

**NANOLIFLİ YÜZEYLERDE POLİMER YAPISINDAKİ
DEĞİŞİMLERİN MEKANİK VE ISIL ÖZELLİKLERE
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Aylin KAYA



T.C.

BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANOLIFLİ YÜZEYLERDE POLİMER YAPISINDAKİ DEĞİŞİMLERİN
MEKANİK VE ISIL ÖZELLİKLERE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Aylin KAYA

Prof. Dr. Aslı HOCKENBERGER

(Danışman)

DOKTORA TEZİ

TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA-2018

TEZ ONAYI

Aylin KAYA tarafından hazırlanan “NANOLIFLİ YÜZEYLERDE POLİMER YAPISINDAKİ DEĞİŞİMLERİN MEKANİK VE ISIL ÖZELLİKLERE ETKİSİNİN İNCELENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Aslı HOCKENBERGER

Başkan : Prof. Dr. Esra KARACA İmza

Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi

Tekstil Mühendisliği Bölümü Tekstil Bilimleri Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Aslı HOCKENBERGER İmza

Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi

Tekstil Mühendisliği Bölümü Tekstil Bilimleri Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. A. Alper ÖZALP İmza

Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi

Makina Mühendisliği Bölümü Termodinamik Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Hale KARAKAŞ İmza

İstanbul Teknik Üniversitesi Tekstil Teknolojileri ve Tasarım Fakültesi

Tekstil Mühendisliği Bölümü

Üye : Doç. Dr. Hasan Basri KOÇER İmza

Bursa Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi

Lif ve Polimer Mühendisliği Bölümü

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof.Dr.Ali BAYRAM

Enstitü Müdürü

.../.../2018

Bursa U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

.../.../2018

Aylin KAYA

ÖZET

Doktora Tezi

NANOLIFLİ YÜZEYLERDE POLİMER YAPISINDAKİ DEĞİŞİMLERİN MEKANİK ve ISIL ÖZELLİKLERE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Aylin KAYA

Bursa Uludağ Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Aslı HOCKENBERGER

Bu çalışmada, farklı polimer yapılarına sahip üç adet poliamid cipsi, formik asit ile çözelti haline getirilmiş ve tek iğneli elektro çekim makinasında nanolifli yüzeyler üretilmiştir. Her bir poliamid türü için üç ayrı konsantrasyondaki poliamid çözeltisinden üretilen nanoliflerin yüzey özellikleri taramalı elektron mikroskopunda (SEM) incelenmiş ve lif çapları ölçülmüştür. Yapısal özellikler Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) ile, termal özellikler ise diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile belirlenmiştir. Nanolifli yüzeylerin yüzey gerilimi incelenmiştir. Yüzeylerin mekanik özellikleri universal çekme mukavemeti cihazında test edilmiştir. Nanoliflerin mekanik özelliklerinin tespiti için, Hysitron TriboIndenter TI 950 nano indentasyon cihazı ile elastik modül ölçümleri yapılmıştır. Çalışmada elde edilen veriler; nano ölçekte bu üç polimerin lif çapı, kopma mukavemeti, yüzey gerilimi ve ısıl karakterlerin karşılaştırılması için kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Nanolif, poliamid, polimer yapısı, mekanik özellikler, ısıl özellikler, nanoindentasyon

2018, ix + 97 sayfa.

ABSTRACT

PhD Thesis

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF POLYMER STRUCTURE CHANGES ON MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF NANOFIBROUS SURFACES

Aylin KAYA

Bursa Uludag University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Textile Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Asli HOCKENBERGER

The aim of this study is to investigate the effects of different molecular structures on the polyamide electrospun nanofibers. Three different types of polyamides Polyamide 6, polyamide 6.6 and polyamide 4.6 pellets were dissolved in formic acid in three different concentrations and electrospun using a single nozzle electrospinning machine. The surface properties of nanofibers were inspected in Scanning Electron Microscope (SEM) and fiber diameters were measured. Structural changes were inspected using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and thermal inspections were conducted using differential scanning calorimetry (DSC). Surface tension properties were investigated. The mechanical properties of the nanofibrous surfaces were tested in universal tensile testing machine. To investigate mechanical properties of the nanofibers, Hysitron TriboIndenter TI 950 was used to measure elastic modulus. The data obtained from the study were compared to evaluate the changes in the fiber diameter, tensile strength, surface tension and thermal characterization of these three polymers in nano scale.

Key words: Nanofiber, polyamide, polymer structure, mechanical properties, thermal properties, nanoindentation

2018, ix + 97 pages.

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Elektroçekim yöntemi pek çok alanda kullanılabilir, çok çeşitli varyasyonlarda hazırlanabilecek nanolifli yüzeyler oluşturma imkânı sağlar. Buna paralel olarak son yıllarda da oldukça geniş araştırma alanları oluşmuştur. Bu tez çalışmasında poliamid liflerinin elektroçekimle üretilerek mekanik ve ısıl özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu çalışma, diğer poliamid türleri ve poliesterler ile de yapılarak, geniş bir yelpazede karşılaştırma imkânı olabilir. Tezde belirli konsantrasyonda çözeltiler hazırlanmış olup elektroçekimle eğrilebilme limitleri sınırlı olduğundan çok düşük ve çok yüksek konsantrasyonlara çıkılamamıştır. Nanolifli yüzeyler çok hassas olduklarından yüzeysel temas minimuma indirilmeye çalışılmış, testler esnasında bu konuya azami dikkat gösterilmiştir. Daha kalın üretilen yüzeylerde temasın yarattığı etki göreceli olarak azalacağından gelecekteki çalışmalarda bu konuya dikkat edilmesi faydalı olacaktır. Ayrıca yüzeylerin lif çapı ölçümlerinde 100 nm'den ince liflerin daha net görüntülenebilmesi için Field Emission SEM ile çalışmanın daha yararlı olabileceği düşünülmektedir.

Bu çalışmanın yapılması esnasında kullanılan poliamid cipsleri BİSAŞ (PA 6) ve KORDSA (PA 6.6 ve PA 4.6) firmalarından temin edilmiştir. Cipslerin molekül ağırlıklarının tespiti, TÜBİTAK-MAM Kimya Teknolojileri Enstitüsü'nde jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile gerçekleştirilmiştir. Nanolifli yüzey eldesi İTKİB-İTA Eğitim Araştırma ve Danışmanlık Limited Şirketi-İstanbul laboratuvarlarında bulunan KATO Tech Model 2080202 NEU-N model tek iğneli elektroçekim cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği ve TÜBİTAK BUTAL laboratuvarlarından çeşitli testlerde faydalanılmıştır. Nano ölçek testleri için Mustafa Kemal Üniversitesi'nde görevli Arş. Gör. Selma ÖZARSLAN büyük katkıda bulunmuştur. Adı geçen tüm kurum, kuruluş ve kişilere teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasının gerçekleşmesinde bana inanan ve destek olan hocam Prof. Dr. Aslı HOCKENBERGER'e çok teşekkür ederim. Doktora dahil bütün eğitim-öğretim hayatım boyunca bana emek veren tüm hocalarıma saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Başta annem olmak üzere aileme, eşime ve çocuklarıma bu tezin gerçekleşmesinde gösterdikleri fedakarlık ve destek için teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Suni ve Sentetik Tekstil Liflerinin Genel Yapısı.....	3
2.2. Molekül Yapısının Lif Özelliklerine Etkileri	4
2.3. Poliamid Eldesi ve Özellikleri.....	6
2.4. Poliamid 6.....	9
2.5. Poliamid 6.6.....	11
2.6. Poliamid 4.6.....	12
2.7. Moleküler Yapı ve Morfoloji.....	14
2.8. Nanolif Üretim Yöntemleri.....	18
2.8.1. Çekme metodu.....	18
2.8.2. Şablon sentezi metodu.....	20
2.8.3. Faz ayrımı metodu.....	22
2.8.4. Kendinden inşa metodu.....	23
2.9. Elektroçekim Yöntemi.....	23
2.10. Elektroçekim Prosesine Etki Eden Faktörler.....	25
2.11. Elektroçekim Prosesinde Poliamidlerin Kullanılması.....	27
2.12. Elektroçekimle Üretilen Nanoliflerin Yapısal Özellikleri.....	31
2.13. Nanoindentasyon ile Elastik Modül Ölçümü.....	36
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	41
3.1. Materyal.....	41
3.2. Yöntem.....	42
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	48
5. SONUÇ.....	90
KAYNAKLAR.....	94
ÖZGEÇMİŞ.....	97

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
ν	Poisson oranı
R	Yarıçap
E	Elastik modül
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T_m	Erime sıcaklığı
ΔH_f	Erime entalpisi
P	İndenter yükü
h	İndenter ucunun batma derinliği
x	Büyütme miktarı (SEM)

Kisaltmalar	Açıklama
PA	Poliamid
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
XRD	X-ışınları kırınım cihazı
WAXRD	Geniş açılı X ışını kırınım cihazı
PAN	Poliakrilonitril
PE	Polietilen
PCL	Polikaprolaktan
LAMMPS	Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator
CV	Değişim katsayısı
G	Gauge (İğne çapı ölçüsü)
Std	Standart

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. A-B yapılı poliamid polimer yapısı.....	6
Şekil 2.2. A-A/B-B yapılı poliamid polimer yapısı	6
Şekil 2.3. Kaprolaktamdan halka açma polimerizasyonu ile PA 6 eldesi	10
Şekil 2.4. PA 6.6 eldesi için gerçekleştirilen kondenzasyon reaksiyonu	11
Şekil 2.5. PA 4.6 moleküler yapısı.....	12
Şekil 2.6. PA 6 yapıtaşında atomların yerleşimi.....	14
Şekil 2.7. PA 6.6 yapıtaşında atomların yerleşimi.....	14
Şekil 2.8. PA 6'nın alfa formda monoklinik birim hücresi.....	15
Şekil 2.9. PA 6.6 'nın triklinik birim hücresi.....	15
Şekil 2.10. Morfolojik detayları ile PA 6 için önerilmiş bir model: 1 fibril, 2 kristalitler, 3 fibriller arası bölgelerde kısmi olarak genişlemiş moleküller, 4 lameller arası bölgede bağ molekülleri, 5 serbest zincir uçları, 6 boşluklar.....	17
Şekil 2.11. Çekme metodu ile nanolif üretimi.....	19
Şekil 2.12. Çekme metodu ile üretilmiş polimetilmetakrilat (PMMA) nanolifi	19
Şekil 2.13. Şablon sentezi metodu prensipleri.....	20
Şekil 2.14. Şablon sentezi metodu için sentezlenen anodik alüminyum oksit (AAO) kalıpların kuşbakışı görünümü (a) ve buna ait Fourier dönüşümü (üst kenar resmi) ile enine görünümü (b).....	21
Şekil 2.15. Şablon sentezi metodu ile üretilmiş polistiren (PS) nanotüpler.....	21
Şekil 2.16. Faz ayırımı metodunun prensipleri.....	22
Şekil 2.17. Faz ayırımı metodu ile üretilmiş biobozunur alifatik polyester nano gözenekli yapı.....	23
Şekil 2.18. Elektroçekim prosesinin temel prensipleri.....	24
Şekil 2.19. Poliamid-n yapısı.....	27
Şekil 2.20. Poliamid-m.n yapısı.....	27
Şekil 2.21. PA 4.6 konsantrasyonunun ortalama lif çapı üzerindeki etkisi.....	29
Şekil 2.22. PA 4.6 (▲), PA 6.6 (●) ve PA 6 (■) nanolifli yüzeylere ait gerilim-gerinim eğrileri.....	30
Şekil 2.23. Tek bir polioksimetilen (POM) nanolifindeki nanofibrilin şematik gösterimi.....	32
Şekil 2.24. Elektroçekimli liflerin sıkıca paketlenmiş lameller ve fibrilli yapısını gösteren yüzey morfolojisi (a) 150 nm (b) 450 nm çapında polikaprolaktan (PCL) liflerine ait AFM faz görüntüleri.....	33
Şekil 2.25. Elektroçekimli Naylon 6.6 lifi ile işlem görmemiş (çekilmemiş) Naylon 6.6 cipslerinin erime sıcaklığı ve erime entalpisini karşılaştıran DSC eğrileri.....	34
Şekil 2.26. Elektroçekimli polikaprolaktan liflerinde lif çapı ile modül arasındaki ilişki	35
Şekil 2.27. Bir rijit indenter ile E modüle sahip düz numunenin temasının şematik görünümü.....	37
Şekil 2.28. Indentasyon testinde (a) elastik plastik katı ve (b) viskoelastik katı için küre indenter ile ölçüm sonucu görülen yük-yer değiştirme eğrileri ile (c) kırılğan bir malzemede oluşan kalıntı izin kenarlarından yayılan çatlaklar.....	39
Şekil 3.1. PA 6'nın moleküler formülü.....	41
Şekil 3.2. PA 6.6'nın moleküler formülü.....	41
Şekil 3.3. PA 4.6'nın moleküler formülü.....	41
Şekil 3.4. Formik asidin moleküler formülü.....	42
Şekil 3.5. Yüzeysel üretiminde kullanılan tek iğneli elektroçekim makinası.....	43

Şekil 3.6. Viskozite ölçümlerinde kullanılan viskozimetre.....	44
Şekil 3.7. Yüzey kalınlık ölçümlerinde kullanılan kalınlık ölçer.....	44
Şekil 3.8. Yüzey mukavemet ölçümlerinde kullanılan mukavemet ölçüm cihazı.....	45
Şekil 3.9. TESCAN VEGA3 model taramalı elektron mikroskobu.....	45
Şekil 3.10. Perkin Elmer Spectrum 2000 Explorer model FT-IR spektrofotometresi....	46
Şekil 3.11. Perkin Elmer marka Sapphire model DSC cihazı.....	46
Şekil 3.12. Yüzey gerilimi ölçüm cihazı.....	47
Şekil 3.13. Hysitron TriboIndenter TI 950 cihazı.....	47
Şekil 4.1. PA 6 %13 konsantrasyonla hazırlanmış nanolifli yüzeyin taramalı elektron mikroskop yüzey görüntüsü (4000x).....	48
Şekil 4.2. PA 6 %16 konsantrasyonla hazırlanmış nanolifli yüzeyin taramalı elektron mikroskop yüzey görüntüsü (4000x).....	49
Şekil 4.3. PA 6 %20 konsantrasyonla hazırlanmış nanolifli yüzeyin taramalı elektron mikroskop yüzey görüntüsü (4010x).....	49
Şekil 4.4. PA 6.6 %13 konsantrasyonla hazırlanmış nanolifli yüzeyin taramalı elektron mikroskop yüzey görüntüsü (4010x).....	50
Şekil 4.5. PA 6.6 %16 konsantrasyonla hazırlanmış nanolifli yüzeyin taramalı elektron mikroskop yüzey görüntüsü (4000x).....	50
Şekil 4.6. PA 6.6 %20 konsantrasyonla hazırlanmış nanolifli yüzeyin taramalı elektron mikroskop yüzey görüntüsü (4000x).....	51
Şekil 4.7. PA 4.6 %13 konsantrasyonla hazırlanmış nanolifli yüzeyin taramalı elektron mikroskop yüzey görüntüsü (4000x).....	51
Şekil 4.8. PA 4.6 %16 konsantrasyonla hazırlanmış nanolifli yüzeyin taramalı elektron mikroskop yüzey görüntüsü (3380x).....	52
Şekil 4.9. PA 4.6 %20 konsantrasyonla hazırlanmış nanolifli yüzeyin taramalı elektron mikroskop yüzey görüntüsü (4000x).....	52
Şekil 4.10. PA 6 %20 konsantrasyonla hazırlanmış numunenin çap ölçümleri.....	53
Şekil 4.11. PA 6.6 %16 konsantrasyonla hazırlanmış numunenin çap ölçümleri.....	53
Şekil 4.12. PA 4.6 %20 konsantrasyonla hazırlanmış numunelerin çap ölçümleri.....	54
Şekil 4.13. PA 6 cips ve değişik konsantrasyonda çözeltilisinden üretilen nanolifli yüzeylere ait FT-IR spektrumları.....	57
Şekil 4.14. PA 6.6 cips ve değişik konsantrasyonda çözeltilisinden üretilen nanolifli yüzeylere ait FT-IR spektrumları.....	58
Şekil 4.15. PA 4.6 cips ve değişik konsantrasyonda çözeltilisinden üretilen nanolifli yüzeylere ait FT-IR spektrumları.....	59
Şekil 4.16. PA 6 cipse ait DSC diagramı.....	61
Şekil 4.17. PA 6 %13 konsantrasyonla hazırlanan nanolifli yüzeye ait DSC diagramı.....	62
Şekil 4.18. PA 6 %16 konsantrasyonla hazırlanan nanolifli yüzeye ait DSC diagramı.....	62
Şekil 4.19. PA 6 %20 konsantrasyonla hazırlanan nanolifli yüzeye ait DSC diagramı.....	63
Şekil 4.20. PA 6.6 cipse ait DSC diagramı.....	63
Şekil 4.21. PA 6.6 %13 konsantrasyonla hazırlanan nanolifli yüzeye ait DSC diagramı.....	64
Şekil 4.22. PA 6.6 %16 konsantrasyonla hazırlanan nanolifli yüzeye ait DSC diagramı.....	64
Şekil 4.23. PA 6.6 %20 konsantrasyonla hazırlanan nanolifli yüzeye ait DSC diagramı.....	65
Şekil 4.24. PA 4.6 cipse ait DSC diagramı.....	65

Şekil 4.25. PA 4.6 %13 konsantrasyonla hazırlanan nanolifli yüzeye ait DSC diagramı.....	66
Şekil 4.26. PA 4.6 %16 konsantrasyonla hazırlanan nanolifli yüzeye ait DSC diagramı.....	66
Şekil 4.27. PA 4.6 %20 konsantrasyonla hazırlanan nanolifli yüzeye ait DSC diagramı.....	67
Şekil 4.28. PA 6 %13 konsantrasyondan hazırlanan nanolifli yüzeyde nanoindenter uç batma derinliği ile bu derinlik için ölçülen indirgenmiş modül arasındaki ilişkiye ait grafik.....	73
Şekil 4.29. PA 6 %16 konsantrasyondan hazırlanan nanolifli yüzeyde nanoindenter uç batma derinliği ile bu derinlik için ölçülen indirgenmiş modül arasındaki ilişkiye ait grafik.....	75
Şekil 4.30. PA 6 %20 konsantrasyondan hazırlanan nanolifli yüzeyde nanoindenter uç batma derinliği ile bu derinlik için ölçülen indirgenmiş modül arasındaki ilişkiye ait grafik.....	77
Şekil 4.31. PA 6.6 %13 konsantrasyondan hazırlanan nanolifli yüzeyde nanoindenter uç batma derinliği ile bu derinlik için ölçülen indirgenmiş modül arasındaki ilişkiye ait grafik.....	79
Şekil 4.32. PA 6.6 %16 konsantrasyondan hazırlanan nanolifli yüzeyde nanoindenter uç batma derinliği ile bu derinlik için ölçülen indirgenmiş modül arasındaki ilişkiye ait grafik.....	81
Şekil 4.33. PA 6.6 %20 konsantrasyondan hazırlanan nanolifli yüzeyde nanoindenter uç batma derinliği ile bu derinlik için ölçülen indirgenmiş modül arasındaki ilişkiye ait grafik.....	83
Şekil 4.34. PA 4.6 %13 konsantrasyondan hazırlanan nanolifli yüzeyde nanoindenter uç batma derinliği ile bu derinlik için ölçülen indirgenmiş modül arasındaki ilişkiye ait grafik.....	85
Şekil 4.35. PA 4.6 %16 konsantrasyondan hazırlanan nanolifli yüzeyde nanoindenter uç batma derinliği ile bu derinlik için ölçülen indirgenmiş modül arasındaki ilişkiye ait grafik.....	87
Şekil 4.36. PA 4.6 %20 konsantrasyondan hazırlanan nanolifli yüzeyde nanoindenter uç batma derinliği ile bu derinlik için ölçülen indirgenmiş modül arasındaki ilişkiye ait grafik.....	89

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Önemli poliamidlerin kimyasal yapıları.....	8
Çizelge 2.2. Bazı polimerlerin eriyikten elektroçekim işlemi için proses sıcaklıkları	27
Çizelge 3.1. Elektroçekimde kullanılan poliamid cipslerin özellikleri.....	42
Çizelge 3.2. Nanolifli yüzey oluşturma koşulları.....	43
Çizelge 4.1. Nanolifli yüzey ortalama lif çapları.....	52
Çizelge 4.2. Nanolifli yüzey ortalama yüzey kalınlıkları.....	54
Çizelge 4.3. Nanolifli yüzey mukavemetleri.....	55
Çizelge 4.4. Nanolifli yüzeylerin ortalama yüzey temas açıları.....	56
Çizelge 4.5. PA 6 Nanolifli yüzeylerin kristalinite oranları.....	68
Çizelge 4.6. PA 6.6 Nanolifli yüzeylerin kristalinite oranları.....	69
Çizelge 4.7. PA 4.6 Nanolifli yüzeylerin kristalinite oranları.....	70
Çizelge 4.8. PA 6 %13 konsantrasyondan hazırlanan nanolifli yüzeyde nanoindenter uç batma derinliği ile bu derinlik için ölçülen modülü.....	72
Çizelge 4.9. PA 6 %16 konsantrasyondan hazırlanan nanolifli yüzeyde nanoindenter uç batma derinliği ile bu derinlik için ölçülen modülü.....	74
Çizelge 4.10. PA 6 %20 konsantrasyondan hazırlanan nanolifli yüzeyde nanoindenter uç batma derinliği ile bu derinlik için ölçülen modülü.....	76
Çizelge 4.11. PA 6.6 %13 konsantrasyondan hazırlanan nanolifli yüzeyde nanoindenter uç batma derinliği ile bu derinlik için ölçülen modülü.....	78
Çizelge 4.12. PA 6.6 %16 konsantrasyondan hazırlanan nanolifli yüzeyde nanoindenter uç batma derinliği ile bu derinlik için ölçülen modülü.....	80
Çizelge 4.13. PA 6.6 %20 konsantrasyondan hazırlanan nanolifli yüzeyde nanoindenter uç batma derinliği ile bu derinlik için ölçülen modülü.....	82
Çizelge 4.14. PA 4.6 %13 konsantrasyondan hazırlanan nanolifli yüzeyde nanoindenter uç batma derinliği ile bu derinlik için ölçülen modülü.....	84
Çizelge 4.15. PA 4.6 %16 konsantrasyondan hazırlanan nanolifli yüzeyde nanoindenter uç batma derinliği ile bu derinlik için ölçülen modülü.....	86
Çizelge 4.16. PA 4.6 %20 konsantrasyondan hazırlanan nanolifli yüzeyde nanoindenter uç batma derinliği ile bu derinlik için ölçülen modülü.....	88
Çizelge 4.17. Poliamid 6, 6.6 ve 4.6 nanoliflerinin üç ayrı konsantrasyonunda ölçülen modül (MPa).....	89

1. GİRİŞ

Lif eldesi ve bu liflerden insanların günlük ihtiyaçları için gerekli olan tekstil ürünlerinin üretimi, en eski çağlardan beri sosyal toplumun bir faaliyetidir. Bitkisel ve hayvansal lifler, çeşitli metotlarla işlenerek iplik, kumaş bazen de keçe gibi dokusuz yüzey olarak üretilerek insanların ihtiyaç duyduğu eşyalara dönüştürüle gelmiştir. Üretim metotları yüzyıllar içinde makineleşmiş, hızlanmış, modernize olmuştur. Bununla birlikte temel prensipler hep aynı kalmıştır. Rejenere lifler ve 1930'larda sentetik liflerin icat edilmesiyle bu materyallerden iplik ve yüzey oluşturma için yeni olasılıklar da gündeme gelmiştir.

Buhar gücünün sanayide kullanılmasının yol açtığı makineleşmeyle birlikte artan üretim hızlarıyla daha ince lif ve iplik eldesi mümkün olmuştur. Lif inceliğinin artması ile birim hacim başına düşen yüzey alanı artar. Bunun sonucu olarak lifin kullanım alanıyla ilgili olarak birçok avantaj elde edilir. Mikrometre boyutlarından nanometre boyutuna inen lif çapları ile yüzey gerilimi özellikleri ve mekanik özellikler olumlu yönde değişir.

Elektroçekim yöntemi, lif çapı nanometre boyutlarında lifli yüzey eldesi için uygulanan metotlardan birisidir. Prensip olarak yüksek gerilim altındaki alana maruz bırakılan sıvı haldeki polimerin zıt yüklü yüzey üzerine biriktirilmesi esasına dayanır. Nanolifli yüzey üretimi için literatürde adı geçen başka metotlar da vardır ve bu metotların her birinin diğerine göre üretim hızı, kullanılan polimeri sıvı hale getirme metodu, elde edilen ürünün özellikleri bakımından diğerine göre farklılıkları ve avantaj/dezavantajları vardır. Ancak tekstil endüstrisinde kullanılmak üzere üretilecek liflerin sürekli lif olarak eldesi için en uygun ve günümüzde en yaygın olarak araştırılıp kullanılan metot elektroçekimdir. Konvansiyonel üretimde yaygın olarak kullanılan polimerler elektroçekim ile de çalışılmakta ve elde edilen liflerin özellikleri incelenmektedir.

Bu çalışmada, üç ayrı poliamid türünün farklı konsantrasyonlarda çözeltileri, elektroçekim yöntemi kullanılarak nanolifli yüzeyler oluşturulmuş, bu yüzeylerin mekanik, ısıl ve nano ölçekte elastik modül özellikleri incelenmiştir.

Bu doktora tezinin kaynak araştırmasının yer aldığı ikinci bölümde sentetik lifler ve molekül yapılarının lif özelliklerine etkileri, poliamid liflerinin eldesi, tezde kullanılan üç tip poliamidin (PA 6, PA 6.6 ve PA 4.6) genel yapısı ve özellikleri, bu liflerin moleküler yapı ve morfolojileri, nanolif üretim yöntemleri hakkında kısa bilgi ve tez çalışmasında kullanılan elektroçekim yöntemi hakkında detaylar ile nanoindentasyon yöntemi ile modül ölçümü hakkında bilgi verilmiştir. Materyal ve Yöntem bölümünde tez çalışmasının gerçekleştirilmesinde kullanılan polimerler, kimyasallar, elektroçekim ünitesi, kullanılan test ve ölçüm ekipmanları ile elektroçekim işleminin koşulları tanıtılmıştır. Dördüncü bölümde ise tez çalışmasında üretilen nanolifli yüzeylerin fiziksel, ısıl ve mekaniksel özelliklerine dair elde edilen test ve analiz sonuçları verilmiş, nano indentasyon ölçümleri ile elde edilen sonuçlar da incelenmiştir. Tartışma ve Sonuç bölümünde veriler birbirleriyle ve literatürde yer alan bilgilerle karşılaştırılarak çalışmanın sonunda elde edilen bilgiler yorumlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Suni ve Sentetik Tekstil Liflerinin Genel Yapısı

Genel olarak suni ve sentetik liflerin tekstil veya kompozit uygulamalarında kullanılabilmesi için mukavemet/ağırlık oranlarının yüksek olması gerekir. Bu lifler; poliester, poliamid, poliolefin ve akrilik gibi sentetik veya selüloz gibi doğal polimerlerin, eriyikten veya çözültiden yaş veya kuru çekim metotları ile üretilmesi ile elde edilirler. Doğal lifler, selüloz veya hayvansal protein esaslı olurken bunların uygun kimyasallarla sıvı hale getirilerek istenen incelik ve lif boyunda üretilmesiyle rejenere lifler üretilir. Sentetik lifler, genellikle yarı kristalin polimerlerden, uzunluk/çap oranı 100'ü aşacak şekilde filamentler olarak çekimle elde edilir. Liflere çekim işlemi esnasında yüksek tenasite kazandırmak amacıyla tek bir yönde germe-çekme işlemi uygulanır. Lifler bir eriyikten veya konsantre çözültiden (yaş veya kuru çekim) üretilir. Çok sayıda kontinü lifin, iplik eksenine paralel olarak konumlanmış halde bir araya getirilmesi ile iplik oluşumu meydana gelir. İstenen özelliklere bağlı olarak kesikli olarak ta hazırlanabilen liflerin iplik halinde yalancı büküm, puntalama, büküm gibi işlemlerle nihai formunu alması sağlanır. 2001 yılı verilerine göre Amerika'da sentetik lif pazarında önde gelen üç lif sırasıyla poliester, olefinler ve poliamidlerdir (Fried 2003). Poliamidler, %25'in üzerinde pazar payına sahiptirler ve ana kullanım alanları halılar, giysiler, lastik takviyesi ve çeşitli endüstriyel uygulamalardır. Bu poliamidler (veya ticari adıyla "Naylon"), ya diaminler ve dikaoboksilik asitten elde edilmiş A-A/B-B yapılı kondenzasyon polimerleri veya laktamlardan hazırlanmış A-B yapılı kondenzasyon polimerleridir. Alifatik poliamidlere "Naylon" adı verilirken amid gruplarının en az %85'inin aromatik gruplara bağlı olduğu poliamidlere ise "aramid" denir. Aramidler (örn. Nomex ve Kevlar), yüksek performanslı ve pahalı ürünler olduğundan konvansiyonel tekstil tüketim uygulamalarında kullanılmazlar. Bunun yerine kompozitlerde mukavemet arttırıcı olarak, asbest muadili olarak ve lastik kord bezi malzemesi olarak kullanılırlar. Poliamidler, lif uygulamalarına ilave olarak dişli, elektrik anahtarları ve konektörleri, kayak ayakkabıları, otomotivde araç soğutucu tankları gibi pek çok ürün için mühendislik termoplastığı olarak enjeksiyon kalıplamada kullanılmaya elverişlidir.

A-A/B-B yapılı alifatik poliamidler içinde en önde geleni Naylon 6.6 (ya da PA 6.6) veya daha detaylı isimlendirilmesi ile poli(hegzametilenadipamid)dir. Diğer önemli poliamidler, laktamların zincir açılması polimerizasyonu ile üretilirler. Fried (2003), poli(ϵ -kaprolaktam), diğer adıyla Naylon 6 (PA 6)'nın toplam naylon üretiminin %25'ini oluşturduğunu belirtmiştir.

2.2. Molekül Yapısının Lif Özelliklerine Etkileri

Alifatik poliamidler ya da diğer adıyla naylonlar, büyük oranda yarı kristalindirler ve oryante olmuşlardır. Polimer olarak poliamidler mekanik anlamda kuvvetli materyallerdir. Poliamid polimerlerinin yoğunluk, erime noktası ve nem alma içeriği değerleri, poliamid numarası yükseldikçe azalır. Hem PA 6 hem de PA 6.6, iyi termal ve kimyasal dirence sahiptir. Her iki lifin mekanik özellikleri, öncelikli olarak molekül ağırlığı, zincir moleküllerinin oryantasyonu ile beraber polimer zincirleri boyunca molekül ağırlığının dağılımına bağlıdır. Lif çekimi, germe-çekme ve bunları takip eden ısıl işlemlerin koşulları, liflerin mikro ve makro yapısı üzerinde etkilidirler. Ancak fonksiyonel katkı maddeleri ve diğer polimerik bileşenler, iç yapıyı ve nihai lif özelliklerini kuvvetli olarak etkiler. Hem PA 6 hem PA 6.6 yüksek mukavemetli liflerdir. Kristalinite ve moleküler oryantasyona bağlı olarak mukavemet, 50-90cN/tex veya 550-1100 MPa arasında değişebilir. Poliamidler aynı zamanda yüksek uzamaya da sahiptirler. Yapısı gereği kısmen hidrofil olan poliamidlerde nemin kopma uzamasındaki etkisi, mukavemet üzerindeki etkisinden daha büyüktür. Artan sıcaklıkla mukavemet düşer, uzama artar. Sıcaklığın mukavemet ve uzama üzerindeki etkisi, yüksek nemde, düşüktekinden daha fazladır.

PA 6 ve PA 6.6 liflerinin termal davranışı, liflerin kristalin ve amorf yapılarıyla ilişkilidir. Lif çekiminden önce polimer reçetesinde çeşitli katalizörler kullanılarak yapısal farklılıklar geliştirilebilir, bu da farklı termal yanıtları beraberinde getirir. PA 6'nın PA 6.6'dan daha düşük camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime sıcaklığı (T_m) vardır. Yine spesifik ısı kapasitesi, PA 6.6 ve PA 4.6'dan daha düşüktür. PA 6.6'ya oranla daha alt seviyede termal yanıtları olduğundan PA 6, hava taşıtlarının tekerlekleri için takviyesi, otomotiv hava yastıkları ve triger kayışı uygulamaları için hiçbir zaman uygun bir materyal olarak

görülmemiştir. PA 6.6 üretiminde sıklıkla polimerik bileşenlere %2-3 oranında PA 6 ilave edilerek lif üretilir, böylece polimerin lif çekim ve germe işlemleri sırasında işlenebilirliği geliştirilir. Böyle kopolimerik iplikler mükemmel mekanik özellikler gösterirler ve %100 (homopolimer) PA 6.6 bazlı ipliklerle kıyaslanabilir derecede nihai performansları vardır. Ancak termal yanıtlar ve uzun dönemli yaşlanma özellikleri bakımından kopolimerik PA 6.6 lifleri, daha zayıftırlar, bu nedenle trigger kayısı takviyesi, hava yastıkları ve bunların dikiş iplikleri gibi otomotiv güvenlik bileşenlerinde normal olarak kullanılmazlar. Paraşüt, planör paraşüt ve sıcak hava balonu gibi havacılık uygulamalarında da kullanılmaları tavsiye edilmez (Bunsell A.R. 2009).

Hem PA 6 hem de PA 6.6, pek çok kimyasala karşı iyi direnç gösterirler ancak kuvvetli asitler, alkoller ve alkalilerden etkilenirler. Mineral asitler, oda sıcaklığında dahi yavaş hidrolize sebep olurlar ancak nitrik asit veya potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici ajanlar yapıyı parçalayabilir. Naylonların yağlara ve hidrokarbonlara karşı direnci çok iyidir. PA 6 ve PA 6.6, uzun süreler boyunca yüksek sıcaklıklara maruz bırakıldıklarında orijinal mukavemetlerini sürdürmezler ancak ısı stabilizatörleri ve uygun dolgu malzemelerinin yapıya dahil edilmeleri ile bu mukavemet kayıpları en aza indirilebilir.

Yapıları gereği termoplastik olan poliamid lifleri, yüksek sıcaklıklarda çekip kısalırlar. Poliamidlerde termal çekmenin iki elementi vardır: geri dönebilen ve geri dönüşümsüz olan. Eğer poliamid liflerinin belli bir sıcaklıkta belirli bir süre uygun biçimde ısıl fiksesi yapılırsa, bir önceki ısıl işlemin sıcaklığı daha sonraki ısıl işlemlerde aşılmadığı sürece bir daha geri dönüşümsüz ısıl çekme göstermez. Suyun varlığında poliamidin yapısı şişer. Suyun varlığında, artan ısı ile birlikte moleküler hareketlilik, aynı sıcaklıkta kuru ısıda gerçekleşen moleküler hareketlilikten belirgin derecede daha fazla artar. Şişmenin yanında, oda sıcaklığında suyun naylonlar üzerinde uzun vadede belirgin bir etkisi yoktur ancak 150°C'nin üzerindeki yüksek basınçlarda su, hidrolize sebep olabilir.

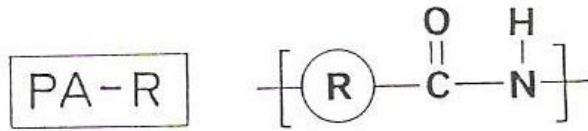
PA 6 ve PA 6.6 liflerinin mükemmel abrasyon direnci vardır. Her iki lif aynı zamanda, yüksek derecede bükme uzaması altında mükemmel eğme yorulması davranışı gösterir. Abrasyon direncinde hem PA 6 hem de PA 6.6 lifleri, yüksek molekül ağırlıklı jel-çekim

polietilen hariç, diğer tüm liflerden üstündür. Benzersiz abrasyon ve eğme yorulması dayanımı yanında PA 6 ve PA 6.6 liflerinin elastikliği ve rezilyans (yaylanma) derecesi çok iyidir. Elastiklik ve rezilyansın mükemmel dengesi, yüksek seviyede boyutsal ve yapısal stabilite sağlar. Bütün bu olumlu özelliklerin bir arada bulunması, uzun zaman süresi boyunca sıklıkla yüksek derecede kuvvet ve uzamalara maruz kalmasına rağmen orijinal şekillerini koruması istenen pek çok sayıda ürünün üretilmesini mümkün kılar. Bayan çorapları, spor eşyaları, araba lastiği takviyeleri, otomobil triger kayışları bu ürünlere örnek olarak gösterilebilir.

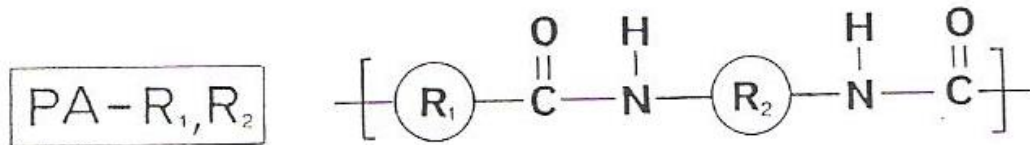
Uzun süre UV ışınlarına maruz bırakıldığında, PA 6 ve PA 6.6 lifleri, mukavemet kaybıyla belirginleşen bir foto-oksidatif bozunma gösterirler. Yüksek sıcaklığa maruz kalma ve polimer reçetesinde titanyum dioksit gibi matlık verici katkı maddelerinin varlığı, foto-oksidatif bozunmayı artırabilir. Foto-oksidatif bozunma prosesinin en aza indirilmesi için sıklıkla uygun UV stabilizatörleri kullanılır (Bunsell 2009).

2.3. Poliamid Eldesi ve Özellikleri

Poliamid, tekrar eden birimleri, amid (-CO-NH) bağları ile bağlanmış makromoleküllerden oluşan yarı kristalin bir polimerdir. Poliamidin molekül formülasyonları Şekil 2.1 ve Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.1. A-B yapılı poliamid polimer yapısı (Charrier 1991)



Şekil 2.2. A-A/B-B yapılı poliamid polimer yapısı (Charrier 1991)

Poliamidlerin yapısında bulunan amid (-CO-NH) bağları, güçlü molekül içi bağlanmayı sağlar ve su gibi polar moleküllere karşı affiniteye sebep olur. Yukarıdaki formüllerde görülen “R” tekrar gruplarının spesifik yapısı, değişik poliamid tiplerinin farklarını belirler.

Molekül yapısı açısından poliamidler; alifatik (lineer yapılı; Naylonlar bu gruba girer) ve aromatik (yapısında aromatik halka grupları bulunduran; aramid lifleri Kevlar, Twaron gibi) olarak iki gruba ayrılır. Alifatik poliamidlerde tekrarlayan grup (R), etilen (CH₂) iken aromatik poliamidlerde benzen (-C₆H₆-)'dir. Ticari olarak bunların karışımları (alifatik-aromatik) olan poliamidler de bulunur (Charrier J.M., 1991).

Doğada proteinler, yün ve ipek gibi doğal poliamidler bulunur. Sentetik olarak üretilen ve doğal liflere alternatif olabilecek kullanım özelliklerine sahip ilk sentetik poliamid, 1935 yılında W.H.Carothers tarafından DuPont firmasının araştırma laboratuvarlarında sentezlenen “Naylon 6.6” dir. Bunu 1938 yılında I.G.Farben firmasından P.Schlack tarafından PA 6'nın sentezlenmesi izlemiştir. PA 6 ve PA 6.6 -ticari isimleriyle Naylon 6 ve 6.6-, ilk kristalin termoplastiklerdir. Takip eden zamanlarda Fransa, PA 1.1 ve 1.2'yi sentezleyerek poliamid alanını daha da genişletmiştir. 1940'larda ticari olarak ilk etapta diş fırçaları ve saç fırçalarının kılları olarak kullanılan poliamid daha sonra kadın çoraplarında ipeğin yerini almak üzere üretilmiştir. İkinci Dünya Savaşı yıllarında sivil kullanımdan ziyade paraşüt kumaşı imalatı başta olmak üzere askeri ve endüstriyel alanlarda kullanım bulmuştur. Poliamid resinlerin kullanıma geçmesi de bu döneme rastlar (Kirshenbaum 1986).

Hammaddeleri bakımından iki tip sentetik poliamid bulunur:

- a- Tek tip temel malzemedden üretilen (poliamid 6 gibi) ve
- b- İki tip temel materyalden üretilen (poliamid 6.6 gibi)

Poliamidlerin isimlendirilmesinde kullanılan sayılar, yapıyı oluşturan monomerlerdeki karbon sayılarını belirtir. Poliamid laktam veya amino asit gibi tek bir monomerden (amino asitten) elde edilmişse tek bir rakam ile amino asitteki karbon sayısı ifade edilir (Naylon 4, Naylon 6, Naylon 11, Naylon 12 gibi). Bir diammin ve bir diasit kullanılarak

poliamid elde edilmesi durumunda ilk sayı daimindeki, ikinci sayı ise diasitteki karbon sayısını belirtir (Naylon 6.6, Naylon 6.10 gibi). Poliamid 6 ve poliamid 6.6 birlikte, ticari naylon lif üretiminin yaklaşık %90'ını teşkil eder (Adanur 1995, Akovalı 1984).

Çizelge 2.1. Önemli poliamidlerin kimyasal yapıları (Fried 2003)

Monomer(s)	Polymer	Structure
Caprolactam	Poly(ϵ -caprolactam) (nylon-6)	$\left[\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_5 \right]$
Hexamethylene diamine adipic acid	Poly(hexamethylene adipamide) (nylon-6,6)	$\left[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]$
Hexamethylene diamine sebacic acid	Poly(hexamethylene sebacamide) (nylon- 6,10)	$\left[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_8-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]$
Isophthaloyl chloride <i>m</i> -phenylenediamine	Poly(<i>m</i> -phenylene isophthalamide) (Nomex™)	$\left[\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]$
Terephthaloyl chloride <i>p</i> -phenylenediamine	Poly(<i>p</i> -phenylene terephthalamide) (Kevlar™)	$\left[\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]$

Poliamid üretimi bir amino asidin kendisiyle halka açılma polimerizasyonu veya diaminlerle diasitlerin birbiri arasında kondenzasyon reaksiyonu ile gerçekleştirilir. Konvansiyonel tekstil lifi üretiminde yüksek sıcaklık ve basınç altında amid bağları ile lifi oluşturan polimerin sentezlenmesi sağlanır. Elde edilen polimer eriyikten çekim metodu ile lif haline getirilir, yüksek hızlarda germe-çekme işlemine maruz bırakılarak makromoleküllerin oryantasyonu ve lifin mukavemet özelliklerinin gelişmesi sağlanır.

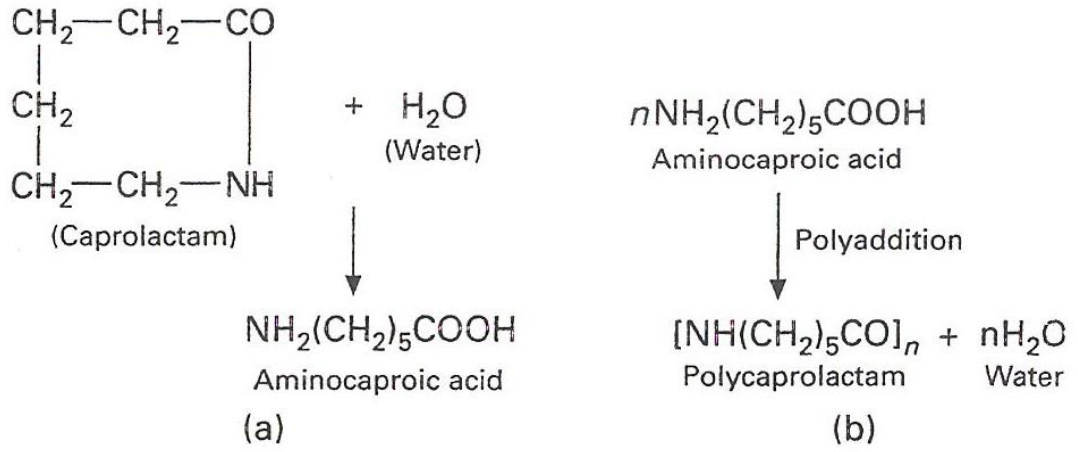
Tüm poliamidler yapılarındaki amid guplarının hidrojen bağlanma karakteristikleri sebebiyle suya karşı hassastır. Su moleküllerine bağlanma eğilimleri (yaklaşık % 8,5) , yapıdaki yüksek oranda amid bağlarının hidrojen bağlanma karakteristiği sebebiyle fazladır. Polimer zincirindeki amid grubu konsantrasyonu azaldıkça su absorpsiyonu azalır; PA 6.6'da su absorpsiyonu yaklaşık %9 iken PA 11'de %1,9'dur (Fried 2003). Bu durum poliamidlerin elektriksel özelliklerinde ve boyutsal stabilitelerinde negatif etki ederken mekanik özellikler bakımından bakıldığında ise su bir plastikleştirici gibi

davranarak çekme mukavemeti ve modülü azaltır, kopma uzamasını dolayısıyla tokluğu arttırır.

PA 6 ve 6.6, lif olmayan poliamid pazarının en baskın üyeleridirler. PA 6.6'nın rijitliği daha yüksektir ancak PA 6'nın hava şartlarına ve ısıl değişimlere dayanımı daha iyidir. İyi bariyer özellikleri sebebiyle PA 6 filmleri, oksijene hassas bazı gıdaların ambalajlanmasında kullanılır. Naylon 11, naylon 12 ve naylon 4.6 gibi diğer alifatik poliamidlerin özel pazarları mevcuttur. Örneğin naylon 11 ve naylon 12 yakıt hatlarının ve basınçlı hava fren borularının yapımında kullanılır (Fried 2003). Poliamidler mühendislik plastikleri (örn.mekanik dişli) üretiminde de yaygın olarak kullanılan polimerlerdendir. Statik ve dinamik yorulma dirençleri yüksektir. Kimyasallara dirençleri genel olarak iyidir. Kuvvetli asitler, oksitleyici ajanlar, çinko klorit gibi bazı tuz çözeltileri polimer yapısını bozucu etki gösterirler. İşlem sıcaklıklarında oksidatif bozunma ve hidroliz meydana gelebilir fakat uygun katkı maddeleri ile bunun önüne geçilebilir. Hidrokarbonlara, küf ve mantarlara, bakterilere ve yiyeceklerde bulunan kimyasallara dayanıklıdır. Poliamidin otomotiv sanayinde kullanım alanı bulmasındaki en önemli etkenlerden biri yüksek hidrokarbon dirençleridir. UV ışınlarına karşı ise dayanıklı değildir; dış ortam kullanımları için UV emiciler, karbon siyahı gibi ilavelerle desteklenmeleri gerekir. Oksijen geçirgenliği düşük olup yağ direnci yüksek olduğundan gıda ambalajlarında da kullanım alanı geniştir (Charrier 1991).

2.4. Poliamid 6

Naylon 6'nın kaprolaktam bileşiğinden elde edilmesi işlemi, 1939'ta Paul Schlack tarafından gerçekleştirilmiştir. Kaprolaktam; siklohegzanolden sentezlenen, beyaz, 69°C erime sıcaklığı olan, halkalı yapıda, kristalin bir bileşiktir. Yüksek kaliteli Naylon 6 lifinin eldesi için kaprolaktamın saflığı kritik önem taşır. Suyun varlığında kaprolaktamın halkalı yapısı açılıp aminkaproik asit oluşur. Poliadiasyon (ve hatta polikondenzasyon) ile takip eden polimerizasyon sonrası polikaprolaktam (bilinen ismi ile Naylon 6) elde edilir. Polikaprolaktam eldesinde en muhtemel mekanizmanın Şekil 2.3'te verilen poliadiasyon olduğu düşünülmektedir (Bunsell 2009).



Şekil 2.3. Kaprolaktamdan halka açma polimerizasyonu ile PA 6 eldesi (Bunsell 2009)

Poliamid 6'nın başlıca özellikleri şöyledir:

Camsı geçiş sıcaklığı: 45-80°C

Erime sıcaklığı: 225-235°C

Erime Entalpsi: 230 J/g

Dekompozisyon sıcaklığı: 435°C

Young modülü: 2800 MPa (oda sıcaklığında)

Lineer termal genişleme katsayısı: 80-90x10⁶/K (oda sıcaklığında)

Termal iletkenlik: 0.22-0.33 W/(m.K)

Yoğunluk: 1.12-1.15 g/cm³ (oda sıcaklığında)

Tenasite: 45-90 cN/tex

Kopma uzaması: 15-40 (%)

Elastisite modülü: 150-500 cN/tex

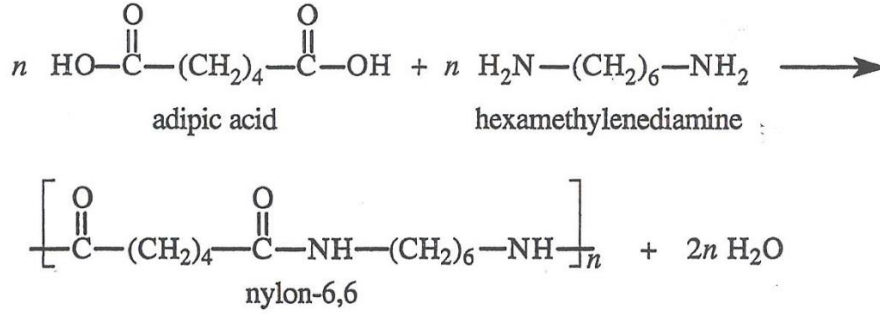
Özgül ısı kapasitesi: 430 J/g/°C

Limit oksijen indeksi: 20

(Bunsell 2009, Anonim 2017a)

2.5. Poliamid 6.6

Poliamid 6.6'nın adipik asit ve hegzametilendiaminden eldesi için gerçekleştirilen kondenzasyon reaksiyonu aşağıdaki gibidir:



Şekil 2.4. PA 6.6 eldesi için gerçekleştirilen kondenzasyon reaksiyonu (Fried 2003)

Poliamid 6.6'nın başlıca özellikleri şu şekilde verilebilir:

Camsı geçiş sıcaklığı: 65-90°C

Erime sıcaklığı: 225-265°C

Erime Entalpsi: 226 J/g

Dekompozisyon sıcaklığı: 430-473°C

Young modülü: 3000 MPa (oda sıcaklığında)

Lineer termal genleşme katsayısı: 35-45x10⁶/K (oda sıcaklığında)

Termal iletkenlik: 0.24-0.33 W/(m.K)

Yoğunluk: 1.13-1.16 g/cm³ (oda sıcaklığında)

Tenasite: 55-90 cN/tex

Kopma uzaması: 15-30 (%)

Elastisite modülü: 250-450 cN/tex

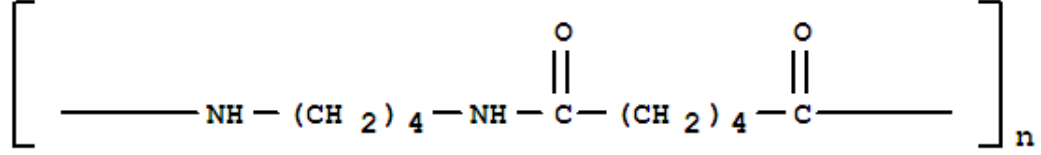
Özgül ısı kapasitesi: 620 J/g/°C

Limit oksijen indeksi: 22

(Bunsell 2009, Anonim 2017a).

2.6. Poliamid 4.6

PA 4.6, 1,4 diaminobütan ile adipik asidin polikondenzasyonu ile üretilir.



Şekil 2.5. PA 4.6 moleküler yapısı (Anonim 2018a)

PA 4.6, PA 6.6'ya benzer bir yapısı olmasına rağmen birim zincir uzunluğunda daha fazla sayıda amid bağları içermesi ve daha simetrik bir yapıya sahip olması sebebiyle kristalinitesinin artmasından dolayı 295 °C gibi daha yüksek bir erime sıcaklığına ve daha hızlı kristallenebilme özelliğine sahiptir (Bunsell 2009). Tüm poliamidler içerisinde en yüksek amid grubu yoğunluğuna ve ticari poliamidler içinde en yüksek erime sıcaklığına sahiptir. %70 gibi yüksek bir kristalinitesi vardır, bu da erime sıcaklığına kadar Young modülünü yüksek tutar. Bundan dolayı PA 4.6, ara sıra çok yüksek sıcaklıklara maruz kalan bileşenlerin üretiminde (örneğin motora yakın otomotiv parçalarında veya kurşunsuz lehimlerin ekstrem sıcaklık dayanımı gerektirdiği elektroniklerde) ideal bir malzeme haline gelir (Anonim 2017b).

Mühendislik polimerleri içerisinde PA 4.6, sağlamlık, aşınma dayanımı, yüksek erime sıcaklığı ile yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Çoğunlukla cam gibi malzemelerle kompozit hale getirilerek enjeksiyon kalıplamada kolaylıkla işlenebilir. Lif olarak üretimde ise PA 6.6 ve poliester için kullanılan ekipmanlarda, tipik düşük oryantasyonlu lif (LOY) çekim hızlarında işlenebilir. Lif çekim işleminden önce polimerin kurutulması gerekir. Degradasyonu en aza indirmek için kısa bir eriyik halde kalma süresi ve 310°C civarında yüksek bir eriyik sıcaklığı gerektirir. Çekilen lif normal bir büküm tesisinde işlenebilir (Bunsell 2009).

PA 4.6, özellikle yüksek sıcaklıklarda mükemmel mekanik özelliklere (yüksek katılık, iyi tokluk ve yüksek sürünme dayanımına sahiptir. Ayrıca daha yüksek kristaliniteye sahip olmasına rağmen diğer poliamidlerden daha fazla su absorblar. Bu özelliklerin pek çoğu PA 4.6'yı nanolifli yüzey üretiminde örneğin filtrasyon için daha yüksek hidrofilitate ve

kompozitler için daha iyi mekanik özellikler bakımından kullanılmak için avantajlı hale getirir (Schoenmaker ve ark. 2012).

Poliamid 4.6'nın başlıca özellikleri şöyledir:

Camsı geçiş sıcaklığı: 70-94°C

Erime sıcaklığı: 290-295°C

Erime Entalpsi: 105 J/g

Dekompozisyon sıcaklığı: 440-450°C

Young modülü: 3300 MPa (oda sıcaklığında)

Lineer termal genleşme katsayısı: 70-80x10⁶/K (oda sıcaklığında)

Termal iletkenlik: 0.3 W/(m.K)

Yoğunluk: 1.18-1.21 g/cm³ (oda sıcaklığında)

Nem geri kazanımı: 3.3 (%)(@%65 bağıl nem ve 21°C'de)

Tenasite: 40-45 cN/tex

Kopma uzaması: 40 (%)

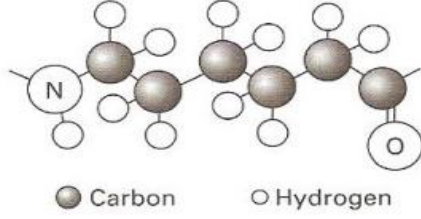
Özgül ısı kapasitesi: 771 J/g/°C

Limit oksijen indeksi:26.3

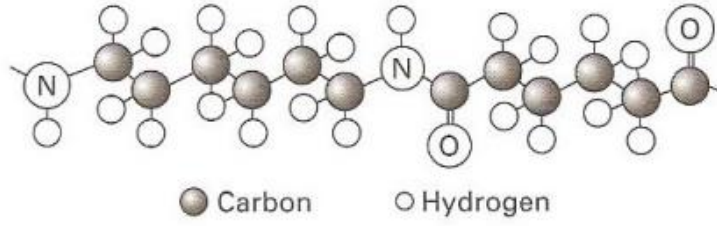
(Bunsell 2009, Anonim 2017a).

2.7. Moleküler Yapı ve Morfoloji

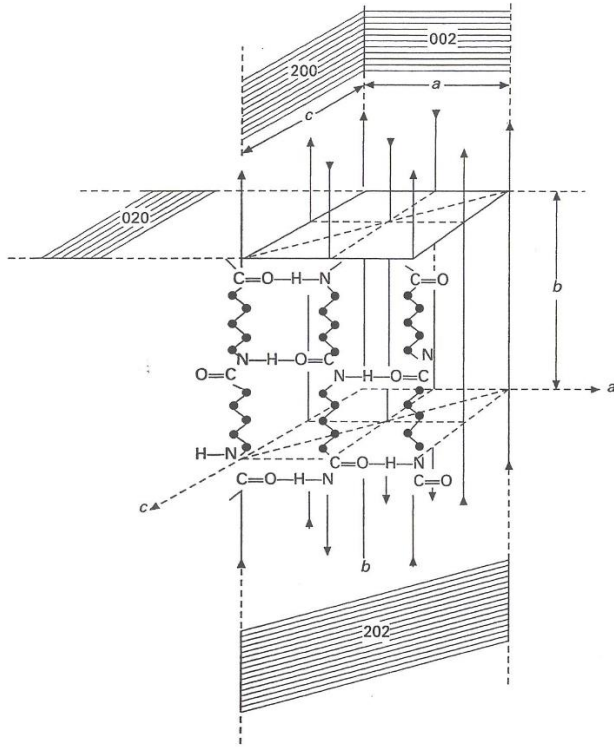
PA 6 ve PA 6.6'nın eldesi Şekil 2.3 ve Şekil 2.4'te gösterilmiştir. Her iki poliamidin karakteristik özelliği, amid bağlarının (-NHCO-) varlığıdır. Polimerlerin yapıtaşları ve bu yapıtaşları içinde atomların yerleşimi PA 6 için Şekil 2.6 ve PA 6.6 için Şekil 2.7'de verilmiştir.



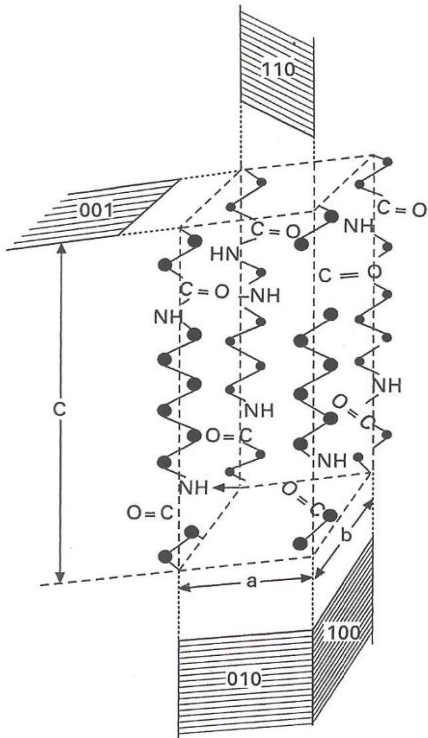
Şekil 2.6. PA 6 yapıtaşında atomların yerleşimi (Bunsell 2009)



Şekil 2.7. PA 6.6 yapıtaşında atomların yerleşimi (Bunsell 2009)



Şekil 2.8. PA 6'nın alfa formda monoklinik birim hücresi (Bunsell 2009)



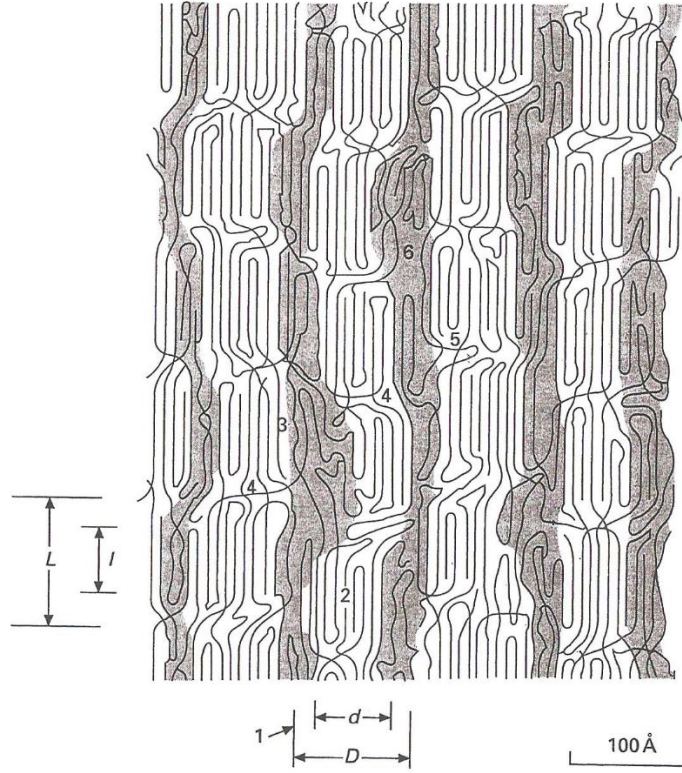
Şekil 2.9. PA 6.6'nın triklinik birim hücresi (Bunsell 2009)

PA 6 ve PA 6.6'nın stabil yapısı, morfoloji içinde alfa formundan kaynaklanır. Bu olay, PA 6'da monoklinik birim hücre, PA 6.6'da ise triklinik birim hücre içinde moleküllerin agregasyonu ile gerçekleşir. PA 6 ve PA 6.6'nın birim hücre yapıları Şekil 2.8 ve 2.9'da gösterilmiştir. Birim hücre yapıları, normal olarak, hidrojen bağlarıyla bağlı uzatılmış düzlemsel zincir segmentlerinin, tabaka yığınları oluşturmak üzere üst üste yığılarak birleşmesiyle oluşur. Görece olarak yüksek hidrojen bağlanmaları sebebiyle zincirden zincire mesafe kolaylıkla değişmez. Ancak van der Waals kuvvetlerinin etkili olduğu tabakalar arası mesafe, daha kolay etkilenir ve kristalizasyon koşulları ve uygulanan dış kuvvetler ile değişmeye daha müsaittir. Naylonlarda metilen grup/amid bağ oranı (-CH₂/-CONH-) arttıkça materyalin fiziksel karakteristikleri, azalan hidrojen bağ konsantrasyonu sebebiyle giderek artan derecede poliolefinlere benzer. Hidrojen bağlarının etkisinin büyüklüğünü anlamak için Naylon 12 ile Naylon 4.6'nın erime dereceleri karşılaştırılabilir: Naylon 12'nin erime derecesi 179°C iken Naylon 4.6'nın erime derecesi 295°C'dir. Naylonların içerisinde ticari olarak en büyük başarıyı yakalayan Naylon 6 ve Naylon 6.6'nın metilen grup/amid bağ oranı (-CH₂/-CONH-) aynıdır fakat Naylon 6.6 zincirinin hem paralel hem de anti-paralel konfigürasyonda kristallenme yeteneği, daha yüksek bir hidrojen bağ konsantrasyonuna, dolayısıyla daha yüksek bir erime sıcaklığına yol açar (Bunsell 2009).

PA 6 ve PA 6.6 için kristalin yapı oluşumu; yapının potansiyel enerjisinin en düşük olmasını sağlamak için zincir segmentlerinin yatayda iyi paketlenmesini gerektirir. Bunun için zincir segmentlerinin, moleküller arası kuvvetler açısından uygun mesafede bulunması gerekir. Bu nedenle poliamid kristal morfolojisinde uzatılmış zincirler, plakalar oluşturacak şekilde hidrojen bağlarıyla birbirleriyle bağlanırlar.

PA 6 ve PA 6.6 lifleri eriyikten çekim ve germe-çekme işlemleriyle üretilirler. Lif eğirme işlemlerinde oluşan genleşmeli akış ve lif germe-çekme işlemlerinden oluşan plastik deformasyon, PA 6 ve PA 6.6 lifleri için mikrofibriler morfoloji oluşturur. Mikrofibriler yapı; birbiri ardına gelen kristalin ve amorf bölgelerin düzenli olarak üst üste yığılmasıdır. Bu iki lifin çeşitli yapısal ve morfolojik özelliklerinin belirlenebilmesi için analitik

ölçümler kullanılarak pek çok çalışma yapılmıştır. Çeşitli morfolojik detaylarla PA 6 için önerilen bir model, Şekil 2.10'da verilmiştir (Bunsell 2009).



Şekil 2.10. Morfolojik detayları ile PA 6 için önerilmiş bir model: 1 fibril, 2 kristalitler, 3 fibriller arası bölgelerde kısmi olarak genişlemiş moleküller, 4 lameller arası bölgede bağ molekülleri, 5 serbest zincir uçları, 6 boşluklar (Bunsell 2009)

PA 6 ve PA 6.6'nın kristalin yapısı, X-ışını dağılımı ve infrared absorpsiyonu gibi çeşitli metotlarla analiz edilebilir. Ayrıca lif germe-çekme işlemleri sırasında yapının tekrar düzenlenmesini karakterize etmek için elektron mikroskopisi de kullanılabilir. Bu teknikler liflerin kristalin yapısındaki alfa, beta ve gama fraksiyonlarını analiz etmek için başarılı bir şekilde kullanılabilir. Örneğin analitik ölçümler, PA 6.6'nın ilk önce gama formunda kristalize olduğu, daha sonra lif germe-çekme işlemleri esnasında ısıtıldıkça dereceli olarak alfa formuna dönüştüğünü göstermiştir. Ayrıca konvansiyonel hızlarda çekilen PA 6 lifleri normal olarak eşit miktarlarda alfa ve gama fraksiyonları içerir. Ancak çekim sıcaklığının artırılması ve yüksek çekim oranı ile birlikte daha yüksek sıcaklıklarda ısı fikse yapılması, lifte gama fraksiyonunun alfa forma dönüşmesine sebep olabilir (Bunsell 2009).

Elektron mikroskobu altında soğuk çekim yapılan PA 6, fibrilli ile lamelli arası bir yapı gösterir ancak böyle bir yapı, farklı ortamda tavlama işlemleri ile tipik fibrilli morfolojiye dönüştürülebilir. Yine pek çok ölçüm, PA 6.6'nın neredeyse denge durumundaki yapısının, zincir yönünde dikey katmanlar arası 0,36 nm'lik bir mesafe gerektirdiğini göstermiştir. Diğer analitik gözlemlerde, yüksek hızlı lif çekiminde sarma hızı arttıkça PA 6.6'nın amorf ve kristalin fazlarındaki oryantasyonun yükseldiği bulunmuştur. Ancak kristalin oryantasyonu, germe-çekme işlemlerinde germe oranı arttıkça hızlıca artmaktadır. Çekilmiş PA 6.6 filamentlerinin çift kırınım indisi ve yoğunluğu, çekim işlemlerindeki sarma hızı arttıkça artar. Bu bahsedilen yapısal karakteristikler, PA 6 liflerinin davranışlarına da çok benzer (Bunsell 2009).

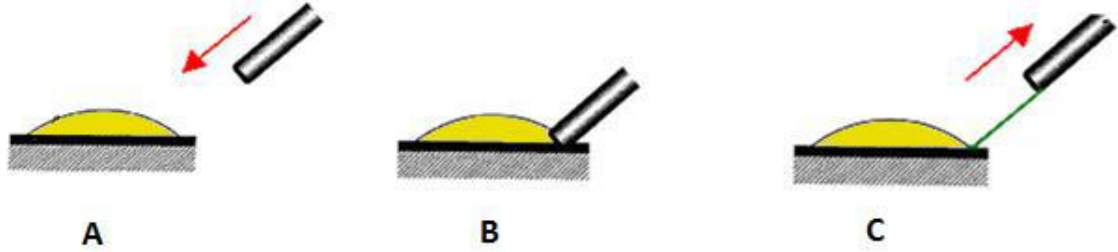
2.8. Nanolif Üretim Yöntemleri

Tekstil liflerinin çaplarının mikrometre (10-100 µm)den mikron altı veya nanometreye azalması ile birlikte liflerin karakteristiğinde birçok olumlu değişme gözlenir. Bu değişmelerin en belirginleri; hacme oranla çok geniş yüzey alanı (bir nanolif için bu oran, bir mikrolifin 103 katı kadar büyük olabilir), yüzey özelliklerinde değişim (yüzey geriliminde artış), üstün mekanik performans (katılık ve kopma mukavemeti)tır. Bu olumlu değişimler, polimer nanolifleri pek çok önemli uygulama için aday haline getirir. Yakın tarihlerde nanolif üretiminde germe, şablon sentezi, faz ayırımı, kendiliğinden düzenlenme, bikomponent liflerden nanolif eldesi, meltblown, elektroçekim gibi pek çok teknik gündeme gelmiştir.

2.8.1. Çekme metodu

Çekme metodu, lif endüstrisindeki kuru çekim işlemine benzer tarzda, tek tek, çok uzun nanolif üretimi sağlar. Çekme işleminde bir mikro manipülatör yardımıyla bir mikro pipet, çözeltinin yüzey ile temas ettiği çizgiye daldırılır ve sıvıdan belirli bir hızla çekilir (Şekil 2.11). Bu metotta çözücünün buharlaşmasıyla viskozite artışı olur ve bunun sonucu olarak liflerin oluşumu gerçekleşir. Çekme esnasında oluşan yüksek deformasyon nedeniyle ortaya çıkan gerilimlere dayanabilen ve hala koheziv kalabilen viskoelastik

malzemeler bu prosesle nanolif haline getirilebilir (Huang ve ark. 2003). Çekme metodu ile 1 mikrondan daha küçük çaplara sahip lifler üretilebilir (Şekil 2.12).



Şekil 2.11. Çekme metodu ile nanolif üretimi (Bajakova ve ark. 2011)



Şekil 2.12. Çekme metodu ile üretilmiş polimetilmetakrilat (PMMA) nanolifi (Bajakova ve ark. 2011)

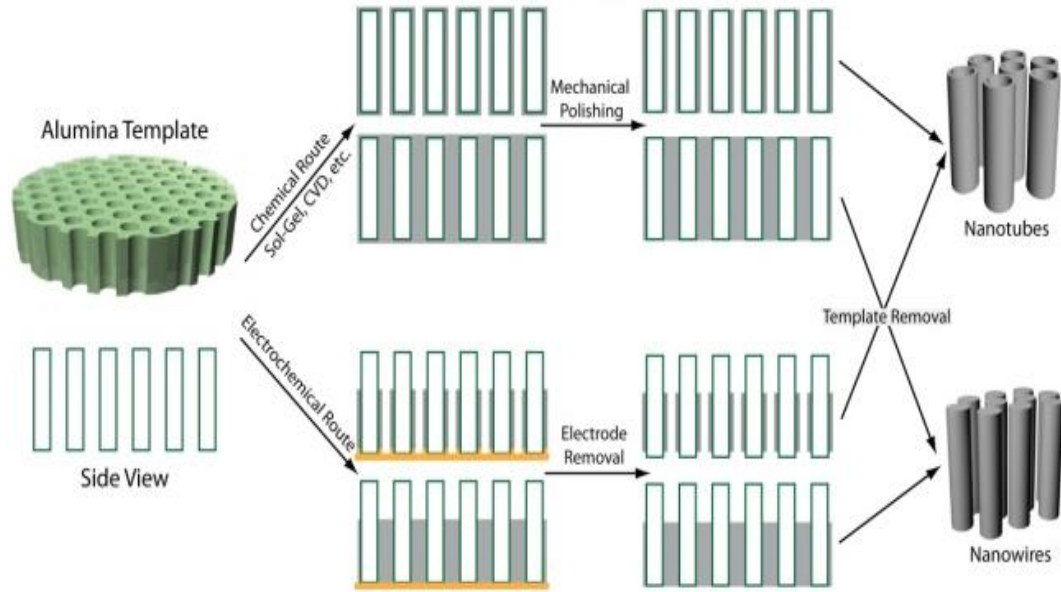
Bu yöntemin en büyük dezavantajları şu şekildedir:

1. Bu yöntemle membran üretimi çok zordur,
2. Fiberlerin çapları 100 nm den büyüktür,
3. Üretilen nanofiberlerin çapları da kontrol edilemez,

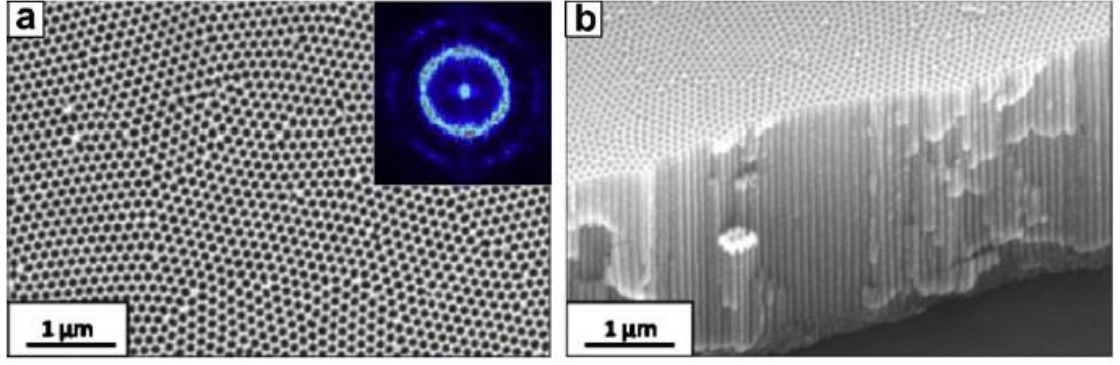
4. Süreksiz bir işlem olması açısından pratik olarak uygulama alanı yoktur (Anonim 2017c)

2.8.2. Şablon sentezi metodu

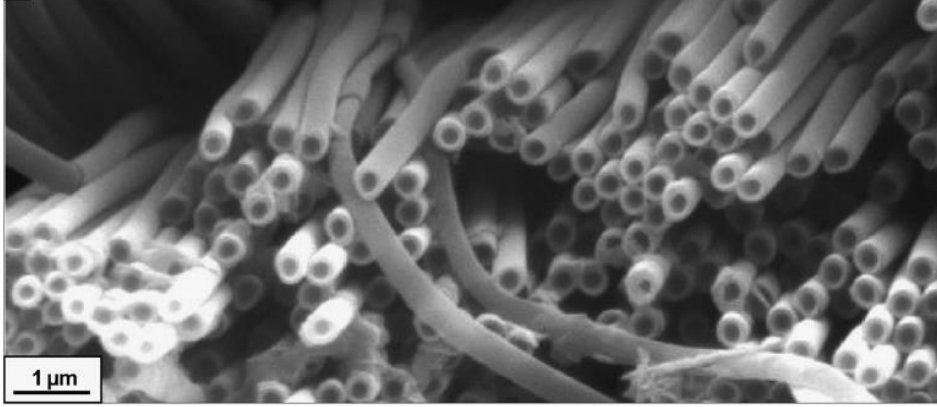
Şablon sentezi, nano gözenekli bir membranın, katı (lif) veya boşluklu (tüp formunda) malzeme üretilmesi için şablon olarak kullanılması metodudur (Şekil 2.13). Şablon olarak en yaygın olarak kullanılan malzeme, ucuzluğu ve yapısal düzenleme yapmada kolaylık sağlaması bakımından anodik alüminyum oksit(AAO)tir (Şekil 2.14). Elde edilmek istenen nihai nano yapının geometrisine göre hazırlanan şablon üzerine uygulanan polimer, şablonun gözenekleri içine çeşitli yollarla (eriterek, çözücüde çözerek, vakumla, baskı ile vs.) basılır. Şablonun mekanik ya da kimyasal olarak uzaklaştırılması ile lif ya da tüp formunda, isteğe göre boyutlandırılmış nano yapılar elde edilir. Çözücü ile hazırlanmış polimer çözeltilerinin kontrollü biçimde buharlaştırılması ile küresel formda nano partiküller dahi bu metotla hazırlanabilir (Martin ve ark. 2012).



Şekil 2.13. Şablon sentezi metodu prensipleri (Anonim 2018b)



Şekil 2.14. Şablon sentezi metodu için sentezlenen anodik alüminyum oksit (AAO) kalıpların kuşbakışı görünümü (a) ve buna ait Fourier dönüşümü (üst kenar resmi) ile enine görünümü (b) (Martin ve ark. 2012)

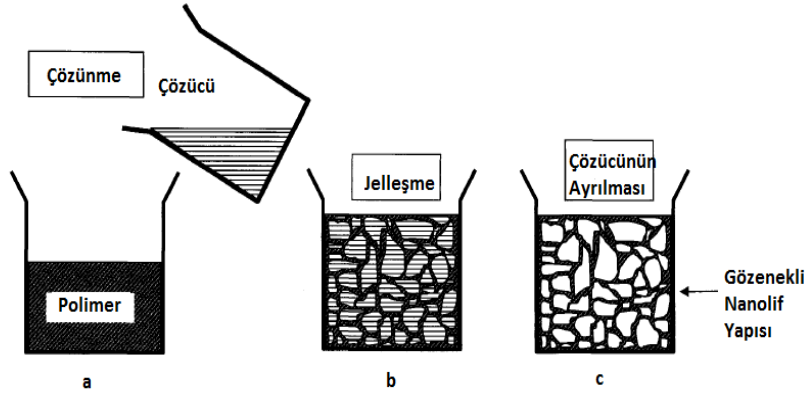


Şekil 2.15. Şablon sentezi metodu ile üretilmiş polistiren (PS) nanotüpler (Martin ve ark. 2012)

Bu metodun en önemli özelliği, elektronik olarak iletken polimerler, metaller, yarı-iletkenler ve karbonlar gibi çok çeşitli hammaddelerden, istenen formda pek çok malzemenin üretilebilmesidir (Şekil 2.15). Lif çapı 3-15 nm aralığına kadar inebilmektedir. Diğer taraftan bu metot ile tek tek, sürekli nanolif üretilemez.

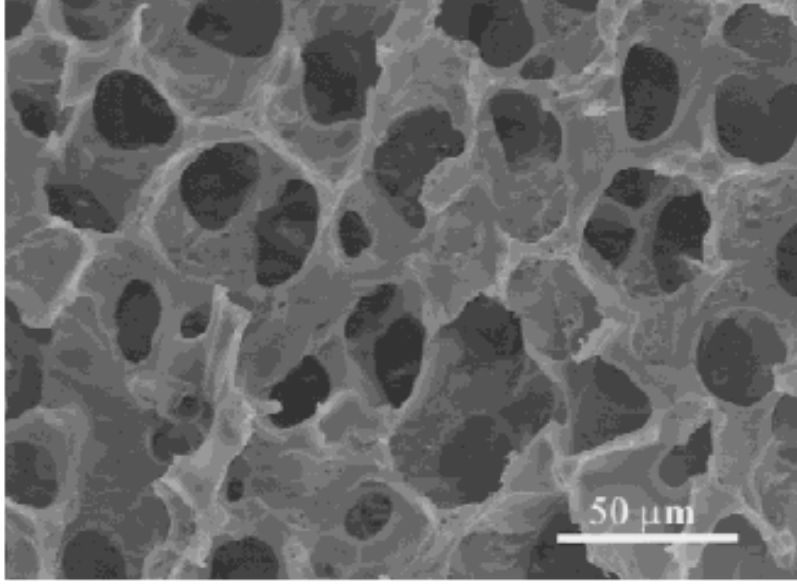
2.8.3. Faz ayrımı metodu

Faz ayrımı; çözdürme, jelleştirme, farklı bir çözücü altında ekstraksiyon, dondurma ve kurutma işlemleri neticesinde nano ölçekte gözenekli köpük üretimi aşamalarını içeren bir metottur (Şekil 2.16). Bu proseste, katı polimerin nano-gözenekli köpük haline dönüşmesi için görece olarak çok uzun bir zaman süresi gerektirir.



Şekil 2.16. Faz ayrımı metodunun prensipleri (Şafak 2012)

Faz ayrımı, gözenekli polimer zarlar üretmek için bir üretim tekniği olarak yıllardır kullanılmaktadır. Polimer çözücü ve polimer çözücü olmayan bileşenlerden oluşan homojen polimer çözeltisinin, termodinamik yöntemle polimerce zengin ve fakir fazlara ayrılarak gözenekli bir yapı elde edilmesi yöntemidir. Bu yöntemde polimer, bir çözücü içerisinde çözülür ve sonra faz ayrımı, ısı olarak indüklenir veya polimer içerisinde çözünmeyen bir çözelti kullanılarak jel oluşumu sağlanır. Oluşan jelden çözücüyü çıkarmak için su kullanılır. Daha sonra jel, polimerin camısı geçiş sıcaklığının altındaki bir sıcaklığa soğutulur ve nanolif yapıyı iskele üretmek için vakum altında dondurularak kurutulur. İstenen yapı, çeşitli porojen maddelerin polimer çözeltisine faz ayrım işlemi esnasında ilave edilmesiyle elde edilebilir. Kullanılan porojenlerin geometrisini, boyutunu ve konsantrasyonunu değiştirerek, elde edilen polimerik malzemenin hem gözenek boyutu hem de oluşan ağ yapının bağlantı şekli kolaylıkla ayarlanabilmektedir. Bu metotla üretilmiş örnek bir nano gözenekli yapı Şekil 2.17’de verilmiştir. Faz ayrılması metodu, çok özel ekipman gerektirmeyen basit bir metottur. (Can ve Ersoy 2014).



Şekil 2.17. Faz ayırımı metodu ile üretilmiş biyobazlı alifatik polyester nano gözenekli yapı (Ma ve Zhang 1999)

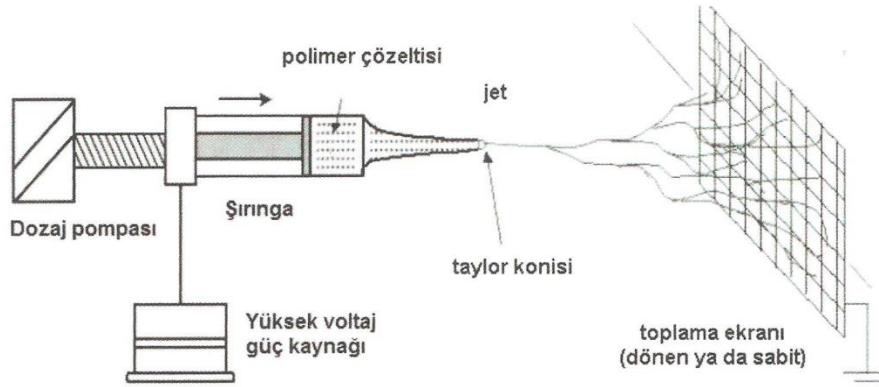
2.8.4. Kendinden inşa metodu

Kendinden inşa; bağımsız, daha önceden var olan bileşenlerin istenen desen ve fonksiyonlara ulaşmak için kendi kendini organize etmesi prosesidir. Moleküller hiçbir dış müdahale olmadan, otonom şekilde yeni dizayn ve yapıları oluşturacak şekilde, kovalent bağlar olmaksızın bağlanarak evrilirler. (Suvannasara ve ark. 2014). Ancak şablon sentezi gibi, kendinden inşa da sürekli polimer nanoliflerinin üretilmesi için çok zaman alan bir prosesdir. Elektroçekimden çok daha ince nanolifler elde edilir. Biyolojik doku iskelelerinin eldesinde, kitin, peptit gibi biyolojik polimerler kullanılarak 10 nm'nin altında lif çaplarına ulaşılabilir. Biyomedikal nanoteknoloji, hücre kültürleri ve moleküler elektronikte kendinden inşa tekniği ile birçok çalışma yapılmaktadır.

2.9. Elektroçekim Yöntemi

Elektro çekim prosesi, çok çeşitli polimerlerden, oldukça basit bir teknikle, tek tek ve sürekli lif üretimi için kullanılan çok yaygın bir işlemdir. Elektrostatik kuvvetler kullanılarak polimer filamentlerinin üretimi için deneysel düzenek oluşturma işleminin fikirselleştirilmesi olarak ortaya çıkışları 1930'lara kadar uzanır. Selüloz asetat çözeltisi, bir elektrik alanına maruz bırakılarak farklı elektriksel yüklere sahip elektrotlar arasında polimer

filamentler oluşturulmuştur. Sistemin temel prensipleri şematik olarak Şekil 2.18’de gösterilmiştir.



Şekil 2.18. Elektroçekim prosesinin temel prensipleri (Uslu 2009)

Elektroçekim prosesinde, polimer uygun bir çözücüde çözülür veya ısı ile eritilir, bir ucu kapalı ve dozaj pompası ile istenen miktarda lifi uca iletebilen sisteme bağlı, öbür ucunda küçük bir delik bulunan, genellikle cam bir pipetin içine yerleştirilir. Daha sonra polimer çözeltisi/eriyiği ve pipetin açık ucunun yakınındaki bir toplayıcı levhaya (veya silindire) 50 kV'a kadar gerilim uygulanır.

Elektro-çirme sisteminin temelde 4 bileşeni vardır:

- (i) yüksek voltaj güç kaynağı,
- (ii) dozaj pompası
- (iii) şırınga ve
- (iv) metal malzemeden yapılmış sabit veya dönen bir toplama levhası.

Bu teknikte ilk aşamada polimer uygun bir çözücüde çözülür. Çözelti şırıngalara alınır ve dozaj pompasına yerleştirilir. Dozaj pompası istenilen akıma ayarlanır ve çalıştırılır. Yüksek voltaj kaynağı açılır. Metal toplaç ile dozaj pompası arasına uygulanan yüksek voltaj kritik değere ulaştığında, şırınganın ucunda asılı bir damlacık olarak duran çözelti, jet biçiminde ve elektriksel olarak yüklenmiş olarak toplama levhası veya silindirine doğru hareket etmeye başlar, lif eğirmeye başlanır. Voltajın kritik değere ulaşmasından hemen önce, yani elektriksel itme kuvvetleri yüzey gerilimini yenmeden az önce, damlacık ucunda “Taylor konisi” adı verilen bir şekil oluşur. Elektrik alanı biraz daha arttırıldığında çözeltinin yüzey gerilimi uygulanan elektrostatik kuvvetlere karşı gelemez

ve jet koni şeklini almış damlacıktan toplayıcıya doğru fırlar. Şırınganın ucundan çıkan jette elektrostatik itme kuvvetlerinden dolayı kıvrılma hareketi gözlenir. Bu jet, kıvrılma hareketinin ve jet içindeki çözücünün buharlaşmasıyla incelik ve toplama levhasında çapları nano boyutta, rasgele olarak lifler halinde birikir (Uslu 2009).

2.10. Elektroçekim Prosesine Etki Eden Faktörler

Elektroçekim yöntemiyle nanolif eldesinde etkili olan parametreler üç grupta toplanabilir:

1. Çözelti parametreleri
2. Proses parametreleri
3. Ortam parametreleri

1. Çözelti parametreleri:

1.1. Viskozite: Hazırlanan polimer-çözücü karışımının viskozitesi arttıkça, düşük boncuk oluşumu ve nihayetinde boncuk oluşumunun ortadan kalkması ile lif çapında artış görülmesine sebep olur.

1.2. Polimer konsantrasyonu: Çözelti içindeki polimerin konsantrasyonu arttıkça lif çapı artar.

1.3. Polimerin molekül ağırlığı: Molekül ağırlığı arttıkça boncuk ve damlacık sayısı azalır.

1.4. İletkenlik: Polimer çözeltisinin iletkenliği arttıkça lif çapı azalır.

1.5. Yüzey gerilimi: Lif morfolojisiyle bir ilişkisi kurulamamıştır ancak çözeltinin yüzey gerilimi yükseldikçe proses esnasında oluşan jetin stabilitesi bozulmaktadır.

2. Proses parametreleri:

2.1. Uygulanan voltaj: Elektroçekim için uygulanan gerilim arttırıldıkça elde edilen lif çapı azalır.

2.2. Uç-toplayıcı mesafesi: Bu mesafe çok az veya çok fazla olduğunda boncuk oluşumu görülür. Düzgün lif eldesi için optimum mesafe ayarlanması, işlem esnasında gerçekleştirilir.

2.3. Besleme oranı/Akış oranı: Akış oranı azaldıkça lif çapı azalır, çok yüksek akış oranında boncuk oluşumu görülür.

3. Ortam parametreleri:

3.1. Nem: Yüksek nemde elektroçekim uygulanırsa lif üzerinde yuvarlak gözenekler görülür.

3.2. Sıcaklık: Sıcaklıkta artış olduğunda elde edilen lif çapında azalma görülür (Bhardwaj ve Kundu 2010).

Polimerin uygun çözücü ile sıvılaştırılarak elektroçekim işlemine tabi tutulmasının yanı sıra termoplastik polimerlerde ısı uygulayarak eriyikten elektroçekim işlemi de gerçekleştirilebilmektedir. Eriyikten elektroçekim ile çözüldüden elektroçekim prosesinde görülebilen çözücü birikmesi ve toksisite sebebiyle ortaya çıkan bazı teknik sınırlamalar aşılarak pek çok uygulamaya yeni yaklaşımlar getirilebilmektedir. Çözücülerin bir kısmının sağlığa ve çevreye zararlı olması, çözücü maliyetlerinin yüksek ve işlem esnasında buharlaşan kısmının geri dönüşüme tabi tutulamaması, çözüldüden elektroçekim metodunun önündeki engellerdir. Eriyikten elektroçekim yönteminde, polimer çözüldüsü yerine polimer eriyiği kapiler tüpe pompa vasıtasıyla gönderilir. Eriyikten elektroçekim işlemi, vakum altında gerçekleştirilmek zorundadır, bu nedenle kapiler tüp, yüklü eriyik akışkanı jeti ve metal toplayıcı vakum altındaki bir düzenekte bulunmalıdır. Bu metodun en büyük dezavantajı, ısı ile akışkan hale getirilen polimerin viskozitesinin, çözüldü haline getirilmiş polimerin viskozite seviyesine düşürülememesinden dolayı daha kalın lif eldesini gerçekleştirmesidir. Naylon 6, polietilen ve polietilen teraftalat gibi konvansiyonel olarak yaygın polimerlerden eriyikten elektroçekim ile nanolif eldesi konusunda literatürde çalışmalar mevcuttur. Bu teknik ile biyobozunur polimerlerden mükemmel homojenite ve ince çaplarda lif çekilebilir. Eriyikten elektroçekim işlemi etkileyen parametreler, çözüldüden elektroçekim yöntemini etkileyen parametrelerden farklıdır: çok daha düşük dozaj pompası besleme oranları, polimer eriyiğinin çok daha yüksek viskozite değerleri gibi. Yüksek kaliteli lif eldesi için besleme oranı, çözüldüden elektroçekim için 5 ml/s civarlarında iken eriyikten elektroçekimde bu oran 0.1 ml/s veya daha da azdır. Günümüzde çözüldüden elektroçekime göre pek çok avantajı bulunmasına rağmen yüksek viskozite, çok yüksek proses sıcaklığı ve nanometre çaplarında lif eldesindeki yetersizliklerinden dolayı eriyikten elektroçekim hala emekleme dönemindedir. Farklı polimerlerin eriyikten elektroçekim işlem sıcaklıkları Çizelge

2.2’de verilmiştir. Bu prosesin tamamen anlaşılması ve çözeltilen elektroçekimin yerine geçebilme potansiyeli tümüyle anlaşılmalı değildir (Bhardwaj ve Kundu 2010).

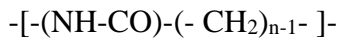
Çizelge 2.2. Bazı polimerlerin eriyikten elektroçekim işlemi için proses sıcaklıkları (Bhardwaj ve Kundu 2010)

Polimer	Proses sıcaklığı (C°)
Polipropilen	220-240
Polietilen teraftalat	270
Polietilen glikol-blok-ε-kaprolaktan	58.2
Polietilen	200-220
Polimetilmetakrilat	130-157
Poliamidler	220
Polistiren	240

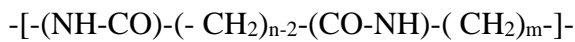
2.11. Elektroçekim Prosesinde Poliamidlerin Kullanılması

Elektroçekim yöntemi, nanolifli yüzey üretiminde etkin olarak kullanılan bir yöntem olup pek çok doğal ve sentetik polimer, çoğunlukla çözelti daha az olmak üzere de eriyikten çekilerek proses parametreleri ve nihai ürünlerin özellikleri incelenerek pek çok akademik yayın yapılmıştır. Elliden fazla polimerin elektroçekim yöntemiyle üretildiği koşulları bir tablo halinde ortaya koyan Huang ve arkadaşlarının (2003) yaptıkları yayında bu çalışmaların geniş bir derlemesi görülebilir.

Poliamidler, Şekil 2.19 ve 2.20’de gösterildiği gibi paralel veya paralel olmayan peptit (NH-CO) üniteleriyle ayrılmış polietilen (CH₂)_n kısımlar içerir.



Şekil 2.19. Poliamid-n yapısı



Şekil 2.20. Poliamid-m.n yapısı

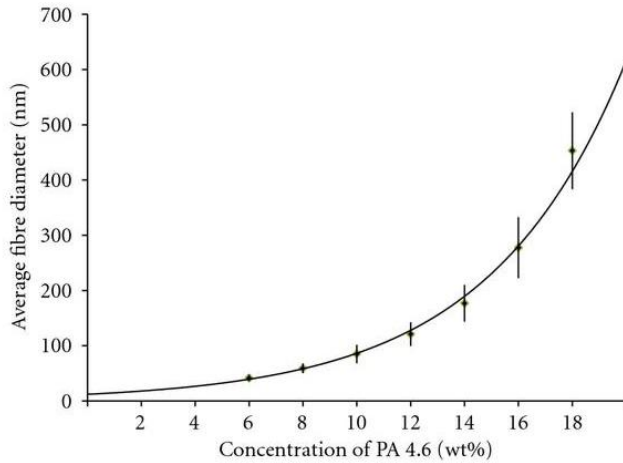
Bu peptit birimleri, poliamidlere kendine has bazı özellikleri kazandıran polimer zincirleri arasında hidrojen bağlanmayı sağlar. Polietilen gibi yüksek kristalin polimerlerin aksine naylon polimerlerinin kristalinitesi geniş bir aralıkta kontrol edilebilir. Poliamidler, katılık, tokluk, yağlanmaya dayanıklılık ile aşınma, dinamik yorulma ve sıcaklığa direnç özelliklerinin oluşturduğu benzersiz kombinasyon sebebiyle günümüzde çok yönlü kullanıma sahip termoplastiklerdir. Amid yoğunluğu değiştirilerek erime noktası, modül, düşük sıcaklıkta darbe dayanımı, nem absorpsiyonu ve metal tuzları ile asitlere dayanım gibi özellikleri değiştirilebilir (Dasgupta ve ark. 1996).

Poliamidlerle yapılan elektroçekim işlemlerine ait literatürde bulunan çalışmalardan bazıları şöyle özetlenebilir:

Li ve ark. (2006) yaptıkları çalışmada, kütlece kopolimerizasyon oranı 10/20/70 olan naylon 6,66,1010 terpolimerini 2,2,2-trifloroetanol (TFE)'de çözmüş, %6 ile %14 arasında değişen oranlarda oda sıcaklığında hazırladıkları çözeltileri 12-21 kV arası voltajlarda 5 ml'lik 16G şırınga kullanarak 6-18 cm. arasında değişen uç-kolektör mesafesi koşullarında elektroçekim işlemine tabi tutmuşlardır. Elde edilen yüzeylerin morfolojik özellikleri ve lif çapları SEM'de değerlendirilmiş, DSC ile termal özellik çalışmaları yapılmış, geniş açılı X ışını kırınımı cihazı (WAXD) ile kristalinite özellikleri incelenmiştir. Mukavemet ölçümleri ise Instron cihazında gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları analiz edildiğinde düşük konsantrasyonlarda boncuk oluşumunun görüldüğü, konsantrasyon arttıkça bu boncukların küresel formdan iki uçtan incelerek mekik formuna döndüğü, %11 konsantrasyondan itibaren boncukların oldukça azaldığı ve %14 ten itibaren düzgün ve pürüzsüz lif eldesinin mümkün olduğu görülmüştür. Naylon 6,66,1010 terpolimerinin en düşük %6'lık konsantrasyonunda ortalama 230 nm çaplı lifler elde edilmiş, konsantrasyon arttıkça lif çapı da artmış, %14 konsantrasyonda ise 487 nm ortalama lif çapına ulaşılmıştır. Lif morfolojisi de artan konsantrasyonla iyileşme göstermiştir. Hazırlanan çözeltiler yavaş buharlaşma ile film haline getirilip nanolifli yüzeylerle FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında polimer yapısının, elektroçekim yönteminde uygulanan yüksek gerilimden dolayı herhangi bir değişime uğramadığı görülmüştür. DSC ve WAXD ile yapılan kristalinite ölçümlerinde ise, elektroçekimle hazırlanan nanolifli yüzeylerin düşük hızda buharlaşma ile oluşturulan membrandan daha

düşük bir kristaliniteye sahip olduğu görülmüştür. Bunun açıklaması olarak elektroçekim yönteminde çözücünün hızlı buharlaşması esnasında makromolekül zincirlerinin konformasyonlarını düzenleyerek sıkı paketlenip kristalin bölge oluşturmaya zaman bulamaması gösterilmiştir. Mukavemet özellikleri ise artan konsantrasyon ve azalan boncuk oluşumu ile iyileşmiş, en yüksek mukavemet, en yüksek polimer konsantrasyonu olan %14 ile elde edilmiştir. Boncuk oluşumunun, liflerin arasındaki kohezif kuvvetleri ciddi oranda düşürdüğü, bunun da mekanik özellikleri olumsuz yönde etkilediği belirtilmiştir. (Li ve ark. 2006).

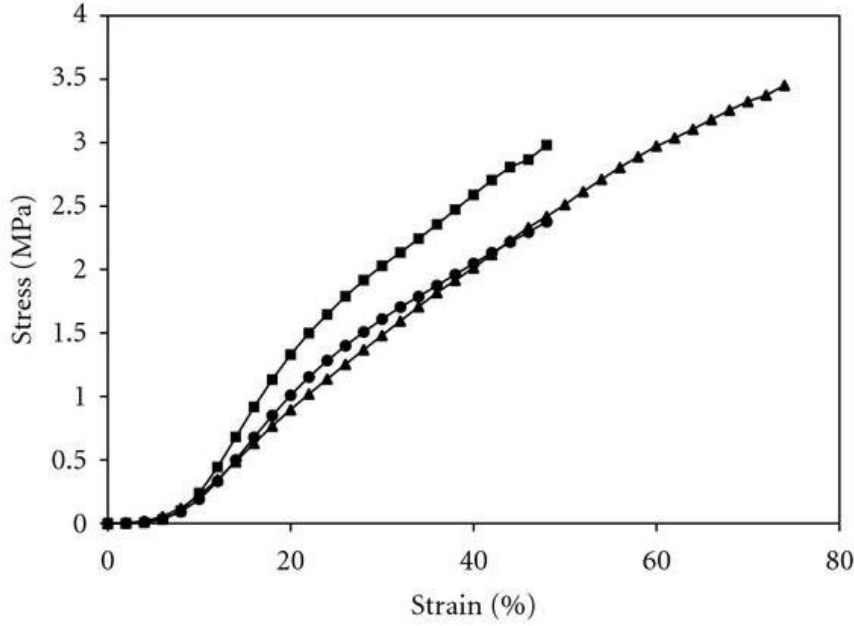
De Schoenmaker ve ark. (2012), PA 6 ve PA 6.6'ya göre benzersiz özellikler taşıyan, oldukça yüksek simetride moleküler yapısı sayesinde daha yüksek erime sıcaklığı (~290°C) ve kristaliniteye (%60-70) sahip, birim zincir uzunluğu başına yüksek miktarda amid grubu barındıran PA 4.6'yı formik asit+asetik asit karışımında çözelti haline getirmiş, sürekli ve dengeli bir elektroçekim işlemi sağlamak için gerekli çözelti ve proses parametreleri incelenmiştir. PA için çözücü olmayan asetik asit ilavesi, çözeltiyi daha stabil hale getirmiş, 5kV'e kadar inen daha düşük voltajlarda stabil elektroçekim işleminin gerçekleşmesini, ayrıca elektroçekimle işlenebilen PA 4.6 konsantrasyon aralığının genişlemesini sağlamıştır.



Şekil 2.21. PA 4.6 konsantrasyonunun ortalama lif çapı üzerindeki etkisi (Schoenmaker ve ark. 2012)

%50 formik asit+%50 asetik asit karışımıyla hazırlanan PA 4.6 çözeltisinden 10 cm. uçtoplayıcı mesafesi ve 2 ml/saat hızla 5kV gerilim altında yapılan tek iğneli üretimlerde elde edilen lif çaplarının değişimi Şekil 2.21'de gösterilmiş olup üssel bir dağılım

göstermektedir. Elde edilen nanolifli yüzeylerde yüzey morfolojisi, çekme mukavemeti ve termal analizler gerçekleştirilmiş olup PA 6 ve PA 6.6 yüzeylerle yapılan testler karşılaştırıldığında Şekil 2.22’de görüldüğü üzere PA 4.6’nın daha yüksek kopma mukavemetine sahip olduğu tespit edilmiştir (Schoenmaker ve ark. 2012).



Şekil 2.22. PA 4.6 (▲), PA 6.6 (●) ve PA 6 (■) nanolifli yüzeylere ait gerilim-gerinim eğrileri (Schoenmaker ve ark. 2012)

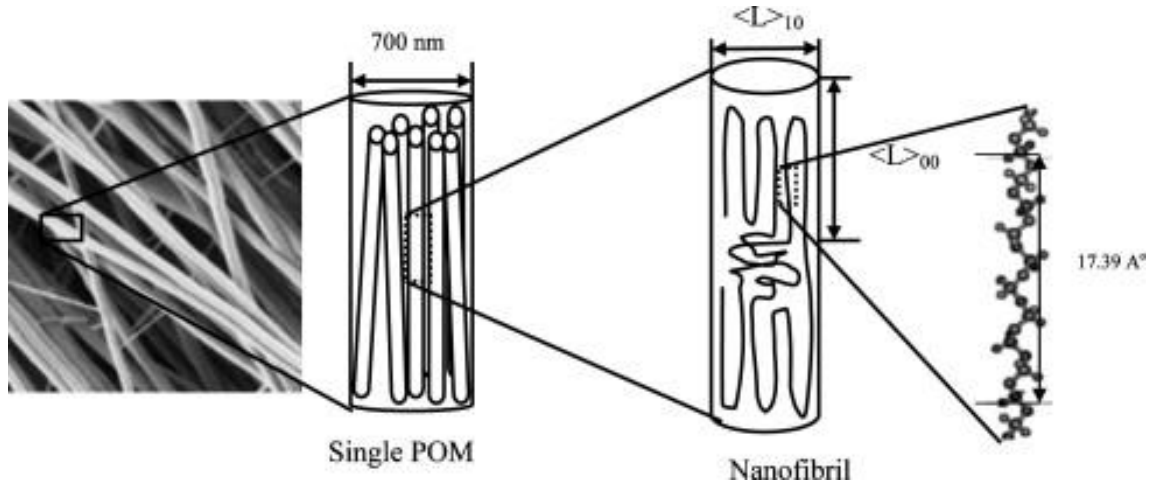
Biyouyumlu bir polimer olan Naylon 11’in formik asit ile ağırlıkça %10 ve %20’lik çözelti haline getirilip elektroçekim ile nanolif eldesi, Dhanalakshmi ve Jog (2008) tarafından gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada uç-toplayıcı mesafesi 10 cm ve akış oranı 0,2 ml/dak olarak sabit tutulmuştur. 20 kV’de yapılan elektroçekimle üretilen nanolifler, aynı çözeltilerin bir petri kabında buharlaştırılmasıyla elde edilen Naylon 11 film ve bir laboratuvar presinde eriyikten basılan film ile de karşılaştırılarak elektroçekim prosesinin etkileri incelenmiştir. SEM, XRD ve DSC analizleri yapılmıştır. Çalışmanın sonucunda, %10 polimer konsantrasyonunda yaklaşık 300 nm çaplı lifler elde edilirken konsantrasyonun %20’ye çıkması durumunda liflerin dairesel formdan uzaklaşıp kurdele benzeri düzleşmiş bir kesit aldığı görülmüştür. XRD analizlerinde elektroçekimli lifler ile filmler karşılaştırıldığında, Naylon 11’in α fazının elektroçekim prosesi ile γ fazına dönüştüğü, bu dönüşümün çözücünden kristallenmede görülmediği belirlenmiştir. Elektroçekim prosesinde lif yapısı aynı anda gerçekleşen iki işlem vasıtasıyla

gerçekleşmektedir: çözücünün buharlaşması ve liflerin uzaması. Çözücünün buharlaştırılması ile film oluşumunda ise durağan bir kristalizasyon gerçekleşmektedir bundan dolayı daha düzenli α formunda kristaller oluşmaktadır. Elektroçekim yönteminde ise daha yoğun gerilime ve mekanik deformasyona uğramasından dolayı lifte γ fazı görülmektedir. Stephans ve ark. (2004) PA 6 lifinde de benzer bir durum gözlemiştir. Dhanalakshmi ve Jog (2008)'un çalışmasında yapılan ısı incelemler, elektroçekimli numunelerin kristalizasyonlarının eriyikten kristallenmiş film numunesinden fazla ancak çözücülerden kristallenmiş film numunesinden az olduğunu göstermiştir. İncelenenler arasında en yüksek kristalinitenin çözücülerden üretilen film numunesinde olduğu (%41) belirlenmiştir. Burada muhtemel sebep olarak elektroçekimde çözücünün kısa sürede buharlaşmasının hatalar içeren küçük kristalitler oluşumuna yol açması, bunun da daha düşük derecede kristaliniteye neden olması gösterilmiştir. Ayrıca elektroçekim işlemleri sonucunda elde edilen %10 ve %20'lik nanoliflerin, cips formundaki PA 11'den daha yüksek kristaliniteye sahip olduğu görülmüştür (Dhanalakshmi ve Jog 2008).

2.12. Elektroçekimle Üretilen Nanoliflerin Yapısal Özellikleri

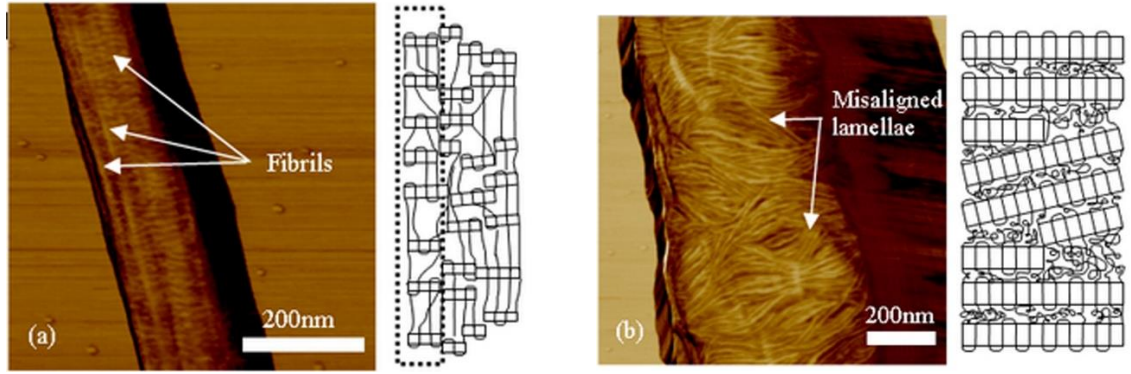
Elektroçekim prosesini inceleyen çalışmalar çoğunlukta olmakla birlikte elde edilen liflerin yapısal özelliklerini araştırıp modelleyen çalışmalar da literatürde mevcuttur. Birçok yarı-kristalin polimerde, elektroçekimle üretilen lifler, yapısal bir hiyerarşi gösterir. Lif oluşum işlemi esnasında zincirlerin bir bölümü küçük kristaller içeren lameller oluştururlar ve geri kalan kısım da amorf kısmı oluşturur. Kesme ve uzatma kuvvetlerinin etkisi altında lameller, fibrilleri oluşturmak için organize olur ve bağ zincir molekülleri komşu kristalitlerin arasından geçerek küçük ölçekli yığınlar oluştururlar. Baji ve ark. (2010)'a ait literatürde yer alan Konkhlang ve ark.'ın polioksümetilen (POM) ile elektroçekim yöntemiyle ürettiği nanoliflere ait yapısal inceleme çalışmasına dayanarak nanolifteki beklenen genel yapı Şekil 2.23'de gösterilmiştir. Buradaki çizimde, 700 nm çapındaki POM lifinin kristal oryantasyonunun şematik gösterimi, zincirin helisel yapısının konformasyonunu ifade eder. Elektroçekim esnasında jete etki eden kesme kuvvetleri sebebiyle, zincir oryantasyonu lifin uzunlamasına eksenine boyunca yönelir. POM lifinin kristal morfolojisinin ve moleküler oryantasyonunun çalışıldığı bu

araştırmada, her bir nanolifin, lif eksenine paralel olarak yönelmiş, 14 polimer zinciri ve 40 monomerik birim içeren nanofibrillerden oluştuğu tespit edilmiştir.



Şekil 2.23. Tek bir polioksimetilen (POM) nanolifindeki nanofibrilin şematik gösterimi (Baji ve ark. 2010)

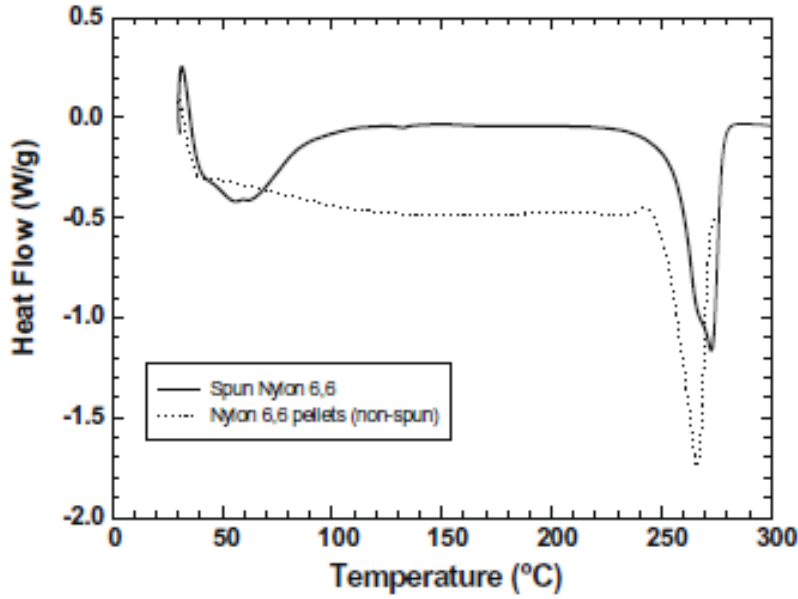
Benzer gözlemler Lim ve ark. (2008) tarafından elektroçekimle üretilen polikaprolaktan (PCL) liflerinde yapılmıştır. Lifin yüzey morfolojisini görselleştirmişler ve Şekil 2.24'te gösterildiği gibi liflerin sıkıca paketlenmiş lameller ve fibriler yapılardan oluştuğunu göstermişlerdir. Bu çalışmada, daha küçük lif çapına sahip (150 nm) PCL nanoliflerde (Şekil 2.24-a), hem sıkı paketlenmiş halde yönelmiş lamellerin hem de fibriler yapının gözlemlendiği, yapıda yoğun olarak paketlenmiş lamelli yığınların arasında gevşek durumda amorf bağ moleküllerinin bulunduğu, fibriler yapının oluşmadığı, amorf bölgelerin çoğunlukla uzatılmış bağ molekülleri içerdiği belirtilmiştir. Daha büyük lif çapına sahip (450nm) polikaprolaktan liflerde ise fibriler yapı gözlenmeyip yönelmemiş lameller bulunduğu tespit edilmiştir. Amorf bölgeler çoğunlukla gevşek bağ moleküllerinden oluşmuştur. XRD ve DSC ile yapılan çalışma desteklenerek daha ince liflerin, yönelmiş fibriler yapı sayesinde daha yüksek kristaliniteye ve moleküler oryantasyona sahip oldukları, bunun da uygulanan çekme kuvveti yönünde daha yüksek moleküler oryantasyon olması sebebiyle daha yüksek bir çekme mukavemetine yol açtığı belirtilmiştir. Bununla birlikte lameller yapı çekme kuvvetlerine daha düşük bir dayanım sağlar çünkü uzatma esnasında gevşek bağ molekülleri açılarak ayrılır. Bu da kopma-uzama eğrisinde uzun bir plato evresi şeklinde kendini belli eder.



Şekil 2.24. Elektroçekimli liflerin sıkıca paketlenmiş lameller ve fibrilli yapısını gösteren yüzey morfolojisi (a) 150 nm (b) 450 nm çapında polikaprolaktan (PCL) liflerine ait AFM faz görüntüleri (Lim ve ark. 2008)

Elektroçekim işlemi esnasında polimer jetinden çözücünün hızlı buharlaşması ve elektrostatik alan sebebiyle etki eden yüksek germe ve kesme kuvvetleri nedeniyle milisaniyeler (~50 ms) gerçekleşen hızlı yapısal oluşum, nanoliflerde daha az gelişmiş yapılara sebep olur. Hızlı solvent buharlaşması, jetin sıcaklığını düşürür. Böylece lif eksenine boyunca yönlendirilmiş moleküller, kendilerini tekrar yönlendirmek için daha az zamana sahip olurlar bu da daha az istenen bir paketlemeyi beraberinde getirir. Birçok yarı-kristalin polimer için yüksek uzama oranı altındaki gergin zincirler, kristalin lameller oluşturmak için yeterli süreye sahip olmazlar, bu da düşük kristaliniteyi beraberinde getirir. Bundan dolayı liflerdeki kristalinite, çözücünün buharlaşma oranı tarafından etkilenir. Baji ve ark. (2010)'nın aktardığına göre elektroçekimin liflerin kristalinitesini azalttığı yönündeki teorinin tersine Lee ve ark. ile Reneker ve ark., liflerdeki kristalin yapının bir çok poliester çeşidinde ve sünek malzemelerde geliştiğini belirtmişlerdir. Hatta bu araştırmacılara göre kristalinite, işlem görmemiş polimer cipslerinkinden daha yüksek olabilmektedir. Adı geçen araştırmacılar, elektroçekimin özellikle yüksek camsı geçiş sıcaklığına (T_g) sahip rijit polimerlerde kristalinitenin artmasını engellediğini savunmuşlardır. Ancak PCL (polikaprolaktan) gibi daha düşük T_g değerlerine sahip ($T_g \sim 60^\circ\text{C}$) sünek polimerler ve poliesterlerde kristalize olma süresi uzamaktadır. Bu nedenle sünek polimerler jet çekim/uzama işlemi esnasında hatta lifler katılaştıktan sonra bile kristallenme ihtimaline sahip olurlar. Şekil 2.25'te elektroçekimle üretilmiş Nylon 6.6 liflerinin, işlem görmemiş Nylon 6.6 cipsleri ile karşılaştırmalı olarak DSC analizleri verilmiştir. Sonuçlar Lee ve ark. ile Reneker ve ark.'nın sonuçları ile uyumludur. Elektroçekimli Nylon 6.6'nın erime entalpisi 107 J/g olarak hesaplanırken cips

numunesinde 91 J/g olarak bulunmuş, bu da kristalinite derecesinde bir artışı işaret etmiştir (Baji ve ark. 2010).



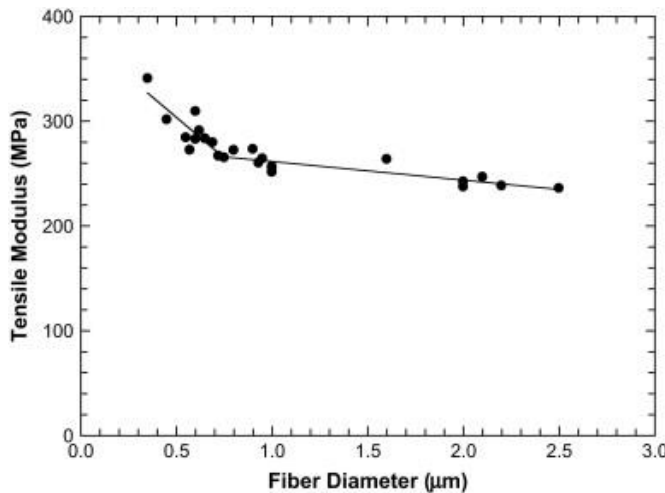
Şekil 2.25. Elektroçekimli Naylon 6.6 lifi ile işlem görmemiş (çekilmemiş) Naylon 6.6 çipslerinin erime sıcaklığı ve erime entalpisini karşılaştıran DSC eğrileri (Baji ve ark. 2010)

Elektroçekimle üretilen nanoliflerin lif çapı boyunca yapı değişimini inceleyen çalışmalardan birinde Zussman ve arkadaşları, elektroçekimli poliakrilonitril (PAN) liflerin kabuk-çekirdek morfolojisine sahip olduğunu göstermişlerdir. Liflerin kabuk kısımları, lif eksenine paralel olan ve az miktarda kristalit bulunduran yönlenmiş katmanlı düzlemler içerir. Ancak kristalitler lif eksenine göre yönlenmiş değildir. Kabuğun özellikleri, çekirdek kısmın özelliklerinden farklıdır. Çekirdek kısmı, kabuğun aksine düzenli katmanlar halinde değil rastgele sarmallanmış zincirlerden oluşur. Bu sonuçlar, Curgul ve ark. (2007) tarafından polietilen (PE) üzerinde yapılan moleküler dinamik simülasyonları ile de doğrulanmıştır. Tek boyutlu olarak kabul edilen PE nanoliflerin LAMMPS (Herkesin kullanımına açık, geliştirilebilir bir program olan klasik moleküler dinamik yazılım kodu) ile yoğunluk ve ara yüzey enerji hesaplamaları yapılmış, liflerin yüzey özelliklerinin, iç merkez kısım özelliklerinden farklı olduğu bulunmuştur. Bu çalışmada lif kabuğundaki moleküllerin tercihen yüzeye paralel olarak yönlendiği gösterilmiştir. Kabuktaki bu zincirlerin hareketliliği, çekirdek bölgesindeki zincirlerin

hareketliliğinden çok daha yüksektir dolayısıyla kabuktaki zincirler bir elektrik alanının etkisi altında kolayca yönlendirilir (Baji ve ark. 2010).

Lif çapı azaldıkça, kritik bir lif çapının altında kabuk bölgesinin büyüklüğü, tüm lif çapı ile kıyaslanabilir bir büyüklüğe gelir. Gittikçe birbirine yaklaşan kabuk kısmının cidarlarındaki oryante katmanlı düzlemler eşleşir ve liflerin genel özelliklerini etkiler. Tam tersi olarak lif çapı arttıkça lif çeperlerinin yüzeyindeki zincirlerin yönlendirilmesi, çekirdek kısmındaki zincirlerin çoğunluğuna kıyasla daha az hale gelir. Arinstein ve ark. (2007) tarafından daha sonra elde edilen sonuçlar, bu bulguları destekler. Bu çalışmaya göre, lifler yönlendirilmiş amorf zincirler ihtiva eden çok moleküllü bölgelerden oluşur. Lifin çapı azaldıkça amorf yönlendirilmiş makro moleküller içeren çok moleküllü yapının büyüklüğü, lif çapına oranla daha belirgin hale gelir. Kritik lif çapında lifin özellikleri, çok moleküllü bölgedeki yönlendirilmiş amorf makromoleküller tarafından kontrol edilir (Baji ve ark. 2010).

Elektroçekimle üretilen polikaprolaktan (PCL) nano liflerinin mikroyapısı ile lif çapı arasındaki ilişkinin araştırıldığı Wong ve ark.'nın (2008) yaptığı çalışmada, 250 ve 900 nm çaplı liflerin kristaliniteleri WAXD ile incelenmiş ve 900 nm çaplı liflerin 250 nm çaplı liflerden daha az derecede yönlendirilmiş (oryante) olduğu, bundan dolayı da lif çapı arttıkça modül değerinin azaldığı (Şekil 2.26) tespit edilmiştir. Bu çalışma ile lif çapındaki azalmanın lif eksenine boyunca moleküllerin yönlendirilmesini arttırdığı teyit edilmiştir.



Şekil 2.26. Elektroçekimli polikaprolaktan liflerinde lif çapı ile modül arasındaki ilişki (Wong ve ark. 2008)

2.13. Nanoindentasyon ile Elastik Modül Ölçümü

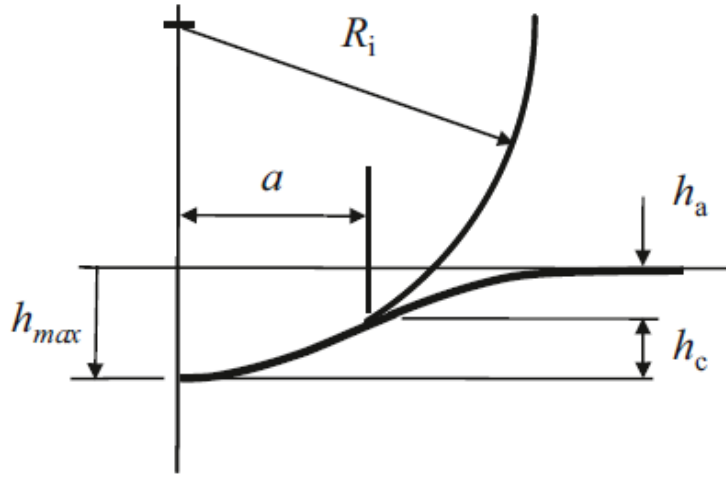
İnce film benzeri yapıların veya küçük hacimli malzemelerin, küresel veya piramit indenterler (çentikleiyici) kullanılarak, derinlik sensörlü indentasyon testleri ile mekanik karakterizasyonu konularına son yirmi yılda artan, ciddi bir ilgi gelişmiştir. Böyle bir testin genel olarak temel hedefi, indenter yükü ve batma derinliği verilerini kullanarak elastik modül ve sertlik değerlerini tespit etmektir. Bu işlem için kullanılan kuvvetler genelde milinewton seviyelerinde olup birkaç nanonewton hassasiyetle ölçülmektedir. Batma derinlikleri nanometreler ölçeğindedir, dolayısıyla bu işlem “nanoindentasyon” olarak adlandırılır. Nanoindentasyon alanı, 1980’lerde yüzey işlemleri ve sert yüzey filmlerinin mekanik özelliklerini belirleme ihtiyacından doğmuştur. O dönemdeki mikrosertlik ölçüm aletleri, alt katmanın etki etmemesi için ölçüm yapılması gereken, film kalınlığının %10’undan daha az olması istenen batma derinliğini sağlayamamıştır. Sağlasa bile yüzeyde kalan etki alanının yeterli doğrulukla ölçülmesi mümkün olmamıştır. Örneğin dört yüzlü piramit yapısındaki Vickers indenter ile gerçekleştirilen 5µm’lik bir diyagonal kalıntı ize ait ölçümün belirsizliği, optik metot kullanıldığında %20 seviyelerinde iken batma derinliği azaldıkça daha da büyümekte ve 1 µm’lik kalıntı izde %100’e kadar çıkabilmektedir (Fischer-Cripps 2011).

Sertliğin anlamı 1700’lü yıllardan beri bilim adamları ve mühendisler tarafından tarif edilmeye çalışılmış, sertliğin bir batma veya kalıcı deformasyona karşı malzemenin gösterdiği direncin bir ölçüsü olduğu anlaşılmıştır. Güvenilir ve basit olmasına rağmen, çizik metodu gibi ilk bulunan sertlik ölçme metotları, sertliğin tanımını oluşturabilmek için gerekli çok fazla değişken içerir.

Genel olarak indentasyon (çentikleme) yöntemi, elastik modül ve sertlik gibi mekanik özellikleri bilinen bir materyal ile bu özellikleri bilinmeyen materyali batma şeklinde temas ettirerek test yapılması esasına dayanır. 1822 yılından beri çeşitli şekillerde geliştirilerek günümüzde kullanılan metotlara ulaşılmıştır. Mikro boyutta yapılan bu ölçümlerden farklı olarak nanoçentik, mikron (10^{-6} m) veya milimetre (10^{-3} m) değil nanometre (10^{-9} m) boyutlarında çentik derinliği ile ölçüm yapar. Konvansiyonel indentasyon yönteminde malzeme özellikleri bilinen çeşitli geometrideki (küre veya

piramidal) uçlar, özellikleri tespit edilmek istenen numuneye belirli bir mekanik kuvvet ile dik olarak batırılır. Kuvvet kaldırılıp uç geri çekildikten sonra numunede kalan izden alan ve derinlik ölçümü yapılır.

İki malzeme arasındaki temastan doğan gerilim ve şekil değiştirmenin en iyi bilinen çeşidi, Şekil 2.27’de gösterilen, rijit bir küre ile düzlemsel bir yüzey arasında gerçekleşen tipidir.



Şekil 2.27. Bir rijit indenter ile E modüle sahip düz numunenin temasının şematik görünümü (Fischer-Cripps 2011)

Şekil 2.27’de verilen şematik görünümde:

a : Temas dairesinin yarıçapı,

h_{max} : Toplam batma derinliği,

h_a : Numunenin serbest yüzeyinden olan temas dairesinin derinliği ve

h_c : Temas yüzeyin alt kısmından temas dairesine olan mesafe (temas derinliği)dir.

H.Hertz, 1880’li yıllarda temas dairesinin yarıçapı olan a ’nın indenter yükü P , indenter yarıçapı R ve temas eden materyallerin elastik özellikleri ile ilişkili olduğunu tespit etmiştir:

$$a^3 = \frac{3 PR}{4 E^*} \quad (2.1)$$

E^* değeri, indenter ile numunenin modülünü birleştirir, sıklıkla sistemin “indirgenmiş modül” veya “kombine modül”ü olarak tanımlanır ve aşağıdaki formül ile verilir:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu'^2)}{E'} \quad (2.2)$$

Burada:

E : Numunenin modülü

ν : Numunenin Poisson oranı

E' : İndenterin modülü

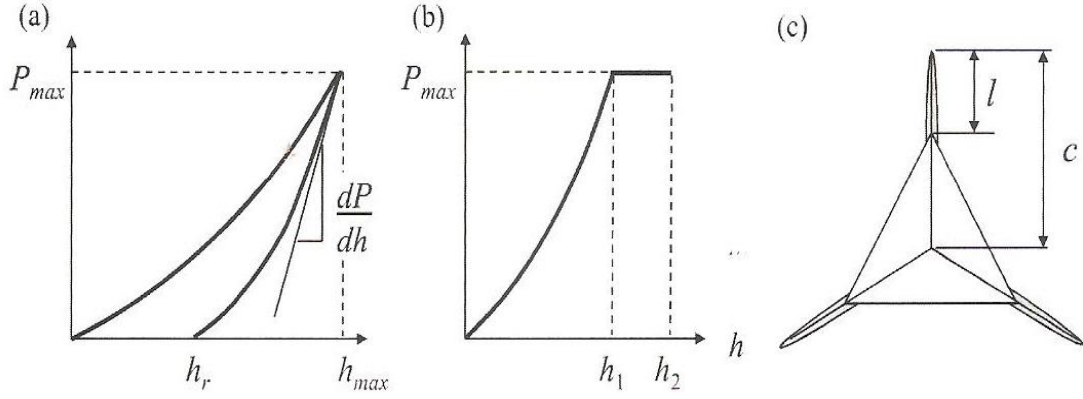
ν' : İndenterin Poisson oranı'dır.

Eğer temas eden iki cisim yani numune yüzeyi ve indenter ucu, eğri bir geometriye sahipse yukarıdaki denklemlerdeki R ; R_1 numunenin yarıçapı ve R_2 indenterin yarıçapı olmak üzere, bunların bağıl yarıçapıdır ve aşağıdaki formül ile hesaplanır:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (2.3)$$

Nanoçentik testlerinde bu izlerin büyüklüğü, güvenilir bir şekilde doğrudan ölçmek için çok küçüktür. Bundan dolayı, mekanik ucun numuneye temas alanı, çentikleycinin (indenter) yüzeye batma derinliği ölçülerek bulunur. İndenter geometrisinin bilinmesi ile tam kuvvet altında temas alanının dolaylı yoldan ölçümü mümkün olur. Bu nedenle nanoindentasyon testi, daha genel terimlerle ifade edilen derinliğe duyarlı indentasyon (DDI) veya enstrümantal indentasyon testlerinin özel bir uygulamasıdır (Fischer-Cripps 2011). İndentasyon tekniği ile esas olarak sertlik özellikleri tespit edilse de bu teknik, elastik modül, gerinim sertleşmesi katsayısı, kırılma tokluğu (kırılgan materyaller için) ve viskoelastik özelliklerin ölçümü için de kullanılabilir. Tahribatsız muayene olarak

kabul edilen indentasyon testinde, farklı tipte materyallerden elde edilen yük-yer değiştirme grafikleri Şekil 2.28’de verildiği gibi çeşitli Şekillerde olabilir.



Şekil 2.28. Indentasyon testinde (a) elastik plastik katı ve (b) viskoelastik katı için kũre indenter ile ölçũm sonucu görũlen yük-yer değiştirme eğrileri ile (c) kırılğan bir malzemede oluşan kalıntı izin kenarlarından yayılan çatlaklar (Fischer-Cripps 2011)

Kũre Şeklinde bir indenter, sabit bir Şekilde artan yük ile düz yũzeyli bir numuneye temas ettirildiğinde numunenin malzeme yapısına gũre değişen grafikler elde edilir. Uygulanan yük ve batma derinliği, her yük arttırımında kayıt edilir; bu bilgi, yũzeyin altında derinliğin bir fonksiyonu olarak modũl ve sertliğin bilgisini verir. Şekil 2.28 (a)’daki malzemede maksimum yüke ulaşıldıktan sonra yük düzenli olarak azaltılır ve batma derinliği kaydedilir. İndentasyon çevriminin yũkleme kısmı, elastik bir temas sonrası daha yũksek yũklerde plastik bir akma iğerebilir. Yũkũn uzaklaştırılması sonrası akma oluşmuşsa, yük-yer değiştirme eğrisi sıfır yük noktasına geri dũnene kadar farklı bir yol takip eder, numunenin ũzerinde kalıcı bir Çentik izi kalır. Belirli bir yük için maksimum batma (penetrasyon) derinliği ile birlikte maksimum yũkteki data noktasında yũkũn uzaklaştırma eğrisinin tanjantında ölçũlen eğim, numunenin hem sertlik hem de elastik modũl değerlerinin bir ölçũsũdũr. Bazı durumlarda, elastik modũlũ sadece yük eğrisinin uzaklaştırma değil uygulama kısmından da ölçmek mũmkũndũr.

Bir viskoelastik materyal için yük ve batma derinliği arasındaki ilişki doğrusal olarak bağlantılı değildir. Belirli bir yük için, penetrasyonun sonucunda oluşacak derinlik, yũkũn bũyũklũęũ kadar yũkũn uygulama oranına da bağlı olabilir. Bũyle malzemeler için, indentasyon testine ‘‘sũrũnme’’ eşlik eder ve bu da kendini Şekil 2.28 (b)’de görũldũęũ

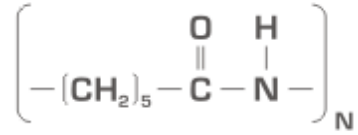
gibi sabit uygulanan bir yükte derinliğin değişimi olarak belli eder. Yük-yer değiştirme cevabının sürünme kısmının analizi, numunenin elastik “katı benzeri” yapısı hakkında kantitatif bilgi verir. Ayrıca numune özelliklerinin “sıvı benzeri” veya “faz dışı” bileşenleri hakkında da bilgi sağlar.

Kırılgan malzemelerde, özellikle piramit geometrideki üç yüzeyli Berkovich veya dört yüzeyli Vickers indenter kullanıldığında, numunede çatlama oluşabilir. Şekil 2.28 (c)’de gösterildiği üzere, sıklıkla indentasyon izinin kenarlarından başlayan çatlağın uzunluğu (l), numune malzemesinin kırılma tokluğunun hesaplanmasında kullanılabilir.

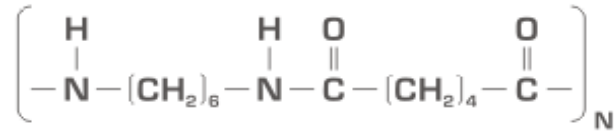
3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

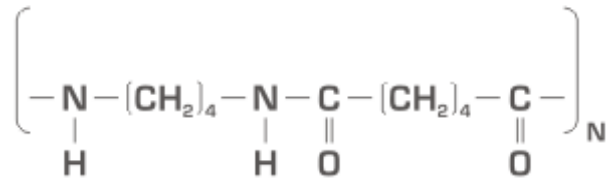
Farklı yapıdaki alifatik poliamidlerden ticari olarak özellikle de tekstilde en yaygın kullanılan poliamidler olan PA 6 ve PA 6.6 ile yüksek performans ve dayanım istenen yerlerde kullanım sıklığı sebebi ile PA 4.6 seçilmiştir. Cips formunda polimerlerden PA 6 SİFAŞ firmasından, PA 6.6 ve PA 4.6, KORDSA firmasından temin edilmiştir. Poliamidlerin moleküler formülleri Şekil 3.1, 3.2 ve 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.1. PA 6'nın moleküler formülü



Şekil 3.2. PA 6.6'nın moleküler formülü



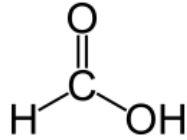
Şekil 3.3. PA 4.6'nın moleküler formülü

Çizelge 3.1. Elektroçekimde kullanılan poliamid cipslerin özellikleri

Polimer tipi	Molekül ağırlığı (Dalton)	Camlaşma Sıcaklığı (T _g)	Erime Sıcaklığı (T _m)	Kristalinite (%)
PA 6	32.788	58	225	8,1
PA 6.6	41.063	67	264	26,1
PA 4.6	65.514	78(*)	293	62,3

*: Anonim 2018c

Tüm poliamid çeşitleri için elektroçekim çözeltisi hazırlanırken çözücü olarak %98 saflıkta 100264 Merck numaralı formik asit kullanılmıştır. Formik asidin molekül yapısı Şekil 3.4’te gösterilmiştir



Şekil 3.4. Formik asidin moleküler formülü

3.2. Yöntem

Nanolifli yüzeylerde polimer yapısındaki değişimlerin mekanik ve ısı özelliklerine etkisinin incelenmesini amaçlayan bu çalışmada üç tip poliamid kullanılmıştır: PA 6, PA 6.6 ve PA 4.6. Her üç polimer çeşidinde de çözücü olarak formik asit kullanılarak %13, %16 ve %20 (w/v)’lik konsantrasyonlarda çözelti hazırlanmıştır. 12 saat boyunca karıştırmaya tabi tutularak hazırlanan polimer çözeltileri, viskozite ölçümleri yapılarak tek iğneli elektroçekim makinasında nanolifli yüzey eldesinde kullanılmışlardır. Hazırlanan yüzeylerin kalınlık ölçümleri, çekme mukavemeti, yüzey temas açıları, ortalama lif çapları, SEM ile yüzey morfolojisi incelemeleri, DSC ile erime noktası ve kristalinite analizleri, FT-IR ile iç yapı analizleri, nano-indenter ile (HYSITRON TI950 TriboIndenter) tek lif elastik modülü incelemeleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, polimerlerin iç yapıları göz önüne alınarak değerlendirilmiştir. Çalışmanın bu bölümünde kullanılan cihazlar ve yöntemler ayrıntıyla belirtilmiştir.

Elektroçekim işlemleri, İTKİB-İTA Eğitim Araştırma ve Danışmanlık Limited Şirketi-İstanbul laboratuvarlarında; oda sıcaklığında, iğne ucu-silindir mesafesi 10 cm olacak şekilde, 18-23 kV arasında değişen gerilimlerde, polimer cinsine ve konsantrasyona göre farklı sürelerde üretim yapılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5. Yüzeý üretiminde kullanılan tek iğneli elektroçekim makinası

Elektroçekim işlemi esnasında KATO Tech Model 2080202 NEU-N cihazında 21G (0,80x38 mm) iğne kullanılmış, oluşan yüzeý 100 mm çaplı dönen silindir üzerine 31,54 cm/dak travers hızıyla sarılmıştır. Yüzeý oluşturma için Çizelge 3.2’de belirtilen koşullar uygulanmıştır.

Çizelge 3.2. Nanolifli yüzeý oluşturma koşulları

Polimer	Konsantrasyon (%)	Viskozite (mPaS)	Besleme oranı (ml/saat)	Uygulanan Gerilim (kV)	Hız (m/dak)
PA 6	13	120	0,47	18,7	10,04
	16	175	0,44	19,1	10,04
	20	485	0,51	20,9	10,04
PA 6.6	13	165	0,61	24,9	10,04
	16	255	0,73	23	10,04
	20	770	0,61	21,8	10,04
PA 4.6	13	425	0,51	20	10,04
	16	540	0,73	20	10,04
	20	1900	0,49	20	10,04

Hazırlanan polimer çözeltilerinin viskozite ölçümleri İTKİB-İTA Eğitim Araştırma ve Danışmanlık Limited Şirketi-İstanbul 'da bulunan HOOKE 7Plus Model: 3220 rotasyonel viskozimetre cihazında, üç paralel ölçümün ortalaması alınarak yapılmıştır.



Şekil 3.6. Viskozite ölçümlerinde kullanılan viskozimetre

Alüminyum folyo üzerine çekim yapılan nanolifli yüzeylerin kalınlık ölçümleri TÜBİTAK BUTAL'de bulunan, kumpas prensibiyle çalışan yüzey kalınlık ölçüm cihazıyla yapılmıştır. Her bir yüzey için 10 adet kalınlık ölçümü yapılarak aritmetik ortalaması alınmıştır.



Şekil 3.7. Yüzey kalınlık ölçümlerinde kullanılan kalınlık ölçer

Nanolifli yüzeylerin mukavemet ölçümleri, TÜBİTAK BUTAL'de yer alan TESTOMETRIC M350 -10CT mukavemet ölçüm cihazı ile, 5 kg'lık yük hücresi kullanılarak 23°C, %50 bağıl nem koşullarında, 20 mm/dak çene hızı ile, çeneler arası mesafe 20 mm olacak şekilde 5x50 mm ebadında hazırlanmış numunelerle yapılmıştır. Her bir yüzey için ortalama 15 adet ölçümün aritmetik ortalaması alınmıştır.



Şekil 3.8. Yüzev mukavemet ölçümlerinde kullanılan mukavemet ölçüm cihazı

Yüzevlerin morfolojik inceleme ve çap inceleme çalışmaları için TÜBİTAK BUTAL’de bulunan TESCAN VEGA3 model taramalı elektron mikroskobu ile $1,3e-001$ Pa vakumda, 10 kV’de çalışılmıştır. Karbon bant üzerine yapıştırılan ve altın kaplama yapılan numunelerde çap ölçümü için her yüzevde elli adet ölçüm yapılarak aritmetik ortalama ve %CV alınmıştır. Büyütme oranları 4kx ile 40kx arasında değişmiştir.



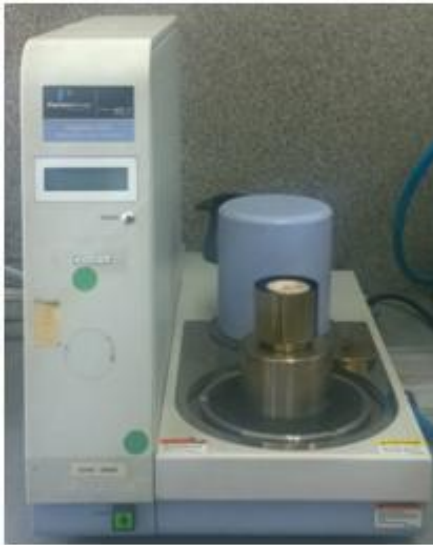
Şekil 3.9. TESCAN VEGA3 model taramalı elektron mikroskobu

Üretilen nanolifli yüzeylerin karakterizasyon çalışmalarında Perkin Elmer marka Spectrum 2000 Explorer model FT-IR spektrofotometresi kullanılmıştır. Her bir yüzey için 550-4000 cm^{-1} aralığında sekiz taramanın ortalaması alınmıştır.



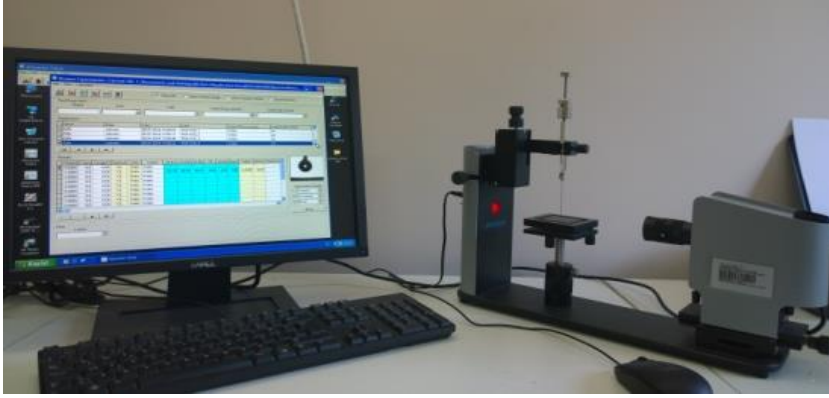
Şekil 3.10. Perkin Elmer Spectrum 2000 Explorer model FT-IR spektrofotometresi

Erime sıcaklığı ve kristalizasyon derecesi tespitinde ise Perkin Elmer marka Sapphire model DSC ile çalışılmıştır. Her bir yüzey için ortalama 0,5 mg ağırlığında üç paralel çalışma yapılmış, her bir çalışmada 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ artımla 330 $^{\circ}\text{C}$ 'e kadar DSC analizi yapılmış, erime sıcaklığı (T_m) ve erime entalpisi (ΔH_f) tespit edilmiştir. Her bir numunenin kristalizasyon derecesinin tespiti için; ölçülen erime entalpisi değeri, literatürde yer alan teorik %100 kristaliniteye sahip polimerin erime entalpisi değerine oranlanmıştır.



Şekil 3.11. Perkin Elmer marka Sapphire model DSC cihazı

Üretilen yüzeylerin yüzey gerilim ölçümleri Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Laboratuvarları'nda bulunan KSV-The Modular CAM 200 System marka yüzey gerilimi ölçüm cihazı ile “Yerleştirilen damla (sessile drop)” tekniği kullanılarak yapılan üç paralel ölçümün ortalaması alınarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, sıvı damlalar numune yüzeyine yerleştirildikten sonra mümkün olan en kısa sürede çekilen resimler üzerinden yapılmıştır.



Şekil 3.12. Yüzey gerilimi ölçüm cihazı

Nanolifli yüzeylerde tek lif bazında nanosertlik ve modül ölçümleri Mustafa Kemal Üniversitesi Fen-Edebiyat fakültesi Fizik Bölümü'nde yer alan Hysitron TriboIndenter TI 950 cihazında gerçekleştirilmiştir. Berkovich uç kullanılarak çalışmada, her bir yüzey, bir lam üzerine alınarak 6 farklı batma derinliğinde (yaklaşık 10 ile 50 nm arası) ve 5 ayrı batma noktasında test edilmiştir.

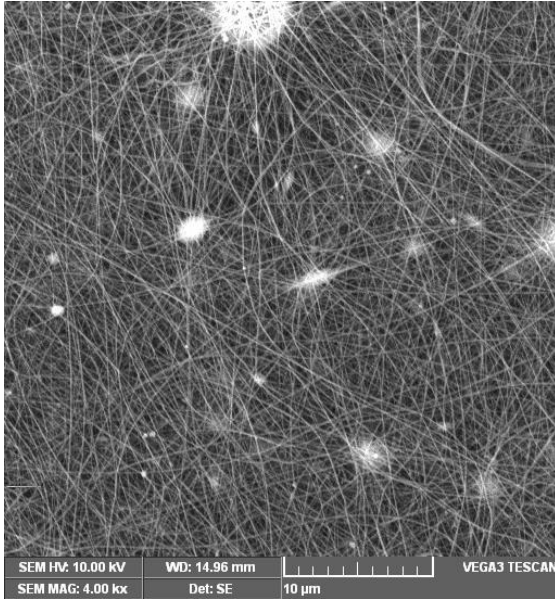


Şekil 3.13. Hysitron TriboIndenter TI 950 cihazı

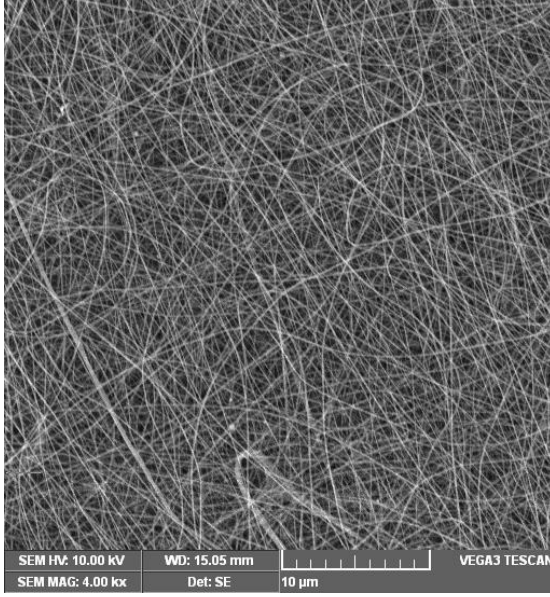
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Elektroçekim ile elde edilen yüzeylerin fiziksel karakterizasyon çalışmasında üretilen nanolifli yüzeyler, taramalı elektron mikroskobu ile yüzey görünümü (Şekil 4.1- 4.9) ve lif çapları (Şekil 4.10- 4.12, Çizelge 4.1) açısından incelenmiştir.

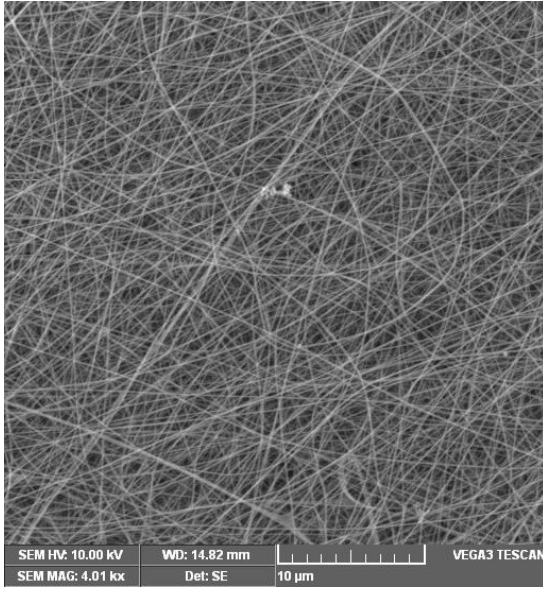
PA 6 için %13'lük çözelti konsantrasyonunun 100 nm ve daha düşük lif çapları elde etmede (Çizelge 4.1) başarılı olduğu görülmüştür. Bununla birlikte konsantrasyonun düşüklüğü, polimer çözeltisinin sürekliliğinde bozulmalara neden olmuş, yüzeyde polimer püskürmelerine bağlı birikimler ve boncuklar da oluşmuştur (Şekil 4.1). Konsantrasyon arttırıldığında lif çapı ortalama 125 nm dolaylarına çıkmış (Çizelge 4.1) ve yüzeydeki çözelti püskürmeleri ve düzensizlikler neredeyse tamamen ortadan kalkmıştır (Şekil 4.2). %20'lik PA 6 çözeltisinden çekilen yüzeyde ise lif çapı artışı ile 150 nm'lik lifler elde edilmiştir.



Şekil 4.1. PA 6 %13 konsantrasyonla hazırlanmış nanolifli yüzeyin taramalı elektron mikroskop yüzey görüntüsü (4000x)



Şekil 4.2. PA 6 %16 konsantrasyonla hazırlanmış nanolifli yüzeyin taramalı elektron mikroskop yüzey görüntüsü (4000x)

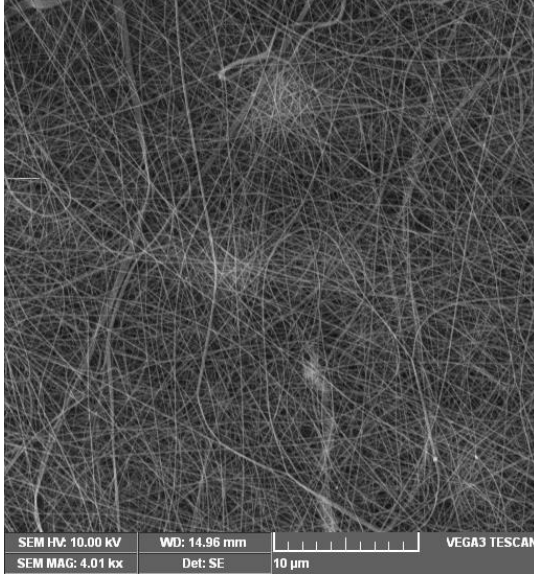


Şekil 4.3. PA 6 %20 konsantrasyonla hazırlanmış nanolifli yüzeyin taramalı elektron mikroskop yüzey görüntüsü (4010x)

PA 6 ile yapılan çalışmalarda polimer konsantrasyonu arttırıldıkça morfolojisi daha düzgün nanolifli yüzey elde edilmiştir (Şekil 4.2 ve 4.3).

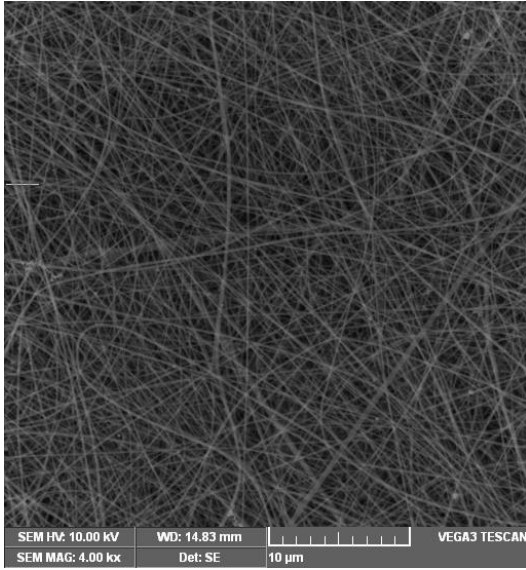
PA 6.6 ile %13'lük çözelti konsantrasyonu ile yapılan elektroçekimde, PA 6'dakine benzer ama daha hafif şiddette püskürmeler ve lif çapı düzensizlikleri görülmüş (Şekil 4.4), lif çapı 130 nm civarında ölçülmüştür (Çizelge 4.1). Polimer konsantrasyonu

%20'ye çıkarıldığında lif çapı da 200 nm'nin üzerine çıkmış (Çizelge 4.1) ve düzgün bir nanolifli yüzey elde edilmiştir (Şekil 4.6).

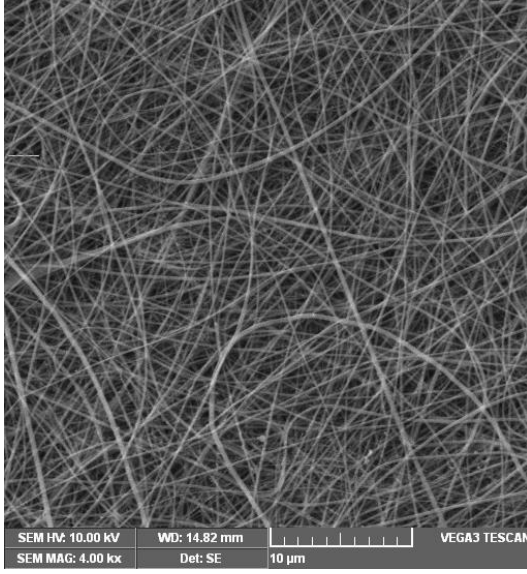


Şekil 4.4. PA 6.6 %13 konsantrasyonla hazırlanmış nanolifli yüzeyin taramalı elektron mikroskop yüzey görüntüsü (4010x)

PA 6.6'da %16'lık konsantrasyonla hazırlanan yüzeyde (Şekil 4.5), PA 6 %16'lık konsantrasyonla hazırlanan yüzeye (Şekil 4.2) göre daha homojen ve düzgün bir yüzey elde edilmiştir.

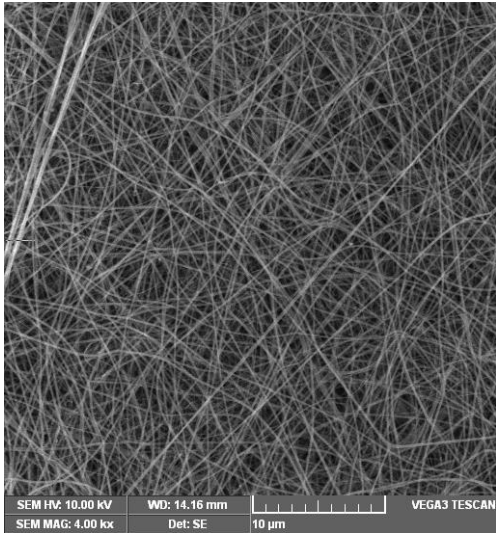


Şekil 4.5. PA 6.6 %16 konsantrasyonla hazırlanmış nanolifli yüzeyin taramalı elektron mikroskop yüzey görüntüsü (4000x)

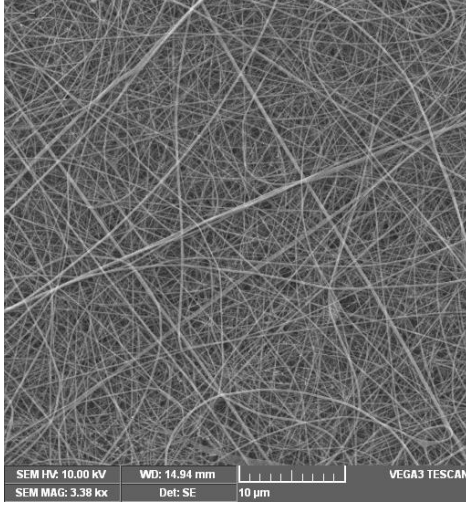


Şekil 4.6. PA 6.6 %20 konsantrasyonla hazırlanmış nanolifli yüzeyin taramalı elektron mikroskop yüzey görüntüsü (4000x)

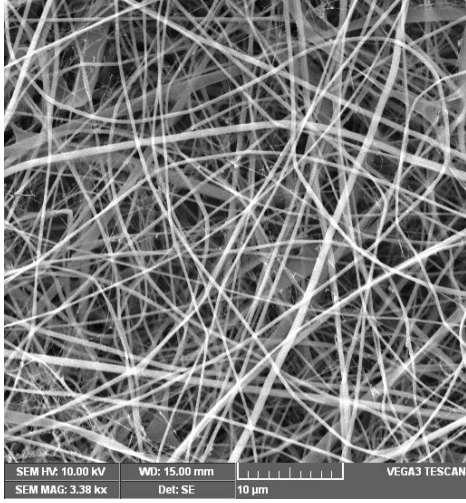
İncelenenler arasında molekül ağırlığı ve kristalinite açısından (Çizelge 3.1) en yüksek polimer olan PA 4.6'nın çözelti viskozitesi de en yüksek olup (Çizelge 3.2) elde edilen yüzeyden ölçülen lif çapları da 300 nm'lere ulaşmıştır (Çizelge 4.1). %13'lük düşük konsantrasyonda bile çalışmada sorun yaşanmadan düzgün lif dağılımı ile boncuk oluşumsuz yüzey elde edilebilmiştir (Şekil 4.7). Her üç konsantrasyonda da yüzeyin görünümü düzgündür (Şekil 4.7- 4.9).



Şekil 4.7. PA 4.6 %13 konsantrasyonla hazırlanmış nanolifli yüzeyin taramalı elektron mikroskop yüzey görüntüsü (4000x)



Şekil 4.8. PA 4.6 %16 konsantrasyonla hazırlanmış nanolifli yüzeyin taramalı elektron mikroskop yüzey görüntüsü (3380x)



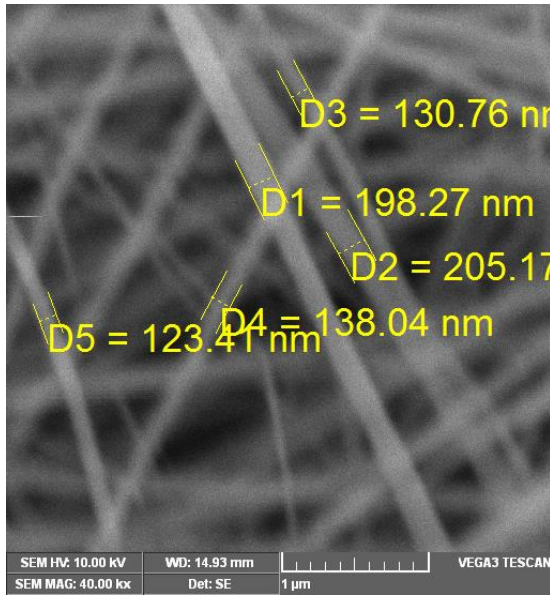
Şekil 4.9. PA 4.6 %20 konsantrasyonla hazırlanmış nanolifli yüzeyin taramalı elektron mikroskop yüzey görüntüsü (4000x)

Çizelge 4.1. Nanolifli yüzey ortalama lif çapları

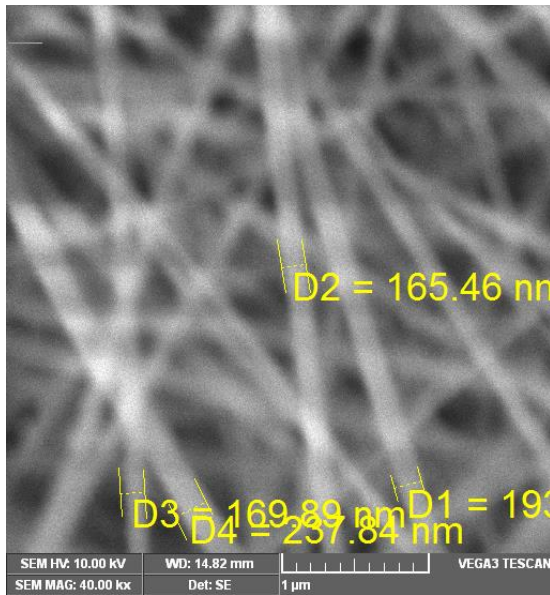
Polimer	Konsantrasyon %	Ortalama Çap (nm)	Standart Sapma	CV %
PA6	13	105,54	23,01	21,80
	16	125,92	26,11	20,73
	20	149,81	33,54	22,39
PA 6.6	13	128,60	21,52	16,73
	16	182,44	30,46	16,70
	20	241,37	48,41	20,06
PA 4.6	13	152,28	15,22	10,00
	16	185,54	48,05	25,90
	20	313,29	60,53	19,32

Çizelge 4.1’de verilen çap değerlerinden tüm poliamid çeşitleri için çözeltideki polimer konsantrasyonu arttıkça lif çapının arttığı, tüm konsantrasyon noktalarında en kalın liflerin PA 4.6 ile elde edildiği görülmektedir.

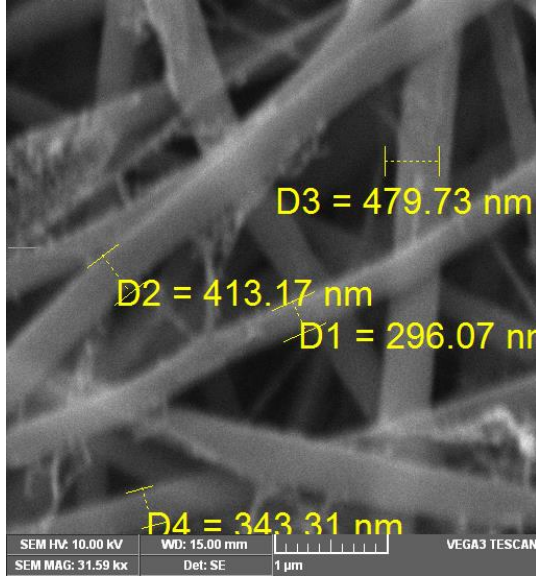
Çap ölçümü örnek ekran görüntüleri Şekil 4.10, 4.11 ve 4.12’de verilmiştir. SEM’de büyütme oranı artıp nano boyutlara inildikçe görüntülerin netliği azalmıştır.



Şekil 4.10. PA 6 %20 konsantrasyonla hazırlanmış numunenin çap ölçümleri



Şekil 4.11. PA 6.6 %16 konsantrasyonla hazırlanmış numunenin çap ölçümleri



Şekil 4.12. PA 4.6 %20 konsantrasyonla hazırlanmış numunelerin çap ölçümleri

Çizelge 4.2. Nanolifli yüzey ortalama yüzey kalınlıkları

	Konsantrasyon (%)	Ortalama yüzey kalınlığı (mm)	Standart Sapma
PA6	13	0,0033	0,0012
	16	0,0030	0,0012
	20	0,0033	0,0008
PA 6.6	13	0,0038	0,0011
	16	0,0043	0,0007
	20	0,0033	0,0008
PA 4.6	13	0,0065	0,0031
	16	0,0032	0,0008
	20	0,0043	0,0011

Çalışmada üretim parametrelerindeki (polimer cinsi, molekül ağırlığı, uygulanan gerilim, üretim süresi v.b.) farklılıklar sebebiyle yüzeylerin kalınlıkları arasında farklar bulunmaktadır. Nanolifli yüzey halinde mukavemet ölçümlerinde kumaş kalınlığı parametresini dikkate almak amacı ile cihaza yüzey kalınlıkları ve numune ebadı parametreleri girilerek mukavemet değeri N/mm² olarak hesaplanmış, kalınlıklardaki farklılıkların etkisinin ortadan kaldırılması amaçlanmıştır.

Çizelge 4.3'te verilen nanolifli yüzeylerin mekanik özellikleri, her üç poliamid tipinde de, kopma eğrisinin en yüksek noktasındaki gerilim ve gerinim değerleri ile Young Modülünün, çözeltideki polimer konsantrasyonu arttıkça -PA 6.6'nın %16'lık konsantrasyonu ile hazırlanan yüzey hariç- düştüğünü göstermektedir. %20 polimer konsantrasyonunda, PA 4.6'nın modül değeri, PA 6 ve PA 6.6'nın modül değerinden daha düşüktür. Bu sonuç, Schoenmaker ve ark. (2012) ile Suzuki ve Endo (1997)'nin çalışmalarıyla uyumludur. Diğer yandan %13 gibi düşük polimer konsantrasyonlu durumlarda bu olay tam tersi olarak izlenmiştir; PA 4.6, diğer poliamidlere göre en yüksek modüle sahip olmuştur. Bu durumun muhtemel sebebi azalan düşen konsantrasyon sonucu azalan lif çapında, diğerlerine göre daha simetrik molekül yapısına sahip PA 4.6'da moleküller arası bağların yapıyı daha fibriler hale getirmesi, hidrojen bağ kuvvetlerinin ince liflerde artan etkisi ile mukavemet ve modülün artması olabilir. Bu da elektroçekim işleminde, düşük polimer konsantrasyonlarında ve dolayısıyla daha ince lif çaplarında, molekül zincirlerinin daha iyi oryante olarak daha yüksek kristaliniteye sahip olduğu, bunun sonucunda daha yüksek çekme mukavemeti ve yüksek Young Modülüne sahip nanolifler elde edilebildiğini işaret eder.

Çizelge 4.3. Nanolifli yüzey mukavemetleri

Polimer	Konsantrasyon (%)	En büyük gerilme (N/mm ²)	En büyük kuvvet (N)	En büyük gerinim (%)	Young Modülü (N/mm ²)	Yüzey kalınlığı (mm)
PA 6	13	61,839	0,928	28,725	411,041	0,003
PA 6	16	31,064	0,466	20,267	310,387	0,003
PA 6	20	38,975	0,585	25,585	299,323	0,003
PA 6.6	13	40,788	0,816	18,384	429,522	0,004
PA 6.6	16	37,970	0,759	12,440	645,886	0,004
PA 6.6	20	25,672	0,385	30,248	278,363	0,003
PA 4.6	13	59,597	2,086	28,359	540,700	0,007
PA 4.6	16	37,200	0,558	29,422	311,935	0,003
PA 4.6	20	28,472	0,575	46,251	184,695	0,004

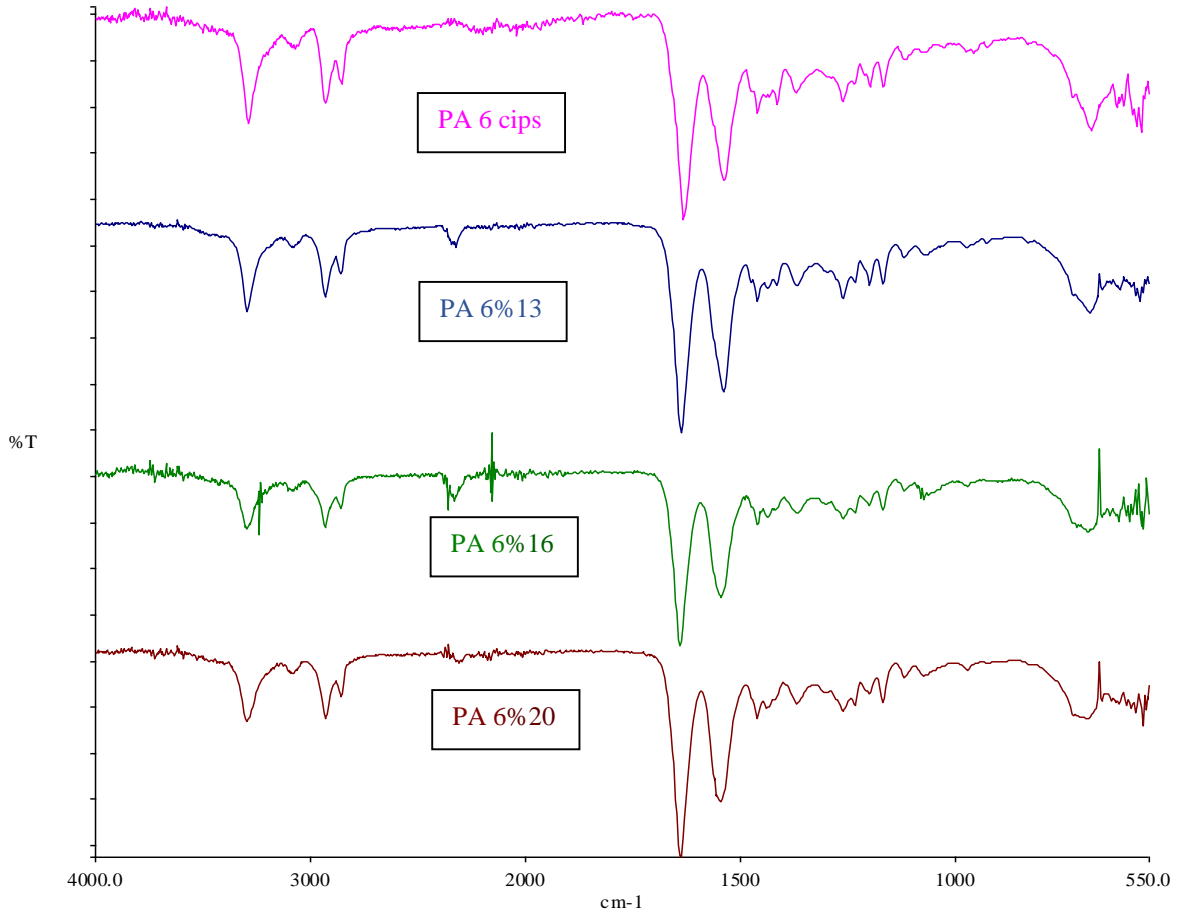
Nanolifli yüzeylerin yüzey gerilim karakterizasyonu için yapılan test ve analizlerde Çizelge 4.4'te verilen temas açısı ölçümleri, her üç polimerin de düşük temas açılarna sahip olduğunu göstermektedir. Özellikle PA 4.6, konsantrasyon değişikliklerinden bağımsız olarak 60° civarında stabil kalmaktadır; bunun nedeni yüksek molekül ağırlığı ve molekül zincirinin simetrisi olabilir. PA 6 ve 6.6'da ise konsantrasyon ile temas açısı değerleri değişiklikler göstermektedir.

Çizelge 4.4. Nanolifli yüzeylerin ortalama yüzey temas açıları

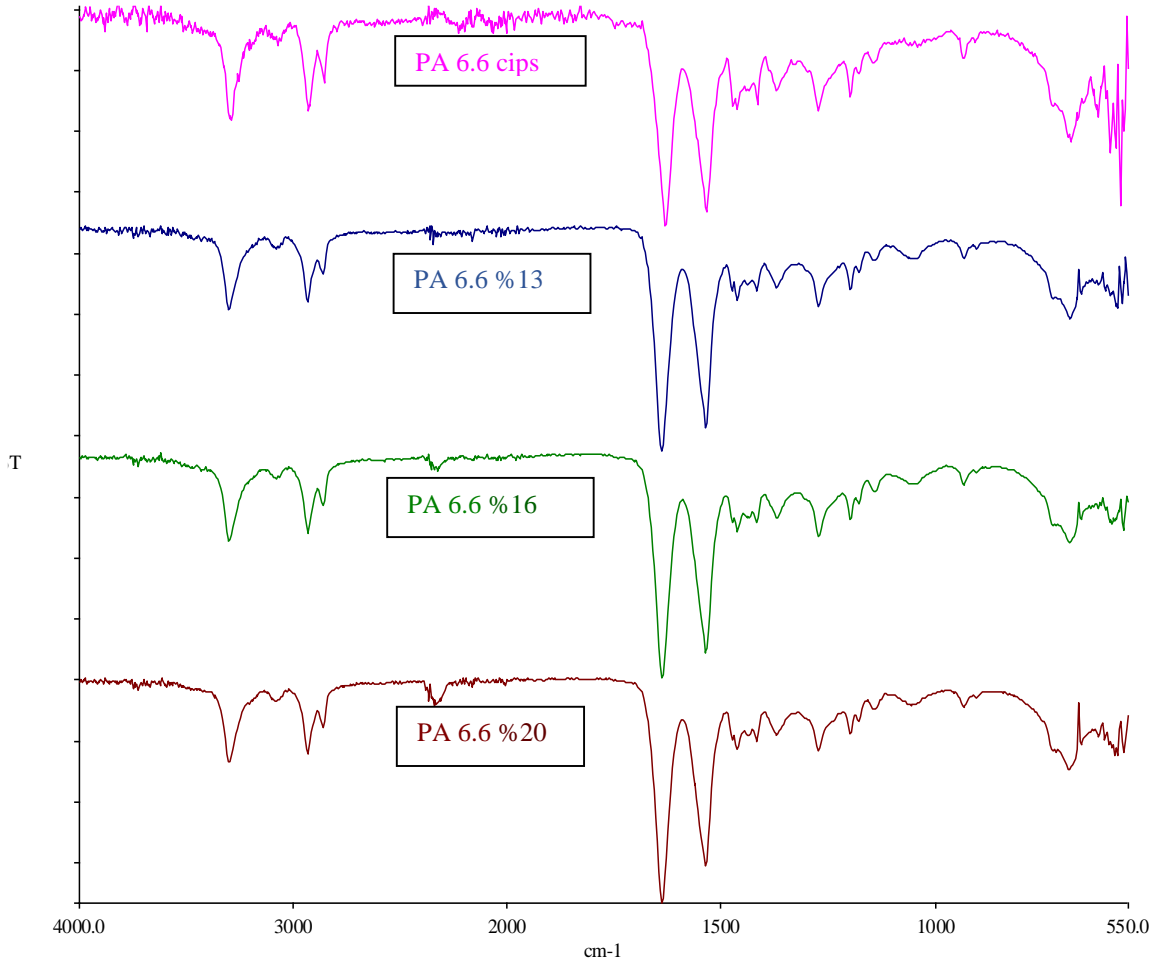
Polimer	Konsantrasyon (%)	Yüzey Temas Açısı (°)
PA6	13	65,556
	16	70,448
	20	53,165
PA 6.6	13	64,462
	16	41,570
	20	73,454
PA 4.6	13	59,200
	16	63,027
	20	61,982

Genel olarak tüm yüzeylerin temas açıları 90°'den küçüktür bu da yüksek derecede ıslanabilirliği işaret eder (Yuan ve Lee 2013). Bu durum poliamidlerin yapılarındaki hidrojen bağları sebebiyle genel olarak suya olan ilgisinin, elektroçkim işlemiyle devam ettiğini, üretilen yüzeylerin hidrofilyk olarak tanımlanabileceğini gösterir.

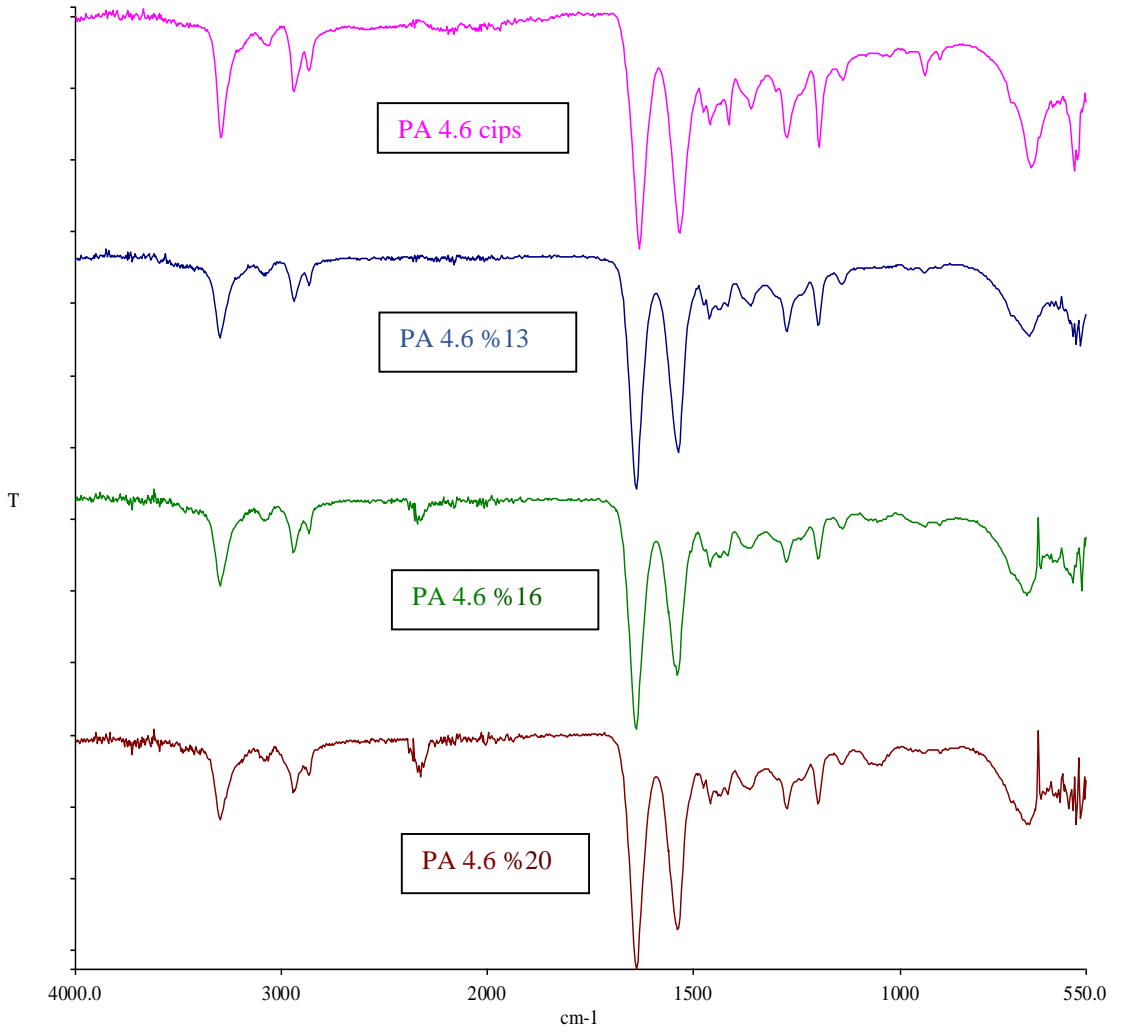
Elektroçekim öncesinde polimer çözeltisine ilave bir moleküler yapı eklenmediğinden FT-IR grafiklerinde cipsler ile farklı polimer konsantrasyonlarından hazırlanan yüzeylere ait grafiklerinde yeni bir fonksiyonel yapı oluşumunu işaret eden bir fark görülmemiştir (Şekil 4.13- 4.15).



Şekil 4.13. PA 6 cips ve değişik konsantrasyonda çözeltisinden üretilen nanolifli yüzeylere ait FT-IR spektrumları



Şekil 4.14. PA 6.6 cips ve değişik konsantrasyonda çözeltisinden üretilen nanolifli yüzeylere ait FT-IR spektrumları



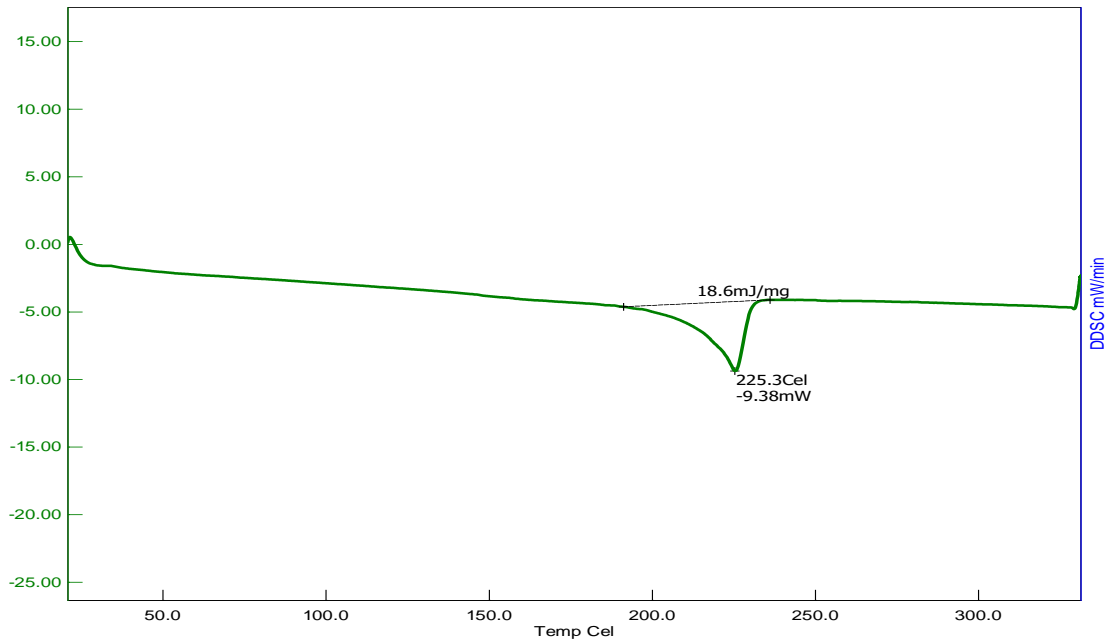
Şekil 4.15. PA 4.6 cips ve değişik konsantrasyonda çözeltisinden üretilen nanolifli yüzeylere ait FT-IR spektrumları

Bazı nanolifli yüzeylerin FT-IR grafiklerinde 2350 cm⁻¹ civarında görülebilen pik, ölçüm esnasında cihazın model yılı ve ölçüm ortamından kaynaklanan karbondioksit ve azot gazlarını işaret etmektedir (Socrates 2001). Bu pik haricinde, yapıya harici olarak dahil edilen bir kimyasal grup bulunmadığından FT-IR grafiklerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir.

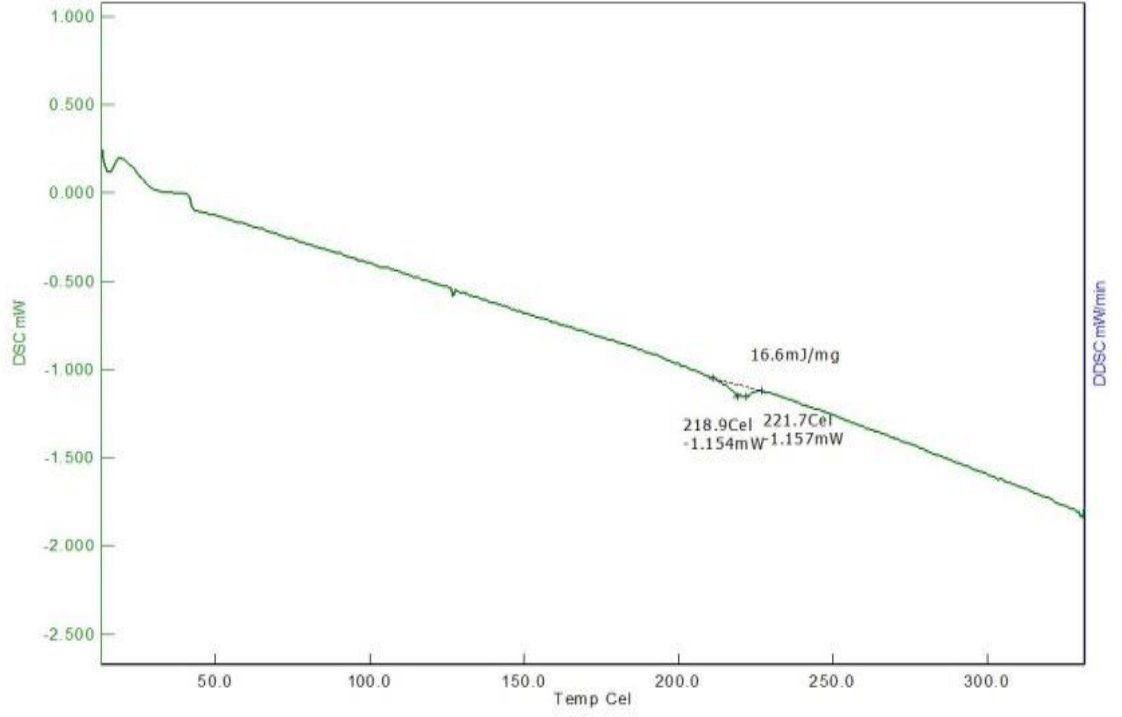
Şekil 4.16’da verilen PA 6 ve 4.24’te verilen PA 4.6 cipsine ait DSC termogramları, Çizelge 3.1’de verilen bilgiler ile birlikte değerlendirildiğinde, 225 ve 292°C civarında tek bir pik ile belirgin olan erime pikleri, muhtemelen tek bir homojen tip kristalin bölgeye sahip polimer yapısından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.20’deki 6.6 cipslerinin DSC termogramında ana erime pikinin yakınında ikinci ve daha küçük bir pik daha görülmektedir. PA 6.6’nın üretiminde, çoğunlukla yapıya bir miktar PA 6 (%5 civarında) dahil edildiği göz önüne alındığında PA 6.6 cipsinde (Şekil 4.20) görülen çift pik bu ilaveden kaynaklanabileceği gibi cipsin yapısında bulunan ikincil ve daha düşük kristaliniteli kristalizasyon bölgelerinden de kaynaklanabilir. Şekil 4.16, 4.20 ve 4.24 ile Çizelge 3.1’deki veriler incelendiğinde, polimerin molekül ağırlığı arttıkça erime sıcaklığı (T_m)’nın da arttığı görülmektedir.

PA 6 nanolifli yüzeylerin DSC termogramları (Şekil 4.16- 4.19) ile Çizelge 4.5’teki veriler incelendiğinde, polimer çözeltisinin konsantrasyonu arttıkça kristalinitenin arttığı, cipsin kristalinitesinin aşıldığı ancak yine de elde edilen en yüksek kristalinitedeki PA 6 nanolifli yüzeyin (%20’lik) dahi büyük oranda amorf kabul edilebileceği görülür. Bunun sebebi, elektroçekim işlemi esnasında çözeltinin buharlaşması ile oluşan life etki eden elektriksel kuvvetlerin yeterli gerilimi oluşturamayıp yapının oldukça amorf kalması olabilir. Nitekim en düşük konsantrasyon olan %13’lük PA 6 nanolifli yüzeyde %7’lik bir kristalinite görülmüştür. PA 6 nanolifli yüzeylerin DSC termogramlarında, PA 6.6 nanolifli yüzeyinkilere oranla daha dar erime bölgesi göstermesi, yapının daha homojen, tek tip kristalin bölgeye sahip olması yönünde gösterge olabilir. PA 6.6 nanolifli yüzeylerin DSC termogramlarında (Şekil 4.21-4.23) cipte görülen (Şekil 4.20) çift pik arasındaki mesafe artmış, PA 6 nanolifli yüzeylerin erime bölgelerinden daha geniş bir aralığa sahip erime bölgeleri ortaya çıkmıştır; bununla birlikte birbirini izleyen erime noktaları daha belirgin hale gelmiş, daha düşük noktadaki ilk erime sıcaklığının yeri değişmiştir. Bu durumun muhtemel sebebi, polimerin yapısında iki farklı yapıda kristalin veya iyi oryante olmuş amorf bölgelerin oranlarının değişmesidir. Yapı, cipse oranla daha amorf hale gelince, erimenin başladığı ilk sıcaklık, daha düşük noktaya kaymıştır. Aynı olay, PA 4.6’da da gerçekleşmiş, cipte bulunmayan çift pik (Şekil 4.24), nanolifli yüzeylerin DSC termogramlarında (Şekil 4.25- 4.27) ortaya çıkmıştır ancak bu piklerin arası çok daha yakın ve erime bölgesi daha dardır. PA 6.6 ve PA 4.6 benzer polimer

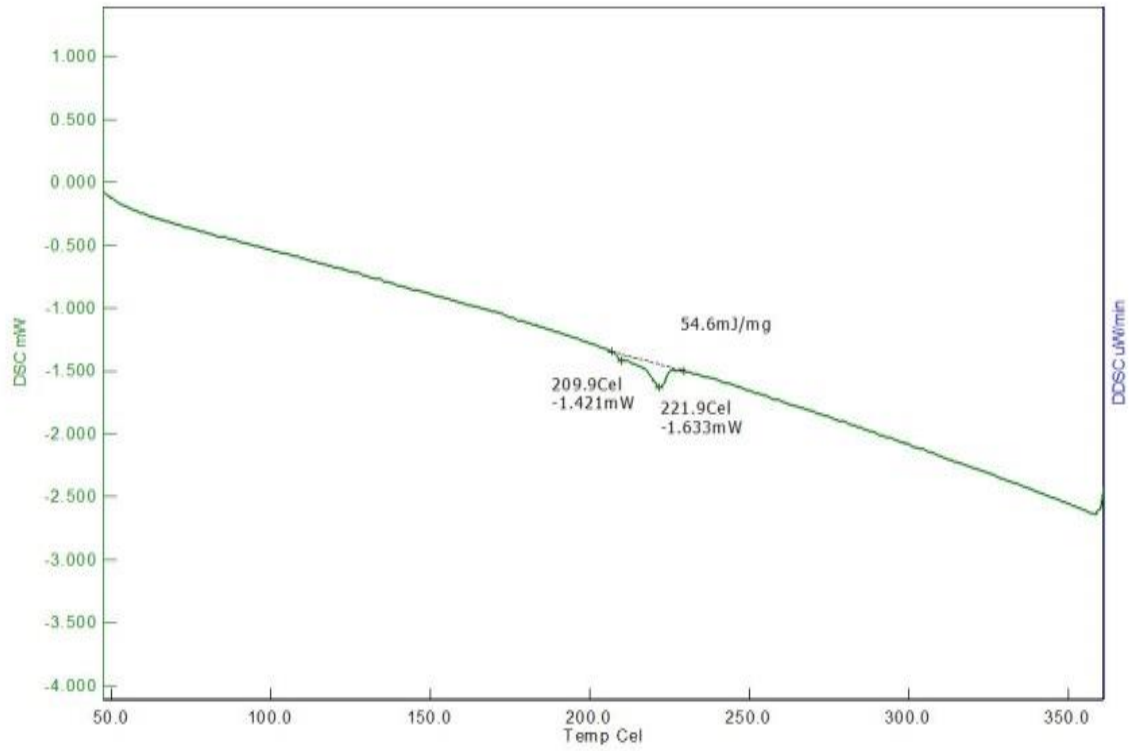
yapısına sahiptirler ancak daha simetrik bir yapıya sahip olması ve daha fazla sayıda amid bağları içermesinden dolayı, literatürle (Bunsell 2009) uyumlu olarak PA 4.6, PA 6.6'dan daha yüksek erime sıcaklığı ve yüksek oranda kristallenme göstermiştir. Elektroçekim yapıldığında PA 6.6cipslerin kristalinitesi neredeyse aynı kalmış (Çizelge 4.6), PA 6'da hafif artmış (Çizelge 4.5), cipste yüksek kristaliniteye sahip yüksek simetrik PA 4.6'da ise azalmıştır (Çizelge 4.7). Bu sonuçlar, literatürde yer alan ve elektroçekimden sonra kristalinitenin arttığını bildiren Baji ve arkadaşlarının çalışması ile (Baji ve ark. 2010). elektroçekim sonrası kristalinitenin düştüğü çalışmaların (Dersch ve ark. 2003; Bergshoef ve Vancso 1999) bir sentezi olup farklı polimerlerde elektroçekim işleminin kristalizasyon derecesine etkisinin farklı yönde olabileceğinin göstergesidir. Elektroçekimle kristalizasyon derecesindeki düşmenin arkasındaki mekanizma, çözücünün kısa buharlaşma süresi ve milisaniyeler mertebesinde hızlı katılma sürecinden dolayı lif yapısının hızlıca oluşma zorunluluğundan kaynaklanabilir. Kristallerde çekirdek oluşumunun ortam havası ile çok hızlı soğutulması sebebiyle (quenching), oluşan yapı denge halinden uzak olma ihtimali yüksektir. Literatürde elektroçekimli liflerde kristalin mikroyapının yeterince gelişemediğinden ve yapı büyüklüklerinin oldukça küçük olduğundan bahsedilmektedir (Dersch ve ark. 2003). Böyle bir durumda kristalinite derecesi düşebilir ve kristal modifikasyonlarının yapıda yüksek derecede kusurlar oluşturması beklenebilir.



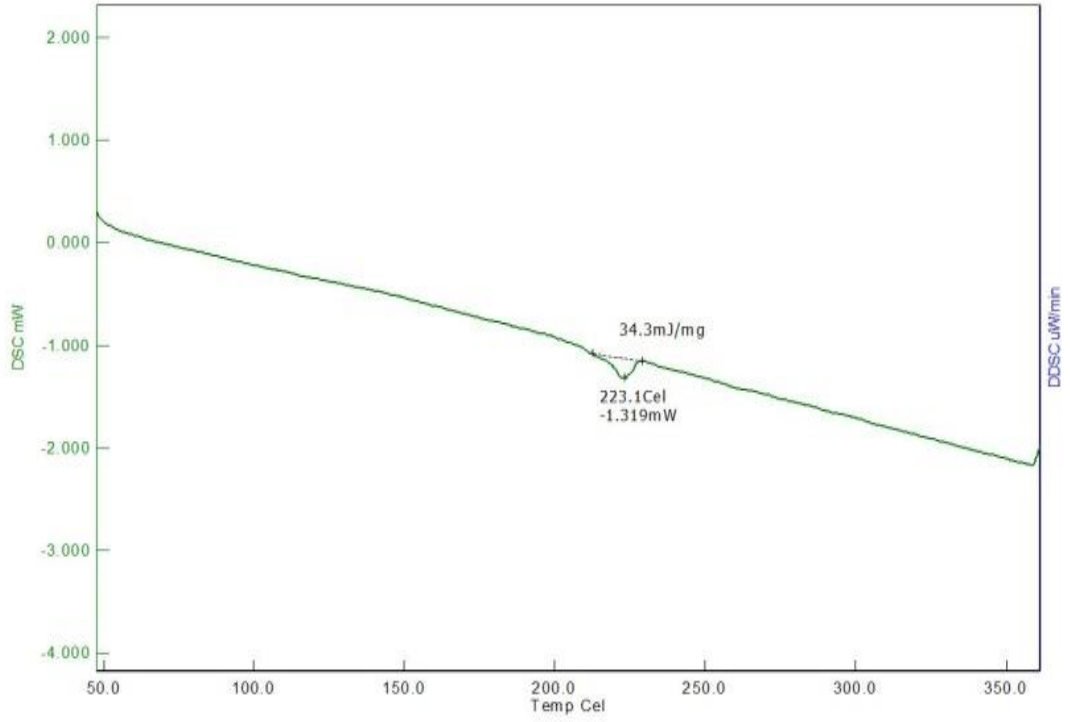
Şekil 4.16. PA 6 cipse ait DSC diagramı



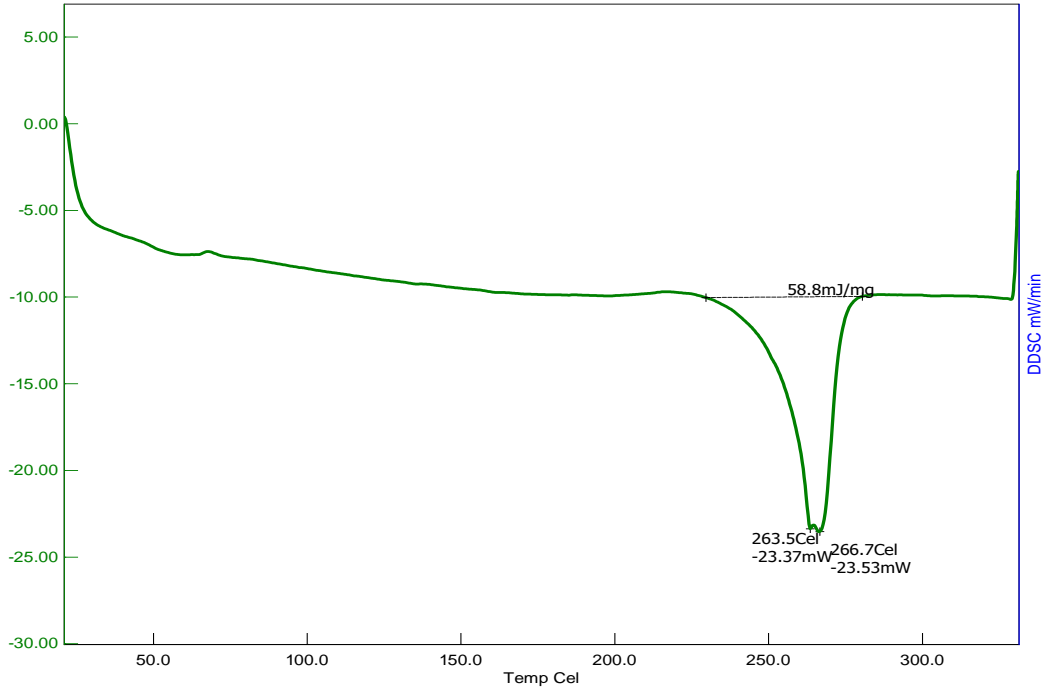
Şekil 4.17. PA 6 %13 konsantrasyonla hazırlanan nanolifli yüzeye ait DSC diagramı



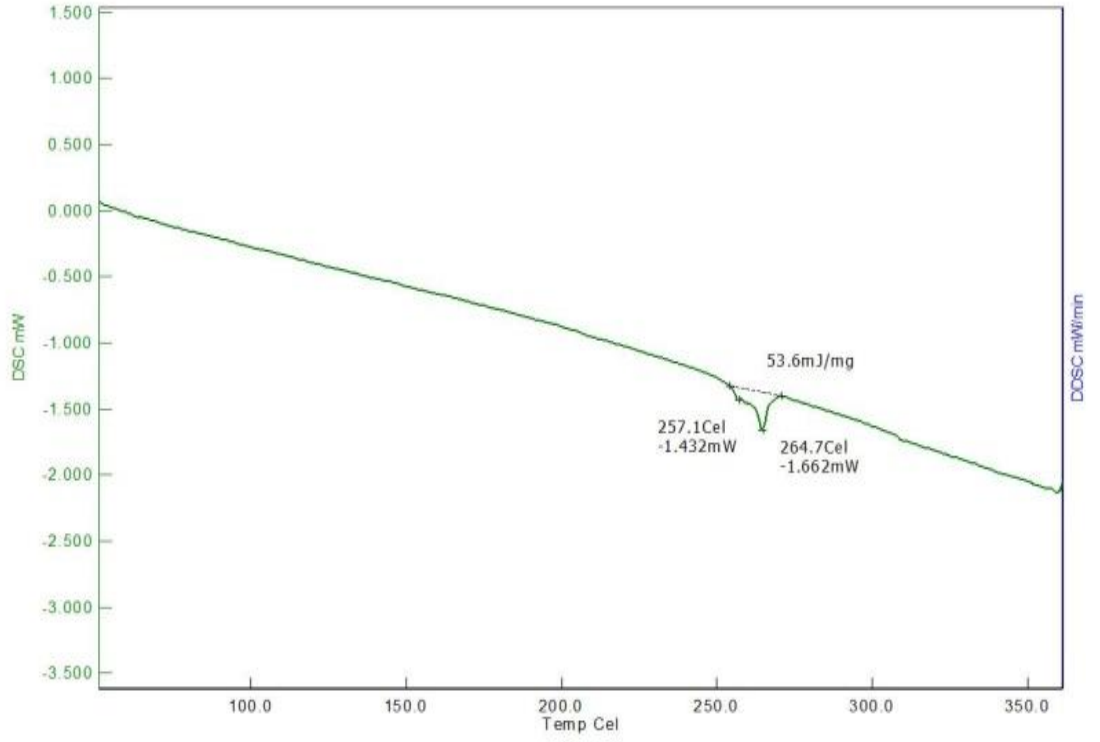
Şekil 4.18. PA 6 %16 konsantrasyonla hazırlanan nanolifli yüzeye ait DSC diagramı



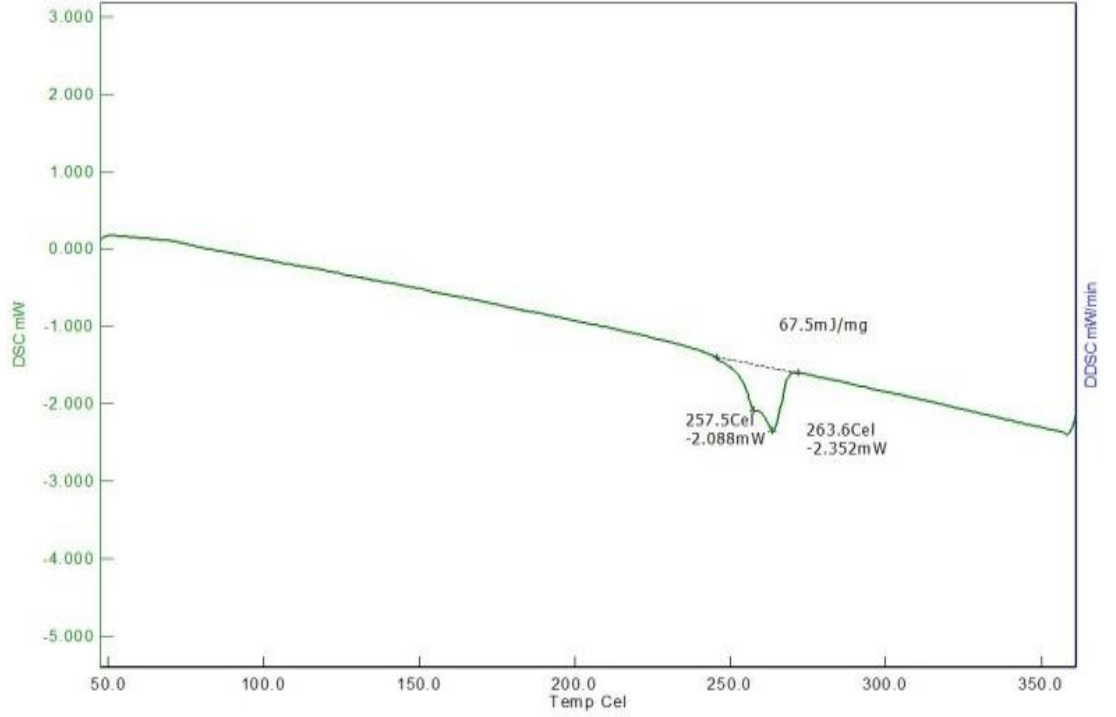
Şekil 4.19. PA 6 %20 konsantrasyonla hazırlanan nanolifli yüzeye ait DSC diagramı



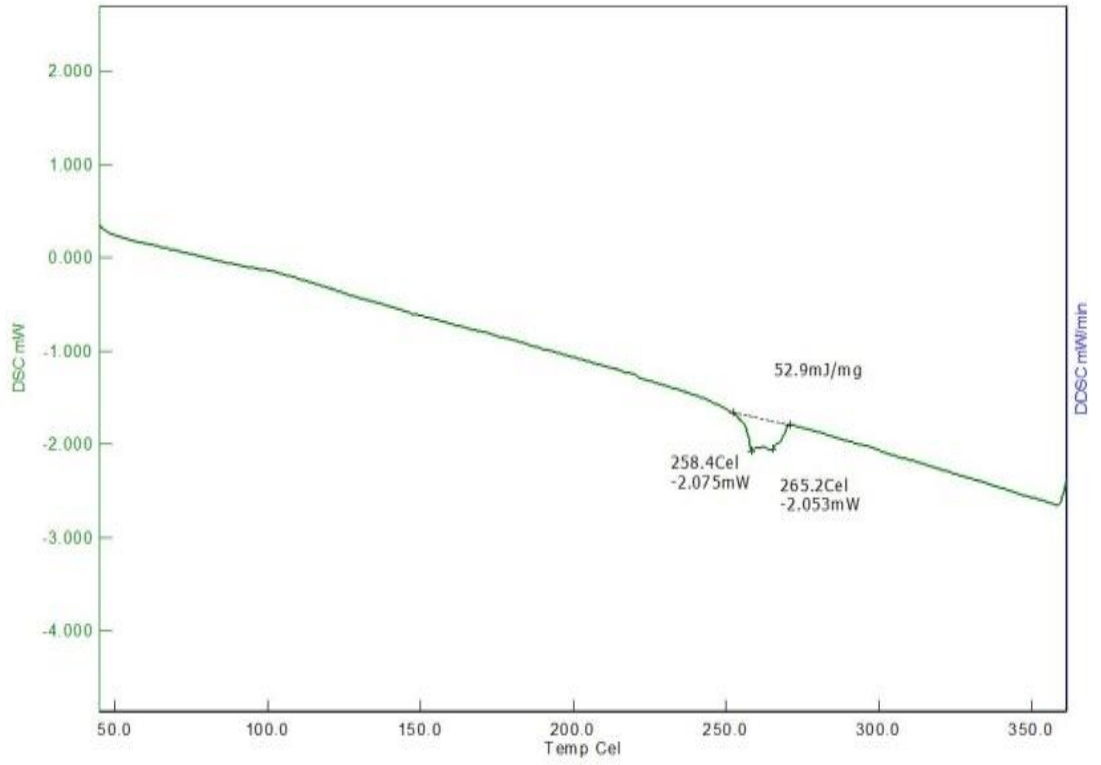
Şekil 4.20. PA 6.6 cipse ait DSC diagramı



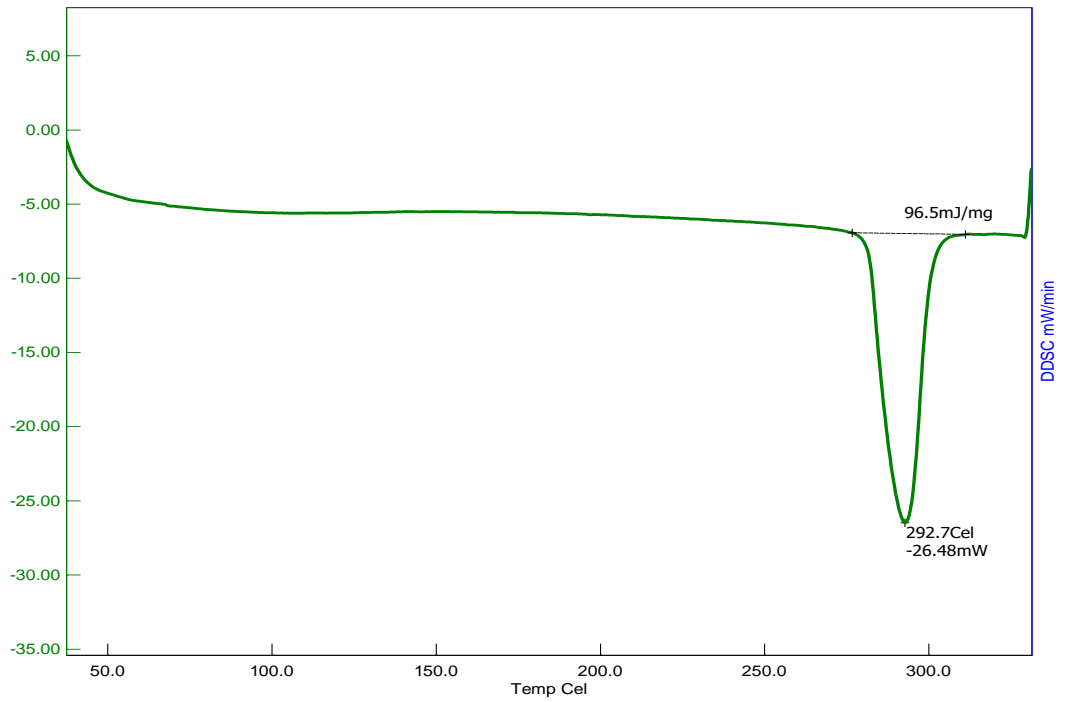
Şekil 4.21. PA 6.6 %13 konsantrasyonla hazırlanan nanolifli yüzeye ait DSC diagramı



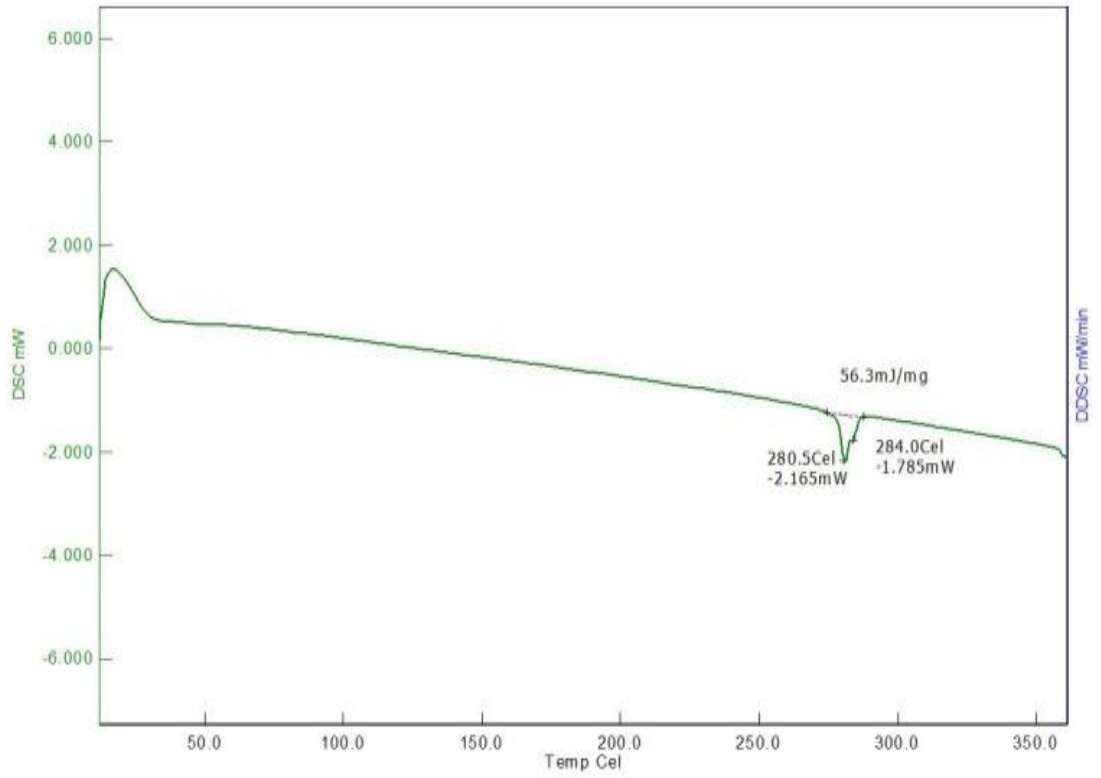
Şekil 4.22. PA 6.6 %16 konsantrasyonla hazırlanan nanolifli yüzeye ait DSC diagramı



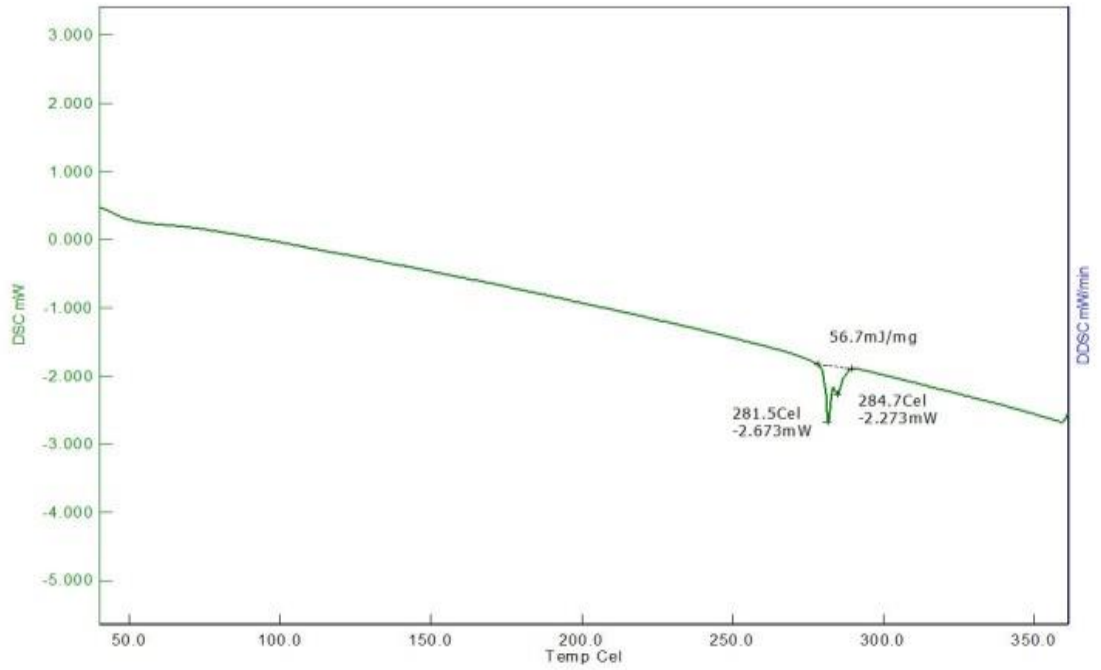
Şekil 4.23. PA 6.6 %20 konsantrasyonla hazırlanan nanolifli yüzeye ait DSC diagramı



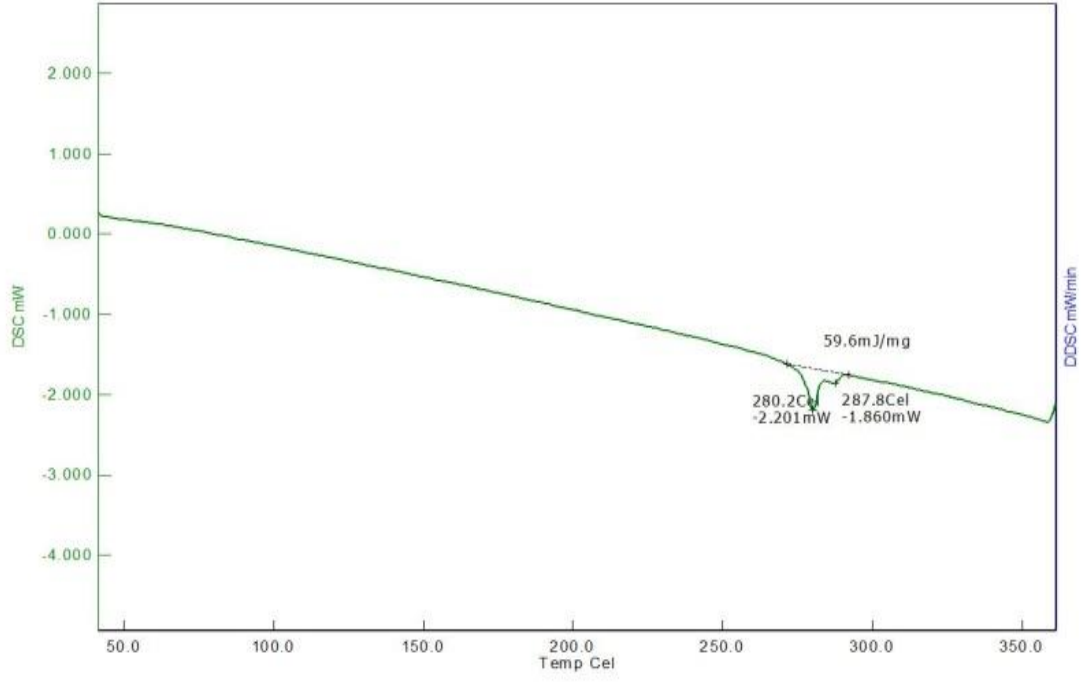
Şekil 4.24. PA 4.6 cipse ait DSC diagramı



Şekil 4.25. PA 4.6 %13 konsantrasyonla hazırlanan nanolifli yüzeye ait DSC diagramı



Şekil 4.26. PA 4.6 %16 konsantrasyonla hazırlanan nanolifli yüzeye ait DSC diagramı



Şekil 4.27. PA 4.6 %20 konsantrasyonla hazırlanan nanolifli yüzeye ait DSC diagramı

DSC grafiklerinden (Şekil 4.16-4.27) elde edilen veriler baz alınarak hazırlanmış, nanolifli yüzeyler ve cipslerine ait ısıl özellikler ve kristalinite ölçümleri, Çizelge 4.5, 4.6 ve 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.5'teki verilerden PA 6 için elektroçekim işleminde çözeltideki konsantrasyon arttıkça kristalinitenin arttığı ancak %16 konsantrasyondan itibaren kristalizasyonun cips formundaki kristalizasyon oranından fazla olduğu, bununla birlikte yapının genel olarak amorf kaldığı sonucuna ulaşılabilir.

Çizelge 4.5. PA 6 Nanolifli yüzeylerin kristalinite oranları

Polimer	Konsantrasyon(%)	T _m (C°)	ΔH _f (J/g)	Kristalinite(%)
PA6 (H _f =230J/g)*	13-1	222	13,9	6,0
	13-2	222	17,0	7,4
	13-3	222	17,7	7,7
	ORTALAMA	222	16,2	7,0
	16-1	222	26,9	11,7
	16-2	222	22,3	9,7
	16-3	221	18,2	7,9
	ORTALAMA	222	22,5	9,8
	20-1	222	28,1	12,2
	20-2	222	25,2	11,0
	20-3	223	24,9	10,8
	ORTALAMA	222	26,1	11,3
	Cips	225	18,6	8,1

*: Anonim 2011

Çizelge 4.6. PA 6.6 Nanolifli yüzeylerin kristalinite oranları

Polimer	Konsantrasyon (%)	T_m (C°)	ΔH_f (J/g)	Kristalinite (%)
PA 6.6	13-1	265	53,5	23,67
(H _f =226 J/g)*	13-2	265	53,6	23,71
	13-3	265	57,8	25,57
	ORTALAMA	265	55,0	24,33
	16-1	262	57,0	25,22
	16-2	264	67,5	29,86
	16-3	264	65,5	28,98
	ORTALAMA	263	63,3	28,00
	20-1	268	66,2	29,29
	20-2	264	46,8	20,70
	20-3	265	52,9	23,40
	ORTALAMA	266	55,3	24,46
	Cips	264	58,8	26,01

*: Anonim 2011

PA 6.6 için elektroçekim işleminde çözeltideki konsantrasyon artışı ile kristalinitenin belirgin bir farklılık göstermediği, elektroçekimli yüzeylerin cips formundaki kristalizasyon derecesine yakın olduğu, yapının genel olarak amorf kaldığı Çizelge 4.6’da görülmektedir.

Çizelge 4.7. PA 4.6 Nanolifli yüzeylerin kristalinite oranları

Polimer	Konsantrasyon (%)	T_m (C°)	ΔH_f (J/g)	Kristalinite (%)
PA 4.6	13-1	286	82,8	53,2
(H _f =155,6 J/g)*	13-2	285	77,2	49,6
	13-3	284	56,3	36,2
	ORTALAMA	285	72,1	46,33
	16-1	283	66,4	42,7
	16-2	285	63,5	40,8
	16-3	285	56,7	36,4
	ORTALAMA	284	62,2	40,0
	20-1	287	64,2	41,3
	20-2	288	59,6	38,3
	20-3	286	70,4	45,2
	ORTALAMA	287	64,7	41,6
	Cips	293	96,5	62,3

*: Zhang ve ark. 2002

PA 4.6 cipsinin diğer iki polimere göre daha yüksek kristaliniteye sahip olmasına rağmen elektroçekim işlemi ile kristalizasyon derecesinin düştüğü, erime sıcaklığındaki düşmenin de bu sonucu desteklediği ve konsantrasyonlar arasındaki değişimin nanolifli yüzeylerde kristalizasyon derecesini çok fazla değiştirmedeği Çizelge 4.7’de görülmektedir. PA 4.6’nın PA 6 ve 6.6’dan daha yüksek kristaliniteye sahip olması, literatürde yer alan Roerdink ve Warnier (1985) tarafından yapılan çalışma ile uyumludur. Bu çalışmada DSC ile yapılan ölçümlerde teyit edilmiş ve bunun sebebinin PA 4.6 moleküllerinin diğer iki poliamid çeşidine göre daha yüksek simetriye sahip olması gösterilmiştir.

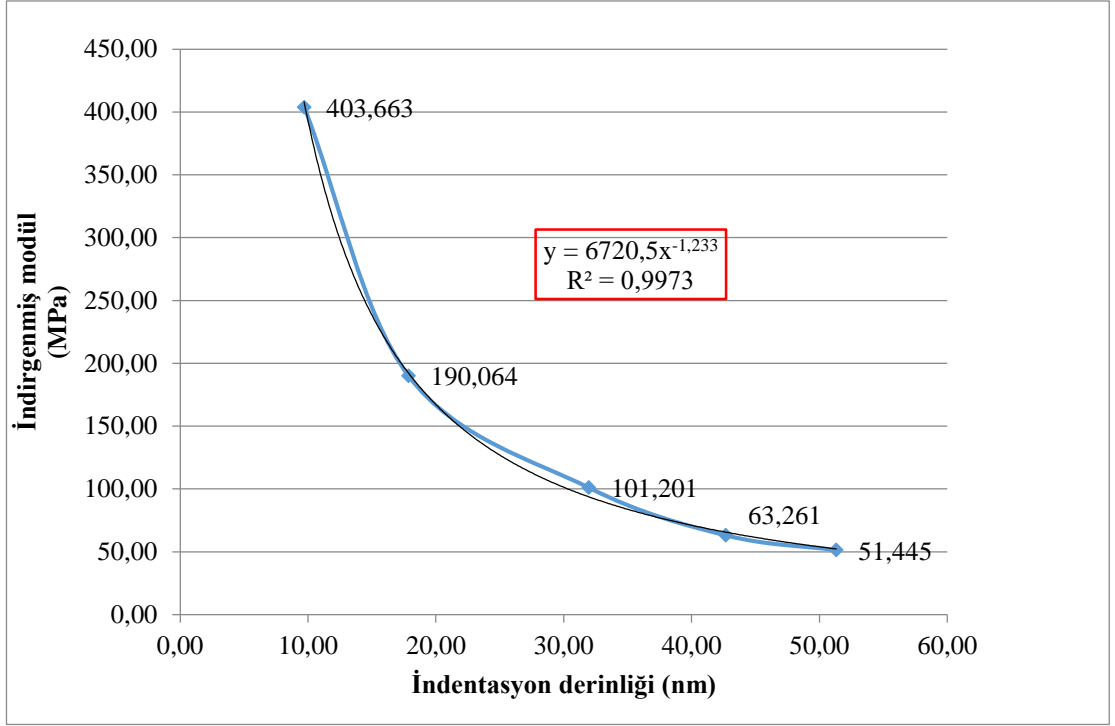
Nanolifli yüzeylerde Berkovich uç kullanılarak yapılan nanoindentasyon ölçümlerinde tüm poliamid çeşitleri için genel olarak indentasyon (batma) derinliği arttıkça modül değerinin azaldığı, bu azalmanın üssel olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir. Beş ayrı temas derinliğinde yapılan ölçümlerde en hızlı düşüşün, lif yüzeyinden olan ilk batma derinliğinde gerçekleştiği, derinlik arttıkça modüldeki azalmanın da düştüğü görülmektedir. Bu sonuçlar, lifin yüzeyinin, iç kısımlarına göre daha kristalin yapıda olduğunu, içlere doğru gidildikçe amorfluğun arttığını (dolayısıyla modülün düştüğünü) gösterir. Lif yüzeyinin, iç kısımlarına göre daha kristalin olmasının muhtemel sebebi, nanolif yapısında bulunan makromolekül zincirlerinin, elektroçekim esnasında hava ile temas eden dış yüzeyinde, halen bir miktar çözücü ihtiva eden iç yüzeye göre daha iyi oryante olarak daha plastik bir yapı oluşturması olarak düşünülebilir. Lifin iç yapısı ise, indirgenmiş modül-temas derinliği eğrilerindeki son kısımlar dikkate alınarak incelendiğinde (Şekil 4.28-4.36) neredeyse x eksenine paralel hale geldiği, burada çok büyük oranda elastik yapı gözlemlendiği anlaşılabılır.

Poliamid 6 için nanoindentasyon verileri (Çizelge 4.8- 4.10) incelendiğinde; çeşitli batma derinliklerinde ölçülen modülün (burada ölçümün karakteristiğinden dolayı formül 2.2’de belirtilen, hem indenter ucu hem de lifin modüllerin aynı anda hesaba katıldığı indirgenmiş modül) konsantrasyon artışı ile anlamlı bir değişim göstermediği görülmektedir. Aynı durum PA 6.6 (Çizelge 4.11- 4.13) ve PA 4.6 (Çizelge 4.14- 4.16) için de geçerlidir. Poliamid türleri arasında nano lif ölçeğine inildiğinde, modül bakımından anlamlı bir fark bulunmadığı Çizelge 4.17’de görülmektedir.

Nanoindentasyon ile yapılan incelemelerde elde edilen veriler Şu Şekildedir:

Çizelge 4.8. PA 6 %13 konsantrasyondan hazırlanan nanolifli yüzeyde nanoindenter uç batma derinliği ile bu derinlik için ölçülen modülü

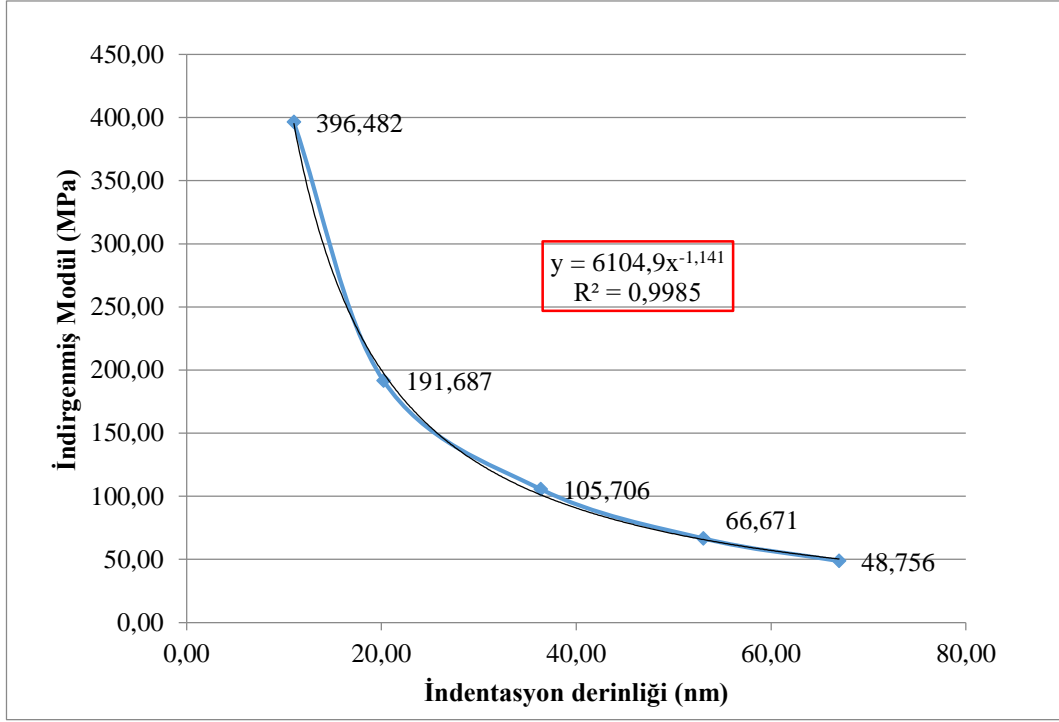
Paralel çalışma no	İndentasyon Derinliği hc(nm)	İndirgenmiş Modül Er (MPa)
1	8,39589	437,775
2	9,30372	409,437
3	9,87351	358,791
4	9,60891	406,651
5	11,36513	415,958
6	9,66509	393,366
ORTALAMA	9,70204	403,663
Std sapma	0,96643	26,369
1	16,09641	187,227
2	17,27993	181,066
3	15,98106	193,125
4	17,55189	195,726
5	16,65556	203,298
6	23,58365	179,944
ORTALAMA	17,85808	190,064
Std sapma	2,87343	9,033
1	36,88270	91,721
2	26,56790	105,472
3	27,64749	94,883
4	28,07233	111,258
5	35,91934	103,314
6	36,59689	100,558
ORTALAMA	31,94777	101,201
Std sapma	4,98388	7,128
1	39,86877	58,296
2	39,93562	63,594
3	49,80858	56,886
4	41,23270	69,814
5	41,36582	67,965
6	43,76970	63,009
ORTALAMA	42,66353	63,261
Std sapma	3,77515	5,110
1	48,04024	48,858
2	48,48698	53,56
3	48,93982	49,425
4	54,40527	53,527
5	53,25970	53,342
6	54,65798	49,956
ORTALAMA	51,29833	51,445
Std sapma	3,12630	2,254



şekil 4.28. PA 6 %13 konsantrasyondan hazırlanan nanolifli yüzeyde nanoindenter uç batma derinliği ile bu derinlik için ölçülen indirgenmiş modül arasındaki ilişkiye ait grafik

Çizelge 4.9. PA 6 %16 konsantrasyondan hazırlanan nanolifli yüzeyde nanoindenter uç batma derinliği ile bu derinlik için ölçülen modülü

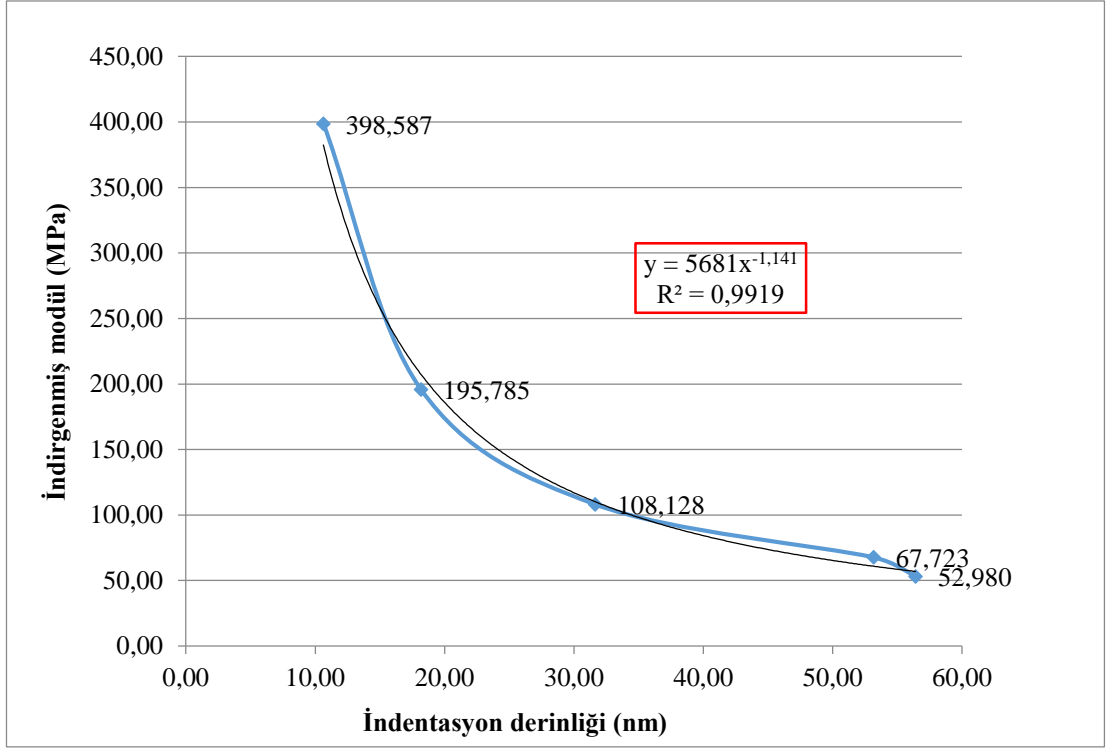
Paralel çalışma no	İndentasyon derinliği hc(nm)	İndirgenmiş Modül Er (MPa)
1	12,45864	393,319
2	10,83205	367,455
3	9,53284	402,367
4	12,88339	407,712
5	10,74241	389,334
6	9,59838	418,707
ORTALAMA	11,00795	396,482
Std sapma	1,40613	17,654
1	23,18746	185,785
2	24,03516	181,023
3	18,02393	184,063
4	18,84961	205,923
5	18,71481	202,191
6	18,47951	191,135
ORTALAMA	20,21508	191,687
Std sapma	2,65920	10,198
1	35,96288	102,449
2	37,61924	100,086
3	28,91096	103,238
4	43,40839	112,209
5	34,61121	114,123
6	37,64375	102,128
ORTALAMA	36,35940	105,706
Std sapma	4,72478	5,903
1	54,64941	63,382
2	44,23612	66,220
3	45,01426	61,538
4	55,77084	71,747
5	61,28646	72,364
6	57,22507	64,777
ORTALAMA	53,03036	66,671
Std sapma	6,89183	4,453
1	60,33271	47,976
2	61,25199	47,466
3	60,95030	45,203
4	65,97455	50,599
5	62,48621	53,825
6	90,94733	47,468
ORTALAMA	66,99051	48,756
Std sapma	11,90791	3,021



Şekil 4.29. PA 6 %16 konsantrasyondan hazırlanan nanolifli yüzeyde nanoindenter uç batma derinliği ile bu derinlik için ölçülen indirgenmiş modül arasındaki ilişkiye ait grafik

Çizelge 4.10. PA 6 %20 konsantrasyondan hazırlanan nanolifli yüzeyde nanoindenter uç batma derinliği ile bu derinlik için ölçülen modülü

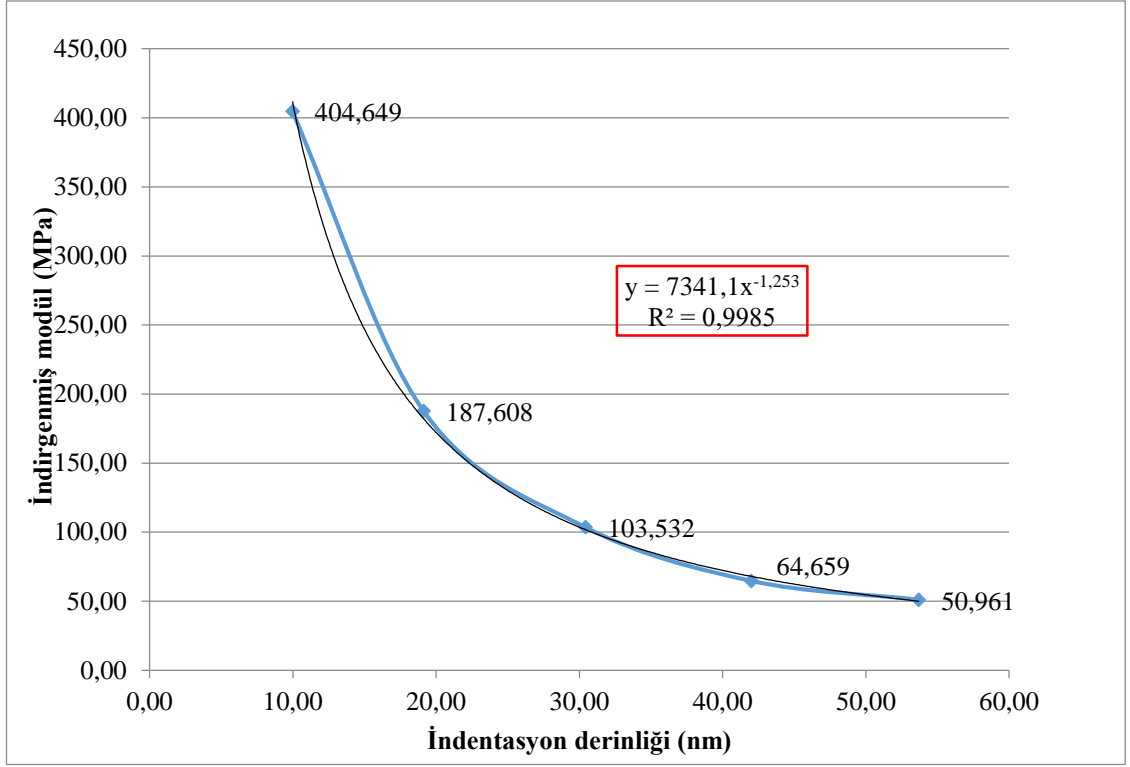
Paralel çalışma no	İndentasyon Derinliği hc(nm)	İndirgenmiş Modül Er (MPa)
1	11,62712	401,249
2	9,62810	391,821
3	10,73868	383,337
4	10,31585	381,553
5	9,66573	429,547
6	11,83036	404,015
ORTALAMA	10,63431	398,587
Std sapma	0,94648	17,684
1	17,79856	191,635
2	17,51587	185,913
3	18,31718	196,410
4	17,71440	191,094
5	19,88574	204,053
6	17,81773	205,607
ORTALAMA	18,17491	195,785
Std sapma	0,87895	7,771
1	28,53653	102,572
2	35,38022	101,563
3	30,30468	110,343
4	36,31544	104,252
5	29,44531	117,485
6	29,89113	112,554
ORTALAMA	31,64555	108,128
Std sapma	3,32080	6,341
1	55,61456	60,091
2	41,81373	64,647
3	43,78635	72,751
4	59,98765	62,576
5	44,67835	74,372
6	73,07027	71,900
ORTALAMA	53,15849	67,723
Std sapma	12,14580	6,019
1	52,85366	51,325
2	53,68471	51,020
3	58,76019	53,751
4	56,92621	50,982
5	58,28731	56,462
6	57,94452	54,338
ORTALAMA	56,40943	52,980
Std sapma	2,51967	2,242



Şekil 4.30. PA 6 %20 konsantrasyondan hazırlanan nanolifli yüzeyde nanoindenter uç batma derinliği ile bu derinlik için ölçülen indirgenmiş modül arasındaki ilişkiye ait grafik

Çizelge 4.11. PA 6.6 %13 konsantrasyondan hazırlanan nanolifli yüzeyde nanoindenter uç batma derinliği ile bu derinlik için ölçülen modülü

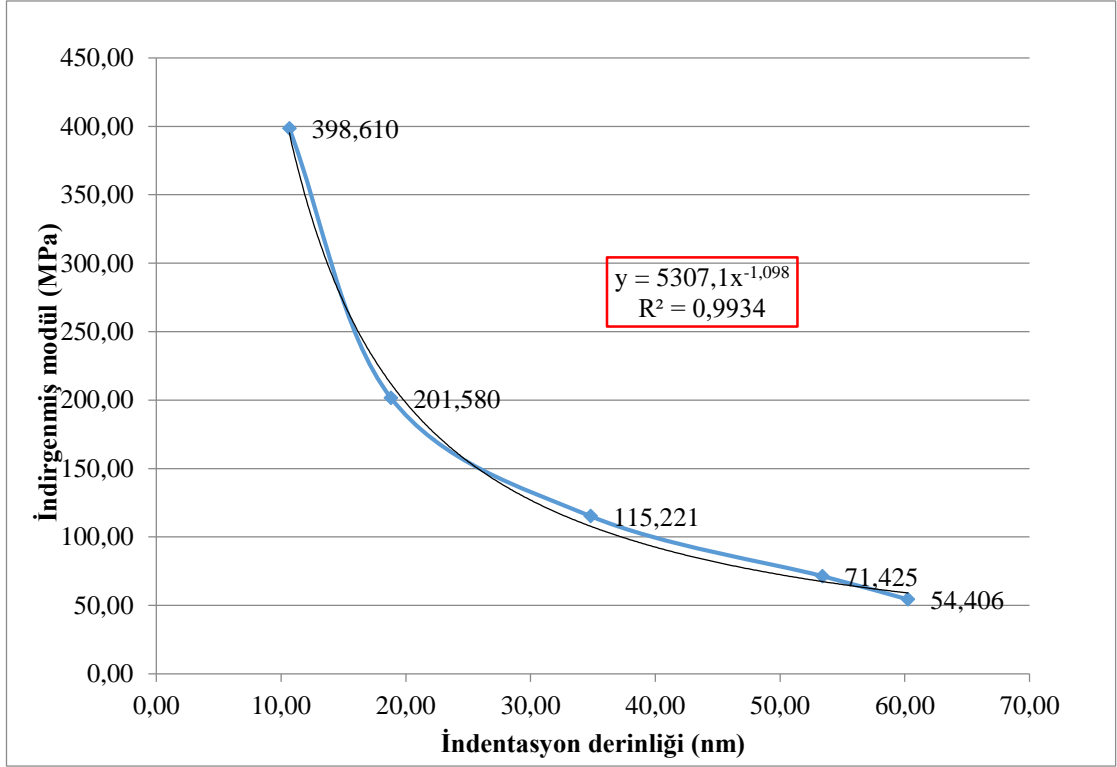
Paralel çalışma no	İndentasyon Derinliği hc(nm)	İndirgenmiş Modül Er (MPa)
1	8,05401	432,465
2	8,79062	408,285
3	11,80862	390,940
4	11,66614	382,682
5	9,94316	398,826
6	9,58368	414,693
ORTALAMA	9,97437	404,649
Std sapma	1,51454	17,845
1	15,92702	175,848
2	17,42940	170,952
3	18,63530	191,481
4	21,81002	192,700
5	17,22787	203,152
6	23,77591	191,513
ORTALAMA	19,13425	187,608
Std sapma	3,02592	11,946
1	32,91011	87,945
2	35,39020	88,318
3	28,71828	107,083
4	28,52132	107,414
5	27,90915	115,628
6	29,08991	114,801
ORTALAMA	30,42316	103,532
Std sapma	3,01588	12,453
1	37,84846	54,929
2	41,49861	56,242
3	42,82990	67,391
4	44,12773	64,590
5	42,87097	70,732
6	42,86833	74,072
ORTALAMA	42,00734	64,659
Std sapma	2,20068	7,726
1	42,61252	50,545
2	53,06142	43,546
3	56,28106	51,451
4	56,72511	49,775
5	57,02587	53,835
6	56,46131	56,612
ORTALAMA	53,69455	50,961
Std sapma	5,61853	4,404



şekil 4.31. PA 6.6 %13 konsantrasyondan hazırlanan nanolifli yüzeyde nanoindenter uç batma derinliği ile bu derinlik için ölçülen indirgenmiş modül arasındaki ilişkiye ait grafik

Çizelge 4.12. PA 6.6 %16 konsantrasyondan hazırlanan nanolifli yüzeyde nanoindenter uç batma derinliği ile bu derinlik için ölçülen modülü

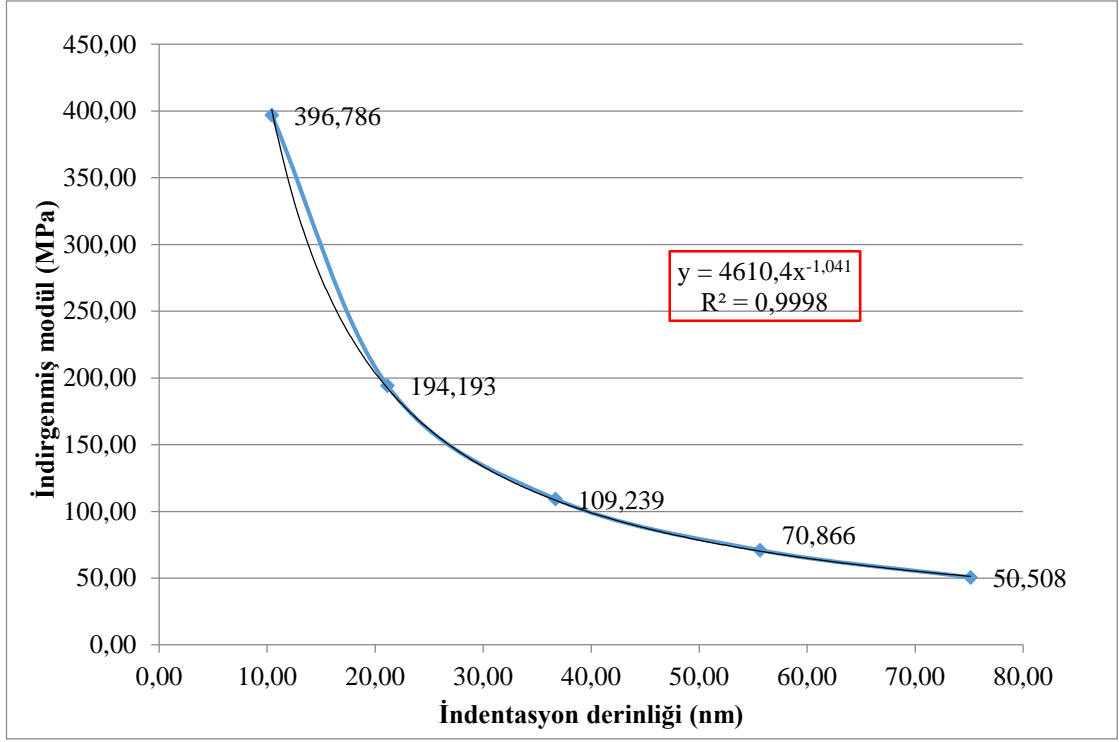
Paralel çalışma no	İndentasyon Derinliği hc(nm)	İndirgenmiş Modül Er (MPa)
1	9,98707	385,945
2	12,29033	405,624
3	10,82767	387,324
4	9,91718	412,160
5	10,12620	411,874
6	10,81623	388,731
ORTALAMA	10,66078	398,610
Std sapma	0,89443	12,602
1	17,44867	192,796
2	17,82329	208,906
3	18,56019	202,092
4	21,20377	201,270
5	18,84225	205,486
6	19,01209	198,932
ORTALAMA	18,81504	201,580
Std sapma	1,31614	5,540
1	39,37836	99,303
2	28,56839	121,944
3	29,78638	116,392
4	29,86041	116,505
5	51,38466	121,242
6	29,86135	115,939
ORTALAMA	34,80659	115,221
Std sapma	9,04180	8,226
1	44,28361	64,424
2	55,95409	71,599
3	55,38427	71,697
4	44,79145	73,684
5	60,01654	75,366
6	59,92038	71,781
ORTALAMA	53,39172	71,425
Std sapma	7,12699	3,738
1	58,13291	48,181
2	59,20872	56,165
3	61,13158	55,691
4	61,13531	53,647
5	61,94928	57,791
6	59,94134	54,959
ORTALAMA	60,24986	54,406
Std sapma	1,42198	3,342



Şekil 4.32. PA 6.6 %16 konsantrasyondan hazırlanan nanolifli yüzeyde nanoindenter uç batma derinliği ile bu derinlik için ölçülen indirgenmiş modül arasındaki ilişkiye ait grafik

Çizelge 4.13. PA 6.6 %20 konsantrasyondan hazırlanan nanolifli yüzeyde nanoindenter uç batma derinliği ile bu derinlik için ölçülen modülü

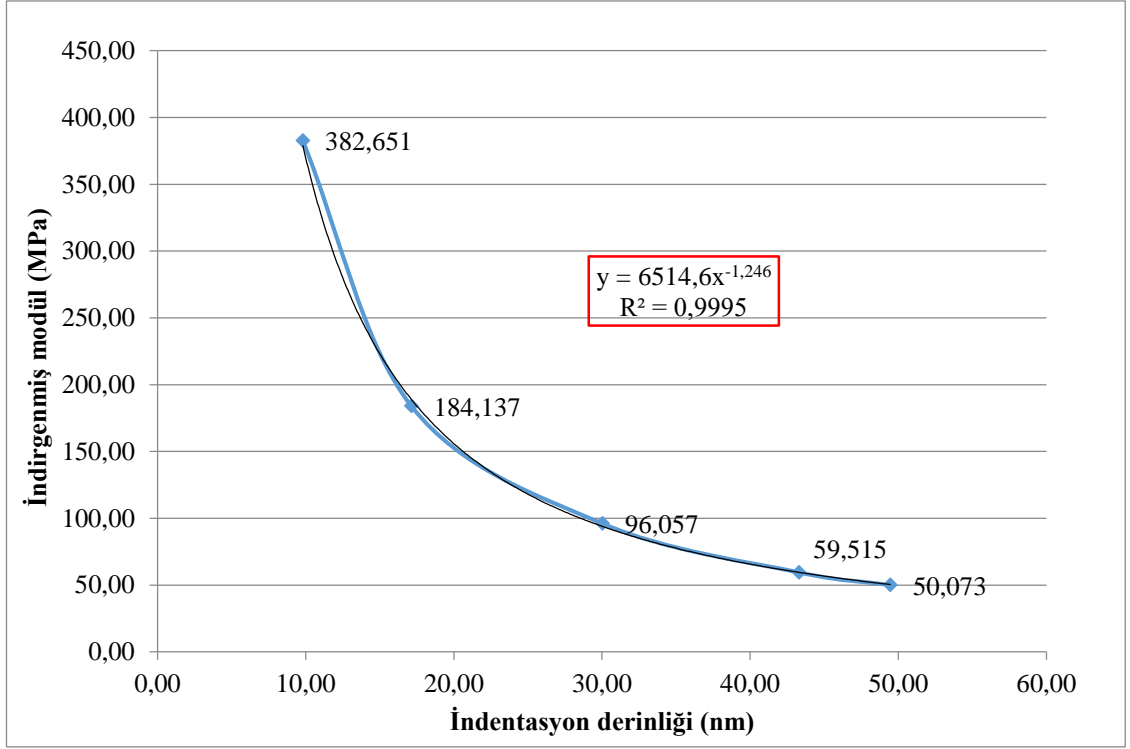
Paralel çalışma no	İndentasyon Derinliği hc(nm)	İndirgenmiş Modül Er (MPa)
1	10,92216	371,503
2	10,36013	411,984
3	10,04907	401,706
4	10,74176	406,626
5	10,25376	397,946
6	10,31027	390,953
ORTALAMA	10,43952	396,786
Std sapma	0,32688	14,329
1	19,07515	181,609
2	24,63051	196,689
3	26,56663	188,393
4	19,39138	205,919
5	18,81314	198,269
6	18,30725	194,279
ORTALAMA	21,13068	194,193
Std sapma	3,53246	8,395
1	29,74452	106,588
2	39,33181	116,957
3	35,77834	107,080
4	39,32392	115,508
5	38,29365	109,392
6	37,70693	99,910
ORTALAMA	36,69653	109,239
Std sapma	3,64947	6,287
1	43,97657	67,297
2	69,63408	77,311
3	57,45808	68,377
4	46,95619	76,522
5	58,36431	70,684
6	57,36131	65,002
ORTALAMA	55,62509	70,866
Std sapma	9,17570	5,037
1	59,13328	48,399
2	64,14043	56,011
3	65,38391	51,648
4	72,69880	51,719
5	94,79508	49,484
6	94,78722	45,784
ORTALAMA	75,15646	50,508
Std sapma	15,81569	3,489



Şekil 4.33. PA 6.6 %20 konsantrasyondan hazırlanan nanolifli yüzeyde nanoindenter uç batma derinliği ile bu derinlik için ölçülen indirgenmiş modül arasındaki ilişkiye ait grafik

Çizelge 4.14. PA 4.6 %13 konsantrasyondan hazırlanan nanolifli yüzeyde nanoindenter uç batma derinliği ile bu derinlik için ölçülen modülü

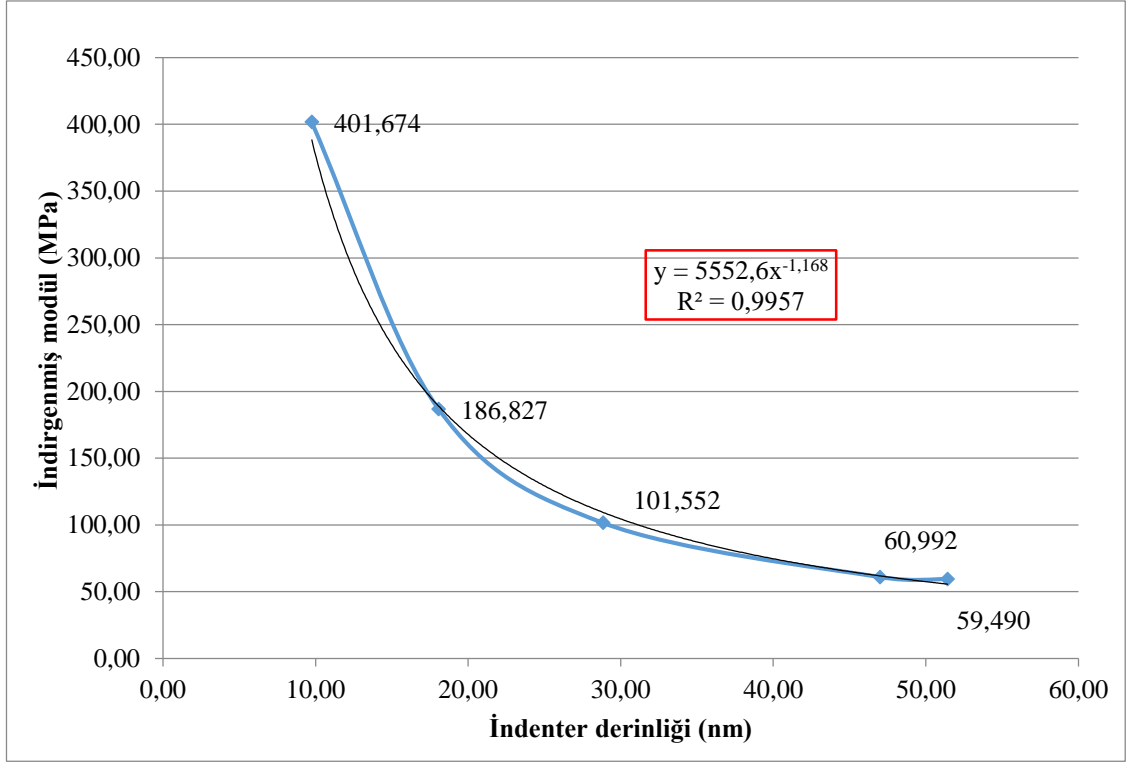
Paralel çalışma no	İndentasyon Derinliği hc(nm)	İndirgenmiş Modül Er (MPa)
1	9,35210	376,778
2	10,28796	402,009
3	10,03905	363,273
4	9,61693	390,632
5	10,00294	368,940
6	9,53516	394,272
ORTALAMA	9,80569	382,651
Std sapma	0,35791	15,307
1	15,54665	189,186
2	17,77307	187,688
3	16,99756	187,065
4	17,09614	178,846
5	17,96748	175,732
6	17,37879	186,304
ORTALAMA	17,12661	184,137
Std sapma	0,86051	5,477
1	36,23985	89,405
2	26,18256	95,954
3	31,83353	96,393
4	28,03454	94,808
5	28,66686	99,160
6	29,23702	100,624
ORTALAMA	30,03239	96,057
Std sapma	3,55209	3,909
1	55,43192	53,302
2	39,09182	56,587
3	39,81778	61,082
4	40,87853	59,745
5	41,60481	62,690
6	42,96952	63,682
ORTALAMA	43,29906	59,515
Std sapma	6,09696	3,928
1	44,48906	51,675
2	47,35778	46,925
3	49,75675	49,347
4	50,39965	49,282
5	51,83334	50,847
6	52,96939	52,363
ORTALAMA	49,46766	50,073
Std sapma	3,09996	1,973



Şekil 4.34. PA 4.6 %13 konsantrasyondan hazırlanan nanolifli yüzeyde nanoindenter uç batma derinliği ile bu derinlik için ölçülen indirgenmiş modül arasındaki ilişkiye ait grafik

Çizelge 4.15. PA 4.6 %16 konsantrasyondan hazırlanan nanolifli yüzeyde nanoindenter uç batma derinliği ile bu derinlik için ölçülen modülü

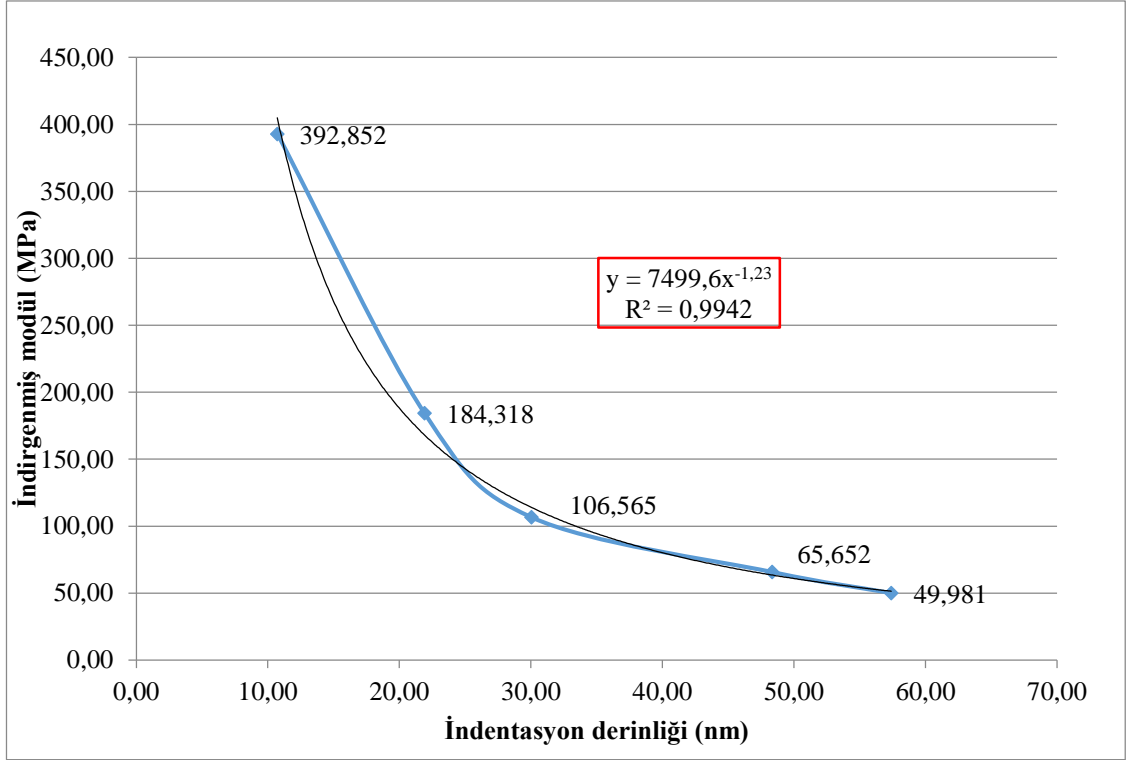
Paralel çalışma no	İndentasyon Derinliği hc(nm)	İndirgenmiş Modül Er (MPa)
1	10,18665	400,021
2	8,76405	413,681
3	9,78308	375,269
4	8,93930	415,211
5	11,11486	405,864
6	9,71976	399,995
ORTALAMA	9,75128	401,674
Std sapma	0,85847	14,476
1	16,73113	171,958
2	16,67462	190,284
3	20,98777	174,428
4	20,18091	178,953
5	17,01006	202,575
6	16,81834	202,761
ORTALAMA	18,06714	186,827
Std sapma	1,96973	13,789
1	26,16074	95,741
2	34,71246	92,780
3	27,14428	102,902
4	28,09334	99,922
5	28,48334	109,925
6	28,46190	108,042
ORTALAMA	28,84268	101,552
Std sapma	3,01222	6,744
1	48,40423	53,680
2	50,53180	56,487
3	41,21051	61,501
4	56,79834	58,291
5	42,92796	67,923
6	42,14705	68,072
ORTALAMA	47,00332	60,992
Std sapma	6,06801	5,991
1	45,45993	49,670
2	52,42291	46,618
3	50,80323	50,402
4	50,37137	52,412
5	54,95781	53,902
6	54,49710	52,688
ORTALAMA	51,41872	50,949
Std sapma	3,46390	2,630



Şekil 4.35. PA 4.6 %16 konsantrasyondan hazırlanan nanolifli yüzeyde nanoindenter uç batma derinliği ile bu derinlik için ölçülen indirgenmiş modül arasındaki ilişkiye ait grafik

Çizelge 4.16. PA 4.6 %20 konsantrasyondan hazırlanan nanolifli yüzeyde nanoindenter uç batma derinliği ile bu derinlik için ölçülen modülü

Paralel çalışma no	İndentasyon Derinliği hc(nm)	İndirgenmiş Modül Er (MPa)
1	10,66861	380,111
2	11,19074	370,079
3	9,79871	403,913
4	9,86543	389,410
5	11,18134	414,039
6	11,62600	399,557
ORTALAMA	10,72181	392,852
Std sapma	0,75325	16,180
1	18,14282	187,925
2	21,42533	175,640
3	23,13682	188,870
4	24,90364	175,138
5	18,32933	191,965
6	25,50328	186,368
ORTALAMA	21,90687	184,318
Std sapma	3,18202	7,155
1	28,70019	108,655
2	33,61315	96,990
3	29,27403	112,221
4	29,69884	99,630
5	29,08351	110,712
6	29,87995	111,180
ORTALAMA	30,04161	106,565
Std sapma	1,80034	6,552
1	42,95460	68,478
2	42,09714	60,990
3	59,16973	65,507
4	43,77290	62,201
5	58,35442	64,533
6	43,70276	72,204
ORTALAMA	48,34193	65,652
Std sapma	8,09827	4,143
1	55,62945	52,822
2	54,76932	47,044
3	59,78400	50,369
4	57,82329	45,707
5	57,38762	51,073
6	58,92826	52,871
ORTALAMA	57,38699	49,981
Std sapma	1,91064	2,989



Şekil 4.36. PA 4.6 %20 konsantrasyondan hazırlanan nanolifli yüzeyde nanoindenter uç batma derinliği ile bu derinlik için ölçülen indirgenmiş modül arasındaki ilişkiye ait grafik

Çizelge 4.17. Poliamid 6, 6.6 ve 4.6 nanoliflerinin üç ayrı konsantrasyonunda ölçülen modül (MPa)

	PA 6 %13	PA 6 %16	PA 6 %20	PA 6.6 %13	PA 6.6 %16	PA 6.6 %20	PA 4.6 %13	PA 4.6 %16	PA 4.6 %20
NY	411,041	310,387	299,323	429,522	645,886	278,363	540,700	311,935	184,695
NI-10	403,663	396,482	398,587	404,649	398,610	396,786	385,651	401,674	392,852
NI-20	190,064	191,687	195,785	187,608	201,580	194,193	184,137	186,827	184,318
NI-30	101,201	105,706	108,128	103,532	115,221	109,239	96,057	101,552	106,565
NI-40	63,261	66,671	67,723	64,659	71,425	70,866	59,515	60,992	65,652
NI-50	51,445	48,756	52,980	50,961	54,406	50,508	50,073	50,949	49,981

NY: Nanolifli yüzeyden TESTOMETRIC M350 -10CT mukavemet cihazı ile ölçülen modül

NI-: Nanoindenterin belirtilen yaklaşık uç batma derinliğinde ölçülen modül değeri

Nanoindentasyon sonuçlarında, tüm nanolifli yüzeylerin ilk 10 nm'lik yüzey kısmındaki modüllerin en yüksek değerinde olduğu, batma derinliği arttıkça elastik modülün düştüğü görülmektedir.

5. SONUÇ

Bu doktora çalışmasında farklı polimer yapısına sahip üç adet alifatik poliamidin elektroçekim yöntemiyle nanolifli yüzey eldesinde kullanılması ile üretilen nanolifli yüzeylerin morfolojik, ısıl ve mekanik özellikleri ile tek lif Young modülü değişimleri incelenmiştir. Poliamid 6, 6.6 ve 4.6 cipsleri formik asit ile %13, 16 ve 20'lik konsantrasyonlarda çözülerek tek iğneli elektroçekim makinesinde farklı yüzey kalınlıklarında nanolifli yüzey üretilmiştir. Üretilen yüzeylerin morfolojik özellikleri SEM'de incelenmiş, lif çapları tespit edilmiştir. Nanolifli yüzeylerin temas açıları tespit edilerek hidrofiliteleri değerlendirilmiştir. FT-IR ile molekül yapısında değişim olup olmadığı tespit edilmiş, DSC ile erime noktası ve kristalinite araştırmaları yapılmıştır. Yüzeylerin kopma mukavemeti ve Young modülü, universal mukavemet cihazında gerçekleştirilmiştir. Nanoliflerde tek lifte modül araştırması için nanoindentasyon cihazında yaklaşık 10'ar nanometre derinlik aralıklarında ölçüm alınarak 50 nm'e kadar batma uygulanmıştır. Tüm incelemelerin sonucunda ulaşılan sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

1. Poliamid 6 cipsleri için %13'lük çözelti konsantrasyon, Çizelge 3.2'de verilen koşullarda elektroçekim yapmak, boncuksuz, püskürmesiz yüzey elde etmek için yetersiz kalmaktadır, ya konsantrasyon arttırılmalı ya da uç-toplayıcı mesafesi, uygulanan gerilim gibi elektroçekim proses koşullarında değişimlere gidilmelidir. Bununla birlikte bu tez çalışmasında sürekli lif eldesinin mümkün olduğu en alt koşul olarak kabul edilebilen bu konsantrasyonda 100 nm'nin de altında lif çaplarına ulaşılabilmektedir.
2. Poliamid 6 cipslerinin konsantrasyonları %16 ve %20'e arttırıldığında elde edilen lif çapı yaklaşık her bir aralıkta bir öncekine göre %20 oranında artmış, %20'lik cips konsantrasyonunda ortalama 150 nm'lik lifler üretilmiştir. Yüzey morfolojileri de artan konsantrasyonla iyileşme göstermiş, püskürme ve boncuk oluşumu görülmemiştir.
3. Tez öncesi yapılan ön çalışmalarda tüm poliamid cipsleri için %13'ün altında (özellikle PA 6'da) sürekli lif eldesi sağlanamazken %20'nin üzerindeki konsantrasyonlarda cipslerin tamamen çözünmesinde zorluklarla karşılaşmış, bu nedenle çalışma aralığı %13 ve %20 olarak belirlenmiştir.

4. PA 6.6 cipslerinde %13'lük konsantrasyonda lif çapları 130 nm civarına çıkarken yüzey morfolojisi de aynı konsantrasyondaki PA 6'ya göre çok daha iyileşmiş, düzgün yüzey eldesi mümkün olmuştur.
5. PA 6.6'da %16 ve 20'li konsantrasyonlarda lif çapındaki artış oranı, PA 6'da görülen artıştan daha yüksek olup %30-40 aralığındadır. Aynı konsantrasyon artışında PA 6.6, PA 6'dan daha yüksek oranda çap artışı gerçekleştirmiştir. Bunun sebebi cipslerin molekül ağırlıklarındaki farklılık olabilir.
6. PA 4.6'da en düşük konsantrasyonda 150 nm'lik lifler elde edilmiştir. Bu lif çapı, PA 6'nın %20'lik çözeltisinde elde edilen çaptır. Burada da polimerin molekül ağırlığının, elektroçekimle elde edilen lif inceliği üzerindeki etkisini görmek mümkündür. Molekül ağırlığı arttıkça aynı çapa sahip lifleri daha düşük konsantrasyonlu çözeltilerden elektroçekimle elde etmek mümkün olmaktadır.
7. PA 4.6'nın %20'lik çözeltisi, en yüksek viskoziteye sahip çözelti olup en kalın lifler de bu konsantrasyondan elde edilmiştir.
8. Konsantrasyonlar arası geçişte lif çapları arasındaki değişim yüzdesinin en büyük olduğu polimer PA 4.6'dır. Burada özellikle %16 ile %20 arası konsantrasyon farkında lif çapında yaklaşık %70'lik bir artış gözlenmiştir.
9. Yüzey temas açıları ölçümleri sonucunda incelenen tüm poliamid nanolifli yüzeylerin 90°'den düşük temas açılara sahip olduğu dolayısıyla ıslanabilirliklerinin yüksek olduğu, en homojen temas açısı dağılımına sahip poliamidin ise PA 4.6 olduğu görülmüştür. Bunun sebebi, PA 4.6'nın birim zincir uzunluğunda daha yüksek oranda (su moleküllerine hidrojen bağları ile bağlanmaya sebep olan) amid grupları içermesi ve daha simetrik bir yapıya sahip olması olabilir.
10. Elektroçekim işleminde polimer çözeltisine yeni bir yapı ilave edilmemesinden dolayı FT-IR grafiklerinde yeni pikler görülmemiştir. Sadece ölçüm ortamı ve cihazdan kaynaklanan karbondioksit ve azotu işaret eden 2350 cm⁻¹ civarında piklere rastlanılmıştır.
11. Poliamid cipslerin ısı incelemleri sonucunda en düşük kristaliniteye sahip cipsin PA 6, en yüksek kristaliniteye sahip cipsin ise PA 4.6 olduğu görülmektedir. Elektroçekim işlemi ile PA 6'nın kristalinitesinde küçük değişimler gözlenirken yine de yapının büyük oranda amorf kaldığı görülmektedir. PA 6 için elektroçekim işleminde, %16'lık

konsantrasyondan itibaren cipsin kristalizasyonundan daha yüksek kristalizasyon derecesi elde edilmesine rağmen bu oran, %20'lik PA 6 çözeltisi için %11 olmuştur.

12. PA 6.6'da elektroçekim işleminin cipteki kristalizasyon oranını çok değiştirmedeği, %25-30 oranında kristalizasyon derecesi ölçüldüğü görülmektedir. Erime noktasının da 265°C civarında ölçüldüğü yüzeylerde en yüksek konsantrasyonda dahi oldukça amorf bir yapı elde edilmiştir.

13. Cips formunda en yüksek kristaliniteye sahip PA 4.6'da elektroçekim işlemi, kristalinite düşmeye sebep olmakla birlikte yine de tüm konsantrasyon noktalarında diğer poliamid türlerinden daha yüksek kristaliniteli yüzeyler elde edilmiştir.

14. Genel olarak incelenen tüm poliamid çeşitlerinde konsantrasyon artışının sonucunda kristalinite de ortalama %5'lik bir aralık farkı içinde değişmiştir.

15. Yüzey formunda yapılan çekme mukavemet ölçümleri sonucunda tüm poliamid çeşitleri için geçerli olmak üzere-PA 6.6'da %16'lık konsantrasyon hariç- en yüksek mukavemet ve modül değerlerinin en düşük konsantrasyonda (%13) elde edildiği görülmektedir. PA 6.6'nın %16'lık konsantrasyonunda diğer iki konsantrasyona göre görülen yükseklik, bu konsantrasyon noktasına ait gerinim değerinin minimum olması ve Çizelge 4.6'da da belirtildiği gibi kristalizasyon derecesinin diğer iki konsantrasyondan daha yüksek olması göz önüne alındığında numunede kontrollü olarak yapılmamış ancak bir şekilde gerçekleşmiş kristallenmenin sonucu olabilir.

16. Yüzey formunda gerçekleştirilen çekme testi sonuçlarına göre düşük konsantrasyonlarda görülen yüksek mukavemet ve modül değerleri, polimer zincirlerinin daha küçük çaplı ince lifte lif çeperleri birbirine yaklaştıkça polimer zincirlerinin daha fibriler yapıda kristallenmesi, kristalizasyonun α formunda olmasından kaynaklanabilir. Konsantrasyon artışı ile birlikte daha büyük çaplı lifler elde edildikçe, γ formunda kristallenen liflerde oluşan ve birbirine düşük enerjili Van de Waals bağları ile bağlı lamellerin üst üste yığılması sebebiyle daha düşük kristalizasyona sahip liflerin elde edilmesi literatüre uygun olarak muhtemeldir. Burada elektroçekim işleminde kısa sürede çözelti buharlaşması ve life konvansiyonel metotlara oranla çok daha düşük germe-çekme kuvvetlerinin etki etmesinden dolayı kristallenme aşamasında daha küçük, düzensiz çekirdeklerin oluşması, düşük kristalizasyonun etkenleri olarak sayılabilir.

17. Nanoindentasyon işleminde tek lif üzerinde yapılan ölçüm sonuçlarına göre polimer yapısındaki değişiklikler, modül sonuçlarına etki etmemektedir. Her üç poliamid türünde

de aynı batma derinliklerinde ölçülen modüller birbirine yakındır. Modül değerini değiştiren batma derinliği olmuştur.

18. Nanoindentasyon test sonuçları incelendiğinde en yüksek modül değerinin ilk 10 nm'lik batma derinliğinde elde edildiği, batma derinliği arttırıldıkça modül değerinin düştüğü, bunun da artan elastik davranışın ve amorfliğin bir göstergesi olduğu görülmektedir. Bu sonuç, lifte kabuğa yakın kısımda daha kristalin bir yapı bulunduğu sonucuna varan literatür çalışmalarıyla uyumludur. Nano boyutta da liflerin kabuk kısımlarında polimer zincirleri, iç kısımlara göre daha düzenli oryante olmuşlardır.

19. Nanoindentasyon testleri verilerine göre tek lifteki modül değerleri artan batma derinliği ile üssel olarak azalmakta, bu azalma en şiddetli olarak ilk 10 nm'lik artış aralığında gerçekleşmektedir. 40-50 nm batma derinliklerine doğru modüldeki değişim oldukça azalmaktadır bunun sebebinin daha önceki maddelerde tartışılan lifin iç kısımlarının lif çerperine göre oldukça amorf olması düşünülebilir.

20. İncelenen üç poliamid cinsi açısından bakıldığında PA 6 ve PA 6.6'nın metilen grup/amid bağ oranı (-CH₂/CONH-) aynıdır, buna rağmen PA 6.6'nın hem paralel hem anti-paralel konfigürasyonda triklinik formda kristallenme yeteneği, daha yüksek bir hidrojen bağı konsantrasyonuna (bir polimer zincirinden diğerine bağlanma, yüksek enerjili hidrojen bağlarıyla gerçekleşir) yol açar, bu da daha yüksek bir kristallenme oranı ve erime noktasına sebep olur. PA 4.6'da ise metilen grup sayısı, diğer iki poliamid çeşidine göre daha azdır, metilen grup/amid bağ oranı daha düşüktür. Poliamidlerde bu oranın artmasının yapıyı, azalan hidrojen bağ konsantrasyonu sebebiyle giderek artan derecede poliolefinlere benzettiği göz önüne alındığında yapıya esneklik kazandıran metilen grup sayısının azalması ve amid gruplarının oranının artması, PA 4.6'nın daha fazla sayıda hidrojen bağlanma gerçekleştirmesini mümkün kılar. Polimerin simetrik yapısının da etkisiyle PA 4.6'nın, diğer iki poliamidden daha yüksek erime sıcaklığı ve kristalizasyon derecesine sahip olduğu, tezde yapılan DSC çalışmaları ile yüzey ve tek lif mukavemet/modül ölçümleri sonucu teyit edilmiştir.

Bu tez çalışması ile PA 6, 6.6 ve 4.6 polimerleri arasında %13, 16 ve 20'lik konsantrasyonlarla elektroçekimle hazırlanan nanolifli yüzeylerde en yüksek modül değerlerinin PA 4.6'da elde edildiği, nano boyuta inildiğinde ise polimer yapısındaki farklılıkların poliamid çeşitlerinin modül değerini etkilemediği, lifler incelidikçe hem yüzey hem de tek lifte modül değerlerinin arttığı sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Adanur, S. 1995.** Wellington Sears Handbook of Industrial Textiles, USA, pp: 45.
- Akova, G. 1984.** Temel ve Uygulamalı Polimer-Polimer Yaz Okulu Ders Notları, ODTÜ, s.74.
- Anonim, 2011.** <http://www.tainstruments.com/pdf/literature/TN048.pdf>
- Anonim, 2017a.** <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/landing-pages/tpop-app/> (Erişim tarihi: 16.02.2017).
- Anonim, 2017b.** <http://promolding.nl/materiaal-munt.php?lan=uk&c=109> (Erişim tarihi: 20.03.2017).
- Anonim, 2017c.** <http://www.plastik-ambalaj.com/en/plastic-packaging-article/1120-nanofiber-membranlarn-ueretim-yoentemleri-ve-uygulama-alar> (Erişim tarihi: 20.03.2017).
- Anonim, 2018b.** <http://www.scs.illinois.edu/murphy/Ran/research/templatesynthesis.html> (Erişim tarihi: 28.05.2018).
- Anonim, 2018a.** <http://images-a.chemnet.com/suppliers/chembase/cas261/50327-22-5.jpg> (Erişim tarihi: 20.05.2018).
- Anonim, 2018c.** <http://www.designerdata.nl/plastics/thermo+plastics/PA46> (Erişim tarihi: 02.07.2018).
- Arinstein, A., Burman, M., Gendelman, O., Zussman, E. 2007.** Effect of supramolecular structure on polymer nanofiber elasticity. *Nature Nanotechnology*, 2:59-62.
- Bajakova, J., Chaloupek, J., Lukas, D., Lacarin, M. 2011.** “Drawing“- The production of individual nanofibers by experimental method. NANOCON 2011, 21–23.9.2011, Brno, Czech Republic.
- Baji, A., Mai, Y.W., Wong, S.C., Abtahi, M., Chen P. 2010.** Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties. *Composites Science and Technology*, 70: 703-718.
- Bergshoef, M.M., Vancso, G.J. 1999.** Transparent nanocomposites with ultrathin, electrospun Nylon-4,6 fiber reinforcement. *Advanced Materials*, 11(16): 1362-1365.
- Bhardwaj, N., Kundu, S.C. 2010.** Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 28:325–347.
- Bunsell, A.R. 2009.** Handbook of Tensile Properties of Textile and Technical Fibres. Woodhead Publishing, UK, pp: 198-211.
- Can, N., Ersoy, M.S. 2014.** Nanolif yapıları polimerik doku iskeleleri. *Tekstil ve Mühendis*, 21(95): 38-50.
- Charrier, J.M. 1991.** Polymeric Materials and Processing: Plastics, Elastomers and Composites. Carl Hanser Verlag, Germany, pp. 104.
- Curgul, S., Van Vliet, K.J., Rutledge, G.C. 2007.** Molecular dynamics simulation of size-dependent structural and thermal properties of polymer nanofibers. *Macromolecules*, 40:8483-8489.

- Dasgupta, S., Hammond, W.B., Goddard, W.A. 1996.** Crystal structures and properties of Nylon polymers from theory. *Journal of American Chemical Society*, 118:11291-12301.
- Dersch, R., Liu, T., Schaper, A. K., Greiner, A., Wendorff, J. H. 2003.** Electrospun nanofibers: Internal structure and intrinsic orientation. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol: 41, pp: 545–553.
- Dhanalakshmi, M., Jog, J.P. 2008.** Preparation and characterization of electrospun fibers of Nylon 11. *eXPRESS Polymers Letters*, 2(8):540-545.
- Fischer-Cripps, A.C. 2011.** Nanoindentation. Springer-Verlag, USA pp:1-14.
- Fried, J.R., 2003.** Polymer Science and Technology. Pearson Education Inc., USA, p:341-391.
- Huang, Z.M., Zhang, Y.Z., Kotaki, M., Ramakrishna, S. 2003.** A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 63: 2223–2253.
- Kirshenbaum, G.S. 1986.** High performance polymers: Their origin and development Proceedings of the Symposium on the History of High Performance Polymers at the American Chemical Society Meeting held in New York, April 15–18 1986, Elsevier Science Publishing Co. ,Inc. (e-kitap), pp.39-40.
- Li, Y., Huang, Z., Lü, Y. 2006.** Electrospinning of Nylon-6, 66, 1010 terpolymer. *European Polymer Journal*, 42:1696-1704.
- Lim, C.T., Tan, E.P.S., Ng, S.Y. 2008.** Effects of crystalline morphology on the tensile properties of electrospun polymer nanofibers. *Applied Physics Letters*, 92:141908.
- Ma, P.X., Zhang, R. 1999.** Synthetic nano-scale fibrous extracellular matrix. *Journal of Biomedical Materials Research*, 46(1):60-72.
- Martin, J., Maiz, J., Sacristan, J., Mijangos, C. 2012.** Tailored polymer-based nanorods and nanotubes by "template synthesis": From preparation to applications. *Polymer*, 53:1149-1166.
- Roerdink, E., Warnier, J.M.M. 1985.** Preparation and properties of high molar mass nylon-4,6: a new development in nylon polymers. *Polymer*, 26:1582-1588.
- Schoenmaker, B., Schueren, L.V., Ceylan, Ö., Clerck, K. 2012.** Electrospun Polyamide 4.6 nanofibrous nonwovens: Parameter study and characterization. *Journal of Nanomaterials*, Volume 2012, Article ID 860654.
- Socrates, G. 2001.** Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts.. Third edition. John Wiley&Sons Ltd., England, pp.11.
- Stephens, J.S., Chase, D.B., Rabolt, J.F. 2004.** Effect of the electrospinning process on polymer crystallization chain conformation in nylon-6 and nylon-12. *Macromolecules*, 37:877-881.
- Suvannasara, P., Praphairaksit, N., Muangsin, N. 2014.** Self-assembly of mucoadhesive nanofibers. *RSC Adv.*, 4: 58664–58673.
- Suzuki, A., Endo, A. 1997.** Preparation of high modulus nylon 46 fibres by high-temperature zone-drawing. *Polymer*, 38(12):3085-3089.
- Şafak, Ş. 2012.** Tekstilde Nanolifler, Kullanım Alanları ve Nanolif Üretim Yöntemleri. Uludağ Üniversitesi, <http://slideplayer.biz.tr/slide/2449956/#> (Erişim tarihi: 201.05.2017).

- Uslu, İ. 2009.** Elektro-eğirme yöntemi bor katkılı alüminyum asetat nanolif malzemelerin eldesi. *TÜBAV Bilim*, 2(3): 266-270).
- Wong, S.C., Baji, A., Leng, S. 2008.** Effect of fiber diameter on tensile properties of electrospun poly(ϵ -caprolactone). *Polymer*, 49:4713-4722.
- Yuan, Y., Lee, T.R. 2013.** Contact angle and wetting properties. Surface science techniques. Springer Series in Surface Sciences, vol.51Springer, Berlin, Heidelberg. pp.33-34.
- Zhang, Q., Zhang, Z., Zhang, H., Mo, Z. 2002.** Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of Nylon-46. *Journal of Polymer Science:Part B:Polymer Physics*, Vol. 40:1784-1793.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Aylin KAYA
Doğum Yeri ve Tarihi : Bursa 1974
Yabancı Dili : İngilizce, Almanca

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Çanakkale Anadolu Lisesi 1992
Lisans : Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği 1996
Yüksek Lisans : Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 1999

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl:

İbrahim Sönmez Tekstil 1996-1997
Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği 1997-1999
TÜBİTAK-BUTAL 1999-Devam ediyor

İletişim : aylin.celikbilek@tubitak.gov.tr

Yayımları :

Kaya, A., Köstem, A.M. 2018. Characterisation Studies of an Automotive Plastics for Failure Analysis. OTEKON, 7-8 Mayıs 2018, Bursa.

Kaya, A., Hockenberger, A. 2017. Effects of Polymer Structure on the Electrospun Polyamide Nanofibers. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 27(4):342-351.

Kaya, A., Özer, E.T., Güçer, Ş. 2008. Investigation Studies on Automotive Plastics in Different Environments. ICAMS, 23-24 October, 2008, Bucharest, Romania

ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ

TEZ ÇOĞALTMA VE ELEKTRONİK YAYIMLAMA İZİN FORMU

Yazar Adı Soyadı	Aylin Kaya
Tez Adı	Nanolifli yüzeylerde polimer yapısındaki değişimlerin mekanik ve ısı özelliklerine etkisinin incelenmesi
Enstitü	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Tekstil Mühendisliği
Tez Türü	Doktora
Tez Danışman(lar)ı	Prof. Dr. Aslı HOCKENBERGER
Çoğaltma (Fotokopi Çekim) izni	<input checked="" type="checkbox"/> Tezimden fotokopi çekilmesine izin veriyorum <input type="checkbox"/> Tezimin sadece içindekiler, özet, kaynakça ve içeriğinin % 10 bölümünün fotokopi çekilmesine izin veriyorum <input type="checkbox"/> Tezimden fotokopi çekilmesine izin vermiyorum
Yayımlama izni	<input checked="" type="checkbox"/> Tezimin elektronik ortamda yayımlanmasına izin Veriyorum

Hazırlamış olduğum tezimin belirttiğim hususlar dikkate alınarak, fikri mülkiyet haklarım saklı kalmak üzere Uludağ Üniversitesi Kütüphane ve Dokümantasyon Daire Başkanlığı tarafından hizmete sunulmasına izin verdiğimi beyan ederim.

Tarih : 12/07/2018

İmza :