



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI**

**POLİMER ESASLI FONKSİYONEL NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN
ÜRETİMİ**

DOKTORA TEZİ

KEVSER ÖZDEMİR

DANIŞMAN: PROF. DR. M. ATILLA TAŞDELEN

**YALOVA
EYLÜL 2022**



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM
POLİMER MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

POLİMER ESASLI FONKSİYONEL NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN
ÜRETİMİ

DOKTORA TEZİ

KEVSER ÖZDEMİR
155301001

DANIŞMAN: PROF. DR. M. ATILLA TAŞDELEN

YALOVA
EYLÜL 2022



Aileme,

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez/Proje Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım “Polimer Esaslı Fonksiyonel Nanokompozit Malzemelerin Üretimi” başlıklı bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Kevser ÖZDEMİR





ÖNSÖZ

Doktora eğitimim boyunca benden yardımlarını esirgemeyen, akademik anlamda bana her zaman destek olan ve doğru yolu gösteren sayın danışman hocam Prof. Dr. M. Atilla TAŞDELEN'e, bu süreçte tüm fedakarlığı ile hep yanımda olan canım anneme, benden maddi-manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili kardeşime, bana güç veren sevgili babama ve tüm aileme, çalışmalarım esnasında ihtiyacım olan ekipmanı sağlayan sevgili INOVENSO Ltd. ailesine, sıkıştığım tüm zamanlarda bana yardımcı olan sevgili arkadaşım Zühal Yurtbaşı' na teşekkür ederim.

Bu tez çalışması desteklenmesine olanak sağlayan YÖK 100/2000 Doktora Bursiyer Projesi'ne ve Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimi'ne (Proje No: 2021/DR/0001) teşekkür ederim.

Eylül – 2022

Kevser ÖZDEMİR





İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN	i
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	v
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ.....	ix
TABLolar LİSTESİ	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii
ÖZET.....	xix
ABSTRACT.....	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı	2
1.2. Literatür Araştırması	3
1.3. Hipotez	11
2. NANOLİFLER.....	13
2.1. Elektroegirme Yöntemi ile Nanolif Üretimi	15
2.1.1. Çözeltiden elektroegirme yöntemi ile nanolif üretimi.....	15
2.1.2. Eriyikten egirme yöntemi ile nanolif üretimi	20
2.2. Islak Çekim Yöntemi ile Nanolif Üretimi	21
2.3. Santrifüj Jet Egirme Yöntemi ile Nanolif Üretimi	22
2.4. Üfleli/Şişirmeli Egirme Yöntemi ile Nanolif Üretimi	24
2.5. Faz Ayırma Yöntemi ile Nanolif Üretimi	26
2.6. Karbondioksit (CO ₂) Lazerli Süpersonik Çekim ile Nanolif Üretimi	26
2.8. Kendiliğinden Nanolif Oluşumu (Self Assembly)	27
2.7. Şablon ile Nanolif Üretimi	28
2.9. Sonokimyasal Yöntem ile Nanolif Üretimi.....	29
2.10. Denizde Adalar Yöntemi ile Nanolif Üretimi	30
3. ELEKTROEGİRME YÖNTEMİ.....	33
3.1. Elektroegirme Yönteminin Tarihi	33
3.2. Elektroegirme Yönteminin Çalışma Prensipleri.....	34
3.3. Ortak Eksenli (Koaksiyel) Elektro-egirme Yöntemi.....	35
3.4. Elektroegirme Yönteminin Uygulama Alanları	39
3.4.1. Koruyucu giysi uygulamaları	40
3.4.2. Filtrasyon uygulamaları	41
3.4.3. Biyomedikal uygulamalar.....	42



3.4.3.1. İlaç ve farmasötik bileşimin salınımı.....	42
3.4.3.2. Doku mühendisliği	43
3.4.4. Yara örtüsü (Yaması).....	44
3.4.5. Diğer uygulama alanları	45
4. CLICK KİMYASI.....	47
4.1. Siklokatılma Tepkimesi.....	48
4.2. Karbon-Karbon Çifte Bağa Katılması	49
4.3. Nükleofilik Halka Açılma Reaksiyonu	49
4.4. Non-Aldol Karbonil Kimyası	49
5. MATERYAL VE METHOD	51
5.1. Kullanılan Kimyasallar.....	51
5.2. Yöntemler.....	54
5.2.1. Azid fonksiyonlu poli(vinil klorür) (PVC-N ₃) sentezi	54
5.2.2. Eşzamanlı CuAAC click reaksiyonu ve elektroegirme işlemi	55
5.3. Kullanılan Cihazlar.....	56
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	61
6.1. FT-IR Karakterizasyonu.....	61
6.2. ¹ H-NMR Karakterizasyonu	64
6.3. DSC Karakterizasyonu	65
6.4. SEM Karakterizasyonu.....	66
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	71
KAYNAKLAR	73
ÖZGEÇMİŞ	87
TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER.....	87
DİĞER YAYIN VE ESERLER.....	87



SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

SİMGELER

ν	: Dalga Sayısı
δ	: Delta
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat

KISALTMALAR

β -CD	: Beta-siklodekstrin
CA	: Selüloz Asetat
CDCA	: Kenodeoksikolik Asit
CuAAC	: Bakır Katalizörlü Azid-Alkin Siklokatalıma Click Kimyası
Cu(I)	: Bakır(I)
Cu(II)	: Bakır(II)
Cu(II)SO ₄	: Bakır(II) Sülfat Pentahidrat
DMF	: N,N-dimetilformamid
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FA	: Fenil Asetilen
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
¹ H-NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans
kV	: Kilovolt
MAEE	: Mekanik Alan Elektroeğirme
MEE	: Mekano Elektroeğirme
Mn	: Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
Mw	: Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
nm	: Nanometre
PA	: Poliamid
PAN	: Poliakrilonitril
PCL	: Poli(ϵ -kaprolakton)
PET	: Poli(etilen teraftalat)
PLA	: Poli(laktik asit)
POSS	: Poliherdal Oligomerik Silseskuokzan
PP	: Polipropilen
ppm	: Milyonda Bir Parça
PS	: Polistiren
PVC	: Poli(vinil klorür)
PVDF	: Poli(viniliden diflorür)
rpm	: Dakikadaki Devir Sayısı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
Tg	: Camsı Geçiş Sıcaklığı
THF	: Tetrahidrofuran
YAE	: Yakın Alan Elektroeğirme
μm	: Mikrometre



TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 2.1. Nanolif üretim yöntemlerinin avantaj ve dezavantaj kıyaslaması	15
Tablo 5.1. Kullanılan PVC'nin özellikleri	51
Tablo 5.2. Kullanılan NaN_3 'ün özellikleri	51
Tablo 5.3. Kullanılan FA'nın özellikleri.....	52
Tablo 5.4. Kullanılan $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'nun özellikleri.....	52
Tablo 5.5. Kullanılan DMF'nin özellikleri	53
Tablo 5.6. Kullanılan THF'nin özellikleri	53
Tablo 5.7. Kullanılan metanolün özellikleri	54
Tablo 6.1. Elektriksel olarak pozitif yüklü kolektör ile çalışılmış eşzamanlı CuAAC click reaksiyonu ve elektro eğirme yönteminin deneysel parametreleri ve verileri	63
Tablo 6.2. Elektriksel olarak negatif yüklü kolektör ile çalışılmış eşzamanlı CuAAC click reaksiyonu ve elektro eğirme yönteminin deneysel parametreleri ve verileri	64



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Akıllı yüzeye sahip çapraz bağlı nanolifler [23].....	4
Şekil 1.2. Elektroeğirme ile eş zamanlı gerçekleştirilen click kimyası sonucu farklı yapılarda nanolif eldesi [27]	5
Şekil 1.3. Biyofonksiyonlu ajanlar içeren PCL fiberleri [29]	6
Şekil 1.4. Biyobozunur kopolimerlerden elde edilen elektroeğirilmiş nanolifler [31]	7
Şekil 1.5. Sülfür(VI)-florid yer değiştirme reaksiyonu ile elde edilen nanolifler [33]	8
Şekil 1.6. 1,3-dipolar Huisgen halka açılması reaksiyonu ile elde edilen nanolifler [34].....	9
Şekil 1.7. PAN zeminine click kimyası uygulanarak farklı grup ilavesi [36]	10
Şekil 1.8. Click kimyası ve elektro eğirme yönteminin kombinasyonuna örnek çalışma [38]	11
Şekil 2.1. Elektroeğirme üretim yöntemleri	14
Şekil 2.2. Elektroeğirme yönteminin tarihsel gelişimi [47, 48]	16
Şekil 2.3. Elektroeğirme yönteminin genel gösterimi [51]	17
Şekil 2.4. Manyetik alan elektroeğirme yönteminin genel gösterimi [62].....	18
Şekil 2.5. YAAE yöntemiyle elde edilen nanolif örneği [63]	19
Şekil 2.6. MEE yönteminin genel elemanları [45, 48].....	20
Şekil 2.7. Eriyikten elektroeğirme yönteminin genel gösterimi [64].....	21
Şekil 2.8. Islak çekimle nanolif üretim şeması [44].....	22
Şekil 2.9. Santrifüj jet eğirme ile nanolif üretim şeması [68]	23
Şekil 2.10. Santrifüj jet eğirme yönteminin genel şeması [67]	24
Şekil 2.11. Üfleli/şişirmeli eğirmenin genel şeması [62, 70]	24
Şekil 2.12. Eriyikten üfleli/şişirmeli eğirmenin çalışma prensibi [62, 68]	25
Şekil 2.13. Eriyikten üfleli/şişirmeli eğirmenin genel şeması [72]	25
Şekil 2.14. Faz ayırımı yöntemi ile nanolif eldesinin gösterimi [68].....	26
Şekil 2.15. Karbondioksit (CO ₂) lazerli süpersonik çekim şeması [73]	27
Şekil 2.16. Kendiliğinden nanolif oluşumu [74].....	28
Şekil 2.17. Şablon ile nanolif üretim şeması [68]	29
Şekil 2.18. Sonokimyasal yönteminin şeması [80]	30
Şekil 2.19. Denizde adalar yöntemiyle elde edilen nanolif örnekleri [48, 81].....	31
Şekil 3.1. Elektroeğirme yönteminin genel gösterimi [99]	35
Şekil 3.2. Elektro-eğirme yöntemiyle yapılan 2002-2021 yılları arasındaki nanokompozit yayın sayıları	36



Şekil 3.3. Ortak eksenli elektroegirme yönteminin şematik olarak gösterimi [105]	37
Şekil 3.4. Ortak eksenli iğne [105].....	37
Şekil 3.5 İç-kabuk (core-shell) yapıli nanolifin TEM görüntüsü [107]	38
Şekil 3.6. İç-kabuk (core-shell) yapıli kompozit nanoliflerin SEM görüntüsü [107]	38
Şekil 3.7. Elektroegirme yönteminin uygulama alanları [113]	40
Şekil 3.8. Elektroegirme yöntemi ile üretilen nanoliflerin koruyucu maske uygulamalarında kullanımı [116]	41
Şekil 3.9. Elektroegrilmiş nanolif ile yapılandırılmış filtreler [120]	42
Şekil 3.10. Kontrollü ilaç salınımının şematik gösterimi [122]	43
Şekil 3.11. Elektroegrilmiş nanoliflerin doku mühendisliğinde uygulanması [126]	44
Şekil 3.12. Elektroegrilmiş nanoliflerden yapılmış yara örtü malzemesi [127]	45
Şekil 4.1. Click kimyasının genel gösterimi [138].....	48
Şekil 4.2. Cu(I) katalizörlü azid-alkin siklokatılma (CuAAC) click reaksiyonu mekanizması [134]	49
Şekil 5.1. Azid fonksiyonlu PVC sentezinin üretim şeması	55
Şekil 5.2. Elektroegirme çözeltisinin hazırlanması.....	56
Şekil 5.3. Starter model elektroegirme cihazı	56
Şekil 5.4. FT-IR spektroskopisi	57
Şekil 5.5. ¹ H-NMR spektroskopisi.....	57
Şekil 5.6. DSC cihazı	58
Şekil 5.7. Elementel analiz cihazı	58
Şekil 5.8. SEM cihazı.....	59
Şekil 5.9. Numune kaplama cihazı.....	59
Şekil 6.1. Elektro-egirme ortamında gerçekleştirilen click reaksiyonun FT-IR spektroskopisi ile takibi.....	61
Şekil 6.2. Elektro-egirme ortamında gerçekleştirilen click reaksiyonun ¹ H-NMR spektroskopisi ile takibi.....	65
Şekil 6.3. Elektro-egirme ortamında gerçekleştirilen click reaksiyonun DSC cihazı ile takibi	66
Şekil 6.4. (a) Çalışma 6 ve (b) Çalışma 13'te elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri ve çap dağılım histogramları	67
Şekil 6.5. Çalışma 5'de elde edilen nanoliflerin SEM görüntüsü ve çap dağılım histogramı.....	68
Şekil 6.6. Çalışma 2'de elde edilen nanoliflerin SEM görüntüsü ve çap dağılım histogramı.....	68



Şekil 6.7. Çalışma 12’de elde edilen nanoliflerin SEM görüntüsü ve çap dağılım histogramı.....	69
Şekil 6.8. Çalışma 10’da elde edilen nanoliflerin SEM görüntüsü ve çap dağılım histogramı.....	69





POLİMER ESASLI FONKSİYONEL NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN ÜRETİMİ

ÖZET

Nanokompozitler, yüksek yüzey-hacim oranına sahip malzemeler olduklarından malzemenin saf haline göre daha iyi mekanik, termal, optik, kimyasal ve fiziksel özellikler göstermektedirler. Yeni nesil nanokompozit malzemelerden biri haline gelmiş olan nanolifler, küçük boyutları sayesinde daha yüksek yüzey alanı/hacim oranı, düşük yoğunluk, düşük özgül ağırlık, yüksek gözeneklilik, küçük gözenek boyutu, yüksek biyo-uyumluluk, mukavemet, pürüzsüz yapısı ve kaplama özelliklerine sahiptirler. Elektro-eğirme tekniği, son zamanlarda nanolif üretiminde en sık kullanılan yöntemdir ve bu yöntemle üretilen lifler klasik yöntemle üretilen liflerden yüz kez daha küçük yarıçapta olabilmektedir. Click kimyası yüksek verim alınabilen, birçok fonksiyonel grupla uyumlu olan, yüksek seçicilik ile gerçekleşen, fonksiyonel grup çeşitliliğine olanak sağlayan, kısa reaksiyon sürelerine sahip olan, kullanılan çözücülere karşı hassas olmayan, kromatografik yöntemler kullanılmadan ayrılabilen, zararsız ve ihmal edilebilir derecede düşük konsantrasyonda yan ürünler oluşturan reaksiyonlar topluluğu olarak bilinmektedir. Bu çalışmada, elektro-eğirme tekniğinin click kimyası ile aynı zamanda uygulanması sağlanarak poli(vinil klorür) (PVC) esaslı fonksiyonel nanoliflerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Elektriksel ortamda bakır (I) katalizli azid-alkin siklokatılma click kimyasının (CuAAC) gerçekleştirilebildiği Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve proton nükleer manyetik spektroskopisi (^1H -NMR) yöntemleriyle ispatlanmıştır. CuAAC click reaksiyonlarının etkinliği, PVC'nin azid bandındaki azalma takip edilerek FT-IR spektroskopisi ile izlenmiştir. En iyi CuAAC click verimi, optimize edilmiş koşulda (6:2:0,01= azid-fonksiyonlu PVC: fenil asetilen: bakır(II) sülfat pentahidrat, 35 kV voltaj, negatif yüklü kolektör ve 0,1 mm/saat besleme hızı) %70 olarak bulunmuştur. Ek olarak, ^1H -NMR spektroskopisi, PVC- N_3 ve fenil asetilenin click ürününün kimyasal yapısını doğrulamıştır ve CuAAC click verimi %69,2 olarak hesaplanmıştır. PVC- N_3 'ün yerinde fonksiyonlandırılması sonucu elde edilen nanolifin, diferansiyel tarama kalorimetresi ile termal özellikleri incelendiğinde fenil asetilen fonksiyonlu nanolifin daha yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip (86,1 °C) olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen liflerin nanoboyutta olduğu taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gösterilmiştir. Nanoliflerin çapları SEM ile incelenmiştir ve nanolif çapları 20-400 nm arasında bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Click kimyası, Elektro-eğirme, Nanolifler



PRODUCTION OF POLYMER BASED FUNCTIONAL NANOCOMPOSITE MATERIALS

ABSTRACT

Since nanocomposites are materials with a high surface-to-volume ratio, they show better mechanical, thermal, optical, chemical and physical properties compared to the pure form of the material. Nanofibers, which have become one of the new generation nanocomposite materials, have higher surface area/volume ratio, low density, low specific gravity, high porosity, small pore size, high biocompatibility, strength, smooth structure and coating properties thanks to their small size. Electrospinning technique is the most frequently used method in nanofiber production recently and the fibers produced by this method can be a hundred times smaller radius than the fibers produced by the classical method. Click chemistry is known as a set of reactions that are highly efficient, compatible with many functional groups, perform with high selectivity, allow functional group diversity, have short reaction times, are not sensitive to the solvents used, can be separated without using chromatographic methods, are harmless, and forms by-products in negligible low concentrations. In this study, in-situ preparation and functionalization of poly(vinyl chloride) (PVC) nanofiber was investigated by combination of copper(I)-catalyzed azide alkyne cycloaddition (CuAAC) click chemistry and electrospinning methods. The successful production of functional PVC nanofibers has been confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and proton nuclear magnetic spectroscopy (^1H -NMR) methods. The efficiency of CuAAC click reactions was monitored by FT-IR spectroscopy through the decrease on the azide band of PVC. The best CuAAC click efficiency was found as 70% with optimized condition (6:2:0,01= azide-functional PVC: phenylacetylene: copper(II) sulfate pentahydrate, 35 kV voltage, negatively charged collector and 0,1 mm/h feeding speed). In addition, ^1H -NMR spectroscopy confirmed the chemical structure of clicked product of PVC- N_3 and phenylacetylene and the CuAAC click efficiency was calculated as 69,2%. The in-situ functionalization of PVC- N_3 led to obtain improved thermal properties of the clicked product (86.1 °C) based on differential scanning calorimeter (DSC). The obtained fibers are in nanoscale that proved by scanning electron microscopy (SEM). The diameters of nanofibers were investigated by SEM and nanofiber diameters were found between 20-400 nm.

Keywords: Click chemistry, Electrospinning, Nanofibers



1. GİRİŞ

Günümüzde sıkça karşılaştığımız polimer esaslı nanokompozitler malzemeler; takviye malzemelerinin boyutlarından en az birisinin nanoboyutta (metrenin milyarda biri) olduğu, polimer matrisin özelliklerini iyileştirmek için kullanılan malzemelerdir. Yüksek en-boy oranına sahip olan nanokompozit malzemeler, saf polimere göre daha iyi mekanik, termal, optik, kimyasal ve fiziksel özellikler göstermektedirler. Endüstride en çok kullanılan nanoboyutlu takviye malzemeleri nanokiller (tek boyutu nano seviyesinde), nanolifler (iki boyutu nano seviyesinde), nanotüpler (iki boyutu nano seviyesinde) ve nanopartiküller (üç boyutu nano seviyesinde)'dir. Nanoteknolojik ürünler arasında sürekli geliştirilmekte olan nanolifler; yüksek gözeneklilik, spesifik yüzey alanları, doğal hücre dışı matris yapısını taklit edebilme, ilaç taşıyıcı olarak kullanılabilme, hücre çoğalmasına uygun ortam oluşturma gibi özelliklerinden dolayı doku iskeleleri, biyomalzemeler (yara örtüleri, yapay damar), sensörler, yüksek verimli filtrasyon sistemleri, elektronik aletler, tekstil ürünleri, gıda paketlenme, koruyucu giysiler, membranların üretimi gibi çok geniş uygulama alanına sahiptirler [1-7]. Nanolif üretiminde birçok yöntem bulunmaktadır. Son zamanlarda, liflerin iyi kontrol edilebilmesi, boyut dağılımları, yüzey alanı, morfolojik yapıları, ultra ince elyaf üretimi, kullanım kolaylığı, çevreye duyarlı olması, düşük maliyetli üretimi, yöntemin basit bir teknik olması ve üstün performansa sahip özellikler göstermesi sebebiyle sıkça kullanılan elektroğirme yöntemi, nanolif üretimi için en etkin yöntemdir [1, 2, 8, 9].

Elektroğirme tekniği ile üretilen lifler, klasik yöntemle üretilen liflerden yüz kez daha küçük yarıçapta olabilmektedir. Elektroğirme yönteminde, polimer çözeltisi veya eriyiği, iğnenin ucundan kontrollü bir şekilde beslenirken sisteme uygulanan güçlü bir elektrik alanına maruz kalır ve çözeltinin/eriyiğin moleküllerinin artı-eksi yük ile yüklenerek birbirlerini itmesi sonucunda çözelti/eriyik uzayarak incelir. Oluşan polimer jeti, kolektör (toplayıcı) denilen metal yüzey üzerinde kesintisiz ipliksi lifler halinde birikir. Böylece nanolifler elde edilmiş olur [2, 4, 10-12]. Uygulama alanına göre optimize edilebilme özelliğine sahip olan bu yöntemde voltaj, akış hızı, iğne- kolektör mesafesi, sıcaklık, nem gibi birçok parametre etkilidir. Bunun yanında, çalışılmak istenen malzemeye uygun özel tasarım iğneler ile istenen özellikte nanolif yapıları elde edilmektedir. Böylece elde edilen yeni kompozit malzemenin mekanik,

kimyasal, termal ve yüzey özellikleri saf malzemeye göre çok daha iyi özellikler göstermektedir.

Polimer zincirleri üzerine farklı fonksiyonel grup yada polimer zincirleri eklenerek kimyasal ve fiziksel özelliklerinde iyileştirmeler yapılabilmektedir [13]. Günümüzde yeşil kimya (Green Chemistry) olarak ta adlandırılan çevreye duyarlı kimyasal sentez yöntemlerinden biri olan click reaksiyonları, terminal asetilenler ve azidler arasında gerçekleşen polimer fonksiyonlandırılmasında kullanılan yaygın olarak bilinen reaksiyonlardır [14-18]. Bakır(I) katalizörlüğünde gerçekleşen CuAAC, bakır(I) (Cu(I)) katalizörü tepkime karışımına doğrudan katıldığı gibi dolaylı olarak bakır(II) (Cu(II))'nin indirgenmesiyle de sisteme dahil edilebilir. Uygun indirgenme ajanları kullanarak kimyasal yollarla, elektrokimyasal veya fotokimyasal yöntemlerle Cu(II)'den Cu(I)'e üretimi etkin bir şekilde gerçekleştirilmektedir [19-21].

Bu çalışmada; CuAAC click reaksiyonunu gerçekleştirebilmek için PVC'nin fonksiyonlandırılması ile azid gruba sahip polivinil klorür (PVC-N₃) sentezlenmiştir. Daha sonra PVC-N₃ ile çeşitli alkin grubu içeren kimyasallarla eş zamanlı gerçekleşen CuAAC click kimyası ve elektroegirme yöntemiyle fonksiyonel nanolifler elde edilmiştir. Geliştirilen bu yöntem, elektroegirme yöntemi ve click kimyasının avantajlarını bir araya getirerek, üstün özelliklerinden dolayı birçok endüstriyel ve teknolojik uygulamada kullanılabilecek fonksiyonel nanoliflerin yerinde üretimini sağlanmış olacaktır.

1.1. Tezin Amacı

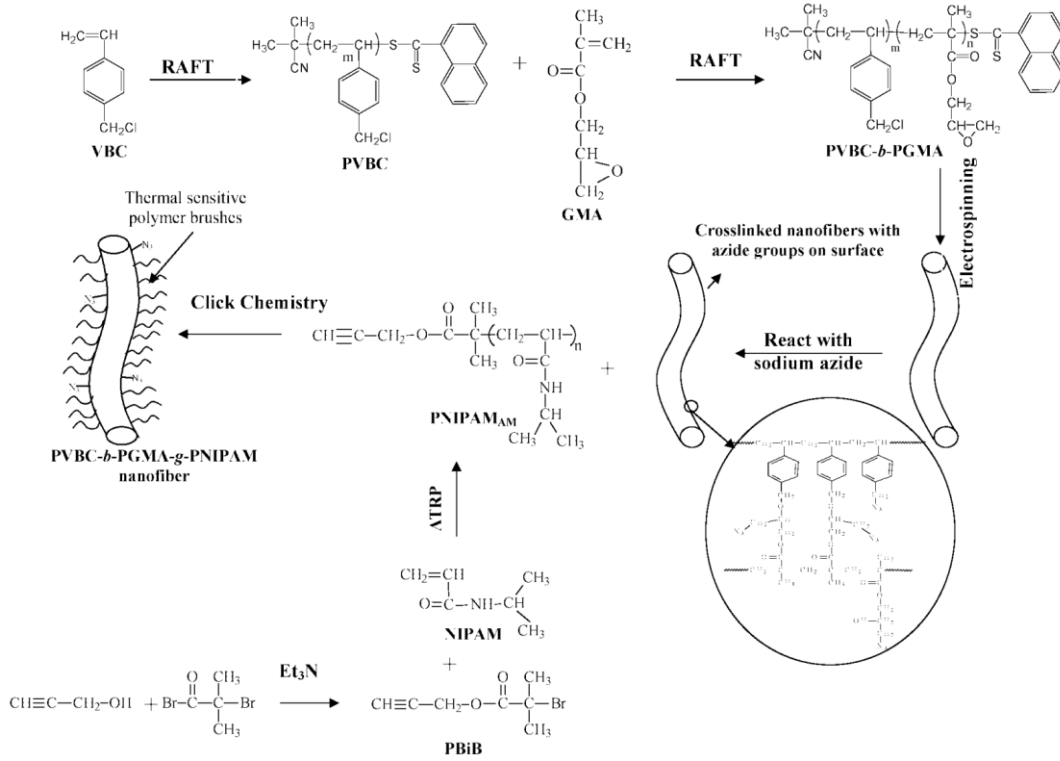
Bu tez çalışmasının, elektroegirme yönteminin elektrik akımı sayesinde bakır(II) sülfat pentahidrat (Cu(II)SO₄)'ün indirgenmesiyle, gerekli Cu(I) katalizörünün üretilerek gerçekleştirildiği CuAAC click kimyası ile elektroegirme işlemi sırasında nanoliflerin işlevselleştirilmesinin ilk örneklerinden birisi olması amaçlanmaktadır. Bu amaçla, click kimyasına uygun bir polimer olan PVC-N₃, PVC'nin sodyum azid ile nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları ile basitçe sentezlenmiştir. Daha sonra, eş zamanlı sentez stratejisi ile fonksiyonel nanoliflerin üretimi için CuAAC click reaksiyonu ile farklı elektro-egirme koşulları araştırılmıştır. Eş zamanlı yaklaşımının avantajları, çeşitli kimyasal işlevselliklere tolerans gösterilebilmesi, reaksiyon adımlarının, süresinin ve solvent tüketiminin azaltılması, yüksek verim sağlanması ve esnek koşullar altında nanolif üretiminin gerçekleştirilebilmesidir. Bu nedenle, elektroegirme yöntemi ile eş

zamanlı gerçekleştirilecek click kimyası, istenilen işlevselliklerinden dolayı çeşitli endüstriyel ve teknolojik uygulamalarda kullanılabilen fonksiyonel nanoliflerin yerinde üretimi için büyük bir potansiyele sahiptir.

1.2. Literatür Araştırması

Lancuski ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, biyobozunur ve biyoyumlu özelliği sebebiyle biyomedikal uygulamalarda tercih edilen poli(ϵ -kaprolakton) (PCL), azid grubuyla fonksiyonlandırılıp elektroeğirme yöntemi ile nanolifleri elde edilmiştir. Bu nanolifler üzerindeki lokalize edilmiş gruplar sayesinde çeşitli kimyasallar ile tepkimeye sokularak click reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Ve elde edilen yapı iskelesi doku mühendisliğinde kullanılmıştır [22].

Biyosensör, doku mühendisliğinde hücre tedavisinde yapı iskelesi, ilaç ve gen aktarımı için taşıma materyalleri olarak kullanılabilen, elektroeğirme yöntemi ile akıllı yüzeye sahip çapraz bağlı nanolifler hazırlanmıştır (Şekil 1.1). Poli(4-vinilbenzil klorid) ve poli(glisidil metakrilat) blok kopolimerleri sentezlendikten sonra elektroeğirme yöntemi ile nanolifleri elde edilmiştir. PVBC-*b*-PGMA nanolifleri sodyum azid çözeltisine maruz bırakıldığında, nanoliflerin yüzeyine azido grupları tutunmuş ve çapraz bağlı yapılar meydana gelmiştir. Çapraz bağlı PVBC-*b*-PGMA nanolifleri ile ısıya duyarlı poli(N-izopropilakrilamid) (PNIPAM) arasında click reaksiyonu gerçekleştirilmiştir [23].



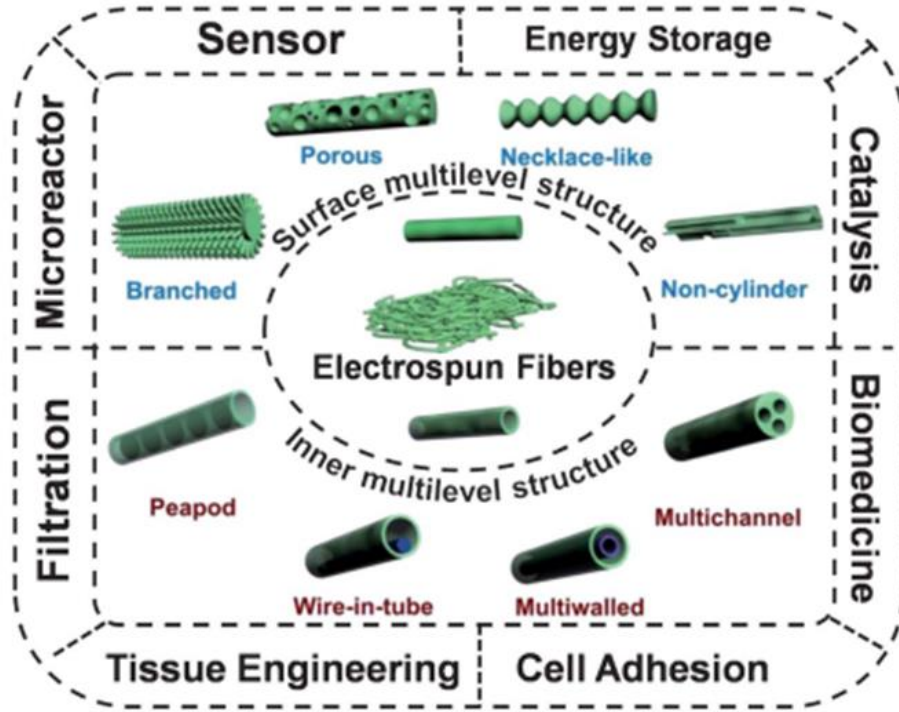
Şekil 1.1. Akıllı yüzeye sahip çapraz bağlı nanolifler [23]

Başka bir çalışmada, click kimyası modifikasyonu ve elektroegirme ile mükemmel stabilite ve antibakteriyel özellikteki PAN ve Ag içeren nanolifler kolay ve kontrollü bir şekilde sentezlendi. Antibakteriyel nanolifler Tıbbi uygulamalarda, kişisel-ev-kamu tekstil ürünlerinde kullanılmak üzere hazırlanılmıştır [24].

Filtrasyon uygulamalarında kullanılmak üzere elektroegirme ve click reaksiyonu gerçekleştirilerek yüzey alanı büyük olan membranlar geliştirilmiştir. Elektroegirme ile elde edilen selüloz asetat nanolifleri alkin grupları ile etkileştirilerek click reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Biotin-selüloz nanolifi içeren membran üretimi sağlanmıştır [25].

Farklı bir çalışmada, bir indüksiyon ortamının eklenmesiyle biyokimyasal ipuçlarını manipüle ederek, kültür yapısının çevresel ve fiziksel faktörlerinin kombinasyonu click kimyası ile işlevsel hale getirerek, epidermis benzeri yapıların gelişmesiyle yağ adipoz kaynaklı kök hücreler epidermal yapıya eklenebilmesi, keratin ve filagrin gibi erken ve orta epidermal farklılaşma belirteçlerinin ifadesiyle doğrulanmıştır. PVA/jelatin/azid çözeltisinde click reaksiyonu gerçekleştikten sonra elektroegirme ile PVA/jelatin/azid nanolifleri elde edilmiştir [26].

Wu ve arkadaşları, yaptıkları çalışma ile farklı uygulama alanlarında kullanılacak çok çeşitli elektroğrılmış nano-mikro boyutlu lifler elde etmişlerdir. Şekil 1.2’de gösterilen çok katmanlı yüzey ve iç yapılı elektroğrılmış lifler üretmişlerdir. Çok katmanlı yüzey yapılar, sensör ve mikoreaktör olarak kullanılan gözenekli, dallanmış ve silindirik olmayan deforme yapıları içermektedir. Çok seviyeli iç yapılar ise filtrasyon ve doku mühendisliğinde kullanılan nanotüp içinde bezelye yapıları, çok duvarlı boru yapıları, biyomalzemelerde kullanılan boru içinde tel olarak adlandırılan çok kanallı yapıları içerirler. Zayıf elektroğrılmış liflerin yüzeylerine, click kimyası ile aynı polimerin fırça formu tutturulmuştur [27].

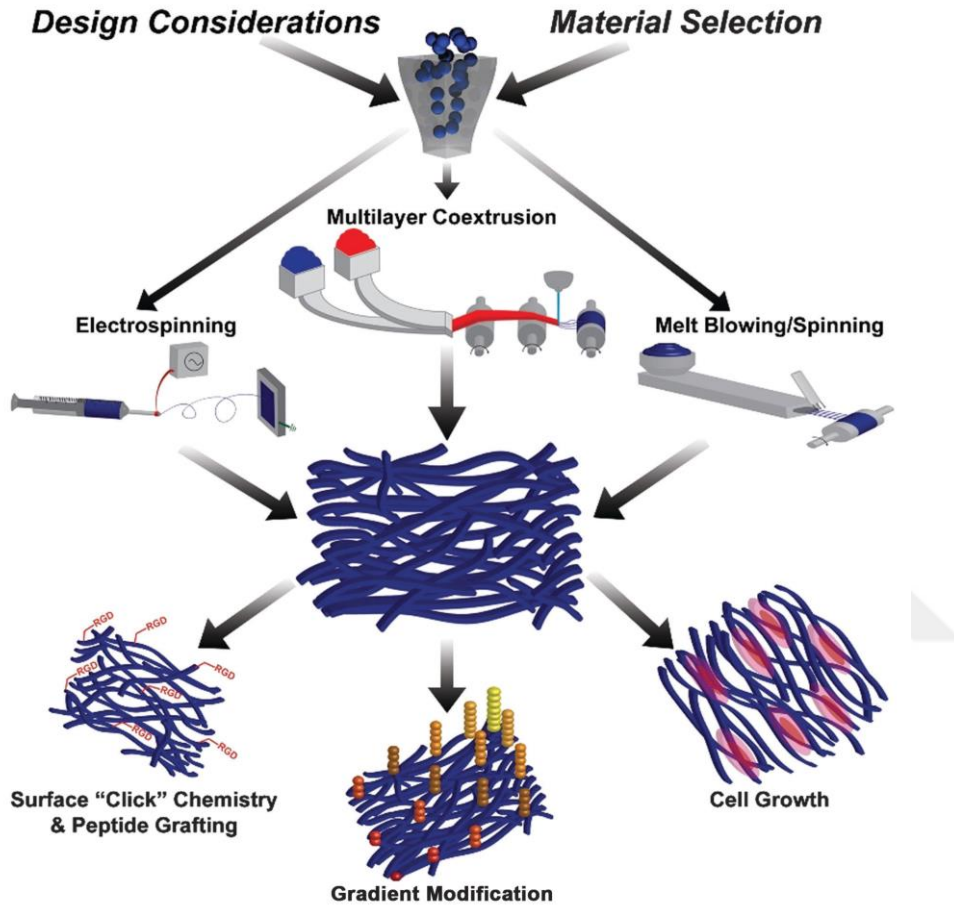


Şekil 1.2. Elektroğirme ile eş zamanlı gerçekleştirilen click kimyası sonucu farklı yapılarda nanolif eldesi [27]

Bir başka çalışmada, selüloz asetat (CA)'yı etkinleştirmek için click kimyası ve topikal uygulamalarda sürekli salım sağlamak için çapraz bağlı elektroğrılmış zeminler hazırlamak için elektroğirme yöntemi kullanılmıştır. CA azido gruplayla fonksiyonlandırıldıktan sonra elektroğirme ile nanolifler elde edilmiştir. Bu nanolif zemini gerekli kimyasallar ile etkileştirilerek click reaksiyonu gerçekleştirilmiştir [28].

Click reaksiyonu ile PCL fiberlerinin yüzeylerine biyofonksiyonlu ajanlar takılmak istendiği farklı bir çalışmada yine click reaksiyonu ve elektroğirme yönteminin

avantajları birleştirilmiştir. Click kimyası ile lif yüzeylerine fonksiyonlu birçok grup eklenerek fiberlere eşsiz özellikler sağlanmaktadır. Yeni yüzey modifikasyon stratejileri, işlevsellik ve belirli hücresel tepkilerde mevcut kimyasal ve biyokimyasal portföyü geliştirerek iskele bütünlüğünü korumak için kolay ve verimli bağlantı mekanizmalarını etkin kılar (Şekil 1.3) [29].

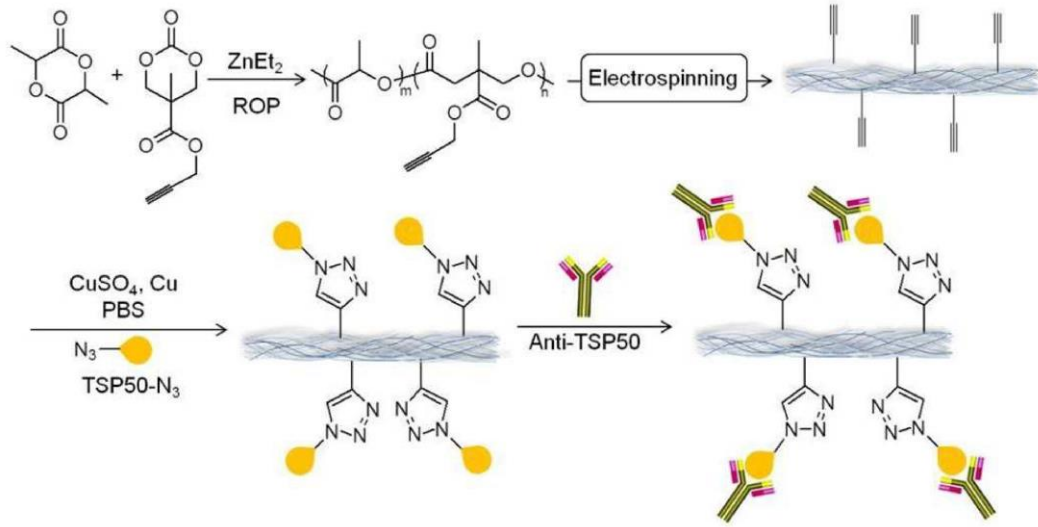


Şekil 1.3. Biyofonksiyonlu ajanlar içeren PCL fiberleri [29]

Keto ve alkin türevli polimerlerin karışımlarının elektroeğrilmesi ile elde edilen üç ayrı kimyasal içeren nanolif yapı iskeleleri click kimyası kullanılarak biyoaktif moleküller ile fonksiyonlandırılmıştır [30].

Başka bir çalışmada, click kimyası ile etkileştirilmiş nanolifler çeşitli moleküllerin ve makromoleküllerin verimli konjugasyonu yoluyla çalışılmıştır. Şekil 1.4’de gösterilen biyomoleküler immobilizasyon için kullanılan poli(laktik asit) (PLA) bazlı olup aynı zamanda alkin grupları içeren biyobozunur kopolimerlerden elde edilen reaktif

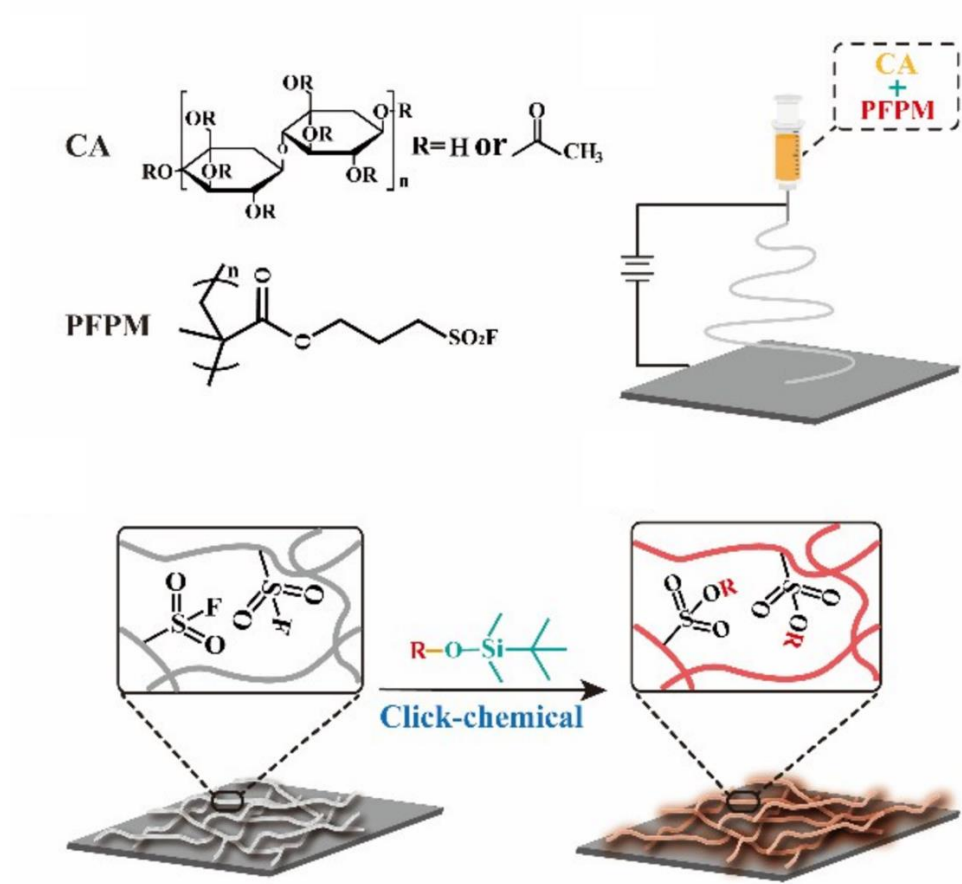
elektroeğrilmiş lifler elde edilmiştir. Nanoliflere çapraz bağ ve gözeneklilik özelliği katılmıştır [31].



Şekil 1.4. Biyobozunur kopolimerlerden elde edilen elektroeğrilmiş nanolifler [31]

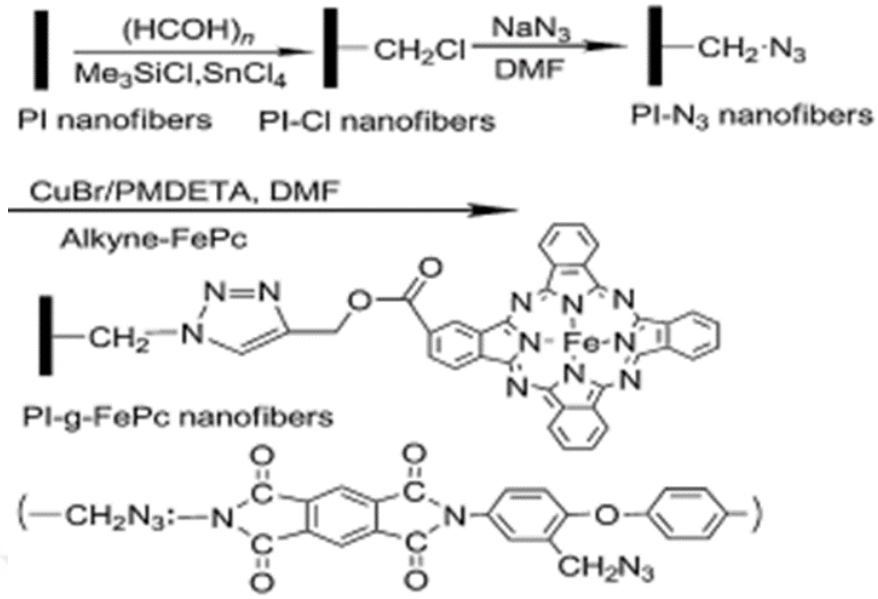
Hidrofobik özelliği ve hücre büyümesi sınırlı olmasına rağmen elektroeğrilmiş PCL lifleri biyomedikal uygulamalarda sıkça kullanılmaktadır. Oster ve ekibi PCL nanolifleri orijinal bir metotla fonksiyonlandırılarak, proteinlerin biyokonjugasyonunu aktif hale getirmişlerdir. Daha sonra fiber yüzeyinin çeşitli kimyasallarla etkileşimi ile click reaksiyonu gerçekleştirilerek biyofonksiyonlu PCL nanolifleri elde edilmiştir [32].

Selüloz asetat nanolifleri, biyomedikal uygulamalarda büyük ilgi görmektedir ancak uygun biyofonksiyonelleştirme yöntemlerinde eksiklik bulunmaktadır. Yeni tip click reaksiyonu olan Sülfür (VI)-florid yer değiştirme reaksiyonu kullanılarak daha önce karşılaşılan zorlukların çoğu giderilmiş ve biyofonksiyonlandırılmaya yeni bir platform oluşturulmuştur (Şekil 1.5) [33].



Şekil 1.5. Sülfür(VI)-florid yer değıştirme reaksiyonu ile elde edilen nanolifler [33]

Şekil 1.6'da gösterilen çalışmada, Chang ve arkadaşları, elektroegirme ve Cu(I) katalizli, azid ve alkinin 1,3-dipolar Huisgen halka açılması (click reaksiyonu) ile demir ftalosiyanın kaplı nanolifler hazırlamak için kolay ve verimli bir metodoloji geliştirmişlerdir. Elektroegirilmiş poliimid nanoliflerinin yüzeylerine click reaksiyonu ile 2-propinil ftalosiyanın demir eklemişlerdir [34].

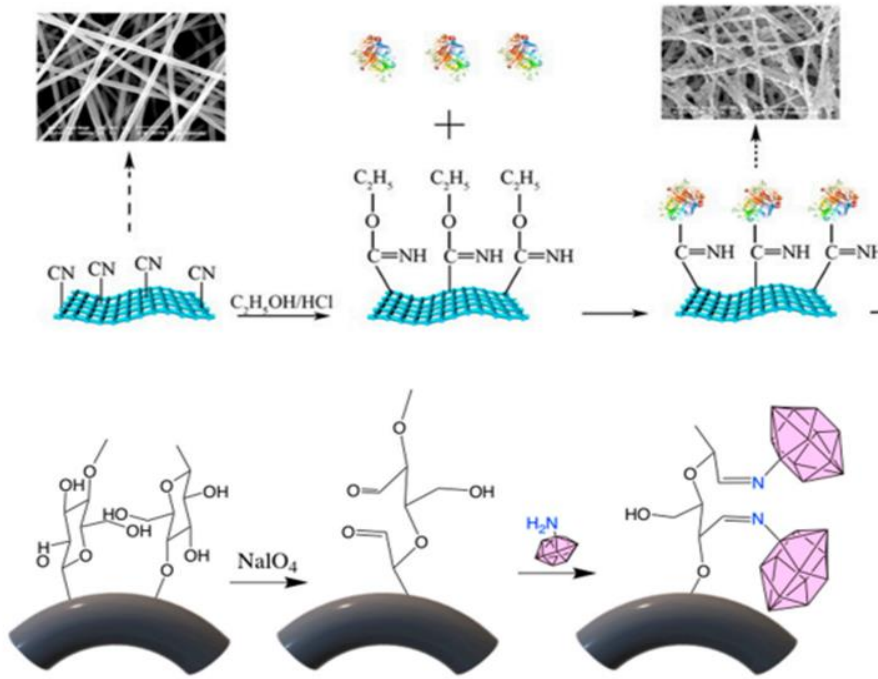


Şekil 1.6. 1,3-dipolar Huisgen halka açılması reaksiyonu ile elde edilen nanolifler [34]

CuAAC click reaksiyonu gerçekleştirildikten sonra elektroğirme işlemi uygulanarak, litokolik asit (LCA) fonksiyonlu PVC ve kenodeoksikolik asit (CDCA) fonksiyonlu PVC gibi en yaygın safra asitlerini biriktirmeyi amaçlayan çalışmada çeşitli aşamalarda elde edilen safra asidi taşıyan PVC nanolifleri ve öncülleri spektroskopik, morfolojik, ıslanabilirlik ve termal analizlerle derinlemesine karakterize edilmiştir. Yan dallarda LCA ve CDCA gruplarının PVC ana zincirine dahil edilmesi, PVC'nin hidrofilik ve termal özelliklerini iyileştirmiştir. Ayrıca, safra asidi taşıyan PVC'yi elde etmek için LCA yerine CDCA kullanıldığından, belirtilen özellikler daha da yüksek miktarda artış göstermiştir. Tüm bu çıkarımlar, belirli bir mantık çerçevesinde açıklanmaya çalışılmıştır. Safra asidi ve PVC'nin benzersiz özellikleri ve her ikisinin kimyasal yapısının etkisi birleştirilerek polimerik nanolifler elde edilmiştir. Farklı safra asitlerine sahip PVC nanolifler özellikle kanla temas halinde olan biyo-uygulamalarda kullanılacak olan PVC malzemelerin üretiminde kullanılabilir [35].

Poliakrilonitril (PAN) mekanik dayanımı ve ısı direnci sayesinde biyomolekül immobilizasyonuna uygun bir polimerdir. Smith ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, birçok immobilizasyon uygulamasının yanında elektroğirme ile oluşturulan PAN zemininin yüzeyi farklı gruplarla etkileştirip click kimyası uygulamışlardır (Şekil 1.7). Araştırmacılar, mükemmel sıcaklık ve depolama kararlılığı sağlarken başlangıçtaki

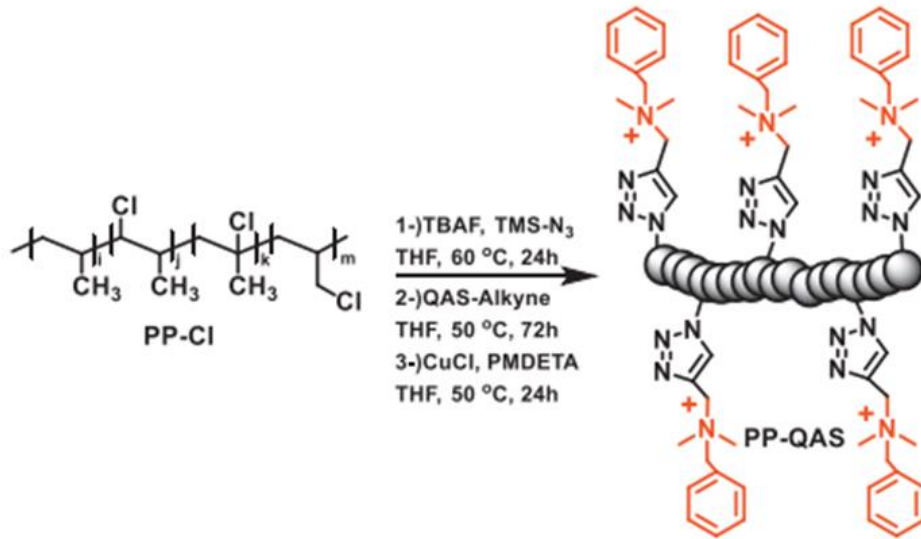
enzim aktivitesinin %70-90'ını korumayı başarmışlardır. Bu çalışmada, bakırın bakteriyel indirgenmesiyle, azid ve alkin fonksiyonlu altın nanoparçacıkları arasında gerçekleşen CuAAC click reaksiyonunu tetiklediği görülmüştür. Bakteri bakır bağlama ve redoks enzimi kaskadı, uygulanarak nanolifin yüzeyinde bakır konsantrasyonu kontrol edilerek CuAAC click reaksiyonları uygulanabildiğini böylece membranların artık bakırı emmediği ve bunun yerine click sonrasında membranın biyouyumluluğunu koruduğunu göstermişlerdir [36].



Şekil 1.7. PAN zeminine click kimyası uygulanarak farklı grup ilavesi [36]

Farklı bir çalışmada, beta-siklodekstrin (β -CD) fonksiyonlu selüloz asetat (CA) nanolifleri, elektroegirme ve click reaksiyonunun birleştirilmesiyle başarıyla hazırlanmıştır. Başlangıçta, β -CD ve elektroegrişmiş CA nanolifleri, azid- β -CD olacak ve propargil sonlu CA nanolif olacak şekilde modifiye edilmiştir. Daha sonra arasında CD'lerin nanolif yüzeyine kalıcı olarak aşılmasını sağlamak için modifiye edilmiş CD molekülleri ve CA nanolifleri arasında click reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonuçları CA-CD nanoliflerinin, nanoliflerin yüksek yüzey alanını ile CD moleküllerinin inklüzyon kompleksleştirme özelliği entegre edilerek, su arıtma ve atık su arıtma amacıyla moleküler filtreler olarak kullanılma potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir [37].

Click kimyası ve elektro eğirme yönteminin güçlü kombinasyonun, özellikle polipropilenin biyo-uygulamaları için istenilen özelliklere sahip polimerik liflerin hazırlanmasına örnek olacak başka bir çalışmada, iyi tanımlanmış kuaternize amonyum tuzu ile fonksiyonlanmış polipropilen lifleri, CuAAC click kimyası ve elektro-eğirme kombinasyonu yoluyla sentezlenmiştir (Şekil 1.8). Üretilen kuaternize amonyum tuzu ile fonksiyonlanmış polipropilen lifleri klorlanmış polipropilen lifleriyle karşılaştırılarak, ıslanabilirlik, termal ve antibakteriyel özellikler açısından analiz edilmiştir. Kuaternize amonyum tuzu segmentlerinin bir askı grubu olarak polipropilene dahil edilmesi sonucu camsı geçiş sıcaklığı artarken, ıslanabilirlikte azalma gözlemlenmiştir. Ancak elektroegirmeden sonra tüm numuneler için hidrofobik ve termal dayanım özellikleri artmıştır. Polipropilen iskelesinin doğal hidrofobik yapısı, kuaternize amonyum tuzu askı grupları ve triazol halkalarının kombinasyonu, oluşmasına neden oldu. E. coli'ye karşı iyi antibakteriyel özellik sergileyen mikrofiberler oluşmasını sağlamıştır [38].



Şekil 1.8. Click kimyası ve elektro eğirme yönteminin kombinasyonuna örnek çalışma [38]

1.3. Hipotez

Son zamanlarda hayatımızın her alanında karşımıza çıkan nanomalzemelerden sıkça kullanılan nanolifler hem endüstriyel hem de teknolojik uygulama alanlarında büyük avantaj sağlamaktadır. Nanoliflerin daha fonksiyonel hale getirmek için çeşitli kimyasal tepkimeler kullanılmaktadır. Son yıllarda polimerlerin fonksiyonel hale

getirilmesi amacıyla sıkça kullanılan CuAAC click tepkimesi birçok çalışmaya konu olmuştur. Özellikle nanolif üretiminde kullanılan polimerlerin elektroegirme işlemi öncesi ya da elektroegirme işlemi sonrası yapılan çalışmalar literatürde mevcuttur. Bu çalışmada; nanolif üretiminde diğer yöntemlere kıyasla üstün performans sağlayan elektroegirme yöntemi ve polimerlerin fonksiyonlandırılmasında sıkça kullanılan click kimyasının üstün özellikleri bir araya getirilmesi hedeflenmiştir. İki yöntem eş zamanlı gerçekleştirilerek tek adımda fonksiyonel nanolif üretiminin gerçekleştirilmesi araştırılmıştır. Yapılan spektroskopik, mikroskopik ve termal analizler sonunda elektroegirme işlemi esnasında, click reaksiyonunun başarıyla gerçekleşmesi bu tezin hipotezi olacaktır.

CuAAC click tepkimesine uygun azid fonksiyonlu polimeri elde etmek amacıyla hem halojen grubu içeren hem de elektroegirme sistemine uygun şartları sağlaması sebebiyle nanolif üretiminde ticari olarak kolay ulaşılabilen PVC tercih edilmiştir. PVC; kolay işlenebilirlik, sağlamlık, hafiflik, yanmazlık, mükemmel elektrik yalıtımı ve düşük su geçirgenliği gibi sahip olduğu üstün özellikler sebebiyle başka polimerlerin rekabet edemeyeceği performans avantajları sağlamaktadır. Nanoteknolojik, biyoteknolojik ve ilgili teknolojik uygulama alanlarında, PVC'den nanofiber yapılarını elde etmek için kullanılan en yaygın yöntem elektroegirme yöntemidir. Günümüzde, biyotıp ve doku mühendisliği başta olmak üzere nanoteknolojik, biyoteknolojik ve ilgili teknolojik uygulama alanlarında PVC'den elde edilen nanoliflerin kullanılabilmesi için çok farklı çalışmalar yapılmaktadır. Bu yöntem ile farklı özelliklere sahip PVC esaslı nanolifler kolaylıkla üretilmesi hedeflenmektedir.

2. NANOLİFLER

Nanoliflerin tanımlaması yapılacak olursa; fiber ve nano terimlerinin bir araya gelmesiyle oluşmuş bir kelimedir. Yüksek en-boy oranına (uzunluk/çap oranı) sahip esnek ve ince tek parça katı bir malzemeye fiber denilmektedir [39]. Nanometre (nm) 10^{-9} metre ölçeğinde bir birimdir. Nanolifler ise literatürde 500 nm altındaki çaplara sahip fiberler olarak karşımıza çıkmaktadır [40-42]. Bu aralıktaki boyuta sahip olan fiberler, yüksek yüzey/hacim oranı gibi dikkat çekici özelliklere sahip olmaktadır. Bu durum nanoliflerin, aynı materyaldeki mikrofiber boyutuna kıyasla daha yüksek mekanik, kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olmasını sağlamaktadır [40].

Nanoliflerin boyutsal avantajının dikkat çekmesi ile son yıllarda yapılan literatür çalışmalarındaki artış ta dikkat çeken bir orana sahiptir. Araştırmacılar bu alanda, en iyi mekanik, kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip polimerik nanolif üretme konusunda kapsamlı çalışmalar yapmaktadırlar. En çok biyotıp ve biyomühendislikte uygulama alanı bulmaktadır. Ayrıca filtrasyon cihazlarının geliştirilmesinde de kullanılabilir. Bazı özel araştırmalar ile yara iyileşmesi tedavisinde kullanılabildiği görülmektedir. Tüm bunlara ek olarak hafif malzemeler olması sebebiyle uzay uygulamalarında, asker kıyafetleri gibi uygulama alanlarında da yer edinebilmektedir. Hatta bazı nanolifler sensör, transdüser, aktüatörde hazırlanmak içinde kullanılmaktadır [40, 43].

Nanolifler birçok üretim yöntemi ile elde edilebilmektedir. Bu yöntemler Şekil 2.1’de özetlenmektedir. Bu yöntemler: elektroegirme, santrifüj jet egirme, denizde adalar yöntemi, kendi kendine düzenlenebilen üretim, ıslak egirme, şablon ile üretim, faz ayrışması yöntemi, üfleme/şişirmeli egirme, sonokimyasal yöntem ile üretim olarak literatür bilgilerinden bu bölümde derlenmektedir [44, 45].



Şekil 2.1. Elektroeğirme üretim yöntemleri

Nanoliflerin üretim yöntemlerinin sunmuş oldukları avantaj ve dezavantaj değerlendirmesi Tablo 2.1’de gösterilmiştir [46].

Tablo 2.1. Nanolif üretim yöntemlerinin avantaj ve dezavantaj kıyaslaması

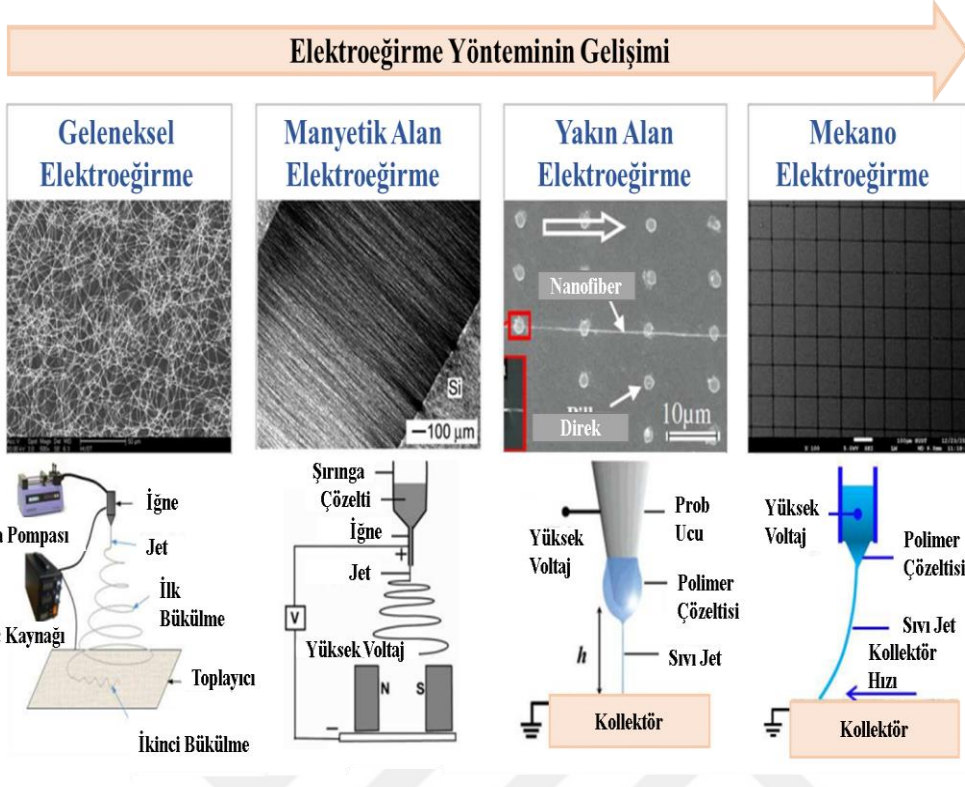
Proses	Ölçeklendirme	Yenilenbilirlik	Lif Çapı Kontrolü	Avantaj	Dezavantaj
Elektroeğirme (çözelti)	Evet	Evet	Evet	Uzun ve sürekli lif eldesi	Solvent dönüşüm problemi ve düşük verimlilik
Elektroeğirme (eriyik)	Evet	Evet	Evet	Uzun ve sürekli lif eldesi	Termal bozunma
Eriyikten Üfleme	Evet	Evet	Evet	Uzun ve sürekli lif eldesi, yüksek verimlilik	Sınırlı polimerlerde uygulanma, termal bozunma
Denizde Adalar	Evet	Evet	Evet	Uzun sürekli ve düzgün lif eldesi	Çözücü dönüşüm problemi
Şablon	Hayır	Evet	Evet	Kolay ve çeşitli boyutta lif eldesi	Kompleks proses
Faz Ayrımı	Hayır	Evet	Hayır	Basit Ekipman	Sadece belirli polimerlerde uygulanma
Kendiliğinden Oluşum	Hayır	Evet	Hayır	Kolay nanolif eldesi	Karmaşık Proses

2.1. Elektroeğirme Yöntemi ile Nanolif Üretimi

Elektroeğirme yönteminin birçok çeşidi bulunmaktadır. Bu başlık altında her bir tür ayrıntılı şekilde ele alınacaktır. Elektroeğirme, diğer nanolif üretim yöntemlerine kıyasla pratik, ölçeklendirilebilir, tekrar edilebilir ve nanometre aralığında boyut kontrollü sürekli lifler üretilmesini sağlayan yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır.

2.1.1. Çözeltiden elektroeğirme yöntemi ile nanolif üretimi

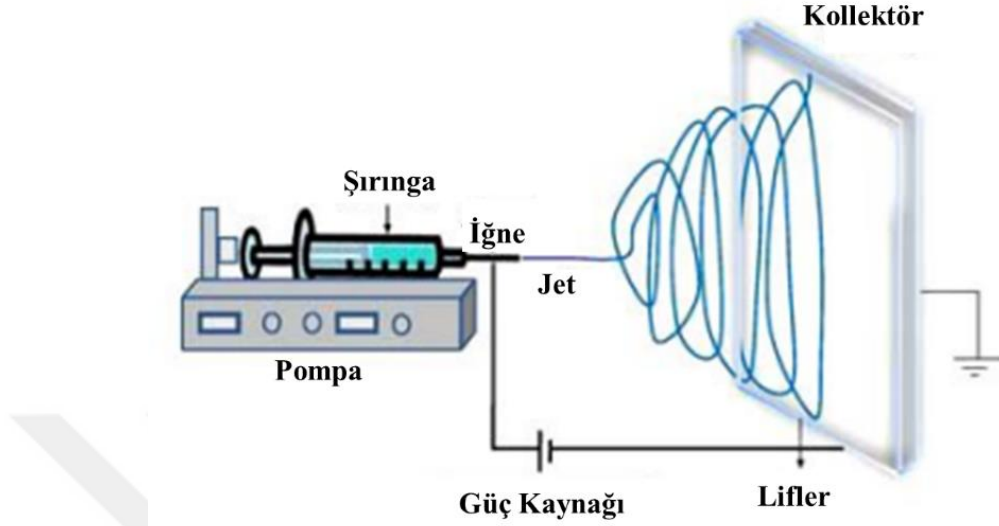
Çözeltiden elektroeğirmenin tarihsel gelişimi Şekil 2.2’de gösterilmektedir. Bu yöntemler geleneksel elektroeğirme, manyetik alan elektroeğirme (MAEE), yakın alan elektroeğirme (YAEE) ve mekano-elektroeğirme (MEE) teknikleri olarak karşımıza çıkmaktadır [47].



Şekil 2.2. Elektroegirme yönteminin tarihsel gelişimi [47, 48]

Geleneksel elektroegirme yöntemini besleme, elektriksel alan ve kolektör olmak üzere üç temel bölgeden oluşmaktadır. Besleme kısmı, bir enjeksiyon pompası ve çeşitli özelliklerdeki iğneyi içermektedir. İğne, genellikle 20 ile 100 kilovolt (kV) arasında yüksek voltaj uygulayan bir elektrot görevi görmektedir. Elektriksel alan ise, eğeriminin gerçekleştiği kısım olup iğnenin ucu ile kolektör arasındaki bölgedir. Kritik voltaj değerinden sonra elektrostatik kuvvet yüzey gerilimini yenerek yüklü polimer çözeltisi nozul veya iğne ucundan ayrılmaya zorlanmaktadır. Çekilmiş polimer çözeltisi jeti, jeti çok ince ve uzun yapan elektrostatik kuvvetin etkileri nedeniyle bir uzama ve kararsızlık fazından geçerek çözücü buharlaşması sonucunda katılaşma gerçekleşmektedir. Üçüncü kısım ise katılaşmış olan nanoliflerin toplanması için kullanılan bir kolektörden oluşmaktadır. Tipik laboratuvar kurulumunda genellikle elektrottan kolektöre olan mesafe 10-25 cm'dir. Elektroegirme işlemi sırasında akım nanoamperden mikroampere değişkenlik gösterebilmektedir. Tipik elektroegirmenin tasarımı "yukarıdan aşağıya" veya "aşağıdan yukarıya" olabilmektedir. Elektroegirme sisteminin çalışma prensibinde, bir elektrotta yüksek voltaj uygulandığında kolektör ile elektrot arasında bir elektrik alanı oluşur. Oluşan elektriksel alan etkisindeki polimerin yönlendirilmesiyle jet oluşur ve kolektör üzerinde sürekli lif elde edilir [44, 49, 50]. Sonuç

olarak kolektörün yüzeyinde birbirine bağlı bir lif tabakası oluşturulur. Elektroeğirme sisteminin temel hali Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3. Elektroeğirme yönteminin genel gösterimi [51]

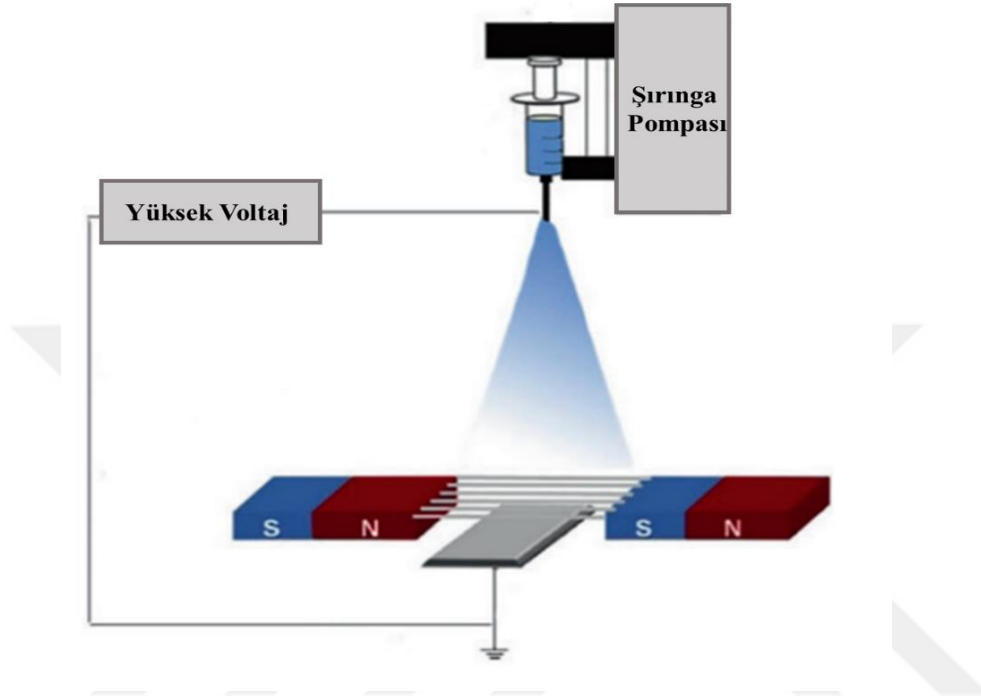
Elektroeğirme prosesine etki eden birçok parametre bulunmaktadır. Bu parametreler aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir [52]:

- 1) Malzeme Etkisi: Polimerin türü, moleküler ağırlığı, çözelti konsantrasyonu, viskozitesi, çözeltinin iletkenliği, yüzey gerilimi, dielektrik sabiti, dolgu türü ve oranı, çözücü türü ve saflık derecesi, farklı çözücüler içeriyorsa karışım konsantrasyonları,
- 2) Proses Parametreleri: İğne- kolektör mesafesi, iğne yapısı, yardımcı elektrotlar, uygulanan voltaj, akış hızı ve kolektör türü ve hareketli ise hızı,
- 3) Çevresel Faktörler: Sıcaklık, nem, basınç [52].

Literatürde polimerlerin çözeltiden eğirme yöntemi kullanılarak elde edilmiş birçok nanolif çalışması mevcuttur. Çalışmalarda, poliamid (PA)[53, 54], polistiren (PS)[55], PAN[56], PVC[57-60] gibi birçok polimer karşımıza çıkmaktadır.

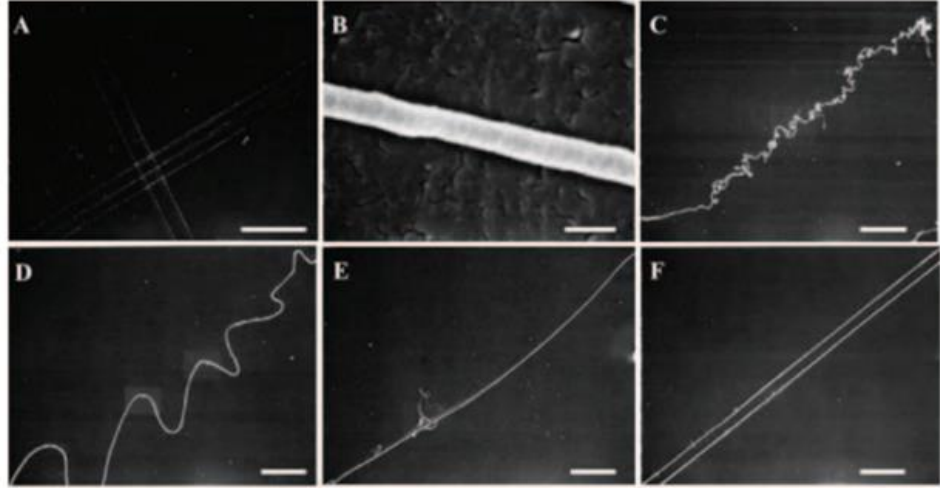
Geleneksel elektroeğirme yönteminden sonra, manyetik alan ve yakın alan elektroeğirme yöntemleri geliştirilmiştir. Manyetik alan elektroeğirme yönteminde temel olarak geleneksel elektroeğirme sistemini içermekte olup, besleme ünitesi, güç kaynağı ve kolektör birimlerinden oluşmaktadır. Ancak elde edilen fiber yapısına bakıldığında geleneksel elektroeğirmeden farklılık göstermektedir. Bunun sebebi daha önce anlatılan sisteme ek olarak paralel ya da belirli açıdaki konumlandırılmış

elektrotların kullanılmış olmasıdır. Böylelikle geleneksel elektroğirmediği rastgele dizilmiş dokusuz sürekli nanoliflerin yerine, uygulanan manyetik alan ile istenilen şekilde ve hızda nanolifler oluşturulabilmektedir. Yöntemin genel gösterimi Şekil 2.4’de gösterilmiştir [61].



Şekil 2.4. Manyetik alan elektroğirme yönteminin genel gösterimi [62]

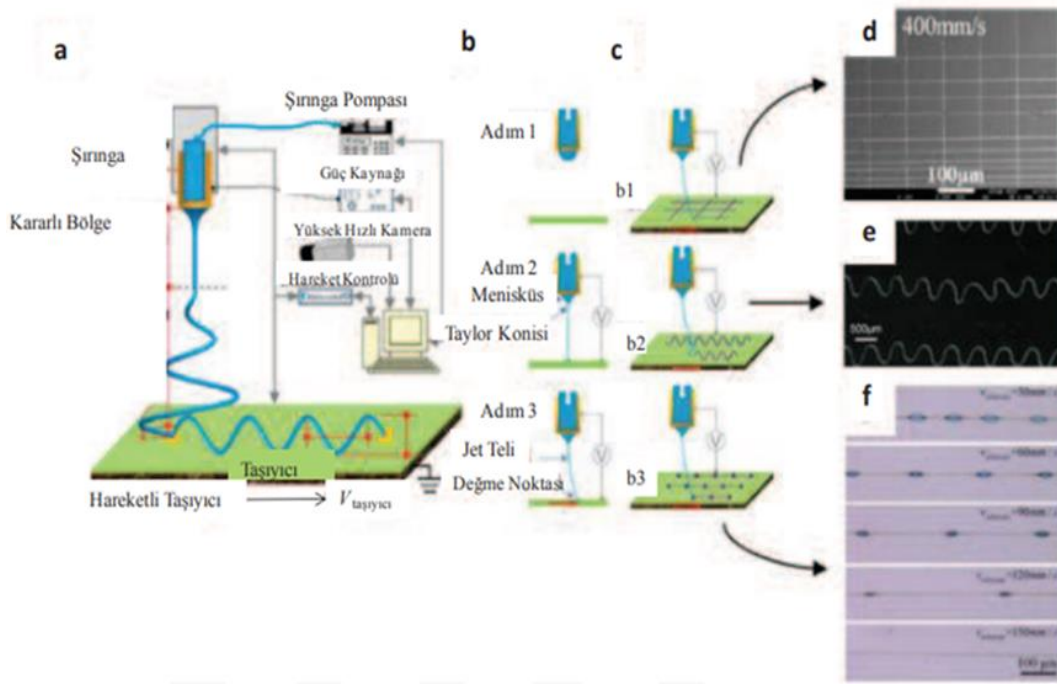
Yakın alan elektroğirme yönteminde, mikro veya nano boyuttaki tek fiber yapılarının elde edebilmesi için elektroğirme sistemi düzenlenmiştir. Buradaki düzenleme ise iğne-kolektör arasındaki mesafenin düşürülmesi (10 cm'den 1 cm'ye) olarak karşımıza çıkmaktadır. Böylelikle uygulanacak olan elektriksel alan kuvvetinde düşürülerek elektroğirme tarihine büyük bir katkı sunmuştur [63]. Bu yöntem, elde edilen fiber formu bakımından geleneksel elektroğirmedeki gibi sonsuz ve rastgele diziliimli fiberler yerine nano ölçekli istenilen konumda tek bir fiber üretiminin mümkün olduğunun bir göstergesi olmuştur. Bunun çeşitli örnekleri Şekil 2.5'te gösterilmektedir. Bu etki sonucunda Böylece kontrollü bir şekilde üretilen tek lifler nano jeneratörler, nano cihazlar, mikro elektromekanik sistemler, giyilebilir sensörler ve doku mühendisliği gibi birçok alanda kullanılabilmektedir [63].



Şekil 2.5. YAAE yöntemiyle elde edilen nanolif örneği [63]

Son olarak YAAE'deki yapılan modifikasyonlar sonucunda mekano elektroğirme yöntemi keşfedilmiştir. Bu yöntem bizlere hem mekanik hem de elektriksel kuvvetlerden faydalanılarak elde edilen nanoliflerin her birinin morfolojisinin, pozisyonunun ve boyutunun ayarlanabilmesini sağlamaktadır [45]. MEE sisteminin çalışma prensibine bakıldığında, tek tek nanoliflerin boyutlarının ve morfolojilerinin (mekanik çekme kuvveti elektriksel alanın ayarlanması ile) aynı anda ayarlanabilmesi, iğne ve taşıyıcı arasındaki mesafenin ayarlanabilmesi, voltajın ayarlanabilmesi ve taşıyıcının hareketinin kontrol edilebilmesi gibi operasyonel özellikleri içermektedir. Sistemin genel gösterimi Şekil 2.6a'da verilmiştir. Şekil 2.6b'de Adım 1: şırınga iğnesine çözeltinin doldurulması, Adım 2: voltajının artması sonucunda meydana gelen gerilmeden ile iğnede lif jetinin oluşması, Adım 3: kolektör ile menisküs arasında bir jet oluşumu olarak ifade edilmektedir. MEE yönteminde, proses parametreleri değiştirilerek farklı lif yapıları üretilebilmektedir [45]. Şekil 2.6c'de, farklı tipteki örnek yapılarında 2.6d: doğrusal yapılu lifleri, 2.6e: heliks veya dalgalı yapıları, 2.6f: dizili boncuk yapıları göstermektedir.

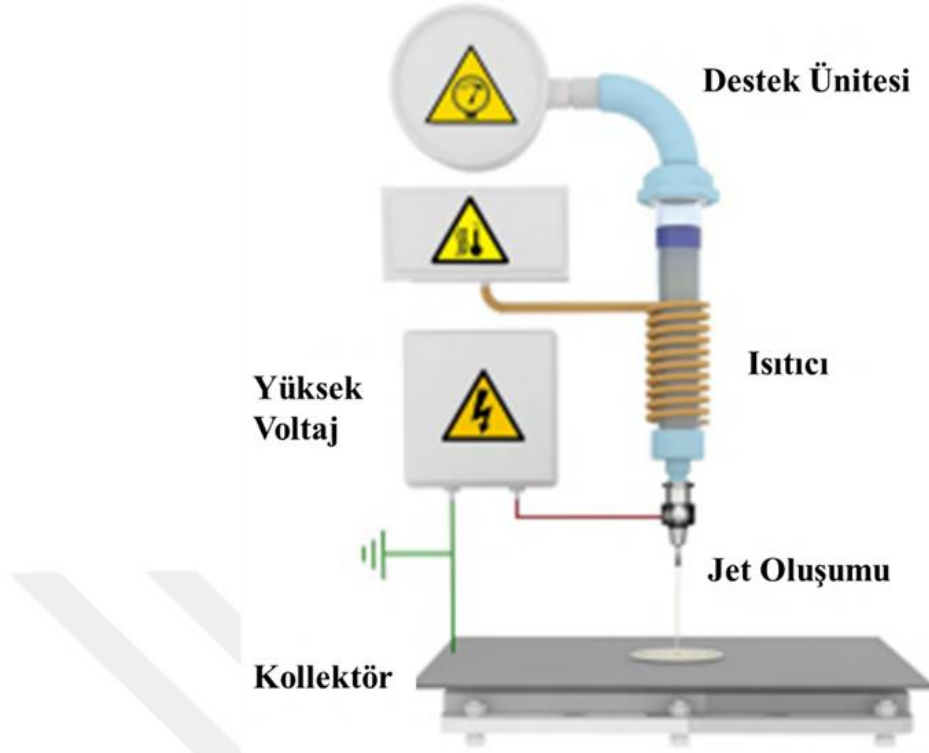
Bu yöntem, düz ve karmaşık yapıya sahip nanoliflerin elde edilebilmesinin yanında eş zamanlı olarak lif morfolojisi ve konumunun kontrol edilebilmesi, geniş alana uygulanabilirliği gibi birçok avantaja sahip bir yöntemdir.



Şekil 2.6. MEE yönteminin genel elemanları [45, 48]

2.1.2. Eriyikten eğirme yöntemi ile nanolif üretimi

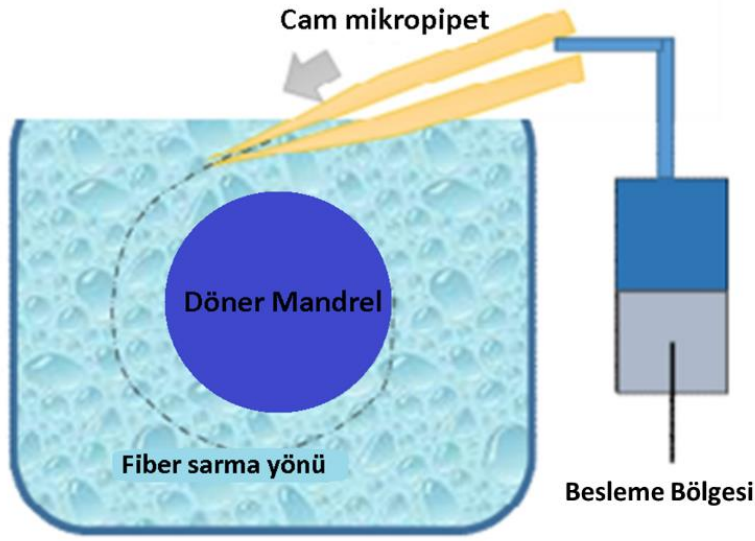
Eriyikten elektroegirme işlemi çözelti elektroegirme işlemine ile kıyaslandığında çözücü geri kazanımı, toksisite gibi problemleri ortadan kaldırmaktadır. Buna ek olarak çözücüde çözünme zorluğu olan polietilen (PE), polipropilen (PP) ve poli(etilen tereftalat) (PET) elektroegirme yöntemi kullanılarak nanolif elde edilmesi sağlanmaktadır. Sistemde çözücü bulunmaması sebebiyle ekstra çözücü maliyeti gerekmemesi ve çözücü geri dönüşümünün sağlanması için ekipman gerekliliğinin olmaması gibi nedenlerle avantajlı bir sistemdir [46]. Eriyikten elektroegirme sistemi yüksek voltajlı güç kaynağı, ısıtma düzeneği, şırınga pompası, sıcaklık kontrolü ve kolektör ekipmanlarından oluşmaktadır (Şekil 2.7). Besleme ünitesinden çözelti değil polimer eriyiği beslenmektedir. Bu sebeple uygun viskoziteyi sağlayacak ısıtma düzeneği (ısıtma tabancası, lazerli ısıtma ve ultrasonik ısıtma gibi) sistemde mevcuttur.



Şekil 2.7. Eriyikten elektroğirme yönteminin genel gösterimi [64]

2.2. Islak Çekim Yöntemi ile Nanolif Üretimi

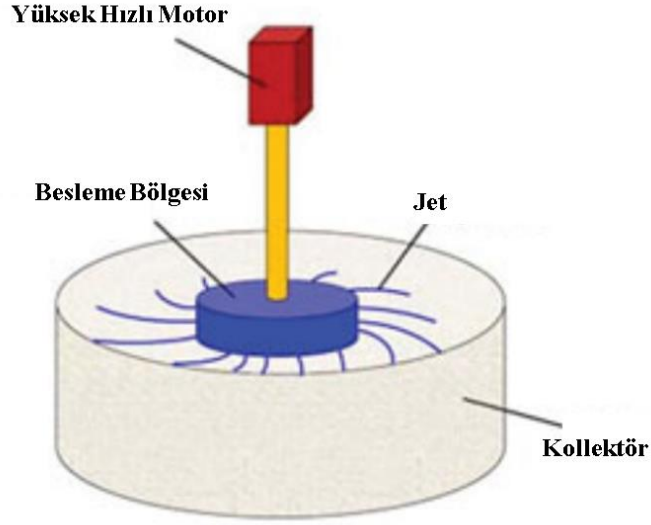
Bu teknik, 10 mikrometreden (μm) 400 nanometreye kadar çap aralığında polimer nanolifler üretebilen geleneksel ve ticari ıslak eğirme tekniğinden türetilmiştir. Elyaf eğirme, çok küçük bir açıklıktan hareket eden ve oldukça viskoz bir ortama geçen bir polimer çözeltisi öncüsünün enjeksiyonu yoluyla gerçekleşmektedir (Şekil 2.8). Ortam, ekstrüde edilmiş elyafı mikropipet ucundan uzağa taşımaya yarayan bir dönen mandrel tarafından hareket ettirilir. Mandrel nanolifi çeker. Ekstrüzyon ucu uygun şekilde konumlandırılırsa, ekstrüde edilen fiber spiral bir yörüngede hareket eder ve mandrel etrafında sürekli olarak biriktirilir. Polimer viskoz ortamda katılaşır. Bu modifiye edilmiş ıslak çekim tekniği, başka herhangi bir yöntemle “eğirilebilir” olarak kabul edilebilecek lifleri döndürebilir. Ayrıca bu işlemde viskozitesi düşük bazı malzemeler kullanılabilir [44].



Şekil 2.8. Islak çekimle nanolif üretim şeması [44]

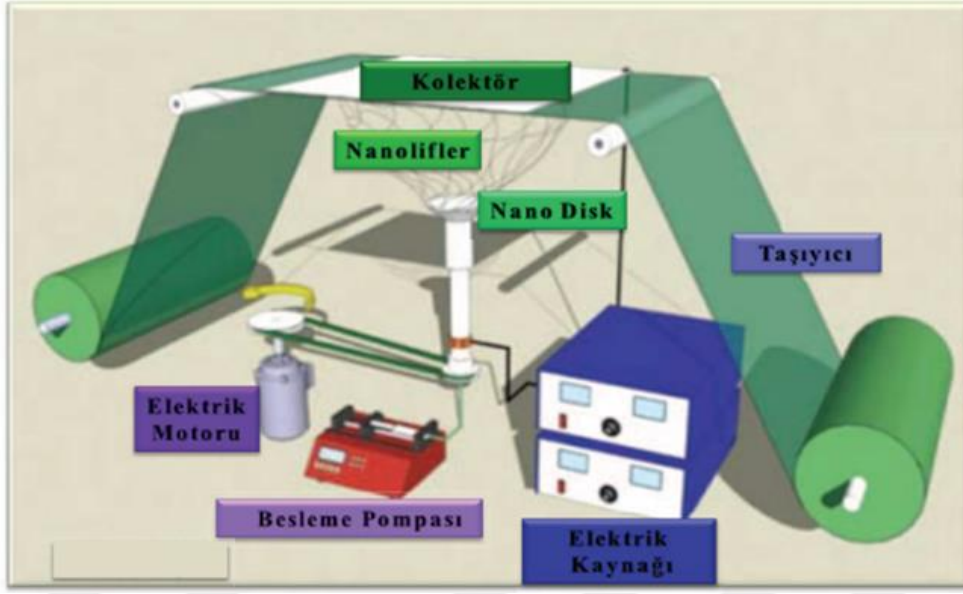
2.3. Santrifüj Jet Eğirme Yöntemi ile Nanolif Üretimi

Nanolif üretim tekniklerinden santrifüj eğirme sisteminde merkezde eğirme çözeltisinin beslendiği bir bölge mevcuttur. Bu bölgeye bağlı düze veya çok sayıdaki düzelerden çözelti beslenmektedir. Elde edilecek olan fiberlerin biriktirilebilmesi için radyal olarak konumlandırılan plaka ya da çubuk şeklindeki kolektörler kullanılmaktadır. Bu yöntemin prensibi ise şöyledir; beslenen polimer çözeltisinin dakikadaki devir sayısı (rpm) etkisiyle belirli bir değerden sonra merkezkaç kuvveti etkisi ile kolektörlere yönelmekte ve kolektör üzerinde toplanmaktadır [65]. Yöntem; üretim maliyeti açısından ucuz olması, verimliliğinin yüksek olması ve elektriksel alan kuvvetinin bulunmaması nedeniyle geleneksel elektroegirme yöntemine kıyasla daha avantajlıdır [66]. Sisteme etki eden parametreler: çözelti viskozitesi, ortam nemi, iğne-kolektör mesafesi, dönme hızı (rpm) ve merkezkaç kuvveti gibi parametrelerdir [67, 68]. Sistemin genel gösterimi Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Santrifüj jet eğirme ile nanolif üretim şeması [68]

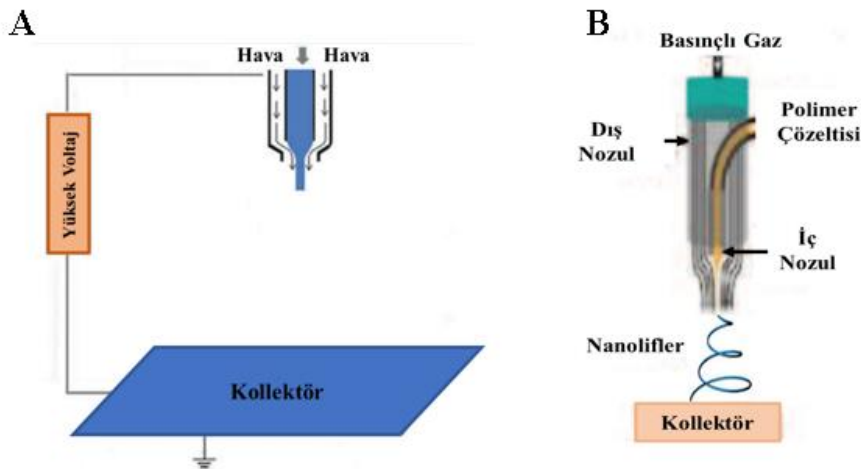
Nanolif üretim teknikleri birbirlerinden etkilenmiş olup iki yöntemin sentezi şeklinde de karşımıza çıkmaktadır. Santrifüj eğirme ve elektroegirme yöntemlerinin harmanlanması ile yapılmış PAN[65], poli(etilen oksit)[69], poli(metil metakrilat)[70] ve PCL[70], poli(viniliden diflorür) (PVDF)[71] gibi polimerler kullanılarak gerçekleştirilen birçok çalışma mevcuttur. Bu yöntemin çalışma şekli ise Şekil 2.10'da özetlenmektedir. Polimer çözeltisi hızla dönen bir diskten beslenmekte hız kritik değere ulaştıktan sonra polimer çözeltisi, santrifüj kuvvetlerinin etkisiyle merkezkaç kuvvetine maruz kalır yüzey gerilim değeri aşılar ve fiber formu oluşur ve kolektör üzerinde birikme sağlanır. Aynı zamanda uygulanan elektriksel alan ile polimer çözeltisinin yönlendirilmesi söz konusudur [66].



Şekil 2.10. Santrifüj jet eğirme yönteminin genel şeması [67]

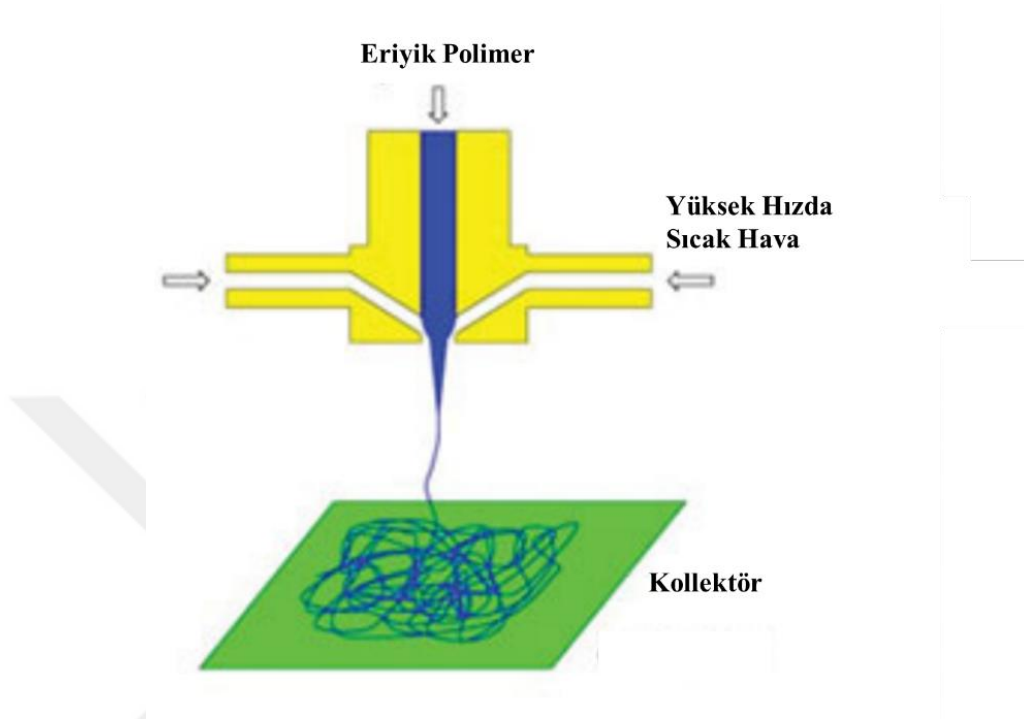
2.4. Üfleli/Şişirmeli Eğirme Yöntemi ile Nanolif Üretimi

Bu yöntem ile yapılmış hem çözelti hem de eriyik polimer besleme ile yapılmış çalışmalarla karşılaşmaktadır. Uçucu bir çözücü içinde çözülmüş bir polimer ya da polimer eriyiği basınçlı bir gaz akışı yönünde beslenmektedir. Bu sistemden elde edilen nanofiberler elektronik, filtrasyon, termal yalıtkan, akü ayırıcı ve doku mühendisliği gibi birçok uygulama alanında kullanılmaktadır. Çözeltiden beslenen sistem eriyik beslemeye kıyasla daha basit olup taşıyıcı gazı ve sıkıştırılmış gaz kaynağı, polimer çözeltisini besleme ünitesi ve bir kolektörden oluşmaktadır. Sistemlerin genel şeması Şekil 2.11A ve Şekil 2.11B’de gösterilmiştir [62, 70].

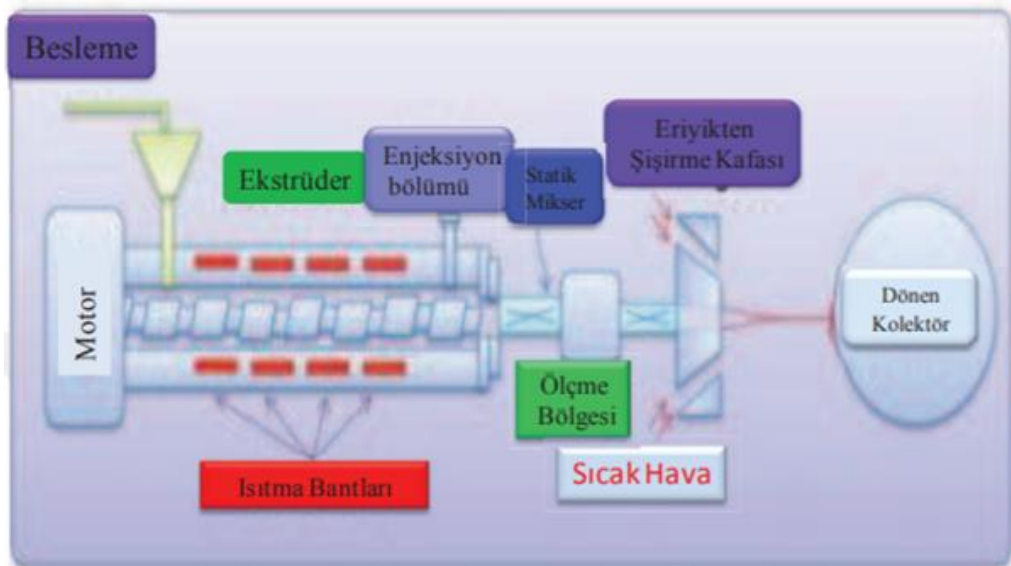


Şekil 2.11. Üfleli/şişirmeli eğirmenin genel şeması [62, 70]

Eriyikten besleme sisteminde ise; ekstrüder, kalıp/kafa, ağ oluşturma ve sarım bileşenlerinden oluşmaktadır. Eriyikten üflelemeli/şişirmeli eğirmenin çalışma prensibi Şekil 2.12’de ve sistemin genel şeması Şekil 2.13’de gösterilmiştir [70, 72].



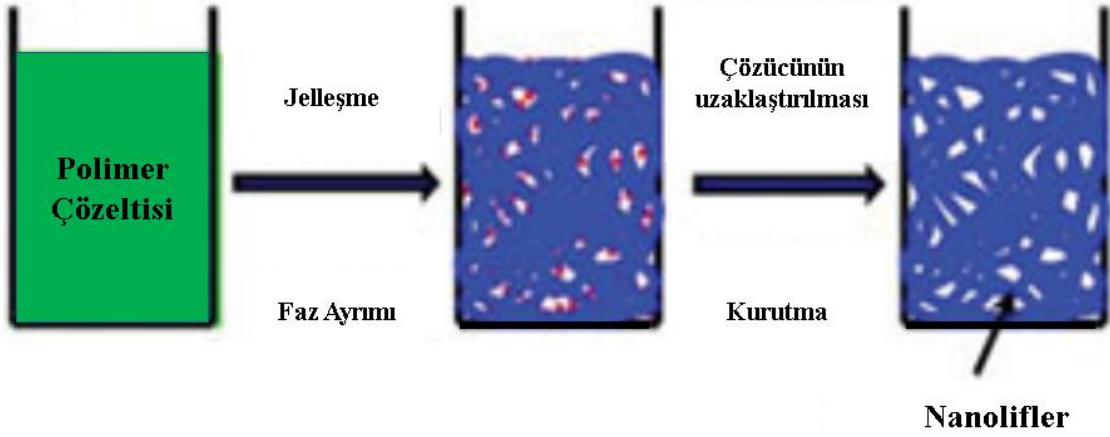
Şekil 2.12. Eriyikten üflelemeli/şişirmeli eğirmenin çalışma prensibi [62, 68]



Şekil 2.13. Eriyikten üflelemeli/şişirmeli eğirmenin genel şeması [72]

2.5. Faz Ayırma Yöntemi ile Nanolif Üretimi

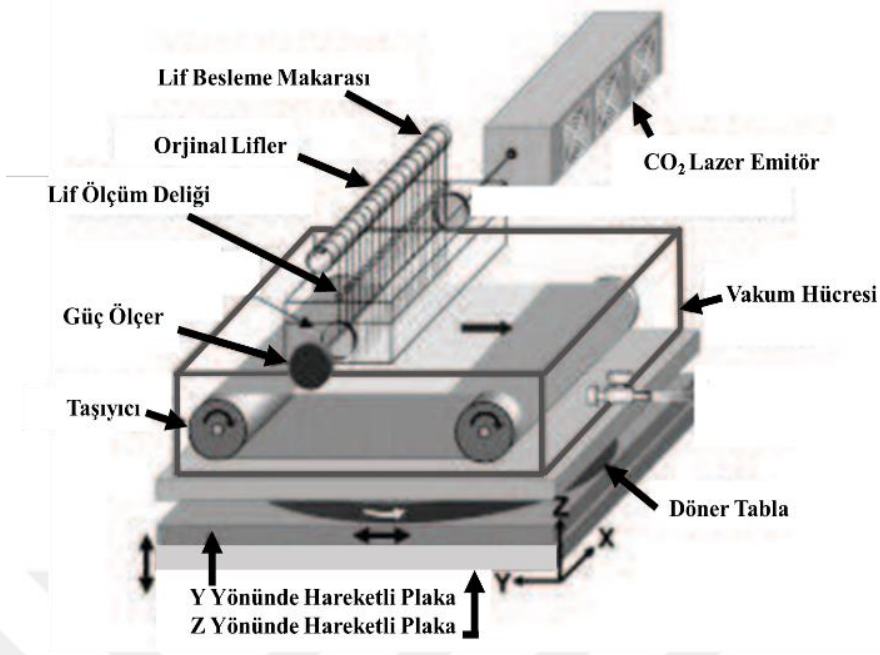
Bu yöntem, ıslak-kimyasal bir tekniğe sahip olup bir polimerin jelleşmeden önce bir çözücü ile karıştırılmasını içermektedir. Yöntemde jel oluşum süreci yavaştır. Bu süreçteki ana mekanizma (adından da anlaşılacağı gibi) fiziksel uyumsuzluk nedeniyle fazların ayrılmasıyla meydana gelmektedir. Çözücü olan fazlardan biri ekstrakte edilmekte ve geriye diğer faz kalmaktadır. Başka bir ifadeyle, işlem sırasıyla şu şekilde tanımlanabilir: sırasıyla polimerin çözünmesi, sıvı-sıvı faz ayrımı, polimer jelleşmesi, çözücünün jelden ekstraksiyonu ve kurutma [9, 37, 44]. Şekil 2.14'de faz ayrımı yöntemi ile nanoliflerin üretimi gösterilmektedir.



Şekil 2.14. Faz ayrımı yöntemi ile nanolif eldesinin gösterimi [68]

2.6. Karbondioksit (CO₂) Lazerli Süpersonik Çekim ile Nanolif Üretimi

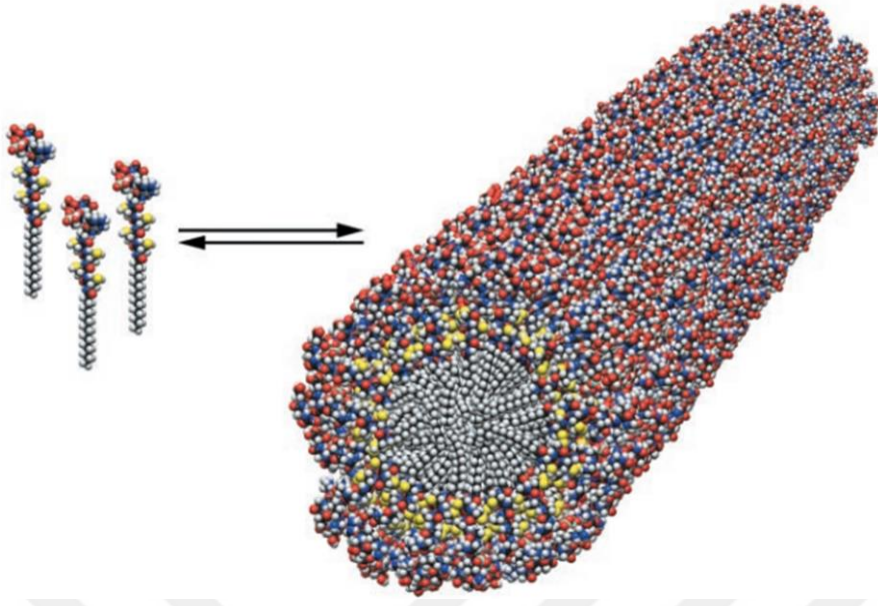
Bu yöntemde, boyutu 100 ila 200 µm arasında değişen çaplarda fiberler eritilmektedir. Bu işlem sonrasında süpersonik bir hava akışı uygulanarak nanolif oluşumu sağlanmaktadır [45]. CO₂ lazerli süpersonik çekim yönteminin çözücü kullanımına gerek duyulmaması ve PVDF, etilentetrafloretillen, poli(tetrafloroetilen), vb. flor içeren polimerlerden nanolif elde edilebilmesini sağlaması ile avantaj sunmaktadır [73]. Ek olarak farklı türdeki PLA, poli(glikolik asit) ve PET gibi çeşitli polimerlere de uygulanabilirliği [45] ve nanoliflerin kapalı bir sistemde üretilebilmesi ve böylece havaya karışma riskinin ortadan kalkmasını sağlayarak özel bir sistem olarak kendini sunmaktadır [73]. Şekil 2.15'te sistem bileşenleri verilmiştir.



Şekil 2.15. Karbondioksit (CO_2) lazerli süpersonik çekim şeması [73]

2.8. Kendiliğinden Nanolif Oluşumu (Self Assembly)

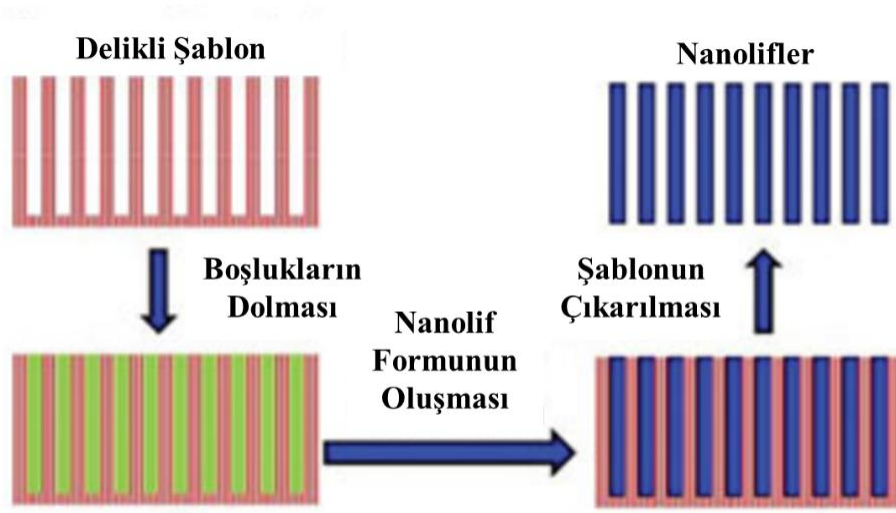
Kendi kendine oluşum için temel mekanizma, daha küçük birimleri bir araya getiren moleküller arasında bulunan kuvvetlerdir. Kendiliğinden nanolif oluşumundaki kuvvet kovalent bağı temsil etmemektedir. Nanolif oluşumları zayıf ikincil etkileşimler ile (van der Waals, elektrostatik ve hidrofobik etkileşimler, hidrojen ve koordinasyon bağları) gerçekleşmektedir. Daha küçük molekül birimlerinin şekli, makromoleküler nanolifin genel şeklini belirlemektedir. Moleküler kendi kendine bir araya gelme, farklı seviyelerde (nano-mikro-makro) yeni malzemeler tasarlamak ve üretmek için yenilikçi bir yol sağlamaktadır [74]. Kendiliğinden nanolif oluşumu yöntemindeki nano yapı oluşumu ve aşamaları Şekil 2.16 verilmektedir.



Şekil 2.16. Kendiliğinden nanolif oluşumu [74]

2.7. Şablon ile Nanolif Üretimi

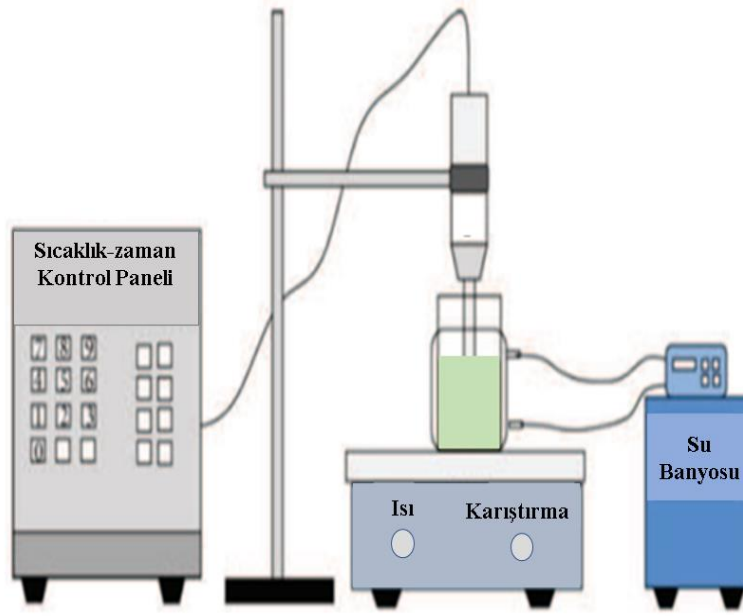
Nanolif üretim yöntemlerinden şablon ile üretim geleneksel litografi yöntemine seçenек olarak gösterilmektedir. Şablon ile nanolif üretim şeması Şekil 2.17'de gösterilmektedir. Bu yöntemde, dar boyut dağılımındaki birçok sayıda düz silindirik delikli bir şablonun doldurulmasıyla nanolifler elde edilmektedir [75]. Bu yöntem ile genellikle nanoboyutta gözenekli membran yapılar kullanılarak nanoliflerin katı formda nanolif ya da içi boş tüp şeklinde nanolif elde edilmesi sağlanmaktadır. Üretilen nanolifler çeşitli materyallerden oluşabilmektedir. Bunlar: iletken polimerler [76], metal [76], yarı iletken [77] ve karbon [78] olarak örneklendirilebilir. Bu yöntem ile elde edilen nanolifler kesikli formdadır [79].



Şekil 2.17. Şablon ile nanolif üretim şeması [68]

2.9. Sonokimyasal Yöntem ile Nanolif Üretimi

Temel olarak bu yöntem; sıvıda bir kabarcık meydana getirilmesi, kabarcığın büyümesi, büyüyen kabarcığın patlayarak katılaşması ve bunun sonucunda çökmesiyle nanoliflerin meydana gelmesi olarak açıklanabilir [80]. Oluşan kabarcığın büyümesi çözünen buharın, kabarcık hacmine difüzyonu yoluyla gerçekleşmektedir. Son basamaktaki çökme ise kabarcık boyutunun en üst seviyeye ulaşması sonucunda gerçekleşmektedir. Çökme mekanizması daha ayrıntılı şekilde açıklanacak olursa; sıcak nokta mekanizması ile adlandırılan teoride ultrasonik dalga etkisiyle meydana gelen kabarcığın maksimum büyüklük sonrasında çökerken oldukça yüksek bir sıcak etkisiyle meydana geldiği ifade edilmektedir. Çökme olayının hızı ise bir nanosaniyeden daha kısa süre olarak belirtilmektedir. Dolayısıyla soğuma hızı da oldukça hızlı gerçekleşmektedir. Söz konusu soğutma hızının yüksekliği nedeniyle katılaşma gerçekleşmekte ve oluşan yapı amorf olarak karşımıza çıkmaktadır. Sonokimyasal yönteminin şeması Şekil 2.18’de verilmiştir [80]. Bu yöntem, malzeme yüzeylerinin kaplanabilir olmasına imkân vermesiyle oldukça avantajlıdır.



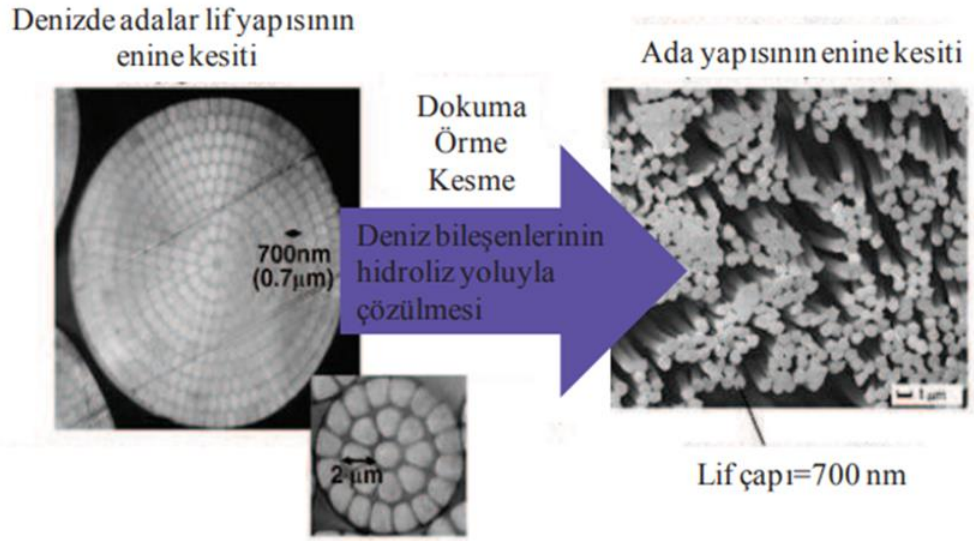
Şekil 2.18. Sonokimyasal yönteminin şeması [80]

2.10. Denizde Adalar Yöntemi ile Nanolif Üretimi

Deniz sürecinde ada hakkında çeşitli konfigürasyonlar oluşturulmuş ve patentler alınmıştır. Bu yöntem, çok bileşenli liflerin eriyik ve çözelti halinde işlenmesine izin vermektedir. Temel olarak, deniz polimeri çözüldükten sonra iki farklı polimer birlikte bükülür. Ayrıca deniz polimerini çözmeden önce lif çapını azaltmak için bir çekme yapılabilir. Ayrıca Hills® döndürme paketi, karmaşık iki bileşenli enine kesitler için yüksek püskürtme memeciği yoğunluğu, polimer türlerinin seçiminde esneklik ve iki bileşenli enine kesitler gibi bazı çekici özellikler sunar. Denizde adalar yöntemi ile filamentlerinin üretiminde, lif çapı, kesit alanı ve adaların sayısı, düze ağzının çapına ve şekline ve içindeki polimer dağılımına bağlı olduğundan, düze tasarımı ve dağıtım plakaları çok önemlidir. Ayrıca aynı yöntem dokusuz kumaş (spunbond) işlemine de uygulanabilir [44].

Ada ve deniz polimerleri, deniz konfigürasyonunda adada eğrilebilme yeteneklerine göre seçilmelidir (Şekil 2.19). Polimerin viskoziteleri, konfigürasyondaki iki bileşenin döndürülebilirliğini etkileyen en önemli faktördür. Polimerlerin viskozitelerindeki fark, spin hattındaki eşit olmayan stres konsantrasyonundan kaynaklanan polimerler arasındaki bir ara yüzeyde büyük miktarda göçe ve deformasyona neden olabilir. Spin

hattı gerilimi esas olarak daha yüksek viskoziteye sahip bileşen üzerinde yoğunlaşır [6].



Şekil 2.19. Denizde adalar yöntemiyle elde edilen nanolif örnekleri [48, 81]



3. ELEKTROEĞİRME YÖNTEMİ

3.1. Elektroegirme Yönteminin Tarihi

Elektroegirme tekniği ile ilgili araştırmalar 1990'ların ortalarına kadar henüz gelişmemiş olsa da bu yöntemin bulunması 17. yüzyıla dayanmaktadır. Elektrik yüklü sıvının dengesini araştıran ve “Rayleigh kararsızlığı” kavramını ortaya atan ilk kişi 19. yüzyılın sonunda Rayleigh'dir [82, 83]. Daha sonra sıvı noktalarından topraklanmış bir metal plakaya elektrik boşalmasını ölçmeyi denemiştir ve sıvı noktalar üzerindeki yükün metal üzerindeki çok daha küçük olduğu sonucuna vardı [84, 85]. Elektroegirme yönteminde önemli gelişmeleri sağlayan Formhals, 1930'larda sürekli olarak elektroegrilmiş iplikler üretebilecek ideal bir elektroegirme düzeneği kurmaya çalıştı ve aynı zamanda daha sonraki patentlerinde kompozit fiber ağlar üretmek için düzenekleri yeniledi [86-89]. Ancak ilk elektron mikroskobu prototipi 1933 yılına kadar icat edilmediğinden, karakterizasyon yöntemlerinin sınırlamalarından dolayı araştırmacılar elektroegrilmiş liflerin yapısını inceleyememişlerdir. 1960'larda Taylor, kararlı bir elektroegirme jeti için bir ön koşul olan, elektrostatik alan altında yüklenen polimer damlacığının koni şeklini incelemiştir ve onun çalışmalarından sonra koni şeklindeki polimer damlacığı diğer elektroegirme araştırmacıları tarafından "Taylor konisi" olarak adlandırılmıştır [90, 91]. Aynı zamanda Simons, elektrikle eğrilmiş iplik ile dokunmamış kumaşlar üretmek için bir aparat tasarımıyla ilgili patent başvurusunda bulundu [92]. Elektron mikroskobu ve spektroskopik tekniklerinin gelişmesi ile 1970'lerin başlarından itibaren araştırmacılar elektroegrilmiş liflerinin morfolojik yapısını analiz edebilmişlerdir. Baumgarten, DMF çözeltisindeki farklı konsantrasyonlar içeren akrilik reçineden elektroegirme yöntemi ile akrilik mikrofiberler üretti. Çözelti konsantrasyonu, besleme hızı ve voltaj gibi proses parametreleri ile fiber çapı arasındaki ilişkiyi incelemiştir [93].

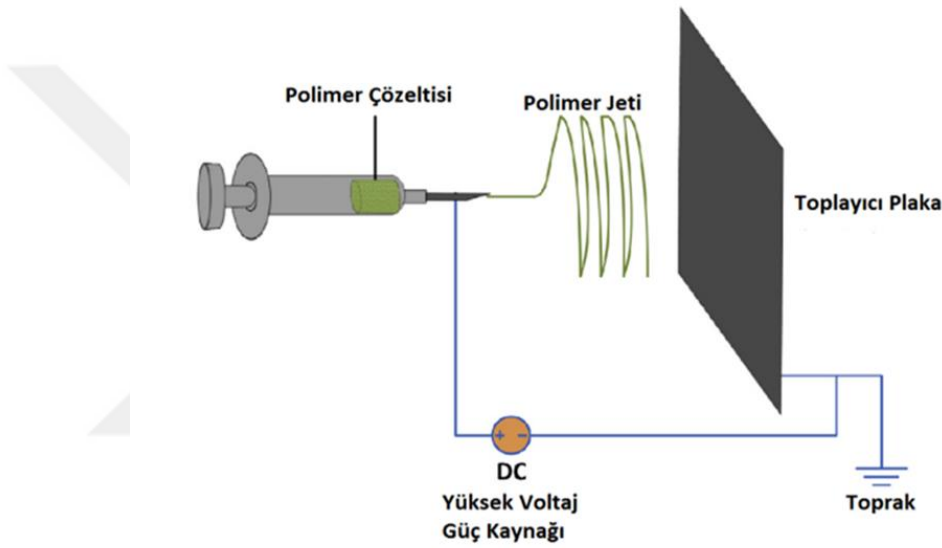
Nanoteknoloji ve biyoteknolojideki potansiyel uygulamaların daha iyi anlaşılması ve neredeyse her yönüyle morfoloji, kimyasal bilgi ve reoloji ölçümleri gibi karakterizasyon metodolojisinin gelişmesiyle, elektroegirme yöntemiyle nanolif üretimi üzerine araştırmalar 1990'ların ortalarından itibaren yaygın bir şekilde çalışılmaya başlanmıştır [94].

3.2. Elektroğirme Yönteminin Çalışma Prensibi

Günümüzde polimerik lifler hayatın birçok alanında yer almaktadır. Polimerik lifler, eriyikten çekme, kuru çekme, yaş çekme, jel çekme gibi birçok teknikle üretilmektedir. Liflerin iyi kontrol edilebilmesi, boyut dağılımları, yüzey alanı, morfolojik yapıları, ultra ince elyaf üretimi, düşük maliyetli üretimi ve yöntemin basit bir teknik olması sebebiyle en çok kullanılan üretim yöntemlerinden biri de elektroğirme yöntemidir [1, 2, 8]. Elektroğirme yöntemi, yalnızca benzersiz operasyonel basitliği nedeniyle değil, aynı zamanda endüstriyel üretim için gerçek perspektifler açarak etkin bir şekilde ölçeklendirilebilmesi nedeniyle de benzersiz bir teknolojidir. Laboratuvar ölçeğindeki üretimin yanı sıra sürekli çalışmalarda birkaç litreye kadar polimer çözeltisinin işlenmesine izin verir. Günümüzde, endüstriyel uygulamalara yönelik önde gelen elektroğirme araştırmaları, özellikle aşırı uzunlukları (km'ye kadar), yüksek yüzey alanına sahip olmaları ve ilgi çekici özellikleri sayesinde nanolifler, farklı uygulama alanlarında büyük potansiyel göstermesi nedeniyle özel bir ilgiye sahiptir. Ayarlanabilir gözeneklilik, içsel üç boyutlu topografya ve fonksiyonel özellikleri açısından eşsiz özelliğe sahip bir yöntemdir [9].

Elektroğirme yoluyla üretilen malzemeler, gıda paketlenme, doku mühendisliği, ilaç salınımı, yara sargısı, koruyucu giysiler, membranların filtrelenmesi, opto-elektronik cihazlar, yüksek verimli filtreleme ve çok daha fazlası dahil olmak üzere çok sayıda uygulamaya girmiştir [1, 3]. Elektroğirme, bir sıvı çözeltiye kuvvetli bir elektrik alanının kontrollü olarak uygulanması temeline dayanan, çok küçük çaplarda nanolif eldesini sağlayan eşsiz bir tekniktir [1, 2, 95, 96]. Şırınga veya besleme hortumundaki çözeltiye yüksek elektrik akımı uygulandığında oluşan elektriksel kuvvetin, sıvının yüzey gerilimini yenmesi ile şırınga ucunda 'Taylor cone' adında damla formunda yapı oluşur. Çözelti moleküllerinin elektrik yükü ile yüklenmesi sonunda, sıvı çözelti uzayarak incelik ve topraklanmış metal yüzeye doğru hareket eder. Çözelti kolektör denilen metal yüzey üzerinde sürekli ipliksi fiberler halinde birikir. Böylece mikrometreden nanometre seviyesine kadar çeşitli boyutta lifler oluşur [2, 4, 10-12]. Elektro-ęirme yönteminin çalışma prensibi Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Ayrıca, uygulanan voltaj, polimerlerin türleri ve molar kütleleri veya çözeltilerin viskoziteleri gibi elektroğirme koşullarını değiştirerek, nihai ürünlere çeşitli işlevsellik ve morfolojik özellikler sağlanabilir. Elde edilen nanolifler çeşitli nanoboyutlara, yüksek

yüzey alanına, gözenekli-gözeneksiz yapılara, eşsiz optik özelliklere, yüksek mekanik özelliklere, düzenli dağılıma sahip olmaları ve kolay elde edilebilir olmaları sebebiyle doku mühendisliğinde, ilaç salınımında, güçlendirme çalışmalarında, membranların filtrelenmesinde, elektronik cihazlarda, damar tıkanıklıklarında kullanılan stentlerde, optik uygulamalarda, kemik rejenerasyonunda, yapay böbrek geliştirilmesinde, yara dolgu malzemelerinde ve birçok nanoteknolojik ürün üretiminde kullanılmaktadır [1, 2, 4, 5, 7, 97, 98]. Poliester, polipropilen, poli(vinil alkol), PAN, PVC, PA vb. hemen hemen tüm termoplastik polimerler elektroëirme tekniğı ile işlenebilir.

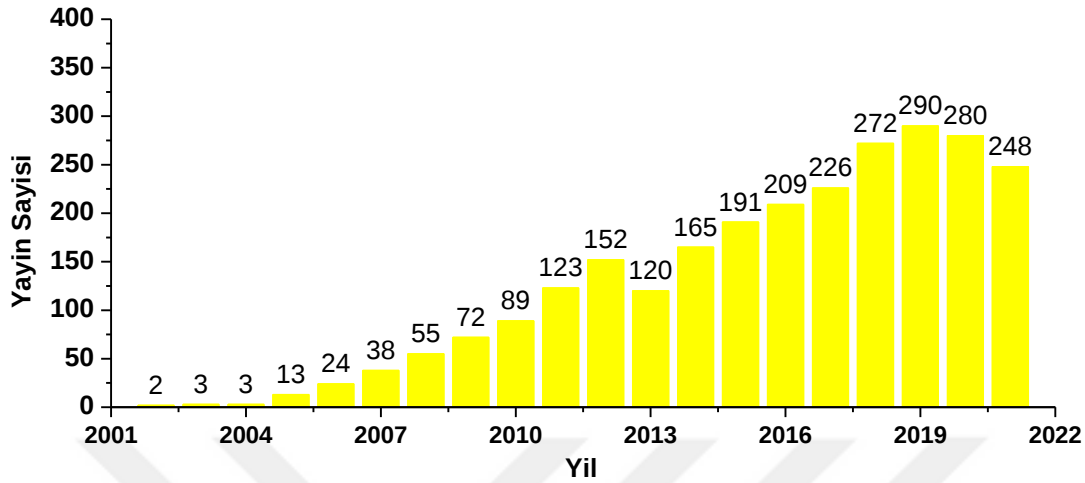


Şekil 3.1. Elektroëirme yönteminin genel gösterimi [99]

3.3. Ortak Eksenli (Koaksiyel) Elektro-ëirme Yöntemimi

Nanoteknolojik ürünler arasında sürekli geliştirilmekte olan nanolifler; yüksek gözeneklilik, spesifik yüzey alanları, doğal hücre dışı matris yapısını taklit edebilme, ilaç taşıyıcı olarak kullanılabilme, hücre çoğalmasına uygun ortam oluşturma gibi özelliklerinden dolayı doku iskeleleri, biyomalzemeler (yara örtüleri, yapay damar), sensörler, filtrasyon sistemleri, elektronik aletler, tekstil ürünleri gibi çok geniş uygulama sahiptirler. Nanolif üretiminde birçok yöntem bulunmaktadır. Son zamanlarda kullanım kolaylığı, çevreye duyarlı olması, kontrol edilebilir uygulamaları bulunması ve en önemlisi de üstün performansta özellikler göstermesi sebebiyle sıkça kullanılan elektroëirme yöntemi, nanolif üretimi için en etkin yöntemdir. Şekil

3.2'deki grafikte, 2003-2018 yılları arasındaki nanokompozit çalışmalarıyla ilgili yayın sayıları gösterilmiştir.

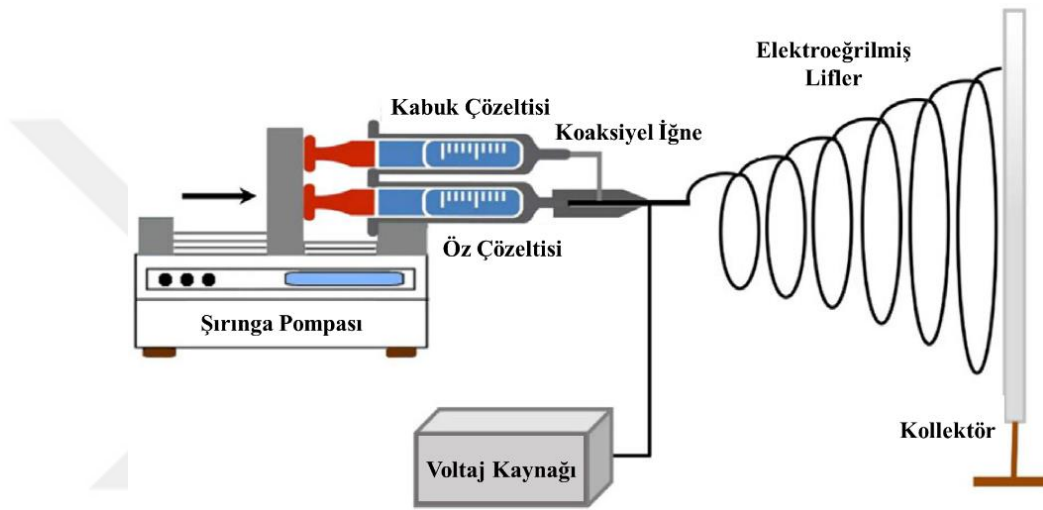


Şekil 3.2. Elektro-eğirme yöntemiyle yapılan 2002-2021 yılları arasındaki nanokompozit yayın sayıları (Yayınları veri analizi 4 Ağustos 2022 tarihinde Web of Science veri tabanında “nanocomposites” ve “electrospinning” terimi kullanılarak yapılmıştır.)

Yeni nesil nanokompozit malzemelerden biri haline gelmiş olan nanolifler, küçük boyutları sayesinde daha yüksek yüzey alanı/hacim oranı, düşük yoğunluk, düşük özgül ağırlık, yüksek gözeneklilik, küçük gözenek boyutu, yüksek biyouyumluluk, mukavemet, pürüzsüz yapısı ve kaplama özelliklerine sahip olmaları sebebiyle çok geniş uygulama alanlarında kullanılırlar. Nanoteknolojinin gelişmesi ile birlikte, nanolif üretiminde farklı teknikler üretilmiştir. Elektroeğirme tekniği, son zamanlarda nanolif üretiminde en sık kullanılan yöntemdir ve bu yöntemle üretilen lifler klasik yöntemle üretilen liflerden yüz kez daha küçük yarıçapta olabilmektedir. Uygulama alanına göre optimize edilebilme özelliğine sahip olan bu yöntemde voltaj, akış hızı, iğne-kolektör mesafesi, sıcaklık, nem gibi birçok parametre etkilidir. Bunun yanında çalışılmak istenen malzemeye uygun özel tasarım iğneler ile istenen özellikte nanolif yapıları elde edilmektedir. Ortak eksenli iğneler kullanılarak elde edilen, iç-dış (core-shell) yapısında katmanlı, fonksiyonel ve eşsiz özelliklere sahip nanolifler, malzemeye üstün özellikler sağlamaktadır. İç-dış yapıları nanolifler biyomalzemeler, elektronik aletler, filtrasyon malzemeleri gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır [100].

Ortak eksenli elektro-eğirme yönteminde çözeltiler farklı şırıngalardan, istenen akış hızında beslenerek ortak eksenli iğneden katmanlı olarak geçirilirler. Elde edilmek istenen malzemeye uyum olacak şekilde iç ve dış katmanda aynı veya farklı

polimerler kullanılabilir. Aynı şekilde takviye malzemesi de istenen katmanda kullanılabilir. Ortak eksenli nanolifler, yüzey alanının artması, kontrol edilebilir olmaları ve istenen özellikteki fonksiyonların varlığı ile hazırlanan kompozit malzemeye mekanik, termal, kimyasal, optik ve elektriksel açıdan daha iyi sonuçlar kazandırmaktadır [101, 102]. İç-kabuk yapılı nanofiberler, yapı iskelesi, biyoaktivatörler, ilaç salınımı gibi biyomühendislik ve doku mühendisliği alanlarının yanı sıra tekstil, nanosensör, filtrasyon uygulamalarında da yer almaktadır [103]. Şekil 3.3’de koaksiyel elektroğirme yöntemi şematik olarak gösterilmiştir [104].



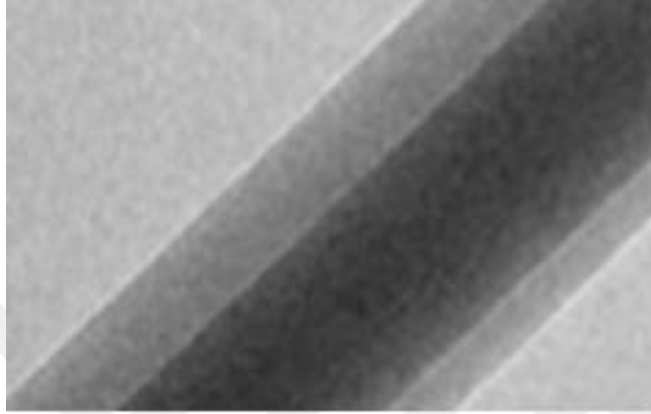
Şekil 3.3. Ortak eksenli elektroğirme yönteminin şematik olarak gösterimi [105]

Katmanlı veya iki bileşenli (bikomponent) diye adlandırılan liflerin oluşumunu sağlamak için özel tasarımı iğneler kullanılmaktadır. İç yapıyı oluşturan polimer çözeltisi daha küçük çaptaki iğneden geçerken, kabuk yapısını oluşturan çözelti dıştaki iğne ile iç iğne arasından geçerek lif oluşumu sağlanır. Ortak eksenli iğne Şekil 3.4’de gösterilmiştir [104].



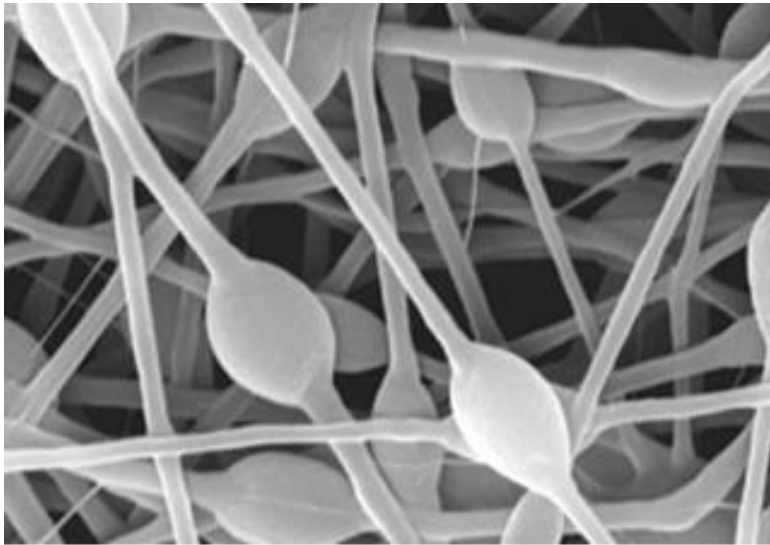
Şekil 3.4. Ortak eksenli iğne [105]

Ortak eksenli elektroğirme sisteminde, Şekil 3.5’de gösterildiği gibi nanoliflerin öz-kabuk yapısında oluşturulması istenmektedir [106]. Elde edilen nanolifler, mikroskopik görüntüleme teknikleri (geçirimli elektron mikroskopy-TEM) ve elementel analizler sonucu incelenmektedir. Takviye malzemesi farklı bir polimer olup, sürekli lif halinde olacağı gibi nanoboyutta partiküller olup lif içine de dağıtılabirler.



Şekil 3.5 İç-kabuk (core-shell) yapılı nanolifin TEM görüntüsü [107]

Uygulama alanına göre seçilen polimer ve takviye malzemeleri arasındaki uyum, takviye malzemesinin matriste homojen şekilde dağılması, mümkün olduğunca az takviye malzemesi ile kompozitin özelliklerinin iyileştirilmesi istenen sonuçlar arasındadır. İç-kabuk (core-shell) yapılı kompozit nanolif çalışmada, bikomponent nanoliflerin yapısı taramalı elektron mikroskopy (SEM) ile incelendiğinde takviye malzemeleri lif içine hapsolmuş boncuklar şeklindedir (Şekil 3.6) [107].

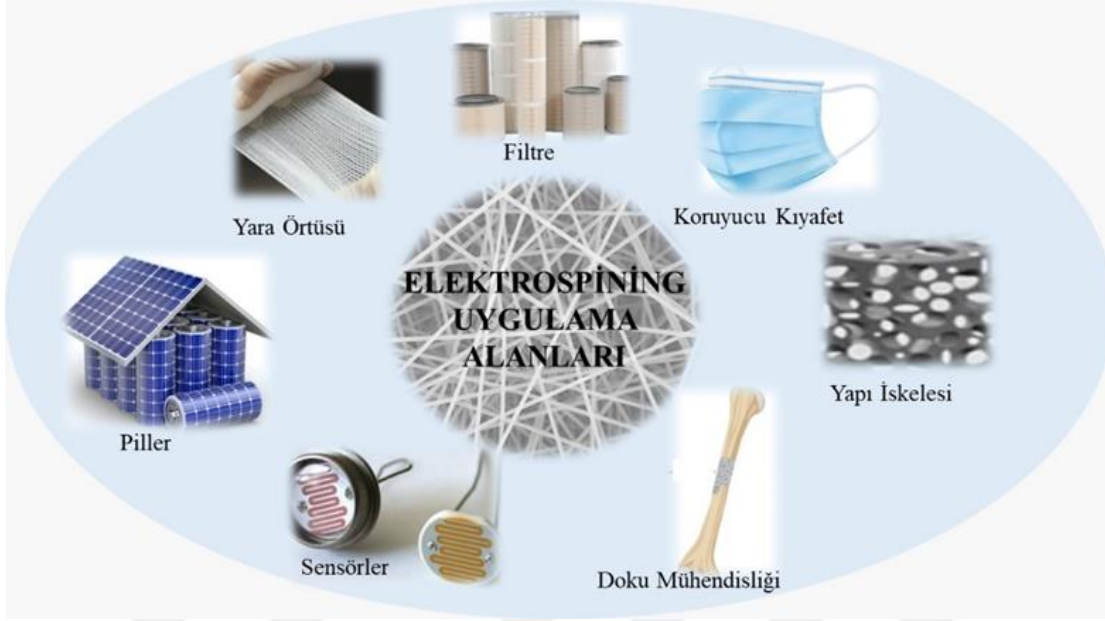


Şekil 3.6. İç-kabuk (core-shell) yapılı kompozit nanoliflerin SEM görüntüsü [107]

Bikomponent sistemlerde en çok kullanılan, endüstri polimeri olarak bilinen PAN polimeri; yüksek mekanik özellik ve kimyasal direnç, iyi derecede termal dayanım gibi özelliklere sahip olması nedeniyle birçok kompozit malzeme üretiminde, doku mühendisliğinde filtrasyon sistemlerinde, biyomedikal uygulamalarda ve çokça mühendislik alanında kullanılmaktadır. PAN polimeri ile genellikle TiO_2 , gümüş nanopartiküller, nanokristalin selüloz, ZnS, amino bileşenleri gibi takviye malzemeleri kullanılarak takviyeli nanofiber kompozitler hazırlanmıştır. Literatürde elektroegirme yöntemi kullanılarak POSS nanodolgununun ile hazırlanan bazı nanolif çalışmaları bulunmaktadır [108]. Kullanılan POSS nanodolgununun nanolif yüzeyindeki etkileri incelenmiştir. Başka bir çalışmada, yapılan filtrasyon uygulamasında kullanılan Fe_3O_4 -POSS takviye malzemesi ile hazırlanan PAN/ Fe_3O_4 -POSS nanoliflerinde yüzey dayanım özelliklerinin iyileştirildiği gösterilmiştir [109].

3.4. Elektroegirme Yönteminin Uygulama Alanları

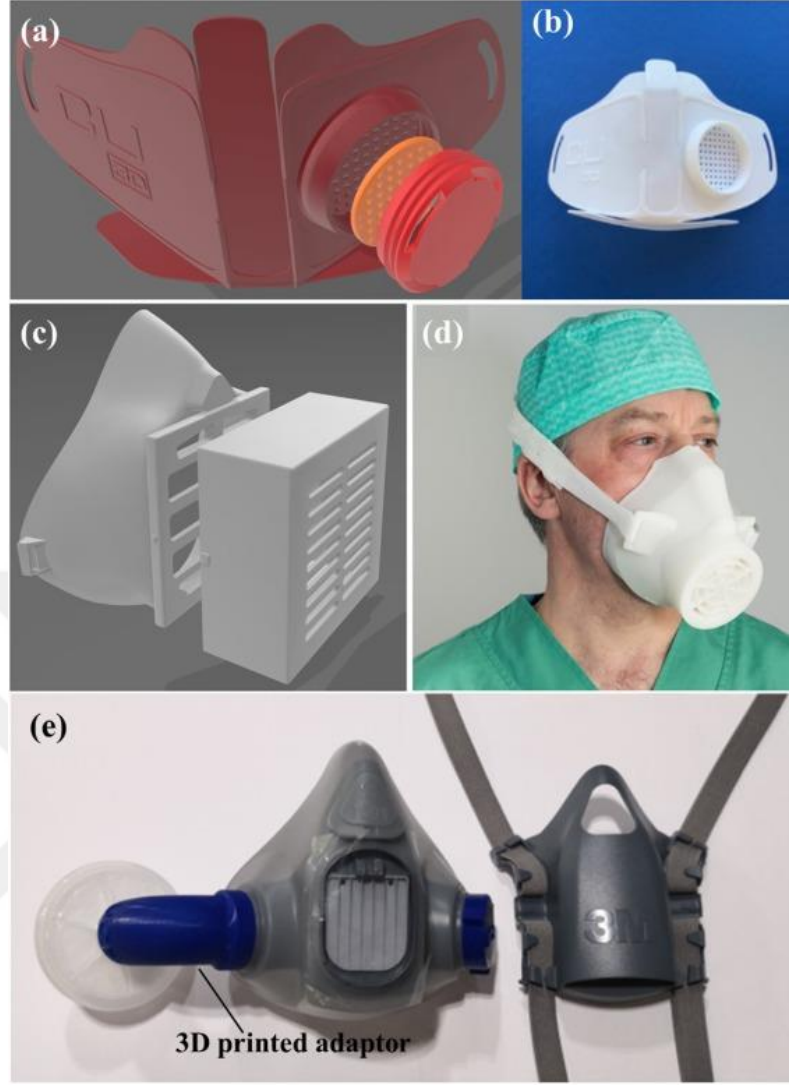
Elektroegrilmiş nanolifler en çok doku mühendisliği, yara iyileşmesi, ilaç salınımı, tıbbi implantlar, diş uygulamaları, biyosensörler, askeri koruyucu giysiler, filtrasyon uygulamaları gibi alanlarda kullanılmaktadır. Elektroegirme yönteminin kullanıldığı uygulama alanlarına ait bazı örnekler Şekil 3.7’de gösterilmiştir. Ayrıca malzeme özellikleri açısından özel endüstriyel gereksinimleri karşılayabilen, daha iyi performans gösterebilecek kompozit nanolifler oluşturmak için elektroegrilmiş fiberlerin özellikleri polimer karışımlarının eğrilmesiyle daha da değiştirilebilir [110-112].



Şekil 3.7. Elektroeğirme yönteminin uygulama alanları [113]

3.4.1. Koruyucu giysi uygulamaları

Nanoliflerden oluşan kumaşlar büyük yüzey alanları nedeniyle kimyasal maddeleri nötralize edebilen, ancak hava ve su buharını etkilemeyen geçirgenliktedir. Elektroeğirme sırasında katman katman biriktirme ile yüksek gözeneklilikte ama çok küçük gözenek boyutuna sahip olacak şekilde dokunmamış kumaş üretilmektedir. Aerosol yapılarda kimyasal maddelerin zararlarına karşı iyi bir direnç sağladığı düşünülmektedir [114]. Ön araştırmalar, elektroeğrilmiş nanoliflerin geleneksel tekstillere kıyasla aerosol partiküllerini hapsedmede hem nem buharı difüzyonuna minimum iç direnç gösterdiklerini hem de aşırı verimli olduklarını göstermektedir (Şekil 3.8) [114, 115].



Şekil 3.8. Elektroeğirme yöntemi ile üretilen nanoliflerin koruyucu maske uygulamalarında kullanımı [116]

3.4.2. Filtrasyon uygulamaları

Karakteristik uygulamalardan biri olarak nanolifli dokunmamış kumaşlar birleştirici ve aerosol filtreleri olarak kullanılır. Boyutları nanometre aralığında olan küçük su damlacıkları yüksek irtifalarda buz kristallerinin oluşmasına neden olduğundan havacılık mühendisliğinde havacılık yakıtından gelen küçük su damlacıklarını filtrelemek için birleştirici filtreler kullanılır [117]. Nanolif dokunmamış kumaşların ince aerosol partiküllerini etkili bir şekilde filtreleyebilmesi de beklenir. Ancak kalınlıkları kabul edilemez derecede yüksek bir akış direncine neden olmaz [114, 115, 118]. 10 μm aralığında kalınlıklara ve yaklaşık 1 g.m^{-2} 'lik lif kaplamalarına sahip filtreler uygundur.

Nanolif hava filtrelerinde partiküller yüzeyde tutulabilir; daha sonra her temizleme işleminden sonra kalan basınç düşüşü önemli ölçüde azaltılabilir ve filtre ömrü yaklaşık 10 kata kadar uzatılabilir. Filtre verimliliğini daha da artırmak için elektro eğirme sırasında kalıcı şarja sahip nanolifli hava filtreleri üretilebilir. Ayrıca, "Akıllı Toz" gibi kimyasal olarak seçici malzemelerin kullanılmasının da filtre verimliliğini artırabileceği bildirildi [119]. Filtre performansı için filtrasyon verimliliği en önemli endişelerden biridir. Genellikle filtre performansı, lif çapındaki azalma ile artar. Çünkü 0,5 mm'den küçük parçacıklar çok yüksek yüzey alanı/hacim oranı nedeniyle kolayca yakalanabilir ve bu da elektroğrılmış nanoliflerle yapılandırılmış filtrelerde yüksek yüzey uyumu ile sonuçlanır. Nanolif içeren filtre örnekleri Şekil 3.9'da gösterilmiştir.



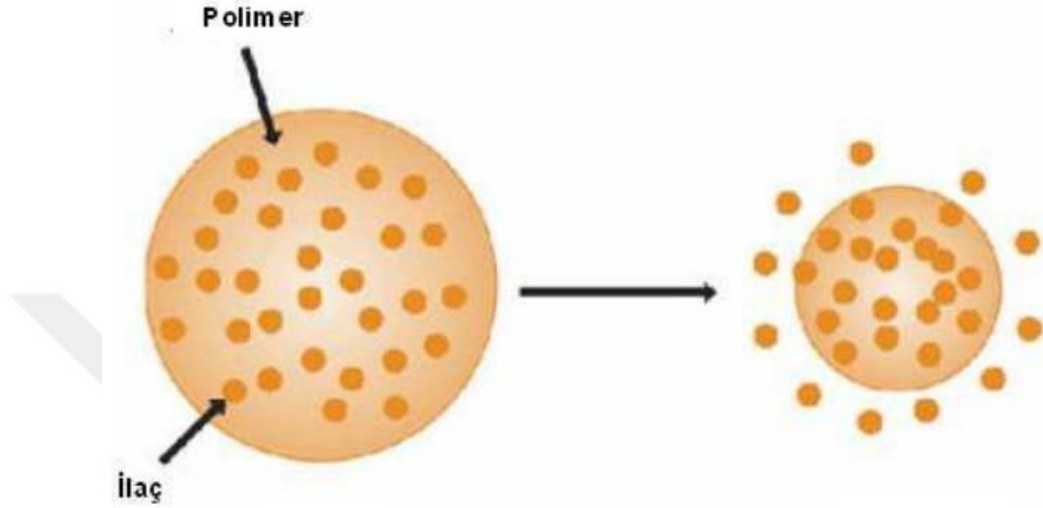
Şekil 3.9. Elektroğrılmış nanolif ile yapılandırılmış filtreler [120]

3.4.3. Biyomedikal uygulamalar

3.4.3.1. İlaç ve farmasötik bileşimin salınımı

Genel olarak, ilacın ve kaplama malzemelerinin boyutları ne kadar küçükse, ilacın insan tarafından emilimi o kadar iyidir. Polimer nanolif ile ilaç salınımı, parçacık halindeki bir ilacın çözünme hızının hem ilacın hem de ilgili taşıyıcının yüzey alanıyla artması prensibine dayanır. Örneğin, Kenawy ve ark. PLA, poli (etilen-ko-vinilasetat) ve bunların karışımlarının lifli salınım matrisine dayanan tetrasiklin hidroklorürün

salınımını incelemiştir [121]. Biyouyumlu PLA nanolif membranları, bir antibiyotik ilaç olan Mefoxin'nin hazırlanmasında kullanılmak için önerilmiştir. Şekil 3.10'da elektroğirme ile elde edilen nanoliflerin ilaç salınımında kullanımına örnek gösterilmiştir [122].

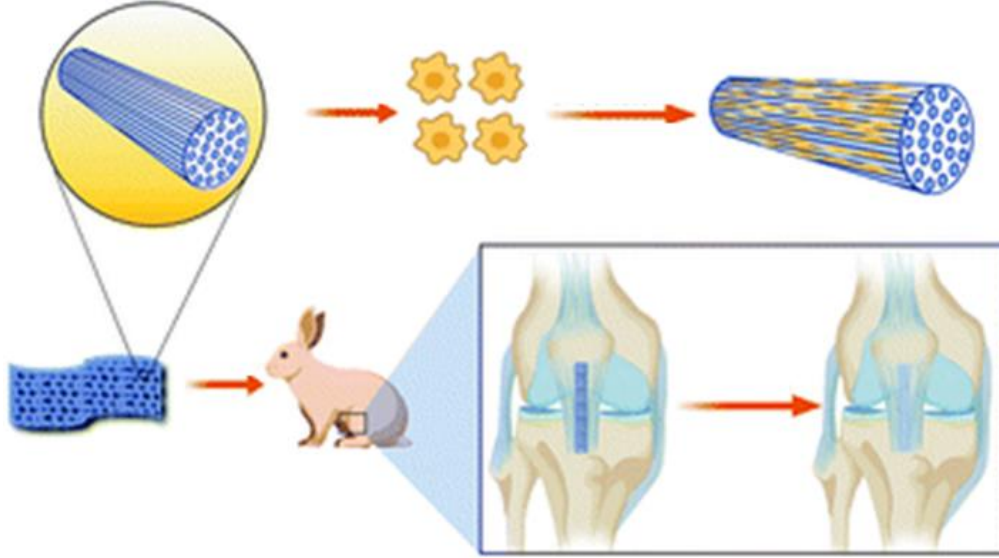


Şekil 3.10. Kontrollü ilaç salınımının şematik gösterimi [122]

3.4.3.2. Doku mühendisliği

Geçtiğimiz on yıllarda, doku mühendisliği/biyomalzemeler, bir insan vücudunda işlev bozukluğu olan doku veya organların tedavisi büyük ölçüde geliştirilmiştir (Şekil 3.11). Ancak, doğal hücre dışı matrisin biyolojik işlevlerini ve yapısını taklit edebilecek ideal yapı iskeleleri/sentetik matrisler tasarlamak çok zordur. Yakın zamanda Laurencin ve ark. insan hücrelerinin, hücrelerinkinden daha küçük çaplara sahip liflerin etrafına iyi bir şekilde bağlanabileceğini ve organize edebileceğini kabul etti [123]. Bu şekilde, nanolif yapı iskelelerinin, hücrelerin tohumlanması, göç etmesi ve büyümesi için optimal bir şablon sağlaması beklenmektedir. Bu nedenle, biyolojik dokuların ve organların başarılı bir şekilde yenilenmesi için hücrenin birikmesi ve çoğalmasında faydalı olan lif mimarisi ile lifli yapıların geliştirilmesi gerekmektedir. Doku mühendisliğinde çeşitli dokuların onarım ve değiştirme prosedürleriyle oluşturulan, biyouyumlu ve üç boyutlu yapı iskelelerinde büyüyen hücreler ilgi çekici hale gelmiştir. Son zamanlarda, insanlar bu tür yapı iskelelerinin sentetik biyopolimerlerle ve/veya biyolojik olarak parçalanabilen polimer nanoliflerle üretilbileceğini fark etmişlerdir [124, 125]. Ayrıca büyük çaplı liflerin doğal liflerin

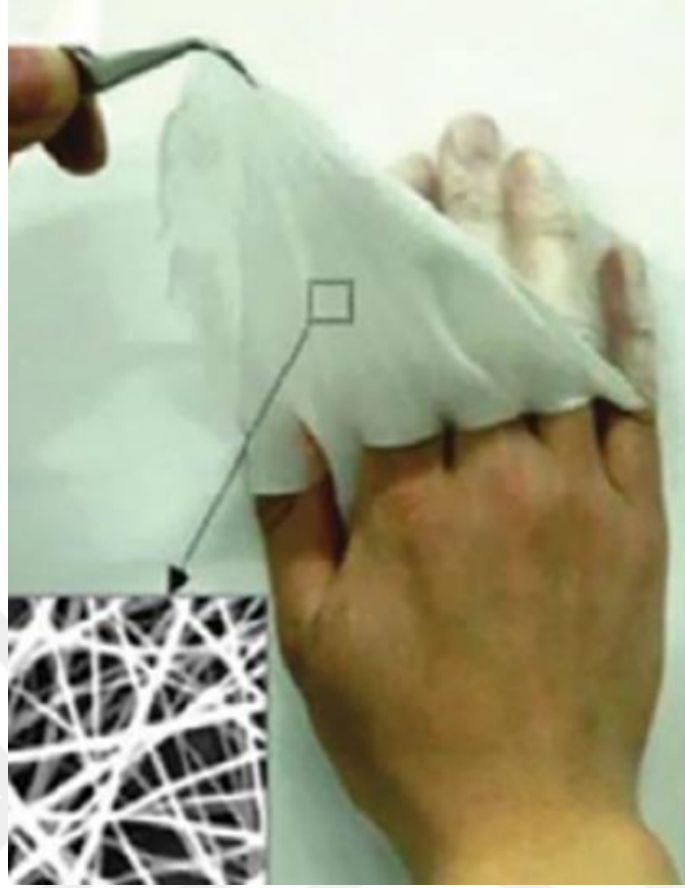
morfolojik özelliklerini taklit edemediğinden biyopolimerlerin, doğal yapıları taklit eden nanoliflere ve ağlara dönüştürülmesinin bu malzemelerin faydasını eninde sonunda arttırılacağına inanılmaktadır.



Şekil 3.11. Elektroğrilmiş nanoliflerin doku mühendisliğinde uygulanması [126]

3.4.4. Yara örtüsü (Yaması)

Nanolifler yaraların tedavisi veya deri yanıklarının iyileştirilmesi için yara örtü malzemesi olarak ve bazı benzersiz özelliklere sahip hemostatik cihazların tasarımı için kullanılabilmektedirler (Şekil 3.12). Örneğin, bir elektrik alanı uygulayarak, biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerin ultra ince lifleri, cildin yaralı bölgesine doğrudan püskürtülebilir. Ortaya çıkan lifli mat yama, normal cilt büyümesinin oluşumunu teşvik ettiği ve skar dokusu oluşumunu ortadan kaldırdığı için yaraların iyileşmesine izin verebilir [114]. Yara pansuman için, dokunmamış nanolifli yapılar genellikle 500 nm ila 1 μm arasında değişen gözenek boyutlarına sahip olacak şekilde tasarlanır, yarayı aerosol partikül yakalama mekanizmaları yoluyla bakteriyel penetrasyondan koruyacak kadar küçüktür ve 5-100 m^2/g 'lik yüksek yüzey alanına sahip olması, sıvı emilimi ve deri yoluyla verilmesi için son derece verimlidir.



Şekil 3.12. Elektroğrılmış nanoliflerden yapılmış yara örtü malzemesi [127]

3.4.5. Diğer uygulama alanları

Bahsedilen uygulamalara ek olarak, elektroğirme yöntemi ile üretilen yüksek yüzey alanına sahip polimer nanolifler fonksiyonel sensörler geliştirmek için kullanılabilir [125, 128]. Elektro-ğirilmiş ultra ince lifler, çeşitli nanotüpler geliştirmek için şablon olarak önerilmektedir [129, 130].



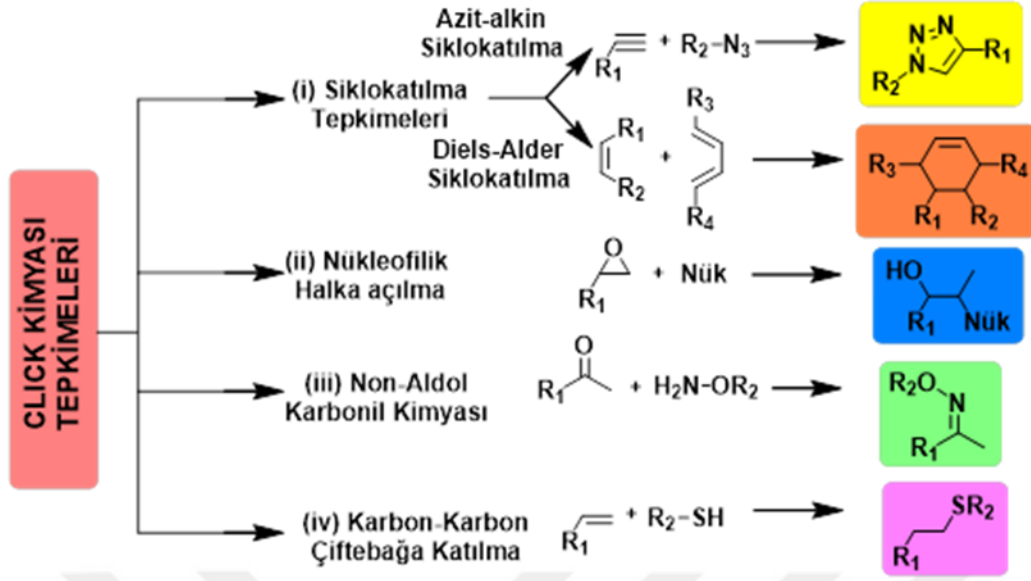
4. CLICK KİMYASI

Organik ve polimer kimyası, makromoleküllerin modifikasyonlarıyla geniş ve çeşitli alanlarda yıllardır kullanılmaktadır. Organik moleküller kolayca ayarlanabilen ve işlevsel malzemeler olarak yerlerini bulmaya başladıkça etkin bir şekilde kullanılabilecek yeni konjugasyon reaksiyonlarına duyulan ihtiyaç kaçınılmaz hale geldi. Yakın zamanda geliştirilen bu tür araçlardan biri de click kimyasıdır [131].

Click kimyası, yüksek verim, ılımlı koşullar, birçok fonksiyonel grupla uyumlu, yüksek seçicilik, fonksiyonel grup çeşitliliği, kısa reaksiyon süreleri, kullanılan solventlere duyarlı olmayan, kromatografik olarak ayrılabilen, zararsız kimyasal reaksiyonlar oluşturan ve ihmal edilebilecek kadar düşük yan ürün konsantrasyonları içeren geleneksel reaksiyonlara göre üstün avantajlara sahip kimyasal reaksiyonlar grubudur [132-134]. Click kimyası reaksiyonu, sentetik kimya, malzeme bilimi, ilaç salınımı, biyokonjugasyon ve nanoteknolojide birçok uygulamada kullanılmaktadır [135-137].

İlk olarak Sharpless ve Scripps Araştırma Enstitüsü'ndeki çalışma arkadaşları tarafından tanıtılan click kimyası kavramı dört ana kimyasal sınıfı Şekil 4.1'de gösterilmiştir [133].

- Siklokatılma Reaksiyonları,
- Nükleofilik Halka Açılma Reaksiyonları,
- Aldol Tipi Olmayan Karbonil Kimyası,
- Alkin-Alken Katılma Reaksiyonları click kimyasının temelini oluşturan reaksiyonlardır.

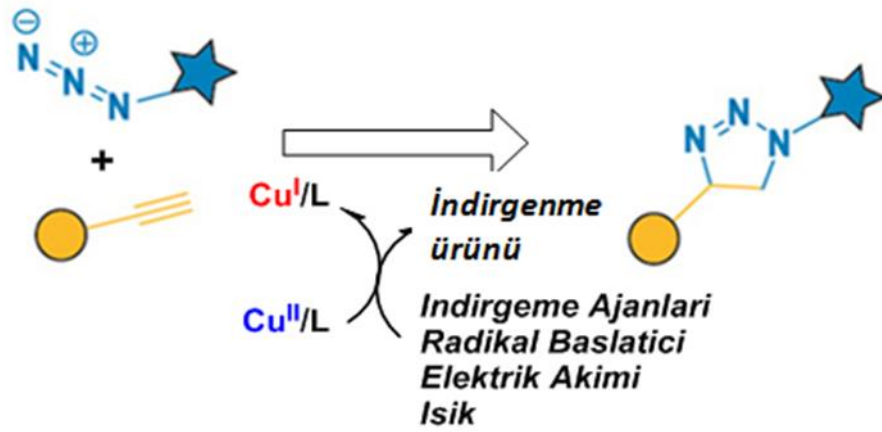


Şekil 4.1. Click kimyasının genel gösterimi [138]

4.1. Siklokatılma Tepkimesi

Huisgen siklokatılma reaksiyonu organik azid ve alkin grupları arasında gerçekleşir ve 1,2,3-triazollerini verir [139]. Mükemmel bir anahtar-kilit birleşme özelliğine sahiptir. Hem azid hem de alkin grupları çeşitli koşullar altında stabil olup birçok ticari organik reaktifler veya ana yapılara kolayca dahil edilebilir ürünlerde mevcuttur. Diğer reaksiyon yöntemleri ile karşılaştırıldığında, click kimyası yüksek reaksiyon verimliliği ve hızı nedeniyle, fonksiyonel benzersiz yapılar hazırlamak için güçlü bir polimerizasyon tekniği olarak gösterilmiştir [140, 141]. Cu(I) katalizi kullanılması reaksiyonun daha hızlı olmasını sağlamış ve verimini de yükseltmiştir. CuAAC, geniş bir yelpazede kullanılacak yeni malzemeler için verimli bir yaklaşım sunmaktadır.

En çok bilinen click reaksiyonlarından biri olan azid-alkin click kimyasında olduğu gibi, Cu(I) katalizlenmiş reaksiyonların yanında Cu(I) katalizlenmemiş click kimyası da bulunmaktadır. Cu(I) katalizörü karışıma direk katılabileceği gibi kimyasal [132, 142], fotokimyasal [19, 143] veya elektrokimyasal [144, 145] gibi çeşitli yöntemlerle de bakır indirgenerek sisteme dahil edilebilir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Cu(I) katalizörlü azid-alkin siklokatılma (CuAAC) click reaksiyonu mekanizması [134]

4.2. Karbon-Karbon Çifte Bağa Katılması

Tiyol-en reaksiyonu, tiyol gruplarının, karbon-karbon çift bağlarına (C=C) eklenmesi ile gerçekleştirilen bir tür hidrotiyolasyondur. Tiyol-en reaksiyonu, polimerik ağlar, kaplamalar veya filmler hazırlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır [146]. Tiyol-en reaksiyonu, fotobaşlatıcının kullanıldığı radikal katılma ve nükleofilik reaksiyon olan Michael katılması olarak ikiye ayrılır. Yüksek hızda ve verimli olması, seçiciliği, oksijen ve neme karşı duyarsızlığı ile ılıman koşullarda gerçekleştirilebilir reaksiyondur. Tiyol-en kimyası nanopartiküller, dendrimerler, hidrojeller, polimerler hazırlamak için güçlü bir strateji göstermektedir [147-150]. Ticari olarak temin edilebilen veya basit organik sentez yoluyla hazırlanan bir reaksiyondur [151, 152].

4.3. Nükleofilik Halka Açılma Reaksiyonu

Bu reaksiyon, aziridinler, epoksitler, siklik sülfatlar, aziridinyum iyonları, episulfonyum iyonu, vb. gibi heterosiklik bileşiklerin halka açılmalarını ifade eder [153-155].

4.4. Non-Aldol Karbonil Kimyası

Tiyoüreler, hidrazonlar, oksim eterler, amidler, aromatik heterosiklikler, üre gibi oluşumları içeren reaksiyon tipidir [133, 153].



5. MATERİYAL VE METHOD

5.1. Kullanılan Kimyasallar

Poli(vinil klorür) (PVC, $M_w \sim 80.000$ g/mol) Aldrich'ten temin edildiği şekliyle kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan PVC'nin özellikleri Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Kullanılan PVC'nin özellikleri

Özellik	Açıklama
Kimyasal Formül	C_2H_3Cl
Renk	Beyaz
Form	Toz
Viskozite	0,76-0,82
Partikül Boyutu	$\leq 8,5$ ppm
Yoğunluk	$1,4 \text{ g/cm}^3$

Sodyum azid (NaN_3 , $\geq 99,5\%$) Merck'ten temin edilerek saflaştırma işlemi olmadan kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan sodyum azidin özellikleri Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.2. Kullanılan NaN_3 'ün özellikleri

Özellik	Açıklama
Kimyasal Formül	NaN_3
Moleküler Ağırlık	65,011 g/mol
Renk	Beyaz
Form	Toz
pH	10
Erime Sıcaklığı	$275^\circ C$
Yoğunluk	$1,850 \text{ g/cm}^3$

Fenil asetilen (FA) Aldrich'ten satın alınmıştır. Çalışmalarda kullanılan fenil asetilenin özellikleri Tablo 5.3'de verilmiştir.

Tablo 5.3. Kullanılan FA'nın özellikleri

Özellik	Açıklama
Kimyasal Formül	C_6H_5CCH
Moleküler Ağırlık	102,13 g/mol
Safılık	98%
Kaynama Noktası	142-144 °C
Form	Sıvı
Yoğunluk	0,93 g/mL (25 °C)

Bakır(II) sülfat pentahidrat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) Aldrich'ten temin edildiği şekilde, saflaştırma işlemi olmadan kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 'nun özellikleri Tablo 5.4'de verilmiştir.

Tablo 5.4. Kullanılan $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 'nun özellikleri

Özellik	Açıklama
Moleküler Ağırlık	249,69 g/mol
Safılık	$\geq 98,0\%$
Form	Katı
Kaynama Noktası	652,8 °C (1013 hPa)
Yoğunluk	2.3 g/cm ³
pH	4,0 (20 °C, 0,2 M)

N,N-dimetilformamid (DMF) Merck'ten temin edilmiştir. Çalışmalarda kullanılan DMF'in özellikleri Tablo 5.5'de verilmiştir.

Tablo 5.5. Kullanılan DMF'nin özellikleri

Özellik	Açıklama
Kimyasal Formül	HCON(CH ₃) ₂
Moleküler Ağırlık	73,09 g/mol
Safılık	≥99,8%
Form	Sıvı
Kaynama Noktası	153 °C (1013 hPa)
Yoğunluk	0,94 g/ml (20 °C)
pH	7 (200 g/l, H ₂ O, 20 °C)

Tetrahidrofuran (THF) Merck'ten satın alınmıştır. Çalışmalarda kullanılan THF'in özellikleri Tablo 5.6'de verilmiştir.

Tablo 5.6. Kullanılan THF'nin özellikleri

Özellik	Açıklama
Kimyasal Formül	C ₄ H ₈ O
Moleküler Ağırlık	72,11 g/mol
Safılık	≥99,0%
Form	Sıvı
Kaynama Noktası	65 – 66 °C (1013 hPa)
Yoğunluk	0,89 g/ml (20 °C)
pH	7 – 8 (200 g/l, H ₂ O, 20 °C)

Metanol ISOLAB, ACS Reagent'tan temin edildiği gibi kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan metanolün özellikleri Tablo 5.7'de verilmiştir.

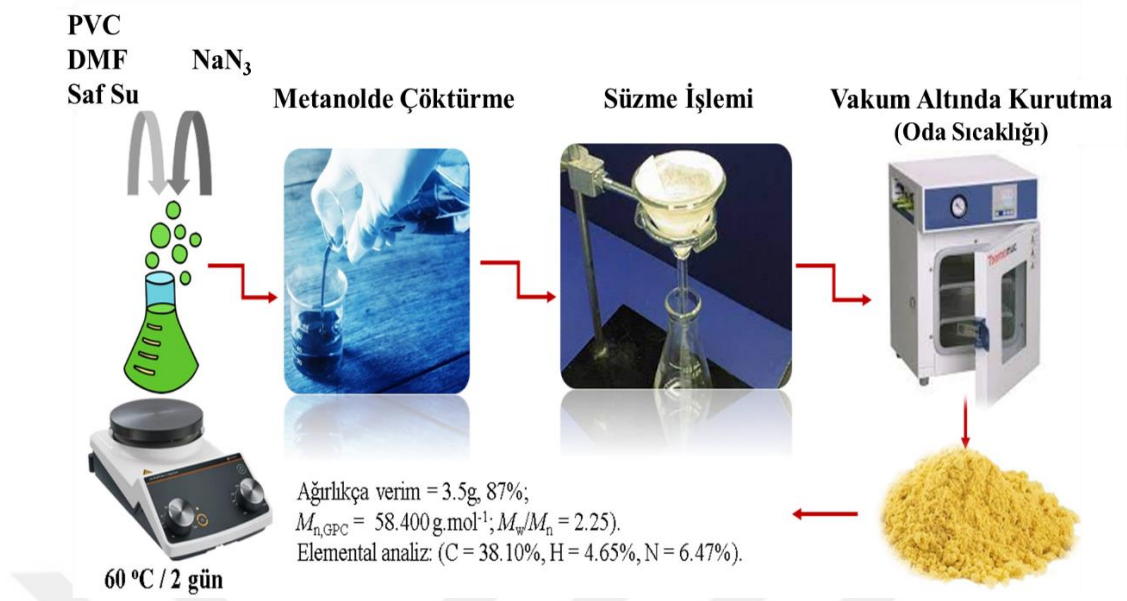
Tablo 5.7. Kullanılan metanolün özellikleri

Özellik	Açıklama
Kimyasal Formül	CH ₂ OH
Moleküler Ağırlık	32,04 g/mol
Safılık	99,8-100 %
Form	Sıvı
Kaynama Noktası	64,5 °C (1013 hPa)
Yoğunluk	0,792 g/ml (20 °C)

5.2. Yöntemler

5.2.1. Azid fonksiyonlu poli(vinil klorür) (PVC-N₃) sentezi

PVC ($M_n, GPC = 57.800$ g/mol, 4 g, 0.069 mmol) oda sıcaklığında 180 ml DMF /distile su (hacimce 5:1 oranında) çözücü karışımında çözülmüştür [29]. Daha sonra Sodyum azid (NaN₃) (4,16 g, 0,064 mol) fazlaca ilave edilerek, karışım 60 °C'de 2 gün ısıtılmıştır. Belirli bir süre sonra karışım oda sıcaklığına soğutulmuştur ve soğuk metanol içinde çöktürülmüştür. Çöktürme sonrası elde edilen açık sarı halindeki katı süzölmüştür ve vakum altında oda sıcaklığında kurutulmuştur. (Verim= 3,5g, %87; $M_n, GPC = 58.400$ g.mol⁻¹; $M_w/M_n = 2,25$). Element analiz, klorürlerin azid gruplarıyla %6,5 oranında yer değiştirdiğini göstermektedir. Azid fonksiyonlu poli(vinil klorür) sentezinin üretim şeması Şekil 5.1'de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Azid fonksiyonlu PVC sentezinin üretim şeması

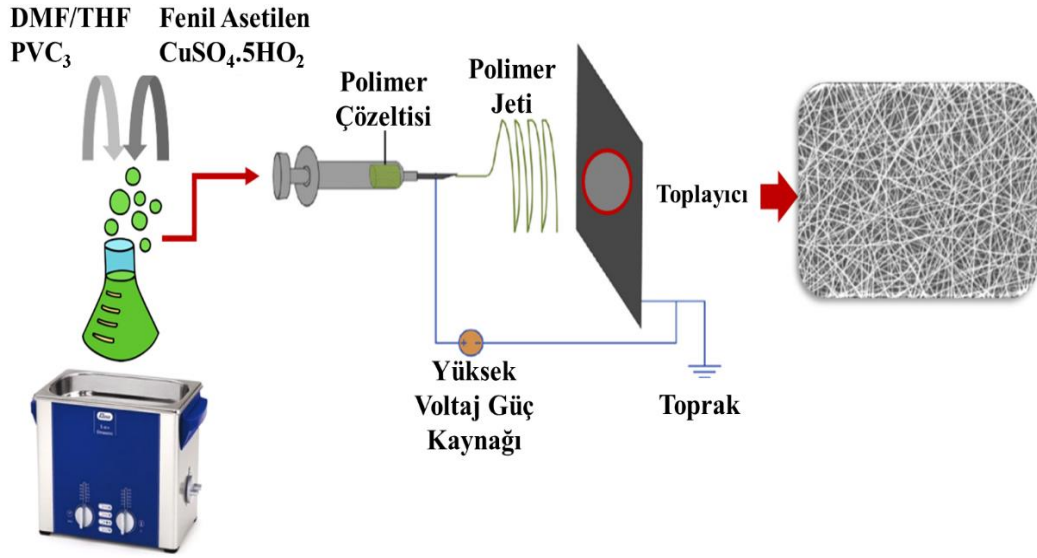
FT-IR (ATR): ν (cm⁻¹) 2970 (alifatik C-H bağı), 2212 (N=N=N bağı), 1430 (alifatik C-H bağı), 1245 (alifatik C-H bağıının C-Cl bağına geçişi), 630 (C-Cl bağı).

¹H-NMR (DMSO-d₆ 500 MHz): δ 4,50-4,35 (b, 2H), 2,4-1,2 (b, 4H).

Elementel analiz: (Found C = 38,10%, H = 4,65%, N = 6,47%).

5.2.2. Eşzamanlı CuAAC click reaksiyonu ve elektroegirme işlemi

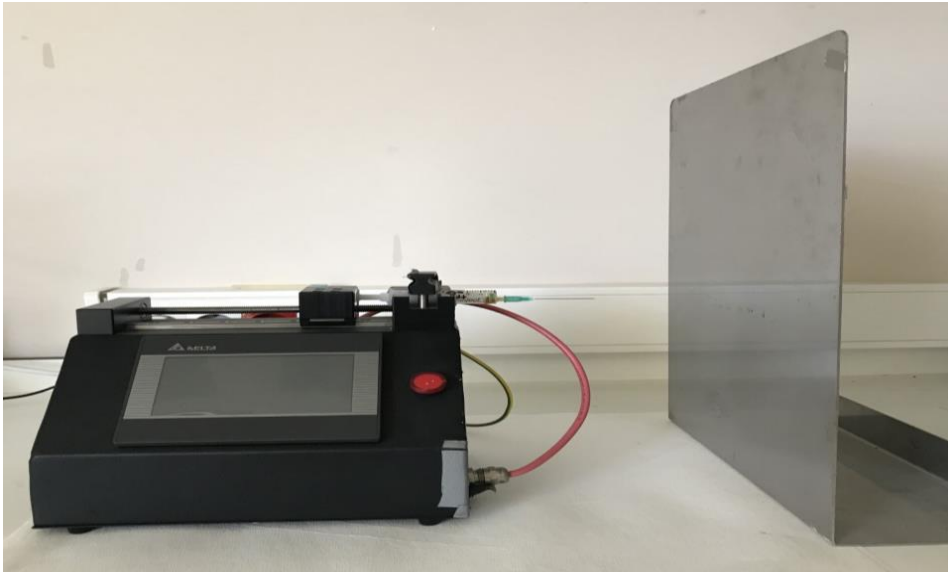
Ağırlıkça 15% miktarında PVC-N₃ tozu (1,5 g, 0,026 mmol), DMF/THF (1:1) karışımında ultrasonik karıştırıcıda 1 saatte çözülmüştür. Fenil asetilen (0,48 ml, 0,0043 mmol) ve CuSO₄.5H₂O (0,11 mg, 0,00043 mmol) karışıma eklenmiştir. Molar oranları sırasıyla PVC-N₃: fenil asetilen: CuSO₄.5H₂O = 6:1:0.01 olan karışım 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Tüm nanolifler, INOVENSO Ltd. tarafından sağlanan elektroegirme makinasıyla üretilmiştir. Polimer solüsyonu, programlanabilir şırınga pompasıyla beslenmiştir. Elektroegirme işlemleri 20 ile 40 kV voltajları arasında gerçekleştirilmiştir. Pozitif yüklü kolektör sisteminde, solüsyon +25, +30 ya da +35 kV yüklenirken kolektör yüklenmemiştir yani nötr haldedir. Negatif yüklü kolektör sisteminde ise elektroegirme esnasında güç kaynağı hem iğneye hem de kolektöre uygulanarak, solüyon +15 ya da +25 kV yüklenirken kolektör de -10 kV yüklenmiştir. CuAAC click reaksiyonu için, elektriksel alanda CuSO₄'ün indirgenmesiyle gerekli katalizör olarak Cu(I) üretilmiştir.



Şekil 5.2. Elektroeğirme çözeltisinin hazırlanması

5.3. Kullanılan Cihazlar

Deneyisel çalışmaların tamamında, nanoliflerin üretiminde kullanılan elektroeğirme cihazı (starter modeli) INOVENSO Ltd. firmasından temin edilmiştir. Deneyisel çalışmalarda kullanılan starter model elektroeğirme cihazı Şekil 5.3’de gösterilmiştir.



Şekil 5.3. Starter model elektroeğirme cihazı

CuAAC click kimyasına göre hazırlanan tüm çözeltilerin içeriği ve elde edilen tüm nanolifler, Yalova Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı’nda, ortam sıcaklığında, bir elmas zayıflatılmış toplam yansıma cihazı ile donatılmış Fourier

dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR: Spectrum 100, Perkin Elmer, Lambda 25, Waltham, MA) ile izlenmiştir (Şekil 5.4).



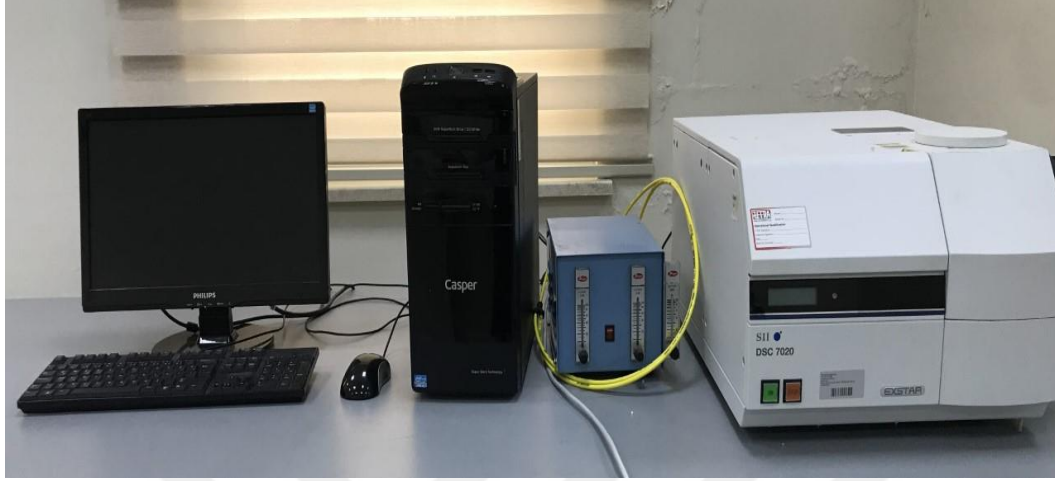
Şekil 5.4. FT-IR spektroskopisi

Dahili standart olarak $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ile CDCl_3 içinde çözülen nanolifin ^1H -NMR'si, İstanbul Teknik Üniversitesi'nde, Varian Unity Inova 500 MHz spektrometresi ile kaydedilmiştir. Şekil 5.5'da proton nükleer manyetik spektroskopisi (^1H -NMR) gösterilmiştir.



Şekil 5.5. ^1H -NMR spektroskopisi

Nanoliflerin termal analizi, Yalova Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı'nda EXSTAR SII, DSC 7020 model diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı kullanılarak $10^{\circ}\text{C dk}^{-1}$ ısıtma hızıyla inert atmosferde gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.6).



Şekil 5.6. DSC cihazı

PVC'nin NaN_3 ile nükleofilik tepkimesi sonucu elde edilen PVC- N_3 'teki azid miktarı elementel analiz yöntemi ile tayin edilmiştir. Perkin Elmer 2400 CHNS/O Series II System (100 V) markalı elementel analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.7).



Şekil 5.7. Elementel analiz cihazı

Nanoliflerin morfolojileri ve çapları, Yalova Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı'nda, taramalı elektron mikroskobu kullanılarak analiz edilmiştir (SEM; FEI, INSPECT S50). şekil 5.8'de taramalı elektron mikroskobunun görüntüsü verilmiştir.



şekil 5.8. SEM cihazı

Numune yüzeyleri, yüzeyi iletken hale getirmek için SEM analizlerinden önce Yalova Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı'nda, CRESSINGTON Sputter Coater-108 auto kaplama cihazı kullanılarak numuneler altınla kaplanmıştır. Nanoliflerin lif çaplarının ölçümü en az yüz farklı ölçüm ile Fibra Quant 1.3 programı kullanılarak belirlenmiştir (şekil 5.9).



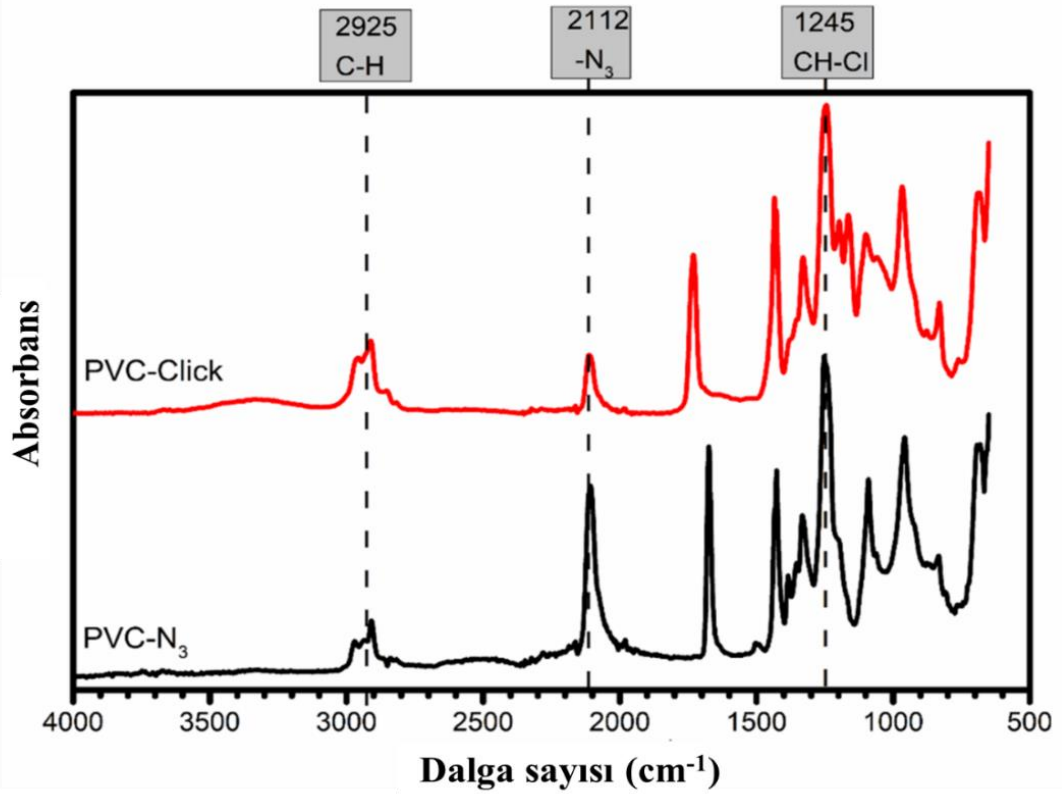
şekil 5.9. Numune kaplama cihazı



6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. FT-IR Karakterizasyonu

Nanoliflerin elde edildiği elektro-eğirme yöntemiyle eşzamanlı olarak gerçekleştirilen CuAAC click reaksiyonu FT-IR spektroskopisi ile takip edildi. Click kimyasının verimi, 2112 cm^{-1} 'de yer alan N_3 pikindeki azalma ile hesaplanmaktadır. Verim hesabı için ayrıca 1245 cm^{-1} 'deki C-H-Cl piki de referans olarak alınmış olup tüm piklerin şiddetleri bu pik ile normalize edilmiştir (Şekil 6.1). Çalışmalardaki verim hesabı Denklem (6.1) kullanılarak hesaplanmıştır. Ardından, fenil asetilen konsantrasyonu, elektrik voltajı, kolektör şarjı ve besleme hızı dahil olmak üzere çeşitli deneysel parametreler değiştirilerek CuAAC click reaksiyonlarının verimliliği optimize edilmiştir.



Şekil 6.1. Elektro-eğirme ortamında gerçekleştirilen click reaksiyonun FT-IR spektroskopisi ile takibi

$$\text{CuAAC Verim \%} = \left[1 - \frac{\left(\frac{\text{Örneğin 2112'deki absorbansı}}{\text{Örneğin 1245'deki absorbansı}} \right)}{\left(\frac{\text{PVC - N3'ün 2112'deki absorbansı}}{\text{PVC - N3'ün 1245'deki absorbansı}} \right)} \right] \times 100 \quad (6.1)$$

PVC'nin azidleme deneyine göre, klorür atomlarının yüzde % 6,5'i azid fonksiyonuna dönüştürülmüştür. Bu nedenle, 25 kV ve 0,1 mm/h elektriksel olarak pozitif yüklü kolektör altında ayarlanan elektroeğirme düzeneği kullanılarak, CuAAC bileşenlerinin besleme oranı $[\text{PVC-N}_3]/[\text{FA}]/[\text{CuSO}_4] = 6:1:0.01$ olarak ayarlanmıştır (Tablo 6.1).

Fenil asetilen (FA) konsantrasyonu 1'den 2'ye yükseltildiğinde, CuAAC click reaksiyonunun verimliliği kademeli olarak yaklaşık %95 artmıştır. Ancak, FA konsantrasyonunun 3 kat artırıldığı Çalışmada 3'te bu eğilim devam etmemiştir. Bu durum, elektroeğirme koşulları olmasıyla açıklanabilir. Daha sonra elektro eğirme düzeneğinin elektrik voltajı sistematik olarak 20 kV' den 40 kV'ye yükseltilmiştir. Düşük (20 kV) ve yüksek (40 kV) eğirme gerilimlerinde yapılan her iki deneyde de nanolif oluşumuna rastlanmamıştır ve sonuçları Tablo 6.1'de yer almamıştır. Diğer yandan, 25 kV' den 35 kV' ye eğirme voltajındaki artış, CuAAC click verimliliğini doğrudan %21,8' den %43,2' ye (Çalışma 1, 4 ve 5) arttırmıştır. Yukarıdaki deneyler sonucunda FA konsantrasyonu ve elektro eğirme düzeneğinin voltajı birlikte artırılmış ve CuAAC verimi %56,7 (Çalışma 6) olarak bulunmuştur. Son olarak, elektro eğirme düzeneğinin besleme hızı da 0.1, 0,3 ve 0,5 mm/h (1, 7 ve 8 numaralı işlemler) değiştirilerek sonuçlar incelenmiştir. 0,3 ve 0,5 mm/saat besleme hızına sahip her iki deneyde de CuAAC click verimliliğinde kademeli bir düşüş gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmalarda iğne tipi 0.6 x 80 mm olup, iğne ve kolektör arası mesafe 19 cm dir.

Tablo 6.1. Elektriksel olarak pozitif yüklü kolektör ile çalışılmış eşzamanlı CuAAC click reaksiyonu ve elektro eğirme yönteminin deneysel parametreleri ve verileri

Çalışma No	[PVC-N ₃]/[FA]/[CuSO ₄]	Voltaj (kV)	Besleme Hızı (mm/h)	CuAAC Verimi (%)
1	6:1:0.01	25	0,1	21,8
2	6:2:0.01	25	0,1	42,6
3	6:3:0.01	25	0,1	44,3
4	6:1:0.01	30	0,1	31,7
5	6:1:0.01	35	0,1	43,2
6	6:2:0.01	35	0,1	56,7
7	6:1:0.01	25	0,3	14,3
8	6:1:0.01	25	0,5	14,1

Sonraki deneylerde, pozitif yük ile negatif yük değiştirilerek kolektör yükünün CuAAC click reaksiyonları üzerindeki etkisi araştırılmıştır. FA konsantrasyonundaki artış önceki deneylere benzer bir eğilimle, CuAAC click reaksiyonlarının (Çalışma 9-11) verimliliğini %25,6'dan %49,1'e arttırmıştır. Ayrıca, elektriksel olarak pozitif yüklü kolektör (Çalışma 1-3) ile yapılan deneylerden daha yüksek verim alınmıştır. Ek olarak, elektrik voltajındaki bir artış, CuAAC click reaksiyonunun verimliliğini de iyileştirmiştir (Çalışma 12). Yukarıdaki deneyler sonucunda hem FA konsantrasyonu hem de kullanılan voltaj artırılarak, CuAAC click reaksiyonunun en yüksek verimi %70 olarak bulunmuştur (Tablo 6.2).

Tablo 6.2. Elektriksel olarak negatif yüklü kolektör ile çalışılmış eşzamanlı CuAAC click reaksiyonu ve elektro eğirme yönteminin deneysel parametreleri ve verileri

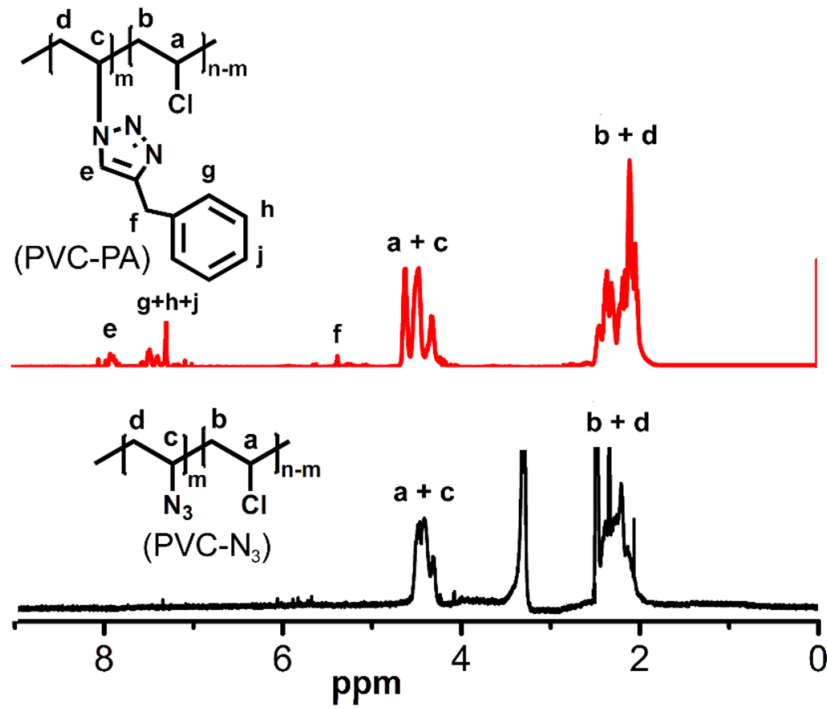
Çalışma No	[PVC-N ₃]/[FA]/[CuSO ₄]	Voltaj (kV)	Besleme Hızı (mm/h)	CuAAC Verimi (%)
9	6:1:0.01	25	0,1	25,6
10	6:2:0.01	25	0,1	45,4
11	6:3:0.01	25	0,1	49,1
12	6:1:0.01	35	0,1	49,5
13	6:2:0.01	35	0,1	70,0

6.2. ¹H-NMR Karakterizasyonu

Elektro-eğirme ile nanolif oluşumu sırasında CuAAC click reaksiyonunun verimliliği ¹H-NMR spektroskopisi ile izlendi. PVC-N₃ ve PVC-Click numunelerindeki protonların, CuAAC click reaksiyonundan önceki ve sonraki, yeri ve sayısı Şekil 6.2'de verilmiştir. PVC-N₃'ün 1,9-2,6 ppm'deki metilen (-CH₂-) protonları (b + d), 4,2-4,5 ppm'deki metin protonları (-CH-) (a + c) olarak adlandırılmıştır. CuAAC click reaksiyonundan sonra, fenil asetilen molekülünün (f + g + h + j) alifatik ve aromatik pikleri ile triazol (e) pikleri Şekil 6.2'de açıkça gözlenmiştir. Triazol halkasında yeni oluşan metin (-CH-) piki 8,0 ppm'de işaretlenirken, fenil asetilenin alifatik (f) ve aromatik (g + h + j) protonları da 5,4 ve 6,9-7,5 ppm'de tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre PVC-N₃ ve fenil asetilen molekülü click kimyası ile başarılı bir şekilde reaksiyona girmiştir. Ayrıca, 13 numaralı çalışmanın CuAAC click verimliliği, aşağıdaki Denklem (6.2) kullanılarak FA'nın fenil halkalarına ve PVC-N₃'ün metilen gruplarına ait spesifik rezonansların entegrasyon oranlarından da hesaplanmıştır. PVC'nin tekrar eden birim sayısı $M_{GPC,PVC} / M_{w,VC} = 57800/62.5$ 'e bölünerek 912 olarak bulunmuştur ve her PVC zincirinin başına N₃ grup miktarı da %6,5'lik dönüşüm kullanılarak 59,3 olarak hesaplanmıştır ($912 \times 6,5/100 = 59,3$). Aşağıda verilen denklem (6.2)'e göre PVC-Click'teki FA'nın molar içeriği %4,5 olarak bulunmuştur. CuAAC click verimini hesaplamak için bu değer %6,5'e bölündü ve %69,2 olarak bulundu.

$$\text{CuAAC verimi \%} = \left[\frac{\left(\frac{f}{2 \times 59.3} \right)}{\left(\frac{b + d}{4 \times 912} \right)} \right] \times 100 \quad (6.2)$$

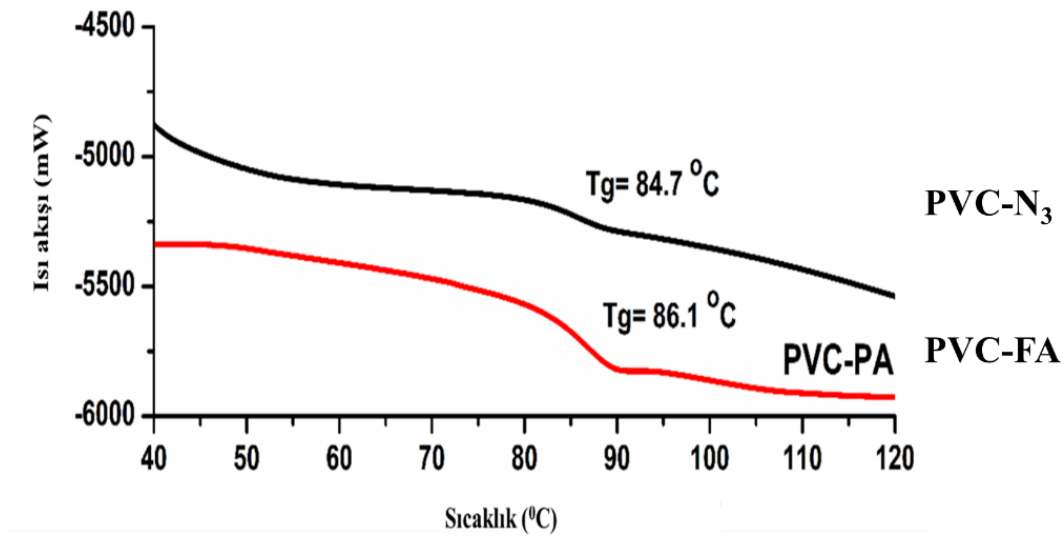
Hem FT-IR hem de $^1\text{H-NMR}$ sonuçları, PVC- N_3 ve FA'nın CuAAC click reaksiyonunun verimliliğini doğrulamıştır.



Şekil 6.2. Elektro-eğirme ortamında gerçekleştirilen click reaksiyonun $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi ile takibi

6.3. DSC Karakterizasyonu

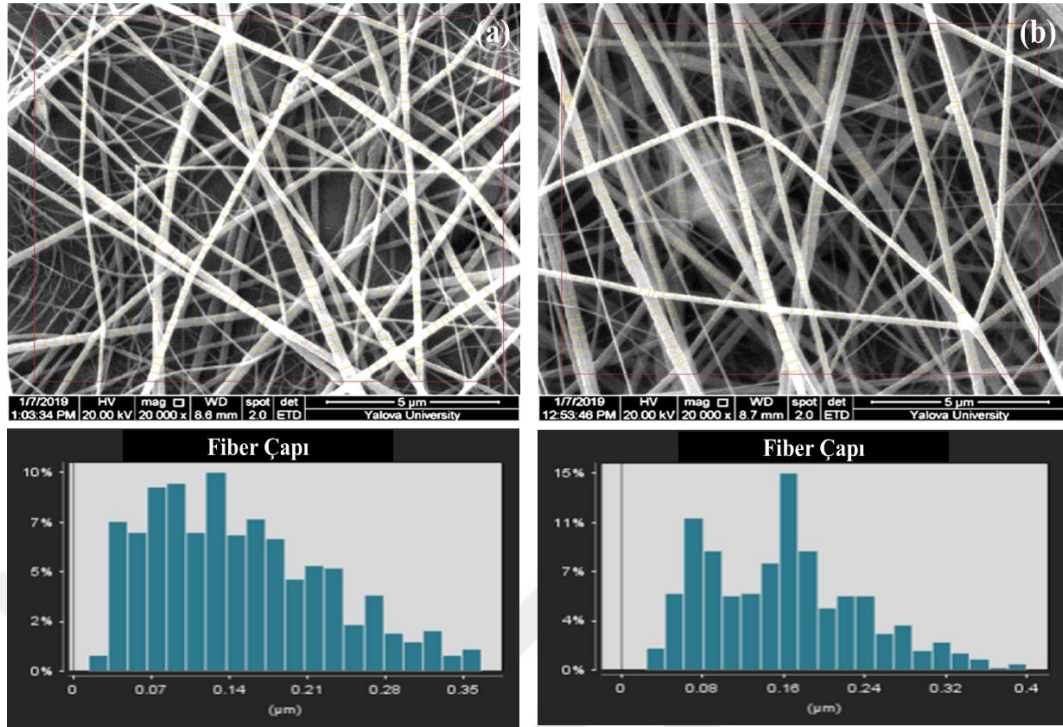
PVC- N_3 ve PVC-FA (Çalışma 3) polimerleri azot atmosferi altında DSC ile analiz edildi. PVC- N_3 ' un camısı geçiş sıcaklığı (T_g) $84,7^\circ\text{C}$ olarak tespit edilirken, elektro-eğirme sürecinde gerçekleştirilen CuAAC click reaksiyonu ile fonksiyonlandırma işlemi sonrası PVC-FA' nın T_g 'sinin $86,1^\circ\text{C}$ ' ye arttığı görüldü. PVC- N_3 'e FA molekülü ilavesi, polimerin serbest hacminde azalma ve zincir esnekliğinde sınırlama meydana getirerek PVC-FA' nın T_g değerinin yükselmesini sağlamıştır (Şekil 6.3).



Şekil 6.3. Elektro-eğirme ortamında gerçekleştirilen click reaksiyonun DSC cihazı ile takibi

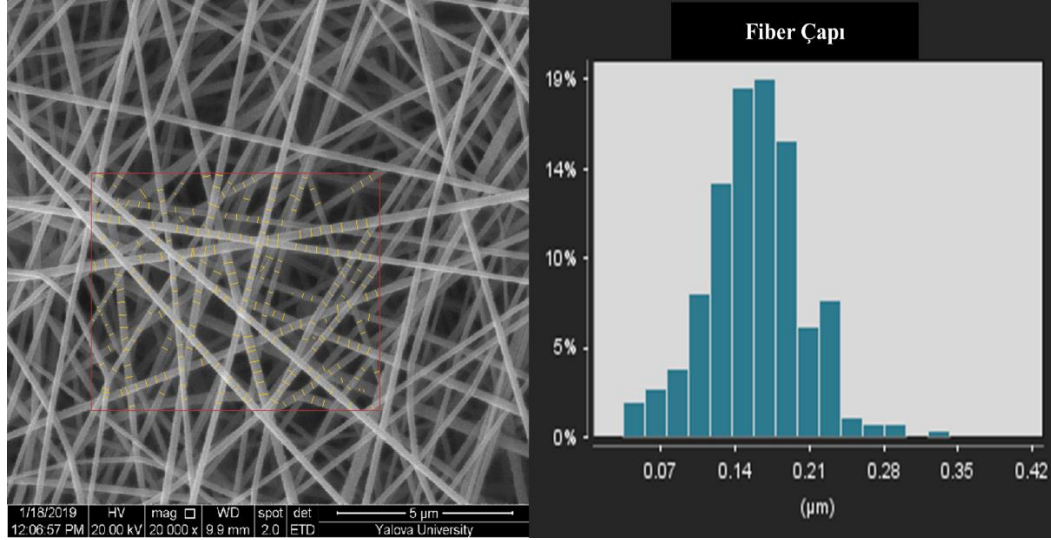
6.4. SEM Karakterizasyonu

CuAAC click reaksiyonu ile eşzamanlı gerçekleştirilen, elektriksel olarak pozitif ve negatif yüklü kolektörlerle donatılmış elektro-eğirme yöntemi ile üretilen nanoliflerin yapıları ve ortalama nanolif çaplarına (Çalışma 6 ve 13) ait SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 6.4'te a ve b'de gösterilmiştir. Çalışma 6, pozitif yüklü kolektör kullanıldığında elde edilen en yüksek verime sahip çalışmadır. Aynı çalışma koşullarında kolektör yükü negatif hale getirilerek gerçekleştirilen çalışma 13'de verimin artışı net bir şekilde gözlemlendiği için öncelikle bu iki çalışma sonucu elde edilen nanolif çapları karşılaştırılmıştır. Nanoliflerin morfolojilerinin her iki durumda da boncuk oluşumu olmaksızın sürekli ve tek biçimli lifler olduğu görülmektedir. Çalışma 6'daki nanoliflerin çapları 10 ile 370 nm arasında değişirken (a), Çalışma 13'te benzer olarak nanoliflerin çapları 20 ile 400 nm arasında (b) bulunmuştur. Çalışma 6'daki nanoliflerin ortalama çapı $150 \pm 7,9$ nm arasında değişirken (a), Çalışma 13'te benzer olarak nanoliflerin ortalama çapları $159 \pm 7,6$ nm (b) olarak hesaplanmıştır.



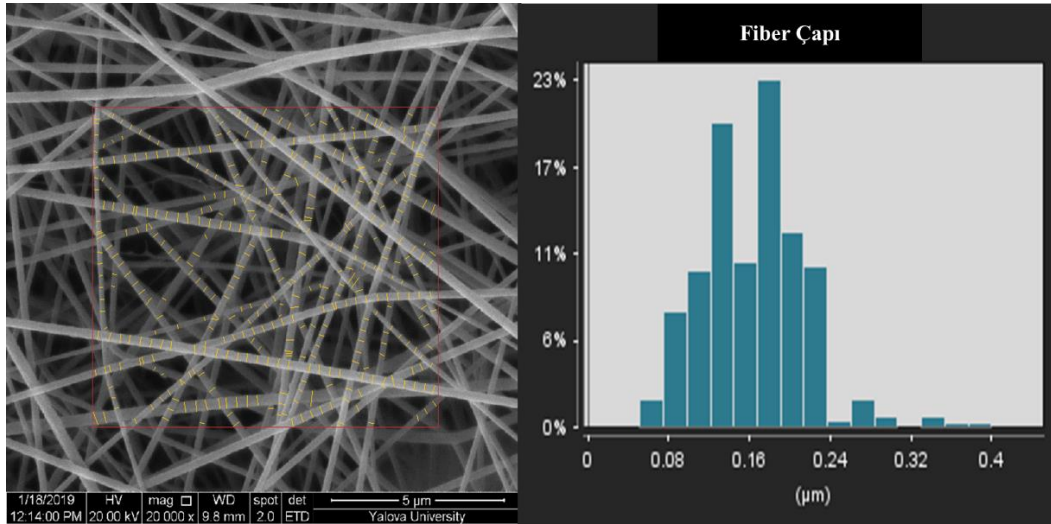
Şekil 6.4. (a) Çalışma 6 ve (b) Çalışma 13'te elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri ve çap dağılım histogramları

Çalışma parametrelerinin nanolif çaplarına etkisini daha iyi incelemek için pozitif ve negatif yüklü kolektörlerle gerçekleştirilen çalışmaların SEM görüntüleri incelenmiştir. Kolektör pozitif yüklü iken nanolif çaplarına konsantrasyonun etkisinin anlaşılması için tüm parametrelerin aynı tutulup konsantrasyon miktarları değiştirilmiştir. Çalışma 5 ve konsantrasyonun 2 katına çıkarıldığı Çalışma 6 sonucu elde edilen ortalama nanolif çapları karşılaştırılmıştır. Şekil 6.5'de görüldüğü gibi Çalışma 5'te nanoliflerin çapları 30 ile 350 nm arasında olup ortalama lif çapları $159 \pm 4,6$ nm olarak hesaplanmıştır. Konsantrasyonun artmasıyla ortalama nanolif çaplarında ciddi bir artış beklenmesine rağmen ortalama nanolif çaplarında artış görülmemiştir. Konsantrasyon artışı click reaksiyonunun verimini arttırırken nanolif çaplarını önemli ölçüde etkilememiştir.



Şekil 6.5. Çalışma 5’de elde edilen nanoliflerin SEM görüntüsü ve çap dağılım histogramı

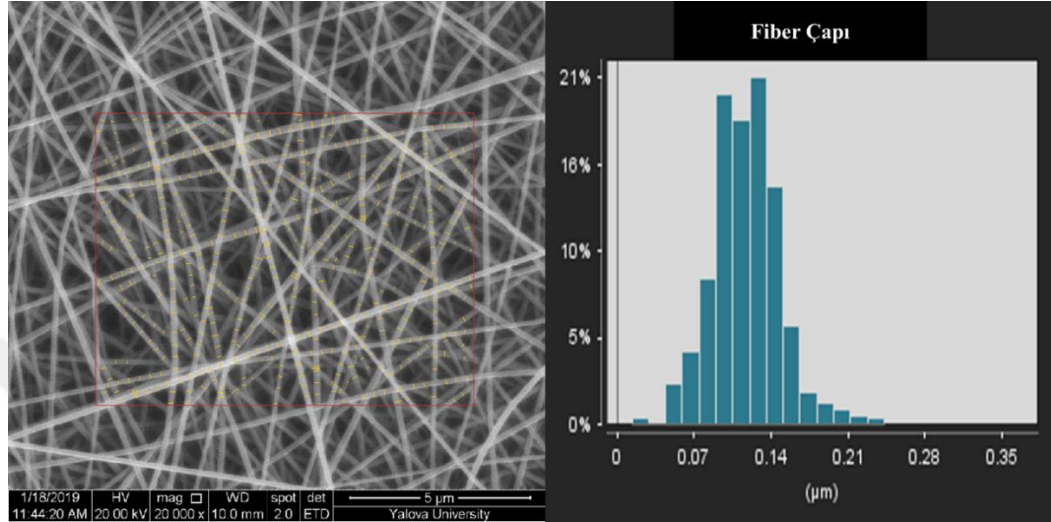
Uygulanan voltajın nanolif çaplarına etkisinin anlaşılması için voltajın artırıldığı Çalışma 6 (35 kV) ve Çalışma 2 (25 kV) karşılaştırılmıştır. Çalışma 2’de nanoliflerin çapları 50 ile 420 nm arasında olup ortalama lif çapları $164 \pm 5,1$ nm hesaplanmıştır (Şekil 6.6). Uygulanan voltajın artmasıyla ortalama nanolif çaplarında azalma gözlenmiştir.



Şekil 6.6. Çalışma 2’de elde edilen nanoliflerin SEM görüntüsü ve çap dağılım histogramı

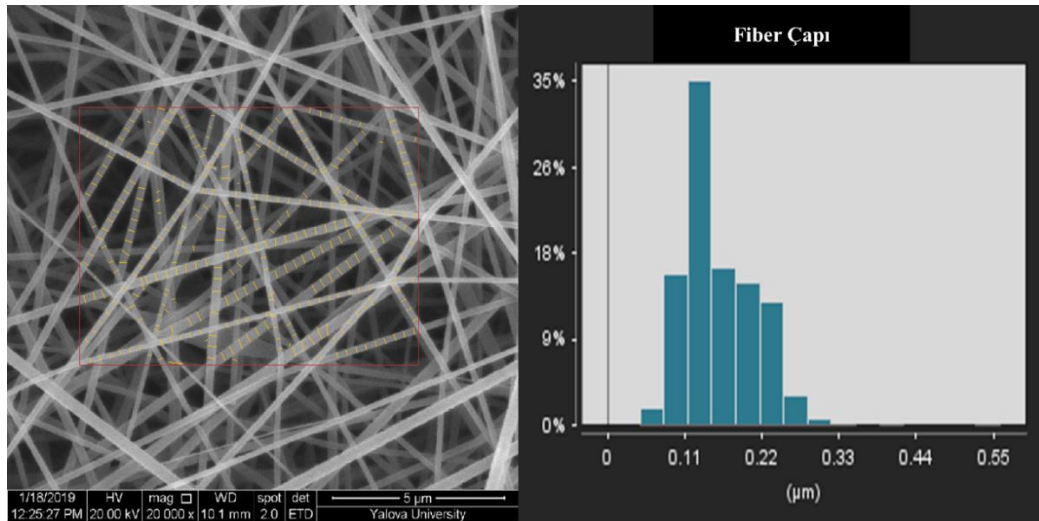
Kolektör negatif yüklü iken nanolif çaplarına konsantrasyonun etkisinin anlaşılması için tüm parametrelerin aynı tutulup, Çalışma 12 ve konsantrasyonun 2 kat artırıldığı Çalışma 13 sonucu elde edilen ortalama nanolif çapları karşılaştırılmıştır. Şekil 6.7’de

görüldüğü gibi Çalışma 12’de nanoliflerin çapları 10 ile 240 nm arasında olup ortalama lif çapları $116\pm 3,1$ nm hesaplanmıştır. Konsantrasyon artışının, nanolif çapını çok düşük miktarda arttırdığı görülmüştür. Konsantrasyon artışı click reaksiyonunun verimini arttırırken nanolif çaplarını önemli ölçüde etkilememiştir.



Şekil 6.7. Çalışma 12’de elde edilen nanoliflerin SEM görüntüsü ve çap dağılım histogramı

Uygulanan voltajın nanolif çaplarına etkisinin anlaşılması için voltajın arttırıldığı Çalışma 13 (35 kV) ve Çalışma 10 (25 kV) karşılaştırılmıştır. Çalışma 10’da nanoliflerin çapları 40 ile 560 nm arasında olup ortalama lif çapları $164\pm 5,5$ nm hesaplanmıştır (Şekil 6.8). Uygulanan voltajın artmasıyla ortalama nanolif çaplarında azalma gözlenmiştir.



Şekil 6.8. Çalışma 10’da elde edilen nanoliflerin SEM görüntüsü ve çap dağılım histogramı

Uygulanan parametreler sabit tutulup, pozitif ve negatif yüklü kolektör kullanımları karşılaştırıldığında (Çalışma 6 ve 13, Çalışma 5 ve 12, Çalışma 2 ve 10), negatif yüklü kolektör kullanımı ile click verimi artarken, negatif kolektör yüklemesinde liflerin oryante olması sebebiyle ortalama nanolif çaplarının da azalması beklenmiştir. Fakat ortalama nanolif çapında istikrarlı bir azalma olmamıştır.

Uygulanan voltajın artırılmasının, ortalama nanolif çaplarını kesinlikle azalttığı gözlenirken, kolektörün negatif yüklenmesinin ve konsantrasyon değişikliklerinin ortalama nanolif çaplarını önemli ölçüde etkilemediği görülmüştür.



7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, elektroegirme yöntemi ile eş zamanlı olarak click kimyası gerçekleştirilerek nanolifler elde edilmiştir. Nanolif üretiminde önemli avantajlar sağlayan elektroegirme yöntemi ile polimer modifikasyonunda yüksek verim özelliğine sahip CuAAC click kimyası bir araya getirilmiştir.

Çalışmanın amacına uygun olarak öncelikle PVC'nin NaN_3 ile nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu gerçekleştirilerek PVC- N_3 elde edilmiştir. Click reaksiyonu ile birlikte bir dizi farklı elektroegirme koşulları araştırılmıştır. Click kimyasının verimi FT-IR spektroskopisi ile PVC- N_3 polimerinin azid bandındaki değişim takip edilerek hesaplanmıştır. Kullanılan voltaj, kolektör yükü, besleme hızı, konsantrasyon gibi parametreler değiştirilerek elde edilen elyafın boyutu ve click reaksiyonunun verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışmalarda konsantrasyon ve uygulanan voltaj artışının yanında kolektörün negatif yüklü hale getirilmeside click reaksiyonunun verimini arttırdığı ispatlanmıştır. Uygulanan elektroegirme yöntemi sonunda click reaksiyonunun %70 verime ulaştığı görülmüştür. $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi ile click reaksiyonundaki fenil asetilen yapısının varlığı ve PVC üzerindeki miktarı hesaplanmıştır. PVC-Click'teki FA'nın miktarı hesaplanarak click verimi % 69,2 olarak bulunmuştur. Çalışmaların termal analizi için DSC cihazı kullanılarak click reaksiyonu öncesi ve sonrasındaki camsı geçiş sıcaklıkları karşılaştırılmıştır. Click reaksiyonu öncesindeki PVC- N_3 ' un camsı geçiş sıcaklığı (T_g) $84,7^\circ\text{C}$ iken, CuAAC click reaksiyonu ile fonksiyonlandırma işleminde PVC- N_3 'e FA molekülü ilavesi ile serbest hacimdeki düşüşle PVC-FA' nın T_g 'sinin $86,1^\circ\text{C}$ ' ye yükseldiği görülmüştür. Elde edilen nanoliflerin yapıları ve çapları SEM ile incelenmiştir. Elektroegirme parametrelerinin ortalama nanolif çaplarına etkisini incelemek için tüm koşullar sabit tutulup bir parametre değeri değiştirilmiştir. Çalışmalarda konsantrasyonun artması ile nanolif çaplarının artması, arttırılan voltaj ile polimer zincirlerinin daha yüksek miktarda yüklenip birbirlerini itmesi sonucu nanolif çaplarının azalması ve negatif yüklü kolektör kullanıldığında liflerin oryante olup nanolif çaplarının azalması beklenmiştir. Ortalama nanolif hesaplamaları karşılaştırıldığında deneysel parametre değişiklikleri sonucu elde edilen nanoliflerde, uygulanan voltajın eşzamanlı gerçekleştirilen CuAAC click reaksiyonu ve elektro egirme yönteminde ortalama

nanolif çaplarını azalttığı görülürken, kolektör yükünün ve konsantrasyonun ortalama lif çapları üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

Click reaksiyonlarında en yüksek verimin (%70) elde edildiği negatif yüklü kolektörle yapılan çalışmada ([PVC-N₃]/[FA]/[CuSO₄] = 6:1:0.01, 35 kV) fiber çaplarının 20-400 nm arasında olduğu ve ortalama nanolif çapının 159±7,6 nm olarak hesaplandığı görülmüştür.

İlk gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, artan ortam sıcaklığı polimer çözeltisindeki çözücünün hızlı uzaklaşmasına sebep vererek nanolif formunun bozulmasına ve boncuk yapılarının oluşmasına sebep olmuştur. Oda sıcaklığında sabit tutularak deneylere devam edilmiştir. Yeni yapılacak çalışmalara, sıcaklık ve nem değerlerinin optimize edildikten sonra sabit tutularak devam edilmesi gerekmektedir. Aynı zamanda kullanılacak olan polimer tipi değeristirilerek, farklı moleküler yapıya sahip polimerler ile click reaksiyonun verimi artırılabilir.

Bu alışma ile elektroirme yöntemi ile eş zamanlı gerçekleştirilen click kimyasının üstün özellikleri bir araya getirilerek, çeşitli endüstriyel ve teknolojik uygulamalarda kullanılabilecek fonksiyonel nanoliflerin yerinde üretimi için önemli bir yöntem geliştirilmiş olarak birçok çalışmaya ışık tutacağı dşnlmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] B. Tarus, N. Fadel, A. Al-Oufy, M. El-Messiry, "Effect of polymer concentration on the morphology and mechanical characteristics of electrospun cellulose acetate and poly (vinyl chloride) nanofiber mats", *Alexandria Engineering Journal*, vol. 55, no. 3, pp. 2975-2984, 2016.
- [2] J.K.Y. Lee, N. Chen, S. Peng, L. Li, L. Tian, N. Thakor, S. Ramakrishna, "Polymer-based composites by electrospinning: Preparation & functionalization with nanocarbons", *Progress in polymer science*, vol. 86, no. pp. 40-84, 2018.
- [3] H. Matsumoto, A. Tanioka, "Functionality in electrospun nanofibrous membranes based on fiber's size, surface area, and molecular orientation", *Membranes*, vol. 1, no. 3, pp. 249-264, 2011.
- [4] D.H. Reneker, A.L. Yarin, "Electrospinning jets and polymer nanofibers", *Polymer*, vol. 49, no. 10, pp. 2387-2425, 2008.
- [5] K.H. Lee, H.Y. Kim, Y.M. La, D.R. Lee, N.H. Sung, "Influence of a mixing solvent with tetrahydrofuran and n,n-dimethylformamide on electrospun poly(vinyl chloride) nonwoven mats", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 40, no. 19, pp. 2259-2268, 2002.
- [6] K.-H. Na, W.-T. Kim, D.-C. Park, H.-G. Shin, S.-H. Lee, J. Park, T.-H. Song, W.-Y. Choi, "Fabrication and characterization of the magnetic ferrite nanofibers by electrospinning process", *Thin Solid Films*, vol. 660, no. pp. 358-364, 2018.
- [7] S. Sundarrajan, K.L. Tan, S.H. Lim, S. Ramakrishna, "Electrospun nanofibers for air filtration applications", *Procedia Engineering*, vol. 75, no. pp. 159-163, 2014.
- [8] G. Acik, C. Altinkok, M.A. Tasdelen, "Synthesis and characterization of polypropylene-graft-poly (l-lactide) copolymers by cuAAC click chemistry", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 56, no. 22, pp. 2595-2601, 2018.
- [9] L. Persano, A. Camposeo, C. Tekmen, D. Pisignano, "Industrial upscaling of electrospinning and applications of polymer nanofibers: A review", *Macromolecular materials and engineering*, vol. 298, no. 5, pp. 504-520, 2013.
- [10] R.M.D. Soares, N.M. Siqueira, M.P. Prabhakaram, S. Ramakrishna, "Electrospinning and electrospray of bio-based and natural polymers for biomaterials development", *Materials Science and Engineering: C*, vol. 92, no. pp. 969-982, 2018.
- [11] X. Wang, B.S. Hsiao, "Electrospun nanofiber membranes", *Current Opinion in Chemical Engineering*, vol. 12, no. pp. 62-81, 2016.

- [12] H.L. Schreuder-Gibson, P. Gibson, P. Tsai, "Cooperative charging effects of fibers from electrospinning of electrically dissimilar polymers", *International Nonwovens Journal*, vol. os-13, no. 4, pp. 1558925004os-1300406, 2004.
- [13] C. Dizman, C. Altinkok, M.A. Tasdelen, "Synthesis of self-curable polysulfone containing pendant benzoxazine units via cuac click chemistry", *Designed monomers and polymers*, vol. 20, no. 1, pp. 293-299, 2017.
- [14] W.-B. Zhang, Y. Tu, R. Ranjan, R.M. Van Horn, S. Leng, J. Wang, M.J. Polce, C. Wesdemiotis, R.P. Quirk, G.R. Newkome, "'Clicking' fullerene with polymers: Synthesis of [60] fullerene end-capped polystyrene", *Macromolecules*, vol. 41, no. 3, pp. 515-517, 2008.
- [15] D. Fournier, F. Du Prez, "'Click' chemistry as a promising tool for side-chain functionalization of polyurethanes", *Macromolecules*, vol. 41, no. 13, pp. 4622-4630, 2008.
- [16] Q. Zeng, Z.a. Li, Z. Li, C. Ye, J. Qin, B.Z. Tang, "Convenient attachment of highly polar azo chromophore moieties to disubstituted polyacetylene through polymer reactions by using 'click' chemistry", *Macromolecules*, vol. 40, no. 16, pp. 5634-5637, 2007.
- [17] J.F. Lutz, "1,3-dipolar cycloadditions of azides and alkynes: A universal ligation tool in polymer and materials science", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, no. 7, pp. 1018-1025, 2007.
- [18] B.C. Englert, S. Bakkak, U.H.F. Bunz, "Click chemistry as a powerful tool for the construction of functional poly (p-phenyleneethynylene) s: Comparison of pre-and postfunctionalization schemes", *Macromolecules*, vol. 38, no. 14, pp. 5868-5877, 2005.
- [19] M.A. Tasdelen, Y. Yagci, "Light-induced copper(i)-catalyzed click chemistry", *Tetrahedron Letters*, vol. 51, no. 52, pp. 6945-6947, 2010.
- [20] B.J. Adzima, Y. Tao, C.J. Kloxin, C.A. DeForest, K.S. Anseth, C.N. Bowman, "Spatial and temporal control of the alkyne-azide cycloaddition by photoinitiated cu (ii) reduction", *Nature chemistry*, vol. 3, no. 3, pp. 256-259, 2011.
- [21] C. Nicosia, S.O. Krabbenborg, P. Chen, J. Huskens, "Shape-controlled fabrication of micron-scale surface chemical gradients via electrochemically activated copper (i)'click' chemistry", *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 1, no. 40, pp. 5417-5428, 2013.
- [22] A. Lancuski, S. Fort, F. Bossard, "Electrospun azido-pcl nanofibers for enhanced surface functionalization by click chemistry", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 4, no. 12, pp. 6499-6504, 2012.
- [23] G.D. Fu, L.Q. Xu, F. Yao, K. Zhang, X.F. Wang, M.F. Zhu, S.Z. Nie, "Smart nanofibers from combined living radical polymerization, 'click chemistry', and

- electrospinning", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 1, no. 2, pp. 239-243, 2009.
- [24] W.-x. Wang, Y. Liu, Y.-x. Wang, H. Chen, L.-j. Bai, "A novel and convenient preparation of antibacterial polyacrylonitrile nanofibers via post-modification using nitrile click chemistry and electrospinning", *Chemical Papers*, vol. 72, no. 1, pp. 191-200, 2018.
- [25] K. Goodge, M. Frey, "Biotin-conjugated cellulose nanofibers prepared via copper-catalyzed alkyne-azide cycloaddition (cuaac) "click" chemistry", *Nanomaterials*, vol. 10, no. pp. 1172, 2020.
- [26] R. Ravichandran, J. Venugopal, S. Sundarrajan, S. Mukherjee, J. Forsythe, S. Ramakrishna, "Click chemistry approach for fabricating pva/gelatin nanofibers for the differentiation of adscs to keratinocytes", *Journal of materials science. Materials in medicine*, vol. 24, no., 2013.
- [27] J. Wu, N. Wang, Y. Zhao, L. Jiang, "Electrospinning of multilevel structured functional micro-/nanofibers and their applications", *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, no. 25, pp. 7290-7305, 2013.
- [28] A. Nada, F. Abdellatif, A. Soliman, J. Shen, S. Hudson, N. Abou-Zeid, "Fabrication and bioevaluation of a medicated electrospun mat based on azido-cellulose acetate via click chemistry", *Cellulose*, vol. 26, no. pp. 9721–9736, 2019.
- [29] A. Jordan, V. Viswanath, S.-E. Kim, J. Pokorski, L. Korley, "Processing and surface modification of polymer nanofibers for biological scaffolds: A review", *J. Mater. Chem. B*, vol. 4, no. pp. 5958-5974, 2016.
- [30] J. Zheng, G. Hua, J. Yu, F. Lin, M.B. Wade, D.H. Reneker, M.L. Becker, "Post-electrospinning "tricklick" functionalization of degradable polymer nanofibers", *ACS Macro Letters*, vol. 4, no. 2, pp. 207-213, 2015.
- [31] O.I. Kalaoglu-Altan, R. Sanyal, A. Sanyal, "Reactive and 'clickable' electrospun polymeric nanofibers", *Polymer Chemistry*, vol. 6, no. 18, pp. 3372-3381, 2015.
- [32] M. Oster, G. Schlatter, S. Gallet, R. Baati, E. Pollet, C. Gaillard, L. Avérous, C. Fajolles, A. Hébraud, "The study of the pseudo-polyrotaxane architecture as a route for mild surface functionalization by click chemistry of poly(ϵ -caprolactone)-based electrospun fibers", *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 5, no. 11, pp. 2181-2189, 2017.
- [33] Y. Dong, X. Lu, P. Wang, W. Liu, S. Zhang, Z. Wu, H. Chen, "'Click-chemical' modification of cellulose acetate nanofibers: A versatile platform for biofunctionalization", *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 6, no. 28, pp. 4579-4582, 2018.
- [34] Z. Chang, Y. Fang, Q. Zhang, D. Chen, "'Click" chemistry for facile immobilization of iron phthalocyanines onto electrospun nanofiber surface", *Chemistry Letters*, vol. 38, no. pp. 1144-1145, 2009.

- [35] C. Altinkok, H.R.F. Karabulut, M.A. Tasdelen, G. Acik, "Bile acid bearing poly (vinyl chloride) nanofibers by combination of cuaac click chemistry and electrospinning process", *Materials Today Communications*, vol. 25, no. pp. 101425, 2020.
- [36] M. Frey, K. Goodge, S. Smith, M. Delaney, A. Struzyk, N. Tansey, "A comprehensive review of the covalent immobilization of biomolecules onto electrospun nanofibers", *Nanomaterials*, vol. 10, no. pp. 2142, 2020.
- [37] A. Celebioglu, S. Demirci, T. Uyar, "Cyclodextrin-grafted electrospun cellulose acetate nanofibers via "click" reaction for removal of phenanthrene", *Applied Surface Science*, vol. 305, no. pp. 581-588, 2014.
- [38] G. Acik, "Fabrication of polypropylene fibers possessing quaternized ammonium salt based on the combination of cuaac click chemistry and electrospinning", *Reactive and Functional Polymers*, vol. 168, no. pp. 105035, 2021.
- [39] P. Brown, K. Stevens, *Nanofibers and nanotechnology in textiles*, 1st ed, Woodhead Publishing, Cambridge, 2007.
- [40] B. Bera, "Preparation of polymer nanofiber and its application", *Asian journal of physical and chemical sciences*, vol. 2, no. 4, pp. 1-4, 2017.
- [41] S. Ramakrishna, *An introduction to electrospinning and nanofibers*, 1st ed, World scientific, Singapore, 2005.
- [42] F.L. Zhou, R.H. Gong, "Manufacturing technologies of polymeric nanofibres and nanofibre yarns", *Polymer International*, vol. 57, no. 6, pp. 837-845, 2008.
- [43] H.S. Mohapatra, A. Chatterjee, S. Maity, "Nanotechnology in fibers and textiles", *International Journal of Recent Technology and Engineering*, vol. 2, no. 5, pp. 132-138, 2013.
- [44] Y.E. Kiyak, E. Cakmak, "Nanofiber production methods", *Electronic Journal of Vehicle Technologies/Tasit Teknolojileri Elektronik Dergisi*, vol. 8, no. 3, 2014.
- [45] C.T. Lim, "Nanofiber technology: Current status and emerging developments", *Progress in polymer science*, vol. 70, no. pp. 1-17, 2017.
- [46] R. Nayak, R. Padhye, I.L. Kyratzis, Y.B. Truong, L. Arnold, "Recent advances in nanofibre fabrication techniques", *Textile Research Journal*, vol. 82, no. 2, pp. 129-147, 2012.
- [47] Y. Huang, N. Bu, Y. Duan, Y. Pan, H. Liu, Z. Yin, Y. Xiong, "Electrohydrodynamic direct-writing", *Nanoscale*, vol. 5, no. 24, pp. 12007-12017, 2013.
- [48] Z. Yurtbaşı, *Poliamid nanokompozit lifler*. 2019, Fen Bilimleri Enstitüsü.

- [49] D. Zhang, D. Liu, Q. Ren, Y. Chen, C. Yin, "Fabrication of polyamide-6 fiber of high so3h content surface through electrospinning", *Polymer*, vol. 98, no. pp. 11-19, 2016.
- [50] C. Huang, S. Chen, C. Lai, D.H. Reneker, H. Qiu, Y. Ye, H. Hou, "Electrospun polymer nanofibres with small diameters", *Nanotechnology*, vol. 17, no. 6, pp. 1558, 2006.
- [51] C.J. Mortimer, C.J. Wright, "The fabrication of iron oxide nanoparticle-nanofiber composites by electrospinning and their applications in tissue engineering", *Biotechnology Journal*, vol. 12, no. 7, pp. 1600693, 2017.
- [52] C. Thompson, G.G. Chase, A. Yarin, D. Reneker, "Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model", *Polymer*, vol. 48, no. 23, pp. 6913-6922, 2007.
- [53] P. Heikkilä, A. Harlin, "Parameter study of electrospinning of polyamide-6", *European Polymer Journal*, vol. 44, no. 10, pp. 3067-3079, 2008.
- [54] P. Supaphol, C. Mit-Uppatham, M. Nithitanakul, "Ultrafine electrospun polyamide-6 fibers: Effect of emitting electrode polarity on morphology and average fiber diameter", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 43, no. 24, pp. 3699-3712, 2005.
- [55] C.L. Casper, J.S. Stephens, N.G. Tassi, D.B. Chase, J.F. Rabolt, "Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: Effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process", *Macromolecules*, vol. 37, no. 2, pp. 573-578, 2004.
- [56] L. Zhang, A. Aboagye, A. Kelkar, C. Lai, H. Fong, "A review: Carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile and their applications", *Journal of Materials Science*, vol. 49, no. 2, pp. 463-480, 2014.
- [57] K. Phatcharasit, W. Taweepreda, K. Boonkerd, J.K. Kim, "Preparation and properties of electrospun pvc nanofiber", *Advanced Materials Research*, vol. 770, no. pp. 193-196, 2013.
- [58] M. Es-Saheb, A.A. Elzatahry, E.-S.M. Sherif, A.S. Alkaraki, E.-R. Kenawy, "A novel electrospinning application for polyvinyl chloride nanofiber coating deposition as a corrosion inhibitor for aluminum, steel, and brass in chloride solutions", *Int. J. Electrochem. Sci*, vol. 7, no. pp. 5962-5976, 2012.
- [59] N. Seeponkai, P. Khunsriya, J. Wootthikanokkhan, C. Thanachayanont, "Morphology and conductivity of electrospun dehydrochlorinated pvc nanofibers", *Advanced Materials Research*, vol. 747, no. pp. 317-320, 2013.
- [60] I.M. Alarifi, A.R. Alharbi, M. Khan, W.S. Khan, A. Usta, R. Asmatulu, "Water treatment using electrospun pvc/pvp nanofibers as filter medium", *Int. J. Mater. Sci. Res*, vol. 2, no. pp. 43-49, 2018.

- [61] R. Chen, J. Liu, Z. Sun, D. Chen, "Functional nanofibers with multiscale structure by electrospinning", *Nanofabrication*, vol. 4, no. 1, pp. 17-31, 2018.
- [62] I. Alghoraibi, S. Alomari, Different methods for nanofiber design and fabrication, A. Barhoum, M. Bechelany, and A. Makhoulf (Eds.), in: Handbook of nanofibers, Springer International Publishing, Cham, 2018, p. 1-46.
- [63] D. Sun, C. Chang, S. Li, L. Lin, "Near-field electrospinning", *Nano letters*, vol. 6, no. 4, pp. 839-842, 2006.
- [64] J. Xue, T. Wu, Y. Dai, Y. Xia, "Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications", *Chemical Reviews*, vol. 119, no. 8, pp. 5298-5415, 2019.
- [65] Y. Lu, Y. Li, S. Zhang, G. Xu, K. Fu, H. Lee, X. Zhang, "Parameter study and characterization for polyacrylonitrile nanofibers fabricated via centrifugal spinning process", *European Polymer Journal*, vol. 49, no. 12, pp. 3834-3845, 2013.
- [66] J. Engström, B. Hagström, "Centrifugal spinning of nanofiber webs: A parameter study of a novel spinning process", *Nordic Textile Journal*, vol., no. pp. 83-91, 2009.
- [67] J.J. Rogalski, C.W.M. Bastiaansen, T. Peijs, "Rotary jet spinning review—a potential high yield future for polymer nanofibers", *Nanocomposites*, vol. 3, no. 4, pp. 97-121, 2017.
- [68] X. Zhang, Y. Lu, "Centrifugal spinning: An alternative approach to fabricate nanofibers at high speed and low cost", *Polymer Reviews*, vol. 54, no. 4, pp. 677-701, 2014.
- [69] S. Padron, R. Patlan, J. Gutierrez, N. Santos, T. Eubanks, K. Lozano, "Production and characterization of hybrid beh-ppv/peo conjugated polymer nanofibers by forcespinning™", *Journal of applied polymer science*, vol. 125, no. 5, pp. 3610-3616, 2012.
- [70] R.T. Weitz, L. Harnau, S. Rauschenbach, M. Burghard, K. Kern, "Polymer nanofibers via nozzle-free centrifugal spinning", *Nano letters*, vol. 8, no. 4, pp. 1187-1191, 2008.
- [71] B. Vazquez, H. Vasquez, K. Lozano, "Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride nanofibrous membranes by forcespinning™", *Polymer Engineering & Science*, vol. 52, no. 10, pp. 2260-2265, 2012.
- [72] R. Nayak, *Polypropylene nanofibers*, 1st ed, Springer, Cham, 2017.
- [73] K. Fukuhara, T. Yamada, A. Suzuki, "Characterization of fluoropolymer nanofiber sheets fabricated by co2 laser drawing without solvents", *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 51, no. 30, pp. 10117-10123, 2012.

- [74] J.D. Hartgerink, E. Beniash, S.I. Stupp, "Self-assembly and mineralization of peptide-amphiphile nanofibers", *Science*, vol. 294, no. 5547, pp. 1684-1688, 2001.
- [75] C. Schönenberger, B.M.I. Van der Zande, L.G.J. Fokkink, M. Henny, C. Schmid, M. Krüger, A. Bachtold, R. Huber, H. Birk, U. Staufer, "Template synthesis of nanowires in porous polycarbonate membranes: Electrochemistry and morphology", *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, no. 28, pp. 5497-5505, 1997.
- [76] J. Huang, S. Virji, B.H. Weiller, R.B. Kaner, "Polyaniline nanofibers: Facile synthesis and chemical sensors", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, no. 2, pp. 314-315, 2003.
- [77] C.M. Zelenski, P.K. Dorhout, "Template synthesis of near-monodisperse 1 microscale nanofibers and nanotubules of mos²", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 120, no. 4, pp. 734-742, 1998.
- [78] G. Che, B.B. Lakshmi, C.R. Martin, E.R. Fisher, R.S. Ruoff, "Chemical vapor deposition based synthesis of carbon nanotubes and nanofibers using a template method", *Chemistry of Materials*, vol. 10, no. 1, pp. 260-267, 1998.
- [79] F.K. Ko, Y. Wan, *Introduction to nanofiber materials*, 1st ed, Cambridge University Press, Cambridge, 2014.
- [80] B. Aşık, *Ultrasonik sprey piroliz (usp) yöntemi İle nano yapılı kurşun oksit üretimi ve karakterizasyonu*. 2013, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [81] P.X. Ma, R. Zhang, "Synthetic nano-scale fibrous extracellular matrix", *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials*, vol. 46, no. 1, pp. 60-72, 1999.
- [82] T. Wu, M. Ding, C. Shi, Y. Qiao, P. Wang, R. Qiao, X. Wang, J. Zhong, "Resorbable polymer electrospun nanofibers: History, shapes and application for tissue engineering", *Chinese Chemical Letters*, vol. 31, no. 3, pp. 617-625, 2020.
- [83] L. Frs, "On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity', lond", *Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci*, vol. 14, no. pp. 87, 1882.
- [84] J. Zeleny, "The electrical discharge from liquid points, and a hydrostatic method of measuring the electric intensity at their surfaces", *Physical Review*, vol. 3, no. 2, pp. 69, 1914.
- [85] J. Zeleny, "Instability of electrified liquid surfaces", *Physical Review*, vol. 10, no. 1, pp. 1, 1917.
- [86] A. Formhals, *Method and apparatus for spinning us patent specification 2160962*. 1939.

- [87] F. Anton, *Artificial thread and method of producing same*. 1940, Google Patents.
- [88] A. Formhals, *Process and apparatus for preparing artificial threads us patent specification, 1975504*. 1934.
- [89] N. Tucker, J.J. Stanger, M.P. Staiger, H. Razzaq, K. Hofman, "The history of the science and technology of electrospinning from 1600 to 1995", *Journal of engineered fibers and fabrics*, vol. 7, no. 2_suppl, pp. 155892501200702S10, 2012.
- [90] G.I. Taylor, "The instability of liquid surfaces when accelerated in a direction perpendicular to their planes. I", *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 201, no. 1065, pp. 192-196, 1950.
- [91] G.I. Taylor, "Disintegration of water drops in an electric field", *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 280, no. 1382, pp. 383-397, 1964.
- [92] H.L. Simons, *Process and apparatus for producing patterned non-woven fabrics*. 1966, Google Patents.
- [93] P.K. Baumgarten, "Electrostatic spinning of acrylic microfibers", *Journal of colloid and interface science*, vol. 36, no. 1, pp. 71-79, 1971.
- [94] N. Tucker, J.J. Stanger, M.P. Staiger, H. Razzaq, K. Hofman, "The history of the science and technology of electrospinning from 1600 to 1995", *Journal of engineered fibers and fabrics*, vol. 7, no. 2_suppl, pp. 155892501200702S10, 2012.
- [95] C. Carrizales, S. Pelfrey, R. Rincon, T.M. Eubanks, A. Kuang, M.J. McClure, G.L. Bowlin, J. Macossay, "Thermal and mechanical properties of electrospun pmma, pvc, nylon 6, and nylon 6,6", *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 19, no. 2, pp. 124-130, 2008.
- [96] D.H. Kang, H.W. Kang, "Advanced electrospinning using circle electrodes for freestanding pvdf nanofiber film fabrication", *Applied Surface Science*, vol. 455, no. pp. 251-257, 2018.
- [97] Z. Thompson, S. Rahman, S. Yarmolenko, J. Sankar, D. Kumar, N. Bhattarai, "Fabrication and characterization of magnesium ferrite-based pcl/aloe vera nanofibers", *Materials*, vol. 10, no. 8, pp. 937, 2017.
- [98] H. Matsumoto, A. Tanioka, "Functionality in electrospun nanofibrous membranes based on fiber's size, surface area, and molecular orientation", *Membranes*, vol. 1, no. 3, 2011.
- [99] A.R. Alharbi, I.M. Alarifi, W.S. Khan, R. Asmatulu, "Highly hydrophilic electrospun polyacrylonitrile/polyvinylpyrrolidone nanofibers incorporated with

- gentamicin as filter medium for dam water and wastewater treatment", *Journal of Membrane and Separation Technology*, vol. 5, no. 2, pp. 38-56, 2016.
- [100] H. Wu, W.P. Fahy, S. Kim, H. Kim, N. Zhao, L. Pilato, A. Kafi, S. Bateman, J.H. Koo, "Recent developments in polymers/polymer nanocomposites for additive manufacturing", *Progress in Materials Science*, vol. 111, no. pp. 100638, 2020.
- [101] A. Alharbi, I.M. Alarifi, W.S. Khan, R. Asmatulu, "Synthesis and analysis of electrospun SrTiO_3 nanofibers with NiO nanoparticles shells as photocatalysts for water splitting", *Macromolecular Symposia*, vol. 365, no. 1, pp. 246-257, 2016.
- [102] N. Kizildag, J. Geltmeyer, N. Ucar, K. De Buysser, K. De Clerck, "Coaxial nanofibers containing TiO_2 in the shell for water treatment applications", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 254, no. pp. 102007, 2017.
- [103] Q. Wang, G. Li, J. Zhang, F. Huang, K. Lu, Q. Wei, "Pan nanofibers reinforced with mmt/GO hybrid nanofillers", *Journal of Nanomaterials*, vol. 2014, no. pp. 298021, 2014.
- [104] I.M. Alarifi, W.S. Khan, A.K.M.S. Rahman, Y. Kostogorova-Beller, R. Asmatulu, "Synthesis, analysis and simulation of carbonized electrospun nanofibers infused carbon prepreg composites for improved mechanical and thermal properties", *Fibers and Polymers*, vol. 17, no. 9, pp. 1449-1455, 2016.
- [105] A. Alharbi, I.M. Alarifi, W.S. Khan, R. Asmatulu. *Synthesis and analysis of electrospun SrTiO_3 nanofibers with NiO nanoparticles shells as photocatalysts for water splitting*: Wiley Online Library.
- [106] K. Jalaja, D. Naskar, S.C. Kundu, N.R. James, "Potential of electrospun core-shell structured gelatin-chitosan nanofibers for biomedical applications", *Carbohydrate Polymers*, vol. 136, no. pp. 1098-1107, 2016.
- [107] H. Zhuo, "Coaxial electrospun polyurethane core-shell nanofibers for shape memory and antibacterial nanomaterials", *eXPRESS Polymer Letters*, vol. 5, no. pp. 182-187, 2011.
- [108] E. Cozza, V. Bruzzo, F. Carniato, E. Marsano, O. Monticelli, "On a novel catalytic system based on electrospun nanofibers and m-POSS ", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 4, no. pp. 604-7, 2012.
- [109] X. Song, G. Cheng, B. Cheng, J. Xing, "Electrospun polyacrylonitrile/magnetic Fe_3O_4 -polyhedral oligomeric silsesquioxanes nanocomposite fibers with enhanced filter performance for electrets filter media", *Journal of Materials Research*, vol. 31, no. pp. 1-10, 2016.
- [110] A. Greiner, J.H. Wendorff, "Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibers", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, no. 30, pp. 5670-5703, 2007.

- [111] Z.-M. Huang, Y.Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, "A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites", *Composites Science and Technology*, vol. 63, no. 15, pp. 2223-2253, 2003.
- [112] S. Agarwal, A. Greiner, J.H. Wendorff, "Functional materials by electrospinning of polymers", *Progress in polymer science*, vol. 38, no. 6, pp. 963-991, 2013.
- [113] A.J. Nathanael, T.H. Oh, "Encapsulation of calcium phosphates on electrospun nanofibers for tissue engineering applications", *Crystals*, vol. 11, no. 2, pp. 199, 2021.
- [114] P. Gibson, H. Schreuder-Gibson, D. Rivin, "Transport properties of porous membranes based on electrospun nanofibers", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 187-188, no. pp. 469-481, 2001.
- [115] H. Schreuder-Gibson, P. Gibson, K. Senecal, M. Sennett, J. Walker, W. Yeomans, D. Ziegler, P. Tsai, "Protective textile materials based on electrospun nanofibers", *Journal of Advanced Materials*, vol. 34, no. pp. 44-55, 2002.
- [116] Z. Zhang, D. Ji, H. He, S. Ramakrishna, "Electrospun ultrafine fibers for advanced face masks", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 143, no. pp. 100594, 2021.
- [117] M.S. Abdel-Ghani, G.A. Davies, "Simulation of non-woven fibre mats and the application to coalescers", *Chemical Engineering Science*, vol. 40, no. pp. 117-129, 1985.
- [118] M.G. Hajra, K. Mehta, G.G. Chase, "Effects of humidity, temperature, and nanofibers on drop coalescence in glass fiber media", *Separation and Purification Technology*, vol. 30, no. 1, pp. 79-88, 2003.
- [119] T. Schmedake, F.d.r. Cunin, J.R. Link, M.J. Sailor, "Standoff detection of chemicals using porous silicon "smart dust" particles", *Advanced Materials*, vol. 14, no. pp. 1270-1272, 2002.
- [120] K. Sutherland, "Developments in filtration: What is nanofiltration?", *Filtration & Separation*, vol. 45, no. 8, pp. 32-35, 2008.
- [121] E.-R. Kenawy, G. Bowlin, K. Mansfield, J. Layman, D. Simpson, E. Sanders, G. Wnek, "Release of tetracycline hydrochloride from electrospun poly(ethylene-co-vinylacetate), poly(lactic acid), and a blend", *Journal of controlled release : official journal of the Controlled Release Society*, vol. 81, no. pp. 57-64, 2002.
- [122] B. Zeytuncu, *Elektrospinning tekniği ve uv ışımalarının eşzamanlı olarak uygulanması ile nanofiber membranların hazırlanması ve kıymetli metallerin adsorpsiyonunda uygulanması*. 2014, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [123] C. Buchko, L. Chen, Y. Shen, D. Martin, "Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films", *Polymer*, vol. 40, no. pp. 7397-7407, 1999.

- [124] L. Huang, R.A. McMillan, R.P. Apkarian, B. Pourdeyhi, V.P. Conticello, E.L. Chaikof, "Generation of synthetic elastin-mimetic small diameter fibers and fiber networks", *Macromolecules*, vol. 33, no. 8, pp. 2989-2997, 2000.
- [125] S.J. Kwoun, R.M. Lec, B. Han, F. Ko. *Polymer nanofiber thin films for biosensor applications*. in *IEEE 27th Annual Northeast Bioengineering Conference*. 2001. Connecticut: IEEE Operations Center.
- [126] J. Cai, X. Xie, D. Li, L. Wang, J. Jiang, X. Mo, J. Zhao, "A novel knitted scaffold made of microfiber/nanofiber core-sheath yarns for tendon tissue engineering", *Biomaterials Science*, vol. 8, no. 16, pp. 4413-4425, 2020.
- [127] Y. Liu, S. Zhou, Y. Gao, Y. Zhai, "Electrospun nanofibers as a wound dressing for treating diabetic foot ulcer", *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 14, no. 2, pp. 130-143, 2018.
- [128] S.-H. Lee, B.-C. Ku, X. Wang, L.A. Samuelson, J. Kumar, "Design, synthesis and electrospinning of a novel fluorescent polymer for optical sensor applications", *MRS Proceedings*, vol. 708, no. pp. BB10.45, 2001.
- [129] M. Bognitzki, H.Q. Hou, M. Ishaque, T. Frese, M. Hellwig, C. Schwarte, A. Schaper, J. Wendorff, A. Greiner, "Polymer, metal, and hybrid nano- and mesotubes by coating degradable polymer template fibers (tuft process)", *Advanced Materials*, vol. 12, no. pp. 637-640, 2000.
- [130] H. Hou, Z. Jun, A. Reuning, A. Schaper, J. Wendorff, A. Greiner, "Poly(p-xylylene) nanotubes by coating and removal of ultrathin polymer template fibers", *Macromolecules*, vol. 35, no. 7, pp. 2429-2431., 2002.
- [131] R. Ramapanicker, P. Chauhan, *Click chemistry: Mechanistic and synthetic perspectives*, 1st ed, Wiley-VCH, Weinheim, 2016.
- [132] M. Meldal, C. Tornøe, "Cu-catalyzed azide-alkyne cycloaddition", *Chemical Reviews*, vol. 108, no. pp. 2952-3015, 2008.
- [133] H. Kolb, M. Prof, K. Prof, "Click chemistry: Diverse chemical function from a few good reactions", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 40, no. pp. 2004-2021, 2001.
- [134] M.A. Tasdelen, Y. Yagci, "Light-induced click reactions", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, no. 23, pp. 5930-5938, 2013.
- [135] W. Binder, R. Sachsenhofer, "'Click' chemistry in polymer and material science: An update", *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 29, no. pp. 952-981, 2008.
- [136] M. Arslan, M.A. Tasdelen, "Click chemistry in macromolecular design: Complex architectures from functional polymers", *Chemistry Africa*, vol. 2, no. 2, pp. 195-214, 2019.

- [137] M. Arslan, G. Acik, M.A. Tasdelen, "The emerging applications of click chemistry reactions in the modification of industrial polymers", *Polymer Chemistry*, vol. 10, no. 28, pp. 3806-3821, 2019.
- [138] M.A. Tasdelen, B. Kiskan, Y. Yagci, "Externally stimulated click reactions for macromolecular syntheses", *Progress in polymer science*, vol. 52, no. pp. 19-78, 2016.
- [139] R. Huisgen, "Kinetics and reaction mechanisms: Selected examples from the experience of forty years", *Pure and Applied Chemistry - PURE APPL CHEM*, vol. 61, no. pp. 613-628, 1989.
- [140] A. Qin, J.W.Y. Lam, B.Z. Tang, "Click polymerization: Progresses, challenges, and opportunities", *Macromolecules*, vol. 43, no. 21, pp. 8693-8702, 2010.
- [141] A. Qin, J.W.Y. Lam, B.Z. Tang, "Click polymerization", *Chemical Society Reviews*, vol. 39, no. 7, pp. 2522-2544, 2010.
- [142] V. Rostovtsev, L. Green, V. Fokin, K. Sharpless, "A stepwise huisgen cycloaddition process: Copper(i)-catalyzed regioselective "ligation" of azides and terminal alkynes", *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, vol. 41, no. pp. 2596-9, 2002.
- [143] H.B. Tinmaz, I. Arslan, M.A. Tasdelen, "Star polymers by photoinduced copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition click chemistry", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 53, no. 14, pp. 1687-1695, 2015.
- [144] P. Seavill, K. Holt, J. Wilden, "Electrochemical synthesis of copper(i) acetylides: Via simultaneous copper ion and catalytic base electrogeneration for use in click chemistry", *RSC Advances*, vol. 9, no. pp. 29300-29304, 2019.
- [145] R. Décréau, J. Collman, A. Hosseini, "Electrochemical applications. How click chemistry brought biomimetic models to the next level: Electrocatalysis under controlled rate of electron transfer", *Chemical Society Reviews*, vol. 39, no. pp. 1291-301, 2010.
- [146] T. Posner, "Beiträge zur kenntniss der ungesättigten verbindungen. Ii. Ueber die addition von mercaptanen an ungesättigte kohlenwasserstoffe", *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, vol. 38, no. pp. 646-657, 2006.
- [147] R.K. Iha, K.L. Wooley, A.M. Nyström, D.J. Burke, M.J. Kade, C.J. Hawker, "Applications of orthogonal "click" chemistries in the synthesis of functional soft materials", *Chemical Reviews*, vol. 109, no. 11, pp. 5620-5686, 2009.
- [148] A.B. Lowe, "Thiol-ene "click" reactions and recent applications in polymer and materials synthesis", *Polymer Chemistry*, vol. 1, no. 1, pp. 17-36, 2010.
- [149] S. Hvilsted, "Facile design of biomaterials by 'click' chemistry", *Polymer International*, vol. 61, no. 4, pp. 485-494, 2012.

- [150] M. van Dijk, D.T.S. Rijkers, R.M.J. Liskamp, C.F. van Nostrum, W.E. Hennink, "Synthesis and applications of biomedical and pharmaceutical polymers via click chemistry methodologies", *Bioconjugate Chemistry*, vol. 20, no. 11, pp. 2001-2016, 2009.
- [151] C.E. Hoyle, C.N. Bowman, "Thiol-ene click chemistry", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, no. 9, pp. 1540-1573, 2010.
- [152] B. Mather, K. Viswanathan, K. Miller, T. Long, "Michael addition reactions in macromolecular design for emerging technologies", *Progress in polymer science*, vol. 31, no. 5, pp. 487-531, 2006.
- [153] C. Hein, X. Liu, D. Wang, "Click chemistry, a powerful tool for pharmaceutical sciences", *Pharmaceutical research*, vol. 25, no. pp. 2216-30, 2008.
- [154] H. Kolb, K. Sharpless, "The growing impact of click chemistry on drug discovery", *Drug discovery today*, vol. 8, no. pp. 1128-37, 2004.
- [155] C. Barner-Kowollik, F. Du Prez, P. Espeel, C. Hawker, T. Junkers, H. Schlaad, W. Camp, "'Clicking' polymers or just efficient linking: What is the difference?", *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, vol. 50, no. pp. 60-2, 2011.



ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini İstanbul’da tamamladı. 2007 yılında Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nden, 2013 yılında Yalova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Polimer Mühendisliği Ana Bilim Dalı’ndan mezun oldu. 2020 yılı şubat ayından itibaren Yalova Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı’nda öğretim görevlisi olarak çalışmaktadır.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER

K. Ozdemir, M. A. Tasdelen, “In-situ preparation and functionalization of nanofibers by combination of electrospinning and click chemistry methods,” Iranian Polymer Journal, DOI: 10.1007/s13726-022-01094-0

DiĞER YAYIN VE ESERLER

O. Turp, S. Bekin Acar, K. Ozdemir, F. E. Bouharras, M. Raihane and M. A. Tasdelen, “Halloysite Containing Thermoset Nanocomposites via Free Radical Photocrosslinking Polymerization” Macromolecular Chemistry and Physics, 221 (21), 2000197, 2020.

S. Bekin Acar, K. Ozdemir, M. Raihane, M. Lahcini, and M. A. Tasdelen, “Thermoset Nanocomposites Reinforced by Vinyl-Functionalized Halloysite” Polymer Composites, kabul edildi, 2022.

S. Oran, R. Ozdogan, K. Ozdemir, M. A. Tasdelen, “Şekil Hafızalı Poliüretanlar (Shape Memory Polyurethanes), ” Putech & Composites Dergisi, Ocak / January – Şubat / February 36-46 (2017).

G. Bayramoglu, K. Ozdemir, “Citric Acid Based UV Curable Biodegradable Elastomers, ” European Polymer Congress (EPF2013), 2013.

H. A. Karahan Toprakcı, K. Ozdemir, O. Toprakcı, “Flexible SEBS Nanocomposites and Their Mechanical Behavior Under Stepwise Strain Testing, ” 2nd International Conference on Material Science and Technology in Cappadocia (IMSTEC’17), October 11-13, 2017, Nevşehir, Turkey.

K. Ozdemir, R. Ozdoğan, M. A. Tasdelen, “Synthesis and Characterization of POSS Containing Hydrogel Nanocomposites by Free Radical Photopolymerization, ” 5th International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (ITWCCST 2019), 25-29 October, Sakarya/Turkey.

M. A. Tasdelen, S. Simsekli, K. Ozdemir, “Polietilenimin’in II. Tip Serbest Radikal Fotopolimerizasyonunda Kullanımı,” 7th National Polymer Science and Technology Symposium, Eskişehir, Türkiye, (2017).