T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

NANOBİLİM VE NANOTEKNOLOJİ YÖNTEMLERİ İLE TEKSTİL YÜZEYLERİNE KAZANDIRILAN ÇOKLU FONKSİYONEL ÖZELLİKLERİNİN, KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİNİN VE KULLANIM ALANLARININ ARAŞTIRILMASI ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA

Hazırlayan
Oğuzhan AYAS

Danışman
Prof. Dr. İsmail KARACAN

Yüksek Lisans Tezi

Haziran 2015
KAYSERİ

T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

NANOBİLİM VE NANOTEKNOLOJİ YÖNTEMLERİ İLE TEKSTİL YÜZEYLERİNE KAZANDIRILAN ÇOKLU FONKSİYONEL ÖZELLİKLERİNİN, KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİNİN VE KULLANIM ALANLARININ ARAŞTIRILMASI ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA

(Yüksek Lisans Tezi)

Hazırlayan
Oğuzhan AYAS

Danışman
Prof. Dr. İsmail KARACAN

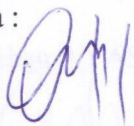
Haziran 2015
KAYSERİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Oğuzhan AYAS

İmza :



YÖNERGEYE UYGUNLUK

"Nanobilim ve nanoteknoloji yöntemleri ile tekstil yüzeylerine kazandırılan çoklu fonksiyonel özelliklerinin, karakterizasyon yöntemlerinin ve kullanım alanlarının araştırılması üzerine bir çalışma" adlı Yüksek Lisans, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi'ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan

Oğuzhan AYAS

Danışman

Prof. Dr. İsmail KARACAN

Tekstil Mühendisliği AnaBilim Dalı Başkanı

Prof. Dr. Abdulkadir BİLİŞİK

Prof. Dr. İsmail KARACAN danışmanlığında **Oğuzhan AYAS** tarafından hazırlanan "**Nanobilim ve nanoteknoloji yöntemleri ile tekstil yüzeylerine kazandırılan çoklu fonksiyonel özelliklerinin, karakterizasyon yöntemlerinin ve kullanım alanlarının araştırılması üzerine bir çalışma**" adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

16. /06 / 2015.

(Tez savunma sınav tarihi yazılacaktır.)

JÜRİ:

Danışman : Prof. Dr. İsmail KARACAN

Üye : Prof Dr Nazım Paşayev

Üye : Yrd Doç Dr Ercan Şevkat

ONAY:
Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 23/06/2015. tarih ve 2015/25-04... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

23 / 06 / 2015

Prof. Dr. Kâzım KEŞLİOĞLU

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca farklı bakış açıları ve bilimsel katkılarıyla beni aydınlatan, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve bu günlere gelmemde en büyük katkı sahibi sayın hocam Prof. Dr. İsmail KARACAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Tez yazım aşamasında bana yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Mustafa TUTAK hocama, dayım Prof. Dr. Üçler BULDUK'a teşekkür ederim. Çalışmalarımı iş yerimde bile rahatça yapmamı sağlayan çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme teşekkürlerimi sunarım.

Oğuzhan AYAS

Kayseri, Haziran 2015

NANOBİLİM VE NANOTEKNOLOJİ YÖNTEMLERİ İLE TEKSTİL YÜZEYLERİNE KAZANDIRILAN ÇOKLU FONKSİYONEL ÖZELLİKLERİNİN, KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİNİN VE KULLANIM ALANLARININ ARAŞTIRILMASI ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA

Oğuzhan AYAS

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Haziran 2015

Danışman: Prof. Dr. İsmail Karacan

ÖZET

Bu tez çalışmasında nanoteknolojinin gelişimi ve tekstil sektörüne etkisi üzerine detaylı bir araştırma yapılmıştır. Geleneksel tekstil materyallerinden daha çok fonksiyonel özellikler beklenmesi, nanoteknoloji yöntemlerinin tekstil sektörüne girmesine yardımcı olmuştur.

Özellikle, tekstilde ipliğin yapı taşı kabul edilen liflerin nano boyutlarda üretimi ile, insanlığa faydalı olabilecek her türlü alanda kullanılması sağlanmıştır. Nanolif üretimi esnasında fonksiyonel özellik katacak nano partiküller ile de çok fonksiyonlu özellik kazandırılmış yapay nanolifler elde edildiği açıklanmıştır.

Sadece yapay elyaflara değil, aynı zamanda doğal elyaflara da nano kaplama yöntemleri ile fonksiyonel özellik kazandırıldığı açıklanmıştır. Bu elyaflarda olan temel problemin kaplanan nano parçacığın çevresel etkilere uzun süre dayanmadığı ve bu nedenle, elyaflara bir ön modifikasyon uygulanması gerektiği belirtilmiştir.

Kazandırılan bu fonksiyonel özelliklerin belli bir standartta uygun olması gerektiği, bu standartlara göre elde edilen elyafların temel kullanım özelliklerinde bir değişme olmadan kullanılabildiği anlatılmıştır. Çok fonksiyonlu özellik kazandırılmış elyafların kazandırılma yöntemleri ve karakterizasyonu hakkında bilgiler verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nanoteknoloji; nanolif üretimi; yüzey modifikasyon yöntemleri; nano kaplama yöntemleri; çok fonksiyonlu tekstil materyalleri.

A STUDY ON THE INVESTIGATION OF CHARACTERIZATION METHODS, APPLICATION AREAS AND IMPARTATION OF MULTIFUNCTIONAL PROPERTIES TO TEXTILE SURFACES USING NANOTECHNOLOGY AND NANO SCIENCE TECHNIQUES

Oğuzhan AYAS

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Science

M.Sc. Thesis, June 2015

Supervisor: Prof. Dr. İsmail Karacan

ABSTRACT

In the present study, a comprehensive research is performed on the development of nanotechnology and its effect on textile sector. The expectation of functional characteristics from traditional textile materials helped the nanotechnology to enter the textile sector.

Especially, with the production of the fibers in nanometer scale being accepted as the integral part of the yarn in textile production, the use of them in every field of human life is provided. It is explained that during the production of nanofibers, with the incorporation of nano-particules adding functional characteristic, artificial nano-fibers that have multi-functional characteristic are obtained.

It is explained that not only artificial fibers but also natural fibers are gained functional characteristic through nanocoating. Furthermore, it is stated that the main problem with these fibers is that the coated nano-particles could not last for a long time due the effects of environmental conditions and that for this reason, the fibers should undergo a pre-treatment process.

Moreover, it is stated that these functional characteristics should be convenient in a certain standard and that the fibers producted according to these standards should be used without a change in their main characteristics.

The information is provided for the characterization of nanofibers incorporated with multi-functional characteristics.

Key Words: Nanotechnology; nano-fiber production; surface modification methods; nano-coating methods; multifunctional textile materials.

İÇİNDEKİLER

NANOBİLİM VE NANOTEKNOLOJİ YÖNTEMLERİ İLE TEKSTİL YÜZEYLERİNE KAZANDIRILAN ÇOKLU FONKSİYONEL ÖZELLİKLERİNİN, KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİNİN VE KULLANIM ALANLARININ ARAŞTIRILMASI ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA

Sayfa

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK SAYFASI ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI iii
KABUL VE ONAY SAYFASI iv
TEŞEKKÜR v
ÖZET vi
ABSTRACT vii
İÇİNDEKİLER viii
KISALTMALAR VE SİMGELER xii
TABLOLAR LİSTESİ xiv
ŞEKİLLER LİSTESİ xvii

GİRİŞ 1

1. BÖLÜM
NANO DÜNYASI

1.1 Nanoteknoloji Tarihi 3
1.2 Tanımlar ve Önemi 6
1.3 Nano Boyutu İnceleme ve Araçları 14
1.3.1 Mikroskop 14
1.3.2. Elektron Mikroskopları 15
1.3.2.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 17
1.3.2.2 Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM) 18

1.3.3 Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM) 19
1.3.4 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) 21
1.4 Nanoteknoloji Ekonomiyi Nasıl etkiler 23
1.5 Dünyada Nanoteknoloji 24
1.5.1 Avrupada Nanoteknoloji 24
1.5.2 ABD'de Nanoteknoloji 25
1.5.3 Japonya'da Nanoteknoloji 28
1.5.4 Rusya'da Nanoteknoloji 28
1.5.6 Polonya'da Nanoteknoloji 29
1.5.7 Çek Cumhuriyeti'nde Nanoteknoloji 29
1.5.8 Diğer Ülkerde Nanoteknoloji 29
1.6 Ülkemizde Nanoteknoloji 30
1.7 Nanoteknolojinin Tekstil Sektörüne Etkisi 37

2. BÖLÜM
NANO LİF ÜRETİMİ

2.1 Nano Lif Üretim Yöntemleri 38
2.1.1 Çekim Yöntemi İle Nanolif Üretimi 42
2.1.2 Şablon Sentezi İle Nanolif Üretimi 44
2.1.3 Faz Ayırma Yöntemi ile Nanolif Eldesi 46
2.1.4 Kendiliğinden Düzenlenme İle Nanolif Üretimi 48
2.1.5 Elektro Çekim İle Nanolif Üretimi 51
2.1.6 Eriyikten Üfleme ile Nanolif Üretimi 66
2.1.7 Force Spinning Yöntemi ile Nanolif Üretimi 69
2.1.8 Fibrilasyon ile Nanolif Üretimi 74
2.1.9 Bikomponent Yöntemi ile Nanolif Üretimi 76
2.2 Nanolif Üretiminde Fonksiyonel Parçacıkların İlavesi 80
2.3 Nanolif Üretim Yöntemlerinin Kıyaslanması ve Nanolif Kullanım Alanları .. 108

3. BÖLÜM
NANO ÖLÇEKTE YÜZEY OLUŞTURMA

3.1 Nano Ölçekte Yüzey Oluşturma Teknolojileri 127

3.2 Tekstil Yüzeyi Modifikasyonu Yöntemleri 129

3.2.1 Kimyasal Modifikasyon 129

3.2.2 Fizikokimyasal Modifikasyon 130

3.2.2.1 Korona Deşarjı 130

3.2.2.2 Isıl İşlem 132

3.2.2.3 Plazma İşlemi 133

3.2.2.4 UV Radyasyonu 137

3.2.2.5 Elektron Bombardımanı 138

3.2.2.6 Gama Radyasyonu 139

3.2.2.7 İyon (Demet) Bombardımanı 140

3.2.2.8 Ozon 141

3.2.2.9 Lazer 141

3.2.3 Biyokimyasal Yöntemler 142

3.3 Nano Kaplama 144

3.3.1 Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi 144

3.3.2 Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi 145

3.3.3 Sol-Jel Yöntemi 147

3.3.4 Mikrokapsülasyon Yöntemi 151

3.3.5 Katman Katman Kaplama 158

4. BÖLÜM
ÇOK FONKSİYONLU TEKSTİL MAZLEMELERİ

4.1 Fonksiyonel Özellik Kazandırma Yöntemleri 160

4.1.1Antibakteriyel ve Antimikrobiyel Özellik.....160

4.1.2 Antistatik Tekstiller 168

4.1.3 Güç Tutuşurluk 175

4.1.4 Güzel Koku Yayan 186

4.1.5 Isıl Konfor 192

4.1.6 Su, Yağ ve Kir İtici Özellik.....198

4.1.7 UV Koruma.....204

4.1.8 Yüksek Performans Özellikleri.....211

4.2 Nanoteknolojik YöntemlerleÇoklu Fonksiyonel Özellik Kazandırılmış Tekstil Materyalleri 219

5. BÖLÜM

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar ve Öneriler…….240

KAYNAKLAR 242

ÖZGEÇMİŞ.....263

KISALTMALAR VE SİMGELER

Sembol	Anlamı	Birimi
Å	Angstrom	--
STM	Taramalı tünelleme mikroskobu	--
AFM	Atomik kütle mikroskobu	--
NNI	National nanotechnolgy initiative	--
NMR	Nükleer manyetik rezonans	--
CV	Değişim katsayısı (düzgünsüzlük)	%
Hc	Coercivity değeri	Oe
Ti	Titanyum elementi	--
PECVD	Plazma ile geliştirilmiş kimyasal buhar biriktirme	--
r_c	Çekirdek çapı	nm
r_m	Kabuk çapı	nm
UV	Ultraviyole ışını	--
S	Elektrik iletkenliği (Siemens)	S/m
P	Öz direnç	ohm.m
P_y	Hacimsel Öz direnç	--
P_s	Yüzeysel Öz direnç	--
LOI	Limit oksijen indeksi	--
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı	^0C
T_m	Erime sıcaklığı	^0C
T_P	Piroliz sıcaklığı	^0C
T_C	Yanma sıcaklığı	^0C
$T_{Sİ}$	Kendiliğinden tutuşma sıcaklığı	^0C
ΔH	Yanma entalpisi	Kj/g
Fe_2O_3	Demir (3) oksit	--
Cd	Siklodesktrin	--
WVT	Su buharı geçirgenliği	$g/s/m^2$
$R_{e,t}$	Su buharı transferinin ısıl direnci	--
UPF	UV koruma faktörü	--
E_{λ}	Relatif eritemal spekteral etki	--

S_{λ}	Güneşin spekteral radyasyonu	$W.m^{-2}.Nm^{-1}$
T_{λ}	Materyalin spekteral Transmitansı	--
Δ_{λ}	Dalga boyu adımları	nm
λ	Dalga boyu	nm
CNT	Karbon nanotüp	--
DEAEP	diethyl(acryloyloxyethyl)phosphate	--
DEAEPN	diethyl(acryloyloxyethyl)phosphoramidate	--
AC8	1,1,2,2, tetrahydroperfluorodecylacrylate	--
SF_6	Sülfür hekzaflorid	--
THPC	Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchloride	--
GTA	glutaraldehit	--

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Makro ölçekli teknolojiler ve nano ölçekli teknoloji kıyaslaması 8

Tablo 1.2. Nano yapıların yüzey özellikleri ve uygulamalarına örnekler 14

Tablo 1.3. STM ile AFM özelliklerinin karşılaştırılması.....23

Tablo 1.4. 2001-2009 yıllarına ait nano konusunda üniversitelerin makale sayıları 32

Tablo 1.5. Türkiye tarafından 2001-2012 yılları arasında alınan patent sayıları.....33

Tablo 1.6. 2009-2011 yıllarına ait ülkelere göre yayın ve patent sayıları.....34

Tablo 2.1. Liflerin çapları 38

Tablo 2.2. Molekül ağırlığı-konsantrasyon PVA için lif çapı.....44

Tablo 2.3. Çekim yöntemi ile elde edilen nanoliflerin çapları.....44

Tablo 2.4. Kullanılan bazı polimerler ve çözücüler.....57

Tablo 2.5. Toplayıcı şekilleri 62

Tablo 2.6. Fibril dağılımı 76

Tablo 2.7. Elde edilen Nanoliflerin gözeneklilik testi 83

Tablo 2.8. %2 ve %12 asetil gruba sahip PVA nanolifi ortalama çapı ve standart sapması.....83

Tablo 2.9. 1250C'de farklı yüklemelerde gerilme modülü.....84

Tablo 2.10. Kompozit nanolif çapları 84

Tablo 2.11. Kompozit nanoliflerin mekanik özellikleri.....85

Tablo 2.12. elektro çekim sırasında çözeltide bulunan maddelerin ağırlıkça oranları....95

Tablo 2.13. Kompozit nanolif çapı 104

Tablo 2.14. Elektrik iletkenliğinde indirgeme metodu etkisi.....105

Tablo 2.15. Elektrik iletkenliğinde PVP etkisi.....105

Tablo 2.16. İndirgeme metodlarının kompozit nanolifin mekanik özelliklerine etkisi.105

Tablo 2.17. PVP'nin kompozit nanolifin mekanik özelliklerine etkisi.....106

Tablo 2.18. Nanolif üretim yöntemleri arasında kıyaslama.....109

Tablo 2.19. Nanolif kullanım alanları 110

Tablo 2.20. Doğal ve sentetik biyo-bozunur polimerlerin sınıflandırılması 114

Tablo 2.21. Doku iskelelerinde doğal ve sentetik polimer kullanmanın avantaj ve dezavantajları 115

Tablo 2.22. Filtrasyon ürünlerinin kullanım alanları 121

Tablo 2.23. Nanofiltrasyon ortamı numunelerin özellikleri 123

Tablo 3.1. Tekstil endüstrisinde enzimlerin kullanım alanları 143

Tablo 3.2. Çeşitli mikrokapsülasyon teknikleri ile yapılmış kapsüllerin boyutları 158

Tablo 4.1. Antibakteriyel maddelerin çeşitli lifler üzerine uygulaması uygulama B:bitim işlemi ile L- lif çekimi sırasında ekleme 163

Tablo 4.2. İnorganik tabanlı nano yapılı antimikrobiyel ajanların sınıflandırılması 164

Tablo 4.3. İnorganik nano yapların tekstil materyallerine etkisi 166

Tablo 4.4. Antimikrobiyel test yöntemleri 166

Tablo 4.5. Karbon nanotüplerin elektrik iletkenliği kıyaslaması 173

Tablo 4.6. Kovalent bağların ayrışma enerjileri 176

Tablo 4.7. Sıklıkla kullanılan elyafların termal geçiş sıcaklıkları 177

Tablo 4.8. Pamuk için yaygın kullanılan güç tutuşur maddeler 180

Tablo 4.9. Ticari ismi ile dayanaksız ve dayanıklı güç tutuşur yün lifleri 181

Tablo 4.10. Sentetik elyaf güç tutuşurluk maddeleri 182

Tablo 4.11. Güç tutuşur lifler ve kimyasal yapısı 183

Tablo 4.12. PP/SiO2 liflerinin LOI değerleri 184

Tablo 4.13. Uçucu yağların insan üzerinde etkisi 187

Tablo 4.14 Pan Nanolifi çap aralığı 195

Tablo 4.15. Poliüretan elektroçekim nanolif ağın karekterizayonu 196

Tablo 4.16. Avusturya Standartına Göre Koruma Faktörü 205

Tablo 4.17 Kevlar lifinin fiziksel özellikleri 213

Tablo 4.18. Nomex Lifinin fiziksel Özellikleri 213

Tablo 4.19. Katran Esaslı Karbon liflerin Fiziksel Özellikleri 214

Tablo 4.20. Akrilik Esaslı Karbon Liflerin Fiziksel Özellikleri 214

Tablo 4.21. Tek Katmanlı Karbon Nanotüpün Temel Özellikleri 215

Tablo 4.22. Nanoteknolojide kullanılan fonksiyonel maddeler 219

Tablo 4.23. İşlem gören pamuklu kumaş ve ham pamuklu kumaşın kendi kendini temizleme özelliğinin zamana bağlı olarak gösterimi 220

Tablo 4.24. İşlem gören ve ham pamuklu kumaşın bakterilerden % olarak azaltması. 221

Tablo 4.25. Değişik yöntemlerle üretilen çok fonksiyonlu pamuk kumaşın LOI değerleri 226

Tablo 4.26. 1. Aşamada fosfor ağırlığı ve LOI değerleri 227

Tablo 4.27. 1. ve 2. Aşamadaki ipek kumaşın LOI değerleri 228

Tablo 4.28. Pamuklu kumaşın farklı solüsyonlarda TiO2 parçacıklarının kendi kendini temizleme özelliği 230

Tablo 4.29. PES kumaşın antibakteriyel etkisinin değerlendirilmesi 232

Tablo 4.30. PES kumaş ve nanopartikül yüklü kumaşın UPF değerleri 232

Tablo 4.31. PES kumaşın konfor özellikleri 234

Tablo 4.32. PES kumaşın nem absorblama özelliğindeki gelişim 234

Tablo 4.33. ZnCl2 oranın antibakteriyel nanoZnO.AA-g-BR üzerine etkisi 236

Tablo 4.34. Antibakteriyel nanoZnO.AA-g-BR yıkama dayanımı (%0,5 ZnCl2 için). 237

Tablo 4.35. UV koruma Faktörü nanoZnO.AA-g-BR yıkama dayanımı (%0,5 ZnCl2) 237

Tablo 4.36. Mikrokapsüllerin bakteriler üzerinde etkisi 238

Tablo 4.37. Mikrokapsüllerin pamuklu kumaşlardaki aroma etkisi 239

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil.1.1. Richard Fenyman, Eric Drexler, Richard Smalley 4

Şekil 1.2. Teknoloji gelişim evreleri 7

Şekil 1.3. Nanoparçacık görünümü 9

Şekil 1.4. Grafen (a) ve Grafit yapıları (b) 10

Şekil 1.5. Tek katmanlı ve çok katmanlı nanotüpler 10

Şekil 1.6. Nanotel görünümü 11

Şekil 1.7. Dendrimer görüntüsü 11

Şekil 1.8. Farklı boyutlarda nano kristaller 12

Şekil 1.9. Numuneden elde edilen bilgilerin kaynağı 15

Şekil 1.10. X ışıması 16

Şekil 1.11. Auger elektronu 17

Şekil 1.12. SEM çalışma prensibi 18

Şekil 1.13. TEM çalışma prensibi 19

Şekil 1.14. STM çalışma prensibi 21

Şekil 1.15. AFM çalışma prensibi 22

Şekil 1.16. AB'nin nanoteknolojiye ayırdığı bütçe (Milyon Euro) 25

Şekil 1.17. ABD Nanoteknolojiye ayırdığı bütçe (milyon dolar) 26

Şekil 2.1. Lif çapının yüzey alanına etkisi 39

Şekil 2.2. Hücre çoğalmasında nanoliflerin etkisi 40

Şekil 2.3. Lif çapındaki azalmanın iletkenliğe etkisi 41

Şekil 2.4. Çekim yöntemi ile nanolif eldesi 42

Şekil 2.5. Lif uzunluğuna viskozite etkisi 43

Şekil 2.6. Şablon sentezi ile nanolif üretimi 45

Şekil 2.7. Şablon sentezi ile üretilen nanoliflerin SEM görüntüleri (b,c) PAN liflerinin görüntüsü (d) poli 3-oktiltiyofen nanolif görüntüsü (e) polifenilen oksit mikrotüp görüntüsü 46

Şekil 2.8. Faz ayırma yöntemi ile nanolif eldesi 47

Şekil 2.9. PLLA nanoliflerin SEM görüntüsü 48

Şekil 2.10. a. Amiloid peptid, b.α –helikal peptid, c. Peptid amfifiller 49

Şekil 2.11. Peptid amfifillerin yapısı 50

Şekil 2.12. $C_{16}H_{31}$OVEVE peptid amfifile ait AFM görüntüleri 51

Şekil 2.13. Elektro çekim işlemi 52

Şekil 2.14. Taylor konisi oluşumu 53

Şekil 2.15. Whipping kararsızlığı 54

Şekil 2.16. a.) 9000-10000g/mol PVA b.) 13000-23000 g/mol PVA c.) 31000 - 50000g/mol PVA (çözelti derişimi %25) 56

Şekil 2.17. (a) Yüksek viskozitede, çözücü molekülleri bir araya gelmiş polimer zincirleri arasında dağılmıştır. (b) Düşük viskozitede, çözücü molekülleri yüzey geriliminin etkisiyle bir araya gelirler 56

Şekil 2.18. %7.4 PVA/Su konsantrasyonunda 15 cm mesafede 0.2 ml/h akış hızında (a) 5 kV, (b) 8 kV, (c) 10 kV ve (d) 13 kV da voltajın lif çapına ve morfolojisine etkisi [56] 59

Şekil 2.19. %20 PSF çözeltisi DMAC/aseton farklı voltajlarda SEM görüntüleri ve lif çaplarındaki değişim 60

Şekil 2.20. PSF liflerin a) 0.40 ml/h b) 0.66 ml/h akış hızlarına bağlı olarak SEM görüntüleri 60

Şekil 2.21. PSF liflerine ait a)10 cm b)15 cm uzaklıkta bulunan toplayıcıya düşen liflerin SEM görüntüsü [58] 61

Şekil 2.22. İğneli ve İğnesiz sistemler [59] 61

Şekil 2.23. PA-6 için 30 0C ve 60 0C de a) 98nm çapında lifler b) 90nm çapında liflerin SEM görüntüleri 64

Şekil 2.24. Değişik nem oranlarında PS liflerinin yüzey özelliklerinin SEM görüntüsü 65

Şekil 2.25. Eriyikten üfleme basit gösterimi 66

Şekil 2.26. lif inceliğine etki eden düze deliğinden geçen polimer oranı 68

Şekil 2.27. (a) hava hızı ile lif inceliği grafiği (b) Verilen hava sıcaklığı lif inceliği grafiği (c) Polimer eriyiğin sıcaklığı lif inceliği grafiği 68

Şekil 2.28. Mesafe lif inceliği ilişkisi 69

Şekil 2.29. Force Spinning yöntemi 70

Şekil 2.30. Jet başlangıç aşaması 71

Şekil 2.31. (a) çift başlı iğnenin yörünge örneği, (b) Jet uzaması aşaması 71

Şekil 2.32. Solüsyon buharlaşması aşaması 72

Şekil 2.33. (a) 36g/10 dk besleme oranı ile üretilen polipropilen lif inceliği ortalaması,(b) 1200g/10 dk besleme oranı ile üretilen polipropilen lif inceliği ortalaması, (c) 1550g/10 dk besleme oranı ile üretilen polipropilen lif inceliği ortalaması 73

Şekil 2.34. a. 4000 devirde pla lif inceliği, b. 8000 devirde pla lif inceliği, c. 12000 devirde PLA lif inceliği 74

Şekil 2.35. polimer konsantrasyonunun lif inceliğine etkisi 74

Şekil 2.36. Odun özünden fibrilasyon ile nanolif üretimi 75

Şekil 2.37. Yüksek çekme oranında çekilen nano selülozik liflerin SEM görüntüsü 76

Şekil 2.38. Ayırma yöntemi 77

Şekil 2.39. a.) Üç parça uçlu bikomponent lif, b.) şerit bikomponent lif görüntüsü 78

Şekil 2.40. a.) İçi dolu dilimli pasta şeklinde bikomponent lif b.)İçi boş dilimli pasta şeklinde bikomponent lif 78

Şekil 2.41. Denizde adacıklar yöntemi ile üretilen filament yapısı 79

Şekil 2.42. Ağırlıkça kitozan/nanopartikül gümüş oranı (a) 95/5, (b) 90/10, (c) 85/15, (d) 80/20, (e) 70/30, (f) 60/40 ve (g) 50/50 olan ortalama nanolif çapları 81

Şekil 2.43. Ağırlıkça %2, %5, %7 ve %10 gümüş nanoparçacık katılmış PU nanolifinin gerilme dayanımı 82

Şekil 2.44. Üretilen nanoliflerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) resimleri; (a). Elektro çekimle üretilmiş olan CoCl2/PAN nanolifler, (b). A daki liflerin H2Sbanyosunda işleme tabi tutulmasıyla üretilen PAN nanolifleri içerisindeki altıgen şekildeki kobalt bileşenli nanoplakalar, (c). B deki numunenin yüksek çözünürlüklü resmi 86

Şekil 2.45. (a). %0 PAN/SWNTs (b). %0,25 PAN/SWNTs (c). %0,5 PAN/SWNTs (d). %1 PAN/SWNTs SEM görüntüsü 87

Şekil 2.46. (a). Saf PAN (b). %0,25 SWNTs/PAN (c). %0,5 SWNTs/PAN (d). %0,75 SWNTs/PAN e. %1 SWNTs/PAN çekme-uzama eğrisi 88

Şekil 2.47. a. Saf PAN b. PAN/tuz c. PAN/MWCNT kompozit nanolif SEM görüntüs 89

Şekil 2.48. TiO_2/PVP elektro çekim lifinin TG-DTA eğrisi 91

Şekil 2.49. TiO_2/PVP nanolif kompozitinin değişik sıcaklıklarda Raman grafiği 91

Şekil 2.50. Sıcaklık artışı ile birlikte nanolif çapındaki azalma 92

Şekil 2.51. %63,5 TiP ilaveli nanolifin SEM görüntüsü a. Hibrid nanolif b. 600 ^{0}C c. 800 ^{0}C d. 1000 ^{0}C 93

Şekil 2.52. (A) %63,5 ağırlık oranına sahip TiP farklı sıcaklıklardaki X-ray kırınım grafiği a.600 ^{0}C b. 800 ^{0}C c. 1000 ^{0}C 94

(B) 800 0C de farklı TiP ağırlık oranlarına sahip X-ray kırınım grafiği a. %63,5 b. %72,3 c. %77,7 d. %81,3 94

Şekil 2.53. A. PAN nanolifin TEM resmi B. PAN/TiO_2 nanolifin TEM resmi C. PAN/MWCNTs nanolifin TEM resmi D. PAN/MWCNTs/TiO_2 nanolifin HRSEM resmi 95

Şekil 2.54. Standart-PANi ve tavlanma işlemi görmüş PANi TGA grafiği 97

Şekil 2.55. Sıcaklık ve basınca bağlı olarak a. Hidrojen depolama b. Hidrojen bırakm. 97

Şekil 2.56. FTIR spektra elektrospun hidrojen depolanmış/depolanmamış PANi 98

Şekil 2.57. PANi nanolif ağın FE-SEM görüntüsü 99

Şekil 2.58. çeşitli elektrodlar içerisinde PANi nanolifin ve PANi powder'ın spesifik kapasitesi 99

Şekil 2.59. (a) değişik oranlarda PPy ekli PAN/PPy'nin DSC grafiği (b) değişik oranlarda PPy ekli PAN/PPy'nin TGA grafiği 101

Saf PAN, b- %5 PPy, c- %10 PPy, d- %15 PPy, e- %30 PPy, f- %50 PPy, g- elektro çekim yapılamamış saf PPy 101

Şekil 2.60. (a) karbon nanolifin WAXD grafiği (b) karbon nanolifin Raman grafiği _ Saf PAN b- %15 PPy c- %30 PPy d- %50 PPy 102

Şekil 2.61. PAN/%30 PPy tabanlı karbon nanolif için A. Şarj-deşarj eğrisi B. Kıvrım performansı 103

Şekil 2.62. PAN/Fe_3O_4 nanolifi SEM görüntüleri (a) 4 wt%PAN+ 5 wt% Fe_3O_4, (b) 4 wt% PAN+ 9 wt% Fe_3O_4, (c) 5 wt% PAN+ 5 wt% Fe_3O_4, (d) 5 wt% PAN+9 wt% Fe_3O_4, (e) 6 wt% PAN+ 5 wt% Fe_3O_4, (f) 7 wt% PAN+ 5 wt% Fe_3O_4, (g) 7 wt%PAN+ 9 wt% Fe_3O_4, and (h) 10 wt% PAN+1 wt% Fe_3O_4 107

Şekil 2.63. Manyetik kesilme döngüleri A. Fe_3O_4 nanopartikülü için B. PAN(%7) /Fe_3O_4 (%9) nanokompozit lifi.....108

Şekil 2.64. Doku gelişimi ve implantasyonu 112

Şekil 2.65. Lityum iyon bataryaların yükleme ve şarj işlemi 117

Şekil 2.66. Partikül boyutuna göre filtrasyon mekanizmaları.....119

Şekil 2.67. Partikül çapının filtrasyon verimliliğine bağlantısı.....123

Şekil 2.68. Yeni zırh malzeme tasarımı 125

Şekil 3.1. Lif çekimi sırasında nano partikül eklenmesi 126

Şekil 3.2. Korona Deşarjı.....131

Şekil 3.3. Korona boşalması şematik gösterimi.....131

Şekil 3.4. Klasik korona deşarjı 132

Şekil 3.5. Isıl işlem basit görünümü. (a) sürücü sistem (b) brülör tarafından üretilen alevler (c) polimer yüzey.....132

Şekil 3.6. Maddenin 4. hali 133

Şekil 3.7. Plazma polimerizasyonu ile modifikasyon 134

Şekil 3.8. Plazma ile aktifleştirilmiş yüzey.....135

Şekil 3.9. Plazma ile aşındırma.....135

Şekil 3.10. Plazma ile temizleme.....135

Şekil 3.11. İşlem görmüş PET ile işlem görmemiş PET kumaşı 136

Şekil 3.12. Elektron Bombardımanı.....138

Şekil 3.13. Direk iyon bombardımanı.....140

Şekil 3.14. Sıcak duvarlı reaktörle kaplama.....144

Şekil 3.15. Tekstil yüzeyine kimyasal buhar biriktirme ile kaplama.....145

Şekil 3.16. (a). HFCVD ile kaplanmamış (b). HFCVD ile kaplanmış tekstil yüzeyi ve su damlacığının görüntüsü 145

Şekil 3.17. Isıtma ile fiziksel buhar biriktirme yöntemi 146

Şekil 3.18. Sol-gel ile tekstil yüzeyinin kaplanması 149

Şekil 3.19. Sol-gel türevli ürünlerin şematik gösterimi 150

Şekil 3.20. Püskürtme yöntemi 151

Şekil 3.21. Mikrokapsül Bölümleri 152
Şekil 3.22. Mikrokapsül şekilleri 153
Şekil 3.23. İn-situ Polimerizasyonu ile Mikrokapsülasyon 154
Şekil 3.24. Kompleks Faz ayırma yöntemi ile Mikrokapsülleme 155
Şekil 3.25. Süperkritik CO2 ile Mikrokapsülleme 156
Şekil 3.26. Sprey Kurutma ile mikrokapsülleme 157
Şekil 3.27. Katman Katman Kaplamanın şematik gösterimi 159
Şekil 4.1. Triklosan yapısı 161
Şekil 4.2. (a) Kitin yapısı (b) Kitosan yapısı (c) Selüloz yapısı 162
Şekil 4.3. TiO2 nanopartikül çalışma usulü 165
Şekil 4.4. a. Pirol ve b. Politiyofen kimyasal yapıları 170
Şekil 4.5. a. Polianilin b. Poliasetilen c. Polifenilen ve d. Polipirol kimyasal yapıları 171
Şekil 4.6. Materyallerin elektrik iletkenliği 172
Şekil 4.7. a. Grafen yapısı b. Grafit yapısı 172
Şekil 4.8. (a). Koltuk karbon nantüp (b). Zig zag karbon nanotüp (c). Kiral karbon nanotüp 173
Şekil 4.9. Yanma Olayının Şematik Gösterimi 175
Şekil 4.10. Alev geciktirici işlemi ile geri besleme mekanizması olarak yanma 179
Şekil 4.11. Dendrimerlerin ve hiperdallanmış polimerin misafir molekülü kapsüllemesi 187
Şekil 4.12. Glikoz halkalarının sayısına bağlı olarak Cd iç çapları 188
Şekil 4.13. Cd ve misafir molekülün şematik görünümü 189
Şekil 4.14. Cyclofresh güzel koku yayma mekanizması 190
Şekil 4.15. Cyclofresh kötü koku önleme mekanizması 190
Şekil 4.16. Melamin formaldehit yapısı 191
Şekil 4.17. Skintex kapsül çalışma prensibi 192
Şekil 4.18. Gore-tex yapısı 193
Şekil 4.19. Hava geçirgeliği karşılaştırılması 194

Şekil 4.20. Su buharı geçirgenliği karşılaştırılması 196

Şekil 4.21. Doğada bulunan TiO_2'nin rutil ve anataz formu..... 200

Şekil 4.22. Gümüş kaplı nanopartikül..... 202

Şekil 4.23. AATCC yağmur testi cihazı 203

Şekil 4.24. Sprey test çalışma prensibi..... 204

Şekil 4.25. UV standart 801'e göre uv koruma faktörü 80 olan korumalı giysi etiketi 206

Şekil 4.26. Bir boyutlu nano çubuk dizileri elde etmek için iki aşamalı tohumlanmış işlem stratejisinin gösterimi (a). Temel yapı (pamuklu kumaş) (b). Zerogel ZnO kaplı yapı (c). Zerogel kaplı yapı üzerinden düzgün bir büyüme ile oluşan nano çubuk yapısı 209

Şekil 4.27. Δ: ZnO nanoçubukla kaplanmış pamuklu kumaş o: sadece ZnO zerogel kaplı pamuklu kumaş : işlem görmemiş pamuklu kumaş 209

Şekil 4.28. Nomex'in Kimyasal Formülü 212

Şekil 4.29. Kevlar ve Twaron'un Kimyasal Yapısı 212

Şekil 4.30. lineer viskoelastik rejimde, 360 0C sıcaklıkta, frekans fonksiyonuna bağlı olarak karbon nanolif ile güçlendirilmiş PEEK polimerinin kesme viskozitesi..... 216

Şekil 4.31. Gerilme-Çekme diyagramı a.) Spun çekimi ile b.) sıcaklık uygulanarak PEEK-CNF nanokompozitlerini nanolif içeriğine bağlı olarak değişimi .. 217

Şekil 4.32. (a) gerilme modülü (b) akma gerilmesi eriyikten çekme PA-12nanokompozit ve nano ölçekte CNF dolgusu, arc işlemi ile yapılan çok katmanlı karbon nanotüp (aMWCNT), dolaşık çok katmanlı karbon nanotüp (eMWCNT), hizlanmış çok katmanlı karbon nanotüp (aMWCNT) yapıları..... 218

Şekil 4.33. PET/TPOSS kompozit liflerinin elastik modül değerleri 219

Şekil 4.34. TiO_2 miktarına bağlı olarak UPF değeri 221

Şekil 4.35. Selüloz yüzeyin gümüş nanopartikül ile kaplanması..... 222

Şekil 4.36. DEAEP, DEAEPN, AC8 monomerleri..... 224

Şekil 4.37. 1. Yöntemin şematik gösterimi..... 224

Şekil 4.38. 2. Yöntemin şematik gösterimi..... 225

Şekil 4.39. 3. Yöntemin şematik gösterimi..... 225

Şekil 4.40. (a). 1. Yöntemle elde edilen yüzey (b). 2. Yöntemle elde edilen yüzey (c). 3. Yöntemle elde edilen yüzey 226

Şekil 4.41. İpek kumaşa plazma işlemi ile alev geciktirme ve su iticilik özelliği kazandırma işlemi 227

Şekil 4.42. SEM görüntüsü a. alginat kaplı b. Alginat+NPs kaplı PES yüzeyi 231

Şekil 4.43. GTA ile modifiye edilen PES kumaşın sericin ile kaplanması 233

Şekil 4.44. antistatik özellik için kil testi a. Ham Kumaş b. Alkali işlemli kumaş c. Alkali+ %10 sericin PES kumaş 235

Şekil 4.45. Lignin monomerleri 235

Şekil 4.46. Mikrokapsüllerin SEM resimleri 238

GİRİŞ

Doğanın bize sunmuş olduğu doğal özellikler bilim adamları tarafından daima bir merak konusu olmuştur. Bilim adamları bu meraklarını yenmek için devamlı olarak araştırmalar yapmış doğayı en ince ayrıntısına kadar incelemek istemişlerdir. Doğanın sunduğu bu doğal özellikleri inceleyerek kendilerine örnek alıp yeni değerler yaratmışlardır.

Bilim adamlarının bu araştırmaları sonucunda, günümüzde kendinden oldukça bahsettiren "nanoteknolojiye" kadar gelmişler ve bu ilerlemeleri daha da devam edecektir. Yakın bir geçmiş de ortaya çıkan bu teknoloji bütün disiplinleri etkisi altına almıştır. Bunun nedeni her maddenin yapı taşı olarak kabul edilen atomun nano boyutlara sahip olmasıdır.

Bu tez çalışmasında nanoteknoloji ve nanobilimin hayatımıza ne zaman ve nasıl girdiğini detaylı bir şekilde incelemek, bu sayede bulunan karakterizayon araçları hakkında bilgi sahibi olmayı ve bir madde de nano boyutlara inildikçe nasıl bir değişim gösterdiğini belirtildi. Bu gelişimin farklı ülkeler tarafından ne derece de önemsendiğini ve bu ülkelerin gelişimlerine katkıları araştırıldı. Ülkemizin gelişmiş olan ülkeler arasındaki yerini, bu gelişmelere karşı yapılan vizyonumuz belirtilmiştir.

Amacımız nanoteknolojinin tekstil sektörüne olan etkisini daha iyi anlamak olacaktır. Bu nedenle, bu tez çalışması, nanoteknolojik yöntemlerin tekstil materyallerine etkisini incelemek üzerine yoğunlaşmıştır.

İpliğin en küçük birimini oluşturan liflerin nano boyutta nasıl bir şekilde üretiminin gerçekleştirilebileceği ve nano boyutta lif üretiminin, oluşturulacak tekstil yüzeyine etkisinin nasıl olacağı açıklanmıştır. Nanolif üretim yöntemleri ile üretilen liflere ait özelliklerin geliştirilmesi ve üretilen nanoliflerin kullanım alanları hakkında geniş bir bilgi kaynağı olarak sunulmuştur.

Yeni özelliklerin kazandırılması sadece lif boyutunda yapılan işlemler ile kalmayıp tekstil yüzeylerine nano parçacıkların, nano kaplama yöntemleri ile de sağlandığı açıklanmıştır. Nano parçacıkların tekstil yüzeyinde uzun süre kalıcılığının sağlanması için gerekli olan modifikasyon yöntemleri ayrıntılı bir şekilde belirtilmiştir.

Hem nanolif hem de nano kaplama yöntemleri ile elde edilebilecek fonksiyonel özellikler detaylı bir şekilde açıklanmıştır. Bu özelliklerin sağlanması ile gerekli olan standartları karşılayıp, karşılamadığı yönündeki değerlendirme ölçütleri belirtilmiştir.

Son yıllarda bir tekstil yüzeyinden sadece bir fonksiyonel özellik beklenmemektedir. Bu nedenle, tekstil yüzeylerine çoklu fonksiyonel özellik kazandırma yöntemleri ve kullanılan parçacıkların özellikleri hakkında bilgiler verilmiştir.

1. BÖLÜM: NANO DÜNYASI

1.1 Nanoteknoloji Tarihi

Geçmiş de hayal edilen düşüncelerin, günümüzde büyük bir teknolojiye yelken açmalarını sağlayacak en önemli temel taşları olduğu görülmektedir. Bilim kurgu romanların da olduğu gibi, hayal edilenler bir gün gerçekleşme olanağı bulacak ve insanoğluna yol gösteren bir akımın öncüsü olacaklardır.

Tıpkı Nobel ödüllü fizikçi Richard Fenyman'ın 29 aralık 1959 yılında Kaliforniya teknoloji üniversitesinde "altta daha çok oda var" sözüyle yapmış olduğu konuşmasındaki gibi. Fenyman yaptığı konuşmasında nanoteknolojiden açık bir şekilde bahsetmemesine rağmen atom ve moleküllerin tam olarak işlenebileceği fikrini vermiştir. Fenyman'ın yapmış olduğu konuşmada "24 ciltlik Brittanica Ansiklopedisinin toplu iğne başına neden yazılamayacağını" sorgulaması, maddenin daha küçük yapı taşlarının işlenmesi sayesinde olabileceği fikrini ortaya koymuştur [1].

Fenyman'dan sonra bir başka önemli kişi Norio Taniguchi'dir. Tokyo üniversitesindeki bu japon bilim adamı, ince film biriktirme ve iyon demetinin nanometre boyutunda karakteristik kontrolü gibi yarı iletken süreçleri tanımlamak için 1974 yılındaki konferansında nanoteknoloji terimini kullanmıştır. Taniguchi, nanoteknoloji tanımını malzemelerin atom atom veya molekül molekül işlenmesi, ayrılması, birleştirilmesi veya bozulması olarak tarif etmiştir [2].

Nanoteknoloji alanındaki bir başka fikir adamı Eric Drexler'dir. Drexler 1979 yılında Fenyman'ın atomik düzenleme ve nano fabrikalar konuşmasında karşılaştılar. Drexler'in "moleküler üretim vizyonun" gelişmesinde Fenyman'ın etkisi olduğu Kaliforniya'daki tüm fizikçiler tarafından kabul görmüş bir gerçektir. 1981 yılında Drexler "Moleküler Mühendislik: moleküler düzenleme için genel uyumluluğun geliştirilmesi" adında ilk makalesini yayınladı. Drexler 1986 yılında "Yaratılış Makineleri" adında kitap yazarak ilk kez bu konu ile ilgili kitap yazma onuruna

erişmiştir. Bu kitabında "nanoteknoloji sonucu olarak dünya ötesinde bir yaşam alanı kurmaya yardım edebilir, denizlerin ötesinde yaşam alanı sağlanabilir, vücudumuzu yenilemek ve yeniden yapmakta kullanabileceğimiz bir adım" olarak nanoteknolojinin ileri zamanlarda neler yapılabileceğini göstermiştir. Drexler bu kitabında nano kelimesini mühendislik tanımıyla metrenin milyarda bir ölçüsü olarak kullanan ilk kişi olmuştur. Drexler, atomları istenilen şekilde koyarak şekil verebileceğini, sonrada birleştirerek kullanabileceğini öngörmüştür. Moleküler üretimde bu basit görüşü uygulayarak, Drexler kömürü elmasa dönüştürebileceğini ve tuzdan bilgisayar cipi üretebileceğini savunmuştur [2].

Bu kitabın yayınlanmasından sonra Drexler, üretim vizyonunu sunacağı en iyi yolun kendi enstitüsünü kurmak olduğunu düşündü. Yararlı nanoteknoloji uygulamalarını amaç edinen Foresight enstitüsünü kurdu. Nanoteknoloji alanına ilgi duyan ve kendi yeteneğini ispat etmiş bilim adamları, dünyanın dört bir yanından enstitüye başvuru yapmış ve çalışmaya hak kazanmışlardır. Enstitüde ilk defa nanoteknoloji alanında ders açılmış ve ilk dersi veren kişi olma onuruna Drexler erişmiştir.

Başarılı bir bilim adamı olan Richard Smalley gibi birçok bilim adamı Drexler'e büyük bir ilgi duymuştur. Rice Üniversitesinde çalışan Smalley'e, üniversitenin en yetkili organları tarafından nanoteknolojiye olan ilgisi nedeniyle Drexler'in kitabı hediye edilmiştir. Smalley, diğer bilim adamları gibi Drexler ile birlikte uzun süre çalışmasına rağmen, bu kitabın yanlış olduğunu ve bu yeni alanda devamlı çalışma yapıldığını ileri sürmüştür.



Şekil.1.1. Richard Fenyman, Eric Drexler, Richard Smalley

Richard Smalley'in öncülüğünde bazı bilim adamları Drexler'in moleküler üretim görüşünün imkansız ve zararlı olacağı yönünde eleştirileri dile getirmişlerdir (Şekil 1.1). Smalley bir açık oturumda "sen ve senin çevrendeki insanlar sizin geleceğinizin dünyamız üzerindeki gerçek riskten ve sizin hayalinizdeki kendi kendini kopyalayabilen mekanik nano robotlar gibi canavarların olabileceğinden çocuklarımızı korkutmuşsunuzdur." diye sert bir dille eleştirmişlerdir. Drexler'in radikal görüşünün tersine, Smalley nanoteknolojinin çok daha pratik ve ulaşılabilir düzeyde kullanılabilir olduğunu savunmuştur.

Sonuç olarak, Smalley gibi bilim adamlarının akademik eleştirileri sayesinde, Nanoteknoloji, pratik üretim ve üretim dışı faaliyetleri birlikte kapsayan geniş bir alanda Drexler'in moleküler üretim vizyonu üzerine evrimleşmiştir.

Drexler'in moleküler üretim vizyonunu eleştirenler sayesinde nanoteknolojinin geniş alana yayılması, üç önemli gelişmeye yardımcı olmuştur.

Bunların İlki, Binning ve Roher'in 1981 yılında icat ettikleri taramalı tünelleme mikroskobudur (STM). Bu teknoloji ile birlikte çeşitli atomlar ilk defa net bir şekilde tanımlanabilmiştir. Bu buluş nanoteknoloji alanındaki gelişmeler için gerekliydi, çünkü daha önceki kavramlar için öngörülebilir ve test edilebilir adım olmuştur. Bu mikroskobun da en önemli sınırlayıcı yanı iletken malzemelerin kullanılması gerekmiştir.

STM organik molekül gibi iletken olmayan maddeleri resmedemediğinden, 1986 yılında atomik kütle mikroskobu (AFM) Binning, Quate&Gerber tarafından icat edildi. Bu buluş Rice üniversitesinde 1985-1986 yılında keşfedilen 60 karbonlu fullerenlerin çalışılmasıyla tamamlanmıştır.

Sonuçta bu iki başarılı icat ile, nanoteknoloji Drexler'in test edilmeyen görüşü ve kavramsallıklarından daha çok bilimsel metotlara doğru gelişebilmiştir.

Mikroskobun gelişmesiyle oluşan bu genel eğilim IBM'in devrimci lideri Don Eigler'in sergisine de etki etmiştir. Don Eigler zenon atomlarını IBM harflerini oluşturacak şekilde nikel yüzeye işlemiştir. Eigler ve onun araştırmacı ekibi basit atomları işlemeye çalışarak nanoteknoloji alanında ilerleme kaydetmiştir. Bu yüzden Drexler evrensel montajın mümkünlüğünü tasarlarken, Eigler gerçekçi ve ulaşılabilir seviyede

nanoteknoloji araştırmalarına odaklandı. Bu etkiden dolayı, nanoteknoloji araştırmacıları Drexler'in görüşünden uzaklaşarak Eigler'in yolunu takip etmişlerdir.

Artık yol gösterecek fikirler ve ölçüm aletleri hazırdı. Dünyadaki nanoteknolojik hareketler daha doğru bir şekilde incelenmeye başlanmış, nanomalzemeler dünyadakilerine benzer bir şekilde kopya edilerek üretilmeye başlanmıştır.

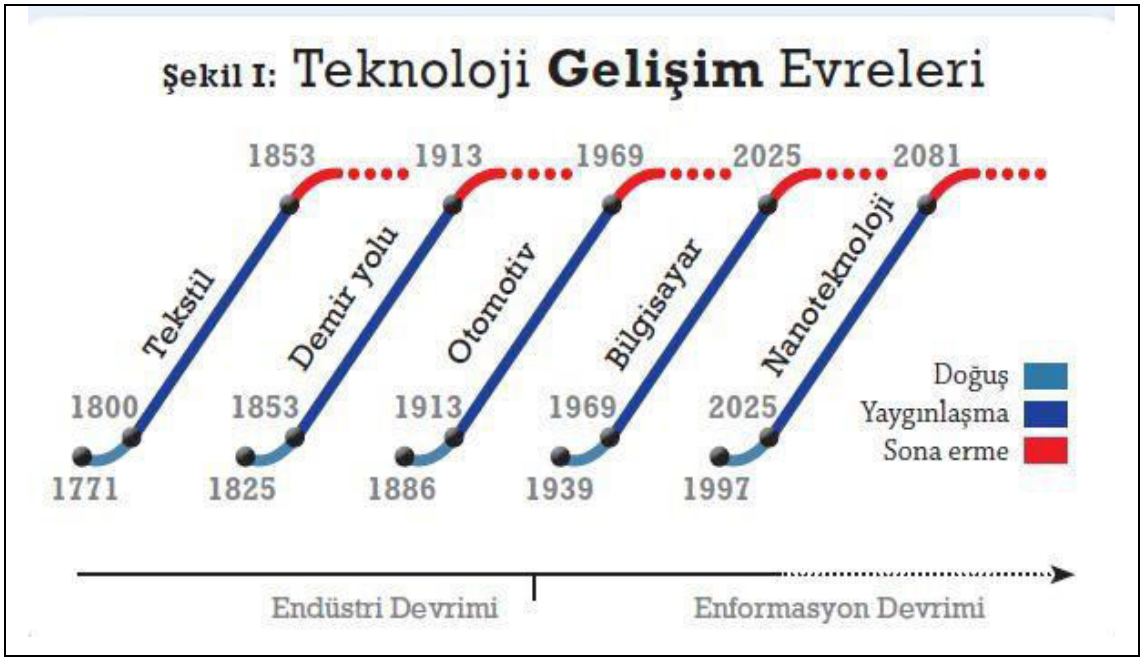
İlk bulunan nano yapılar 60 karbonlu fullerenler (buckyballs) olmuştur. 1985 Yılında, Rice Üniversitesinden Richard Smalley ve Robert Curl, Sussex Üniversitesinden Harry Kyoto tarafından bulunmuştur. Daha sonra karbon nanotüpler bulunmuştur. Karbon nanotüpler 1991 yılında Japonya da NEC araştırmacıları tarafından tek duvarlı olarak keşfedilmiştir. Ardından çok katmanlı olarak üretimi gerçekleştirmişlerdir.

Tekstil için önemli olan bir diğer nanoyapı olan dendrimerler 1985 yılında Tomalia tarafından önerilmiştir. Bu yapılar 2001 yılından itibaren kademeli moleküller olarak daha fazla kullanım alanı bulmuştur [3]. Günümüzde bir atomu yerinden koparabilmek için gerekli kuvvetin ölçümü yapılabilmektedir.

Bu teknolojinin belli bir süre daha devam edip daha sonra bir yerde duracağını söyleyenler büyük bir yanılgı içine düşeceklerdir. Devam eden araştırmalar sayesinde bilim kurgu kitaplarında ve filmlerinde görülen çoğu olayların bir gün gerçekleşebileceğini bu teknoloji en net şekilde gösterecektir.

1.2 Tanımlar ve Önemi

İnsanoğlunun doğal yaşama uyum sağlayabilmesi, refah içinde yaşayabilmesi için bir çok konuda araştırmalar yapmış, bu araştırmalar neticesinde bilimsel ve teknolojik anlamda gelişmeler elde etmiştir (Şekil 1.2). Bilimsel olarak geçerliliği kanıtlanmış olan bu gelişmeler, insanoğluna sağlıktan ulaşıma her alanda teknolojik olarak yardım etmiştir.



Şekil 1.2. Teknoloji gelişim evreleri

İnsanlar her zaman daha pratik teknolojik araçlar yapma isteğiyle önce makro, sonra mikro ve şu anıda içine alan nano serüveni geçirmiş ve geçireceklerdir.

Nano kelimesinin yunanca da karşılığı cüce anlamına gelmektedir. Fiziksel büyüklük açısından nano metrenin milyarda biridir. Bir nanometre yaklaşık 2 ila 3 atomun yan yana dizilmesiyle oluşabilir [4].

Nanobilim, nanometre ölçeğinde madde ve enerjiyi inceleyen bilimdir. Önemi, nanometre ölçeğinde fizik kurallarının farklı işlemesinden ve maddeyle enerjinin bu ölçekte farklı özellikler taşımalarından kaynaklanmaktadır. Parçacıklar yeterince küçük olduklarında ve nanoparçacıklar olarak nitelendirilebildiklerinde, mekanik özellikleri ve ışıkla diğer elektromanyetik ışınımların bunlarla etkileşimi değişir. Nano ölçekteki malzemeler, kütlesel malzemenin özelliklerinden ya da malzemenin moleküler haldeki özelliklerinden çok farklı olan yeni özelliklere sahiptirler. Yüzey davranışı, kütlesel malzeme davranışlarını baskılar. 100 nanometreden daha küçük boyutta olan malzemeler, kütlesel halde olan malzemelere göre toplam hacimlerine göre çok büyük oranda yüzeye sahiptirler [4].

Nanobilim, Hem küçük moleküller olan, hem de tüm boyutlarıyla makroskopik olan sistemlerinkinden çok farklı (genellikle yararlanılabilecek sıradışı ve beklenmeyen yönlerde) dinamik özelliklere neden olan nanoskopik (1– 100 nm) uzamsal boyutların

en az birine sahip olan sistemlerin yapılarını, dinamiklerini ve özelliklerini inceleyen bilimdir [5].

Nanoteknoloji, aşağı yukarı 1 – 100 nanometre aralığında olan boyutlardaki maddenin incelenmesi ve işlenmesidir. Bu boyutlarda yapılan bu çalışmalarda gerçekleşen benzersiz fenomenler, yepyeni uygulamalara olanak sağlamaktadır. Nano-boyuttaki bilimi, mühendisliği ve teknolojiyi kapsayan nanoteknoloji, maddenin bu boyut ölçeğinde görüntüleme tekniğini, ölçümünü, modellemesini ve manipülasyonunu içermektedir. Nano-boyutta, malzemelerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri, tek tek atomların ve moleküllerin ya da kütlesel haldeki malzemenin özelliklerinden temel olarak ve yararlı bir yönde farklı olmaktadır. Nanoteknoloji alanında AR-GE, bu yeni özelliklere sahip olan gelişmiş malzemeler, aygıtlar ve sistemlerin anlaşılması ve yaratılmasına yönelmiştir [6].

Tablo 1.1. Makro ölçekli teknolojiler ve nano ölçekli teknoloji kıyaslaması [7]

Makro-Ölçekli Teknolojiler	**Nano-Ölçekli Teknolojiler**
Klasik sürekli fizik	Kuantum fiziği
Katı faz özellikleri	Bağlama Özellikleri
Egemen kütlesel özellikler	Egemen yüzeysel özellikler
Geleneksel malzemeler/karışımlar	Yeni bileşik ve karışımlar
Klasik yukarıdan aşağıya yaklaşım	Kendiliğinden düzenlenerek birleşme
İstatistiki topluluklar	Tek tek parçacıklar
Elverişli yüksek enerji aralığı	Termal dalgalanmalı enerji aralığı
Orta derecede alan kuvveti	Aşırı derecede yüksek alan kuvveti

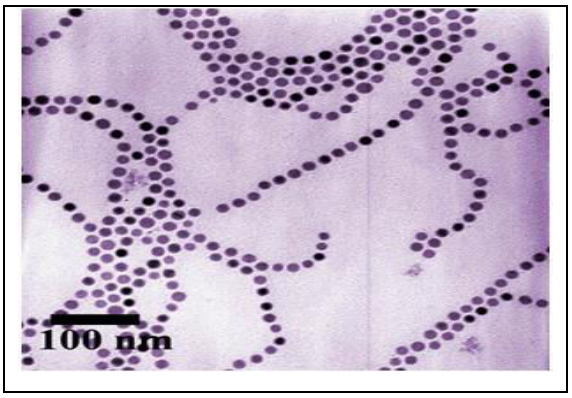
Nano boyutu bu kadar benzersiz kılan, mikro boyutlarından farklı olarak, malzemelerin nano boyutlarında atomlar arası kuantum etkilerinin devreye girmesinden dolayı farklı fiziksel ve kimyasal olayların meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. Nanoteknolojiyi bu bağlamda açıklayan üç ana kavram vardır;

1. Boyut: 1 ila 100 nm arasında boyutlara sahip olan nanoyapıların araştırılması ve teknolojilerinin geliştirilmesi

2. Davranış: nanoteknolojide üretilecek olan yapılar çok küçük olduğundan kuantum etkisi devreye girecektir. Fiziksel davranışları mikro yapılara göre çok farklı olacaktır.

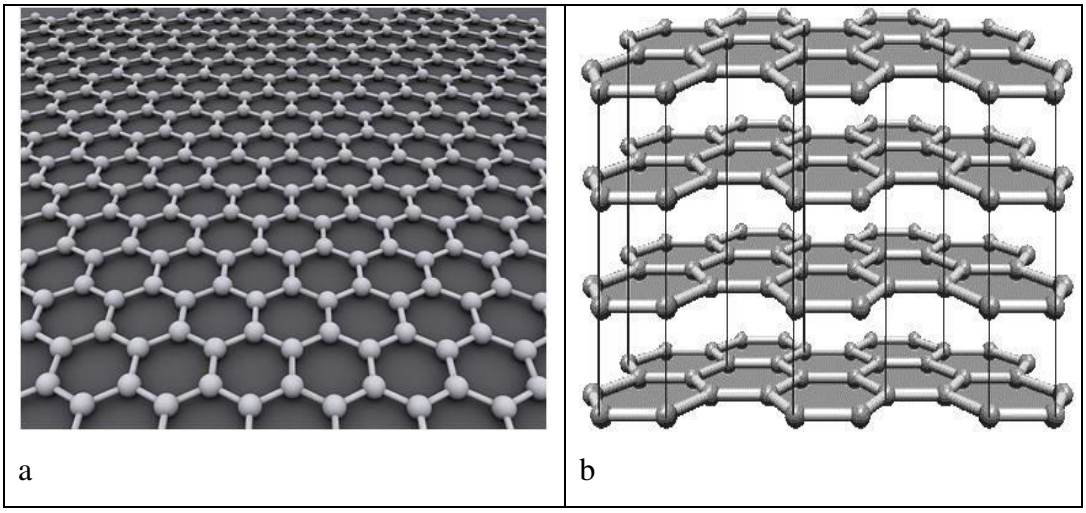
3. Atom boyutunda işleme: nanoteknoloji atomik ölçekte kontrol yeteneğinin geliştirilmesi gerekmektedir [9].

Atom boyutunda işlemeye geçilebilmesi için ilk önce nanoparçacıkların anlaşılması gerekmektedir. **Nanoparçacık**, bir maddenin taşınımı ve özelliklerini gösterebilmesi açısından parçalanabileceği en küçük birimdir. Nanoparçacıkların ortalama yarıçapları 100 ila 2500 nm arasında değişmekte, daha inceleri 1 ila 100 nm arasında olabilmektedir (Şekil 1.3). Parçacık çapının küçülmesiyle makro parçacıklara göre renk gibi fiziksel özelliklerin çoğu değişmektedir. Örneğin altın farklı boyutlarda farklı renklere sahip olabilmektedir.



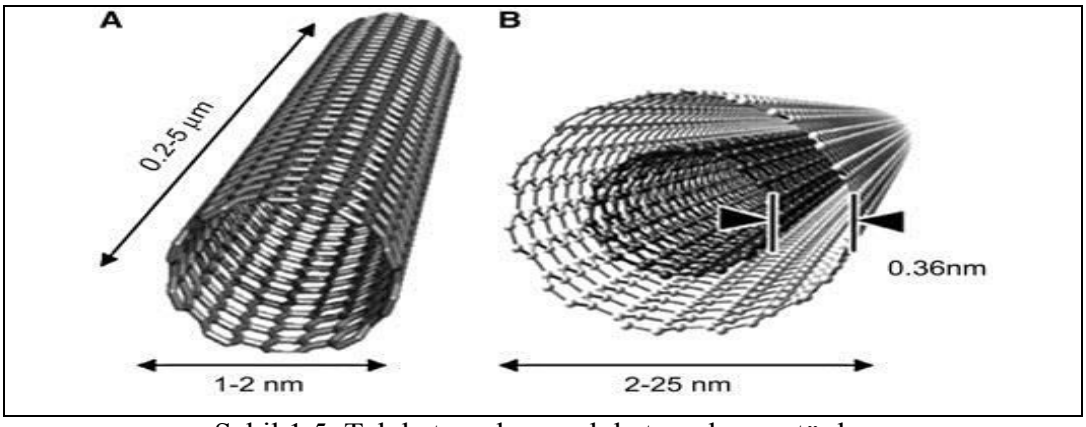
Şekil 1.3. Nanoparçacık görünümü

Bir malzemenin şekil olarak eni, boyu ve kalınlığı gibi 3 boyutlu bir şekli bulunmaktadır. Eni ve boyu farklı uzunlukta fakat kalınlığı ise 1 karbon atomu boyutundaki malzemeye grafen denir (Şekil 1.4a). Grafit, grafen tabakalarının üste üste zayıf Van Der Waals bağı ile bağlanması sonucu oluşmaktadır (Şekil 1.4b). **Grafen** kalınlığının 1 atom olması nedeniyle seri üretimi oldukça güç bir yapıdır. Üretilmesi durumunda iyi bir iletken olması sebebiyle, küçük ve esnek bilgisayarların yapımı mümkün olabilecektir.



Şekil 1.4. Grafen (a) ve Grafit yapıları (b)

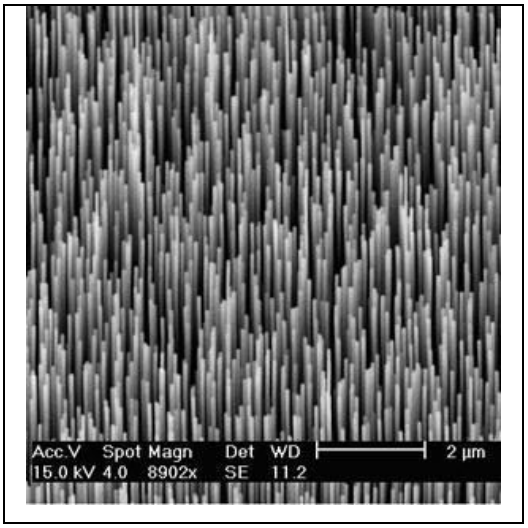
Grafenlerin iki ucunun birleştirilmesiyle tunel şeklinde oluşacak yapılara **nanotüpler** denir (Şekil 1.5). Nanotüpler tek katmanlı ve çok katmanlı nanotüpler olmak üzere ayrılırlar. Tek katmanlı nanotüplerin içi boştur (Şekil 1.5a), çok katmanlı nanotüpler ise iç içe geçmiş tek katmanlı nanotüpler olarak söylenir (Şekil 1.5b). Bu yapıların mekanik olarak dayanımları oldukça yüksektir. Isı iletkenlikleri diğer yapılara göre oldukça yüksektir. Bu özellikleri sayesinde kanserli hücreleri yok etmesi mümkün olabilecek ve çok hızlı transistör yapımında kullanılabilecek yapılardır.



Şekil 1.5. Tek katmanlı ve çok katmanlı nanotüpler

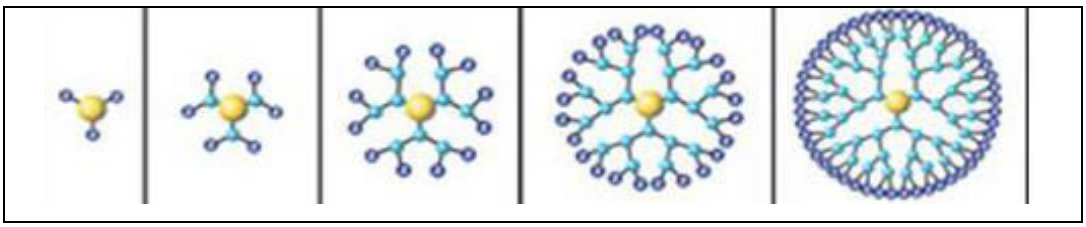
Yaklaşık 10^{-9} metre civarında çapa sahip olan tellere **nanotel** adı verilir (Şekil 1.6). Birkaç nanometre çapa ve istenilen uzunluğa sahip bu nano yapılar kuantum telleri olarak da adlandırılmaktadır. Bu yapıların uzunluk/çap oranı 1000 ve daha üstü olduğundan tek boyutlu olarak düşünülür. Bu teller, olağan dışı fiziksel ve malzeme özellikleri üretimlerinde boyut, geometrileri ve yapılarındaki sınırsız esneklik sayesinde diğer nanoyapılardan üstün bir özelliğe sahiptir. Bu teller sayesinde yapay esnek

elektrik devreleri, yapay kas, esnek güneş pilleri gibi yeni uygulama alanlarında kullanılabilir.



Şekil 1.6. Nanotel görünümü

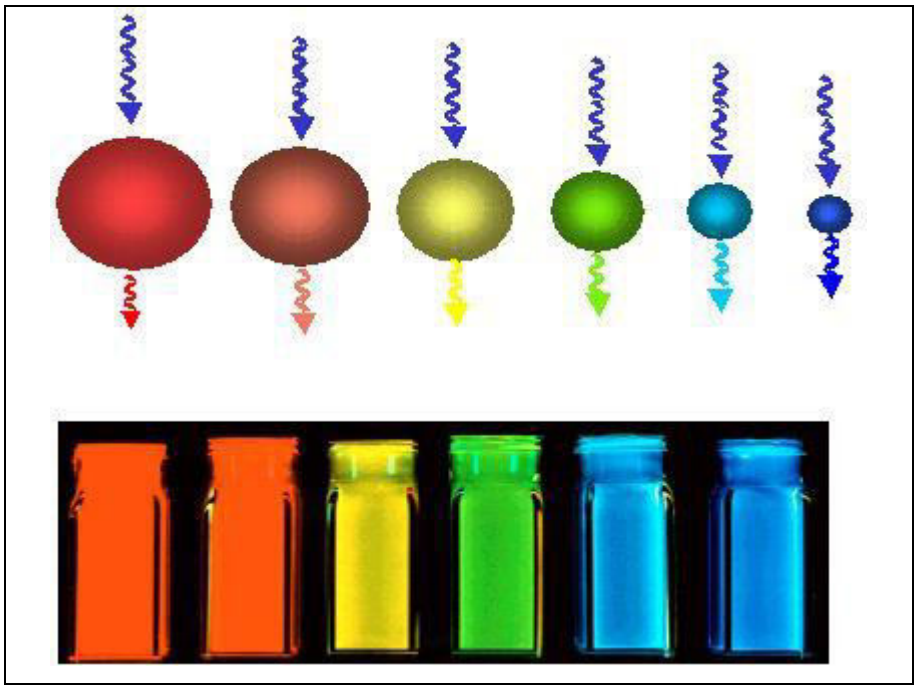
Dendrimeler ya da dendrik moleküller, fonksiyonellikleri kolaylıkla kontrol edilebilen ve değiştirilebilen basit dallı monomer birimlerinden adım adım oluşturulan üç boyutlu sentetik moleküllerdir (Şekil 1.7). Bir çekirdek, tekrarlı bir şekilde dallanmış bir dal birimi ve dış kabuk olarak adlandırılan fonksiyonel gruplardan oluşur [5]. Küre şeklinde oluşları sayesinde yüksek hacimliliğe sahip olan bu yapılar, yüzey alanındaki zincir uçlarının fazlalığı sayesinde oldukça reaktif bir yapıya sahiptir. Yüksek hacim ve yüzey alanı sayesinde çözücü içinde daha aktif olabilen bu yapılar, özellikle tekstil sektöründe boyanması zor olan liflerin yapısına katılarak boyama kolaylığı sağlarken, boyama sırasından boyalı olarak atılan atık suyun içindeki boyar maddenin de geri dönüşümünü mümkün kılmaktadır [10].



Şekil 1.7. Dendrimer görüntüsü

Atom boyutunda işleme derecesinde bir diğer önemli husus da nanoyapılardan oluşacak malzemelerimizin nasıl bir davranış göstereceğidir. Nanoyapılardan oluşacak malzemeler yüzey alanı, kimyasal yapısı, mekanik özellikleri, manyetik özellikleri, optik özellikleri, ve elektriksel özellikleri makro yapılardan daha farklı oluşacaktır.

Kuantum dotlar, 100 ile 1000 atom büyüklüğü arasında yarı iletken kristal parçacıklardır (Şekil 1.8). 1970 yılında teorik olarak bulunan bu yapılar, 1980 yılında üretimi başarılmıştır. Yapay atom olarak da tarif edilen bu yapılar, ışığı farklı dalga boylarında emerek yansıtmaları sayesinde farklı renkte görülürler. Yarı iletken malzemelerden üretilen bu yapılar optikte, elektrik üretiminde, güneş pillerinde, geleceğin bilgisayarlarında kullanımı mümkün olmaktadır [4].



Şekil 1.8. Farklı boyutlarda nano kristaller

Nanoparçacıkların boyutları azaldıkça, **yüzey alanı** daha fazla artacağından yüzey alanı/hacim oranı daha yüksek olacaktır. Bu sayede daha düzgün ve stabil bir yüzey elde edilmiş olacaktır. Yüzey alanındaki bu artış sayesinde yüzey enerjileri de değişecektir. Yüzey enerjisindeki artış sayesinde biyolojik aktiviteleride artacaktır. Bunun en güzel örneği nano gümüş parçacıklarının antimikrobiyel uygulamalar için kullanılması göstermektedir. Özellikle polimerik malzemelerde nanoparçacıkların kullanımı ile daha az malzeme ile beklenilen mekanik performansın yakalanması sayesinde verimlilik artmış olacaktır. Nispeten daha az nanoparçacıkla yüksek alev geciktirici özellik kazandırılabilmekte ve halojenler gibi insan sağlığına zararlı maddelerin kullanımının engellenmesine yardımcı olacaktır.

Parçacık boyutunun nano boyuta düşmesi kuantum etkileşimini ortaya çıkaracağından **manyetik özelliğe** sahip olmayan malzemeleri bile manyetik özellik de

yapabilmektedir. Yumuşak kıvamlı manyetik malzemelerin gelişimi sayesinde küçük boyutlarda, elastik ve daha hızlı veri depolama malzemeleri oluşturulabilecektir.

Nanoparçaların boyutu ışığın kritik dalga boyundan daha küçük olduğu durumda **saydam** bir malzeme elde edilme olanağı sağlamaktadır. Bunun yanında çeşitli maddelerin nanoboyutta çapının azalması sayesinde saydamlığın yanı sıra farklı fonksiyonel özellik de katılabilmektedir. Örneğin gümüş partikülleri hem antimikrobiyel özellik sağlarken hem de saydam olması kumaşlara daha iyi modifiye imkanı sağlamıştır [5].

Nanoyapılı fonksiyonel ve **iletken** polimerik yapılar günümüzde kullanım alanı gittikçe artan malzemeler olarak karşımıza çıkmaktadır. Diğer iletken maddelerin sert ve esnek olmayışları bu malzemelerin kullanımını ön plana çıkarmıştır (Tablo 1.2). Özellikle tekstil alanında kullanımına imkan sağlayacak olan bu yapılar, elektromanyetik kalkanlama, soğurma panelleri, antistatik tekstil malzemeleri ve sensör yapımında kullanım alanı bulmaktadır (Tablo 1.2).

Mekanik performansı etkilemeden yüksek **termal iletkenlik** sağlayabilen nanoyapılar özellikle spor müsabakalarında sporcuların giydiği formalarda etkin bir şekilde kullanım imkanı vermiştir. Camsı geçiş sıcaklığı oldukça yüksek olan polimer cipslerin camsı geçiş sıcaklığını düşürerek maliyeti düşük ürünleri elde edilmesine olacak sağlayabilmektedir [5].

Tablo 1.2. Nano yapıların yüzey özellikleri ve uygulamalarına örnekler [5]

Yüzey Özellikleri	Uygulama Örnekleri
Mekanik özellikler (örneğin triboloji, sertlik, çizilmeye dayanırlık)	Mekanizmaların ve ekipmanların yıpranmadan korunması, yumuşak malzemelerin (polimerler, ahşap, dokumalar vs.) mekanik korunması
Islanma özellikleri (örneğin antiyapışkan, hidrofobik, hidrofilik)	Üzerine yazılamaz, buruşmaz, Lotus-etkisi (kir tutmama), tekstil ve seramikler için kendi kendini temizleyen yüzeyler
Termal ve kimyasal özellikler (örneğin ısı dayanıklılığı ve yalıtkanlık, paslanmaya dayanırlık)	Mekanizmalar ve ekipmanlar için paslanma koruması, türbinler ve motorlar için ısı dayanırlığı, termal yalıtıp ekipmanı ve inşaat malzemeleri
Biyolojik özellikler (biyo-uyumluluk, anti-infektif)	Biyo-uyumlu implantlar, antibakteriyel tıbbi gereçler ve yara pansuman malzemeleri
Elektronik ve manyetik özellikler (örneğin manyeto-dayanıklılık, dielektrik)	Transistorlar, manyetizmaya dayanıklı sensörler ve veri hafızası için olağanüstü ince yalıtkan maddeler
Optik özellikler (örneğin antiyansıma, foto-elektro kromatik)	Foto ve elektronik camlar, anti-yansıtıcı ekranlar ve güneş pilleri

1.3 Nano Boyutu İnceleme ve Araçları

Duyu organlarımız çevreyi algılayabilmemizde oldukça fayda sağlamaktadır. Fakat yeni geliştirilen teknolojilerin algılanmasında oldukça yetersiz kalacaktır. Bilim adamları doğayı incelemeleri sırasında duyu organlarımızdan daha öte algılamaya sahip araçların geliştirilmesi için öncelik vermişlerdir. Özellikle atomları yapısını ve özelliklerini algılayabilmeleri için gözden daha net ve daha küçük oranda görüntü alabilen araçların yapımına önem vermişlerdir [8].

1.3.1 Mikroskop

Gözümüzle göremeyeceğimiz nesnelerin mercekler yardımıyla ilk kez 1590 yılında hollandalı **Zacharias Jannsen** teleskopu yapmak suretiyle başladığı bilinmektedir. Şu an kullanılmakta olan mikroskopların temel presibini ise 17. Asırda Hollandalı **Anton van Leeuwenhoek ve** İngiliz **Robert Hooke** bulmuşlardır [11].

Işık mikroskopları gözümüzün gördüğü gibi çalışma presibine sahip olması yani görüntüleme yapılabilmesi için ışığa ihtiyaç duyması yeterince ölçekte büyütme olanağı vermemektedir. Bu dezavantajı yüzünden vakumlu bir ortamda ve ışığa gereksinim

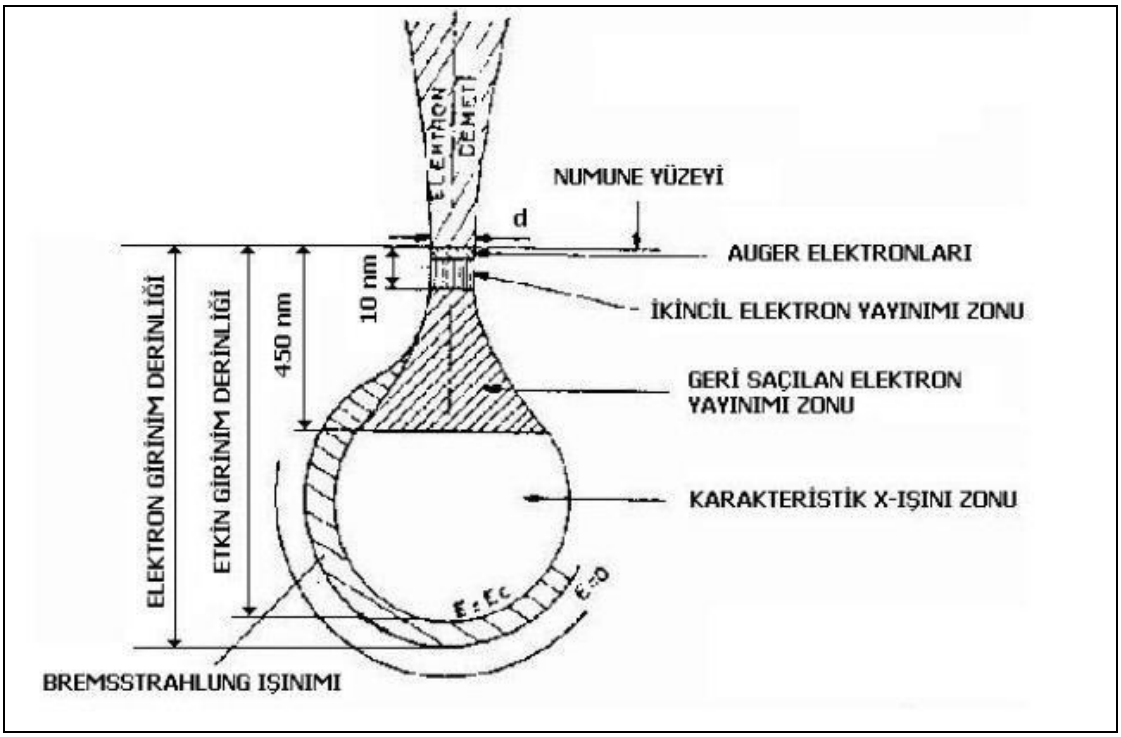
olmadan **Ernst Ruska** ve **Mask Knoll** 1931 yılında elektron mikroskobunu geliştirdiler [11].

Elektron demetinin incelenen malzemenin üzerinden yansıması ile görüntü elde edilebilen mikroskoba taramalı elektron mikroskobu (SEM), elektron demetinin incelenecek malzemenin içinden geçerek görüntü elde edebilen mikroskoba geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) adı verildi [11].

1.3.2. Elektron Mikroskopları

Işık ile görüntü sağlayan mikroskoplarda ışığın aynı dalga boylarında gelmemesi, numune incelemesi için çok yüksek uzunlukların gerekmesi ve görüntüleme gücünün oldukça düşük olması nedeniyle, standart dalga boyunda, görüntüleme gücü yüksek mikroskopların gelişimi sağlanmıştır.

Yüksek hızda elektron gönderimi sayesinden elektron mikroskoplarında görüntü elde edilmiştir. Elektron demeti incelenecek numune ile çarpıştırılmasından dolayı çeşitli elektron saçılımları ve X-ışını yayılımı gözlenerek numune hakkında çok hassas bilgilere sahip olunmaktadır (Şekil 1.9).



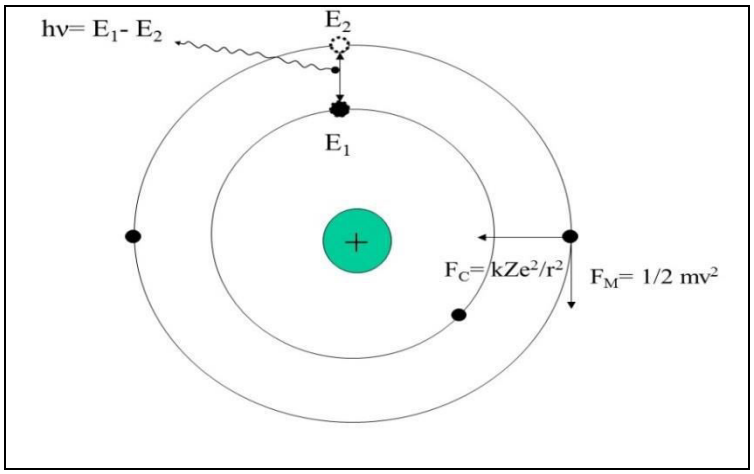
Şekil 1.9. Numuneden elde edilen bilgilerin kaynağı

Bu çarpışma sırasında ortaya çıkan elektronlar ve ışınlar şöyle sıralanabilir:

1. **X-ışınları**: numune incelenmesi sırasında gönderilen yüksek enerjili elektronlar X-ışınlarını 2 yolla oluşturacaktır. Bunlar, (Şekil 1.10);

    - gönderilen elektron numune içerisinden geçerken enerjisini kaybederek X-ışımasına uğrayabilir (Şekil 1.10),

    - gönderilen elektron numune içinde bir elektrona çarparak onu yörüngesinden çıkarır ve dış yörüngedeki bir elektron yörüngeden çıkan elektronun yerine geçerek X-ışıması gerçekleştirir (Şekil 1.10).



Şekil 1.10. X ışıması

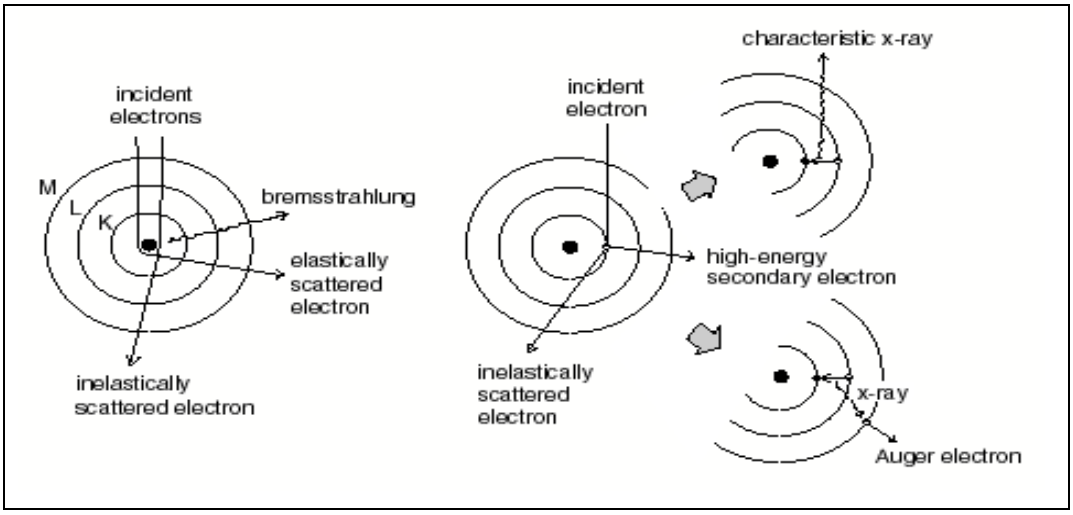
X-ışıması sayesinde numunenin atomları ve bileşimleri hakkında bilgi sahibi olunur.

2. **Birincil elektron:** numuneye gönderilen elektron demeti, numune atomları arasındaki elektrostatik alandan etkilenir. Bu elektron demeti numune içindeki diğer atomlarla bir etkileşim göstermediği için enerji seviyelerinde bir değişiklik olmadan sadece yörüngesi değişerek numuneden çıkar.

3. **Katot ışıması:** numunenin en dış yüzeyindeki atomların elektronik yapısı hakkında bilgi verir.

4. **Auger elektronları:** yüksek enerjili birinci elektronlar, numune atomunun dış kabuğundan elektron atabilir. Dış kabuktan gelecek bir elektron enerji dengesini sağlamak için atılan elektronun yerine gelir. Kabuktan dışarı atılan elektrona Auger elektronu, elektronun dış yörüngeden iç yörüngeye hareket etmesi ile

oluşacak enerji farkından çıkan ışımaya ise karakteristik X-ışıması denir. Bu elektronlar sayesinde numune bileşimi hakkında bilgi sahibi olunur (Şekil 1.11).



Şekil 1.11. Auger elektronu

5. **Geri saçılan elektronlar:** numune içerisine giren birincil elektronların bir ve birçoğu atom çekirdeklerinden geri çıkacaktır. Bir kısmı enerjisini kaybetmeden elastik bir saçılımla çıkacaktır. Diğer bir kısmı ise kısmi enerji kaybından dolayı inelastik şekilde saçılımı gerçekleşecektir. Bu çıkacak elektronlara geri saçılan elektron denir. Bunlar numunenin atomları ve yüzey yapısı hakkında bilgi vermektedir.

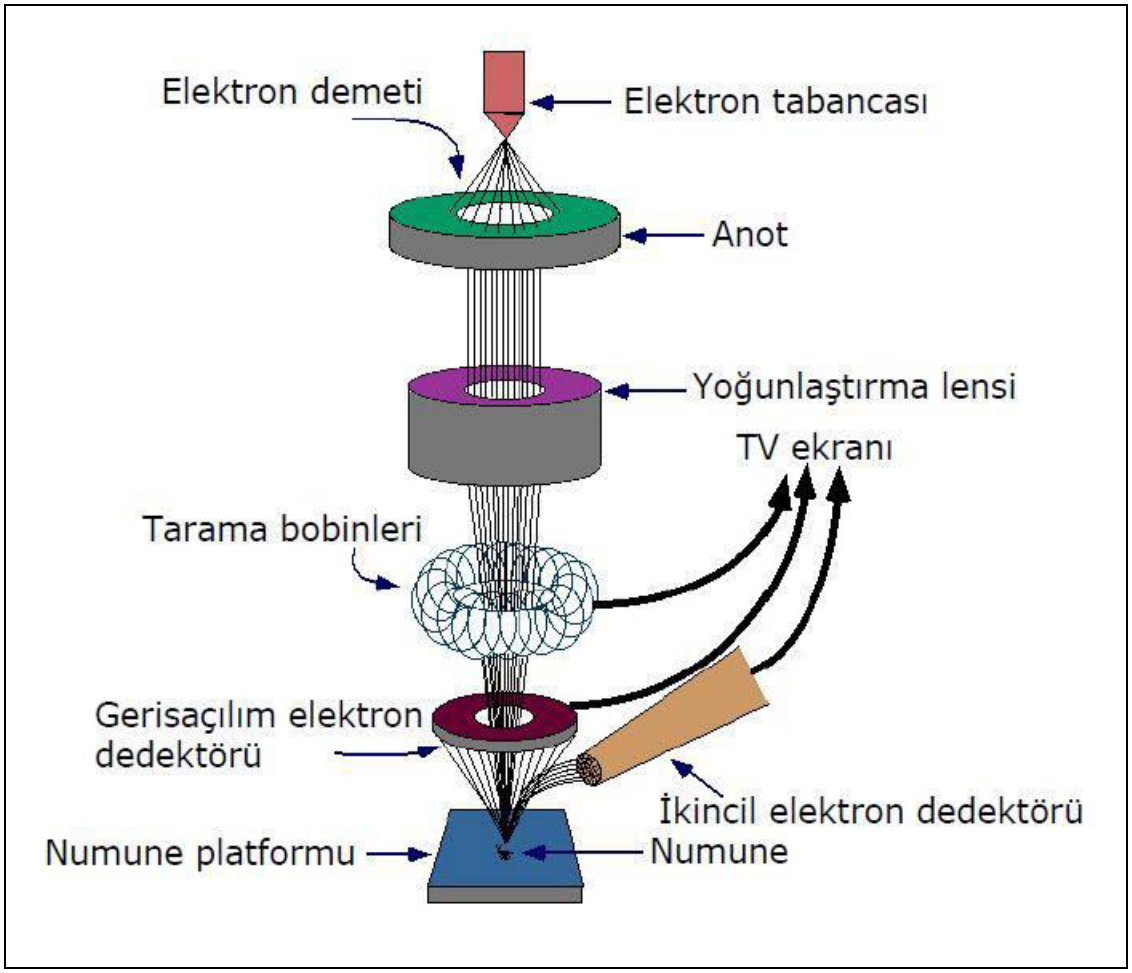
6. **İkincil elektronlar:** numune atomunun dış yörüngesindeki elektronlar birincil elektronların inelastik bir şekilde çarpması sonucu enerji kazanır ve kendi atomundan çıkar. Bu elektronlara ikincil elektron denir. Malzeme yüzeyi hakkında bilgi vermektedir [12].

1.3.2.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Yüksek çözünürlüklü resim oluşturmak için vakum ortamında elektromanyetik lenslerle inceltilen elektron demetinin numuneye gönderilerek, numunenin analizi gerçekleştirilir. Taramalı elektron mikroskobunda numuneye gönderilen elektron demeti inelastik bir elektron saçılımına uğratılarak numune hakkında bilgi sahibi olunur (Şekil 1.12).

Bu mikroskopta çoğunlukla X-ışınları, ikincil elektronlar, geri saçılan elektronlar, Auger elektronları incelenerek numune analiz edilir. Yansıyan elektronların incelenmesinden dolayı ağır atomlardan oluşmuş malzemelerin incelenmesi daha

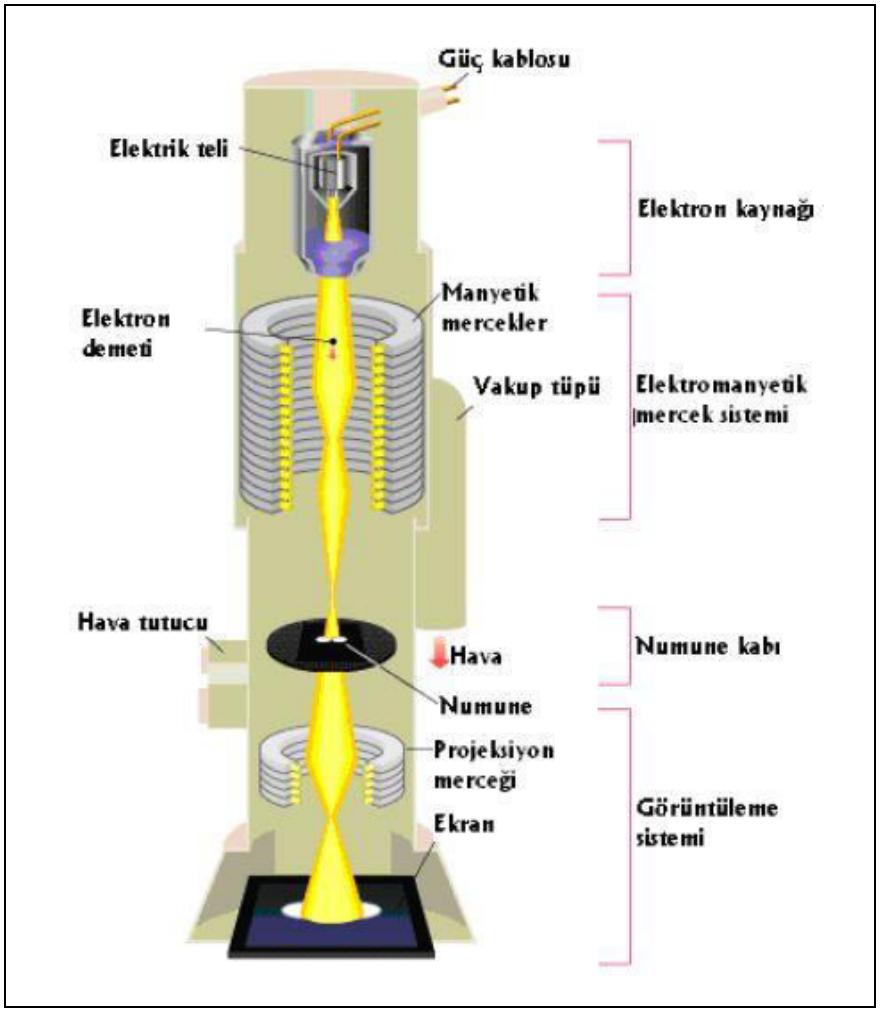
hassastır. Hafif atomlu malzemelerde yüksek hassasiyet vermez. Numune iletken olmamalı, iletken olması durumunda topraklama yapılmasına özen gösterilmelidir.



Şekil 1.12. SEM çalışma prensibi

1.3.2.2 Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM)

Geçirmeli elektron mikroskobunda elektron demeti numunenin içinden geçerek görüntü oluşumunu sağlar (Şekil 1.13). Yüksek enerjili elektron demeti sayesinde numune atomlarının yakınından elastik bir şekilde geçen elektronlar 0.14 nm kadar oldukça düşük boyutta görüntü sağlayabilmektedir. Bu yöntemle elektronların dağılımına bakarak numunenin manyetik özellikleri hakkında bilgi sahibi olunur.



Şekil 1.13. TEM çalışma prensibi

1.3.3 Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM)

Yüzey bilgisini nanometre seviyesinde görüntüleyebilen mikroskop çeşididir. İlk taramalı tünelleme mikroskobu 1981 yılında **Binning** ve **Roher** tarafından üretilmiş ve kullanılmıştır [13]. Gerçek anlamda bir mikroskop olmayıp doğrudan görüntü alınması mümkün olmayan, yüzey bilgisini tarama ve değer işleme yöntemleriyle oluşturulan bir sistemdir (Şekil 1.14).

Bu mikroskoplarda tarayıcı üzerine yerleştirilen metal uç ile yüzey bilgisi elde edilmek istenen numune arasında bir akım oluşturulur. Uygulanan akım sonucu numuneden uca bir elektron akışı sağlanır. Oluşturulan bu tünel akımı sayesinde yüzey topografyası elde edilir. Uç ve numune arasında akım oluşturulacağından STM de kullanılacak numune iletken olmak zorundadır.

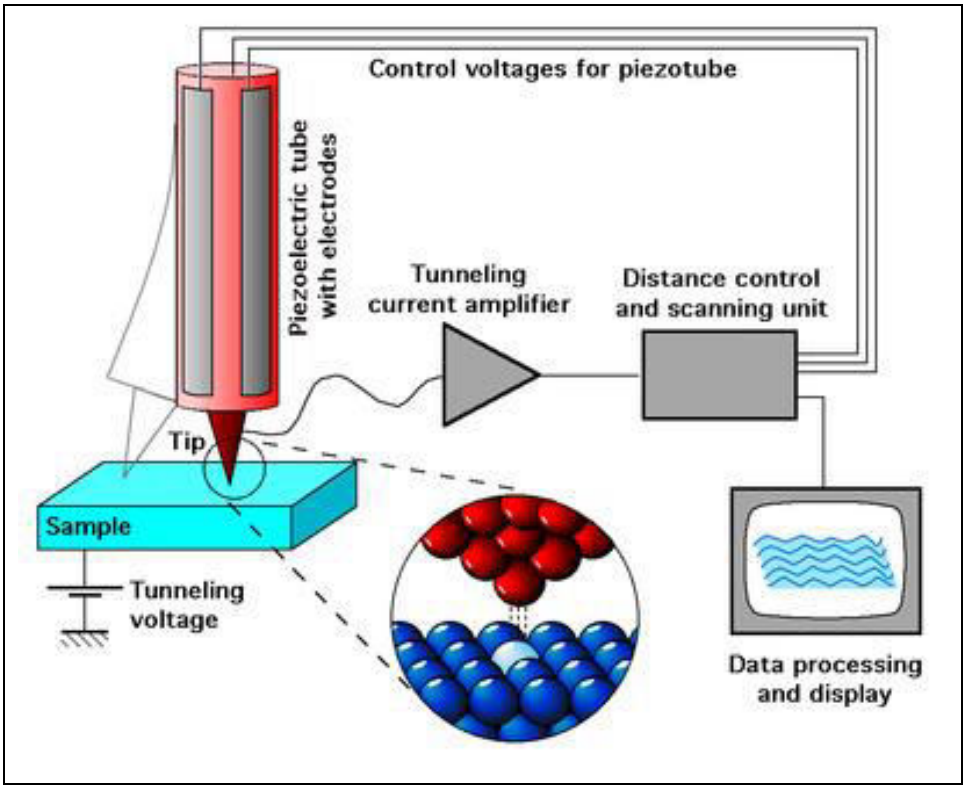
STM iki yöntemle çalışmasını gerçekleştirir (Şekil 1.14):

1. Sabit yükseklik yöntemi
2. Sabit akım yöntemi

Sabit yükseklik yönteminde uç belli bir yükseklikte tutularak, elde edilen tünel akımı kaydedilir. Tünel akımının yüksek olduğu değerde bir tümsek olduğu, akımın düşük olduğu yerde de bir çukur olduğu anlaşılmaktadır. Akım sabit kalıyorsa düz bir malzeme yüzeyi seçilmiş olduğunu göstermektedir.

Sabit akım yönteminde, akımı sabit tutabilmek için ucun aşağı ve yukarı hareket ettirilmesi ile sağlanır. Eğer uc yukarı hareket ediyorsa bir tümsek, aşağıya hareket ediyorsa bir çukur olduğunun göstergesidir [13].

Tünel akımı sağlanabilmesi için genelde kullanılan uç volfram ya da platinyum-iridyum gibi iletkenlerden oluşmaktadır. Yakın bir zamanda da bu uçların yerini karbon nanotüpler almıştır.

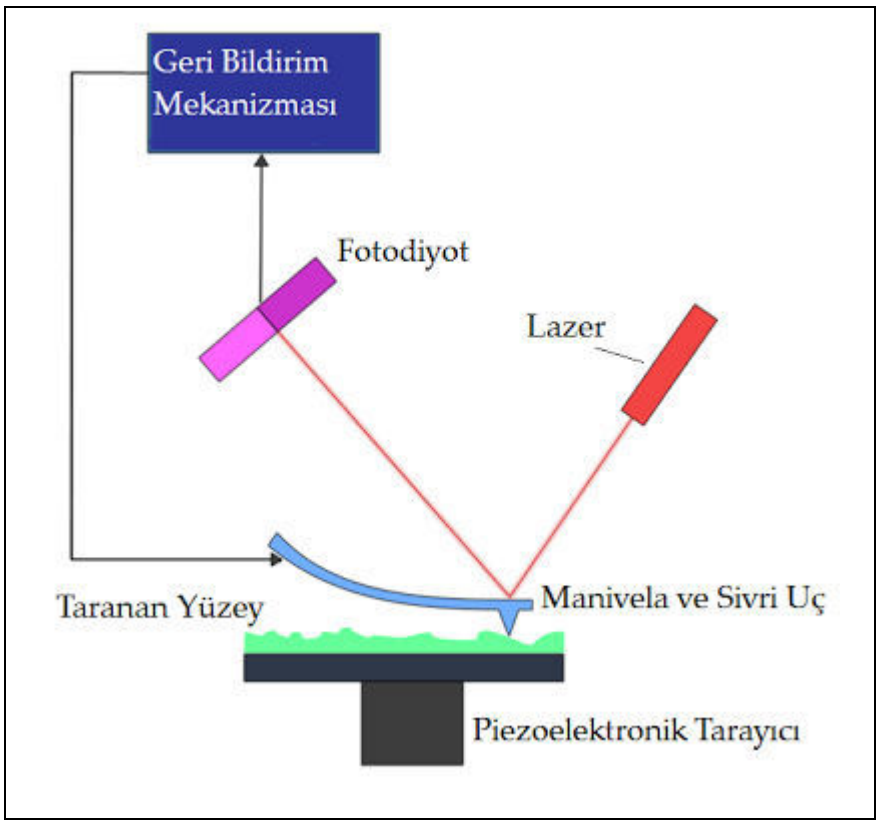


Şekil 1.14. STM çalışma prensibi

Bu yöntem yüzey topografyasını çıkarmasının yanında, **Dr. Eigeler'in** ispatladığı gibi STM ucuyla bir atomun başka bir yere taşınabileceği ve akım şiddetiyle atom anahtarlarının yapılabileceğini göstermiştir. Böylece 20. Y.Y. son çeyreğinde nanoyapıların atomsal düzeyde tasarlanarak sentezlenebileceği bir devir başlamıştır.

1.3.4 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Tünelleme mikroskobunda tünel akımı sayesinde görüntü oluşurken atomik kuvvet mikroskobunda atomik kuvvetler sayesinde görüntü elde edilmektedir (Şekil 1.15). Taramalı tünelleme mikroskobunda iletken malzemelere ihtiyaç duyulurken, AFM bu dezavantajı barındırmamaktadır. Numune incelemesi yapılırken numunede hasar oluşturması AFM'nin temel dezavantajıdır.



Şekil 1.15. AFM çalışma prensibi

AFM üç yöntem ile çalışabilmektedir:

1. Çekici yöntem: eğer manivela ile yüzey arasındaki mesafe çok fazla ise yüzey manivelayı çeker. Yüzey ile manivela arasındaki mesafe 10 ila 100 Å arasındadır. Atomik kuvvet değeri ise 10^{-22} Newton'dur.

2. İtici yöntem: eğer yüzey ile manivela arası mesafe 10 Å'den daha az ise yüzeyle temas halindedir. Atomik kuvvet değer 10^{-6} ila 10^{-9} Newton arasında olabilir.

3. Tıklama yöntemi: itici ve çekici yöntemlerin karışımıdır. Manivela yüzeye dokunup çekilmesi ile bir tıklama hareketi gerçekleşir.

İtici yöntemde manivela numuneye değmediği için yumuşak numunelerde kullanılabilir fakat çözünürlüğü düşüktür. Çekici yöntemde manivela numuneye deydiği için zarar verir fakat çözünürlüğü yüksektir. Tıklama yönteminde daha az numuneye zarar verir ve çözünürlük itici moda göre daha yüksektir.

Manivelanın ucundaki ucun değiştirilmesi ile numunenin topografyasından başka elektrostatik, manyetik, kimyasal vb. özellikleri de incelenebilmektedir.

Manivelanın üst kısmı ayna gibi pürüzsüz bir yüzey ile kaplanması ile optik yansımalar daha belirgin hale gelmekte ve manivelanın hareketi daha kolay bir şekilde kaydedilebilmektedir [14]. STM ile AFM özelikleri Tablo 1.3'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 1.3. STM ile AFM özelliklerinin karşılaştırılması

STM	**AFM**
Düşük Çözünürlük	Yüksek Çözünürlük
Hızlı Görüntü eldesi	Yavaş Görüntü eldesi
İletken numune gereksinimi	İletken olmasında gerek yoktur
2 boyutlu görüntü	3 boyutlu görüntü
Sadece vakumlu ortam	Açık hava ve sıvı ortamda çalışabilir
Yüksek yüzey taraması	Dikey menzili kısıtlı
Numuneye zarar vermez	Numuneye zarar verir

1.4 Nanoteknoloji Ekonomiyi Nasıl etkiler

Gelişmiş ülkelerde ekonomi, genel itibariyle üniversiteler ve araştırma merkezlerindeki bilimsel çalışmalardan beslenmektedir. Dolayısıyla ABD'de yüksek teknoloji şirketleri üniversiteler etrafında kümelenmekte ve bu şirketler dünya ekonomisine yön vermektedirler. Son yıllarda kritik sayılabilecek ürünlerle nanoteknoloji ön plana çıkmaya başlamıştır. Örnek olarak, kalp damarlarının iç çeperine kanın yapışıp katman oluşturamadığı, dolayısıyla tıkanmayan stentler bütün dünyaya satılmaktadır. Boston

(ABD) ve çevresinin en büyük gelir kaynağı olan bu ürünün sahip olduğu katma değer dolayısıyla ekonomiye katkısı ders kitaplarına konu olmuştur. Dünya genelinde önümüzdeki 15 yıl içerisinde nanoteknoloji tabanlı ürünlerin piyasa değerinin 3 trilyon dolar olması beklenmektedir [15].

Kalbe takılan eski model stentlerin, kan içinden geçerken taşıdığı besinler nedeniyle bir süre sonra tıkandığından yola çıkılarak, bilim adamlarının nanoteknolojik yöntemlerle üretilen stentler sayesinde bu olay görülmeyecektir. Sadece bu teknoloji için dünyanın dört bir yanına ihraç edilen nano yapılı stentler tanesi 10.000 dolar gibi yüksek bir fiyata satılarak 2004 yılında 3 milyar dolar gelir elde edilmiştir.

Nanoteknolojiyi kritik alan olarak görüp bugün yatırım yapan ülkeler, kısa süre içerisinde meyvelerini toplamaya başlayacaktır. Bu ülkelerden biri olan İsrail, bu teknolojinin önemini yıllar öncesinden kavramış gerekli altyapılarını ve insan gücünü hazırlamıştır. İsrail her yıl gayri safi milli gelirinin %5'e yakın kısmını Ar-Ge yatırımlarına ayırmaktadır. Bu yatırımlar neticesinde 45 nanoteknoloji şirketi kurulmuş ve katma değeri yüksek ürünlerle nanoteknoloji pazarında yerlerini almışlardır. Ülkemizde, yıllık ortalama 3.5 milyar ABD dolarını bulan kaçak akaryakıt sorununu çözmek için açılan ihaleyi İsrail'li bir firma kazanmıştı. Çok ucuza üretilebilen "moleküler akaryakıt marker" dan şirketin yıllık kazancı 25 milyon TL'i bulacaktır [15].

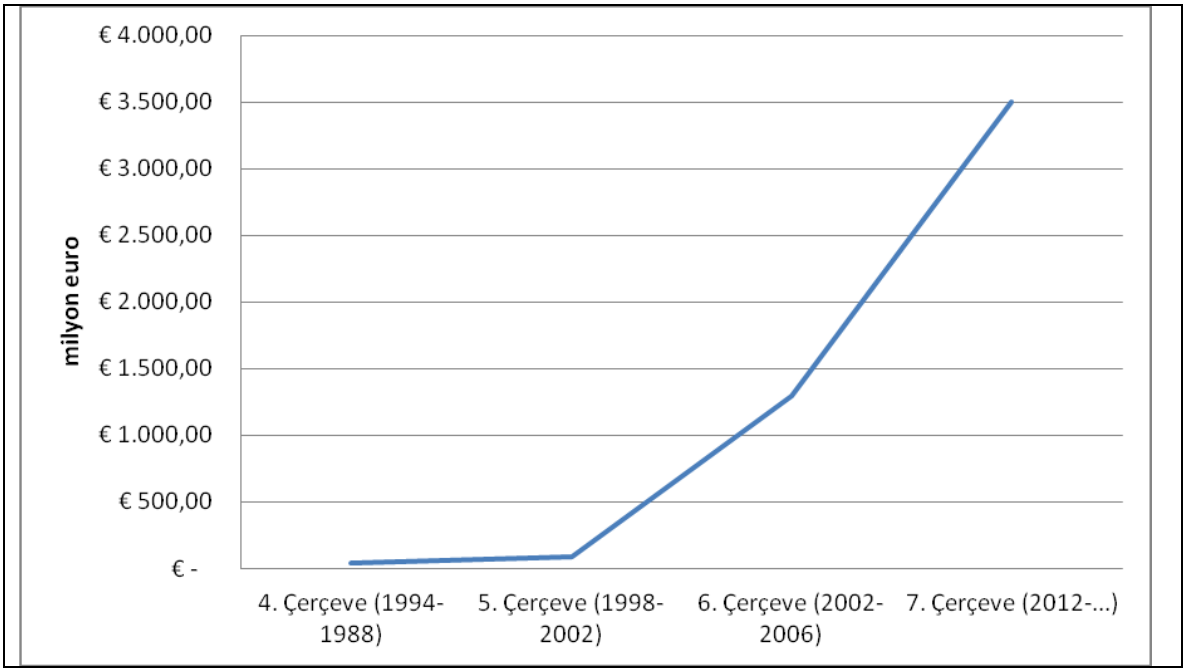
Suyun yetersiz olduğu sıcak ve kurak iklim kuşağında toprakların kalitesinin bozulduğu tuzlu ve alkali toprak koşullarında İsrail yüksek tarımsal üretim gerçekleştirmekte ve bunu diğer ülkelere ihraç edebilmektedir. Bunu yaparken temel kaynağı nanoteknoloji ile üretilmiş tohumlar sayesinde elde etmiştir. Bu sayede 2013 yılında toprağı verimli diğer ülkelere nazaran daha fazla tarımsal gelir elde etmiştir [16].

1.5 Dünyada Nanoteknoloji

1.5.1 Avrupada Nanoteknoloji

Özellikle İngiltere, Almanya, Fransa, İsveç ve Hollanda'nın güçlü gözüktüğü Batı Avrupa'da İngiltere Ulusal Fizik Laboratuarı ve DTI tarafından 1986 da başlatılan Ulusal Nanoteknoloji Girişimi (NION) ile nanoteknoloji de erken bir başlangıç yaptı. Önce Nano teknoloji enstitüsü kuruldu ve "1998–2002 Öngörü Programı" nanoteknolojiyi stratejik bir ilgi alanı olarak ilan etti. Ulusal girişimlerin yanında tüm Avrupa'yı kapsayan programlar yürürlüğe sokulmuştur. Nanoteknoloji,

2000 yılının ekim ayında öncelikli araştırma alanı olarak belirlenen Avrupa Birliği'nde, 1994-1998 yılları arasında 4. Çerçeve programı kapsamında sadece 80 firma desteklenmiş ve 45 milyon euro ayrılmış, 1998–2002 arasında 82 milyon euro ayrılmış, 2002–2006 yılları arasında kapsayan 6. Çerçeve Programında 3. sırada nano teknolojiler ve akıllı malzemeler kapsamında ise 1,3 milyar euroluk kaynak kullanılmıştır. 2012 yılında AB 7. çerçeve programında desteklenecek temalar arasında 4. sırada bulunan nanobilimler, nanoteknolojiler, malzeler ve yeni üretim teknolojileri kapsamında 3.5 milyar euro ayrılmıştır [19] (Şekil 1.16).



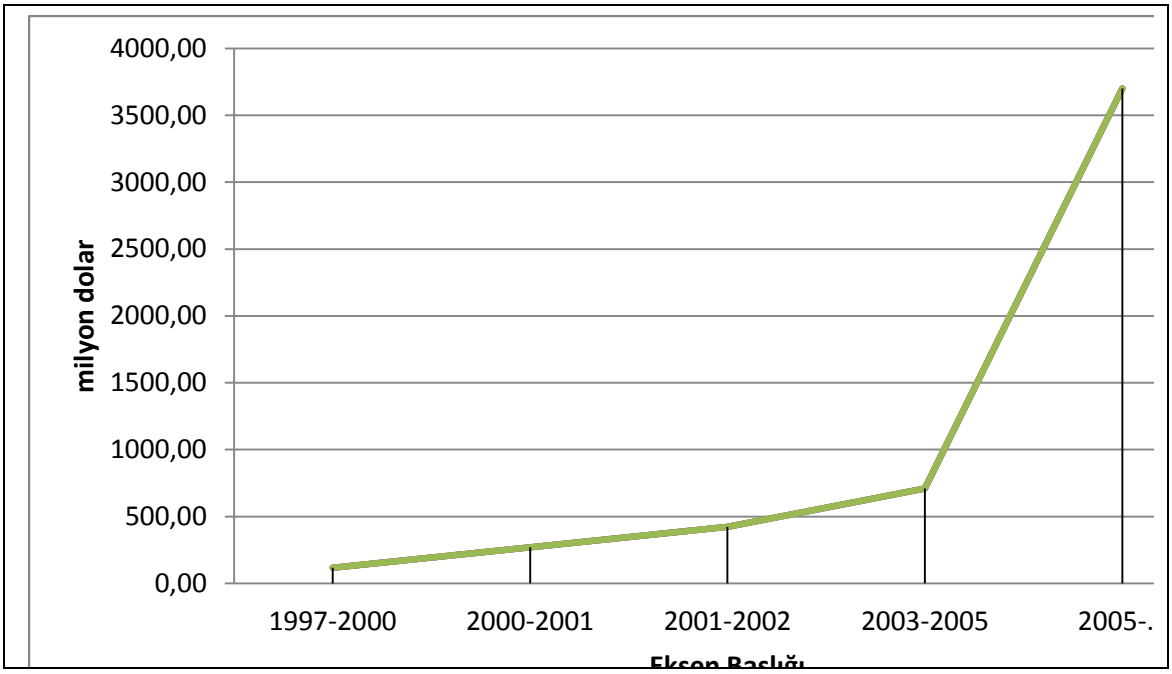
Şekil 1.16. AB'nin nanoteknolojiye ayırdığı bütçe (Milyon Euro) [17]

Dünya genelinde 2009-2012 yılları arasında patent sayılarına göre ilk 10'a giren Avrupa ülkelerine bakacak olursak sırasıyla;

- Dünya sıralamasında 4. Avrupa sıralamasında 1. olan Almanya
- Dünya sıralamasında 6. Avrupa sıralamasında 2. olan Fransa
- Dünya sıralamasında 8. Avrupa sıralamasında 3. olan İngiltere'dir.

1.5.2 ABD'de Nanoteknoloji

2000 yılında Başkan Clinton'ın onayladığı ve hücum edercesine başlanılan "Ulusal Nanoteknoloji Girişimi" dünyanın dikkatini bu alana çekti. 1997 de 116 milyon dolar olan hükümet desteği 2000 yılında 270 milyon dolar ve 2001 yıllında 422 milyon dolar olarak onaylandı. 2002 için 520 milyon dolarlık bir bütçeye karşılık 2003 yılında 710 milyon dolar öngörülmüştür. 2003 yılında Başkan Bush, 2005 yılından geçerli olmak üzere 4 yıl boyunca nanoteknolojiye 3,7 milyar dolar ayrılacağını ifade etmiştir (Şekil 1.17).



Şekil 1.17. ABD Nanoteknolojiye ayırdığı bütçe (milyon dolar)

Dünya genelinde patent sıralamasında 2009 yılından bu yana ABD sürekli birinciliği elinde tutarak nanoteknoloji konusunda dünyaya öncü olmuştur. 2009 yılında 12879, 2010 yılında 15230, 2011 yılında 14562, 2012 yılında 15695 patent sayısı ile 2009 yılından bu yana hep ilk sıralarda yer almıştır.

ABD 2011 yılında başlayan ve 3 yıllık dönemi içine alan “Ulusal Nanoteknoloji Strateji Planında”, nanoteknoloji vizyonu sanayi ve teknoloji alanında yararlı toplumsal devrime yol açan nano ölçekte maddelerin kontolü ve anlaşılabilmesi için bir gelecek olarak tanımlamıştır (2011 NNI). Bu stratejik planda;

1- Dünya çapında ileri bir nanoteknoloji araştırma ve geliştirme programını sağlamak,
2- Ticari ve kamu yararı için ürünlere yeni teknoloji transferlerini teşvik etmek,

3- Nanoteknoloji alanında ilerlemek için eğitim kaynaklarını, yetenekli iş gücünü, destekleyici altyapıyı ve araçlarını geliştirmek ve sürdürmek,
4- Nanoteknoloji gelişiminden sorumlu olarak geliştirmek olarak amaçlarını açıklamışlardır.

ABD'de bulunan nanoteknolojide aktif büyük şirketler Dow Chemical, Mobil, Hewlett Packard, IBM, Chevron, Dupont ve diğerleridir. NASA'ın yeni gözdeleri "Nano-uydular" ve üzerinde çalışılan bu nanoteknoloji ürünü modeli 30 cm çapında ve 10 cm kalınlığında bir silindirdir. 2007 yılında çok sayıda nano uydu ayrıntılı ölçümleri yapmak üzere dünyanın manyetosfer alanına gönderilmesi planlanmıştır. Amerikan ordusu ise askerleri neredeyse görünmez yapan, insanüstü kuvvet veren ve anında tıbbi bakım sağlayan yeni bir askeri üniforma peşindedir. Görevi alan ünlü Massachusetts Teknoloji Enstitüsüdür (MIT). Enstitüye, tehlikeyi sezebilen, mermi ve biyolojik veya kimyasal silahlara karşı koruyabilen zırh geliştirmesi için 5 yıllığına 50 milyon dolar verildi. MIT'e bağlı Askeri Nanoteknolojileri Enstitüsünün Müdürü Ned Thomas "Henüz istediğimiz aşamada değiliz ancak, bu bir bilim kurgu da değil" demiştir. Bunun hepsi "Nanoteknoloji" adı verilen tanecik büyüklüklü malzeme ve cihazların geliştirilmesi ve üniforma kumaşına yerleştirilmesiyle başarılabilecek. "Süperşarjlı ayakkabılar", askerler zıpladıklarında enerjiyi serbest bırakabilir ve onların 6 metrelik bir duvarı aşmalarını sağlayabilir. "Mikroreaktorler", kanamayı tespit edebilir ve basınç uygulayabilir. "Işık saptırıcı malzeme", giyeceği çevre ile uyumlu hale getirebilir. MIT araştırma merkezleri ordu ile işbirliğinden çok daha önce nanoteknoloji fikirleri üzerine çalışmaya başladılar ancak, akıllarında askeri uygulamalar yoktu. Ancak, Ned Thomas devrim niteliğindeki ilerlemeler için temellerin oluştuğunu söyledi. ABD'de pek çok nanoteknoloji enstitüsü ve merkezi açılmış durumda ve sayıları hızla artmaktadır. Ayrıca, bazı üniversiteler "Nanoteknoloji dersleri" vermeye başlamışladır. Sayıları gittikçe artan bu üniversitelerden bazıları Caltech, Harvard, MIT, North Carolina State, Rice, USC ve University of California-Berkley'dir [17].

Nanoteknoloji konulu dersler, ABD de lisans seviyesine kadar indirilmiştir. Nano ölçekli işlemler, nanoyapılı malzeme ve cihazlar, nanobiyoteknoloji, nanoparçacık bilimi ve mühendisliği, nano ölçekli üretim adları altında birçok üniversitede bu doğrultuda lisansüstü eğitim başlamıştır. Ayrıca ABD Ulusal Bilim Vakfı, National Science Foundation (NSF) nanoteknolojide lisans eğitimine 2002 yılı itibarıyla 200

milyon dolarlık kaynak ayırmış, Wisconsin, Cornell, Harvard, Nothwestern gibi çeşitli üniversitelerde eğitim modülleri oluşturmuştur. İlk etapta 10 yerde bu modüller başlatılmıştır [18].

1.5.3 Japonya'da Nanoteknoloji

Japonya, uzun yıllardır nanoteknolojiyi koordineli bir şekilde desteklemektedir. Son yıllarda nanoteknolojiye mali destek ciddi olarak armış olupı, örneğin Bilim ve Teknoloji Bakanlığı (MİTİ) nanoteknoloji talebi nedeniyle 2002 bütçesini %49,3 artışla 31,8 milyar Yen'e çıkarmıştır. Bu alana toplam devlet desteği 1997 de 120 milyon dolar iken 2000 yılında 245 ve 2001 yılında 465 milyon dolar olarak gerçekleşmiştir.Ayrıca, şirketlerin bu konu ile daha fazla ilgilendikleri gözlenmiştir. 194 teknoloji şirketinde yapılan son araştırmaya göre, %43'ü nanoteknolojide AR-GE çalışmalarına başlamıştır. Fuji, Hewlet-Packard Japan, Hitachi, Mitsubishi, NEC ve Sony gibi şirketler AR-GE çalışmalarına yaklaşık 100 milyar Yen katkıda bulunmuştur [19].

1.5.4 Rusya'da Nanoteknoloji

Rusya ile ilgili pek fazla bilgi bulunmamasına rağmen nanoteknoloji alanındaki uygulamaları daha çoğunlukla şöyledir;

1. Boyutları atom ve moleküllerle karşılaştırılabilecek ölçüde elektronik devrelerin yapımı.
2. Bir molekül büyüklüğünde nanoaletlerin, nanorobotların geliştirilmesi.
3. Tuğla ve briket örerek bir binanın yapımına benzer şekilde atom ve molekülleri tek, tek yakalayarak çeşitli maddelerin sentezlenmesi.
4. Bu iki şekilde yapılmaktadır:
    a) Mevcut bir maddenin yapısında atomların düzenini değiştirmek. Karbon yapısını değiştirerek elmas üretmek bu uygulamaya iyi bir örnektir.
    b) Küçük moleküllerden büyük molekülleri sentezleme, buna su ve karbondioksitten, bitkiler gibi, şeker ve nişastayı sentezlemek örnek gösterilebilir.

5. Rusya'da sadece bugünkü yapıda değil, nörolojik yapıda da olabilen çok hızlı bilgisayarların üretimine, Opto elektronikle yüksek bant genişliğinde foto alıcıların yapımına, kimya endüstrisinde radikal değişiklik yapacak

nanoteknolojik elektronik üretim mümkün olacaktır. Başlıca laboratuarlarda oldukça ileri mesafe alınmıştır [19].

1.5.6 Polonya'da Nanoteknoloji

Nanokristal tozlar, metallerden nano maddeler ve nano maddelerin elektronikte kullanılması, organik nano maddelerin sentezi, yumuşak, manyetik nano maddeler, şarj edilebilir lityum pil ve aküler üretimi için seramik nanomaddelerin sentezi, polimer-yapı ve yüzey-hacim özelliğinde nano bağlantılı araçların yapımı [19].

1.5.7 Çek Cumhuriyeti'nde Nanoteknoloji

Yeni teknoloji ve yoğun madde nano maddeler, moleküler biyofizik ve nükleik asitler, proteinler ve porfirinler araştırılırken, bir yandan da yarı iletkenler manyetooptik çalışmalar yapılmaktadır. Nanokompozitler ve magnezyum alaşımları, nanokristal tozlar, ince tabaka ve metal kaplama, makro molekül fiziği ve plazma polimerleri, yüzey değiştirme, plazma polimer matrikslerde yarı iletken ve metaller, nanokompozit maddeler üretimi, fizikokimya enstitüsünde cam üzerinde CdSe nanokristalleri çöktürme, CsCl matrikste CsPbCl ve InAs nanokristalleri araştırılmaktadır. Yeni bilgisayar malzeme ve araçları üzerinde çalışma, blok kopolimer mişeller, nano kaplama yüzeyler ve yarı iletken nano yapılar, fulleren ve nanotüp üretimi, NMR spektroskopisi ile organik, biyoorganik molekküller ve moleküler modellerin incelenmesi, nükleik asitler, proteinler, polimerlerin yapıları ve tayini, süper manyetik toz nanoparçacıklar akıllı moleküller ve yapılar, nanometrik boyutta ince yüzey kaplamaları, fonksiyon derecelendirme araçları, nanoyapılar, yapısal seramikler, gelişmiş teknolojik işlemler, kesit yerlerinin dayanıklılığı, nano benzerlik ölçümleri, silisyum üzerinde hologram oluşumu başlıca konulardır [19].

1.5.8 Diğer Ülkerde Nanoteknoloji

Dünyada ilk nanoteknoloji dersi veren üniversite; biyosensorlar ve nanoyapılar ağırlıklı eğitimi ile Avustralya Maki Flinders Üniversite'si oldu. Avustralya, Kanada, Çin, Doğu Avrupa, Bağımsız Devletler Topluluğu, İsrail, Kore, Singapur ve Tayvan 1997 yılında hükümet destekli AR-GE için 70 milyon dolar harcarken bu rakam 2000 yılında 110 milyon dolar ve 2001 yılında 380 milyon dolar olarak gerçekleşti.

1.6 Ülkemizde Nanoteknoloji

Osmanlı İmparatorluğunun çöküşünden itibaren bilimsel araştırmaların önemini yitirdiği coğrafyamızda, hızlı bir şekilde bilimsel çalışmalarda öncü olmaya ihtiyacı vardır. Önümüzdeki yüzyıla damgasını vuracak olan nanoteknoloji alanında ülkemizin diğer batı devletlerinden geri kalmaması ve bu alanı daha organize bir şekilde kullanarak eskisi gibi bilim alanında öncü olmalıdır. Nanoteknoloji alanında kamu ve özel sektör gerekli hassasiyeti gösterip, gerekli programları oluşturmalı ve hızla uygulamaya geçmelidir.

Bu bağlamda ülkemizin nanoteknoloji bağlamında ilk ciddi adımı, 2004 yılında yayınlanmış olan "Vizyon 2023 Stratejisi" olmuştur. Bu belgede nanoteknoloji stratejimiz şu şekilde sıralanmıştır;

1) Yetişmiş eleman açığı öncelikle giderilmelidir. Bugün artık birçok ülkede, üniversitelerde nanobilim ve nanoteknoloji yüksek lisans ve doktora programları bulunmaktadır. Yeni bir konuda uzman sayılarının yeterli kritik kütleye ulaşması için, bu çok önemlidir. Biran önce disiplinler arası yüksek lisans ve doktora programları oluşturulmalı, bu programlara kayıtlı öğrenciler maddi olarak desteklenmeli, doktora sonrası araştırmalar için destek sağlanmalıdır.
2) Üniversitelerin, küçük, orta ve büyük ölçekli sanayinin araştırma alt yapısının oluşturulması, yasal düzenlemelerle geliştirilmesi ve yaygınlaştırılması gerekir.
3) Araştırma merkezlerinin sayısı artırılmalı ve yaygınlaştırılmalı, sanayi tarafından yapılan veya yönlendirilen araştırmalar teşvik edilmeli ve desteklenmelidir.
4) Teknoparkların yaygınlaştırılması ve geliştirilmesi, nanoteknolojilerin geliştirilmesi için özellikle önemlidir [20].

Bu plan hazırlanırken birçok üniversiteden bilim adamları katılmıştır. Bu teknolojik yönlenmede geç kalınması durumunda ülkemizin gelişmiş ülkeler arasına girme ihtimalinin çok düşük olduğu belirtilmiştir. Özellikle "milli savunma" araçlarına önem verdiğimiz zaman bu teknolojinin ne kadar önemli olduğu anlaşılmıştır. Nanoteknoloji ve nanobilim için ayrılacak 15 milyon dolarlık bir fonun aynı yıl içerisinde kat ve kat daha fazla geri döneceği belirtilmiştir [20].

Bu vizyon çerçevesinde özel üniversiteler ve kamu sektörü arasında sıkı nanoteknoloji bağı kurulmuş ve devletimiz üniversitelerde açılacak nanoteknoloji merkezlerini

destekleme kararı almıştır. Bilkent Üniversitesinde 2005 yılında yapılması planlanan Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM), 2007 yılında bakanlar kurulunun kararıyla kurumsal bir kimliğe kavuşmuş ve ulusal bazda hizmet vermeye başlamıştır. Savunma sanayisinin katkılarıyla daha önceden kurulmuş olan ileri teknolojiler araştırma merkezi U.N.A.M. bünyesine katılmıştır [21]. Burada üretilen bir çok ileri teknoloji A.B.D. ve Japonya gibi teknolojide ileri ülkelere satılmıştır. Bu merkezde geliştirilen bilimsel araştırmalara;

- Karbon atom zincirleri
- Fonksiyonel Malzemeler: Aerojeller
- Yukarıdan aşağıya yaklaşımla elde edilen aerojeller örnek verilebilir.

Sayısal modelleme, nanokompozit işlemleri, iletken ve optik polimer, sıvı kristal, seramik, sensör teknolojisi, nano ölçekte karbon materiyel, nano geçirgenlik konularında kaliteli eserler veren bir diğer öncü üniversite Sabancı Üniversitesidir. 10 aralık 2004 yılında, elektro optik ve fotonik konularında, Avrupa 6. Çerçeve programına Sabancı Üniversitesi öncülük etmiştir.

Koç Üniversitesi "Mikro-Nano" teknolojileri araştırma merkezine sahip bir üniversitedir ve mikro mekanik araçların üretimi, katı hal lazer malzemeleri, kimyasal ve fiziksel yöntemlerle yüzey modifikasyonu, nano yapılı malzemelerin karakterizasyonu, atomik ölçüde sürtünme ve sıvıların nano reolojisi ve sentetik ileri polimerler konusuna odaklanmıştır.

Bu üniversiteler haricinde Ankara da bulunan Orta Doğu Teknik Üniversitesi ve Hacettepe Üniversitersi için nanoteknoloji yeni bir konu değildir. ODTÜ'nün içinde bir merkez laboratuarı ve araştırma merkezi bulunmaktadır ve bu nanoteknoloji merkezleri biomateryaller, akıllı malzemeler ve kimyasal nano kompozitler konularına odaklanmıştır. Hacettepe Üniversitesinin kimya mühendisliği bölümü nano-polimer, nano-kompozit ve bio-malzemeler konusunda birkaç yıl aktif bir şekilde katkıda bulunmuştur.

Bu üniversitelerden sonra bir çok üniversite kendi bünyesinde nanoteknoloji merkezleri açmış ve Türkiye'nin vizyon 2023 hedefini gerçekleştirmesinde önemli adımlar

atılmıştır. Tablo 1.4'de 2001-2009 yıllarına ait nanobilim ve nanoteknoloji konularında Türkiye'de faaliyet gösteren üniversitelerin yayınlanmış makale sayıları verilmektedir.

Tablo 1.4. 2001-2009 yıllarına ait nano konusunda üniversitelerin makale sayıları

No.	**Üniversite**	**Nano Yayın Sayısı**
1	ODTÜ	291
2	BİLKENT	220
3	HACETTEPE	171
4	İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	134
5	DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ	96
6	ANKARA ÜNİVERSİTESİ	94
7	GEBZE ENSTİTÜSÜ	90
8	CUMHURİYET UNİVERSİTESİ	87
9	GAZİ ÜNİVERSİTESİ	82
10	EGE ÜNİVERSİTESİ	75
11	ON-DOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ	61
12	SELÇUK ÜNİVERSİTESİ	61
13	ANADOLU ÜNİVERSİTESİ	54
14	SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ	50
15	KOÇ ÜNİVERSİTESİ	47

Tablo 1.4'de görüldüğü gibi 2001-2009 yılları arasında toplam 1613 tane nano konusuna ait yayın yapılmıştır. Bu sayı dünya ABD ve AB gibi ülkelerin oldukça altındadır [24].

Tablo 1.5. Türkiye tarafından 2001-2012 yılları arasında alınan patent sayıları

Yıl	**Avrupa Birliği Patenti**	**ABD Patenti**	**Toplam**
2001	0	1	1
2002	0	0	0
2003	0	0	0
2004	0	0	0
2005	0	0	0
2006	0	0	0
2007	0	0	0
2008	2	1	3
2009	3	0	3
2010	0	0	0
2011	3	2	5
2012	1	15	16
Total	**9**	**19**	**28**

2001-2012 yılları arasında Türkiye tarafından Avrupa (EPO) ve ABD'den (USPTO) alınan patent sayıları Tablo 1.5'de gösterilmiştir. Bu patent sayıları diğer ülkelere göre oldukça düşük seviyelerdedir. Bu yıllarda alınan patentlerin 5 tanesi Sabancı Üniversitesine, 3 tanesi Türkiye Şişe Cam Fabrikaları A.Ş.'ye, 2 tanesi Vestel Elektronik Sanayi ve Ticaret A.Ş.'ye, 1 tanesi Altaca inşaat ve dış ticaret A.Ş.'ye, 1 tanesi Pitcher, 1 tanesi Toppare Levent Kamil'e ve 1 taneside TUBİTAK'a aittir [24].

Tablo 1.6. 2009-2011 yıllarına ait ülkelere göre yayın ve patent sayıları

ÜLKELER	SIRALAMA			YAYIN SAYISI (A)	PATENT SAYISI (B)	PATENT SAYISI/YAYIN SAYISI (C)
	C	A	B			
ABD	1	2	1	51743	42671	0,825
Japonya	2	3	2	19289	9651	0,500
Hollanda	3	19	10	3625	1110	0,306
Tayvan	4	9	5	8390	2276	0,271
İsviçre	5	17	11	3869	923	0,239
Belçika	6	22	12	2771	602	0,217
Güney Kore	7	5	3	16285	3180	0,195
Kanada	8	14	8	6392	1247	0,195
Almanya	9	4	4	18747	2940	0,157
Fransa	10	7	6	12808	1844	0,144
İsveç	11	21	15	2949	396	0,134
İngiltere	12	8	7	9767	1281	0,131
Avustralya	13	15	13	5352	499	0,093
Singapur	14	16	14	4640	401	0,086
İtalya	15	11	16	8194	355	0,043
İspanya	16	10	18	8233	194	0,024
Hindistan	17	6	17	13507	310	0,023
Çin	18	1	9	62836	1165	0,019
Brezilya	19	20	20	3616	64	0,018
Malezya	20	25	22	1584	25	0,016
Rusya	21	12	19	8079	93	0,012
İran	22	13	21	6437	44	0,007
Türkiye	23	23	24	2260	13	0,006
Polonya	24	18	23	3664	14	0,004
Romanya	25	24	25	1971	7	0,004

2009-2011 yılları arasında ülkelerin yayın sayıları ve patent sayıları Tablo 1.6'da verilmiştir. Çin nanoteknoloji konusunda en fazla yayın yapan ülke olmasına karşın aldığı patentlere bakılacak olursa 9. sırada yer almaktadır. Patent sıralamasında 1. olan

ABD, yayın sıralamasında 2. sırada yer almaktadır. Ülkemiz ise 2260 yayınla 23. sırada yer alırken, patent sıralamasında 24. sıradadır.

2012 yılı itibariyle 22643 nano yayınla dünya genelinde 18. sıraya yükselmiş, fakat toplamda 15 adet patentle dünya genelinde 2011 ortalamasına göre 6 sıra birden düşerek 30. sırada yer almıştır.

Bu tablodaki değerlere bakarak ülkemizin nanoteknoloji ile ilgili yayın sayısı çok olmasına rağmen patent sayılarınn az olduğunu, eğer katma değerli ürünler yapmak istiyorsak yayın sayımızla beraber patent sayımızın da artması gerektiği söylenebilir.

Bunca gelişime, bilgi birikimine rağmen ülkemiz teknolojik anlamda dünyanın hala gerisindedir. Ulusal Güvenlik Araştırma Birimi'nin (RAND) yeni ve geleceğe etki edecek teknolojik alanlara yönelik Türkiye'nin de dahil olduğu 29 ülkenin günümüzdeki pozisyonları değerlendirilmiştir. Türkiye çok iyi bilimsel kapasitesi olmayan, önündeki yasal ve teknolojik açıdan engellerin daha çok olduğu, devlet ve özel sektör teşvikinin diğer ülkelere nazaran daha az olduğu belirtilen 4 grup arasından 3. gruba konmuştur. 1. Grup da ABD, AB, Japonya ve Güney Kore gibi engelleri az, bilimsel kapasitesi yüksek, devlet ve özel sektör teşviki oldukça yüksek olan devletler almıştır. 2. Grup da Asya ve Doğu Avrupa ülkeleri gibi bilim ve teknolojiyi uygulamada yüksek öneme haiz, teşvikleri iyi, engelleri nispeten az olan ülkeler almıştır. Son grup da ise Afrika ülkeleri gibi bilim ve teknolojide geri, teşvik hiç verilmeyen ülkeler yer almaktadır [23].

Nanoteknoloji ile ilgili bilimsel yayınlar ve araştırmalar ülkemizde bu denli hızla gelişirken, maliyeti daha düşürecek, verimliliği daha artıracak ve katma değeri yüksek ürünleri üretebilmemiz için teorik verileri artık pratik yaşama yani sanayi alanına aktarılmasına gelmiştir. Nanoteknolojinin ticarileşmesi konusunda Türkiye'nin de aralarında bulunduğu pek çok ülkede araştırmalar yapılmaktadır. Bu araştırmalar sonucu nanoteknolojinin ticarileşmesi hususundaki engeller;

1- Yatırım maliyetleri yüksek, buna karşın fon ve desteklerin kısıtlı olması,

2- Üniversitelerde bilgi transferindeki zorluklar,

3- Nanoteknoloji alanında istihdam edilecek AR-GE personeli konusunda sıkıntılar,

4- Nanoteknoloji standartlarının henüz oturmamış olması,

5- Çevre, insan sağlığı ve güvenlik risklerine ilişkin belirsizlikler olarak belirtilmiştir [22].

Türkiye'de nanoteknolojik ürünler üzerine odaklanan firmalar [25];

- **Normtest**: Ağırlıklı olarak fizik, elektrik-elektronik, metalurji ve malzeme mühendisliği, kimya, biyoloji ve biyoteknoloji alanlarındaki nanoteknoloji ürünlerini Türkiye pazarına sunmaktadır. Bunlar; ince filmler, malzemelerin optik özelliklerini ölçen spektrometrelerdir.
- **Arçelik**: Nanoteknoloji konusunda yapılan çalışmalar özellikle "polimer" ve "yüzey işlemleri" konularına odaklanmıştır. İlk kez 2003'ün Eylül ayında koku filtreli hijyen uygulaması ile nanoteknoloji ürünü buzdolabını üretmiştir ve son olarak 2004 yılı Temmuz ayında yine nanoteknoloji ürünü olan tam koruma üçgenli multi-hijyen buzdolabını pazara sunmuştur. Şirket, yıllık cirosunun %1-1,5'ini (yaklaşık 35 milyon dolar) AR-GE çalışmalarına aktarmaktadır, nanoteknoloji çalışmaları da bunun içindedir.
- **Çimstone :** Yapı malzemelerinin nanoparçacıklar ile yüzey iyileştirme, antimikrobiyal özellik ve benzeri konularda çalışmalar yürütmektedir.
- **Kordsa :** Nanoparçacıklar ile iplik mukavemetinin arttırılması çalışmalarını yapmaktadır.
- **Mesel Grup :** Tekstil alanında askeri amaçlı fonksiyonel tekstil uygulamaları üzerine çalışmaktadır.
- **Öztek Tekstil :** Savunma sanayinde kullanılmak üzere askeri amaçlı fonksiyonel malzemeler geliştirmektedir.
- **Yaşar Holding:** Yaşar Grubu'nun boya markası DYO, bir yıl süren nanoteknoloji araştırmalarının sonunda solmaya, kirlenmeye dirençli KENDİ kendini temizleyen nanoteknolojiye sahip akıllı boya üretmiştir. Yaşar Holding, nanoteknoloji AR-GE'sine 200 bin avro ayırmaktadır.
- **Yeşim Tekstil:** Ürettiği akıllı kumaşlar kolay ütülenmektedir, çabuk kurumaktadır ve leke tutmamaktadır.
- **Zorlu Enerji:** Yakın zamanda nanoteknoloji alanında büyük bir atılım yapmıştır. Evlerde elektriğin üretilebileceği bir aletin prototipini geliştirmiştir.

- **Zorlu Tekstil Grubu:** Bünyesindeki Korteks İplik'in nano gümüş kullanarak antimikrobiyel iplik, karbon nano tüpler kullanarak anti-statik özelliği olan ve tekstilde, kullanımında boya alma kabiliyeti olan anti-statik polyester iplik geliştirme çalışmalarına devam etmektedir.
- **Nanomanyetik** ve **Nanosis** adlı şirketler %99 yerli imkanlarla geliştirdikleri mikroskopları, aralarında dünyaca meşhur üniversite ve şirketlerin de bulunduğu merkezlere ihraç etmektedirler [25].

1.7 Nanoteknolojinin Tekstil Sektörüne Etkisi

Nanoteknolojik yöntemlerle elde edilen tekstil materyellerine nano-tekstil denilmektedir. Doğal ve sentetik tabanlı olan tekstil ürünlerinin yapı taşları moleküllerdir. Moleküllerin işlenmesi ile elde edilecek olan tekstil malzemeleride nano malzemeler sınıfına dahil edilmektedir.

Teknolojik alanda gelişen devrimler endüstri alanında ilk olarak tekstil sektöründe etki ettiği aşikardır. 19. Y.Y.'da başlayan tekstil sektörü nanoteknoloji sayesinde yeni bir döneme girmeye başlamıştır. Tekstilde kullanılan malzemelere nanometre boyutlarında farklı özellikler kazandırılması önemli gelişmelere yol açmıştır ve açacaktır. Örneğin gümüş nano-parçacıklarının tekstil yüzeylerine veya ipliğe katılması ile mikrobun barınmasını önleyici ve koku engelleyici tekstil kumaşlarının oluşturulması, suyu itebilen kumaşlar sayesinde ütü ve yıkamaya ihtiyaç duymayan kumaşların oluşturulması tekstil alanındaki nanoteknolojik devrimlerdir [15].

Nanomalzemeleri kullanarak hayal bile edilemeyecek olan çok fonksiyonlu tekstil kumaşları elde etmemiz mümkün olacaktır. Vücut ısımızı, kan şekerimizi, kalp ritmini veren sensörlere sahip kumaşlar, bir kalp krizi anında en yakın bir hastane birimine sinyal gönderebilen kablosuz bağlantı sağlayabilen bir kumaş, üzerimizdeki giyecek sayesinde güneş enerjisi ile veya yürürken şarj edilebilen cep telefonları tekstil sektörünün yakın geleceği olarak görülmektedir.

Dünya tekstil sanayinin her kolu teknoloji olarak büyük bir gelişme içinde bulunmaktadır. Orta ve uzun vade de çok fonksiyonlu kumaş üretiminde makinelerden, üretim yöntemlerine her konuda ilerlemek mümkün olacaktır [20].

Türk tekstil sektörü uzun dönemli stratejilerini, sıradan tekstil ürünlerinin üretimini Asya ve Afrika karşısında kaybetmesi bu yüzden de akıllı, çok fonksiyonel ve teknik tekstiller üzerine yapması gerektiğini **vizyon2023** belgesinde açıklamıştır. Bu sayede katma değeri yüksek ve yenilikçi tekstil ürünlerini dünya pazarına sunabilmelidir.

Nanoteknolojinin tekstil mamullerine etkisini iki farklı yolla görülmesi mümkündür:

1. Nano boyutta lif üretimi ile nano ağ dokudan oluşan yüzeylerin üretilmesi ile
2. Tekstil terbiye ve bitim işlemlerinde nano boyutta partiküller kullanarak fonksiyonel tekstil ürünlerinin üretilmesi ile.

Çapları 1,6-500 nm arasında değişen nano liflerin üretimi sonucu elde edilen yüksek yüzey alanı, düşük ağırlık ve nano boyutlarda ağ gözeneği sayesinde oldukça geniş alanda kullanım imkanı sağlamaktadır. Yüksek gözenek sayıları sayesinde terletmeyen ve nefes alabilen kumaşların üretimi, gözeneklerin nano boyutlarda düşük olması sayesinde iyi derece filtrasyon malzemesi olarak kullanılması nano liflerin en güzel örnekleridir.

Nano boyutta üretilen gümüş, nikel, titanyum, silisyum, altın gibi partiküller tekstil yüzeyleri olan lif, iplik ve kumaşlara terbiye ve bitim işlemleri sırasında aplike edilebilirler. Bu işlem sırasında tekstil mamulün sentetik mi, selüloz tabanlı mı veya protein tabanlı mı bilgileri önemlidir. Nano boyutlu bir partikülü tekstil yüzeylerine kimyasal olarak bağlanabilmesi için tekstil yüzeylerinde bazı değişikliklerin yapılması gerektiğini ön plana çıkarmaktadır. Kimyasal olarak tekstil yüzeyine bağlanmayan hiçbir partikül kalıcı olarak yüzeye fonksiyonel etki katamayacaktır.

2. BÖLÜM: NANO LİF ÜRETİMİ

2.1 Nano Lif Üretim Yöntemleri

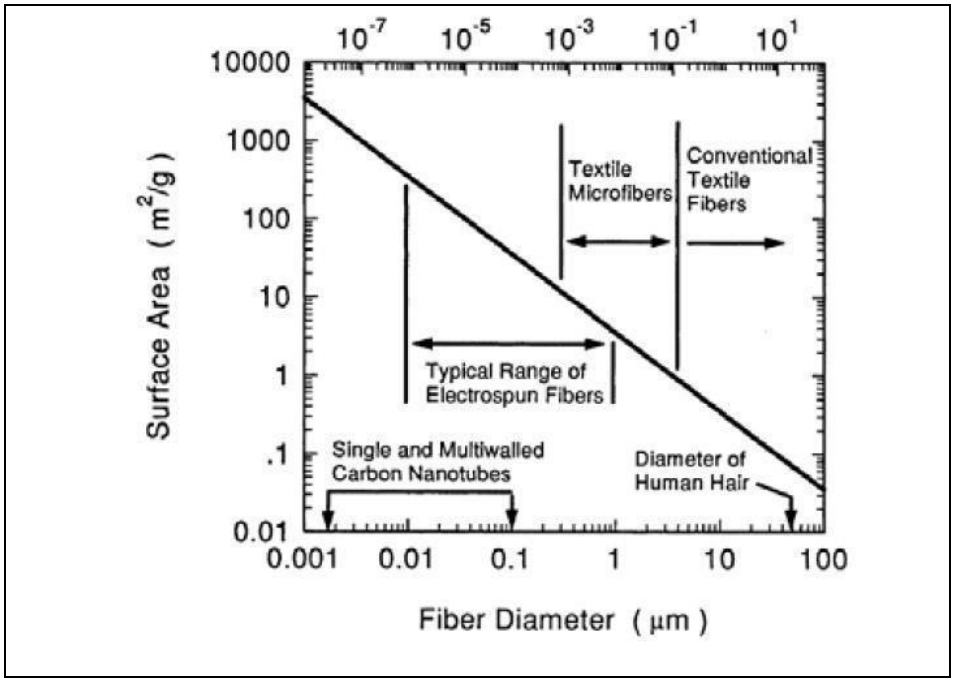
Tekstil sektöründe doğal ipek gibi daha ince lif elde etme arzusu nano liflerin gelişmesine yardımcı olmuştur (Tablo 2.1). Doğal liflerin çapının daha ince olmasının avantajını polimerik liflerde de görülmesi ve hatta daha üstün özelliklerin sağlanması nano lif üretim yöntemlerini ön plana çıkaracaktır [26] .

Tablo 2.1. Liflerin çapları

Lif	**Ortalama çap (mikron)**	**CV değeri(%)**
Kevlar29	13.80	6.1
Poliamid 6	16.20	3.1
Poliester	13.30	2.4
Merinos yünü	25.50	25.6
İpek	12.90	24.8
Örümcek lifi	3.57	14.8

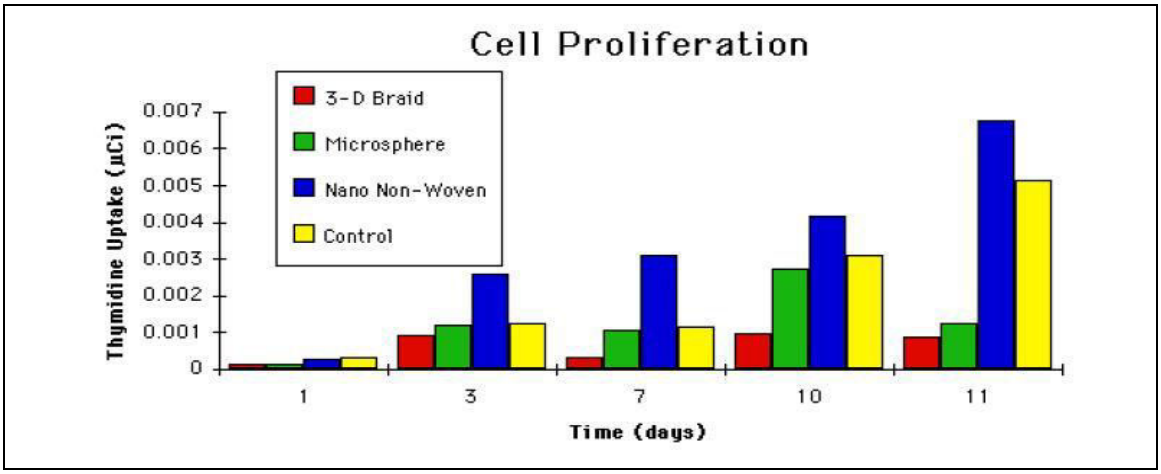
Nano lifler uzunluk/çap oranı 1000:1 daha büyük ve esnek olarak karakterize edilen doğrusal katı nano materyallerdir. (National Science Foundation) NSF'ye göre nano materyaller, bir boyutu 100 nm den daha düşük veya eşit ölçülere sahip maddelerdir. Bu yüzden, nanolifler 100 nm den düşük veya eşit ölçüye sahip liflerdir. Elyaf içindeki malzemeler oldukça önem taşımaktadır. Yüksek özellikli yüzey alanı, esneklik ve yüksek yönlü gücünün birleşmesiyle yüksek dayanımlı uzay yapılardan giyim alanına kadar oldukça geniş alanda uygulama alanında lifler tercih edilmiştir. Özellikle, liflerin incelmesi sayesinde yüzey alanındaki artışla beraber, biyolojik aktifliği, elektronik özelliğindeki değişmeler ve mekanik özelliklerinde iyileşmeler görülmektedir [27].

Birim kütledeki yüzey alanında muazzam artış nanoliflerin en önemli karakteristik özelliklerinden biridir. Nanoliflerin yüksek yüzey alanı eklenecek olan fonksiyonel gruplar, iyonlar, absorbe edilecek moleküller ve çeşitli nano ölçekte partiküller için muazzam bir kapasite sağlar. Lif çapının yüzey alanına etkisi Şekil 2.1'de görülmektedir.



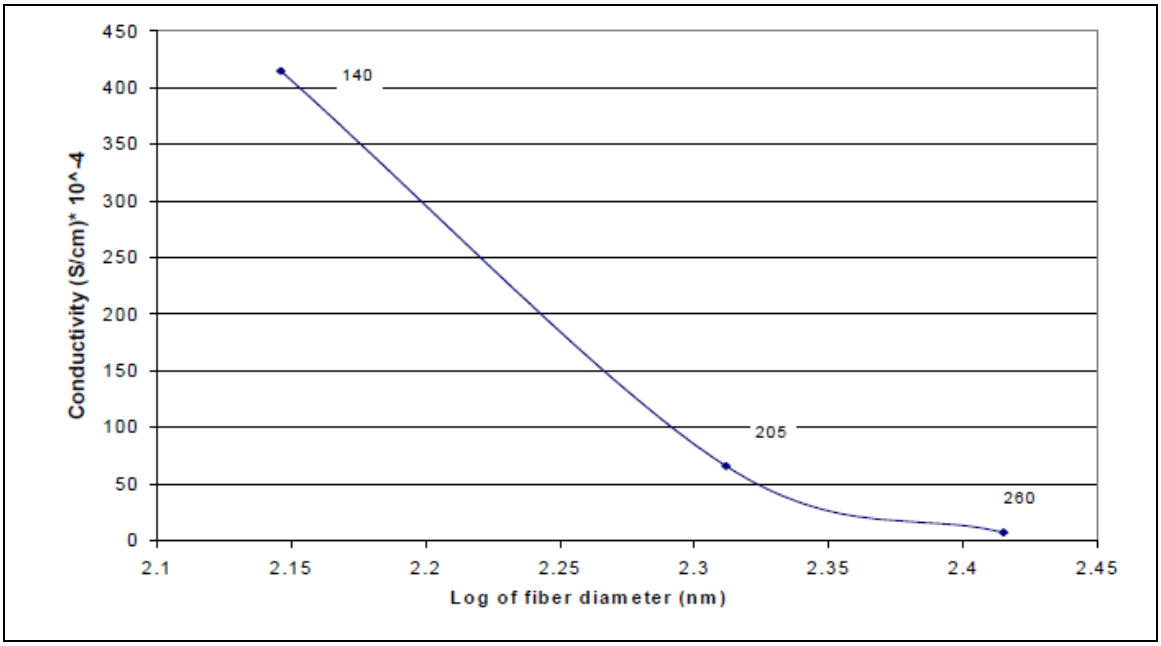
Şekil 2.1. Lif çapının yüzey alanına etkisi

Hücre de adhezyon ve migrasyon deneyleri için yüzeyin önemini dikkate alarak Drexler üniversitesinde bulunan lifli malzemeler laboratuarında yeni doğan fareden izole edilmiş osteoblastların kullanılmasıyla çeşitli malzemelerdeki çoğalma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Nanoliflerden yapılmış iskele yapısında hücre çoğalmasının daha hızlı olduğu bulunmuştur. Hücrelerin bir birine bağlanmasında lif çapının azalması sayesinde hücre adhezyonun daha uyumlu bir şekilde gerçekleştiği anlaşılmıştır (Şekil 2.2). Bu yüzden biyolojik aktivitelerde nanoliflerin kullanımı önem kazanmıştır [28].



Şekil 2.2. Hücre çoğalmasında nanoliflerin etkisi

İletken lif boyutu, metal taşıyıcılardan fazla akım taşıma kapasitesi ve elektronik uyarılara sistem tepki süresi üzerinde önemli bir etkisi vardır. Norris *et al.* [29], polianalin/PEO kompozit nanoliflerin tepki süresinin mikro ölçekli polianalin/PEO'lardan daha hızlı olduğunu bulmuştur. Metal yüzeylerin daha yüksek bariyer özelliklerinden dolayı daha iyi bir düzeltme özellikleri için kritik bir tel çapı olmalıdır. Nabet *et al.* [30], göre telin boyutunu azaltarak, nano tellerdeki taşımadan daha iyi bir düzeltme özelliği sonucu elde etmeyi bekleyebilirsiniz. Şekil 2.3'de mikron altı PEDT (polyethyleneoxythiothene) iletken elyafı kullanarak, lif çapı düştükçe iletkenliğin önemli derecede arttığı gözlemlenmiştir. Bu gerçek lif iletkenlik etkisi veya geometrik yüzeyde ve paketleme yoğunluk etkilerinde lif çapının azalması sonucu olarak atfedilebilir [29,30].



Şekil 2.3. Lif çapındaki azalmanın iletkenliğe etkisi

Elyaf malzemeler hacimli malzemelerden daha dayanıklı olduğundan benzersizdir. Lif çapı azaldıkça kusurları içeren olasılığın azalması nedeniyle elyaf mukavemetinin arttığını cam lifi bilimcileri belirlemiştir. Karbon nanotüplerde de benzer bir ilişki söz konusudur, atom başına yüklenen gerilim enerjisi katlanarak artar ve 30 GPa gibi muazzam bir çekme mukavemetine sahip olur [31].

Son yıllarda yukarıda belirtilen özelliklerden dolayı önem kazanmaya başlayan nano liflerin üretimi için birçok yöntem geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları aşağıda listelenmiştir;

- Çekim (Drawing),
- Şablon sentezi (Template Synthesis),
- Faz ayırma (Phase Separation),
- Kendiliğinden düzenlenme (Self Assembly),
- Elektro çekim (Electrospinning),
- Eriyikten üfleme (Meltblown),
- Kuvvetle çekim (Force spinning),
- Fibrilasyon,

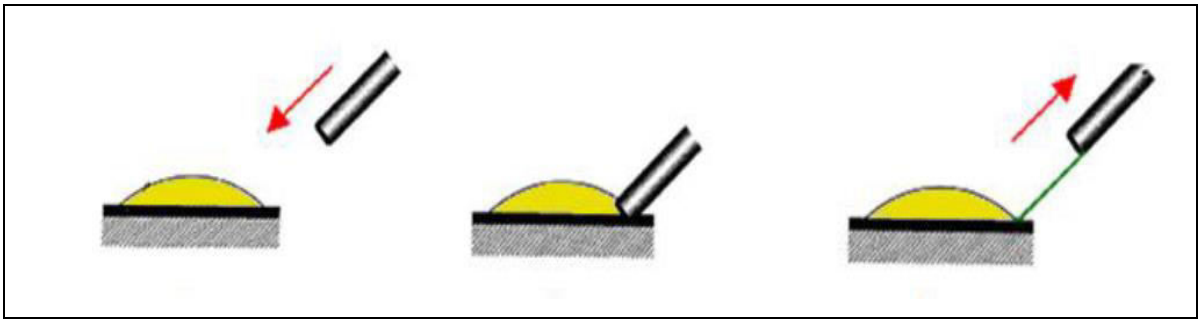
- Bikomponent lif üretimidir.

2.1.1 Çekim Yöntemi İle Nanolif Üretimi

Mikrondan nano boyut aralığındaki çaplarda, nano elektronik ve optik sensörler gibi ilgi çekici uygulamalar için polimer nanolif üretimi önemli bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu gibi özellikli uygulamalar için 1, 2 ve 3 boyutlu nanolif üretimi gerekmektedir. Büyük yapıyı oluşturmak için tek tek oluşturulan yapıların bir araya gelmesi gereğinden yola çıkılarak ilk önce nanolif üretiminin gerçekleşmesi gerekmektedir. Nanolif üretim yöntemlerinden en yaygın olarak kullanılan elektro çekim yöntemi olmasına karşın, bu yöntemle tek bir tel elde edilememesi çekim yöntemini ortaya çıkarmıştır [32].

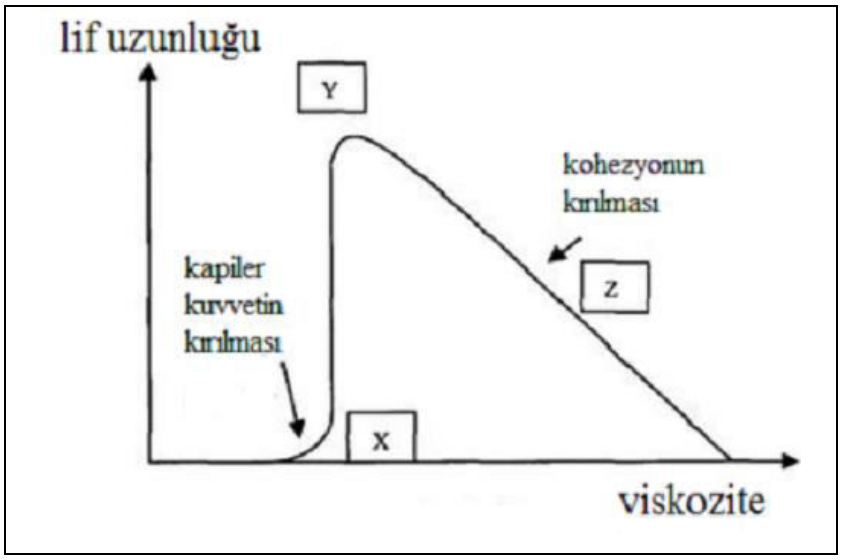
Bu işlemde, daha önce serilen polimer solüsyonun ince keskin bir uçla damlatılması ve çekilmesiyle sıvı lifin yüksek yüzey alanı sayesinde hızlı bir şekilde kurutulmasıyla katı nanolif üretimi gerçekleşir [33,34]. Çekilen lif başka bir polimer solüsyonun damlatılması ve ardından asılması ile de birleştirilebilir. Serbest ve istenilen şekilde çap oluşturma zorluğu damla oluşturulacak polimer sıvının uzama kabiliyetine bağlıdır. Bu yüzden lif çekimi için spesifik bir zaman vardır. Polimer damlasından solventin uzaklaşmasıyla zamanla damla viskozitesi sürekli artar. Polimer solüsyon damlasındaki hacimde sürekli azalma çekilen lif çapını ve sürekli lif çekimindeki limiti etkiler [32].

Yukarıdaki sınırlamaları aşmak için sürekli bir polimer beslemesi ile uygun içi boş mikro cam pipet kullanılır. Cam pipet herhangi bir konfigürasyonda sürekli lif çekiminin daha esnek olmasını sağlar. Bu yöntem, çekimden önce bekleme süresi, çekim hızı ve viskozite gibi çekim parametrelerinde daha esnek üretimi artırdığı için tercih edilir. Bu nedenle, tekrarlanabilirlik ve üretilen nanolif çapında kontrolü sağlar [32] (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Çekim yöntemi ile nanolif eldesi

Şekil 2.4'de görüldüğü gibi bir yüzeye milimetrik polimer solüsyon damlası içi boş mikro çapta bir pipetin yaklaşması sağlanır. Pipetin yaklaşık 1×10^{-4} ms^{-1} hızla yaklaştırılmasıyla içi boş pipet bir miktar polimer solüsyonunu alır. Pipete alınan polimer solüsyonu pipetin belli bir hızla çekilmesi ile uzar. Uzayan solüsyonun kuruması ile viskozitesi artmış ve katı hal alması ile nanolif oluşumu gerçekleşmiştir. Nanolif üretimi için kullanılan değişik türde mikro manipülatörler olabilir. Bu mikro manipülatörler polimer solüsyona dediği noktada bulunan ucu sayesinde yüksek miktarda sürekli polimer beslemesini sağlar. Bu uç sayesinde uzama, uzama hızı ve lif oluşum mesafesi ayarlanabilir [35,36].



Şekil 2.5. Lif uzunluğuna viskozite etkisi

Damlacık kenarındaki materyalin viskozitesi buharlaşma ile artar. Buharlaşmanın başlangıcında Şekil 2.5'de gösterilen yerde Rayleigh kararsızlığından dolayı çekilen lifler kırılır. Y ile gösterilen buharlaşmanın ikinci aşamasında nanolif başarı ile oluşturulur. Buharlaşmanın z ile gösterilen son aşamasında, solüsyon damlacık kenarında yoğunlaşmıştır ve kohezif tarzda aşılır. Bu yüzden, çekim sırasında yeteri kadar yüke deforme olmadan dayanabilecek visko elastik malzemeler gerekir. Çekim işlemi moleküler seviyede kuru çekimlerde yapılabilir [36].

Nanolif çekimi yapılacak malzemenin solüsyon molariteside lif inceliğinde önemli bir rol oynamaktadır. Konsantrasyon ve moleküler ağırlık son lif çapında önemli etkisi olmasına karşın yeterli derecede iyi ayarlanmazlarsa da lif oluşumu gerçekleşemeyecektir. Çeşitli konsantrasyonda ve molekül ağırlığında polivinil alkol

(PVA) lifi için çap değerleri Tablo 2.2'de verilmiştir. Farklı polimerlerin kullanımı ile elde edilen nanoliflerin çapları Tablo 2.3'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Molekül ağırlığı-konsantrasyon PVA için lif çapı

Konsantrasyon [%]	**Molekül ağırlığı Mw [g/mol]**	**Nanolif çapı ± standart sapma [nm]**
20	61000	260±30
	125000	270±20
	130000	500±50
30	61000	460±40
	125000	930±20
	130000	300±40
40	61000	370±90
	125000	410±90
	130000	600±40

Tablo 2.3. Çekim yöntemi ile elde edilen nanoliflerin çapları

Malzeme cinsi	**Nanolif çapı ± değişim (nm)**
Polycaprolacton (PCL)	270±30
Polyvinylalcohol (PVA)	200±40
Blend of Hyaluronic acid (HA) and Fish gelatin (FG)	470±70
Polyethylene oxide (PEO)	530±60
Polyvinyl butyral (PVB)	600±90
Polymethylmethacrylate (PMMA)	560±40

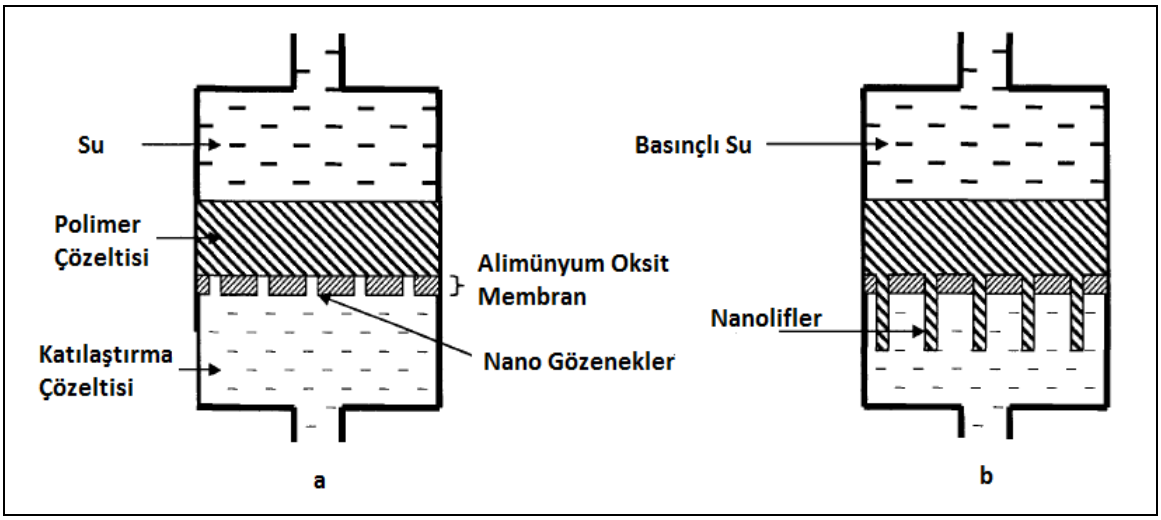
Bu yöntemle üretilen polimer nanolifler yüksek yüzey düzgünlüğü, homojen uzunluk, yüksek mekanik özellik ve mükemmel esnekliğe sahiptirler.

2.1.2 Şablon Sentezi İle Nanolif Üretimi

Şablon sentezinden nanolif elde edebilmek için mikro ve nano ölçekte gözeneğe sahip membranlar kullanılır. Nano gözeneklerden geçirilen solventlerden nanolif elde edilir. **Feng *et al.*** [37], 2009 yılında yaptığı çalışmada; üzerinde nano ölçekli çapta gözenekler bulunan metal oksit membranı nanolif üretimi için şablon olarak kullanmıştır. Anodik alimüna oksit şablonunu kullanarak gümüş nanotel üretimini sağlamıştır. Her bir gözenek; içinde istenilen malzemenin nano yapısının elektrokimyasal veya kimyasal olarak sentezlendiği bir beher olarak düşünülebilir.

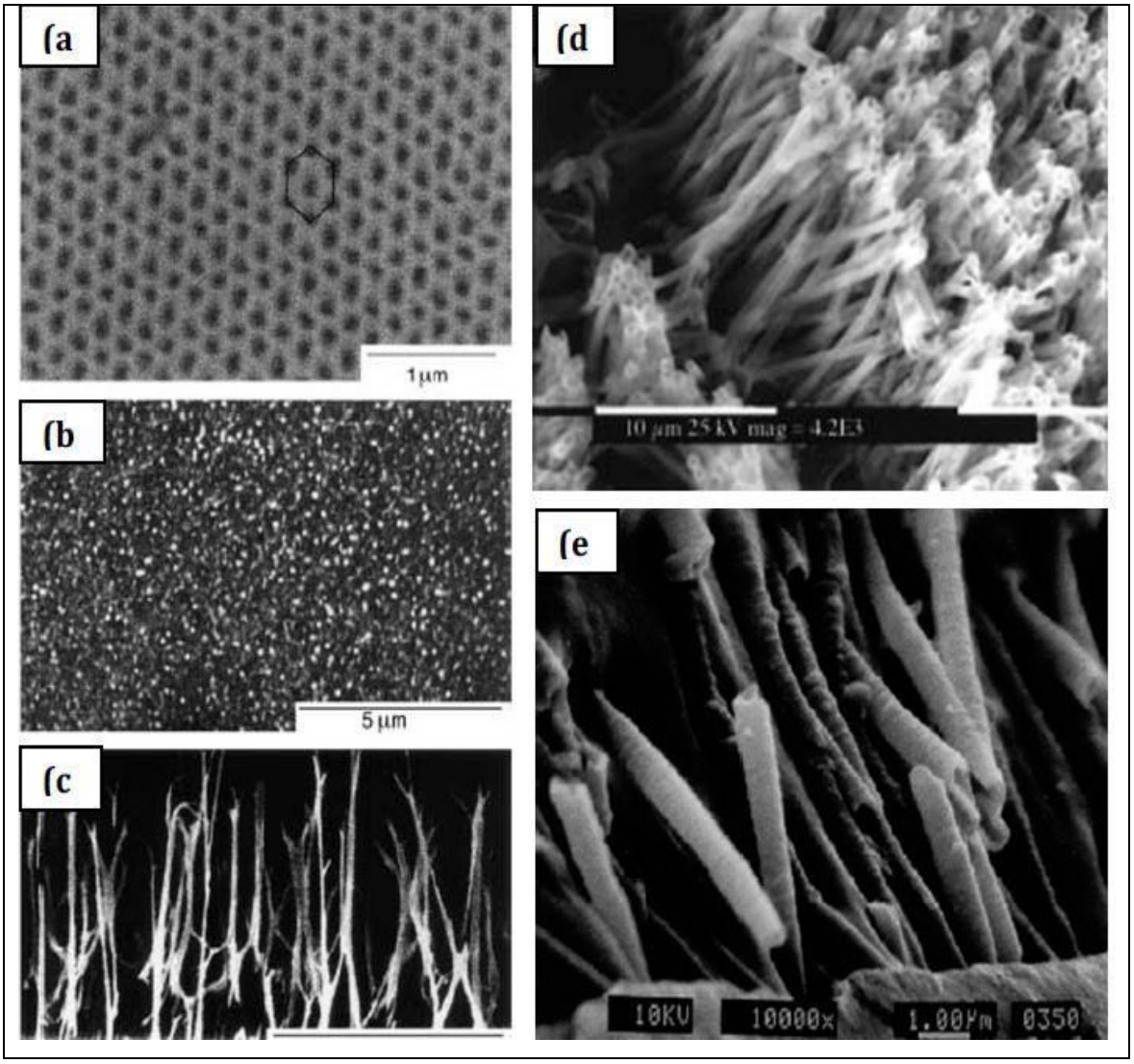
Polimer çözeltisi, su basıncı ile gözenekli membrandan ekstrüze olur ve katılaştırma çözeltisi ile etkileşime girer. Oluşan liflerin çapları kullanılan şablonun gözenek

boyutları ile belirlenir (Şekil 2.6). Nano lif üretimi basit bir prosestir ve standart laboratuar donanımı gerektirir. Farklı çaplardaki nanolifler farklı çapta gözenekleri olan şablonlar ile üretilebilir. Fakat laboratuar ölçekli olan bu işlem sadece belirli polimerlerden nanolif üretimine uygundur [38,39].



Şekil 2.6. Şablon sentezi ile nanolif üretimi

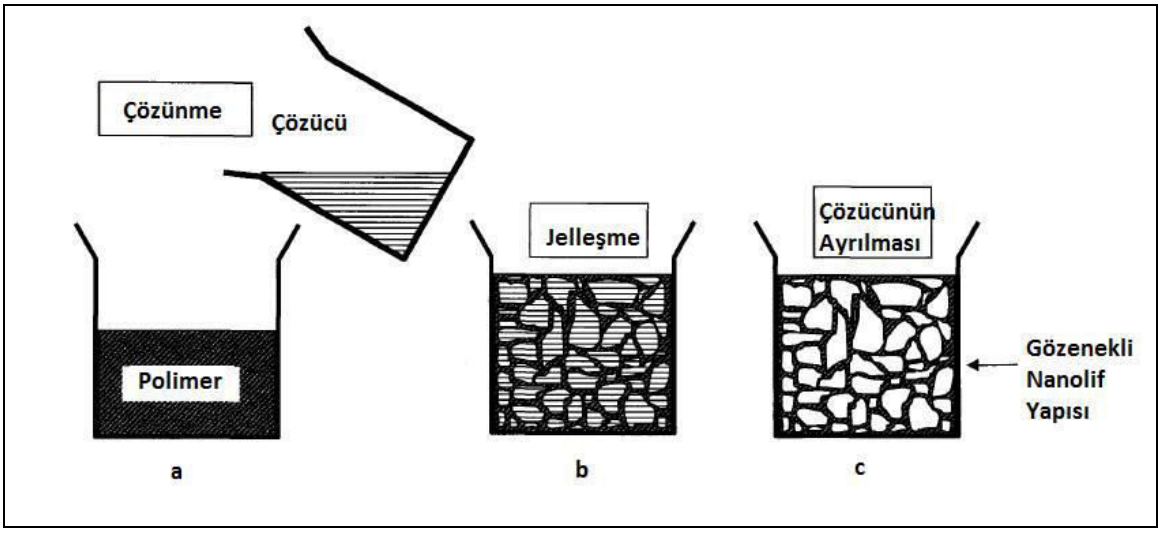
Elde edilecek nanolif çapı kullanılacak polimer çözeltisine, membranın silindir şeklindeki gözenek çapına, su basıncına ve katılaşma çözeltisinde duracağı zamana bağlı olarak değişmekte olup, 3 ile 100 nm aralığında nanolif elde edilmesi mümkün olmaktadır [39] (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Şablon sentezi ile üretilen nanoliflerin SEM görüntüleri (b.c) PAN liflerinin görüntüsü (d) poli 3-oktiltiyofen nanolif görüntüsü (e) polifenilen oksit mikrotüp görüntüsü [39]

2.1.3 Faz Ayırma Yöntemi ile Nanolif Eldesi

3 boyutlu doku mühendisliği iskeletinde sıklıkla faz ayırma metodu kullanılır. Düşük sıcaklıkta su dökme ile yapısı sabitlenebilir olan polimer ve solventce zengin bir polimer solüsyonunun faz ayrımından üretilebilir. Dondurarak kurutma ya da ekstraksiyon ile solventin çıkarılması işlemi ile gözenekli polimer iskeleleri üretilir. Faz ayırma sıcaklığın değiştirilmesiyle veya çözücü olmayan bir maddenin polimer solüsyonuna katılmasıyla uyarılabilir. Sıcaklığın değiştirilmesiyle oluşan faz ayrımına termal uyarıcılı, çözücüsü olmayan bir maddenin polimer solüsyonuna eklenmesi ile oluşan faz ayrımına non-solvent uyarıcılı faz ayrımı denir [40] (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Faz ayırma yöntemi ile nanolif eldesi

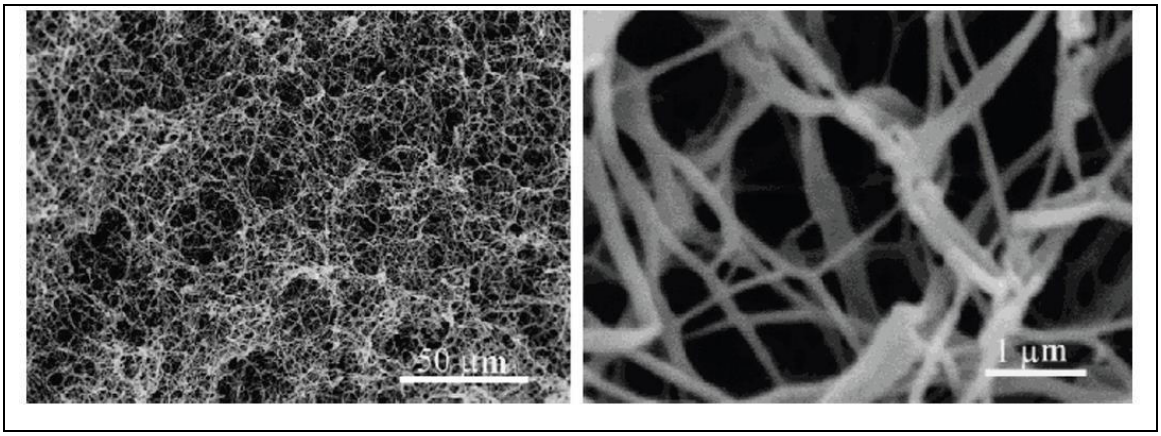
Faz ayrımı metodu ile elde edilen polimer iskelesi sünger gibi gözenekli bir yapıya sahiptir. Bununla birlikte solvent, polimer konsantrasyonu, jelleşme zamanı ve sıcaklığı kontrol edilerek mikro ve nano ölçekte polimer lif elde edilir. 50 ila 500 nm çap aralığında Poli-L-laktik asit (PLLA) 3 boyutlu nanolif ağı tetrahidrofuran (THF) solventi kullanarak faz ayrımı metodu ile elde edilebilir.

İlk defa Ma ve Langer tarafından detaylandırılan bu yöntem 5 ana basamaktan oluşur [41].

- Poli-L-laktik asit (PLLA) %1 ile %15 ağırlık/hacim değişen oranlarda tetrahidrofuran içerisine eklenir. Çözelti 60ºC'de 2 saat boyunca karıştırılarak homojen bir çözelti elde edilir.
- 2 mL çözelti 50 ºC'de teflon bir şişe içerisine aktarılır ve daha sonra çözeltinin derişimine bağlı olarak -18ºC ile 45ºC arasında değişen bir buzdolabına konarak jelleşme sağlanır ve jelleşme sıcaklığında 2 saat bekletilir.
- Jel içeren şişe distile suya batırılarak çözücü ile suyun yer değiştirmesi sağlanır.
- Jel daha sonra sudan alınır, filtre kağıdı üzerinde bir süre bekletilir ve -18ºC'deki bir buzdolabında 2 saat bekletilir.
- Son olarak donmuş jel bir kurutma cihazına konur ve 0.5 mmHg vakum ortamında -55ºC'de bir hafta boyunca kurutulur.

Süngerimsi yapısından dolayı biyolojik anlamda uyumluluğu artıran ve bir süre sonra kendiliğinden yok olabilen ve faz ayırma metodu ile üretilen PLLA yapıları özellikle

medikal alanda kullanım alanı bulmuştur. Laboratuvar ortamında üretimi gerçekleştirilen bu yapılar doğrudan nanolif filamenti olarak değil, ağımsı yapısı ile kullanım alanı bulmuştur (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. PLLA nanoliflerin SEM görüntüsü

2.1.4 Kendiliğinden Düzenlenme İle Nanolif Üretimi

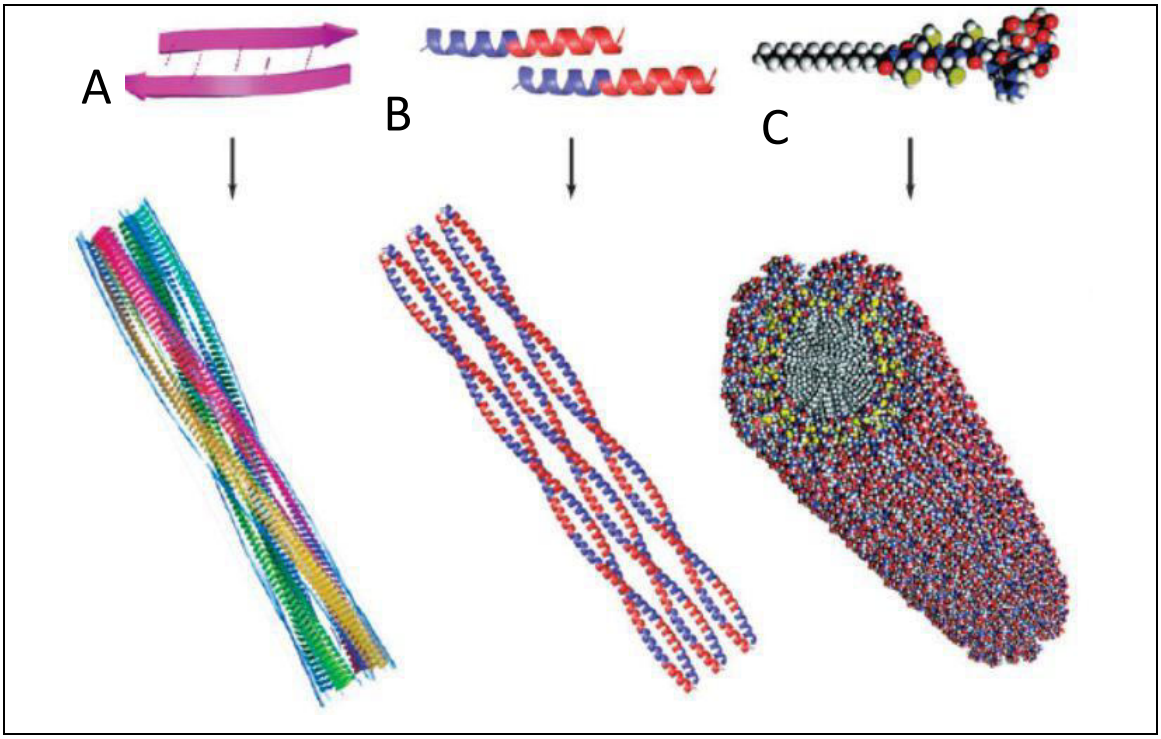
Peptidler en fazla 20 tane amino asitin kovalent bağlarla bağlanması sonucu oluşan kısa zincirli yapılardır. Doğada bulunan 20 amino asit çeşitli moleküllerle etkileşebilecek işlevselliğe sahip olabilmek için kendiliğinden birleşerek peptid zincirlerini oluşturmaktadır. Su içinde yağ damlacıklarının oluşması, ribozomal proteinlerin ve RNA'nın işlevsel ribozomları oluşturması ve 4 adet hemoglobin polipeptidin işlevsel hemoglobin proteinini oluşturması doğada sıkça rastlanan kendiliğinden düzenleme olaylarıdır [42].

Kendiliğinden düzenleme ile nanolif üretiminde ise hidrojen bağları, iyonik bağlar, van der waals gibi kovalent olmayan bağlar etkindir. Bu bağlar tek başlarına bir anlam ifade etmezseler de, bir araya geldiklerinde sadece proteinlerin, nükleik asitlerin ve moleküllerin 3 boyutlu yapısal özelliklerini belirlemekle kalmaz, diğer moleküllerlede etkileşimini sağlar [43].

Hem suyu seven (hidrofilik) hem de suyu sevmeyen (hidrofobik) gruplara sahip olan peptid amfifiller sulu ortamla karşılaştıklarında yapısında bulunan hidrofobik kısımlar sudan kaçmakta, hidrofilik kısımlar ise su ile yakın temasta bulunacak şekilde bir düzene girmektedir. Peptid amfifillerin bu özelliğini kullanarak MIT'den Zhang ve Hong Kong Üniversitesinden arkadaşları kendiliğinden düzenlenen nano yapılı malzemeler üretmişlerdir [43].

Kendiliğinden düzenlenen lif yapıları 3 şekilde kendini göstermektedir (Şekil 2.10).

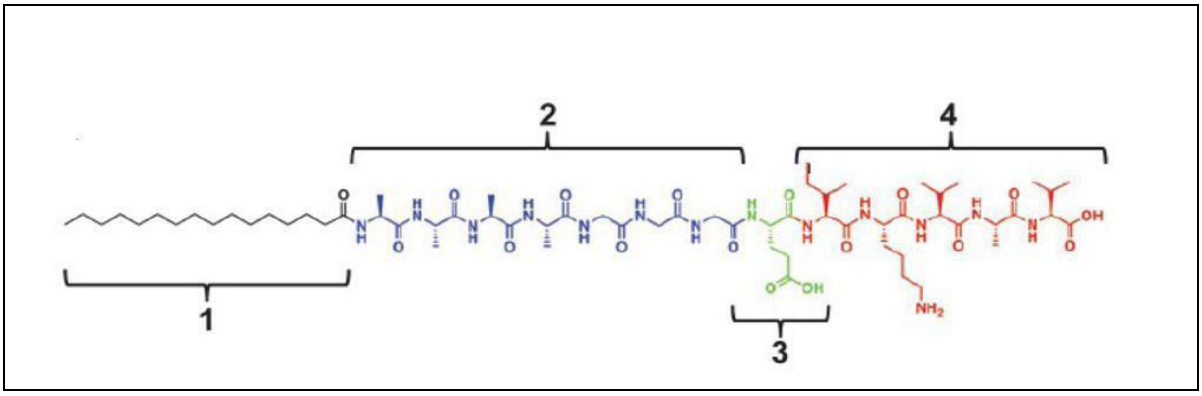
1. Doğal proteinlerden elde edilen amiloid benzeri peptid yapılar,
2. α –helikal yapılar,
3. Sentetik peptid amfifiller.



Şekil 2.10. a. Amiloid peptid, b.α –helikal peptid, c. Peptid amfifiller

Son zamanlarda sentetik peptid amfifiler üzerindeki çalışmalar devam etmektedir. Kendiliğinden düzenlenen peptid amfifiller, tuz çözeltisi veya fizyolojik bir ortamla etkileşime girildiğinde 3 boyutlu peptid yapısının oluşması önemli çalışma konularından olmuştur. Bu şekilde üretilen nanoliflerin ise AFM ve SEM görüntülerinde 7-100 nm çapında liflerden oluşan ve 5-200 nm aralığında gözenekliliğe sahip olduğu gösterilmiştir [43].

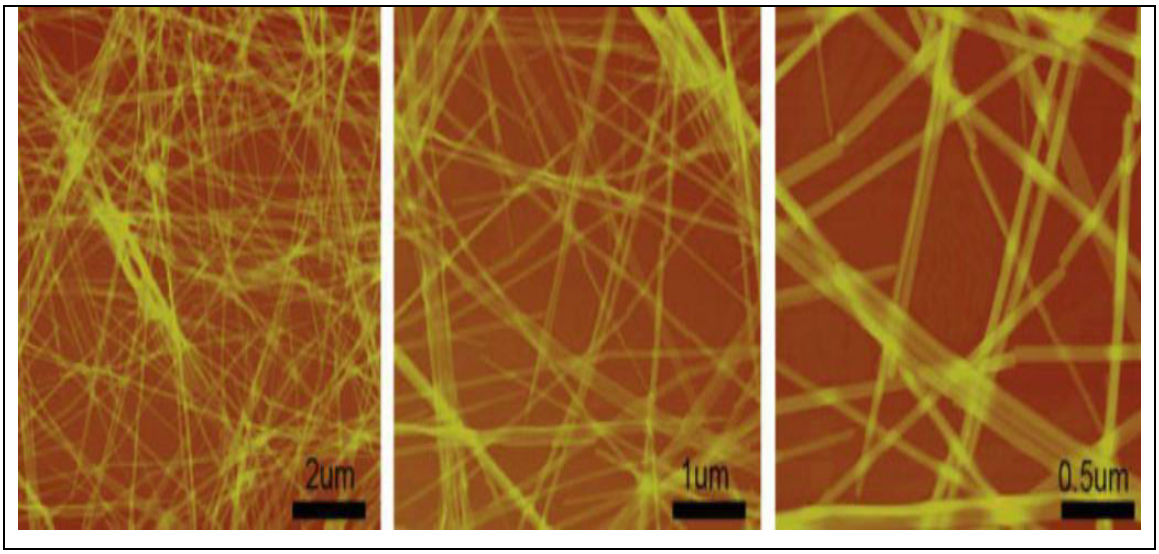
Üretilen peptid amfifiller 4 farklı kimyasal yapıdan oluşmaktadır. Bunlar (Şekil 2.11);



Şekil 2.11. Peptid amfifillerin yapısı

1. Farklı zincir uzunluğuna sahip ve farklı hidrofobik segmentlerle ayarlanabilen alkil zincirden oluşan hidrofobik kısım,
2. Moleküller arası hidrojen bağlarının oluşumunu destekleyen kısa peptid kısım,
3. Sudaki çözünürlüğü artıran yüklü aminoasit içeren grup,
4. Etkileşimi sağlamak için tasarlanan aktif oligopeptid kısım.

Özellikle bu yöntemle üretilen jelimsi yapılar tıp alanında ameliyat iplikleri yerine kullanılabilecektir. Ameliyat ipliklerinden 1000 kat daha küçük olduklarından çok iyi bir şekilde hücreleri sarabilen nanolifler doktorlara dikiş yapmaksızın dokuların birleşimine olanak sağlayacaktır. Kısa zincirli peptid amfifillerle hazırlanan bu yapıların en önemli dezavantajı ise mekanik dayanımlara karşı oldukça zayıf olmasıdır (Şekil 2.12) [43].



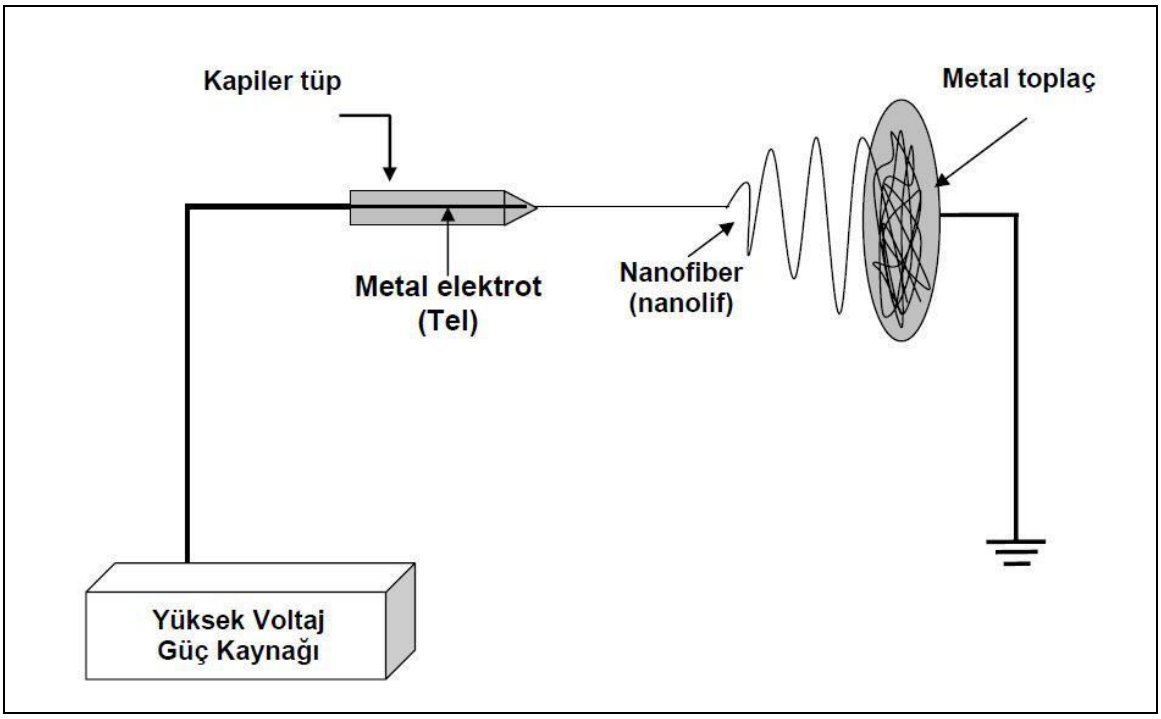
Şekil 2.12. $C_{16}H_{31}$OVEVE peptid amfifile ait AFM görüntüleri

2.1.5 Elektro Çekim İle Nanolif Üretimi

1934 yılında elektro çekim işlemi olarak tanımlanan patentin alınmasına rağmen, 1993 yılına kadar elektrostatik çekim olarak adlandırılan bu yöntem çok az sayıdaki yayında oldukça ince lif üretimi için kullanıldığından bahsedilmektedir. 1990 yıllarının başında birkaç araştırma grubu, organik polimerlerin geniş bir alanından ince lif üretimi ile ilişkili olarak bu teknikle ilgilenmiştir. Günümüzde elektro çekim oldukça geniş bir alanda kullanılmasıyla birlikte, gittikçe artan bir öneme sahip olduğu görülmektedir [44].

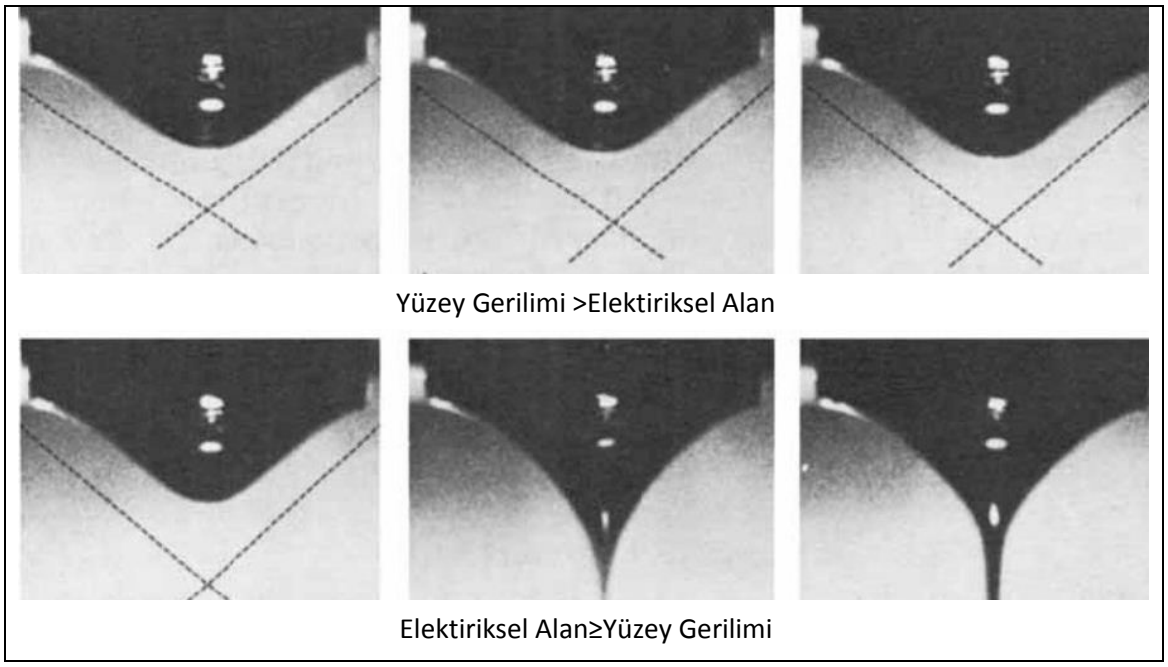
Elektro çekimle nanolif üretimi, polimer solüsyonu veya eriyiği kullanarak elektro statik kuvvetle nanometre çapında lif üretimi tekniğidir. Bu teknik temel olarak 3 parçadan oluşmaktadır (Şekil 2.13).

1. Polimer haznesi,
2. Yüksek voltaj sağlayıcı güç kaynağı,
3. Toplayıcı zemin [45].



Şekil 2.13. Elektro çekim işlemi

Yüksek gerilim sağlayan güç kaynağına bağlı bir elektrod şırınganın ucunda yer alır ve voltaj polimere bu noktada uygulanır [46]. Voltajın kritik seviyesine ulaşmadan önce, yani elektriksel itme kuvvetleri polimerin yüzey gerilimini yenmeden önce, şırınga ucunda koniye benzer bir damlacık şekli oluşur. Buna taylor konisi denir ve bu açı 49.3^{o} olarak saptanmıştır (Şekil 2.14). Elektriksel alan kuvveti yüzey gerilimini yendiği zaman polimer toplayıcıya doğru harekete geçer [45].



Şekil 2.14. Taylor konisi oluşumu

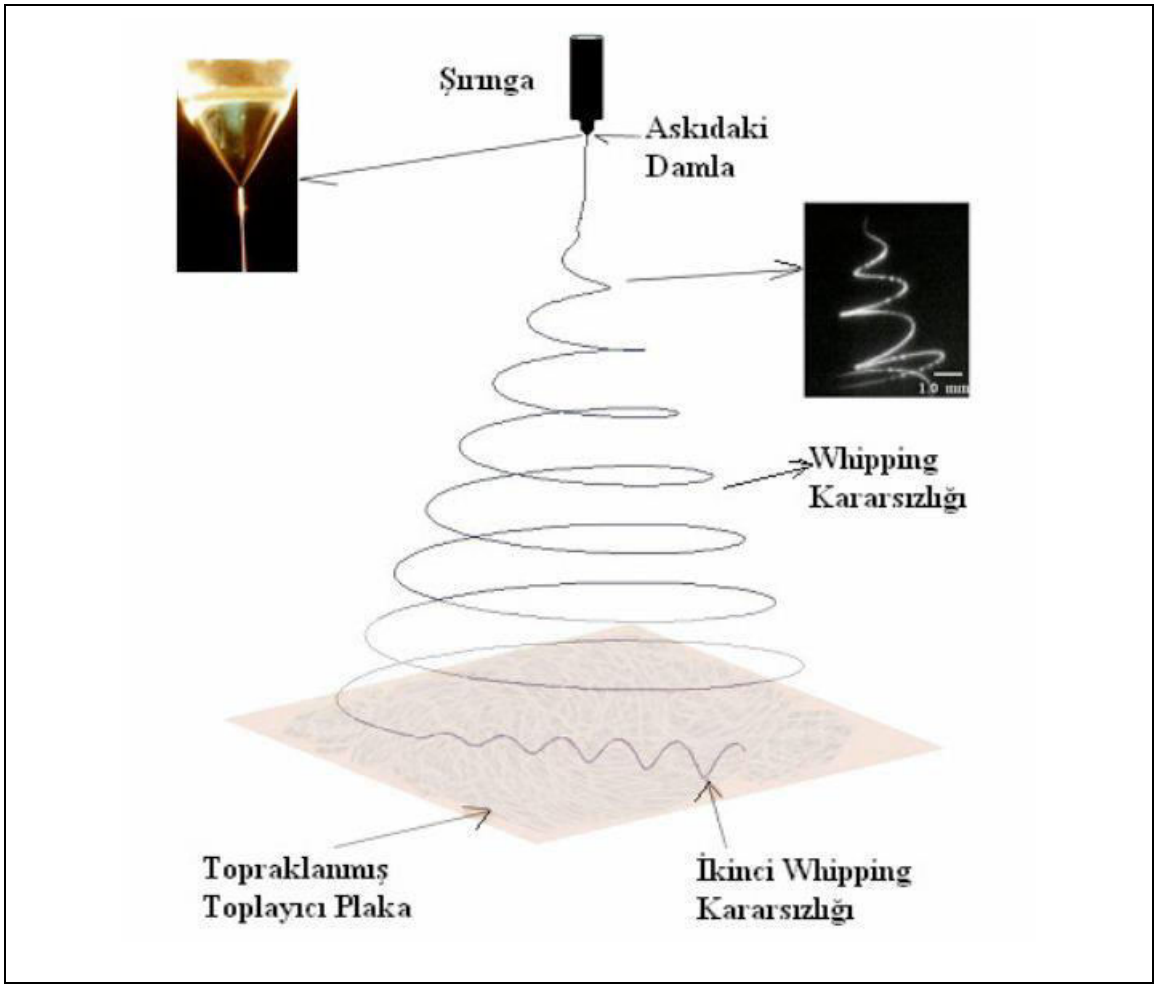
Kritik elektriksel alan kuvvetinin üstünde bir gerilimde şırınganın ucundan sıvı jet birkaç cm kararlı bir yol izler. Bu kararlı bölümün sonunda tepe noktasının başlangıcı olan donuk konik bir şekilde oluşum gözlemlenir. Bükümü sağlayan elektriklenmedeki artışın düzgün olmayışından dolayı jet konik bir şekilde kararsız yol izlemiştir [46]. Kullanılan polimerin çözeltisi, eriyiğin özelliği ve sistem değişkenlerine bağlı olarak değişebilen üç kararsızlık söz konusudur. Jet bu kararsızlık hallerinden sadece birini gösterebileceği gibi üçünü de gösterebilir.

Bu kararsızlık halleri;

1. Klasik Rayleigh karasızlığı,
2. Eksenel Simetrik elektrik alan kararsızlığı,
3. Whipping kararsızlığı olarak açıklanmıştır [47].

Elektro çekim sisteminde en çok görülen kararsızlık Whipping kararsızlığıdır (Şekil 2.15). Bu oluşumun nedeni jet üstündeki yüklerin aynı olmalarından dolayı merkezden radyal bir şekilde tork oluşturarak birbirlerinden uzaklaşması ile meydana gelir. Jet

yeterince inceldiğinde viskoelastik kuvvetler yeterince sönümlendiğinde ikincil bir whipping kararsızlığı görünür.



Şekil 2.15. Whipping kararsızlığı

Bu yöntemle birçok polimerden nanolif üretilmeye çalışılmış, üretilen liflerin fonksiyonel özellikleri araştırılmıştır. Elektro üretimde PET, PBI, PS, PLA, PVA, PAN, Naylon 6,6, Polianilin ve karışımları gibi birçok polimerin üretimi denenmiştir [48].

Bu işlemler sırasında lifin inceliğini, morfolojik özelliklerini ve yapısını etkileyecek çok fazla değişken söz konusudur [49]. Bunlar;

1. Polimer çözeltisi parametreleri,
2. İşlem parametreleri,
3. Ortam özellikleri

olarak incelemek mümkündür.

Elektro çekim işlemi elektriksel alanın polimerin yüzey gerilimini yenmesi ile başlayan bir olay olduğu için, yüzey gerilimine etki eden parametreler doğal olarak bu işlemde de önemli rol alacaktır. Polimerin yüzey gerilimi fiber uzunluğu boyunca boncuk oluşumunda önemli bir etmendir. Bu nedenle polimerin molekül ağırlığı, viskozitesi, derişimi, iletkenlik özelliği ve çözücü dielektrik sabiti fiber üzerinde boncuk oluşumunu etkileyecek özelliklerdir.

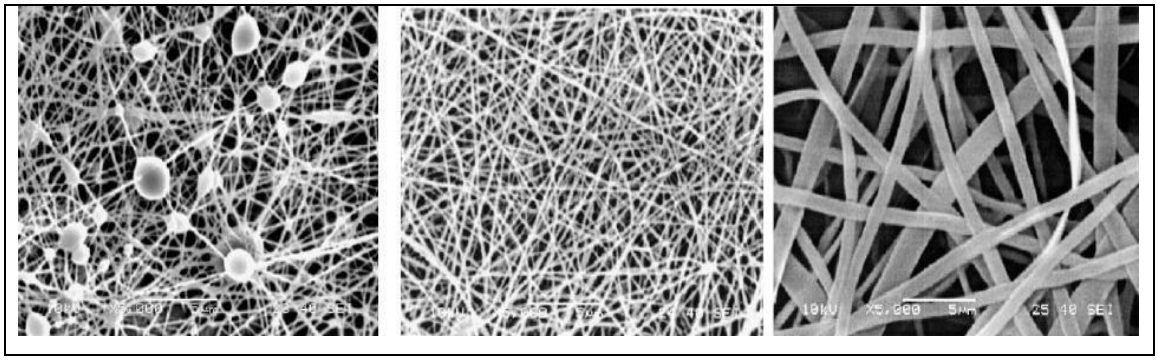
Bu işlemlerde polimerin şırınga ucundan toplayıcıya kadar uzama olayı gerçekleşmektedir. Bu uzamanın sürekli ve düzgün yani boncuk oluşumu olmadan gerçekleşebilmesi için çözeltinin yeterli viskoziteye sahip olması gerekir. Gerekli olan çözelti viskozitesine ulaşmak polimer molekülünün ağırlığına ve polimer derişimine bağlı olarak ayarlanır [50].

Polimer molekül ağırlığının artması polimer zincirlerinin daha uzun olması anlamına gelir ve viskozite böylece artırılmış olur. Bu da işlem sırasında şırınga ucundan çıkan jetin uzamasını sağlarken, jetin kopmasını önler. Dolayısıyla, çözelti elektro çekim yöntemi ile fiberler halinde üretimi gerçekleşir [51].

Çözelti viskozitesinin artırılmasının diğer bir yolu ise polimer derişimini artırmaktır. Bu sayede zincirlerin birbirlerine dolanarak boncuk oluşturması engellenmiş ve sürekli bir fiber oluşumu gerçekleşmiş olur.

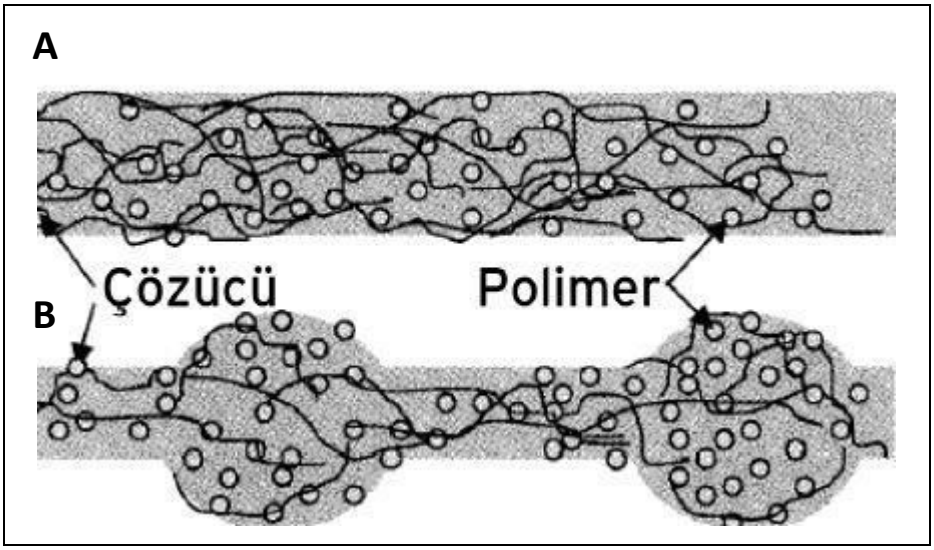
Polimer molekül ağırlığının artırılması ve böylelikle çözelti viskozitesinin artırılmasıyla; zincir dolaşması ve boncuk oluşumu engellenmiş olsa da fiberlerin çapı artırılmış olacaktır. Düşük viskozitede görülen küresel boncuk oluşumu viskozitenin artırılmasıyla daha yassı hale gelecektir. Düşük viskozitede, çözücü moleküllerinin fazlalığı ve daha az zincir dolanması elektro eğirme sırasında boncuk oluşumunda yüzey geriliminin etkin rol aldığı görülmektedir.

Koski *et al.* [51], PVA üzerinde yaptığı çalışmalarda değişik molekül ağırlığındaki boncuk oluşumunu gözlemlemek için 9000 ila 50000 g/mol aralığında molekül ağırlığına sahip PVA'nın SEM görüntülerini vermişlerdir (Şekil 2.16).



Şekil 2.16. a.) 9000-10000g/mol PVA b.) 13000-23000 g/mol PVA c.) 31000 - 50000g/mol PVA (çözelti derişimi %25)

Elektro çekimi etkileyen diğer bir faktör ise çözeltinin yüzey gerilimidir [52]. Yüklü çözelti kendi yüzey gerilimini aştıktan sonra elektriksel alanın etkisiyle toplayıcıya doğru hareket etmektedir. Toplayıcıya doğru hareket sırasında jet üzerinde yüzey gerilimi nedeniyle boncuk oluşumu gözlenir. Bunun nedeni, çözelti içerisindeki çözücü moleküllerinin yüksek derişimde bulunmasıyla, çözücü yüzey gerilimini azaltmak için küresel formda boncuk oluşturmasıdır. Bu nedenle ethanol, DMF (Dimethylformamide), MC (methylene chloride) gibi düşük yüzey gerilimine sahip çözücülerin kullanılması veya çözeltinin yüzey gerilimini düşürmek için yüzey aktif maddelerin eklenmesi gerekmektedir (Şekil 2.17). Diğer bütün koşullar sabitse yüzey gerilimi elektro çekim işleminin tüm alt ve üst sınırlarını belirler [53].



Şekil 2.17. [A] Yüksek viskozitede, çözücü molekülleri bir araya gelmiş polimer zincirleri arasında dağılmıştır. [B] Düşük viskozitede, çözücü molekülleri yüzey geriliminin etkisiyle bir araya gelirler

Elektro eğirme işleminde nanolif oluşumu sırasında çözeltiye yüklenen yüklerin oranı arttıkça daha ince ve boncuk oluşumu az bir lif elde edilir. Bu nedenle çözelti üzerinde yük yoğunluğunu artırmak için iletkenliği yüksek çözücüler kullanılması veya çözeltiye tuz katılması sayesinde gerçekleşir [54].

Elektro eğirme işleminde kullanılan çözücülerin çoğu yalıtkan olarak bilinmesine rağmen bir miktarda olsa elektrik iletkenliğine sahiptir. Çok düşük bile olsa elektrik iletkenliğine sahip olmayan çözeltilerde fiber oluşumu gerçekleşmemektedir [47].

Çözeltinin iletkenliğini artırmak için tuz, KH_2PO_4 (Potasyum Dihidrojen Fosfat) veya elektrolit de eklenebilir. Fiber oluşumu için gereken kritik voltaj seviyesi düşerek şırınga ucuna daha yakın bir yerde bükülme kararsızlığı gerçekleşecektir. Bu sayede daha geniş bir toplayıcı alanında fiberler toplanacaktır [47,55].

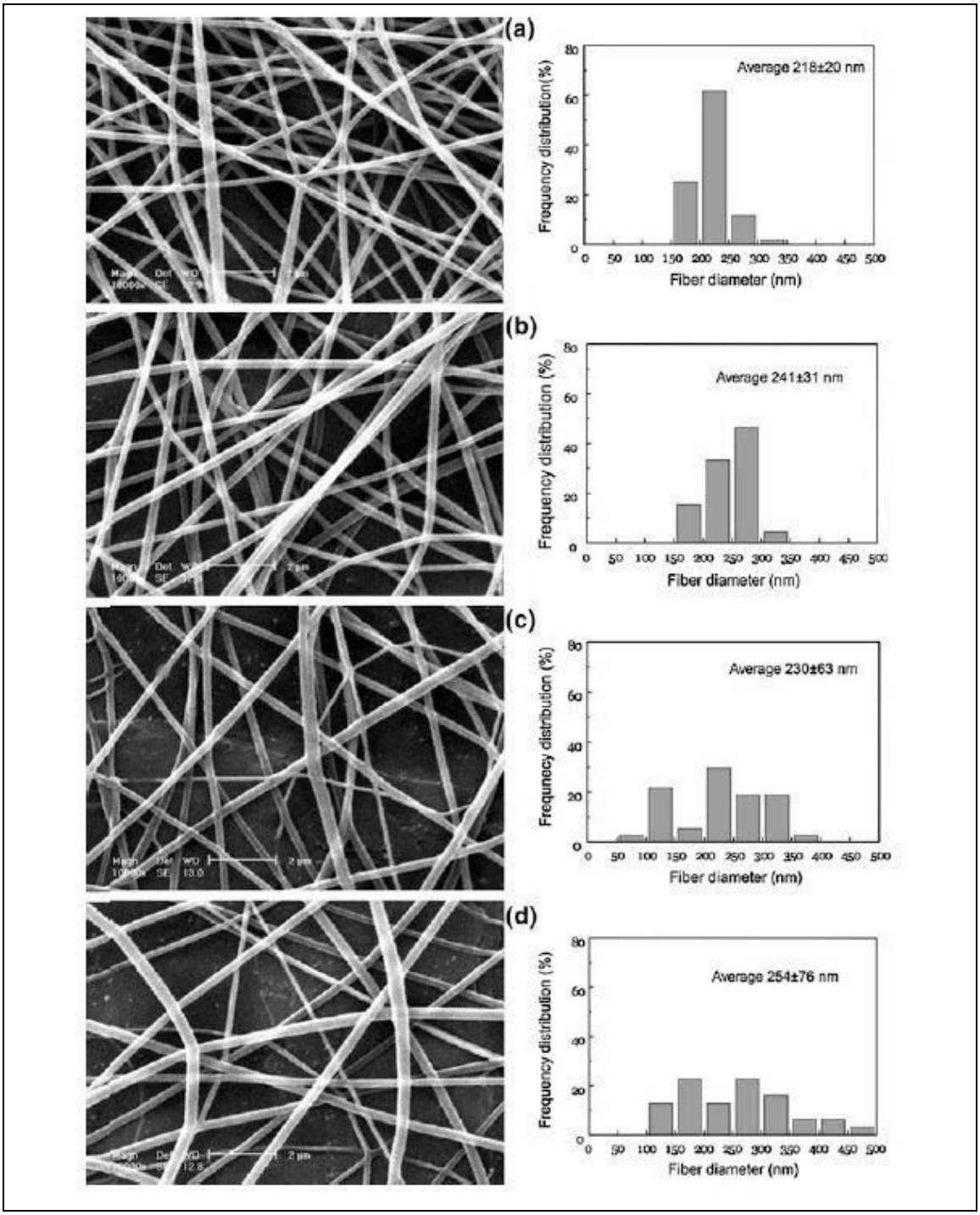
Polimer çözeltisi açısından elektro eğirme sistemini etkileyecek diğer bir özellik de çözücü maddenin buharlaşabilme yeteneğidir (Tablo 2.4). Polimer jeti şırınga ucundan toplayıcıya kadar olan mesafede çözücü yüksek oranda buharlaşmalı yani uçucu özelliğe sahip olmalıdır. Buharlaşmaması durumunda toplayıcı üzerindeki fiberler birbirine yapışacaktır. Çözücü buharlaşma olayının ne derecede iyi gerçekleştiği elektro eğirme ile oluşacak lifin mekanik özelliklerini, gözenekliliğini ve çap şeklini önemli derecede belirleyici etmen olacaktır.

Tablo 2.4. Kullanılan bazı polimerler ve çözücüler

Polimer	**Çözücü**
Poliüretan(PU)	DMF
Polibenzimidazole(PBI)	DMA
PAN	DMF
PVA	Saf Su
PLA	DMF
Collagen(PEO)	Hidroklorik Asit
Naylon 6,6	Formik Asit
PLGA	DMF

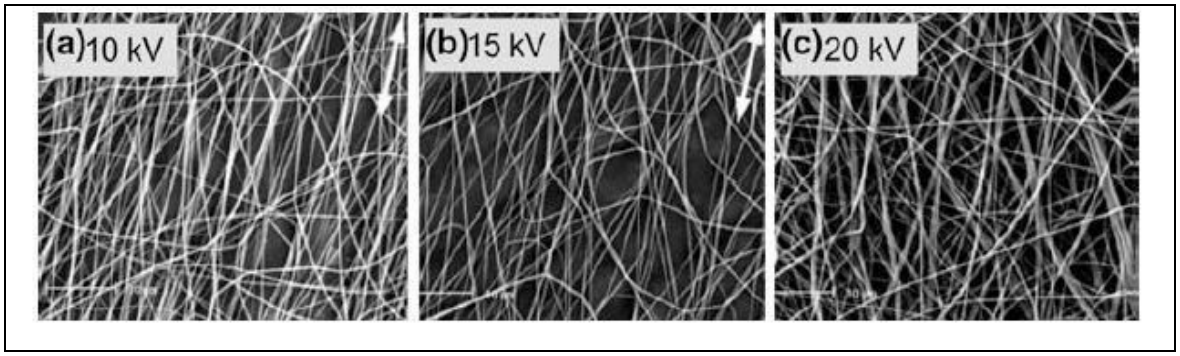
Elektro çekim işleminde diğer önemli faktör işlem parametreleridir. İşlem parametreleri arasında uygulanan voltaj, çözelti akış hızı, toplayıcı, toplayıcı ile şırınga arası mesafe, kullanılan şırınga çeşidi gösterilmektedir.

Elektro çekim işleminde uygulanan voltaj kritik bir öneme sahiptir. Uygulanan voltaj eşik değer olan voltajı aştığında Taylor konisi oluşarak jet dışarı çıkar. Bununla birlikte, uygulanan voltajın lif çapına olan etkisiyle ilgili tartışmalar sürmektedir. Örneğin Zang *et al.* [56], gibi birkaç bilim adamı da PVA/su çözeltisi modeli ile lif çapına ve şekline uygulanan voltajın etkisini keşfetmişlerdir (Şekil 2.18). Reneker ve Chun [57] elektro çekimle üretilen PEO nanolifleri üzerinde elektriksel alanın çok fazla etkili olmadığını göstermişlerdir.



Şekil 2.18. %7.4 PVA/Su konsantrasyonunda 15 cm mesafede 0.2 ml/h akış hızında (a) 5 kV, (b) 8 kV, (c) 10 kV ve (d) 13 kV da voltajın lif çapına ve morfolojisine etkisi [56]

Yuan *et al.* [58], gibi bazı bilim adamları yüksek voltajın yüklü jetin elektrostatik kuvvetini artırarak lif çapındaki değişimde daralma sağladığını Şekil 2.19'da göstermişlerdir.

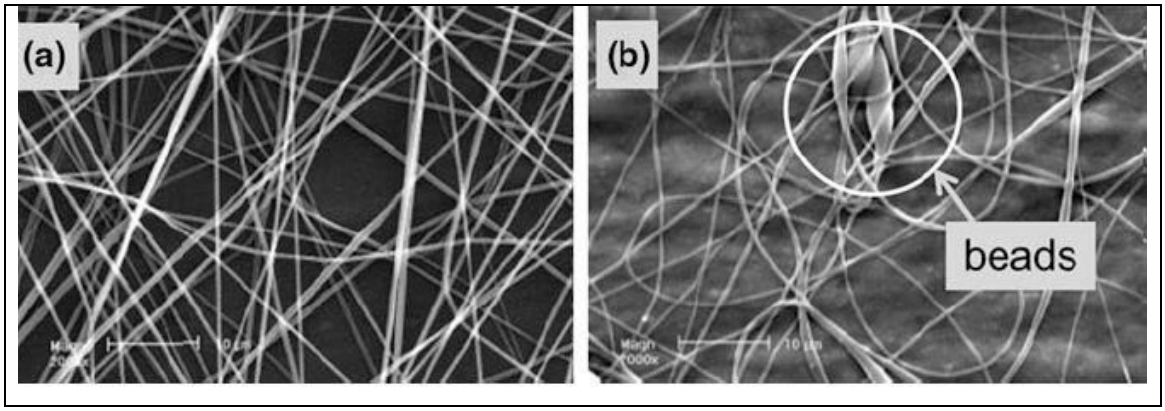


344 ± 51 nm 331 ± 26 nm 323 ± 22 nm

Şekil 2.19. %20 PSF çözeltisi DMAC/aseton farklı voltajlarda SEM görüntüleri ve lif çaplarındaki değişim

Bunlara ek olarak bazı bilim adamları da uygulanan voltajdaki artışın sadece boncuk oluşumuna etkisini gözlemlemişler ve bir noktaya kadar boncuk oluşumu olmazken, sınır aşıldığında boncuk oluşumu meydana geldiğini göstermişlerdir.

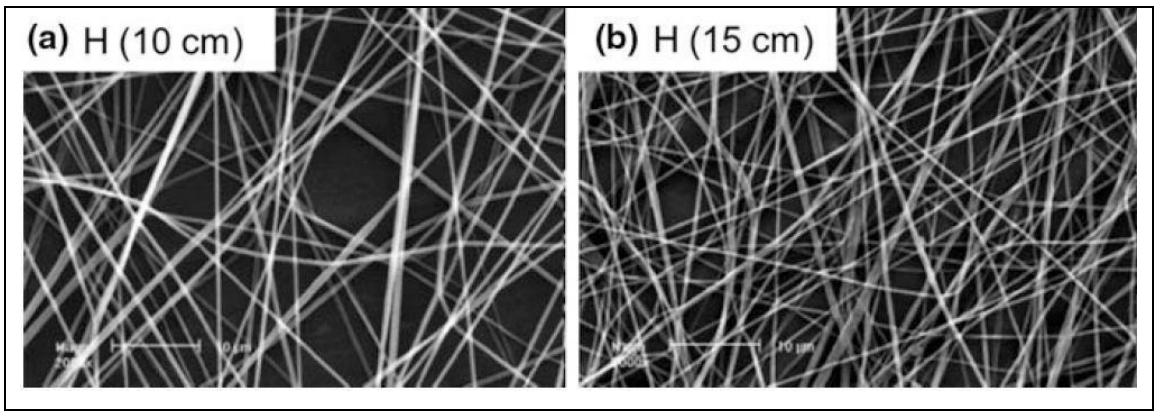
Polimer çözeltisinin şırınga ucundan akış hızı diğer önemli bir işlem parametresidir. Özellikle düşük akış hızı polimer çözeltisinin polarizasyonu için yeterli zaman alacağından önerilmektedir. Akış hızı oldukça yüksek olursa, toplayıcıya ilk ulaşanın düşük kuruma zamanı nedeniyle ince ve yumuşak lifler yerine kalın ve boncuklu lif oluşumu olur. Yuan *et al.* [58], 10 kV da %20 PSF/DMAC çözeltisinden PSF liflerinin morfolojisini akış hızına bağlı olarak göstermiştir (Şekil 2.20).



Şekil 2.20. PSF liflerin a) 0.40 ml/h b) 0.66 ml/h akış hızlarına bağlı olarak SEM görüntüleri

Toplayıcı ile şırınga arasındaki mesafenin lif çapını ve morfolojisini etkileyebilir olduğu kanıtlanmıştır. Eğer mesafe oldukça düşük olursa, lif toplayıcıya toplanmadan önce katılaşması için yeterli zamanı olmayacaktır, bununla birlikte mesafe çok fazla olursa,

boncuklu lif elde edilebilir. Elektro çekim liflerine etkileyen en önemli etki solventin kuruması olduğu anlaşılmış, bu yüzden uygun mesafeler önerilmiştir. Yuan *et al.*[58], biraz uzun mesafede oldukça ince lif çapının görünümünü göstermiştir (Şekil 2.21).



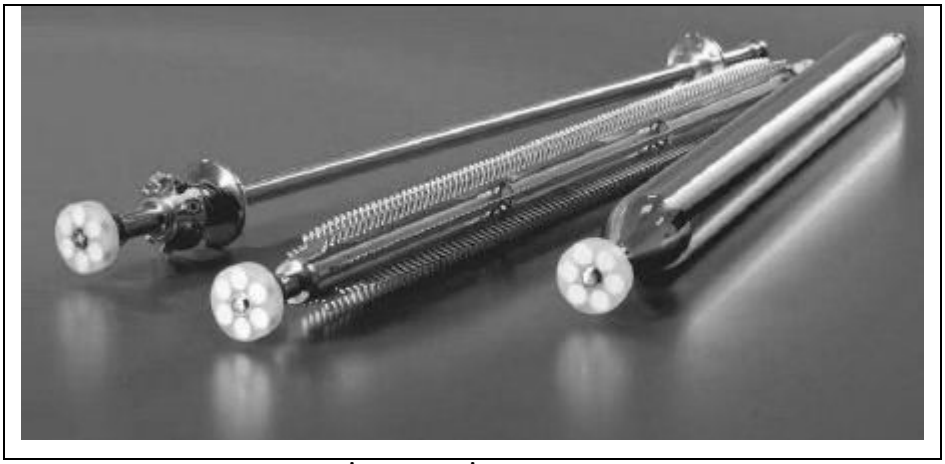
Şekil 2.21. PSF liflerine ait a)10 cm b)15 cm uzaklıkta bulunan toplayıcıya düşen liflerin SEM görüntüsü [58]

Elektro eğirme işlemi temelde iki farklı kutup arasındaki farklı yüklenmeler sonucu oluşan gerilimden faydalanan nanolif üretim prensibi olduğundan, ilk yüklenme yeri olan iğne ve son yer olan toplayıcıda diğer önemli işlem parametreleridir.

Bu işlemde iki tip elektrot kullanılmaktadır (Şekil 2.22);

1. İğneli sistem
2. İğnesiz sistem.

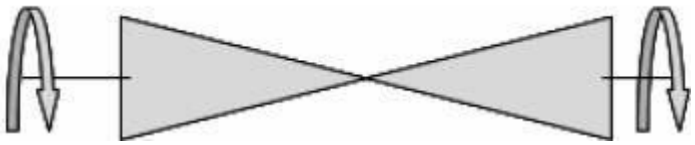
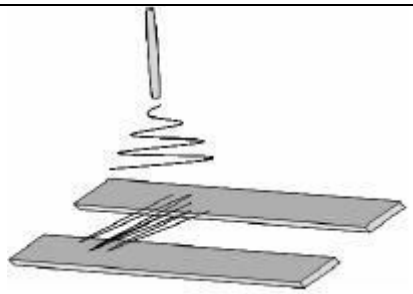
İğneli sistemin düşük üretim kapasitesi ve iğne uçlarının çözelti yüzünden sıklıkla kapanması önemli dezavantajları olarak ortaya çıkmıştır. İğnesiz sistem bu dezavantajları ortadan kaldırmasına rağmen yüksek maliyeti nedeniyle daha az kullanılmıştır [59].

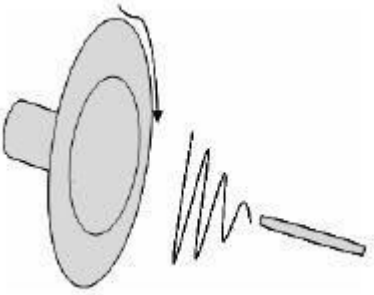
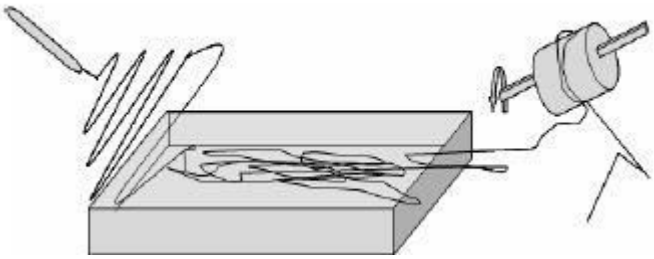


Şekil 2.22. İğneli ve İğnesiz sistemler [59]

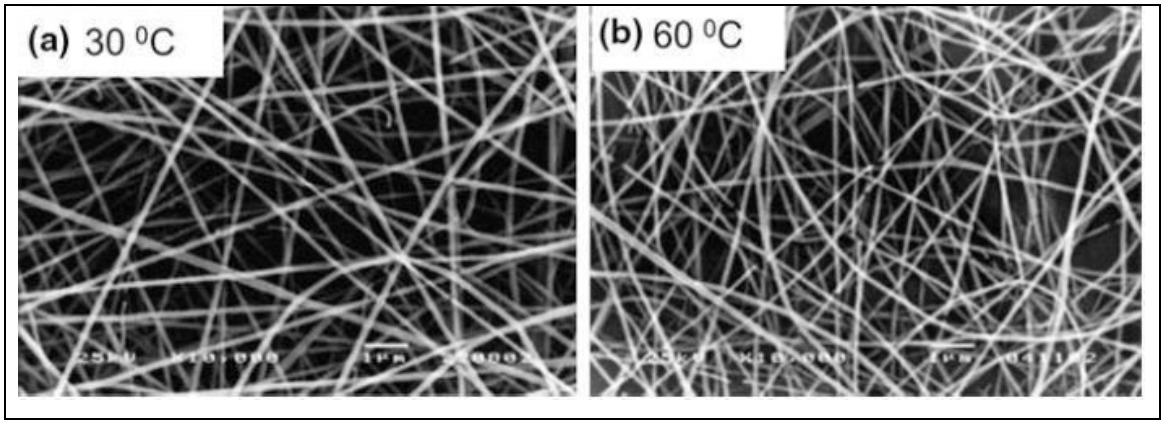
Yüklü lifleri toplama için iletken bir toplayıcı yüzeye de bu sisteme etki etmektedir Şekil (Tablo 2.5). Tüm iletken malzemeler toplayıcı olarak kullanılabilir fakat, çeşitli malzemelere değişik özellik kazandırılması için nanoliflerin toplayıcı üzerine toplanması oldukça güçtür. Transfer işleminin sürekli olarak yapılabilmesi, daha düzgün bir şekilde lif ağının dağıtılması ve istenilen bölgeye daha fazla veya az lif dağılımının yapılması toplayıcı geometrisinden kaynaklanacak önemli parametrelerdendir.

Tablo 2.5. Toplayıcı şekilleri

Toplayıcı	**Şekli**
Izgara	
Dönen koni	
Çift kızaklı	
Piramit platform	

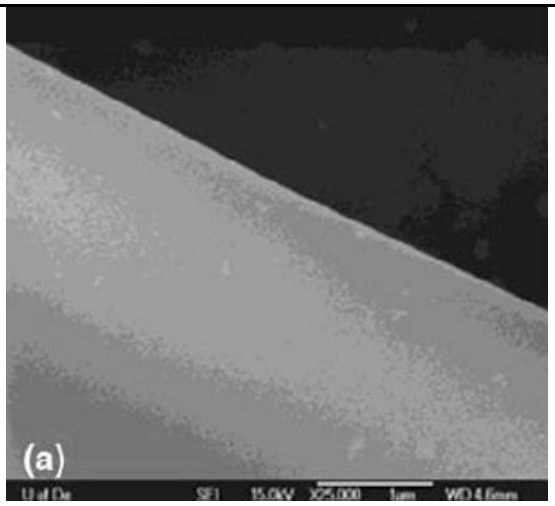
Çift bilezik	
rotor	
Dönen tambur	
Sıvı banyosu ve sarıcı	

Ortam sıcaklığı ve nemi gibi lif çapına ve morfolojisine etki edebilecek diğer bir parametrede çevresel parametredir. Mituppatham *et al.* [60], çözelti viskozitesi ve sıcaklığı arasındaki ters ilişki nedeniyle sıcaklığın artmasıyla poliamid-6 liflerinin inceldiğini kanıtlamıştır (Şekil 2.23).

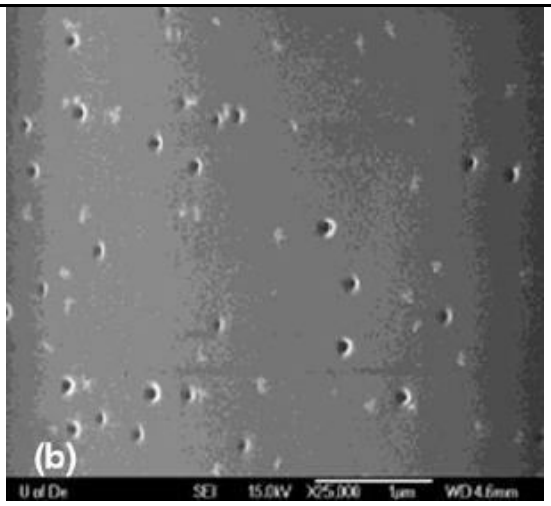


Şekil 2.23. PA-6 için 30 0C ve 60 0C de A) 98nm çapında lifler b) 90nm çapında liflerin SEM görüntüleri

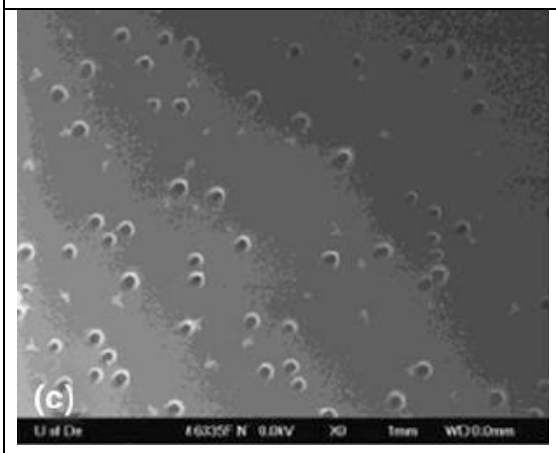
Ortamdaki düşük nem maksimum çözücü kurumasını sağlayabilir ve çözücü buharlaşma hızını artırabilir. Diğer yandan, fazla nemli ortam jetin yüklenmesini etkisizleştirmesinden dolayı daha kalın life neden olacak ve esneme gücü zayıflayacaktır. Casper *et al.* [61], ortamdaki nemin miktarına göre PS liflerinin çekiminde lif morfolojisindeki etkiyi Şekil 2.24'de göstermiştir.



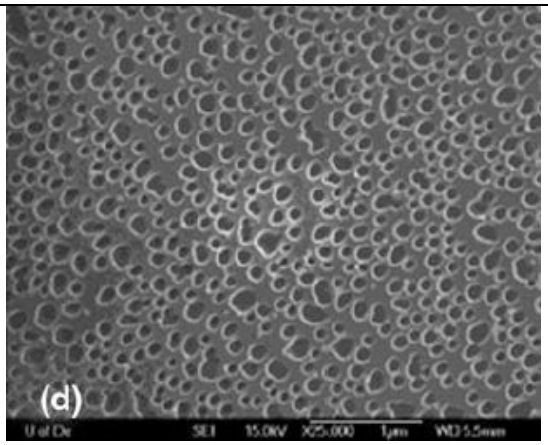
%25 ve altı nem oranında



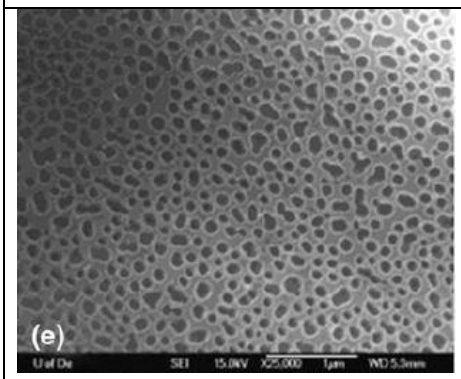
%31-38 nem oranında



%40-45 nem oranında



%50-59 nem oranında



%60-72 nem oranında

Şekil 2.24. Değişik nem oranlarında PS liflerinin yüzey özelliklerinin SEM görüntüsü [61]

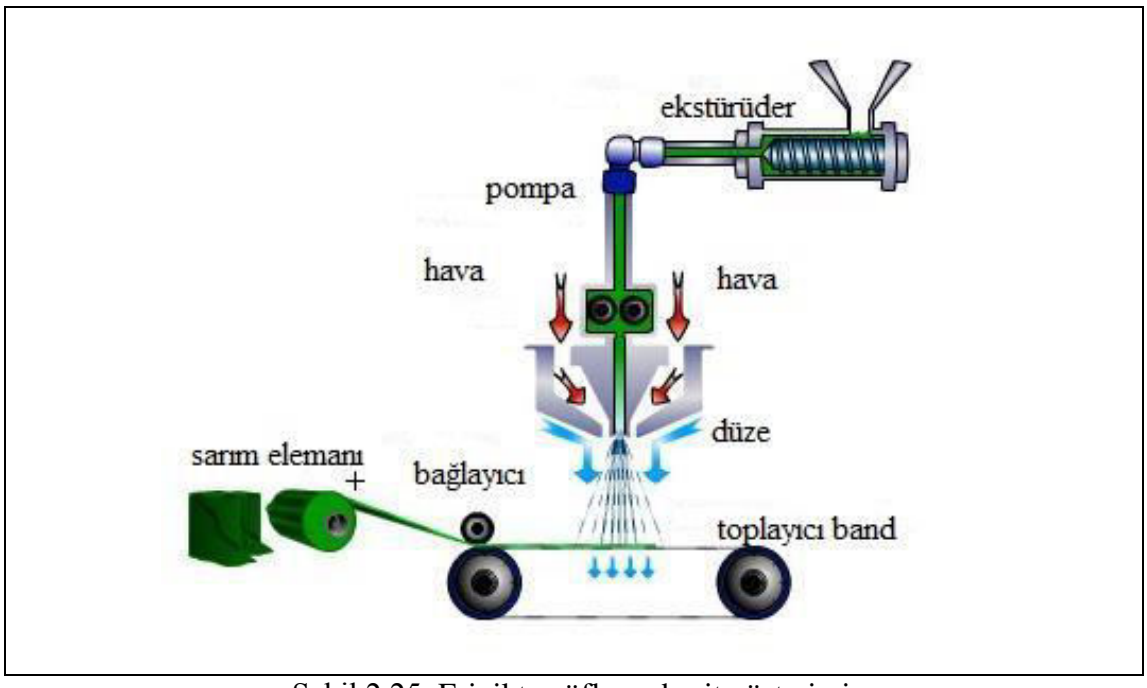
2.1.6 Eriyikten Üfleme ile Nanolif Üretimi

Mikrolif üretimi için en basit şekilde kullanılan bu yöntem 1950 yıllarının başlarında A.B.D.'de geliştirilmiştir. 1960'lı yıllın ortasında **Exxon** firması tarafından geliştirme programına alınmış ve 5 yıl içerisinde mikrolif üretimini gerçekleştirmiştir. Eriyikten üfleme ve mikrolif dokusuz yüzey alanında oldukça fazla lisansa sahip olan **Exxon** firması, geliştirdiği yöntemlerle nanolif üreterek dokusuz yüzey elde edebilmiştir [62].

Bu yöntemle, elektro çekim yönteminden elde edilen lifden daha ince bir lif elde edilebilmesi durumunda, elektro çekim yönteminden daha ucuz, daha hızlı ve daha kolay bir alternatif üretim ortaya çıkaracağından bu yönde eğilim olmuştur. Ancak bu zamanın teknolojisi ile 200 nm ve daha küçük lif elde edilememesi ve lif yüzeyindeki 1 mikrondan daha fazla azalışın, artan yüzey gerilimine etkisi ihmal edilmiştir [63].

Eriyikten üfleme işlemi ekstrüder tarafından oluşturulan eriyik termoplastik bir reçinenin yüksek hacimdeki bir hava ile karşılaşıp bir bant üzerine oldukça ince lifler halinde toplanıp ve bir birleriyle bağlanarak oluşturdukları yüzey işlemi olarak tanımlanmaktadır [62].

Şekil 2.25'de görüldüğü gibi basit bir eriyikten üfleme tertibatı ekstrüder, pompa, düze, hava, toplayıcı, bağlayıcı ve sarım elemanından oluşmaktadır.



Şekil 2.25. Eriyikten üfleme basit gösterimi

Bu yöntemde kullanılan polipropilen, polietilen, poliamid, polikarbonat, polyester ve kopolimerler gibi termoplastik solüsyonlar veya cipsler kullanılır. Bu malzemeler ekstrüderde sıcaklık sayesinde eritilirler. Ekstrüderin içinde bulunan vida sayesinde yüksek homojenliğe sahip olan bu malzemeler vidanın hareketi ile pompaya iletilir [64].

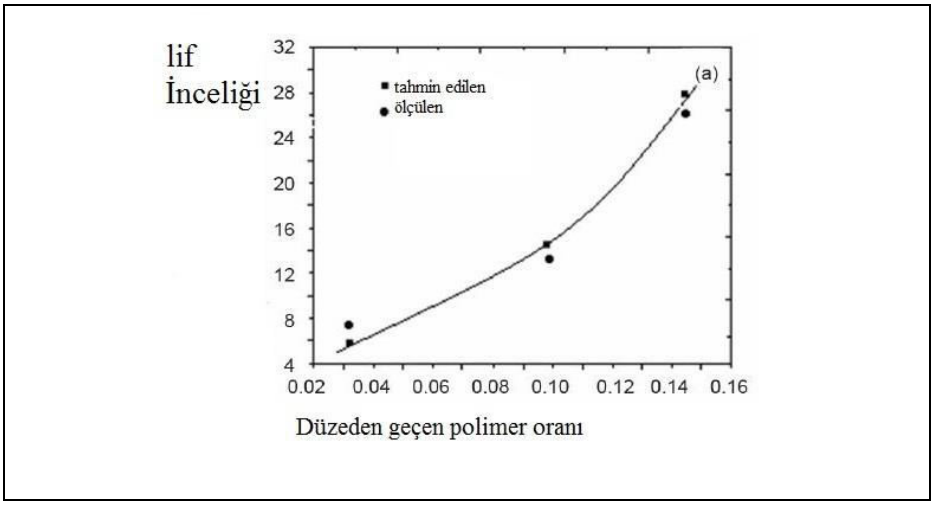
Pompa vidadan aldığı solüsyonu içindeki yabancı maddelerden arındırması için yüksek basınçta filtreye pompalar. Filtre pompadan gelen yüksek basınçlı solüsyonu saf hale getirerek özel incelikte hazırlanmış düze deliklerine yollar.

Eriyik solüsyon düze deliklerinden çıkarken yüksek hava akımına maruz kalır ve hızlı bir şekilde kuruyarak 200 ila 500 nm arasında dağınık bir şekilde lif yapıları oluşur. Dağınık bir şekilde hiçbir bağ olmadan bulunan bu lifler ısı, basınç veya bir kimyasal madde yardımıyla bir birlerine bağlanır. Böylelikle oluşan lif tülbenti sarım elemanında dokusuz yüzey olarak elde edilen nanoliflerden oluşmuştur [65].

Bo [66], eriyikten üfleme yöntemi ile polipropilen lifinden dokusuz yüzey eldesi için yaptığı çalışmada bu işlemden lif inceliğine etki eden 5 parametrenin olduğunu göstermiştir. Bunlar;

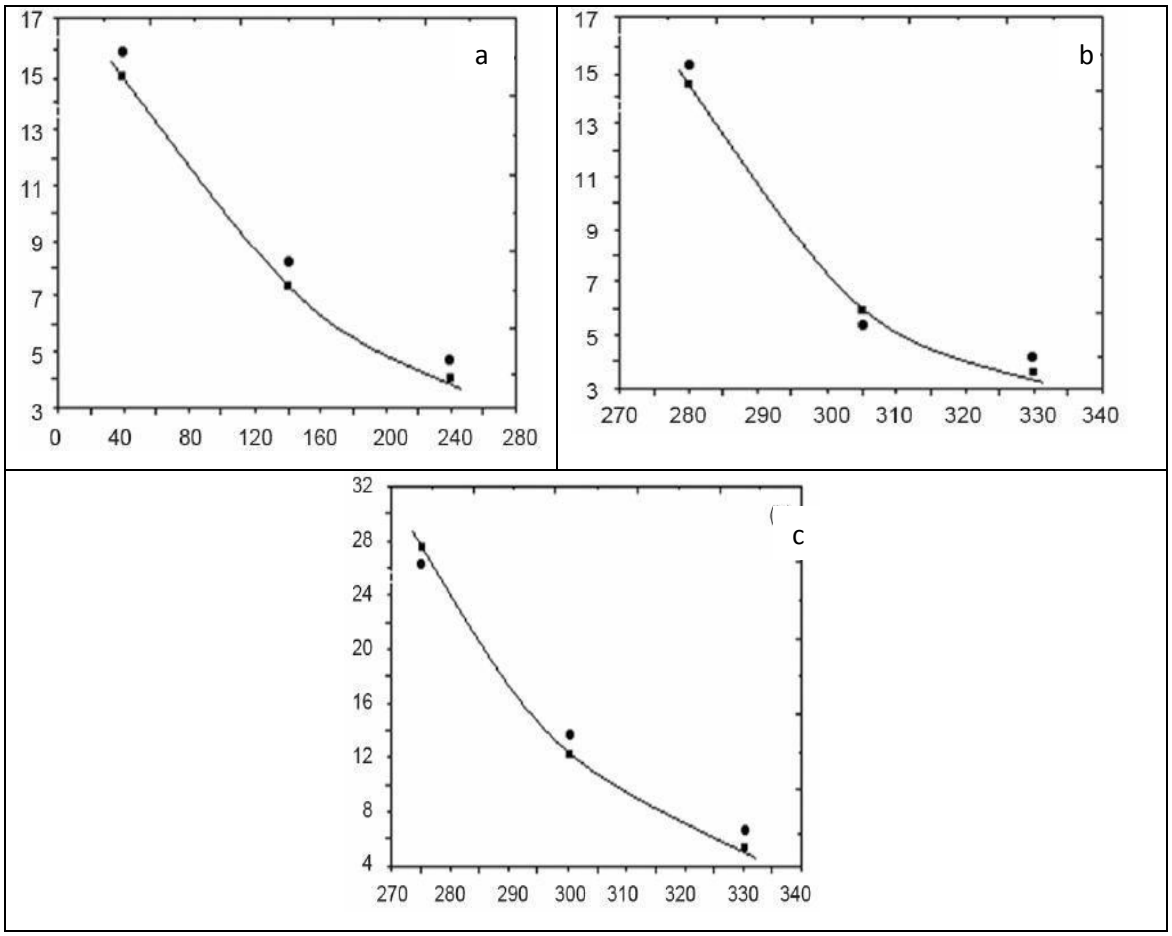
1. Düze deliğinden geçen polimer oranı
2. Eriyik polimer sıcaklığının etkisi
3. Hava hızının etkisi
4. Hava sıcaklığının etkisi
5. Kuruma için toplayıcı mesafesinin etkisi [66].

Düze deliğinden geçen polimer oranı azaldıkça oluşacak lif daha ince olacaktır. Bunu gösteren grafik Şekil 2.26'da çizilmiştir [66].



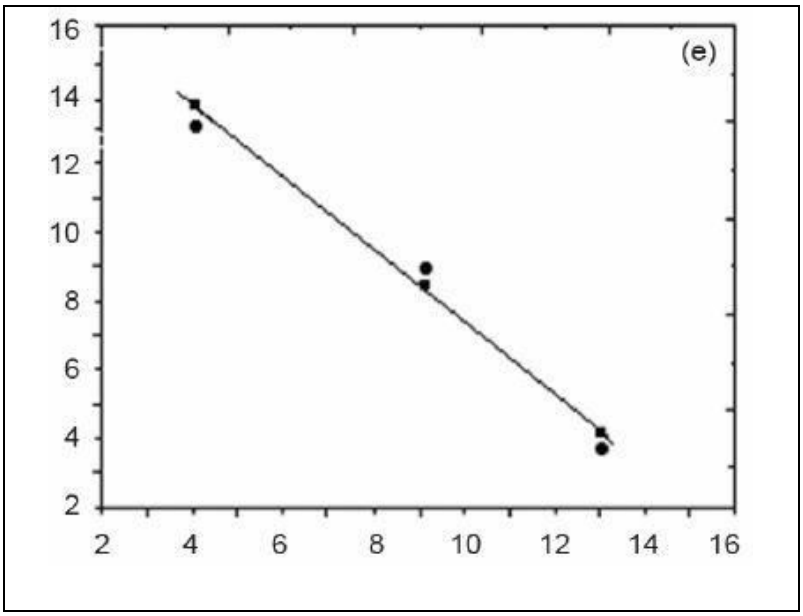
Şekil 2.26. lif inceliğine etki eden düze deliğinden geçen polimer oranı

Polimer eriyiğin sıcaklığı, havanın hızı ve havanın sıcaklığı arttıkça toplama bandından oluşacak lifin daha ince olmasını sağlayacaktır (Şekil 2.27) [66].



Şekil 2.27. a. hava hızı ile lif inceliği grafiği b. Verilen hava sıcaklığı lif inceliği grafiği
c. Polimer eriyiğin sıcaklığı lif inceliği grafiği

Lif inceliğini etkileyen bir başka parametre olan düze ile lifin toplandığı bant arası uzaklıkla doğrusal bir ilişki söz konusudur. Bu mesafe arttıkça lif inceliği de yaklaşık olarak doğrusal bir şekilde azalmaktadır. Bu ilişkinin grafiği Şekil 2.28'de ifade edilmiştir [66].



Şekil 2.28. Mesafe lif inceliği ilişkisi

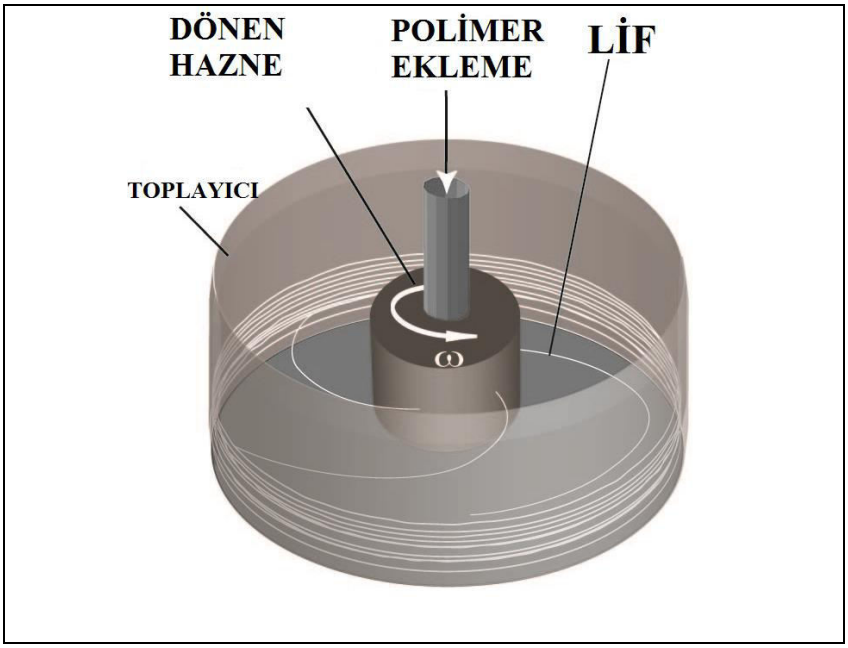
Bu yöntemle elde edilecek nanoliflerden oluşacak ürünler; rast gele bir elyaf oryantasyonuna sahip, yüksek şeffaflıkta örtücülük özelliği, yüksek yüzey alanına sahip olması, üretilecek lif çaplarına doğru orantılı olarak azalan bir gramaj sayesinde yalıtım ve filtrasyon malzemesi olarak kullanım alanı bulmuştur [67].

2.1.7 Force Spinning Yöntemi ile Nanolif Üretimi

Nanolif üretimi için birçok yöntem geliştirilmiştir. Bunlardan en yaygın olarak kullanılan yöntem olarak günümüzde elektro çekim yöntemidir. Elektro çekim yönteminin çok yönlü ve bu kadar popüler olmasına rağmen, yüksek voltaj ve yüksek elektriksel alan gerekliliği, oldukça düşük üretim hacmi, nanolif çekimi için gerekli olan iletkenlik ve 3 boyutlu kumaş oluşumu için gerekli kontrollerin kısıtlanması başka nanolif üretim yöntemlerine yönelmeye neden olmuştur.

Force-spinning yöntemi işte bu yeni yöntemlerden birisidir. Bu yönteme göre, yüksek hızda dönen bir ağızlık sayesinde polimer katılaşmadan önce yüksek germe çekme işlemi uygulanarak nanolif üretilebilmiştir. Döner jet eğirme olarak adlandırılan bu sistem, motorun dönme hızına bağlı olan şaftla ilişkilendirilmiş iki tarafı esnek

duvardan oluşan bir toplayıcıdır. Polimer solüsyonu, yeteri kadar hidrostatik basınç ve sürekli akış için belli bir oranda toplayıcıya beslenmiştir. Elde edilen lifler toplayıcı duvarında sabit bir şekilde toplanmıştır (Şekil 2.29) [68].

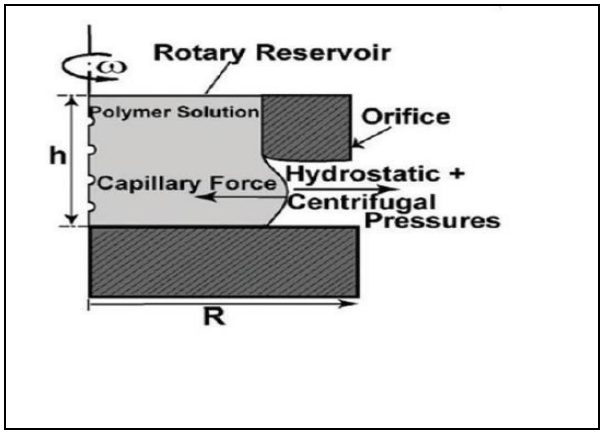


Şekil 2.29. Force Spinning yöntemi

Force spinning yöntemi ile nanolif oluşumu 3 aşamadan meydana gelir.

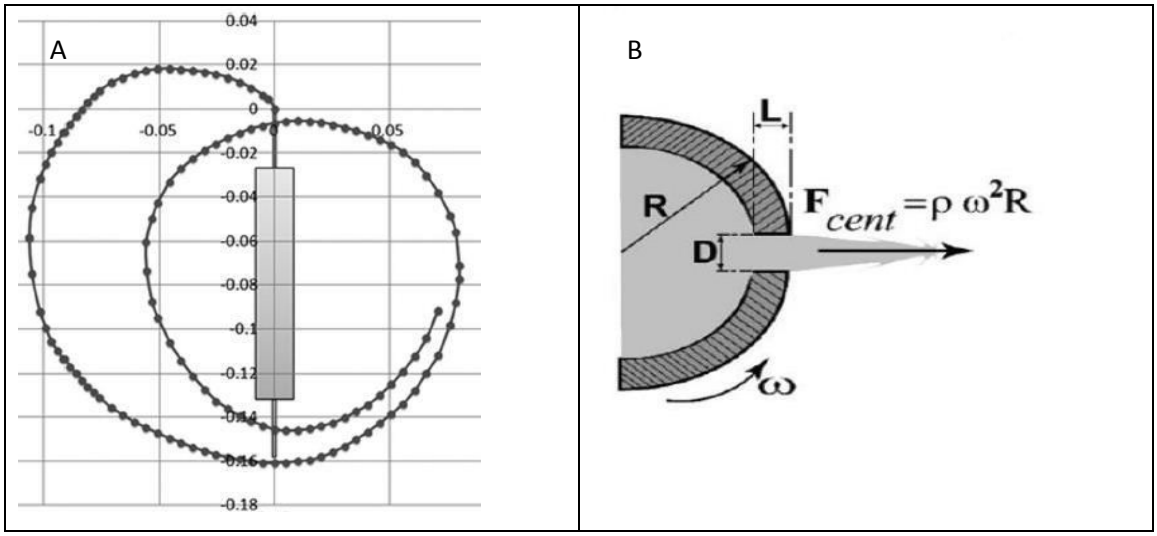
1. Polimer solüsyonun delikten akışının başlaması için jet başlaması
2. Polimer damlasını fırlatarak yüzey alanının artırılması için jet uzatma
3. Polimer jetin incelmesi ve katılaşması için solventin buharlaşması.

Birinci aşamada hidrostatik basınç ve merkez-kaç kuvveti ile birlikte akmayı önleyen kapiler kuvvet aşılarak kapilarite sonlandırılır ve polimer sıvı uçtan bir jet olarak itilir. Bu aşamada kullanılacak olan polimerin viskozitesi, polimer solüsyonun beslenmesi, dönen hazneye beslenme miktarı, dönen haznenin türü ve dönme hızı, akışı sağlayacak ağızlığın yarıçapı ve genişliği gibi birçok etken jet başlangıcını etkileyebilmektedir (Şekil 2.30) [68].



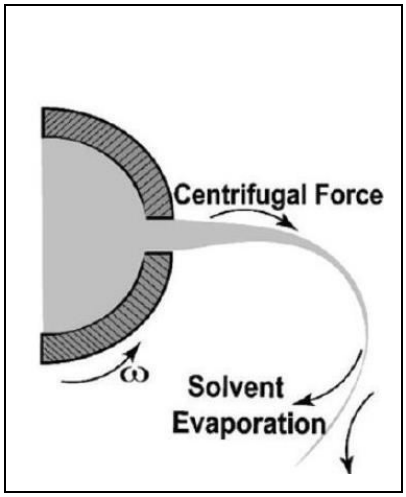
Şekil 2.30. Jet başlangıç aşaması

Dışa doğru radyal merkez kaç kuvveti polimer jetini toplayıcı duvara doğru gerer, ancak jet dönme rotasyonuna bağlı ataletinden dolayı kavisli bir yörüngede hareket eder (Şekil 2.31). Çıkan polimer jetin esnemesi toplayıcı ve ağızlık arasıdaki mesafenin üzerinde jetin çapının azalmasında kritik öneme sahiptir. Eğer uzaklık yeteri kadar olmazsa oluşacak lif daha kalın çapa sahip olacaktır. Gereğinden fazla uzak olursa toplayıcıda lif oluşumu gerçekleşmeyebilir. Bu durumda kullanılan polimerin viskozitesine bağlı olarak değişir [68,69].



Şekil 2.31. A. çift başlı iğnenin yörünge örneği, B. Jet uzaması aşaması

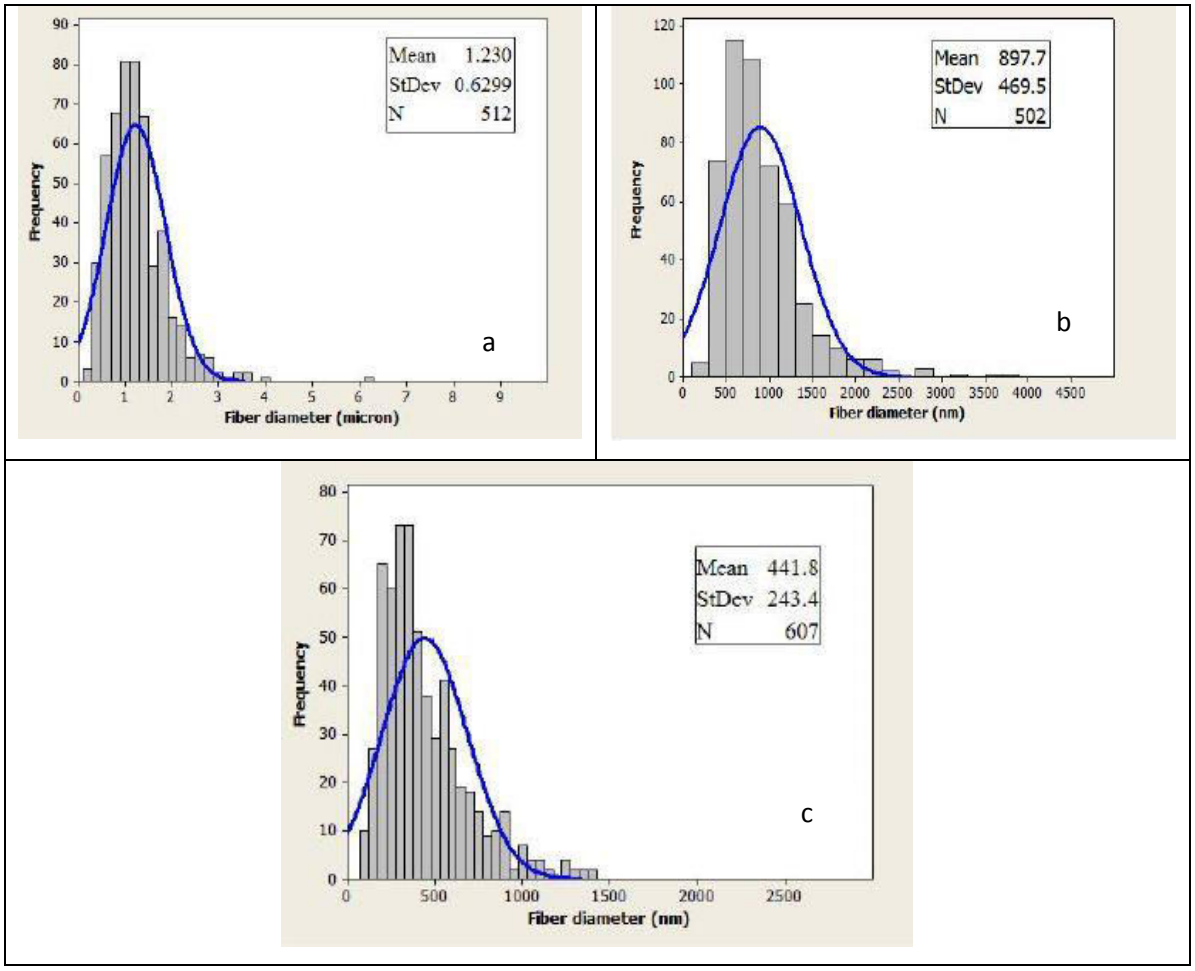
Bununla aynı zamanda 3. aşama olan solvent buharlaşması gerçekleşir. Bu aşamada polimer içindeki solüsyon buharlaşarak katılaşma işlemi gerçekleşir. Katılaşma oranı polimer içindeki solüsyonun uçuculuğuna bağlıdır. Eğer solvent hızlı bir şekilde uçarsa hızlı bir şekilde buharlaşma gerçekleşir ve jetin uzamasına engel olacağından daha kalın lif oluşur (Şekil 2.32) [68,69].



Şekil 2.32. Solüsyon buharlaşması aşaması

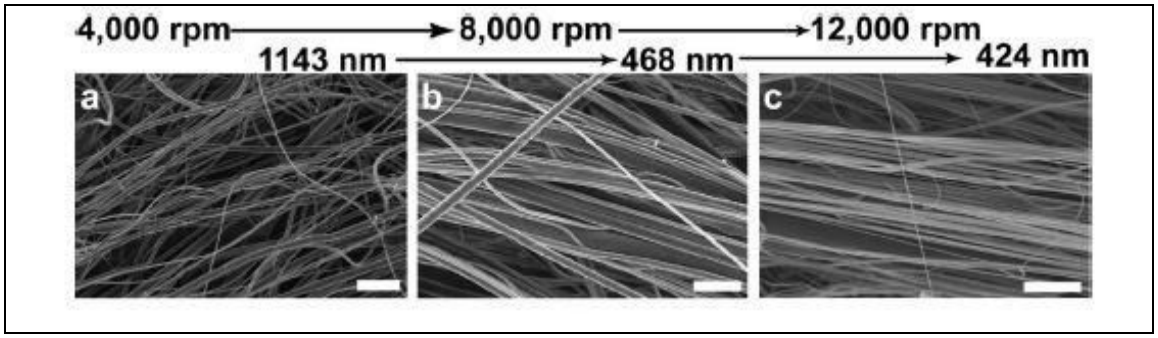
Bu yöntem kullanılarak polipropilen, naylon 6, polibütilen teraftalat, flora polimerler, seramik ve karbon lifler üretilebilmektedir. Bu yöntem yeni bir üretim biçimi olmasına karşın polipropilen ve poli laktik asit üretiminde sıklıkla deneysel olarak kullanılmıştır [69].

Raghavan *et al.* [70], polipropilen polimeri kullanarak force spinning yöntemi ile nanolif üretimi gerçekleştirmiştir. Polipropilenin farklı eriyik besleme oranında ve dönen haznenin farklı hızlarında üretimi gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda eriyik besleme oranı daha yüksek olan polipropilenden daha ince bir lif elde edilmiştir. Aynı besleme oranında dönen haznenin farklı devirlerinde ürettiği lif de ise devri yüksek olanda daha ince bir lif elde edileceğini gösterilmiştir. Yapılan deneylerde kristallenme oranının hafifçe azaldığı ve termal bozunmanın görülmediği anlaşılmıştır (Şekil 2.33) [70].



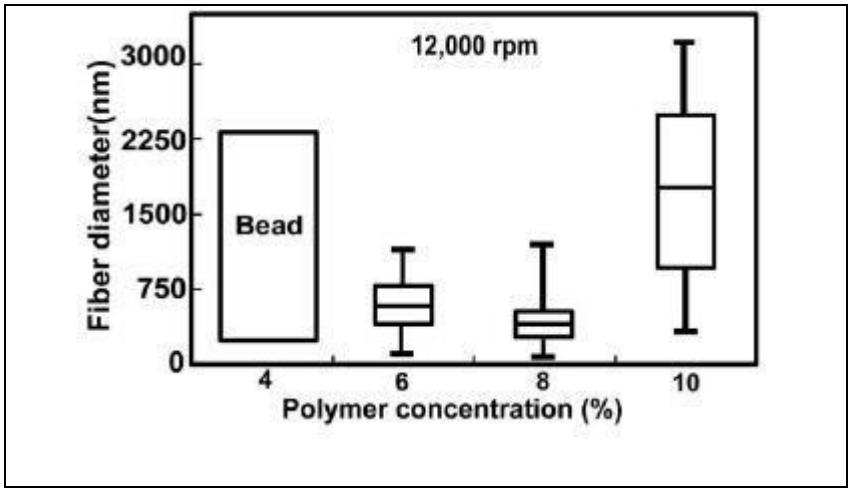
Şekil 2.33. a. 36g/10 dk besleme oranı ile üretilen polipropilen lif inceliği ortalaması,b. 1200g/10 dk besleme oranı ile üretilen polipropilen lif inceliği ortalaması, c. 1550g/10 dk besleme oranı ile üretilen polipropilen lif inceliği ortalaması

Lif çapının azalmasındaki bir diğer etken ise dönen haznenin sağlamış olduğu merkez kaç kuvvetinin şiddetinin arttırılması ile görülmüştür. Harvard üniversitesinde poli laktik asit ile yapılan deneylerde merkez kaç kuvvetinin artırılması ile daha iyi bir polimer zincir uzaması sağlanmakta olduğu ve bu sayede daha ince lif çekimi sağladığı gösterilmiştir (Şekil 2.34) [70].



Şekil 2.34. a. 4000 devirde pla lif inceliği, b. 8000 devirde pla lif inceliği, c. 12000 devirde PLA lif inceliği

Bu yöntemde daha ince nanolif sağlayabilmek için diğer bir etmen olarak polimer solüsyonunun konsantrasyonu gösterilmiştir. Polimer zinciri oluşumu için kritik bir değer bulunmaktadır. Eğer polimer konsantrasyonu bu değerden az ise polimer zinciri oluşumu gerçekleşmemektedir. Konsantrasyon kritik seviyeye yaklaştıkça damlacıklı lif oluşumu gerçekleşmektedir (Şekil 2.35). Kritik seviyenin üzerine çıkıldığında damlacık bulunmayan sürekli halde lif elde edilmektedir. Bu nedenle belli bir kritik seviyenin üstündeki polimer konsantrasyonunda ve yüksek devirli hızlarda daha da ince nanolif üretimi gerçekleştirilebilmiştir [70].



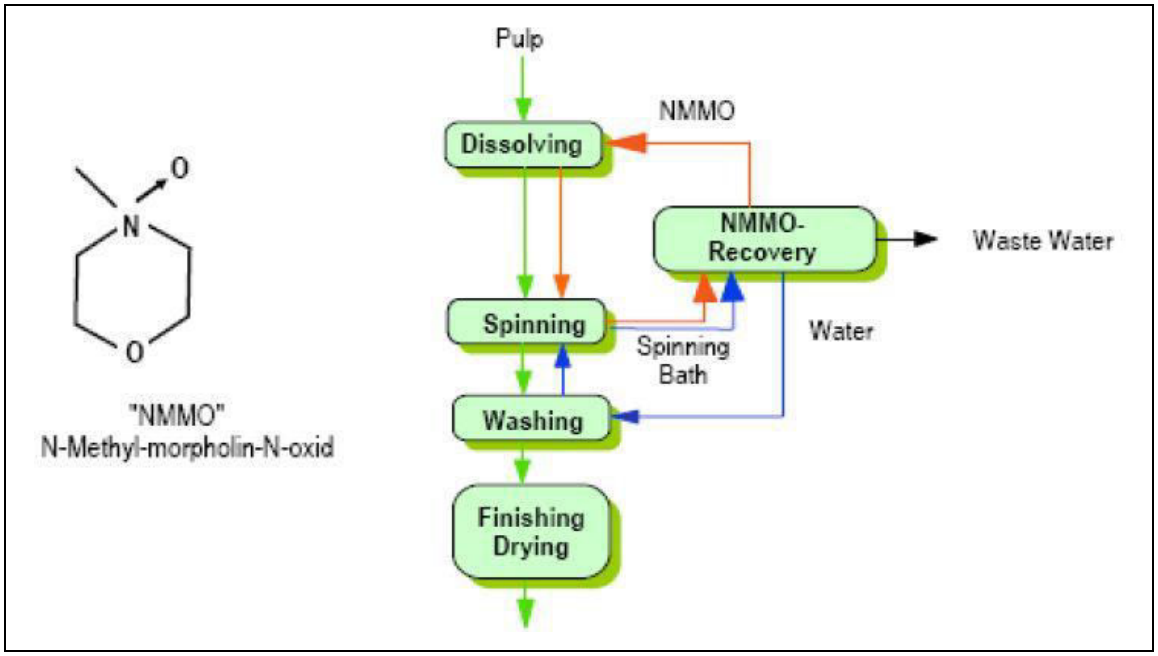
Şekil 2.35. polimer konsantrasyonunun lif inceliğine etkisi

2.1.8 Fibrilasyon ile Nanolif Üretimi

Pek çok araştırmacı ve üreticiler son zamanda çevreyi koruyucu dolgu ve daha mukavemetli cam liflerinde olduğu gibi, yeniden kullanılabilme, düşük maliyet ve düşük yoğunluk gibi avantajlarından dolayı insan yapımı liflerden doğal liflere bir dönüş içerisindedir. Bu yüzden de doğal olan liflerin nano veya mikro üretimi sayesinde polimer lifleri ile ne nasıl birleştirileceğinin araştırılmasını sağlamıştır [71].

Nanolif üretiminde fibrilasyon yöntemi, selülozik liflerin çok ince lifler şeklinde fibrilasyonu sonucu elde edilen nanoliflerdir [72]. Doğada selüloz yapısını barındıran materyaller pamuk, odun ve bazı hayvanların kabuklarında oldukça sıklıkla rastlanmaktadır. Bu yapılardan elde edilen nanolifler daha çok ince, hidrofil ve nano gözenek yapıları sayesinde biyolojik koruma amaçlı filtrelerde kullanılmaktadır.

Günümüzde bilim adamları odundan elde edilecek selüloz özü kullanarak fibrilasyon yöntemi ile nanolif elde etmeye çalışmışlardır. 2008 yılında lif teknolojileri mühendisliği bölümünde, Shelton, verilen konferansta odunun yapısındaki doğal selülozdan fibrilasyon yöntemi ile nanolif üretimini konu olarak bahsetmiştir. Odun özü metil morfolin oksitle çözeltisi oluşturulur. Çekim işlemi yapılacak banyoda metil morfolin oksit tekrar kazanılırken, selüloz özü içindeki yabancı maddelerden arınması için yıkama banyosuna alınır. Bu işlemler aynı çözeltiye 5-50 kez tekrar edilerek nano boyutta liflerin artışı sağlanır. Kalan selüloz lif süspansiyonu yüksek basınç ve homojenlikte çekilerek elde edilir (Şekil 2.36) [72].



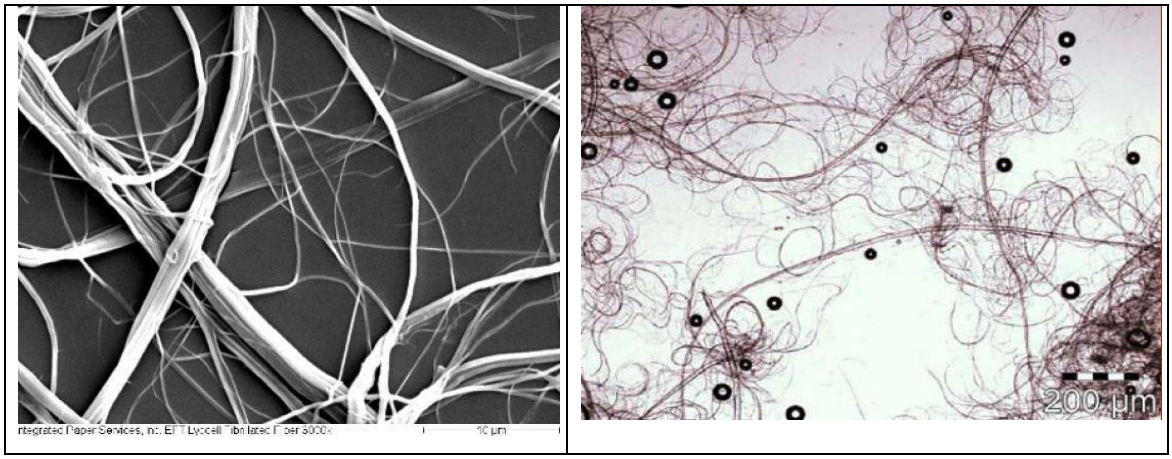
Şekil 2.36. Odun özünden fibrilasyon ile nanolif üretimi

Çözeltiden ayırma işlemi sayesinde yüksek derece de nanolif üretilmiş olur. Yapılan deneylerde odun özünden çekilmiş lif içerisindeki fibril çapı dağılımları Tablo 2.6'da görüldüğü gibi ölçülmüştür.

Tablo 2.6. Fibril dağılımı [73]

Lif Tipi	Boyut	Her bir lif çapı boyunca yaklaşık fibril sayısı
Nano fibril	10 nm	1.330.000 adet
Mikro fibril	0,15 µm	5.902 adet
Makro fibril	0,75 µm	236 adet
Tüm lif çapı	13µm	1

Doğru ve etkili bir çekme oranında mekanik bir çekim uygulanarak yüksek oranda nano lif yapıları oluşmuştur (Şekil 2.37). Oldukça düşük ağırlığa sahip olabilmesi, iyi bir tuşe ve yüksek pürüzsüzlük, boyama sırasında boyanabilme kabiliyetinin yüksek olması, polimer esaslı nanolifler gibi boyama sırasında reaktif bir gruba ihtiyaç duyulmaması ve biyolojik uyum kabiliyetinin yüksek olması gibi avantajları sayesinde nano selülozik lifleri ön plana çıkarmıştır.



Şekil 2.37. Yüksek çekme oranında çekilen nano selülozik liflerin SEM görüntüsü

2.1.9 Bikomponent Yöntemi ile Nanolif Üretimi

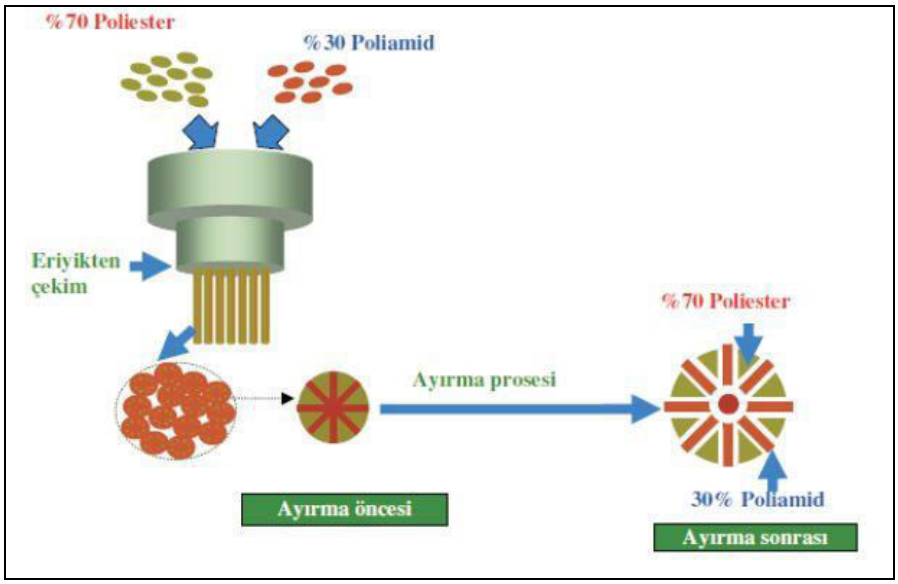
Nanolif üretiminde kullanılabilecek diğer bir yöntem, fiziksel veya kimyasal açıdan farklı olan iki veya daha fazla polimerin birlikte çekildikten sonra fiziksel ve kimyasal farklılıklarından dolayı ayrıştırılması ile oluşturulur. Bu yönteme bikomponent yöntemi denir. Bu yöntem ilk defa 1960'lı yılların ortasında Japonya da ticari olarak sentetik kazak üretimi sırasında geliştirilmiştir [74].

Bikomponent lifler mekanik olarak ayrılmak istendiğinde, elyafı oluşturan bileşenler bir birinden kolayca ayrılabilmeleri için zayıf bağlarla bağlı olmalıdır. Kimyasal olarak

farklı olan polimerler ayrıştırılabilen liflerin üretiminde sıklıkla kullanılmaktadır. Poliolefin-poliamid, poliolefin-polyester, poliamid-polyester uyumsuz polimer olarak ayrıştırılabilir üretim için kullanımı uygun olarak arzu edilen lif örnekleridir [75]. Bu liflerin ayrıştırılabilme usulüne göre ayrıştırma işlemi (Şekil 2.38);

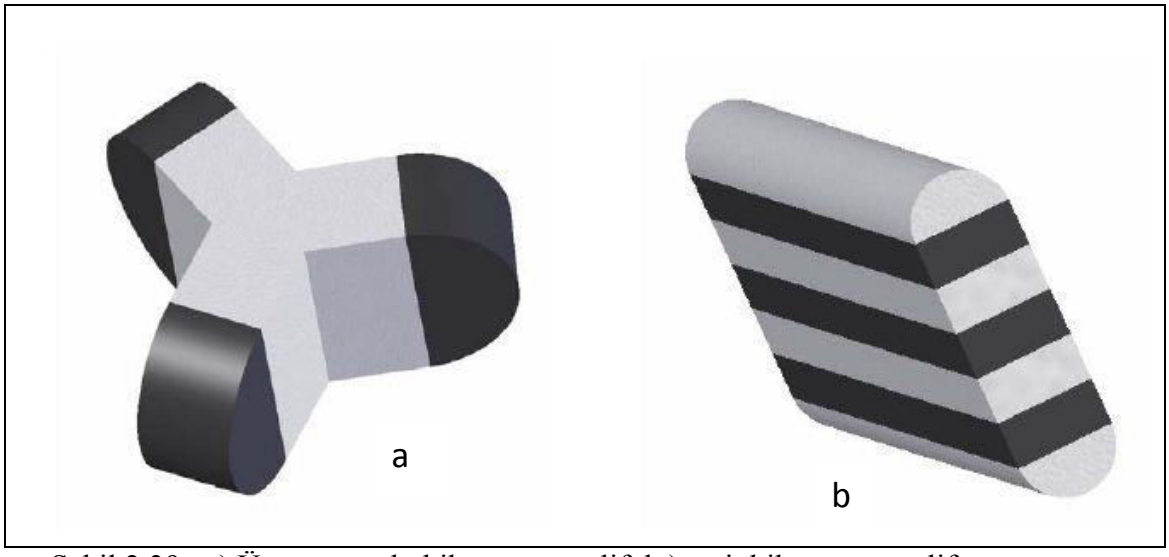
1. Benzil alkol veya fenil etil alkol gibi kimyasallarla işlem görmesi,
2. Sıcak sulu çözelti veya kuru halde mekanik olarak işlem görmesi,
3. Lifleri enine kesitlerine ayırma için hidrolik işlem görmesi

olarak sınıflandırılır [76].

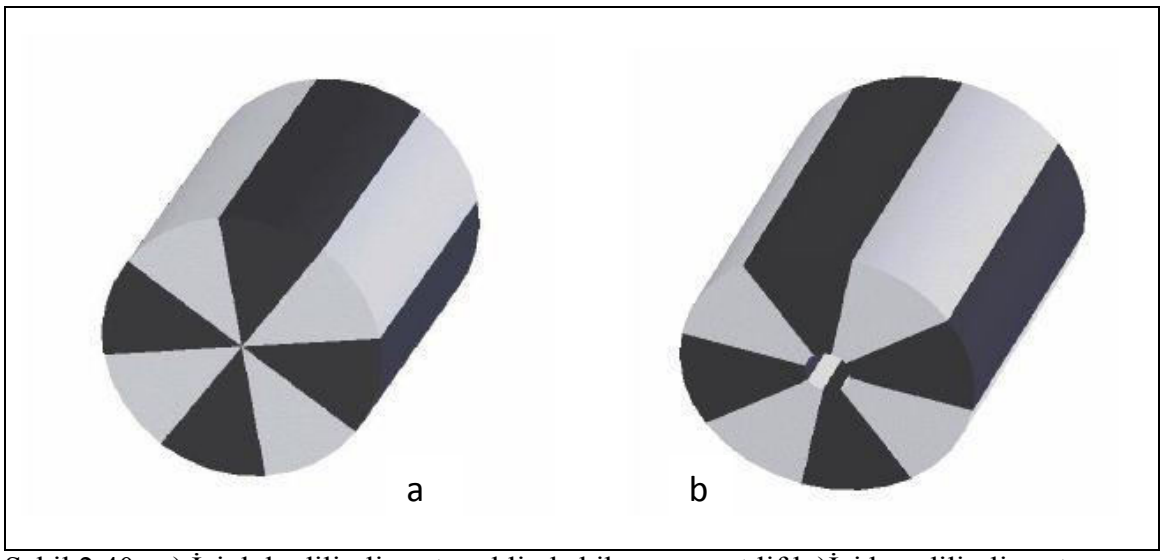


Şekil 2.38. Ayırma yöntemi

Ayrıştırılabilen liflerin dilimli ve halkalı gibi birçok değişik tip de örneği vardır. Şerit, çubuk, tek parça ve içi boşluklu dilimli pasta gibi oldukça ince lif eldesinde kullanılabilmektedir (Şekil 2.39 ve Şekil 2.40). Değişik polimer çiftleri ve farklı düzeler kullanılarak 1 mikrondan 500 nm'ye kadar bu yöntemde lif inceliği elde etmek mümkündür.



Şekil 2.39. a.) Üç parça uçlu bikomponent lif, b.) şerit bikomponent lif görüntüsü



Şekil 2.40. a.) İçi dolu dilimli pasta şeklinde bikomponent lif b.)İçi boş dilimli pasta şeklinde bikomponent lif

Bikomponent yöntemle nanolif üretimi tekniği olarak denizde adacıklar yöntemi üzerinde durulmaktadır (Şekil 2.41). Bu yöntemde nanolifler, kullanılacak polimeri ve çözecek polimeri içeren bikomponent liflerin kullanılması ile hazırlanır [75]. Bu yöntemde matrix (deniz) içinde bulunan oldukça fazla sayıda nano yapıda lifler bulunmaktadır.

Bu yöntem ile elde edilecek filamentler çekimden sonraki çapları 2-5 mikron arasında değişmektedir. Fakat matrix polimer uzaklaştırıldığında kalan adacıkların çapları 100-

800 nm arasında olmaktadır. Bu yöntemde ada polimeri olarak; polyester, naylon, polipropilen ve polietilen, deniz polimeri olarak da ; PVA ve ko-poliester gibi suda çözünebilen polimerler kullanılmaktadır.



Şekil 2.41. Denizde adacıklar yöntemi ile üretilen filament yapısı

Denizde adacıklar yöntemi ile nanolif elde edilmesinde lif çapını etkileyecek en önemli faktör olarak denizdeki adaların sayısı gösterilebilir. Hills firması ada sayısını 600 ve 900 gibi yüksek sayılara çıkartarak nanolif eldesinde önemli bir yere sahip olmuştur. Bu firma %50 oranında polipropilen, polyester ve naylon 6 ada polimeri olarak ve %50 oranında etilen vinil alkol (EVOH) deniz polimeri olarak kullanmasıyla 1120 adacık içeren filament çekimi yaptığını ve deniz polimerinin uzaklaştırılmasıyla 300 nm çapında lifler elde ettiğini açıklamıştır [75].
Bu yöntemin kullanılmasını kısıtlayan iki önemli faktör bulunmaktadır.

1. Düşük moleküler ağırlıklı polimerlerin kullanılması, polimer seçimini etkilemektedir.

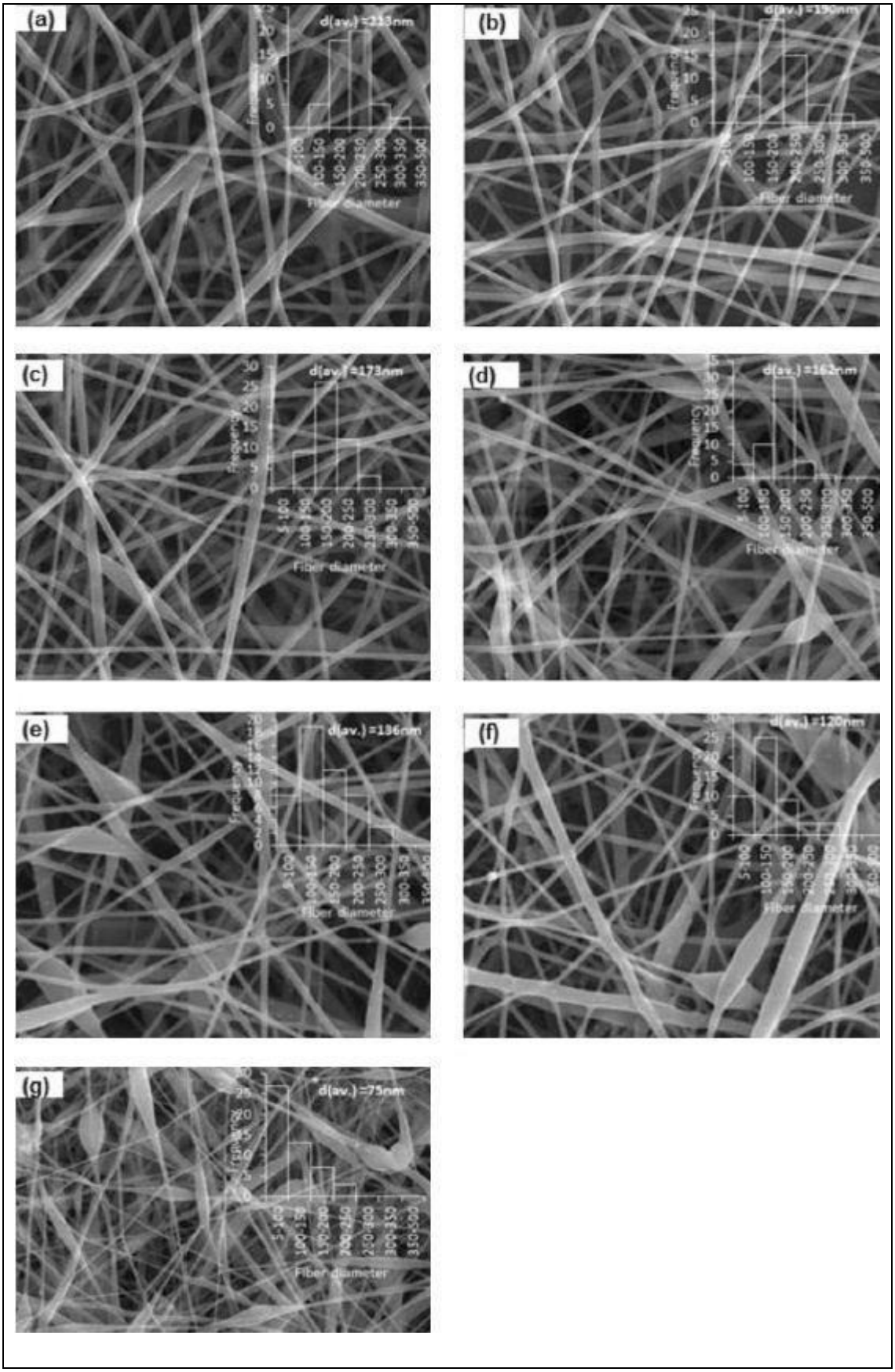
2. Oldukça düşük dayanımının olması kumaş ağı yapısında bir parçalanma olayına neden olabilmektedir.

Bu dezavantajlarından dolayı ticari olarak kullanımlarında daha çok poliüretan katılarak katılaştırma sağlanması veya kaplama elemanı olarak kullanımı söz konusudur [75,76].

2.2 Nanolif Üretiminde Fonksiyonel Parçacıkların İlavesi

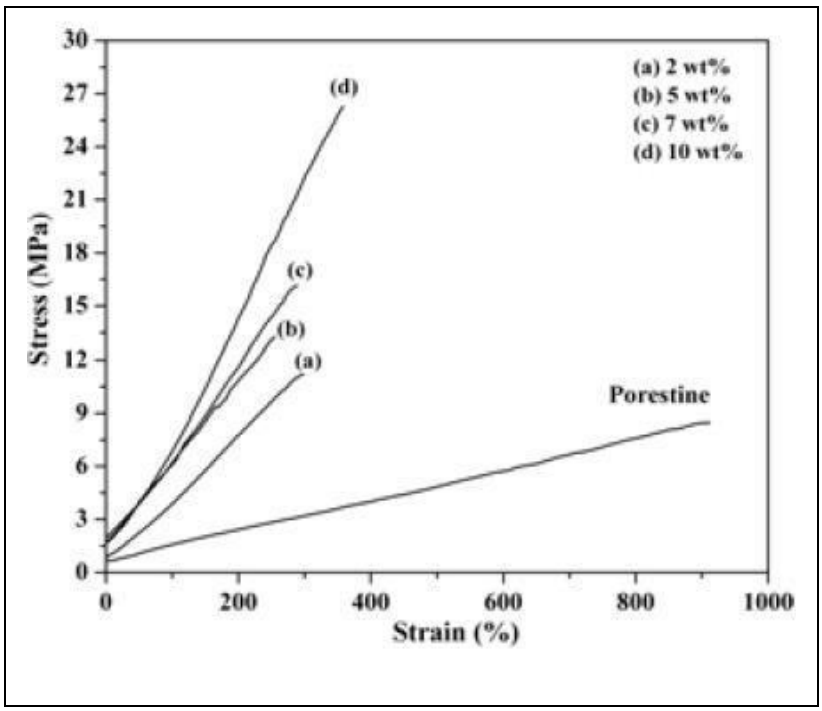
Nanolif üretiminde yeni fonksiyonel özellikleri keşfedilmesi amacıyla birçok yeni çalışma yapılmaktadır. Makroskobik ölçü ile kıyaslamada nano partiküllerin yüzey alanı ve morfolojisi değişik kimyasal ve fiziksel özellikler bahşetmektedir. Örneğin gümüş nanopartikül antimikrobiyel ve antibakteriyel medikal tekstil ve yara örtücü materyaller de hızla çalışma alanı bularak nanopartiküller hızlı bir şekilde kullanım alanı bulmuştur.

Abdelgawad *et al.* [77], gümüş nanopartikülleri ve kitosanı kullanarak antimikrobiyel PVA yara örtücü nanolif yığını elde etmek istemişlerdir. Gümüş nanopartikülleri glikoz ile gümüş nitratın ($AgNO_3$) kimyasal reaksiyonu ile elde etmişler, kitozanı ise 100 ml %2 asetik asid çözeltisi içinde bulundurmuşlardır. Ağırlıkça %8 PVA sulu solüsyonunu, ağırlıkça sırasıyla 100/0, 95/5, 85/15, 80/20, 70/30, 60/40 ve 50/50 oranında kitozan/gümüş nanopartikülleri ile karıştırarak, elektro çekim yöntemi ile 25 kv potansiyel akım, 20 cm iğne toplayıcı uzaklığı ve dakikada 3 mikro litrelik çekim hızı ile nanolif üretimini amaçlamışlardır. Oluşacak lif topluluğunu çapraz olarak bağlayabilmek için glutaraldehit (GA) kullanmışlar ve işlem gerçekleştikten sonra 24 saat boyunca 70 ^{0}C'de tutulan lif yığınından kolayca ve reaksiyona girmeden uzaklaşmasını sağlamışlardır. Yaklaşık 20 nm çapında çevreci bir yöntem ile yüksek antimikrobiyel etkiye sahip gümüş nanopartiküller elde etmişlerdir. PVA/kitozan ve PVA/kitozan-Ag nanopartikül karışımından elektro çekim yöntemi ile başarılı bir şekilde dokusuz yüzey elde etmişlerdir. PVA/kitozan içerisinde ağırlıkça gümüş nanopartikül oranının artması ortalama nanolif çapında bir azaltma meydana getirdiğini Şekil 2.42'deki gibi FE-SEM mikroskobunda göstermişlerdir. Bununla birlikte gümüş nanopartikül kullanımının antibakteriyel etkiyi daha fazla katkı sağladığını göstermişlerdir.



Şekil 2.42. Ağırlıkça kitozan/nanopartikül gümüş oranı (a) 95/5, (b) 90/10, (c) 85/15, (d) 80/20, (e) 70/30, (f) 60/40 ve (g) 50/50 olan ortalama nanolif çapları

Poliüretan suda çözünebilen ve yüksek mekanik özelliklere sahip termoplastik bir polimerdir. Yüksek gözeneklilik ve yüksek yüzey/hacim oranının istendiği biyouyumlu polimer materyal olarak elektro çekim yöntemi ile elde edilecek PU biomateryal olarak kullanılabilir. **Sheikh *et al.*** [78], herhangi bir indirgeyici madde kullanmadan, elektro çekim yöntemi ile gümüş nanopartikülleri içeren poliüretan nanolif üretimini amaçlamışlardır. Saf PU ağırlıkça %10 tetrahidrofuran (THF) ve %10 dimetilformamid (DMF) çözeltisinde 1:1 oranında solüsyonu oluşturulmuştur. Gümüş nitrat / DMF çözeltileri oluşturmuş ve ağırlıkça %2, %5, %7 ve %10 olarak PU solüsyonuna karıştırmışlardır. 20 kV voltajda ve 15 cm mesafede elektro çekim yöntemi ile başarılı bir şekilde polimer lifini elde etmişlerdir. Şekil 2.43 de görüldüğü gibi gümüş nanopartikül içeriği arttıkça gümüş nanopartiküllü PU nanolifin gerilme direnci de artmakta olduğunu bununda mekanik özelliklere pozitif bir etki sağladığını göstermişlerdir.



Şekil 2.43. Ağırlıkça %2, %5, %7 ve %10 gümüş nanoparçacık katılmış PU nanolifinin gerilme dayanımı

Filtrasyon için en önemli özellik gözenekliliktir. Su geçirgenliğine göre **Sheikh *et al.*** [78] ürettiği %10 gümüş nanoparçacıkla üretilen PU nanolif Tablo 2.7'de de verildiği gibi oldukça iyi bir gözenekliliğe sahip olması ve gözenek çap ile sayısı nedeni ile su arıtma sistemleri için kullanımı oldukça etkili olduğunu göstermişlerdir.

Tablo 2.7. Elde edilen Nanoliflerin gözeneklilik testi

$PU/AgNO_3$	Ort. Gözenek Çapı (µm)	Ort. Gözenek Hacmi(μm^3)	Ort. Gözenek Alanı(μm^2)	Ort. Gözeneklilik(%)
%10	5,5	4,9	3	99
%7	5,5	3,9	2,5	97
%5	5,4	3,9	2,1	90
%2	4,8	3,5	1,8	78
Saf PU	4,2	2,7	1	70

Bununla beraber 2 farklı bakteri türü ile yaptıkları antimikrobiyel teste göre %10 gümüş nanopartikül içeren PU nanolifin en hızlı şekilde kendini bakterilerden arındırdığını göstermişlerdir [78].

Düşük mekanik dayanım ve sağlamlıkları çoğu PVA lifinin ortak özelliği olmasından dolayı çapraz bağlama, karıştırma ve bitim işlemleri gibi alternatif uygulamaları tetiklemiştir. Bununla birlikte, karbon nanotüp, inorganik nanopartikül tabanlı hidroksiapatit, altın, gümüş, kil, silika, nanofibril ve kitin gibi nano dolgu malzemelerinin kullanıldığı bildirilmiştir. Bu tür malzemelerden yenilenebilir, biyouyumlu ve mükemmel mekanik özelliklerinden dolayı selüloz nano kristallere oldukça ilgi duyulmuştur. **Peresin *et al.*** [79], aynı molekül ağırlığına sahip fakat %2 ve %12 asetil grup içeren vinil asetatın hidrolizi sonucu elde edilen PVA polimer solüsyonu ile, ağrılıkça %5, %10 ve %15 selüloz nano kristalin(CNs) süspansiyonlarını oluşturarak 0-50 kV aralığında, 15 cm uzaklıkta ve negatif yüklü toplayıcıya elektro çekim yöntemi ile başarılı bir şekilde nano kristal katkılı PVA lifi elde etmiştir. Üretmiş oldukları nanoliflerin 188 nm'den 295 nm'ye kadar oldukça geniş bir lif çapında yayıldığını Tablo 2.8'de göstermişlerdir. %2 asetil gruba sahip PVA lifin, ağırlıkça %15 nano kristal dolgu maddesi ile elde edilen nano lifin daha ince ortalama bir çap aralığında olduğunu göstermişlerdir.

Tablo 2.8. %2 ve %12 asetil gruba sahip PVA nanolifi ortalama çapı ve standart sapması

polimer	CN içeriği (%)	Çap (nm)	Standart Sapma (nm)
PVA (%2)	0	235	64
	5	245	58
	10	182	51
	15	188	41
PVA (%12)	0	274	54
	5	293	78
	10	268	37
	15	295	83

%2 ve %12 asetil gruba sahip ve %5, %10 ve %15 CNs dolgu maddeli PVA nanolifin -50 ^{0}C ve 200 ^{0}C aralığında yaptıkları çekme dayanımı sonucunda %2'lik asetil gruba sahip nanolifin daha iyi bir sonuca ulaştığını, ağırlıkça CNs oranlarının özellikle 75 ^{0}C sonrasında %15 lik olanın daha iyi bir performans gösterdiğini kaydetmişlerdir. **Peresin *et al.*** [79]**,** 125 ^{0}C de %2 lik asetil grupla değişik ağırlık oranında CNs nano dolgu maddesinin gerilme modülünü Tablo 2.9'daki gibi belirtmiştir.

Tablo 2.9. 1250C'de farklı yüklemelerde gerilme modülü

CNs İçeriği (%)	E(MPa)
0	15.45
5	25.76
10	38.20
15	57.30

1990 yılında lijima, yüksek yapısal, mekanik, termal ve elektronik performansından dolayı karbon nanotüpün ideal bir takviye edici polimer olduğunu açıklamıştır. Polimer matrisi içindeki dolgunun dispersiyonu ve nano dolgu ile polimer matrisi arasındaki etkileşim nano polimer kompozit son ürünü etkiler. Karbon nanotübün kimyasal fonksiyonlandırılması, polimer-dolgu yüzey arasında etkin bir gerilme transferinden dolayı polimer matriks ve nanotüp arasında adhezyonun iyileşmesini sağlar. **Eren vd.** [80], amin (NH_2) ile fonksiyonlandırılmış karbon nanotüp(f-CNT) ve ağırlıkça (%1, %3) farklı oranda yüklenmiş karbon nanotübün (CNT) ağırlıkça %7 lik PAN solüsyonu ile 45 dk boyunca süspansiyonunu oluşturarak, 15 kv voltajda, 1ml/h çekim hızında ve 10 cm uzaklıkta elektro çekim yöntemi ile başarılı bir şekilde nanolif üretimini gerçekleştirmişlerdir. %1 ve %3 CNT'lü PAN lifi konsantrasyonun artması ve böylece viskozitenin artmasından dolayı nanolif çaplarının arttığını, fakat %1 ve %3'lük amin grubu ile fonksiyonlandırılmış olan PAN nano lifinin ise tam aksine çapının azaldığını göstermişlerdir. Bunun sebebini çözeltinin iletkenliğinin artmasından dolayı jetden çıkış hızından kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir. Tablo 2.10 da değişen çap oranlarını göstermişlerdir.

Tablo 2.10. Kompozit nanolif çapları

%1 CNT PAN/CNT nanolifi (nm)	%1 CNT-NH_2 PAN/CNT nanolifi (nm)	%3 CNT PAN/CNT nanolifi (nm)	%3 CNT-NH_2 PAN/CNT nanolifi (nm)
338	333	343	308

%3'lük PAN/CNT nanolif kompozit de topaklanmanın artmasından dolayı gerilme direncinin azaldığını, tam aksine PAN içeriğindeki nitril grubunun varlığından dolayı amin ile fonksiyonlaştırılmış PAN/f-CNT nanolif kompozitinin mekanik özelliğinin iyileştiğini açıklamışlardır. Tablo 2.11 de %1 ve %3 ağırlık oranlarında PAN/CNT ve PAN/f-CNT nanolif kompozitinin mekanik özelliklerini nicel olarak ifade etmişlerdir.

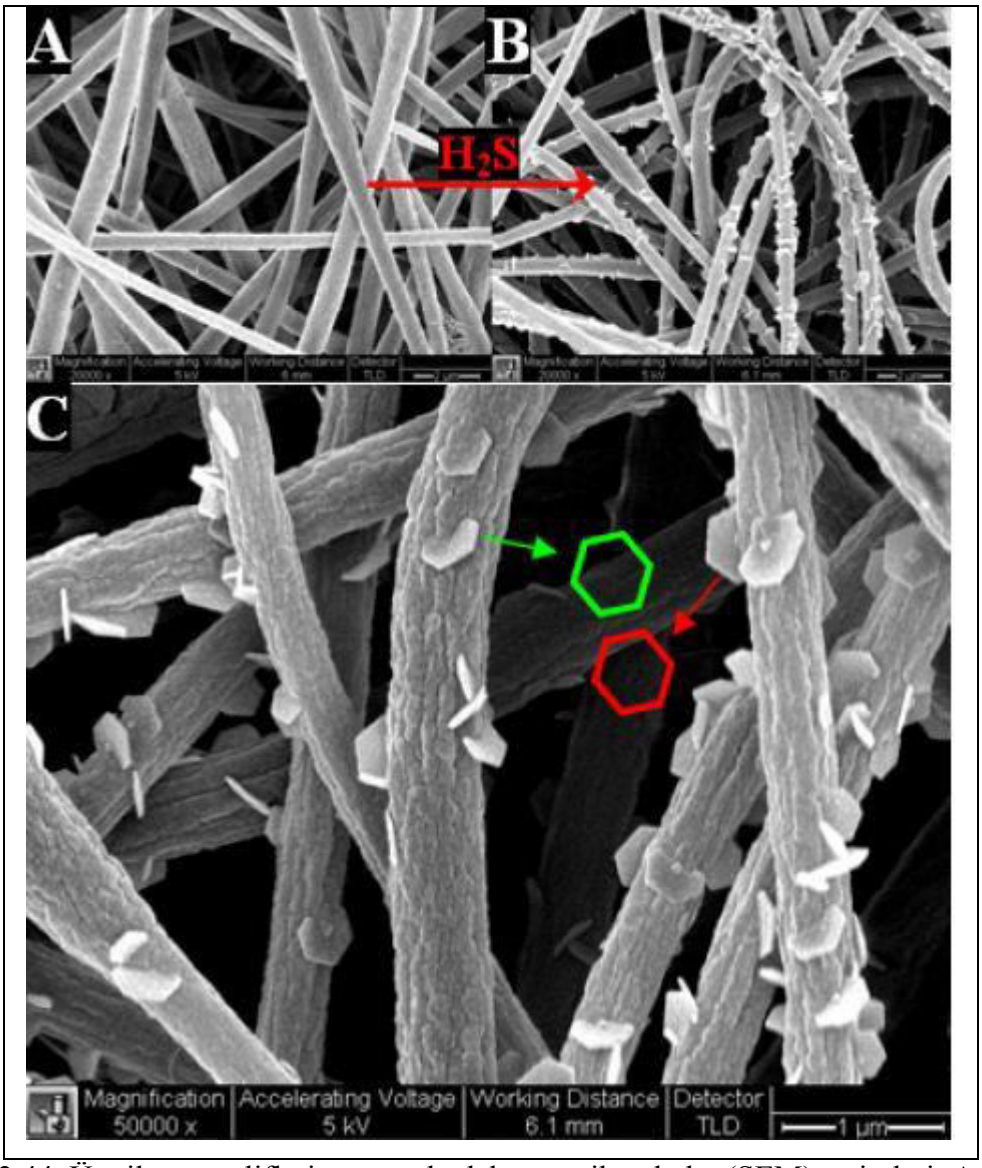
Tablo 2.11. Kompozit nanoliflerin mekanik özellikleri

	Gerilme dayanımı (N/mm^2)	Çekme gerilmesi (%)	Modül (N/mm^2)
%1 CNT PAN/CNT nanolif	2,18	12,63	19,53
%1 CNT-NH_2 PAN/CNT nanolif	2,41	14,32	22,83
%3 CNT PAN/CNT nanolif	1,7	12,65	9,09
%3 CNT-NH_2 PAN/CNT nanolif	2	16,23	9,52

Karacan vd. [81], elektro çekim yöntemi ile DMSO çözücüsü içinde saf PAN, %3 PANI/PAN, %1 CNT/PAN, %3 CNT/PAN, %1 CNT/ %3 PANI/ PAN ve %3 CNT/ %3 PANI/PAN nanoliflerini elde etmişlerdir. İletken bir yapıya sahip olan PANI ve CNT PAN yapısı içine katıldığında iletken bir özellik göstermediğini açıklamışlardır. PANI ve CNT ihtivası PAN'ın kristalitesini artırmıştır. Fazla dolgu malzemesi kullanılması topaklanmalara yol açtığından iletim hattını koparmış olabileceği ve iletkenliğin azaldığı sonucuna varmışlardır.

Poliakrolinitril nanolifler kendi başına kullanılmakla birlikte karbon nanolif oluşumu içinde prekursor maddesi olarakta kullanılmaktadır ve başta kompozit yapılar içerisinde takviye malzemesi (reinforcement) olarak kullanılmasının yanında enerji depolamak için kullanılan iyon pillerinin içerisinde anot tabakası olarak kullanılmaktadırlar. Kendisine karşı inert olan kimyasal ortamlarda ise filtrasyon amacıyla kullanılabilmektedir. PAN nanoliflerinin içerisine çeşitli nanopartiküller katılarak aplikasyon çeşitliliği artırılabilmektedir. **Aykut** [82]**,** ağırlıkça %8 oranında PAN solüsyonu DMF çözücüsünde 70 ^{0}C'de bir gün boyunca homojen olarak çözerek, farklı oranlarda $CoCl_2$ ilavesi ile yaklaşık 5 ila 100 V arasında bir gerilimde başarılı bir

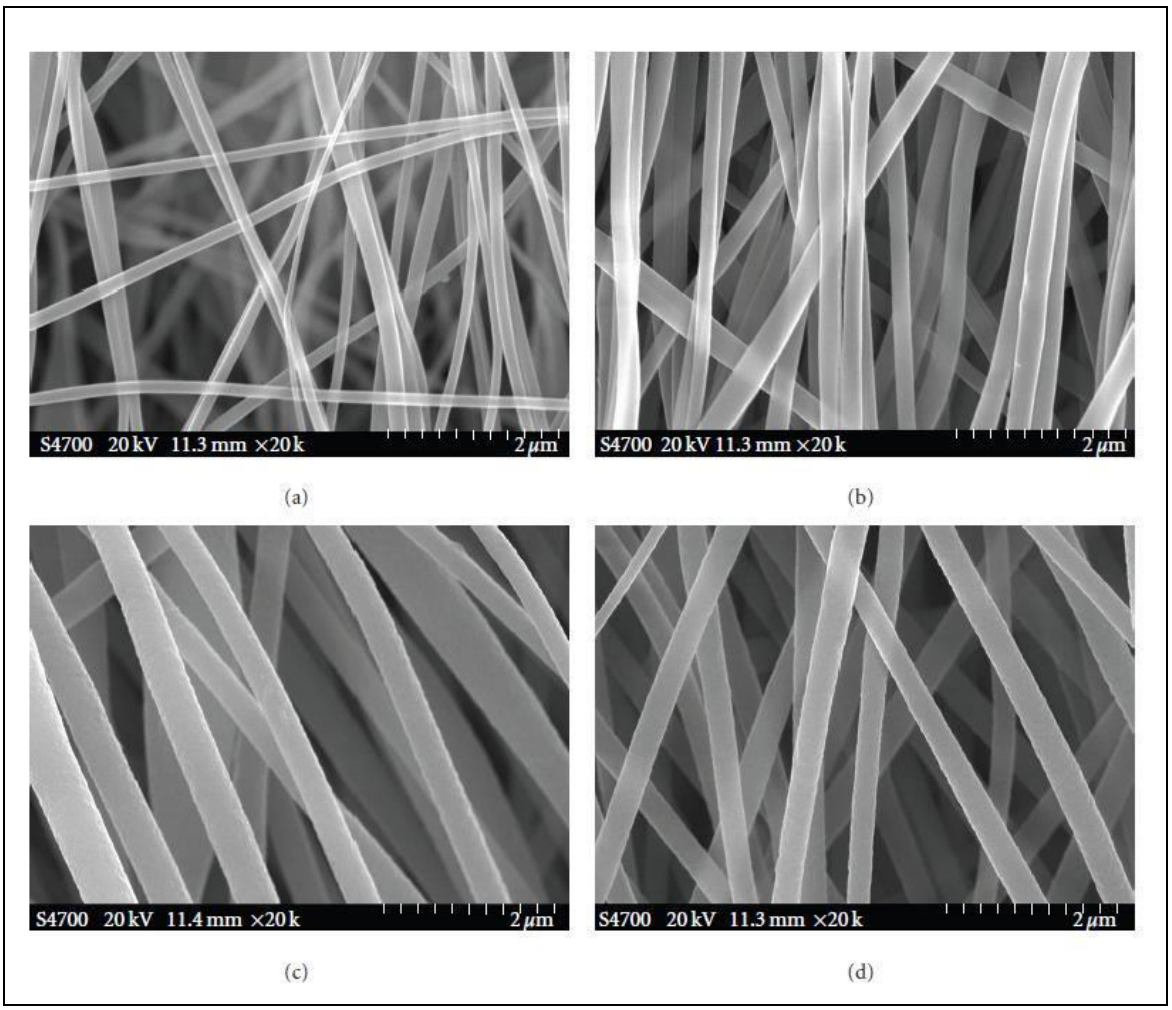
şekilde elektro çekim yöntemi ile nanolif üretimini başarmıştır. Elde ettiği PAN/$CoCl_2$ nanoliflerini H_2S 1 saat süre ile muamele ederek altıgen kobalt nano bileşenli PAN nanolifi elde etmiştir. Şekil 2.44 de H_2S ile işlem görmemiş PAN/$CoCl_2$ nanolifi ile işlem görmüş PAN/$CoCl_2$ nanolifin taramalı elektron mikroskobu resimlerini vermiştir.



Şekil 2.44. Üretilen nanoliflerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) resimleri; A. Elektro çekimle üretilmiş olan CoCl2/PAN nanolifler, B. A daki liflerin H2Sbanyosunda işleme tabi tutulmasıyla üretilen PAN nanolifleri içerisindeki altıgen şekildeki kobalt bileşenli nanoplakalar, C. B deki numunenin yüksek çözünürlüklü resmi

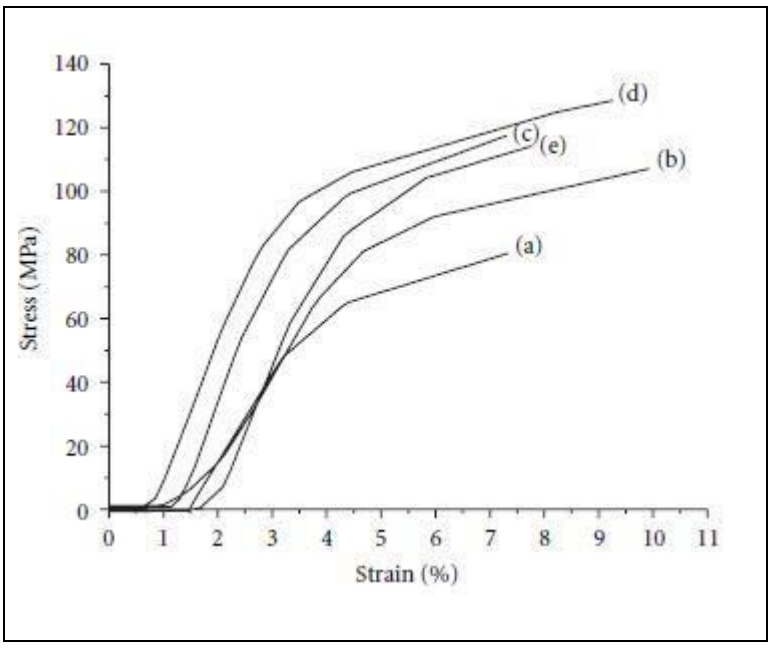
Yüksek karbon içeriğine sahip olması ve iyi performans özellikleri neden ile PAN polimeri lif üretimde oldukça sık olarak kullanılmaktadır. Karbon nanotüplerin mekanik, dayanım ve iletkenlik özelliklerinin oldukça iyi olması, polimerlerde takviye edici bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. PAN zinciri ile karbon nanotüplerin ısıtma

işlemi boyunca zincir oryantasyonundaki etkileşim birbirlerine önemli derecede benzediğini göstermiştir. Polimer nanolif de iyi bir uygulama için olağan üstü bir aday olduğunu göstermiştir. **Qiao *et al.*** [83], elektro çekim işleminde kolayca buharlaşabilen DMF çözücülü PAN polimeri ile, ağırlıkça %0,25, %0,5 ve %1 oranında tek duvarlı CNT içeren solüsyon oluşturmuşlardır. Bu solüsyonu demir uçlu şırıngadan, 14-16 kV güç ile 6,6 m/s toplayıcı hızı ile elektro çekim yöntemi ile başarılı bir şekilde nanolif elde etmişlerdir. Tek duvarlı karbon nanotüp eklenmemiş olan PAN nanolifinin yaklaşık 200 nm, bu saf lifi daha düzgün olması için sıkacak çekerek elde ettiği lifi ise daha 200 ila 120 nm aralığında olduğunu göstermişlerdir. Tek duvarlı karbon nanotüpün ağırlığı arttıkça PAN/SWNTs nanolifin çapının yaklaşık 300 nm kadar arttığını Şekil. 2.45'de SEM mikroskobundan elde ettiği resimlerde göstermişlerdir.



Şekil 2.45. a. %0 PAN/SWNTs b. %0,25 PAN/SWNTs c. %0,5 PAN/SWNTs d. %1 PAN/SWNTs SEM görüntüsü

Camsı geçiş sıcaklığını DSC kalorimetresinde ölçerek PAN matriksinde ağırlıkça %0,75 SWNTs içeren nanolifin saf PAN nanolifinden 3 ^{0}C daha arttığını göstermiştir. DSC termogramında tek duvarlı karbon nanotüp PAN lifinin saf PAN lifinden daha yüksek de pik yaptığı görülmüştür. Bu da tek duvarlı karbon nanotüpün kısıtlayıcı etkisinden dolayı PAN lif zincirinin hareketliliğinin azaldığının sonucuna varılmıştır. Özellikle ağrılıkça %0,75 tek duvarlı karbon nanotüp içeren PAN lifinin, saf PAN lifine göre gerilme dayanımı yaklaşık %58,9 artarak 128,76 MPa olarak ölçmüşlerdir (Şekil 2.46). Çekme modülü ise yaklaşık %66,8 oranında iyileşerek 4,62 GPa olarak hesap etmişlerdir. %1 oranında tek duvarlı karbon nanotüp içeren PAN nanolifinin yüksek konsantrasyonundan dolayı uniform olmayan bir dispersiyon elde ettiklerinden yüksek performans alınamamış olabildiğini açıklamışlardır [83].

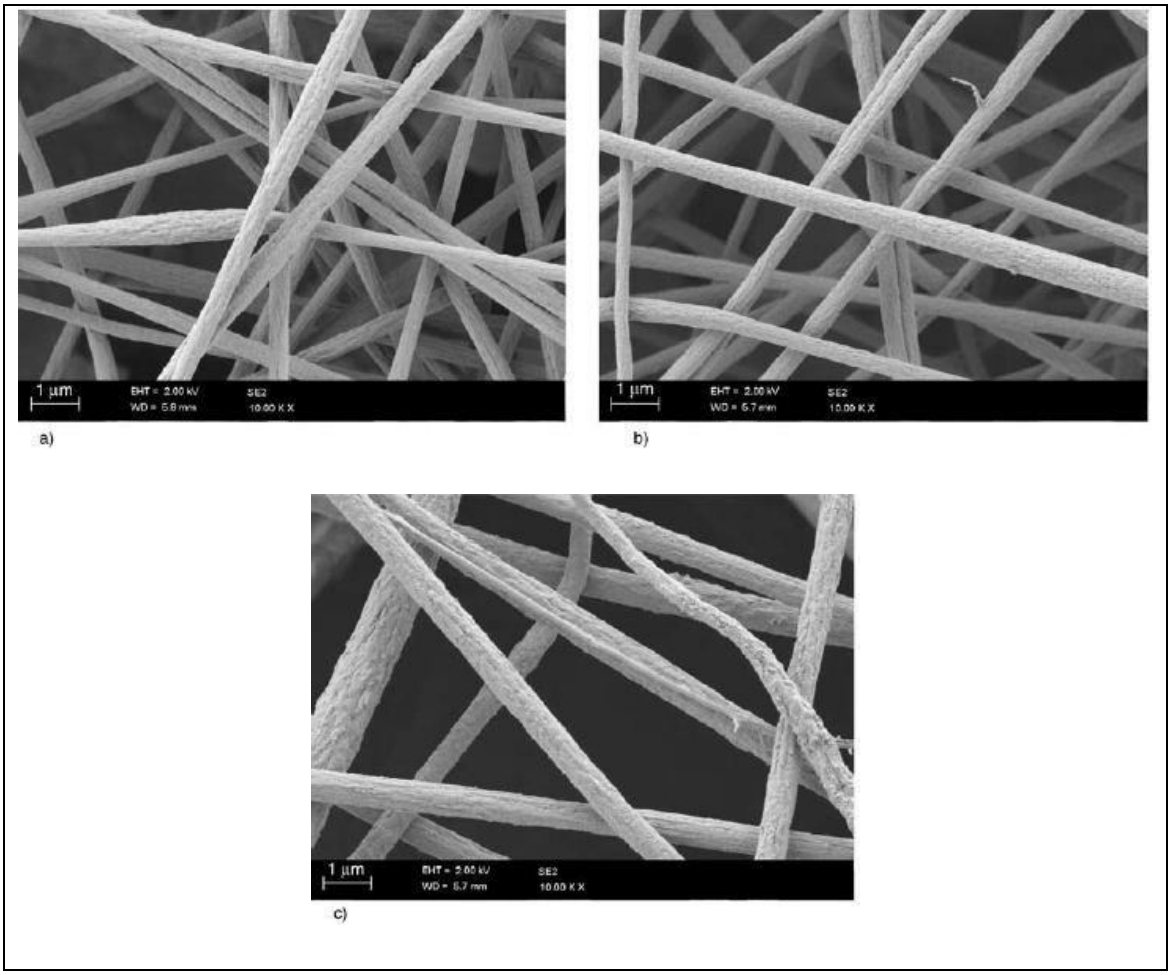


Şekil 2.46. a. Saf PAN b. %0,25 SWNTs/PAN c. %0,5 SWNTs/PAN d. %0,75 SWNTs/PAN e. %1 SWNTs/PAN çekme-uzama eğrisi

Saf PAN elektrik iletkenliği 0.2 – 0.5 S/cm gibi oldukça düşük bir değere sahiptir. Bununla beraber tek duvarlı karbon nanotüp ise süper iletken bir madde idi. PAN/SWNTs nanolifinin ise iyi bir iletkenliğe sahip olması bekleniyordu. %0 ila %0,5 ağrılık oranına sahip SWNTs/PAN nanolifinin elektrik iletkenliğinde oldukça yüksek bir değişim olmamıştır. Fakat ağırlık oranı %0,75 çıktığında 2.5 S/cm iyi bir elektrik iletkenliği elde ettiklerini açıklamışlardır [83].

Elektro çekim ile üretilen nanolifler katkı maddeleri kullanarak veya dolgu maddeleri ile kompozit bir lif yapısı oluşturularak fonksiyonel özellikler kazandırılabilir. Elektro

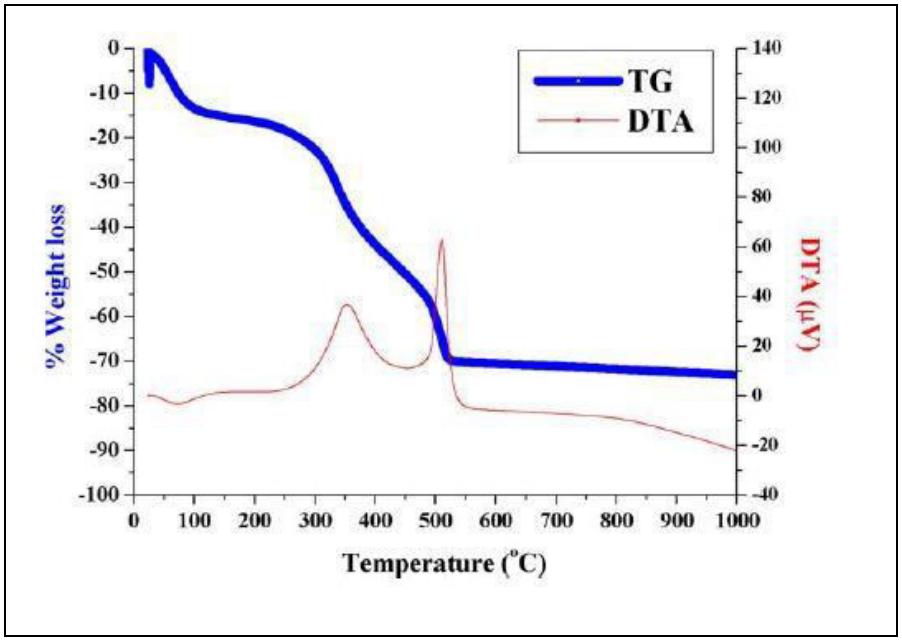
çekim lifleri için çoğunlukla karbon nanotüpler kullanılmaktadır. Elektro çekilen polimerik life kuvvetlendirici madde olarak fonksiyon sağlamaktadır, ama çoğunlukla liflerin elektriksel özelliğini değiştirmek için kullanılmıştır. **Harlin *et al.*** [84], saf PAN polimer solüsyonu, %13 DMF çözücüsünde çözünen ağırlıkça %0,25 $ZnCl_2$ tuzu eklenmiş PAN polimer solüsyonu ve ağırlıkça %0,25 çok katmanlı karbon nanotüp (MWCNT) eklenmiş PAN solüsyonu oluşturmuştur. Oluşturduğu solüsyonları 10-40 kV voltaj aralığında, 100 ila 150 mm toplayıcıya uzaklıkta elektro çekim yöntemi ile nano web formunda başarılı bir şekilde elde etmiştir. 20 Kv ve 150 mm mesafe ile ürettiği elektro çekim liflerinin SEM incelemesinde PAN/MWCNT kompozit polimer liflerinin PAN/Tuz liflerine göre daha belirgin bir şekilde kalın ve yüzeylerinin daha pürüzlü olduğunu göstermiştir (Şekil 2.47). Lif çapındaki bu artışın viskozitedeki artışla açıklayabilmiştir.



Şekil 2.47. a. Saf PAN b. PAN/tuz c. PAN/MWCNT kompozit nanolif SEM görüntüsü

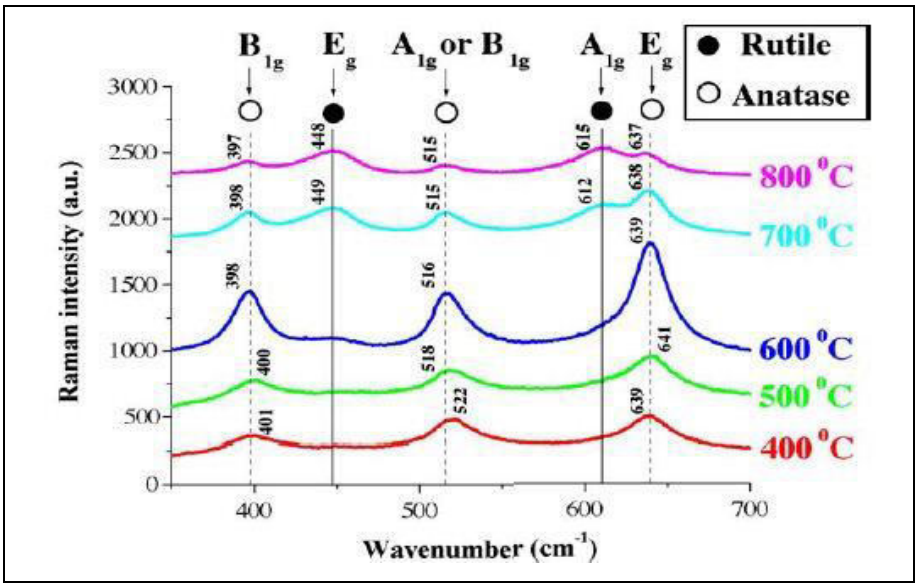
Harlin *et al.* [84], yapmış olduğu bu deneyde bu polimer solüsyonlarının 67 kV, 133 Kv, 200 kV, ve 267 kV gerilim aralığında ürettikleri elektro çekim nanoliflerinin çapında oldukça önemli bir değişim yaratmadığını göstermiştir. Bunun yanında iğne deliklerinin çapındaki azalmanın nanolif çapındaki değişimi ise; delik çapındaki azalma nanolifinde çapında bir azalma etkisi yarattığını açıklamıştır.

Nanotel, nanoçubuk, nanowhisker, nanolif ve nanotüpler gibi 1 boyutlu nano yapılar mekanik, nano elektronik, fotonik ve algılayıcı gibi alanları içeren birçok yerde uygulama alanına sahip olmuşlardır. Nanokristalin titanyumdioksit (TiO_2) kimyasal algılama, elektrokimyasal hücreler, optik filtreler ve katalitik aktiviteye sahip sistemlerin kullanımında oldukça iyi bilinen bir maddedir**. Nuansing *et al.*** [85], ağırlıkça %75 oranında titanyum içeren 2-propanal ve polivinil prolidon (PVP), asetik asit ve ethanol ile elektro çekim için gerekli homojen bir solüsyonu elde etmişlerdir. Bu solüsyonu iğne uçlu şırıngaya boşaltarak ucuna 8,5 kV'lik bir gerilim ile 0,5 ml/h çekim oranında 12 cm uzaklıktaki düz aliminyum bir folyoda oda sıcaklığında nanolif olarak toplamışlardır. Elde ettikleri nanolif kompozitinin bozulma sıcaklığını ve kristallenme sıcaklığını bulmak için 20 ^{0}C 'den 1000 ^{0}C'ye kadar dakikada 5 ^{0}C artacak şekilde ayarlanmış termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz yöntemlerini kullanmışlardır. Şekil 2.48'de de görüldüğü gibi 80 ^{0}C'ye kadar nemin uzaklaştığı ve solventin (su, ethanol, karbondioksit) tutulduğu ekzotermik bir pik DTA eğrisinde tasvir edilmiştir. Bununla beraber 350 ^{0}C ve 500 ^{0}C de iki adet kekin endotermik piki göstermişler bunu da kristalden ve PVP zincirinden çıkan su olarak açıklamışlardır. TG grafiğinde ise oldukça fazla şekilde ağırlık kaybının meydana geldiğini göstermişlerdir. 500 ^{o}C'nin ortasında bulunan keskin piki ise anataz - rutil faz geçişi olarak açıklamışlardır.



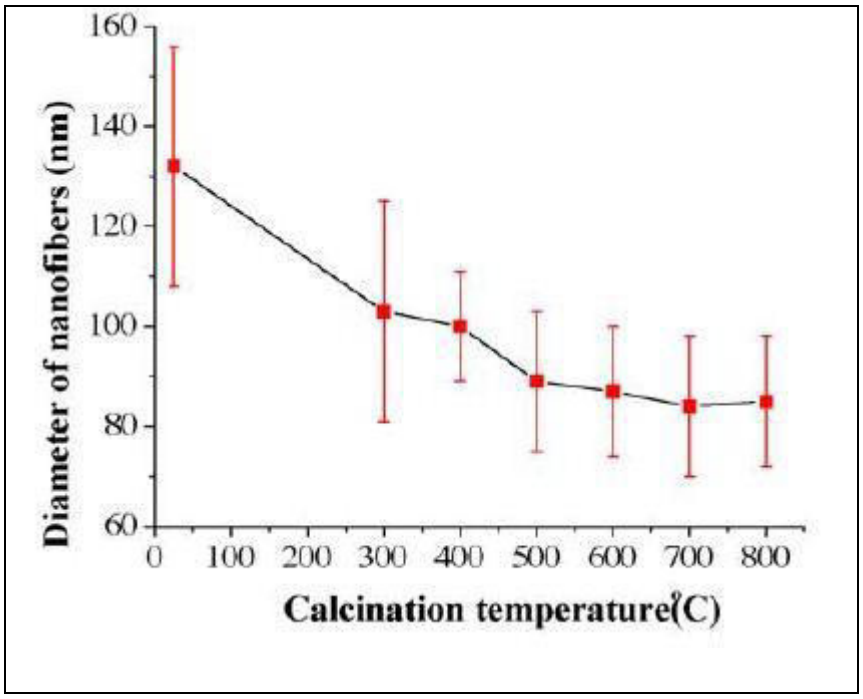
Şekil 2.48. TiO_2/PVP elektro çekim lifinin TG-DTA eğrisi

Kristal fazın tanımlanması ve kristalinite boyutunun belirlenmesi amacıyla X-ray kırınımı metodu ile 400 ila 800 ^{0}C arasındaki TiO_2/PVP nanolif kompozitine bakmışlardır. TiO_2/PVP nanolif kompoziti 400-500 ^{0}C arasında yüksek saflıkta anataz faz TiO_2 içerirken, sıcaklık 500 ^{0}C'nin üzerindeyken anataz faz ile beraber rutil fazında görüldüğünü açıklamışlardır. Şekil 2.49 da açık bir şekilde anataz formu ile rutil formun görüldüğü dalga boyları aralığı ile değişik sıcaklıktaki nanolifin Raman yoğunlukları gösterilmiştir. Anatazdan rutil forma tam bir dönüşüm için 800 ^{0}C üzerinde bir sıcaklığa ihtiyaç olduğunu açıklamışlardır [85].



Şekil 2.49. TiO_2/PVP nanolif kompozitinin değişik sıcaklıklarda Raman grafiği

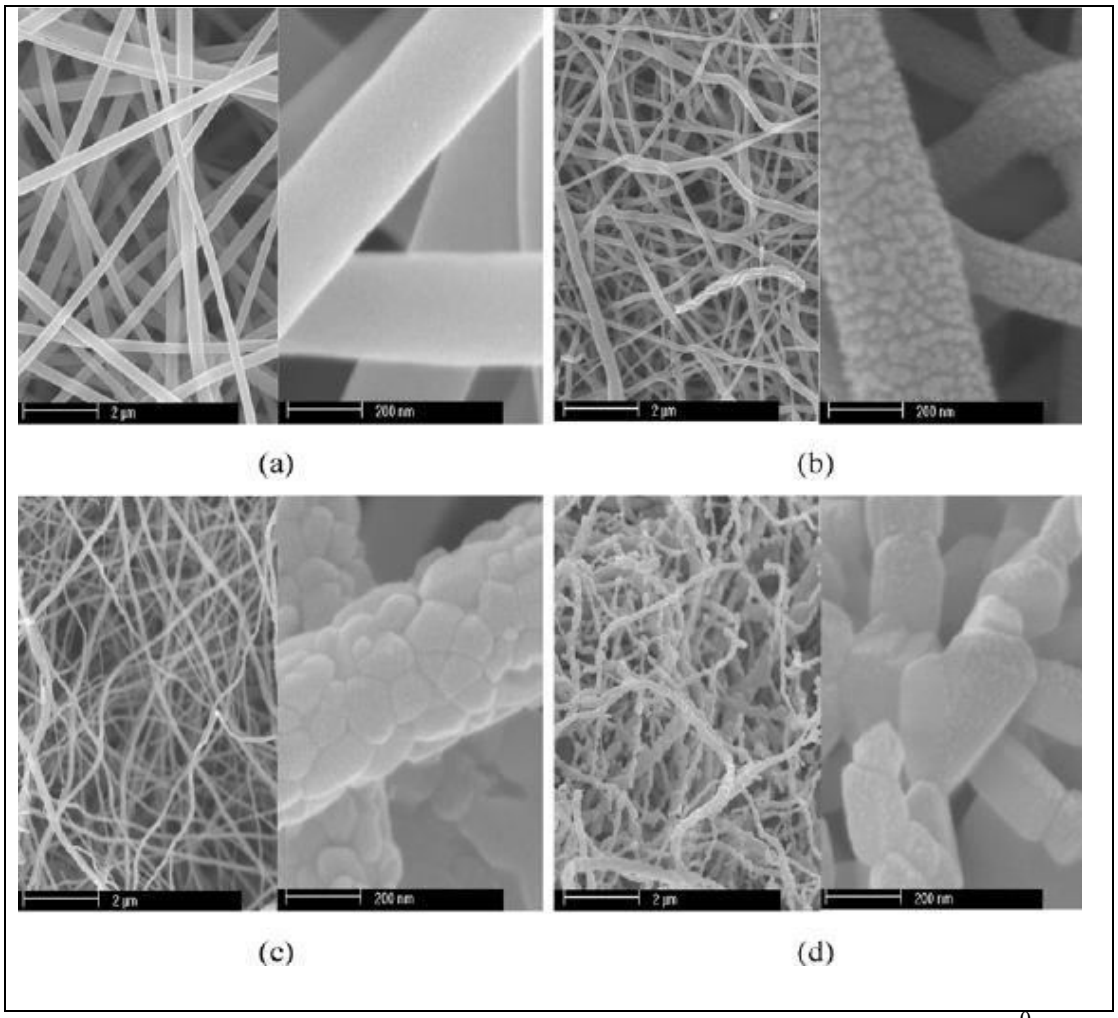
TiO_2/PVP nanolif kompozitinin yüzey özelliklerini görmek ve nanolif çapını hesap edebilmek için AFM ve SEM mikroskoplarını kullanmışlardır. Nanolif kompoziti amorf yapısından dolayı pürüzsüz bir yüzeye sahiptir. 300 ila 500 ^{0}C arası ısıtma sıcaklığının artması ile nanolif çapında azalma olduğunu Şekil 2.50 ile göstermişlerdir [85].



Şekil 2.50. Sıcaklık artışı ile birlikte nanolif çapındaki azalma

Yüksek değerli metal oksit nanolif üretimi için elektro çekim yapıldıktan sonra yüksek sıcaklıkta tavlama işlemi henüz yeni bulunan teknolojik bir gelişimdir. Uygun inorganik bir çözücü içerisinde sol hazırlanır, inorganik sol ile birlikte elektro çekim işleminde uygun viskoziteye sahip polimer şablon eklenerek karıştırılır, karıştırılan inorganik veya organik solüsyon elektro çekim ile lif halinde elde edilir, saf metal oksitin kalması için tavlama işlemi yapılır. **Ding *et al.*** [86], ağrılıkça %11,5 polyvinil asetat (PVAc) ve DMF çözücüsü ile polimer solüsyonunu hazırlamıştır. Ağırlıkça %63,5, %72,3, %77,7 ve %81,3 içeren titanyum izopropoksit (TiP) ile birlikte asetik asit ilave ederek homojen bir karışım elde etmişlerdir. Hazırlamış oldukları bu solüsyonu 19 kV gerilim altında 15 cm uzaklıktaki bir aliminyum folyoda elektro çekim yöntemi ile dokusuz bir yüzey olarak elde etmişlerdir. Elde edilen dokusuz yüzeyi solventin uzaklaşması için yüksek vakum altında 80 ^{0}C'de 12 saat boyunca dinlendirmişlerdir. Dinlendirilmiş nanolifler 600 ^{0}C, 800 ^{0}C ve 1000 ^{0}C dakikada 10 ^{0}C artacak şekilde 2 saat boyunca tavlanmaya bırakmışlardır. Bir ester ile bir alkolün asidik ortamda çok yüksek oranda çapraz bağ

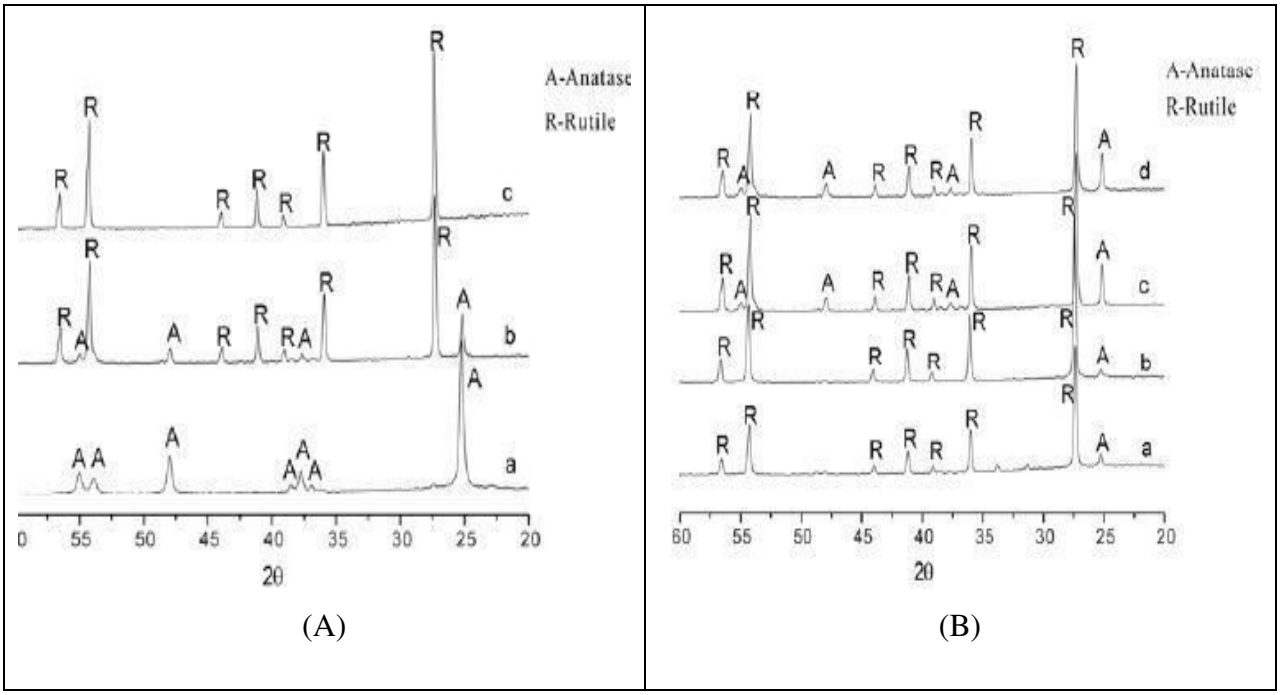
oluşturabileceğini ve bununda elektro çekim sırasında viskoziteyi artıracağından dolayı Tip ile PVAc arasında oluşabilecek çapraz bağların derecesini düşürebilmek için asetik asidin kullanıldığını açıklamışlardır. Tavlanmamış hibrid nanolifin ve ağırlıkça % 63,5 TiP ilave edilmiş nanolifin 600 ^{0}C'den 1000 ^{0}C'ye kadar tavlanması ile elde edilen nanolifin SEM Şekilleri 2.51 de göstermişlerdir. 600 ^{0}C de daha pürüzsüz olan nanolifin sıcaklığın artması ile birlikte, kristalinitenin de artmasından kaynaklı olabileceğini söylediği, daha fazla pürüzlü hale geldiğini açıklamışlardır. Tavlamadan sonra elde edilen TiO_2 nanoliflerin 200 ila 300 nm aralığında bir çapa sahip olduğunu açıklamışlardır.



Şekil 2.51. %63,5 TiP ilaveli nanolifin SEM görüntüsü a. Hibrid nanolif b. 600 ^{0}C c. 800 ^{0}C d. 1000 ^{0}C

600 ^{0}C kadar olan kompozit nanolifin tavlanmasında anataz formunda olan TiO_2 sıcaklık arttıkça rutil faza dönüşmekte ve 1000 ^{0}C de tamamen rutil fazın olduğunu

Şekil 2.52'de göstermektedirler. Solüsyon içindeki TiP ağırlığının artmasının daha keskin piklere neden olduğunu göstermişlerdir [86].



(A) (B)

Şekil 2.52. (A) %63,5 ağırlık oranına sahip TiP farklı sıcaklıklardaki X-ray kırınım grafiği a.600 ^{0}C b. 800 ^{0}C c. 1000 ^{0}C

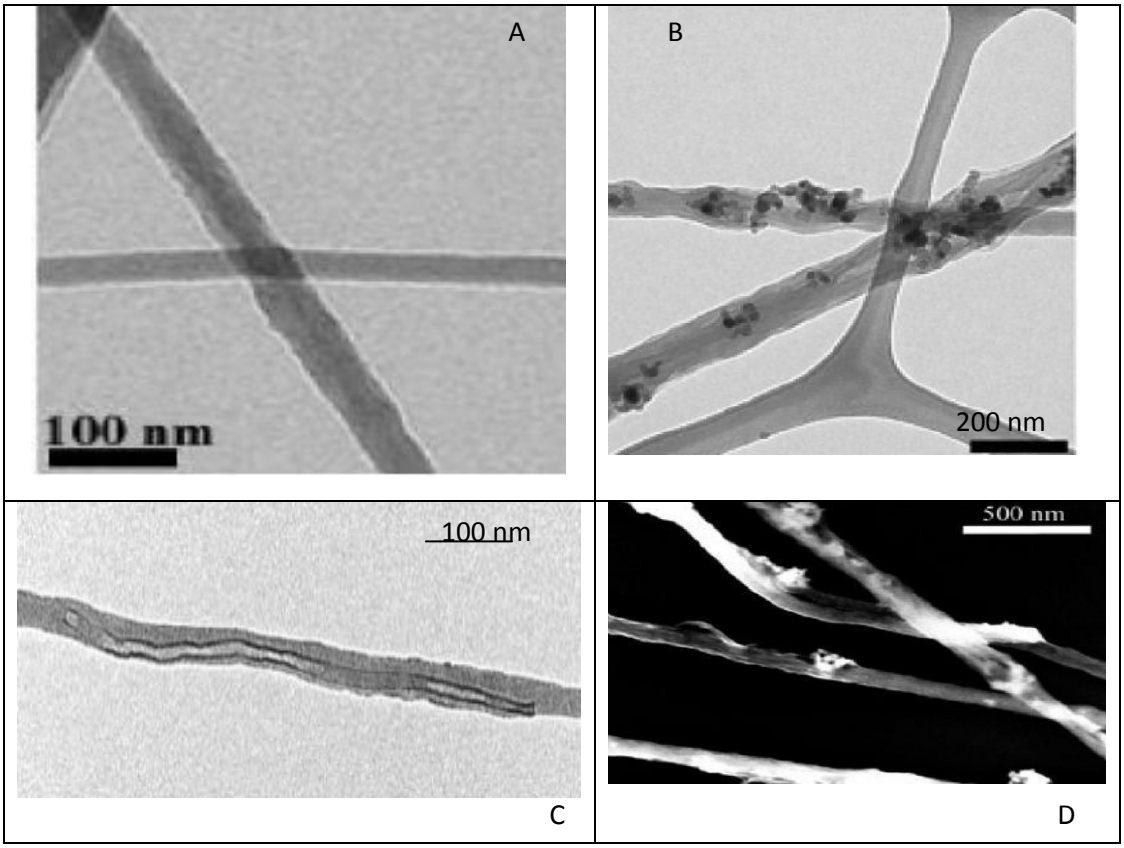
(B) 800 0C de farklı TiP ağırlık oranlarına sahip X-ray kırınım grafiği a. %63,5 b. %72,3 c. %77,7 d. %81,3

Değişik özellikteki nanoparçacıklarla elde edilen nanoliflerin özellikleri de farklı olmaktadır**. Kedem *et al.*** [87], elektro çekim tekniği ile polyacrnyolnitrile (PAN) polimerinin içerisine çok katmanlı karbon nanotüp (MWCNTs) ve titanyumdioksit (TiO_2) parçacıklarını ilave ederek her ikisinin de avantajlı olduğu özelliklerinden faydalanarak nanolif çekimini gerçekleştirmiştir. Ağırlıkça oranları Tablo 2.12 verdiği gibi DMF çözücüsü içerisinde polimer solüsyonlarını homojen olarak karışana kadar elde etmiştir. Solüsyonlarının Cryo-TEM resminde camlaştırılması ile PAN/TiO_2 dispersiyonunda aglomeratların oluştuğu fakat PAN/MWCNTs dispersiyonunda bu aglomeratlara rastlanmadığını, PAN/MWCNTs/TiO_2 dispersiyonunda da TiO_2 kaynaklı aglomeratların görüldüğünü açıklamıştır.

Tablo 2.12. elektro çekim sırasında çözeltide bulunan maddelerin ağırlıkça oranları

Komponent	**Elektro çekim sırasında ağırlık oranları(%)**		
PAN	4,5	4,5	4,5
TiO_2	2,0		2,0
MWCNT		1,5	0,5

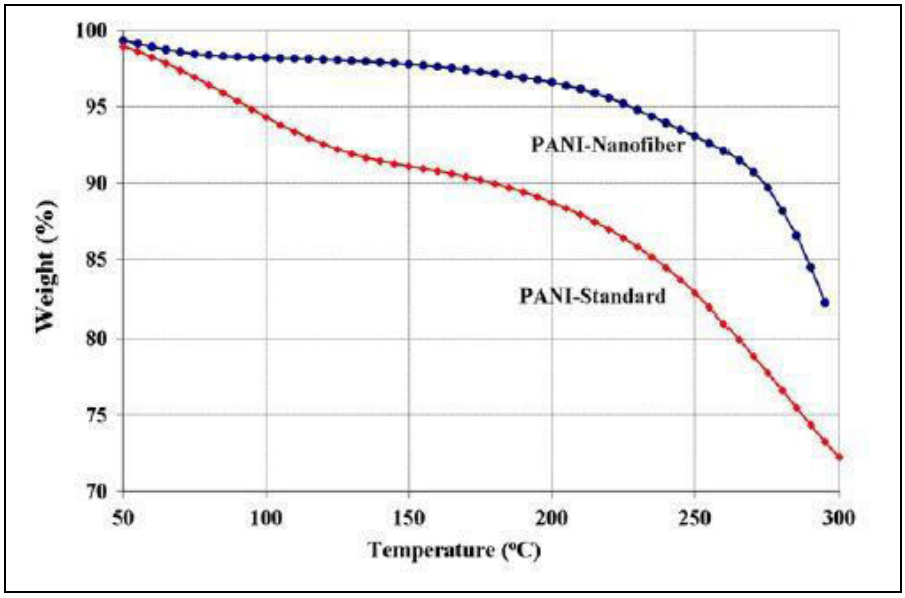
Elde edilen bu çözeltileri 12 kV gerilim altında oda sıcaklığında, 0,5 mm iğne deliğinden 15 cm uzaktaki 1000 rpm hızı ile dönen bir diskin üzerinde dokusuz bir yüzey olarak elde etmiştir. Elde ettiği nanoliflerin TEM VE HRSEM resimlerinde sade PAN nanolifleri ile PAN/MWCNTs kompozit nanolifinin pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğunu buna karşın PAN/TiO_2 ve PAN/TiO_2/MWCNTs nanoliflerinin ise yüzeylerinde aglomeratlardan kaynaklı pürüzlü bir yüzey oluştuğunu göstermiştir (Şekil 2.53).



Şekil 2.53. A. PAN nanolifin TEM resmi B. PAN/TiO_2 nanolifin TEM resmi C. PAN/MWCNTs nanolifin TEM resmi D. PAN/MWCNTs/TiO_2 nanolifin HRSEM resmi

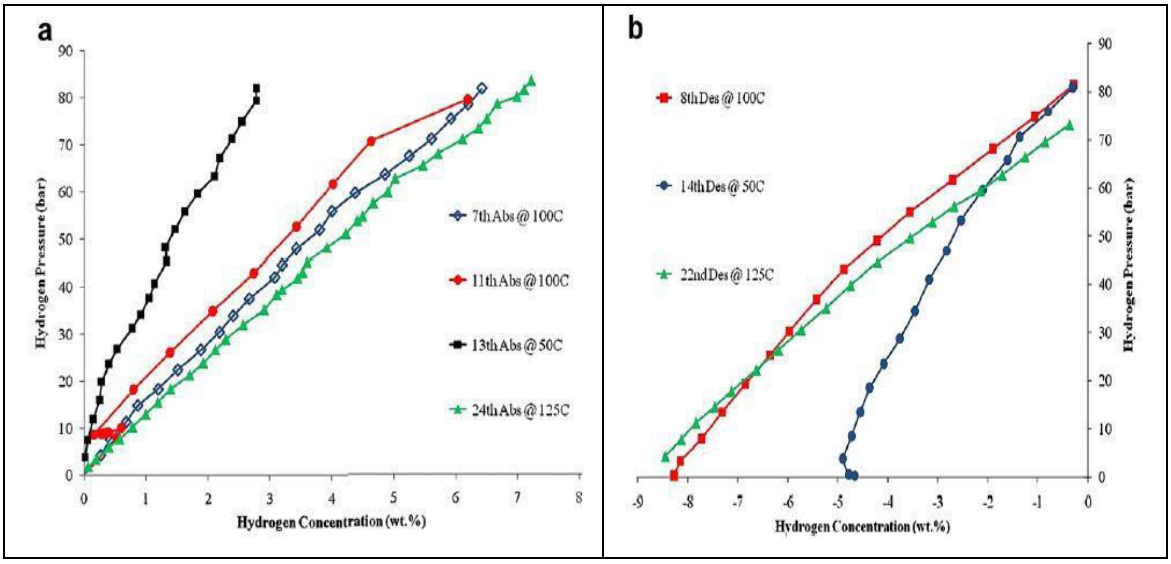
Elde ettiği PAN/MWCNTs/TiO_2 kompozit nanolifinin TEM resminde yaptığı incelemeler sonucunda 10 ila 120 nm aralığında bir lif çapında olduklarını ve ortalama 75 ± 4 nm ortalama çapa sahip olduklarını bulmuşlardır [87].

Düşük çapa sahip sistemlerin ve organik iletkenlerin avantajlarının birleştiren iletken polimerli nano yapılar fizikokimyasal özellikleri ve yararlı uygulamalarda ilgi çeken bir alan oluşturmuştur. Olağan üstü elektirik ve optik davranışlarından dolayı iletken polimerler arasında polianilin ilgi çekici olduğu düşünülmüştür. Çoğu araştırmacının polianalin yapısının %6 - %8 arasında hidrojen depolayabildiğini açıklamasının ardından polianalin nanolifi üzerinde ilgi giderek artmıştır. **Srinivasan ve ark.** [88], amonyum persülfat ile analin polimerini 0 ^{0}C'de 5 saat boyunca karıştırdıktan sonra yüzey oluşturucu aktif madde olarak kamforsülfonik asit kullanmış ve bu solüsyonu 15 saat 0 ^{0}C'de karıştırmışlardır. (Elektro çekim için önemli parametreler olan gerilim, akış hızı, toplayıcıya uzaklık belirtilmemiştir.) Elde edilen solüsyon elektro çekim yöntemi ile çekildikten sonra lif haline getirilmiştir. 24 saat boyunca elektrospun Pani(polianilin) nanolifi oda sıcaklığında kurutulmaya bırakılmıştır. Sonradan 3 saat boyunca 125 ^{0}C'de vakumlu bir oda da tavlanmaya bırakılmıştır. Standart işlem görmemiş PANi ile tavlama işleminden geçmiş olan PANi nanoliflerinin TGA incelemesinde, 150 ^{0}C'ye kadar olan sıcaklıkta tavlama işlemi gören PANi'nin oldukça düşük bir ağırlık kaybı yaşadığını ve bununda tavlama işleminden kaynaklandığını açıklamıştır. Şekil 2.54'de görüldüğü gibi ön işlem görmüş PANi'deki nem ve su kaybı, tavlanmamış olan PANi'den daha azdır.



Şekil 2.54. Standart-PANi ve tavlanma işlemi görmüş PANi TGA grafiği

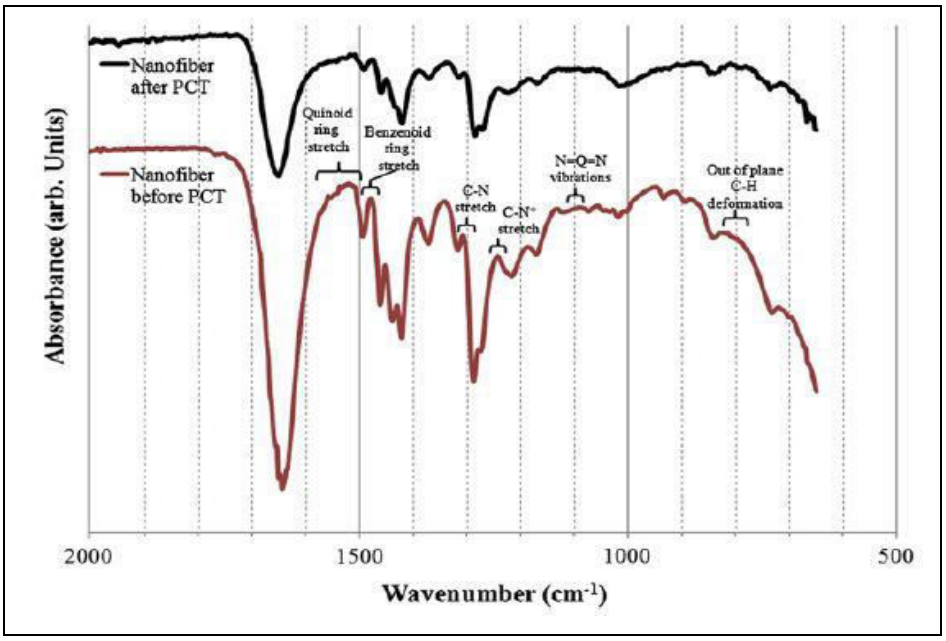
PANi nanolifinin hidrojen depolama ve bırakma eğilimini göstermek amacıyla yüksek basınç da hidrojen reaktörü kullanmışlar ve bunu sıcaklığa bağlı olarak ifade etmeye çalışmışlardır. 50 ^{0}C'den 125 ^{0}C'ye çıktıkça PANi nanolifinin de hidrojen depolama kapasitesinin arttığını Şekil 2.55'de göstermişlerdir. 50 ^{0}C de hidrojen depolama kapasitesi %3 iken 125 ^{0}C'de bu kapasite yaklaşık iki katına çıkarak %6 - %8 arasına çıktığını göstermişlerdir [88].



Şekil 2.55. Sıcaklık ve basınca bağlı olarak a. Hidrojen depolama b. Hidrojen bırakma

Hidrojen depolanmış bir PANi nanolifi ve standart bir PANi lifi SEM mikroskobunda incelediklerinde hidrojen depolamış olan nanolifin yüzeydeki hidrojen bağlantılarından

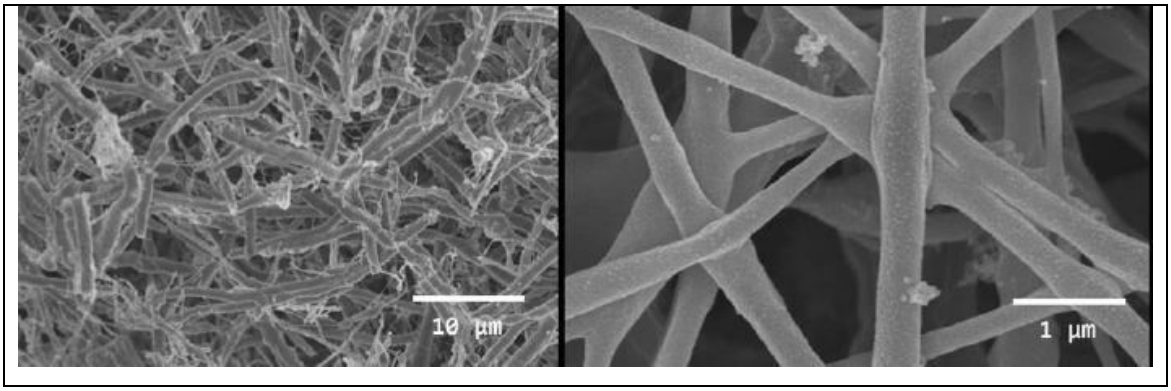
dolayı konveksiyonel metal hibridlere benzer şekilde boncukların yani bir şişmenin olduğunu göstermişlerdir. Hidrojen depolamış PANi nanolifi ile standart PANi nanolifinin fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisinde pek fazla bir değişiklik göstermediklerini, sadece 1500 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1} dalga boylarında farklılık gösterdiklerini açıklamışladır. 1600 cm^{-1} dalga boyunda quinoid ring için, 1500 cm^{-1} dalga boyunda ise benzenoid ring için farklılık oluştuğunu göstermiştir (Şekil 2.56) [88].



Şekil 2.56. FTIR spektra elektrospun hidrojen depolanmış/depolanmamış PANi

Küresel ısınma, enerji kaynaklarının tükenmesi ve dünyada enerji ihtiyacının artması sadece temiz ve sürdürülebilir enerji üretimine değil, verimli bir şekilde yenilenebilir enerji kaynaklarının depolanabildiği cihazlara da dikkat çekmiştir. Bataryalardan 20 – 200 kat daha fazla enerji depolayabilen cihazların geliştirilmesi için uzunca bir süre çalışılmaktadır. Çevresel kararlılığa sahip, kontrol edilebilir elektrik iletkenliği ve harika işlenebilirlik nedeni ile polianilin (PANi) süperkapasitörler için elektrod materyali olarak dikkat çeken bir polimerdir. **Chaudhari *et al.*** [89], PANi, Polietilen oksit (PEO), kamforsülfonik asit (HCSA), kloroform, amonyum persülfat ve hidroklorik asit (HCl) 24 saat boyunca belli bir ağırlık oranlarında karıştırarak, 5 ml plastik bir şırınga içinde yaklaşık 20 kV gerilim altında, 1 ml/h çekim hızında 10 cm uzaklıktaki bir toplayıcıya elektro çekim yöntemi ile PANi nanolifini elde etmiştir. Elde edilen PANi nanolifleri FE-SEM resimlerinde aspest oranının 7 den büyük olduğunu, nanolif

çap aralığının 100 ila 400 nm arasında olduğunu ve ortalama 200 nm çapa sahip olduklarını açıklamıştır (Şekil 2.57).



Şekil 2.57. PANi nanolif ağın FE-SEM görüntüsü

Süperkapasitör için ön koşul olan, faraday reaksiyonları için aktif tepkime bölgelerindeki artış, aktif polimer materyal içinde iyon difüzyon ve göçünü hızlandırması PANi nanoliflerinin elektrolit olarak bağlantılara izin vermesi avantajıdır. Değişik sıvılar içerisinde PANi nanolifinin ve kimyasal olarak elde edilmiş PANi-Powder'ın spesifik kapasite değerlerini Şekil 2.58'deki gibi hesaplamışlardır.

	Electrolyte					
	1M H_2SO_4		1M Na_2SO_4		1M $LiClO_4$ in PC	
Current density (A g^{-1})	PANI-NF webs (F g^{-1})	PANI powder (F g^{-1})	PANI-NF webs (F g^{-1})	PANI powder (F g^{-1})	PANI-NF webs (F g^{-1})	PANI powder (F g^{-1})
0.35	267	208	52	48	112	98

Şekil 2.58. çeşitli elektrodlar içerisinde PANi nanolifin ve PANi powder'ın spesifik kapasitesi

PANi nanolifinin 1M H_2SO_4 267 F/g, 0,35 A/g akım yoğunluğu ile karşılaştırılan PANi powder'den daha iyi bir kapasitör olduğunu açıklamışlardır. 1000 tur döndürülen PANi nanoliflerinin orijinal kapasitesinin %86'sını koruduğunu ve bu değerin oldukça iyi bir değer olduğunu belirtmişlerdir [89].

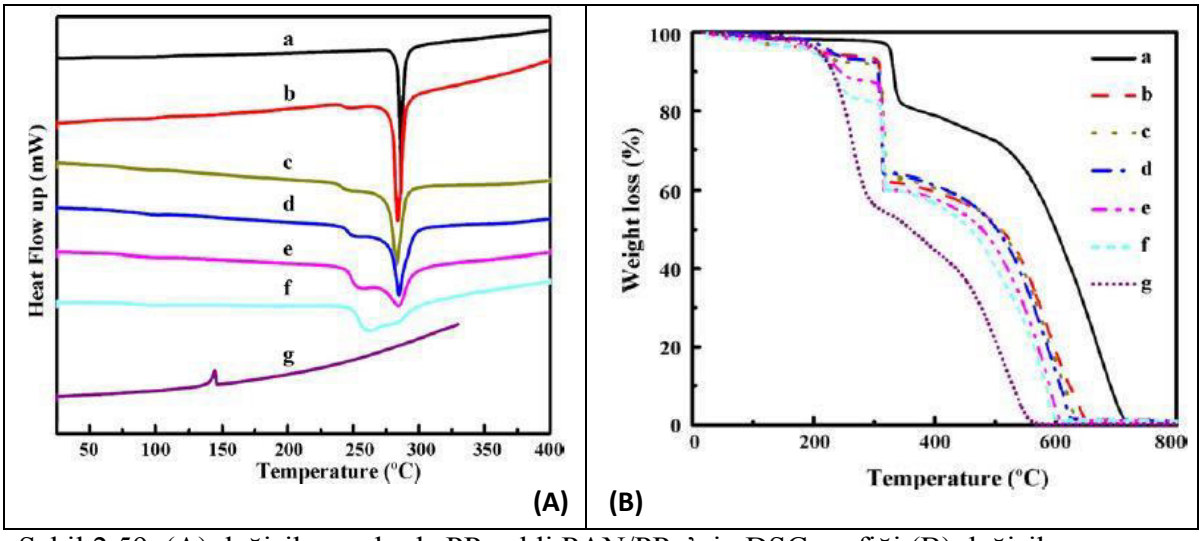
Hong *et al.* [90], naylon-6 polimer cipsini formik asit içinde çözerek 25 kV gerilim değerinde 10 cm uzaklıktaki bir toplayıcıya naylon 6 nanolif ağını elde etmiştir. Elde ettiği nanolif ağına HCl ve anilin eklemiş ve daha sonra polimerizasyon işleminin gerçekleşmesi için $(NH_4)_2S_2O_8$ sıvısı karıştırılarak vakum altında 24 saat boyunca 25 ^{0}C'de kurutup PANi/naylon-6 kompozit nanolif ağı elde etmiştir. Yapmış olduğu bu deneyde elektro çekim yöntemi ile elde ettiği naylon-6 nanolifin yüzey alanının daha

geniş olmasından dolayı dokuma naylon-6'dan daha fazla PANi yüzeyle etkileşime girdiğini ve bunun sonucu olarak daha iyi bir elektrik iletkenliğine sahip olduğunu göstermiştir.

Zhou *et al.* [91], 100 mg polianilini (PANi) 129 mg kamforsülfonik asit ve 10 mg kloroform içinde çözmüşlerdir. 6 saat boyunca bu çözeltiyi karıştırarak filtrelemişlerdir. Daha sonra 10 mg PEO (polietilen oksit) ilave ederek 72 saat boyunca bir kap içinde bekletip, 450 nm'lik teflon bir filtreden geçirdikten sonra homojen bir çözelti elde etmişlerdir. Bu çözeltiyi 8 kV gerilim altında 20-30 dk boyunca 30 cm uzaklığa konmuş silisyum oksit bir tabakanın üzerin ağ formunda elektro çekim yöntemi ile biriktirmiştir. Oluşturulan nanolifin AFM resimlerini incelediklerinde A olarak tabir ettiklerin nanolifin oldukça düz ve 50 ila 25 nm arasında bir çapa sahip olduklarını, B ile gösterdiklerini ise 200 ila 500 nm aralığında bir boncuklu bir yapıya sahip oldukları için kıvırcıklı bir yapıda olduklarını göstermişlerdir. SCM sonuçlarına göre nanolif çapı 15 nm kadar azaldığında iletken olan bir liften yalıtkan olan bir life geçiş olduğunu göstermişlerdir. 70 nm lif çapında iletkenlik 10^{-2} S/cm iken, 20 nm lif çapında 10^{-3} S/cm yığın iletkenliğinin düşük bağ yapmasından kaynaklandığını açıklamışlardır.

İletken polimerlerin diğer önemli bir tanesi de polipiroldür (PPy) ve karbon malzemesinin üretilmesi için bir ön madde olarak kullanılabilir. Polimerin düşük çözünürlüğü ve yüksek iletkenliğinden dolayı elektro çekim yöntemi ile PPy nanolifinin eldesi oldukça güçtür. Bu yüzden, elektro çekim ile PPy nanolifinin üretiminde bir taşıyıcı polimer kullanılması gerekmektedir. Poliakrinonitrilin (PAN) kolay bir şekilde çekilmesi ve elektro çekim için iletken polimerlerin dağıtıcı olarak taşınmasında kullanılabilmektedir. Ek olarak, PAN doğrudan ısıtıldığında karbon formu oluşmakta ve bu nedenle elektro çekim PAN/PPy nanolifi yüksek performanslı lityum iyon bataryaların üretiminde umut verici bir malzeme olacaktır. **Ji *et al.*** [92], ağırlıkça %8'lik DMF çözücüsü içindeki PAN solüsyonu ile ağırlıkça %15, %30, %50'lik PPy solüsyonu 60 ^{0}C'de 72 saat boyunca mekanik bir karıştırma işlemi ile karıştırmışlardır. Elde ettikleri solüsyonu 0,5 ml/h çekim hızı ile yaklaşık 14 kV gerilim altında 15 cm uzaklıktaki toplayıcı üzerinde toplayarak PAN/PPy komponent nanolifi elde etmişlerdir. Dakika da 5 ^{0}C artan bir ısıtıcı içinde 280 ^{0}C'ye kadar 3,5 saat ilk ısıtma işlemini gerçekleştirmişler ve ardından argon ortamında 2 saat 700 ^{0}C'de, dakikada 2 ^{0}C artan ısıtıcı da, karbonizasyon işlemini gerçekleştirmişlerdir. Ağrılıkça farklık olarak

ürettikleri PAN/PPy nanoliflerini SEM mikroskobu görüntülerinde, PPy oranı arttıkça bir dize boncuk oluşumu gözlendiğini söylemişlerdir. Bunu, yüksek PPy içeriği elektro çekim sırasında çözücünün viskozitesini ve iletkenliğini arttırdığından kaynaklanabileceğini açıklamışlardır. Elektro çekim yöntemi ile ürettikleri PAN/PPy nanoliflerinin, saf PAN nanolifinin ve PPy'nin termal özelliklerini belirlemek amacıyla DSC ve TGA analizlerini yapmışlardır. Saf PAN nanolifinin ve PAN/PPy bikomponent nanoliflerinin DSC grafiğinde yaklaşık 290 ^{0}C' de ekzotermik bir pik yaptığını ve bu pikin yoğunluğunun PPy oranı arttıkça, azaldığını göstermişlerdir (Şekil 2.59(A)). Bunun da PPy içindeki protonlanmış bir grup ile PAN lifini nitril grubu arasındaki bağın artmasından olabileceğini açıklamışlardır. Şekil 2.59 (B)' de ise 800 ^{0}C'ye kadar olan sıcaklıklardaki ağırlık kaybı oranlarını göstermişlerdir. Saf PAN'ın 310 ^{0}C ve 500 ^{0}C'de, PPy'nin ise 210 ^{0}C ve 410 ^{0}C'de ağrılığının büyük bir bölümünü kaybettiğini belirtmişlerdir. Bu iki sonuç da hava ortamında 280 ^{0}C'ye kadar sıcaklık işleminden sonra, daha yüksek sıcaklıklarda karbon nanolif formu için PAN/PPy stabilizasyonunda argon eklenmesi gerektiğini göstermiştir.

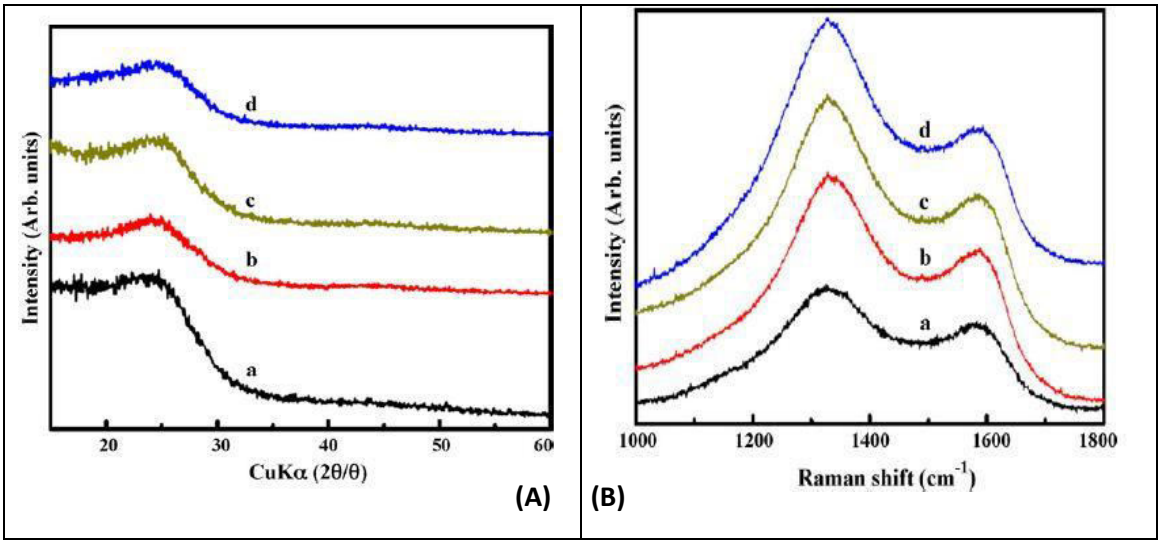


Şekil 2.59. (A) değişik oranlarda PPy ekli PAN/PPy'nin DSC grafiği (B) değişik oranlarda PPy ekli PAN/PPy'nin TGA grafiği Saf PAN, b- %5 PPy, c- %10 PPy, d- %15 PPy, e- %30 PPy, f- %50 PPy, g- elektro çekim yapılamamış saf PPy

PAN/PPy nanolifini kullanarak karbonizasyon işlemi ile ürettikleri karbon nanoliflerinin (CNFs) yüzey özelliklerini incelediklerinde PAN/PPy nanoliflerine göre daha kıvrımlı ve dalgalı bir yapıda olduğunu ve lif çapının da azalığını belirtmişlerdir.

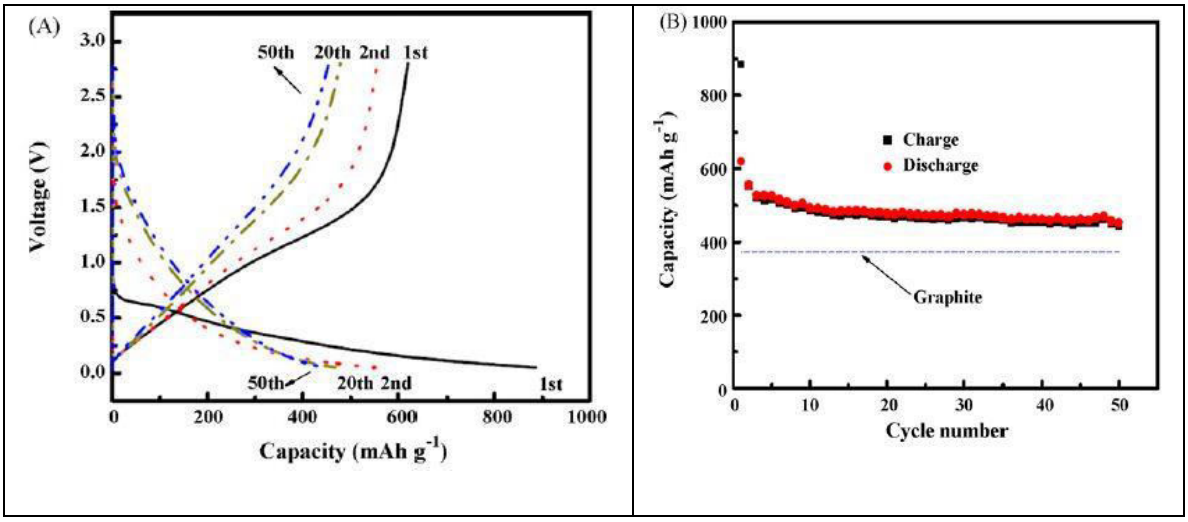
Bununda ısıl işlemle polimer zincirindeki karbon atomunun yoğunlaşmasından kaynaklanabileceğini açıklamışlardır [92].

PAN/PPy ön maddesinden elde ettikleri CNFs yapılarını WAXD ve Raman grafikleri ile karbon yapılarını açıklamaya çalışmışlardır. WAXD grafiğinde $2\theta=25^0$ düzgün grafit katman olarak karbon pikini göstermişlerdir (Şekil 2.60(A)). Değişik PPy oranlarında 1350 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1} de Raman grafiğinde gösterdiği veriler ile düzgün ve düzensiz karbon yapılarını açıklamışlardır. 1350 cm^{-1} 'de düzensiz bir karbon yapısı olduğunu, 1600 cm^{-1} de ise grafitik kristal bir karbon yapısı olduğunu göstermişlerdir. Düzensiz karbon yapısının bulunduğu dalga boyunda ön madde içindeki PPy oranı arttıkça pikin daha da yoğunlaştığını Şekil 2.60 (B)'de belirtmişlerdir [92].



Şekil 2.60. (A) karbon nanolifin WAXD grafiği (B) karbon nanolifin Raman grafiği
Saf PAN b- %15 PPy c- %30 PPy d- %50 PPy

Herhangi bir iletken madde ve polimer bağlayıcı eklemeden %30 PPy içerikli PAN'dan elde edilmiş olan CNFs'nin lityum iyon pillerine anot olarak kullanılmıştır. Karbon nanolifin sadece bir kıvrımı için şarj ve deşarj kapasitesi yaklaşık 885 ila 621 $mAHg^{-1}$ olarak ölçmüşlerdir. Kolombik verimliliği %70,2 olarak hesap etmişlerdir. Her bir kıvrım için belli oranlarda kapasitenin düştüğünü Şekil 2.61 de göstermişlerdir [92].



Şekil 2.61. PAN/%30 PPy tabanlı karbon nanolif için A. Şarj-deşarj eğrisi B. Kıvrım performansı

Elde ettikleri PAN/PPy karbon nanolifin elektrokimyasal performansının yüksek olmasının nedenini şarj transferi için yüksek yüzey alanına sahip olması, şarj difüzyonu için kısa mesafe ve elektron iletkenliğinden olabileceğini açıklamışlardır [92].

Aktif amino ve hidroksil fonksiyonel grubundan dolayı kenetlenme ile iyi bir katman oluşturan ve polikatyonik birime sahip olan kitinin deasetilasyonu ile elde edilen kitozan zararlı olmayan doğal bir polimerdir. Doğal polimer olan kitozan biyouyumlu, biyobozunur, antimikrobiyel aktivite, zararsız ve yeterli emme yeteneği gibi cazip özelliklerini özünde sergiler. Biyo-bozunur ve biyo-uyumlu özelliğinden dolayı nanolif yapısındaki kitozan oldukça geniş bir uygulama potansiyel alanı yaratmıştır. **Nirmala *et al.*** [93], poliamid-6 polimeri ile ağırlıkça %0, %1, %1,5 ve %2 oranında formik asid içeren kitozan solüsyonunu karıştırarak, %85 formik asid içeren çözelti hazırlamışlardır. Bu çözeltiyi 22 kv gerilim altında 15 cm uzaklıktaki bir toplacı da nano ağ yapısı elde etmişlerdir. Bu yapıyı vakumlu bir ortamda 80 ^{0}C 2 gün boyunca solventinden uzaklaşması için kurutmuşlardır. Değişik kitozan ağırlık oranlarına sahip olan PA-6/kitozan nanoliflerinin FE-SEM görüntülerinde nanolif boyunca yumuşak yapı ve düzgün bir çap sergilediğini açıklamışlardır. PA-6 nanolifini 300-600 nm aralığında bir çapa sahip olduğunu, oysa ki, PA-6/kitozan yapının ise 20-60 nm aralığında bir çap değerinde olduğunu belirtmişlerdir. Nanolif ağ içinde kitozan oranı arttıkça aspest oranının da arttığını göstermişlerdir. Canlı hücrelerin bu yapı içinde büyüme miktarını MTT(%) ve LDH(%) testleri ile test edip kontrol numunelerinden daha iyi bir sonuç elde ettiklerini bildirmişlerdir.

Gümüş nanopartikülleri ile oluşan polimer nano kompozitler elektriksel doplar, filtrasyon ve koruyucu tekstiller gibi sıklıkla kullanılan bir potansiyele sahiptir. Polimer içerisine gümüş nanopartikül ilavesi ile katalitik aktivite, elektriksel iletkenlik ve mekanik özelliklerde istenilen sonuçlara ulaşılır. **Uçar vd.** [94], ağırlıkça 7:1 ve 1:1 oranlarında poly(N-vinylpyrrolidone)/gümüş nitrat (PVP/$AgNO_3$) hazırlamışlardır. PVP'yi PAN/DMF solüsyonunda çözmüşler ve %10 $AgNO_3$ ilave etmişlerdir. Ağırlıkça %7 oranındaki PAN 1.5 saat boyunca 400 rpm'de, 60 ^{0}C sıcaklıkta DMF içinde çözdürülmüş, %10 $AgNO_3$ eklenerek 1 saat boyunca 400 rpm'de karıştırmışlardır. Oluşturulan çözelti 15 kV gerilim altında, 1ml/h çekme hızında ve 10 cm öteye yerleştirilen toplayıcıya elektro çekim yöntemi ile nanolif elde etmişlerdir. $AgNO_3$'den gümüş nanopartiküllerini indirgemek için 4 farklı metod uygulamışlardır. Üretilen nanolife kimyasal yolla su/hydrazinium hydroxide 30 dk için 2 kere yıkayarak, 2 saat boyunca 40 ^{0}C'de kurutmuşlar ve daha sonra 2 gün boyunca oda sıcaklığında bekletmişlerdir (hidrazine). İkinci yöntem olarak oluşturulan nano ağa foton yoğunluğu 4 ayarlanarak xenon-arc ışınına maruz bırakmak (arc-web). Üçüncü olarak polimer solüsyonu 30 dk boyunca foton yoğunluğunu 4 ayarlayarak xenon ışığına tutmak (arc-sol). Dördüncü olarak kompozit solüsyona su/hydrazinium hydroxide katarak 80 ^{0}C'de 2 saat boyunca 400 rpm de karıştırma yaparak, kompozit solüsyonun renginin sarı ve açık kahverengine döndüğünü söylemişlerdir (hidrazine-reflux). Ürettikleri nanoliflerin SEM incelemelerinde PVP içeren nanoliflerin her durumda çaplarının daha büyük olduğunu göstermişlerdir. Arc-sol yöntemi ile yapılan solüsyon indirgemesinde hidrazine metoduna kıyasla daha fazla topaklanma riski oluştuğunu açıklamışlardır. Kompozit nanoliflerin çaplarını Tablo 2.13'deki gibi olduklarını belirtmişlerdir [94].

Tablo 2.13. Kompozit nanolif çapı

	İndirgeme metodu	**Çap(nm)**
Saf PAN		312.8 ± 35.47
PAN/ $AgNO_3$		398.7 ± 118.81
PAN/ $AgNO_3$	Arc-sol	502.7 ± 121.49
PAN/ $AgNO_3$	Hidrazine	361.3 ± 73.48
1:1 PVP- PAN/ $AgNO_3$	Hidrazine	433.5 ± 99.42
7:1 PVP- PAN/ $AgNO_3$	Hidrazine	711.8 ± 191.36
7:1 PVP- PAN/ $AgNO_3$	Arc-sol	1754.5 ± 426.67

Saf PAN nanolifinin elektrik iletkenliği 10^{-12} S/cm iken, gümüş indirgeme yöntemi ile yapılan nano kompozit liflerin iletkenlik değerleri yarı iletkenlik seviyesi olan 10^{-7} S/cm olarak ölçmüşlerdir. Elektrik iletkenliği için en iyi indirgeme metodunun arc web ve

hidrazine web metodu olduğunu bildirmişlerdir. Yüksek miktarda gümüş nanopartikül indirgemesi nanolif yüzeyinde arc web ve hidrazine web metodu ile yüksek elektrik iletkenlik değerine sahip olmuştur (Tablo 2.14). PVP katmanları gümüş nanopartiküllerin yüzeyini kapsayacak şekilde olması elektrik iletkenliğinde bir azalma yarattığını açıklamışlardır (Tablo 2.15).

Tablo 2.14. Elektrik iletkenliğinde indirgeme metodu etkisi

İndirgeme Metodu	Elektrik iletkenliği (S/cm)
Reflux	$7.85 \times 10^{-8} \pm 1.46 \times 10^{-8}$
Arc-sol	$4.86 \times 10^{-8} \pm 1.29 \times 10^{-8}$
Hidrazine	$1.39 \times 10^{-7} \pm 4.59 \times 10^{-8}$
Arc-web	$1.82 \times 10^{-7} \pm 2.39 \times 10^{-7}$

Tablo 2.15. Elektrik iletkenliğinde PVP etkisi

	Elektrik iletkenliği (S/cm)
Hidrazine metod	$1.39 \times 10^{-7} \pm 4.59 \times 10^{-8}$
Arc-sol metod	$4.86 \times 10^{-8} \pm 1.29 \times 10^{-8}$
1:1 PVP hidrazine	$5.88 \times 10^{-9} \pm 1.65 \times 10^{-9}$
7:1 PVP hidrazine	$1.02 \times 10^{-8} \pm 3.23 \times 10^{-9}$
7:1 PVP Arc-sol	$1.81 \times 10^{-9} \pm 7.05 \times 10^{-10}$

Gümüş nanopartiküllerin topaklanması nanolif kompozitlerinde önemli bir sorunu teşkil etmektedir. Gümüş nanopartikül indirgeme yöntemlerinin içinde arc-sol metodu en fazla topaklanma eğilimi gösterdiğinden kopma dayanımı diğer indirgeme yöntemlerinden daha düşük olduğu belirtilmiştir. Hidrazin indirgeme yönteminin ise daha iyi bir sonuç verdiğini Tablo 2.16 da göstermişlerdir. PVP topaklanmayı önlemek için ilave ettikleri malzeme olarak, yeterli konsantrasyonu aşmadığı müddetçe PVP nanolif kompozit yapıya kopma dayanımını artırıcı bir etki sağlamıştır. PVP'nin nanolifin mekanik özelliklerine olan etkisini Tablo 2.17 ile göstermişlerdir [94].

Tablo 2.16. İndirgeme metodlarının kompozit nanolifin mekanik özelliklerine etkisi

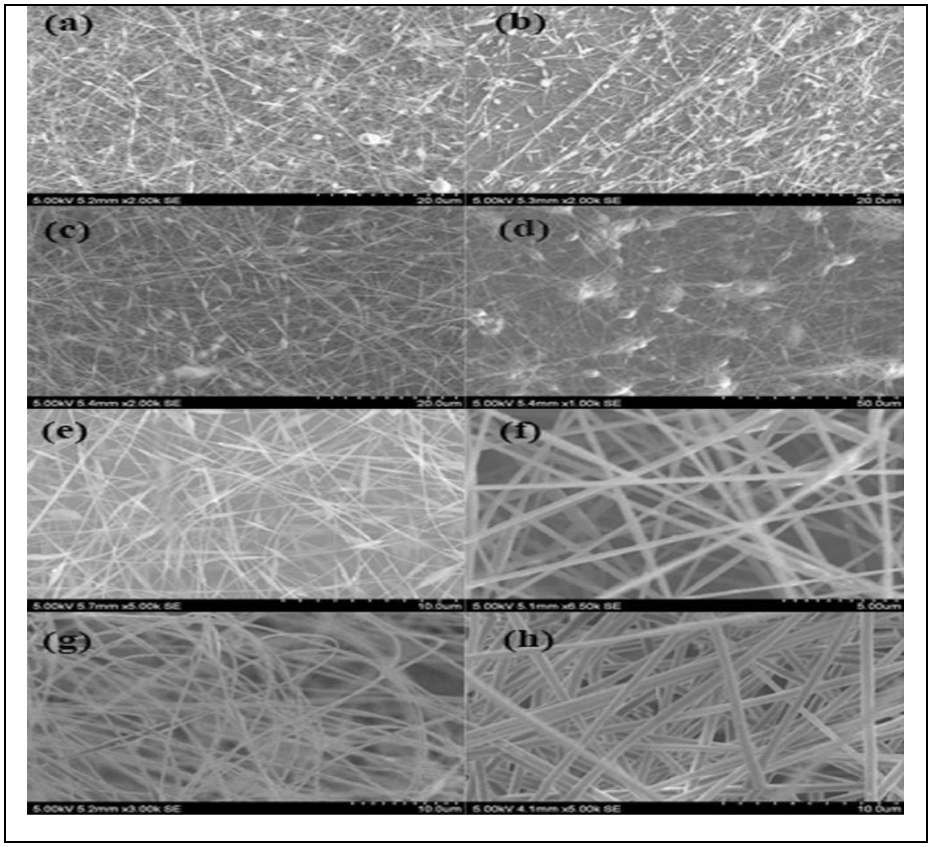
İndirgeme metodu	Kopma dayanımı (N/mm^2)	Kopma uzaması (%)	Gerilme modülü (N/mm^2)
PAN	1.56 ± 0.23	17.24 ± 2.41	12.64 ± 1.77
Reflux	1.71 ± 0.49	7.60 ± 1.35	4.44 ± 1.44
Hidrazine	1.98 ± 0.5	19.93 ± 1.43	10.64 ± 2.94
Arc-sol	1.24 ± 0.36	17.21 ± 3.99	12.28 ± 3.89
Arc-web	1.54 ± 0.31	19.58 ± 7.43	9.81 ± 3.89

Tablo 2.17. PVP'nin kompozit nanolifin mekanik özelliklerine etkisi

Numune	İndirgeme metodu	Kopma dayanımı (N/mm^2)	Kopma uzaması (%)	Gerilme modülü (N/mm^2)
PAN		1.56 ± 0.23	17.24 ± 2.41	12.64 ± 1.77
PAN–AgNO3	Hidrazine	1.98 ± 0.5	19.93 ± 1.43	10.64 ± 2.94
1:1 PVP–PAN (hariç AgNO3)		1.49 ± 0.29	11.82 ± 2.59	11.55 ± 3.84
1:1 PVP–PAN (hariç AgNO3)	Hidrazine	3.00 ± 0.74	16.82 ± 4.78	17.69 ± 4.53
1:1 PVP–AgNO3–PAN	Hidrazine	4.76 ± 1.42	39.98 ± 9.84	10.76 ± 3.65
7:1 PVP–PAN (hariç AgNO3)		3.80 ± 0.75	48.66 ± 8.24	10.14 ± 2.79
7:1 PVP–PAN (hariç AgNO3)	Hidrazine	9.66 ± 2.39	32.03 ± 11.04	61.74 ± 16.11
7:1 PVP–AgNO3–PAN	Hidrazine	3.01 ± 0.44	18.80 ± 5.87	11.05 ± 3.89
PAN–AgNO3	Arc-sol	1.24 ± 0.36	17.21 ± 3.99	12.28 ± 3.89
7:1PVP–AgNO3–PAN	Arc-sol	3.06 ± 1.01	25.61 ± 7.99	21.18 ± 7.39

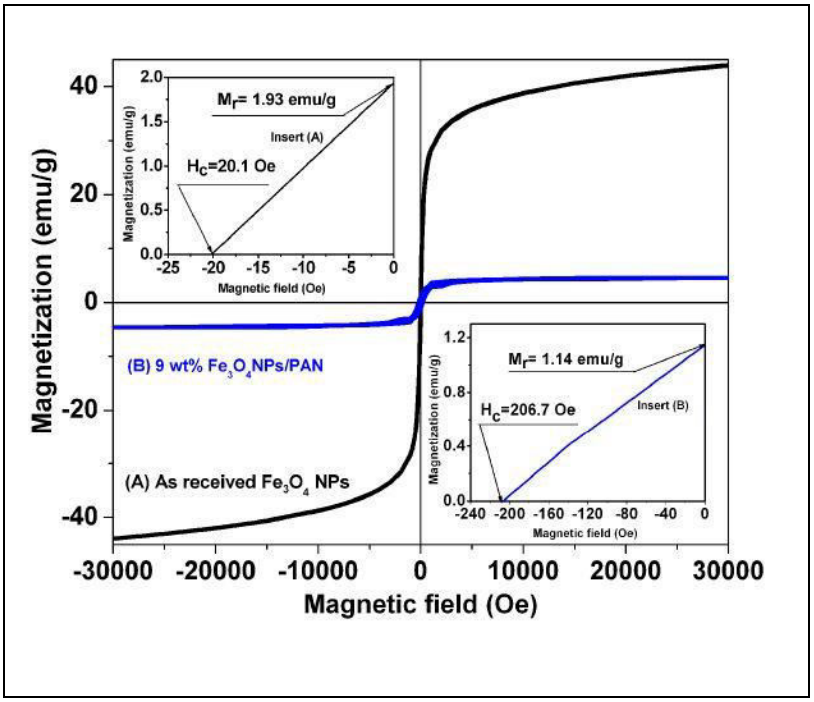
Gümüş indirgeme metodlarından hidrazine metodu yüksek kopma dayanımı, elektrik iletkenliği, entalpi ve düşük T_c sıcaklığı ile en iyi performanı verdiği, nano kompozit maddede PVP kullanımının kopma dayanımını ve T_c sıcaklığını arttırdığını, entalpi ve elektrik iletkenliğini ise azalttığını açıklamışlardır [94].

Zhang *et al.* [95], manyetik özelliklere sahip nanolif üretimi gerçekleştirmek için demir oksit nanopartikülünü kullanmayı amaçlamışlardır. Ağırlıkça %7 ve %10 PAN içeren DMF solüsyonu içine ağırlıkça %1, %5 ve %9 oranında Fe_3O_4 içeren klorform ilave etmiş oda sıcaklığında 40 dk boyunca ultrasonik karıştırma ile karıştırmışlardır. Saf PAN ve PAN/ Fe_3O_4 solüsyonları 0,60 mm delik çapına sahip 5 ml şırıngalara yerleştirmişlerdir. 15 kV gerilim altında 4 µl/dk çekim hızı ile 19 cm uzaklıktaki düz aliminyum toplayıcıya lif halinde elektro çekim metodu uygulanarak PAN ve PAN / Fe_3O_4 nanolifini elde etmişlerdir. Solventin uzaklaşması için 45 0C'lik sıcaklık da kurutma işlemi yapmışlardır. %10'luk PAN içinde bulunan %1'lik Fe_3O_4 solüsyonundan 1µm çapında lif elde etmişlerdir. Solüsyon içindeki Fe_3O_4 nanopartikülleri %5'den %9'a doğru arttıkça elektro çekim sırasında topaklanma ve dispersiyon partiküllerinde değişmeyle karşılaşmışlardır. Bununda yüksek viskozitenin bir sonucu olduğunu belirtmişlerdir. PAN konsantrasyonu %7'ye düşürüldüğünde düzgün bir lif yapısı ile birlikte 400 nm'lik bir lif çapı elde etmişlerdir. PAN konsantrasyonu %4'den %7'ye çıkarıldığında boncuklanmada azalmanın olduğunu göstermişlerdir (Şekil 2.62).



Şekil 2.62. PAN/Fe_3O_4 nanolifi SEM görüntüleri (a) 4 wt%PAN+ 5 wt% Fe_3O_4, (b) 4 wt% PAN+ 9 wt% Fe_3O_4, (c) 5 wt% PAN+ 5 wt% Fe_3O_4, (d) 5 wt% PAN+9 wt% Fe_3O_4, (e) 6 wt% PAN+ 5 wt% Fe_3O_4, (f) 7 wt% PAN+ 5 wt% Fe_3O_4, (g) 7 wt%PAN+ 9 wt% Fe_3O_4, and (h) 10 wt% PAN+1 wt% Fe_3O_4

Coercivity(Hc) sıfır manyetik koşulda maddenin dönmesi için uygulanması gereken harici bir manyetik alandır ve uygulanan alan sıfırlandıktan sonra kalan mıknatıslanma artık mıknatıslanmadır (Mr). Polimer matriksine eklendikten sonra, coercivity değeri kuru nanopartikül için 20.1 Oe'den 206.7 Oe'ye çıktığını göstermişlerdir (Şekil 2.63). Polimer matriksi içindeki partikül Hc'sindeki bu gelişme tanecikler arası dipolar etkileşiminin azalmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Bu artış, saf demir oksit nanopartiküllerinin yakın ilişkisi ile karşılaştırıldığında, tek bir partikül aralığı için nanopartiküller arası mesafenin artmasından kaynaklanan bir artıştır. Kompozit nanolif içindeki nanopartiküller kuru nanopartiküllerden daha yüksek coercivity'e sahip oldukları için manyetik özelliği zor bir şekilde oluşturmuşlardır.



Şekil 2.63. Manyetik kesilme döngüleri A. Fe_3O_4 nanopartikülü için B. PAN(%7) /Fe_3O_4 (%9) nanokompozit lifi

2.3 Nanolif Üretim Yöntemlerinin Kıyaslanması ve Nanolif Kullanım Alanları

Nanolif üretiminde çekim, şablon sentezi, faz ayırma, kendiliğinden düzenleme, eriyikten üfleme, fibrilasyon, bikomponent, merkez kaç kuvveti ile çekim ve elektro çekim olmak üzere 9 farklı yöntem kullanılmaktadır.

Çekim yönteminde sadece viskoelastik malzemelerin çekimi sırasından yeterli gerilme kuvvetine dayanabilmeleri, şablon sentezinde istenilen çapta üretim gerçekleşebileceği fakat tek nanolif olarak üretimin olmadığı, faz ayırma işleminin oldukça karmaşık ve uzun zaman alması, kendiliğinden düzenleme işleminde sürekli nanolif üretimi için gerekli olan polimer solüsyonun hazırlanmasının uzun zaman alması, eriyikten üfleme yönetminde yeterli nanolif inceliğine ulaşılamaması, merkez kaç kuvveti ile çekimdeki solüsyonun devamlı beslenememe problemi ve elektro çekim işleminde üretim çok düşük miktarda kalması ve pahalı maliyeti nanolif üretimindeki zorlukları ortaya çıkarmıştır. Bu yöntemlerin bazı avantaj ve dezavantajları karşılaştırmalı olarak Tablo 2.18'de gösterilmiştir.

Tablo 2.18. Nanolif üretim yöntemleri arasında kıyaslama

Teknoloji	Üretim Tipi	Lif Çapı	Ekipman Gereksinimi	Avantaj	Dezavantaj
Çekim Yöntemi	Labaratuar	2-100 nm	Küçük, kolay	Oldukça ince lif	Sürekli olmayan düşük verimli
Şablon Sentezi	Labaratuar	100nm ve üstü	Uygun Şablon zorluğu	Sabit boyutlu elyaf	Uygun şablon zorluğu
Faz Ayırma	Labaratuar	50-500 nm	Küçük ve kolay	Katmanlı lif üretimi	Sadece belli başlı polimerler
Kendiliğinden düzenlenme	Labaratuar	7-100 nm	Orta ve pahalı	Oldukça ince lif	Karmaşık işlemler
Eriyikten Üfleme	Endüstriyel	250nm ve üstü	Büyük ve pahalı	Yüksek verimlilik	Belli polimerler ve pahalı makine
Bikomponent (denizde adacıklar)	Endüstriyel	500nm ve üstü	Büyük ve pahalı	Lif çapı kontrolü	belli polimerler ve pahalı makine
Merkez Kaç Kuvveti ile Çekim	Endüstriyel	200nm ve üstü	Üretim hacmine bağlı	İşlem kontrolü ile sürekli üretim	Solvent korozyonu
Elektro Çekim Yöntemi	Endüstriyel	50-500nm	Üretim hacmine bağlı	Kolay elde edilebilirlik	Yüksek voltaj ve stabil olmayan lif

Nanoliflerin yüksek hacim/ağrılık oranına, yumuşak tutuma, yüksek dayanıma, mikroorganizma ve düşük partiküllerin geçişini engelleyici özelliklere sahip olması Tablo 2.19'da ki gibi birçok yerde kullanım alanı bulmasını sağlamıştır.

Tablo 2.19. Nanolif kullanım alanları [96,97]



Biomedikal Uygulamalar: Hemen hemen insanın tüm doku ve organları nanofibröz formlarından veya yapılarından yaratılır. Kemik, dentin, kalojen, kıkırdak ve deri bunlara örnektir. Bunların hepsi nanometre ölçeğinde düzenlenmiş elyaflı yapıların iyi bir şekilde organize edilmesi ile karakterize edilir [98]. Bu alanda nanolifler ile yapılan uygulamalar tıbbı protezler, ilaç taşıma, yara örtücüler, cilt bakım ürünleri ve doku şablonları örnek olarak verilebilir.

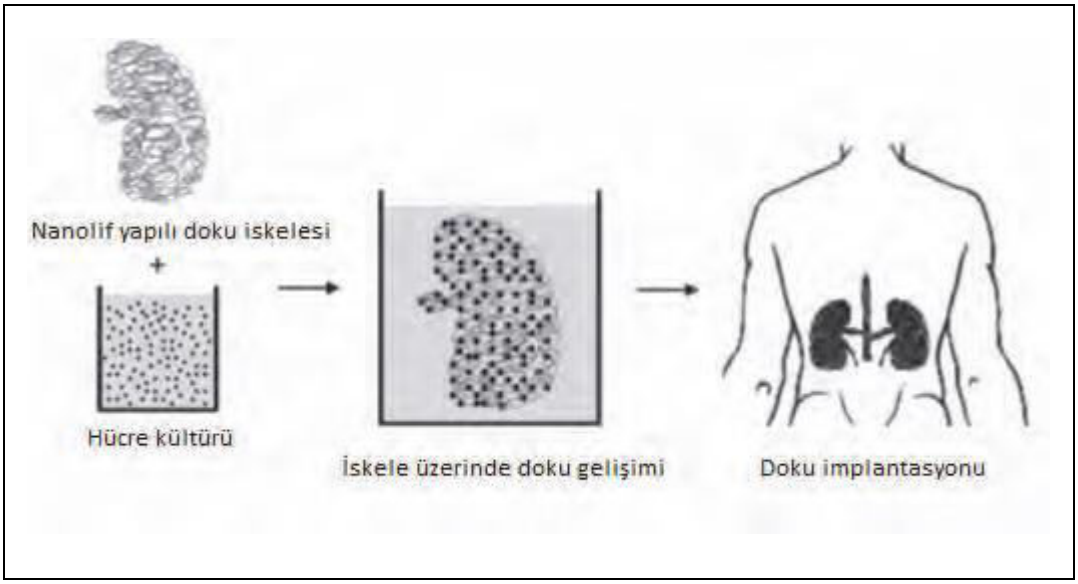
Elektro çekim yöntemi ile üretilen polimer nanolifler kan damaları, vasküler damar ve göğüs gibi yumuşak doku protez uygulamaları için önerilmiştir. Buna ek olarak, biouyumlu elektrospun polimer nanolif, insan vücuduna implante edilecek sert doku protezin üzerine ince ve gözenekli bir film olarak kaplanabilir. Bu kaplanacak film protez ile ana doku arasında uyumlu bir çalışma yapısı sağlar ve doku ile protez arasında uyumsuzluğu azaltarak daha etkin bir şekilde çalışmasını sağlar ve sonradan protezin tekrar zarar görmesini engeller [98].

Polimer nanolif insan vücudunda yanık ve yaralanma gibi işlemlerde yara bandı olarak da kullanılabilir. Biyouyumlu polimer ince lifi doğrudan yaralı bölgenin üzerine sıkabilir ve geleneksel yöntemde oluşan kabuk dokusu olmaksızın yaralı bölgenin iyileşmesini sağlayabilirsiniz [98].

Mevcud cilt bakım maskeleri vücudun göz ve burun gibi hassas yeri olan bölgelere gitmekte olan lifli materyaller sıvı içeren sprey, iyon, losyon ve yöresel krem uygulamalarını içermektedir. Elektrospun polimer nanolifler ise herhangi bir katkı maddesi içermeden cilt temizliği ve cildin iyileşmesi gibi işlemlerde kozmetik vucüd maskesi olarak denenmiştir [98].

Doku iskeleleri; üç boyutlu, gözenekli, biyo-bozunur, biyo-uyumlu ve uygun mekanik dayanıma sahip malzemelerdir. Canlı dokuların in-vitro mühendisliğinde kültürlenmiş hücreler biyo-aktif, bozunabilir doku iskelelerde yetiştirilir. Bu doku iskeleleri hücrelerin farklılaşmasını ve birleşerek üç boyutlu bir yapının oluşumunu sağlayacak fiziksel ve kimyasal işaretlerin üretimine olanak tanır [99].

Yeni dokunun rejenarasyonunda yaygın olarak kullanılan yöntem, kontrollü kültür koşulları altında bir üç boyutlu (3D) iskele üzerinde büyüme için hastadan küçük bir biyopsi ile belirli hücrelerin izole edilmesi ve daha sonra bu üç boyutlu yapının, zaman içinde bozunabilen doku iskelesi içerisine ekilmesi ve son olarak yeni doku oluşumu amacı ile hastanın vücudunda istenen bölgeye yerleştirilmesidir (Şekil 2.64).



Şekil 2.64. Doku gelişimi ve implantasyonu

Nanoteknoloji yerli dokunun karmaşık, hiyerarşik yapısını benzeten yeni sistemlerin geliştirilmesini sağlar. Nanoteknoloji, en az bir boyutu nanometre aralığında olan malzemeleri kullanarak eşsiz özellikte yeni yapılar, cihazlar ve sistemlerin oluşturulmasını sağlar. Son yirmi yıl içinde, nano boyutta mühendislik yapılarının iyileştirilmesine yönelik araştırmalarda sürekli bir artış olmuştur. Tekstilde biyo-polimerlerden doku iskelesi üretiminde de yine nanolif elde edebildiğimiz elektrik alan ile lif çekim sisteminin kullanımı yaygınlaşmaktadır. Özellikle farklı polimerlerin karışımlarından oluşan sistemlerden elde edilen nanokompozit yapılı doku iskeleleri, genellikle mukavemet ve sertlik arasında mükemmel bir denge göstermektedir ve bileşenlerinin ayrı ayrı özelliklerine göre daha iyi sonuçlar vermektedirler. Nanolif yapılı doku iskelesi üretiminde kritik konu; hücreler ve hücre dışı matris malzemelerin üç boyutlu bir yapı oluşturacak şekilde birleşmesidir. Bu birleşim, yerli dokunun hem yapısal hem de fonksiyonel özelliklerini taşıyacak şekilde yerli dokuyu taklit etmek suretiyle değiştiren ya da tamir eden özellikte olmalıdır [99].

Doku iskelesinde kullanılan biyo-bozunur malzemeler;

- vücutta implantasyon üzerine sürekli bir iltihaplı ya da toksik tepki uyandırmamalıdır,
- kabul edilebilir bir raf ömrüne sahip olmalıdır,
- bozunma süresinin yeni doku oluşumu hızı ile uyumlu olması gereklidir,
- belirtilen uygulamalar için uygun mekanik özelliklere sahip olmalıdır,

- yeni doku oluşumu sırasında, iskelenin çökmemesi için malzemenin bozunması ile mekanik özelliklerindeki değişiklik, iyileşme veya yeniden oluşma süreciyle uyumlu olmalıdır,
- bozunma ürünleri toksik olmamalı ve vücut metabolizmasında temizlenebilir olmalıdır,
- amaçlanan uygulama için uygun geçirgenliğe sahip ve işlenebilir olmalıdır.

Biyo-bozunur polimerlerin iki tipi vardır. Doğal esaslı biyopolimerler; polisakkaritleri (nişasta, aljinat, kitin/kitosan, hialuronik asit türevleri) ve proteinleri (soya, kolajen, fibrin jel, ipek) içermektedir. İkinci kategori ise sentetik biyo-bozunur polimerlerdir. Sentetik biyopolimerler ise poli (laktik asit) (PLA), poli (glikolik asit) (PGA), poli(ε-kaprolakton) (PCL), poli (hidroksi bütirat) (PHB) polimerlerini içermektedir. Biyopolimerler damıtma işlemiyle biyokütlelerden (örn. polisakaritler), genetik olarak değiştirilmiş bitkilerin fermantasyon ile (PHA, polihidroksialkonat) ve biyokütleden elde edilen monomerlerden sentez ile (PLA, polilaktik asit) veya tamamen petrokimya işlemi ile (PCL, polikaprolakton; PEA, polyesteramid; alifatik ya da aromatik kopolyesterler) elde edilmektedirler. Aşağıdaki Tablo 2.20'de bunlar liste olarak gösterilmiştir [99].

Tablo 2.20. Doğal ve sentetik biyo-bozunur polimerlerin sınıflandırılması

Doğal Polimerler	Sentetik Polimerler
1- polisakkaritler nişasta selüloz kitin **2-** Proteinler Kalojen/jelatin Kazein Albumin Fibrinojen İpek **3-** Polyesterler Polihidroksialkanatlar **4-** Diğer polimerler Lignin Liptiler Şellak Doğal kauçuk	1. poliamidler 2. polianhidritler 3. poliamid-enaminler 4. Polivinilalkol 5. Polivinilasetat 6. Polyester Poliglikolik asit(PGA) Polilaktik asit(PLA) Polikaprolakton Poliortoesterler 7. Polietilen oksitler 8. Polifosfazenler

Doku iskelelerinde kullanılan doğal ve sentetik polimerlerin elektro çekim yöntemi ile elde edilmesi sırasında kendilerine özgü yapılarından dolayı bir takım avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Bunlar Tablo 2.21'de açıklanmıştır.

Tablo 2.21. Doku iskelelerinde doğal ve sentetik polimer kullanmanın avantaj ve dezavantajları

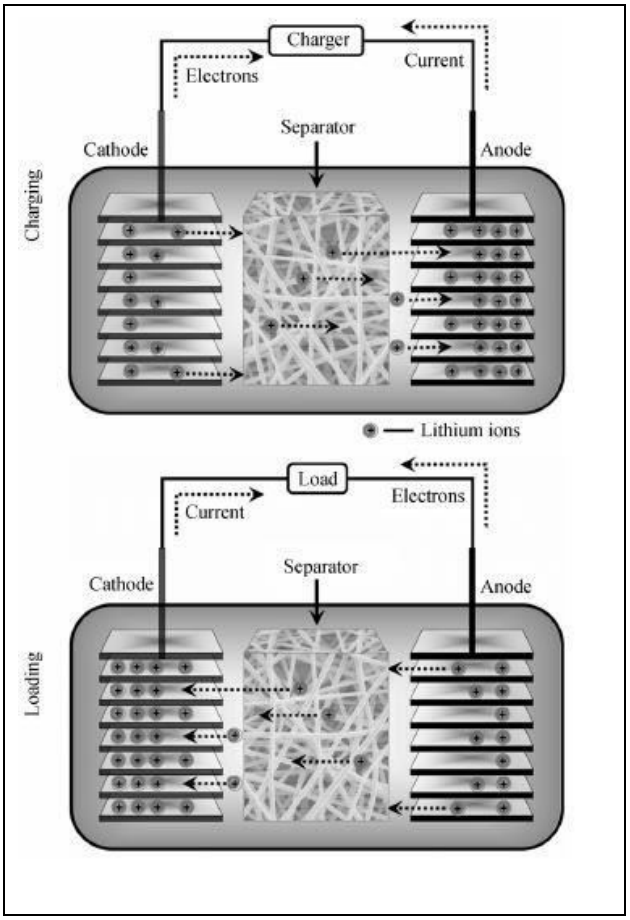
Doğal Polimerler	**Sentetik polimerler**
Doğal kaynaklı olduklarından biyo-uyumlu polimerlerdir.	Sentetik olmalarından dolayı biyolojik olarak inerttirler.
Hidrofilik yapıdadır.	Hidrofobik yapıdadır.
Toksik etkiye sahip değillerdir.	Toksik çözücü kullanımı zararlı etkiye neden olur.
Sınırlı bir doğal kaynağa sahiptir.	Sınırsız kaynak mevcuttur.
Elektro çekim için gerekli çözücünün elde edilmesi zor ve pahalıdır.	Elektro çekim de gerekli çözücünün elde edilmesi kolay ve ucuzdur.
İpek hariç zayıf mekanik özelliklere sahiptir.	Kontrollü şartlarda üretilebilmesinden dolayı mukavemet, esneklik ve degredasyon gibi özellikleri ayarlanabilir.
Tekrarlanabilmesi oldukça güçtür.	Tekrarlanabilir bir malzemedir.

Her iki polimerin avantajlarından faydalanabilmek için kompozit yapılı polimerler geliştirilmeye başlanmıştır. Elektrik alan lif çekimi ile üretilen polikaprolakton (PCL)/kollajen nanolif ağlar hücre yapışması, çoğalma ve farklılaşmasını destekleyebilen ve hücre sıralamasına yol gösterebilen tek yönlü lif yönelimi gösterir. PVP/PLA, PLGA/Hyaluronik Asit (HA) ve hatta PLGA/Jelatin/Elastin ve benzer polimer karışımları elektrik alan ile lif çekim yoluyla kompozit yapıda nanoliflere dönüştürülmüştür. PLGA ve PLGA/PEG-PLA polimer karışımı (ağırlıkça 85/15) nanolifler hazırlamış ve bu lifler ilaç olmaksızın hayvanlarda in-vivo test edilmiştir. Bu koşullar altında, hidrofilitenin düzenlenmesi yoluyla yapışma özellikleri önemli ölçüde geliştirilmiştir. Çalışmada ayrıca dört farklı bileşim PLA, PLGA (ağırlıkça 50/50) kopolimeri, PLA-b-PEG-b-PLA üç bloklu kopolimer ve laktid içeren nanolif yapılı doku iskeleleri hazırlamıştır. Yüksek molekül ağırlıklı PLA'nın rolü genel mekanik güç sağlamak olmuştur, PLGA'nın amacı büyük ölçüde bozulma oranı ayarlamak içindir,

laktid iyi bozulma oranı kurmak ve PLA-b-PEG-b-PLA kopolimeri hidrofilite kontrolü için kullanılmıştır [99].

Elektiriksel ve Optik Uygulamalar: İletken nanolifler küçük elektronik cihazlarda ve sensör gibi makinalarda kullanılması beklenmektedir. Elektrodun yüzey alanı ile elektrokimyasal reaksiyon hızı orantılı olduğu için iletken nanoliflerden yapılmış membranların yüksek performanslı bir pil geliştirmede gözenekli elektrod olarak kullanılmaları oldukça uygundur. İletken membranlarda elektrostatik dağılım, korozyona karşı koruma, elektromanyetik koruyucu, fotovoltaik cihaz gibi uygulama alanlarında kullanılma potansiyeli vardır [98].

Ayırıcı olarak adlandırılan yüksek iyon iletkenliğine sahip ana madde, iyon geçirgenliği yüksek olmalıdır ki lityum iyon bataryalarda daha iyi bir sonuç elde edilebilsin. Birbirine bağlı gözenekler, uygun mekanik dayanım ve yüksek elektrokimyasal kararlılık ile gözenekli membranlar potansiyel aday olabilirler. Lityum iyon batarya (Şekil 2.65) uygulamaları için PVdF elektro çekim nanolifi bir ayıraç olarak kullanılabileceği bulunmuştur. Yüksek iyon iletkenliğine ve elektrokimyasal olarak kararlılığa sahip PAN nanolifleri üzerinde lityum iyon bataryaların ayıraç olarak kullanılması araştırılmaktadır. Nanoliflerin ayıraç olarak kullanımının yanında bataryaların elektrodlarında da kullanılabilmektedir. Örneğin karbonat dolgulu elektro çekim nanolifler lityum iyon bataryaların anotlarında kullanılabilmektedir [100].



Şekil 2.65. Lityum iyon bataryaların yükleme ve şarj işlemi

Lityum iyon bataryaların yanı sıra, TiO2 nanolifleri boya ile hassaslaşmış solar hücrelerde aktif elektrod olarak kullanılabilmektedir. Viskoz polimer jelin gözenekli yapısından dolayı TiO2 elektrodları etkin bir şekilde sızabilmektedir. Sonuç olarak, polimer jel elektroliti ile fotoakımın sıvı elektrolitin %90'ından fazla olduğu bulunmuştur. Lif yüzeyinde rutil-TiO2 formunda katmanların eklenmesi ile TiO2 elektrodun kısa döngü akımı artmıştır. Rutil-TiO2 katmanlarında aktif TiO2 hacmi arttıkça, foto akımında arttığı sonucuna varılmıştır [100].

Karbon nanotüpler gibi nano yapılı karbon materyaller hidrojen depolayabilmektedir. Elektro çekim karbonatlı nanolifinin hidrojen depolama kapasitesi de değerlendirilmiştir. Katalitik demir asetilasetonatın nanolif içine eklenmesi karbonlaşma sırasında grafitikliği arttırmıştır. Elektro çekim ile elde edilen PAN bazlı karbon nanoliflerin %0,14 ila %1,01 kapasitede hidrojen depolayabildiği raporlanmıştır [100].

Tarım Uygulamaları: Bitkiler elektrospun nanoliflerinden üretilen bir ağ ile kaplanabilirler. Zararlı haşere ve kimyasallardan korumak bu ağın temel görevidir. Seralarda bir kaplama malzemesi olarak kullanılabilmektedir [26].

Zararlı böceklerin kontrolü için feromanlardan kurulu bir tuzak kullanılır. Geniş yüzey alanına sahip elektrospun nanolifler bu amaç için feromanların kullanılmasında etkili olabilir. **Bansal** [101], feromanla birleştirilmiş elektrospun nanoliflerin bitkileri üzüm asması güvesinden koruyabileceğini göstermiştir.

Bisotto-de-Oliveira *et al.* [102], elektro çekim ile üretilen nanoliflere sentetik cezp ediciler ekleyerek orta derecede sinek popülasyonunu ayarlamaya çalışmıştır. Ethylcelluose, polyethylene glycol (PEG- PCL), polyvinyl acetate- vinyl pyrrolidone ve polycaprolacton karışımları ile birlikte sentetik cezp edici solventi elektro çekim ile çekerek nanolif haline getirmiş ve korucu membran olarak kullanımını araştırmıştır.

Castaneda *et al.* [103], tohum üzerinde oluşacak mantar için elektro çekim yöntemini kullanarak önleme yapmak için çalışma yapmıştır. Etil selüloz ile mantar ilacını karışımını elektro çekim yöntemi ile membran olarak çektikten sonra pirin tohumları üzerine sermiştir. Nano membran serilmiş pirincin %95 oranında daha fazla filizlendiğini göstermişlerdir.

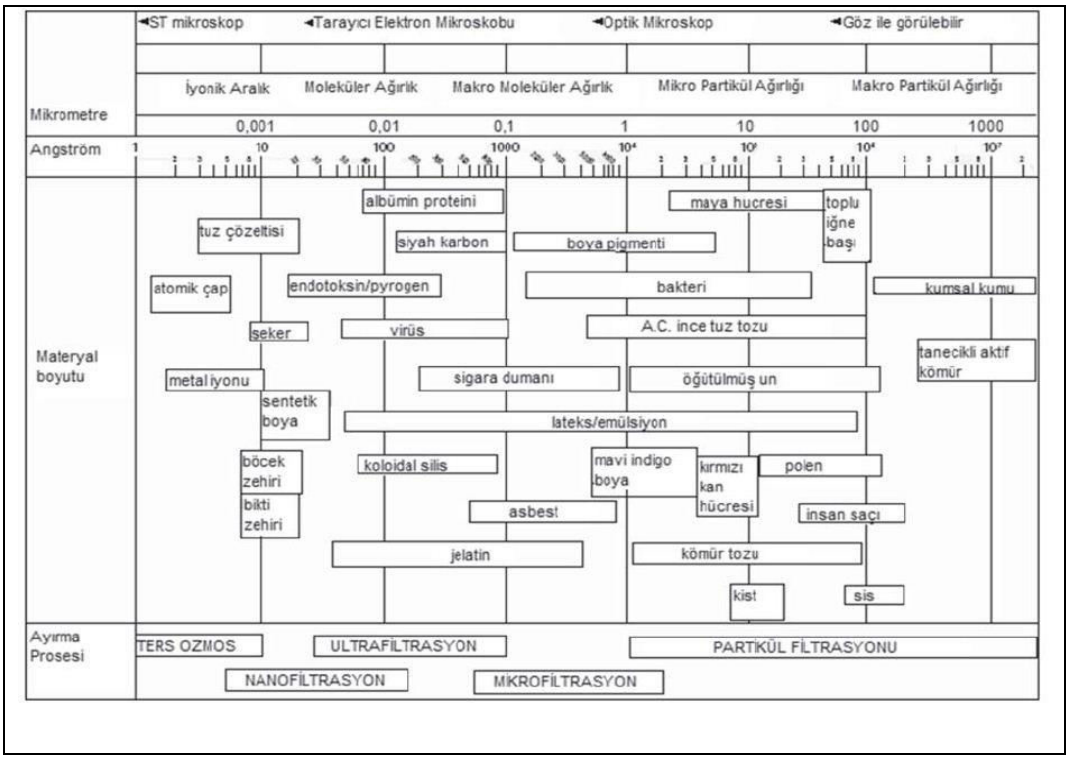
Castro *et al.* [104], buğday gluten membran lifi ile üre solüsyonu ile elektro çekim lifini kullanarak üre salıınımını kontrollü bir şekilde yaparak tarım bitkilerinde kullanımı ile ilgili araştırmalar yapmışlardır.

Bitkileri yok eden ayrık otları azaldıkça eğer yeteri miktarda su varsa tohumların çimlenmesini koruyacaktır. Mantar ve zararlı maddelerin tohumlardan korunabilmesi için kullanılabilecek olan kimyasallara son tüketici için kansere neden olabileceğinden, nanolif membranlarla yapılacak koruma ekosisteme ve insan sağlığına zararı olmayacaktır.

Filtrasyon Uygulamaları: Filtre belirtilen filtrasyon şartlarından bir karışım, çözelti veya süspansiyonun bir ya da bir den fazla bileşenine karşı geçirgen olan ve diğer bileşenleri geçirmeyen yapılar olarak adlandırılmıştır. Tekstil filtre malzemeleri genellikle katı-gaz veya katı-sıvı ayırmada kullanılmaktadır. Katı partiküllerin tekstil filtre yapıları ile sıvılardan veya gazlardan ayrılması, çok sayıda endüstriyel işlem için

ürünün saflığını arttıran, enerji tasarrufu sağlayan, işlem verimliliğini yükselten, değerli maddelerin geri kazanılmasına olanak tanıyan ve kirlilik kontrolünde ve çevresel etkilerde genel anlamda iyileşme sağlayan bir işlemdir [105].

Hassas filtreleme işlemleri, yani çok küçük boyuttaki partiküllerin sıvı akışkanlarından ayrıştırılması mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz prosesleriyle gerçekleştirilir. Bunlar genellikle membran süreçleridir. Nanolif kategorisindeki liflerden elde edilen dokusuz yüzey kompozitler yüksek etkinlikleri nedeniyle sıklıkla mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon amacıyla kullanılır. Mikrofiltrasyon, inceliği 100 nm'den az olan parçacık filtrasyonunda kullanılır. Bu süreç 1 veya 4 bar gibi düşük basınçlarda gerçekleşir. Ultrafiltrasyon, partikül ve moleküler filtrasyon arasında bir köprü işlevi görür. Filtrasyona maruz kalan parçacık boyutu yaklaşık 4 - 100 nm ve 5 - 10 bar basınç arasında gerçekleşir. Nanofiltrasyon, 300 – 1000 moleküler ağırlığındaki ve Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi iyonların ayrıştırılması için kullanılan ters osmoz yönteminin bir şeklidir. Partikül ve molekül ayrımı için yaklaşık boyut aralığı 1,2 – 12 nm ve basınç aralığı 20 – 40 bardır. Ters osmoz, 30 bar gibi basınç altında yüksek derişimde bulunan bir sıvının daha az derişimli bir yere göç etmesidir. Ayrıştırılmış molekül boyut aralığı yaklaşık 1,5 – 0,5 nm arasındadır [105]. Şekil 2.66'da partikül boyutuna göre filtrasyon mekanizmaları gösterilmiştir.



Şekil 2.66. Partikül boyutuna göre filtrasyon mekanizmaları

Filtrasyon işleminin gerçekleştirildiği kullanım alanı, sıcaklık, basınç, kimyasal ortam gibi işlem koşulları, filtrelerin üretiminde kullanılacak hammadde tipini belirleyici etkenlerdir. Doğal liflerden pamuk linterleri ve yün iğneleme yoluyla elde edilen, genellikle hava filtrasyonu uygulamalarında, gaz maskesi, vakumlu temizleyici torbası olarak kullanılan filtrelerin üretiminde hammadde olarak tercih edilmektedir. Manila keneviri olarak da bilinen Abaka lifi çay poşetleri, kahve filtreleri gibi sıvı filtrasyon uygulamalarındaki filtrelerde kullanılmaktadır [106] .

Sentetik liflerin istenilen mekanik, ısıl ve kimyasal dayanım özelliklerinde üretilebilmeleri özellikle dokusuz yüzey yapısındaki filtrelerin eldesin de sıklıkla tercih edilmelerini sağlamaktadır. Poliester lifleri tek başına veya diğer liflerle karışım halinde kullanılarak iğneleme yoluyla keçe haline getirilip hava filtrasyonunda kullanılmaktadır. Sentetik liflerden poliamid de torba filtrelerin üretiminde ve elektrospun nanolif filtre üretiminde kullanılmaktadır. Poliaramid liflerinden olan para-aramid ve metaaramidlerden; meta-aramidler, yüksek sıcaklığa dayanım gerektiren hava filtrasyonu uygulamalarında, para-aramidler ise özellikle yüksek mukavemet gereksinimi olan filtre yapılarında kullanılır. Filtrasyon ve ayrıştırma uygulamalarında karbon takviyeli kompozit yapıların, yüksek kimyasal ve ısıl dayanımları ve absorbsiyon özellikleri sayesinde kullanılmaları dikkat çekmektedir [106].

Yapılarına göre kullanılan filtreler dokuma ve dokusuz yüzey filtreler olmak üzere iki çeşit olarak incelenebilir.

Dokuma filtreler, mikron boyutunda paslanmaz çelik tellerin yanında doğal ve/veya sentetik lifler kullanılarak elde edilmiş ipliklerden de üretilebilirler. Kesikli liflerden üretilmiş iplikler kullanılarak elde edilen dokuma filtrelerin tüylü iplik yüzeyleri nedeniyle parçacık tutma özellikleri oldukça iyidir. Monofilamentlerden üretilmiş filtrelerde ise tıkanma sorunu minimuma inmiştir. Monofilamentlerin birlikte eğrilmesiyle üretilen multifilament ipliklerden yapılmış filtrelerde de çekme dayanımı oldukça yüksektir. Üretildikleri hammaddeye ve dokumada kullanılan örgü tipine bağlı olarak dokuma filtrelerin termal ve kimyasal dayanımları farklılık gösterecektir. Hacimli yapı elde edilmesinin nispeten zor olması ve yüksek üretim maliyeti gibi nedenlerden dolayı dokuma filtrelerin kullanımı dokusuz yüzey filtrelerin kullanımına oranla daha az tercih edilmektedir. Kimi kullanımlarda dokuma filtreler tek başına

yeterli olmamakta ve bu durumlarda dokusuz yüzeylerle beraber kullanılmaları uygun olmaktadır [106].

Dokusuz yüzey yapısındaki filtreler dokuma filtrelere göre daha yüksek filtrasyon verimliliği, daha düşük bükülme eğilimi ve dokuma kumaşlarda görülen iplik kaymasının olmaması gibi avantajları sayesinde daha geniş kullanım alanı bulmaktadırlar. Dokusuz yüzey yapısındaki bir filtrenin gaz ya da sıvı filtrasyonunda kullanılacağını belirlemekte etkili olan parametreler filtrenin hammaddesi ve elde ediliş şeklidir. Bazı özel kullanım alanları için elde edilen yapıya istenilen özelliği kazandırmak amacıyla farklı bitim işlemleri de uygulanabilir [106]. Elektro çekim yöntemi ile elde edilen elyafın çoğu dokusuz yüzey olarak kullanılmaktadır. Aşağıdaki Tablo 2.22'de farklı yöntemlerle üretilen filtrasyon ürünlerinin kullanım alanları gösterilmiştir [106].

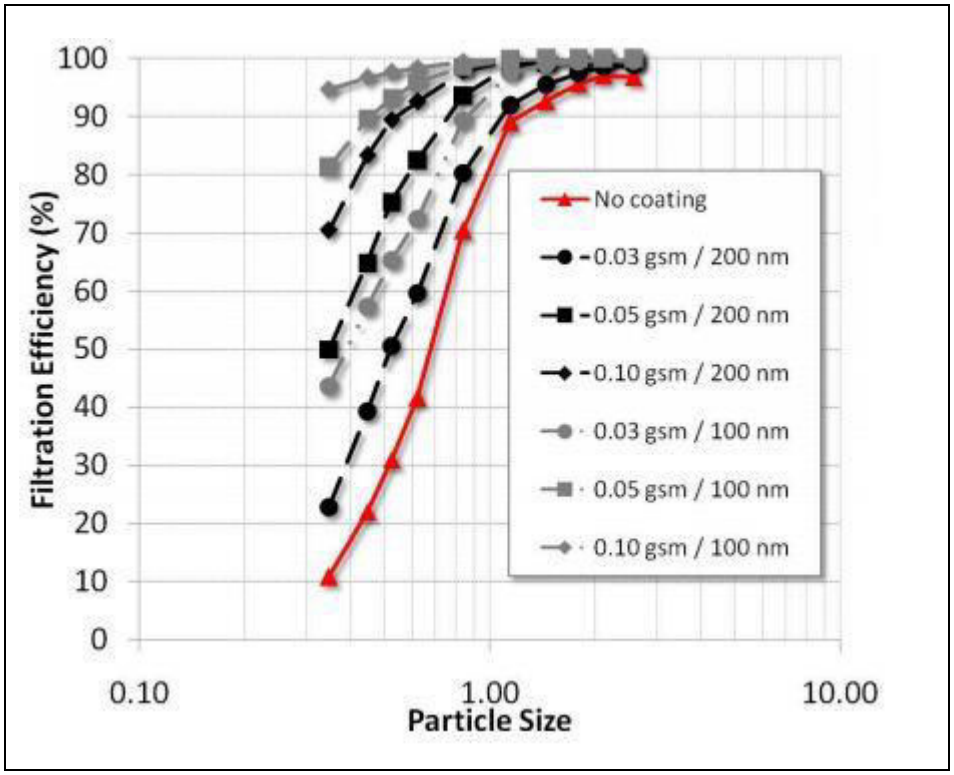
Tablo 2.22. Filtrasyon ürünlerinin kullanım alanları

Üretim yöntemi	**Hammadde/Yapı Özellikleri**	**Kullanım Alanları**
Kuru yatırma	İğnelenmiş keçe ve spunlace	Endüstriyel Hava Filtreleri
	İğnelenmiş keçe, Elektrostatik filtre	Vakum Torbaları
	Reçine bağlanmış	Süt filtre
	İğnelenmiş keçe	Bant filtre
	Kimyasal bağlı, İğneli keçe veya spunlace	Dairesel filtre
Spunbond	Poliester ve naylon	Kartuş toz filtre
	Aktif karbon tabaka	Kabin hava filtreleri
	Pileli-antimikrobiyal	Yüzme havuzu filtreleri
	Poliester	Sıvı gıda filtreleri
Eriyikten üfleme	Kompozit	Panel ve paket filtreler
	Kaplamalı kompozit	Cerrahi yüz maskesi
	Pileli	Derinlil filtreleri
	Kompozit/reçineli kağıt	Vakum torbaları

	Eriyikten üfleme	Pileli kartuş
Elektro çekim	Selüloz takviyeli nanolif	Havalandırma filtreleri
	Selüloz ve sentetik lif takviyeli nanolif	Kabin hava filtreleri
	Selüloz takviyeli nanolif	Vakum temizleyiciler
Yaş yatırma	Reçine uygulamalı kağıt	Kartuş toz filtreleri
	Reçine bağlı cam mikrolifi	Temiz oda filtreleri (hepa-ulpa)
	Kaplanmış cam mikrolifi, aktif karbon uygulanmış	Cerrahi yüz maskeleri, Solunum cihazları, hava saflaştırıcılar
	Yaş mukavemeti yüksek kağıt	Kahve filtreleri
	Yüksek yaş mukavemeti abaka lifi	Çay poşetleri
	Reçine uygulamalı pileli, antimikrobiyal	Yüzme havuzu filtreleri
	Reçine uygulamalı, poliester, selüloz ve bazı mikrolifler	Motor yağı filtreleri ve yakıt filtreleri
	Selüloz	Sigara filtre kağıdı
Kompozit	İğneleme veya spunlace keçelerle takviyeli membran	Endüstriyel hava filtreleri
	Membran takviyeli iğneli veya spunlace keçe	Kartuş toz filtreleri
	Kaplanmış eriyik üfleme kompozit, cam mikrolifi, elektro çekim nanolif, aktif karbon uygulaması	Cerrahi yüz maskeleri ve solunum cihazları
	Islak yatırılmış dokusuz yüzey takviyeli elektro çekimli nanolif	Vakum torbaları
	Kaplanmış eriyik üfleme/ selüloz kompozit	Ters osmozla çalışan ön filtre

Nanolif esaslı materyallerin kullanım alanlarından en yaygın olanı filtrasyon uygulamalarıdır. Nanoliflerin oldukça küçük çaplı, geniş yüzey alanı, küçük ve kontrol edilebilir gözenek boyutu gibi temel özelliklerinden dolayı üstün filtrasyon özelliklerine

sahiptir. Şekil 2.67 ve Tablo 2.23 100 nm- 200 nm çapındaki viskoz nanoliflerin filtrasyon verimliliği ve basınç etkisi gösterilmiştir [107].



Şekil 2.67. Partikül çapının filtrasyon verimliliğine bağlantısı

Tablo 2.23. Nanofiltrasyon ortamı numunelerin özellikleri [107]

yüzey	**ağırlık**	**Çap**	**Filtrasyon verimliliği**		**Basınç**	
	(g/m^2)	Nm	0,35 partikül boyutu (%)	Kaplı olmayan yüzey	(mm of H_2O)	Kaplı olmayan yüzey
Selüloz	Kaplama yok	N/A	11	N/A	15,24	N/A
Selüloz	0,03	200	23	108%	17,53	15%
Selüloz	0,05	200	50	357%	19,30	27%
Selüloz	0,1	200	70	545%	24,13	58%
Selüloz	0,03	100	44	298%	18,80	23%
Selüloz	0,05	100	81	644%	22,61	48%
Selüloz	0,1	100	95	766%	29,21	92%

Standart filtre malzemesi ile nanolif katmanlarının bir araya getirilmesi ile nispeten küçük bir basınç düşmesi ile yüksek filtrasyon verimliliği sonucunu göstermiştir [107].

Savunma Uygulamaları: Askeri koruyucu kıyafetlerden nükler, kimyasal ve biyolojik saldırılara karşı, balistik ve uç seviyede hava koşullarına karşı etkin bir muharebe sürdürebilirlik özelliklerini göstermesine ihtiyaç vardır. Bu koruyucu giysilerden kimyasal savaşlarda kullanılan sarin, soman, tabun gibi cilde absorbsiyon yolu ile geçen gazlardan koruması beklenir. Hafif ve nefes alabilen kumaşlar, hava ve su buharı geçirebilen kumaşlar tam çözücülerde kolaylıkla çözülürler ve gazlarla, diğer kimyasallarla yüksek reaktiviteye sahiptirler. Nanoliflerden yapılmış kumaşlar ise yüksek yüzey alanları sebebiyle kimyasal maddenin nötralizasyonunu gerçekleştirebilirler. Su buharı ve hava geçişine de izin verirler. Nanolifler, yüksek gözenekliliğe sahip ama gözenek boyutu çok küçük olan bir yüzey üzerine yatırılarak kimyasal maddenin kumaş içine geçişine karşı iyi bir direnç sağlamış olurlar [98].

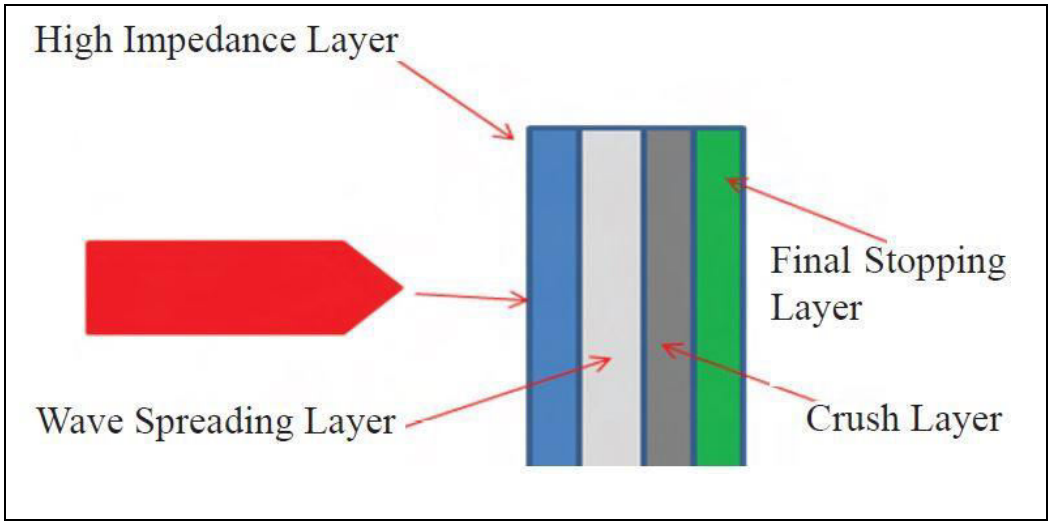
Askeri koruyucu kıyafetlerin buzlanma ve karlanmayı önlemesi açısından süperhidrofobik yüzeylerin geliştirilmesi üzerinde birçok bilim adamı grubu çalışma yapmaktadır. Koruyucu kıyafetin üzerine giyecek kişinin üşümemesi için ıslanmaması gerekmektedir. Bunun içinde yüzeyin süperhidrofobik yapıda olması sağlanmalıdır. Wang *et al.* [108], termoplastik poliüretan ile hidrofobik nano silika solüsyonlarını karıştırarak elde ettiği elektrospun TPU/silika membranın $139,2^0$ derece kontak açısına sahip olduğunu açıklamıştır. Wang ve ark [109], PVDF solüsyonu ile epoxy modifiye edilmiş SiO_2 nanopartikülleri ile elektro çekim ile elde ettiği liflerin $161,2^0$ temas açısına sahip olduğunu keşfetmişlerdir.

Koruyucu kıyafeti giyen personel değişen termal koşullar karşısında da vücudunu korumaya ihtiyacı vardır. Bu kıyafetlerin termal olarak vücud sıcaklığını kontrol edebilmesi için iyi bir su ve su buharı geçirme özelliğine sahip olması gerekmektedir. Yüksek sıcaklık uygulamaları ve iyi bir yanmazlık özelliği için polimid (PI) geniş bir kullanım alanı bulmuştur [110].

Zırh malzemeleri balistik amaçla kullanılan koruyucu malzemedir. Merminin vücuda girmemesi için gerekli enerji spesifik modül, yoğunluk, dayanım ve kopma uzaması bir dizi fonksiyonu içerir. Temel vücud zırhı gelen merminin 244 m/s hızla parçalanacağı yelek veya plaka korumasıdır. Zırh materyali demir, yüksek performanslı aramid lifleri,

yüksek moleküler ağırlığa sahip polietilen lifi, sıvı kristal polimer matriksinide içeren bir tarihi gelişimi içerir. Fakat, çoğu marketlerde zırh materyali Kevlar®, Spectra®, Dyneema® ve Zylon® olarak bulunmaktadır [110].

Şu an bazı araştırmacı grupları yeni zırh katmanı üzerinde çalışma yapmaktadırlar. Bu yeni konsept de 1. Katman merminin parçalandığı sert katman, 2. Katman şok dalga yayılımını yavaşlatacak katman, 3. Katman gözenekli ve şok dalgasını emer ve 4. Katman kısıtlama sağlamak amacıyla gözenekli bir yapıya sahip olan 4 katmanlı bir yapıyı içermektedir (Şekil 2.68).



Şekil 2.68. Yeni zırh malzeme tasarımı

Uzay Uygulamaları: Özellikle hafif ve çelikten yüz kat daha sert yüksek mukavemete sahip karbon bazlı nanolifler uzay mekiği, uzay aletleri ve cihazlarının yapımında kullanıma uygundur. Bunula birlikte uzayda hafif ve güneşi paneli olarak kullanılabilen nanoliflerin kullanımı da uygundur [26].

Kompozit Yapılar: Nanoliflerin oldukça küçük ve hafif ürünler oluşturabilmesi kompozit endüstrisinde yaygın kullanım alanı sağlamaktadır. Kompozitlere nanolif kullanılması ile yüksek elastik modül ve mukavemet/ağırlık oranında önemli özellikler kazandırır.

Nanolif bazı malzemelerin mikroliflerinden daha iyi mekanik özellik göstermesi, kompozit malzemelerde süper yapısal özelliklerini artırmaktadır. Bunun yanında nanoliflerle güçlendirilmiş kompozitler geleneksel mikroliflerli kompozitlerde bazı artı niteliklere sahiptir [111].

Benzersiz özelliklere sahip maddelerin doğrudan bir life dönüştürülemediği durumlarda nanolif bazlı kompozitler etkin özelliği göstermelerine yardımcı olmaktadır.

Erdem vd. [112], elektroçekim yöntemi ile değişik ağırlık oranlarında kitosan katarak poliamid-6 bazlı nanokompozit elde etmiştir. %100 kitosan ile hazırlanan çözeltilerden bir lif formu elde edemezken, kitozanın ağırlıkça arttığı poliamid-6 nanokompozit yapısında daha ince lif elde etmiştir. Kitosan miktarının artması ile iletkenlik değerinin düştüğünü göstermiştir.

Üstündağ vd. [113], tek başına elektro çekim yöntemi ile lif eldesi mümkün olmayan yara örtücülüğü açısından üstün özelliğe sahip sodyum alignat polimerini, %9 oranında PVA (poli vinil alkol) sulu çözeltisinden düzgün ve ortalama 102 nm çapında nanokompozit lifler elde etmiştir. Suya dayanımı düşük olan bu yapının, suya dayanımını artırmak için GA (gluteraldehitin) HCl karışımını aseton içerisinde çözdürerek çapraz bağlar elde edilmek suretiyle sağlamıştır.

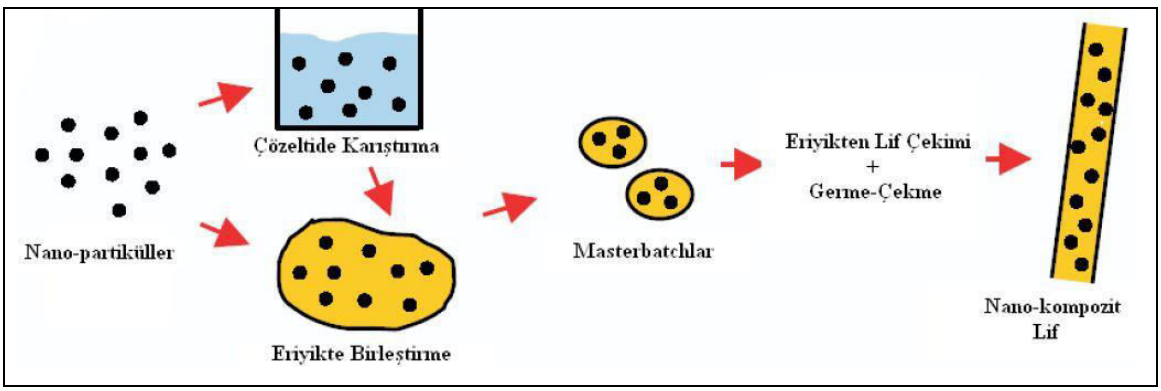
3. BÖLÜM: NANO ÖLÇEKTE YÜZEY OLUŞTURMA

3.1 Nano Ölçekte Yüzey Oluşturma Teknolojileri

Tekstil materyallerine fonksiyonel özellik kazandırılması amacıyla nano teknolojinin kullanımının iki yolla gerçekleştiğini söylemiştik. Bunların ilki, tekstil malzemelerine yeni fonksiyonel özellik kazandırılması için nano ölçekte yeni tekstil ürünleri üretmekti. Bunları nanolif üretimi başlığı altında inceledik. İkinci olarak ise, tekstil materyallerine fonksiyonel özellik kazandırılması için nano partiküller ilave edilmesi veya tekstil yüzeylerini atom veya moleküler düzeyde oynanarak kaplama işleminin yapılması olarak gerçekleşir [114].

Lif, iplik, kumaş gibi tekstil materyallerin var olan fonksiyonları üzerine nano partikül ve nano kapsüller gibi kimyasal bir yolla yeni fonksiyonel özellik kazandırılabilir. Nano-pel, Nano-dry ve Nano-care ticari isimleriyle tekstil materyallerine su ve yağ iticilik, leke tutmazlık, kolay kuruyabilme ve çekmezlik gibi özellikler bu yolla sağlanmıştır [115].

Nano partikül ve kapsüller lif çekimi sırasında eklenebildiği gibi (Şekil 3.1) lif, iplik ve kumaş yüzeylerine terbiye ve bitim işlemleri sırasında normal bir aplikasyon yöntemiyle veya bir ön işlem sonrasında spreyle püskürterek ve farklı yüklenmeler sayesinde elektrostatik bir metodla da aktarılabilmektedir [116].



Şekil 3.1. Lif çekimi sırasında nano partikül eklenmesi

Bitim işlemleri ile yapılan yeni fonksiyonel özellik kazandırma işlemlerindeki temel problemler;

- Nano parçacıkların belli bir bölgeye toplanarak (aglomerat) tekstil yüzeyine homojen olarak dağılmaması,
- Nano parçacıkların tekstil yüzeyine kimyasal bir bağının olmamasından dolayı yıkama ve gün ışığı gibi çevresel etkenlerden kolayca tekstil yüzeyinden uzaklaşması [117].

Bu dezavantajlarından dolayı tekstil yüzeylerinin atom ve moleküllerinin yerleri ile oynanarak ileri teknolojiler ile kaplama yaparak yeni fonksiyonel yüzey tabakaları elde edilmesi sağlanmıştır [114]. Tekstil yüzeylerine yapılabilecek bu modifikasyonlar;

1. Kimyasal modifikasyon
2. Fizikokimyasal modifikasyon
    - Korona dejarjı
    - Isıl işlemler
    - Plazmalar
    - UV radyasyonu
    - Elektron bombardımanı
    - γ radyasyonu
    - iyon bombardımanı
        - ✓ direkt implantasyon
        - ✓ plazma iyon aşılama sistemi
    - ozon
    - lazer
3. Biyokimyasal Yöntemler

olarak gösterilebilir [118].

Tekstil yüzeylerine yapılabilecek bu modifikasyonların yanında nano boyutta parçacıkların kaplama işlemi yapılarak da fonksiyonel özelliklerin elde edilmesi mümkündür. Bu işlemler;

1. Buhar biriktirme yöntemi
    - Kimyasal buhar biriktirme
    - Fiziksel buhar biriktirme
2. Sol-jel yöntemi
3. Mikrokapsülasyon
4. Katman katman kaplama olarak gösterilebilir.

3.2 Tekstil Yüzeyi Modifikasyonu Yöntemleri

3.2.1 Kimyasal Modifikasyon

Tekstil yüzeylerindeki modifikasyonda amaç, öncelikle tekstil yüzeyini oluşturan liflerin temel özelliklerini etkilemeden kaplanacak olan nano partiküle uygun hale getirerek yüzeyde kovalent bir bağ oluşumunu sağlamaktır [119].

Kimyasal modifikasyonun etkinliğini kimyasal madde ile tekstil yüzeyi arasındaki gerçekleşecek reaksiyonun difüzyon açısından etkisini reaksiyon süresi ile kontrol edilebilir. Bu parametrenin kontrolü modifikasyon derecesi ve optimizasyonu açısından önemlidir.

Tekstil malzemesi kimyasal maddeye uzun süre maruz kalması durumunda, bu maddenin sadece yüzeyde kalmayıp lif içine difüzyonu sonucunda, tekstil malzemesinin rengi değişecek ve lifin mekanik özellikleri olumsuz yönde değişecektir [119,120].

Kimyasal modifikasyon işlemi tekstil malzemesine emdirme, çektirme ve aşılama gibi yöntemlerle yapılabilmektedir. Geleneksel olarak yapılan emdirme ve çektirme yönteminde kimyasal maddelerin yüzeyde aktif olabilmeleri için yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyulmaktadır. Bu aşamada mamulün mekanik ve estetik açısından özellikleri için hassas bir denge söz konusudur [120].

Aşı polimerizasyonunda aşılanacak olan lifin makromolekül yapısı ve aşılanacak olan monomerin cinsi reaksiyon tipine oldukça etki etmektedir. Bu yöntemle daha çoğunlukla redoks tepkimeleri veya serbest radikal oluşturma işlemi yapılmaktadır. Tekstil yüzeylerinde radikal oluşumunu sağlamak için çoğunlukla benzoil peroksit kullanılır. Bu yöntemin ise temel dezavantajı life aşılanamayan polimer kendi aralarında polimerleşmesi sonucu oluşan yeni maddelerdir [120].

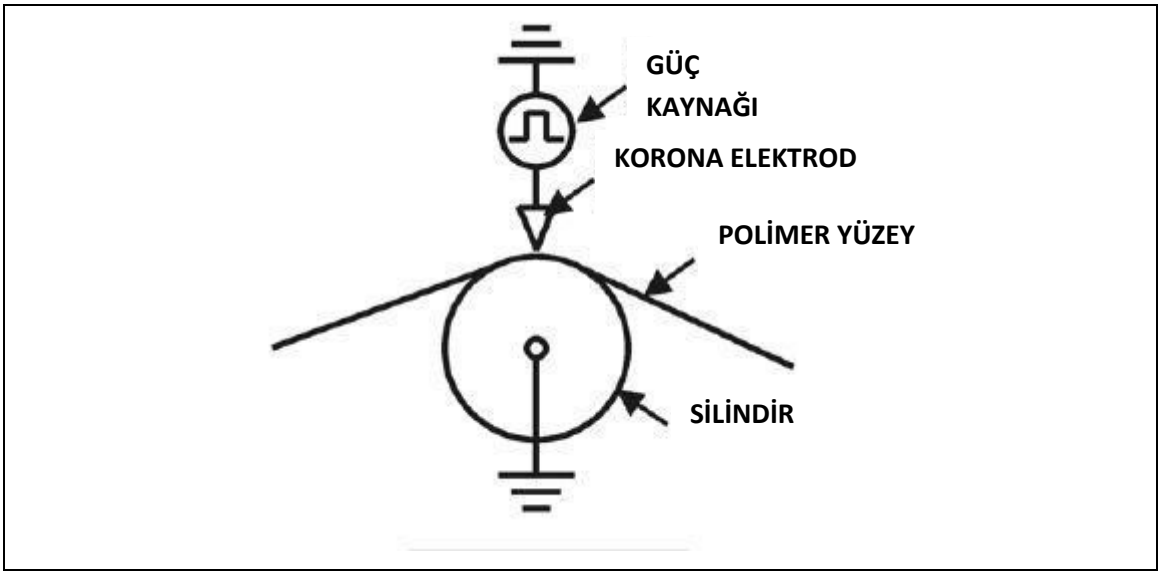
Kimyasal modifikasyon yöntemi tekstil mamulüne fonksiyonel özellik kazandırmasına rağmen yüksek sıcaklıkta işlem görmesi, kimyasal maddelerin lif içine kadar kolayca işleyebilir olup mamule zarar vermesi, sonuçta çıkacak atık maddelerin ekolojik olarak zararlı olmaları ve yüksek maliyet gibi dezavantajları bulunmaktadır [120].

3.2.2 Fizikokimyasal Modifikasyon

3.2.2.1 Korona Deşarjı

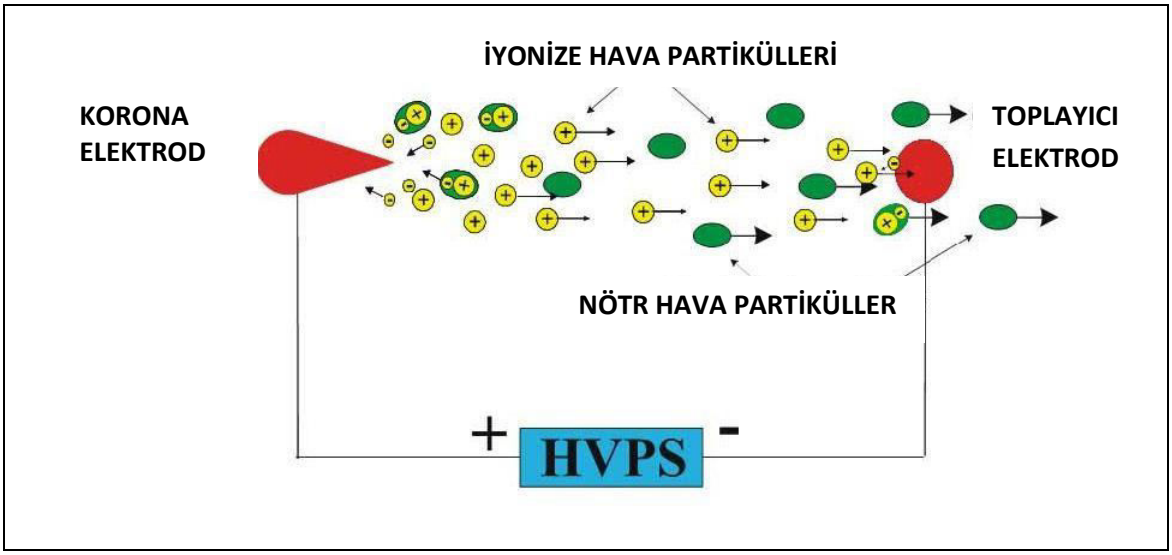
Selülozik liflerin içinde bulunan çok miktardaki yabancı materyallerin sıvı banyoda lif içerisine girişi ve difüzyonu engellemesi nedeniyle ham halde hidrofobik bir yapıya sahiptirler [121]. Bu nedenle nano partikülleri sıvı içerisinde bağlayıcı ajanlar yardımıyla bağlanması daha güçtür. Ayrıca tekstil yüzeylerinin bu yolla modifikasyon işlemi ıslak işleme göre daha çevreci bir etkiye sahiptir [122].

Bir korona deşarj işlemi iki elektrot arasında, yüksek gerilim altında, 20-40 KHz frekans da sıcak ve basınçlı bir ortamda uygulanmaktadır (Şekil 3.2). Eğer deşarj işlemi düşük basınçta 400-800 volt gerilim aralığında 1 MHz ile 2.1 GHz frekans aralığında yapılırsa “plazma” veya “glow deşarjı” olarak adlandırılan özel bir durum oluşur. Tekstil yüzeylerinde kullanım alanı bulunan bu işlemle çok farklı gaz türleri ve farklı basınçlarda değişik sonuçlar elde edilmesi mümkündür [121].



Şekil 3.2. Korona Deşarjı

Şekil 3.3'de görüldüğü gibi korona boşalmasında iyonlaşma etkisi ile elektron ve iyonlar oluşmaktadır. Korona enerjisi iyonlaşmamış atomların ve moleküllerin uyarılması için yeterli olmaktadır. Boşalma sonucu oluşan elektron, iyon ve uyarılmış türler polimer yüzeyi ile reaksiyona girip yüzeyde radikal oluşumunu sağlamaktadır. Bu sayede yeni fonksiyonel özellik kazandıracak grup bu radikallere bağlanacaktır [120].



Şekil 3.3. Korona boşalması şematik gösterimi

Bu işlemin dezavantajları arasında üniform olmaması, yüzeyde küçük deliklerin oluşması, işlem kontrolünün zor olması gösterilebilir. Üniform bir etki sağlanamamasının temel nedeni iyon ve elektronların enerji değişimleri ve her birinin

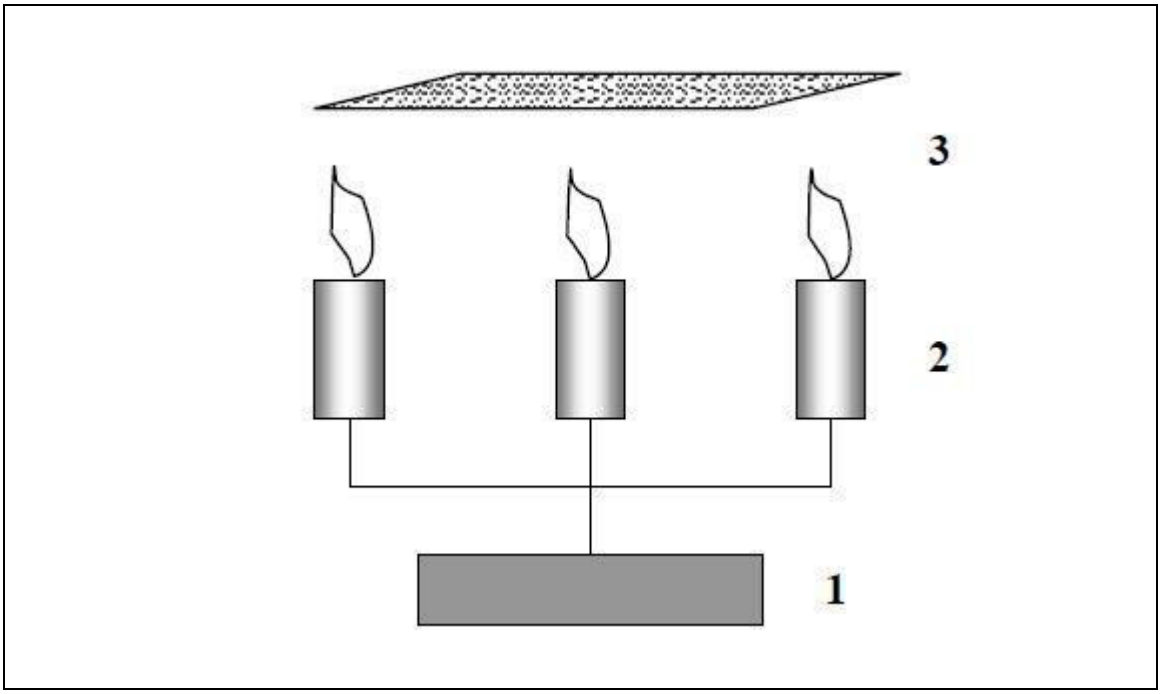
rastgele halde bulunması gösterilebilir (Şekil 3.4). Oluşan korona darbeleri ile yüzeyde ısınma ve küçük delikler oluşumu gözlenir [123].



Şekil 3.4. Klasik korona deşarjı

3.2.2.2 Isıl İşlem

Isıl işlem polimer kumaş yüzeyinde oksidasyonu geliştirdiği için oksidasyonu geliştirmesi yönünden korona boşalması işlemine oldukça benzemektedir. Uyarılmış radikaller, iyonlar ve moleküllerin uyarılması yüksek sıcaklık etkisiyle gerçekleştirilir. Şekil 3.5 de basit bir ısıl işlem diyagramını göstermektedir [124].

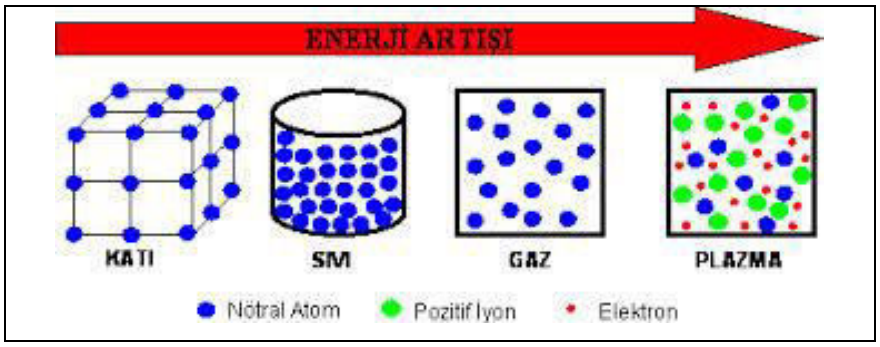


Şekil 3.5. Isıl işlem basit görünümü. (1) sürücü sistem (2) brülör tarafından üretilen alevler (3) polimer yüzey

Bu tür modifikasyon yaygın olarak adhezyonun geliştirilmesi için kullanılır. Hava/gaz oranı, akış hızı, numune alev arası mesafe ve aleve maruz kalma süresi gibi değişkenler sistemin optimizasyonu için kontrol edilebilir [123].

3.2.2.3 Plazma İşlemi

Plazma maddenin en yüksek enerjiye sahip dördüncü halidir (Şekil 3.6) [125]. Madde gaz halinde iken sıcaklık artırılırsa gaz atomlarından bir veya bir kaç elektron kopmakta ve serbest hareket eden yüklü parçacıklar maddenin dördüncü hali olan plazmayı oluşturmaktadır [126].



Şekil 3.6. Maddenin 4. hali

Langmuir ve arkadaşları 1920'li yılların başında plazma olayını vakum tüpleri ile çalışırken incelemişlerdir. Ardından 1929 yılında plazma terimini kullanmış ve ilk defa iyonize gaz olarak tanımlamıştır [127].

Güneş sisteminin dışında evrenin %99'unun plazma halinde olduğu düşünülmektedir. Şimşek, güneş, yıldırım ve atmosferin katmanlarından iyonosfer doğal plazmalara verilebilecek örneklerdir [126].

Yapay plazmalar ise laboratuar koşullarında alev, elektriksel boşalım, kontrollü nükleer reaksiyonlar, şok ve benzeri yanma etkileri ile birlikte oluşturulabilmektedir [126].

Hareketli iyon, nötron, foton, serbest radikal, metastabil son ürünler ve polimerik ve moleküler kırıntıları içeren gaz hacminden oluşan plazmaların elektromanyetik bir işlemle birleştirilmesi, bu sistemin oda sıcaklığı altında yapılabilmesidir. Bu olay tekstil ürünlerinin ve liflerine temel özelliklerine etki etmeksizin, fonksiyonel yüzey özellikleri kazandırmalarına izin vermektedir [128].

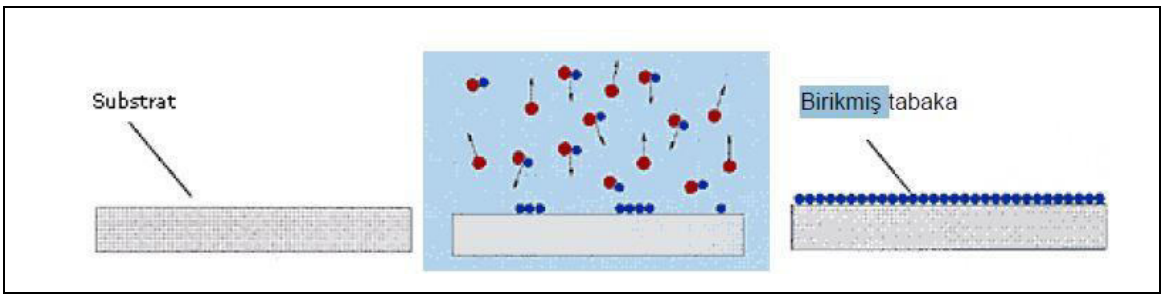
Ortamda oluşan reaktif parçacıklar yüzey aktivasyonu, temizleme, aşındırma, aşılama, çapraz bağlama gibi çeşitli modifikasyonlar gerçekleştirmektedir. Bu etkiler sonucu

tekstil mamulünün hidrofilikliği, kimyasal reaktifliği, kaplamalara ve matriksle adhezyonu artırmakta materyal yüzeyin temizlenmesini sağlamaktadır. Ayrıca monomer kullanılmasıyla güç tutuşurluk, su/yağ iticilik, antibakteriyellik, alkali dayanımı gibi özelliklerin eklenmesi de mümkündür [126].

Plazma ile yüzey modifikasyonunda gaz/monomer değiştirilmesi çok farklı etkiler meydana getirebilmektedir. Plazma işlemi ile yüzey modifikasyonunda bu etkileri meydana getirebilmek için dört yolu bulunmaktadır.

1. Plazma polimerizasyonu
2. Plazma ile yüzey aktivasyonu
3. Plazma ile aşındırma
4. Plazma ile temizleme

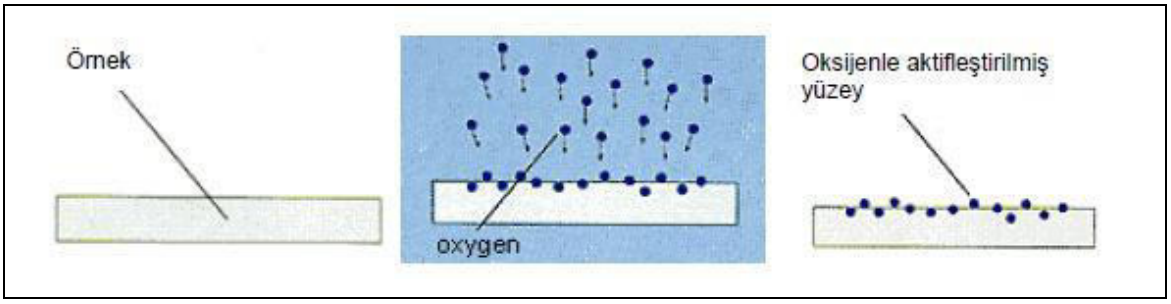
Plazma polimerizasyonunda materyallerin üzerinde ince polimer filmlerin birikmesiyle oluşmaktadır. Gaz bileşiminde yüksek miktarda C ve H atomu varsa veya monomer buharı kullanılabiliyorsa aşılama, polimerizasyon işlemi gerçekleşmektedir. Monomer gazların birbirleriyle ve materyal yüzeyi ile reaksiyona girerek radikaller oluşur [129]. Gaz seçimi ve işlem parametrelerine bağlı olarak hidrofil ve hidrofob gibi fonksiyonel özellikler eklenebilir [126]. Şekil 3.7 de yüzeye plazma yöntemi ile biriktirilmiş tabaka gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Plazma polimerizasyonu ile modifikasyon

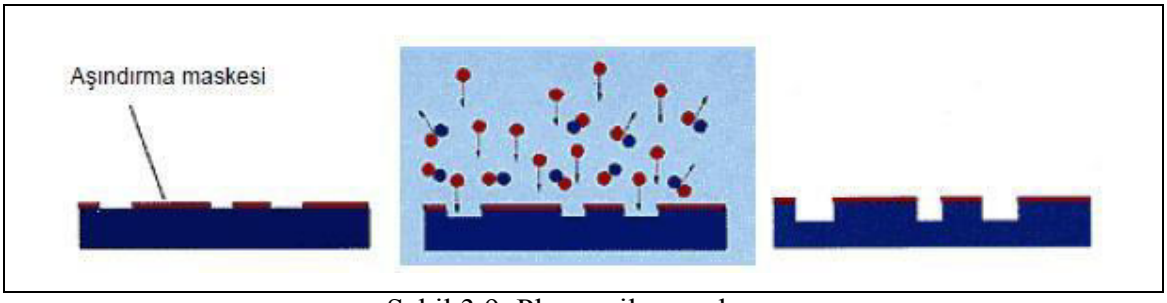
Yüzey aktivasyonu zayıf bağların reaktif karbonil, karboksil ve hidroksil grupları ile yer değiştirmesidir. Plazma işleminden sonra yüzey süper aktif hale gelmekte ve amino grubu gibi fonksiyonel gruplar sayesinde aktivasyon gerçekleşebilmektedir [126]. Bununla birlikte aktivasyon tek başına gerçekleşmemektedir. Argon, amonyak, karbon monoksit, karbon dioksit, helyum, azot, hava ve su kullanıldığında yüzey aktivasyonu

ile beraber çapraz bağlanma reaksiyonları gerçekleşmektedir. Oksijen ve flor gazları kullanıldığında aşındırma reaksiyonlarıda gözlenmektedir (Şekil 3.8) [130].



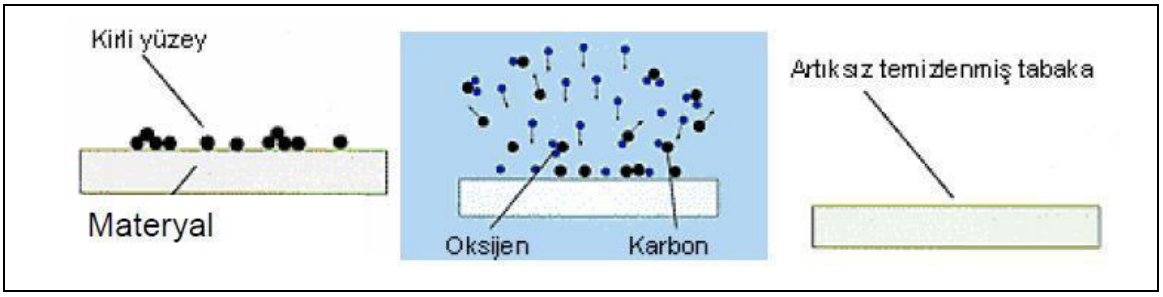
Şekil 3.8. Plazma ile aktifleştirilmiş yüzey

Aşındırma ile yüzeydeki zayıf kovalent bağlar koparılmakta, bunun sonucunda ortaya çıkan iyon ve radikaller gaz fazında buharlaşarak uzaklaşmaktadır [126]. Aşındırma sırasında sadece kimyasal olarak değil çarpma etkisiyle fiziksel olarak da gerçekleşmiş olacaktır. Kimyasal olarak yapılacak aşındırma işleminde kullanılacak olan gazın polimerik biriktirme oluşturmayan soy gaz, oksitleyici gaz, inorganik ve organik molekül gazları gibi kimyasal olarak reaktif olmayan gazlardan oluşması istenir [130]. Aşınma etkisiyle materyalin yüzey alanı artacağından adhezyon kuvveti iyileşmiş olacaktır [126]. Plazma ile aşındırma işlemi Şekil 3.9 da gösterilmiştir.



Şekil 3.9. Plazma ile aşındırma

Plazma ile temizleme (Şekil 3.10) işleminde yüzeydeki organik artıkların iyon bombardımanı sırasında fiziksel olarak buharlaştırılmasıyla gerçekleşir [126].



Şekil 3.10. Plazma ile temizleme

Tekstil mamulleri üzerinde bunca avantajı var iken endüstriyel alanda bu kadar hızlı bir şekilde yayılamamasının nedenleri çoğu araştırmacı tarafından araştırılmıştır. Bunun sebepleri tekstil malzemelerinin spesifik özellikleri ile bağlantılı olarak tanımlanmıştır. Bunlar: yüzey temizliliği, üç boyutlu yapı ve yüzey alanı olarak incelenmiştir [131].

Plazma işlemi yüzeye etki eden bir işlemdir. Standart bir tekstil yüzeyi işleminde plazma zarar verici olmamalı, yüzey kirli olmamalıdır. Aşağıdaki Şekil 3.11 de işlem görmemiş bir PET yüzeyi ile kalıcı bir hidrofilik etki için plazma işlemi görmüş PET kumaşın SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 3.11. İşlem görmüş PET ile işlem görmemiş PET kumaşı

Kumaşın atkı ve çözgü yönündeki iplerdeki farklılık açıkça görülmektedir. Bu farklılık kumaşın diğer adımlarında çözgü ve atkı yönünde üretimde, yüzeyde görülebilir [131].

Tekstil yüzeyine plazma işlemi yapıldığı zaman dikkat edilecek diğer bir konuda yüzeyin üç boyutlu yapısıdır. Aktif plazmanın tekstil içine doğrudan nüfuz etmesi için uygun değildir. Bu da plazma içindeki aktif türlerin yaşam süresi ve uzun yol ömrü arasındaki etkileşime neden olur. Bu iki özellik içinde en önemli parametre basınçtır [131].

Çeşitli liflerin bir araya gelmesiyle oluşan kumaşlar tekstil materyalinin karakteristik özelliğidir. Bu da, işlem görecek yüzey alanının düz bir film tabakasından daha fazla olmasına neden olur. Plazma işlemi için maksimum hızı sınırlayan en önemli etmen olduğundan söz edilmiştir [131].

3.2.2.4 UV Radyasyonu

UV ışınları elektromanyetik spektrumda görünür ışık ile X-ışınları arasında kalan bölgede bulunmaktadır. UV ışınları görünür ışıktan daha kısa dalga boyuna sahip ve daha yüksek enerjilidir [132]. Bir ışının dalga boyunun küçülmesi ve dolayısıyla enerjisinin artması sonucuyla yüzeye nüfuz etme kabiliyeti artmaktadır [133].

UV ışınları kendi arasında farklı dalga boylarına sahip gruplardan oluşmaktadır. Bunlar UV-A, UV-B ve UV-C ışınlarıdır [132].

UVA ışını dalga boyu 320-400 nm arasında, dalga boyu diğerlerinden daha büyük enerjisi en az olanıdır. Endüstride genel olarak ışıklandırma sistemlerinde kullanılmaktadır [132].

UVB ışını dalga boyu 280-320 nm arasında hem enerji hem de dalga boyu açısından UV bandının ortasında bulunan alandadır. UV-A ışınından 1000 kat daha güçlüdür. Endüstride ışıklandırma sistemleri ve solaryum lambalarında kullanılmaktadır [132].

UVC ışını dalga boyu 200-280 nm arasında olan, diğer UV ışınları arasında dalga boyu en kısa ve enerjisi en yüksek olan ışınlardır. Herhangi bir yüzeye değer değmez enerjisini kaybeder, bu yüzden tekstil yüzeylerinde zayıf bağların kopup yeni fonksiyonel grupların oluşmasını sağlar. Bu sayede malzemenin ıslanabilirlik, adhezyon gibi özelliklerinin artmasını sağlarken; foto-oksidasyon etkisi ile yüzeyin anti-statik özellikleri de değişmektedir [132,133].

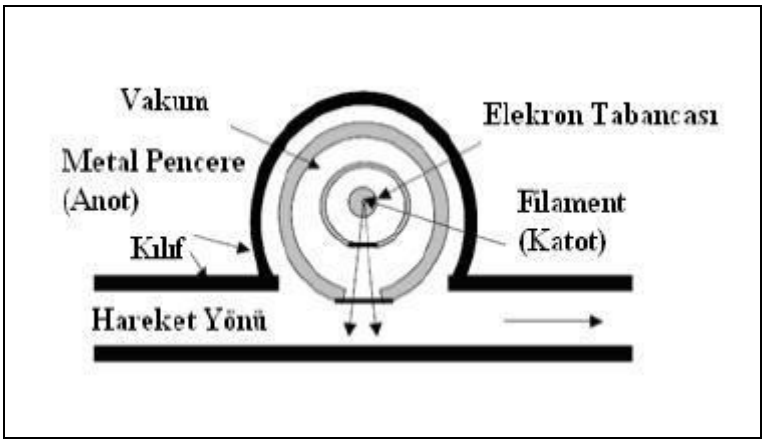
Millington [134], yaptığı çalışmalarda, foto modifikasyon olarak adlandırılan UV işlemleri sonucunda tekstil materyallerinde hidrofilliğin, boyama ve baskı işlemleri sonunda elde edilen renk veriminin arttığını, boyamanın daha kısa sürede ve daha düşük sıcaklıkta gerçekleşebildiğini, yünlü ve pamuklu örme kumaşlarda pillinglenme (boncuklanma) eğiliminin azaldığını bildirmiştir.

Jang *et al.* [135], yaptıkları çalışmada UV/O_3 kombinasyonu kullanarak PET ve PTT liflerinin yüzey modifikasyonu üzerine çalışmışlardır. AFM sonuçlarına göre yüzeydeki pürüzsüzlük değerleri 58 nm'den 122 nm'ye çıkmıştır (9,5 J/cm^2'lik UV dozunda). Bunun yanında işlem sonunda, aniyonik karakter kazanan yüzeyin katyonik boyarmaddeler ile elektrostatik etkileşimi dolayısıyla boyanabilirliği artmıştır.

Ortamda polimerize olabilen organik gaz bulunması durumunda, yüzeyde ince bir film tabakası oluşmaktadır. Fakat UV ışınları yüzey liflerinden öteye geçemediği için, tekstil materyalinin iç kısımlarına nüfuz etmiş ve fikse olamamış monomer artıkları kalmaktadır. Kullanım sırasında gerek koku, gerekse toksisite açısından özellikle deri ile temas eden tekstillerin kullanımında sorun oluşturabilmektedir. Karşılaşılan sorunlardan bir diğeri de polimerize olan monomerin kumaşın dökümlülüğünü olumsuz yönde etkilemesidir. UV ışınları etkisi ile oluşan çapraz bağ sayısının fazla olması durumunda ise, kumaş dökümlülüğünü kaybetmekte, rijit bir yapı kazanmaktadır; bu da giysi konforu açısından olumsuz bir etki yaratmaktadır [120,133].

3.2.2.5 Elektron Bombardımanı

Elektron bombardımanı çapraz bağlanma ve polimerizasyonu başlatmak için yüksek enerjili elektron kullanılmaktadır. Materyalin fiziksel ve kimyasal özelliğini değiştirmektedir [136].



Şekil 3.12. Elektron Bombardımanı

Yüksek enerjili elektronların hızlandırıcıdan (Şekil 3.12) geçerek mamule yönlendirilmesiyle oluşan elektron demetleri, mamul üzerinde modifikasyon sağlamaktadır. Elektron demetleri substrat ile veya substratın üzerindeki kaplama ile direk olarak etkileşime girmekte ve radikaller üretmektedir. Elektronlar çok hafif ve negatif yüklü parçacıklar olduğu için, direk olarak radikal polimerizasyonunu başlatmakta ve böylece çapraz bağlanmayı sağlamaktadır.

Bu işlemlerin ortam sıcaklığında fiksaj yapılabilmesi, işlemin kısa sürmesi ve maliyetlerde azalma sağlaması gibi birçok avantajı bulunmaktadır. Uzun işlem süreleri sonunda yüksek enerjili elektronların oluşturduğu darbe etkileri sonucu degradasyon meydana gelmesi ve malzemenin temel özelliklerinin bozulması, sistemin kontinü

şekilde çalışmaya uygun olamaması ve güvenlik açısından eksiklikleri olması en önemli dezavantajlarındandır [137].

Yapılan bir çalışmada, pamuk, Kevlar® ve Kevlar-Nomex® gibi materyaller zehirli uçucu bileşiklerin adsorpsiyonu sağlayabilecek şekilde modifiye edilmeye çalışılmıştır. Çalışmada, tekstil malzemelerinin yüzeyine aşılanan titanyumun fotokatalitik etki göstererek uçucu zehirli bileşikleri parçalayabilmesi ve modifiye olan kumaşın daha sonra tekrar yeniden kullanılabilmesi amaçlanmıştır [120].

3.2.2.6 Gama Radyasyonu

Gama ışınları elektromanyetik spektrumda en yüksek enerjiye sahip ışınlardır. Gama ışınları iyonize olabilmekte ve numuneye iyi bir şekilde nüfuz edebilmektedir.

Gama radyasyonu polimerlerin çapraz bağlanmasında ve aşılanmasında kullanılabilmektedir. Oksijen varlığında, yüksek enerjili fotonlar substrat yüzeyinde radikallerin oluşumuna neden olmaktadır. Oluşan radikaller atmosferik oksijenle reaksiyona girip aşılama için gerekli olan fonksiyonel grupların oluşmasını sağlamaktadır [120].

Gama ışınları numunenin iç kısmına kadar etki etmesinden dolayı temel özelliklerinde değişim gözlenmektedir. **Ferreira *et al.*** [138], 80 kGy gama radyasyonuna maruz bıraktıkları selüloz ve poliester karışımlı dokusuz yüzeyin mukavemetinde %10 azalma meydana geldiğini bulmuşlardır. Gama radyasyonu dozunun polyester ve pamuk kumaşlarında termal özelliklerine etkileri üzerine çalışmışlardır.

Borsa *et al.* [139], gama ışıması ile pamuk lifinde bulunan selülozun çapraz bağlarını geliştirmek için araştırmalar yapmışlardır ve yapılabilecek çapraz bağ sayısının pamuk içindeki su moleküllerinin sayısına bağlı olduğunu bulmuşlardır.

Machnowski *et al.* [140]**,** yün, pamuk ve keten lifleri üzerinde gama radyasyonunun mekanik özelliklerine etkilerini incelemiştir. 15 ila 100 kGY arasında uyguladığı dozajla hem bakteri gelişimlerini gözlemlemiş hem de mekanik etkilerinde olan azalmayı göstermiştir. 15 kGy kadar olan radyasyonda pamuk, keten ve yün kumaşta olağanüstü olmayan mekanik özellikte azalma olmadığını, fakat 100 kGy değerine ulaşıldığında tüm kumaşlarda mekanik özelliklerin azaldığı ve en büyük yıkıcı etkiyi

keten kumaşta görüldüğünü açıklamıştır. Bunun aksine 100 kGy maruz bırakılan kumaşlarda mikroorganizmaların gelişemediği gösterilmiştir.

Takacs *et al.* [141], gama radyasyonunu pamuk lifi üzerinde etkilerini değerlendirmiş ve selülozun oksidatif bir bozunmanın sonucu olarak karbonil gruplarını oluşturduğu sonucunu bulmuştur.

Bu nedenlerle aşılamayı kontrol etmek için, düşük dozlarda radyasyon kullanılmalı ve dozaj miktarı polimeri parçalamayacak şekilde ayarlanmalıdır [120].

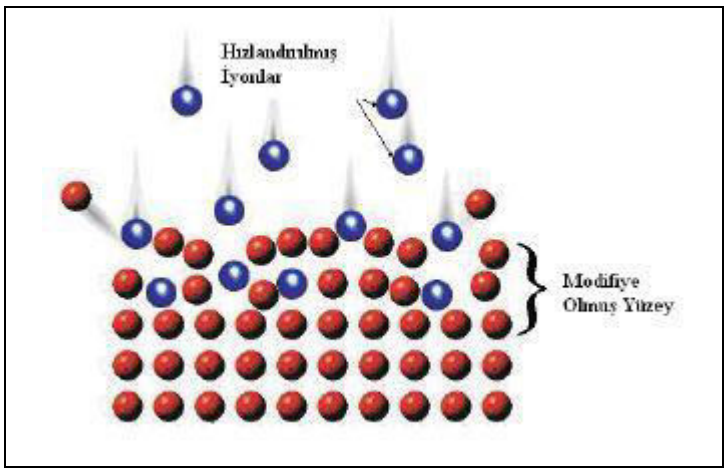
3.2.2.7 İyon (Demet) Bombardımanı

Atomların veya moleküllerin, elektron veya fotonlar ile bombardımanından iyonlar elde edilir. İyonlar, kütlelerine bağlı olarak yüksek momentuma ve ortalama kısa bir serbest yola sahip enerji yüklü türlerdir. Bu özellikler sayesinde, iyon implantasyonunda bir veya birden fazla elementin atomları, pozitif iyonlar halinde hızlandırılarak yüksek enerjilerle malzeme yüzeyine bombardıman edilmektedir.

İyon modifikasyonunda iki farklı yöntem uygulanmaktadır.

1. Direk implantasyon
2. Plazma iyon aşılama sistemi

İstenen elementin iyon demeti yüzeye doğrudan implante edilmektedir. Sistemin maliyeti ucuz yüksek iyon ışınımı akımı ile çalıştığı için aşılama süresi daha kısadır [120].



Şekil 3.13. Direk iyon bombardımanı

Direk implantasyondaki (Şekil 3.13) işlem odasına azot gazı veya çeşitli gazlar verilerek vakumlu bir odada gaz molekülleri iyonize olurlar, plazmayı oluşturuyorlarsa plazma ile iyon aşılama sistemi gerçekleşmiş olur.

İyonlar yüzey ile çarpıştıklarında, bağlar kopmakta ve serbest radikaller oluşmaktadır. Bu kısımlar hidrofilik gruplar oluşturmak için oksijenle reaksiyona girmekte veya komşu moleküllerle çapraz bağlanmalar yapmaktadır. İyon bombardımanı ile yüzey pürüzlülüğü ve polimer özellikleri fark edilir düzeyde değişmektedir. Zincir kopması sonucu elde edilen en belirgin etkiler ıslanabilirlik ve adhezyonda elde edilmiştir. İşlem süresinin ve kopan zincir sayısının artması polimerin zarar görüp, parçalanmasına sebep olmaktadır [120].

Öktem vd. [142], PET kumaşın yüzey direncini azaltmak amacı ile, bakır (Cu) iyonlarını yüzeye implante etmişlerdir. Yapılan ölçümler sonucunda yüzey direncinin 10^{13} Ω'dan 10^{9} Ω'a düştüğü belirtilmiştir. Aynı çalışmada Titanyum (Ti) iyonlarının PET kumaşa direk implantasyonu sonunda aşınma direncinin artırıldığı ve yüzey sürtünme katsayısının azaltıldığı belirtilmiştir.

3.2.2.8 Ozon

Ozon üç oksijen atomundan (O_3) oluşan bir bileşiktir. İki atomlu normal atmosferik oksijenin (O_2) çok yüksek enerji taşıyan şeklidir. Bu iki çeşit molekülün yapıları birbirinden farklıdır. Ozon, oda sıcaklığında renksiz, zehirli, karakteristik kokusu olan bir gazdır [120].

Ozon organik bileşiklerle elektrofilik etkiyle direk veya işlem pH'ına bağlı olarak radikal zincir reaksiyonlarıyla dolaylı olarak reaksiyona girmektedir.

Wakida *et al.* [143], ipek ve yünlü kumaşlarda ozon kullanarak yüzeyin modifiye edilmesini sağlamış ve kumaşların boyanabilirliğinde, hidrofilliğinde ve çekmezlik değerlerinde olumlu sonuçlar elde etmişlerdir.

3.2.2.9 Lazer

Lazerin temeli atom veya molekül enerji düzeyleri arasındaki elektron geçişlerine dayanmaktadır. Enerji seviyesi yükseltilen atomlar düşük enerjili seviyede olma eğiliminde oldukları için, bu seviyeye dönerken etrafa belli miktar foton yaymaktadır. Eğer atom bu salınımı kendiliğinden yaparsa salınan fotonun yönü tamamen rast gele olmakta, eğer başka bir fotonla etkileşerek bir alt enerji düzeyine inerse bu şekilde

salınan atomun yönü ve fazı geçişe etki eden fotonla aynı olmaktadır. Bu ikinci geçiş biçimine "uyarılmış salınım" (stimulated emmission) denilmekte ve lazerin çalışmasının ana ilkesini oluşturmaktadır.

Çarpışmaların sayısını yükseltebilmek için, yani daha çok ışık kazanabilmek için, lazerin karşılıklı iki kenarına paralel iki ayna yerleştirilmektedir. Bu aynalardan birine rastlantısal olarak dik bir açıyla çarpan ışık dalgası, karşıdaki aynaya yansıtılmakta ve ardından sürekli iki ayna arasında gidip gelmekte, dışarıya çıkmamaktadır. Işık parçacıkları, lazerin yapımında kullanılan malzemenin içinden geçerken, yolunun üzerinde enerji pompalanmış diğer atomlarla karşılaşmakta ve onları da, depolamış oldukları enerjiyi ışık olarak açığa çıkarmaları için zorlamakta, böylece "parlayan" (ışıldayan) atomların sayısı ve bununla birlikte ışığın miktarı sürekli artmaktadır [120].

Zeng, "excimer laser" kullanarak, yüksek moleküler ağırlığa sahip polietilen liflerin yüzeyinde oluşturulan modifikasyon sonucu, epoksi reçinelere olan adhezyonun artırıldığını belirtmiştir [120].

Başka bir çalışmada "UV excimer laser" kullanarak poliamid liflerinin yüzeyinde çeşitli modifikasyonlar elde edilmiştir. SEM, AFM ve XPS analizleri sonunda yüzeyde mikrometre boyutunda dalgalanmalar oluştuğu ve bazı bağların koparıldığı; artan yüzey alanı fonksiyonel gruplar sayesinde adhesif özelliklerinin arttığı belirtilmiştir [120].

3.2.3 Biyokimyasal Yöntemler

Kimyasal yöntemlerin dezavantajlarını ortadan kaldırmak amacıyla geliştirilen alternatif yöntemlerden biriside tekstil terbiyesinde enzim kullanımıdır [120].

Enzimler kimyasal olarak yüksek moleküllü proteinlerdir. Biyokimyasal reaksiyonları tükenmeden hızlandırmaktadır. Diğer bir deyişle enzimler katalitik aktiviteye sahip biyokimyasal katalizörlerdir. Reaksiyonları spesifik olarak katalizlemekte, az miktar kullanılmakta, yan ürün meydana getirmemekte, enerji, zaman tasarrufu sağlamakta, insan sağlığına ve çevreye zarar vermemektedir [120].

Enzim aktivitesini pH, sıcaklık, ortamdaki iyonlar, yükseltgen-indirgen maddeler, tensidler, inhibitörler, aktivatörler, mekanik etki gibi çeşitli faktörler etkileyebilmektedir. Bu etkenler işlem etkinliğini sınırlayan faktörlerdir. Yani bir enzim ile ancak belirli koşullar altında çalışılabilmektedir. Spesifiklik, enzimleri diğer

katalizörlerden ayıran önemli bir özelliktir. Enzimin etki ettiği substrat spesifik olup diğer moleküllere karşı tepkisizdir [120].

Tekstil endüstrisinde enzimlerin lifin cinsine göre kullanım alanları Tablo 3.1'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Tekstil endüstrisinde enzimlerin kullanım alanları [120]

Lif cinsi	**Enzim cinsi**	**Kullanım alanı**
Pamuk	Amilaz	Haşıl sökme
	Pektinaz, selülaz, lipaz, Kütinaz, Hemiselülaz	Hidrofilleştirme
	Lakkaz, glukozoksidaz	Ağartma
	Katalaz	Hidrojenperoksitin uzaklaştırılması
	Selülaz	Biyoparlatma, Boncuklanmayı önleme
Yün	Proteaz	Hidrofilleştirme, keçeleşmezlik, boyarmadde veriminin artırılması
	selülaz	Bitkisel artıkların uzaklaştırılması
Keten Kenevir	Lakkaz	Delignifikasyon
	Pektinaz	Hidrofilleştirme
Poliamid	Proteaz, Lakkaz	Yüzeyin fonksiyonelleştirilmesi
	Lakkaz	Hidrofilitenin arttırılması
Poliester	Lipaz, poliesteraz	Yüzeyin fonksiyonelleştirilmesi, Hidrofilitenin arttırılması
PAN	Nitril hidrataz, amidaz, esteraz	Hidrofilitenin arttırılması
	Nitril hidrataz, amidaz	Boyarmadde alımının arttırılması

Nazari *et al.* [144], pamuklu kumaşa kendi kendini temizleme ve antibakteriyel özellik kazandırılması için kullanılacak olan nano TiO_2/sitrik asit/bütan tetra karboksilik asit'den önce selülaz ile ön işlem görmüş kumaşın daha iyi bir çapraz bağlama etkisine sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Hossain *et al.* [145], yün kumaşa lauryl gallate (LG) maddesi kaplaması ile antibakteriyel, su itici ve antioksidan özellik kazandırmayı amaçlamışlardır. LG maddesi sulu ortamda çözünebilir olmadığından lakkaz başlatıcı kullanarak enzimatik yolla yüne aşılanmasını sağlamışlardır. Yünü enzimatik aşılama sayesinde çok fonksiyonlu bu kaplamayı elde etmişlerdir.

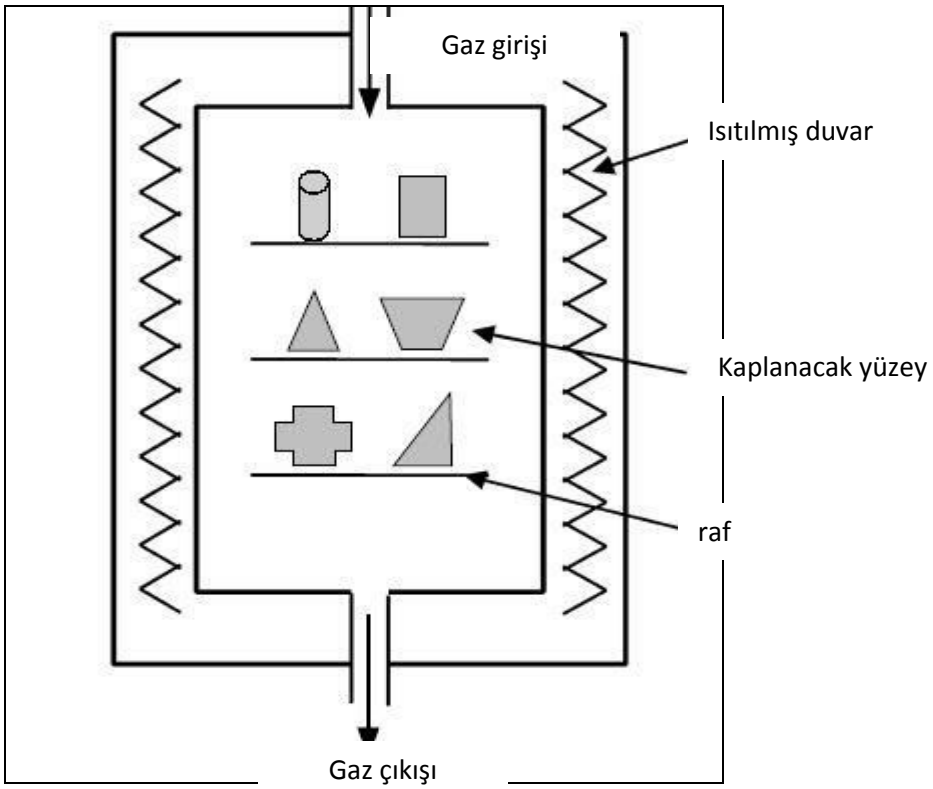
3.3 Nano Kaplama

3.3.1 Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi

Kimyasal buhar biriktirme, ısıtılmış bir yüzeyin gaz fazında kimyasal reaksiyonlarla atomik veya moleküler düzeyde kaplanması olarak açıklanabilir [146]. Kimyasal buhar biriktirme lif veya ipliklerin kaplanması için uygun bir işlemdir. Bu işlemde çoğunlukla metal, karbon ve silikon gibi metalik olmayan elementler üretilmektedir [146].

Kimyasal buhar biriktirme yöntem olarak gaz fazındaki malzemenin ısıl parçalanma ile partiküle dönüşümüne dayanmaktadır [147]. Kimyasal reaksiyonlar, sıcak yüzeylerin üzerinde veya yakınında meydana gelir ve ürünler yüzey üzerine ince film olarak kaplanır [148]. Kimyasal buhar biriktirme yönteminin birçok değişkeni vardır, bunlar;

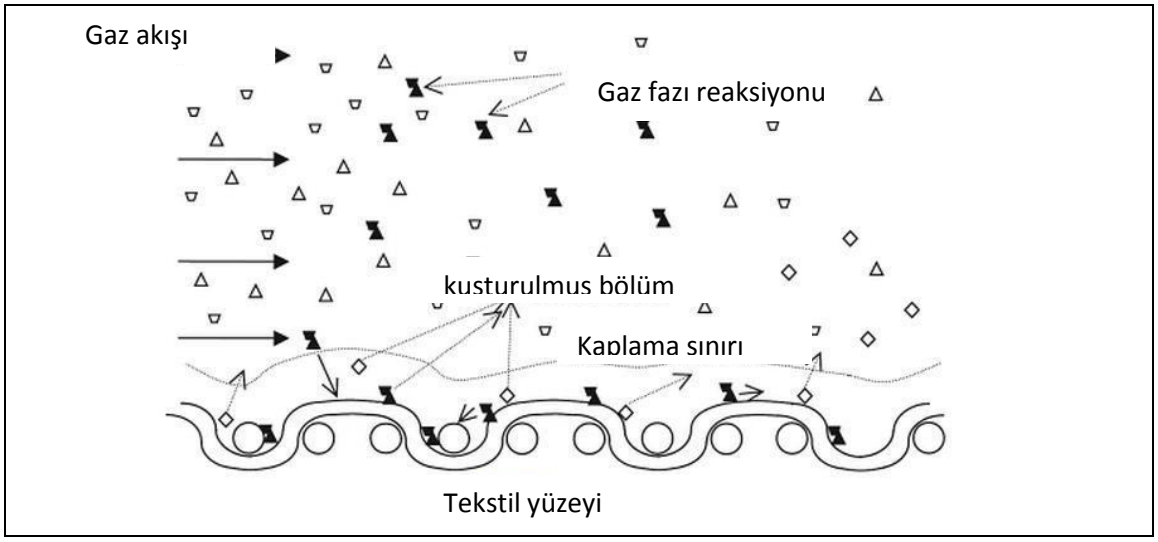
- Sıcak duvarlı reaktörler (HFCVD) (Şekil 3.14),
- Soğuk duvarlı reaktörler,
- Düşük basınçlı / yüksek basınçlı / atmosferik basınçlı reaktörler,
- Taşıyıcı gazlı / taşıyıcı gazsız reaktörler,
- Plazma ile geliştirilmiş reaktörlerdir (PECVD).



Şekil 3.14. Sıcak duvarlı reaktörle kaplama

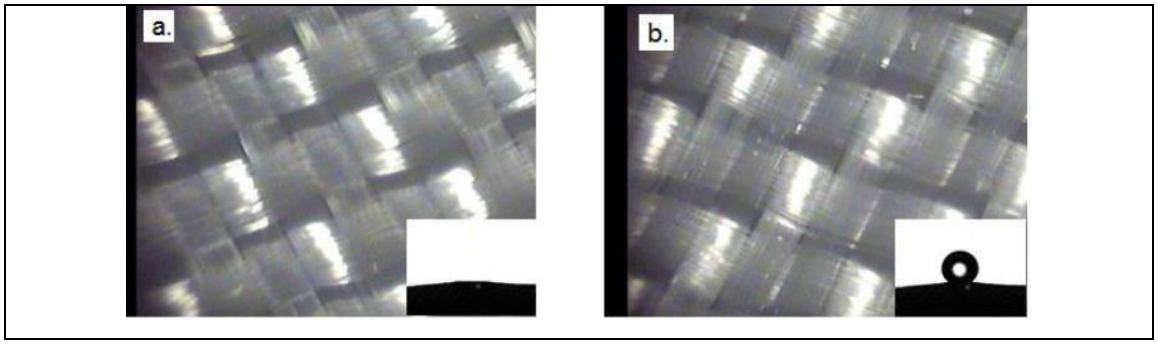
Bu yöntemle tekstil yüzeylerine hidrofobiklik, elektirik iletkenliği, yanmaya dayanım, antistatik ve antibakteriyel gibi birçok farklı özellikler elde edilebilmektedir. Fakat kimyasal buhar biriktirme işlemi daha tam olarak tartışılmamaktadır [149].

Heriot-Watt üniversitesinde tekstil yüzeyine nano kristalin silikonun PECVD ile kaplanması ile esnek güneş pilleri üzerinde araştırma yapılmaktadır [149] (Şekil 3.15).



Şekil 3.15. Tekstil yüzeyine kimyasal buhar biriktirme ile kaplama

Eti vd. [150], sıcak duvarlı reaktörler kullanarak kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile endüstriyel bir kumaşın yüzeyini PFDA monomeri ile 100 nm ince bir film ile kaplamış, 156°'lik bir temas açısı elde ederek süper su itici bir malzeme elde etmiştir (Şekil 3.16). Dayanıksız ve narin yüzeylerin kaplanmasında ve kaplanacak yüzeyin geometrisini etkilemediğinden avantajlı bir yöntem olduğu söylenmektedir.



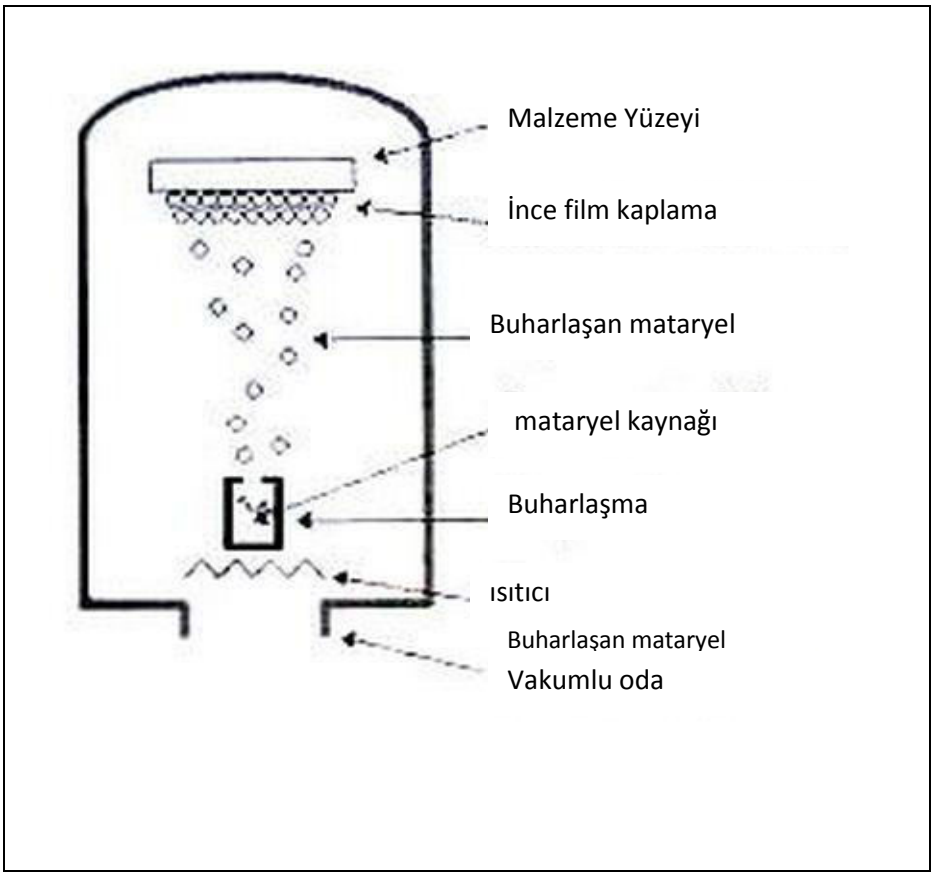
Şekil 3.16. A. HFCVD ile kaplanmamış B. HFCVD ile kaplanmış tekstil yüzeyi ve su damlacığının görüntüsü

3.3.2 Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi

Fiziksel buhar biriktirme, katı veya sıvı kaynaktan malzemenin buhar taşınımı ile genellikle vakumlu bir ortam altında hedefin üzerine kaplanma işlemidir [151]. Bu

işlem kimyasal buhar biriktirmeden farklı olarak vakumlu bir odada gerçekleşmesi ve kaynağın katı veya sıvı formda olmasıdır [152].

Bu işlemde buhar partiküllerinin tekstil yüzeyine fonksiyonel bir kaplamanın oluşması için tekrar katılaşmasına izin vermektedir. Bu işlem iki basit aşamayı içermektedir. Bunlardan ilki bir fonksiyonel materyalin buharlaştırılması [153]. Bu materyalin buharlaşma işlemi termal (ısıtma), lazer veya iyon demeti ile yapılarak gerçekleştirilebilir [151]. İkinci aşamada ise buharlaşmış partiküllerin yüzey üzerine biriktirilmesidir. Bu işlemlerin vakumlu bir ortamda yapılmasının amacı, buharlaşmış olan fonksiyonel partikülün arka planda başka gazlarla veya partiküllerle çarpışmasını önlemektir [153]. Şekil 3.17 de fiziksel buhar biriktirme işlemi basit bir şekilde gösterilmiştir.



Şekil 3.17. Isıtma ile fiziksel buhar biriktirme yöntemi

Kimyasal buhar biriktirme işlemi, katı fazlı materyalin buhar fazına dönüştürülerek atom-atom veya molekül-molekül tekstil yüzeyini kaplama işlemidir. Bu sayede ince, sürekli ve dayanıklı filmler elde edilir. Bu işlem korozyona dayanım, giysi dayanımı ve sensörler gibi koruyucu kaplama üretiminde kullanılmıştır. Tekstilde elektrik iletkenliği,

optik, manyetik ve biyo-uyumlu materyalleri içeren oldukça geniş bir uygulama alanında fonksiyonellik sağlamıştır [152].

Fiziksel buhar yöntemi ile kaplamanın geleneksel tekstil kaplamalarına göre avantajları;

- Tekstil malzemelerine fonksiyonellik kazandırmada çevre dostu bir teknik,
- Kuru bir işlem, hiç bir sıvı atığa ihtiyaç yok,
- Düzgün ve etkili birikme,
- İşlem süresi kısa,
- Kaplama ile tekstil yüzeyi arasında sıkı bağ,
- Gerilme mukavemetini korurken plazma ile metal kaplamanın geliştirilmesi,
- Polimer lif üzerine düşük sıcaklıkta biriktirme,
- Çeşitli kaplama materyallerine uygunluk olarak gösterilir [152].

3.3.3 Sol-Jel Yöntemi

1800'lü yıllarda Ebelman ve Graham'ın asidik şartlarda tetra etil orto silikat (TEOS) hidrolizine dayan sol-jel yöntemi, 1970'lerde monolitik inorganik jellerin yüksek sıcaklıkta erime yöntemi kullanılmadan düşük sıcaklıkta oluşturulup camlara dönüştürülmesiyle bu teknoloji yeniden önem kazandı [154].

Bir sıvı ile kolloidal katı partiküllerin stabil bir süspansiyonuna sol denir. 3 boyutlu olarak birbirine bağlanmış yapısı jeli oluşturur. Kolloid nanometre boyutlarında küçük parçacıklardır [115]. Sol-Jel işlemi, çözeltiden yola çıkılarak kompozit malzeme üretim şeklidir.

Sol-jel reaksiyonları su veya organik çözücü ortamında yapılır. Etken parametrelerin kontrolü ile istenilen özellikte ürün elde edilebilir. Bu yöntem nanometre büyüklüğünde molekülleri veya parçacıkları içeren kolloidal çözelti, yani sol üzerinden iki fazlı jel konumuna geçmeyi içerir [155].

Sol-jel yöntemi genel olarak şu temel basamaklardan oluşur:

1. Ön başlatıcının hidrolizi

2. Sol-jel aktif türlerinin alkol ya da su kondenzasyonu
3. Jelleşme
4. Yaşlanma
5. Kurutma
6. Yüksek sıcaklık işlemi

Metal tuzları ve alkoksitler gibi çözünebilen tüm ön başlatıcılar sol-jel işleminde kullanılır. Başlangıç maddelerinin homojen çözeltileri hazırlanarak su eklenip karıştırılmasıyla hidroliz işlemi gerçekleşir [156].

$M(OR)_n + xH_2O \longrightarrow M(OH_x(OR)_{n-x}) + xROH$.....(Hidroliz reaksiyonu)

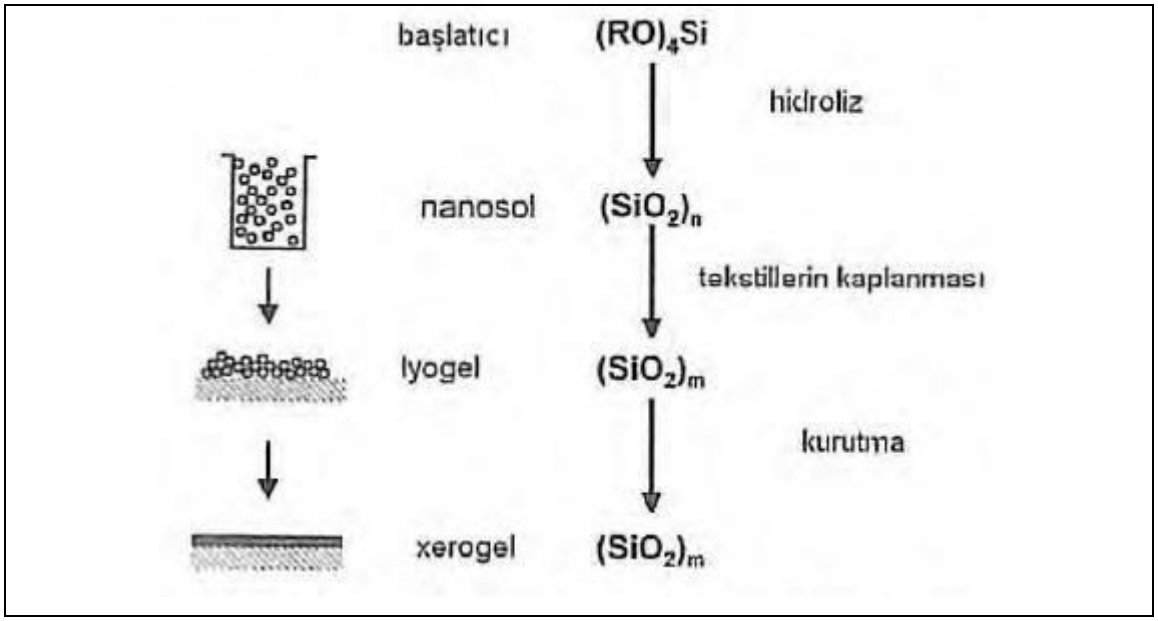
Eğer çözelti ph 7'den farklı ise hidroliz reaksiyonu devam eder. Reaksiyon asidik veya bazik koşullar atında alkoksit ön başlatıcıların hidrolizi ve gözenekli bir jel oluşturmak için hidroksillenmiş monomerlerin poli-kondenzasyonu ile ilerler.

M-OR+MOH $\longrightarrow$ M-O-M+R-OH.....(Kondenzasyon reaksiyonları)

M-OH+M-OH $\longrightarrow$ M-O-M+H-OH.....(Kondenzasyon reaksiyonları)

Hidroliz sırasında gerçekleşen peptizasyon sonucu sol yapı oluşur. Peptizasyonda kullanılan en uygun maddeler elektrolitlerdir. Elektrolitler taneciklere belli bir yük vererek kolloidlerin kararlı olmalarını sağlar. Bir çökelti negatif yüklü bir kolloidal çözelti oluşturuyorsa OH^- iyonlarıyla (bazlarla), pozitif yüklü bir çözelti oluşturuyorsa H^+ iyonlarıyla (asitlerle) peptitleşebilir [156].

Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucunda kümeler büyüyerek bağlanıp jeli meydana getirirler. Kümeler çarpışıncaya kadar partiküllerin topaklanması ya da polimerlerin kondenzasyonu ile kümelerin büyümesi sonrası tek bir büyük küme meydana getirmesi için aralarında bağların oluşmasına jelleşme denir. Bunların sonucunda oluşan yapıya jel denir. Çözelti pH 7'ye doğru yaklaştıkça mekanik olarak kararlı olmayan lyogel (ıslak jel) oluşur. Islak jelin kurutulmasıyla stabil, şeffaf, bir çok organik çözücüde ve suda çözünmeyen kuru jel (xerogel) oluşur. Jelleşme zamanı son ürünün boyutunu ve şeklini etkilediğinden dolayı iyi ayarlanması gereken bir parametredir (Şekil 3.18) [156] .

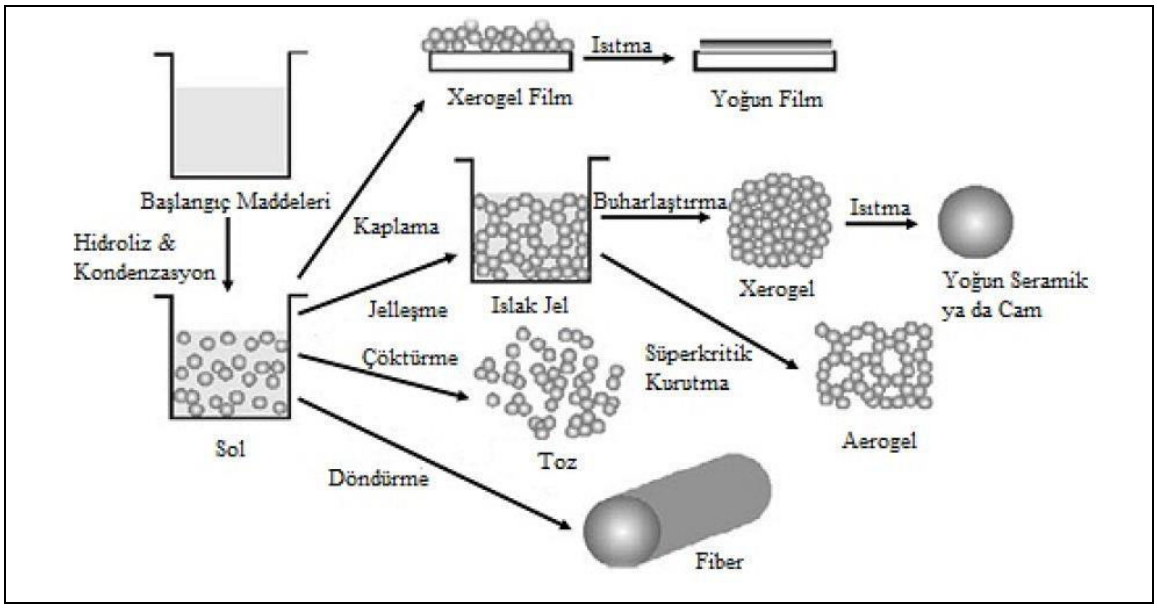


Şekil 3.18. Sol-gel ile tekstil yüzeyinin kaplanması

Islak bir jelin uzun süre saklanıp içinde bulunan kimyasalların gerçekleştiği reaksiyonlarla kararlı yapıya dönüşmesi için beklenen süreye yaşlandırma işlemi denir. Yaşlandırma sırasında polimerleşme, sineriz, kabalaşma ve faz değişimi gerçekleşir. Kondenzasyon reaksiyonları sonucunda oluşan ağ yapının bağlanabilirliğinin artması polimerleşme olarak söylenir. Jelin büzülmesiyle yapıdan sıvının atılması sineriz işlemidir. Kabalaşma ya da olgunlaşma işlemi tekrar çöktürme işlemidir. Faz ayırma işlemi katı ve sıvı fazın tam olarak ayrıldığı işlemdir.

Sol-jel işleminde kritik öneme sahip olan kurutma aşamasının gerçekleştirilme yöntemine bağlı olarak jel; aerojel, xerojel ve criojel şeklinde 3 farklı ara ürün olarak ortaya çıkar. Süperkritik kurutma ile elden edilen aerojeller genelde düşük yoğunluklu ve monolitik yapıda materyallerdir. Xerojeller ise yaklaşık ortam sıcaklığında ve atmosferik basınçta kurutma ile elde edilir [156].

Sol-jel işlemi ile elde edilen ürünler toz olarak, aerojel, lif ve ince film kaplama teknikleri ile son ürün elde edilir. Tekstil sektöründe çoğunlukla ince film kaplama yöntemleri uygulanarak su, yağ ve kir iticilik, güç tutuşurluk, UV ışınlarından korunma, biyouyumluluk, elektrik iletkenliği gibi özelliklerin kazandırılmasında kullanılmaktadır [157]. Şekil 3.19 da Sol-jel yöntemi kullanılarak üretilen ürünler gösterilmiştir.



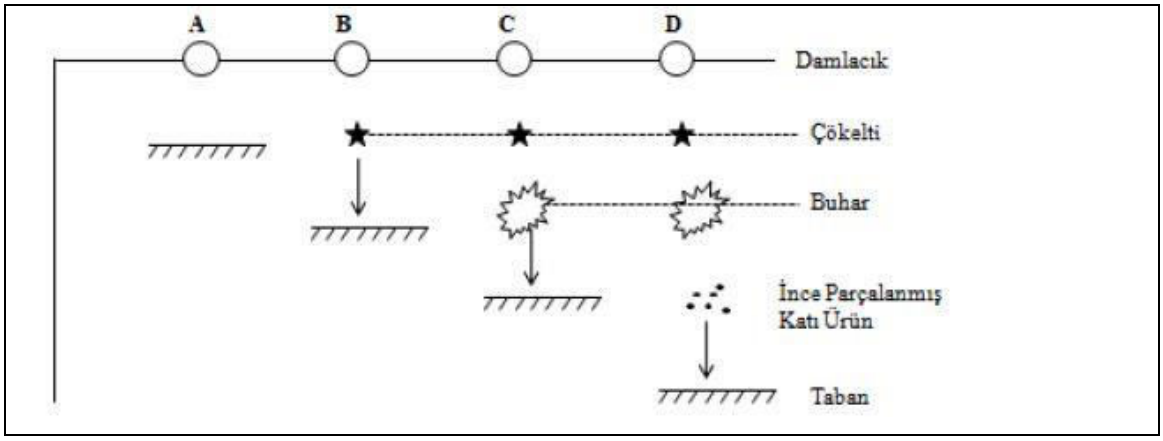
Şekil 3.19. Sol-gel türevli ürünlerin şematik gösterimi

Sol-jel işleminde jelleşme öncesi akışkan sol veya çözelti herhangi bir yüzey üzerine daldırma, püskürtme ve döndürme teknikleri ile kaplanmaktadır.

Döndürme ile kaplama yöntemi sert tabakaların üzerini ince film kaplama için kullanılan bir yöntemdir. Merkezcil kuvvetlerle sıvının yüzey üzerine kaplanması sağlanır. Film kalınlığı yüzey boyunca homejen dağılıma sahip olması avantajdır [158].

Daldırma işleminde kaplanacak malzeme belli bir hızla çözelti içine daldırılıp çekilmesi ile oluşan ince film kaplama metodudur. Bu metot saydam tabakalar üretimi için kullanılır. Daldırma sonucu malzeme üzerinde kalan solün bir kısmı buharlaşırken, kalan sol tavlama ile ince film halinde kalır. Tekstil sektöründe çoğunlukla kullanılan bir yöntemdir [158].

Püskürtme yönteminde (Şekil 3.20), elde edilecek filmler için hazırlanan sulu çözeltilerin karıştırılarak sıcak taban üzerine hava ya da azot gazı yardımıyla atomize edilerek püskürtme esasına dayanır. Ekonomik ve basit bir yöntemdir. Püskürtülen çözeltinin damlacık büyüklüğü film kalitesini doğrudan etkiyen bir parametredir [158].



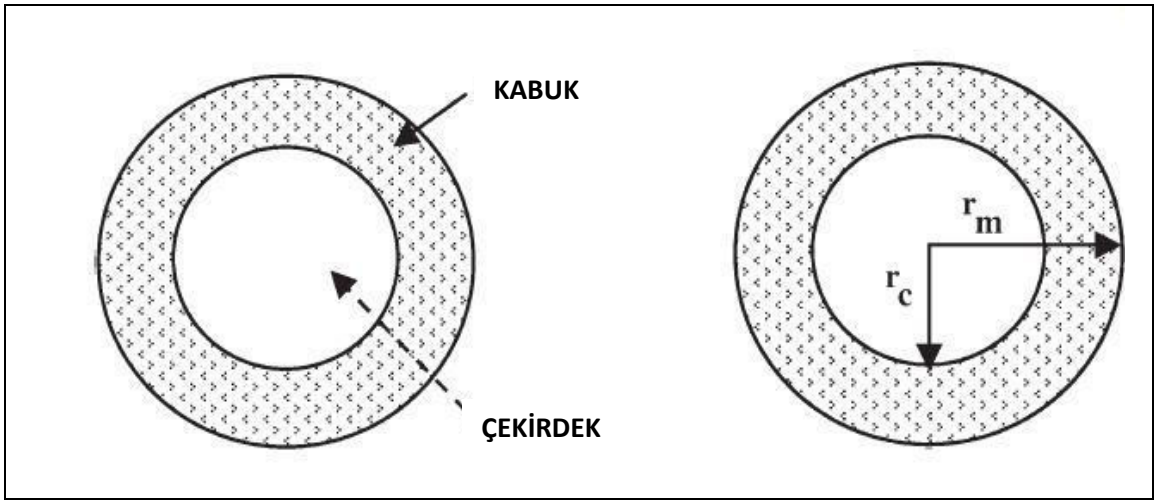
Şekil 3.20. Püskürtme yöntemi

3.3.4 Mikrokapsülasyon Yöntemi

Mikrokapsülleme, fonksiyonel özelliğe sahip sıvı veya katı partiküllerin polimer veya zar bir maddeyle hapsedilmesi işlemidir [115]. Materyallerin kapsüllenmesi, makro ölçekten nano ölçeğe kadar doğada birçok örnekten yola çıkılarak geliştirilmiştir. Makro ölçekte kuş yumurtası veya tohum örnekleri maddeleri çevresel etkilerden korumak için doğal olarak kaplanmıştır, mikroskobik ölçüktede en iyi örnek bir hücrenin bir arada zarla bulunmasıdır [159].

Mikrokapsülasyonun gelişmesi, kağıdı kopyalama ve karbon kağıda yeniden yazma amacıyla boya içeren kapsüllerin hazırlanması ile başlar [159]. Tekstil sektörünün mikrokapsüllemeye tepkisi yavaş olmuştur, buna rağmen 1990'lı yılların başında ticari uygulamalar araştırma ve geliştirme aşamalarıyla ortaya çıkmıştır. 21. Y.Y. da ticari uygulamalarla Japonya, Batı Avrupa ve Kuzey Amerika'da mikrokapsülleme tekstil endüstrisinde büyümüştür [160].

Mikrokapsülasyon sonucu elde edilen ürünler mikrokapsül olarak adlandırılır. Makro boyutundan nano boyuta kadar mikrokapsül elde edilebilir. Mikrokapsülleri çekirdek ve kabuk olarak iki parçaya ayrılabilir. Çekirdek etken madde içerirken, kabuk onu geçici veya kalıcı olarak çevreden koruyucu madde içerir [159]. Şekil 3.21'de temel kapsül bölümleri şematik olarak gösterilmiştir.

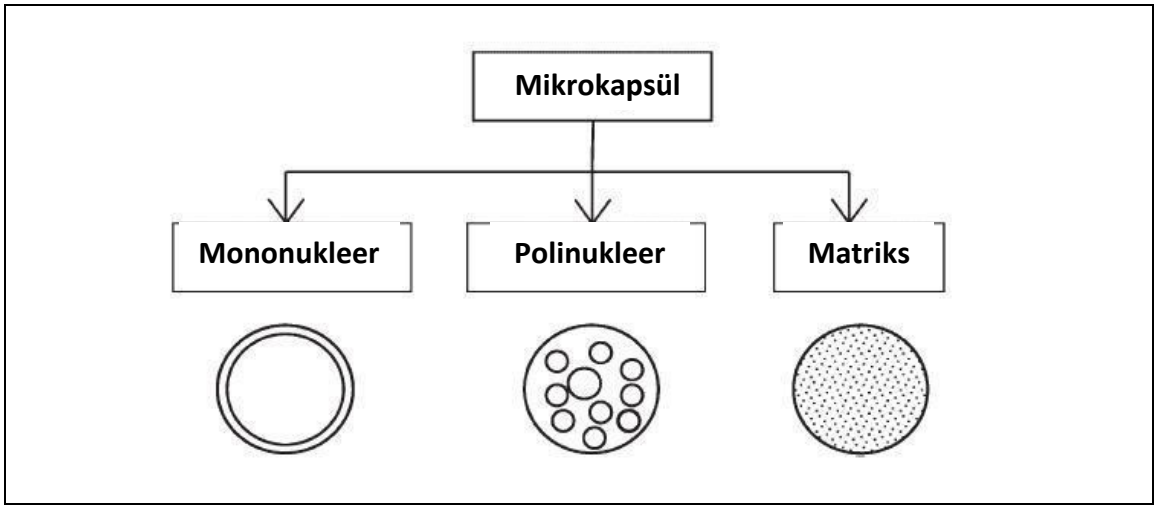


Şekil 3.21. Mikrokapsül Bölümleri

Mikrokapsülün çekirdek materyali katı, sıvı veya gaz formunda var olabilir. Çekirdek materyal solüsyon, dispersiyon veya emülsiyon formlarında sıklıkla kullanılır. Çekirdek ve kabul materyallerinin uyumluluğu mikrokapsülasyon verimliliği için oldukça önemli bir kriterdir, ve çekirdek malzemeye ön muamele uyumluluğu geliştirmek için yapılmaktadır. Çekirdek materyalin boyutu difüzyon, geçirgenlik veya kontrollü salınım uygulamaları için önemli rol oynar. Pigment, boyar madde, monomer, alev geciktirici, bağlayıcı ajanlar veya nanopartiküller gibi çekirdek maddelerin kapsüllenmesi uygulamalarla ilişkilidir [159].

Doğal ve suni polimerin bolluğu geçirgen, yarı geçirgen veya geçirgen olmayan kabuk materyali üretimi malzeme seçimi için daha geniş bir kapsam sunmaktadır. Geçirgen kabuk salınım uygulamalarında kullanılırken, yarı geçirgen kapsüller çekirdek materyali geçirmez ama düşük moleküler ağırlıklı sıvıları geçirmede kullanılır [159].

Mikrokapsüllerin şekli çekirdek materyale ve kabuk oluşum işlemine bağlıdır. Düzenli veya düzensiz şekil oluşturabilirler ve mononükleer, polinükleer veya matriks tipinde sınıflandırılırlar (Şekil 3.22) [159].

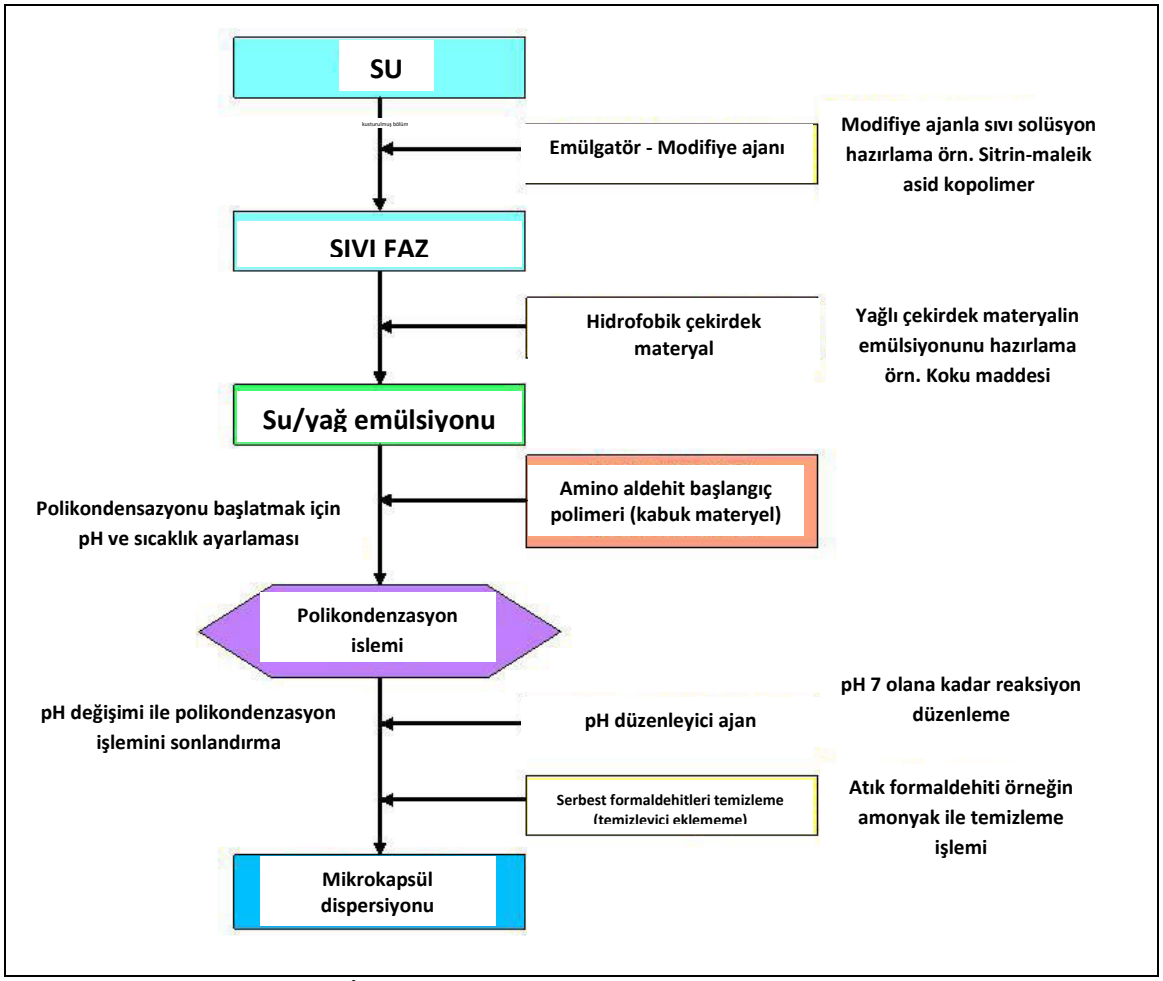


Şekil 3.22. Mikrokapsül şekilleri

Çekirdek materyali kaplamak için birçok teknik olduğu açıklanmıştır. Bu yöntemler;

1. Kimyasal yöntemler
    - İn-situ Polimerizasyonu
    - Ara Yüzey Polimerizasyonu
2. Fiziko-kimyasal yöntemler
    - Koservasyon (faz ayırma metodu)
    - Süper kritik sıvı ile Mikrokaspsülasyon
    - Katman Katman Kapsülasyon
3. Fiziko-mekanik yöntemler
    - Sprey Kurutma
    - Vakuum kapsülleme
    - Koekstürüzyon
    - Akışkan-yatak teknolojisi
    - Elektrostatik Kapsülleme
    - Merkez-kaç kuvvetli süreçler

İn-situ polimerizasyonu su içinde yağ emülsiyonların yer aldığı kimyasal bir mikrokapsülasyon işlemidir. Bu polimerizasyonda tipik kabuk materyal olarak melamine formaldehid, urea formaldehid, urea-melamine formaldehid, aminoplasts ve ketimine-epoksi reçine kullanılır. İşlemler sırasıyla Şekil 3.23'deki gibi özetlenmiştir [161];



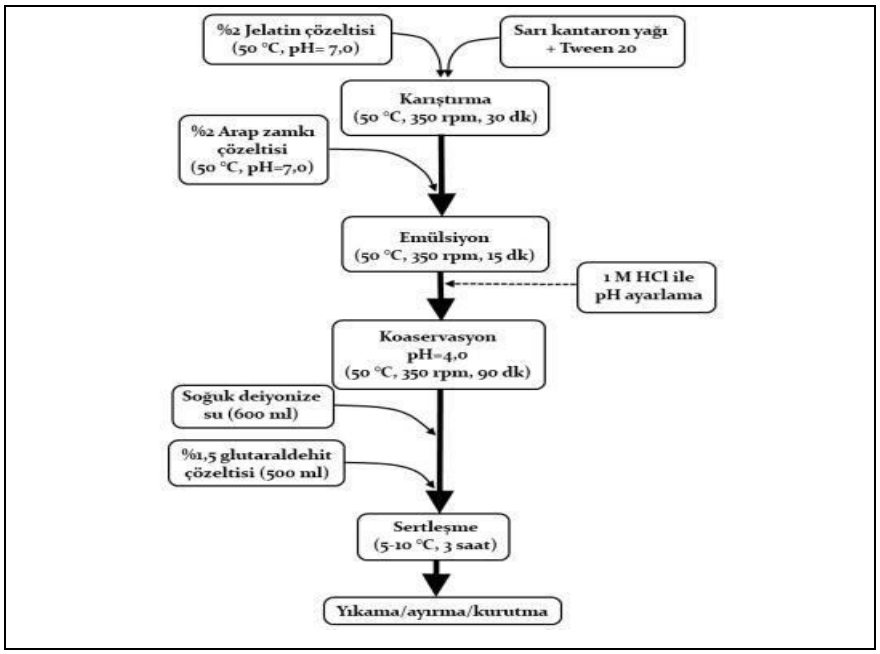
Şekil 3.23. İn-situ Polimerizasyonu ile Mikrokapsülasyon

Ara yüzey polimerizasyonu tekniğinde kabuk iki ayrı fazda çözünmüş monomerden oluşturulmuştur ve onlar emülsiyon damlacıklarının ara yüzeyinde polimer oluşturur. Örneğin diamin gibi monomerler su içinde çözdürülebilir ve sıvı faz yağ fazında dağıtılır. Diasid klorid gibi yağ içinde çözünebilen ikinci monomer ilave edilir ve birinci monomerler tepkimeye girerek ara yüzeyde kabuk oluşturur [161].

Faz ayırma metodunda çekirdek materyali polimer çözeltisi içinde dispers haline getirilir. Polimer çözeltisinin çözülebilirliği karıştırılırken sıcaklığın düşürülmesi, pH'ın değiştirilmesi, iyon gradiyentinin yaratılması v.b. yöntemlerle faz ayrımı

gerçekleştirilerek kabuk materyali oluşturulur. Birçok doğal polimer bu metoda uygundur [115]. Faz ayırma metodunda yapılan mikrokapsülleme işleminde çoğunlukla kullanılan kabuk materyel jelatin-arap zamkı çözeltisidir [162].

Faz ayırma işlemi kompleks ve basit faz ayırma olarak iki türü vardır. Her iki mikrokapsülasyon yöntemi faz ayrıştırma yolu hariç işlem olarak benzerdir. Basit faz ayırma işleminde faz ayrışması için desolvasyon ajanları eklenirken, kompleks faz ayırma işleminde iki zıt yüklü polimer içeren kompleks bir işlemdir (Şekil 3.24). Kompleks faz ayırma yöntemine örnek olarak pH 4 iken arap zamkın (-) yüklü, jelatinin (+) yüklü olması gösterilebilir. Mikrokapsüllerin kabuk dayanımını artırmak ve içerisine hapsettiği çekirdek materyalin yavaş salgılanmasını sağlamak amacıyla çapraz bağlayıcı olarak formaldehit, glutaraldehit, formaldehit/üre gibi maddeler kullanılmaktadır [162].

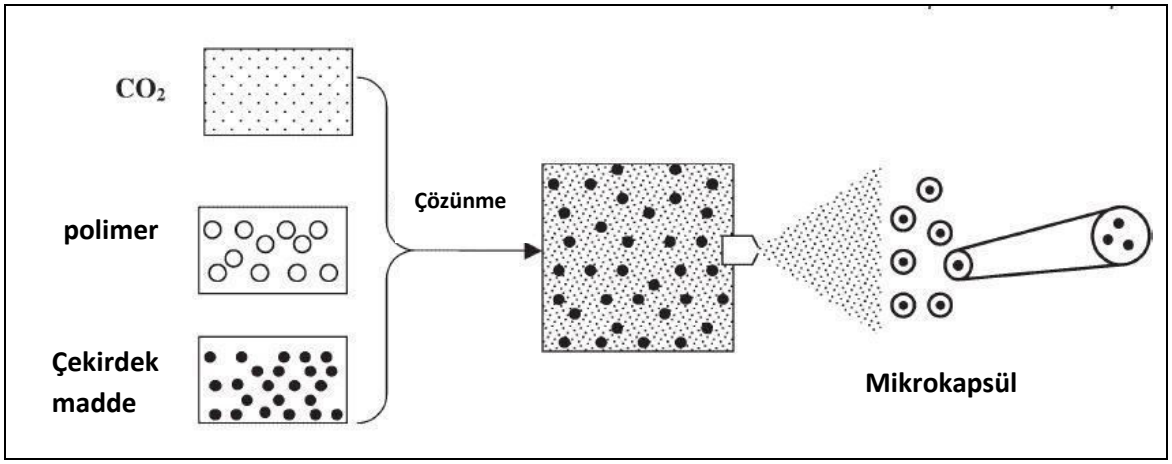


Şekil 3.24. Kompleks Faz ayırma yöntemi ile Mikrokapsülleme

Süper kritik sıvılar hem sıvı hem de gazların avantajlı özelliklerine sahip yüksek sıkıştırılmış gazlardır. Süper kritik akışkan olarak sıklıkla CO_2, alkanes (C_2-C_4) ve N_2O kullanılmaktadır. Süper kritik solüsyonun hızla genişlemesi, gaz anti-solvent, gazla doymuş bir çözeltiden parçacıklar olmak üzere üç yöntemi sıklıkla kullanılmaktadır.

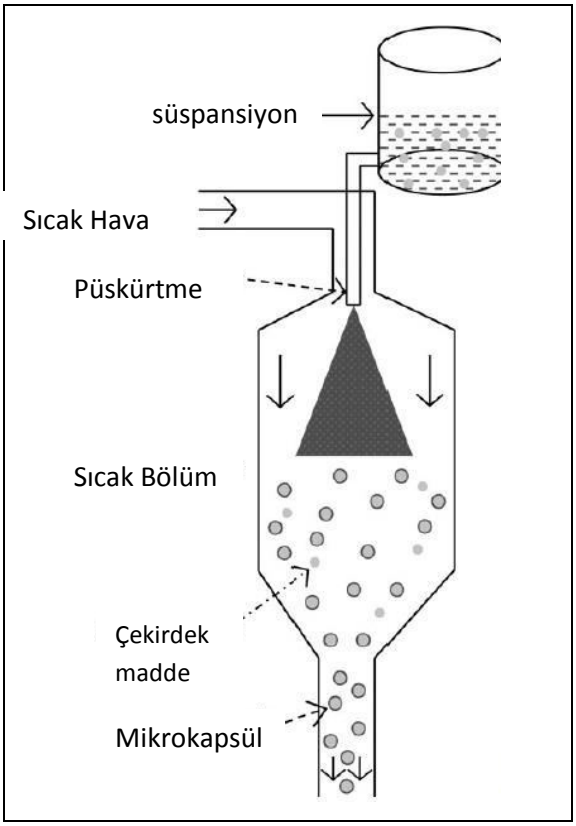
Süper kritik solüsyonun hızla genişlemesi yönteminde, süper kritik sıvı aktif maddeyi içerir ve kabuk materyal yüksek basınçta tutulur daha sonra atmosferik basınca doğru küçük bir delikten serbest bırakılır. Ani basınç düşüşü çekirdek maddeyi kaplayan

kabuk materyalinin oluşmasına sebep olur. Bu işlemin dezavantajı kabuk ve çekirdek materyallerin ikisininde süperkritik sıvı içerisinde çözülebilmesidir. Kiyoshi ve ark. bu yöntemi kullanarak TiO_2 nanopartiküllerini polietilen glikol gibi kabuk madde ile kaplayabilmiştir [159]. Şekil 3.25 de Süperkritik CO_2 ortamında mikrokapsülleme işlemi gösterilmiştir.



Şekil 3.25. Süperkritik CO2 ile Mikrokapsülleme

Sprey kurutma yöntemi ile mikrokapsülasyon (Şekil 3.26) koku, yağ ve aromaları kapsüllemek için sıklıkla kullanılan düşük maliyetli ticari bir işlemdir. Çekirdek materyal polimer solüsyon içinde dağılmış olarak sıcak bir bölmeden püskürtülür. Çekirdek materyal polinükleer ve matriks mikrokapsülleri oluşturacak şekilde çözücünün buharlaşmasıyla çekirdek materyal üzerinde katılaşır [159]. Çekirdek-kabuk materyal oranı, viskozite, konsantrasyon ve başlangıç çözeltisinin sıcaklığı mikrokapsüllerin özelliklerini etkiler [115].



Şekil 3.26. Sprey Kurutma ile mikrokapsülleme

Sıcak eriyik mikrokapsülasyonu çekirdek materyalin eriyik halindeki polimerin içerisine karıştırılmasıyla oluşur. Eriyik polimer cam sıcaklığının altında soğumaya başlayarak kabuk materyalini oluşturur. Bu tip mikrokapsülasyonda kullanılan polimerin göreceli olarak düşük erime noktasına sahip olması, camlaşma noktası oda sıcaklığının üstünde olması ve çekirdek materyalin termo-stabil olması hususlarına dikkat edilmelidir [115].

Akışkan yatak yöntemi aynı zamanda Wurster yöntemi olarak da adlandırılmaktadır. Toz halindeki çekirdek madde akışkan yatak kullanılarak havada süspanse edilir ve üzerine kapsül çeperini oluşturacak çözelti, süspansiyon veya emülsiyon halindeki kaplama maddesi püskürtülür. Çözücü uzaklaştırılarak kaplama maddesinin çekirdek materyalini kaplaması sağlanır. Bu yöntemle etil selüloz, metil selüloz, stearil alkol, selüloz asetat ftalat, zamklar, mumlar ve reçineler kaplama maddesi olarak kullanılabilir. Üretim kapasitesinin yüksek olması, her şekildeki partikülün kapsüllenmesine olanak sağlaması ve uygun kurutma koşulları bu yöntemin avantajlarındandır. Ancak 75 μm'den küçük partiküllerin kaplanmasında dispersiyon güçlüğü bulunmaktadır [163].

Tablo 3.2. Çeşitli mikrokapsülasyon teknikleri ile yapılmış kapsüllerin boyutları

Mikrokapsülasyon Yöntemi	**Partikül Boyutu(mikrometre)**
Sıcak eriyik	250-2500
Sprey Kurutma	5-5000
Faz Ayırma	0,5-1000
Solvent Buharlaştırma	0,5-1000
İn-situ Polimerizasyonu	0,5-1100
Ara Yüzey Polimerizasyonu	0,5-1000
Merkez Kaç Kuvveti	5-1500

3.3.5 Katman Katman Kaplama

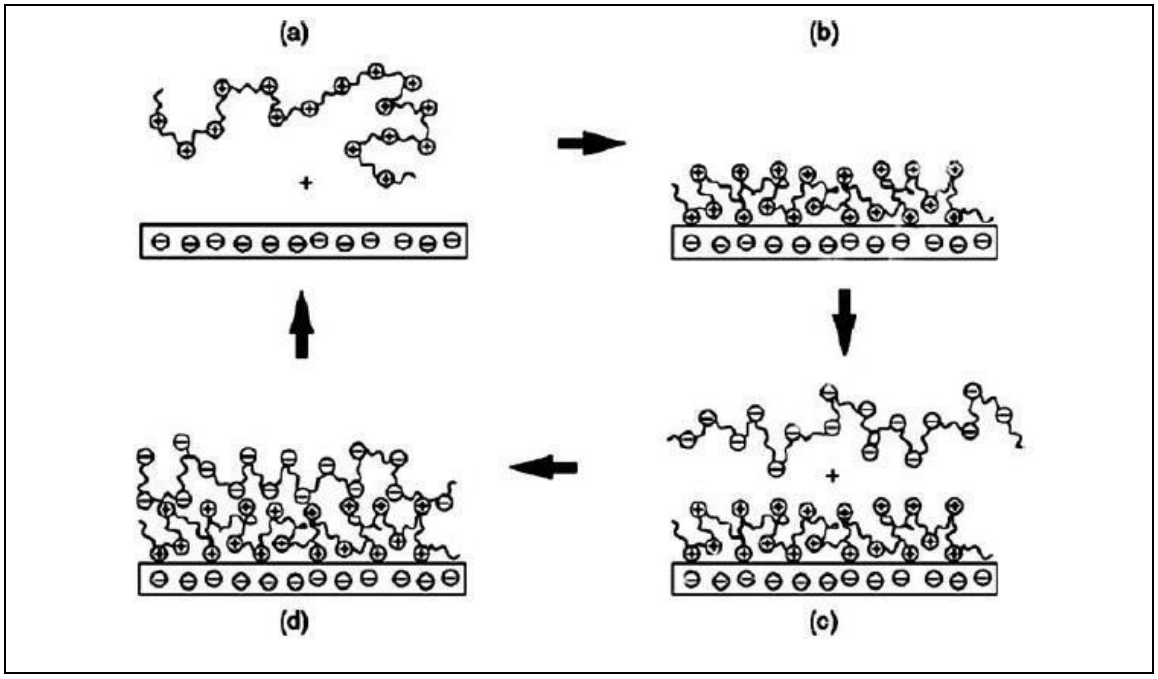
Katman katman nano kaplama tekniği, film kalınlığı ve kimyasında moleküler seviyede kontrol edilen ince film kaplaması için kullanılabilmektedir. Bu teknik için özel bir aparata gereksinim yoktur ve kaplama hafif fizikokimyasal koşul altında hazırlanabilir. Bu tip bir kaplama, karmaşık nesnelerin iç yüzeylerini de içeren poli-elektrolit çok katlı yapıları kurmaya yarayan su bazlı katman katman emme işlemleri için uygun bir uygulama olabilir. Katman katman montaj işlemi nanometre boyutunda ince film katmanlarını oluşturacak şekilde ardışık yüklü polielektrolit katı materyallerin yüklenmesini içerir (Şekil 3.27) [164].

Lifler 20-30 nm inceliğinde katmanla bağ oluşumu artan ve ham lifin daha sağlam olmasını sağlayan katmanlarla kaplanır. Katyonik pamuk yüzeyleri anyonik veya katyonik polielektrotlarla bu tekniği kullanarak başarılı bir şekilde kaplanmıştır.

Katman Katma kaplama tekniği kendi kendini temizleme, su iticilik ve biyosensör gibi çok fonksiyonlu tekstil yüzeyi geliştirmek içinde kullanılabilir.

Ali *et al.* [164], pamuk yüzeye polielektrolitlerin katmanlı oluşumunda pH, sıcaklık, polielektrolit konsantrasyonu daldırma süresi ve tuz ekleme gibi parametrelere işlemin hassas olduğunu açıklamışlardır.

Joshi *et al.* [165]**,** pamuklu kumaşı katyonik polielektrolit kitozan ve anyonik polielektrolit polysodyum-4-sitiren kullanarak katman katman yöntemi ile kaplamışlardır. Ürettikleri kumaş antimikrobiyel özellik kazanmış, bununla birlikte, kumaşın nefes alabilirlik ve esneklik özelliğini kaybetmediklerini açıklamışlardır.



Şekil 3.27. Katman Katman Kaplamanın şematik gösterimi

4. BÖLÜM: ÇOK FONKSİYONLU TEKSTİL MALZEMELERİ

4.1 Fonksiyonel Özellik Kazandırma Yöntemleri

4.1.1Antibakteriyel ve Antimikrobiyel Özellik

Tekstil ürünleri yapıları ve kullanıldıkları yerler açısından mikro organizmaların yaşaması ve çoğalması için uygun sıcaklık, nem ve besin maddesi sağlayan ortamlardır. Tekstil yapılarının arasına yerleşen mikro organizmalar tekstil ürününün kendisine ve kullanıcısına zarar verebilmektedir. Mikro organizmaların bu zararlarını;

1. Elyaf bozulması neticesinde mukavemet kaybı; sentetik kumaşlar, çadırlık kumaşlar, ağlar ve branda bezleri gibi,
2. Koku oluşumu ve lekelenme izleri; çoraplarda, iç çamaşırlarında ve duş perdelerinde,
3. Hijyenik problemler; medikal tekstillerde patolojik enfeksiyonlara neden olmaktadır.

Antimikrobiyel özellik kazandırılan tekstil ürünleri mikro organizmaların neden olduğu olumsuzlukları azaltmaya ve ortadan kaldırmaya yardımcı olmaktadır. Bu ürün gurupları mikro organizmaların enfekte olmalarının önüne geçilmesi, enfeksiyonların kontrol altında tutulması, mikro organizmalardan kaynaklanan koku ve lekelenme ve renk değişiminin önüne geçilmesi ve kalite kaybının engellenmesi amacı ile kullanılmaktadır. Fonksiyonel tekstil ürünleri arasında önemli bir yeri olan antimikrobiyal tekstiller gerek günlük kullanım alanlarında ve gerekse özel kullanım alanlarında önemli ölçüde pazar payı olan tekstil ürünleridir [166].

Bakterilerin üremesini ve gelişmesini engelleyen maddelere antibakteriyel maddeler denilmektedir. Bakterilere zarar veren maddelere baktericidal (bakteriosid) sadece bakterilerin üremesini engelleyen maddelere ise bakteriyostatik adı verilmektedir.

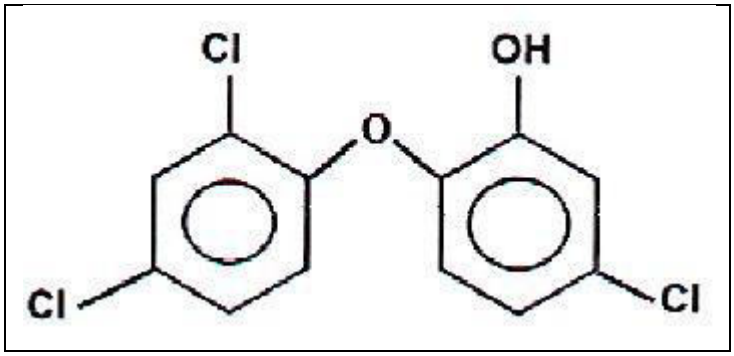
Antimikrobiyel tekstil ürünlerinin elde edilmesi;

1. Lif çekimi sırasında antimikrobiyel maddenin ilavesi
2. Tekstil yüzeyine antimikrobiyel maddenin sonradan püskürtme ve emdirilmesi
3. Nano kaplama yöntemi ile nano kompozitlerin oluşturulmasıyla sağlanabilir [167].

Tekstil yüzeyine antimikrobiyel maddenin bitim işlemleri ile sonradan püskürtme ve emdirme yolu ile antimikrobiyel özellik kazandırılması için çoğunlukla halojenleştirilmiş salisilik asit, anilid, orgonotin bileşikler, kuartemer amonyum bileşikleri, orgonosilikon amonyum tuzları gibi organik esaslı bileşikler kullanılmaktadır. Bunların yıkama dayanımları düşük olduğundan etkinlikleri zayıftır.

Yapay lif üretiminde lif çekimi sırasında antimikrobiyel maddelerin eklenmesi ile üretilen lifler antimikrobiyel lifler olarak adlandırılmaktadır. Triklosan (Şekil 4.1), kitozan ve gümüş başta olmak üzere çeşitli metal iyonları lif çekimi sırasıda eklenerek antimikrobiyel etki oluşturmaktadır.

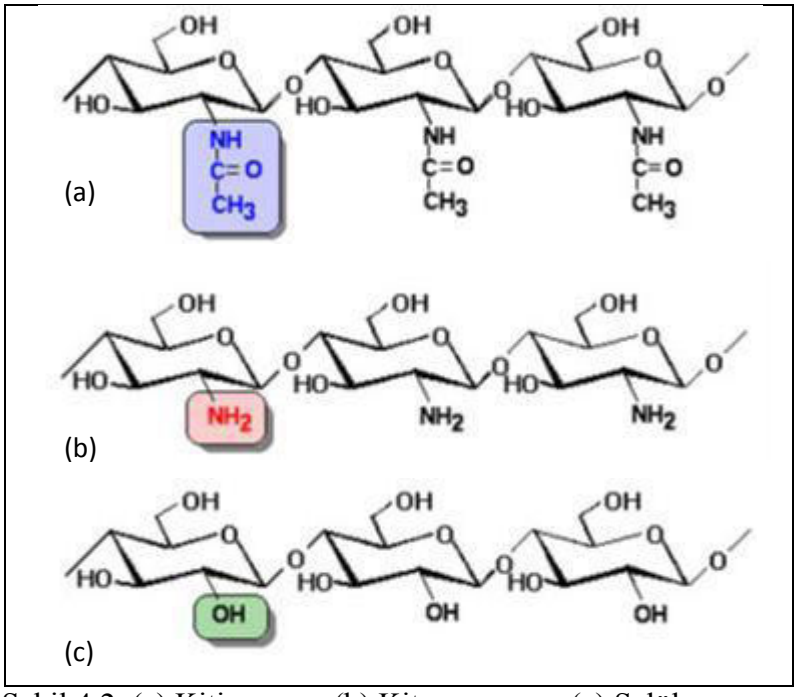
Lif çekimi sırasın da kullanılan trikloasan bileşiği Staphylococcusaureus, MRSA, e.. Coli ve Klebsilla gibi bir çok bakteri üzerinde etkilidir. Triklosan içeren endüstiriyel esaslı lifler; akrililik esaslı Biofresh ve Amicor lifleri, asetat esaslı Silfresh ve Microsafe lifleridir [167].



Şekil 4.1. Triklosan yapısı

Liflere antimikrobiyel özellik kazandıran diğer bir madde kitozandır. Kitozan omurgasız deniz kabuklularından, mantarlardan ve plaktonlardan elde edilen doğada selülozun ardından en yaygın bulunan ve yapısı selüloza benziyen kitin maddesinden elde edilmektedir. Kabuklar kurutulup öğütüldükten sonra NaOH ile işleme sokularak proteini uzaklaştırılır, ardından HCl ile muamele edilerek minarelden

uzaklaştırılmaktadır. Geride kalan pozitif yüklü amino grupları sayesinde negatif yüklü mikro organizma iyonlarını tutarak gelişimini engellemektedir[168]. Viskon liflerinin viskoz yönteminde kitozan katılması ile elde edilen Crabyon lifleri ve polinozik rejenere selüloz liflerinin çekimi sırasında kitozan katılması ile elde edilen Chitopoly lifleri ticari olarak bulunan antimikrobiyel liflerdir. Şekil 4.2 bunların yapıları gösterilmiştir.



Şekil 4.2. (a) Kitin yapısı (b) Kitosan yapısı (c) Selüloz yapısı

Antimikrobiyel lif eldesinde diğer bir madde metal iyonları eklenmesidir. Metal iyonları mikro organizmaların hem hücre zarına zarar vermekte ve büyümesini engellemekte hem de bakterilerin molekül yapısına zarar veren oksijen radikallerinin üretimini katalizlemektedir[167]. Antimikrobiyel özellik sağlamada metal iyonların en büyük dezavantajı deride alerjik etki bırakmasıdır. Endüstriyel olarak polyester lifine metal iyonları katılması ile Terital Saniwear, deniz yosunu ve gümüş metali ile birleştirilen lyocell lif olan SeaCell gibi çok sayıda ticari uygulaması bulunmaktadır. Tablo 4.1 antibakteriyel özellik sağlayan madde ve kullanıldığı lif türlerini göstermiştir.

Tablo 4.1. Antibakteriyel maddelerin çeşitli lifler üzerine uygulaması [169] uygulama B:bitim işlemi ile L- lif çekimi sırasında ekleme

Biosid	Lif	Uygulama	Ticari mi?	Yorum
Gümüş	Polyester	B/L	Evet	Yavaş salınımlı ve gümüş tükenebilir.
	Naylon	L	Evet	
	Yün	B	Evet	
	Rejenere selüloz	B	Evet	
Kuaterner Amanyum Bileşikleri	Pamuk	B	Evet	Kovalent bağlar Çok dayanıklı Olası bakteriyel direnç
	Polyester	B	Evet	
	Naylon	B	Evet	
	Yün	B	Hayır	
PHMB	Pamuk	B	Evet	Büyük miktarlarda ihtiyaç, potansiyel bakteri direnci
	Polyester	B	Evet	
	Naylon	B	Evet	
Triklosan	Polyester	B/L	Evet	Oldukça fazla ihtiyaç Bakteri direnci Zararlı atık Bazı Avrupa Ülkelerinde yasak
	Naylon	B/L	Evet	
	Polipropilen	L	Evet	
	Selüloz asetat	L	Evet	
	Akrilik	L	Evet	
Kitosan	Pamuk	B	Hayır	Düşük dayanıklılık
	Polyester	B	Hayır	
	Yün	B	Hayır	
N-halamin	Pamuk	B	Hayır	Rejenerasyon gerekir Klor atık
	Polyester	B	Hayır	
	Naylon	B	Hayır	
	Yün	B	Hayır	
Peroksiasit	Pamuk	B	Hayır	Rejenerasyon gerekli Düşük dayanıklılık
	Polyester	B	Hayır	

Çoğu kimyasal antimikrobiyel ajanların toksik ve zararlı etkisinin olmasından dolayı tekstil modifikasyonunda doğal maddeler tercih edilmiştir. İnorganik nano partikül uygulamaları ve onların nano kompozitleri iyi bir alternatif olacaktır ve sonuç olarak,

çok fonksiyonlu tekstillerin modifikasyonunda ve antimikrobiyel etki için yeni fırsatlar açabilirler.

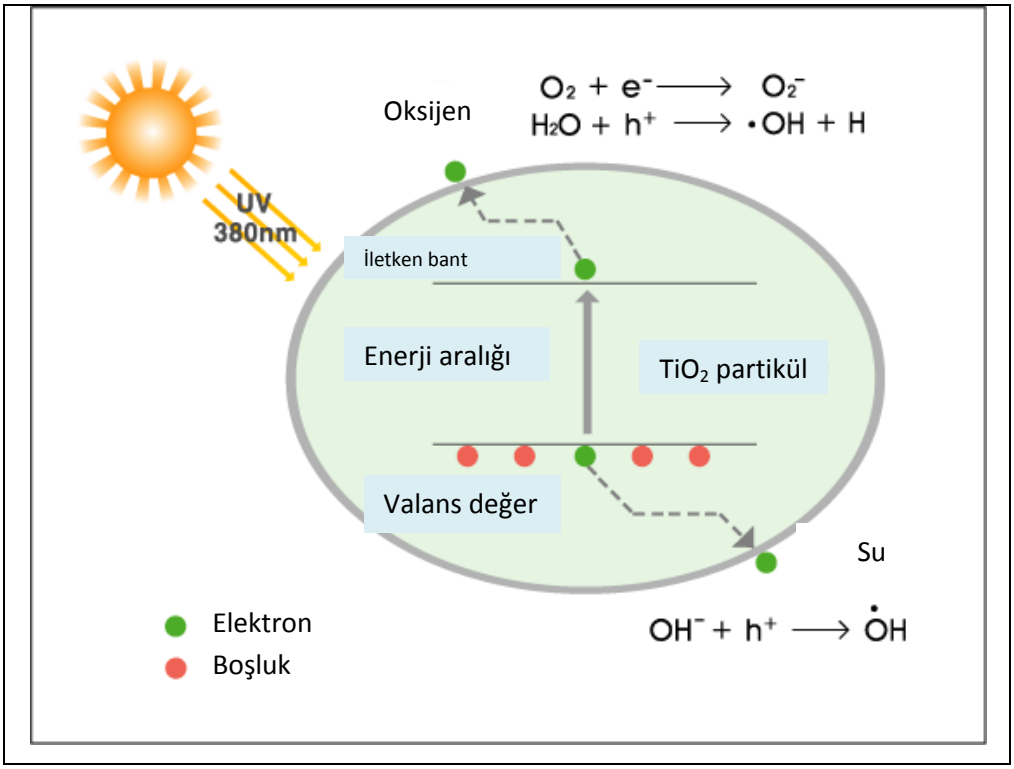
İnorganik aktif maddeler bazında nano yapılı malzemeler tekstil materyalleri üzerinde antimikrobiyel potansiyele sahip maddelerdir ve iki gruba ayrılabilir (Tablo 4.2);

1. İnorganik nano yapılı materyeller ve onların nano kompozitleri,
2. Organik taşıyıcı yüklü inorganik nano yapılar.

Tablo 4.2. İnorganik tabanlı nano yapılı antimikrobiyel ajanların sınıflandırılması

İnorganik nano yapılı materyeller ve onların kompozitleri							
TiO_2	Ag	Au	ZnO	Cu	CNT	Kil	Ga
Organik taşıyıcı yüklü inorganik nano yapılar							
Siklodekstrin yükleme			Nano ve mikro kapsül		Dendrimer nanokompozit		Lipozom Yük

TiO_2 nano partikülleri foto katalitik etkinliklerinden dolayı özellikle ilgi merkezi olmuştur. TiO_2 nano partiküllerinin bu özelliği sayesinde kendi kendini temizleme, antimikrobiyel ajan ve Uv koruma gibi birçok alanda uygulanabilir olmuştur. TiO_2 band boşluklarına nazaran fazla enerjili ışık tarafından TiO_2'nin ışıması TiO_2 yüzeyinde redoks tepkimlerini içeren elektron delik çiftlerini oluşturur. Sonuç olarak TiO_2 elektronları valans bandından iletim bandına atlar ve elektron (e^-) ve elektron boşluğu (h^+) çiftleri fotokatalitik yüzeyi oluşturmaktadır. Oluşan negatif elektron ve oksijen O_2^- birleştirilir, pozitif elektrik boşluğu ve su hidroksil radikallerini oluşturur. Çeşitli son derece aktif oksijen türleri karbondioksit ve su çıkararak hücrenin organik bileşiklerini oksitleyebilir (Şekil 4.3). Bu yüzden, titanyum dioksit koku molekülleri, bakteri ve virüs gibi havadaki yaygın organik maddeleri ayrıştırabilir [170].



Şekil 4.3. TiO2 nanopartikül çalışma usulü

Daoud ve ark.[171], Ph 1-2 aralığında sol-gel yöntemi ile elde ettikleri titanyum nano partiküllerine örme pamuk kumaşı daldırmak suretiyle elde ettiği antibakteriyel etkiyi incelemişlerdir. 20 nm kalınlığında ince film şeklinde elde ettikleri pamuklu kumaş hem Uv koruma sağlamış hem de bakterilere karşı etkili olmuştur.

Gümüş en yaygın olarak çalışılmış ve enfeksiyonlara karşı savaşan ve bozulmaları önlemede kullanılmıştır. Çoğu araştırmacı gümüş nano partiküllerinin anti bakteriyel ve çok fonksiyonlu özelliği üzerine odaklanmıştır. Bir çok yolla üretimi sağlanan gümüş nano partikülleri toksik olmayan ve dezenfekte işleminde toleransı olmayan bir nano partiküldür. Gümüş iyonları proteinlerin nükleofilik amino asitlerin kalıntıları ile reaksiyonu sonucu hücrelerin ölmesi ve protein doğal yapısının bozulmasını sağlar.

Radetic *et al.* [172], polyester ve poliamid kumaşları gümüş nano partiküllerle muamele etmeden önce korona işlemi ile yüzeyleri aktifleştirmişlerdir. Korona işlemi ile kumaşların ıslatılabilirliği artırılarak daha homojen bir şekilde gümüş nano partiküllerinin alınmasını sağlamışlardır. Sonuç olarak korona işlemine tutulan kumuşlar antibakteriyel etkileri iyileştirilmiştir.

Fonseca ve Johnstan [173], yün kumaş üzerinde değişik sıcaklık ve ph koşullarında hazırladıkları nanopaladyum partiküllerini 2 - 30 nm kalınlığında kaplamışlardır. Elde ettikleri yün kumaşları iki farklı bakteri ile deneyerek başarılı bir şekilde yünde antimikrobiyel etki elde etmişlerdir. Tablo 4.3 de inorganik nano yapılı maddelerin tekstil materyallerine kattığı fonksiyonel özellikler sıralanmıştır.

Tablo 4.3. İnorganik nano yapların tekstil materyallerine etkisi [168]

İnorganik Nano yapılı maddeler	**Özellikleri**
TiO_2	Anti bakteriyel, fotokatalit, kendi kendini temizleme, UV koruma, hidrofilik, süper hidrofobik, güneş pili
Gümüş	Antimikrobiyel, dezenfektan, elektrik iletken, uv koruma,
Zink Oksit	Antibakteriyel, uv koruma, süper hidrofobik, fotokatalitik
Bakır	Antibakteriyel, uv koruma, elektrik iletken
Kil	Antibakteriyel, alev geciktirici, uv absorplama
Altın	Antibakteriyel, mantar önleyici, elektrik iletken
Galyum	Antibakteriyel
Karbon Nanotüp	Antimikrobiyel, elektrik iletken, yanma önleyici, antistatik, kimyasal absorblama

Tekstil ürünlerine antimikrobiyel ve antibakteriyel özellik kazandırma yöntemleri uygulanırken, bunların etkinliğini belirlemek amacıyla çok çeşitli test standartları da ortaya çıkmıştır. Tablo 4.4 test standartlarını belirtmek amacıyla gösterilmiştir.

Tablo 4.4. Antimikrobiyel test yöntemleri

Standart no	**Standartın adı**	**Yöntem**
SN 195920-1992	Textile fabrics: Determination of the antibacterial activity: Agar diffusion plate test	Difüzyon agar metodu Yarı kantitatif yöntem
SN 195921-1992	Textile fabrics: Determination of the antimycoticactivity: Agar diffusion plate test	
AATCC 30-1993	Antifungal activity, assessment of textile materials: Mildew and rot resistance of textile materials	
AATCC 147-1993	Antibacterial assessment of textile materials: Paralel streak methods	
AATCC 90-1982	Antibacterial activity of fabrics, detection of: Agar plate method	
AATCC 174-1993	Antimicrobial activity assessment of carpets	
JIS L 1902-1998	Testing method for antibacterial of textiles	

AATCC 100-1993	Antibacterial finishes on textile materials: assessment of textile materials: parallel streak method	Kuantitatif yöntem (challenge test)
SN 195924-1983	Textile fabrics: Determination of the antibacterial activity: Germ count method	
XP G39-010-2000	Properties of textiles-Textiles and polymeric surfaces having antibacterial properties. Characterization and measurement of antibacterial activity	
JIS Z 2911-1992	Methods of test for fungus resistance	Bozulma testi (toprağa gömme)
ISO 846-1997	Plastics –Evaluation of the action of microorganisms	
ISO 11721-1-2001	Textiles –Determination of resistance of cellulose containing	
ASTM E2149-01	Standard Test Method for Determining the Antimicrobial Activity of Immobilized Antimicrobial Agents Under Dynamic Contact Conditions	
ISO 20743	"Textiles –Determination of the antibacterial activity of Antibacterial Finished products	

Tekstil ürünlerinde antimikrobiyel etkinliğin belirlenmesi için genel olarak difüzyon agar yöntemi (yarı kantitatif), kantitatif yöntem ve bozulma yöntemi kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan yöntem AATCC147 difüzyon agar yöntemi ve AATCC 100 kantitatif analiz yöntemidir [174].

AATCC 147, agar difüzyon test yönteminde, besi yeri içine önceden hazırlanmış olan bakteri konsantrasyonları dökülür ve daha sonra 25mm çapında numune kumaşlar yerleştirilir. Numune kumaşlar 37°C sıcaklıkta 24 saat bekletildikten sonra kumaş etrafında oluşan çap ölçülerek (inhibisyon zone çapı) numune kumaşın etkinliği mm cinsinden belirlenir [174].

AATCC 100 test metodunda tekstil numunelerinde bulunan antibakteriyal maddenin aktivite derecesini kantitatif olarak tayin etmek için uygulanmaktadır. Kantitatif değerlendirme tekstil ürünlerinde kullanılan antibakteriyal maddenin, bakteriler üzerinde etkili olup olmadığı hakkında önemli bilgiler vermektedir. Bu standartta numuneler yaklaşık alanı 1 cm^2 olacak şekilde kare olarak hazırlanır. Aynı büyüklükte kesilen numuneler 121 ^{O}C sıcaklık ve 1,5 atm basınçta 15 dakika süre bekletilerek steril hale getirilir. Test numunesi ile beraber, işlem görmemiş numune ve antimikrobiyal

aktivitesinden emin olunan bir kontrol numunesi beraber çalışılmalıdır. Ekimi yapılan numuneler 37 ^{0}C'de 48 saat bekletilir [174].

ASTM E2149-01 standardına göre yapılan shake flask metodu (dinamik çalkalama şişesi) nitel sonuç veren bir test yöntemidir. Bu test yöntemi, migrasyona uğramayan antimikrobiyal ürünlerle işlem görmüş kumasın, dinamik koşullar altında mikropların büyümesine karsı gösterdikleri dirençleri ölçmek için dizayn edilmiştir. Bu testte içinde numune kumaş bulunan solüsyonda başlangıç anındaki bakteri sayısı ile bir saatlik çalkalama sonucundaki bakteri sayıları oranlanmaktadır. Elde edilen oranın azalma yönünde olması numune kumaş ile yapılan çalkalama işleminin solüsyon içindeki ortalama bakteri sayısında azalmaya neden olduğunu göstermektedir [174].

Uluslararası Standart Organizasyonu ISO tarafından 2007 yılı Haziran ayında yürürlüğe konmuş olan bu standartta antibakteriyel bitim işlemi görmüş olan tekstil yapılarında (kumaş, dolgu malzemesi, iplik ve dokusuz yüzeyler dahil) kantitatif olarak antibakteriyel etkinlik belirlenmektedir. Antibakteriyel bitim işleminin organik, inorganik, doğal veya yapay olmasına ve bitim işleminin uygulama yöntemine bakılmaksızın tüm antibakteriyel bitim işlemleri bu standart kullanılarak test edilebilmektedir. Bu standartta tekstil materyali üzerindeki antibakteriyel etkinliğin belirlenmesi için üç ayrı metod önerilmektedir.

a) Absorbsiyon metodu: bakteri süspansiyonu numune üzerine doğrudan aktarılarak kumaşa emdirilir.

b) Transfer metodu: agar plate üzerine yerleştirilen bakteriler numune üzerine transfer edilir.

c) Baskı metodu: test edilecek bakteriler bir filtre üzerine aktarılır ve daha sonra numune üzerine baskı yöntemi ile aktarılır.

Testlerde kullanılan mikro organizmalar Staff aureous ve Klebsialle Pneumoniae olarak tanımlanmaktadır [174].

4.1.2 Antistatik Tekstiller

Elektronik tekstil (Antistatkik Tekstiller) veya e-tekstil algılama, iletişim, güç iletimi ve bilgi işlem cihazlarının kumaşa bağlanabilmesi gibi şeylere ve sensörlere izin veren bağlantı teknolojilerinin yeteneklerini içeren tekstil tabakalarına denilmektedir [175].

İnsanların elektronik aletlerle büyüdüğü ve geliştiği 19. Y.Y. sonunda, tasarımcılar ve mühendisler ışıklı ve motorlu kolye, kostüm ve şapka gibi bir dizi gelişimle takı ve giysileri elektrik akımı ile kombine etmeyle başladı. 1968 yılında New York' da Contemporary Craft müzesinde teknoloji ve giyim arasındaki ilişki odaklı vucüdü kaplama adında çığır açan bir sergi düzenlenmiştir. Elektro parlak parti elbisesi ve siren sesi çıkarabilen kemerle elektronik bir modanın öncüsü olan tasarımcı Diana Dew'in koleksiyonundaki çalışma oldukça dikkat çekici olmuştur. 1990'lı yılların ortasında Steve Mann, Thad Starner ve Sandy Pentland liderliğinde M.I.T. araştırmacılar timi giyilebilir bilgisayar olarak adlandırdıkları gelişimi başlattılar. Maggie Orth ve Rehmi Post gibi M.I.T. grubunda diğer araştırmacılar bilgisayar parçalarının daha yumuşak yüzeylere ve kumaşın içine daha ince nasıl birleştirilebileceğini araştırmaya başladılar. Aynı ekip iletken kumaşları ve elektronik devrelerin nakışı için de yöntem araştırmalarına başlamışlardır [175].

Doğal kaynaklı tekstil malzemelerinin elektriği iletmemesi, sentetik liflerin ham maddesi olan polimerlerin organik kombinasyonlarında elektrik akımını iletebilmesi için gerekli olan serbest elektronları sağlayamaması sebebiyle tekstil materyallerinin iletkenlik konusundaki nanoteknolojik çalışmalar yoğunlaşmıştır [176].

Tekstil kumaşlarının iletkenliğini değiştirme doğrultusundaki ilk yaklaşım metalik tellerin ve ince metalik bantların kullanımıdır. Metalik teller kumaş yapısı içerisine ağ gibi örülür ve kumaşa gerekli elektriksel özellikleri kazandırır. Kumaşın elektrik iletkenliği tel çapı ile kumaş yapısı içindeki tel yoğunluğu sayesinde kontrol edilir. Metot esas olarak son derece sınırlı esnekliği, artan ağırlığı ve son ürünün formuyla ilgili problemler tarafından karakterize edilen kumaşların üretimiyle sonuçlanmaktadır. İstenilen şekilleri oluşturmak için iletken kumaşlardan belirli desenleri kesmek zorunda kalınırsa örülen tellerin devamlılığı kesileceği için iletkenlik sabit kalamaz. Bununla birlikte bu metot sonuçta elektromanyetik koruma gibi özel uygulamalar için uygun iletken kumaşlar sunmaktadır [177].
Tekstil kumaşlarına metalik ipliklerin örülmesi dışında diğer bir yaklaşımda liflere herhangi bir ön modifikasyon yapılmaksızın kumaşlara antistatik madde emdirilmesi veya kumaşların iletken malzemelerle kaplanması olarak gösterilebilir.

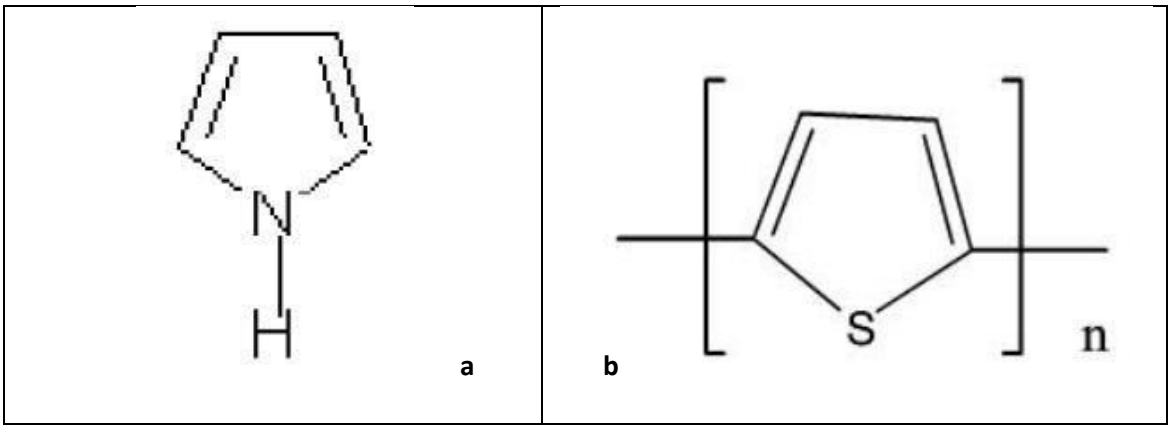
Kumaşlara antistatik malzeme emdirilmesi ile iletken malzeme elde edilir fakat, elektriksel özellikleri kararlı değildir ve iletkenlik yeterince yüksek değildir. Kumaşların

iletken polimerle kaplanmasında polipirol çoğunlukla kullanılmıştır. Bu yöntemde kaplama sırasında kumaşın yapısını etkilemekte iplik ve lifler bir birine bağlanmaktadır. Lif ve iplikler arasındaki hareket, kaplama malzemesinin sürekliliğini koparark elektrik akımının kesilmesine yol açmaktadır [178].

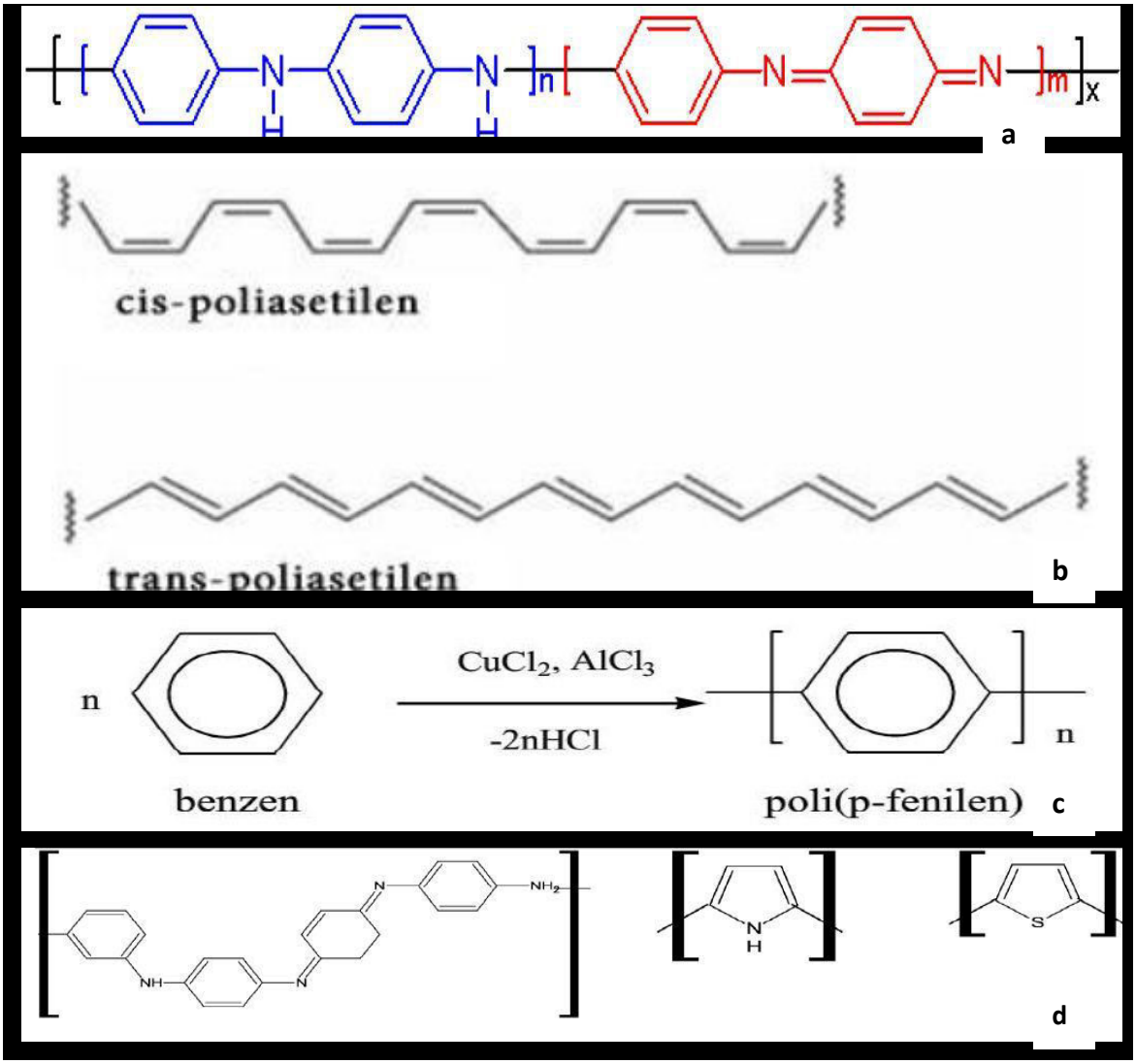
Tekstil yüzeylerine iletken özellik kazandırmanın diğer bir yolu da iletken liflerin kullanılmasıdır. Tekstil endüstrisinde kullanılan çoğu lifler elektriği iletmeyen liflerdir. Fakat karbon tabanlı lifler özellikle karbon nanotüpler yüksek elektrik iletkenliğine ve yüksek bir dayanıma sahiptirler.

Özellikle eriyikten çekme yöntemiyle elde edilen sentetik lifler gümüş ve bakır iyonlarının eklenmesi ile iyi bir elektrik iletkenliğine sahip lifler elde edilmektedir. Bu yolla üretilen lifler hem antistatik özellik kazandırmakta hem de antibakteriyel özellik göstermektedir. Bu gibi malzemelerin kullanılması doğaya zarar vermesi yüzünden ekolojik yöntem değillerdir [179].

Bu gibi dezavantajları yok edebilmek için araştırmacılar elektriksel olarak iletken polimerleri araştırmaya başlamışlardır. İletken polimerler pirol, polipirol, poliasetilen, polianilin, polifenilen ve politiyofendir [177]. Şekil 4.4 ve Şekil 4.5 de kimyasal yapıları gösterilmiştir.



Şekil 4.4. a. Pirol ve b. Politiyofen kimyasal yapıları



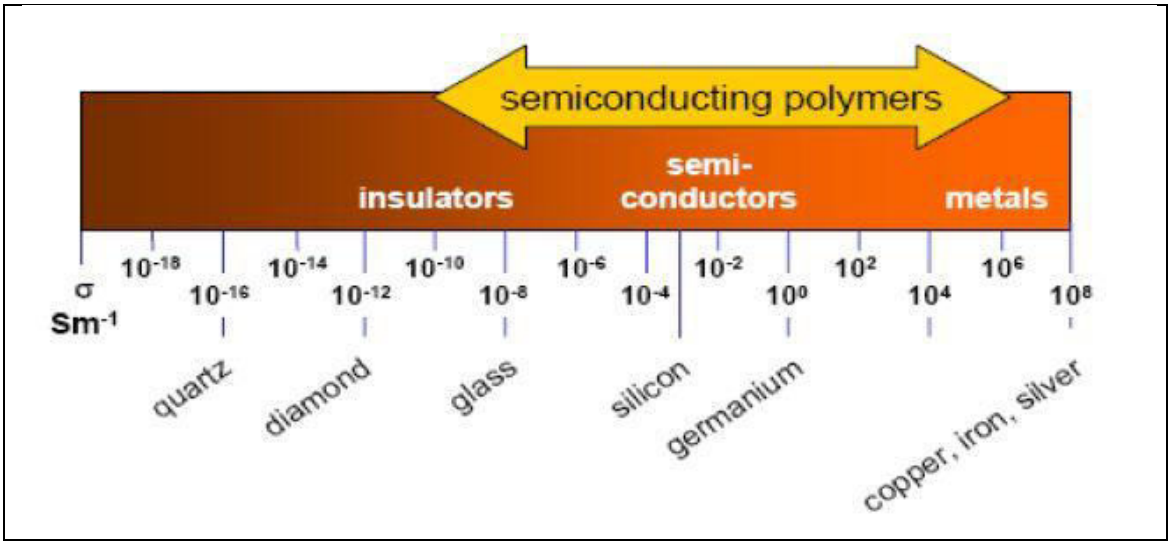
Şekil 4.5. a. Polianilin b. Poliasetilen c. Polifenilen ve d. Polipirol kimyasal yapıları

Bu iletken polimerler tekstilde kullanılacak polimerlerle kaplanabilir veya polimerlerle üretimi gerçekleştirilebilir. Bu tip polimerler yüksek iletkenlik, esneklik ve hafiflik gibi ayrıcalıklara sahiptir. Polianilin ve polipirol gibi polimerler çevre şartlarına dayanıklı, yüksek elektrik iletkenliği ve termal ve kimyasal olarak dayanıklı olmasından dolayı daha fazla çalışılan polimerlerdir [180].

Karbon hidrojenle birlikte doğada en çok bilinen elementtir. Lif yapısına nano ve mikro karbon partikülleri veya karbon lifleri eklenerek tekstil materyallerinin elektrik iletkenliği sağlanmaktadır.

Polimer olarak PAN oda sıcaklığında 10^{-9} - 10^{-10} s/m aralığında elektrik iletkenliğine sahiptir. Bu değerle PAN lifi yalıtkan olduğu söylenebilir. Ancak, PAN lifini karbon

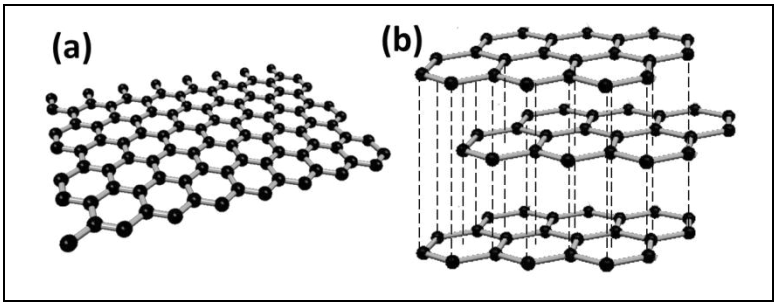
nano lifine dönüştüğünde, elektrik iletkenliği iletken olarak kullanılabilecek 10^4 - 10^5 s/m aralığına çıkar (Şekil 4.6) [181].



Şekil 4.6. Materyallerin elektrik iletkenliği

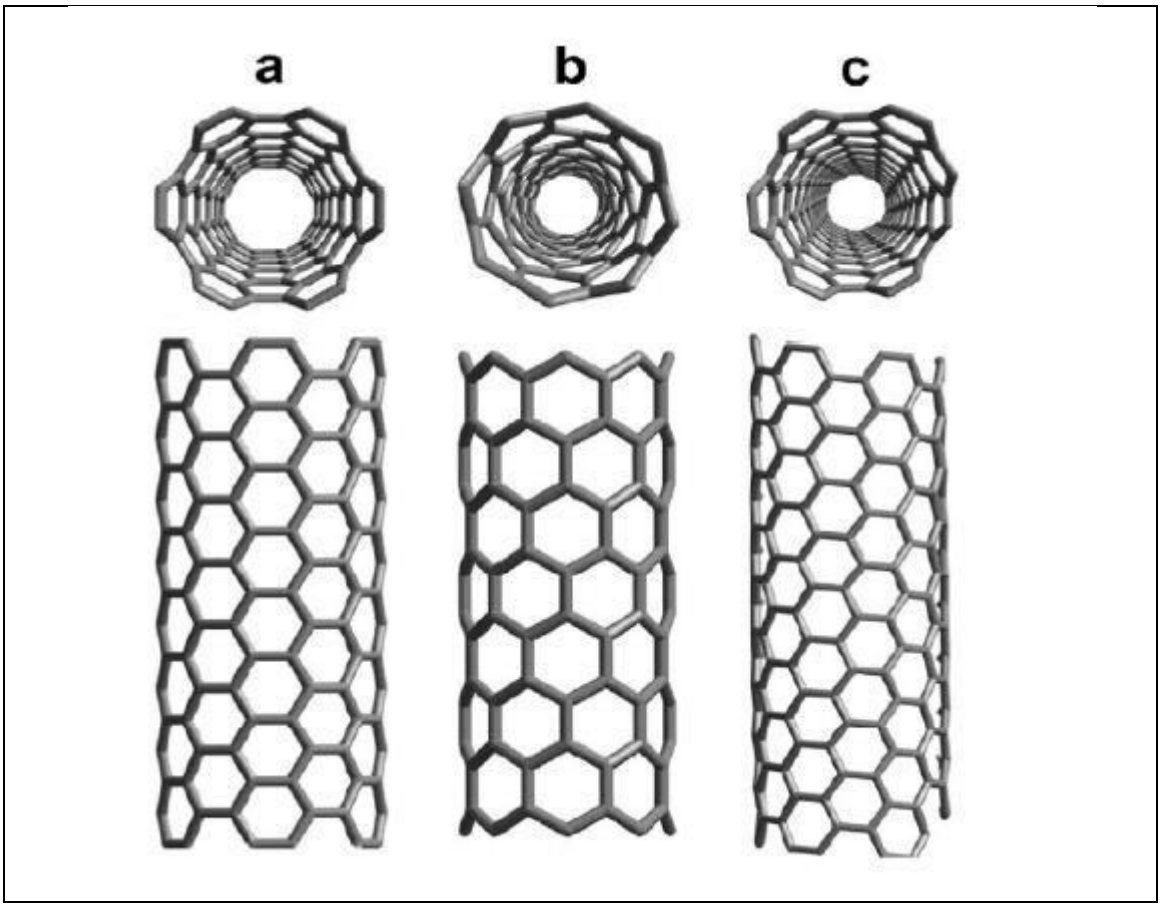
Agend *et al.* [182], elektrospun PAN lifinden ürettikleri karbon nanoliflerinin elektrik iletkenliğini 600 S/cm olarak tespit etmişler ve karbonizasyon sıcaklığının artması ile elektrik iletkenliğinin de arttığını belirtmişlerdir.

Tek bir düzlemde karbon atomlarının altıgen yapıda dizilmesiyle, bir atom kalınlığında oluşturdukları karbon allatropu yapıya grafen denir. Grafen silikondan 100 kat daha hızlı elektronları sayesinde süper iletken bir özelliğe sahiptir. Elektronların silikona nazaran sanki hiç kütleleri yokmuş gibi kolay hareket edebilmesi grafeni entegre devreler için alternatif bir malzeme haline getirmiştir. 2011 yılında ilk grafen içeren transistör IBM tarafından üretilmiştir. Böylelikle grafenin kullanılmasıyla yakın gelecekte ultra hızlı bilgisayarlar üretilebilecektir [183]. Şekil 4.7 de grafen ve grafit yapısı gösterilmiştir.



Şekil 4.7. a. Grafen yapısı b. Grafit yapısı

Karbonun diğer bir allatropu olan ve grafenin silindir biçimindeki haline karbon nanotüpler denir. Grafen tabakasının katlanma şekline ve açısına göre karbon nanotüpler adlandırılır ve bu yapılarına göre elektriksel iletkenlikleri değişiklik gösterir (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. a. Koltuk karbon nantüp b. Zig zag karbon nanotüp c. Kiral karbon nanotüp

Koltuk nanotüpler şekli ve yapdığı açı nedeniyle iletkenlik açısından metalik özellik gösterirken, zig zag nanotüpler yarı iletken özellik göstermektedir. Kiral nanotüpler ise iletken veya yarı iletken özellik gösterebilmektedir [184]. Tablo 4.5 de karbon nanotüplerin elektrik iletkenliği kıyaslaması gösterilmiştir.

Tablo 4.5. Karbon nanotüplerin elektrik iletkenliği kıyaslaması

Materyal	**Elektrik İletkenliği (s/m)**
Karbon nanotüp	$10^6 – 10^7$
Bakır	6×10^7
Karbon fiber - pitch	$2 – 8{,}5 \times 10^6$
Karbon fiber - PAN	$6{,}5 – 14 \times10^6$

Tekstil ürünlerinde elektriksel iletkenlik ölçümünde, farklı teknikler ve farklı cihazlar kullanılmaktadır. Tekstil ürünlerinde, genellikle iletkenliğin ölçümü, dört uç tekniği ve iki uç tekniği olmak üzere iki teknikle gerçekleştirilmektedir. Örneğin, iki uç tekniğini kullanarak kumaşların yüzey elektriksel direncini ölçen çalışmada, maksimum 20 megaohm değerine kadar ölçüm yapabilen multimetre cihazı kullanılmıştır. Bu teknikte, elektrotların ve örneğin boyutları önem taşımaktadır. İletkenlik ile örneğin direnci arasındaki bağıntı;

$$R = P.\frac{l}{A} \quad (1)$$

şeklindedir. Eşitlikteki p: ohm.metre (Ω.m) cinsinden özdirenci, l: metre (m) cinsinden uzunluğu, A: metrekare (m^2) cinsinden kesit alanını, R: malzeme direncini (ohm,Ω) belirtmektedir.

Cheng *et al.* [185], ise iletken kumaşların hacimsel özdirenci ve iletkenliğini Japon Endüstrisi standardı JISK 7194'de açıklanan dört uç tekniğine göre, Loresta-GP direnç ölçerini kullanarak yapmışlardır. Hacimsel özdirenç, enine kesitten belli bir akım geçerken, aralarında belli bir mesafe olan elektrotlar arasındaki potansiyel fark kaydedilerek ölçülmüştür.

$$P_v = R \times RCF \times t \quad (2)$$

$$P_s = R \times RCF \quad (3)$$

$$\sigma = 1 / P_v \quad (4)$$

P_v: hacimsel özdirenç, P_s: yüzey özdirenci, R: kumaş örneklerinin direnci (Ω), t: kumaş kalınlığı (cm), RCF: kumaşın özdirenç düzeltme faktörü, σ: kumaşın iletkenliği anlamına gelmektedir.

Kaynak *et al.* [186], yaptığı çalışmada iplik örnekleri, testten önce standart koşullar altında 24 saat tutulmuştur. Bütün deneyler bu koşullarda gerçekleştirilmiştir. 0,1g/tex'lik sabit bir ön gerilim uygulanırken, iplik örneklerinin elektriksel direnci Fluke83 (iki nokta arasında elektrik akımını ölçen araç) ölçülmüştür. Çalışmada, tekstil, iplik ve lifler için elektrik direnci, kütleye özgü direnç (R_S) olarak açıklamayı daha uygun olacağı belirtilmektedir. Kütleye özgü direnç özdirence ve materyalin yoğunluğuna bağlıdır:

$R_S = Pd$ (5)

$R_S = R.\ N.\ T / l \times 10^5$ (6)

R: direnç, l: örneğin uçları arasındaki uzaklık (cm), T: iplik ya da lifin lineer yoğunluğu (g/1000 m), N: iplik ya da lifteki uçların sayısı olarak gösterilmiştir [187].

4.1.3 Güç Tutuşurluk

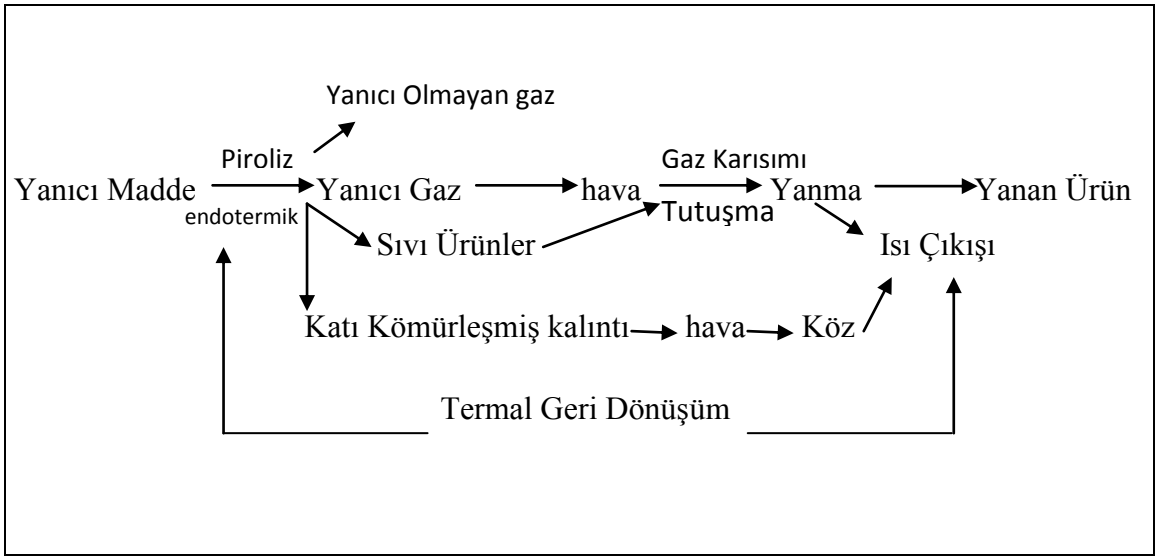
Yanma işlemi, bir alev kaynağı ile temas halindeyken tutuşmaya hazır olan bir madde ile oksijenin reaksiyonu olarak tarif edilebilir. Yanma, yanıcı maddenin tutuşma sıcaklığına ısıtıldığında oksijenle verdiği ekzotermik zincirleme reaksiyonudur. Yanma ısı ve ışık üreten hızlı oksidasyondur. İdeal yanmanın genel formülü;

$$C_xH_y + (X + Y/4)O_2 + ISI \longleftrightarrow X\ CO_2 + Y/2\ H_2O + ISI \quad (7)$$

Herhangi bir malzemenin yanma olayı 3 basamakta meydana gelir.

1. Ürünün ısınması,
2. Makromoleküllerin termik olarak parçalanması (piroliz),
3. Tutuşma ve yanmanın başlaması [188].

Yanıcı madde oksijenli ortamda tutuşma sıcaklığına kadar ısıtıldığı zaman alev alarak yanmaya başlayacaktır, yanma işlemi ortamda yanıcı madde ve oksijen kalmayıncaya kadar devam eder [189]. Şekil 4.9 yanma olayı şematik bir şekilde gösterilmiştir.



Şekil 4.9. Yanma Olayının Şematik Gösterimi

Piroliz moleküller arası birbirine bağlı olan bağları koparmak için işlemin ihtiyaç duyduğu pozitif enerji girdisi için gerekli olan endotermik işlemdir. Her bir bağı

koparmak için enerji farklı olmaktadır. Bazı kovalent bağların ayrışma enerjileri aşağıdaki tabloda verilmiştir (Tablo 4.6) [190].

Tablo 4.6. Kovalent bağların ayrışma enerjileri

Bağ	**Ayrışma enerjisi kjmol^{-1}**	**Bağ**	**Ayrışma enerjisi kjmol^{-1}**
C-H	340	H-l	297
C-C	607	C-F	553
C-O	1076	C-Cl	398
H-H	435	C-Br	280
H-F	569	C-l	209
H-Cl	431	C-P	515
H-Br	386	P-O	600

Limit Oksijen İndeksi (LOI), tutuştuktan sonra yanmaya devam eden malzemenin yanıcılığının ölçülmesinde kullanılmaktadır. Polimerlerin LOI değerleri, kimyasal yapıları ile ilgilidir ve bu değerler, yapıdaki oksitlenebilir atom ya da molekül gruplarının sayısı ile saptanır. Molekülde H-C oranı ne kadar yüksekse, yapı o kadar yanıcı olmaktadır. Uzun zincir yapısındaki doymuş hidrokarbonlar, aromatik yapılardan daha yanıcıdır [191].

Elyafın yanma davranışı termal geçiş sıcaklığı ve bir dizi termodinamik parametre ile sıklıkla tanımlanır ve etkilenir [192]. Bu tanımlar;

Camsı geçiş sıcaklığı (Tg): Termoplastik liflerin ilk yumuşama gösterdiği sıcaklık derecesidir. Malzeme ısıtılmaya başladığında, molekül zincirini oluşturan ünitelerin enerjisi büyür ve bu enerji molekül zincirini oluşturan ünitelerin hareketini etkiler. Sıcaklığın artmasıyla hızlanırlar, molekül zincirleri arası bağ kuvvetleri zayıflar zincirler birbirine göre daha bağımsız hale gelir. Sıcaklığın azalması ile ünitelerin dönme hareketi yavaşlar ve belli bir sıcaklıkta durur. Bu esnada atomlar sadece kendi ekseni etrafında dönme hareketi yapar. Bu sıcaklığa camsı geçiş sıcaklığı denir.

Erime sıcaklığı (Tm): Malzeme ısıtılmaya devam edilirse ünitelerin hızı artar ve molekül zincirleri yavaş yavaş tamamen bağımsız hale gelir. Erimeye ve sıvı gibi davranmaya başladığı sıcaklığa erime sıcaklığı denir.

Piroliz sıcaklığı (Tp): Malzemeyi oluşturan makromoleküller yapının termal olarak parçalanmaya başladığı sıcaklıktır.

Yanma sıcaklığı (Tc): piroliz sonucu oluşan gazların oksitlendiği ve yanmanın gerçekleştiği sıcaklıktır.

Kendiliğinden tutuşma sıcaklığı (Tsi): Malzeme ısıtılmaya devam edilirse piroliz sonucu ortaya çıkan yanıcı gaz karışımının konsantrasyonu ortamdaki oksijen ile reaksiyona girecek ve bir alev kaynağına gerek olmadan malzeme kendiliğinden tutuşacaktır.

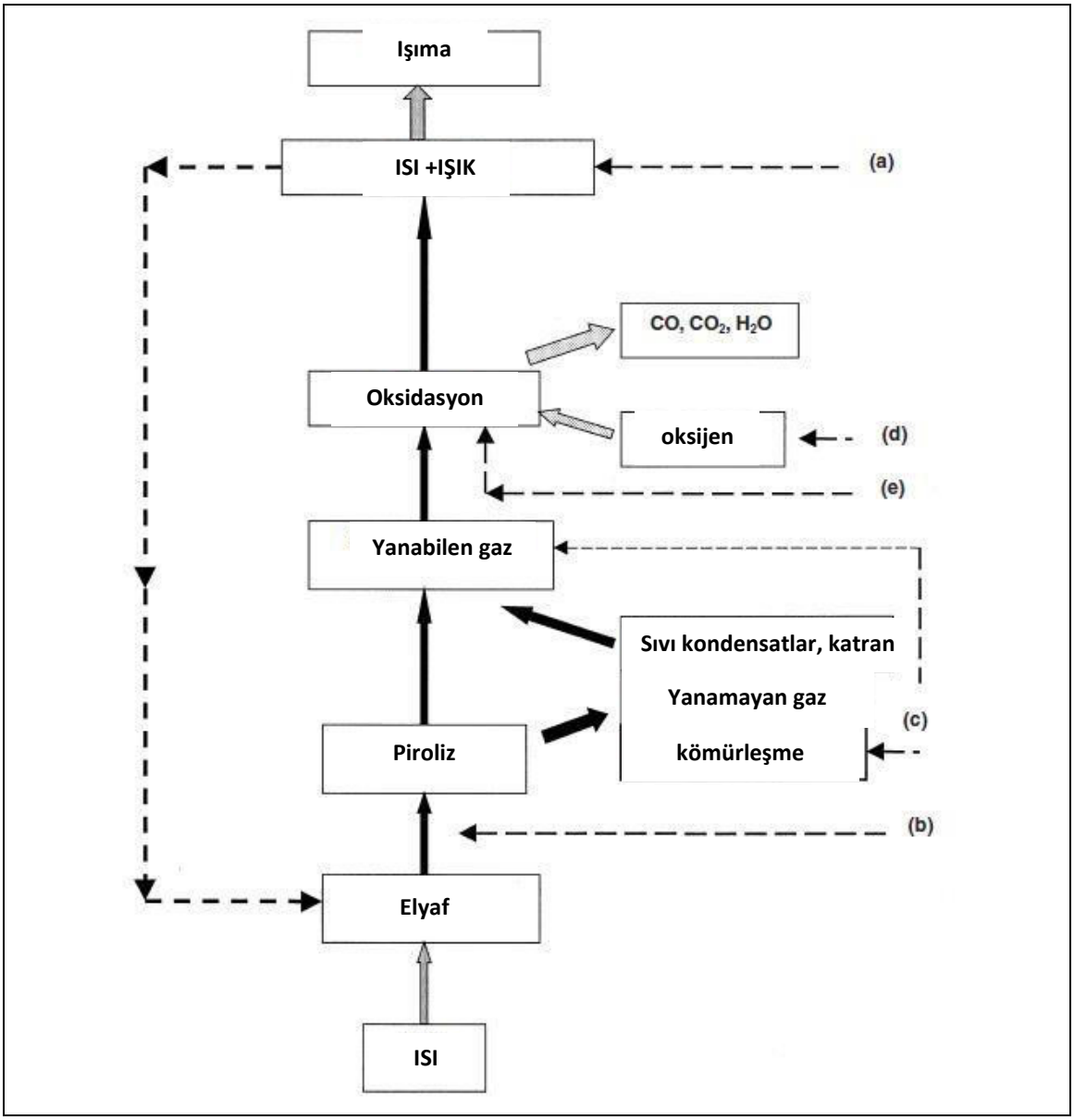
Yanma entalpisi (ΔH): Yanma işlemi esnasında malzeme ve reaktanlar aynı sıcaklık ve basınçta iken malzemenin entalpisi ile reaktanların entalpisi arasındaki farktır. Yanma esnasında ortama yayılan ısıdır [188]. Tablo 4.7 de sıkça kullanılan elyafların termal geçiş sıcaklıkları gösterilmiştir.

Tablo 4.7. Sıklıkla kullanılan elyafların termal geçiş sıcaklıkları [192]

Elyaf	**Tg, ^{o}C**	**Tm, ^{o}C**	**Tp, ^{o}C**	**Tc, ^{o}C**	**LOI, %**	**ΔH_C, Kjg^{-1}**
Yün			245	600	25	27
Pamuk			350	350	18.4	19
Viskoz			350	420	18.9	19
Naylon6	50	215	431	450	20-21.5	39
Naylon6.6	50	265	403	530	20-21.5	32
Polyester	80-90	255	420-447	480	20-21	24
Akrilik	100	>220	290	>250	18.2	32
Polipropilen	-20	165	470	550	18.6	44
Modakrilik	<80	>240	273	690	29-30	
PVC	<80	>180	>180	450	37-39	21
Akrilik oksit			≥640			45
Meta-aramid (Nomex)	275	375	410	>500	29-30	30
Para-aramid (Kevlar)	340	560	≥590	>550	29	

Şekil 4.10 da yakıt, sıcaklık ve oksijen bileşiklerini içeren tekstil maddelerinin yanma mekanizmasının gösterir. Bu mekanizmayı kesmek için 5 yöntem önerilmiştir ve alev geciktiricilik bir veya bir kaçı ile işlem görebilir.

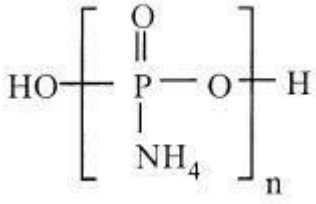
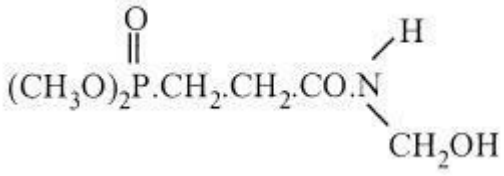
a. Isının ortadan kaldırılması: füzyonda yüksek ısı, bozulmada yüksek ısı, dehidrasayonda yüksek ısı (inorganik ve organik fosfor ihtiva eden maddeler ve aliminyum hidroksit veya alimüna hidaratla kaplama)
b. Ayrışma sıcaklığının artırılması: yüksek sıcaklık dayanımı barındıran lifler (aramidler gibi)
c. Yanabilen uçucu formları azaltılması, karbonlaşmanın artırılması: yün ve selüloz içinde fazla fosfor ve nitrojen ihtiva eden alev geciktiriciler veya yün için ağır metal komplekslerin kullanımı
d. Oksijene erişimi azaltma veya alevi zayıflatma: sıvı ve karbonlaşmayı teşvik eden geciktirici içeren su, halojen ihtiva eden geciktiriciler
e. Alev ile müdahalede kimyasallar ve/veya elyafın tutuşma sıcaklığının artırılması: halojen içeren alev geciktiriciler, antimon oksit kombinasyonu içeren geciktiriciler.



Şekil 4.10. Alev geciktirici işlemi ile geri besleme mekanizması olarak yanma

Güç tutuşur pamuklu tekstillerin tümü kimyasal karakteristiği, maliyetine ve yıkama işlemlerinde dayanıklılık derecesine bağlı olarak tekstil bitim işlemi ile kimyasalın sonradan işlenmesi ile üretilmektedir. Pamuk için yaygın olarak kullanılan güç tutuşur maddeler aşağıdaki Tablo 4.8 de verilmiştir [192].

Tablo 4.8. Pamuk için yaygın kullanılan güç tutuşur maddeler

Tip	Dayanıklılık	Yapı / Formül
Amonyum fosfat	Hiç veya az dayanıklı	
Diamonyum fosfat	Dayanıksız	$(NH_4)_2HPO_4$
Selüloz reaktif Metiloed fosfoamid	50 yıkamaya kadar dayanıklı	
Polimerik tetrakis	50 yıkamaya kadar dayanıklı	THPC – urea – NH_3
Klorlu parafin yağ	Orta dayanıklı	$C_nH_{(2n-m+2)}\cdot Cl_m$
Antimon/ Halojenler	Orta ve çok dayanıklı	Sb_2O_3 (or Sb_2O_5) + Decabromodiphenyl oxide or Hexabromocyclododecane + Acrylic resin

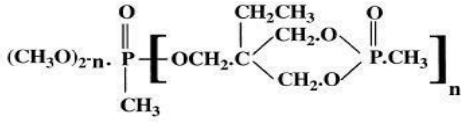
Doğal lifler içinde işlenmemiş haliyle yanmazlık özelliği en yüksek olan doğal elyaf yündür. %25'lere varan oksijen indeksine ve yaklaşık 680 ^{0}C gibi düşük yanma sıcaklığına sahiptir. Yapısında %8-16 arasında yüksek neme sahip olması, %3-4'lük sülfür içeriği, %15-16 gibi yüksek nitrojen ve % 6-7 gibi düşük hidrojen içermesinin sonucu olarak 570-600 ^{0}C de yüksek bir tutuşma sıcaklığına sahiptir. Organo-sülfür yapısı bir noktaya kadar alev geciktirici olmasıyla birlikte, disülfid içeren sistin bağları kolayca oksitlenebilir ve bu yüzden doğal alev geciktirici özelliği dengelenir. Bunun sonucu olarak okstilenmiş yünler doğal alev geciktirici olabilir [192]. Tablo 4.9 yün lifinin yanmaz alev geciktirici özellik kazanması için kullanılan maddeleri ticari isimleriyle birlikte belirtmiştir.

Tablo 4.9. Ticari ismi ile dayanaksız ve dayanıklı güç tutuşur yün lifleri

Ticari İsmi	Kimyasal yapı	Dayanıklılık
Antiblaze FSD	Amonyum Fosfat(APP) + amonyum bromid	Kuru temizleme
Antiblaze RD1	Fosforik asidin amonyum tuzu	-
Antiblaze LR3	%30 APP kaplama için	Kuru temizleme
Antiblaze LR4	%27 APP kaplama için	Kuru temizleme
Flovan BU	İnorganik amonyum, bromid	Kuru temizleme
Flovan CGN	Amonuyum asit fosfanat	-
Flammentin ASN	Amonyum fosfat	Kuru temizleme
Flammentin HM	%30 yün karışımlı amonyum tuzu	Kuru temizleme
Flammentin KRE	Organik fosfor-nitrojen yapı	-
Flammentin MCFC	Çapraz bağlı silikon + fosfor ve azot içeren yapı	40 ^{0}C su emme, kuru temizleme
Flacavon RNEU	Organik fosfor ve azot içeren yapı	Kuru temizleme

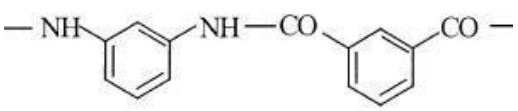
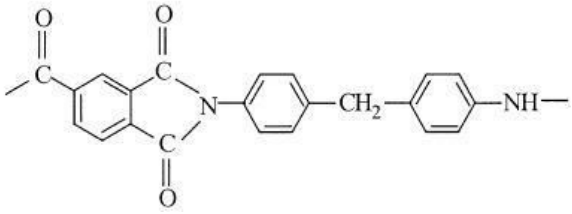
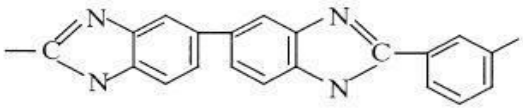
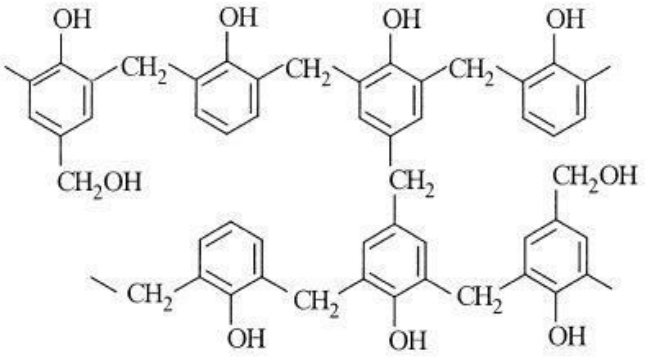
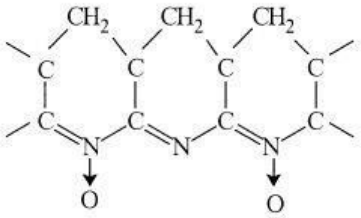
Polyester, poliamid, poliakrilik ve polipropilen eğer uygun bitim koşulları mevcut ise orta dayanıklı ve dayanıklı güç tutuşur sentetik elyaf olmaya her zaman uygundur. Sentetik liflerin üretimi sırasında güç tutuşur maddelerin ilave edilmesiyle veya lif oluşumundan sonra kaplama yöntemlerini kullanarak güç tutuşur elyaflar elde edilebilir. Lif üretimi sırasında eklenecek olan güç tutuşur maddeler ile daha dayanıklı yapıların elde edilmesi mümkündür. Aşağıdaki Tablo 4.10 da sentetik elyaf ve karışımları için kullanılan güç tutuşur maddelerin ticari adı ve yapıları ile birlikte hangi elyaf ve karışımında uygulandığı gösterilmiştir [192].

Tablo 4.10. Sentetik elyaf güç tutuşurluk maddeleri

Ticari adı	Kimyasal yapı	Kullanılan elyaf
Antiblaze CU		Polyester, poliamid ve polipropilen
Aflammit PE	Halkalı oligomerik fosfat yapısı	Polyester
Aflammit NY	Organik nitrojen ve sülfür yapısı	Poliamid
Flacavon AM	Nitrojen ve sülfür içeren yapı	Poliamid
Flacavon AZ	Organik fosfor yapısı	Polyester
Flacavon H12/10	Organik fosfor ve nitojen içeren yapı	?
Flacavon H14/587	Amonyum oksit+ bromin yapısı+binder	Polyester/ pamuk karışımı
Apex flameproof 334	Organohalojen yapı	Polyester
Apex flameproof 1510	Organohalojen yapı	Polyester, poliamid
Flame out PE-60	Organohalojen yapı	Polyester
Flame out PE-19	Halkalı fosfor yapı	Polyester
Flame out N-15	Organik nitrojen yapı	Poliamid
Guardex PFR-DPH	Organohalojen-fosfor yapı	Polyester, poliamid, polipropilen
Guradex FR-MEHN	Organofosfor yapı	Poliamid
Flame Gard PE	Organofosfor yapı	Polyester
Flame Gard 908	Organik nitrojen yapı	Poliamid

Sonradan bitim işlemi ile yapılan güç tutuşurluk apreleri ağırlığın %80'ni etkilemektedir. Bu nedenle yüksek LOI değerine sahip aromatik yapılı liflerin önemi ortaya çıkmıştır. PBI ve poliaramid lifler yüksek ısıl dirençte ve güç tutuşur lif olarak kullanımı araştırılmıştır. Bu liflerin dokusuz yüzey olarak veya tekstil özelliklerinin daha az arzulandığı karışımlı yapılarda kullanımı uygundur. Yüksek modül ve yüksek ısıl dirençle birlikte yanmaz olarak üretilebilen lifler aşağıdaki Tablo 4.11 de verilmiştir [192].

Tablo 4.11. Güç tutuşur lifler ve kimyasal yapısı

Tip	Kimyasal Yapı	LOI (%)
Poliaramid (nomex)		30
Poliamid-imid (kermel)		30
Polibenzimidazole (PBI)		41
Novoloid (Kynol)		36
Karbonize akrilik(Panox)		55

Özellikle 2000'den sonra yapılan çalışmalarda, daha az maliyetli ve çevre dostu güç tutuşur maddelerin üretimi üzerinde durulmuş, halojen içermeyen güç tutuşur madde kullanımı geliştirilmiş ve penta- ve oktabromdifenil eterin kullanımı yasaklanmıştır. Yapılan son araştırmalarda yeni yöntem olarak plazma işlemi ile yüzey modifikasyonu, mikrokapsül uygulamaları ve nanoteknolojik yöntemler öne çıkmıştır [193].

Bazı nano yüzeyli materyaller güç tutuşurluk özelliğine sahiptirler. Yanıcı bir ürün için bu alev önleyici materyallerin kullanımı güç tutuşurluk bitim işlemleri açısından yeni

bir alan oluşturmuştur. Nano yüzeyli bu materyallerin kendilerine özel boyutları ve yapısal etkileri ile güç tutuşur ürünler elde etmek mümkündür. İnorganik-organik hibrit (IOH) nano parçacıklar, ateşlendiğinde kendini söndürebilme yeteneğine sahip, alev oluşumunu sınırlayan, düşük duman ve toksik gaz emisyonları sağlayan alev itici polimerlerin gelişmesine olanak sağlamıştır [193].

Yapılan çalışmalarda nanokillerin güç tutuşurluk özelliklerini geliştirdiği ortaya çıkmıştır. Aktif kil, TiO_2, SiO_2 ve boroksosiloksans gibi birçok nano bileşik polimerlerin güç tutuşurluk özelliklerini geliştirmede kullanılmaktadır [193].

Polipropilen lifleri tam alifatik yapıları ve hızlı bozunma oranları nedeni ile çok hızlı yanarlar ve alev almaları kolaydır. PP lifleri LOI değeri yaklaşık %17 - %18 aralığındadır. Bu nedenle PP liflerinin güç tutuşurluk elde edilmesi önem kazanmıştır. Günümüzde SiO_2 nano partikülleri ile kompozit malzemelere güç tutuşurluk kazandırılabilmiştir. Aşağıdaki Tablo 4.12 de nano-SiO_2 partikülü ile işlem görmüş PP lifinin LOI değerini vermiştir. PP lifi içerisindeki nano-SiO_2 oranı arttıkça limit oksijen indeksinin arttığı gösterilmiştir [194].

Tablo 4.12. PP/SiO2 liflerinin LOI değerleri

Nano-SiO_2 oranı (%)	LOI değeri (%)
0	18
0,3	20
1	21
3	22

Nanokil ile PP lifi nanokompoziti ile yapılan çalışmalarda nanokilin PP lifine güç tutuşurluk ve daha dayanıklı bir yapı sağlandığı bulumuştur. Katman katman kaplama yöntemi ile tüm liflere ince film olarak kaplanabilen nanokil düzenli yapısı sayesinde sadece güç tutuşur olarak değil ayrıca yüksek performanslı lif olarak da kullanılmaktadır.

Karbon nanotüpler konveksiyonel güç tutuşurluk maddeleri ve nano kil için ilginç bir alternatiftir. %3 ve daha düşük karbon nanotüp yükleme oranında çok geniş polimer aralığında tutuşma sıcaklığını arttırdığı açıklanmıştır. PMMA polimerine %0,5 oranında tek katmanlı bir karbon nanotüp eklenmesi bile PMMA 322 ^{0}C de tutuşma sıcaklığını 37 ^{0}C artırarak 359 ^{0}C'ye çıkarmıştır [195].

Güç tutuşurluk elde etmek için nanokil ve karbon nanotüplerinin kullanımı yanında metal oksit, silika ve polihedral oligomerik silsesquooxane (POSS) nano partikülleride kullanılmaktadır [196].

Polimerin içine POSS nanopartikülünün eklenmesi polimer eriğinin mekanik özelliklerini ve viskozitesini değiştirir. Bunun yanında, tutuşma sıcaklığını önemli derecede artırır [196].

Laoutid *et al.* [196], TiO_2 ve Fe_2O_3 nano partiküllerinin PMMA'nın termal kararlılığını ve yanmazlığı üzerinde etkilerini araştırmıştır. %5 gibi küçük bir oranda TiO_2 ve Fe_2O_3 nanopartiküllerini PMMA nanokompozit yapısı üzerinde LOI değerini incelemiş ve nanopartikül oranı arttıkça LOI değerinin arttığını açıklamıştır.

Güç tutuşurluk işleminin değerlendirilmesinde göz önünde bulundurulan çok sayıda özellik söz konusudur. Materyalin cinsi ile ilişkili yanma davranışı, materyalin bulunuş şekli, materyalin yüzey yapısı, alevin çıkış kaynağı vb. değişkenlere bağlı olarak geliştirilen çok sayıda test metodu, standartlarda yer almaktadır. Bu standartlardan en çok kullanılanları malzemenin bulunuş konumuna göre; dikey yakma testi (DIN 54336), havlı ve havsız yer döşemeleri için dikey yakma testi (DIN 54332), yatay yakma testi (DIN 54333), 45°lik eğik yanma testi (DİN 54335), yanmanın kaynağına bağlı olarak sigara test yöntemi (BS 5852, kısım 1) bütan gaz testi (BS 5852, kısım 2) yanma için ortamda gerekli olan oksijen miktarının tespiti için LOI (Limited Oxygen Index) testi (ASTM D 2863-00), yanma sırasında açığa çıkan toksikliğin belirlenmesinde kullanılan toksisite testi (ISO 5659) sayılabilir. Bunların dışında da çok sayıda ve her ülke standardında yer alan güç tutuşurluk testleri bulunmaktadır. Güç tutuşurluk testleri hangi yönteme göre yapılırsa yapılsın genel değerlendirmede göz önünde bulundurulması gereken konular; tutuşturma kaynağı uzaklaştırıldıktan sonraki yanma süresi, alevli yanma bittikten sonraki içten yanma süresi, test sonunda oluşan kömürleşme boyu ve alanı, yanmanın ilerleme hızı, damlama olayı, gaz veya duman çıkarma durumudur [193].

4.1.4 Güzel Koku Yayan

Günümüzde kozmetik ürünlere verilen önem, insanoğlunun gelir düzeyinin artmasıyla ilerleme göstermektedir. Özellikle son yıllarda modanın öncüleri olan bazı firmalar, kendi markalarıyla koku üretmekte ve satmaktadırlar. Ayrıca bu kokuların kendi tasarladıkları kıyafetlerin kumaşları içerisinde hapsolmasını ve her an bu kokuyu yaymasını istemektedirler [177].

Koku maddeleri uçucu özelliklerinden dolayı tekstil materyaline direk olarak aplike edilememekte ve ısı, nem ve diğer dış etkenler nedeniyle buharlaşarak uzaklaşmalarını önlemek amacıyla polimerik duvar materyali içerisine kapsüllenmektedirler. Koku maddesini hapseden kapsüller tekstil materyaline aplike edildikten sonra sıcaklık, pH, nem, mekanik etki vb. Etkenler neticesinde kırılarak hapsettikleri bu koku maddesini dışarı salmaktadır [197].

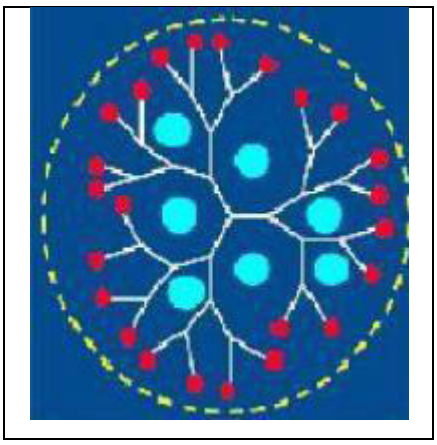
Kumaşın içine kapsüllenmiş lavanta, gül, narenciye veya vanilya kokularının aplike edilmesinin fiziksel ve duyusal doğanın olduğu kadar önemli psikolejik ve duygusal ihtiyaçları karşılamak içinde iyi bir yol olduğu kanıtlanmıştır. Bu tip kumaşlar aroma terapik kumaşlar olarak adlandırılmıştır. Aromaterapi ve aroma terapik tekstillerin günlük yaşamda sağlığını korumak isteyen insanlar için ilk seçenek olduğuna ve yakın gelecekte moda haline geleceğine inanılmaktadır [198].

Bauchbauer ve arkadaşlarının tek bir aramo kimyasalını ve uçucu bir yağı farelere koklatarak etkileri üzerinde çalışmışlardır. 44 kimyasalın ve esansın insan üzerinde sakinleştirici etkisini bulmuşlardır. Aşağıdaki Tablo 4.13 de çeşitli kokuların insanlar üzerinde etkisini vermektedir [198].

Tablo 4.13. Uçucu yağların insan üzerinde etkisi

Etki	Uçucu yağ
Merak-kaygı	limon, papatya, gül, yasemin, karanfil
Yas	gül
Dürtü-tahrik	Kafur, balsam yağı
Sinirli	Ylang yağı, sarı papatya
Alerji	Balsam yağı, yasemin, papatya
Perişanlık	Fesleğen, nana
Güvensizlik	Lavanta
Gerginlik	Vanilya, yasemin, lavanta, melisa yağı
Bunalım	Limon, lale, gül, lavanta, yasemin, reyhan
Sinir Bozukluğu	Lavanta, yasemin, papatya
Cinnet	Yasemin, çam
Yalnızlık	Yasemin, çam, biberiye

Kontrollü koku salınımı işlemi mikrokapsülleme ile yapılacağı gibi dendrimer teknolojisi ile de gerçekleşmektedir. Dendrimerlerin içindeki boşluklar küçük misafir molekülleri bağlamak için kullanılabilir. Aşağıdaki şekilde dendrimer dalları arasında misafir moleküller için boşluklar bulunmaktadır. Basit çözgenler ve aynı zamanda daha büyük moleküllerde dendrimerler (Şekil 4.11) tarafından kapsüllenebilmektedir [199].



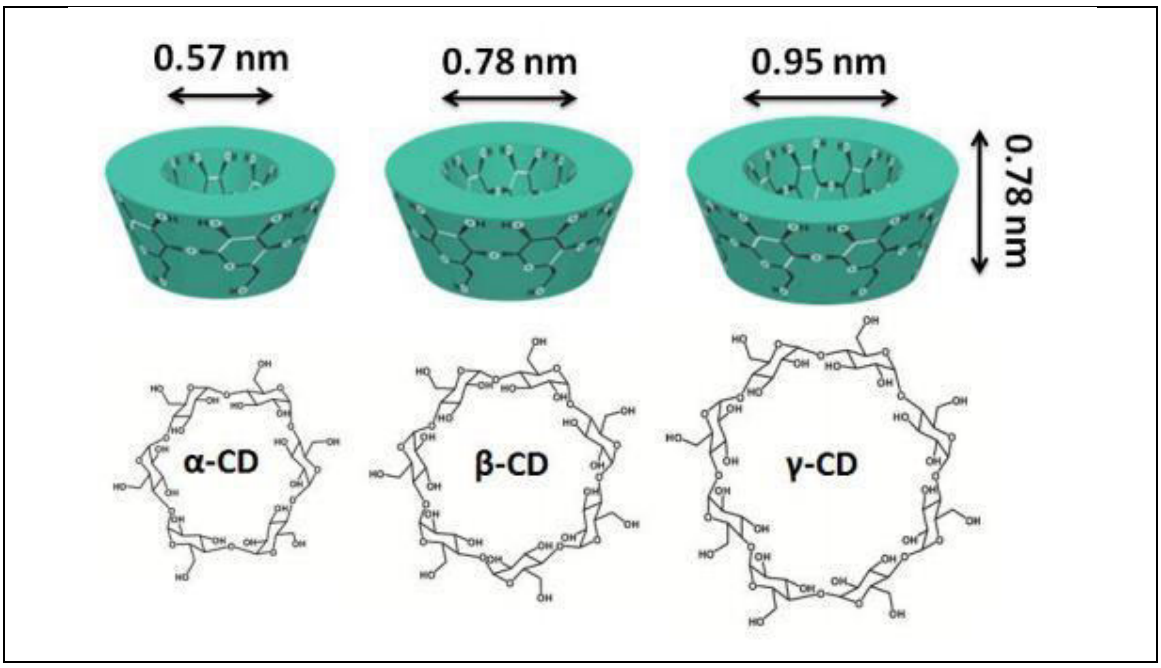
Şekil 4.11. Dendrimerlerin ve hiperdallanmış polimerin misafir molekülü kapsüllemesi

Sigma Aldrich firmasına ait amin uç gruplarına sahip PAMAM dendrimerleri pamuk lifine aldehit gruplar üzerinden bağlanması gerektiğinden pamuk liflerinin alkol grupları oksidatif madde ile yükseltgenerek aldehit gruplarına dönüştürülür. Koku aplikasyonu

1:20 flotte oranında hazırlanarak pamuklu kumaşa emdrilir. Bu sayede daha uzun süre kokunun pamuklu kumaşta kaldığı kanıtlanmıştır [199].

Kontrollü ve güzel koku salınımını sağlayıcı diğer bir madde ise siklodesktrinlerdir (cd). Cd'ler yapılarındaki iç boşlukta organik bileşikleri depolayarak inklüzyon kompleksleri oluştururlar, böylece bir kaç fonksiyonel özelliği birden taşıyabilirler. Cd'ler bir çeşit oligosakkarittir ve nişastanın transglikozilas enzimi ile enzimatik parçalanması sonucu elde edilir [200].

Cd'ler halka şeklindedir ve C6 atomunun C2 ve C3'deki hidroksil gruplarına göre rotasyon yapabilmesinden ötürü Cd boşluğu sona doğru daralmaktadır. Glikoz halkalarının sayısına bağlı olarak şekilde gösterildiği gibi farklı iç çaplara sahip olabilirler (Şekil 4.12).



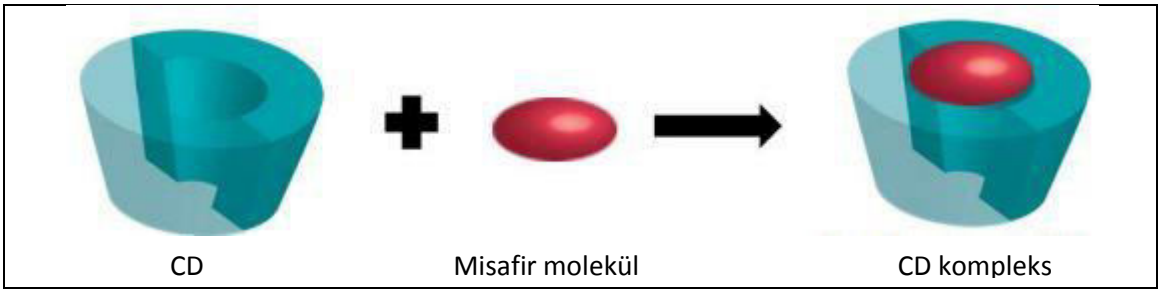
Şekil 4.12. Glikoz halkalarının sayısına bağlı olarak Cd iç çapları

Polar ve hidrofilik bir dış yüzeye ve hidrofobik bir iç yüzeye sahip olmalarından dolayı cd'ler hidrofilik ortamda hidrofob bileşiklere ev sahipliği yapabilmektedir. Bunun sonucu olarak birçok organik bileşik ile kompleks oluşturabilmektedir.

CD tarafından tutulan küçük moleküllü maddelerin buhar basıncının azalması, bunların depo etkisi göstererek uzun süre tutulmasını sağlamaktadır. CD kullanımı sayesinde bunlar kumaş üzerinden çok az miktarda buharlaşmakta ve uzun sure etkili olmaktadırlar. Koku güzelleştirici olarak kullanılan parfüm yağlarında bu uygulama yaygınlaşmaktadır. Bir yandan kumaştan güzel koku çıkarken diğer yandan kumaşın

kullanımı sırasında insan vücudundan çıkan ter ve yağ, CD'nin hidrofob boşlukları içinde maskelenmektedir. Lif içine nüfuz etmeyip CD içinde tutulan kir yapısı, normal bir yıkama işlemi ile kolayca uzaklaştırılabilmektedir [200].

Cd'ler uygun polerite ve boyutta konuk molekülleri içine alıcı komplekslerdir. Kompleksin ana itici gücü hidrofobik misafir moleküller ile su moleküllerinin yer değiştirmesidir. Cd'lerin apolar boşluğu içinde, entalpisi yüksek zayıf apolar bağlı su moleküller vardır; hidrofobik apolar misafir molekül eklendiğinde yüksek entalpili su molekülleri ile misafir molekülün yer değiştirmesine yol açar. Böylece, apolar-apolar bağ oluşur ve Cd halkasındaki yükün azalmasıyla daha istikrarlı enerji elde edilir. Kompleks içermesi dinamik bir süreçtir ve ne kovalent bağlar kırılır ne de yeni kovalent bağlar oluşturulur. Hidrofobik misafirlerin yüksek çözünürlüğü, yüksek termal dayanım, kontrollü koku ve ilaç salınımı gibi bu yöntemin avantajları vardır [201]. Şekil 4.13 de Cd yapısı ve misafir molekülün yerleşimi görülmektedir.

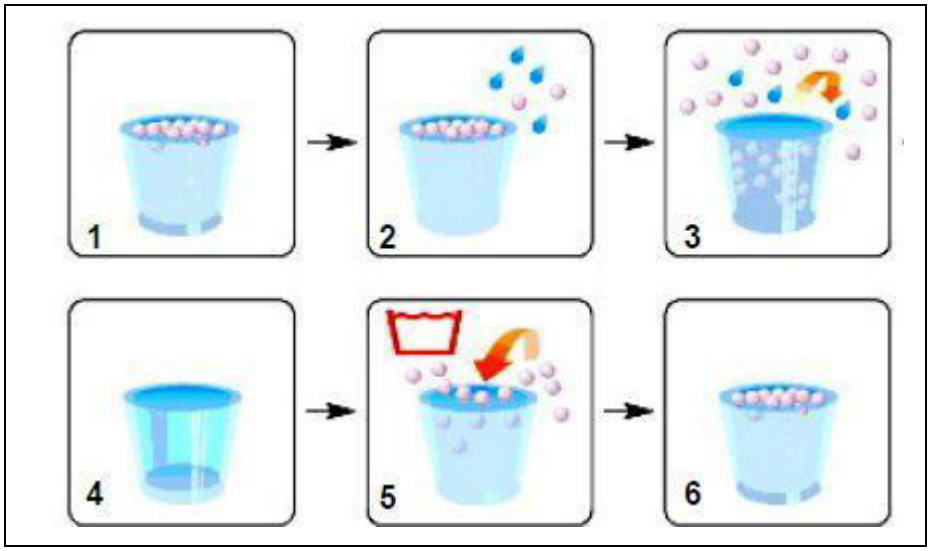


Şekil 4.13. Cd ve misafir molekülün şematik görünümü

Cd molekülü kullanarak güzel koku oluşturan tekstil yüzeyleri ticari olarak piyasada bulunmaktadır. Bunların en önemlisi Cyclofresh ürünüdür. Bu üründe Cd'nin kullanımının iki amacı bulunmaktadır;

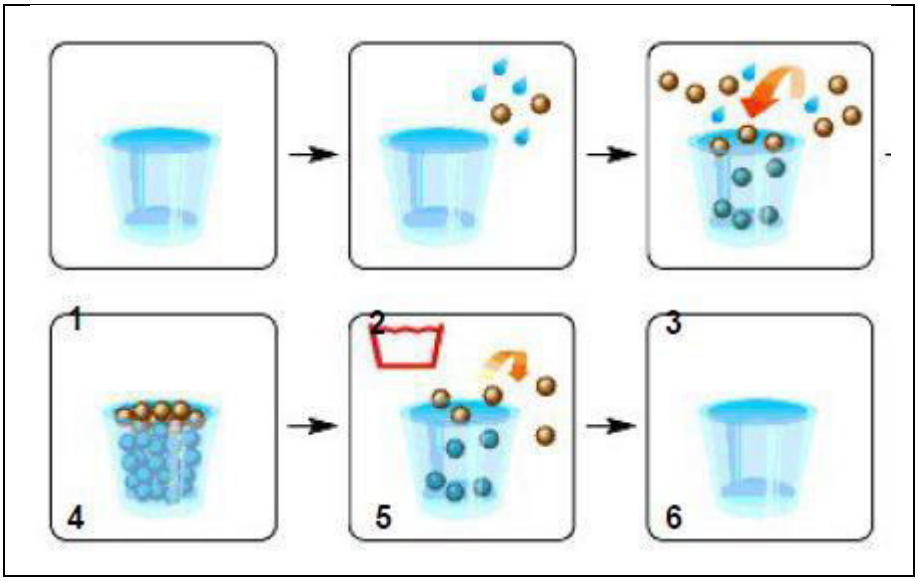
1. Güzel kokuları daha sonra açığa vermek için depolamak
2. Terin rahatsız edici koku salmasına neden olan organik molekülleri hapsetmektir.

Güzel kokuları açığa verme işlemi mekanizması; kişi terlemeye başladığında su molekülleri dış yüzü hidrofilik olan Cd yüzeyine etkileşime girerek Cd'nin iç yüzeyinde bulunan güzel koku moleküllerine baskı yapar ve dışarı güzel koku moleküllerinin yayılmasını sağlayarak çalışır. Aşağıdaki Şekil 4.14 de çalışma mekanizması verilmiştir [202].



Şekil 4.14. Cyclofresh güzel koku yayma mekanizması

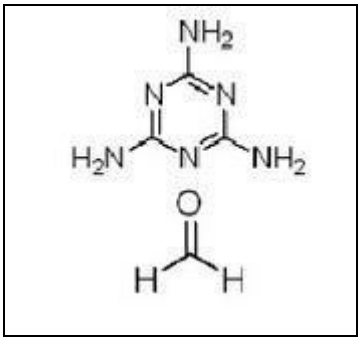
Terin kötü koku salmasını engelleme mekanizması; terleme sırasında dışarı nem ve kötü koku moleküllerinin yayılması esnasında boş olan Cd yapısı kötü koku moleküllerinin iç yüzeyde hapsederek yayılmasının engeller. Böylece kötü koku yayılması engellenmiş olur. Tekrar yıkama ile kötü koku molekülleri yapısından atılır ve yıkama esnasında güzel koku molekülleri mevcut ise o molekülleri hapseder. Aşağıdaki Şekil 4.14 de terin kötü koku salınımını önleme mekanizmasının çalışması verilmiştir [202].



Şekil 4.15. Cyclofresh kötü koku önleme mekanizması

Uçucu yağ, melamin ve poliüretan kapsülle güzel koku molekülleri kapsüle edilerek mikrokapsülasyon yöntemi ile de güzel koku yayılması mümkündür. Melamin kapsül kullanımı sırasında sürtünme veya su ile etkileştiğinde hemen kırılır ve hapis olan koku

molekülleri etrafa yayılır. Melamin (Şekil 4.16) kapsül kolay parçalayabilir bir yapıda olduğu için kokunun etkisi hızlı ve yoğun bir şekilde elde edilir.



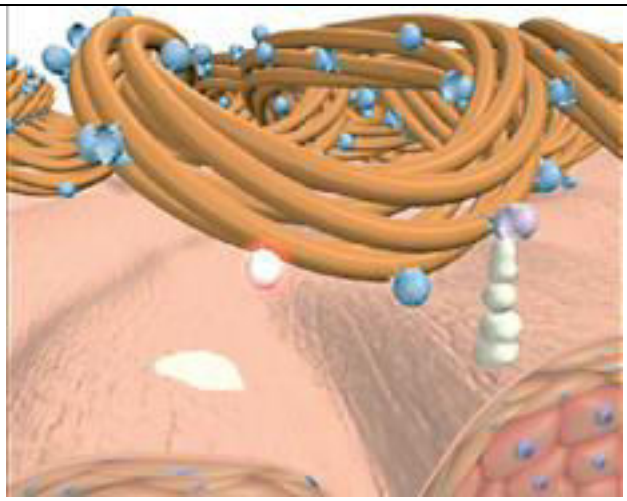
Şekil 4.16. Melamin formaldehit yapısı

Poliüretan ile mikrokapsülleme işlemi yapıldığında, kapsülün üzerinde bulunan mikro ölçekteki deliklerden güzel koku çıkışı kontrollü ve yavaş olarak gerçekleşmektedir. Poliüretan kabuk çok yumuşak ve esnek yapıdadır [202].

Mikrokapsülasyon ile güzel koku salınımı sağlayan kumaşlara günümüzde ticari olarak sunulmaktadır. Bunun en güzel örneği Şekil 4.17 gösterildiği gibi Skintex kumaştır.

Vücudun her zaman, en rahat ve iyi şekilde kalmasını temin eden yeni bir, teknoloji olan Skintex yorgun ayakları dinlendiren, vücudu günlük yorgunluklardan kurtaran, canlandırıcı aromalar yayan maddelerdir. İlaveten, vücudumuzu ısıran sinek veya böcekleri de uzaklaştırabilmektedir. Skintex, aynı zamanda yıkanabilir özelliğe sahiptir. Yüksek teknolojiye sahip mikrokapsüller, verilen her yükten sonra tekrar faaliyete geçerler.

Sistemin çalışma prensibi şu şekildedir; Mikrokapsüller kumaşın içine gömülürler. Bunlar, yüksek vasıfta maddelerle doludurlar. Zaman içinde, deri üzerinde serbest kalırlar. Karides kabuklarından yapılan kitosan koruyucu tabakası, her kapsülü, sıcaktan, kurumadan, soğuktan ve günlük hayatın aşındırmasından korur. Skintex ile işlem gören kumaşlardan yapılan giysileri giyince içindeki maddeler iki mekanizma neticesinde serbest kalırlar. Öncelikle, giysileri giyince yaratılan hafif sürtünme, sonra da, vücudun çıkardığı enzimler neticesinde, kitosan katmanı yavaşça azalır ve içlerindeki maddeleri harekete geçirip, kumaşlardan deriye geçmesini temin eder [202].



Şekil 4.17. Skintex kapsül çalışma prensibi

4.1.5 Isıl Konfor

Ortamda sıcaklığın değişimi insan vücudunun termal yapısında önemli bir rol oynar. Termal konfor termal çevre ile memnuniyeti ifade eden zihin durumu olarak tanımlanır [203]. Çeşitli çevre koşullarında insan vücudu çok sıcak ve çok soğuk da iyi hissetmez. Yeterli bir konforu elde etmek için özellikle koruyucu tekstil kumaşları, çevre koşulları ve fiziksel aktivite ne olursa olsun cildi mikroklima etkisi ile koruyarak termal ayarı sağlayabilmeli [204].

Termal ayarı sağlamada kumaşın su buharını geçirme özelliği kritik bir rol oynamaktadır. Yüksek su buharı geçirgenliği terin üretimi ve vücuttan buharlaşması daha iyi bir soğutma sağlar. Terleme işlemi sırasında sıvı su deriden ayrılır ve su buharının oluşturmak için buharlaşır. Su buharı vücuttan ya konveksiyon ile ya da kumaş tarafından alınır ve ısı ile birlikte buhar olarak uzaklaşır. Eğer belli bir durumda kumaşın su buharı geçirgenliği düşük olarak kabul edilirse, su buharının kumaştan çıkması engellenecektir ve yoğunlaşma meydana gelecektir. Bu nem birikmesi termal dengeyi bozar ve rahatsızlığa neden olur [205].

Konveksiyonel su buharı ve nefes alabilen tekstiller yoğun dokuma ve mikron ölçekte lifler kullanılarak lamine kumaşların kaplanması ile oluşturulmuştur. Lamine ve kaplama teknolojilerinin gelişimi konveksiyonel nefes alabilen kumaşları üretmeyi mümkün hale getirmiştir [206].

Bariyer özellikleri ve nefes alabilirlik ters ilişkiye sahiptir ve mikron çapında liflerle oluşan kumaşlara hem koruma hem de nefes alabilir özellik kazandırma oldukça zordur.

Örneğin poliüretan rezin kaplı kumaş uzun bir süredir su geçirmez olduğu bilinmektedir ama hava geçirgenliği ve nefes alabilirliği yetersiz olduğundan termal konforun gelişimini engellemektedir.

1969 ilk kez yayınlanan ve 1976 yılında patenti alınan oldukça ünlü konveksiyonel bariyer kumaş Goretex'dir (Şekil 4.18). Goretex su geçirmezlik ve nefes alabilirlik özelliğini aynı zamanda gerçekleştirebilen bir kumaştır. En dışta giysilerin aşınma direncini geliştiren naylon veya polyester gibi liflerden oluşan bir katman bulunmaktadır. Bu katman rüzgar ve suya karşı direnç oluşturan kısımdır. Bu katmanın altında PTFE oluşan mikro gözenekli başka bir katman bulunmaktadır. Gözenekler su damlacığının geçebileceğinden daha düşük fakat su buharının geçmesine izin verecek kadar büyük bir yapıdadır. En alt katman ayrı bir tabaka olabilir veya diğer katmanlara bağlı farklı bir özellik de katman olabilir [207].



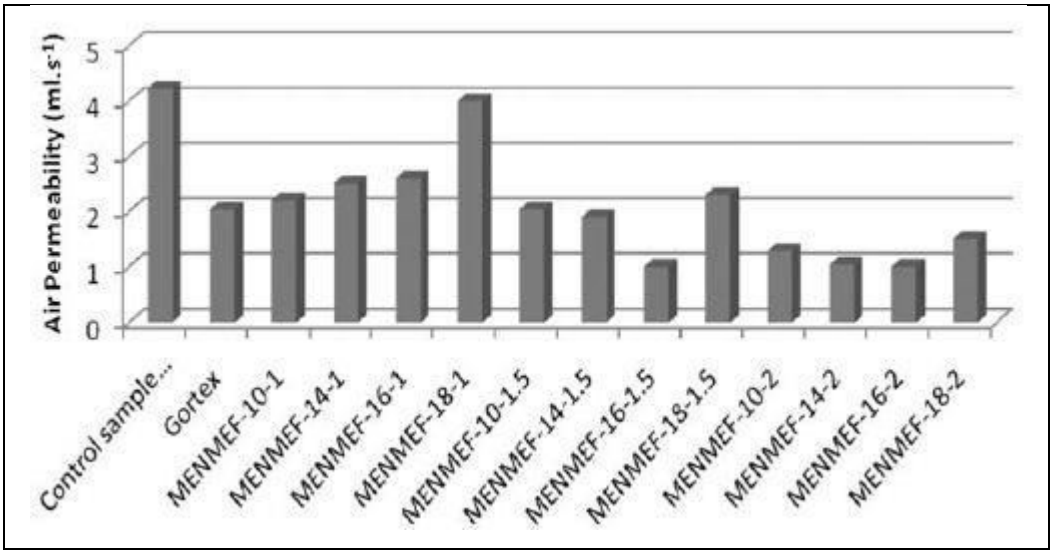
Şekil 4.18. Gore-tex yapısı

Isı konfor sağlamada başka bir yöntemde içi boş liflerin kullanımı üzerine olmuştur. Ticari olarak üretilmekte olan Thermolite, Thermastat ve Holofiber içi boş lifleri kullanıcısına yüksek bir ısıl konfor sağlamaktadır.

Lif kesit şeklinin geometrisine bağlı olarak üretilen mikrolifler yüksek hava geçirgenliğinin yanı sıra iyi bir termal konforda sağlamaktadır. Ticari olarak üretilen Diaplex, Coolmax, Comfortel, Tactel, Coolplus ve Akwatek ile Akwadyne bunlara verilebilecek örneklerdir.

Schreuder-Gibson ve ark. nanolifden üretilen koruyucu tabakanın su buharı geçirgenliğinde önemli bir azalma olmadan aerosol korumayı arttırılabileceğini bulmuşlardır [204].

Bagherzadeh *et al.* [208], çok katmanlı elektrospun nanolif yığını ile donatılmış kumaşın rüzgar ve su geçirmezlik özelliğini incelemiş ve ticari olarak bilinen çok katmanlı kumaş olan Goretex ile kıyaslamışlardır. %10 ile %18 arasında DMF çözücüsü kullanarak 60(1)-90(1.5)-180(2) dakika aralığında elektrospinnig yöntemi ile nano pan lifi elde etmişlerdir. Karşılaştırma içinde PTFE multi-katmanlı lamine edilmiş Goretex dokuma kumaşı ele almışlardır. Karşılaştırma da su buharı geçirgenliği, hava geçirgenliği ve su iticilik üzerinde durulmuştur.



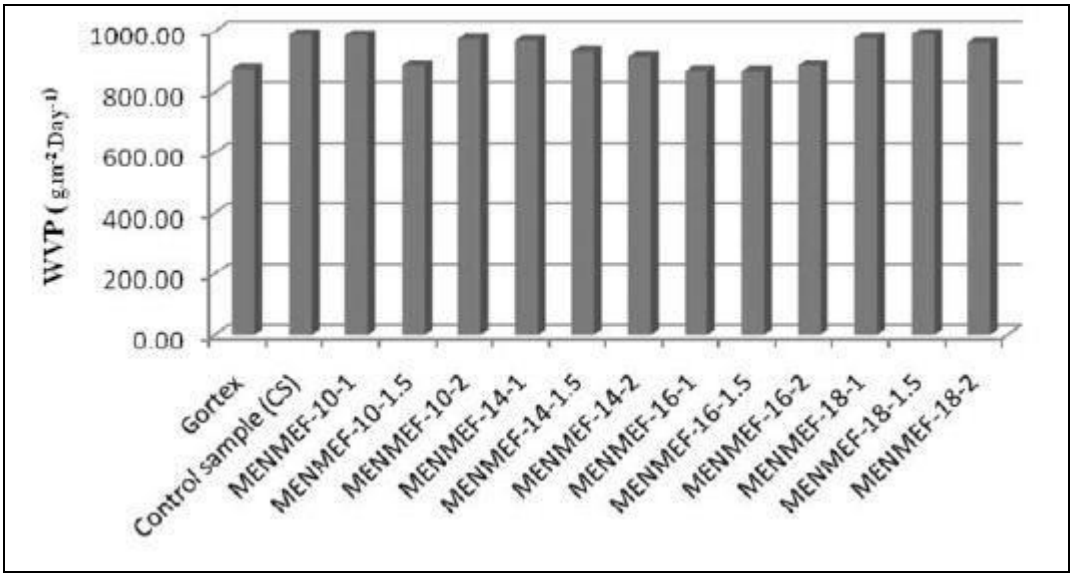
Şekil 4.19. Hava geçirgeliği karşılaştırılması

Şekil 4.19 da görüldüğü gibi elektrospinnig yöntemi ile %18 DMF çözeltisinde 60 dakika boyunca üretilen Pan lifi Goretex ürününden daha fazla hava geçirgenliğine sahiptir. Elektrospinnig zamanı ne kadar uzarsa hava geçirgenliği o derece azalmaktadır. Bunun nedeni olarak belli bir bölgede daha çok yoğunlaşan nano Pan lifi topluluğun fazlalığı söylenir (Tablo 4.14).

Tablo 4.14 Pan Nanolifi çap aralığı

			LİF ÇAPI (nm)		BÖLGESEL YOĞUNULUK (g/cm^3)	
NUMUNE KODU	DMF İÇİNDEKİ PAN (%)	ELEKTROÇEKİM SÜRESİ (DK)	ORTALAMA	STANDART SAPMA	ORTALAMA DEĞER	STANDART SAPMA
M-10-1	10	60	213,2	0,2	1,21	0,16
M-14-1	14	60	248,3	0,5	1,18	0,19
M-16-1	16	60	265,4	0,2	1,26	0,12
M-18-1	18	60	270	0,5	1,24	0,08
M-10-1,5	10	90	202,3	0,5	1,24	0,12
M-14-1,5	14	90	241,1	0,2	1,32	0,1
M-16-1,5	16	90	267,7	0,3	1,39	0,06
M-18-1,5	18	90	278,5	0,2	1,53	0,9
M-10-2	10	180	202,7	0,6	1,36	0,08
M-14-2	14	180	243,2	0,3	1,67	0,09
M-16-2	16	180	262,1	0,2	1,65	0,07
M-18-2	18	180	276,8	0,1	1,57	0,12

Su buharı geçirgenliği bir kumaşın konfor özelliklerini değerlendirmek için terlemeyi aktarma özelliğini temsil eden en önemli parametredir. Aşağıdaki şekilde görüleceği gibi su buharı geçirgenliğine konsantrasyonun ve elektro çekim süresinin artması marjinal derecede etki sağlamaz. Bunun yerine su buharı geçirgenliği mekanizmasına kumaş gözenekliliği ve kumaşın absorbsiyonu ve daha sonra buharlaşarak kumaş yüzeyinden çıkması ile ilgilidir. Aşağıdaki şekilde görüleceği gibi elektro çekim ile üretilen Pan lifli kumaşın su buharı geçirgenliği her şekilde Goretex den daha iyidir (Şekil 4.20) [208].



Şekil 4.20. Su buharı geçirgenliği karşılaştırılması

Gorji *et al.* [209], elektro çekim süresinin koruyucu giysiler üzerinde poliüretan nanolif kullanımını araştırmışlardır. %13 dimetil formamid ve THF çözücülerini kullanarak diğer tüm şartlar aynı kalmak koşulu ile 1-12 saat aralığında çekim süresiyle nano poliüretan lif elde etmişlerdir. Elektro çekim süresinin artması ağ yoğunluğunu, gerilme dayanımını ve hidrostatik basıncı arttırdığını bulurlar. Bunun yanında su buharı geçirgenliğinin 39-41 g/m^2.24h aralığında pek fazla değişmediğini gösterirler. Hava geçirgenliğinin ise elektro çekim süresi ile ters orantılı olduğunu açıklamışlardır. Tablo 4.15 de poliüretan nanolif ağın karakterizasyonunda ters orantı açıkça görülmektedir.

Tablo 4.15. Poliüretan elektroçekim nanolif ağın karekterizayonu

ELEKTROÇEKİM SÜRESİ (Saat)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
AĞIRLIK (g/m^2)	17.8	28.5	44.4	55.9	71.2	85.0	92.5	105.0	125.5	140.9	152.2	166.0
	5.3	23.2	17.8	11.7	14.3	5.3	4.4	13.1	8.4	11.3	12.2	13.2
İNCELİK (μm)	21.9	31.0	70.0	91.7	120.6	142.5	165.6	180.0	210.0	252.1	260.6	280.0
	18.4	7.6	1.82	5.58	8.46	2.50	8.7	10.2	8.8	7.8	5.0	9.8
HAVA GEÇİRGENLİĞİ ($ml\ m^{-2}\ h^{-1}$)	180.0	115.4	65.2	49.5	27.9	30.5	20.5	20.0	19.3	22.3	18.4	12.8
	0.75	3.22	1.4	1.9	4.3	2.3	2.3	3.3	8.7	3.7	2.2	6.1
SU BUHARI GEÇİRGENLİĞİ ($g\ m^{-2}\ gün^{-1}$)	39.2	39.0	39.5	39.1	39.0	39.6	38.9	39.2	39.5	40.67	39.928	34.802
	4.3	5.1	12.9	11.32	7.8	2.8	10.4	2.58	3.25	12.2	18.5	15.3
HİDROSTATİK BASINÇ (cm düşen su miktarı)	12.9	17.8	34.6	37.9	50.8	50.5	62.0	63.0	65.0	66.0	67.076	75.0
	7.4	1.97	4.5	13.21	9.4	11.22	4.3	2.7	2.8	7.5	2.8	8.7

Gibson *et al.* [210], elektro çekim ile üretilen membranların hem tek katman olarak hem de kaplama olarak koruyu giysi yapılarında geçiş özelliklerini incelemiştir.

İnceleme sonuçlarını su buharı geçirgenliği ve hava geçirgenliği(konfor amacıyla) ve aerosol partikül geçirgenliği olarak belirtmiştir. Deneysel sonuç ve teorik hesaplamalarda elektrospun lif yığınlarının aerosol parçacıkları yakalamada oldukça etkili olduğunu göstermişlerdir. Dikişlerde sızdırmazlık problemini doğrudan elektrospun liflerin biriktirilmesi ile çözülebileceğini açıklamıştır.

Nefes alabilirlik testi gerçek kullanıma uygun kontrollü labaratuar koşullarında giysinin içerisindeki terin su buharı olup atmosfere karışan miktarını tayin etmek için kullanılmaktadır. 24 saatlik zaman diliminde 1 m^2 kumaştan geçen nem miktarının gram cinsinden değerini ölçerek nefes alabilirliği tayin eden farklı yöntemler vardır [211].

Turl Dish metodu;Test için öncelikle derin olmayan ağız açıklık değeri en az 3000 mm^2 alana sahip olan bir kap alınarak ağırlık ve boyut değerleri kaydedilir. Dessicant metodunda, anhidrokalsiyum klorür veya silika jel gibi adsorbant bir malzeme tabakası (>12mm), numunenin 6 mm'lik kısmını içerecek şekilde kap içerisine doldurulur. Test kabının ağız kısmı numune ile kaplı durumda iken, acık kalan kenarlar erimiş durumdaki vaks ile mühürlenerek kapatılır. Daha sonra tüm sistemin ağırlığı tartılarak, hava sirkülasyonlu, sıcaklık ve nem kontrollü bir test odası içerisine yerleştirilir. Ortam şartları olarak, standartta 32^oC'lik bir sıcaklık ve %50 veya %90 bağıl nem değeri tavsiye edilmektedir. Sistemde meydana gelen ağırlık artısı, en az 10veri alınarak değerlendirilir ve ağırlığa karsı zaman grafiği çizilerek doğrunun eğiminden G/t değeri elde edilir. Burada G ağırlığı (g), t zamanı (h) ve A maruz bırakılan numunenin m^2 cinsinden alanını ifade etmektedir. Su buharı geçirgenliği (WVT) aşağıdaki formülü kullanılarak hesaplanabilmektedir [212]:

$$WVT\,(g/s/m^2) = \left(\frac{G}{t}\right)A \qquad (8)$$

Terleyen korumalı sıcak plaka metodu; plaka vücut sıcaklığına ısıtılmakta ve daha sonra ısıtılmış plakanın yüzeyinden buharlaşıp dış ortama kumaş yoluyla difüze edilen su buharına karsı konulan direnç ölçülmektedir. Plakanın test alanı25.4 × 25.4 cm^2'lik bir alanı kapsamakla birlikte koruma alanını da dahil ettiğimizde bu alan 50.8 × 50.8 cm^2'ye ulaşmaktadır. Koruyucu ısıtıcının görevi, ana ısıtıcıdan gelen ya da ana ısıtıcıya

doğru meydana gelen yanal ısı akışını önlemektir. İkinci bir ısıtıcı, ana ısıtıcının altında, koruyucu ısıtıcıların arasında yer alır ve test numunesinden uzaklaşan eksen boyunca meydana gelen ısı akışını önlemek için kullanılır. Aparat 35 ^{0}C'deki sıcaklığı koruyan iki tabakalı bir metal bloktan oluşmaktadır. Isıtılmış bloğun üst tabakası gözeneklidir ve alt tabakanın üst yüzeyi suyun gözenekli tabakaya beslenebileceği kanallar içermektedir. Gözenekli tabakanın üst yüzü sıvı suyu geçirmeyen fakat su buharını geçiren selofan bir membran ile örtülüdür. Su, gözenekli plakaya beslenir ve dozajlama ünitesi ile sabit bir seviyede tutularak sabit oranda buharlaşma sağlanır. Plakanın altı ve kenarları yalnızca plakanın üst seviyesinden ısı kaybına izin veren ısıtılmış bir muhafaza ile çevrelenmiştir. Test sırasında plaka sıcaklığı 35±0.5^{o}C'de sabit tutulurken, aparat 20 ^{0}C ve % 40 bağıl nemdeki atmosfer şartları içerisinde kullanılır. Bu yüzden kuru ısı kaybı için bir sıcaklık değişkeni söz konusu değildir. Plaka üzerine yerleştirilen test numunesinin ıslanmaması için bir PTFE sıvı bariyer tabakası kullanılarak, sadece su buharının test numunesiyle temas halinde bulunması sağlanır. Sistem belirtilen toleranslar dahilin de ideal sıcaklık dengesinde 1 saat bekletilir ve 5 dakika boyunca ölçüm verileri bilgisayar yoluyla ölçülür ve 3 farklı numune ile bu işlemler tekrarlanır. Su buharı transferinin toplam ısı direnci aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmaktadır [212]:

$$R_{e,t} = \frac{(P_s - P_a)A}{H} \qquad (9)$$

4.1.6 Su, Yağ ve Kir İtici Özellik

Tekstil yüzeylerine kendi kendini temizleme özelliği kazandırma fikri suyu ve kiri iten lotus çiçeği bitkisinden esinlenerek geliştirilmiştir. Kendi kendini temizleme özelliğini sahip tekstil ürünlerinin üretilmesi çevrenin korumasına katkı, enerji ve zamandan tasarruf ve dolayısıyla yüksek katma değere imkan oluşturacağı için yoğun bir şekilde bu konu üzerinde çalışılmaktadır [213].

Kendi kendini temizleme etkisi yüzeylerin yapısı ve hidrofob karakterlerinden kaynaklanmaktadır [214]. Yüzeylerde hidrofilik ve hidrofobluk özelliği su damlasının yüzey ile arasında oluşturduğu temas açısı ile belirlenir. Pürüzsüz yüzeylerde temas açısı en fazla 110^0 iken, mikron çapında pürüzlü olan yüzeylerde temas açısı 170^0 civarına kadar ulaşmakta ve yüzey süper hidrofob özellik kazanmaktadır. Böylece

suyun adhezyonu için gerekli alan düşmekte ve hafif bir eğim veya rüzgar ile damlacık kayarak kir ile birlikte uzaklaşmaktadır [213].

Konveksiyonel su iticilik işlemi doğrudan kumaş yüzeyine bitim işlemleri ile yapılabileceği gibi liflere de yapılabilmektedir. Kumaşın yüzeyine yapılacak bitim işlemi kumaşın su geçirmezli özelliği kazandıracaktır fakat terleme sırasında oluşan su buharı kumaştan kolayca çıkamayacağı için ısıl konfor olumsuz yönde etkilenecektir. Liflere yapılacak bitim işlemi ile bu dezavantaj engellenebilecektir [215].

Konveksiyonel yöntemle su iticilik özelliği kazandıran maddeler; alimunyum zirkonyum bileşikleri, parafin iticiler, proteinler, metal kompleksler, pirinidyum bileşikleri, stearik asit- metinol bileşikleri, melamin ve stearil bazlı su iticiler, silikon su iticiler ve florinli maddelerdir [215].

Konveksiyonel olarak su iticilik kazandıran bu maddelerden çoğunlukla kullanılan madde florakarbonlu maddelerdir. Bu yapılar kumaşa fularda emdirme, spreyleme ve köpük metodları ile aktarılmaktadır. Bu madde tüm lif formlarına uygulanabilmektedir. Maddenin etkin hale gelebilmesi için yüksek sıcaklıkta fikse edilmesi gerekmektedir. Düşük sıcaklıkta fikse edilmesi maddenin tam olarak oryante olamamasına ve düşük yüzey enerjisinin elde edilememesine sebep olur. Bu da su, kir ve yağ iticilik özelliğini gösterememesi demektir [216].

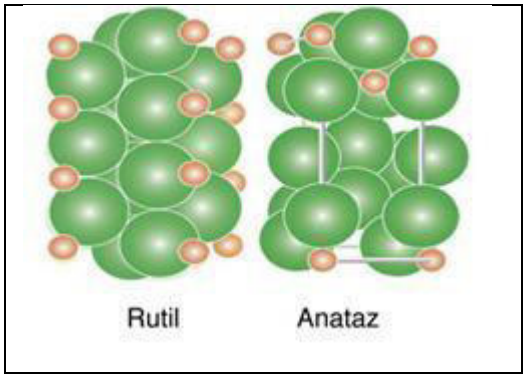
Yüksek sıcaklıkta fikse işleminin gerekli olması yün, akrilik ve naylon gibi lif gruplarının bu sıcaklıkta sararma ve bozulmasına neden olacaktır [216]. Ayrıca bu maddenin insan vücudunda kanser, büyüme ve olgunlaşmayı geciktirme, karaciğer ve troid etkilemesi ve özellikle hamileler üzerinde önemli derecede zararlı bir maddedir [217]. Bir kaç yıkamadan sonra etkisini yitirmesi diğer önemli dezavantajıdır.

Diğer konveksiyonel maddelerinde vücuda zararlı yönlerinin olması, yıkıma dayanımlarının düşük olması ve kumaşın konfor ve dökümlülük özelliklerini olumsuz yönden etkilemesi nedeniyle nanoteknolojik yöntemlerle üretilen su, kir ve yağ itici kumaşlar önem kazanmaya başlamıştır.

Nanoteknolojik yöntemle kendi kendini temizleyebilen materyaller için bir kaç yöntem keşfedilmiştir. Bunlar; foto-katalizörler kullanmak, mikro dalga ışınları kullanmak, karbon nanotüpler kullanmak, metal oksit kalloidlerini kullanmak, gümüş nano

partiküller kullanmak ve klor halamin malzemeleri kullanarak kendi kendini temizleme özelliği kazandırılabilmektedir [218].

Foto-katalizör ile kendi kendini temizleme işleminde TiO_2 maddesi kullanılmaktadır. Doğada anataz ve rutil formda bulunan bu madde (Şekil 4.21), rutil formda iken ışığı dağıtmada, anataz formda iken yüksek fotokatalit etkide olmaktadır [219].



Şekil 4.21. Doğada bulunan TiO_2'nin rutil ve anataz formu

Titanyum dioksit gibi metal oksit partiküller güneş ışığından aldıkları uv ışınının etkisi ile atom içerisinde denge bandından iletken banda bir ^{-}e (elektron) atlaması meydana gelir. Yüzeyde soğrulmuş ve denge derişiminde bulunan su ve oksijen molekülleri ile elektron tepkimeye girerek bunları tutar. Bunun sonucu olarak süper oksijen ($\bullet O_2^-$), hidroksi ($\bullet OH^-$) ve peroski($\bullet HO_2$) radikallerini üretir. Üretilen bu radikallerle redoks tepkimelerinin gerçekleşmesi için gerekli adımları atılmış olur [213]. Aşağıdaki denklemlerde elde edilen radikallerin oluşumu gösterilmiştir.

$$MO^- + hv \Rightarrow MO\,(h^+ - e^-) \quad \textbf{(10)}$$

$$H_2\ OH\ O + h^+ \rightarrow OH + H^+ \quad \textbf{(11)}$$

$$OH^- + h^+ \rightarrow \bullet OH \quad \textbf{(12)}$$

$$O_2 + e^- \rightarrow \bullet O2^- \quad \textbf{(13)}$$

$$H^+ + O2^-\bullet \rightarrow HO_2\bullet \quad \textbf{(14)}$$

$$2\ HO_2\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad \textbf{(15)}$$

$$\bullet O_2^- + HO_2\bullet \rightarrow HO_2^- + O_2 \quad \textbf{(16)}$$

$$HO_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2 \quad \textbf{(17)}$$

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow \bullet OH + OH^- \quad \textbf{(18)}$$

$$H_2O_2 + \bullet O2^- \rightarrow OH + OH^- + O_2 \quad \textbf{(19)}$$

Yuranova *et al.* [220], 1:1 oranında karıştırdıkları TiO_2 ve SiO_2 kolloidlerini emdirme yöntemi ile pamuk elyafına kaplamışlardır. Numune 1 saat boyunca 100 ^{0}C de havada kurutmuş ve işlem yapmışlardır. Numuneye TEM mikroskobunda bakılarak yaklaşık 25 nm kalınlığında TiO_2/SiO_2 tabakası elde etmişlerdir. Numune üzerine 0, 4, 8, 24 saat süre ile üzerine kırmızı şarap dökülerek test yapmışlardır. Gün ışığı simulatörü altında 24 saat sonra numune tamamen kırmızı şarap renginden arındırıldığını göstermiştir. Pamuk kumaş, şarap dökülü pamuk kumaş, TiO_2/SiO_2 kaplı pamuk kumaş ve TiO_2/SiO_2kaplı pamuk kumaşın üzerine dökülmüş şarap ile birlikte gün ışığı simulatöründe çıkardıkları CO_2 miktarlarını gözlemlemiş ve şarabın üzerinden çıkarmak için fotokatalitik etkisi nedeni ile TiO_2/SiO_2 kaplı kumaşın diğerlerine göre çok fazla CO_2 açığa çıktığını göstermiştir. Bunu aşağıdaki gibi formülüze etmişlerdir.

$$C_xH_yN_vS_w \text{ (wine stain)} + H_2O + O_2 + UV \longrightarrow CO_2 + H_2O + SO_p + NO_q \quad \textbf{(20)}$$

100 ^{0}C de yaptıkları bu işlem organik polimerler, plastikler ve ısıl direncin önemsenmediği diğer materyaller için uygulanabilirdir. Fakat sol-gel işlemi TiO_2/SiO_2'nin fotoaktif kaplamasında düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebileceğini açıklamışlardır [220].

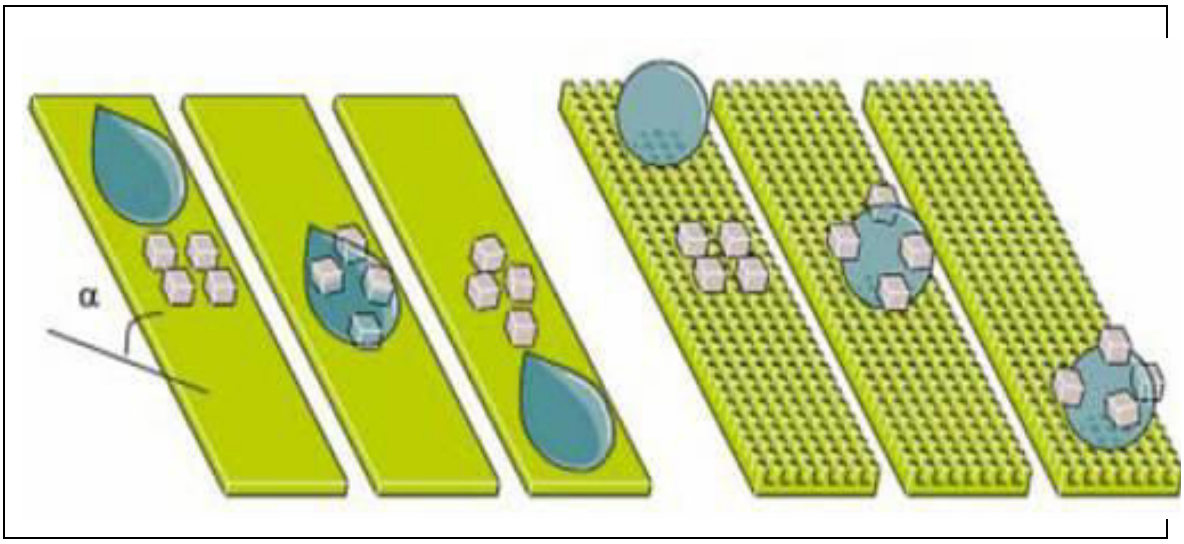
Veronovski *et al*. [221], %80'ni anataz %20'si rutil olan TiO_2 nanopartiküllerini ve TiO_2/SiO_2 karışımını rejenere selüloz olan lyocell lifine kaplamışlardır. Organik boya ile test ettiği fotokatalik etkiyi sadece TiO_2 kaplama yaptığı numune daha hızlı bir şekilde etki gösterdiğini, en yavaş da hiç bir kaplama yapılmayan ham lyocell olduğunu göstermiştir. Bununla beraber, sadece TiO_2 kaplama yaptığı numunede partiküllerin homojen bir şekilde yayılmadığı ve yer yer topaklanmaların görüldüğünü açıklamışlardır. Uzun süreli (44 gün) uv etkisinde kalan lifin mekanik özelliklerinde anlamlı bir değişmenin olmadığını göstermişlerdir.

Qi *et al*. [222], bez ayağı dokuma beyaz renkte polyester kumaşların kahve ve kırmızı şarap lekelerini kendi kendini temizleme ve Neolan Blue 2G boyarmaddesini ayrıştırma ve antibakteriyellik özelliklerini araştırmışlardır. Çalışmada kumaş numuneleri düşük

sıcaklıkta plazma ile ön işleme maruz bırakıldıktan sonra en yüksek fotokatalit etkiyi gösteren 60°C sıcaklığa sahip anataz TiO_2 solüsyonu ile kaplanmışlardır. Yaptıkları deneylerden sonra bu kumaşın sadece ön işlem görmüş ve sadece TiO_2 kaplanmış numunelere göre daha yüksek UV koruma faktörü (Ultraviolet Protection Factor, UPF) gösterdiğini, daha fazla UV ışını absorbe ettiğini ve dolayısıyla daha yüksek bir fotokatalit etkiye sahip olduğu için daha fazla boyarmadde ayrıştırdığını ifade etmişlerdir. Kırmızı şarap lekesinin 5 saat, kahve lekesinin 12 saat sonunda kumaş yüzeyinden uzaklaştığı, 5 saat içinde kumaş yüzeyindeki bakterilerin tamamının öldürdüğü ve kumaşın yırtılma dayanımında önemli derecede azalma olduğu ifade edilmiştir.

Diğer yandan karbon nanotüplerle kaplanmış kumaşların su damlacığının temas açısı 150^0 ve daha üstü olarak elde edilebildiği için süper hidrofob bir yapıya sahiptir. Bu da karbon nanotüplerle yapılmış olan kompozitlerin su, kir ve yağ itici özellikte olduğunun bir göstergesidir.

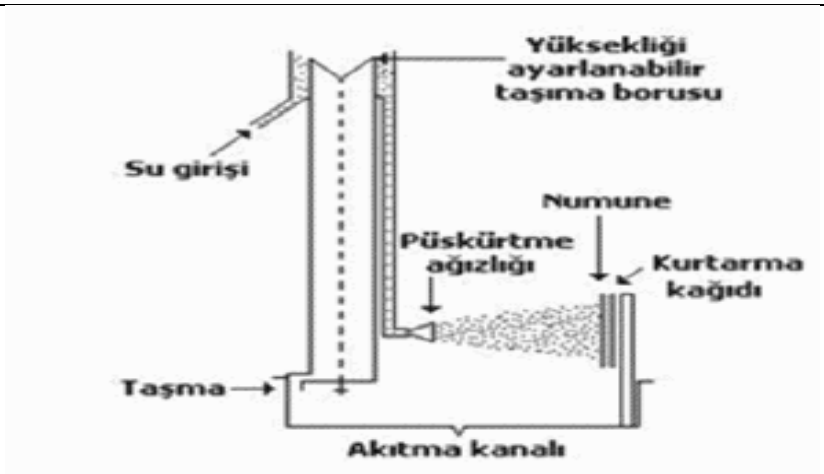
Fazla yıkama gerektirmeyen konveksiyonel kumaşlar , yüksek kirlenme ve su dayanımı olan suit ve diğer giyeceklerin yapımında gümüş nano partikül kullanılan kaplamaların yüksek su iticiliğine sahiptir. Nano tex 1000'de 1 boyutundan pamuk lifi ve hidrokarbon kullanarak nanowhiskers yaratıcısı tarafından kumaşlarda su iticilik özelliğini geliştirmiştir. Bunlar pamuğun direncini azaltmadan kumaşlara şeftali tüyü efekti eklemişlerdir (Şekil 4.22) [218].



Şekil 4.22. Gümüş kaplı nanopartikül

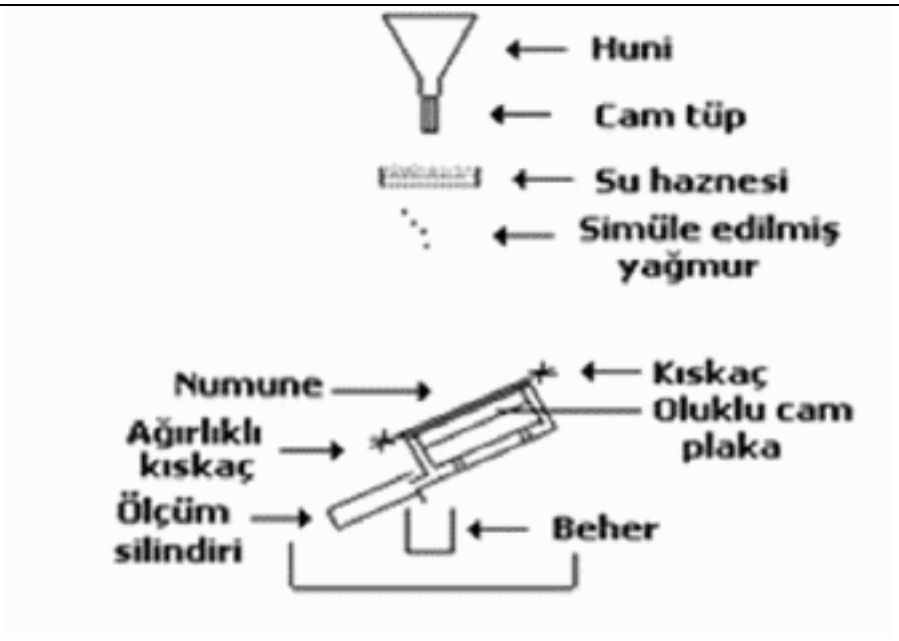
Su iticilik performansının ölçülmesinde 2 tane standart yöntem vardır.

AATCC yağmur testi (Şekil 4.23), önerilen aparatta, belirli sayıda ve boyutta delikler içeren yatay konumdaki sprey ağızlığa basınçlı su sağlamak için, dikey konumdaki cam bir tüp içerisinde sabit yükseklikte duran bir su kolonu mevcuttur. Test numunesi dik bir şekilde standart bir kurutma kâğıdı ile desteklenerek ağızlığın önüne belirli bir mesafede yerleştirilir. Numune 5 dakika spreylemeye maruz bırakılır. Kurutma kâğıdındaki ağırlık artışı, numunenin su penetrasyonunun göstergesi olarak değerlendirilmektedir [218].



Şekil 4.23. AATCC yağmur testi cihazı

Sprey test (Şekil 4.24), aparatı İngiliz Standardına göre adapte edilmiştir. Standart miktarda su, bir huni içerisine konulduktan sonra, yavaşça tabanı delikli şeffaf su haznesine doğru akar. Delikli taban üzerine deliklere doğru su akışını yavaşlatmak için bir filtre kâğıdı yerleştirilir. Su, daha sonra farklı damlalar oluşturur ve su haznesinin tabanının altından belirli bir mesafede yerleştirilmiş numune üzerine düşer. Kumaş numunesi, gergin bir şekilde eğimli bir kutunun üst yüzeyinde bulunan delikli cam plakalar üzerine yerleştirilir. Kumaştan sızan su delikli plakalardan geçerek kutuya ve 3 daha sonra 10 cm^3 'lük ölçüm silindirine gelir. Ölçüm silindiri su ile dolarsa, su behere taşar ve sızan suyun toplam hacmi ölçülür. Bu aparat ile kütle prensibine göre absorblanan yüzde miktar, kumaştan geçen toplam su hacmi ve ilk 10 cm^3'lük penetrasyon için geçen süre elde edilebilmektedir [218].



Şekil 4.24. Sprey test çalışma prensibi

4.1.7 UV Koruma

Dünyamızdaki sürdürülebilir bir yaşamın sağlanması için gerekli olan güneş ışığı, atmosferi kirletmemiz ve ozon tabakasına vermiş olduğumuz zarardan dolayı tam etkisini gösterememekte, bu yüzden gün ışığının zararlı kısmı ile canlıların sağlığı tehlike altına girmektedir. Doğal veya yapay olarak elde edebildiğimiz zararlı UV ışığının fazlası insanda cilt kanseri, güneş yanığı ve katarakt gibi hastalıklara neden olmaktadır [223].

Yapılan araştırmalara göre bugün Amerika da saatte 1 kişi cilt kanserinden olduğu yolundadır. Modern yasam tarzında değişikliklerle birlikte bronzlaşmanın ilgi görmesi, UV-b (280-320 nm) ışınlarının absorbe edildiği stratosferdeki ozon tabakasının zarar görmesinden dolayı yeryüzüne daha çok UV ışını ulaşarak zararlı etki riskinin artmasına neden olmuştur. Dolayısıyla cildi bu zararlı etkilerden korumak eskiye oranla daha fazla önem kazanmaya başlamıştır. Güneş ışığından korunma, doğrudan güneşte kalmaktan sakınarak, koruyucu losyonlar sürerek veya UV koruyucu giysiler giyerek sağlanmaktadır [224].

UV koruma faktörü deri alanına doğrudan maruz kalınan radyasyondan bir tüketici tarafından doğal koruma süresini artırmak için kazandırılan değerdir [225]. Kumaşın üzerine direkt ışık düştüğünde radyasyonun bir kısmı yansır, materyal bir kısmını absorblar ve diğer bir kısmı da kumaşın içinden geçer. Materyalden geçen radyasyon

miktarı spektral transmitans(Tλ) olarak ifade edilir. Transmitans spektrumu belirli karakteristiklere sahip belirli bir kumaşın özelliklerini gösterir. Kumaşın bileşimindeki lifler, liflerin içerdiği katkı maddeleri, kumaşın yapısal özellikleri, renk ve renk şiddeti, giysilerin yıkama/kurutma şartları, gerginlik ve nem oranı gibi unsurlar transmitans spektrumunu etkileyen faktörlerdir [226]. UV standart 801'e göre tekstil yüzeyleri için uv koruma faktörü aşağıdaki formülle hesaplanmaktadır.

$$UPF = \frac{E_{eff}}{E'} = \frac{\sum_{290}^{400} E_\lambda x S_\lambda x \Delta\lambda}{\sum_{290}^{400} E_\lambda x S_\lambda x T_\lambda x \Delta\lambda} \quad \textbf{(21)}$$

E_λ: Relatif eritemal spekteral etki

S_λ: Güneşin spekteral radyasyonu ($W.m^{-2}.Nm^{-1}$)

T_λ: Materyalin spekteral Transmitansı

Δ_λ: Dalga boyu adımları (nm olarak)

ƛ: Dalga boyu (nm)

Avusturalya'da uygulanan standartlarda güneşten koruyu giysilerin UV-koruma faktörü ve efektif UV ışınları geçirmesine göre değerlendirilmesi aşağıdaki Tablo 4.16 da verilmiştir [227].

Tablo 4.16. Avusturya Standartına Göre Koruma Faktörü

UV koruma faktörü	**Efektif UV ışınları geçirgenliği (%)**	**Koruma derecesi**
UPF 15-24	6,7-4,3	İyi
UPF 25-39	4,1-2,6	Oldukça İyi
UPF ≥40	<2,5	Mükemmel

UV standartları 801'e (Şekil 4.25) göre giysilerin UPS 20-80 arasında, sıkıca dokunmuş pamuklu giysilerin UPS yaklaşık 20, sıkı dokunmamış pamuklu kumaşların UPS yaklaşık 2-10 arasında, bir ağacın altında yaklaşık UPS 5-15 arasında, güneş ışığında uv korumasız bir şemsiye altında UPS yaklaşık 15, UV korumalı bir şemsiye altında UPS 40-80 arasında olması gerektiğini anlatır. Eğer bir insan derisi güneş altında korumasız

bir şekilde 5 dakika hiç bir zarar vermeden durabiliyorsa, UPS 20 faktörüne sahip bir kumaş ile (20×5=100) 100 dakika durabilir anlamı taşımaktadır [227].



Şekil 4.25. UV standart 801'e göre uv koruma faktörü 80 olan korumalı giysi etiketi

Bu değerler insanın koyu ve açık deri yapısı, kızıl veya siyah saç tipi, mavi veya kahverengi göz rengi gibi özelliklerden de etkilenmektedir. Özellikle kırmızı ve sarı saçlı, mavi gözlü ve açık tenli kişilerin eğer koruma altında değillerse ciltlerin koruma süresi 5 ila 10 dakika arasındadır. Korumasız güneş altında bulunmak onlar için oldukça tehlikelidir [225].

Bir kumaşın UPF'sinin belirlenmesinde üç faktör vardır:

1. Kumaşın spektral transmistansı,
2. Güneşin spektral ışınımı,
3. Eritem etki spektrumudur [228].

Kumaşın spektral transmistansı, her uv dalga boyunda kumaşın içinden geçen enerji miktarını temsil eder. Kumaşın üzerine direk ışık düştüğünde radyasyonun bir kısmı yansır, diğer bir kısmı kumaş tarafından absorblanır ve diğer kısmıda kumaşın içinden geçer. Bu değer aşağıdaki faktörlere bağlı olarak değişir.

⇒ Kumaşın yapısındaki lifler; ipek poliamid ve akrilik lifleri az miktarda uv absorbiyon yaparken, yün lifi uv absorbsiyonu iyidir.

⇒ Liflerin içerdiği katkı maddeleri; bazı suni ve sentetik lifler uv radyasyonu absorblayan veya yansıtan ürünlerle birleşir. Örneğin TiO_2

⇒ Kumaşın yapısal özellikleri; örgü tipi, lif tipi ve sayısı, kumaş kalınlığı ve sıklığı, gözeneklilik uv ışını geçişini etkileyen en önemli faktördür.

- ⇒ Renk ve renk şiddeti; kullanılan boyarmaddeler uv dalga boylarını absorbe edebilir.
- ⇒ Optik ağartıcı madde varlığı; uv bölgesinde radyasyonu absorblayan ve görülebilir alanda tekrar yayan bileşiklerin kullanımı.
- ⇒ Bazı bitim işlem maddeleri; emdirme ve çektirme ile uv engelleyeci madde emdirme kullanımı
- ⇒ Giysilerin yıkama/kurutma şartları; yıkama sırasında kullanılan ağartıcılar uv geçişini etkileyebilir.
- ⇒ Gerginlik; örme ve elastik kumaşlarda gergin bir kullanım tarzı gözenekleri açacağından uv geçirgenliğini arttırır.
- ⇒ Nem oranı; bir çok kumaş nemli olduğundan daha düşük UPF'ye sahiptir. Kumaşta boşluklarda bulunan su ışığın kırılmasını azaltır ve bu nedenle geçirgenlik artar [228].

Güneşin spektral ışınımı, her dalga boyu için dünyanın yüzeyine ulaşan uv radyasyonun enerjisinin miktarıdır. Bu değer bulunulan yerin enlem, yükseklik, ozon tabakası, mevsim, günün zamanı, hava şartları bulunulan çevreden doğrudan etkilenmektedir [228].

Eritrem etki spektrumu, her bir dalga boyu için cilt üzerinde uv radyasyonun etkisinin değeridir. Dalga boyu azaldıkça cilt üzerine radyasyonun etkisi daha fazla olmaktadır [228].

Endüstriyel olarak tekstil materyallerine yaş işlemlerde (bitim işlemlerinde) uygulanan tüm organik uv absorblayıcılar,

1. hidroksibenzofenon,
2. hidroksifenilbenzotriazol,
3. hidroksifeniltriazin

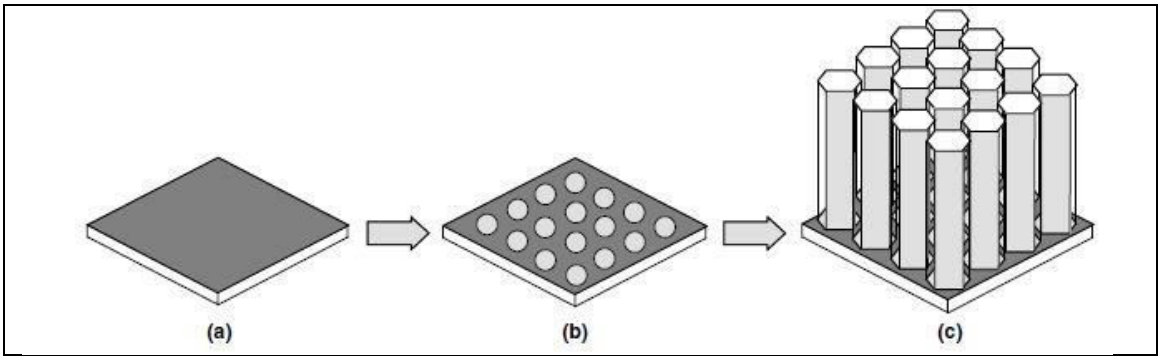
yapılarının türevlerinden oluşmaktadır. Bu bileşikler görünür alanda kayda değmeyen bir absorbsiyona ve bundan dolayı yüksek ışık haslığına sahiptirler. Bu maddeler 280-400 nm aralığıdaki dalga boylarında etkili olmalı, uv açıdan stabil olmalı ve absorblanan enerjiyi koruduğu ortam içerisinde degredasyona ve renk değişimine neden olmayacak şekilde dağıtmalı [229].

Yüksek sıcaklık ve UV ışığı altında kimyasal olarak stabil kalabilen ve toksik etkisi olmayan inorganik uv engelleyiciler organik uv engelleyicilere göre daha çok tercih edilmektedir. TiO_2, ZnO, SiO_2 ve Al_2O_3 gibi yarı iletken oksitler inorganik uv engelleyicisi olarak kullanılmaktadır. Bu yarı iletken oksitlerin içinde TiO_2 ve ZnO en yaygın olarak kullanılanlardır. Nano boyutlu TiO_2 ve ZnO'nun uv yansıtma ve absorbsiyonunun geleneksel boyutlardan daha etkili olduğu ve böylelikle uv engelleme kabiliyetinin daha iyi olduğu tespit edildi [230]. Nano partiküllerin konveksiyonel maddelere nazaran birim kütle ve hacim başına daha büyük bir yüzey alanına sahip olması uv radyasyonunu engelleme verimliliğini artırmıştır.

Nanoteknoloji işlemi uygulanarak kumaşa uv engelleme uygulaması üzerine çeşitli araştırma çalışmaları yürütülmüştür.

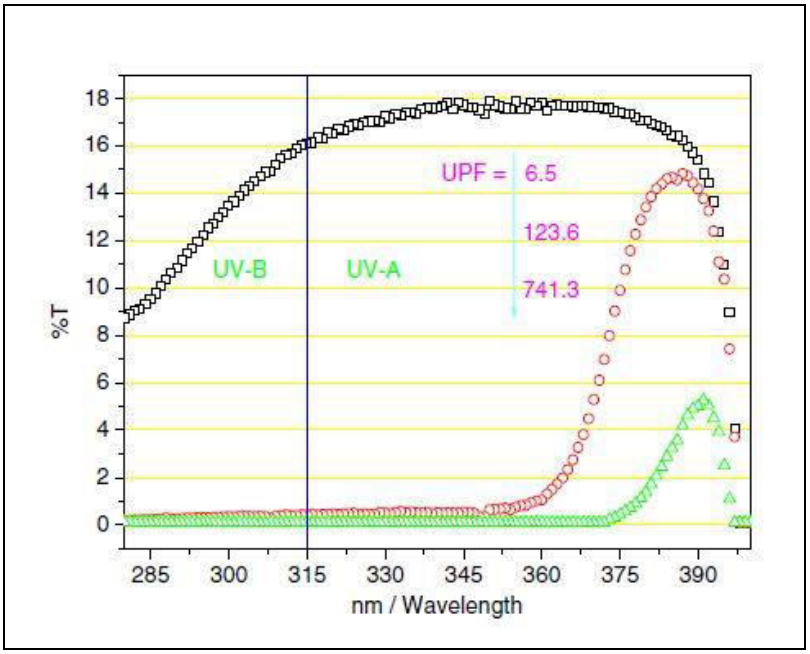
Yang *et al.* [231], kumaşlar için inorganik uv engelleyici katkı maddesi olarak TiO_2'nin tam çalışma mekanizması araştırma yapmışlardır. 4 farklı TiO_2 yapısı kullanmışlardır. İlki ve D olarak atfettikleri nano boyutta, rutil fazda, beyaz kabarık TiO_2 yapısı. İkincisi ve B olarak atfettikleri submikron boyutta, anataz fazda, beyaz TiO_2 yapısı. Üçüncü ve P olarak atfettikleri submikron boyutunda, rutil fazda ve beyaz küçük topakçıklardan oluşan TiO_2 yapısı. Son olarak ve H olarak atfettikleri mikron boyutta ve rutil fazda beyaz biraz topakçıklardan oluşan TiO_2 yapısı. Bu maddeleri değişik örgü yapılarında beyaz ve gri tonlarda pamuk esaslı kumaşlara uygulamışlardır. Yaptıkları deneyler sonucunda partikül boyutu ne olursa olsun katı band teorisi ile açıklanabilen TiO_2 uv radyasyonunu absorblamaktadır. Nano ölçekteki TiO_2 pigment TiO_2'ye göre daha iyi uv koruyucudur ve oldukça geniş alanda yüksek yüzey enerjisi ve aktivitesi ile oldukça iyi bir afinite sunmuştur.

Wang *et al.* [232], ZnO nano çubuklarını pamuk kumaş üzerine iki adımda altıgen dizileri büyüterek yeni bir yaklaşım getirmiştir. İlk adımda pamuk kumaşı daldırarak kaplama yöntemi ile ZnO nano solün içine daldırmış ve zerogel ZnO ile kaplamıştır. Bu düzgün eksen boyunca zerogel madde üzerinde büyüme sağlamıştır. Şekil 4.26 da bu büyüme şematize edilmiştir.



Şekil 4.26. Bir boyutlu nano çubuk dizileri elde etmek için iki aşamalı tohumlanmış işlem stratejisinin gösterimi **a.** Temel yapı (pamuklu kumaş) **b.** Zerogel ZnO kaplı yapı **c.** Zerogel kaplı yapı üzerinden düzgün bir büyüme ile oluşan nano çubuk yapısı

ZnO nano çubuk yapısı işlenmiş pamuklu kumaş Avusturalya standartına göre 50+ UPF değerine ulaşarak iyi bir uv koruyucu özellik göstermiştir. Aşağıdaki grafikte görüldüğü gibi nano çubukla kaplı pamuk kumaş 390 nm dalga boyuna kadar uv koruma sağlarken sadece ZnO zerogel kaplı pamuk kumaş yaklaşık 360 nm kadar koruma sağlamaktadır. İşlem görmemiş pamuk kumaş ise her dalga boyunda uv koruma sağlayamamaktadır (Şekil 4.27).



Şekil 4.27. Δ: ZnO nanoçubukla kaplanmış pamuklu kumaş o: sadece ZnO zerogel kaplı pamuklu kumaş □: işlem görmemiş pamuklu kumaş

Paul *et al.* [233], optik parlatıcı kullanmadan düz örgü pamuk ipliğe ve reaktif mavi 225 boyalı düz örgü pamuklu kumaşı sol-gel tekniği ile ticari olarak Nonax 9003-A olarak bilinen nano ZnO içerikli amino silikon emülsiyon ile uv koruyucu etki elde etmeye çalışmışlardır. Diğer yandan pamuklu kumaşa sol-gel tekniği ile uv koruyucu

etki kazandırmaya çalışmışlardır. Boyanmamış olan kumaşda boyanmış kumaşa nazaran daha iyi bir nano partikül kaplaması gerçekleşmiştir. ZnO nano partikülleri uygulanmış iplik örgü işlemine dayanabileceği bulunmuş ve TiO_2 kaplı nano kumaşın yıkamaya karşı dayanıklı olduğu bulunmuştur.

UV korumayı değerlendirmek amacıyla kullanılan başlıca kantitatif yöntemler şunlardır:

1. İnsanı baz alan ölçümleri kapsayan "in Vivo" yöntemi,
2. UVR transmisyonunun aletsel ölçümünü kapsayan "in Vitro" yöntemi.

in Vitro yönteminde, kumaşların koruma faktörü, bir spektrofotometre veya spektroradyometre kullanılarak, kumaş içerisinden geçen UV transmisyonunölçülmesiyle belirlenirken, in Vivo yöntemi ise, giysi tarafından sağlanan korumanıncanlı denekler üzerinde yapılan ölçümler ile tespit edilmesini kapsamaktadır.

İn Vitro test yöntemleri, çoğunlukla, tekstil materyalinin, solar UV radyasyona karşı gösterdiği koruma derecesini tayin etmek amacıyla kullanılmaktadır. Cildi, güneş yanıklarından korumak için kumaşın yeterliliğini tespit etmede kullanılan enstrümantel yöntemler, kumaştan geçen her dalga boyundaki UVA ve UVB radyasyon transmitansının miktarını, spektrofotometre yardımıyla belirleme esasına dayanmaktadır. Spektrofotometre, tekstil materyallerinin UV koruma faktörünün tespit edilmesinde tercih edilen bir yöntemdir. Transmitansın enstrümantel olarak ölçülmesiyle birlikte, UPF'yi hesaplamakta kullanılan faaliyet spektrumu, insan esaslı deneyler üzerinden saptanmıştır. Ancak bu yöntemin doğruluğu, farklı operatör, cihaz ve kalibrasyon gibi etkenlerden kaynaklanan laboratuarlar arası farklar nedeniyle kesin olarak değerlendirilememektedir. Bu farklılıklar, özellikle de yüksek UPF değerleri için önemli hale gelebilmekte, bu da, yüksek UPF değerlerine sahip materyallerin sınıflandırılmasını şüpheli kılmaktadır [234].

İn vivo testleri, Son zamanlarda, ışığa duyarlı hastalar için özel yüksek UV-korumalı kumaşlar geliştirilmiştir. Bu kumaşlara ait UPF değerleri, şu şekilde hesaplanmaktadır:

$$SPF_{inVivo} = \frac{MED\left(Numuneden\ geçen\right)}{MED\left(Numune\ olmadan\right)} \quad (22)$$

Böyle bir kumaşın, kürksüz fareleri, vasat değerdeki SPF'ye sahip tipik yazlık bir kumaştan geçen cilt kanserine neden olacak koşullar altında, kötü huylu tümörlere karşı koruyup, koruyamayacağını tespit etmek amacıyla bir deney yapılmıştır:
Önceki minimum eritemal miktarının tespitinden sonra, 10 deneği, aşağıdaki 4gruba ayırarak, düzenlemeleri yapılmıştır:

- Karanlık kontrol (aydınlatma yok);
- Pozitif kontrol (kumaş yok);
- "Tipik yazlık"kumaş (SPF = 6.5/-1.0); ve
- "Özel"kumaş (SPF > 30 geniş spektrum boyunca)

Fareler, 12 hafta boyunca, her hafta çoğalan artışlarla (başlama miktarı yaklaşık % 20), haftada 5 gün, sırt bölgesi üzerinden aydınlatılmıştır. B grubu, haftalık 1.45 J/cm^2'lik artışlarla 6.3 J/cm^2 (Toplam miktar: 596 J/cm^2)'de; C ve D grupları da, haftalık 7.2 J/cm^2'lik artışlarla 40.0 J/cm^2'de (Toplam miktar: 3460 J/cm^2) başlamıştır. Fareler, aydınlatma sonrası, ekstra bir 12 hafta daha kötü huylu yaraların başlangıcının klinik ve mikroskobik belirtileri için gözlemlenmiştir. 12 Haftalık aydınlatma döneminin sonunda, B grubundan 1 ve C grubundan 2 fare, skuamöz hücreli karsinom olurken, B grubundaki 9 ve C grubundaki 6 farenin"aktinik keratoz" benzeri yaraları oluşmuştur. 24. Haftada, B ve C grubundaki tüm farelerde, skuamöz hücreli karsinom görülmüştür. A ve D grubundaki fareler, tüm süre boyunca herhangi bir fark edilir reaksiyon göstermemiştir. Biyopsi örnekleri, klinik sonuçlarını doğrulamıştır. Sonuç olarak, tipik yazlık giysi kumaşlar, cilt kanserine karşı yetersiz koruma sağlamakta ve ışığa duyarlı kronik hastalar için yüksek risk oluşturmaktadır. Uygun güneş korumalı giysilerin kullanımı, ışığa duyarlı hastalar için kısa ve uzun vadeli ışık hasarına karşı etkili koruma sağlamak amacıyla etkili bir yöntemdir [234].

4.1.8 Yüksek Performans Özellikleri

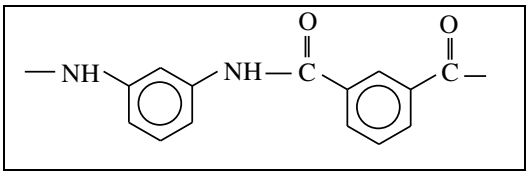
Doğal elyaflardan yapılan ürünler her ne kadar konfor ve rahatlık sağlasalar da gelişen endüstiri karşısında yeteri kadar dayanıklı ürünleri sağlayamamaktadırlar. Bu nedenle odukça yüksek mukavemete, yüksek kimyasal dayanıma ve yüksek mekanik performans gösteren elyaflara ihtiyaç duyulmuştur.

Bir kumaşın yüksek performans özelliği gösterebilmesi için yüksek performanslı lif kullanılması, karbon lif ve nanotüp yapılı kumaşların veya nano kompozit yapıların kullanılması gerekmektedir.

Yüksek performanslı lifler, yüksek gerilme mukavemeti, yüksek ısı direncine yüksek elastik modüle, kimyasallara karşı direnci yüksek ve üstün mekanik özelliklere sahip liflerdir [235]. Yayınlanmış literatürlere göre germe mukavemeti 1-6 Gpa ve elastik modülünün 50-600 Gpa arasında olan lifler yüksek performanslı lifler olarak açıklanmıştır.

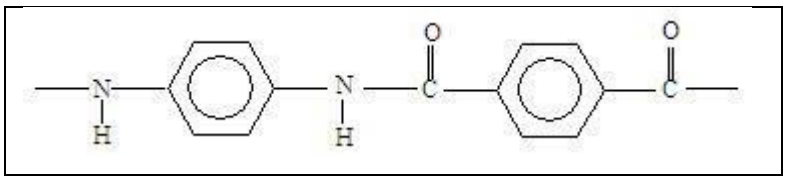
Piyasaya sunulan yüksek peformanslı lifler yaptıkları bağlantı türüne bağlı olarak iki türde bulunmaktadır [236].

1. Meta-Aramid Lifi; ısı dayanımı özelliklerinin yanında orta seviyede mukavemet ve düşük elastik modüle sahiplerdir. En iyi bilen meta-aramid lifleri ve üreticileri; Nomex (Du Pont) (Şekil 4.28), Conex (Teijin), Apyeil (Unitika), Fenilon (USSR), Kermel (Rhodia performance fibers).



Şekil 4.28. Nomex'in Kimyasal Formülü

2. Para-Aramid Lifi; koruyuc giysilerin üretiminde kullanılan temel malzemelerden birisidir. Bozunma sıcaklığı 590 ^{0}C'nin üzerindedir. Yüksek mukavemet, tutuşmazlık ve yüksek ısı dayanımına sahiptir. Ticari olarak Kevlar (Du Pont) (Şekil 4.29), Twaron (Acordis) ve Technora (Teijin) isimleri ile bilinmektedir [236].



Şekil 4.29. Kevlar ve Twaron'un Kimyasal Yapısı

Kevlar Lifleri: İleri teknoloji liflerinin en ilginç biri olan kevlar lifi, kimyasal olarak para fenilendiaminile teraftalik asidin polikondenzasyonu ile elde edilen bir para-aramid liftir. Lif poliparafenilen teraftalamid moleküllerinden oluşur. Moleküler oryantasyonu son derece iyidir. Aromatik halka yapısı sayesinde termal dayanımı oldukça yüksektir. Para konfigürasyonu yüksek mukavemetli ve yüksek young modüllü olmasını sağlar. Bu özelliklerinden dolayı dış lastik kuvvetlendirmelerinde, balistik uygulamalarda,

halatlarda, kablolarda ve yüksek mukavemet, ısısal ve kesilme dayanımı gerektiren koruyucu yapılarda kullanılırlar [235]. Tablo 4.17 de Kevlar lifine ait fiziksel özellikler verilmiştir.

Tablo 4.17 Kevlar lifinin fiziksel özellikleri

Lif	Elastik modül (GPa)	Germe Mukavemeti (GPa)	Kopma Mukavemeti (%)	Yoğunluk (g/cm^3)
Kevlar 29	77,1	2,6	2,9	1,44
Kevlar 49	123,0	2,8	2,2	1,45
Kevlar 149	166,6	2,2	1,2	1,47
Kevlar 981	120,2	3,5	2,8	1,45

Nomex Lifi: yaklaşık 120° zig-zag zincir konformasyonu oluşturan meta-fenilen halkaları ihtiva etmektedir ve bu halkalı zincirler 250°C'ye kadar dayanmaktadır. Meta konfigürasyonundan dolayı, fenilen halkaları, zincir esnekliğine (flexibiliteye), düşük zincir yönlenmesine (low orientation) ve dolayısı ile düşük mekanik performans göstermişlerdir [237]. Tablo 4.18 de Nomex lifine ait fiziksel özellikler verilmiştir.

Tablo 4.18. Nomex Lifinin fiziksel Özellikleri

Lif	Elastik modül (GPa)	Germe Mukavemeti (GPa)	Kopma Mukavemeti (%)	Yoğunluk (g/cm^3)
Nomex	17,3	0,7	22	1,40

Karbon Lifi: karbonizasyon işlemi ile karbonlanmış akrilik (Tablo 4.20), elyaf(orlon), katran (Tablo 4.19) ve naylon tabanlı olarak üretimi sağlanmaktadır. Yüksek dayanıklılık, düşük sürtünme, ve düşük ağırlık özelliklerinden dolayı uzay ve havacılık sanayinde, savunma ve otomotiv sanayinde kullanım alanı bulmuştur.

Tablo 4.19. Katran Esaslı Karbon liflerin Fiziksel Özellikleri

Lif	Elastik modül (GPa)	Germe Mukavemeti (GPa)	Kopma Mukavemeti (%)	Yoğunluk (g/cm^3)
P-25	140	1,40	1,0	--
P-55	380	2,10	0,5	1,58
P-75	500	2,00	0,4	--
P-100	690	2,20	0,3	1,96
P-120	820	2,20	0,2	--

Tablo 4.20. Akrilik Esaslı Karbon Liflerin Fiziksel Özellikleri

Lif	Elastik modül (GPa)	Germe Mukavemeti (GPa)	Kopma Mukavemeti (%)	Yoğunluk (g/cm^3)
GY-70	517	1,86	0,4	1,96
C-1000	234	3,24	1,4	1,78
C-ST	235	4,34	1,8	1,80

Son zamanlarda yüksek performanslı uygulamalar için mikro ve nano lif gibi ince liflerin kullanımına artan bir ilgi vardır. Bu liflerden ve kompozitlerinden yapılan koruyucu giysiler yüksek performans, fonksiyonel özellik, rahatlık ve oldukça düşük ağırlıkta olmaları gibi özellikleri sağlar [238]. Savunma uygulamaları için geliştirilmiş olan nano yapı ve nano kompozitler aşağıdaki gibidir:

1. Hafif koruyucu giysiler
2. Kimyasal ve biyolojik saldırılardan koruyan ve kendi kendini arındıran nanolif kumaşlar
3. Her türlü ortama uygun kıyafetlerin geliştirilmesi (termal ve kamuflaj)
4. Vücut ve beyin dalgalarını algılamak için mikrosensörler
5. Görsel geri bildirim için giyilebilir ve/veya esnek ekranlar [238].

Karbon Nanotüpler: karbon nanotüp içeren polimer matriksler çok fonksiyonlu materyallerin geliştirilmesi için araştırma ve geliştirme yapılan aktif bir alandır. Nanotüpler olağanüstü mekanik dayanıma sahiplerdir, ama yaklaşık 40 mm uzunluğu gibi kısa boyda üretilebilmektedir [239]. Hem çok katmanlı hem de tek katmalı karbon nanotüpler iki yolla üretilebilir:

1. Arc deşarjı veya lazerle ayırma kullanarak yüksek sıcaklıkta buharlaştırma
2. Çeşitli kimyasal buhar biriktirme veya katalitik büyüme süreçleri ile.

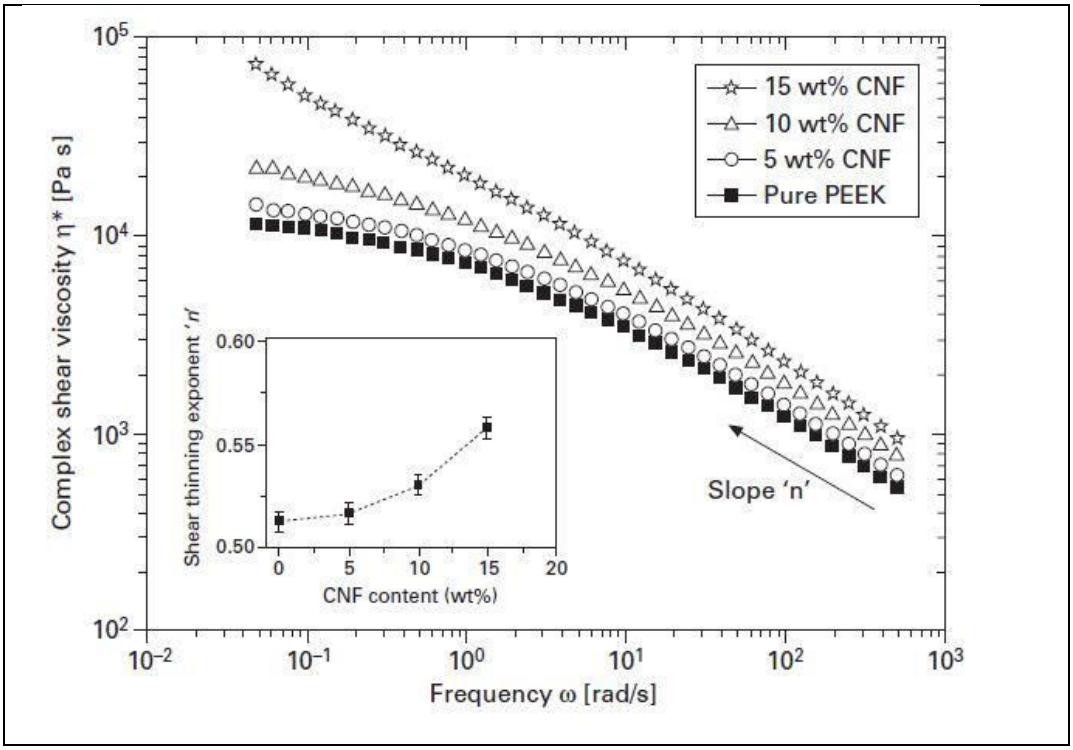
Karbon nanotüpün mekanik özellikleri kristal kalitesi ve yönlendirme özelliklerine oldukça bağlıdır. Nanotüpün temel mekanik özelliklerini belirlemek oldukça güçtür, ama termal vibrasyonu çalışmak için TEM mikroskobu, esneme özelliklerini incelemek için atomik kütle mikroskobu, parçalanma/ deformasyon için bir bileşik ile yük altında ve çeşitli bilgisayar yaklaşımları kullanarak ölçülmüştür [240]. Tablo 4.21 de tek katmanlı karbon nanotüpün temel özellikleri gösterilmiştir.

Tablo 4.21. Tek Katmanlı Karbon Nanotüpün Temel Özellikleri [241]

Parametre	**Değer**
Çap	5-100 nm
Uzunluk	Yaklaşık 40 mm
Yoğunluk	1,33-1,40 g/cm^3
Gerilme direnci	45 GPa
Elastik Modülü	Yaklaşık 1–4TPa
Elektrik Özelliği	İletken veya yarı iletken olabilir.
Akım Yoğunluğu	1×10^9 A/cm^2 tahmin edilmektedir.
Alan emüsyonu	1 μm boşluğunda elektrodlarla ~1-3V da fosfor bileşik aktivasyonu
Termal İletkenlik	6000 W/m.K
Termal Stabilite	Vakumlu ortamda 2800 ^{0}C ve atmosferde 750 ^{0}C

Karbon nanotüplü polimer kompozitler önemli bir şekilde dikkat çekti. Karbon nanotüpün yüksek aspest oranı ve olağanüstü mekanik özellikleri yapısal kompozit malzemeler için nihai takviye malzeme olarak kullanılabilirliği ve elektrik, termal iletkenliklerin de düşük sızıntı oranı geliştirmesini mümkün kıldı. Bununla birlikte, bu naotüplerin düzlemsel grafitik yüzeyi kolay kimyasal modifikasyon için az sayıda alan içerir ve matriks materyale bağlama ve geçerli nanokompozit işlemi oldukça zor olabilir. Karbon nanotüpleri ile yapılan nano kompozitlerin özellikleri önemli ölçüde değişir. Polimer matriksin içine %1 bile ağırlıkça CNT eklenmesi %40 daha fazla sertlik ve mukavemet artışı sağlamıştır [242].

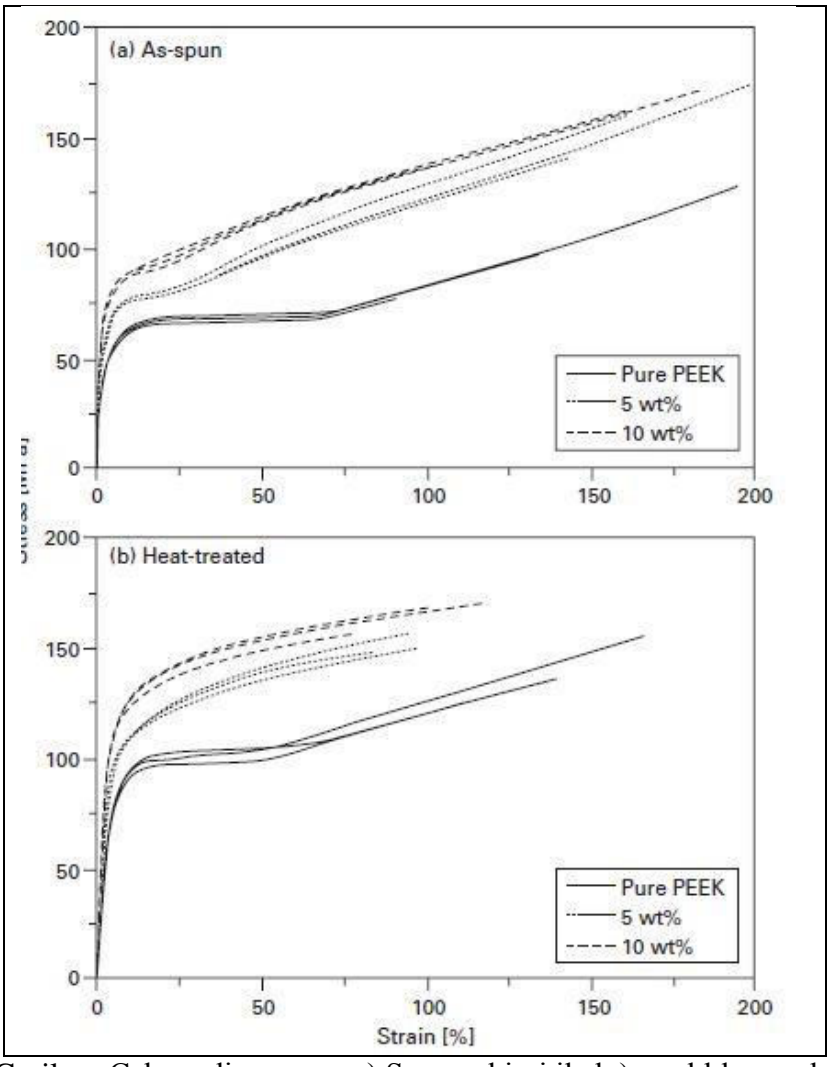
Partikül doldurulmuş termoplastik eriyik sistemleri için oskilatör kesme deneyleri yaygındır ve zamana bağlı hizalama etkisi ile sorun önlenmektedir. Bu tür nanokompozitlerin kesilme viskozitesi yükleme oranı matriks yapısına ve dolgu maddesine bağlı olarak bir dereceye kadar arttıkça artar. Düşük nanotüp konsantrasyonları önemli derecede viskozite artışına yol açmasına rağmen, düşük kesme oranında, sızma etkileri gözlemlenmiştir. Yüksek kesme oranında, dolgu maddeleri parçalanabilirse eğer, polimer ile ilgili inceltme hakim olur. Örneğin %10 CNf yüklemesinde termoplastik işlem süresince kesme oranı rejimi ile karşılaşılan, PP ve PEEK nanokompozitleri kesilme viskozitesi üzerinde önemli bir etkiye sahip değildir (Şekil 4.30) [240].



Şekil 4.30. lineer viskoelastik rejimde, 360 0C sıcaklıkta, frekans fonksiyonuna bağlı olarak karbon nanolif ile güçlendirilmiş PEEK polimerinin kesme viskozitesi

İyi dağılmış nanotüp ve nanolifler lif çekimi sırasında moleküler akışı ile uyum eğilimimdedir ve erimiş halde önemli bir yük transferi yaşanabilir. Bu tür takviyeli eriyik sistemleri yüksek kaliteli elyafa varmak için daha yüksek çekme oranları ile iyi işlenebilirliği göstermektedir. Hem hazırlanmış hem de işlem görmüş katı haldeki nanokompozit liflerinin dayanımdaki kaybı ve çekilebilirliği dolgu dağılım kalitesine, hizalanmasına ve ara yüzey bağına bağlıdır. Aşağıdaki resimde eriyikten çekilen PEEK

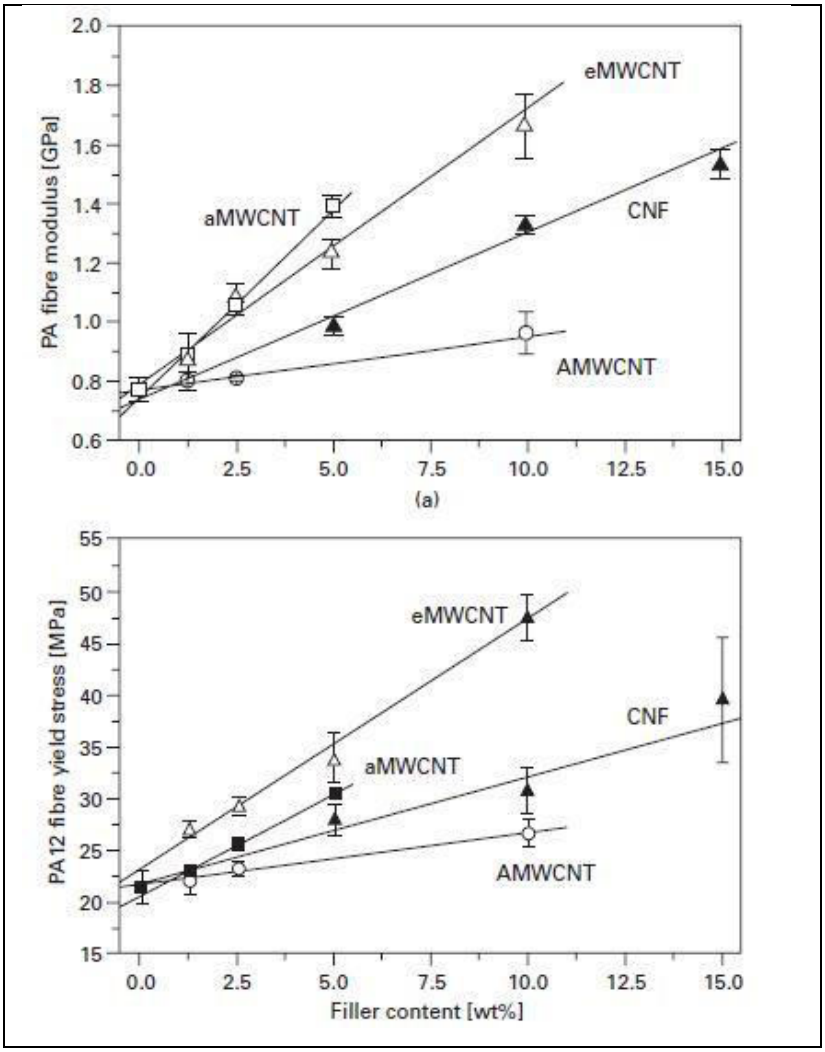
ve CNF lifleri ve kompozitinin çekme dayanım oluşumu örnek olarak verilmiştir. Çoğu lif sisteminde, sertlik ve mukavemet artar, fakat gerilmedeki azalma dolgu maddesinin dolanması ve içeriğindeki artışla olur (Şekil 4.31). Bunun yanında bazı yükleme oranları için, çözeltiden çekilen lif ve tokluğundaki önemli gelişmeler açıklanmıştır [240].



Şekil 4.31. Gerilme-Çekme diyagramı a.) Spun çekimi ile b.) sıcaklık uygulanarak PEEK-CNF nanokompozitlerini nanolif içeriğine bağlı olarak değişimi

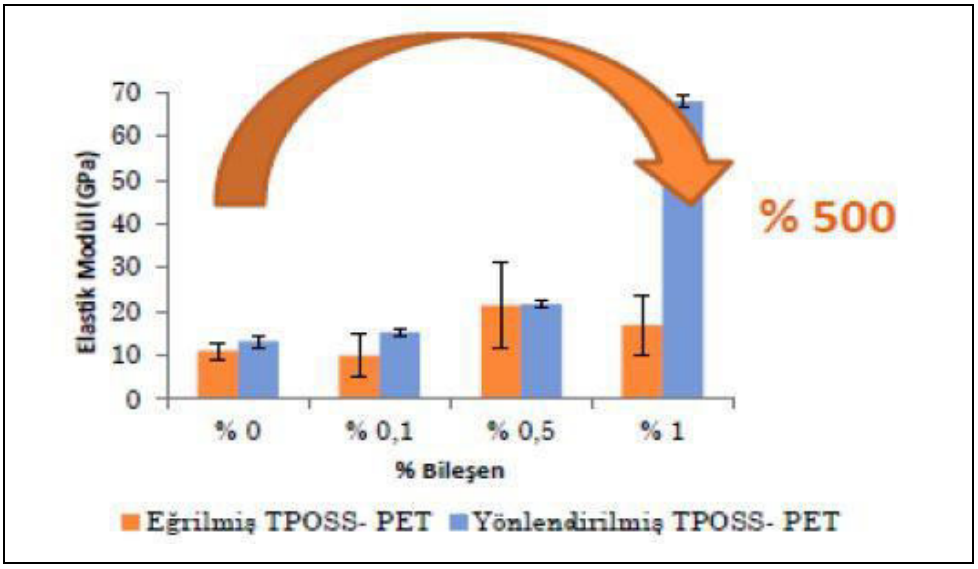
Kompozitteki nanotüp yığınları, mekanik özelliklerin mutlak değerinde nanotüplerin oldukça iyi mekanik özelliklerine nazaran hayal kırıklığı yaratır. Bunun sebebi yine aynıdır: CVD yöntemi ile kullanılan nanotüpdeki göreceli eksiklikler, dağılımıdaki zorluklar, ve kimyasal olmadan ara yüzey gerilim transferinin ayarlanması için gerekli olan işlemin nanotübe zarar vermesi. Aşağıdaki Şekil 4.32 de eriyikten çekme poliamid 12 nanokompozit lifin farklı katmanda CNT dolgu maddesi ile modulüs ve akma gerilmesi verilmiştir. Nanotüpün hangi boyutta ideal olacağı henüz açık değildir. Çoğu

tek katmanlı karbon nanotüp sistemleri ile karşılaştırıldığında yüksek yükleme oranı ile yüksek derecede kusursuz ve büyük yüzey alanı için küçük çapta çok katmanlı karbon nanotüp en iyi seçim olabilir [240].



Şekil 4.32. a) gerilme modülü b) akma gerilmesi eriyikten çekme PA-12 nanokompozit ve nano ölçekte CNF dolgusu, arc işlemi ile yapılan çok katmanlı karbon nanotüp (aMWCNT), dolaşık çok katmanlı karbon nanotüp (eMWCNT), hizlanmış çok katmanlı karbon nanotüp (aMWCNT) yapıları.

Özkoç vd. [243], PET lifinin mekanik özelliklerini ve boyutsal kararlıklarını POSS (polietilenteraftalat) nanoparçacıkları kullanarak geliştirmek için çalışmışlardır. POSS ağılıkça %0,1, %0,25, %0,50 ve %1 olacak şekilde PET polimeri ile harmanlamış ve eriyikten monofilament çekme tekniği ile nanokompozit lifi elde etmişlerdir. TPOSS ile yaptıkları deney sonucunda elastik modülün %500 oranında arttığını göstermişlerdir (Şekil 4.33).



Şekil 4.33. PET/TPOSS kompozit liflerinin elastik modül değerleri

4.2 NanoteknolojikYöntemlerleÇoklu Fonksiyonel Özellik Kazandırılmış Tekstil Materyalleri

Nano partiküllerin hem lif üretimi sırasında yapıya katılmaları hem de tekstil yüzeylerine son işlem olarak kaplama yöntemleri ile nanokompozit yapıların elde edilmesi çoklu fonksiyonel özellik kazandırmak için önemli bir avantaj sağlamıştır.

Doğal ve sentetik liflerin yüzeylerine yeni fonksiyonel özelliklerini aynı anda kazandırabilmek tekstil üreticilerinin son zamanlarda önemli bir odak noktasını oluşturmuştur. Tablo 4.22'de belirtilen nano parçacıklarla yeni fonksiyonel özellikler nanoteknolojik yöntemlerle elde edilmektedir [244].

Tablo 4.22. Nanoteknolojide kullanılan fonksiyonel maddeler [244]

	Tekstil uygulaması	**Kullanılan nano materyaller**
1	Elektrik iletkenlik ve antistatik	Karbon, Karbon nanotüp, Bakır, Polipirol, Polianalin
2	Dayanıklılığı artırma	Al_2O_3, $SİO_2$, CNT, ZnO, Polybutylacrylate
3	Antibakteriyel	TiO_2, Ag, Kitozan, $SİO_2$, ZnO
4	Self-cleaning/ Su iticilik	CNT, Florlu Bileşikler, $SİO_2$, TiO_2
5	Nem absorblama	TiO_2
6	Gelişmiş boyama/Solmanın azalması	Karbon siyahı, nitrojen kaplı nanogözenekli hidrokarbon, SiO_2
7	UV koruma	TiO_2, ZnO
8	Alev direnci	CNT, Boroxosiloxane, Nanokil, Sb3O2
9	Kontrollü salınım koku ve medikal malzemeler	Nanokil, SiO_2

Gouda *et al.* [245], TiO_2 nanopartikülünü kullanarak selüloz esaslı pamuklu bir kumaşı pad-dry yöntemi ile çok fonksiyonlu özellik kazandırmayı amaçlamışlardır. Ağırlıkça %4,5'luk polinivilprolidini stabilizatör olarak solvent olarak su içerisinde karıştırarak 50 ml $TiCl_4$ ile 1 saat boyunca karıştırılması ile solüsyonu beyaz koloide dönüşene kadar karıştırmışlardır. Daha sonra bu solüsyonu pamuk kumaşa pad-dry yöntemi ile aktarmışlardır. Solüsyonun uzaklaşması için 5 dk 80 ^{0}C de ve 3 dk 140 ^{0}C'de bekletmişlerdir. İşlem görmüş olan pamuklu kumaşın antibakteriyel, kendi kendini temizleme ve Uv koruma gibi çoklu fonksiyonel özelliklerini incelemişlerdir.

İşlem görmüş pamuklu kumaşın üzerine 90 ^{0}C de 5 dk ısıtılmış kahveyi dökerek işlem görmemiş olan pamukla karşılaştırmışlardır. Bu işlemi uygularken kumaş üzerinde ayrılan kahve miktarlarını zamana bağlı olarak Tablo 4.23'deki gibi açıklamışlardır. Bu tabloda kahvenin döküldüğü anda işlem görmüş pamuktan %40 oranında kahvenin uzaklaşmasının pamuklu kumaş yüzeyinde meydana gelen topografik özelliklere bağlamışlardır. Belli bir süre sonra uzaklaşan kahve miktarını da TiO_2'nin fotokatalitik özelliklerinden dolayı olduğunu belirtmişlerdir.

Tablo 4.23. İşlem gören pamuklu kumaş ve ham pamuklu kumaşın kendi kendini temizleme özelliğinin zamana bağlı olarak gösterimi

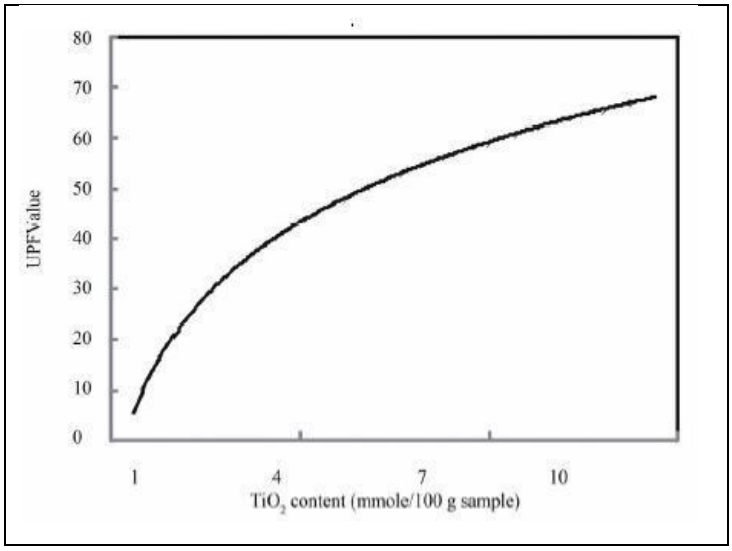
Kumaş	Zaman (Saat)	Azalan kahve miktarı oranı (%)
İşlem Görmemiş Pamuklu Kumaş	0	0
	6	6
	12	5
	24	4
İşlem Görmüş Pamuklu Kumaş	0	40
	6	70
	12	80
	24	84

İşlem gören ve ham pamuk kumaşın antibakteriyel özelliklerini incelemek için gram pozitif bakteri olarak Staphylococcus aureus, gram negatif bakteri olarak Klebsiella Pneumoniae bakterisini kullanmışlardır. AATCC test metodu ile yaptıkları bu değerlendirmede sonuçları bakteri miktarındaki yüzdelik azalmayı Tablo 4.24 belirtmişlerdir. Ham pamuklu kumaşın bakterilere hiçbir etki yapmadığını, fakat TiO_2 ile işlem görmüş kumaşın fotokatalitik etkiden dolayı bakteriler azalttığını açıklamışlardır. İşlem gören kumaşın 1 ila 20 yıkama arasında etkinliğinde pek fazla değişme olmadığını belirtmişlerdir [245].

Tablo 4.24. İşlem gören ve ham pamuklu kumaşın bakterilerden % olarak azaltması

Örnek	Staphylococcus aureus azalma (%)	Klebsiella Pneumoniae azalma (%)
Ham kumaş	Etki yok	Etki yok
İşlem Görmüş Kumaş	96.6	95.2

TiO_2 ile işlem görmüş pamuklu kumaşın uv koruma etkisini ultraviyole koruma faktörü (UPF) olarak Avustralya-Yeni Zelanda standartlarına göre belirlemişler ve TiO_2 miktarı arttıkça UPF değerinin de arttığını Şekil 4.34 de göstermişlerdir. Elde ettikleri numunede UPF değerini 50 olarak bulmuşlar ve yıkama sayısı arttıkça bu sayının önemli oranda azaldığını belirtmişlerdir [245].



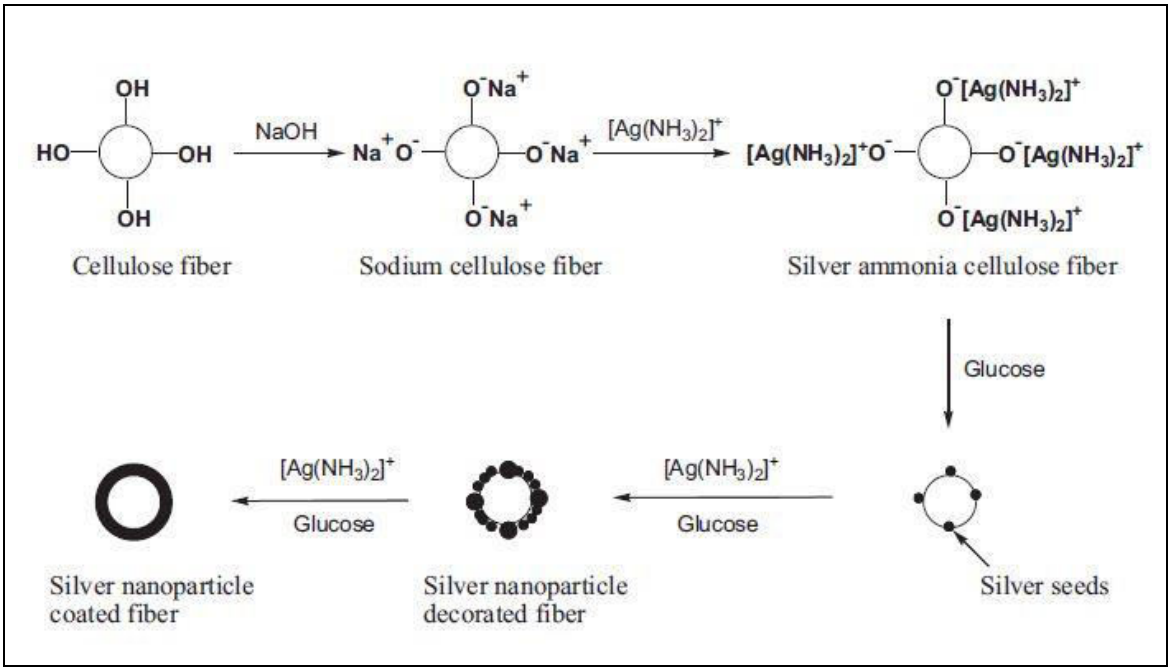
Şekil 4.34. TiO_2 miktarına bağlı olarak UPF değeri

Shafei *et al.* [246], pamuklu kumaşa ZnO/Karboksilo metil kitozan ile muamelesi ile bionano kumaş elde etmeyi amaçlamışlardır. Ham pamuklu kumaşa bu malzemelerin emdirilmesi ile UV koruyucu etkinin ve antibakteriyel etkinin sağlanmasını beklemişlerdir. %2, %4 ve %6 gibi farklı konsantrasyonlar da olan ZnO/(N/O-CM-kitozan) solventini pad-dry yöntemi ile pamuklu kumaşa aktardıktan sonra solventin uzaklaşması için 100 ^{0}C 5 dk ve 160 ^{0}C de 3 dk kurutma işlemine bırakmıştır.

İşlem görmüş pamuklu kumaş ve kontrol kumaşı olarak kullandığı ham kumaşı gram pozitif ve gram negatif olan bakterilerle işlem yaparak %2, %4 ve %6 oranında konsantrasyona sahip ZnO/(N/O-CM-kitozan) bio nano kompozit yapının antibakteriyel özelliğini ölçmüşlerdir. Kitozan konsantrasyonu arttıkça gram pozitif ve gram negatif bakterilerinin azaldığını açıklamışlardır [246].

%2 oranında işlem görmüş pamuklu kumaşın 120 ^{0}C, 140 ^{0}C ve 160 ^{0}C'deki kür sıcaklıklarında Uv koruma değerlerini incelemişlerdir. Bu sonuçlara göre 120 ^{0}C de 5 olan UPF değeri 160 ^{0}C de UPF 7.6 olmasına rağmen pek fazla iyileşmediğini açıklamışlardır [246].

Xue *et al.* [247], selüloz esaslı olan pamuklu kumaşa gümüş nanopartikülleri ile kaplayarak süperhidrofobik, iletken ve antibakteriyel bir kumaşın elde edilmesi için çalışmışlardır. Pamuklu kumaşı %10 sıvı NaOH solüsyonu ile 10 dakika boyunca bol su ile muamele ettirmişlerdir. 0.5 M $AgNO_3$ sıvı solüsyonunun içine transparan $[Ag(NO_3)_2]^+$ elde edene kadar, ağırlıkça %28 sıvı amonyağı damla damla ilave etmişlerdir. 1 saat boyunca bu solüsyonun içine tekstil materyali konarak işlem görmüş ve daha sonra 0.1 M glukoz stok solüsyonu ilave edilmiştir. Gümüş nanopartikülünün daha saf halde olması için 5 dakika boyunca saf glukoz stok çözeltisi ile muamele görmüştür. Daha sonra tekstil malzemesini kurutmaya bırakmışlardır. Tekstil yüzeyinin hidrofobik özellik kazandırılması için %3 etanol çözeltisine batırılmış ve 80 ^{0}Cde 10 dk ve 130 ^{0}C1 saat boyunca kurutmaya bırakmışlardır. Şekil 4.35 kaplama için yapılan işlemleri şematik olarak göstermişlerdir.



Şekil 4.35. Selüloz yüzeyin gümüş nanopartikül ile kaplanması

Elde ettikleri kumaşın gram negatif bakteri olan Escherichia coli bakterisine karşı 37 ^{0}C de ve 24 saat boyunca çoğalmasına ve yok olmasına bakmıştır. İşlem görmemiş kumaş

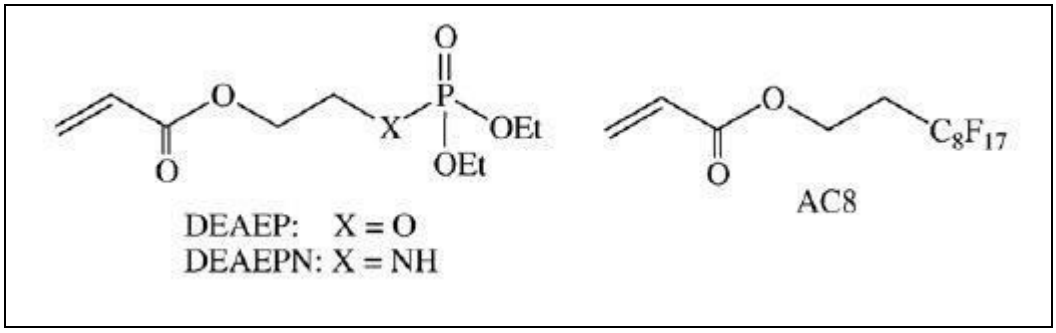
ile karşılaştırıldığında %99,99 oranında olağanüstü bir antibakteriyel özelliğe sahip olduğunu açıklamışlardır.

Normal pamuklu kumaşın ve elde ettikleri nano gümüş kaplı pamuklu kumaşın elektrik iletkenliği için 1 cm aralığında 2 nokta belirlemişlerdir. Bu noktalar arasındaki direnci ölçerek en düşük dirence sahip olanın en iyi elektrik iletkeni olacağını belirtmişlerdir. Bu varsayıma göre nano gümüş kaplama ile elde ettiklerin kumaşın multimetre kullanarak yaklaşık 37 Ω ± 1.8 Ω olarak belirlemişlerdir. Ham kumaşın sonsuz dirence sahip olduğunu ve bu yüzden yalıtkan olduğunu, elde edilen kumaşın ise ondan daha iyi bir iletken olduğunu açıklamışlardır [247].

Etanol işleminden sonra elde edilen kumaşın üzerine 5 µl su damlacığı damlatıldığından, su damlacığı ile kumaş arasında kalan yerin temas açısı $157,3^0 \pm 1,6^0$ olarak ölçmüşlerdir. Bu da elde edilen kumaşın süperhidrofobik bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir [247].

Elde ettikleri kumaşı 10 kez yıkama işleminden geçirip yeni fonksiyonel özelliklerini ne derece koruduklarını araştırmışlardır. Yapılan 10 yıkamanın ardından antibakteriyel özelliğin yine %99,99 olduğunu, temas açısının $151,5^0 \pm 1,4^0$ fazla etkilenmediğini, elektrik direncinin ise 39,2 Ω ± 1,5 Ω gibi bir değere sahip olup önemli derecede etkilenmediğini belirtmişlerdir [247].

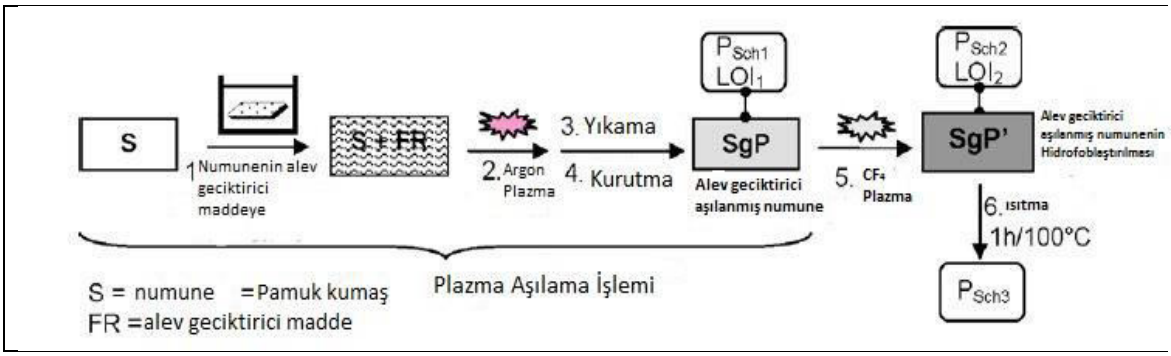
Tsafack *et al.* [248], pamuklu kumaşa alev geciktirici ve su itici özelliği kazandırmak için iki farklı alev geciktirici ve su itici iki farklı yöntemi bir araya getirmeye çalışmışlardır. Alev geciktirici olarak Şekil 4.36 de gösterilen DEAEP (diethyl(acryloyloxyethyl)phosphate),DEAEPN(diethyl(acryloyloxyethyl)phosphoramidate) monomerlerini, su itici yöntem olarak da CF4 plazma ve AC8(1,1,2,2, tetrahydroperfluorodecylacrylate)'in argon plazma ile kumaşa aşılanması yöntemlerini denemişlerdir.



Şekil 4.36. DEAEP, DEAEPN, AC8 monomerleri

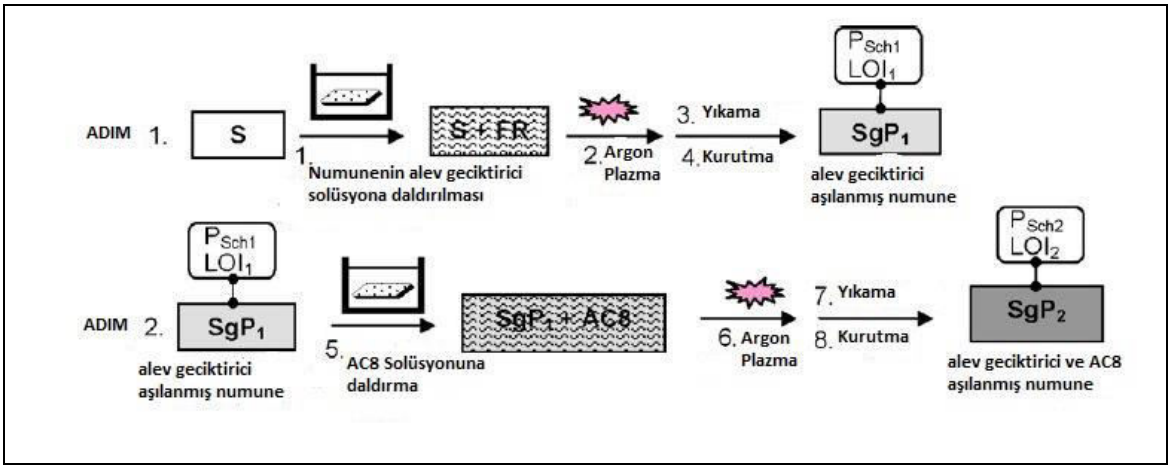
3 farklı yöntem uygulayarak çok fonksiyonlu pamuk kumaşı elde etmeyi amaçlamışlardır.

1.Yöntemde farklı konsantrasyonlarda alev geciktirici monomer içeren (200-300 g/l) ağırlıkça %5 foto başlatıcıdan oluşan ve ağrılıkça %5 ila %10 arasında çapraz bağlama ajanından oluşan 20 ml ethanol solüsyonu içerisinde 1 dakika boyunca pamuklu kumaşın daldırılması, daha sonra prosedüre(FAr=125 sccm, working pressure=0.66 mb, P=100 W, t=15 mn) uygun olarak argon plazma aşılamasının gerçekleştirilmesini amaçlamışlardır. Su iticilik özelliğinin kazanması içinde CF4 plazma işlemini prosedüre(a: FCF4=36 sccm, working pressure=0.66 mb, P=300 W, t=5 mn) göre yapmışlardır [248] (Şekil 4.37).



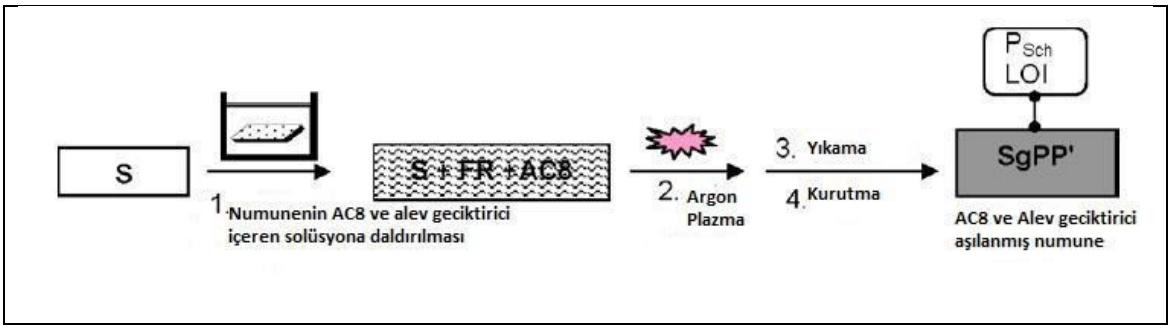
Şekil 4.37. 1. Yöntemin şematik gösterimi

2. yöntemde alev geciktirici maddenin ve su itici maddenin ayrı ayrı solüsyonlarının oluşturarak, ilk önce alev geciktirici monomere daldırılıp prosedüre(FAr=125 sccm, working pressure=0.66 mb, P=100W, t=10mn) uygun olarak argon plazma yöntemi ile aşılama yapılmış ve ardından uygun çözücü içinde AC8 çözeltisine daldırılıp yine aynı koşullarda argon plazma işlemi ile aşılama gerçekleştirmişlerdir. Ardından 24 saat boyunca klorform ile yıkayıp 1 saat 100 ^{0}C'de kumaşı kurutmuşlardır [248] (Şekil 4.38).



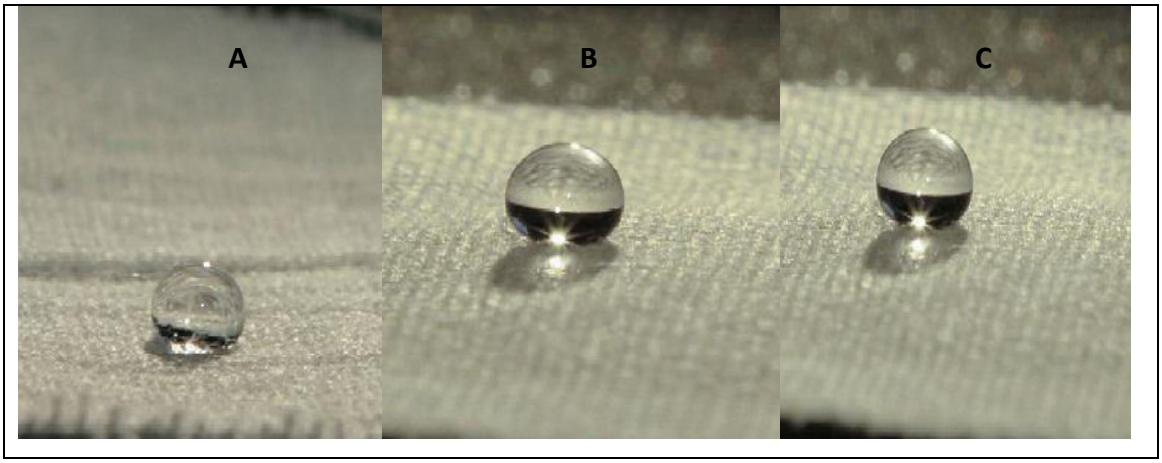
Şekil 4.38. 2. Yöntemin şematik gösterimi

3. yöntem olarak ağırlıkça 70:30 oranında DEAEPN:AC8 içeren 20 ml ethanol çözeltisi içinde, %5'lik foto başlatıcı madde ve %10'luk çapraz bağlayıcı ajan bulunan solüsyonun içerisine pamuklu kumaşı daldırmışlardır. Sonra Prosedüre (FAr=125 sccm, working pressure=0.66 mb, P=100 W, t=15 mn) uygun olarak argon plazma aşılaması yapmışlardır. Elde ettikleri aşılı kumaşı 24 saat boyunca kloroform ile yıkama işlemine tabi tutmuşlar, sonra su ile yıkamışlar ve en son 1 saat boyunca 100 ^{0}C'de kurutmuşlardır (Şekil 4.39).



Şekil 4.39. 3. Yöntemin şematik gösterimi

Elde ettiklerin kumaşların üç yöntemde de su iticilik özelliklerini iyi olduğunu şekil 4.40 ile göstermişlerdir. 1. Yöntemde kullanılan CF4 plazma işlemi, 2. Yöntemde kullanılan AC8 maddesinin argon plazma ile aşılanması ve 3. Yöntemde kullanılan karışım içinde AC8 maddesinin varlığından dolayı her yöntemde su iticilik özelliği kazandıklarını açıklamışlardır [248].



Şekil 4.40. A. 1. Yöntemle elde edilen yüzey B. 2. Yöntemle elde edilen yüzey C. 3. Yöntemle elde edilen yüzey

Ham pamuklu kumaşın ve 3 yöntemle elde edilen aşılı kumaşların yanmazlık özelliklerinde kritik oksijen indekslerine dikkat çekmişlerdir. Pamuklu kumaş için en iyi alev geciktirici monomer olarak DEAEPN olduğunu, çoklu fonksiyonel özellik kazandırma için uygulanacak en iyi yönteminde 3. Yöntem olarak belirlendiğini açıklamışlardır. Tablo 4.25'de 3 yönteminde LOI değerlerini belirtmişlerdir [248].

Tablo 4.25. Değişik yöntemlerle üretilen çok fonksiyonlu pamuk kumaşın LOI değerleri

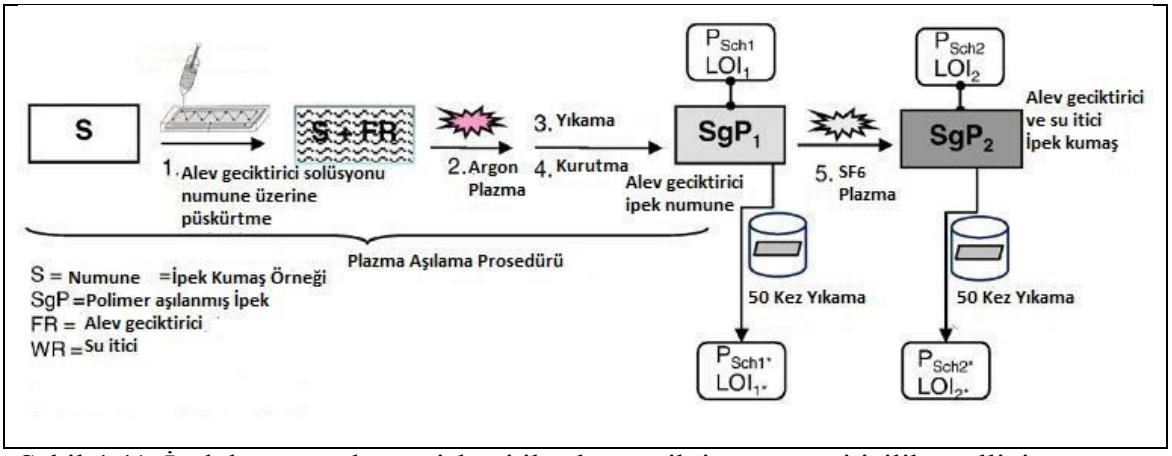
Yöntem No	Monomer	Yöntem	LOI değeri(%)
1	Ham Pamuk	-	19
1	DEAEP	300 g/l, %5 Bağlayıcı	26,5
1	DEAEPN	200g/l, %10 Bağlayıcı	27,5
2	DEAEPN	%24 DEAEPN	27
2	DEAEP	%30 DEAEP	26
3	DEAEP	%39,57 DEAEP	27,5
3	DEAEPN	%33,01 DEAEPN	28

Kamlangkla *et al.* [249], ipek kumaşa aşılama işlemi ile hem yanmazlık hem de hidrofobik (su itici) özelliği kazandırmak için çalışmışlardır. Bu işlemi 2 aşamada gerçekleştirmişlerdir. 1. Aşamada ağırlıkça %10 ila %30 arasında

DEAEPN ((diethyl(acryloyloxyethyl)phosphate)),
DEAEP ((diethyl(acryloyloxyethyl)phosphoramidate)),

ağırlıkça %10 çapraz bağlayıcı ajan ve %5 foto başlatıcı içeren 0,7 ml ethanol içeren solüsyon hazırlayarak kumaşın etrafına homejen yayılacak şekilde dökmüşlerdir. Hava ortamında kurutulduktan sonra kumaş argon plazma aşılama yöntemi ile (FAr=125 sccm; P=100 W; p=500 mT; t=20 min) aşılama işlemini gerçekleştirmişlerdir. 4 kez

ethanol ve bir kez su ile yıkandıktan sonra 20 ± 2 ^{0}C'de kurutma işlemini gerçekleştirmişlerdir. 2. Aşamada alev geciktirici özellik kazanan ipek kumaş sulphur hexafluoride (SF_6) ile plazma işlemi ile (FSF_6=25 sccm; P=100 W; p=500 mT; t=5 min) uygun koşullarda hidrofobik özellik kazandırmak için aşılama işlemini gerçekleştirmişlerdir. Şekil 4.41 de gerçekleştirdikleri işlemi şematik olarak göstermişlerdir.



Şekil 4.41. İpek kumaşa plazma işlemi ile alev geciktirme ve su iticilik özelliği kazandırma işlemi

İpek kumaş üzerine alev geciktirici maddeler ile yaptıkları işlem sonucunda argon plazma ile aşılama yapılan kumaş ikinci aşamaya geçmeden (SF_6 plazma aşılaması) kumaş üzerinde ne kadar fosforlu madde barındırdığını ve kumaşın kritik oksijen indeksinin ne olduğunu değerlendirmişlerdir. İlk aşamada ürettikleri kumaşın % 2'ye yakın oranlarda fosfor içerdiği, LOI değerinin 29 ila 31 arasında olduğunu belirtmişlerdir. Tablo 4.26 da bu ölçümleri kaydetmişlerdir [249].

Tablo 4.26. 1. Aşamada fosfor ağırlığı ve LOI değerleri

Örnek	monomer (%)	Ağırlık kazancı (%)	% P	LOI (%)
Ham İpek	-	-	-	25.0
DEAEPN işlem gören ipek	10	6,62	0,66	29
	20	11,22	1,38	30,5
	30	16,68	2,1	31
DEAEP işlem gören ipek	10	5,37	0,63	28
	20	10,12	1,34	29
	30	13,47	1,69	30
	40	20,10	2,18	30,5

SF_6 ile aşılama yapıldıktan sonra elde edilen son ürün olan ipek kumaşın çekme kuvvetine, uzama oranına, alev geciktirici özelliği için LOI değerine ve su iticilik özelliğini incelemişler, elde edilen sonuçların 50 yıkamaya kadar ne derece

dayanabildiklerini araştırmışlardır. Çok fonksiyonlu ipek kumaş üzerinde damla damlatıldığında 134^0 gibi bir temas açısına sahip olduğunu belirtmişlerdir. Hidrofobik özellik kazandırılmasına karşın 50 yıkamada bu özelliğin kaybolduğunu açıklamışlardır. Tablo 4.27 de 1. Aşama ve 2. Aşamadan sonra elde edilen çok fonksiyonlu kumaşın LOI değerlerini vermişlerdir. Bu değerlere göre %20 DEAEPN içeren ipek kumaş birinci aşamada %30,5, ikinci aşamada ise %31 LOI değerine sahip olarak iyi bir alev geciktirici kumaş elde etmişlerdir. 50 yıkamada bile bu özelliğin gitmediğini açıklamışlardır [249].

Tablo 4.27. 1. ve 2. Aşamadaki ipek kumaşın LOI değerleri

Örnek	**1. Adım**		**2. Adım**	
	LOI (%)	**Yıkama(mbar)**	**LOI(%)**	**Yıkama(mbar)**
Ham ipek	25.0	0	25.0	23.5
%20 DEAEPN	30.5	0	31.0	23.5
%20 DEAEP	29.0	0	30.0	23.0

Çok fonksiyonlu ipek kumaş üzerinde yaptıkları çekme dayanımı ve uzama değerlerinde ham ipek kumaşa göre önemli olabilecek derecede azalma gerçekleşmediğini belirtmişlerdir [249].

Sunder *et al.* [250], polikarboksilik asit(PCA) ve kitozan kullanarak pamuk kumaşa yanmazlık, antimikrobiyel etki ve kir tutmazlık gibi fonksiyonel özellikleri kazandırmak için çalışmışlardır. Atkı ve çözgü yönünde 40Ne inceliğe sahip olan 50*50 %100 pamuk kumaşa PCA ve kitozan maddelerini kullanarak, fonksiyonel bitim işlemleri ile çok fonksiyonlu tekstil kumaşı üretmişlerdir. Ağırlıkça sabit %1 kitozan içeren maleic asit (MA), itaconic asit (IA), sitrik asit (CA) ve asetik asit içeren kitozan kullanılmış, %4 ve %5 oranlarında da PCA kullanmışlardır. 170 ^{0}C'de 3 dakika boyunca karışım transparan hale gelinceye kadar karıştırıldıktan sonra her bir karışıma hazırladıkları pamuklu kumaşı daldırmışlardır. Sonra, 80 ^{0}C de 10 dakika boyunca kurutup, 170 ^{0}C de 3 dakika boyunca sıcak havada kurutma sağlamışlardır.

Kitozan kullandıkları her kombinasyonda pamuklu kumaşın gram pozitif ve gram negatif bakterilere oldukça iyi bir etki gösterdiklerini açıklamışlardır. Elde ettikleri antibakteriyel özelliğin değişin oranlarda PCA eklenmesi ile de değişmediğini göstermişlerdir [250].

Yanmazlık özelliğini ABD tüketici ürünleri komisyonu tarafından belirlenen kumaşın yanmaya başlama zamanı ile belirtmişlerdir. Bu komisyonun kurallarına göre 7 saniye ve üzeri tutuşma zamanı olan malzemeler normal yanıcı (1.sınıf), 4 ila 7 saniye arası olanlar orta derecede yanıcı (2.sınıf), 3,5 saniyenin altında olanlara ise hızlı yanıcı olarak (3.sınıf) değerlendirilmiştir. Hiçbir madde ile muamele edilmeyen örnek kumaşın 3,5 saniye altında bir tutuşma derecesi olduğundan 3. Sınıf kumaş olarak değerlendirilmiştir. %16 THPC (Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchloride) ile işlem gören kumaşın tutuşma zamanın 17,89 saniye olarak açıklanmış ve elde ettikleri çok fonksiyonlu kumaş için en iyi kombinasyonun maleic asit ve kitozan ile işlem görmüş kumaşın tutuşma zamanını 16,54 saniye olarak belirtmişlerdir [250].

Kir iticilik özelliklerini her bir kombinasyon için aynı olduğunu ve işlem görmemiş kumaşın 3 derece olduğu düşünülerse, işlem gören kumaşın 5 dereceye ulaştığını açıklamışlardır. PCA içindeki karboksil grupların çapraz bağ oluşturmaması ve kitozan içindeki amino gruplarının varlığı doğal hidrofilikliği artırmalarına neden olduğundan işlem gören numunelerin kir tutmazlık özelliğini geliştiğini açıklamışlardır [250].

Gupta *et al.* [251], pamuk kumaşa nano-TiO_2 parçacığı ile kaplayarak kendi kendini temizleyebilen ve antimikrobiyel kumaş elde etmek için çalışmışlardır. Nano TiO_2 partikülü $Ti(O\text{-}iPr)_4$ (TiP) su ve H_2O_2–ethanol kullanarak kendileri sentezlemişlerdir. Dört farklı nano TiO_2 kullanmışlar ve bunlar;

1. TiP başlatıcısı ile elde edilen sulu nano yaklaşık 3-4 nm boyutundaki TiO_2
2. Tip başlatıcı ile elde edilen ethanollü yaklaşık 20-40 nm boyutundaki TiO_2
3. Akrilik bağlayıcılı hazır nano TiO_2 dispersiyonu
4. Akrilik bağlayıcılı ticari olarak hazır TiO_2 dispersiyonu

Sol halde elde ettikleri yapıları kaplama yapmadan önce kumaşların nemini almak için 100 ^{0}C'de 5 dakika boyunca kurutmuşlardır. İlk numune nitrik asit ile elde edile TiP nano-sol'e 1 dakika boyunca yatırılmış ardından su ve soda ile yıkama yaparak arındırılmıştır. 80 ^{0}C 10 dakika ve ardından 100 ^{0}C de 30 dakika ilk kurutmadan sonra, hidrotermal işlem için 97 ^{0}C de 1,5 saat kurutma işlemi yapılmışlardır. Asedik asit kullanılarak elde edilen TiP nano-sol'e ikinci numune doğrudan daldırılarak çıkarılmıştır. Diğer numuneler %1 akrilik bağlayıcı ve %1 nano partikül içeren sol pad-

dry-cure metodu ile kumaşa aktarılmıştır. İlk kurutma 80 ^{0}C'de 4 dakika yapıldıktan sonra ikinci kurutma 140 ^{0}C de3 dakika yapılmışlardır [251].

Asedik asit ve ethanol içeren nano solün oldukça yüksek derece asidik değer içermesi kaplama sırasında pamuklu yapıya zarar verebileceğini açıklamışlardır. Bu yüzden su ile ürettikleri nano sol ile ticari hazır olarak bulunan akrilik bağlayıcılı kumaşları karşılaştırmışlardır. Kontrol numunesi olarak da ham pamuklu kumaşı ele almışlardır.

Sulu TiO_2 sol 3 ila 4 gün sonra topaklanmaya başlarken, ethanol ile yapılan TiO_2 sol 5-6 saat içinde topaklanma eğilimi gösterdiğini belirtmişlerdir. Kumaşa döktükleri kahvenin 0-48 saat arasında ne derece yok olduğuna ait karşılaştırmalar gerçekleştirmişlerdir. Buna göre sulu sol ile elde ettikleri kaplamada nano parçacık boyutunun küçülmesinden dolayı diğer numunelere göre daha iyi bir sonuç elde ettiklerini göstermişlerdir. Tablo 4.28 de nano-sol TiO_2 su, nano-sol TiO_2 ethanol ve kontrol numunesinin zamana bağlı olarak kahve miktarındaki azalmayı göstermişlerdir.

Tablo 4.28. Pamuklu kumaşın farklı solüsyonlarda TiO2 parçacıklarının kendi kendini temizleme özelliği

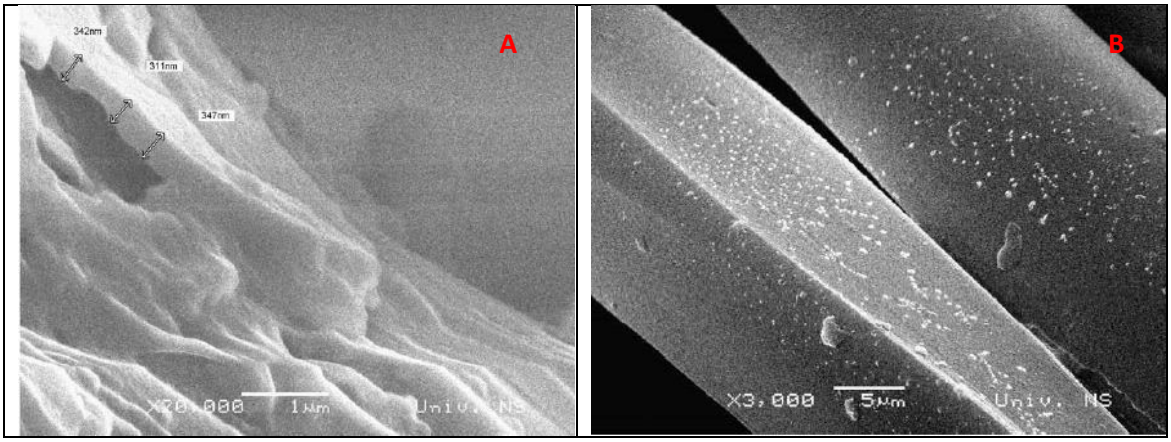
Örnek	12 saat sonunda kahvenin azalma oranı (%)	24 saat sonunda kahvenin azalma oranı (%)	48 saat sonunda kahvenin azalma oranı (%)
Nano-sol TiO_2 su	64,1	73,0	76,5
Nano-sol TiO_2 ethanol	32,0	37,2	59,6
Kontrol Numune	9,25	7,9	5,9

E.coli kullanarak gerçekleştirdikleri antimikrobiyel test deneyinde işlem görmemiş pamuklu kumaş ve Nano-sol TiO_2 su ile işlem gören pamuklu kumaşı karşılaştırmışlardır. Ortalama 130 koloniden 6.2×10^9 tane bulunan E.coli'den, 4 koloni 2×10^8 tane E.coli kalarak %96,92 oranında E.coli azaldığını göstermişlerdir[251].

Mihaliovic *et al.* [252], alginat ve TiO_2 nanopartikülleri (NP) kullanarak polyester kumaşa antibakteriyel ve uv koruyucu çok fonksiyonlu kumaş elde etmek için çalışmışlardır. TiO_2 NP elde etmek için -20 ^{0}C sıcaklıktaki $TiCl_4$ solüsyonuna yüksek karıştırma oranı ile 4 ^{0}C'de damla damla saf su damlatmışlar ve 30 dakika boyunca aynı sıcaklıkta kalması sağlamışlardır. $TiCl_4$ konsantrasyonuna bağlı olarak solüsyonun PH değerini 0-1 arası ölçmüşlerdir. 4 ^{0}C de su ekleyip Ph değerini 3,5 çıkardıklarında yavaşça partüküllerin büyüdüğünü açıklamışlardır. Daha sonra elde ettikleri kolloidi 60 ^{0}C'de 16 saat boyunca termal işlem sabitlemişlerdir. PES kumaşın üzerindeki

kirliliklerden arındırılması için iyonik olmayan yıkama ajanı Felosan-RG-n ile 50:1 oranında temizlemişlerdir. Daha sonra sıcak su ve soğuk su ile 3 er kez yıkama yapmışlardır. %0,1 gr aliginat içeren düşük viskoziteli sodyum aliginatı 30 dakika boyunca saf su ile karıştırdıktan sonra PES kumaşı 10 dakika içinde daldırmışlardır. 100 ^{0}C de 10 dakika kurutma işleminden sonra yıkama ve oda koşullarında kurutmaya bırakmışlardır. Elde edilen PES kumaş 20 ml 0,1 M TiO_2 kolloidine 5 dakika boyunca daldırılmış ardından sırasıyla oda sıcaklığında kurutma, 30 dakika boyunca 100 ^{0}C'de kürün kuruması ve 2 kez su ile yıkamanın ardından oda sıcaklığında kurutma işlemine tabi tutmuşlardır.

$TiCl_4$ solüsyonundan elde ettikleri TiO_2 NP TEM resimlerine baktıklarında 6 nm çapında nanopartikül elde ettiklerini göstermişlerdir. Bu nanopartiküllerin PES kumaşa ne derece aktarıldığını atomik absorpsiyon spektroskopisi ile ölçmüşler ve hiçbir işlem uygulanmadan doğrudan TiO_2 kolloide daldırılan PES kumaşa %1,5, alginat ile işlem gören PES kumaşa ise %2,1 oranında nanopartikül içerdiğini söylemişlerdir. PES kumaşta meydana gelen %38'lik TiO_2 NP ihtivasındaki artışın alginatın karboksil grubundan olduğunu belirtmişlerdir. PES kumaşın kaplanmasında ise yaklaşık 330 nm inceliğinde alginat bir kaplama olduğunu, TiO_2 ile elde edilen yüzeyin ise dengesiz bir şekilde 100 nm daha az bir kaplama olduğunu göstermişlerdir (Şekil 4.42) [252].



Şekil 4.42. SEM görüntüsü a. alginat kaplı b. Alginat+NPs kaplı PES yüzeyi

Kumaşın antibakteriyel özelliğini test etmek için gram negatif bakteri olan E.coli bakterisini alginat+PES, alginat+TiO_2 NPs+PES ve PES ham kumaşa yıkamadan önce ve 5 yıkamadan sonra bakteriyel tepkisini değerlendirmişlerdir. Özellikle alginat+TiO_2NPs+PES kumaşın %99,9 oranında bir etki gösterdiğini, 5 yıkamadan

sonra bile bu %99,8'lik bir etkiye sahip olduğunu açıklamışlardır. Tablo 4.29 da E.coli ile yapılan deneyin sonuçlarını vermişlerdir [252].

Tablo 4.29. PES kumaşın antibakteriyel etkisinin değerlendirilmesi

Örnek	**Bakteri sayısı**	**Kalan Bakteri sayısı**	**Azalma oranı (%)**
Yıkamadan önce			
PES(kontrol)	$3,7 \times 10^5$	$1,5 \times 10^5$	
PES + TiO_2		$1,3 \times 10^4$	91,3
PES(kontrol)	$4,1 \times 10^5$	$1,7 \times 10^5$	
PES + alginat		$1,5 \times 10^5$	9,6
PES(kontrol)	$5,7 \times 10^5$	$1,3 \times 10^5$	
PES+ ALG+ TiO_2		165	99,9
Yıkamadan Sonra			
PES(kontrol)	$7,5 \times 10^5$	$1,1 \times 10^5$	
PES+ ALG+ TiO_2		195	99,8

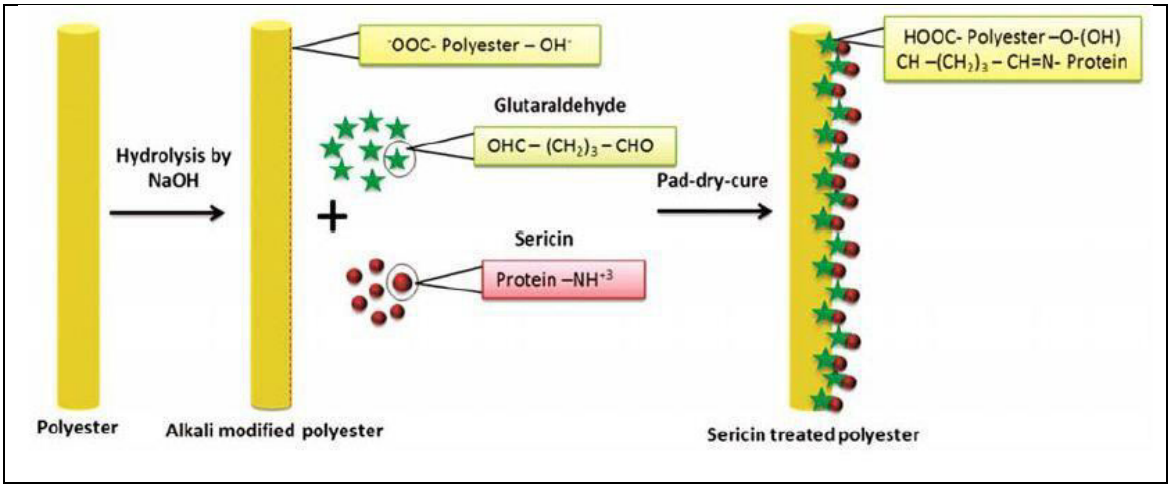
PES kumaşın uv koruma değerleri için PES ham kumaş, PES+alginat kumaş, PES+Alginat+TiO_2 nanopartiküllü kumaş için UPF değerleri hesaplanmıştır. Bu kumaşlar 5 yıkama sonrasına kadar ölçülmüştür. Özellikle PES+TiO_2 5 yıkama sonrasında UPF değeri %27,7 azalmasına rağmen, PES+Alginat+TiO_2 kumaşın 5 yıkama sonucunda oldukça az azalması ve yıkama işlemi görmeyen PES+TiO_2 kumaştan bile yaklaşık %7 oranında yüksek olmasına dikkat çekmişlerdir. Tablo 4.30 da elde ettiklerin kumaşların UPF değerlerini vermişlerdir [252].

Tablo 4.30. PES kumaş ve nanopartikül yüklü kumaşın UPF değerleri

Örnek	**UPF değeri**	**UPF ölçütü**
PES	43,0	40
PES + alginat	42,0	40
PES + TiO_2	91,6	50+
PES + TiO_2(yıkama sonrası)	66,2	50
PES+ ALG+ TiO_2	119,8	50+
PES+ ALG+ TiO_2 (yıkama sonrası)	111,6	50+

Gupta *et al.* [253], protein tabanlı makromolekül sericin maddesini PES kumaşa kaplayarak hidrofil, antistatik, antimikrobiyel ve konfor özelliklerini geliştirmeyi amaçlamışlardır. Sericin maddesinin elde edilmesi için ipek atığını 100 ^{0}C'de 40 dakika boyunca IR boyama makinesinde işleme tabi tutmuşlardır. PES kumaşın üzerindeki pislikleri temizlemek için Lissappol-N maddesi kullanmışlardır. Sericin gibi iyonik bir protein için hala bir fonksiyonel gruba sahip olmayan PES kumaşa 1M NaOH ile 80^{0}C'de 45 dakika boyunca 1:100 oranında alkali ile ön işlemle modifiye etmişlerdir. Bu ön işlemin PET kumaşın ağırlığında yaklaşık %6-7 arasında bir kayba neden

olduğunu açıklamışlardır. 20g/l sericin solüsyonu %10 asetik asit kullanarak PH 4,5,6 ve 7 olan farklı solüsyonları hazırlanmıştır. Kumaş 2 kez daldırıldıktan sonra 80 ^{0}C'de 3 dakika, 130 ^{0}C'de 2 dakika boyunca kurutma işlemine tabi tutmuşlardır. Alkali işlemi ile elde ettikleri karboksil ve hidroksil grup PES kumaşa kuvvetli bir sericin için bağ oluşturamadıklarını, bu yüzden de çapraz bağlayıcı ajan olarak glutaraldehit (GTA) kullandıklarını ifade etmişlerdir (Şekil 4.43). 10, 20, 30 ml/L gibi farklı oranlarda, 110, 120, 130 derece gibi farklı kür sıcaklıklarında 1, 2, 3 dakika gibi farklı ısıtma zamanları ile PES-GTA-sericin kumaşı elde etmişlerdir.



Şekil 4.43. GTA ile modifiye edilen PES kumaşın sericin ile kaplanması

Sericin ile kaplanmış alkali ile ön muamele görmüş PES kumaşın konfor özelliklerinden düzgünlüğüne, sertliğine ve hava geçirgenliği özelliğine bakmışlardır. Buna göre alkali ile muamele görmüş PES kumaş düzgünlüğü işlem görmemiş kumaş ile aynı iken 10g/l ve 20g/l oranlarında sericin ile muamele edildiği zaman daha düzgün bir yapıya kavuştuğunu yaptıkları sürtünme testi sonucunda elde etmişlerdir. Sericin ile muamele edildikten sonra kumaşın %50 oranında daha düzgün bir yapıya dönüştüğünü belirtmişlerdir. Alkali ile muamele sonucunda PES yüzeylerinde düzensiz boşluklar oluşmuş bu da geometrik olarak sertliği artırmıştır, fakat sericin ile muamele sonucunda daha yumuşak bir doku elde etmişlerdir. Alkali ile ön muamele sonucunda dış katmandaki lif çaplarının azalmasından kaynaklı hava geçirgenliğinde bir artışın olduğunu, 10 g/l sericin ile bioaktif olarak kaplama sonucunda ise komşu iki iplik arasında adhezyon kuvvetinin geliştiği bu yüzden de aralarındaki boşluğun artmasından kaynaklı hava geçirgenliğindeki artıştan söz etmişlerdir. Tablo 4.31 de hava

geçirgenliği, sertlik ve düzgünlüğe ait değerler ham PES (UT), alkali ile muamele edilen PES (AT), sericin ile kaplanan PES (ATS_{10}, ATS_{20}) bağlı olarak verilmişlerdir [253].

Tablo 4.31. PES kumaşın konfor özellikleri

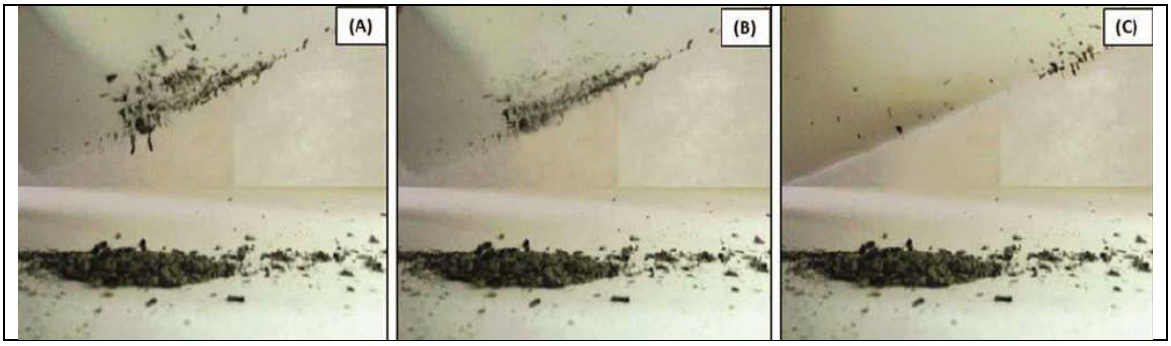
Örnek	Sürtünme (MIU)	Geo. Sertlik (SMD)	Hava Geçirgenliği ($cm^3/cm^2/s$)
UT	0,2	3,3	5,88
AT	0,2	3,4	7,82
ATS_{10}	0,13	2,8	11,24
ATS_{20}	0,11	2,8	8,5

İşlem görmeyen PES kumaşın hidrofob yapısından dolayı nem absorblama özelliği yaklaşık %0,6 gibi çok düşük bir değere sahiptir. PES kumaş NaOH ile ön işleminden sonra nem absorblama özelliği %0,88± %0,20 çıktığını belirtmişlerdir. Sericin maddesinin içinde %80 oranında amino asit bulunmasından hidrofilik bir özelliğe sahiptir. PES ile sericin maddesinin kaplanması sonucunda, 10 g/l sericin ile kaplanan PES'in %1,84 ± %0,1, 20 g/l ile kaplanması sonucunda %2,00 ± %0,15 nem absorblama özelliği kazandığını belirtmişlerdir. Tablo 4.32 nem absorblama özelliğindeki gelişimi göstermiştir.

Tablo 4.32. PES kumaşın nem absorblama özelliğindeki gelişim

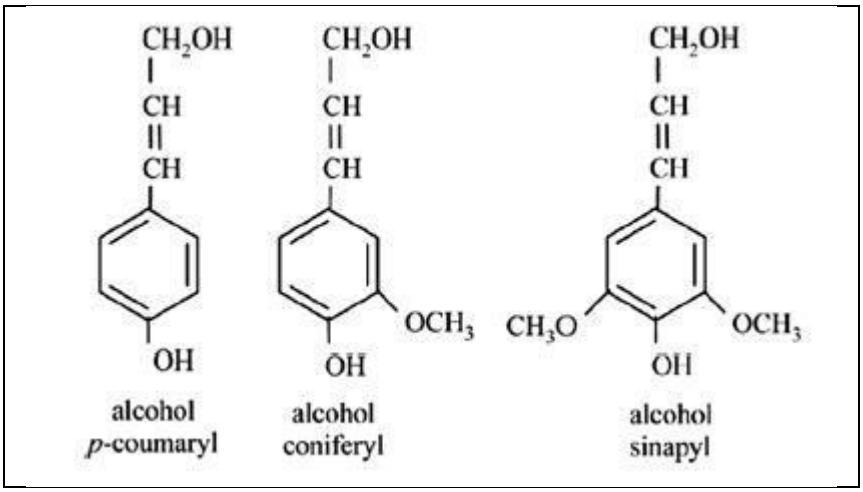
Örnek	Nem alma (%)	Dikey eksende boy uzaması 10 dk (cm)
UT	0,60 ± 0,1	7,8
AT	0,88 ± 0,2	12,3
ATS_{10}	1,84 ± 0,1	12,8
ATS_{20}	2,00 ± 0,15	12,6

PES kumaşlar hidrofobik bir yapıda olmasından dolayı giyinme sırasında statik olarak elektriklenme gözlenmektedir. Bu da giyinirken konfor özelliğini olumsuz yönde etkileyen bir parametredir. PET kumaşı sericin ile kaplayarak daha hidrofilik kumaş elde etmeleri sayesinde antistatik bir yapıda kumaş sağlamışlardır. Şekil 4.44 de bunu göstermişlerdir [253].



Şekil 4.44. antistatik özellik için kil testi a. Ham Kumaş b. Alkali işlemli kumaş c. Alkali+ %10 sericin PES kumaş

Zimniewska *et al.* [254], keten kumaşa nanolignin(Şekil 4.45) ile kaplanması ile antibakteriyel, antistatik ve uv koruyucu keten kumaş elde etmeyi amaçlamışlardır. Keten kumaşı ligninle tam bir şekilde kaplanabilmesi için plazma ön işlemine tabi tutmuşlardır. 2000 w gücünde 2000 sccm oksijen gazı içeren ortamda 5 dakika boyunca plazma ile ön işleme tabi tutmuşlardır. Farklı silikon emülsiyon oranlarındaki nano lignin parçacığını (%5, %25, %50) 18 ^{0}C'deki emülsiyona kumaşa 10 kez daldırma sureti ile kaplama işlemini gerçekleştirmişlerdir. 40 ^{0}C kurutarak fonksiyonel keten kumaşı elde etmişlerdir.



Şekil 4.45. Lignin monomerleri

İşlenmemiş keten kumaşın uv koruyuculuk endeksi (UPf) 5 olarak bulunurken 25 g/l emülsiyona daldırılmış olan keten kumaşın UPF değerinin 45 kadar çıktığını belirtmişlerdir. Bunu da nanolignin yapısının uv koruyucu özelliği olduğunu göstermişlerdir [254].

Nanolignin yapısının sadece uv koruyuculuk özelliği kazandırmadığını aynı zamanda insan vücudunda en çok rastlanan 8 bakteriye karşı etki ettiğini göstermişlerdir. Aynı

zamanda nanoliginin kaplı keten kumaşın iyi bir antistatik özelliğe sahip olduğunu belirtmişlerdir [254].

Sheikh *et al.* [255], bambu rayon kumaşa ZnO nanopartikülleri aşılayarak antibakteriyel ve UV koruyucu özelliğe sahip kumaş elde etmeyi amaçlamışlardır. İlk aşamada bambu rayon kumaşı ZnO nanopartiküllerinin tutunabilmesi için akrilik asit ile aşılama işlemi yapmışlardır. Bu işlemi "kumaş 1:20 oranında damıtılmış bir su içerisine yerleştirilir, istenen sıcaklığa ulaşıldığında yeterli miktarda potasyum sülfat eklenir, bu işlemi takiben belli bir ağırlık oranında akrilik asit ilave edilir. Yapılan bu işlemler nitrojen ortamı altında ve sabit bir karıştırma oranında gerçekleştirilir. Aşılanmış kumaş sıcak su altında homopolimerlerinde yıkanmak sureti ile temizlenir." diye açıklamışlardır. Bambu rayon kumaşta aşılama sayesinde karboksil (-COOH-) grubun miktarının arttığını belirtmişlerdir. Aşılanmış bambu rayon kumaş suya yerleştiğinde hidrofilik doğal kumaşlar gibi şişer. Şişen bu kumaşın içine $ZnCl_2$ konduğunda Zn iyonu karboksil grupları ile etkileşime geçer. Zn^{+2} iyonları ile etkileşime geçen karboksil grubunun bulunduğu çözeltiye NaOH eklendiğinde ve kurutulduğunda, iyonlar ZnO nanopartiküllerine dönüşerek ağ boyunca düzgün bir şekilde dağıldığını ifade etmişlerdir.

Farklı $ZnCl_2$ oranlarında (%0, %0,25, %0,5 ve %1) elde ettikleri nanokompozit bambu rayon kumaşın antibakteriyel özelliğini S.aures ve E.Coli bakterilerini kullanarak test etmişlerdir. Özellikle $ZnCl_2$ 'nin %0,5 ve %1 oranlarında S.aures bakterisine karşı %100 oranında etkili olduğunu E.Coli bakterisinde ise sırasıyla %98,13 ve %99,56 oranında etkili olduğunu belirtmişlerdir (Tablo 4.33). Ayrıca yaptıkları yıkamalar neticesinde 50 yıkamaya kadar özelliğinin oldukça yavaş bir şekilde azalma gösterdiğini Tablo 4.34 göstermişlerdir [255].

Tablo 4.33. $ZnCl_2$ oranın antibakteriyel nanoZnO.AA-g-BR üzerine etkisi

Örnek	**$ZnCl_2$ oranı (%)**	**S.aureus (%)**	**E.coli (%)**
Aşılanmamış	0	N	N
AA-g-BR	0	33,52	30,35
AA-g-BR	0,25	88,60	89,78
AA-g-BR	0,5	100	98,13
AA-g-BR	1	100	99,56

Tablo 4.34. Antibakteriyel nanoZnO.AA-g-BR yıkama dayanımı (%0,5 $ZnCl_2$ için)

	Aşılama Yapılmamış		**Aşılama Yapılmış**	
Yıkama sayısı	S.aureus	E.coli	S.aureus	E.coli
0	87,52	87,90	100	98,13
5	41,95	43,10	92,88	90,04
10	18,25	19,10	82,19	82,93
20	-	-	78,63	79,02
40	-	-	71,36	72,98
50	-	-	56,98	60,18

Bambu rayon kumaşa nano ZnO ilavesi ile sadece antibakteriyel özellik kazandırılmamış ayrıca uv koruma etkisi de sağlandığını belirtmişlerdir. NanoZnO.AA-g-BR kumaşın uv koruma değerleri ölçüldüğünde 106 UPF gibi oldukça iyi bir değer elde edildiğini açıklamışlardır. 5 yıkama sonunda bu değerin 75, 10 yıkamada 55, 20. Yıkamada 46, 30. Yıkamada ise 21 olarak hesap etmişlerdir. Sonuç olarak 20 yıkamaya kadar dayanıklı bir uv koruma etkisi elde etmişlerdir(Tablo 4.35) [255].

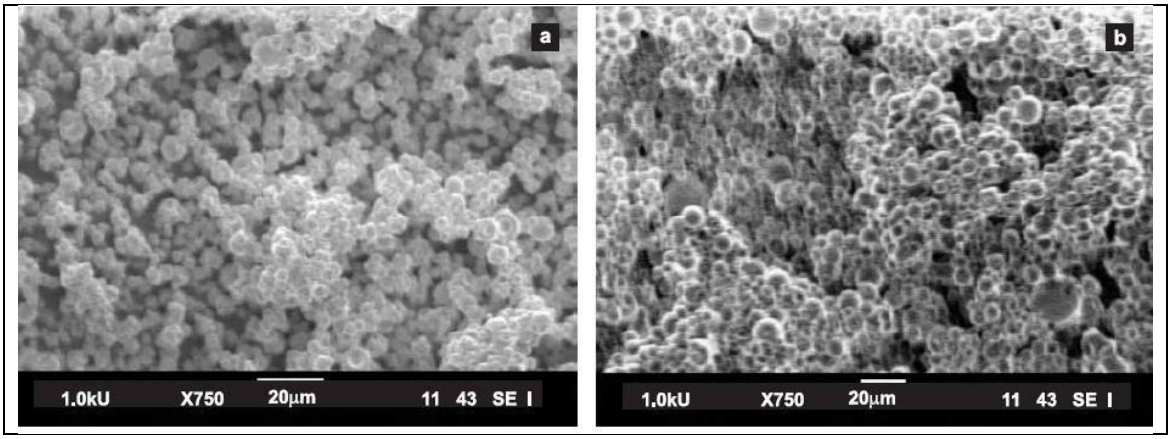
Tablo 4.35. UV koruma Faktörü nanoZnO.AA-g-BR yıkama dayanımı (%0,5 $ZnCl_2$)

Yıkama sayısı	**Uv Koruma Faktörü**
0	106
5	75
10	55
20	46
30	21

Thilagavathi *et al.* [256], ıtır bitkisinin methanolik özünü kullanarak pamuk kumaşa antimikrobiyel ve aroma özelliği kazandırmayı amaçlamışlardır. 20 g topladığı ıtır bitkisini 100 ml metanol içerisinde çözerek 24 saat boyunca muhafaza etmişlerdir. Sonik ayrıştırma ile 5 saat boyunca tamamıyla ayrıştırma işlemi yapmışlardır. Duvar materyali olarak akasya sakızını kullanmak suretiyle koservasyon sprey metodu ve doğrudan sprey metodu kullanarak kapsüle etmeye çalışmışlardır. 10 gr kabuk materyal 100 ml su içerisinde yarım saat karıştırılarak şişmesine izin verilir, karıştırıldıktan sonra 50 ml sıcak su eklenerek 15 dakika boyunca sıcaklık 40-50 ^{0}C'de olacak şekilde karıştırılır. 10 ml Çekirdek materyal 300-500 rpm arasında 15 dakika boyunca karıştırılarak damla damla %20'lik sodyum sülfat solüsyonu (5-10 dk içinde) ilave edilir. Karıştırıcı hızı yavaşladığında 5 ml %17'lik formaldehit eklenir. Sıvı 2 ml/dk akış hızında 0,7 mm iğne çapında ve 3 psi hava basıncında akıtmışlardır. Sprey kurutmada sıvı 70 ^{0}C hava giriş hızı ile çıkışta 40 ^{0}C çıkış hızı ile gerçekleştirmişlerdir. İkinci yöntemde ise çekirdek ve duvar materyaller 300-500 rpm devir hızında

karıştırılırken elde edilen karışım doğrudan sprey metodu ile kapsül oluşumu gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen mikrokapsüller iki yolla pamuklu kumaşa aktarmışlardır. Birinci, doğrudan %10 mikrokapsül solüsyonunun içine kumaşı daldırmak ve daldırdıktan sonra 2 dakika boyunca 100-120 ^{0}C'de ısıtmak. İkinci olarak, %10 sitrik asit ile ön işlem görmüş pamuklu kumaşı 1:20 oranında 50 ^{0}C'de 5 dakika boyunca tutulmasını sağlamak. Daha sonra 80 ^{0}C'de ve 140 ^{0}C kurutmak olmuştur.

İki farklı yöntemle elde ettiği mikrokapsülleri SEM resimleri ile karşılaştırmış ve kapsül çaplarını ölçmüşlerdir. Koservasyon sprey metodu ile ürettiği toz mikrokapsülün çapını 7,5 μ, sıvı halinde iken çapını 17,5 μ olarak belirlemiştir. Doğrudan sprey metodu ile ürettiği toz halindeki kapsülün boyutunu 5 μ, sıvı halindekini ise 12,5 μ olarak tespit etmiştir (Şekil 4.46) [256].



Şekil 4.46. Mikrokapsüllerin SEM resimleri

Saf ıtır özünün S.aureus ve E.coli bakterileri üzerinde oldukça etkili olduğunu ve özellikle S.aureus bakterisi üzerinde %99,99 oranında etkili olduğunu açıklamışlardır. Bunula beraber koservasyon ve doğrudan sprey metodu ile üretilen mikrokapsüllerinin de bu bakteriler üzerinde etki ettiklerini açıklamışlardır (Tablo 4.36) [256].

Tablo 4.36. Mikrokapsüllerin bakteriler üzerinde etkisi

Örnek	Bakteri	0 Yıkama (%)	5 kez yıkama(%)	10 kez yıkama(%)	15 kez yıkama(%)
Saf ıtır özü	S.aureus	99,99	65	20	0
	E.coli	78	40	0	0
Mikrokapsül-koservasyon	S.aureus	92	95	80	70
	E.coli	55	65	40	25
Mikrokapsül-doğrudan sprey	S.aureus	94	97	85	77
	E.coli	60	70	50	40

Mikrokapsülasyon yöntemlerinden hiç birini uygulamadan saf ıtır özünün aroma oranının %100 oranında alınırsa, koservasyon ve doğrudan mikrokapsülleme yöntemi ile elde edilecek olan aroma oranını sırasıyla %75 ve %82 olarak hesaplamışlardır. 5 yıkamadan sonra saf özün %32,81 oranında yoğunluğu kalırken, koservasyon ile elde edilen mikrokapsülün %80, doğrudan sprey metodu ile elde edilen mikrokapsülün ise %85 oranında aroma derecesine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Tablo 4.37 yıkamaya bağlı olarak mikrokapsül eklenmiş pamuk kumaşın aroma dereceleri verilmiştir [256].

Tablo 4.37. Mikrokapsüllerin pamuklu kumaşlardaki aroma etkisi

Örnek	**0 Yıkama (%)**	**5 kez yıkama(%)**	**10 kez yıkama(%)**	**15 kez yıkama(%)**
Saf ıtır özü	100	32,81	0	0
Mikrokapsül-koservasyon	75	80	56,25	15,62
Mikrokapsül-doğrudan sprey	82	85	60,94	25

5. BÖLÜM: SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuç ve Öneriler

Kısa bir geçmişe sahip olan nanoteknoloji dünya ve ülkemiz tarafından oldukça ilgi ile araştırılmaktadır. Bu konuda dünyada olduğu gibi ülkemizde de pek çok araştırmalar yapılıp, makaleler yayınlanmaktadır. Ülkemizde nanoteknoloji konusunda yapılan araştırmalar A.B.D ve Avrupa gibi ülkelerle karşılaştırıldığında yeteri derecede kaliteye sahiptir. Özgün çalışmaların patentlerinin alınmaması ve yapılan araştırmaların sadece makale seviyesinde kalıp, sanayi kuruluşlarına hitap etmemesi ülkemizde bu alanda görülen en büyük eksikliktir.

Geçmişte tekstil sektörünün ürünleri ile ihracat da önemli bir yer alan ülkemiz, nanoteknolojik yöntemlerle katma değerli ürünleri üretemediğinden tekstil sektörü gittikçe zayıflamaktadır.

Tekstil materyallerinin ham maddesi olan liflerin birçok nano boyutta üretimi mevcuttur. Çoğu üretim yöntemi sürekli nanolif üretimi için uygun değildir. Bu da sanayiye dönük uygulanabilirliği olumsuz yönde etkilemektedir. Özellikle elektro çekim yöntemi üzerinde bilim adamları çalışmalarını gerçekleştirmiş olmalarına rağmen, nanolif üretimi sırasında pek çok parametrenin lif çapını etkilemesinden düzgün lif çapında üretim sağlayamamışlardır. Bu olumsuzluklar nanolif üretimi için yeni yöntemlerin keşfedilmesi gerektiğini ortaya çıkarmıştır. Özellikle son zamanlarda adını sıklıkla duyuran force-spinning yöntemi ile nanolif çekimi, bilim adamlarının nanolif üretiminde sürekli kullanacakları bir yöntem olarak gözükmektedir.

Nanolif ürünlerine fonksiyonel özellik kazandırmak için birçok parçacık kullanımı olduğu belirtilmiştir. Solüsyonların içine fonksiyonel parçacıklarının katımı ile son ürün olan dokusuz yüzeylerde fonksiyonellik sağlandığı açıklanmıştır. Nanolif üretimi için satılan solüsyonların içerisinde bu fonksiyonel maddelerin kendiliğinden bulunması ve

çekim sırasında kolay bir şekilde çekilmesi sanayi üretimi için artı bir katkı olarak görülebilir.

Fonksiyonel özelliğin sadece lif çapında değil, iplik ve kumaş formunda da kazandırılması işlenmiştir. İplik ve kumaş yüzeyleri değişik yöntemlerle modifikasyon işlemlerine tabi tutularak, nanolif kaplama yöntemleri ile fonksiyonel özellik kazandırıldığı belirtilmiştir.

İki veya daha fazla fonksiyonel özellik kazandırma işlemi nanolif çapında olabileceği gibi nano kaplama yöntemleri ile de yapılabilmektedir. Değişik fonksiyonel özelliğe sahip olan maddelerin bir çözelti içinde çözünüp daha sonra nano kaplama işlemi yapılarak çok fonksiyonlu kumaşların elde edilebileceği açıklanmıştır.

KAYNAKLAR

1. Fanfair, D., Desai, S., Kelty, C., 2007. The Early History Of Nanotechnology. Creative Commons Attribution License.

2. Taniguchi, N., "On the Basic Concept of 'Nano-Technology'". **Proceedings of the International Conference on Production Engineering**, Tokyo, 1974, Part II.

3. Namırtı, O., Atav, R., 2011. Tekstilde yeni bir konsept olan dendrimerlerin tarihçesi**. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 27**(2): 109-115.

4. Kayır, Z., Baççıl, E., 2010. Nanoteknoloji Nedir. **15. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi**, 14 S., 11-13 Kasım, 2010, İstanbul.

5. Menceoğlu, Y.Z., Kırca, M.B., 2008. Nanoteknolojiyi anlamak, 25-51 . In: Uluslararası Rekabet Stratejileri: Nanoteknoloji ve Türkiye, Tüsiad, İstanbul.

6. NNI, 2004. nanotechnology and you. Web sayfası: **http://www.nano.gov/you**, (Erişim tarihi: 13.10.2013).

7. Luther, W., 2006. International strategy and foresight report on nanoscience and nano technology, Final Report, 19 March 2006, 47 syf

8. Nano teknoloji ve Uygulamaları, Web Adresi: **http://nanoteknolojinedir.com/upload/files/201303190540Nanoteknoloj-ve uygulamalari.pdf** (Erişim tarihi: 13.10.2013)

9. Özbay, E., 2008. Günümüzde nanoteknoloji ve uygulamaları, 54-57. In: Geleceğin Dünyası, Müsiad.

10. Bulut, O.M., Akar, E., 2012. Dendrimerlerin önemi ve kullanım alanları. **SDU Teknik Bilimler Dergisi, 2**(1): 5-11.

11. Wootton, D., 2006. Mikroskop, Web sayfası: **http://tr.wikipedia.org/wiki/Mikroskop#cite_note-Wootton-3**, (Erişim tarihi: 15.10.2013).

12. Bahar, A., 2010. Taramalı elektron mikroskobu, web sayfası: **http://www2.aku.edu.tr/~hitit/DERSLER/BAHAR/MALZEME%20KARAKTERIZASYON%20TEKNIKLERI/TARAMALI%20ELEKTRON%20MIKROSKOBU[6].pdf**, (Erişim tarihi: 15.10.2013)

13. Binnig, G., Rohrer, H., 1987. **Scanning tunneling microscopy. Reviews Modern Physics. 59**(3): 615-625.

14. Jennifer, S., Paul, W., 2006. Part 1: introduction to nanoparticle characterization with AFM, 1-8. In: Pacific Nanotechnology, Santa Clara, Kaliforniya.

15. Bayındır., M., nanoteknoloji hayatımızda. **Bilim ve Ütopya Dergisi**.

16. Çakmak, O., 2013. Bilim ve stratejinin gücü ve İsrail, web adresi: **http://www.samanyoluhaber.com/yazar/osman-cakmak/Bilim-ve-stratejinin-gucu-ve-Israil/1026036/** (erişim tarihi: 16.10.2013)

17. NNI, 2011. National Nanotechnology İnitiative: Strategic Plan, National Science and Technology Council Committee on Technology, Subcommittee on Nanoscale Science, Engineering, and Technology, Februrary 2011

18. Ata, A., 2006. Nanoteknlojinin bugünü ve geleceği. **Gebze Yüksek Teknoljiler Enstitüsü E-dergi, 1**(17).

19. Unam, 2007. Bazı ülkelerde nanoteknolojiye yönelik araştırma ve uygulamalar, **Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı**, 11-14 haziran, Bilkent Üniversitesi, Ankara.

20. Vizyon 2023, 2005. **Vizyon 2023: Teknoloji Öngörü projesi Sonuç Raporu ve Strateji Belgesi**, TUBİTAK, 26 ocak 2005, Ankara, 111 s.

21. Çıracı, S., 2007. Past and Future Unam, web adresi: **http://unam.bilkent.edu.tr/?page_id=130**, (erişim tarihi: 18.10.2014).

22. OECD, 2009. **Annuel Report**, Paris, France, 127 s.

23. Kahraman, D., 2008. Nanoteknoloji alanında Türkiye'de yürütülen çalışmalar. Kocaeli üniversitesi. 13 S.

24. Nanostat, 2013. Nanotechnology in Turkey, Web adresi: **http://statnano.com/index.php?ctrl=news&action=news_view&id=44475&lang=2**, (erişim tarihi: 20.10.2013).

25. Celep, Ş., 2007. Nanoteknoloji ve Tekstilde Uygulama Alanları. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Adana, 171 s.

26. Daşdemir, M., 2006. Electrospinnig of Thermoplastic Polyurethane for Producing Nanofibers. Gaziantep University, School of Natural & Applied Science, M. SC Thesis, Gaziantep, 90 s.

27. Rocco, M.C., William, R.S., Alivisatos, P., 1999. Nanotechnology Research Direction. In: National Science and Technolgy, **IWGN Workshop Report**, September 1999.

28. Ko, F.K., 2004. Nanofiber Technolgy: Briding the Gap Between Nano and Macro Word. In Nato ASI on Nanoenngineered Nanofibrous Materilas, Nato Series 2, 2004.

29. Norris, I.D., Shaker, M.M., Macdiarmid, A.G., 2000. Electrostatic fabrication of ultrafine conducting fibers: polyanalin/polyethylene oxide blends. **Synthetic Materials, 114**: 109-114.

30. El-Aufy, A., Nabet, B., Ko, F., 2003. Carbon nanotube reinforced nanocomposites for wearable elecktronics. **Polymer Preprinters, 44**(2): 1-25.

31. Doshi, J., Reneker, D.H., 1995. Electrospinnig process and application of electrospun fibers. **Journal of Electronics, 35**(2): 151-160.

32. Amrinder, S., Wong, J.C., Amon, C., Sitti, M., 2006. Drawing suspended polymer micro/nanofibers using glass micropipettes. **Appeared İn Applied Physics Letters, 89**(18): 1-5.

33. Jeong, H., Lee, S.,Kim, P.,Suh, K. 2006. Stretched polymer nanohairs by nano drawing. **Nano Letter, (6)**: 1508-1513.

34. Xing, X.B. ,Wang, Y.Q., Zhu, H., Li, B.J., 2008. Nanofiber drawing and nano device assembly in poly(trimethylene terephthalate). **Optİcs Express**, (16): 10815-10822.

35. Bajakova, j., Chaloupek, J., Lukas, D., Lacarin, M., 2011. Drawing: the production of individual nanofibers by experimantel method. **Nanocon, 9**: 21-23.

36. Ondarcuhu, T., Joachim, C., 1998. Drawing a single nanofiber over hunders of microns. **Europhys Letter, 42**(2): 215-220.

37. Feng, J., Song, M., Li, W., Zhang, Z., Liu, B., Zhao, X., 2009. Synthesis and Characterization of silver nanowires by solvothermal. **Advanced Materials Research, 66**: 159-162.

38. Ramakrishna, S., K. Fujihara, W., Teo, T., Lim, Z. MA., 2005. An Introduction to electrospinning and nanofibers. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., S: 10-15, Singapore.

39. Tsai, P.P., Chen, W., Roth, J.R., 2003. Investigation of meltblown microfiber and electrospun nanofiber fabrics treated by a one atmosphere uniform glow discharge plasma. **Proceedings of the 13th International TANDEC Nonwovens Conference**, Knoxville, TN, 18–20 November 2003 edited by D. Zhang and C. Sung (TANDEC, Knoxville, TN, 2003) pp. 1–23

40. Zuwei, M.A., Kotaki, M., Inıa, R., Ramakrishna, S., 2005. Potential of nanofiber matrix as tissue engineering scaffold. **Tissue Engineering, 11**(1/2): 101-109.

41. Ma, P. X., Langer, R., 1999. Fabrication of biodegradable polymer foams for cell transplantation and tissue engineering. In Tissue Engineering Methods and Protocols, Morgan, J., Yarmush, M. (eds.) Humana Press, NJ, 47

42. Gümüşderelioğlu, M., Maviş, B., Karakeçili, A., Kahraman, A., Çakmak, S., Tığlı, S., Demirtaş, T., Aday, S., 2007. Peptid temelli nano doku iskeleleri. **Bilim Teknik Dergisi**, Ekim 2007.

43. Çakmak, S., 2011. Polimerik nanofiber üretim yöntemleri. **Nanobülten Dergisi**, Mayıs 2011, Hacettepe Üniversitesi, 22-31 s.

44. Li, D., Xia, Y., 2004. Elecktrospinning of nanofibers: reinventing the wheel?. **Advanced Materials, 16** (14): 1151-1170.

45. Gündüz, G., Çolak, Ü., Tanrıverdi, S., 2006. Elektrospinleme Yöntemi ile Seramik Nanofiber Üretimi ve Karakterizasyonu. Tubitak, Mag-273 Projesi, Ekim 2006, Ankara

46. Fennessey, S., 2006. Continous Carbon Nanofibers Prepared From Electrospun PAN Precursor Fibers. University of Massachustts, Polymer Science and Engineering, USA, 181 pp.

47. Çakmak, S., 2011. Elektoreğirme. **Nanobülten Dergisi**, Mayıs 2011, Hacettepe Üniversitesi, 33-45 s.

48. Oruç, F., Onat, A., Kılıç, A., 2006. Elektro-üretim Metodu ile Üretilen Nanoliflerle İplik Eldesi ve Tüylendirme Mekanizması Tasarımları. İstanbul Teknik Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Lisans Tezi, İstanbul, 91 s.

49. Oruç, F., Nanolif membran üretimi yapan bir makina tasarımı-prototif imalatı ve teknolojik nitelikli membran geliştirme. İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Sunumu, İstanbul.

50. Larrondo, L., St. John Manley, R., 1981. Electrostatic fiber spinning from polymer melts. I. Experimental observations on fiber formation and properties. Journal Polymer Science: **Polymer Physics, 19**(6) :909–920.

51. Koski, A., Yim, K., Shivkumar, S., 2004. Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning. **Mater Letter, 58** (3–4): 493–497.

52. Yang Q, L.Z. , Hong, Y., Zhao, Y., Qiu, S., Wang, C., Wei, Y., 2004. Influence of solvents on theformation of ultrathin uniform poly(vinyl pyrrolidone) nanofibers with electrospinning. Journal Polymer Science, Part B: **Polymer Physiscs, 42**(20) :3721–3726.

53. Haghi, A.K., Akbari, M., 2007. Trends in electrospinning of natural nanofibers. **Physics Status Solid (a), 204**(6): 1830–1834.

54. Frenot, A., Chronakis I., 2003. Polymer nanofibers assembled by electrospinning. **Current Opinion in Colloid and Interface Science, 8**: 64–75.

55. Huang, C., Chen, S., Lai, C., Reneker Darrell, H., Qiu, H., Ye, Y., Hou H., 2006. Electrospun polymer nanofibres with small diameters. **Nanotechnology, 17**(6): 1558–1563.

56. Zhang, C., Yuan, X., Wu, L., Han, Y., Sheng, J., 2005. Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats. **Europe Polymer Journal, 41**(3): 423–432.

57. Reneker, D.H., Chun, I., 1996. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. **Nanotechnology 7**(3): 216–223.

58. Yuan, X., Zhang, Y., Dong, C., Sheng J.,2004. Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning. **Polym Int, 53**(11):1704–1710.

59. Uçar, N., Uçar, M., Kızıldağ, N., 2013. Design of a novel nozzle prototype for increased productivity and improved coatin quality during electrospinning. **Tekstil ve Konfeksiyon, 23**(3): 199-203.

60. Mituppatham, C., Nithitanakul, M., Supaphol, P., 2004. Ultrafine electrospun polyamide-6 fibers: Effect of solution conditions on morphology and average fiber diameter. **Macromol Chemistry Physics, 205**(17): 2327–2338.

61. Casper, C.L., Stephens, J.S., Tassi, N.G., Chase, D.B., Rabolt, J.F., 2004. Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: Effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process. **Macromolecules, 37**(2): 573–578.

62. Kotra, R., Rong, H., 2004. Melt blown technolgy. Web adresi: **http://www.engr.utk.edu/mse/Textiles/Melt%20Blown%20Technology.htm**, (erişim tarihi: 05.01.2014).

63. Kaynak, K.H., Babaarslan, O., 2009. Mikroliflerin tekstil endüstirisinde yeri ve önemi. **Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi, 3**(3): 70-83.

64. Kozanoğlu, G.S., 2004. Elektrospinning Yöntemi ile Nanolif Üretim Teknolojisi. Uludağ Üniversitesi, Lisans Tezi, Bursa.

65. One Lee, B., Anko, J., Won Han, S,. 2010. Characteristics of PP/PET bicomponent meltblown nonwovens as sound absorbing material. **Advanced Materials Research, 123**(125): 935-938.

66. Bo, Z., 2012. Production of PP melt blown nonwoven fabrics: Part-1-Numerical simulation and prediction of fiber diameter. **İndian Journal of Fiber & Textile Research. 17**: 280-286.

67. Arslantaş, S., Tekstilde Nanoteknoloji Uygulamaları. Çukurova Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Lisans Tezi, Adana, 133 s.

68. Badrossamay, M.R., Mcllwee, H.A., Goss, J.A., Parker, K.K., 2010. Nanofiber assembly by rotary jet-spinning. **Nano Letters, 10**(6): 2257-2261.

69. Padron, S., Fuentes, A., Caruntu, D., Lozano, K., 2013. Experimental study of nanofiber production through forcespinning. **Journal of Applied Physiscs, 113**-024318: 1-9.

70. Raghavan, B., Soto, H., Lozano, K., 2013. Fabrication of melt-spun PP Nanofibers by forcespinnig. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics, 8**(1): 52-58.

71. George, J., Sreekala, M.S. and Thomas, S., 2001. A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites. **Polymer Engineering and Science, 41**(9): 1471-1485.

72. Ardıç, Y., 2007. Selülozik Liflerin Farklı Şartlarda Fibrilleşme ve Yorulma Davranışlarının İncelenmesi. Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,Yüksek Lisans Tezi, Bursa, 160 s.

73. Abu-Rous, M., Ingolic, E., Schuster, K.C., 2006. Visualisation of the nano-structure of tencel and other cellulosics as an approach to explaining functional and wellness properties in textiles. **Lenzinger Berichte, 85**(2006): 31-37.

74. Dugan, J., Homonoff, E. 2000. Synthetic Split Microfiber Technology for Filtration. INDA Filtration, Philadelphia, PA, November 28-30.

75. Nataliya, F., 2006. Investigation of the Utılıty of Islands in the sea Bicomponent Fiber Technology in the Spunbond Process. North Carolina State University, USA, 200 pp.

76. Gün, A.D., Demircan, M., Şevkan, A., 2011. Mikroliflerin üretim yöntemleri ve kullanım alanları. **Tekstil ve Mühendis, 18**(83): 38-46.

77. Abdelgawad, A.M., Hudson, S.M., Rojas, O.J., 2013. Antimicrobial wound dressing nanofiber mats from multicomponent (chitosan/silver-NPs/polyvinyl alcohol) systems. **Carbohydrate Polymers, 100**(1): 166-178.

78. Sheikh, F.A., Barakat, N.A.M., Kanjwal, M.A., Kim, H.Y., 2009. Elecktrospun antimicrobial polyurethane nanofibers containing silver nanoparticles for biotechnological applications. **Macromolecular Research, 17**(9): 688-696.

79. Peresin, M.S., Habibi, Y., Zoppe, J.O., Pawlak, J.J., Rojas, O.J., 2010. Nanofiber composites of polyvinly alcohol and cellulose nanocrystals: Manufacture and chracterization. **Biomacromolecules, 11**(3): 674-681.

80. Eren, O., Uçar, N., Önen, A., Kızıldağ, N., Vurur, F., Demirsoy, N., Karacan, İ., 2014. Effect of amine-functionalized carbon nanotubes on the properties of CNT-PAN composites nanofibers. **İnternational Scholarly and Scientific Research & İnnovation, 8**(8): 717-719.

81. Karacan, İ., Ucar, N., Eren, O., Önen, A., Kızıldağ, N., Demirsoy, N., 2014. The effect of panı and amine functionalized carbon nanotubes on the properties of composites nanofiber web. **Tekstil ve Konfeksiyon, 24**(3): 266-271.

82. Aykut, Y., 2013. Poliakrinonitril nanoliflerin içerisinde altıgen kobalt sülfür nanoplaka sentezi. **Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 18**(2): 47-54.

83. Qiao, B., Ding, X., Hou, X., Wu, S., 2011. Study on elektrospun CNTs/polyacrylonitrile-based nanofiber composites. **Journal of Nanomaterials**, 2011: 1-7.

84. Harlin, A., Heikkila, P., 2009. Electrospinning of PAN solution: effect of conductive additive and filler on the process. **Express Polymer Letters, 3**(7): 437-445.

85. Nuansing, W., Ninmuang, S., Jarernboon, W., Maensiri, S., Seraphin, S., 2006. Structural characterization and morphology of elektrospun TiO2 nanofibers. **Materials Science and Engineering, 131**: 147-155.

86. Ding, B., Kim, C.K., Kim, H.Y., Seo, M.K., Park, S.J., 2004. Titanium dioxide nanofibers prepared by using elektrospinning method. **Fibers and Polymers, 5**(2): 105-109.

87. Kedem, S., Schmidt, J., Paz, Y., Cohen, Y., 2005. Composite polymer nanofibers with carbon nanotubes and titanium dioxide particles. **Langmuir, 21**(12): 5600-5604.

88. Srinivasan, S.S., Ratnadurai, R., Niemann, M.U., Phani, A.R., Goswami, D.Y., Stefanakos, E.K., 2009. Revesible hydrogen storage in elektrospun polianiline fibers. **İnternational Journal of Hydrogen Energy, 35**(1): 225-230.

89. Chaudhari, S., Sharma, Y., Archana, P.S., Jose, R., Ramakrisha, S., Mhaisalkar, S., Srinivasan, M., 2012. Elektrospun polianiline nanofibers web electrodes for süpercapacitors. **Journal Apply Polymer Science**, **129**(4) : 1660-1668.

90. Hong, K.H., Oh, K.W., Kang, T.J., 2004. Preparation of Conducting Nylon-6 Electrospun Fiber Webs by the In Situ Polymerization of Polyaniline. **Journal Apply Polymer Science, 96**(4): 983-991.

91. Zhou, Y., Freitag, M., Hone, J., Stai, C., Johnson, A.T., 2003. Fabrication and electrical characterization of polianiline based nanofibers with diameter below 30 nm. **Applied Physics Letters, 83**(18): 3800-3802.

92. Ji, L., Yao, Y., Toprakci, O., Lin, Z., Liang, Y., Shi, Q., Medford, A.J., Millns, C.R., Zhang, X., 2009. Fabrication of carbon nanofiber-driven electrodes from electrospun polyacrylonitrile/polypyrrole bicomponents for high-performance rechargeable lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources, 195**(2010): 2050-2056.

93. Nirmala, R., Navamathavan, R., Kang, H.S., El- Newehy, M.H., Kim, H.Y., 2010. Preparation of polyamide-6/chitosan composite nanofibers by a single solvent system via electrospinning for biomedical applications. **Colloids and Surfaces, 83**(2011): 173-178.

94. Uçar, N., Demirsoy, N., Önen, A., Karacan, İ., Kızıldağ, N., Eren, O., Vurur, O.F., Sezer, E., Ustamehmetoğlu, M., 2015. The effect of reduction methods and stabilizer (PVP) on the properties of polyacrylonitrile (PAN) composite nanofibers in the presence of nanosilver. **Journel Material Science, 50** (4): 1855-1864.

95. Zhang, D., Wei, S., Guo, Z., 2010. Electrospun Polyacrylonitrile Nanocomposite Fibers Reinforced with Magnetic Nanoparticles. **Materials Research Society**, **1240**: 1-6.

96. Çallıoğlu, C.F., 2013. Silindirli elektro lif çekim yöntemi ile nano lif üretimi. **Tekstil ve Mühendis, 20**(91): 35-49.

97. Kut, D., Güneşoğlu C., 2005. Nanoteknoloji ve tekstil sektöründeki uygulamaları. **Tekstil&Teknik Dergisi**, Şubat sayısı, 224-230.

98. Huang, Z.M., Zhang, Y.Z., Kotaki, M., Ramakrisha, S., 2003. A review on polymer nanofibers by elecktrospinnig and their applications in nanocomposites. **Composites Science and Technolgy, 63**(15): 2223-2253.

99. Can, N., Ersoy, M.S., 2014. Nano yapılı polimerik doku iskeleleri. **Tekstil ve Mühendis, 21**(95): 38-50.

100. Jian, F., Tao, N.H., Tong, L., Xungai, W., 2008. Applications of elekctrospun nanofibers. **Chinese Science Bulletin, 53**(15): 2265-2286.

101. Bansal, P., 2010. Water-Based Polymeric Nanostructures for Agricultural Applications. Marburg Philipps Üniversitesi, Kimya Bölümü, Doktora Tezi, Marburg, 172 pp.

102. Bisotto-de-Oliveria, R., De Jorge, B.C., Roggia, I., Sant'Ana, J., Pereira, C.N., 2014. Nanofibers as a Vehicle for the Synthetic Attactant TRIMEDLURE to be Used for Ceratitis capitata Wied: (Diptera, Tethritidae) capture. **Journal of Research Updates in Polymer Science, 3**(1): 40-47.

103. Castaneda, L.M.F, Genro, C., Roggia, I., Bender, S.S., Bender, R.J., Pereira, C.N., 2014. Innovative Rice Seed Coating (Oryza Sativa) with Polymer Nanofibres and Microparticles Using the Electrospinning Method. **Journal of Research Updates in Polymer Science, 3**(1): 33-39.

104. Castro-Enríquez, D.D., Rodríguez-Félix, F., Ramírez-Wong, B., Torres-Chávez, P.I., Castillo-Ortega, M.M., Rodríguez-Félix ,D.E., Armenta-Villegas, L., Ledesma-Osuna, A.I., 2012. Preparation, Characterization and Release of Urea from Wheat Gluten Electrospun Membranes. **Materials, 5**(12): 2903-2916.

105. Aslan, S., Kaplan, S., 2010. Filtrasyon tekstilleri: kullanılan hammaddeler, üretim yöntemleri ve kullanım alanları. **Teksil ve Mühendis Dergisi, 17**(79): 24-37.

106. Alan, G., Tercan, M., 2012. Sıvı filtrasyonunda kullanılan tekstiller. **Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi, 6**(1): 47-53.

107. Jirsak, O., Petrik, S., 2010.Needleless electrospinninghistory, present and future, In Proceedings of the 7th International Conference-TEXSCI 2010, September 6-8, Liberec, Czech Republic.

108. Wang, J., Wang, C., Chen, L., 2011. Fabrication of superhydrophobic TPU film for oil–water separation based on electrospinning route**. Materials Letters, 65**(5): 869-872.

109. Wang, S., Li, Y., Fei, X., Sun, M., Zhang, C., Li, Y., Yang, Q., Hong, X., 2011. Preparation of a durable superhydrophobic membrane by electrospinning poly (vinylidene fluoride) (PVDF) mixed with epoxy–siloxane modified SiO2 nanoparticles: A possible route to superhydrophobic surfaces with low water sliding angle and high water contact angle. **Journal of Colloid, 359**(2): 380-388.

110. Yadav, R., Balasubramanian, K., 2013. Advancement in Textile Technology for Defence Application. **Defence Science Journal, 63**(3): 331-339.

111. Dinç, H. 2013. Polivinil Borat Sentezi; Elektrospin Yöntemi ile Nanofiber Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya, 59 S.

112. Erdem, R., Sancak, E., 2013. Elektroçekim yöntemi ile elde edilen poliamid 6/kitosan bazlı nanoliflerin morfolojik özelliklerinin incelenmesi. **İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 24**(12): 53-65.

113. Üstündağ, G.C., Karaca, E., 2009. Elektroçekim yöntemi ile alginat içeren nanolifli yüzey üretimi ve çapraz bağlama işlemi ile suya dayanıklı hale getirilmesi. **Tekstil ve Mühendis, 16** (75-76): 1-10.

114. Celep, Ş., Koç, E., 2008. Nanoteknoloji ve tekstilde uygulama alanları. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 17(7): 43-52.

115. Cireli, A., Kutlu, B., Onar, N., Erkan, G., 2006. Tekstilde ileri teknolojiler. **Tekstil ve Mühendis, 13**(61): 7-20.

116. Qian, L., 2004. Nanotechnology in textiles: Recent developments and future prospects. **AATCC, 4**(5): 14-16.

117. Erdem, E., Erdoğan, Ü.H., Akşit, A., 2008. Nanokompozit polipropilen filamentlerinin üretimi ve özellikleri. **Tekstil ve Mühendis, 15**(69): 14-24.

118. Erzurumluoğlu, L., 2011. Tekstilde Plazma Teknolojileri ve Uygulama Alanları. Erciyes Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği, Lisans Tezi, Kayseri, 165 s.

119. Yaman, N., Özdoğan, E., Seventekin, E., Öktem, T., 2008. Tekstil liflerinin adhezyonunu geliştirmek için yüzey modifikasyon yöntemleri. **Tekstil ve Konfeksiyon,18**(2): 89-93.

120. Karahan, H.A., Demir, A., Özdoğan, E., Öktem, T., Seventekin, N., 2007. Tekstil malzemelerinin yüzey modifikasyonunda kullanılan bazı yöntemler. **Tekstil ve Konfeksiyon, 17**(4): 248-255.

121. Pacheco, N.M.R.D.A.C, Souto, P.G.D.V, Förster, F.,Prinz, E., 2004. Continousand semi-continous treatment of textile materials integrating corona discharge, US patent 20090211894 A1, 27 ağustos 2009.

122. Bhoj, A.N., Mark, J.K., 2008. Repetitively pulsed atmospheric pressure discharge treatment of rough polymer surfaces: Humid air discharge. **Plasma Sources Science and Technolgy, 17**(2008): 1-11.

123. Chan, C., 1994. Polymer Surface Modification and Characterization, Hanser/Gardner Publications, Inc., New York.

124. Garbassi, F.,Morra, M., Occhiello, E., 1998. PolymerSurfaces: FromPhysicstoTechnology, John WileyandSons Ltd., Chichester, UK.

125. Denes, F., 1997. Synthesis and surface modification by macromolecular plasma chemistry. **TRIP, 5**(1): 23–31.

126. Seventekin, N. Özdoğan, E., 2008. Atmosferik Plazma Tekniğinin Sentetik Tekstil Materyallerine Uygulanabilirliğinin Araştırılması. Tubitak, Proje no: 107M527, Ankara, 95 s.

127. Yavuz, H., 2007. Plazma Polimerizasyon Yöntemi ile Polimerik Malzemelere Yanmazlık Özelliği Kazandırılması. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 130 s.

128. Shahidi, S.,Wiener, J., Ghoranneviss, M., 2013. Surface Modification Method for İmproving the Dyeability of Textile Fabrics, 33-52. In: Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing.

129. Li, R., Ye, L., Mai, Y.W., 1997. Application of plasma Technologies in fibre-reinforced polymer composites: A review of recentdevelopments. Compositespart A, 28A: 73–86.

130. Lippens, P., 2007. Low-pressure cold plasma processing technology, 64-78. In: R. Shishoo, (Ed.). Plasma Technologies for textiles, Cambridge: Woodhead Publishing Limited.

131. Buyle, G., 2009. Nanoscale finishing of textiles via plasma treatment. **Materials Technology, 24**(1): 46-51.

132. Perinçek, S.D., Duran, K., Körlü, A.E., Bahtiyari, M.İ., 2007. Ultraviyole Teknolojisi. **Tekstil ve Konfeksiyon, 17**(4): 219-223.

133. Karahan, H.A., 2007. Atmosferik Plazma Kullanılarak Doğal Liflerin Yüzeysel Özelliklerinin Değiştirilmesi Üzerine Bir Araştırma. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir,

134. Millington, K.R., UV Technolgy Applications in Textile industry, CSIRO Textileand Fiber Technology, Australia.

135. Jang, J.,Jeong, Y., 2006. Nano roughening of PET and PTT fabrics via continuous UV/O_3 irradiation. **Dyes and Pigments, 69**(3): 137-143.

136. Jagur-Grodzinsk, J., 1997. Heterogenous Modification of Polymers: Matrix and Surface Reactions, John Wiley and Sons Ltd., Chichester, UK.

137. Clough, R.L.,Shalaby, W.S., 1996. Irradiation of Polymers: Fundamentals and Technological Applications, American Chemical Society, Washington, D.C.

138. Ferreira L.M.,Casimiro, M.H., Oliveira, C., 2002. Thermal analysis evaluation of mechanical properties changes promoted by gamma radiation on surgical polymeric textiles. **Nuclear Instrumant Meth Physiscs Researc, 191**(1-4): 675–679.

139. Borsa, J.,Toth, T., Takacs, E., 2003. Radiation modification of swollen and chemically modified cellulose**. Radiat Physics Chemistry, 67**(3-4): 509–512.

140. Machnowski, W.,Beata, G., Jan, P., Wrzosek, H., 2013. Effect of gama radiation on the mechanical properties of and susceptibility to biodegradation of naturalfibers. **Textile Research Journal, 83**(1): 44-45.

141. Takacs, E.,Wojnarovits, L., Borsa, J., 1999. Effect of irradiation on cotton-cellulose. **Radiation Physiscs Chemistry, 55**(5-6): 663–666.

142. Öktem, T., Tarakçıoğlu, I., Öztarhan, A., Özdoğan, E., Tek, Z., Karaaslan, A., Namlıgöz, S., 2005. Investigating the Applicability of Metal Ion ImplantationTechnique (MEVVA) to the Textile Surfaces, **4th World Textile Conference**, Autex , France, 2005.

143. Wakida, T.,Tokuyama, T., Lee, Muncheul J., Jeong H. 2004. Ozone gas treatment of wooland silk fabrics. **Sen'i Gakkaishi, 60**(7): 213-219

144. Nazari, A.,Montazer, M., Nasirizadeh, N., Namiranian, B., 2013. Cellulase pretreatment on mercerized cotton to enhance X-linking, self-cleaning, and antibacterial properties using nano TiO_2/CA/BTCA: statistical approaches. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics, 8**(4): 114-125.

145. Hossain, G.,Gonzalez, M.D., Lazona, G.R., Tzanov, T., 2009. Multifunctional modification of wool using an enzymatic process in aqueous–organicmedia. **Journal of Biotechnology, 141** (1-2): 58-63.

146. Pierson, H.O., 1999. Definiation of CVD, 25-35. In: Handbook of Chemical Vapour Deposition, Noyes Publications, 1999, New York, USA, 499 s.

147. Gürmen, S.,Ebin, B., 2008. Nanopartiküller ve üretim yöntemleri-1. İTÜ Metalürji Dergisi, 150: 31-38.

148. Park, J.H.,Sudarshan T.S., 2001. ChemicalVaporDeposition , ASM International, USA

149. Wilson, J.I.B., 2009. Textile Surface Functionalisation by Chemical Vapour Deposition, 126-138. In: Surface Modification of Textiles, Woodhead Publishing, U.K.

150. Eti, A., Yenice, E., Uğur, R., Şimşek, S., Çiftçi, M.Z., Karaman, M., 2012. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile süper su itici nano kaplamaların endüstriyel kumaş yüzeyine uygulanması. 10. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 2012, Eskişehir.

151. Özkan, İ., 2006. Nanoteknolojik Yöntemler ile Malzemenin Yüzey Özelliklerinin İyileştirilmesi. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir, 61 s.

152. Kayaoğlu, B.K., Göcek, I., Kızıl, H., Trabzon, L., 2012. Functional nano and micro scale thin film deposition on textiles: Emerging Technologies and applications. **Tekstil ve Mühendis, 19**(88): 39-47.

153. Vihodceva, S.,Kukle, S., 2013. Low pressure air plasma influence on cotton textile surface morphology and evaporeted Cooper coating adhesion. **American Journal of Materials Science and Technolgy, 2013**(2): 1-9.

154. Gorji, B.,Ghasri, M.R.A, Fazaeli, R., Niksirat, N., 2012. Syntesis and characterizations of silica nano particles by a new sol-gel method. **Journal of Applied Chemical Research, 6**(3): 22-26.

155. Kılıçoğlu, D.B., 2009. Nanoboyutlu TiO2 Esaslı Antibakteriyel Kaplama. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 114 s.

156. Toygun, Ş.,Könençoğlu, G., Kalpaklı, Y., 2013. Sol-gel yönteminin temel prensipleri. **Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi**, Sigma 31: 456-476.

157. Mahltig, B.,Haufe, H., Bottcher, H., 2005. Functionalization of Textiles by Inorganic Sol-Gel Coatings. **Journal of Material Chemistry, 15**(1): 4385-4398

158. Sönmezoğlu, S., Koç, M., Akın, S., 2012. İnce lif üretim teknikleri. **Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 28**(5): 389-401.

159. Ghos, K.S., 2006. Functional coatings and microencapsulation: a general perspective, in: Swapan Kumar Ghosh (Ed.) Functional Coatings, Wiley-VCH VerlagGmbH&Co. KGaA, 2006, pp. 1–28.

160. Nelson, G., 2002. Application of microencapsulation in textiles. **İnternational Journal of Pharmaceceutics, 242**(2002): 55-62.

161. Boh, B.,Sumiga, B., 2013. In-situ polymerisatio nmicroencapsulation. Bioencapsülation ResearchGroup, March 2013.

162. Övez, B., Yüksel, M., 2002. Parfümlerin çapraz bağlı mikrokapsüllerden yavaş salgılanmaları. **Ekoloji Çevre Dergisi, 10**(43): 26-29.

163. Topbaş, Ö., 2011. Mikrokapsülasyon Tekniği ile İyileştirici Bandaj Üretimi. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir, 90 s.

164. WazedAli,S.,Rajendran S., Joshi, M., 2010. Polymer. **Polymer Composites, 18** (2010) pp. 237–249.

165. Joshi, M.,Khanna, R., Shekhar, R., Jha, K.,2011.Chitosan nanocoating on cotton textile substrate using layer-by-layer self-assembly technique. **Journal of Applied Polymer Science, 119** (2011) pp. 2793–2499.

166. Palamutçu, S., Keskin, R., Devrent, N., Şengül, M., Hasçelik, M., 2009. Fonksiyonler tekstiller 2: antimikrobiyel tekstiller. **Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi, 3**(3): 95-108.

167. Süpüren, G., Çay, A., Kanat, E., Tarakçıoğlu, I., 2006. Antimikrobiyal lifler. **Tekstil ve Konfeksiyon, 16(**2): 80-88.

168. Çay, A. , Duran, K., 2004. Chitosanın tekstilde kullanım olanakları. **Tekstil ve Konfeksiyon, 1**(1): 25-27.

169. Gao, Y.,Cranston, R., 2008. Recentadvances in antimicrobialtreatments of textiles**. Textile Research Journal, 78**(1): 60-68.

170. Dastjerdi, R.,Montazer, M., 2010. A review on theapplication of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbialproperties. ColloidsandSurfaces B: Biointerfaces, 79: 5-18.

171. Daoud, W.,Xin, J., 2004. Low temperature sol-gel processed photocatalytiv titania coating. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 29: 25-29.

172. Radetic, M.,Ilic, V., Vodnik, V., Dimitrijevic, S., Jovancic, P., Saponic, Z., Nedeljkovic, J., 2008. Antibacterialeffect of silver nanoparticles deposited on corona treated polyester an polyamide fabrics. Polymers for Advanced Technologies, 19: 1816-1821.

173. Fonseca, C.,Johnstan, J., 2010. Nanopalladium-wool: a novel fibre for multifunctional textiles. Nano Science and Technolgy Institute, New Zealand.

174. Palamutçu, S., Keskin, R., Devrent, N., Şengül, M., 2008. Tekstil ürünlerinde antimikrobiyel etkinlik belirleme testleri, pp 25-38, **VII. Ulusal Ölçüm Bilim Kongresi**, İzmir.

175. Azeem, A., 2010.Electronic Textiles- Current Technologies&Trends, Natioanal Textile University, yüksek lisans projesi, 2010.

176. Erkan, G., Erdoğan, Ü.H., Kayacan, O., 2005. Tekstil sektöründe nano-teknoloji uygulamaları. TMMOB Makina Mühendisleri Odası-TMMOB Tekstil Mühendisleri Odası Tekstil Teknolojileri ve Tekstil Makinaları Kongresi, 11-12, Kasım, Gaziantep. 19-27.

177. Coşkun, E., 2007. Akıll Tekstiller ve Genel Özellikleri. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana, 101 s.

178. Kayacan, O., Bulgun, Y., 2005. Akıllı tekstiller ve elektiriği ileten tekstil esaslı malzemeler. **Tekstil ve Mühendis Dergisi, 12** (58): 29-33.

179. Yalçınkaya, B., Yılmaz, D., 2011. Elektronik tekstillerin, tekstil endüstirisindeki yeri ve giyilebilir tekstilde kullanılan iletken lifler. **Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi, 5**(1): 61-71.

180. Xue, P., Tao, X.M., Leung, M,.Y., Zhang, H., 2005. Electromechanical properties of conductive fibers, yarns and fabrics. Woodhead Textiles Series, 46: 81-104

181. Mutlu, A., 2011. Polimer Esaslı Karbon Nanolif Üretim Teknolojisinin Geliştirilmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 115 S.

182. Agend, F.,Naderi, N., Fareghi-Alemdari, R., 2007. Fabrication and electrical characterization of electrospun polyacrylonitrile-derived carbon nano fibers. **Journal of Applied Polymer Science, 106**(1): 255-259

183. Devrim, Y., 2014. Teknolojide devrim yaratacak mucize malzeme- grafen, Atılım Üniversitesi, web adresi: **http://acikarsiv.atilim.edu.tr/browse/809/** (erişim tarihi: 23.01.2015)

184. Yağlıkçı, S., 2012. Karbon Nanotüp Üretiminde Katalizörün Gaz Fazlı Derişim Profiline Etkisinin İncelenmesi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 238 s.

185. Cheng, K.B.,Cheng, T.W., Lee, K.C., Ueng, T.H., Hsing, W.H., 2003. Effects of yarn constitutions and fabric specifications on electrical properties of hybrid woven fabrics. Composites Part A**: Applied Science and Manufacturing, 34**(10): 971-978.

186. Kaynak, A.,Najar, S.S., Foitzik, R.C., 2008. Conducting nylon, cotton and wool yarns by continuous vapor polymerization of pyrrole. **Synthetic Metals, 158**(1-2): 1-5.

187. Bedeloğlu, A.,Sünter, N., Bozkurt, Y., 2010. Elektiriksel olarak iletken tekstil yapıları, üretim yöntemleri ve kullanım alanları. **Tekstil ve Mühendis Dergisi, 17**(79): 7-17.

188. Kalın, M., 2008. Tekstil Yüzeylerinin Yanmaya Karşı Dirençlerinin Artrılması. Kahramanmaraş Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş, 86 s.

189. Karacan, İ., 2011. Akıllı Lif Teknolojileri Dersi Notları. Flame Retarden Fibers, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.

190. Price, D.,Anthony, G., Carty, P., 2001. Polymer combustion, condensed phase pyrolysis and smoke formation. Wood head Publishing Limited, Cambridge, England.

191. Kayan, S., 2004. Tekstil materyallerinin yanma mekanizması ve limit oksijen indeks değerleri. Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Eğitimi Anabilim Dalı, İstanbul.

192. Horrocks, R., 2001. Textiles. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England.

193. Ömeroğulları, Z., Tut, D., 2012. Tekstilde güç tutuşurluk. **Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi. 17**(1): 27-41.

194. Erdem, N., Erdoğan, H., Akşit, A., 2008. Nano kompozit polipropilen filametlerin üretimi ve özellikleri. **Tekstil ve Mühendis. 15**(69): 15-24.

195. Niasari, M.,Ghanbari, D., 2011. Advances in Diverse İndustrial Applications of Nanocomposites. Hırvatistan, InTech, 550 s.

196. Laoutid, F.,Bonnaud, L., Alexandre, M., Cuesta, M., Dubois, Ph., 2009. New prospects in flame retardent polymer materials: from fundamental to nanocomposites. **Materials Science and Engineering, 63**(3): 100-125.

197. Aydın, N., Öztürk, C., Karaboyacı, M., Alay, S.,2011. Koku içeren mikrokaspül uygulanmış akrilik el örgüsü ipliklerden örülen kumaşların karekterizasyonu. **Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 15**(1): 67-74.

198. Wang C. X.,Chen S. L., 2005. Aromachology and its application in the textile field. Fibres&Textiles in Eastern Europe, 13(6): 41-44.

199. Barış, B.,Atav, R., 2012. Dendrimer teknolojisi kullanarak aromaterapi özelliğine sahip pamuklu fonksiyonel kumaş eldesi. Electronic Journal of VocationalColleges. 2(2): 171-175.

200. Şengöz, G.,Öztanır, İ., 2009. Siklodestirinler ve tekstil uygulamaları. Tekstil ve Mühendis Dergisi. 16(73/74): 22-35.

201. Ataç, Z., 2012. Electrospinnig of Biocompatible Polimeric Nanofibers Functionalized with Cyclodextrin Inclusion Complex. Bilkent University, Master, Ankara, 95 s.

202. Balcı, H., 2006. Akıllı Tekstiller, Seçilmiş Kumaşlarda Antibakteriyal Apre ve Performans Özellikleri. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana, 251 s.

203. Mondal, S., 2008. Phase change materials for smart textiles. Applied Thermal Engineering. 28: 1536-1550.

204. Yuan, W., 2014. Effect of Fiber Diameterand Web Porosity on Breathability of NanofiberMats at Various Test Conditions. Texas University, Textile and Appare Technolgy, Master, Texas, 55 s.

205. Zhang, P.,Watanabe, Y., Kim, S. H., Tokura, H., &Gong, R. H., 2001. Thermo regulatory responses to different moisture transfer rates of clothing materials during exercise**. Journal of theTextileInstitute, 92**(4): 372-378.

206. Jeong, W. Y., An, S. K. 2002. A study on physical and mechanical properties of breathable waterproof fabrics manufactured with PTFE membrane fabric composite. **J. Korean Society Clothing andTextiles, 26**(12): 1685-1693.

207. Gortex. Membrane in the GORE-TEX® Fabric. **http://www.gore-tex.com/remote/Satellite/content/outerwear-technologies#sec-outerwear-quality-testing** (erişim tarihi: 25.11.2014)

208. Bagherzadeh, R., Latifi, M., Najar, S. S., Tehran, M.A., Gorji, M., Kong, L. 2012. Transport properties of multilayer fabric based on electrospun nanofibe rmats as a breathable barrier textile material**. Textile Research Journal, 82**(1): 70-76.

209. Gorji, M., Ali, A.A., Gharehaghaji, A., 2012. Fabrication and characteriziation of polyurethane electrospun nanofiber membranes for protective clothing applications. **Journal of Applied Polymer Science, 125(5)**: 4135-4141.

210. Gibson, P.,Rivin, D., Gibson, H., 2001. Transport properties of porous membranes based on electrospun nanofibers. **Colloid and Surfaces , 187**(188): 469-481.

211. Bulut, Y.,Sülar, V., 2008. Kaplama ve laminasyon teknikleri ile üretilen kumaşların genel özellikleri ve performans testleri. **Tekstil ve Mühendis, 70**(71): 5-16.

212. Uğur, Ş., Sivri, Ç., 2008. Tekstil materyalinde su buharı geçirgenliği ölçüm metodlarının karşılaştırılması. **Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi, 2**(3): 13-20.

213. Palamutçu, S.,Temirel, A., 2011. Fonksiyonel tekstiller 3: tekstil yüzeylerinde fotokatalitik etki ile kendi kendini temizleme. **Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi, 5**(2): 35-40.

214. Seventekin, N., Özdoğan, E., Demir, A., 2006. Lotus etkili yüzeyler. **Tekstil ve Konfeksiyon, 16** (1): 287-290.

215. Ağırkan, Ö., Kanat, E., Özek, Z., 2008. Nano partiküllü su iticilik maddeleri ile işlem görmüş pamuk ve polyester dokuma kumaşların karşılaştırılması. **Tekstil ve Mühendis, 15**(69): 7-13.

216. Uğur, Ş., Karaboyacı, M., 2010. Florakarbonların akrilik, yün ve naylon liflerine düşük sıcaklıklarda uygulanabilirliği. **Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi. 4**(1): 59-64.

217. Sözer, N., 2007. Tekstil ürünlerinde kimyasal gereklilikler ve riskler. **Tekstil ve Mühendis, 14**(68): 16-24.

218. Ayas, O., 2010. Sentetik Esaslı Tekstil Yapılarına Nanoteknoloji Yöntemleri ile Kendi Kendini Temizleme Özelliği Kazandırılması. Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Lisans Tezi, 59 s.

219. ApNanoteknoloji Merkezi. Fotokatalitik Titanya. **http://www.apnano.com.tr/xe/foto** (erişim tarihi: 26.11.2014).

220. Yuranova, T.,Mosteo, R., Bandara, J., Laub, D., Kiwi, J., 2005. Self cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO_2/TiO_2 coating. Journal of Molecular Catalaysis. 244: 160-167.

221. Veronovski, N.,Sfiligoj, M., Viota, J.L., 2010. Characterization of TiO_2/SiO_2 coated cellulose textiles. **Textile Research Journal, 80**(1): 55-62.

222. Qi, K.,Xin, J. H., Daoud, W. A., Mak, C. L., 2007. Functionalizing polyester fiber with a Self-Cleaning property using anatase TiO2 and low-temperature plasma treatment. **International Journal of Applied Ceramic Technology, 4**(6): 554-563.

223. Diffey, B. , 2004. Ozone depletion and the impact on ultraviolet exposure of human skin. **Physics in Medicine and Biology, 49**(1): 1-11.

224. Yıldırım, Ş., 2006. Mayoluk Kumaşlarda UV Absorblayıcıların UV geçirgenliğine, Isı Geçirgenliğine ve Diğer Kumaş Özelliklerine Etkisi. Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 144 s.

225. International Testing Association for Applied UV Protection, UV standart 801, 2013.

226. Merdan, N., Acar, K., 2009. Tekstilde uv absorban madde uygulamaları. **İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 8**(16): 1-12.

227. Palacin, F., 1996. Textile Hochveredlung Schütztvor UV-Starhlung. **Textil Veredlung, 11**(12): 235-238.

228. Kurban, N., 2008. Pamuklu Örme Kumaşların UV Işınlarının Geçirgenliğini Ölçümü ve Değerlendirilmesi. Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 83 s.

229. Akova, F.K., 2006. Doğal Esaslı Liflere ve Karışımlarına Uv Işınlarından Koruyuculuk Özelliğinin Kazandırılması. Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 116 s.

230. Saito, M., 1993. Antibacterial, deodorizing, and uv absorbing materials obtained with zincoxide (ZnO) coated fabrics. Journal of CoatedFabrics. 23: 150-164.

231. Yang, H.,Zhu, S., Pan, N., 2004. Studying mechanisms of TiO_2 as uv-blocking additive for films and fabrics by an improved scheme. Wiley Periodicals. 92: 3201-3210.

232. Wang, R.,Xin, J.H., Tao, X.M., Daoud, W.A., 2004. ZnO nanorods grown on cotton fabric at low temperature. Chemical Physics Letters. 398: 250-255.

233. Paul, R.,Bautista, L., De le Varga, M., Maria Botet, J., Casals, E., Puntes, V., Marsal, F., 2010. Nano cotton fabrics with high ultraviolet protection. **Textile Research Journal, 80**(5): 454-462.

234. Kayan, S., 2005. UV Absorblayıcı Maddelerin Tekstil Materyallerinde Kullanımı. Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Eğitimi Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 169 s.

235. Karakan, K., 2008. Yüksek performanslı liflerin balistik amaçlı kullanımı. **Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi, 2**(2): 67-73.

236. Ertekin M.,Kırtay, E., 2014. Aramid ve fr pes iplikleri ile dokunmuş aleve dayanıklı koruyucu kumaşlar, 278-280. 13. **İnternational İzmir Textile and Apperal Symposium**, april 22-5.

237. Karacan, İ., 2011. Yüksek Modüllü Lif Teknolojileri Ders Notları. Konveksiyonel Lifler, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri

238. Thilagavathi, G.,Raja, A.S.M., Kannaian, T., 2008. Nano technology and protective clothing for defence personnel. **Defence Science Journal, 58**(4): 451-459.

239. Savage, S.J., 2004. Defence applications of nanocomposite materials. Swedish Defence Research Agency, ISSN 1650-1942: 19 S.

240. Shaffer, M.S.P.,Sandler, J.K.W, 2007. Carbon Nanotube and Nano fibre Reinforced Polymer Fibers. Woodhead Publishing Limited. Cambridge. 194-232 S.

241. Regi, M., 2007. Synthesis, Characterizationand Application of CarbonNanotubes: Thecase of AerospaceEngineering. Woodhead Publishing Limited. Cambridge. 113-119 S.

242. Bull, S.J., 2007. Multifunctional Polymer Nanocomposites for İndustrial applications. Woodhead Publishing Limited. Cambridge. 256-279 S.

243. Şirin, H., Turan, D., Gürdağ, S., Özkoç, G., 2013. POSS nanoparçacıkları takviyeli PET esaslı nanokompozit endüstriyel liflerin üretimi ve karakterizasyonu. San Tez Projesi, Eskişehir.

244. Patra, J.K., Gouda, S., 2013. Application of nanotechnology in textileengineering: An overview. **Academic Journal, 5**(5): 104-111.

245. Gouda, M.,Aljaafari, A.I., 2012. Augmentation of multifunctional properties of cellulosic cotton fabric using titaniumdioxide nanoparticles. **Advances in Nanoparticales, 1**(3): 29-36.

246. Shafei, A.E.,Okeil, A., 2010. ZnO/carboxymethyl chitosan bionanocomposite to impart antibacterial and UV protection for cotton fabric. **Carbohydrate Polymers, 83**(2011): 920-925.

247. Xue, C.H.,Chen, J., Yin, W., Jia, S.T., Ma, J.Z., 2011. Superhydrophobic conductive textiles with antibacterial property by coating fibers with silver nanoparticles. **Applied Surface Science, 258** (7): 2468-2472.

248. Tsafack, M.J., L-Grüztmacher, J., 2007. To wards multifunctional surface using the plasma induced graft-polymerization (PIGP) process: Flame and waterproof cotton textiles. **Surface CoatingTechnology, 201**(12): 5789-5795.

249. Kamlangkla,K.,Hodak, S.K., L-Grützmacher, J., 2011. Multifunctional silk fabrics by means of the plasma induced graft polymerization (PIGP) process. **Surfaces and CoatingTechnology, 205** (13-14): 3755-3762.

250. Sunder, A.E.,Nalankilli, G., Swamy, N. K. P., 2014. Multifunctional finishes on cotton textiles using combination of chitosan and polycarboxylic acids. **Indian Journal of Fiber &TextileResearch, 39**(4): 418-424.

251. Gupta, K.K.,Jassal, M., Agrawal, A.K., 2008. Sol-gel derived titaniumdioxide finisihng of cotton fabric for self cleaning. **Indian Journal of Fibre&Textile Research, 33**(4): 443-450.

252. Mihailovic, D.,Soponjic, Z., Radoicic, M., Radetic, T., Jovancic, P., Nedeljkovic, J., Radetic, M., 2009. Functionalization of polyester fabrics with alginates and TiO_2 nanoparticles. **Carbohydrate Polymers, 79**(3): 526-532.

253. Gupta, D.,Chaudhary, H., Gupta, C., 2015. Sericin based bioactive coating for polyester fabric. **Indian Journal of Fiber &Textile Research, 40**(1): 70-80.

254. Zimniewska, M.,Kozlowski, R., Batog, J., 2008. Nanolignin modified linen fabric as a multifunctional product**. Mol. Cryst. Liq. Cryst, 484**(1): 409-116.

255. Sheikh, J., Teli, M.D., 2014. Bamboo rayon – ZnO nanoparticles composite as multifunctional textile materials. **Hindawi Publishing Corporation Journal of Textiles, 2014**(2014): 1-5.

256. Thilagavathi, G.,Kannaian, T., 2010. Combined antimicrobial aroma finishing treatment for cotton, using microencapsulated geraniu leaves extract. **Indian Journal of Natural Products and Reseources, 1**(3): 348-352.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Oğuzhan AYAS
Uyruğu: Türkiye (TC)
Doğum Tarihi ve Yeri: 10 Mayıs 1988, Ankara
Medeni Durumu: Bekâr
Tel: +90 536 247 15 80
email: oguzhanayas@gmail.com
Yazışma Adresi: Güneşevler Mah. 136. Sok. Soy Apt. 20/18
Altındağ/ANKARA

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	ERÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Müh. Anabilim Dalı	2015
Lisans	ERÜ Mühendislik Fak., Tekstil Müh.	2011
Lise	Yavuz Sultan Selim Fen Lisesi	2006

YABANCI DİL

İngilizce.