



DÜŞÜK SICAKLIKTA SOL-GEL YÖNTEMİYLE ELDE
EDİLMİŞ ÇİNKO OKSİT (ZnO) KAPLANMIŞ TEKSTİL
MALZEMELERİNİN ÜRETİMİ ve KARAKTERİZASYONU

Zeynep İŞLEK CİN

Yüksek Lisans Tezi

Lif ve Polimer Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Doç. Dr. Ayşe BEDELOĞLU

2015



**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DÜŞÜK SICAKLIKTAKI SOL-GEL YÖNTEMİYLE ELDE
EDİLMİŞ ÇİNKO OKSİT (ZnO) KAPLANMIŞ TEKSTİL
MALZEMELERİNİN ÜRETİMİ ve
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zeynep İŞLEK CİN

Lif ve Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

**BURSA
Temmuz 2015**

YÜKSEK LİSANS TEZİ ONAY FORMU

“ZEYNEP İŞLEK CİN” tarafından “DOÇ. DR. AYŞE BEDELOĞLU” yönetiminde hazırlanan “DÜŞÜK SICAKLIKTA SOL-GEL YÖNTEMİYLE ELDE EDİLMİŞ ÇİNKO OKSİT (ZnO) KAPLANMIŞ TEKSTİL MALZEMELERİNİN ÜRETİMİ ve KARAKTERİZASYONU” başlıklı tez, kapsamı ve niteliği açısından incelenmiş ve **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Ayşe BEDELOĞLU (Danışman)
(Bursa Teknik Üniversitesi, Lif ve Polimer Mühendisliği)

Prof. Dr. Şule ALTUN
(Bursa Teknik Üniversitesi, Lif ve Polimer Mühendisliği)

Doç. Dr. Gülten ÖKMEN
(Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Biyoloji Bölümü)

Tez Savunma Tarihi: 27/07/2015

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Nurettin ACIR

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Zeynep İŞLEK CİN
İmzası:

TEŞEKKÜR

Tezimin her aşamasında yanımda olan ve büyük emeği geçen değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ayşe Çelik Bedeloğlu' na sonsuz teşekkür ederim. Ayrıca değerli yorumlarıyla tezimin oluşmasında bana destek olan ve bu alanda ilerlememde önemli katkıları olan bölüm hocalarımız Sayın Prof. Dr. Şule Altun, Doç. Dr. Hasan Basri Koçer ve Doç. Dr. İdris Çerkez' e çok teşekkür ederim.

Bursa Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği laboratuvarında çalışmama imkan sağlayarak tezimi destekleyen Yrd. Doç. Dr. Levent Hoşgün ve öğrencisi Zeynep Öztürk' e teşekkür ederim.

Üretilen örneklerin antibakteriyel testlerinde ve yorumlanmasında desteklerini esirgemeyen Doç. Dr. Gülten Ökmen hocama ve laboratuvar çalışanlarına teşekkür ederim.

Deneysel ve analiz aşamasında yardımlarını esirgemeyen bölüm asistanlarımız Ar. Gör. Fatma Özkan ve Ar. Gör. Yasin Altın ile, laboratuvarında beraber çalıştığımız Mahmut Taş ve Ayşe Sezer' e teşekkür ederim.

Yüksek Lisans eğitimim boyunca bana destek olan ve değerli yorumlarıyla kendimi geliştirmemi sağlayan diğer bütün değerli hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Eğitim sürecim boyunca bana destek olan ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Emin Akça ve ailesine sonsuz teşekkür ederim.

Bu zorlu ve yoğun süreçte bana maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili eşim Erdem Cin' e, annelerim Bedriye İşlek ve Filiz Cin' e, babalarım Hayreddin İşlek ve Akif Cin' e , kardeşim Halil İşlek ve eşi Nur İşlek' e ve sabırla beni bekledikleri için canım yavrularım Umut Kaan ve Elif Beren' e sonsuz teşekkür ederim.

Zeynep İŞLEK CİN
27/07/2015

İÇİNDEKİLER

Sayfa no

1. GİRİŞ	1
1.1 Nanolif	3
1.2 Nanoliflerin Uygulama Alanları	5
1.2.1 Filtrasyon alanında uygulamalar	6
1.2.2 Kompozit alanında uygulamalar	6
1.2.3 Sensör alanında uygulamalar	7
1.2.4 Elektrik ve optik uygulama alanları	7
1.2.5 Uzay uygulamaları	8
1.2.6 Savunma uygulamaları	8
1.2.7 Tarım uygulamaları	8
1.2.8 Biyomedikal uygulamalar	9
1.3 Nanolif Üretim Yöntemleri	11
1.3.1 Meltblown (Eriyik Üfleme) yöntemi ile nanolif üretimi	11
1.3.2 Spunbond (Eğirmeli Bağlantı) yöntemi ile nanolif üretimi	12
1.3.3 Bikomponent lifler yöntemi ile nanolif üretimi	13
1.3.4 Fibrolasyon yöntemi ile nanolif üretimi	14
1.3.5 Çekme (Drawing) yöntemi ile nanolif üretimi	15
1.3.6 Şablon Sentez yöntemi ile nanolif üretimi	15
1.3.7 Faz Ayrımı yöntemi ile nanolif üretimi	16
1.3.8 Kendiliğinden Montaj yöntemi ile nanolif üretimi	17
1.3.9 Elektroçekim (electrospinning) yöntemi ile nanolif üretimi	18
1.4 Elektroçekim Yöntemi	18
1.4.1 Elektroçekim yönteminin tarihçesi	18
1.4.2 Elektroçekim yöntemi	20
1.4.3 Modifiye edilmiş elektroçekim yöntemleri	24
1.4.4 Elektroçekim yöntemini etkileyen parametreler	25
1.5 Sol-Jel Yöntemi	36
1.5.1 Sol-Jel yönteminin aşamaları	39
1.5.2 Hidroliz reaksiyonu	40
1.5.3 Kondensasyon reaksiyonu	41
1.5.4 Polimerizasyon	42
1.5.5 Jelleşme	42
1.5.6 Yaşlanma	42
1.5.7 Kurutma	43
1.5.8 Kaplanma	43
1.5.9 Tekstil malzemelerinin sol-jel yöntemiyle kaplanması	44
1.6 Çinko Oksit' in Genel Özellikleri	48
1.7 Poliamid 6,6 Genel Özellikleri	50
2. LİTERATÜR ÖZETİ	52
3. MATERYAL ve YÖNTEM	70
3.1 Kullanılan Materyaller	70
3.2 Yöntem	71
3.2.1 Poliamid 6,6 çözeltisinin hazırlanması	71
3.2.2 Elektroçekim düzeneği	71
3.2.3 Sol-jel çözeltisinin hazırlanması	72

3.2.4 Nanolifli yüzeylerin daldırarak kaplama yöntemiyle sol-jel kaplanması	73
3.3 Nanolifli Yüzeylerin Karakterizasyonu	74
3.3.1 SEM analizleri	74
3.3.2 Nanoliflerin mekanik analizi	74
3.3.3 Nanolifli yüzeylerin termal analizi	75
3.3.4 Nanolifli yüzeylerin iç yapı analizi	75
3.3.5 Nanolifli yüzeylerin optik analizi	76
3.3.6 Nanolifli yüzeylerin antibakteriyel analizi	76
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	77
4.1 Malzeme Ağırlık Analiz Sonuçları	77
4.2 SEM Analizi Sonuçları	79
4.3 Mekanik Analiz Sonuçları	88
4.4 Termal Analiz Sonuçları	99
4.5 İç Yapı Analiz Sonuçları (FTIR Analiz Sonuçları)	105
4.6 Optik Analiz Sonuçları	115
4.7 Antibakteriyel Analiz Sonuçları	126
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	129
KAYNAKLAR	133
ÖZGEÇMİŞ	144

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa no</u>
Şekil 1.1 Çeşitli liflerin görsel olarak çapsal kıyaslanması	4
Şekil 1.2 Nanoliflerin çeşitli mikron yapılarla karşılaştırılması	4
Şekil 1.3 Nanolif uygulama alanları	5
Şekil 1.4 Nanolif kullanılarak üretilmiş hava filtresi	6
Şekil 1.5 Güneş yelkeni	7
Şekil 1.6 Tarımsal uygulamalarda nanolif kullanılması	8
Şekil 1.7 Nanolifli yüzey üzerinde skaffold oluşumu	9
Şekil 1.8 Yara örtü malzemesi olarak kullanılan nanolif uygulaması	10
Şekil 1.9 Nanolif üretim yöntemleri	11
Şekil 1.10 Eriyik üfleme (Meltblown) yöntemi ile nanolif üretimi	12
Şekil 1.11 Eğirmeli bağlantı yönteminin şematigi	13
Şekil 1.12 Çeşitli bikomponent lif yapıları ve enine kesitleri	14
Şekil 1.13 Çekme yöntemi ile nanolif üretimi	15
Şekil 1.14 Şablon sentezi yöntemiyle nanolif üretimi	16
Şekil 1.15 Faz ayrışması yöntemiyle nanolif elde edilmesi	16
Şekil 1.16 Kendiliğinden montaj yöntemiyle nanolif oluşturulması şematigi	17
Şekil 1.17 Elektroçekim sistem düzeneği	21
Şekil 1.18 Taylor konisinde oluşan yarı konik açısı	22
Şekil 1.19 Taylor konisi	22
Şekil 1.20 Elektroçekim yönteminde Whipping kararsızlığının şematik gösterimi	23
Şekil 1.21 Elektroçekim yöntemine etki eden parametreler	25
Şekil 1.22 PEO çözeltisinin elektrolif çekim sürecinde konsantrasyonun artmasıyla birlikte elektropüskürtmeden elektrolif çekimine doğru geçiş konsantrasyonları	26
Şekil 1.23 Konsantrasyon artışına bağlı olarak boncuk şekli arasındaki ilişki	27
Şekil 1.24 Yüzey geriliminin şematik gösterimi	27
Şekil 1.25 Polimer molekülleri ile çözgen arasındaki etkileşimlerin şematik olarak gösterimi	28
Şekil 1.26 PEO nanolif çaplarının çözeltide kullanılan farklı dielektrik katsayısına sahip çözgenlere göre değişimi	29
Şekil 1.27 Uygulanan farklı voltajlarda lif çapı ile elektriksel alan arasındaki ilişki	31
Şekil 1.28 Artan voltaj ile lif yapısının değişimi	31
Şekil 1.29 Polimer çözeltisinin akış hızıyla oluşan lif çapı arasındaki ilişki	32
Şekil 1.30 Elektroçekim metodu ile elde edilen polikaprolaktan (PCL) nanoliflerinde artan çözelti besleme hızına bağlı olarak boncuk boyutlarındaki değişim	32
Şekil 1.31 Elektroçekim yönteminde kullanılan bazı toplayıcı tipleri	33
Şekil 1.32 İki farklı toplayıcı-iğne arası mesafeden elde edilmiş Nylon 6,6 liflerinin görüntüleri	35
Şekil 1.33 Farklı bağıl nemlerde üretilmiş PVP liflerinin SEM görüntüleri	36
Şekil 1.34 Sol-Jel sürecinin basamakları	37
Şekil 1.35 Hidroliz reaksiyonu	40
Şekil 1.36 Yan ürün olarak alkol veren kondenzasyon reaksiyonu (olasyon reaksiyonu)	41
Şekil 1.37 Yan ürün olarak su veren kondenzasyon reaksiyonu (oksalasyon reaksiyonu)	41
Şekil 1.38 Sol-jel yönteminde kullanılan kaplama yöntemleri	44

Şekil 1.39 Sol-jel işlemi ile tekstil yüzeyinde silika kserojel film tabakasının oluşumu	45
Şekil 1.40 Nanosollerin farklı yöntemlerle kimyasal olarak modifiye edilmesi	46
Şekil 1.41 Nanosollerin fiziksel modifikasyonu ile tekstil malzemelerine kaplanması	47
Şekil 1.42 Tekstil malzemelerine sol-jel yöntemiyle kazandırılabilen fonsiyonellikler	47
Şekil 1.43 ZnO kristal yapısı	48
Şekil 1.44 Poliamid 6,6 polimerinin kimyasal formülü	50
Şekil 2.1 Nanoliflerin enine kesidi	54
Şekil 2.2 Farklı konsantrasyonda hazırlanan kök çözeltisiyle muamele eden PET kumaşın SEM ve AFM görüntüleri	56
Şekil 2.3 Farklı ağırlık oranıyla hazırlanan ZnO/PET nanoliflerinin SEM görüntüleri	57
Şekil 2.4 Ag doplu ZnO/naylon elektroçekim ile elde edilmiş yüzeylerin SEM görüntüleri ve antimikrobiyel test sonuçları	58
Şekil 2.5 a) naylon 6 b) ZnO nanopartiküllü naylon 6 nanoliflerinin SEM görüntüleri	59
Şekil 2.6 Elektroçekim/elektrosprey hibrid yöntemi	59
Şekil 2.7 a) 0,2 M PI/ZnO b) 0,5 M PI/ZnO c) 1 M PI/ZnO ve d) 2 M PI/ZnO nanolifli yapıların SEM görüntüleri, e) PI/ZnO nanoliflerinin dijital fotoğrafları	64
Şekil 2.8 a) naylon 6,6 nanolifleri, b) kök çözeltisiyle muamele ettirilmiş naylon 6,6 nanolifleri, c) büyütme çözeltisiyle muamele ettirilmiş naylon 6,6 nanoliflerinin SEM görüntüsü d) ZnO nanorodlarının TEM görüntüsü	65
Şekil 2.9 a) elektroçekim yöntemi ile naylon 6,6 çekirdek nanolif üretimi b) atomik tabaka biriktirme yöntemi ile ZnO kabuk nanolif yapısı üretimi c) nanolifli yapının şematik gösterimi	67
Şekil 2.10 a1) 8%-nylon 6,6/FA, a2) 5%-nylon 6,6/HFIP, a3) 8%-nylon 6,6/HFIP nanolif; ve b1) 8%-nylon 6,6/FA-ZnO, b2) 5%-nylon 6,6/HFIP-ZnO, b3) 8%- nylon 6,6/HFIP-ZnO core-shell nanolif yapılarının SEM görüntüleri	68
Şekil 2.11 a) nylon-ZnO nanoparçacıklar, b) nylon-ZnO nanoparçacıklar (yüksek yoğunlukta), ve c) nylon-ZnO nanoparçacıklar (en yoğun)	69
Şekil 3.1 a) Elektroçekim düzeneği b) Nanolifli yüzey oluşumu c) Düze ve toplayıcı mekanizması	72
Şekil 3.2 Nanolifli yüzeylerin daldırarak kaplama yönteminin yapıldığı cihaz	73
Şekil 3.3 Nanolifli yüzeylerin mekanik ölçümü	75
Şekil 4.1 Farklı oranlarda ZnO katkılı pa 6,6 nanolifli yüzeylerin SEM görüntüleri	80
Şekil 4.2 Farklı oranlarda ZnO katkılı pa 6,6 nanolifli yüzeylerin 1000 µm/s daldırma kaplama çekim hızlarıyla elde edilmiş sol-jelli yüzeylerin SEM görüntüleri	81
Şekil 4.3 Farklı oranlarda ZnO katkılı pa 6,6 nanolifli yüzeylerin 3000 µm/s daldırma kaplama çekim hızlarıyla elde edilmiş sol-jelli yüzeylerin SEM görüntüleri	82
Şekil 4.4 Farklı oranlarda ZnO katkılı pa 6,6 nanolifli yüzeylerin 5000 µm/s daldırma kaplama çekim hızlarıyla elde edilmiş sol-jelli yüzeylerin SEM görüntüleri	83

Şekil 4.5 Katkısız pa 6,6 nanolifli yüzeylerin farklı çekim hızlarıyla elde edilmiş sol-jelli yüzeylerin SEM görüntüleri	84
Şekil 4.6 % 1 ZnO katkılı pa 6,6 nanolifli yüzeylerin farklı çekim hızlarıyla elde edilmiş sol-jelli yüzeylerin SEM görüntüleri	85
Şekil 4.7 % 3 ZnO katkılı pa 6,6 nanolifli yüzeylerin farklı çekim hızlarıyla elde edilmiş sol-jelli yüzeylerin SEM görüntüleri	86
Şekil 4.8 % 5 ZnO katkılı pa 6,6 nanolifli yüzeylerin farklı çekim hızlarıyla elde edilmiş sol-jelli yüzeylerin SEM görüntüleri	87
Şekil 4.9 Katkısız pa 6,6 nanolifli yüzeyin kaplamasız ve farklı çekim hızlarıyla kaplanmış numunelerinin kuvvet/uzama grafiği	89
Şekil 4.10 % 1 ZnO katkılı pa 6,6 nanolifli yüzeyin kaplamasız ve farklı çekim hızlarıyla kaplanmış numunelerinin kuvvet/uzama grafiği	90
Şekil 4.11 % 3 ZnO katkılı pa 6,6 nanolifli yüzeyin kaplamasız ve farklı çekim hızlarıyla kaplanmış numunelerinin kuvvet/uzama grafiği	92
Şekil 4.12 % 5 ZnO katkılı pa 6,6 nanolifli yüzeylerin kaplamasız ve farklı çekim hızlarıyla kaplanmış numunelerinin mekanik ölçüm değerleri (yatay yönde)	93
Şekil 4.13 Farklı ZnO katkı oranlarıyla hazırlanan pa 6,6 nanolifli yüzeylerin kuvvet/uzama grafiği	95
Şekil 4.14 Farklı ZnO katkı oranlarıyla hazırlanan 1000 µm/s çekim hızıyla sol-jel ile kaplanan pa 6,6 nanolifli yüzeylerin kuvvet/uzama grafiği	96
Şekil 4.15 Farklı ZnO katkı oranlarıyla hazırlanan 3000 µm/s çekim hızıyla sol-jel ile kaplanan pa 6,6 nanolifli yüzeylerin kuvvet/uzama grafiği	97
Şekil 4.16 Farklı ZnO katkı oranlarıyla hazırlanan 5000 µm/s çekim hızıyla sol-jel ile kaplanan pa 6,6 nanolifli yüzeylerin kuvvet/uzama grafiği	98
Şekil 4.17 Farklı ZnO katkı oranları içeren elektroçekim işlemi ile elde edilmiş poliamid 6,6 nanoliflerinin TGA grafiği	100
Şekil 4.18 Sol-jel işleminde 1000 µm/s çekim hızıyla muamele edilmiş farklı ZnO katkı oranlı hazırlanmış poliamid 6,6 nanoliflerinin TGA grafikleri	100
Şekil 4.19 Sol-jel işleminde 3000 µm/s çekim hızıyla muamele edilmiş farklı ZnO katkı oranlı hazırlanmış poliamid 6,6 nanoliflerinin TGA grafikleri	101
Şekil 4.20 Sol-jel işleminde 5000 µm/s çekim hızıyla muamele edilmiş farklı ZnO katkı oranlı hazırlanmış poliamid 6,6 nanoliflerinin TGA grafikleri	102
Şekil 4.21 Katkısız poliamid 6,6 nanolifli yüzeylerin farklı sol-jel çekim hızlarıyla hazırlanmış numunelerinin TGA grafikleri	103
Şekil 4.22 % 1 ZnO katkılı poliamid 6,6 nanolifli yüzeylerin farklı sol-jel çekim hızlarıyla hazırlanmış numunelerinin TGA grafikleri	104
Şekil 4.23 % 3 ZnO katkılı poliamid 6,6 nanolifli yüzeylerin farklı sol-jel çekim hızlarıyla hazırlanmış numunelerinin TGA grafikleri	104
Şekil 4.24 % 5 ZnO katkılı poliamid 6,6 nanolifli yüzeylerin farklı sol-jel çekim hızlarıyla hazırlanmış numunelerinin TGA grafikleri	105
Şekil 4.25 % 1 ZnO katkılı poliamid 6,6 nanoliflerinin farklı çekim hızlarıyla sol-jel kaplanması ile elde edilen örneklere ait FTIR grafikleri (ayrıntılı)	106
Şekil 4.26 % 1 ZnO katkılı poliamid 6,6 nanoliflerinin farklı çekim hızlarıyla sol-jel kaplanması ile elde edilen örneklere ait FTIR grafikleri (genel)	106

Şekil 4.27 % 3 ZnO katkılı poliamid 6,6 nanoliflerinin farklı çekim hızlarıyla sol-jel kaplanması ile elde edilen örneklere ait FTIR grafikleri (ayrıntılı)	107
Şekil 4.28 % 3 ZnO katkılı poliamid 6,6 nanoliflerinin farklı çekim hızlarıyla sol-jel kaplanması ile elde edilen örneklere ait FTIR grafikleri (genel)	107
Şekil 4.29 % 5 ZnO katkılı poliamid 6,6 nanoliflerinin farklı çekim hızlarıyla sol-jel kaplanması ile elde edilen örneklere ait FTIR grafikleri (ayrıntılı)	108
Şekil 4.30 % 5 ZnO katkılı poliamid 6,6 nanoliflerinin farklı çekim hızlarıyla sol-jel kaplanması ile elde edilen örneklere ait FTIR grafikleri (genel)	109
Şekil 4.31 Poliamid 6,6 nanoliflerinin farklı çekim hızlarıyla sol-jel kaplanması ile elde edilen örneklere ait FTIR grafikleri (ayrıntılı)	109
Şekil 4.32 Poliamid 6,6 nanoliflerinin farklı çekim hızlarıyla sol-jel kaplanması ile elde edilen örneklere ait FTIR grafikleri (genel)	110
Şekil 4.33 Sol-jel uygulanmamış, farklı oranlarda ZnO katkılı Poliamid 6,6 nanoliflerinin FTIR grafikleri (ayrıntılı)	111
Şekil 4.34 Sol-jel uygulanmamış, farklı oranlarda ZnO katkılı Poliamid 6,6 nanoliflerinin FTIR grafikleri (genel)	111
Şekil 4.35 1000 µm/s çekim hızıyla sol-jel uygulanmış farklı ZnO katkılı Poliamid 6,6 nanoliflerine ait FTIR grafikleri (ayrıntılı)	112
Şekil 4.36 1000 µm/s çekim hızıyla sol-jel uygulanmış farklı ZnO katkılı Poliamid 6,6 nanoliflerine ait FTIR grafikleri (genel)	112
Şekil 4.37 3000 µm/s çekim hızıyla sol-jel uygulanmış farklı ZnO katkılı poliamid 6,6 nanoliflerine ait FTIR grafikleri (ayrıntılı)	113
Şekil 4.38 3000 µm/s çekim hızıyla sol-jel uygulanmış farklı ZnO katkılı poliamid 6,6 nanoliflerine ait FTIR grafikleri (genel)	113
Şekil 4.39 5000 µm/s çekim hızıyla sol-jel uygulanmış farklı ZnO katkılı Poliamid 6,6 nanoliflerine ait FTIR grafikleri (ayrıntılı)	114
Şekil 4.40 5000 µm/s çekim hızıyla sol-jel uygulanmış farklı ZnO katkılı Poliamid 6,6 nanoliflerine ait FTIR grafikleri (genel)	114
Şekil 4.41 Farklı ZnO katkı oranlarıyla elektroçekim işlemi ile elde edilmiş nanoliflere ait absorbands grafiği	115
Şekil 4.42 Farklı ZnO katkı oranıyla elektroçekim yöntemiyle üretilmiş nanolifli yüzeylerin a) geçirgenlik b) reflektans grafiği	116
Şekil 4.43 % 1 ZnO katkılı nanolifli yüzeylerin farklı çekim hızlarıyla sol-jel kaplanmış numunelere ait absorbands grafiği	117
Şekil 4.44 % 1 ZnO katkı oranıyla elektroçekim ile üretilmiş, farklı çekim hızlarıyla sol-jel kaplanmış nanolifli yüzeylerin a) geçirgenlik b) reflektans grafikleri	117
Şekil 4.45 % 3 ZnO katkılı nanolifli yüzeylerin farklı çekim hızlarıyla sol-jel kaplanmış numunelerine ait absorbands grafiği	118
Şekil 4.46 % 3 ZnO katkı oranıyla elektroçekim ile üretilmiş, farklı çekim hızlarıyla sol-jel kaplanmış nanolifli yüzeylerin a) geçirgenlik b) reflektans grafikleri	119
Şekil 4.47 % 5 ZnO katkılı nanolifli yüzeylerin farklı çekim hızlarıyla sol-jel kaplanmış numunelere ait absorbands grafiği	120

Şekil 4.48 % 5 ZnO katkı oranıyla elektroçekim ile üretilmiş, farklı çekim hızlarıyla sol-jel kaplanmış nanolifli yüzeylerin a) geçirgenlik b) reflektans grafikleri	120
Şekil 4.49 ZnO katkısız nanolifli yüzeylerin farklı çekim hızlarıyla sol-jel kaplanmış numunelerinin absorbands grafiği	121
Şekil 4.50 ZnO katkısız elektroçekim ile üretilmiş, farklı çekim hızlarıyla sol-jel kaplanmış nanolifli yüzeylerin a) geçirgenlik b) reflektans grafikleri	122
Şekil 4.51 Farklı ZnO katkı oranlarıyla elektroçekim işlemi ile üretilmiş 1000 µm/s çekim hızıyla sol-jel kaplanmış nanolifli yüzeylerin absorbands grafiği	123
Şekil 4.52 Farklı ZnO katkı oranlarıyla elektroçekim işlemi ile üretilmiş 1000 µm/s çekim hızıyla sol-jel kaplanmış nanolifli yüzeylerin a) geçirgenlik b) reflektans grafikleri	123
Şekil 4.53 Farklı ZnO katkı oranlarıyla elektroçekim işlemi ile üretilmiş 3000 µm/s çekim hızıyla sol-jel kaplanmış nanolifli yüzeylerin absorbands grafiği	124
Şekil 4.54 Farklı ZnO katkı oranlarıyla elektroçekim işlemi ile üretilmiş 3000 µm/s çekim hızıyla sol-jel kaplanmış nanolifli yüzeylerin a) geçirgenlik b) reflektans grafikleri	125
Şekil 4.55 Farklı ZnO katkı oranlarıyla elektroçekim işlemi ile üretilmiş 5000 µm/s çekim hızıyla sol-jel kaplanmış nanolifli yüzeylerin absorbands grafiği	125
Şekil 4.56 Farklı ZnO katkı oranlarıyla elektroçekim işlemi ile üretilmiş 5000 µm/s çekim hızıyla sol-jel kaplanmış nanolifli yüzeylerin a) geçirgenlik b) reflektans grafikleri	126
Şekil 4.57 Farklı nanofiber uygulamalarının Staphylococcus Epidermidis' e karşı antibakteriyel aktiviteleri	127
Şekil 4.58 Staphylococcus epidermidis' e karşı referans antibiyotiklerin etkisi	128

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa no

Çizelge 1.1 Elektroçekim yöntemi ve nanolifler ile ilgili yapılan yayınlar	20
Çizelge 1.2 ZnO' in 300 K 'de özelliklerinin bazıları	49
Çizelge 1.3 Poliamid 6,6 polimerinin teknik özellikleri	51
Çizelge 2.1 Sol-jel metoduyla hazırlanan öncül çözeltinin konsantrasyon oranları	55
Çizelge 3.1 Değişen parametrelerle sol-jel kaplanmış ve elektroçekimle üretilmiş nanoliflerin isimlendirilmesi	73
Çizelge 4.1 Deneylerde üretilen nanolifli yapıların ve kaplama maddesinin miktarı	77
Çizelge 4.2 Nanolifli yapıların kaplama işleminden önce ve sonraki kütleleri	78
Çizelge 4.3 Katkısız pa 6,6 nanolifli yüzeylerin kaplamasız ve farklı çekim hızlarıyla kaplanmış numunelerinin mekanik ölçüm değerleri (paralel yönde)	88
Çizelge 4.4 Katkısız pa 6,6 nanolifli yüzeylerin kaplamasız ve farklı çekim hızlarıyla kaplanmış numunelerinin mukavemet ölçüm değerleri (yatay yönde)	89
Çizelge 4.5 % 1 ZnO katkılı pa 6,6 nanolifli yüzeylerin kaplamasız ve farklı çekim hızlarıyla kaplanmış numunelerinin mekanik ölçüm değerleri (paralel yönde)	90
Çizelge 4.6 % 1 ZnO katkılı pa 6,6 nanolifli yüzeylerin kaplamasız ve farklı çekim hızlarıyla kaplanmış numunelerinin mekanik ölçüm değerleri (yatay yönde)	90
Çizelge 4.7 % 3 ZnO katkılı pa 6,6 nanolifli yüzeylerin kaplamasız ve farklı çekim hızlarıyla kaplanmış numunelerinin mekanik ölçüm değerleri (paralel yönde)	91
Çizelge 4.8 % 3 ZnO katkılı pa 6,6 nanolifli yüzeylerin kaplamasız ve farklı çekim hızlarıyla kaplanmış numunelerinin mekanik ölçüm değerleri (yatay yönde)	91
Çizelge 4.9 % 5 ZnO katkılı pa 6,6 nanolifli yüzeylerin kaplamasız ve farklı çekim hızlarıyla kaplanmış numunelerinin mekanik ölçüm değerleri (paralel yönde)	93
Çizelge 4.10 % 5 ZnO katkılı pa 6,6 nanolifli yüzeylerin kaplamasız ve farklı çekim hızlarıyla kaplanmış numunelerinin mekanik ölçüm değerleri (yatay yönde)	93
Çizelge 4.11 Farklı ZnO katkı oranlarıyla hazırlanan pa 6,6 nanolifli yüzeylerin mekanik ölçüm değerleri	94
Çizelge 4.12 Farklı ZnO katkı oranlarıyla hazırlanan pa 6,6 nanolifli yüzeylerin mekanik ölçüm değerleri (yatay yönde)	94
Çizelge 4.13 Farklı ZnO katkı oranlarıyla hazırlanan 1000 µm/s çekim hızıyla sol-jel ile kaplanan pa 6,6 nanolifli yüzeylerin mekanik ölçüm değerleri (paralel yönde)	95
Çizelge 4.14 Farklı ZnO katkı oranlarıyla hazırlanan 1000 µm/s çekim hızıyla sol-jel ile kaplanan pa 6,6 nanolifli yüzeylerin mekanik ölçüm değerleri (yatay yönde)	96

Çizelge 4.15 Farklı ZnO katkı oranlarıyla hazırlanan 3000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla sol-jel ile kaplanan pa 6,6 nanolifli yüzeylerin mekanik ölçüm değerleri (paralel yönde)	97
Çizelge 4.16 Farklı ZnO katkı oranlarıyla hazırlanan 3000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla sol-jel ile kaplanan pa 6,6 nanolifli yüzeylerin mekanik ölçüm değerleri (yatay yönde)	97
Çizelge 4.17 Farklı ZnO katkı oranlarıyla hazırlanan 5000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla sol-jel ile kaplanan pa 6,6 nanolifli yüzeylerin mekanik ölçüm değerleri (paralel yönde)	98
Çizelge 4.18 Farklı ZnO katkı oranlarıyla hazırlanan 5000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla sol-jel ile kaplanan pa 6,6 nanolifli yüzeylerin mekanik ölçüm değerleri (yatay yönde)	98
Çizelge 4.19 Farklı ZnO katkı oranlarıyla hazırlanmış ve sol-jel kaplanmış örneklerin antibakteriyal aktiviteleri	127
Çizelge 4.20 S. aureus ve S. epidermidis' in antibiyotik direnç profilleri	128



SEMBOL VE KISALTMA LİSTESİ

Semboller

Å	Açıklama
°	Amstrong
°C	Derece
cfu	Celcius
cm	Koloni oluşma birimi
da	Santimetre
eV	Dakika
g	Elektrovolt
kV	Gram
M	Kilovolt
m ²	Molar
mg	Metrekare
ml	Miligram
mm	Mililitre
N	Milimetre
nm	Newton
s	Nanometre
sa	Saniye
Tg	Saat
µm	Camsı geçiş sıcaklığı
pH	Mikrometre
	Hidrojenin gücü (Power of Hidrogen)

Kisaltmalar

Ag	Açıklama
ALD	Gümüş
CeAc	Atomik tabaka biriktirme
CdO	Selüloz asetat
DMAc	Kadmiyum oksit
DMF	N,N dimetil asetamit
FAS	Dietilenformamid
FESEM	Floroalkilsilan
FTIR	Alan etkili taramalı elektron mikroskobu
Ga	Fourier transform infrared spektrometresi
HCSA	Galyum
HEA	Compersülfonik asit
MHA	Hekzametilendiamin
NB	Mueller Hinton Agar
ODA	Nutrient Broth
Pa 6,6	4,4 oksidianilin
PAA	Poliamid 6,6
PANİ	Poli amik asit
PCL	Polianilin
PEG	Polikaprolakton
PEO	Polietilenglikol
PET	Polietilenoksit
PLA	Polietilentereftalat
	Polilaktik asit

PMDA	Polimelitik dianhidrat
PP	Polipropilen
PPV	Polifenilenvinilen
PPy	Polipirol
PU	Poliüretan
PVA	Polivinilalkol
PVAc	Polivinilasetat
PVP	Polivinilpirolidon
ROJ	Reaktif oksijen yapılar
XRD	X-Ray kırınım yöntemi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TGA	Termal gravimetrik analizör
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
TFO	Trifloroetanol
UV	Ultra viole
ZnAc	Çinko asetat
ZnO	Çinko oksit

ÖZET

DÜŞÜK SICAKLIKTA SOL-GEL YÖNTEMİYLE ELDE EDİLMİŞ ÇİNKO OKSİT (ZnO) KAPLANMIŞ TEKSTİL MALZEMELERİNİN ÜRETİMİ ve KARAKTERİZASYONU

Zeynep İŞLEK CİN

Bursa Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lif ve Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Doç. Dr. Ayşe BEDELOĞLU

27 Temmuz 2015, 144 sayfa

Bu çalışmada, konvansiyonel sentetik tekstil liflerinden biri olan Poliamid 6,6 polimerinin formik asit içinde çözülerek uygun parametrelerle elektroçekim yöntemi vasıtasıyla nanolifli yüzeyler elde edilmesi temel alınmıştır. Poliamid 6,6 çözeltisi içine farklı oranlarda ZnO nanotoz (nanotoz parçacık boyutu 50 nm’ den küçük olan) eklenerek, ZnO nanotozların nanolif yüzeyinde etkileri analiz edilmiştir. Literatürde ZnO nanoparçacıklarının sol-jel ile elde edilip çeşitli yüzeylere ZnO nanoparçacıklarının antimikrobiyel, UV koruyucu, anti reflektif, elektriksel iletkenlik, süper hidrofobiklik, fotokatalitik gibi üstün özelliklerini kaplayarak geliştirmek için çeşitli çalışmalar mevcuttur. Ancak çoğu çalışmada ZnO, yüksek sıcaklıkla tavlanylmalıdır. Tekstil lifleri yüksek sıcaklıklarda bozunabilen malzemelerdir. Bu çalışmamızda sol-jel ile elde edilen ZnO nanoparçacıkları literatürden farklı olarak kaplama yapıldıktan sonra düşük sıcaklıkta (100 ° C) tavlanylmıştır. Farklı oranlarda ZnO nanotoz içeren Poliamid 6,6 nanolifli yapılar, 0,5 M hazırlanan ZnO sol-jel çözeltisine daldırarak kaplama (dip-coating) yöntemiyle farklı çekim hızlarıyla kaplanmıştır. Elde edilen ZnO sol-jel kaplanmış yüzeyler, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey analizi yapılarak nanolifli yüzey ve sol-jel kaplama varlığı teyit edilmiştir. Ayrıca sol-jel kaplanmış nanolifli yüzeylerin iç yapı, termal, optik, mekanik ve antibakteriyel analizleri yapılmıştır. ZnO sol-jel kaplanmış nanolifli yapılar, sahip oldukları özellikle iyi mekanik ve antirefleksans

özellikleri ve ayrıca antibakteriyelliği (P3) sayesinde tekstil malzemesinin (spor tekstilleri gibi) iç ve dış yüzeyinde kullanılabilir.

Anahtar sözcükler: Elektroçekim, nanolif, çinko oksit (ZnO), sol-jel, düşük sıcaklık



ABSTRACT

MANUFACTURING AND CHARACTERISATION OF TEXTILE MATERIALS COATED WITH ZINC OXIDE (ZnO) OBTAINED BY SOL-GEL TECHNIQUE AT LOW TEMPERATURE

Zeynep ISLEK CIN

Bursa Technical University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Fiber and Polymer Engineering Program

Master of Science Thesis

Doç. Dr. Ayse BEDELOGLU

27 July 2015, 144 pages

This study is based on obtaining Polyamide 6,6 nanofiber which is produced from one of the conventional synthetic textile polymers, polyamide 6,6 dissolved in formic acid via electrospinning method with appropriate parameters. Different proportions of ZnO nano powder (nano powder particle size is smaller than 50 nm) is added into Polyamide 6,6 solutions and analyzed the effects of the ZnO nano powder on nanofibers surface. In the literature, there have been many studies which aimed to developing the excellent properties of ZnO nanoparticles obtained by sol-gel particles deposited on various surfaces for antimicrobial, UV protective, anti-reflective, electrically conductive, super-hydrophobicity and photocatalytic properties. However, ZnO is annealed at high temperature in most of the work. But textile fiber materials are degradable at high temperatures. Different from the literature, in this study ZnO nanoparticles obtained by sol-gel is annealed at low temperature (100 ° C) after deposition. Polyamide 6.6 nanofiber structures containing different amounts of ZnO nano powder, were coated with 0.5 M prepared ZnO sol-gel solution via dip coating method at different speeds. The presence of the sol-jel coating and nanofiber surface has been confirmed by using a scanning electron microscope (SEM) analyzed ZnO sol-gel coated nanofiber surface. Also the sol-gel coated nanofiber structure are investigated interms of the internal structure, thermal, optical, mechanical and antibacterial analyzes. The ZnO sol-gel coated nanofiber

structures with the good mechanical, anti-reflective and antibacterial properties can be used as the textile material (such as sports textiles) for the inner and outer surfaces.

Key words: Electrospinning, nanofiber, zinc oxide (ZnO), sol-gel, low temperature



1. GİRİŞ

20. yüzyıldan günümüze kadar gelineen dönemde; teknolojinin görüntüleme ve analiz teknikleri açısından gelişmesiyle yeni oluşturulan yapılara kazandırılan fonksiyonellik; yaşamımıza getirdiği kolaylıklar açısından nanoteknolojiye büyük önem kazandırmaktadır. Maddenin boyutları nanometrik birimlere indirildiği zaman; yapının mekanik, fiziksel, optik ve elektriksel özelliklerinin değiştirilmesiyle yeni yapısal ve işlevsel özellikler kazandırılabilir. Geliştirilen çeşitli yöntemlerle kontrollü olarak malzemenin nanoboyutta çalışılabilmesi; teknolojiye büyük fırsatlar sağlayabilir. [1]

Nanoteknoloji ürünlerinin pazarı hızla artmaktadır. 2008 yılında 3,7 milyar dolarlık olan Dünya nano malzeme tüketiminin, 2020 yılında yaklaşık 25 kat artarak 90 milyar dolar olması beklenmektedir. Gelişmiş ülkeler arasında yoğun kullanım görülse de, elektronik cihazlarda birçok aşamada nano malzeme kullanımı ile Uzakdoğu Asya ülkelerinin de büyük bir pazar haline dönüşeceği ön görülmektedir. [2]

Tekstil liflerine fonksiyonellik kazandırabilmek için farklı çaplar, katkılar, şekiller ve düzenlemeler yapılabilir. Örneğin; lif çapı nanoboyutlarda çalışıldığında yüzey alanında ve gözeneklilikte artışla beraber gözenek boyutunda düşüş gözlenir. Yüksek gözeneklilik ve gözenek boyutunda düşüş ile yüksek verimli filtre malzemeleri elde edilebilir. Birkaç nanometre ile birkaç yüz nanometre arasında değişen çaplara sahip liflerin doku mühendisliği, yara örtüleri, koruyucu giysiler, kompozitler, ilaç iletim sistemleri gibi çeşitli uygulama alanları mevcuttur. Ayrıca nanoboyutta eklenen katkılar ile antimikrobiyellik, UV dayanım gibi özellikler liflere ve tekstil malzemelerine kazandırılabilir.

Elektroçekim yöntemi nano boyutta lif üretiminde etkin ve verimli bir yöntemdir. 50'den fazla polimerle çalışabilme, ucuz ve kolay bir işlem olması, kesintisiz çalışabilme ve parametreleri değiştirilerek lifin yapısının ve boyutlarının istenilen doğrultuda geliştirilmesiyle çeşitli mühendislik alanlarını içeren disiplinlerarası bir yöntemdir. Nanoboyutta malzemeye kazandırılmak istenen özellikler, fiziksel veya

kimyasal buhar biriktirme, elektrokimyasal kaplama, elektropüskürtme gibi çeşitli kaplama yöntemleriyle kazandırılabilceğı gibi; polimerlerin karışımı veya polimer çözeltilisine katkı malzemeleri katılmasıyla nanolif üretilmesiyle de yapılabilir. Ancak nanolif üretimine etki eden parametrelerin çok fazla olmasından kaynaklı kontrollü bir üretim yapabilme güçlüğü ve üretim hızının düşük olmasından dolayı endüstriyel alanda tam anlamıyla uygulamaya geçilmemiştir. Bu konuyla ilgili çeşitli çalışmalar mevcuttur.

19. yüzyılda keşfedilmiş sol-jel yöntemiyle ilgili araştırmalar 1970' li yıllardan sonra artmıştır. Sol-jel metodunun süspansiyonun ya da solüsyonunun jelleşebildiğı tüm sistemlerde kullanabilmesi nedeniyle farklı araştırma alanlarında yoğun olarak bu yöntemle çalışılmaktadır. Bu alanlardan biri de tekstil alanıdır. Çok daha az kimyasal kullanımı ile, çalışma koşullarının basit, çevreci ve ucuz olmasının yanında tekstil malzemelerine güç tutuşurluk, elektriksel iletkenlik, su-kir-yağ iticilik, hidrofobik veya hidrofillik, UV koruyuculuk gibi çeşitli özellikleri kazandırabilmesiyle avantajlar sağlamaktadır.

Poliamid 6,6 polimeri (pa 6,6) ile üretilen lifler, tekstil sektöründe birçok alanda (spor giyim, halı, paraşüt, yapı sektörü, taşıyıcı konveyörler ve hava yastıkları gibi) kullanılan konvansiyonel insan yapımı (sentetik) bir liftir. Kopma mukavemeti 0,4-0,6 N/tex ve kopma uzaması % 20-30 özelliklere sahiptir. [1]

Oda sıcaklığında 3,3 eV' luk bant geçişli yasak enerji aralığı olan ZnO yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olmasıyla optik ve elektriksel alanlarda geniş uygulama alanları bulur. ZnO, inorganik antimikrobiyal bir madde olmasının yanında elektriksel iletkenlik, fotokatalitik ve UV absorpsiyonu gibi fonksiyonelliğı ile malzemeye üstün özellikler kazandırır. Non-toksik olması güvenle kullanılmasını sağlar. ZnO' in çeşitli yöntemlerle tekstil malzemelerine uygulanması mevcuttur. Kumaş yüzeyine ZnO uygulaması ile antimikrobiyal özellikli bandajlar, ZnO' in sol-jel işlemi kullanılarak su itici özellik kazandırılmış tekstil materyalleri mevcuttur. [112-117]

Bu çalışmada, elektroçekim yönteminin getirdiği yüksek yüzey alanı ve gözeneklilik performansı ile pa 6,6 tekstil malzemesinin mekanik ve fiziksel özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmaktadır. ZnO nanopartiküllerinin yukarıda bahsedilen üstün özellikleri polimer çözeltisine katılarak, elektroçekim yöntemiyle elde edilmiş nanolifli tekstil malzemesinin özelliklerine etkisi karşılaştırılmıştır. Ayrıca elde edilen nanolifli yüzeyler dip-coating (daldırarak kaplama) yöntemi vasıtasıyla ZnO sol-jel çözeltisiyle kaplanarak; pa 6,6 nanolifli yüzeylerin mekanik, optik ve antibakteriyel performansının geliştirilmesi hedeflenilmektedir. Elde edilen yüzeylerin mekanik, termal ve optik analizleri yapılmıştır. Nanolifli yüzeylerin, yüzey karakteristiği taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile belirlenmiştir. Yüzeylerin antibakteriyellik analizi ile bakterilere karşı etkileri karşılaştırılmıştır. Mekanik özelliklerinin belirlenmesi için kopma kuvveti ve uzaması testleri; Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR) ölçümleri ile de nanolifli yüzeylerin iç yapısı incelenmesi yapılmıştır. UV spektrometre ile malzemenin optik özellikleri incelenmiştir. Nanoyüzeylerin termal analizleri ise termal gravimetrik analizör (TGA) ile yapılmıştır.

Ayrıca giriş bölümünde nanolifler tanımlanmış ve çeşitli üretim yöntemleri belirtilmiştir. Uygulama alanlarından bahsedildikten sonra elektroçekim yöntemi hakkında bilgi verilmiştir. Devamında sol-jel tekniği, pa 6,6 polimeri ve ZnO ile ilgili bilgi verilmiştir.

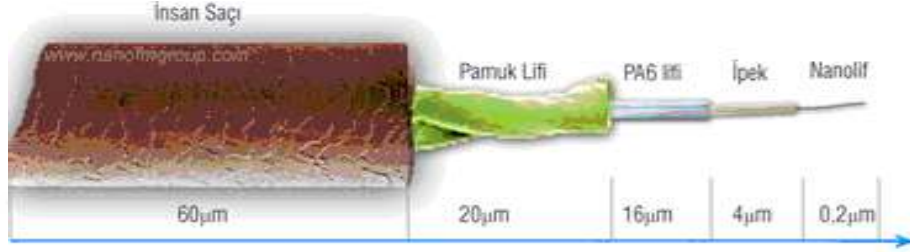
İkinci kısımda ZnO maddesinin tekstilde kullanım alanları, sol-jel tekniği ile tekstil alanında aplikasyonu ve elektroçekim yönteminde ZnO katkılı nanolifli yüzey eldesiyle ilgili literatür özetlenmiştir. Üçüncü bölümde kullanılan malzemeler, cihazlar ve yöntemler belirtilmiştir. Dördüncü bölümde ise gerçekleştirilen deneylerin sonuçları belirtilmiş ve sonuçlar yorumlanmıştır. Tezin son bölümünde ise elde edilen tüm sonuçlar değerlendirilerek yorumlanmış ve önerilerde bulunulmuştur.

1.1. Nanolif

Nanolifler, bir mikrondan daha düşük çaplara sahip olarak üretilmiş lifler olarak tanımlanabilir. Yüksek yüzey alanına sahip olma özellikleri ve gözenekli yapılarıyla,

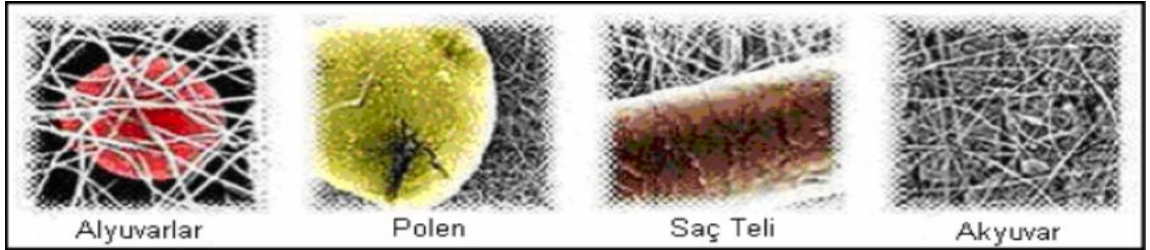
çeşitli alanlarda kullanım olanağına sahiptirler. [2] Farklı kaynaklarda ise nanolifler, çapları 0.5 mikrondan daha küçük olan lifler olarak da tanımlanabilmektedir. [2]

Nanoliflerin çaplarının diğer liflerle görsel kıyaslaması Şekil 1.1’ de görülmektedir.



Şekil 1.1 Çeşitli liflerin görsel olarak çapsal kıyaslanması [3]

Mikroskobik büyütme özellikle taramalı elektron mikroskobu, alan etkili taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) gibi çok detaylı büyütme yapabilen mikroskobik cihazlarla nanolifler görüntülenir. Normal hayatta gözle göremeyeceğimiz yapılarla nanoliflerin karşılaştırılması Şekil 1.2’ de görülmektedir.



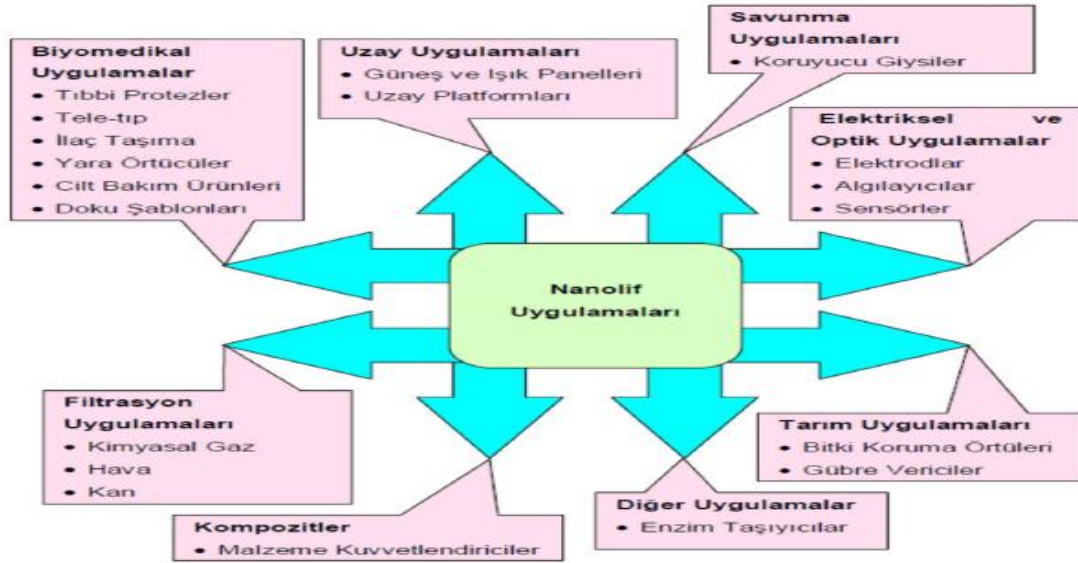
Şekil 1.2 Nanoliflerin çeşitli mikron yapılarla karşılaştırılması [2,4]

Nanolifler kazandırdıkları birim kütledeki yüzey alanında artış, esneklik, yüksek gözeneklilik oranı, küçük gözenek boyutları; dolayısıyla yüksek filtreleme performansı, tutumda iyi performans, yüksek moleküler oryantasyon, mukavemet ve düşük özgül ağırlık özellikleriyle elde edilen malzemeye üstün mekaniksel, fiziksel ve kimyasal özellikler kazandırmaktadırlar. [5-9]

Nanolifler yüzey alanlarının artmasıyla; fonksiyonel grupları, iyonları ve farklı nano seviyedeki yapıları tutma veya yayma yetilerinin yüksek olmasını sağlamaktadırlar. [2] Ayrıca boyutlarının çok küçük olması yüzünden yapısal kusurları daha az olduğu için mekanik özellikleri çok iyi performans göstermektedir. [8]

1.2. Nanoliflerin Uygulama Alanları

Nanolifler geniş yüzey alanları, düşük özgül ağırlıkları ve yüksek gözenekli yapıları gibi kendilerine has özellikleriyle geniş uygulama alanlarına sahiptir. [10] Filtrasyon, biyomedikal uygulamalar, sensör, kozmetik, koruyucu giysi, elektrik ve optik, kompozit ve tarım alanlarında nanolifler uygulanabilmektedir. (Şekil 1.3)



Şekil 1.3 Nanolif uygulama alanları [11]

1.2.1. Filtrasyon alanında uygulamalar

Filtrasyon performansını belirleyen en önemli özellik lif inceliğidir. Nanoliflerin çok ince lif çaplarına sahip olmaları ve gözenek boyutlarının çok küçük ve kontrol edilebilir

olması ile elde ettikleri düşük hava direnci ve üstün filtrasyon performansları ile filtrasyon uygulamalarında büyük avantaj kazanmaktadırlar. [5] Elektroçekim işlemi sırasında nanolifler elektrostatik olarak yüklendikleri için filtrasyon süreci boyunca basınç değerinde değişme olmadan da filtre edilmek istenen parçalar elektrostatik kuvvetlerin çekimi ile tutulurlar. [10, 12]

Şekil 1.4’ te nanolif kullanılarak üretilmiş hava filtrelerine örnek gösterilmektedir.



Şekil 1.4 Nanolif kullanılarak üretilmiş hava filtresi [13]

1.2.2. Kompozit alanında uygulamalar

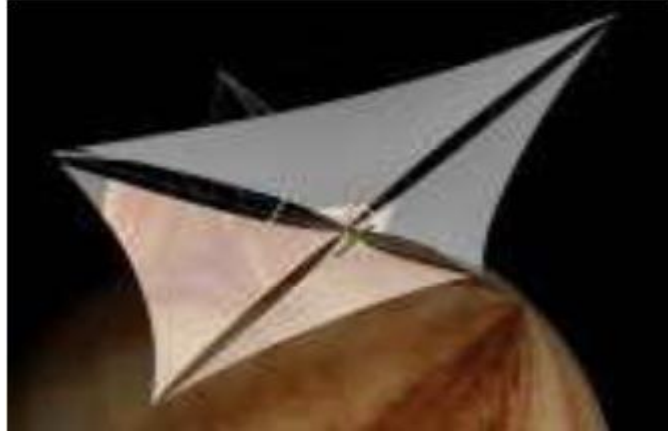
Kompozitlerde lif takviyelendirmesi ile mukavemet ve modül değerlerinde artış gözlenir. Lif matriks ara yüzeyinin yüzey alanının geliştirilmesiyle kompozit özelliklerinde geliştirme sağlanır. Yüksek yüzey alanına sahip nanolifler, kompozit oluşturulurken kullanıldığında; mekanik, termal, fiziksel ve kimyasal özelliklerinde performans artışı sağlarlar. [14] Ayrıca nanoliflerin düşük özgül ağırlıklarıyla kompozit malzemelerin hafifletilmesinde fayda sağlarlar [5] Ayrıca nanolif kullanımı kompozitlerde ışığın dalga boyundan lif çapları daha küçük olduğunda şeffaflaşabilir. [10]

1.2.3. Sensör alanında uygulamalar

Geniş yüzey alanına sahip olmalarıyla nanolifler sensör malzemesi olarak kullanırlar. Sensörler, dışarıdan aldıkları uyarıcılar sayesinde kimyasal ya da fiziksel tepkileri elektriksel sinyallere çevrilmesiyle ölçülebilen malzemelerdir. Nanolifler optik, gaz, biyo ve kimyasal sensörler gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. [15]

1.2.4. Elektronik ve optik uygulama alanları

Elektronik ve optik uygulamalarda, kullanılan malzemelerin çok küçük ve fonksiyonel olması beklenen bir özelliktir. İletken polimerlerin nanolif olarak elde edilebilmesi bu alanlarda yeni uygulamalara imkan sağlamaktadır. Üç boyutlu bağlantılı ve yüksek gözenekli yapısıyla nanolifler iyonların iletimini kolaylaştırır. Nanoliflerin üstün özellikleriyle, yüksek performanslı pil üretilmesinde, gözenekli elektrod uygulamalarında, elektriksel sensör uygulamalarında kullanılmaktadır. [6-16] (Şekil 1.5)



Şekil 1 5 Güneş yelkeni [2]

1.2.5. Uzay uygulamaları

Nanolifler yoğunluklarının düşük olmasından dolayı hafif malzemelerdir. Mukavemetleri yüksek malzemelerden üretilen nanolifler yüksek mukavemet

özelliklerinden dolayı uzay uygulamalarında yoğun olarak kullanılmaktadır. Örneğin uzay araçlarında kurulan güneş ve ışık panellerinde nanolifler kullanılmaktadır. [17]

1.2.6. Savunma uygulamaları

Nanolifler yüksek yüzey alanlarıyla, gözenek boyutlarının çok küçük olması ve yüksek gözeneklilik oranından dolayı kimyasal maddenin kumaş ile temas halinde iyi direnç göstermesini sağlamaktadır. [16]

Askeri uygulamalarda ve koruyucu giysilerde hafif ve nefes alabilen, zor hava koşullarına dayanıklı, kimyasal ve biyolojik etkilere karşı dirençli özelliklere sahip olması istenir. Ayrıca nanosensör, nanoelektronik ve nanokompozit özelliklerinden dolayı faydalanılır.[16]

1.2.7. Tarım uygulamaları

Bitkileri korumak amaçlı ve gübre salınımının zamana dağılımının sağlanması gibi uygulamalarda nanolif yapılar kullanılabilir. (Şekil 1.6)



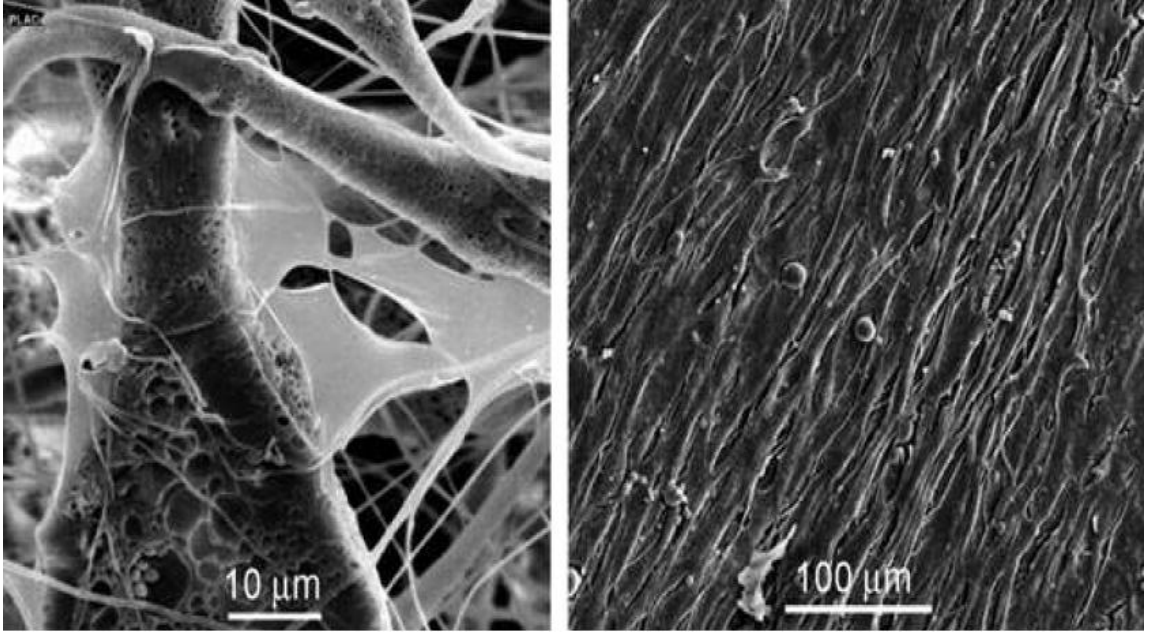
Şekil 1.6 Tarımsal uygulamalarda nanolif kullanılması [18]

1.2.8. Biyomedikal uygulamalar

Nanolifler üstün özelliklerinden dolayı doku mühendisliği, yara örtücü malzemelerde, yapay damar ve yapay organ gibi tıbbi protezlerde, ilaç transferinde ve cilt bakım ürünlerinde kullanılmaktadır.

Doku mühendisliği uygulamalarında, skaffold (doku çatısı) ve ekstrasellüler matriks yerine, geniş yüzey alanına ve yüksek gözenekli üç boyutlu nanolifli yapılar kullanılabilir. [8]

Şekil 1.7’ de görüleceği üzere Greiner ve ark., polilaktik asit polimeri üzerinde hücre büyümesi gerçekleştirmiştir. İlk resimde çoğalan hücrelerin nanoliflerin oryantasyonu yönünde olduğu görülebilir. Ayrıca hücre tutunması ve gelişimi en iyi nanolifli yapılar içinde olur. [8]



Şekil 1.7 Nanolifli yüzey üzerinde skaffold oluşumu [8]

Dağılım kanalının kısa ve yüksek yüzey alanı özellikleriyle nanolifler, ilaç salınım malzemeleri olarak diğer kullanılan malzemelere göre daha gelişmiş özellikler gösterebilir. İlaç salınımı uygulamalarında kullanılan nanoliflerin, ilacın belirli sürede istenilen oranda kontrol edilebilir şekilde kana veya hücrelere geçişini sağlayabilecek özellikte olması istenir. Yalnızca ilacın ulaşması istenen dokuya ilacın salınımı diğer beklenen özelliğidir. Elektroçekim işleminde uygulanan voltajın ilacın yapısı üzerinde etkisi önemsiz olduğu için nanoliflere ilaç yüklemek kolay bir işlemdir. Özellikle tümör terapisi ve ağrı tedavisinde ilaç salınımlı nanolif uygulamaları mevcuttur.[19]

Yara örtüsü olarak kullanılan malzemelerden; yarayı dış etkenlerden koruması, istenmeyen vücut sıvılarını dışarı salınımının sağlanması, bakteri ve diğer mikroorganizmaların oluşumunu önlemek, iyileşme sürecini hızlandırmak ve yara izini minimum seviyede tutmaktır. Yüksek gözenekli yapılarıyla, küçük gözenekleri ve geniş yüzey alanıyla yara sıvısının dışarı atılmasını sağlar ve bakteri oluşumunu en azda tutar. Ayrıca antimikrobiyellik, antibakteriyellik gibi farklı özelliklerde kazandırabilir. (Şekil 1.8) Yara örtülerinde kullanılacak nanoliflere ilaç salınımı özelliği kazandırılabilir. Nanolifli yara örtüsü uygulamalarında daha az yara izi kaldığı tespit edilmiştir. [19, 20]

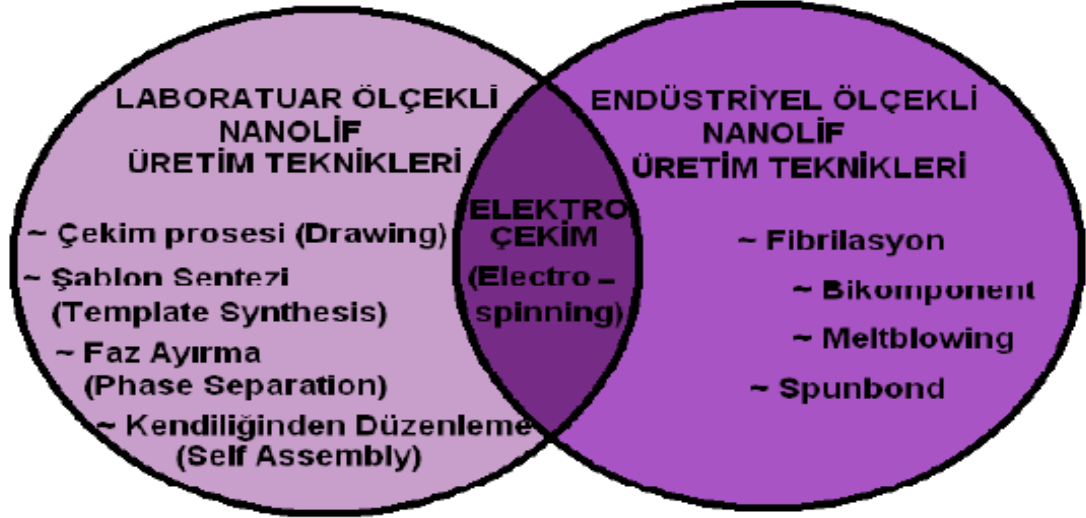


Şekil 1.8 Yara örtü malzemesi olarak kullanılan nanolif uygulaması [5]

Nanolifler cilt bakım ürünü olarak, cilt temizleyicisi, cilt bakım maskesi veya akne gibi cilt hastalıklarını iyileştirici olarak kullanılır. Yüksek yüzey alanı sayesinde cilde verilmesi istenen maddenin iletim hızı yüksektir. [16]

1.3. Nanolif Üretim Yöntemleri

Nanolif üretim yöntemleri endüstriyel ve laboratuvar ölçekli olmak üzere ikiye ayrılabilir. (Şekil 1.9) Laboratuvar ölçekli üretim tekniklerinin endüstriyel kullanım alanları yoktur. En yeni ve gelişmiş üretim tekniklerinden olan elektroçekim yöntemi hem laboratuvar hem de endüstriyel uygulanabilirliği ile ön plana çıkmaktadır.

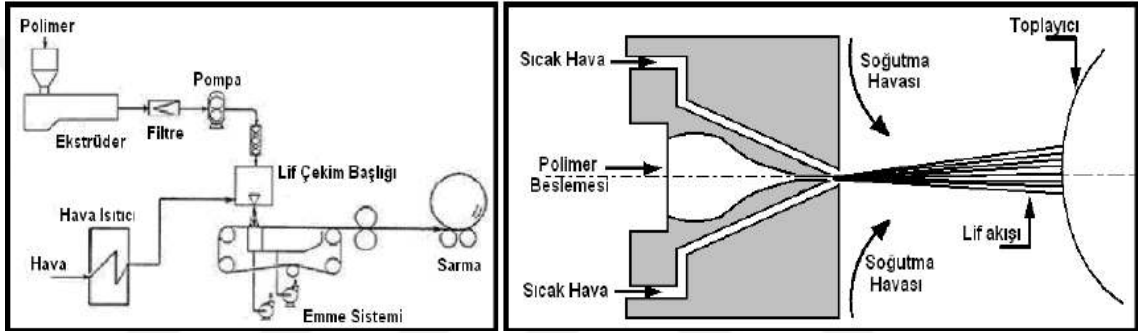


Şekil 1.9 Nanolif Üretim Yöntemleri [21]

1.3.1. Meltblown (Eriyik Üfleme) yöntemi ile nanolif üretimi

Yüksek üretim kapasitesiyle lif çapları nanometre ve mikron düzeyinde olan lifler üretebilmek için en yaygın olan yöntemdir. [22] Bu yöntem ile 0.3-0.5 μm arasında lif çapında nanolif üretilbileceği öne sürülse de pratikte 2-5 μm arasında üretim yapılmaktadır. Düşük çaplarının boyutları küçültülerek termoplastik polimerlerden nanolif üretimi gerçekleştirilmektedir. Bu teknikte yüksek hızda gönderilen sıcak hava

ile lifler düzelerden çekim işlemine tabi tutularak nonwoven tülbentler oluştururlar. Ekstürderde sıvı hale gelen polimer cipsleri filtreleme işleminden geçtikten sonra karıştırıcı bölgede homojen olabilmesi için pompa vasıtasıyla düze bölümüne iletilir. Düze bölgesinde yüksek basınçta havanın polimer eriyiğine üflenmesiyle filamentler incelerek hareketli bant üzerine toplanır. Buradan silindirler arasından geçerek levende sarılırlar. [5] Şekil 1.10' da görüleceği üzere sistem ekstrüder, ölçüm pompaları, düze tertibatı, toplayıcı bant ve sarım silindirlerinden oluşur.



Şekil 1.10 Eriyik üfleme (Meltblown) yöntemi ile nanolif üretimi [2, 21-22]

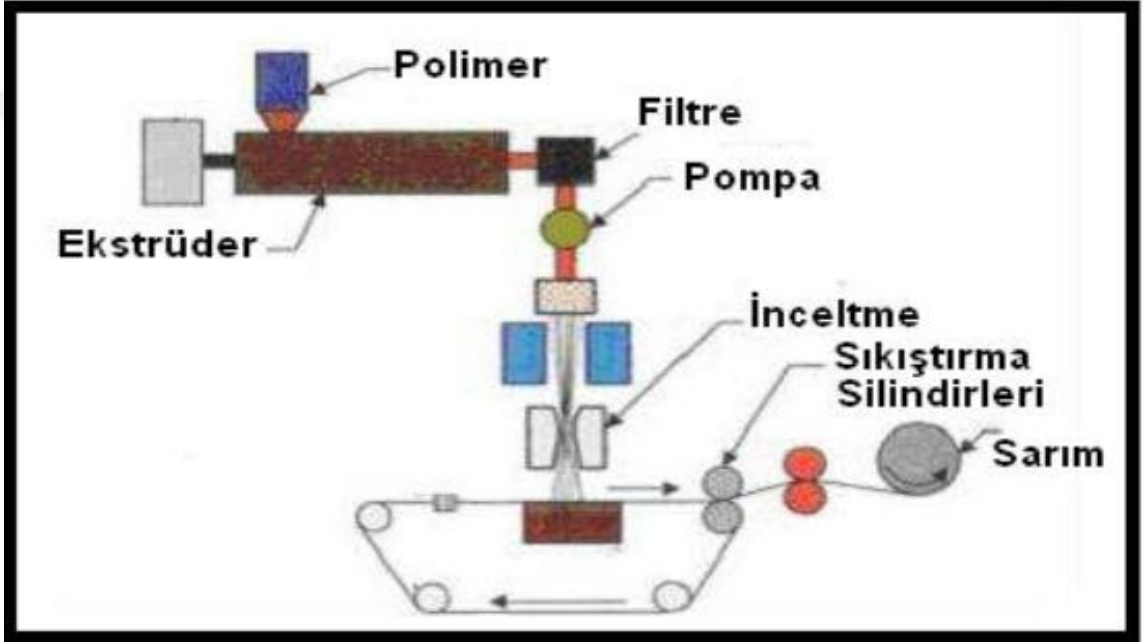
Eriyik üfleme yöntemi ile üretilen yapılar yüksek yüzey alanına sahip ve düşük ağırlıktadır. Bu özelliklerinden dolayı yüksek filtrasyon ve yalıtım değerleri gösterirler. Ayrıca bu teknoloji ile üretilen yapılar etkin filtrasyon malzemesi olarak kullanılabilir. Ancak lif çapı varyasyonu ve üretim maliyetlerinin yüksek olması, mukavemetlerinin düşük olması gibi dezavantajları vardır. [2, 22]

1.3.2. Spunbond (Eğirmeli Bağlantı) yöntemi ile nanolif üretimi

Eğirmeli bağlantı (Spunbond) yöntemi eğirmeli üfleme yöntemine çok benzemektedir. Filamentlerin çekimi esnasında kullanılan havanın sıcaklığı, uygulandığı noktalar ve hacmiyle eğirmeli üfleme yönteminden ayrılmaktadır. Ayrıca eğirmeli bağlantı metodunda germe işlemi polimer soğuyup katılaştığı zaman uygulanmakta ve liflerin incilmesi sağlanmaktadır. İki yöntem arasındaki bu farklar, ortaya çıkan liflerin fiziksel

özelliklerini etkiler. Dolayısıyla germe işlemi çekim esnasında yapılmadığından bu yöntemle daha kalın lifler üretilmektedir. [2]

Şekil 1.11’ de şematize edilen eğirmeli bağlantı tekniği polimerin eritilmesi, eritilmiş polimerin taşınması, filtrasyonu, düze, filamet çekimi, taşıyıcı bant üzerinde toplanması ve fiksaj basamaklarından oluşur.



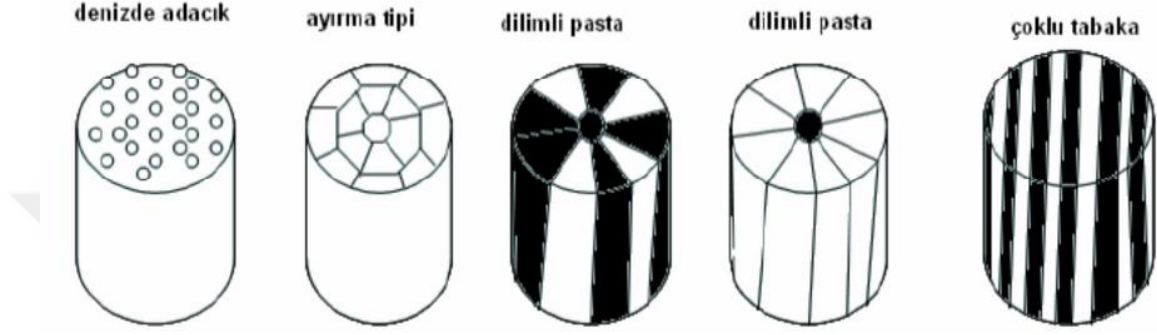
Şekil 1.11 Eğirmeli bağlantı yönteminin şematiki [2,21]

1.3.3. Bikomponent lifler yöntemi ile nanolif üretimi

Bu yöntemin esası; iki polimerin aynı anda aynı düzeye beslenip püskürtülmesiyle iki polimeri içeren filament üretilmesidir. Aynı düzeden püskürtülen polimerlere düzenin hemen altında soğutma işlemi uygulanır. [23]

Şekil 1.12’ de görüleceği üzere çeşitli yapıda bikomponent lifleri üretilebilmektedir. Nanolif üretimi için kullanılan en yaygın yapı deniz-ada yapısıdır. Bikomponent liflerden nanolif üretebilmek için parçalama ve eritme yolları izlenir. [22] Örneğin

polipropilen lifleri deniz lifi olarak kullanılır ve eritilerek oluşturulan bikomponent liften uzaklaştırılır. Geriye kalan ada lifleriyle yaklaşık çapları 300-350 nm olan nanolifler üretilir. Genellikle uzaklaştırılan polimer olarak polipropilen, poliester ve poliamid kullanılır. [2]



Şekil 1.12 Çeşitli bikomponent lif yapıları ve enine kesitleri [5]

Bikomponent yöntemiyle üretilen nanolifler çapsal dağılımı düşüktür, çap değişimi sınırlıdır. [2]

1.3.4. Fibrilasyon yöntemi ile nanolif üretimi

Bu yöntem, doğrusal selülozik yapıdaki liflerin mekaniksel gerilme aracılığı ile çapı 1 ile 4 μm ' den daha küçük olan liflere uzunlamasına fibrile edilmesidir. Selülozik liflerin fibrilasyon dereceleri farklıdır. [22] Elde edilen yapı tek tek lifler değildir; tülbent formunda nanolif elde edilir. Bu liflerin hidrofil, ince ve mikro gözenekli yapıları sayesinde mikrobiyolojik alanda filtre uygulamalarında kullanılabileceği belirtilmektedir. [2]

1.3.5. Çekme (Drawing) yöntemi ile nanolif üretimi

Laboratuvar ölçekli bir yöntem olan çekme yönteminde, bir çözücü vasıtasıyla çözülen polimer ile oluşturulan çözeltiden milimetrik çapta oluşturulan damlacığa, birkaç

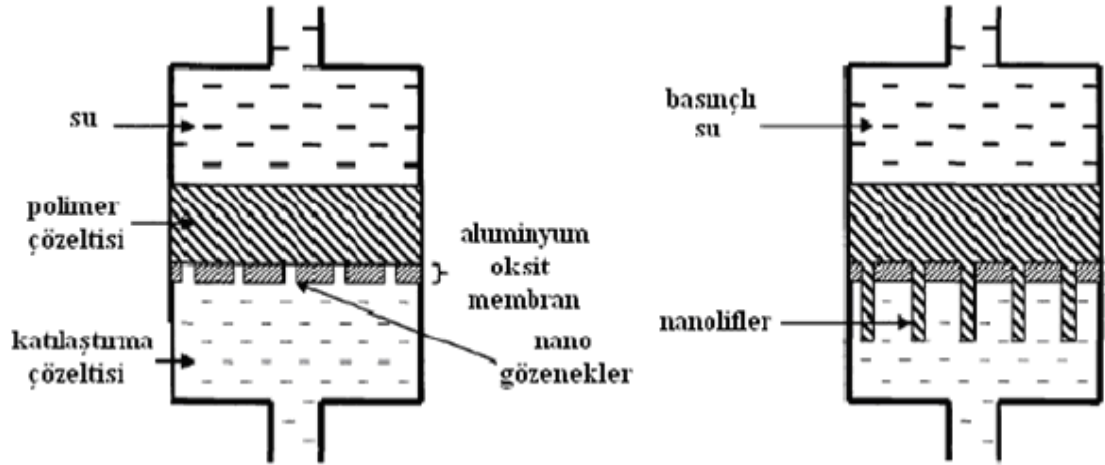
mikrometre çapındaki bir mikropipet yaklaştırılır. Damlacığın yüzeyle temas çizgisinde mikropipet daldırılır; çok büyük hızla geri çekilirken çözücünün buharlaşmasıyla nanolif oluşur. İşlem sırasında çözücü sürekli buharlaşır. Dolayısıyla damlanın viskozitesi devamlı olarak artar. Hacimdeki sürekli azalmadan dolayı lifin oluşum çapını etkiler; lifin çekimi için süreyi kısıtlar. [24] Ayrıca bu yöntemde işlem esnasında güçlü deformasyonlara karşı durabilecek viskoelastik ve karşılaşılan gerilimleri taşıyabilecek kohezif malzemeler kullanılmalıdır. [10] Yöntem için Şekil 1.13’ de görülebileceği üzere bir mikropipet, SiO₂ bir yüzey ve bir mikromanipülatör gerekmektedir.



Şekil 1.13 Çekme yöntemiyle nanolif üretimi [15]

1.3.6. Şablon sentez (Template Synthesis) yöntemi ile nanolif üretimi

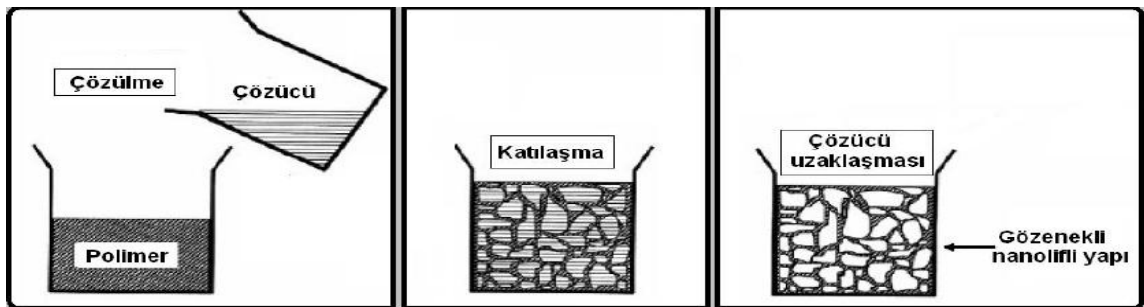
Nano ölçekli gözenekleri olan metal oksit kalıplar kullanılarak nano boyutta lifler elde edilmesi yöntemidir. Fibril veya tüp şeklinde nanolifler üretilir. [16] Kalıp olarak kullanılan metal oksit membranlar, üniform ve silindirik gözeneklere sahiptirler. Şekil 1.14’ de görüleceği üzere sıvı halde bulunan polimer çözeltisi, uygulanan su basıncı vasıtasıyla membrandan geçerek ekstrüde olur. Ekstrüde olan polimer katılaşma sıvısıyla karşılaşır ve katılaşır. Oluşan nanoliflerin boyutlarını gözenek boyutları belirler. [15] Ancak bu yöntemde kullanılan polimer çeşidi sınırlıdır; dolayısıyla laboratuvar ölçeğinde çalışılmaktadır. [23]



Şekil 1.14 Şablon sentezi yöntemiyle nanolif üretimi [15]

1.3.7. Faz ayrımı (Phase Separation) yöntemiyle nanolif üretimi

Faz ayırma tekniğinin esası; fiziksel uyumsuzlıktan kaynaklı oluşan faz ayrımını temel alan, polimerin uygun çözücünde çözülerek hazırlanan çözeltinin jelleştirildikten sonra, çözücünün uzaklaştırılmasıyla ve soğutulmasıyla nano gözenekli lifsi yapı elde edilmesidir. [16] Bu metod, termodinamik olarak polimer ve çözücünden oluşan çözeltinin iki faza ayrışmasıdır. Faza ayrışma işlemi çözeltinin jelleşme işleminden sonra çözücünün uzaklaştırılması; takriben kalanın dondurulması ve sonraki aşamada yüksek vakum altında soğutularak kurutulması adımlarından oluşur. (Şekil 1.15) Böylece gözenekli bir yapı elde edilir. [23]

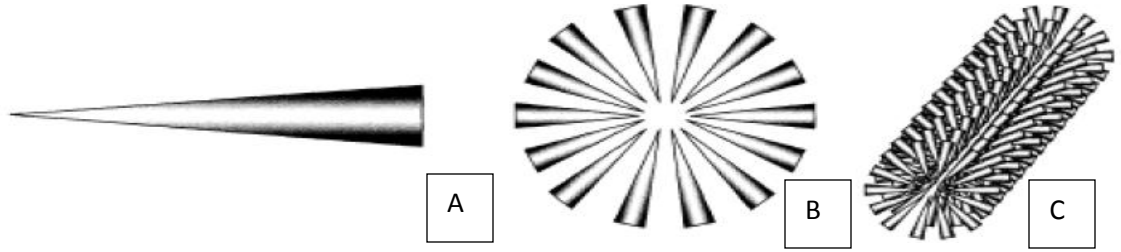


Şekil 1.15 Faz ayrışması yöntemiyle nanolif elde edilmesi [15]

Beş adımdan oluşan basit bir işlemdir. Bu basamaklar: Çözünme, jelleşme, çözücü uzaklaştırma, dondurarak soğutma ve dondurarak yüksek vakum altında kurutmadır. Oluşturulan polimer matrisinin mekanik performansı çözeltinin konsantrasyonu değiştirilerek ayarlanabilir. Kullanılan polimer çeşidinin sınırlı olması nedeniyle laboratuvar ölçekli bir metottur. [15]

1.3.8. Kendiliğinden montaj (Self Assembly) yöntemi ile nanolif üretimi

Kendiliğinden montaj yöntemi, moleküler düzeyde lifleri oluşturacak yapı taşlarının biraraya gelmesiyle nanoliflerin oluşmasıdır. Eş merkezli olarak moleküler yapı taşları lifi oluşturacak yapının uzunlamasına kesidi boyunca biraraya gelerek lifsi yapıyı oluşturmasıdır. (Şekil 1.16) [15]



Şekil 1.16 Kendiliğinden montaj yöntemiyle nanolif oluşturulması şematığı a-Moleküler birim, b-Eş merkezli sıralanmış birim, c- Sıralanmış birimlerin uzunlamasına dizilmesi [15]

Bu yöntem ile genellikle 1 μm uzunluğunda, 5-8 nm çapında nanolifler üretilir. Karmaşık bir süreç olduğu için kontrolü zordur. Laboratuvar ölçekli bir süreç olup, sınırlı polimerlerle çalışabilmek gibi dezavantajları vardır. [16,23]

1.3.9. Elektroçekim (Electrospinning) yöntemi ile nanolif üretimi

Elektroçekim yöntemi, polimer eriyiği veya çözeltisi jetinden, elektrostatik kuvvetler vasıtasıyla topraklanmış bir toplayıcı üzerine nanolif üretilmesidir. Sürekli, ayarlanabilir çap boyutlarında, 50' den fazla polimer ile çalışabilme imkanı ile, süreç kolaylığı ve

kontrol edilebilmesi ile bahsedilen diğer yöntemlere göre oldukça avantajlı bir yöntemdir. Hem endüstriyel hem de laboratuvar ölçeklidir ve kurulum maliyeti oldukça düşüktür. Elektroçekim ile nanolif eldesi 1.4 bölümünde detaylı olarak anlatılacaktır.

1.4. Elektroçekim Yöntemi

Çapları 3 nm' den mikron düzeyde değişebilen nanolifleri elde edebilmek için kullanılan basit ve etkin bir üretim metodudur. [10] Polimer, kompozit ve seramikler gibi çeşitli, farklı malzemelerle çalışabilme imkanı mevcuttur. Elektriksel olarak yüklenmiş çözeltinin veya eriyiğin topraklanmış yüzey üzerinde lif formunda sürekli olarak toplanması temeline dayanır. [14, 25]

1.4.1. Elektroçekim yönteminin tarihçesi

Elektroçekim yönteminin tarihçesine baktığımız zaman 1600 yıllara dönmemiz gerekir. William Gilbert elektriksel yüklü bir çubuğun belli bir mesafede duran yarı küresel bir su damlasına yaklaştığı zaman damlayı konik forma dönüştürdüğünü gözlemlemiştir. Elektroçekim işleminin ana çıkış noktası olmuştur. [6, 7, 26]

1882 yılında Lord Rayleigh sıvı üzerine elektrostatik kuvvet uygulandığında bu kuvvete karşı koyan sıvının yüzey gerilimi kuvveti olduğunu göstermiştir. Ayrıca uygulanan elektrostatik kuvvetin yüzey geriliminden fazla olduğu zaman damlanın ince jetlere ayrılarak akmaya başladığını kanıtlamıştır. [27]

1915 yılında Zeleny, elektroçekim yönteminin çözücünün yapısının, voltajın ve damlanın sıvı basıncının bir fonksiyonu olduğunu göstermiştir. [28]

1934 yılında Formhals elektroçekim yöntemi için; elektrostatik kuvvet kullanılarak polimer çözeltisinden filament oluşturmak için deneysel bir düzeneğin patentini almıştır. Ayrıca Formhals, gereken potansiyel farkın çözeltinin özelliklerine, yani polimerin moleküler ağırlığına ve viskozitesine bağlı olduğunu göstermiştir. [6]

1960 yıllarında Taylor elektrik alan altında yaptığı çalışmalarında damlaların şeklinin koni formunda olduğunu ve koni formunun matematiksel modellemesini geliştirerek elektrostatik kuvvetlerin polimerin yüzey gerilimine eşit olabilmesi için koninin iç yarı açısının $49,3^\circ$ olduğunu göstermiştir. Bu form Taylor konisi olarak günümüzde tanımlanmaktadır. [5]

1966 yılında H.L. Simons poliüretan, polikarbonat gibi termoplastik polimerlerden metal ızgaralar kullanarak nanolifli yüzeyler üretmiştir. Aldığı patentlerde, dielektrik sabiti, iletkenlik, çözücünün cinsi ve viskozitenin süreç için en önemli parametreler olduğunu belirtmiştir. [14]

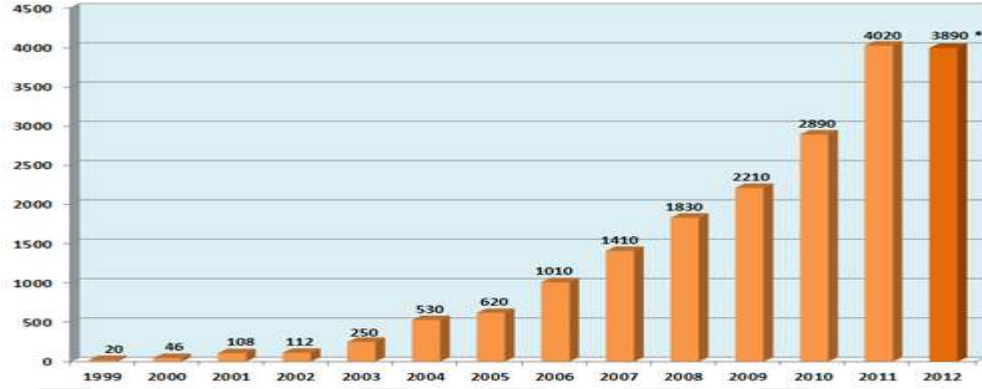
1981 yılında Larrondo ve St.John Manley, yaptıkları çalışmalarda polietilen (PE), polipropilen (PP), polietilenteraftalat (PET) ve poliamid (PA) gibi termoplastik polimerlerin çok yüksek sıcaklıklarda (200°C ve üzerinde) normal elektroçekim yöntemine göre çok yüksek elektrik alanda vakum altında eriyikten elektroçekim yöntemiyle nanolifleri elde etmişlerdir. Sıcaklığın yükselmesiyle, viskozitenin azalmasıyla daha ince ve düzgün lifler üretilebileceğini de belirtmişlerdir. [14]

2000' li yıllarda ise Jirsak ve ark.ları Nanospider adını verdikleri üretim hızları 30 m/dk. olan ve eni 1 metreden daha geniş nanoyapılı tülbentler üretebilen sistemin patentini almışlardır. [29] Özellikle 2000' li yıllardan sonra bu alanda yapılan çalışmalarda hızla artış olduğu çizelge 1.1' de görülmektedir.

1.4.2. Elektroçekim yöntemi

Çapları mikron düzeyden 100 nm ' nin altında değişen varyasyonda nanolifler üretebilmek için elektroçekim (electrospinning) yeni ve etkili bir yöntemdir. Elektroçekim yöntemi disiplinlerarası bir yöntemdir. Akışkanlar dinamiği, fizik, elektrik fiziği, makine mühendisliği, tekstil mühendisliği ve polimer kimyası gibi disiplinleri kapsar. [5]

Çizelge 1.1 Elektroçekim yöntemi ve nanolifler ile ilgili yapılan yayınların sayısı [30]

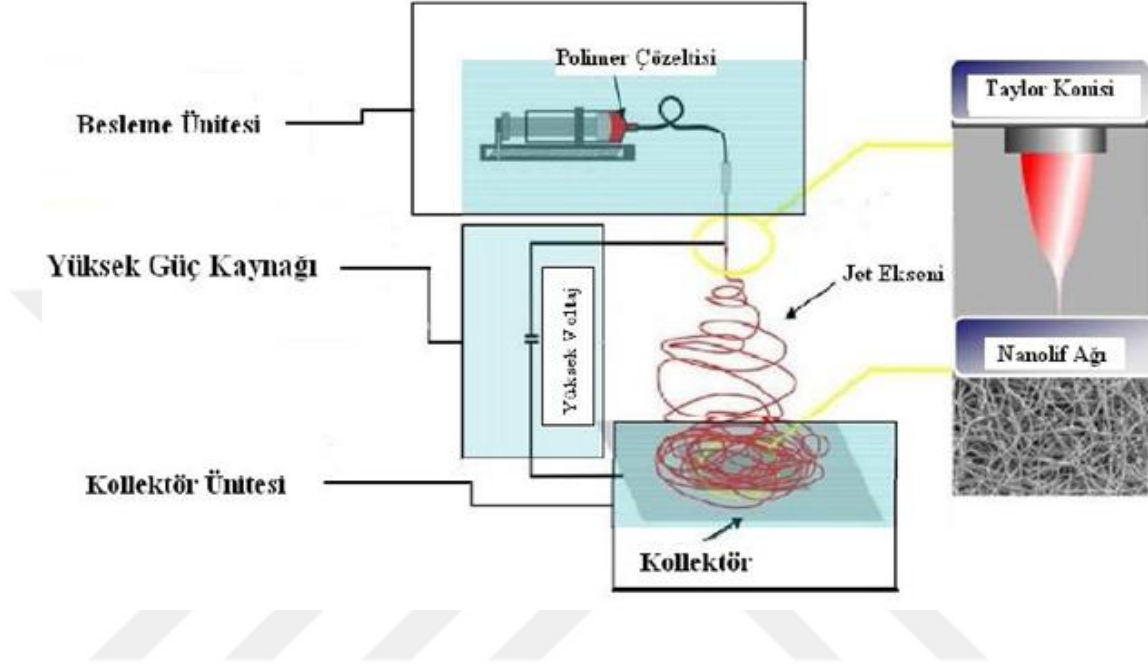


Çözeltiden nanolif üretimi için elektroçekim düzeneği sistemi dört ana parçadan oluşur. (Şekil 1.17)

1. Yüksek voltaj güç kaynağı (Genellikle 0-50 KV arası)
2. Polimer besleme düzeneği (polimerin akışını mekanik veya pnömatik olarak sağlayan şırıngalı sistem)
3. Polimer çözeltisi (Sıvı veya eriyik halinde)
4. Elektroçekilmiş liflerin toplandığı iletken altlık

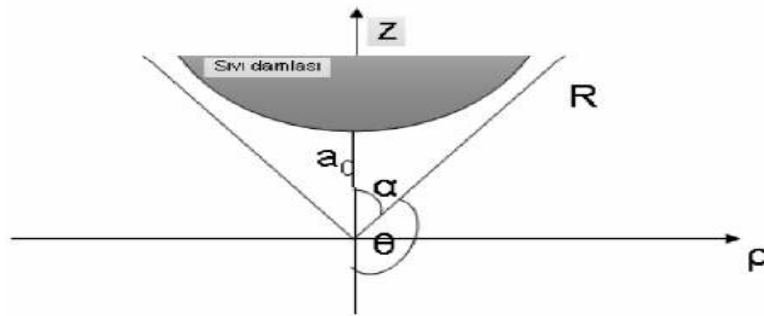
Bir şırınga vasıtasıyla çözelti veya eriyik halindeki polimer kılcal boru veya düzeye beslenir. Yüksek voltaj güç kaynağı aracılığı ile sıvı polimere 0-50 KV arasında voltaj uygulanır. Uygulanan voltaj sayesinde polimer damlası artı ve eksi yük ile yüklenir. Uygulanan voltaj arttıkça damlacığın formu taylor konisi formuna doğru yönelir. Kritik voltaj değerine geldiğinde Taylor konisi formunu alır. (Şekil 1.17- 1.18- 1.19) Kritik voltaj değerinde uygulanan elektrostatik kuvvet ve yerçekimi kuvvetinin toplamı damlacığın yüzey gerilimi kuvvetine eşittir. Genellikle kritik voltaj değeri polimerlerde 5-6 KV değerindedir. Voltaj değeri, kritik voltaj değerini aştığında taylor konisinin ucundan ince bir jet baş gösterir ve oluşan jet yüklü olduğu için ve aynı elektriksel yüklerin birbirini itmesiyle giderek incelerek daha düşük potansiyele sahip topraklanmış altlık tabakaya doğru hareket eder. [2,32-33] Bu hareket esnasında polimer jeti ilk önce

düz sonrasında spiral formda bir yol izler. Düz formda hareket ettiği bölgeye kararlı jet bölgesi; spiral formda hareket ettiği bölgeye ise kararsız jet bölgesi denilmektedir.

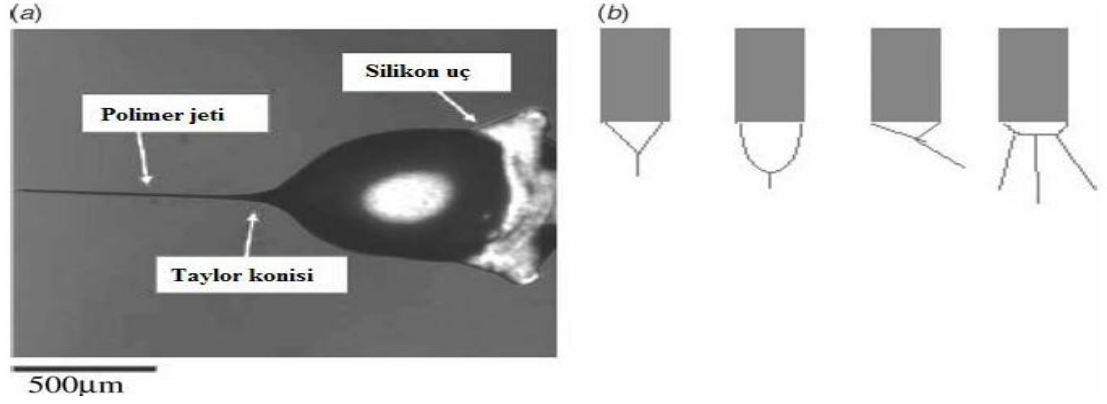


Şekil 1.17 Elektroçekim sistem düzeni [31]

Polimer çözeltisinin veya eriyiğinin cinsine ve sistem parametrelerine göre üç kararsızlık hali vardır. Kararsızlık hallerinden biri sadece görülebileceği gibi, aynı anda üç kararsızlık hali de görülebilir. Bu kararsızlık halleri: klasik Rayleigh kararsızlığı, whipping kararsızlığı ve aksel simetrik elektriksel alan akımlamasıdır.(Şekil 1.20)



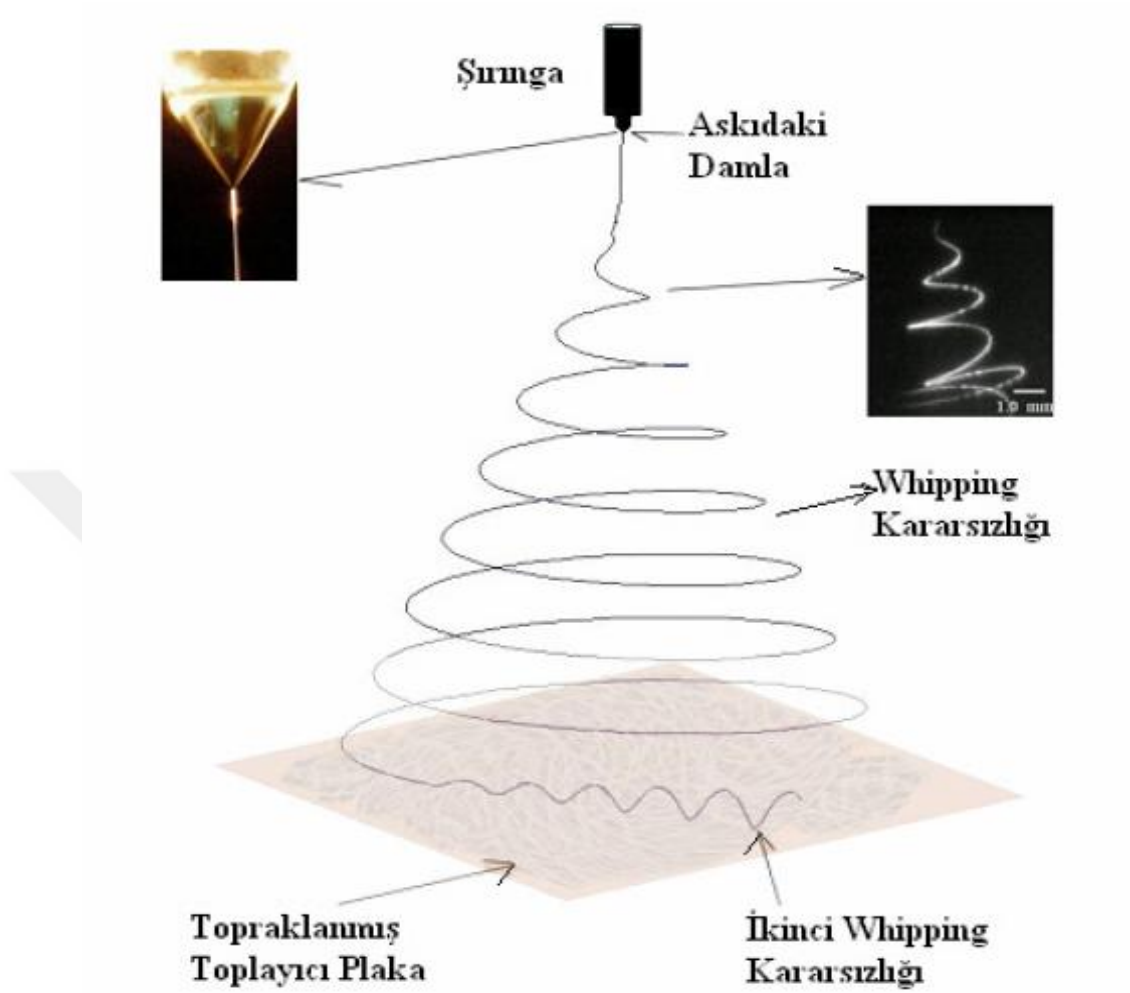
Şekil 1.18 Taylor konisinde oluşan yarı konik açısı (yaklaşık 49,3°) [29]



Şekil 1.19. a) Taylor konisinin optik görüntüsü b) Pratikte elde edilebilen değişik geometrilere Taylor konileri [14]

Elektriksel alan değeri düşük olduğu zaman ilk önce Rayleigh kararsızlığı oluşmakta; alan değeri arttıkça yük yoğunluğunun da artmasıyla Rayleigh kararsızlığı bastırılır ve aksel simetrik elektriksel alan kararsızlığı başlar. Voltaj değeri daha da yükseltildiğinde en çok whipping kararsızlığı görülür. Elektroçekim sürecinde özellikle polimer çekimlerinde en çok görülen kararsızlık hali Whipping kararsızlığıdır. Jet yüzeyinde, yüklerin birbirini karşılıklı olarak itmesi ve birbirlerinden uzaklaşma isteklerinden kaynaklı jet merkezinden radyal biçimde uzaklaşarak; ilerleyerek spiral bir form oluşturur. Toplayıcı tabakaya yaklaştıkça itme kuvvetinin artmasından dolayı ana jetten ayrılan küçük jetler oluşur. Jet incelmeye devam ettikçe ve viskoelastik kuvvetler yeterli oranda geçildiğinde ikinci whipping kararsızlığı oluşur. [34]

Yolculuğu boyunca kararlı bölgede başlayan çözücünün buharlaşması kararsız bölgede hızlanır ve jetin katılaşması gerçekleşir. Toplayıcı plakaya ulaştığı zaman nanolifler elde edilir. Elde edilen lifler toplayıcı tabakanın formuna göre rastgele veya düzenli olabilir. Üstüste biriken nanolifler dokusuz bir yüzey oluştururlar. [2, 32-33]



Şekil 1.20 Elektroçekim yönteminde Whipping kararsızlığının şematik gösterimi [5]

1.4.3. Modifiye edilmiş elektroçekim yöntemleri

Elektroçekim yöntemi modifiye edilerek çeşitli yöntemlerle de uygulanabilir. Bu yöntemlerden aşağıda kısaca bahsedilecektir.

Eriyikten elektroçekim yöntemi: Konvansiyonel elektroçekim prosesiyle aynı prensiplere sahip olan eriyikten elektroçekim yönteminde kullanılan polimer termal olarak kararlı olması gerekmektedir. Eriyik haldeki polimer güçlü bir elektrostatik kuvvete tabi kaldığında yüklü jet oluşur ve jet yeterince soğuyuncaya kadar uzar ve

çekim işlemi gerçekleşir. Çözücü olmamasından dolayı daha çevreci ve temiz bir yöntem olmasına rağmen yüksek erime viskozitelerinden kaynaklı nano boyutta lif üretimi zordur. [35]

Ortak eksenli elektroçekim yöntemi: İki sıvılı elektroçekim yöntemi olarak da adlandırılır. Öz-kabuk çift bileşenli nanoliflerin üretilmesi sağlanır. İki farklı malzeme birbirinden bağımsız olarak aynı eksenli olacak şekilde ince borulardan geçirilir. Örneğin, bir polimerin diğer polimerin etrafında sarılı olduğu veya polimer matriksi içinde ikinci polimerin kapsüle edilmiş olduğu iki bileşenli yapıların uygulanmasında kullanılır. [36, 37]

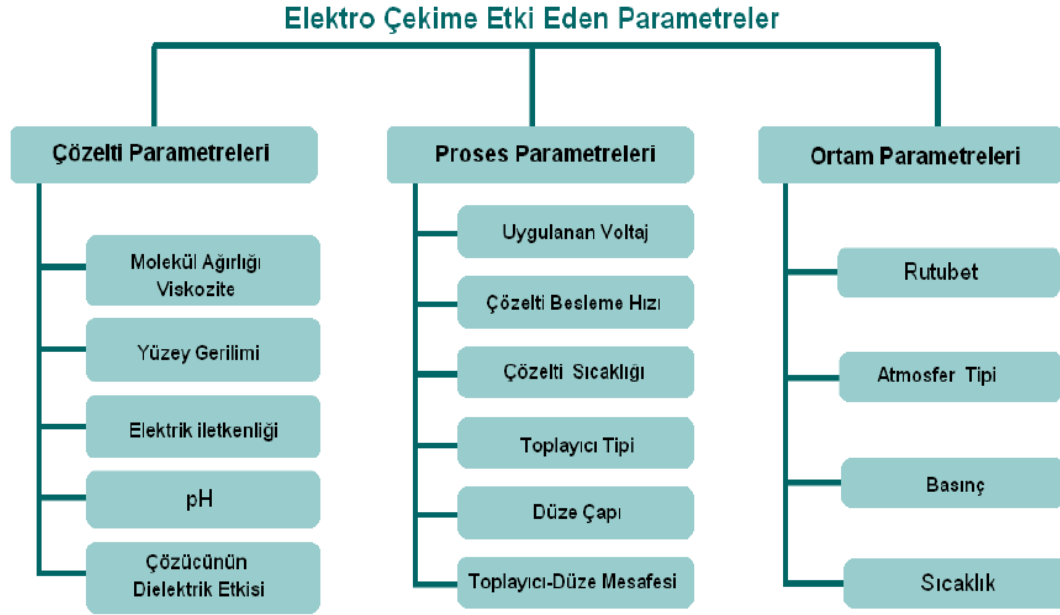
Emülsiyon elektroçekim yöntemi: Elektroçekim işleminin sürekliliği için homojen çözeltiye gereksinim duyar. Malzeme içine katkı yapılmak istendiği zaman bu yöntem kullanılır. Bu yöntemin adımları ise ilk önce öz malzemenin bir çözücü içinde emülsiyon yapılması, polimerin sonrasında çözülmesi, elektroçekim işleminin yapılması ve kompozit liflerin elde edilmesidir. [35-37]

Ayrıca reaktif elektroçekim, yakın alan elektroçekim, titreşimli elektroçekim, elektroüfleme, kabarcık elektroçekim gibi modifiye edilmiş elektroçekim yöntemleri mevcuttur. [35-38]

1.4.4. Elektroçekim yöntemi etkileyen parametreler

Elektroçekim yöntemiyle üretilen nanolifleri etkileyen çeşitli parametreler mevcuttur.(Şekil 1.21)

- 1- Çözelti Parametreleri
- 2- Proses Parametreleri
- 3- Ortam Parametreleri



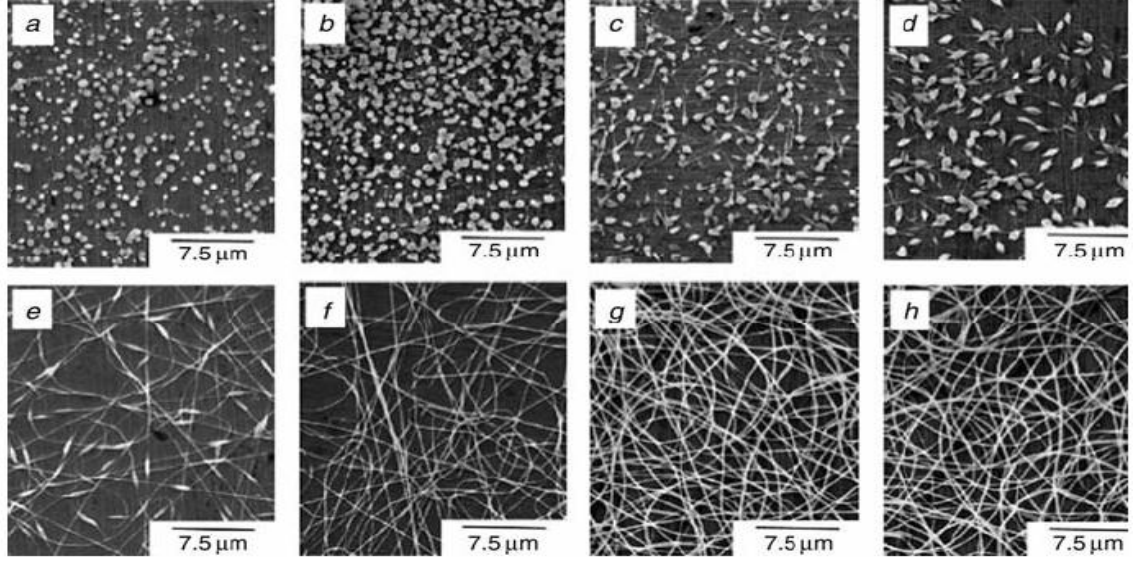
Şekil 1.21 Elektroçekim yöntemine etki eden parametreler [21]

Kontrol edilebilir lif çapları, kontrol edilebilir hata oranları ve sürekli lif oluşumuyla elektroçekim işlemi etkin bir işlemdir. [5] Bu özelliklerin sağlanabilmesi için elektroçekim sürecinin parametrelerinin kontrol edilerek optimum olması sağlanmalıdır. Süreç parametrelerinin çokluğu nedeniyle kontrol edilebilirliği güç bir işlemdir.

Çözelti parametreleri

Molekül ağırlığı ve viskozite: Polimerlerin moleküler ağırlığının ve viskozitenin elektroçekim yöntemini oluşturacak seviyede olması sağlanmalıdır. Polimerlerin moleküler ağırlığı arttıkça polimer çözeltisinin viskozitesi artar. Moleküler ağırlık arttıkça polimer zincirlerinin uzunluğu artar; böylelikle zincirlerin birbirlerine tutunmaları daha kuvvetli olur. Polimer jeti, damladan ayrıldığında toplayıcı altlığa doğru ilerlerken elektrostatik kuvvetlerin etkisiyle uzar ve gerilir. Bu gerilim esnasında, polimer jetinde kopuşlar olmasını önleyen moleküler zincirinin karmaşıklığıdır ve bu sayede sürekli çözelti bir jet oluşur. Bu yüzden monomer bazlı çözeltilerin elektroçekim metoduyla lif elde edilememektedir. [39]

Polimer konsantrasyonunu artırarak viskozitenin artırılması mümkündür. Konsantrasyon artırılarak zincirlerin birbirine tutunmasını sağlanmaktadır. (Şekil 1.22) Böylelikle elektroçekim işlemi esnasında sürekli jet oluşumunu sağlanacaktır. Ancak çok yüksek viskozite çözeltinin şırıngadan pompalanmasına engel olarak iğnenin ucunda kurumasına neden olmaktadır. [40]



Şekil 1.22 PEO çözeltisinin elektrolif çekim sürecinde konsantrasyonun artmasıyla birlikte elektropüskürtmeden elektrolif çekimine doğru geçiş konsantrasyonları a) 5, b) 10, c) 20, d) 30, e) 40, f) 50, g) 60, h) 70 g/l [14]

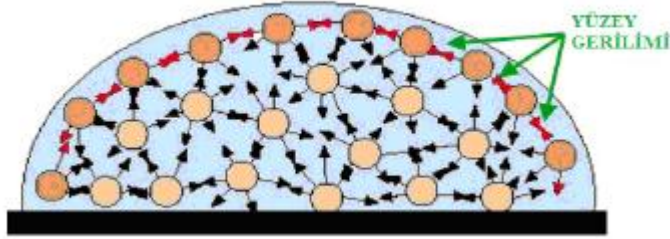
Viskozite oranının artmasıyla elde edilen nanoliflerin homojenliğinde artış olduğu görülmektedir. Düşük viskoziteli çözeltilerden nanolif eldesinde boncuklu yapılarda artış görülmektedir. Viskozite arttıkça lif yapılarının düzeldiği ve boncuk sayılarının azaldığı görülmüştür. (Şekil 1.23)

Viskozitenin artışı, whipping kararsızlığı üzerinde etkilidir. Yüksek viskozite jetin whipping kararsızlığını engelleyebilir. Jetin izlediği yolu kısaltıp çözeltinin daha az uzamasıyla liflerin çaplarını arttırabilir. [15]



Şekil 1.23 Konsantrasyon artışına bağlı olarak boncuk şekli arasındaki ilişki [5,21]

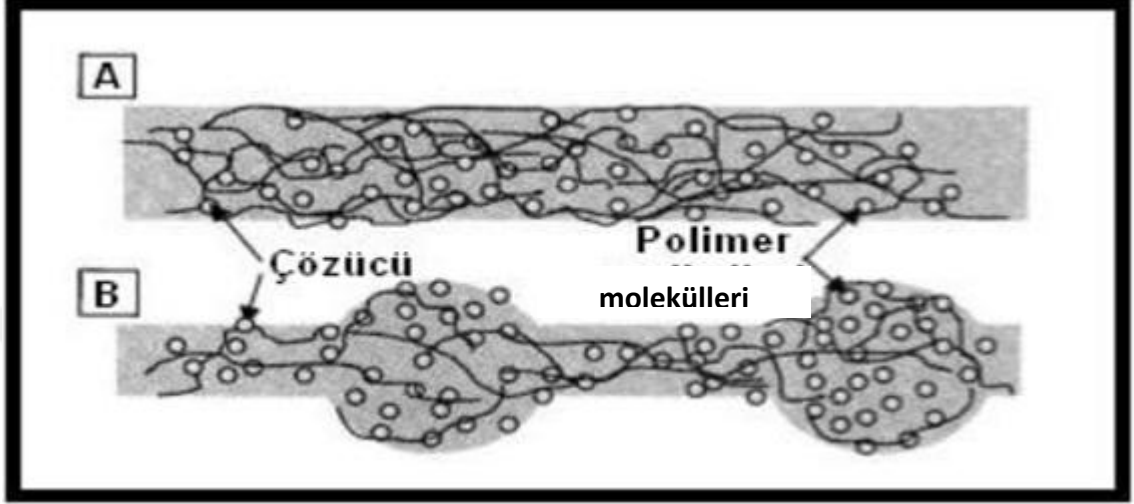
Yüzey gerilimi: Elektroçekim işleminde, jetin oluşabilmesi için elektrostatik kuvvetlerin çözeltinin yüzey gerilimini aşması gerekmektedir. Yüzey gerilimi, sıvı yüzeyindeki birim uzunluğu gergin tutan kuvvetler olarak tanımlanabilir. (Şekil 1.24) [15]



Şekil 1.24 Yüzey geriliminin şematik gösterimi [5,21]

Serbest çözücü moleküllerinin konsantrasyonu yükseldikçe yüzey gerilimi yüzünden çözücü molekülleri biraraya gelerek küresel şekil alırlar. Bu da polimer jeti içinde boncuklanma eğilimini artırır. Viskozite yükseldikçe polimer molekülleri ve çözücü

arasındaki etkileşimler arttığı için yüzey gerilimi azalacak; çözücü molekülleri toplanma eğilimi azalacak ve daha az boncuk oluşumu gerçekleşecektir. (Şekil 1.25) [15]



Şekil 1.25 Polimer molekülleri ile çözücü arasındaki etkileşimlerin şematik olarak gösterimi a) yüksek viskoziteli çözeltide, çözücü ve polimer molekülleri arasında yüksek etkileşim, b) düşük viskoziteli çözeltide, çözücü ve polimer molekülleri arasında düşük etkileşim. [15]

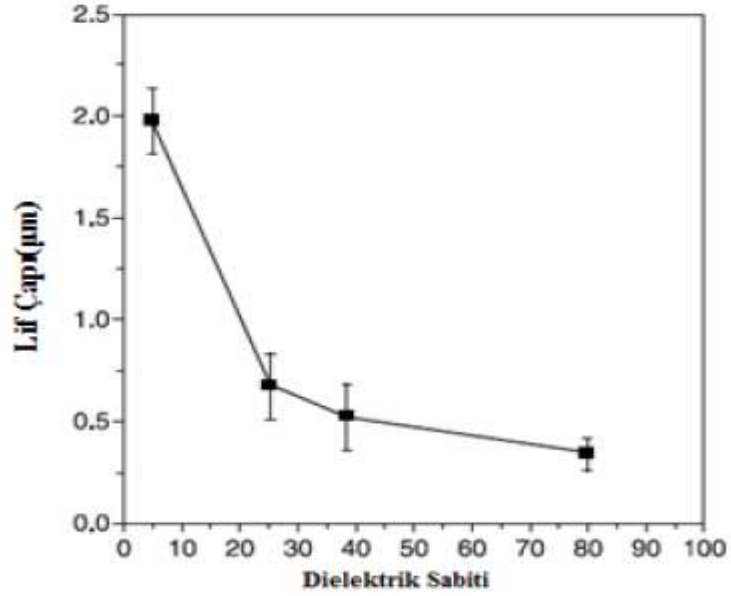
Yüzey gerilimini düşürmek için çözeltiliye düşük yüzey gerilimine sahip etanol gibi çözücüler veya yüzey aktif madde ilavesi yapılabilir. [15]

Çözeltinin Elektrik İletkenliği: Polimer çözeltisinin elektroçekim işleminde jet oluşturabilmesi için iletkenlik değerine sahip olması gerekir. Çözelti yüzeyindeki yüklerin artmasıyla jete uygulanan gerilim artar. Eğer çözelti yeterli miktarda gerilmezse boncuklaşma artar. Çözelti iletkenliğinin artmasıyla uygulanacak kritik voltaj değeri de düşer. İletkenliğin artmasına bağlı olarak, kararsız jet bölgesinin artmasıyla nanolif toplanma alanı genişler. [41] Çözelti iletkenliğinin iyon ilavesiyle artırılması mümkündür. Ancak iyon boyutlarının lif çapına etkisi vardır. İyon boyutu arttıkça lif çapıda artmaktadır. Küçük boyutlu iyon ilavesi, küçük boyutlu iyonların elektrostatik alan içinde daha hareketli olmalarından dolayı daha ince nanolif eldesini mümkün kılmaktadır. [15, 42] Ancak yüksek çözelti iletkenliği damla üzerinde iyonların aşırı

hareketliliğini sağlayacağı için multijet oluşumuna neden olacaktır. Bu yüzden her polimer çözeltisi için optimum iletkenliğin belirlenmesi çok önemlidir. [21]

Cözücünün dielektrik etkisi: Dielektrik etkisi, malzemenin üzerinde yük depolayabilme yeteneği olarak tanımlanabilir. Dielektrik katsayısı yüksek olan çözücüler kullanıldığında, polimer jeti üzerinde yükler homojen dağıldığı için nanolifler üniform olarak üretilmektedir. Ayrıca lif çapında ve boncuk oluşumunda azalma görülmektedir. [14]

Şekilde 1.26' da PEO (polietilen oksit) polimerinin farklı dielektrik katsayısına sahip çözümlerle hazırlanan çözeltilerinin lif çaplarındaki değişimi görülebilir. Çözgenin dielektrik katsayısı arttıkça lif çapında azalma olur. [14]



Şekil.1.26 PEO nanolif çaplarının çözeltilerde kullanılan farklı dielektrik katsayısına sahip çözümlere göre değişimi [14]

Dielektrik sabitinin artışı ayrıca jetin izlediği yolu etkilemektedir. Daha uzun whipping kararsızlığı bölgesi oluşacağı için nanolifin toplayıcı alan üzerinde toplandığı alan artmaktadır. [15]

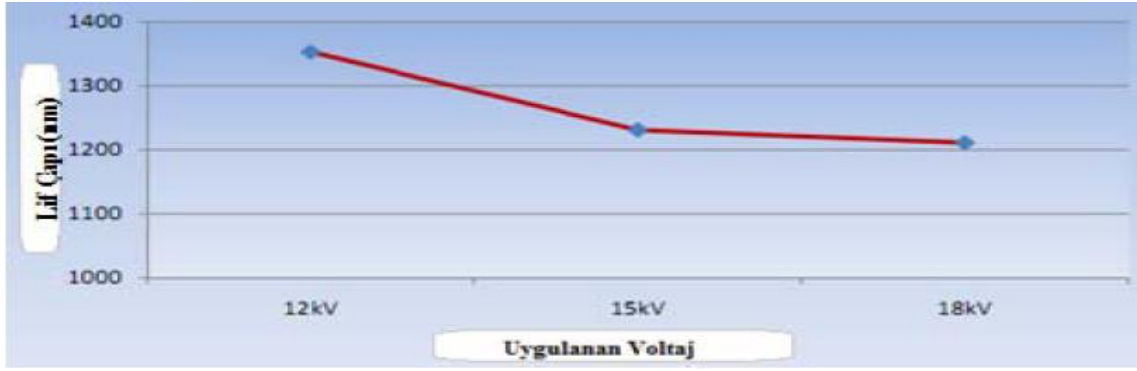
DMF (N,N-dimetilformamid) dielektrik katsayısı yüksek bir çözücüdür. Çözeltiye DMF eklenmesiyle dielektrik özelliği artırılabilir. [15]

pH: Çözeltinin pH değerinin artmasıyla liflerin homojen ve ince oldukları; asidik ortamda ise nanoliflerin boncuklanma eğiliminde olduğu tespit edilmiştir. [15]

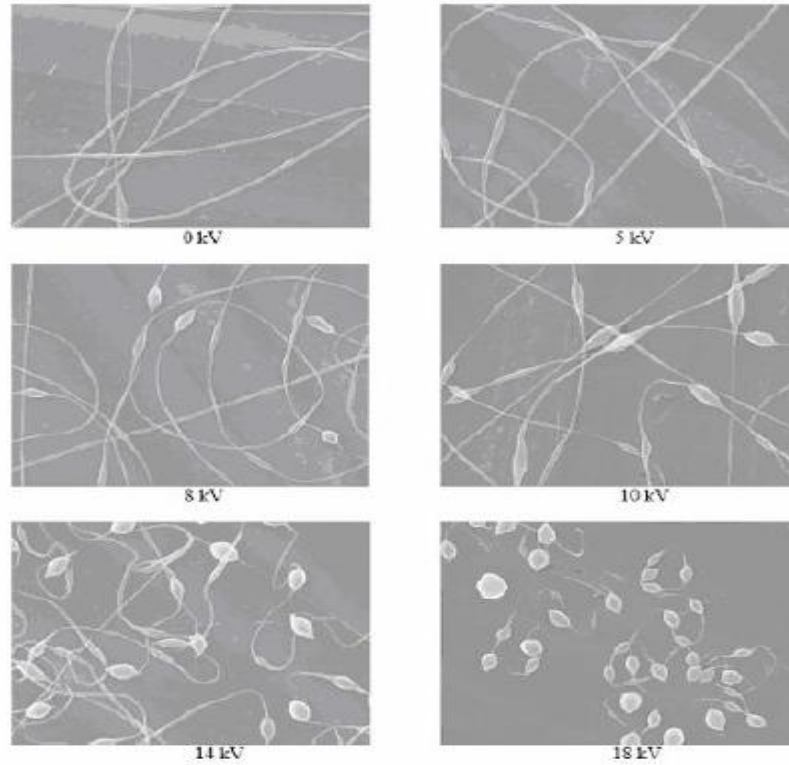
Proses parametreleri

Uygulanan voltaj: Elektroçekim prosesinde uygulanan voltaj, elektriksel iletkenliğe sahip polimer çözeltisinin pozitif veya negatif yüklenmesini sağlar ve polimer jetinin topraklanmış toplayıcıya iletilmesini sağlayan elektrostatik kuvvetleri oluşturur. Elektrostatik kuvvetler, polimer çözeltisine etki eden yüzey gerilimi kuvvetlerini yendiğinde yani uygulanan voltajın şiddeti kritik voltaj değerine eşit olduğunda Taylor konisi oluşur. Hemen devamında kritik voltaj değeri geçildiğinde jet oluşur ve çekim süreci başlar. Uygulanan voltaj değeri arttırıldıkça jet yüzeyi üzerindeki yük miktarı artacağı için jetin daha çabuk hızlanmasına ve damlanın hacminin artmasına neden olur. Ayrıca elektriksel alanın artmasından dolayı yüklerin birbirini itme kuvveti artacağı için lif çapında azalma görülür. (Şekil 1.27) Voltajın artmasıyla çözücünün daha hızlı buharlaşmasına neden olur. [43-45]

Optimum voltaj uygulanması çok önemlidir. Lif çapını azaltmak için voltajın aşırı yükselmesi boncuk oluşumunu arttırmaktadır. Bu oluşumun nedeni, çözeltinin düzeden çekim hızı çözeltinin düzeden besleme hızından yüksek olduğunda Taylor konisinin düzenin içine geri çekilmesidir. Bu yüzden jet kararsızlaşır ve boncuk oluşuma neden olur. (Şekil 1.28) Uygulanan voltajın elektrostatik alanın artmasıyla liflerin maruz kaldığı gerilim kuvvetleri artacağı için polimerlerin moleküler düzeninin ve kristalinitesinin artışı sağlamaktadır. [40, 45]



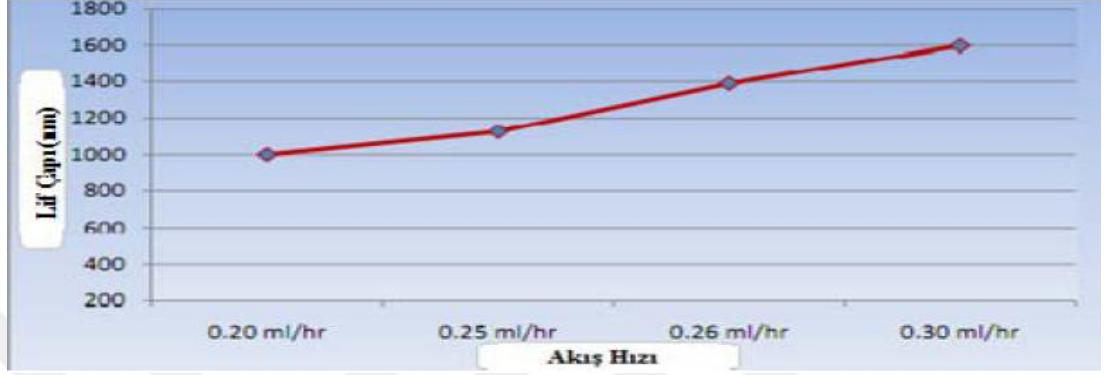
Şekil 1.27 Uygulanan farklı voltajlarda lif çapı ile elektriksel alan arasındaki ilişki [46]



Şekil 1.28 Artan voltaj ile lif yapısının değişimi [47]

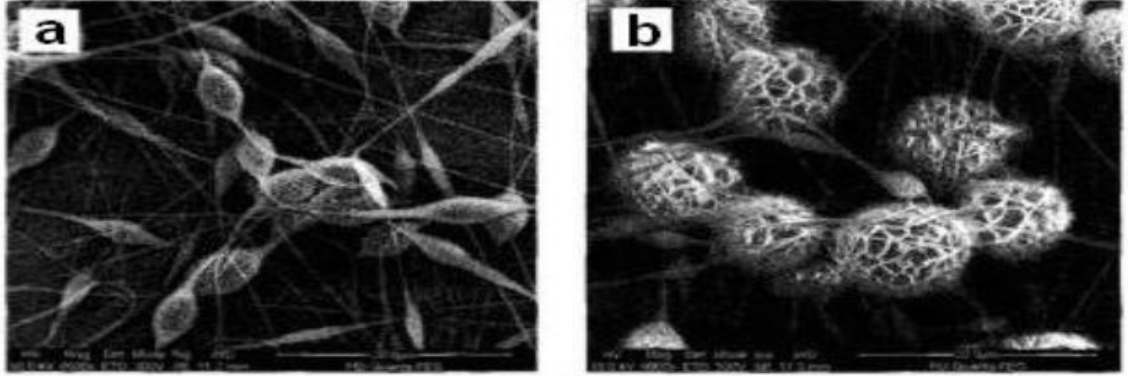
Cözelti besleme hızı: Elektroçekim prosesinde kullanılabilir çözelti miktarını belirler. Çözelti besleme hızı, uygun bir voltaj değerinde Taylor konisi oluşturabilecek ve çözücünün buharlaşabilmek için yeterli zamanının olacağı kadar düşük olmalıdır.

Besleme hızı arttığı zaman düzeden çekilecek çözelti miktarı artar; lif çapında ve boncuk miktarında artışla sonuçlanır. (Şekil 1.29) [15]



Şekil 1.29 Polimer çözeltisinin akış hızıyla oluşan lif çapı arasındaki ilişki [46]

Çözelti besleme hızı optimum değeri geçtiği zaman düze ucundaki jet kararsızlaşır ve boncuk oluşumuna neden olur. (Şekil 1.30) Ayrıca çözelti hacmi fazla olursa jetin kuruması daha uzun zaman alır ve yapışmalara neden olur. [15, 48]



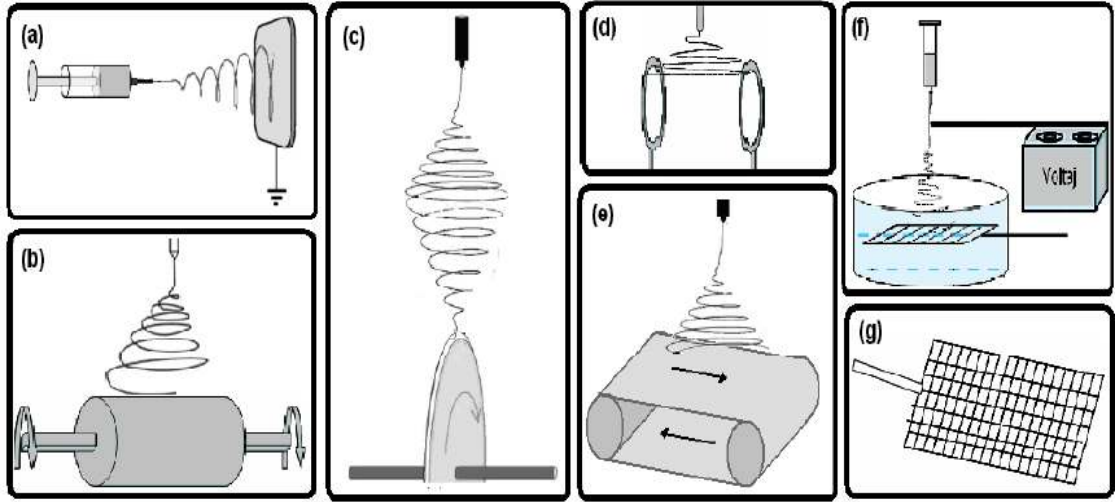
Şekil 1.30 Elektroçekim metodu ile elde edilen polikaprolaktan (PCL) nanoliflerinde artan çözelti besleme hızına bağlı olarak boncuk boyutlarındaki değişim a) 0.5 ml/saat; b) 2 ml/saat [15]

Cözelti sıcaklığı: Polimer çözeltisinin sıcaklığı arttıkça çözeltinin buharlaşma hızı artar, bunun yanında moleküler hareketlilik ve ikincil bağların kopması nedeniyle çözelti

viskozitesi düşer. Polimerlerin daha fazla çözünürlüğe sahip olması ve molekül hareketliliğinin artmasıyla daha düzgün ve ince lif yapıları elde edilir. [15]

Demir ve ark. (2002), poliüretan (PU) nanoliflerinin elektroçekim prosesi sırasında çözelti sıcaklığının etkisi üzerine yaptıkları çalışmada; yüksek sıcaklıktaki çözültiden elde edilen nanoliflerin oda sıcaklığındaki çözültiden elde edilen nanoliflere göre daha ince ve düzgün olduğunu göstermişlerdir. Yüksek sıcaklıkta çalışmanın sürecin hızını olumlu etkilediğini belirtmişlerdir. [43]

Kullanılan toplayıcı tipi: Elektroçekim işleminde kullanılan toplayıcı tipi iletken bir plaka olmalıdır. Genellikle alüminyum folyo kullanılmaktadır. Toplayıcı tipinin değiştirilmesiyle toplanan liflerin kütsel dağılımı, gözeneklilik, homojenlik ve desenlendirme gibi özellikleri değiştirilerek elde edilen nanolifin yapısında varyasyonlar elde edilebilir. (Şekil 1.31) [14]



Şekil 1.31 Elektroçekim yönteminde kullanılan bazı toplayıcı tipleri a) Sabit plaka [49,21]; b) Dönen tambur [5,21]; c) Dönen disk [10,21]; d) Paralel bilezikler [5,21]; e) Taşıyıcı bant [5,21]; f) Sıvı banyo [50,21]; g) Metal ızgara [5,21]

Toplayıcı şekilleri süreç ve lifin yapısı üzerinde etkilidir. (Şekil 1.31) Sabit ve hareketli olmak üzere toplayıcı tipleri iki sınıfa ayrılmaktadır. Sabit toplayıcı tipinde plakaların paralel konumlandırılmasıyla; hareketli toplayıcılarda ise silindirin konumlandırılması

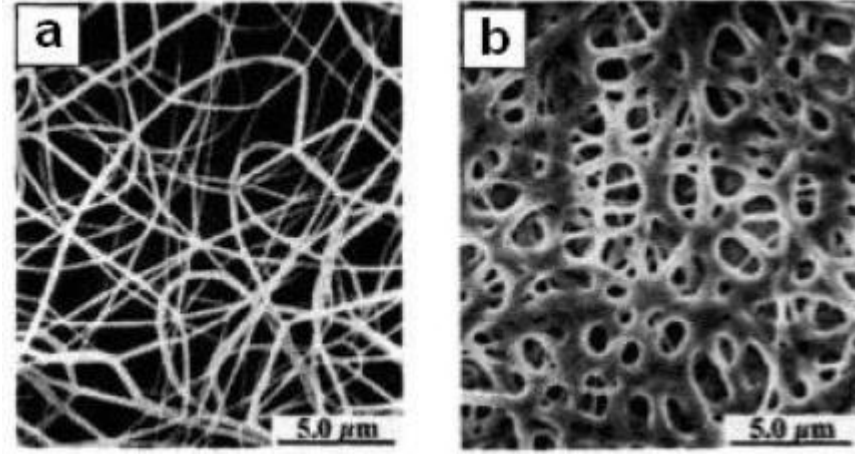
ve dönüş hızıyla hizalanmış veya rastgele nanolifler elde edilebilir. Hareketli toplayıcıların dönüş hızları da liflerin hizalanmasında önemlidir. [26] Toplayıcılar topraklanırlar. Topraklanmış yüzeyle karşılaşan nanolifler hızla üzerindeki yükleri boşaltırlar. [14]

Düze çapı: Kullanılan düze çapı küçüldükçe daha ince lifler üretilir. Düzenin iç çapı küçüldükçe oluşan damlanın yüzey geriliminin artmasına neden olur. Bu durumda aynı miktarda voltaj uygulamasında jetin oluşabilmesi için daha fazla itme kuvvetine gereksinim duyacağı için jetin ivmelenmesi azalır. Dolayısıyla jet toplayıcıya ulaşmadan önce daha çok gerilmekte ve uzamaktadır. [15, 26]

Düze/iğne çapının çok küçük olması çözeltinin püskürtülmesini zorlaştırarak tıkanmalara neden olabilir. Jetin sürekliliği bozulduğu için boncuklanmalara neden olabilir. [15]

Toplayıcı ile düze arası mesafe: Toplayıcı ile düze arası mesafe, hem uçuş süresini hem de elektriksel alan kuvvetlerini etkileyen önemli bir özelliktir. [49] Nanolif oluşumu için elektriksel alan içinde jetin uçuş süresi, çözücünün buharlaşmasını mümkün kılacak kadar uzun olmalıdır. Mesafe yeteri kadar uzun olmazsa yapışmalar ve boncuklanmalar görülür. [50] Mesafe arttırıldığında jetin izlediği yol uzadığı için oluşturulan nanoliflerin çaplarında azalma görülür. Mesafe aşırı arttırıldığında prosesin gerçekleşmesi için gerekli olan elektrostatik alan oluşmaz. Mesafe ile voltaj arasında ters bir orantı vardır. Mesafeyi azaltarak elektriksel alanın etkisi arttırılabilir. [15]

Şekil 1.32’ de farklı toplayıcı ve düze arası mesafelerle elektroçekim yöntemiyle üretilmiş Nylon 6.6 nanoliflerinin SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 1.32 İki farklı toplayıcı-iğne arası mesafeden elde edilmiş Nylon 6,6 liflerinin görüntüleri a) 2cm toplayıcı-iğne arası mesafe, b) 0,5 cm toplayıcı-iğne arası mesafe [15]

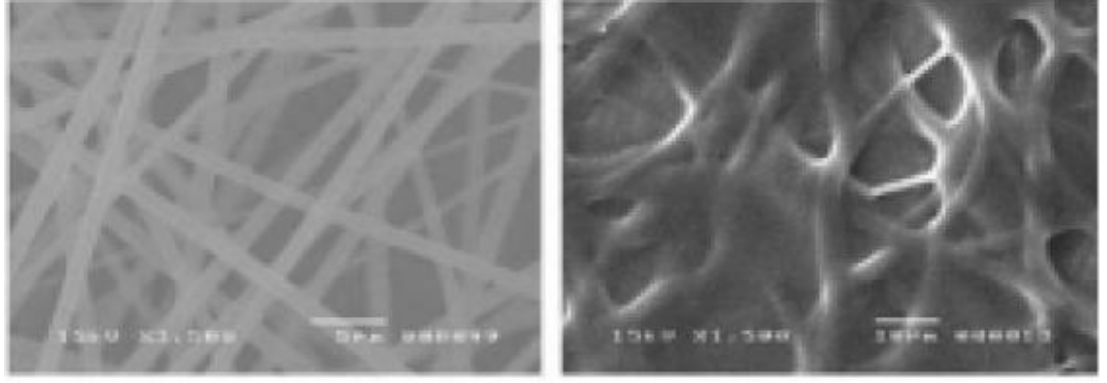
Bhardwaj ve ark. (2010) yaptıkları çalışmada, düze ile toplayıcı arasındaki mesafe kısaldığında nanoliflerin enine kesitleri yuvarlak formdan yassı forma değiştiği gözlemlenmiştir. [51]

Ortam parametreleri:

Elektroçekim işleminin gerçekleştiği ortamın bağıl rutubeti elde edilecek nanolifin yapısını etkilemektedir. %50 bağıl nemin altında bağıl nem arttıkça lif çapında artış görülmüştür. Ancak bağıl nem miktarı %50' nin üstüne çıktıkça lif yüzeyinde gözenekler görülmeye başlanmıştır. (Şekil 1.33) Ayrıca bağıl nem düştükçe çözücü çok hızlı buharlaşacağı için tıkanmalar görülebilir. [15, 52]

Atmosfer tipinde farklı gazlar elektriksel alan içinde farklı davranışlar gösterebilir. Helyum gazı yüksek elektriksel alan içinde bozulma eğilimindedir Elektroçekim işlemi gerçekleşmez. [15]

Atmosferik basıncın altında gerçekleştirilen elektroçekim işleminde şırıngadaki çözelti basıncı azalmasının etkisiyle sürekli dışarı akma eğilimi içine girer; bu da jetin sürekliliğini bozar. [15]



(a)

(b)

Şekil 1.33 Farklı bağıl nemlerde PVP liflerinin kütlece %10'luk konsantrasyon ve 12 cm kılcal uç toplayıcı arası uzaklıkta SEM görüntüleri a) % 45, b) %60 bağıl nem [52]

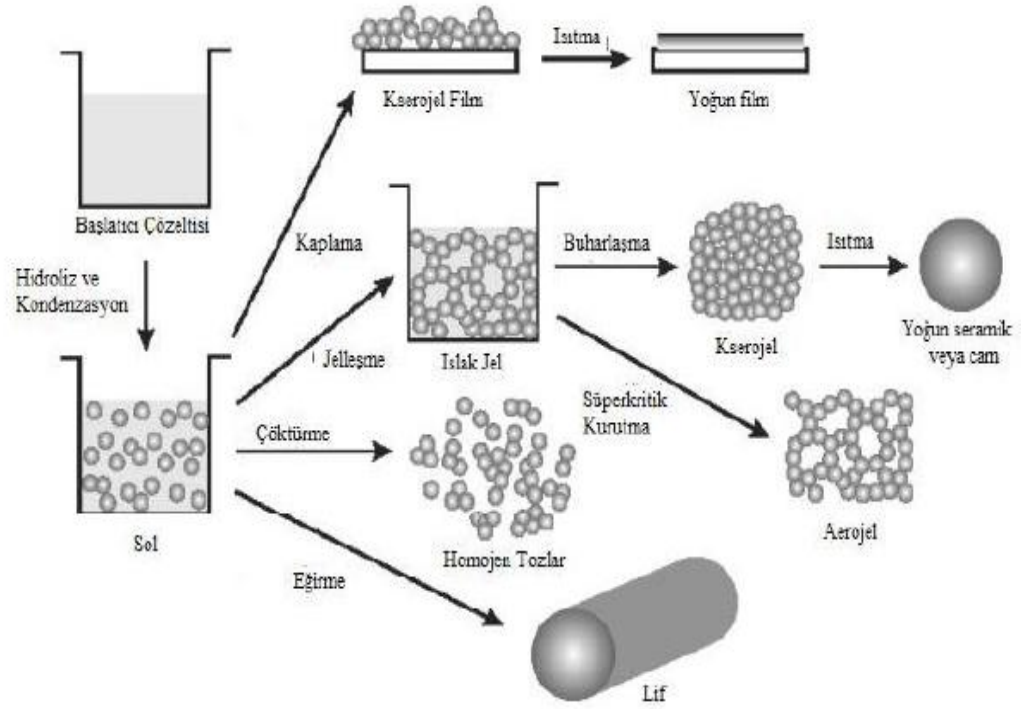
Optimum ortam sıcaklığında elektroçekim prosesini gerçekleştirmek gerekir. Ortam sıcaklığı çok düşük olduğu zaman çözeltinin buharlaşma hızı düşer; çözücü tam buharlaşmadığı için lif çapında ve boncuklanma oranında artış görülür. Eğer ortam sıcaklığı çok yüksek olursa çözücünün çok hızlı buharlaşmasından dolayı polimer jetinin düzeden püskürtülmesi zorlaşacak ve jetin gerilmesi için gerekli olan süre kısalmaktadır. Bu da lif çapının artmasına ve varyasyonlar oluşmasına neden olmaktadır. [31]

1.5. Sol-Jel Yöntemi

Solüsyon ve jelleşme kelimelerinin sol-jel olarak kısaltılmasıyla oluşan bu yöntem; sıvı ile kolloidal katı parçacıkların kararlı süspansiyon oluşturmaya “sol”, kolloidal parçacıkların çöktürülmesiyle bol miktarda su içeren çökelek türü yapı “jel” basamaklarından oluşur. Sol-jel işlemi basit anlamda alkoksitlerden jel sentezleme işlemi olarak tanımlanabilir. Başka bir tanımda sol-jel işlemi, kolloidal parçacıkların bir araya gelmesiyle jel oluşumu sağlandıktan sonra sistemden çözücünün uzaklaştırılması ile elde edilmek istenen çözelti veya süspansiyonun son ürün olarak ortaya çıkması olarak tanımlanmaktadır. [53-55] En genel tanım olarak sol-jel işlemi; kolloidal süspansiyonlar (sol) vasıtasıyla inorganik ağların (jel) oluşumu ve devamında katı fazda yer alacak ağ yapının elde edilmesi işlemidir. [57]

Sol, yerçekimi kuvvetlerinin etkisinin göz ardı edildiği ve Van der Waals kuvvetleri ile yüzey yükleri gibi kuvvetlerin etkili olduğu küçük kolloidal partiküllerin süspansiyonu olarak tanımlanabilir. [55] Sol içindeki katı parçacıkların, çözücü sıvıdan daha yoğun olması gerekir. Genellikle kollodial sol parçacıklarının boyutları 2 nm ile 0,2 μm arasında değişmektedir. Eğer kollodial tanecikler gaz içinde bulunursa, oluşan yapıya aerosol denir. [53-55] Jel ise gözenekli ağısı yapının sıvı fazla doldurulmasıyla oluşur. Bu dönüşüm için hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları gerekmektedir. [57]

Şekil 1.34’ de sol-jel prosesinin adımları belirtilmiştir.



Şekil 1.34 Sol-Jel sürecinin basamakları [58]

Sol-jel işleminin adımları basitçe özetlenirse:

- 1- Moleküler öncül ile homojen çözelti hazırlanması
- 2- Homojen öncül çözeltisinden hidroliz reaksiyonu sonucu sol çözeltisi elde edilmesi

- 3- Kondenzasyon reaksiyonu sonucu sol süspansiyonunun jel durumuna geçmesi
- 4- Jele şekil verilmesi
- 5- Şekil verilen jelin hedeflenen ürün elde edilmesi için uygun işlemlerden geçirilmesi

1846 yılında sol-jel işlemiyle ilgili ilk çalışma J. Ebelman tarafından tetraetoksisilanın rutubet ile reaksiyona girmesiyle silikat monolitler sentezlenmiştir. Ancak sol-jel ile ilgili yoğun çalışmalar 1930' lu yıllarda başlamış; endüstriyel uygulamalar 1950' li yıllarda görülmüştür. Günümüzde kaplama fiberler; izolasyon maddeleri, anorganik-organik hibrit malzemeler, camlar ve dolgu maddeleri gibi çeşitli alanlarda bu yöntem kullanılmaktadır. [56, 59, 60]

Sol jel yöntemin avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir: [53, 57, 61]

- 1- Atmosferik ortamda çalışılabilir.
- 2- Düşük reaksiyon sıcaklıklarında çalışılabilir. Böylelikle, buharlaşmayla oluşacak çözelti kayıpları minimuma indirgenebilir, reaksiyon kapları ile olabilecek etkileşimler engellenir; dolayısıyla yüksek saflık sağlanır, hava kirliliği azalır ve enerji tasarrufu yapılabilir.
- 3- Reaksiyonları küçük reaksiyon kaplarında gerçekleştirebiliriz; büyük ve karmaşık sistemlere gerek olmaz.
- 4- Düşük sıcaklıklarda çalışıldığı için, inorganik ağların içine inorganik, organik ya da biyolojik moleküllerin doplanabilmesine kolaylıkla imkan verir.
- 5- Kristal ve amorf özellikte ürünler elde edilebilir.
- 6- Yüksek saflıkta son ürün elde edilebilir.
- 7- İşlem çözelti ortamında olduğundan, kolay kontrol edilebilir parametreleri vardır. Dolayısıyla kontrollü gözenek boyut ve dağılımına sahip ürünler elde edilir.
- 8- Mikron veya nano boyutlu materyallerin eldesinde kullanılabilir.
- 9- Elde edilen malzemenin ısı, kimyasal, ışık ve mikrobiyal zararlara karşı dirençlidir.

Avantajlarının yanında sol-jel prosesinin dezavantajları da mevcuttur. Bunlar arasında; [53,57,61]

- 1- Ham maddenin göreceli pahalılığı,
- 2- Süreç süresinin uzun sürmesi,
- 3- Çözeltiyi, jelleşme adımı boyunca sabit viskozitede tutmada zorluklar,
- 4- Çözücünün sistemden uzaklaşmasıyla oluşan gerilme farklılıklarından dolayı ıslak jelin kuru jele dönüşmesinde zorluklar,
- 5- Kullanılan çözücülerin sağlığa zararlı olması sayılabilir.

1.5.1. Sol-Jel yönteminin aşamaları

Sol-jel işleminde başlangıç malzemeleri olarak metalik tuzlar ve alkoksitler kullanılır. Öncül madde olarak kullanılan iki grup için kullanılacak çözücü kimyası birbirinden çok farklıdır. Genellikle çözücü olarak su ya da organik çözücü tercih edilir. Öncül maddeler, çeşitli ligandlarla çevrelenmiş bir metal veya metalloid parçacıkları içererek solü oluştururlar. [55] Ligand, kompleks oluşturmak için merkez metal atomuna bağlanabilen iyon veya moleküllerdir. Özellikle alkoksi yapılar ve metal alkoksitler çok yoğun olarak kullanılırlar.

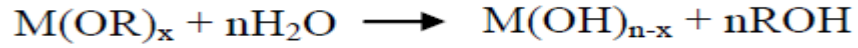
Metal alkoksitler, metal organik bileşiklerin oluşturduğu ailenin üyelerindendir. Alkoksitler, metal ya da metalloid atomları ile bileşik yapan birer organik liganddırlar. [64]

Genel formülleri $M(OR)_n$ şeklinde olan metal alkoksitler, metal katyonunun alkolün hidroksil grubundan bir hidrojenin ayrılmasıyla oluşan alkoksi grubunun birleşmesinden oluşan bileşiklerdir. Diğer bir tanımda ise metal alkoksitler, metal veya metalloid atomları ile bileşik oluşturabilen organik ligandlar diye belirtilmiştir. En çok kullanılan metaloksitlere tetrametoksisilan (TMOS) ve tetraetoksisilan (TEOS) örnek verilebilir. [57]

Sol-jel işlemleri temel olarak iki reaksiyonu baz alır. Bu iki reaksiyon, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarıdır. [53, 57, 63]

1.5.2. Hidroliz reaksiyonu

Metal atomuna hidroksil iyonu eklenmesiyle gerçekleşen reaksiyona hidroliz reaksiyonu denir. Alkoksitlerin hidroliz reaksiyonu, bir nükleofilik yer değiştirme reaksiyonudur. Su gibi nükleofil moleküller, alkoksitlerle reaksiyona girdiği zaman hızlı bir ekzotermik reaksiyon gerçekleşir. Hidroliz reaksiyonunda, atak yapan su molekülü (nükleofil), alkoksit grubuna bir proton aktarır. Böylelikle hidroksil grupları (-OH), okso (-O-) ve alkoksi grupları (-OR) yer değiştirir. Şekil 1.35’ deki reaksiyon gerçekleşir. [64]



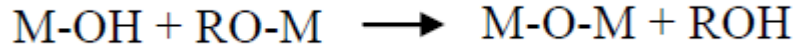
Şekil 1.35 Hidroliz reaksiyonu [65]

Bu reaksiyonda yan ürün olarak alkol çıkar. Su ve katalizör miktarına bağlı olarak hidroliz reaksiyonunda tüm OR grupları, (-OH) gruplarıyla yer değiştirebilir veya hidroliz tamamlanabilir. [62]

Çözelti içerisinde hidroliz ürünleriyle orta ve düşük dereceli çapraz bağlanan metal partikülleri elde ederiz. Elde edilen sol stabil, saydam ve 50 nm’ den daha küçük parçacık çapına sahip partiküller içeren süspansiyonlardır. Hazırlanan nanosoller, hidrolize olmuş öncül maddelerin alkollerini içerdikleri için yüksek depolama stabilitesine, düşük sıcaklıklarda bile hızlı kuruma sürelerine ve herhangi bir malzemeye özellikle tekstil materyallerine iyi bağlanıp yapışabilme özelliklerine sahip olmaktadır. İçerdikleri alkol sayesinde tekstil lifleri şişerek yüzey gerilimini düşürürler; bu da yüzeyin ıslanmasını kolaylaştırır ve daha iyi film oluşumunu sağlar. Çatlaklar azalır; lifler kaplanır. [65-69]

1.5.3. Kondenzasyon reaksiyonu

İki tane metal alkoksitlerin hidrolize olmasıyla oluşan metaloksitlerin kondenzasyon (yoğunlaşma) reaksiyonuyla biraraya gelir. (Şekil 1.36 ve 1.37) Hidroliz reaksiyonu bitmeden kondenzasyon reaksiyonu başlayabilir; dolayısıyla bu iki reaksiyon birbirinden net olarak ayrılamaz. [70]



Şekil 1.36 Yan ürün olarak alkol veren kondenzasyon reaksiyonu (olasyon reaksiyonu) [53, 57]

Olasyon, iki metal merkezli molekül arasında hidroksi köprüsü (“ol” bridge) oluşturan kondenzasyon işlemidir ve yan ürün olarak alkol grubu çıkmaktadır. [53, 57]



Şekil 1.37 Yan ürün olarak su veren kondenzasyon reaksiyonu (oksalasyon reaksiyonu) [53, 57]

Oksolasyon, iki metal merkezli molekül arasında –O– köprüsü (—O— bridge) oluşturan kondenzasyon işlemidir ve yan ürün olarak su (H₂O) çıkmaktadır. [53, 57]

Bu iki reaksiyonun hızları : [53, 57, 65, 67]

- Hidroliz ortamına,
- Metal alkoksitteki alkil grubuna,
- Çözelti pH ve konsantrasyonuna,
- Reaksiyon süresi ve sıcaklığına,
- Kataliz konsantrasyonuna,
- Suyun alkoksit ile molar oranına ($R=[\text{H}_2\text{O}]/[\text{alkoksit}]$) bağlıdır.

1.5.4. Polimerizasyon

Uygun katalizör seçimiyle kondenzasyon reaksiyonları büyüdükçe geniş demetler şeklinde birbirine bağlanarak polimerleşirler. Olasyon veya oksolasyon yoluyla polimerizasyon devam edebilir. Çözelti karıştırılmaya başladığı zaman polimerizasyon (polikondenzasyon) ve hidroliz reaksiyonları çok fazla bölgede meydana gelmeye başlar. [71,72]

Asidik ortamda zayıf dallanmış yoğun mikro gözenekli polimerik ağı yapıların, bazik ortamda ise yüksek dallanmış küçük gözenekli kolloidal yapıların elde edilmesini sağlar. [72].

1.5.5. Jelleşme

Kondenzasyon reaksiyonlarıyla oluşan metaloksanların polimerleşme reaksiyonuyla farklı büyüklüklerde yapılar oluşur. Bu yapılar solüsyon boyunca genişleyerek iç içe geçmesiyle jel olarak adlandırılan ağı bir yapı oluşur. Polimerik jeller kovalent olarak bağlıdır. Tanecikli jellerde van der Waals kuvvetleri hakimdir. Reaksiyonun oluşum hızına bağlı olarak jellerin mikro yapısı kontrol edilebilir. Tamamen alkoksitlerin kullanıldığı sistemlerde jelleşme su ilavesi ile oluşan polimerlerin tüm sistemi sarması sonucu geri dönülemeyen bir sistem oluşur. Tanecikli süspansiyonlarda jelin ısıtılmasıyla gözeneklerde mevcut olan çözücü molekülleri ve su uzaklaştırılarak sistemin aşırı doymuş hale gelmesiyle katı bir madde elde edilebilir ve bu sistemde geri dönüş vardır. [62]

1.5.6. Yaşlanma

Jelleşme adımından sonra bağ oluşumu devam eder. Jelimsi ağ içinde hala sol bulunduğu için küçük partiküller ve polimerler arasında bağ oluşumu devam eder. Yaşlanma adımı, jelleşme sürecinden sonra yapı ve karakteristiğinin değişme işlemidir.

Çözücünün uzaklaşmasıyla ve partiküller arasındaki etkileşim ağın daralmasına neden olur. Buna büzülme denir. [62]

1.5.7. Kurutma

Normal atmosferik koşullarda buharlaşma ile kurutma gerçekleştirilirse kapiller basınç nedeniyle jelimsi ağ büzülür. Kuruyan bu jelle xerojel denir. Eğer ıslak jel otoklava yerleştirilip süperkritik koşullarda kurutulursa sıvı ile katı arasında ara birim oluşmaz; kapiller basınç görülmez. Büzülme çok az gerçekleşir. Oluşan ürüne aerojel denir. [62]

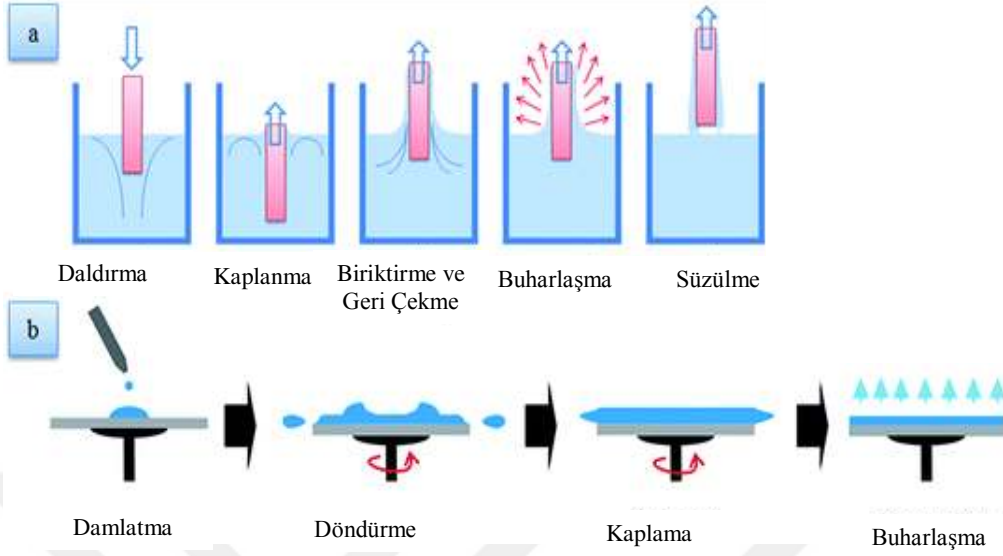
1.5.8. Kaplanma

Sol-jel yönteminin kaplanma yöntemleri: [62]

- Daldırma yöntemi
- Püskürtme yöntemi
- Döndürme yöntemi
- Akıtma yöntemi
- Baskılama yöntemi

En çok kullanılan iki yöntem Şekil 1.38’ de gösterilmiştir.

Kaplamanın kalınlığını viskozite, katı içeriği, kuruma hızı, yüzey gerilimi ve kaplama hızı belirler. Kaplamanın yapısı ise solün bileşimine bağlıdır. Kondenzasyonun zayıf olduğu sollarde daha yüksek kapiler basınç ve daha küçük boyutta gözenekler elde edilir. Kurutulmuş kaplamanın yapısı, kapiller kuvvet basıncına ve kondenzasyon reaksiyonun yoğunluğuna bağlıdır. Fazla büzülen yapılarda bağlar kırıldığı için kaplama kalitesi bozulur. [72-78]

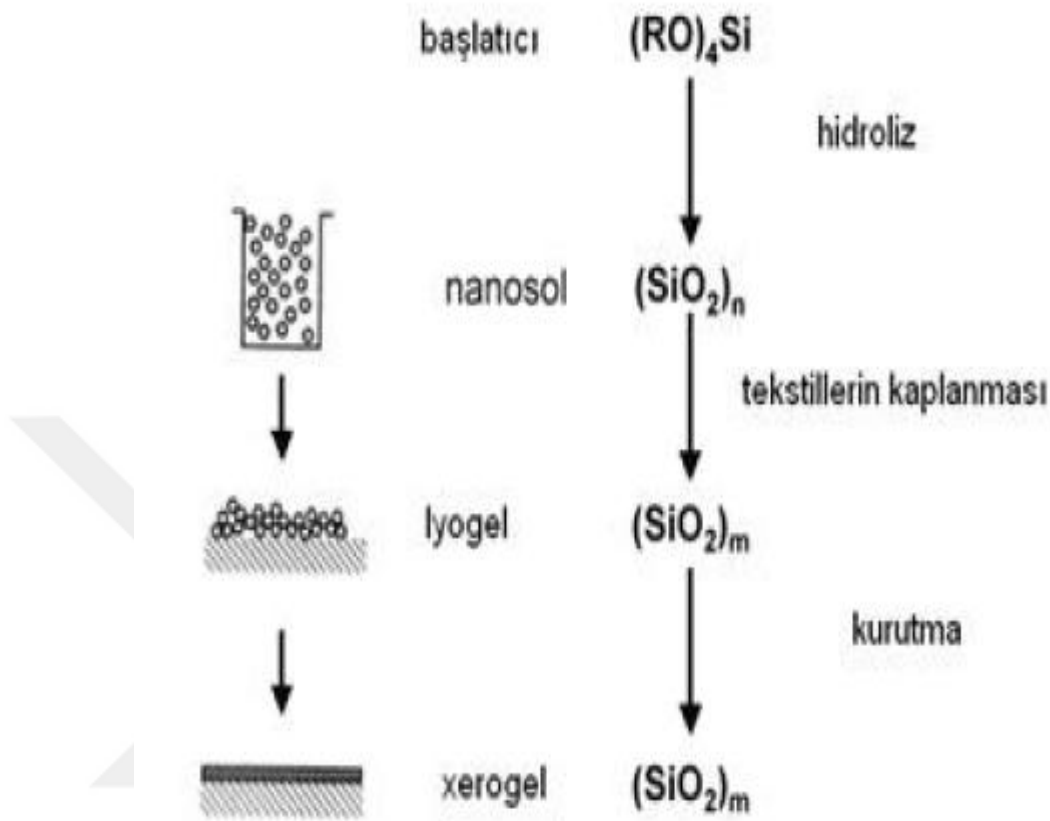


Şekil 1.38 Sol-jel yönteminde kullanılan kaplama yöntemlerinden bazıları a) Dip coating (Daldırarak kaplama yöntemi) b) Spin coating (Döndürerek kaplama yöntemi) [77]

1.5.9. Tekstil malzemelerinin sol-jel yöntemiyle kaplanması

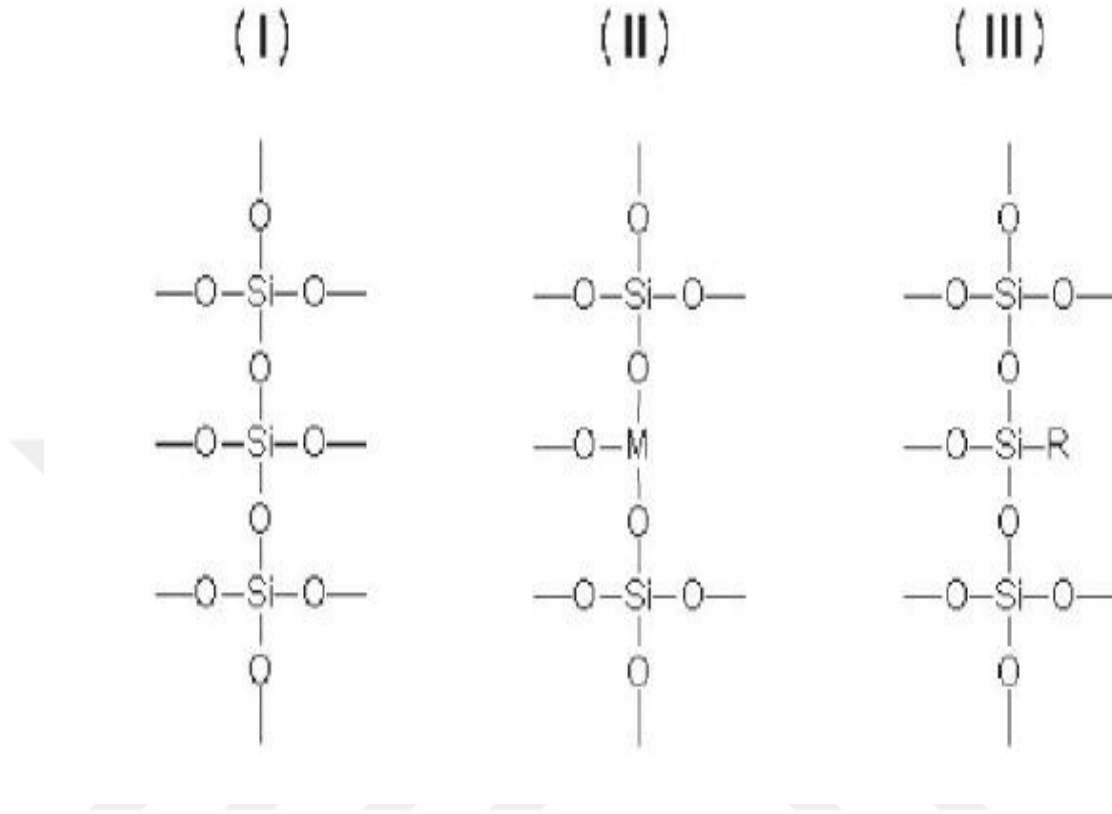
Metal alkoksit içeren nanosollü çözelti ile tekstil malzemeleri işlem gördüğünde tekstil malzemelerinin yüksek yüzey/hacim oranı sebebiyle nanoparçacıklar üç boyutlu ağısı yapı haline dönüşürler ve kaplama sonucu tekstil malzemeleri üzerinde lyojel tabaka oluşur. Malzemenin ısı yoluyla kurutulmasıyla çözücü molekülleri uzaklaştırılır; gözenekli bir yapısı olan kserojel tabakası oluşur. (Şekil 1.39) [72-78]

Hidroliz, kondenzasyon ve kurutma koşulları, tekstil malzemelerinin kaplanmasında kaplamanın gözenekliliğini, mekanik özelliklerini, kaplama kalınlığını ve yoğunluğunu etkiler. Uygulanan ısı işlem, kaplanan yüzeyin tekstil malzemesine iyi yapışmasını ve daha dayanıklı kaplama eldesini sağlar. Tavlama sıcaklığı ve süresi ayarlanarak malzemenin fiziksel ve mekanik özellikleri geliştirilebilir. Ancak tekstil malzemelerinin bozunma sıcaklıkları düşük olduğu için çok yüksek sıcaklıklarda tavlama yapılmaz. [80,81]



Şekil 1.39 Sol-jel işlemi ile tekstil yüzeyinde silika kserojel film tabakasının oluşumu [79]

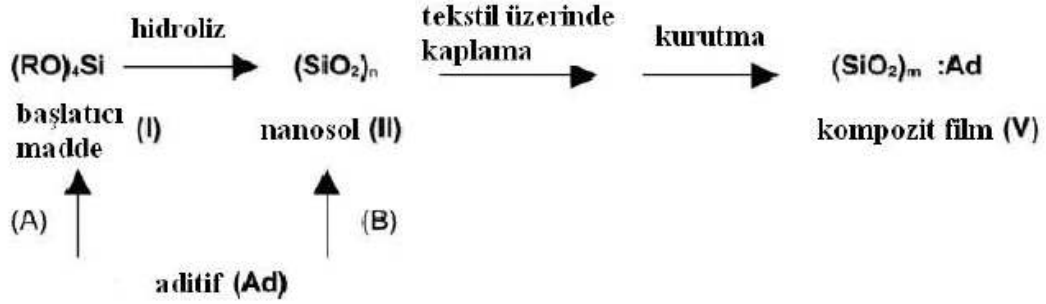
Sol-jel yöntemi kullanılarak tekstil malzemelerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini geliştirerek farklı fonksiyonellikler katmak mümkündür. Kimyasal modifikasyon, katkı maddelerinin metal oksit matrisine kovalent bağlarla bağlanırlar. Kimyasal modifikasyon ayrıca farklı özellikte metal alkoksitlerin birbirleriyle bağlanması ile ya da organik yan bileşenin (-R) grubunu kullanarak oluşturulabilir. (Şekil 1.40) Şekil 1.40’deki örneklerde görüleceği üzere tetraetoksisilan (TEOS) başka bir metal alkoksit ile reaksiyon vererek ($M = Al, Ti, Zr, Zn$ gibi) metallerle yer değiştirilebilir ya da -R yan grubun kovalent olarak bağlanması ile de farklı özellikte moleküller bağlanarak fonksiyonellikler kazandırılabilir. [82, 83]



Şekil 1.40 Nanosollerin farklı yöntemlerle kimyasal olarak modifiye edilmesi II) Si atomunun farklı M = Al ,Ti, Zr, Zn gibi metal atomlarıyla yer değiştirmesi III) Si atomuna farklı yan grupların kovalent bağlarla eklenmesi [79]

Fiziksel modifikasyonda ise, hazırlanan nanosol içine pigmentler [84], oksitler [85], organik polimerler [85-88], boyar maddeler [89-91], inorganik kolloidal metaller [92-95] ve biyomoleküller [95-102] gibi katkıların çözelti hazırlarken veya hidroliz reaksiyonu sonrası katılarak yapılır.(Şekil 1.41)

Fiziksel ve kimyasal modifikasyonların kombine edilebilmesi ve kolay yapılabilmesiyle sol-jel yönteminin kaplamalarına sınırsız uygulama ve gelişim potansiyeliyle tekstil malzemelerine çeşitli fonksiyonellik kazandırma yetisi sağlar. (Şekil 1.42)



Şekil 1.41 Nanosollerin fiziksel modifikasyonu ile tekstil malzemelerine kaplanması [79]

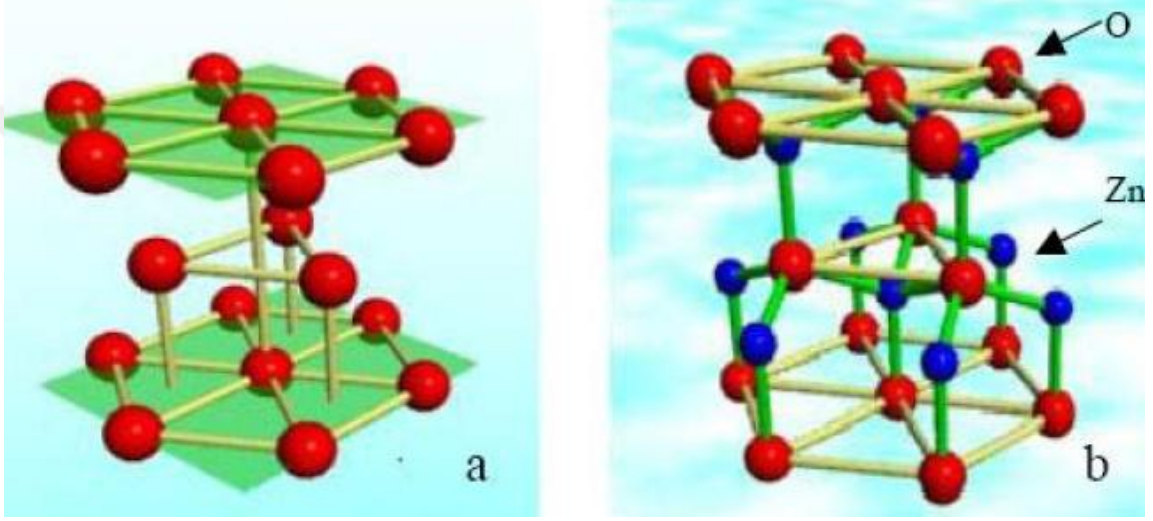


Şekil 1.42 Tekstil malzemelerine sol-jel yöntemiyle kazandırılabilen fonksiyonellikler [79]

Nanosol kaplamalarla çapı 50 nm' den küçük metaloksit esaslı partiküller, tekstil malzemeleri üzerine çok iyi yapışma özellikleri gösterirler. Elde edilen tabakalar kimyasal, biyolojik, ısı ve ışık etkilerine karşı dirençlidir. Fonksiyonellikler yanında bu kaplamalar malzemelere mukavemet ve aşınma direnci katar. Tekstil malzemelerine, oda sıcaklığında ve normal atmosfer basıncında tekstil bitim işlemlerinde emdirme ve çekirme yöntemlerinde sol-jel nanosol kaplamalar uygulanmaktadır. [79]

1.6. Çinko Oksit' in Özellikleri

Hekzagonal yapıda kristalleşen çinko oksit “ZnO” olarak gösterilir ve doğada “mineral zinkit” olarak bulunur. Şekil 1.43’ de kristal yapısı gösterilen ZnO’ nun örgü sabitleri $a=3,24982 \text{ Å}$ ve $c= 5,20661 \text{ Å}$ ’dur. Bu yapıya “hekzagonal wurtzite” denir. ZnO bileşiği II-IV grubuna ait bir yarı iletkenidir. [103]



Şekil 1.43 a) Hekzagonal wurtzite yapısı b) ZnO kristal yapısı [104]

Oda sıcaklığında 3,3 eV’ luk bant geçişli yasak enerji aralığı olan ZnO yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olmasıyla optik ve elektriksel alanlarda geniş uygulama alanları bulur. Çinko oksit kaplı ince filmlerin maliyeti, çinkonun doğada bol miktarda olmasından dolayı düşüktür. ZnO, görünür bölgede %80-%90 optik geçirgenliğe sahiptir. Bu yüzden ZnO filmlerin görünür ışık bölgesinde saydam olmasından dolayı; üretilen filmler saydam iletken malzeme olarak ilgi çekmektedir. Ayrıca $10^{-1}-10^{-4} \Omega\text{cm}$ aralığında elektriksel dirence sahiptir. Organik ve inorganik asitlerle ZnO reaksiyona girer. Ayrıca, amonyak çözeltisi içinde çinko oksit çözünerek çinko asetat oluşturur. ZnO beyaz renklidir ve 300 °C sıcaklıkta sarı renge dönüşür. [104]

ZnO, inorganik antimikrobiyal bir madde olmasının yanında elektriksel iletkenlik, fotokatalitik, anti-reflektif ve UV absorpsiyonu gibi fonksiyonelliği ile malzemeye üstün

özellikler kazandırır. Non-toksik olması güvenle kullanılmasını sağlar. ZnO' in çeşitli yöntemlerle tekstil malzemelerine uygulanması mevcuttur. Kumaş yüzeyine ZnO uygulaması ile antimikrobiyal özellikli bandajlar, ZnO' in sol-jel işlemi kullanarak su itici özellik kazandırılmış tekstil materyalleri mevcuttur. [112-117]

ZnO belli değerlerin üstünde kullanıldığı zaman toksik özellik göstermeye başlar. [150-151]

Çizelge 1.2 ZnO' nun 300 K' de özelliklerinin bazıları [104]

Özellik	Değer
a	0,32495 nm
c	0,52069 nm
a/c	1,602 (hekzagonal yapı için normalde 1,633)
Yoğunluk	5,606 g/cm ³
Erime Noktası	1975 °C
Termal İletkenlik	0,6 – 1,2 W/cm-K
Statik Dielektrik Sabiti	8,656
Kırılma İndisi	2,37
Enerji Band Aralığı	3,3 eV
Özdirenç	10 ⁻¹ -10 ⁻⁴ Ωcm
Kristal Yapı	Wurtzite

Çinko oksit,gelen ışığı yansıtmak konusunda üstün performans gösterir ve yüzeyindeki pürüzlülük sayesinde ışığı absorban yeteneği ile anti reflektif özellik gösterirler. Bu yüzden sol-jel yöntemi ile özellikle cam üzerinde ZnO ile anti-reflektif kaplamalar gözlük, cam vitrinleri, bina camları gibi çok yönlü uygulamalarda kullanılmaktadır. [54, 67]

Çinko oksidin antibakteriyel mekanizması literatürde aktif oksijen yapılarıyla açıklanmaktadır. [105] Swai (2003) yaptığı çalışmada, atmosferik ortamda, ZnO parçacıkları nemli medya içinde hidrojen peroksit (H₂O₂) oluşmasına sebep olan aktif oksijen ortaya çıkarır. H₂O₂, bakteri hücrelerine etki ederek bakteri hücrelerinin membranlarına zarar verirler. Böylece bakterilerin büyümesini engeller veya bakterilerin

ölümüne neden olurlar. [106] Diğer açıklamalar ise süperoksit anyonunun (O_2^-) aktif radikal oksijenlerinin varlığından dolayı bakteri hücrelerini çok güçlü okside etmeleridir. [107-109]

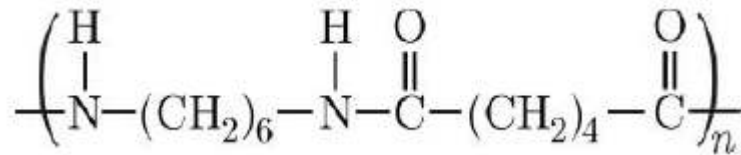
ZnO partiküllerinin toksinlerden arındırıcı bir özelliği vardır. Rajagopalan ve ark.'ları (2002) yaptıkları çalışmada, bu mekanizmayı açıklamaya çalışmışlardır ve paraokson toksini kullanılmıştır. ZnO partiküllerinin, paraoksonu katalize eden yıkıcı absorpsiyon mekanizmasıdır ve böylece paraokson toksini içindeki P-O bağının kırılmasına neden olur. [110]

ZnO sol-jel metoduyla yüzeye kaplandıktan sonra hidrotermal metod ile nanorod büyütülmesi ile yüzeyde oluşan nano boyuttaki pürüzlülük sayesinde süper hidrofobik yüzeyler elde edilir. [111]

ZnO nanopartikülleri, elektroçekim prosesi sonucu polimer matriksi içine hapsolür. Literatürdeki çalışmalarda, partiküller polimer matriks içine hapsoldüğü zaman UV koruyucu özelliklerini yitirmektedirler. Bu yüzden UV koruyucu özellik kazandırılmak isteniyorsa medya üzerine kaplama yapılması gerekir. Böylece ZnO molekülleri gelen UV ışınlarını absorblar. Ancak ZnO aktif olduğı için, kumaş, iplik ve liflerin çatlaklarından içeri girerek yüzeyde kalmadığı için bu özelliğini kaybedebilir. [112- 113]

1.7. Poliamid 6,6 Genel Özellikleri

Poliamid 6,6, polimeri, heksametilen diamin ve adipik asit monomerlerinin polikondenzasyonu sonucu elde edilen bir polimerdir. $[-OC-(CH_2)_4-CO-NH-(CH_2)_6-NH-]$ kapalı formülüne sahiptir. (Şekil 1.44) [148]



Şekil 1.44 Poliamid 6,6 polimerinin kimyasal formülü

Poliamid 6,6 polimeri tekstil sektöründe kullanılan konvansiyonel sentetik bir liftir. Tekstil sektöründe spor giyim, halı sektörü, paraşüt, taşıyıcı bantlar, hava yastıkları gibi teknik tekstiller, yapı sektörü ve seracılıkta kullanılmaktadır. [1]

Poliamid 6,6 polimerinin teknik özellikleri Çizelge 1.3' te belirtilmiştir.

Çizelge 1.3 Poliamid 6,6 polimerinin teknik özellikleri

Teknik Özellik	Değer
Kopma mukavemeti, N/Tex	0,4-0,6
Kopma uzaması, %	20-30
Modül, N/Tex	2-3,5
Isı iletim katsayısı, $Wm^{-1}K^{-1}$	0,25
Erime sıcaklığı, °C	255-260
Özgül ağırlık, g/cm^3	1,15
Nem alma, %	4
Elektriksel iletkenlik, S/m	10^{-12}

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Tekstil medyaları üzerine çeşitli yöntemlerle ZnO nanopartikülleri kaplanmıştır. Bu şekilde ZnO nanopartiküllerinin sahip olduğu antibakteriyel, UV koruyuculuk, süperhidrofobiklik, antirefleksiyon gibi çeşitli özellikleri kazandırılmak istenmektedir. Deng ve ark.'ları (2007) yaptıkları çalışmada, PET dokusuz yüzeyler üzerine magnetron püskürtme yöntemiyle nanopartikül ZnO ile kaplamışlardır. Magnetron püskürtme yönteminin koşullarının dokusuz tekstil yüzeyi üzerine kaplanan ZnO nanopartiküllerinin yüzeyin morfolojisini AFM (atomik kuvvet mikroskobu) yöntemiyle analiz etmektir. Ayrıca kaplanan nanopartikül ZnO yüzeylerin görünür ışık dalga boyundaki optik geçirgenliğine de bakılmıştır. AFM sonuçlarına bakıldığında zaman püskürtme zamanının ve püskürtme gücünün artmasıyla yüzey üzerinde oluşan ZnO nanoklasterlerin boyutlarının büyüdüğünü göstermişlerdir. Püskürtme basıncının herhangi bir etkisi olmadığını açığa çıkarmışlardır. UV ölçümlerinde ise nano kaplamanın kalınlığı arttıkça görünür bölgedeki geçirgenliğin azaldığını tespit etmişlerdir. Ayrıca ZnO kaplı yüzeylerin 400-600 nm görünür ışık bölgesinde ortalama geçirgenliklerinin, dokusuz PET yüzeyin transmisyon değerlerine yakın çıkmasıda ZnO yüzeyin saydamlık özelliğini vurgular. [114]

Broasca ve ark.'ları (2013) daha çevreci, daha ucuz ve kolay bulunabilir olmalarından dolayı ZnO mikropartiküllerinin UV radyasyonuna karşı dayanımlarını analiz etmek üzere yaptıkları çalışmada, ZnO toz parçacıklarını metanol içinde % 1, % 3, % 5 ve % 7 oranında ağırlıkça çözdükten sonra köpük oluşumunu önlemek için 4 damla Vitexol ve ZnO mikropartiküllerinin life bağlanabilmesi 80 g/L Apretan ile dispersiyon hazırlamışlardır. Bu dispersiyonu pad-cure metoduyla PES kumaş üzerine kaplamışlardır. % 3 ve % 5 oranında dispersiyon ile kaplanan kumaşta dağılım daha homojen olmuştur. Dağılımın homojen olması nedeniyle UV radyasyonuna daha dayanıklıdır. Dispersiyon oranının değişmesi kumaşın mekanik özelliklerinde değişiklik göstermemiştir. % 3 karışım oranıyla hazırlanan dispersiyonla kaplanan yüzey 135 ° temas açısıyla en iyi hidrofobik özellik gösteren yüzeydir. [121]

ZnO nanopartiküllerinin, tekstil medyası üzerindeki antibakteriyel ve antimikrobiyel özelliklerini değerlendirmek üzere literatürde çeşitli çalışmalar mevcuttur.

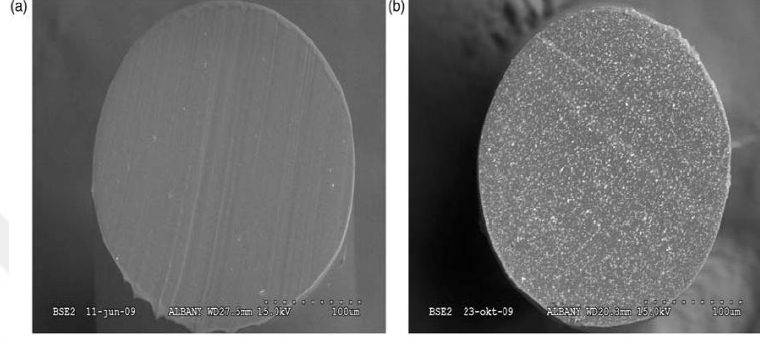
Perelsthein ve ark.' ları (2009) ultrasonik ışıma yöntemini kullanarak kumaş yüzeyine ZnO nanopartiküllerini kaplamışlar ve antimikrobiyal özellikte tekstil malzemeleri elde etmişlerdir. [117]

Jones ve ark.' ları (2008) yılında yaptıkları çalışmada, ZnO nanopartiküllerinin diğer metaloksit nanopartiküllere göre özellikle *Staphylococcus aureus*'a karşı toksik özellik taşıdıkları için yüksek antibakteriyel özellikler gösterdiğini kanıtlamışlardır. [118] Erem ve ark.' ları (2011) ZnO nanopartiküllerin bu özelliklerinden faydalanarak ZnO/PA 6 nanokompozit liflerini üreterek antibakteriyel özellik taşıyan tekstil malzemesi üretmek istemişlerdir. ZnO katkılı nanokompozit polimer yapıları üretim metodlarına bağlı olarak genellikle dispersiyon ve aglomerasyon sorunu yaşarlar. Bu yüzden uygulayacakları eriyik çekim yöntemiyle nanolif eldesinde bu sorunları elemine etmeyi hedeflemektedirler. Ağırlıkça % 0,5, % 1, % 3, % 5 oranında ZnO nanopartikül (boyutları 100 nm' den küçük) ile PA 6 polimer eriyiği karıştırılır. 230 °C' de 100 µm/s' de eriyik çekim yöntemiyle nanolifler üretilmiştir.

Elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri Şekil 2.1' de gösterilmektedir. Nanoliflerin enine kesitleri incelendiğinde ZnO katkılarının homojen ve aglemere olmadan dağıldığı görülebilir. % 3 ve % 5 katkı oranlarında elde edilen ZnO/Pa 6 nanolifleri antibakteriyel özellik olarak hem Gram pozitif *Staphylococcus aureus* hem de Gram negatif *Klebsiella pneumoniae* karşı % 95 üzerinde direnç göstermiştir. Ayrıca iyi mekaniksel, termal ve gerinim dayanımı özellikleri göstermektedirler. [119]

El-Naggar ve ark.' ları da (2002), ZnO' in bağlantı ve dispersiyon ajanlarıyla hazırlanan süspansiyonunun pamuklu ve % 35/65 karışım oranlı pamuk/pes (poliester) kumaşlarla muamelesi sonucu antimikrobiyal etkilerini analiz etmek için çalışmışlardır. Kumaşları 5 dakika dispersiyon ile muamele ettirdikten sonra hava ile kurutulup termal veya radyasyon ile fikse etmişlerdir. ZnO' nun katkı oranları ağırlıkça % 0,5 , % 1, % 2 ve %

5' dir. % 2' den sonra antimikrobiyel etkide fazla değişim olmadığını gözlemlemişlerdir. Ancak katkı oranı arttıkça boyanabilirlik özelliği düşmektedir. Bunun nedeni olarak da selüloz liflerinin hidroksil gruplarının reaktif boyalar için bloke olması olarak açıklanmıştır. [120]



Şekil 2.1 Nanoliflerin enine kesiti a) Katkısız PA 6 nanolifi b) %5 ZnO nanopartikül katkılı PA 6 nanolifi

Süperhidrofobik yüzeyler elde etmek için ZnO nanopartiküller kullanılarak çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Xu ve ark.' ları (2008) yaptıkları çalışmada, ilk önce ZnO nanokristalleri lif üzerine hidrotermal yöntemle kaplanmış; sonrasında lif üzerinde yaş kimyasal yöntem ile nanoboyutta pürüzlülük oluşturmak için ZnO nanoçubuk dizileri üretilmiştir. Pamuklu kumaş üzerine kaplanan ZnO nanoçubuk dizisini n-dodesiltrimetoksisilan (DMTS) ile işleme soktuklarında 161° temas açısı değeri bulmuşlardır. 2010 yılında yaptıkları çalışmada ise pamuklu kumaşın üzerinde SiO₂ nanopartikülleri ile pürüzlü yüzey oluşturmuşlar. Sonrasında kumaş yüzeyini ZnO nanoçubukları ve DMTS ile kaplamışlardır. 150° nin üzerinde temas açısı elde etmişlerdir. [115-116]

Bir malzeme üzerinde süper hidrofobiklik yani lotus efekti özelliğini biyomimetik olarak taklit edebilmek için nano düzeyde hiyerarşik pürüzlülük elde etmek gerekir. Ashraf ve ark.' ları (2013) yaptıkları çalışmada, PET kumaş üzerine sol-jel yoluyla elde ettikleri farklı konsantrasyon oranındaki (Çizelge 2.1) çözeltileri kök (seeding) metodu kullanarak hiyerarşik pürüzlü yapılar elde etmeye çalışmışlardır.

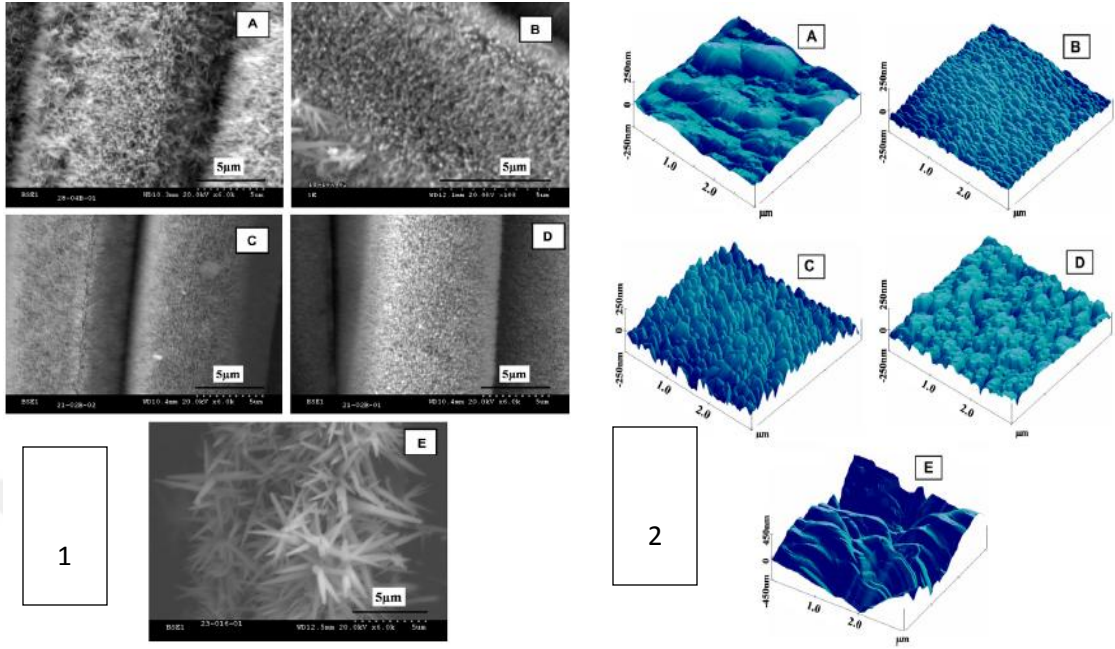
Çizelge 2.1 Sol-jel metoduyla hazırlanan öncül çözeltinin konsantrasyon oranları

Kök çözeltisi	Zinc acetate dihydrate (mM/l)	Sodium hydroxide (mM/l)
A	180	150
B	90	75
C	45	37.5
D	10	3.75
E	1	0.75

PET kumaş 5 dakika hazırlanan çözelti içine daldırılır. Bu işlem 5 kez tekrarlandıktan sonra 170 °C tavllanır. Nanorod büyütmesi için kök çözeltiyle kaplanan PET kumaşlar 100 mM/L çinko nitrat hekzahidrat ve 100 mM/L hekzametilenetetramin ile hazırlanan çözeltiye teflon şişe içinde 90 °C’ de 4 saat bekletilir.

ZnO nanopartiküllerinin tohum çözeltisi içindeki konsantrasyonu arttıkça numunenin süper hidrofobikliği artmaktadır. Super hidrofobik özelliğini arttırabilmek için nanorodlar octadecyltrimethoxysilane (ODS) ile çözelti biriktirme (solution deposition) ve buhar biriktirme (vapour deposition) yöntemleriyle muamele ettirilir. Buhar biriktirme yöntemiyle daha yüksek temas açısı ve düşük su kayma açısı elde edilir. (Şekil 2.2) [122]

Xue ve ark.' ları (2010) aynı yöntemi kullanarak naylon kumaş üzerinde nanorod büyütürerek naylon kumaşların UV ışınlarına karşı dayanımlarını güçlendirmeye çalışmışlardır. Bilindiği üzere naylon kumaşlar üstün mekanik özellikler gösterebilirler. Ancak dış ortamda amid bağlarının UV ışınları tarafından indirgenmesinden dolayı dayanıklılıkları düşmekte; bu yüzden dış ortamda kullanımları sınırlanmaktadır. ZnO nanopartiküllerinin UV bloklama özelliklerini kullanarak naylon kumaşın performansını arttırmayı hedeflemektedirler. Nanorod büyütülen naylon kumaş, UV bölgesinde çok düşük transmisyon gösterirler. [123]



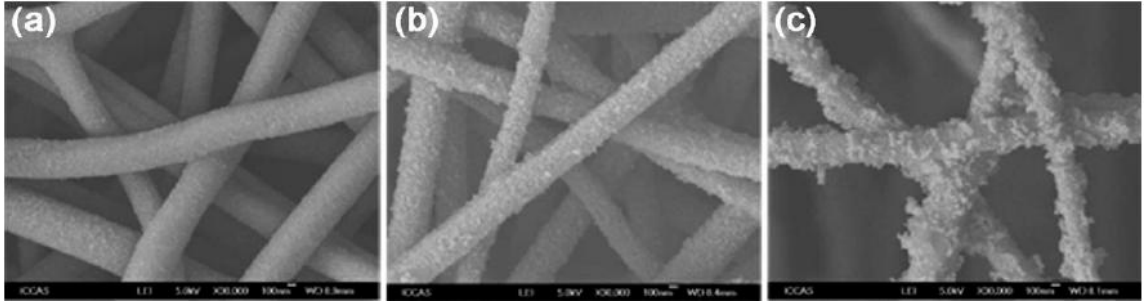
Şekil 2.2 1) Farklı konsantrasyonda hazırlanan kök çözeltisiyle muamele eden PET kumaşın SEM görüntüleri (Konsantrasyon oranları Çizelge 2.1’ de belirtilmiştir.) 2) AFM görüntüleri

Athauda ve Özer (2013), Xue ve ark.’ larının (2010) yaptığı çalışmanın eksik olduğunu vurgulayarak aynı yöntemle kök solüsyonu/büyüme solüsyonu oranını dikkate alarak fiziksel, optik ve elektrokimyasal özellikleri kıyaslanmıştır. Bu oranın nanorod büyümesinde çok etkili olduğunu göstermişlerdir. Bu yolla istenilen yoğunluk ve kristalinitede nanolif üretilebileceğini belirtmişlerdir. Özellikle nanomalzemelerin özellikleri, boyutlarına ve oryantasyonuna bağlı olduğu için bu yöntemle üretilen nanorod büyütülmüş nanolifli yapıların istenilen özellikte üretilebileceğini göstermişlerdir. [124]

ZnO partikülleri, elektroçekim yöntemiyle elde edilmiş nanolifler üzerine de farklı yöntemlerle applike edilmektedir. Bu yöntemle elde edilen çeşitli çalışmalar literatürde mevcuttur. UV emisyonu yapabilen nanokompozit yapı elde edebilmek için Zhang ve ark.’ ları (2011) yaptıkları çalışmada, yoğun UV emisyonu yayabilen ZnO/PET nanokompozit liflerini basit bir yöntem olan *in situ* hazırlıkla sol-jel ve elektroçekim metodlarının kombine edilmesiyle elde etmeye çalışmışlardır. Önceki çalışmalarda polimer matrisli ZnO nanolif elde edilmesi için polimer olarak polivinilalkol (PVA),

polietilenoksit (PEO) ve polivinilpirolidon (PVP) kullanılmıştır. Zhang ve ark.' ları (2011), polietilentereftalat (PET) lifinin iyi mekanik ve termal özelliklerinden dolayı ZnO kristallerinin partikül-partikül etkileşimlerini ve yüzey defektlerini azaltarak optik özelliklerini iyileştirir. Bu yapılarıyla ışık yayan cihazlarda, fotoelektrokimyasal güneş pillerinde ve gaz sensörleri için iyi bir potansiyel oluşturmaktadır. PET cipsleri 1:1 oranındaki trifloroasetik asit ve diklorometan çözücülerinde ağırlıkça %12,8, %9,5 ve %6,5 oranında çözülür. Sonrasında değişik oranlarda hazırlanan (1:7, 3:7, 1:1) ZnO sol-jel solüsyonu ile karıştırılır. Hazırlanan karışımdan elektroçekim prosesiyle nanolif elde edilir. Reaksiyon süresi, sıcaklık ve pH kontrol edilen parametrelerdir.

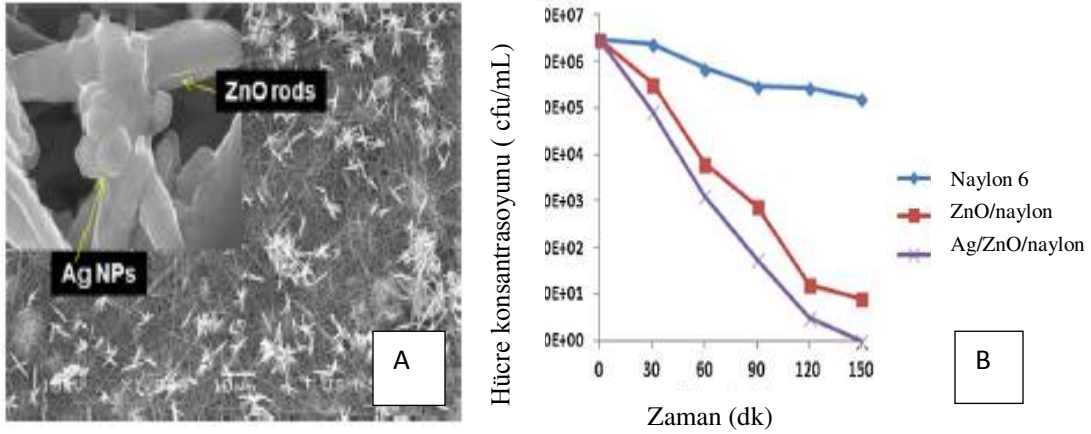
Çalışma sonucunda ZnO nanopartiküllerinin boyutu, nanoliflerin çapı çözeltinin başlangıç oranlarıyla doğru orantılıdır. (Şekil 2.3) Ayrıca partikül boyutu solüsyonun pH' ına, reaksiyon zamanı ve sıcaklığına bağlıdır. Ayrıca PET nanolif yapısı, nanokristal yapının dayanımı için taşıyıcı görev yapmasının yanısıra ZnO' in yüzey oksijen boşluklarını pasifize ederek ZnO' in UV emisyonunu yoğunlaştırır. [125]



Şekil 2.3 Farklı ağırlık oranıyla hazırlanan ZnO/PET nanoliflerinin SEM görüntüleri a) 1:7 b) 3:7 c) 1:1 [125]

Kim ve ark.' ları (2013) naylon 6 polimerinin elektroçekim yöntemiyle üretilmesi ilgili yaptıkları çalışmada, önceki yapılan çalışmalarda ZnO gibi metal oksitlerin yüzeylere farklı tipte entegrasyonun elektroçekim işleminden sonra yapılmasından dolayı zayıf bağlar oluşturmaktan yola çıkmışlardır. Bu nanoparçacıklar özellikle yıkama prosesinden sonra kolaylıkla uzaklaşmaktadırlar. ZnO nanoparçacıklarını elektroçekim işleminden önce hazırlanan solüsyon içine belli oranlarda karıştırmışlardır. 4:1 oranında

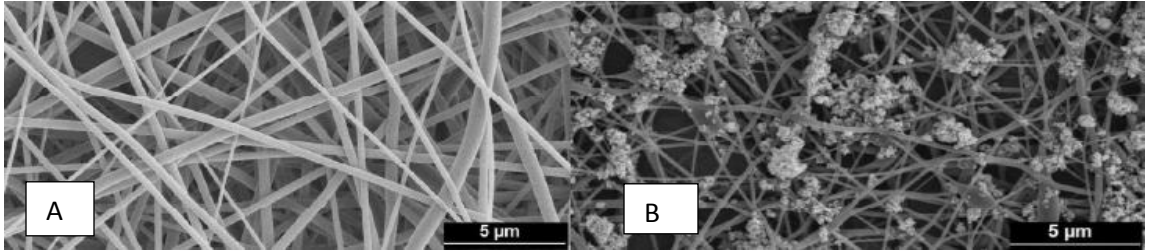
formik asit/asetik asit çözücüsü içine ağırlıkça % 20 naylon 6 cipsi hazırlamışlar. Hazırlanan çözelti içine % 10 oranında ZnO nanoparçacığı koymuşlardır. Sonrasında bu solüsyonu 0,3 mL/h besleme hızıyla, 18 cm düze toplayıcı mesafe miktarıyla ve 18 kV gerilim ile çekmişlerdir. Elde edilen yüzeyi gümüş doplanarak hazırlanmış hidrotermal çözeltisinde (çinko nitrat hekzahidrat ve hekzametilentetramin den oluşturulan) 4 saat muamele ettirilerek nanorod büyümesi gerçekleştirilir. Üzerinde nanorod büyümesi gerçekleştirilen yüzey üzerinde yaptıkları analiz sonucu ZnO nanoparçacıklarının daha iyi bağlandıklarını; böylelikle bu yüzeylerin iyi fotokatalitik etkiye sahip, antimikrobiyel özellikli ve çevresel etkilere karşı dayanıklı olduğunu tespit etmişlerdir. (Şekil 2.4) Bu özellikleriyle elde edilen yüzeylerin su filtresi olarak kullanabileceğini iddia etmişlerdir. [126]



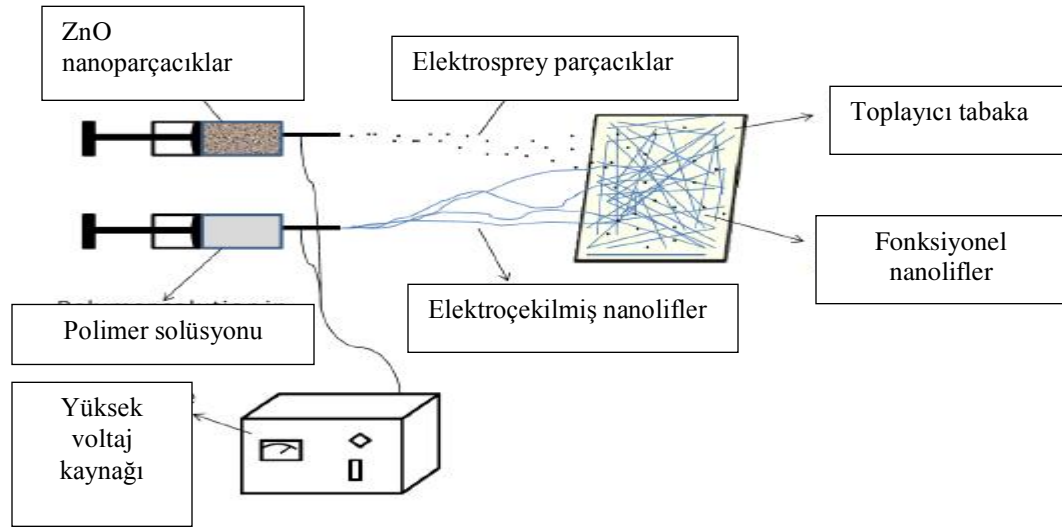
Şekil 2.4 Ag doplu ZnO/naylon elektroçekim ile elde edilmiş yüzeylerin a) SEM görüntüsü b) Antimikrobiyel test sonuçları [126]

Çinko oksit UV dayanımı, fotokatalitik özelliklerinin yanında zehirli kimyasalları tutabilme ve antibakteriyel özelliklere de sahiptir. Vitchuli ve ark.'ları da (2011), ZnO'in bu özellikleri üzerine hibrid bir sistem geliştirerek ZnO kaplı elektroçekim işlemine tabi tutulmuş naylon 6 nanoliflerinden oluşmuş bir yüzey elde etmişlerdir. (Şekil 2.5 ve 2.6) Böyle bir sistem geliştirmelerinin nedeni, ZnO nanopartiküllerinin aglemere olmasından dolayı elektroçekim işleminde zorluk çıkarması ve polimer matris içinde ZnO nanopartiküllerinin kapsüllenmesi nedeniyle aktif antibakteriyel ve toksin temizleme

özelliklerinin azaldığını savundukları tezinden dolayıdır. Ağırlıkça % 10 oranındaki ZnO, TFE (trifloro etanol) içinde çözülür ve metanol eklenerek ZnO çözeltisi hazırlanır. Hazırlanan bu çözelti ve naylon 6 çözeltisi iki farklı şırıngaya konularak Şekil 2.6' daki düzeneğe yerleştirilir. Elektroçekim işleminin parametreleri 1 mL/h, düze toplayıcı arası mesafe 15 cm, 20 kV voltajdır. Elde edilen yüzey, % 99,99 oranında bakterileri yok etmiş; % 95 oranında paraoksan kimyasalını temizlemişlerdir. Ayrıca bu yöntemle naylon/pamuk üzerine elektroçekim ile ZnO/naylon nanoliflerinden yüzey oluşturmuşlardır. Bu yüzeyin hava ve nem geçirgenliği kullanım koşulları için geçerli düzeyde olduğunu göstermişlerdir. Bu özelliklerinden dolayı koruyucu giysiler olarak kullanılabilir olduğunu belirtmişlerdir. [127]



Şekil 2.5 a) Nylon 6 b) ZnO nanopartiküllü nylon 6 nanoliflerinin SEM görüntüleri [127]



Şekil 2.6 Elektroçekim/elektrosprey hibrid yöntemi [127]

ZnO' in antibakteriyel özellikleri üzerine literatürde çeşitli çalışmalar yapılmıştır. PVA/ZnO [128], selüloz/ZnO [129] gibi çeşitli nanokompozit yapılar oluşturarak özellikle yara örtüsü olarak kullanımlarını araştırmışlardır.

Augustine ve ark.' ları (2013) yılında yaptıkları çalışmada, polikaprolakton (PCL) nanoliflerine ZnO nanoparçacıkları katkı yapıldığı zaman, ZnO nanoparçacıkları reaktif oksijen yapılar (ROJ) oluşturduğu için antibakteriyel etki yarattıkları için, hücre çoğalmasını ve iyileşme sürecini hızlandırırlar. PCL/ZnO nanokompozitler iyileşmeye yardımcı fibroblast yapı oluşmasına da imkan sağlamaktadır. Ağırlıkça % 15 PCL aseton içinde çözüldükten sonra, % 0,1-6 aralığında değişen ağırlıkça ZnO nanoparçacıkları çözeltine içine katılır. 15 cm düze toplayıcı arası mesafe, 18 kV voltaj, 1 mL/h besleme hızı ile elektroçekim işlemine tabi tutulur ve nanolif yapı elde edilir. % 2 ve üzeri katkılı elde edilen yapılarda; PCL polimerinin elastik doğası, kırılğan bir yapıya dönüşmekte ve PCL' in kristalin fazını düşürmektedir. % 5 ve üzerinde katkılı yapılarda antibakteriyellik özelliği % 90' ların üstünde göstermektedir. % 1 ve üzerinde ZnO katkılı yapılarda ROJ miktarındaki artış hızlıdır. Böylelikle bakterilerin hücre duvarlarına verilen zarar daha fazla olacağı için antibakteriyellik özelliği artar. Fibroblast hücre çoğalımında ise % 1 ve üzeri katkı oranları daha iyi sonuçlar vermiştir. [130]

Augustine ve ark.' larının (2013) yaptığı çalışmada da görüleceği üzere, biouyumlu polimerler iyileşme sürecini hızlandırıcı yapıya sahip olduklarından dolayı, Rodriguez-Tobias ve ark.' ları (2014) biouyumlu olan poly (D,L- lactide) (PLA) polimerini kullanarak ZnO katkılı nanolifli bir medya elde etmek için çalışmışlardır. Vitchulli ve ark.' larının (2011) yılında yaptıkları çalışmanın benzerini uygulayarak % 1-5 aralığa sahip, ağırlıkça orana sahip ZnO katkılı PLA/ZnO nanokompozitler üretmişlerdir. Antibakteriyel özellikler açısından, % 1 ve üstü ZnO katkılı hazırlanan membranlarda % 94 ve üzerinde antibakteriyel özellik bulunmuştur. Ayrıca % 3 ZnO katkılı hazırlanan nanokompozitlerin mekanik özellikleri de diğer membranlara göre daha iyi çıkmıştır. ZnO nanopartiküllerinin varlığı pürüzlülüğü artırır. Bu özellikleriyle hazırlanan nanokompozit yapılar yara örtüsü olarak kullanılmaya adaydır. [131]

Shaluman ve ark.' ları da (2011), sodyum aljinat/poli vinilalkol (PVA)/nano ZnO nanokompozit yapısını elektroçekim yöntemiyle yüzey elde etmişlerdir. Suda çözünür, biyomalzeme, non-toksik, hidrofilik, biyouyumlu, biyobozunur ve ucuz bir malzeme olmasıyla sodyum aljinat; biyouyumlu, kimyasal dirençli, biyoçözünür ve kolay lif elde edilebilmesiyle PVA ve antibakteriyel ve non-toksik özellikleriyle ZnO nanopartiküllerini kullanmışlardır. ZnO nanoparçacıkları sol-jel yöntemiyle elde edildikten sonra çeşitli oranlarda ZnO/polimer çözeltisi hazırlanmıştır (ZnO katkı oranı % 0,5 , 1, 2 ve 5). 17 kV voltaj, 0,1 mL/h besleme hızı ve düze toplayıcı arası mesafe 5 cm olacak şekilde elektroçekim işlemine tutulmuşlardır. Elde edilen yüzey, antibakteriyel yara örtüsü olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir. [132]

Hassan ve ark.' ları (2013) yaptıkları çalışmada, ZnO (ağırlıkça % 1) ve Ag/ZnO (ağırlıkça % 0,5 ve % 0,5) katkılı PU (poliüretan) nanolif yapısı üzerine çalışmışlardır. Bu iki medya üzerinde yaptıkları antibakteriyel testlerde Ag/ZnO katkılı medyanın sinerjik bakteriyel etkisinden dolayı antibakteriyellik olarak daha iyi sonuç vermiştir. [133]

ZnO nanoparçacıklarının UV özelliğini analiz etmek ve geliştirmek için yapılan çalışmalardan biri olan Seungsun Lee' nin (2009) yaptığı çalışmada, polipropilen (PP) kumaş üzerine % 1 ve % 2 oranında ağırlıkça katılan ZnO nanoparçacıkları katılan poliüretan çözeltisi 0,2-0,6 mL/h besleme hızıyla, 10-20 kV voltaj ve 10-15 cm düze ve toplayıcı arası mesafe ile elektroçekim işlemi yapmışlardır. ZnO nanoparçacıklarının katkı oranı ve oluşturulan nanolifli yüzey alanı arttıkça UV koruyuculuğu % 90' ların üzerine çıkmaktadır. Ancak kullanılan malzeme tekstil malzemesi olduğu için hava ve nem geçirgenliği ölçümleri yapılmış, nanolifli yüzeyin yoğunluğu arttıkça değerlerin düştüğü bildirilmiştir. Bu yüzden % 2 ZnO katkılı 3 g/m² nanolif tabakası yoğunluklu numune UV koruyuculuğu özelliğine göre en iyi sonucu vermiştir. [134]

Seungsun (2009) benzer çalışmayı, pamuklu kumaş üzerinde yapmış. %10-15 ağırlıkça hazırladıkları poliüretan cipsleri DMF (dimetilenformamid) içinde çözmüş, farklı oranlarda ZnO nanoparçacıkları katmıştır. Elektroçekim işlemi ile % 100 pamuklu

kumaş üzerine aplike etmiştir. Aynı konsantrasyona sahip (en düşük uygulanan konsantrasyon % 1 ZnO katkılı) ZnO katkılı yüzeyin yoğunluğu arttıkça UV koruması artmaktadır. Yüzey yoğunluğu $3,7 \text{ g/m}^2$ olan yüzeyin UV koruma faktörü 50' nin üstündedir. Ayrıca pamuklu kumaş iyi bir nem emici olduğu için mikropların saldırısına daha çok maruz kalıp, mikroorganizmaların yaşaması için ideal bir ortam yaratır. % 5 ZnO katkılı olarak elde edilen PU nanolifler Gram pozitif ve negatif bakterilerine karşı yaklaşık % 99 etkilidir. [135]

Süper hidrofobik yüzeyleri elektroçekim yöntemiyle elde etmek için Ding ve ark.' ları (2007) yaptıkları çalışmada, ZnO/PVA nanoliflerini elektroçekim yöntemiyle üretilen sonrasinda hekzan içindeki floroalkilsilan (FAS) ile modifiye ederek süperhidrofobik özelliklerini analiz etmişlerdir. Ağırlıkça % 10 hazırlanan PVA çözeltisine 1 g çinko asetat ve 1 g saf su eklenir. 6 saat karıştırılır. 0,2 mL/h besleme hızı, düze ve toplayıcı mesafesi 15 cm ve voltajı 20 kV olacak şekilde parametreleri ayarlanarak elektroçekim işlemi ile nanolifler üretilir. Elde edilen nanolifler hekzan içinde ağırlıkça % 3 olarak FAS çözeltisinde bir gün bekletilir. Elde edilen nanolifli yüzeyin yüzey pürüzlülüğü 226 nm olarak, kontak açısı ise 165° olarak ölçülmüştür. Dolayısıyla süper hidrofobiklik özelliği yüzey pürüzlülüğü ve FAS çözeltisiyle modifikasyonundan kaynaklı olduğu sonucuna varılmıştır. [136]

Çinko oksitin fotokatalitik etkisini artırmak için de çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Ayman ve ark.' ları (2012), CdO (kadmiyum oksit)/ZnO katkılı PU nanolifli yapıları, fotokatalitik etkilerini artırmak için geliştirmişlerdir. Önceki çalışmalarda, ZnO' nun çeşitli metallerle doplandığını; ancak CdO' in düşük band aralığından dolayı en iyi sonucu verdiği, ultraviyolede mavi ve yeşil ışık spektrasına sahip luminansı olduğu için ZnO ile doplandığı zaman fotokatalitik etkiyi arttırmaktadır. [137]

Özer ve ark.' ları (2013) yaptıkları çalışmada elektroçekim ve hidrotermal yöntemini birleştirerek selüloz asetat (CeAc)/polivinil asetat (PVAc)/polietilen glikol polimerlerini sırasıyla % 15 ve % 20 ağırlıkça oranlarıyla DMF (dimetilenformamid) çözucüsünde çözerek elektroçekim çözeltisi hazırlamışlardır. 6 $\mu\text{L/s}$ besleme hızıyla, 18 cm düze-

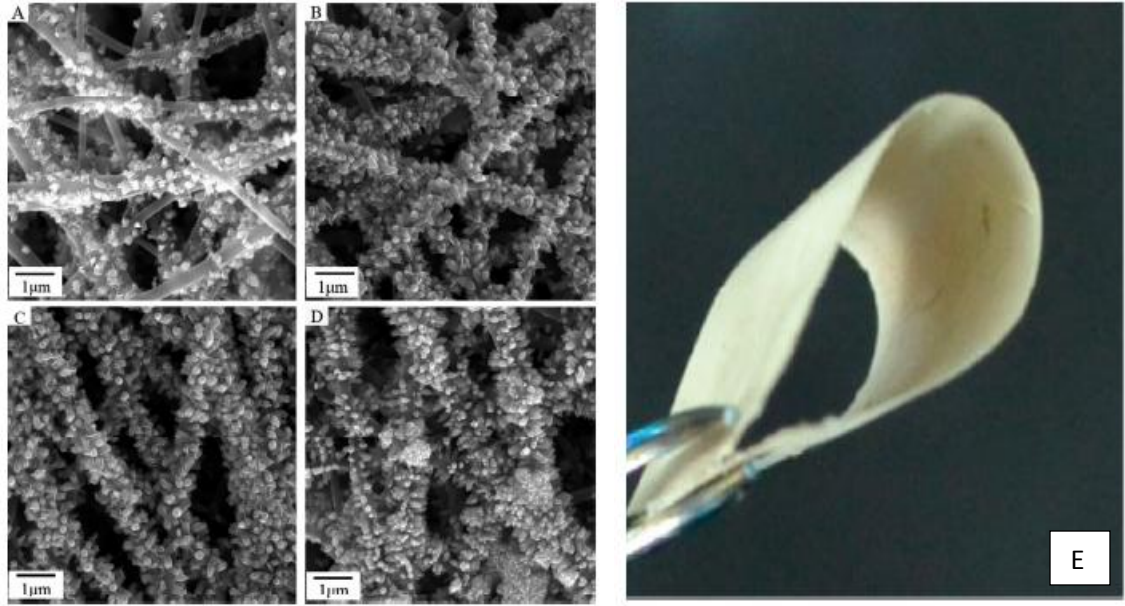
toplayıcı arası mesafe, 15 kV voltaj ile 3 saat elektroçekim yapılmıştır. Hazırlanan malzemeler 50 mL izopropanol içinde çözülmüş 1,10 mg çinko asetat dehidrat çözeltisinde 2 dakika daldırarak kaplama yapmışlardır. ZnO kök çözeltisiyle kaplanan malzeme, nanorod büyümesi için hazırlanan hidrotermal çözeltisine 8 saat boyunca 85 °C sıcaklıktaki bir fırında kapalı bir kap içinde muamele ettirilir. CeAc/PVAc/polietilen glikol karışımlı polimer ilk defa elektroçekim işlemi ile nanolif yapısı elde edilmiştir. Elde edilen nanolifli yapının yüksek yüzey alanı üstünde ZnO nanorod büyütülmesi ile malzemenin fotokatalitik etkisi arttırılmıştır. [138]

Ding ve ark.' ları (2013) ZnO'in fotokatalitik etkisini geliştirmek için elektroçekim ve iyon değişim metotlarını birleştirerek ZnO/polimerik nanolifli kompozit yapı elde etmişlerdir. Polimer olarak polimidin yüksek termal stabilitesi, mekanik özellikleri ve kimyasal dayanımlarıyla, gelişmiş teknolojilerde yüksek performanslı polimer olarak kullanılır. Polimidin öncül polimeri olan poliamik asit (PAA) sahip olduğu karboksilik gruplarıyla hidrofilik özellik göstermekte ve metal iyonlarıyla katyonik değişim yapabilirler.

Polimellitik dianhidrat (PMDA) ve 4,4-oksidianilin (ODA) N,N dimetil asetamit (DMAc) içinde eşit molar oranda 0 °C' de polikondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenir. Elde edilen çözelti % 13 ağırlıkça olacak şekilde ayarlanır. Parametreleri 20 kV ve düze toplayıcı arası mesafe 15 cm olan elektroçekim süreciyle PAA nanolifle elde edilir. Elde edilen nanolifler 0,2 ; 0,5 ; 1 ve 2 M olacak şekilde ZnCl₂ çözeltisine 2 saat daldırılır. Sonrasında termal imidizasyon işlemi için 100, 200 ve 300 °C' lerde 30 dakika tavlanylrlar. ZnCl₂ konsantrasyonu arttıkça nanoparçacıklar nanoroda dönmektedir. 1 M ZnCl₂ konsantrasyonunda en iyi nanorod oluşumu gerçekleşmiştir. 2 M' lık çözeltide aglasyon gerçekleşmiştir. Fotokatalitik etki için en iyi sonuçlar 0,5 M çözeltisinden elde edilmişlerdir. Hazırlanan membranlar son derece esnek ve kolay üretilebilir. (Şekil 2.7) [139]

Athuda ve ark.' ları (2013) esnek, taşınabilir, transparan, çözelti esaslı, yeniden şekillendirilebilir, ucuz, ince film fotovoltaiik malzeme üretebilmek için elektroçekim ile

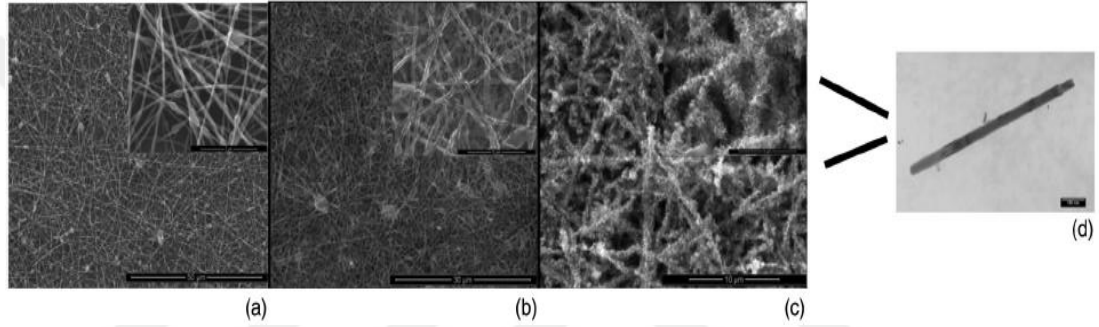
ürettikleri poliamid nanofiber yüzey üzerine hidrotermal yöntem ile ZnO nanorodları büyütmüşlerdir. Literatürdeki çalışmalarda, ZnO nanorod büyütme için genellikle sert altlıklar kullanılmıştır. Ayrıca esnek altlık olarak pamuklu ve naylon kumaşlar, kağıt ve polimerik film gibi çeşitli malzemeler kullanılmıştır. Ancak esnek altlık olarak elektroçekilmiş poliamid nanolifli yüzeylerle ilgili hiç çalışma yapılmamıştır. Poliamid polimerinin seçilmesinin nedeni, poliamid malzemesinin transparan olarak şekillendirilebilmesidir. Bunun nedeni olarak da çaplarının, görünür ışığın dalga boyundan daha küçük olması ve diğer polimerlere göre T_g (camsı geçiş sıcaklığı) daha düşük olmasını belirtmişlerdir.



Şekil 2.7 a) 0,2 M PI/ZnO b) 0,5 M PI/ZnO c) 1 M PI/ZnO ve d) 2 M PI/ZnO nanolifli yapıların SEM görüntüleri, e) PI/ZnO nanoliflerinin dijital fotoğrafları [139]

Formik asit içinde % 20 ağırlıkça hazırlanan naylon 6,6 çözeltisini, 12 kV voltaj, 6 µl/dk. besleme hızı ve 18 cm düze ve toplayıcı arası mesafe ile elektroçekim işlemine tutmuşlar ve nanolifli yüzey elde etmişlerdir. Sonrasında kök ve büyütme solüsyonlarına muamele ettirilerek nanorod büyütmesi gerçekleştirilir. Elde edilen malzeme, etanol içinde 10 mM 1-dodecquethiol ile 24 saat muamele ettirilerek hidrofobik özellik kazandırılır.

Bu işlemler sonucunda, yüksek UV absorpsiyonu ve kontak açısına ($153,9^\circ$) sahip malzeme elde etmişlerdir. ZnO nanorodlar, yüksek kristalin hekzagonal wurtzite yapısında olduğunu XRD (X-ray kırılım metodu) analiz metoduyla görmüşlerdir. Kolay ve ucuz bir metot olduğu için endüstriyel alanda kullanılabilirliğini savunmaktadırlar. Ayrıca elde edilen süper hidrofobiklik ile kendi kendini temizleme özelliği malzemeye kazandırılmıştır, böylelikle çevresel koşullara karşı fonksiyonel malzemelerin kendini korumasını sağlar. (Şekil 2.8) [140]



Şekil 2.8 a) Nylon 6,6 nanolifleri, b) Kök çözeltisiyle muamele ettirilmiş nylon 6,6 nanolifleri, c) Büyütme çözeltisiyle muamele ettirilmiş nylon 6,6 nanoliflerinin SEM görüntüsü d) ZnO nanorodlarının TEM görüntüsü [140]

Panthi ve ark.' ları (2011) yine aynı yöntemi kullanarak % 5, 10 ve 15 ağırlıkça oranında ZnAc ekleyerek hazırladıkları çözeltiyi elektroçekim yöntemiyle nanolifli yüzey elde etmişlerdir (22 kV voltaj, 16 cm düze ile toplayıcı arası mesafe). Hazırladıkları nanolifli yüzeyleri vakum altında kuruttuktan sonra 50°C ' de 24 saat vakum altında kuruttuktan sonra 1,076 g bis heksametilentriaminin (Bis HEA) 50 mL distile su ile çözülmesiyle hazırlanan hidrotermal çözeltisiyle muamele ettirilir. Çinko katkısı artırıldıkça elde edilen nanoliflerin çapları artmaktadır. Ayrıca hidrotermal işlemi de lif çaplarının artmasında etkilidir. Elde edilen malzemenin fotoluminans ve antibakteriyel etkisi gelişmiştir. [141]

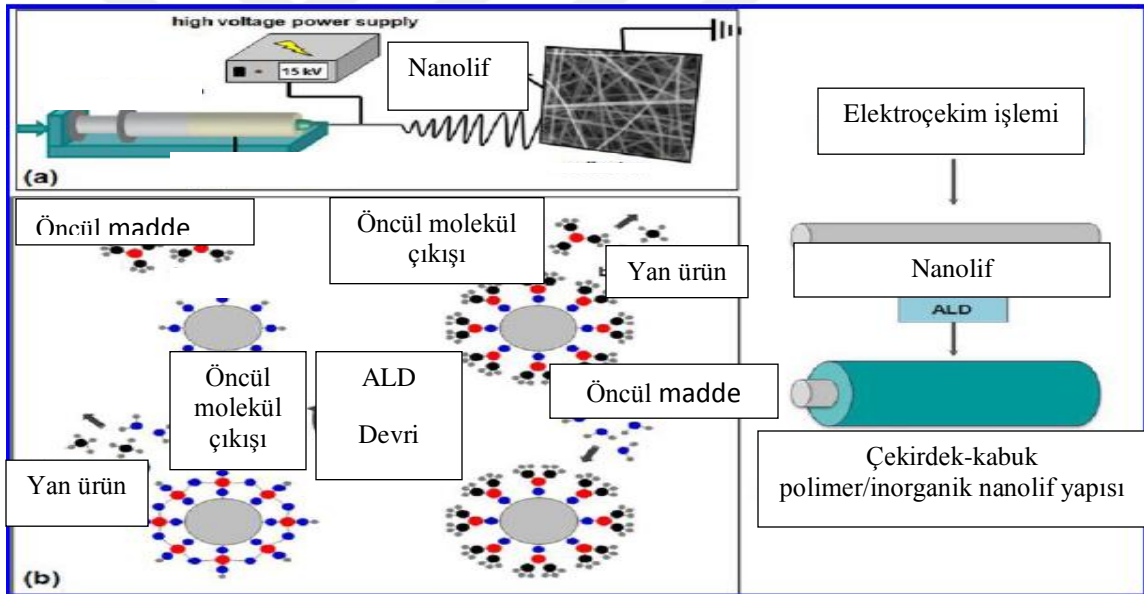
Konjuge polimerlerin optoelektronik özelliklerini arttırmak için yarı iletken nanopartiküllerle kombine eden çalışmalar literatürde mevcuttur. ZnO, yüksek bant aralığına sahip, termal ve kimyasal dayanımlarıyla optoelektronik alanda

kullanılabilecek yarı iletken bir malzemedir. Bu özelliğinden yararlanabilmek için Jiang ve ark.' ları (2008), PPV (poli fenilen vinilen) polimeriyle ZnO nanopartiküllerini karışım yaparak elektroçekim işlemiyle nanolifli yapı oluşturmuşlardır. PPV, ışık emisyonu yüksek ve fotoelektrik transferi iyi olan konjuge bir polimerdir. ZnO nanopartikülleri, 1:1 ağırlıkça oranında hazırlanan etanol/PPV çözeltisine eklenir. 15 kV voltaj, düze toplayıcı arası mesafe 40 cm olacak şekilde elektroçekim işlemine tabi tutulur. Elde edilen nanolifli yüzeyler 210 °C' de 5 saat tavlânır. Bu şekilde elde edilen PPV/ZnO karışımlı yüzeylerin fotoluminans verimliliği saf PPV nanoliflere göre 4 kat artmıştır. Metodun kolay ve uygulanabilirliğinin yüksek olması optoelektronik alanda avantaj sağlamaktadır. [142]

Jun ve ark.' ları (2008) polimerik nanoliflerin elektriksel iletkenliğini arttırabilmek için yüksek doplu n-tipi inorganik nanomalzemelerin p tipi nanolifler içine entegrasyonu için bir metot geliştirmek istemişlerdir. Böylelikle yük hareketliliğini ve polimer içindeki yüklerin konsantrasyonunu arttıracaklardır. İletken konjuge polimer olan PANI (polianilin) ve 1,29 g compfersülfonik asit (HCSA) 100 ml kloroform içinde çözülür. PANİ polimerinin lif formuna kolay girebilmesi için 0,16 g PEO (polietilenoksit) çözeltiye dahil edilir. ZnO nanoparçacıkları ve ZnO' in ağırlığınca % 5 oranında Ga (Galyum) doplanan ZnO nanoparçacıkları 9:1, 8:2, 7:3 ve 6:4 hacimsel oran ile polimer çözeltisine katılır. 4 kV voltaj ve 10 cm düze toplayıcı arası mesafe parametreleri ile elektroçekim işlemi yapılır. Ga iyonu doplu PANI/ZnO çözeltisinde Ga:ZnO nanopartikül konsantrasyonu arttıkça elektriksel iletkenlik artmaktadır. 7:3 oranına sahip çözelti en yüksek değeri vermiştir. ZnO nanopartiküllerinin ve Galyum oranının artması transfer olan elektron konsantrasyonunu ve elektron mobilitesini arttırır. Bu da p tipinden n tipine dönüşümü hızlandırır. [143]

Melo ve ark.' ları (2013), polypirrol (PPy) ve ZnO nanokompozit yapıları ilk defa elektroçekim yöntemi ile üretmişlerdir. 324 ± 75 nm ortalama lif çapında nanolifli yapı elde edilmiştir. Elektriksel ölçüm sonucunda elde ettikleri nanolifsi yapıların ışığa duyarlı ohmik davranışa sahip olduğunu görmüşlerdir. Bu malzemelerin polimer esaslı mikro veya nano optoelektronik cihazlarda kullanılabileceğini belirtmişlerdir. [144]

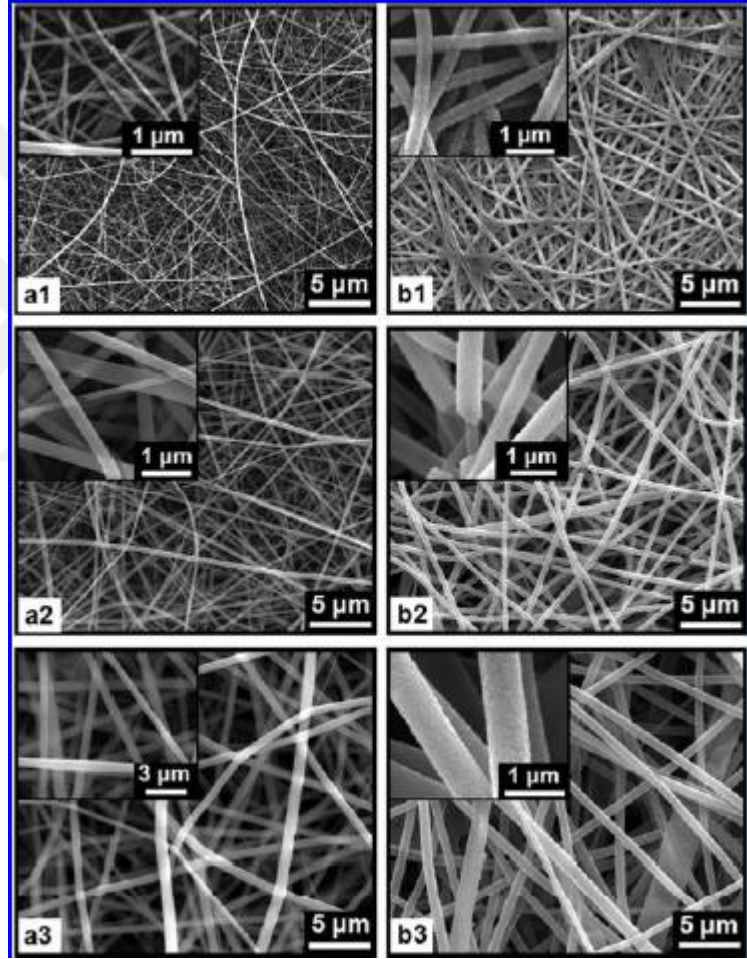
Metal oksit nanoliflerinin kırılgan yapıya sahip ve esnek olmamalarından kaynaklı, UV dayanım, antibakteriyel, fotokatalitik gibi özelliklerinden dolayı membramsı yapı olarak kullanımları zordur. Polimerlerin esnek ve dayanıklı yapıları ile metal oksitleri üstün özellikleri birleştirildiğinde, filtrasyon ve organik atık temizleme işlemlerinde kullanılabilir. Kayacı ve ark.' ları (2012) yaptıkları çalışmada, elektroçekim ve atomik tabaka biriktirme (ALD –Atomic layer deposition) metodunu kullanarak polimer (core–çekirdek) ve ZnO (shell–kabuk) nanolif yapısını elde etmişlerdir. (Şekil 2.9) ALD işleminin düşük sıcaklıklarda uygulanabilmesi (200 °C) ve kalınlığın kontrol edebilmesiyle nanolif yapısı elde etmede avantaj sağlamaktadır. ALD yönteminde düşük sıcaklıklarda çalışıldığı için polimerik yapılara zarar vermezler.



Şekil 2.9 a) Elektroçekim yöntemi ile naylon 6,6 çekirdek nanolif üretimi b) Atomik tabaka biriktirme yöntemi ile ZnO kabuk nanolif yapısı üretimi c) Nanolifli yapının şematik gösterimi

Farklı konsantrasyon (ağırlıkça % 5 ve % 8) ve farklı çözücüler (formik asit ve 1,1,1,3,3,3 hekzafloro 2 propanol) kullanarak hazırlanan naylon 6,6 çözeltileri 1 mL/h besleme hızı, 15 kV voltaj ve 10 cm düze-toplayıcı arası mesafe parametreleri kullanılarak 80 nm, 240 nm ve 650 nm çaplarında nanolifler elde edilmiştir. Elde edilen bu nanolifler 200 °C sıcaklıkta 1,13 Å/devir hızla nitrojen gazı ortamında 800 devir

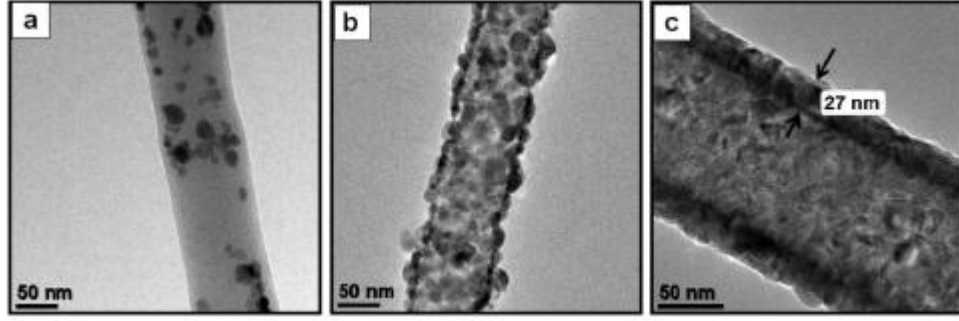
biriktirme yapılmıştır. Böylece 90 nm ZnO kabuk nanolif kaplaması yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda yüksek yüzey alanı ve gözenek yapısına sahip, fotokatalitik etkisi yüksek medyalar elde edilmiştir. Elde edilen bu yüzeyler sahip oldukları fotokatalitik özellik sayesinde su filtrasyonunda ve organik atık temizleme alanında kullanılabilir. Ayrıca geliştirilen bu yöntemle farklı fonksiyonel çekirdek/kabuk nanolifli yapılar geliştirilebilir. (Şekil 2.10) [145]



Şekil 2.10 a1) %8-Nylon 6,6/FA, a2) %5-Nylon 6,6/HFIP, a3) %8-Nylon 6,6/HFIP nanolif; ve b1) %8-Nylon 6,6/FA-ZnO, b2) %5-Nylon 6,6/HFIP-ZnO, b3) %8-Nylon 6,6/HFIP-ZnO core-shell nanolif yapılarının SEM görüntüleri (145)

Aynı çalışma grubu, 2013 yılında yaptıkları çalışmada ALD parametrelerini değiştirerek core-shell yapıları nylon 6,6/ZnO nanolifli yapılar üretmişlerdir. Farklı yoğunlukta ZnO kaplanmış üç çeşit nylon 6,6/ZnO yapısı elde etmişlerdir. (Şekil 2.11) Böylelikle ALD

yönteminin kabuk nanolif üretiminde istenen kalınlıkta, homojen ve üniform yapıda nanolif yapısı elde edebileceklerini göstermişlerdir. Nanopartiküllerin yoğunluğunu ALD' nin parametrelerini değiştirerek elde edebileceklerini belirtmişlerdir. En yoğun ZnO kaplanmış yüzey en iyi fotokatalitik özelliğe sahiptir. Elde edilen bütün nanolifli yapılar, yapılan analizler sonucu fotokatalitik özelliklerinin çok iyi olmasından dolayı filtrasyon gibi çeşitli uygulama alanlarında kullanılabilir. [146]



Şekil 2.11 a) Nylon–ZnO nanoparçacıklar, b) Nylon–ZnO nanoparçacıklar (yüksek yoğunlukta), ve c) Nylon–ZnO nanoparçacıklar (en yoğun) [146]

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Materyaller

Poliamid 6,6 (pa 6,6) cipsleri ticari olarak elde edilmiştir. Solüsyondan elektroçekilmiş poliamid 6,6 nanolifleri elde etmek için yoğunluğu $1,14 \text{ g/cm}^3$ olan Invista Engineering Polymers' e ait olan TORZEN U4803 NC01 kodlu pa 6,6 cipsleri kullanılmıştır.

Poliamid 6,6 cipslerini çözmek için % 98-100 saflık oranında formik asit kullanılmıştır. Kullanılan formik asit Sigma Aldrich firmasından alınmıştır.

Hazırlanan pa 6,6 çözeltisine katkı olarak katılan ZnO nanoparçacıklar için Sigma Aldrich firmasından tedarik edilen molekül ağırlığı $81,39 \text{ g/mol}$, partikül boyutları 50 nm ' den küçük olan ZnO nanotoz (nanopowder) kullanılmıştır.

Sol-jel prosesi için çinko asetat dehidrat (zinc acetat dehydrate) % 99 saflıkta ,molekül ağırlığı $219,51 \text{ g/mol}$ özellikleriyle Sigma Aldrich firmasından tedarik edilmiştir.

Çinko asetat dehidrat izopropanol içinde çözülmüştür. İzopropanol % 99,5 saflıkta Sigma Aldrich firmasından alınmıştır. Sol-jel çözeltisinin stabilitesini ve transparanlığını sağlayacak %99 saflıkta, molekül ağırlığı $105,14 \text{ g/mol}$ olan diethanolamine ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$) Merck firmasından temin edilmiştir.

Elektroçekim işlemiyle elde edilen nanolifler dönen tambur üzerine kaplanan alimünyum folyo üzerinde biriktirilmiştir.

Antibakteriyal aktivite test organizmaları 2 adet olup, bunlar *Staphylococcus aureus* RSKK2392 ve *Staphylococcus epidermidis* RSKK10003' tür. Organizmalar normal deri florası mikroorganizmalarıdır. Bakteriler, RSKK (Refik Saydam Ulusal Tip Kültür Koleksiyonu, Türkiye) kültür koleksiyonundan temin edilmiştir. Her iki bakteri

kültürleri 24 saat, 37° C’ de Mueller- Hinton Broth (Merck) besiyortamında inkübe edilerek gelişimleri sağlanmıştır.

Antibakteriyal aktivite çalışmalarında kullanılan 2 bakteri olup, deri normal florasında bulunabilen mikroorganizmalardır. Çalışmada kullanılan bakteriler Nutrient Broth (NB) (Merck) içeren plaklarda $37 \pm 0,1^{\circ} \text{C}$ ’ de 24 saat (Nüve EN 400) kulture edilmiştir.

3.2. Yöntem

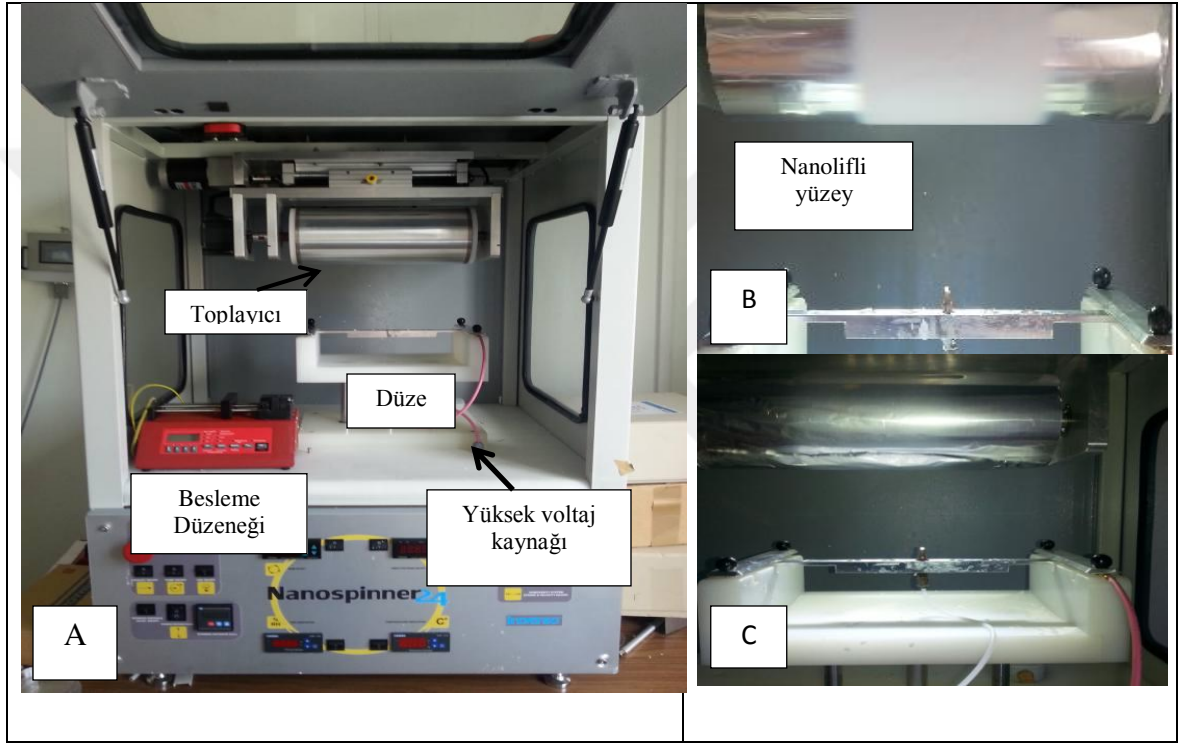
3.2.1. Poliamid 6,6 çözeltisinin hazırlanması

Çözelti hazırlama prosesinin ilk aşamasında, optimum işlem parametrelerinin belirlenebilmesi için ağırlıkça % 12-16-20 konsantrasyonda poliamid 6,6 çözeltileri hazırlanmış ve elektroçekim işlemi uygulanmıştır. Gözlemler sonucu optimum değer olarak ağırlıkça % 20 konsantrasyonda hazırlanan çözeltiyle çalışmaya devam edilmiştir. Hacimsel % 20 oranında pa 6,6 cipsleri formik asit içinde oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 500 rpm’ de çözelti şeffaf ve homojen hale gelinceye kadar karıştırılmıştır. Hazırlanan bu çözelti 4 eşit parçaya bölünerek çözeltinin biri katkısız olacak ve diğer üçü ise çözelti içine katılan pa 6,6 polimerinin ağırlığınca % 1, % 3 ve % 5 ZnO nanotozu katılmıştır. ZnO nanotozunun homojen dağılması için elektroçekim işleminden önce manyetik karıştırıcıda 500 rpm’ de yaklaşık 3 saat karıştırılmıştır. Hazırlanan çözeltiler oda sıcaklığında bir gece bekletilmiştir.

3.2.2. Elektroçekim düzeneği

Bursa Teknik Üniversitesi Lif ve Polimer Mühendisliği laboratuvarında kurulu olan Invenso Nanospinner24 elektroçekim düzeneği kullanılmıştır. (Şekil 3.1) Bu çalışmada kullanılan elektroçekim düzeneği yüksek voltaj kaynağı, toplama yüzeyi, iğne ve besleme pompasından oluşmaktadır. Nanoliflerin daha homojen ve düzgün yerleşmesi için döner tamburlu tabaka üzerinde nanolifli yüzey oluşturulmuştur. Düzenekte kullanılan pirinç uçlu düze iç çapı 21 gauge (0,8 mm) ve şırınga iç çapı 14 mm’ dir.

% 50 bağıl nem ve 25 °C sıcaklık ortamında 1 mL/h besleme hızıyla, düze besleyici arası mesafe 12 cm, voltaj 30 kV ve toplayıcı tambur dönme hızı 150 rpm olan elektroçekim parametreleriyle her bir numune için 4 saat boyunca işlem gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.1 (b)' de işlem görüntülenmiştir. Alimünyum folyo üzerinde toplanan yüzey görülebilir.



Şekil 3.1 a) Elektroçekim düzeneği b) Nanolifli yüzey oluşumu c) Düze ve toplayıcı mekanizması

3.2.3. Sol-jel çözeltisinin hazırlanması

İzoprapanol içinde 0,5 M olacak şekilde çinko asetat dehidrat çözümüştür. Manyetik karıştırıcıda 1000 rpm' de 15 dakika karıştırılmıştır. Sonrasında 0,5 M olacak şekilde dietanolamin şırıngayla alınmış ve damla damla olacak şekilde sol-jel çözeltisine damlatılmıştır. Bir saat boyunca karıştırılmaya devam edilmiştir. Hazırlanan çözelti 4 °C' de bir gece bekletilmiştir.

3.2.4. Nanolifli yüzeylerin daldırarak kaplama yöntemiyle sol-jel kaplanması

Alimünyum folyo üzerine kaplanan nanolifli çözeltiler içerdikleri ZnO nanoparçacıklarının oranına göre P0 (katkısız), P1 (% 1 ZnO nanoparçacık içeren), P3 (% 3 ZnO nanoparçacık içeren) ve P5 (% 5 ZnO nanoparçacık içeren) adlandırılır. Daldırarak kaplama işleminde (dip coating) belirleyici parametre olarak kullanılacak çekim hızları 1000, 3000 ve 5000 $\mu\text{m}/\text{sn}$ olacak şekilde ayarlanmıştır. Daldırarak kaplama işlemi için elde edilen nanolifli yüzeylerden 6*6 cm olacak şekilde parçalar kesilmiştir. Daldırarak kaplama işlemi BTÜ Kimya Mühendisliği laboratuvarında bulunan Holmarc HO-TH-01T modelinde gerçekleştirilmiştir. (Şekil 3.2)



Şekil 3.2 Nanolifli yüzeylerin daldırarak kaplama yönteminin yapıldığı cihaz

Daldırarak kaplama işleminin parametreleri daldırma hızı 5000 $\mu\text{m}/\text{sn}$, çözelti içinde bekleme süresi 5 sn ve çekim hızları 1000, 3000 ve 5000 $\mu\text{m}/\text{sn}$ ' dir. Kaplama işlem biten numuneler 100 °C' de 60 dakika laboratuvar fırını içinde tavlانmıştır.

Hazırlanan numuneler standart ölçüm yapılabilmesi için Çizelge 3.1' deki gibi adlandırılmıştır.

Çizelge 3.1 Değişen parametrelerle sol-jel kaplanmış ve elektroçekimle üretilmiş nanoliflerin isimlendirilmesi

Numune	Sol-jel yok	1000 $\mu\text{m/s}$	3000 $\mu\text{m/s}$	5000 $\mu\text{m/s}$
Pa 6,6	P0	P01	P03	P05
% 1 ZnO Pa 6,6	P1	P11	P13	P15
% 3 ZnO Pa 6,6	P3	P31	P33	P35
% 5 ZnO Pa 6,6	P5	P51	P53	P55

3.3. Nanolifli Yüzeylerin Karakterizasyonu

3.3.1. SEM analizleri

Lif yapısının incelenmesinde Yıldız Teknik Üniversitesi LS EVO 10 model taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Yapıları incelenecek nanolif örnekleri alüminyum folyo üzerinde olup görüntüleme öncesi altın kaplama işlemi uygulandıktan sonra 5.000, 10.000, 15.000 ve 20.000x büyütme ile görüntüler alınmıştır.

3.3.2. Nanoliflerin mekanik analizi

Kopma kuvveti ve gerinim testleri Bursa Teknik Üniversitesi Lif ve Polimer Mühendisliği laboratuvarında bulunan Shimadzu Autograph AGS-X mukavemet ölçüm cihazında gerçekleştirilmiştir. 1000 N yükleme miktarı ve 5 mm/ dk çekim hızıyla test işlemi gerçekleştirilmiştir. Elektroçekim nanolif üretim yönüne paralel (dik) ve yatay yönde $6 \times 1 \times 0,000001$ cm olacak şekilde 3 adet paralel yönde ve 3 adet yatay yönde kesilmiş numuneler hazırlanmıştır. (Şekil 3.3) [15]



Şekil 3.3 Nanolifli yüzeylerin mekanik ölçümü

3.3.3. Nanolifli yüzeylerin termal analizi

Nanolifli yüzeylerin ısı özelliklerini analiz etmek için TGA (termal gravimetrik analizör) kullanılmıştır. BTÜ Lif ve Polimer Mühendisliği laboratuvarında bulunan Perkin Elmer STA 6000 modeli ile inceleme yapılmıştır. 5,5-6 mg arası hazırlanan numuneler 20 ml/dk akışlı azot gazı ortamında 10 °C/dk sıcaklık artış miktarıyla 600 °C' ye kadar ısıtılmıştır. Sonrasında oksijen ortamında aynı parametrelerle 900 °C' ye kadar yakma işlemi yapılmıştır. [145]

3.3.4. Nanolifli yüzeylerin iç yapı analizi

Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR) analizleri sayesinde elektroçekim işlemi ile üretilen nanoliflerin yapısal analizleri yapılmıştır. BTÜ Lif ve Polimer Mühendisliği laboratuvarında bulunan Nicolet Thermoscientific IS50 FT-IR cihazı kullanılmıştır. 4000-500 nm arası ölçüm yapılmıştır. Ölçümler ASTM E168 standardına göre yapılmıştır. [149]

3.3.5. Nanolifli yüzeylerin optik analizi

BTÜ Lif ve Polimer Mühendisliği laboratuvarında bulunan Shimadzu UV3600 UV Vis NIR spektrometre ile ölçüm yapılmıştır. 200-1000 nm arası dalga boyunda absorban, transmisyon ve reflektans olmak üzere üç farklı modda ölçüm yapılmıştır.

3.3.6. Nanolifli yüzeylerin antibakteriyel analizi

Antibakteriyal aktivite çalışmaları Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Biyoloji bölümü laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Kirby-Bauer metodu kullanılarak yapılmıştır. Bakteriler Mueller- Hinton Agar plaklarında (MHA, Merck) geliştirilmiştir. [147] Bakteriler 37 °C' de 24 saat, inkübasyona bırakılmıştır. Bakteri kültürlerinin konsantrasyonu 0.5 McFarland' a ($1,5 \times 10^8$ cfu/mL) ayarlanmıştır. Aktif test organizmalarından 0,1 mL alınarak plaklara aseptik şartlarda inoküle edildikten sonra, Mueller Hinton Agar (MHA) plakları üzerine homojen bir şekilde yayılmıştır. 10 dakika kadar beklendikten sonra diskler aseptik olarak yerleştirilmiştir. ZnO nanopartiküllerinin farklı konsantrasyonları ile kaplanmış nanoliflerini içeren alüminyum folyolar, yaklaşık 6 mm çapında diskler halinde kesilmiş ve MHA plakları üzerine aseptik olarak yerleştirilmiştir. Plaklar inhibisyon zon varlığını gözlemek amacı ile tekrar 37°C' de 24 saat inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon süresi sonunda disklerin etrafındaki inhibisyon zon çapları ölçülmüş ve mm olarak kayıt altına alınmıştır. Negatif kontrol olarak kaplanmamış ve nanopartikül içermeyen P0 diskleri, pozitif kontrol olarak ise referans antibiyotikler denenmiştir. Bunlar; Vankomisin (30µg), Penisilin G (10U), Tetrasiklin (30µg) ve Kloramfenikoldür (30µg). Denemeler üç tekrarlı ve paralel olarak gerçekleştirilmiş ve elde edilen değerler ortalama olarak verilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Malzeme Ağırlık Analiz Sonuçları

Nanolifli yüzeylerin ağırlık analizi sonuçları Çizelge 4.1 ve 4.2' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 Deneylerde üretilen nanolifli yapıların ve kaplama maddesinin miktarı

Malzeme kodu	Başlangıç ağırlığı (g)	Kaplama bitiş ağırlığı (g)	Kaplama miktarı (g)	% Kaplama maddesi miktarı
P0	$0,057 \pm 0,011$	-	-	-
P1	$0,061 \pm 0,012$	-	-	-
P3	$0,081 \pm 0,009$	-	-	-
P5	$0,077 \pm 0,007$	-	-	-
P01	$0,076 \pm 0,014$	$0,092 \pm 0,018$	0,016	20,795
P03	$0,037 \pm 0,006$	$0,056 \pm 0,014$	0,019	50,705
P05	$0,060 \pm 0,016$	$0,086 \pm 0,018$	0,026	43,995
P11	$0,054 \pm 0,013$	$0,065 \pm 0,017$	0,011	19,970
P13	$0,060 \pm 0,014$	$0,081 \pm 0,019$	0,020	33,565
P15	$0,068 \pm 0,019$	$0,093 \pm 0,016$	0,024	35,788
P31	$0,114 \pm 0,027$	$0,128 \pm 0,037$	0,013	11,736
P33	$0,054 \pm 0,014$	$0,071 \pm 0,021$	0,017	30,653
P35	$0,076 \pm 0,023$	$0,095 \pm 0,027$	0,019	25,040
P51	$0,083 \pm 0,023$	$0,101 \pm 0,029$	0,019	22,375
P53	$0,065 \pm 0,016$	$0,084 \pm 0,024$	0,020	30,210
P55	$0,083 \pm 0,021$	$0,108 \pm 0,034$	0,025	30,007

Çizelge 4.2 Nanolifli yapıların kaplama işleminden önce ve sonraki kütleleri

Malzeme kodu	Başlangıç m ² ağırlığı (g/m ²)	Kaplama bitiş m ² ağırlığı (g/m ²)
P0	0,160	-
P1	0,169	-
P3	0,226	-
P5	0,213	-
P01	0,211	0,255
P03	0,102	0,154
P05	0,166	0,239
P11	0,150	0,180
P13	0,168	0,224
P15	0,189	0,257
P31	0,317	0,354
P33	0,151	0,198
P35	0,211	0,264
P51	0,230	0,281
P53	0,180	0,235
P55	0,231	0,300

6*6 cm boyutlarında nanolifli yüzeylerden altışar adet ölçüm yapıp ortalaması alınmıştır. Tüm numunelerin kaplama öncesi ve sonrası ağırlıklarında artış olduğunun gözlenmesi bütün numunelerin sol-jel ile kaplandığını göstermektedir. P03 ve P05 numuneleri üzerine en fazla sol-jel kaplama alan numunelerdir. Buradan anlaşılaçağı üzere ZnO nanotoz katkısı yapılmamış yüzeyler sol-jel işleminde daha fazla kaplanmaktadır. Kaplama hızı arttıkça özellikle 3000 µm/s kaplama hızına kadar

kaplama miktarı artmakta, sonrasında azalmaktadır (% 1 ZnO katkılı P1 numuneleri hariç).

4.2. SEM Analizi Sonuçları

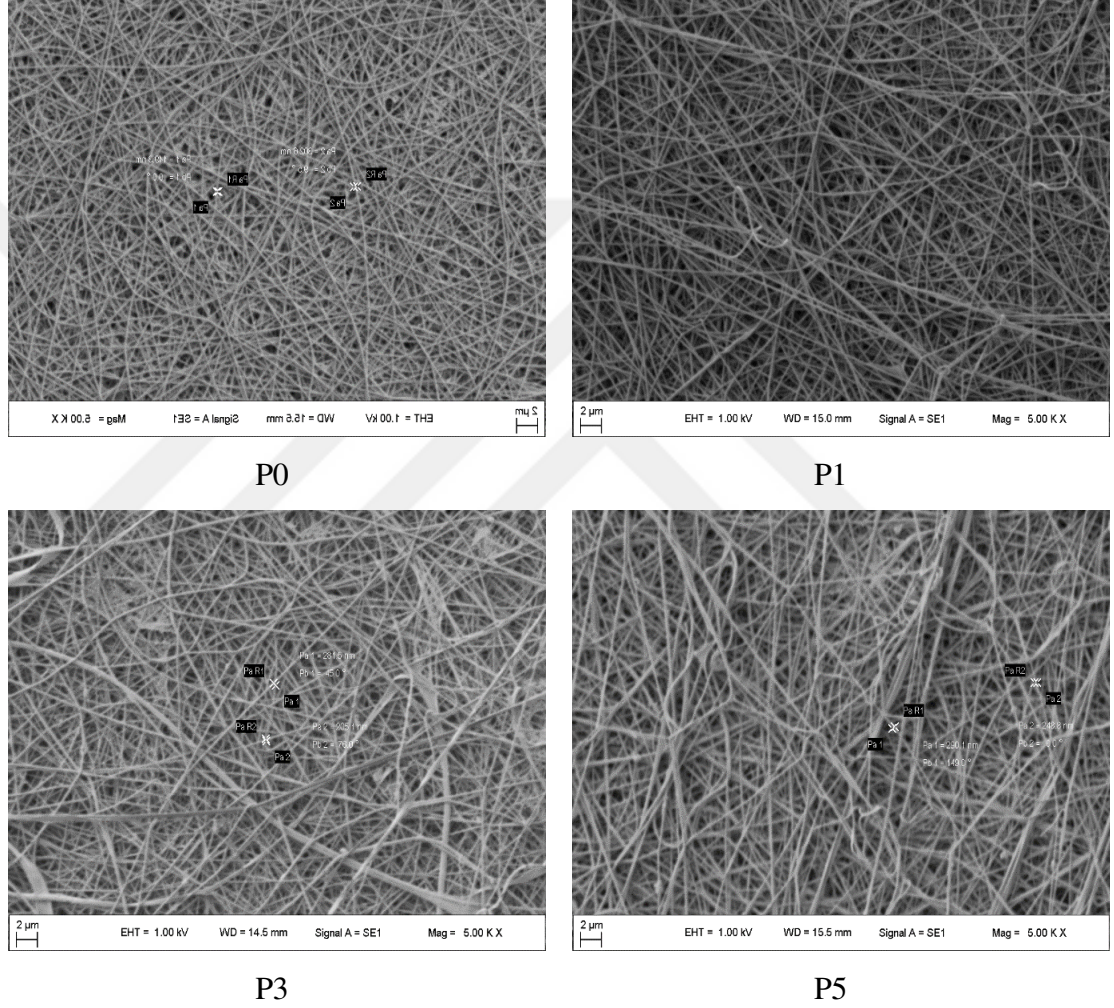
Saf haldeki ve farklı oranlarda ZnO katkısı içeren nanolifler elektroçekim yöntemi ile üretilmiş ve yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobunda incelenmiştir. Katkı oranına bağlı olarak farklı çaplara sahip ve yapı içinde rastgele yerleşen nanolifli yüzeyler oluşturulmuştur.

Çizelge 3.1’ de üretim parametreleri verilen nanolifli yüzeyler dörtlü gruplar halinde incelenmiştir. İlk olarak katkı oranlarının yüzey etkisi incelenip; sonrasında sol-jel prosesinin farklı parametrelerinin yüzey üzerindeki etkilerine bakılmıştır. Genel olarak bakıldığında düzgün dağılımlı, boncuklanma miktarı az, lif çapları genel olarak yuvarlak olduğu görülmüştür.

Şekil 4.1’ de poliamid 6,6 nanolifli yüzeyin ZnO kaplama yapılmadan önce ve sonraki SEM görüntüleri görülebilir. P0 numunesindeki lifler uniform dağılım göstermektedir. Boncuksu yapı görülmemekte ve rastgele yerleşim mevcuttur. Lif çapı ortalamaları $P0=225$ nm, $P1=270$ nm’ dir. Lif çapı artışı ZnO katkı maddesinden kaynaklanmaktadır. Çap dağılımı varyasyonunda artış vardır ancak boncuklanma görülmemektedir. Katkı maddesi arttırılmaya devam ettirildiğinde ise lif çapında belirgin bir artış görülmemektedir. P5 numunesinde boncuklanma ve lif çapı dağılımında farklılık görülmektedir. P3 numunesinin lif çapı dağılımı daha düzgün ve çap dağılımı daha az, boncuklanma oranı ise daha azdır. Bu durum P5 nanolifli yüzey oluşumu esnasında ZnO nanopartiküllerinin dispersiyon içinde düzgün dağılmamasından kaynaklı elektroçekim sürecini etkilemesinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.2 incelendiğinde ise katkısız ve farklı katkı oranlı nanolifli yüzeylerin $1000 \mu\text{m/s}$ çekim hızıyla sol-jel çözeltisine muamele ettirilmiş şekilde farklılıkları görülmektedir. P01, P31 ve P51 üzerine birbirine yakın oranlarda kaplama maddesi aldıkları

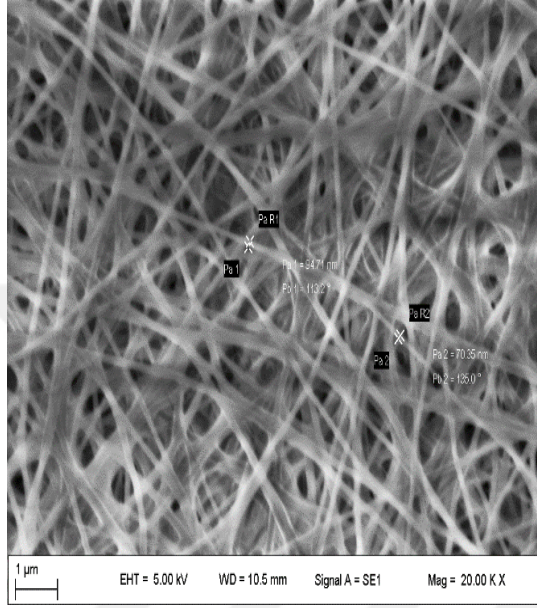
görülmüştür. En yoğun olarak % 5 ZnO katkılı pa 6,6 nanolifli yüzey kaplama çözeltisini aldığı net bir şekilde görülmektedir. % 1 ZnO nanoparçacık içeren örneğin, hiç ZnO nanopartikül içermeyen örneğe göre daha az sol-jel çözeltisi ile kaplandığı görülmektedir. Bu sonucu TGA sonuçları da doğrulamaktadır.



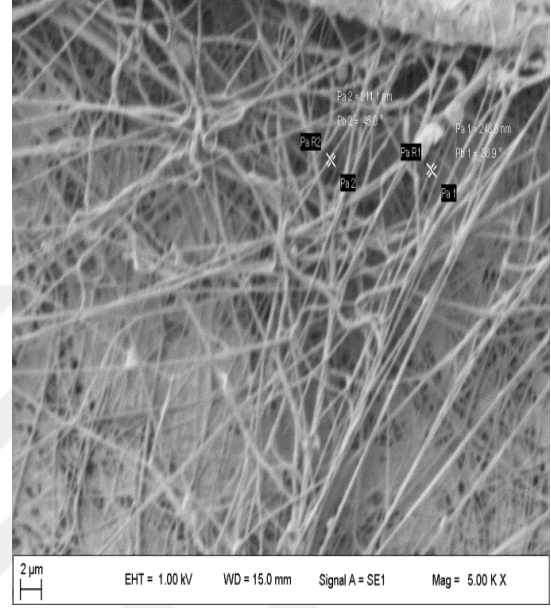
Şekil 4.1 Farklı oranlarda ZnO katkılı pa 6,6 nanolifli yüzeylerin SEM görüntüleri

Şekil 4.3 incelendiğinde, sol-jel ile kaplama işleminden sonra nanolifli yapılar arasında sol-jel çözeltisiyle köprüler kurulduğu görülmektedir. Liflerin yuvarlak çap şeklini korudukları görülmektedir. P03, P13, P33 ve P53 numunelerinin hepsinin eşit miktarlarda sol-jel çözeltisinin kaplandığı görülmektedir. TGA sonuçları da bu yorumu

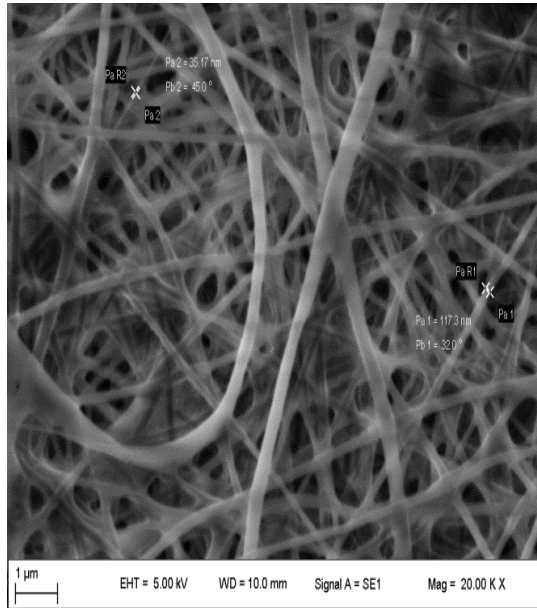
desteklemektedir. Dolayısıyla 3000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla sol-jel kaplanan yüzeylerde ZnO katkı oranlarının değişimi çok etkili olmamaktadır.



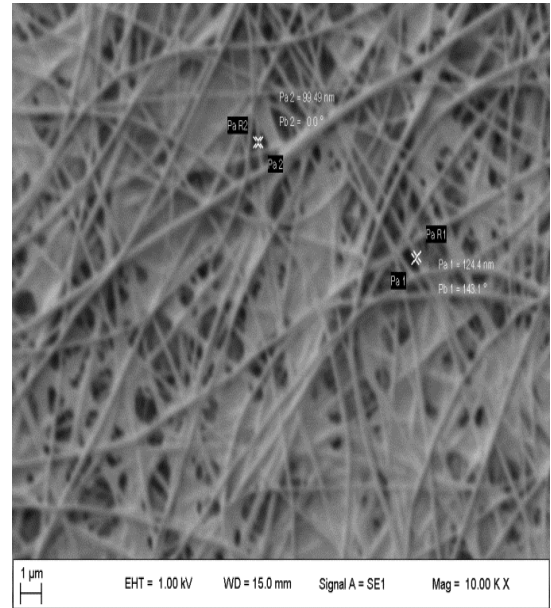
P01



P11

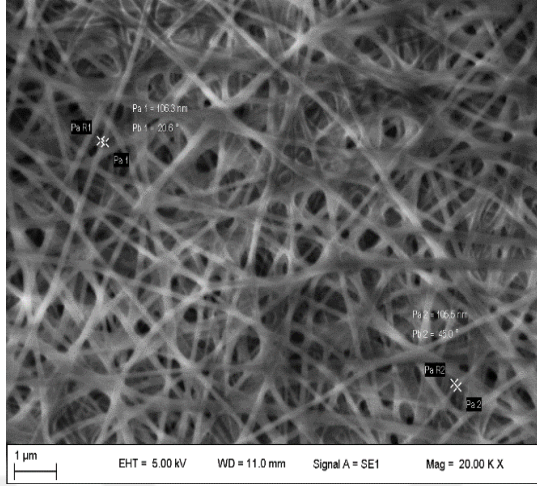


P31

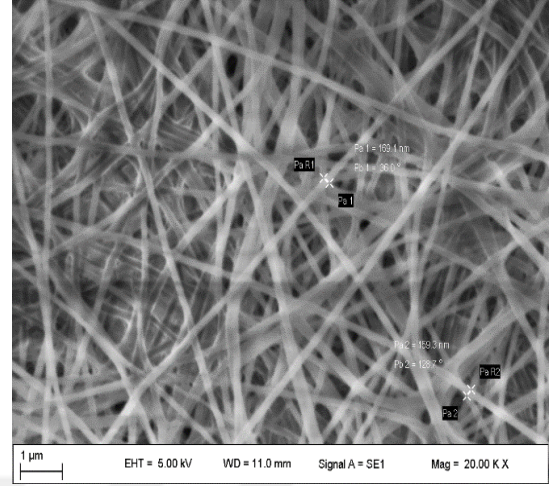


P51

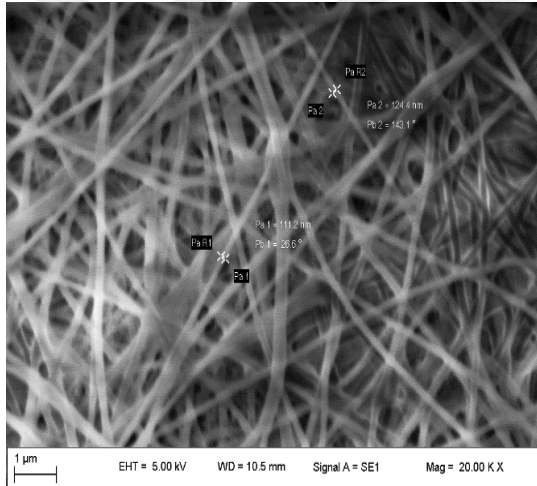
Şekil 4.2 Farklı oranlarda ZnO katkılı pa 6,6 nanolifli yüzeylerin 1000 $\mu\text{m/s}$ daldırmalı kaplama çekim hızlarıyla elde edilmiş sol-jelli yüzeylerin SEM görüntüleri



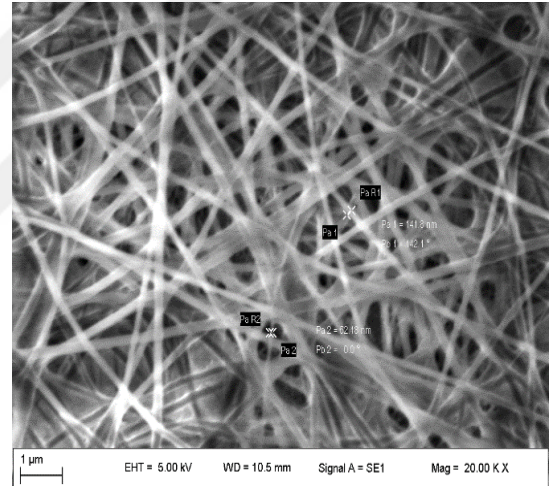
P03



P13



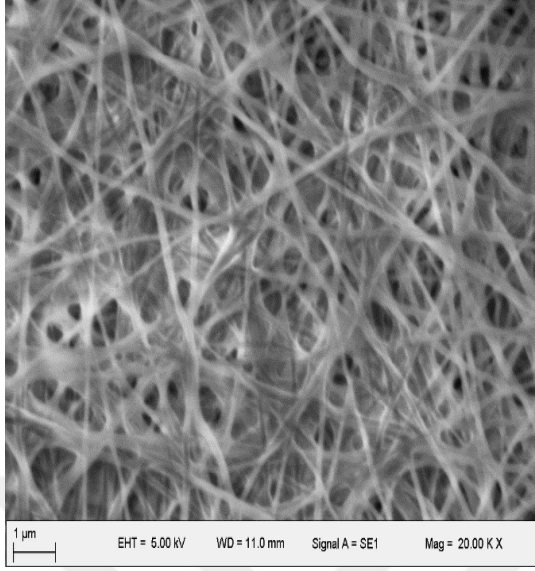
P33



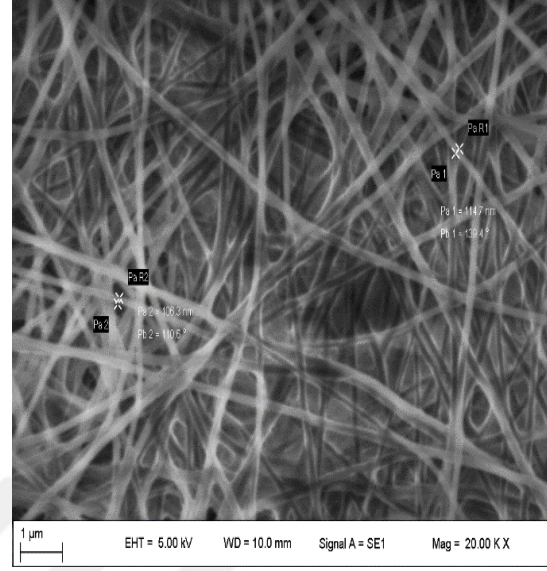
P53

Şekil 4.3 Farklı oranlarda ZnO katkılı pa 6,6 nanolifli yüzeylerin 3000 $\mu\text{m/s}$ daldırmalı kaplama çekim hızlarıyla elde edilmiş sol-jelli yüzeylerin SEM görüntüleri (büyütme oranı 20 kx)

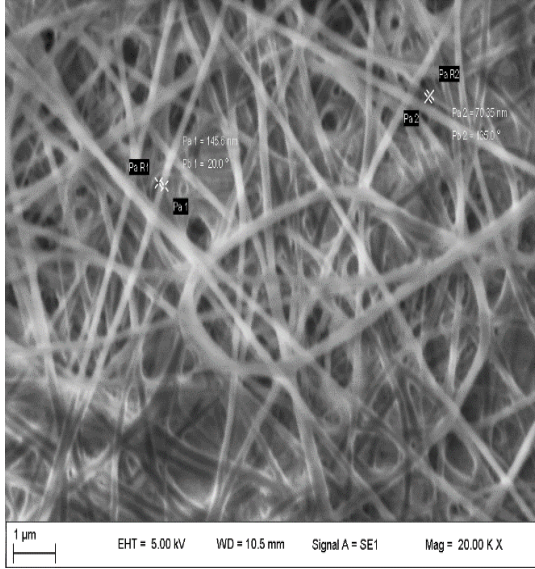
Şekil 4.4' te P05, P15, P35 ve P55 nanolifli yüzeylerinin SEM görüntülerini verilmektedir. Farklı katkı oranlarının 5000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla sol-jel kaplamada çok fazla fark yaratmadığı görüntülerden görülmektedir. 3000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla kaplama oranına göre 5000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla lifler arasının neredeyse tamamının sol-jel ile kaplandığı görülmektedir. Katkisız pa 6,6 nanolifli yüzeylerin arasında kaplama olmaması nedeniyle boşluklu yapılar mevcuttur. Diğer örneklerde yapışkan yüzey görünümünü artmıştır.



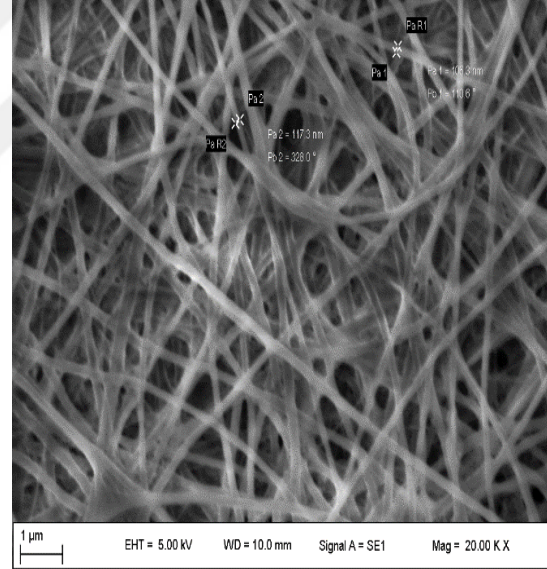
P05



P15



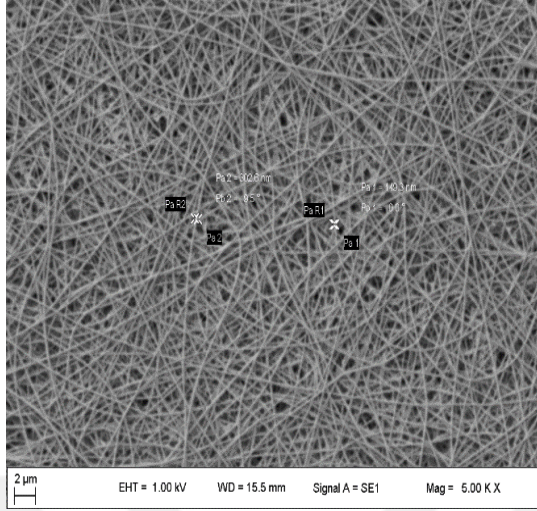
P35



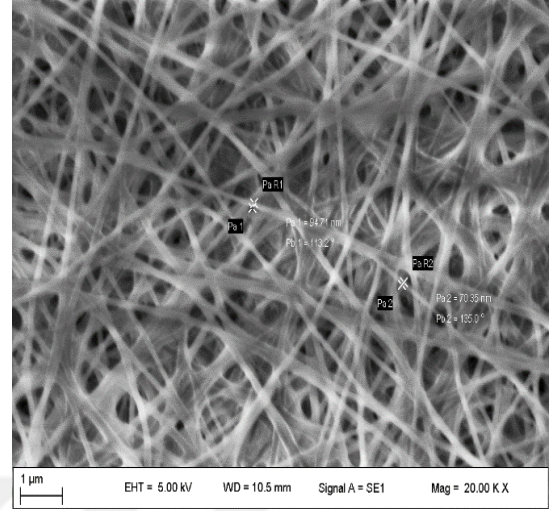
P55

Şekil 4.4 Farklı oranlarda ZnO katkılı pa 6,6 nanolifli yüzeylerin 5000 $\mu\text{m/s}$ daldırmalı kaplama çekim hızlarıyla elde edilmiş sol-jelli yüzeylerin SEM görüntüleri (büyütme oranı 20 kx)

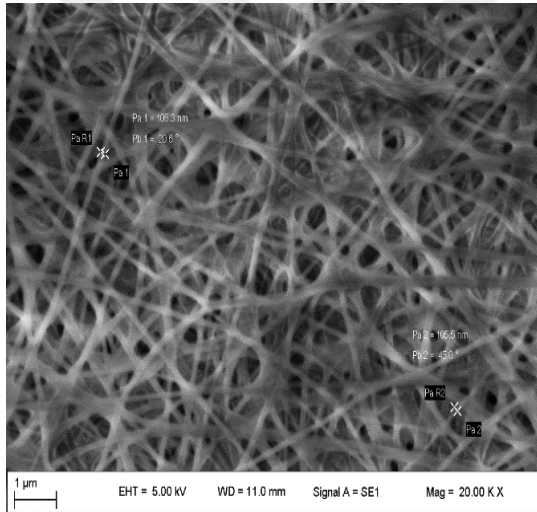
Şekil 4.5' te P0 (katkısız ve kaplamasız) ve farklı çekim hızlarıyla (1000 $\mu\text{m/s}$, 3000 $\mu\text{m/s}$, 5000 $\mu\text{m/s}$) sol-jel kaplanmış yüzeylerin SEM görüntüleri görülmektedir. Çekim hızı arttıkça yüzey üzerinde kaplama miktarının arttığı ve lifler arası boşluklu (kaplanmamış) yüzeylerin azaldığı net olarak görülmektedir.



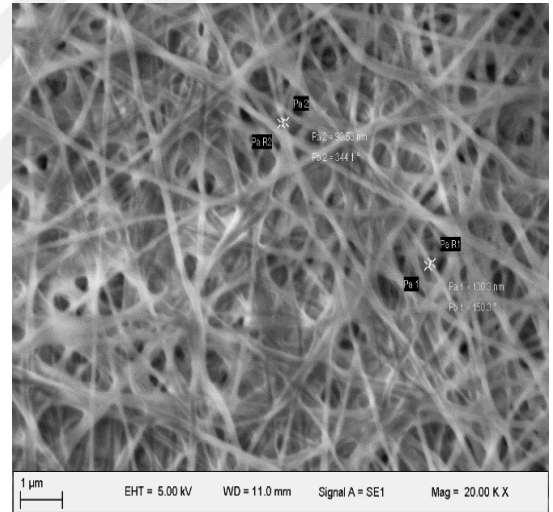
P0



P01



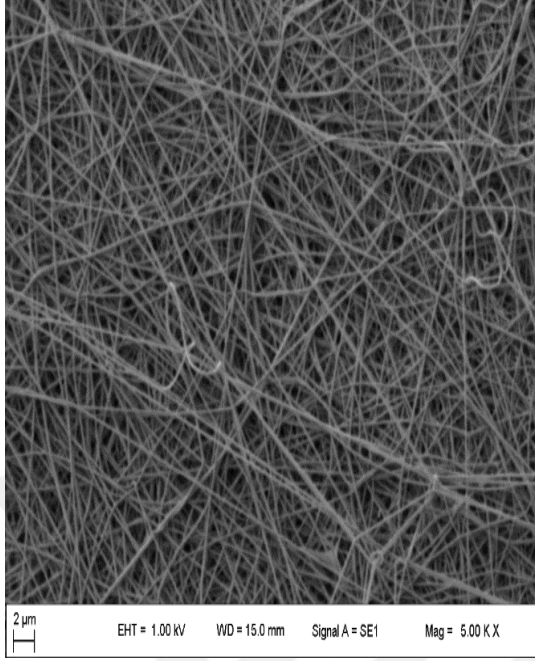
P03



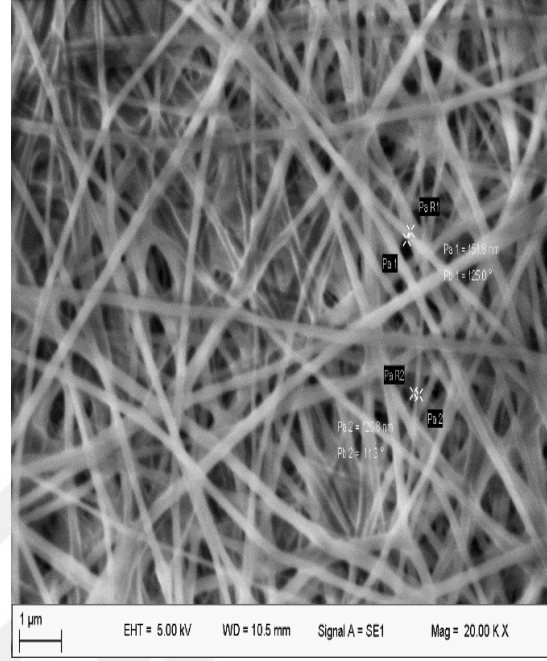
P05

Şekil 4.5 Katkısız pa 6,6 nanolifli yüzeylerin farklı çekim hızlarıyla elde edilmiş sol-jelli yüzeylerin SEM görüntüleri (P0 yüzeyi 5 kx, diğer yüzeyler 20 kx büyütme yapılmıştır)

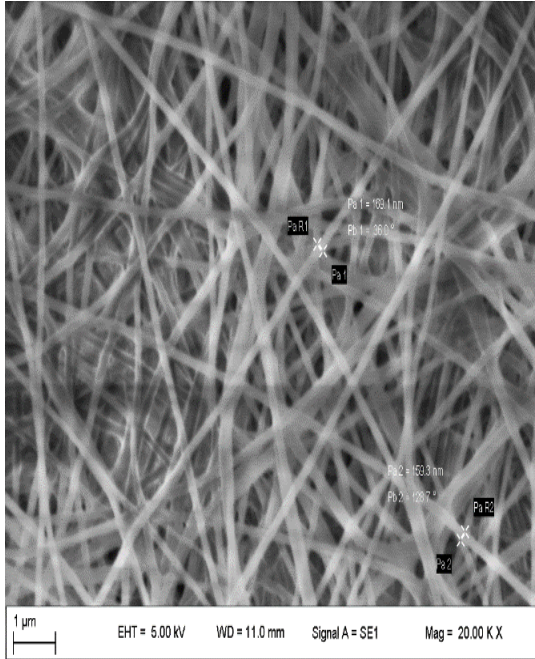
% 1 ZnO katkılı pa 6,6 nanoyüzeylere, farklı çekim hızlarında sol-jel çözeltisinin kaplanması ile hazırlanmış yüzeylerin SEM görüntüleri Şekil 4.6’ da görülmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde, sol-jel kaplama oranının katkısız pa 6,6 nanolifli yüzeylerde olduğu gibi, kaplama hızı ile doğru orantılı olarak yüzeyi kapladığı görülmektedir.



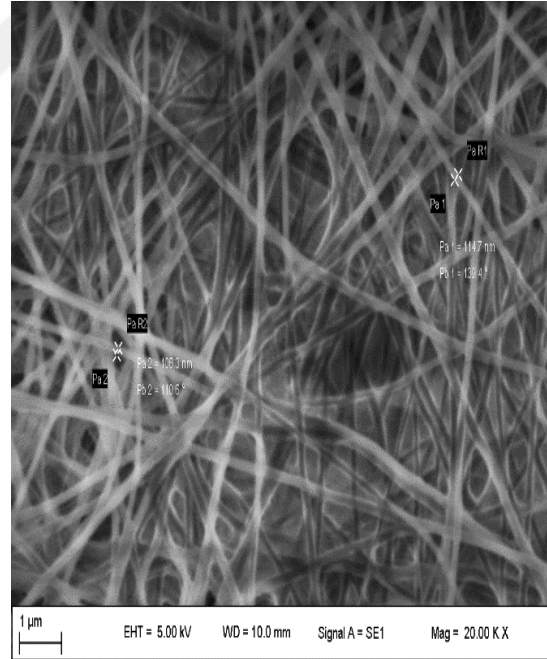
P1



P11



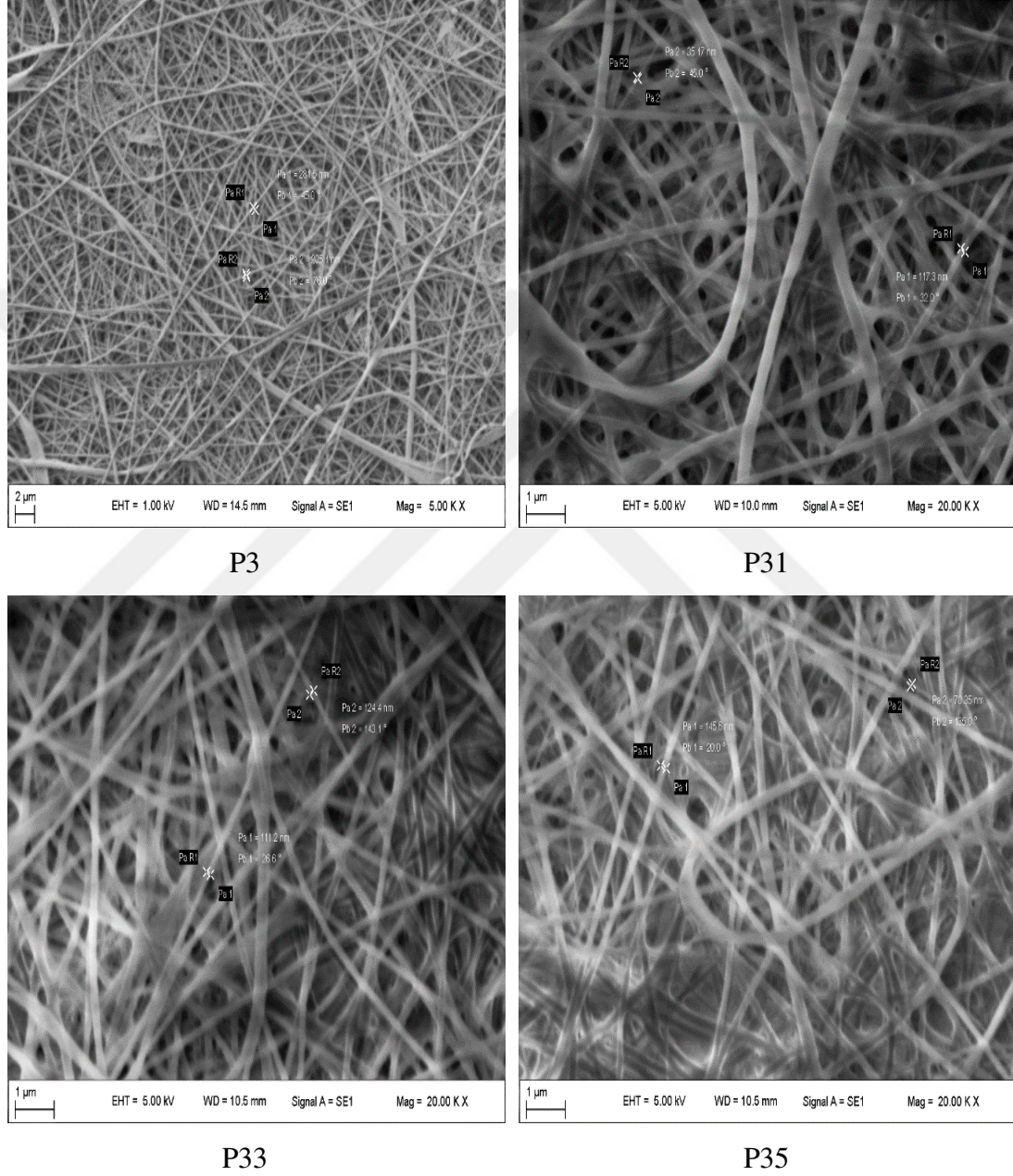
P13



P15

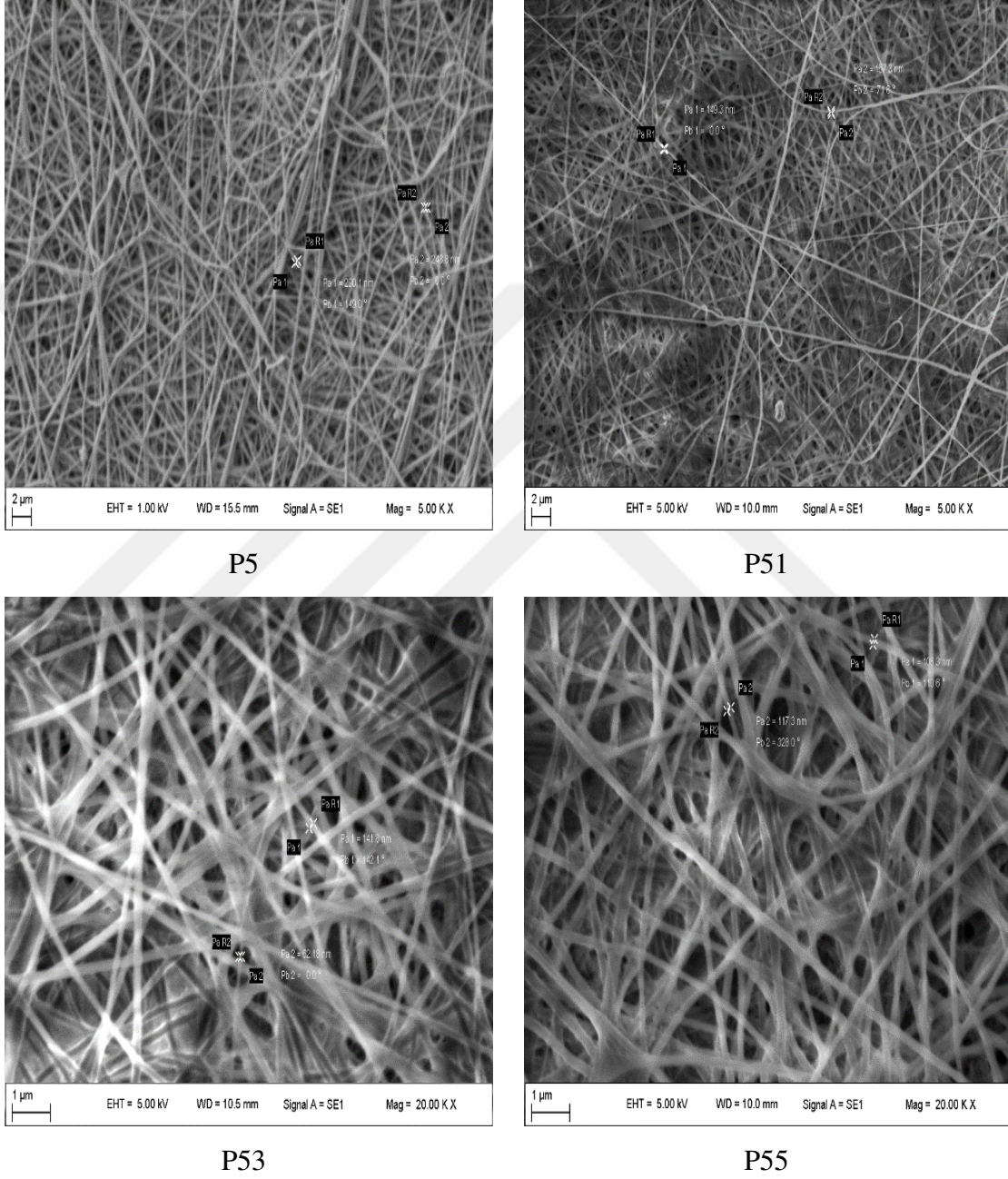
Şekil 4.6 % 1 ZnO katkılı pa 6,6 nanolifli yüzeylerin farklı çekim hızlarıyla elde edilmiş sol-jelli yüzeylerin SEM görüntüleri (P1 yüzeyi 5 kx, diğer yüzeyler 20 kx büyütme yapılmıştır)

% 3 ZnO katkılı pa 6,6 nanoyüzeylere, farklı çekim hızlarında sol-jel çözeltisinin kaplanması ile hazırlanmış yüzeylerin SEM görüntüleri Şekil 4.7’ de görülmektedir.



Şekil 4.7 % 3 ZnO katkılı pa 6,6 nanolifli yüzeylerin farklı çekim hızlarıyla elde edilmiş sol-jelli yüzeylerin SEM görüntüleri (P3 yüzeyi 5 kx, diğer yüzeyler 20 kx büyütme yapılmıştır)

% 5 ZnO katkılı pa 6,6 nanoyüzeylere, farklı çekim hızlarında sol-jel çözeltisinin kaplanması ile hazırlanmış yüzeylerin SEM görüntüleri Şekil 4.8’ de görülmektedir.



Şekil 4.8 % 5 ZnO katkılı pa 6,6 nanolifli yüzeylerin farklı çekim hızlarıyla elde edilmiş sol-jelli yüzeylerin SEM görüntüleri (P3 yüzeyi 5 kx, diğer yüzeyler 20 kx büyütme yapılmıştır)

4.3. Mekanik Analiz Sonuçları

Farklı ZnO katkı oranları ve farklı sol-jel kaplama hızlarıyla hazırlanmış numunelerin mekanik ölçüm değerleri kendi içinde gruplar kurularak nanolif oluşum yönüne göre yatay ve paralel olarak değerlendirilmiştir.

İlk olarak, içine katkı konulmamış ve kaplanmamış pa 6,6 nanolifli yüzeyler ile 1000, 3000 ve 5000 $\mu\text{m/s}$ 'de dip coating (daldırarak kaplama) ile sol-jel çözeltisi kaplanmış nanolifli yapılar incelenmiştir. Çizelge 4.3' te görüldüğü üzere katkısız ve sol-jel kaplanmamış yüzey olan P0 numunesi paralel yönde kopma kuvveti 0,711 N ve gerinimi % 35 ölçülmüştür. 5000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla sol-jel kaplanmış yüzeyin paralel yönde en yüksek kopma kuvveti 1,134 N ve gerilimi % 45 olarak ölçülmüştür.

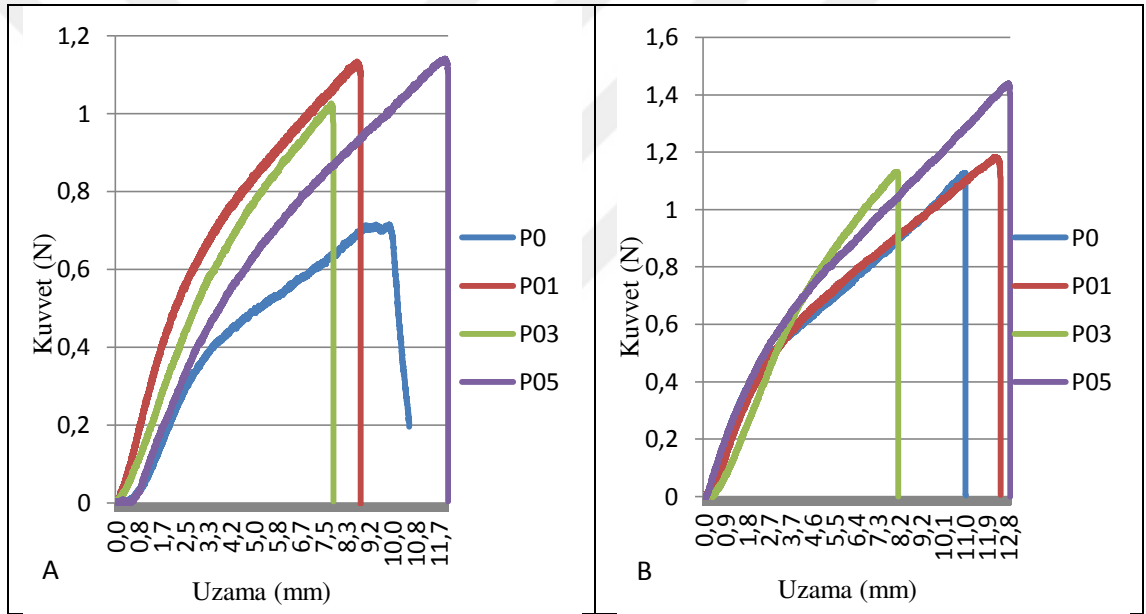
Yatay yönde hazırlanmış numunelerde yapılan mekanik ölçüm sonuçlarına göre de P0 numunesinin kopma kuvveti değeri 1,123 N ve gerilimi % 36' dır. P05 numunesinin değerleri de 1,437 N kopma kuvveti ve gerilim yüzdesi % 41' dir. Çizelge 4.3 ve 4.4 ile Şekil 4.9' da da görüldüğü üzere sol-jel çözeltisi kaplama miktarının, dikey ve yatay yönde, kopma kuvvetini arttırdığı görülmektedir. Kopma uzamasında belirli bir artış mevcut değildir. Hem paralel hem de yatay yönde en iyi kopma kuvveti ve gerilim değerleri, nanolifli yapıların 5000 $\mu\text{m/s}$ 'de kaplama işlemi sonucunda elde edilmiştir.

Çizelge 4.3 Katkısız pa 6,6 nanolifli yüzeylerin kaplamasız ve farklı çekim hızlarıyla kaplanmış numunelerinin mekanik ölçüm değerleri (paralel yönde)

Malzeme	Kopma Kuvveti (N)	Kopma Uzaması (mm)	Gerinim (%)
P0	0,711	10,72	35
P01	1,128	8,56	29
P03	1,021	8,07	27
P05	1,134	13,47	45

Çizelge 4.4 Katkısız pa 6,6 nanolifli yüzeylerin kaplamasız ve farklı çekim hızlarıyla kaplanmış numunelerinin mukavemet ölçüm değerleri (yatay yönde)

Malzeme	Kopma Kuvveti (N)	Kopma Uzaması (mm)	Gerinim (%)
P0	1,123	10,8	36
P01	1,182	11,8	38
P03	1,31	8,1	27
P05	1,437	12,29	41



Şekil 4.9 Katkısız pa 6,6 nanolifli yüzeyin kaplamasız ve farklı çekim hızlarıyla kaplanmış numunelerinin kuvvet/uzama grafiği a) paralel yönde b) yatay yönde

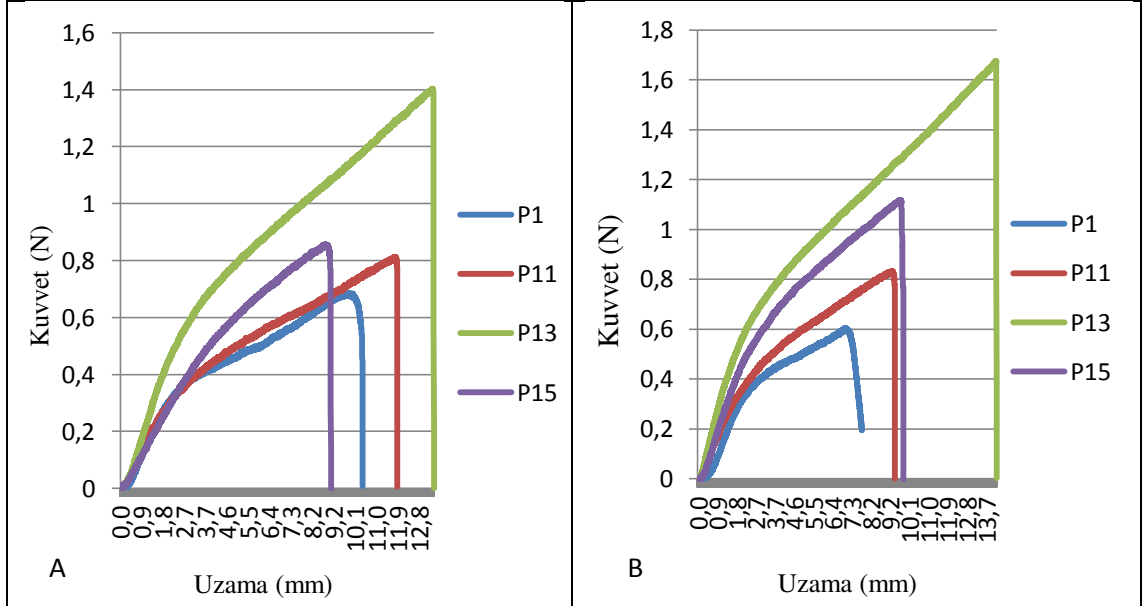
Çizelge 4.5 ve 4.6 ile Şekil 4.10' da verilen % 1 ZnO katılarak elektroçekim işlemiyle elde edilmiş nanoyüzeylerin farklı çekim hızlarıyla sol-jel kaplanmış numunelerine ait sonuçlar incelendiğinde; elektroçekim yönüne paralel yönde yapılan ölçümlerde 3000 $\mu\text{m/s}$ ile kaplanmış P13 numunesinin kopma kuvveti 1,402 N ve gerinim % 41 ölçülmüş ve en iyi sonucu vermiştir. 3000 $\mu\text{m/s}$ kaplama hızına kadar paralel yönde kopma kuvveti açısından artış olmasına rağmen; kopma geriniminde bu şekilde bir artış görülmemiştir. 5000 $\mu\text{m/s}$ kaplama hızıyla hazırlanmış numunenin kopma kuvveti 0,849 N ile en iyi ikinci değer olmasına rağmen gerinim değeri en düşük çıkmıştır.

Çizelge 4.5 % 1 ZnO katkılı pa 6,6 nanolifli yüzeylerin kaplamasız ve farklı çekim hızlarıyla kaplanmış numunelerinin mekanik ölçüm değerleri (paralel yönde)

Malzeme	Kopma Kuvveti (N)	Kopma Uzaması (mm)	Gerinim (%)
P1	0,651	11,07	37
P11	0,811	10,61	35
P13	1,402	12,29	41
P15	0,849	8,83	29

Çizelge 4.6 % 1 ZnO katkılı pa 6,6 nanolifli yüzeylerin kaplamasız ve farklı çekim hızlarıyla kaplanmış numunelerinin mekanik ölçüm değerleri (yatay yönde)

Malzeme	Kopma Kuvveti (N)	Kopma Uzaması (mm)	Gerinim (%)
P1	0,604	7,9	26
P11	0,831	8,85	30
P13	1,674	12,31	41
P15	1,117	9,88	35



Şekil 4.10 % 1 ZnO katkılı pa 6,6 nanolifli yüzeyin kaplamasız ve farklı çekim hızlarıyla kaplanmış numunelerinin kuvvet/uzama grafiği a) paralel yönde b) yatay yönde

Yatay yönde yapılan ölçümlerde ise; yine P13 numunesinin en iyi değerlere sahip olduğu görülmektedir. 5000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla hazırlanmış sol-jel kaplanmış numunenin değerleri; kopma kuvveti 1,117 N ve gerinim değeri % 35' dir. Yatay ve paralel yönde mekanik sonuçlar değerlendirildiğinde sol-jel çözeltisi kaplama miktarının, kopma kuvvetini arttırdığı, yatay yönde ise kopma kuvvetinin yanında gerinimi (%) de arttırdığı görülmektedir.

Çizelge 4.7 ve 4.8 ile Şekil 4.11' de verilen % 3 ZnO katkılı nanoyüzeylerin farklı çekim hızlarıyla kaplanmış numunelerinin yatay yönde ve paralel yöndeki mekanik özellikleri incelendiğinde, 5000 $\mu\text{m/s}$ ' de hazırlanmış yüzeyin kopma kuvveti değeri en iyi çıkmıştır.

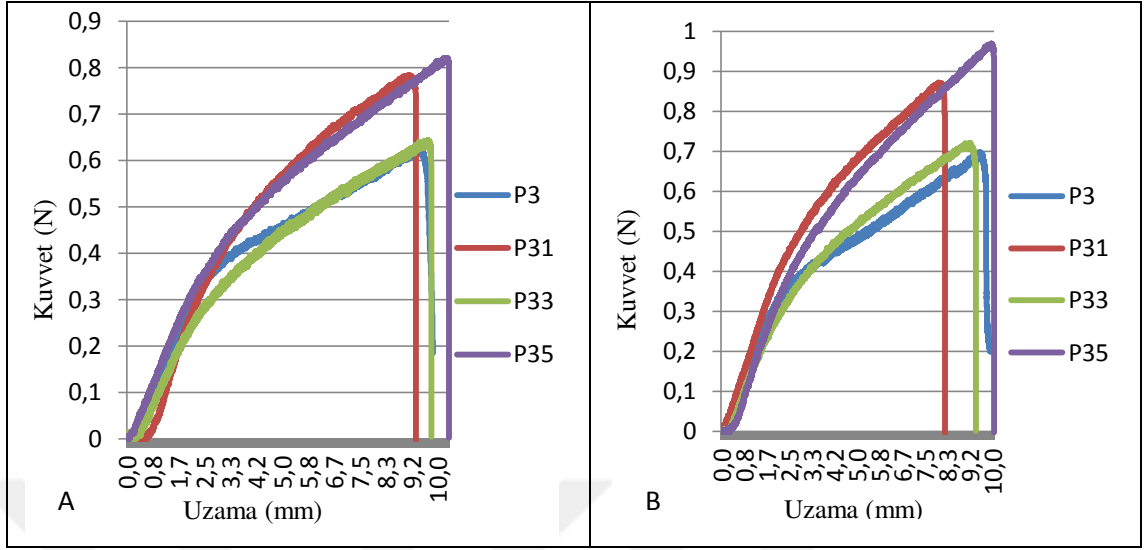
Aynı örneklerin yatay yöndeki kopma kuvveti ve uzama değerleri, paralel yönde ölçülen değerlere göre daha yüksek çıkmıştır. Kaplama yapılması tüm örneklerde, kopma kuvvetini arttırmıştır.

Çizelge 4.7 % 3 ZnO katkılı pa 6,6 nanolifli yüzeylerin kaplamasız ve farklı çekim hızlarıyla kaplanmış numunelerinin mekanik ölçüm değerleri (paralel yönde)

Malzeme	Kopma Kuvveti (N)	Kopma Uzaması (mm)	Gerinim (%)
P3	0,614	8,98	30
P31	0,774	9,47	32
P33	0,643	9,82	33
P35	0,814	9,67	32

Çizelge 4.8 % 3 ZnO katkılı pa 6,6 nanolifli yüzeylerin kaplamasız ve farklı çekim hızlarıyla kaplanmış numunelerinin mekanik ölçüm değerleri (yatay yönde)

Malzeme	Kopma Kuvveti (N)	Kopma Uzaması (mm)	Gerinim (%)
P3	0,688	9,32	33
P31	0,871	8,17	27
P33	0,719	9,08	33
P35	0,969	10,02	34



Şekil 4.11 % 3 ZnO katkılı pa 6,6 nanolifli yüzeyin kaplamasız ve farklı çekim hızlarıyla kaplanmış numunelerinin kuvvet/uzama grafiği a) paralel yönde b) yatay yönde

% 5 ZnO katkılı pa 6,6 nanolifli kaplamasız ve farklı çekim hızlarıyla kaplanmış numunelerin kopma kuvveti ve uzaması ölçüm değerleri paralel ve yatay yönde Çizelge 4.9 ve 4.10 ile Şekil 4.12’ de verilmektedir. Paralel yöndeki mekanik test sonuçlarına göre 5000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla hazırlanmış P55 numunesi hem kopma kuvveti hem de gerinim değeri olarak en iyi sonucu almıştır. Kopma kuvvetinde kaplama hızı arttıkça artış görülse de; gerinim değeri 1000 ve 3000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızlarında % 30 civarındayken 5000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızında, sol-jel kaplamasız yüzeyin gerinim değeri olan % 35’ e yakın, % 36’ a çıkmıştır.

Yatay yöndeki mekanik test sonuçlarına göre ise kopma kuvveti en yüksek 5000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla hazırlanmış P55 numunesidir. Gerinim değeri olarak 3000 $\mu\text{m/s}$ ile hazırlanmış yüzey en yüksek değeri vermiştir. Kopma kuvvetinde artış çekim hızıyla beraber artarken; aynı artış gerinimde gözlenmemiştir.

Agustine ve ark.’ larının (2013) yaptıkları PCL/ZnO nanokompozit ile ilgili çalışmada buldukları gibi, elektroçekim ile elde edilen nanoliflerin içerisine katılan ZnO miktarı arttıkça yüzeyin kopma kuvveti ve gerinimi düşmektedir. Bunun nedeni olarak

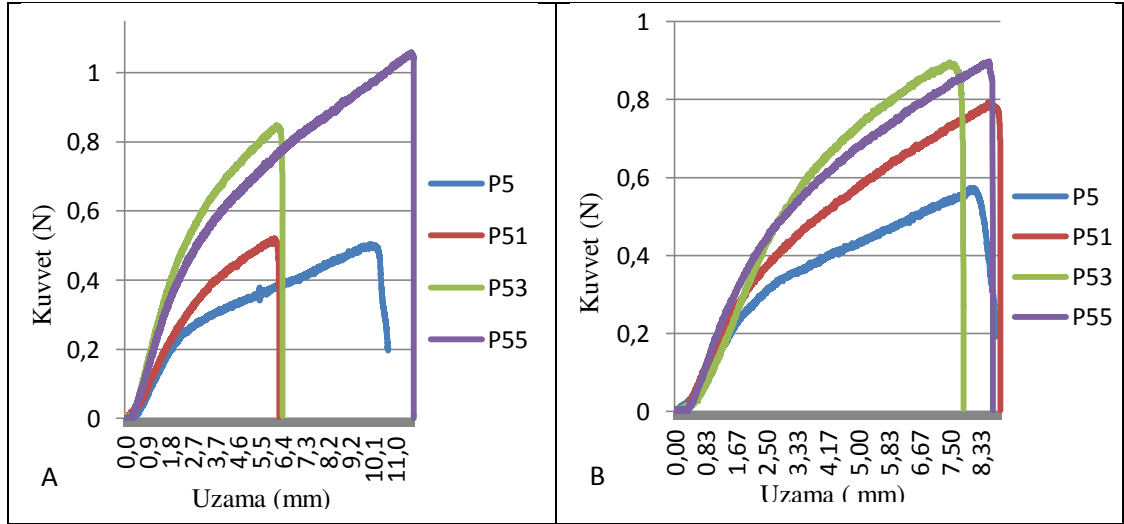
nanoparçacıkların yüksek yüzey enerjilerinden dolayı agresyona uğraması olarak gösterilmiştir. Dolayısıyla polimer matriks içinde düzgün dağılmayan nanoparçacıklar gerilimin yüzey içinde düzgün dağılmamasına neden olmaktadır. [130]

Çizelge 4.9 % 5 ZnO katkılı pa 6,6 nanolifli yüzeylerin kaplamasız ve farklı çekim hızlarıyla kaplanmış numunelerinin mekanik ölçüm değerleri (paralel yönde)

Malzeme	Kopma Kuvveti (N)	Kopma Uzaması (mm)	Gerinim (%)
P5	0,501	10,25	35
P51	0,516	9,01	30
P53	0,839	9,24	31
P55	1,051	10,77	36

Çizelge 4.10 % 5 ZnO katkılı pa 6,6 nanolifli yüzeylerin kaplamasız ve farklı çekim hızlarıyla kaplanmış numunelerinin mekanik ölçüm değerleri (yatay yönde)

Malzeme	Kopma Kuvveti (N)	Kopma Uzaması (mm)	Gerinim (%)
P5	0,571	8,7	29
P51	0,786	8,15	27
P53	0,872	9,78	33
P55	0,897	9,05	30



Şekil 4.12 % 5 ZnO katkılı pa 6,6 nanolifli yüzeyin kaplamasız ve farklı çekim hızlarıyla kaplanmış numunelerinin kuvvet/uzama grafiği a) paralel yönde b) yatay yönde

Farklı ZnO katkı oranlarıyla hazırlanan pa 6,6 nanolifli yüzeylerin kopma kuvveti ve uzaması ölçüm değerleri paralel ve yatay yönde Çizelge 4.11 ve 4.12 ile Şekil 4.13’ de verilmektedir. Paralel ve yatay yönde gerçekleştirilen mekanik test sonuçları kopma kuvveti açısından Agustine ve arkadaşlarının (2013) bulgularını doğrulamaktadır. Gerinim değerleri ise % 3 ZnO katkılı P3 numunesinde katkısız yüzey olan P0’ a göre paralel yönde % 30’ lara düşmektedir.

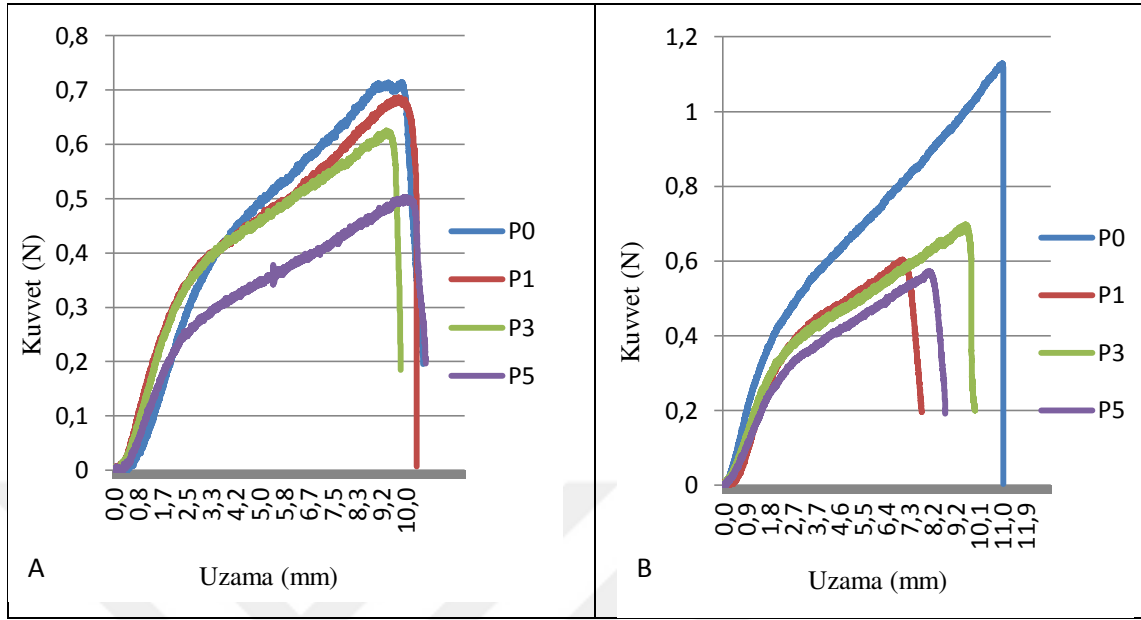
Yatay yöndeki mekanik test sonuçlarına göre ise katkı oranı arttıkça kopma kuvveti değeri düşmektedir. Gerinim değerlerinde aynı yönde azalma görülmemektedir. % 1 ZnO katkılı numunenin gerinimi en düşük çıkmıştır. Gerinim değeri olarak en yüksek değeri katkısız yüzey vermektedir. Katkı oranı arttıkça, gerinim değerlerinde düzgün bir dağılım görülmemektedir.

Çizelge 4.11 Farklı ZnO katkı oranlarıyla hazırlanan pa 6,6 nanolifli yüzeylerin mekanik ölçüm değerleri (paralel yönde)

Malzeme	Kopma Kuvveti (N)	Kopma Uzaması (mm)	Gerinim (%)
P0	0,711	10,37	35
P1	0,651	10,48	35
P3	0,614	8,98	30
P5	0,501	10,72	36

Çizelge 4.12 Farklı ZnO katkı oranlarıyla hazırlanan pa 6,6 nanolifli yüzeylerin mekanik ölçüm değerleri (yatay yönde)

Malzeme	Kopma Kuvveti (N)	Kopma Uzaması (mm)	Gerinim (%)
P0	1,123	10,85	36
P1	0,604	7,9	26
P3	0,688	9,87	33
P5	0,571	8,7	29



Şekil 4.13 Farklı ZnO katkı oranlarıyla hazırlanan pa 6,6 nanolifli yüzeylerin kuvvet/uzama grafiği a) paralel yönde b) yatay yönde

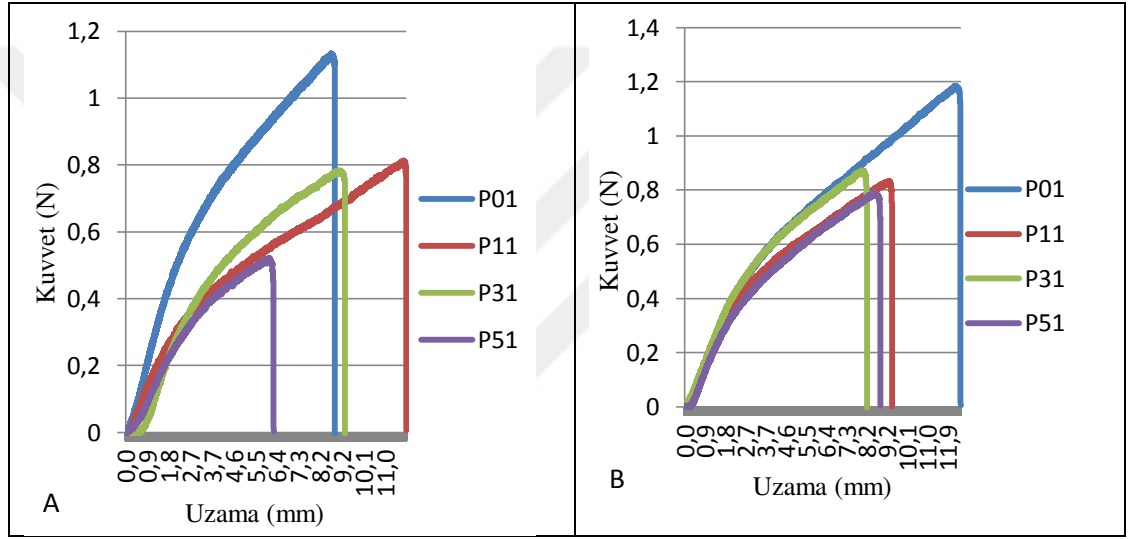
Farklı ZnO katkı oranlarıyla hazırlanan 1000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla sol-jel ile kaplanan pa 6,6 nanolifli yüzeylerin mukavemet ölçüm değerleri paralel ve yatay yönde Çizelge 4.13 ve 4.14 ile Şekil 4.14' de verilmektedir. 1000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla sol-jel kaplanmış farklı ZnO katkılı nanoyüzeylerinde de kopma kuvvetinde, katkı oranı arttıkça azalma görülmektedir. Gerinim değerleri ise % 1 ZnO katkılı yüzey olan P11 numunesinde katkısız numuneye göre ciddi bir artış göstermekte; sonrasında P01 numunesinin gerinim değerinden yüksek olacak şekilde düşmektedir. Yatay yönde ölçülmüş numunelerde yapılan ölçüm sonuçlarına göre kopma kuvvetleri ve gerinim değerleri katkı miktarları arttıkça düşmektedir.

Çizelge 4.13 Farklı ZnO katkı oranlarıyla hazırlanan 1000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla sol-jel ile kaplanan pa 6,6 nanolifli yüzeylerin mekanik ölçüm değerleri (paralel yönde)

Malzeme	Kopma Kuvveti (N)	Kopma Uzaması (mm)	Gerinim (%)
P01	1,128	8,56	29
P11	0,811	10,61	35
P31	0,774	9,47	32
P51	0,516	9,01	30

Çizelge 4.14 Farklı ZnO katkı oranlarıyla hazırlanan 1000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla sol-jel ile kaplanan pa 6,6 nanolifli yüzeylerin mekanik ölçüm değerleri (yatay yönde)

Malzeme	Kopma Kuvveti (N)	Kopma Uzaması (mm)	Gerinim (%)
P01	1,182	12,32	41
P11	0,831	9,24	31
P31	0,871	8,17	27
P51	0,786	8,75	27



Şekil 4.14 Farklı ZnO katkı oranlarıyla hazırlanan 1000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla sol-jel ile kaplanan pa 6,6 nanolifli yüzeylerin kuvvet/uzama grafiği a) paralel yönde b) yatay yönde

Farklı ZnO katkı oranlarıyla hazırlanan 3000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla sol-jel ile kaplanan pa 6,6 nanolifli yüzeylerin mukavemet ölçüm değerleri paralel ve yatay yönde Çizelge 4.15 ve 4.16 ile Şekil 15' de verilmektedir. Paralel yönde kesilmiş örneklerle yapılan mekanik testlerin sonuçlarına göre % 1 ZnO katkılı nanolifli yüzey 1,402 N kopma kuvveti ve % 41 gerinim değeri ile en yüksek değerleri almıştır. Katkı oranı arttıkça kopma kuvveti miktarı düşmektedir.

Yatay yönde hazırlanmış numunelerde yapılmış mekanik testlerde de paralel yönde yapılan ölçümlerle yakın sonuçlar elde edilmiştir. Gerinim değerleri birbirine çok yakın

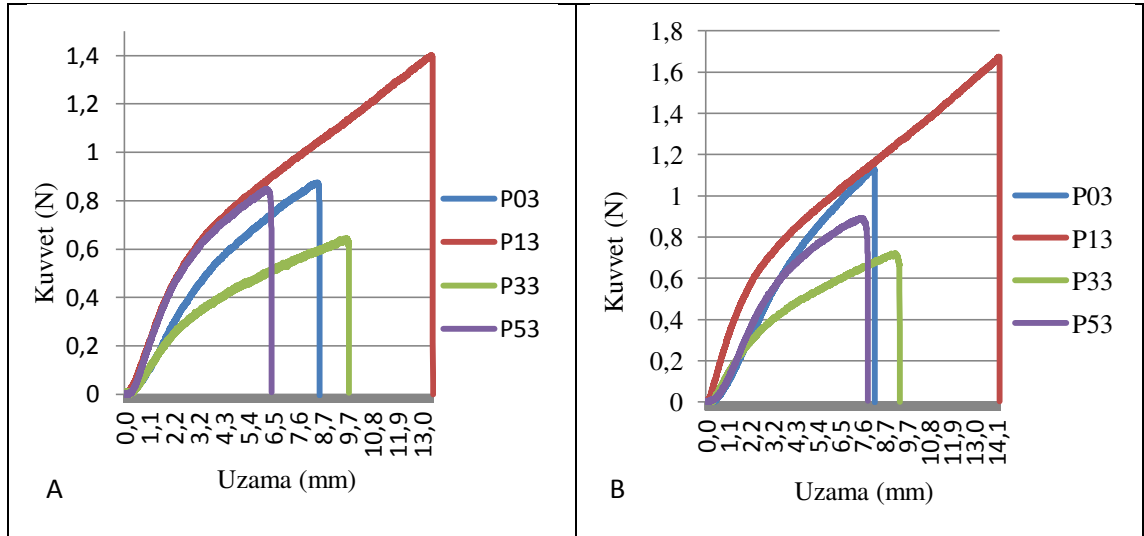
değerlerde çıkmasına rağmen yatay yönde kopma kuvveti değerleri paralel yöndeki sonuçlara göre daha iyidir.

Çizelge 4.15 Farklı ZnO katkı oranlarıyla hazırlanan 3000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla sol-jel ile kaplanan pa 6,6 nanolifli yüzeylerin mekanik ölçüm değerleri (paralel yönde)

Malzeme	Kopma Kuvveti (N)	Kopma Uzaması (mm)	Gerinim (%)
P03	1,021	9,3	31
P13	1,402	12,29	41
P33	0,643	9,82	33
P53	0,839	9,24	31

Çizelge 4.16 Farklı ZnO katkı oranlarıyla hazırlanan 3000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla sol-jel ile kaplanan pa 6,6 nanolifli yüzeylerin mekanik ölçüm değerleri (yatay yönde)

Malzeme	Kopma Kuvveti (N)	Kopma Uzaması (mm)	Gerinim (%)
P03	1,31	8,1	27
P13	1,674	12,31	41
P33	0,719	9,08	33
P53	0,872	9,78	33



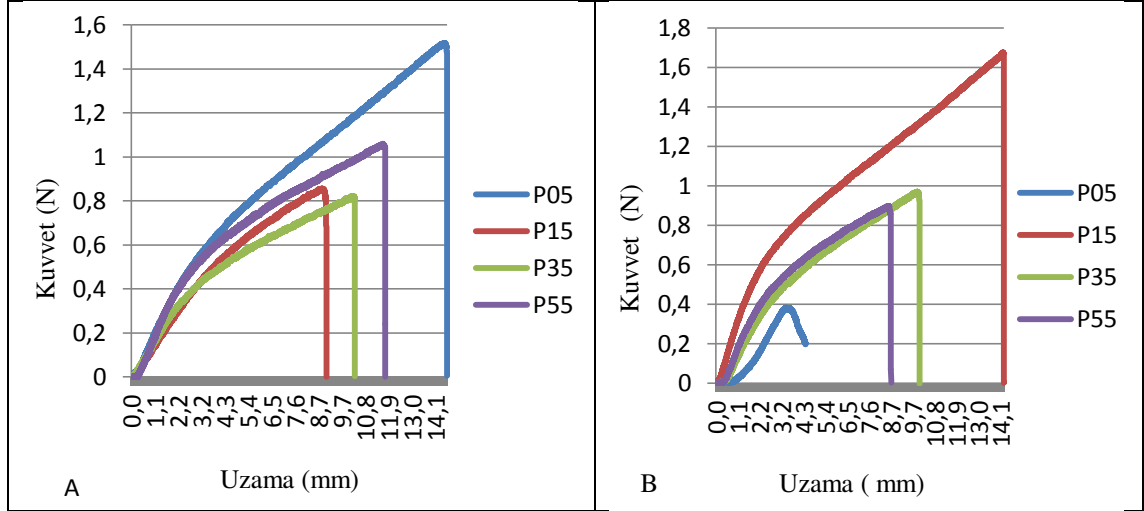
Şekil 4.15 Farklı ZnO katkı oranlarıyla hazırlanan 3000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla sol-jel ile kaplanan pa 6,6 nanolifli yüzeylerin kuvvet/uzama grafiği a) paralel yönde b) yatay yönde

Çizelge 4.17 Farklı ZnO katkı oranlarıyla hazırlanan 5000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla sol-jel ile kaplanan pa 6,6 nanolifli yüzeylerin mekanik ölçüm değerleri (paralel yönde)

Malzeme	Kopma Kuvveti (N)	Kopma Uzaması (mm)	Gerinim (%)
P05	1,134	13,47	45
P15	0,849	8,83	29
P35	0,814	9,67	32
P55	1,051	10,77	36

Çizelge 4.18 Farklı ZnO katkı oranlarıyla hazırlanan 5000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla sol-jel ile kaplanan pa 6,6 nanolifli yüzeylerin mekanik ölçüm değerleri (yatay yönde)

Malzeme	Kopma Kuvveti (N)	Kopma Uzaması (mm)	Gerinim (%)
P05	1,437	12,29	41
P15	1,117	9,88	35
P35	0,969	8,05	27
P55	0,897	9,05	30



Şekil 4.16 Farklı ZnO katkı oranlarıyla hazırlanan 5000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla sol-jel ile kaplanan pa 6,6 nanolifli yüzeylerin kuvvet/uzama grafiği a) paralel yönde b) yatay yönde

Farklı ZnO katkı oranlarıyla hazırlanan 5000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla sol-jel ile kaplanan pa 6,6 nanolifli yüzeylerin mekanik ölçüm değerleri paralel ve yatay yönde Çizelge 4.17 ve

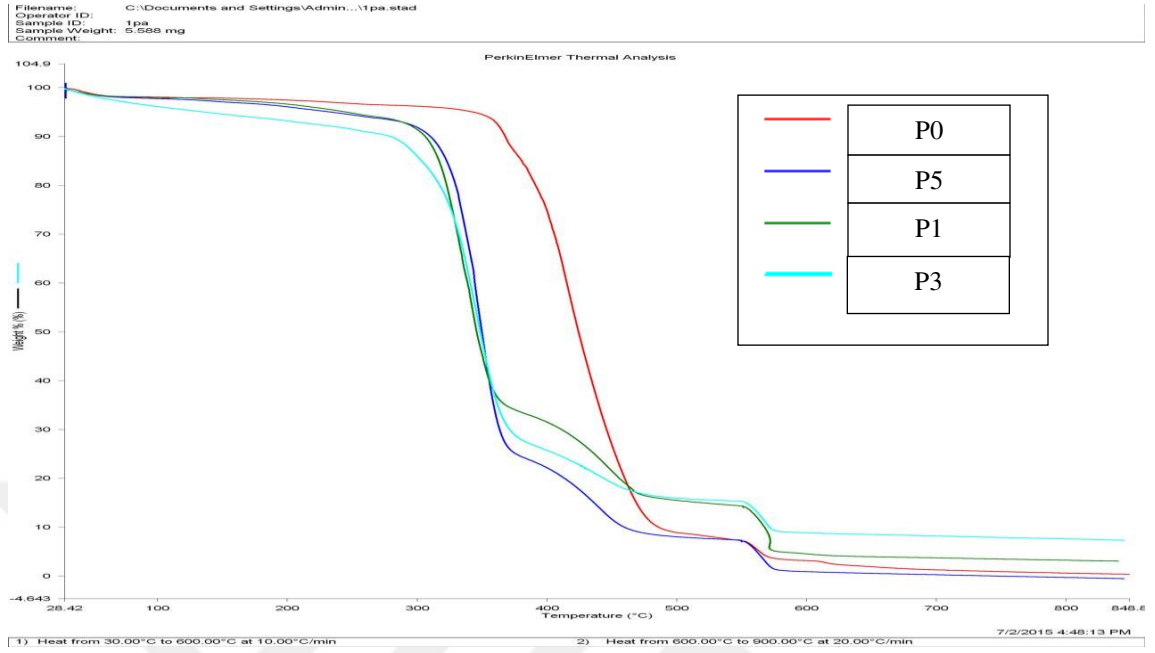
4.18 ile Şekil 4.16’ da verilmektedir. Daha önce verilen yorumlar, 5000 µm/s çekim hızıyla sol-jel kaplanan yüzeylerde farklı katkı oranlarıyla hazırlanan yüzeyler için de geçerlidir. Yalnız paralel yönde yapılan ölçümlerde P55 (% 5 ZnO katkılı yüzey) numunesi 1,051 N kopma kuvveti değeri vermiştir.

4.4. Termal Analiz Sonuçları

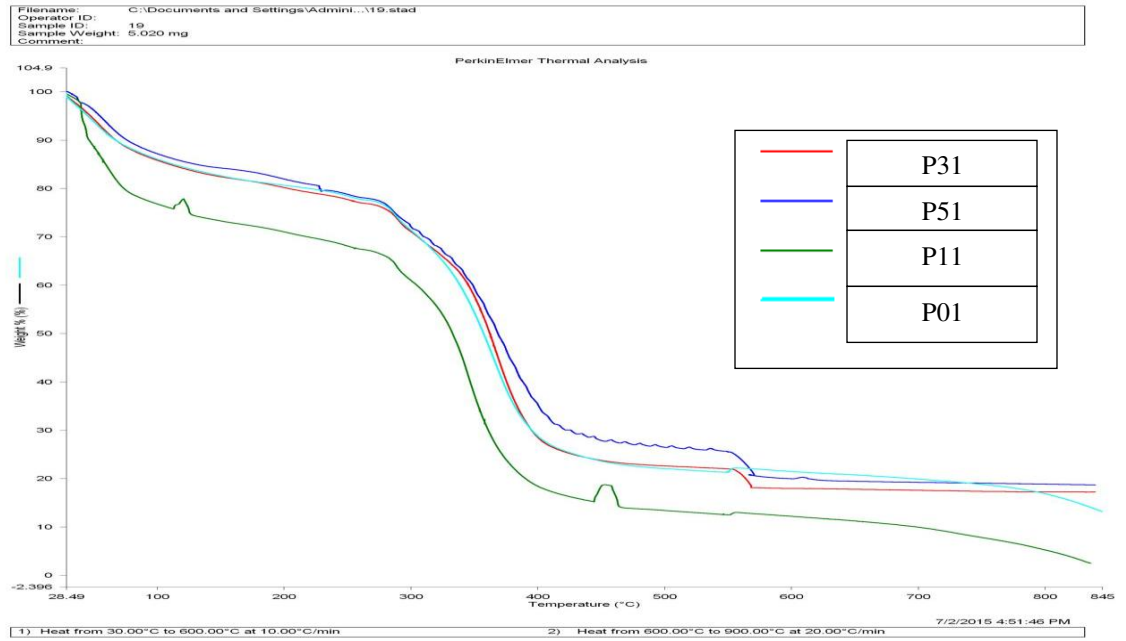
PA 6,6 yüksek erime sıcaklığına sahip ($T_m=255-265$ °C) bir polimerdir. Şekil 4.17’ de görüldüğü üzere, ZnO nanoparçacık katkısı içermeyen P0 numunesinin 600 °C’ de tamamına yakını bozunmaktadır. ZnO katkı maddesi eklendikçe, malzemelerin bozunmaya başladığı sıcaklık, katkı yapılmamış poliamid 6,6 nanoliflerine göre düşmektedir. Bu duruma, ZnO’ in katalitik aktivitesinin oksidasyonla sonuçlanmasının neden olduğu belirtilmiştir. [145]

Şekil 4.17’ den elde edilen sonuçlara göre, P0, P1, P3 ve P5 numunelerinin bozunma sıcaklıkları, sırasıyla, 366,84 °C, 331,12 °C, 294,71 °C ve 335,77 °C’ dir. P0 ve P5 neredeyse tamamen bozunmuştur. P5 numunesinin bozunma sıcaklığının yaklaşık 30 °C düşmesi ZnO varlığının göstergesidir. Ama tamamen bozunması da ZnO nanoparçacıklarının dispersiyon içinde düzgün dağılmadığının göstergesidir. P3 numunesinin bozunma sıcaklığında en fazla değişim olması üzerinde en fazla katkı olduğunun ve nanoparçacıkların dispersiyon içinde düzgün dağılıp elektroçekim prosesinde nanoliflerde de dağılımının daha düzgün olduğunu göstermektedir.

P01, P11, P31, P51 numunelerinin bozunma sıcaklıkları, sırasıyla 293,76 °C, 295,08 °C, 299,99 °C ve 294,14 °C’ dir. Bozunma sıcaklıkları, saf poliamid 6,6 nanoliflerine göre oldukça düşük olmakla birlikte, kendi aralarında birbirlerine çok yakın sıcaklıklarda gerçekleşmiştir. Bunun nedeni sol-jel ZnO ile kaplama bozunma sıcaklıklarını düşürücü etki yapmıştır. ZnO katkı miktarlarının çok etkisi olmadığı görülmektedir. Sol-jel ZnO ile kaplama işlemine maruz kaldıkları için 30 °C’ den itibaren hızlı bir kütle kaybı yaşandığı Şekil 4.18’ de görülmektedir. P01’in 600 °C’ de yaklaşık % 21’ lik bozunmayan miktarıyla sol-jelden en fazla etkilenen örnek olduğu anlaşılmaktadır.

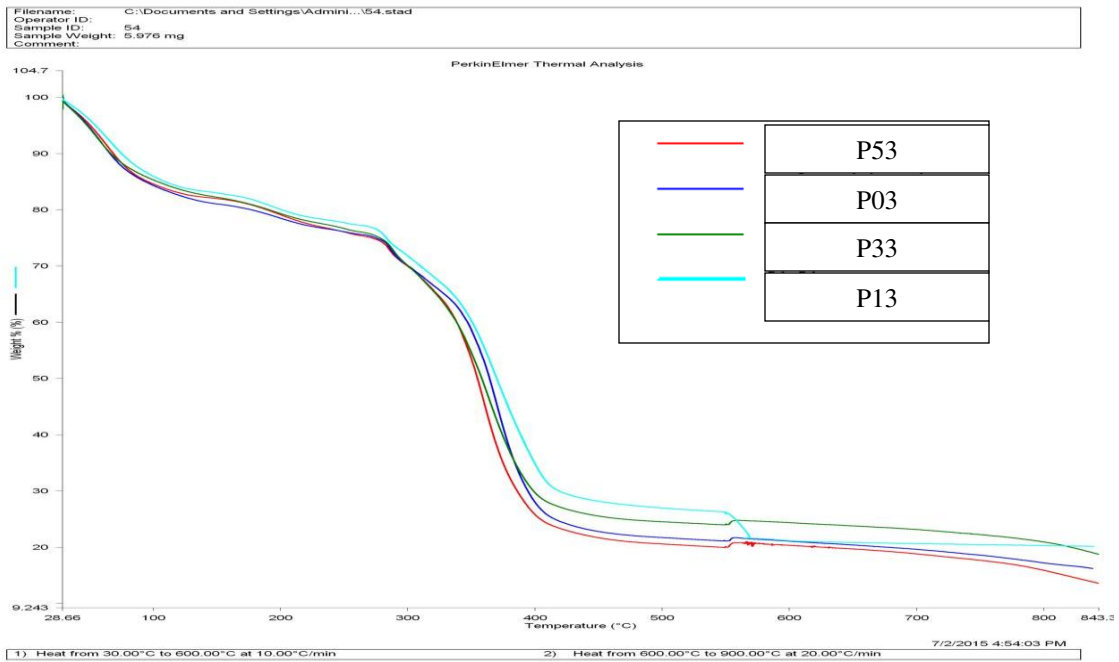


Şekil 4.17 Farklı ZnO katkı oranları içeren elektroçekim işlemi ile elde edilmiş poliamid 6,6 nanoliflerinin TGA grafiği



Şekil 4.18 Sol-jel işleminde 1000 µm/s çekim hızıyla muamele edilmiş farklı ZnO katkı oranlı hazırlanmış poliamid 6,6 nanoliflerinin TGA grafikleri

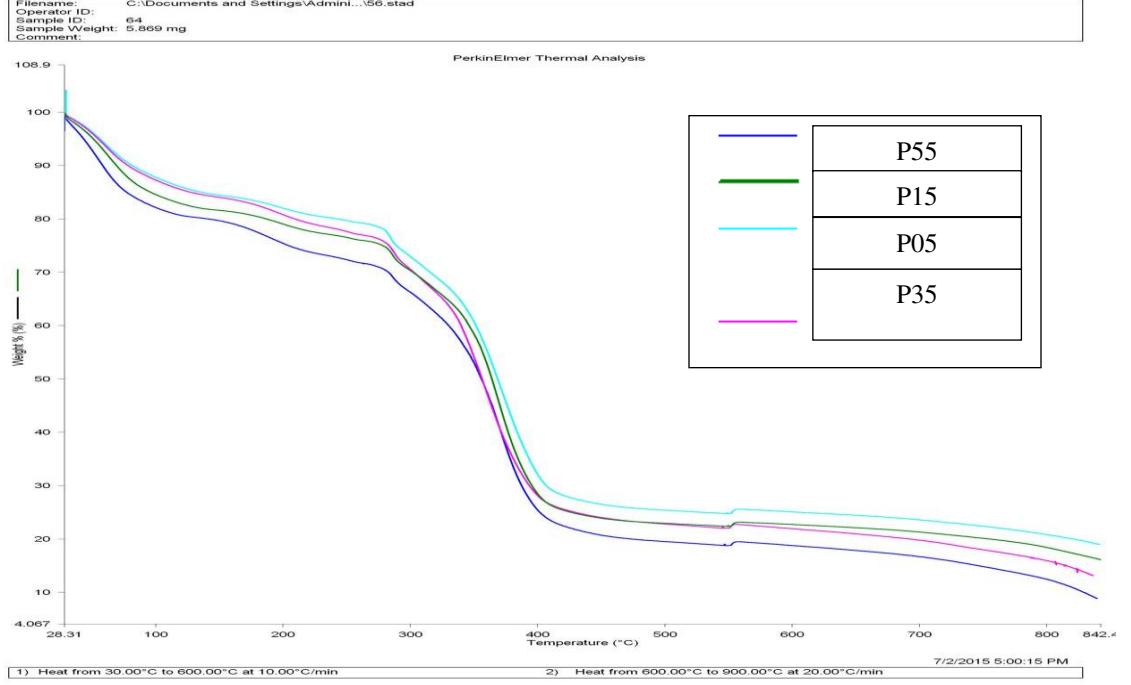
Şekil 4.19’ da verilen, 3000 µm/s çekim hızıyla sol-jel ZnO ile muamele görmüş P03, P13, P33 ve P53 örneklerinin bozunma sıcaklıkları, sırasıyla, 288,42 °C, 312,11 °C, 282,98 °C ve 290 °C olarak bulunmuştur. Dekompozisyon (bozunma) sıcaklıkları birbirine çok yakındır. En düşük bozunma sıcaklığı P33 numunesinde görülmüş ve 600 °C’ de bozunmadan kalan miktarlar incelendiğinde, P33 numunesi yaklaşık %25 oranıyla en fazladır. P03, P13 ve P53 numunelerinin artık miktarları da sırasıyla %22, %20 ve %18’ dir. P53 örnekten daha az artık miktar kalmasına neden olarak, % 5 katkılı dispersiyonun nanolif üretiminde düzgün dağılım göstermemesinden kaynaklı olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.19 Sol-jel işleminde 3000 µm/s çekim hızıyla muamele edilmiş farklı ZnO katkı oranlı hazırlanmış poliamid 6,6 nanoliflerinin TGA grafikleri

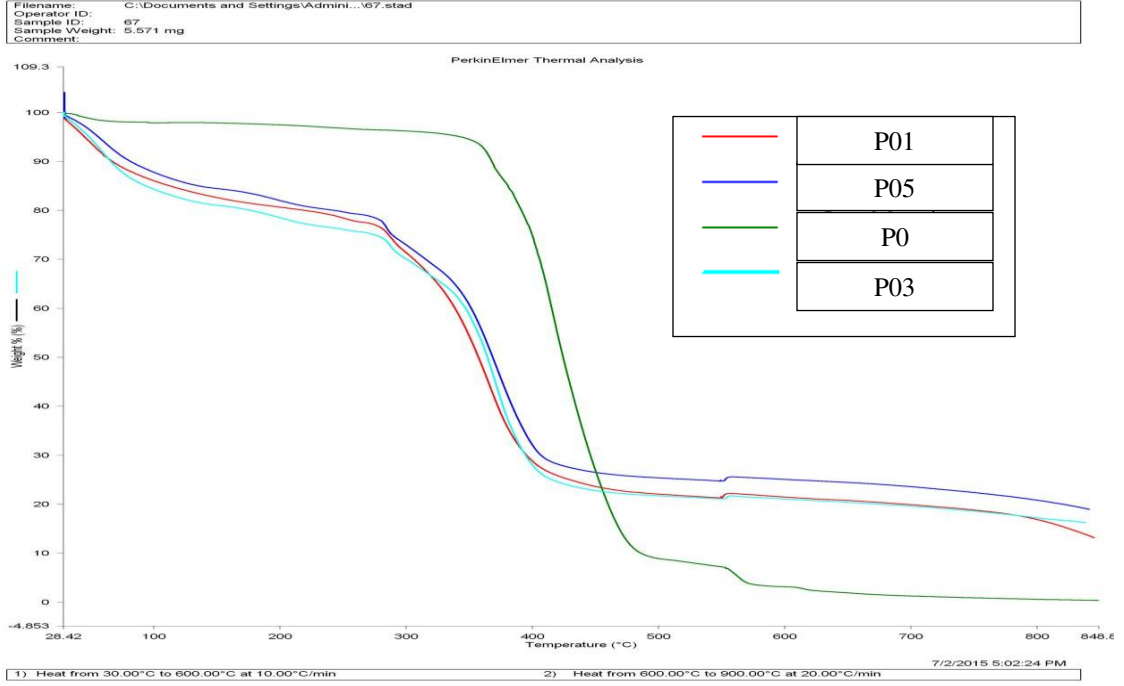
Şekil 4.20’ de incelenen P05, P15, P35 ve P55 numunelerinin bozunma sıcaklıkları sırasıyla 285,87 °C, 286,92 °C, 286,56 °C ve 291,41 °C olarak gerçekleşmiştir. TGA grafikleri, örneklerin bozunma davranışlarının ZnO nanoparçacık katkı miktarı ile bağlantılı olduğunu göstermekte ve ZnO katkı miktarı arttıkça 600 °C’ de kalan artık

madde miktarı daha azdır. 600 °C’ de en fazla kalan miktar, yaklaşık % 23 oranıyla P05 numunesine aittir.



Şekil 4.20 Sol-jel işleminde 5000 µm/s çekim hızıyla muamele edilmiş farklı ZnO katkı oranlı hazırlanmış poliamid 6,6 nanoliflerinin TGA grafikleri

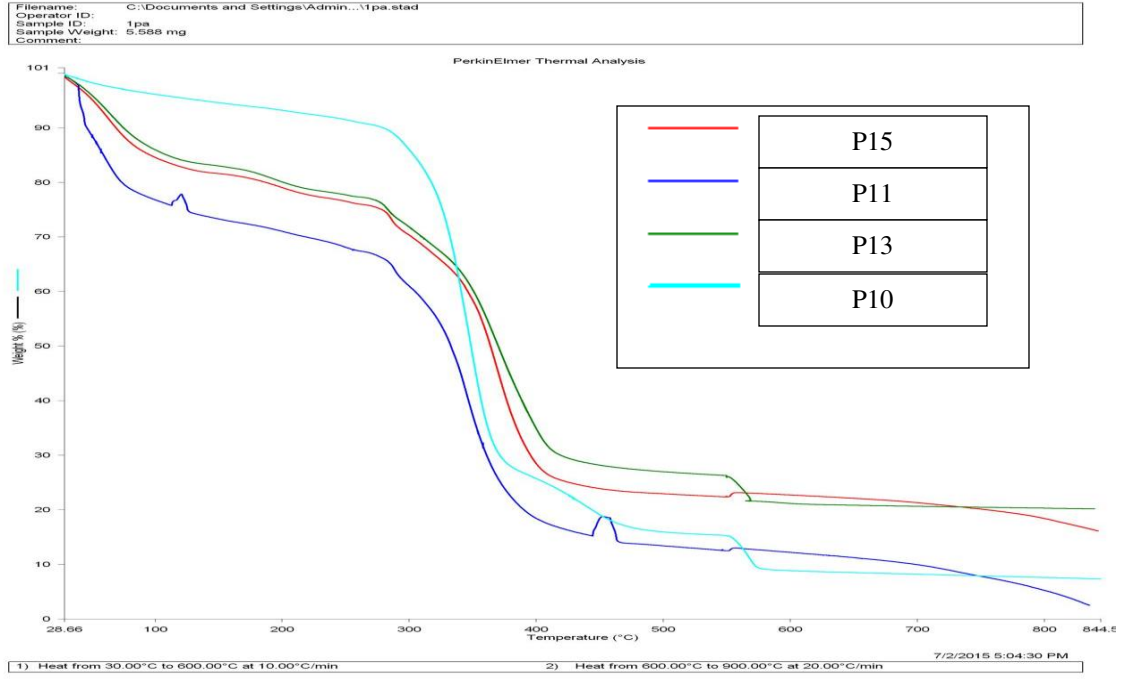
Şekil 4.21’ de verilen P0, P01, P03 ve P05 numunelerine ait bozunma sıcaklıkları 366,84 °C, 293,76 °C, 288,42 °C ve 285,87 °C şeklindedir. Kaplama işlemi görmemiş P0 numunesinin bozunma sıcaklığının diğer numunelere göre yaklaşık 70 °C daha yüksek olduğu görülmektedir. TGA grafikleri, örneklerin bozunma davranışlarının ZnO kaplama miktarı ile bağlantılı olduğunu göstermektedir. Nanoliflerin üzerine kaplanan ZnO nanopartikülleri, düşük sıcaklıklarda bile malzemeyi bozunmaya uğrattığı görülmektedir. ZnO kaplaması yapılan örneklerde bozunma hızlı kütle kaybı ile başlamaktadır. Kaplama yapılmış örneklerden 600 °C’ de kalan artık miktarı % 20 civarındadır.



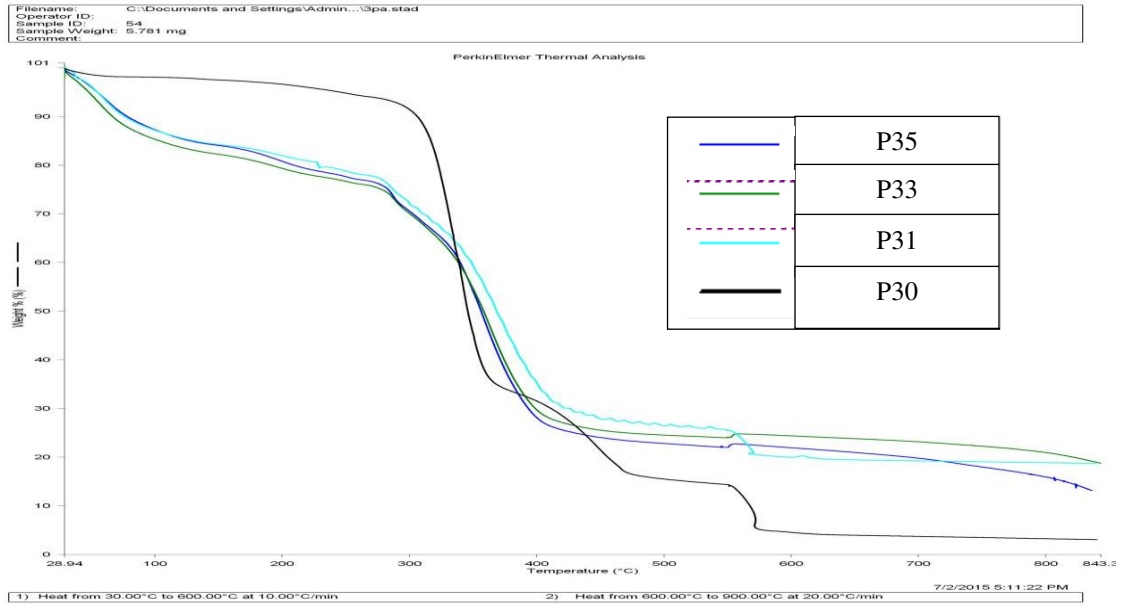
Şekil 4.21 Katkısız poliamid 6,6 nanolifli yüzeylerin farklı sol-jel çekim hızlarıyla hazırlanmış numunelerinin TGA grafikleri

Şekil 4.22' de verilen P10, P11, P13 ve P15 numaralı örneklerin bozunma sıcaklıkları sırasıyla 331,12 °C, 311,69 °C, 312,11 °C ve 286,92 °C' şeklindedir. Kaplama yapılan P11, P13 ve P15 numunelerinin 30 °C' de itibaren, P10'a göre hızla bozunmaya başladığı görülmektedir. 600 °C' de en fazla kalan artık madde miktarı P15' de görülür.

Şekil 4.23' de P30, P31, P33 ve P35 numunelerinin TGA grafikleri görülmektedir. Bu numunelerin bozunma sıcaklıkları sırasıyla 294,71 °C, 299,99 °C, 282,98 °C ve 286,56 °C' dir. Kaplama yapılmış örnekler, bozunmaya hızlı kütle kaybı ile başlamışlar ve ayrıca kaplamasız örnek 600 °C' de, neredeyse tamamen bozunurken, kaplamalı örneklerde, %15' in üzerinde artık madde kalmıştır.

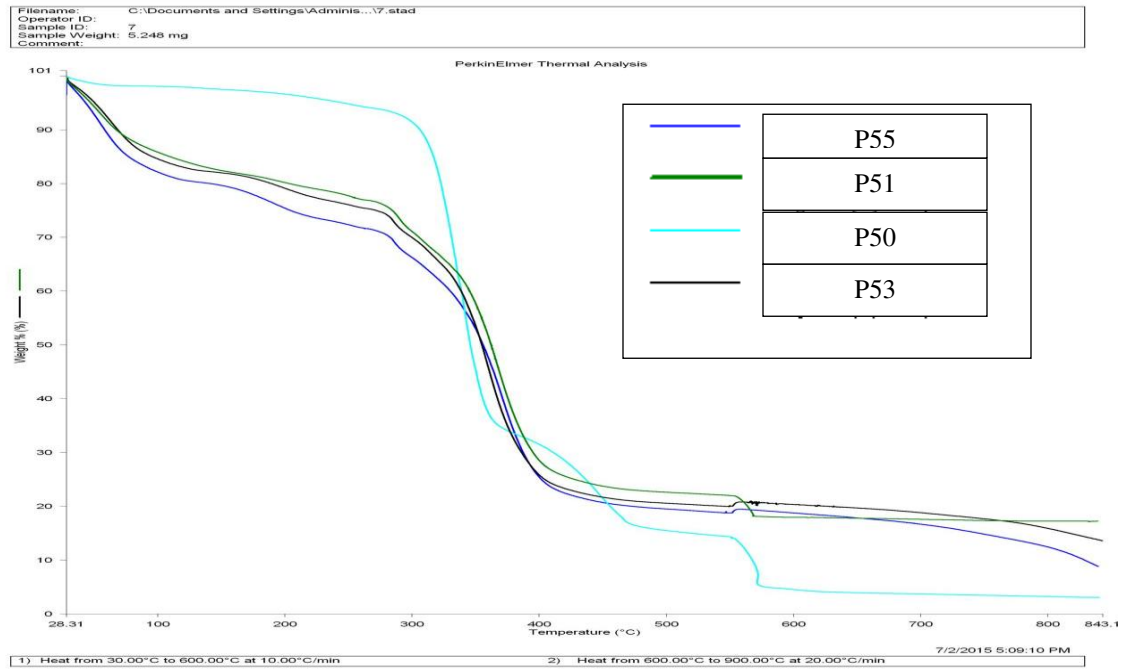


Şekil 4.22 % 1 ZnO katkılı poliamid 6,6 nanolifli yüzeylerin farklı sol-jel çekim hızlarıyla hazırlanmış numunelerinin TGA grafikleri



Şekil 4.23 % 3 ZnO katkılı poliamid 6,6 nanolifli yüzeylerin farklı sol-jel çekim hızlarıyla hazırlanmış numunelerinin TGA grafikleri

Şekil 4.24’ de P50, P51, P53 ve P55 numunelerinin bozunma sıcaklığı sırasıyla 335,77 °C, 294,14 °C, 290,63 °C ve 291,41 °C’ dir. Kaplama yapılmış örnekler, bozunmaya hızlı kütle kaybı ile başlamışlardır ve ayrıca kaplamasız örnek 600 °C’ de, neredeyse tamamen bozunurken, kaplamalı örneklerde, %15’ in üzerinde artık madde kalmıştır.

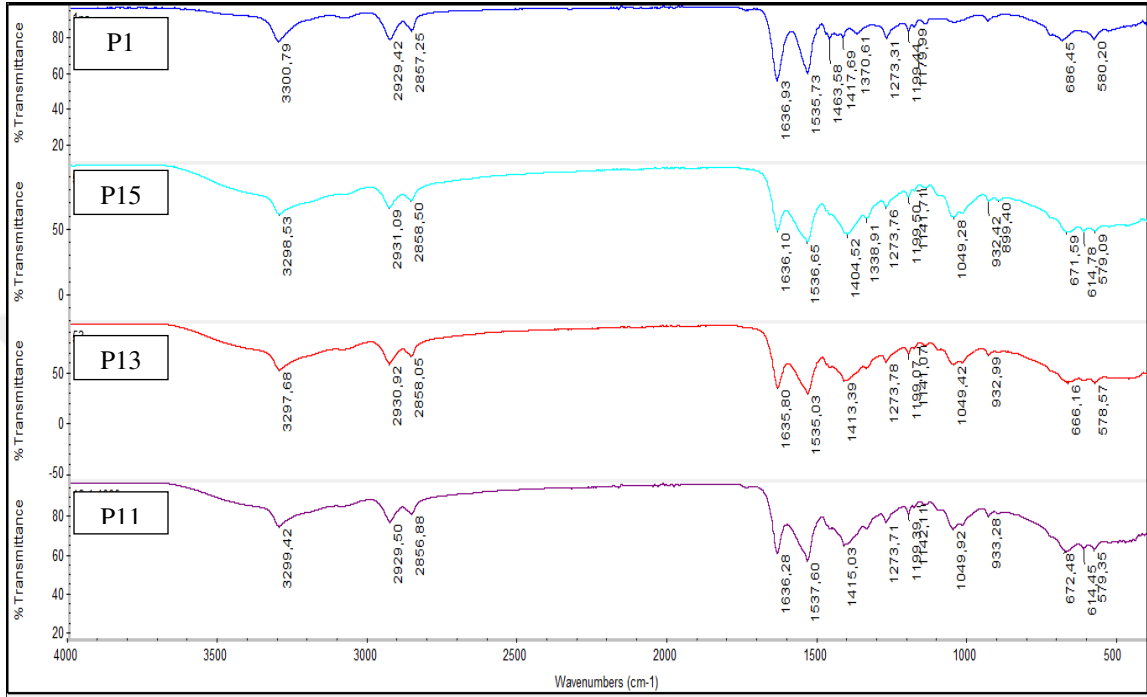


Şekil 4.24 % 5 ZnO katkılı poliamid 6,6 nanolifli yüzeylerin farklı sol-jel çekim hızlarıyla hazırlanmış numunelerinin TGA grafikleri

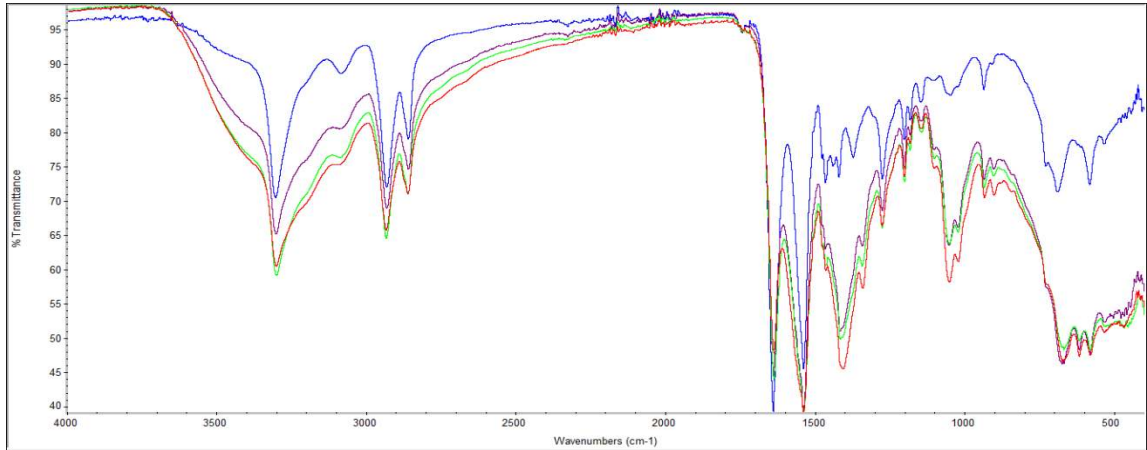
4.5. İç Yapı Analizleri (FTIR Analiz Sonuçları)

% 1 ZnO nanoparçacık katkılı Poliamid 6,6 nanoliflerinin sol-jel ZnO ile muamele edilmesi ardından elde edilen FTIR analizi grafikleri Şekil 4.25 ve 4.26’ da gösterilmektedir. Sadece % 1 ZnO içeren ve sol-jel ZnO kaplama işlemi uygulanmamış P1 numunesi, $1636,93\text{ cm}^{-1}$ ’ de yoğun bir pik göstermektedir. Sol-jel uygulamasında daldırma çekim hızı arttıkça, nanolifli yüzey üzerinde daha fazla ZnO film kaplandığı için, $5000\text{ }\mu\text{m/s}$ ile kaplama yapılmış P15 numunesinde $500\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ arası düşük yoğunluklu pikler görülmektedir. $1635\text{-}1535\text{ cm}^{-1}$ civarındaki piklerde ise kaplama yapılmış örneklerle ait FTIR grafiklerinde yoğunluk azalması görülür. Sol-jel yöntemi

üretilen ZnO'nun kaplanması ile örneklerde (P11, P13 ve P15) 614 cm^{-1} civarında bir pik görülmektedir.

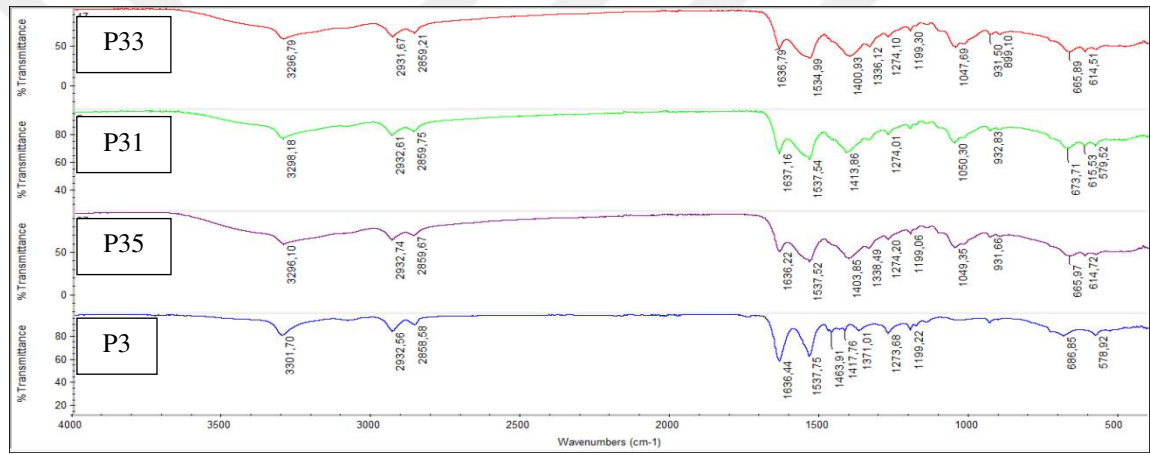


Şekil 4.25 % 1 ZnO katkılı poliamid 6,6 nanoliflerinin farklı çekim hızlarıyla sol-jel kaplanması ile elde edilen örneklerle ait FTIR grafikleri (ayrıntılı)

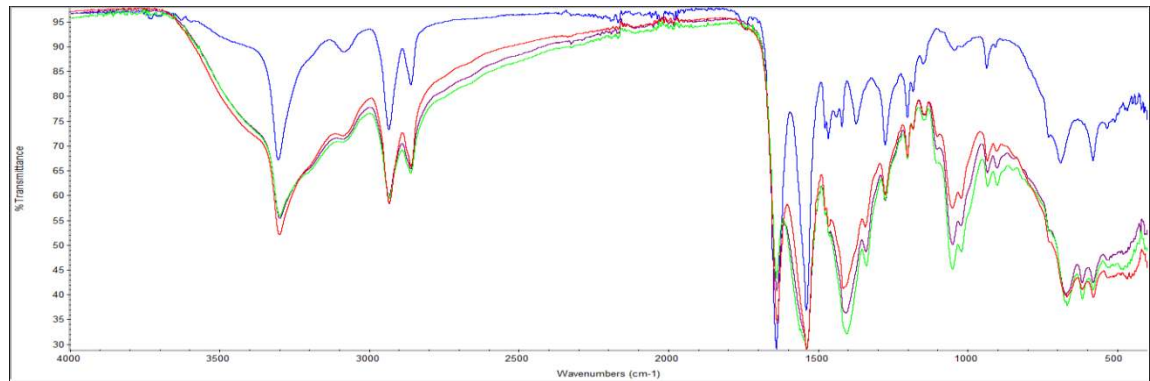


Şekil 4.26 % 1 ZnO katkılı poliamid 6,6 nanoliflerinin farklı çekim hızlarıyla sol-jel kaplanması ile elde edilen örneklerle ait FTIR grafikleri (genel)

% 3 ZnO nanoparçacık katkılı Poliamid 6,6 nanoliflerinin sol-jel ZnO ile muamele edilmesiyle elde edilen grafikler Şekil 4.27 ve 4.28’ de gösterilmiştir. Sadece % 3 ZnO içeren ve sol-jel işlemi uygulanmamış P3 numunesi $1636,44 \text{ cm}^{-1}$ ’ de yoğun bir pik göstermektedir. Sol-jel uygulamasında daldırma çekim hızı arttıkça nanolifli yüzey üzerinde daha fazla ZnO malzemesi biriktiği için P31 ve P33 numunelerinde $500\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ arası en yoğun pikler görülmektedir. $1635\text{-}1535 \text{ cm}^{-1}$ civarındaki piklerde ise yoğunluk azalması görülür. Sol-jel yöntemiyle ZnO kaplanmış örneklerde (P31, P33 ve P35) 614 cm^{-1} civarında bir pik görülmektedir.

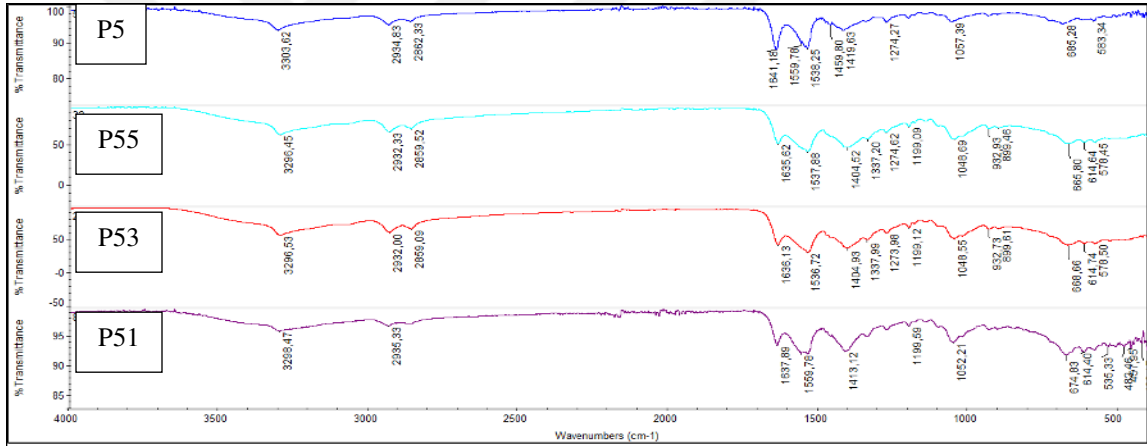


Şekil 4.27 % 3 ZnO katkılı poliamid 6,6 nanoliflerinin farklı çekim hızlarıyla sol-jel kaplanması ile elde edilen örneklerle ait FTIR grafikleri (ayrıntılı)



Şekil 4.28 % 3 ZnO katkılı poliamid 6,6 nanoliflerinin farklı çekim hızlarıyla sol-jel kaplanması ile elde edilen örneklerle ait FTIR grafikleri (genel)

% 5 ZnO nanoparçacık katkılı poliamid 6,6 nanoliflerinin sol-jel ZnO ile muamele edilmesiyle elde edilen örneklerle ait grafikler Şekil 4.29 ve 4.30’ da gösterilmiştir. Şekil 4.29 ve 4.30 incelendiği zaman, sadece % 5 ZnO içeren ve sol-jel ZnO kaplama işlemi uygulanmamış P5 numunesi, $1641,18 \text{ cm}^{-1}$ ’ de yoğun bir pik göstermektedir. Sol-jel uygulamasında daldırma çekim hızı arttıkça, nanolifli yüzey üzerinde daha fazla ZnO film kaplandığı için, $1000 \mu\text{m/s}$ ’de kaplama yapılan P51 numunesi $500\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki piklerinin en yoğun olduğu görülmektedir. $1635\text{-}1535 \text{ cm}^{-1}$ civarındaki piklerde ise kaplama yapılmış örneklerle ait FTIR grafiklerinde yoğunluk azalması görülür. Sol-jel yöntemi üretine ZnO’nun kaplanması ile örneklerde (P51, P53 ve P55) 614 cm^{-1} civarında bir pik görülmektedir.

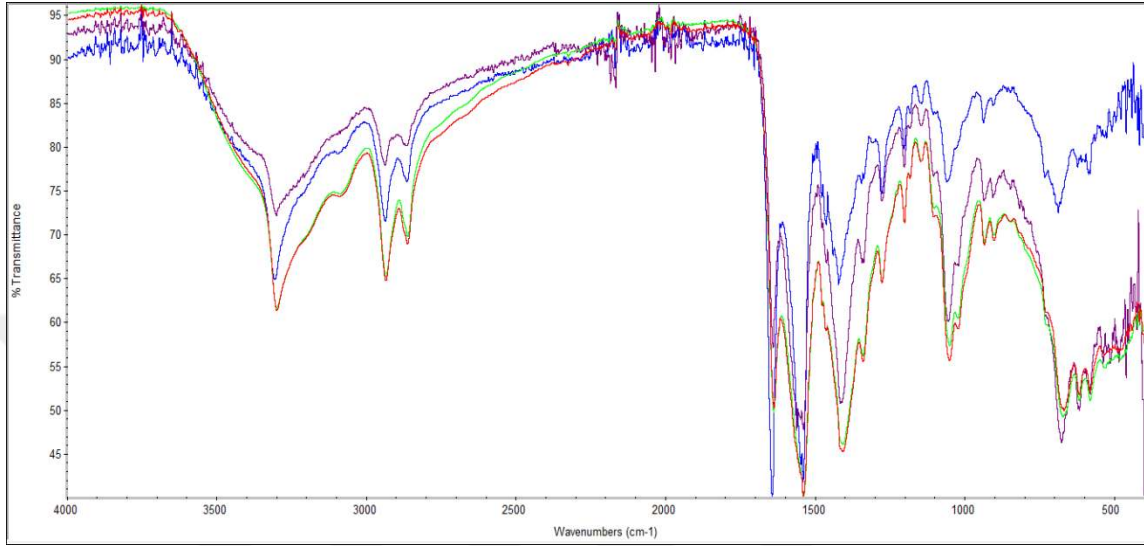


Şekil 4.29 % 5 ZnO katkılı poliamid 6,6 nanoliflerinin farklı çekim hızlarıyla sol-jel kaplanması ile elde edilen örneklerle ait FTIR grafikleri (ayrıntılı)

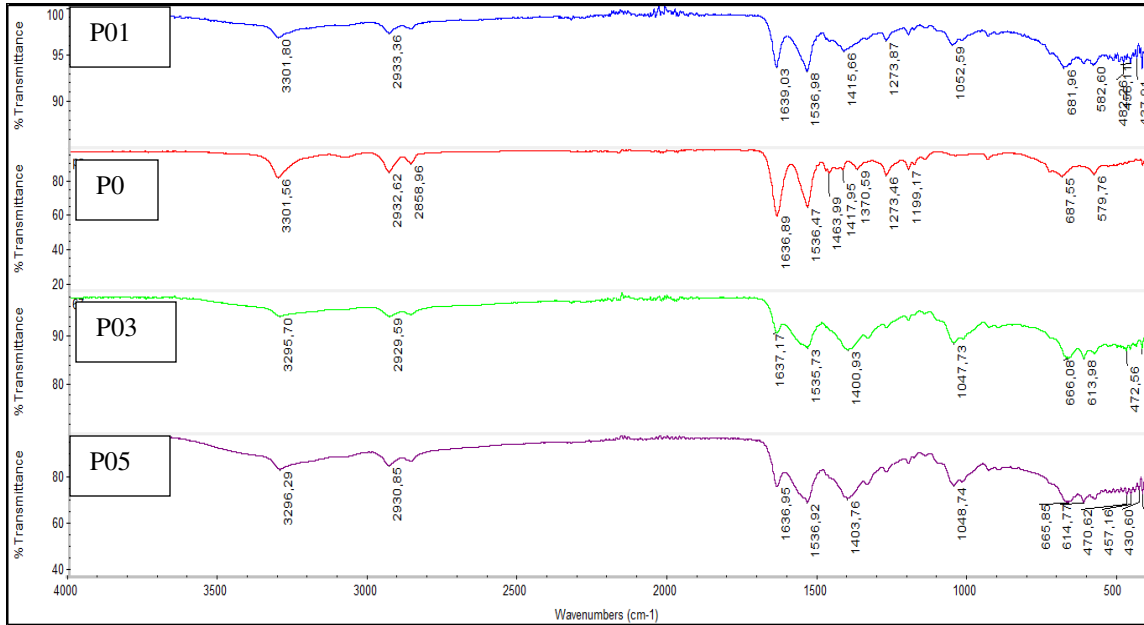
Katkısız olarak hazırlanmış poliamid 6,6 nanoliflerinin sol-jel işlemi yapılmamış ve farklı çekim hızlarıyla sol-jel işlemi yapılmış yüzeylerinin FTIR sonuçları da Şekil 4.31 ve 4.32’ de gösterilmiştir. Sadece poliamid 6,6 içeren ve sol-jel ZnO kaplama işlemi uygulanmamış P0 numunesi, $1636,89 \text{ cm}^{-1}$ ’de yoğun bir pik göstermektedir.

Sol-jel işlemi ardından kaplama yapılan P01, P03 ve P05 numunelerinde $500\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki piklerinin (Zn-O bağı gerilmesi) en yoğun olduğu görülmektedir. $1635\text{-}1535 \text{ cm}^{-1}$ civarındaki piklerde ise kaplama yapılmış örneklerle ait FTIR grafiklerinde

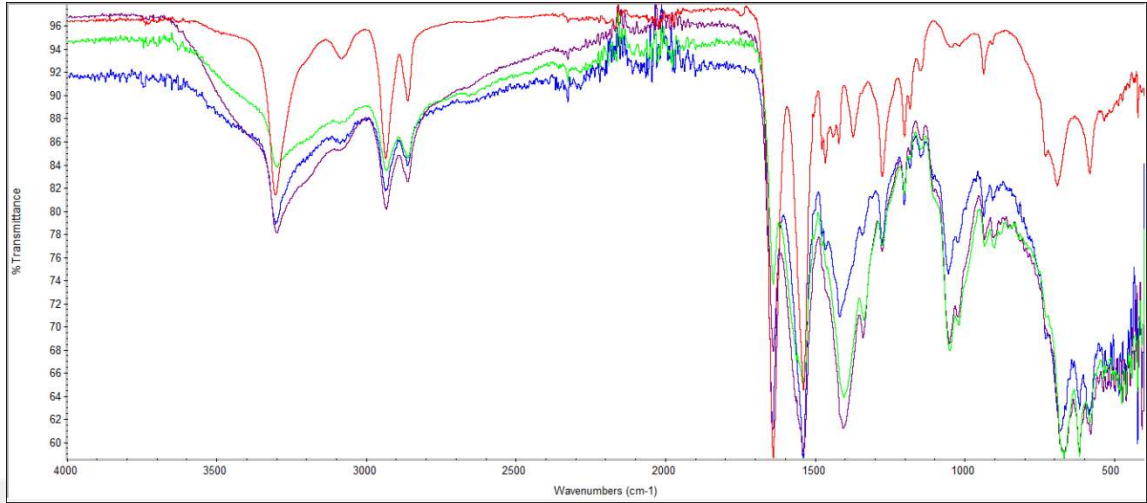
yoğunluk azalması görülmektedir. Sol-jel yöntemi ile üretilen ZnO'nun kaplanması ile örneklerde (P01, P03 ve P05) 614 cm^{-1} civarında bir pik görülmektedir.



Şekil 4.30 % 5 ZnO katkılı poliamid 6,6 nanoliflerinin farklı çekim hızlarıyla sol-jel kaplanması ile elde edilen örnekler için FTIR grafikleri (genel)



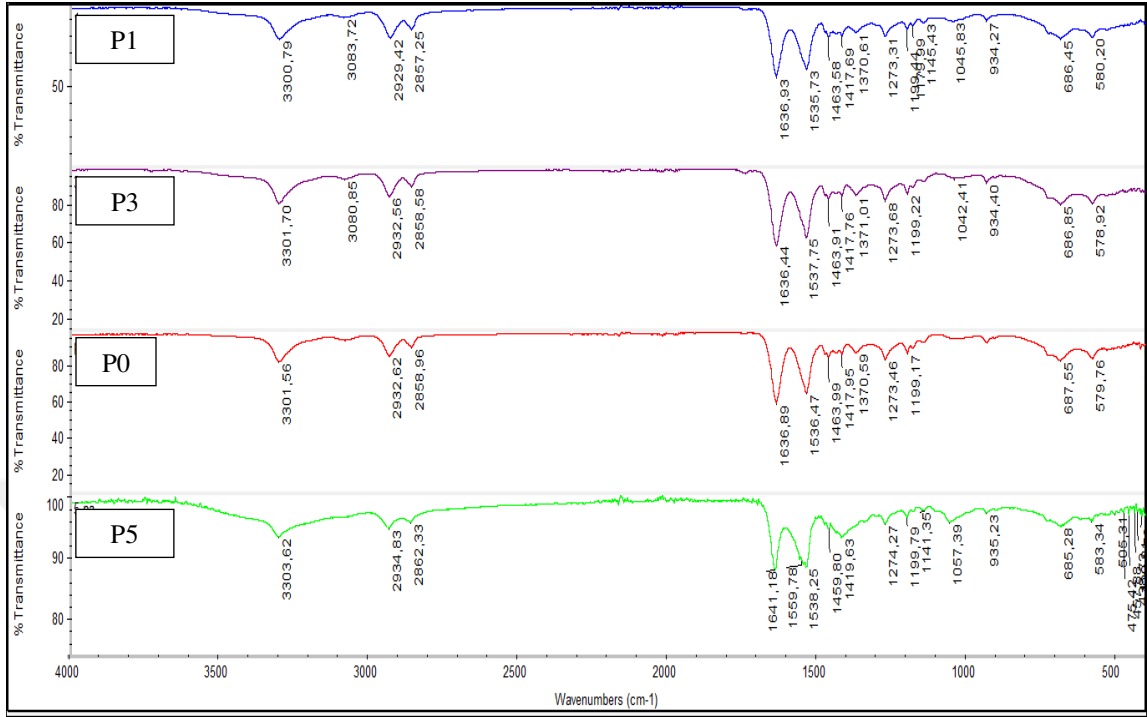
Şekil 4.31 Poliamid 6,6 nanoliflerinin farklı çekim hızlarıyla sol-jel kaplanması ile elde edilen örnekler için FTIR grafikleri (ayrıntılı)



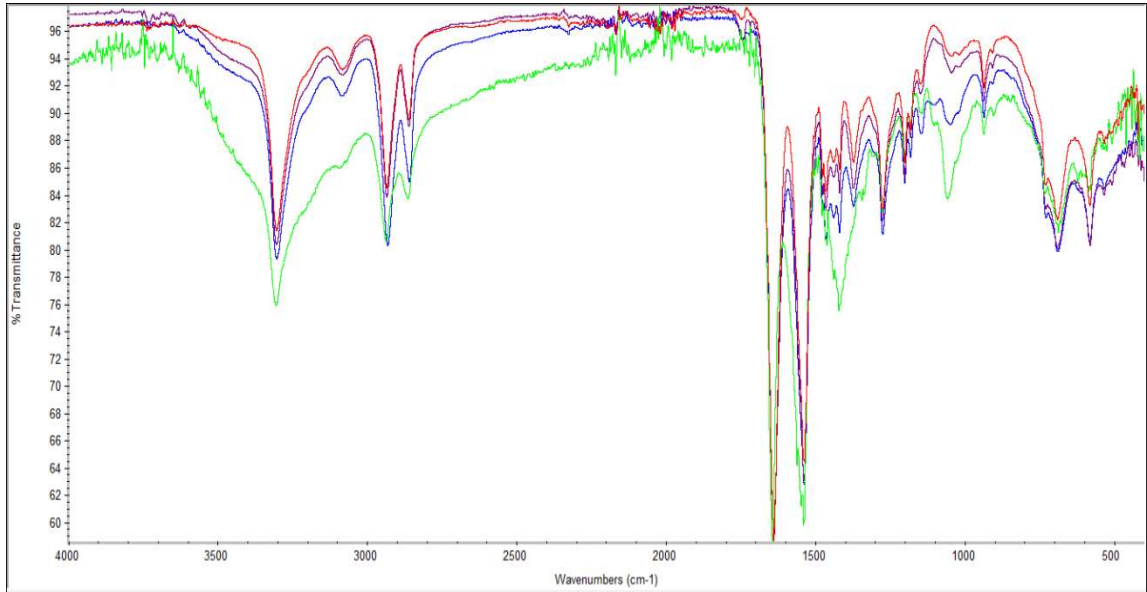
Şekil 4.32 Poliamid 6,6 nanoliflerinin farklı çekim hızlarıyla sol-jel kaplanması ile elde edilen örnekler için FTIR grafikleri (genel)

Sol-jel uygulanmamış, farklı oranlarda ZnO katkılı poliamid 6,6 nanoliflerine ait FT-IR grafikleri Şekil 4.33 ve 4.34’ de verilmektedir. Şekil 4.33 ve 4.34 incelendiğinde, poliamid 6,6 polimeri çözeltisine katılan ZnO nanoparçacık miktarı ile ilgili olarak, örneklerin 500-700 cm^{-1} ’ deki piklerinin yoğun olarak görülmesi ZnO varlığını doğrulamaktadır. Sadece poliamid 6,6 içeren P0 numunesi, 1636,89 cm^{-1} ’ de yoğun bir pik göstermektedir. % 5 ZnO katkılı örnek 500-700 cm^{-1} ’ de daha düşük yoğunluklu pik vermektedir. Sol-jel yöntemi ile ZnO kaplaması yapılmadığı için, 614 cm^{-1} civarında çıkan pik burada gözlenmemiştir.

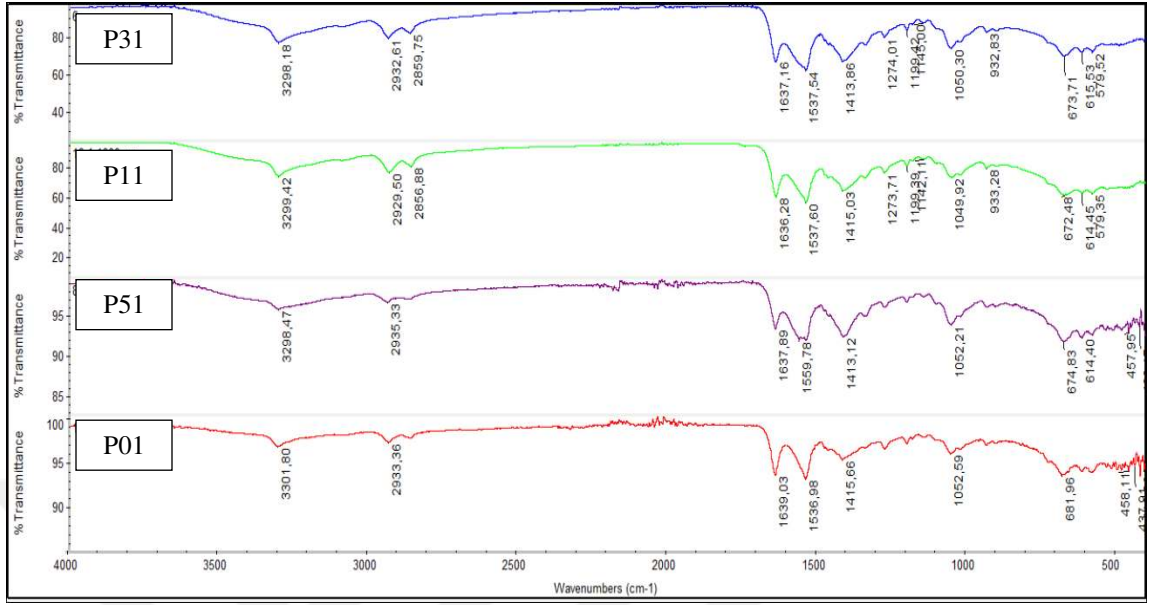
1000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla sol-jel ZnO kaplanmış farklı oranlarda ZnO nanoparçacık katkılı poliamid 6,6 nanoliflerine ait FTIR grafikleri Şekil 4.35 ve 4.36’ da verilmektedir. Şekil 4.35 ve 4.36 incelendiği zaman ZnO katkısız ve sol-jel işlemi uygulanmış poliamid 6,6 nanolifli örneğinin 500-700 cm^{-1} arasındaki piklerinde en yüksek yoğunluğu ve en düşük geçirgenlik değerini aldığı görülmektedir. ZnO katkılı liflerin ise pik şiddetleri birbirine çok yakın olmakla birlikte geçirgenlikleri daha yüksek bulunmuştur.



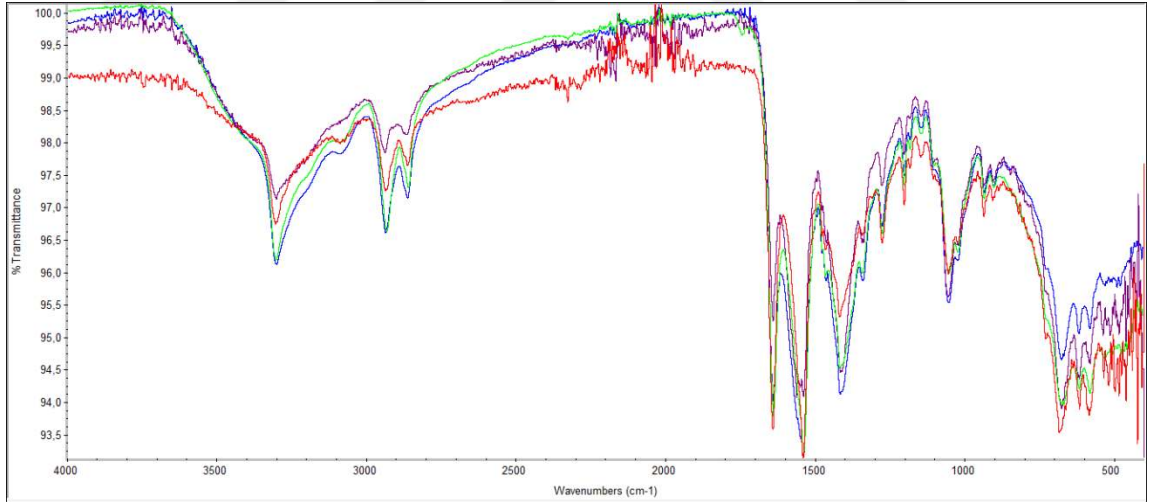
Şekil 4.33 Sol-jel uygulanmamış, farklı oranlarda ZnO katkılı Poliamid 6,6 nanoliflerinin FTIR grafikleri (ayrıntılı)



Şekil 4.34 Sol-jel uygulanmamış, farklı oranlarda ZnO katkılı Poliamid 6,6 nanoliflerinin FTIR grafikleri (genel)



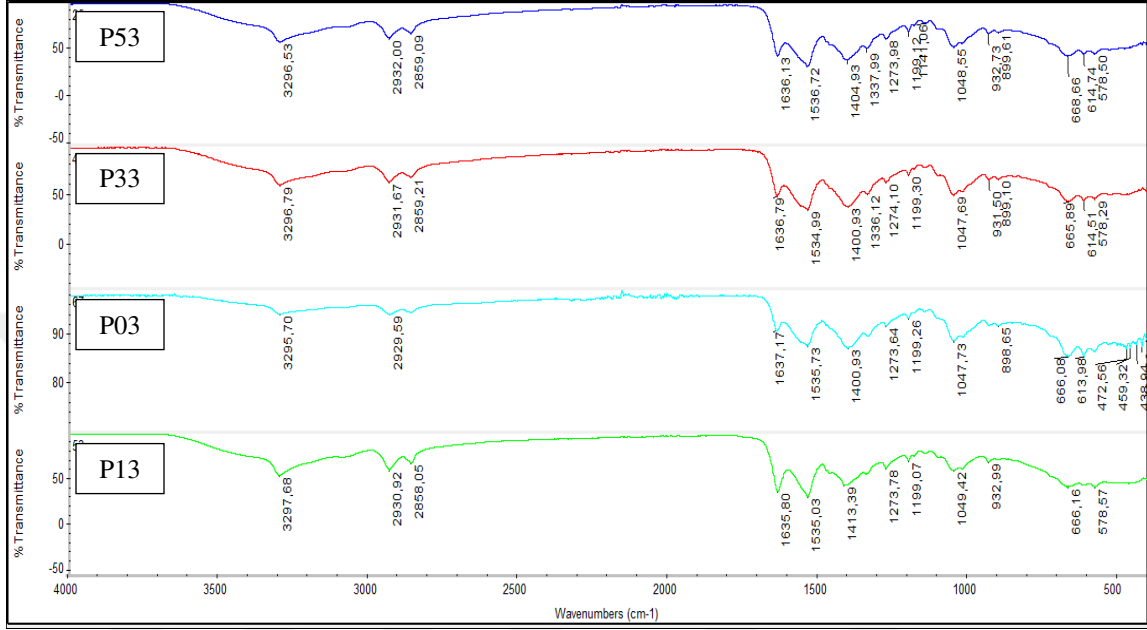
Şekil 4.35 1000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla sol-jel uygulanmış farklı ZnO katkılı Poliamid 6,6 nanoliflerine ait FTIR grafikleri (ayrıntılı)



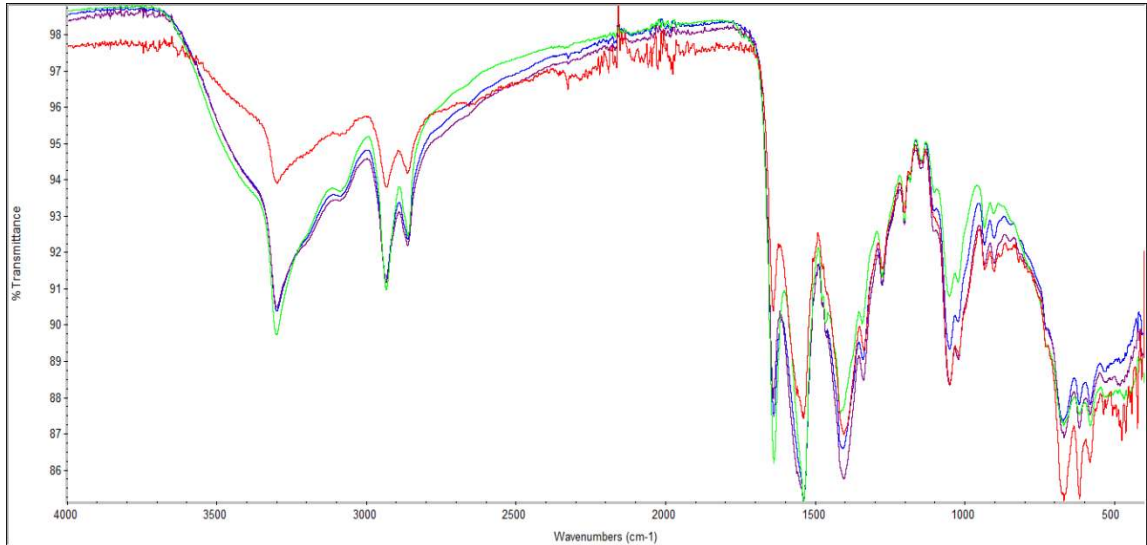
Şekil 4.36 1000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla sol-jel uygulanmış farklı ZnO katkılı Poliamid 6,6 nanoliflerine ait FTIR grafikleri (genel)

3000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla sol-jel uygulanmış farklı ZnO katkılı katkılı poliamid 6,6 nanoliflerine ait FTIR grafikleri Şekil 4.37 ve 4.38’ de görülmektedir. P33 numaralı örnek, 500-700 cm^{-1} aralığında yüksek yoğunluklu pikler vermektedir. 1635 ve 1535

cm^{-1} civarındaki amid piklerinin yoğunluğunun azalmasıyla, en yüksek geçirgenlik değerlerini göstermektedir.

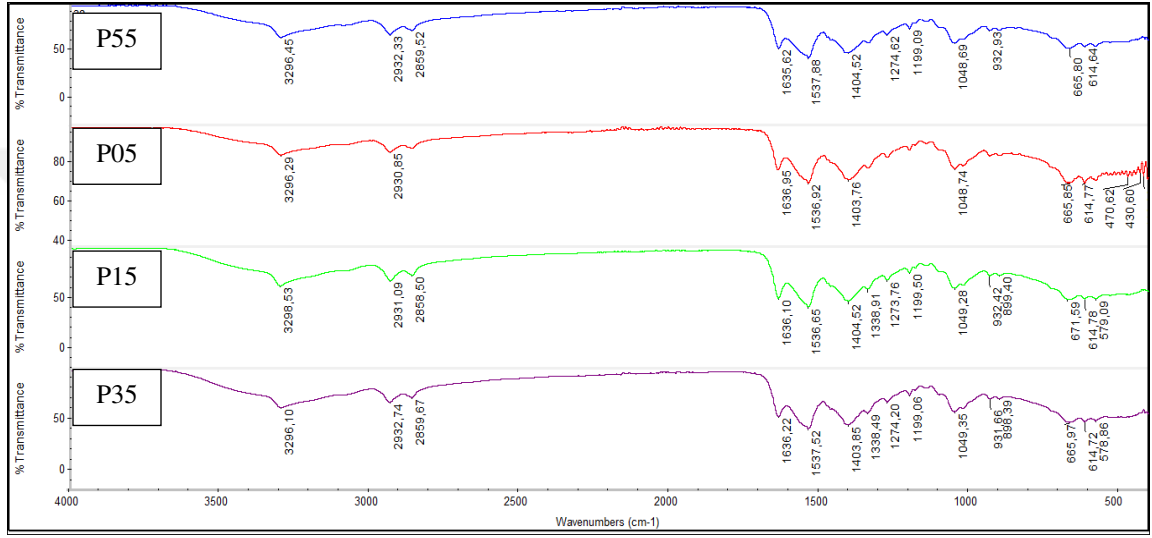


Şekil 4.37 3000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla sol-jel uygulanmış farklı ZnO katkılı poliamid 6,6 nanoliflerine ait FTIR grafikleri (ayrıntılı)

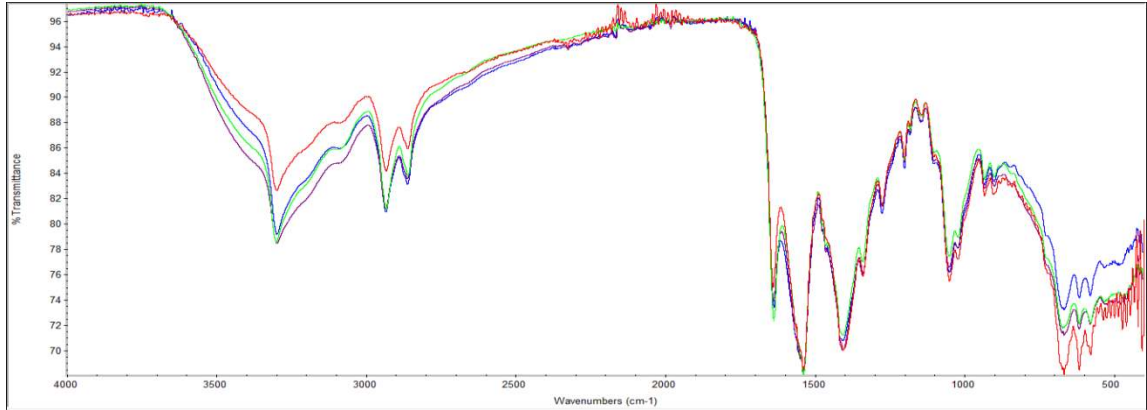


Şekil 4.38 3000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla sol-jel uygulanmış farklı ZnO katkılı katkılı poliamid 6,6 nanoliflerine ait FTIR grafikleri (genel)

5000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla sol-jel uygulanmış farklı ZnO katkılı poliamid 6,6 nanoliflerine ait FTIR grafikleri Şekil 4.39 ve 4.40’ da görülmektedir. Şekil 4.39’ de görüleceği üzere katkısız poliamid 6,6 nanolifli malzemenin (P05) en az ZnO barındırdığı 500-700 cm^{-1} aralığında piklerdeki yüksek yoğunluktan doğrulanmaktadır. 1635 ve 1535 cm^{-1} aralığındaki piklerde ise malzemeler arasında belirgin farklılık görülmemektedir.



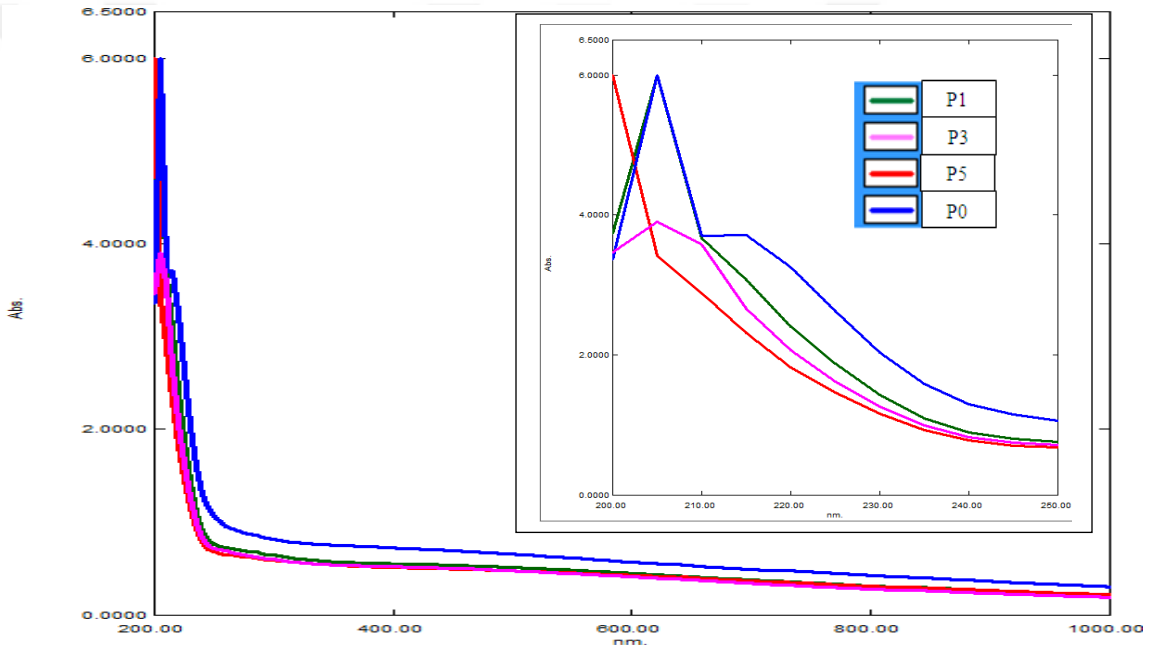
Şekil 4.39 5000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla sol-jel uygulanmış farklı ZnO katkılı Poliamid 6,6 nanoliflerine ait FTIR grafikleri (ayrıntılı)



Şekil 4.40 5000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla sol-jel uygulanmış farklı ZnO katkılı Poliamid 6,6 nanoliflerine ait FTIR grafikleri (genel)

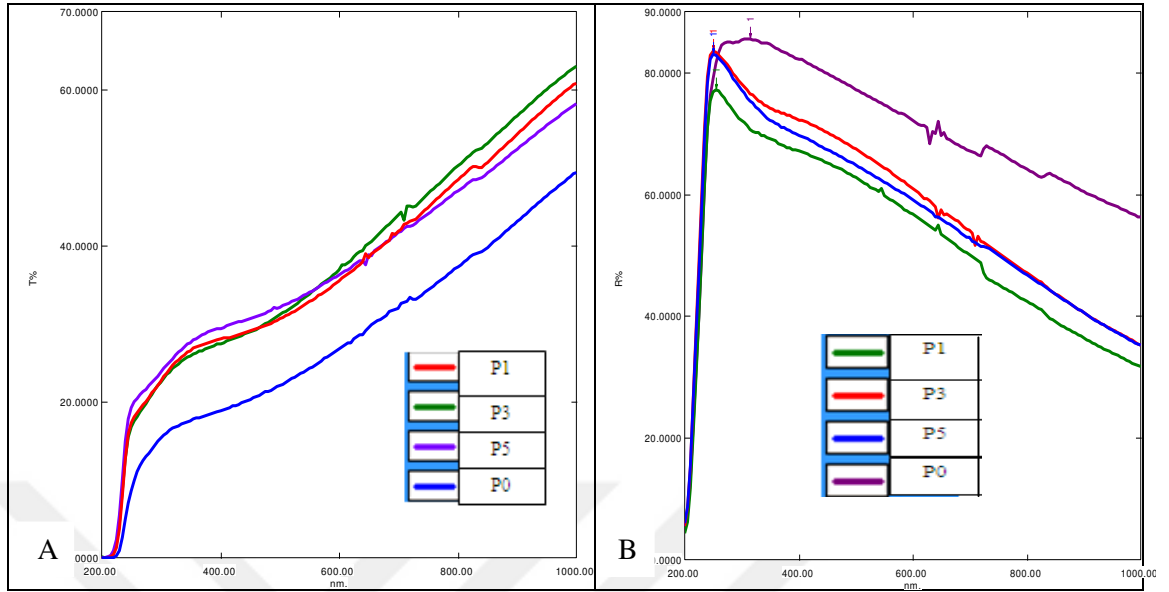
4.7. Optik Analiz Sonuçları

Genel olarak elektromanyetik spektrumda, 200-400 nm arası UV, 400-800 nm arası görünür bölge olarak belirtilmektedir [148] Şekil 4.41’ de farklı ZnO katkı oranlarıyla hazırlanıp elektroçekim ile elde edilmiş nanoyüzeylerin, 200-1000 nm aralığında UV absorbans değerleri karşılaştırıldığında, ZnO nanoparçacık katkı miktarı arttıkça daha düşük absorbans değerleri gösterdiği görülmektedir. P0 en yüksek, P5 ise en düşük absorbans değerlerini göstermektedir.



Şekil 4.41 Farklı ZnO katkı oranlarıyla elektroçekim işlemi ile elde edilmiş nanoliflere ait absorbans grafiği

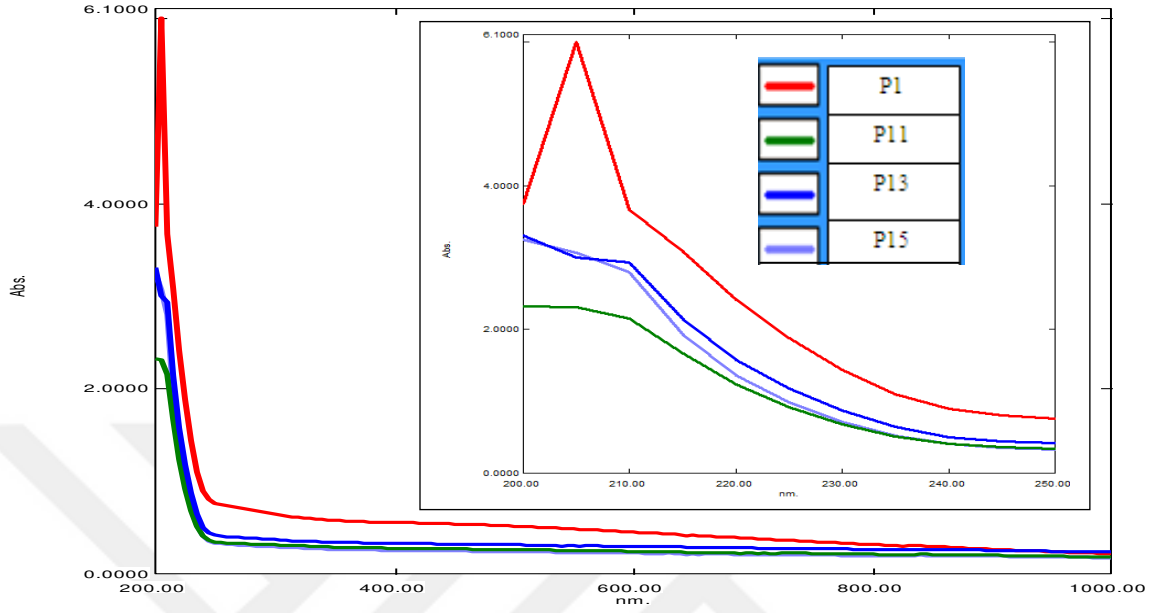
Şekil 4.42’ de verilen geçirgenlik grafiği incelendiğinde, P0 numunesi 200-1000 nm aralığında en düşük geçirgenlik değerlerini göstermektedir. 200-500 nm bölgesinde P0 numunesi % 20’ nin altında değer göstermektedir. 200-600 nm aralığında en fazla geçirgenlik % 5 ZnO nanoparçacık katkısı içeren P5 numunesinde görülmektedir. Yaklaşık 400 nm’ ye kadar P0 numunesi en reflektif örnek olma özelliğini göstermektedir. UV bölgesinde ise (200-210 nm aralığında) P3 ve P5 örnekleri daha fazla yansıtma yaptığından daha yansıtıcı (reflektif) özellik göstermektedir.



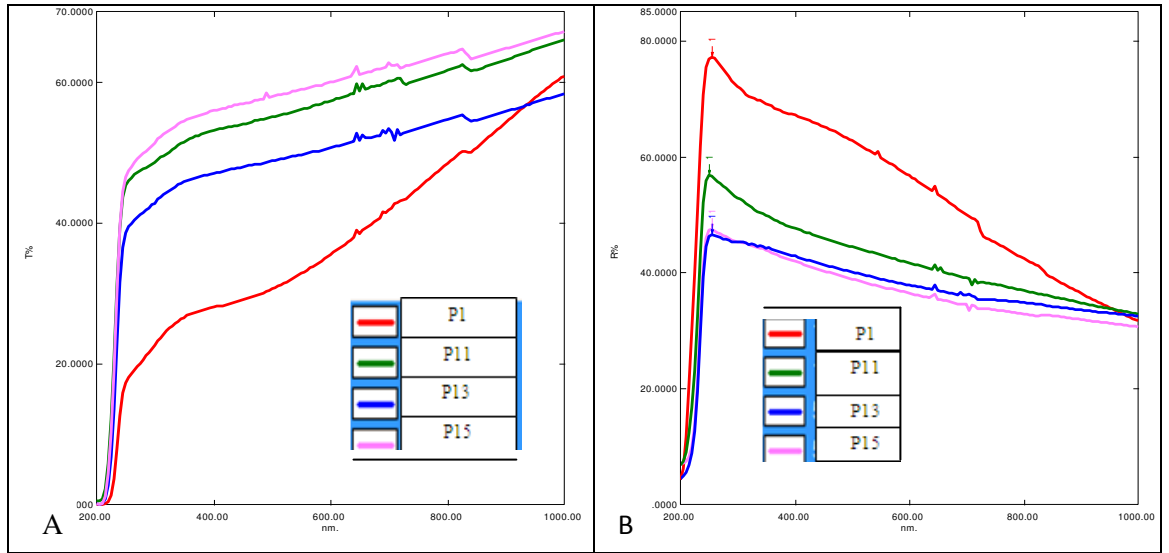
Şekil 4.42 Farklı ZnO katkı oranıyla elektroçekim yöntemiyle üretilmiş nanolifli yüzeylerin a) geçirgenlik b) reflektans grafiği

Şekil 4.43’ te % 1 ZnO katkılı nanolifli yüzeylerin farklı çekim hızlarıyla sol-jel kaplanmış numunelerin 200-1000 nm aralığında UV absorbands değerleri karşılaştırıldığında, ZnO sol-jel kaplama miktarı arttıkça daha düşük absorbands değerleri gösterdiği görülmektedir. Sol-jel çözeltisi muamele edilmemiş P1 örneği en yüksek absorbands eğrisine sahiptir. P11 ve P15 numuneleri ise en düşük absorbands değerlerine sahiptir.

Şekil 4.44’ de verilen geçirgenlik ve reflektans grafikleri incelendiğinde, P1 nanolifli örnek en düşük geçirgenlik ve en yüksek reflektans değerlerini göstermektedir. P15 ise en yüksek geçirgenlik ve özellikle UV bölgede en düşük reflektans değerlerine sahiptir. Yani sol-jel kaplama çekim hızı arttıkça, geçirgenlik değerleri artmaktadır (yaklaşık % 70’ e kadar), kaplamasız numunenin geçirgenlik değerleri yaklaşık % 60’ a kadar artmaktadır. (Şekil 4.36 a) Reflektans grafiği incelendiği zaman ise sol-jel kaplaması olmayan % 1 ZnO nanopartikül içeren P1 örneğinin yaklaşık % 75’ e varan değerlerde yansıtma özelliği gösterirken, sol-jel kaplama çekim hızı arttıkça, reflektans eğrisinin azaldığı ve özellikle UV bölgesinde, P13 ve P15 numunelerinde yaklaşık % 60 değer görülmektedir.



Şekil 4.43 % 1 ZnO katkılı nanolifli yüzeylerin farklı çekim hızlarıyla sol-jel kaplanmış numunelere ait absorbans grafiği

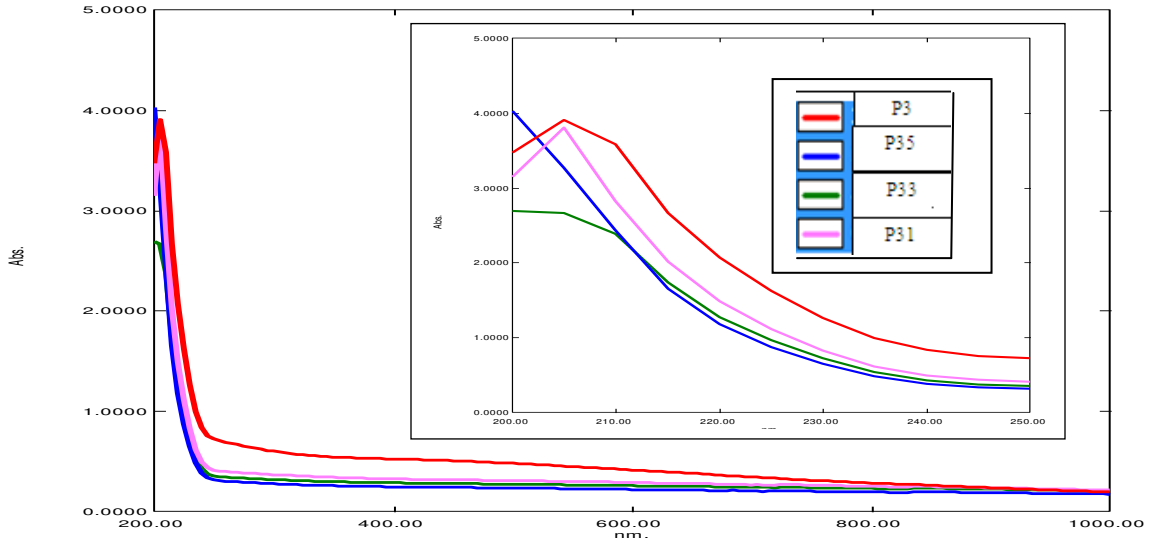


Şekil 4.44 % 1 ZnO katkı oranıyla elektroçekim ile üretilmiş, farklı çekim hızlarıyla sol-jel kaplanmış nanolifli yüzeylerin a) geçirgenlik b) reflektans grafikleri

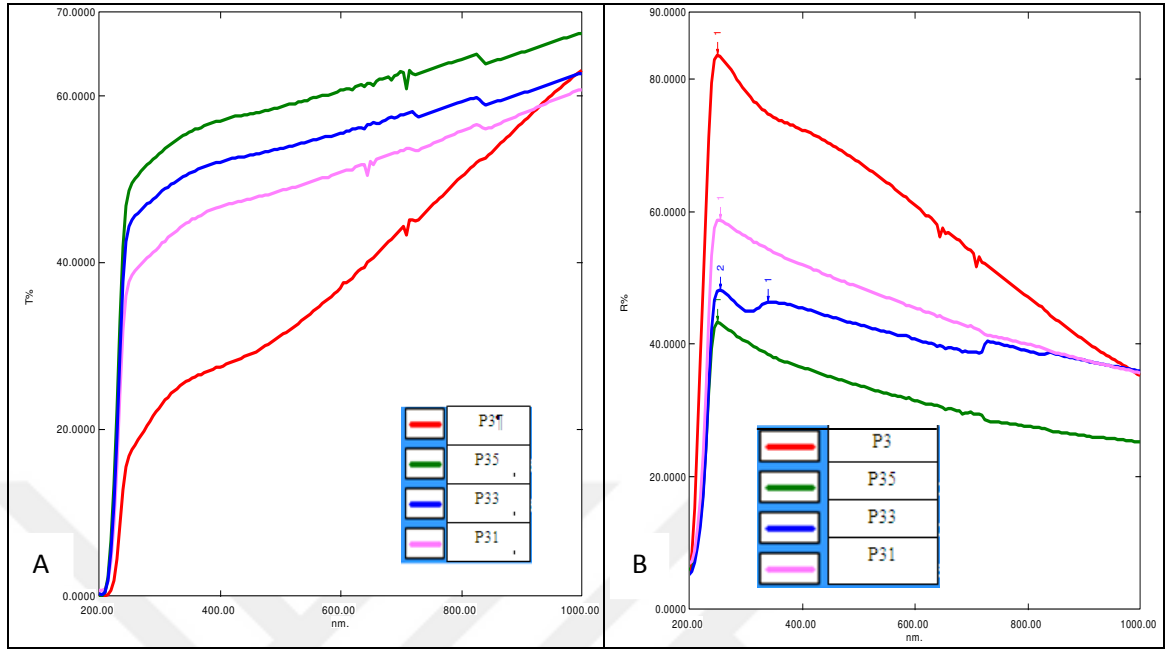
Şekil 4.45' de % 3 ZnO katkılı nanolifli yüzeylerin farklı çekim hızlarıyla sol-jel kaplanmış numunelerin 200-1000 nm aralığında UV absorbans değerleri

karşılaştırıldığında, ZnO sol-jel kaplama miktarı arttıkça daha düşük absorbans değerleri gösterdiği görülmektedir. Sol-jel çözeltisi muamele edilmemiş P3 örneği en yüksek absorbans eğrisine sahiptir. En yüksek hızlı kaplama yapılan P35 ise en düşük absorbans değerlerini göstermektedir.

Şekil 4.46' da verilen geçirgenlik ve reflektans grafikleri incelendiğinde, P3 nanolifli örnek en düşük geçirgenlik ve en yüksek reflektans değerlerini göstermektedir. P35 ise en yüksek geçirgenlik ve özellikle UV bölgede, en düşük reflektans değerlerine sahiptir. Yani sol-jel kaplama çekim hızı arttıkça, geçirgenlik değerleri artmaktadır (yaklaşık % 70' e kadar), kaplamasız numunenin geçirgenlik değerleri yaklaşık % 60' a kadar artmaktadır (Şekil 6a) Reflektans grafiği incelendiği zaman ise sol-jel kaplaması olmayan % 3 ZnO nanopartikül içeren P3 örneğinin yaklaşık % 85' e varan değerlerde yansıtma değerleri gösterirken, sol-jel kaplama çekim hızı arttıkça, reflektans eğrisinin azaldığı (yaklaşık % 60' a kadar) ve özellikle UV bölgesinde, P35 numunesinin yaklaşık maksimum % 45 reflektans değeri verdiği görülmektedir.



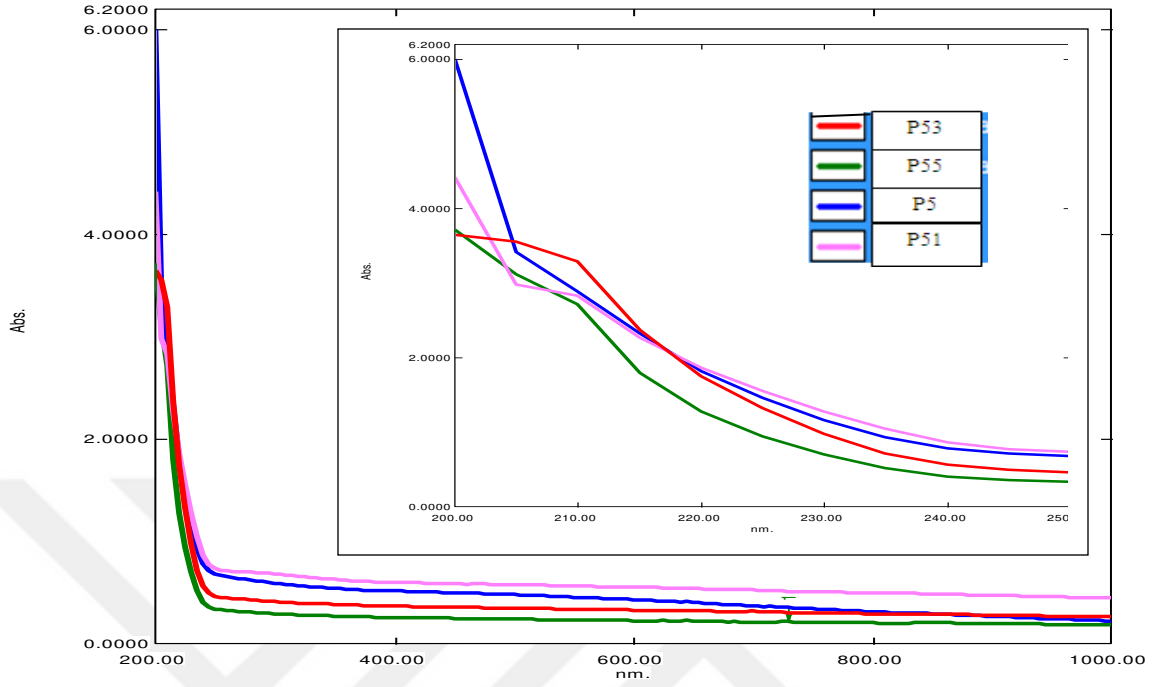
Şekil 4.45 % 3 ZnO katkılı nanolifli yüzeylerin farklı çekim hızlarıyla sol-jel kaplanmış numunelerine ait absorbans grafiği



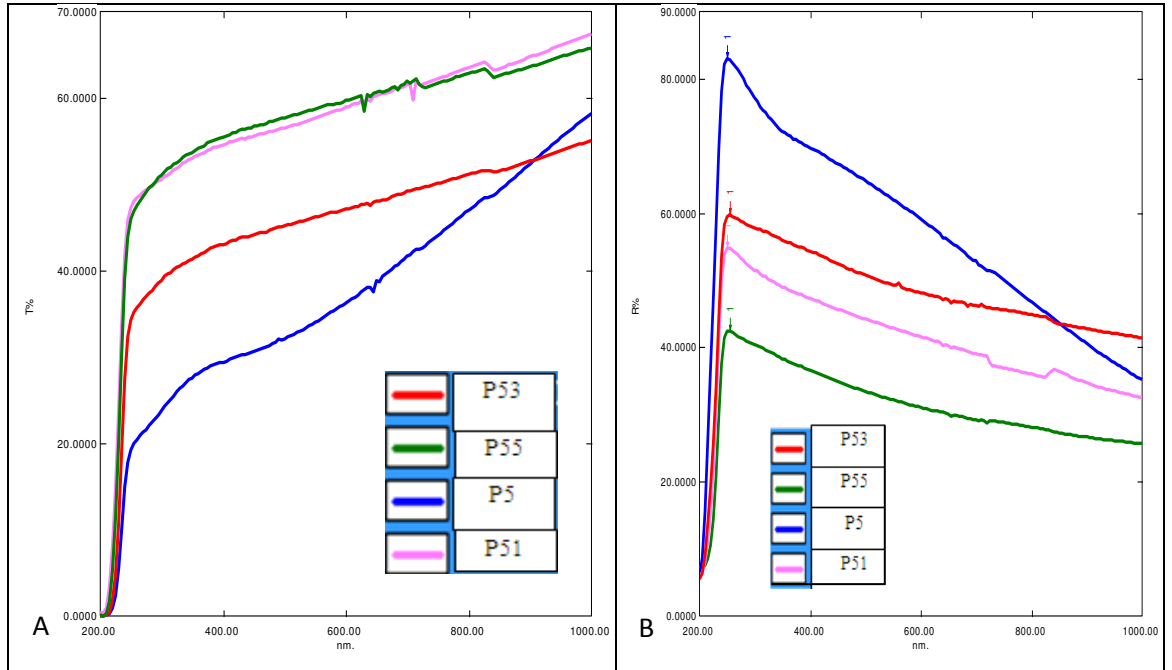
Şekil 4.46 % 3 ZnO katkı oranıyla elektroçekim ile üretilmiş, farklı çekim hızlarıyla sol-jel kaplanmış nanolifli yüzeylerin a) geçirgenlik b) reflektans grafikleri

Şekil 4.47' de % 5 ZnO katkılı nanolifli yüzeylerin farklı çekim hızlarıyla sol-jel kaplanmış numunelerin 200-1000 nm aralığında UV absorbans değerleri karşılaştırıldığında, ZnO sol-jel kaplama miktarı arttıkça daha düşük absorbans değerleri gösterdiği görülmektedir. En yüksek hızlı kaplama yapılan P55 en düşük absorbans değerlerini göstermektedir.

Şekil 4.48' de verilen geçirgenlik ve reflektans grafikleri incelendiğinde, P5 nanolifli örnek en düşük geçirgenlik ve en yüksek reflektans değerlerini göstermektedir. P55 ise en yüksek geçirgenlik ve özellikle UV bölgede, en düşük reflektans değerlerine sahiptir. Geçirgenlik değerleri yaklaşık % 70' e kadar artmaktadır, kaplamasız numunenin geçirgenlik değerleri yaklaşık % 55' e kadar artmaktadır (Şekil 4.48a) Reflektans grafiği incelendiği zaman ise sol-jel kaplaması olmayan % 5 ZnO nanopartikül içeren P5 örneğinin yaklaşık % 85' e varan değerlerde yansıtma değerleri gösterirken, sol-jel kaplama çekim hızı arttıkça, reflektans eğrisinin azaldığı (yaklaşık % 60' a kadar) ve özellikle UV bölgesinde, P55 numunesinin yaklaşık maksimum % 45 reflektans değeri verdiği görülmektedir.



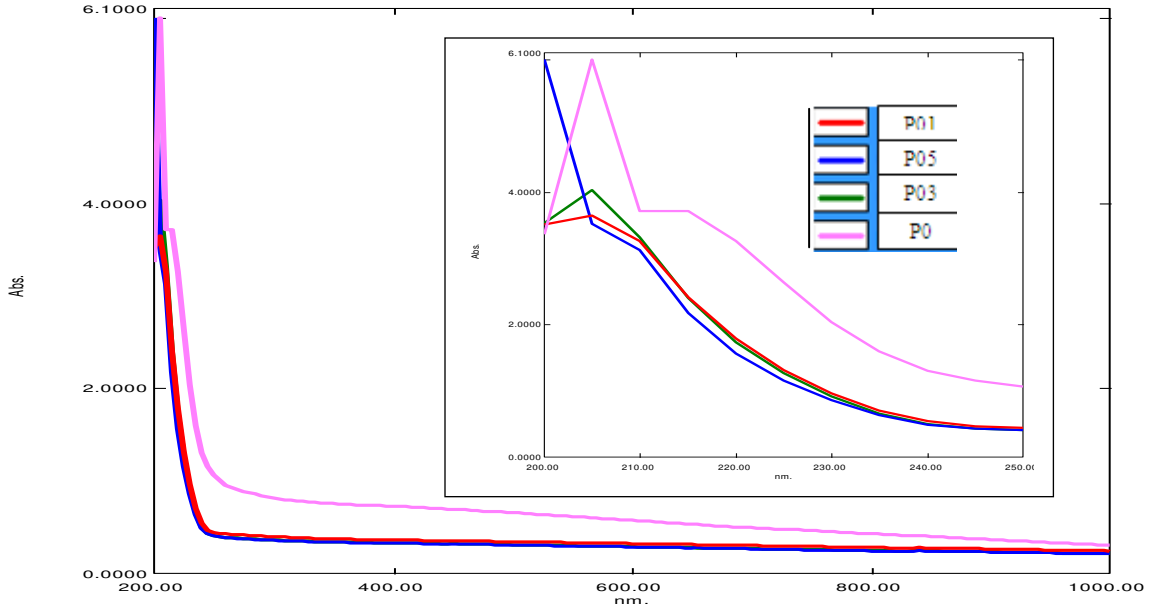
Şekil 4.47 % 5 ZnO katkılı nanolifli yüzeylerin farklı çekim hızlarıyla sol-jel kaplanmış numunelere ait absorbanans grafiği



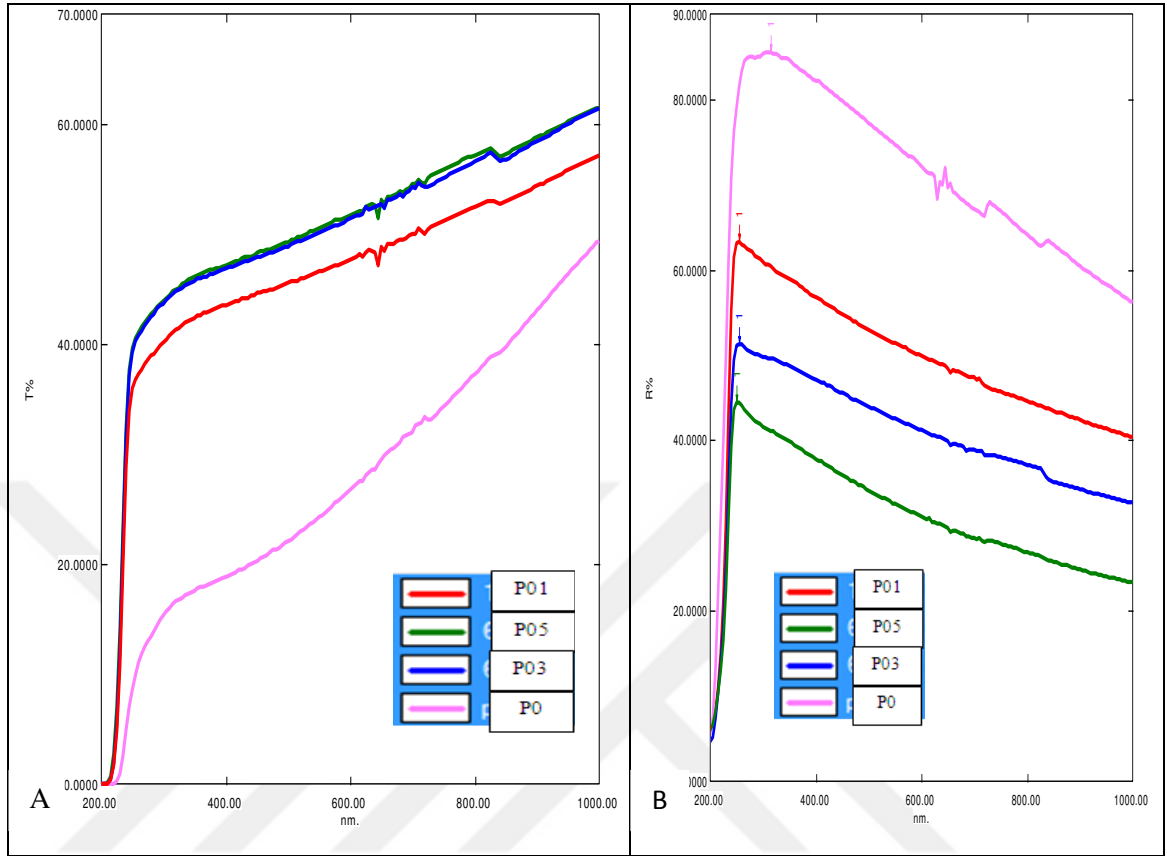
Şekil 4.48 % 5 ZnO katkı oranıyla elektroçekim ile üretilmiş, farklı çekim hızlarıyla sol-jel kaplanmış nanolifli yüzeylerin a) geçirgenlik b) reflektans grafikleri

Şekil 4.49’ da ZnO katkısız nanolifli yüzeylerin farklı çekim hızlarıyla sol-jel kaplanmış numunelerinin 200-1000 nm aralığında UV absorbans değerleri karşılaştırıldığında, ZnO sol-jel kaplama miktarı arttıkça daha düşük absorbans değerleri gösterdiği görülmektedir. En yüksek hızlı kaplama yapılan P05 en düşük absorbans değerlerini gösterirken, kaplamasız P0 en yüksek absorbans değerlerini göstermektedir.

Şekil 4.50’ de verilen geçirgenlik ve reflektans grafikleri incelendiğinde, sol-jel çözeltisi kaplama hızı arttıkça geçirgenliğin arttığı, reflektansın ise azaldığı görülmektedir. P05 nanolifli örnek en yüksek geçirgenlik ve özellikle UV bölgede, en düşük reflektans değerlerini göstermektedir. P05 örneğinin geçirgenlik değerleri yaklaşık % 60’ a kadar artmaktadır. (Şekil 4.50a) Reflektans grafiği incelendiği zaman ise P0 örneğinin yaklaşık % 85’ e varan değerlerde yansıtma değerleri gösterirken, sol-jel kaplama çekim hızı arttıkça, reflektans eğrisinin azaldığı (yaklaşık % 60’ a kadar) ve özellikle UV bölgesinde, P05 numunesinin yaklaşık maksimum % 45 reflektans değeri verdiği görülmektedir.



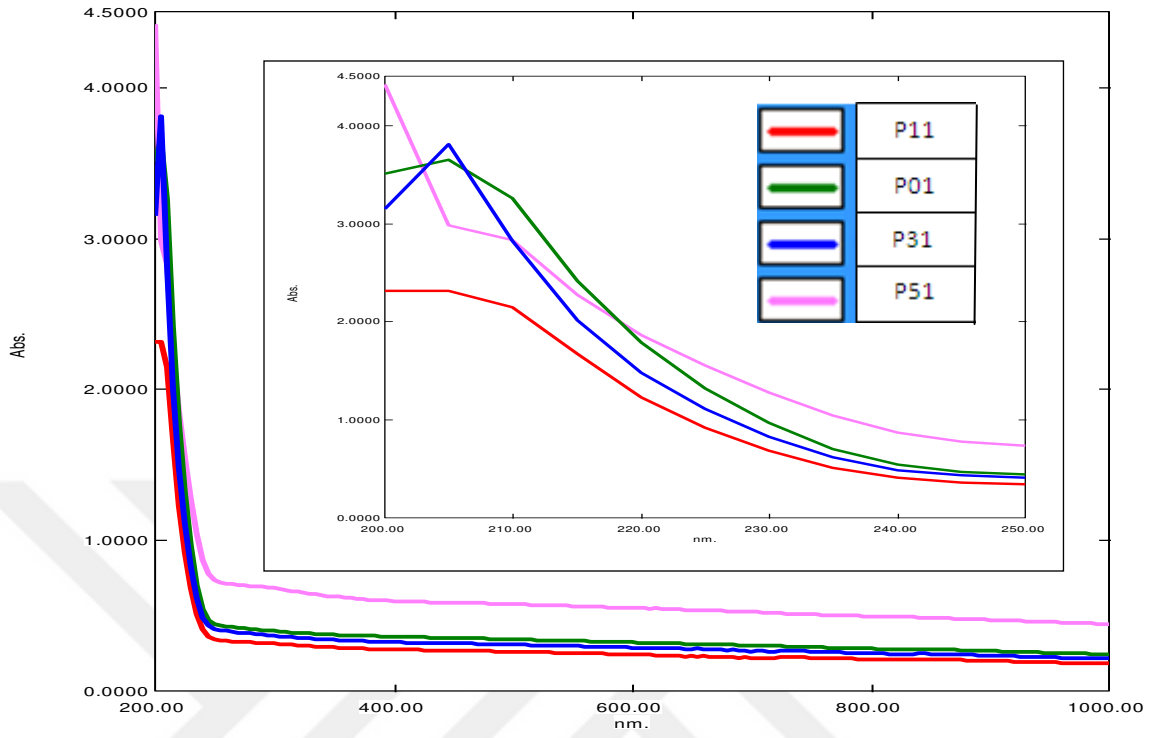
Şekil 4.49 ZnO katkısız nanolifli yüzeylerin farklı çekim hızlarıyla sol-jel kaplanmış numunelerinin absorbans grafiği



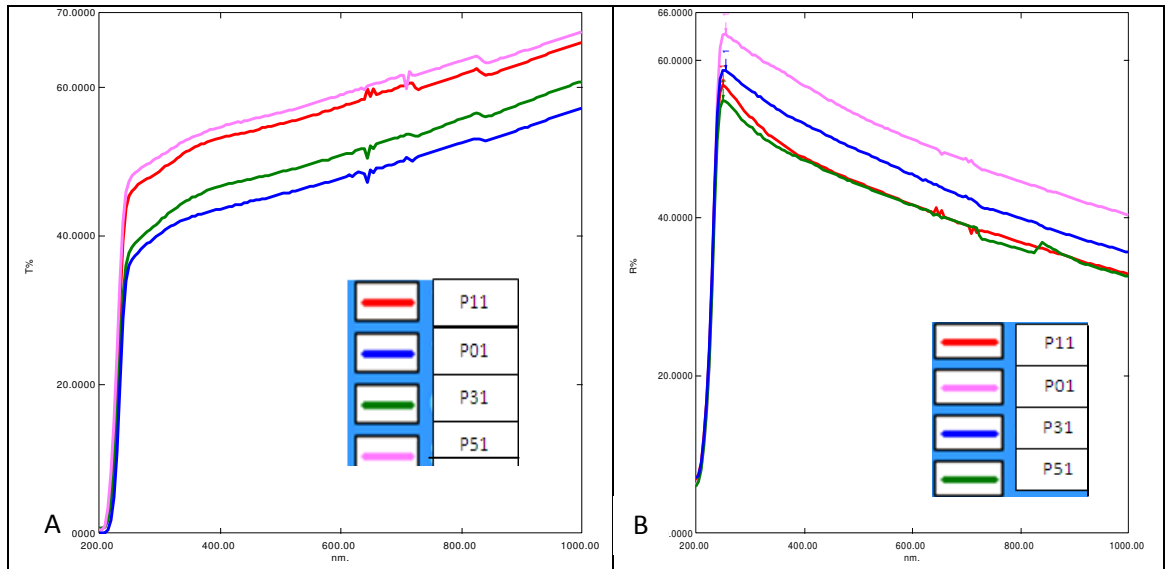
Şekil 4.50 ZnO katkısız elektroçekim ile üretilmiş, farklı çekim hızlarıyla sol-jel kaplanmış nanolifli yüzeylerin a) geçirgenlik b) reflektans grafikleri

Şekil 4.51’ de farklı ZnO katkı oranlarıyla elektroçekim işlemi ile üretilmiş 1000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla sol-jel kaplanmış nanolifli yüzeylerin 200-1000 nm aralığında UV absorbans değerleri karşılaştırıldığında, en yüksek absorbans değerinin 1000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla sol-jel kaplanmış % 5 ZnO katkılı P51 numunesi olduğu, en düşük absorbans değerinin ise % 1 ZnO katkılı P11 numunesine ait olduğu görülmektedir.

Şekil 4.52’ de verilen geçirgenlik ve reflektans grafikleri incelendiğinde, P01 nanolifli örnek en düşük geçirgenlik ve en yüksek reflektans değerlerini göstermektedir. P51 ise en yüksek geçirgenlik ve özellikle UV bölgede, en düşük reflektans değerlerine sahiptir. Reflektans grafiği incelendiği zaman ise P01 örneğinin yaklaşık % 85’ e varan değerlerde yansıtma değerleri gösterirken, özellikle UV bölgesinde, P51 numunesinin yaklaşık maksimum % 55 reflektans değeri verdiği görülmektedir.



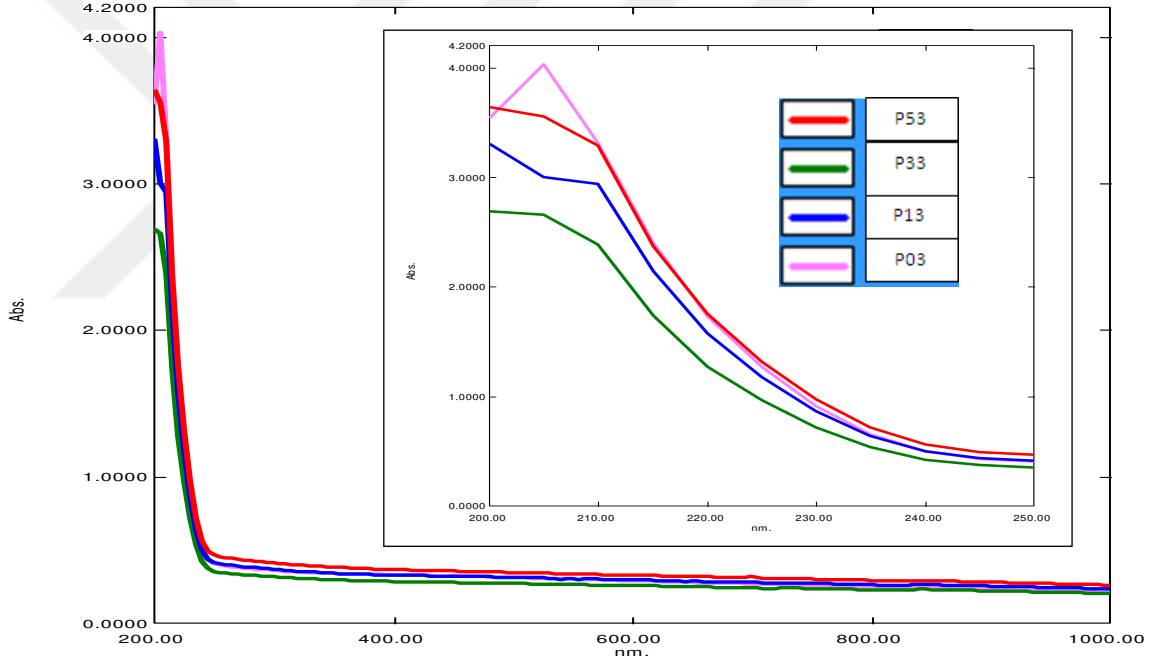
Şekil 4.51 Farklı ZnO katkı oranlarıyla elektroçekim işlemi ile üretilmiş 1000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla sol-jel kaplanmış nanolifli yüzeylerin absorbans grafiği



Şekil 4.52 Farklı ZnO katkı oranlarıyla elektroçekim işlemi ile üretilmiş 1000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla sol-jel kaplanmış nanolifli yüzeylerin a) geçirgenlik b) reflektans grafikleri

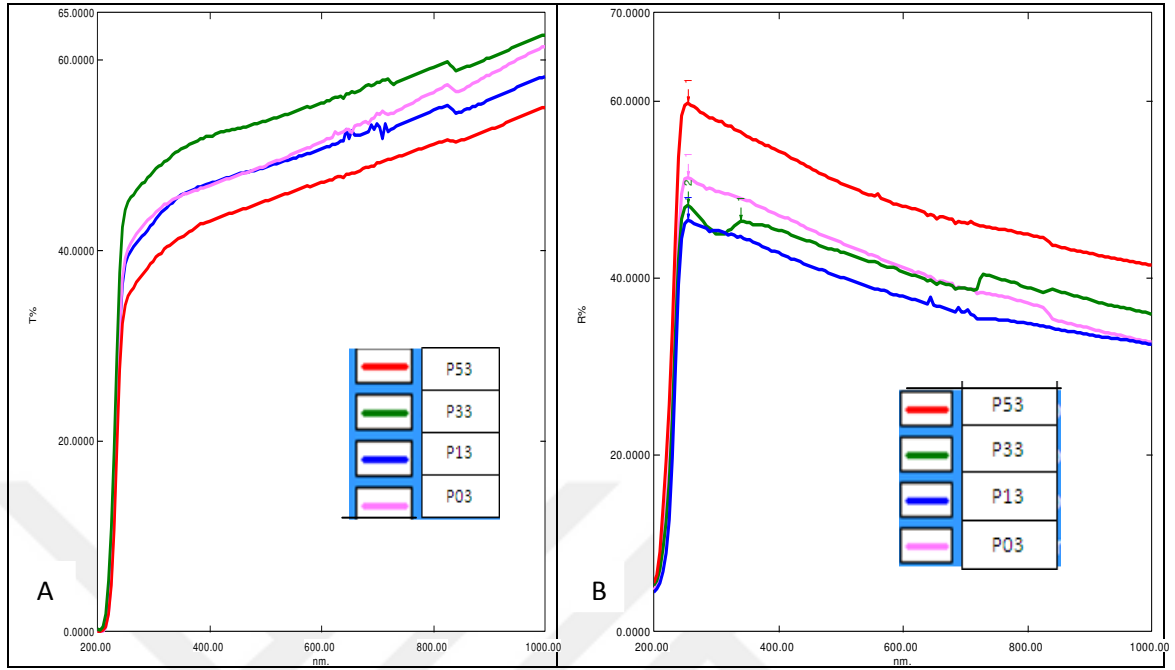
Şekil 4.53’ de farklı ZnO katkı oranlarıyla elektroçekim işlemi ile üretilmiş 3000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla sol-jel kaplanmış nanolifli yüzeylerin 200-1000 nm aralığında UV absorbands değerleri karşılaştırıldığında, en yüksek absorbands değerinin 3000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla soljel kaplanmış % 5 ZnO katkılı P53 numunesine ait olduğu görülmektedir.

Şekil 4.54’ de verilen geçirgenlik ve reflektans grafikleri incelendiğinde, P53 nanolifli örnek en düşük geçirgenlik ve en yüksek reflektans değerlerini göstermektedir. Geçirgenlik grafiğinde, en yüksek değer ve P03 ve % 3 ZnO katkılı P33 numunesinde görülür. P13 ise özellikle UV bölgede, en düşük reflektans değerlerine sahiptir.

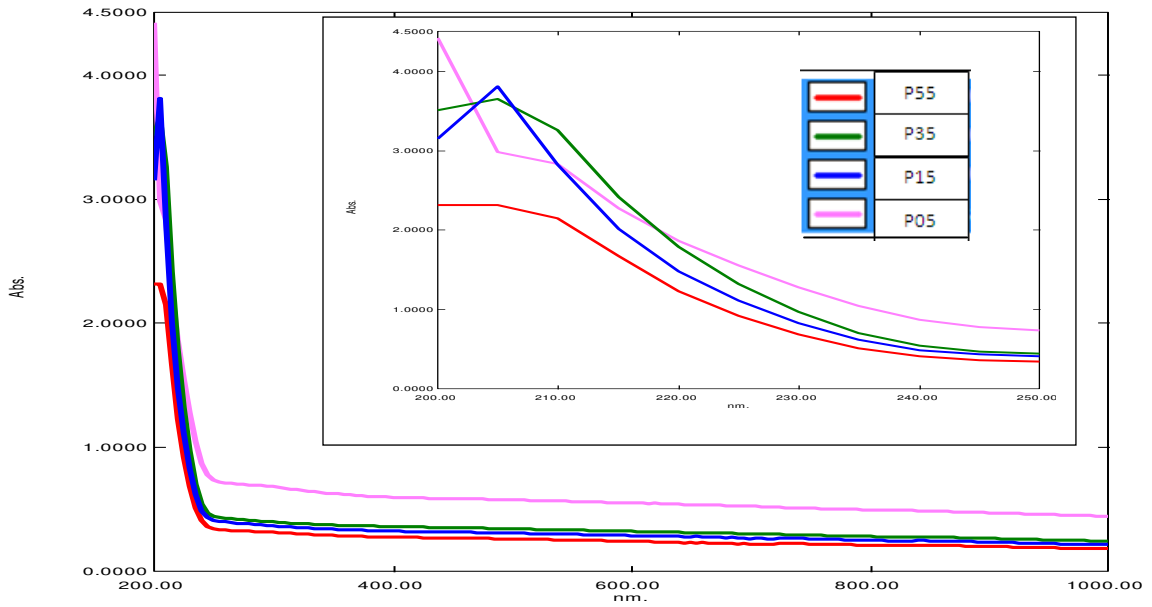


Şekil 4.53 Farklı ZnO katkı oranlarıyla elektroçekim işlemi ile üretilmiş 3000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla sol-jel kaplanmış nanolifli yüzeylerin absorbands grafiği

Şekil 4.55’ de farklı ZnO katkı oranlarıyla elektroçekim işlemi ile üretilmiş 5000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla sol-jel kaplanmış nanolifli yüzeylerin 200-1000 nm aralığında UV absorbands değerleri karşılaştırıldığında, özellikle 220-400 nm aralığında en yüksek absorbands değerinin P05 ve en düşük absorbands değerinin ise P55 numunelerine ait olduğu görülmektedir.

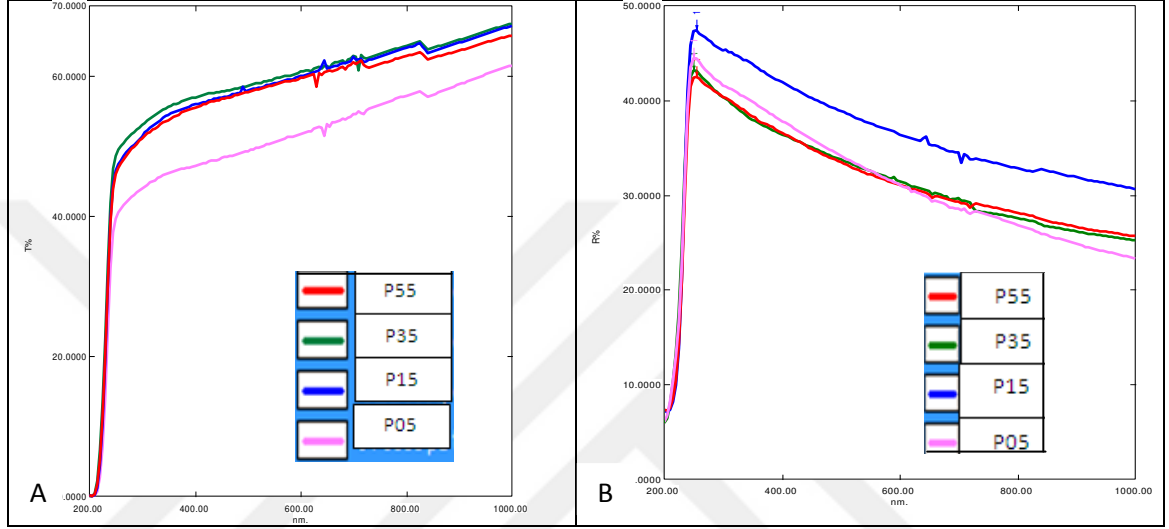


Şekil 4.54 Farklı ZnO katkı oranlarıyla elektroçekim işlemi ile üretilmiş 3000 µm/s çekim hızıyla sol-jel kaplanmış nanolifli yüzeylerin a) geçirgenlik b) reflektans grafikleri



Şekil 4.55 Farklı ZnO katkı oranlarıyla elektroçekim işlemi ile üretilmiş 5000 µm/s çekim hızıyla sol-jel kaplanmış nanolifli yüzeylerin absorbans grafiği

Şekil 4.56' da verilen geçirgenlik ve reflektans grafikleri incelendiğinde, P05 nanolifli örnek en düşük geçirgenlik değerlerini göstermiş, kaplanmış katkılı nanoliflerin geçirgenlik değerleri ise daha yüksek çıkmıştır. P55 ise özellikle UV bölgede, en düşük reflektans değerlerine sahiptir.



Şekil 4.56 Farklı ZnO katkı oranlarıyla elektroçekim işlemi ile üretilmiş 5000 $\mu\text{m/s}$ çekim hızıyla sol-jel kaplanmış nanolifli yüzeylerin a) geçirgenlik b) reflektans grafikleri

4.7. Antibakteriyel Analiz Sonuçları

ZnO nanopartikülleri ile farklı işlem görmüş nanoliflerin antibakteriyel aktivitesi disk difüzyon tekniği ile denenmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar Çizelge 4.19' da özetlenmiştir. Deri florasında patojen bir bakteri olan *Staphylococcus aureus* RSKK 2392' e karşı yapılan çalışmalar sonucunda P3 hariç tüm uygulamaların antibakteriyel aktivitesinin bulunmadığı saptanmıştır. *Staphylococcus epidermidis* RSKK 10003 ile yapılan çalışmalar sonucunda ise; 4 uygulama hariç diğer uygulamaların antibakteriyel aktiviteye sahip olmadığı belirlenmiştir. En yüksek antibakteriyel aktivite *Staphylococcus epidermidis* RSKK 10003' e karşı P13 nanofiber uygulamasından elde edilmiştir (11 mm). İkinci en yüksek aktivite ise, 10 mm ile P15 nanofiber uygulamasından sağlanmıştır. *Staphylococcus epidermidis* RSKK 10003' e karşı P13, P15, P03 ve P05 nanofiber uygulamalarından antibakteriyel aktivite belirlenmiştir (Şekil

4.57). Çalışmada negatif kontrol olarak kullanılan P0 numunesinin antibakteriyel aktivitesi bulunmamıştır (Çizelge 4.19).

Çizelge 4.19 Farklı ZnO katkı oranlarıyla hazırlanmış ve sol-jel kaplanmış örneklerin antibakteriyel aktiviteleri

Bakteriler	İnhibisyon zon çapları (mm)															
	Numuneler (6 mm)															
	P 0	P 01	P 03	P 05	P 1	P 11	P 13	P 15	P 3	P 31	P 33	P 35	P 5	P 51	P 53	P 55
<i>S. aureus</i> RSKK 2392	-	-	-	-	-	-	-	-	7	-	-	-	-	-	-	-
<i>S. epidermidis</i> RSKK 10003	-	-	8	7	-	-	11	10	-	-	-	-	-	-	-	-

(-): inhibisyon yok



Şekil 4.57 Farklı nanofiber uygulamalarının *Staphylococcus epidermidis'* e karşı antibakteriyel aktiviteleri (51: P13, 58: P15, 62: P03, 69: P05, 73: P5, 74: P0, 75: P1, 76: P3)

Çalışmada, pozitif kontrol olarak kullanılan referans antibiyotikler vankomisin, penisilin G, tetrasiklin ve kloramfenikoldür. Tetrasiklin her iki bakteriye karşı etkili bulunmuştur. (28 mm) (Çizelge 4.20, Şekil 4.58)

Çizelge 4.20 *S. aureus* ve *S. epidermidis* ' in antibiyotik direnç profilleri

Bakteriler	İnhibisyon zon çapları (mm)			
	Vankomisin	Penisilin G	Tetrasiklin	Kloramfenikol
	(30µg)	(10U)	(30µg)	(30µg)
<i>S. aureus</i> RSKK 2392	24	16	28	22
<i>S. epidermidis</i> RSKK 10003	16	18	28	26



Şekil 4.58 *Staphylococcus epidermidis* ' e karşı referans antibiyotiklerin etkisi (VA: Vankomisin (30µg); P: Penisilin G (10MU); TE: Tetrasiklin (30µg); Ch: Kloramfenikol (30µg))

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışma, çözelti esaslı elektroçekim yöntemi kullanılarak katkısız, % 1, 3 ve 5 oranlarında ZnO nanotoz katkılı poliamid 6,6 nanolifli tekstil yapılarının üretilerek bu malzemelerin, sol-jel yöntemiyle hazırlanmış ZnO çözeltisi ile 1000 , 3000 ve 5000 $\mu\text{m/sn}$ olarak farklı hızlarda daldırma (dipcoating) tekniği ile kaplanmasıyla elde edilen malzemelerin özelliklerine, ZnO katkı oranı ve kaplama hızının etkisini belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Farklı katkı oranlarının ve farklı kaplama hızlarının etkilerini belirlemek amacıyla, üretilen nanolifli yapıların yüzey morfolojisi ve yapısal özelliği, antibakteriyel, mekanik, termal ve optik (absorbans, geçirgenlik ve reflektans) özellikleri test edilmiştir.

ZnO nanotoz katkısız ve katkılı polimer çözeltisinden nanolif çekilmesi sırasında, beklendiği üzere katkı oranı arttıkça, elektroçekim ile nanolif üretim işleminde problemlerle karşılaşmıştır. Süreç ayarlarında değişiklikler yapılarak bu sorunlar çözümlenmiş ancak, % 5 katkı ile çalışıldığında elektroçekim işleminin düşük hızından kaynaklı olarak şırınga içerisinde bekleyen ZnO nanotozların çökmeye başladığı gözlemlenmiş ve bu durumun nanolifli malzeme özellikleri üzerine etkisi olduğu düşünülmektedir.

Üretilen nanolifli yapıların kütleleri ve üzerlerine aldıkları kaplama oranları incelendiğinde, ilk kütlelerin 0,102-0,317 g/m^2 , kaplama sonrası ise 0,154-0,354 g/m^2 arasında değiştiği görülmüştür. Birim alanda en ağır örnek olarak üretilmiş % 3 ZnO nanotoz katkısı içeren ve 1000 $\mu\text{m/sn}$ hızla kaplanmış P31 örneğinin üzerine en az oranda (% 11,7), ZnO çözeltisi aldığı görülmüştür. Ayrıca, birim alanda en hafif örnek olarak üretilmiş ZnO nanotoz katkısı olmayan ve 3000 $\mu\text{m/sn}$ hızla kaplanmış P03 örneğinin, üzerine en fazla oranda (% 50,7), ZnO çözeltisi aldığı görülmüştür. Ayrıca kaplama hızı arttıkça, beklendiği üzere kaplama miktarının da arttığı görülmüştür.

FTIR grafikleri incelendiğinde, ZnO nanoparçacıklarının ve sol-jel esaslı kaplamanın nanolifli yapıya entegre olduğunu ve özelliklerine etkisi olduğunu göstermiştir. 1635

cm^{-1} ve 1535 cm^{-1} civarındaki amid piklerindeki azalmada, özellikle 1635 cm^{-1} civarındaki karbonil titreşimi, poliamid 6,6 polimerinin karbonil gruplarıyla ZnO nanopartikülleri arasındaki etkileşimden kaynaklı düşme eğilimindedir. Bu fiziksel etkileşim kovalent $\text{C}=\text{O}$ çift bağlarını zayıflatır. Dolayısıyla genel olarak ZnO miktarı arttıkça 1635 cm^{-1} civarındaki pikler zayıflarken, $500\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ arası pikler güçlenmektedir. Nanolifli örnekler için sonuçlar incelendiğinde, ZnO katkı miktarı arttıkça $500\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki piklerin yoğunluklarının artma eğiliminde olduğu görülmüştür. ZnO' in FTIR spektrumu % 100'e yakın geçirgenlik göstermektedir [130] ve ZnO nanotoz katkılı poliamid 6,6 nanoliflerinin FTIR geçirgenlik değerleri daha düşük olarak gerçekleşmiştir. Sol-jel uygulamasında daldırma çekim hızı arttıkça, nanolifli yüzey üzerinde daha fazla ZnO film kaplandığı için, bu örnekler için $500\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki piklerin (Zn-O bağı gerilmesi), kaplama yapılmamış olanlara göre çok daha yoğun olduğu görülmüştür. Kaplama yapılmış örnekler için FTIR grafiklerinde $1635\text{-}1535 \text{ cm}^{-1}$ civarındaki piklerde ise yoğunluk azalması görülmektedir. Ayrıca, ZnO' nun kaplanması ile bu örneklerde 614 cm^{-1} civarında bir pik görülmüştür.

TGA sonuçları incelendiğinde, ZnO nanotoz katkı maddesi eklendikçe, nanolifli malzemelerin bozunmaya başladığı sıcaklık, katkı yapılmamış poliamid 6,6 nanoliflerine göre düşmektedir. Bu durum, literatürde ZnO' in katalitik aktivitesinin oksidasyonla sonuçlanması ile ilişkilendirilmiştir. [145] Sonuçlar, örneklerin bozunma davranışlarının ZnO kaplama miktarı ile de doğrudan bağlantılı olduğunu göstermektedir. Nanoliflerin üzerine kaplanan ZnO' in, düşük sıcaklıklarda bile malzemeyi bozunmaya uğrattığı görülmüş ve ZnO kaplaması yapılan örneklerde bozunma, hızlı bir kütle kaybı ile başlamıştır.

Üretilen nanolifli yapıların optik özellikleri incelendiğinde, aynı katkı oranlarında farklı hızlardaki kaplamaların etkisi incelendiğinde, ZnO sol-jel kaplama miktarı arttıkça daha düşük absorban değerleri görülmüştür. Sol-jel çözeltisi muamele edilmemiş örnekler ise en yüksek absorban eğrisine sahiptir. Sol-jel çözeltisi kaplama hızı arttıkça geçirgenliğin arttığı, reflektansın ise azaldığı görülmüştür. Kaplamasız örnekler ise en düşük geçirgenlik en yüksek reflektans değerlerini vermiştir. ZnO' in antirefleks özellikte

bir malzeme oluşu, bu duruma neden olmuştur. Farklı katkı oranlarının etkisi incelendiğinde ise, genel olarak (P13 hariç), katkısız nanolifli örnek en düşük geçirgenlik ve en yüksek reflektans değerlerini gösterirken, % 5 katkılı örnekler en yüksek geçirgenlik ve özellikle UV bölgede, en düşük reflektans değerlerine sahip olmuştur.

Farklı ZnO katkı oranları ve farklı sol-jel kaplama hızlarıyla hazırlanmış numunelerin mekanik ölçüm değerleri kendi içinde gruplar kurularak nanolif oluşum yönüne göre yatay ve paralel olarak değerlendirilmiştir. Genel olarak bakıldığında, nanolif kütlesine bağlı olarak yüzeylerin mekanik özellikleri farklılık göstermektedir. Kaplama yapılmış örneklerin kopma kuvveti, kaplama yapılmamış liflere göre daha yüksek bulunmuştur. Katkı içermeyen nanolif, katkı içeren nanolifli örneklerle göre daha yüksek kopma yükü değerine sahiptir. Paralel ve yatay yöndeki ölçümlerin her ikisinde de, en yüksek kopma yükü P13 örneğinde, en düşük kopma yükü ise P5 örneğinde ölçülmüştür.

Antibakteriyel aktivite test sonuçları incelendiğinde, örnekler içerisinde, *Staphylococcus aureus* bakterisine karşı sadece % 3 ZnO nanotoz ile katkılanmış nanolifli malzemede ve *Staphylococcus epidermidis* bakterisine karşı ise P13, P15, P03 ve P05 numunelerinin antibakteriyel aktivitesi tespit edilmiştir. *S. aureus*'a karşı antibakteriyel aktivite 50 nm' den küçük nanotozlar sayesinde sağlanmıştır, katkısız nanolife göre ZnO ile kaplamanın etkisi antibakteriyel aktivite sağlama açısından etkili bulunmamıştır. *S. epidermis* için ise katkısız ve % 1 ZnO katkılı nanoliflerin 3000 ve 5000 µm/sn hız ile kaplanmış numunelerinde antibakteriyel aktivite görülmüştür. Sol-jel kaplamanın bu bakteriye karşı inhibisyon etkisi olduğu gözlenmiştir. % 5' lik ZnO ile daha iyi etki elde edilememesinin nedeni olarak, katkının bir kısmının şırınga içerisinde beklerken çökme yapması ve bu nedenle düzgün şekilde nanolif oluşmaması (kütlesi % 3' lüğe göre daha az olduğu için) söylenebilir.

Antibakteriyel aktivite çalışmaları sonucunda nanolif uygulamalarının farklı bakteride farklı etki yaptığı gözlenmiştir. Bunun nedeni *S. aureus*' un özellikle antibiyotiklere ve diğer çevresel koşullara dirençli bakteri olmasına bağlanabilir. [117-120,127]

Nanoliflerin, taramalı elektron mikroskobu ile alınan yüzey morfolojileri incelendiğinde, katkı oranına bağlı olarak farklı çaplara sahip ve yapı içinde beklendiği üzere rastgele yerleşen nanolifli yüzeyler oluşturulduğu gözlenmiştir. Üretilen nanoliflerin, düzgün dağılımlı, lif çaplarının genel olarak yuvarlak ve boncuklanma miktarının az olduğu görülmüştür. Kaplama yapılan örneklerde, nanolifli yapılar arasındaki boşlukların sol-jel çözeltisiyle kaplandığı ancak nanoliflerin yuvarlak çap şeklini korudukları görülmektedir. Çekim hızı arttıkça yüzey üzerinde kaplama miktarının arttığı ve lifler arası boşluklu (kaplanmamış) yüzeylerin azaldığı net olarak görülmektedir. Genel olarak ZnO nanotoz içeren örneklerin, ZnO nanopartikül içermeyen örneklere göre daha az sol-jel çözeltisi ile kaplandığı görülmüştür. Bu da ZnO nanotozların, nanolif yapısına hidrofobiklik kattığı için, malzemenin üstüne aldığı çözelti miktarını azalmasına bağlanabilir. Ashraf ve ark.'larının (2013) ve Vitchuli ve ark.'larının 2011 yılındaki çalışmalarında benzer sonuçlar alınmıştır. [122,127]

Bundan sonraki çalışmalarda, ZnO' in antibakteriyel aktivite ve UV absorbans performanslarını geliştirmek için farklı polimer ve katkı oranlarına yönelik çalışmanın yapılması gerekmektedir. Ayrıca farklı kaplama yöntemleri kullanılarak bu etkilerin geliştirilmesiyle ilgili çalışmalar yapılabilir.

Elde edilen nanolifli yapılar, sahip oldukları özellikle iyi mekanik ve antirefleks özellikleri ve ayrıca antibakteriyel aktiviteleri sayesinde tekstil malzemesinin (spor tekstilleri gibi) iç ve dış yüzeyinde kullanılabileceği belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Kilgus R., Clothing Technology, 256, Verlag Europa Lehrmittel, Germany, 1996
- [2] Spren G., Kanat E., ay A., Nano lifler, Tekstil ve Konfeksiyon, 2007, Bölüm (2), 83-89.
- [3] Nanofm Group, <http://www.nanofmgroup.com/dokuman.pdf>, Ocak 2015
- [4] University of Tennessee,
<http://www.engr.utk.edu/mse/pages/Textiles/Nanofiber%20Nonwovens.htm>, Kasım 2014
- [5] Kozanoęlu G.S., Elektrosinning Yöntemiyle Nanolif retim Teknolojisi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2006.
- [6] Daşdemir M., Electrospinning of Thermoplastic Polyurathane (TPU) for Producing Nanofibers, Yüksek Lisans Tezi, Gaziantep Üniversitesi, 2006.
- [7] Subbiah T., Bhat G.S., Tock R.W., Parameswaran S., Ramkumar S.S., Electrospinning of Nanofibers, Journal of Applied Polymer Science, 2005, 96, 557-569.
- [8] Greiner A., Wendorff J.H., Electrospinning A Fascinating Method for Preparation of Ultrathin Fibers, Angewandte Chemie, 2007, 46, 5670-5703.
- [9] zdoęan E., Demir A., Seventekin, Nanoteknoloji ve Tekstil Uygulamaları, Tekstil ve Konfeksiyon, 2006, 3, 159-163.
- [10] Huang Z.M., Zhang Y.Z., Kotaki M., Ramakrishna S., A Review on Polymer Nanofibers By Electrospinning and Their Applications in Nanocomposites, Composites Science and Technology, 2003, 63(15), 2223-2253.
- [11] Demir A., Kozanoęlu G.S., Daşdemir M., Elektrosinning Yöntemiyle Nanolif retim Teknolojisi, İT & Tbitak Tekstil Teknolojileri ve Tasarımı, 2007, 126.
- [12] Tsai P.P., Schreuder-Gibson H., Gibson P., Different Electrostatic Methods For Making Electret Filters, Journal of Electrostatics, 2002, 54, 333-341.
- [13] Graham K., Grafe T., Knauf P., McDonald B., Polimeric Nanofibers in Air Filtration Applications, Fifteenth Annual Technical Conference & Expo of the American Filtration & Separations Society, 2002, 1-6.
- [14] Andradı A.L., Science and Technology of Polymer Nanofibers, Wiley Pres., New Jersey, 2008.
- [15] Ramakrishna S., Fujihara K., Teo W.E., Lim T.C., Ma Z., Introduction to Electrospinning and Nanofibers, World Scientific Publishing, Singapore, 2005.

- [16] Şenol F., Tayyar A.E., Doğan G., Yaman N., Nanolifler ve Uygulama Alanları, Tekstil Maraton, 2005, 15(78), 20-25.
- [17] Erkan G., Erdoğan H., Kayacan O., Tekstil Sektöründe Nanoteknoloji Uygulamaları, Tekstil Teknolojileri ve Tekstil Makineleri Kongresi, 2005, Gaziantep.
- [18] Kwon K.I., Kidoki S., Matsuda T., Electrospun Nano to Microfiber Fabrics Made of Biodegradable Copolyesters Structural Characteristics, Mechanical properties and Cell Adhesion Potential, Biomaterials, 2005, 26, 3929-3939.
- [19] Jian F., Haitao N.I.U., Applications of Electrospun nanofibers, Chinese Science Bulletin, 2008, 53.
- [20] Agarwal S., Wendorff J.H., Greiner A., Use of Electrospinning Technique for Biomedical Applications, 2008, 49, 5603-5621.
- [21] Üstündağ Çoşkun G., Elektrosinning Yöntemi ile Biyomedikal Kullanıma Yönelik Nanolif Yüzey Üretimi ve Uygulaması, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 2009
- [22] Hagewood J., Polimerik Nanoelyaf Üretimi (Çeviri), Tekstil Maraton, 2004, 4, 18-20.
- [23] Hatipoğlu B., Mechanical Properties of Individual Polymeric Micro and Nanofibers Using Atomic Force Microscopy (AFM), M.Sc. Thesis, North Carolina State University, USA, 2006.
- [24] Nain A.S., Wong J.C., Amon C., Sini M., Drawing Suspended Polymer Micro/Nanofibers Using Glass Micropipettes, Applied Physics Letters, 2006, 18, 183105-7.
- [25] Chronakis I.S., Novel Nanocomposites and Nanoceramics Based on Polymer Nanofibers Using Electrospinning Process-A Review, Journal of Materials Processing Technology, 2005, 167 (2-3), 283-293.
- [26] Lukas D., Sarkar A., Martinova L., Vodsed'alkova K., Lubasova D., Chaloupek J., Pokorny P., Mikes P., Chvojko J., Komarek M., Physical Principles of Electrospinning (Electrospinning as a nano-scale technology of the twenty first century), Taylor Francis Textile Progress, 2009, 41(2), 59-140.
- [27] Dabney S.E., The Use of Electrospinning Technology to Produce Wound Dressing, Ph.D Thesis, The University of Acron, USA, 2002.
- [28] Marginean I., Parvin L., Heffernan L., Vertes A., Flexing the Electrified Meniscus: The Birth of a Jet in Eelectrosprays, Analytical Chemistry, 2004, 76(14), 4202-4207.

[29] Özden D., Filtrasyon Uygulamaları için Kitosan Nanoliflerinin Elektroçekim Yöntemiyle Üretilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2011.

[30] Nafigate,
<http://www.nafigate.com/en/section/portal/app/theme/detail/30-a-dramatic-rise-of-interest-in-nanofibers-has-been-confirmed> , Ekim 2012.

[31] Gümüş T., Design and Manufacture of Polymeric Nanofibers Membranes Via Electrospinning Method, Santez, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009.

[32] Doshi J., Reneker D.H., Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers, Journal of Electrostatics, 1995, 35(2-3), 151-160

[33] Bognitzki M., Czado W., Frese T., Schaper A., Hellwig M., Steinhart M., Greiner A., Wendorff J.H., Nanostructured Fibers via Electrospinning, Advanced Matter, 2001, 13, 70-72.

[34] Tanrıverdi S., Production of Alumina Borosilicate Ceramic Nanofibers by Using Electrospinning Technique and Its Characterization, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2006.

[35] Mc Kee M.G., The Influence of Branching and Intermolecular Interactions on the Formation of Electrospun Fibers, Doktora Tezi, Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia USA, 2005.

[36] Moghe A.K., Gupta B.S., Co-axial Electrospinning for Nanofiber Structures: Preparation and Applications, Polymer Reviews, 2008, 48(2), 353-377.

[37] Li D., Xia Y., Direct Fabrication of Composite and Ceramic Hollow Nanofibers by Electrospinning, Nano Letters, 2004, 4, 933-938.

[38] Hu P., Xu J., Encapsulation of Drug Reservoirs in Fibers by Emulsion Electrospinning: Morphology Characterization and Preliminary Release Assessment, Biomacromolecules, 2006, 7(8), 2327-2330.

[39] Buchko C.J., Chen L.C., Shen Y., Martin D.C., Processing and Microstructural Characterization of Porous Biocompatible Protein Polymer Thin Films, Polymer, 1999, 40, 7397-7407.

[40] Zhong X.H., Kim K.S., Fang D.F., Ran S.F., Hsiao B.S., Chu B., Structure and Process Relationship of Electrospun Bioabsorbable Nanofiber Membranes, Polymer, 2002, 43, 4403-4412.

[41] Uyar T., Besenbacher F., Electrospinning of Uniform Polystyrene Fibers, Polymer, 2008, 49(24), 336-343.

- [42] Paipitak K., Pornprac T., Mongkontalang P., Techitdheera W., Pecharapa W., Characterization of PVA-Chitosan Nanofibers Prepared by Electrospinning, *Proceeding Engineering*, 2005, 8, 101-105.
- [43] Demir M.M., Yilgör I., Yilgör E., Erman B., Electrospinning of Polyurethane Fibers, *Polymer*, 2002, 43, 3303-3309.
- [44] Lee J.S., Choi K.H., Ghim H.D., Kim S.S., Chun D.H., Kim H.Y., Lyoo W.S., Role of Molecular Weight of Atactic Poly(vinyl alcohol) (PVA) in the Structure and Properties of PVA Nanofabric Prepared by Electrospinning, *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 1638-1646.
- [45] Zhao S.L., Wu X.H., Wang L.G., Huang Y., Electrospinning of Ethyl-Cyanoethyl Cellulose/Tetrahydrofuran Solutions, *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 91, 242-246.
- [46] Chowdhury M., Stylios G., Effect of Experimental Parameters on the Morphology of Electrospun Nylon 6 Fibers, *International Journal of Basic & Applied Sciences*, 2010, 10, 6.
- [47] Fong H., Chun I., Reneker D.H., *Polymer*, 1999, 40, 4585.
- [48] Haghi A.K., Akbari M., *Electrospun Nanofibers : A Fiber Digest for Beginners*, Wiley Press, India, 2007.
- [49] Üstündağ G., Karaca E., Poli(vinil alkol)/Sodyum Alginat Karışımlarından Elektroçekim Yöntemi ile Elde Edilen Nanolifli Yüzeylerin İncelenmesi, *U.Ü. Müh. Mim. Fak. Dergisi*, 2009, 14(1).
- [50] Nie R., Effects of Chain Conformation and Entanglement on the Electrospinning of Pure Alginate, *Biomacromolecules*, 2008, 9(5), 1363.
- [51] Bhardwaj N., Kundu S.C., *Electrospinning: A Fascinating Fiber Fabrication Technique*, *Biotechnology Advances*, 2010, 28, 325-347.
- [52] Vrieze S.D., Camp T.V., Nelvig A., Hagström B., Westbroek P., Clerek K.D., The effect of temperature and humidity on electrospinning, 2009, *Journal of Materials Science*, 2009, 44(5), 1357-1362.
- [53] Pierre A.C., *Introduction to Sol-Jel Processing*, Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [54] Lin Y.S., Deng S.G., *Sol-Gel Preparation of Nanostructured Absorbents*, *Surface Science and Catalysis*, 1999, 120(1), 653-686.
- [55] Şam E.D., Camların Sol-Jel Yöntemiyle Silika (SiO₂) Kaplanması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2001.

- [56] Asiltürk M., Metal Alkoksit Temelli Kompozit Materyal Sentezi ve Boya Adsorpsiyonunda Kullanımı, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, 2007
- [57] Brinker C.J., Scherer G.W., Sol-Jel Science, Academic Press, NY USA, 1989.
- [58] Niederberger M., Pinna N., Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents; Synthesis, Formation, Assembly and Application, Springer, 2013, 978, 671-677.
- [59] Lev O., Wu Z., Bharathi S., Glezer V., Modestov A., Gun J., Rabinovic L., Sampath S., Sol-gel Materials in Electrochemistry, Chemical Materials, 1997, 9, 2354-2375.
- [60] Sayılkan F., Organik Kirliliği Önlemede Kullanılabilecek Adsorban Sentezi ve Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2003.
- [61] Sayılkan H., Sol-jel Prosesinin Ti, Zr ve Al Alkolatlarına Uygulanması ve Oluşan Ürünlerin Yapısının Aydınlatılması, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1992.
- [62] Şam E. D., Fonksiyonel Yüzeyler Ders Notları, Bursa Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İleri Teknolojiler Yüksek Lisans Programı, Bursa, 2014
- [63] Collinson M. M., Analytical Applications of Organically Modified Silicates, Microchim. Acta., 1998, 129, 149-165.
- [64] Shaw D., Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Elsevier Butterworth-Heinemann, 1992.
- [65] Turova N., Chemistry of Metal Alkoxides, Hingham, Kluwer Academic Publishers, MA, USA, 2002
- [66] Mitzi D., Solution Processing of Inorganic Materials, Hoboken, Wiley & Sons, New Jersey, Canada, 2009.
- [67] Saka S., Preparation and Properties of Sol-gel Coating Films, Journal of Sol-gel Science and Technology, 1994, 2, 451-455.
- [68] Roe B., Zhang X., Durable Hydrophobic Textile Fabric Finishing Using Silica Nanoparticles and Mixed Silanes, Textile Research Journal, 2009, 79, 1115-1122.
- [69] Menning M., Schmitt M., Schmidt H., Synthesis of Ag Colloids in Sol-gel Derived SiO₂ Coatings on Glass, Journal of Sol-gel Science and Technology, 1997, 8, 1035-1042.
- [70] Dash S., Mishra S., Patel S., Mishra B. K., Organically Modified Silica Synthesis and Applications Due to Its Surface Interaction with Organic Molecules, Adv. Colloid Interface Sci., 2008, 140, 77-94.

- [71] Haryadi H., Porous Hybrid Organic Inorganic Silica Materials Preparation, Structural and Transport Properties, Doktora Tezi, The University of New South Wales, Australia, 2005.
- [72] Brinker C.J. and Scherer G.W., Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry of Sol-gel Processing, Academic Press, San Diego USA, 1990.
- [73] Hench L.L., Sol-Gel Silica: Properties, Processing and Technology Transfer, Noyes Publications, New Jersey USA, 1998.
- [74] Milea C.A., Bogatu C., Duta A., The Influence of Parameters in Silica Sol-Gel Process, Bulletin of the Transilvania University of Braşov Series 1, 2011, 4(53), 59-66.
- [75] Musgo J., Echeverria J.C., Estella J., Laguna M., Garrido J.J., Ammonia Catalyzed Silica Xerogels: Simultaneous Effects of pH, Synthesis Temperature and Ethanol: TeOS and Water: TEOS Molar Ratios on Textural and Structural Properties, Microporous and Mesoporous Materials, 2009, 118, 280-287.
- [76] Park S.K., Kim K.D., Kim H.T., Preparation of Silica Nanoparticles: Determination of the Optimal Synthesis Conditions for Small and Uniform Particles, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, 197, 425-791.
- [77] Raut H.K., Ganesh V.A., Nair A. S., Ramakrishna S., Anti-reflective Coatings: A Critical, In-depth Review, Energy Environ. Sci, 2011, 4, 3779-3804.
- [78] Reisfeld R. ve Jorgenson C.K., Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses, Monograph Series Structure and Bonding, Vol. 77, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- [79] Mahltig B., Haufe H., Bottcher H., Functionalisation of Textiles by Inorganic Sol-Gel Coatings, Journal of Materials Chemistry, 2005.
- [80] Kishimoto T., Kozuka H., J. Mater. Res., 2003, 18, 466-474.
- [81] Soltmann U., Raff J., Selenska-Pobell S., Matys S., Pompe W., Bottcher H., J. Sol-Gel Sci. Technol., 2003, 26, 1209-1212.
- [82] Francis L.F., Sol-Gel Methods for Oxide Coatings, Intermetallic and Ceramic Coatings, Dekker M., NY USA, 1999.
- [83] Schubert U., Husing N., Lorenz A., Chem. Mater., 1995, 7, 2010-2027.
- [84] Bohmer M.R., Keursten T., J. Sol-Gel Sci. Technol., 2000, 19, 361-364.
- [85] Schmidt, Appl. Organomet. Chem., 2001, 15, 331-343.

- [86] Novak B.M., Adv. Mater., 1993, 5, 422-432.
- [87] Wen J., Wilkes G.L., Chem. Mater., 1996, 8, 1667-1681.
- [88] Pomogailo A.D., Usp. Khim., 2000, 69, 60-89.
- [89] Dunn B., Zink J.I., J. Mater. Chem., 1991, 1, 903-913.
- [90] Avnir D., Acc. Chem. Res., 1995, 28, 328-334.
- [91] Reisfeld R., Opt. Mater., 2001, 16, 1-7.
- [92] Mennig M., Schmitt M., Schmidt H., J. Sol-Gel Sci. Technol., 1997, 8, 1035-1042.
- [93] Weiping C., Lide C., J. Phys.: Condens. Matter, 1997, 9, 7257-7267.
- [94] De G., J. Sol-Gel Sci. Technol., 1998, 11, 289-298.
- [95] Prokopenko V.B., Gurin V.S., Alexeenko A.S., Kulikauskas V.S., Kovalenko D.L., J. Phys. D: Appl. Phys., 2000, 33, 3152-3155
- [96] Carturan G., Campostrini R., Dire S., Scardi V., De Alteris D., J. Mol. Catal., 1989, 57, 13-16.
- [97] Avnir D., Braun S., Lev O., Ottoolenghi M., Chem. Mater., 1994, 6, 1605-1614.
- [98] Zink J. I., Valentine J. S., Dunn B., New J. Chem., 1994, 18, 1109-1115.
- [99] Gill I., Ballesteros A., J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 8587-8598.
- [100] Bottcher H., Prakt J., Chem., 2000, 342, 427-436.
- [101] Gill I., Chem. Mater., 2001, 13, 3404-3421.
- [102] Livage J., Coradin T., Roux C., J. Phys.: Condens. Mater., 2001, 13, 673-691.
- [103] Karakız M., Farklı Çözeltiler Kullanılarak Üretilen ZnO İnce Filmlerin Yapısal ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi, Kırıkkale Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale, 2008.
- [104] Parmod S., Shishodia P.K., Mehra R.M., Influence of pH Value on the Quality of Sol-gel Derived ZnO Films, Applied Surface Science, 2007, 253, 12, 5419-5424.
- [105] Sawai J., Kawada E., Kanou F., Igarashi H., Hashimoto A., Kokugan T., Shimizu M., J. Chem. Eng. Japan, 1996, 29, 627.

- [106] Sawai J., J. Microbiol. Methods, 2003, 54, 177.
- [107] Ohira T., Yamamoto O., Iida Y., Nakagawa Z. E., J. Mater. Sci. Mater. Med., 2003, 19, 1407.
- [108] Zhang L., Jiang Y., Ding Y., Daskalakis N., Jeuken L., Povey M., O'Neill A. J., York D. W., J. Nano Res., 2010, 12, 1625.
- [109] Adams L.K., Lyon D.Y., Alvarez P.J., Water Res., 2006, 40, 3527.
- [110] Rajagopalan S., Koper O., Decker S., Klabunde K. J., Chem. Eur. J., 2002, 8, 2602.
- [111] Wang R., Hashimoto K., Fujishima A., Chikuni M., Kojima E., Kitamura A., Shimohigoshi M., Watanabe T., Nature, 1997, 388, 431.
- [112] Vigneshwaran N., Kumar S., Kathe A.A., Varadarajan P.V., Parasad V., Functional Finishing of Cotton Fabrics Using Zinc Oxide Soluble Nanocomposite, Nanotechnology, 2006, 17, 5087-5095.
- [113] Yadav A., Parasad V., Kathe A.A., Ray S., Yadav V., Vigneshwaran N., Functional Finishing in Cotton Fabrics Using Zinc Oxide Nanoparticles, Bull Mater. Sci., 2006, 29, 641-645.
- [114] Deng B.Y., Wei Q.F., Gao W.D., AFM Characterization of Nonwoven Material Functionalized by ZnO Sputter Coating, Materials Characterization, 2007, 58, 854-858.
- [115] Xu B., Cai Z., Fabrication of a Superhydrophobic ZnO Nanorod Array Film on Cotton Fabrics via a Wet Chemical Route and Hydrophobic Modification, Applied Surface Science, 2008, 254(18), 5899- 5904.
- [116] Xu B., Cai Z., Wang W., Ge F., Preparation of Superhydrophobic Cotton Fabrics Based on SiO₂ Nanoparticles and ZnO Nanorod Arrays with Subsequent Hydrophobic Modification, Surface & Coatings Technology, 2006, 204, 1556-1561.
- [117] Perelshtein I., Applerot G., Perkas N., Wehrschetz-Sigl E., Hasmann A., Guebitz G.M., Gedanken A., Antibacterial Properties of an In situ Generated and Simultaneously Deposited Nanocrystalline ZnO on Fabrics, ACS Applied Materials and Interfaces, 2009, 1(2), 363-366.
- [118] Jones N., Ray B., Ranjit K.T., Manna A.C., Antibacterial Activity of ZnO Nanoparticle Suspensions on a Broad Spectrum of Microorganism, FEMS Microbiol Lett., 2008, 279, 71-76.
- [119] Erem A.D., Ozcan G., Skrifvars M., Antibacterial Activity of PA6/ZnO Nanocomposite Fibers, Textile Research Journal, 2011, 81(16), 1638-1646.

- [120] El-Naggar M., Zohdy M.H., Hassan M.S., Khalil E.M., Antimicrobial Protection of Cotton and Cotton/Polyester Fabrics by Radiation and Thermal Treatments: I. Effect of ZnO Formulation on the Mechanical and Dyeing Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 88, 1129–1137.
- [121] Broascaa G., Borciab G., Dumitrascub N., Vrinceanua N., Characterization of ZnO Coated Polyester Fabrics for UV Protection, *Applied Surface Science*, 2013, 279, 272–278.
- [122] Ashraf M., Campagne C., Perwuelz A., Champagne P., Leriche A., Courtois C., Development of Superhydrophilic and Superhydrophobic Polyester Fabric by Growing Zinc Oxide Nanorods, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 394, 545–553.
- [123] Xue C., Wang R., Zhang J., Jia S., Tian L., Growth of ZnO Nanorod Forests and Characterization of ZnO-Coated Nylon Fibers, *Materials Letters*, 2010, 64, 327–330.
- [124] Athauda J., Ozer R.R., Nylon Fibers as Template for the Controlled Growth of Highly Oriented Single Crystalline ZnO Nanowires, *American Chemical Society*, 2013, 400.
- [125] Zhang J., Wen B., Wang F., Ding Y., Zhang S., Yang M., In Situ Synthesis of ZnO Nanocrystal/PET Hybrid Nanofibers via Electrospinning, *Journal of Polymer Science*, 2011, 49, 1360–1368.
- [126] Kima J., Raj H., Amarjargal A., Kima C.S., Incorporation of Silver-loaded ZnO Rods into Electrospun Nylon-6 Spider-web-like Nanofibrous Mat Using Hydrothermal Process, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2013, 434, 49–55.
- [127] Vitchuli N., Shi Q., Nowak J., Kay K., Caldwell J.M., Breidt F., Bourham M., McCord M., Zhang X., Multifunctional ZnO/Nylon 6 Nanofiber Mats by an Electrospinning–Electrospraying Hybrid Process for Use in Protective Applications, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2011, 12, 55–62.
- [128] Son B., Yeom B.Y., Song S.H., Lee C.S., Hwang T.S., Antibacterial Electrospun Chitosan/Poly(vinyl alcohol) Nanofibers Containing Silver Nitrate and Titanium Dioxide, *J Appl Polym Sci*, 2009, 111(6), 2892–2899.
- [129] Anitha S., Brabu B., Thiruvadigal D.J., Gopalakrishnan C., Natarajan T.S., Optical, Bactericidal and Water Repellent Properties of Electrospun Nano-composite Membranes of Cellulose Acetate and ZnO, *Carbohydr. Polym.*, (2011), 87(2), 1065–1072.
- [130] Augustine R., Malik H.N., Singhal D.K., Mukherjee A., Malakar D., Kalarikkal N., Thomas S., Electrospun Polycaprolactone/ZnO Nanocomposite Membranes as Biomaterials with Antibacterial and Cell Adhesion Properties, *J Polym Res.*, 2014, 21(3), 1–17.

- [131] Tobias H.R., Morales G., Ledezma A., Romero J., Grande D., Novel Antibacterial Electrospun Mats Based on Poly(D,L-lactide) Nanofibers and Zinc Oxide Nanoparticles, *J. Mater. Sci.*, 2014, 49, 8373–8385.
- [132] Shalumon K.T., Anulekha K.H., Nair S.V., Chennazhi K.P., Jayakumar R., Sodium Alginate/Poly(vinyl alcohol)/Nano ZnO Composite Nanofibers for Antibacterial Wound Dressings., *International Journal of Biological Macromolecules*, 2010, 49, 247–254.
- [133] Hassanani M.S., Amnab T., Sheikh F., Al-Deyabd S.S., EunChoie K., Hwangb I.H., Khilann M.S., Bimetallic Zn/Ag Doped Polyurethane Spider Net Composite Nanofibers: A novel multipurpose electrospun mat, *Ceramics International*, 2013, 39, 2503–2510.
- [134] Lee S., Developing UV-protective Textiles Based on Electrospun Zinc Oxide Nanocomposite Fibers, *Fibers and Polymers*, 2009, 10(3), 295-301.
- [135] Lee S., Multifunctionality of Layered Fabric Systems Based on Electrospun Polyurethane/Zinc Oxide Nanocomposite Fibers, *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114, 3652–3658.
- [136] Ding B., Ogawa T., Kim J., Fujimoto K., Shiratori S., Fabrication of a Super-Hydrophobic Nanofibrous Zinc Oxide Film Surface by Electrospinning, *Thin Solid Films*, 2008, 516, 2495–2501.
- [137] Ayman Y., Nasser A.M., Salem S.A., Nirmalaa R., Bishweshwar P., Kim H.Y., Encapsulation of CdO/ZnO NPs in PU Electrospun Nanofibers as Novel Strategy for Effective Immobilization of the Photocatalysts, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2012, 401, 8– 16.
- [138] Athauda T.J., Butt U., Ozer R.R., One-dimensional Hierarchical Composite Materials Based on ZnO Nanowires and Electrospun Blend Nanofibers, *RSC Adv.*, 2013, 3, 21431.
- [139] Athauda T.J., Butt U., Ozer R.R., Hydrothermal Growth of ZnO Nanorods on Electrospun Polyamide nanofibers, *MRS Communications*, 2013, 1-5.
- [140] Ding Q., Miao Y., Liu T., Morphology and Photocatalytic Property of Hierarchical Polyimide/ZnO Fibers Prepared via a Direct Ion-exchange Process, *ACS. Appl. Mater. Interfaces*, 2013, 5, 5617–5622.
- [141] Panthi G., Barakat N.A.M., Al-Deyab S.S., El-Newehy M., Pandeya D.R., Kim H.Y., Interior Synthesizing of ZnO Nanoflakes Inside Nylon-6 Electrospun Nanofibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013.2025-2032.

- [142] Jiang Z., Huang Z., Yang P., Chen J., Xin Y., Xu J., High PL-Efficiency ZnO Nanocrystallites/PPV Composite Nanofibers, *Composites Science and Technology*, 2008, 68, 3240–3244.
- [143] Jun J.H., Cho K., Yun J., Suh K.S., Kim T.Y., Kim S., Enhancement of Electrical Characteristics of Electrospun Polyaniline Nanofibers by Embedding the Nanofibers with Ga-doped ZnO Nanoparticles, *Organic Electronics*, 2008, 9, 445–451.
- [144] Melo E., Alves K.G.B., Melo C.P., Synthesis of Fluorescent PVA/Polypyrrole-ZnO Nanofibers, *J. Mater. Sci.*, 2013, 48, 3652–3658.
- [145] Kayaci F., Akgun Ç.O., Donmez I., Biyikli N., Uyar T., Polymer–Inorganic Core–Shell Nanofibers by Electrospinning and Atomic Layer Deposition: Flexible Nylon–ZnO Core–Shell Nanofiber Mats and Their Photocatalytic Activity, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, 4, 6185–6194.
- [146] Kayaci F., Akgun Ç.O., Donmez I., Biyikli N., Uyar T., Surface-decorated ZnO Nanoparticles and ZnO Nanocoating on Electrospun Polymeric Nanofibers by Atomic Layer Deposition for Flexible Photocatalytic Nanofibrous Membranes, *RSC Adv.*, 2013, 3, 6817–6820
- [147] Bauer A.W., Kirby W.M., Sherris J.C., Turck M., Antibiotic Susceptibility Testing by a Standardized Single Disk Method, *Am. J. Clin. Path.*, 1966, 45, 493–496.
- [148] Harper C.A., *Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites*, 4th Edition, McGraw-Hill Handbooks. New York, USA, 2004.
- [149] Resource org, <ftp://law.resource.org/pub/us/cfr/ibr/003/astm.e168.1967.pdf>, Temmuz 2015.
- [150] Dünya Sağlık Örgütü, http://www.who.int/ipcs/publications/training_poisons/basic_analytical_tox/en/index13.html, Temmuz 2015.
- [151] ECHA Avrupa, http://echa.europa.eu/searchchemicals?p_auth=k7pm29fH&p_p_id=searchchemicals_WAR_echarevsubstanceportlet&p_p_lifecycle=1&p_p_state=normal&p_p_mode=view&p_p_col_id=column1&p_p_col_count=1&_searchchemicals_WAR_echarevsubstanceportlet_jspPage=%2Fhtml%2Fsearchchemicals%2Fview.jsp&_searchchemicals_WAR_echarevsubstanceportlet_selectedSubstanceName=Zinc+oxide+%28ZnO%29&_searchchemicals_WAR_echarevsubstanceportlet_selectedSubstanceEc=617-101-6&searchchemicals_WAR_echarevsubstanceportlet_selectedSubstanceCas=8051-03-4&_searchchemicals_WAR_echarevsubstanceportlet_chooseAsHighlighted=true&searchch, Temmuz 2015.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı SOYADI : Zeynep İŞLEK CİN
Doğum Tarihi ve Yeri : 1980 – İzmir
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : zeyn_i@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

<u>Derece</u>	<u>Alan</u>	<u>Üniversite</u>	<u>Mezuniyet Yılı</u>
Lisans	Tekstil Mühendisliği	Ege Üniversitesi	2003