

ELEKTRO-EĞİRME YÖNTEMİYLE NANOFİBER TABAKALI HAVA FİLTRESİ ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

¹Kevser DİNCER, ²Gürol ÖNAL, ³Ahmet AKDEMİR, ⁴Mehmet SELBES

^{1,2,4}Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makina Müh. Bölümü KONYA

³Necmettin Erbakan Üniversitesi, Havacılık ve Uzay Bilimleri Fakültesi Meram/KONYA

¹kdincer@selcuk.edu.tr, ²gonal@selcuk.edu.tr, ³aakdemir@selcuk.edu.tr, ⁴mselfbes@selcuk.edu.tr

(Geliş/Received: 02.03.2016; Kabul/Accepted in Revised Form: 26.04.2016)

ÖZ: Bu çalışmada, makro boyuttaki gözeneklere sahip farklı malzemelerin, yüzeylerinin filtreleme performansını arttırmak amacıyla, elektro-eğirme yöntemiyle nanofiber tabaka ile kaplanması amaçlanmıştır. Çalışma sonunda sadece mikrofiber filtrelerin yüzeyine kaplanan nanofiber tabakaların filtre olarak kullanılabilirliği görülmüştür. Mikro partiküllerin filtrasyonunda kullanılan 25-85g/m² gramaj arasındaki mikrofiber filtrelerin yüzeyi, polimer solüsyonu besleme debisi 21-30ml/h, uygulanan gerilim 28-32kV ve elektrotlar arası mesafe 19-23cm aralığında elektro-eğirme deney parametreleri ile kaplanmıştır. Nanofiber tabaka ağırlığı 2-4g/m², nanofiber çapı 77-200nm arasında değişen beş farklı hava filtresi numuneleri elde edilmiştir. Elektro-eğirme deney parametrelerindeki değişim ile nanofiber tabaka ağırlığı, nanofiber çapı ve yüzey morfolojisindeki değişimler gözlenmiş ve üretilen numunelere etkisi incelenmiştir. Sonuçta, makro gözenekli malzemelerin nanofiber tabakalı filtre olarak kullanılamayacağı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Nanofiber hava filtresi, Tabakalı hava filtresi, Elektro eğirme, Mikrofiber filtreler

Production and Characterization of Air Filters with Nanofiber Layers Via Electro-Spinning Method

ABSTRACT: In this study, the surface of different materials having pores in the macro size are covered by a nanofiber layer with the electro-spinning method in order to improve the filtering performance. Only microfiber filters could be effectively used as a filter layer coated on the surface of the nanofiber. The used filtration of micro particles between 25-85g/m² weighted micro fiber filters surfaces were covered by electrospinning method with nanofiber layer by the experimental parameters 21-30ml/h polymer solution feed flow rate and 28-32 kV applied voltage and electrode spacing 19-23cm. The five different air filter samples ranging between 2-4 g/m² and nanofiber diameter between 77-200nm were obtained. Nano fiber layer weight, nanofiber diameter, and the surface morphology changes with the changing parameters in the electro-spinning experiments and its effect on the manufactured samples were observed. In summary it is seen that macro-porous materials can not be used as a nanofiber layer filter.

Key Words: Nanofiber air filter, Layer air filter, Electro-spinning, Microfiber filters

DOI: 10.15317/Scitech.2016.57

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Sanayi devrimi, insanlığın işini kolaylaştırıp konforunu arttırdığı gibi, doğal kaynakların da kirlenmesini beraberinde getirmiştir. Bu kirlenme, havada asılı olan mikro ve makro boyuttaki partiküllerden kaynaklanmaktadır. Katı ve sıvı fazda olabilen bu partiküller insan vücuduna solunum yoluyla girerek çeşitli solunum yolu rahatsızlıklarına sebep olmaktadır. Boyutlarıyaklaşık 100 nm olan virüs gibi çok küçük canlıların etkisinden korunmak için havanın etkin bir şekilde filtrelenmesi gerekmektedir. Sadece insan sağlığı için değil, yaşantımızın her alanında örneğin elektronik cihazlar, otomobil kaportalarının boyanması, mercek kaplaması, yüksek derecede duyarlı sensörlerin geliştirilmesi gibi çeşitli alanlarda ürünü toz taneciklerinden korumakve ürün kalitesini yükseltmek için etkin hava filtreleri kullanılmaktadır. Günümüzde etkin bir filtrasyon için HEPA (High Efficiency Particulate Air-Yüksek Etkinlikli Hava Filtresi) kullanılmaktadır.

Hassas filtreler yirminci yüzyılın ortalarından yüzyılın sonuna kadar cam mikrofiberlerden elde edilmekteydi. Yirmi birinci yüzyılın başında nanoteknolojinin hızla gelişmeye başlamasıyla mikrofiberlerin yerini daha küçük fiberler almıştır. Nanofiberlerin boyutlarının küçük olması, daha etkin bir filtre yapmasını beraberinde getirmektedir. Nanofiber üretiminde hızlı, tekrarlanabilir ve kütleli üretime uygun olduğundan genellikle elektro-eğirme yöntemi kullanılmaktadır. Elektro-eğirme yöntemi, nispeten daha az enerjiyle, daha az maddeyle ve çok farklı polimerle nanofiber üretimine izin vermektedir. Çok çeşitli polimerlerden üretilmesi fiberlere dolayısıyla filtreye istenilen özelliklerin verilmesine imkân sağlar. Örneğin iletken nanofiber elde edilen polimerlerin kullanılmasıyla filtreye düşük bir akım verilerek havadaki pozitif partiküller kolayca yakalanabilmektedir.

Kataphinan (2004), elektro-eğirme tarihinin 17. yüzyıla dayandığını, elektro-eğirmenin William Gilbert'in manyetizma üzerinde çalışırken tesadüfi bir şekilde elektro-magnetizmanın sıvılar üzerinde bir çekim kuvveti doğurduğunu keşfetmesiyle ortaya çıktığını ifade etmiştir. Kozanoğlu (2006), 1934 yılında Formhals'ın elektrik alan kullanarak suni fiber üretim sistemi tasarlayarak elektro-eğirmeyle ilgili ilk patenti aldığını, Taylor'un 1960'lı yıllarda elektriklenmiş sıvılarla ilgili temel teorik prensipleri açıkladığını ifade etmiştir. Taylor tarafından geliştirilen bu teoride, bir elektrik alan içindeki damladan ince fiberlerin oluşması, elektriksel kuvvetler tarafından yüklenen sıvı yüzeyindeki maksimum kararsızlıktan dolayı meydana geldiğini belirtmiştir.

Ramaknisha ve diğ., (2005) ve Jayaraman ve diğ., (2004), nanofiber üretim yöntemlerini araştırmışlardır. Zahmetli ve yavaş bir metod olan elyaf çekme yönteminde, mikroskop altında bir ince çubuk, damla haldeki polimer çözeltisinin içine daldırılarak yavaşça çekerek uzun ve tek bir nanofiber elde etmişlerdir (Ramaknisha ve diğ., 2005). Feng ve diğ., (2002), farklı bir fiber üretim şekli olan kalıp sentezi metodunda, polimer çözeltisini nanogözenekli bir membrandan geçirerek üretmişlerdir. Bunun için polimer çözeltisi bir sıvı ile (örneğin su) sıkıştırılarak nanomembran içinden geçirilmiş ve katılma çözeltisi adı verilen bir solüsyon içinde nanofiber üretilmiştir (Üstündağ, 2009). Ramaknisha ve diğ., (2005), elektro-eğirme sisteminin basitçe, polimer solüsyonunu tutan bir pipet, iki elektrot (kılcal boru ve toplayıcı) ve DC (Direct Current-Doğru Akım) yüksek voltaj güç kaynağından (kV düzeyinde) oluştuğunu ifade etmişlerdir. Pipetin ucunda bulunan kılcal boru ucundaki polimer damlasının yüksek voltaj yardımıyla çekilerek fiber oluştuğunu belirtmişlerdir. Elektrikle yüklenen polimer jetinin bükülmesinden dolayı, jetin birçok parçaya ayrıldığını ve böylece çok küçük fiberler oluşturduğunu, oluşan fiber ağlarının toplayıcı adı verilen topraklanmış elektrotta yığılacağını belirtmişlerdir. Huang ve diğ., (2003), elektro-eğirme yöntemiyle 3 nm-1µm arasında sürekli nanofiberin farklı polimerlerle elde edilebildiğini ifade etmişlerdir.

Kozanoğlu (2006) ve Andray (2008) elektro-eğirme prosesinin modellenmesi ile ilgili çalışmalarda bulunmuşlardır. Andray (2008), elektro-eğirmenin ilk aşaması olan polimer damlacığının maruz kaldığı kuvvetleri açıklamıştır. Buna göre iletken polimer çözeltisinin veya eriyiğin kılcal bir boruya düşük hızda geldiğini, boru ucunda oluşan damlacığayüzey gerilimi ve yer çekimi kuvvetinin tesir ettiğini ifade etmiştir. Kozanoğlu (2006), elektro-eğirme prosesinin ikinci aşamasında oluşan Taylor konisini tanımlayarak damlacık halindeki polimer çözeltisine elektriksel bir gerilim uygulandığında, kritik bir değerde damlacığın yarı küresel formdan ucunun sivrilerek geniş bir koni haline geçtiğini belirtmiştir.

Huang ve diğ., (2003) elektrik alan içindeki viskoz sıvının 49.3° konik formda iken yüzey gerilimi ve elektrostatik kuvvetlerin dengede olduğunu ifade etmiştir. Andray (2008), Taylor açısının polimer besleme hızı ve çözelti özelliğine bağlı olarak değişebileceğini belirtmiştir. Kozanoğlu (2006), üçüncü aşama olan polimer jeti oluşumundakritik bir geriliminin hemen üstündeki bir değerde koni ucundan polimer jetinin fışkırmasıyla elektro-eğirmenin başlayacağını ifade etmiştir. Andray (2008), kararlı bölgede polimer jeti hızının arttığını ve doğrusal bir yol izlediğini belirtmiştir. Bu sırada jet içindeki çözücünün buharlaşmasıyla polimer jeti incelendiğini ve jet hızının bu nedenle arttığını belirtmiştir. Kozanoğlu (2006) jet hızı kritik bir değere ulaştığında jetin kararsız bölgeye girdiğini belirtmiş ve bu sırada jet yüzeyindeki merkezkaç kuvvetinin jeti ittiğini söylemiştir. Jetin, toplayıcı adı verilen pozitif kutbunayaklaşmasıyla merkezkaç kuvvetin ve toplayıcıdaki çekim kuvvetinin jette kopmalar meydana getirdiğini ifade etmiştir. Kozanoğlu (2006) ve Andray (2008) jetin bu kararlı bölgeden sonra kararsız bölgeye girmesiyle oluşan kuvvetlerden bahsetmişlerdir. Bu kuvvetlerin yerçekimi kuvveti, elektrostatik çekim kuvveti, coulomb itme kuvveti, jetin uzamasına ve ilerlemesine karşı yönde etki eden viskoelastik kuvvetler, jetin çekilmesine aksi yönde etki eden yüzey gerilim kuvveti ve hava ile sürtünme kuvveti olduğunu belirtmişlerdir. Andray (2008), son aşama olan katılma prosesinde, toplayıcıya ulaşan polimer jetindeki çözücünün buharlaşmasıyla katılma meydana geleceğini ve sonuçta nanofiber oluşacağını belirtmiştir.

Ko (2004) ve Daşdemir (2006) nanofiberlerin özelliklerini incelemişlerdir. Ko (2004), fiber çapının yüzey alanına göre değişimini irdeleyerek 5 nm çapındaki nanofiberlerin $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip olduğunu, 1000 nm çapındaki fiberlerin $10 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip olduğunu belirtmiştir. Daşdemir (2006), nanofiberlerin mukavemetinin çok yüksek olduğunu ifade etmiştir. Bunun nedenini, nanofiberlerin yüksek kristallığe (boşluksuz, yabancı atomsuz olması) sahip olması ile açıklamıştır.

Graham ve diğ., (2002) ve Üstündağ (2009) nanofiber kullanım alanları üzerinde araştırmalar yapmışlardır. Graham ve diğ., (2002), hava filtreleri olarak kullanılan nanofiberlerle ilgili araştırmalarda bulunmuştur. Buna göre aynı basınç değerinde $1 \mu\text{m}$ 'dan küçük fiberlerin partikülleri daha verimli yakaladığını, fiber çapının küçülmesiyle yakalanan partikül boyutunun küçüleceğini, partikül yakalama veriminin artacağını tespit etmişlerdir.

Ramakrishna ve diğ., (2005), Üstündağ ve Karaca (2009), Deitzel ve diğ., (2001) ile Kozanoğlu (2006) elektro-eğirme deney parametreleri ile çalışmalarda bulunmuşlardır. Ramakrishna ve diğ., (2005), çözelti parametrelerinden molekül ağırlığının ve viskozitenin yüksek olduğu çözeltilerin jet sürekliliğinin iyi derecede olduğunu, fakat yüksek viskozitenin de, polimer pompalamasını zorlaştıracağından belli bir sınırı olduğunu ifade etmiştir. Kozanoğlu (2006) konsantrasyon artışıyla boncuk oluşumunun azalacağını ifade etmiştir. Ramakrishna ve diğ., (2005), yüksek viskoziteli çözeltiyle nanofiberlerin küçük bir alanda toplanacağı, böylece büyük çaplı nanofiberlerin oluşacağını belirtmiştir. Ayrıca düzgün nanofiber üretimi için etanol veya yüzey aktif madde ilave edilmesi gerektiğini ifade etmiştir. Elektro-eğirme için mutlaka çözeltinin iletken olması gerektiğini, iletkenliğin ya çözeltiye iyon ilavesiyle veya elektrik alanın artırılmasıyla mümkün olabileceğini, iyi bir iletkenlik ile düzgün ve küçük nanofiberler üretilebileceğini söylemiştir. Üstündağ ve Karaca (2009), çok fazla iletkenlik ile lüle ucundaki damlacığı muhafaza etmenin zor olduğunu belirtmiştir. Ramakrishna (2005) çözücünün dielektrik özelliğinin yüksek olmasının boncuk oluşumu ve küçük fiber üretiminde faydalı olacağını, çözeltinin dielektrik özelliğini arttırmak için DMF (dimetilformamit) gibi çözücüler ilave edilebileceğini ifade etmiştir. Diğer yandan düşük konsantrasyonla fiber çapının azaldığını ifade etmiştir. Andray (2008) jetin katılma sürecinde çözeltinin uçuculuğunun fiber elde etmede önemli bir rol oynadığını yüksek uçucu çözeltiler ile çok küçük çaplı fiberlerin üretilebileceğini belirtmiştir. Deitzel ve diğ., (2001) çalışmalarında çok yüksek voltajda polimer jetinin kararsızlığının artarak boncuklu bir yapı oluştuğunu gözlemişlerdir. Ramakrishna ve diğ., (2005), polimer besleme debisinin artışı ile fiber çapının bir değere kadar arttığını ifade etmişlerdir. Deitzel ve diğ., (2001), ile Ramakrishna ve diğ., (2005), besleme hızının yüksek olması ile çözücünün yeterince buharlaşamayacağından boncuk oluştuğunu belirtmişlerdir. Demir ve diğ., (2002), poliüretan ile yaptıkları deneylerde yüksek çözelti sıcaklığında elde edilen fiberlerin daha üniform dağıldığını gözlemişlerdir. Ramakrishna ve diğ., (2005) lüle çapının dar

olmasının küçük nanofiber üretiminde faydalı olacağını söylemiştir. Ramakrishna ve diğ., (2005) ve Kozanoğlu (2006) lüle ile toplayıcı arasındaki mesafenin azalmasıyla büyük, artmasıyla küçük çaplı nanofiber oluştuğunu ifade etmiştir.

Hutten (2007) hava filtrasyonunda kullanılan keçelerin üretim metotlarını incelemiştir. Bu metotların ergitme üfleme, spunbond, ıslak yatırma ve elektro-eğirme yöntemi olduğunu ifade etmiştir. Bu metotlardan en büyük fiberin spunbond yöntemi ile en küçük fiberin ise elektro-eğirme yöntemiyle elde edileceğini belirtmiştir. Ayrıca elektro-eğirme haricindeki tüm üretim yöntemlerinde 1 µm fiber çapının altına inilmesinin pek mümkün olmadığını ifade etmiştir. Süpüren ve diğ., (2007), spunbond yönteminin ergitme üfleme (meltblown) yöntemi ile teknik olarak çok benzediğini aralarındaki farkın, fiberleri inceltmek için kullanılan havanın hacmi ve sıcaklığı olduğunu ifade etmiştir. Ergitme-üfleme metodunda fiberlerin gerdirilmesi için yüksek miktarda hava kullanıldığını, spunbond yönteminde ise polimer soğuyup katılaştığında germe işlemi yapıldığını bu sebeple üretilen fiberlerin daha kalıntabakalı olduğunu (spunbond 15-40µm, ergitme üfleme 2-10µm) bildirmiştir.

Bu çalışmada nanofiber tabaka elde etmek için elektro-eğirme yöntemi kullanılmıştır. Elektro-eğirme, uzun ve sürekli nanofiber üretilebilmesi ve prosesin tekrarlanabilirliği nedeniyle tercih edilmiştir. Elektro-eğirme yöntemiyle nanofiber tabaka oluşturulması içingözenekli yapıdakiselüloz, yüzey tülü (cam yünü), metal süzgeç, karbon mikrofiber keçe gibi farklı malzemeler kullanılarak deneyler yapılmış ve sonuçtakolay nanofiber kaplanabilmesi ve rijit olması nedeniyle spunbond mikro fiber filtrelerin üzerine kaplanan nanofiber tabakanın hava filtresi olarak kullanılabilmesi tespit edilmiştir. Elektro-eğirme deneyi farklı debi, mesafe ve elektrik gerilimde termoplastik poliüretan-dimetilformamit polimer çözeltisi kullanılarak yapılmış ve deney parametrelerinin nanofiber çapını ve ağ morfolojisini nasıl etkilediği incelenmiştir.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR (EXPERIMENTAL STUDIES)

Nanofiber Tabaka Üretiminde Kullanılan Malzemeler (Nanofiber Layer Used Production Materials)

Nanofiber tabaka esnek ve ince olduğundan bir altlık üzerine kaplanması gerekir. Altlık, nanofiber tabakanın rijit bir şekilde durmasını sağlayarak ona mekanik destek sağlar. Mikrofiber filtreler, ucuz, kolay tedarik edilebilmesi ve mikro boyuttaki partikülleri tutması nedeniyle altlık olarak kullanılmıştır. Altlıkların özellikleri Çizelge 1’de gösterilmiştir. Burada ağırlık, filtrenin birim alan başına ağırlığını; $\bar{\phi}$ ise ortalama fiber çapını ifade etmektedir. Filtre sınıfı ise filtrenin partikül yakalama etkinliğinin bir göstergesi olup G1-G4 büyük partiküllerin yakalanmasında kullanılmaktadır. G4 sınıfı bir filtre G2 ‘ye göre daha etkin partikül yakalar.

Çizelge 1. Altlık malzemeleri ve özellikleri

Table 1. Substrates materials and properties

Numune no	Filtre ismi	Ağırlık (g/m ²)	Filtre sınıfı	$\bar{\phi}$ (µm)
1, 2, 3, 4	PET spunbond	85	G4	20
5	PP Monofilament	25	G2	60

Çizelge 1’de PET Spunbond mikro fiber filtre, ergimiş haldeki PET polimerin, bir ekstrüder vasıtasıyla ince delikleri olan bir kalıptan çıkarak dönme hareketi yapan bir tambur veya bant üzerine düşürülmesi ile elde edilir. Fiber çaplarının küçülmesinde, kalıba gönderilen sıcak ve hızlı havanın etkisi büyüktür. PP Monofilamentmikrofiber filtre, PP polimerinin ergitilerek spunbond filtre gibi bir ekstrüderden çıkarak fiber haline getirilmesi ve ardından fiberlerin dokunması ile elde edilir.

Elektro-eğirme işleminde polimer olarak polyester bazlı TPU kullanılmıştır. Inovenso firmasından tedarik edilen Elastollan 1085 A53 ticari isimli termoplastik poliüretanın teknik özellikleri Çizelge 2’de

gösterilmiştir. TPU polimeri kolayca tedarik edilmesi, basitçe çözeltisinin hazırlanması, elektro-eğrilebilmesi ve zehirli olmaması nedeniyle tercih edilmiştir (Daşdemir, 2006). Elastollan® -40 ile 120 °C arasında boyut kararlılığına sahiptir. Yağlara, yakıtlara, UV ışınlarına ve hidrolize dayanıklı, yüksek aşınma direncine, yüksek uzama miktarına, mukavemete ve yırtılma direncine sahiptir (Anonim, 2012a). TPU'yu çözmek için dimetilformamit DMF kullanılmıştır. Bu çalışmada, MERCK firmasının ürettiği %99.8'den daha saf olan DMF kullanılmış olup teknik özellikleri Çizelge 2'de sunulmuştur (Anonim, 2012b).

Çizelge 2. TPU granülleri ve DMF solüsyonu özellikleri

Table 2. TPU granules and DMF solution properties

Açıklama	TPU granül özellikleri	DMF solventinin
Görünüş (20°C, 101.3kPa)	Saydam olmayan granül	Renksiz sıvı
Erime noktası sıcaklığı (°C)	170	-61
Kaynama noktası sıcaklığı	Kaynamaz, yanar	153
Yoğunluk (kg/m ³)	1150	940
Zehirlilik durumu	Zehirli değil	Zehirli

Elektro-eğirme Yöntemiyle Nanofiber Tabaka Üretimi (Nanofiber Layer Production by Electro-Spinning Method)

Elektro-eğirme deney cihazı, Inovenso marka NE 300 modeldir (Şekil 1). Deney cihazı başlıca üç bölümden oluşmaktadır. Bunlar: Polimer solüsyonu besleme sistemi, yüksek voltaj güç kaynağı ve silindirik toplayıcıdır. Polimer besleme ünitesi, polimer çözeltisini ayarlanan debide lülelere göndermek; yüksek voltaj kaynağı, lüle ile silindirik toplayıcıya yüksek gerilim uygulayarak polimer çözeltisinin eğrilmesini sağlamak; silindirik toplayıcı ise üzerine sarılan altlığın yüzeyinde homojen yapıda nanofiber tabakası kaplamak amacıyla kullanılmıştır.



Şekil 1. Elektro-eğirme cihazı

Figure 1. Electro-spinning device

Elektro-eğirme cihazında, yukarı doğru spinleme yapacak şekilde, iç çapı 0.8mm olan on iki lüle yerleştirilmiştir. Nanofiberlerin toplanacağı kolektör paslanmaz çelik malzemeli, silindirik tambur olup çapı 120mm, boyu 200mm'dir. Cihazın, elektro-eğirme mesafesi 50-300mm, uygulayabileceği voltaj 5-40kV ve polimer besleme debisi 0-1000 mL/h aralında değişmektedir (Çizelge3).

Çizelge3. Elektro-eğirme deney cihazı teknik özellikleri

Table 3. Electro-spinning test equipment properties

Özellik	Açıklama
Elektro-eğirme tipi	Aşağıdan yukarıya
Elektro eğirme mesafe	50-300mm
Toplayıcı tipi	Tambur
Toplayıcı boyutu	Çap: 120mm, Boy:
Toplayıcı malzemesi	Paslanmaz çelik
Lüle sayısı, malzemesi	12 adet, pirinç
Lüle iç çapı	0.8 mm
Voltaaj aralığı	5-40 kV, 1 mA
Besleme pompası	0-1000 mL/h

Nanofiber tabakanın kaplandığı altlıklar, 380x200 mm ebatlarda mikrofiltrelerden kesilmiştir. Altık olarak dört tane 85 g/m² PET spunbond mikrofiber filtre ile bir adet 25 g/m² PP mono filament mikrofiber filtre hazırlanmıştır. Altlıklar tek tek tartılarak ağırlıkları not edilmiştir (Çizelge 4). Elektro-eğirme deneyi için, ağırlıkça %15 polimer konsantrasyona sahip, 50g ağırlığında TPU polimer çözeltisi hazırlanmıştır. Bunun için, 42.5g DMF çözücüsü ısıtıcı manyetik karıştırıcıda 110°C'ye kadar ısıtılmıştır. 7.5g TPU granülü, ısıtılan DMF'nin içine yavaşça dökülerek TPU granüllerinin tamamen erimesi beklenmiştir. TPU granülleri eridikten sonra 50mg (ağırlıkça % 0,1) sodyum klorür, solusyonun elektriksel iletkenliğini ve solusyon jetinin yüzey yük yoğunluğunu artırmak için ilave edilerek ısıtıcı manyetik karıştırıcıda bir saat boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra çözelti, oda sıcaklığında üstü kapalı bir şekilde soğumaya bırakılmıştır. TPU çözeltisi hazırlandıktan sonra bir gün bekletilmiştir.

Elektro-eğirme işleminin deney parametreleri Çizelge 4'de sunulmuştur. Buna göre, altık ağırlığı 380x200 mm ebatlardaki mikrofiltrelerin ağırlığını, konsantrasyon yüzdesi TPU'nun ağırlıkça oranını, β polimer besleme debisini, l toplayıcı ile kılcal boru arasındaki mesafeyi, C uygulanan voltaajı, t_e deney süresini ifade etmektedir.

Çizelge 4. Elektro-eğirme metodunun deney parametreleri

Table 4. The experimental parameters of electro-spinning method

Numune no	Altık malzemesi	Altık ağırlığı (g)	β (mL/h)	l (m)	C (kV)	t _e (dak.)
1	PET Spunbond	6.47	3.0	0.21	28	4.8
2	PET Spunbond	6.52	2.8	0.23	32	6.6
3	PET Spunbond	6.51	2.4	0.19	28	7.2
4	PET Spunbond	6.45	2.1	0.21	28	7.8
5	PP Monofilament	1.85	2.5	0.21	28	7.2

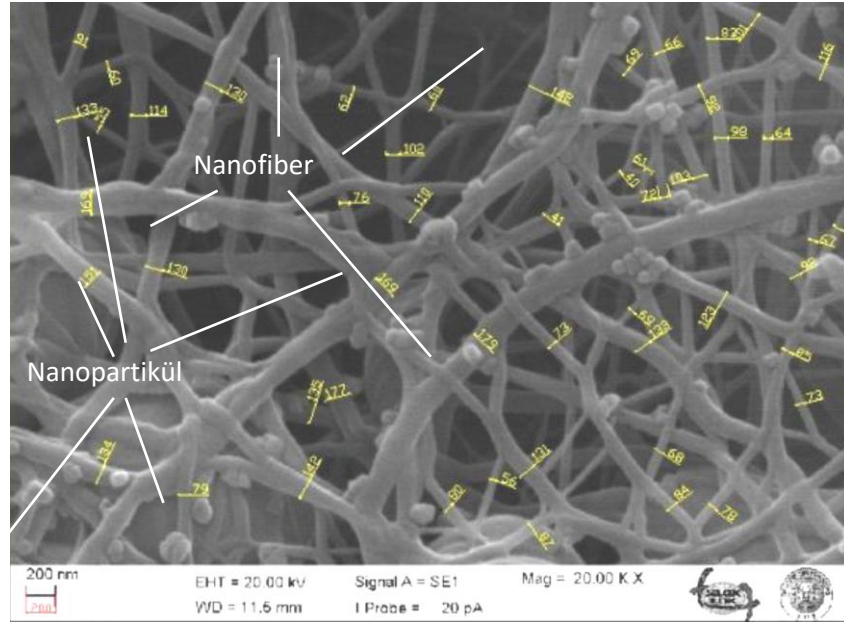
Üçüncü numunenin nanofiber kaplanması için, 380x200 mm ebatlarında ve 6.51g olan PET spunbond filtre altlık, silindirik tamburun üzerine sarılarak izole bant ile yapıştırılmıştır. Daha önce hazırlanan çözeltinin bir kısmı, 50mL'lik bir behere boşaltılarak 25mL'lik şırıngaya çekilmiştir. Şırınga içinde havası alınan çözelti elektro-eğirme deney cihazındaki dozaj pompasına konmuştur. Bu şırıngaya polietilen hortum takılmıştır. Hortumun diğer ucu lülelere bağlı boruya takılarak silindirik toplayıcı ile lüle arasındaki mesafe 19cm olacak şekilde ayarlanmıştır. Dozaj pompası, 28.8mL/h debiye ayarlanarak çalıştırılmış, böylece çözelti lülelere gönderilmiştir. Deneye başlamadan önce lülelerin ağzındaki çözelti silinerek temizlenmiştir. Deney cihaz kapağı kapatılarak silindirik tambur çalıştırılmıştır. Polimer çözeltisinin lüle ucunda toplanması beklenmiştir. Polimer çözeltisi toplanmaya başladığı anda elektro-eğirme cihazının güç kaynağı çalıştırılmıştır. 10kV ile başlayan gerilme yetersiz geldiğinden Taylor konisi gözlenmemiştir. Manuel olarak yükseltilebilir gerilim, 27kV'a ulaştığında Taylor konisi oluşmaya

başlamış 29kV'da ise eğirme başlamıştır. Bu sırada kronometre çalıştırılmış ve yaklaşık 6 dakika sonra deney cihazı durdurulmuştur. Altı dakikalık süre, dozaj pompasının saatteki debisi ve polimer çözeltisinin yoğunluğundan yola çıkılarak hesaplanmıştır. Altı dakika sonunda, filtre numunesi hassas terazide tartılmış ve 6.68g ağırlığa sahip olduğu tespit edilmiştir. Nanofiber tabaka ağırlığı 0.17g olduğundan numune, silindirik toplayıcıya bağlanmış ve elektro-eğirme işlemi tekrarlanmıştır. Yaklaşık 2 dakika sonunda filtre numunesi tartılmış ve 6.74g ağırlığa sahip olduğu (altılığın nanofiber tabaka ağırlığı 0.23g) tespit edilmiştir. Diğer dört altlık da benzer prosesler uygulanarak nanofiber filtre tabakaları üretilmiştir.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

PAN, PVA, PA6 polimer çözeltilerinde kesintili jet oluşması nedeniyle yapılan çalışmalar yarıda kesilmiştir. Düz plakalı ve tek lüleli elektro-eğirme deney cihazı ile homojen nanofiber üretilemediğinden kullanılmamıştır. Yüzey tülünün ve karbon mikrofiber keçenin yeterince rijit olmaması nedeniyle; metal ızgara ise büyük gözenekli olduğundan altlık olarak kullanılmamıştır.

Elektro-eğirme ile nanofibertabaka kaplanan filtrelerin SEM analizi yapılmıştır. Bunun için, nanofiberler 5nm kalınlığında altın nanopartikül kaplanmış ve SEM görüntüleri alınmıştır. SEM görüntüleri kullanılarak filtre morfolojisi ile fiber çapları tespit edilmiştir (Şekil 2). Şekil 2'de nanofibertabaka ve üzerindeki nanopartiküller görülmektedir.



Şekil 2. 3 g/m² ağırlıkta nanofiber tabakalı filtredeki (3. numune) nanofiberlerin boyutları

Figure 2. 3 g/m² weight nanofiber layer filter (3. samples) nanofiber dimension

SEM analizi sonucu elde edilen görüntüler kullanılarak beş nanofiltre ve H13 sınıfı HEPA filtre numunesinde 50 farklı fiber ölçülmüştür. Daha sonra fiber ölçülerinin aritmetik ortalaması alınarak fiber çapları hesaplanmıştır (Çizelge 5). Çizelgede \varnothing_{min} .nanofiltrede en küçük fiber çapını, \varnothing_{max} .en büyük fiber çapını, \varnothing_{ort} .ortalama fiber çapını ifade etmektedir. Buna göre, elektro-eğirme ile üretilen nanofiberlerin 40-470nm arasında olduğu belirlenmiştir. Standart sapma ise 25-92 nm arasındadır (Çizelge 5).

Çizelge 5. PET Spunbond altlık üzerine kaplanan nanofiberlerin boyutları*Table 5. Nanofibers dimensions Which is coated on to the PET spunbond substrates*

Numune No	Filtre ismi	Nanofiber Tabaka Ağırlığı (g/m ²)	Ø _{min} (nm)	Ø _{ort} (nm)	Ø _{max} (nm)	Standart Sapma
1	Nanofiber tabaka	2	67	200	470	92
2	Nanofiber tabaka	2.5	83	193	321	56
3	Nanofiber tabaka	3	40	98	178	36
4	Nanofiber tabaka	3.2	42	77	169	25
5	Nanofiber tabaka *	4	73	137	279	38

* PP Monofilament altlık üzerine kaplanmıştır.

Elektro-eğirme ile nanofiber üretiminde literatürle örtüşen sonuçlara ulaşılmıştır. Nitekim Zhang ve diğ., (2009)'nın PA6 ile aynı polimer besleme debisi ve elektriksel gerilimle yaptıkları çalışmada 10 µl/dak.'da 82nm ortalama nanofiber çapı ve 50µl/dak.'da 97 nm ortalama nanofiber boyutu elde etmişlerdir. Düşük polimer besleme debisi ile daha ince ve homojen nanofiberlerin elde edildiğini, artan debiyle polimer jetinin kararsız hale gelmesinden dolayı büyük nanofiberlerin elde edildiğini ifade etmişlerdir. Ayrıca yüksek elektriksel gerilim ve yüksek polimer besleme debisinin aynı anda uygulanmasıyla polimer jetinin kararsız hale geldiğini bunun da boncuk oluşumunu arttırdığını ve nanofiber çap dağılımını genişlettiğini tespit etmişlerdir. Yapılan bu çalışmada da polimer besleme debisinin artmasıyla büyük çaplı nanofiberler elde edilmiş olup ikinci numunede artan polimer besleme debisi ve elektriksel gerilimin polimer jetini kararsız hale getirerek iri nanofiberlerin oluştuğu tespit edilmiştir. Birinci ve ikinci numunede kararsız polimer jetinin nanofiber çap dağılımını genişlettiği standart sapma değerinin artmasından anlaşılmıştır (Çizelge 5).

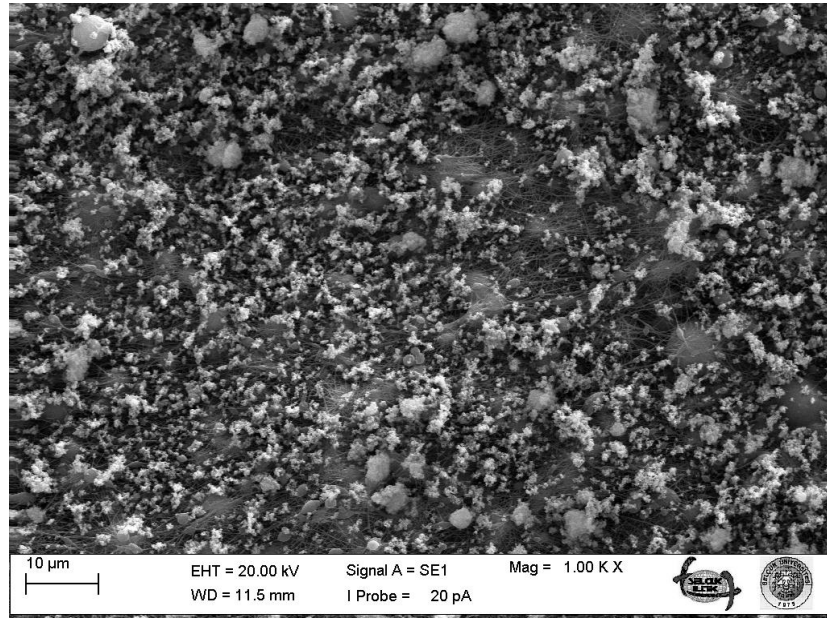
Elektro-eğirme deney parametreleri Çizelge 6'da sunulmuştur. Burada β polimer besleme debisini, lüle-toplayıcı arasındaki mesafeyi, C uygulanan elektrik gerilimini ve Ø_{ort} ortalama nanofiber çapını ifade etmektedir. Buna göre en ince nanofiberlerin en düşük polimer besleme debisiyle üretilen dördüncü numunede, en kalın nanofiberlerin ise en büyük polimer besleme debisine sahip birinci numunede olduğu SEM analiziyle tespit edilmiştir. Polimer besleme debisiyle nanofiber çapının orantılı olduğu görülmüştür. Bunun sebebi, nanofiber üretimindeki polimer konsantrasyonun sabit, elektriksel gerilim ile elektro-eğirme mesafesinin aynı veya orantılı olmasıdır.

Çizelge 6. PET Spunbond altlığa kaplanan nanofiber tabaka üretimindeki elektro-eğirme deney parametreleri ve elde edilen ortalama nanofiber çapı*Table 6. PET Spunbond substrate coated with the electro-spinning production of nanofiber layer experimental parameters and the obtained average nanofiber diameter*

Numune No	Filtre ismi	Nanofiber tabaka Ağırlığı (g/m ²)	β (mL/h)	l (cm)	C (kV)	Ø _{ort} (nm)
1	Nanofiber tabaka	2	3	21	28	200
2	Nanofiber tabaka	2.5	2.8	23	32	193
3	Nanofiber tabaka	3	2.4	19	28	98
4	Nanofiber tabaka	3.2	2.1	21	28	77
5	Nanofiber tabaka *	4	2.5	21	28	137

* PP Monofilament altlık üzerine kaplanmıştır.

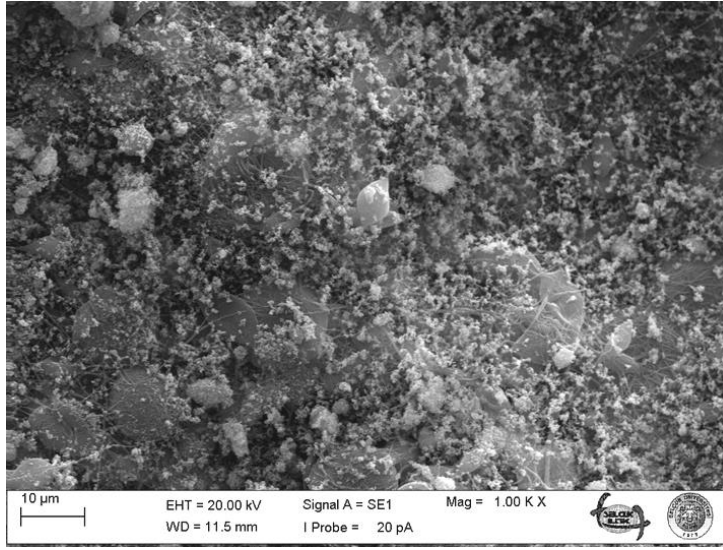
Dördüncü numune ile üçüncü numune aynı konsantrasyon ve elektriksel gerilmede farklı polimer besleme debisi ve elektro-eğirme mesafesinde üretilmiştir. Üçüncü numune üretiminde, dördüncü numuneye göre elektro-eğirme mesafesi 2cm azalmış, polimer besleme debisi 0.3mL/h artmıştır. Mesafenin azalması elektriksel çekim gücünü arttırmış fakat artan debi jeti kararsız hale getirdiğinden üçüncü numunede dördüncü numuneye göre daha büyük boyutta nanofiberler oluşmuştur. Ayrıca mesafenin azalması ve polimer besleme debisinin artmasıyla jet kısa sürede toplayıcıya ulaşmıştır. Bu nedenle yeterince kurumamış fiberler toplayıcıda yapışmıştır. İkinci numune, dördüncü numuneye göre, yüksek elektriksel gerilme, polimer besleme debisi ve elektro-eğirme mesafesinde üretilmiştir. İkinci numunede yüksek elektriksel gerilmeden ve artan polimer debisinden dolayı jet kararsız hale gelmiş ve dördüncü numuneden daha büyük nanofiberler üretilmiştir. Bu çalışmamızda, artan polimer debisi ile elektriksel gerilimin jet kararsızlığının arttığı Şekil 3 ve Şekil 4.a'daki SEM görüntüleri incelenerek görülebilir. Buna göre Şekil 3'de bulunan dördüncü nanofiber tabakadaki boncuklu yapının az olması ve standart sapmasının düşük olması polimer jetinin kararlı olduğunu, Şekil 4.a'daki ikinci nanofiber tabakada büyük miktardaki boncuklu yapılar jetin kararsız olduğunu göstermektedir. Diğer yandan üçüncü numune üretimindeki polimer besleme debisi ve elektriksel gerilimin ikinci nanofiber tabaka üretiminden daha düşük olmasından kararlı bir yapı oluşmuştur (Şekil 4a,b). Nitekim Ramakrishna ve diğ., (2005)'in yaptıkları değerlendirmede, elektriksel gerilimin yüksek olması çözeltinin hızlanmasına böylece daha ince ve boncuksuz fiber üretilmesine olanak sağladığını, fakat polimer besleme debisinin artması ile bunun tam tersi etki oluşturduğunu ifade etmişlerdir.



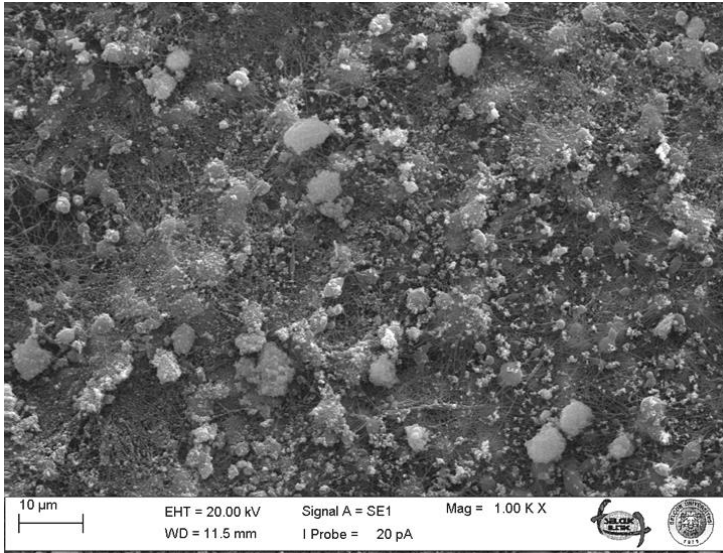
Şekil 3. Dördüncü nanofiber filtrenin ($3,2 \text{ g/m}^2$) morfolojisi ve yakaladığı CaCO_3 nanopartiküller
Figure 3. Morphology of fourth nanofiber filter ($3,2 \text{ g/m}^2$) and captured CaCO_3 nanoparticles

Dördüncü numune ile birinci ve beşinci numune aynı konsantrasyonda, mesafede ve elektriksel gerilimde üretilmesine rağmen, dördüncü numunenin polimer besleme debisinin her iki numuneden düşük olması daha küçük boyutta nanofiberleri beraberinde getirmiştir.

(Ramakrishna, 2005) yaptıkları çalışmada mesafenin artmasının polimer jetinin havada uçuş süresini arttırdığından daha küçük çaplı fiber oluşacağını ifade etmişlerdir. Fakat yüksek miktarda gerilim ile jetin kararsız hale geleceğini ve bu nedenle boncuk oluşumunda bir artış görülebileceğini belirtmişlerdir. Benzer şekilde çalışmamızda ikinci numunede büyük ve çok sayıda boncuklu yapı oluşmuştur (Şekil 4a). İkinci numune üretimindeki deney parametrelerinden polimer besleme debisi, lüle-toplayıcı arasındaki mesafe ve uygulanan gerilim üçüncü numuneye göre artmıştır.



(a)



(b)

Şekil 4. Nanofiber tabakalı filtrelerin morfolojisi ve yakalanan CaCO_3 nanopartiküller,

(a) ikinci numune ($2,5 \text{ g/m}^2$), (b) üçüncü numune (3 g/m^2)

Figure 4. Morphology of nanofiber layer filter and capture CaCO_3 nanoparticles

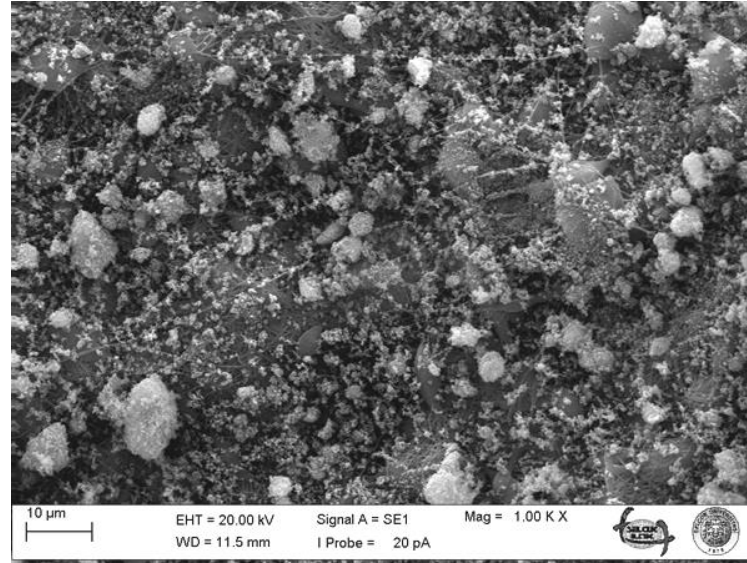
(a) second specimen ($2,5 \text{ g/m}^2$) (b) thirdth specimen (3 g/m^2)

Üçüncü nanofiber tabaka üretimindeki mesafenin kısa ve polimer besleme debisinin küçük olması nedeniyle ikinci numuneye göre daha ince nanofiberler elde edilmiştir. Diğer yandan ikinci numune üretiminde elektriksel gerilimin yüksek olması, üçüncü numuneye göre daha büyük boncukları beraberinde getirmiştir (Şekil 4 a,b).

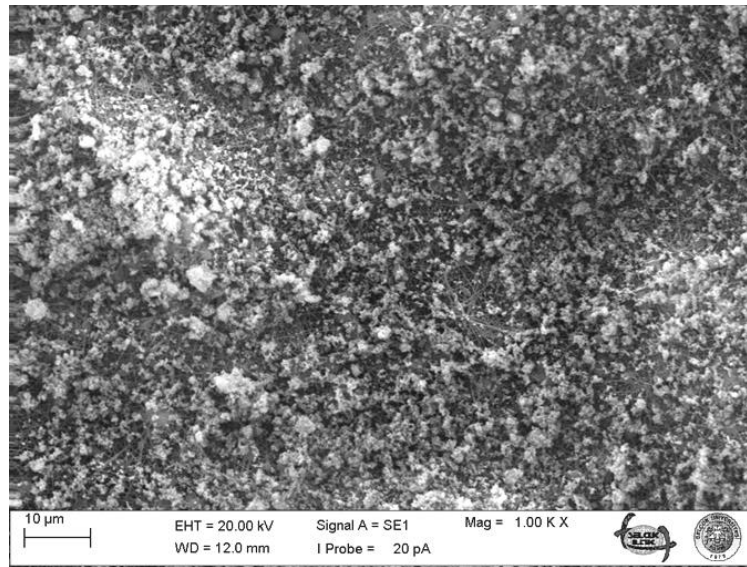
Birinci numune üretimindeki elektro-eğirme deney parametrelerinden polimer besleme debisine lüle-toplayıcı arasındaki mesafe üçüncü numuneye göre artmıştır. Birinci numunenin polimer besleme debisinin fazla olması nedeniyle üçüncü numuneye göre daha büyük nanofiberler elde edilmiştir.

Beşinci numune üretimindeki deney parametrelerinden polimer besleme debisi birinci numuneye göre azalmış, diğer parametreler değişmemiştir. Polimer besleme debisinin azalması, birinci numuneye göre daha küçük fiberlerin ve boncuklu yapının oluşmasına imkân vermiştir (Şekil 5 a,b). Birinci

numunenin polimer besleme debisinin beşinci numuneye göre artmasıyla daha fazla miktarda çözelti toplayıcıya giderek orada katılmış ve nispetendaha büyük boncuklu yapılar oluşmuştur.



(a)



(b)

Şekil 5. Nanofiber tabakalı filtrelerin morfolojisi ve yakalanan CaCO_3 nanopartiküller,

(a) birinci numune (2 g/m^2), (b) beşinci numune (4 g/m^2)

Figure 5. The morphology of the nanofiber layer filter and captured CaCO_3 nanoparticles, (a) first specimen (2 g/m^2) (b) fifth specimen (4 g/m^2)

Nanofiberlerden oluşan nanofiltre üretimi için en uygun yöntem elektro-eğirmedir. TPU nanofiber, spunbond ve monofilamentaltlıkların üzerine kolaylıkla kaplanabilmiştir. TPU nanofiber ile spunbond altlıklar uyumlu bir davranış sergilemiş, nanofiber tabaka mikrofiltre yüzeyinden ayrılmadan filtrelemeyi sürdürmüştür.

Bu çalışmada, artan polimer debisi ve elektriksel gerilme ile jet kararsızlığının arttığı görülmüştür. Bu nedenle bilhassa yüksek gerilme ile çalışılmamalıdır. Aksi takdirde yoğun ve büyük boncuklu nanofiber elde edilir. Diğer bir elektro-eğirme deney parametresi olan polimer besleme debisinin

artmasıyla nanofiber çapı büyümüştür. Fakat polimer besleme debisinin kritik bir değerden sonra artması polimer jetini kararsız hale getirmiş ve boncuklanma miktarı ve boncuk boyutları artmıştır. Elektro-eğirmede aynı polimer konsantrasyonunda üretilen nanofiber tabakaları oluşturan nanofiberlerin boyutları birbirine yakın ise tabakaların kalınlığı aynıdır. Birbirine yakın boyuttaki nanofiberlerin tabaka ağırlığı arttıkça tabaka kalınlığı artar, azaldıkça, tabaka kalınlığı azalır. Nanofiber çapı farklı olan tabakalarda böyle bir genelleme yapılamaz. Nanofiber tabaka kalınlığı nanofiber çapına ve tabaka ağırlığına bağlıdır.

Teşekkür (Acknowledgment)

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi BAP Proje No: 11401130 ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Andrady, A.L., 2008, *Science and Technology of Polymer Nanofibers*, Wiley Pres. ,New Jersey, 403 p.
- Anonim, 2012a, <http://www.basf.com/group/corporate/en/literature-document:/Brand+Elastollan+Brochure--Elastollan+Thermoplastic+polyurethane+elastomers+TPU-English.pdf>, [Ziyaret tarihi: 10/11/2012]
- Anonim,2012b, http://www.merckmillipore.com/chemicals/n-n-dimethylformamideMDA_CHEM-103034/p_xrOb.s1LJOMAAAEWveAfVhTI?WFSimpleSearch_NameOrID=DMF&BackButtonText=search+results, [Ziyaret tarihi: 19/11/2012]
- Daşdemir, M., 2006, *Electrospinning of ThermoplasticPolyuretan (TPU) forproducingNanofibers*, M. Sc. Thesis, Gaziantep University, Graduateschool of Natural &Applied Science, Gaziantep.
- Deitzel, J.M., Kleinmeyer, J., Harris, D., Becktan, N.C., 2001, "The Effect of Processing Variables on the Morphology of Electrospun Nanofibers and Textiles", *Polymer*, Vol. 42, pp.261–272.
- Demir, M.M., Yılgör, İ., Yılgör, E., Erman, B., 2002,"Electrospinning of Polyurethane Fibers", *Polymer*, Vol. 43(11), pp. 3303-3309.
- Graham, K., Grafe, T., Knauf, P., McDonald, B., 2002, "Polymeric Nanofibers in Air Filtration Applications", Fifteenth Annual Technical Conference & Expo of the American Filtration & Separations Society, Galveston, Texas, USA, 9-12 April 2002.
- Huang, Z.M., Zhang, Y.-Z., Kotaki, M., Ramakrishna, S., 2003, "A Review on Polymernanofibers by Electrospinnin Gand the Irapplications in Nanocomposites", *Composites Science and Technology*, Vol. 63, pp. 2223–2253.
- Hutten, I.M., 2007, *Handbook of Nonwoven Filter Media*, Elsevier Science & Technology Books, USA.
- Jayaraman, K., Kotaki, M., Zhang, Y., Mo, X., Ramakrishna, S., 2004, "Recent Advances in Polymer Nanofibers", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 4(1-2), pp. 52–65.
- Kataphinan W., 2004, *Electrospinnin gand Potential Applications*, PhD Thesis, The Graduate Faculty of The University of Akron, USA.
- Kozanoğlu, G.S., 2006, *Elektrospinning Yöntemiyle Nanofiber Üretim Teknolojisi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ko, F., 2004, *NanofiberTechnology: Bridging the Gapbetween Nano and Macro World*, NATO ASI on Nanoengineered Nanofibrous Materials, Kluwer Academic Publishers, Drexel-USA, pp.1-18.
- Ramakrishna, S.,Fujihara, K., Teo, W.E., Lim, T.C., Ma, Z., 2005, *An Introduction to Electrospinnin gand Nanofibers*, World Scientific Publishing Co., Singapore, pp. 1-381.
- Süpüren, G., Kanat, Z.E.,Çay, A.,Kırcı, T., Gülümser, T., Tarakçıoğlu, I., 2007, "Nano Lifler", *Tekstil ve Konfeksiyon*, Vol.2, pp.83-89
- Üstündağ, G.C, 2009, *Electrospinning Yöntemiyle Biyomedikal Kullanıma Yönelik Yüzey Üretimi ve Uygulaması*, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.

Üstündağ, G.C., Karaca, E., 2009, "Poli(Vinil Alkol)/Sodyum Alginat Karışımlarından Elektro Çekim Yöntemi İle Elde Edilen Nanolif Yüzeylerin İncelenmesi", Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, Vol. 14(1), pp. 159-172.

Zhang, S., Shim W.,S., Kim, J., 2009, "Design of Ultra-fine non Wovens via Electrospinning of Nylon 6: Spinning Parameters and Filtration Efficiency", Material and Design, Vol. 30, pp. 3659-3666