

Çözeltili Konsantrasyonu ile Nanolif Çapı Arasındaki İlişki

Gonca ŞİMŞEK GÜNDÜZ*¹ ORCID 0000-0002-3355-0645

¹Pamukkale Üniversitesi, Denizli Teknik Bilimler MYO, Tekstil Teknolojisi Programı, Denizli

Geliş tarihi: 12.08.2023 Kabul tarihi: 29.09.2023

Atıf şekli/ How to cite: ŞİMŞEK GÜNDÜZ, G., (2023). Çözeltili Konsantrasyonu ile Nanolif Çapı Arasındaki İlişki. Çukurova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Dergisi, 38(3), 775-786.

Öz

İki farklı polimer kullanılarak değişik konsantrasyonlarda çözeltilerden elektrolif çekim yöntemi ile üretilen liflerin morfolojisi incelenmiştir. Bu amaçla poliakrilonitril (PAN) polimeri, dimetilformamid (DMF) çözeltisinde %9, %12, %15 ve %18 konsantrasyonlarda olacak şekilde çözülmüştür. Polivinilalkol (PVA) polimeri suda çözülerek %12, %14, %16 konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmıştır. %18 PAN çözeltisi ile nano lif üretimi gerçekleşmemiştir. Diğer konsantrasyonlarda her iki polimerle nanolif üretimi gerçekleştirilmiştir. Konsantrasyon değeri arttıkça boncuk oluşumunda azalma gözlenmiştir. Nanoliflerin çapları taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) ölçülmüştür. Analizler için SPSS programı kullanılmıştır. Daha önceki çalışmalardan farklı olarak bu çalışmada PAN nanoliflerinin siyah kâğıt yüzeyindeki görünüşleri incelenmiştir. PAN çözeltisinde konsantrasyon %9 değerinden %12'ye yükseldiğinde lif çapları artarken, konsantrasyon %12'den %15'e yükseldiğinde meydana gelen artışın istatistiksel olarak anlamlı olmadığı görülmüştür. PVA çözeltisinde konsantrasyon arttıkça lif çaplarının istatistiksel olarak arttığı görülmüştür. PAN nanolif ağ tabakalarının kâğıt yüzeyindeki görünüşleri karşılaştırıldığında çözeltili konsantrasyonunun lif dizilimi ve lifler arası boşluk gibi morfolojik özellikleri etkilediği gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektrolif çekimi, Konsantrasyon, Morfoloji, PAN, PVA

Relationship Between Solution Concentration and Nanofiber Diameter

Abstract

The morphology of fibers produced by the electrospinning method from solutions at different concentrations using two different polymers was investigated. PAN polymer was dissolved in DMF solution at 9%, 12%, 15% and 18% concentrations. PVA polymer was dissolved in water and solutions were prepared at 12%, 14%, 16% concentrations. Nano fiber production was not realized with an 18% PAN solution. Nanofiber production was carried out with both polymers at other concentrations. Decrease in bead formation was observed as the concentration value increased. The diameters of the nanofibers were measured with SEM. The SPSS program was used for analyses. Unlike previous studies, in this study, the appearance of PAN nanofibers on the black paper surface was examined. While fiber diameters increased when the concentration increased from 9% to 12% in PAN solution, it was observed that the increase when the concentration increased from 12% to 15% was not statistically significant. It was observed that the fiber diameters increased statistically as the concentration in the PVA solution increased. When the appearance of PAN nanofiber mesh layers on the paper surface was compared, it was observed that the solution concentration affected morphological properties such as fiber arrangement and interfiber spacing.

Keywords: Electrospinning, Concentration, Morphology, PAN, PVA

*Sorumlu yazar (Corresponding Author): Gonca ŞİMŞEK GÜNDÜZ, gsimsek@pau.edu.tr

1. GİRİŞ

Nanolifler çeşitli uygulamalar için eşsiz kimyasal, mekanik, manyetik, optik ve elektronik özellikler sağlamaktadır. Basit donanımlar ile imalat yapılabilmesi ve üretimleri için az enerji gerektirmesi [1], oldukça geniş yüzey alanına ve yüksek gözenekliliğe sahip olması [2], maliyetinin düşük olması gibi özellikler nanoliflere olan ilgiyi artırmaktadır. Elektro lif çekim yöntemi nanolif üretiminde yaygın kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem yüksek voltaj güç kaynağı, toplayıcı ve bir çözelti besleme ünitesi ile iğneden oluşmaktadır [3,4]. Elektro lif çekim yönteminde nanoliflerin oluşumunu ve morfolojisini etkileyen çeşitli parametreler vardır. Bu parametreler 3 ana gruba ayrılmaktadır. Çözelti veya eriyik parametreleri (polimer yapısı, konsantrasyonu, viskozitesi, moleküler ağırlığı, yüzey gerilimi, iletkenliği pH'ı, sıcaklığı), işlem parametreleri (iğne çapı, çözelti akış hızı, gerilim, iğne ve toplayıcı arasındaki mesafe, toplayıcı plaka cinsi ve kalınlığı, toplayıcı tipi) ve çevresel parametrelerdir (sıcaklık, nem, basınç, atmosfer tipi) [5-9].

Çözelti konsantrasyonunun lif morfolojisi üzerine etkisini inceleyen çeşitli çalışmalar vardır. Süslü (2009), farklı çözelti konsantrasyonlarında 8-20 kV arasında voltaj uygulayarak poliakrilonitril liflerini ürettiği çalışmada konsantrasyon artışıyla nanolif çaplarında artış olduğunu göstermektedir. Ayrıca, konsantrasyon arttıkça boncuk oluşumunun azaldığı, %12 konsantrasyonda boncuklu yapının neredeyse olmadığı söylenmektedir [10]. İkiz, PVA liflerini ürettiği çalışmada artan konsantrasyonla birlikte lif çapının da arttığını göstermektedir. Konsantrasyonun çok düşük olduğunda, polimerin lif haline gelmeden yüzeye damladığı, tam tersi durumda ise elektriksel kuvvetler yüzey gerilimini ve viskoziteyi yenediğinden polimer akışının olmadığı gözlenmiştir [11]. Schueren ve arkadaşları, polikaprolaktan (PLC) liflerini ürettikleri çalışmada, konsantrasyonun düşmesi ile ortalama lif çaplarının azaldığını göstermektedirler [12]. Üstün, PVA ve PAN liflerini ürettiği çalışmada, konsantrasyon arttıkça lif çapının arttığını, konsantrasyon çok düşük olduğunda ya da çok yüksek olduğunda lif elde edilemediğini belirtmektedir [5]. Yener ve arkadaşları, farklı

konsantrasyonlarda çözelti hazırlayarak PVB liflerini üretmişlerdir. Konsantrasyon arttıkça lif çapının arttığını, düşük viskozitenin boncuk oluşumuna neden olduğunu belirtmektedirler [13]. Beypazar, PVA ve PAN liflerini ürettiği çalışmada, konsantrasyon artışının lif çapını belirgin bir biçimde arttırdığını belirtmektedir [14]. Dehghan ve arkadaşları, çalışmada PAN polimerini kullanmaktadırlar. Düşük konsantrasyonun daha düşük çaplı nano lif üretimi sağladığı, ancak daha yüksek boncuk sayısına neden olduğunu belirtmektedirler [15]. Doustgani, nano boyutta PVA liflerini ürettiği çalışmada çözelti konsantrasyonu arttığında lif çapının arttığını göstermektedir [16]. Karayegen, konsantrasyon arttıkça daha yoğun lif oluşumu olduğunu söylemektedir [17]. Polimerlerin dışındaki bir çalışmada Miri ve arkadaşları, zein liflerini asetik asitle çözerek nanolif üretimini gerçekleştirmektedirler. Çözelti konsantrasyonunun artmasıyla lif çapında artış ile birlikte düzgün ve boncuksuz lifler elde edilmektedir [18].

Konsantrasyon çok düşük olduğunda çözeltilinin düşük viskozitesi ve yüksek yüzey gerilimi nedeniyle elektro eğirme gerçekleşmemekte, çözelti püskürmektedir. Konsantrasyon biraz yükseldiğinde lif oluşumu başlamakta ancak boncuklu yapı oluşmaktadır. Konsantrasyon uygun seviyeye geldiğinde pürüzsüz lifler elde edilmektedir [19,20]. Konsantrasyon yüksek olduğunda boncuk oluşumu sıklıkla görülmemekte ancak daha büyük lif çapları elde edilmektedir [21]. Çözelti seyreltik olduğunda moleküler içi mesafe geniş olmakta, moleküler içi etkileşim zayıf olmaktadır. Konsantrasyon arttığında moleküler içi etkileşim artmaya başlamaktadır [22]. Moleküler içi etkileşimlerin düşük olması jet oluşumunda süreklilik sağlayamamaktadır. Ayrıca elektromanyetik kuvvetler bu etkileşimleri aşamazsa lif oluşmamaktadır [23].

Literatür araştırması sonucunda çözelti konsantrasyonunun artmasıyla lif çapının arttığını görülmektedir. Ayrıca konsantrasyonun azalmasıyla boncuk oluşumunun da arttığını gösteren çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmada PAN ve PVA polimerleri kullanılarak, lif morfolojisi

konsantrasyon parametresinde değişiklik yapılarak incelenmiştir. Deneyler sonucunda lif çapı ve boncuk oluşumu ile ilgili olarak literatüre benzer ilişkiler elde edilmiştir. Farklı olarak bu çalışmada PAN nanoliflerinin siyah kâğıt yüzeyindeki görünüşleri incelenmiştir. Böylece özellikle konsantrasyon değişiminin lif dizilimi ve lifler arası boşluk gibi morfolojik özellikleri etkileme mekanizması anlaşılmaya çalışılmıştır. Bununla birlikte az sayıda çalışılan polimer molekül ağırlığının etkisinin analizi gerçekleştirilmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

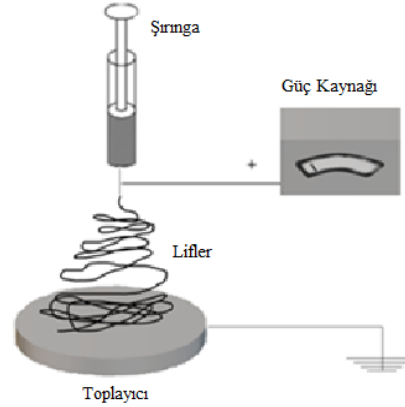
2.1. Materyal

Çalışmada PAN polimeri, dimetilformamid (DMF) solventinde oda sıcaklığında çözülerek polimer çözeltileri hazırlanmıştır. Kullanılan PAN polimerinin molekül ağırlığı 150.000 g/mol'dür. %9'luk hazırlanan çözeltinin viskozitesi 648 cp, iletkenlik değeri 117 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ölçülmüştür. %12'lik hazırlanan çözeltinin viskozitesi 891 cp, iletkenlik değeri 116 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'dir. %15'lik hazırlanan çözeltinin viskozitesi 1240 cp, iletkenlik değeri 113 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ölçülmüştür. %18'lik hazırlanan çözeltinin viskozitesi 1830 cp, iletkenlik değeri 110 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'dir.

PVA polimeri, su içinde çözülerek polimer çözeltileri hazırlanmıştır. Kullanılan PVA polimerinin molekül ağırlığı 91.000-97.000 g/mol'dür. %12'lik hazırlanan çözeltinin viskozitesi 796 cp, iletkenlik değeri 580 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ölçülmüştür. %14'lik hazırlanan çözeltinin viskozitesi 1145 cp, iletkenlik değeri 545 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'dir. %16'lik hazırlanan çözeltinin viskozitesi 1530 cp, iletkenlik değeri 510 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ölçülmüştür.

2.2. Metot

Çalışmada, şırınga beslemeli elektro lif çekim düzeneği kullanılmıştır. Şekil 1'de deneylerde kullanılan elektro lif üretim düzeneği görülmektedir.



Şekil 1. Elektro lif üretim düzeneği

Bu düzenek yüksek voltaj güç kaynağı, metal toplayıcı (topraklanmış) ve polimer besleme pompası olmak üzere başlıca üç ana parçadan oluşmaktadır. İğne ucundaki polimer çözelti damlası ile metal toplayıcı arasında elektrostatik alan oluşturulmuş, uygulanan voltaj, polimer çözelti damlasının iğneden püskürtülmesini sağlamıştır. Elektriksel kuvvetler sebebiyle polimer çözelti damlası uzayarak çok ince bir lif haline gelmiş, çözücü buharlaşınca, yüzeye birikmiş lif ağı elde edilmiştir. 10 dakika boyunca nanolif üretimi yapılmıştır. Tüm deneyler, normal atmosfer basıncı altında ve oda sıcaklığında yapılmıştır. Deney parametreleri Çizelge 1 ve Çizelge 2'de verilmektedir.

Çizelge 1. Deney parametreleri (PAN)

İşlem parametreleri	Değerler
Elektrotlar Arası Mesafe	20 cm
Akış Hızı	1 ml/saat
Metal Toplayıcı Malzemesi	Bakır
Metal Toplayıcı Kalınlığı	10 mm
Metal Toplayıcı Şekli	Daire (10 cm çaplı)
İğne Çapı	22G (0,7 mm)
Voltaj Miktarı	20 kV
Konsantrasyon	%9 %12 %15 %18

Çizelge 2. Deneysel parametreleri (PVA)

İşlem parametreleri	Değerler
Elektrotlar Arası Mesafe	20 cm
Akış Hızı	1 ml/saat
Metal Toplayıcı Malzemesi	Bakır
Metal Toplayıcı Kalınlığı	10 mm
Metal Toplayıcı Şekli	Daire (10 cm çaplı)
İğne Çapı	22G (0,7 mm)
Voltaj Miktarı	25 kV
Konsantrasyon	%12 %14 %16

Çalışmada elektro lif çekim yöntemiyle nanolif üretiminde, konsantrasyon miktarının nano ağ yapının morfolojisine etkisi incelenmiştir. Bunun için Çizelge 1 ve Çizelge 2’de verilen deney parametreleri ile çalışılmıştır. Çözelti konsantrasyonu haricinde tüm parametreler sabit tutularak, farklı konsantrasyon değerlerinde çalışılmıştır. Üretilen nano liflerin çaplarını belirlemek için SEM kullanılmıştır. Her bir farklı konsantrasyon değeri için 40 çap ölçümü yapılarak ortalama lif çapı hesaplanmıştır. Elde edilen nanoliflerin inceliklerinin istatistiksel olarak karşılaştırılmasında tek yönlü varyans analizi (One-Way ANOVA) ve Tukey testi yapılmıştır. Analizlerin yapılabilmesi için verilerin normal dağılıma uyması ve varyansların homojen olması gerekmektedir. Bu sebeple normallik ve varyansların homojenliği testleri yapılmıştır. İstatistiksel analizlerde SPSS programından yararlanılmıştır.

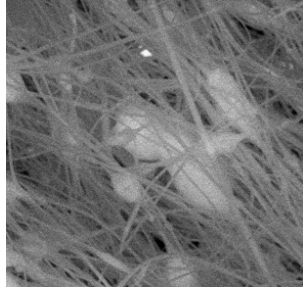
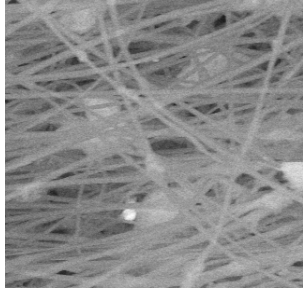
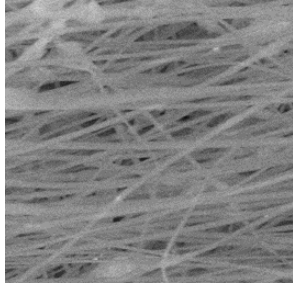
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. PAN Nanoliflerinin Çap Değişimi

%9, %12, %15 ve %18 konsantrasyonlarda polimer çözeltileri ile çalışılmıştır. Öncelikle %18 PAN çözeltisi ile üretim yapılmaya çalışılmıştır. Çizelge 1’de verilen parametreler ayarlanıp sisteme 20 kV

gerilim verildiğinde nano lif üretimi gerçekleşmemiştir. Gerilim 25 kV değerine çıkarıldığında lif oluşumu başlamış, ancak bir süre sonra polimer çözeltisinin iğne ucunu tıkamaması sonucunda üretim durmuştur. Çözelti konsantrasyonu arttığında lif oluşumu için gerekli olan geriliminde artırılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Çözeltinin konsantrasyonu arttığında viskozitesi de artmaktadır. Dolayısıyla polimer jetin oluşabilmesi için gereken gerilim de artmaktadır [1]. Bu durumda ayrıca daha geniş çaplı iğne ucu kullanılması gerektiği gözlemlenmiştir. %9, %12 ve %15 PAN çözeltileriyle Çizelge 1’de verilen parametrelerde nano lif üretimi gerçekleştirilmiştir. Çözelti konsantrasyonu azaldığında damlamaların arttığı görülmüştür. Diğer bir değişle konsantrasyon değeri arttıkça boncuk oluşumunda azalma meydana gelmiştir. Bu durum Çizelge 3’te verilen SEM görüntülerinde açıkça görülmektedir. Görüldüğü üzere %15 konsantrasyonlu çözelti ile üretilen nanoliflerde neredeyse hiç boncuklu yapı oluşmamıştır. Elektrolif çekim yöntemi ile nanolif üretiminde çözelti konsantrasyonunun belirli bir değer üstünde olması gerekmektedir. Belirli bir değer altında lif çekimi zorlaşmakta ve damlama meydana gelmektedir. Bu kritik konsantrasyon değerinin altında nano liflere boncuk oluşumu eşlik etmektedir [24]. Çözelti konsantrasyonu yüksek olduğunda yüksek viskozite nedeniyle lif oluşmamakta, konsantrasyon düşük olduğunda yüzey gerilimi nedeniyle damlamalar oluşmaktadır [25]. Viskozite azaldıkça boncuk oluşumu artmaktadır [26]. Boncuk oluşumu çözelti konsantrasyonu ile yüksek derecede bağlantılıdır [27]. Habeeb ve Abdulkadhim (2021), polimerik sıvıların en önemli parametrelerinden birinin polimerik çözeltinin konsantrasyonu ve bunun sıvının viskozitesi ile doğrudan ilişkisi olduğunu belirtmiştir. Viskozite düştükçe lifli dokuda oluşan boncukların sayısı ve boyutlarının çok olması gibi problemlerle karşılaşılır. Bu durum, liflerin performansında zayıflığa yol açarak mühendislik ve tıp uygulamalarını sınırlamaktadır [28].

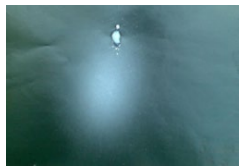
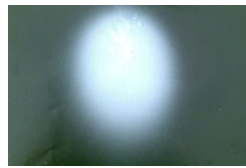

Çizelge 3. Farklı konsantrasyon değerlerinde elde edilen nano liflerin SEM görüntüleri

Konsantrasyon	%9	%12
SEM görüntüleri (3,50 kx)		
Konsantrasyon	%15	%18
SEM görüntüleri (3,50 kx)		Üretim olmadı

%15 konsantrasyonda elde edilen lifler %9 ve %12 konsantrasyonlarında elde edilen liflere göre daha geniş alana yayılmışlardır (Çizelge 4). Görüldüğü üzere konsantrasyon azaldıkça lifler daha fazla bir

araya toplanma eğilimindedir. Ancak konsantrasyon azalışı sonucu görülen damlama artışı ile lif oluşumunun azalması da kâğıt yüzeyinde görülmektedir.

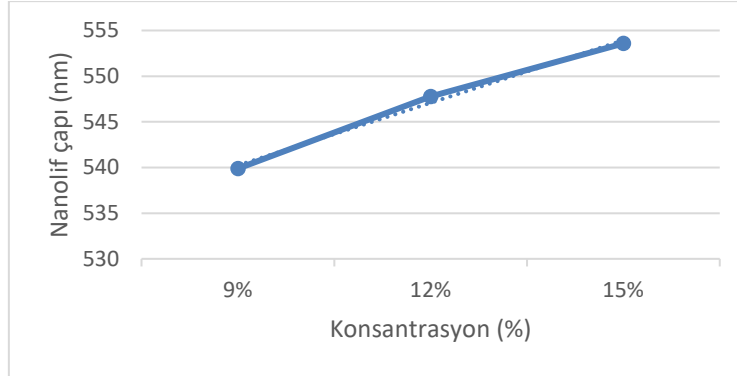
Çizelge 4. Farklı konsantrasyon değerlerinde elde edilen nano liflerin kâğıt yüzeyindeki görünüşleri

Konsantrasyon	%9	%12	%15
Kâğıt yüzeyindeki görünüm			

Konsantrasyonun artması boncuksuz bir yapı elde edilmesine olanak sağlamakla birlikte nano lif çaplarında artışa neden olmuştur. %9 konsantrasyonda üretilen nanoliflerin ortalama çapı

539,88 nm iken bu değer %12 konsantrasyonda 547,78 nm ve %15 konsantrasyonda 553,58 nm'dir (Şekil 2). Şekil 2'de görüldüğü gibi konsantrasyon arttıkça lif çapı artmaktadır.

Çözelti Konsantrasyonu ile Nanolif Çapı Arasındaki İlişki



Şekil 2. Farklı konsantrasyon değerlerinde elde edilen nano liflerin ortalama çap değerleri

Lif çapı verilerindeki değişimin istatistiksel olarak anlamlı olup olmadığını görebilmek için parametrik testler yapılmıştır. Normal dağılıma uygunluğun tespiti için Shapiro-Wilk testi ve varyansların

homojenliği testleri yapılmıştır. Çizelge 5'te görüldüğü üzere çap verileri normal dağılıma sahiptir ($p>0,05$). Aynı çizelgeden varyansların homojen olduğu görülmektedir ($p>0,05$).

Çizelge 5. Normallik ve varyansların homojenliği testi sonuçları

Çap	Konsantrasyon (%)	Shapiro-Wilk Statistic	df	p
	9	0,96	40	0,13
12	0,95	40	0,06	
15	0,95	40	0,09	
Varyansların Homojenliği testi				
Çap	Levene Statistic	df1	df2	p
	0,20	2	117	0,67

Farklı konsantrasyon değerleri için gruplar arasındaki lif çapı farklarının istatistiksel olarak anlamlılığının tespitinde tek yönlü varyans analizi yapılmıştır. Çizelge 6'da görüldüğü üzere analiz sonucunda konsantrasyon faktörünün seviyeleri arasındaki farklar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0,05$). Konsantrasyonu gösteren 3 seviyenin (%9, %12, %15), lif inceliğini gösteren çap ortalamaları bakımından, hangilerinin farklı olduğu Tukey testi ile bulunmuştur (Çizelge 6). Buna göre %9 ve %12 konsantrasyonları arasında çap açısından anlamlı fark olduğu görülmüştür ($p<0,05$). %12 ve %15 arasında çap açısından anlamlı fark olmadığı görülmüştür ($p>0,05$). Konsantrasyon değerinin artırılması ile lif çapının doğru orantılı bir şekilde artmadığı görülmektedir. Şekil 2'de görüldüğü üzere konsantrasyonun %12'den %15'e çıkarılmasıyla elde edilen liflerin ortalama çaplarında artış meydana gelmektedir. Ancak yapılan Tukey testi sonucu, p değerlerinin

0,05'ten büyük olması nedeniyle, artan konsantrasyonun lif çapları üzerinde anlamlı etkisinin olmadığı görülmektedir. Konu ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde büyük bir kısmında çözelti konsantrasyonunun liflerin çapı üzerinde önemli bir etkisi olduğu sonucuna varılmıştır [29-31]. PAN polimerinin DMF solventinde çözülerek çözeltinin hazırlandığı ve çoklu jetlerin elde edildiği bir çalışmada, nanoliflerin çapının 133.07 ± 21.66 nm'den (çözelti konsantrasyonu ağırlıkça %8) 351.69 ± 40.98 nm'ye (çözelti konsantrasyonu ağırlıkça %14) doğrusal olarak arttığı görülmüştür. Çözelti konsantrasyonunun düşmesiyle çözelti viskozitesi düşmekte ve bu durumda daha az makromoleküler zincirin nano lif oluşturmak üzere dolanabileceği anlamına gelmektedir. Böylece daha düşük çözelti konsantrasyonuyla daha ince lifler, daha yüksek çözelti konsantrasyonuyla daha kalın lifler elde edilebilir [32]. PAN polimerinin DMF solventinde

çözülerek çözeltinin hazırlandığı ve çoklu jetlerin elde edildiği bir başka çalışmada, çözelti konsantrasyonunun, ortalama nanolif çapı üzerinde önemli bir etkisi olduğu, konsantrasyon arttıkça daha kalın liflerin elde edildiği belirtilmiştir [33]. Bununla birlikte Khamforoush ve Agha-Moalpour, toplayıcı çapına göre orta

boydaki toplayıcı çapları için konsantrasyonun etkisinin önemsiz olduğunu belirtmektedir [34]. Thirugnanasambandham ve Sivakumar, çözelti konsantrasyonu belli bir değerin üzerinde olduğunda, lif çapına etkisinin ihmal edilebileceğini göstermektedir [35].

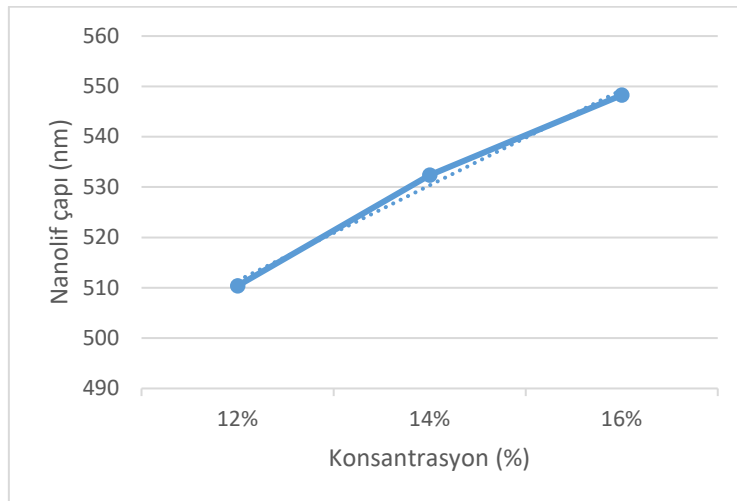
Çizelge 6. Varyans analizi ve Tukey testi sonuçları

Varyans analizi					
	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kare ortalaması	F	p
Gruplar arasında	3783,20	2	1891,60	13,74	0,000
Gruplar içinde	16107,73	117	137,67		
Toplam	19890,93	119			
Tukey testi					
(I) Konsantrasyon	(J) Konsantrasyon	(I-J) Ortalama fark	p		
%9	%12	-7,90	0,009		
	%15	-13,70	0,000		
%12	%9	7,90	0,009		
	%15	-5,80	0,074		
%15	%9	13,70	0,000		
	%12	5,80	0,074		

3.2. PVA Nanoliflerinin Çap Değişimi

PAN liflerine benzer şekilde konsantrasyonun artması boncuksuz bir yapı elde edilmesine olanak sağlamakla birlikte nano lif çaplarında artışa neden olmuştur. %12 konsantrasyonda üretilen

nanoliflerin ortalama çapı 510,38 nm iken bu değer %14 konsantrasyonda 532,40 nm ve %16 konsantrasyonda 548,26 nm'dir (Şekil 3). Şekil 3'te görüldüğü gibi konsantrasyon arttıkça lif çapı artmaktadır.



Şekil 3. Farklı konsantrasyon değerlerinde elde edilen nano liflerin ortalama çap değerleri

Çizelge 7’de görüldüğü üzere çap verileri normal dağılıma sahiptir ($p>0,05$). Aynı çizelgeden varyansların homojen olduğu da görülmektedir ($p>0,05$). Çizelge 8’de verilen tek yönlü varyans analizi sonucu incelendiğinde konsantrasyon faktörünün seviyeleri arasındaki farkların istatistiksel olarak önemli olduğu görülmüştür ($p<0,05$). Konsantrasyonu gösteren 3 seviyenin (%12, %14, %16), lif inceliğini gösteren çap ortalamaları bakımından, hangilerinin farklı olduğu Tukey testi ile bulunmuştur (Çizelge 8). Çizelge 8 incelendiğinde %12, %14 ve %16 konsantrasyonları arasında çap açısından anlamlı fark olduğu görülmüştür ($p<0,05$). Konsantrasyon arttıkça lif çapının istatistiksel olarak arttığı sonucuna varılmıştır. Yapılan çalışmaların büyük bir kısmında düşük konsantrasyon seviyelerinin daha ince lif üretimi ile sonuçlandığı görülmüştür. Yeoh (2009), daha düşük konsantrasyonun daha düşük lif çapına neden olduğunu belirtmiştir [36]. Dehghan ve ark. (2015), lif çapı ve boncuk sayısına en fazla etki eden faktörü konsantrasyon olarak belirlemişlerdir. Konsantrasyon düştükçe elde edilen liflerin çaplarının düştüğünü ancak boncuk sayısının arttığını göstermişlerdir [15]. Denghan ve ark. (2016), çalışmalarında düşük konsantrasyon seviyelerinde daha ince lifler üretmişlerdir [37]. Zhu ve ark. (2017), tel elektrodlarla yaptıkları çalışmada konsantrasyon ağırlıkça %8 olduğunda neredeyse tüm liflerin yapısında boncukların olduğunu, konsantrasyon ağırlıkça %10’a yükseldiğinde boncukların kaybolduğunu ancak birçok lifin birbirine bağlanıp perdeli gibi

uzandığını, konsantrasyon ağırlıkça %10’un üzerinde olduğunda, daha belirgin katı liflerin ortaya çıktığını görmüştür. Bu görüntüler ile çözeltili konsantrasyonunun liflerin morfolojisi üzerinde çok önemli bir etkiye sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca konsantrasyonun lif çapı üzerinde etkili olduğu belirtilmiştir [38]. Jian ve ark. (2018), çalışmalarında konsantrasyon ağırlıkça %6’dan ağırlıkça %2’ye düştüğünde nanoliflerin ortalama çaplarının beklendiği gibi düştüğünü belirtmiştir. Konsantrasyon ağırlıkça %1’e düştüğünde daha ince liflerin elde edildiği ancak boncuklu yapılarında olduğu gösterilmiştir. Boncuklu yapıların polimer zincirler arasındaki yetersiz moleküller arası dolaşma nedeniyle olabileceği belirtilmiştir [39].

Molekül ağırlığı daha büyük olan PAN ile üretilen nanoliflerde ortalama lif çaplarının PVA’ya göre daha yüksek olduğu görülmüş ve molekül ağırlığı arttıkça lif çapının arttığı sonucuna varılmıştır. Literatür araştırması sonucunda az sayıda çalışmanın polimer molekül ağırlığının lif yapısı ile ilgili etkisine odaklandığı görülmüştür. Koski ve ark. (2004), PVA bazlı nanoliflerin yapısının farklı moleküller ağırlıklarına göre değiştiğini göstermiştir. Ayrıca moleküller ağırlığının artmasıyla birlikte lif çapı ve lifler arası aralığın arttığı da belirtilmiştir [40]. Pant ve ark. (2011), molekül ağırlıklarının lif morfolojisini etkilediğini belirtmiştir [41]. Zhang ve ark. (2018), farklı molekül ağırlıklarının ve seçilen çözücülerin, çözeltilerin konsantrasyonunu ve viskozitesini, dolayısıyla lif morfolojisini etkilediğini belirtmiştir [42].

Çizelge 7. Normallik ve Varyansların Homojenliği testi sonuçları

Çap	Konsantrasyon (%)	Shapiro-Wilk Statistic		df	p
	12	0,98		40	0,26
	14	0,97		40	0,09
	16	0,96		40	0,32
Varyansların Homojenliği testi					
Çap	Levene Statistic		df1	df2	p
	0,20		2	117	0,35

Çizelge 8. Varyans analizi ve Tukey testi sonuçları

Varyans analizi					
	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kare ortalaması	F	p
Gruplar arasında	3448,40	2	1696,28	11,72	0,000
Gruplar içinde	17280,72	117	148,63		
Toplam	20960,55	119			
Tukey testi					
(I) Konsantrasyon	(J) Konsantrasyon	(I-J) Ortalama fark	p		
%12	%14	-8,20	0,000		
	%16	-12,80	0,000		
%14	%12	8,20	0,000		
	%16	-4,30	0,000		
%16	%12	12,80	0,000		
	%14	4,30	0,000		

4. SONUÇLAR

İki farklı polimerle değişik konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerle yapılan çalışma ile bu parametrenin lif morfolojisi üzerindeki etkisi anlaşılmaya çalışılmıştır.

Öncelikle %18 PAN çözeltisi ile üretim denenmiş ancak kullanılan parametreler ile nano lif üretimi gerçekleştirilememiştir. Gerilim artırıldığında lif oluşumu başlamıştır. Bu şekilde konsantrasyon arttığında polimer jetin oluşabilmesi için daha yüksek gerilime ihtiyacı olduğu görülmüştür. %9, %12 ve %15 PAN çözeltileriyle nano lif üretimi gerçekleştirilmiştir. Konsantrasyon değeri arttıkça boncuk oluşumunda azalma gözlenmiştir. Bu durumun konsantrasyon artışı ile artan moleküler içi etkileşime bağlı olduğu düşünülmektedir. Etkileşim arttığında jet oluşumunda süreklilik sağlanmaktadır. Konsantrasyon %9 değerinden %12'ye yükseldiğinde istatistiki olarak lif çapları artmıştır. Konsantrasyon %12'den %15'e yükseldiğinde lif çaplarında artış gözlenmekte, ancak bu artışın anlamlı olmadığı istatistiksel olarak görülmüştür. Dolayısıyla belli bir konsantrasyon değerine kadar artan konsantrasyonun lif çaplarını artırdığı söylenebilmektedir. Konsantrasyonun artmasıyla birlikte artan viskoelastik kuvvetler jetteki Whipping kararsızlığı azaltırlar. Böylece jetin gideceği yol azalmaktadır. Bu durumda jetin elektrostatik alanda kalacağı zaman azalacağından daha kalın lifler elde edilmektedir. Farklı

konsantrasyon değerlerinde elde edilen nanolif ağ tabakalarının kâğıt yüzeyindeki görünüşleri karşılaştırıldığında çözelti konsantrasyonunun lif dizilimi ve lifler arası boşluk gibi morfolojik özellikleri etkilediği görülmüştür. Konsantrasyon azaldıkça lifler daha fazla bir araya toplanma eğilimindedir. Malzeme iletkenliğinin düşmesiyle liflerin üstlerindeki yükü tam olarak toplayıcıya boşaltamadıkları ve bunun sonucunda birbirlerini iterek dağıldıkları sonucuna varılmıştır.

%12, %14 ve %16 PVA çözeltileriyle nano lif üretimi gerçekleştirilmiştir. Çözelti konsantrasyonunun artmasıyla nano lif çaplarında istatistiksel olarak artış gözlenmiştir. PAN ile üretilen nanoliflerde ortalama lif çaplarının PVA'ya göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Molekül ağırlığı arttıkça lif çapının arttığı sonucuna varılmıştır.

Sonraki çalışmalarda optimum koşullarda nanolif üretimini gerçekleştirebilmek için deneysel tasarım yöntemlerinden yararlanılabilir.

5. KAYNAKLAR

1. Kozanoğlu, G.,S., 2006. Elektrosinning Yöntemiyle Nanolif Üretim Teknolojisi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 148.

2. Salem, D.R., 2001. In Structure Formation in Polymeric Fibers: Chapter:6, Electrospinning and Formation of Nanofibers, Hanser Gardner Publications, Carl Hanser Verlag, 580.
3. Formhals, A., 1934. Process and Apparatus for Preparing Artificial Threads, US Patent, No.1, 975, 504.
4. Nataraj, S.K., Yang, K.S., Aminabhavi, T.M., 2012. Polyacrylonitrile-Based Nanofibers-A State-of the Art Review, Progress in Polymer Science, 37, 487-513.
5. Üstün, A., 2011. Hava Filtrasyonu İçin Nanolif Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Denizli, 69.
6. Kirecci, A., Özkoç, Ü., İçoğlu, H.İ., 2012. Determination of Optimal Production Parameters for Polyacrylonitrile Nanofibers, Journal of Applied Polymer Science, 124(6), 4961-4968.
7. Can, N., Ersoy, M., 2014. Nanolif Yapılı Polimerik Doku İskeleleri. Tekstil ve Mühendis, 21, 38-50.
8. Emül, E., 2016. Elektrospın Tekniği ile nHAp/Jelatin/Antikanserojen İçeren Nanofibril Üretimi, Karakterizasyonu ve Hücre Uyumunun Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı, Ankara, 82.
9. Çakmen, A.B., 2019. Allantoin İçeren Antibakteriyel Özellikte Poliüretan/Polikaprolakton Temelli Yara Örtü Malzemelerinin Elektrospinning Yöntemi ile Hazırlanması ve Uygulanması. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Malatya, 123.
10. Süslü, A., 2009. Elektro-Eğirme Yöntemi ile Nanofiber ve Nanotüp Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 93.
11. İkiz, Y., 2009. Elektro Çekim Yöntemi İşlem Parametrelerinin PVA Nanolif Morfolojisine Etkileri. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 15(3), 363-369.
12. Schueren, L., Kalaoğlu, Ö., Clerck, K., 2011. An Alternative Solvent System For the Steady State Electrospinning of Polycaprolactone. European Polymer Journal, 47(6), 1256-1263.
13. Yener, F., Jırsak, O., Yalçınkaya, B., 2011. Materyal Parametrelerinin Lif Çekim Yöntemiyle Oluşturulan Polivinil Butiral Nano Lifleri Üzerindeki Etkisi. Tekstil Teknolojileri Dergisi, 5(2), 26-34.
14. Beypazar, Ö., 2013. Nanolif Üretiminde Çap Kontrolü. Yüksek Lisans Tezi, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ, 101.
15. Dehghan, S.F., Golbabbei, F., Maddah, B., Yarahmadi, R., Zadeh, A.S., 2015. Experimental Investigations on Electrospun Mat Production: For use in High-Performance Air Filters. International Journal of Occupational Hygiene, 7(3), 110-118.
16. Doustgani, A., 2016. Optimization of Mechanical and Structural Properties of PVA Nanofibers. Journal of Industrial Textiles, 46(3), 901-913.
17. Karayeğen, G., 2016. Elektrik Eğirme Yöntemini Kullanarak Nanofiberlerin Elektrik Alan ile Yönlendirme Olasılığının Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Başkent Üniversitesi Biyomedikal Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 85.
18. Miri, M.A., Movaffagh, J., Najafi, M.B.H., Najafi, M.N., Ghorani, B., Koocheki, A., 2016. Optimization of Electrospinning Process of Zein using Central Composite Design. Fibers and Polymers, 17(5), 769-777.
19. Pham, Q.P., Sharma, U., Mikos, A.G., 2006. Electrospinning of Polymeric Nanofibers for Tissue Engineering Applications: A Review. Tissue Eng, 12(5), 1197-211.
20. Li, Z., Wang, C., 2013. One-Dimensional Nanostructures, Effects of Working Parameters on Electrospinning.
21. Munir, M., Suryamas, A., Iskandar, F., Okuyama, K., 2009. Scaling Law on Particle to Fiber Formation During Electrospinning. Polymer, 50(20), 4935.
22. Deitzel, J.M., Kleinmeyer, J., Haris, D., 2001. The Effect of Processing Variables on the Morphology of Electrospun Nanofibers and Textiles. Polymer, 42(1), 261-272.
23. Supaphol, P., Mit-Uppatham, C., Nithitanakul, M., 2005. Ultrafine Electrospun Polyamide-6 Fibers: Effect of Emitting Electrode Polarity on Morphology and Average Fiber Diameter. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 43(24), 3699-3712.

24. Liu, J., Kumar, S., 2005. Microscopic Polymer Cups by Electrospinning. *Polymer*, 46, 3211-3214.
25. Chun, I., 1995. Fine Fibers Spun by Electrospinning Process from Polymer Solutions and Polymer Melts in Air and Vacuum: Characterization of Structure and Morphology on Electrospun Fibers and Developing A New Process Model. PhD Thesis, University of Akron, Department of Polymer Science and Polymer Engineering, Akron, 119.
26. Lee, K.H., Kim, H.Y., Bang, H.J., Jung, Y.H., Lee, S.G., 2003. The Change of Bead Morphology Formed on Electrospun Polystyrene Fibers. *Polymer*, 44, 4029-4034.
27. Khanlou, H.M., Ang, B.C., Talebian, S., Barzani, M.M., Silakhori, M., Fauzi, H., 2015. Multi-Response Analysis in The Processing of Poly (Methyl Methacrylate) Nano-Fibres Membrane by Electrospinning Based on Response Surface Methodology: Fibre Diameter and Bead Formation. *Measurement*, 65, 193-206.
28. Habeeb, S.A., Abdulkadhim, M.K., 2021. Impact of Polymeric Solutions Parameters on Morphological Properties of Composite Nanofibers. *Journal of University of Babylon for Engineering Sciences*, 29(2), 115-120.
29. Gu, S.Y., Ren, J., Vancso, G.J., 2005. Process Optimization and Empirical Modeling for Electrospun Polyacrylonitrile (PAN) Nanofiber Precursor of Carbon Nanofibers. *European Polymer Journal*, 41, 2559-2568.
30. Saligheh, O., Khajavi, R., Yazdanshenas, M.E., Rashidi, A., 2015. Fabrication and Optimization of Poly(Vinyl Alcohol)/Zirconium Acetate Electrospun Nanofibers Using Taguchi Experimental Design. *Journal of Macromolecular Science Part B*, 54(11), 1391-1403.
31. Çavdar, F.Y., 2020. Elektrosinning Cihazının İşlem Parametrelerinin Optimizasyonu ve Aradaki İlişkilerin Deneysel Modellenmesi. Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 187.
32. Wei, L., Sun, R., Liu, C., Xiong, J., Qin, X., 2019. Mass Production of Nanofibers from Needleless Electrospinning by A Novel Annular Spinneret. *Materials and Design* 179, 107885.
33. Wei, L., Liu, C., Mao, X., Dong, J., Fan, W., Zhi, C., Qin, X., Sun, R., 2019. Multiple-Jet Needleless Electrospinning Approach via a Linear Flume Spinneret. *Polymers*, 11(12), 2052.
34. Khamforoush, M., Agha-Moalpour, R., 2016. Optimization of Rotating-Jet Electrospinning Process Using Response Surface Methodology. *Iranian Polymer Journal*, 25, 875-886.
35. Thirugnanasambandham, K., Sivakumar, V., 2016. Preparation of Chitosan Based Nanofibers: Optimization and Modelling. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 14(1), 283-288.
36. Yeoh, S.J., 2009. Electrospun Cellulose Ultra-Fine Fibers from Kraft Pulp. Yüksek Lisans Tezi, University of British Columbia, The Faculty of Graduate Studies, Materials Engineering, Vancouver, 125.
37. Dehghan, S.F., Golbabbei, F., Maddah, B., Latifi, M., Pezeshk, H., Hasanzadeh, M., Akbar-Khanzadeh, F., 2016. Optimization of Electrospinning Parameters for Polyacrylonitrile-Mgo Nanofibers Applied in Air Filtration. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 66(9), 912-921.
38. Zhu, G., Zhao, L.Y., Zhu, L.T., Deng, X.Y., Chen, W.L., 2017. Effect of Experimental Parameters on Nanofiber Diameter from Electrospinning with Wire Electrodes. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 230, 012043.
39. Jian, S., Zhu, J., Jiang, S., Chen, S., Fang, H., Song, Y., Duan, G., Zhange, Y., Hou, H., 2018. Nanofibers with Diameter Below One Nanometer from Electrospinning. *RSC Adv.*, 8, 4794-4802.
40. Koski, A., Yim, K., Shivkumar, S., 2004. Effect of Molecular Weight on Fibrous PVA Produced by Electrospinning. *Mater, Lett.*, 58(3-4), 493-497.

41. Pant, H.R., Nam, K.T., Oh, H.J., Panthi, G., Kim, H.D., Kim, B., Kim, H.Y., 2011. Effect of Polymer Molecular Weight on the Fiber Morphology of Electrospun Mats. *Journal of Colloid and Interface Science*, 364(1), 107-111.
42. Zhang, Y., Zhang, X., Yang, L., Zhang, Q., Fitzgerald, M.L., Ueda, A., Chen, Y., Mu, R., Li, D., Bellan, L.M., 2018. Thermal Transport in Electrospun Vinyl Polymer Nanofibers: Effects of Molecular Weight and Side Groups. *Soft Matter.*, 14, 9534-9541.