



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİVİNİL BORAT SENTEZİ ; ELEKTROSPİN YÖNTEMİYLE NANOFİBER HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Havva Dinç
YÜKSEK LİSANS

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak-2013
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

POLİVİNİL BORAT SENTEZİ; ELEKTROSPİN YÖNTEMİYLE NANOFİBER HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Havva DİNÇ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd.Doç. Dr Özcan KÖYSÜREN

2013, 59 Sayfa

Jüri
Prof.Dr. Handan GÜLCE
Doç.Dr. M.Selman YAVUZ
Yrd.Doç.Dr. Özcan KÖYSÜREN

Bu çalışmada, polivinil borat sentezi ve elektrospin cihazıyla ile nanofiber üretimi amaçlanmaktadır. Polivinil borat (PVB); polivinil alkol ve borik asitin kondenzasyon reaksiyonuyla sentezlenmiştir. Elektrospin yapılmadan önce, fiber yapabilme kabiliyetini artırmak amacıyla polivinil borat, polivinil alkol (PVA) ve polimetil metakrilat (PMMA) çözeltileriyle ayrı ayrı karıştırılmıştır. PVA ve PMMA ile değişik kompozisyonlarda polivinil borat içeren nanofiberler hazırlanmıştır. 100-250 nm çap aralığında nanofiber içeren homojen ve yüksek gözenekli kaplamalar elektrospin prosesi ile PVB/PVA karışım çözeltisinden elde edilmiştir. FTIR sonuçlarına göre, bor atomlarının polimer ağına entegre olduğu tespit edildi. PVB/PVA kaplamaların SEM görüntülerine göre, polivinil borat içeriğinin lif morfolojisi üzerine herhangi bir etkisine rastlanmamıştır. TGA sonuçlarına göre; en yüksek bor içeriğine sahip polimer karışım kompozisyonunun, termal olarak kararlı nanolif oluşumu için uygun olduğu tespit edilmiştir. Buna ek olarak, SEM resimlerine göre, PMMA' nın PVB ile karışımından elde edilen kaplamaların fiber çapının 218 nm' den 93 nm' ye azaldığı ve fiber yüzeyinde boncuksu yapılarının ortaya çıktığı gözlenmiştir. PVB/PMMA karışım kompozisyonlarından elde edilen nanofiber mat yapılarının yüzey pürüzlülüğü artmıştır. PVB/PMMA nanofiber kaplamaların su ıslatma özelliği yüzey pürüzlülüğünden etkilenmiştir. PVB/PMMA nanofiberlerinin PVB içeriğindeki artışa paralel olarak su ile yaptığı temas açısı artmıştır.

Anahtar Kelimeler: elektrospin, nanofiber, polimer karışımları, polivinil borat,

ABSTRACT

MS THESIS

POLYVINYL BORATE SYNTHESIS; PREPARATION OF NANOFIBER BY ELECTROSPINNING TECHNIQUE AND CHARACTERIZATION OF THE PREPARED NANOFIBER

Havva DINC

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN CHEMICAL ENGINEERING

Advisor: Yrd.Doç.Dr. Ozcan KOYSUREN

2013, 59 Pages

Jury
Prof.Dr. Handan GULCE
Assoc.Prof.Dr. M.Selman YAVUZ
Asst.Prof.Dr. Ozcan KOYSUREN

In this sudy, it was aimed to synthesize polyvinyl borate and to prepare its nanofiber, by electrospinning process. Polyvinyl borate (PVB) was synthesized by the condensation reaction of polyvinyl alcohol and boric acid. To improve fiber formation capability, polyvinyl borate was blended with polyvinyl alcohol (PVA) and poly (methyl methacrylate) (PMMA), separately, before the electrospinning process. A series of nanofibers with various polyvinyl borate concentrations in polyvinyl alcohol and poly methyl methacrylate were prepared. Homogeneous and highly porous mats containing 100–250 nm diameter nanofibers were obtained from PVB/PVA blend solution by the electrospinning process. According to the FTIR results, boron atoms were found to be integrated into the polymer network. There is not any significant effect of polyvinyl borate content on fiber morphologies according to SEM images of PVB/PVA nanofiber mats. The blend compositions with the highest polyvinyl borate content was found to be suitable for thermally stable nanofiber formation according to the TGA results. In addition; according to SEM images, blending PMMA with PVB decreased the fiber diameter from 218 nm to 93 nm and resulted in appearing the bead structures along the fibers, which increased the surface roughness of PVB/PMMA blend nanofiber mats. The water wetting property of PVB/PMMA blend nanofiber mats was influenced by the surface roughness. The contact angle increased with increasing the PVB content of PVB/PMMA blend nanofibers.

Keywords: electrospinning, nanofiber, polymer blends, polyvinyl borate

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim ve çalışmalarım sürecinde bana destek olup gerek yurt dışında gerekse yurt içindeki eğitimlerimi destekleyen her zaman sabırla yaklaşıp kendimi geliştirmem konusunda bende çok emeği olan, bu yorucu çalışmamız boyunca her zaman bilgi ve tecrübelerini aktaran saygıdeğer hocam danışmanım sayın Yrd. Doç. Dr. Özcan KÖYSÜREN'e en içten teşekkürlerimi sunarım. Laboratuvar çalışmalarım boyunca her türlü desteğini esirgemeyen hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa KARAMAN'a da en içten teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca her zaman maddi manevi sabırla, özveriyle, güvenle yanımda olarak destekleriyle bu günlere gelmemi sağlayan canım aileme en içten sevgilerimi iletip en büyük teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca her zaman maddi manevi destekleriyle yanımda olan bütün arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde maddi destek sağlayan S.Ü. Bilimsel Araştırmalar Koordinatörlüğü'ne (BAP-10401036 ve BAP-10401037 nolu projeler) katkılarından dolayı teşekkür ederim.

.

Havva DİNÇ
KONYA-2013

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Nanoteknoloji 2
1.1.1. Nano-boyutun farkı 3
1.1.2. Nanoteknoloji kullanım alanları 3
1.2. Nanofiber Nedir? 7
1.2.1. Nanofiber üretim yöntemleri 8
1.2.2. Nanofiberlerin kullanım alanları 13
1.2.3. Elektrospin üretim tekniği 22
1.2.3.2. Elektrospin çözeltilerinin hazırlanması 28

2.LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI **29**

3.MATERYAL VE YÖNTEM **31**

3.1. Kullanılan Kimyasallar 31
3.1.1. PVA (Polivinil alkol) 31
3.1.2. PMMA (Polimetilmetakrilat) 31
3.1.3. Borik asit 32
3.2. Karakterizasyon için kullanılan Cihazlar 33
3.2.1. SEM (Taramalı elektron mikroskobu) cihazı ve çalışma prensibi 33
3.2.2. FTIR (Fourier dönüşüm kızılötesi) cihazı ve çalışma prensibi 34
3.2.3. Spin-Coating (Döndürme kaplama tekniği) cihazı ve çalışma prensibi 35
3.2.4. Temas açısı ölçüm cihazı 35
3.2.5. TGA / DTA (Eşzamanlı termogravimetrik analiz ve diferansiyel termal analiz sistemi) cihazı 36
3.3. Polivinil borat (PVB) çözeltisinin hazırlanması 36
3.3.1. PVB / PVA karışım polimer çözeltilerinin hazırlanması 38
3.3.2. PVB / PMMA karışım polimer çözeltilerinin hazırlanması 38

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **41**

4.1 FTIR Analizleri 41
4.1.1. PVB / PVA karışımlarının FTIR analizi sonuçları 41
4.1.2. PVB / PVA karışımlarının FTIR analizi sonuçları 43
4.2. SEM Analizleri 45
4.2.1. PVB/PVA karışımlarının SEM görüntüleri 45
4.2.3 PVB / PMMA karışımlarının SEM görüntüleri 47

4.3. TGA Analizleri 49
4.4. Temas Açısı Ölçümleri 51

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 53

5.1. Sonuçlar 53
5.2. Öneriler 53

6. KAYNAKLAR 54

ÖZGEÇMİŞ 59

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler **Açıklamalar**

kV : kilovolt

^{0}C : Santigrat derece

Kısaltmalar

FTIR : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

H_3BO_3 : Borik asit

PMMA : Polimetil metakrilat

PVA : Polivinil alkol

PVB : Polivinil borat

SEM : Taramalı elektron mikroskobu

TGA : Termogravimetrik Analiz

XRD : X-Işını Difraksiyon Spektroskopisi

1. GİRİŞ

Elektrostatik davranışlar ve magnetiklerin davranışları 1500'lü yıllarda William Gilbert tarafından tanımlanmıştır. Bu ilk tanımlamalar modern bilim metodlarına temel oluşturmuştur. 1700"lü yıllardan bu yana elektrospin yöntemiyle çalışmalar yapılmaktadır. 1745 yılında Bose, aerosolları, akışkan damlalarına yüksek elektrik potansiyelinin uygulanması sonucu elde edilen yapılar olarak tanımlamış ve ardından 1882'de Lord Rayleigh kaç adet yükün damlacıktaki yüzey geriliminin üstesinden geldiği sorusuna cevap bulmuştur. 1902 ve 1903 yıllarında elektriksel yük uygulanması ile sıvıların püskürtülmesi için kullanılan cihazların ilk patentleri Cooley ve Morton tarafından alınmıştır (Stanger, 2005). Polimer damlacığından fiber yapılabilmesi için akışkan viskoz olmalıdır, çözücünün yeterli uçuculuğu olmalıdır ve elektriksel alanı güçlü olmalıdır. Sonraki akademik gelişmeyi John Zeleny 1914 yılında başardı. Yayınlanan bu çalışma metal kapillerin ucundaki sıvı damlacığının davranışları hakkındadır (Zeleny, 1914).

1934 yılında Anton Formhalas, çözeltiden mikrometre çaplarında selüloz asetat fiberler üretmiş ve patentini almış fakat yöntem ticari olarak kullanılmamıştır. 1960'lara gelindiğinde Taylor tarafından jet oluşumu ile ilgili çalışmalar yapılmaya başlanmıştır (Stanger, 2005).

1971 yılında Baumgarten ve ekibi ilk kez bir mikron altındaki fiberlerin üretimini gerçekleştirmiş ve bu yıllardan itibaren araştırmacılar nanofiberlerin morfolojisi ile ilgili çalışmalar yapmaya başlamıştır (Stanger, 2005).

Günümüzde ise birçok yöntem kullanılarak birçok seramik ve polimer malzemelerden nanofiber üretimi gerçekleştirilebilmektedir.

Elektrospin yöntemiyle mikron altı çapa sahip bir boyutlu nanoyapılar üretilebilmektedir (Stanger, 2005).

1.1. Nanoteknoloji

Nanoteknoloji kelimesini ilk defa kullanan Tokyo Bilim Üniversitesi'nden Norio Taniguchi olmuştur. 1974'de yayınlanan bir makalede Taniguchi'nin tanımı şöyledir: "'Nano-teknoloji' genel olarak malzemelerin atom ya da molekül işlenmesi, ayrılması, birleştirilmesi ve bozulmasıdır" (Taniguchi, 1974).

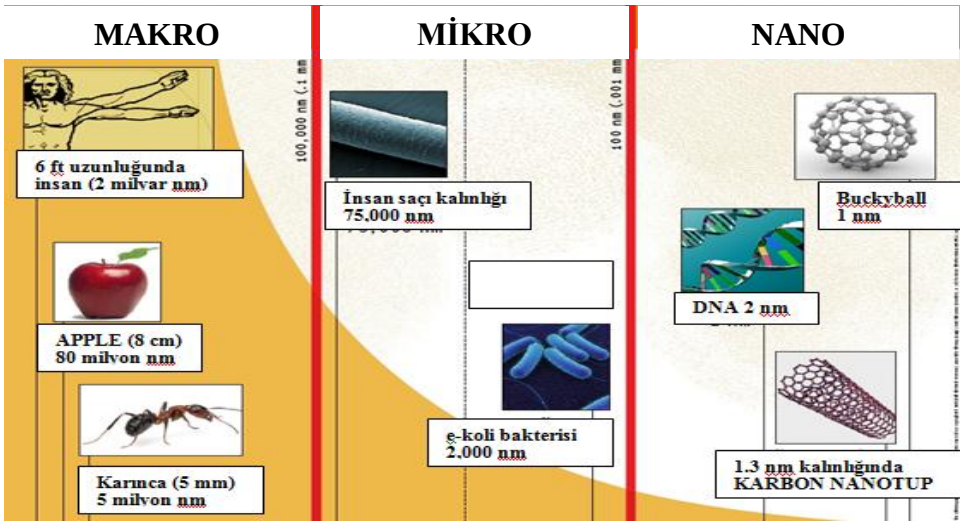
Nanoteknoloji 21.yüzyıl için anahtar teknolojilerinden biri olarak belirlenmiştir. Nanoteknolojinin yeni ürünler geliştirmek ya da mevcut uygulamalarda yeni işlevler ve özellikler kazandırması beklenmektedir (Meyer, 2006). Bu nedenle nanoteknolojinin istihdam ve ekonomik büyümeye önemli ölçüde katkı sağlayacağına inanılıyor (Bozeman ve ark., 2007). Nanoteknoloji maddeyi atomik ve moleküler seviyede kontrol etme bilimidir. Nanometrenin tanımı ise bir milyonuncu milimetre (10^{-9} m) olduğu kabul edilmektedir (Fleischer, 2002).

"Aşağıda Daha Çok Yer Var" adlı konuşmasında Richard Feynman atomları ve molekülleri kontrol edebileceğimizden ve bunu yapabilmek için de yeni aletlere ihtiyacımız olduğundan bahsetmiştir. Atomik seviyeye inildikçe yer çekimi kuvvetinin öneminin azalacağına, Van der Waals gibi zayıf kuvvetlerin öneminin artacağını da belirtmiştir. Feynman'ın bu konuşmasını destekleyen kitap yayını yapan diğer bir bilim adamı ise Eric Drexler'dır. Drexler 1986 yılında yayınladığı "Yaratma Motorları: Nanoteknolojin Yaklaşan Devri" ve "Nanosistemler: Moleküler Mekanizmalar, Üretim ve Hesaplama" kitaplarında istediğimiz maddeyi atom atom dizerek oluşturan nanorobotların varolabileceğini ispat etmeye ve bu teknolojinin etkilerini ortaya çıkarmaya çalışmıştır. Ayrıca "Yaratma Motorları: Nanoteknolojin Yaklaşan Devri" yayınlanan ilk nanoteknoloji kitabıdır. Nanoteknolojinin gelişmesini sağlayan buluş ise (SEM) Tarama Elektron Mikroskobu'nun keşfedilmesidir. Bu gelişmeyi 1986'da fullerenlerin ve karbon nanotüplerin keşfi izledi. 2000'de ABD'nin nanoteknolojiye yatırım yapması sonucu tüm Dünya'nın birçok ülkesinde nanoteknoloji araştırmaları başlamış oldu (Anonim a).

1.1.1. Nano-boyutun farkı

Malzemelerin nano-boyutta makro dünyadan farklı davranmaları nanoteknolojinin bu kadar ilgi çekmesini sağlayan en önemli nedenlerden biridir. Örneğin külçe şeklindeki altın başka maddelerle reaksiyona girmek istemezken, nano boyuttaki altında bu durumun tam tersi gözlemlenmektedir. Nano boyutta malzemeler kuantum etkileri yüzünden farklı özellikler göstermektedir. Bu özellik sayesinde bilim adamları malzemelerin nano boyuttaki hallerini araştırıp, sorunlara çözüm bulmaya çalışmaktadırlar (Anonim a).

Makro boyuttan nano boyuta ilerledikçe malzemelerin yüzey alanı / hacim oranı artmaktadır. Bu artış malzemeye çeşitli elektriksel ve mekaniksel özellikler kazandırmaktadır (Ramakrishna ve ark., 2005).



Şekil 1.1. Makro boyuttan nano boyuta çeşitli şekillerin resmi ve uzunluklarının gösterildiği bir resim (Anonim b)

1.1.2. Nanoteknoloji kullanım alanları

Nanoteknolojinin askeri, medikal ve elektronik vb. olmak üzere çok geniş kullanım alanı vardır.

1.1.2.1. Yüzey uygulamalarında nanoteknoloji

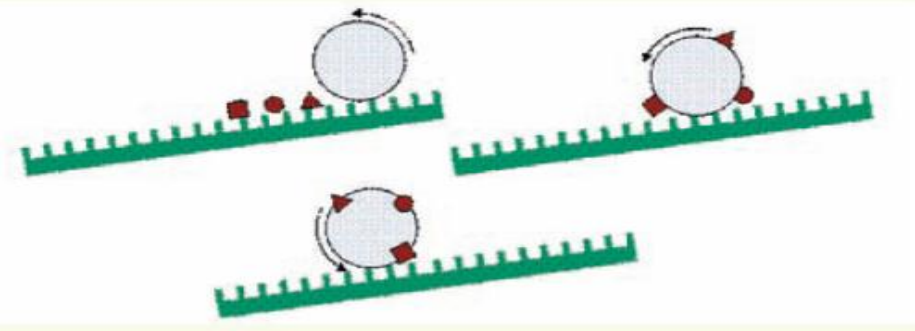
Malzemelerin biyolojik etkileşim, sürtünme, yapışma, suyu sevme ya da sevmeme gibi "Yüzey Özellikleri" nanometre boyutlarındaki en üst katmanların

kimyasal kompozisyonu ve morfolojisi tarafından belirlenmektedir. Yüzey özelliklerinin kontrollü ve akıllı bir şekilde kullanımı sağlayan teknoloji nanoteknolojidir (Çıracı ve ark., 2006).

Nanoteknoloji uygulamaları söz konusu olduğunda pahalı ve ultra yüksek vakum gerektiren cihazlar (UHV), yüksek sıcaklıklar veya nanometre boyutlarında litografi yapabilen aygıtlar akla gelir. Fakat doğada malzemelerin üretimi ve kimyasal bir çok tepkime oda sıcaklığında ya da normal koşullarda gerçekleşir. Örneğin doğada bulunan lotus çiçeği yaprakları yüzeyindeki nano boyuttaki pürüzlülük sayesinde üzerinde kir, su, yağ gibi malzemeleri tutmaz. Bilim adamları da bundan ilham alarak nano boyutta malzemelerin yüzeylerinde pürüzlülük oluşturarak su tutmayan kendi kendini temizleyen kumaşlar, hidrofobik otomobil camları vb. birçok malzeme üretmişlerdir (Çıracı ve ark., 2006).



Şekil 1.2. Lotus yaprağındaki su damlacıklarının görünümü gösteren bir resim (Çıracı ve ark., 2006)



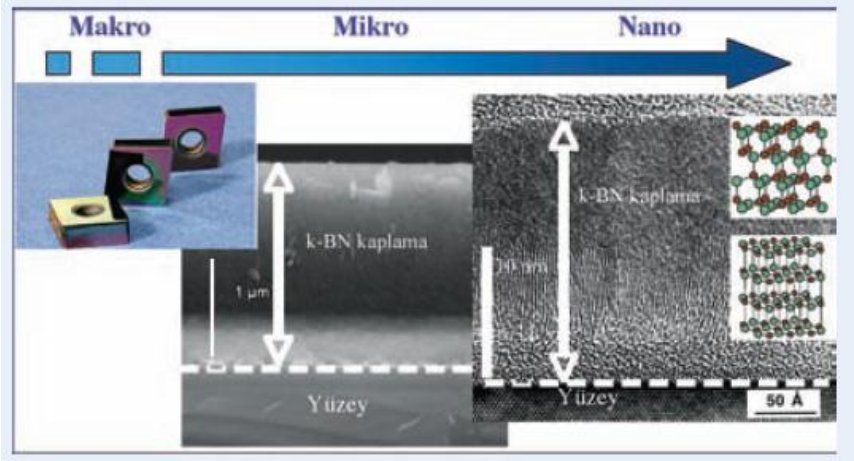
Şekil 1.3. Süperhidrofobik bir yüzeyin kayan bir su damlacığı ile temizlenmesini gösteren bir diagram (Çıracı ve ark., 2006).



Şekil 1.4. Süperhidrofobik yüzeylerin otomotiv camlarındaki uygulaması buğulanmayan camları gösteren bir resim (Çıracı ve ark., 2006).

Sürtünme, korozyon ve paslanma gibi malzeme yüzeylerinin bozunmasına neden olan etkileşimlerden yüzeylerin korunması için geliştirilen yöntemlerden biri de koruyucu kaplama teknolojisidir. Bu teknoloji bir malzemenin iki boyutlu ince tabaka halinde korunması gereken yüzeylerinin üzerinin kaplanması ile yeni ve daha dayanıklı bir yüzey elde edilmesidir. Bu amaçla son zamanlarda bu konu üzerine yoğunlaşan çalışmalar, bor-karbon-azot (B-C-N) üçlü sistemini yaygın endüstriyel kullanıma elverişli, ultra-sert ve aşınmaya dirençli kaplamalar yönünden yüksek potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. B-C-N sisteminde en popüler kaplamalara örnek olarak kubik-bor nitrur, (k-BN) kaplamalar verilebilir.

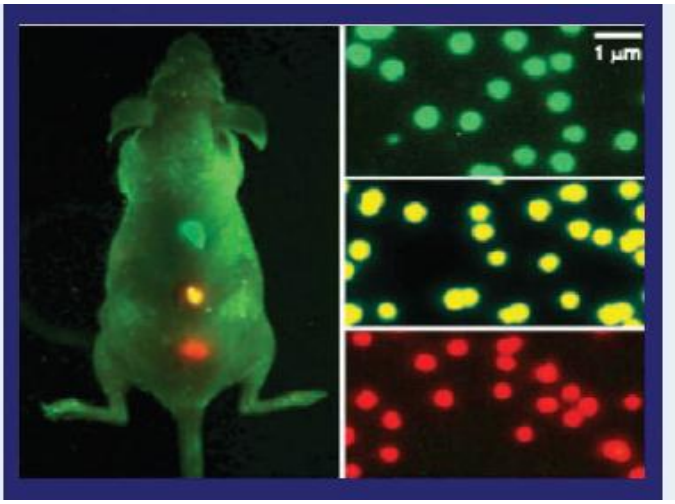
Şekil 1.5'de k-BN kaplamaların makro, mikro ve nano boyutlarda yapıları sergilenmektedir. K-BN kaplamalar endüstride günümüzde yaygın olarak kullanılan koruyucu kaplamalardan titanyum nitrur (TiN) ve elmas benzeri- karbon (DLC) gibi kaplamalardan 2-3 kat daha sert ve 10 kat daha ustun aşınma direnci göstermektedir. Günümüzde bor katkılı yüzey kaplamalarının araştırılması önem kazanmıştır. Maliyet-fayda oranı 1:50 olarak belirlenen sert ve aşınmaya dayanıklı kaplamalar üzerindeki araştırmalar devam etmektedir (Çıracı ve ark., 2006).



Şekil 1.5. Kubik-BN koruyucu kaplamanın SEM ve TEM görüntüleri gösteren bir resim (Çıracı ve ark., 2006).

1.1.2.2. Medikal alanda nanoteknoloji

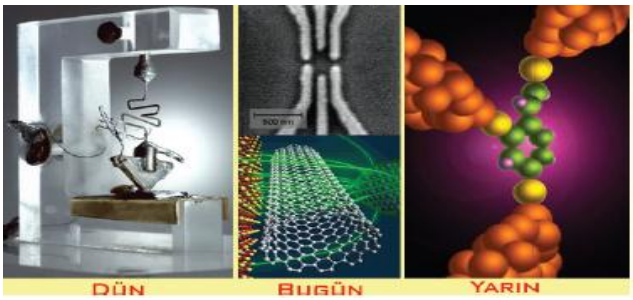
Medikal alanda nanoteknoloji bilimsel araştırmalarda, antikanser, anti alerjen, diagnostik kitlerde, yüzey karakterizasyonu ve modifikasyonu, mikroorganizmaların taşınması, DNA modifikasyonu vb. kullanım alanlarına sahiptir. Bakteri DNA'sının bizim DNA'mızdan yapısal farklılıklar gösterdiğinin keşfiyle DNA molekullerinin bağışıklık sistemi üzerine olan uyarıcı etkisinden yararlanarak yeni DNA kökenli ilaçlar tasarlanmaktadır. Kuantum nanoparçaçıklar kullanılarak kanserli hücrenin tespiti yapılabilmektedir (Şekil 1.6) (Çıracı ve ark., 2006).



Şekil 1.6. Yüzeyine iki tip antikorla modifiye olmuş iki değişik boyuttaki kuantum noktacıklarını kullanarak vücut içi derin dokulardaki iki tip kanserli dokunun görüntülenmesi (Gao X. , 2004)

1.1.2.3. Elektronik alanında nanoteknoloji

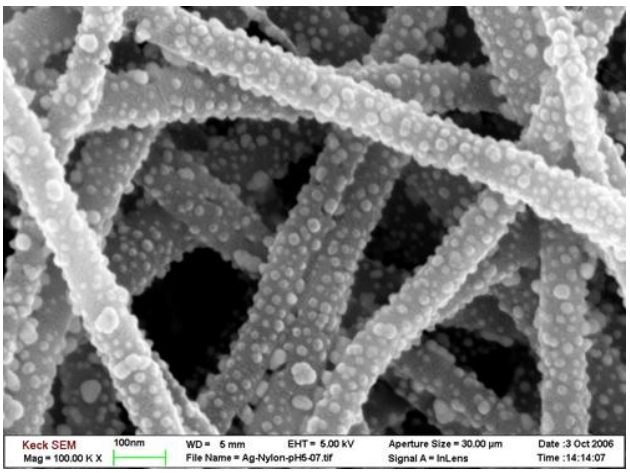
Güneş pilleri, nanotransistörler, led ve oled ekranlar vb birçok uygulamada kullanılmaktadır. Örneğin nanotransistörler, milyonlarca elektron yerine tek bir elektronun hareketi ile bilgi işleme gerçekleştirilebilir. Bu da enerjiden büyük oranda tasarruf etmeyi mümkün kılar (Çıracı ve ark., 2006).



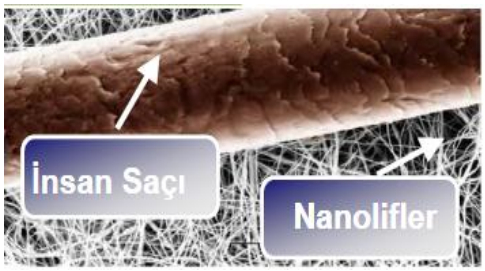
Şekil 1.7. Dün: İlk transistör 1957'de yapıldı. Büyüklüğü santimetre boyutlarına yaklaşıyordu. Bugün:Yarıiletken tek elektron transistorler oda sıcaklığında calıştırılabiliyor ve karbon nanotüp transistörler hem düşük güçlü hem de hızlı olarak deneme aşamasında Yarın: Moleküler transistörler ile milyarlarca transistörü bir yongaya koymak mümkün olabilir (Çıracı ve ark., 2006).

1.2. Nanofiber Nedir?

Çapı bir mikron ve altındaki fiberler olarak tanımlanabilir. Günümüzde çeşitli üretim yöntemleri kullanılarak birçok seramik ve polimer malzemelerden nanofiber üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Çeşitli yöntemler kullanılarak polimer solüsyonundan ve polimer eriyiğinden mikro metre altındaki boyutlarda üretilen fiberlere nanofiber denilmektedir (Ramakrishna ve ark, 2005).



Şekil 1.8. Naylon 6 polimeri üzerine gümüş iyonlarının kullanıldığı nanofiberlerin görüntüsü (Anonim k)

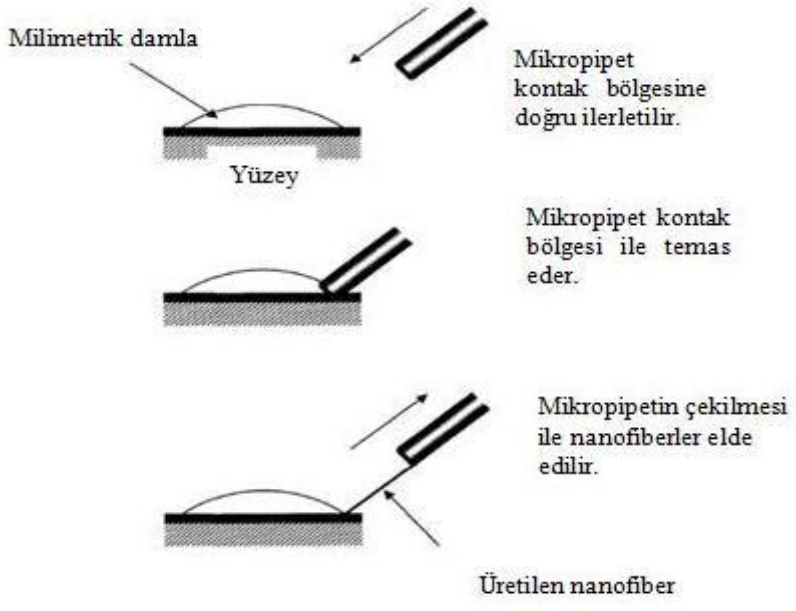


Şekil 1.9. Nanofiber boyutu ile insan saçının karşılaştırılması (Anonim j)

1.2.1. Nanofiber üretim yöntemleri

Bilinen 8 tane nanofiber üretim tekniği vardır. Bu teknikler şöyledir (Ramakrishna ve ark, 2005).

1. Çizme yöntemi : Bu yöntemde birkaç mikrometre yarıçapa sahip mikropipet yardımıyla çalışılır. Mikropipet mikro manipülatör yardımıyla polimer damlacığına daldırılır ve mikro-pipet damlacıktan yaklaşık 10^{-4} m/s hızla çekilir. Bu şekilde fiberler bir yüzeyde toplanmış olur (Şekil 1.10) (Süslü, 2009).



Şekil 1.10. Çizme yöntemi ile nanofiber üretimi (Ramakrishna ve ark, 2005).

2. Faz Ayırma : Faz ayırma yöntemiyle nanofiber üretimi 5 aşamada gerçekleştirilir.

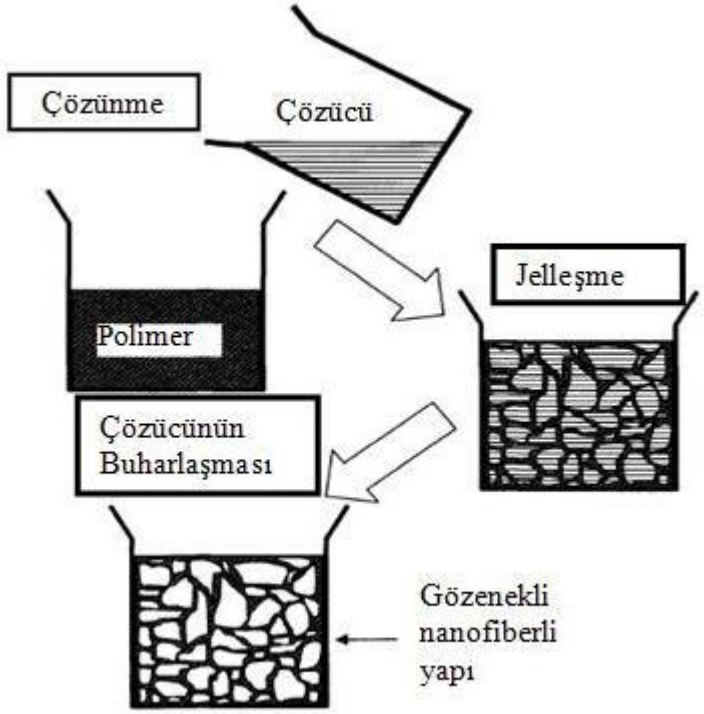
i) Polimer çözme: Uygun bir çözücü ile polimer çözülür.

ii) Jelleşme: Polimerin jelleşmesini sağlamak amacıyla uygun kimyasal maddeler eklenir, daha sonra jelleşmenin gerçekleşmesi için teflon şişeye konulup buzdolabında bekletilir.

iii) Çözücü uzaklaştırma: Çözücünün uzaklaşması için teflon şişe saf suyun içerisine konur ve 2 gün bekletilir. İki gün içerisinde de saf su günde 3 kez değiştirilir.

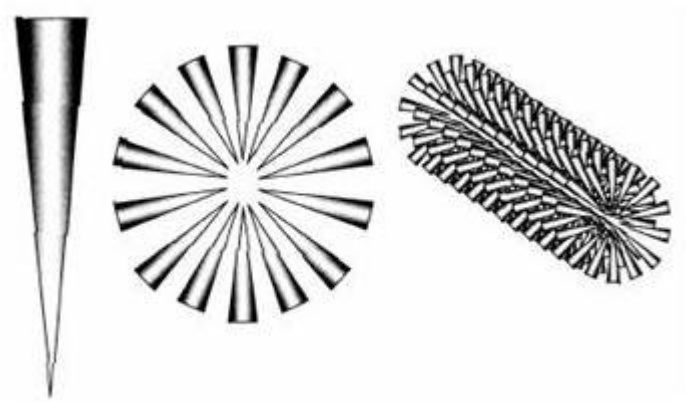
iv) Dondurma: Su içerisindeki jel çıkarılır ve kâğıt süzgeç yardımıyla süzülür, donması için -18°C de 2 saat bekletilir.

v) Soğuk kurutma: Donmuş olan jel soğuk kurutma kanallarına boşaltılır ve -55°C de 1 hafta bekletilir (Süslü, 2009).



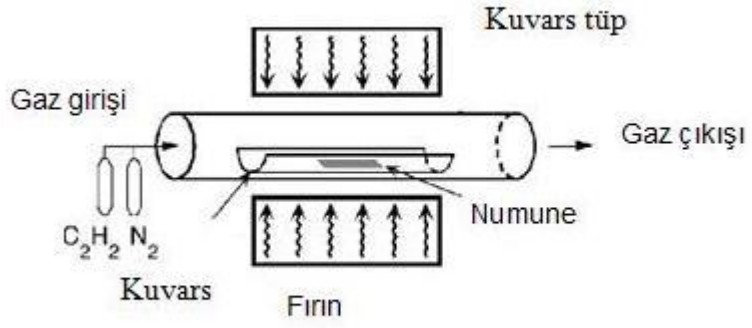
Şekil 1.11. Faz ayırma yöntemi ile fiber üretimi (Ramakrishna ve ark, 2005).

3. Kendiliğinden Tutunma : Küçük moleküller ile bloklar inşa edilerek nanofiber üretimi gerçekleştirilir. Önce küçük moleküller eşmerkezli bir şekilde aralarında bağ oluşturarak dizilir, daha sonra bu moleküllerin büyük oranda birleşmesi ile nanofiberler oluşur (Şekil 12). Oluşan en küçük birim, makro moleküler fiberlerin şeklini belirler (Süslü, 2009).



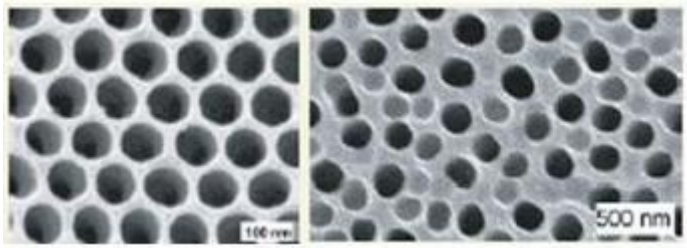
Şekil 1.12. Kendiliğinden tutunma yöntemi ile nanofiber üretimi (Ramakrishna ve ark, 2005).

4. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi (CVD) : Karbon nanotüplerin üretiminde kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Bu yöntemde, karbon kaynağı olarak metan, karbon monoksit ve asetilen gazları ve gaz halindeki karbon molekülüne enerji transfer etmek için dirençle ısıtılan bobinler kullanılır. Enerji kaynağı karbon atomuna çarpar ve karbon, genellikle Ni, Fe, Co gibi bir geçiş elementi katalizör ile kaplanmış ve ısıtılmış altlığa doğru yayılır (Süslü, 2009).

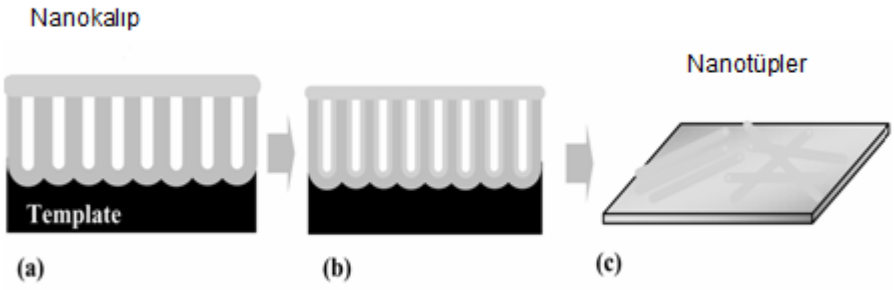


Şekil 1.13. CVD yönteminin şematik gösterimi

5. Nano-kalıp : Gözenek çapları nano boyutta olan alumina ultra filtre kullanılır (Şekil 1.14). Sol-jel yöntemiyle çözelti hazırlanır. Hazırlanmış başlangıç çözeltisi, vakum kullanılarak alumina filtreden geçirilir ve alumina filtre yüzeyi kuruduktan sonra argon gazı atmosferinde piroliz işlemi gerçekleştirilir. Daha sonra alumina kalıp asit içerisinde tutulmak suretiyle parçalanır. Su, metanol ve aseton ile nanofiberlerin yüzeyi temizlenerek 80°C'de kurutmaya bırakılır (Şekil 1.15) (Süslü, 2009).

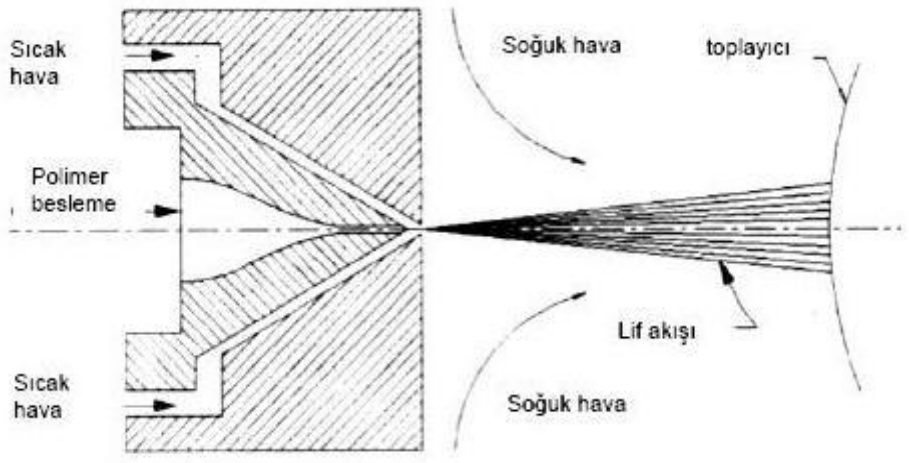


Şekil 1.14. Alumina ultra flitre (Shaislamov ve ark., 2007).



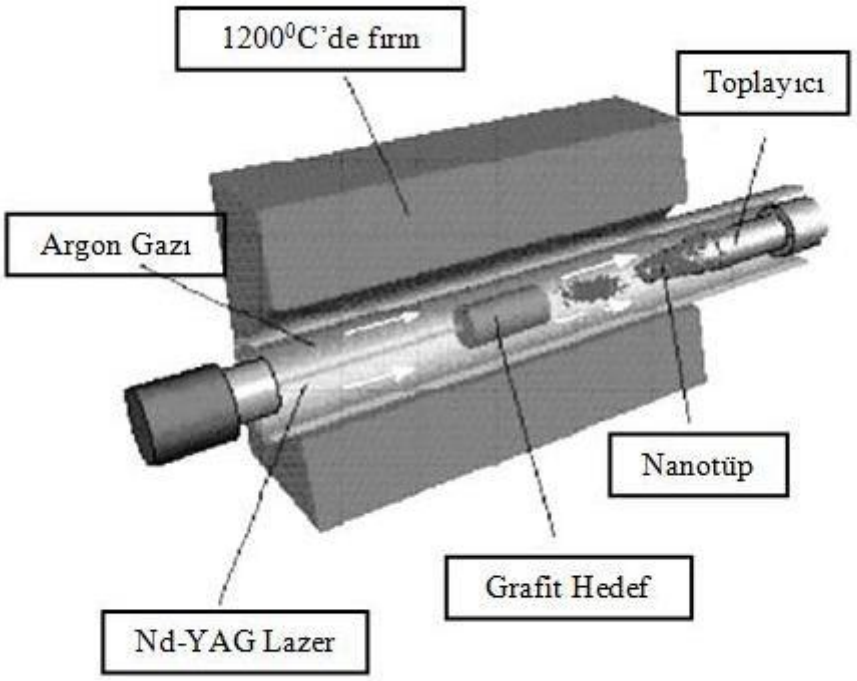
Şekil 1.15. Nanokalıp yönteminin şematik gösterimi (a) çözelti kalıp içerisinden geçirilir. (b) kalıp duvarlarını ıslatır. (c) kalıp asitle parçalanarak nanotüpler elde edilir (Shaislamov ve ark., 2007).

6. Eriyik Püskürtme : Eriyik püskürtme yöntemiyle nanofiber eldesinde polimerler kalıptan çıkarken yüksek hızla üflenen sıcak hava tarafından eritilip bir yandan da dışarıdan üflenen soğuk hava yardımıyla inceltilir. Bu şekilde nanofiberler elde edilir (Şekil 1.16) (Süslü, 2009).



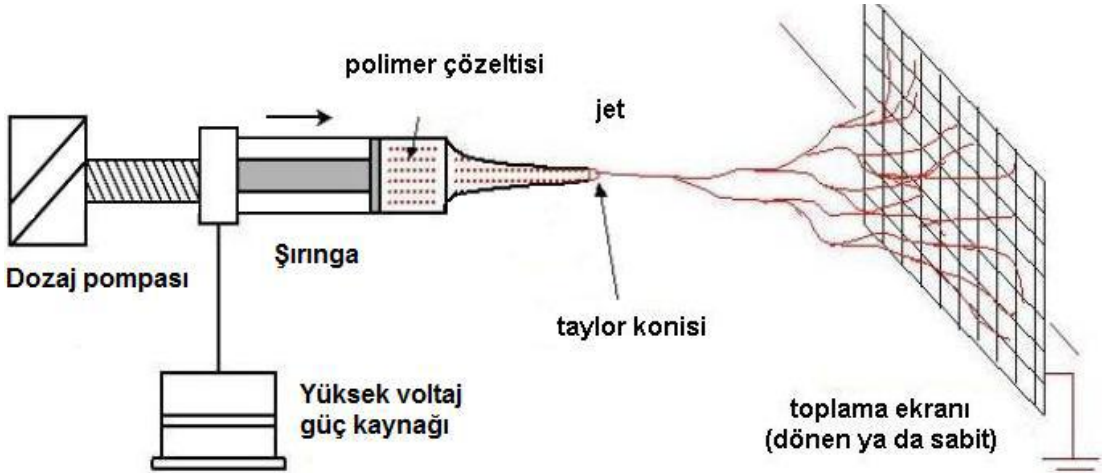
Şekil 1.16. Eriyik püskürtme yöntemi ile nanofiber üretimi (Balcı, 2006).

7. Lazer Buharlaştırma : Genellikle karbon nanotüplerin üretimi için kullanılır. Özellikle tek duvarlı karbon nanotüplerin üretimi için geliştirilmiştir. Bu süreç, kontrollü bir atmosferde, asal bir gaz akışı sağlanarak yatay bir tüp içerisinde gerçekleştirilir. Tüp içerisine lazer ışığı gönderilerek grafit ve Co veya Ni gibi metal bir katalizör karışımı içeren bir hedefe çarptırılır. Lazer darbeleri sonucu hedeften küçük miktarda geçiş metali içeren karbon karışımı ayrılmış olur. Fırın içerisinden sürekli geçmekte olan asal gaz nanotüplerin su ile soğutulan Cu toplayıcıda birikmesini sağlar. Oluşan nanotüpler işlem sonunda fırın dışına alınır (Şekil 1.17), (Rao, 2005; Süslü, 2009).



Şekil 1.17. Laser buharlaştırma yöntemi ile karbon nanotüp üretimi (Rao, 2005).

8. Elektrospin (Elektro eğirme) yöntemi : Elektro-spin teknolojisi sol-jel yöntemi ile birleştirildiğinde, polimer veya seramik çözeltiden belirli bir elektrik alan altında sürekli nanofiber, nanotüp ve dolgulu nanofiber üretimi gerçekleştirmektedir. Elektro-spin, katı ve boşluklu içyapılı, uzun boylarda, homojen çapta ve çeşitli bileşimlerde nanofiber üretimi sağlayan bir yöntemdir (Dan, ve ark 2004).



Şekil 1.18. Elektro spin yöntemiyle nanofiber üretiminin şematik gösterimi (Uslu, 2009).

1.2.2. Nanofiberlerin kullanım alanları

Elektrospin yöntemi çok çeşitli malzeme üretimi sağlanabilir. Bunun en önemli sebeplerinden biri de bu yöntemde kullanılan polimer çeşidinin fazla olmasıdır. Bunun sonucu olarak bu yöntem ile üretilmiş nanofiberlerin kullanım alanı da oldukça geniştir. Ayrıca, nanofiberlerden oluşturulan yapıların, birim ağırlıkta sağlanan yüksek alan özelliği, iyi mukavemet/birim ağırlık gibi özellikleri, nanofiberlerin kompozit uygulamaları, filtrasyon membran yapımında, savunma sanayii, biyomedikal malzemeler ve doku mühendisliği birçok alanda kullanılmasının başlıca sebepleridir (Çakmak, 2011).

1.2.2.1. Nanofiberlerin kompozit uygulamaları

Nanofiber teknolojisinin oldukça küçük ve hafif ürünler oluşturabilmesi, kompozit endüstrisinde yaygın kullanımına olanak sağlamaktadır. Kompozitler;

• Yüksek elastiklik modülü, ve

• Mukavemet/ağırlık oranı gibi önemli özellikler kazanırlar.

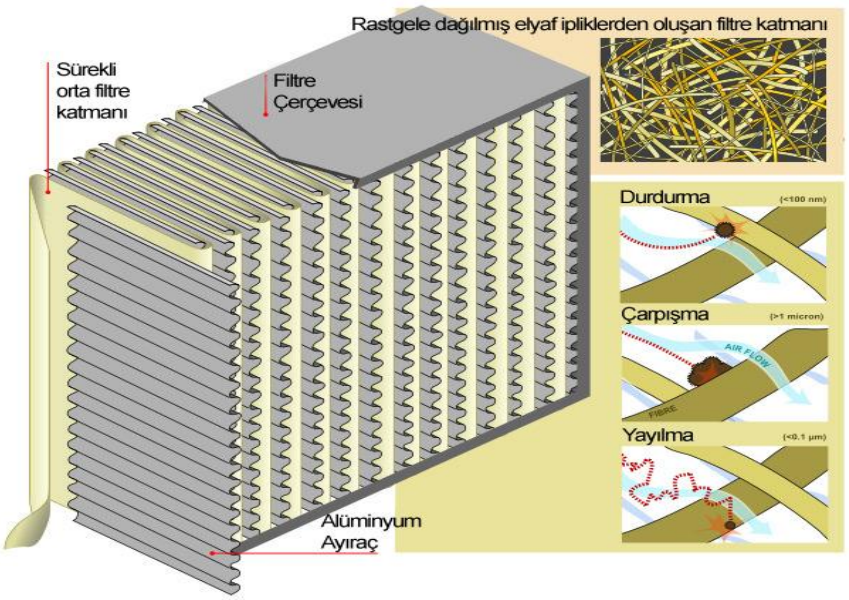
Nanofiberler bazı malzemelerin mikro fiberlerinden daha iyi mekanik özellikler göstermesi kompozit malzemelerde süper yapısal özelliklerini artırmaktadır. Bunun yanında nanofiberle güçlendirilmiş kompozitler geleneksel mikrofiberli kompozitelerde görülmeyen bazı artı niteliklere sahiptir. (Çakmak, 2011).

1.2.2.2. Filtrasyon uygulamaları

Doğal su kaynaklarının azalması, endüstri kaynaklı kirlenme gibi etkenler filtrasyonun önemini artırmaktadır. Filtrasyon pazarının 2020'de 700 milyar ABD Dolar'ına çıkması beklenmektedir. Filtrasyon için kullanılan fibrilli materyallerin avantajları yüksek filtrasyon verimlilikleri, düşük hava dirençleridir. Filtrasyon verimliliği fiber inceliği ile yakından alakalıdır ve bu özellik filtre performansını belirleyen en önemli özelliktir.

Yüksek yüzey alanı ve gözenekli yapısı sayesinde nanofiberlerden oluşturulmuş dokusuz yüzeylerin filtrasyon için kullanılması birçok yenilik ve avantaj sağlamakta olup bu yüzeyler hava, su, kan gibi akışkanlardan, 1 mikrondan küçük parçacıkların filtrelenmesine olanak sağlamaktadır. İnce partiküller (<0.3µm boyutunda olanlar) nanofiber yapılarında kolaylıkla tutulabilirler ve filtrasyon verimliliğini geliştirebilirler.

İlaç endüstrisi, elektronik ve ameliyathaneler gibi kirliliğin önem arz ettiği alanlarda kullanılmak üzere tasarlanan hepa filtrelerin yapımında da nanofiberler kullanılmaktadır. Şekil 1.19'da bir hepa filtrenin tabakaları gösterilmiştir.



Şekil 1.19. Hepa filtre tabakaları (Anonim m)

Nanofiberler ile elde edilen kumaşlar ile boyutu 100 nm'den daha küçük parçacıkları veya damlacıkları sıvıdan veya gazlardan uzaklaştırılabilir. Bu da nanofiberlerin filtrasyon amaçlı kullanımını sağlar. Nanofiber uygulamaları uzun filtre ömrü ve yüksek tutuş kapasitesi nedeniyle tercih edilmektedir (Çakmak, 2011) .

Endüstride bütün filtre yapıları temiz hava sağlamak için kullanılır. Bu filtre yapılarının yaklaşık 0,5 μm boyutunda yağ parçacıklarını tutması gerekir. Elektro spin yöntemi ile mikrondan daha küçük çapa sahip olan lifler elde edildiği için bu parçacıkların uzaklaştırılması kolaydır. Filtrasyonda geleneksel amaçların dışında nanofiber membranlar kullanılarak özellikle özel polimerlerin kullanılmasıyla kimyasal ve biyolojik ajanlara karşı da filtreleme yapılabilir (Çakmak, 2011) .

1.2.2.3. Biyomedikal uygulamaları

Biyolojik açıdan insan doku ve organları nanofibrilli yapıda bulunurlar. Kemik, diş, deri ve kıkırdak doku örnek olarak verebilir. Tümü nanometre ölçeğinde lifli yapılardır. Bundan dolayı nanofiberlerin günümüzdeki araştırmaları da onların biyomühendislik alanındaki uygulamaları yönündedir (Çakmak, 2011).

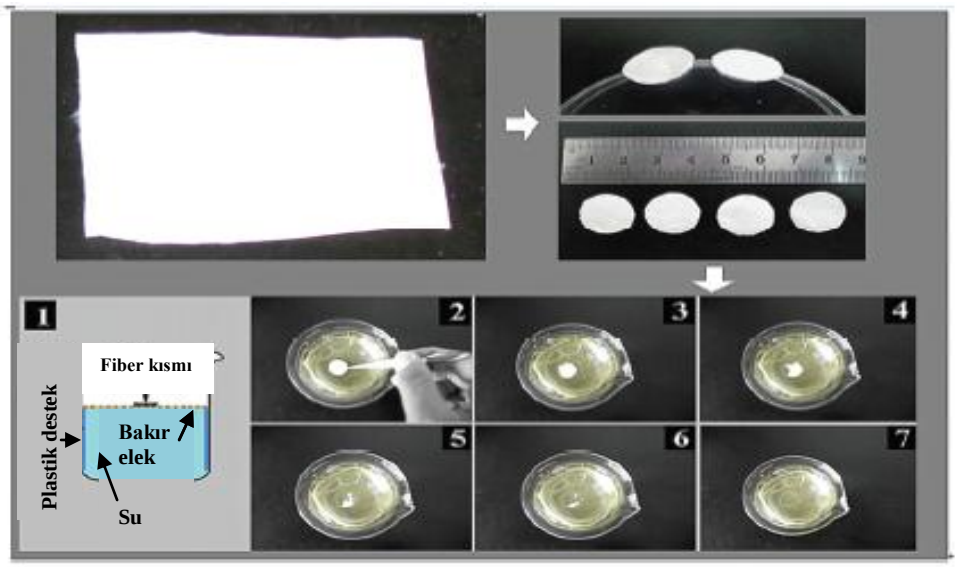
Bilindiği gibi gümüş iyonu ve gümüş kristalleri yıllardır anti-mikrobiyal olarak tıpta kullanılmaktadır. Özellikle deri yanıkları gibi vakalarda anti-bakteriyel özellikleri sayesinde kullanılmaktadırlar. Medikal uygulamalarda kullanılmalarının sebeplerinden bir diğeri de gümüş metalinin kararlı olması ve insan derisi ile tepkimeye girmemesidir. Ancak, yara sargısı içerisinde nem oluşursa veya yara kanamaya başlarsa gümüş iyonları serbest kalacaktır ve sadece bakteri DNA'larını yok etmekle kalmayıp bunun yanında yararlı deri hücrelerinin de ölümüne neden olacaktır. Nanofiberler, biyomedikal alanda tıbbi protezlerde (yapay kan damarlarında, yapay organlar), tıp malzemelerinde, ilaç transferinde, yara örtü malzemelerinde, cilt bakım ürünlerinde, tıbbi yüz maskelerinde ve doku iskelelerinde kullanılmaktadır (Çakmak, 2011).

1.2.2.4. Tıbbi protezler

Kan damarları gibi yumuşak doku uygulamalarının pek çoğu için elektrospin yöntemiyle üretilen nanofiberler önerilmektedir. Yine biyo uyumlu olan nanofiberler sert doku protezi üzerine ince gözenekli film şeklinde yerleştirilirler ve vücut içine implante edilebilirler. Bu kaplama film insan dokusu ile protez aleti arasında bir ara faz olarak çalışır ve doku ile alet arasındaki katılık uyumunu sağlar (Çakmak, 2011).

1.2.2.5. İlaç salımı uygulamaları

Polimerik nanofiberlerle ilaç salımının temeli hem ilaç hem de ihtiyaç duyulduğunda taşıyıcı yüzey alanının çoğaltılması ile parçacıkların çözünme hızının arttırılması prensibine dayanır (Çakmak, 2011).



Şekil 1.20. Elektrospin yöntemiyle üretilmiş hızlı çözünen ilaç salım membranı (Çakmak, 2011) .

Şekil 1.20 'de plastik destek kullanılarak bakır elek ve su ile membran üretilmiştir. Nanofiber ürünlerin içerisine yerleştirilmiş olan ilaç çeşitli yapılarda bulunabilir:

• Nanofiber formunda taşıyıcı yüzey üzerine tutunmuş parçacıklar şeklinde olabilir,

• Hem ilaç hem de taşıyıcı nanofiber formunda olabilir,

• Her iki bileşeni de içeren fiber çeşidi ile birleştirilmiş ilaç ve taşıyıcı madde karışımları şeklinde olabilir,

• İlaçların içine hapsedildiği tüp formunda taşıyıcı materyaller şeklinde olabilir (Çakmak, 2011).

1.2.2.6. Nanofiberlerin yara örtü malzemesi olarak kullanımları

Nanofiberler, insanın derisindeki yara ve yanıkların tedavisinde de kullanılmaktadır. İnsan yarası akıntı üreten bir yapıya sahip olduğundan, bu tarz fiberlerin gözenekli yapıya sahip olmaları büyük avantaj sağlar. Böyle bir yüzey yaranın kurumasını önlerken, yaranın akan sıvısını dışarı alınmasını ve tabaka altında

birikmemesini de sağlar. Bunlara ilaveten, mükemmel oksijen ve hava iletimi, enfeksiyon yapıcı bakterileri engellemesi gibi önemli özelliklere sahiptir (Çakmak, 2011) .



Şekil 1.21. Yara örtüsü olarak kullanılan nanofiberlerin uygulanması (Çakmak, 2011).

Elektrik alan yardımıyla biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerin ince fiberleri yaralı yüzey üzerine doğrudan spreylenir veya püskürtülür (Şekil 1.21). Yüzey üzerinde bir fibrilli tabaka oluşturur. Bu da yaraların iyileşmesine yardımcı olur, normal cilt büyümesini geliştirir. Konvansiyonel yöntemle yapılan tedavi sonrasında iz kalırken, bu uygulamadan sonra iz kalmaz. Dokusuz yüzey nanofiber yapılarından yara örtüsü olarak kullanılanların gözenek boyutları 500 nm ve 1 μm arasındadır. Bunlar yarayı bakteri nüfuzuna karşı korur, parçacık yerleşmesini engeller. 5-100 m^2/g civarında olan yüksek yüzey alanı değerleri de sıvı emilimi için oldukça verimlidir. Nanofiberlerin inceliğinden dolayı ağ çok gözenekli ve birim kütlede elde edilen yüzey alanın fazlalığından dolayı ağı gözenekliliğini hesaplamakta önemli iki özelliktir. Böyle sarıcılar oksijen ve su buharının atmosferle yara yüzeyinde değişimi için yeterli gözenekliliği sağlamaktadır (Çakmak, 2011).

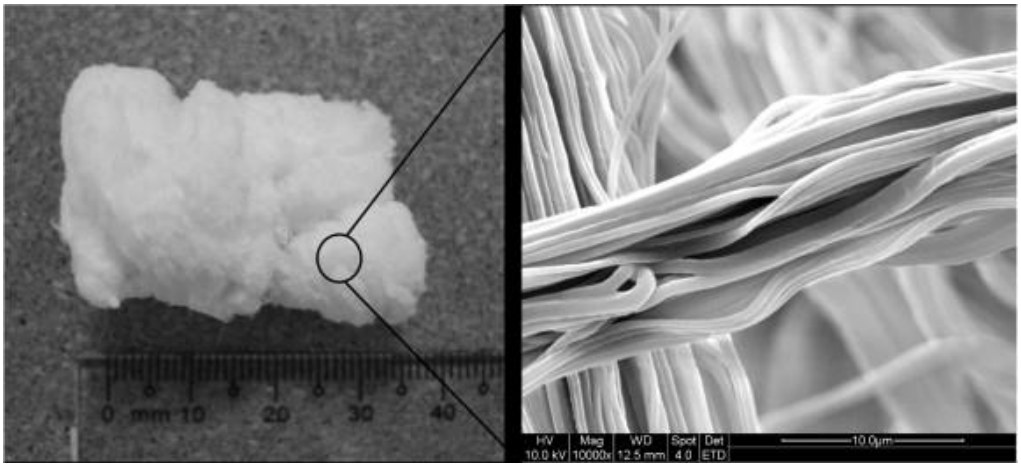
Elektrospin ile elde edilmiş fiberler direkt olarak insan derisine toplanabilir. Yara örtüsü olarak kullanılan polimerlerden başlıcaları kolajen, kitosan, jelatindir. Kitin, antibakteriyel ve antiosteroporotik ajan olarak aktiftir. Son zamanlarda Chitomed projesi çerçevesinde, kitinin bir esteri olan, lif ve film olma özelliklerini barındıran, insan vücuduna biyolojik olarak uygunluğu ve organların iyileştirilmesinde desteklendiği bilinen dibütirilkitin (DBC) sentezi geliştirilmiştir.

Bu nedenle özellikle derideki yanıklarda DBC polimeri yara örtü malzemesi olarak kullanılmaktadır. DBC polimerinden film eldesi için son kullanılan yöntem olarak elektroeğirme metodu önerilmektedir (Çakmak, 2011).

1.2.2.7. Doku mühendisliği uygulamaları

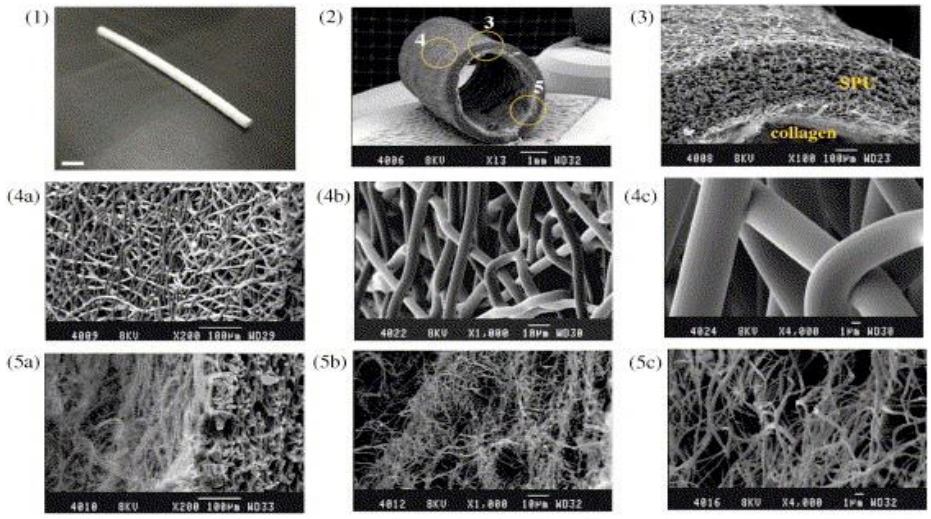
Elektrospin tekniği ile elde edilmiş nanofiberlerden meydana gelen yüksek gözenekliliğe sahip örülmemiş matrisler üretmek mümkün hale gelmiştir. Yeni bir kemik dokusu gelişimi için gözenek ebatlarının 100 ile 350 nm arasında olması gerektiği ve gözenekliliğin % 80-90 seviyelerinde bulunması gerekmektedir. İnsan vücudundaki doğal matrisin biyolojik fonksiyonlarını ve yapısını taklit edebilmek için sentetik matrislerin ve yapı malzemelerinin ideal tasarımı gereklidir. Bu da doku mühendisliği ve biyomalzemelerin uygulama alanına girer. Bu açıdan nano ölçekli fibröz yapılar hücrelerin çoğalması, büyümesi ve migrasyonu için ideal yapılardır. Doku mühendisliğinde yeniden üretilebilir ve biyolojik olarak uyumlu üç boyutlu yapılar hücre büyümesi için biyomatris kompozitlerinde çeşitli dokuların onarımında kullanılmaktadır (Çakmak, 2011).

Nano ve mikro yapılı biyobozunur polikaprolakton (PCL) matrisler elektrospin ile hazırlanmaktadır. Bunlar kardiyovasküler ve kas doku mühendisliğinde doku iskelesi olarak kullanılmaktadır. Aşağıdaki şekil 1.22'de kemik doku onarımı için üretilmiş 3 boyutlu nanofiber doku (Çakmak, 2011).



Şekil 1.22. Kemik doku onarımı için üretilmiş 3 boyutlu nanofiber doku iskelesi (Çakmak, 2011) .

Elektrospin tekniği doku mühendisliği uygulamalarında sentetik ve doğal liflerden yapılan biyomimetik doku iskeleleri için lider bir tekniktir. Kwon ve arkadaşlarının 2005 yılında yayınlamış oldukları çalışmada jelatin ve kollajen kullanılarak nanofiberler üretilmiş ve fiberler boncuksuz bir yapı oluşturarak 200-500 nm'lik ölçülere ulaşmıştır. Son zamanlarda araştırmacılar bu yönde sentetik polimerlerle doğal polimerlerden nanofiberler elde ederek, bu nanofiberlerden doku iskeleleri ve matrisler üretmeye başlamışlardır. Örnek olarak şekil 1.23'de çok katmanlı tübüler grefte ait SEM görüntüleri görülmektedir (Çakmak, 2011).



Şekil 1.23. Elektroeğirme yöntemiyle üretilmiş çok katmanlı tübüler grefte ait SEM Görüntüleri (Çakmak, 2011) .

Elektrospin işleminden sonra üretilen örülmemiş nanofiber ağlardan biyobozunur doku iskeleleri yapmak kolay olmaktadır ve bunlar yarayı sarmak ve iyileştirmek için de kullanılmaktadır. Bu nanofiber ağların özellikleri sırasıyla;

• Yüksek su buharı geçişi,

• Gaz geçirgenliği

• Yüzey rahatlığı,

• Patojen ajan koruyuculuğudur.

Ayrıca nanofiberlerin bir diğer kullanım alanı, proteinin elektrospin ile elde edilmiş fiberler içerisinde korunmasıdır. Biyolojik materyallerin korunmasında dondurarak kurutma yöntemi kullanılmakla beraber bu yöntemin getirdiği birçok dezavantaj da mevcuttur. Bu sistem zaman ve pahalı donanımlar gerektirir. Aynı zamanda proteinin yapısının bozulma ihtimali oldukça yüksektir. Bu bozulma pH'daki

ya da biyolojik maddelerin konsantrasyonlarındaki değişimden kaynaklanan denatürasyon ile sonuçlanmaktadır.

İşte elektroeğirme işlemi biyolojik materyallerin uzun nakil işlemleri için gereken zamanı ortadan kaldırırken, bunu soğutma gerektirmeden yapmaktadır. Böylece oda sıcaklığında uzun süreli korumayı sağlayacak şartlar temin edilmiş olur (Çakmak, 2011).

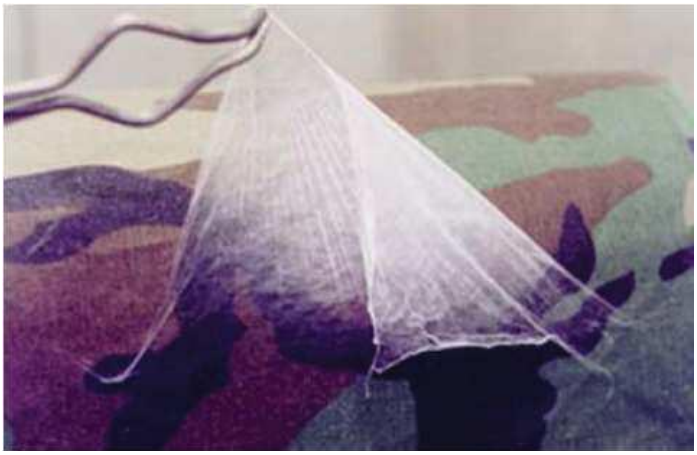
1.2.2.8. Elektriksel ve optik uygulamalar

Tekstil kumaşlarının iletkenliğini geliştirme konusunda yapılmış ilk yaklaşım metalik tellerin ve ince metalik bantların kullanılmasıdır. Metalik teller kumaş yapısı içerisine bir ağ gibi örülürler ve kumaşa gerekli elektriksel iletim özelliğini kazandırırlar. Elektrik iletkenliğine sahip polimerlerden nanofiberler üretilebilmesi pek çok avantajı beraberinde getirmiştir. İletken nanofiberlerin küçük elektronik aletlerin veya makinelerin imalatında kullanımı söz konusudur. Elektrodun yüzey alanı ile elektro kimyasal reaksiyon hızı orantılı olduğu için iletken nanofiberlerden yapılmış membranların yüksek performanslı bir pil geliştirmede gözenekli elektrot olarak kullanılması oldukça uygundur. İletken membranlar elektrostatik dağılma, korozyon koruması, elektromanyetik engelleme gibi çeşitli uygulama alanları için potansiyel teşkil ederler (Çakmak, 2011).

1.2.2.9. Savunma sanayii uygulamaları

Askeri uygulamalarda koruyucu giysilerden öncelikle hayatta kalabilme ihtimalini en yüksek seviyede tutması, uzun süre koruma sağlayabilmesi, güç üretebilmesi ve zor hava koşullarına dayanıklı olması, nükleer, kimyasal ve biyolojik etkilere karşı dayanıklı olması ve verimliliği arttırması beklenir. Halen kullanımda olan koruyucu giysiler aşırı ağır kumaşlardan yapılmışlardır. Hafif ve nefes alabilen kumaşlar, hava ve su buharı geçirebilen kumaşlar birçok çözücülerde kolaylıkla çözülür ve gazlarla, diğer kimyasallarla yüksek reaktiviteye sahiptir. Nanofiberlerden yapılmış kumaşlar ise yüksek yüzey alanları sebebiyle kimyasal maddenin nötralizasyonunu gerçekleştirebilir. Su buharı ve hava geçişine de izin verir. Nanofiberler yüksek gözenekliliğe sahip ama gözenek boyutu çok küçük olan bir yüzey üzerine yatırılarak kimyasal maddenin kumaş içine nüfuzuna karşı iyi bir direnç sağlanabilir. Biyolojik

saldırılara karşı koruma amaçlı kullanıma örnek resim şekil 1.24'de görülmektedir (Çakmak, 2011).



Şekil 1.24. Biyolojik saldırılara karşı koruma amaçlı kullanıma örnek resim (Anonim l)

1.2.2.10. Tarımsal uygulamalar

Nanofiberlerden oluşmuş tülbent ile kaplanmış bitkiler zararlı kimyasallara ve böceklere karşı korunmuş olur (Çakmak, 2011) . (Şekil 1.25)



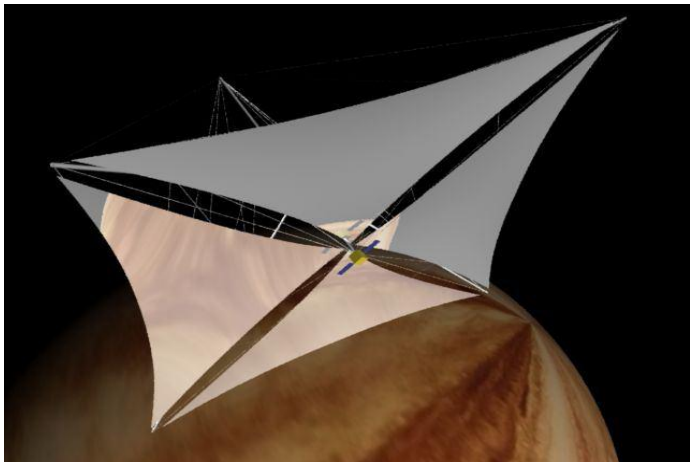
Şekil 1.25. Bitkinin böceklere karsı korunması için elektroeğirme ile üretilmiş nanofiberden oluşan örtü ile kaplanması (Çakmak, 2011) .

1.2.2.11. Uzay uygulamaları

Özellikle karbon tabanlı nanofiberlerin, yüksek mukavemette olmaları, çelikten

yüzlerce kez daha sağlam olması, düşük ağırlıkları gibi muhteşem özellikleri sayesinde uzay araç ve gereçlerinde yoğun bir şekilde kullanılmaları söz konusudur. Ayrıca gelecekte karbon, cam ve seramik benzeri nanofiberlerden uzay yapıları inşa edilebilecektir. Uzayda kurulan güneş ve ışık panellerinde de nanofiberlerden oluşturulmuş yüzeyler kullanılmaktadır (Çakmak, 2011).

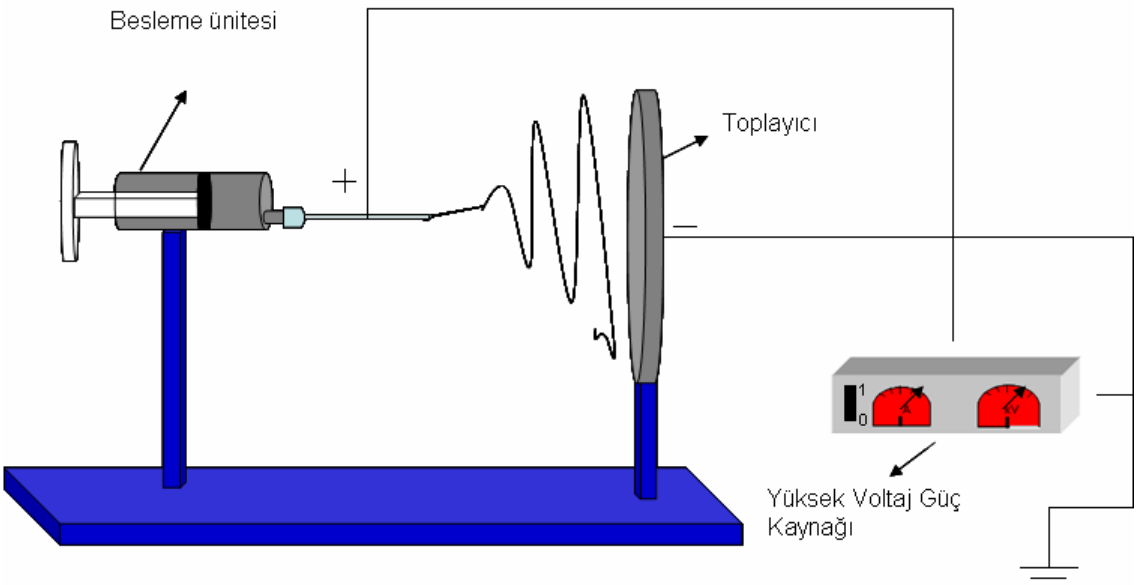
Şekil 1.26'da nanofiberden yapılmış güneş yelkeni görülmektedir. Güneş Yelkeni üzerine büyük ve hafif bir ayna yerleştirilmiş bir uzay aracıdır. Aynanın ışığı yansıtması prensibi ile hareket eder. Işığın bir momentumu vardır, ışık bir cisme çarptığı zaman momentumunu bu cisme aktarır, yansıdığı zaman ise, cisim ile aralarında ikinci bir momentum değişimi gerçekleşmektedir. Cisim üzerindeki toplam kuvvet, çarpan ve yansıyan ışığın vektörel toplamına eşit olmakta ve cisim bu kuvvet doğrultusunda hareket etmektedir (Süpüren ve ark., 2007).



Şekil 1.26. Nanofiberden üretilen güneş yelkeninin görünümü (Süpüren ve ark., 2007)

1.2.3. Elektrospin üretim tekniği

Polimer çözeltilerinden nanofiber üretimi için en yaygın yöntem elektrospin (elektroeğirme) yöntemidir. Elektrospin yöntemi, akıskanlar dinamigi, polimer kimyası, temel fizik, elektrik fizigi, makine ve tekstil mühendisligi disiplinlerini barındıran multi disipliner bir yöntemdir. Elektrospin yöntemi için gerekli deney düzeneği (Şekil 1.27) temel olarak önemli üç ana parçadan oluşmaktadır.

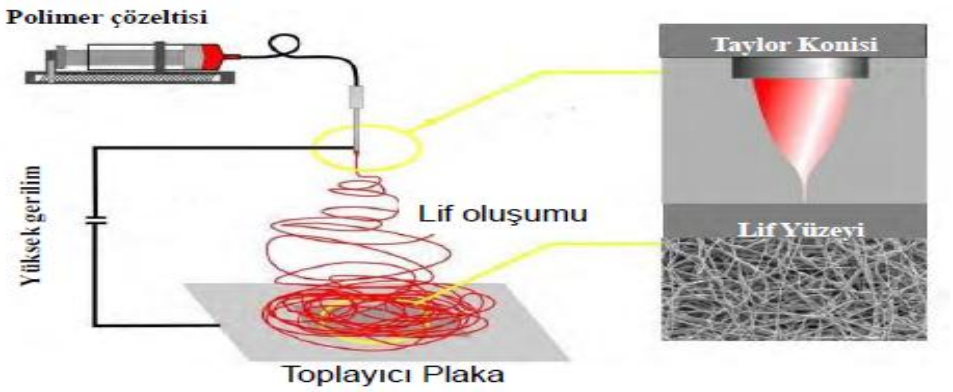


Şekil 1.27. Elektrospin cihazının basit şematik gösterimi (Kozanoğlu, 2006)

1. Yüksek voltaj güç kaynağı,
2. Besleme ünitesi (şırınga, metal iğne v.b.),
3. Toplayıcı (iletken plaka, döner silindir v.b.).

Elektrospin yöntemi ile çapları birkaç mikrondan başlayıp çapları 100 nm.'nin altına kadar değişen aralıkta nanofiberlerden oluşan polimerik yüzeyler üretmek mümkündür. Elektrospin yöntemiyle, yüksek voltaj elektriksel alan kullanılarak çözelti veya eriyik haldeki polimerik akışkandan nanofiberler oluşturulur (Zussman ve ark. 2003).

Bu teknikte, polimer uygun bir çözücüde çözülür veya ısı ile eritilir, ucunda küçük bir delik bulunan cam bir pipetin veya şırınganın içine yerleştirilir. Daha sonra polimer çözeltisi/eriyigi ile pipetin açık ucunun karsısındaki bir toplayıcı levha arasına yüksek gerilim uygulanır. Besleyici ünitedeki iğnenin ucunda asılı durumda duran polimer damlası kritik bir voltaj değerine kadar, yüzey geriliminin uyguladığı kuvvetlerden dolayı, küresel bir biçimde bulunur. Uygulanan potansiyel fark bir eşik değerine ulaştığı anda, elektrostatik kuvvetler yüzey gerilimi kuvvetlerine eşitlenir. Bu noktada polimer damlası sekil değiştirerek koni biçimini alır (Şekil 1.28). Bu koniye, Taylor konisi denir (Kozanoğlu, 2006).



Şekil 1.28. Elektro-eğirme sisteminin şematik gösterimi

Elektro spin (ekektroeğirme) yöntemine etki eden 3 temel parametre vardır. Bunlar;

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

Tablo 1.1 ‘de Elektrospin yöntemine etki eden parametreler verilmiştir. Tablo 1.2 ‘de ise parametrelerin fiber morfolojisine etkisini gösteren değişkenler incelenmiştir.

Tablo 1.1. Elektrospin yöntemine etki eden parametreler

Çözelti Özellikleri	**Proses Değişkenleri**	**Çevre Koşulları**
Moleküler ağırlık ve Viskozite	Uygulanan voltaj	Sıcaklık
Yüzey gerilimi	Çözelti besleme hızı	Nem
Elektrik iletkenliği	Çözelti sıcaklığı	Basınç
Çözücünün dielektrik sabiti	Toplayıcı-iğne mesafesi	Atmosfer cinsi

Tablo 1.2. Parametrelerin Fiber morfolojisine etkisini gösteren tablo

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

1.2.3.1. Çözelti özellikleri

Elektrospin işleminde kullanılacak polimerin molekül ağırlığı önemlidir. Çok düşük molekül ağırlığına sahip olan polimerler lif yapısından daha çok boncuksu yapı oluşumuna neden olmaktadır. Yüksek molekül ağırlığına sahip polimelerden yapılan çözeltilerden ise kalın çaplı fiberler elde edilir. Çözeltinin viskozitesini polimerin molekül ağırlığı etkilemektedir. Daha yüksek molekül ağırlığına sahip polimer çözeltisinin viskozitesi de yüksek olacaktır. Böylece daha kalın fiberlerin oluşumuna neden olur (Yener, 2010).

Çözeltinin yüzey gerilimi çok yüksek olmamalıdır. Yüzey gerilimini aşacak yük uygulanmalıdır. Eğer yüksek yüzey gerilimi olursa nanofiberlerde boncuksu yapılar gözlenmektedir (Çakmakçı, 2009).

Çözeltinin elektrik iletkenliği nanofiber çapını yüksek oranda etkileyen parametrelerdendir. Çözeltinin iletkenliği; çözeltinin bir elektrik akımı taşıma kabiliyeti olarak tanımlanabilir. Bundan dolayı iletkenlik bir polimer çözeltisinin elektrospin sırasında hareket oranını etkiler. Bazı çalışmalar daha yüksek iletkenliğe sahip çözeltilerin daha ince çapta nanofiberler oluşturduğu görülmüştür. Fakat bazı araştırmalar daha yüksek iletkenliğin daha büyük lif çapı elde edildiği hipotezini desteklemiştir (Yener, 2010).

Çözücünün dielektrik sabiti elektrospin işleminde önemli bir etkiye sahiptir. Çok yüksek dielektrik özelliğe sahip çözeltilerle yapılan nanofiberlerin boncuklu yapıları azdır ve fiberlerin çapları küçüktür (Yener, 2010).

1.2.3.2. Proses değişkenleri

Genellikle elektrospin işlemiyle nanofiber üretilirken 6 kV- 40 kV arasında değişen voltajlarda çalışılır. 6 kV kritik bir değerdir, bu değerin altında Taylor konisi oluşmaz. Polimer çözeltilerinden sürekli ve düzgün fiberler elde edebilmek için iğne ucundaki damlacığın Taylor konisinin oluşması gerekir. Uygulanan voltaj kritik bir değerin üzerine çıkarsa (polimer çözeltisinin kimyasal oluşumuna bağlı olarak), elektrostatik kuvvet yüzey geriliminin üstesinden gelir ve ince yüklü bir jet (Taylor konisi) oluşur. Jet neredeyse düz bir çizgi halinde damladan ayrılmaya başladıktan sonra, kompleks bir yol içerisinde kıvrılır ve diğer şekillerde değişir. Çözücü uçtuktan sonra geriye katı nanofiber kalır (Yener, 2010).

Elektrospin işleminde polimer çözeltisinin besleme hızı da fiber yapısının oluşumu üzerinde etkileri vardır. Besleme oranı çözeltinin elektrospin işlemindeki oluşumunun miktarını belirler. Verilen bir voltajda eğer stabil bir Taylor konisi sabit tutulduğunda ilgili bir besleme oranı vardır. Besleme oranı arttırıldığında fiber çapı ve fiber üzerindeki boncuklu yapı artar (Yener, 2010).

Elektrospin işlemi sırasında nanofiberlerin oluşabilmesi için polimer çözeltisinin çözücüsünün buharlaşması gerekmektedir. Çözelti sıcaklığının yüksek olması çözeltinin elektrospin işlemi sırasında buharlaşma hızını arttırırken viskozitesinin azalmasına neden olur. Yüksek sıcaklığa sahip çözeltilerden daha düzgün nanofiberler elde edilir (Süslü, 2009).

Elektrospin işleminde çözeltinin uçuş zamanı elektrik alan kuvveti kadar etkilidir. İğne ucu ve toplayıcı arasındaki değişen mesafe elektrik alan kuvveti ve uçuş zamanı üzerinde direkt etkisi vardır. Bağımsız lifler oluşturmak için elektrospin yönteminde çözücünün uçması için zamana ihtiyaç vardır. İğne ucuyla toplayıcı arasındaki mesafe azaltıldığında, jet toplayıcıya ulaşmadan önce daha kısa bir mesafeye sahip olacak. Dahası elektrik alan kuvveti aynı zamanda artacak ve bu da jetin toplayıcıya ivmelenmesini sağlayacaktır. Çözelti özelliklerine bağlı olarak değişken mesafenin nanofiber üzerinde önemli bir etkisi olabilir ya da olamaz. Bazı durumlarda mesafeyi değiştirmek nanofiber çapı üzerinde önemli bir etki oluşturmaz. Fakat mesafe çok kısayken nanofiber üzerinde boncuk yapılar gözlemlenir (Yener, 2010).

1.2.3.3. Çevre koşulları

Sıcaklık artışı çözücünün buharlaşmasını hızlandırır. Ayrıca, yüksek sıcaklık viskoziteyi düşürür ve çözünürlüğü arttırır. Polimer mobilitesinde de bir artış gözlenir. Böylece polimer jetinin uzaması kolaylaşır ve eş dağılımlı fiber elde edilirler (Çakmakçı, 2009).

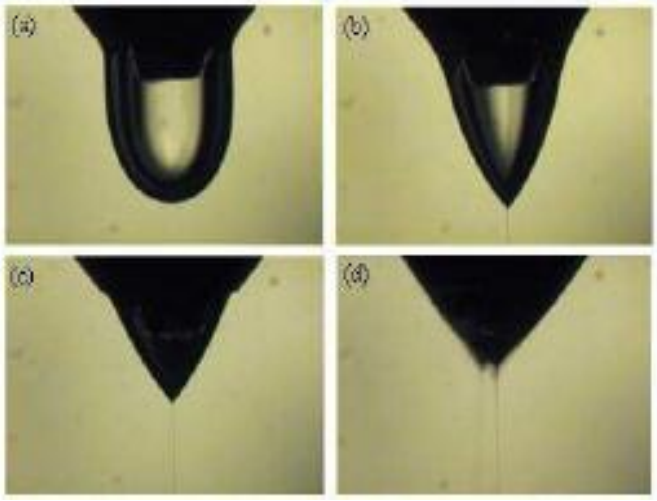
Çevre koşullarından olan nem, elektrospin işlemi sırasında polimer çözeltisini etkileyebilir. Yüksek nem koşullarında, normal atmosfer şartlarından farklı olarak fiber üzerinde su yoğunlaşabilir. Ayrıca yüksek nem fiber üzerinde gözenekler oluşmasına neden olabilir (Yener, 2010).

Genellikle elektrospin işleminde atmosferik basınçla çalışılır. Basınç atmosferik basıncın altında olduğunda iğne içerisindeki polimer dışarı akmak için büyük bir eğilim gösterecek ve sürekli olmayan bir jet oluşturacaktır (Yener, 2010).

Elektrospin işleminde atmosfer cinsi fiber oluşumunda önemli etkilere sahiptir. Farklı gazlar yüksek elektrostatik kuvvet altında farklı davranışlar sergiler. Örneğin helyum yüksek elektrostatik alan altında bozulur ve fiber oluşumunu engellemektedir (Süslü, 2009). Fakat yüksek bozunma voltajlı bir gaz (Freon®-12) kullanıldığında diğer eşit şartlarda verilen havada oluşan liflerin iki katı kadar çap elde edilir (Yener, 2010).

1.2.3.4. Taylor konisi

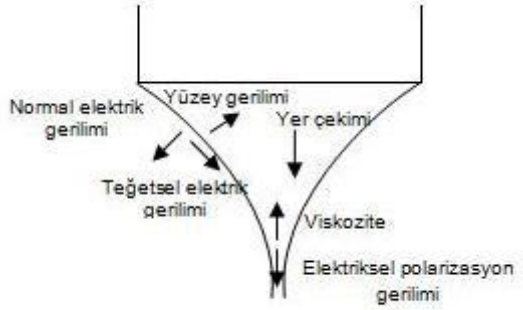
Taylor 1969 yılında iğne ucunda elektrik alan sebebiyle koni şeklini alan polimer damlacığı ile ilgili çalışmalar yapmıştır. Daha sonra polimer damlacığının konik şekli araştırmacılar tarafından Taylor konisi olarak adlandırılmaya başlanmıştır (Subbiah ve ark., 2004; Lyons ve Ko, 2005).



Şekil 1.29. İğne ucunda Taylor konisinin oluşumunu gösteren bir resim (a)Yarı küresel polimer yüzey sekli,(b) Taylor konisi oluşumu, (c) Stabil polimer çıkısı, (d) Stabil olmayan polimer çıkısı (Mei ve ark. 2008).

Elektrospin işlemi sırasında iğne ucundan çıkan polimer çözeltisi damlacığına etki eden kuvvetler; yerçekimi, yüzey gerilmesi ve elektriksel gerilme kuvvetleridir (Şekil 1.29). Bu kuvvetler birbirini dengeleyerek iğne ucunda Taylor konisi oluşturur ve tüm kuvvetlerin birbirini dengelemesine bağlı olarak damla veya sıvı jet meydana gelir.

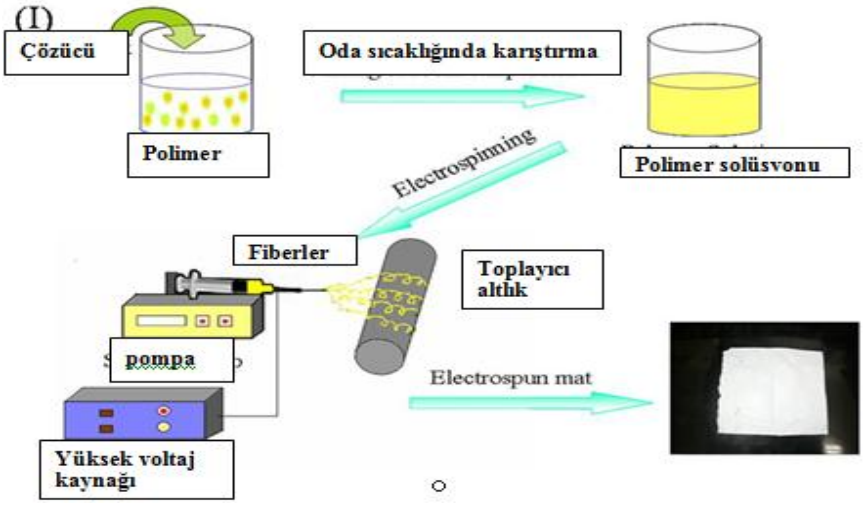
Elektriklenmiş olan jet hızla uzayarak uzun ve ince ipliksi bir yapı oluşturur. Sıvı jetin devamlı uzaması ve çözücüsünün buharlaşması sonucunda fiber çapı mikrometre seviyesinden yüz nanometre gibi küçük değerlere düşmektedir. Böylece nanometre boyutunda sürekli fiberler elde edilmiş olur (Sigmund ve ark., 2006; Kowalewsk ve ark., 2005).



Şekil 1.30. Taylor konisinin oluşumuna etki eden kuvvetlerin şematik gösterimi (Süslü, 2009)

1.2.3.2. Elektrospin çözeltilerinin hazırlanması

Elektrospin işleminde polimerin fiber olarak taşınması için sıvı halde olmalı yada polimer solüsyonu şeklinde olması gerekmektedir. Polimer ve çözücüsü oda sıcaklığında karıştırılır ve homojen bir polimer solüsyon hazırlanır. Daha sonra bu solüsyon şırıngaya enjekte edilir. Pompa yardımıyla şırıngadan metal iğneye sabit bir hızla gönderilir. Metal iğnenin ucunda damlacık koni şeklini aldığında yüksek voltaj kaynağı açılır. Polimer damlacığı elektriklenir ve indüklenmiş olan damlacık toplayıcı altlık yüzeyine eşit olarak dağılır (Şekil 1.30) (Süslü, 2009).



Şekil 1.31. Elektro spin işleminin çalışma prensibini gösteren bir resim (Evcin, 2011)

2.LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI

Shampa ve ark. (2005) yılında bor karbür öncüsü, polivinil borat'ı (PVB), PVA ve borik asitin kondenzasyon reaksiyonuyla hazırlanmışlardır. PVB' den piroliz yöntemiyle 2 saat 600 °C 'de toz bor karbür elde edilmiştir. Sentezlenen polivinil borat, SEM ve FTIR cihazlarıyla analiz edilmiştir. FTIR analizinde borik asit, PVA ve PVB karakteristik pikleri incelenmiş ve PVA'nın karakteristik O-H bandı görülmüştür. Ayrıca PVB'nin karakteristik B-O-C piki görülmüştür. Bu da bize PVB 'nın PVA ve borik asit arasındaki kondensasyon reaksiyonundan gerçekleştiğini gösteren güçlü kanıtlardandır. SEM görüntülerinde ise 2 saat 600 ^{0} C 'de piroliz yapılan borik asitin yüzey morfolojisi incelenmiştir.

Pauline ve ark. (2006) yılında kondenzasyon reaksiyonu ile bor karbür öncüsü polivinil borat'ı (PVB), PVA ve borik asit'ten üretmişlerdir. Piroliz yöntemiyle polivinil borat'tan 400 °C' de toz bor karbür sentezlenmiştir. FTIR, XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. FTIR sonuçlarına göre PVB'nin sentezliği ve PVA'nın ana zincirindeki karakteristik piklerinden olan OH, C-H ve C=O pikleri gözlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda PVA zincirindeki belirtilen karakteristik piklerin yok olduğu gözlenmiştir. XRD sonuçlarına göre PVB'nin pirolizi sırasında borik asidin polimer ağında kristal fazda kaldığı PVA'nın ise karbon fazında olduğu gözlenmiştir.

S. Piperno ve arkadaşlarının 2006 yılında bu çalışmada PMMA'nın 60°C' de asetonda çözülmesi süretiyle çeşitli konsantrasyonlarında solüsyonları hazırlanmış ve elektrospin işlemi yapılmıştır. SEM, AFM ve X-ray gibi analiz yöntemleriyle oluşan fiberler incelenmiştir. SEM analizlerine göre PMMA konsantrasyonu artıkça homojen fiberlerin artığı ve boncuksu yapılarının azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca solüsyon konsantrasyonuna pararel olarak elde edilen fiberlerin çap kalınlığının da artığı görülmüştür.

Jing Liu ve arkadaşlarının 2005 yılında yapmış oldukları çalışmada PMMA'nın çeşitli konsantrasyonlarında ve değişik çözücülerde solüsyonları hazırlanarak elektrospin işlemi yapılmıştır. Elektrospin işlemiyle uniform nanofiber elde etmek için polimer solüsyonu kritik konsantrasyonun üzerinde hazırlaması gerektiğini görmüşlerdir. SEM analizlerine göre polimer çözeltileri kritik konsantrasyonun altında hazırlanırsa, polimer solüsyonu elektrospin işleminde nanofiberlerle birlikte boncuk yapıları da fiberlerin oluştuğu gözlenmiştir.

A. Koski ve arkadaşlarının 2004 yılında yapmış olduğu bir çalışmada molekül ağırlığının elektrospin işleminde PVA fiber oluşumu üzerine etkileri incelenmiştir. 9.000-86.000 (g/mol) ile değişen molekül ağırlığına sahip PVA'nın suda çözülerek çeşitli solüsyonları hazırlanmıştır. SEM cihazında yapılan analizlerde 3 farklı molekül ağırlığına sahip PVA çözeltinin görüntüleri alınmıştır. Düşük molekül ağırlığına sahip PVA'nın düzgün bir fiber yapısı oluşturmayıp boncuksu yapıların olduğu gözlenmiştir. PVA polimerinin molekül ağırlığı artıkça fiber yapısının düzgünleştiği ve fiber çapının da artığı görülmüştür.

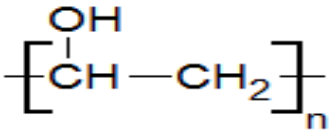
J.S. Jeong ve arkadaşlarının 2007 yılında yapmış oldukları elektrospin işlemiyle PVA/MWNT kompozit nanofiberler hazırlamışlardır. Karbon nanotüp asit solüsyonuyla (95% H_2SO_4: 65% HNO_3=3:1) muamele edilmiş. Ağırlıkça %1, %2.5, %5 ve %7.5 'lik nanotüp içeren solüsyonlar hazırlanmış ve karbon nanotüp içeren nanofiberler elde edilmiştir. Solüsyondaki karbon nanotüp konsantrasyonu artıkça kaplamaların renklerinin açık griden maviye doğru değiştiği gözlemlenmiştir. SEM ve TEM görüntüleri alınmıştır. SEM sonuçlarına göre 1 mikro metre altında nanofiberler görüntülenmiştir. TEM görüntülerinde ise karbon nanotüp oranı artıkça ve fiberlerdeki deformasyon açığa çıkmıştır.

3.MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

3.1.1. PVA (Polivinil alkol)

Kokusuz, tatsız, şeffaf, beyazdan kreme dönük granül veya toz halindedir. Suda çözünebilir yapıda sentetik bir polimerdir. $(C_2H_4O)x$ formülüne sahiptir. Yoğunluğu 1.19-1.31 g/cm³ dir. Erime sıcaklığı 230°C dir (Anonim c).



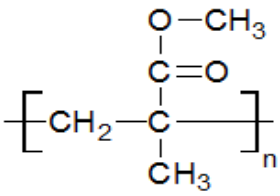
Şekil 3.1. Polivinil Alkol (PVA) molekül yapısı



Şekil 3.2. PVA'nın görünüşü ilgili resim (Anonim c)

3.1.2. PMMA (Polimetilmetakrilat)

PMMA termoplast bir malzemedir. Optik bakımından mükemmeldir. Beyaz ışık geçirgenliği % 92' dir. Yoğunluğu 1.17-1.28 gr/cm³ değerleri arasındadır. Erime sıcaklığı 73-97°C 'dir .



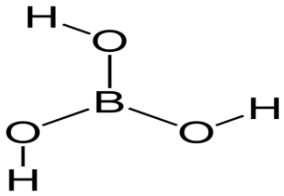
Şekil 3.3. PMMA'nın molekül yapısı



Şekil 3.4. PMMA'nın görünüşü ilgili resim (Anonim d)

3.1.3. Borik asit

$B(OH)_3$ formülüne sahip, molekül ağırlığı 61.832 g/mol, yoğunluğu 1.435 g/cm³, erime noktası 169 °C olan beyaz kristal renkli suda çözünen inorganik bir asittir. Borik asit genellikle antiseptik, böcek ilacı ve koku gidericilerde kullanılır. İlk olarak Wilhelm Homberg tarafından bulunmuş olup, sülfürik asidin yan ürünü olarak ortaya çıkmıştır. Hammaddesi olan boraks'ın en geniş kaynakları Türkiye'de bulunmaktadır (Anonim e).



Şekil 3.5. Borik Asit'in molekül yapısı (Anonim e)

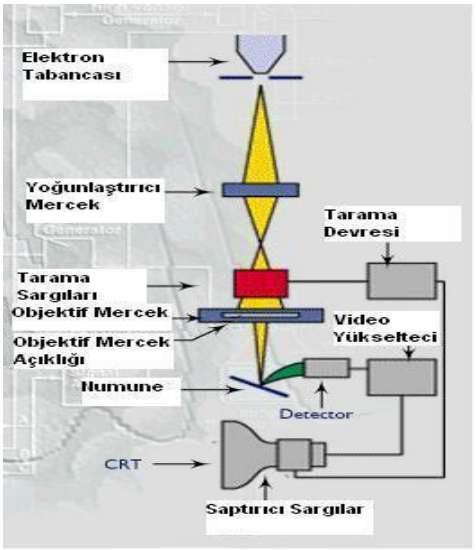


Şekil 3.6. Borik Asit'nin görünüşü ilgili resim (Anonim e)

3.2. Karakterizasyon için kullanılan Cihazlar

3.2.1. SEM (Taramalı elektron mikroskobu) cihazı ve çalışma prensibi

Taramalı Elektron Mikroskobu Optik Kolon, Numune Hücresi ve Görüntüleme Sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır (Şekil 38). Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta delikler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışımaları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır (Anonim f).



Şekil 3.7. SEM cihazı parçalarının şematik görünümü (Anonim f)

Numunelerimizin ölçümünde kullandığımız SEM (taramalı elektron mikroskobu) EVO 1510 ZEISS marka cihazın görüntüsü Şekil 3.8 'da görülmektedir.



Şekil 3.8. SEM cihazının görünümü (Anonim f)

3.2.2. FTIR (Fourier dönüşüm kızılötesi) cihazı ve çalışma prensibi

Kızılötesi (IR) absorbsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir; IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. Matematiksel Fourier dönüşümü spektroskopisinde ışıma şiddeti, zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. Her dalga boyunu ayrı ayrı tarama gerekmeksizin hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar elde edilebilir. Bu yöntem ile, moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik yada alifatik olup olmadığı belirlenebilir (Anonim g).

Şekil 3.9'da numunelerin ölçümünü yaptığımız Nicolet 380 model spektrofotometrenin resmi görülmektedir. Nicolet 380 model cihazımız 0.9 cm^{-1} optik çözünürlük, 7800-350 cm^{-1} spektral aralığında çalışabilen, pik absorpsiyonu $2.2x10^{-5}$ Abs olan bir cihazdır.



Şekil 3.9. FTIR cihazının görünümleri (Anonim h)

3.2.3. Spin-Coating (Döndürme kaplama tekniği) cihazı ve çalışma prensibi

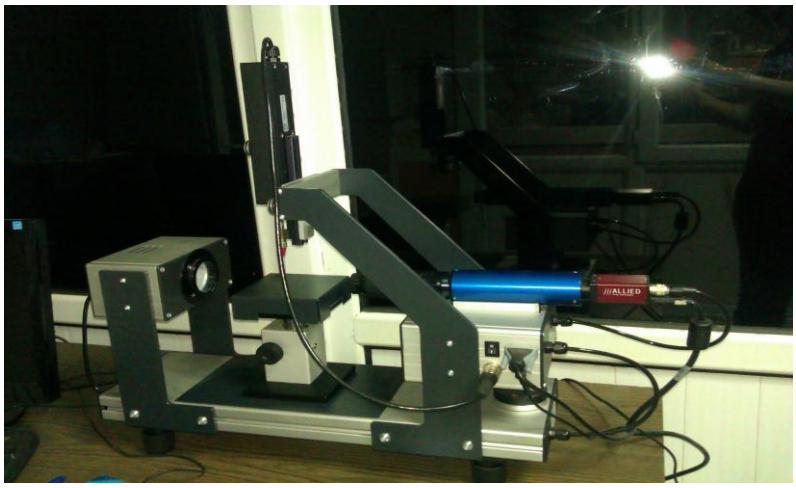
Spin – Coating cihazının çalışma prensibi bir çözelti damlasının bir altlığın merkezine damlatılması ve sonra altlığın yüksek dönme hızlarında döndürülmesi esasına dayanır (Kaplan, M., 2008)



Şekil 3.10. Spin Coating cihazının görünümü

3.2.4. Temas açısı ölçüm cihazı

12 volt DC 30 watt güçle çalışan , su gibi sıvılar aracılığıyla yüzeylerin temas açısı ölçümlerinin yapıldığı bir cihazdır.



Şekil 3.11. Temas açısı ölçüm cihazının görünümü

3.2.5. TGA / DTA (Eşzamanlı termogravimetrik analiz ve diferansiyel termal analiz sistemi) cihazı

TGA / DTA eşzamanlı bir tekniktir. Örneğin ağırlık değişimini ve referans ile arasındaki sıcaklık farkını kontrollü bir sıcaklık programı kullanarak ölçer. Cihazın özellikleri şöyledir: Sıcaklık aralığı: 170 ºC - 1700 ºC, Ölçüm aralığı: ±200 mg ve izleme hızı: 0.01 - 50 ºC / dak. ‘dır (Anonim i).



Şekil 3.12. Setaram Labsys TGA/ DTA marka cihazın görünümü (Anonim i)

3.3. Polivinil borat (PVB) çözeltisinin hazırlanması

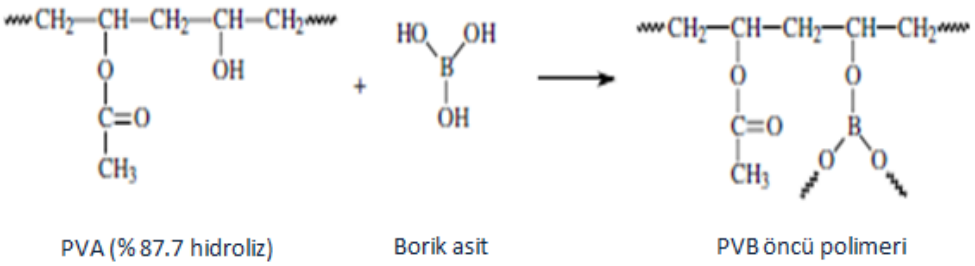
Polivinil alkol (PVA) Inovenso Ltd. tarafından ve borik asit (H_3BO_3) Merck tarafından temin edildi. PVA, 84000-89000 g/mol arasında değişen molekül ağırlığına sahiptir. Polivinil borat (PVB), borik asit ve PVA’nın kondenzasyon reaksiyonu vasıtasıyla hazırlandı. PVB bor karbürün polimerik öncüsüdür. PVA (2.0 g) tartıldı 50 mL distile su içerisinde çözüldü ve 80 °C’de ısıtılarak 800 rpm hızla 60 dk. karıştırıldı. Aynı zamanda 2.0 g borik asit 50 mL distile su içerisinde çözüldü ve 80 °C’ye ısıtılan PVA çözeltisinin üzerine eklenerek 800 rpm hızla 30 dk. karıştırıldı. Oluşan beyaz çökelek polivinil borat (PVB) 120 °C’de 1 gün süreyle etüvde kurutularak beyaz toz halinde polivinil borat (PVB) elde edildi. Aşağıda, Şekil 3.13 ‘de PVB elde edilmesi aşama aşama gösterilmiştir. Şekil 3.13 (a)’da PVA çözeltisi görülmektedir. Şekil 3.13 (b)’de borik asit çözeltisi görülmektedir. Şekil 3.13 (c) ve (d) ise PVA ve borik asit çözeltilerinin karıştırılmasıyla elde edilen PVB beyaz çökeleği görülmektedir.



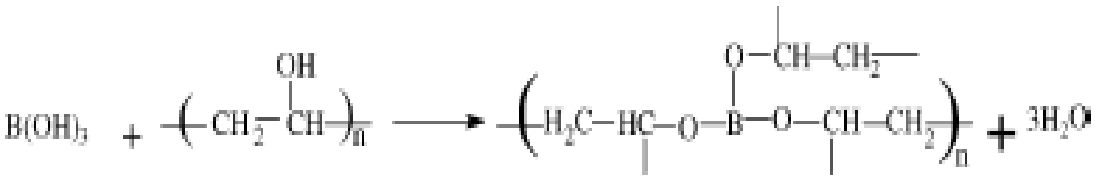
(a) (b) (c) (d)

Şekil 3.13. Polivinil alkol ve borik asitin arasındaki kondenzasyon reaksiyonu ile polivinil borat sentezi

Polivinil borat (PVB) ‘nin PVA ve borik asit arasındaki kondensasyon reaksiyonuyla sentezlendiği gösteren 2 olası reaksiyon vardır. Şekil 3.14 ve 3.15’de bu reaksiyonlar gösterilmiştir.



Şekil 3.14. PVA ve Borik asitin arasındaki kondensasyon reaksiyonunda PVB sentezlemesini gösteren reaksiyon (Pauline ve ark. 2006)



Şekil 3.15. PVA ve Borik asitin arasındaki kondensasyon reaksiyonunda PVB sentezlemesini gösteren diğer bir reaksiyon (Mondal S, 2005)



Şekil 3.16. Üretilen polivinil borat'ın (PVB) görünümü

3.3.1. PVB / PVA karışım polimer çözeltilerinin hazırlanması

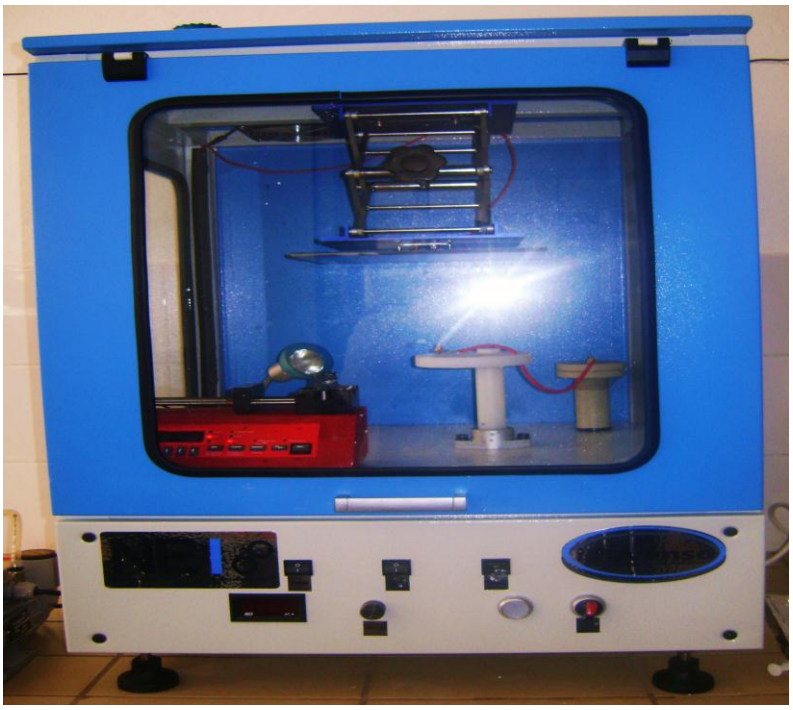
Elektrospin işlemi için ağırlıkça % 1.5 PVB ve kütlece % 10 PVA çözeltileri hazırlandı. Polivinil borat daha yüksek konsantrasyonlarda su içerisinde çözünmediği için, polivinil borat solüsyonu kütlece % 1.5 konsantrasyonunda hazırlandı. Kütlece % 1.25'den seyreltik polivinil borat solüsyonu hazırlandığında jet oluşumu için gerekli Taylor konisinin oluşmadığı, dolayısıyla elektrospin işleminin gerçekleşmediği görüldü. Hazırlanan kütlece % 1.5 PVB ve kütlece % 10 PVA çözeltileri karıştırılarak 1.5:5, 2:5 ve 5:5 PVB:PVA ağırlık oranlarında karışım çözeltileri elde edildi.

Hazırlanan PVB/PVA karışım çözeltileri enjektör yardımıyla alındı ve 0.1 ml/hr hızla elekrospin cihazında besleme gerçekleştirildi. Çalışmalarda kullanılan elektrospin cihazının fotoğrafı Şekil 3.17' de verilmiştir. Elektrospin cihazı temel olarak, pompa sistemi, toplayıcı altlık, yüksek voltaj kaynağı ve elektrot olarak kullanılan metal iğne ucundan oluşmaktadır. Toplayıcı altlık ve enjektör ucuna bağlı elektrot arasındaki mesafe 10 cm olarak ayarlandı ve iki elektrot arasında 30 kV yüksek gerilim uygulandı. Oluşan filmlerin FTIR, SEM ve TGA görüntüleri incelendi.

3.3.2. PVB / PMMA karışım polimer çözeltilerinin hazırlanması

Elektrospin işlemi için çeşitli oranlarda çözeltiler hazırlandı. Kütlece % 1.5 PVB ve kütlece % 5 PMMA çözeltileri DMF (dimetil formamid) içerinde çözülerek hazırlandı. Bu çözeltiler 3:1, 5:1, 7.5:1 ve 10:1 PMMA:PVB ağırlık oranlarında

karıştırıldı. Polivinil borat/Polimetil metakrilat nanofiberler oluşturmak için (NE-100, Inovenso) marka elektrospin cihazı kullanıldı (Şekil 3.17). Hazırlanan çözeltiler enjektör yardımıyla alındı ve 0.1 ml/hr akış hızıyla enjektör ucuna bağlı elektroda besleme yapıldı. Elektriksel potansiyel fark'tan yararlanarak toplayıcı ve enjektör tipi uç arasında 30 kV gerilim sağlandı. Toplayıcı ve enjektör tipi uç arasındaki mesafe 10 cm olarak belirlendi.



Şekil 3.17. Laboratuvarda kullanılan elektrospin cihazının fotoğrafı

PVA, PVB, PMMA, PVB/PVA ve PVB/PMMA karışımlarının infrared ölçümü, Nicolet 380 model spektrometre ile kaydedildi. Bu amaçla PVA, PVB, PMMA ve polimer karışımları spin-coater Laurell Model (WS-400 BZ-6NP/LITE) cihazında 2000 rpm hızla döndürelerek film halinde hazırlandı. FTIR cihazında karakterizasyon yapılırken 2.0 cm^{-1} çözünme ve 400-4000 cm^{-1} tarama aralığı kullanıldı. Polivinil borat nanofiberin yüzey morfolojileri SEM (taramalı elektron mikroskobu) EVO 1510 ZEISS marka cihazında yapılan ölçümlerde tespit edildi. SEM görüntüleri yüksek kararlılıkta (1024 X 768 piksel) tif kullanılarak analiz edildi. Cihazların çalışma prensibleri ve görünümleri Şekil 3.7 – 3.12 'de verilmiştir. Polimer karışımlardan elde edilen fiberlerin ortalama çap kalınlıkları (National Institutes of Health Imagej software) uygun yazılım ile yüksek çözünürlükteki SEM fotoğrafları üzerinden yapılmıştır. Hesaplamalarda her kompozisyon için en az 40 farklı fiber incelenmiş ve sonuçlar

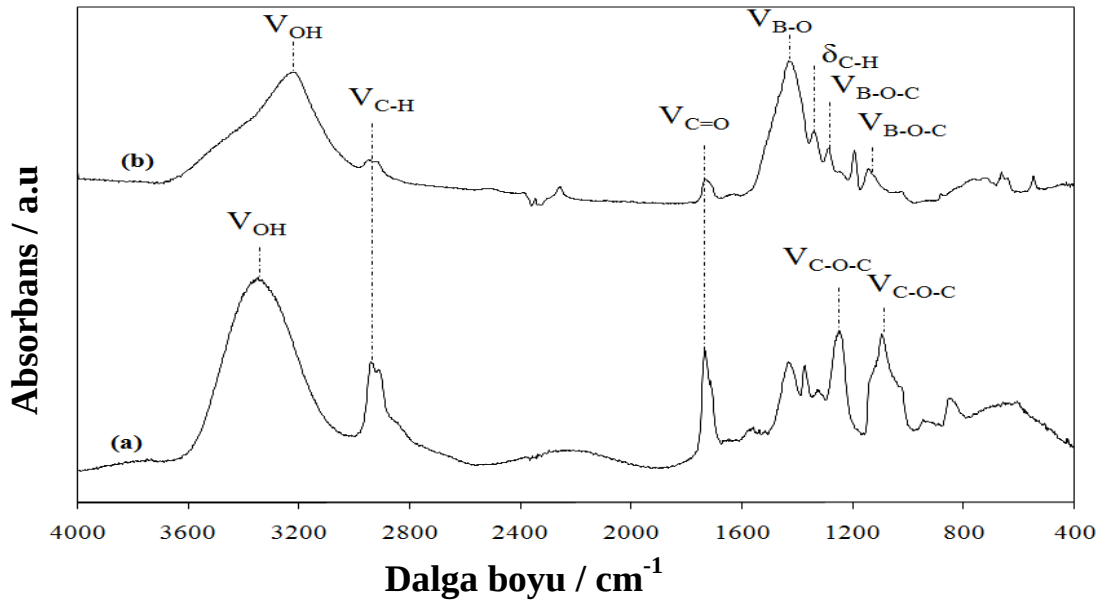
standart sapma değerleri ile birlikte verilmiştir. PVA, PVB, PMMA, PVB/PVA ve PVB/PMMA karışımlarının TGA (termal gravimetrik analiz) analizi, Setaram Labsys TGA/DTA marka cihaz ile azot gazı altında 5 °C/dk. ısıtma hızı ile 550 °C sıcaklığa kadar gerçekleştirildi. Ayrıca temas açısı cihazında, hazırlanan nanofiber kaplamaların su ile yüzey temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

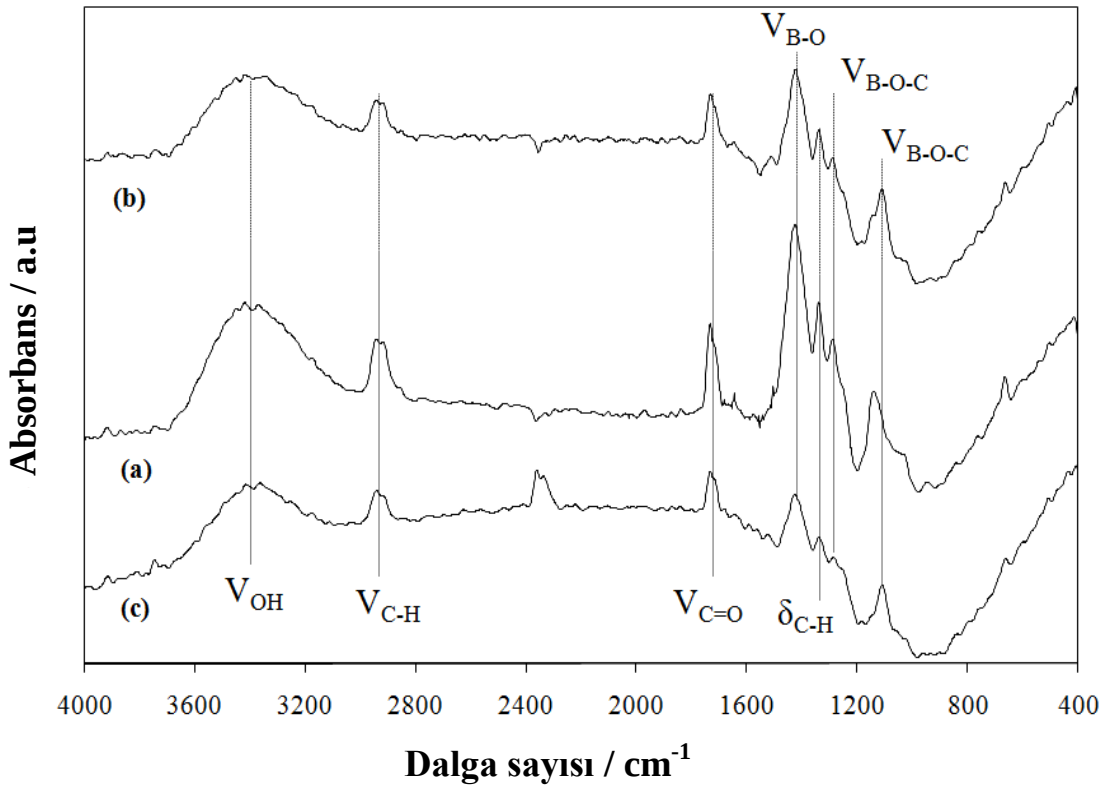
4.1 FTIR Analizleri

4.1.1. PVB / PVA karışımlarının FTIR analizi sonuçları

Şekil 4.1 ‘de PVA ve PVB filmlerin FTIR analizi sonuçları görülmektedir. Şekil 4.1 b’de 3370 cm^{-1} ‘de PVB’ye ait -OH piki görülmektedir, bu polivinil borat içindeki reaksiyona girmemiş –OH gruplarını göstermektedir. 1287 cm^{-1} ve 1129 cm^{-1} de B-O-C ait karakteristik pikler gözlenmiştir. Bu da polivinil borat’ın PVA ve borik asit arasındaki reaksiyonuyla gerçekleştiğinin güçlü kanıtıdır (Yanase ve ark. 2008). Şekil 4.1 b’de, 2948 cm^{-1} ve 1738 cm^{-1} de PVB’ye ait C-H ve C=O gerilim bağ pikleri görülmektedir. Bu pikler, Şekil 4.1 a’daki PVA’ya ait C-H ve C=O gerilim bağ piklerinden daha düşük değerlerdedir. Ayrıca, 1433 cm^{-1} de PVB’ye ait B-O piki görülmektedir. Şekil 4.1 a ‘daki 1250 cm^{-1} ve 1270 cm^{-1} de görülen PVA’nın ana zincirindeki C-O-C gerilim bağına ait pikler PVB’nin FTIR spektrumunda görülmemektedir. PVB’nin FTIR spektrumları literatür bilgileri ile örtüşmektedir (Mondal ve ark. 2005; Barros ve ark. 2006).



Şekil 4.1. a) PVA, b) PVB FTIR ölçümü

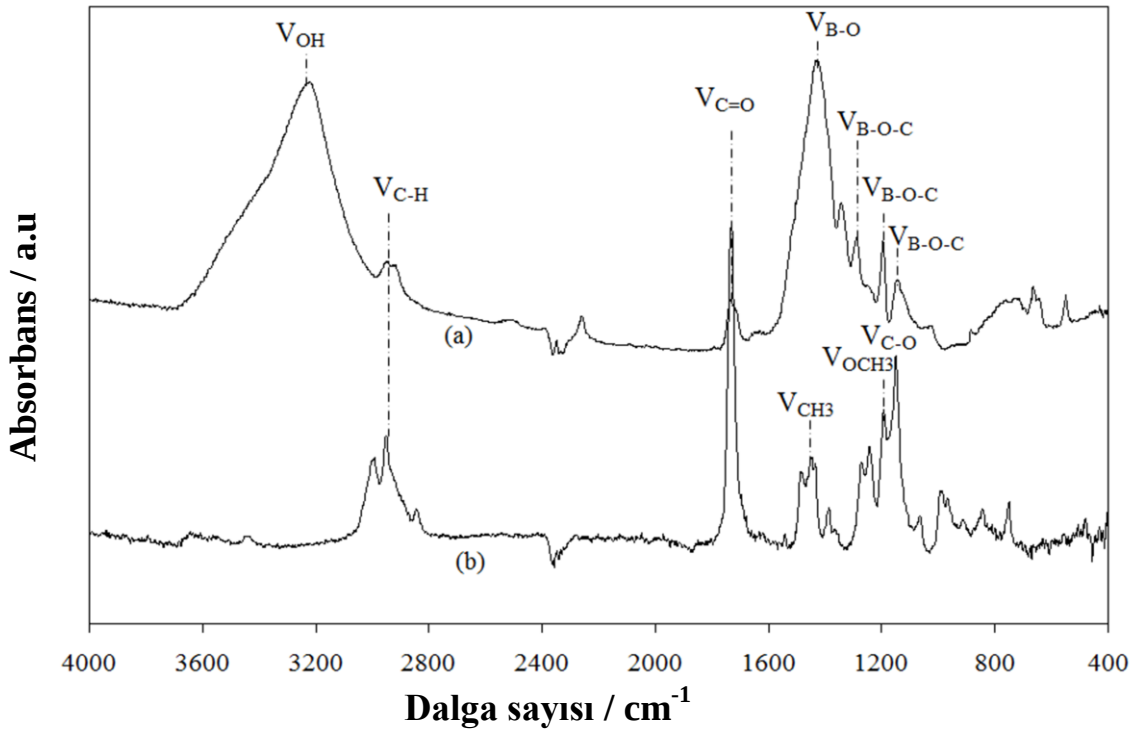


Şekil 4.2. a) 5:5 kütlece PVB/PVA, b) 2:5 kütlece PVB/PVA, c) 1.5:5 kütlece PVB/PVA

Şekil 4.2 a, b ve c ‘de PVB/PVA ağırlıkça 5:5, 2:5 ve 1.5:5 oranlarında polimer karışımlarından elde edilen fimlerin FTIR spektrumları görülmektedir. Bu spektrumlar, PVB’nin FTIR spektrumuna benzemektedir.

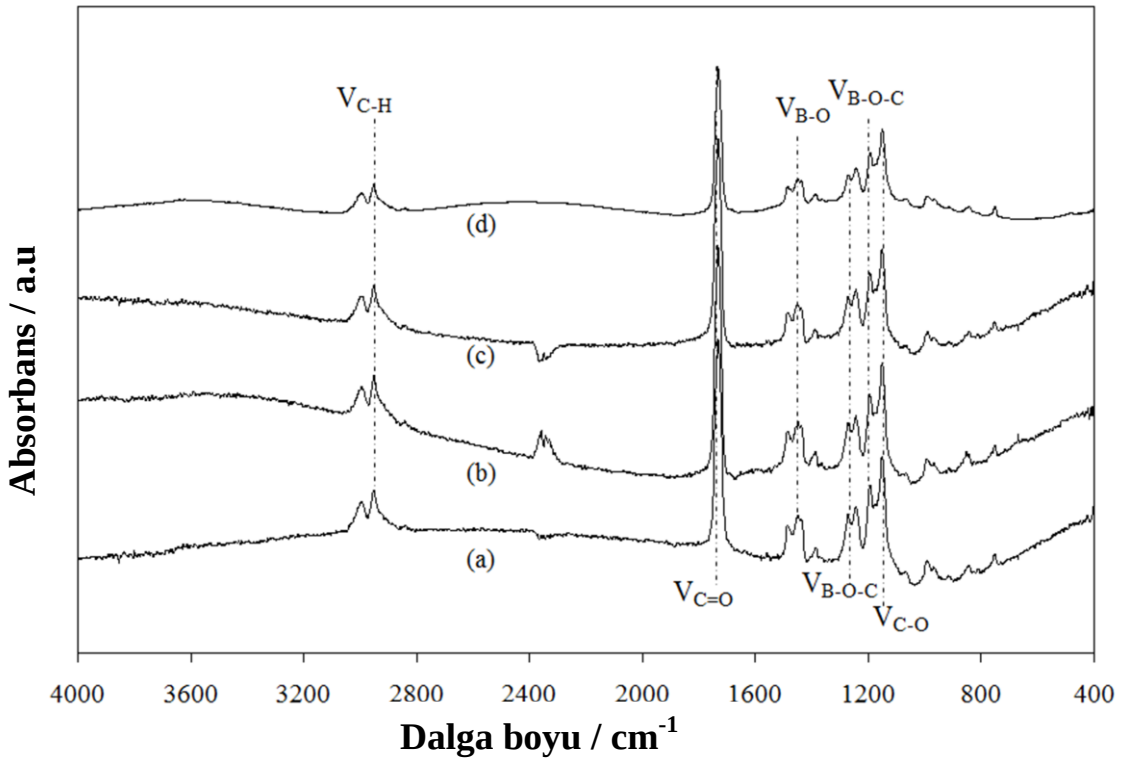
PVB/PVA karışım polimerlerinin 1129 cm^{-1}, 1287 cm^{-1} ve 1433 cm^{-1}’de görülen pikleri, PVB ana zincirindeki B-O-C ve B-O karakteristik pikleridir. PVB/PVA sisteminde, PVB oranı artıkça PVB’nin karakteristik absorpsiyon bandlarının şiddeti de artmaktadır.

4.1.2. PVB / PVA karışımlarının FTIR analizi sonuçları



Şekil 4.3. a) PVB b) PMMA FTIR ölçümü

Şekil 4.3 'de PMMA ve PVB filmlerin FTIR analizi sonuçları görülmektedir. Şekil 4.3 a'da 3200 cm^{-1} deki adsorpsiyon bandında -OH piki görülmektedir. Bu pik, polivil borat kondenzasyon reaksiyonu esnasında reaksiyona girmemiş -OH gruplarını göstermektedir (Yanase I ve ark 2008). 2948 cm^{-1} ve 1780 cm^{-1} deki pikler PVB'deki C-H ve C=O fonksiyonel gruplarına karşılık gelmektedir. 1433 cm^{-1}, 1287 cm^{-1} , 1197 cm^{-1} ve 1129 cm^{-1} deki B-O ve B-O-C pikleri PVB'nın PVA ve borik asit arasındaki reaksiyon sonucu sentezlendiğinin güçlü kanıtıdır. Literatürdeki PVB'ye ait FTIR spektrumları benzer pikleri göstermektedir (Yanase ve ark 2008; Mondal, 2005; Barros ve ark., 2006). Sırasıyla, 2954 cm^{-1}, 1732 cm^{-1} , 1452 cm^{-1}, 1193 cm^{-1} 'deki C-H, C=O, CH_3, OCH_3 ve C-O absorpsiyon pikleri PMMA 'nın ana zincirindeki karakteristik absorpsiyonlardır (Yadav ve ark., 2007; Ramesh ve ark., 2007).

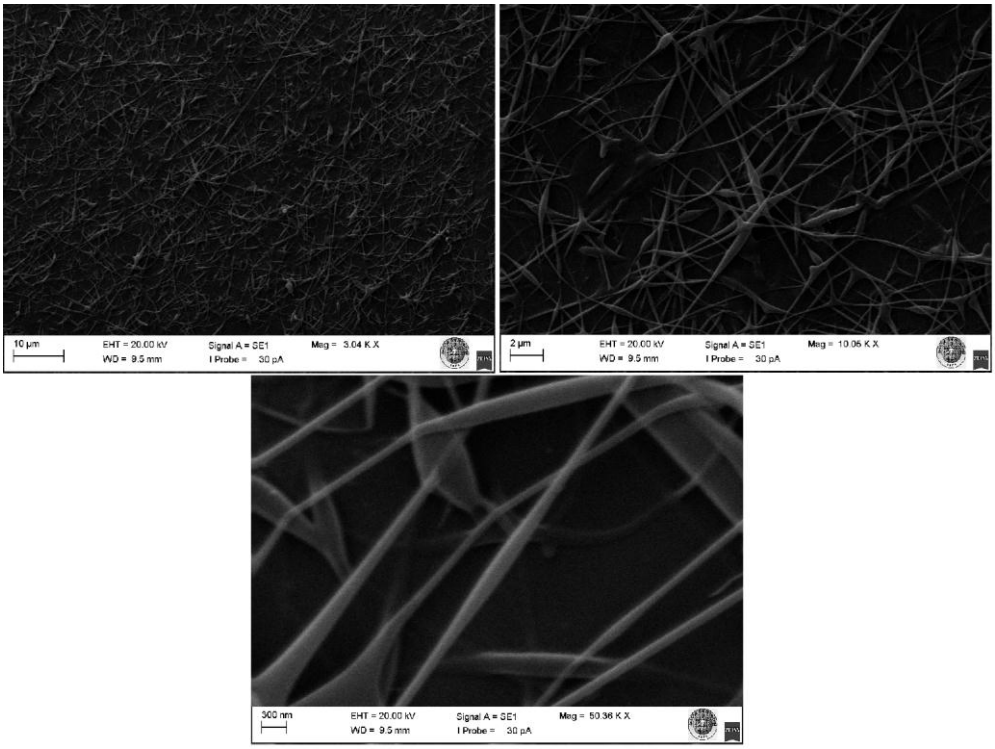


Şekil 4.4. PVB/PMMA karışımlarının FTIR ölçümü a) 1:3 kütlece PVB/PMMA, b) 1:5 kütlece PVB/PMMA, c) 1:7.5 kütlece PVB/PMMA, d) 1:10 kütlece PVB/PMMA

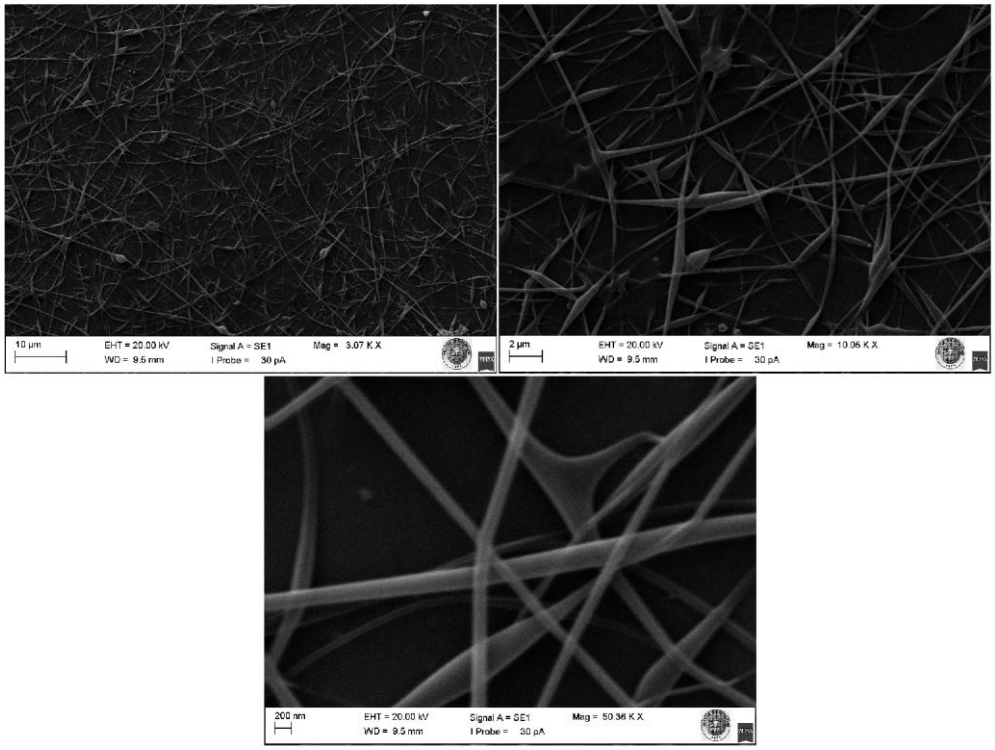
Şekil 4.4' de, PVB/PMMA karışımının değişik konsantrasyonlardaki FTIR spektrumları görülmektedir. Bu spektrumlarda da PVB'nin karakteristik absorpsiyonlarından olan 1274 cm^{-1} ve 1195 cm^{-1} 'deki B-O-C piki PVB/PMMA karşım filmlerinin ana zincirinde görülmektedir (Mondal ve ark. 2005). Ayrıca, 1433 cm^{-1} 'deki B-O piki, PVB'nın varlığına işarettir. PMMA 'nın karakteristik pikleri 2954 cm^{-1}, 1731 cm^{-1} ve 1153 cm^{-1} 'deki C-H, C=O ve C-O absorpsiyon bandlarında görülmektedir (Yang, 2003; Ramesh, 2007).

4.2. SEM Analizleri

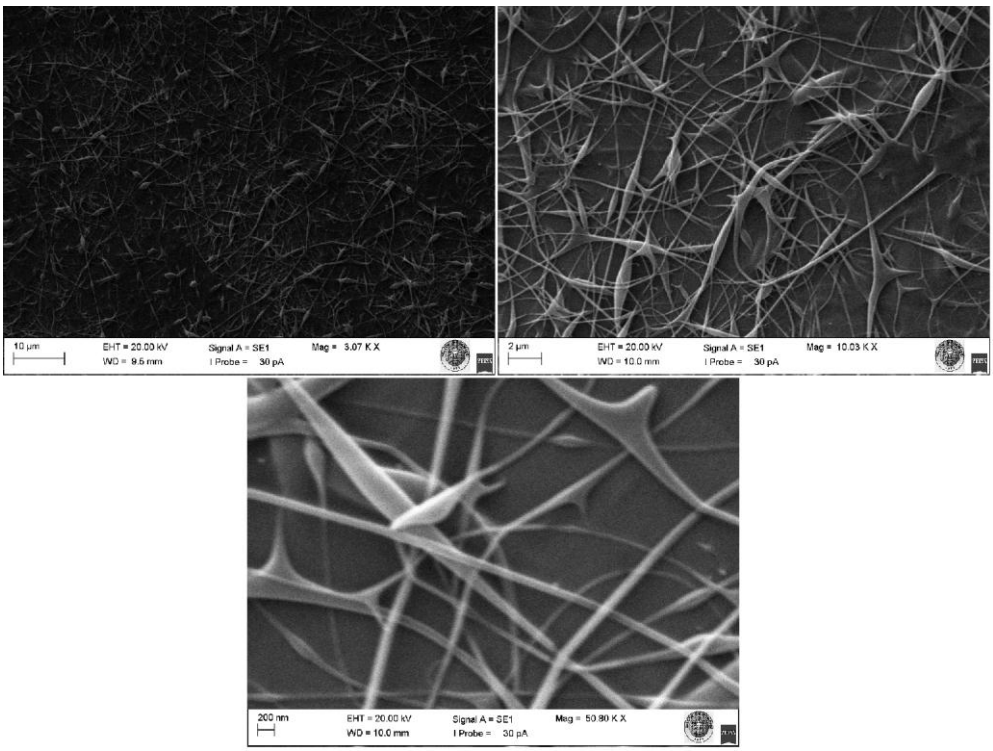
4.2.1. PVB/PVA karışımlarının SEM görüntüleri



Şekil 4.5. Kütlece 1.5:5 oranında PVB:PVA içeren nanofiber kaplamanın SEM görüntüsü



Şekil 4.6. Kütlece 2:5 oranında PVB:PVA içeren nanofiber kaplamanın SEM görüntüsü



Şekil 4.7. Kütlece 5:5 oranında PVB:PVA içeren nanofiber kaplamanın SEM görüntüsü

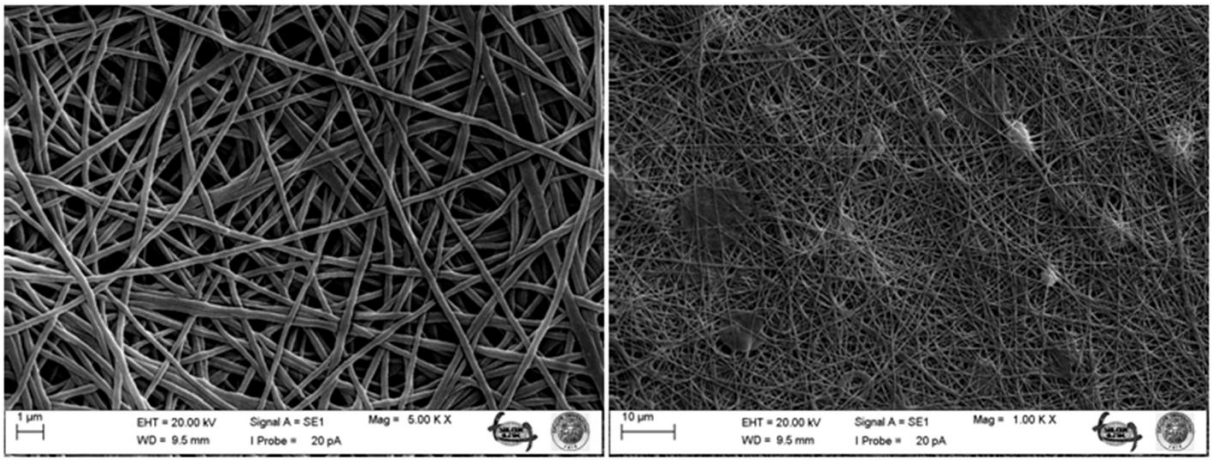
Elektrospin işleminde kullanılabilmesi için polimer sıvı halde olmalı, polimer çözeltisi yada erimiş polimer halinde olmalıdır. Elektrospin işlemi için, polivinil borat (PVB) çözeltisi kütlece % 1.5 konsantrasyonunda hazırlandı çünkü daha yüksek konsantrasyonlarda su içerisinde çözünmedi. Elektrospin işleminde polimer çözeltisi şırıngadan pompa yardımıyla yüksek gerilim uygulanan iğne ucuna gönderilir. Yüklü iğne ucuna polimer çözeltisi ulaştığında, yüksek gerilimin etkisiyle jet oluşur. Kütlece % 1.25'den seyreltik polivinil borat solüsyonu hazırlandığında jet oluşumu için gerekli Taylor konisinin oluşmadığı, dolayısıyla elektrospin gerçekleşmedi görüldü. Bundan dolayı elektrospin deneylerinde polivinil borat solüsyonu kütlece % 1.5 bileşiminde seçildi. Fakat yalnızca polivinil borat solüsyonu ile elektrospin prosesi gerçekleştirilememiştir.

Nanofiber yapılar elde etmek için elektrospin prosesine uygun bir polimerle polivinil boratı karıştırmaya ihtiyaç duyuldu, çünkü polivinil borat genel çözücülerde neredeyse çözülememekte ve yüksek elektrik alanında fiber çekimine engel olacak seviyede düşük çözelti viskozitesi göstermektedir (Ramakrishna, ve ark. 2005; Xu, 2010; Charernsriwilaiwat ve ark., 2010).

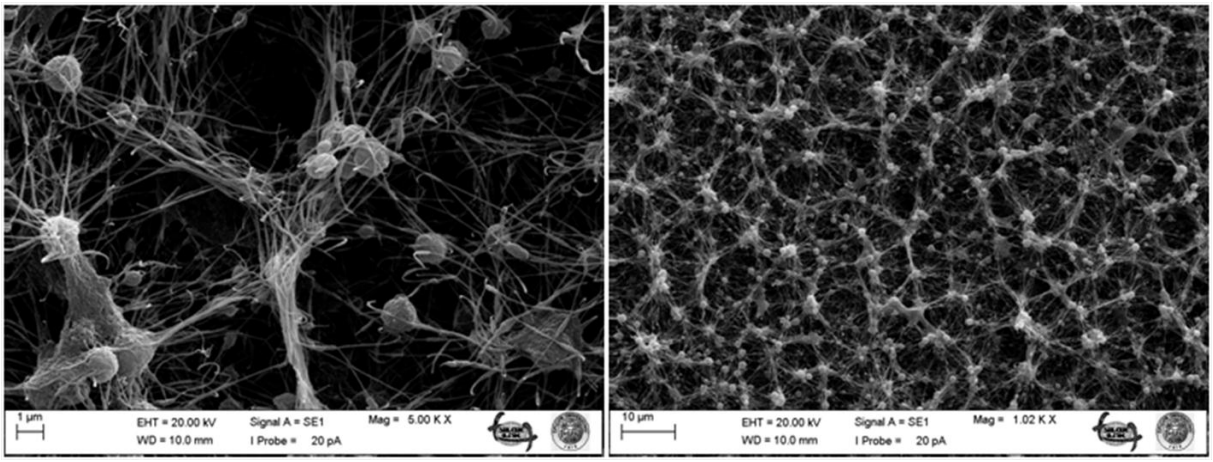
Nanofiber karışım elde etmek için elektrospin olabilen bir polimer polivinil alkol kullanıldı. Polivinil alkol'ün elektrospin işlemi üzerinde ve polimer fiber morfolojisi üzerinde etkileri gözlemlendi. Bu amaç için üç farklı kompozisyonda PVB/PVA çözeltileri hazırlandı. Şekil 4.5, 4.6 ve 4.7 'de bu üç konsantrasyondaki solüsyonlardan elde edilen nanofiber yapıların SEM görüntüleri gösterilmektedir. Çapları 100-250 nm civarında değişen polivinil borat/polivinil alkol fiberler elde edilmiştir. Polivinil alkol kompozisyonundaki değişimin fiber boyutuna belirgin bir yönde etki etmediği gözlenmiştir.

4.2.3 PVB / PMMA karışımlarının SEM görüntüleri

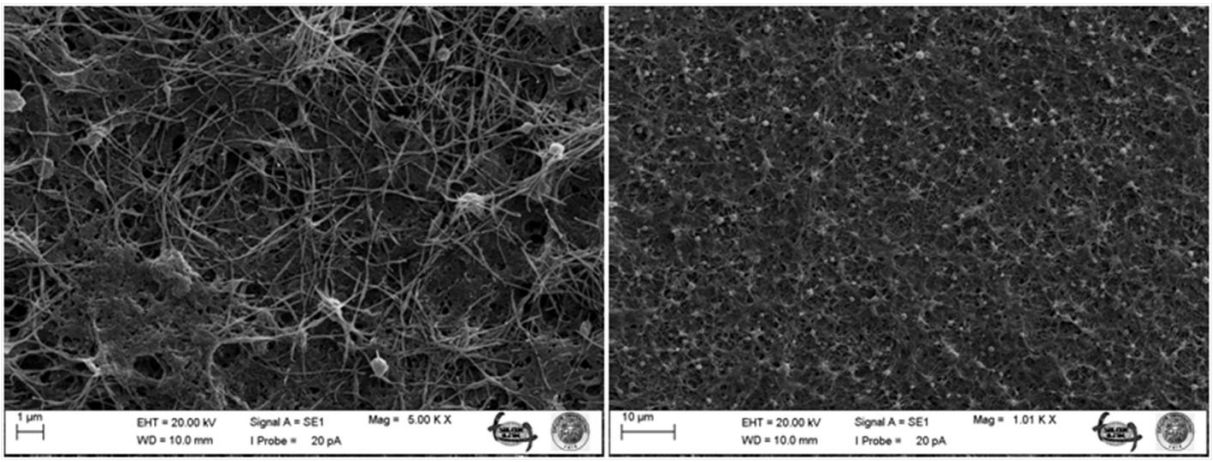
Elektrospin işlemi için PVB ve PMMA çözeltilerinden 1:3, 1:5, 1:7.5 ve 1:10 oranlarında çözeltiler hazırlandı. Şekil 4.8'de kütlece % 5 PMMA çözeltisinden elde edilen nanofiber kaplamanın SEM görüntüsü görülmektedir.



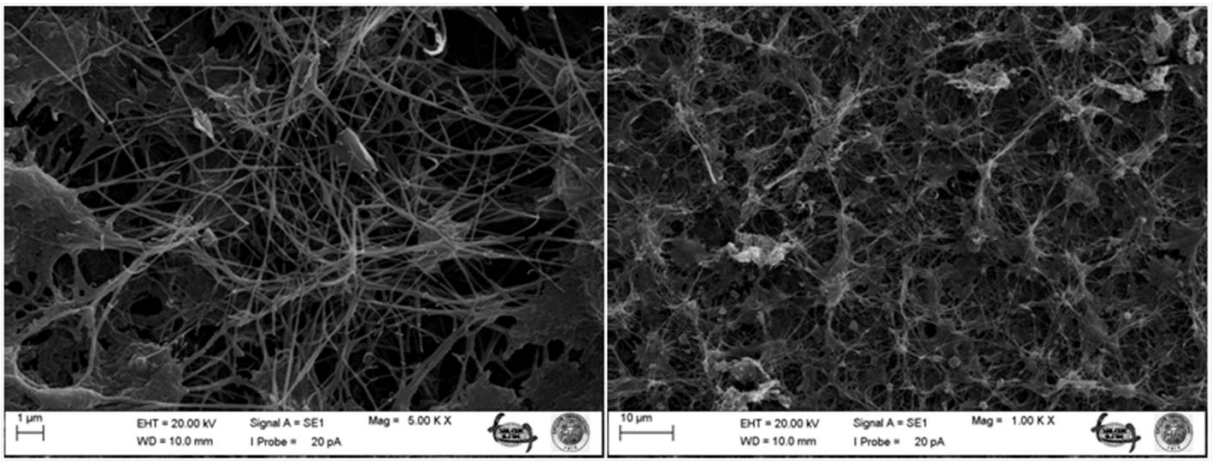
Şekil 4.8. Kütlece % 5 PMMA'ın SEM görüntüsü



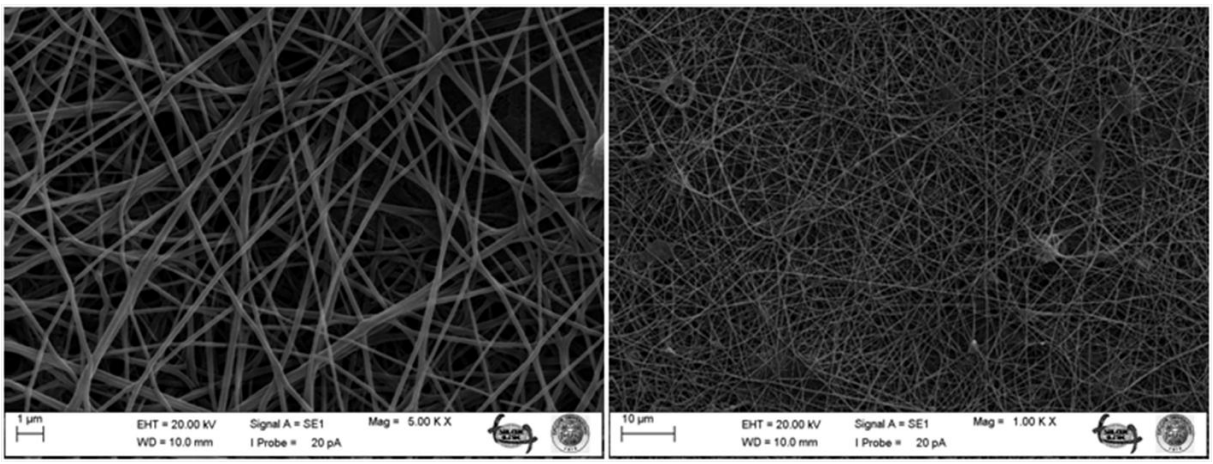
Şekil 4.9. Kütlece 1:3 oranında PVB/PMMA içeren nanofiber kaplamanın SEM görüntüsü



Şekil 4.10. Kütlece 1: 5 oranında PVB/PMMA içeren nanofiber kaplamanın SEM görüntüsü



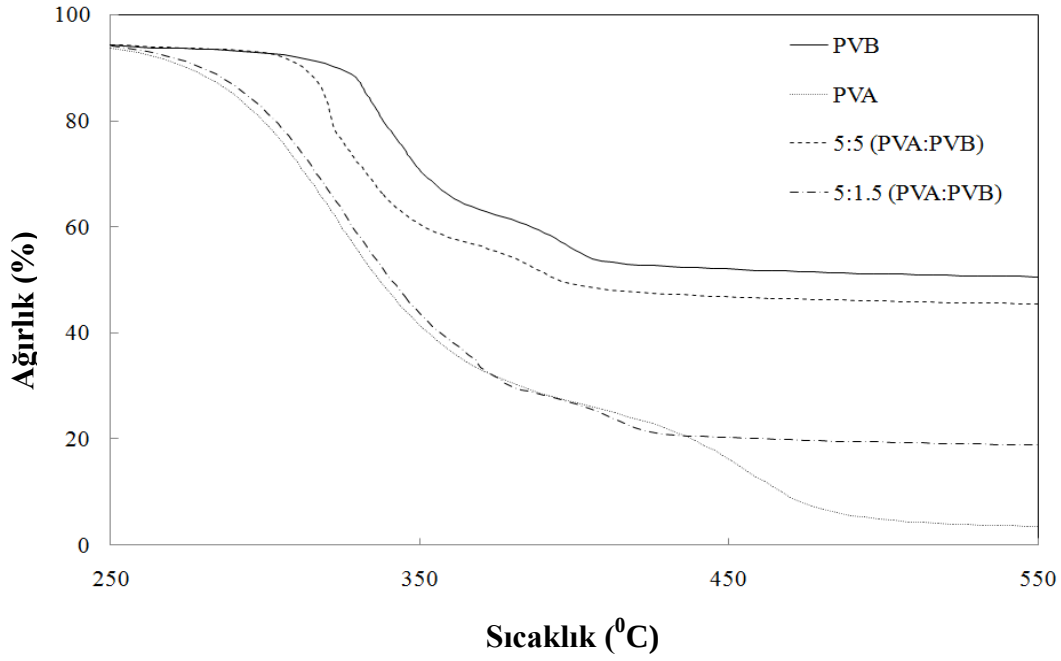
Şekil 4.11. Kütlece 1:7.5 oranında PVB/PMMA içeren nanofiber kaplamanın SEM görüntüsü



Şekil 4.12. Kütlece 1:10 oranında PVB/PMMA içeren nanofiber kaplamanın SEM görüntüsü

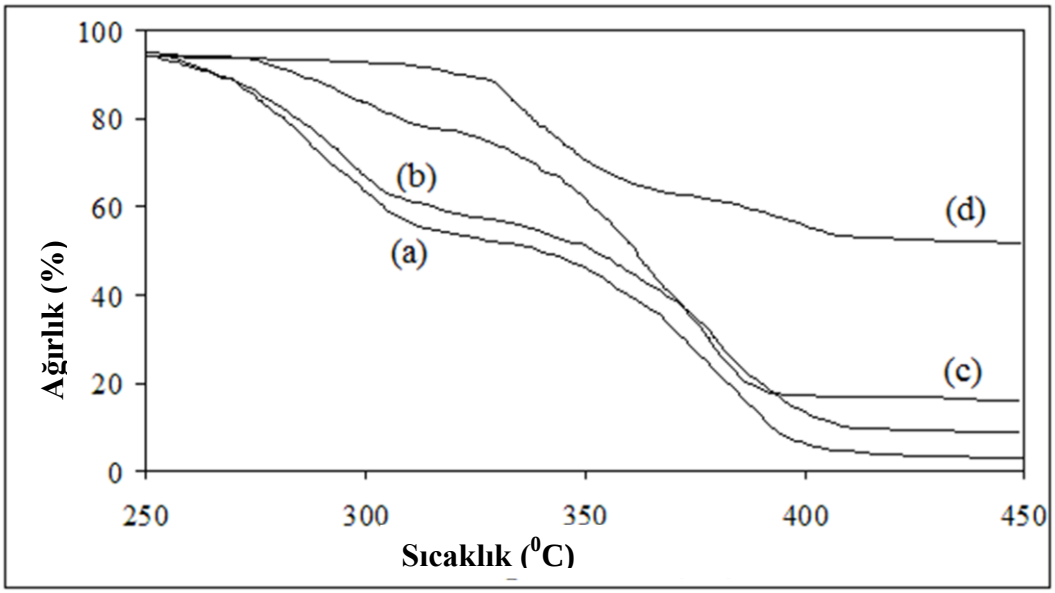
Şekil 4.9, 4.10, 4.11 ve 4.12 ‘da 4 farklı oranda hazırlanmış PVB/PMMA çözeltilerinden elde edilen nanofiber kaplamaların SEM fotoğrafları görülmektedir. PVB ilave edilmiş PMMA çözeltilerinden elde edilen nanofiber kaplamaların tümünde boncuksu yapıya rastlandı. Polimer çözeltisinin fiber morfolojisi üzerinde etkisi önemlidir. Eğer konsantrasyon çok düşük olursa, elektrospin işlemi sırasında oluşan fiberlerde boncuksu yapılar gözlenir (Gopal R ve ark. 2007; Ding B ve ark. 2002). PMMA çözeltisine, PVB çözeltisinden eklendiğinde viskozitesi düştüğünden küresel şekilde fiber yapısında bozulmalar görülmektedir. Düşük viskozite de fiber çapı da düşer (Ramakrishna A ve ark. 2005). Şekil 4.9, 4.10, 4.11 ve 4.12‘da PVB konsantrasyonu arttıkça fiber çapının azaldığı görülmektedir. Fiber boyutu ortalama olarak 1:10, 1:7.5, 1:5 ve 1:3 kütlece PVB/PMMA karışımlarında sırasıyla 130 nm, 101 nm, 91 nm ve 93 nm lif çapı tespit edilmiştir.

4.3. TGA Analizleri



Şekil 4.13. PVB ‘nin TGA analiz sonucu

Sentezlenen PVB’nin TGA analizini yapıldığında, PVA göre bor katkısından dolayı polivinil borat’ın termal direncinin artığı görüldü. Polivinil borat’ın yapısında gözlenen B-O-C fonksiyonel grubunun, saf organik bağlara göre ısıl direncinin yüksek olması, PVB’nin ve de PVB/PVA karışımlarından elde edilen filmlerin ısıl direncinin polivinil alkol’e göre yüksek olmasındaki temel nedendir (Gao, 1999).



Şekil 4.14. a) PMMA 'ya ait, b) kütlece 1:3 oranında PVB/PMMA karışımına ait, c) kütlece 1:5 oranında PVB/PMMA karışımına ait ve de d) PVB'ye ait TGA analizi sonuçları

Şekil 4.14. 'de PVB, PMMA ve PVB/PMMA karışımlarının termogravimetrik analiz sonuçları görülmektedir. TGA analizinde saf PMMA'nın bozulması 2 aşamada tamamlanır, Birinci aşamada, vinil grubu PMMA'nın ana zincirinden ayrılır. İkinci aşamada ise PMMA iskelet yapısının ana zinciri kırılır. Saf PMMA'nın bozulma profili literatürle uyum içerisindedir (Majoni ve ark. 2010 ; Kashiwagi ve ark. 1986).

PVB/PMMA karışımının bozulması PVB'nin termal davranışları üzerinde belirgin bir etkiye sahiptir. Şekil 4.14'deki TGA analizinde PVB/PMMA karışım sistemlerinin termal dayanım sonuçları görülmektedir. PVB/PMMA 'nın saf PMMA'a göre daha iyi termal dayanıma sahip olduğu gözlenmiştir. Bu iyi termal dayanıklılığın sebebi B-O-C organik bağlarının arasındaki ısıl direnç özelliğinden kaynaklanmaktadır (Gao, 1999). Ayrıca PVB/PMMA karışımlarında PVB oranı yüksek karışımların PVB oranı düşük olan karışımlardan daha iyi termal özelliğe sahip olduğu da gözlenmiştir. PMMA'nın bozulması sırasında metil metakrilat monomer polimer zincirinden kırılarak ayrılır ve malzemenin yüzeyine doğru taşınır. PVB/PMMA karışımlarındaki boron içeriği metil metakrilat monomerinin taşınmasını kısmı olarak engeller, bu nedenle saf PMMA ile karşılaştırıldığında PVB/PMMA karışımlarının daha düşük kütle kayıpları olduğu görülmüştür.

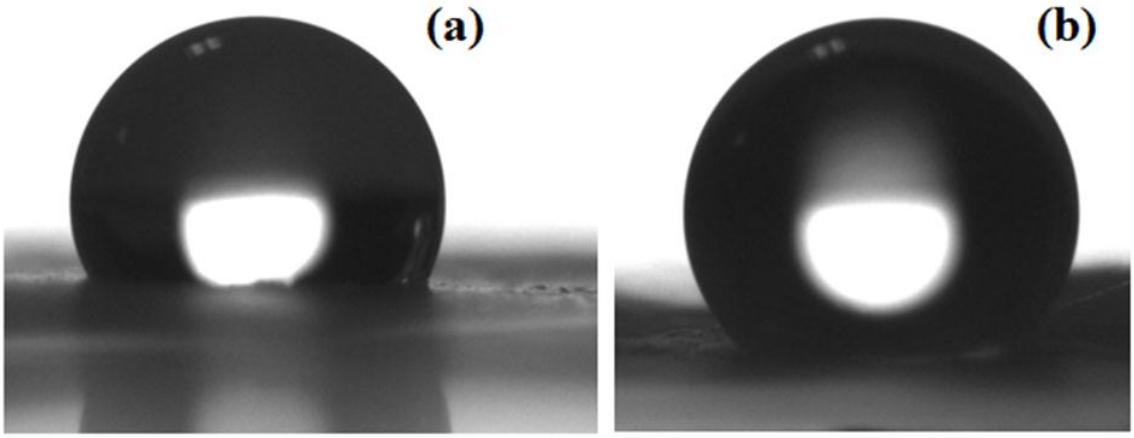
4.4. Temas Açısı Ölçümleri

Tablo 4.1'de farklı PVB miktarlarında PVB/PMMA karışımlarından elde edilen nanofiber kaplamaların temas açısı ölçümleri verilmiştir. Şekil 4.15 'de (a) resminde saf PMMA nanofiber kaplama üzerine damlatılmış bir su damlası görülmektedir. Su damlacığının PMMA nanofiber kaplama ile temas açısı 118.1° dir. Şekil 4.15 (b) 'de ise PVB katkılı PMMA nanofiber kaplama üzerine damlatılmış bir su damlası görülmektedir. Temas açısı Tablo 4.1'de görüldüğü üzere 138.3° dür. Şekil 4.15 (b)'de PMMA nanofiber film üzerindeki su damlacığının temas açısında önemli bir artış görülmektedir. Yüzey pürüzlülüğü ve gözenek yapısının temas açısı üzerinde önemli etkileri görülmüştür.

Yüksek yüzey pürüzlülüğüne sahip PMMA nanofiber film düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip PMMA nanofiber film ile karşılaştırıldığında yüksek temas açısı sağlamıştır (Ma, 2007; Rawal, 2011). Elektrospin yapılan filmin yüzey pürüzlülüğü ve porozitesi fiber çapı yada boncuksu yapıların boyutları değiştirilerek geliştirilebilir. PVB/PMMA nanofiberlerin yüzey pürüzlülüğü ve boncuk yapısı Şekil 4.9 ve 4.10 'de verilmiştir. Gözenekli ve boncuk yapısı nanofiberlerin temas açısını artırmaktadır. SEM analizlerine göre PVB/PMMA nanofiber yapılarının PVB katkısı arttıkça temas açısı değerininde arttığı gözlendi.

Tablo 4.1. PVB/PMMA nanofiber kaplamaların temas açısı ölçüm sonuçları

Ağırlık oranı PVB / PMMA	Temas açısı [Θ (°)]
Saf PMMA	118.1° ± 2.9°
(PVB/PMMA : 1/10)	115.2° ± 4.8°
(PVB/PMMA : 1/7.5)	123.7° ± 4.2°
(PVB/PMMA : 1/5)	128.2° ± 3.0°
(PVB/PMMA : 1/3)	138.3° ± 2.8°



Şekil 4.15. Su temas açısı ölçümlerinin görüntüleri: a) PMMA nanofiber film, b) kütlece 1:3 oranında PVB/PMMA karışımından elde edilen nanofiber film

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bor içeren polimer olan polivinil borat sentezlendi. PVA ve PMMA ile karıştırılarak nanofiber yapmak amacıyla elektrospin prosesinde kullanılmak üzere PVB /PVA ve PVB/PMMA karışımları hazırlandı. 1,5:5, 2:5 ve 5:5 oranlarından PVB / PVA karışımları hazırlanarak SEM, FTIR ve TGA analizleri yapıldı. Çapları 100-250 nm civarında değişen polivinil borat/polivinil alkol fiberler elde edilmiştir. Polivinil alkol kompozisyonundaki değişimin fiber boyutuna belirgin bir yönde etki etmediği gözlenmiştir. 1:3, 1:5, 1:7.5 ve 1:10 oranlarında PVB / PMMA karışımları hazırlanarak SEM, FTIR, TGA ve Temas açısı ölçüm cihazlarında analizleri yapıldı. Analiz sonuçlarında 93-218 nm arasında değişen fiberler görüntülendi ve karışıma bağlı olarak nanofiberler boyunca boncuksu yapılar gözlemlendi. Elektrospin film yüzeyindeki pürüzlü yapı polimerin hidrofobik özelliklerini geliştirdi. Polivinil borat ve karışımlarının termal dayanımı, PVB yapısındaki bor içeriğinden dolayı artmıştır.

5.2. Öneriler

Yaptığımız çalışmanın sonuçlarına göre karışımlardaki PVB katkısından dolayı polimerlerin termal dayanımlarında gelişme gözlenmiştir. Fakat karışımlardaki PVB oranları elektrospin prosesi sırasında fiberleşmeyi engellediği için çok fazla artırılamamıştır. Daha sonraki çalışmalar için PVB oranının daha yüksek olabileceği farklı polimer karışımları denenerek PVB'nin termal dayanımı artırıcı etkisinden daha fazla yararlanabilir. Ayrıca yaptığımız analizler haricinde, bor içeren malzemelerin alev geciktirici ve mantar oluşumunu engelleyici özellikleri olduğu literatürde yapılan çalışmalarda görülmüştür. Bor içeren nanofiber filmlerin bu özellikleri öne çıkaracak çalışmalar da yapılabilir.

Süper hidrofobik yüzeylerin gelişmesine yönelik çalışmalar devam ettirilebilir. PVB katkısıyla yaptığımız çalışmada 138^0 temas açısına ulaşıldı. Yüzey pürüzlülüğünü geliştirici etkilerle bu açı daha yüksek değerlere ulaştırılabilir.

6. KAYNAKLAR

Anonim a [http://tr.wikipedia.org/wiki/Nanoteknoloji (20 kasım 2012)]

Anonim b [http://aa-nanoteknologi.blogspot.com/2009_09_01_archive.html Erişim 20 kasım 2012]

Anonim c [http://www.hammaddeleransiklopedisi.com/hammaddeler-makaleleri/polivinil-alkol-pva-hammaddeler-ansiklopedisi.html (Erişim 20 Kasım 2012)]

Anonim d [http://www.hiwtc.com/buy/pmma-resin-83854/ (Erişim 28 Aralık 2012)]

Anonim e [http://en.wikipedia.org/wiki/File:Boric-acid-2D.png (Erişim 28 Aralık 2012)]

Anonim f [http://www.selcukiltek.com/equipment-105-sem-taramali-elektron-mikroskobu.aspx (Erişim 23 aralık 2012)]

Anonim g [http://www.etimaden.gov.tr/print.php?type=10&id=205 (Erişim 27 Aralık 2012)]

Anonim h [http://www.deltacollege.edu/emp/ckim/IR380_SOP_WWW/productPDF_52266.pdf (Erişim 26 Aralık 2012)]

Anonim i [http://tr.scribd.com/doc/14653997/Polimerlerin-Analizinde-Kullanlan-Cihazlar (Erişim 28 Aralık 2012)]

Anonim j [http://www.engr.utk.edu/mse/pages/Textiles/Nanofiber%20Nonwovens.htm (Erişim 27 Aralık 2012)]

Anonim k [http://www.ccmr.comell.edu/facilities/winners07feb/images/20070129134225.jpg (Erişim 25 Mayıs 2011)]

Anonim l [http://www.sbccom.army.mil/products/cie/Electrospinlacing.html (Erişim 2 Ocak 2009)].

Anonim m [http://hepafiltre.biz/wp-content/uploads/2012/09/hepa-filtre-diyagrami.jpg (Erişim Ocak 2013)]

Balcı H, (2006) "Akıllı (fonksiyonel) tekstiller, seçilmiş kumaşlarda antibakteriyel apre ve performans özellikleri" Çukurova Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi.

Barros PM, Yoshida IVP, Schiavon MA, (2006) "Boron-containing poly(vinyl alcohol) as a ceramic precursor", J Non-Cryst Solids 352, 3444-3450.

Bozeman B, Laredo P, Mangematin V, (2007) "Understanding the Emergence and Deployment of Nano S&T", Research Policy, 36, 807–12.

Charernsriwilaiwat N, Opanasopit P, Rojanarata T, Ngawhirunpat T, Supaphol P, (2010) Carbohydrate Polym. 81, 675.

Çakmak S, (2011) Nanobülten Aylık Nanoteknoloji ve Nanotıp Bilim Dergisi Sayı : 14 Eylül , 12-20

Çakmakçı E, (2009) "Elektrospinning yöntemiyle yeni polimerik malzemelerin sentezi ve karakterizasyonu" Yüksek Lisans Tezi Marmara Üniversitesi, İstanbul (29-33)

Çıracı S, Süzer Ş, Bengü E, Gürsel İ, Dana A, (2006) "Bilim ve Teknik Aylık Popüler Bilim Dergisi Sayı", Aralık (2-14).

Dan L, Xia Y, (2004) "Electrospinning of nanofibers reinventing the Wheel", Advanced Materials, 16, (14), 1151-1170.

Ding B, Kim HY, Lee SC, Lee DR, Choi KJ, (2002) "Preparation and characterization of nanoscaled poly(vinyl alcohol) fibers via electrospinning", Fiber Polym 3, 73-79.

Evcin A, (2011), polimer malzemeler, ders notu [Erişim http://www2.aku.edu.tr/~evcin/ 8 haziran 2011]

Fedorava N, Pourdeyhimi B, (2007) "High strength naylon micro- and nanofiber based nonwovens via spunbonding", Journal of Applied Polymer Science, 104 (5), 3434-3442.

Fleischer T, (2002) "Technikfolgenabschätzungen zur Nanotechnologie – Inhaltliche und konzeptionelle Überlegungen", Technikfolgenabschätzung – Theorie und Praxis, 11 (3–4), 112–24.

Gao X. Cui Y, Levenson RM, Chung LW, Nie S. (2004) "In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots" Nat. Biotech., 22: 969,

Gao J, Liu Y, Yang L, (1999) "Thermal stability of boron-containing phenol formaldehyde resin", Polym Degrad Stabil 63, 19-22.

Gopal R, Zuwei M, Kaur S, Ramakrishna S, "Surface Modification and Application of Functionalized Polymer Nanofibers", in Topics in Applied Physics, Mansoori, G. A.; George, T. F.; Assoufid, L.; Zhang G.; (Ed.), Springer: New York, 2007, Chap 4

Greiner A, Wendorff JH, (2007) "Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers" Angew Chem Int Ed Engl. 46(30):5670-703.

Han Z, Li G, Tian J, Gu M, (2002) "Microstructure and mechanical properties of boron carbide thin films", Mater Lett 57, 899-903.

He JH, Liu Y, Mo LF, Wan YQ, Xu L, (2008) "Electrospun Nanofibres and Their Applications" Smithers Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, UK.

J.S. Jeong , J.S. Moon , S.Y. Jeon , J.H. Park , P.S. Alegaonkar , J.B. Yoo , "Mechanical properties of electrospun PVA/MWNTs composite nanofibers" Thin Solid Films 515 (2007) 5136–5141

Karaman M, Sezgi NA, Dogu T, Ozbelge HO, (2006) "Kinetic investigation of chemical vapor deposition of B4C on tungsten substrate", AIChE J 52, 4161-4166.

Karaman M, Sezgi NA, Dogu T, Ozbelge HO, (2009) "Mechanism studies on CVD of boron carbide from a gas mixture of BCL3, CH4, and H2 in a dual impinging-jet reactor", AIChE J 55, 701-709.

Karaman M, Sezgi NA, Ozbelge HO, (2009) "Production of B4C coatings by CVD method in a dual impinging-jet reactor: Chemical yield, morphology, and hardness analysis", AIChE J 55, 2914-2919.

Kashiwagi T, Inaba A, Brown JE, Hatada K, Kitayama T, Masuda E, (1986) "Effects of weak linkages on the thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylates)", Macromolecules 19, 2160-2168.

Kaplan M, (2008) "Magnet teknolojileri için yeni yüksek sıcaklık yalıtkan kaplamaların Ag altıklar üzerine üretilmesi", Yüksek Lisans Tezi 11.

Koski A, Yim K, Shivkumar S, (2004) "Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning", Materials Letters 58, 493– 497.

Kozanoğlu, G. Sazak (2006), "Elektrospinning yöntemiyle nanolif üretim Teknolojisi", Yüksek Lisans Tezi 35-37.

Kowalewskı, T.A., Błon´ski, S., ve Barral, S. (2005). Experiments and modelling of electrospinning process. Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences, 53, (4), 385-394.

Liu J, Kumar S, (2005) "Microscopic polymer cups by electrospinning", Polymer 46, 3211–3214.

Lyons, J. ve Ko F. (2005). Melt electrospinning of polymers: A review. Polymer News, 30, 1-9.

Ma M, Gupta M, Zhi L, Zhai L, Gleason KK, Cohen RE, (2007) "Decorated Electrospun Fibers Exhibiting Superhydrophobicity", Adv Mater 19, 255-259.

Manzi-Nshuti C, Songtipya P, Manias E, Jimenez-Gasco MM, Hossenlopp JM, Wilkie CA, (2009) "Polymer nanocomposites using zinc aluminum and magnesium aluminum oleate layered double hydroxides: Effects of LDH divalent metals on dispersion, thermal, mechanical and fire performance in various polymers", Polymer 50, 3564-3574.

Majoni S, Su S, Hossenlopp JM, (2010) "The effect of boron-containing layered hydroxy salt (LHS) on the thermal stability and degradation kinetics of poly (methyl methacrylate)", Polym Degrad Stabil 95, 1593-1604.

Meyer M, (2006) "Are Patenting Scientists the Better Scholars? An Exploratory Comparison of Inventor-authors with their Non-inventing Peers in Nano-science and Technology", Research Policy, 35, 1646–62.

Mei F, Chen D, (2008) "Operational Modes of Dual-capillary Electrospraying and the Formation of the Stable Compound Cone-jet Mod", Aerosol Air Qual. Res. 8 (2), p.225.

Mondal S, Banthia AK, (2005) "Low-temperature synthetic route for boron carbide", J Eur Ceram Soc 25, 287-291.

Pauline M. Barros , I. Vale´ria P. Yoshida , Marco A. Schiavon, (2006) "Boron-containing poly(vinyl alcohol) as a ceramic precursor" , Journal of Non-Crystalline Solids 352, 3444–3450

Piperno S, Lozzi L, Rastelli R, Passacantando M, Santucci S, (2006) "PMMA nanofibers production by electrospinning", Applied Surface Science 252, 5583–5586.

Ramarkrishra S, Fujihara K, Teo W, Lim T, Ma Z, (2005) "An introduction to electrospinning and nanofibers", Singapore: World Scientific.

Ramesh S, Leen KH, Kumutha K, Arof AK, (2007) "FTIR studies of PVC/PMMA blend based polymer electrolytes", Spectrochim Acta A 66, 1237-1242.

Rao CNR, Govindaraj A, (2005) "Nanotubes and nanowires (2)", Cambridge: The Royal Society of Chemistry.

Rawal A, (2011) "Tunable superhydrophobic electrospun nonwoven mat", Mater Lett 65, 1457-1459.

Shampa Mondal, Ajit K. Banthia, (2005) "Low-temperature synthetic route for boron carbide" , Journal of the European Ceramic Society 25, 287–291

Shaislamov UA, Hong SK, Yang B, (2007) "Fabrication of PZT tubular structures by a template-wetting process", Journal of the Korean Ceramic Society, 44, (5), 141-143.

Stanger J , Tucker N and Staiger M "(2005) Electrospinning" Rapra Review Reports , 3-5

Sezer AO, Brand JI (2001) Chemical vapor deposition of boron carbide. Mater Sci Eng B 79:191-202.

Sigmund, W., Yuh, J., Park, H., Maneeratana, V., Pyrgiotakis, G., Daga, A., ve diğer. (2006). Processing and structure relationships in electrospinning of ceramic fiber systems. Journal of the American Ceramic Society, 89 (2), 395- 407.

Subbiah, T., Bhat, G. S., Tock, R.W., Parameswaran, S. ve Ramkumar, S.S. (2005). Electrospinning of Nanofibers. Journal of Applied Polymer Science,96, 557-569.

Süpüren G, Kanat E, Çay A, Kırcı T, Gülümser T, Tarakçıoğlu I, (2007) Tekstil ve Konfeksiyon Dergisi Sayı 1, 83-89.

Süslü A, (2009) "Elektro-eğirme yöntemi ile nanofiber ve nanotüp üretimi", Yüksek Lisans Tezi Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir (4-21)

Xu, Q. Li Y, Feng W, Yuan X, (2010) "Fabrication and electrochemical properties of polyvinyl alcohol/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) ultrafine fibers via electrospinning of EDOT monomers with subsequent in situ polymerization" Synt. Met. 160, 88.

Taniguchi N, (1974) "On the Basic Concept of Nano-Technology", Proc. Intl. Conf. Prod. London, Part II, British Society of Precision Engineering.

Uslu İ, (2009) "Elektro-eğirme yöntemi bor katkılı aluminyum asetat nanolif malzemelerin eldesi", Tübav Bilim Dergisi, (267), 266-270.

Yanase I, Ogaware R, Kobayashi H, (2008) "Synthesis of boron carbide powder from polyvinyl borate precursor", Mater Lett 63, 91-93.

Yang Y, Dan Y, (2003) "Preparation of PMMA /SiO2 composite particles via emulsion polymerization", Colloid Polym Sci 281, 794-799.

Yadav JB, Puri RK, Puri V, (2007) "Improvement in mechanical and optical properties of vapour chopped vacuum evaporated PANI/PMMA composite thin film", Appl Surf Sci 254, 1382-1388.

Yener F, (2010) "Klasik ve iğnesiz elektrospinning yöntemleriyle elde edilen nano liflerin kıyaslanması ve bu yöntemlerdeki sistem parametrelerinin lif üzerindeki etkileri", Yüksek Lisans Tezi 13-26.

Zeleny J, (1914) "The Electrical Discharge from Liquid Points, and A Hydrostatic Method of Measuring the Electric Intensity at their Surfaces", Physical Review, 3, 2, 69.

Zussman E, Theron A, Yarın AL, (2003) "Formation of Nanofiber Crossbarsin Electrospinning", Applied Physics Letters, 82 (6), 973-975.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Havva Dinç
Uyruğu : TC
Doğum Yeri ve Tarihi : Kadıköy / İstanbul , 29/09/1986
Telefon : 0533 624 90 81
Faks :
e-mail : havvadinc86@gmail.com

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	Yakacık Teknik Lisesi Kimya Bölümü Kartal /İstanbul	2004
Üniversite	:	Kocaeli Üniversitesi Yalıtım Teknolojisi Bölümü Hereke / Kocaeli	2006
		Selçuk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Selçuklu / Konya	2010
Yüksek Lisans :		Selçuk Üviversitesi Kimya Mühendisliği anabilim dalı Selçuklu / Konya	2013
		Silesian University of Technology Industrial and Engineering Chemistry (Erasmus) Gliwice / Poland	2012

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

Koysuren O, Karaman M, Dinc H (2012) Preparation and characterization of polyvinyl borate/polyvinyl alcohol (PVB/PVA) blend nanofibers. J Appl Polym Sci 124:2736-2741. doi: 10.1002/app.35035