

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTRO-EĞİRME YÖNTEMİ İLE NANOFİBER
VE NANOTÜP ÜRETİMİ

Aslıhan SÜSLÜ

TEMMUZ, 2009

İZMİR

ELEKTRO-EĞİRME YÖNTEMİ İLE NANOFİBER VE NANOTÜP ÜRETİMİ

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü**

Aslıhan SÜSLÜ

Temmuz, 2009

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

ASLIHAN SÜSLÜ, tarafından **PROF. DR. ÜMİT CÖCEN** yönetiminde hazırlanan “**ELEKTRO-EĞİRME YÖNTEMİYLE NANOFİBER VE NANOTÜP ÜRETİMİ**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Ümit Cöcen

Danışman

.....
.....
Jüri Üyesi

.....
.....
Jüri Üyesi

.....
Prof.Dr. Cahit HELVACI

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŐEKKÖR

Bu çalıőmayı gerçekleőtirmemde benden bilgi, deneyim ve ilgilerini eksik etmeyen danıőmanım Prof. Dr. Ümit CÖCEN'e, Doç. Dr. Erdal ÇELİK'e ve Yard. Doç. Dr. Aylin ZİYLAN ALBAYRAK'a teőekkör ederim.

Tez çalıőmalarım sırasında bana her konuda destek olan çalışma arkadaőım Mehtap Özdemir'e, yüksek lisans yapmam için olanak sağlayan bursiyeri olduğum Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'a ve benden desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme sonsuz teőekkör ederim.

Aslıhan SÜSLÜ

ELEKTRO-EĞİRME YÖNTEMİ İLE NANOFİBER VE NANOTÜP ÜRETİMİ

ÖZ

Bu çalışmada karbon nanofiber üretimi için gerekli prekürsör fiber olarak poliakrilonitril nanofiberler, sürekli nanofiber üretim yöntemlerinden biri olan elektro-eğirme yöntemi ile üretilmiştir. Üretim parametrelerinden voltaj ve çözelti konsantrasyonunun nanofiber yapısı üzerine etkisi incelenmiştir. Bu şekilde elde edilen poliakrilonitril nanofiberlere uygulanan ısıt işlemler sonucunda karbon nanofiberler başarıyla elde edilmiştir.

Elektro-eğirme yöntemiyle nanotüp üretimi için gerekli olan sistem tasarlanarak Bölüm laboratuvarına kurulmuş ve titanyum dioksit nanotüpler bu sistem yardımıyla üretilmiştir.

Nanofiber ve tüplerdeki bağ yapıları ile ısıt işlem öncesi ve sonrası mevcut fazlar, FTIR ve XRD cihazları kullanılarak saptanmıştır. Fiberlerin ve tüplerin yapıları ve boyutları SEM cihazı ile belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Elektro-eğirme, Nanofiber, Nanotüp, Karbon, Titanyum dioksit.

PRODUCTION OF NANOFIBERS AND NANOTUBES BY ELECTROSPINNING

ABSTRACT

The electrospinning process which is one of the methods of manufacturing continuous nanofiber is examined in regards to the preparation of precursor polyacrylonitrile (PAN) nanofibers with the purpose of preparing carbon nanofibers. The effect of process parameters such as applied voltage and concentration of solution on the morphology of nanofibers was investigated. Carbon nanofibers have been successfully obtained after the heat treatment of polyacrylonitrile nanofibers.

The system which is necessary for production of nanotubes via electrospinning method is established at the department laboratory and titanium dioxide nanotubes were produced by using this system.

Current phases and bond structures before and after the heat treatment have been determined by using FTIR and XRD. Structures and diameters of the produced nanofibers and nanotubes were characterized by using SEM.

Keywords: Electrospinning, Nanofiber, Nanotube, Carbon, Titanium dioxide.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ.....	iv
ABSTRACT.....	v

BÖLÜM BİR-NANOTEKNOLOJİ..... 1

1.1 Giriş.....	1
1.2 Nanomalzemeler	1

BÖLÜM İKİ-NANOFİBER VE NANOTÜP ÜRETİM YÖNTEMLERİ 4

2.1 Çizme yöntemi	4
2.2 Kendiliğinden Tutunma	5
2.3 Faz Ayırma.....	5
2.4 Nano-kalıp.....	6
2.5 Elektro-eğirme.....	7
2.6 Ergiyik Püskürtme.....	7
2.7 Kimyasal Buhar Çöktürme Yöntemi.....	8
2.8 Lazer Buharlaştırma	9

BÖLÜM ÜÇ-ELEKTRO-EĞİRME YÖNTEMİ 11

3.1 Giriş.....	11
3.2 Elektro-eğirme Yöntemi.....	12
3.3 Elektro-eğirme İşlemini Etkileyen Parametreler.....	13
3.3.1 Çözelti Özellikleri	14

3.3.1.1 Moleküler Ağırlık ve Viskozite	14
3.3.1.2 Yüzey Gerilim Kuvveti	15
3.3.1.3 Çözelti İletkenliği	15
3.3.1.4 Çözücünün Dielektrik Sabiti	16
3.3.1.5 Çözücünün Uçuculuğu	16
3.3.2 İşlem Parametreleri	17
3.3.2.1 Uygulanan Voltaj	17
3.3.2.2 Çözelti Akış Hızı	18
3.3.2.3 Çözelti Sıcaklığı	19
3.3.2.4 Toplayıcı Altlık	19
3.3.2.5 İğne Çapı	19
3.3.2.6 İğne Ucu ile Altlık Arasındaki Mesafe	19
3.3.3 Çevre Koşulları	20
3.3.3.1 Nem	20
3.3.3.2 Atmosfer Cinsi	20
3.3.3.3 Basınç	21
3.4 Elektro-eğirme Yöntemine Kullanılan Altlık Çeşitleri	21
3.5 Elektro-eğirme Nanofiberlerin Özellikleri	23
3.5.1 Fiber boyu	23
3.5.2 Yüzey Özellikleri	24
3.5.3 Moleküler Seviyede Dizilimi	24
3.6 Elektro-eğirme Yöntemi ile Üretilen Nanofiber Tipleri	24
3.6.1 Çekirdek/kılıf Nanofiberler	25
3.6.2 Nanotüpler	25
3.6.3 Gözenekli Yapılı Nanofiberler	27
3.7 Nanofiber ve Nanotüplerin Uygulama Alanları	29
3.7.1 Nanofiberler Takviyeli Kompozitler	29
3.7.2 Filtre Uygulamaları	29
3.7.3 Biomedikal Kullanım	30
3.7.4 Koruyucu kıyafetler	30
3.7.5. Enzim ve Katalizörlerde Nanofiberler	31
3.7.6 Tarımsal uygulama	31

3.7.7 Sensörler.....	31
3.7.8 Elektrot Malzemeler.....	32
3.7.9 Elektronik ve Optik Aygıtlar.....	32
3.7.10 Nano-Kalıplar.....	33
BÖLÜM DÖRT-KARBON FİBERLER.....	34
4.1 Giriş.....	34
4.2 Karbon Fiber Üretiminde Kullanılan Başlangıç Malzemeleri	35
4.2.1 Poliakrilonitril	36
4.2.2 Rayon (Selüloz).....	39
4.2.3 Zift.....	40
4.3 Karbon fiberlerin Uygulama Alanları	40
BÖLÜM BEŞ-TİTANYUM DİOKSİT	42
5.1 Titanyum dioksitin Kullanım Alanları.....	42
5.2 Titanyum dioksitin kristal yapısı.....	42
BÖLÜM ALTI-DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	45
6.1 Karbon Nanofiber Üretimi	45
6.1.1 Çözelti Hazırlanması.....	45
6.1.2 PAN Nanofiberlerin Üretimi.....	45
6.1.3 Isıl İşlem.....	47
6.2 Titanyum dioksit Nanotüp Üretimi	48
6.2.1 Çözelti Hazırlanması.....	49
6.2.2 TiO ₂ /PVP/Mineral Yağ Esaslı Nanofiberlerin Üretimi.....	49
6.2.3 Isıl İşlem.....	50
6.3 Karakterizasyon Çalışmaları	51
6.3.1 Çözeltilerin Karakterizasyonu.....	51
6.3.2 Malzeme Karakterizasyonu.....	51

6.3.2.1 Diferansiyel Termal Analizi /Termogravimetre.....	51
6.3.2.2 Fourier Dönüşüm Spektroskopisi.....	51
6.3.2.3 X-Işınları Difraksiyonu	52
6.3.2.4 Taramalı Elektron Mikroskobu	52
6.3.2.5 Enerji Dağılım Spektrometresi.....	52
BÖLÜM YEDİ-DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	53
7.1 Karbon Nanofiberlerin Karakterizasyonu	53
7.1.1 PAN/DMF Çözeltisinin Reolojik Özellikleri.....	53
7.1.2 Isıl İşlem.....	54
7.1.3 Kimyasal Bağ Yapıları	57
7.1.4 Yapısal Özellikler.....	59
7.1.4.1 Isıl İşlem Öncesi Nanofiberlerin Morfolojisi.....	59
7.1.4.1.1 Çözelti Konsantrasyonun PAN Nanofiberlerin Morfolojisine Etkisi.	59
7.1.4.1.2 Uygulanan Voltajın PAN Nanofiberlerin Morfolojisine Etkisi. .	62
7.1.4.2 Isıl işlem sonrası karbon nanofiberlerin morfolojisi	63
7.2 Titanyum dioksit Nanotüplerin Karakterizasyonu	68
7.2.1 Sol-jel Çözeltisinin Reolojik Özellikleri.....	68
7.2.2 Isıl İşlem.....	70
7.2.3 Yapısal Özellikler.....	71
7.2.4 Faz Yapısı	73
BÖLÜM SEKİZ-SONUÇLAR.....	75
KAYNAKLAR	77

BÖLÜM BİR

NANOTEKNOLOJİ

1.1 Giriş

Nanoteknoloji, nanometre boyutundaki malzemelerin incelenmesi, üretimi, geliştirilmesidir. Makroskopik ölçekten nano-ölçeğe doğru gidildikçe malzemelerin yüzey alanı / hacim oranı artar ve bu artış malzemeye daha farklı mekaniksel ve elektriksel özellikler kazandırır. Bu nedenle nanobilim ve nanoteknoloji alanındaki çalışmalar son zamanlarda devletlerin sivil ve askeri alanlarındaki bilim ve teknoloji stratejilerini belirlemektedir. Bu teknolojiyen faydalanarak kendini oluşturan ve yenileyen sistemler, çok daha hızlı çalışan bilgisayarlar, vücuda adapte olabilen giysiler, ekonomik uzay araştırmaları ve seyahatleri, tıpta hasta hücreleri bulup yok eden nanorobotlar, moleküler gıda sentezleri ve savaş donanımları gibi tüm alanlarda özellikleri arttırılmış ürünler üretilmeye başlanmıştır (Ramarkrishra ve diğer., 2005), (Miller ve diğer., 2006).

Bu gelişmeler, 19. yüzyılda dünyayı yeniden şekillendiren sanayi devrimine eşdeğer bir bilimsel ve teknolojik devrim başlatmıştır. Bu şekilde moleküller ile oynayarak tek molekülden oluşan transistör, elektronik aygıtlar üretilmiş ve bu çalışmalar dünyanın birçok yerinde aktif şekilde devam etmektedir. Bütün bu çalışmalar ve gelişmeler elektronik, kimya, fizik, malzeme bilimi, uzay ve hatta sağlık bilimlerini bir ortak arakesitte buluşturmıştır (Ramarkrishra ve diğer., 2005), (Miller ve diğer., 2006).

1.2 Nanomalzemeler

Nanomalzeme, yaklaşık olarak 100 nm ve altında boyutlara sahip ve bu boyutlarından dolayı eşsiz bir takım özellikler gösteren malzemelere denir.

Nanomalzemeleri organik ve inorganik olarak iki gruba ayrılırlar. İnorganik nanomalzemeler, yapılarında karbon yer alamayan ve diğer elementlerden oluşan

nanoyapılardır. Organik nanomalzemeler ise bileşiminde karbon elementi bulunan nanoyapılardır (Miller ve diğer., 2006).

Nanomalzemeler literatürde genellikle boyutsal olarak sınıflandırılmıştır. Bu sınıflandırmaya göre (Miller ve diğer., 2006);

- 0-D nanomalzemeler (nanopartikül)
- 1-D nanomalzemeler (nanotüp, nanotel, nanofiber)
- 2-D nanomalzemeler (nanofilm)

Nanofiber, nanotüp (boşluklu fiber) ve dolgulu nanofiber gibi bir boyutlu nano-yapılar kendilerine özgü ve mükemmel birçok özelliklerinden dolayı nanoteknolojinin en ilgi çekici konuları arasında yer almaktadır (Velez, 2005).

Nanofiberler: Çapı bir mikron ve altındaki fiberler olarak tanımlanabilir. Günümüzde çeşitli üretim yöntemleri kullanılarak birçok seramik ve polimer malzemelerden nanofiber üretimi gerçekleştirilebilmektedir (Ramakrishna ve diğer., 2005).

Nanotüpler: Bir boyutlu nano yapılar olup boşluklu içyapılı nanofiberler olarak ta isimlendirilmektedir. Genellikle nanotüp denildiğinde akla ilk gelen karbon nanotüpler olmaktadır. Karbon nanotüplerin dışında çeşitli seramik ve polimer malzemelerden nanotüpler de mevcuttur.

Nanopartiküller: Aynı zamanda nanoküre veya nanokapsül olarak ta isimlendirilen nanomalzemeler büyüklükleri 10-1000 nm arasında değişen katı veya koloidal partiküller şeklindedir.

Nanoteller (nanowire): Nanowhisker olarak ta bilinen bir boyutlu nanomalzemelerdir. Üstün elektriksel ve optik özelliklere sahiptir.

Nanomalzemelerin elde edilmesinde iki ana yaklaşım bulunmaktadır. Aşağıdan yukarıya (“bottom-up”) ve yukarıdan aşağıya (“top down”) olarak adlandırılan bu iki yaklaşımı şu şekilde özetlenebilir:

1- Aşağıdan yukarıya yaklaşımı (küçükten büyüğe), moleküler nanoteknolojiyi belirtir ve organik veya inorganik yapıları, maddenin en temel birimi olan atomlardan başlayarak atom atom, molekül molekül inşa edilmesi yöntemini ifade eder.

2- Yukarıdan aşağıya yaklaşımı (büyükten küçüğe), makineler, asitler ve benzeri mekanik ve kimyasal yöntemler kullanılarak nano yapıların üretimini ve işlenmesini ifade eder. Teknolojinin bugünkü seviyesi dikkate alındığında yapılan çalışmaların birçoğu yukarıdan aşağıya (top-down) yaklaşımıyla gerçekleştirilmektedir (Miller ve diğer., 2006).

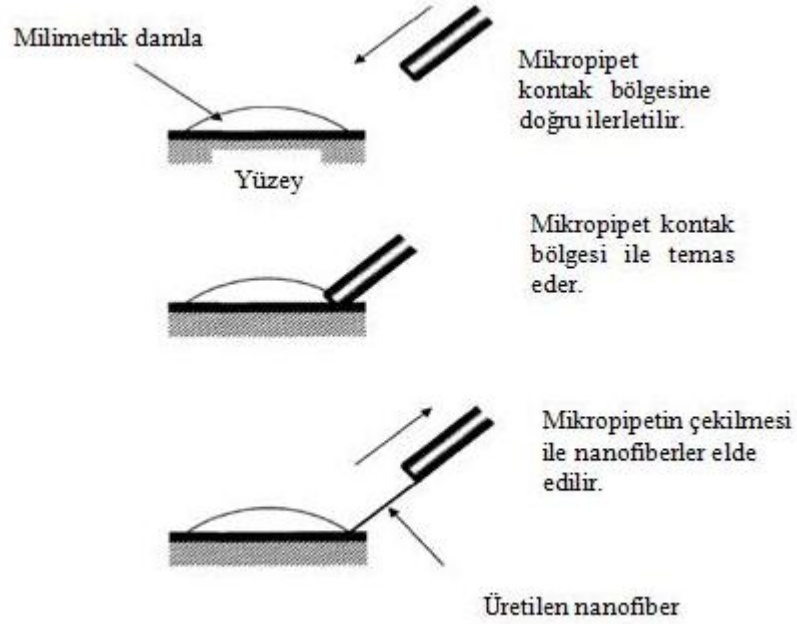
BÖLÜM İKİ

NANOFİBER VE NANOTÜP ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Bir boyutlu nanoyapılar birçok değişik yöntemle üretilmektedir. Çizme yöntemi, faz ayırma, kendiliğinden tutunma, Kimyasal buhar çöktürme (CVD), lazer buharlaştırma, nano-kalıp ve elektro-eğirme, ergiyik püskürtme yöntemi bunlardan başlıcalarıdır.

2.1 Çizme yöntemi

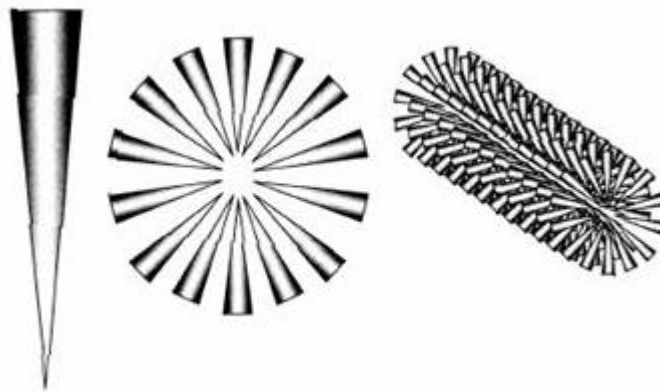
Çizme (drawing) yöntemiyle nanofiberler üretiminde birkaç mikrometre yarıçapa sahip mikropipet bir mikro manipülatör yardımıyla polimer damlacığına daldırılır (Şekil 2.1). Ardından mikropipet damlacıktan yaklaşık 10^{-4} m/s hızla çekilir ve fiberler bir yüzeyde toplanır (Ramarkrishra, 2005).



Şekil 2.1 Çizme yöntemi ile nanofiber üretimi (Ramarkrishra, 2005).

2.2 Kendiliğinden Tutunma

Kendiliğinden tutunma (self-assembly), küçük moleküller ile bloklar inşa etmek anlamına gelmektedir (Şekil 2.2). Önce küçük moleküller eşmerkezli olacak şekilde aralarında bağ oluşturarak dizilir, sonra, bu moleküllerin büyük oranda birleşmesi ile nanofiberler oluşur. Oluşan en küçük birim, makro moleküler fiberlerin şeklini belirler (Ramarkrishra, 2005).

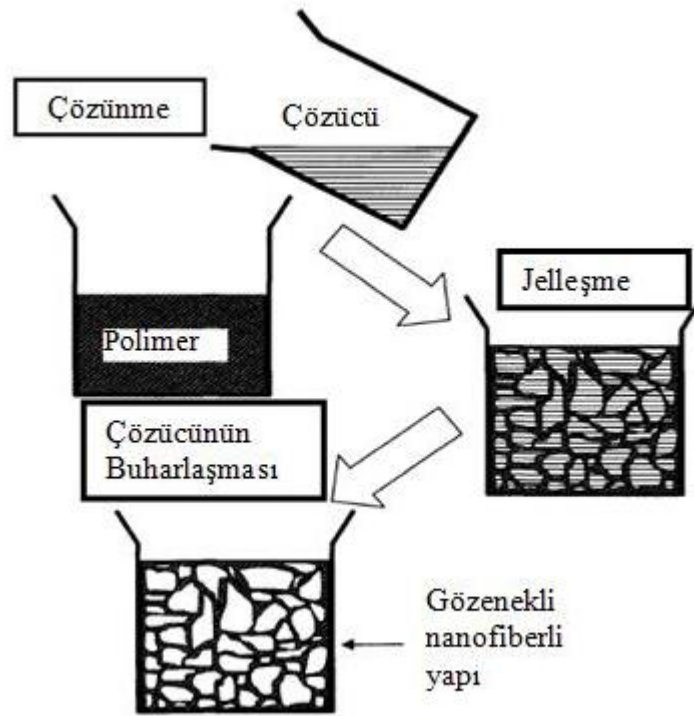


Şekil 2.2 Kendiliğinden tutunma yöntemi ile nanofiber üretimi
(Ramarkrishra, 2005).

2.3 Faz Ayırma

Nanofiber üretimi için kullanılan bu yöntem beş temel aşamadan oluşur;

- i) Polimer çözme: Polimer uygun bir çözücü ile çözülür
- ii) Jelleşme: Jelleşme için polimer içerisine uygun kimyasal madde eklenerek, jelleşmenin gerçekleşmesi için teflon şişeye konulup buzdolabında bekletilir
- iii) Çözücü uzaklaştırma: Çözücü değişimi için teflon şişe saf suyun içerisine konur ve 2 gün bekletilir. İki gün içerisinde saf su günde 3 kez değiştirilir
- iv) Dondurma: Jel sudan çıkarılır ve kâğıt süzgeç yardımıyla süzülür, donması için -18°C de 2 saat bekletilir
- v) Soğuk kurutma: Donmuş olan gel soğuk kurutma kanallarına boşaltılır ve -55°C de 1 hafta bekletilir (Ramarkrishra, 2005).

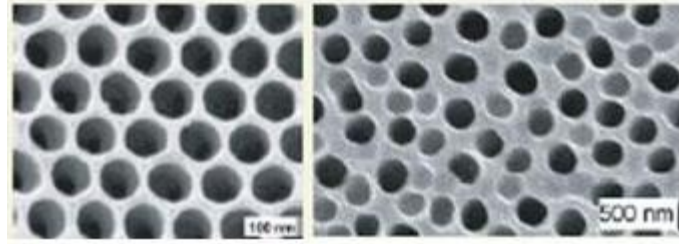


Şekil 2.3 Faz ayırma yöntemi ile fiber üretimi (Ramarkrishra, 2005).

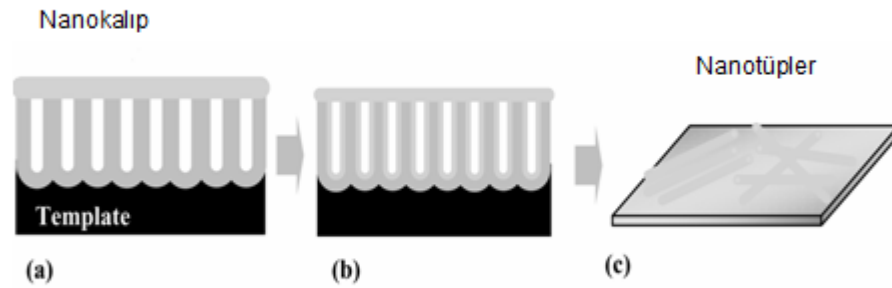
2.4 Nano-kalıp

Nano-kalıp malzemesi olarak por çapları nano boyutta olan alumina ultra filtre kullanılır. Sol-jel yöntemiyle çözelti hazırlanır. Hazırlanmış başlangıç çözeltisi, vakum kullanılarak alumina filtreden geçirilir ve alumina filtre yüzeyi kuruduktan sonra argon gazı atmosferinde piroliz işlemi gerçekleştirilir. Daha sonra alumina kalıp asit içerisinde tutulmak suretiyle parçalanır. Su, metanol ve aseton ile nanofiberlerin yüzeyi temizlenerek 80°C'de kurutmaya bırakılır (Shaislamov ve diğer., 2007) (Ramarkrishra ve diğer., 2005).

Nanotüp üretiminde ise toluen gibi çözücü içeren başlangıç çözeltisi, vakum ile filtreden geçirilir. Ardından çözücü buharlaştırılarak filtre yüzeyinde ince bir tabakanın kalması sağlanır. Kaplanmış filtreye piroliz işlemi uygulanır. HF asit ile alumina filtre çözündürülerek nanotüp yapı üretilir.



Şekil 2.4 Alumina ultra flitre (Shaislamov ve diğer., 2007).



Şekil 2.5 Nanocalıplı yönteminin şematik gösterimi (a) çözelti kalıp içerisinde geçirilir. (b) kalıp duvarlarını ısıtır. (c) kalıp asitle parçalanarak nanocalıplı elde edilir (Shaislamov ve diğer., 2007).

2.5 Elektro-eğirme

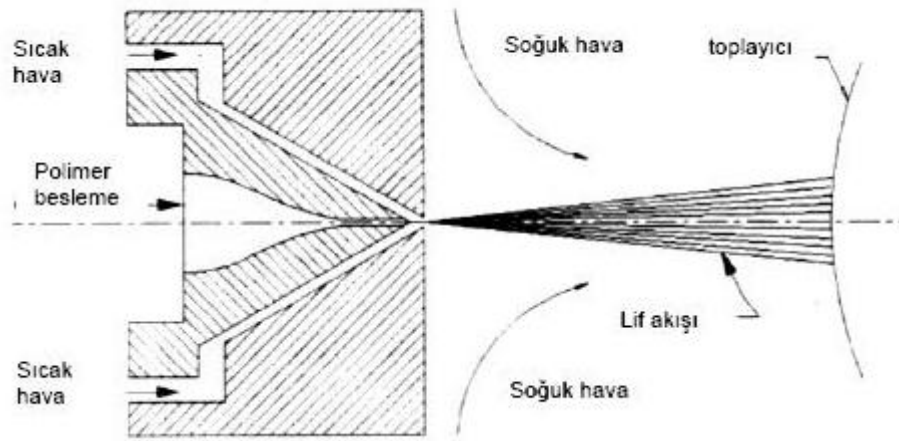
Elektro-eğirme teknolojisi sol-jel yöntemi ile birleştirildiğinde, polimer veya seramik çözeltiden belirli bir elektrik alan altında sürekli nanofiber, nanotüp ve dolgulu nanofiber üretimi gerçekleştirilmektedir. Elektro-eğirme, katı ve boşluklu içyapılı, uzun boylarda, homojen çapta ve çeşitli bileşimlerde nanofiber üretimi sağlayan bir yöntemdir (Dan ve Xia, 2004). Bu yöntem Bölüm 3’de kapsamlı olarak incelenecektir.

2.6 Ergiyik Püskürtme

Günümüzde, çok miktarlarda küçük çaplı fiber üretmek için kullanılan yaygın bir üretim tekniği ergiyik püskürtme (meltblowing) tekniğidir. Bu yöntemde polimerler

kalıptan çıkarken yüksek hızla üflenen sıcak hava tarafından eritilerek dışarıdan üflenen soğuk hava yardımıyla inceltilir ve sonuçta fiber elde edilir (Fedorava 2007).

Üretilen fiberlerin çapları genellikle 0,5–10 mikron arasındadır. Ayrıca bu metotla üretilen fiberlerin mukavemetleri düşüktür ve üretildikleri haliyle fiber çapları düzenli bir dağılım göstermez. Ergiyik püskürtme ile fiber üretiminin miktarca fazla fiber üretimine elverişli olması nedeniyle bu işlemin geliştirilmesi için birçok araştırma grubu tarafından çalışmalar sürdürülmektedir (Balcı, 2006).

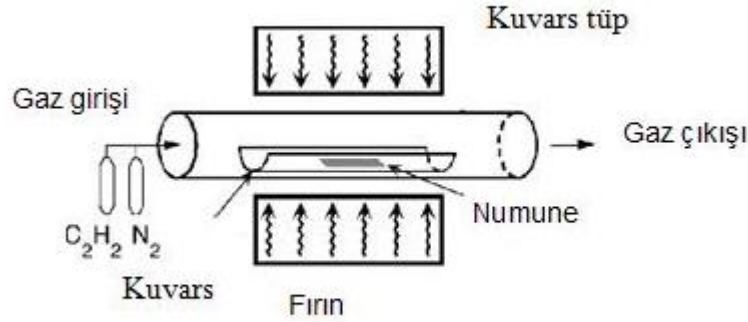


Şekil 2.6 Ergiyik püskürtme yöntemi ile nanofiber üretimi (Balcı, 2006).

2.7 Kimyasal Buhar Çöktürme Yöntemi

Kimyasal buhar çöktürme yöntemi (CVD), karbon nanotüplerin üretiminde kullanılan en yaygın yöntemdir. Bu yöntemde, karbon kaynağı olarak metan, karbon monoksit ve asetilen gazları ve gaz halindeki karbon molekülüne enerji transfer etmek için dirençle ısıtılan bobinler kullanılır. Enerji kaynağı karbon atomuna çarpar ve karbon, genellikle Ni, Fe, Co gibi bir geçiş katalizör ile kaplanmış ve ısıtılmış altlığa doğru yayılır.

Uygun parametreler sağlanırsa bu yöntemle karbon nanotüp üretimi rahatlıkla gerçekleştirilebilir. Uygun metal katalizörün kullanılması tek duvarlı karbon nanotüplerin üretimine de olanak sağlar.



Şekil 2.7 CVD yönteminin şematik gösterimi

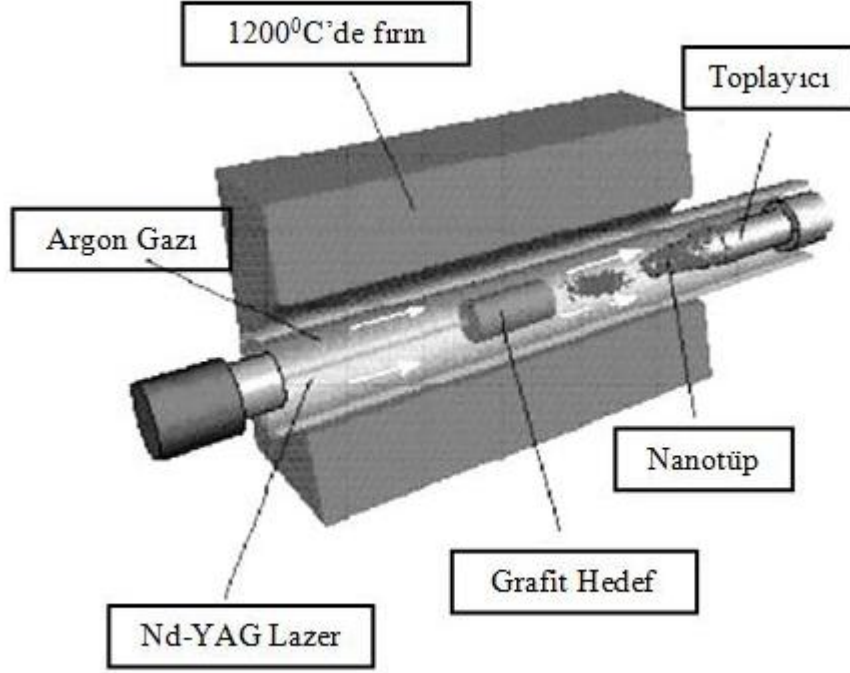
CVD yöntemi ile nanotüp üretimi iki aşamadan oluşmaktadır. Bu aşamalar katalizör hazırlanması ve nanotüp sentezidir. Katalizör hazırlama işlemi genellikle geçiş elementinin altlığa püskürtülmesi ve ardından katalizör partiküllerinin çekirdeklenmesini sağlamak için amonyak gibi bir kimyasal ile dağlanması veya tavlama işleminin yapılması şeklindedir. Tavlama işlemi ile altlıkta metal topakları meydana gelir ve bu topaklardan da nanotüp oluşumu gerçekleşir. Bu yöntem ile nanotüplerin üretimi için 650-900°C arası sıcaklıklara gereksinim vardır (Rao.,2005).

Söz konusu süreç uygun koşullarda tümüyle gaz fazında gerçekleştirildiğinde sürekli üretim mümkün olabilmektedir. Bu teknik ile elde edilen ürün kalitesinin iyi olmamasına rağmen, ticari nanotüp üreticilerinin birçoğu tarafından kullanılan bir üretim yöntemi haline gelmiştir (Rao, 2005).

2.8 Lazer Buharlaştırma

Karbon nanotüplerin üretimi için kullanılan bir yöntemdir. Tek duvarlı karbon nanotüplerin üretimi için geliştirilmiştir. Bu süreç, kontrollü bir atmosferde, asal bir gaz akışı sağlanarak yatay bir tüp içerisinde gerçekleştirilir. Tüpe lazer gönderilerek grafit ve Co veya Ni gibi metal bir katalizör karışımı içeren bir hedefe çarptırılır. Lazer darbeleri sonucu hedeften küçük miktarda geçiş metali içeren karbon karışımı ayrılır. Fırın içerisinden sürekli geçmekte olan asal gaz nanotüplerin su ile soğutulan

Cu toplayıcıda birikmesini sağlar. Nanotüpler işlem sonunda fırın dışına alınır (Şekil 2.8), (Rao, 2005),(Özgür, I., 2008).



Şekil 2.8 Laser buharlaştırma yöntemi ile karbon nanotüp üretimi (Rao, 2005).

BÖLÜM ÜÇ

ELEKTRO-EĞİRME YÖNTEMİ

3.1 Giriş

Elektrostatik eğirme olarak da bilinen bu teknik ile 1700'lü yıllardan bu yana çalışmalar yapılmaktadır. 1745 yılında Bose, aerosolları, akışkan damlalarına yüksek elektrik potansiyelinin uygulanması sonucu elde edilen yapılar olarak tanımlamış ve ardından 1882'de Lord Rayleigh kaç adet yükün damlacıktaki yüzey geriliminin üstesinden geldiği sorusuna cevap bulmuştur. 1902 ve 1903 yıllarında elektriksel yük uygulanması ile sıvıların püskürtülmesi için kullanılan cihazların ilk patentleri Cooley ve Morton tarafından alınmıştır (Greiner ve Wendorff, 2007).

1934 yılında Anton Formhalas, çözeltiden mikrometre çaplarında selüloz asetat fiberler üretmiş ve patentini almış fakat yöntem ticari olarak kullanılmamıştır. 1960'lara gelindiğinde Taylor tarafından jet oluşumu ile ilgili çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. 1969 yılında Taylor, koni şeklinde olan ve iğne ucunda elektrik alan sebebiyle oluşan polimer damlasının şekli ile ilgili çalışmalar yapmıştır. Bu yıllardan sonra polimer damlacığının konik şekli araştırmacılar tarafından Taylor konisi olarak anılmaya başlanmıştır (Subbiah ve diğer., 2004),(Lyons ve Ko, 2005).

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

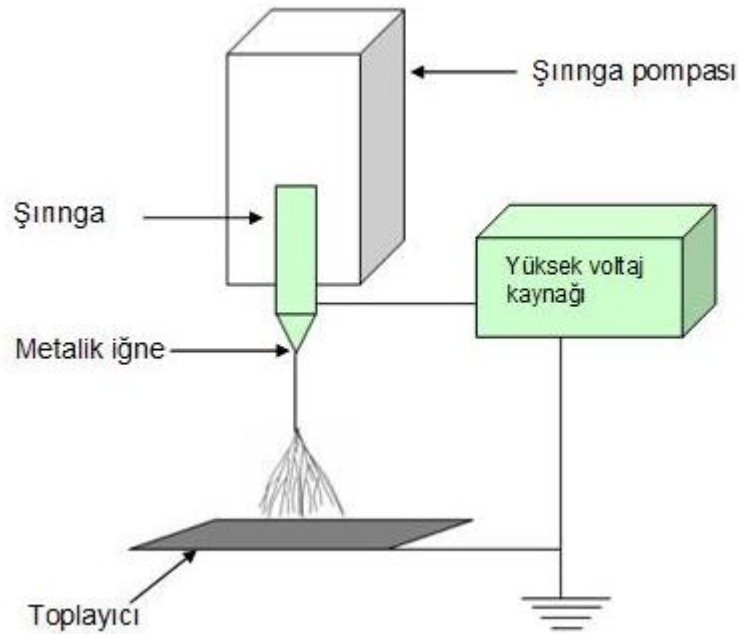
1987'de Hayati ve ekibi deneysel koşullar ve elektrik alanın fiber kararlılığına etkisini araştırmışlardır. On yıllık bir sürecin ardından araştırmacılar elektro-eğirme tekniği ile üretilen nanofiberlerin, filtreleme, koruyucu kıyafetler katalizör altlıklar gibi uygulama alanlarında yüksek verim ile kullanımını sağlamak amacıyla çalışmalara başlamışlardır.

Bu teknik ile ilgili akademik çalışmalar 1990'lı yıllarda Reneker ve grubunun çalışmaları ile hız kazanmıştır. Bu yöntemin araştırmacılar açısından ilgi çekici

olmasının bir sebebi de birçok bilim ve mühendislik alanlarına hitap ediyor olmasıdır (Subbiah ve diğer., 2004).

3.2 Elektro-eğirme Yöntemi

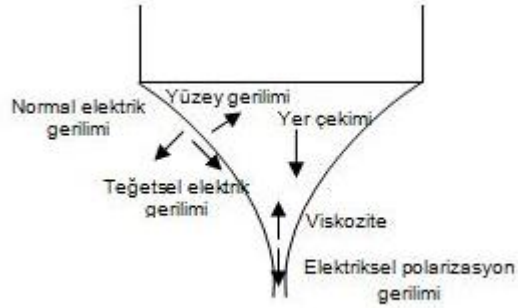
Elektro-eğirme yöntemi, dolu ve boşluklu içyapılı, sürekli, düzenli çapta ve polimer, metal oksitler veya seramikler gibi çeşitli malzemelerden nanofiber üretimine olanak sağlamaktadır. Diğer yöntemlerden farklı olarak bu yöntem ile bir boyutlu nanoyapıların oluşturulması; polimer çözeltisinden oluşan viskoelastik jetin tek eksenli uzaması olayına bağlıdır.



Şekil 3.1 Elektro-eğirme sisteminin şematik gösterimi

Elektro-eğirme sistemi üç temel bileşenden oluşmaktadır. Bu bileşenler yüksek voltaj kaynağı, metalik iğne ve toplayıcı altlıktır (Şekil 3.1). Alternatif akım kullanımının da yaygın olmasına karşın elektro-eğirme yönteminde genellikle doğru akım kullanılmaktadır. Metalik iğne içerisinde polimer çözeltisi bulunan bir sıringanın ucunda yer almaktadır. Sıringa pompasının kullanımı ile çözelti iğneye doğru sabit ve kontrol edilebilir bir hızla beslenir. Genellikle 1–30 kV arası yüksek gerilim uygulandığı zaman iğne ucunda asılı duran polimer damlacığı elektriklenir ve

indüklenmiş olan yük damlacık yüzeyine eşit olarak dağılır (Dan ve Xia, 2004), (Sigmund ve diğer., 2006).



Şekil 3.2 Taylor konisinin oluşumuna etki eden kuvvetlerin şematik gösterimi.

İşlem sırasında iğne ağzından çıkan damlacığa etki eden kuvvetler; yerçekimi, yüzey gerilmesi ve elektriksel gerilme kuvvetleridir (Şekil 3.2). Bu kuvvetler birbirini dengeleyerek iğne ucunda Taylor konisi oluşturur ve tüm kuvvetlerin birbirini dengelemesine bağlı olarak damla veya sıvı jet meydana gelir. Bu elektriklenmiş jet hızla uzayarak uzun ve ince ipliksi yapı oluşur. Sıvı jetin devamlı uzaması ve çözücünün buharlaşması sonucunda fiber çapı mikrometre seviyesinden yüz nanometre gibi küçük değerlere düşer. Böylece nanometre mertebesinde sürekli fiberler elde edilir (Sigmund ve diğer., 2006), (Kowalewsk ve diğer., 2005).

3.3 Elektro-eğirme İşlemini Etkileyen Parametreler

Elektro-eğirme yöntemi yüksek yüzey alanı / hacim ve uzunluk/çap oranına sahip gözenek boyutu kontrol edebilen ve çapı 10 ile 100 nm aralığında değişen nanofiber ve nanotüp üretimine olanak sağlamaktadır. Ayrıca; bu yöntem ile fiber üretim parametreleri değiştirilerek farklı yapıda nanofiber üretmek mümkün olmaktadır. Fiberlerin yapısını ve boyutunu belirleyen parametreler Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1 Elektro-eğirme yönteminde fiber üretimine etki eden parametreler

Çözelti özellikleri	İşlem parametreleri	Çevre Koşulları
Moleküler ağırlık ve viskozite	Uygulanan voltaj	Sıcaklık
Yüzey gerilim kuvveti	Akış hızı	Nem
İletkenlik	Çözelti sıcaklığı	Atmosfer cinsi
Dielektrik sabiti	İğne-altlık mesafesi	Basınç

3.3.1 Çözelti Özellikleri

Elektro-eğirme sırasında kullanılacak çözeltinin özellikleri elde edilecek fiber yapısını önemli ölçüde etkilemektedir. Bu özellikler viskozite, yüzey gerilimi, çözelti iletkenliği ve çözeltinin dielektrik sabitidir (Ramarkrishra ve diğer., 2005).

3.3.1.1 Moleküler Ağırlık ve Viskozite

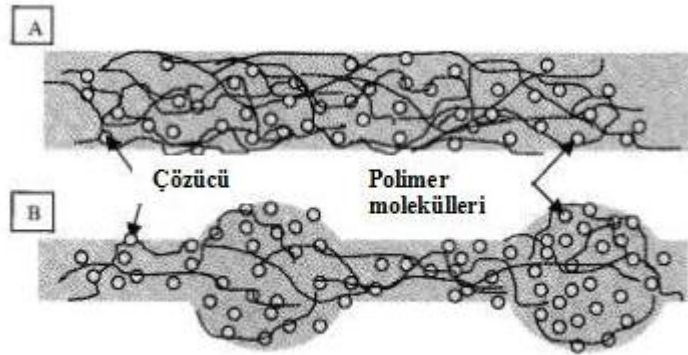
Çözelti hazırlama aşamasında yoğunlaştırıcı olarak kullanılan polimerlerin moleküler ağırlığı çözelti viskozitesini etkilemektedir. Yüksek moleküler ağırlığa sahip polimerler kullanılarak hazırlanan çözeltilerin viskoziteleri de yüksek olmaktadır. Bu nedenle elektro-eğirme sırasında fiber üretimini sağlayacak şekilde uygun moleküler ağırlıkta polimerler kullanılmalıdır. Ayrıca çözelti viskozitesini arttırmak için polimer konsantrasyonu da değiştirilebilir.

Üretim sırasında kullanılan çözeltinin viskozitesinin çok yüksek değerde olması iğne ucunun tıkanmasına çok düşük olması da çözeltinin yerçekimi etkisi ile iğne ucundan damlamasına ve üretimin engellenmesine neden olur. Bunun için çözelti viskozitesi çok iyi ayarlanmalıdır. Ayrıca çözelti viskozitesinin üretim sırasında sıvın jetin parçalanması sonucu oluşan ve istenmeyen bir durum olan boncuksu yapı oluşumu üzerinde etkisi vardır. Düşük viskoziteli çözeltilerden üretilen fiberlerin üzerinde boncuk meydana gelmektedir. Çözelti viskozitesi arttırıldığında boncukların

şekli küreden elipse dönüşmekte ve giderek yok olmaktadır. Çözelti viskozitesinin etkilediği diğer bir özellik ise fiber çapıdır. Yüksek viskoziteli çözeltilerden daha kalın fiberler elde edilmektedir (Deitzel ve diğer., 2001).

3.3.1.2 Yüzey Gerilim Kuvveti

Elektro-eğirme sırasında fiber üretiminin gerçekleşebilmesi için elektrostatik kuvvetlerin yüzey gerilim kuvvetini yenmesi gerekir. Ayrıca yüzey gerilim kuvveti üretim sırasında boncuk oluşumuna da neden olabilir. Çözücü moleküllerinin konsantrasyonunun yüksek olduğu bölgelerde yüzey gerilim kuvvetinin etkisi ile moleküller bir araya toplanarak küresel şekil meydana getirirler. Yüksek viskoziteye sahip çözeltilerde çözücü molekülleri ile polimer molekülleri arasındaki etkileşim nedeni ile boncuk oluşumu engellenmiş olur (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 A) yüksek viskozitede çözücü molekülleri ile polimer moleküllerinin homojen dağılımı B) düşük viskozitede çözücü moleküllerinin yüzey gerilimi nedeni ile bir araya toplanmasının şematik gösterimi (Çelik, 2007).

3.3.1.3 Çözelti İletkenliği

Elektro-eğirme işlemi sırasında oluşan jetin yüzeyindeki yüklerin birbirini itmesi nedeni ile jet üzerinde uzama meydana gelir. Eğer çözelti iletkenliği arttırılırsa jet üzerinde daha fazla yük taşınabilir. Çözeltinin iletkenliği iyon ilavesi ile arttırılabilir. 3.3.1.2’de belirtildiği üzere eğer çözelti tam gerilme göstermez ise boncuk oluşumu gözlemlenir. Çözeltiye tuz ilavesi yapılarak jetin üzerinde meydana gelen gerilme ve

uzama arttırılmış olur ve aynı zamanda boncuk oluşumu da engellenir. Zong ve ekibi iyonların fiber morfolojisine etkisini araştırmışlardır ve poli-D-laktit (PDLA) fiberlerin üretimi için hazırlanan çözeltiye KH_2PO_4 , NaH_2PO_4 ve NaCl iyonik tuzları ilavesi yaparak boncuksuz ve daha küçük çaplara sahip fiberler elde edildiğini gözlemlemiştir (Zong ve diğer., 2002)

Çözelti içerisinde iyonların bulunması çözeltinin iletkenliğini artırır ve elektro-eğirme işlemi ile fiber üretimi için gerekli kritik voltajın düşmesini sağlar ve altlık üzerinde daha geniş bir alanda fiber oluşumuna olanak sağlar.

3.3.1.4 Çözücünün Dielektrik Sabiti

Elektro-eğirme işlemine çözücünün dielektrik sabitinin de büyük bir etkisi vardır. Çözeltinin dielektrik sabiti yüksek olması, boncuklu yapının oluşumunu engellediği gibi daha düşük çapta fiber üretimine neden olur.

N-N' Dimetilformamit (DMF) gibi çözücüler ilave edildikleri çözeltinin dielektrik özelliklerini artırır ve fiber morfolojisinin daha iyi olmasını sağlar. Jetin kararsızlığı çözücünün dielektrik sabitinin artması ile artmaktadır. Bu artış daha geniş bir bölgede ve daha küçük çaplarda fiber birikimini sağlar (Ramakrishna ve diğer., 2005).

3.3.1.5 Çözücünün Uçuculuğu

Çözücünün hızlı bir şekilde buharlaşması ve jetin incelirken hızlı şekilde faz ayrışmasının meydana gelmesi önemli bir faktördür. Çözücünün buhar basıncı, buharlaşma hızı ve kuruma süresi için önemli bir etkidir. Lee ve ekibi polivinil klorür (PVC) fiberlerin üretiminde çözücünün hacimsel oranının fiber çapı ve morfolojisi üzerine etkisini araştırmış ve ortalama fiber çapının tetrahidrofuran (THF) / N-N' Dimetilformamit (DMF) karışımından oluşan çözücüde DMF miktarının artışı ile azaldığını belirlemiştir. Megelski ve ekibi ise polistren (PS) fiberlerin üretiminde THF/DMF karışımını farklı oranlarda kullanmış ve daha yüksek

uçuculuğa sahip olan karışımlar ile yapılan çalışmalarda daha yoğun bir fiber oluşumu gözlemlenmiştir (Ramakrishna ve diğer., 2005), (Subbiah ve diğer 2004).

3.3.2 İşlem Parametreleri

Elektro-eğirme işlemindeki diğer bir önemli faktörde işlem parametreleridir. Bu parametreler işlem sırasında uygulanan voltaj, çözeltinin akış hızı, çözeltinin sıcaklığı, fiberlerin toplandığı altlık cinsi, kullanılan iğnenin çapı ve iğne ucu ile toplayıcı altlık arasındaki mesafedir.

3.3.2.1 Uygulanan Voltaj

Elektro-eğirme işleminin en temel parametresi çözeltiliye uygulanan yüksek voltajdır. Yüksek voltaj çözeltiliye elektrik alandan etkilenebilmesi için gerekli olan yükü ve iğne ucu ile altlık arasında elektrik alanının oluşmasını sağlar. 6 kV kritik bir voltaj değeridir. 6kV'dan daha düşük voltaj değerlerinde çözeltinin iğne ucunda Taylor konisi şeklini alması ve nanofiber oluşumu imkansızdır. 6 kV'un üzerindeki voltaj değerleri jetin voltajın uygulandığı yönde hareket etmesine neden olur. Jet üzerindeki yüklerden kaynaklanan itici kuvvetlerin etkisi ile viskoelastik çözelti gerilir. Eğer gerilim arttırılırsa çözelti üzerinde daha fazla yük birikimi olur ve daha hızlı jet oluşumu meydana gelir. Fakat bu durum Taylor konisinin kararsız olmasına neden olur (Ramakrishna ve diğer., 2005).

Elektro-eğirme işlemi sırasında yüksek gerilim uygulandığında çözelti üzerinde biriken yük miktarı artarken, bu yüklerin meydana getirdiği itici kuvvet de artar. Böylelikle jet üzerinde meydana gelen gerilim yani uzama artar ve daha ince fiber elde edilir. Düşük viskoziteye sahip bir çözeltiliye yüksek voltaj uygulanması durumunda işlem sırasında ikinci bir jet oluşumu meydana gelir bu durum fiber çapında düşüşe neden olur. Fiber çapını etkileyen diğer bir durum ise elektro-eğirme jetinin havada kaldığı süredir. Bu sürenin uzun olması fiberlerin toplayıcı yüzeye birikmeden önce daha uzun süre gerilmesi ve uzamasına neden olur. Böylece düşük voltaj uygulanması durumunda jetin hızının ve elektrik alanının azalması jetin havada kaldığı süreyi artırarak daha ince fiber oluşumunu sağlar.

Yüksek voltajın boncuklu yapı oluşumuna yoğun bir etkisi olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, boncuk şekli de voltaj artışı ile küresel hale geçer. Yüksek voltaja bağlı olarak artan jet geriliminin daha az boncuk oluşumuna neden olduğu bazı çalışmalarda gözlemlenmiştir. Bazı çalışmalarda gözlemlenen voltaj artışı ile boncuk yoğunluğunun arttığı durumlar jetin kararsızlığının artması ile açıklanmaktadır (Ramakrishna ve diğer., 2005).

Yüksek gerilim fiberlerin fiziksel görünüşünün yanı sıra kristal yapısını da etki etmektedir. Uygulanan elektrik alan polimer moleküllerinin daha düzenli bir şekilde dizilmelerine neden olur ve fiberlerin kristal yapısını etkiler. Fakat polimer moleküllerinin belirli bir şekilde dizilebilmeleri için belirli bir süreye ihtiyaç vardır. Bu süre polimer damlasının iğne ucundan çıkıp altlık üzerine ulaşınca kadar geçen zamandır. Eğer gerilim arttırılırsa bu süre kısalacağı için kristalleşme için gerekli süre olmayabilir. Bu nedenle voltaj ne çok yüksek ne de az olmalıdır, belirli bir kritik değerde ayarlanmalıdır (Deitzel ve diğer, 2001), (Ramakrishna ve diğer., 2005).

Elektro-eğirme işleminde genellikle doğru akım (DC) voltaj kaynakları kullanılmakta olup, alternatif akım (AC) voltaj kaynaklarının da kullanılması mümkündür. Çözeltinin yüklenmesi jet oluşumu, gerilim ve eğme kararsızlığına yol açar. AC kaynaklarda, çözeltinin yüklenmesi ve jet oluşumu voltaj değişiminden önce gerçekleşir. DC kaynaklarında jette daha az eğme kararsızlığı ve gerilim oluşur ve elde edilen fiberlerin çapları daha kalındır (Ramakrishna ve diğer., 2005).

3.3.2.2 Çözelti Akış Hızı

Çözelti akış hızı elektro-eğirme için gerekli çözelti miktarını belirler. Elektro-eğirme için uygun çözelti akış hızının kritik değeri Taylor konisinin kararlı olduğu değerdir. Akış hızı bu kritik değeri geçtiğinde fiber çapı ve boncuk oluşumu da artar. Megelski ve ekibi PS fiberlerin çaplarına, akış hızı artışının etkisini incelemiştir. Artan akış hızı ile fiber çapları 90 nm'den 150 nm'ye arttığını ve yapıda daha çok boncuk oluştuğunu belirlemiştir (Subbiah ve diğer., 2004).

3.3.2.3 Çözelti Sıcaklığı

Çözelti sıcaklığının yüksek olması çözeltinin elektro-eğirme işlemi sırasında buharlaşma hızını artırırken viskozitesinin azalmasına neden olur. Yüksek sıcaklığa sahip çözeltilerden daha düzgün fiberler elde edilir. Artan sıcaklık, polimer moleküllerinin hareketliliğinin artmasına ve sonuçta kolombik kuvvetlerin çözeltinin gerilimini artırmasına sebep olur. Ayrıca, yüksek sıcaklık yapılan çalışmalarda enzim, protein gibi çözeltilere eklenen biyolojik materyallerin fonksiyonelliğini yitirmesine sebep olabilir (Ramakrishna ve diğer., 2005).

3.3.2.4 Toplayıcı Altlık

Elektro-eğirme işleminde iğne ucu ile altlık arasında elektrik alan oluşturulması gerektiğinden altlıkların iletken olması gerekir. Bu nedenle altlık olarak alüminyum folyo gibi iletken malzemeler kullanılır. İletken olmayan bir altlık kullanılırsa toplayıcı üzerine daha az fiber birikimi gerçekleşir (Ramakrishna ve diğer., 2005).

3.3.2.5 İğne Çapı

Elektro-eğirme işlemi sırasında kullanılan iğnenin iç çapı fiber yapısını etkilemektedir. İğne iç çapının azalması üretilen fiberlerin çapı ve boncuk oluşumunu da azaltır.

3.3.2.6 İğne Ucu ile Altlık Arasındaki Mesafe

İğne ucu ile altlık arasındaki mesafe fiberin havada kalma süresi ve elektrik alanının büyüklüğünü etkilemektedir. İğne ucu ile altlık arasındaki mesafe arttıkça fiberin havada kalma süresi artarken elektrik alanın şiddeti azalmaktadır. Fiberlerin havada kalma süresi fiberin altlığa ulaşmadan önce yapısındaki çözücünün buharlaşması açısından önemlidir. İğne ucu ile altlık arasındaki mesafe arttıkça çözücünün buharlaşması için daha uzun bir süre açığa çıkar. Buchko ve ekibi yaptıkları çalışma sonucu mesafenin çok küçük olduğu durumlarda iğne ucu ile toplayıcı arasında oluşan elektrik alan kuvvetine bağlı olarak boncuksuz yapı oluşumu

gözlemlemiştir. İğne ucu ile altlık arasındaki mesafe azalması uygulanan voltajın artması ile benzer etkiye sahiptir. Önceki kısımlarda bahsedildiği üzere elektrik alan kuvvetinin artması jetin kararsızlığının artmasına ve bu durumda boncuksu yapının oluşumuna neden olur.

Mesafenin artması, jetin havada kalma süresinin ve uzamasının artmasına neden olur ve ortalama fiber çapında azalma meydana gelir. Mesafenin çok fazla olması halinde ise fiber oluşumu gözlemlenmeyebilir. Bu nedenle fiber üretimi için en uygun elektrik alan kuvveti belirlenmelidir (Ramakrishna ve diğer., 2005).

3.3.3 Çevre Koşulları

Jeti çevreleyen atmosfer koşulları üretilecek olan fiberin yapısı açısından önemli etkiye sahiptir. Bu koşullar nem, atmosfer cinsi ve basınçtır (Subbiah ve diğer., 2004).

3.3.3.1 Nem

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

Ortamın nemi aynı zamanda üretim sırasında çözücünün fiberden buharlaşma hızını da etkilemektedir. Nemsiz ortamlarda çözücünün buharlaşma hızı daha yüksek olmaktadır (Ramakrishna ve diğer., 2005).

3.3.3.2 Atmosfer Cinsi

Elektro-eğirme işleminin yapıldığı ortam koşulları fiber üretiminin gerçekleşmesi açısından önemlidir. Gazların elektrik alan altındaki davranışları farklılık

göstermektedir. Örneğin, helyum gazı elektrik alan altında parçalanmakta ve elektro-eğirme işleminin gerçekleşmesine engel olmaktadır. Bununla beraber Freon®-12 gibi yüksek parçalanma voltajına sahip gaz ortamında üretilen fiberler benzer üretim koşullarında hava ortamında üretilen fiberler iki katı büyüklüğünde çapa sahiptir (Ramakrishna ve diğer., 2005).

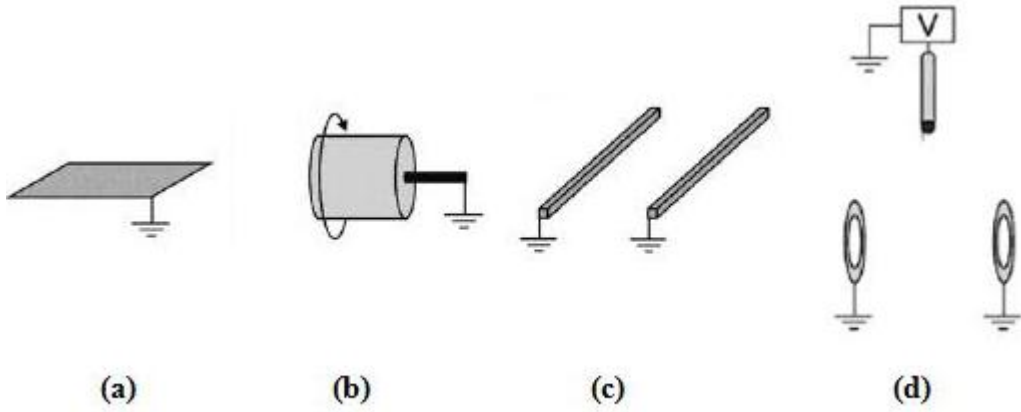
3.3.3.3 Basınç

Düşük basınçlı ortamlarda gerçekleştirilen elektro-eğirme istenilen bir işlem değildir. Çünkü iğne ucundaki çözelti düşük basınçta işlem gerçekleştirilemeden toplayıcı üzerine düşer. Ayrıca düşük basınç, jet üzerindeki elektrik yüklerinin kolay boşalması nedeni ile elektro-eğirme işlemini olanaksız kılmaktadır (Ramakrishna ve diğer., 2005).

3.4 Elektro-eğirme Yöntemine Kullanılan Altlık Çeşitleri

Birçok uygulamada bir boyutlu nanoyapıların uzaysal yönlenmesini kontrol etmek önemlidir. Örneğin elektronik ve fotonik aygıtlarda iyi dizilmiş ve düzenli yapılara gereksinim duyulmaktadır. Elektro-eğirme ile fiberler toplayıcı yüzeyine düzenli yönlenmiş şekilde biriktirilebilir. Son zamanlarda elektro-eğirme ile üretilmiş fiberlerin tek eksenli sıralı düzen şeklinde biriktirilmesi konusunda farklı çalışmalar yapılmaktadır.

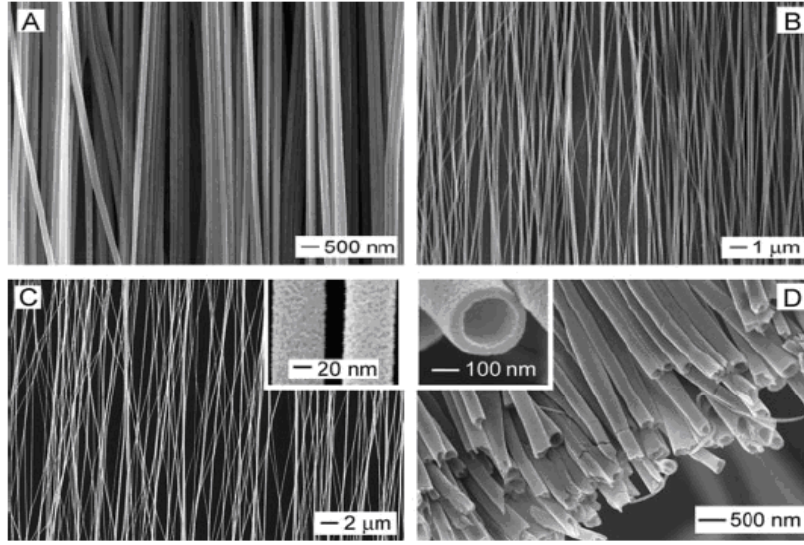
Elektro-eğirme yönteminde farklı malzeme ve şekillerde toplayıcı altlıklar kullanılabilir. Altlıklar iletkenlik özelliğine sahip olmalıdır. Bunlar Şekil 3.4'de gösterildiği gibi düz bir levha, dönen bir silindir, birbirinden ayrı olacak şekilde yerleştirilmiş iki çubuk, karşılıklı yerleştirilmiş halkalar şeklinde olabilir (Dalton ve diğer., 2005).



Şekil 3.4 Fiber üretiminde kullanılan toplayıcı altlık çeşitleri a) düz levha b) dönen silindir c) paralel çubuklar d) halkalar

Elektro-eğirme yöntemi ile yüksek hızda dönen silindir toplayıcılar kullanılarak fiberlerin üretilmesi birçok araştırma grubu tarafından çalışılmıştır. Hava akımı yönlenmiş fiberlerin dönme yönü boyunca hareketini kolaylaştırır. Bununla beraber döner silindirde biriktirilen nanofiberlerin yönlenmeleri mükemmel değildir. Zussman ve ekibi ilk kez konik ve tekerlek şekilli diskleri toplayıcı olarak kullanarak keskin köşelerde daha çok fiber biriktiğini gözlemlemiştir. Fiberler birbirine paralel bir şekilde yönlenmiştir. Ayrıca elektrik alan kuvvetinin diskin kenarlarında yükseldiğini göstermiştir. Kuvvetli elektrostatik etkileşimlerden dolayı disk yüksek hızda dönerken yüklü fiberler orta kısımlarda düzgün bir yönlenme gösterirken kenar kısımlarda sürekli bükülmüştür. Benzer bir düzenek kullanarak Natarajan, Xu ve ekibi iyi yönlenmiş nanofiberler üretmiştir (Park ve diğer., 2007).

Xia ve Li iletken bir toplayıcının geometrik şeklinin elektro-eğirme ile üretilmiş nanofiberler üzerine etkisini araştırmıştır. Şekil 3.4 c' deki gibi aralarında belirli bir mesafe olan iki iletken şerit toplayıcı kullanılarak elektro-eğirme işlemi ile nanofiberler tek eksenli olarak sıralanır. Tek eksenli sıralanmış nanofiberlerin yönlenmesi altlıkların yerleşimi ve uygulanan yüksek voltaj ile kontrol edilebilmektedir (Dan ve Li, 2004). Şekil 3.5'de tek eksenli yönlenmiş diziler olarak üretilmiş çeşitli türdeki nanofiberlerin SEM görüntülerini göstermektedir.



Şekil 3.5 Tekeksenli sıralanmış A) Karbon nanofiber B) TiO_2/PV kompozit nanofiber C) Sb dop edilmiş SnO_2 nanofiber D) Anataz nanotüplerin SEM görüntüleri (Dan ve Li, 2004).

3.5 Elektro-eğirme Nanofiberlerin Özellikleri

Elektro-eğirme yöntemi mükemmel bir alternatif yöntem olup çok farklı uzunluk/çap oranlarında sürekli fiber üretimini mümkün kılan tek yöntemdir.

3.5.1 Fiber boyu

Diğer yöntemlerde üretilen bir boyutlu nanoyapılar ile karşılaştırıldığında sürekli bir süreç olması nedeniyle elektro-eğirme ile üretilmiş nanofiberlerin daha uzun olduğu görülür. Bu yöntem ile üretilen nanofiberlerin uzunlukları birkaç kilometre uzunlukta dahi olabilmektedir. Elektro-eğirme yöntemi ile nanofiberler yün yığınları şeklinde biriktirilebilirler. Bu gözenekli yapılar birçok uygulama için yararlı olabilmektedir. Örneğin, Pawlowski ve ekibi elektro-eğirme ile üretilmiş polimer nanofiberleri kanat iskeletinde kullanarak mikro-hava taşıtları için hafif kanatlar geliştirmiştir. Ayrıca, Xia ve Li; birkaç milimetreden santimetrelere kadar uzunluklardaki fiberleri, aralarında belirli bir mesafe olan iki iletken şerit toplayıcı kullanılarak elde etmiştir. Bu fiberlerin yönlendirmelerini toplayıcıların hareketleri ile kontrol etmiştir (Dan ve Li, 2004).

3.5.2 Yüzey Özellikleri

Diğer yöntemler ile karşılaştırıldığında eğirme yöntemi ile üretilen nanofiberler daha ince çapa ve daha yüksek yüzey-hacim oranına sahiptir ve karmaşık haldeki nanofiber yığınları ile yüksek gözenek yoğunluğu elde edilir. Ayrıca elektro-eğirme çözeltisi ve üretim parametreleri kontrol altında tutularak fiberlerin yüzeyinde küçük gözenekler oluşturulması yoluyla nanofiberlerin yüzey alanları artırılabilir (Dan ve Li, 2004).

3.5.3 Moleküler Seviyede Dizilimi

Elektro-eğirme yöntemi ile fiber üretimi elektriklenmiş jetin gerilmesi ve çözücünün hızla buharlaşması olayına dayanmaktadır. Polimer zinciri işlem boyunca şiddetli kayma kuvvetine maruz kalır. Bu kayma kuvveti ve hızlı katılaşma, polimer zincirinin denge durumuna dönmesini engeller. Sonuç olarak zincir uzunluğu ve elde edilen polimer nanofiberin kristalitesi diğer süreçler ile elde edilenlerden farklıdır. Örneğin Foster ve ekibi elektro-eğirme ile üretilen poli(ferrosenildimetilsilan)'ın (PFDMS) polimer zincirini elektron difraksiyon analizi yoluyla fiber eksenine boyunca uzatmışlardır. Pedicini ve Farris, poli-üretan (PU) fiber yığınının, gerilme-şekil değiştirme davranışını incelemişler ve tek ekseninde dizilmiş fiberlerden farklı bir gerilme-şekil değiştirme eğrisi gösterdiklerini bulmuşlardır. Bu farklılık fiberdeki zincirin yönlenmesinden kaynaklanmaktadır. Martin ve Lin sıvı kristalize polimer olan poli(heksilozosirat)'dan üretilen elektro-eğirme nanofiberlerin yapısını incelemiştir. Fiberlerdeki yönlenmenin fiber çapına bağlı olduğunu belirlemiştir (Dan ve Li, 2004).

3.6 Elektro-eğirme Yöntemi ile Üretilen Nanofiber Tipleri

Elektro-eğirme ile üretilen nanofiberler genellikle katı iç ve düzgün yüzey gösterirler. Son zamanlarda yapılan çalışmalar ile uygun işlem parametreleri veya yeni iğne dizaynları kullanarak bazı özel yapıya sahip nanofiberlerin üretimi gerçekleştirilebilmektedir.

3.6.1 Çekirdek/kılıf Nanofiberler

Geleneksel elektro-eğirme düzeneğinde iki farklı polimer içeren çözelti kullanılarak dolgulu nanofiberlerin üretimi mümkündür. Örneğin, Sung ve arkadaşları polikarbonat (PC) ve polibütadiyen içeren solüsyon ile dolgulu yapılar oluşturmuşlardır. Yarin ve ekibi de, iki eş eksenli kılcal borudan oluşan iğne içinden iki farklı polimer solüsyonu kullanılarak eş eksenli elektro-eğirme yöntemiyle dolgulu nanofiberler üretmişlerdir (Dan ve Li, 2004).

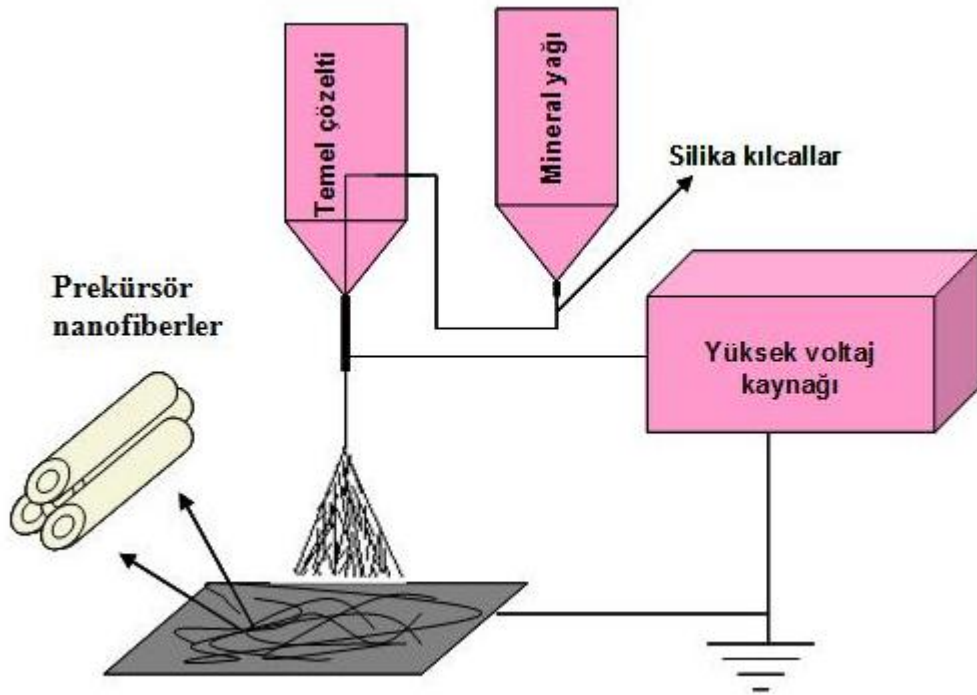
Xia ve Li yaptıkları çalışma ile dolgulu nanofiberlerin yapısal özelliklerinin işlem parametrelerinden kuvvetli şekilde etkilendiğini bulmuştur. Örneğin bu yöntemin verimi hem kılıf hem de çekirdek kısım sıvılarının viskozitesine bağlı olarak değişir. İç kılcal borudan akan sıvının viskozitesi belirli seviyeye düştüğünde çekirdeğin kılıf ile birlikte sürekli ince iplik halinde gerilmesi olanaksızdır. Kılıf kısım çözeltisi içinde öncü seramiğin hazır bulunması sabit eş eksenli jet oluşumu için gereklidir. Genel olarak, başlangıç çözeltisine yapılan katkılar, örneğin polivinilpirolidon (PVP) çözeltisine titanyum izopropoksit $Ti(O/Pr)_4$ eklenmesi gibi, eş eksenli çekirdek/kılıf jetinin oluşumunu ve kararlılığını sağlar. Polimerleri veya çözücüleri karışabilir olan iki polimer solüsyonun elektro-eğirme ile uygun verimde çekirdek/kılıf sıvı jet oluşturulması zordur (Dan ve Li, 2004).

3.6.2 Nanotüpler

Elektro-eğirme yöntemi ile nanotüp üretiminin şematik gösterimi Şekil 3.6'da verilmiştir. Nanofiber üretim yönteminden farkı burada aynı eksenli çift girişli şırınga veya ince kılcal borular kullanılmasıdır. Bu yöntemde kullanılacak olan kimyasal solüsyonların birbirine karışmayan sıvılar olması gerekir. Fiber yapısında, iç kısım ısıl işlem sırasında kolayca yapıdan uzaklaşabilen bir kimyasaldan dış kısmı ise nanotüpü oluşturacak kimyasal maddeden oluşmaktadır. Isıl işlem sırasında iç kısımdaki kimyasal, sıcaklık etkisi ile yapıdan uzaklaşır ve geriye dış kısım kalır. Böylece nanotüp oluşumu gerçekleştirilir. Elektrik alan kuvveti, dış kısmı oluşturan

çözeltinin konsantrasyonu ve tüm çözeltiler için besleme hızı gibi üretim şartları kontrol edilerek nanotüplerin çapı ve et kalınlığı ayarlanabilir.

Polimer esaslı boşluklu yapılarda eğirme sırasında jetin parçalanması sonucu oluşan kararsızlık problemi, çözeltinin sol-jel yöntemi kullanılarak hazırlanması ile çözülebilmektedir. Son elde edilen tüp şeklindeki nanoyapıların mukavemeti ve kararlılığı üretim sırasında dış yüzeyde polimer bir jel ağının oluşumu yolu ile önemli derecede artırılabilir.

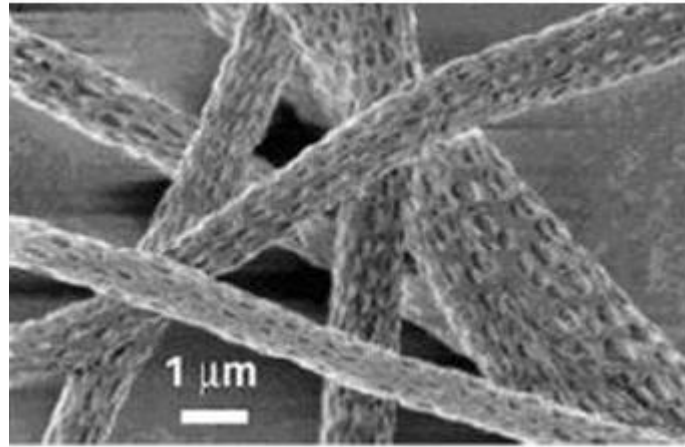


Şekil 3.6 Elektro-eğirme yöntemi ile boşluklu nanofiber üretiminin şematik gösterimi.

Elektro-eğirme, yüksek fonksiyonelliğe sahip nanoyapıların üretimine uygun basit bir metottur. Bu yöntem ile üretilen içi boşluklu nanoyapılar, nanoakışkanlar ve hidrojen depolama gibi uygulama alanlarında önemli bir yere sahiptir (Li ve Xia, 2004), (Li ve diğer., 2006).

3.6.3 Gözenekli Yapılı Nanofiberler

Nanofiberlerin yapısı, gözenekli hale getirilerek yüzey alanı büyük miktarda artırılabilir ve bu nedenle kataliz, filtrasyon, absorpsiyon, yakıt hücreleri, güneş pilleri gibi birçok uygulamada yararlanılmaktadır. Elektro-eğirme yöntemi ile üretilmiş nanofiberlerde gözenekli yapı oluşturmak için iki farklı yaklaşım mevcuttur. Bu yaklaşımlardan biri, farklı kimyasallar içeren çözeltilerden üretilen nanofiberlerin yapısında bulunan bileşenlerden birinin seçici olarak ayrılması yoluyla gözeneklerin oluşmasıdır. Diğer yaklaşımda ise, elektro-eğirme boyunca işlem parametreleri değiştirilerek farklı polimerlerin faz ayrışmalarından yararlanılmaktadır. Wendorff ve ekibi bileşenlerden birinin seçici olarak ayrıldığına poliaktik asit (PLA) / polivinilpirolidon (PVP) karışımı içeren fiberlerde yapısal değişiklikler meydana geldiğini gözlemlemiştir. Elektro-eğirme çözeltisine iki polimerde eşit miktarda yüklendiği zaman yüksek miktarda gözenek içeren fiberler elde edildiğini göstermiştir. Eğer polimerden biri diğerinden daha fazla miktarda ise polimer fazlarından biri ayrılınca sıkı bir yapı elde edilir. Bu morfolojik değişim hızlı bir faz ayrışması ve eğirme jetinin katılaşmasından kaynaklanmaktadır. Aynı araştırma grubu, eğirme parametreleri ve çözücü sistemi akıllıca seçilirse PLA ve polikarbonat (PC) fiberlerin direk elde edilebileceğini bulmuştur (Dan ve Li, 2004).



Şekil 3.7 (A) Gözenekli PLA fiberlerin SEM görüntüsü.

Şekil 3.7’de diklorometan çözeltisi kullanılarak elektro-eğirme yöntemiyle üretilmiş gözenekli PLA fiberin görülmektedir. Burada fiberlerdeki gözenek boyut ve yoğunluğunu işlem parametreleri ile değiştirmek mümkündür (Dan ve Li, 2004).

Rabolt ve ekibi propilen karbonat (PC), polimetaklorat (PMMA) ve polistren (PS) polimerlerin elektro-eğirme yöntemiyle üretilmesi sırasında gözenek oluşumunu araştırmıştır. Çözücünün buhar basıncı ve atmosferdeki nem oranı kuvvetli bir şekilde gözenek oluşumunu etkilemektedir. Yüksek uçuculuğa sahip çözücünün hızla buharlaşması sıvı jet içindeki polimerlerin farklı fazlara ayrılmasına neden olmaktadır. Çözünün hızla buharlaşması ve işlemin gerçekleştirildiği ortamdaki nem fiberlerde gözenek oluşumuna sebep olmaktadır. Ortamdaki nem seviyesinin yüksek olması gözeneklerin yoğunluğunu ve boyutunu artırmaktadır.

Xia ve Li; gözenekli seramik nanofiberlerin, eş eksenli çift kılcal borulu sistemler kullanılarak elektro-eğirme ile üretilebileceğini göstermiştir. Yaptıkları çalışmada DMF ve THF karışımı içindeki PS solüsyonu çekirdek sıvısı olarak ve etanol içindeki $PVP/Ti(O,Pr)_4$ çözeltisi kılıf sıvısı olarak kullanmışlardır. İki polimer (PS ve PVP) karışmaz olmasına rağmen, çözücüler karışabilir. Elektro-eğirme işleminde bu iki sıvının kısmen karıştırılabileceğini gözlemlemiştir. İki çözücünün karşılıklı difüzyonu sıvı jetin belirli bölgelerinde PS ve $PVP/Ti(O,Pr)_4$ dağılımının homojenitesinin değişmesine yol açmaktadır. Bu iki polimer faz, çözücünün hızla buharlaştığı sonraki adımda, sürekli TiO_2/PVP matris içine dağılmış nano ölçekli alana sahip PS oluşturmak üzere ayrılmıştır. PS fazlarından biri kalsinasyon yoluyla ayrılır ve elde edilen fiber PS bakımından zengin bölgelerinde yüksek gözenekliliğe sahiptir. Ayrıca bu çalışma sonucu elektro-eğirme yöntemi ile üretilmiş fiberlerdeki ikinci yapının çekirdek ve kılıf solüsyonundaki polimer içeriğini değiştirerek kontrol edilebileceği gösterilmiştir (Dan ve Li, 2004).

3.7 Nanofiber ve Nanotüplerin Uygulama Alanları

3.7.1 Nanofiberler Takviyeli Kompozitler

Kompozit malzemelerin mukavemetlerini ve diğer performanslarını arttırmanın en etkili yöntemlerinden biri fiberlerle takviye edilmesidir. Nanofiberlerin yüksek yüzey-hacim oranına sahip olmaları sebebiyle matris malzeme ile aralarındaki etkileşim makro boyuta sahip fiberlere oranla daha fazladır. Reneker ve arkadaşları poly(benzimidazole)' den elektro-eğirme ile üretilmiş nanofiberleri epoksi ve kauçuk matrislerini kuvvetlendirmede kullanmıştır. Takviye olarak kullanılan fiber miktarının artması ile epoksi ve kauçuk nanokompozitlerin elastisite modüleri ve kırılma toklukları artmıştır (Kim ve Reneker, 1999).

Bir grup bilim adamı elektro-eğirme ile üretilmiş naylon nanofiberlere epoksi reçine eklenmesi ile kompozitin rijitlik ve mekanik mukavemetinin arttığını göstermişlerdir (Bergshoef ve Vansco, 1999).

Ayrıca elektro-eğirme ile üretilmiş çok küçük çapa sahip fiberlerin kullanıldığı kompozitlerin rijitlik ve mukavemet dışında diğer özelliklerini de iyileştirmek için çalışmalar yapılmaktadır. Örneğin bir grup araştırmacı kompozitlerin tabakalar arası tokluğunu artırmak için yüksek yüzey/hacim oranına sahip fiberlerle katkılandırılmasının uygun olduğunu göstermiştir (Huang ve diğer., 2003).

3.7.2 Filtre Uygulamaları

Elektro-eğirme ile üretilen nanofiberlerden oluşan filtreler yüksek yüzey-hacim oranı ve yüksek yüzey kohezyonuna sahip olmaları nedeniyle 0.5 μm 'den daha küçük partiküleri bile rahatlıkla tutabilir. Elektro-eğirme ile üretilmiş fiberlerin filtrelemede kullanımının dünyada en çok bilinen ticari uygulaması Freudenberg yünleridir ve yüksek filtrasyon verimliliklerinden dolayı 20 yıla aşkın süredir kullanılmaktadır (Huang ve diğer., 2003).

Çeşitli dokusuz kumaşların yüzeyindeki az miktardaki nanofiberler dahi su tutma özelliğini arttırmakta ve su temas açısını düşürmektedir. Dokusuz kumaşların yüzeylerinde nanofiberler kullanıldığında kumaşların hava direnci, nefes alabilirlik gibi özelliklerde de büyük çapta iyileşme görülmektedir (Dan ve Xia, 2004).

3.7.3 Biomedikal Kullanım

Özel yapılarından dolayı elektro-eğirme ile üretilmiş nanofiberler doku mühendisliğinde geniş kullanım alanına sahiptirler. Birçok araştırma grubu elektro-eğirme ile üretilmiş nanofiberlerin biyomedikal amaçlı kullanımı olanaklarını araştırmaktadır (Dan ve Xia, 2004) , (Lingaiah ve diğer.,2006).

Çeşitli proteinlerden yapılmış, nanometre boyutundaki fiberlerin üç boyutlu yerleşimi doku büyümesi için bir yapı iskelesi oluşturur. Elektro-eğirme ile üretilmiş polimer nanofiberlerin damar ve kalp için geliştirilen yumuşak dokuya sahip protezlerde kullanılması konusunda birçok çalışma yürütülmektedir. Ayrıca biyoyumlu polimer nanofiberin sert dokulu protezlerin üzerine ince bir film tabakası olarak kaplanması ve insan vücuduna yerleştirilmesi üzerine yapılan çalışmalarda bulunmaktadır. Bu çalışmalar ile ince film halindeki bu gözenekli yapının insan dokuları ile protez arasında ara bir faz olarak görev alması ve doku-protez uyumsuzluğunu önlemesi düşünülmektedir.

Nanofiberlerden üretilen örtüler yara tedavilerinde bakterilerin yaraya nüfuz etmesini engelleyerek yarayı koruyabilir. Ayrıca, nanofiberler yüksek yüzey alanına sahip olmaları nedeniyle ilaç dağıtımında görev alır veya dağıtıma destek verir (Xie ve diğer., 2008).

3.7.4 Koruyucu kıyafetler

Askeri veya sivil amaçlı olarak koruyucu kıyafetler, kötü hava koşulları, kimyasal, nükleer ve biyolojik tehlikelere karşı koruyucu sistemlerin geliştirilmesi açısından önemlidir. Çeşitli zehirli gazların solunması veya doğrudan cilde temas

etmesi savaş dönemlerinde askeri birlikler için önemli bir sorundur. Günümüzde mevcut koruyucu kıyafetlerin su geçirmeleri ve ağır olmaları kullanımlarını sınırlandırmaktadır ve bu nedenle hafif, hava alabilen, çözücüler ile etkileşmeyen, kimyasal etkenleri geçirmeyen kıyafetlerin üretilmesi istenmektedir. Yüksek yüzey alanları nedeniyle nanofiberler kimyasal reaktifleri etkisizleştirir veya kumaşa su geçirmeme özelliği kazandırır. Elektro-eğirme ile üretilmiş nanofiberler yüksek gözenekliliğe sahiptir, fakat gözenek boyutları küçüktür ve bu fiberler zararlı kimyasal reaktiflerin emilimini önler.

3.7.5. Enzim ve Katalizörlerde Nanofiberler

Polimer ve seramik esaslı nanofiberler, geniş bir yüzey alanına sahip olması sebebiyle enzimler ve katalizörler için uygun bir destekleyicidir. Biyomedikal nanofiberler enzimlerin yüzeyine kimyasal olarak bağlanır ve yapıyı destekler.

Demir ve arkadaşları, paladyum (Pd) nanopartikül katkılı poliakrilonitril nanofiberlerin katalitik aktivitesini araştırmıştır ve bu fiberlerin toz Pd katalizörlerinden 4,5 kat daha yüksek katalitik aktiviteye sahip olduklarını bulmuştur (Demir ve diğer., 2004).

3.7.6 Tarımsal uygulama

Bitkilerin nanofiberler ile kaplanması yoluyla sera etkisi oluşturularak UV ışınlarından korunabilir. Ayrıca kar, dolu, kırağı gibi değişen hava koşullarına karşı korumaya yönelik olarak bitkilerin üzeri nanofiber ile kaplanabilir.

3.7.7 Sensörler

Elektro-eğirme yöntemiyle üretilen nanofiberler yüksek yüzey alanına sahip olmalarından dolayı yüksek hassasiyete ve daha kısa tepki süresine ihtiyaç duyulan uygulamalarda önemli bir yere sahiptir.

Bir grup bilim adamı aktif bileşen olarak floresan indikatörü içeren elektro-eğirme ile üretilmiş nanofiber kullanılarak floresanslı sensörler üretmişlerdir. Bu aygıtların metal iyonlarına karşı hassasiyetinin ince filmi ile üretilen sensörlerden daha yüksek olduğunu gözlemlemiştir (Wang ve diğer., 2002).

Bir grup bilim adamı tarafından polyanilin nanofiberli gaz sensörleri üretilmiş ve nanofiberlerin çapları ile işlem süresi arasındaki ilişki belirlenmiştir. Polyanilin filmlili gaz sensörleri ile karşılaştırıldıklarında işlem süresi ve hassasiyetin arttığı gözlemlenmiştir (Liu ve diğer., 2004).

3.7.8 Elektrot Malzemeler

Nanofiberlerden üretilmiş gözenekli membranlar, polimer elektrolitlerin tutulması için iyi bir matris oluşturur ve bu özelliklerinden dolayı yüksek performanslı Li-pillerin üretiminde kullanılır. Yarı iletkenlerin veya metalik nanotellerin üretiminde diğer malzemelerin kullanılmasına gösterilen ilgiye benzer şekilde, elektriksel ve elektro optik özelliğe sahip nanofiberlere de son yıllarda gösterilen ilgi artmıştır (Choi ve diğer., 2003).

Süper kapasitör yapımında elektrot malzemesi olarak kullanılan karbon nanofiberlerin aktivasyon sıcaklığı, gözenek yoğunluğu ve nanofiber yapısı kontrol edilerek akım yoğunluğun artırılması ile süper kapasitörlerin performansı artırılabilirdiği görülmüştür (Kim ve diğer., 2003).

3.7.9 Elektronik ve Optik Aygıtlar

İletken nanofiberler Schotty bağlantı kutuları, sensörler veya uyarıcılar gibi ince elektronik aygıt veya makinelerin üretiminde kullanılması üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Elektrokimyasal reaksiyonların hızı elektrotun yüzey alanı ile orantılıdır ve bu yüzden iletken nanofiberlerden oluşan membranlar yüksek performanslı pilleri geliştirmek için gözenekli elektrot olarak kullanımı uygundur.

Ayrıca iletken membranlar elektrostatik yayılım, korozyondan koruma, fotovoltaik aygıtlar gibi çeşitli uygulamalarda geniş kullanım alanı bulur.

Walters ve ekibi elektro-eğirme ile üretilen nanofiberleri bazı durumlarda ışığı geçiren bazı durumlarda ise ışığı geçirmeyen optik cihazlar için sıvı kristallerini geliştirmekte kullanmışlardır. Bu sıvı kristal aygıtların temel kısmı sıvı kristal bir malzeme ile içine nüfuz etmiş nanofiber tabakasından oluşmaktadır. Bu tabaka elektrik alan sebebiyle sıvı kristal/nanofiber kompozitin geçirgenliğini değiştiren iki elektrot arasında yer alır. Ayrıca bu çalışma grubu fiber boyutunun sıvı kristal malzemesi ile fiber arasındaki kırılma indeksini değiştirdiğini ve aygıtın geçirgenliğini kontrol ettiğini bulmuştur (Huang ve diğer., 2005).

Bir grup bilim adamı da elektro-eğirme yöntemiyle polyaniline /PEO karışımı çapı 100 nm'den küçük nanofiberler üretmiş ve bu nanofiberlerin elektriksel iletkenliğinin çapa bağlı olduğunu bulmuştur. Çapı 15 nm den küçük olanlar yalıtıcıdır. Aynı grup ayrıca bu fiberlerden FETs' lerin (Field Effect Transistors) üretimi üzerine çalışmıştır. Bu çalışmalardan yararlanılarak eş eksenli sıralanmış nanofiber dizileri, ucuz optik polarizör olarak kullanılmak üzere geliştirmiştir (Zhou ve diğer., 2003).

3.7.10 Nano-Kalıplar

Nanofiberler, boşluklu nanoyapılar elde etmek için kalıp olarak kullanılabilir. Nanofiberler, polimerler, metaller veya seramiklerle kaplanarak nanotüpler oluşturulur (Huang ve diğer., 2005).

BÖLÜM DÖRT

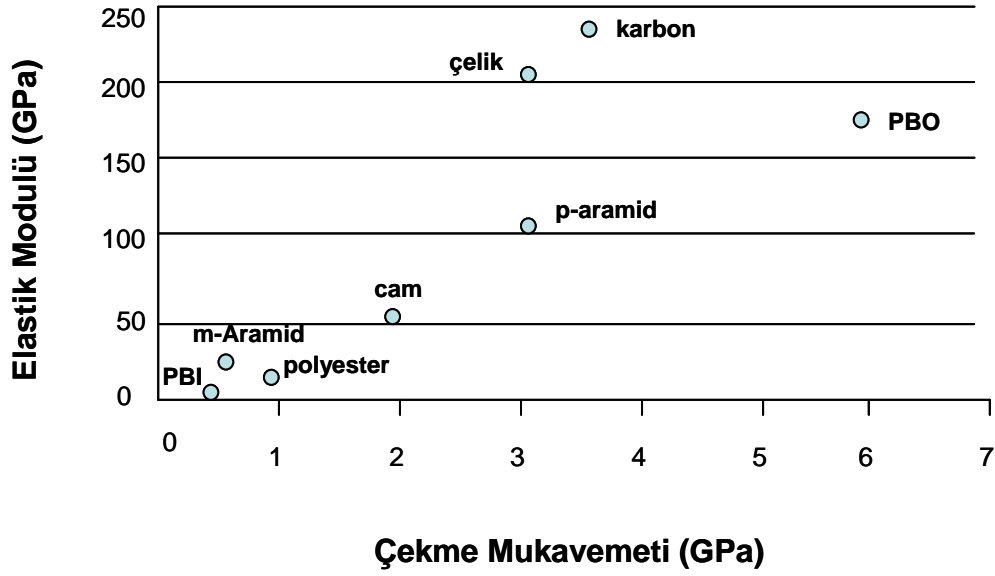
KARBON FİBERLER

4.1 Giriş

Karbon fiberler, 19. yüzyılda Edison'un elektrik ampüllerinde kullanılmak üzere selülozu karbon filamanı haline getirilmesiyle ilk kez üretilmiştir. 1960'lı yıllara gelindiğinde uzay endüstrisindeki gelişmeler ve sivil savunma araçlarına olan ilginin artması ile daha hafif malzemelere ihtiyaç duyulmuştur ve bu süreçte Union Carbide Corporation tarafından ilk ticari karbon fiberleri üretilmiştir. Son yıllarda, karbon fiberler yüksek mukavemetleri nedeniyle yüksek performanslı kompozit malzemelerin üretimi için iyi birer katkı malzemesi olması nedeniyle büyük önem kazanmıştır (Fennessey, 2006).

II. Dünya Savaşı sırasında mevcut malzemeler ile üretilen askeri araçların düşük performans göstermesi sonucu daha üstün özelliklere sahip malzemelerin eldesi ile ilgili çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. İlk zamanlarda sert, mukavemetli ve hafif olması sebebiyle bor fiberler plastik malzemeleri kuvvetlendirmede kullanılmış fakat 100-150µm gibi yüksek çapları nakliye işlemini zorlaştırmıştır. Ayrıca yüksek maliyetli olmaları da kullanımlarını sınırlamıştır. 1950'li yıllarda cam ve organik fiberlerin kullanımında artış meydana gelmiştir. Düşük maliyetli ve yüksek mukavemete sahip cam fiberler çeşitli türde kompozit malzemelerin üretimine olanak sağlamıştır. Fakat bu fiberlerinde yüksek yoğunlukta olması ve mekanik özelliklerinin çok iyi olmaması kullanımı sınırlamıştır. Yüksek mukavemet ve darbe direnci istenen durumlar için organik fiberlere ihtiyaç duyulmuştur (Mordkovich, 2003), (Fennessey, 2006).

Şekil 4.1'den görüldüğü üzere karbon fiberlerin özgül mukavemeti ve rijitliği poli-(p-phenilen-6-benzobisoksozol) (PBO) dışında diğer malzemelere göre üstünlük göstermektedir. Ayrıca karbon fiberler yüksek sıcaklıklarda özelliklerini koruma ve kararlılık açısından diğer fiberlere göre daha iyi performans göstermektedir.



Şekil 4.1 Çeşitli fiberlerin oda sıcaklığındaki mekanik özellikleri (Fennessey, 2006).

Karbon nanofiberler $1\mu\text{m}$ 'den daha küçük çapa sahip ultra ince karbon fiberlerdir. Çaplarının küçülmesinden dolayı nano boyuttaki karbon fiberler daha iyi mekanik özellik göstermektedir. Çünkü nanometre boyutlarına inildikçe artan yüzey alanı/hacim oranı, malzemeye daha iyi mekaniksel ve elektriksel özellikler kazandırmaktadır. Bu fiberler; yüksek elektrik iletkenliği, yüksek korozyon direnci, mekanik özelliklerinin yüksek sıcaklıklarda değişmemesi gibi üstün özelliklere sahiptirler (Mordkovich, 2003),(Wang ve diğer., 2003).

4.2 Karbon Fiber Üretiminde Kullanılan Başlangıç Malzemeleri

Karbon fiberlerin özellikleri, kullanılan organik başlangıç malzemesine ve ısı işlem şartlarına bağlı olarak değişim göstermektedir. Genellikle tüm ticari karbon fiberler karbon esaslı başlangıç malzemelerine fiber formunun verilmesi ve bu fiberlerin $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve üzeri sıcaklıklarda asal bir gaz atmosferinde karbonizasyonu sonucu edilir.

Karbon fiberler başlıca üç farklı başlangıç malzemesinden üretilebilmektedir. Bunlar;

1-Poliakrilonitril (PAN)

2-Rayon (selüloz)

3- Zift

Bu başlangıç malzemelerinin Tablo 4.1’de verildiği üzere karbon verimleri farklı olduğundan dolayı fiberlerin üretim yöntemleri her başlangıç malzemesi için değişmektedir. Fiber formunun verilmesinin ardından karbon fiber eldesi için uygulanan işlemler benzerdir. Bu işlemler, öncü fiberlerin stabilizasyonu, fiberlerin karbonlaşmasını sağlayan karbonizasyon süreci ve fiberlerin mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla yapılan grafitleştirme olmak üzere üç temel aşamadan oluşmaktadır (Fennessey, 2006), (Rahaman ve diğer., 2007), (Edie ve Mc.Hugh, 1994).

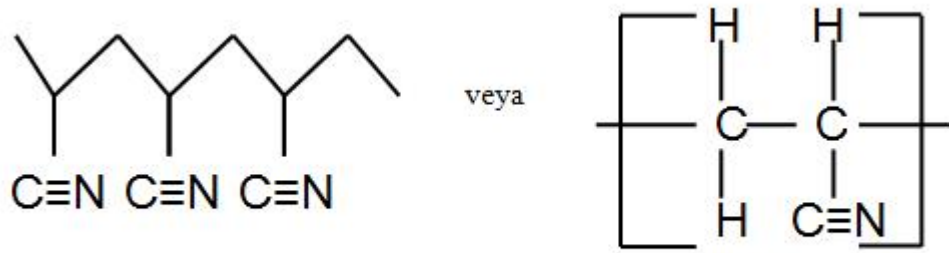
Tablo 4.1 Çeşitli karbon prekürsörlerinin karbon yüzdeleri

Başlangıç Malzemesi	Prekürsör verimi*
Poliakrilonitril	45-50%
Rayon	20-30%
Zift	75-90 %

*1 kg Prekürsör fibere karşılık elde edilen karbon nanofiber (kg) (Fennessey, 2006).

4.2.1 Poliakrilonitril

Moleküler formülü $[C_3H_3N]_n$ olan poliakrinitril bir karbon zincirinin diğeri ile bağlandığı ataktik ve lineer bir polimerdir (Şekil 4.2). İyonize olmuş çözücüler dışındaki çözücülerde çözünmeyen ve yüksek ergime sıcaklığına sahip bu poliakrilonitrilden elde edilen fiberler günümüzde karbon fiber üretiminin temelini oluşturmaktadır.

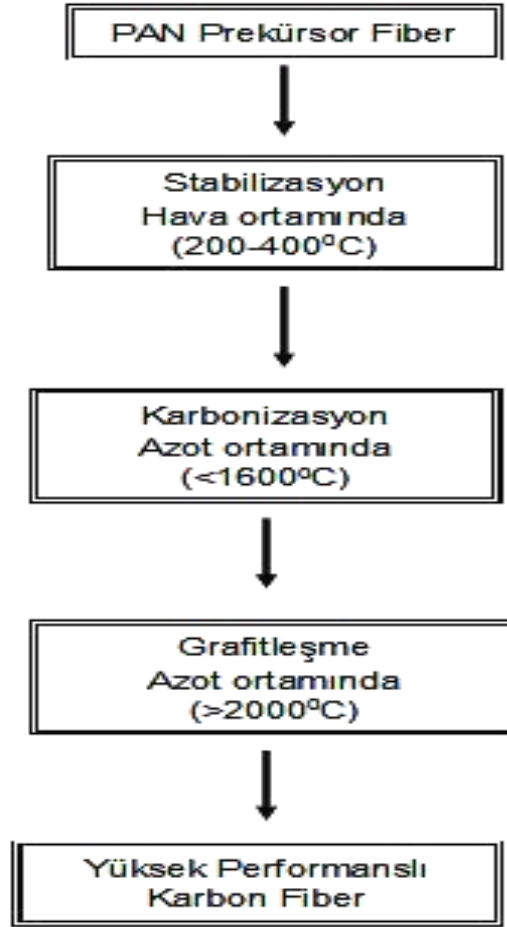


Şekil 4.2 Poliakrinitrilin moleküler yapısı

Selüloz ve zift ile karşılaştırıldığında poliakrilonitril esaslı fiberler yüksek ergime sıcaklığı ve yüksek karbon içeriği nedeniyle yüksek performanslı karbon fiberlerin üretimi için en uygun prekürsor fiberlerdir. Ayrıca temel yapısını değiştirmeden hızlıca piroliz olması da tercih edilmesinin sebeplerindendir (Edie ve Mc.Hugh, 1994), (Ko ve diğer, 1995).

PAN fiberlerin karbon fiberlere dönüştürülmesi ısıl işlem sürecine bağlıdır. Isıl işlemler sırasında dönüşümler stabilizasyon, karbonizasyon ve grafitleşme olmak üzere üç temel aşamada gerçekleşmektedir (Şekil4.3).

1) Stabilizasyon: Bu işlem 200 °C ile 400 °C arasında değişen sıcaklıklarda hava ortamında gerçekleştirilir ve polimer yüksek yoğunlukta, kararlı bir yapıya dönüşür. Bu süreçte $C \equiv N$ bağları $C = N$ bağlarına dönüşür ve PAN molekülleri arasındaki çapraz bağların gelişimi ile PAN fiberler bozunmayan kararlı polimerler haline gelir. Stabilizasyon koşulları fiberlerin özellikleri açısından önemlidir. Dalton ve ekibi yaptıkları çalışma ile optimum koşullarda stabilizasyonu gerçekleştirilen fiberlerin, mekanik özelliklerinin yüksek sıcaklıkta stabilize edilmiş veya stabilizasyon işlemi gerçekleştirilmemiş fiberlerden daha yüksek olduğunu belirlemiştir. Ayrıca, işlem sıcaklığı yüksek olursa fiberlerin yanmasına neden olurken, sıcaklığın düşük olması fiberlerde yeterli stabilizasyonun sağlanamaması ve böylece istenilen özellikte fiberlerin elde edilememesine neden olmaktadır (Fennessey, 2006), (Dalton ve diğer., 1998), (Morita ve diğer., 1986).



Şekil 4.3 Karbon fiber üretiminin şematik gösterimi

2) Karbonizasyon Süreci: 1000 °C ve üzeri sıcaklıklarda asal bir gaz atmosferinde gerçekleştirilen bu süreç ile fiberlerden karbon dışı elementler uzaklaşır ve stabilize olmuş prekürsor fiberler karbon fibere dönüşür. Fiberler 1000 °C gibi yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldığında CH_4 , H_2O , NH_2 , HCN , CO_2 ve CO gibi gazlar açığa çıkar. 1000 °C den daha yüksek sıcaklıklarda sadece az miktarda H_2 ve N_2 gazlarının çıkışı söz konusudur.

Karbonizasyon sıcaklığı fiberlerin özelliklerine etki etmektedir. 1000 °C gibi sıcaklıklarda gerçekleştirilen karbonizasyon işlemi sonucu elde edilen karbon fiberlerin elastisite modülleri düşüktür. Trinquécoste ve ekibi yüksek elastisite modülüne sahip fiberlerin elde edilmesi için fiberlerin daha yüksek sıcaklıklarda ısıtılma işlemi uygulanması gerektiğini belirlemiştir. Ayrıca karbonizasyon işlemi genelde

azot ortamında gerçekleştirilmektedir. Rahman ve ekibi karbonizasyon işleminin argon gibi bir asal gaz atmosferinde de gerçekleştirilebileceğini göstermiştir (Rahaman ve diğer., 2005).

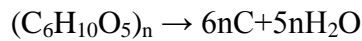
3) Grafitleşme: Karbon dışında hiçbir elementin bulunmadığı ve grafit yapıya sahip fiberlerin elde edildiği süreçtir. Bu süreç 2000 °C ve üzeri sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Bu süreçte fiberlerde ağırlık kaybı meydana gelmez. Fiberlerin yönlenmesi ve kristalizasyonu artar (Fennessey, 2006).

4.2.2 Rayon (Selüloz)

Selülozik prekürsörlerden karbon fiber üretimi günümüzde tercih edilmemektedir. Rayon, karbon fiber üretiminde kullanılan ilk malzeme olmasına karşın düşük karbon içerikleri, sınırlı fiziksel özellikleri ve yüksek üretim maliyeti, nedeniyle yüksek performanslı karbon fiberlerin üretimi için uygun değildir. Rayonun molekül yapısında, birbirini takip eden üç hidroksil grubu birbirine hidrojen bağları ile bağlanmaktadır. Bu hidrojen bağları polimerin çözünmezliğini, kristalinitesini ve fiber oluşumu için uygunluğunu sağlar (Fennessey, 2006) , (Edie ve Mc.Hugh, 1994).

Rayon fiberlerden karbon fiber eldesi üç aşamadan oluşmaktadır. Bu aşamalar düşük sıcaklıkta (<400 °C) oksidatif veya asal bir gaz içeren ortamda gerçekleştirilen ayrışma süreci, karbonizasyon süreci (<1500 °C) ve 2500 °C ve üzeri sıcaklıklarda gerçekleştirilen grafitleşme sürecidir.

Rayonun ayrışması;



Rayondan elde edilen karbon fiberler düşük elastik modüle sahiptir. Bu fiberlerin elastisite modüllerini artırmak için grafitleştirme işlemi sıcaklığında fiberlere germe işlemi uygulanır (Fennessey, 2006) , (Edie ve Mc.Hugh, 1994).

4.2.3 Zift

Zift, petrol asfaltı, kömür katranı veya polivinilklorür (PVC)'den elde edilen alkil zincirleri taşıyan benzen halkalarının bir araya gelmesi ile oluşmuş organik bir bileşiktir. Bileşenleri elde edildiği kaynağa bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Ziftler genellikle oksidatif bir ortamda 250 ile 400 °C arasında değişen sıcaklıklar da çekilerek fiber formu elde edilir ve 1000 ile 2500 °C arası sıcaklıklarda karbonizasyon işlemine tabi tutulur. Ziftin karbon fiber üretimi için uygunluğu, eğrilebilmesine ve yüksek sıcaklıklarda fiberlerin yapısının bozunmadan karbonize olabilmesine bağlıdır. Bu istenen özelliklerde ziftlerin kimyasal kompozisyonu ve moleküler ağırlığına bağlıdır. Moleküler ağırlık, eriyiğin viskozitesini etkileyerek işlem sıcaklığı ve eğrilme hızını belirler. Eriyiğin viskozitesi çeşitli katkıların eklenmesi ile uygun bir değere getirilebilmektedir.

PVC gibi malzemelerden elde edilen bazı zift türlerinden üretilen karbon fiberlerin mekanik özelliklerini artırmak için fiberlere yüksek sıcaklıklarda gerilme işlemi yapılmalıdır. Sıcak gerilme işleminin pahalı ve zor bir yöntem olması bu fiberlerin kullanımını sınırlamaktadır.

Mezofaz (ikincil faz) zift petrol veya kömürün termal veya katalitik polimerizasyonu sonucu elde edilen bir üründür. Mezofaz zift termoplastik malzemedir ve karbonizasyon süreci boyunca tercihli yönlenmelerini korumaları için oksitlenmelidir. Bu fiberlerin stabilizasyon süreci diğer zift malzemelerine göre çok kısa zamanda gerçekleşir ve bu fiberler karbonizasyon ve grafitleşme süreçlerinde sıcak gerilme işlemine gerek yoktur (Fennessey, 2006) , (Edie ve Mc.Hugh, 1994).

4.3 Karbon fiberlerin Uygulama Alanları

Karbon fiberler havacılık ve uzay endüstrisi ve temel mühendislik uygulamalarında yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Son yıllarda üstün mekanik özellikleri nedeniyle inşaat sektörü gibi alanlarda da kullanımı konusunda araştırmalar yapılmaktadır. Tablo 4.2'de karbon fiberlerin özellikleri ve bu

özelliklerinin hangi uygulama alanlarda kullanımına olanak sağladığı gösterilmiştir (Fennessey, 2006) , (Edie ve Mc.Hugh, 1994), (Mordkovich, 2003).

Tablo 4.2 Karbon Fiberlerin özellikleri ve uygulama alanları

Özellik	Kullanım Alanı
1. Yüksek mukavemet, tokluk, hafiflik	Uzay endüstrisi, otomotiv sektörü, deniz taşımacılığı, spor malzemeleri
2. Boyutsal kararlılık, Düşük termal genişleme katsayısı,	Füze, uçak frenleri, roket antenleri, büyük teleskoplar, optik tezgâhlar, yüksek frekansta ölçüm için frekans yönlendiricileri
3. Titreşim sönümlenme, mukavemet ve tokluk	Ses sistemleri, hoparlör, pikap kolları
4. Elektriksel iletkenlik	Araba motorları, elektronik aygıtlarda, elektromanyetik koruyucular
5. Biyolojik etkisizlik ve x ışını geçirgenliği	Tıpta protez uygulamaları, ameliyat malzemeleri, sinir/bağların tedavisi
6. Yorulma direnci, yüksek sönümlenme	Tekstil makinaları, çeşitli motor parçaları
7. Kimyasal duyarsızlık, yüksek korozyon direnci	Kimya endüstrisi, nükleer araştırmalar, tarımda kullanılan pompa, valf ve conta parçaları
8. Elektromanyetik özellikler	Radyoloji aygıtları, jeneratörler

BÖLÜM BEŞ

TİTANYUM DİOKSİT

5.1 Titanyum dioksitin Kullanım Alanları

Önemli bir inorganik bileşik olan titanyum dioksit (TiO_2); kolay elde edilebilmesi, ekonomik olması, yüksek foto iletkenliği, yüksek kırılma indisi, geniş bant aralığı gibi özelliklerinden dolayı en çok kullanılan yarıiletken malzemelerden biridir. Yüksek sıcaklık gaz sensörleri, güneş pilleri, lityum pillerinde, kozmetik endüstrisi, yapay ipek, beyaz mürekkep, renkli cam, seramik sırası, deri ve kumaş boyanması, kemik implantlarında, biosensör ve biouyumlu malzemelerde, kaynak elektrotları yapımı, korozyondan koruma amaçlı kaplamalarda ve kâğıt endüstrisi gibi pek çok alanda kullanılabilir. Bu kadar çok kullanım alanına sahip olmasına karşın; üretilen tüm titanyum dioksitin % 60'ı boya endüstrisi tarafından titanyum beyazı adı altında boya maddesi olarak tüketilmektedir. Son zamanlarda TiO_2 ' in fotokatalitik özelliğinden de faydalanılmaktadır (Diebold, 2002), (Maiyalagan ve diğer., 2006), (Tekmen ve diğer.,2008).

Nanometre boyutlarına inildikçe malzemede yüksek yüzey alanı / hacim oranı, farklı elektriksel ve mekaniksel özellikler gözlenir. Nanometre seviyelerine inildikçe TiO_2 malzemelerin enerji bandı yapısında farklılaşma meydana gelir ve fotofiziksel, fotokimyasal ve yüzey özelliklerinde değişimler gözlemlenmektedir. Bu farklılıklardan dolayı TiO_2 nanotüpler yüksek verimli fotokatalizlerde, lityum iyon pillerinde, fotovoltaik hücrelerde ve çevresel uygulamalar gibi birçok farklı uygulama alanında yer almaktadır (Maiyalagan ve diğer., 2006), (Son ve diğer, 2006).

5.2 Titanyum dioksitin kristal yapısı

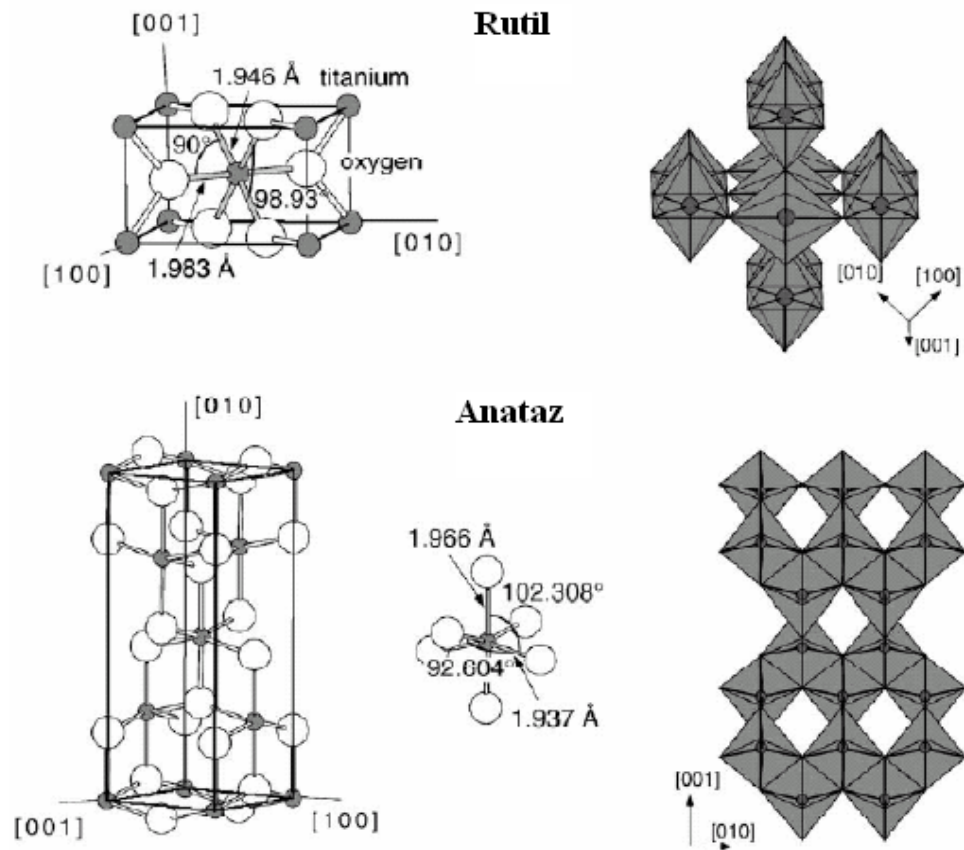
Doğal titanyum oksitin rutil, anataz ve brokit olmak üzere üç farklı kristal yapısı vardır. Hem anatazın hemde rutilin kristal yapısı tetragonaldir (Şekil 5.1). Anataz daha düşük sıcaklıklarda kararlı olan bir faz yapısı olup 550-600 °C gibi yüksek

sıcaklıklarda rutil fazına dönüşmektedir. Rutil ise yüksek sıcaklıklarda kararlı olan bir fazdır. Rutilin ergime sıcaklığı 1858 °C'dir. Genellikle sadece minerallerde bulunan brokitin kristal yapısı ortorombiktir.

Anataz ve rutil yapıları, her bir Ti^{+4} iyonunun 6 tane O^{-2} iyonu oktahedronu ile çevrelenen TiO_6 oktahedral zincirleriyle tanımlanabilirler. Bu iki faz arasındaki farklılık, oktahedronun distorsiyonundan kaynaklanmaktadır. Ortorombik distorsiyon gösteren rutil düzenli değildir. Diğer taraftan, anataz, rutil göre daha az distorsiyona uğramıştır. Anataz da, Ti-Ti mesafeleri rutil göre daha fazladır. Bununla birlikte, anatazdaki Ti-O mesafeleri, rutil göre daha kısadır. Bu farklılıklar, anataz ve rutilin kütle yoğunluklarına ve bant yapılarına yansımaktadır. Anatazın kütle yoğunluğu 3.894 g/cm^3 iken rutilin kütle yoğunluğu 4.250 g/cm^3 'tür. Anatazın yasak bant aralığı 3.2 eV iken rutilin yasak bant 3.0 eV'tur (Şam ve diğer., 2007).

Genellikle anataz formundaki TiO_2 diğer TiO_2 türlerine göre daha yüksek fotoaktivite özelliği göstermektedir. Anataz formunun rutilden daha fotoaktif olmasının bir nedeni de bant enerji yapısındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır. Anatazın yasak bant aralığı enerjisi 3.2 eV olup 388 nm ve daha düşük dalga boylarındaki ışınları absorplaması anlamına gelmektedir. Rutilin yasak bant aralığı enerjisi 3.0 eV olup 413 nm ve daha düşük dalga boylarında ışınları absorplaması anlamına gelmektedir. Eğer TiO_2 yarıiletkeni yasak bant aralığı enerjisine eşit veya yasak bant aralığı enerjisinden daha yüksek bir enerji ile uyarılırsa valans bandındaki bir elektron iletkenlik bandına çıkar. Valans bandında pozitif yüklü bir boşluk oluşur. Valans bandında oluşan bu boşluklar, fotokatalistin yüzeyinde bulunan su ile reaksiyona girerek oldukça reaktif olan hidroksil radikalini ($\cdot OH$) oluşturur. Hem boşluklar hem de hidroksil radikalleri çok güçlü oksidanttır ve birçok organik malzemeyi oksitlemek için kullanılabilir (Diebold, 2002), (Şam ve diğer., 2007).

Anataz formundaki titanyum dioksitin yaygın olarak kullanılması uygun maliyet, yüksek fotokatalitik etki ve zehirsiz olma gibi avantajlara sahip olmasına bağlıdır (Diebold, 2002).



Şekil 5.1 Rutil ve anatazın kristal yapısı

BÖLÜM ALTI

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada karbon nanofiber üretimi için gerekli prekürsor fiber olarak poliakrilonitril (PAN) nanofiberler, elektro-eğirme yöntemi ile üretilmiştir. Elektro-eğirme yöntemiyle nanotüp üretimi için gerekli olan sistem tasarlanarak Bölüm laboratuvarına kurulmuş ve titanyumdioksit/PVP/mineral yağ esaslı prekürsor nanofiberler bu sistem yardımıyla üretilmiştir. Prekürsor nanofiberlere yapılan ısı işlemler sonucu karbon nanofiber ve titanyum dioksit nanotüpler başarı ile elde edilmiş ve karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

6.1 Karbon Nanofiber Üretimi

Elektro-eğirme ile nanofiber üretimi üç temel aşamadan oluşmaktadır. Bu aşamalar; **(a)** elektro-eğirme işlemi için uygun çözeltinin hazırlanması ve çözelti karakterizasyonu, **(b)** elektro-eğirme yöntemi ile bu çözeltiliye fiber formunun kazandırılması ve **(c)** ısı işlem ile hedeflenen faz dönüşümlerinin gerçekleştirilmesidir (Şekil 6.1).

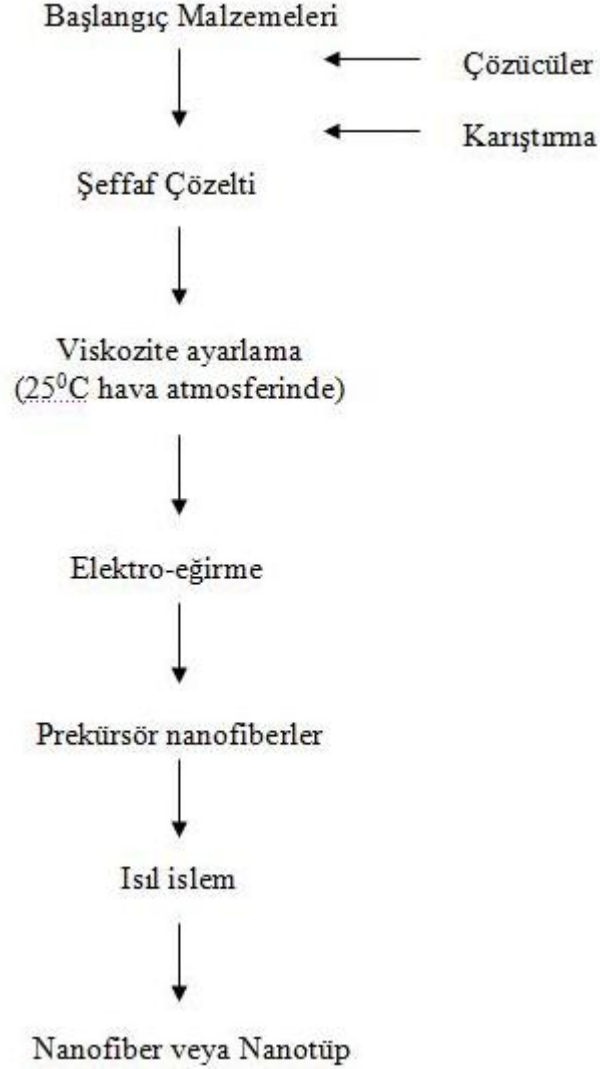
6.1.1 Çözelti Hazırlanması

PAN ((C₃H₃N)_n), ağırlıkça 6, 8, 10 ve 12% konsantrasyonlarda %99,5 saflıktaki N^oN Dimetilformamit (DMF, C₃H₇NO) içerisinde manyetik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında 48 saat süreyle karıştırılarak çözülmüştür.

6.1.2 PAN Nanofiberlerin Üretimi

Elektro-eğirme için uygun çözelti hazırlandıktan sonraki aşama bu çözeltiliye fiber formunun kazandırılmasıdır. Denemeler sırasında kullanılan elektro-eğirme düzeneği Şekil 6.2 de görülmektedir. Düzenekte çözeltiyi beslemek amacı ile Top Syringe Pump Top 5300 marka şırınga pompası kullanılmıştır ve güç kaynağı olarak Gamma

High Voltage Series ES 30P marka (5 W) ve altlık olarak da alüminyum folyo, 316L paslanmaz çelik ve kuvars camlar kullanılmıştır.

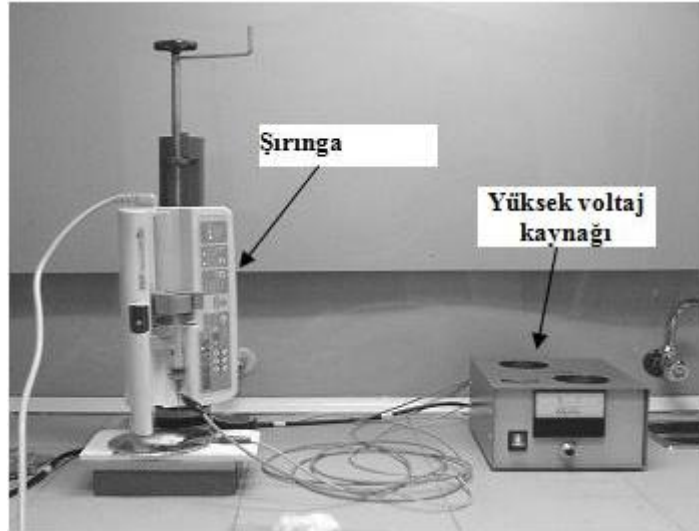


Şekil 6.1 Elektro-egirme yöntemiyle nanofiber ve nanotüp üretimi akış şeması

Hazırlanan çözeltilerden yaklaşık 3–4 ml alınarak 10 ml şırınga içerisine çekildikten sonra şırınga Şekil 6.2’de görülen şırınga pompasına yerleştirilmiştir. İç çapı 152 μ dış çapı ise 305 μ olan iğne ucu ile altlık arasına yaklaşık 1–30 kV arasında yüksek gerilim uygulanarak fiber üretimi gerçekleştirilmiştir.

Farklı konsantrasyonlardaki çözeltiler ile yapılan üretimlerde çözeltinin şırınga pompasından akış hızı saatte 0,3 ml ve şırınga pompası ile toplayıcı arasındaki

mesafe 10 cm olarak ayarlanmıştır. Uygun elektrik alanı sağlamak üzere voltaj kaynağı yardımıyla 8, 12 ve 20 kV arasında voltaj iğne ucu ile altlık arasına uygulanmış ve PAN nanofiberler başarıyla üretilmiştir.

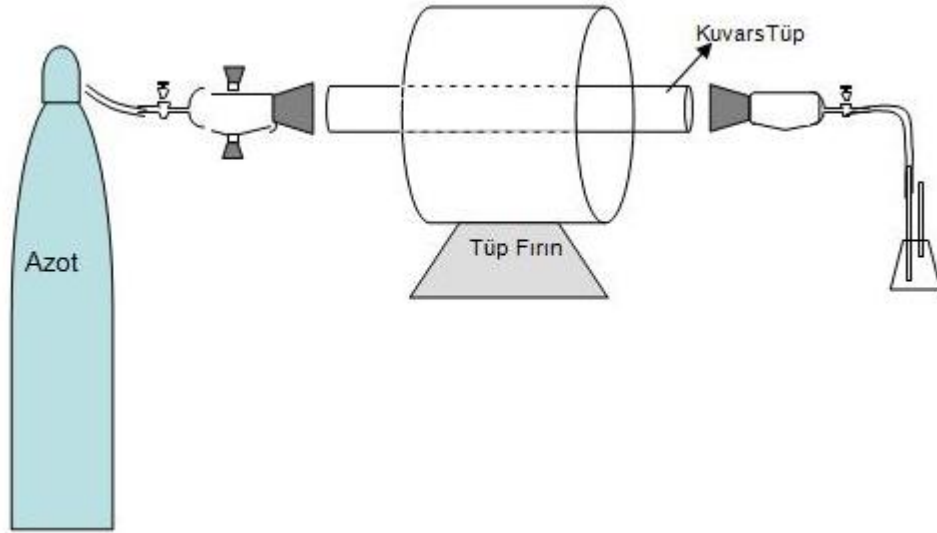


Şekil 6.2 Fiber üretimi için kullanılan elektro-eğirme düzeneği

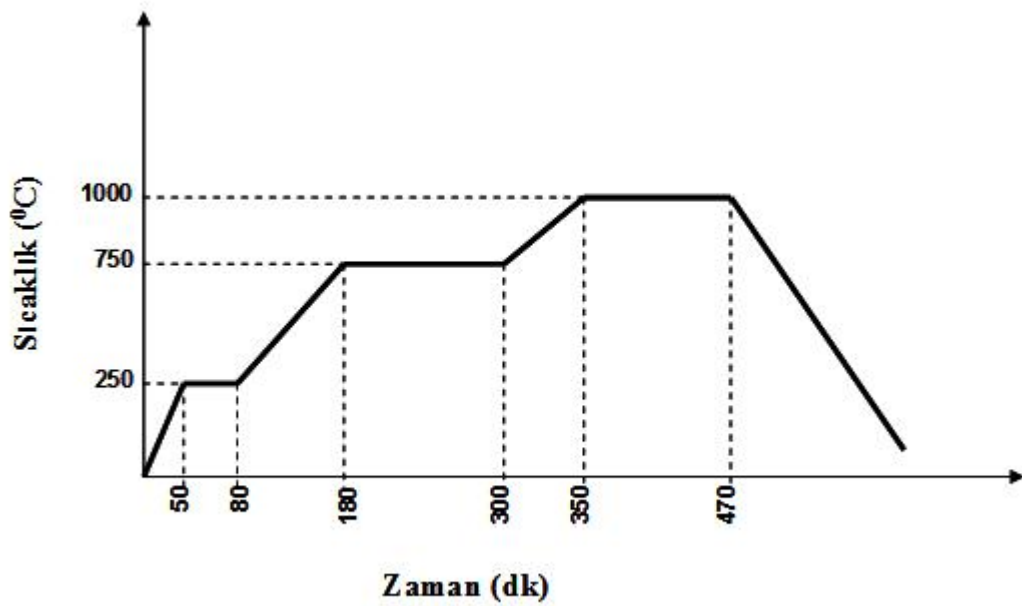
6.1.3 Isıl İşlem

Elektro-eğirme işlemiyle üretilen PAN fiberlerin karbon fiberlere dönüştürülmesi ısıl işlem sürecine bağlıdır. Bu dönüşüm stabilizasyon, karbonizasyon aşamalarına bağlıdır. Isıl işlemler, Protherm PTF 14 750/180 tüp fırında gerçekleştirilmiştir. Tüp fırında atmosfer kontrolünün sağlanabilmesi için kuvars camdan Şekil 6.3'de görülen sistem kurulmuştur. Kuvars cam tüpün baş kısımları herhangi bir gaz kaçağının önlenmesi amacı ile şilifli yaptırılmıştır. Baş kısımlarda bulunan musluklar sayesinde atmosfer kontrolü sağlanabilmektedir.

Fiberler öncelikle açık hava ortamında 5°C / dk ısıtma hızıyla 250 °C de 30 dakika stabilize olmuştur. Ardından 5 °C /dk ısıtma hızıyla azot atmosferinde 750 °C sıcaklıkta 2 saat ve ardından 1000 °C sıcaklıkta 2 saat bekletilerek karbonizasyon süreci tamamlanmıştır (Şekil 6.4).



Şekil.6.3 Fırın düzeneğinin şematik gösterimi



Şekil 6.4 Karbon nanofiberlerin üretimi için uygulanan ısıl işlem rejimi

6.2 Titanyum dioksit Nanotüp Üretimi

Elektro-eğirme ile nanotüp üretimi de nanofiber üretimine benzer şekilde çözeltinin hazırlanması ile fiber formu kazandırılması, iç kısmı oluşturan kimyasalın giderilmesi ve ardından ısıl işlem ile hedeflenen faz dönüşümlerinin

gerçekleştirilmesi olmak üzere üç temel aşamadan oluşmaktadır. TiO₂ nanotüplerin üretiminde öncelikle çift eksenli elektro-eğirme yöntemi ile TiO₂/PVP/mineral yağ esaslı prekürsör nanofiberler üretilmiş ardından çekirdek kısmında yer alan mineral yağın giderilmesi sağlanarak ısıtılarak sonucunda TiO₂ nanotüpler elde edilmiştir.

6.2.1 Çözelti Hazırlanması

Fiber üretimini gerçekleştirmek amacıyla sol-jel yöntemi ile hazırlanan çözeltide kullanılan kimyasallar ve miktarları Tablo 6.1’ de verilmiştir;

Tablo 6.1 Hazırlanan çözeltide kullanılan kimyasallar ve miktarları

Kimyasal	Miktar
Titanyum-isopropoxide (Ti(O _x Pr) ₄)	1.5 ml
Asetik asit	3 ml
PVP (Polivinilprolidon)	0,45 g
Etanol	10,5 ml

Titanyum izopropoksit, asetik asit ve etanol kapalı bir kap içerisinde 20 dakika süreyle karıştırılmıştır. Aynı süre içerisinde kapalı bir kaptaki PVP, etanol içerisinde manyetik karıştırıcı yardımıyla çözülmüştür ve bu süre sonunda her iki karışım birleştirilerek 2 saat süresince oda sıcaklığında karıştırılarak uygun çözelti elde edilmiştir (Tekmen ve diğer.,2008).

6.2.2 TiO₂/PVP/Mineral Yağ Esaslı Nanofiberlerin Üretimi

Elektro-eğirme yöntemi ile nanotüp üretimini gerçekleştirmek üzere Şekil 6.5’de görülen sistem kurulmuştur. Nanofiber üretiminde kullanılan sistemden farklı olarak bu sistemde iki şırınga pompası kullanılmıştır. Pompalardan biri fiberin kılıf kısmını oluşturacak olan kimyasal maddeyi beslerken diğeri de ısıtılarak sırasında kolayca yapıdan uzaklaşabilen ve fiberin çekirdek kısmını oluşturan mineral yağın

beslemektedir. Bu iki sistem arasındaki bağlantı 22g ve 30g'lık iğne çapları ile uyumlu, dış çapı 435 μm iç çapı 320 μm olan silika boru ile sağlanmıştır.

Şekil 6.1'de gösterilen sürece benzer bir yol izlenerek tüp üretimi gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Üretimler sırasında eş zamanlı olarak titanyum esaslı çözeltinin şırınga pompasından akış hızı saatte 0,5 ml mineral yağının akış hızı 0,3 ml olarak ayarlanmıştır. Metalik iğne ile toplayıcı arasındaki mesafe 10 cm'dir. İğne ucu ile altlık arasında uygun elektrik alanı sağlamak üzere voltaj kaynağından 16 kV voltaj uygulanmıştır ve $\text{TiO}_2/\text{PVP}/$ mineral yağ esaslı nanofiberler başarıyla üretilmiştir.



Şekil 6.5 Nanotüp üretimi için kullanılan elektro-eğirme düzeneği ve silika kılcal borular ile birbirine bağlı şırınga sistemi

6.2.3 Isıl İşlem

$\text{TiO}_2/\text{PVP}/$ mineral yağ nanofiberlerin şekil 6.5'deki düzenek yardımıyla üretilmesinin ardından fiberler, mineral yağın çözünmesini sağlamak amacıyla bir gece boyunca n-oktan'da (C_8H_{18}) bekletilmiştir. Ardından fiberler 600 $^\circ\text{C}$ ' de 2 saat ısıtılma işlemine tabi tutularak PVP'ün ve mineral yağın giderilmesi ve amorf yapının kristalize olması ile TiO_2 nanotüplerin oluşumu sağlanmıştır.

6.3 Karakterizasyon Çalışmaları

Sürekli üretimi sağlamak için uygun işlem koşullarını ayarlamak, üretilen nanofiber ve nanotüplerin durumlarını belirlemek amacıyla değişik aşamalarda reometre, diferansiyel termal analiz (DTA/TGA) x-ışınları difraktometresi (XRD), Fourier dönüşüm spektroskopisi (FTIR) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazları yardımıyla karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

6.3.1 Çözeltilerin Karakterizasyonu

Çözeltilerin viskozite ve jelleşme noktası gibi reolojik özelliklerini belirlemede CVO 100 Dijital Reometre kullanılmıştır. Çözeltilerin viskozite değerlerinin zamana bağlı değişimi, oda sıcaklığında 400 Hz frekans değerinde elde edilmiştir.

6.3.2 Malzeme Karakterizasyonu

6.3.2.1 Diferansiyel Termal Analizi /Termogravimetre

Üretilen fiberlerin ısı işlem süreçleri sırasında gerçekleşen reaksiyon tiplerini belirlemek ve uygun ısı işlem rejimini sağlamak amacıyla Shimadzu marka taramalı DTA/TGA cihazı kullanılmıştır.

Üretilen çözeltiler 100 °C'de, 1 saat kurutulmuş toz numuneler elde edilmiştir. Hazırlanan kserojellere DTA-TGA analizi 25°C ile 1300°C arasındaki sıcaklıklarda 5°C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

6.3.2.2 Fourier Dönüşüm Spektroskopisi

Üretilen nanofiberlerin kimyasal yapısını saptamak için FTIR (Perkin Elmer) cihazı kullanılmıştır. 100 °C de 1 saat kurutulmuş elde edilen toz numunelerin FTIR absorpsiyon spektrasi 25 °C'de, 4000–400 cm⁻¹ arasındaki frekanslarda gerçekleştirilmiştir.

6.3.2.3 X-Işınları Difraksiyonu

Elektro-eğirme işlemiyle üretilen fiberlerdeki mevcut fazların tespiti, X-ışınları difraksiyon analiz yöntemiyle Rigaku D/MAX-2200/RC marka difraktometre kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler Cu tüpüne 40 kV voltaj ve 30 mA akım uygulanarak CuK_α ışınımı ($\lambda=0,15418$ nm) kullanılarak elde edilmiştir. Difraksiyon paternlerinin incelenmesi ve bileşiminin belirli standart paternleri ile karşılaştırılması sonucu maddenin kristal yapısı ortaya çıkmıştır.

6.3.2.4 Taramalı Elektron Mikroskobu

Nanofiberler ve nanotüplerin yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla JEOL JSM-6060 marka taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.

6.3.2.5 Enerji Dağılım Spektrometresi

Taramalı elektron mikroskobuna bağlı EDS cihazı ile nanofiber ve nanotüplere yapılan nokta/alan analizleri ile malzeme bileşimleri yarıkantitatif olarak belirlenmiştir.

BÖLÜM YEDİ

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

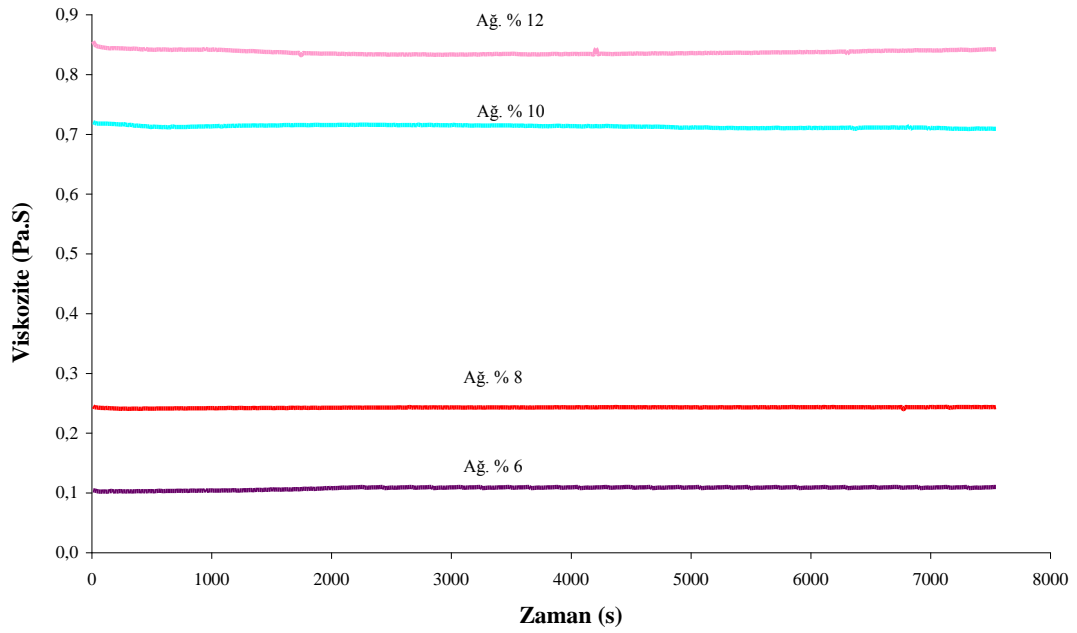
Karbon nanofiber ve titanyum dioksit nanotüp üretimi için gerekli başlangıç malzemeleri kullanılarak elektro-eğirme işlemine uygun çözelti hazırlanmıştır. Karbon nanofiber üretimi için gerekli prekürsor fiber olarak PAN nanofiberler elektro-eğirme yöntemi ile üretilmiştir. Nanotüp üretimi için gerekli çift eksenli elektro-eğirme sistem tasarlanarak Bölüm laboratuvarına kurulmuş ve titanyum dioksit nanotüpler bu sistem yardımıyla üretilmiştir. Üretim parametrelerinden voltaj ve çözelti konsantrasyonunun nanofiber ve nanotüp yapılarının üzerine etkisi incelenmiştir. DTA/TGA analizi sonucu belirlenen ısı işlem rejimi uygulanarak karbon nanofiberler başarıyla üretilmiştir. Nanofiber ve tüplerdeki bağ yapıları ile ısı işlem öncesi ve sonrası mevcut fazlar XRD ve FTIR cihazları kullanılarak saptanmıştır. Fiberlerin ve tüplerin yapıları ve boyutları SEM cihazı ile belirlenmiştir.

7.1 Karbon Nanofiberlerin Karakterizasyonu

7.1.1 PAN/DMF Çözeltisinin Reolojik Özellikleri

Jelleşme Van Der Waals kuvvetlerinin etkisi altında, bir sıvı içerisindeki partikül veya moleküller arasında agregasyon oluşmasıyla gerçekleşir. Jel oluşumunun ardından çözeltilerin reolojik davranışlarını belirlemek için viskoziteleri ölçülmüştür.

25° C sabit sıcaklıkta farklı konsantrasyonlardaki PAN/DMF çözeltilerinin ortalama viskozite değerleri sırasıyla 0,85 Pa.S, 0,7 Pa.S 0,25 Pa.S ve 0,1 Pa.S olarak ölçülmüştür (Şekil 7.1). Burada önemli olan çözeltinin viskozite değerinden çok çözeltinin viskozitesinin zamanla değişmemesidir. Çözelti viskozitesinin zamanla artması durumunda iğne ucunun tıkanması veya azalması durumunda da çözeltinin iğne ucundan yer çekimi etkisi ile damlayarak akması söz konusu olacaktır. Bu nedenle her iki durumda da çözeltilere fiber formu kazandırmak mümkün olmayacaktır.



Şekil 7.1 Farklı konsantrasyonlardaki PAN/DMF çözeltilerinin viskozitelerinin zamanla değişimi

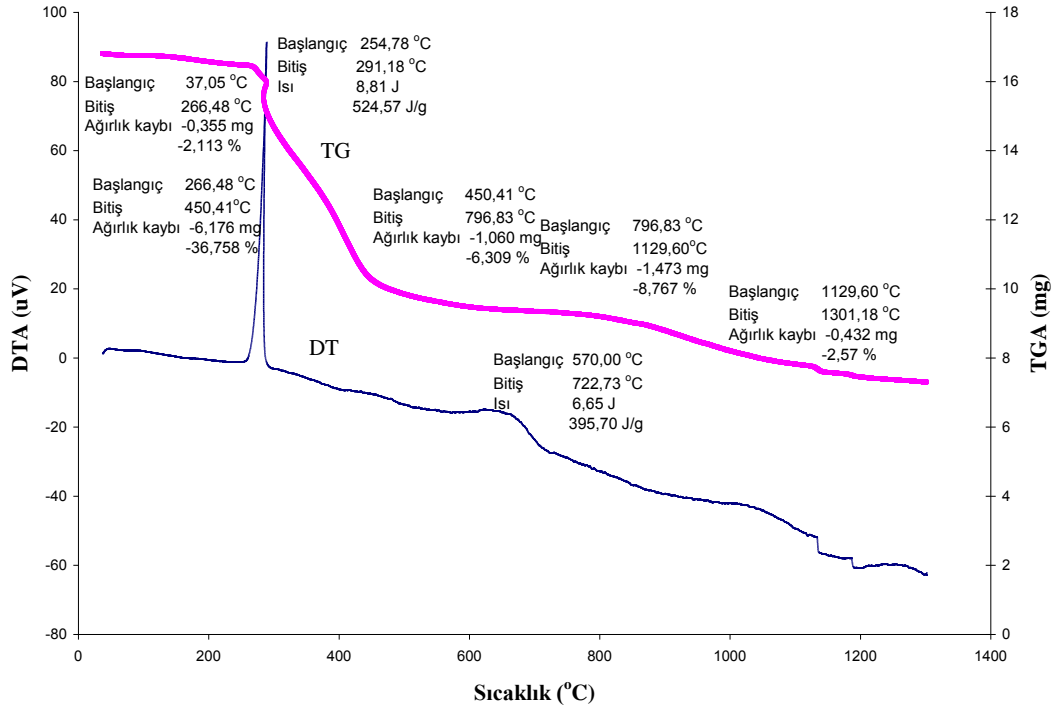
7.1.2 Isıl İşlem

Üretilen fiberlerde ısıl işlem sırasında meydana gelen reaksiyon tiplerini belirlemek ve fiberlere uygulanacak ısıtma-soğutma rejimlerini belirlemek amacıyla DTA-TG analiz çalışmaları yapılmıştır.

PAN/DMF çözeltisinden kurutulması ile elde edilen toza ve saf PAN tozuna yapılan DTA-TG analizleri 5 °C/dk ısıtma hızında 1300 °C sıcaklığa kadar azot atmosferinde yapılmıştır.

PAN/DMF çözeltisinden elde edilen tozun DTA analizi sonucunda iki adet ekzotermik pik görülmektedir (Şekil 7.2). 254-291 °C sıcaklık aralığında görülen ilk ekzotermik pik poliakrilonitrilin stabilize olması; nitril gruplarında halka oluşumu gerçekleşmesi (şekil 7.3), hidrojen çıkışıyla konjuge elektron sisteminin oluşması ve karbonil ve hidroksil gruplarının olduğu oksidasyon reaksiyonlarını kapsamaktadır. Stabilizasyon sürecinde meydana gelen ağırlık kayıpları; zincirlerin kırılması, HCN ve NH₃ çıkışına bağlı olarak gerçekleşmektedir (Xu ve diğer., 2001), (Aviles ve

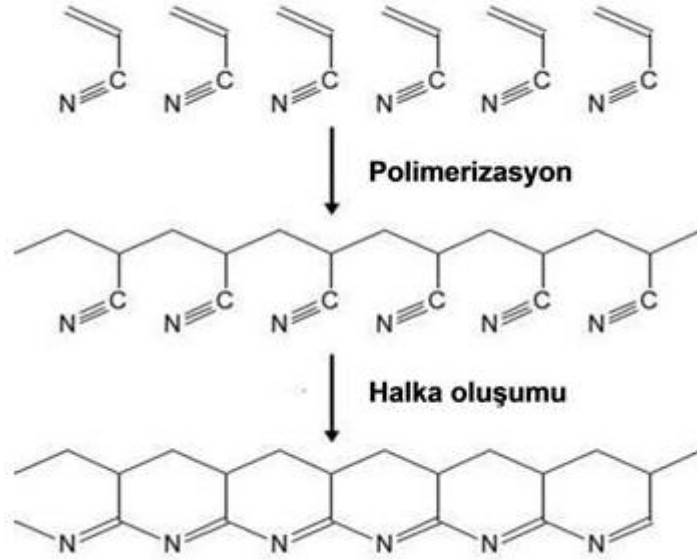
diğer., 2002). 570-723 °C sıcaklık aralığında görülen ikinci ekzotermik pik ve buna bağlı olarak meydana gelen ağırlık kayıpları polimerin ana zincirlerinin bozunması ve polimerin ana yapısında yer alan gruptaki uçucu bileşenlerin yapıdan uzaklaşmasına bağlıdır. TG analiz sonuçlarında, bu reaksiyonlar sonucu meydana gelen toplam ağırlık kaybı % 56,5 seviyesindedir.



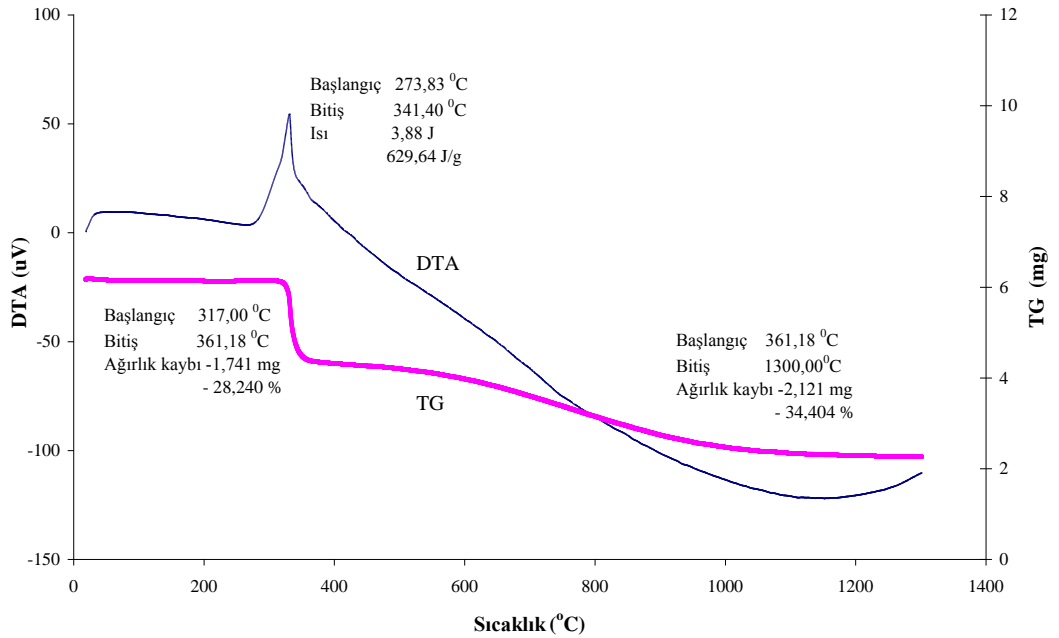
Şekil 7.2.PAN/DMF çözeltisinden elde edilen tozun DTA/TG analizi

Saf PAN tozuna yapılan DTA/TG analizi sonucunda ise 331 °C’de sadece bir ekzotermik reaksiyon gerçekleşmektedir. Saf PAN tozunun ve PAN/DMF çözeltisinden elde edilen toza yapılan DTA/TG analizi sonucu ile karşılaştırıldığında yapıda DMF’in bulunmasının halka oluşum sıcaklığını düşürdüğü gözlemlenmekte ve 570-723 °C sıcaklık aralığında görülen ikinci ekzotermik reaksiyon saf PAN’e yapılan analiz sonucu görülmemektedir (Şekil 7.4). PAN/DMF tozunda bu ekzotermik pikin bulunması DMF’in düşük sıcaklıklarda yapıdan tamamen uzaklaştırılmadığını PAN ve DMF’in polar yapılarda olması sebebiyle birbirleri arasında kuvvetli bir bağ oluşturmaları sonucu DMF’in yapıdan uzaklaştırılabilmesi için yüksek sıcaklıklarda ısıl işlemlere gereksinim olduğunu göstermektedir. Saf

PAN tozunun TG analiz sonucunda ise, 1300 °C'ye kadar meydana gelen toplam ağırlık kaybı ise % 62,5 seviyesindedir.



Şekil 7.3 PAN'de halka oluşumu (siklizasyon) (Aviles ve diğer., 2002).

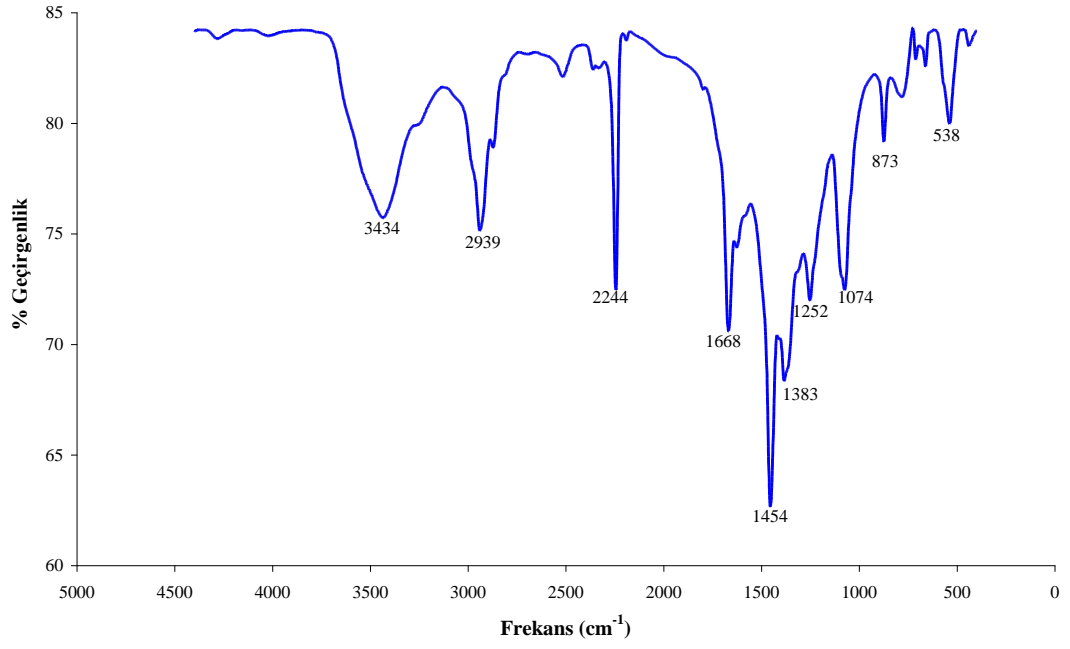


Şekil 7.4 Saf PAN tozuna ait DTA/TG analizi

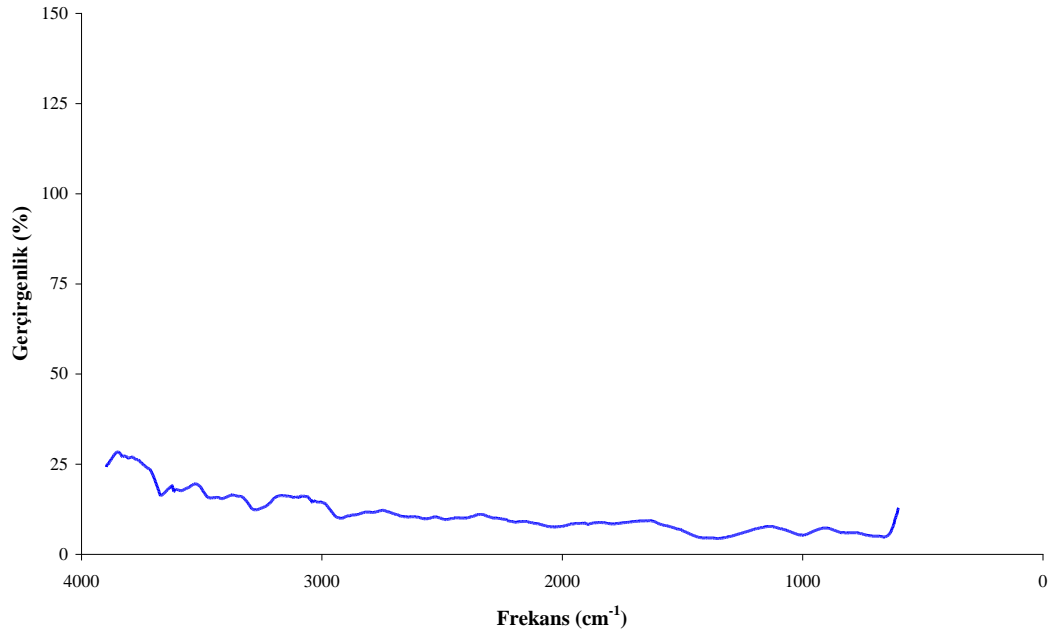
7.1. 3 Kimyasal Bağ Yapıları

Elde edilen PAN nanofiberlerdeki mevcut kimyasal bağları belirlemek amacıyla yapılan FTIR analiz sonucu Şekil 7.5’de görülmektedir. Poliakrinolitride olması beklenen 2939 cm^{-1} deki gerilme bandı, 2244 cm^{-1} deki gerilme bandı ve 1454 cm^{-1} civarındaki eğme bandı sırasıyla C-H bağının, $\text{C}\equiv\text{N}$ grubunun ve CH_2 ’nin varlığını göstermektedir. Elektro-eğirme işlemi sırasında DMF’in yapıda kalması nedeniyle 1668 cm^{-1} deki gerilme bandı ise DMF’te bulunan C=O grubunun varlığını göstermektedir. 3434 cm^{-1} ’de yer alan gerilme bandı ise O-H gurubuna aittir ve numune yüzeyine suyun adsorplanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, PAN fiberlere ait FTIR analiz sonuçları literatür ile birebir eşleşme göstermektedir (Sutasinpromprae ve diğer., 2006), (Jing ve diğer., 2007), (Panapoy ve diğer., 2008).

Fiberlere uygulanan ısı işlem ile tüm fonksiyonel grupların yok olması nedeniyle yapılan FTIR analizi sonucunda herhangi kuvvetli bir pike rastlanmamaktadır (Şekil 7.6). Ayrıca, Panapoy ve arkadaşlarının PAN nanofiberlere ısı işlem uygulayarak elde ettikleri karbon nanofibere yaptıkları FTIR çalışmaları da benzer sonuçlar ortaya koymuştur (Panapoy ve diğer., 2008).



Şekil 7.5 PAN nanofiberlerin FTIR analizi



Şekil 7.6 Karbon nanofiberlerin FTIR analizi

7.1.4 Yapısal Özellikler

Hazırlanan çözeltilerden elektro-eğirme yöntemi ile üretilen nanofiberlerin ısı işlem öncesi ve sonrası yapısal özelliklerini belirlemek üzere SEM cihazı kullanılmıştır. Bu çalışmada üretim parametrelerinden uygulanan voltaj ve çözelti konsantrasyonunun nanofiber çapına ve elektro-eğirme işleminde önemli bir sorun teşkil eden boncuk oluşumu üzerine etkisi incelenmiştir.

7.1.4.1 Isıl İşlem Öncesi Nanofiberlerin Morfolojisi

7.1.4.1.1 *Çözelti Konsantrasyonunun PAN Nanofiberlerin Morfolojisine Etkisi.* Üretim sırasında kullanılan çözelti viskozitesinin çok yüksek olması iğne ucunun tıkanmasına çok düşük olması da çözeltinin yerçekimi etkisi ile iğne ucundan damlaması sonucu üretimin engellenmesine neden olur. Çözelti konsantrasyonunun elektro-eğirme işleminin sürekliliğine etkisi olduğu gibi elektro-eğirme işleminde istenmeyen bir durum olan boncuklu yapı oluşumu ve üretilen nanofiber çapları üzerine de etkisi vardır.

Literatürde elektro-eğirme ile üretilen nanofiberlerdeki boncuksu yapının oluşumu üç ayrı nedene bağlanmaktadır. Bunlar; çözelti viskozitesi, net yük yoğunluğu ve yüzey gerilim kuvvetidir. Çözelti viskozitesi ne kadar yüksek olursa boncuk oluşumu o kadar az olmaktadır. Viskozite arttığı zaman boncuklar daha büyük, boncuklar arası mesafe daha uzundur. Boncukların çapı küreselden elipsoide dönüşmekte ve giderek yok olmaktadır. Oluşan fiber çapları daha büyük değerdedir.

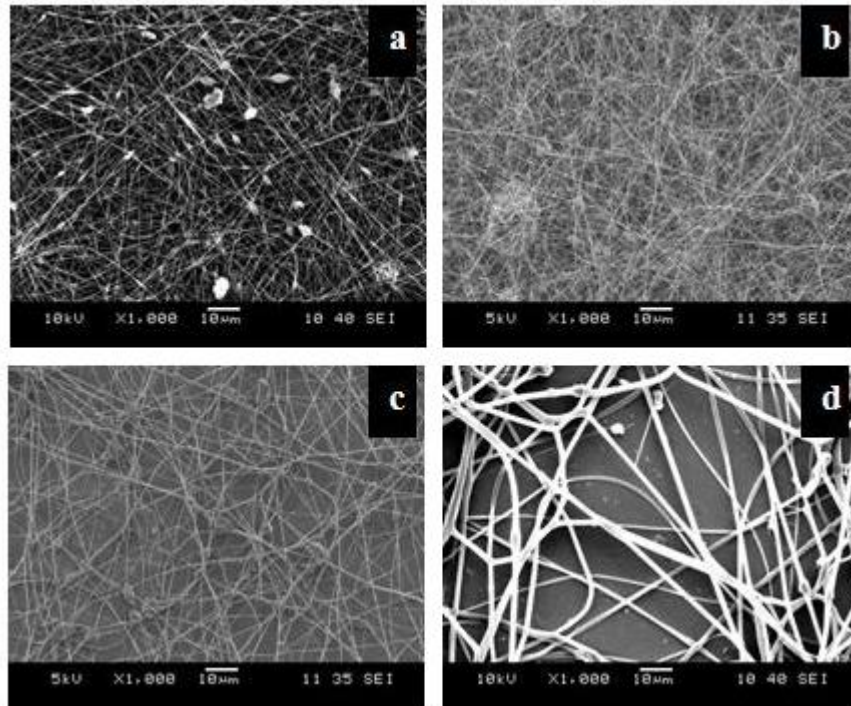
Çözelti konsantrasyonunun değişimi çözelti geriliminde değişime neden olur. Çözelti gerilimi ne kadar düşük ise boncuk oluşumu da o kadar az olur. Yük yoğunluğundaki artış ise sadece düzgün fiber oluşumuna neden olmakla kalmaz aynı zamanda daha ince fiber oluşumuna da neden olur. Çözeltideki yük yoğunluğunu arttırmak için çözelti içerisine NaCl eklenebilir. Yük yoğunluğu artarsa boncuklar daha küçük ve daha elipsoid olur (Lee ve diğer., 2003), (Fong ve diğer., 1999).

Yük yoğunluğu teorik olarak;

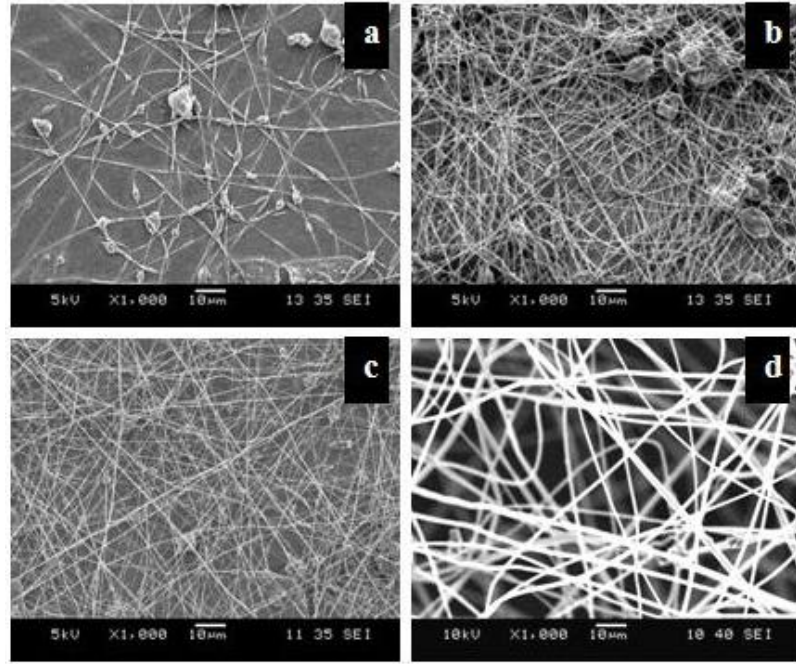
Y.Y: Yük yoğunluğu, I: Jet akımı, t: Toplama süresi, M: Çözelti konsantrasyonu, d:Çözelti yoğunluğu, m: kuru polimer kütlesi olmak üzere,

$Y.Y = I \times t \times M (d/ m)$ şeklinde hesaplanır. Jet üzerindeki elektriksel kuvvetlerin azaltılması ile yük yoğunluğu azalır ve bu durum boncuk oluşumuna neden olur (Lee ve diğer., 2003), (Fong ve diğer., 1999).

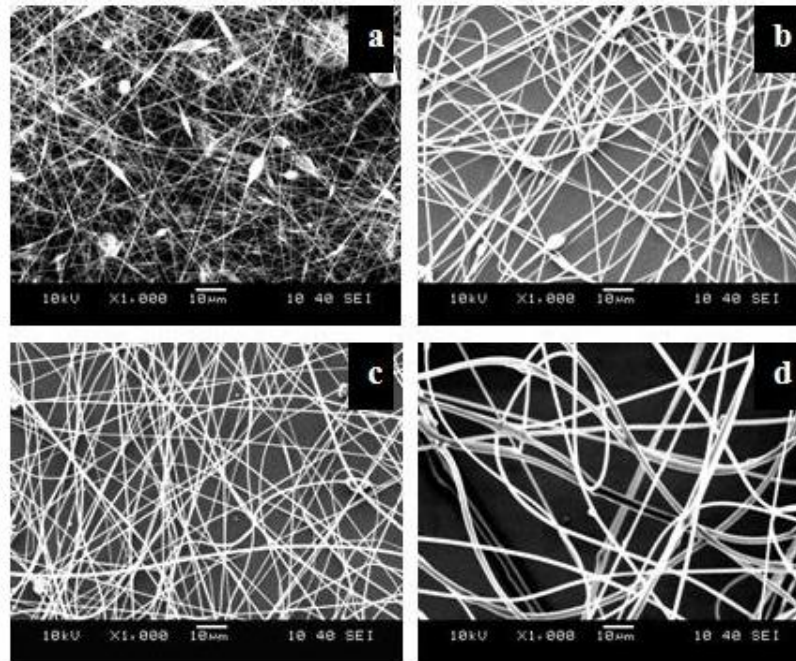
Düşük viskoziteli çözeltilerden üretilen fiberlerde boncuksu yapı meydana gelmektedir. Konsantrasyon artıkça fiberlerde boncuk oluşumunda azalma meydana geldiği ve ağırlıkça % 12 konsantrasyonlarda PAN/DMF çözeltisinden yapılan üretimler sonucu elde edilen fiberlerde ise hemen hemen hiç boncuksu yapıya rastlanmadığı Şekil 7.7 d, 7.8 d ve 7.9 d’de PAN nanofiberlerin 1000x büyütmedeki SEM görüntülerinde açıkça görülmektedir.



Şekil 7.7 a) ağ % 6, b) ağ % 8, c) ağ % 10 ve d) ağ % 12 konsantrasyonlarındaki PAN/DMF çözeltilerinden 8 kV voltaj uygulanarak üretilen fiberlerin SEM görüntüleri

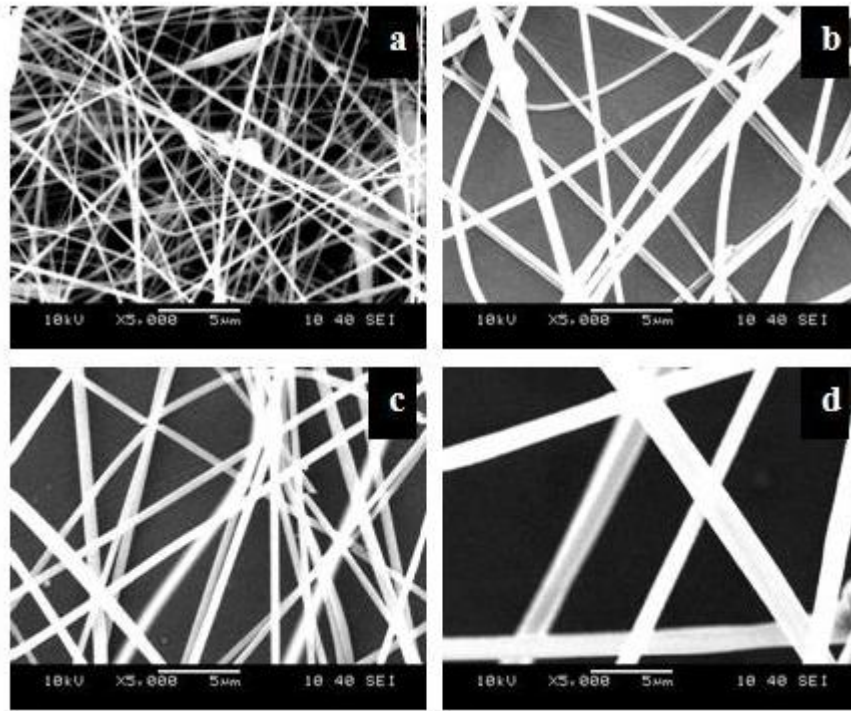


Şekil 7.8 a) ağ % 6, b) ağ % 8, c) ağ % 10 ve d) ağ % 12 konsantrasyonlarındaki PAN/DMF çözeltilerinden 12 kV voltaj uygulanarak üretilen fiberlerin SEM görüntüleri



Şekil 7. 9 a) ağ % 6, b) ağ % 8, c) ağ % 10 ve d) ağ % 12 konsantrasyonlarındaki PAN/DMF çözeltilerinden 20 kV voltaj uygulanarak üretilen fiberlerin SEM görüntüleri

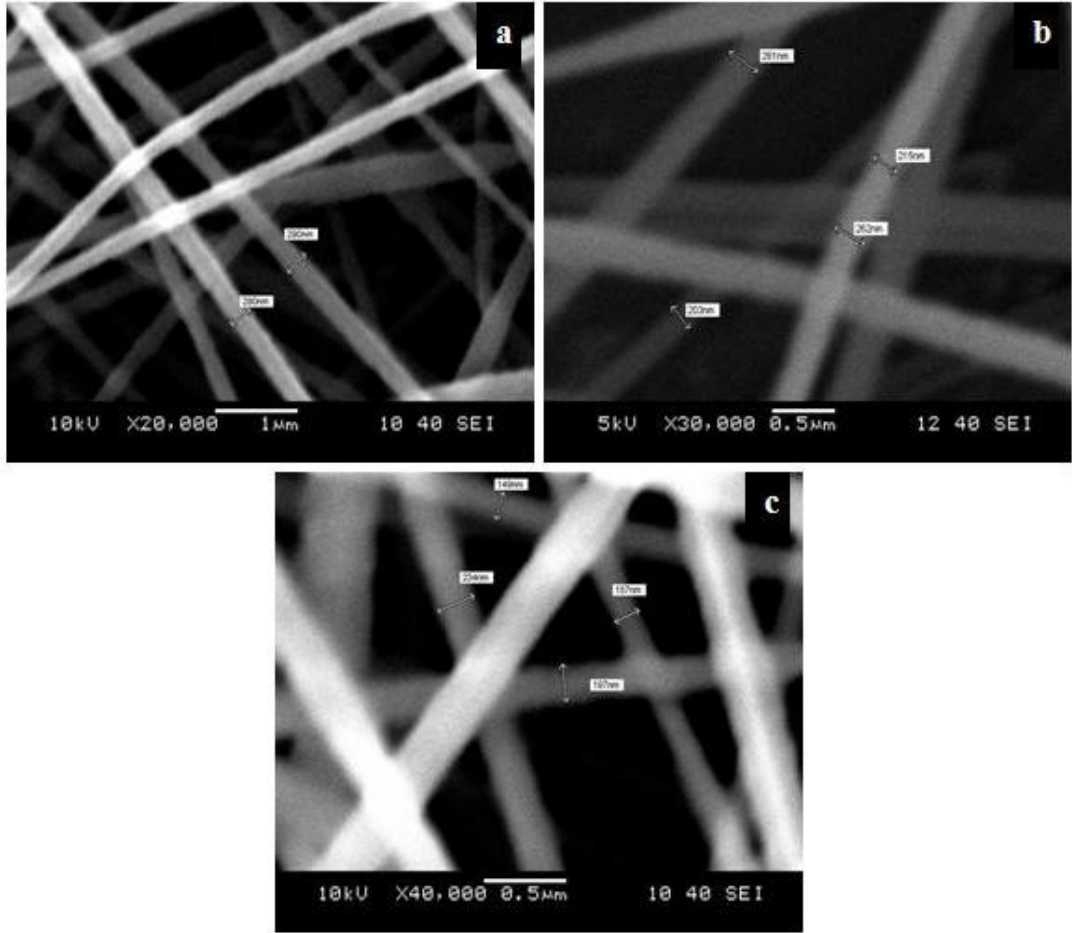
Konsantrasyonun artması boncuksuz bir yapı elde edilmesine olanak sağlamasıyla beraber fiber çaplarında da artışa neden olmuştur. Taramalı elektron mikroskobu ile farklı bölgelerden alınan 20 adet ölçüm sonucu % 6 konsantrasyonda üretilen fiberlerin çaplarının 150-240 nm aralığında değişirken konsantrasyonun %12 ye artırılması ile fiberlerin çaplarının 800 nm ve üzeri değerlere çıktığı belirlenmiştir. Şekil 7.10'da ağırlıkça %6-%12 konsantrasyonlardaki PAN fiberlerin SEM görüntülerinden de konsantrasyon artışı ile çapta artış meydana geldiği gözlemlenmektedir.



Şekil 7.10 20 kV 'da a) ağ % 6 konsantrasyonda b) ağ % 8 konsantrasyonda c) ağ % 10 d) ağ % 12 konsantrasyonda da üretilen fiberlerin SEM görüntüleri

7.1.4.1.2 Uygulanan Voltajın PAN Nanofiberlerin Morfolojisine Etkisi. Düşük viskoziteye sahip çözeltilerde uygulana voltajın artması fiber çapında azalmaya neden olmaktadır. Ağırlıkça %6 konsantrasyona sahip PAN/DMF çözeltisinden 8kV'da üretilen fiberlerin ortalama çapları yaklaşık 220-280 nm arasında değişirken bu değer 12kV'da 190-260 nm ve 20 kV' da 150-240 nm aralığında değerlere düşmektedir (Şekil 7.11). Çaptaki bu azalma elektro-eğirme işlemi sırasında yüksek

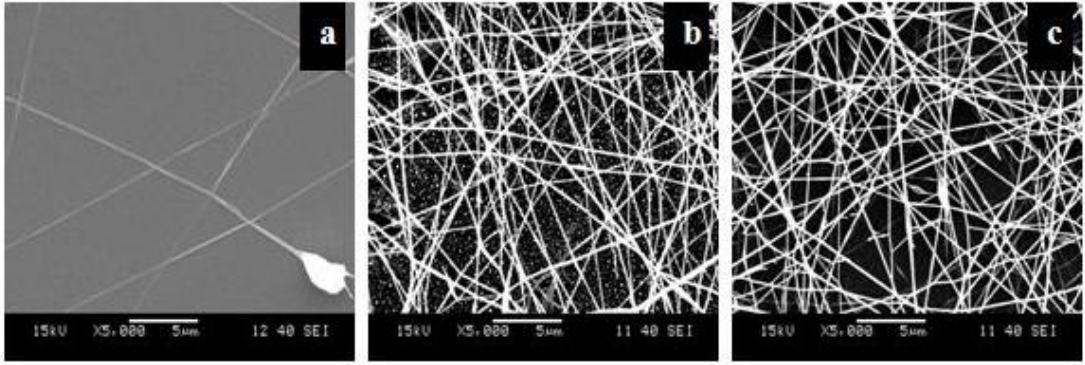
gerilim uygulandığında çözelti üzerinde biriken yük miktarı artarken, bu yüklerin meydana getirdiği itici kuvvet artması ve jette meydana gelen gerilme yani uzama artması veya işlem boyunca ikinci bir jet oluşumu meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır (Deitzel ve diğer., 2005).



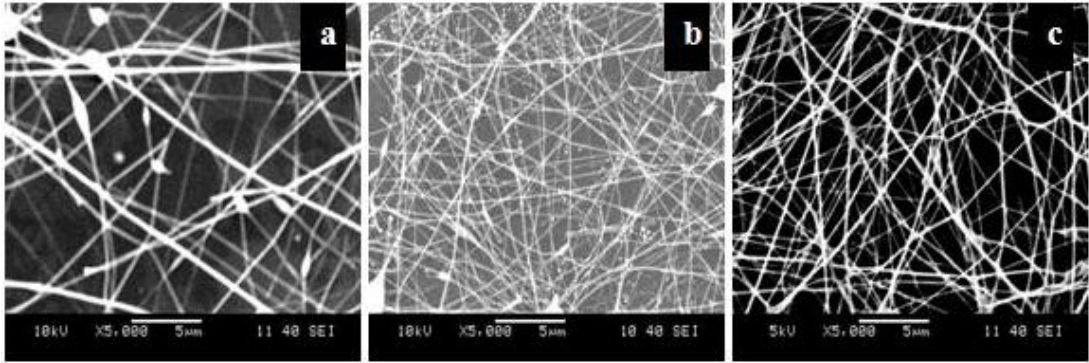
Şekil 7.11 %6 konsantrasyonda a) 8kV b)12 kV c) 20kV’da üretilen fiberlerin SEM görüntüleri.

7.1.4.2 Isıl işlem sonrası karbon nanofiberlerin morfolojisi

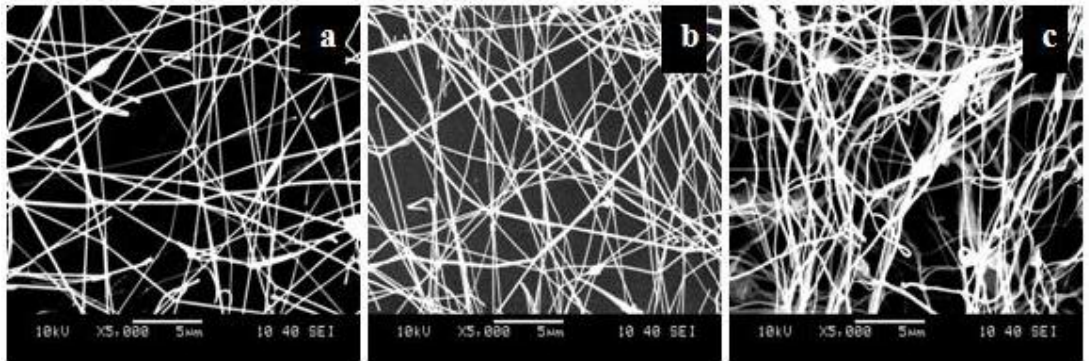
Üretilen prekürsör PAN nanofiberlere Bölüm 5’ de ayrıntılı olarak açıklanan ısıl işlem rejimi uygulanmış ve fiber formu korunarak PAN nanofiberlerin karbon nanofiberlere dönüşümü başarıyla gerçekleştirilmiştir. Isıl işlem sonucunda nanofiberlerin çaplarında bir miktar azalma gözlemlenmiştir.



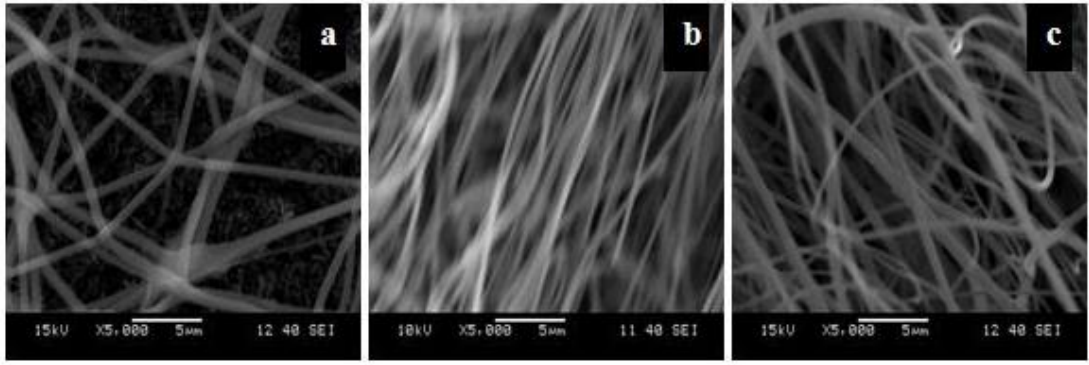
Şekil 7.12 %6 konsantrasyonda a) 8kV b)12kV c) 20kV'da üretilen karbon nanofiberlerin SEM görüntüleri



Şekil 7.13 %8 konsantrasyonda a) 8kV b)12kV c) 20kV'da üretilen karbon nanofiberlerin SEM görüntüleri.

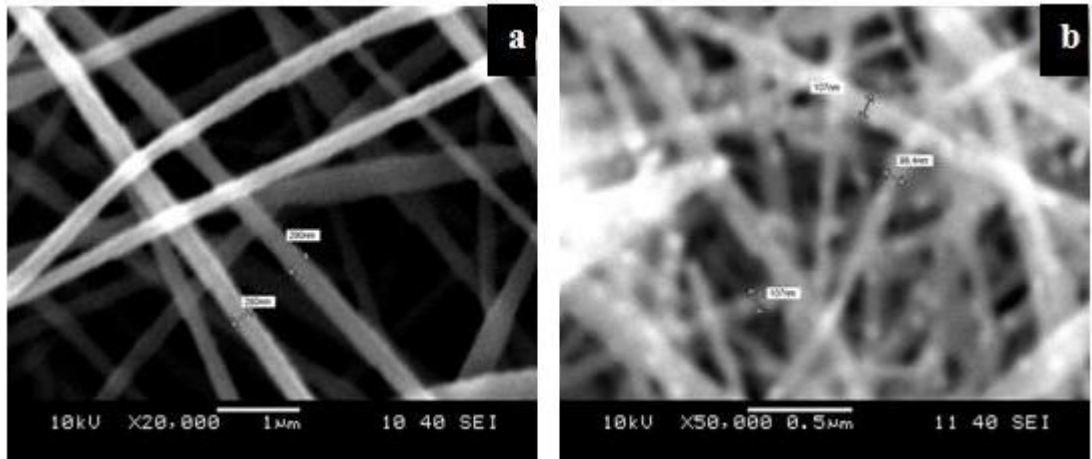


Şekil 7.14 %10 konsantrasyonda a) 8kV b)12kV c) 20kV'da üretilen karbon nanofiberlerin SEM görüntüleri

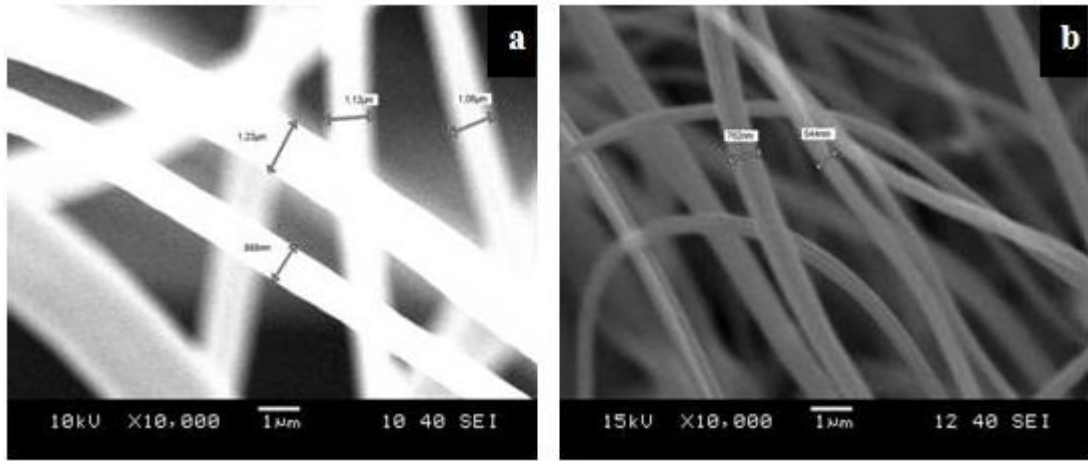


Şekil 7.15 %12 konsantrasyonda a) 8kV b)12 kV c) 20kV da üretilen karbon nanofiberlerin SEM görüntüleri

% 6 konsantrasyonda, 8 kV'da üretilen fiberlere ısıtma işlemi öncesi ve ısıtma işlemi sonrası yapılan analiz sonucu ısıtma işlemi öncesi çaplar 220-280nm arasında değerlerde iken ısıtma işlemi sonrası fiberlerin çaplarının 100-120 nm seviyelerine düştüğü gözlemlenmiştir (Şekil 7.16). %12 konsantrasyonda, 20 kV'da üretilen fiberlerin ısıtma işlemi öncesi ve ısıtma işlemi sonrası SEM görüntülerinde ise ısıtma işlemi öncesi çaplar 800nm ve üzeri büyüklüklerde iken ısıtma işlemi sonrası fiberlerin çaplarının 600-700nm seviyelerine düştüğü gözlemlenmiştir (Şekil 7.17). Çaplarda meydana gelen bu azalma prekürsör PAN nanofiberlere ısıtma işlemi uygulanması sonucu karbon dışındaki tüm safsızlıkların fiber yapısından uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır.

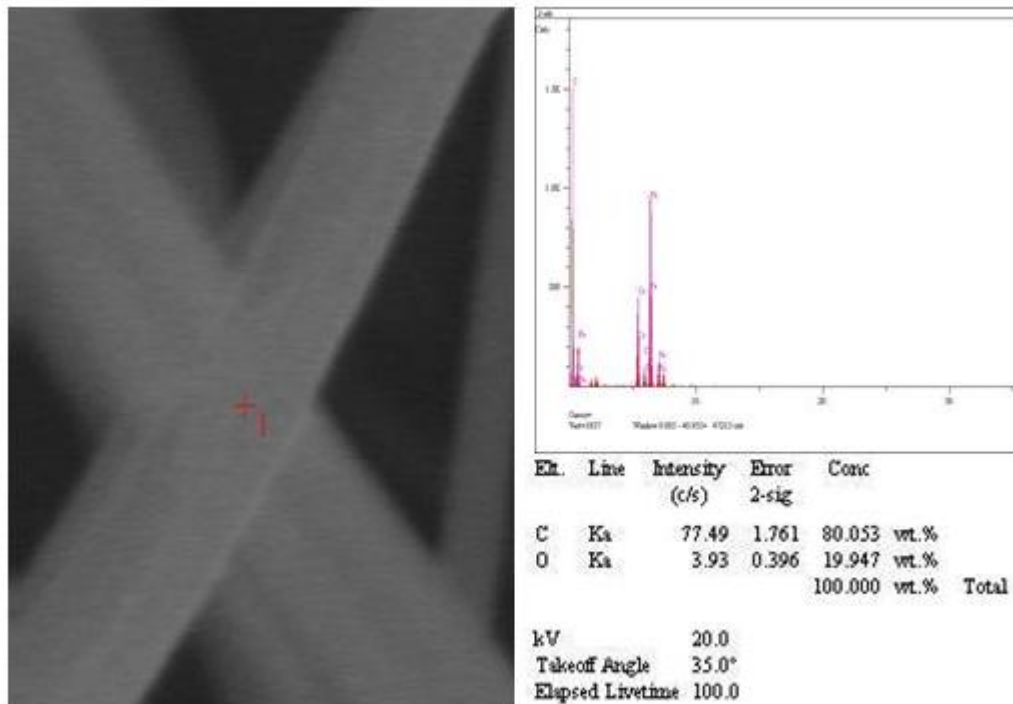


Şekil 7.16 %6 konsantrasyonda üretilen fiberlerin a) ısıtma işlemi öncesi b) ısıtma işlemi sonrası SEM görüntüleri



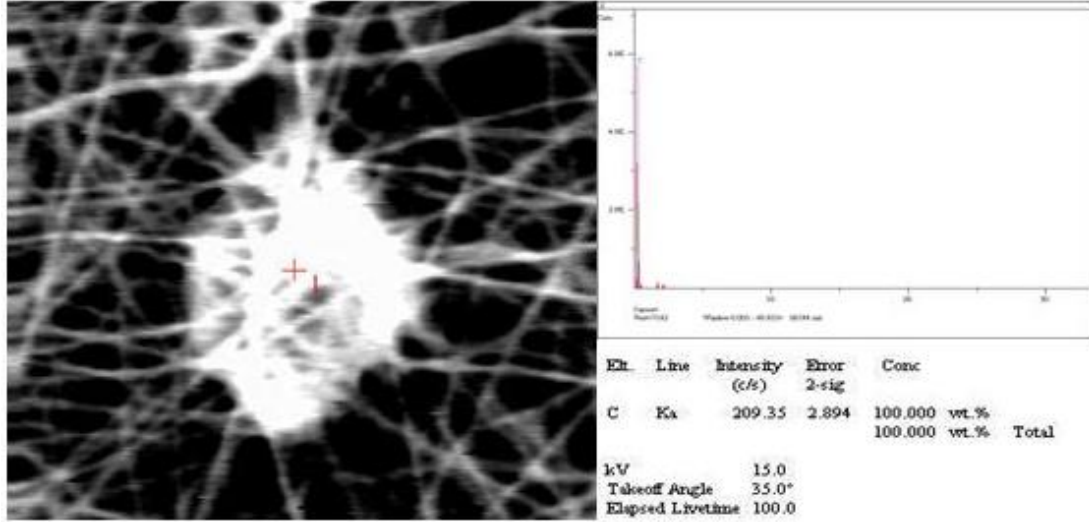
Şekil 7.17 %12 konsantrasyonda üretilen fiberlerin a) ısıl işlem öncesi b) ısıl işlem sonrası SEM görüntüleri

Isıl işlem öncesi PAN nanofiberlerin yapısında C, H, O ve N yer aldığı FTIR analizlerinden anlaşılmaktadır ve ayrıca Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) cihazı ile yapılan analizlerle de C ve O elementlerinin varlığı tespit edilmiştir (Şekil 7.18). Bölümümüz karakterizasyon laboratuvarında yer alan EDS cihazının H, B ve N elementlerinin kompozisyonları hakkında doğru bilgi verememesi sebebiyle bu elementlerin varlığı tespit edilememiştir.

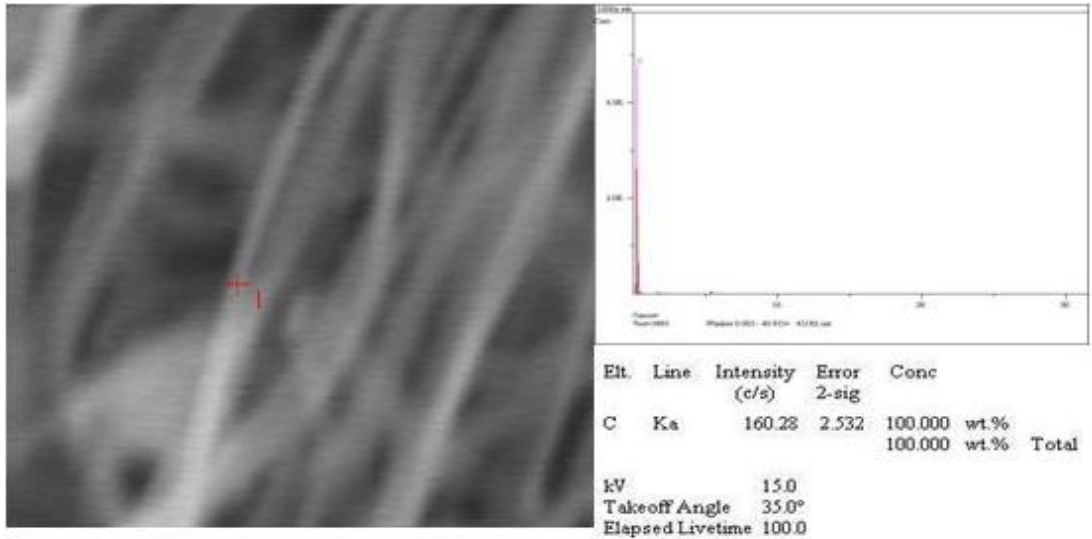


Şekil 7.18 %12 konsantrasyonda üretilen PAN fiberlere yapılan EDS sonucu

Diğer taraftan, Bölüm 7.1.3'te FTIR analizi sonuçları ile gösterildiği gibi, ısı işlem sonrası üretilen karbon nanofiberlerin yapılarında PAN nanofiberlerde mevcut elementlerden yalnızca karbonun bulunduğu EDS analiz sonucunda da belirlenmiştir (Şekil 7.19 ve 7.20).



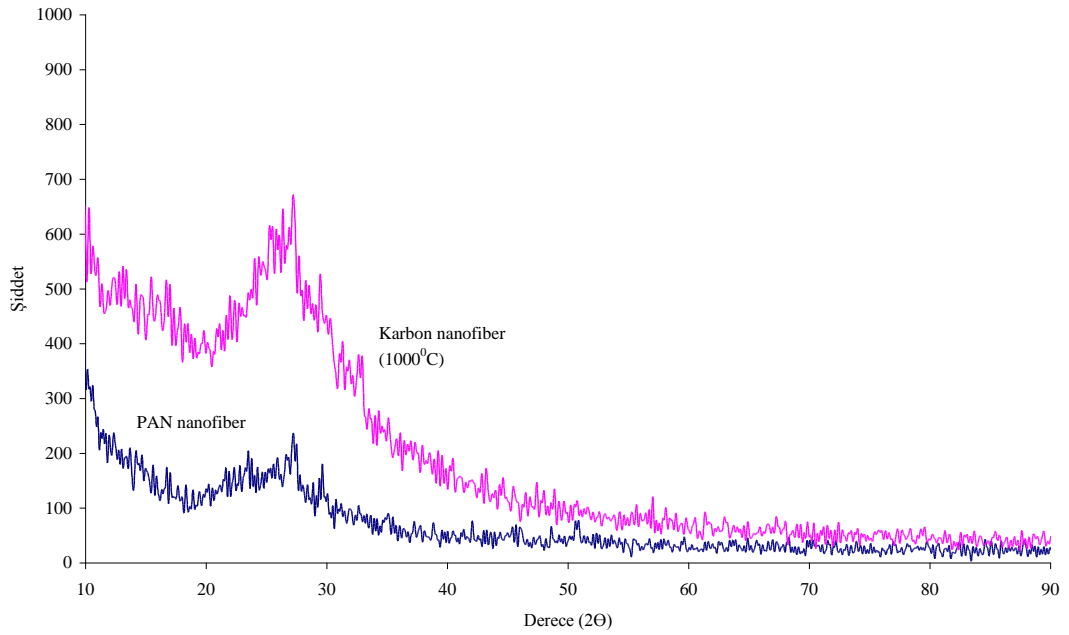
Şekil 7.19 %8 konsantrasyonda üretilen fiberlerden ısı işlem sonrası alınan EDS sonucu



Şekil 7.20 %12 konsantrasyonda üretilen fiberlerden ısı işlem sonrası alınan EDS sonucu

Elektro-çirime yöntemi ile üretilen prekürsör PAN nanofiberlere ısı işlem uygulanması sonucu oluşan karbon nanofiberlerde karbon atomları arasında bazı düzenlenmelerin meydana geldiği ve fiberlerin kristalinitesinin arttığı yapılan XRD

analiz sonuçlarından anlaşılmaktadır (Şekil 7.21). XRD analizi sonucu $2\theta = 26,5^\circ$ de elde edilen difraksiyon piki (200) düzlemlerine karşılık gelmekte ve düzlemler arası mesafe $d = 3,30$ nm olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, çalışmada üretilen karbon nanofiberlerin XRD analiz sonuçları literatürdeki benzer çalışmalar ile birebir uyum göstermektedir (Panapoy ve diğer., 2008), (Kim ve diğer., 2004), (Jing ve diğer., 2007), (Sutasinpromtrae ve diğer., 2006).



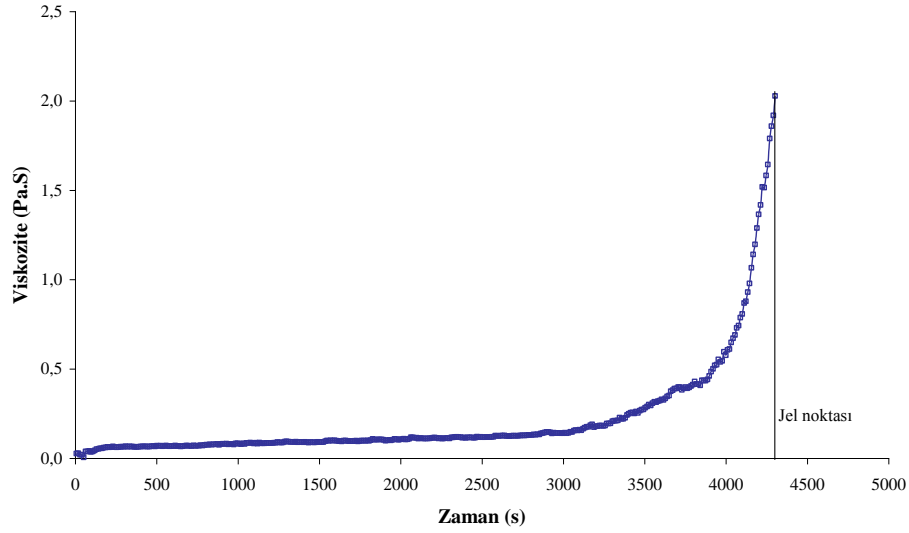
Şekil 7.21 Elektro-eğirme yöntemiyle üretilen prekürsör PAN nanofiber ve PAN nanofiberlere 1000⁰C de ısıtıl işlem yapılması ile elde edilen karbon nanofibere ait XRD analizleri

7. 2 Titanyum dioksit Nanotüplerin Karakterizasyonu

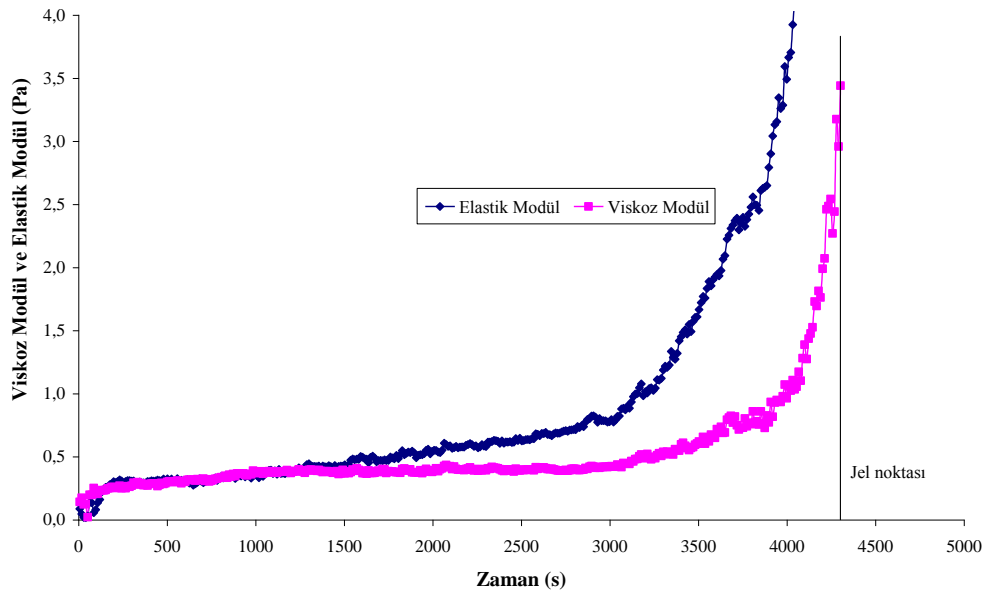
7.2.1 Sol-jel Çözeltisinin Reolojik Özellikleri

Titanyum izopropoksit-PVP çözeltisinin zamana bağlı viskozite değişimi incelendiğinde viskozitenin 4000-4500 sn. aralığında ani bir artış gösterdiği görülmektedir (Şekil 7.22). Yaklaşık 4250 saniye civarındaki ani artış çözeltinin jel noktasına ait viskozite değerini vermektedir. Bu ani artışın nedeni PVP katkısı ile birbirinden bağımsız duran küresel TiO₂ parçacıklarının bir araya gelmesidir (Zheng

ve diğ er., 2000). Viskozite-zaman grafiğ inden elde edilen bu değ er viskoz modül ve elastik modül-zaman grafiğ inden elde edilen jelleş me değ eri ile birebir uyum göstermektedir (Ş ekil 7.23). Jelleş menin baş ladı ğ ı sü renin belirlenmesi elektro-eğ irme iş lemine uygun ç özelti elde etmek amacıyla ç özeltinin manyetik karış tirıcı yardımıyla karış tirılması için gereken sü renin belirlenmesine yardımcı olmuşt ur.



Ş ekil 7.22 Titanyum izopropoksit-PVP ç özeltisine ait viskozite zaman grafiğ i

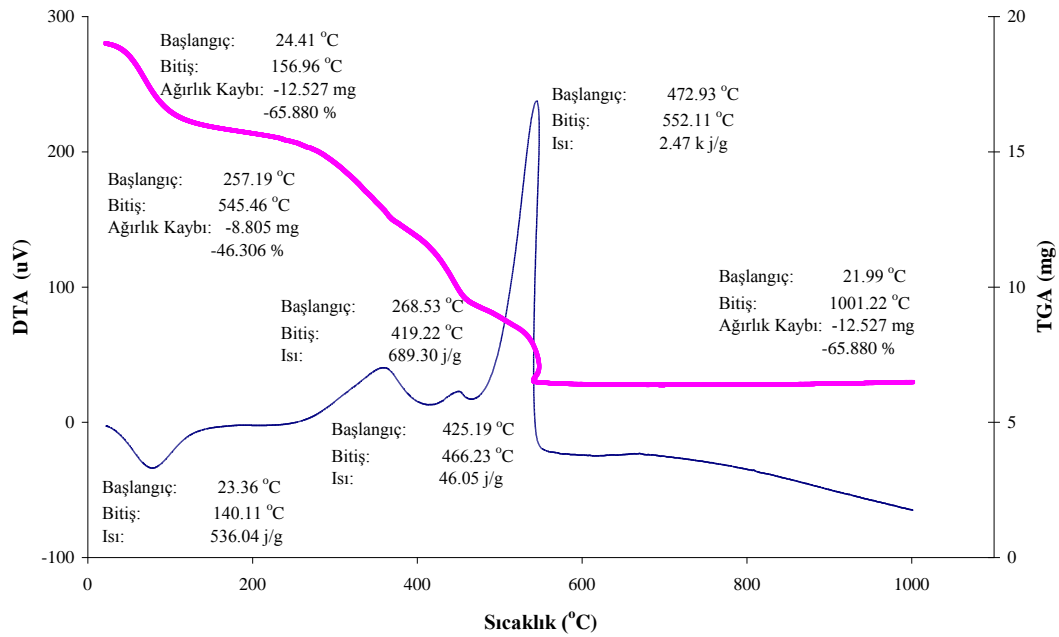


Ş ekil 7.23 Titanyum izopropoksit-PVP ç özeltisinde viskoz ve elastik modülün zaman bağı lı değ iş imi

7.2.2 Isıl İşlem

Üretilen TiO_2/PVP esaslı prekürsör nanofiberlerin TiO_2 nanotüplere dönüşmesini sağlamak için gerekli ısıl işlem rejimini belirlemek amacıyla DTA-TG analiz çalışmaları yapılmıştır.

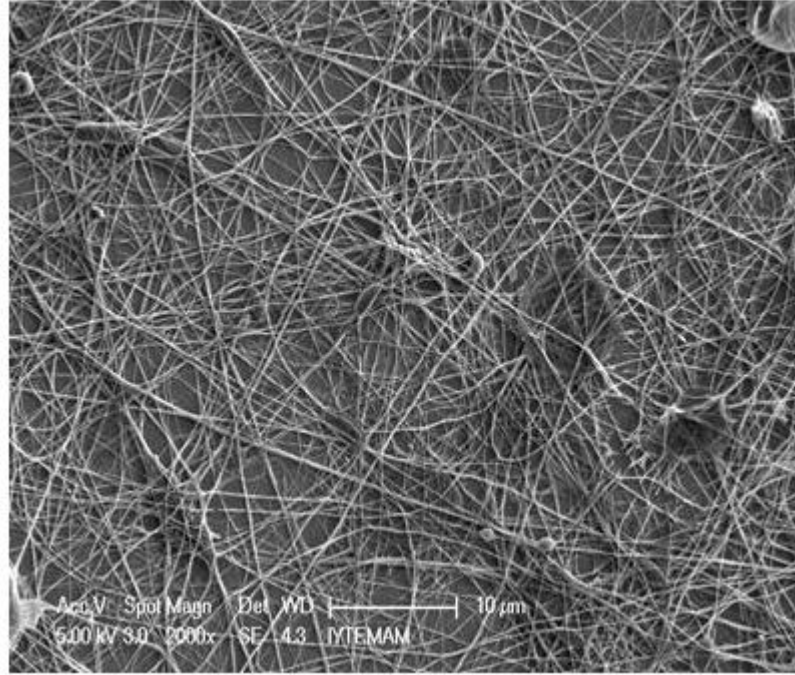
TiO_2 jel tozu örneğine DTA-TG analizi $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında $1300\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığa kadar azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık $150\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta endotermik bir reaksiyon gerçekleşmektedir ve bu sıcaklıkta çözücüler buharlaşmaktadır. Yaklaşık $420\text{ }^\circ\text{C}$ ' de ekzotermik bir reaksiyon meydana gelmektedir ve PVP yanarak ortamdaki uzaklaşmaktadır. Yaklaşık $550\text{ }^\circ\text{C}$ ' de ekzotermik bir reaksiyon meydana gelmektedir. Bu sıcaklıkta, TiO_2 amorf yapıdan kristal anataz yapısına dönüşmektedir. TG analiz sonuçlarında ise, DTA sonuçlarında görülen çözücülerin buharlaşması ve PVP'nin yanarak ortamdaki uzaklaşmasına bağlı olarak yaklaşık % 65'lik bir ağırlık kaybı gerçekleşmektedir (Şekil 7.24). DTA/TG sonucu $550\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda herhangi bir reaksiyonun görülmemesi ve ağırlık kayıplarının meydana gelmemesi nedeniyle nanofiberlere uygulanacak ısıl işlem sıcaklığı için $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin yeterli olacağı düşünülmüştür.



Şekil 7.24 TiO_2 jel tozuna ait DTA/TG analizi

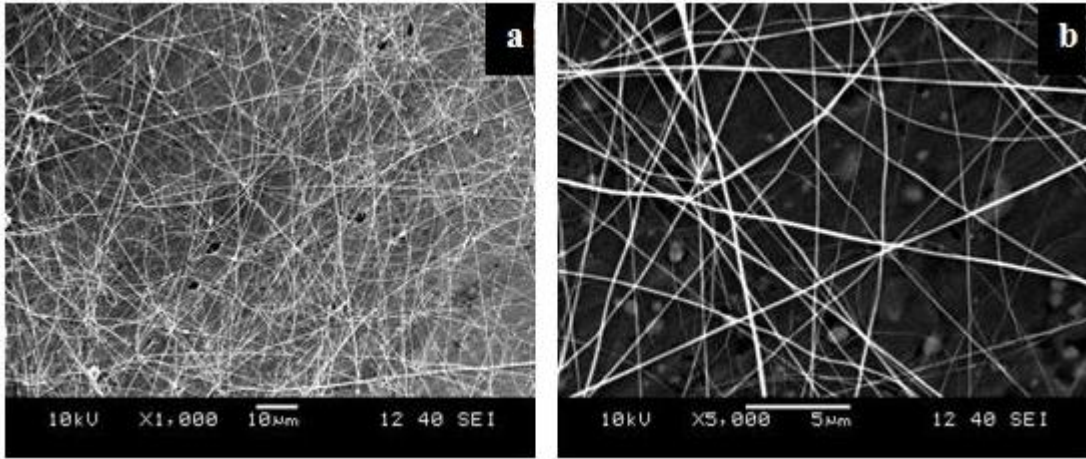
7.2.3 Yapısal Özellikler

Sol-jel yöntemi ile hazırlanan çözeltilerden elektro-eğirme yöntemi ile üretilen fiberlerin ısıtılma işlemi öncesi ve sonrası yapısal özelliklerini belirlemek üzere SEM cihazı kullanılmıştır. Fiber üretimi sırasında kullanılan parametreler Bölüm 6'da verilmiştir.



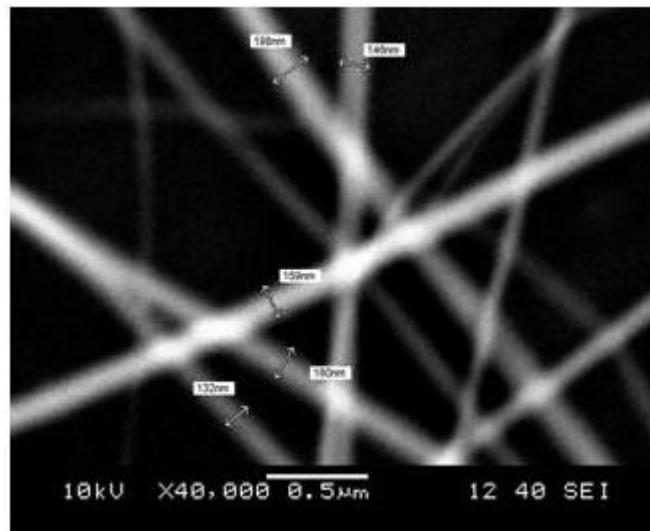
Şekil 7.25 Elektro-eğirme işlemi sonrası elde edilen $\text{TiO}_2/\text{PVP}/\text{Mineral yağ}$ esaslı nanofiberlerin 2000x büyütmedeki SEM görüntüleri

$\text{TiO}_2/\text{PVP}/\text{mineral yağ}$ esaslı nanofiberler ince kılcal boru ile birbirine bağlı şırınga sistemi kullanılarak başarı ile üretilmiştir (Şekil 7.25). Fiberlerde elektro-eğirme işleminde istenmeyen bir durum olan boncuksu yapıya pek rastlanmamıştır.



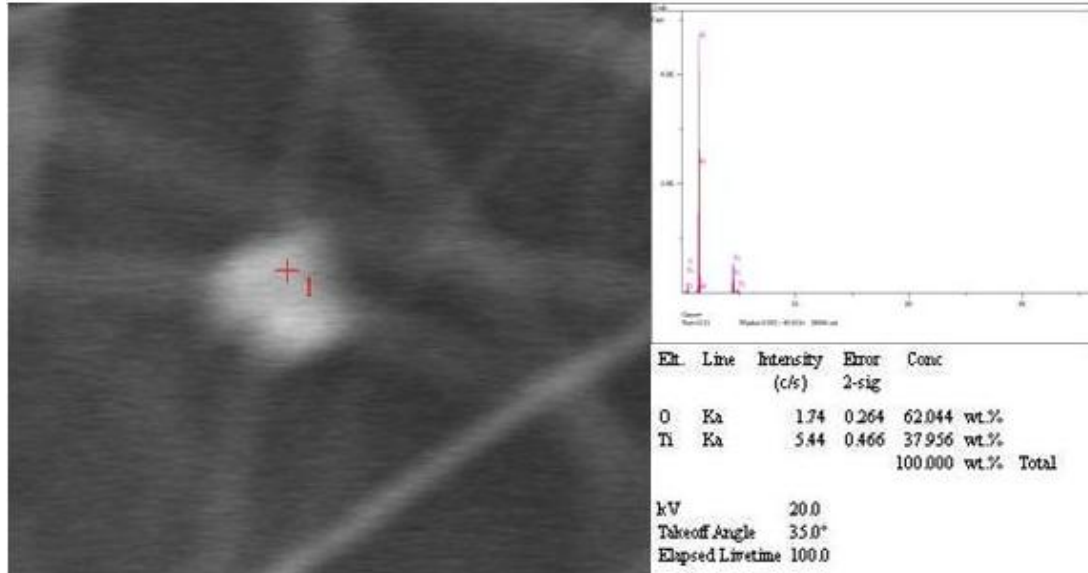
Şekil 7.26 Isıl işlem sonrası elde edilen TiO_2 nanotüplere ait SEM görüntüleri a) 1000x büyütme b) 5000x büyütme

Şekil 7.26'da görüldüğü üzere ısıl işlem sonrası fiber yapısının korunduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen nanotüplerin çapları 50-150nm boyutları arasında bir dağılım göstermektedir (Şekil 7.27). Üretim sonrasında fiberlerin oktan içerisinde bekletilmesi ve $600\text{ }^\circ\text{C}$ de ısıl işlem uygulanması ile iç kısımda yer alan mineral yağın giderilmesi sağlanmış ve fiberlerin içi boşluklu hale gelmesi hedeflenmiştir. Bu boşlukların gösterilmesinde Bölümümüzde bulunan taramalı elektron mikroskobu yetersiz kalmıştır ve geçirmeli elektron mikroskobuna (TEM) ihtiyaç duyulmaktadır.



Şekil 7.27 Isıl işlem sonrası elde edilen TiO_2 nanotüplerin 40.000x büyütmede SEM görüntüleri

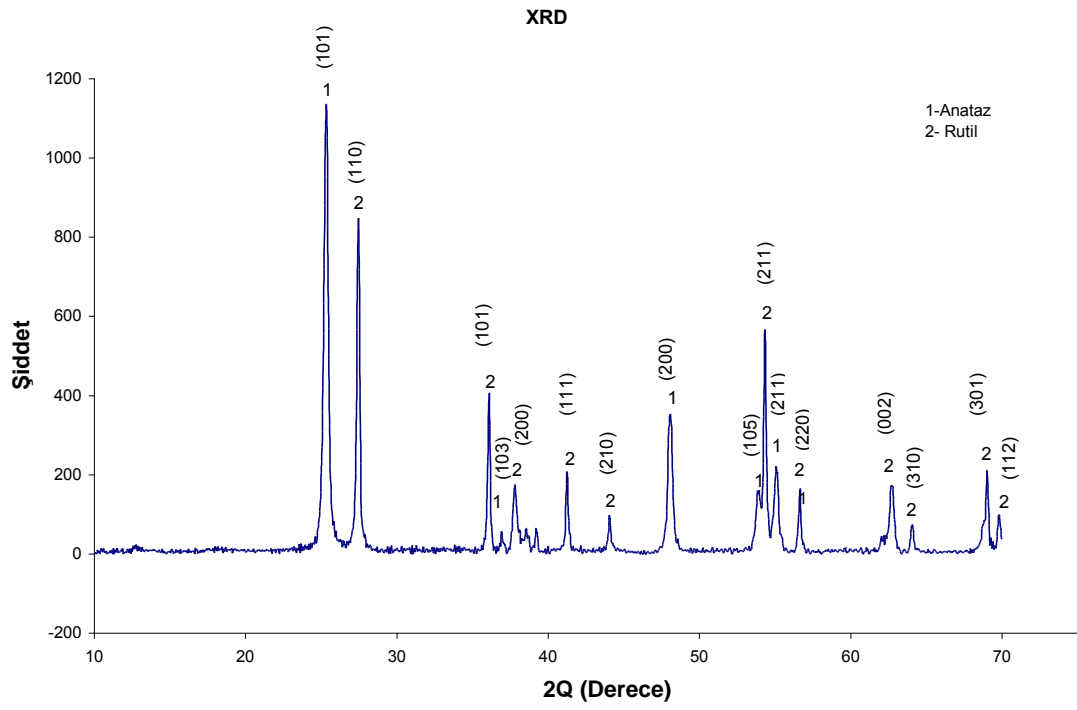
600 °C’de yapılan Isıl işlem ile elde edilen nanotüplerin yapısının tamamen titanyum ve oksijenden oluştuğu EDS cihazında nokta analizi yapılarak belirlenmiştir (Şekil 7.28). Analizlerde görülen alüminyuma ait pikler altlık olarak kullanılan alüminyum folyodan kaynaklanmaktadır.



Şekil 7.28 Nanotüplerden ısıtıl işlem sonrası alınan EDS sonucu

7.2.4 Faz Yapısı

Üretilen boşluklu fiberlere yapılan ısıtıl işlemler sonrasında fiberlerin yapısında meydana gelen fazları belirlemek ve faz dönüşümlerini incelemek amacı ile XRD analizi yapılmıştır. Titanyum dioksitin, rutil, anataz ve brokit olmak üzere üç tip kristal yapısı bulunmaktadır (Diebold, 2002). 600° C’ de kalsine edilmiş nanofiberlere yapılan XRD analizine göre yapının tamamen anataz kristal (JCPDS 21-1272) yapısından rutil yapısına (JCPDS 21-1276) geçiş gösterdiği Şekil 7.29’de görülmektedir.



Şekil 7.29 Üretilen boşluklu nanofiberlerin XRD pikleri

BÖLÜM SEKİZ

SONUÇLAR

Bu çalışmada katı ve boşluklu içyapılı, uzun boylarda, homojen çapta ve çeşitli bileşimlerde nanofiber üretimi sağlayan elektro-eğirme yöntemi kullanılarak karbon nanofiber üretimi için prekürsör fiber olan PAN nanofiberler başarı ile üretilmiştir. Üretim parametrelerinden voltaj ve çözelti konsantrasyonunun nanofiber yapısının üzerine etkisi incelenmiştir. Karbon nanofiberler, prekürsör PAN nanofiberlere uygulanan ısı işlemler sonucunda başarıyla elde edilmiştir. Ayrıca, elektro-eğirme yöntemiyle nanotüp üretimi için gerekli olan sistem tasarlanarak Bölüm laboratuvarına kurulmuş ve titanyum dioksit nanotüpler bu sistem yardımıyla üretilmiştir.

Bu çalışmada %6, 8, 10 ve 12 konsantrasyonlarda PAN/DMF çözeltilerinden ve 8 ile 20 kV arasında değişen voltaj uygulanması ile prekürsör poliakrilonitril nanofiberler başarı ile üretilmiştir. Düşük konsantrasyona sahip PAN/DMF çözeltilerden üretilen fiberlerde elektro-eğirme yönteminde boncuksu yapıların oluştuğu gözlemlenmiştir. Konsantrasyon arttıkça fiberlerde boncuk oluşumunda azalma meydana gelmiştir. % 12 konsantrasyonlarda yapılan üretimlerde ise hemen hemen hiç boncuksu yapıya rastlanmamıştır.

Konsantrasyonun artması boncuksuz bir yapı elde edilmesine olanak sağlamasıyla beraber fiber çaplarında da artışa neden olmuştur. 20 kV ve % 6 konsantrasyonda üretilen fiberlerin çaplarının 150-240 nm aralığında değişirken konsantrasyonun %12 ye artırılması ile fiberlerin çaplarının 800 nm ve üzeri değerlere çıkmıştır.

Düşük viskoziteye sahip bir çözeltiye yüksek voltaj uygulanması durumunda işlem boyunca ikinci bir jet oluşumu meydana gelmektedir ve bu durum fiber çapının azalmasına neden olur. SEM analiz ile farklı bölgelerden alınan ölçümlerin sonucu voltaj artışı ile beraber fiber çaplarında azalma meydana geldiği belirlenmiştir. %6 konsantrasyon ve 8kV'da üretilen fiberlerin ortalama çapları yaklaşık 220-280 nm

arasında değişirken bu değer 12kV'da 190-260 nm ve 20 kV' da 150-240 nm aralığında değişmektedir.

Üretilen prekürsör PAN nanofiberlere uygulanan ısıı işlem rejimi ile fiberlerin formunun korunarak karbonize olması sağlanmış ve karbon nanofiberler elde edilmiştir. EDS analizi sonucunda yapının tamamen karbondan oluştuğu tespit edilmiştir.

Isıl işlem sonrası C dışındaki tüm safsızlıkların fiber yapısından uzaklaşması sonucu fiberlerin çaplarında bir miktar düşüşler gözlemlenmiştir.

Sol-jel yöntemi ile hazırlanan TiO₂ çözeltilerinden elektro-eğirme yöntemi ile TiO₂/PVP/mineral yağ esaslı prekürsör nanofiberler başarıyla üretilmiştir. TiO₂ nanotüpler üretilmek üzere, bu nanofiberler bir gece boyunca oktan içerisinde bekletilerek iç kısımda yer alan mineral yağın parçalanması sağlanmıştır. Ardından hava ortamında 600 °C sıcaklık ve iki saat ısıı işlem ile hem yağın tamamen giderilerek fiberlerin içi boşluklu hale gelmesi ve amorf yapının kristal yapıya dönüşümü hedeflenmiştir.

Üretilen TiO₂ fiberlerin bileşiminde yalnızca titanyum ve oksijenin bulunduğu ve yapısının analizi sonucu anataz ve rutilden oluştuğu belirlenmiştir.

Elde edilen nanotüplerin çapları 50-150nm boyutları arasında bir dağılım göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Avilés, M. A., Ginés, J. M., Rio, J. C., Pascual, J., Pérez-Rodríguez, J. L. ve Sánchez-Sotothermal, P. J. (2002). Analysis of acrylonitrile polymerization and cyclization in the presence of N,N-Dimethylformamide. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 67, 177-188.
- Balcı, H. (2006). *Akıllı (fonksiyonel) tekstiller, seçilmiş kumaşlarda antibakteriyel apre ve performans özellikleri*. Çukurova Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi.
- Bergshoeff, M.M. ve Vansco, G.J. (1999). Transparent nanocomposites with ultrathin, electrospun nylon-4,6 fiber reinforcement. *Advanced Materials*, 11, 1362-1365.
- Choi, S.W., Jo, S.M., Lee, W.S. ve Kim, Y-R. (2003). An electrospun poly(vinylidene fluoride) nanofibrous membrane and its battery applications. *Advanced Materials* 15, (23), 2027-2032.
- Çelik, E. (2007). *Sol-gel Processing*. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Ders Notu.
- Dalton, P. D., Klee, D. ve Möller M. (2005). Electrospinning with dual collection rings. *Polymer*, 46, 611- 614.
- Dalton, S., Heatley, F. ve M. Budd, P. (1999). Thermal stabilization of polyacrylonitrile fibres. *Polymer*, 40, 5531–5543.
- Dan, L. Ve Xia, Y. (2004). Electrospinning of nanofibers reinventing the Wheel. *Advanced Materials*, 16, (14), 1151-1170.
- Deitzel, J.M., Kleinmeyer, J., Harris, D. ve Beck Tan, N.C. (2001). The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer*, 42, 261–272.

- Demir, M.M., Gulgun, M.A., Menceleoglu, Y.Z., Erman, B., Abramchuk, S. S., Makhaeva, E. E., ve diğeri. (2004). Palladium nanoparticles by electrospinning from poly(acrylonitrile-co-acrylic acid)-PdCl₂ solutions. relations between preparation conditions, particle size, and catalytic activity. *Macromolecules*, 37, 1787-1792.
- Diebold, U. (2002). Surface science TiO₂. *Surface Science Reports*, 48, 53-229.
- Eddie, D. D., McHugh J. J. (1994). Carbon material for advanced research high performance carbon fibers. T.D. Burchell, (Ed.), *Carbon Materials for advanced Technologies* (4) (119-138) Oak Ridge; Elsevier.
- Fedorava, N. ve Pourdeyhimi, B. (2007). High strength nylon micro- and nanofiber based nonwovens via spunbonding. *Journal of Applied Polymer Science*, 104 (5), 3434-3442.
- Fennessey, S.F. (2006). *Continuous carbon nanofibers prepared from electrospun polyacrylonitrile precursor fibers*. University of Massachusetts, Doktora Tezi.
- Fong, H., Chun, I. ve Reneker, D.H. (1999). Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer*, 40, 4585-4592.
- Greiner, A. ve Wendorff, J.H.(2007) Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. *Angewandte Chemie*, 46, 5670 – 5703.
- Hernández-Vélez, M. (2006). Nanowires and 1D arrays fabrication: An overview. *Thin Solid Films*, 495. 51 – 63.
- Huang, Z-M., Zhang, Y-Z., Kotaki, M. ve Ramakrishna, S. (2003). A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 63, 2223–2253.

- Jing, M., Wang, C., Wang, Q., Bai, Y. ve Zhu, B. (2007). Chemical structure evolution and mechanism during pre-carbonization of PAN-based stabilized fiber in the temperature range of 350-600 °C *Polymer Degradation and Stability*, 92, 1737-1742.
- Kim, C. ve Yang, K. S. (2003). Electrochemical properties of carbon nanofiber web as an electrode for supercapacitor prepared by electrospinning. *Appl. Phys. Lett.* 83, (16), 1216-1218.
- Kim, C., Park, S.H., Cho, J., Lee, D., Park, T., Lee, W. ve diğer. (2006). Raman spectroscopic evaluation of polyacrylonitrile-based carbon nanofibers prepared by electrospinning. *Journal of Raman Spectroscopy*, 35, 928-933.
- Kim, J.S. ve Reneker, D.H. (1999). Mechanical properties of composites using ultrafine electrospun fibers, sites. *Polym. Compos.*, 20 , 124–131.
- Ko, T-H., Li, C-H. ve Hu, C-H. (1995). The characterization of high-performance PAN-based carbon fibers developed by continuous carbonization and air oxidation. *J. Mater. Res.*, 10, (6), 1529-1538.
- Kowalewski, T.A., Błon'ski, S., ve Barral, S. (2005). Experiments and modelling of electrospinning process. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences*, 53, (4), 385-394.
- Lee, K.H., Kim, H.Y., Bang, H.J., Jung, Y.H. ve Lee, S.G. (2003). The change of bead morphology formed on electrospun polystyrene fibers. *Polymer*, 44, 4029–4034.
- Li, D. ve Xia, Y. (2004). Direct fabrication of composite and ceramic hollow nanofibers by electrospinning. *Nano Letters*, 4, (5), 933-938.

- Li, D., McCann, J. T. ve Xia, Y. (2006). Electrospinning: A Simple and versatile technique for producing ceramic nanofibers and nanotubes. *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, (6), 1861–1869.
- Lingaiyah, S., Shivakumar, K. N., Sadler, R. ve Sharpe, M. (2006). Polyacrylonitrile-based carbon nanofibers prepared by electrospinning. *SAMPE 2006 Conference*.
- Liu, H. Q., Kameola, J., Czaplowski, D.A. ve Craighead, H.G. (2004). Polymeric nanowire chemical sensor. *Nano Letters*, 4, 671-675.
- Lyons, J. ve Ko F. (2005). Melt electrospinning of polymers: A review. *Polymer News*, 30, 1-9.
- Maiyalagan T., Viswanathan, B. ve Varadaraju, U.V. (2006). Fabrication and characterization of uniform TiO₂ nanotube arrays by sol–gel template method. *Bull. Mater. Sci.*, 29, (7), 705–708.
- Miller J.C., Seratto, R. ve Cardences, J.M.R. (2005). *The handbook of nanotechnology*. New Jersey: (2005) John Wiley & Sons.
- Mordkovich, V. Z. (2003). Carbon Nanofibers: A new ultrahigh-strength material for chemical technology. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 37, (5),429–438.
- Morita, K., Murata, Y., Ishitani, A., K. Murayama, Ono, T. ve Nakajima, A. (1986). Characterization of commercially available pan (polyacrylonitrile)-based carbon fibers. *Pure & App. Chem.*, 58, (3),455-468.
- Panapoy, M., Dankeaw A. ve Ksapabutr, B. (2008). Electrical conductivity of PAN-based carbon nanofibers prepared by electrospinning method. *Thammasat Int. J. Sc. Tech.*, 13, 11-17.

- Park, S., Park, K., Yoon, H., Son, J.G., Min, T. ve Kim, G.H. (2007). Apparatus for preparing electrospun nanofibers: Designing an electrospinning process for nanofiber fabrication. *Polymer International*, 56, 1361-1366.
- Rahaman, M.S.A., Ismail, A.F. ve Mustafa, A. (2007). A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. *Polymer Degradation and Stability*, 92, 1421-1432.
- Ramarkrishna, S., Fujihara, K., Teo, W., Lim, T. ve Ma, Z. (2005). *An introduction to electrospinning and nanofibers* (3). Singapore: World Scientific
- Rao, C.N.R. ve Govindaraj, A. (2005). *Nanotubes and nanowires* (2). Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- Şam, E.D., Ürgen, M. ve Tepehan, F.Z. (2007). TiO₂ fotokatalistleri. *İtü Dergisi Mühendislik*, 6, (5-6), 81-92.
- Shaislamov, U.A. , Hong, S.K. ve Yang, B. (2007). Fabrication of PZT tubular structures by a template-wetting process. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 44, (5), 141-143.
- Sigmund, W., Yuh, J., Park, H., Maneeratana, V., Pyrgiotakis, G., Daga, A., ve diğer. (2006). Processing and structure relationships in electrospinning of ceramic fiber systems. *Journal of the American Ceramic Society*, 89 (2), 395- 407.
- Son, W. K., Cho, D. ve Park, W. H. (2006). Direct electrospinning of ultrafine titania fibres in the absence of polymer additives and formation of pure anatase titania fibres at low temperature. *Nanotechnology*, 17, 439–443.
- Subbiah, T., Bhat, G. S., Tock, R.W., Parameswaran, S. ve Ramkumar, S.S. (2005). Electrospinning of Nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 557-569.

- Sutasinpromprae, J., Jitjaicham, S., Nithitanakul, M., Meechaisue C. ve Supapholl, P. (2006). Preparation and characterization of ultrafine electrospun polyacrylonitrile fibers and their subsequent pyrolysis to carbon fibers. *Polymer International*, 55, 825-833.
- Sutasinpromprae, J., Jitjaicham, S., Nithitanakul, M., Meechaisue, C. ve Supaphol, P. (2006). Preparation and characterization of ultrafine electrospun polyacrylonitrile fibers and their subsequent pyrolysis to carbon fibers. *Bull. Mater. Sci.*, 29, 7, 705–708.
- Tekmen, C., Suslu, A.ve Cocen, U.(2008). Titania nanofibers prepared by electrospinning. *Materials Letters*, 62, 4470–4472.
- Wang, X., Drew, C., Lee, S-H., Senecal, K. J., Kumar, J. Ve Samuelson, L.A. (2002). Electrospun nanofibrous membranes for highly sensitive optical sensors. *Nano Letters*, 2, (11) , 1273-1275.
- Wang, Y., Serrano, S. ve Santiago-Avile's, J. J. (2003). Raman characterization of carbon nanofibers prepared using electrospinning. *Synthetic Metals*, 138, 423–427.
- Xie, J., Li, X. ve Xia Y. (2008). Putting Electrospun Nanofibers to Work for Biomedical Research. *Macromol. Rapid Commun.*, 29, 1775–1792.
- Xu, J. Z., Tian, C. M., Ma, Z. G., Gao, M., Guo, H. Z. ve Yao, Z. H. (2001). Study on the thermal behaviour and flammability of the modified polyacrylonitrile fibers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 63, 501-506.
- Zheng, M-P., Jin, Y.P., Jin, G-L. ve Gu, M.Y. (2000). Characterization of TiO₂-PVP nanocomposites prepared by the sol-gel method. *Journal of Materials Science Letters*, 19, 433-436.

Zhou, Y., Freitag, M., Hone, J., Staii, C., A.T., Johnson, Jr. , Pinto, N. J., ve diğer. (2003). Fabrication and electrical characterization of polyaniline-based nanofibers with diameter below 30 nm. *Appl. Phys. Lett.* 83,(18), 3800-3802.

Zong, X., Kim, K., Fang, D., Ran, S., Hsiao, B.S. ve Chu, B. (2002). Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *Polymer*, 43, 4403–4412.