmuş olduğu değişimleri sayısal veriler dayanarak yorumlandı. Karbon Black ve Karbon Nanotüp Mukavemeti arttırmış olup yüzde uzamada azalmaya sebep olmuştur.Karbon Mix değerleri ise Karbon Blak ve Karbon Nanotup değerlerinin arasında değişim göstermiştir. Çözelti halindeki karışımların çözeltinin viskozitesi karbon mix değerleri ise Karbon Blak ve Karbon Nanotup değerlerinin arasında değişim göstermiştir. Cihazın çalışma çıktıların Parlak, R., Elektro Çekim Yöntemi İşlem Parametrelerinin Polivilin Alkol(PVA) Nanoliflerin Yapısal Özelliklerine Etkileri Yüksek lisans Tezinde Sem görüntülerinden nano boyutunda üretimleri görülmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Özdoğan, E., Demir, A., Seventekin, N., (2006). Nanoteknoloji ve Tekstil Uygulamaları. Tekstil ve Konfeksiyon, 3, 159-168

[2] Kayır, Z., (2010). Nanoteknoloji Nedir?. 15. Uluslar arası Metalurji ve malzeme Kongresi, 2010, Ankara, Türkiye

[3] Üstündağ, G. C.: "Elektrospinning Yöntemi ile Biyomedikal Kullanıma Yönelik Nanolif Yüzey Üretimi Ve Uygulaması", *Yüksek Lisans Tezi* Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, Türkiye **2009**

[4] Demirel, N. (2012) Elektro Çekim Yöntemiyle Elektromanyetik Kalkanlama Özelliğine Sahip Nanolif Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye

[5] Celep, Ş.: "Nanoteknoloji ve Tekstilde Uygulama Alanları", *Yüksek Lisans Tezi* Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Türkiye **2007.**

[6] Qian, L.; Hinestroza, J, P .: "Application Of Nanotechnology For High Performance Textiles", *Journal Of Textile And Apparel, Technology And Management*., 4 **(2004)** 1-7.

[7] Balcı, H .: "Akıllı (Fonksiyonel) Tekstiller, Seçilmiş Kumaşlarda Antibakteriyel Apre Ve Performans Özellikleri", *Yüksek Lisans Tezi* Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Türkiye **2006.**

[8] Özdoğan, E.;Demir A.; Seventekin, N.: "Nanoteknoloji ve Tekstil Uygulamaları Bölüm 2, *Tekstil ve Konfeksiyon*., 4, **(2006)** 225-229.

[9] Baştürk, E. (2012) çapraz bağlı PVA/B NanoFiberlerin Elektrospin Yöntemi ile Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul,Türkiye

[10] Ramakrishna, S.; Fujihara, K.; Wee-Eong T.T.; Cheng L.; Zuwei M.: "An Introduction to Electrospinning and Nanofibers", *World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.* Singapore, **2005.**

[11] Çakmakçı, E.: "Elektrospinning Yöntemi ile Yeni Polimerik Malzemelerin Sentezi ve Karakterizasyonu" *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul **2009**

[12] Süpüren, G.; Kanat, Z. E.; Çay, A.; Kırcı, T.; Gülümser T Tarakçıoğlu I.: "Nano Lifler Bölüm 2", *Tekstil ve Konfeksiyon*, 2 (2007) 83-89.

[13] Kozanoglu G. S.: "Elektrospinning Yöntemiyle Nanolif Üretim Teknolojisi", *Yüksek Lisans Tezi,* İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye **2006.**

[14] Daştan H.: "Bor Katkılı Süperiletken Nanofiberlerin Elektrospinleme Yöntemi ile Eldesi", *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, Türkiye, **2009.**

[15] Yanılmaz·M; Karakaş H.: "Yüksek Performanslı Tekstiller İçin Nanoteknoloji Uygulamaları", *Tekstil ve Mühendis*, 81, (**2011)** 35-41.

[16]http://www.polimernedir.com/2010/06/pamuk-seker-makinesi-ile-nano-elyaf-uretimi/ (22.07.2013)

[17] İkiz, Y. (2009) Elektro Çekim Yöntemi İşlem Parametrelerinin PVA Nanolif Morfolojisine Etkileri. Pamukkale Üniversitesi mühendislik Bilimleri Dergisi Cilt 15, Sayı 3, 2009, Sayfa 363-369

[18] Ying Gu, S; Qi-Lin W;, Jie R; Julius V.: "Mechanical Properties of a Single Electrospun Fiber and Its Structures", *Macromol. Rapid Commun.,* 26, (**2005)**716-720.

[19] Cengiz, F; Krucińska, I; Gliścińska, E; ' Chrzanowski, M; Göktepe F.: "Comparative Analysis of Various Electrospinning Methods of Nanofibre Formation", *Fibres & Textiles*., 17, (**2009)** 13-19.

[20] Dabirian, F.; Hosseini S. A.: "Novel Method for Nanofibre Yarn Production Using Two Differently Charged Nozzles", *Fibres & Textiles*., 17, (**2009)** 45-47.

[21] H, Zheng-Ming.; Zhang, Y.-Z..; M. Kotaki.; Ramakrishna, S.: "A Review On Polymer Nanofibers By Electrospinning And Their Applications In Nanocomposites", *Composites Science and Technology*, 63, (**2003)** 2223–2253

[22] Doshi, J.; Darel H.: "Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers", *Journal of Electronics*, 35, (**1995)** 151-160.

[23] Smit, E.; Buttner, U.; Sanderson, R.D.: "Continuous Yarns From Electrospun Fibers", *Polymer Communication*, 46, (**2005)** 2419–2423.

[24] Zhong-Fu, R.; Bao-Zhi, L.; Gui-Qin, L; Yong-Xiang, K; Huai-Yu, F; Hong Mei, L.: "Effect Of Magnetic Force On Stability Of The Electrospinning Process", *Journal of the Textile Institute,* 101: 6, (**2010)** 571–574.

[25] Daşdemir, M.: "Electrospinning of Thermoplastic Polyurethane (TPU) For Producing Nanofibers", *M. Sc. Thesıs* ın Textıle Engıneerıng, Gaziantep, **2006**

[26] Thandavamoorthy, S.; Bhat, G. S. ; Tock, R. W.; Parameswaran, S.; Ramkumar, S.: "Electrospinning of Nanofibers", *Journal of Applied Polymer Science*, 96, (**2005)** 557–569.

[27] Reneker, D.H.; Yarin, A.L.; Fong, H.; Koombhongse, S.: "Bending İnstability Of Electricallycharged Liquid Jets Of Polymer Solutions In Electrospinning", *Journal Of Applied Pyhsics,* 87, (**2000)** 4531-4547.

[28] Sanders, E. H.: "Electrostatic Processing Of Polymers And Polymer Composites", *PhD Thesis*, Virginia Commonwealth University, U.S.A, **2005.**

[29] Pawlowski, K.J.;. Belvin H.; Raney, D.L. ; Su J.; Harrison, J.S.; Siochi E.J.: "Electrospinning Of a Micro-Air Vehicle Wing Skin ", *Polymer Communication*, 44, **(2003)** 1309–1314

[30] Reneker D. H.; Chun, I.:"Nanometre Diameter Fibres Of Polymer, Produced By Electrospinning", *Nanotechnology,* **7, (1996)** 216–223.

[31] Marginean, I.; Parvin, L.; Heffernan, L.; Vertes, A.: "Flexing the Electrified Meniscus: The Birth of a Jet in Electrosprays, *Analytical Chemistry*, 76, (**2004)** 4202-4207.

[32] Anton Formhals.; "Process And Apparatus For Preparing Artifical Threads" *U.S Patent* , 1975504, Oct 2, **1934.**

[33] Mohan, A.: "Formation and Characterization of Electrospun Nonwoven Webs", *M. Sc* North Carolina State University, U.S.A, **2002.**

[34] Hohman, M.M.; Shin, M.; Rutledge, G.; Brenner, M.P.: "Electrospinning and Electrically Forced Jets. I. Stability Theory", *Hysics Of Fluids*, 13, **(2001)** 2201 2220

[35] Lyons, M.J.: "Melt-electrospinning of Thermoplastic Polymers: An Experimental and Theoretical Analysis", *PhD Thesis*, Drexel University, U.S.A, **2004**

[36] Bornat, A.: "Production of Electrostatically Spun Products", *U.S Patent*, 4,689,186, Aug. 25,**1987.**

[37] How, T.V.: "Synthetic Vascular Grafts, And Methods Of Manufacturing Such Grafts" *U.S Patent*, 4,552,707 Nov. 12, **1985.**

[38] Zong, X.; Kim, K.; Fang, D.; Ran, S.; S. Hsiao, B.; Chu, B.: "Structure And Process Relationship Of Electrospun Bioabsorbable Nanofiber Membranes" *Polymer* , 43, **(2002)** 4403–4412

[39] Casper, C.L Stephens, J.S.; Chase, D.B.; Rabolt, J.F.: "Controlling Surface Morphology of Electrospun Polystyrene Fibers: Effect of Humidity and Molecular Weight in the Electrospinning Process", *Macromolecules,37, (***2004)** 573-578

[40] Ko, F. K.: "Bridging The Gap Between Nano and Macro World", *Nanoengineered Nanofibrous Materials,* Belek, Antalya, Turkey, September, **(2003)** 1-18.

[41] Li, D.; Xia, Y.: "Electrospinning of Nanofibers Reinventing the Whell?", *Advanced Materials*, 16, (**2004)** 1151-1170.

[42] Schiffman J. D., Blackford A. C., Wegst U. G.K., Schauer C. L., " Carbon Black Immobilized in Electrospun Chitosan Membranes", Carbohydrate Polymers 84 (2011) 1252–1257 .

[43] Zaragoza-Contreras E. A., Hernández-Escobar C. A., Navarrete-Fontes A., Flores-Gallardo S. G., " Synthesis of Carbon Black/Polystyrene Conductive Nanocomposite. Pickering Emulsion Effect Characterized By TEM." Micron 42 (2011) 263–270

[44] Lee B.-S. Ve Yu W.-R., "PA6/MWNT Nanocomposites Fabricated Using Electrospun Nanofibers Containing Mwnt " Macromolecular Research, Vol.18 No.2, pp162-169(2010) Korea

[45] Islam M. S., Karim M. R., "Fabrication and Characterization of Poly(vinyl Alcohol)/Alginate Blend Nanofibers By Electrospinning Method" Physicochem. Eng. Aspects 366 (2010) 135–140

[46] Soo Jeon K., Nirmala R., Navamathavan R., Kim H. Y., "Mechanical behaviorofelectrospunNylon66 fibers reinforcedwithpristine and treatedmulti-walledcarbonnanotube fillers" Ceramics International (2013) Vol. 39, No. 7, Pp. 8199–8206

[47] Bang H., Gopiraman M., Kim B., Kim S., Kim I., "Effects of Ph on Electrospun PVA/Acid-Treated MWNT Composite Nanofibers", Physicochem. Eng. Aspects 409 (2012) 112– 117

[48] Jeong J.S. , Moon J.S. , Jeon S.Y. , Park J.H. , Alegaonkar P.S. , Yoo J.B. , "Mechanical properties of electrospun PVA/MWNTs composite nanofibers" Volume 515, Issue 12, 23 April 2007, Pages 5136–5141

[49] Huang L., Bui N., Manickam S. S., McCutcheon J. R., "Controlling Electrospun Nanofiber Morphology and Mechanical Properties Using Humidity", Polymer Physics 2011, 49, 1734–1744

[50] Cengiz F., Krucińska I, Gliścińska E., Chrzanowski M, Göktepe F.; "Comparative Analysis of Various Electrospinning Methods of Nanofibre Formation", Fibres & Textiles in Eastern Europe, January/March 2009, Vol. 17, No. 1 (72) pp. 13-19.

[51] Aşlamacı, A. ve Mıdık, F. (2009-2013) İnovenso Ltd.

[52] http://www.bostonlabco.com/branson-analog-sonifier.html (22.07.2013)

[53] http://www.globalw.com/products/cond3110.html (22.07.2013)

[54]http://www.labsource.co.uk/shop/brookfield-lvdve-economy-viscometers-1-2m-cpmpas-p-1379.html (22.07.2013)

[55] http://axiomtest.com/Keithley-65-used-refurbished (22.07.2013)

[56]http://www.ktt.tul.cz/?page=pristroje&action=detail&nextaction=view&id_pristroje=2 (22.07.2013)

EK-1

PVA

Yatay

	F max (kg)	İlk boy (mm)	Son boy (mm)	Mukavemet N/mm^2	% Uzama
	0,1797	10	13,4	0,299	34,00
	0,1991	10	15,61	0,331	56,10
	0,2118	10	15,9	0,353	59,00
Ortalama	**0,1968**	**10**	**14,97**	**0,328**	**49,70**

Dikey

	F max(kg)	İlk boy (mm)	Son boy (mm)	Mukavemet N/mm^2	.% Uzama
	0,227	10	16,24	0,378	62,40
	0,2362	10	18,85	0,393	88,50
	0,1913	10	14,45	0,318	44,50
Ortalama	**0,2181**	**10**	**16,51**	**0,363**	**65,10**

Karbon Tüp

Yatay

	F max (kg)	İlk boy (mm)	Son boy (mm)	Mukavemet N/mm^2	.% Uzama
	0,3048	10	12,57	0,508	25,70
	0,3027	10	12,17	0,504	21,70
	0,3500	10	13,52	0,583	35,20
	0,4280	10	15,53	0,713	55,30
Ortalama	**0,3463**	**10**	**13,44**	**0,577**	**34,47**

Karbon Tüp

Dikey

	F max (kg)	İlk boy (mm)	Son boy (mm)	Mukavemet N/mm^2	.% Uzama
	0,4718	10	12,63	0,786	26,30
	0,4346	10	12,66	0,724	26,60
	0,5232	10	14,08	0,872	40,80
Ortalama	**0,4765**	**10**	**13,12**	**0,794**	**31,23**

Karbon Black

Yatay

	F max(kg)	İlk boy(mm)	Son boy(mm)	Mukavemet N/mm^2	.% Uzama
	0,3173	10	12,36	0,528	23,60
	0,1561	10	14,34	0,260	43,40
	0,1732	10	14,75	0,288	47,50
Ortalama	**0,2153**	**10**	**13,81**	**0,358**	**38,16**

Dikey

	F max(kg)	İlk boy(mm)	Son boy(mm)	Mukavemet N/mm^2	.% Uzama
	0,1905	10	13,71	0,317	37,10
	0,2700	10	14,09	0,450	40,90
	0,3500	10	12,66	0,583	26,60
Ortalama	**0,2700**	**10**	**13,486**	**0,450**	**34,86**

Karbon Mix

Yatay

	F max(kg)	İlk boy(mm)	Son boy(mm)	Mukavemet N/mm^2	.% Uzama
	0,4000	10	17,20	0,666	72,00
	0,3988	10	17,00	0,664	70,00
	0,3463	10	16,12	0,577	61,20
Ortalama	**0,3817**	**10**	**16,77**	**0,636**	**67,70**

Dikey

	F max(kg)	İlk boy(mm)	Son boy(mm)	Mukavemet N / mm^2	.% Uzama
	0,2643	10	17,72	0,440	77,20
	0,3702	10	15,61	0,617	56,10
	0,4926	10	16,20	0,821	62,00
	0,5232	10	15,53	0,872	55,30
	0,3450	10	14,82	0,575	48,20
Ortalama	**0,3990**	**10**	**15,97**	**0,665**	**59,76**

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı **:** MEHMET GÜLMEZ

Doğum Yeri ve Tarihi **:** Edirne - 10/10/1985

Yabancı Dili **:** İngilizce

E-Posta **:** mehmetgulmez22@hotmail.com

Öğrenim Durumu

Derece	Bölüm/Program	Üniversite/Lise	Mezuniyet Yılı
Lise	Elektrik	Edirne Teknik Lisesi	2004
Üniversite	Elektrik Öğretmenliği	Marmara Üniversitesi	2008

İş Deneyimi

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2008-2010	İTKİB-İTA DESTEK A.Ş.	Teknik Sorumlu
2010-2012	İTKİB-İTA Eğitim, Araştırma ve Danışmanlık Ltd.	Genel Müdür Yrd.

Bilimsel Eserler:

Projelerde Yaptığı Görevler: