

**Işıma Yapan Polimerik Lif Demetlerinin Elektrodokuma
Metodu ile Eldesi
ve Optik Özelliklerinin Tanımlanması**

Proje No: 107T795

Doç. Dr. Mustafa M. Demir

TEMMUZ 2010
İZMİR

ÖNSÖZ

Bu proje 2007 yılı Kariyer Programı dahilinde kabul edilmiş ve İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsünde başlatılmıştır. Elektrodokuma yöntemiyle elde edilen polimerik lif demetlerine optik ışığa özellikleri kazandırmak amacıyla organik ve inorganik pigmentler yüklenmesi ve üretilen bu sistemlerin karakterizasyonu hedeflenmiştir. Proje çerçevesinde 7 adet polimer/pigment sistemi denenmiştir.(Bknz. Tablo 1) Bu raporun yazılmış olduğu haziran ayı itibariyle 2 adet araştırma makalesi, 1 adet mektup türü makale de yayımlanmış olup, iki tane makale yayına hazırlanmaktadır. Çalışılan sistemlerin bir kısmı yayımlanmış olup diğer bir kısmı yayına hazırlanmaktadır. Orjinal bir sonuç elde edilmeyen veya uygulanmasında problem yaşanan sistemler ile çalışmaya devam edilmemiştir. Projede bursiyer olarak çalışan Bengisu ÖZEN 12 Temmuz 2010 tarihinde yüksek lisans tezini savunacaktır. Ayrıca, üç lisans öğrencisi mezunuyet projelerini bu proje kapsamında gerçekleştirmiştir.

Tablo 1 Bu proje kapsamında üzerinde çalışılan polimer/pigment sistemleri ve proje bitiminde varılan nokta.

| Pigment | Polimer | Çalışmada varılan nokta |
|----------------------|---------|-------------------------|
| PIC-Br | PVA | yayımlandı |
| TTBC | PS | Devam edilmedi |
| TTBC | PVA | yayına hazırlanıyor |
| Payrin | PS | Devam edilmedi |
| 1,9-difenil antrasen | PS | Devam edilmedi |
| CdSe | PCU | yayımlandı |
| CeO ₂ | PVA | Devam edilmedi |
| Ag | PVA | yayına hazırlanıyor |
| - | PS | yayımlandı |

- M. M. Demir, B. Özen, S. Özçelik 'Formation of Pseudoisocyanine J-Aggregates in Poly(vinyl alcohol) Fibers by Electrospinning' *J. Phys. Chem. B*, 113 (34), 11568-11573 (2009).
- M. M. Demir, D. Soyal, C. Ünlü, M. Kuş, S. Özçelik 'Controlling Spontaneous Emission of CdSe Nanoparticles Dispersed in Electrospun Fibers of Polycarbonate Urethane' *J. Phys. Chem. C*, 113, 11273-11278 (2009).
- M. M. Demir 'Investigation on glassy skin formation of porous polystyrene fibers electrospun from DMF' *eXPRESS Polymer Letters*, 4(1), 2-8 (2010).

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|-------------|
| ÖNSÖZ | i |
| İÇİNDEKİLER | ii |
| ŞEKİL LİSTESİ | iv |
| TABLO LİSTESİ | vii |
| ÖZET | viii |
| ABSTRACT | ix |
| KISALTMALAR | x |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 1.1. Elektrodokuma | 1 |
| 1.2. Syanin Boyalarının Oluşturduğu Moleküler Öbekenmeler | 1 |
| 2. MALZEME VE YÖNTEM | 4 |
| 2.1. MALZEME..... | 4 |
| 2.2. YÖNTEM..... | 4 |
| 2.2.1. Elektrodokuma Filmlerin Hazırlanması | 4 |
| 2.2.2. Döngü Kaplama Filmlerin Hazırlanması | 6 |
| 2.2.3. Dökme Film Hazırlanması | 7 |
| 2.2.4. Ag Nanotanecik Sentezi | 7 |
| 2.2.5. CdSe NanotanecikSentezi..... | 8 |
| 3. BULGULAR | 9 |
| 3.1. Organik Boya Katkılı Polimerik Lifler..... | 11 |
| 3.1.1. PIC-Br/PVA sistemi..... | 11 |
| 3.1.2. TTBC/PVA sistemi | 16 |
| 3.1.2.1. TTBC moleküllerinin organik ortamda oluşturulan lifleri: | 21 |
| 3.1.2.2. TTBC-PVA liflerinin değişik film tipleri ile karşılaştırılması | 22 |
| 3.1.2.3. Elektrodokuma liflerin optik anizotropi çalışmaları..... | 24 |
| 3.1.2.4. TTBC-PVA lif çapının moleküler öbekenmeye etkisi | 26 |
| 3.1.3. 9,10-Difenilantrasen/PS ve Piren/PS sistemi..... | 27 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 3.2. | Tanecik katkı polimerik lifler | 29 |
| 3.2.1. | CeO ₂ Nanotanecikleri | 29 |
| 3.2.2. | CdSe/PCU sistemi | 31 |
| 3.2.3. | Ag/PVA sistemi | 35 |
| 4. | SONUÇ | 39 |
| 5. | KAYNAKÇA | 40 |

ŞEKİL LİSTESİ

| | |
|--|----|
| Şekil 1-1 a) Monomerlerin öbek içerisindeki yönelimleri (b) Eksiton teorisine göre monomer düzenlenmeleri ve izinli geçişler.(Mishra 2000)..... | 2 |
| Şekil 1-2 a)TTBC, b) PIC-Br boyasının molekül yapısı. | 2 |
| Şekil 1-3 Eksimer enerji diagramı..... | 3 |
| Şekil 1-4 a) 10-Difenilantrasen, b) Piren Moleküler yapısı | 3 |
| Şekil 2-1 a) Elektrodokuma deney düzeneğinin şematik görüntüsü. Yatay olarak tasarlanmış düzenekte, topraklanma için iki keskin metal şerit kullanılmıştır b) Yüksek voltaj üreten güç kaynağı ve otomatik infüzyon pompasının fotoğrafı. | 5 |
| Şekil 2-2 Döngü kaplama düzeneği..... | 7 |
| Şekil 2-3 Dökme film yapımının şematik gösterimi..... | 7 |
| Şekil 3-1 Değişik tekniklerle hazırlanmış TTBC-PVA filmleri A) Elektrodokuma yöntemi ile B) döngü kaplama (spincoat yöntemi) ile C) film-dökme yöntemi ile. | 9 |
| Şekil 3-2 a) Keskin iki metal şerit üzerine elektrodokunmuş liflerin genel görüntüsü b) Metal levha üzerinde yakından bakıldığında liflerin rastgele dağılmış olduğu görülmektedir c) Paralel iki şerit arasında lifler birbirlerine paralel olarak oluşmuştur d) panel c de sunulan liflerin yatay eksenle yapmış olduğu θ açısının dağılımı sunulmaktadır. En az 70 lif'in istatistiksel verilerinden elde edilen bu dar dağılım, liflerin çoğunun 10° den daha az saptığını, diğer bir deyişle yüksek miktarda yönlenmiş olduğunu göstermektedir..... | 10 |
| Şekil 3-3 Farklı derişimlerdeki PIC-Br/PVA çözeltilerinin 20°C 'deki UV spektrumları. | 11 |
| Şekil 3-4 Üç farklı derişimde PIC-Br ihtiva eden PVA liflerinin normalize edilmiş fotoluminesans spektrumları. (Derişim ağırlıkça yüzde olarak verilmiştir.)..... | 12 |
| Şekil 3-5 Elektrodokuma yöntemi ile hazırlanmış PVA/PIB-Br filmlerinin flöresans mikroskop görüntüsü. Lif morfolojisinin flöresans mikroskop altında ayırt ediliyor olması boya moleküllerinin lif içerisinde homojen dağıldığının göstergesidir | 13 |
| Şekil 3-6 a) Rastgele dağılmış ve b) yönlenmiş PIC/PVA liflerin polarize fotoluminesans spektrumları..... | 14 |
| Şekil 3-7 Rastgele dağılmış ve yönlenmiş PIC/PVA liflerinin polarize FTIR spektrumları..... | 15 |
| Şekil 3-8 450 nm'de uyarılmış elektrodokuma liflerin ve dökme filmin şiddet azalma eğrisi verilmektedir. PIC boyasının polimer lifler içerisindeki derişimi arttıkça, ömür artmaktadır. Değerler: 0.17 ns ve 0.70 ns (2.5% PIC/PVA), 0.14 ns ve 0.80 ns (7.0% PIC/PVA), 0.13 ns ve 0.89 (15.0 % PIC/PVA), and 0.29 ns ve 1.65 ns (15.0 % PIC/PVA dökme film). | 16 |
| Şekil 3-9 Farklı derişimlerdeki TTBC-PVA çözeltilerinin 20°C 'deki UV spektrumları. | 17 |

| | |
|--|----|
| Şekil 3-10 A) Değişik TTBC derişiminde B) Değişik PVA yüzdesinde elektrodokuma liflerin çap dağılımı..... | 18 |
| Şekil 3-11 Elektrodokunan yönlenmiş liflerin farklı TTBC derişimde A) sabit potansiyel farkı altında (6.7 kV) ışımaya spektrumları, B) uygulanan potansiyel farkına göre H-öbeği / monomer ışımaya şiddeti | 19 |
| Şekil 3-12 Elektrodokunan rastgele dağılmış liflerin farklı TTBC derişimde A) sabit potansiyel farkı altında (6.7 kV) ışımaya spektrumları, B) uygulanan potansiyel farkına göre H-öbeği / monomer ışımaya şiddeti | 20 |
| Şekil 3-13 A) J-öbeği çözeltisinin ışımaya spektrumu(590 nm'de görülen J öbeği sinyalidir), B) Bu çözeltiden oluşturulan elektrodokuma liflerin ışımaya spektrumu..... | 20 |
| Şekil 3-14 %30`luk PS içerisinde 1 mM TTBC çözeltisinin ışımaya spektrumu. (uyarma dalga boyu: 450 nm) | 21 |
| Şekil 3-15 0,1mM TTBC-PS(%30) liflerin ışımaya spektrumu. | 22 |
| Şekil 3-16 Değişik tekniklerle hazırlanmış TTBC-PVA ince filmlerinin ışımaya spektrumları. (Uyarılma dalga boyu: 450 nm)..... | 23 |
| Şekil 3-17 0.05 mM TTBC nin PVA ile elektrodokunmuş liflerinin polarize ışımaya spektrumları a) yönlü b) rastgele dağılmış. (d: dik, y: yatay)..... | 24 |
| Şekil 3-18 PVA zincirlerinin TTBC varlığında uygulanan potansiyel farkına karşı değişen polarizasyonu. (Bu bir FTIR polarize spektrokopisi sonucudur.) | 25 |
| Şekil 3-19 Kütlece %15, %20, %25, %30 PVA derişimlerinde hazırlanmış TTBC-PVA liflerinin normalize edilmiş ışımaya spektrumu. (Uyarılma dalga boyu: 450nm)..... | 26 |
| Şekil 3-20 9,10-Difenilantrasen soğurma spektrumu | 27 |
| Şekil 3-21. Piren soğurma spektrumu..... | 28 |
| Şekil 3-22 a) Polistiren/9,10-Difenilantrasen , b) PS/Piren liflerinin ışımaya spektrumları | 29 |
| Şekil 3-23 a) Su içerisinde oluşturulmuş seryum oksit nanoparçacıklarının zamana karşı elde edilmiş soğurma spektrumu. Yüksek dalga boylarına kayan spektrum, su içerisinde filizlenen parçacıkların zamanla büyüdüğünü göstermektedir. b) Panel a da sunulan parçacıkların X-ışını difraktogramı. c) Elde ettiğimiz seryum oksit parçacıklarının taramalı elektron mikroskop görüntüsü. d) Parçacıkların sulu ortamda büyüklük dağılımı. | 31 |
| Şekil 3-24 CdSe taneciklerinin karakterizasyonu a) soğurma ve ışımaya spektrumları b) X-ışını kırılım eğrisi c) ve d) geçirimli elektron mikroskop görüntüleri..... | 32 |
| Şekil 3-25 a) PCU/CdSe taneciklerinin sıcaklığa karşı kütle kaybı grafiği b) PCU liflerinin kalorimetrik eğrisi c) PCU filminin faz AFM görüntüsü. | 33 |
| Şekil 3-26 PCU/CdSe elektrodokuma liflerinin geçirimli elektron mikroskop ve flöresan mikroskop görüntüsü. | 33 |
| Şekil 3-27 Değişik büyütmelede alınmış AFM faz görüntüsü..... | 34 |

| | |
|--|----|
| Şekil 3-28 a) Rastgele dağılmış ve b) paralel olarak toplanmış liflerin fotolüminesans ışıma şiddeti..... | 35 |
| Şekil 3-29 (a) Sulu ortamda oluşturulan Ag nanoparçacıklarının soğurma spectrumu ve Ag dispersiyonunun fotoğrafı b) Parçacıkların Geçirimli Elektron Mikroskop altında genel görüntüsü c) Parçacıklarının aynı mikroskop altında yüksek çözünürlükte alınmış görüntüsü. | 36 |
| Şekil 3-30 PVA ve Ag tanecik ile fonksiyonlandırılmış (a) elektrodokuma liflerin yansıma (b) dökme-filmlerin soğurma spektrumları.(c1: kütlece 2 %, c2: kütlece 4 %, c4: kütlece 8 %)... | 37 |
| Şekil 3-31 Elektrodokuma PVA/Ag lifler üzerinden alınmış Enerji Yayılım Spekrumu. | 38 |

TABLO LİSTESİ

| | |
|---|----|
| Tablo 2-1 Proje kapsamında kullanılan malzeme özellikleri ve temin edilen yerler | 4 |
| Tablo 2-2 Bu çalışmada kullanılan polimerlerin moleküler kütlesi, elektrodokuma derişim aralığı, ve hangi ortamda çözülmüş olduğu. | 5 |
| Tablo 2-3 Hazırlanan çözelti özellikleri ve elektrodokuma değişkenleri | 6 |
| Tablo 0-4 Ag nanoparçacık sentezi için kullanılan derişimler ve çözelti hacimleri..... | 8 |
| Tablo 3-1 Değişik boya derişimlerinde 6,7 kV potansiyel farkı altında elektrodokunan liflerin SEM görüntüleri. Üst sıra yönlenmiş, alt sıra ise rastgele dağılmış lifleri temsil etmektedir... 18 | |
| Tablo 3-2.0,1 mM TTBC derişiminde 6.7kV/6cm potansiyel farkı altında elektrodokunan PS liflerinin sırasıyla değişik büyütmelelerde (x1000, x2500, and x5000) SEM görüntüleri. | 21 |
| Tablo 3-3 1mM sabit TTBC derişiminde PVA derişimi değiştirilerek elektrodokunan örneklerin SEM görüntüleri. A)%15 PVA, B) %20 PVA, C)%25 PVA, D)%30 PVA | 26 |
| Tablo 3-4. Kütlice %25 PS/DMF derişimde 15 kV potansiyel farkı altında elektrodokunan PS/9,10-Difenilantrasen (10^{-4} M) liflerinin değişik büyütmelelerdeki a) 3500x b) 5000x c) 20000x SEM görüntüleri..... | 28 |

ÖZET

Elektrodokuma, mikron-altı ve nanometre çapında polimerik lifler üretmek için elverişli bir tekniktir. Bu proje kapsamında, **elektrodokuma** tekniği kullanılarak, polimerik lifler organik boya ve inorganik kristal nanotaneçikler ile işlevlendirilmiş ve oluşturulan makroskopik düzenli film yapıların optik özellikleri incelenmiştir. Organik boya (PIC-Br, TTBC, payrin, 1,9 difenil antrasen)/polimer, inorganik yarıiletken/metal (CdSe, CeO₂, Ag) taneçik/polimer olmak üzere iki sistem toplam yedi adet pigment ile çalışılmıştır. Çalışmada kullanılan polimerik bileşenler su-çözünür ve organik-ortamda çözünür olmak üzere çeşitlendirilmiştir. Her iki sistemde de literatürde ilk defa sunulan orjinal sonuçlar elde edilmiştir ve yayımlanmıştır. Sayanın boyalarının kullanıldığı sistemde, elektrodokuma çözeltisinde moleküler anlamda dağılmış olan sayanın boyları, lif oluşumu sırasında kontrollü olarak moleküler öbeklenme göstermiştir. Oluşan öbekler lif yönünde ve life paralel olarak sıralanmış ve anisotropik (1-dinemsional) lifsi filmler oluşturmuştur. Optik/elektronik aygıt teknolojisinde kullanım potansiyeli yüksek olan bu örnekler kendiliğinden oluşma (*self-assembly*) ile elektrodokuma yönteminin başarılı bir biçimde kullanılmasıyla oluşmaktadır. Inorganik nanotaneçiklerin oluşturduğu sistemde ise elde edilen önemli bilgi şudur: mikronaltıçapa sahip lifler içersinde konumlanmış ve kuvvetli ışımaya yapan taneçikler bir tür optik girişim sergilerler. Kollektif ışımının oluşturduğu bu düzenli girişim, taneçiklerin optik özelliğinden farklı olarak eşit aralıkta keskin sinyaller vermiştir. Bu özelliklerin ikisinin de aygıt teknolojisinde uygulama potansiyeli yüksektir.

ABSTRACT

Electrospinning is an efficient technique to produce polymeric fibers which have diameter at sub-micron and nanometer scale. In this project, polymeric fibers that functionalized with organic dyes and inorganic crystalline nanoparticles were produced by electrospinning and the optical properties of these macroscopic ordered fiber films were studied. Totally, seven polymer/pigment systems have been tried: Organic dye(PIC-Br, TTBC, payrin, 1,9 difenil antrasen)/polymer and inorganic semi-conductor/metal particles (CdSe, CeO₂, Ag)/polymer. Polymeric substances were varied as soluble in water and soluble in organic environment. For both systems, the original results which have firstly presented to the literature, were achieved and they have been published. In organic dye/polymer systems showed molecular aggregation during the fiber formation although they are individually dispersed in their precursor solutions. The dye aggregates were aligned along the fiber axis and formed anisotropic fibrous films. These films, which have potential applications in optic/electrical device technology, formed by the combination of self assembly and electrospinning method. For the inorganic nanoparticle/polymer systems, the nanoparticles embedded in the sub-micron diameter fibers provided highly light emitting character. Equidistant multiple sharp lines associated with Fabry Perot cavity interference principle were obtained. Both features achieved in this project have potential applications in optical device technology.

KISALTMALAR

| | |
|--------------|---|
| AFM | Atomik kuvvet mikroskop |
| PCU | poli(karbonat üretan) |
| PIC-Br | pseüdoizosayanin (1-methyl-1'-octadecyl-2,2'-cyanine bromide) |
| PS | polistiren |
| PS-b-PI-b-PS | polistiren-poliisopren-polistiren |
| PVA | poli(vinil alkol) |
| TTBC | 1,1',3,3'-tetraetil-5,5',6,6'-tetraklorobenzimidazolokarbosayanin |

1. GİRİŞ

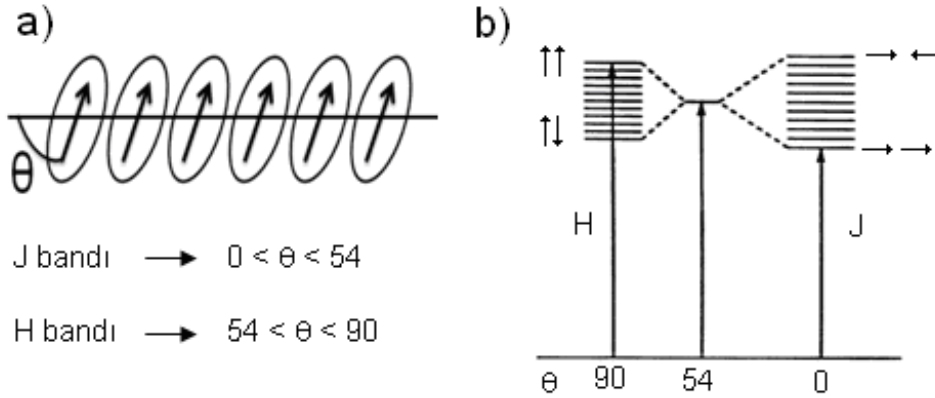
1.1. Elektrodokuma

Elektrodokuma, polimer çözeltisi veya ergiyiğine yüksek potansiyel farkı uygulanarak mikron-altı/nanometre çapında polimerik liflerden oluşan nanoyapıların üretim tekniği olarak tanımlanabilir. Deney düzeneği basitçe şöyle özetlenebilir; ince bir kapiler tüp içerisinde bulunan ergiyik polimere veya polimer çözeltisine 5-30 kV mertebesinde doğru akım uygulanır ve tüp ucunda oluşan polimer damlacığından yaklaşık 10 cm uzağa iletken ve topraklanmış bir levha konulur. Uygulanan elektrik kuvvetinin polimer damlacığının yüzey gerilimini yenmesiyle, damlacıktan, topraklanmış levhaya doğru jet halinde bir kütle transferi oluşur. Deney düzeneği basit bir elektrik devresi olarak düşünülürse, kütle transferinin oluşması aslında bu devrenin kapanması anlamına gelir. Çözgenin uçmasıyla, dakikalarla ifade edilebilecek kadar kısa bir zaman aralığında, levha üzerinde, rastgele dağılmış ince polimerik liflerden oluşan, yüzey alanı geniş ince bir film oluşur. Film kalınlığı dokuma süresi ile rahatlıkla ayarlanabilir. Yeterli kalınlığa ulaşmış bir film, levha yüzeyinden ayrılarak alttaş olmadan da (free standing) kullanılabilir. Dokuma sonucunda oluşturulan lif morfolojisi (çap, şekil), deneysel değişkenler (çözelti derişimi, iletkenliği, yüzey gerilimi, uygulanan potansiyel farkı, vb.) kullanılarak kontrol edilebilir.(Demir 2002) Bu işlem sayesinde geleneksel yöntemlerle elde edilemeyecek incelikte lifler üretmek mümkündür.

1.2. Sayanın Boyalarının Oluşturduğu Moleküler Öbeklenmeler

Sayanın boya moleküllerinin değişik büyüklüklere ve moleküler düzene sahip iki tip moleküler öbek oluşturdukları bilinmektedir.(Ozcelik 2004) Bu tip öbeklenmelerden bahsederken belirtilmesi gereken terimlerden en önemlisi sadece tek bir boya molekülünü tanımlayan monomer terimidir. Boya öbekleri, monomerlerin bir araya gelerek, çeşitli yönelimlerle oluşturdukları yapılardır. J öbeği bu monomerlerin öbek içerisinde birbirlerine paralel, öbek eksenine ise 54° ile 0° arasında yönlenmesi ile oluşur. Bu öbekler monomere göre daha yüksek dalgaboylarında sinyal verirler,(bknz. Şekil 1-1 a) dolayısıyla daha düşük enerjiye sahiptirler. Bir diğer öbeklenme biçimi ise H-tipi öbeklerdir. Bu yapıda, monomerlerin birbirlerine paralel, öbek eksenine 54° ile 90° arasında yönlenmesi ile oluşurlar. Bu tip yapılar

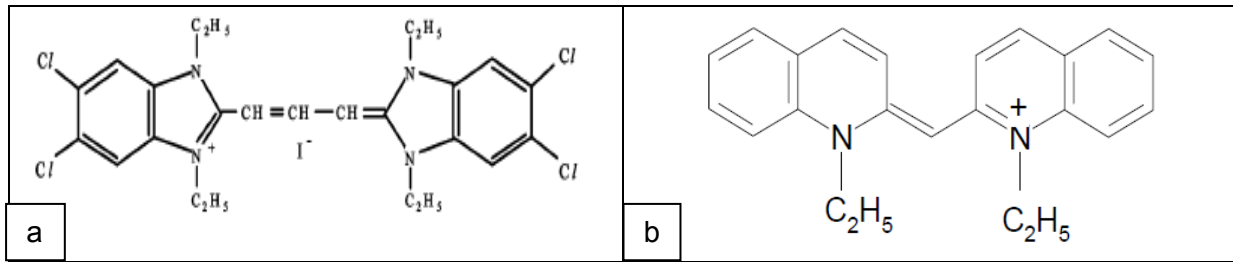
monomere göre daha düşük dalga boyunda sinyal verip daha yüksek enerjiye sahiptirler. (Bknz. Şekil 1-1 b)



Şekil 1-1 a) Monomerlerin öbek içerisindeki yönelimleri (b) Eksiton teorisine göre monomer düzenlenmeleri ve izinli geçişler.(Mishra 2000)

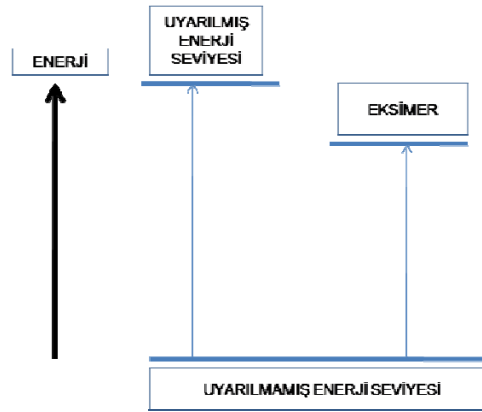
PIC-Br boyası bir tür sayanın boyası olup derişik sulu çözeltilerinde J tipi öbekenme oluşturduğu bilinmektedir.(Möbius 1995) Şu ana kadar literatürde J-tipi öbekenmelerin oluşturulması ve yönlendirilmesi üzerine sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Kullanılagelen en etkili yöntem, dikey döngü kaplama (vertical spin coating) yöntemidir.(Misawa 1993) Bu işlem esnasında uygulanan merkezkaç kuvvetinin boya ların öbekenmesini tetiklediği bilinmektedir. Ancak, elektrodokuma işlemi sırasında uygulanan elektrik kuvvetinin bu etkiyi gösterip göstermediği büyük bir soru işaretidir ve bu projenin ana temasını oluşturmaktadır.

TTBC de bir tür sayanın boyasıdır. Çok düşük derişimlerde dahi öbekenme gösterdiği bilinmektedir.(Birkan 2006) Temas ettiği yüzeylerde veya sulu çözeltilerinde çok kolaylıkla J öbeği oluşturması, bu boyanın öbekenmesinin kontrolünü oldukça zorlaştırmaktadır. TTBC boyasının, PIC-Br boyasından farklı olarak, bir diğer öbek çeşidi olan H-tipi öbekenme de gösterdiği bilinmektedir. Proje kapsamında kullanılan bu iki ayrı sayanın boyası TTBC ve PIC-Br'ın kimyasal yapıları Şekil 1-2'de verilmiştir.



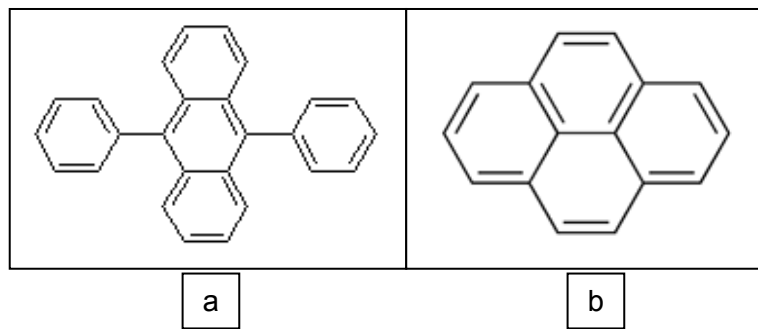
Şekil 1-2 a)TTBC, b) PIC-Br boyasının moleköl yapısı.

Birçok molekülün biraraya gelerek oluşturdukları moleküler öbeklerin yanı sıra sadece iki molekülün biraraya gelmesiyle oluşan yapılar da mevcuttur.(Stevens 1960) Soygazların ve tek atomlu gazların atomik seviyede, aromatik moleküllerin ise sıvı ya da polimer ortamında moleküler seviyede oluşturdukları bu yapılar eksimer adı verilmektedir.(Birks 1975) Bu iki molekülden oluşan dimer yapı, en az 1 molekülün uyarılmış halde olması durumunda gerçekleşmektedir. Aksi takdirde moleküller birbirini iter ve monomer hallerine geri dönerler. Monomerine göre daha düşük enerjiye sahip olan bu eksimer yapılar, daha yüksek dalga boylarında ışımaya özelliği gösterirler.(Bkz. Şekil 1-3)



Şekil 1-3 Eksimer enerji diagramı

Piren ve antrasen molekülleri eksimer oluşturabilen ve endüstride boya yapımında sıklıkla kullanılan aromatik yapılarıdır.(Vanderkooi 1974) Molekül şekilleri Şekil 1-4'te verilen bu moleküller, proje kapsamında elektrodokuma yöntemi kullanılarak eksimer oluşturup oluşturmadığı incelenmiştir.



Şekil 1-4 a) 10-Difenilantrasen, b) Piren Moleküler yapısı

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. MALZEME

Kullanılan malzemeler ve temin edildikleri yerler aşağıda tablo halinde verilmiştir. Ag ve CdSe nanoparçacıkları kendi laboratuvarlarımızda sentezlenmiştir.

Tablo 2-1 Proje kapsamında kullanılan malzeme özellikleri ve temin edilen yerler

| Malzeme Adı | Temin Yeri |
|---|---------------------------------------|
| Polyvinil alkol (PVA) | Sigma-Aldrich |
| Polikarbonat uretan (PCU) | Sigma-Aldrich |
| Polistiren (PS) | Sigma-Aldrich |
| 1,1'-Dietil-2,2'-sayanin bromür (PIC), | Hayashibara Biyokimya Laboratuvarı, |
| 1,1',3,3'-tetraetil-5,5',6,6'- tetraklorobenzimidazolokarbosayanin (TTBC) | Hayashibara Biyokimya Laboratuvarı, |
| Piren | Alfa Aesar A. Johnson Matthey Company |
| 9,10 Difenilantrasen | Sigma-Aldrich |

2.2. YÖNTEM

2.2.1. Elektrodokuma Filmlerin Hazırlanması

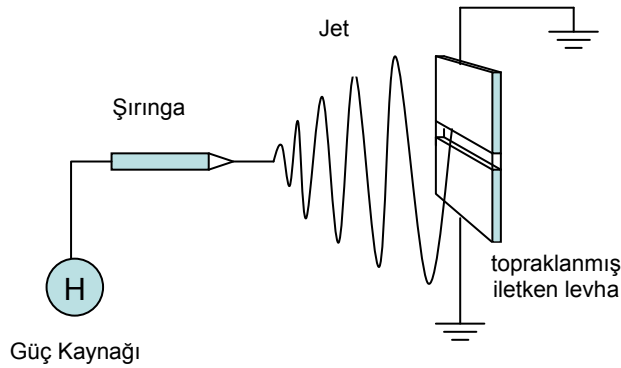
Elektrodokuma yöntemi yatay olarak tasarlanmış ve düzeneğin şematik görüntüsü şekil 2-1'de verilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında PVA ve PCU makromoleküllerinin çözeltiden elektrodokuma yöntemiyle lif oluşum değişkenleri incelenmiş ve optimize edilmiştir. Bilindiği gibi elektrodokuma işleminde çözelti derişimi, diğer çözelti değişkenlerine göre (örneğin iletkenlik, yüzey gerilimi) en başat olanıdır. Seyreltik polimer çözeltileri potansiyel farkı uygulamasıyla çözelti damlacıklarına ayrılırken (electrospray), yüksek

polimer derişimlerinde de uygulanan elektrik kuvveti polimer çözeltileri işleyememekte ve lif oluşumu gözlenmemektedir. Elektrodokuma işlemi ancak bu iki derişim aralığında başarılı bir biçimde gerçekleşmektedir. Deneylerimizde kullandığımız polimerlerin bazı özellikleri aşağıdaki Tablo 2-1'de verilmiştir.

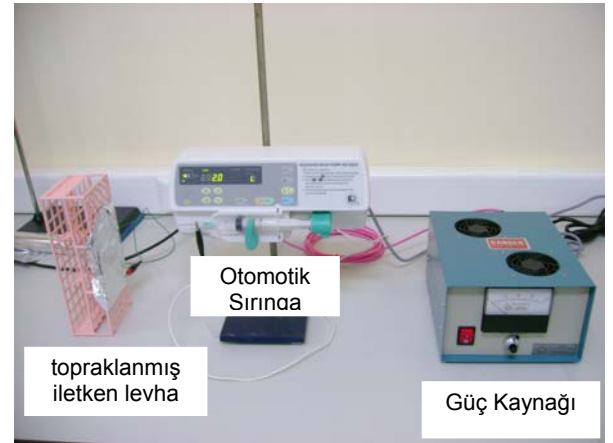
Tablo 2-2 Bu çalışmada kullanılan polimerlerin moleküler kütlesi, elektrodokuma derişim aralığı, ve hangi ortamda çözülmüş olduğu.

| Polimer | Molekül ağırlığı (kg.mol ⁻¹) | Derişim aralığı (%) | Çözgen |
|--------------|---|------------------------|------------------|
| PVA | 88 | 3-17 | H ₂ O |
| PS | 170 | 5-25 | DMF |
| PCU | 81 | 1-13 | DMF |
| PS-b-PI-b-PS | – | | THF |

Polimer çözeltilerinin bulunduğu kapilerin çapı yaklaşık 0.6 mm'dir. Kullanılan çözeltiler akış hızı yaklaşık ~1 mL/saat'tir. Ancak, otomatik pompalı şırınga elektrodokuma sistemimize sonradan eklenmiştir. İlk denemelerde, çözeltilerinin bulunduğu cam kapiler yatay eksenle yaklaşık 10°'lik bir açıyla tutulup gerekli akış miktarı bu şekilde sağlanmıştır. (Demir 2008) (Demir 2004)



(a)



(b)

Şekil 2-1 a) Elektrodokuma deney düzeneğinin şematik görüntüsü. Yatay olarak tasarlanmış düzenekte, topraklanma için iki keskin metal şerit kullanılmıştır b) Yüksek voltaj üreten güç kaynağı ve otomatik infüzyon pompasının fotoğrafı.

Deneylerimizde elektrodokuma yöntemine tabi tutulan çözeltilerin içerikleri ve enstruman değişkenleri aşağıdaki Tablo 2-3'te verilmiştir.

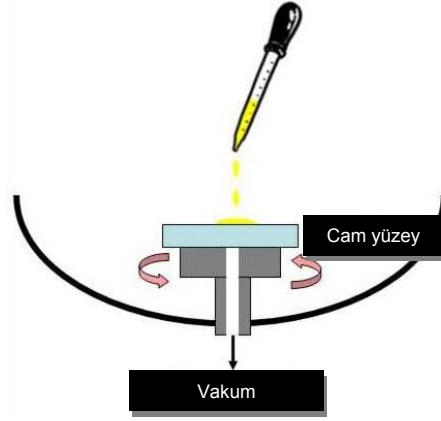
Tablo 2-3 Hazırlanan çözelti özellikleri ve elektrodokuma değişkenleri

| SİSTEM | ÇÖZGEN | KÜTLE ORANI(%) | UYGULANAN POTANSİYEL FARKI(kV) | ELEKTRODOKUMA MESAFESİ |
|----------------------|------------|---|--------------------------------|------------------------|
| PIC/PVA | Metanol/Su | 2,5 - 7,0 - 15,0 | 12,7 | 8 |
| TTBC/PVA | Metanol/Su | 0,001 - 0,033 - 0,163 - 0,326 - 0,652 | 6,7 - 8,7 - 12,7 | 7 |
| Piren ve Antrasen/PS | DMF | 10^{-5} - 10^{-3} - 10^{-2} | 15 | 7 |
| CdSe/PCU | DMF | 12 | 12 | 8 |
| Ag/PVA | Su | 2 – 4 - 8 | 12,7 | 7 |

Elektrodokuma yöntemi ile elde edilen lifler ilk olarak taramalı elektron mikroskopisi (Phillips XL-30S FEG) ile incelenmiştir. Liflerin yapısal özellikleri ise UV (Varian-Cary), fotoluminesans (Varian Eclips spectrofluorometer) ve FTIR (Perkin-Elmer Spectrum 100 Fourier Transform Infrared Spectrometer) spektroskopileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.2.2. Döngü Kaplama Filmlerin Hazırlanması

Döngü kaplama yöntemi, homojen ince film hazırlamada etkili bir yöntemdir. Bu kaplama yöntemi için cam bir yüzey taşıyıcı gövde üzerine vakum yardımı ile sabitlenir ve çok hızlı bir rotasyon halinde iken üzerine bir damla örnek çözelti damlatılır. (Bknz. Şekil 2-2) Film kalınlığı yaklaşık 20nm ile 2µm arasında değişmektedir.

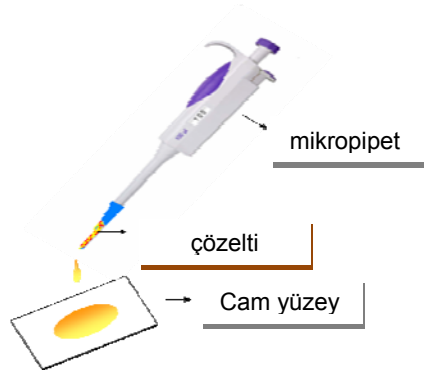


Şekil 2-2 Döngü kaplama düzeneği

Bu çalışmada TTBC/PVA sisteminden, döngü kaplama yöntemi kullanılarak ince filmler hazırlanmış ve bu filmler ince fiber film olan elektrodokuma filmlerle karşılaştırılmıştır.

2.2.3. Dökme Film Hazırlanması

Film-dökme yöntemi, bilinen en eski film oluşturma yöntemlerinden birisidir. Polimer/boya çözeltisi, yüzeyi alkol ile temizlenmiş cam lamel üzerine dökülür (Bknz. Şekil 2-3). Çözgenin uzaklaşması için iki gün çekerocakta bekletildikten sonra vakumlu ortamda bekletilerek serbest çözgen moleküllerinin filmden tamamen uzaklaştırılması sağlanır. Sonuç olarak, kalınlığı 10 μm ile 100 μm arasında olan bir film elde edilir. Bu film yüzeyden kolaylıkla ayrılabilir.



Şekil 2-3 Dökme film yapımının şematik gösterimi

2.2.4. Ag Nanotanecek Sentezi

Seyreltik gümüş nitrat çözeltisi (hacim: 10 mL, derişim: 1.0 mM), damla-damla derişik NaBH_4 çözeltisine (hacim: 30 mL, derişim: 2.0 mM) eklenmiştir. NaBH_4 derişiminin AgNO_3

derişime oranı en az iki olmalıdır. Bu orandan daha az miktarda konulduğu durumda oluşan parçacıkların su içerisinde askıda kalma süreleri azalmaktadır. Çözeltileri birleştirme işleminin soğuk ortamda yapılması gerekmektedir. Ekleme işlemi bittikten sonra, son çözelti manyetik karıştırıcı üzerine konarak, hızlı biçimde karıştırılmıştır. Bu işlem yaklaşık 3-5 dk sürdürülmüştür. Çözelti kısa bir süre içerisinde sarı bir dispersiyona dönüşür. Bu renk değişimi gümüş nanotaneçikleri oluşmaya başladığının göstergesidir. Üç farklı derişimde çalışılmış ve kullanılan $AgNO_3$ ve $NaBH_4$ miktarları aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 2-4 Ag nanoparçacık sentezi için kullanılan derişimler ve çözelti hacimleri

| | $AgNO_3$ (mM - mL) | $NaBH_4$ (mM - mL) |
|-------|--------------------|--------------------|
| C_1 | 1,0 - 10 | 2,0 - 10 |
| C_2 | 2,0 - 10 | 4,0 - 10 |
| C_4 | 4,0 - 10 | 8,0 - 10 |

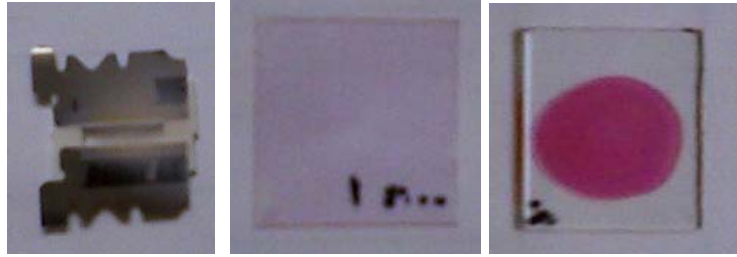
Oluşturulan nanoparçacıklar %8'lik PVA çözeltisi ile karıştırılarak 0,1kV/cm elektrik kuvveti altında elektrodokuma işlemine tabi tutulmuştur.

2.2.5. CdSe NanotaneçikSentezi

Bu taneçikler proje danışmanı Prof.Dr. Serdar Özçelik'in grubu tarafından sentezlenmiştir. CdSe nanoparçacıkları iki-faz methodu kullanılarak elde edilmiştir.(Pan 2005) DMF içerisindeki PCU çözeltisi (kütlece % 8), toluen içerisindeki CdSe suspansiyonu ile birleştirilmiş ve polimer/nanotaneçik (kütlece 0.9:0.1) karışımı elektrodokuma işlemine tabii tutulmuştur. Taneçikler polimer lif içerisinde homojen olarak dağılmıştır.

3. BULGULAR

Elektrodokuma işleminde, arası 1 mm'de sabitlenen birbirine paralel olarak tasarlanmış bir elektrot geometrisi kullanılmıştır. Bu elektrot üzerine konumlanmış lifsi polimerik film, döngü kaplama ve dökme film yöntemiyle oluşturulan filmlerle karşılaştırılmıştır. Sırasıyla, elektrodokuma, döngü kaplama, film-dökme yöntemi sonucu oluşan örneklerin resimleri Şekil 3-1'de verilmiştir.



(a)

(b)

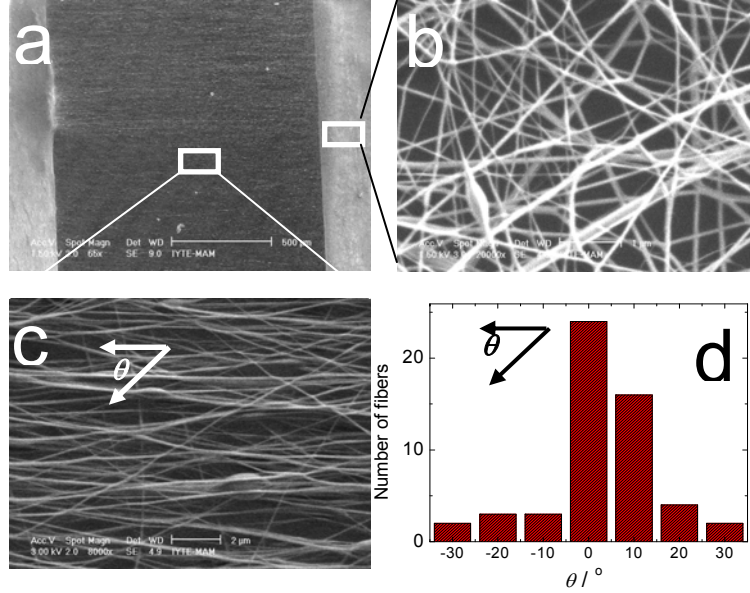
(c)

Şekil 3-1 Değişik tekniklerle hazırlanmış TTBC-PVA filmleri A) Elektrodokuma yöntemi ile B) döngü kaplama (spincoat yöntemi) ile C) film-dökme yöntemi ile.

Elektrodokuma işleminde, kullanılan levhanın geometrisi oldukça önemlidir. İletken levhanın şeklinin değişmesi çözelti damlacığından levhaya yönelen elektrik alan çizgilerinin yolunu değiştirir ve işlem üzerinde önemli bir kontrol sağlar. Çeşitli geometrilere sahip metal elektrotlar tasarlanmış ve incelenmiştir. Levha üzerine toplanan liflerin levha üzerinde rastgele dağıldığı saptanmıştır. Şekil 3-2 panel b'de levha üzerine dokunmuş PVA liflerinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri bulunmaktadır ve bu sonucu destekler niteliktedir. Levha geometrisinin keskin uçlu iki paralel metal şerit ile değiştirilmesi, liflerin birbirlerine paralel oluşmasını sağladığı tespit edilmiştir.(Şekil 3-2 c) Bu durumda elektrik alan çizgilerinin metal şeritin keskin ucunda odaklandığı ve lifleri şeritlere dik fakat birbirlerine paralel oluşturduğu söylenebilir. Bu oluşumun arkasında yatan mekanizma literatürde yoğun biçimde tartışılmaktadır. Deney esnasında bizi en çok meşgul eden nokta, keskin metal şeritin tasarlanması olmuştur. İki adet jiletin keskin uçlarının yanyana konulması ile bu sorun büyük ölçüde çözülmüştür.

Paralel iki metal şerit arasındaki mesafenin oluşan liflerin yönlendirilmesi üzerinde önemli bir etkisi bulunmaktadır. Çalışmalarımızın en başında dört farklı şerit mesafesi kullanılmıştır. Bu mesafeler sırasıyla 0,5 mm, 1,0 mm, 5,0 mm ve 1,0 cm'dir. Oluşan liflerin

yönlenmesi optik mikroskop ile incelenmiştir. En iyi ve sık yönlenmenin 1,0 mm mesafede gerçekleştiği gözlenmiştir. Uzun mesafelerde lif yönlenmesinde farkedilir bir bozulma gösterdiği, ayrıca liflerin seyrek olarak dağıldığı görülmüştür. Bu sebeplerden dolayı, çalışmamızın ilerleyen evrelerinde şerit uzaklığı 1 mm olarak sabitlendirilmiştir.



Şekil 3-2 a) Keskin iki metal şerit üzerine elektrodokunmuş liflerin genel görüntüsü b) Metal levha üzerinde yakından bakıldığında liflerin rastgele dağılmış olduğu görülmektedir c) Paralel iki şerit arasında lifler birbirlerine paralel olarak oluşmuştur d) panel c de sunulan liflerin yatay eksenle yapmış olduğu θ açısının dağılımı sunulmaktadır. En az 70 lif'in istatistiksel verilerinden elde edilen bu dar dağılım, liflerin çoğunun 10° den daha az saptığını, diğer bir deyişle yüksek miktarda yönlenmiş olduğunu göstermektedir.

Şekil 3-2 'de paralel olarak tasarlanmış iki keskin metal şeritin üzerine ve arasına örülmüş liflerin elektron mikroskop görüntüsünü sunmaktadır. İki şerit arasında bulunan lifler makroskopik olarak bir yönlenme gösterirken, şeritlerin üzerinde olan lifler kaotik bir şekilde dağılmışlardır.(Panel c) Bu iki bölgeye toplanmış liflerin çapları arasında belirgin bir farklılık görülmemektedir. Şekil 3-2 d' de yönlenmiş olarak gösterilen liflerin yatay eksenle yapmış olduğu açının dağılımı verilmektedir. Liflerin ezici bir çoğunluğunun $-10-10^\circ$ arasında olması, bu oluşan yapının büyük ölçüde yönlenmiş olduğunu göstermektedir. Yönlendirilmiş yapının, lif yönünde ve life dik yönde farklı optik özellikler sergileyeceği (anisotropik) beklenmektedir.

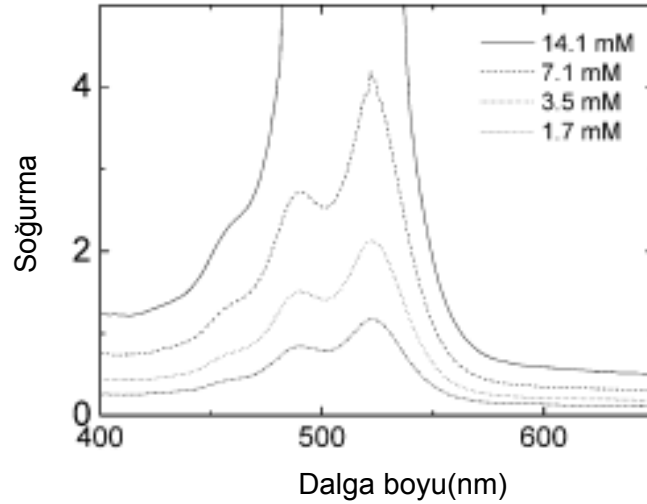
Polimerik malzemelere ışın kaynağı olarak organik boya (psüdoizosayanin bromür, PIC-Br) ve nanoparçacıklar (CeO_2 ve Ag) yüklenmesi yapılmış ve her iki katkı unsuru ayrı ayrı ele alınmıştır.

3.1. Organik Boya Katkılı Polimerik Lifler

Organik boya katkılı polimerik lifler ayrı ayrı dört pigment kullanılarak oluşturulmuş ve incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda, her bir sistem için ayrı başlıklar altında sunulmuştur.

3.1.1. PIC-Br/PVA sistemi

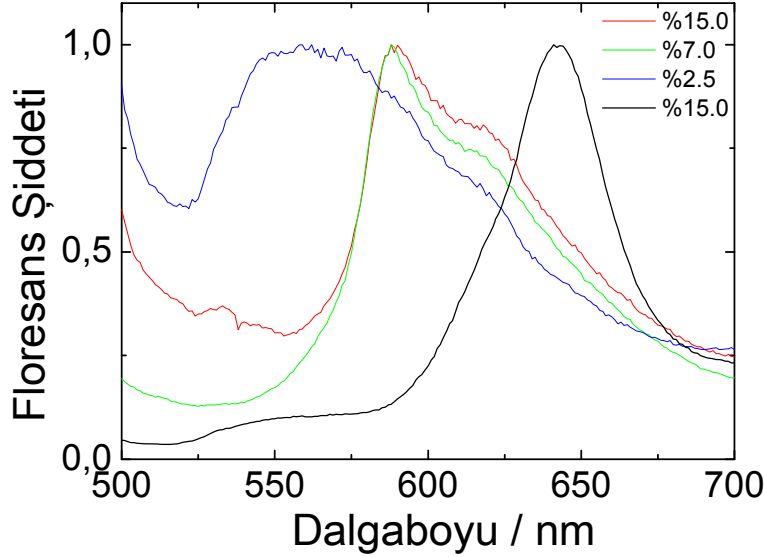
J tipi öbeklenebilmesi, ucuz olması ve fotofiziksel hız sabitleri biliniyor olması sebebiyle boya olarak psüdoizosayanin bromür boyası (PIC-Br) kullanılmıştır. Polimerik bileşen olarak elektrodokuma ile işlenebilmesi sebebiyle polivinil alkol (PVA) model bir matris olarak kullanılmıştır.



Şekil 3-3 Farklı derişimlerdeki PIC-Br/PVA çözeltilerinin 20°C'deki UV spektrumları.

Elektrodokumanın PIC-Br'in öbeklenmesine neden olup olmadığını araştırabilmek için, elektrodokuma işlemine tabi tutulacak PIC-Br/PVA çözeltisinin öbeklenme göstermemiş olması diğer bir değişle tamamen monomerden oluşuyor olması oldukça önemlidir. Bu bağlamda elektrodokumaya tabi tutulacak tüm derişimlerdeki PIC-Br/PVA çözeltileri UV spektroskopisi ile incelenmiş ve alınan spektrum şekil 3-3'te verilmiştir. Spektrumda 520 nm'de görülen ve tek olan bu sinyal PIC-Br monomerine aittir. Bu durum oluşacak liflerdeki öbeklerin çözelti kaynaklı değil elektrodokumanın etkisi ile oluştuğunun bir göstergesi olacaktır.

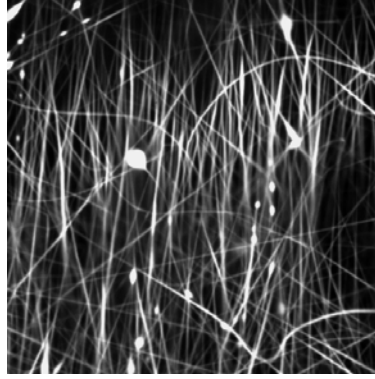
Elektron mikroskop resimlerinde görülen elektrodokuma lifler aslında ince bir film oluşmaktadır. Bu filmlerin optik özellikleri flöresans spektroskopisi ile incelenmiş ve eşleniği olan dökme filmlerle karşılaştırılmıştır.



Şekil 3-4 Üç farklı derişimde PIC-Br ihtiva eden PVA liflerinin normalize edilmiş fotoluminesans spektrumları. (Derişim ağırlıkça yüzde olarak verilmiştir.)

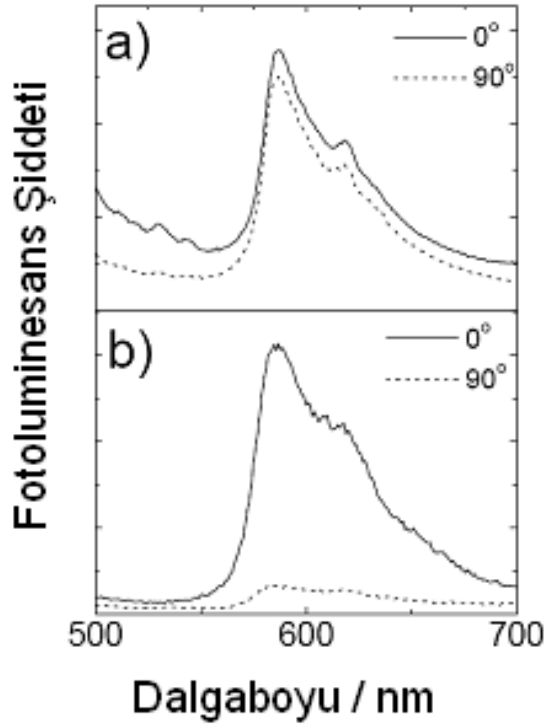
Mikroskop görüntüleri ve çap dağılımı verilen örneklerin, normalize edilmiş flöresans spektrumları Şekil 3-4'te verilmiştir. Spektrumlarda ayırt edilen dört bant bulunmaktadır. Seyreltik boya derişiminde (ağırlıkça % 2.5), boya molekülleri monomer halinde birbirlerinden ayrı durmaktadır ve henüz J-öbekleri oluşumuna rastlanmamıştır. Mavi ile gösterilmiş olan bu spektrumda 540 nm'de odaklanan geniş band monomerin varlığına işaret etmektedir. Boya derişiminin artmasıyla (% 7.0 ve % 15.0), monomerden gelen bant yok olmuş ve daha yüksek dalga boyunda 580 nm'de dar bir bant belirmiştir. Bu sinyalin varlığı J-öbeklerinin elektrodokuma işlemi sonucunda başarılı bir şekilde oluştuğunu vurgulamaktadır. Bu iki spektrumda 580 nm de görülen sinyalin yanısıra 620 nm de bir omuz görülmektedir. Literatüre göre bu dalgaboyunda görülen bant, düzenli supramoleküler J-öbekleri içerisinde bulunan kusurların, örneğin molekül boşluğu ve/veya molekül sıkışması, varlığı ile ilişkilendirilmiştir. Yüksek boya derişimi için (% 15) film-dökme yöntemi ile hazırlanmış filmin spektrumu da incelenmiştir. Spektrum'un en sağ bölgesinde 640 nm de bir bant belirmiştir. Bu sinyalin boya molekülleri tarafından oluşturulmuş düzensiz ve kusur derişimi yüksek yapılardan kaynaklandığı düşünülmektedir. (Munter 1992) Literatürde pek fazla temas edilmemiş olan bu nokta, tartışmaya açıktır.

Oluşan liflerin flöresans özellik göstermiş olduğunu konfokal mikroskoptan da anlamak mümkündür. Şekil 3-5'te boya takviyeli PVA liflerinin flöresans mikroskop görüntüsü sunulmaktadır. Şekilde görülen aydınlık bölgeler, boya moleküllerinin yoğun olduğu bölgelerden gelmektedir. Lif morfolojisinin açıkça görülmesi sebebiyle, PVA lifleri içerisindeki boyanın lif boyunca homojen dağıldığı öne sürülebilir.



Şekil 3-5 Elektrodokuma yöntemi ile hazırlanmış PVA/PIB-Br filmlerinin flöresans mikroskop görüntüsü. Lif morfolojisinin flöresans mikroskop altında ayırt ediliyor olması boya moleküllerinin lif içerisinde homojen dağıldığının göstergesidir

Fotoluminesans spektroskopisi PIC moleküllerinin polimerik lif içerisinde öbeklendiğini göstermiştir, ancak oluşan J-öbeklerinin liflere göre nasıl konumlandığı ve dağıldığı konusunda bir bilgi içermemektedir. Bu amaç doğrultusunda polarize ışık altında fotoluminesans spektroskopisi gerçekleştirilmiştir. Şekil 3-6 kütlice 15:85 oranında hazırlanıp elektrodokunmuş PIC/PVA liflerin polarize fotoluminesans spektrumlarını vermektedir. Şekil 3-6 (a) metal üzerinde toplanan yani rastgele dizilmiş olan liflere aittir. Rastgele dizili liflerin, 0° ve 90° polarize olan ışıkla alınan fotoluminesans spektrumları hemen hemen aynıdır. Şekil 3-6 (b) ise iki metal levha arasında yönlendirilmiş olan liflere aittir. Yani, ana ışık lif yönünde polarize iken daha çok sayıda ve/veya miktarda J-öbeği ile etkileşmektedir. Yönlendirilen bu liflerin 0° 'de gösterdikleri ışığa 90° gözlenen ışığına göre neredeyse 10 kat daha şiddetli olduğu saptanmıştır. ($PL_{\parallel}/PL_{\perp}=10$) Yönlendirilmiş liflerde gözlenen bu şiddet farkı J öbeklenmesinin lif doğrultusunda yönlendiğinin bir kanıtıdır. Aslına bakılırsa, boya molekülleri hem rastgele dağılmış hem de yönlendirilmiş liflerde, lif doğrultusunda öbeklenme göstermektedir. Ancak, ilk durumda lifler her yöne dağıldığı için makroskopik olarak her yönde benzer fotoluminesans şiddeti (isotropic) alınmaktadır. Öte yandan, yönlendirilmiş lifler tamamiyle açı-bağımlı (anisotropic) özellik göstermektedirler.

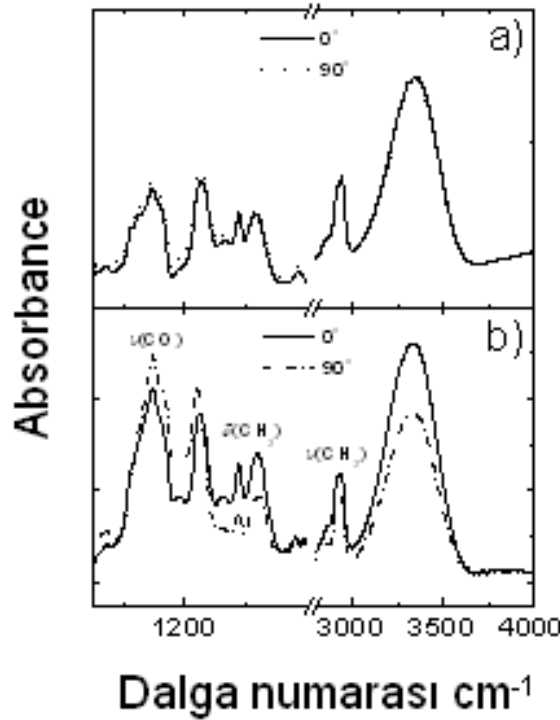


Şekil 3-6 a) Rastgele dağılmış ve b) yönlendirilmiş PIC/PVA liflerin polarize fotoluminesans spektrumları.

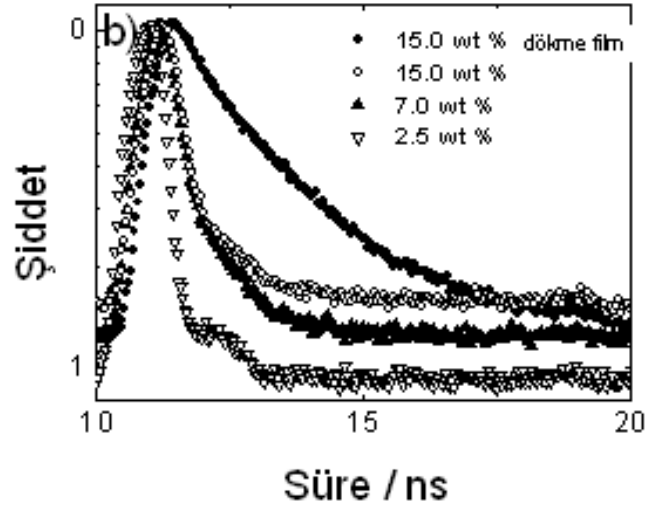
J öbeklerinin UV bölgesinde sergilediği yönelme, benzer bir şekilde PVA zincirlerinin yönelmesi için de gözlemlenmiştir. Şekil 3-7 boya/polimer liflerinin polarize FTIR spektrumlarını vermektedir. Panel a rastgele dağılmış liflerin spektrumunu, panel b ise yönlendirilmiş liflerin spektrumunu temsil etmektedir. Rastgele liflerde infrared ışığının liflere paralel veya dik olması spektrum özelliklerini etkilememektedir, her iki açıda da birbirinin aynı spektrumlar elde edilmiştir. Öteyandan, yönlendirilmiş lifler için sunulan spektrumda bandların yerleri aynı kalırken, band şiddetleri görünür biçimde değişmektedir. Burada dikkat çekilmesi gereken iki titreşim bandı bulunmaktadır. Birincisi C=O, ikincisi ise O-H titreşim bandlarıdır. Bu gruplar sırasıyla omurga titreşimi (backbone vibration) ve küpe grup titreşimi (pendant group vibration) olarak adlandırılır. Anlaşılacağı üzere, omurga titreşimi ve küpe grup titreşimleri birbirlerine göre diktir. Bu iki titreşime karşılık gelen IR bandların polarize ışık altında göstermiş olduğu şiddet farklılığı, polimer zincirlerinin lif içerisinde moleküler düzeyde yönelmesi hakkında ciddi bir bilgi içermektedir. Polarize ışık liflere paralelken görülen ışık şiddeti, ışığın liflere dik olduğu duruma göre daha baskındır. Bu spektrum karakteri PVA lifleri içerisindeki PVA zincirlerinin de aynen J-öbekleri gibi lif doğrultusunda yönlendirilmiş olduğunun açık bir göstergesidir. Sonuç olarak, iki metal levha arasında oluşan elektrik kuvvetinin

sadece elektrodokunan lifleri değil aynı zamanda içlerindeki boya öbeklerini ve polimer zincirlerini de lif doğrultusunda yönlendirdiği saptanmıştır.

Şekil 3-8'da değişik PIC derişimlerdeki PVA liflerinin fotoluminesans azalma eğrileri (decay curve) görölmektedir. Bu örneklere ek olarak, en derişik PIC içeren çözelti (15%) film-dökme yöntemi ile lamel üzerinde film halinde hazırlanmıştır ve elektrodokuma liflerin oluşturdukları filmle karşılaştırılmıştır. Işıma azalması tüm örneklerde iki basamakta gerçekleşmektedir. Uzun olan basamağın kaynağı bilinmezken, kısa olan flörensans işleminin kaynağı J-tipi öbekenme olduğu düşünölmektedir. İki basamaklı flörensans şiddeti azalma eğrisi iki basamaklı bir eksitonik işlemin ve/veya iki farklı öbekenme yapısının varlığını işaret etmektedir. Örneklerin lüminesans ömrünün boya derişime bağılı olduğu gözlemlenmiştir. Boya derişiminin kütlece yüzdesi arttıkça, J-öbeklerinden kaynaklandığı düşünölen kısa ömürlü flörensans daha da kısalmaktadır. Öte yandan, uzun ömürlü flörensans işlemini daha da uzadığı görölmüştür. Lif içerisindeki boyanın her derişimde daha kısa ömürlü olduğu anlaşılmaktadır. Dökme filminden elde edilen ışımada, boya derişimi aynı kalmasına rağmen (kütlece % 15), kırmızıya doğru kaymıştır ve ışımının ömrü uzamaktadır. Bu sonuç, boya moleküllerinin dökme film içerisinde kontrollü öbekenmediğini ve düzensiz biçimde yığıldığını vurgulamaktadır.



Şekil 3-7 Rastgele dağılmış ve yönlenmiş PIC/PVA liflerinin polarize FTIR spektrumları.

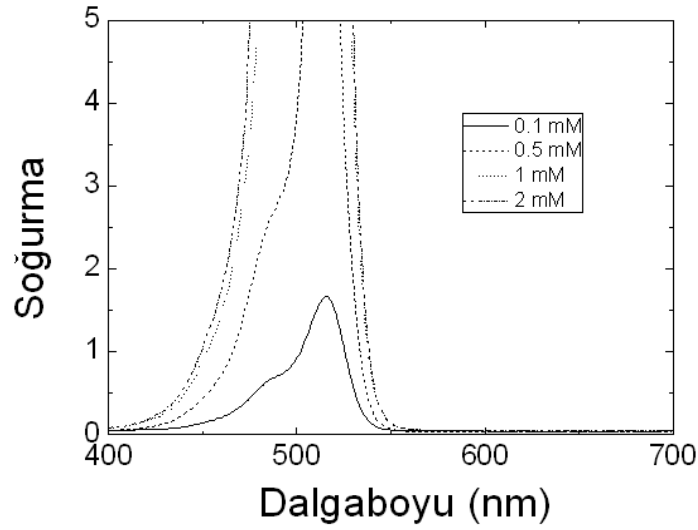


Şekil 3-8 450 nm'de uyarılmış elektrodokuma liflerin ve dökme filmin şiddet azalma eğrisi verilmektedir. PIC boyasının polimer lifler içerisindeki derişimi arttıkça, ömür artmaktadır. Değerler: 0.17 ns ve 0.70 ns (2.5% PIC/PVA), 0.14 ns ve 0.80 ns (7.0% PIC/PVA), 0.13 ns ve 0.89 (15.0 % PIC/PVA), and 0.29 ns ve 1.65 ns (15.0 % PIC/PVA dökme film).

3.1.2. TTBC/PVA sistemi

Elektrodokuma işleminin TTBC boyaalarının öbekenmesine neden olup olmadığını araştırmak, eğer oluyor ise hangi tip öbekenme (H ya da J-tipi) sergilediğini incelemek amacıyla farklı TTBC derişimlerine sahip (0,01 mM - 0,05 mM - 0,1 mM - 0,5 mM - 1,0 mM - 2,0 mM) altı çözelti hazırlanmış ve elektrodokuma işlemine tabii tutulmuştur.

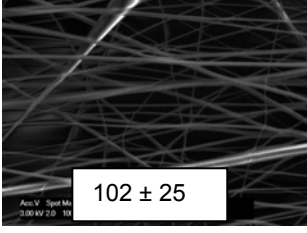
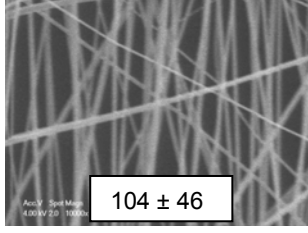
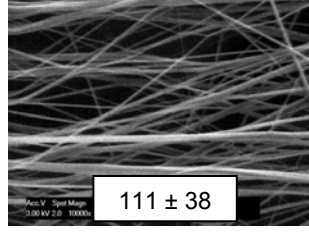
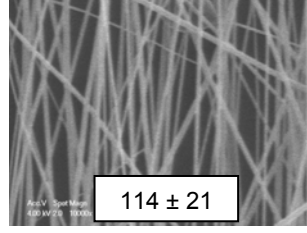
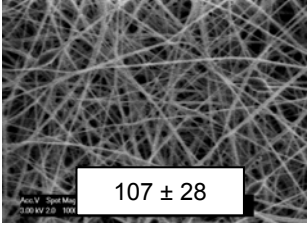
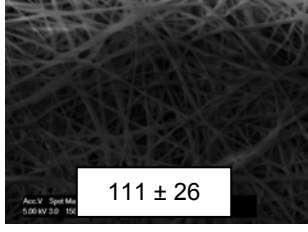
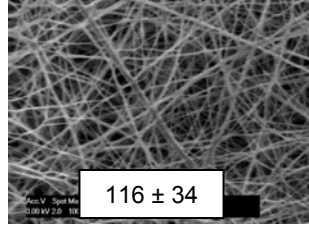
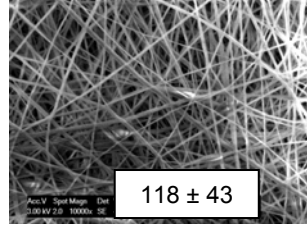
Kullanılan tüm derişimlerdeki her bir çözelti örnek hazırlanmadan önce UV spektroskopisi kullanılarak incelenmiş ve oda sıcaklığında her derişimde çözeltinin monomerden oluştuğu saptamıştır. Amaç, elektrodokuma liflerde görülen moleküler öbeklerin çözeltiden değil, hazırlama yönteminden kaynaklandığını kanıtlamaktır. Her bir boya derişimindeki polimer çözeltilerinin oda sıcaklığındaki UV spektrumları aşağıda verilmiştir. 524 nm'de görülen ve spektrumda tek olan bu sinyal TTBC monomerine aittir.

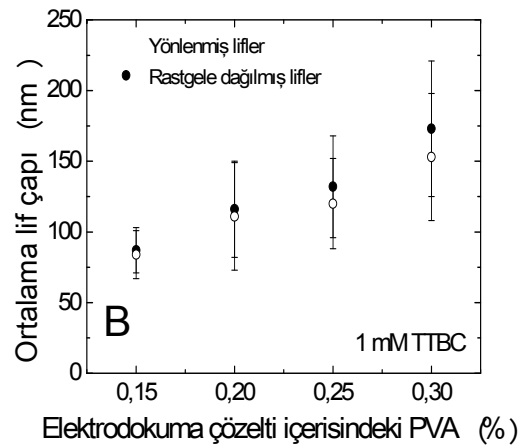
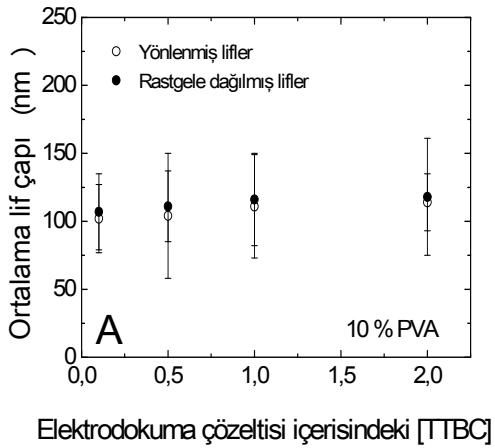


Şekil 3-9 Farklı derişimlerdeki TTBC-PVA çözeltilerinin 20°C'deki UV spektrumları.

Elektrodokunan liflerin SEM görüntüleri , fiber çapları ve standart sapmaları ile birlikte aşağıda verilmiştir. Tablo 3-2'de görülen SEM görüntüleri, değişik TTBC derişimleri içeren % 20'lik PVA çözeltilisinden elde edilmiş örneklerine aittir. Şekil 3-10-A boya derişiminin lif çapı dağılımı üzerine etkisini incelenmiştir. Kullandığımız boya molekülü aslında bir brom tuzudur. Boya derişiminin artması çözeltilinin iyonik gücünü artırmış, sabit potansiyel altında uygulanan elektrik kuvvetinin artmasına neden olmuştur. Sonuç olarak, elektrodokuma liflerin incilmesi beklenmektedir, ancak lif çapında farkedilir bir derişim gözlenmemiştir. İyon gücünün artışı sabit elektrik potansiyeli altında akımı, diğer bir derişle dokuma esnasında taşınan polimer miktarını da arttırmıştır. Liflerde görülmesi beklenen incelme, daha çok polimerin kütle transferiyle dengelenmiştir. Şekil 3-10-B'de bu kez PVA yüzdesinin lif çapı dağılımı üzerine etkisi incelenmiş ve lif çaplarının PVA yüzdesi arttıkça kalınlaştığı görülmüştür. Polimerlerin elektrodokunabilmesinin en temel nedenlerinden biri de polimer zincirlerinin birbirine dolanmış olmasıdır. Bu dolaşık yapı polimer derişimi arttıkça fazlalaşmakta, aynı zamanda çözeltilinin viskoelastik kuvvetini de arttırmaktadır. Bu durum elektrodokuma esnasında daha ince jet oluşturmayı engellemektedir. Dolayısıyla polimer derişimi veya yüzdesi arttıkça, oluşan liflerin çapı da kalınlaşmaktadır.

Tablo 3-1 Değişik boya derişimlerinde 6,7 kV potansiyel farkı altında elektrodokunan liflerin SEM görüntüleri. Üst sıra yönelmiş, alt sıra ise rastgele dağılmış lifleri temsil etmektedir.

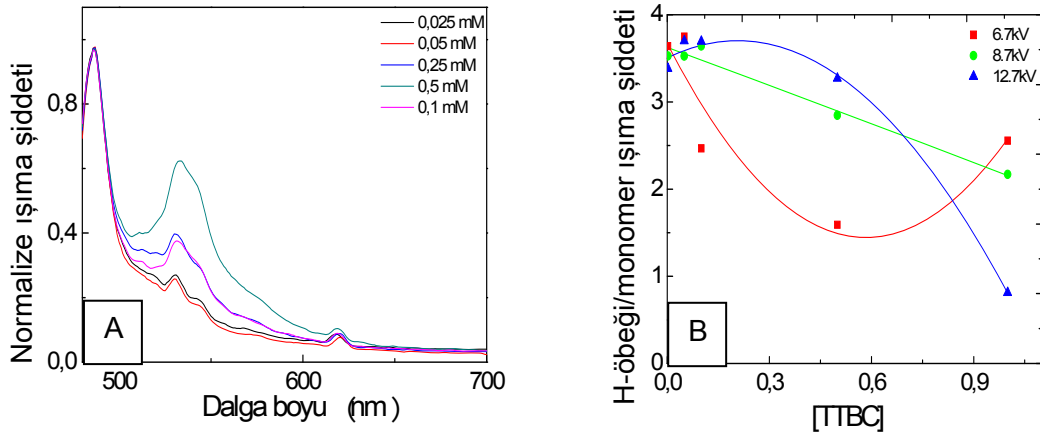
| 0,1 mM | 0,5 mM | 1,0 mM | 2,0 mM |
|---|---|--|---|
|  102 ± 25 |  104 ± 46 |  111 ± 38 |  114 ± 21 |
|  107 ± 28 |  111 ± 26 |  116 ± 34 |  118 ± 43 |



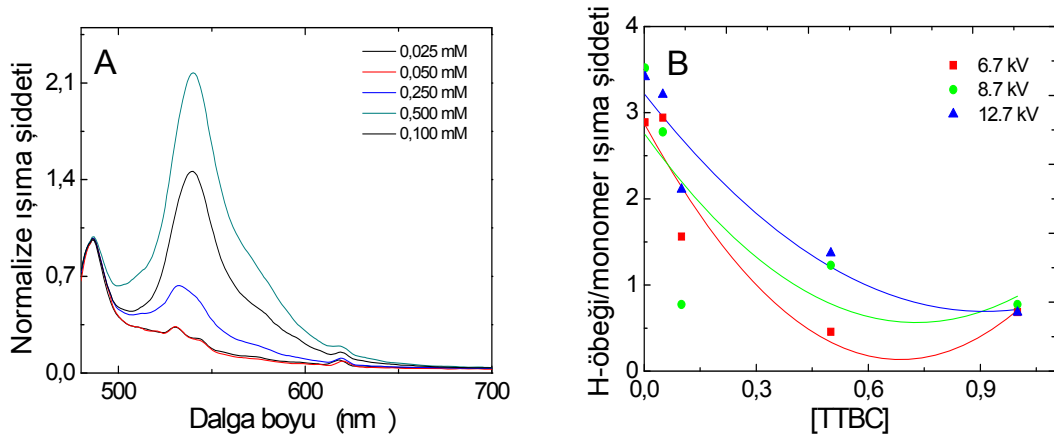
Şekil 3-10 A) Değişik TTBC derişiminde B) Değişik PVA yüzdesinde elektrodokuma liflerin çap dağılımı

Elektrodokunan liflerin ihtiva ettiği boya moleküllerinin lif içerisindeki morfolojik yapısını araştırmak üzere fotoluminesans spektroskopisi kullanılmıştır. TTBC özelinde H ve J tipi moleküler öbekenmenin ve monomerik TTBC'nin fotoluminesans sinyalleri sırasıyla: 485 nm, 590 nm ve 540 nm'dir. PIC'nin aksine, TTBC ihtiva eden PVA liflerinde hiçbir şekilde J-tipi öbekenme gözlemlenmemiştir. TTBC/PVA sisteminde yalnızca H tipi öbekler ve

monomerik yapının varlığı saptanmıştır. Şekil 3-11 yönlenmiş, şekil 3-12 ise rastgele dağılmış liflerden elde edilmiş normalize spektrumları temsil etmektedir. Spektrumları daha iyi yorumlayabilmek için H-öbeğinin ışıma sinyali monomerden gelen ışıma sinyaline oranlanmış ve boya derişiminin artışı ile H öbeğinden gelen sinyalin monomerden gelen sinyale göre daha azaldığı gözlenmiştir. Boya derişiminin ve uygulanan potansiyel farkının H-öbeği üzerindeki etkisini daha iyi inceleyebilmek amacıyla spektrumlar işlenerek yeni bir grafik oluşturulmuştur. Bu işlemler, rastgele dağılmış ve yönlenmiş lifler için de, kullanılan tüm potansiyel farkı ve TTBC derişimlerinin spektrumları kullanılarak yapılmış ve elde edilen sonuçlar tek bir grafikte toplanmıştır (Şekil 3-11-B, 3-12-B). Elde edilen sonuçlar, her iki lif tipi için de TTBC derişiminin artmasıyla H-öbeğinin azaldığını göstermektedir. Bir diğer parametre olan uygulanan potansiyel farkının artması çözeltiye uygulanan elektrik kuvvetinin artması anlamına gelir ve H-öbeğinin oluşumunu arttırmaktadır. Her iki lif popülasyonu karşılaştırılırsa, yönlenmiş liflerde H tipi öbeklenmenin TTBC'nin monomerik halde bulunması durumuna daha baskın olduğu saptanmıştır. Bu sonuç, iki paralel levha arasında yönlenmiş olan liflerin daha şiddetli elektrik alanına maruz kalması ile açıklanabilir.

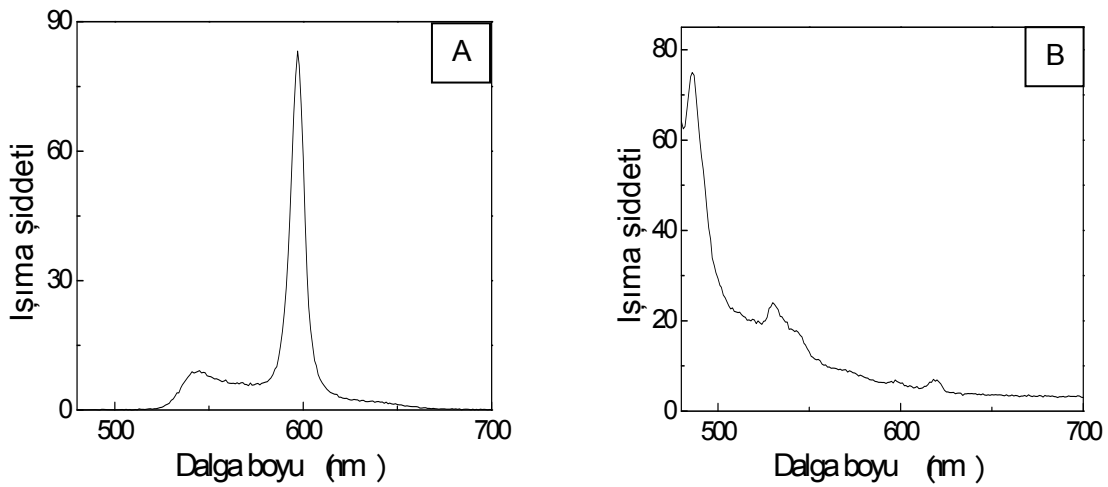


Şekil 3-11 Elektrodokunan yönlenmiş liflerin farklı TTBC derişimde A) sabit potansiyel farkı altında (6.7 kV) ışıma spektrumları, B) uygulanan potansiyel farkına göre H-öbeği / monomer ışıma şiddeti



Şekil 3-12 Elektrodokunan rastgele dağılmış liflerin farklı TTBC derişimde A) sabit potansiyel farkı altında (6.7 kV) ışıma spektrumları, B) uygulanan potansiyel farkına göre H-öbeği / monomer ışıma şiddeti

Elektrodokuma yöntemi, içerisinde J-öbeği bulunan TTBC/PVA çözeltisine de uygulanmıştır. 1mM derişimde hazırlanan TTBC çözeltisine 0,01M NaCl eklenerek TTBC moleküllerinin çözelti içerisinde J-öbeği oluşturması sağlanmıştır. Elde edilen J-öbeği çözeltisi PVA ile elektrodokuma işlemine tabi tutulmuştur. Oluşan liflerin H-öbeği ihtiva ettiği fotoluminesans spektroskopisi ile anlaşılmıştır. Bu sonuç, elektrodokuma yönteminin sadece monomerden değil J-öbeği içeren elektrodokuma çözeltisinden de H-öbeği oluşturduğunu göstermektedir. (Şekil 3-13)

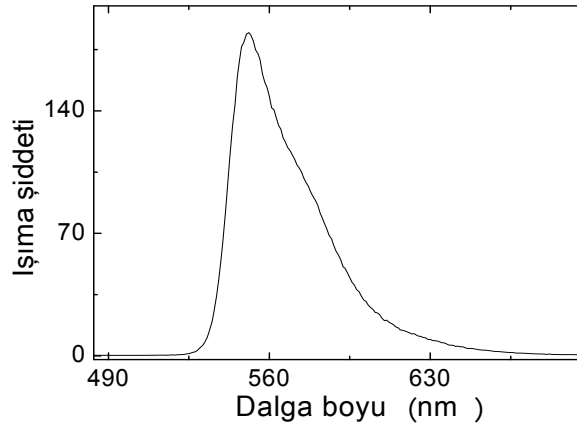


Şekil 3-13 A) J-öbeği çözeltisinin ışıma spektrumu(590 nm'de görülen J öbeği sinyalidir), B) Bu çözeltiden oluşturulan elektrodokuma liflerin ışıma spektrumu

3.1.2.1. TTBC moleküllerinin organik ortamda oluşturulan lifleri:

TTBC moleküllerinin, organik ortam içerisinde, elektrodokuma işlemi ile oluşan liflerinin, moleküler öbeklenme oluşturup oluşturmadığını, oluşturuyorsa öbeğin tipini incelemek üzere, model polimer çözeltisi polistiren (PS) kullanılmıştır. PS'in elektrodokuma koşulları detaylıca incelenmiştir. Lif üretimi yapılan ortam neminin lif morfolojisi üzerinde önemli bir etkisi olduğu gözlenmiş ve bu çalışma sonuçları mektup türü bir araştırma makalesi olarak yayımlanmış ve bu rapora eklenmiştir.

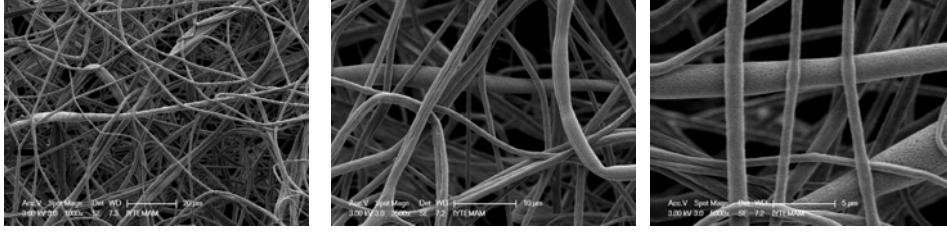
İlk olarak TTBC moleküllerinin çözelti içerisinde monomerik halde bulunup bulunmadığını gözlemek üzere, çözeltinin (0,1 mM TTBC %30'luk PS/DMF içerisinde) floresans spektrumu alınmıştır. (Şekil 3-14)



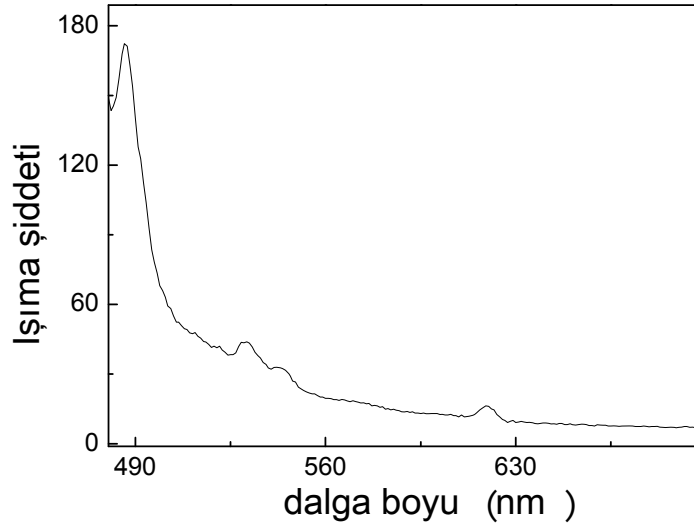
Şekil 3-14 %30'luk PS içerisinde 1 mM TTBC çözeltisinin ışımaya spektrumu. (uyarma dalga boyu: 450 nm)

Alınan spektrumda TTBC moleküllerinin çözelti içerisinde monomer halde bulunduğu spektrumda gözlenen 548 nm'deki monomere özgü floresans sinyalinden anlaşılmış ve elektrodokuma işlemine geçilmiştir. Elektrodokuma işlemi oda sıcaklığında, 6,7kV/6cm potansiyel farkı uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Oluşturulan TTBC/PS liflerinin değişik büyütmelerdeki elektron mikroskop görüntüleri aşağıda verilmiştir.

Tablo 3-2.0, 1 mM TTBC derişiminde 6.7kV/6cm potansiyel farkı altında elektrodokunan PS liflerinin sırasıyla değişik büyütmelerde (x1000, x2500, and x5000) SEM görüntüleri.



Elektrodokunan liflerin ihtiva ettiği TTBC boya moleküllerinin lif içerisindeki morfolojik yapısını araştırmak üzere fotoluminesans spektroskopisi kullanılmıştır. 450 nm’de uyarılan TTBC-PS liflerinin fluresans spektrumu aşağıda verilmiştir. (Şekil 3-15) Spektrumlar incelendiğinde, TTBC/PVA sisteminde de rastlanan H tipi öbekenme ve monomerik yapılar tespit edilmiştir. Bu sonuç TTBC moleküllerinin organik ortamda da elektrodokuma yöntemi ile öbeklendiğini göstermektedir.

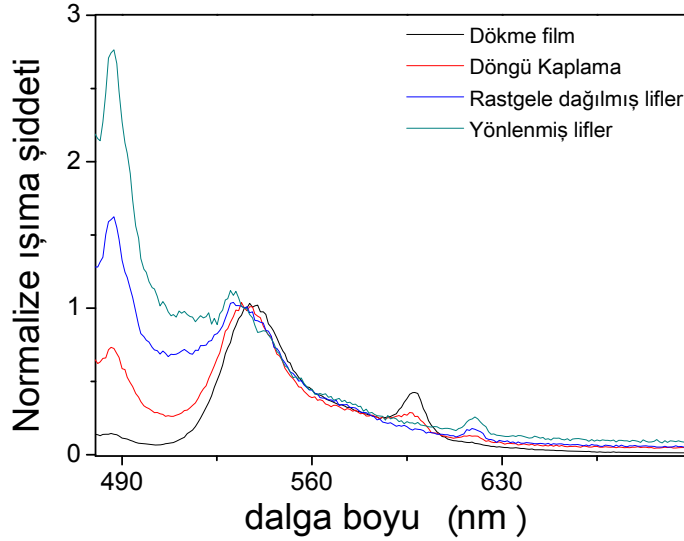


Şekil 3-15 0,1mM TTBC-PS(%30) liflerin ışım spektrumu.

3.1.2.2. TTBC-PVA liflerinin değişik film tipleri ile karşılaştırılması

Elektrodokumanın moleküler öbekenmeye sebep olmasının en büyük nedeni, elektrodokuma esnasında çözeltiye uygulanan elektrik kuvvetidir ve elektrodokuma sonucu elde edilen örnek, tamamı liflerden oluşan ince bir filmidir. Elektrodokuma yöntemini moleküler öbekenme başlığı altında daha iyi inceleyebilmek adına bu konu ele alınmış ve elektrodokuma dışında başka tekniklerle (film-dökme ve döngü kaplama) hazırlanmış ince filmlerle de karşılaştırma yapabilmek amacıyla çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Bu örneklerin ışıkta özelliklerini incelemek üzere yine fotoluminesans spektroskopisi kullanılmıştır.(Şekil 3-16) Her bir örnekten alınan ışık spektrumu tek grafikte, monomerin sinyaline göre (535 nm) normalize edilerek aşağıda verilmiştir. Bu karşılaştırmalı spektrum değişik tekniklerle hazırlanmış olan filmlerin ihtiva ettiği boya öbek yapıları ve bunların birbirlerine oranını incelemek için hazırlanmıştır.

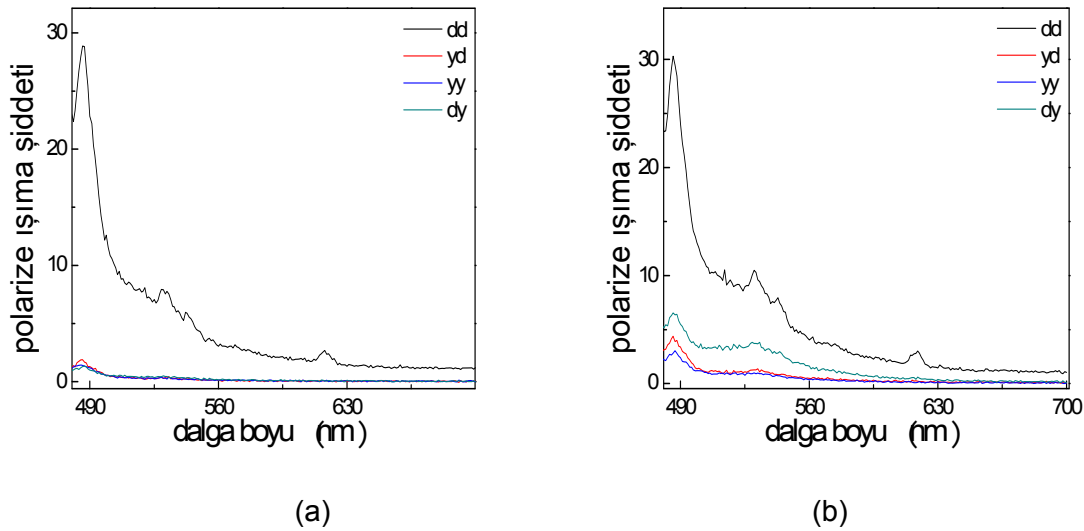


Şekil 3-16 Değişik tekniklerle hazırlanmış TTBC-PVA ince filmlerinin ışık spektrumları. (Uyarılma dalga boyu: 450 nm)

Alınan floresans spektrumları incelendiğinde film-dökme tekniği ile hazırlanmış TTBC-PVA filminin J tipi öbeklenme ve monomer; döngü kaplama yöntemi ile hazırlanmış örneğin, J tipi öbeklenme, monomer ve H tipi öbeklenme ihtiva ettiği görülmüştür. Elektrodokuma yöntemi ile hazırlanmış, aynı TTBC derişimlerinde, rastgele ve yönlenmiş liflerin ince filmi de diğer filmlerle karşılaştırılmak üzere spektruma eklenmiştir. Elektrodokuma yöntemi ile hazırlanan yönlenmiş liflerin en yüksek oranda H tipi öbeklenme gösterdiği saptanmıştır. Bu öbeklenme tipi daha sonra elektrodokunan rastgele dizili lifler gelmektedir. Yönlenmiş liflerin daha fazla H tipi öbeği içermesi, bu liflerin yönlenmesi için maruz bırakılan iki levha arasındaki şiddetli elektrik alandan kaynaklanmaktadır. Film-dökme ve döngü kaplama tekniği de göz önüne alındığında; çözeltiliye uygulanan kuvvetin artması ile H tipi öbeklenmenin arttığı, monomer miktarının azaldığı, J tipi öbeklenmenin kaybolduğu gözlemlenmiştir.

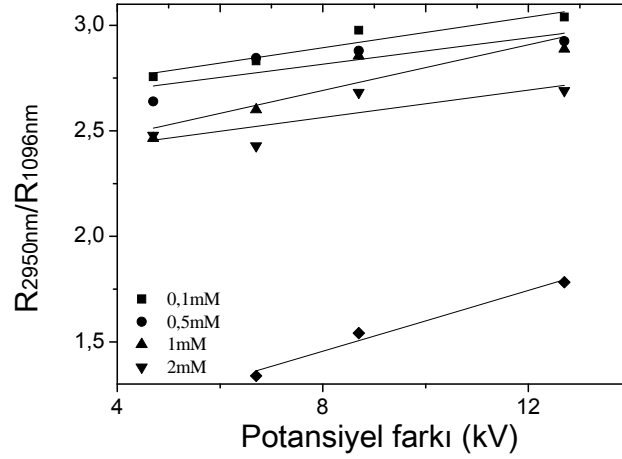
3.1.2.3. Elektrodokuma liflerin optik anizotropi çalışmaları

TTBC/PVA sistemi ile ilgili incelemeler, polarizasyon çalışmaları ile devam etmiştir. Ölçümler, fotoluminesans spektroskopisi kullanılarak, iki polarize camın yardımı ile gerçekleştirilmiştir. Polarize camlardan biri, ışık kaynağının önüne, diğeri ise, örnekten yayılan ışığı toplayan dedektörün önüne dikey ve yatay olmak üzere değişik kombinasyonlar kullanılarak yapılmıştır. Çalışma, liflerin ihtiva ettiği öbekenmenin yönelimini araştırmak üzere gerçekleştirilmiş ve yönlü fiberler ile kıyaslamak üzere rastgele dizilmiş liflere de uygulanmıştır. Sonuçlar Şekil 3-17'de verilmiştir.



Şekil 3-17 0.05 mM TTBC nin PVA ile elektrodokunmuş liflerinin polarize ışımaları a) yönlü b) rastgele dağılmış. (d: dik, y: yatay)

Spektrumlar incelendiğinde, yönlü liflerin rastgele dizili liflere göre 2 kat daha fazla yönlü öbeğe sahip olduğu hesaplanmıştır. Dolayısıyla elektrodokuma esnasında oluşturulan elektrik alan sadece liflerin değil aynı zamanda lif içerisindeki öbekenmenin de yönlümesine sebep olmuştur. Rastgele dağılmış liflerden izotropik bir ışımaya beklenmekteydi. Zira, çalıştığımız diğer sayanın boyasında (PIC) yönlü lifler polarizasyon gösterirken rastgele dağılmış lifler ışığın polarizasyonundan bağımsız olarak her yönde aynı ışımaya göstermişlerdi. Ancak, TTBC boyası farklı bir durum sergilemektedir. Öbekenme sadece lif ekseninde değil liflere dik yönde de oluştuğu düşünülmektedir. Bu nedenle, rastgele dağılmış liflerde de yönlü liflerde görüldüğü kadar olmasa da polarizasyon bağımlı bir ışımaya görülmüştür.



Şekil 3-18 PVA zincirlerinin TTBC varlığında uygulanan potansiyel farkına karşı değişen polarizasyonu. (Bu bir FTIR polarize spektrokopisi sonucudur.)

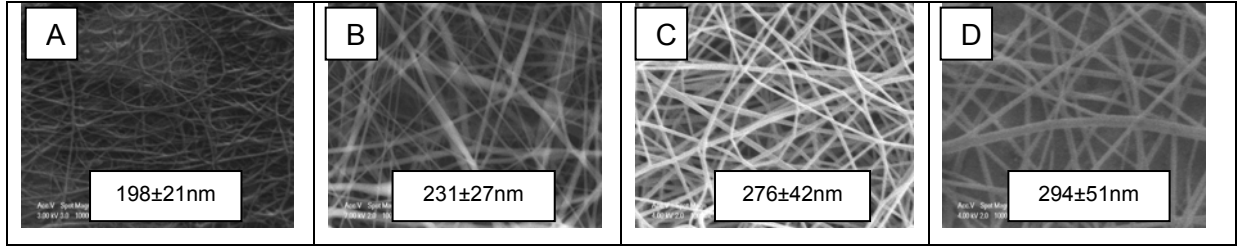
TTBC varlığının, PVA zincirlerinin lif yönünde yönlenmesine nasıl katkıda bulunduğu, polarize FTIR spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Işık, yönlenmiş lif demetlerine, lif yönüne paralel ve dik olacak şekilde gönderilmiş diğer bir değişle ışık lif yönüne göre 0 ve 90 derecede polarize edilmiştir. Analiz kullanılan tüm potansiyel farkı ve TTBC derişimleri sonucu elde edilen, yönlenmiş lif demetleri için uygulanmıştır. Alınan spektrumlarında, PVA zincirlerinin lif yönünde yönlenmesini gösteren iki önemli sinyal vardır. Bunlar PVA moleküllerinin birbirine dik olan C-O omurga bandı ve C-C küme grup bandının göstermiş olduğu FTIR sinyalleridir. Sırasıyla FTIR sinyalleri C-O için 1097 cm⁻¹ ve C-C için ise 2947 cm⁻¹ 'de görülmektedir. Bütün örneklerden alınan spektrumlar 1097 ve 2947 cm⁻¹ bandlarının ışık şiddetleri kullanılarak işlenmiş ve bu etkinin tek bir grafikte görülebilmesi sağlanmıştır. Bu iki titreşimin polarize ışık altında göstermiş olduğu şiddet farklılığı, polimer zincirlerinin lif içerisinde moleküler düzeyde yönlenmesi hakkında ciddi bir bilgi içermektedir. PVA lifleri içerisindeki PVA zincirlerinin yönelimini polarize ışık liflere paralelken görülen ışık şiddetinin, ışığın liflere dik olduğu durumdaki ışık şiddetine oranlanması ile belirlemek mümkündür. Elde edilen bu orana dikroik oran adı verilmektedir. Dikroik oranın sayısal olarak büyük olması PVA zincirlerinin lif yönünde ne derece yönlendiği ile ilintilidir. Oranın 1'e eşit olması zincirlerin yönlenmemiş yani rastgele dağıldıkları bilgisini verirken, zincirlerin tamamiyle life paralel olması durumunda bu oran sonsuza eşit olmalıdır. Şekil 3-18'de TTBC varlığındaki örneklerden alınan spektrumlar kullanılarak 1097 ve 2942cm⁻¹'deki dikroik oranlar hesaplanmış ve çıkan değerler birbirine oranlanarak normalize edilmiştir. Sonuçlar TTBC derişiminin artması ile PVA zincir yönlenmesinin arttığını göstermektedir. TTBC boyasının bir tuz oluşu elektrodokuma çözeltisinin iyon derişimini yükseltmektedir. Elektrik

kuvvetinin tuz derişimi ile artan durum sonucunda, PVA zincirlerinin lif yönünde yönlenmesi artmaktadır.

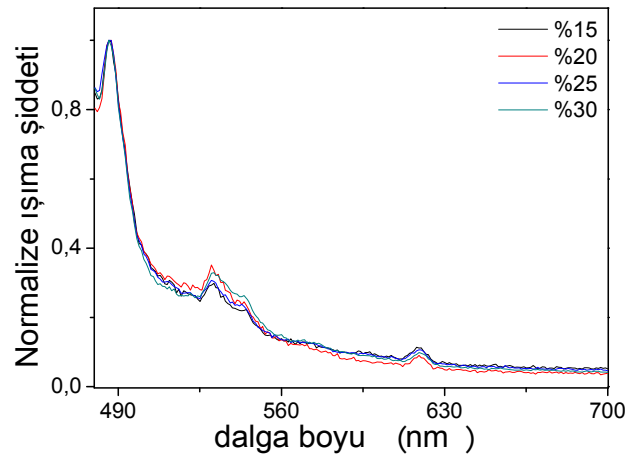
3.1.2.4. TTBC-PVA lif çapının moleküler öbeklenmeye etkisi

TTBC boyası ve PVA ile bu zamana kadar yapmış olduğumuz çalışmalarda lif çapı sabit tutulmuştur. Bu kez lif çapının TTBC boyasının moleküler öbeklenmesine ve lifsi filmlerin ışımaya özelliklerinin etkisini araştırmak hedeflenmiştir. Bunu gerçekleştirebilmek için TTBC derişimi 1 mM'da sabit tutularak PVA derişimi değiştirilmiştir (15%, 20%, 25%, 30% PVA). Oluşturulan liflerin elektron mikroskop görüntüleri ve lif çapları aşağıda verilmiştir.

Tablo 3-3 1mM sabit TTBC derişiminde PVA derişimi değiştirilerek elektrodokunan örneklerin SEM görüntüleri. A)%15 PVA, B) %20 PVA, C)%25 PVA, D)%30 PVA



Liflerin morfolojik yapı çalışmaları taramalı elektron mikroskop ile görüntülenmiş, lif çapı Image J programı ile ölçülmüştür.

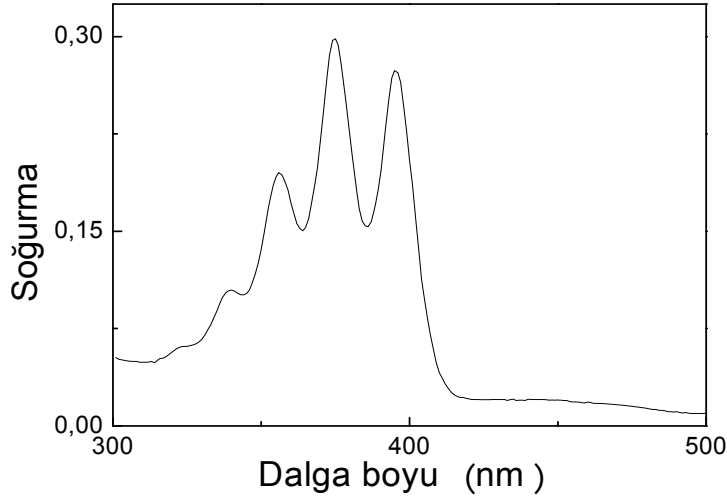


Şekil 3-19 Kütlece %15, %20, %25, %30 PVA derişimlerinde hazırlanmış TTBC-PVA liflerinin normalize edilmiş ışımaya spektrumu. (Uyarılma dalga boyu: 450nm)

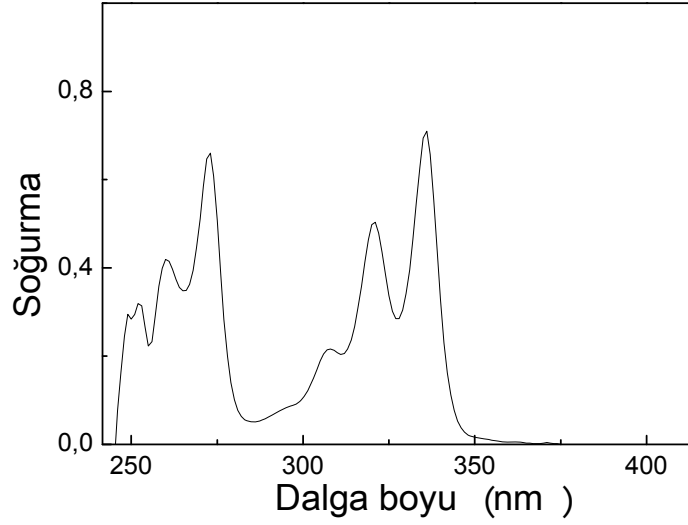
Her örnekten alınan spektrumlar, H öbeklenmesinin ışıma şiddetini gösteren 485 nm'de normalize edilip tek bir grafikte toplanmıştır. Her bir örneğin göstermiş olduğu H tipi öbeğin ve monomerinin ışıma şiddetlerinin hemen hemen aynı olduğu gözlemlenmiştir. Böylelikle, bu çalışma, elektrodokuma sonucu oluşan liflerde, bu ölçekteki çap değişiminin (~200 nm'den ~300 nm' ye) moleküler öbeklenme üzerinde bir değişim göstermediği sonucuna varılmıştır.

3.1.3. 9,10-Difenilantrasen/PS ve Piren/PS sistemi

Elektrodokumanın moleküler öbeklenme üzerine etkisi incelenmek üzere bu kez polistiren ile, derişik çözeltilerinde eksimer oluşturduğu bilinen, 9,10-difenilantrasen ve piren kullanılmıştır. 9,10-difenilantrasen ve pirenin çözüngenleri olarak kullanılan dimetilformamid içerisindeki çözeltilerinin soğurma spektrumları ayrı ayrı Şekil 3-20 ve 3-21'de verilmiştir.



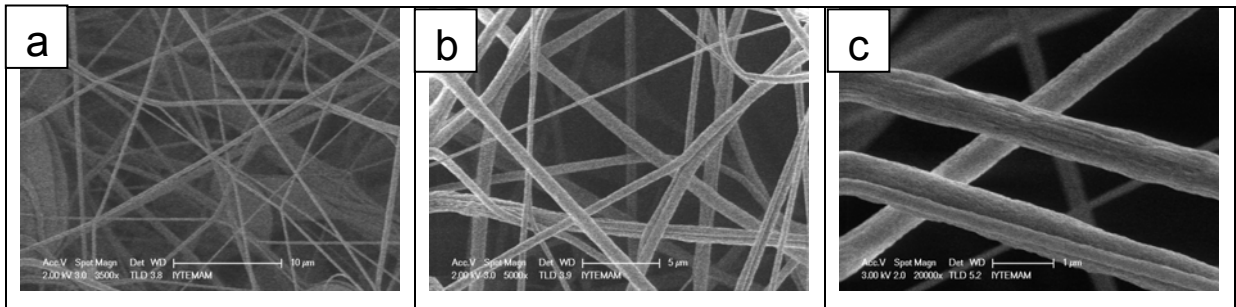
Şekil 3-20 9,10-Difenilantrasen soğurma spektrumu



Şekil 3-21. Piren soğurma spektrumu.

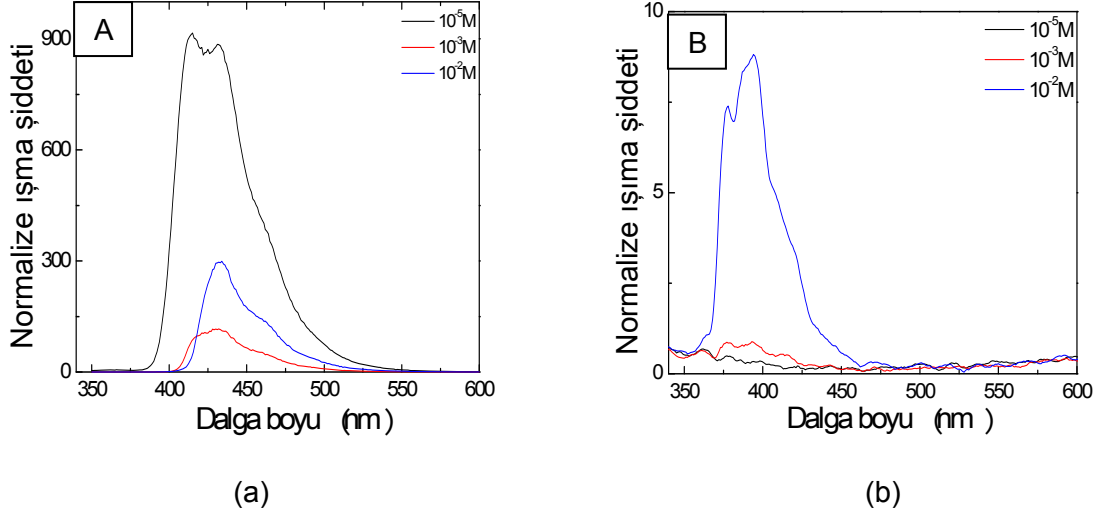
Polistiren/9,10-Difenilantrasen çözeltisi, sabit PS derişiminde, 3 farklı 9,10-Difenilantrasen derişimi kullanılarak (10^{-5} , 10^{-3} , 10^{-2} mM 9,10-Difenilantrasen) oda sıcaklığında, 15 kV potansiyel farkı ve 5 cm dokuma mesafesi altında elektrodokunmuş ve nihai liflerin elektron mikroskop görüntüleri aşağıda, gösterilmiştir.

Tablo 3-4. Kütlece %25 PS/DMF derişimde 15 kV potansiyel farkı altında elektrodokunan PS/9,10-Difenilantrasen (10^{-4} M) liflerinin değışik büyütmelerdeki a) 3500x b) 5000x c) 20000x SEM görüntüleri.



Aynı şekilde polistiren/piren çözeltisi de PS derişimi sabit tutulup, 3 değışik piren derişimi kullanılarak (10^{-5} , 10^{-3} , 10^{-1} mM piren) oda sıcaklığında 10 kV potansiyel farkı altında elektrodokunmuştur.

Oluşan liflerin ihtiva ettiği boyanın öbekenme yapısını incelemek üzere fotoluminesans spektroskopisi kullanılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 3-22'de verilmiştir.



Şekil 3-22 a) Polistiren/9,10-Difenilantrasen , b) PS/Piren liflerinin ışım spektrumları

Spektrumlar incelendiğinde 9,10-Difenilantrasen için 435 nm' de, piren için ise 395 nm' deki bandın monomerden geldiği bilindiği için elektrodokumanın 9,10-Difenilantrasen ve piren üzerinde herhangi bir öbekenmeye (eksimer oluşumuna) neden olmadığı anlaşılmıştır. Bu nedenle de 9,10-Difenilantrasen ve piren ile ilgili çalışmalara devam edilmemiştir

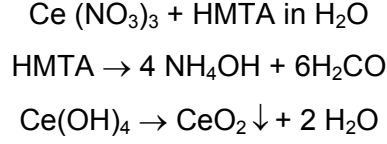
3.2. Tanecik katkılı polimerik lifler

Projenin bu aşamasında, PVA'e optik aktivite kazandırmak amacıyla üç tür nanometrik parçacık sentezlenmiştir. Bunların biricisi yarıiletken CeO_2 , ikincisi metalik gümüş nanotanecikleri, üçüncüsü ise yarıiletken CdSe nanotanecikleridir. Kolloidal sentez yöntemleri kullanılarak hazırlanan parçacıkların yapısal analizleri ve bu parçacıklarının elektrodokuma lifler içerisine yüklenmesi gerçekleştirilmiş ve sırasıyla aşağıda ayrı başlıklar altında sunulmuştur.

3.2.1. CeO_2 Nanotanecikleri

Seryum nitrat tuzunun bazik heksametilen tetraamin (HMTA) ile muamelesi sonucunda elde edilmiştir. Tepkime adımları aşağıda gösterilmektedir. HMTA sulu ortamda NH_4OH ve $HCOH$ 'e bozunur. NH_4OH oksijen kaynağı olarak kullanılmaktadır. Hidroksil anyonu ile seryum katyonu ile birleşerek seryum hidroksit oluşturur ve çökeltme tepkimesinin

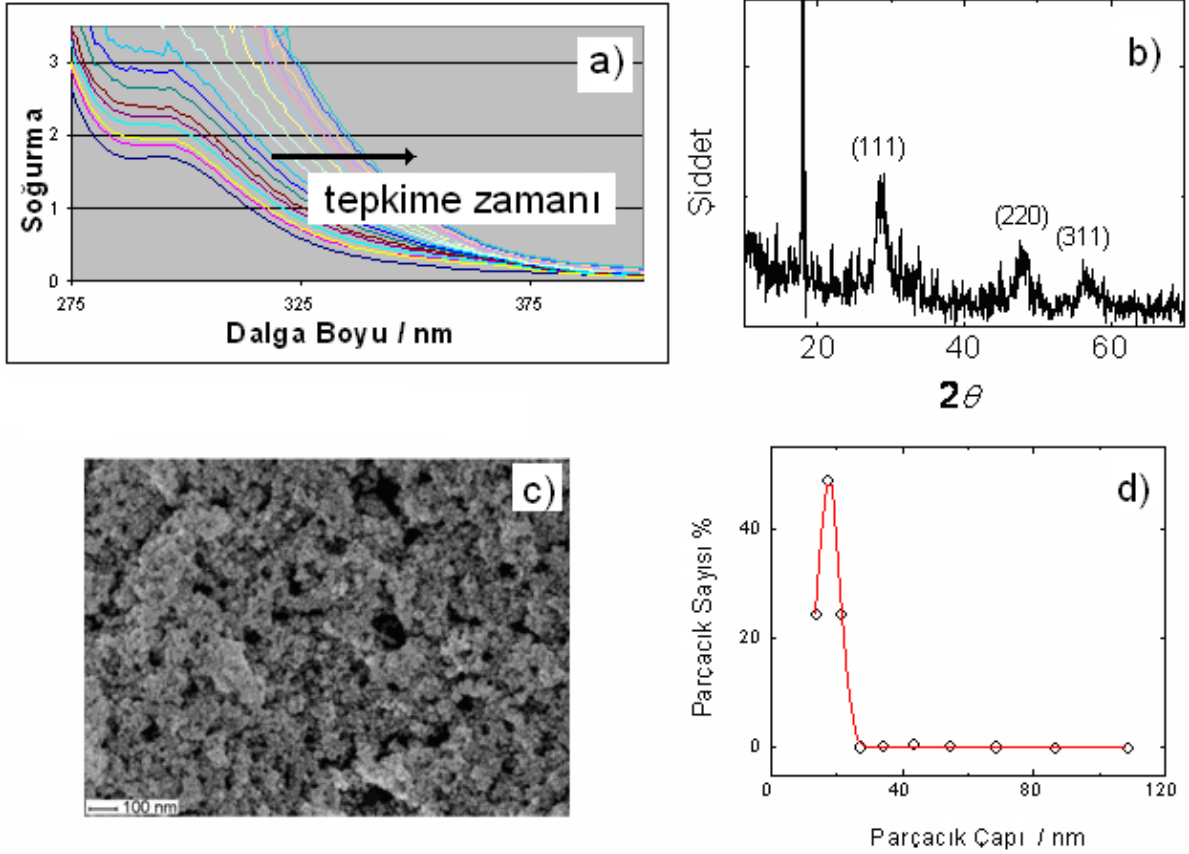
gerçekleşmesiyle seryum oksit tanecikleri filizlenir. Oksijen kaynağı olan NH_4OH ' in çözelti içerisinde kontrollü şekilde oluşması CeO_2 taneciklerinin kontrollü filizlenmesi ve büyümesi imkanını sağlar.



Seryum oksit, geniş band aralığına sahip yarı iletken bir malzemedir. Kütleli seryum oksitin enerji aralığı 3.15 eV'tur. Her yarıiletken gibi CeO_2 de tanecik boyutuna bağlı bir enerji aralığı sunar ve tanecik boyutu küçüldükçe bant genişliği artar. Yarıiletkenlerin filizlenmesi ve büyümesi UV spektrometre ile kolaylıkla gözlenebilir.

Şekil 3-23 (a)'da normalize edilmiş bir soğurma spektrum seti görülmektedir. Tüm spektrumlarda 300 - 375 nm arasında aktif bir soğurma bandı bulunmaktadır. Bu bantlar yukarıda sözü edilen ikilinin tepkimesinden oluşmuş seryum oksit nanoparçacıklarından gelmektedir. Zamanla soğurma bandının yüksek dalga boylarına kayması oluşturulan kristal parçacıkların hacimsel olarak büyüdüklerini göstermektedir. Diğer bir deyişle, parçacık boyutu tepkime süresi ile kontrol edilebilmektedir. Panel b de ise üretilen parçacıkların X-ışını kırılımı difraktogram sonucu görülmektedir. Difraktogram, çok gürültülü olmasına rağmen sinyaller belirgindir ve literatürde verilmiş olan açı/şiddet değerleri ile birebir örtüşmektedir.(9) Sentezlenen CeO_2 parçacıkları taramalı elektron mikroskop ile görüntülenmiştir (Panel c). Küresel oldukları anlaşılan parçacıklar yaklaşık 20 nm çapa sahiptirler. Bu bilgi, dinamik ışık saçılımı (DLS) sonuçlarıyla desteklenmiştir. Su içerisinde filizlenen yarıiletken kristal nanoparçacıklar, topaklanma olmaksızın su içerisinde dağıtılabilmektedirler.

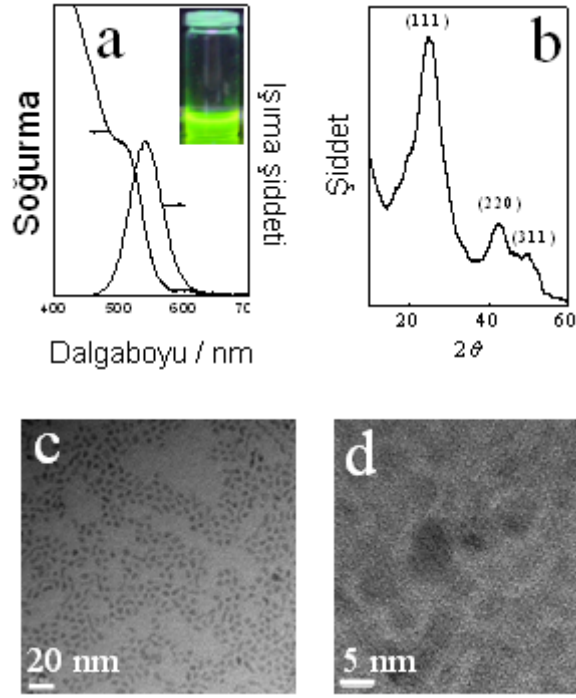
Bu yöntemle elde edilen tanecik miktarı oldukça düşüktür. Tanecik derişiminin polimer çözelti karışımındaki azlığından dolayı, elektrodokuma sonrasında elde edilen lifsi yapının optik özellikleri karakterize edilememiştir. Bu nedenle bu sistem üzerindeki çalışmalar devam etmektedir.



Şekil 3-23 a) Su içerisinde oluşturulmuş seryum oksit nanoparçacıklarının zamana karşı elde edilmiş soğurma spektrumu. Yüksek dalga boylarına kayan spektrum, su içerisinde filizlenen parçacıkların zamanla büyüdüğünü göstermektedir. b) Panel a da sunulan parçacıkların X-ışını difraktogramı. c) Elde ettiğimiz seryum oksit parçacıklarının taramalı elektron mikroskop görüntüsü. d) Parçacıkların sulu ortamda büyüklük dağılımı.

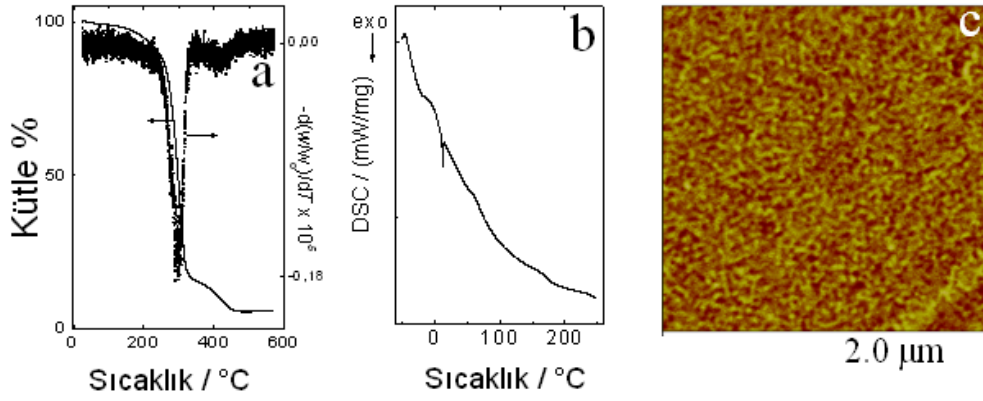
3.2.2. CdSe/PCU sistemi

Yarıiletken CdSe nanokristallerinin poli(üretan carbonat) içerisindeki ışımaya özelliği UV, fotoluminesans spektroskopisi ve X-ışını kırılım ölçümleri ile incelenmiştir. Toluene içerisinde topaklanma olmaksızın homojen bir dağılım gösteren CdSe nanotanecekleri proje danışmanı Prof. Serdar Özçelik tarafından temin edilmiştir. Şekil 3-24'te nanotaneceklerin çeşitli yapısal özellikleri gösterilmektedir. Panel a'da taneceklerin toluen içerisindeki soğurma ve ışımaya spektrumları beraber verilmiştir. Nanotaneceklerin kuantum verimi 21 % dir ve UV bölgesinde çok kuvvetli ışımaya yapmaktadır. X-ışını kırılım ölçümü sonunda gözlenen sinyallerin CdSe nin karakteristik kristal yapısını vermektedir. Panel c ve d taneceklerin geçirimli elektron mikroskop görüntüleri bulunmaktadır ve tanecek çapının hemen her örnekte 5 nm civarı olduğu açıklıkla görülmüştür.



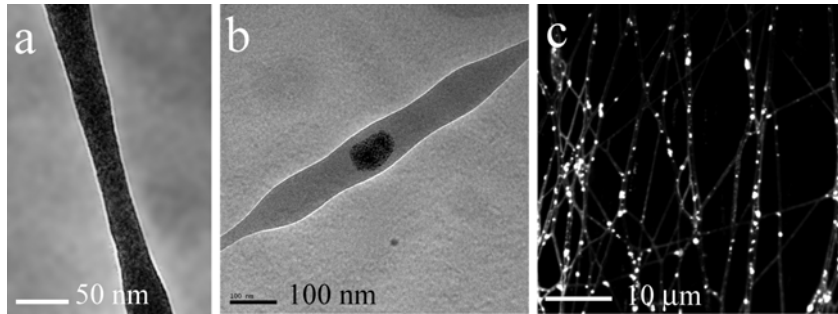
Şekil 3-24 CdSe taneciklerinin karakterizasyonu a) soğurma ve ışımaya spektrumları b) X-ışını kırılım eğrisi c) ve d) geçirimli elektron mikroskop görüntüleri.

Dimetilformamid (DMF) elektrodokuma işlemi için çok uygun bir çözügendir. Polikarbonat viskozitesi, iletkenliği ve yüzey gerilimi elektrodokuma işlemi için elverişli olan çözelti değişkenleri aralığındadır. Uretan kopolimeri, DMF içerisinde kolaylıkla çözünmektedir. PCU bir blok kopolimerdir ve bu sistemde kullanılan PCU molekülleri, sert (üretan) ve yumuşak (karbonat) bölümlerden oluşmaktadır. Zinciri oluşturan monomerlerin uyumsuzluklarından dolayı bir tür faz ayırması gözlemlenir. Oluşan bu fazların elektrodokuma işleminde lif oluşumu sırasında yönlendirler. Bu olgu hem kalorimetrik hem de mikroskopik olarak gözlemlenir. PCU/CdSe kompozit sisteminin termogravimetrik ölçümü, sistemin kütlece % 10 tanecik, kütlece % 75 üretan ve kütlece % 15 karbonat olduğunu göstermiştir. Kalorimetik ölçüm sonucunda karbonat (-21 °C) ve üretana (49 °C) ait olmak üzere iki farklı camsı geçiş sıcaklığı görülmüştür(Şekil 3-25 a ve b). AFM görüntülerinde ise faz ayrımı açık bir şekilde görülmektedir(Şekil 3-25 c).



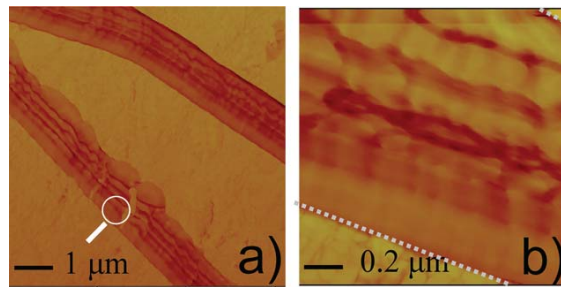
Şekil 3-25 a) PCU/CdSe taneciklerinin sıcaklığa karşı kütle kaybı grafiği b) PCU liflerinin kalorimetrik eğrisi c) PCU filminin faz AFM görüntüsü.

Önceki sistemlerde bahsi edilen elektrot tasarımı burada da kullanılmış ve hem rastgele dağılmış hem de birbirlerine paralel olarak konumlanmış yönlü lifler elde edilmiştir. İki metal levha arasında oluşan yönlü lifler, metallerin üzerinde oluşan liflere kıyasla yaklaşık 100 nm daha incedir. İki metal levha arasında liflerin daha şiddetli bir elektrik alanına maruz kaldıklarından dolayı lif çapı incelmektedir. Şekil 3-26'da kompozit liflerin geçirimli elektron mikroskop ve floresans mikroskop görüntüleri verilmiştir. Panel (a)'da, taneciklerin polimer içerisinde homojen dağıldığı görülsede, tek taneciklerin biraraya gelerek oluşturmuş oldukları topaklanmalar da seyrek de olsa görülmektedir. Panel (c)'deki görüntü floresans mikroskop tarafından alınmıştır. Burada parlak duran noktalar CdSe taneciklerini göstermektedir. Ölçek olarak taneciklerin boyutundan büyük olması, topaklanma varlığına işaret eder gibi görünse de, çözünürlüğün $0.3 \mu\text{m}$ olduğu düşünülürse 5 nm olan tek bir tanecik bile $0.3 \mu\text{m}$ görülür. Dolayısıyla, bu mikroskop resmi yapı hakkında pek güvenilir bilgi vermemektedir.

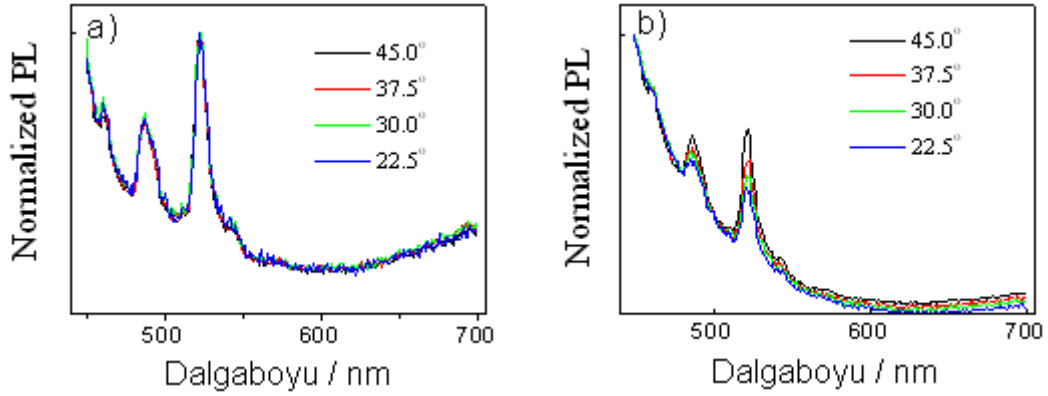


Şekil 3-26 PCU/CdSe elektrodokuma liflerinin geçirimli elektron mikroskop ve floresans mikroskop görüntüsü.

Yapı analizi, mikroskopi sonuçlarının yanısıra spektroskopi ile de zenginleştirilmiştir. Elektrodokuma esnasında polimerik sıvı yüksek elektrik alanı altında yüklenir ve çok hızlı bir şekilde topraklanmış elektrota doğru jet halinde gider. Bu sırada çözelti ciddi bir kuvvete maruz kalır. Polimer zinciri ve fazlar lif ekseninde yönelir. Şekil 3-27’de görülen AFM görüntüsünde tam da bu nedenle lif yüzeyinde oluşan yönelmeyi göstermektedir. Elektrodokuma işleminin çözelti içerisinde bulunan zincirleri de yönlendirdiği bilinmektedir. Lif üzerinde bu yönelmenin izlerini atomik kuvvet mikroskopi ile görmek mümkündür. FTIR ışığının liflere paralel olduğu durumda elde edilen ışık şiddetinin, FTIR ışığının liflere dik olduğu duruma kıyasla daha şiddetli olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç, kopolimer zincirlerinin lif ekseninde yönelmiş olduğunun açık bir kanıtıdır. Yani, ürettiğimiz lifler makroskopik anlamda yönelme gösterdiği gibi, tek bir lif içerisinde moleküllerin lif ekseninde yönelme gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu nanoyapı optik uygulamalar için son derece elverişli bir imkan sağlamaktadır. CdSe, tüm yarıiletkenler gibi UV bölgesinde bir soğurma göstermiştir. Ancak, aynı CdSe nanotaneçikler polimerik lifler içerisinde bambaşka bir karakter sergilemektedir. Şekil 3-28 panel a ve b sırasıyla rastgele dağılmış ve yönelmiş liflerin spektrumunu göstermektedir. PCU/CdSe ile hazırlanan tüm örneklerde birbirini tekrar eden keskin fotoluminesans sinyaller gözlenmiştir. (Şekil 3-28 a ve b) Dahası, liflerin yönelmiş olduğu durumda bu sinyaller açı-bağımlı bir şiddet sergilemektedirler.(Şekil 3-28 b) Literatürde, bu tür lifsi nanoyapıların buna benzer bir optik özellik gösterdiğini konu alan bir çalışma bulunmamaktadır. CdSe nanoparçacıkları elektrik alanı altında lif doğrultusunda yönelmiş kopolimerin fazlarının birine seçici davranıp o fazda bulunur. Böylelikle, lif içerisinde kırılma indisi farklı katmanlar yaratıp, ışığın bu bölgede hapsoldüğü söylenebilir(cavity effect).



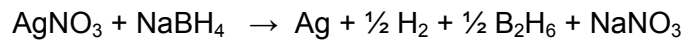
Şekil 3-27 Değişik büyütmelemlerde alınmış AFM faz görüntüsü.



Şekil 3-28 a) Rastgele dağılmış ve b) paralel olarak toplanmış liflerin fotoluminesans ışım şiddeti.

3.2.3. Ag/PVA sistemi

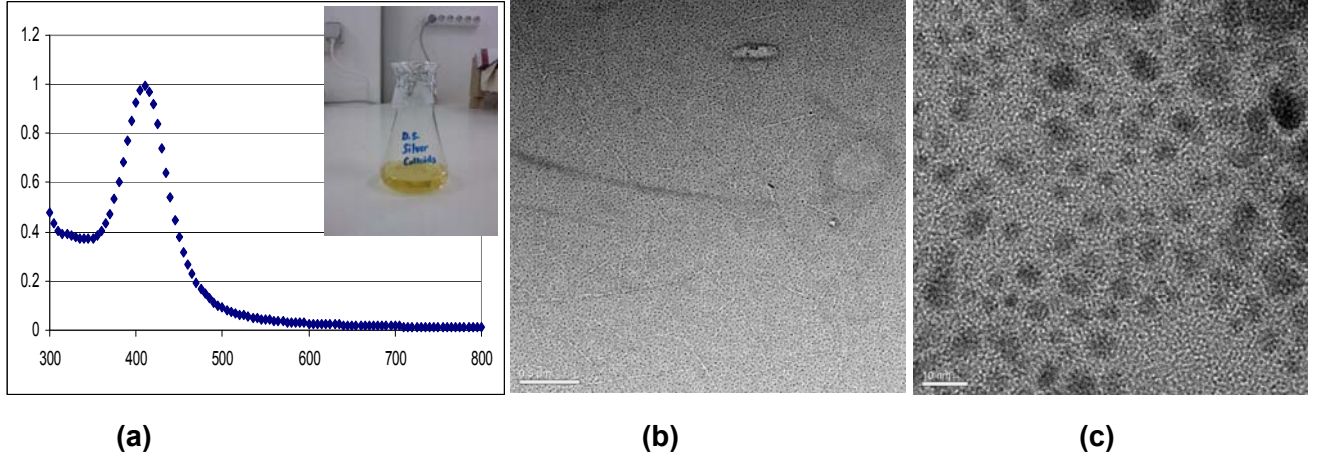
Nanometre çapına sahip gümüş parçacıkları, AgNO_3 in NaBH_4 ile gerçekleştirmiş olduğu bir redox tepkimesiyle oluşturulmuştur. Bu çökeltme tepkimesi NaBH_4 yoğun bir ortamda gerçekleştirilmektedir. Çünkü, NaBH_4 hem indirgen hem de yüzey aktif olarak rol oynamaktadır. Sentez sonucunda büyüklüğü 14 ± 2 nm olan parçacıklar elde edilmiştir. Kolloidal gümüş tanecikleri yeterli kararlılığa sahiptir. Gerekli saklama koşulları sağlanırsa örneğin ışığa ve sıcaklığa karşı muhafaza edilirse, bu parçacıklar çökeltme veya topaklanma olmaksızın 1-2 ay askıda kalmaktadır. Parçacık topaklanması dispersiyon renginin sarıdan mor'a dönmesiyle anlaşılmaktadır.



Parçacık boyutunun nanometre boyutuna inmesi malzemelerin sıradışı özellikler sergilemesine yol açar. Çünkü, malzemelerin boyutları küçüldükçe kütleli özelliklerinin yerine atomik özellikleri açığa çıkmaktadır. Çoğu zaman atomların davranışı kütleli (*bulk*) büyüklükte malzemelerin davranışına kıyasla daha üstün özellikler sergilemektedirler. Örneğin nanometre ölçeğinde metallerde, optik spektrumun görünür bölgesinde normalde gözlemlenmeyen çok kuvvetli bir soğurma bandı bulunmaktadır. Işık demeti gümüş gibi bir metalin yüzeyine çarptığında, bir miktar yansımaya birlikte, alt tabakada plasmon adı verilen başka bir çeşit ışık ve elektron karışımı ortaya çıkar. Bu sıradışı davranış iletken enerji seviyesinde bulunan elektronların kollektif osilasyonlarından kaynaklanır ve yüzey plasmon

(*surface plasmon*) olarak adlandırılır. Metal parçacıklarının topaklanma olmadıkça benzer davranışı gösterdiği ve polimerlere de görünür bölgede soğurma özelliği kazandırdığı ispatlanmıştır.

Şekil 3-29 sentezlemiş olduğumuz nanoparçacıkların UV-görünür bölgede optik aktivasyonunu ve geçirimli elektron mikroskop altındaki resmini sunmaktadır.

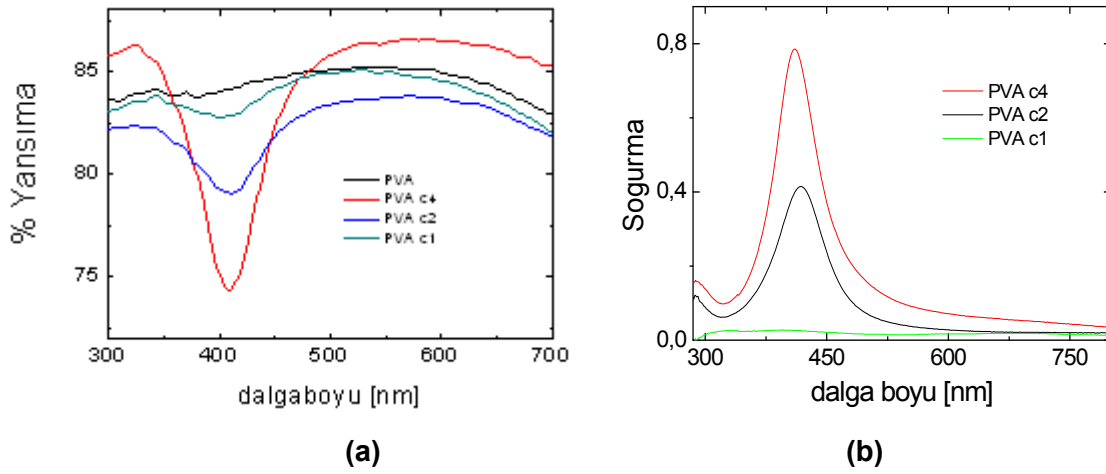


Şekil 3-29 (a) Sulu ortamda oluşturulan Ag nanoparçacıklarının soğurma spectrumu ve Ag dispersiyonunun fotoğrafı b) Parçacıkların Geçirimli Elektron Mikroskop altında genel görüntüsü c) Parçacıklarının aynı mikroskop altında yüksek çözünürlükte alınmış görüntüsü.

Ag nanotanecekleri sulu ortamda PVA çözeltisi ile karıştırılıp elektrodokuma işlemine tabii tutulmuştur. Ag tanecikleri su içerisinde son derece kararlı metal tanecikleri oluşturur. Topaklanma (aggregation) ve çökme (sedimentation) 1 hafta sonra bile görülmemektedir. Bu kararlılığın sebebi Ag tanecikleri yüzeyinde fiziksel olarak bağlanmış olan BH_4^- iyonlarının birbirlerini itmesi (elektrostatik stabilizasyon) olduğu düşünülmektedir. Yapılan ölçümlerde yüzey yükünün 28 ± 3 mV'tur. Lif içerisinde bulunan Ag tanecikleri yüzey plazmon özelliği göstermektedir. Plazmon, UV soğurma ile incelenmiş fakat soğurma sinyali görülmemiştir. Lif çapının görünür bölgenin dalga boyuna yakın olması sebebiyle lifler saçılmaya sebebiyet vermiş ve lif opak bir hal almıştır. Aranan soğurma sinyali yansıma (reflection) spektrumlarında görülmüştür. Şekil 3-30-a elektrodokuma liflerinden oluşan ince liflerin yansıma spektrumlarını göstermektedir. Ag tanecikleri su içerisinde 6 nm büyüklüğünde 386 nm de soğururken, polimerik ortamda Ag kümelenmekte ve küme çapı atomik kuvvet mikroskop sonuçlarına göre 30 nm'ye çıkmaktadır. Plasmon soğurma bandı ise 410 nm'de belirmiştir. Ag yapısının büyümesi ile soğurma bandının daha yüksek dalgalılarına kayması zaten beklenen bir gelişmedir. Ayrıca, elektrodokuma işlemi uygulanan polimer/Ag

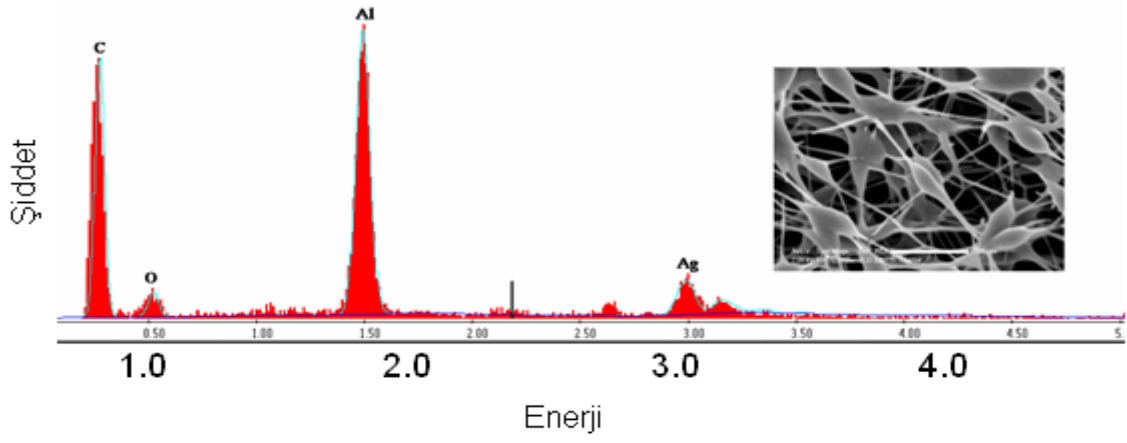
tanecik suspansiyonundan cam üzerine film dökülmüştür ve bu filmlerin soğurma spektrumu alınmıştır. (Şekil 3-30-b) Bu sonuçlarda da Ag taneciklerinin benzer dalgaboyunda (409 nm) soğurma işlemi gerçekleştirdiği saptanmıştır.

Bu kompozit sistemin ısı karakteri TGA ve DSC kullanılarak incelenmiştir. Sıcaklığa bağlı kütle grafiğinde Ag taneciklerinin varlığını termal kararlılık üzerine bir etki göstermemiştir. Kısaca, taneciklerin varlığı PVA'ya bir ısı kararlılık getirmemiştir. Ancak, PVA'nin camsı geçiş sıcaklığı farkedilir bir biçimde azalmıştır. PVA'nin geçişi 98 °C de gözlenirken, PVA/Ag yaklaşık 55°C`de gözlenmiştir.



Şekil 3-30 PVA ve Ag tanecik ile fonksiyonlandırılmış (a) elektrodokuma liflerin yansımaya (b) dökme-filmlerin soğurma spektrumları.(c1: kütlece 2 %, c2: kütlece 4 %, c4: kütlece 8 %)

PVA/Ag elektrodokuma lifler ile ilgili incelemeler taramalı elektron mikroskopisi ile devam etmiştir. Liflerden alınan enerji yayılım spektrumundan (Şekil 31), sırasıyla, karbon, oksijen, alüminyum ve gümüş sinyali alınmıştır. Karbon ve oksijen sinyali PVA varlığından, alüminyum sinyali ise liflerin tutunduğu alüminyum yüzeyden kaynaklanmaktadır. Spektrumda görülen gümüş sinyali ise oluşturulan liflerin gümüş ihtiva ettiği bilgisini vermektedir. Bu çalışma yayına hazırlanmaktadır.



Şekil 3-31 Elektrodokuma PVA/Ag lifler üzerinden alınmış Enerji Yayılım Spekrumu.

4. SONUÇ

Elektrodokuma polimerik lifler, organik ve inorganik pigmentler yüklenerek başarıyla işlevlendirilmiştir. İşlem sırasında kullanılan elektrot geometrisi değiştirilerek yönlenmiş ve rastgele dağılmış liflerin kontrollü biçimde elde edilmesi sağlanmıştır. Organik sayanın tipi boya kullanımında, dokuma çözeltisi içerisinde monomerik halde bulunan boya moleküllerinin dokuma işlemi esnasında moleküler öbeklenme gösterdiği saptanmıştır. Oluşan öbeklerin lif ekseninde yönlendiği anlaşılmıştır. Boya molekülünün kimyası öbekleme türünü belirlemektedir. Ayrıca, yönlenmiş liflerin yüksek oranda polarize ışığa gösterdiği spektroskopik yöntemlerle kanıtlanmıştır. Inorganik yarıiletken nanotaneçiklerin kullanımıyla şiddetli ışığa yapan polimerik lif demetleri elde edilmiştir. CdSe taneçiklerin bir blok kopolimer içerisinde dağıtılması taneçiklerin ışığa özelliğinde önemli bir farklılık yaratmıştır. Lifler ve/veya lif içerisinde dokuma sırasında oluşan kopolimer fazları bir tür optik boşluk yaratmış ve taneçiklerin ışığında optik girişim yaratmıştır. Bu proje sonunda elde edilen her iki orijinal bilginin optik/elektronik sanayiinde ciddi kullanım potansiyeli bulunmaktadır.

5. KAYNAKÇA

- Birkan, B., D. Gülen, et al. (2006). "Controlled formation of the two-dimensional TTBC J-aggregates in an aqueous solution." J. Phys. Chem. B **110**(22): 10805-10813.
- Birks, J. (1975). "Excimers." Reports on Progress in Physics **38**: 903.
- Demir, M., M. Gulgun, et al. (2004). "Palladium Nanoparticles by Electrospinning from Poly (acrylonitrile-co-acrylic acid)- PdCl₂ Solutions. Relations between Preparation Conditions, Particle Size, and Catalytic Activity." Macromolecules **37**(5): 1787-1792.
- Demir, M., G. Ugur, et al. (2008). "Macromol. Chem. Phys. 5/2008." Macromolecular Chemistry and Physics **209**(5): 453-454.
- Demir, M., I. Yilgor, et al. (2002). "Electrospinning of polyurethane fibers." Polymer **43**(11): 3303-3309.
- Misawa, K., H. Ono, et al. (1993). "New fabrication method for highly oriented J aggregates dispersed in polymer films." Applied Physics Letters **63**: 577.
- Mishra, A., R. Behera, et al. (2000). "Cyanines during the 1990s: a review." Chem. Rev **100**(6): 1973-2012.
- Möbius, D. (1995). "Scheibe aggregates." Advanced Materials **7**(5): 437-444.
- Muenter, A., D. Brumbaugh, et al. (1992). "Size dependence of excited-state dynamics for J-aggregates at AgBr interfaces." J. Phys. Chem **96**: 2783-2790.
- Ozcelik, S., M. Demir, et al. (2004). "Probing nanoscale domains of J-aggregates deposited on a mica surface." J. Phys. Chem. B **108**(15): 4679-4683.
- Pan, D., Q. Wang, et al. (2005). "Synthesis of extremely small CdSe and highly luminescent CdSe/CdS core-shell nanocrystals via a novel two-phase thermal approach." Advanced Materials **17**(2): 176-179.
- Stevens, B. and E. Hutton (1960). "Radiative Life-time of the Pyrene Dimer and the Possible Role of Excited Dimers in Energy Transfer Processes."
- Vanderkooi, J. and J. Callis (1974). "Pyrene. Probe of lateral diffusion in the hydrophobic region of membranes." Biochemistry **13**(19): 4000-4006.