

10.01.2016

Patent Bilgileri

[Yazdır](#)[Dosya Durumu](#)[Sonuç Sayfası](#)[Dokümanlar](#)[Yeni Arama](#)**Başvuru Bilgileri**

**Başvuru Numarası** : 2009/07107  
**Başvuru Tarihi** : 2003/08/28  
**Başvuru Şekli** : EPC Fasikül  
**EPC Başvuru No** : EP03751728.1

**Evrak Numarası** : 2009-G-200897  
**Evrak Tarihi** : 2009/09/16  
**Koruma Tipi** : Patent  
**EPC Yayın No** : EP1658396B1

**Tescil Numarası** : 2009 07107  
**Tescil Tarihi** : 2009/10/21  
**Yayın Tarihi** :  
**EPC Bülten Tarihi** : 2009/06/17

**Başvuru Sahipleri**

**SABANCI ÜNİVERSİTESİ**  
34956 Tuzla TUZLA İSTANBUL

**Buluş Sahipleri**

**MUSTAFA MUAMMER DEMİR**  
Sabancı Üniversitesi, Orhanlı 34956 İSTANBUL  
**MEHMET ALİ GÜLGÜN**  
Sabancı Üniversitesi, 34956 Tuzla İSTANBUL  
**YUSUF ZİYA MENCELOĞLU**  
Sabancı Üniversitesi, 34956 -Tuzla İSTANBUL

**Vekil Bilgileri**

**MİNE SELDA ARKAN (ALFA PATENT MARKA TERCÜME VE ORG. HİZ.LTD.ŞTİ.)**  
ÖMER AVNİ MAH. GÜMÜŞSUYU İŞ MRK. DÜMEN SOK. NO:11 K:4 BEYOĞLU/İSTANBUL

**Buluş Başlığı**

Metal kaplı nano fiberler.

**Buluş Özeti**

Mevcut buluş, nano-fiberlerin metal kaplanması için bir yöntemle, bu yöntemle elde edilen metal kaplı nano-fiberlere ve bu metal kaplı nano-fiberlerin kullanımına ilişkindir.

**Buluşun Tasnif Sınıfları**

D01F 6/38  
D01F 6/42  
D06M 11/83  
D01D 5/00

## ÖZET

1

### ÖZET

#### METAL KAPLI NANO FIBERLER

Mevcut buluş, nano-fiberlerin metal kaplanması için bir yonteme, bu yontemle elde edilen metal kaplı nano-fiberlere ve bu metal kaplı nano-fiberlerin kullanımına ilişkindir

METAL KAPLI NANO FİBERLER

Mevcut buluş, nano-fiberlerin metal kaplanması için bir yöntemle, bu yöntemle elde edilen metal kaplı nano-fiberlere ve bu metal kaplı nano-fiberlerin kullanımına ilişkindir

5 Malzemeler kitle durumlarına göre alışılmamış özellikler sergiledikleri için nano-bilim çok dikkat çeker Bileşikler/ elementlerin optik ve elektriksel özellikleri çoğunlukla bunların bizi ilgilendiren boyutlarına bağlıdır

10 Elektrosprin yöntemi, çapları birkaç mikron olan fiber ile çapı 50nm'den düşük fiberlerden oluşan fiber polimer örgüleri bir araya getirmek için kullanılabilecek yeni ve etkili bir üretim yöntemidir. Fiberler, bir polimer veya polimer çözelti damlacığının yüzeyi üzerinde oluşan bir koninin tepesinden fışkıran, elektrostatik olarak yurutulan bir polimer çözelti jeti (veya polimer eriyik) kullanılarak meydana gelir. Bu jet hava içinde hareket ettiğinden dolayı, geride elektriksel olarak topraklanmış bir hedef üzerinde toplanacak bir polimer fiber bırakarak katılaşır

15 Nano-ölçekli kompozit fiberlerin, bir sert çubuk aramid polimerler ve esnek polimerler karışımından elektrosprin yöntemi ile oluşturulması da mümkündür. Başvuru sahipleri, Srinivasan G, Reneker DH Polimer International 1995,36:195 ve Demir M M , Yılgor E ; Yılgor I., Erman B , Polimer 2002, 42, 3303'u kaynak göstermektedir Bıçak, N , Sungur S, Tan N.; Bensebaa F., Deslandes, Y J Polı Sci Part A Polimer Chemistry 2002, 40, 748'de anlatıldığı gibi polimerik yüzeylerin metalizasyonu alanında artan bir ilgi vardır Butenko AN, Savenkov AS, Russ J Appl Chem 2000, 73 (11), 1942 -1945, 44 (2), 145-146,

20 Monnier JR, Medlin JW, Barteau J Catalysis 2001, 203 (2) 362-368'de anlatılan butadien epoksidasyon gibi, metanolun formaldehite oksidatif dönüşümü için modifiye katalizörde katalitik aktivite yönünden aşağıdaki reaksiyonlar için gümüş kullanılabilir

25 Metal parçacıklar ve fiberlerin oluşturulması için bir yöntem US-A-6 346 136'da anlatılmıştır. Bu belgede, karbon nano-tupler veya karbon nano-fiberler şablon olarak kullanılıp, solvat metal tuz öncülleri ile karıştırıldıktan sonra kalsine edilir, bu karışım yükseltilmiş sıcaklıkta ve inert veya indirgeyici gaz akışı altında indirgenir. Bu belgede elektrosprin yöntemi kullanılmaz

30 İletken nano-ölçek çaplı fiber, iletken polimer, polianilin ve polietilen oksit karışımının elektrosprin yapılması ile elde edilmiştir. Nano-filamanların iletkenliğinin, WO 01/51690 A1'de anlatıldığı gibi büyük hacimli polimer kadar iletken olması umulmuştur.

Buluşun amacı, metal-kaplı elektronik fiberleri kontrollü olarak üreten, basit ve ucuz genel bir yöntem sunmaktır

Nano-fiberlerin elektrosprin yöntemi ile çevre koşullarında metalizasyonu için, zaman ve maliyet azaltan yeni bir yöntem de buluşun bir amacıdır.

Mevcut buluşun bir amacı da, bu yeni yöntem ile elde edilen metalize yüksek yüzey alanlı nano-fiberleri sunmaktır

Organik bir polimerin, tüm fiberlerinin çaplarının bir nano-malzeme tanımı kapsamına tam olarak girdiği nano-fiberlerini kalıcı biçimde elektrostatik olarak üretmek de mevcut buluşun bir amacıdır

Bu buluşun diğer bir amacı, bu metalize nano-fiberlerin birçok kullanımını sunmaktır

Yukarıda amaçlar buluşun başvuru sahipleri tarafından gerçekleştirilmiştir, buluş, metal-kaplı polimer nano-fiberlerin üretimi için bir yonteme ilişkin olup, özellikleri şunlardır

- a) elektrospın yöntemiyle ortam koşullarında bir indirgeme reaktifine bağlanma yeteneğine sahip işlevsel grupları olan bir polimer nano-fiber hazırlanır,
- b) a) basamağında elde edilen elektrospın yapılmış polimer nano-fiber indirgen bir madde ile temas ettirilir, böylece polimer nano-fiber yüzeyindeki epoksi halka açılır ve yerine indirgen madde geçer,
- c) b) basamağında elde edilen indirgen madde modifiyeli polimer film alkalın ortam içinde bir metal tuz çözeltisiyle reaksiyona sokulur,
- d) c) basamağında elde edilen elektrospın yapılmış örgü su ile muamele edilerek, yapı içindeki epoksi halkalar açılır ve butunlük sağlamak üzere zincirlerin çapraz-bağlanır

Buluş aynı zamanda bu yöntemle elde edilen metalize nano-fiberlere ve bu metalize nano-fiberlerin kullanımına da ilişkindir

20 Yukarıdaki genel açıklamanın ve aşağıdaki detaylı açıklamanın örnek ve açıklayıcı nitelikte olduğu ve belirtildiği gibi buluşu daha iyi açıklamayı amaçladığı anlaşılmalıdır

İlişikteki şekiller, buluşun daha iyi anlaşılması için eklenmişlerdir ve buluşun kapsamı içindedirler ve bu başvurunun bir bölümünü oluştururlar, buluşun uygulamalarını gösterirler ve ayrıntılı açıklama ile beraber buluşun ilkelerini anlatmaya yararlar.

25 Şekillerin açıklaması

Şekil 1 poli (akrilonitril-ko-glisidilmetakrilat) (PGMA)'nın  $^1\text{H}$  NMR spektrumunu gösterir

Şekil 2 (a) P(AN-GMA) ve (b) Hidrazin muameleli P(AN-GMA)'nın IR spektrumlarıdır.

Şekil 3 (a) P(AN-GMA) ve (b) Hidrazin muameleli P(AN-GMA)'nın elektron mikroskop görüntülerini gösterir.

30 Şekil 4 P(AN-GMA) ve Ag muameleli hidrazin modifiyeli P(AN-GMA)'nın termo-analitik eğrilerini gösterir.

Şekil 5 P(AN-GMA) nano fiberler üzerinde Ag parçacıklarının X-ışını kırılma analizini gösterir

- Şekil 6 Ag kaplı P(AN-GMA) nano fiberlerin 3 farklı ölçekte elektron mikroskop görüntülerini gösterir
- Şekil 7 poli (stiren-ko-glisidilmetakrilat)'ın  $^1\text{H}$  NMR spektrumunu gösterir.
- Şekil 8 çözeltiden 2kV/cm'de elektrospin yapılmış poli (stiren-ko-glisidilmetakrilat) nano fiberlerin Optik Mikroskop görüntüsünü gösterir.

Yukarıda belirtildiği gibi, buluş metal-kaplı polimer nano-fiberlerin hazırlanması için bir yonteme ilişkin olup, özelliği aşağıdaki basamaklardır:

- a) elektrospin yöntemiyle ortam koşullarında bir indirgeme reaktifine bağlanma yeteneğine sahip işlevsel grupları olan bir polimer nano-fiber hazırlanır,
- 10 b) a) basamağında elde edilen elektrospin yapılmış polimer nano-fiber indirgen bir madde ile temas ettirilir, böylece polimer nano-fiber yüzeyindeki epoksi halka açılır ve yerine indirgen madde geçer,
- c) b) basamağında elde edilen indirgen madde modifiyeli polimer film alkalın ortam içinde bir metal tuz çözeltisiyle reaksiyona sokulur,
- 15 d) c) basamağında elde edilen elektrospin yapılmış orgu su ile muamele edilerek, yapı içindeki epoksi halkalar açılır ve bütünlük sağlamak üzere zincirlerin çapraz-bağlanır

Başvuru sahipleri, yalıtkan tipte bir polimere elektrospin uygulamış ve elde edilen nano fiberleri iletken yapmak üzere elektriksiz kaplama yöntemi ile metalize etmişlerdir. Elektrospin yapılmış film, sulu  $\text{AgNO}_3$  çözeltisi ile alkalın ortam içinde reaksiyona sokulduğunda, oksiran halkanın hidrazinasyonu, fiber üzerindeki metal kristallerin çekirdeklenmesinin merkezidir. Bunun tuz çözeltisinden metal birkimi elektriksiz kaplama olarak bilinir

Polimer nano fiber, I) akrilonitril, stiren, metil metakrilat, etilen, propilenin oluşturduğu gruptan seçilen monomerlerle II) akrilatlar, epoksitler akrilamidler ve mesela glisidil metakrilat, poli hidroksi etil metakrilat, metil metakrilat, 4-hidroksi butil akrilat, diaseton akrilamid, 2-akrilamid, vinil fosforik asit, 2-metil propan sulfonik asit gibi asidik eş-monomerler ve akrilamidlerin oluşturduğu gruptan seçilen fonksiyonel monomerlerin, radikal başlatıcı polimerizasyonu ile elde edilen bir polimerdir

Her monomer polimere değişik bir özellik verir. Poli akrilonitril (PAN), akrilonitril monomerin homopolimeri, karbon fiberlerin bir oncusudur. Akrilonitril monomerin varlığı, karbon nano-fiberleri elde etme yetisini sağlar. Bundan başka, dimetil formamid içinde PAN, elektrostatik spin açısından iyi bir polimer-çözücü sistemidir.

İkinci monomer, örneğin glisidil metakrilat monomer (GMA) çok ilginçtir zira bağlı oksiran halkası çok aktif fonksiyonel bir grup olup, açılabilir ve birçok fonksiyonellik eklenebilir. Oksiran halka, hidroksil ve amin gruplarla kolayca açılabilir. Ayrıca oksiran halka sulu ortam içinde polimer zincirleri çapraz-bağlar ve elektrospin yapılmış orgu bütünlüğe ulaşır.

Polimer nano fiber, tercihen poli(akrilonitril-ko-glisid metakrilat)tır, çünkü aktif bir yüzeye, kendinden çapraz bağlanabilir bir yapıya, yüzeyi modifiye edebilir bir özelliğe ve karbon fiber elde etmek için bir özelliğe sahiptir.

5 İndirgen madde, hidrazın, alkali borohidrür, CuCl, SnCl<sub>2</sub> içeren gruptan seçilir İndirgen madde tercihen hidrazındır, çünkü bu GMA monomerin aktif epoksi grubunu kolaylıkla modifiye eder. Hidrojen atomu, hidrazından epoksi grubuna taşınır Hidrazin, fiber yüzeye kovalent olarak eklenmiş olsa bile indirgen bir madde olarak işleyebilir. Hidrazin, fiber yüzeyler üzerinde etkili biçimde metal indirgemeleri için kullanılır

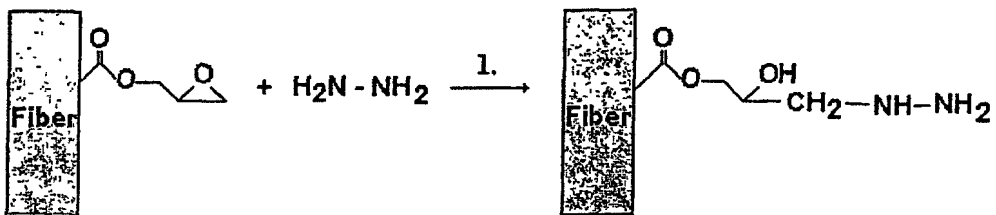
10 Elektrosin yapılmış film, metal bir çözelti ile alkalın ortam içinde reaksiyona sokulduğunda, oksiran halkasının hidrazinasyonu, fiber üzerindeki metal kristallerin çekirdeklenmesinin merkezidir Hidrazin-modifiye nano-fiberler üzerinde metal birikimi kolaylıkla izlenebilir.

15 Metal çözelti, aşağıdaki, bir çözücü içindeki çözünen geçiş metal tuzlarını içerir su içinde AgNO<sub>3</sub>, su içinde AgCl, su içinde NiCl<sub>2</sub>, ve DMF içinde PdCl<sub>2</sub> Metal çözelti tercihen alkalın ortam içinde sulu AgNO<sub>3</sub>'dur Nano-fiberlerin elektriksiz kaplama yöntemi ile metalizasyon reaksiyonu için, AgNO<sub>3</sub> çözünen olmalıdır, yani katyon ve anyon, çözelti ortamı içinde birbirinden ayrılmalıdır ve reaksiyonu yurutmek için mobil olmalıdır. Bunun tuz çözeltisinden metal birikimi elektriksiz kaplama olarak bilinir. Kimyasal buhar birikmesine karşılık, bu yöntem redoks reaksiyonu ile meydana gelir

20 Buluş hem yukarıda belirtilen yöntemle elde edilen metal kaplı polimer nano-fiberlere hem de metal-kaplı polimer nano-fiberlerin aşağıdakileri içeren gruptan seçilen uygulamalarda kullanımına ilişkindir. nano tüpler, katalizörler, iletkenler, güneş pilleri, sensorlar için yakıt pili elektrotları, elektrokimyasal uyarıcılar, proton değişim membranları ve elektrotları, hidrojen depolama membranları, yüksek yoğunlukta istiflenme yapıları, ince film transistörler, reflektörler, kompakt diskler ve dekoratif uygulamalar Buluş, aynı zamanda 25 metal-kaplı polimer nano-fiberleri içeren katalizörler ve iletkenlere de ilişkindir

Metal-kaplı polimer nano-fiberlerin hazırlanması sırasında, aşağıdaki basamaklarda gösterildiği gibi iki basamaklı bir prosedür izlenir

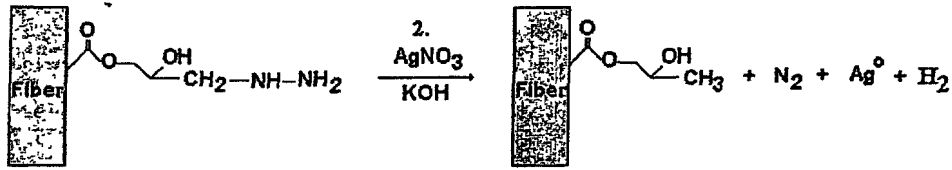
#### Basamak 1 epoksi halkasının modifikasyonu



İlk basamak P(AN-GMA) nano-fiber üzerindeki epoksi halkanın hidrazin ile modifikasyonudur. Epoksidin halka açma reaksiyonu, indirgen bir madde olarak bilinen hidrazin ile modifiye edilir. Epoksi halkanın hidrazinasyonu,  $-NH_2$  grubundan gelen  $3216\text{cm}^{-1}$  bantlarının belirmesiyle IR spektroskopisi yoluyla izlenebilir.

- 5 Şekil 2'de,  $3216\text{cm}^{-1}$  bantlarının ortaya çıkması ve  $906\text{cm}^{-1}$  bantlarının yok olması, hidrazin molekülünün epoksi halkayı açtığını teyit eder.  $3000\text{cm}^{-1}$  üzerinde gözlemlenebilir geniş ve yoğun bant hidroksil ve amin grupları içerir. Fiberlerin morfoloji ve çaplarının yüzey modifikasyonundan sonra değişmeden kaldığı gerçeği Şekil 3'de görülebilir.

#### Basamak 2- redoks reaksiyonu



10

İkinci basamak, elektrospin yapılmış fiberlere bağlı hidrazin ile çözelti içindeki Ag katyonlarının redoks reaksiyonudur. Hidrazinin oksidasyonu, sulu alkalik ortamda Ag metal nanoparçacıklarını fiberler üzerinde indirger ve bırakır. Reaksiyon birkaç dakika içinde oluşur.

- 15 Polimer fiberlerin metalizasyonu fiber yüzeyi üzerinde başlar. Metalizasyon işlemi tamamlandığında, elektrospin yapılmış örgü su ile muamele edilir. Yapı içindeki epoksi halka zincirleri çapraz bağladığı için çapraz bağlı yapı elde edilir. Oksiran halkalar, metalizasyon işlemi ve çapraz-bağlama reaksiyonu için kullanılır.

Buluşun daha kolay anlaşılması amacıyla, buluşu göstermeyi amaçlayan aşağıdaki örneklerle başvurulmuştur ama bunlar buradaki kapsamı kısıtlamaz veya sınırlamazlar.

20

#### ÖRNEKLER

Kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıkta kimyasallardır ve başka herhangi bir saflaştırma olmadan kullanılır. Bunlar şöyledir: glisidil metakrilat (GMA) (Fluka), akrilonitril (AN); (Fluka), ve hidrazinyum hidroksit (%100, E Merck), stiren (STY)(Merck).

#### Örnek 1

- 25 a) kopolimerin hazırlanması

100ml bir şişeye 34,16ml dimetil formamid (DMF) 12,64 g akrilonitril (AN), 23,35g glisidil metakrilat (GMA) monomerler ve 0,47g amonyum persulfat başlatıcı eklenir. Monomer karışımı içindeki AN ve GMA miktarı sırasıyla yüzde 60 ve 40'dır. Karışım  $50^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılır ve radikal polimerizasyon için 24 saatlik bir süre boyunca karıştırılır. Ağırlık itibarıyla %30 katı içerikli 75ml polimer çözelti elde edilir. Poli (akrilonitril- ko-glisidil metakrilat) kopolimer bileşimi polimerin Şekil 1'de gösterilen  $^1\text{HNMR}$  spektrumu (Varian 500 MHz) ile belirlenir.

30

iyi tanımlanmış bir poli (akrilonitril- co-glisidil metakrilat)ın, radikal polimerizasyonla hazırlanabileceği gösterilmiştir Oksiran halkasının proton rezonansı 3.26ppm (d), 2.88ppm, ve 2.95ppm (e) tepe noktalarına atfedilmiştir Polimerin GMA içeriği, epoksinin karakteristik tepe noktalarının akrilonitrilinkilerin üzerinde entegrasyonu ile NMR spektrumlarından tahmin edilir GMA miktarı zincir üzerinde ağırlık itibariyle %58 olarak bulunmuştur Tanım gereği,  $r_1$  (AN) ve  $r_2$  (GMA), kendi monomerini diğer monomere ekleyen verilen bir radikalın bağıntılı önceliğini temsil eder İki monomerin reaktivite oranının çarpımı yaklaşık 1 olup, ideal kopolimerizasyonu gösterir

#### b) fiberlerin üretimi

10 Ornek 1'deki polimer çözelti bir Pasteur pipet içine yerleştirilir ve 12.3 kV elektrik potansiyeline tabi tutulur Polimer çözelti ile doldurulmuş cam tüp içerisindeki yüksek voltajlı örneğin karşısına topraklanmış bir levha yerleştirilir Potansiyel farkı, yüzey gerilimini aştığında, cam tüp ucunda tutulan polimer damlacığı ince bir jet halinde fışkırır Çözücü buharlaşır ve nano-ölçekli fiber topraklanmış levha üzerinde kalır Sonuçta orgu-gorunumlu, 15 levhadan kolayca ayrılabilir bir yapı elde edilir Polimer çözelti cam kılcal boru içerisinde tutulur Kılcal tüp ve uç çapı, sırasıyla 5 ve 1 mm' dir

50kV yüksek voltaj (HV), 500µA doğru akım ile elektrik alanı sağlanır Topraklanmış alüminyum levha ve bakır örnek arasındaki çıkış voltajı ve akımı, harici bağlantılı güç kaynaklı ölçüm aleti ile ölçülür. Elektrospin için kullanılan pipet ve toprak arasındaki 20 potansiyel farklılık, 0-35 kV aralığında değişir

~~HV jeneratörünün bakır örneği, kılcal tüp içine yerleştirilir ve çözeltiden elektrik iletir~~ Çözelti damlacığının pipet ucunda muhafaza edilmesi için kılcal tüpe, yatay pozisyonundan yaklaşık olarak 10° eğim verilir. Üzerine fiberin depo edileceği topraklanmış alüminyum levha pipet ucunun karşısına ve dik olarak yerleştirilir. Çözücü buharlaştıktan sonra, fiberler 25 tanımlanmaya hazırdır

Butun ürünlere 1.53 kV/cm elektrik alanı altında elektrospin yapılır P(AN-GMA) üzerinde elektrospin fiber örgüye, DMF içindeki çözeltiden elektrik alanı varyansı altında art arda elektrospin yapılır. Fiberlerin çapı 1.53 kV/cm altında 250nm derecesindedir Yeterince kalın elektrospin yapılmış orgu elde etmek için, spin işlemi yaklaşık 6 saat sürmüştür

#### c) Polimer ağların Hidrazin ile modifikasyonu

250-mL bir şişe içinde elektrospin yapılmış 700mg polimer ağ ile 20ml hidrazinyum hidroksit (%100) karıştırılır ve gece boyunca çalkalanır Daha sonra 500ml metanol ile 6 defa yıkanır Damıtılmış suyun havası 20 dakika boyunca 0,5 barlık azot gazı akışı ile alınır Ürün 50°C'de 24 saat boyunca vakumda kurutulur.



Metal-kaplı polimer nano-fiberlerin hazırlanması sırasında iki basamaklı bir prosedür izlenir. Nano fiberler, IR spektrumlar (Bruker Equinox 55) ile ve JEOL marka (840A) elektron mikroskop altında farklı büyütmelemler ile analiz edilmiştir. (a) P(AN-GMA) ve (b) hidrazin muameleli P(AN-GMA) fiberlerin IR spektrumları Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 2,  $3216\text{cm}^{-1}$  ortaya çıkan ve  $906\text{cm}^{-1}$  kaybolan bantlar ile, hidrazin molekülü yoluyla epoksi halkanın açılışını teyit eder.  $3000\text{cm}^{-1}$  üzerinde gözlemlenebilir geniş ve yoğun bant hidroksil ve amin grupları içerir.

Şekil 3 a) 10 mikronda fiberlerin ve b) 20 mikronda hidrazin muameleli fiberlerin elektron mikroskop görüntülerini verir. Fiber morfolojisi üzerinde hidrazinasyonun etkisini görmek için, GMA'nın PGMA – homopolimeri sentezlenir ve elektrospün yapılır. Elektrospün yapılmış nano fiberler hidrazin ile muamele edilir. Elektron mikroskop, hidrazinasyon öncesi ve sonrası nano fiberleri görüntülemek için kullanılır. Görüldüğü üzere, fiberlerin morfoloji ve çapları yüzey modifikasyonundan sonra değişmeden kalmıştır.

#### d)- Gümüş kaplama

700mg hidrazin modifiyeli elektrospün yapılmış örgü, kapalı cam şişe içinde bir 5ml 0.1M  $\text{AgNO}_3$  çözeltisi, 0.5ml 1 M KOH çözeltisi ve 1ml konsantre  $\text{NH}_3$  çözeltisi içine sokulur. nano-fiber üzerinde anında metal çökmesi birkaç dakika içinde meydana gelir.

#### e)- Analiz

##### ➤ Termo gravimetrik Analiz (TGA)

Oksidatif ortam altında polimeri yakıp  $\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{CO}_2$  haline getirmek için TGA Netzsch STA 449C kullanılmıştır. 700mg örnekleri oda sıcaklığından  $1000^\circ\text{C}$ 'ye ısıtmak için  $10^\circ\text{C}$ 'lık bir ısıtma oranı kullanılmıştır. P(AN-GMA) ve Ag muameleli hidrazin modifiyeli P(AN-GMA)'nın termo-analitik eğrileri Şekil 4'de gösterilmiştir. Oda sıcaklığından dakikada  $10^\circ\text{C}$  artış ile  $1000^\circ\text{C}$ 'ye gelirken iki urunun termo-oksidatif ayrışması farklı yollardan geçer. Sıcaklık arttıkça degradasyon olur ve kütle azalır. Termo-oksidatif ortamda  $750^\circ\text{C}$ 'den sonra P(AN-GMA) için sadece %2 polimer kısım kalırken, termal analiz sonunda metal kaplamalı örnek için toplam kütlenin %55'i ölçülür. Metalizasyon işlemi öncesi ve sonrasında örneklerin kütle kayıpları, elektrospün yapılmış örgü üzerinde toplanan gümüş miktarına atfedilmiştir. Ek olarak, Ag'nin erime noktası, endotermik bir tepe noktası olarak  $961^\circ\text{C}$  gözlemlenmiştir.

##### ➤ X-ışını kırılım analizi

Şekil 5, Ag katyonun metalizasyon işlemi sonrası P(AN-GMA) için X-ışını kırılma (XRD) eğrisini gösterir.  $30-90^\circ$  arasında X-ışını spektrumları üzerinde beş tepe noktası bulunmuştur. Ana tepe noktası, (111) Ag'nin tepe noktası ile ilgili olarak  $2\theta = 38,1^\circ$  civarında ortaya çıkmıştır. Diğer dört tepe noktası  $44,3^\circ$ ,  $64,5^\circ$ ,  $77,4^\circ$ ,  $81,8^\circ$ 'de olmuştur. Spektrum üzerinde barlar, Ag için JCPDS referans kırılma veri dosyasındandır. Örgülerin Ag ile spektrumu Ag için olan bir tanesi ile eşleşir.

Ag parçacıklarının boyutları, Debye-Scherer formülü ( $\beta = 0.9 \times \lambda / (\text{FWHM} \times \cos \theta)$ ) kullanılarak tahmin edilmiştir. 3 Ag kristallerinin boyutu, FWHM ana tepe noktasının yarı-doruk genişliği değerleridir. Ag parçacıklarının hesaplanan ortalama boyutu 43nm'dir.

➤ elektron mikroskop analizi

5 Nano fiberlerin elektron mikroskop analizi, 840A modeline sahip Jeol marka elektron mikroskop kullanılarak farklı büyütmelerde gerçekleştirilmiştir. Birkaç Ag atomları, yüksek çözünürlüklü elektron mikroskoplar kullanılarak gözlemlenmiştir

Ag kaplı P(AN-GMA) nano fiberlerin, sırasıyla a) 500nm, b) 200nm ve c) 50nm'deki elektron mikroskop görüntüleri Şekil 6'da verilmiştir, bu gümüş katyonlarının indirgenmesinden sonra elektrospin yapılmış nano-fiberler üzerinde küre biçimli gümüş nano-parçacıkları gösterir Metal nano-parçacıklar fiber yüzeyi üzerinde heterojen şekilde dağılmışlardır

Polimer ve metal nano-parçacıkları arasında faz farklılığı, karbon (12) ve gümüş (107) atomları arasındaki atom sayısı sayesinde kolaylıkla görülebilir. Parçacıkların şekli küredir, grafikten ölçülen parçacık boyutunun ortalama çapı 40nm'dir. X-ışını spektrumlarının tepe noktası genişlemesinden hesaplanan parçacık boyutu, elektron mikroskop görüntülerinden hesaplanan boyut ile eşleşir. Bu sonuç, gümüş atomlarının tekli kristaller olduğunu belirtir Bütün parçacıkların nano-fiberler yüzeyi üzerinde düzenli olduğu vurgulanmalıdır.

Örnek 2

20 a) kopolimerin hazırlanması

30ml tetrahidrofuran (THF), 15g stiren (STY), 15g glisidil metakrilat (GMA) monomerleri ve 0.08g azo-bis-iso-butilonitril (AIBN) başlatıcı, bir 100ml şişe içine eklenir. Monomer karışım içindeki STY ve GMA miktarı her molda, sırasıyla, %42 ve %58'dir. Karışım 80°C'ye ısıtılır ve radikal polimerizasyon için 26 saatlik bir surede karıştırılır %50 ağırlıklı 75ml polimer çözelti elde edilir. Poli (stiren- ko-glisidil metakrilat) kopolimer bileşimi, Şekil 7'de gösterilen, polimerin <sup>1</sup>HNMR spektrumu (Varian 500 MHz) kullanılarak belirlenir.

b) nano fiberlerin üretimi

THF içindeki 50%ağırlıklı Poli (stiren- co-glisidil metakrilat) çözelti, DMF ile %25 ağırlıklı konsantrasyona seyreltilir Polimer çözelti 2kV/cm elektrik alanına tabi tutulur. Şekil 8'de gösterilen elektrospin yapılmış fiberlerin çapı 100nm derecesindedir

c) Polimer ağların Hidrazin ile modifikasyonu

İnce ve şeffaf olan elektrospin yapılmış örgü, Al folyodan kolaylıkla çıkarılır ve sulu hidrazin çözeltisi içine daldırılır Örgü bu indirgen ortamda 48 saat boyunca tutulur. Yıkama işleminden sonra örgü metal kaplamaya hazır olur

d)- Gümüş kaplama

1g hidrazin modifiyeli elektrospın yapılmış orgü, kapalı cam şişe içinde bir 5ml 0.1M AgNO<sub>3</sub> çözeltisi, 0 5ml 1M KOH çözeltisi ve 1ml konsantre NH<sub>3</sub> çözeltisi içine sokulur Nano-fiber üzerinde anında metal çökmesi birkaç dakika içinde meydana gelir. Orgü, indirgen ortam içinde 24 saat boyunca tutulur

e) Analiz

Kaplanan örnek, XRD ile 30° ila 90°de analiz edilir. Şekil 5'de gösterilen spektrumların aynısı elde edilir

Gorulebildiği gibi, buluş, moleküler elektroniklere yeni bir yaklaşım sergiler ve metal-kaplı elektronik fiberleri kontrollu olarak üreten basit ve ucuz genel bir yöntem sunar Fiberlerin metalizasyonu, zaman ve enerjiden tasarruf ederek kolaylıkla yapılabilir.

Organik bir polimerin, tüm fiberlerinin çaplarının bir nano-malzeme tanımı kapsamına tam olarak girdiği, yani 250nm ile 40nm Ag nano-parçacıklar derecesinde olan, nano-fiberlerini kalıcı biçimde elektrostatik olarak üretmek mümkündür

Bu yöntem, iletken ve yüksek katalizör özelliklere sahip metal-kaplı organik polimerler sağlar. Bundan başka, bu metal-kaplı organik polimerler, çapraz-bağlı yapıları sayesinde yıkanabilmeleri ve yeniden kullanılabilmeleri nedeniyle birçok kullanım avantajına sahiptir.

Metalize nano-fiberler için uygulama alanları aşağıdaki gibidir güneş pilleri içinde şarj taşıma malzemeleri, biyolojik ve kimyasal sensorlar için elektrotlar, elektrokimyasal uyarıcılar, protein değişim membranları ve elektrotları, hidrojen depolama membranları, yüksek yoğunlukta istiflenme yapıları, ince film transistörler, reflektörler, kompakt diskler, dekoratif uygulamalar, manyetik malzemeler.

Kullanılan terimler ve ifadeler, sınırlama değil tanımlama terimleri olarak kullanılmıştır ve bu terim veya ifadelerin kullanılmasında, gösterilen özelliklerin ve bunların kısımları olarak anlatılanların herhangi bir eşdeğerini hariç tutma amacı yoktur. Bu tarifname ile sınırlı tutulmaması gereken buluş kapsamından çıkmadan çeşitli değişikliklerin yapılabileceği meslek erbabı için aşikârdır

Referanslar

- (1) Srinivasan G, Reneker DH Polymer International 1995,36 195
- (2) Demir M M , Yılgor E., Yılgor I , Erman B , Polymer 2002, 42, 3303
- (3) Bıçak, N., Sungur S, Tan N.; Bensebaa F , Deslandes, Y J Polı Sci Part A Polymer Chemistry 2002, 40, 748
- (4) Butenko AN, Savenkov AS, Russ J Appl Chem+ 2000, 73 (11), 1942-1945
- (5) Monnier JR, Medlin JW, Barteau J Catalysis 2001, 203 (2) 362-368
- (6) WO-A- 01/51690 veya Norris ID, Shaker MM, Frank KK, MacDiarmid AG Synthetic Metals 2000,114:109

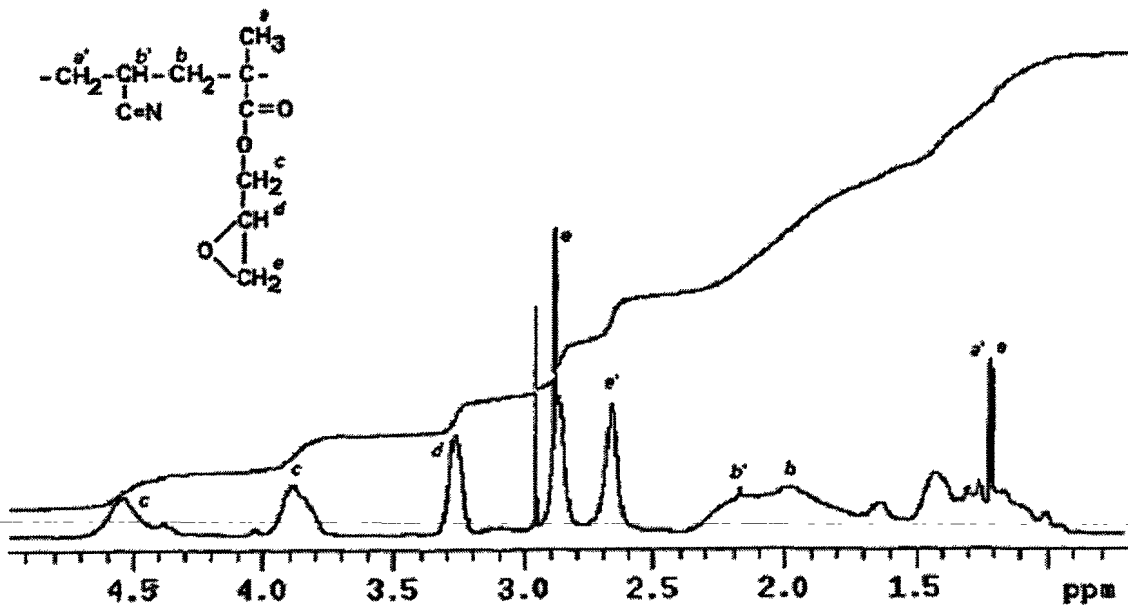
## İSTEMLER

1

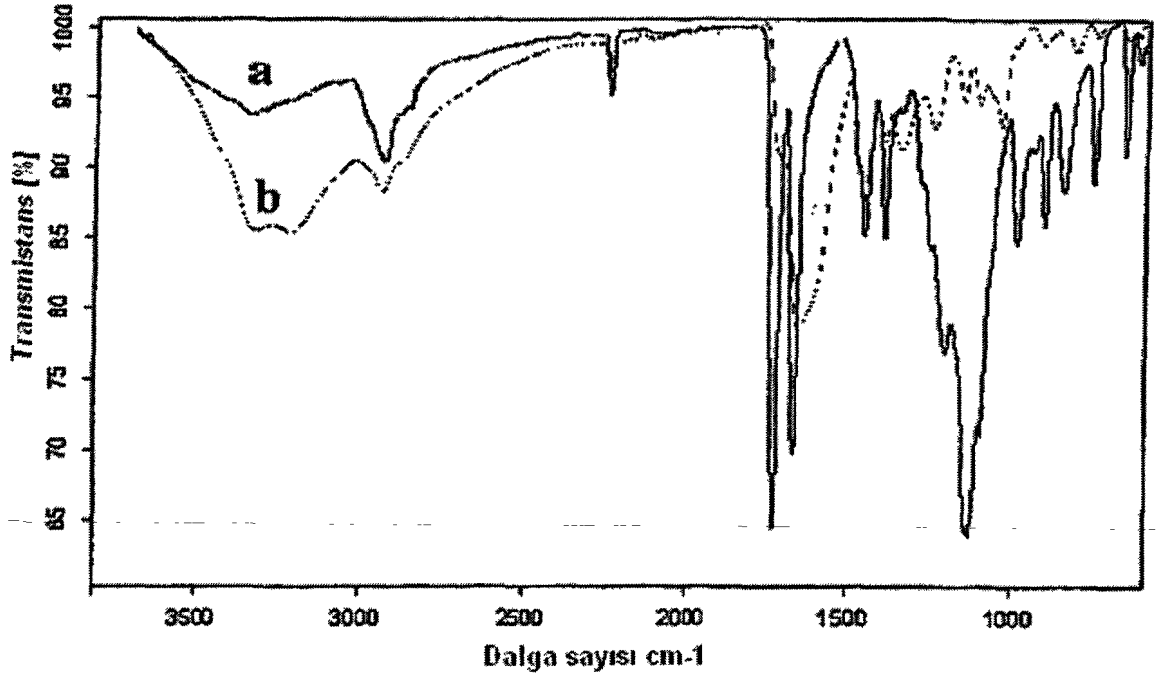
### İSTEMLER

- 1) Bir yöntem olup, metal-kaplı polimer nano-fiberlerin hazırlanması içindir, özelliği aşağıdaki basamakları içermesidir
  - a) elektrospın yöntemiyle ortam koşullarında bir indirgeme reaktifine bağlanma yeteneğine sahip işlevsel grupları olan bir polimer nano-fiber hazırlanır;
  - b) a) basamağında elde edilen elektrospın yapılmış polimer nano-fiber indirgen bir madde ile temas ettirilir, böylece polimer nano-fiber yüzeyindeki epoksi halka açılır ve yerine indirgen madde geçer;
  - c) b) basamağında elde edilen indirgen madde modifiyeli polimer film alkalın ortam içinde bir metal tuz çözeltisiyle reaksiyona sokulur;
  - d) c) basamağında elde edilen elektrospın yapılmış örgü su ile muamele edilerek, yapı içindeki epoksi halkalar açılır ve butunluk sağlamak üzere zincirlerin çapraz-bağlanır
- 2) İstem 1'e uygun yöntem olup özelliği a) basamağındaki polimerin şunların radikal veya metal-kaplı polimer nano-fiberler kondanzasyon polimerizasyonu ile elde edilmesidir, I) vinilik monomerler ve iki fonksiyonlu monomerlerin oluşturduğu gruptan seçilen monomerler, II) akrilatlar, epoksitler, akrilamidler, ve asidik ko-monomerleri içeren gruptan seçilen fonksiyonel monomerler
- 3) İstem 2'ye uygun yöntem olup özelliği a) basamağındaki polimerin şunları içeren gruptan seçilmesidir. poli(akrilonitril-ko-glisidilmetakrilat) ve poli (stiren-ko-glisidil metakrilat)
- 4) Önceki istemlerden herhangi birine uygun yöntem olup, özelliği b) basamağındaki indirgen maddenin şunları içeren gruptan seçilmesidir hidrazin, alkali borohidru,  $CuCl$ ,  $SnCl_2$
- 5) İstem 4'e uygun yöntem olup, özelliği b) basamağındaki indirgen maddenin hidrazin olmasıdır
- 6) Önceki istemlerden herhangi birine uygun yöntem olup, özelliği c) basamağındaki metal çözeltinin bir çözücü içinde çözünen geçiş metal tuzlarını içermesi, bunlara şunların dahil olmasıdır: su içinde  $AgNO_3$ , su içinde  $AgCl$ , su içinde  $NiCl_2$ , ve DMF içinde  $PdCl_2$ .
- 7) Metal-kaplı polimer nano-fiberler olup, önceki istemlerden herhangi birine uygun yöntemle elde edilmişlerdir
- 8) Metal-kaplı polimer nano-fiberlerin kullanılması olup, özelliği bu kullanımın aşağıdakileri içeren gruptan seçilen uygulamalarda olmasıdır nano tüpler, katalizörler, iletkenler, güneş pilleri, sensorlar için elektrotlar, elektrokimyasal uyarıcılar, proton değişim membranları ve elektrotları, hidrojen depolama membranları, yüksek yoğunlukta istiflenme yapıları, ince film transistorlar, reflektörler, kompakt diskler ve dekoratif uygulamalar.

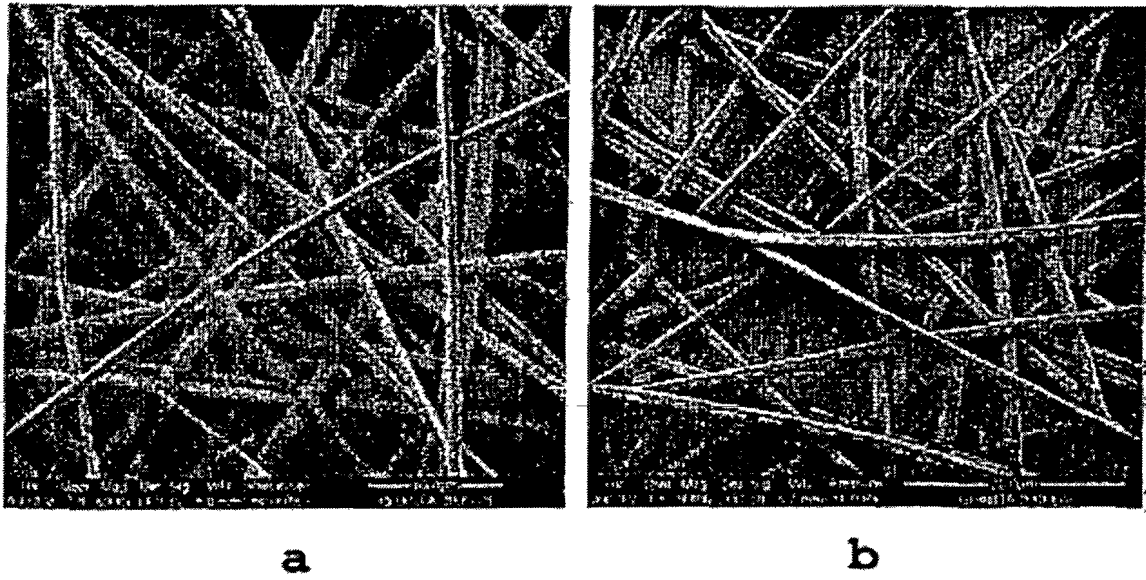
- 9) Katalizörler olup, özellikleri istem 1 ila 6'dan herhangi birine uygun olarak elde edilen metal-kaplı polimer nano-fiberleri içermeleridir
- 10) İletkenler olup, özellikleri istem 1 ila 6'dan herhangi birine uygun olarak elde edilen metal-kaplı polimer nano-fiberleri içermeleridir



Şekil 1

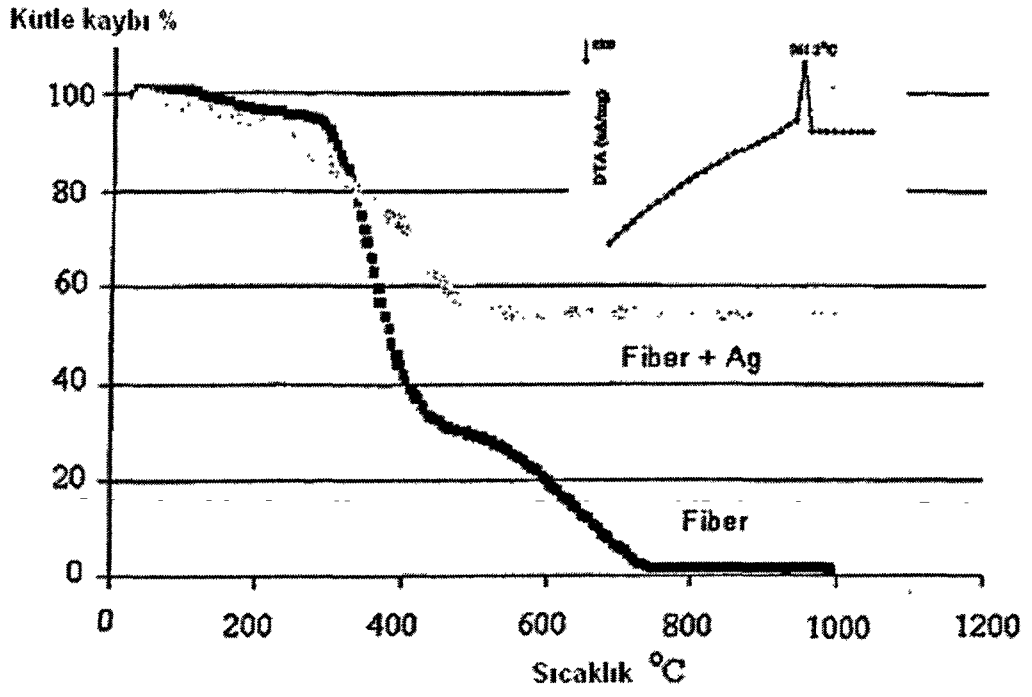


Şekil 2



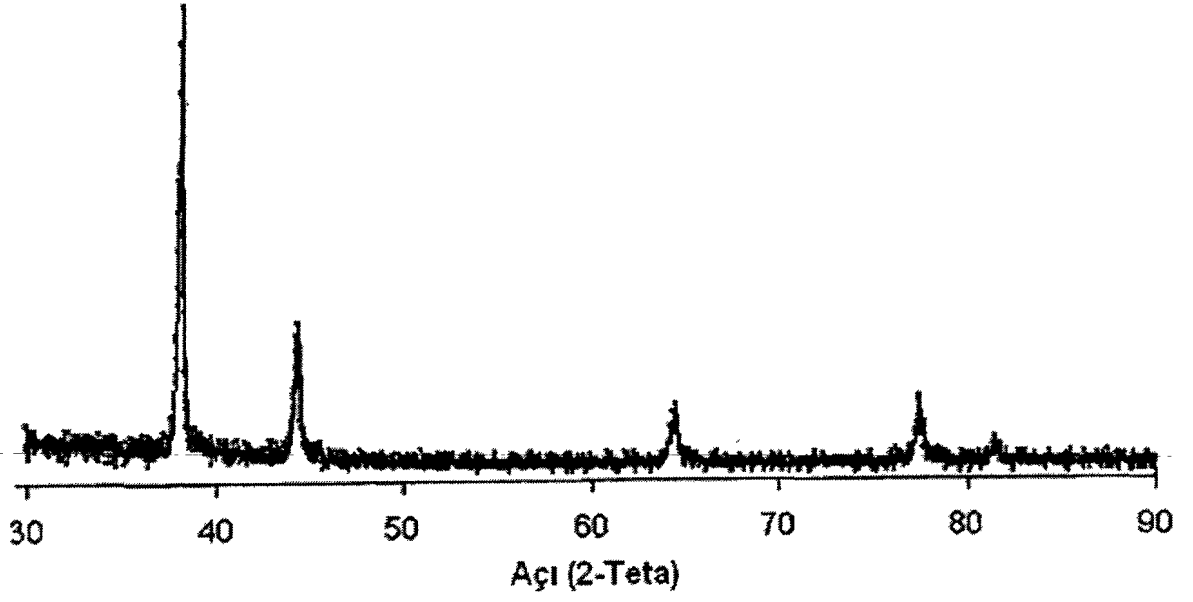
Şekil 3



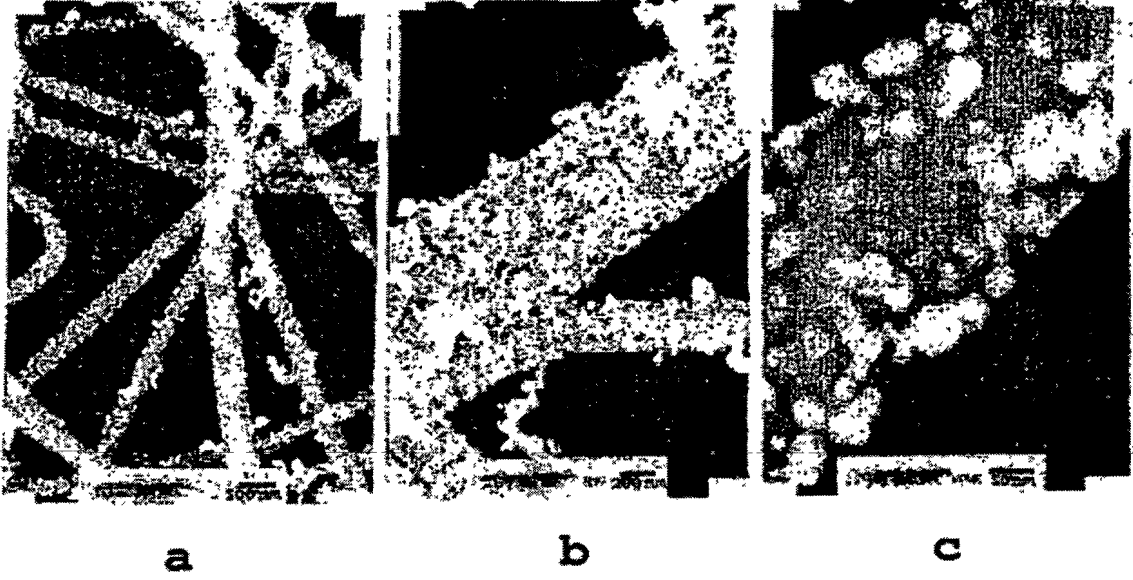


Şekil 4

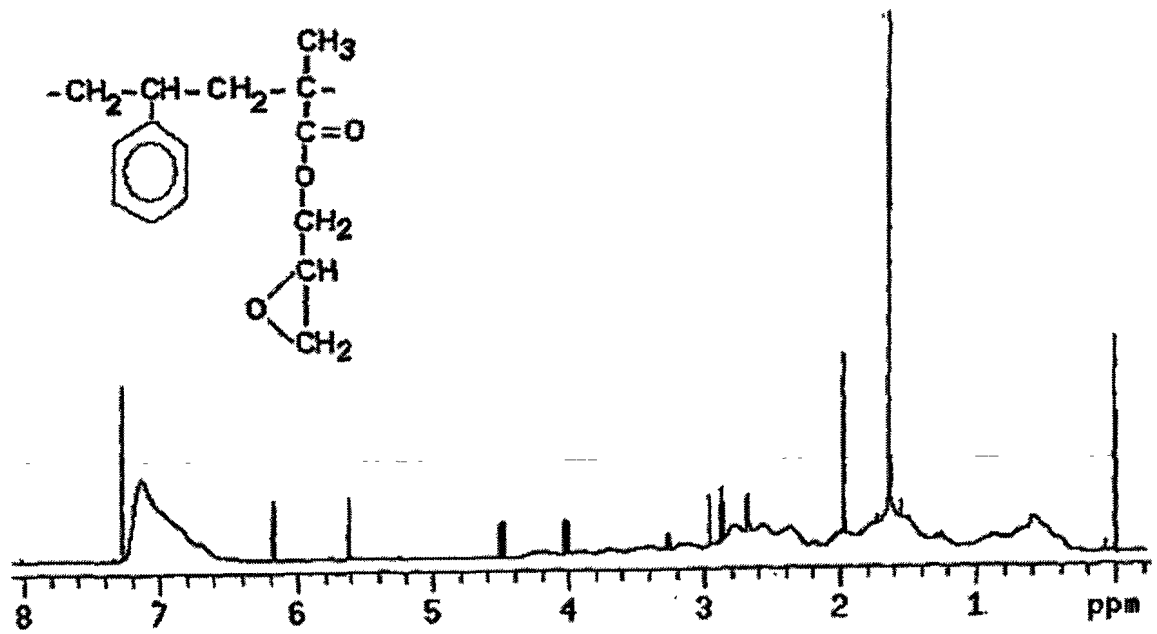
5 / 8



Şekil 5



Şekil 6



Şekil 7



Şekil 8