ELEKTROÇEKİM YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN POLİAMİD NANOYÜZEYLERİN BUHAR FAZINDA POLİMERİZASYON YÖNTEMİYLE İLETKEN HALE GETİRİLMESİ

Mehmet Berkay GÜVEN

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTROÇEKİM YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN POLİAMİD NANOYÜZEYLERİN BUHAR FAZINDA POLİMERİZASYON YÖNTEMİYLE İLETKEN HALE GETİRİLMESİ

Mehmet Berkay GÜVEN
0009-0002-6880-8009

Prof. Dr. Aslı HOCKENBERGER
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
POLİMER MALZEMELER ANABİLİM DALI

BURSA – 2025
Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Mehmet Berkay GÜVEN tarafından hazırlanan "ELEKTROÇEKİM YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN POLİAMİD NANOYÜZEYLERİN BUHAR FAZINDA POLİMERİZASYON YÖNTEMİYLE İLETKEN HALE GETİRİLMESİ" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Polimer Malzemeler Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Aslı HOCKENBERGER

Başkan	**:**	Dr. Öğr. Üyesi Serkan TEZEL 0000-0003-4078-8210 Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü Hazır Giyim Teknolojisi Anabilim Dalı	İmza
Üye	**:**	Prof. Dr. Aslı HOCKENBERGER 0000-0001-5186-9716 Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü Tekstil Bilimleri Anabilim Dalı	İmza
Üye	**:**	Doç. Dr. İsmail BORAZAN 0009-0003-4486-6383 Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Polimer Malzeme Mühendisliği Bölümü	İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Ali KARA
Enstitü Müdürü
../../….

B.U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- 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.

13/05/2025

Mehmet Berkay GÜVEN

TEZ YAYINLANMA
FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezin/raporun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kâğıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma izni Bursa Uludağ Üniversitesi'ne aittir. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet hakları ile tezin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları tarafımıza ait olacaktır. Tezde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alınarak kullandığını ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederiz.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan "**Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge**" kapsamında, yönerge tarafından belirtilen kısıtlamalar olmadığı takdirde tezin YÖK Ulusal Tez Merkezi / B.U.Ü. Kütüphanesi Açık Erişim Sistemi ve üye olunan diğer veri tabanlarının (Proquest veri tabanı gibi) erişimine açılması uygundur.

Aslı HOCKENBERGER	Mehmet Berkay GÜVEN
13.05.2025	13.05.2025
İmza Bu bölüme kişinin kendi el yazısı ile okudum anladım yazmalı ve imzalanmalıdır.	İmza Bu bölüme kişinin kendi el yazısı ile okudum anladım yazmalı ve imzalanmalıdır.

BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ TEZ TANITIMI
ÖĞRENCİ VE DANIŞMAN FORMU

FR 3.4.6_27

ÖĞRENCİ
Adı SOYADI : Mehmet Berkay GÜVEN
ÜNVANI : Makine Mühendisi
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
POLİMER MALZEMELER ABD
E-POSTA : brkygvn1@hotmail.com
PROGRAMI : YÜKSEK LİSANS
ORCID : 0009-0002-6880-8009
TÜBİTAK ID : TBTK-0173-5650
WOS RESEARCHER ID : LZI-0435-2025
SCOPUS AUTHOR ID :
Google Scholar ID : 8Zu9BhQAAAAJ

DANIŞMAN
Adı SOYADI : Aslı HOCKENBERGER
ÜNVANI : Prof. Dr.
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
POLİMER MALZEMELER ABD
E-POSTA : sengonul@uludag.edu.tr
YÖKSİS ARAŞTIRMACI ID : 157307
ORCID : 0000-0001-5186-9716
TÜBİTAK ID : TBTK-0007-3717
WOS RESEARCHER ID : IMR-3897-2023, GWA-4691-2022
SCOPUS AUTHOR ID : 6507435813
Google Scholar ID : M7HQPNQAAAAJ

BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ YÜKSEK LİSANS/DOKTORA EĞİTİMİ BOYUNCA

BİLİMSEL ÇALIŞMALARI VE FAALİYETLERİ

1. Elektroçekim Yöntemiyle Üretilen Poliamid Nanoyüzeylerin Buhar Fazında Polimerizasyon Yöntemiyle İletken Hale Getirilmesi, Bursa Uludağ Üniversitesi BAP Destekli Yüksek Lisans Tez Projesi, FYL-2024-1659, Araştırmacı (2024-2025)

BİRLEŞMİŞ MİLLETLER SÜRDÜRÜLEBİLİR KALKINMA HEDEFLERİ

☐

☐

■

2.165.844

Electrospinning

☐

☐

☐

☐

☐

☐

☐

☐

☐

☐

☐

☐

☐

☐

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ELEKTROÇEKİM YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN POLİAMİD NANOYÜZEYLERİN BUHAR FAZINDA POLİMERİZASYON YÖNTEMİYLE İLETKEN HALE GETİRİLMESİ

Mehmet Berkay GÜVEN

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Polimer Malzemeler Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Aslı HOCKENBERGER

Bu tez çalışmasında, elektroçekim yöntemiyle üretilen poliamid nanoyüzeylerin buhar fazında polimerizasyon yöntemiyle iletken hale getirilmesi hedeflenmiştir. Çalışmada PA6, PA5.6 ve PA6.6 gibi farklı poliamid malzemeler kullanılarak aynı parametrelerde çözeltiler hazırlanmış ve elektroçekim yöntemiyle nanoyüzeyler üretilmiştir. Üretilen nanoyüzeyler, buhar fazında polimerizasyon yöntemiyle PEDOT kaplanarak iletken hale getirilmiş ve kaplama sonrası iletkenlik seviyelerinde belirgin bir artış gözlemlenmiştir. Çözelti karakterizasyonu kapsamında, hazırlanan çözeltilerin viskozite ölçümleri yapılmıştır. Nanoyüzeyler üzerinde ise; ağırlık ölçümleri, çekme testleri, yüzey kalınlık ölçümleri, FTIR ve SEM analizleri karakterizasyon çalışmaları kapsamında gerçekleştirilmiş, elektriksel iletkenlik seviyeleri detaylı olarak incelenmiştir. Bu çalışma, poliamid malzemelerin mekanik ve kimyasal özellikleri ile iletkenlik özelliklerini bir araya getirerek esnek elektronikler, giyilebilir teknolojiler ve biyomedikal uygulamalar gibi alanlarda kullanılabilecek yenilikçi nanoyüzeylerin geliştirilmesine yönelik bir temel oluşturmayı amaçlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Elektroçekim, buhar fazında polimerizasyon, poliamid, PEDOT, nanolif, iletken polimerler
2025, vii + 80 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

THE CONDUCTIVE MODIFICATION OF POLYAMIDE NANOFIBERS PRODUCED BY ELECTROSPINNING VIA VAPOR PHASE POLYMERIZATION

Mehmet Berkay GÜVEN

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Polymer Materials

Supervisor: Prof. Dr. Aslı HOCKENBERGER

This thesis aims to render polyamide nanostructured surfaces electrically conductive by employing the vapor phase polymerization method after their production via electrospinning. Solutions of different polyamide materials, such as PA6, PA5.6, and PA6.6, were prepared under identical parameters, and nanostructured surfaces were produced using the electrospinning technique. The nanostructured surfaces were coated with PEDOT through vapor phase polymerization, resulting in a significant increase in conductivity levels after coating. As part of solution characterization, viscosity measurements of the prepared solutions were conducted. In addition, on the nanostructured surfaces, characterization studies included weight measurements, tensile tests, surface thickness measurements, FTIR and SEM analyses, while electrical conductivity levels were thoroughly examined. This study aims to combine the mechanical and chemical properties of polyamide materials with conductive features to develop innovative nanostructured surfaces for applications in flexible electronics, wearable technologies, and biomedical fields.

Key words: Elektrospinning, vapor phase polymerization, polyamide, PEDOT, nanofiber, conductive polymers
2025, vii + 80 pages.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans sürecim boyunca bilgi, deneyim ve rehberliğiyle bana yol gösteren ve tüm bu süreçte desteğiyle yanımda olan değerli danışmanım Prof. Dr. Aslı Hockenberger'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında laboratuvar süreçlerinin planlanması ve yürütülmesine sağladıkları desteklerle katkıda bulunan Doç. Dr. Şebnem Düzyer Gebizli'ye ve Araş. Gör. Serkan Yıldız'a katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Projemize sağladıkları polimer malzeme desteğinden dolayı Kutlucan Tekstil A.Ş.'ye ve Sayın Sadık Kutlucan'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu süreçte desteklerini hiçbir zaman esirgemeyerek bana güç veren değerli aileme teşekkür ederim. Ayrıca, gösterdiği sabır, anlayış ve desteğiyle her daim yanımda olan sevgili eşime içten teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, Bursa Uludağ Üniversitesi BAP Birimi tarafından FYL-2024-1659 kodlu proje ile desteklenmiştir.

Mehmet Berkay GÜVEN
13/05/2025

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ v
ŞEKİLLER DİZİNİ vi
ÇİZELGELER DİZİNİ viii
1. GİRİŞ 1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI 4
2.1. Nanoteknoloji ve Nanolif Uygulamaları 4
2.2. Nanolif Üretim Metotları 5
2.2.1. Lif çekimi 6
2.2.2. Şablon sentezi 7
2.2.3. Faz ayrımı 8
2.2.4. Kendiliğinden montaj 9
2.3. Elektroçekim 10
2.3.1. Elektroçekim prosesi 13
2.3.2. Elektroçekim proses parametreleri 15
2.3.3. Poliamidler ve elektroçekim prosesinde kullanılması 17
2.3.4. Elektroçekim ile üretilen nanoliflerin yapısal özellikleri 22
2.4. Elektriksel İletkenlik Kavramı 23
2.4.1. İletkenlik mekanizması 26
2.5. Polimerlerde İletkenlik 27
2.6. Tekstil Yüzeylerinde İletkenlik 29
2.7. İletken Tekstil Yüzeyi Üretim Yöntemleri 31
2.7.1. Doğrudan iletken lif ve iplikler 32
2.7.2. Son işlem uygulanmış iletken ve yarı iletken elyaflar, iplikler ve kumaşlar 33
2.8. Buhar Fazında Polimerizasyon 36
2.9. İletken Nanolifler ile İlgili Çalışmalar 38
3. MATERYAL ve YÖNTEM 42
3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasallar 42
3.2. Deneyde Kullanılan Cihazlar 47
3.3. Numunelerin Hazırlanması ve Uygulanan Testler 54
4. BULGULAR ve TARTIŞMA 60
4.1. Çözelti Karakterizasyonu 60
4.2. Nanolifli Yüzey Karakterizasyonu 60
5. SONUÇ 74
KAYNAKLAR 77
ÖZGEÇMİŞ 80

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	**Açıklama**
nm	Nanometre
µm	Mikrometre
mm	Milimetre
cm	Santimetre
ml	Mililitre
kV/m	Kilovolt/metre
Hz	Hertz
Ω	Ohm
ρ	Özdirenç
eV	Elektronvolt
S/cm	Siemens/santimetre
Cp	Santipuaz
pH	Hidrojen gücü
CV	Değişim katsayısı

Kısaltmalar	**Açıklama**
UV	Ultraviyole
VPP	Buhar fazında polimerizasyon
PCL	Polikaprolakton
PVP	Polivinilpirolidon
PEDOT	Poli (3,4-etilen dioksitiyofen)
EDOT	3,4-etilendioksitiyofen
FeTos	demir(III) p-toliensülfonat hekzahidrat
PSS	Polistiren sülfonat
rGO	İndirgenmiş grafen oksit
PVA	Polivinil alkol
PA	Poliamid
PAA	Poliakrilik asit
V	Potansiyel fark
I	Akım
R	Direnç
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
PLA	Polilaktik asit
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
PDA	Pentadiamin

ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa
Şekil 2.1.	Lif çekim yöntemi (Anusiya & Jaiganesh, 2022)…….	6
Şekil 2.2.	Şablon sentezi sürecinin şeması (Martín vd., 2012)…….	7
Şekil 2.3.	Faz ayrıştırma yoluyla nanoliflerin işlenmesi (Garg vd., 2015)...	8
Şekil 2.4.	Kendiliğinden montaj yoluyla nanolif üretimi (Garg vd., 2015)..	9
Şekil 2.5.	Elektroçekim ile üretilmiş nanolifler ile çevrelenmiş insan saçının SEM görüntüsü (Greiner & Wendorff, 2007)……..	12
Şekil 2.6.	Dik açılı elektrot düzenlenmesine sahip laboratuvar ölçekli bir elektroçekim deney düzeneği (Greiner & Wendorff, 2007)…….	14
Şekil 2.7.	Poli(kaprolaktam)(PA6) (Zheng vd., 2024)…….	18
Şekil 2.8.	Poli(hekzametilen adipamid)(PA6.6) (Zheng vd., 2024)…….	18
Şekil 2.9.	Poli(hekzametilen pentandiamid)(PA5.6) (Zheng vd., 2024)…..	18
Şekil 2.10.	PA5.6 ve PA6.6 FTIR spektrumu (Luo vd., 2023)……...	19
Şekil 2.11.	Kapalı bakır tel halkası (Jearl vd., 2014)……..	24
Şekil 2.12.	Elektriksel potansiyel uygulanmış bakır tel halkası (Jearl vd., 2014)……	24
Şekil 2.13.	Bant aralıkları, yalıtkan (A), yarı iletken (B), metal (C) (Ala & Fan, 2009)……	27
Şekil 2.14.	Konjuge çift bağ (Saçak, 2020)……	28
Şekil 2.15.	Yüzey direnci ölçüm düzeneği (Schwarz & Van Langenhove, 2013)……	31
Şekil 2.16.	EDOT monomeri (Liu vd., 2022)…….	36
Şekil 2.17.	PEDOT polimeri kimyasal yapısı (Tadesse vd., 2019)…….	37
Şekil 2.18.	Buhar fazında polimerizasyon (Wang vd., 2021)…….	37
Şekil 2.19.	Elektroçekim sonrası PVP nanoliflerinin SEM görüntüsü ve EDOT ile buhar fazında polimerizasyon sonrası SEM görüntüsü (Wang vd., 2021)…….	38
Şekil 2.20.	PEDOT FTIR spektrumu (Ly vd., 2019)……..	39
Şekil 3.1.	Çalışmada kullanılan polimer malzemeler a) PA6 yarı mat b) PA6 tam mat c) Biyo bazlı PA5.6 yarı mat d) PA6.6 yarı mat…..	42
Şekil 3.2.	Biyo bazlı PA5X polimer malzemeleri……	43
Şekil 3.3.	PA66 ve PA5X poliamidlerinin bağ yapıları……	44
Şekil 3.4.	Deneyde kullanılan kimyasallar a) Formik asit b) N-butanol c) Argon gazı d) EDOT e) FeTos f) Piridin g) Poli(etilen glikol)….	46
Şekil 3.5.	Hassas terazi……	48
Şekil 3.6.	Isıtıcı tablalı manyetik karıştırıcı…….	48
Şekil 3.7.	Viskozimetre……...	49
Şekil 3.8.	Mikroskop……...	49
Şekil 3.9.	a) Elektroçekim cihazı b) Besleme ünitesi, yatay ve silindirik kolektörü……..	50
Şekil 3.10.	Yüzey kalınlık ölçüm cihazı…….	50
Şekil 3.11.	Çekme testi cihazı……	51
Şekil 3.12.	Spin kaplama cihazı…….	51
Şekil 3.13.	Buhar fazı polimerizasyon kabini……	52
Şekil 3.14.	İletkenlik ölçüm cihazı…….	52
Şekil 3.15.	FTIR cihazı……..	53

Şekil 3.16. SEM cihazı…….. 53
Şekil 3.17. Polimerizasyon kaplamasında kullanılacak numune ölçüleri….. 56
Şekil 3.18. Kalınlık ölçüm bölgeleri…….. 57
Şekil 3.19. Buhar fazı polimerizasyon deney düzeneği…….. 59
Şekil 4.1. 20 saatlik elektroçekim sonrası numuneler a) PA6-SD b) PA6-FD c) PA6.6-SD d) PA5.6-SD……. 61
Şekil 4.2. 10 saatlik elektroçekim sonrası numuneler a) PA6-SD b) PA6-FD c) PA6.6-SD d) PA5.6-SD……. 62
Şekil 4.3. Poliamid nanoyüzeylerin ortalama gerilim-gerinim grafikleri…. 64
Şekil 4.4. Numunelerin, elektroçekim sonrası, spin kaplama sonrası ve polimerizasyon işlemi sonrası ağırlıkları……. 65
Şekil 4.5. Spin kaplama ile dopant çözeltisi kaplanan 20 saatlik numuneler a) PA6-SD b) PA6-FD c) PA6.6-SD d) PA5.6-SD……... 66
Şekil 4.6. Spin kaplama ile dopant çözeltisi kaplanan 10 saatlik numuneler a) PA6-SD b) PA6-FD c) PA6.6-SD d) PA5.6-SD……... 66
Şekil 4.7. Polimerizasyon işlemi sonrası direnç ölçümü yapılan 20 saatlik numuneler a) PA6-SD b) PA6-FD c) PA6.6-SD d) PA5.6-SD…. 67
Şekil 4.8. Polimerizasyon işlemi sonrası direnç ölçümü yapılan 10 saatlik numuneler a) PA6-SD b) PA6-FD c) PA6.6-SD d) PA5.6-SD…. 68
Şekil 4.9. PA6-SD-20 üretiminden elde edilen nanolif yüzeylerin SEM görüntüleri a) 1000x b) 3000x c) 6000x d) 10000x…….. 69
Şekil 4.10. PA6.6-SD-20 üretiminden elde edilen nanolif yüzeylerin SEM görüntüleri a) 1000x b) 3000x c) 6000x d) 10000x…….. 69
Şekil 4.11. PA6-SD-20 üretiminden elde edilen nanolif yüzey üzerine yapılan PEDOT polimerizasyon kaplaması sonrası SEM görüntüleri a) 1000x b) 3000x c) 6000x d) 10000x…….. 70
Şekil 4.12. PA6.6-SD-20 üretiminden elde edilen nanolif yüzey üzerine yapılan PEDOT polimerizasyon kaplaması sonrası SEM görüntüleri a) 1000x b) 3000x c) 6000x d) 10000x…….. 70
Şekil 4.13. Elektroçekim ile üretilmiş poliamid nanoyüzeylerin ve PEDOT kaplı poliamid nanoyüzeylerin FTIR spektrumları…….. 71

ÇİZELGELER DİZİNİ

			Sayfa
Çizelge	2.1.	Farklı malzemelerin elektriksel dirençleri (Schwarz & Van Langenhove, 2013)…….	25
Çizelge	2.2.	İletken tekstil yapıları üretim teknolojilerinin genel bir incelemesi(Schwarz & Van Langenhove, 2013)……	32
Çizelge	3.1.	Deneyde kullanılan polimerlerin teknik özellikleri……	45
Çizelge	3.2.	Deneyde kullanılan kimyasal malzemelerin teknik özellikleri…...	47
Çizelge	3.3.	Elektroçekim parametre değerleri……..	56
Çizelge	3.4.	Dopant çözeltisi için kullanılan reçete……	58
Çizelge	4.1.	Çözeltilerin viskozite değerleri……..	60
Çizelge	4.2.	Nanolifli yüzeylerin elektroçekim sonrası ortalama yüzey kalınlıkları……..	61
Çizelge	4.3.	Poliamid nanoyüzeylerin çekme testi sonuçları……..	62
Çizelge	4.4.	Poliamid nanoyüzeylerin ortalama en büyük gerilim değerleri…..	63
Çizelge	4.5.	Nanolifli yüzeylerin elektroçekim sonrası, spin kaplama sonrası ve polimerizasyon işlemi sonrası ağırlık değerleri…….	65
Çizelge	4.6.	Nanolifli yüzeylerin polimerizasyon işlemi sonrası direnç değerleri…….	67
Çizelge	4.7.	FTIR Spektrumunda dalga sayıları ve bağ yapıları…….	73

1. GİRİŞ

Nanoteknoloji, son yıllarda birçok sektörde malzeme bilimi ve üretim süreçlerinde önemli yeniliklere olanak sağlamıştır. Özellikle nanoliflerin üretimi ve bu liflerin işlevsel özellikler kazandırılması üzerine yapılan çalışmalar, tekstil, elektronik ve biyomedikal alanlarında büyük bir ilgi görmektedir. Nanoliflerin geniş yüzey alanı, esneklik ve mekanik dayanıklılık gibi özellikleri, onları hem akademik araştırmalar hem de endüstriyel uygulamalar için ideal hale getirmektedir. Bu bağlamda elektroçekim yöntemi, nanolif üretimi için en yaygın kullanılan tekniklerden biri olarak öne çıkmaktadır. Bu yöntem, geniş yüzey alanına sahip, ince çaplı liflerin üretimini sağlayarak malzemelerin yüzey ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesine olanak tanır.

Çalışmamızda, farklı mekanik, kimyasal ve termal özelliklere sahip dört poliamid (PA) malzeme kullanılarak nanolif üretimi hedeflenmiş olup bu malzemeler biyo bazlı PA5.6, PA6.6 ve PA6'nın iki farklı türüdür. Bu poliamidler hem yüksek mekanik dayanıklılık hem de kimyasal direnç özellikleri nedeniyle tercih edilmiştir. Ayrıca, bu malzemelerin nanolif formunda üretilmesi, esneklik ve termal kararlılık gibi avantajlar sunmaktadır. Poliamid malzemelerin yüksek çekme dayanımı, ısıya karşı direnci ve kimyasal stabilitesi, onları iletken polimer kaplamaları için ideal bir alt tabaka haline getirmektedir. Özellikle iletken yüzeylerin oluşturulmasında verimli sonuçlar elde edilmesine olanak tanımaktadır.

Elektroçekim yöntemi, nanolif üretiminde çokça tercih edilen bir yöntemdir. Bu yöntemin diğer lif üretim yöntemlerine kıyasla sağladığı avantajlar arasında, daha ince ve homojen liflerin üretilmesi, daha az malzeme israfı ve üretim sürecinin kontrollü bir şekilde ilerleyebilmesi yer almaktadır. Ayrıca, elektroçekim yöntemi, özellikle laboratuvar ölçeğinde yapılan çalışmalarda nanoyüzeylerin davranışlarını ve özelliklerini incelemek için idealdir.

Bu çalışmanın bir diğer önemli aşaması, buhar fazında polimerizasyon yöntemiyle nanoyüzeylerin iletken hale getirilmesidir. Buhar fazında polimerizasyon (VPP) yöntemi, yüzeylerin iletken hale getirilmesi için oldukça etkili bir yöntemdir ve poli 3,4-etilen

dioksitiyofen (PEDOT) gibi iletken polimerlerin nanoyüzeylere homojen bir şekilde kaplanmasını sağlar. Bu yöntem, diğer iletken kaplama tekniklerine kıyasla daha stabil ve dayanıklı iletken yüzeyler elde edilmesine olanak tanır. Bu sebeple çalışmamızda bu yöntem tercih edilmiş ve PEDOT kaplaması ile nanoyüzeylerin elektriksel iletkenliğini sağlamak hedeflenmiştir.

İletken nanoyüzeyler, elektriksel iletkenlik ve mekanik dayanıklılık özellikleri sayesinde çeşitli endüstriyel ve bilimsel uygulamalarda geniş kullanım potansiyeli taşımaktadır. Özellikle esnek elektronik cihazlar ve giyilebilir teknolojilerde büyük bir potansiyele sahip olan bu yüzeyler, sağlık izleme cihazlarından spor teknolojilerine kadar pek çok alanda tercih edilmektedir. Esnek ve hafif yapıları sayesinde vücuda uyum sağlayan iletken nanolifler, giyilebilir elektronik devrelerin üretiminde kritik bir rol oynar. Bunun yanı sıra, enerji hasadı teknolojilerinde de iletken nanoyüzeylerin kullanımı öne çıkmaktadır. Fotovoltaik nanoteknoloji ile güneş enerjisi toplayabilen bu yüzeyler, giysilere entegre edilerek taşınabilir enerji çözümleri sunarken, piezoelektrik nanoyüzeyler vücut hareketlerinden elektrik üreterek giyilebilir cihazlar için enerji sağlayabilir. Biyomedikal alanda ise iletken nanoyüzeyler, yara örtüleri, biyosensörler ve doku mühendisliği gibi uygulamalarda kullanılmakta, biyolojik sinyalleri algılama ve iletme yetenekleriyle tedavi süreçlerine katkıda bulunmaktadır. Ayrıca antibakteriyel özellikleri sayesinde yara iyileşme süreçlerinde de etkin bir rol oynayabilirler. Savunma sanayiinde ise, askeri giysilere entegre edilebilen çevresel sensörler ve elektromanyetik koruma sağlayan kaplamalar gibi uygulamalarda kullanılarak, personelin çevresel koşulları daha etkili şekilde izlemesini ve elektromanyetik girişimlere karşı korunmasını sağlamaktadır. Tüm bu kullanım alanları, iletken nanoyüzeylerin hem esnek elektronikler hem de biyomedikal ve savunma uygulamalarında malzeme biliminin geleceğine yön verecek yenilikçi çözümler sunduğunu göstermektedir.

Çalışmamızda, dört farklı poliamid türü kullanılarak aynı parametre ve koşullarda çözeltiler hazırlanmış ve bu çözeltilerden elektroçekim yöntemiyle nanoyüzeyler üretilmiştir. Üretilen nanoyüzeyler, buhar fazı polimerizasyonu yöntemiyle kaplanarak iletken hale getirilmiş ve kaplama sonrasında yüzeylerin elektriksel iletkenliklerinde belirgin bir artış gözlemlenmiştir. Bu süreçte viskozite ölçümleri, yüzey kalınlık

ölçümleri, çekme testleri, fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri gerçekleştirilmiştir. Nanoyüzeylerin üretim, kaplama ve analiz süreçlerindeki parametrelerin etkileri detaylı olarak değerlendirilmiştir.

Çalışmamızın temel amacı, PA6, biyo bazlı PA5.6 ve PA6.6 polimer malzemelerin elektroçekim ve buhar fazında polimerizasyon yöntemleriyle işlenmesi sırasında sergiledikleri davranışları incelemek, bu süreçlerin uygunluğunu ve fizibilitesini değerlendirmektir. Poliamidlerin üstün mekanik dayanıklılık, kimyasal direnç ve termal kararlılık gibi özellikleriyle oluşturulan iletken yüzeylerin, esnek elektronikler, giyilebilir teknolojiler ve biyomedikal uygulamalar gibi alanlarda yenilikçi çözümler sunabileceği öngörülmektedir. Çalışmamız, bu yöntemlerin laboratuvar ortamındaki etkilerini değerlendirerek, gelecekteki araştırmalara ışık tutmayı amaçlamaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Nanoteknoloji ve Nanolif Uygulamaları

Nanoteknolojinin en basit tanımı nano ölçekte teknolojidir. Nano ölçek, genel olarak 1 ile 100 nm aralığı olarak açıklanabilir. (Ramsden, 2011) Bu teknoloji, nano malzemeler, nano tıp, nano elektronik, nano sensörler ve nano tekstil gibi birçok farklı sektörü kapsar.

Nanoteknoloji gelişmekte olan disiplinler arası bir teknolojidir. Farklı sektörlerde olduğu gibi tekstil endüstrisindeki rolü ve önemi de son yıllarda artmaya başlamıştır. Bu önem ve ihtiyaç ikinci bir sanayi devrimi olarak değerlendirilmektedir. Nanoteknoloji ile geleneksel tekstil ürünlerinin değerini artırmaya yönelik akıllı tekstil uygulamaları geliştirilmiştir. Nanoteknoloji tekstilde bir malzemenin işlevselliğini geliştirmek veya ona yeni özellikler kazandırmak amacıyla kullanılmaktadır. Nanoteknoloji, kırışmaya dayanıklı yüzeyler, alev geciktirici yüzeyler, leke tutmayan giysiler, antimikrobiyal özellikler, nem yönetimi, ultraviyole (UV) koruması, kendi kendini temizleme, su ve leke itici ve koku önleyici özellikler gibi çok yönlü uygulamalara sahiptir. Çeşitli özellikteki akıllı tekstiller halihazırda piyasada bulunmaktadır. Spor giyim, sağlık ve uzay teknolojisi gibi alanlar da akıllı tekstillere örnekler verilebilir. (Shang & Zeng, 2013)

Nanolifler; doku mühendisliği, ilaç taşıma, kozmetik, filtreleme, koruyucu giysiler, yara örtüleri, homeostatik uygulamalar ve sensör cihazları gibi birçok farklı alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Nanoliflerin çeşitli hastalıkların tedavisinde ilaç taşıyıcı olarak kullanılması ve hücre iletişim sistemlerinde araç olarak yer alması, sağlık alanındaki kullanımına örnek teşkil etmektedir. Nanoliflerin yüzey alanlarının hacimlerine oranının büyük olması, yüksek sertlikleri ile gerilme mukavemeti ve esneklik gibi fizikokimyasal özelliklerinin, biyoaktif moleküllerin vücutta istenen bölgeye etkin bir şekilde taşınmasında önemli bir rol oynamasına olanak tanır. Nanolif yapıların en önemli avantajları arasında stabilite, daha iyi hedefleme kapasitesi, minimum toksisite, yüksek ilaç yükleme kapasitesi, güçlü mekanik özellikler, çeşitli ilaçların kapsüllenebilmesi ve ısıya duyarlı ilaçlar için uygunluk bulunmaktadır. Kolajen ve aljinat gibi doğal, polikaprolakton (PCL), polivinilpirolidon (PVP) gibi sentetik ve kompozit polimerler

(doğal-doğal, doğal-sentetik, sentetik-sentetik) nanoliflerin üretiminde başarıyla kullanılmaktadır. (Garg vd., 2015)

Nanometre ölçeğindeki parçacıkların özellikleri, yüzey alanı/hacim oranının yüksek olması ve mekanik etkiler nedeniyle büyük hacimli malzemelerden önemli ölçüde farklılık gösterir. Tekstil alanındaki nanoteknolojik ürünler, su itici, UV koruyucu, kırışmaya dirençli, kendi kendini temizleyen, antibakteriyel ve antistatik gibi çeşitli performans ve işlevselliklere sahip lifler ve kumaşlar yaratmak için kullanılmaktadır. Günümüzde piyasada kir veya su itici özelliklere sahip bazı nano tekstiller sıkça tercih edilmektedir. Antimikrobiyal özelliklere sahip nitelikteki nano boyutlu gümüş parçacıkları, bu özellikleri nedeniyle tekstil alanında çoklukla kullanılmakta ve birçok ürün yelpazesinde karşımıza çıkmaktadır. Karbon nanotüplere dayanan malzemeler; yüksek mekanik mukavemete, termal ve elektriksel iletkenliğe sahiptir ve nanomalzemelerin gelecek için en çok umut vadeden türleri arasındadır. (Kirstein, 2013)

2.2. Nanolif Üretim Metotları

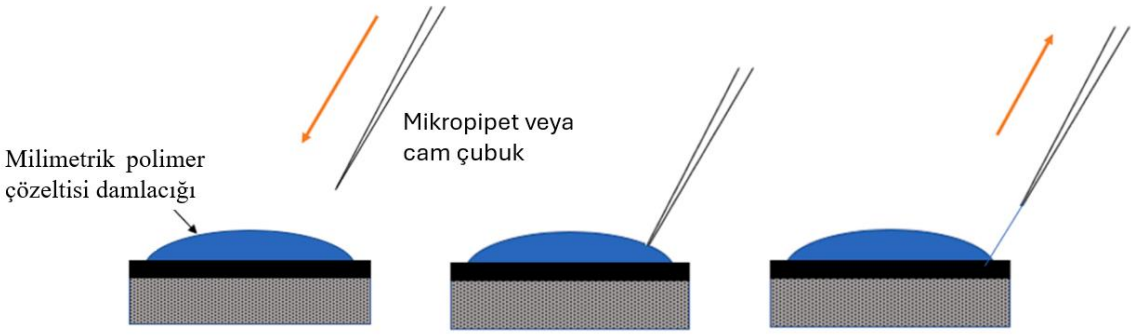
Polimer liflerin çapları mikrometrelerden $(10 - 100\,\mu m)$ nanometre ölçeklerine $(10x10^{-3} - 100x10^{-3}\mu m)$ küçültüldüğünde, bazı özellikler ortaya çıkar. Yüzey alanı/hacim oranı önemli ölçüde artar. Bu oran, bir nanolif için bir mikro lifin yüz katı kadar büyük olabilir. Nanoliflerin diğer mekanik avantajlarını yüzey esnekliği, yüksek mekanik dayanım, yüksek sertlik ve yüksek çekme mukavemeti olarak sıralanabilir. Polimer nanolifleri birçok uygulama için ideal ve tercih edilesi hale getiren de bu özellikleridir. (Huang vd., 2003)

Sentetik lif üretimi, monomerlerin bir araya gelerek polimer oluşturduğu ve bu polimerlerin çeşitli yöntemlerle lif formuna dönüştürüldüğü bir süreçtir. İlk adımda, lif üretimine uygun polimer elde edilmesinin ardından bu polimerlerden lifler üretilir. (Tiyek & Bozdoğan, 2008) Polimer nanolifler hazırlamak için kullanılan başlıca yöntemler lif çekimi, şablon sentezi, faz ayrımı, kendiliğinden montaj ve elektroçekimdir.

Nanoliflerin üretimi için birçok metot başarıyla kullanılıyor olsa da elektroçekim tekniği, mikron ve nanometre altı ölçekte ultra ince lifler veya lifli yapılar üretme kabiliyeti nedeniyle en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. (Garg vd., 2015)

2.2.1. Lif çekimi

Lif çekimi yöntemi, polimer çözeltisi veya eriyiğinden tek tek uzun nanolifler üretmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde, Şekil 2.1.'de gösterildiği gibi, bir polimer damlacığından bir cam çubuk veya mikropipet yardımıyla nanolif yavaşça çekilerek oluşturulur. İşlem, polimerin viskoelastik özelliklerine ve çözücünün buharlaşma hızına bağlıdır. Bu yöntem yalnızca laboratuvar ölçeğinde uygulanabilmesi, malzeme seçiminin sınırlı olması ve sürecin yavaş ilerlemesi nedeniyle düşük verimlidir. Bu sebeplerle, hassas lif üretimi için uygun bir yöntem olsa da endüstriyel kullanımı sınırlıdır. (Anusiya & Jaiganesh, 2022)

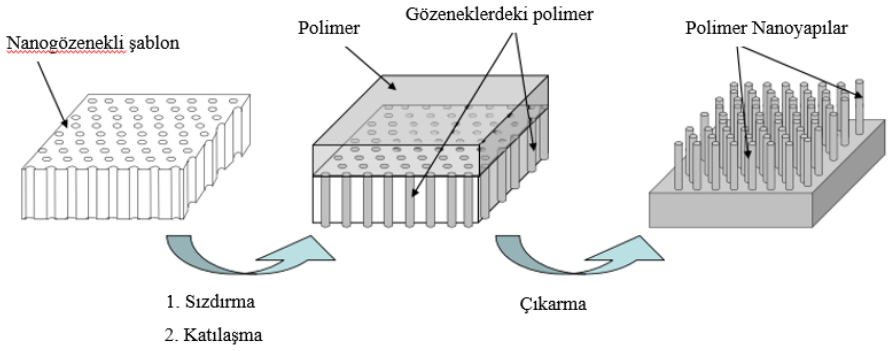


Şekil 2.1. Lif çekim yöntemi (Anusiya & Jaiganesh, 2022)

Çekim işlemi, lif endüstrisinde kuru eğirme işlemine benzer bir süreçtir ve bu işlem ile tek tek çok uzun nanolifler üretebilir. Bu yöntem sadece işlem sırasında oluşan gerilimlere ve deformasyonlara karşı koyabilecek kadar kohezif ve viskoelastik malzemelere uygulanabilir. (Huang vd., 2003)

2.2.2. Şablon sentezi

Şablon sentezi süreci, polimere kalıp olarak kullanılan sert gözenekli bir şablonun gözenekleriyle şekil verme işlemine dayanır. Şablon sentezi hem içi boş nanotüpler hem de katı nanorodlar üretmek için kullanılabilir. Düşük maliyetli nanolifler elde etme açısından da oldukça işlevseldir ve bu yöntemle elde edilen nanoyapıların çapı ve uzunluğu istenildiği gibi ayarlanabilir. Şablonlar arasında, en yaygın kullanılanı Gözenekli Anodik Alüminyum Oksit'tir. Gözenekli Anodik Alüminyum Oksit, gözenek çapı ve uzunluğu açısından esneklik sağlar, nispeten düşük maliyetlidir ve uzun menzilli düzenli homojen gözenek düzenine sahiptir. Bu özellikler, yüksek boy/en oranına sahip nanolifler ve nanotüpler ile düşük boy/en oranına sahip nano kolonlar gibi çeşitli polimer nanoyapıların oluşturulmasını sağlar. Şablon sentezi iki aşamadan oluşur. Bu aşamalar şablonun üretilmesi ve polimerin nano kalıplama işlemidir. Şekil 2.2.'de nano kalıplama sürecinin bir şeması sunulmuştur. (Martín vd., 2012)



Şekil 2.2. Şablon sentezi sürecinin şeması (Martín vd., 2012)

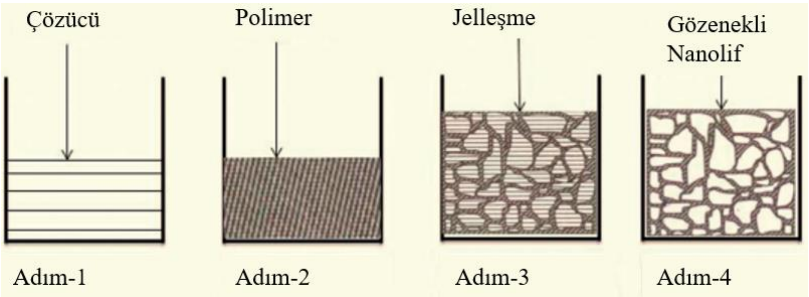
Şablon sentezi, katı (bir fibril) veya içi boş (bir tübül) nanolifler üretmek için nanoporlu bir membranı şablon olarak kullanır. Bu yöntemin en büyük avantajı, iletken polimerler, metaller, yarı iletkenler ve karbon bazlı hammaddeler kullanılarak nanometre boyutunda tübüller ve fibriller elde edilebilmesidir. (Huang vd., 2003)

Şablon sentezi, nanoporlu bir membranı şablon olarak kullanarak nanolifler veya nanotüpler üretmek için etkili bir yol olmasının ve yukarıda bahsedilen çeşitli

avantajlarının yanı sıra, tek tek sürekli nanolif üretememesi ve sentezden sonra nanolifleri veya nanotüpleri elde etmek için membranın çözülmesi gerekliliği gibi bazı sınırlamaları açısından da dezavantajlıdır. (Suvannasara vd., 2014)

2.2.3. Faz ayrımı

Faz ayrımı, polimerlerin çözülmesi, jelleşmesi ve uygun bir çözücü ile ekstraksiyon yapılmasını içerir. Ardından, dondurma ve kurutma aşamalarıyla nano ölçekte gözenekli lifler elde edilir. Küçük bir polimer çözeltisi teflon bir kaba dökülür, jelleşme sıcaklığına ulaşıldığında jel çıkarılır ve dondurarak kurutulur. Süreç aşağıda Şekil 2.3.'de şematik olarak gösterilmiştir. (Garg vd., 2015) Bu süreç, katı polimeri nano-gözenekli köpüğe dönüştürmek için diğer süreçlere nazaran uzun bir süreçtir. (Huang vd., 2003)



Şekil 2.3. Faz ayrıştırma yoluyla nanoliflerin işlenmesi (Garg vd., 2015)

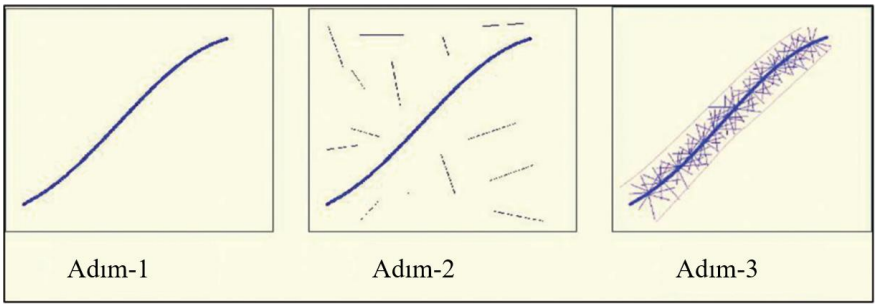
Faz ayrımı, uzun yıllardır gözenekli polimer membran üretimi için yaygın bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Faz ayrımı kullanılarak, çapları 50 ila 500 nm arasında değişen lifler ile çeşitli biyobozunur alifatik poliesterlerden nano gözenekli yapılar üretilebilir. Faz ayrımı, bir polimer çözeltisinin, polimerin yoğun olduğu bir bileşen ve çözücünün yoğun olduğu, polimerin daha az bulunduğu bir bileşen olarak ikiye ayrılması sürecidir. Bu ayrışma, çözeltinin termodinamik özelliklerine bağlı olarak gerçekleşir. Temel olarak, bir polimer çözeltide çözülür ve faz ayrımı ya ısıl olarak ya da polimer çözeltisine bir çözücü olmayan madde eklenerek indüklenir, bu şekilde jel oluşumu sağlanır. Daha sonra su, çözücüyü jelden çıkarmak için kullanılır; jel, polimerin cam geçiş sıcaklığının altındaki bir sıcaklığa kadar soğutulur ve vakum altında dondurularak kurutulur ve nanolifli gözenekli bir yapı elde edilir. İstenen yapı, faz ayrımı sürecinde polimer

çözeltisine farklı porojenlerin eklenmesiyle oluşturulabilir. Bu sayede kullanılan porojenlerin konsantrasyonu, boyutu ve geometrisi değiştirilerek, elde edilen polimer malzemenin gözenek boyutları ve bağlantıları istenildiği şekilde kontrol edilebilir hale gelir. (Ravichandran vd., 2012)

Faz ayrımı, diğer tekniklerden farklı olarak özel ekipman gereksiniminin az olduğu basit bir yöntemdir. Farklı üretimlerin birbiri ile tutarlılığı gözenekli yapıların mekanik özellikleri ve polimer/porojen konsantrasyonları değiştirilerek kolayca sağlanabilir. Avantajlarının yanında, bu üretim süreci yalnızca belirli polimerlerle kullanılabilme ve sadece laboratuvar ölçeğine uygunluk gibi teknik sınırlamalarına sahiptir. (Ravichandran vd., 2012)

2.2.4. Kendiliğinden montaj

Kendiliğinden montajda bileşenler kendiliğinden organize olarak nanolif ağları oluşturur. Şekil 2.4.'te gösterildiği gibi, bu yöntemle çok ince (7–100 nm çapında ve 20 nm uzunlukta) lifler üretilir. Basit ve kolay işlenebilirlik, seri üretime uygunluk, sürekli ve düzgün şekilli nanolif üretimi gibi avantajları bulunur. Ancak, bu süreç sadece laboratuvar üretimine uygun olup nanolif boyutlarını kontrol etmek zordur ve tüm polimer türlerine uygulanamaz. Ayrıca kendiliğinden montaj süreci, düşük yükleme verimliliği ve gözenekliliğin uzun süre korunamaması gibi önemli dezavantajlara sahiptir. (Garg vd., 2015) Ek olarak, faz ayırma sürecine benzer şekilde, kendiliğinden montaj da sürekli polimer nanoliflerin işlenmesi açısından zaman alan bir işlemdir. (Huang vd., 2003)



Şekil 2.4. Kendiliğinden montaj yoluyla nanolif üretimi (Garg vd., 2015)

Nano maddelerin makromoleküler düzeyde kendi kendine birleşerek düzenli ve kararlı yapılar oluşturması, kovalent olmayan bağlarla önceden programlanmış bir şekilde gerçekleşen ve oldukça etkileyici bir strateji olarak öne çıkmaktadır. Elektroçekimden farklı olarak, kendiliğinden bir araya gelme, moleküllerin insan müdahalesi olmadan desenler veya yapılar halinde özerk bir şekilde organize olmasına olanak tanır ve yalnızca birkaç nanometre çapında çok daha ince nanolifler üretir. Peptid amfifiller, kendiliğinden montaj süreciyle organize olan ve peptidlerin kimyasal çeşitliliğini anlamaya yönelik tasarlanmış biyomalzemelerdir. Hidrofobik ve hidrofilik kısımların bir araya gelmesiyle oluşan bu yapılar, sentezlerinin kolaylığı ve kimyasal dayanıklılıkları nedeniyle ilgi çekmektedir. Ancak, pH stabiliteleri zayıf olduğundan, yapıların stabil kalması için ek işlemler gereklidir. (Suvannasara vd., 2014)

2.3. Elektroçekim

Elektroçekim, çeşitli malzemelerden mikrometre altı çaplara sahip ince lifler üretmek için kullanılan bir üretim yöntemdir. Bu lifler, çekim gibi diğer geleneksel yöntemlerle üretilen liflerden 100 kata kadar daha küçük çaplarda olabileceği gibi tek tek ve dokusuz olarak da üretilebilir. (Wang vd., 2021)

Elektroçekim yönteminin temelleri 1700’lü yıllarda yapılan çalışmalara dayanmaktadır. 1745 yılında Bose, sıvı damlalarına yüksek elektrik potansiyeli uygulayarak aerosoller oluştuğunu tespit etmiştir. 1882'de Lord Rayleigh, bir damlanın yüzey gerilimini aşmak için gerekli olan yükü araştırmıştır. Bu çalışmalara dayanarak sıvıların elektrik yükü uygulanarak püskürtülmesini sağlayan ilk cihazlar 1902 ve 1903 yıllarında Cooley ve Morton tarafından patentlenmiştir. Elektrik yükü kullanılarak yapay ipek üretimi, 1929'da Hagiwaba ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. (Greiner & Wendorff, 2007)

Elektroçekim yönteminin temellerini oluşturan ilk çalışmalardan sonra plastik malzemelerin elektroçekimde kullanılması ile ilgili ilk patent 1934'te Formhals tarafından alınmıştır. (Wang vd., 2021)

Yukarıda anılan bu gelişmeler elektroçekim yönteminin ticari olarak kullanımı için yetersiz kalmıştır. 1970'lerde ise Simm ve arkadaşlarının aldığı patent ile çapı 1 mm'den küçük liflerin üretilmesi mümkün kılınmış olup elektroçekim ile üretilen bu lifler, dokusuz kumaş endüstrisinde filtre uygulamaları için ilk kez ticarileştirilmiştir. (Greiner & Wendorff, 2007)

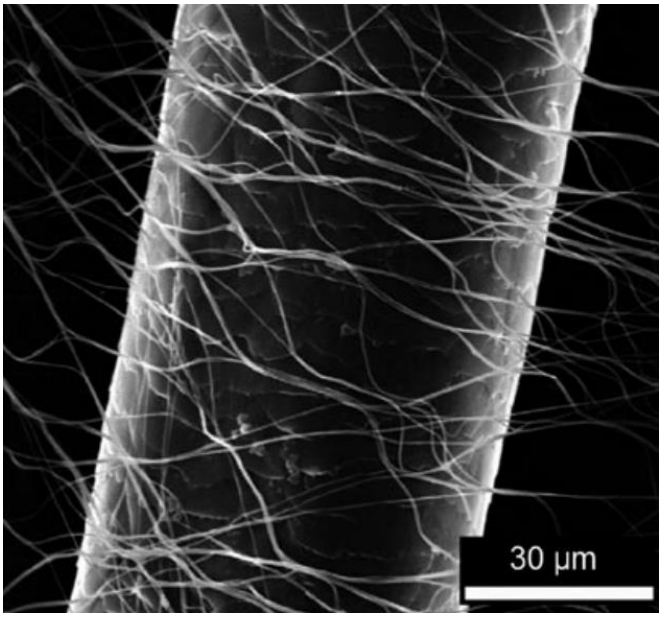
Elektroçekim yöntemi 1990'larda Reneker'in grubunun çeşitli polimer ultra ince liflerin başarılı üretimiyle akademik olarak ilgi görmeye başlamıştır. Bu çalışmalarla birlikte elektroçekim yöntemi günümüzde nanoteknoloji, ileri nanomalzemeler, nanoyapılar ve biyomedikal alanında büyük ilgi görmektedir ve kullanılmaktadır. (Wang vd., 2021)

Bu üretim yöntemi kullanılarak yapılan araştırmalarda farklı bilim ve mühendislik disiplinleri bir araya getirilir, böylelikle ticari düzeyde uygulanabilecek karmaşık ve yüksek işlevselliğe sahip yenilikçi ürünler üretilmesi hedeflenir. Özellikle, makroskobik özelliklerin moleküler düzeyde yapılan değişikliklerle hedeflenebildiği lif sistemleri büyük ilgi çekmektedir. (Greiner & Wendorff, 2007)

Elektroçekim, çapları birkaç nanometreye kadar inebilen sürekli liflerin üretimini gerçekleştirebilen tek yöntem olarak öne çıkmaktadır. Bu yöntem, sentetik ve doğal polimerler, polimer alaşımları, kromoforlar, nanopartiküller, aktif ajanlara, metaller ve seramikler üzerinde uygulanabilir. Çekirdek kabuk lifleri veya içi boş lifler gibi karmaşık yapılar elektroçekim yöntemleriyle üretilebilir. Ayrıca, tek bir liften liflerin düzenli sıralanmasına kadar çeşitli yapılar üretmek de mümkündür. (Greiner & Wendorff, 2007)

Elektroçekim yöntemi yalnızca üniversite laboratuvarlarıyla sınırlı kalmayıp, endüstriyel uygulamalarda da giderek yaygınlaşmaktadır. Optoelektronik, sensör teknolojisi, kataliz, filtrasyon ve tıp gibi birçok farklı alanda da kullanılmaktadır. (Greiner & Wendorff, 2007)

Aşağıda Şekil 2.5.'te elektroçekimle üretilmiş nanolifler ve bir insan saçı yan yana görülmektedir. Bu görüntüden anlaşılacağı üzere elektroçekim prosesi insan saçından çok daha ince kesitte lif üretimine imkân sağlamaktadır.



Şekil 2.5. Elektroçekim ile üretilmiş nanolifler ile çevrelenmiş insan saçının SEM görüntüsü (Greiner & Wendorff, 2007)

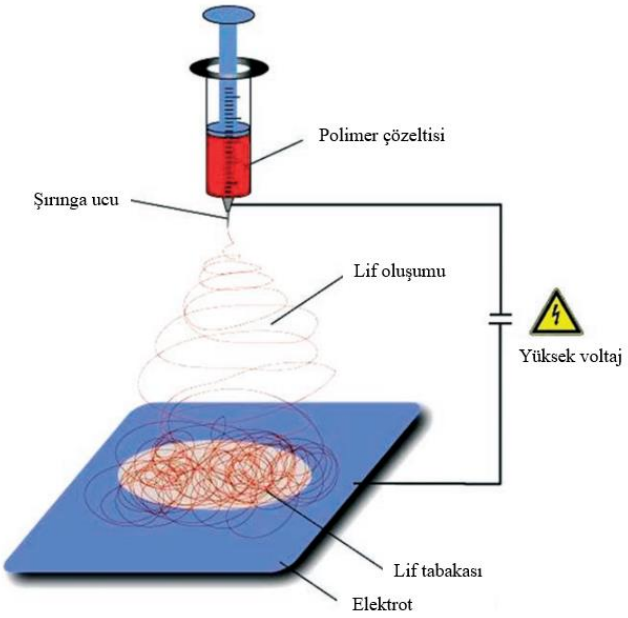
Elektroçekimle üretilen lifler katı yuvarlak lifler, nanoporlu yapılar, mikroküreler, mikrokaplar, şeritler, helezon lifler, içi boş tüpler, çok kanallı tüpler ve diğer yapılar olabilir. Ultra ince liflerin elektroçekim yoluyla oluşumu, viskoelastik çözeltinin tek eksenli elektriksel gerilmesi ile gerçekleştirilir. (Wang vd., 2021)

Ultra ince polimer liflerin üretimi için kullanılan diğer teknikler arasında, özellikle eriyik üfleme ve çok bileşenli süreçler öne çıkmaktadır. Her iki yöntem de termoplastik polimerler kullanır ve 500 nm'den küçük çaplara sahip lifler elde edilir. Eriyik üfleme tekniğinde, polimer eriyikleri, nispeten yüksek basınç altında bir dizi nozul aracılığıyla itilir. Lifler, karşı akımda hızlı soğuma ile eriyikten oluşur. Farklı polimer segmentlerinden oluşan çok bileşenli lifler ise su jeti kullanarak ekstrüzyon teknikleri ile üretilir. Bu iki yöntem, elektroçekime kıyasla çok daha yüksek üretkenliğe sahip olmasına ve eriyikten daha ince lifler üretmesine rağmen, elektroçekim, lif çaplarının kontrol edilmesi ve her türlü polimer ve katkı maddesinin işlenmesi açısından çok daha esnektir. Bu nedenle, elektroçekim malzemelerin nano ölçekte yapılandırılması için çok sayıda olasılık sunar. (Greiner & Wendorff, 2007)

2.3.1. Elektroçekim prosesi

Elektroçekim yöntemi bileşenleri üç ana gruba ayrılır. Bunlar yüksek voltaj sağlayan bir güç kaynağı, polimer çözeltisi içeren bir şırınga ve topraklanmış metal toplayıcı olarak sıralanmaktadır. Güç kaynağının pozitif elektrodu genellikle şırınga ile bağlanır, negatif elektrot ise topraklanmış metal toplayıcıya bağlanır. Elektroçekim işlemi için, şırınga ucu ile toplayıcı arasında bir voltaj uygulanarak aralarındaki boşlukta bir elektrik alanı oluşturulur ve çözelti, küçük bir damlacık halinde ve Taylor Konisi adı verilen bir form şeklinde düzeden çıkarılır. Elektrik alanı yeterince güçlü hale geldiğinde, elektrostatik itme kuvveti yüzey gerilimini aşar ve şırınga ucundan fırlatılır. Akışkan başlangıçta düzgün bir şekilde uzar, ardından akışkan akışı kararsızlığı ve elektriksel kararsızlıktan kaynaklanan bir kıvrılma hareketi meydana gelir. Şırınganın ucundan çıkan jetteki kıvrılmanın ve eş zamanlı hızlı çözücü buharlaşmasının birleşmesiyle son derece gerilmiş polimer lifleri üretilebilir. Son olarak, ultra ince lifler toplayıcıda 2 boyutlu dokusuz lifler şeklinde birikir. (Wang vd., 2021)

Farklı tiplerde elektroçekim deney düzenekleri mevcuttur. Bunlar düz plakalı düzenek, silindirik kolektörlü düzenek, koaksiyel düzenek, çok iğneli düzenek gibi farklı düzenlemelerde olabilmektedir. Şekil 2.6.'da yaygın olarak kullanılmakta olan dik açılı elektrot düzenlenmesine sahip bir deney düzeneği şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Dik açılı elektrot düzenlenmesine sahip laboratuvar ölçekli bir elektroçekim deney düzeneği (Greiner & Wendorff, 2007)

Elektroçekim yöntemi kısa bir sürede, yüksek bir gerinim hızı ile nanolif oluşumuna olanak sağlayarak küçük kesit alanına sahip nanolifler oluşturur. Bu sayede polimer zincirleri lifin boyu yönünde hizalanarak yüksek elektrik iletkenliği ve yük taşıyıcılığı imkânı sunar. (Wang vd., 2021)

Tipik bir laboratuvar elektroçekim deneyinde, polimer çözeltisi veya eriyiğini pompalamak için yaklaşık 100 mm çapındaki bir şırınga kullanılır. Uygulanan elektrik alanı değeri ise yaklaşık 100-500 kV/m olarak söylenebilir. Şırınga aynı zamanda bir elektrot işlevi görür ve karşı elektrotla olan mesafe 10-25 cm arasında olur. Akım değerleri birkaç yüz nano amper ile mikro amper arasında değişir. Lifler, karşı elektrotla temas halindeki bir toplayıcı levhada toplanır. Elektroçekim sırasında, polimer çözeltisi damlası elektrik alanının etkisiyle konik bir şekilde deforme olur ve jetler oluşarak karşı elektroda doğru ilerler. Çözücü buharlaşır veya eriyik katılaşır ve mikrometre ile nanometre arasında çaplarda lifler oluşur. Liflerin şekil ve boyutlarını etkileyen polimer ve çözelti, proses ve çevresel etkenler gibi bazı parametreler vardır. Bu parametrelerin doğru ayarlanmaması durumunda bazı istenmeyen boncuk yapıları veya boncuklu lifler de oluşabilir. (Greiner & Wendorff, 2007)

2.3.2. Elektroçekim proses parametreleri

Elektroçekim yöntemini etkileyen girdi parametreleri mevcuttur. Bunlar polimer ve çözelti özellikleri, elektroçekim proses koşulları ve çevresel etkenler olarak üç grupta toplanabilir.

1. Polimer ve çözelti parametreleri:

1.1. Moleküler ağırlık: Molekül ağırlığı arttıkça boncuk ve damlacık sayısı azalır. (Kaya, 2018)

1.2. Viskozite ve konsantrasyon: Polimer konsantrasyonu ve viskozitesi, lif boyutu, ürün morfolojisi, zincir dolanıklığı üzerinde önemli etkiye sahiptir. Bu etkiler sebebiyle hazırlanan nanoliflerin kalitesini önemli ölçüde etkiler. Polimer konsantrasyonu düşük seviyede hazırlandığında, polimer jeti kolektöre ulaşmadan önce damlacıklara ayrılır. Konsantrasyon yüksek olduğunda ise yüksek viskoziteli bir çözeltinin akış hızını koruması zor olacağı için lifler oluşmaz. Viskoziteyi kontrol edebilmek için polimer konsantrasyonu ve moleküler ağırlığı iyi ayarlanması gerekir. Ayrıca düşük konsantrasyon, boncuk lif oluşumuna sebep olur, orta seviye bir konsantrasyon ile kaliteli lifler elde edilebilir, yüksek konsantrasyon ile ise çift modlu boyut dağılımına sebep olur. (Garg vd., 2015) Elektroçekim sisteminde iletken polimer lif üretimi açısından düşük konsantrasyon başlıca sınırlandırmalardandır. (Ala & Fan, 2009)

1.3. Çözücü: Çözücü seçimi, çözeltide çözünmüş polimer zincirinin konformasyonunu ve çözeltinin kıvamını etkiler. Düşük moleküler ağırlıklı sıvılar veya monomerler, güçlü bir elektrik alan altında daha küçük damlacıklar üretirken, yüksek katı içerikli çözeltiler polimer zincirlerinin açık konformasyonlarını sağlar ve bu nedenle elektroçekim için daha uygundur. (Garg vd., 2015)

1.4. Çözücü uçuculuğu: Çözücünün uçuculuk derecesi, lif üretim sürecini, morfolojiyi ve liflerin gözenekliliğini önemli ölçüde etkiler. Tam anlamıyla kuruma sağlanabilmesi için yüksek uçuculuk özellikli çözücüler tercih edilmelidir. Düşük uçuculuğa sahip çözücüler kullanıldığında ise düz ve şerit benzeri nanolifler elde edilir. Lif jeti, atmosfere maruz kaldığında çözücünün uçuculuğundan etkilenir. Yüksek iletkenlikte ve hızlı uçucu çözücülerin birlikte kullanılması, elektroçekim ile boncuksuz, düzgün yapıda nanoliflerin oluşmasını destekler. (Garg vd., 2015)

1.5. Elektriksel iletkenlik: Çözeltinin elektriksel iletkenliği, düzgün ve boncuksuz liflerin üretimi için kritik bir faktördür. İletkenlik, büyük ölçüde çözeltideki polimer konsantrasyonuna bağlıdır. Polimer konsantrasyonunun artması, çözeltinin elektriksel iletkenliğini azaltabilir. Yüksek iletkenliğe sahip çözeltiler, daha fazla yük taşıma kapasitesine ve daha yüksek çekme dayanımına sahip liflerin oluşmasını sağlar. İletkenliği olmayan çözeltiler elektroçekim ile işlenemez. (Garg vd., 2015)

1.6. Çözücünün yüzey gerilimi: Polimer çözeltisinin yüzey gerilimi, kullanılan çözücüyle kontrol edilebilir. Genellikle, polimer konsantrasyonu arttıkça çözeltinin yüzey gerilimi düşer. Elektriksel iletkenlikte olduğu gibi, düşük polimer konsantrasyonlarında çözeltiye eklenen katkı maddeleri yüzey gerilimini etkileyebilir. (Garg vd., 2015)

1.7. Dielektrik sabiti: Farklı dielektrik sabiti değerlerine sahip çözücüler, elektroçekim sırasında elektrostatik alanla farklı şekillerde etkileşirler. Yüksek dielektrik sabiti olan çözücüler, jet üzerindeki yüzey yük yoğunluğunun daha eşit dağılması sayesinde elektro çekim sırasında nanoliflerin kalitesini ve üretkenliğini artırır. Yapılan çalışmalarda, dipol momenti azaldıkça, çözücülerin kaynama noktası ve yoğunluğu arttıkça nanolif çapında artış olduğunu gözlemlenmiştir. (Garg vd., 2015)

2. Proses parametreleri

2.1. Elektrik voltajı: Uygulanan voltaj, çekim çözeltisinin iletkenliği ile ters orantılıdır. Yüksek voltaj, jetin kararsızlığını ve gerilmesini artırarak daha küçük lif çapları üretir. Nanoliflerin boyut aralığı, farklı polimer/çözücü sistemleri için optimal bir voltaj değeri kontrol edilerek ayarlanabilir. (Garg vd., 2015)

2.2. Şırınga ucu polaritesi: Şırınga ucunun polaritesi, üretilen nanoliflerin kalitesi, boyutu, çapı ve yüzey yoğunluğu üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Negatif yüklü şırınga uçları, tüm polimer konsantrasyonlarında daha büyük çaplı liflerin oluşmasına neden olur. Bunun yanı sıra, negatif polariteye sahip bir şırınga ucu, polimer jetindeki segmentlerde daha fazla elektrik yükü biriktiği için liflerin mat yüzeyine daha geniş bir alana yayılmasına yol açar. Sonuç olarak, lif matlarının yüzey yoğunluğu azalır. (Garg vd., 2015)

2.3. Şırınga ucundan toplayıcıya olan mesafe: Bu mesafe, nanolifler kolektör yüzeyine ulaşmadan önce çözücünün buharlaşması için geçen süreyi belirler ve esas olarak çözücünün uçuculuğu, voltaj seviyesi, çekim döngüsü ve çekim işlemi sırasında

polimerin gerilmesi gibi faktörlere bağlıdır. Bu faktörler, nihai ürünün nem içeriğini, gözenekliliğini ve boyutunu etkiler. Mesafenin azalması, lif yüzey morfolojisini ve ortalama çapını etkiler. Çok kısa mesafeler, kıvrılma kararsızlığına ve beraberinde kusur oluşumuna yol açar. Düşük mesafede nanolif matlarının kalitesi kademeli olarak azalır. (Garg vd., 2015)

2.4. Polimer çözeltisi besleme hızı: Polimer çözeltisinin besleme hızı, nanoliflerin boyutu, şekli, nem oranı ve gözenekliliği üzerinde belirleyici bir rol oynar. Lif çapı ve gözenek boyutu, akış hızına doğrudan bağlıdır. Düşük ve yüksek besleme hızları, Taylor konisinin tükenmesine ve daha büyük lif çaplarının oluşmasına sebep olabilir. (Garg vd., 2015)

3. Çevresel parametreler:

3.1. Nem: Yüksek nem elektroçekim yönteminde lif üzerinde yuvarlak gözeneklerin oluşmasına sebep olur. (Kaya, 2018)

3.2. Sıcaklık: Sıcaklık arttıkça lif çapında azalma görülür. (Kaya, 2018)

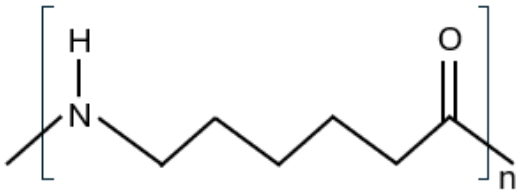
2.3.3. Poliamidler ve elektroçekim prosesinde kullanılması

Poliamidler, polimer ana zincirinin bir parçası olan ve tekrar eden amid gruplarını (–CO–NH–) içerir. Ana zincirde yer alan bu amid grupları, yüksek mekanik dayanıklılık, sertlik, aşınma direnci ve darbe dayanımı gibi özellikler sağlar. Amid grubunun güçlü polaritesi, poliamidlerin yüksek kristalin yapıda bulunmasını sağlar ve dayanıklılığını artırır. Yaygın çözücülerde çözünmeyen poliamidler, beş ana mühendislik plastiği arasında yer alır. (Zheng vd., 2024)

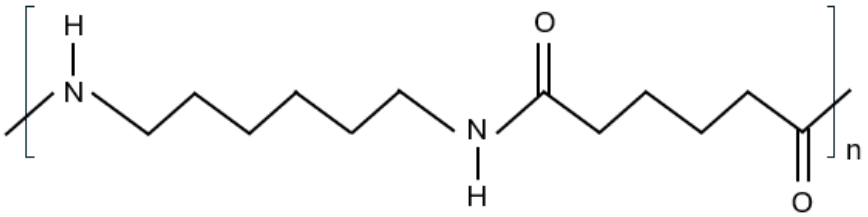
PA6 ve PA6.6 mühendislik uygulamalarında yaygın kullanılan poliamid türleridir. Şekil 2.7., Şekil 2.8. ve Şekil 2.9.'da sırasıyla PA6, PA6.6 ve PA5.6'nın yapısal formülleri gösterilmiştir.

Poliamidlerin mukavemetleri, kristalin yapı ve moleküler oryantasyona bağlı olarak değişir. Yüksek sıcaklıklarda mukavemet azalır ve uzama artar. Ayrıca, poliamidler nem aldığında şişer ve yüksek sıcaklıkta hidroliz olabilirler. Abrasyon direnci, elastikiyet ve yorulma dayanımı yüksek olan bu lifler, otomotiv, tekstil ve havacılık gibi birçok

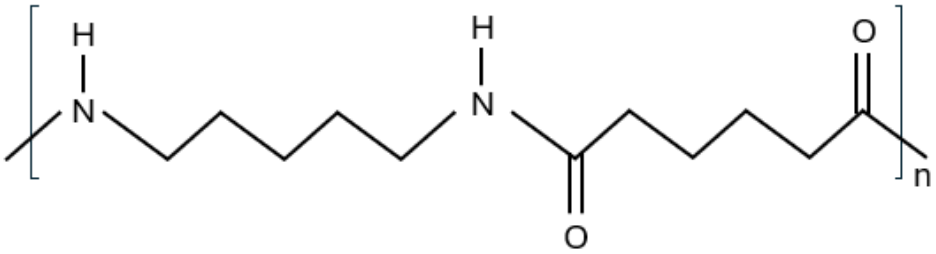
endüstride kullanılır. Ancak, UV ışınlarına uzun süre maruz kaldıklarında foto-oksidatif bozunma gösterirler, bu nedenle UV stabilizatörleri eklenebilir. (Kaya, 2018)



Şekil 2.7. Poli(kaprolaktam)(PA6) (Zheng vd., 2024)



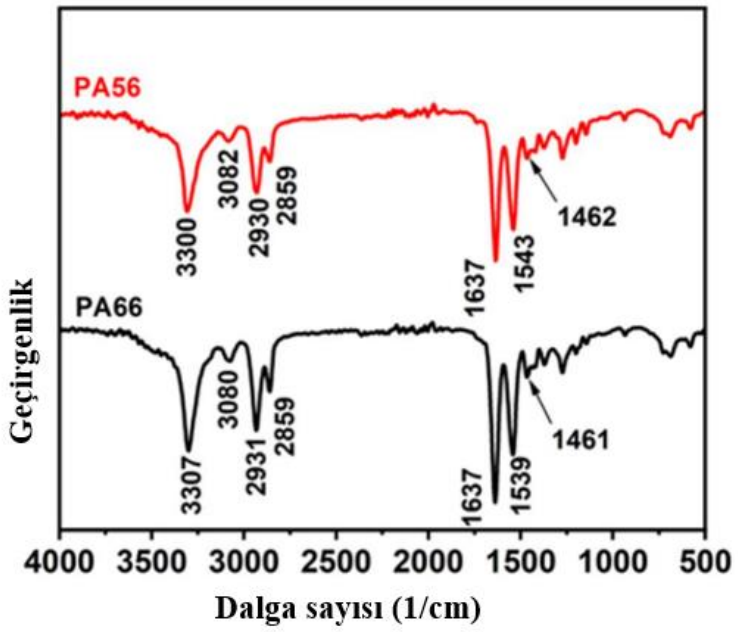
Şekil 2.8. Poli(hekzametilen adipamid)(PA6.6) (Zheng vd., 2024)



Şekil 2.9. Poli(hekzametilen pentandiamid)(PA5.6) (Zheng vd., 2024)

PA5.6, hammaddesi büyük ölçüde bitki nişastası, saman ve mısır gibi biyokütle kaynaklarından elde edilen, %46 oranında biyolojik içeriğe sahip biyobazlı bir naylon türüdür. Bu poliamid, 1,5-pentandiamin (kadaverin) ile adipik asidin polikondenzasyonu yoluyla üretilir. Kadaverin monomerinin yenilenebilir kaynaklardan biyolojik yöntemlerle sentezlenmesi nedeniyle PA5.6, biyobazlı bir poliamid olarak sınıflandırılmaktadır. (Gülel & Güvenilir, 2024)

Moleküler yapısı PA6 ve PA6.6'ya benzemekle birlikte, PA5.6'nın ana zinciri PA6.6'ya kıyasla bir karbon atomu daha az içermektedir. Ayrıca, PA5.6'da bulunan ekstra hidrojen bağı oluşturma noktaları, diğer malzemelerle hidrojen bağları kurmasına olanak tanır. Bununla birlikte, PA5.6'nın amorf bölgelerinde zincir segmenti hareketliliği gösterir, bu durum PA6 ve PA6.6'ya kıyasla daha yüksek su emilimi ve daha iyi boyanabilirlik özellikleri kazandırır. PA5.6'nın kristalleşme, erime ve ayrışma sıcaklıkları, PA6 ve PA6.6'ya kıyasla daha düşüktür. Moleküler yapısında tek sayıda karbon atomu içeren diamin ve çift sayıda karbon atomu içeren diasitlerin birleşiminden oluşan tek-çift asimetrik bir zincir yapısı bulunur. Bu yapı nedeniyle, zincir boyunca yer alan amid gruplarının yalnızca belirli bir kısmı hidrojen bağı etkileşimlerine katılabilir. Dolayısıyla, hidrojen bağlarının sınırlı olması PA5.6'nın kristal yapısının PA6 ve PA6.6'ya göre daha az gelişmesine neden olmaktadır.



Şekil 2.10. PA5.6 ve PA6.6 FTIR spektrumu (Luo vd., 2023)

Şekil 2.10.'da PA5.6 ve PA6.6 polimer malzemelerinin spektrum pik bölgeleri gösterilmiş. Malzemeler birbirleriyle benzer yapılar göstermiştir. Her iki polimerde de karakteristik bantları sırasıyla 1462-1461 cm^{-1} bölgelerinde $-CH_2$ simetrik makaslanma deformasyonu, 1543-1539 cm^{-1} bölgelerinde N-H bükülmesi ve C-N gerilmesi, her iki

malzemede de 1637 cm^{-1} bölgesinde amit C=O gerilme titreşimi, her iki malzemede de 2859 cm^{-1} bölgesinde $-CH_2$ simetrik gerilme, 2930-2931 cm^{-1} bölgelerinde $-CH_2$ asimetrik gerilme, 3082-3080 cm^{-1} bölgelerinde N-H bükülme ve 3300-3307 cm^{-1} bölgelerinde N-H gerilme titreşimleri gözlemlenmiştir. (Luo vd., 2023)

Elektroçekim yöntemi, nanolif yüzeylerin üretiminde yaygın olarak kullanılan etkili bir tekniktir. Hem doğal hem de sentetik polimerlerin çözelti veya eriyik halde çekilmesiyle uygulanır. Bu süreç, çeşitli proses parametrelerinin ve nihai ürün özelliklerinin incelendiği pek çok akademik çalışmanın konusunu oluşturmuştur. (Kaya, 2018) Elektroçekim yönteminde kullanılan polimer de bu parametrelerden biridir. Bu çalışmada mekanik ve kimyasal özelliklerinden dolayı poliamid malzeme tercih edilmiştir.

Kalous ve diğerleri, PA6 çözeltisinin alternatif akım kullanılarak elektroçekim yöntemiyle nanofiber üretimi ve frekans değişimlerinin üretim verimliliğine etkisini incelenmiştir. Bu çalışmada bahsedilen frekans, elektroçekim sırasında uygulanan alternatif akım voltajının dalga şeklinin bir parametresidir. Başka bir ifade ile uygulanan voltajın bir saniyede kaç kez pozitif ve negatif yarı dalga döngüsü oluşturduğunu belirtir. Voltajın bu hızlı değişimi, polimer çözeltisinin yüzeyinde elektrostatik kuvvetler oluşturarak nanofiber oluşumuna yol açar. Frekans sinyali polimer çözeltisinden liflerin çekilme hızını ve verimliliğini etkileyen bir parametre olarak kullanılmıştır. Sinyal olarak 25 Hz ile 200 Hz arasında farklı frekanslar uygulanmıştır. Sonuçlara göre, frekansın artması elektroçekim sürecinin etkinliğini önemli ölçüde arttırdığı görülmüştür. 25 Hz gibi düşük frekanslarda verim daha düşükken, frekans arttıkça süreç verimliliğini artırmıştır. Özellikle 200 Hz frekansında üretim verimliliğinin, 25 Hz'e kıyasla çok daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Fakat frekansın yüksek seviyelere ulaştığı 400 Hz değerlerinde üretilen nanofiberlerde kalite sorunları gözlenmiş, lif kesitlerinin düzgün oluşmadığı görülmüştür. Genel olarak, 25 Hz ile 200 Hz arasındaki frekanslarda üretilen nanofiberler yüksek kaliteyi korumuş, ancak çok yüksek frekanslarda fiber çapında sapmalar ve yüzeyde hatalar oluşmuştur. Sonuç olarak, alternatif akım elektroçekim yöntemi ile frekans artırılarak PA6 nanofiberlerin üretim verimliliği önemli ölçüde artırılmış ve bu yöntem, filtreleme ve kimyasal analiz gibi uygulamalar için uygun nanofiber tabakalarının üretiminde etkili bulunmuştur. (Kalous vd., 2023)

Holec ve diğerleri, nadir kullanılan üç poliamid türünden (PA8, PA6.9 ve PA6(3)T) doğru akım ve alternatif akım elektroçekim teknikleriyle nanolifler üretilmiş ve üretilen nanolif özellikleri karşılaştırılmıştır. Çözeltinin konsantrasyonuna bağlı olarak viskozite, elektriksel iletkenlik ve çekilebilirlik üzerindeki etkiler gözlemlenmiştir. Sonuçlar, her iki yöntemin de başarılı olduğunu göstermiş, ancak yüksek konsantrasyonlarda doğru akım yöntemiyle şerit yapılar oluşurken, alternatif akım yöntemiyle daha düzgün lifler elde edilmiştir. Hazırlanan nanoliflerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri elde edilmiş, lif kusurları analiz edilmiştir ve lif çapları ölçülmüştür. En iyi sonuçlar, 8% PA8, 10% PA6.9 ve 10% PA6(3)T çözeltilerinde gözlemlenmiş olup, her iki yöntemle de homojen ve kaliteli nanolifler üretilmiştir. Çalışma, bu poliamidlerin elektroçekimle nanolif üretimi için uygun olduğunu göstermiştir. (Holec vd., 2023)

Kaya ve Hockenberger, farklı poliamid türlerinin (PA6, PA6.6 ve PA4.6) elektroçekim yoluyla üretilen nanolifler üzerindeki yapısal etkilerini incelemişlerdir. Farklı poliamid konsantrasyonlarında üretilen nanolifleri taramalı elektron mikroskobu, diferansiyel taramalı kalorimetre ve mekanik testlerle karakterize etmişlerdir. Araştırma sonucunda, PA4.6'nın en yüksek kristalinite oranına ve en iyi yapısal özelliklere sahip olduğu, ayrıca düşük konsantrasyonlarda en düzgün nanolif çaplarını sağladığı tespit edilmiştir. PA6 ve PA6.6 nanoliflerinde ise lif çapları ve mekanik özellikler konsantrasyona bağlı olarak değişiklik göstermiştir. (Kaya & Hockenberger, 2017)

De Schoenmaker ve diğerleri, PA4.6 poliamidinin elektroçekim yöntemiyle nanolifler haline getirilmesini incelemişlerdir. Formik asit ve asetik asit karışımı kullanılarak hazırlanan çözeltiler, sabit durum koşullarında elektroçekim işlemiyle nanolif üretmek amacıyla kullanılmıştır. Araştırma, polimer konsantrasyonu ve çözelti parametrelerinin lif çapı ve morfolojisi üzerindeki etkilerini incelemiştir. Çalışma verilerine göre, polimer konsantrasyonun lif çapını etkileyen en önemli parametre olduğu görülmüştür. Daha yüksek konsantrasyonlar daha kalın liflere yol açmıştır. Ayrıca, PA4.6 nanoliflerinin, PA6 ve PA6.6 nanoliflerine kıyasla daha yüksek mukavemet ve kopma dayanımına sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, PA4.6'nın kompozitler ve filtrasyon gibi uygulamalarda önemli bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. (De Schoenmaker vd., 2012)

2.3.4. Elektroçekim ile üretilen nanoliflerin yapısal özellikleri

Elektroçekim üzerinde yapılan çalışmalar ikiye ayrılır. Bunlar işlem prosesini inceleyen çalışmalar ve üretilen liflerin yapısal özelliklerini inceleyen çalışmalardır. Elektroçekim işlemi sırasında polimer liflerin küçük bir kısmı kristal içeren lameller oluşturur geri kalan polimer zincirler ise amorf kısmı oluşturur. Elektroçekim sürecinde, kesme ve uzatma kuvvetleri polimer yapısındaki lamelleri organize ederek fibril adı verilen ince lifler oluşturur. Zincir molekülleri, kristalitlerin arasından geçerek küçük yığınlar oluşturur. Bu yığınlar, nanoliflerin iç yapısındaki düzeni sağlayarak liflerin fiziksel özelliklerine katkıda bulunur. Bu şekilde polimerin iç yapısı şekillenir. (Kaya, 2018)

Baji ve diğerleri, yaptıkları çalışmada, elektroçekim yöntemi ile üretilen nanoliflerin mikro yapıları ve bu yapıların lif deformasyon davranışına etkilerini incelemiş ve liflerin boyutları küçüldükçe mekanik özelliklerinin nasıl iyileştiğini açıklamaya çalışmışlardır. Yapılan çalışmada, liflerin moleküler yapıları, kristal yapıları ve boyut etkisinin nasıl kontrol edilebileceği üzerine odaklanılmıştır. Elektroçekim işlemi sırasında polimer zincirleri, yüksek uzama ve kesme kuvvetleri altında lif ekseni boyunca hizalandığı görülmüştür. Bu süreç ile nanofiberlerin yapısal özelliklerinin ve mekanik dayanımının arttığı görülmüştür. Liflerin çapı küçüldükçe, kristal yapılar ve moleküler oryantasyon arttığı, bu şekilde malzemenin mekanik özelliklerini iyileştirdiği bulunmuştur. Özellikle 500 nm'nin altındaki lif çaplarında elastik modül ve mukavemetin önemli ölçüde arttığı gözlemlenmiştir. Bu, liflerin daha yüksek performans ve dayanıklılık göstermesine neden olur. Bu mekanizmaların anlaşılarak yük taşıma kapasitesine sahip nanomalzemeler gibi farklı uygulamalar için daha güçlü ve dayanıklı nanoliflerin geliştirilmesine katkı sağlanabileceği düşünülmüştür. (Baji vd., 2010)

Wond ve diğerlerinin yaptıkları çalışmada, elektroçekim yöntemiyle üretilen PCL nanoliflerin mekanik özellikleri incelenmiştir. Çalışmanın ana amacı, lif çapının mekanik özellikler üzerindeki etkisini araştırmaktır. Yapılan deneylerde, lif çapı küçüldükçe nanoliflerin çekme dayanımı ve sertlik değerlerinde önemli bir artış gözlemlenmiştir. Özellikle 700 nm çapın altına düşüldüğünde, mekanik özelliklerde ani bir iyileşme meydana gelmiştir. Çalışmada ayrıca X-ray difraksiyon teknikleri kullanılarak, liflerin

kristalin yapısı ve moleküler oryantasyonunun lif çapına bağlı olarak nasıl değiştiği araştırılmıştır. Daha ince çaplı liflerin daha yüksek kristallik ve moleküler oryantasyon gösterdiği bulunmuştur. Bu özellikler, nanoliflerin mekanik performansının artmasına katkıda bulunmuştur. Sonuç olarak, bu çalışmada lif çapının küçülmesinin, PCL nanoliflerinin mekanik özelliklerini önemli ölçüde iyileştirdiği ortaya konmuştur. (Wong vd., 2008)

Gospodinova ve Neznakomova, polivinil alkol (PVA) çözeltisi ve iki farklı Aloe vera bazlı katkı maddesi kullanılarak elektroçekim yoluyla nanofiberlerin üretimi ve morfolojisi incelenmiştir. Yaptıkları çalışmada, tekstil yüzeylerini fonksiyonel hale getirmek için kullanılan Aloe vera bazlı katkı maddelerinin PVA çözeltisine eklenmesinin fiber morfolojisine etkisini araştırmışlardır. Elektroçekim işlemi sırasında, PVA'ya eklenen amino siloksan ve yağ asidi emülsiyonlarının fiber çapını artırdığı ve fiberlerde boncuk oluşumuna neden olduğu gözlemlenmiştir. Çalışmanın sonuçlarına göre, Aloe vera katkı maddeleri fiber çapında büyümeye yol açmış ve fiber morfolojisinde belirgin değişiklikler meydana getirmiştir. Bu çalışmada elde edilen nanofiberler, potansiyel olarak kozmetik ve tıbbi amaçlarla kullanılabilecek fonksiyonel tekstil ürünleri için umut vadetmektedir. (Gospodinova & Neznakomova, 2022)

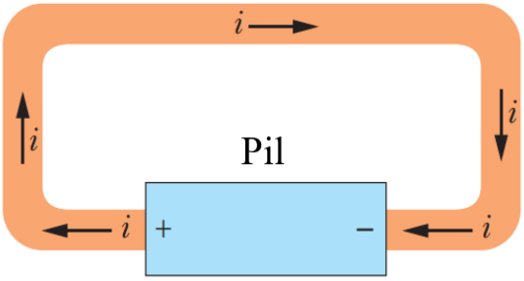
2.4. Elektriksel İletkenlik Kavramı

Elektrik akımı, bir nesne boyunca hareket eden yüklerin akışını ifade eder. Maddenin türüne bağlı olarak, bu yükler bir metal iletkende elektronlar, bir elektrolitte iyonlar ya da bir plazmada hem elektronlar hem de iyonlar tarafından taşınır. (Schwarz & Van Langenhove, 2013)

Elektrik akımı oluşturmak için, nesne boyunca potansiyel farkı oluşturan bir elektrik voltajı bulunmalı ve bu fark boyunca yük akışı gerçekleşmelidir. Potansiyel farkı olmadan akım akmaz. Bu durumu, Şekil 2.11.'de gösterilen bir bakır tel örneğiyle açıklanabilir. Kapalı bir bakır tel halkasını ele aldığımızda, serbest elektronlar her yönde hareket eder. Ancak, hepsi aynı potansiyelde oldukları için üzerlerinde herhangi bir elektriksel kuvvet etkili olmaz ve dolayısıyla bir akım oluşmaz. Eğer halkaya, Şekil 2.12.'de gösterildiği gibi

bir pil bağlanırsa, iletken halka artık tek bir potansiyelde olmayacaktır. Bu durumda, bakır telde elektrik alanları oluşur ve bu alanlar elektronları harekete geçirerek bir elektrik akımı meydana getirir. (Jearl vd., 2014)

Şekil 2.11. Kapalı bakır tel halkası (Jearl vd., 2014)



Şekil 2.12. Elektriksel potansiyel uygulanmış bakır tel halkası (Jearl vd., 2014)

Elektrik akımı, pozitif yük taşıyıcılarının bir elektrik alanında sürüklenme hareketi ile tanımlanır. Ancak, bakır teller gibi metalik katılarda, yük taşıyıcıları negatif olduğu için zıt yönde hareket ederler. Şekil 2.12.'de gösterildiği gibi, akımın yönü, akım yönünü göstermek amacıyla "i" sembolüyle ilişkilendirilen bir ok ile belirtilmiştir. (Jearl vd., 2014)

Malzeme yapısı o malzemeden akan elektrik akım miktarı üzerinde doğrudan etkiye sahiptir. Örneğin, aynı geometrik yapıya sahip bakır teller veya cam çubukların uçlarına aynı potansiyel fark uygulandığında, farklı akımlar oluşur. Bu fark, nesnenin akıma karşı gösterdiği dirençten kaynaklanır. (Schwarz & Van Langenhove, 2013)

Bir iletkenin iki noktası arasındaki direnç, bu noktalar arasına potansiyel farkı (V) uygulanıp, meydana gelen akım (I) ölçülerek hesaplanır. Direnç (R) bir iletkenin uçları arasındaki gerilimin, içinden geçen akıma oranıdır. (Schwarz & Van Langenhove, 2013)

Direnç, Ohm birimiyle (Ω) ölçülür. Bir potansiyel fark uygulandığında, direnç ne kadar büyükse akım o kadar azalır. Bu ilişki, Ohm Kanunu olarak bilinir. Ancak dirençler hem doğrusal hem de doğrusal olmayan olabilir. Ohm Kanunu, yalnızca doğrusal dirençler için geçerlidir ve bu kanun, bakır bir telin uçları arasındaki potansiyel fark ile akımın doğru orantılı olduğunu ifade eder. (Schwarz & Van Langenhove, 2013)

Malzemelerin direnç özelliklerine göre iletkenler, yarıiletkenler ve yalıtkanlar arasındaki farklar anlaşılabilir. Çizelge 2.1.'de çeşitli malzemelerin dirençleri gösterilmiştir. Bir iletken, düşük direnç göstermesi nedeniyle elektrik akımının kolayca geçmesine olanak tanıyan bir malzemedir. Bir yalıtkan ise bunun tam tersidir; elektrik akımına karşı yüksek direnç gösterir ve bu nedenle yüksek bir dirençliliğe sahiptir. Yarıiletkenler ise elektriksel özellikleri bakımından iletkenler ile yalıtkanlar arasında bir yerde bulunur. (Schwarz & Van Langenhove, 2013)

Çizelge 2.1. Farklı malzemelerin elektriksel dirençleri (Schwarz & Van Langenhove, 2013)

Malzeme	Özdirenç ρ (Ω m)
Gümüş	$1{,}62\ 10^{-8}$
Bakır	$1{,}69\ 10^{-8}$
Altın	$2{,}44\ 10^{-8}$
Alüminyum	$2{,}75\ 10^{-8}$
Nikel	$6{,}93\ 10^{-8}$
Demir	$9{,}68\ 10^{-8}$
Platin	$10{,}6\ 10^{-8}$
Paslanmaz Çelik	$72\ 10^{-8}$
Silikon, saf	$2{,}5\ 10^{3}$
Cam	$10^{10} - 10^{14}$
Poliamid	10^{16}
Polyester	10^{17}

Bazı materyallerin neden elektrik akımının kolayca geçmesine izin verdiği, bazılarının ise vermediği sorusu, malzemelerde bulunan elektronların enerjilerine bakılarak

açıklanabilir. Örneğin, bakır tel gibi bir iletken içinde, moleküller içinde gevşek bir şekilde tutulan birçok elektron bulunur. Bu elektronlar, serbest kalmak için yalnızca az miktarda enerjiye ihtiyaç duyarlar. Elektrik alanı, bu enerjiyi sağlayarak elektronları serbest bırakır ve tel boyunca hareket etmelerini sağlar. Bu şekilde, elektronlar malzeme içinde bir elektron sürüklenişi oluşturarak birlikte hareket ederler. Genel olarak, çoğu metal iyi bir elektrik iletkenidir. (Jearl vd., 2014)

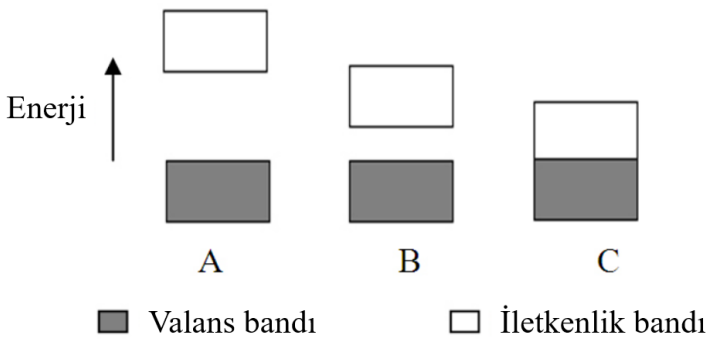
Yalıtkan bir malzemede, tüm veya çoğu elektron moleküller içinde sıkıca bağlıdır ve bu elektronları serbest bırakmak için önemli ölçüde daha fazla enerji gereklidir. Yalıtkanlara uygulanan elektrik alan, elektronları hareket ettirecek kadar enerji sağlayamaz. Bu nedenle, bu malzemelerde akım oluşmaz ve yalıtkanlık özelliği ortaya çıkar. Yalıtkanlar, elektrik devrelerinde kısa devreleri önleyerek önemli bir rol oynarlar. Cam, epoksi, reçine ve tekstil formunda olanlar da dahil olmak üzere birçok polimer malzeme iyi yalıtkanlardır. (Schwarz & Van Langenhove, 2013)

Yarıiletkenler, atomlarının sıkı bir şekilde dizildiği ve bu nedenle çok az serbest elektrona sahip olduğu için yalıtkanlara benzer. Ancak, elektronları serbest bırakmak için gereken enerji daha düşüktür. Yarıiletkenlerin yapısına eklenen belirli katkı maddeleri (dopantlar), malzeme içinde serbestçe hareket edebilen yük taşıyıcıları sağlar. Bu taşıyıcılar, serbest elektronlar veya elektron boşlukları olabilir. Elektron boşlukları ise pozitif yük taşıyıcıları gibi davranır. Ayrıca, yarıiletkenin dopant miktarını ayarlayarak, yük taşıyıcılarının yoğunluğu ve dolayısıyla elektriksel özellikleri kontrol edilebilir. (Jearl vd., 2014)

2.4.1. İletkenlik mekanizması

Metallerde, serbest elektronlar düşük bağlanma enerjileri sayesinde atomlar arasında rahatça hareket eder. Metal atomlarının orbitalleri ise her yönde kesişerek geniş moleküler orbitaller oluşturur. Bu moleküler orbitaller, benzer enerji seviyelerinde bulunarak sürekli enerji bantları oluşturur. Şekil 2.13.'de bu enerji bantları şematik olarak gösterilmiştir. Metal atomlarının değerlik orbitalleri tam dolu olmadığından, moleküler orbitaller de tamamen dolu değildir. Metallerde belirli bir enerji seviyesinin üzerinde,

orbitaller boş hale gelebilir. Değerlik ve iletim orbitalleri arasındaki, elektronların bulunmadığı enerji boşluğuna "bant aralığı" denir. Elektriksel iletkenlik, bant aralığına bağlıdır. Küçük aralıklarda elektronlar kolayca uyarılarak iletim sağlar. Metallerde bant aralığı genellikle yoktur veya örtüşür. Bant aralığı 1-5 eV olan malzemeler yarı iletken olarak kabul edilir ve iletkenlikleri genellikle 10^{-9} S/cm ile 10^{3} S/cm arasında değişir. Yarı iletkenler genellikle katı kristal yapıda inorganik malzemelerdir, ancak bazı konjuge polimerler de doplama ile yarı iletken özellik gösterebilir. (Ala & Fan, 2009)



Şekil 2.13. Bant aralıkları, yalıtkan (A), yarı iletken (B), metal (C) (Ala & Fan, 2009)

Yapılan çalışmalarla, kısmen dolu enerji bandına sahip bir boyutlu metalik zincirin düzenli yapısının kararlı olamayacağı teorik olarak açıklanmıştır. Bu olguya Peierls dengesizliği denilmektedir. Bu teori, polimerlerdeki iletkenlik mekanizmasını daha iyi anlamamızı sağlar. Polimerdeki küçük bir yapısal bozulma, bant aralığını değiştirebilir ve bu da polimerin elektriksel iletkenliğini doğrudan etkileyebilir. (Ala & Fan, 2009)

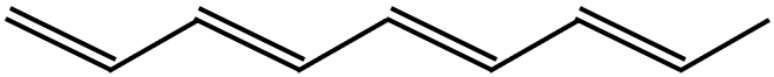
2.5. Polimerlerde İletkenlik

Polimerler, genel olarak iyi yalıtkan malzemeler olarak bilinirler. Bu yalıtkanlık özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlık aranan alanlarda kullanımları tercih edilir. Kolay üretim yöntemleri, hafif, esnek ve aynı zamanda dayanıklı olmaları, estetik görüntüleri gibi bazı üstün özellikleri vardır. Metaller ise iyi elektriksel iletkenliğe sahip ve üstün mekaniksel özelliklere sahip malzemelerdir. Ancak, metallerin ağır olmaları, pahalı olmaları ve zor şekil verilebilir olmaları gibi dezavantajları vardır. Korozyon da metaller için önemli bir sorundur. Bu iki farklı malzeme grubunun avantajlı yönlerini bir

araya getirerek tek bir malzemede toplamak her zaman üzerinde çalışılan bir konu olmuştur. Bu malzemeyi elde etmek için ilk olarak polimerlere metal tozları katılarak iletkenliğin polimer örgüsüne katılan metal parçacıklar üzerinden sağlamak olmuştur. Polimer içerisinde uygun bir tuz çözüp iyonik iletkenlikten yararlanmak ise diğer bir yöntemdir. Her iki yöntemde de polimer, iletkenliği sağlayan parçacıklar arasında bağlayıcı bir yapı olarak görev yapar ve kendisi elektrik iletimine katılmaz. Ayrıca bu yöntemler ile malzemelere ancak belli düzeyde iletkenlik kazandırılabilir. Polimerin kendisi yalıtkan özelliğini korumaya devam eder. (Saçak, 2020)

Günümüzde polipirol, polianilin, politiyofen gibi bazı polimerlerin iletken olduğu bilinmektedir. Bu polimerler toz, süspansiyon, film veya levha formunda ticari olarak üretilmektedir. İletken polimerler arasında polipirol ve polianilin organik metal olarak bilinir. (Saçak, 2020)

İletken polimerler, yarı iletken çipler, bütünleşmiş devreler, hafif pil bileşenleri, sensörler, antistatik kaplama, antistatik ambalaj ve paketleme malzemelerinin yapımı gibi farklı ürün gruplarında kullanılabilirler. Ayrıca, transistor, diyot, düz televizyon ekranı ve güneş ışığı paneli türü malzemelerin yapımına da uygundurlar. (Saçak, 2020)



Şekil 2.14. Konjuge çift bağ (Saçak, 2020)

İletken polimerler, kendi yapılarındaki elektronlarla elektriksel iletkenlik sağlayan polimerlerdir. Bu iletkenliği sağlamak için polimerin zincirinde, elektronların taşınmasına olanak tanıyan şekil 2.14.'te şematik olarak gösterilen konjuge çift bağların bulunması gerekir. Konjugasyon tek başına yüksek iletkenlik için yeterli değildir. İletkenlik, doplama işlemiyle artırılır. Doplama sırasında polimere elektron eklenerek ya da çıkarılarak, polimer zincirinde artı yüklü boşluklar veya fazla elektronlar oluşturulur. Örneğin, bir zincirdeki artı yüklü boşluğa atlayan bir elektron, geldiği yerde yeni bir

boşluk oluşturur ve bu süreç zincir boyunca tekrar ederek elektrik iletimi sağlanır. (Saçak, 2020)

İletken polimerlerde, kristal yapıdaki yarı iletkenlerden farklı olarak, serbest elektronlar ya da delikler oluşmaz. Bunun yerine, polimerin zincir yapısı doplama işlemi sırasında bozulur. Bir elektron çıkarıldığında, polimerde yapısal bozulmalar ve "polaron" adı verilen yüklü parçacıklar oluşur. Polaronlar, hem yük taşır hem de polimer zincirinde bozulma yaratır. Bazı iletken polimerlerde, polarlar bağımsız hareket eder ve "soliton" olarak adlandırılır. Diğer polimerlerde ise, iki polaron birleşerek "bipolaron" adı verilen çift bozukluklar oluşturur. Bu süreçler, polimerin iletkenlik özelliklerini ve bant aralığını etkiler. (Ala & Fan, 2009)

2.6. Tekstil Yüzeylerinde İletkenlik

Elektrik iletken lifler, estetik, anti-statik ve koruma amaçlı olarak uzun süredir kullanılmakta olup, özellikle elektronik tekstillerde önem kazanmaktadır. Lifler, ince, esnek ve uzunluk-genişlik oranı yüksek yapılar olarak tanımlanır. Bu nedenle, metal bir çivi ve kalın bakır tel elektrik iletkenidir ancak ince ve esnek olmadıkları için lif olarak kabul edilmezler. Akıllı tekstillerin büyük bir büyüme potansiyeline sahip olduğu ve bu alandaki ilginin yeni tekniklerin geliştirilmesine yol açtığı belirtilmektedir. Modern iletken iplik üretim yöntemleri arasında iletken katmanlar, metal teller ve iletken polimerler yer alır. Bazı yöntemler, antik çağlardan esinlenmiştir; örneğin, esnek bir çekirdek etrafına sarılan iletken lifler veya metal yüzeylerin şeritlere uygulanması gibi. (Cork, 2015)

Son yıllarda, akıllı tekstil ürünlerinin geliştirilmesine yoğun çaba gösterilmiştir. Bu tekstiller, elektrik devrelerinin geleneksel kumaşlara entegre edilmesiyle üretilir ve farklı işlevler kazanır. Bu tekstiller, mekanik, termal, kimyasal, elektriksel ve manyetik gibi çevresel uyarıcılara doğrudan tepki verebilme özellikleri nedeniyle "akıllı" olarak tanımlanır. Akıllı tekstil ve kumaşların potansiyel uygulamaları arasında giyilebilir bilgisayar kumaşları, antistatik giysiler, elektromanyetik koruyucu giysiler, tekstil içinde veri aktarımı, tıbbi ve atletik uygulamalar için termal veya gerinim algılama, dokunsal

veya dokunmatik tekstil sensörleri ve aydınlatma veya dekorasyon için renk ayarlanabilir tekstiller bulunur. (Qu & Skorobogatiy, 2015)

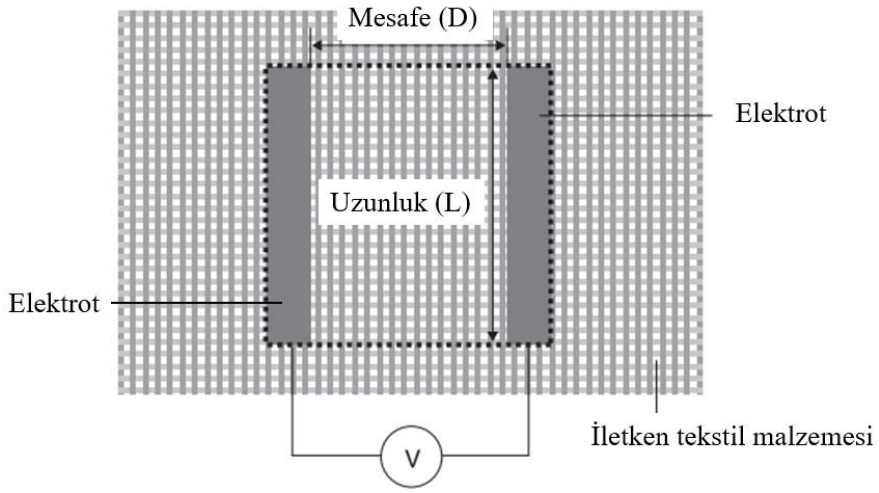
Bir tekstilin "akıllı" işlevlerini gerçekleştirebilmesi için, genellikle diğer elektronik cihazlarla entegre olacak iletken tekstil iplikleri veya lifleri kullanılır. Mevcut nesil akıllı tekstillerde kullanılan birçok iletken iplik, bakır, paslanmaz çelik, gümüş, pirinç nikel ve bunların alaşımlarından yapılan metal iplikler/liflerden üretilir. Bu metalik iplikler, yüksek elektriksel iletkenlik sunmalarına rağmen, genellikle naylon, yün ve pamuk gibi polimer bazlı ticari tekstil ipliklerinden daha ağır ve serttir. Bu durum, tekstillere veya giysilere ağırlık ekler ve giysileri fiziksel olarak rahatsız veya hatta giyilemez hale getirir, bu da günlük kullanımlar için zorluk yaratır. Bu nedenle, polimer bazlı iletken ipliklerin geliştirilmesi hem performans hem de konfor açısından önemli bir ihtiyaç haline gelmiştir. (Qu & Skorobogatiy, 2015)

Lifler ve iplikler homojen olmadığından, kesit alanını formüle dahil etmek zorluklara yol açabilir. İpliklerin kesit alanı uzunluk boyunca değişebilir, bu da incelik, yoğunluk ve birim uzunluk başına direnç gibi parametrelerin sabit olmadığını gösterir. Bu nedenle, kesit alanındaki değişimler yüksek olabilir ve güvenilir sonuçlar elde etmek zorlaşabilir. (Schwarz & Van Langenhove, 2013)

İletken bir kumaşın direncini ifade etmek, dokuma, örme, örgülü, baskılı veya dokumasız olması fark etmeksizin ölçüm zorluklarını beraberinde getirir. Tekstilin heterojenliği ve anizotropisi nedeniyle, direncin iletken alanın hacmiyle ilişkilendirilmesi zordur. Bu nedenle, genellikle kumaşın hacimsel direncini ölçmek yerine yüzey direncini ifade etmek metodu uygulanır. Yüzey dirençliliği, Şekil 2.15.'te görülebileceği gibi sadece iki ölçüm elektrodu arasındaki mesafeyi (D) ve numune ile temas uzunluğunu (L) dikkate alır; iletken katmanın veya ipliğin kalınlık ve çap gibi fiziksel boyutları göz önünde bulundurulmaz. (Schwarz & Van Langenhove, 2013)

Şekil 2.15.'teki düzenek iletken bir yüzeyin (örneğin, iletken bir kumaşın) yüzey özdirencini belirlemek için kullanılır. Yüzey özdirenci, potansiyel gradyanı (V/m) ile elektrot uzunluğu başına düşen akımın (A/m) oranı olarak ifade edilir. Ölçüm yapılan

yüzeyin kare şeklinde olması durumunda, uzunluklar birbirini götürür ve sonuç ohm cinsinden ifade edilir. Bu, yüzey özdirencinin ölçüm yöntemi olarak tanımlanır. (Schwarz & Van Langenhove, 2013)



Şekil 2.15. Yüzey direnci ölçüm düzeneği (Schwarz & Van Langenhove, 2013)

2.7. İletken Tekstil Yüzeyi Üretim Yöntemleri

İletken tekstil yüzeyi üretimi hammadde kaynaklı, iplik üretimi, kumaş üretimi ve bitim işlemleri gibi farklı açılardan sınıflandırılabilir. Bu bölümde üretim yöntemleri genel olarak içsel olarak iletken tekstil yapıları ve iletkenlik kazandırmak için özel olarak işlenmiş yapılar olarak iki kategoride ele alınarak lif, iplik ve kumaş seviyesindeki farklı yöntemler incelenecektir. Sonrasında buhar fazında polimerizasyon yöntemi açıklanarak bu yöntem kullanılarak yapılan bazı çalışmalar örneklendirilecektir. Ayrıca çeşitli yöntemlerin üretim teknolojilerine göre sınıflandırılması Çizelge 2.2'de ele alınmıştır.

Çizelge 2.2. İletken tekstil yapıları üretim teknolojilerinin genel bir incelemesi(Schwarz & Van Langenhove, 2013)

	Lif seviyesi	İplik seviyesi	Kumaş seviyesi
Üretim sırasında	Eğirme, tel çekme, demet halinde tel çekme, eriyikten çıkarma, eriyikten eğirme, yaş eğirme	Eğirme, büküm	Dokuma, iletken filamentlerle örme
Son işlemler	Kaplama, mürekkep püskürtme baskı	Kaplama	Kaplama, mürekkep püskürtme baskı, serigrafi

2.7.1. Doğrudan iletken lif ve iplikler

Doğrudan iletken olarak tanımlanan lif ve iplikler, ekstra bir iletken madde eklenmeden iletkenlik gösterir. Bu yapılar nikel, paslanmaz çelik, gümüş, alüminyum ve bakır gibi saf metallerden, bir metal alaşımından veya karbondan oluşur. Tel çekme, demet halinde tel çekme, eriyikten eğirme ve yaş eğirme gibi yöntemler doğrudan iletken lif ve ipliklerin üretiminde kullanılan başlıca yöntemlerdendir.(Schwarz & Van Langenhove, 2013)

Tel çekme işlemi, metal lif üretiminde kullanılan bir mekanik üretim yöntemidir. Bu işlemde kullanılan çekme kalıbı, seramik, karbür ya da elmas çekirdekli çelik bir tutucudan oluşur. Metal telin başlangıç çapı kullanılan malzemeye göre değişkenlik gösterir. Örneğin, bakır tel genellikle 8 mm çapında başlarken, demir için bu çap 5 mm'dir. Çekme işlemi tamamlandıktan sonra tel, 600-900°C arasındaki sıcaklıklarda tavlanıp soğutulur. İnce metal tel, dönen bir çekme silindirine sarılarak tamamlanır. Tel çekme yöntemiyle üretilen bu teller, metal eğrilmiş ipliklerde çekirdek iplik üzerine sarılarak kullanılabileceği gibi, daha ileri işleme tabi tutulmak üzere demetler halinde de kullanılmaktadır. (Schwarz & Van Langenhove, 2013)

Bir diğer mekanik metal lif üretim süreci, demet halinde tel çekme işlemidir. Bu işlemde, 1000 ila 2000 arasında çekilmiş tel, bir araya getirilip bir demet oluşturularak ince bir

metal silindirle sarılır. Bu ince silindir, tüm demetin daha fazla çekilmesini sağlamak için kullanılır, çünkü tek bir telin çekilmesi telin kopmasına yol açabilir. Sonuç olarak bu işlem, çapı ayarlanabilir 4 ile 25 μm arasında değişen bireysel ve paralel lif elde edilmesini sağlar. (Schwarz & Van Langenhove, 2013)

Metal lifler, eriyikten doğrudan ekstrüzyon yoluyla işlenerek elde edilen termal yöntemlerle üretilebilirler. Cam veya polimerlerin eriyikten eğirilmesi ile karşılaştırıldığında, metal eriyiğinin viskozitesinin yaklaşık 100 kat daha düşük olması metal eriyik eğirme işlemini zorlaştırır. Bu durum, eriyik kırılmalarının kolayca oluşmasına neden olur ve lifler yerine sadece damlacıklar oluşur. Taylor süreci, döner sıvı ile eriyikten eğirme ve eriyik çıkarma koagülasyon banyosu kullanarak metal lif üretimi için kullanılan bazı yöntemlerdendir. Taylor sürecinde, cam tüp ve metal çubuk kullanılır. Metal çubuk, cam tüp içinde ısıtılarak çekilir, sonrasında cam tüp sonradan çıkarılarak ince metal lifler elde edilir. Döner sıvı ile eriyikten eğirme yönteminde, eritilmiş metal, basınçla bir düze ucundan geçirilir ve laminer akışlı bir soğutma sıvısı içerisinde soğutularak metal lif oluşumu sağlanır. Eriyik çıkarma yöntemi, su soğutmalı çıkarma silindiri, eriyik metalden kısa metal lifleri çeker. Diğer yöntemler ile üretilemeyen gevrek metaller bu yöntemle işlenebilir. (Schwarz & Van Langenhove, 2013)

Çözeltiden karbon nanotüplerin yaş eğirme yöntemiyle üretilmesinde karbon nanotüplerin sülfürik asit içinde çözülerek bir dispersiyon oluşturulması ve ardından yaş eğirme işlemiyle lif haline getirilir. Karışım, bir düze ucundan havaya ekstrüde edilir ve koagülasyon banyosuna girer. Bu banyoda nanotüpler çeşitli aşamalardan geçer ve sarılarak toplanır. Bu yöntem, karbon nanotüplerden dayanıklı elyaflar üretmek için kullanılır. (Schwarz & Van Langenhove, 2013)

2.7.2. Son işlem uygulanmış iletken ve yarı iletken elyaflar, iplikler ve kumaşlar

Elyaflara, ipliklere ve kumaşlara iletken özellikler kazandırmak için halihazırda çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Bu bölümde bazı yaygın son işlem teknikleri genel bir şekilde açıklanacaktır.

Kimyasal çöktürme, bir metalin yüzeye oto katalitik bir reaksiyon yoluyla çöktürülmesi işlemidir. Metal tuzu ve indirgeme ajanı çözelti içinde çözülür ve bu reaksiyon yalnızca metalin çöktürülmesinin istendiği yüzeyde gerçekleşir. Çökeltilen metal, daha fazla metalin çökeltilmesini sağlayan katalitik bir yüzey görevi görür. Tekstilde bu yöntem, polimer elyaflar, iplikler ve kumaşlara bakır, nikel, gümüş gibi iletken metaller kaplayarak iletkenlik kazandırmak için kullanılır. (Schwarz & Van Langenhove, 2013)

Elektro kaplama, elektrik akımı kullanarak bir yüzeye metalik bir katman ekleme işlemidir. Numune, elektrolit çözeltisine daldırılarak katot olarak kullanılır ve anot, çözelti içinde metal iyonları halinde çözülmüş olan malzemeden yapılır. Metal iyonları katoda doğru hareket eder ve yüzeyde metalik bir katman oluşur. Kaplanacak olan numune katot olarak işlev gördüğünden, elektro kaplama işleminden önce elektriksel iletkenliğe sahip olması gerekir. Tekstilde kullanılan karbon elyaflar, düşük iletkenliğe sahip ince gümüş tabakası kaplı iplikler gibi iletken yapılar bu yöntemle nikel, gümüş, altın, bakır gibi metallerle kaplanabilir. Ayrıca, bu yöntem yarı iletken iplikler üretmek için de kullanılır. (Schwarz & Van Langenhove, 2013)

İletken polimerlerin çözelti polimerizasyonu yöntemi, iletken polimerlerin tekstil yüzeylerine uygulanması sürecidir. Bu yöntemde, monomerler bir polimerizasyon çözeltisinde bulunur ve oksitleyici bir ajan yardımıyla polimerleşme başlatılır. Polipirrol ve polianilin gibi polimerleşen iletken polimerler, tekstil yüzeyine kaplanır. Polyester, pamuk, poliamid ve yün gibi farklı tekstil malzemelerine bu yöntemle iletken kaplamalar yapılabilir. Bu süreç, iletken polimerlerin kimyasal reaksiyon yoluyla tekstillere kaplanmasını sağlar ve tekstillere iletkenlik kazandırmak için kullanılır. (Schwarz & Van Langenhove, 2013)

Dönerek kaplama, damlatarak döküm, daldırma kaplama yöntemleri kullanılarak çözeltilerden ince film kaplanabilir. Bu üç yöntemin temel çalışma prensibi, çözeltiyi bir alt tabakaya uygulayıp çözücünün buharlaşmasıyla ince bir film elde etmektir. Dönerek kaplama yönteminde, çözelti düz bir yüzeye uygulanır ve belirli bir hızda döndürülerek ince bir film oluşturulur. Damlatarak döküm yönteminde ise çözelti bir damla olarak alt tabakaya bırakılır ve çözücü buharlaşırken ince bir film oluşur. Daldırma kaplama

yönteminde, alt tabaka bir çözeltiye daldırılır ve çözelti yüzeye birikir, ardından çözücünün buharlaşmasıyla film oluşur. Bu teknikler, özellikle yarı iletken tabakaların tekstil gibi farklı yüzeylere kaplanmasında yaygın olarak kullanılır. (Schwarz & Van Langenhove, 2013)

Serigrafi baskı yöntemi tekstil ve elektronik endüstrilerinde kullanılan basit ve düşük maliyetli bir baskı tekniğidir. Desen, ince bir kumaş ekranına aktarılır ve mürekkep, bir rakle yardımıyla geçirimsiz alanlar dışındaki yüzeylere uygulanır. Bu yöntem, gümüş parçacıkları ve alüminyum tozu içeren mürekkepler kullanarak kumaşları iletken bir tabaka ile kaplamak için kullanılmaktadır. (Schwarz & Van Langenhove, 2013)
Son yıllarda buhar biriktirme tekniklerindeki ilerlemeler, akıllı tekstillerde kullanılan gelişmiş nano kaplamaların gelişmesini sağlamıştır. Buhar biriktirme, buhar halindeki malzemelerin katı bir yüzeye birikmesiyle gerçekleşir ve iki ana türü vardır: fiziksel buhar biriktirme ve kimyasal buhar biriktirme. Bu yöntemlerle elde edilen tek veya çok katmanlı iletken nano kaplamalar, üstün elektriksel, mekanik ve kimyasal özelliklere sahiptir. (Shang & Zeng, 2013)

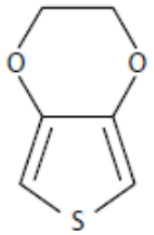
Fiziksel buhar biriktirme, vakum ortamında metalin buharlaştırılıp hedef yüzeyde yoğunlaştırılarak katı bir tabaka oluşturulması işlemidir. Metal buharı parçacıkları, vakum sayesinde doğrudan numuneye ulaşır ve numune yüzeyinin soğutulmasıyla katılaşır. Bu yöntem, liflerin yüzeyine bakır, gümüş gibi metallerin veya alaşımların eşit şekilde kaplanmasında kullanılır ve ayrıca seramik matrisli kompozitlerde seramik liflerin kaplanmasında uygulanır. (Schwarz & Van Langenhove, 2013)

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi, gaz halindeki reaktanların bir yüzeye sabit bir katı film oluşturacak şekilde biriktirilmesini sağlar. Film morfolojisi genellikle yüzeyin yapısına, gaz reaktanlarına ve koşulların ayarlanmasıyla bağlıdır. Bu yöntem, mikroelektronik cihaz üretiminden koruyucu kaplamalara kadar geniş bir uygulama alanına sahiptir. Diğer biriktirme yöntemlerine göre daha hızlı büyüme hızına ve daha iyi homojenliğe sahip olan yöntem, büyük ölçekli ticari uygulamalar için de uygun olduğu söylenilebilir. (Shang & Zeng, 2013)

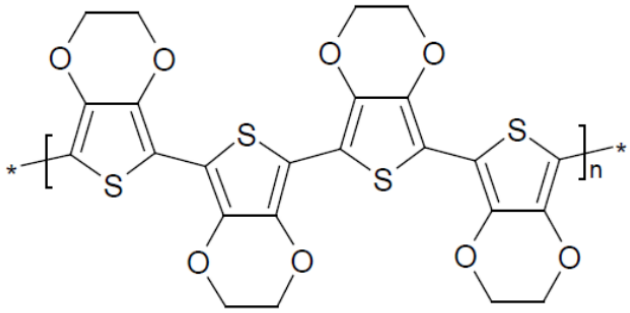
Fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme ile buhar fazında polimerizasyon arasında temel farklar vardır. Bu farklar yöntem ve malzeme biriktirme mekanizmalarıdır. Fiziksel buhar biriktirmede, malzemenin fiziksel olarak buharlaştırılıp yüzeye kondense olduğu bir süreçtir ve kimyasal reaksiyon içermez. Kimyasal buhar biriktirmede ise gaz halindeki kimyasal reaktanların yüzeyde reaksiyona girerek katı bir film oluşturduğu kimyasal bir süreçtir. Buhar fazında polimerizasyonda ise monomerler buhar fazında polimerleşerek yüzeyde iletken bir polimer tabakası oluşturur. Fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme genellikle metal ve seramik kaplamalar için kullanılır. Buhar fazında polimerizasyon ise iletken polimer kaplamalar için tercih edilir. Bu aşamada, buhar fazında polimerizasyon bu çalışmada kullanılacağı için detaylıca incelenecektir.

2.8. Buhar Fazında Polimerizasyon

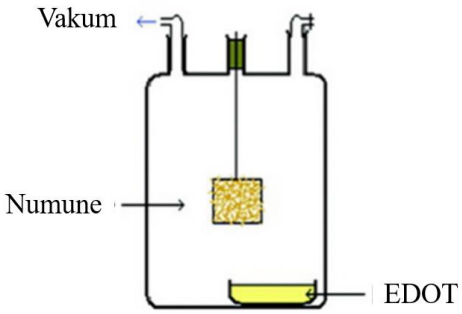
PEDOT, Şekil 2.16.'da kimyasal yapısı gösterilen 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) monomerinin polimerleşmesi sonucu elde edilen bir iletken polimerdir. EDOT monomerinin polimerizasyonu sonucu ortaya çıkan PEDOT ise Şekil 2.17.'de gösterilmiştir. PEDOT, iletken polimerler arasında, yüksek elektriksel iletkenlik ve çevresel dayanıklılık açısından öne çıkar. PEDOT ve diğer iletken polimerler, farklı yöntemlerle üretilebilir. En yaygın yöntemler arasında, çözelti içinde kimyasal oksidasyon polimerizasyonu, elektrokimyasal polimerizasyon ve buhar fazında polimerizasyon yer alır. (Pires vd., 2023) Şekil 2.18.'de buhar fazında polimerizasyon yönteminin şematik bir gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.16. EDOT monomeri (Liu vd., 2022)

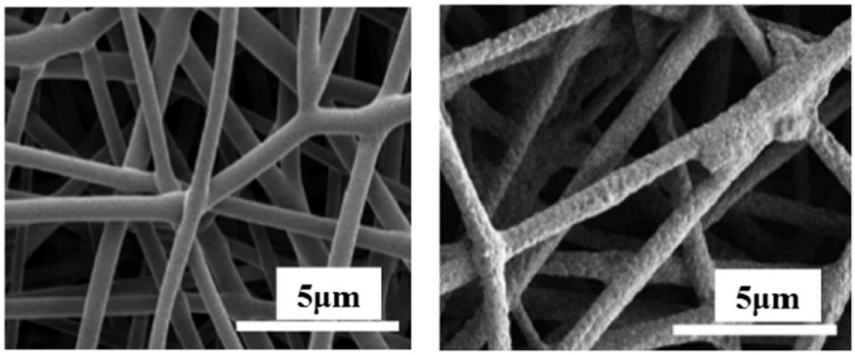


Şekil 2.17. PEDOT polimeri kimyasal yapısı (Tadesse vd., 2019)



Şekil 2.18. Buhar fazında polimerizasyon (Wang vd., 2021)

Buhar fazında polimerizasyon, iki aşamalı bir in-situ polimerizasyon işlemidir. Bu yöntemde, polimerler doğrudan hedef yüzeyde veya ortamda oluşur ve polimerizasyon süreci, son ürünün kullanılacağı yerde gerçekleşir. İlk aşamada, $FeCl_3$ (demir (III) klorür) gibi kimyasal oksidanlar veya organik oksidan benzoil peroksit içeren şablon nanolifler hazırlanır. Bu nanolifler, iletken polimer monomer buharı ile dolu bir ortama yerleştirilir. Monomer buharları oksidanla temas ettiğinde, oksidanın kaplandığı yerde polimerleşme gerçekleşir ve düzenli polimer yapıları oluşur. Bu yöntemin çözelti içinde kimyasal oksidasyon polimerizasyonu ve elektrokimyasal polimerizasyon gibi diğer yöntemlere göre en önemli avantajı, solvent içermemesidir. Bu sayede partikül yığılması önlenir ve ince, homojen filmler elde edilir. Bu yöntem iletken olmayan yüzey kaplamalarında da kullanılabilir. (Laforgue & Robitaille, 2010; Wang vd., 2021) Şekil 2.19.'da nanoliflerin SEM görüntüsü altında elektroçekim ve buhar fazında polimerizasyon prosesleri sonrası yüzey farklılıkları görülmektedir.



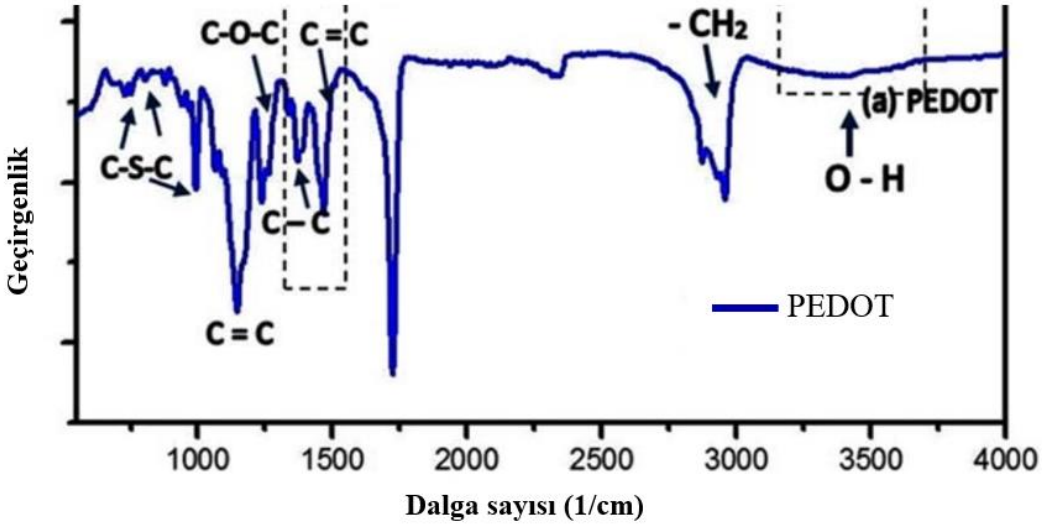
Şekil 2.19. Elektroçekim sonrası PVP nanoliflerinin SEM görüntüsü ve EDOT ile buhar fazında polimerizasyon sonrası SEM görüntüsü (Wang vd., 2021)

2.9. İletken Nanolifler ile İlgili Çalışmalar

Shara ve diğerleri, yaptıkları çalışmada, elektroçekim ve elektrolitsiz bakır kaplama kullanılarak elektriksel olarak iletken polimer nanofiberlerin geliştirilmesini incelemiştir. Nanofiberler, stiren-izopren-stiren kopolimeri ve gümüş trifluoroasetat öncü maddesi kullanılarak üretilmiştir. Fiberler, cam lamlar üzerine ince bir membran olarak elektroçekilmiş ve ardından argon plazmasıyla işlenmiştir. Bu işlem, fiberlerin içinde gümüş metalinin oluşmasını sağlamış ve elektrolitsiz bakır kaplamayı mümkün kılmıştır. Çalışma sonucunda, bakır kaplamanın nanofiberler üzerinde kolayca oluştuğu, fiberlerin elektriksel iletkenlik kazandığı ve optik olarak saydam hale geldiği gözlemlenmiştir. Ayrıca, fiberlerin mekanik yük altındaki elektriksel davranışları incelenmiş ve %167'ye kadar uzatıldığında bile iletkenliklerini korudukları bulunmuştur. (Shara vd., 2017)

Gomes ve Rodrigues da Silva, elektroçekim yöntemiyle iletken nanofiber membranlar üretmeyi başarmıştır. Karbon siyahı (Vulcan XC-72R) ve %6'lık poliakrilonitril çözeltisi farklı oranlarda karıştırılarak polimer dispersiyonları hazırlanmıştır. Dispersiyonlarda karbon siyahı miktarının artmasıyla filmlerin ve membranların elektriksel dirençlerinin azaldığı ve iletkenliğin arttığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, karbon siyahı ile karıştırılan nanofiberlerin, elektrostatik mikro filtreler ve nano sensörler gibi uygulamalarda kullanılabilir olduğunu göstermektedir. (Gomes & Rodrigues da Silva, 2017)

Sapountzi ve diğerleri, poliakrilonitril ve polipirol kullanılarak iletken çekirdek-kabuk nanofiberlerin üretimi ve bu nanofiberlerin glikoz biyosensörü olarak kullanımı konusunu araştırmışlardır. Elektroçekim yöntemiyle poliakrilonitril nanofiberler üretilmiş ve üretilen fiberler, buhar fazında polimerizasyon yöntemiyle kaplanmıştır. Kaplama olarak polipirol kullanılmıştır. Sonrasında, üretilen nanofiberlerin yüzeyine glikoz oksidaz enzimleri kovalent olarak bağlanmıştır. Son olarak, glikoz algılayıcı biyosensörlerin performansı test edilmiş ve sensörlerin 2 nanomolar gibi düşük bir algılama limiti ile geniş bir glikoz konsantrasyonu aralığında doğrusal tepki verdiği bulunmuştur. Sensörler, asidik ve ürik asit gibi etkileşimlere karşı seçici bir yanıt göstermiştir. Yapılan çalışma bu yöntemin biyosensör uygulamaları için potansiyelini ortaya koymuştur. (Sapountzi vd., 2020)



Şekil 2.20. PEDOT FTIR spektrumu (Ly vd., 2019)

Ly ve diğerlerinin çalışmasından alınan PEDOT FTIR analizi sonuçları Şekil 2.20.'de sunulmuştur. Bu grafik, yaptığımız çalışmadaki FTIR analizlerinin PEDOT ile karşılaştırılması ve değerlendirmelerde bulunulması için referans olarak kullanılmıştır.

Şekil 2.20.'de grafikte görüldüğü üzere, PEDOT FTIR spektrumunda 1146-1468 cm^{-1} bölgelerinde C=C asimetrik gerilme, 1369 cm^{-1} bölgesinde tiyofen halkalarında C-C halkalar arası gerilme ve 1238 cm^{-1} bölgesinde etilendioksi gruplarında C-O-C bükülme

titreşimlerine ait başlıca pikler gözlenmektedir. Ayrıca 993 cm^{-1}, 880 cm^{-1} ve 727 cm^{-1}'de tiyofen iskeletine ait C-S-C titreşimleri bulunmakta, 3100-3600 cm^{-1} aralığındaki geniş bant O-H gerilmelerine, 2871–2956 cm^{-1} bölgeleri ise $-CH_2$ gerilme titreşimleriyle ilişkilendirilmiştir. (Ly vd., 2019)

Liu ve diğerleri, iletken rGO/PEDOT:PSS/PVA nanofiberlerin elektroçekim yöntemiyle üretimi ve karakterizasyonunu ele almışlardır. Çalışmada, indirgenmiş grafen oksit (rGO) malzemesi, PEDOT, polistiren sülfonat (PSS) ve PVA çözeltisine eklenmiş ve yüksek hızlı yatay döner bir kolektör kullanılarak nanofiberler üretilmiştir. Sonuçlar, %0.2 rGO içeriğinin nanofiberlerin iletkenliğini %100 artırdığını, ancak rGO oranının artmasıyla iletkenlikte sınırlı bir artış olduğunu ve mekanik özelliklerin azaldığını göstermiştir. Ayrıca, döner kolektör kullanımıyla nanofiberlerin mekanik dayanımının hem ark hem de radyal yönde arttığı görülmüştür. Bu çalışmanın sonunda, üretilen kompozit nanofiberlerin hem yüksek iletkenlik hem de iyi termal ve mekanik özelliklere sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu nanofiberlerin, gelecekte elektronik sensörler, elektrot malzemeleri ve elektronik çipler gibi alanlarda potansiyel uygulamalara sahip olabileceği belirtilmiştir. (Liu vd., 2022)

Buhar fazında polimerizasyon yöntemiyle elde edilen polimerler, yüksek moleküler düzen ve daha iyi π-π yığılması sayesinde yüksek elektriksel iletkenlik gösterir. Yapılan literatür araştırmalarında PEDOT ince filmlerinin ile 1000 S/cm, polipirol ince filmleri ile ise 200 S/cm iletkenlik değerlerine ulaştığı bildirilmiştir. Bu yöntem, düzenli ince iletken polimer filmleri üretmek için kullanılır ve organik elektronik cihazlarda metalik elektrotların yerine geçebilir. Ayrıca, bu teknik, elektroçekim ile üretilmiş nanoliflerin iletken polimerlerle kaplanmasında da başarıyla uygulanmıştır. (Laforgue & Robitaille, 2010)

Laforgue ve Robitaille yaptıkları çalışmada PEDOT nanoliflerini üretmek için elektroçekim tekniği ve buhar fazında polimerizasyonunu kullanmışlardır. Buhar fazında polimerize edilmiş PEDOT'a özgü kristal bir yapılı lif matların iletkenliği yaklaşık 60 S/cm olarak ölçülmüştür. (Laforgue & Robitaille, 2010)

Pires ve diğerleri, yaptıkları çalışmada sinir yenilenmesi için PEDOT kaplı polilaktik asit (PLA) lifli yapıların geliştirilmesini araştırmışlardır. Bu yapılar, elektroçekim yöntemi kullanılarak üretilmiş ve Fe(III)Tosilat (FeTos) oksidan olarak liflere dahil edilmiştir. Daha sonra bu lifler, iletken polimer PEDOT ile kaplanmış, kaplama işlemi EDOT'un buhar fazında polimerizasyonu ile 70°C'de 2 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. PLA malzemesi kloroform ve trifloroetanol olmak üzere iki farklı çözücüde çözülerek hazırlanmıştır. Bu çalışmada ayrıca FeTos'un çözülmesi için kullanılan etanol, dimetilformamid ve tetrahidrofuran gibi farklı çözücülerin, liflerin iletkenliği üzerindeki etkileri araştırılmıştır. En yüksek iletkenlik değerini kloroform çözücüsünde çözülmüş PLA ve dimetilformamid çözücüsünde çözünmüş FeTos içeren lifler göstermiştir. En yüksek iletkenlik değeri, bu şartlar altında yaklaşık 0,15 S/cm olarak raporlanmıştır. Buhar fazında polimerizasyon işlemi, çözücü kullanmadan lifler üzerinde homojen ve ince bir PEDOT tabakasının birikmesini sağlamış, bu da biyomedikal uygulamalar için homojen ve iletken malzemelerin üretilmesine olanak tanımıştır. Bu iletken yapıların, sinir hücrelerinin büyümesini ve farklılaşmasını desteklediği, sinir yaralanmalarının tedavisinde potansiyel bir uygulama olarak sunulabileceği belirtilmiştir. (Pires vd., 2023)

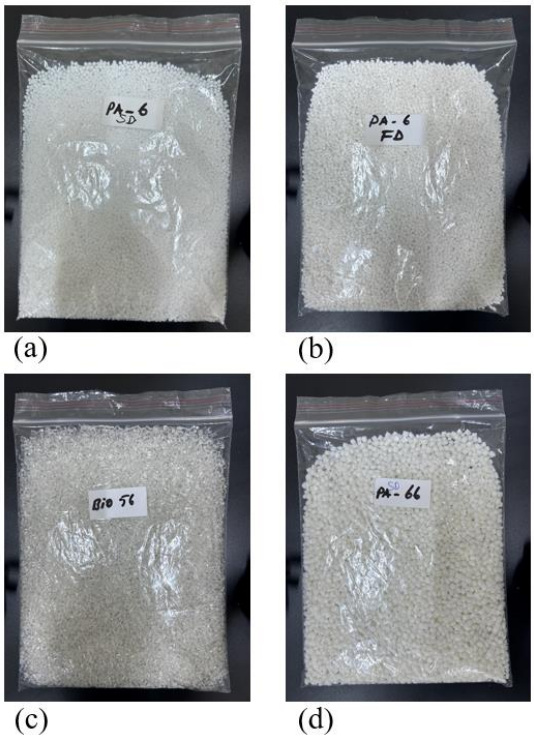
Tadesse ve diğerleri yaptıkları çalışmada giyilebilir elektronikler ve benzeri uygulamalar için yüksek esneklik ve iletkenlik özelliklerine sahip poliamid/likra kumaşlar geliştirilmiştir. Kumaşlar, iletken polimer PEDOT ve PSS içeren su bazlı poliüretan dispersiyonları kullanılarak kaplama ve daldırma yöntemleriyle işlenmiştir. Daldırma yönteminde, kaplamaya kıyasla daha yüksek iletkenlik ve dayanıklılık elde edilmiştir. Daldırma yöntemi ile elde edilen en yüksek iletkenlik değeri yaklaşık 14 S/cm olarak belirtilmiştir. Kumaşlar, %650'ye kadar uzama göstermiş ve iletkenliklerini hem gerilme döngüleri hem de 10 yıkama sonrasında büyük ölçüde korumuştur. Bu sonuçlar, kumaşların esneklik ve dayanıklılık gerektiren giyilebilir e-tekstil uygulamaları için uygun olduğunu göstermektedir. (Tadesse vd., 2019)

Zarrin ve diğerleri, iletken PEDOT nanoliflerin üretimi için EDOT ve poliakrilik asit (PAA) karışımları elektroçekim yöntemiyle işlenmiş ve ardından oksidasyon banyosunda PEDOT polimerize edilmiştir. PEDOT:PAA nanoliflerinden elde edilen en yüksek iletkenlik değeri 0,16 S/cm olarak ölçülmüştür. (Zarrin vd., 2018)

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasallar

Projede, tekstil ve endüstriyel uygulamalarda farklı mekanik ve ısıl özellikleri nedeniyle tercih edilen çeşitli poliamid türleri kullanılmıştır. Bu malzemeler, PA6 yarı mat (PA6-SD), PA6 tam mat (PA6-FD), PA6.6 yarı mat (PA6.6-SD) ve sürdürülebilirlik açısından avantaj sağlayan biyo bazlı PA5.6 yarı mat (PA5.6-SD) olarak adlandırılan polimer malzemelerdir. Tüm bu polimer hammaddeler aşağıda Şekil 3.1.'de gösterildiği şekilde cips formunda Kutlucan Tekstil A.Ş.'den temin edilmiştir.

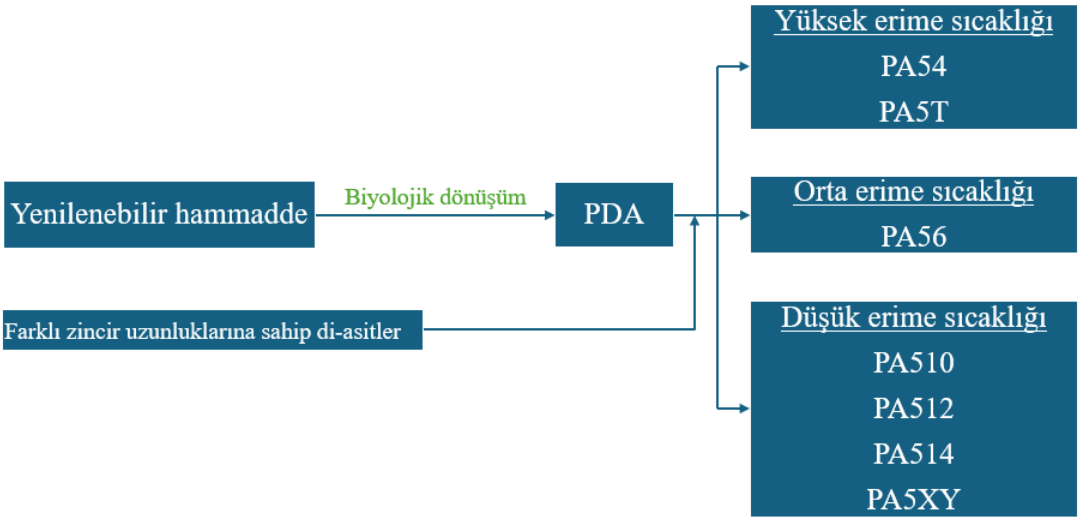


Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan polimer malzemeler a) PA6 yarı mat b) PA6 tam mat c) Biyo bazlı PA5.6 yarı mat d) PA6.6 yarı mat

Firmadan temin edilen dokümanlarda belirtildiği üzere, yarı mat PA5.6'nın çevresel avantajları arasında; malzemenin düşük sıcaklık ve basınç altında üretilebilmesi, daha az toksik hammadde ve yan ürün içermesinin yer aldığı bilinmektedir. Ayrıca, yarı mat PA5.6'nın üretiminde kullanılan süreçlerde CO_2 ve enerji tüketimi daha düşüktür. Canlı

katalizörlerin kullanımı sayesinde yeni kimyasalların üretimi mümkün olmakta ve süreç verimliliği zamanla iyileştirilmektedir. Bu özellikler, üretim sürecinin daha sürdürülebilir ve çevre dostu olmasını sağlamaktadır.

Şekil 3.2.'de, biyo bazlı PA5X polimer malzemelerinin üretimi ve erime sıcaklıklarına göre sınıflandırılması şematik olarak gösterilmiştir. PA5.6, orta erime sıcaklığı kategorisinde yer almaktadır. PA5X polimer malzemeleri yenilenebilir hammaddelerden elde edilen pentadiamin (PDA) ve farklı zincir uzunluklarına sahip di-asit malzemeleri kullanılarak yapılır.

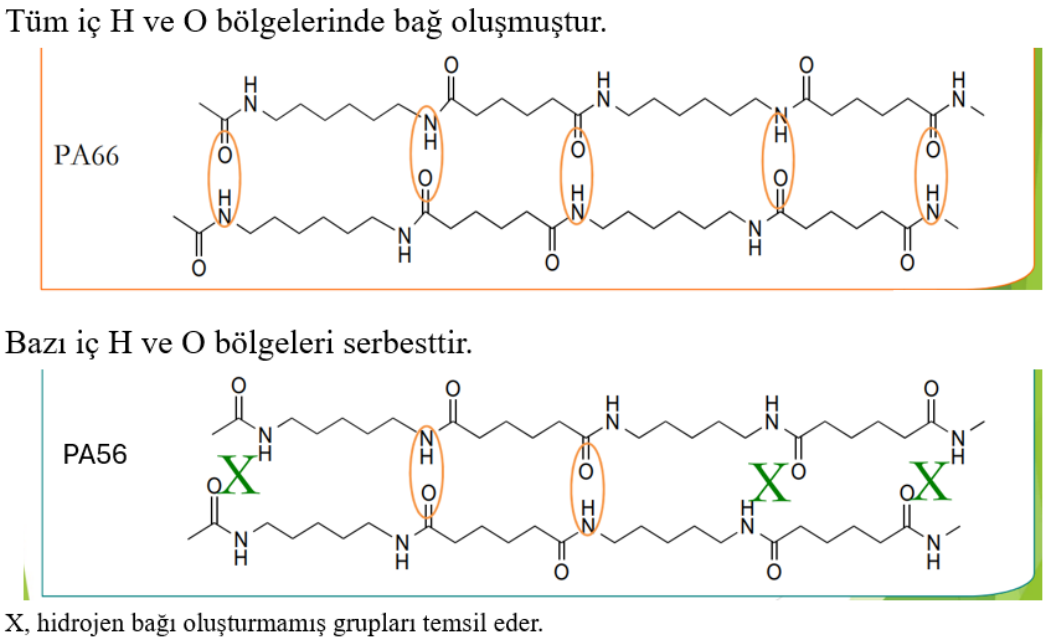


Şekil 3.2. Biyo bazlı PA5X polimer malzemeleri

PA5.6, PA6 ve PA6.6 ile benzerlik gösteren biyo bazlı bir poliamiddir. Bu poliamidler, yapısal özellikleri ve performans kriterleri açısından birbirine yakın özellikler sergiler. PA5.6, özellikle nem direnci, gerilme kırılma direnci ve mukavemet açısından PA6 ve PA6.6 ile benzer performans sunar. Bu benzerlikler, PA5.6'yı, özellikle PA6 ve PA6.6'nın kullanıldığı alanlarda alternatif bir malzeme olarak değerlendirilmesine olanak tanır.

PA5.6'nın yapısı, PA6.6'ya kıyasla tekstil performansı açısından daha iyi sonuçlar sunar. PA6.6 poliamidi, yapısındaki tüm hidrojen (H) ve oksijen (O) atomlarının bağlanması

nedeniyle boyama, nem emme ve nem yayılması özelliklerinde sınırlıdır. Buna karşın, PA5.6 poliamidinde bazı H ve O atomları serbesttir, bu da boyama, nem emme ve nemin yayılması özelliklerini kolaylaştırır. Serbest gruplar, boyamanın daha kolay yapılmasını ve nemin daha hızlı emilip yayılmasını sağlar. Bu bağ yapıları, Şekil 3.3.'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. PA66 ve PA5X poliamidlerinin bağ yapıları

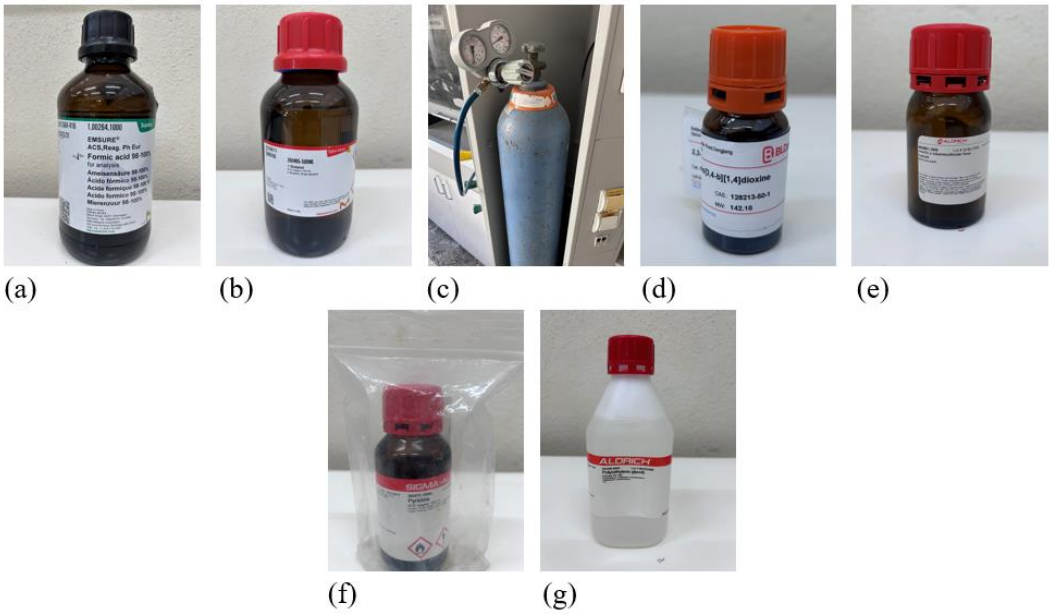
Pamuk, %8 gibi yüksek bir nem emme oranına sahip olup, tekstil ürünlerinde önemli bir yer tutar. PA5X poliamidleri ise, %4,4'lük nem emme oranı ile pamuktan sonra gelmekte ve sentetik malzemeler arasında en yüksek nem emme kapasitesine sahip olanlardan biridir. Bu, PA5.6'yı, diğer poliamidlerden nem emme oranı %3,2 olan PA6 ve nem emme oranı %3 olan PA6.6 ile kıyaslandığında daha verimli hale getirir. Bu sayede, nem daha etkili bir şekilde emilir ve avantaj sağlar.

Temin edilen polimer malzemelere ait teknik bilgi formlarında yer alan veriler doğrultusunda aşağıdaki Çizelge 3.1. oluşturulmuştur.

Çizelge 3.1. Deneyde kullanılan polimerlerin teknik özellikleri

Polimer tipi	PA6-SD	PA6-FD	PA5.6-SD	PA6.6-SD
Titanyum dioksit katkısı (%)	0,3	1,56	-	0,27-0,33
Yoğunluk (g/cm^3)	1,15	1,16	1,14	1,14
Çekme mukavemeti (MPa)	60,3	62	82,6	85
Yüzey direnci (Ω cm)	> 10^{13}	> 10^{13}	> 10^{13}	> 10^{13}
Erime sıcaklığı (°C)	215-225	215-225	254,8	265
Bağıl viskozite	2,47	2,49	2,7	2,47-2,54
Cas no	25038-54-4	-	-	32131-17-2

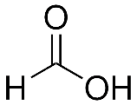
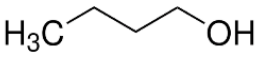
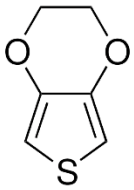
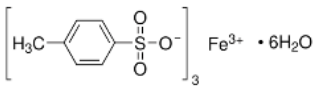
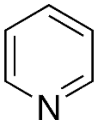
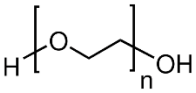
Projede, elektroçekim ve buhar fazı polimerizasyonu proseslerinde farklı kimyasallar kullanılmıştır. Kullanılan kimyasallar Şekil 3.4.'te gösterilmiştir, teknik detay bilgiler ise Çizelge 3.2.'de verilmiştir. Deneyde kullanılan kimyasallar arasında, Merck marka formik asit çözücü olarak görev yapmış ve poliamid çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılmıştır. Merck marka n-butanol polimerizasyon sürecinde çözücü olarak tercih edilmiştir. Argon gazı, inert atmosfer oluşturarak polimerizasyon sırasında oksidasyonu önlemek amacıyla kullanılmıştır. Merck marka Demir(III) p-toliensülfonat hekzahidrat (FeTos), PEDOT kaplaması için oksidant olarak işlev görmüştür. BLDpharm marka 3,4 etilendioksitiyofen (EDOT) ise iletken polimer oluşturmak üzere monomer olarak kullanılmıştır. Bu kimyasallar, FYL-2024-1659 kodlu BAP proje desteği kapsamında satın alınmıştır.



Şekil 3.4. Deneyde kullanılan kimyasallar a) Formik asit b) N-butanol c) Argon gazı d) EDOT e) FeTos f) Piridin g) Poli(etilen glikol)

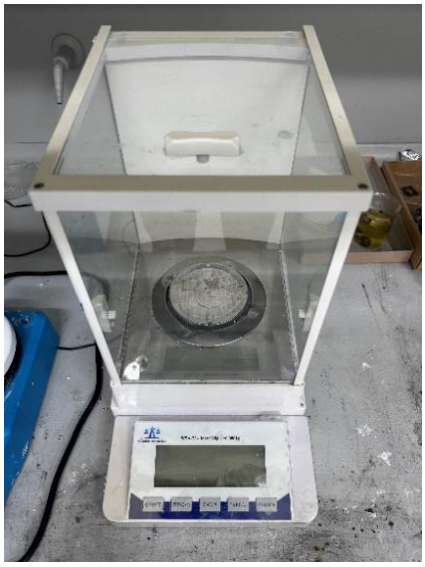
Deneylerde, Bursa Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan çizelge 3.2.'de teknik detayları verilen Merck marka piridin ve poli(etilen glikol) kullanılmıştır. Piridin, polimerizasyon sürecini stabilize etmek, reaksiyon sırasında oluşan asidik yan ürünleri nötralize etmek ve polimer büyümesini kontrol etmek amacıyla kullanılmıştır. Polietilen glikol (PEG) ise, PEDOT kaplamasının yüzeye homojen dağılmasını sağlamak, kaplama kalitesini iyileştirmek ve polimerizasyon sürecinde morfolojiyi düzenlemek için kullanılmıştır.

Çizelge 3.2. Deneyde kullanılan kimyasal malzemelerin teknik özellikleri

Malzeme	**Formülü**	**Saflık**	**Molekül ağırlığı (gr/mol)**	**CAS no**
Formik asit	HCOOH 	ACS reagent, ≥ 98 %	46,03	64-18-6
N-butanol	$CH_3(CH_2)_3OH$ 	ACS reagent, ≥ 99.4 %	74,12	71-36-3
Argon gazı	Ar	≥ 99.998 %	39,95	7440-37-1
EDOT	$C_6H_6O_2S$ 	99.9 %	142,18	126213-50-1
FeTos	$(CH_3C_6H_4SO_3)_3Fe{\cdot}6H_2O$ 	Karbon 30.9-43.5 % Sülfür 11.8-16.6 % Klorid ≤ 10 %	677,52	312619-41-3
Piridin	C_5H_5N 	ACS reagent, ≥ 99 %	79,10	110-86-1
Poli(etilen glikol)	$H(OCH_2CH_2)_nOH$ 	-	400	25322-68-3

3.2. Deneyde Kullanılan Cihazlar

Elektroçekim prosesi öncesinde, istenilen konsantrasyonda çözelti hazırlamak amacıyla kimyasalların ve polimerlerin hassas ölçümü, Bursa Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan ve Şekil 3.5.'te gösterilen Weightlab WSA-224 model Analitik Terazi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan terazi, 220 gram tartım kapasitesi ve 0,0001 gram hassasiyet değerine sahiptir.



Şekil 3.5. Hassas terazi

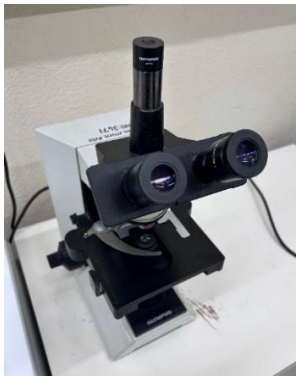
Hassas terazi ile gramajları ayarlanan kimyasal karışımların istenilen sürede homojen şekilde karışması ve çözelti oluşturması, Bursa Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan ve Şekil 3.6.'da gösterilen Isolab marka ısıtıcı tablalı manyetik karıştırıcı ile sağlanmıştır. Bu karıştırıcı sayesinde sıcaklık (°C) ve dönme hızı (rpm) ayarları hassas bir şekilde kontrol edilerek çözelti oluşumu istenilen sürede tamamlanmıştır.

Şekil 3.6. Isıtıcı tablalı manyetik karıştırıcı

Hazırlanan polimer çözeltilerinin viskoziteleri, Bursa Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan ve Şekil 3.7.'de gösterilen Brookfield DV-II+Pro Extra model dijital viskozimetre ile ölçülmüştür. 0,01 ile 200 rpm hız aralığında ölçüm yapabilen bu cihaz kullanılarak viskozite değerleri cP biriminde kaydedilmiştir.

Şekil 3.7. Viskozimetre

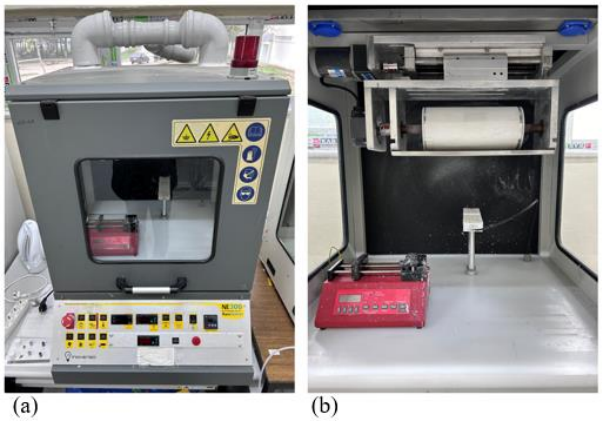
Elektroçekim parametre çalışmaları sırasında, farklı parametrelerde gerçekleştirilen kısa süreli deneme üretimlerinden elde edilen çıktılar, Bursa Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan ve Şekil 3.8.'de gösterilen Olympus CH 40 model mikroskop kullanılarak incelenmiştir.



Şekil 3.8. Mikroskop

Çalışmada, Bursa Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan, Şekil 3.9.'da gösterilen Invenso NE300 model elektroçekim cihazı kullanılmıştır.

Elektroçekim cihazı; iğne, besleme ünitesi, yüksek voltaj kaynağı ve toplayıcıdan oluşmaktadır. Cihazda, düz ve silindirik olmak üzere iki farklı toplayıcı yüzey bulunmaktadır. Bu çalışmada, kısmen daha ince ve düzenli lifler toplanması istendiği için silindir toplayıcı tercih edilmiştir. Elektroçekim cihazı, 0-40 kV voltaj değerleri arasında çalışma imkânı sağlamaktadır. Besleme hızı, besleme ünitesi ile 0,1 ml/saat hassasiyette kontrol edilmiştir. Elektroçekim cihazının sıcaklık göstergesi ile çalışma sırasında sıcaklık değerleri düzenli olarak takip edilmiştir. Elektroçekim işleminde, 0,8 mm çapa sahip düze kullanılmıştır. Çözeltiler hazırlandıktan sonra, elektroçekim prosesinde kullanılmak üzere 10 ml hacimli şırıngalarla besleme ünitesine yerleştirilmiştir.

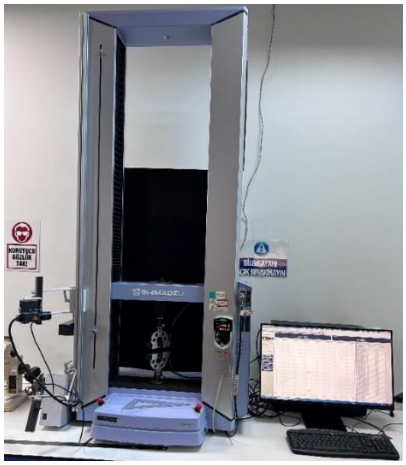


Şekil 3.9. a) Elektroçekim cihazı b) Besleme ünitesi, yatay ve silindirik kolektörü

Elektroçekim yöntemiyle üretilen yüzeylerin kalınlık ölçümleri, Bursa Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan ve Şekil 3.10.'da gösterilen yüzey kalınlık ölçüm cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Şekil 3.10. Yüzey kalınlık ölçüm cihazı

Elektroçekim ile üretilen poliamid nanoyüzeylerin çekme dayanımları, Bursa Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan ve Şekil 3.11.'de gösterilen Shimadzu Autograph AG-X Plus model çekme testi cihazı ile ölçülmüştür. Cihaz, 10 kN maksimum kapasiteye, 0,2 ms örnekleme hızına ve yüksek çözünürlüklü kontrol sistemine sahiptir. Testler, Shimadzu tarafından geliştirilen Trapezium X yazılımı aracılığıyla gerçekleştirilmiştir.

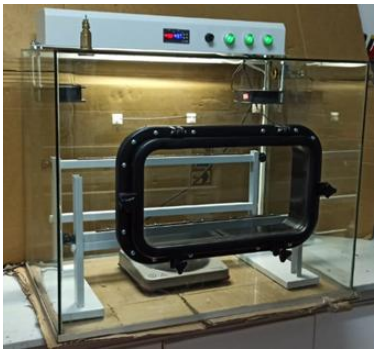


Şekil 3.11. Çekme testi cihazı

Buhar fazında polimerizasyon işlemi öncesinde, poliamid yüzeyler Bursa Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan ve Şekil 3.12.'de gösterilen FYTRONIX FY 8000 model spin kaplama cihazı kullanılarak, belirlenen miktarlarda dopant çözeltisi ile kaplanmıştır. Kaplama işlemi, dönme hızı ve süre ayarlanarak kontrollü bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

Şekil 3.12. Spin kaplama cihazı

Elektroçekim yöntemiyle üretilen poliamid yüzeyler, daha sonra Bursa Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan ve Şekil 3.13.'te gösterilen Polimerizasyon Kabini kullanılarak PEDOT ile kaplanmıştır. 75 cm genişlik, 50 cm derinlik ve 60 cm yükseklik ölçülerine sahip olan polimerizasyon kabini, numunelerin yatay düzlemde konumlandırılmasını sağlayacak şekildedir. Kabinde, ortamın ısıtılması için bir ısıtıcı tabla, homojen bir sıcaklık dağılımı sağlayabilmek için bir fan ve sıcaklık kontrolü için bir termostat mevcuttur. Ayrıca, alt kısımda gaz beslemesi için giriş vanası ve üst kısımda hava tahliyesi için çıkış vanası mevcuttur.



Şekil 3.13. Buhar fazı polimerizasyon kabini

Elektroçekim sonrası ve buhar fazında polimerizasyon yöntemiyle EDOT ile kaplanan poliamid yüzeylerin iletkenlik ölçümleri, Bursa Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan ve Şekil 3.14.'de gösterilen Entek FPP470 model 4 nokta iletkenlik ölçüm cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Şekil 3.14. İletkenlik ölçüm cihazı

Üretilen yüzeylerin kimyasal yapı analizleri ve malzeme tanımlamaları, Bursa Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan ve Şekil 3.15.'te gösterilen Shimadzu IRTracer-100 model FTIR cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihaz, 60.000:1'lik S/N oranı hassasiyetine, 0.25 cm^{-1}'lik çözünürlüğe ve saniyede 20 spektrum tarama kapasitesine sahiptir. Ayrıca, yaklaşık 12.000 spektrumdan oluşan kütüphanesi mevcuttur.

Şekil 3.15. FTIR cihazı

Üretilen yüzeylerin görüntüleri, Bursa Uludağ Üniversitesi Fizik Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan ve Şekil 3.16.'da gösterilen SEM cihazı kullanılarak alınmıştır.

Şekil 3.16. SEM cihazı

3.3. Numunelerin Hazırlanması ve Uygulanan Testler

Bu bölümde, yapılan üretim çalışmaları ve analiz süreçleri açıklanmıştır. Çalışma kapsamında, öncelikle nanolif yüzeyler uygun parametreler belirlenerek elektroçekim yöntemiyle üretilmiştir. Nanolif üretiminin ardından, yüzeylere spin kaplama yöntemiyle eşit miktarda dopant çözeltisi uygulanmış ve sonrasında buhar fazı polimerizasyonu işlemi ile süreç tamamlanmıştır. Yapılan karakterizasyon analizleri sonucunda, nanoliflerin iletkenlik özelliklerinin artırıldığı gözlemlenmiştir.

Deneysel çalışmanın ilk bölümünde, elektroçekim yöntemiyle üretilecek yüzeyler için uygun parametrelerde çözeltiler hazırlanmıştır. En uygun üretim koşulları, yapılan ön denemeler ile belirlenmiştir. Bu denemeler kapsamında, hassas terazi ve manyetik karıştırıcı kullanılarak farklı konsantrasyonlarda PA6-SD, PA6-FD, PA5.6-SD ve PA6.6-SD polimer çözeltileri hazırlanmıştır. Çözücü olarak formik asit kullanılmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerle 10'ar dakikalık elektroçekim ön deneme üretimleri gerçekleştirilmiştir. Ön deneme üretimleri, düz toplayıcıya yerleştirilen cam lamellerde gerçekleştirilmiş ve mikroskopta incelenmiştir. Mikroskop yardımıyla yapılan gözlemler ve proses stabilitesine ilişkin değerlendirmeler sonucunda, proje kapsamında kullanılacak parametre değerleri belirlenmiştir.

Çözeltilerin karışımı, manyetik karıştırıcı kullanılarak tüm örnekler için 40 ˚C sıcaklık ve 500 rpm hızda tamamlanmıştır. Polimer malzemelerin 4 saat sonunda formik asit içerisinde homojen bir çözelti oluşturduğu gözlemlenmiş ve bu nedenle karışım süresi 4 saat olarak belirlenmiştir. Konsantrasyon, besleme oranı ve gerilim gibi parametrelerin üretim üzerindeki etkileri ön denemelerde incelenmiştir. Elektroçekim işleminde düze ile toplayıcı arasındaki mesafe 15 cm olarak belirlenmiştir. Tüm üretimler, oda sıcaklığında 23-25 ˚C aralığında gerçekleştirilmiştir.

Ön deneme üretimlerinde, tüm polimerler için konsantrasyon değerleri %12 ile %18, besleme oranları 0,2 ml/saat ile 0,7 ml/saat ve gerilim değerleri 16 kV ile 24 kV arasında değiştirilerek test edilmiştir. Denemeler sonucunda, tüm polimerler için benzer gözlemler

yapılmıştır ve ortak üretim parametreleri belirlenerek bu sabit parametre değerleriyle üretimlere devam edilmiştir

Ön denemelerde, düşük konsantrasyon değerlerinde üretilen yüzey miktarının azaldığı tespit edilmiştir. Yüksek konsantrasyon seviyelerinde ise farklı çaplarda lif oluşumlarının yanı sıra, polimer jetinde ve düze ucunda kararsızlıklar ve donmalar tespit edilmiştir. Bu nedenle, en uygun konsantrasyon olarak %15 belirlenmiştir. Düşük besleme hızlarında düze ucunda donmalar meydana gelmiş ve istenilen miktarda üretim sağlanamamıştır. Yüksek besleme hızlarında ise düze ucunda kontrol edilemeyen bir akış oluştuğundan, besleme hızı 0,5 ml/saat olarak belirlenmiştir. Düşük gerilim değerlerinde çekilen lif miktarının az olması nedeniyle istenilen miktarda yüzey oluşturulamamış ayrıca çözücü uçuculuğunun fazla olması nedeniyle düze ucunda donmalar meydana gelmiştir. Bu sebeple, gerilim değeri olarak 24 kV seçilmiştir. Nihai üretimler, farklı kalınlıktaki yüzeylerin karşılaştırmalı karakterizasyonları için 10 ve 20 saatlik sürelerde gerçekleştirilmiştir.

Nihai üretimler için parametre değerleri belirlendikten sonra, gerekli çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler ile her malzeme için 10 saatlik ve 20 saatlik üretimler olmak üzere toplamda 8 adetlik üretim gerçekleştirilmiştir.

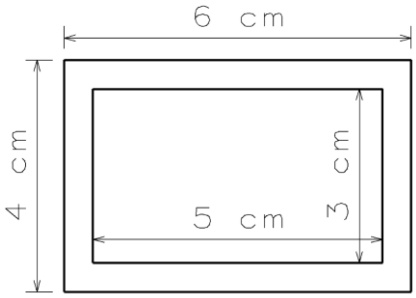
Viskozite ölçümleri, her bir çözelti için 4 saatlik karıştırma süresinin sonunda, 18-20 ˚C aralığında ve 100 rpm hızında düzenli olarak gerçekleştirilmiştir.

Gerçekleştirilen üretimlere ait elektroçekim parametre değerleri Çizelge 3.3.'de sunulmuştur. Farklı kalınlıktaki yüzeylerin karakteristik özelliklerini karşılaştırmak amacıyla, silindirik döner toplayıcıda 10 ve 20 saatlik üretimler gerçekleştirilmiştir. Bulgular ve tartışma bölümünde yer alan sonuçlar, kullanılan polimer türü ve üretim süresine göre belirlenen üretim kodları üzerinden değerlendirilmiştir. Tüm üretimlerde, döner silindirin hızı 200 rpm olarak sabitlenmiştir.

Çizelge 3.3. Elektroçekim parametre değerleri

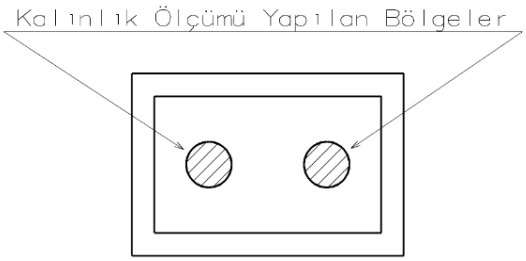
Polimer türü	Konsantrasyon (%)	Besleme oranı (ml/saat)	Gerilim (kV)	Üretim süresi (saat)
PA6-FD	15	0,5	24	10
PA6-FD	15	0,5	24	20
PA6-SD	15	0,5	24	10
PA6-SD	15	0,5	24	20
PA6.6-SD	15	0,5	24	10
PA6.6-SD	15	0,5	24	20
PA5.6-SD	15	0,5	24	10
PA5.6-SD	15	0,5	24	20

Elektroçekim prosesi ile elde edilen yüzeyler, pişirme kâğıdı üzerine toplanmıştır. Pişirme kâğıdı üzerinde yaklaşık 16 cm x 30 cm boyutlarında, sonraki analizlerde kullanılmak üzere işlevsel yüzeyler elde edilmiştir. Polimerizasyon kaplamasında kullanılacak numuneler, Şekil 3.17.'de gösterilen PVC çerçeveler kullanılarak hazırlanmıştır. Bu çerçevelerin dış ölçüleri 4 cm × 6 cm, işlevsel iç bölgesi ise 3 cm × 5 cm boyutlarındadır.



Şekil 3.17. Polimerizasyon kaplamasında kullanılacak numune ölçüleri

Numune kalınlıkları, elektroçekim prosesi sonrası kalınlık ölçüm cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Numunelerin kalınlıklarının kendi içerisinde farklılık göstermesi nedeniyle, her bir numunenin kalınlık ölçümleri Şekil 3.18.'de gösterildiği şekilde iki farklı bölgeden alınmış ve bu değerlerin ortalaması hesaplanmıştır.



Şekil 3.18. Kalınlık ölçüm bölgeleri

Elektroçekim prosesi sonrası, çekme testleri için hazırlanan numuneler 5 mm x 50 mm boyutlarında hazırlanmıştır. Test sırasında çeneler arası mesafe 25 mm olarak belirlenmiş ve çekme hızı 25 mm/dakika olarak ayarlanmıştır. Sonuçların doğruluğunu ve güvenilirliğini artırmak amacıyla her bir üretim kodu için beş adet numune üzerinde test gerçekleştirilmiştir.

Polimerizasyon kaplaması için numunelerin dopant çözeltisiyle kaplanmasına yönelik gerekli hesaplamalar yapılarak, Çizelge 3.4'te belirtilen reçete oluşturulmuştur.

Hazırlanan dopant çözeltisi demir(III) p-toliensülfonat hekzahidrat, n-butanol, poli(etilen glikol) ve piridin içermektedir. (Truong vd., 2008)

Dopant çözeltisinde kullanılan bileşenlerin miktarları, polimerizasyon sürecinin kontrollü ilerlemesi ve optimum iletkenlik elde edilmesi amacıyla belirlenmiştir. Oksitleyici ajan olarak kullanılan demir(III) p-toliensülfonat hekzahidrat, içerdiği 6 mol su nedeniyle susuz formuna kıyasla 1,19 kat daha ağırdır. Bu nedenle, hedeflenen demir iyonu miktarına ulaşmak için kullanılan demir(III) p-toliensülfonat hekzahidrat formunun ağırlığı 1,19 ile çarpılarak düzeltilmiştir. Polimerizasyon hızını kontrol etmek ve yüzey düzgünlüğünü artırmak amacıyla demir(III) p-toliensülfonat hekzahidrat ile 1:2 molar oranında piridin eklenmiştir. Demir(III) p-toliensülfonat hekzahidrat'ın moleküler ağırlığı 677,52 g/mol, susuz formunun ise 569,52 g/mol olması nedeniyle bu düzeltme gereklidir. Piridinin moleküler ağırlığı 79,1 g/mol olduğundan, hesaplanan $(2x569{,}52)/79{,}1 = 14{,}40$ oranına göre, 1 gram demir(III) p-toliensülfonat hekzahidrat için 0,0694 gram piridin kullanılmıştır. İletkenliği artırmak ve aşırı kalınlığı önlemek için poli(etilen

glikol) yaklaşık %4-5 oranında eklenmiştir. Çözeltinin homojenliğini sağlamak için n-butanol çözücü olarak kullanılmış ve demir(III) p-toliensülfonat hekzahidrat oranının %40 seviyesinde olması için 1,5 gram n-butanol eklenmiştir. (Yenice, 2021)

Çizelge 3.4. Dopant çözeltisi için kullanılan reçete

Malzemeler	FeTos	N-butanol	Poli(etilen glikol)	Piridin
Ağırlık (g)	1,19	1,5	0,135	0,0694

Hazırlanan dopant çözeltisi, başlangıçta daldırma yöntemiyle numunelere uygulanmıştır. İlk denemelerde, numunelerin beklenenden daha fazla çözeltiye maruz kalması sonucu polimerizasyon sürecinde eridiği gözlemlenmiştir. Bu nedenle, kaplama kontrolünü sağlamak amacıyla spin kaplama yöntemi tercih edilmiştir.

Reçeteye göre hazırlanan dopant çözeltisi, 35°C sıcaklıkta ve 300 rpm hızında manyetik karıştırıcıda 45 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra, her numuneye eşit miktarda uygulanması için spin kaplama yöntemi tercih edilmiştir. Bu işlem sırasında, çözelti her numuneye yaklaşık 25 damla olacak şekilde damlatılmış ve spin kaplama cihazında 250 rpm hızında, 120 saniye süreyle kaplama prosesi uygulanmıştır. Hassas terazi ile yapılan ölçümlere göre, her bir damlanın ağırlığı yaklaşık 0,0190 g olup, toplamda her numuneye $25x0{,}0190 = 0{,}475$ g dopant çözeltisi damlatılmıştır. Spin kaplama işlemi sonrası numune üzerinde kalan dopant miktarını belirlemek amacıyla, kaplama öncesi ve sonrası ağırlık ölçümleri yapılmış, ardından polimerizasyon sonrası tekrar ağırlık ölçüm işlemi gerçekleştirilerek nihai kaplama miktarı belirlenmiştir.

Hazırlanan numuneler, PEDOT kaplaması için buhar fazı polimerizasyon kabinine yerleştirilmiştir. Kabin düzeneğinde, kaplamanın tüm numunelere homojen bir şekilde uygulanmasını sağlamak amacıyla, numuneler Şekil 3.19.'da gösterildiği pozisyonlarda monomere eşit mesafede konumlandırılmıştır. Dopant çözeltisi emdirilen numuneler polimerizasyon kabinine yerleştirilirken, 0,5 ml EDOT monomeri petri kabı içinde ısıtıcı plakaya yerleştirilmiştir. Numuneler ve monomer yerleştirildikten sonra, kabin içerisine 12 lt/dak besleme hızıyla argon gazı verilmiştir. Prosesin başlamasından 10 dakika sonra, argon gazı besleme hızı 9 lt/dak seviyesine düşürülmüş ve bu şekilde 50 dakika daha

devam edilmiştir. Ardından argon gazı akışı durdurularak polimerizasyon işlemi 60 dakika daha sürdürülmüştür. Polimerizasyon işlemi, iç ortam sıcaklığı yaklaşık 45°C olan kabin içerisinde gerçekleştirilmiştir. İlk denemeler sonucunda, 120 dakikalık işlem süresinin ardından renk değişimi gözlemlenmiş ve tepkimenin gerçekleştiği belirlenmiştir. Toplam 120 dakikalık uygulama tamamlandıktan sonra, kabin kapağı açılarak numuneler çıkarılmıştır.

Şekil 3.19. Buhar fazı polimerizasyon deney düzeneği

Kullanılan polimer malzemelerin direnç değerlerinin $10^{13}\Omega$ seviyelerinde olduğu bilinmektedir. Bu sebeple elektroçekim işlemi sonrasında elde edilen yüzeylerin direnç değerleri iletkenlik ölçüm cihazının ölçüm aralığı dışında kalmıştır ve ölçüm yapılmamıştır. İletkenlik ölçümleri yalnızca polimerizasyon kaplaması sonrasında yapılmış ve elde edilen sonuçlar kayıt altına alınmıştır. Her bir polimer türü için, 10 ve 20 saatlik üretimlerden elde edilen numuneler üzerinde iletkenlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

SEM analizleri, numunelerden alınan görüntülerle üretilen liflerin ve kaplamanın kalitesini incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Alınan görüntüler, Image J programı kullanılarak analiz edilmiş ve ortalama nanolif çapları hesaplanmıştır.

Elektroçekim ve polimerizasyon kaplaması sonrasında her bir numuneden alınan FTIR ölçümleriyle, üretilen nanolifli yüzeylerin içerdiği fonksiyonel gruplar ve kimyasal bağlar tespit edilerek kaydedilmiştir. Analizler, 400-4500 cm^{-1} dalga boyu aralığında ve 4 cm^{-1} çözünürlükte gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Çözelti Karakterizasyonu

Düzenli olarak ölçülen çözeltilerin 4 saatlik karıştırma süresi sonunda elde edilen viskozite değerleri Çizelge 4.1.'de sunulmuştur. Çizelgede sunulan ortalama viskozite değerleri, her malzemeye ait üç karışımın ölçüm sonuçları esas alınarak hesaplanmıştır. Ölçüm sonuçlarına göre, PA6 ve PA6.6 çözeltilerinin viskozite değerlerinin birbirine yakın olduğu, PA5.6-SD çözeltisinin ise en yüksek viskoziteye sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu farklılık, malzemelerin çözeltideki akışkanlık özelliklerinde belirli bir değişkenlik gösterse de tüm çözeltiler elektroçekim prosesi için aynı parametrelerde işlenmiş ve süreç üzerinde belirgin bir etkiye neden olmamıştır.

Çizelge 4.1. Çözeltilerin viskozite değerleri

Polimer	Konsantrasyon (%)	Ortalama viskozite (cP)	Standart sapma	CV (%)
PA6-FD	15	380	2,5	0,66
PA6-SD	15	403	3	0,74
PA6.6-SD	15	406	2,6	0,64
PA5.6-SD	15	526	2,6	0,49

4.2. Nanolifli Yüzey Karakterizasyonu

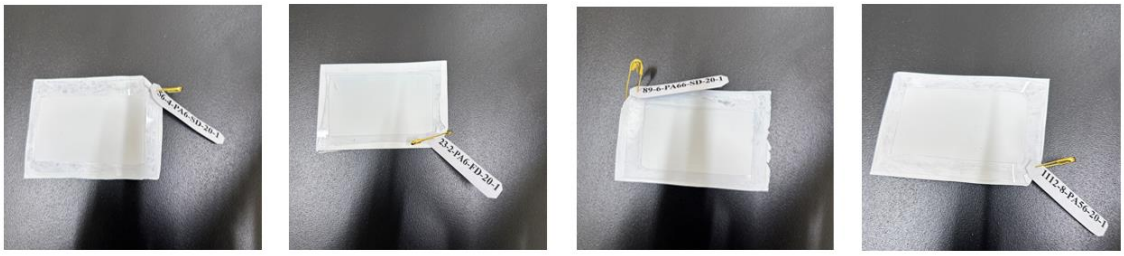
Nanolifli yüzeylerin karakterizasyonunun ilk aşaması olarak, üretilen yüzeylerin kalınlıkları ölçülmüştür. Farklı malzemelerle aynı sürelerde yapılan üretimlerin kalınlık değerlerinin, Çizelge 4.2.'de gösterildiği üzere birbirine oldukça yakın olduğu tespit edilmiştir. Çizelgedeki ortalama yüzey kalınlıkları, her üretim çıktısı için iki numune alınarak, her numuneden iki ölçüm yapılarak toplam dört ölçümle hesaplanmıştır. Bu sonuç, elektroçekim proses parametrelerinin tüm poliamid malzemeler için ortak seçilmesinin doğru bir yaklaşım olduğunu ortaya koymaktadır. Bu sayede, karakterizasyon verilerinin doğruluğu ve tutarlılığı sağlanmıştır. Daha uzun süreli üretimlerde ise numune kalınlıklarının, üretim süresi ile doğru orantılı olarak arttığı

belirlenmiştir. Ortalama yüzey kalınlıkları, polimerizasyon kaplaması için kullanılan numunelerin ortalama kalınlıkları olarak değerlendirilmiştir.

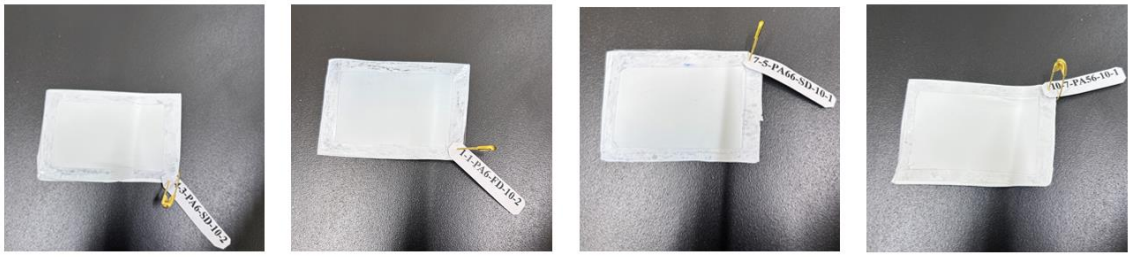
Çizelge 4.2. Nanolifli yüzeylerin elektroçekim sonrası ortalama yüzey kalınlıkları

Üretim kodu	Ortalama yüzey kalınlığı (mm)	Standart sapma	CV (%)
PA6-FD-10	0,022	0,0022	9,82
PA6-FD-20	0,059	0,0051	8,66
PA6-SD-10	0,040	0,0039	9,72
PA6-SD-20	0,053	0,0046	8,81
PA6.6-SD-10	0,030	0,0019	6,26
PA6.6-SD-20	0,065	0,0026	4,10
PA5.6-SD-10	0,040	0,0037	9,13
PA5.6-SD-20	0,068	0,0052	7,70

Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.'de, sırasıyla 20 saatlik ve 10 saatlik elektroçekim işlemleri sonrasında silindirik yüzeyde toplanan nanoyüzeylerin, sonraki analizlerde kullanılmak üzere çerçevelenmiş ve etiketlenmiş halleri gösterilmektedir.



Şekil 4.1. 20 saatlik elektroçekim sonrası numuneler a) PA6-SD b) PA6-FD c) PA6.6-SD d) PA5.6-SD



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

Şekil 4.2. 10 saatlik elektroçekim sonrası numuneler a) PA6-SD b) PA6-FD c) PA6.6-SD d) PA5.6-SD

Her üretim için 5 adet numune kullanılarak çekme testleri gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.3.'te, çekme testlerinden elde edilen kuvvet ve yüzde uzama değerlerinin ortalamaları, standart sapmaları ve değişim katsayıları tablo halinde sunulmuştur. Ortalama kuvvet değerlerinin 1–4 N aralığında değiştiği, yüzde uzama ortalamalarının ise %30 seviyelerinde olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, numune kalınlıklarının artmasıyla birlikte kesit alanının büyümesine bağlı olarak en büyük kuvvet değerlerinin de arttığı, dolayısıyla kuvvetin kesit alanıyla doğru orantılı bir şekilde değiştiği gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.3. Poliamid nanoyüzeylerin çekme testi sonuçları

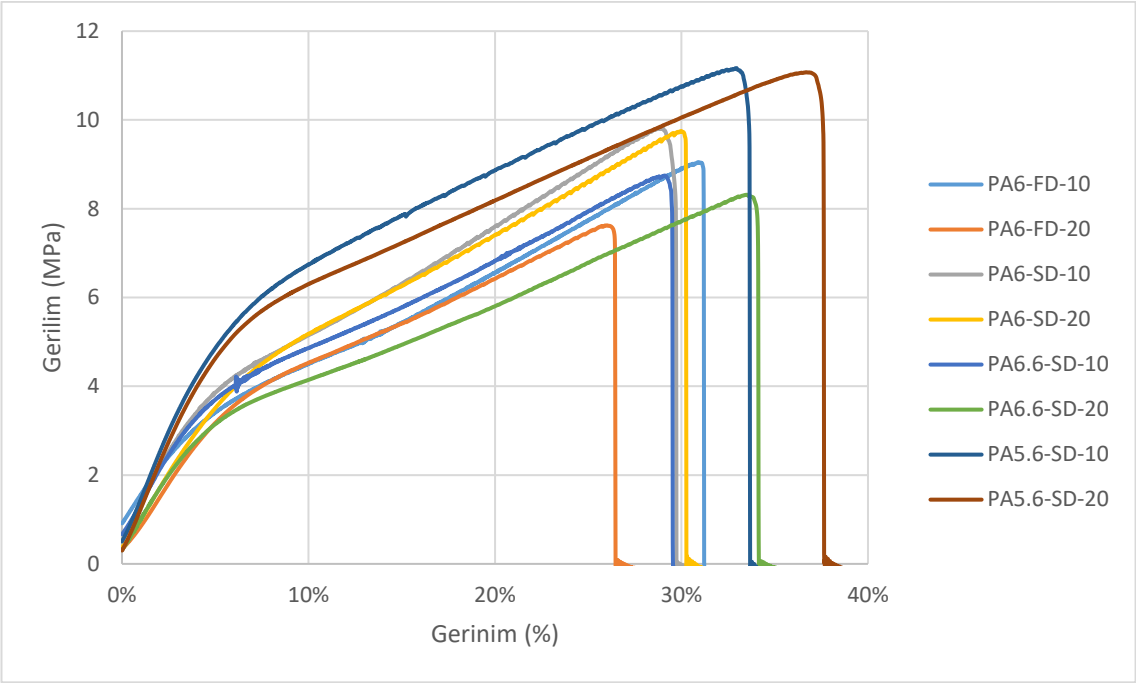
Üretim kodu	En büyük kuvvet (N)			En büyük yüzde uzama (%)		
	Ortalama	Standard sapma	CV (%)	Ortalama	Standard sapma	CV (%)
PA6-FD-10	1,00	0,06	5,84	30,66	1,39	4,52
PA6-FD-20	2,23	0,33	14,61	26,38	1,07	4,05
PA6-SD-10	1,91	0,30	15,52	31,50	2,16	6,86
PA6-SD-20	2,68	0,22	8,22	29,29	2,31	7,89
PA6.6-SD-10	1,26	0,11	9,04	30,97	4,15	13,38
PA6.6-SD-20	2,70	0,41	15,22	33,73	4,35	12,91
PA5.6-SD-10	2,32	0,17	7,47	33,14	3,25	9,81
PA5.6-SD-20	3,87	0,33	8,51	36,93	4,18	11,31

Çizelge 4.4.'te ise numunelerin ortalama kesit alanları dikkate alınarak hesaplanan ortalama en yüksek gerilim değerlerine yer verilmiştir. Bu verilere göre, en yüksek gerilim değerine sahip malzemenin PA5.6-SD olduğu belirlenmiştir. Elde edilen bu yüksek gerilim değerlerinin, PA5.6-SD malzemesinin yüksek viskozite değeriyle uyumlu olduğu görülmektedir. Viskozite arttıkça, genellikle polimerin molekül ağırlığı da artmakta, bu da zincirler arası fiziksel etkileşimlerin artmasına yol açmakta, dolayısıyla malzemenin gerilme dayanımını artırmaktadır. PA6.6 ve PA6 malzemelerinin ortalama en yüksek gerilim değerleri, PA5.6-SD'ye kıyasla daha düşük seviyelerde kalmış, ancak kendi aralarında yakın sonuçlar vermiştir.

Çizelge 4.4. Poliamid nanoyüzeylerin ortalama en büyük gerilim değerleri

Üretim kodu	**Ortalama kesit alanı (mm^2)**	**Ortalama en büyük gerilim (N/mm^2)**
PA6-FD-10	0,11	9,05
PA6-FD-20	0,30	7,55
PA6-SD-10	0,20	9,55
PA6-SD-20	0,27	10,13
PA6.6-SD-10	0,15	8,37
PA6.6-SD-20	0,33	8,31
PA5.6-SD-10	0,20	11,61
PA5.6-SD-20	0,34	11,39

Aşağıda Şekil 4.3.'te elektroçekim yöntemiyle üretilen poliamid nanoyüzeylerin ortalama gerilim-gerinim grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.3. Poliamid nanoyüzeylerin ortalama gerilim-gerinim grafikleri

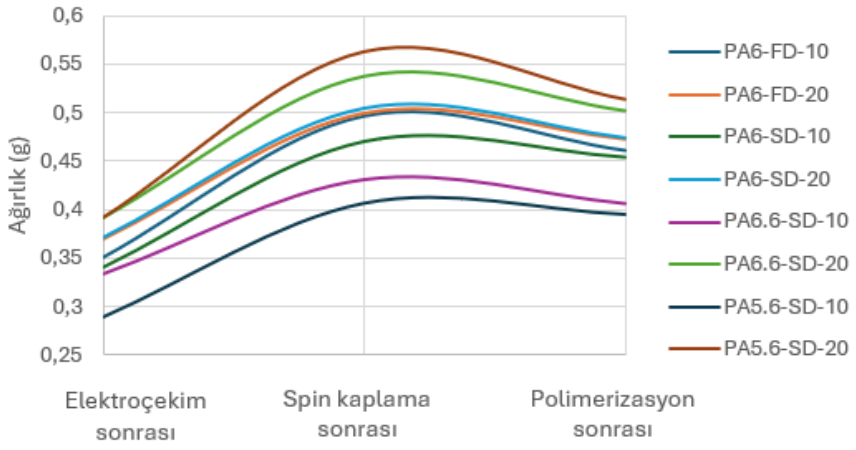
Üretilen yüzeylerin ağırlıkları düzenli olarak kontrol edilmiş ve elde edilen değerler Çizelge 4.5.'te sunulmuştur. Ölçümler, numunelerin çerçeveleriyle birlikte elektroçekim, spin kaplama ve polimerizasyon sonrası olmak üzere üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Spin kaplama işleminde, her bir numuneye yaklaşık 0,475 g dopant çözeltisi damlatılmış olup, işlem sonrasında numuneler üzerinde yaklaşık 0,1-0,2 g çözelti kaldığı gözlemlenmiştir. Polimerizasyon kaplaması sonrasında ise ağırlıklarda yaklaşık 0,02-0,05 g azalma tespit edilmiştir. Bu ağırlık azalması, polimerizasyon işlemi sırasında kimyasal yapıdan su ve diğer baz kimyasalların uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.5. Nanolifli yüzeylerin elektroçekim sonrası, spin kaplama sonrası ve polimerizasyon işlemi sonrası ağırlık değerleri

Üretim kodu	Ağırlık değerleri (g)		
	Elektroçekim sonrası	Spin kaplama sonrası	Polimerizasyon sonrası
PA6-FD-10	0,3509	0,4959	0,4607
PA6-FD-20	0,3687	0,5001	0,4731
PA6-SD-10	0,3399	0,4704	0,4541
PA6-SD-20	0,3713	0,5053	0,4747
PA6.6-SD-10	0,3328	0,4306	0,4058
PA6.6-SD-20	0,3913	0,5382	0,5024
PA5.6-SD-10	0,2891	0,4073	0,3957
PA5.6-SD-20	0,3924	0,5635	0,5144

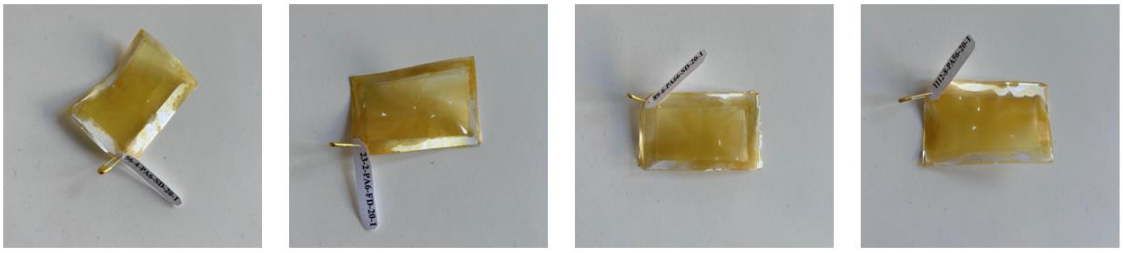
* Ağırlık ölçümlerine çerçeve ağırlıkları da dahildir.

Şekil 4.4.'te sunulan grafik, numunelerin uygulanan prosesler sonrasındaki ağırlıklarını göstermektedir. Proses sonrası ağırlık değişimlerinin birbirine benzer bir eğilim sergilediği görülmektedir.



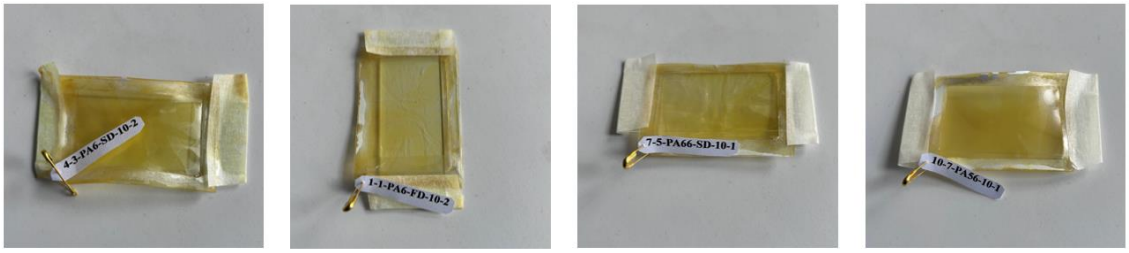
Şekil 4.4. Numunelerin, elektroçekim sonrası, spin kaplama sonrası ve polimerizasyon işlemi sonrası ağırlıkları

Şekil 4.5. ve Şekil 4.6.'da spin kaplama yöntemi kullanılarak dopant çözeltisi ile kaplanan numuneler gösterilmektedir. Bu numuneler, kaplama işlemi sonrasında ağırlık ölçümleri yapılarak analiz edilmiş ve sonraki aşamalara hazırlanmıştır.



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

Şekil 4.5. Spin kaplama ile dopant çözeltisi kaplanan 20 saatlik numuneler a) PA6-SD b) PA6-FD c) PA6.6-SD d) PA5.6-SD



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

Şekil 4.6. Spin kaplama ile dopant çözeltisi kaplanan 10 saatlik numuneler a) PA6-SD b) PA6-FD c) PA6.6-SD d) PA5.6-SD

Projede kullanılan poliamid malzemelere ait dokümanlardan elde edilen bilgilere göre, malzemelerin direnç değerleri $10^{13}\Omega$'dan büyüktür. İletkenlik ölçüm cihazının ölçüm aralığını aştığı için elektroçekim işlemi sonrası hazırlanan numuneler üzerinde iletkenlik ölçümleri yapılmamıştır. Polimerizasyon işlemi sonrasında elde edilen iletkenlik ölçüm sonuçları Çizelge 4.6.'da sunulmuştur. Yapılan analizler, polimerizasyonun numunelerin iletkenliğini belirgin şekilde artırdığını göstermektedir.

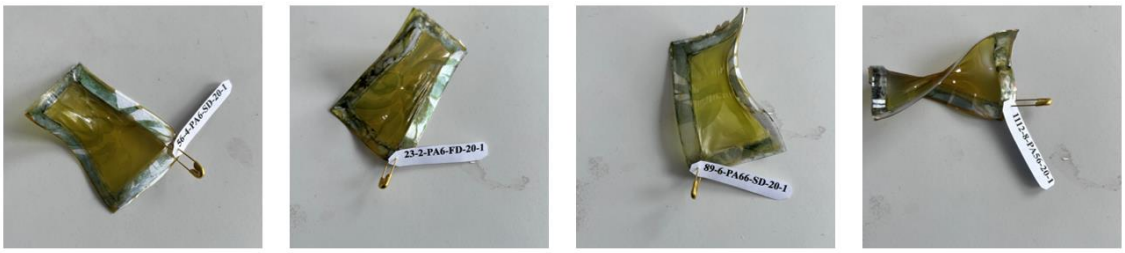
Çizelge 4.6.'da verilen sonuçlara göre, tüm polimer malzemelerin direnç değerlerinin 10^3 seviyelerine düştüğü gözlemlenmiştir. Numune kalınlıklarının direnç değerleri üzerine

anlamlı bir etkisi gözlemlenmemiştir. Kaplama, kumaş yüzey üzerine yapıldığı için kalınlık etkili olmamıştır. Ancak daha kalın yüzeylerin polimerizasyon işlemine daha dayanıklı olduğu ve yüzey bütünlüğünü daha az etkilediği görülmüştür. Elde edilen sonuçlar polimerizasyon işleminin başarılı olduğunu doğrulamaktadır.

Çizelge 4.6. Nanolifli yüzeylerin polimerizasyon işlemi sonrası direnç değerleri

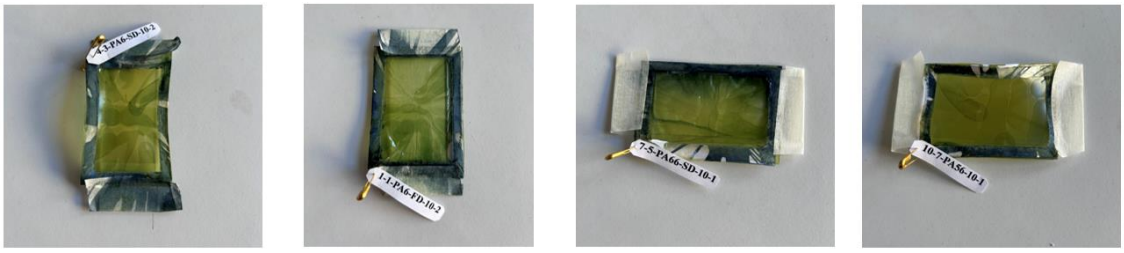
Üretim kodu	**Kaplama sonrası yüzeylerin direnç değerleri (Ω)**		
	Ortalama	**Standart sapma**	**CV (%)**
PA6-FD-10	$8{,}07x10^3$	$0{,}74x10^3$	9,18
PA6-FD-20	$5{,}93x10^3$	$1{,}06x10^3$	17,86
PA6-SD-10	$1{,}75x10^3$	$0{,}44x10^3$	25,32
PA6-SD-20	$9{,}75x10^3$	$1{,}65x10^3$	16,89
PA6.6-SD-10	$2{,}41x10^3$	$0{,}21x10^3$	8,79
PA6.6-SD-20	$1{,}17x10^3$	$0{,}18x10^3$	15,16
PA5.6-SD-10	$1{,}20x10^3$	$0{,}13x10^3$	10,97
PA5.6-SD-20	$0{,}11x10^3$	$0{,}03x10^3$	25,23

Şekil 4.7. ve Şekil 4.8.'de buhar fazında polimerizasyon işlemi sonrası iletkenlik ölçümleri yapılan numuneler gösterilmiştir.



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

Şekil 4.7. Polimerizasyon işlemi sonrası direnç ölçümü yapılan 20 saatlik numuneler a) PA6-SD b) PA6-FD c) PA6.6-SD d) PA5.6-SD

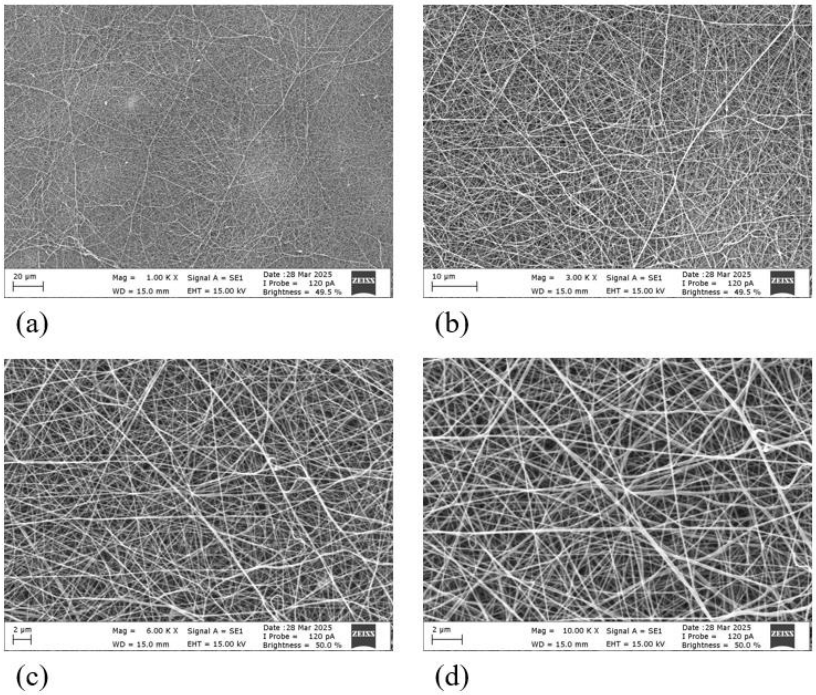


(a) (b) (c) (d)

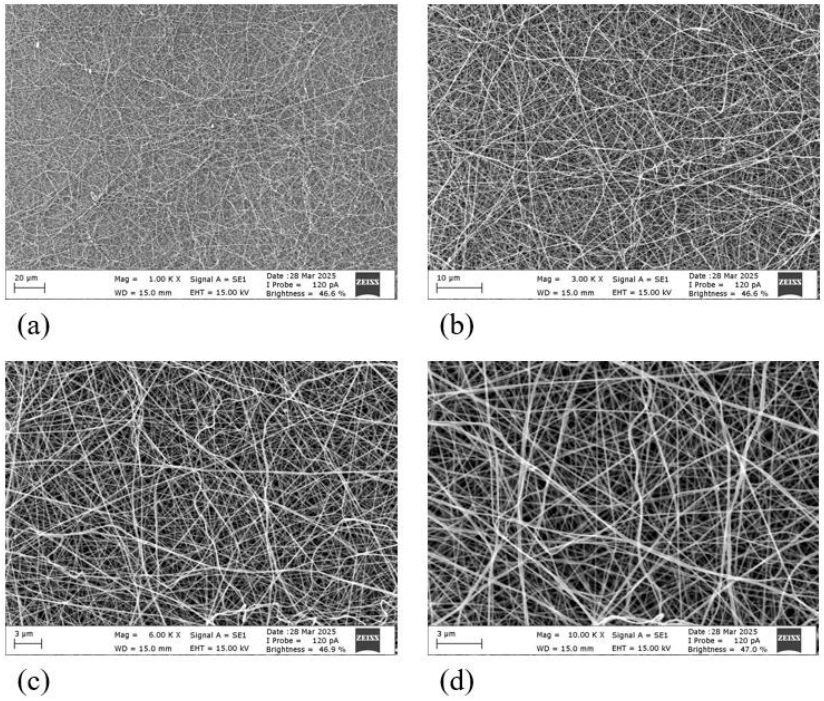
Şekil 4.8. Polimerizasyon işlemi sonrası direnç ölçümü yapılan 10 saatlik numuneler a) PA6-SD b) PA6-FD c) PA6.6-SD d) PA5.6-SD

PA6-SD-20 üretimlerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.9.'da ve PA6.6-SD-20 üretimlerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.10.'da sunulmuştur. Tüm üretimlerde lif yapılarının homojen bir şekilde dağıldığı ve düzgün bir morfoloji sergilediği gözlemlenmiştir. Boncuk oluşumu görülmemiştir. Bu durum, elektroçekim sırasında kullanılan konsantrasyonun, uygulanan voltaj ve besleme hızı gibi temel parametrelerin doğru şekilde optimize edildiğini göstermektedir. Uygun proses şartları sayesinde boncuksuz, sürekli ve düzgün nanolif yapılarının elde edildiği doğrulanmıştır.

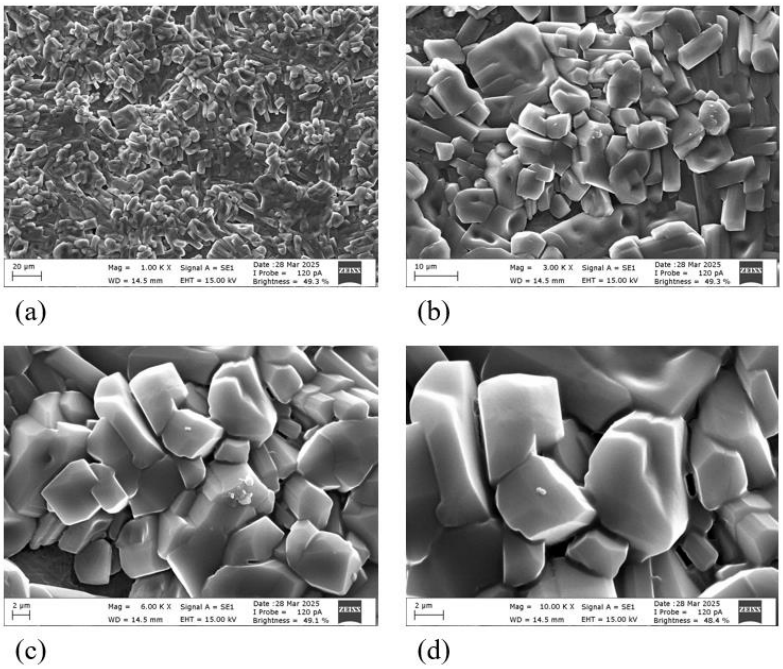
PA6-SD-20 ve PA6.6-SD-20 nanolif yüzeylerinde, her bir üretime ait iki farklı noktadan çap ölçümü yapılmıştır. PA6-SD-20 için ortalama nanolif çapı yaklaşık 114±18 nm, PA6.6-SD-20 için ise yaklaşık 152±35 nm olarak belirlenmiştir. Ölçüm sayısının sınırlı olması nedeniyle, bu veriler yalnızca yüzey morfolojisinin genel bir göstergesi olarak değerlendirilmiştir.



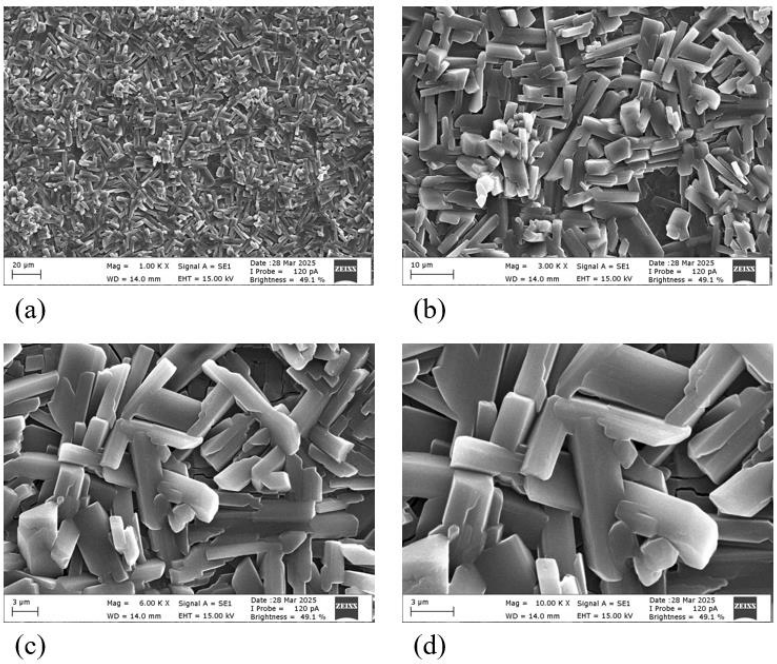
Şekil 4.9. PA6-SD-20 üretiminden elde edilen nanolif yüzeylerin SEM görüntüleri a) 1000x b) 3000x c) 6000x d) 10000x



Şekil 4.10. PA6.6-SD-20 üretiminden elde edilen nanolif yüzeylerin SEM görüntüleri a) 1000x b) 3000x c) 6000x d) 10000x

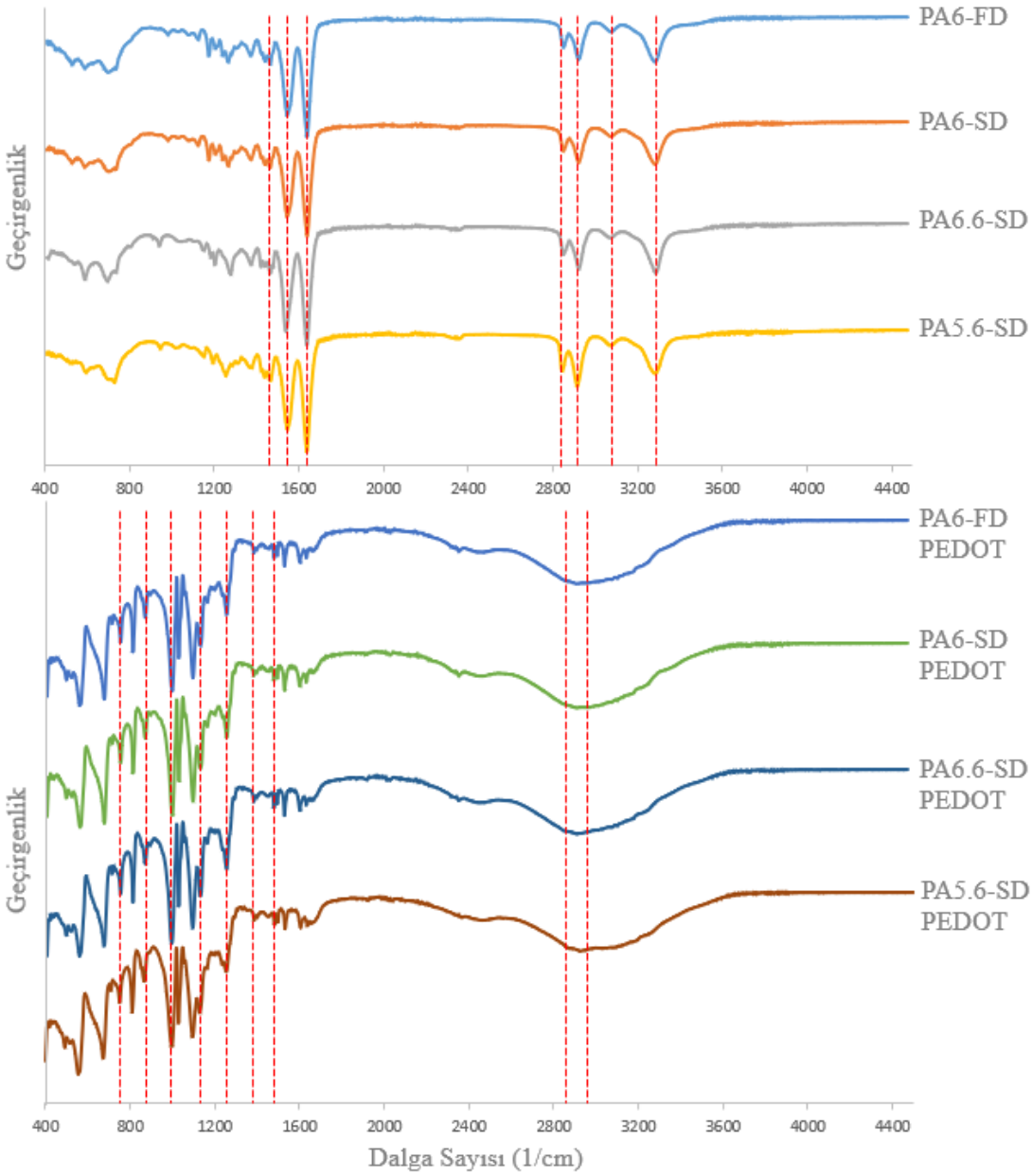


Şekil 4.11. PA6-SD-20 üretiminden elde edilen nanolif yüzey üzerine yapılan PEDOT polimerizasyon kaplaması sonrası SEM görüntüleri a) 1000x b) 3000x c) 6000x d) 10000x



Şekil 4.12. PA6.6-SD-20 üretiminden elde edilen nanolif yüzey üzerine yapılan PEDOT polimerizasyon kaplaması sonrası SEM görüntüleri a) 1000x b) 3000x c) 6000x d) 10000x

Şekil 4.11. ve Şekil 4.12.'de sırasıyla PA6-SD-20 ve PA6.6-SD-20 nanolif yüzeylerinin polimerizasyon kaplaması sonrasında elde edilen SEM görüntüleri yer almaktadır. Görüntüler incelendiğinde, kaplamanın nanoliflerin üzerinde homojen bir şekilde dağıldığı ve liflerin üzerinde ayrı bir tabaka oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, kaplama işleminin lif yapısını bozmadan, yüzey üzerinde başarılı bir birikim sağladığını göstermektedir.



Şekil 4.13. Elektroçekim ile üretilmiş poliamid nanoyüzeylerin ve PEDOT kaplı poliamid nanoyüzeylerin FTIR spektrumları

Şekil 4.13.'te gösterilen FTIR analiz sonuçları, PA6.6-SD, PA5.6-SD, PA6-SD ve PA6-FD poliamid malzemeleri ile bunların PEDOT kaplamalı formlarının kimyasal yapılarını karşılaştırmaktadır. Poliamid esaslı numunelerin FTIR spektrumları genel olarak benzer özellikler gösterirken, PEDOT kaplaması ile spektrumda önemli değişimler gözlemlenmektedir.

PEDOT kaplamasız PA6.6-SD, PA5.6-SD, PA6-SD ve PA6-FD numunelerinde, poliamidlere özgü karakteristik pikler belirgin olarak gözlemlenmektedir. 3080 cm^{-1} ve 3300 cm^{-1} bölgelerindeki pikler, amit gruplarının N-H bağlarındaki titreşimleri göstermektedir ve poliamid yapısının bir göstergesidir. 2850-2930 cm^{-1} bölgelerinde iki ayrı pik bulunmaktadır ve bunlar C-H bağlarındaki gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bu pikler, malzemelerin metilen $-CH_2$ ve metil $-CH_3$ gruplarını içerdiğini göstermektedir. 1630 cm^{-1} bölgelerindeki pikler, karbonil C=O gruplarına işaret etmektedir. 1550 cm^{-1} bölgelerindeki pikler ise N-H ve C-N bağlarının titreşimlerine karşılık gelmektedir. 1450 cm^{-1} bölgelerinde ise $-CH_2$ simetrik makaslama deformasyon titreşimleri gözlemlenmektedir. Tüm bu pikler, PA6.6-SD, PA5.6-SD, PA6-SD ve PA6-FD'nin poliamid yapısının temel fonksiyonel gruplarını doğrulamaktadır.

PEDOT kaplamalı PA6.6-SD, PA5.6-SD, PA6-SD ve PA6-FD numunelerinde ise, PEDOT'un karakteristik titreşim bölgelerinde önemli değişiklikler görülmektedir. 3000 cm^{-1} civarındaki bölge, kaplamasız poliamid numunelerindeki piklere kıyasla daha geniş bir yapıya sahiptir. Bu genişleme, PEDOT'un polimer matrisi ile etkileşimini göstermektedir. 1150 cm^{-1} ve 1460 cm^{-1} seviyelerindeki pikler, C=C bağlarının titreşimlerine işaret etmektedir. 1350 cm^{-1} bölgesinde C-C gerilme titreşimleri ve 1240 cm^{-1} bölgesinde C-O-C titreşimlerine işaret etmektedir. 730 cm^{-1}, 880 cm^{-1}, 990 cm^{-1} bölgelerinde C-S-C titreşimleri ortaya çıkmıştır. Bu piklerin ortaya çıkması PEDOT'un aromatik yapısının FTIR spektrumunda gözlemlendiğini kanıtlamaktadır. Poliamid nanoyüzeylerde 1550 cm^{-1} ve 1630 cm^{-1} bölgelerinde görülen karakteristik amit bağlarının FTIR piklerinin, PEDOT kaplaması sonrasında şiddetinin azalması, kaplamanın poliamid yüzeyi örtmesi ve sinyali zayıflatmasıyla açıklanabilir.

Ayrıca, 1500 cm^{-1} altındaki bölgede görülen yeni pikler, PEDOT'un elektrokimyasal özellikleriyle ilişkili olup, polimerin iletkenlik mekanizmasına katkıda bulunan fonksiyonel grupların varlığını göstermektedir. Çizelge 4.7.'de dalga sayılarına karşılık gelen bağ yapıları açıklanmaktadır.

Çizelge 4.7. FTIR Spektrumunda dalga sayıları ve bağ yapıları

Malzeme türü	**Dalga sayısı (1/cm)**	**Bağ yapısı**
Kaplamasız poliamid nanoyüzeyler	3300	N-H gerilme titreşimleri
	3080	N-H bükülme titreşimleri
	2930	$-CH_2$ asimetrik gerilme titreşimleri
	2850	$-CH_2$ simetrik gerilme titreşimleri
	1630	C=O gerilme titreşimleri
	1550	N-H bükülmesi ve C-N gerilme titreşimleri
	1450	$-CH_2$ simetrik makaslama deformasyon titreşimleri
PEDOT kaplı nanoyüzeyler	2870-2950	$-CH_2$ gerilme titreşimleri
	1460	C=C asimetrik gerilme titreşimleri
	1350	C-C halkalar arası gerilme titreşimleri
	1240	C-O-C bükülme titreşimlerine
	1150	C=C asimetrik gerilme titreşimleri
	990	C-S-C titreşimleri
	880	C-S-C titreşimleri
	730	C-S-C titreşimleri

Bu analizler, PEDOT kaplamanın poliamid yüzeye bağlanarak, spektrumda yeni titreşim bölgeleri oluşturduğunu ve özellikle aromatik ve elektrokimyasal karakter taşıyan fonksiyonel grupların belirginleştiğini göstermektedir. PEDOT'un katkısıyla, poliamid malzemelerin elektriksel iletkenlik kazandığı ve bu dönüşümün FTIR spektrumunda belirgin değişiklikler yarattığı görülmektedir. Sonuç olarak, PEDOT kaplaması, malzemeye iletkenlik sağlayan yapılar kazandırmıştır.

5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında, PA6, PA6.6 ve biyo bazlı PA5.6 poliamidlerinden elektroçekim yöntemiyle nanolifli yüzeyler üretilmiş ve bu yüzeyler buhar fazı polimerizasyonu ile PEDOT kaplanarak iletken hale getirilmiştir. Üretilen nanolifli yüzeylerin morfolojik, kimyasal ve fiziksel özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir.

Çözelti karakterizasyonu sonuçları, hazırlanan çözeltilerdeki viskozite farklarının elektroçekim sürecinde belirgin bir etkiye neden olmadığını göstermiştir. Yüzey karakterizasyonu kapsamında yapılan kalınlık ölçümleri, elektroçekim üretim süresi ile nanolifli yüzeylerin kalınlığı arasında doğru orantılı bir ilişki olduğunu ortaya koymuştur. Gerilme testlerinden elde edilen veriler, elektroçekim üretim süresi ve malzeme türüne bağlı olarak mekanik dayanımda ölçülebilir farklar ortaya koymuştur. Ayrıca, elektroçekim üretim süresi arttıkça en yüksek ortalama kuvvet değerlerinin yükseldiği gözlemlenmiştir. Ancak, kalınlığın direnç değerleri üzerinde doğrudan bir etkisi gözlemlenmemiştir. Polimerizasyon sonrası ağırlık değerlerindeki düşüş, yüzeyde fazla monomer, su ve uçucu bileşenlerin uzaklaştığını göstermektedir. PEDOT kaplamasının başarısı, iletkenlik ölçümleri, SEM ve FTIR analizleri ile değerlendirilmiş, elde edilen veriler PEDOT'un yüzeye tutunduğunu desteklemektedir.

Elektroçekim ile üretilmiş poliamid nanoyüzeyler ile gerçekleştirilen çekme testleri sonucunda, numuneler 7,5–11,7 N/mm² aralığında maksimum gerilme değerleri göstermiştir. Özellikle PA5.6 ile üretilen yüzeylerin, diğer poliamid türlerine kıyasla daha yüksek gerilme dayanımı gösterdiği belirlenmiştir. Bu sonuç, PA5.6'nın yapısal özelliklerinin ve elektroçekim sürecindeki uygun lif oluşumunun mekanik performansa olumlu katkı sağladığını düşündürmektedir. Elde edilen veriler, biyo bazlı poliamidlerin mekanik açıdan da fosil bazlı alternatifleriyle rekabet edebilecek düzeyde olduğunu göstermektedir.

Deneysel süreçler değerlendirilerek, kaplama yöntemlerinin optimizasyonu için bazı iyileştirme alanları belirlenmiştir. Daldırma yöntemiyle yapılan kaplamalarda dopant çözeltisinin kontrolsüz emilimi nedeniyle polimerizasyon işleminin başarısız olduğu

tespit edilmiştir. Spin kaplama yöntemiyle başarılı sonuçlar elde edilmekle birlikte, bu yöntemin daha stabil hale getirilmesi ve yüzey homojenliğinin artırılması gerektiği düşünülmektedir. Polimerizasyon sürecinde daha düz numunelerin tercih edilmesiyle kaplama veriminin artırılabileceği öngörülmekte, bunun yanı sıra kaplamanın nanolifli yüzeyin esnek yapısı üzerindeki etkilerini en aza indirmek amacıyla kaplama parametrelerinin optimize edilmesi ve iyileştirilmesi önerilmektedir.

PEDOT kaplaması sonrası gerçekleştirilen iletkenlik ölçümleri, tüm numunelerde elektriksel iletkenlikte belirgin bir artış sağlandığını ortaya koymuştur. Kaplama öncesinde $10^{13}\Omega$ seviyesinden büyük olan direnç değerleri, polimerizasyon işlemi sonrasında yaklaşık $10^{3}\Omega$ seviyelerine düşmüştür. Elde edilen sonuçlar, PEDOT kaplamasının yalıtkan özellikteki poliamid yüzeylerin elektriksel direncini belirgin şekilde düşürdüğünü ve yüzeylerin yarı iletken karaktere sahip olacak düzeyde iletkenlik kazandığını göstermektedir. Tüm numunelerin iletkenlik seviyeleri önemli ölçüde değişmiş olmakla birlikte, PA5.6 numunesi, diğerlerine kıyasla ölçülebilir ancak sınırlı bir farkla öne çıkmıştır. Bu gözlenen farkın, PA5.6'nın doğal kaynaklı monomer bileşenine bağlı olabileceği düşünülmektedir. Dolayısıyla, biyo bazlı polimer yapılarının iletkenlik özelliklerini olumlu yönde etkileyebileceği değerlendirilebilir. Fosil bazlı poliamid numunelerinin de benzer iletkenlik düzeylerine ulaşmış olması, PEDOT kaplamasının yalnızca malzemenin kaynağına bağlı kalmaksızın etkili bir yöntem olduğunu desteklemektedir. Yapısal ve kimyasal etkileşimlerin iletkenlik üzerindeki etkilerinin daha iyi anlaşılabilmesi için ise daha kapsamlı ve sistematik analizlerin yapılması gerekmektedir.

Elektroçekim sonrası elde edilen SEM görüntülerinde, polimer nanoliflerin düzgün, homojen ve sürekli bir morfoloji sergilediği gözlemlenmiştir. Lif yapılarında boncuklanma veya düzensizlik görülmemiş, bu durum elektroçekim sürecinde kullanılan parametrelerin doğru optimize edildiğini ve istenilen yüzey yapısının başarıyla elde edildiğini göstermektedir.

Kaplama sonrası elde edilen SEM analizleri sonucunda, kaplama işleminin nanolif yüzey üzerinde başarılı bir birikim sağladığı gözlemlenmiştir. Lifler üzerinde homojen kaplama-

birikme yapısı yerine lif yüzeyinin üzerinde homojen tamamen bir kaplama tabakası oluşturduğu gözlemlenmiştir. Özellikle spin kaplama yöntemiyle uygulanan dopant kaplamasının, liflerin tüm yüzeyini sararak alt katmandaki liflerin üzerini tamamen kapatmış olduğu gözlemlenmiştir.

FTIR analizleri, PEDOT kaplamasının başarıyla gerçekleştiğini göstermiştir. Kaplama sonrası spektrumda C=C aromatik titreşimlerinin artışı ve 1500 cm^{-1} altındaki piklerin belirginleşmesi, PEDOT'un yüzeye tutunduğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca, C–O–C ve C–S–C titreşimlerine karşılık gelen karakteristik bantların görünmesi, PEDOT yapısının spektrumda net bir şekilde izlenmesini sağlamış ve kaplama işleminin kimyasal bütünlük açısından başarılı olduğunu desteklemiştir.

Sonuç olarak, bu çalışma, poliamid esaslı nanolifli yüzeylerin iletkenlik, kimyasal ve fiziksel özelliklerinin geliştirilmesine yönelik önemli bulgular sunmaktadır. Elde edilen sonuçlar hem fosil bazlı hem de biyo bazlı poliamidlerin başarılı performans sergilediğini ortaya koymuş, özellikle PA5.6 malzemesinden üretilen yüzeylerin çekme testlerinde daha yüksek mekanik dayanım gösterdiği belirlenmiştir. Bu durum, biyo bazlı polimerlerin yalnızca çevresel sürdürülebilirlik açısından değil, aynı zamanda işlevsel performans açısından da güçlü bir alternatif oluşturduğunu göstermektedir. Geliştirilen iletken poliamid nanolif yüzeyler, giyilebilir teknolojiler, enerji depolama sistemleri ve antistatik tekstiller gibi uygulama alanları açısından umut verici olarak değerlendirilmektedir. Gelecekteki çalışmalarda, farklı polimer türleri ve üretim parametrelerine yönelik araştırmaların yanı sıra, nem, UV dayanımı ve sürtünme direnci gibi çevresel ve mekanik karakterizasyon testlerinin de dahil edildiği endüstriyel ölçeklendirme çalışmalarıyla PEDOT kaplı nanolif yüzeylerin performansının daha da iyileştirilmesi hedeflenebilir.

KAYNAKLAR

Ala, O., & Fan, Q. (2009). *Applications of Conducting Polymers in Electronic Textiles* (C. 13, Sayı 4).

Anusiya, G., & Jaiganesh, R. (2022). A review on fabrication methods of nanofibers and a special focus on application of cellulose nanofibers. Içinde *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications* (C. 4). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.carpta.2022.100262

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. Içinde *Composites Science and Technology* (C. 70, Sayı 5, ss. 703-718). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.01.010

Cork, C. R. (2015). Conductive fibres for electronic textiles: An overview. Içinde *Electronic Textiles: Smart Fabrics and Wearable Technology* (ss. 1-20). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100201-8.00002-3

De Schoenmaker, B., Van Der Schueren, L., Ceylan, Ö., & De Clerck, K. (2012). Electrospun polyamide 4.6 nanofibrous nonwovens: Parameter study and characterization. *Journal of Nanomaterials*, *2012*. https://doi.org/10.1155/2012/860654

Garg, T., Rath, G., & Goyal, A. K. (2015). Biomaterials-based nanofiber scaffold: Targeted and controlled carrier for cell and drug delivery. *Journal of Drug Targeting*, *23*(3), 202-221. https://doi.org/10.3109/1061186X.2014.992899

Gomes, D. S., & Rodrigues da Silva, A. N. (2017). *Fabrication of Conductive Nanofiber Membrane by Electrospinning*. IEEE.

Gospodinova, D., & Neznakomova, M. (2022). Investigation of the Effect of Polymer Solution Electrospinning System Parameters on the Nanofibers Morphology. *2022 14th Electrical Engineering Faculty Conference, BulEF 2022*. https://doi.org/10.1109/BulEF56479.2022.10021188

Greiner, A., & Wendorff, J. H. (2007). Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. Içinde *Angewandte Chemie - International Edition* (C. 46, Sayı 30, ss. 5670-5703). https://doi.org/10.1002/anie.200604646

Gülel, Ş., & Güvenilir, Y. (2024). Olive stone powder filled bio-based polyamide 5.6 biocomposites: biodegradation in natural soil and mechanical properties. *Polymer Bulletin*. https://doi.org/10.1007/s00289-024-05388-6

Holec, P., Jirkovec, R., Kalous, T., Benešová, V., Brožek, J., & Chvojka, J. (2023). The electrospinning of less common polyamides via direct and alternating current. *Express Polymer Letters*, *17*(7), 699-703. https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2023.52

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*(15), 2223-2253. https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00178-7

Jearl, W., David, H., & Robert, R. (2014). *Fundamentals of physics*. John Wiley & Sons.

Kalous, T., Holec, P., Jirkovec, R., Batka, O., Zabka, P., Pokorny, P., Stepanova, P., & Chvojka, J. (2023). The effect of frequency change on the alternating current electrospinning of polyamide 6 and its productivity. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *11*(2). https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109543

Kaya, A. (2018). *Nanolifli yüzeylerde polimer yapısındaki değişimlerin mekanik ve ısıl özelliklere etkisinin incelenmesi*.

Kaya, A., & Hockenberger, A. (2017). Effects of Polymer Structure on the Electrospun Polyamide Nanofibers. Içinde *TEKSTİL ve KONFEKSİYON* (C. 27, Sayı 4).

Kirstein, T. (2013). The future of smart-textiles development: New enabling technologies, commercialization and market trends. Içinde *Multidisciplinary Know-How for Smart-Textiles Developers* (ss. 1-25). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1533/9780857093530.1

Laforgue, A., & Robitaille, L. (2010). *Production of conductive PEDOT nanofibers by the combination of electrospinning and vapor-phase polymerization*.

Liu, J., Zhuo, Y., Lu, J., Wang, L., & Ren, X. (2022). Novel Conductive rGO/PEDOT:PSS/PVA Nanofibers by Electrospinning. *Integrated Ferroelectrics*, *229*(1), 305-312. https://doi.org/10.1080/10584587.2022.2072114

Luo, K., Liu, J., Abbay, K., Mei, Y., Guo, X., Song, Y., Guan, Q., & You, Z. (2023). The Relationships between the Structure and Properties of PA56 and PA66 and Their Fibers. *Polymers*, *15*(13). https://doi.org/10.3390/polym15132877

Ly, C. T., Phan, C. T., Vu, C. N., Le, H. S., Nguyen, T. T., Tran, D. L., Le, L. A., & Vu, T. T. (2019). Electrodeposition of PEDOT-rGO film in aqueous solution for detection of acetaminophen in traditional medicaments. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, *10*(1). https://doi.org/10.1088/2043-6254/ab0883

Martín, J., Maiz, J., Sacristan, J., & Mijangos, C. (2012). Tailored polymer-based nanorods and nanotubes by "template synthesis": From preparation to applications. Içinde *Polymer* (C. 53, Sayı 6, ss. 1149-1166). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.01.028

Pires, L. S., Melo, D. S., Borges, J. P., & Henriques, C. R. (2023). PEDOT-Coated PLA Fibers Electrospun from Solutions Incorporating Fe(III)Tosylate in Different Solvents by Vapor-Phase Polymerization for Neural Regeneration. *Polymers*, *15*(19). https://doi.org/10.3390/polym15194004

Qu, H., & Skorobogatiy, M. (2015). Conductive polymer yarns for electronic textiles. Içinde *Electronic Textiles: Smart Fabrics and Wearable Technology* (ss. 21-53). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100201-8.00003-5

Ramsden, J. J. (2011). What is Nanotechnology? Içinde *Nanotechnology* (ss. 1-14). Elsevier. https://doi.org/10.1016/b978-0-08-096447-8.00001-6

Ravichandran, R., Sundarrajan, S., Venugopal, J. R., Mukherjee, S., & Ramakrishna, S. (2012). Advances in Polymeric Systems for Tissue Engineering and Biomedical Applications. Içinde *Macromolecular Bioscience* (C. 12, Sayı 3, ss. 286-311). https://doi.org/10.1002/mabi.201100325

Saçak, M. (2020). *Polimer kimyası*.

Sapountzi, E., Chateaux, J. F., & Lagarde, F. (2020). Combining Electrospinning and Vapor-Phase Polymerization for the Production of Polyacrylonitrile/ Polypyrrole Core-Shell Nanofibers and Glucose Biosensor Application. *Frontiers in Chemistry*, *8*. https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00678

Schwarz, A., & Van Langenhove, L. (2013). Types and processing of electro-conductive and semiconducting materials for smart textiles. Içinde *Multidisciplinary Know-How for Smart-Textiles Developers* (ss. 29-69). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1533/9780857093530.1.29

Shang, S. M., & Zeng, W. (2013). Conductive nanofibres and nanocoatings for smart textiles. Içinde *Multidisciplinary Know-How for Smart-Textiles Developers* (ss. 92-128). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1533/9780857093530.1.92

Shara, K., Choi, Y., Sui, Y., & Zorman, C. A. (2017). *Electrically Conductive, Polymer Nanofibers Fabricated by Electrospinning and Electroless Copper Plating*. IEEE.

Suvannasara, P., Praphairaksit, N., & Muangsin, N. (2014). Self-assembly of mucoadhesive nanofibers. *RSC Advances*, *4*(102), 58664-58673. https://doi.org/10.1039/c4ra09329a

Tadesse, M. G., Mengistie, D. A., Chen, Y., Wang, L., Loghin, C., & Nierstrasz, V. (2019). Electrically conductive highly elastic polyamide/lycra fabric treated with PEDOT:PSS and polyurethane. *Journal of Materials Science*, *54*(13), 9591-9602. https://doi.org/10.1007/s10853-019-03519-3

Tiyek, İ., & Bozdoğan, F. (2008). Investigation of the changes occurred in the inner structure of wet spun acrylic fibers by using x-ray diffraction method on the fiber production stages. Içinde *TEKSTL ve KONFEKSYON* (C. 1).

Truong, T. Le, Kim, D. O., Lee, Y., Lee, T. W., Park, J. J., Pu, L., & Nam, J. Do. (2008). Surface smoothness and conductivity control of vapor-phase polymerized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) thin coating for flexible optoelectronic applications. *Thin Solid Films*, *516*(18), 6020-6027. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.10.114

Wang, X. X., Yu, G. F., Zhang, J., Yu, M., Ramakrishna, S., & Long, Y. Z. (2021). Conductive polymer ultrafine fibers via electrospinning: Preparation, physical properties and applications. Içinde *Progress in Materials Science* (C. 115). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100704

Wong, S. C., Baji, A., & Leng, S. (2008). Effect of fiber diameter on tensile properties of electrospun poly(ε-caprolactone). *Polymer*, *49*(21), 4713-4722. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.08.022

Yenice, A. (2021). *Buhar Fazlı Polimerizasyon Yöntemiyle Pedot Film Kaplanarak İletken Hale Getirilen Poliester Esaslı Tekstil Yüzeylerde Flaman Sayısı ve Örgü Yapısının Etkilerinin İncelenmesi*.

Zarrin, N., Tavanai, H., Abdolmaleki, A., Bazarganipour, M., & Alihosseini, F. (2018). An investigation on the fabrication of conductive polyethylene dioxythiophene (PEDOT) nanofibers through electrospinning. *Synthetic Metals*, *244*, 143-149. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.07.013

Zheng, L., Wang, M., Li, Y., Xiong, Y., & Wu, C. (2024). Recycling and Degradation of Polyamides. Içinde *Molecules* (C. 29, Sayı 8). Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI). https://doi.org/10.3390/molecules29081742

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mehmet Berkay GÜVEN
Doğum Yeri ve Tarihi : Bursa - 1996
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu
Lise : Bursa Milli Piyango Anadolu Lisesi – 2014
Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi Makine Mühendisliği – 2019
Yüksek Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi Polimer Malzemeler – 2025

Çalıştığı Kurum/Kurumlar :
Marelli Mako Turkey Elektrik Sanayi ve Ticaret A.Ş (2020-2023)
Yazaki Systems Technologies Turkey (2023-……)

İletişim (e-posta) : brkygvn1@hotmail.com

Yayınları :

Elektroçekim Yöntemiyle Üretilen Poliamid Nanoyüzeylerin Buhar Fazında Polimerizasyon Yöntemiyle İletken Hale Getirilmesi, Bursa Uludağ Üniversitesi BAP Destekli Yüksek Lisans Tez Projesi, FYL-2024-1659, Araştırmacı (2024-2025)