

Elektro Çekim Yöntemi İşlem Parametrelerinin PVA Nanolif Morfolojisine Etkileri

Effect of Process Parameters on Morphology of Electrospun PVA Nanofibers

Yüksel İKİZ*

Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, 20020, Denizli

Geliş Tarihi/Received : 06.02.2009, Kabul Tarihi/Accepted : 14.05.2009

ÖZET

PVA (polivinilalkol) polimerlerinden farklı konsantrasyon ve vizkozitelerde çözeltiler hazırlanarak elektro çekim yöntemiyle nanolif üretimi gerçekleştirildi. Nanoliflerin SEM mikroskopu ile görüntüleri alınarak morfolojileri üzerinde vizkozite, yüksek voltaj değeri, pipet ucu ile toplama yüzeyi arasındaki mesafenin etkileri araştırıldı. Sonuçlar artan vizkozite, azalan pipet ucu ile toplayıcı arasındaki mesafenin lif çaplarını arttırdığı, artan voltaj değeri ve azalan pipet ucu arasındaki mesafenin lif çap değişkenliğini arttırdığını göstermektedir. Pipet ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe azaldıkça çözücünün uçması için gerekli süre azaldığından lifler toplayıcı üzerine kurumadan düşmekte ve henüz ivmelenmesi tamamlanmadığından daha ince liflere ayrılması engellenmektedir. Yapılan ölçümler sonucunda en ince lif çapı 85 nm ve en kalın lif çapı 453 nm olarak bulunmuştur. AFM görüntüleri liflerin dairesel kesite sahip olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler : *Elektro çekim yöntemi, PVA, Morfoloji, Nanolif.*

ABSTRACT

PVA (poly-vinyl-alcohol) solutions in different concentrations and viscosities were prepared and electrospun to produce nanofibers. SEM images of nanofibers were taken and effect of process parameters (viscosity, voltage and tip to collector distance) were observed. Results showed that increasing viscosity, decreasing tip to collector distance caused thicker nanofiber diameters. Besides, increasing voltage and decreasing tip to collector distance had impact on fiber uniformity causing higher deviations. Decreasing tip to collector distance shortened flying time of the polymer solution, so evaporation of solvent. As a result nanofibers could not dried and branched to produce thinner fiber diameters. The minimum nanofiber diameter 85 nm and the maximum nanofiber diameter 453 nm were measured. AFM images showed that fibers have cylindrical shape

Keywords : *Electrospinning, PVA, Morphology, Nanofiber.*

1. GİRİŞ

Dilimize Elektro Lif Çekimi (Cengiz v.d., 2006), Elektro Çekim (Düzyer ve Hockenberger, 2008) gibi terimlerle giren Electrospinning mikro-nano boyutlarda liflerin elde edilmesinde kullanılan basit, kurulumu ucuz, kolay ve hızlı, çok değişik polimerlerin çekilmesine elverişli, ticari üretime uygun bir işlemdir. Bu işlemde bir pipet ya da şırınga içerisinde konulan polimer

çözeltisi elektrik ile yüklenmekte ve iki elektrot arasında kV seviyesinde oluşturulan yüksek voltaj sayesinde bir çekim alanı oluşturulmaktadır. Alan oluşturulmadan pipet ya da şırınga ucunda damla formunda olan polimer çözeltisi, alan oluşturulduktan sonra elektrik yükleri nedeniyle koni formunu (Taylor konisi) almakta ve elektrik kuvvetleri polimer çözeltisinin yüzey gerilimi ve vizkozitesini yendiğinde ince bir polimer çözeltisi

* Yazışılan yazar/Corresponding author. E-posta adresi/E-mail address : yikiz@pau.edu.tr (Y. İkiz)

yüzeiden fıskırmaktadır. Elektrik kuvvetleriyle fıskıran polimer çözeltileri hızlanmakta fakat vizkozite direnci nedeniyle bir süre sonra ivme yavaşlamakta ya da sıfır olmaktadır ki bu anda stabil olmayan bir davranış göstermektedir (He v.d., 2005). Fıskıran polimerin uzaması ve çözücünün uçmasıyla liflerin çapı küçülmekte, küçülen çap nedeniyle yüklenme artmakta ve daha küçük çaplara bölünmektedir (Reneker ve Chun, 1996).

Elektro çekim yönteminde çözeltilerin vizkozitesi, yüzey gerilimi, iletkenliği; işlem şartlarından voltaj değeri, besleme miktarı, pipet ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe; atmosfer şartları elde edilen nanoliflerin özellikleri belirleyen en önemli etkenlerdir (Ramakrishna v.d., 2005; Subbiah v.d., 2005) Elde edilen lif çaplarının nano boyutlarda olması çok yüksek yüzey alanı sağladığından filtrasyon, ilaç taşıma, kontrollü ilaç salınımı, koruyucu tekstil, yakıt hücreleri gibi çok özel alanlarda kullanımına olanak vermektedir (Ramakrishna v.d., 2006).

PVA polimerinin suda çözünürlüğü, hidrofil yapısı, biyouyumluluğu, kimyasal dayanımı, doğal yapışkanlığı ve hidroksil gruplarının kolay modifikasyonu gibi avantajları vardır (Zeng v.d., 2005; Hong, v.d., 2006). Nanolif morfolojisinde Koski v.d., (2004) molekül ağırlığının etkilerini araştırırken, Son v.d., (2005) pH'ın etkilerini, Zhang v.d., (2005) ile Supaphol ve Chuangchote (2008) voltaj, akış hızı, iğne-ucu ve toplayıcı arasındaki mesafe ve çözeltili parametrelerinin etkilerini araştırmıştır.

PVA/Chitosan karışımları hücre kültürü için saf PVA'dan daha uygun olduğundan (Jin v.d., 2007), biyomedikal uygulamalar için yoğun araştırmalar yapılmıştır (Ignatova v.d., 2006; Lin v.d., 2006; Li ve Hsieh, 2006; Zhang v.d., 2007; Sajeev v.d., 2008). Bir başka çalışmada bazı bakteri ve virüs türleri kapsüller içerisinde PVA nanoliflere bağlanarak canlı olarak kalmaları sağlanmıştır (Salalha v.d., 2006).

PVA polimerlerine nano boyutta çeşitli partiküller katılarak etkileri araştırılmıştır. Gümüş iyonlarının antibakteriyel etkileri (Hong v.d., 2006; Jin v.d.,

2007), altın parçacıklarının iletkenlikleri (Bai v.d., 2007), iyonların nanolif yapısına etkileri (Li v.d., 2008) bunlardan bazılarıdır.

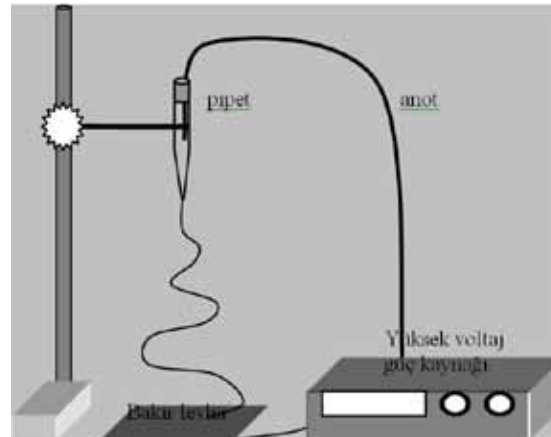
2. MATERYAL VE METOT

2. 1. Materyal

Polimerizasyon derecesi 72.000 olan PVA Merck firmasından temin edildi. PVA polimeri yumuşatılmış su içerisinde ağırlıkça % 6-8-10-12-13-14 oranlarında manyetik karıştırıcı ile 80-100 °C'de en az 4 saat sürekli olarak karıştırılarak eritildi. Çözeltiler 35-45 ml olarak hazırlanarak vizkoziteleri Vibro Viscometer SV-10 ile ve iletkenlikleri Cond 330'i ile ölçüldü.

2. 2. Elektro Çekim Yöntemi

Elektro çekimi Matsusada firmasından alınan AU-40-0.75 modeli yüksek voltaj kaynağı ile yapıldı. Yüksek voltaj kaynağında maksimum voltaj değeri 40 kV ve akım değeri 0.75 A'dır. Polimer çözeltileri iç çapları 0,25 ve 0,50 mm olan pipetler içerisine dolduruldu ve içine bakır tel daldırılarak elektrik ile yüklendi. Pipetler düşey konumda ve yerçekimi ile beslenmektedir. Altta bakır bir plaka ile elektrik alanı oluşturulmaktadır (Şekil 1). Pipet ucundan fıskıran nanolifler bakır plaka üzerine düşmektedir. Bakır plaka toplayıcı işlevini görmektedir. Nanoliflerin yüzey yapılarını incelemek için, oluşturulan elektrik alanına lam konularak nanolif örnekleri alındı.



Şekil 1. Elektro çekim düzeneği.

2. 3. Karakterizasyon

Lam üzerine hazırlanan PVA nanoliflerin kaplama yapılmaksızın SEM-FEI Quanta 200 FEG ve AFM-PSIA XE-100E ile mikroskopik görüntüleri alındı. Nanoliflerin çapı FEI Image ile ölçüldü ve 3D görüntüleri XEI ile alındı.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3. 1. PVA Polimer Çözeltisi Özellikleri

Tablo 1'de % 12-13-14 oranında hazırlanan PVA çözeltilerinin özelliklerini vermektedir. Beklendiği gibi konsantrasyon arttıkça vizkozite değerleri de artmaktadır.

Yumuşak bir içme suyunda iletkenlik değerleri 40 μ S/cm civarında iken çeşme suyunda bu değer 400'lere ulaşmaktadır. Tablo 1'deki sonuçlardan PVA polimerinin de iletkenliğe katkısı olduğunu gözlenmektedir. Ancak PVA konsantrasyonu arttıkça artması gereken iletkenlik değerindeki bu farklılık net olarak görülememektedir. Bunun nedeni polimer miktarı arttıkça molekül oryantasyonunun azalmasıdır ki molekül zincirlerinin düzensiz yerleşimi iletkenliği azaltmaktadır.

Tablo 1. PVA çözeltilerinin özellikleri.

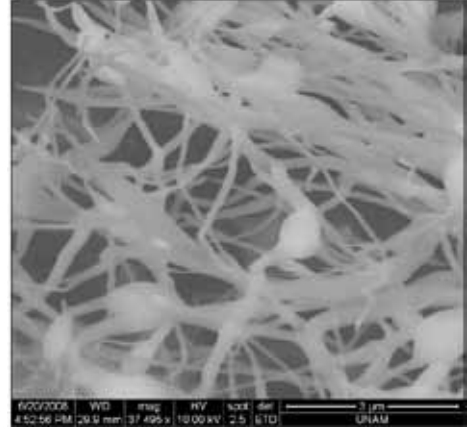
	Vizkozite		İletkenlik	
	T (°C)	Pa.s	T (°C)	μ S/cm
PVA-%12	18,9	2,05	17,5	834
PVA-%13	21,1	2,35	20,5	996
PVA-%14	17,8	4,40	18,2	994

3. 2. Voltajın Etkisi

Voltaj değerinin nanolif çapları üzerindeki etkisi belirsizdir. Bazı durumlarda voltaj arttıkça lif çapı azalırken (örneğin % 13 konsantrasyonda ve 10 cm mesafede 20 kV ile elde edilen nanoliflerin ortalama çapı 334 nm iken, 35 kV ile 316 nm) bazı durumlarda da artmaktadır (örneğin % 12 konsantrasyonda 20 kV ile 251 nm olan lif çapı 35 kV ile 285 nm olmaktadır). Fakat kesin olan durum lif çap değişkenliğinin artan voltaj değeri ile arttığıdır. Ayrıca yüksek voltaj değerlerinde polimer akışının daha düzensiz olmasından dolayı boncuklanma meydana gelmektedir (Şekil 2).

3. 4. Pipet Ucu ile Toplayıcı Arasındaki Mesafenin Etkisi

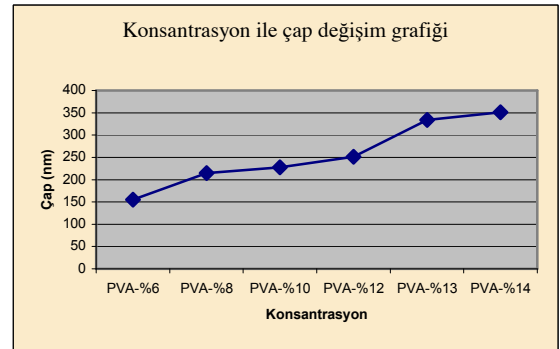
Pipet ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe arttıkça liflerin havada kalma süreleri artacağından life uygulanan kuvvetlerin etki süreleri artacak, çözücü daha fazla buharlaşacak, lif çapları azalacak, azalan lif çapları elektriksel kuvvetleri güçlendirecek ve liflerin daha küçük parçalara ayrılmasını sağlayacaktır. Yapılan ölçümlerde % 8 konsantrasyon ve 20 kV değerlerinde 10 cm'de 215 nm olan ortalama lif çapı, 15 cm'de 185 nm'ye inmektedir.



Şekil 2. 40 kV, % 6 konsantrasyon, 10 cm mesafede çekilen liflerde boncuklanma.

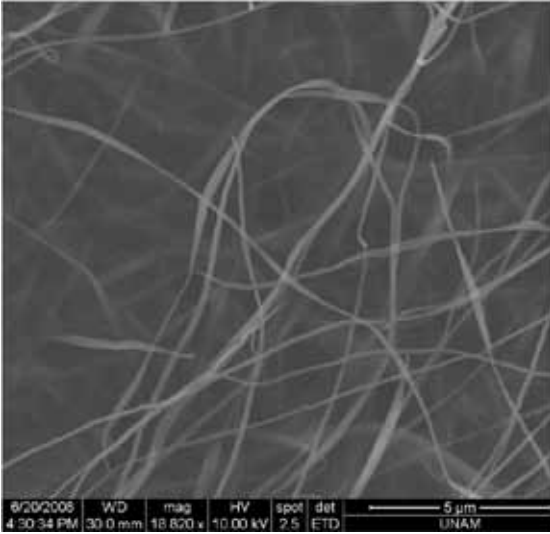
3. 2. Konsantrasyon ve Vizkozitenin Etkisi

Düzenli lif oluşumunun sağlanması için çözeltinin belli bir konsantrasyona ulaşması gerekir. Konsantrasyon çok düşük olduğunda polimer lif haline gelmeden yüzeye elektro püskürtme ile damlacıklar halinde düşmektedir. Konsantrasyon çok yüksek olduğunda elektriksel kuvvetler yüzey gerilimini ve vizkoziteyi yenemediğinden polimer akışı sağlanamamaktadır. Şekil 3, 6 farklı konsantrasyondaki PVA polimerlerinin voltaj değeri 20 kV ve pipet ucu ile toplayıcı arasındaki mesafenin 10 cm olduğu durumdaki ortalama çap değerlerini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi konsantrasyon arttıkça lif çapları da artmaktadır.

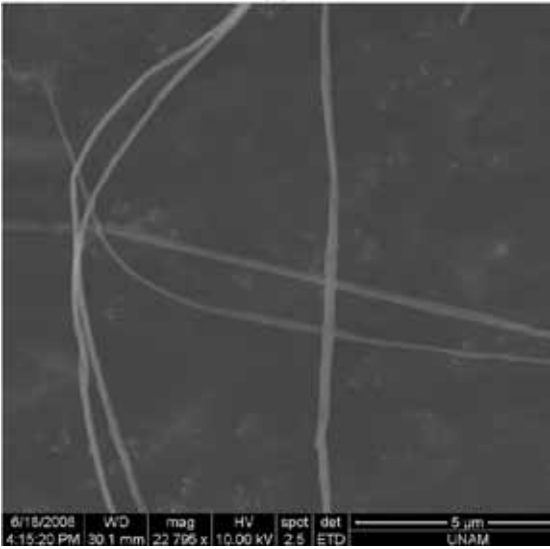
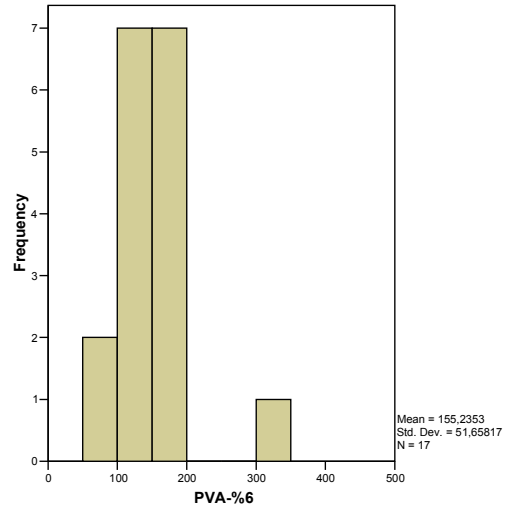


Şekil 3. Farklı konsantrasyonlardaki PVA nanoliflerinin 20 kV ve 10 cm mesafedeki ortalama çapları.

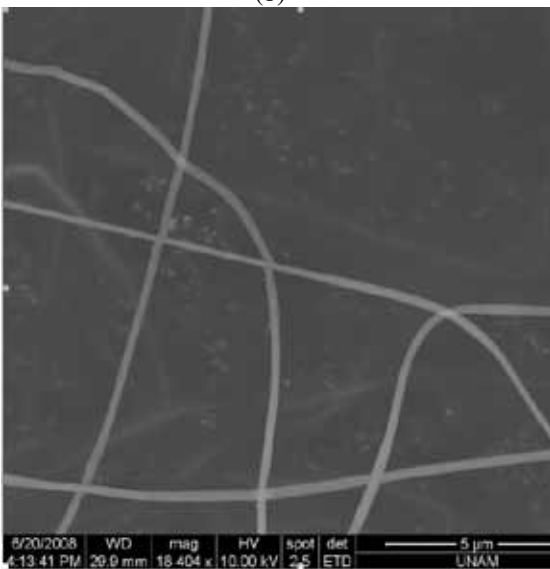
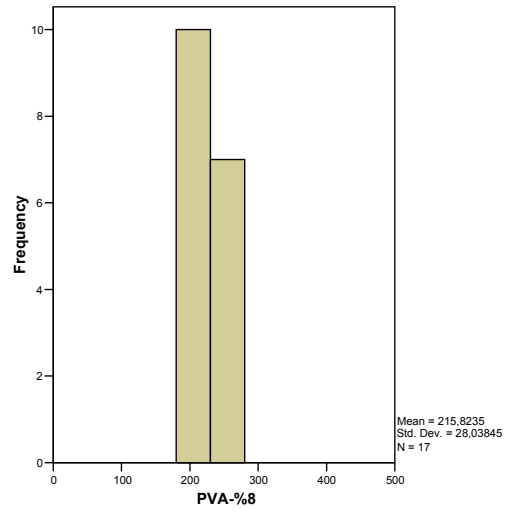
Şekil 4 PVA nanoliflerinin seçilmiş SEM görüntülerini ve çap dağılımlarını göstermektedir. Çok düşük konsantrasyonlarda PVA liflerinin enine kesit görünüşleri bazı durumlarda şerit şeklini almaktadır. Çap dağılımları düşük ve yüksek konsantrasyonlarda çok değişkenlik gösterirken, %10 konsantrasyonda en düşük değerini almaktadır.



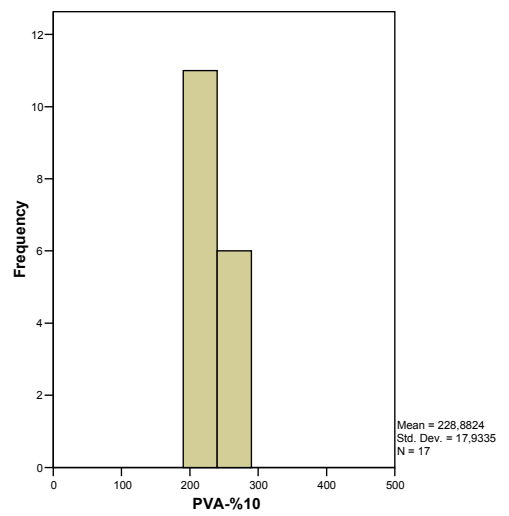
(a)

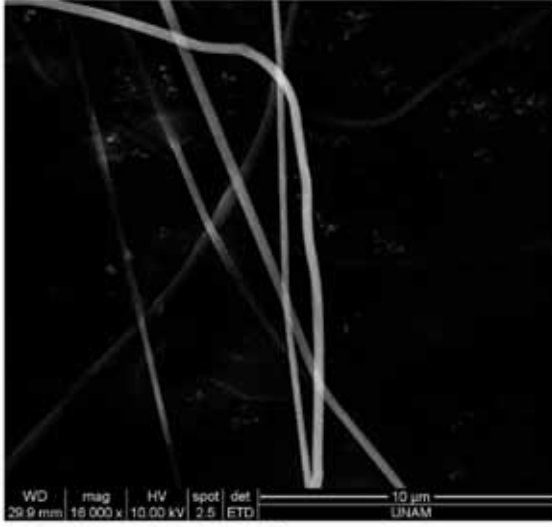


(b)

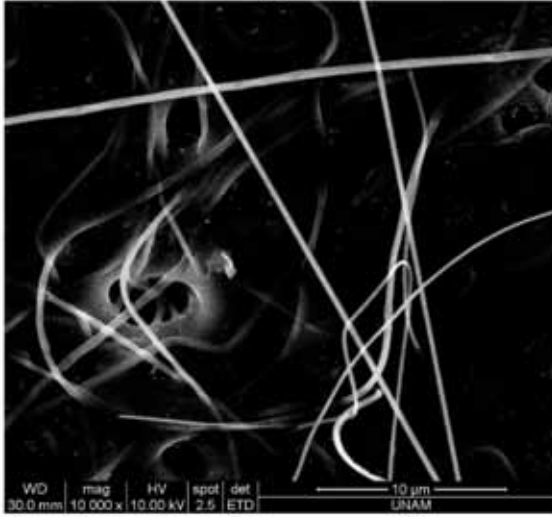
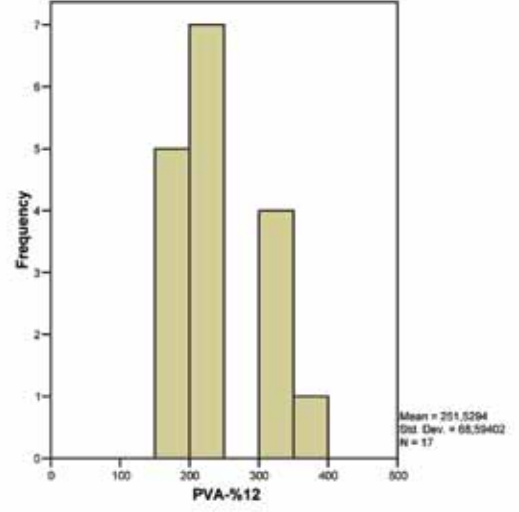


(c)

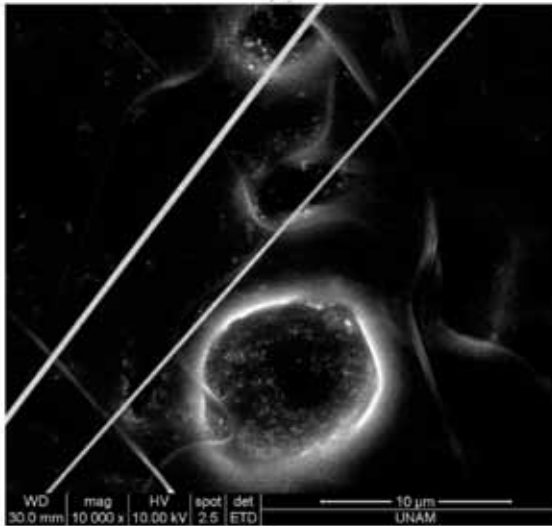
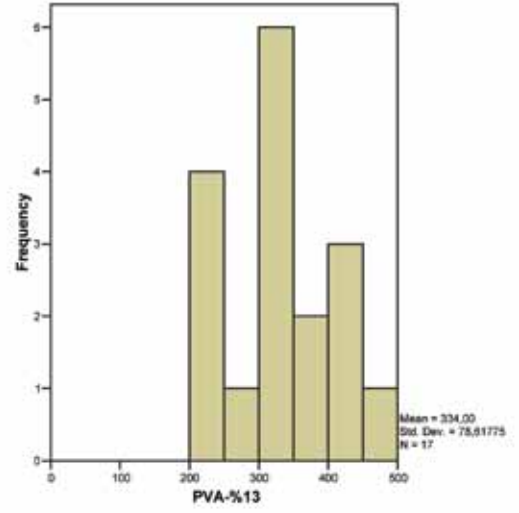




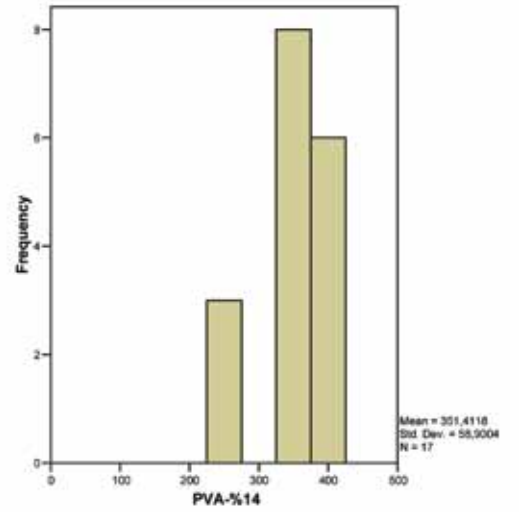
(d)



(e)

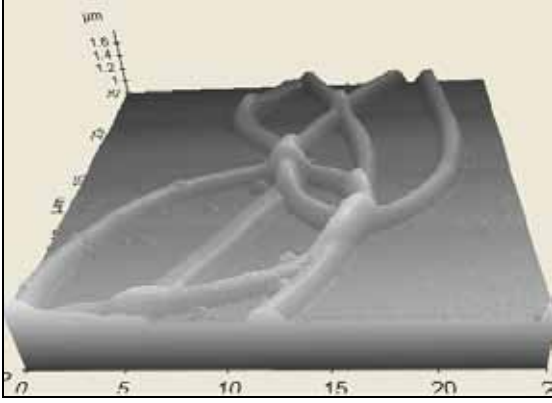


(f)



Şekil 4. 20 kV voltaj, 10 cm pipet ucu ile toplayıcı arasındaki mesafede a) % 6, b) %8, c) % 10, d) % 12, e) % 13, f) % 14 konsantrasyonda elde edilen liflerin görüntüleri ve çap dağılım grafikleri.

Şekil 5 PVA liflerinin AFM mikroskopunda alınan 3D görüntüleridir. Bu görüntülerde liflerin enine kesiti yuvarlaktır. Liflerin kesişme noktalarında henüz tam kuruma olmadığından yapışmış ve iç içe geçmişlerdir.



Şekil 5. % 8 konsantrasyon, 20 kV, 10 cm şartlarda çekilen PVA liflerinin AFM görüntüsü.

4. SONUÇLAR

Bu çalışma elektro çekim yönteminde polimer çözeltisi konsantrasyonu, voltaj değeri ve pipet

ucu ile toplayıcı arasındaki mesafenin etkileri araştırıldı. Artan konsantrasyon ve azalan pipet ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe lif çaplarını arttırırken, voltaj değerinin belirgin bir etkisi gözlenmemiştir. Ancak artan voltaj değeri lif çaplarındaki değişkenliği arttırmakta ve boncuklanmaya yol açmaktadır. Düşük konsantrasyonlarda lif enine kesiti bazı noktalarda şerit şeklini almakta ve çok düşük konsantrasyonlarda ise elektro püskürtme meydana gelmekte ve polimer çözeltisi, toplayıcı yüzeyine damlacıklar halinde düşmektedir. Yapılan ölçümlerde en düşük lif çapı 85 nm bulunmuştur.

5. TEŞEKKÜR

105M111'nolu proje kapsamında bu çalışmayı destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

KAYNAKLAR

- Bai, J., Li, Y., Yang, S., Du, J., Wang, S., Zheng, J., Wang, Y., Yang, Q., Chen, X., Jing, X. 2007. A simple and effective route for the preparation of poly (vinyl alcohol) (PVA) nanofibers containing gold nanoparticles by electrospinning method. *Solid State Communications*. (141), 292-295.
- Cengiz, F., Krucinska, I., Göktepe, F., Gliscinska, E., Chrzanowski, M. 2006. Elektro lif çekim (electrospinning) yönteminde proses parametrelerinin nano lif özellikleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi, *Tekstil Maraton*. 16 (4).
- Düzyer, Ş., Hockenberger, A. 2008. Elektro çekim (Electrospinning) yöntemi ile üretilen polyester nanoliflerin karakterizasyonu. *Tekstil Maraton*. (99), 57-66.
- He, J. H., Wu, Y., Zuo, W. W. 2005. Critical length of straight jet in electrospinning, *Polymer*. (46), 12647-12640.
- Hong, K. H., Park, J. L., Sul, I. H., Youk, J. H., Jin, T. 2006. Preparation of antimicrobial poly(vinyl alcohol) nanofibers containing silver nanoparticles, *J. of Polymer Science*. (44), 2468-2474.
- Hong, Y., Shang, T., Li, Y., Wang, L., Wang, C., Chen, X., Jing, X. 2006. Synthesis using electrospinning and stabilization of single layer macroporous films and fibrous networks of poly (vinyl alcohol), *Journal of Membrane Science*. (276), 1-7.
- Ignatova, M., Starbova, K., Markova, N., Manolova, N., Rashkov, I. 2006. Electrospun nano-fibre mats with antibacterial properties from quaternised chitosan and poly (vinyl alcohol), *Carbohydrate Research*. (341), 2098-2107.
- Jin, W. J., Jeon, H. J., Kim, J. H., Youk, J. H. 2007. A Study on the preparation of poly(vinyl alcohol) nanofibers containing silver nanoparticles, *Synthetic Metals*. (157), 454-459.
- Koski, K., Yim, K., Shivkumar, S. 2004. Effect of molecular weight on fibrous pva produced by electrospinning, *Materials Letters*. (58), 493-497.
- Li, L., Hsieh, Y. L. 2006. Chitosan bicomponent nanofibers and nanoporous fibers, *Carbohydrate Research*. (341), 374-381.
- Li, N., Qin, X., Yang, E., Wang, S. 2008. Effect on instability section of PVA electrospinning nanofibers

- by adding LiCl, *Materials Letters*. (62), 1345-1348.
- Lin, T., Fang, J., Wang, H., Cheng, T., Wang, X. 2006. Using chitosan as a thickener for electrospinning dilute pva solutions to improve fibre uniformity, *Nanotechnology*. (17), 3718-3723.
- Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W. E., Lim, T. C., Ma, Z. 2005. *Electrospinning and nanofibers* 382 s. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore.
- Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W. E., Yong, T, Ma, Z., Ramaseshan, R. 2006. *Electrospun Nanofibers: Solving Global Issue*, *Materials Today*. 9 (3), 40-50.
- Reneker, D. H., Chun, I., 1996. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning, *Nanotechnology* . (7), 216-223.
- Sajeev, U. S., Anand, K. A., Menon, D., Nair, S. 2008. Control of Nanostructures in PVA, PVA/Chitosan blends and PCL through electrospinning, *Bull. Material Science*. (31), 343-351.
- Salalha, W., Kuhn, J., Zussman, E. 2006. Encapsulation of bacteria and viruses in electrospun nanofibers. *Nanotechnology*. (17), 4675-4681.
- Son, W. K., Youk, J. H., Lee, T. S., Park, W. H. 2005. Effect of pH on electrospinning of poly (vinyl alcohol), *Materials Letters*. (59), 1571-1575.
- Subbiah, T., Bhat, G. S., Tock, R. W., Parameswaran, S., Ramkumar, S. S. 2005. Electrospinning of nanofibers, *J. of Applied Polymer Science*. (96), 557-569.
- Supaphol, P., Chuangchote, S. 2008. On the Electrospinning of poly (vinyl alcohol) nanofiber Mats: A Revisit, *J. of Applied Polymer Science*. (108), 969-978.
- Zeng, J., Hou, H., Wendorff, J. H., Greiner, A. 2005. Photo-Induced solid-state crosslinking of electrospun poly (vinyl alcohol) Fibers, *Macromolecular Rapid Communications*. (26), 1557-1562.
- Zhang, Y., Huang, X., Duan, B., Wu, L., Li, S., Yuan, X. 2007. Preparation of electrospun chitosan/poly(vinyl alcohol) membranes, *Colloid Polymer Science*. (285), 855-863.
- Zhang, C., Yuan, X., Wu, L., Han, Y., Sheng, J. 2005. Study on morphology of electrospun poly (vinyl alcohol) Mats, *European Polymer Journal*. (41), 423-432.