

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİÜRETAN/POLİPIROL KOMPOZİT NANOLİF, İNCE FİLM
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Meltem YANILMAZ**

Anabilim Dalı : Tekstil Mühendisliği

Programı : Tekstil Mühendisliği

HAZİRAN 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİÜRETAN/POLİPİROL KOMPOZİT NANOLİF, İNCE FİLM
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Meltem YANILMAZ
(503081814)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 07 Mayıs 2010

Tezin Savunulduğu Tarih : 11 Haziran 2010

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Fatma KALAOĞLU (İTÜ)
Eş Danışman : Doç. Dr. Hale KARAKAŞ (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. A. Sezai SARAÇ (İTÜ)
Prof. Dr. Nuray UÇAR (İTÜ)
Doç. Dr. Nevin Çiğdem GÜRSOY (İTÜ)**

HAZİRAN 2010

ÖNSÖZ

Çalışmalarım süresince her konuda yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Prof.Dr. Fatma KALAOĞLU ve Sayın Doç.Dr. Hale KARAKAŞ' a, İTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü araştırma laboratuvarında deneysel çalışmalarımı yapmamı sağlayan, çalışmalarımda büyük emeği geçen, engin hoşgörü ve yardımlarını gördüğüm Sayın Prof. Dr. A. Sezai SARAÇ' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2010

Meltem Yanılmaz
(Tekstil Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ	1
2. İLETKEN POLİMERLER	3
2.1 Elektrik İletkenliği.....	3
2.2 Konjuge ve İyonik İletken Polimerler	4
2.3 Pirel Polimerizasyonu	9
3. POLİÜRETAN POLİPİROL KOMPOZİTLERİ	11
3.1 Poliüretan	11
3.2 Poliüretan Polipirol Kompozitleri	12
4. NANOLİF ÜRETİMİ	15
4.1 Lif Üretimi.....	15
4.2 Nanolif Üretimi	16
4.2.1 Elektro lif çekim yöntemi	17
4.2.2 Elektro lif çekim yöntemine etki eden parametreler	20
4.2.3 Nanoliflerin kullanım alanları	23
4.2.4 Poliüretan/Polipirol Nanolif Üzerine Çalışmalar	24
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	29
5.1 Malzemeler.....	29
5.2 Metod	29
5.3 Kullanılan Cihazlar	30
5.3.1 FTIR-ATR Fourier transform infrared spektroskopi	30
5.3.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	31
5.3.3 Dinamik mekanik analiz cihazı (DMA).....	32
5.3.4 UV-vis spektrofotometre.....	33
5.3.5 Dielektrik spektrometre.....	33
5.3.6 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	34
5.3.7 Termal gravimetrik analiz cihazı (TGA)	35
5.3.8 X ışını fotoelektron spektroskopi (XPS).....	35
5.3.9 Elektro lif çekim düzeneği	35
5.4 Deneysel Sonuçlar	36
5.4.1 FTIR ATR sonuçları	36
5.4.2 UV vis sonuçları.....	44
5.4.3 DSC ve TGA sonuçları	44
5.4.4 DMA sonuçları.....	48
5.4.5 Elektriksel iletkenlik ve dielektrik sonuçları	49
5.4.6 Elektro lif çekim yöntemi ile hazırlanan PU/PPy kompozit lifleri	51
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	55
KAYNAKLAR	57

KISALTMALAR

PU	: Poliüretan
PPy	: Polipirol
THF	: Tetrahidrofuran
DMF	: Dimetil Formamid
DMA	: Dinamik mekanik analiz cihazı
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
XPS	: X ışını elektron spektroskopisi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TGA	: Termal gravimetric analiz cihazı
UV-Vis	: Ultraviyole spektroskopisi
FTIR-ATR	: Infrared spektroskopisi
A	: Absorbans

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 5.1 : PU1, PU2 ve kompozit filmlerde FTIR ATR spektrumundan hesaplanan DPS değerleri.....	42

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : İletken Polimerler	5
Şekil 2.2 : Bazı iletken polimer örnekleri [4].	6
Şekil 2.3 : Metaller ve yalıtkanlar arasındaki farkı gösteren bant diyagramı [2].	7
Şekil 2.4 : Katkılama işlemi	7
Şekil 2.5 : Polipiroldeki yük dağılımı ve enerji bantlarının görünümü [2].	8
Şekil 2.6 : Pirol polimerizasyonu [16].	9
Şekil 4.1 : Bikomponent lif [37].17	
Şekil 4.2 : Taylor konisi ve jet oluşumu[40].	18
Şekil 4.3 : Elektro lif çekim düzeneği [43].	20
Şekil 5.1 : Perkin Elmer FTIR-ATR spektrofotometre [52].31	
Şekil 5.2 : NanoEye taramalı elektron mikroskobu [52].	32
Şekil 5.3 : TA Q800 dinamik mekanik analiz cihazı [52].	33
Şekil 5.4 : Perkin Elmer UV-Vis spektrofotometre [52].	33
Şekil 5.5 : Novocontrol genişbant dielektrik spektrometre[52].	34
Şekil 5.6 : Diferansiyel taramalı kalorimetre [54].	34
Şekil 5.7 : Çalışmada kullanılan elektro lif çekim yöntemi düzeneği.	35
Şekil 5.8 : PU1 (A) ve PU2 (B) FTIR-ATR spektrumu.	36
Şekil 5.9 : PU1 ve PU2 için DSC sonuçları.	37
Şekil 5.10 : PU1 ve PU2 için DSC ve DMA sonuçları.	37
Şekil 5.11 : Poliüretan	38
Şekil 5.12 : Pirol monomerinin CAN oksidantı ile kimyasal oksidatif polimerizasyonu.	38
Şekil 5.13 : PU1 ve PU1/PPy FTIR-ATR spektrumu.	39
Şekil 5.14 : PU1/PPy ve PU2(a) PU2/PPy - %36 (b)ve %50(c) Py FTIR-ATR spektrumu	39
Şekil 5.15 : PU, PPy ve Ce(III) etkileşimi.	40
Şekil 5.16 : PU ve PPy etkileşimi, NH (B) ve karbonil grubu (C) gerilme titreşimleri bölgelerinde FTIR ATR spektrası.	40
Şekil 5.17 : A. Metanol ile kompozit yapısından ayrılmış PPy B. ACN ortamında sentezlenen PPy	42
Şekil 5.18 : PPy nin FTIR ATR spektrumu.	42
Şekil 5.19 : PU, PPy ve Ce(III) arasındaki çeşitli etkileşimler.	43
Şekil 5.20 : PU2 matrisinde eşit miktarda pirol artan oranlarda CAN içeren filmlerin FTIR ATR spektrumu.	43
Şekil 5.21 : UV vis spektroskopik analiz sonucu (a. pirol, b. CAN, c. 9%, d. 12%, e. 15%, f. 31% pirol)	44
Şekil 5.22 : PU1 ve PU1/PPy kompozit filmleri için DSC sonuçları.	45
Şekil 5.23 : PU2 ve PU2/PPy kompozit filmleri için DSC sonuçları.	46
Şekil 5.24 : PU1 için TGA sonuçları.	46
Şekil 5.25 : PU PPy Ce(III) etkileşimi.	47
Şekil 5.26 : XPS sonuçları	47
Şekil 5.27 : PU1 ve PU1/PPy kompozitleri için gerilme uzama eğrisi.	48

Şekil 5.28 : PU2 için gerilme uzama eğrisi.	49
Şekil 5.29 : Elektriksel ölçüm sonuçları.	50
Şekil 5.30 : Elektriksel ölçüm ve UV vis spektroskopi sonuçları.	50
Şekil 5.31 : Elektriksel ölçüm ve dielektrik katsayısı sonuçları.	51
Şekil 5.32 : DSC, DMA ve UV-vis spektroskopik analiz sonuçlarının birlikte gösterimi.	51
Şekil 5.33 : A. PU1 ve PU1/PPy liflerinin FTIR ATR spektrumu, B. PU2 ve PU2/PPy liflerinin FTIR ATR spektrumu.	52
Şekil 5.34 : SEM görüntüleri PU1, PU1 5% Py kompozit nanolifler.	52
Şekil 5.35 : SEM görüntüleri PU1 5% Py, PU1 7.5% Py kompozit nanolifler.	52
Şekil 5.36 : SEM görüntüleri PU1 7.5% Py, PU1 10% Py kompozit nanolifler.	53
Şekil 5.37 : SEM görüntüleri PU1 %12.5 Py, PU2 -5%Py kompozit nanolifler.	53

POLİÜRETAN/POLİPİROL KOMPOZİT NANOLİF, İNCE FİLM ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Polimerler genel olarak çok zayıf elektriksel özellikleri ile yalıtkan karakter gösterirler. Geleneksel polimerlerin iletken polimerlerle kombinasyonu, üstün elektriksel özelliklere sahip yeni malzemelerin tasarımlarına imkan vermektedir. Katkılanmış durumdaki yüksek elektriksel iletkenliği ve kolay kimyasal, elektrokimyasal sentezi nedeniyle Polipirol, en çok çalışılan iletken polimerlerdendir. Poliüretan ise üstün yüzey, kimyasal ve mekanik özellikleri ile tekstil sanayinde çok kullanılan elastomerlerdendir.

Elektro lif çekimi yöntemi ile mikrometre düzeyinden nanometre düzeyine kadar olan çaplarda lif üretmek mümkündür. Nanoliflerin çapları çok küçük olduğundan yüksek yüzey alanına sahiptirler. Bu sebeple bir çok özellikleri ve morfolojileri diğer malzemelerden farklıdır. Nanoliflerden dokunmamış yüzeyler üretildiğinde, birbirleriyle bağlantılı ağlar oluşturarak malzemenin bir çok özelliğini iyileştirirler. Bu çalışmada poliüretan polipirol kompozitleri, oksidatif polimerizasyonla poliüretan matrisinde hazırlanmıştır. Böylelikle poliüretanın mekanik özellikleri ile pirolün elektriksel özelliklerinin birleştirildiği yarı iletken kompozitler elde edilmiştir. Kompozitler spektroskopik yöntemler (FTIR ATR, UV vis), dielektrik spektrometre, mekanik ve termal analiz yöntemleri (DMA, DSC, TGA) ve morfoloji tayin yöntemleri (SEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. Pirol konsantrasyonunun etkisi sistematik çalışmalarla araştırılmıştır. Polimer matrise PPy katılımıyla daha yüksek camsı geçiş sıcaklığı (T_g), modülüs ve iletkenlik değerleri elde edilmiştir. Elektro lif çekim yöntemi ile elde edilen kompozit liflerin spektroskopik, termal ve morfolojik analizleri yapılmıştır. SEM görüntüleri ile kompozit yapının çok homojen olduğu ve lif formuna gelmek için uygun olduğu görülmüştür.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYURETHANE/ POLYPYRROLE COMPOSITE NANOFIBER, THIN FILM

SUMMARY

Polymers generally have nonconductive character because of poor electrical properties. The combination of conventional and conductive polymers provide design of materials with good electrical properties. Polypyrrole has been studied very much because of its high electrical conductivity, ease of chemical and electrochemical synthesis. Polyurethane is one of the interesting elastomers because of its morphological, chemical and mechanical properties. It is possible to produce fibers which have diameters from micro to nano scale by electrospinning. Nanofibers have large surface area because of their small diameters. For this reason, lots of structural and morphological properties of nanofibers differ from conventional materials. If mats are produced by electrospinning, nanofibers compose nets with lots of connection points and improve properties of materials. In this study, polyurethane/polypyrrole composites were prepared using chemical oxidative polymerization method in polyurethane matrix. So, semi conductive composites were prepared by combining mechanical properties of polyurethane and electrical properties of polypyrrole. The composites were characterized using spectroscopic methods (FTIR ATR, UV vis), dielectric spectrometer, mechanical and thermal analysis methods (DMA, DSC, TGA) morphological analysis methods (SEM). The effects of pyrrole concentration were investigated systematically. Higher Glass Transition Temperature (T_g), modulus and conductivity values were obtained by adding pyrrole in polymer matrix. Spectroscopic, thermal and morphological analysis of electrospun composite fibers were made in detail. It is observed from SEM images that the composite structure is very homogeneous and suitable for electrospinning.

1. GİRİŞ

İletken polimerler, polimer örgüsündeki elektronlarla belli bir düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayabilen polimerlerdir. İletken polimerler, iyonik ve konjuge iletken polimerler, kimyasal, fiziksel özellikleri ve birçok alanda uygulama olanakları olması sebebiyle büyük ilgi görmektedirler. Özellikle nanoboyuttaki araştırmalarda iletken polimerlerin kullanımı avantaj sağlamaktadır. Örneğin, daha ucuz, hızlı ve daha doğru sonuç veren sensör geliştirme araştırmalarında iletken polimerler tercih edilmektedir. Ayrıca bilimsel çalışmalarda ve endüstride şarj olabilen pil yapımında, iletken kaplamalarda, sensör yapımlarında, diyot, transistor ve mikro elektronik aletlerde, antistatik materyallerde kullanılmaktadırlar [1-3].

Günümüzde polipiról, polianilin, politiyofen, polifuran, poli(N-vinilkarbazol) [4] gibi çok sayıda polimerin iletken olduğu bilinmekte; bazılarının toz, süspansiyon, film veya levhalar halinde ticari üretimi yapılmaktadır. Polianilin ve polipiról içeren lifler, bu polimerlerle kaplanmış karbon tozları ve lifler, karbon lifleri ticari olarak üretilmiştir. Polipiról ve polianilin yüksek iletkenlik değerine sahip olmalarından dolayı organik metal olarak adlandırılırlar. İletken kompozitler polimer zinciri boyunca tek ve çift bağların alternatif şekilde birbirlerini takip ettiği $-\pi$ konjugasyon sistemleridir. İletken polimerlerin iletkenlikleri yüksüz durumda 10^{-1} - 10^{-5} S/cm aralığındadır. Ancak iletken durumda iletkenlikleri 10^2 - 10^3 S/ cm seviyelerine ulaşmaktadır. Polipirólün doplanmış durumdaki yüksek elektriksel iletkenliği ve kolay kimyasal ve elektrokimyasal sentezi sebebiyle çok çalışılan bir polimerdir. Bu özellikleri ile sensör, biyosensör, elektrot ve elektronik cihazlar gibi birçok uygulama alanı için iyi bir adaydır [5].

Elektro lif çekimi yöntemi ile mikrometre düzeyinden nanometre düzeyine kadar olan çaplarda lif üretmek mümkündür. Bu yöntemde polimer çözeltisine voltaj uygulanır ve polimerin elektriksel olarak yüklenip toplayıcıya lif formunda ulaşması sağlanır. Bu yöntem ile üretilen nanolifler çapları çok küçük olduğundan yüksek yüzey alanına sahiptirler. Bu sebeple birçok özellik ve morfolojileri diğer malzemelerden farklıdır. Nanometre ölçeğinde üretilen bu malzemelerin birçok

özellığı, geleneksel malzeme özelliklerinden farklı olduğundan nanoliflerin karakterizasyonu önem taşımaktadır. Nanoliflerden dokunmamış yüzeyler üretildiğinde birbirleriyle bağlantılı ağlar oluşturarak malzemenin bir çok özelliğini iyileştirirler. Örneğin moleküller arası elektron transferine izin vererek iletimi arttırlar. Çapraz bağlanmalarla malzemenin mekanik özelliklerini iyileştirirler. Nanoliflerin uygulama alanlarından bazıları ise nano-kuvvetlendiriciler, doku mühendisliğı, yara sargıları, ilaç dağıtım sistemleri, güneş pilleri, sensörler, özel filtre uygulamaları ve koruyucu giysilerdir [1-3,6].

Poliüretan üstün kimyasal, mekanik ve yüzey özellikleri ile en çok ilgi çeken sentetik elastomerlerden biridir. Bu çalışmanın amacı ise poliüretanın mekanik özellikleri ile pirolün elektriksel özellikleri birleştirilerek kimyasal oksidatif polimerizasyonla yarı iletken kompozit elde edilmesidir. Çalışmada hazırlanan kompozit filmlerin karakterizasyonu yapılmış ve elektro lif çekim yöntemi kullanılarak nanolifler üretilmiş, farklı oranlarda iletken polimer kullanılarak lif morfolojisi ve kimyasal karakterdeki değışim incelenmiştir. Bu kompozitin karakterizasyonu spektroskopik yöntemler (FTIR ve UV spektrofotometre), dielektrik spektrofotometre, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), ısıl gravimetrik analiz (TGA), X ışını foto elektron spektroskopisi (XPS) , dinamik mekanik analiz (DMA) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır.

2. İLETKEN POLİMERLER

2.1 Elektrik İletkenliği

Malzemelerin elektriksel özellikleri elektron yapıları ve elektron hareketleri ile ilgilidir. Bir potansiyel fark altında, yüklü parçacıkların (elektron, hol ve iyon) hareketleri elektrik akımını oluşturmaktadır. Elektrik iletkenliği elektrik yükünün bir yerden diğer bir yere hareketi olarak tanımlanabilir. Elektronların elektriksel alan, manyetik alan, elektromanyetik radyasyon ve sıcaklık etkisinde davranışları incelenerek malzemelerin elektriksel özelliklerini belirlenir [7]. İyon iletkenliğinde negatif veya pozitif iyonlar taşıyıcı olabilir. Elektron iletkenliğinde elektron veya holler taşıyıcıdır. Elektron valans bandından iletkenlik bandına çıkarken terk ettiği yer, bir negatif yük azaldığı için, pozitif yüklü bir parçacık gibi davranır. Elektronun geride bıraktığı ve elektron benzeri davranış gösteren ve elektron kütlesine eşit kütleye sahip bu pozitif boşluğa elektron boşluğu (elektron hole, deşik) denir. Komşu atomların valans veya daha iç seviyelerindeki elektronlar bu elektron boşluğuna geçiş yapabilirler. Böylece bu kez onların geldiği enerji düzeyinde bir elektron boşluğu oluşur. Bu davranış, elektron boşluğunun hareket etmesi olarak yorumlanabileceğinden, yarı iletkenlerde iletkenlik özelliğine elektronlar yanında, valans bandındaki elektron boşlukları da katkıda bulunur [8]. Bir elektronun yükü $1,6 \cdot 10^{-19}$ kulomb (amper-saniye) dir. Elektron iletkenliğini için enerji bantlarından bahsetmek gereklidir. Her atomun etrafında belli elektron enerji bantları vardır. Katı maddelerin elektriksel iletkenlikleri, bant yapılarına ve içerdikleri serbest yüklü taşıyıcıların sayısına bağlıdır. Atomlar birbirlerine yaklaştıkları zaman en dış (valans) elektronları birbirlerini etkiler. Malzemelerde birbirine yakın enerji bantlarının oluşturduğu gruba enerji bandı denir. Enerji bantları arasındaki alanlarda elektron bulunmaz. Bir elektronu bir üst kata çıkarmak için ise belli bir enerjiyi o atoma vermek gerekir. Bir dış elektrik alanı gereken küçük ilave enerjiyi vererek, elektronun pozitif kutba doğru gitmesini sağlar, elektronların net olarak bir yöne akması ile akım oluşur. Komşu enerji bantları arasında boşluk enerji aralığını oluşturur ve bu aralığın genişliği malzemedan malzemeye değişir [9,10]. Bant

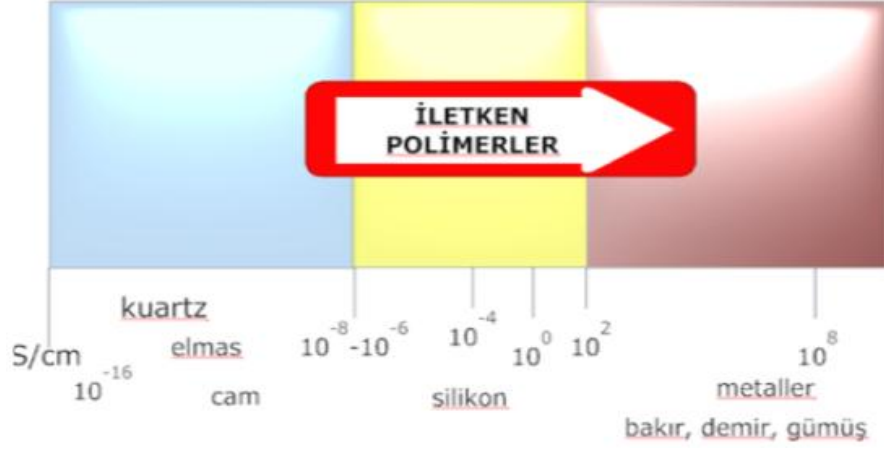
yapılarına göre katıları metaller, yarı metaller, yarıiletkenler ve yalıtkanlar olarak sınıflandırılır. Bunlardan metaller ve yarı metaller elektriği iletirler. Yarıiletken maddelerin, elektriksel iletkenlikleri ve pozitif (hol) veya negatif (elektron) yüklü taşıyıcıların yoğunlukları değiştirilebilir. Yalıtkanlar ise elektriği iletmezler.

Elektriksel yalıtkanlar, elektriği iletmemelerine rağmen uygulanan elektriksel alandan etkilenirler. Elektriksel alan etkisinde elektriksel yüklü elektronlar, iyonlar yer değiştirir, dolayısıyla elektriksel yük merkezleri yer değiştirir, bunun sonucu elektriksel kutuplaşma oluşur. Oluşan elektriksel kutuplar malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimine sebep olur. Diğer taraftan bazı dielektrik malzemelerde boyutlar elektrik alan etkisinde değişir, ayrıca kuvvet etkisinde malzemenin uç noktaları arasında gerilim farkı doğar[11,7]. Bu özelliğe piezoelektrik özellik denir. Bir kütle içinde artı elektriksel yük merkezi ile eksi elektriksel yük merkezi çakışmazsa elektriksel kutuplaşma(polarizasyon) oluşur. Dielektrik sabiti; elektriksel alan etkisinde oluşan elektriksel kutuplaşma malzeme yüzeyine konan elektrodlarla elektriksel yük birikimine neden olur. Dielektrik malzemede kalıcı kutuplaşma var ise yük birikimi kendiliğinden oluşur. Kalıcı kutuplaşması olmayan bir malzemeye elektriksel alan uygulanınca kutuplaşma meydana gelir, dolayısıyla dış etki ile elektrodlarda yük birikimi olur. Birbirine paralel iki iletken levha arasındaki uzaklık $l(m)$ ve uygulanan gerilim $V(volt)$ ise oluşan elektriksel alan $E=V/l$ olur. Alan etkisinde elektrodlarda $1 m^2$ alanda biriken elektronların sayısı q elektriksel yük yoğunluğu olarak tanımlanır. Q elektriksel yük yoğunluğu E alanı ile orantılıdır ($q=kE$). Buradaki orantı katsayısı k ya dielektrik sabit denir [11].

2.2 Konjuge ve İyonik İletken Polimerler

Polimerik malzemeleri metallerden ayıran en önemli özellik yalıtkan olmalarıdır. Bu özellikleri ile birçok alanda polimerik malzemeler kullanılır. Fakat son yıllarda, elektrik akımını iletebilen yeni bir organik polimer sınıfı gündeme gelmiştir(Şekil 2.1). Asetilen, pirol, tiyofen, gibi çeşitli benzen türevlerinden sentezlenen ve “organik metaller” olarak da isimlendirilen bu polimerler korozyon önleyici kaplama olarak, pillerde ve mikroelektronikte önemli bir potansiyele sahiptirler. Şekil 2.2 de bazı iletken polimer örnekleri görülmektedir. Bu polimerler arasında polipirol ve türevleri, elektriksel özelliği, çevresel kararlılığı, kimyasal ve elektrokimyasal sentezinin kolaylığı nedeniyle yoğun şekilde incelemeye alınmış iletken polimer

grubunu oluşturmaktadır [1,12]. İletken polimerlerin diğer kullanım alanları, ise enerji depolama (batarya, super kapasitörler), antistatik kaplamalar, elektromanyetik kalkanlama, yarı iletken cihazlar, güneş pilleri, korozyon koruyucular, biosensörler ve elektrokromik cihazlardır.

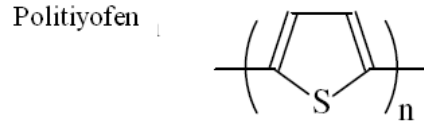
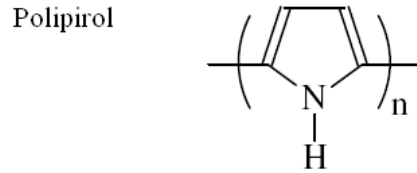
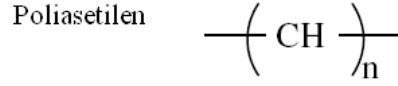


Şekil 2.1 : İletken Polimerler

İletken polimerler; metallerin elektriksel iletkenliği ile polimerlerin kimyasal ve mekanik özelliklerini taşıyan, son yıllarda bu özelliklerinden dolayı ilgi gören sentetik metallerin yeni bir sınıfıdır. Kendi örgüsü içerisinde elektronlarla yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayabilen polimerler iletken polimer olarak tanımlanmaktadır. İletken polimerler elektriksel iletim mekanizmasına göre başlıca iki sınıfa ayrılırlar; iyonik iletken polimerler ve konjuge polimerler. İyonik iletken polimerlerin en güzel örneği polietilen oksit (PEO) ve lityum tuzlarının kombinasyonudur. İyonik tuzlar, polimer zincirindeki oksijen elektronları ve lityum tuzunun katyonlarının koordinasyonu ile PEO içerisinde çözünür ve iletim sağlanır [1,12,13].

Konjuge iletken polimerin temel özelliği ise polimerin ana zinciri boyunca konjuge çift bağların olmasıdır. Konjugasyonda, karbon atomları arasındaki bağlar birbiri ardı sıra tek ve çift bağlar şeklinde dizilmişlerdir. Her bir bağ kuvvetli bir kimyasal bağ olan “sigma” (σ) bağı içerir. Her çift bağda daha zayıf (% 30) ve daha az lokalize olmuş bir “pi” π bağı vardır. Bu alanda yapılan ilk araştırma poliasetilen üzerine yapılmıştır. Poliasetilen siyah toz halinde iletken olmayan bir polimerdir. H. Shirakawa, 1974 yılında Zigler-Natta katalizörü kullanarak yeterince iletken olmayan gümüş renginde poliasetilen filmler hazırlamıştır. 1977 yılında, H. Shirakawa, A.J. Hegeer ve A.G. Macdiarmid bu filmleri iyot, klor ve flor buharına tutarak

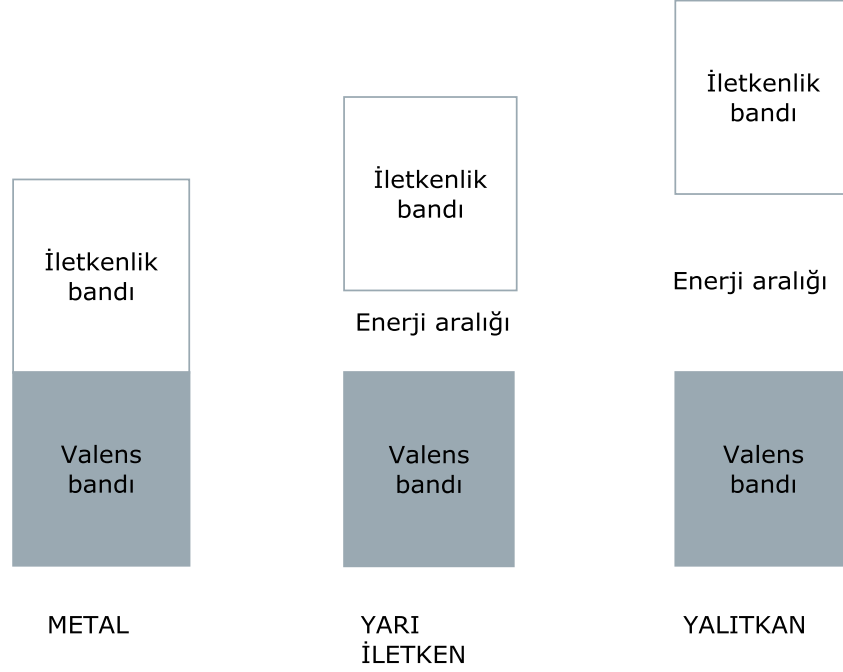
yükseltgediğinde, iletkenliğin 109 kat arttığını ve 105 S/cm düzeyine çıktığını gözlemlemişlerdir. Shirakawa, Hegeer ve Macdiarmid bu buluşlarından dolayı 2000 yılı Kimya Nobel Ödülü'nü almışlardır [13,2,14].



Şekil 2.2 : Bazı iletken polimer örnekleri [4].

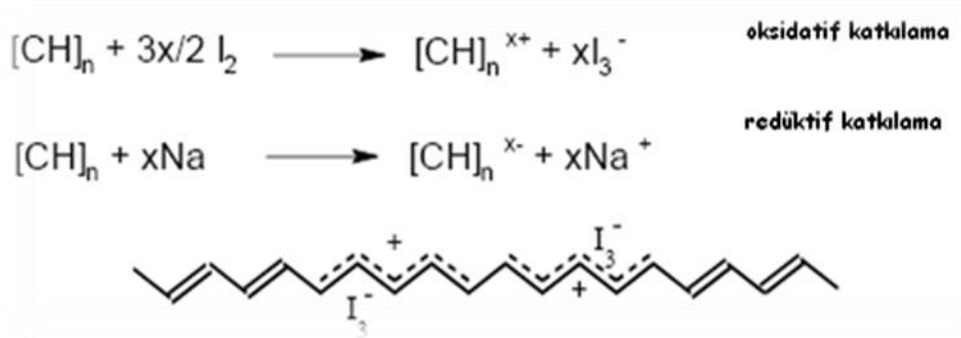
Polimerlerde elektronik iletkenlik mekanizması Band Kuramı ile açıklanabilmektedir. Birer elektronu bulunan benzer iki atomun bir araya gelerek oluşturduğu iki atomlu bir bileşiğin bağ yapmadan önceki ve bağ yaptıktan sonraki enerji düzeyleri farklıdır. Bunlar, iki elektronun bulunduğu bağ enerji düzeyi (bağ orbitali) ve boş olan antibağ enerji düzeyidir (antibağ orbitali). Bağ enerji düzeyindeki elektronlar, ısı veya ışık etkisiyle yeterli enerji alarak daha yüksek enerjili antibağ enerji düzeyine çıkabilirler. Moleküle yeni atomların katılmasında, molekülün elektronik yapısına yeni bir bağ ve antibağ enerji düzeyi eklenir. Molekül büyüklüğü arttıkça bağ orbitallerinin sayısı artar ve orbital enerji düzeyleri arasındaki fark azalır. Bir noktada birbirinden net ayrılmış enerji düzeyleri yerine sürekli görünümdeki bir enerji bandı oluşur. Bu banda bağ bandı veya Valans bandı denir. Bağ bandı içerisinde bulunan elektronlar kolayca yerlerini değiştirerek band içerisinde hareket edebilirler. Antibağ orbitallerinin sayıları arttıkça oluşturdukları enerji bandına ise iletkenlik bandı adı verilir. Bağ bandı ve iletkenlik bandı arasındaki aralığa band eşiği (band aralığı), bu aralığın geçilmesi için gerekli enerjiye ise band eşik enerjisi adı verilir. Band eşik enerjisinin büyüklüğüne göre maddeler yalıtkan, yarı iletken, iletken olarak gruplandırılırlar [13,2,14]. Şekil 2.3 de görüldüğü gibi, en yüksek enerjili bant iletkenlik bandıdır. Yalıtkanlarda valens bant

elektronlarla doludur ve enerji aralığı geniştir. İletkenlerde ise valens bant kısmı doludur, enerji aralığı yoktur, elektronlar rahatça iletkenlik bandına hareket edebilir, valens bantta iletkenlik bandı gibi davranır.



Şekil 2.3 : Metaller ve yalıtkanlar arasındaki farkı gösteren bant diyagramı [2].

Yeterli enerjiye ulaşan bağ bandının en üst düzeyindeki elektronlar, band eşiğini geçerek iletkenlik bandının en alt düzeyindeki enerji seviyesine yerleşirler. Polimerin yükseltgenme ya da indirgenme ile uygun bir molekül ya da atomla etkileştirilerek iletken hale getirilmesi işlemine katkılama denir.

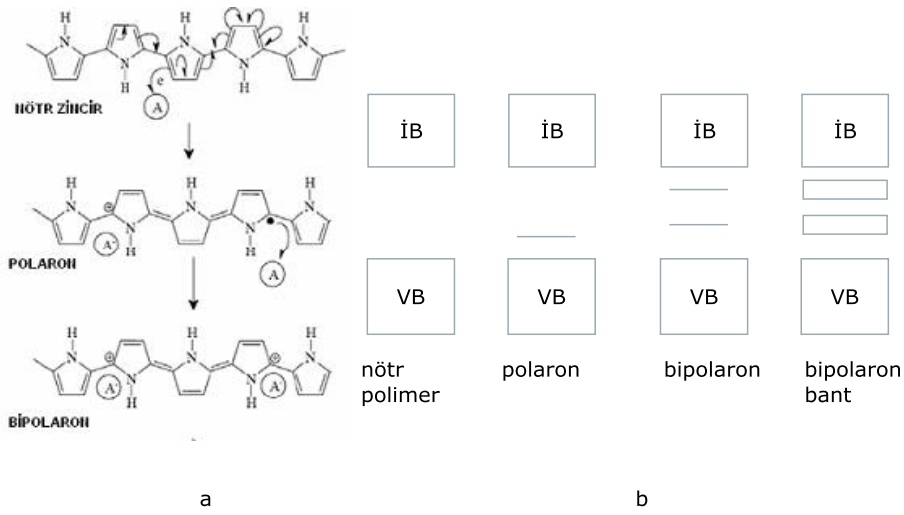


Şekil 2.4 : Katkılama işlemi

Kullanılan molekül ya da atoma ise katkılayıcı denir. Düşük iletkenliğe sahip polimerleri elektriksel olarak iletken yapabilmek için hareketli yük taşıyıcılarının

(katkılayıcı) eklenmesi gerekir. Böylece konjuge çift bağ içeren polimerler elektron alan veya elektron veren gruplarla yükseltgenir veya indirgenir.

Örneğin; elektron çekici bir grubun polimerlerden bir elektron uzaklaştırması ile polimer yükseltgenir ve zincir üzerinde bir radikal katyon oluşur. Eğer radikal katyon yüksek dopant derişimlerinde anyonların yük perdelemesiyle veya ısı enerjisi yardımıyla anyon ile bağlanma enerjisini yenebilirse polimer zincirinde hareket ederek iletkenliğe katkıda bulunur (Şekil 2.4) [15,1,2].



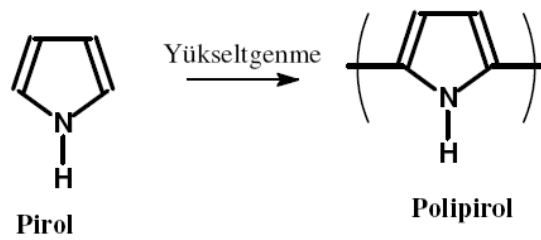
Şekil 2.5 : Polipiroldeki yük dağılımı ve enerji bantlarının görünümü [2].

Polaron ve bipolaronlar polimerin yükseltgenmesi ile oluşur. Bu durum yükseltgenme basamağında polimerden elektronların çıkarılması ve polimer içinde yer alan dopant iyonun, yapıyı pozitif yüklü yapması ile ilgilidir. Polaron sayısı katkılama işlemi esnasında katkılayıcı miktarının artırılmasıyla artacaktır. Bipolaronlar iki radikalın birleşerek yeni bir pi bağı oluşturması ile meydana gelirler. Bipolaronlar daha kararlı bağlar oluştururlar. Polaronların radikal kısımları pi bağları oluşturur ve kalan katyonlar zincir boyunca oldukça fazla hareketliliğe sahiptir. Zincir boyunca bu hareketlilik ne kadar fazla olursa iletkenlik o kadar artmaktadır. Bu yüzden yükseltgenme seviyesi arttıkça iletkenlik de o kadar artmaktadır [13,15,2]. Şekil 2.5 te görüldüğü gibi iletken polimerler tek ve uzun bir zincir gibi düşünüldüğünde çok sayıda delokalize olmuş pi bağı orbitalleri içerdikleri görülür , ki bu orbitaller arasındaki enerji farkı çok küçüktür, bu yüzden bu pi orbitalleride silikon gibi elektronik bant olarak düşünülebilir. Benzer şekilde boş yüksek enerjili pi antibağ orbitalleride bant oluşturur. Valens bandın en üstünden elektron koptuğunda, nötr konjuge polimerde boşluk yada radikal katyonlar (polaron) oluşur.

Polaron içeren oksitlenmiş polimerden bir elektron daha koparsa, zincirde farklı bir bölgede delokalizasyon oluşturur; polaron ile aynı kısımdan koparsa dikasyon yada bipolaron oluşur. Polipirolün oksidatif katkılanması bu şekilde ifade edilir.

2.3 Pirol Polimerizasyonu

Pirol kaynama noktası 130 °C yoğunluğu 0,948 g/mL olan kokulu renksiz bir sıvıdır. Mineral asitleri ile polimerleşir. Pirol suda az çözünür, fakat organik çözücülerde iyi çözünür. Polipirol diğer polimerlere aşılama veya karıştırılma özelliğine sahiptir. Elektronik kaplamalar iletken polimerlerle karşılaştırıldığında antistatik ve elektromanyetik koruma bilgisayar ve diğer cihazlarda kendiliğinden sağlanabilir. Ayrıca polipirol tekstil ürünlerinde statik elektrik duyarlı ortamlar için dokuma kumaş yapımında kullanılabilmektedir [2-12].



Şekil 2.6 : Pirol polimerizasyonu [16].

İletken polimerlerin sentezinde pek çok yöntem kullanılmaktadır. En fazla kullanılan yöntemler: kimyasal polimerizasyon ve elektrokimyasal polimerizasyondur. Kimyasal yöntemde monomer uygun bir çözücüde çözülür yükseltgeme veya indirgeme yapabilen bir oksidan kullanılarak polimerleştirilir (Şekil 2.5). Kullanılacak olan katkılatıcı ve katalizörün elde edilecek polimerin elektriksel iletkenliğini çok fazla etkilediği görülmüştür[16]. Kimyasal yöntemde, örneğin Fe^{+3} gibi bir yükseltgen kullanılırsa, toz halinde polipirol elde edilir. Erimez ve çözünmez olduğu için kimyasal yöntemlerle elde edilen polipirolün işlenmesi söz konusu değildir. Elektrokimyasal yöntemle elde edilen polipirol filminin ise mekanik özellikleri diğer iletken polimerlerden daha iyidir, atmosfer koşullarında daha kararlıdır [3].

Seryum (IV) tuzları +3 ve +4 değerkleri alabilen, kuvvetli oksitleyici özellik taşıyan maddelerdir. Seryum (IV) tuzlarının hibritleşmemiş elektronik yapıları $5s^25p^64d104p^1$ ve $5s^25p^64d10$ şeklindedir. Seryum (IV) metal iyonu yükseltgen metaller arasında büyük oksidasyon potansiyeline sahip elementlerden biridir. Seryum (IV) tuzlarının nötral sudaki çözeltisinin rengi ise kuvvetli oksitleyici gücünden dolayı sarı renkten açık yeşil-sarı rene dönüşür. Seryum (IV) tuzlarından Seryum (IV) ve Seryum (III) Nitrat tuzları üzerinde değişik çalışmalar, Seryum (IV) iyonunun koordinasyon sayısının 8 olduğu tespit edilmiştir.

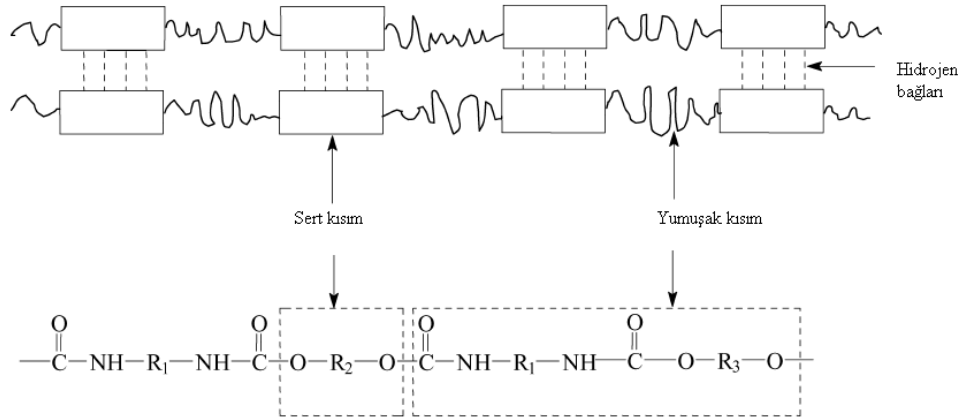
Seryum (IV) tuzları organik bir indirgen madde ile redoks reaksiyonuna girebilir. Vinil kökü ihtiva eden monomerler yapılarındaki π bağlarının sigma bağına dönüşme kolaylığı – HC = CXY yapısındaki X ve Y nin elektron ilgisine göre değişir. Ce(IV) vinil monomerlerin radikal polimerizasyonunda kullanılabilmektedir. Seryum (IV) indirgen bir bileşikle kompleks üzerinden giderek reaksiyon verecek radikal oluşturur, oluşan bu radikal monomerinin polimerizasyonunu gerçekleştirir. Seryum(IV), ($Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+} + e$ is 1.61 V [17]) pirolü oksidasyonu için ideal bir oksidandır (Şekil 2.6) [18,19]. Pirol polimerizasyonu oda sıcaklığında ve çok hızlı şekilde gerçekleşir [20,21]. Pirolün oksidasyonu ile polimer matriste serbest radikal katyonlar oluşur. Bu katyonlar diğer radikallere birleşerek dimer oluşturur. Bu dimerler diğer serbest radikal katyonlarla birleşerek trimerleri veya tetramerleri oluşturur. En sonda PPy zincirleri oluşur [22,23]. Polimerin kısmi pozitif yüklü grupları ile oksidantın ve matrisin kısmi negatif yüklü grupları arasında hidrojen bağları oluşur. Polimer zinciri boyunca polimere sertlik veren, polimer zincirleri arasında çapraz bağlanmaya sebep olan pi-elektron sistemi iletken polimerlerin işlenebilirliğine, çözünebilirliğine sınırlar getirmiş ve buna bağlı olarak endüstriyel kullanım açısından dezavantajlara neden olmuştur [16].

3. POLİÜRETAN POLİPİROL KOMPOZİTLERİ

Son zamanlarda yalıtkan polimer matrisi ile iletken polimerlerin birleşmesiyle oluşan iletken kompozitler ilgi görmektedir. Bu iletken kompozitlerin potansiyel kullanım alanları ise elektrokromik ve elektro optik cihazlar, paketlenme malzemeleri, bataryalar, elektrostatik uygulamaları, kablolar, elektromanyetik kalkanlama malzemeleri ve kimyasal biyolojik sensörlerdir [5].

3.1 Poliüretan

Poliüretan kauçuğun elastikliği ile metallerin sertlik ve dayanımını birleştiren üstün bir malzemedir. Termoplastik PU mühendislik uygulamaları için gerekli olan kauçuk ve plastiğin aşınma dayanımına, kimyasal dayanımına ve mekanik özelliklerine sahip olduğu için büyük ölçüde dikkat çekmektedir [24].



Şekil 3.1 : Poliüretanın şematik gösterimi [5].

Poliüretan polieter ya da poliester yumuşak kısım ile izosiyanat tabanlı sert kısımdan oluşur(Şekil 3.1). Katkı maddesi olarak kullanıldığında tokluk ve dayanımı iyileştirir. Termoplastik poliüretan sert ve yumuşak kısımların uyumsuzluğu sebebiyle mikrofaz ayrımına maruz kalır. Poliüretanın yapısında yumuşak kısmın içinde dağılmış sert kısımlar ve iki kısım arasında oluşmuş üretan bağları vardır. Yumuşak kısım matrisinde sert kısım çapraz bağlayıcı gibi davranır. Faz ayrımı için ise başlıca itici güç üretan bağlarının güçlü moleküller arası etkileşimidir. Bu üretan bağları

moleküller arasında hidrojen bağları oluşturur. Üretan bağlarının güçlü moleküller arası etkileşimi sayesinde sert kısım yumuşak kısmın içinde dağılmış haldedir. Hatta yumuşak kısmın içinde çözünmüş halde sert kısımlar vardır. Bu da üretanın NH grubu ile ester ya da eter bağlarının oksijeni arasındaki hidrojen bağının kanıtıdır. Kısa zincirli diol ve izosiyanatlarla hazırlanan poliüretanlar yüksek miktarda üretan bağlarına sahiptir. Bu sebeple -NH ve C=O grupları arasındaki hidrojen bağlarının sayısı fazladır. Uzun zincirli poliol ve izosiyanattan oluşan polimerde üretan bağ sayısı azdır, sertlik ve mukavemeti düşüktür. Termoplastik poliüretanlar, poliol izosiyanat ve zincir uzatıcının reaksiyonu sonucu oluşan yüksek molekül ağırlıklı polimerlerdir. Elastomerin özelliği poliol tipine, molekül ağırlığına ve yumuşak ve sert kısmın oranına göre belirlenir [5,25]. İlk olarak, 1950' li yılların sonunda elde edilen elastomerik PU lifleri, bir kuvvet etkisine maruz kaldığında, yumuşak bölgelerin açılması ile uzamakta, kuvvet kaldırılınca ise orijinal uzunluğuna geri dönmektedir. Poliüretan esaslı elastomer lifler ilk defa ticari olarak Lycra markası ile üretilmiştir. Almanya bu tür liflere Elasthan adını vermiştir. Spandex lifleri ise en az %85 oranında poliüretan içeren uzun zincirli sentetik polimerler olarak tanımlanmaktadır. Liflerin yaklaşık 250 °C civarında eriyen liflerin en önemli özelliği %400- 700 °C arasında değişen kopma uzaması değeridir. Elastiklik gerektiren uygulamalarda %2-10 arasında kullanılırlar. Normal şartlarda kimyasallara ve mikroorganizmalara karşı dayanıklıdırlar. Oda sıcaklığında seyreltik asitlerden etkilenmezler, dimetilformamid ve dimetilasetaamid içerisinde çözünürler [26,2].

3.2 Poliüretan Polipirol Kompozitleri

Polipirolün kötü mekanik özellikleri ve stabilitesi birçok ticari uygulamasını kısıtlar. Bunun yanı sıra polipirol diğer iletken polimerler gibi birçok organik çözücüde çözünmez ve ısıtma işlem uygulandığında ise erimeden önce bozunur. Sonuç olarak eriyik ve çözelti prosesleri bu malzemeye uygulanamaz. Polipirolün kötü mekanik özelliklerini yenmek için uygulanan yaklaşımlardan biri daha iyi mekanik özelliklere sahip bir yalıtkan polimerle kompozit oluşturmaktır. Genelde polimerler çok zayıf elektriksel özellikleri ile iyi bir yalıtkan karakter gösterirler. Geleneksel polimerler ile iletken polimerlerin kombinasyonu eşsiz elektriksel özelliklerde yeni polimerik malzeme tasarımlarına imkan verir [27,28]. İletken karışımlar, matris polimerini

pirol ve oksitleyiciye batırarak yada okside edici içeren polimeri pirol buharına tutarak yada pirol çözeltisini daldırarak hazırlanabilir. Bu işlemin dezavantajı ise homojen olmayan iletken kompozitler oluşturmastır [29].

Sahoo ve arkadaşları 2005 yılında yayınladıkları çalışmada elektroaktif şekil hafızalı kompozitleri, poliüretan ve poliüretan kullanılarak hazırlamışlardır. Kompozit içerisindeki polipirol varlığı iletkenlik değerini 10^{-2} S/cm seviyesine yükseltmiştir. Bu iletkenlik değeri % 6–20 polipirol içeriği ile sağlanmıştır. Ayrıca kompozitin ısı, mekanik ve morfolojik karakterizasyonu ile kompozit özelliklerinin polipirolün dağılımı ile ilişkili olduğunu kanıtlamışlardır [27].

Diğer bir çalışmada çözücüsüz ortamda polipirol poliüretan kompozitleri hazırlanmıştır. Çözücü kullanılmaması sebebiyle polipirol içeriği %10 seviyeleri ile kısıtlanmıştır. İletkenlik değerleri ise 10^{-7} ile 10^{-10} S/cm aralığında bulunmuştur. Ayrıca çalışmada elde edilen iletkenlik değerleri pirol ile değil eklenen oksitleyici olan demir klorür ile orantısal olarak artmıştır. Ayrıca mekanik sertlikle ilgili çalışma, demir klorürün plastikleştirici gibi davrandığını göstermiştir[30].

Farklı bir çalışmada ise iyot içeren poliüretan köpük pirol buharına tutularak poliüretan polipirol (PU/PPy) kompoziti elde edilmiştir. İletkenlik değeri 1×10^{-1} ile 1×10^{-7} S/cm aralığında kullanılan oksidasyon ajanıyla doğru orantılı olarak artmıştır. Bu sistemin dezavantajı ise polimerizasyonun 40 saat gibi uzun sürede tamamlanmasıdır. Çalışmada düşük molekül ağırlıklı PPy metanolla yapıdan ayrılmış ve spektroskopik karakterizasyonu yapılmıştır. Ayrıca ısıl stabilitesinin polipirol ve okside ajanından etkilendiği gösterilmiş ve PPy ün kırılma yapısının kompozitin mekanik özelliklerini etkilediği de kanıtlanmıştır [29].

Başka bir çalışmada PU iyot çözeltisi ile ardından pirol buharı ile muamele edilmiştir. Ağırlıkça %22 PPy içeren kompozit en iyi iletkenlik sonucunu vermiştir. Kompozitler 10^{-4} – 10^{-3} S/cm aralığında iletkenlik göstermiştir [28].

4. NANOLİF ÜRETİMİ

Lif sanayisinin ilgilendiği ve kullanım alanı bulan konulardan birisi de çapları 0,5 mikrondan daha az olan nanoliflerdir. Nanoliflerin çapı 50-300 nanometre arasında değişmektedir. Bu liflerde en küçük 50 nanometrenin altına inmiştir [31].

4.1 Lif Üretimi

Suni ve sentetik lif üretiminde yaygın olan teknikler; eriyikten lif çekimi, çözeltiden yaş lif çekimi ve çözeltiden kuru lif çekimi metodlarıdır [32]. Bu üretim teknikleri polimerin cinsine bağlı olup polimerin fiziksel özellikleri, ısıya karşı göstermiş oldukları davranışları ile belirlenir.

Eriyikten lif çekimi tekniğinde polimer lifinin belli bir viskoziteye ulaşması için ısıya ihtiyaç vardır. Bu polimer lifi ekstrüzyon işlemi ile düzeden çekilmektedir. Kuru lif çekimi tekniğinde, polimer uygun bir çözücü içinde çözülüp sıvı hale getirilerek sıcak havanın da yardımıyla düzeden çıkan filamentlerdeki çözücü buharlaştırılarak lif oluşturulur.

Yaş lif çekimi tekniğinde ise, polimer çözücüsüyle birlikte düzeden geçirilir ve daha seyreltik olan çözücülü banyoda, difüzyonun etkisiyle liflerdeki fazla çözücü banyoda bırakılarak lif oluşturulur.

Jel üretim sistemi, özel lif özellikleri ve yüksek mukavemetli lif üretmek için kullanılan bir üretim sistemidir. Polimer ekstrüzyon işleminde, zincirleri değişik noktalarda birbirlerine bağlı sıvı kristal formda bulunur. Bu durum sonuçta oluşan filamentlerin içinde zincirler arası yüksek kuvvetler oluşmasına, bu da liflerin mukavemetini önemli ölçüde artmasına neden olur. Ayrıca kesme kuvvetlerinin etkisiyle sıvı kristallerin oryantasyonu lif eksenine boyunca artar. Filamentler olağandışı yüksek derecede oryante olmuş bir yapıya erişir. İşlemde filamentler önce havadan geçer daha sonra da sıvı banyosuna girer ve soğutulur. Bazı yüksek mukavemetli polietilen ve aramid lifleri bu yöntemle üretilmektedir. Bu işlemde,

genellikle eriyik haldeki polimer çok uzun ve dar bir yarıktan akıtılarak film oluşturulur.

Filmden lif eldesi için ise bir kaç değişik teknik mevcuttur. Esas olarak, üretim doğrultusunda çekilerek molekülleri oryante edilen filmden ya mekanik yolla fibrilize edilerek veya da film boyunca dar şeritler halinde kesilerek lif topluluğu elde edilir. Günümüzde yaygın olarak polipropilen lifi bu yolla elde edilmektedir [33,34].

4.2 Nanolif Üretimi

Nanolifler, çapları 1,0 mikrondan daha az olan lifler için kullanılan terimdir. Tipik nanoliflerin çapları 50 ila 300 nanometre arasındadır. Görsel büyütme olmadan görülemezler. Nanolifler yüksek moleküler oryantasyona sahiplerdir, küçük boyutları sayesinde daha az yapısal kusur taşırlar, bu sayede oldukça iyi mekanik özellikleri vardır, küçük çaplarından ötürü yüzey/kütle oranları yüksektir, yüksek spesifik yüzey alanlarına sahiplerdir. Nano liflerin geniş yüzey alanına sahip yapılar oluşturmaları, fonksiyonel grupları, iyonları ve çok çeşitli nano seviyedeki partikülleri tutma veya yayma kapasitelerinin yüksek olmasını sağlamaktadır [35].

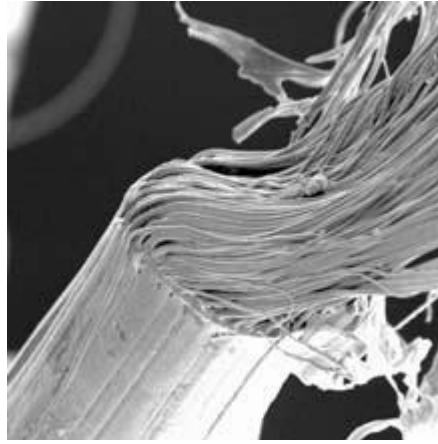
Nanoliflerin üretim yöntemleri, fibrilasyon, meltblown tekniği, bikomponent nanolif üretimi ve elektro lif çekimi (electrospinning) tekniğidir [36].

Fibrilasyon yöntem olarak, selüloz gibi lineer hücresel yapıya sahip liflerin nano boyutlu daha ince lifçikler haline getirilmesi işlemidir. Çözünme, jelleşme, farklı çözücüler kullanarak üretim, dondurma ve nano gözenekli köpük oluşturacak şekilde kurutmayı içerir.

Meltblown prosesi, küçük çaplı lif üretimi için kullanılır. Teorik olarak 0.5 ile 30 μm , pratik olarak ise 2-7 μm çaplarında lif üretilir. Yüksek hızlı sıcak hava ile filamentler düzelerden fibrilli bir tülbent oluşturmak üzere çekilirler. Meltblown işlemi ile üretilen nonwoven kumaşlar diğer nonwoven kumaşlara oranla daha yumuşak bir tuşeye sahip olmakla birlikte kumaş üzerindeki kaplama özelliği, şeffaflık ve gözeneklilik filament çaplarının farklı dağılımından dolayı farklı oranlarda olabilmektedir. Bu teknolojiye termoplastik lifler kullanılmakla beraber yaygın olarak PET, PP, ve PA 6 kullanılır. Polimer cipsleri öncelikle bir ekstürüdere beslenirler, burada sıvı hale gelen polimer çeşitli filtrelemelerden geçtikten sonra

pompa yardımıyla karıştırıcı bölgede homojenlik sağlamak için iletilir. Bu sistemde düze enine uzunlukta yaklaşık olarak 1,5-3,0 m arasında bir ene sahiptir. Ayrıca düzeden polimer geçirilirken yüksek basınçta sıcak hava üflenerek düzeden çıkan filamentler inceltir ve hareketli bant üzerine dökülür. Filamentler taşıyıcı bantta uzunlamasına serilirler ve daha sonra kalender silindirlerinden geçirilerek levente sarılırlar. Meltblown işleminden çıkan ürünler; iyi yalıtım, filtrasyon özelliği, düşük gramajı gibi özelliklere sahiptirler [37]. Lif çapları spunbond prosesi ile elde edilen liflerde 20 mikrona kadar çıkabilirken, meltblown prosesi ile elde edilen liflerde bu değer 2 mikronu geçmemektedir [35].

Bikomponent lif, aynı lifi oluşturacak iki polimerin aynı düze deliğinden akıtılması olarak tanımlanabilir (Şekil 4.1). Denizde adacık modelinde iki ayrı polimer özel yapılmış düzelerden geçirilerek iç yapıdaki polimer fibrilli bir şekilde dış polimerin içine yerleşir. Filament üretildikten sonra klasik yöntemlerle kumaş veya iplikler oluşturulur. Daha sonra dış olarak adlandırılan polimer uygun çözücünde çözülür. Denizde adacıklar yöntemiyle üretilen lifler özellikle yapay kürklerde, sentetik damarlarda, filtrasyon malzemelerinde ve birçok uygulama alanında kullanılabilmektedir [38,37,35].



Şekil 4.1 : Bikomponent lif [37].

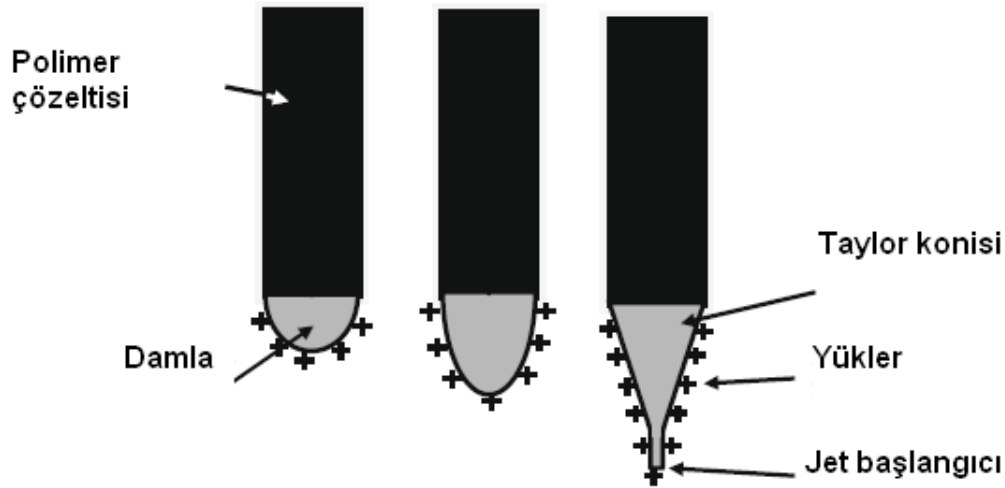
4.2.1 Elektro lif çekim yöntemi

Elektrolif çekim yöntemi nanometreden mikrometre boyutuna varan çaplarda polimer lif oluşturma tekniğidir. Polimer çözeltisi yada eriyiği uç çapı milimetre boyutunda olan şırıngaya konur ve elektrik alana maruz bırakılır. Elektrik kuvvetinin yüzey geriliminden kaynaklanan kuvveti yendiği anda ise damla jetlere ayrılarak toplayıcıya doğru hareket eder. Elektrostatik kuvvetlerin etkisiyle polimer şırınga

ucundan çıkarak çapı incelmış halde lif formunda toplayıcıya ulaşır. Beklenmeyecek büyüklükte yüzey alanı hacim oranına sahip lifler tekstilden kompozit kuvvetlendirmeye biosensör yapımından membran uygulamalarına kadar bir çok uygulama alanı için dikkat çeken malzeme gruplarını oluşturmuşlardır. Daha önceki çalışmalardan akrilik reçineler, PET, PE, naylon, PVA, selüloz asetat, polilaktid, polikarbonat, polivinilkarbazol ve polivinilprolidon gibi polimerlerden nanolifler elde edildiği bilinmektedir. Ayrıca karbon ve kevlar nanolifleri, iletken PEO polianilin karışım nanolifleri elde edilmiştir [39].

Bu yöntem basit güvenli ve ucuz olması sebebiyle geleneksel yöntemlere göre avantajlıdır. Ancak kötü mekanik özellikleri, düşük moleküler oryantasyonu ve çap dağılım aralığının geniş olması nedeni ile pratik uygulamaları kısıtlanır [24].

Jet oluşum mekanizmasına bakılırsa, kolomb kuvvetlerinin etkisiyle şırınga ucunda Taylor konisi oluşur (Şekil 4.2). Daha sonra koni kuvvetlerin etkisiyle jet ve liflere dönüşür. Taylor konisinden birkaç santimetre sonra eğilme kararsızlıkları oluşur, jet dairesel hareket etmeye başlar. Sonuçta çapı çok incelmış jet lif formunda toplayıcı yüzeyde birikir. Hareketi boyunca jetin çapı çözücü uzaklaşması ve elektrik kuvvetleri sebebiyle incelir. Daha önce yapılmış gözlemlerde jetin bir çok life ayrılarak toplayıcıya ulaştığı görülmüştür.



Şekil 4.2 : Taylor konisi ve jet oluşumu[40].

1600'lü yıllarda, William Gilbert'in manyetizma üzerine çalışmalarını sürdürürken electro-manyetizmanın sıvılar üzerine etkisini gözlemlemesiyle ortaya çıkmıştır. Çalışmasında bir su damlasını elektriksel olarak kuru bir yüzeyden belli bir mesafede, bir koni biçiminde çekildiğine işaret etmiştir. 1882'de Lord Rayleigh,

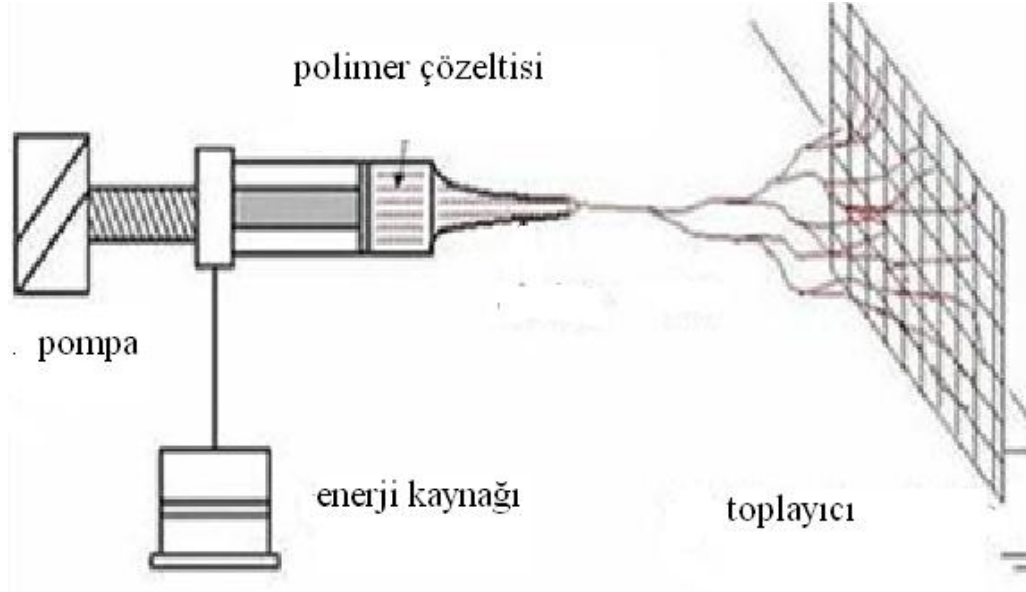
Elektrik yüküne sahip damlaların elektro-üretim sırasında gösterdiği düzensiz hareketler üzerinde çalışmıştır. Rayleigh yalıtılmış bir yüklü damlacığın kararlılığı üzerine çalışma yaptı ve yükün kararlılığını sağlayan yüzey geriliminin üstünde bir değer aldığında damlacığın kararsız bir hale geldiğini ve parçalanmanın gerçekleştiğini ileri sürmüştür [37].

Elektriksel alan kullanımı ile polimer esaslı nano lif üretimine yönelik çalışmalar çok eski yıllara kadar uzanmasına rağmen, bu yöntem ile ilgili ilk patent 1934 yılında Formhals tarafından alınmıştır [24]. Formhals'ın çalışmasını takiben bu yöntem ile ilgili birçok patent ve araştırma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. 1939'da sistem, şırınga ile toplayıcı arasındaki mesafenin ayarlanabileceği şekilde tasarlandı. 2005 yılında Jirsak ve arkadaşları tarafından geliştirilerek patenti alınan silindirik elektro lif çekim yöntemi hariç, yapılan çalışmaların birçoğu laboratuvar düzeyinde kalmıştır [41].

1960'lı yıllarda Taylor tarafından yapılan çalışmalarda, iki sıvı arasındaki koni ara yüzün elektrik alan içerisinde dengede olduğu ifade edilmiştir. Elektrik alan etkisi altında sıvı yüzeyi yüklenir ve karşılıklı yüklerin birbirlerini itmesi ile dış bir kuvvet oluşur. Eşik değerini geçtikten sonra, sıvı damlacığı bir koni şeklini alır ve yükler koninin ucunda oluşan yüklenmiş jetten dışarı çıkar. Taylor, elektriksel kuvvetin yüzey gerilimine eşit olduğu bu kritik noktada koni oluştuğunu tahmin etmiştir (şekil 4.1). Taylor teorisinde, elektrik alan içindeki viskoz damladan ince liflerin oluşması, elektriksel kuvvetler tarafından yüklenen sıvı yüzeyindeki maksimum kararsızlıktan dolayı gerçekleştiğini savunulmuştur. Yüksek voltajlarda küresel bir damla oluşur ve kritik noktada viskoz damlanın şekli bozularak koni şeklini alır, viskoz akışkanın yüzey kıvrımlığı değişir. Doyle'un gözlemlerine göre; elektrik kuvveti belirli bir sınır değere ulaştığı anda solvent molekülleri elektrikle yüklü damlacıktan buharlaşarak uzaklaşır ve damlacık üzerindeki yüzey yük yoğunluğu arttığı için damlacık parçalara ayrılır [42, 37].

Elektro lif çekimi yöntemi için gerekli deney düzeneği (Şekil 4.3) temel olarak üç parçadan oluşmaktadır. Yüksek voltaj güç kaynağı, besleme ünitesi (şırınga, metal iğne) ve toplayıcı (iletken plaka). Polimer çözeltisi yada eriyiği şırıngaya konur ve elektrik alana maruz bırakılır. Elektrik kuvvetinin yüzey geriliminden kaynaklanan kuvveti yendiği anda ise damla jetlere ayrılarak toplayıcıya doğru hareket eder.

Elektrostatik kuvvetlerin etkisiyle polimer şırınga ucundan çıkarak çapı incelmış halde lif formunda toplayıcıya ulaşır.



Şekil 4.3 : Elektro lif çekim düzeneği [43]

Bu teknikte, polimer uygun bir çözücünde çözülür veya ısı ile eritilir, şırınganın içine yerleştirilir. Daha sonra polimer çözeltisi/eriği ile toplayıcı levha arasına 50 kV'a kadar gerilim uygulanır. İğnenin ucunda asılı durumda duran polimer damlası kritik bir voltaj değerine kadar, yüzey geriliminin etkisiyle, küresel bir biçimde bulunur. Potansiyel fark bir eşik değerine ulaştığı anda, elektrostatik kuvvetler yüzey gerilimi kuvvetlerine eşitlenir. Bu anda damla koni biçimini alır. Polimer damlası Taylor konisi halini aldıktan sonra voltajdaki çok küçük bir artışla birlikte koni ucunda jet oluşur. Jet belli bir mesafe şeklini korur. Daha sonra jette kararsızlık hali belirir. Elektro üretim işleminde en çok görünen kararsızlık hali whipping dir. Whipping, jet yüzeyindeki yüklerin birbirlerini itmesi ile meydana gelen ve yüklerin bir arada olamamalarından dolayı jette tork oluşmasıdır. Jet toplayıcı plakaya yaklaştığında jetten ayrılan daha küçük jetler oluşur. Küçük jetler radyal yüklerin birbirini itmesi sonucu ana jetten ayrılarak oluşur. Sonuçta, toplayıcı levhada 3 nm'den 1 mikrona kadar değişen çaplarda lifler oluşur [40, 37, 42].

4.2.2 Elektro lif çekim yöntemine etki eden parametreler

Elektro lif çekim yöntemine etki eden parametreler: çözelti değişkenleri (moleküler ağırlık, moleküler ağırlık dağılımı, polimerin yapısı, çözelti özellikleri, viskozite, iletkenlik, yüzey gerilimi, elastiklik, vb.), işlem parametreleri, uygulanan voltaj,

kılcal boru içindeki hidrostatik basınç, akış hızı, toplayıcı ile şırınga ucu arasındaki mesafe, plaka hareketi) ve çevresel değişkenler (sıcaklık, eriyik sıcaklığı, çözelti sıcaklığı, çevre sıcaklığı, bağıl nem, hava akış hızı, vakum.vb.) [37].

Elektrolif çekimi için polimer çözeltisi belli bir konsantrasyon aralığında olmalıdır. Düşük konsantrasyon yüzey geriliminden dolayı damlacıklar oluştururken, yüksek konsantrasyonlar ise yüksek viskoziteden dolayı lif oluşumunu engeller. Çok yüksek viskozite elektrik alanından kaynaklanan polimer hareketini önler. Lif oluşumu için çözeltinin yüzey gerilimi yeterince düşük olmalı, yük yoğunluğu yeterince yüksek olmalıdır [44].

Yapılan bir çalışmada poliüretan polimeri kullanılarak birçok parameter değişiminin ürüne etkisi incelenmiştir [39]. Çalışma sonuçlarını özetlemek gerekirse: uygulanması gereken voltaj çözelti viskozitesine bağlıdır, viskozite arttıkça yüzey gerilimi ve viskoelastik kuvvetleri yenerek lif oluşumunu sağlamak için daha yüksek elektriksel kuvvetler gerekir, polimerin akış hızı uygulanan akım ile doğru orantılıdır, çözelti iletkenliği lif çekimi için gerekli akımı belirlemede anahtar faktördür, az miktarda tuz eklenmesi (çözelti iletkenliği arttıkça) akış kütlesini (mass flow) büyük oranda arttırır, uygulanan voltaj arttıkça jetin çapı artar, çözelti konsantrasyonunun artması çap artışına sebep olur. Ayrıca yüksek elektrik alan ve düşük viskozite koşullarında birden fazla jet oluşumu görülmüştür. Çoklu jet oluşumu durumunda daha çok sayıda lif oluşmuş ve toplayıcı yüzeyde daha geniş alana yayılmıştır. Lif morjolojileri incelendiğinde değişik konsantrasyonlarda değişik morfolojilerde lifler elde edildiği görülmüştür. Yüksek konsantrasyonlarda lifler kıvrıkcık dalgali ve düz morfolojiler oluşturmuştur. Düşük konsantrasyonlardaki çözeltilerden oluşturulan liflerde, boncuk yapıları görülmüştür. Düşük konsantrasyonlu çözeltiler daha ince lif oluşumu sağlarken boncuklu yapıda oluşturur. Boncuk yapısı dağılımı bozar ve yüzey alanını düşürür. Yüksek elektriksel kuvvet de boncuk oluşumuna sebep olur. Bunların yanı sıra çözelti sıcaklığı da önemli bir faktördür. Sıcak çözelti kullanarak yüksek konsantrasyonlu çözeltilerden düzgün dağılımlı kalın lifler elde edilir. Yüksek sıcaklık kullanılarak diğer değişkenler sabit tutularak daha fazla lif oluşturulabilir [39,44].

Yapılan başka bir çalışma ile de konsantrasyonun lif çapını etkileyen en önemli parametre olduğu kanıtlanmıştır. %3 lük konsantrasyonda çalışırken lif çapı 50-

100nm, %7 lik konsantrasyonda 200-400nm, %12 lik konsantrasyonda 500-700nm olarak bulunmuştur [6].

Zhuo ve ark. çalışmaları sonucunda çapı etkileyen en önemli faktörün konsantrasyon olduğunu doğrulamışlardır. Ayrıca, işlemde daha yüksek voltajda üretilen liflerin DSC analizi yapıldığında erime noktalarının daha yüksek olduğunu görmüşler ve kuvvetlerin daha fazla olması sebebiyle oryantasyonun daha iyi sağlandığı sonucuna varmışlardır. Yüksek besleme oranlarında daha geniş çaplı lifler üretilirken, düşük besleme oranlarında daha ince ve düzgün lifler elde edilmiştir. Çok seyreltik çözeltilerden lif elde edilememiştir. Konsantrasyonu fazla olan çözeltilerden elde edilen liflerin ise daha düşük erime noktasına sahip olduğunu ve yüksek konsantrasyonlarda faz ayrımının daha düşük olduğunu rapor etmişlerdir [45]. Şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki mesafenin değişimi morfolojik değişimlere neden olur. Mesafeyi arttırarak veya elektrik alan gücü azaltılarak damla yoğunluğu azaltılır. Bu mesafenin artması jetin yolunu arttıracığından lifin çapı azalır. Ancak mesafe azaldıkça lif çapının değişim yüzdesi artar [43].

Potansiyel gerilimin artmasıyla jet daha büyük bir elektrostatik itme kuvveti etkisi altında kalır ve jete etki eden çekim gerilmesi de artar. Çekim değerinin artması ise daha ince lifler elde edilir. Baumgarten, elektro üretim işleminde jetin çapının belli bir elektrik alan gücünde minimuma ulaştığını ve elektrik alan gücünün artmasıyla jet çapının da arttığını göstermiştir. Bunun sebebi olarak ise kılcal boru ucundaki polimer besleme oranının elektrik alan gücünün artmasıyla arttığı olarak ifade etmiştir. Yani elektrik alan gücünün artması elektrostatik kuvvetleri artırır ve bu da daha küçük çaplı lifler üretilmesini sağlar. Genel olarak elektrolif çekim yöntemi ile 40-2000 nm (0,04-2 mikron) çapında lifler üretilmektedir [37,43]. Taylor konisi iğnenin ucunda oluşur, ancak artan voltaj değeri ile koni iğne içinde oluşur ve daha fazla polimer çekilir. Öte yandan lif çapı artarken, elektro üretimde hata olarak nitelendirilen, lifler üzerinde boncuklu yapı oluşmaya başlar.

Polimer konsantrasyonu değişimi çözelti viskozitesini değiştirir. Yüzey gerilimi ise polimer ve çözücüye bağlıdır. Net yük yoğunluğu da uygulanan elektrik alana ve kısmen de çözeltinin iletkenliğine bağlıdır. Mesela çözeltiye tuz (NaCl) eklenmesi net yük yoğunluğunu arttırdığını göstermektedir [37,35]. Çözeltiye etanol katılmasıyla viskozite arttırılır ve yüzey gerilimi azalır. Bu etki de daha düzgün fakat

daha kalın filament oluşumuna sebep olur. Çapın artması net yük yoğunluğunun azalmasına bu da yük itme kuvvetinin azalmasına sebep olur. Etanol eklenmesiyle çözücü daha kolay buharlaşmakta, viskozite artmakta ve boncuk oluşum hızı azalmaktadır.

Polimer akış hızı, jetin hızını ve malzeme transfer hızını etkileyen önemli bir parametredir. Akış hızındaki artış lif çapının kalın olmasını ve gözenek çapını büyük olmasına neden olur. Çünkü uygulanan gerilimin sabit kalmasından dolayı malzemeyi inceleyecek yeterli elektriksel kuvvetler azalmış olacaktır.

Yapılan bir çalışmada, silindirik elektro lif çekim yöntemi, doğrudan polimer çözeltiden nano lif üretimini sağlayan ve belirli bir hızda dönen silindirden oluşmaktadır, kullanılmıştır [41]. Hazırlanan polimer çözelti, polipropilen bir kap içerisine doldurulur ve alt kısmı çözeltiye daldırılmış bir şekilde alüminyum silindir, polipropilen kap içerisine yerleştirilir. Bu yöntemde dönen silindirin yanı sıra, sistemin üst kısmında yer alan metal bir levhadan oluşan toplayıcı elektrot da bulunmaktadır. Yüksek voltajlı güç kaynağının bir ucu dönen silindire, diğer ucu ise toplayıcı elektrotla bağlanmış durumdadır. Böylece toplayıcı elektrot ile silindir arasında elektriksel alan oluşur. Silindir belli bir hızda döndükçe üst kısmında aynı anda çok sayıda Taylor konileri oluşur. Çözücü buharlaştıkça, polimer çözeltiden oluşan jetler toplayıcı elektrotla doğru gider ve katı nano lifler elde edilir. Elde edilen sonuçlardan; rutubet arttıkça, lif çapının da arttığı ve bu iki parametre arasında yüksek lineer bir ilişkinin olduğu gözlemlenmiştir [41].

4.2.3 Nanoliflerin kullanım alanları

Tekstilde nano lif üretimi üzerine çalışmalar önemli derecede artmıştır. Geniş yüzey alanı, küçük ve kontrol edilebilir gözenek boyutu ve iyi mekanik özellikler gibi özellikleri ile poliüretan nano lifler, kompozitler, nefes alabilir su geçirmez giysiler, koruyucu giysiler ve tıbbi alanlar (protez, damar..) gibi çok fazla kullanım alanına sahiptirler [41,46].

Nano lifler, doğal dokuların yerine geçebilecek geçici doku destekleri olarak kullanılabilirler. Doğal yapıların taklit edilmesinin yanı sıra, biyolojik olarak parçalanabilen liflerin kullanılması ile parçalanma kolaylıkla sağlanabilmektedir. Nano lifler, kırık kemik, atardamar, kalp ve sinir dokuları için yapay doku destek

yapısı olarak kullanılabilirler. Poliglikolik asit, poli-ε-kaprolaktam, PLGA, kollajen tip II veya PLA gibi birçok malzeme ile yapılmış uygulamalar mevcuttur.

Nano liflerin bir kullanım alanı da, ilaçların ve fonksiyonel maddelerin, nano liflerin veya nano tüplerin içerisine katılmasıdır. Böylece nano lifler, hem ilaç taşır, hem de ilaç salınımı yapar. Yöntemin bir avantajı da maddeler direkt olarak işlem esnasında liflerin içerisine verilmektedirler. Böylece ilaç ve taşıyıcı karışımlarından tek bir kompozit nano lif elde edilir. Çok küçük parçacıklardan oluşan ilaçlar nano liflerin sadece yüzeyine tutunmaktadırlar. Hem ilaçlar hem de taşıyıcı polimerler ayrı ayrı elektrospinning yöntemiyle çekilebiliyorsa üretilen iki farklı nanolif birbirine karıştırılarak tabir yüzey elde edilebilir. Yara izini önleyen ve bakteri kalkanı oluşturan sargı bezleri yapılabilir [40, 42].

Plastik ve seramik nano lifleri, elektrospinning yöntemi ile endüstriyel olarak üretilir ve membran ve hacimli yapılarda yüksek gözeneklilik ve büyük yüzey alanı oluşturlar.

Yüksek sertlik, mukavemet ve düşük elektriksel direnç özellikleri ile karbon nano lifler, yeni enerji kaynakları uygulamalarında, sentetik ve lastik endüstrilerinde kullanılırlar. Bariyer kumaşlar, filtreler ve biyomedikal cihazlar, ticari hava filtresi kartuşları nano ısıl izolasyon ürünlerinde, hafif kompozitlerde, bandaj ve çocuk bezleri ve daha birçok alan nanoliflerin potansiyel kullanım alanlarını oluşturur [37, 43,41,46].

4.2.4 Poliüretan/Polipirol Nanolif Üzerine Çalışmalar

Demir ve ark. çalışmalarında elastomerik poliüretan kopolimerinin çözelti içerisindeki davranışını incelemişlerdir. Elektrik alanın, çözelti sıcaklığının, iletkenliğinin ve viskozitesinin lif çekim işlemine, lif morfolojisine ve lif özelliklerine etkisini incelemişlerdir [39]. Çalışmada %2.5 ile %17.7 polimer/DMF çözeltileri hazırlanmıştır. Sürekli lifler %3.8- 12.8 aralığında elde edilmiştir.

Lee ve ark. termoplastik PU dan elektro lif çekim metodu ile keçeler oluşturmuşlar ve döngülü gerilme testleri ile mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Keçe lineer olmayan elastik ve elastik olmayan karakter göstermiştir. Sabit yük uygulandığında ise kopma gerçekleşene kadar lineer elastik davranış görülmüştür. Bu sonuç bağlı olmayan yada zayıf bağlı liflerin birbirleri üzerinden kaymaları ve lif kopmaları ile alakalı olabilir. Genelde lifler rastgele toplandığından yüksek derecede gözenekli

yapılar oluşur, böylece çok bağlantı noktası elde edilir. Mekanik özellik de öncelikle bağlantı noktalarının sayısı yapısı ve lif geometrilerinden etkilenir. Çalışmada dış yük uygulandığında zayıf bağlı ve bağlı olmayan yerler kayma ayrılma davranışı gösterirken bağlı olmayan noktaların yük taşımaya katılmadığı belirtilmiştir [24].

Zhuo ve ark. Şekil hafızalı poliüretan lifleri elektrolif çekimi ile hazırladı. 50-700nm çaplarında üretilen liflerin DSC sonucu da şekil hafızalı yapının sağlandığını göstermiştir. Son olarak döngülü gerilme testleri ile %98 e varan şekil hafıza özelliği kanıtlanmıştır. DSC sonuçlarından nanoliflerin yönelimlerinin, erime noktalarının, erime sıcaklığındaki entalpilerinin aynı malzemenin film formuna göre daha fazla olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar liflerde filmlere göre kristalinite oranının daha fazla olduğunu kanıtlar. Ayrıca nanoliflerin Tg si filmlerden daha yüksek çıkmıştır. Bu sonuç ise mikrofaz ayrımının liflerde daha az olduğunu gösterir. Faz ayrımı yüksek derecede kristalin ve iyi yönelimli malzemelerde daha az olur. Çalışmada döngülü gerilme testi yapılmış ve sıcaklık uygulanarak testler yapıldığında hafıza özelliğinin arttığı görülmüştür [6].

Pedicini ve ark. da elektro lif çekimi ile elde edilen liflerin mekanik özelliklerini incelemişler ve konvansiyonel materyaldan farklı gerilme uzama eğrisi göstermesinin sebebini gerilme testleri, SEM ve IR spektroskopisi ile açıklamışlardır. Liflerin gerilme uzama eğrileri elastomerik malzemeye benzerde eğri kıvrık (sigmoidal) değildir. Yüksek uzamalarda eğrinin eğiminde önemli bir değişiklik görülmemektedir. Kuvvet uygulandığında lifler kuvvet yönünde yönelir ve uzama gösterirler. Aynı zamanda liflerin yoğunluğu geleneksel malzemenin 3 te 1 i kadardır. Bu iki sebep %50 nin altındaki uzamalarda gerilmenin diğer formdaki malzemeden düşük oluşunu açıklar. Yüksek uzamalarda ise lifler daha fazla oryante olduğundan daha yüksek gerilme değerleri bulunmuştur. Mekanik test sonuçlarından lif oryantasyonunun bulk malzemeden iyi olduğu söylenebilir. Çalışmada ayrıca 3320 cm^{-1} de görülen NH gerilme piki (üretan bağında yer alır) sert kısmın poliüretan içerisindeki oryantasyonunu analiz etmede kullanılmıştır [46].

Zhuo ve ark. Poliüretan polimeri ile çalışarak işlem parametrelerinin(voltaj, besleme hızı, konsantrasyon) liflerin çaplarına termal özelliklerine ve morfolojilerine etkisini incelemişlerdir [45].

Jeong ve ark. PU sentezinde değişik miktarlarda dezenfektan olarakta kullanılan amonyum grupları içeren zincir uzatıcılarla PU katyonomerler üretmişler ve antimikrobiyel uygulamalar için elektro lif çekimi ile nanoliflerden filtreler üretmişlerdir. İyonik gruplar içeren PU nun avantajları suda daha iyi dağılım, birçok polimerik ve cam yüzeye tutunabilme ve film oluşturabilmeleridir. Çalışmada, amonyum grupları arttığında lif çaplarının azaldığı, lif çapı düştükçe su ile kontakt açısında azaldığı görülmüştür.

Thandavamoorthy çalışmasında nanolif morfolojisinin toplatıcının cinsinden ve lif üzerinde kalan yüklerden etkilendiği hipotezini savunmuştur. Bu görüşü kanıtlamak için farklı malzemeleri toplayıcı olarak kullanmış ve pamuk ve camda petek şeklinde morfolojiler oluşurken metal toplayıcıda liflerin düzgün ve homojen oluştuğunu gözlemlemiştir [47].

Lee ve ark. Nonwoven yüzeye PU nanoliflerini kaplayarak bariyer performanslarını incelemişlerdir. Burada dokumasız kumaş mekanik özellikleri iyileştirmek için kullanılmıştır. Kaplamada lif topluluğunu yoğunluğu hava ve su buharı geçişi ısıl konforu etkileyen parametrelerdir. Çalışanın sonucunda çok ince kaplamanın bariyer özelliklerini büyük ölçüde iyileştirdiği görülmüştür [48].

Lee ve ark. Diğer bir çalışmalarında tarım sektöründe ilaçlama yapan işçiler için bariyer ve konfor özelliklerini optimize edecek koruyucu kumaş geliştirmeyi amaçlamışlardır [49].

Chronakis ve ark. 70-300 nm çaplarında nanolifleri tek başına ve PEO taşıyıcısı ile üretmişlerdir. MacDiarmid ise sülfirik asiit ile doplanmış polianilini PEO polistiren PAN gibi taşıyıcı polimerler kullanarak nanolifler elde etmiştir.

Diğer bir çalışmada poli 3 4 etilen dioksi tiyofen- polistiren sülfanat karışımı nanolifler PAN taşıyıcı olarak kullanılarak elde edilmiştir. Chronakis çalışmasının sonucunda iletken lif oluşumunun polimer çözeltisine (taşıyıcı ve iletken polimerin uyumuna), iletken ve taşıyıcı polimerin oranına ve işlem sırasında liflerin uzama oranına bağlı olduğunu bulmuşlardır [50].

Huang ve ark. PPy nanolifleri dopant varlığında hazırlamışlar ve polimerizasyon koşullarının, oksidan çeşit ve miktarının lif morfolojisine etkisini araştırmışlardır [51]. Cha ve ark., sentezlenen şekil hafızalı poliüretan blok kopolimerleri elektro lif çekimi yöntemiyle nonwovenlar hazırlamak için kullanmışlardır. Karıştırılmış N,N

dimetil formamit ve tetrahidrofuran çözücülerini ile PU çözeltileri hazırlanmıştır. Düşük viskoziteli çözeltilerden elde edilen, liflerin ortalama çapları 800 nm olmuştur ve lif yapısı boncukludur. Buna karşılık, yüksek viskoziteli çözeltilerden elde edilen, liflerin ortalama çapı 1300 nm olmuştur ve lif yüzeyi düzgündür. PU nonwovenların mekanik özelliklerinin incelendiği bir araştırmada, aynı viskozite aralıklarında sert kısım derişikliğı arttıkça gerilme direncinin de arttığı görölmüştür. Ayrıca, PU nonwovenların makine ile aynı yöndeki gerilme direncinin, makinenin çapraz yönündeki dirençten daha yüksek olduğı saptanmıştır. Ağırlıkça %50'lik sert kısım konsantrasyonuna sahip PU nonwovenların, ağırlıkça %40'lık sert kısım konsantrasyonu olan nonwovenlardan daha yüksek gerilime sahip oldukları gözlenmiştir. PU'da sert kısım konsantrasyonunun mekanik özellikleri etkileyen önemli bir parametre olduğı görölmüştür [1,37].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Malzemeler

Çalışmada matris polimeri olarak Flokser firmasından temin edilen iki farklı poliüretan kullanılmıştır. Bu polimerlerin molekül ağırlıkları (PU1 için) 107 000 g/mol ve (PU2 için) 93 000 g/mol dür. Polimerlerin sert kısmını metal diizosiyanat (MDI) oluşturur, polietilen glikol (PEG) poliol olarak kullanılmış, 1,4 bütandiol ile zincir uzatılmıştır. Çalışmada kullanılan diğer kimyasallar: pirol (C_4H_5N , Aldrich Co. Ltd., analitik), Dimetil formamid (DMF, $(CH_3)_2NC(O)H$, Riedel-de Haen, analitik), serik ammonium nitrate $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$, CAN, BDH analitik), asetonitril (ACN, Aldrich, analitik), tetrahidrofuran (THF, Aldrich, analitik) metanol (teknik) ve etanol (teknik).

5.2 Metod

Çalışma temel olarak iki kısma ayrılabilir. Birinci kısım kompozit ince filmlerin hazırlanması ve karakterizasyonundan, ikinci kısım ise kompozit çözeltiden elektrolif çekim yöntemi ile nanolif üretiminden oluşmaktadır. Kompozit filmlerin hazırlanışı şu şekildedir: 0.5 gr PU 15 ml DMF içerisinde çözülerek pirol eklenmiştir. Karışım, oda sıcaklığında bir saat mekanik karıştırıcı yardımıyla 300 rpm hızında karıştırılmıştır. Bir saatlik sürenin sonunda başlatıcı olarak amonyum seryum (IV) nitrat, pirolun ağırlıkça %20' si olacak şekilde karışım çözeltisine eklenmiştir. Ardından karışım çözeltisi, manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak 80 °C sıcaklığa çıkılmış ve bu sıcaklıkta, viskoz bir çözelti elde etmek amacıyla yaklaşık 15 dakika çözelti karıştırılmıştır. Sürenin sonunda viskoz bir çözelti elde edilmiş ve elde edilen karışım, temiz ve pürüzsüz cam yüzeye dökülmüştür. Manuel film aplikatörü kullanılarak çözeltinin homojenliği sağlanmış ve film halinde çekilmiştir. Filmler, vakum etüvünde 80 °C sıcaklık ve 600 mm-Hg basınç altında 24 saat kurutulmuştur. Daha sonra filmler etanol ile yıkanmıştır. Elektrolif çekim işlemi için ise ağırlıkça %35' i poliüretan olan poliüretan DMF çözeltisine THF eklenmiştir. 2 gr PU için 5 ml THF kullanılmıştır. Belirli miktarlarda pirol ve ACN içerisinde

çözünmüş CAN eklenerek matriste pirol polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. PU/PPy çözeltisi plastik şırıngalara konarak güç kaynağından gelen elektrotun bir ucu şırınga iğnesine bağlanmıştır. Güç kaynağının diğer ucu ise alüminyum folyo ile sarılmış toplayıcıya bağlanmıştır. Deneylerde şırınga iğnesi ile toplaç arasındaki mesafe 10 cm olacak şekilde yerleştirilmiş ve güç kaynağı 15-18 kV yüksek akıma ayarlanmıştır.

5.3 Kullanılan Cihazlar

Çalışmada kompozit film ve lif karakterizasyonu için aşağıda açıklanmış cihazlar kullanılmıştır.

5.3.1 FTIR-ATR Fourier transform infrared spektroskopi

FTIR-ATR Fourier Transform Infrared Spektroskopi (IR) – ATR (reflektans baslıklı) (FTIR-ATR Fourier Transform Infrared Spectroscopy in the Attenuated Total Reflection Mode) Azaltılmış Toplam Reflektans Moduna sahip FT Infrared spektrum, özellikle çözünmez ve makromoleküler maddelerin analizinde sıkça kullanılan bir sistemdir. Karışım halindeki maddelerin IR spektrumunda değerlendirilmesi oldukça karmaşıktır. Görünür dalga boyu altında kalan düşük enerjili kızılötesi (infrared) dalgaların Azaltılmış Toplam Reflektans Modu kullanılarak hassas bir şekilde organik bileşiklerin yapısını analiz etmekte kullanılır.

Moleküller üzerinde infrared dalgalar tarafından uyarılan moleküller, ışınları emerek atomları arasında gerilme, bükülme titreşimleri olarak adlandırdığımız titreşimlere dönüştürürler. IR spektrumu bu titreşimlerin frekanslarını % geçirgenlik olarak ifade eder. Elektromanyetik spektrumun orta IR aralığı ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$), birçok islevsel gruba ait titreşimlerden kaynaklanan absorpsiyon bantlarını içermektedir. IRspektrumundaki her bir absorpsiyon bandı, absorpsiyon maksimumunun dalga sayısı, bant genişliği ve gücü ile tanımlanmaktadır. Bir absorbansa ait dalga sayısı , buna neden olan moleküler hareket, kimyasal bağda yer alan atomlar ve çevrelerinin konformasyonu için karakteristiktir. Diğer taraftan bant genişliği ve gücü moleküllerin hareket oranı ile doğru orantılıdır. Fourier Dönüşümlü IR Spektroskopi yöntemi, spektral bilgilerin alıslmış IR spektroskopisine oranla çok daha iyi çözünürlük ile elde edilmesini, hızlı, hassas ve doğru analiz yapılmasını sağlamaktadır. Bu yöntemle çok bileşenli örneklerin çalışılması mümkündür.

Bu çalışmada, bu tür ölçümler için FTIR-ATR spektrofotometre cihazı - Perkin Elmer FTIR-ATR Spectrometer Spectrum One (with a universal ATR attachment with a diamond and ZnSe crystal) cihazı kullanılmıştır.



Şekil 5.1 : Perkin Elmer FTIR-ATR spektrofotometre [52].

Fourier transform spektrumu aynı anda tüm infrared spektrumu tarar. Bu metodun ayrıntıları IR sistemine göre daha karmaşıktır. Hızlı olması önemli avantajlarından birisidir. Dakikanın yerine saniyede tüm spektrum elde edilebilmektedir. Kullanılan cihazın diğer bir avantajı seyreltik ve çok küçük örneklerin de incelenmesine olanak sağlamasıdır.

5.3.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu olarak SEC firmasının SEN-3000M model Mini-SEM cihazı kullanılmıştır. Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir.

SEM'in çalışma prensibi şu şekildedir:

Taramalı Elektron Mikroskobu Optik Kolon, Numune Hücresi ve Görüntüleme Sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru

hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışımaları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır [52].



Şekil 5.2 : NanoEye taramalı elektron mikroskobu [52].

5.3.3 Dinamik mekanik analiz cihazı (DMA)

Bir malzeme, üzerine bir yük uygulandığında deforme olur. Eğer malzeme ideal elastik bir malzeme ise, yük kaldırıldığında deformasyon yok olur. Elastik deformasyon uygulanan yük ile doğru orantılı ve gecikmeksizin gerçekleşir. Fakat bazı malzemelerde, örneğin polimerlerde, deformasyon doğrusal değildir ve gecikmeli gerçekleşir. Elastik davranışın zıttı viskoz davranıştır. İdeal viskoz bir malzemede orantı sabit, gerinim zamana bağlıdır. Polimerler gibi bazı malzemeler, hem elastik hemde viskoz davranış gösterirler; bu malzemeler viskoelastik olarak adlandırılırlar.

DMA, malzemelerin üzerine belirlenen bir frekansta artıp azalan yük motoru kullanarak, malzemelerin viskoelastik özelliklerini ölçer. Yüksek hassasiyetteki duyargaç, örnek üzerindeki çubuğun göreceli pozisyonunu belirler. Çalışmada TA Q800 model dinamik mekanik analiz cihazı kullanılmıştır.



Şekil 5.3 : TA Q800 dinamik mekanik analiz cihazı [52].

5.3.4 UV-vis spektrofotometre



Şekil 5.4 : Perkin Elmer UV-Vis spektrofotometre [52].

UV-Vis spektrofotometrik ölçümler, Perkin Elmer Lambda 45 spektrofotometre cihazında gerçekleştirilmiştir. UV-Vis spektroskopi, UV-Vis bölgedeki fotonların spektroskopisini kapsar. Elektromanyetik spektrumun bu bölgesinde moleküller elektronik değişime maruz kalır. UV -Vis spektroskopi, rutin olarak geçiş metal iyonlarının ve konjuge organik bileşik çözeltilerinin kantitatif olarak belirlenmesinde kullanılır.

5.3.5 Dielektrik spektrometre

Kompozit filmlerin elektriksel ölçümleri, 0,001 Hz – 3GHz frekans aralığında çalışan Novocontrol Broadband Dielectric Spectrometer (Alpha-A High Performance Frequency Analyzer, frequency domain 0.001Hz to 3GHz) cihazı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Bu cihaz yardımıyla, belirli bir frekans aralığında dielektrik, iletkenlik ve elektrokimyasal empedans ölçümleri yapılabilmektedir [52].



Şekil 5.5 : Novocontrol genişbant dielektrik spektrometre[52].

5.3.6 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

DSC termoanalitik bir tekniktir. Örnek ve referansın sıcaklığını arttırmak için gerekli olan ısı miktarlarını karşılaştırır. Faz geçişleri olan erime, camsı geçiş ve ekzotermik bozunma gibi geçişler enerji değişimi ya da ısı kapasite değişimi gerektirir. Bu değişimler DSC ile hassas bir şekilde belirlenir.



Şekil 5.6 : Diferansiyel taramalı kalorimetre [54].

Temel prensip numune aynı sıcaklıktaki referansa göre fiziksel geçişlerde, faz dönüşümlerinde daha çok yada daha az ısı alır [53]. Isının daha az ya da çok oluşu işlemin ekzotermik yada endotermik oluşuna bağlıdır. Örneğin, katı haldeki madde eriyerek sıvı hale geçerken referansa göre daha çok ısı alır. Isı numune tarafından absorplanır, bu endotermik faz geçişidir. Ekzotermik proses olan kristalizasyonda sıcaklığın artması için madde daha az ısıya ihtiyaç duyar. DSC bu tür geçişlerde absorplanan ve salınan ısı miktarını ölçer. Çalışmada termal analiz için DSC (TA instruments, ABD) kullanıldı. Isıtma oranı $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ olarak belirlendi.

5.3.7 Termal gravimetrik analiz cihazı (TGA)

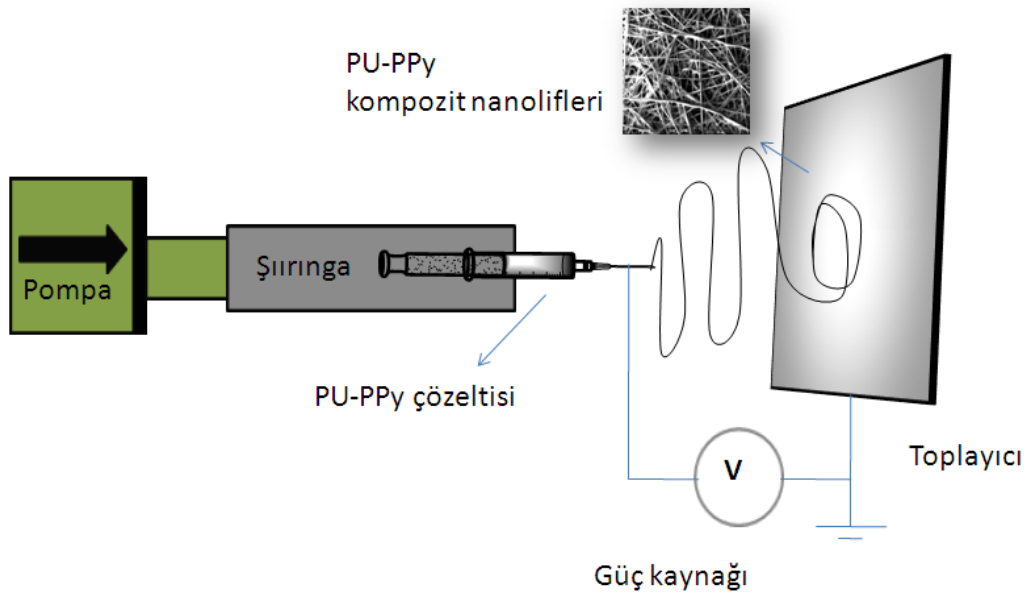
Bu cihaz ile numunenin bozunma sıcaklığı ve kütle kaybına göre kalan madde miktarı belirlenmiştir.

5.3.8 X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

XPS malzemenin elementer bileşimini ölçer. XPS spektrumu elde etmek için X ray ışını saçılarak yüzeyden (1-10nm) sıçrayan elektronlar ve kinetik enerji ölçülür. Ultra yüksek vakum gerektirir. Kimyasal yüzey analiz tekniğidir. Yüzeyin elementer bileşimini ölçmede kullanılır [55].

5.3.9 Elektro lif çekim düzeneği

Elektro lif çekim düzeneği, enerji kaynağı, pompa ve toplayıcı levhadan oluşur. Devredeki iki elektrottan biri şırınganın ucuna yerleştirilmekte, diğeri ise karşıdaki toplayıcıya bağlanmaktadır. Pompa, şırınga içerisindeki polimer çözeltisini, şırınga boyunca uç kısma doğru iterek sürekli bir basınç meydana getirmektedir. Polimer çözeltisine verilen elektrik akımı ile elektriksel alan oluşturulmaktadır. Sıvının yüzeyinde bir elektriksel yüklenme meydana getirilmekte ve yüzey gerilimine zıt yönde bir kuvvet oluşmaktadır. Sisteme yüklenen gerilim 15 kV civarındadır.



Şekil 5.7 : Çalışmada kullanılan elektro lif çekim yöntemi düzeneği.

Elektriksel alanın şiddeti arttığında şırınga ucundaki yarı küresel haldeki sıvı, konik bir şekil oluşturacak şekilde uzamaktadır. Bu konik şekil, literatürde “Taylor Cone”

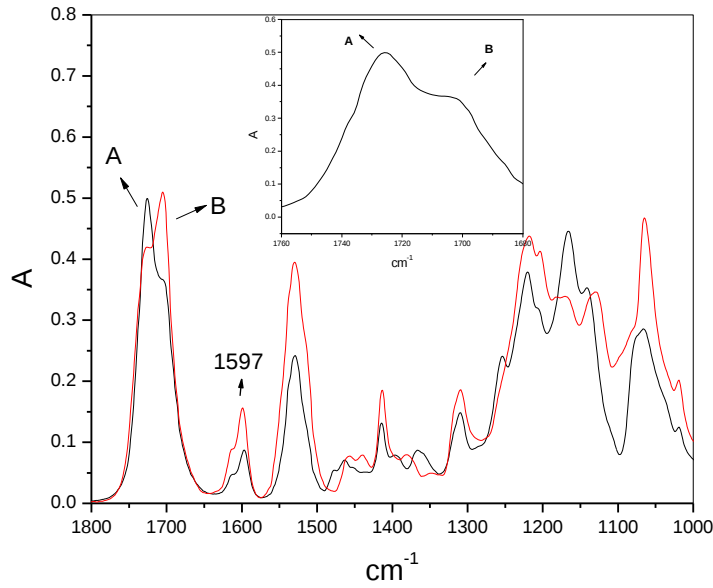
(Taylor Konisi) olarak geçmektedir. Elektriksel kuvvet yüzey gerilimini yendiği anda elektriksel olarak yüklenmiş polimer jeti hızla şırınga ucundan dışarıya doğru yönelmekte ve aynı elektriksel yüke sahip partiküllerin birbirini itmesi ilkesinden hareketle de, polimer jeti çok ince lifler halinde ayrılarak metal bir plaka üzerine düşmektedir.

Çalışmada Goldman marka şırınga pompası ve Gamma yüksek voltaj kaynağı kullanılmıştır.

5.4 Deneysel Sonuçlar

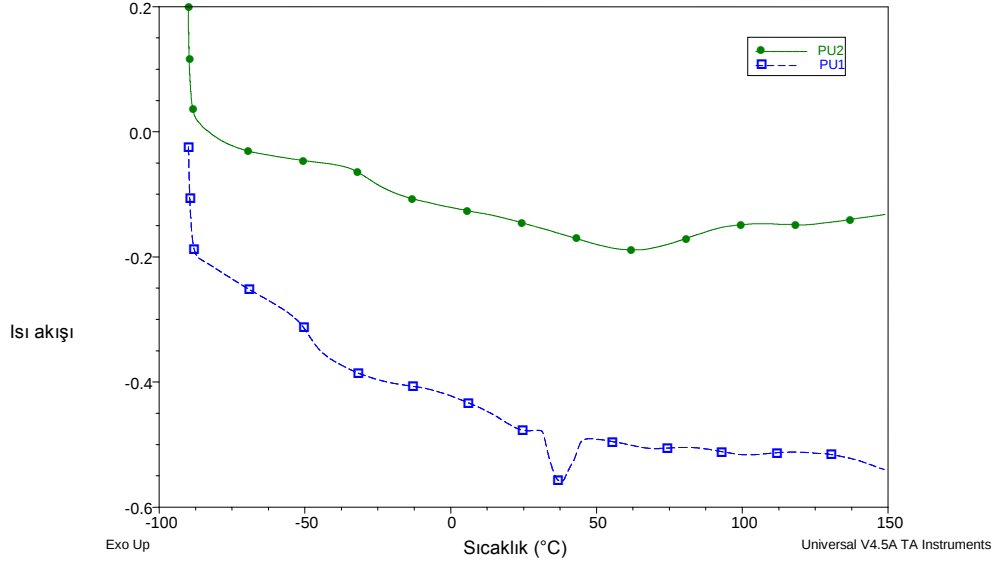
5.4.1 FTIR ATR sonuçları

Çalışmada iki tip poliüretan kullanılmıştır. Şekil 5.8 de bu iki polimerin FTIR ATR spektrumu görülmektedir.

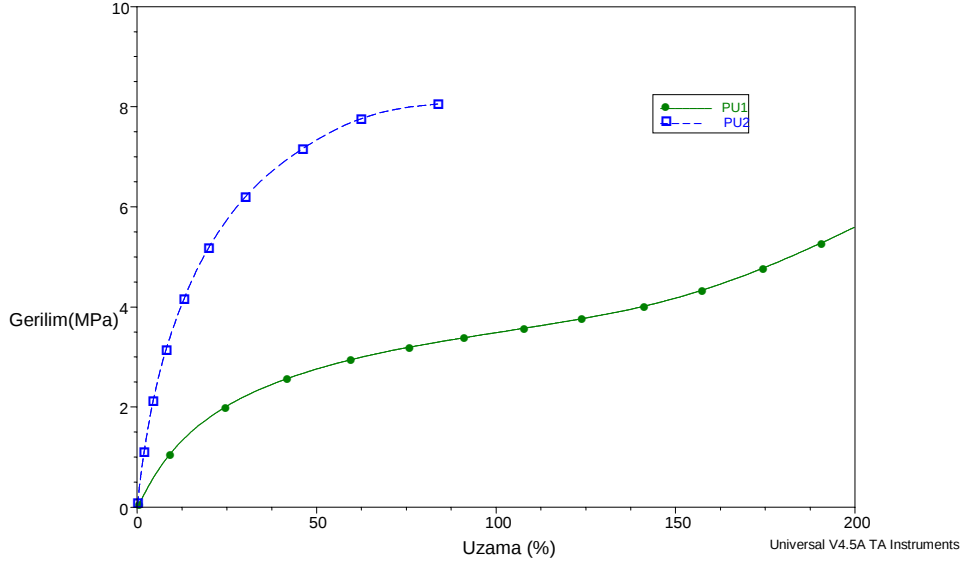


Şekil 5.8 : PU1 (A) ve PU2 (B) FTIR-ATR spektrumu.

Poliüretanın FTIR ATR analizi; 1522 cm^{-1} ve 3334 cm^{-1} de görülen pik N-H grubu titreşimlerine [56]; 2949 cm^{-1} de görülen pik CH gerilme titreşimine; 1725 cm^{-1} de görülen pik C=O gerilme titreşimlerine; 1596 cm^{-1} de görülen pik C=C; 1529 cm^{-1} (N-H)+(C-N); 1462 cm^{-1} de görülen pik CH₂; 1414 cm^{-1} de görülen pik C-C; 1365 cm^{-1} de görülen pik CH₂ gerilme titreşimlerine; ve 1309 cm^{-1} de görülen pik (N-H) +(C-N)+(C-H) titreşimlerine; 1253 cm^{-1} karbonil grubuna bağlı C-O-C grubu titreşimlerine aittir. 1165 cm^{-1} C-N ve C-O gerilme titreşimlerine; 1066 cm^{-1} C-O-C titreşimlerine aittir [57,44,58,59,60]



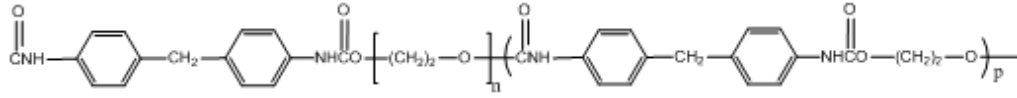
Şekil 5.9 : PU1 ve PU2 için DSC sonuçları.



Şekil 5.10 : PU1 ve PU2 için DSC ve DMA sonuçları.

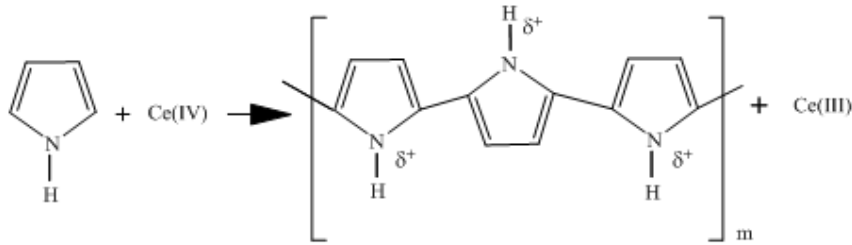
FTIR ATR spektrumu moleküller arasındaki etkileşimin tayini için de kullanılmaktadır. Sert ve yumuşak kısımlarının uyumsuzluğu sebebiyle termoplastik poliüretanda mikrofaz ayrımı görülür (Şekil 5.11). Sert kısım yumuşak kısmın içinde mikrofaz ayrımı oluşturur. Faz ayrımı için birincil itici güç üretan bağları arasındaki güçlü moleküller arası etkileşimdir, bu etkileşim moleküller arasında hidrojen bağları oluşturur. 1705 cm^{-1} hidrojen bağlı, 1728 cm^{-1} deki pik serbest karbonil grubuna (C=O) aittir. Bu iki pikin absorbans oranları hidrojen bağ miktarını tahmin etmekte kullanılır. Hidrojen bağ indeksi $R=A_{1709}/A_{1725}$ e eşittir [61,57,5,62]. Yani hidrojen bağlı karbonil grubunun absorbansının, serbest karbonil grubu absorbansına

oranıdır. Şekil 5.8 den hesaplanan hidrojen bağı indeks değerleri PU1 için ~ 0,35, PU2 için ~0,52 dir. PU2 nin yapısında daha çok hidrojen bağı karbonil grubu olduğu görülmektedir.



Şekil 5.11 : Poliüretan

DSC sonuçlarında PU1 in Tg değerinin daha düşük olduğu görülmektedir (Şekil 5.9). PU2 de daha fazla moleküller arası hidrojen bağının oluşu, Tg değerini daha yüksek oluşuyla da görülmektedir. Camsı geçiş polimerik malzemeleri karakterize etmekte kullanılan bir metoddur. Camsı geçiş sıcaklığı polimerin sert olan camsı durumundan kauçuk benzeri duruma geçtiği sıcaklıktır. DSC camsı geçişi, camsı halden kauçuğumsu hale geçerken, ısı kapasitesindeki değişim olarak tanımlar [63]. Bu geçiş ikinci derece endotermik bir geçiştir yani bu geçişin gerçekleşmesi için ısı gerekir. DSC eğrisinde Tg basamak geçiş şeklinde görülür. Termoset reçinelerde erime noktası yoktur. Karakterize ederken Tg kullanılır. Birçok polimerin Tg si vardır. Ancak teknik olarak ölçümü kristal geçişi ile alakalıdır. Eğer yüksek oranda ya da tamamen amorf ise Tg gözlenemez.

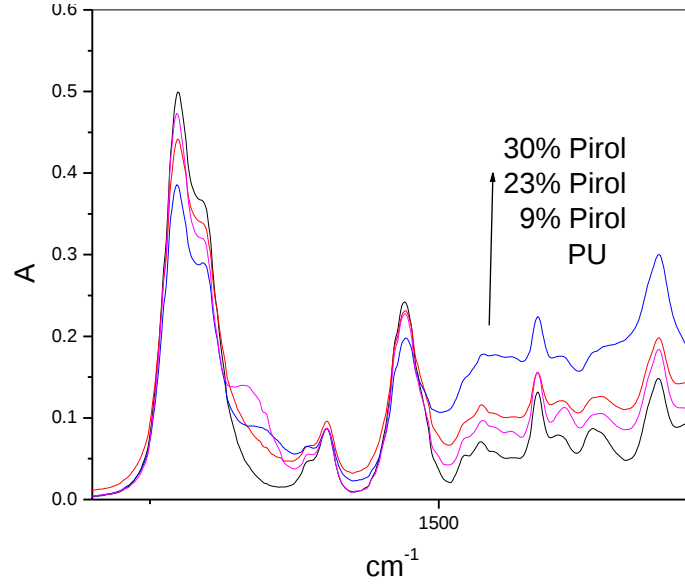


Şekil 5.12 : Pirlol monomerinin CAN oksidantı ile kimyasal oksidatif polimerizasyonu.

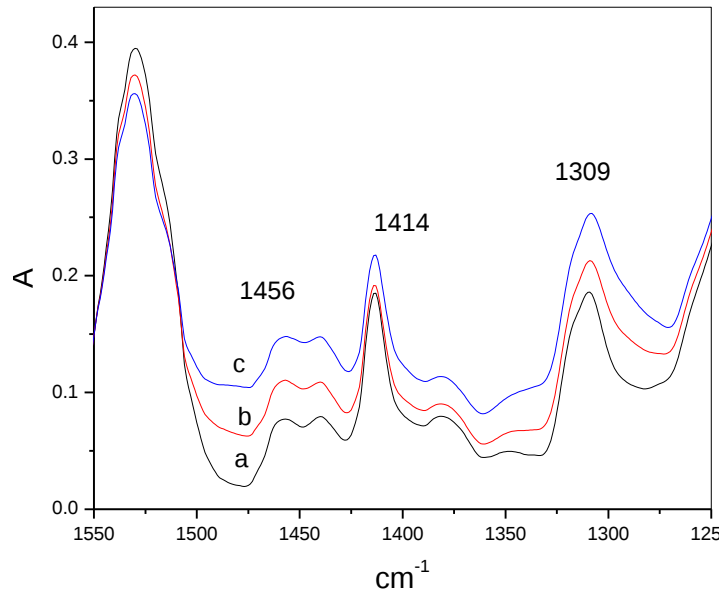
Şekil 5. 10 daki gerilme uzama eğrisine bakıldığında moleküller arası hidrojen bağı fazla olan PU2 nin modülüs değerinin de daha fazla olduğu görülür. Eşit miktar uzama sağlamak için PU2 ye daha fazla gerilim uygulamak gereklidir. Bu üç deney sonucu da birbirini destekler niteliktedir. Jia ve arkadaşları çalışmalarında epoksi matrise kil ve poliüretan katarak nanokompozit hazırlamışlar ve sonuç olarak kilin yapıya katılmasının hidrojen bağını arttırdığını FTIR-ATR ile Tg artışını ise DSC ile göstererek Tg nin artışını hidrojen bağının artışına kanıt olduğunu belirtmişlerdir [64]. Ayrıca literatürde hidrojen bağı karbonil (N-H···O=C bağı) faz ayrımı

derecesini; hidrojen bağılı eter oksijenleri ise (N–H··O–) faz karışımının artışı hesaplamada kullanılmıştır [65].

PU1/PPy ve PU2/PPy kompozitleri matriste Şekil 5. 12 de görüldüğü gibi kimyasal oksidatif pirol polimerizasyonu yöntemi ile hazırlanmıştır. Şekil 5.13 ve 14 de kompozit filmlerin FTIR ATR spektrumu görülmektedir.



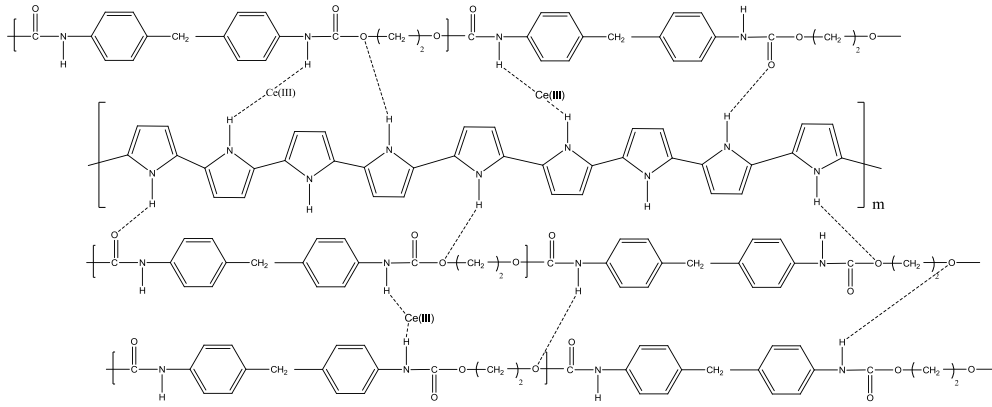
Şekil 5.13 : PU1 ve PU1/PPy FTIR-ATR spektrumu.



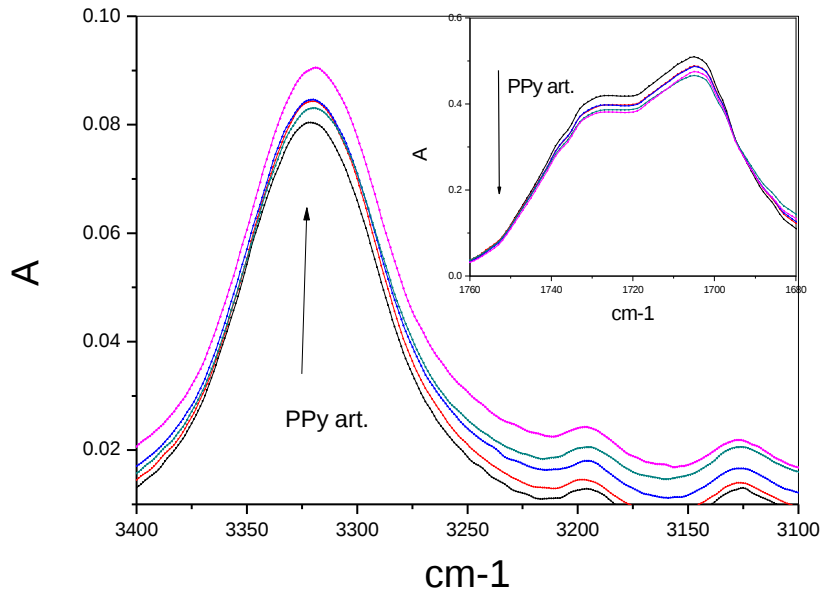
Şekil 5.14 : PU1/PPy ve PU2(a) PU2/PPy - %36 (b)ve %50(c) Py FTIR-ATR spektrumu

Yapılan sistematik çalışma sonucunda $\sim 1460 \text{ cm}^{-1}$, 1414 cm^{-1} ve 1309 cm^{-1} de görülen piklerin absorbanslarında pirol artışı ile artış görülmüştür. 1460 cm^{-1} pirol

halkasına (C-N), 1309 cm^{-1} PPy nin $=\text{C}-\text{H}$ grubuna aittir [21,66,22,67,68,69,]. $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ de görülen pikin artışı literatürde poliüretanın $-\text{COOH}$ grupları ile PPy ün NH grupları arasında oluşan hidrojen bağları kaynaklı etkileşim olarak açıklamışlardır (Şekil 5.15) [70,62].



Şekil 5.15 : PU, PPy ve Ce(III) etkileşimi.



Şekil 5.16 : PU ve PPy etkileşimi, NH (B) ve karbonil grubu (C) gerilme titreşimleri bölgelerinde FTIR ATR spektrisi.

FTIR ATR ölçümlerinin gösterdiği bir sonuç ta; CAN ile pirol polimerizasyonunda $\sim 1380\text{ cm}^{-1}$ ve 1309 cm^{-1} de görülen pikler nitrojen gruplarındaki NO gerilme titreşimlerine ait olduğudur. CAN daki nitrat iyonlarının (NO_3^-) polipirol zinciri ile etkileşimi söz konusudur [22,71,21]. $\sim 1452\text{ cm}^{-1}$ de görülen pik kompozitlerde karboksilik asitlerin tuz yada esterlerinden kaynaklanır [72,73]. 1453 cm^{-1} de görülen pikin 1466 cm^{-1} e kayması da PPy ve Ce(III) ($\text{Ce(III): Ce(NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$) ın etkileşimi ile ilgilidir. CAN/Py mol oranının artırılması ile 1464 cm^{-1} de görülen

pikin artışı yapıya daha çok Ce(III) ün katıldığını gösterir [73]. Tüm örneklerde 3400–3500 cm^{-1} de NH gerilmesinden kaynaklanan pik görülmektedir. PU/PPy kompozitleri oluşturulduğunda görülen az da olsa kayma hidrojen bağlı NH grubunun arttığını gösterir. 1100–1200 cm^{-1} aralığında görülen pikler PPy ve bu yapıya Ce(III) ün katıldığını gösterir [74].

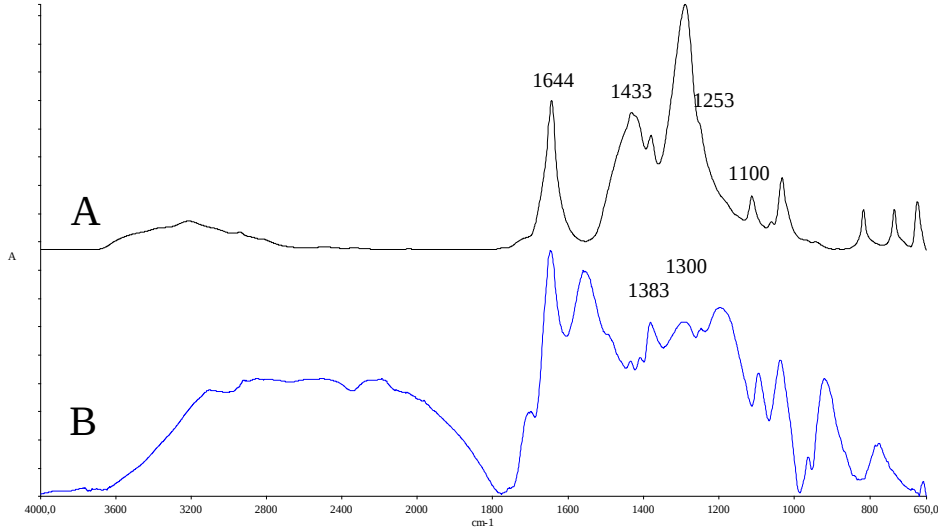
FTIR ATR spektrumunda 1600- 1750 cm^{-1} aralığında görülen pikler karbonil gerilmelerine aittir. 1725 cm^{-1} serbest ürean karbonil gruplarına, 1705 cm^{-1} hidrojen bağlı karbonil gruplarına aittir. Yapıya katılan pirol miktarı arttıkça, ürean karbonil gruplarının absorpsanları düşmektedir ve hidrojen bağı indeksi az da olsa artmaktadır. Bu sonuç pirol miktarı arttıkça, PPy NH grupları ile üreanın karbonil grubunun etkileşiminin arttığını, serbest karbonil gruplarının azaldığını göstermektedir [72]. NH gerilme titreşimi 3330 cm^{-1} civarında pik vermektedir ve karbonil gruplarıyla aralarında oluşan hidrojen bağları sonucunda absorpsansı artmaktadır. Serbest NH grubu ise $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ civarında pik verir. $\sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ de görülen pik ise $\text{NH}\cdots\text{O}-$ arasındaki hidrojen bağından kaynaklanır. 3330 cm^{-1} ve $\sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ görülen piklerdeki artış ürean yapısındaki faz karışımının sert ve yumuşak kısımlar arasında oluşan hidrojen bağı artışı sebebiyle arttığını yorumlanır (Şekil. 5.20).

Çizelge 5.1 : PU1, PU2 ve kompozit filmlerde DPS ($= R/(R+1)$)= faz ayırım derecesi)

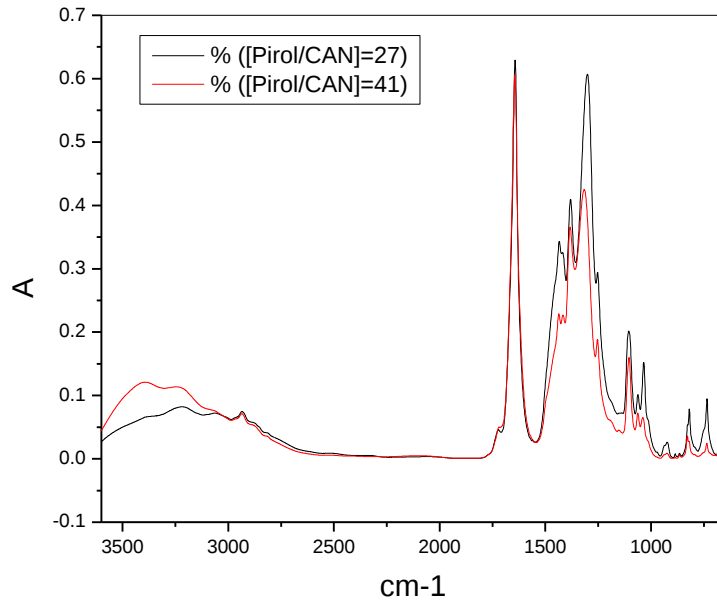
PU1	23% Pyrrole	36% Pyrrole	PU2	23% Pyrrole	36% Pyrrole	50 % Pyrrole
0,35	0,35	0,35	0,52	0,52		0,53

Şekil 5.17 de görülen spektrum kompozit filmlerin metanol içerisinde çöktürülüp, düşük molekül ağırlıklı PPy ün yapıdan ayrılması ve kurutulması sonucu elde edilmiştir. Literatürde PPy ün spektrası, polimerizasyon şartlarının zincir uzunluğunu etkilediğinden, değişebilir olarak ifade edilmiştir [75]. 1383 cm^{-1} (CH_3 eğilme) ve 1433 cm^{-1} (CH_2 makaslama) görülen pikler pirol halkalarının karakteristik düzlemsel pikleridir [29,76,77,78]. 1644 cm^{-1} C=N gerilme titreşimleri, CAN ın yüksek oksidasyon potansiyeli ile pirolün amin gruplarını oksitleyerek radikal katyon oluşturduğunu, bu radikal katyonlarında monomerlerle reaksiyona girerek polimerik yapılar oluşturduğunu göstermektedir [79]. Faz ayırımı için ise başlıca itici güç ürean bağlarının güçlü moleküller arası etkileşimidir. Bu ürean bağları moleküller arasında hidrojen bağları oluşturur. Ürean bağlarının güçlü moleküller arası etkileşimi

sayesinde sert kısım yumuşak kısmın içinde dağılmış haldedir. Hatta yumuşak kısmın içinde çözünmüş halde sert kısımlar vardır. Bu da üreanın NH grubu ile ester ya da eter bağlarının oksijeni arasındaki hidrojen bağının kanıtıdır.



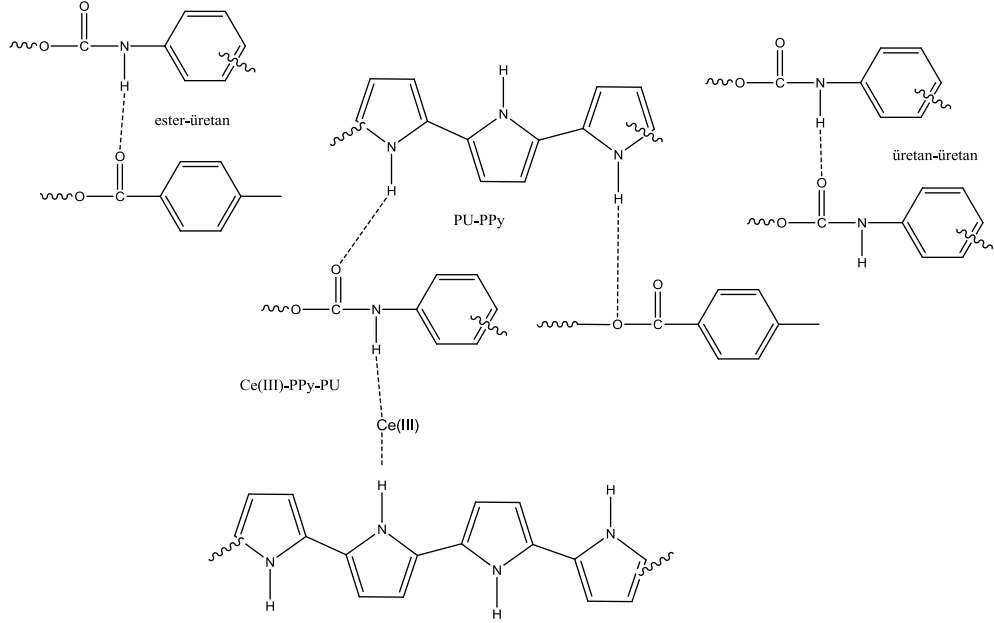
Şekil 5.17 : A. Metanol ile kompozit yapısından ayrılmış PPy B. ACN ortamında sentezlenen PPy



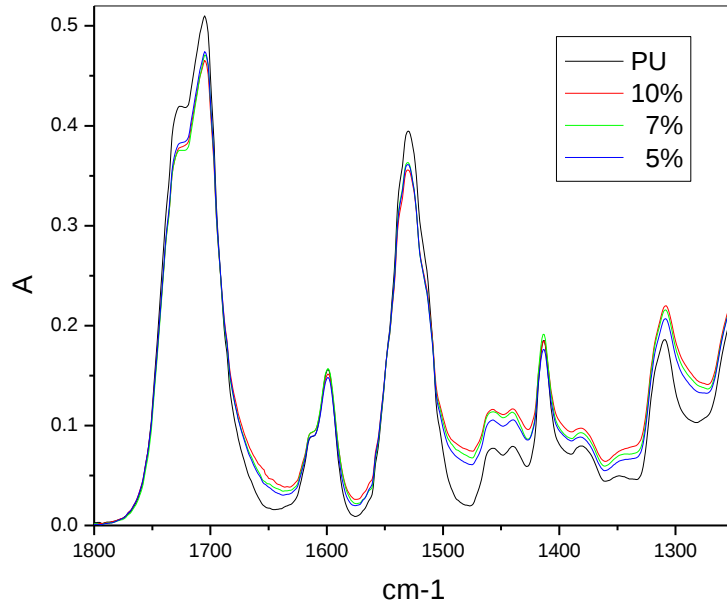
Şekil 5.18 : PPy nin FTIR ATR spektrumu.

Şekil 5.18 de görülen spektra, eşit miktarda pirol içeren CAN miktarları farklı olan filmlerin metanolde muamele edilip, kurutulan PPy ye aittir. Görüldüğü gibi az CAN içeren filmlerden alınan PPy’ de serbest NH gerilme titreşiminin absorbansı daha fazladır. 1200 cm⁻¹ civarında görülen PPy pikinin absorbansı ise daha fazla CAN

içeren yapıda daha fazla çıkmıştır. CAN a ait olduğu rapor edilen [80] 1460cm^{-1} civarındaki pikin absorbansı da daha fazla CAN ile oksitlenmiş PPy de daha fazladır.



Şekil 5.19 : PU, PPy ve Ce(III) arasındaki çeşitli etkileşimler.

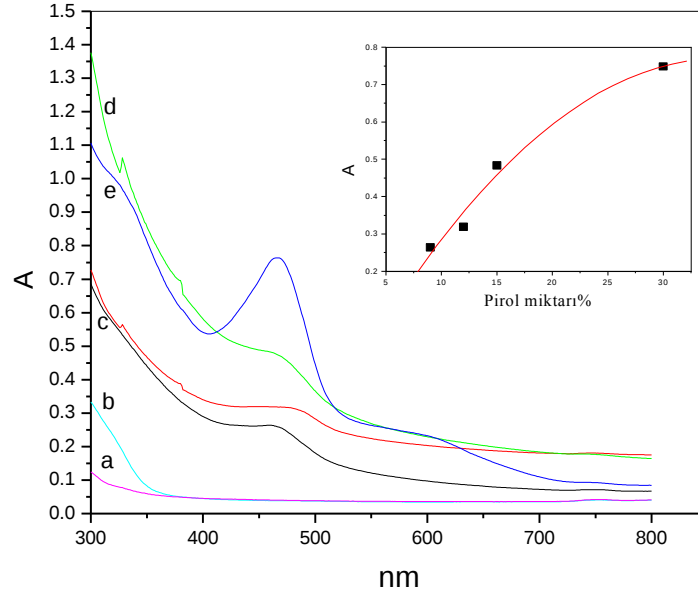


Şekil 5.20 : PU2 matrisinde eşit miktarda pirol artan oranlarda CAN içeren filmlerin FTIR ATR spektrumu.

Şekil 5.20 de PU2 matrisinde eşit miktarda pirol artan oranlarda CAN içeren filmlerin FTIR ATR spektrumu görülmektedir. Daha önce söz edilen poliüretanın karbonil grubu ile pirolün NH grubunun etkileşimi $1720-1700\text{cm}^{-1}$ civarındaki piklerin absorbansından takip edilmektedir. Grafikte beklendiği gibi pirolün yapıya

girmesiyle bir düşüş olmuş, ancak CAN miktarını değiştirmek karbonil grubunun absorbandsını etkilememiştir.

5.4.2 UV vis sonuçları



Şekil 5.21 : UV vis spektroskopik analiz sonucu (a. pirol, b. CAN, c. 9%, d. 12%, e. 15%, f. 31% pirol)

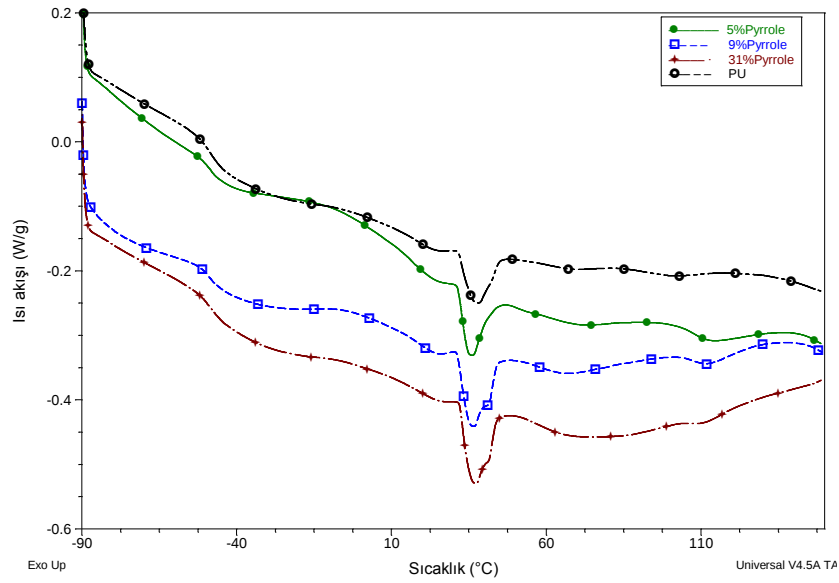
PPy tayini için farklı oranlarda pirol içeren kompozit filmler metanole atılmış ve yaklaşık 15 saatlik karıştırmadan sonra Şekil 5.21 deki grafik elde edilmiştir. Yaklaşık 460 ve 560 nm de görülen pikler PPy ve daha yüksek molekül ağırlıklı PPy' e ve radikal katyonlara aittir [79]. 460 nm de görülen keskin pik PPy molekül ağırlığı dağılım aralığının dar olduğunu göstermektedir [81,29,82]. Tüm örneklerde kompozit hazırlanmasında kullanılan pirol miktarı arttıkça UV vis spektroskopik analiz sonucu elde edilen grafiğin piklerinin absorbandslarında artış görülmüştür.

5.4.3 DSC ve TGA sonuçları

PU/PPy kompozitlerinin ısı özellikleri DSC ve TGA ile karakterize edilmiştir.

Şekil 5.22' de PU1 ve bu polimerle yapılan kompozitlerin DSC sonuçlarını göstermektedir. Grafikte kompozitlerin Tg değerinin poliüretana göre pirol miktarıyla orantılı olarak arttığı görülmektedir (Tg PU1 için -41,92 ve %31pirol içeren kompozit için -33,52). Literatürde artan faz ayrımının Tg değerini düşürdüğü belirtilmiştir [87]. Bu çalışmada PU, PPy ve Ce(III) arasındaki güçlü etkileşimden dolayı, faz ayrımı azalmış ve Tg değeri yükselmiştir (Şekil 5.23). Yapıya daha fazla

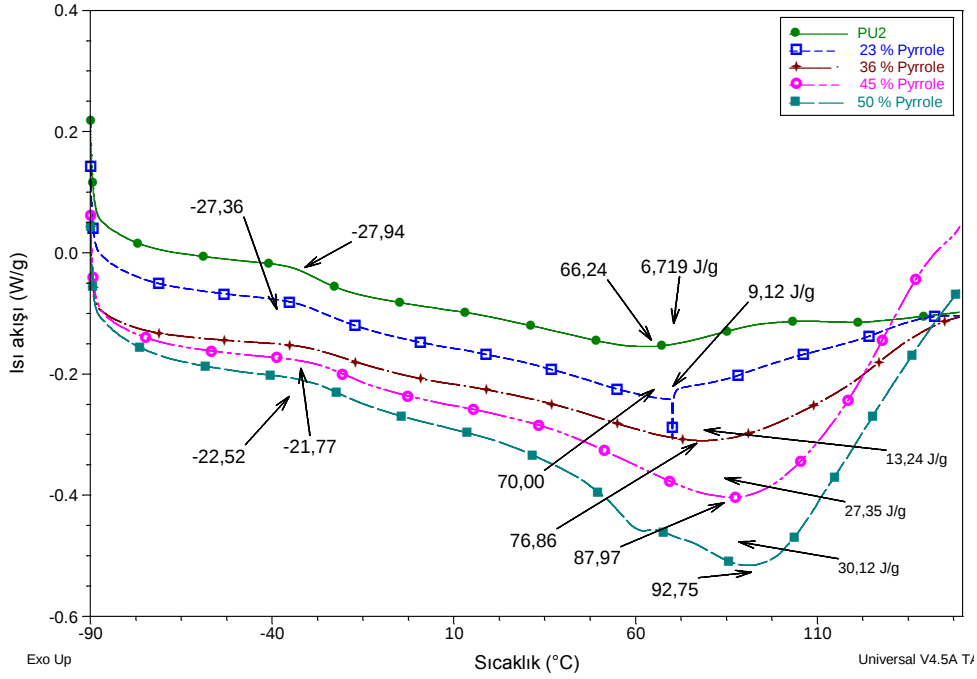
oranda pirol katılmasıyla PPy matrisin sert kısmı arasında yer alarak Tg değeri artışı sebep olmuştur. PPy nin varlığında artış hidrojen bağlarında da artışı sebebiyet vermiştir. Bu sonuç literatür ile uyumludur [81]. Önceki çalışmalarda polimer karışımlarında da farklı segmentler arasında oluşan hidrojen bağının Tg değeri artışı sebep olduğu belirtilmiştir [83]. Tg nin yükselmesi polimer zincirinin hareketini azalttığından [61,84,85], kompozitlerin modül değerleri de poliüretandan yüksek çıkmıştır. Şekil 5.22’ de ayrıca erime sıcaklığının pirol içeriğinden çok fazla etkilenmediği, ancak erime sıcaklığında az miktarda düşüş olduğu görülmektedir.



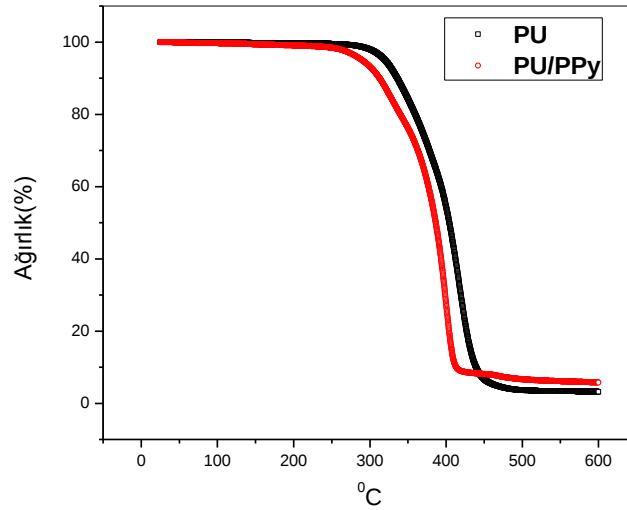
Şekil 5.22 : PU1 ve PU1/PPy kompozit filmleri için DSC sonuçları.

Şekil 5.23’te PU2 için DSC sonuçları görülmektedir. Kompozit filmlerin Tg si daha önce bahsettiğimiz etkileşim sebebiyle poliüretandan daha fazladır. PU2 nin erime sıcaklığı kompozit yapıya eklenen pirol ile artış göstermiştir. Tan ve arkadaşları çalışmalarında poliüretan membranın yüzey morfolojisini iyileştirmek amaçlı aşılama işlemi uygulamışlar. İşlem sonrasında faz karışımının, hidrojen bağının ve moleküller arası etkileşimin artışı dolayısı ile erime sıcaklığında arttığını belirtmişlerdir [86]. 90 °C civarındaki erime pikinin yoğunluğu artarken, pik daha yüksek derecelere kaymıştır. Ayrıca yüksek pirol içeren kompozit filmlerin DSC eğrisinde 60 °C civarında yeni bir pik görülmüştür . Bu durum, PPy nin yapıya katılması ile artan moleküllerarası etkileşim ve kompleks yapının varlığı ile ilişkilendirilebilir(Şekil 5.25). Önceki çalışmaların sonuçları göstermiştir ki, yapıdaki üretan gruplarının artışı ile üretan-üretan kristal yapısı artar ve ısıl dayanım artar. Camsı geçiş sıcaklığı da sert segment oranının artışı ile artar. Faz ayrımı için başlıca

itici güç üreten bağlarının güçlü moleküller arası etkileşimidir. Bu üreten bağları moleküller arasında hidrojen bağları oluşturur. Bu üreten NH grubu ile eter bağlarının oksijeni arasındaki hidrojen bağının kanıtıdır.



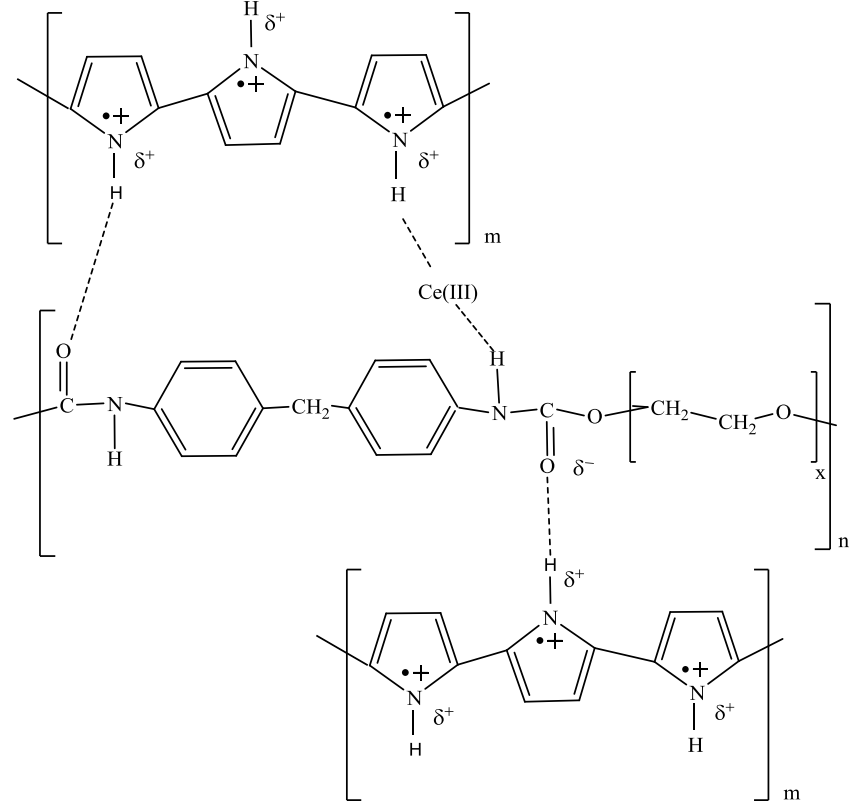
Şekil 5.23 : PU2 ve PU2/PPy kompozit filmleri için DSC sonuçları.



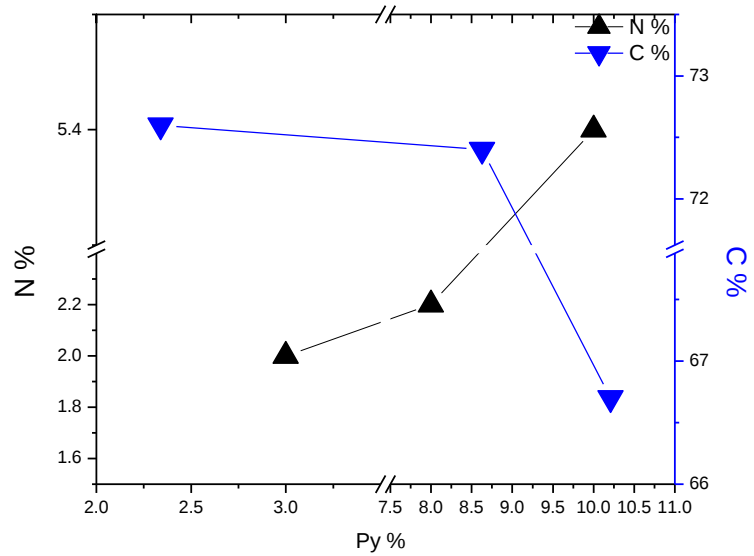
Şekil 5.24 : PU1 için TGA sonuçları.

Şekil 5.24'te PU1 için TGA sonuçları görülmektedir. Poliüretan için büyük miktardaki kütle kaybı 300 0C civarında olmaktadır. Kompozitlerde ise kütle kaybı 250 0C civarında başlamaktadır. Bu sonuç poliüretanla karşılaştırıldığında PPy'ün ısıl işlemde daha kolay bozunduğunu göstermektedir. Poliüretan eğrisinde 480 0C den sonra %4 artık kalmışken kompozit yapıda bu oran daha fazladır (8% 400 0C'

de). Poliüretan ile PU/PPy kompozitlerinin bozunma eğrisi paraleldir. Bu grafikten kompozitlerinde poliüretana yakın ısı kararlılığına sahip olduğu söylenebilir. Wen ve ark. poliüretan filmlerini oksidant ve pirol çözeltisine batırarak kompozit elde etmişler ve benzer TGA sonuçları bildirmişlerdir [87].



Şekil 5.25 : PU PPy Ce(III) etkileşimi

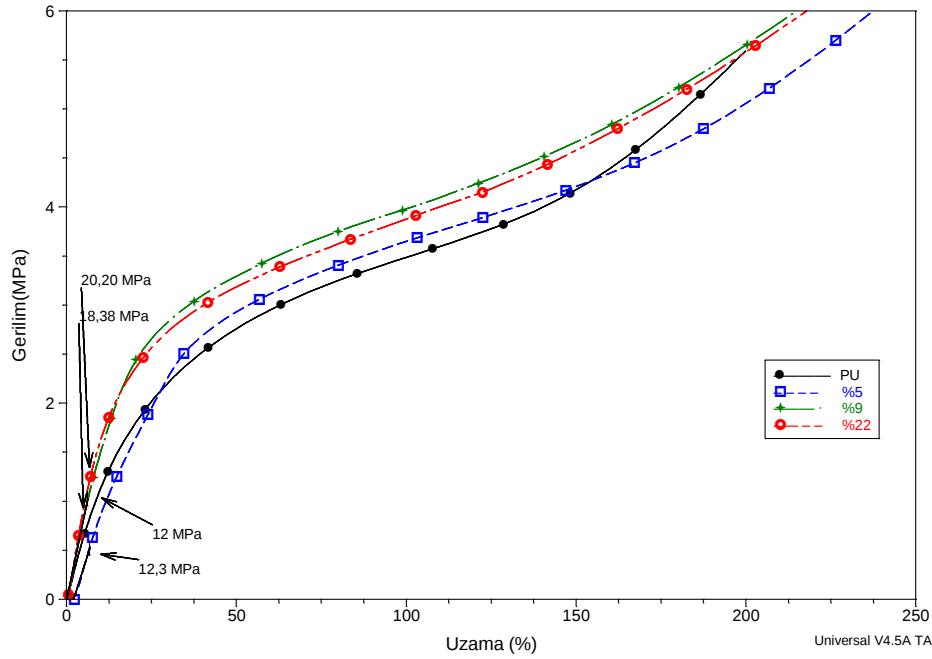


Şekil 5.26 : XPS sonuçları

XPS polimerlerin yapısını karakterize etmek için kullanılan bir metoddur. Özel olarak yapıdaki iletken polimer miktarının tahmini için iyi bir araçtır. Polipirölün N1s spektrası amin ($-NH-$) ve imin ($-N=$) bileşenlerini kapsar. Bu gruplar bağlanma enerjileri 398.2 ve 399.6 eV olan piklerle tanımlanır [88]. Şekil 5.26’da artan pirol oranına karşı C ve N yüzdeleri görülmektedir. Grafikte görüldüğü gibi pirol arttıkça azotun polaron kısımlarının(N1) yüzdeleri artmıştır. Py zincirleri matris içerisine yerleşmiştir. Ayrıca karbon yüzdesinde azaldığı görülmektedir.

5.4.4 DMA sonuçları

Kompozitlerin mekanik özellikleri fazların oranlarına, faz dağılım durumuna, yüzey karakteristiğine, dağılım durumuna, baskın gelen şekil, ölçü ve uyum derecesine bağlıdır [89,90]. Şekil 5.27 ve şekil 5.28’de sırasıyla PU1 ve PU2 için gerilme uzama eğrileri görülmektedir. İki poliüretan için de artan pirol oranı sonucu benzer eğilim görülmüştür. İki grafikte de pirol arttıkça modül değeri artmıştır.



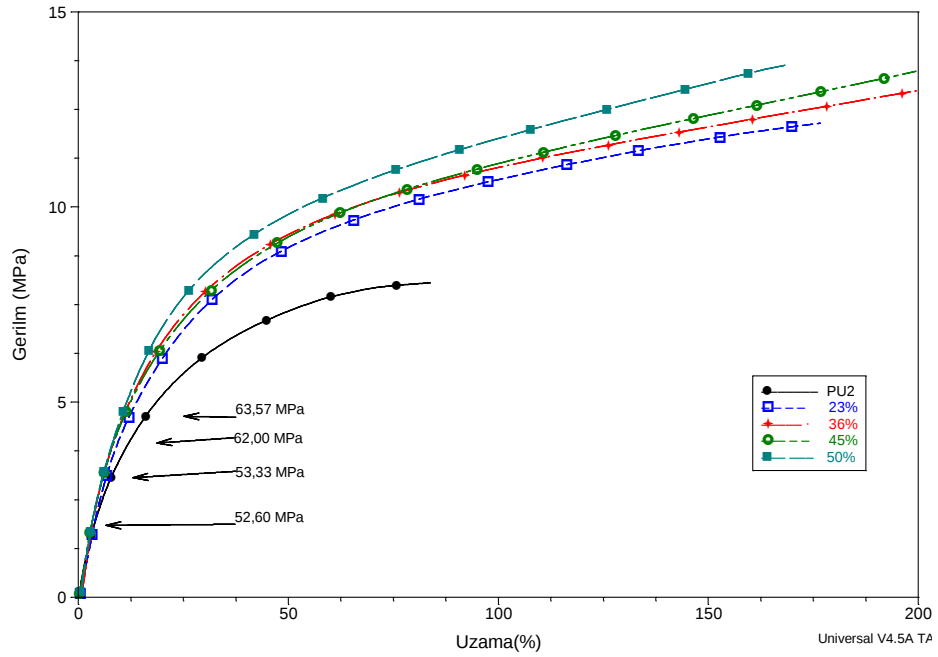
Şekil 5.27 : PU1 ve PU1/PPy kompozitleri için gerilme uzama eğrisi.

Daha önce bahsedilen etkileşimler sebebiyle daha tok bir yapı elde edilmiştir. Ancak kompozitlerde belli oranda pirol içeriğine kadar poliüretan gibi elastomerik yapı gösterir. Pirol eklenmesi ile rijitliği artan yapı, yapıdaki faz karışımının arttığını gösterir. Robila ve ark. da çalışmalarında benzer bir durum gözlemişlerdir [90]. PPy nin kırılkan karakteri kompozitlerinde daha kırılkan olmasına ve faz karışımının artmasına sebep olmuştur. Buradan PPy nin rijit zincirleri sebebiyle kompozitin

modülünde artışa sebep olduğu söylenebilir. Xia ve ark da poliüretan kompozitleri hazırlamışlar ve kompozit yapılarda modülün daha yüksek olduğunu görmüşlerdir [85]. Kompozit yapıda görülen bu olumlu değişimler PPy nin yapıda iyi dağılımı ve kuvvetli matris oksidant ve iletken polimer etkileşimleri ile açıklanabilir. Sahoo karbon nanotüplerle poliüretan kompoziti oluşturmuş ve karbonnanotüplerin modülü arttırdığını belirtmiştir [89].

Wang ve arkadaşları da kompozit yapıdaki pirol miktarını arttırdıkça kompozitin elastomerikten kırılğan yapıya dönüştüğünü rapor etmişlerdir [29].

Genel olarak poliüretandaki sert kısım polimerin mekanik ve termomekanik özelliklerini etkilemektedir. Önceki çalışmalarda zincirler arası çapraz bağlanmaların mekanik özellikleri iyileştirdikleri belirtilmiştir. Sert yumuşak kısım oranı haricinde mekanik özellikler kohezyon enerjisi, makromoleküllerin paketlenme derecesi, faz ayrımı gibi faktörlerden etkilenir.

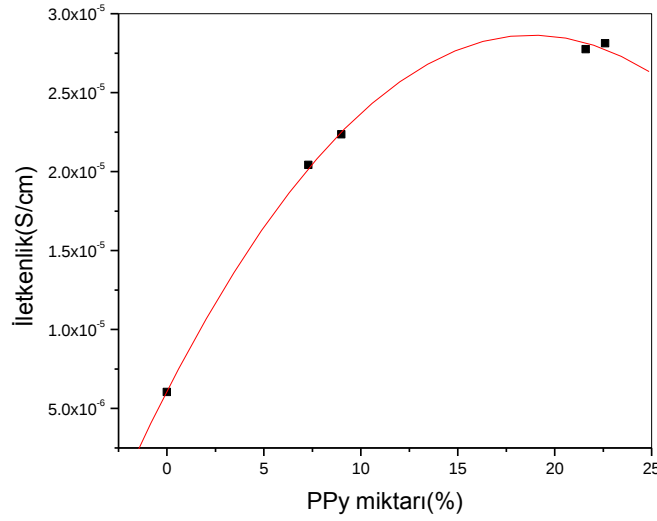


Şekil 5.28 : PU2 için gerilme uzama eğrisi.

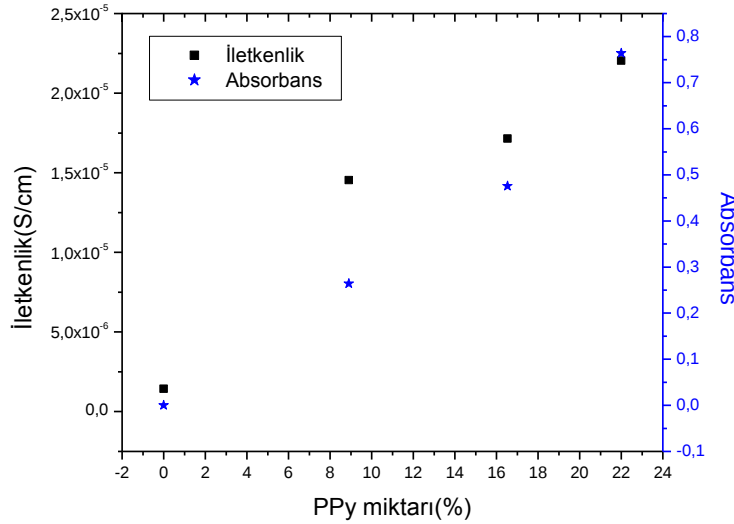
5.4.5 Elektriksel iletkenlik ve dielektrik sonuçları

Kompozitlerin iletkenlikleri dispersiyonun yaygınlığına, geometriye ve bileşenlerin etkileşimine bağlıdır [89]. PPy nin iletkenliğe etkisi oda sıcaklığında ölçüm alınarak araştırıldı. Şekil 5.29'da artan pirol yüzdesine göre 10^7 Hertz deki iletkenlik değerleri görülmektedir. İletkenlik pirol artışı ile artmıştır. %23 pirol içeren kompozitlerde iletkenlik $\sim 3.10^{-5}$ seviyelerindedir. Aynı grafikte artan pirol oranlarına karşı

iletkenliğin ve UV vis da görülen PPy pikinin absorbansının arttığı gösterilmiştir. Bu yapıya katılan PPy ün kanıtıdır (Şekil 5.30).



Şekil 5.29 : Elektriksel ölçüm sonuçları.



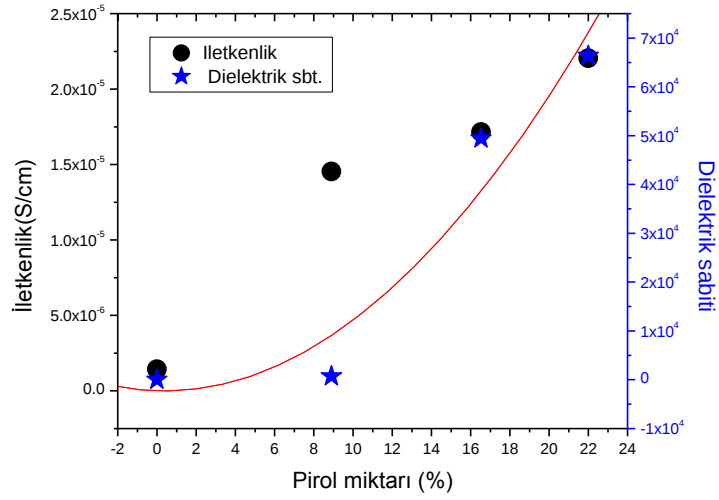
Şekil 5.30 : Elektriksel ölçüm ve UV vis spektroskopi sonuçları.

Düşük frekanslarda ve yüksek konsantrasyonlarda yük taşıyıcıları değişen manyetik alan etkisinde malzeme içerisinde rahatlıkla hareket edebilirken, yüksek frekanslarda bu yük taşıyıcıları elektrik alanı takip edemez ve dielektrik sabiti düşer.

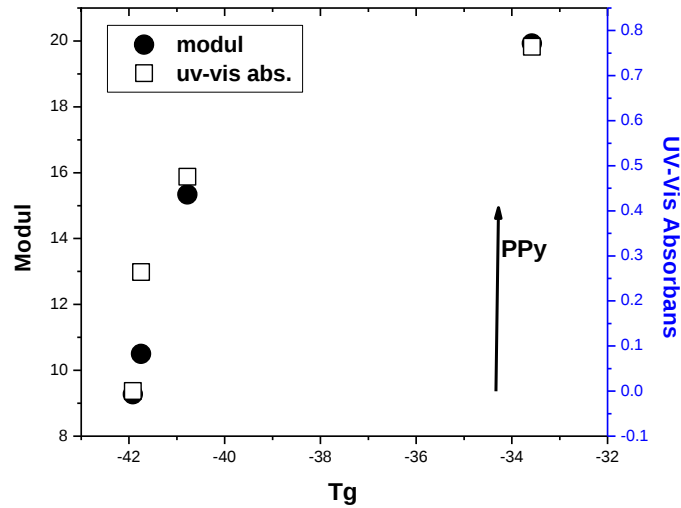
Şekil 5.31’de 10^7 Hertz deki iletkenlik değerleri ile 10^{-2} Hertz deki dielektrik sabitinin artan pirol oranı ile paralel artış gösterdiği görülmüştür.

Şekil 5.32’de 3 farklı yöntem kullanılarak pirol miktarı arttırılmış ve yapıdaki bu artış tüm yöntemlerle gösterilmiştir. Pirol miktarındaki artış DMA sonuçlarına modül

artışı; DSC sonuçlarına Tg artışı; UV vis sonuçlarına absorbans artışı olarak yansımıştır.



Şekil 5.31 : Elektriksel ölçüm ve dielektrik katsayısı sonuçları.

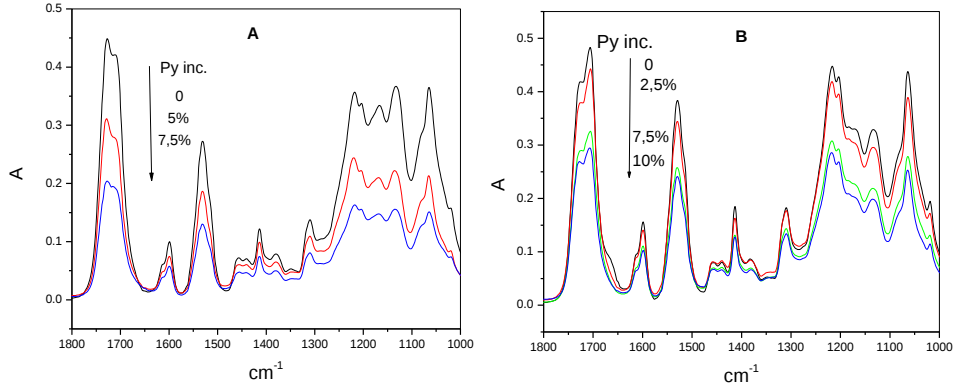


Şekil 5.32 : DSC, DMA ve UV-vis spektroskopik analiz sonuçlarının birlikte gösterimi.

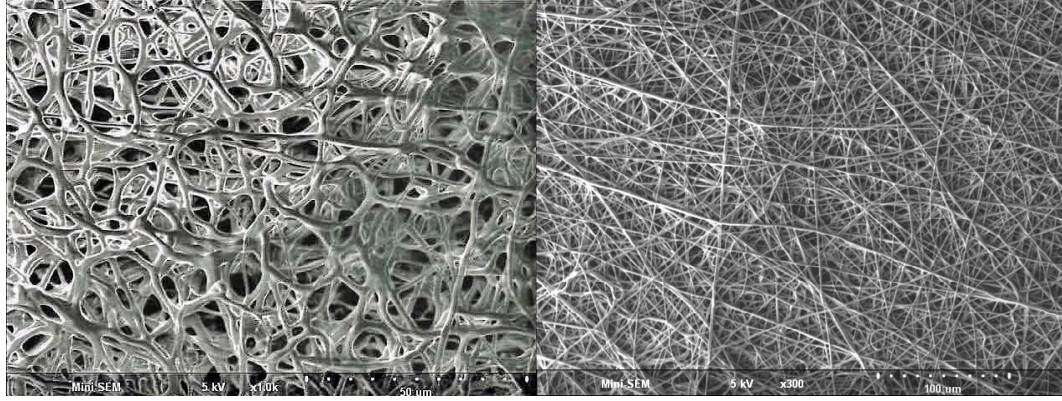
5.4.6 Elektro lif çekim yöntemi ile hazırlanan PU/PPy kompozit lifleri

Poliüretan matrisinde pirol polimerleştirilerek elektro lif çekimi için uygun viskozitede çözeltiler hazırlanmıştır. Şekil 5.33 A.'da PU1 ve PU1/PPy B.'de PU2 ve PU2/PPy liflerinin FTIR ATR spektrumu görülmektedir. Karbonil gruplarının absorbansı artan pirol oranında düşmüştür ve hidrojen bağı indeksi ise artmıştır. Faz ayrımı için ise başlıca itici güç üretan bağlarının güçlü moleküller arası etkileşimidir. Bu üretan bağları moleküller arasında hidrojen bağları oluşturur. Üretan bağlarının

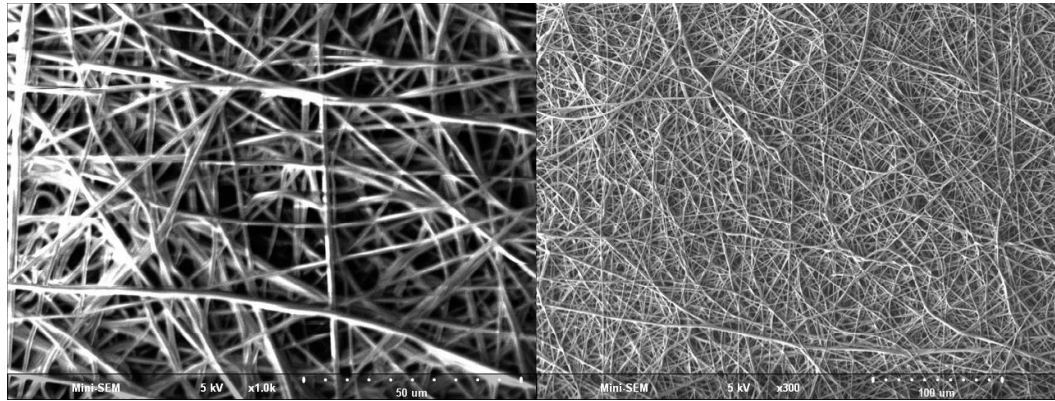
güçlü moleküller arası etkileşimi sayesinde ürethanın NH grubu ile eter bağlarının oksijeni arasındaki hidrojen bağları oluşur.



Şekil 5.33 : A. PU1 ve PU1/PPy liflerinin FTIR ATR spektrumu, B. PU2 ve PU2/PPy liflerinin FTIR ATR spektrumu.



Şekil 5.34 : SEM görüntüleri PU1, PU1 5% Py kompozit nanolifler.

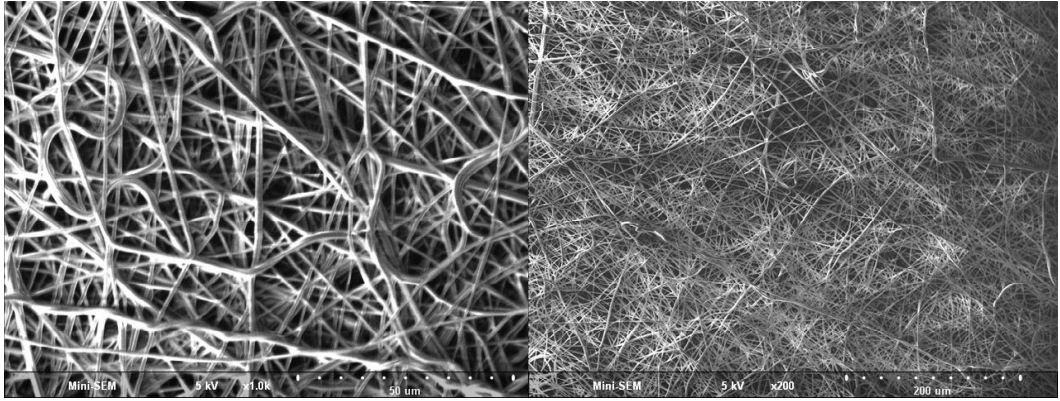


Şekil 5.35 : SEM görüntüleri PU1 5% Py, PU1 7.5% Py kompozit nanolifler.

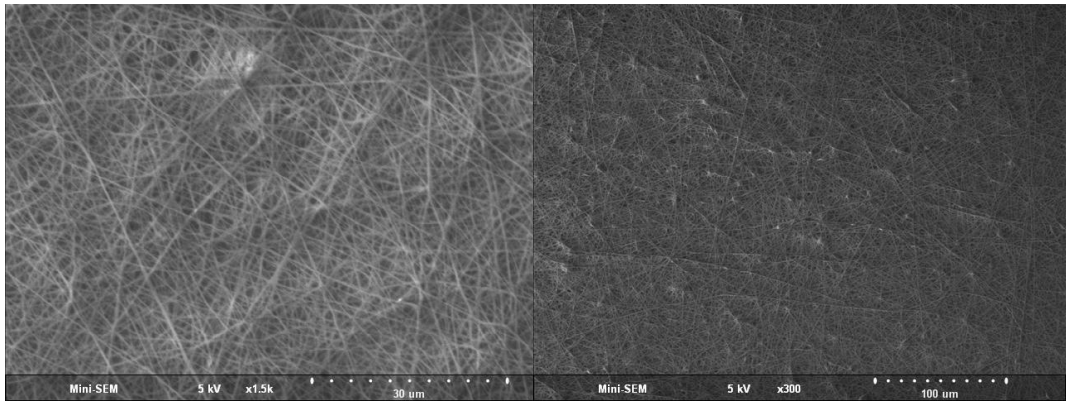
Şekil 5.34-'de PU1 and PU2/PPy değişik miktarlarda pirol içeren liflerin SEM görüntüleridir . Kompozit nanoliflerin düzgün morfolojilere sahip oldukları görülmektedir. Artan oranlarda pirol eklendiğinde iletkenlik artışı ve viskozite

düşüşü sebebiyle boncuklu lifler oluşmuştur. Li ve ark. poliakrilonitril ile polipirol karışımından karbon nanolifler elde etmişler ve lif çapları ve morfoloji ile ilgili benzer sonuçlar bulmuşlardır [91].

Nanoliflerin morfolojileri çözelti, ortam ve elektrospinning koşulları gibi farklı parametrelerden etkilenmektedirler. Bu parametrelerin kontrol edilmesi ile istenen çaplarda lifler elde edilebilir. Şekil A. Da görüldüğü gibi poliüretan nanolifleri birçok yerde bağlantılar yapmışlardır. Bu morfoloji çözelti buharlaşması ile ilgilidir. Tuzlar ve iletken kısımlar gibi yük taşıyıcıları çözeltiye eklendiğinde çözelti konsantrasyonunu değiştirmektedirler. Yük taşıyıcıları net yük yoğunluğunu arttırarak lif çaplarını düşürmüşlerdir.



Şekil 5.36 : SEM görüntüleri PU1 7.5% Py, PU1 10% Py kompozit nanolifler.



Şekil 5.37 : SEM görüntüleri PU1 12.5% Py, PU2 5%Py kompozit nanolifler.

Şekillerde görüldüğü gibi belli değerin üzerinde pirol konsantrasyonuna sahip çözeltilerden elde edilen liflerde düzensizlikler oluşmuştur. Dolgu maddeleri ve katkı maddelerinin lif çapına etkisi sisteme, kullanılan polimere, çözücüye ve diğer

kimyasallara göre değişmektedir. Burada vurgulanması gereken sistemde farklı bileşenler birbirleriyle ve/veya çözücülerle etkileşime girebilirler ve bu etkileşimler lif oluşmunu ve özelliklerini etkiler.

Çalışmanın daha önceki kısımlarında bahsedildiği gibi poliüretan, pirol ve oksidan arasında güçlü etkileşimler vardır. Bu etkileşimler sonucu nanolif oluşumu pirol miktarından etkilenmektedir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada poliüretan polipirol kompozitleri oksidatif polimerizasyonla poliüretan matrisinde oksidant kullanılarak hazırlanmıştır. Kompozitler spektroskopik yöntemler (FTIR ATR, UV vis), dielektrik spektrometre, mekanik ve termal analiz yöntemleri (DMA, DSC, TGA) ve morfoloji tayin yöntemleri (SEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. Pirol konsantrasyonunun etkisi sistematik çalışmalarla araştırılmıştır.

Polimer matrise PPy katılımıyla, daha yüksek Tg, modülüs ve iletkenlik değerleri elde edilmiştir. $3 \cdot 10^{-5}$ S/cm civarında iletkenlik değeri ~%20 pirol içeriği ile sağlanmıştır. Deney yöntem ve koşulları nedeniyle çok homojen kompozitler elde edilmiştir. UV vis spektroskopi ile yapılan çalışma sonucunda PPy e ait pikler görülmüş, yapıdaki pirol miktarının artışı ile absorpsiyon artışları gözlenmiş ve sonuç literatür ile desteklenmiştir. Poliüretan kompozitlerde faz ayrımı ısı karalılıkta, camsı geçiş sıcaklığında ve mekanik özelliklerde önemli rol oynar. PPy yapıya katıldığında Tg ve modül değerleri yükselmiş yani faz karışımı PPy katılımı ile desteklenmiştir. Faz karışımındaki iyileşme poliüretan oksitleyici ve PPy arasındaki güçlü elektrostatik etkileşimle açıklanabilir. Çalışmada ayrıca iki farklı özellikte poliüretan kullanılmıştır. Kompozit oluşturmada önce iki farklı polimer karakterize edilmiştir. Kimyasal, mekanik ve ısı özellikleri kendi aralarında karşılaştırılmış, kompozit yapıda nasıl özellikler gösterdikleri incelenmiştir. Ayrıca, kompozit yapıların kimyasal yapısı XPS kullanılarak aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında elektro lif çekim yöntemi ile kompozit yapı lif formunda elde edilmiştir. Bunların yanında hidrojen bağı indeksinin artışı ve erime sıcaklığında artış ve erime pikinde ısı kapasite artışı poliüretan ve polipirolün molekülleri arasında oluşan hidrojen bağları ile açıklanmıştır. TGA sonuçlarından polipirolün kötü ısı sabitliği nedeniyle kompozit yapıların daha düşük sıcaklıklarda kütle kayıplarına uğradığı ancak matrisin ısı stabilitesinin çok etkilenmediği sonucuna varılmıştır. SEM görüntüleri ile kompozit yapının çok homojen olduğu ve lif formuna gelmek için uygun olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] **Aussawasathien, D.**, 2006, Electrospun conducting nanofiber-based materials and their characterizations, *Doktora Tezi*, The Graduate Faculty of The University of Akron.
- [2] **Adamhasan, S.**, 2008, Polyester/Polianilin, pamuk polianilin kompozit kumaşlarının hazırlanması ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi.
- [3] **Saçak, M.**, 2002, Polimer kimyası, Gazi büro kitabevi, ISBN No:975- 8640-27-5
- [4] **Sarac, A. S. , Parlak, E. A. , Serhatlı, E. , Cakır, T. ,** 2006, Microscale Electrochemical Capacitor : Electrocoating of Poly[N-(Hydroxymethyl)carbazole] onto Carbon Fiber ,Surface morphology, Spectroscopic Surface Characterization, Electrochemical Impedance Spectroscopy, *J.Appl.Polym.Sci. .*
- [5] **Njuguna, J., ve Pielichowski, L.**, 2004, Review Recent developments in polyurethane-based conducting composites, *Journal of Materials Science*, **39**, 4081 – 4094.
- [6] **Zhuo, H., Hu, J., Chen, S.**, 2008, Electrospun polyurethane nanofibres having shape memory effect, *Materials Letters*, **62** ,2074–2076.
- [7] **Url-1**<<http://www.bookrags.com/research/electrical-conductivity-woc/>>, alındığı tarih 22.04.2010.
- [8] **Url-2**<<http://bilimselkonular.com/index.php/fizik/86-katihal/2248-yarii-iletkenlerde-elektronk-iletkenlk.html>>, alındığı tarih 22.04.2010.
- [9] **Vlack, L.H.**, 1972, Malzeme Bilimine Giriş, Kipaş Dağıtım.
- [10] **Url-3** <<http://www.aof.anadolu.edu.tr/kitap/IOLTP/2279/unite06.pdf>>, alındığı tarih 22.04.2010.
- [11] **Onaran, K.**, 1997, Malzeme Bilimi, Bilim teknik yayınevi, ISBN: 975 540-017-6
- [12] **Malinauskas, A.**, 2001, Chemical deposition of conducting polymers, *Polymer* **42**, 3957-3972.
- [13] **Url-4**<<http://www.polimerler.com/iletken%20polimerler/iletken%20.htm>>, alındığı tarih 22.04.2010.
- [14] **Url-5**<<http://www.bilimselkonular.com/index.php/ueye-bloglarndan/polimer.html>>, alındığı tarih 22.04.2010.
- [15] **Url-6** <<http://homepage.ntlworld.com/colin.pratt/cpoly.pdf>>, alındığı tarih 22.04.2010.
- [16] **Wang, L.** 2001, Preparation, properties and applications of polypyrroles, **47**, *Reactive Functional Polymers, Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ, 125-139.

- [17] **Omastová, M., et al.**, 2010, Polypyrrole and polyaniline prepared with cerium(IV) sulfate oxidant, *Synthetic Met.*
- [18] **Sezer, E., Ustamehmetoglu, B., Sarac, A. S.**, 1999, Chemical and electro chemical polymerisation of pyrrole in the presence of N-substituted carbazoles, *Synthetic Metals*, **107**, 7–17 .
- [19] **Saraç, A. S., Sezer E. and Ustamehmetoglu, B.**, 1997, Oxidative Polymerization of N-substituted Carbazoles, *Polymers For Advanced Technologies*, Vol. **8**, 556–562 .
- [20] **Li, Y.**, 2005, A flexible strain sensor from polypyrrole-coated fabrics, *Synthetic Metals*, **155** , 89–94 .
- [21] **Dallas, P., Niarchos, D., Vrbancic, D., Boukos, N., Pejovnik, S., Trapalis, C., Petridis, D.**, 2007, Interfacial polymerization of pyrrole and in situ synthesis of polypyrrole/silver nanocomposites, *Polymer* , **48**, 2007-2013.
- [22] **Goela, S., Mazumdar N. A. and Guptab, A.**, 2010, Synthesis and characterization of polypyrrole nanofibers with different dopants, *Polym. Adv. Technol.*, **21**, 205–210.
- [23] **Kızılcan, N.**, 2006, High conductive copolymers of polypyrrole- α,ω -diamine polydimethylsiloxane, *European Polymer Journal*, **42**, 2361–2368.
- [24] **Lee , K.**, 2005, Stress-Strain Behavior of the Electrospun Thermoplastic Polyurethane Elastomer Fiber Mats, *Macromolecular Research*, Vol. **13**, No. 5, pp 441-445 .
- [25] **Sen, A. K.**, 2001, Coated Textiles, Principles and Applications, technomic publications, ISBN No:1-58716-023-4.
- [26] **Dayıoğlu, H. ve Karakaş, H.**, 2007, Elyaf Bilgisi, Teknik fuarcılık yay., ISBN: 978-975-01610-1-8.
- [27] **Sahoo, N. G., ve ark.**, 2005, Conducting Shape Memory Polyurethane-Polypyrrole Composites for an Electroactive Actuator, *Macromol. Mater. Eng.*, **290**, 1049–1055.
- [28] **Shenoy, S. H.**, 2004, Supercritical carbon dioxide aided preparation of Conductive polyurethane–polypyrrole composites, *J. of Supercritical Fluids*, **28** , 233–239.
- [29] **Wang, Y., Sotzing, G., ve Weiss, R. A.**, 2008, Preparation of Conductive Polypyrrole/Polyurethane Composite Foams by In situ Polymerization of Pyrrole, *Chem. Mater.* **20**, 2574–2582.
- [30] **Deligoz, H., ve Tieke, B.**, 2006, Conducting Composites of Polyurethane Resin and Polypyrrole: Solvent-Free Preparation, Electrical, and Mechanical Properties, *Macromol. Mater. Eng.*, **291**, 793–801.
- [31] **Özdoğan, E., Demir, A., Seventekin, N.**, 2006, Nanoteknoloji ve Tekstil Uygulamaları (Bölüm 2), *Tekstil ve Konfeksiyon*, **4/2006**
- [32] **Demir, A.**, 2003, Tekstil Üretim Yöntemleri, Pp 33-37, ISBN: 975-97055-1-6

- [33] **Koç E. ve Demiryurek O.**, 2004. Sentetik Lif Üretim Esasları Ve Tekstilde Ekstrüzyon İşlemi, *Tekstil Teknoloji*, **9**, 100-118.
- [34] **Demir, A. and Behery, H.M.**, 1997. Synthetic Filament Yarn Texturing Technology, Pp: 17-25, Prentice Hall, USA.
- [35] **Celep, Ş.**, 2007, Nanoteknoloji ve Tekstilde Uygulama Alanları, *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [36] **DEMİR, A., ve Oruç, F.**, 2004., Polimer Esaslı Nanoliflerin Üretimi, *Tekstil Araştırma Dergisi*, **2**, 28-30
- [37] **Kozanoglu, G. S.**, 2006, Elektrosinning Yöntemiyle Nanolif Üretim Teknolojisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [38] **Url-7** <<http://www.hillsinc.net/>>, alındığı tarih 01.05.2010.
- [39] **Demir, M.M., Yilgor, I. ,Yilgor, E. ,** 2002, Electrosinning of Polyurethane fibers, *Polymer*, **43** 3303.
- [40] **Baji, A.**, 2010, Electrosinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties, *Composites Science and Technology*, **70**, 703–718.
- [41] **Cengiz F., Jırsak, O., DAYIK, M. ,** 2009, Ortam Rutubetinin Silindirik Elektro Lif Çekim Yöntemi ile Nano Lif Üretimi Üzerine Etkilerinin İncelenmesi, *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi* Cilt: **3**, No: 3, (24-32).
- [42] **Bhardwaj N, Kundu SC**, Electrosinning: A fascinating fiber fabrication technique, *Biotechnol Adv* (2010).
- [43] **Süpüren, G., et al.**, 2007, Nano lifler (bölüm 2), *Tekstil ve Konfeksiyon Dergisi*, Sayı 2007/1, sayfa 77.
- [44] **Tsing, L., Yen , W., Jong, J.**, 2006, Effects of sulfonated polyol on the properties of the resultant aqueous polyurethane dispersions, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **276**, 176–185.
- [46] **Angelo Pedicini, Richard J. Farris**, 2003, Mechanical behavior of electrospun polyurethane, *Polymer*, **44**, 6857–6862.
- [45] **Zhuo, H., Hu, J., Chen, S., Yeung, L.**, 2008, Preparation of Polyurethane Nanofibers by Electrosinning, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. **109**, 406–411.
- [47] **Thandavamoorthy, S., Gopinath, N., Ramkumar, S.**, 2006, Self-Assembled Honeycomb Polyurethane Nanofibers, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. **101**, 3121–3124 .
- [48] **Lee S., Obendorf, S.**, 2007, Use of Electrospun Nanofiber Web for Protective Textile Materials as Barriers to Liquid Penetration, *Textile Research Journal*, **77**, 696.
- [49] **Lee S., Obendorf, K.**, 2007, Transport Properties of Layered Fabric Systems Based on Electrospun Nanofibers, *Fibers and Polymers*, Vol. **8**, No.5, 501-506.

- [50] **Ioannis S. Chronakis, Sven Grapenson, Jakob, A.**, 2006, Conductive polypyrrole nanofibers via electrospinning: Electrical and morphological properties, *Polymer*, **47** , 1597–1603.
- [51] **Huang, K.**, 2005, Multi-functional polypyrrole nanofibers via a functional dopant-introduced process, *Synthetic Metals*, **155** , 495–500.
- [52] **Saraç, A. S.**, 2009, Tübitak Araştırma Projesi Gelişme Raporu.
- [53] **Url-8** <http://en.wikipedia.org/wiki/Differential_scanning_calorimetry>, alındığı tarih 02.05.2010.
- [54] **Shyam S., et al**, Thermal Analysis Characterization of Marine Fouling Release Coatings, EMU
- [55] **Url-9** <http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_photoelectron_spectroscopy>, alındığı tarih 02.05.2010.
- [56] **Carone, E., Dilario, L., Martinelli, A.**, 2002, New Conducting Thermoplastic Elastomers. I. Synthesis and Chemical Characterization, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. **83**, 857–867.
- [57] **Lan, P. N., Boi, L. V.**, 2007, Amphiphilic Polyurethanes with a Novel PEG Containing Chain Extender, *Journal of Science, nat., Sci., & Tech.*, T.xxIII, N01.
- [58] **Carone, E., Dilario, L., Martinelli, A.**, 2002, New Conducting Thermoplastic Elastomers. I. Synthesis and Chemical Characterization, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. **83**, 857–867 .
- [59] **Eberhart, A., Zhang, Z., Guidoin, R., Laroche, G., Guay, L., La Faye, D., Batt, M., King, M.**, 1998, *A New Generation of Polyurethane Vascular Prostheses: Rara Avis or Ignis Fatuus?*
- [60] **Sarier, N., Onder, E.**, 2007, Thermal characteristics of polyurethane foams incorporated with phase change materials, *Thermochimica Acta*, **454**, 90–98 .
- [61] **Kang, H. R., JO, N. J.**, 2006, Solid-state Conducting Polymer Actuator based on Electrochemically-deposited Polypyrrole and Solid Polymer Electrolyte, *High Performance Polymers*, **18**, 665–678 .
- [62] **Wang, C., Shieh, Y., Nutt**, 2009, The Effects of Soft-Segment Molecular Weight and Organic Modifier on Properties of Organic-Modified MMT-PU Nanocomposites, S., *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. **114**, 1025–1032 .
- [63] **Url10** <<http://www.arlonmed.com/Measuring%20and%20Understanding%20Tg.pdf>>, alındığı tarih 02.05.2010.
- [64] **Jia, Q. M., Zheng, M., Zhu, Y.C., Li, J.B., Xu, Z. C.**, 2007, Effects of organophilic montmorillonite on hydrogen bonding, free volume and glass transition temperature of epoxy resin/polyurethane interpenetrating polymer networks, *European Polymer Journal*, **43**, 35–42.

- [65] **Wen, T., Luo, S., Yang, C.**, 2000, Ionic conductivity of polymer electrolytes derived from various diisocyanate-based waterborne polyurethanes , *Polymer*, **41**, 6755.
- [66] **Babu, K. F., Senthilkumar, R., Noel, M., Kulandainathan, M. A.**, 2009, Polypyrrole microstructure deposited by chemical and electrochemical methods on cotton fabrics, *Synthetic Metals*, **159** , 1353–1358.
- [67] **Rai, A. R., Prom-Jun, A., Ouajai, W. P. and Ouajai, S.**, 2008, Synthesis of Highly Conductive Polypyrrole Nanoparticles via Microemulsion Polymerization, *Journal of Metals, Materials and Minerals*, Vol.18 No.2 pp.27-31.
- [68] **Turcu, R., Graupner, W., Filip, C., Bot, A., Brie M. and Grecu, R.**, 1999, Studies of the Intermolecular Interactions in Polypyrrole and Conjugated Composites Based on Polypyrrole, *Adv. Mater. Opt. Electron.*, **9**, 157-165.
- [69] **Yavuz, O., Ram, M. K., Aldissi, M., Poddar, M., Srikanth, H.**, 2005, Polypyrrole composites for shielding applications, *Synthetic Metals*, **151**, 211–217.
- [70] **Sahoo, N. G., Jung, Y. C., So, H. H., Cho, J. W.**, 2007, Polypyrrole coated carbon nanotubes: Synthesis, characterization, and enhanced electrical properties, *Synthetic Metals*, **157**, 374–379 .
- [71] **Sezer, E., Ustamehmetoglu, B., Sarac, A. S.**, 1999, Chemical and electrochemical polymerisation of pyrrole in the presence of N-substituted carbazoles, *Synthetic Metals*, **107**, 7–17 .
- [72] **Babu, K. F., Senthilkumar, R., Noel, M., Kulandainathan, M. A.**, 2009, Polypyrrole microstructure deposited by chemical and electrochemical methods on cotton fabrics, *Synthetic Metals*, **159** , 1353–1358.
- [73] **Lu, Y., Pich, A. et al.**, 2004, Synthesis and Characterization of Polypyrrole Dispersions Prepared with Different Dopants, *Macromol. Symp.*, **210**, 411-417 .
- [74] **Yang, C., Liu, P.**, 2009, Core-shell attapulgate@polypyrrole composite with well-defined corn cob-like morphology via self-assembling and in situ oxidative polymerization, *Synthetic Metals*, **159**, 2056–2062.
- [75] **Migahed, M. D., Fahmy, T., Ishra, M., Barakat, A.**, 2004, Preparation, characterization, and electrical conductivity of polypyrrole composite films, *Polymer Testing*, **23**, 361–365.
- [76] **Wang, H., Ding, J., Lee, B., Wang, X., Lin, T.**, 2007, Polypyrrole-coated electrospun nanofibre membranes for recovery of Au(III) from aqueous solution, *Journal of Membrane Science*, **303** ,119–125 .
- [77] **Wang, H., Lin, T., Kaynak, A.**, 2005, Polypyrrole nanoparticles and dye absorption properties, *Synthetic Metals*, **151**, 136–140.
- [78] **Varesano, A., Dall'Acqua, L., Tonin, C.**, 2005, A study on the electrical conductivity decay of polypyrrole coated wool textiles, *Polymer Degradation and Stability*, **89**, 125-132 .

- [79] **Arsalani, N., Geckeler, K. E.**, 1997, Novel electrically conducting polymer hybrids with polypyrrole, *Reactive & Functional Polymers* , **33**, 167-172.
- [80] **Ateş, M.**, Chemically and electrochemically polymerization of methyl pyrrole with carbazole and ethyl carbazole, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Şubat 2001, İstanbul.
- [81] **Wang, T. L., Yang, C. H., Shieh, Y. T., Yeh, A. C.**, 2009, Synthesis and properties of conducting organic/inorganic polyurethane hybrids, *European Polymer Journal* ,**45**, 387–397 .
- [82] **Sonmez, H. B., Sonmez, G., Senkal, B. F., Sarac, A. S., Bicak,N.**, 2003, Polypyrrole Dispersions on Poly(methylmetacrylate)-blok-Poly(acrylicacid)Core shell Latex, *Synthetic Metals*, **135-136**, 807-808.
- [83] **Najjar, M. , M.**, 1995, Hydrogen bonding in polymer blends: Effect on glass transition temperature 170 pages; AAT 1375322.
- [84] **Diaconu, I. et al.**, 10th International Symposium on Electrets, (1999)
- [85] **Xia, H. and Song, M.**, 2005, Preparation and characterization of polyurethane–carbon nanotube Composites, *Soft Matter*, **1**, 386–394 18.
- [86] **Tan, K., Obendorf, S.**, 2007, Development of an antimicrobial microporous polyurethane membrane, *Journal of Membrane Science*, **289**, 199 .
- [87] **Wen, T. C., Hung, S. L., Digar, M.**, 2001, Effect of polypyrrole on the morphology and ionic conductivity of TPU electrolyte containing LiClO₄, *Synthetic Metals*, **118**, 11-18.
- [88] **Rajagopalan, R., Iroh , J.**, 2003, Characterization of polyaniline-polypyrrole composite coatings on low carbon steel: a XPS and infrared spectroscopy study *Applied Surface Science*, **218**, 58 .
- [89] **Sahoo, N. G., Jung, Y. C., Yoo, H. J., Cho, J. W.**, (2007), Influence of carbon nanotubes and polypyrrole on the thermal, mechanical and electroactive shape-memory properties of polyurethane nanocomposites, *Composites Science and Technology*, **67** , 1920–1929.
- [90] **Robila, G.**, 2000, Carboxylated Polyurethane Anionomers and Their Composites with Polypyrrole, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. **75**, 1385–1392.
- [91] **Ji, L., Yao, Y., Toprakci**, 2010, Fabrication of carbon nanofiber-driven electrodes from electrospun polyacrylonitrile/polypyrrole bicomponents for high-performance rechargeable lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, **195** 2050 .

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Meltem YANILMAZ

Doğum Yeri ve Tarihi: Edirne 1985

Lisans Üniversitesi: İTÜ Tekstil Mühendisliği

Meltem Yanılmaz 1985 yılında Edirne’de doğdu. Liseyi Büyükşehir Hüseyin Yıldız Anadolu Lisesi’nde tamamladı. 2003 yılında girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü’nden 2007 yılında mezun oldu. 2008 yılında İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Programında Yüksek Lisans’ a başladı.