



TEKSTİL VE MÜHENDİS
(Journal of Textiles and Engineer)

<http://www.tekstilvemuhendis.org.tr>



Silindirli Elektro Lif Çekim Yöntemi ile Nano Lif Üretimi

The Production of Nanofiber by Roller Electrospinning Method

Funda CENGİZ ÇALLIOĞLU
Süleyman Demirel Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Isparta, Türkiye

Online Erişime Açıldığı Tarih (Available online): 30 Eylül 2013 (30 September 2013)

Bu makaleye atıf yapmak için (To cite this article):

Funda CENGİZ ÇALLIOĞLU (2013): Silindirli Elektro Lif Çekim Yöntemi ile Nano Lif Üretimi, Tekstil ve Mühendis, 20: 91, 35-49.

For online version of the article: <http://dx.doi.org/10.7216/130075992013209105>



SİLİNDİRLİ ELEKTRO LİF ÇEKİM YÖNTEMİ İLE NANO LİF ÜRETİMİ

Funda CENGİZ ÇALLIOĞLU

Süleyman Demirel Üniversitesi,
Tekstil Mühendisliği Bölümü, Isparta, Türkiye

Gönderilme Tarihi / Received: 08.07.2013

Kabul Tarihi / Accepted: 23.08.2013

ÖZET: Silindirli elektro lif çekimi; doğrudan sıvı yüzeyden elektriksel kuvvetler kullanarak, yüksek hızlarda nano lif üretiminin gerçekleştirildiği oldukça yeni bir tekniktir. Bu çalışmada; silindirli elektro lif çekim yönteminin temel çalışma prensibi ve üretim parametreleri (bağımlı ve bağımsız) hakkında yeni tanımlamalar ve açıklamalar yapılmıştır. Çalışmada ayrıca, silindirli elektro lif çekim yöntemi ile üretilen nano lifler ve uygulama alanları hakkında literatürden örnekler verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Polimer, Taylor konisi, silindirli elektro lif çekim yöntemi, nano lif.

THE PRODUCTION OF NANOFIBER BY ROLLER ELECTROSPINNING METHOD

ABSTRACT: Roller electrospinning is quite a new technique which provides nanofiber production directly from liquid surface using electrical forces at high production rate. In this study, new definitions and explanations about main principle of roller electrospinning and production parameters (dependent and independent) are introduced. Also, examples from literature about nanofibers produced by roller electrospinning and application areas are given.

Keywords: Polymer, Taylor cone, roller electrospinning method, nanofiber.

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: fundacengiz@sdu.edu.tr

DOI: 10.7216/130075992013209105, www.tekstilvemuhendis.org.tr

1. GİRİŞ

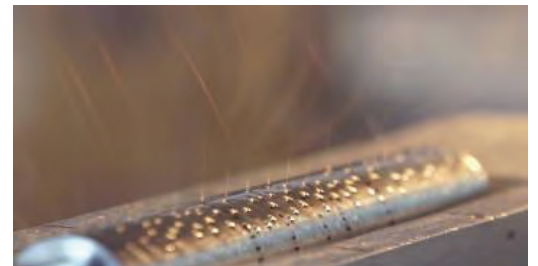
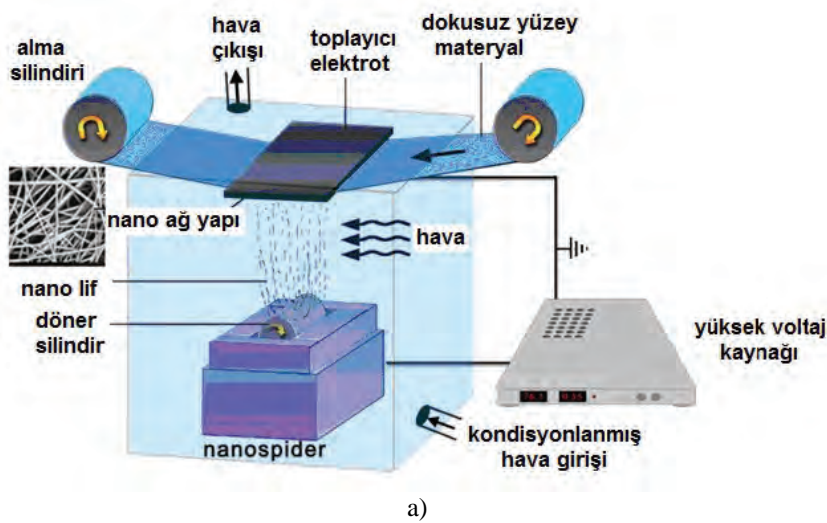
Son yıllarda, elektro lif çekim yöntemi ile elde edilen nano lif esaslı materyallere olan ilgi, üstün özelliklerinden (hacime oranla geniş yüzey alanı [1], çok küçük gözenek boyutu [2], esnek yüzey fonksiyonelliği, üstün mekanik özellikleri [3, 4]) ve yaygın uygulama alanlarından (filtrasyon [5-7], kompozit [8-10], tıbbi [11-14]) dolayı oldukça artmıştır. Dolayısıyla nano lifler ve nano lif esaslı materyaller hem ar-ge çalışmalarında hem de sanayide gittikçe popüler ve önemli olmaktadır.

Nano lif üretiminde kullanılan en yaygın yöntem elektro lif çekim yöntemi olup, elektrostatik kuvvetler yardımı ile nano lif üretiminde temel olarak iğneli [15-23] ve iğnesiz olmak üzere iki farklı elektro lif çekim yöntemi mevcuttur. İğneli elektro lif çekim yönteminde karşılaşılan bazı problemleri (iğne tıkanması, düşük üretim hızı vb.) gidermek için çeşitli iğnesiz elektro lif çekim teknikleri [24-32] geliştirilmiştir. En yaygın iğnesiz elektro lif çekim yöntemlerinden olan silindirli yöntem Jirsak ve arkadaşları tarafından 2005'te geliştirilmiştir [24]. Bu yöntem, Nanospider ismi altında Elmarco firması tarafından ticarileştirilerek seri halde nano lif esaslı yüzey üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Nanospider cihazının son modellerinde nano lif üretim hızı; üretim genişliği 1 metreden fazla olmak üzere dakikada 60 metreye kadar çıkabilmektedir [33].

Silindirli elektro lif çekimi oldukça yeni bir teknik olduğu için bu yöntem ile ilgili üretim parametreleri literatürde henüz tam anlamıyla tanımlanamamıştır. Bu çalışmada, silindirli elektro lif çekim tekniğinin çalışma prensibi ve üretim parametrelerini tanımlayan bağımlı ve bağımsız parametreler hakkında detaylı bilgiler verilmiştir. Çalışmada ayrıca, silindirli elektro lif çekim yöntemi ile nano lif eldesine yönelik yapılan çalışmalardan bahsedilerek, bu yöntem ile elde edilen nano lif esaslı yüzeylerin uygulama alanları ile ilgili de detaylı bilgiler verilmiştir.

2. SİLİNDİRLİ ELEKTRO LİF ÇEKİM YÖNTEMİ

Bu yöntem, oldukça yeni bir teknik olup, Liberec Teknik Üniversitesi'nden Jirsak ve arkadaşları tarafından 2005 yılında geliştirilerek patenti alınmıştır [24]. Daha sonra ise Elmarco firması tarafından Nanospider ismi altında ticarileştirilerek seri üretimi gerçekleştirilmiştir. Silindirli elektro lif çekim yöntemi iğnesiz yöntemlerden olup, doğrudan çözelti yüzeyinden elektriksel kuvvetler yardımı ile nano lif üretimini gerçekleştirebilmektedir. İğnesiz elektro lif çekim yönteminin fiziksel prensipleri ile ilgili teorik çalışmalar ise Lukas ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [34, 35]. Silindirli elektro lif çekim yöntemi ile nano lif üretimine yönelik hala çeşitli teoriler bulunmaktadır. Çünkü bu yöntemin fiziksel prensiplerini detaylı bir şekilde anlamak zordur. Şekil 1'de bu yöntemin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1. a) Silindirli elektro lif çekim yönteminin şematik gösterimi [36] b) Lif çekimi esnasında silindir yüzeyinde oluşan Taylor konileri [37].

Silindirli elektro lif çekim yöntemi temel olarak iki elektrottan oluşmaktadır. Üstte metal bir levhadan oluşan toplayıcı elektrot bulunmakta ve aşağıdan yukarıya doğru nano lif üretimi gerçekleştirilmektedir. Altta elektrot, doğrudan polimer çözeltiden lif çekimi gerçekleştirebilen belirli bir hızda dönen silindirden oluşmaktadır (Şekil 1). Hazırlanan polimer çözelti, polipropilen bir tank içerisine doldurulur ve döner silindirin alt kısmı çözelti banyosuna kısmen daldırılmış bir şekilde yerleştirilir. Silindir döndükçe, yüzeyini ince bir tabaka halinde polimer çözelti kaplamaktadır. Yüksek voltajlı güç kaynağının bir ucu dönen silindire, diğer ucu ise toplayıcı elektrotta bağlanmış durumdadır. Böylece toplayıcı elektrot ile silindir arasında elektriksel alan oluşur. Elektriksel alan oluşturulduktan sonra belirli bir hızda dönen silindirin üst kısmında aynı anda çok sayıda Taylor konileri [38] ve dolayısıyla çözelti jetleri oluşur. Bu durum; yöntemi endüstriyel olarak önemli kılmaktadır (Şekil 1b). Silindir yüzeyinde Taylor konilerinin oluşumu teorik olarak Lukas ve arkadaşları tarafından tanımlanmıştır [34]. Polimer çözeltinin lif çekilebilirliği, nispeten sabit jet oluşturabilme özelliğine bağlıdır. Eğer jet Rayleigh kararsızlığından dolayı kırılırsa, Taylor konilerinin ömrü çok kısa olur ve lif çekimi gerçekleşmez [39]. İşlem esnasında çözücü buharlaştıkça, polimer çözeltiden oluşan jetler toplayıcı elektrotta doğru gider ve katı nano lifler elde edilir. Bu yöntemde toplayıcı elektrot da belirli bir hızda hareket etmektedir.

Silindirli elektro lif çekim yöntemi ile nano lif üretimi gerçekleştirilirken optimum işlem parametrelerinin (voltaj, elektrotlar arası mesafe, silindir hızı, ortam rutubeti ve sıcaklığı vb.) belirlenmesi ve sabitlenmesi; gerek lif çekim performansı, gerekse de lif özellikleri bakımından büyük önem taşımaktadır. Üretilen nano lifler, toplayıcı elektrot yüzeyinde bulunan ve sabit bir hızda hareket eden polipropilen antistatik spunbond dokusuz yüzeyden oluşan destekleyici materyal üzerinde toplanır.

3. SİLİNDİRLİ ELEKTRO LİF ÇEKİMİNDE ÜRETİM PARAMETRELERİ

Silindirli elektro lif çekim yönteminde üretim parametreleri iki gruba ayrılmaktadır:

- Bağımsız parametreler
- Bağımlı parametreler

3.1. Bağımsız Parametreler

Silindirli elektro lif çekim işleminde bağımsız parametreler; çözelti ve işlem parametrelerinden oluşmaktadır.

Çözelti parametreleri; polimer konsantrasyonu, çözücü tipi, katkı maddeleri (tuz, yüzey aktif madde gibi), iletkenlik, yüzey gerilimi, reolojik özellikler vb.'dir. İşlem parametreleri ise, uygulanan voltaj miktarı, döner silindir ve toplayıcı elektrot arasındaki mesafe, silindir hızı, toplayıcı elektrot tipi, çekme silindiri hızı ve çevresel parametrelerdir (nem, sıcaklık vb.).

3.1.1. Çözelti Parametreleri

Çözelti parametreleri; polimer ve çözücü tipleri, tuz ve yüzey aktif madde gibi katkı maddeleri, polimer konsantrasyonu (%), katkı maddesi konsantrasyonu (%), polimer molekül ağırlığı (g/mol), çözelti iletkenliği (mS/cm), çözelti yüzey gerilimi (mN/m) ve çözelti viskozitesinden (Pas) oluşmaktadır.

Silindirli elektro lif çekim yöntemi ile nano lif üretiminde çözelti parametreleri oldukça önemlidir. Literatürden de bilindiği gibi çözelti parametreleri gerek lif çekim işleminde gerekse lif özelliklerinde önemli bir rol oynamaktadır. Cengiz ve Jirsak tarafından gerçekleştirilen çalışmada, tetraetilamonyumbromid (TEAB) tuzunun çözelti iletkenliği, viskozite, lif çekim performansı, lif çapı ve lif morfolojisinde önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir [40]. Çalışmada özellikle TEAB tuz konsantrasyonunun silindirli elektro lif çekim yöntemi ile poliüretan nano lif üretiminde lif çekim performansı üzerinde önemli derecede etkiliği olduğu vurgulanmıştır [40]. Ayrıca diğer bir çalışmada, PVA çözelti konsantrasyonunun herhangi bir etkisi yok iken molekül ağırlığının lif çekim performansı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Bu durum aksine, polimer konsantrasyonu arttıkça lif çekim performansının arttığı belirlenmiştir. Bu çalışmada ayrıca lif çekilemeyen polimer ile lif çekilebilen polimer çözeltilerin reolojik davranışları arasında önemli farklılıklar olduğu gözlenmiştir [39]. Bir başka çalışmada ise çok az miktarda sodyum klorid (NaCl) tuzu ilavesinin PVA çözeltisinin davranışını ve lif çekim performansını önemli derecede değiştirdiği gözlenmiştir [41]. Dao tarafından gerçekleştirilen çalışmada silindirli elektro lif çekim yöntemi ile PVA nano lif üretimi ile ilgili oldukça önemli sonuçlar bulunmuştur. PVA polimeri molekül ağırlığı ve çözelti konsantrasyonu, lif çekim performansı ve lif çapı üzerinde önemli bir etkiye sahip olup, çözücü kalitesi de sıvı çözeltideki makromoleküllerin şekli üzerinde önemli etkilere sahiptir. Çözücü kalitesi düşük olduğu zaman, başlangıç viskozitesi de düşük olmaktadır. Konsantre çözeltilerde ise durum tam tersidir. Polimer çözeltinin yapısındaki değişim, daha yüksek

kompleks modül ve elastik komponent değerinde azalmaya sebep olmaktadır ki bu durum da lif çekim performansını artırmaktadır. Çalışmada ayrıca, viskozite, viskoz modülü ve elastik modül gibi reolojik özellikler ve çözeltinin lif çekilebilirliği arasındaki ilişkiler incelenmiştir. Eğer elastik komponent çok yüksek ise o polimer çözeltinin lif çekilebilirliği bulunmamaktadır. Diğer çözelti özelliklerinden iletkenlik ise lif çekim performansı ve Taylor konisi sayısını önemli ölçüde etkilemektedir ki iletkenlik artışı ile bu parametreler azalmaktadır [42].

3.1.2. İşlem Parametreleri

Voltaj

Yüksek voltaj kaynağı elektro lif çekim yönteminin temelini oluşturmakla birlikte, silindri elektro lif çekim işleminde voltaj kaynağının bir ucu lif çekim silindirine diğer ucu ise toplayıcı elektrotla bağlıdır. Silindri elektro lif çekim işleminde, oldukça geniş yüklü alan söz konusudur. Bu durum da çok düşük alan mukavemetine sebep olmaktadır. Bu sebepten; iğneli yöntemle kıyasla oldukça yüksek miktarlarda voltaj uygulanmaktadır [42]. Şimdiye kadar silindri elektro lif çekim yöntemi ile yapılan çalışmalarda farklı voltaj değerleri uygulanmıştır (örneğin; 60 kV [39, 42], 81.2 kV [40], 76.1 kV [43], 80 kV [43, 44]).

Lif çekim silindiri ve toplayıcı elektrot arasındaki mesafe

Silindir ile toplayıcı elektrot arasındaki mesafe, lif çekim alanını belirler ve bazı lif çekim işlemlerinde örneğin, uzama, buharlaşma vb. meydana gelir. Uygulanan voltaja

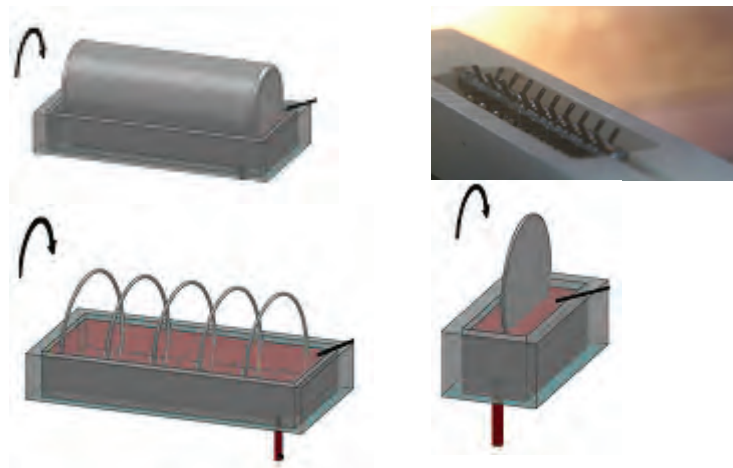
benzer bir şekilde, bu mesafe lif çekim boşluğunun alan mukavemetini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu durum aynı zamanda lif çekim işlemi boyunca oluşan Taylor konisi sayılarını da belirlemektedir [42]. Elektrotlar arası mesafe aynı zamanda polimer tipi ve çözelti özelliklerine de bağlıdır. Örneğin; PU çözeltiler için, 11-17,5 [43] cm; PVA için 11-12 cm [39, 42]; PVB için 18 cm [44], gibi.

Silindir hızı

Silindir hızı, tanktan alınan çözelti miktarını belirler ve lif çekim alanını sağlar. Aynı zamanda, silindir yüzeyinde çözelti tabakası kalınlığı ile de ilişkilidir. Bu kalınlık, polimer çözeltinin viskozitesine ve sıcaklığa bağlıdır. Fakat normalde eşit koşullarda, silindir hızı arttığında çözelti tabaka kalınlığı artar ve lif çekimi için daha fazla miktarda çözelti sağlar. Bu parametre, çözelti jet sayısını ve jet ömrünü de etkilemektedir. Cengiz ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, silindir hızı artışı ile lif çapının arttığı ve daha fazla miktarda nano lif elde edildiği bulunmuştur [45]. Genellikle şimdiye kadar yapılan çalışmalarda; silindir hızı 3,2 rpm [39, 40], 2 rpm [43], 2,2 rpm [43], 4 rpm [42] and 3 rpm [44] uygulanmıştır.

Lif çekim silindiri geometrisi ve tipi, toplayıcı elektrot

Silindri elektro lif çekimi oldukça yeni bir teknik olduğu için şimdiye kadar yapılan çalışmalarda genel olarak düz bir lif çekim silindiri ve toplayıcı elektrot kullanılmıştır. Fakat son yıllarda yapılan çalışmalarda, düz, iğneli, boncuklu zincir, döner disk, spiral halka vb. (Şekil 2) gibi farklı lif çekim silindiri geometrileri kullanılarak nano lif üretimi gerçekleştirilmiştir [46].



Şekil 2. Farklı lif çekim silindiri geometrileri [46].

Yapılan bir çalışmada; çeşitli lif çekim elektrot tipleri (örn., 2-3 mm genişlikte dişli düz silindir) geliştirilmiş ve test edilmiştir. Elde edilen sonuçlarda, lif çekim elektrot tipinin elektro lif çekim işlemi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca yüzey alanı fazla olduğu için düz silindir kullanıldığında elde edilen nano ağ yapısındaki lif yoğunluğunun çok daha fazla olduğu gözlenmiştir. 2 mm genişlikte dişli düz lif çekim silindiri kullanıldığında daha yüksek voltaj uygulamak mümkündür. Lif çekim elektrotu şeklinin lif çapına etkisi olmadığı, sadece elde edilen nano ağ yapı üzerinde etkili olduğu gözlenmiştir [47]. Bir başka çalışmada ise, iğnesiz elektro lif çekiminde spiral tel halka lif çekim elektrotu olarak kullanılmıştır. Halka uzunluğu, çapı, spiral mesafe ve tel çapı gibi halka boyutlarının lif üretim hızı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu fakat lif çapı üzerinde çok az bir etkisinin olduğu gözlenmiştir. Halka uzunluğu ve çapının üretim hızını artırdığı belirlenmiştir [32].

Silindirli elektro lif çekim tekniğinde temel olarak toplayıcı elektrot, düz metal bir dikdörtgenden oluşmaktadır. Ve bu metal dikdörtgen levha boyunca hareket eden, üretilen nano liflerin üzerinde toplandığı genellikle dokusuz yüzeyden oluşan destekleyici materyal kumaş bulunmaktadır. Yapılan bir çalışmada, silindirli elektro lif çekim yöntemi ile polivinil alkol (PVA) nano lif üretiminde; silindirik ve topraklanmış tel elektrot gibi toplayıcı elektrotlar kullanılmıştır. Elektrotlar arası mesafenin 40 mm olarak ayarlandığı bu çalışmanın sonucunda, elde edilen PVA nano lif yapı ile topraklanmış elektrot tipi arasında bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Daha ince bir toplayıcı elektrot kullanıldığında daha seyrek bir nano ağ yapısı elde edilmiştir. Diğer yandan, lif çapının toplayıcı elektrot tipine önemli ölçüde bağlı olmadığı, çok sayıdaki ince liflerin silindirik toplayıcı elektrot kullanılmasıyla elde edildiği belirlenmiştir [48].

Destekleyici materyal

Silindirli elektro lif çekim yönteminde, üretilen nano lifler genellikle antistatik polipropilen dokusuz yüzey materyal üzerinde toplanmaktadır [39, 40, 44]. Farklı destekleyici materyallerin lif çekim işlemi ve lif özellikleri üzerindeki etkileri üzerine bazı çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Silindirli elektro lif çekim yönteminde, destekleyici materyal tipinin lif morfolojisi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Yapılan bir çalışmada; lif çapı, üniformite ve lif olmayan alan gibi lif özellikleri bakımından en avantajlı

materyalin süprem örme kumaş ve antistatik polipropilen dokusuz yüzey olduğu tespit edilmiştir. Öte yandan karbon dokuma, siyah kağıt ve lakost örme kumaşların üzerinde nano lif toplamanın uygun olmadığı da gözlenmiştir [49]. Polipropilen spunbond destekleyici materyalin dezavantajı ise termal stabilitesinin sınırlı olmasıdır [50]. Diğer bir çalışmada ise destekleyici materyalin geçiş hızının poliamid 6.6 (PA) nano liflerin ortalama lif çapına etkisinin önemli seviyede olmadığı fakat destekleyici materyal hızı azaldıkça daha yapışkan liflerin oluştuğu belirlenmiştir [51].

Çekme silindiri hızı

Silindirli elektro lif çekim tekniğinde lif çekim işlemi esnasında, liflerin üzerinde toplandığı toplayıcı elektrot üzerindeki dokusuz yüzey materyal, lif çekim alanı boyunca hareket eder. Bu dokusuz yüzey materyalin hızı (m/dk), toplanan nano lif tabakanın ağırlığını etkilediği gibi aynı zamanda lif olmayan alan gibi nano lif membranın kalitesini de etkilemektedir [42]. Genel olarak yapılan çalışmalarda; çekme silindirinin hızı 12 cm/dk [40], 20 cm/dk [39] ve 10 cm/dk [43, 44] olarak ayarlanmıştır.

Çevresel parametreler (bağıl nem (%), sıcaklık (°C))

Nisbi rutubet ve sıcaklık gibi çevresel parametreler, silindirli elektro lif çekim işlemi üzerinde önemli ölçüde etkilemektedir. Lif çekiminin gerçekleştirildiği ortam rutubeti, lif çekim performansı, lif çapı ve nano yüzey özellikleri üzerinde önemli etkilere sahiptir. Nisbi rutubet ve sıcaklık değerleri, polimer tipine göre değişmektedir. Örneğin; en iyi lif çapı, çap üniformitesi ve yüzey morfolojisi bakımından ideal bir poliüretan nano ağ yapı elde etmek için gerekli nisbi rutubet değeri % 27'dir [52]. Yine Dao ve Jirsak tarafından gerçekleştirilen çalışmada, silindirli elektro lif çekim yöntemi ile PVA nano lif üretiminde ortam sıcaklığı ve rutubetinin lif özellikleri ve işlem üzerindeki etkileri incelenmiştir. Yapılan çalışmada, lif çekim performansı ve lif çapının sıcaklığa bağlı olduğu ve sıcaklık arttıkça lif çekim performansı ve lif çapının azaldığı belirlenmiştir. Nano ağ yapısındaki lif olmayan alan miktarının ise ortam rutubetine bağlı olduğu, rutubet arttıkça lif olmayan alanın da arttığı gözlenmiştir [53].

3.2. Bağımlı Parametreler

Silindirli elektro lif çekim tekniğinde bağımlı parametreler; Taylor konisi sayısı, çözelti jet ömrü, lif çekim per-

formansı, tek bir Taylor konisi için lif çekim performansı, lif çapı, çap dağılımı ve lif olmayan alan yüzdesidir.

3.2.1. Taylor konisi yoğunluğu (TKY)

Silindirli elektro lif çekim tekniğinde lif çekimi esnasında silindir üzerinde çok sayıda Taylor konileri oluşmaktadır. Bu Taylor konileri, lif çekim işlemi süresince kamera ile kayda alınır ve daha sonra kamera görüntülerinden birim alandaki (m^2) Taylor konisi sayısı (TKS) hesaplanır [42]. Şekil 3'de lif çekim işlemi esnasında silindir yüzeyinde oluşan Taylor konilerinin görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3. Lif çekim işlemi esnasında silindir yüzeyinde oluşan Taylor konileri [36].

Silindirli elektro lif çekim işleminde çözelti jet sayısı önemli bir parametre olup, çözelti özellikleri, elektriksel alan mukavemeti, lif çekim performansı ve ortalama jet ömrü ile ilişkilidir. Kayıt görüntülerinden; silindir yüzeyindeki Taylor konileri sayılır ve daha sonra 1 no'lu eşitlikte verilen denklemden birim alandaki Taylor konisi sayıları (Taylor konisi/ m^2) hesaplanır:

$$\text{Taylor Konisi Yoğunluğu} = \frac{TKS}{A} [m^{-2}] \quad (1)$$

1 no'lu denklemdeki A, lif çekim yüzeyindeki birim alanı göstermektedir. Birim alan, yaklaşık olarak lif çekim silindirinin toplam yüzeyinin üçte birine eşittir (denklem 2).

$$A = \frac{1}{3} \times \pi \times D \times l [m^2] \quad (2)$$

2 no'lu denklemdeki D, silindir çapı [m] olup, l silindir uzunluğunu [m] göstermektedir [40].

Birim alandaki Taylor konisi sayısı ile lif çekim performansı arasında doğrudan bir ilişki bulunmaktadır. Lif çekim işlemi esnasında silindir yüzeyinde oluşan Taylor konisi sayısı arttıkça daha fazla sayıda jet oluşacak ve dolayısıyla da lif çekim performansı da artacaktır. Ayrıca yapılan bir çalışma sonucunda Taylor konisi sayısı ile polimer ve tuz konsantrasyonu arasında da doğrudan bir ilişki olduğu belirlenmiştir [36].

3.2.2. Çözelti jet ömrü

Jet ömrü, jetin ortaya çıkması ile kaybolması arasındaki süre olarak tanımlanabilmektedir. Silindirli elektro lif çekim tekniğinde, lif çekim işlemi esnasında çok sayıda jet oluşur ve her bir jetin ömrü diğerinden farklıdır. Jet ömrü; polimer çözeltisine, jetin silindir üzerindeki pozisyonuna, çevresel koşullara (sıcaklık ve nem) ve jet sayısı gibi parametrelere bağlıdır. Jet ömrü, lif çekim işlemi esnasında farklı pozisyonlarda bulunan farklı jetlerin ortalama ömrünün hesaplanması ile belirlenmektedir [42]. Çözelti jet ömrünün hesaplanması ile ilgili ilk çalışmalar Yalçınkaya tarafından gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada, jet ömrü ile Taylor koni sayısı arasında önemli bir ilişki olduğu ve Taylor koni sayısı arttıkça jet ömrünün azaldığı belirlenmiştir [54].

3.2.3. Lif çekim performansı (LÇP)

Lif çekim performansı (LÇP) veya polimer verimliliği, bir metre uzunluğundaki silindirden bir dakikada üretilen nano lif materyalin gram cinsinden miktarıdır (gram/dk/m). Lif çekim performansı, silindirli elektro lif çekim tekniğindeki en önemli parametrelerden biridir. Lif çekim performansı, aşağıda verilen denklemden hesaplanmaktadır [36]:

$$LÇP = \frac{V \times W \times M}{l} [g / dk / m] \quad (3)$$

LÇP = lif çekim performansı (g/dk/m)

V = çekme silindiri hızı (m/dk)

W = dokusuz yüzey üzerinde toplanan nano ağ yapının genişliği (m)

M = nano ağ materyalin birim alandaki ağırlığı (g/m^2)

l = lif çekim silindiri uzunluğu (m)

3.2.4. Bir Taylor konisi için lif çekim performansı (LÇP/TK)

Bir Taylor konisine ait lif çekim performansı değeri (LÇP/TK) [g/saat], lif çekim işlemi esnasında oluşan bir jetin lif oluşturabilme yeteneğidir. Bu değer, 60 dakikada bir Taylor konisi boyunca geçen polimer miktarı ile belirlenebilmektedir ve aşağıda verilen 3 no'lu formülden hesaplanabilmektedir [36]:

$$LÇP/TK = \frac{LÇP \times 60}{TKS} = \frac{LÇP}{(TKS/m^2) \times A} = \frac{180 \times LÇP}{\pi \times D \times (TKS/m^2)} \quad (4)$$

3.2.5. Lif Çapı

Nano lif esaslı yüzeylerin kalitesini değerlendirmede lif çapı önemli bir parametredir. Nano lif özellikleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak analiz edilmektedir. SEM resimlerinden; lif çapı, çap üniformitesi ve lif olmayan alan yüzdesi gibi özellikler Lucia 32G gibi görüntü analiz programları ile hesaplanabilmektedir. Ortalama lif çapı, her bir numuneden 200 ayrı lif çapı değeri hesaplanarak belirlenmektedir. Lif çapını hesaplamada kullanılan formül aşağıda verilmiştir [40]:

$$A_n = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad (\text{sayıca ortalama}) \quad (5)$$

d_i = lif çapı

n_i = lif sayısı

Yapılan çalışmalarda genellikle lif çapı hesaplamalarında her bir numuneden en az 100 ayrı ölçüm yapılarak ortalama lif çapı değerleri hesaplanmaktadır.

3.2.6. Lif çapı dağılımı

Lif çapı üniformite katsayısı (LÇÜK); ağırlıkça ortalama değerinin sayıca ortalama değerine oranı ile hesaplanmaktadır. Sayıca ortalama değerinin hesaplanması, matematikte aritmetik ortalama olarak kullanılmaktadır (formül 5). Üniformite katsayısını hesaplamada kullanı-

lan yöntem, makromolekül kimyasında kullanılan mol kütle dağılım prensibi ile aynıdır. Sayıca ve ağırlıkça ortalama değerleri sırasıyla aşağıda verilen 5 ve 6 no'lu denklemler ile hesaplanmaktadır [40]:

d_i = lif çapı

n_i = lif sayısı

$$A_n = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad (\text{sayıca ortalama}) \quad (5)$$

$$A_w = \frac{\sum n_i d_i^2}{\sum n_i d_i} \quad (\text{ağırlıkça ortalama}) \quad (6)$$

Lif çapı üniformite katsayısı, 7 no'lu formül ile hesaplanır ve üniform lif eldesi için bu değer mümkün olduğunca 1'e yakın olması gerekmektedir.

$$LÇÜK = \frac{A_w}{A_n} \quad (7)$$

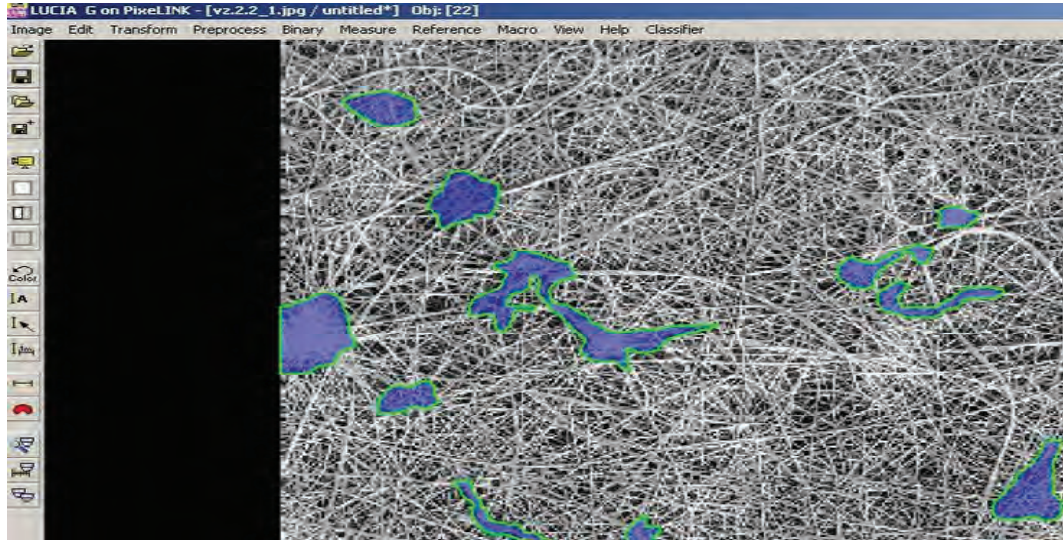
3.2.7. Lif Olmayan Alan Yüzdesi (LOA)

Silindri elektro lif çekim işlemi esnasında, liflerin yanı sıra bazı lif olmayan partiküller de oluşabilmektedir. Lif olmayan alan (LOA) yüzdesi, lif çekim işleminin kalitesini göstermektedir ve SEM resimlerinden lif olmayan alan yüzdesi belirlenebilmektedir. Lif olmayan alan yüzdesi nano ağ yapının toplam alan değerinin lif olmayan alan miktarına oranı ile hesaplanmaktadır [42]. Hesaplamada kullanılan formül aşağıda verilmiştir:

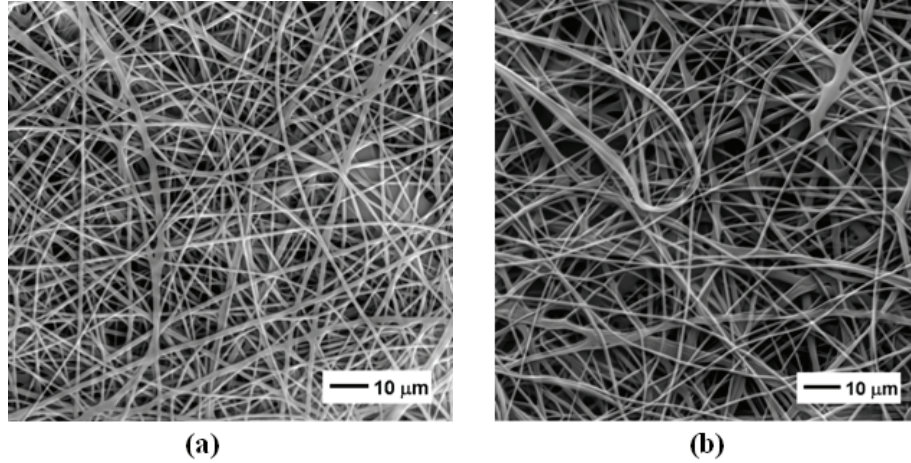
$$LOA = [\text{lif olmayan alan} / \text{nano ağ toplam alanı}] * 100 \quad (8)$$

Lif olmayan alan yüzdesini hesaplamak için SEM görüntüleri ve görüntü analiz programları kullanılmaktadır (Şekil 4).

Eğer lif olmayan alan yüzdesi yüksek ise, bu durum o çözeltinin lif çekilebilirliğinin düşük olduğunu ve dolayısıyla lif kalitesinin de düşük olduğunu göstermektedir.



Şekil 4. Lif olmayan alan ölçümü [42]



Şekil 5. PVA nano liflere ait SEM resimleri (10.000x) (a) % 12 PVA (80.000 g/mol), (b) % 9 PVA (150.000 g/mol) [39].

4. SİLİNDİRLİ ELEKTRO LİF ÇEKİM YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN NANO LİFLER VE UYGULAMA ALANLARI

Elektro lif çekim yöntemi ile polimerik nano lif üretimine yönelik literatürde birçok çalışma bulunmaktadır [55-64]. Fakat bu çalışmaların çok büyük bir kısmı laboratuvar tipi iğneli elektro lif çekim yöntemi ile gerçekleştirilmiş olup, düşük üretim hızından dolayı seri üretime uygun değildir. Silindri elektro lif çekim yöntemi ise endüstriyel düzeyde seri halde nano lif üretimini sağlayabilmektedir. Bugüne kadar silindri elektro lif çekim yöntemi ile nano lif üretimine yönelik polivinil alkol [42], poliüretan (PU) [43], poliamik asit (PAA) [50] ve polivinil bütiral (PVB) [65], gibi sadece birkaç polimerden bilimsel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

4.1. Silindri Elektro Lif Çekim Yöntemi ile Üretilen Nano Lifler

Filtrasyon [66], ses yalıtımı [67] ve doku mühendisliği [68] gibi birçok kullanım alanına sahip olan polivinil alkol, elektro lif çekim yöntemi ile nano lif üretiminde kullanılan en yaygın polimerlerden biridir. Silindri elektro lif çekim yöntemi ile PVA nano lif üretimine yönelik ilk çalışmalar Cengiz ve arkadaşları tarafından 2010'da gerçekleştirilmiştir [39]. Şekil 5'de silindri elektro lif çekim yöntemi ile üretilen PVA nano liflere ait SEM görüntüleri yer almaktadır.

Çalışmada, PVA polimer molekül ağırlığı, çözelti konsantrasyonu, elektrik iletkenliği, yüzey gerilimi ve reolojik özelliklerinin; lif çekim performansı, işlem performansı ve lif özellikleri (çap, çap dağılımı, lif

olmayan alan vb.) üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çalışmada kullanılan polimerlerden birisi lif çekilemeyen diğer ikisi ise lif çekilebilir özelliklere sahiptir. Deneysel sonuçlardan lif çekilebilir çözeltiler ile lif çekilemeyen çözelti arasında reolojik özellikler bakımından önemli farklılıklar olduğu gözlenmiştir. Çözelti iletkenliği ve yüzey geriliminin ise lif çekim performansı ve lif çapını önemli derecede etkilemediği belirlenmiştir. Molekül ağırlığı, lif çekim performansı üzerinde önemli bir etkiye sahip iken çözelti konsantrasyonu değildir [39]. Bu çalışmadan sonra Dao, PVA polimer çözeltisinin reolojik özelliklerinin silindirli elektro lif çekim işlemi üzerindeki etkilerini incelemiştir. Silindirli elektro lif çekim tekniğinde bağımlı ve bağımsız parametreleri ölçmede kullanılan metotlar ilk kez bu çalışmada verilmiştir. Aynı zamanda iğneli ve silindirli elektro lif çekim tekniklerinin mekanizmaları arasındaki farklılıklar da tanımlanmıştır [42].

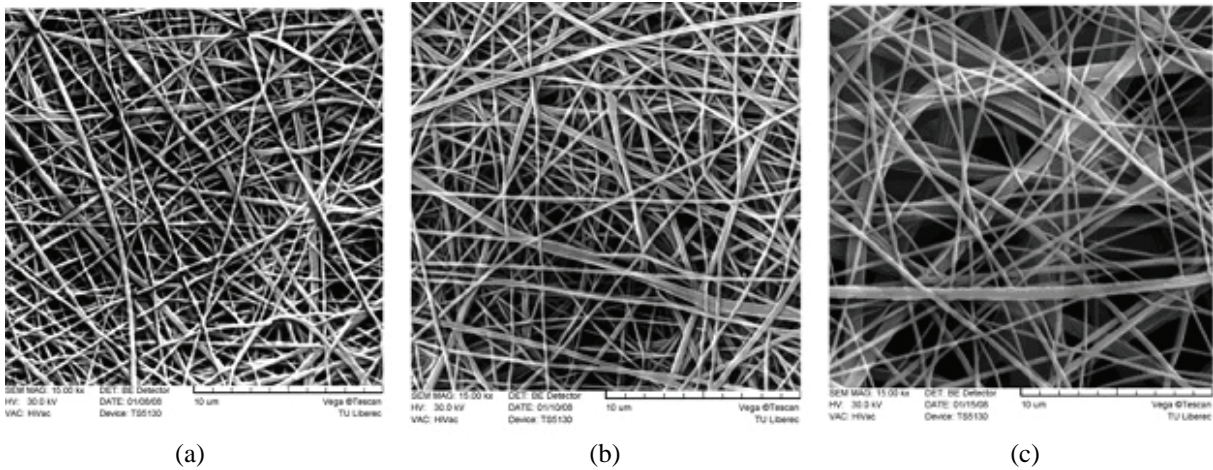
Diğer önemli polimerlerden olan PU esaslı nano lifler; biyo-medikal, [69], filtrasyon [70], koruyucu tekstiller [71, 72], kompozitler [73], sensör-aktüatör [74] ve yara iyileştirme materyali [75] gibi oldukça geniş ve önemli uygulama alanlarına sahiptir. Cengiz ve Jirsak tarafından gerçekleştirilen çalışmada, tetra etil amonyum bromid (TEAB) tuzunun silindirli elektro lif çekim yöntemi ile PU nano lif üretimi üzerine etkisi incelenmiştir [40]. Farklı konsantrasyonlarda TEAB tuzu içeren PU nano liflere ait SEM görüntüleri Şekil 6'da verilmiştir.

Elde edilen sonuçlardan, TEAB tuzunun çözelti iletkenliği, viskozitesi, lif çekim performansı ve lif özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir [40].

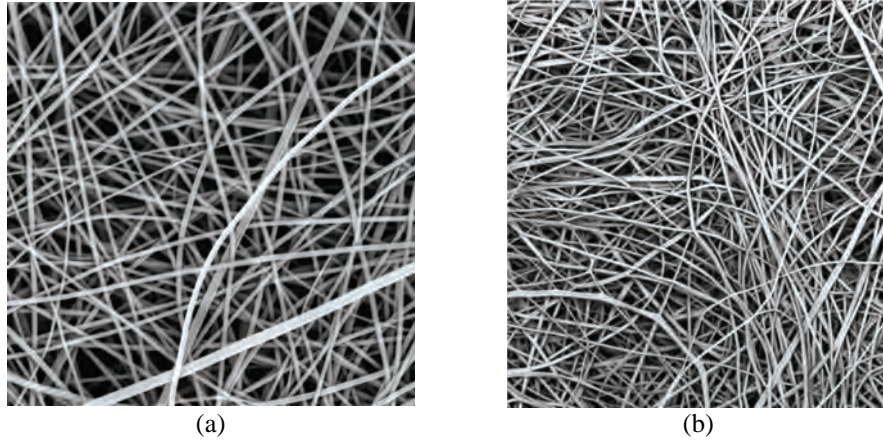
Bir başka çalışmada, silindirli elektro lif çekim yöntemi ile PU nano lif üretiminde bağımlı ve bağımsız parametreler arasındaki ilişkiler incelenmiştir [36]. Deneysel sonuçlara göre bağımlı ve bağımsız parametreler arasında önemli ilişkiler olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada ayrıca silindirli elektro lif çekim tekniğine ait yeni ölçüm yöntemleri tanımlanmıştır. Örneğin; Taylor konisi sayısı, toplam lif çekim performansı, bir Taylor konisine ait lif çekim performansı, lif çapı üniformite katsayısı ve lif olmayan alan yüzdesi gibi. Bir polimer çözeltinin lif çekilebilirliği, silindirli elektro lif çekim işlemindeki en önemli parametrelerden biri olup, eğer çözeltinin lif çekilebilirliği yok ise lif çekim performansı sıfır demektir [36].

Diğer bir çalışmada ise 1,1,2,2 tetrakloretilen (TKE) ilavesinin silindirli elektro lif çekim yöntemi ile PU nano lif üretiminde bağımlı ve bağımsız parametreler üzerindeki etkisi analiz edilmiştir. TKE ilavesinin dielektrik sabiti, yüzey gerilimi ve reolojik özellikler ve toplam lif çekim performansı üzerinde istatistiksel olarak önemli bir etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir [76].

Jirsak ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir diğer çalışmada filtrasyon amaçlı kullanılmak üzere silindirli elektro lif çekim yöntemi ile PAA esaslı nano yüzey üretimi gerçekleştirilmiştir (Şekil 7. a). Yapılan bu çalışma sonunda elde edilen PAA nano liflerin çap aralığı 140 ile 470 nm arasında değiştiği belirlenmiştir. Ayrıca lif çapı azaldıkça filtrasyon etkinliğinin arttığı gözlenmiştir [50].



Şekil 6. Farklı konsantrasyonlarda TEAB tuzu içeren PU nano liflere ait SEM resimleri, % 27 bağıl nem, a) % 0.3 TEAB, b) % 0.87 TEAB, c) % 1.82 TEAB (15.000×) [40].



Şekil 7. Silindirli elektro lif çekim yöntemi ile üretilen nano liflere ait SEM resimleri
a) PAA nano lifler [50], b) PVB nano lifler [44].

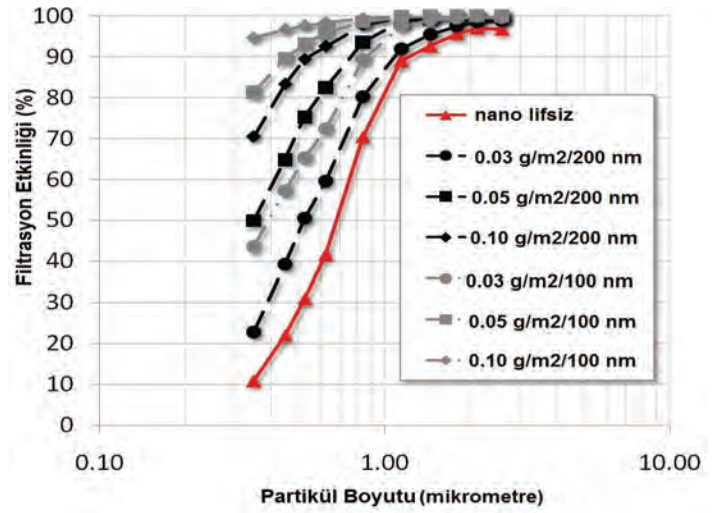
PVB polimeri, maliyeti düşük olduğu için, güçlü bağlanma yeteneği, esnekliği, optik berraklığı ve birçok yüzeye yapışabilme özelliğinden dolayı oldukça fazla kullanım alanına sahiptir. İğneli ve iğnesiz elektro lif çekim yöntemi ile PVB nano lif üretimi arasındaki farklar analiz edilerek, polimer konsantrasyonundaki artışın silindirli elektro lif çekim yöntemi ile nano lif üretiminde verimliliği artırdığı belirlenmiştir. Lif çapının ise her iki teknikte de arttığı bulunmuştur. İğneli elektro lif çekim yöntemi ile daha ince PVB nano lifler edilirken; silindirli elektro lif çekim yönteminde daha yüksek verimlilik (lif üretim hızı) söz konusudur. Şekil 7. b’de silindirli elektro lif çekim yöntemi ile elde edilen PVB nano liflere ait SEM görüntüleri yer almaktadır [44].

4.2. Silindirli Elektro Lif Çekim Yöntemi ile Üretilen Nano Liflerin Uygulama Alanları

Silindirli elektro lif çekim yöntemi ile üretilen nano liflerin, filtrasyon, ses yalıtımı, tıbbi uygulamalar (yara iyileştirme, koruyucu tekstiller, doku mühendisliği, ilaç salım sistemleri gibi) gibi birçok kullanım alanı bulunmaktadır.

4.2.1. Filtrasyon

Filtrasyon, nano lif esaslı materyallerin kullanım alanlarından en yaygın olanıdır. Nano liflerin oldukça küçük çaplı, geniş yüzey alanı, küçük ve kontrol edilebilir gözenek boyutu gibi temel özelliklerinden dolayı üstün filtrasyon özellikleri elde edilebilmektedir. Şekil 8’de partikül boyutu ile nano lif esaslı filtrenin etkinliği arasındaki ilişki gösterilmektedir [77].

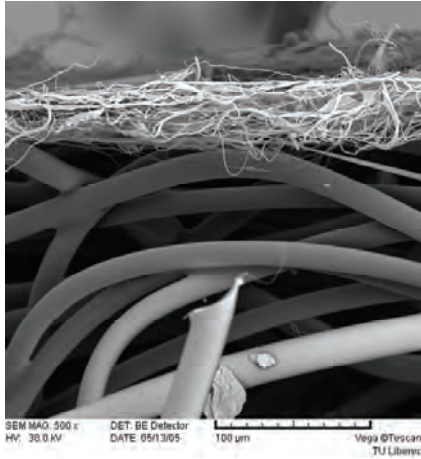


Şekil 8. Nano lif tabakalarının filtrasyon etkinliği ile partikül boyutu arasındaki ilişki [77].

Diğer bir çalışmada; silindirli elektro lif çekim yöntemi ile üretilen PVA nano liflerden solunum filtreleri geliştirilerek filtrasyon özellikleri test edilmiştir. Sonuçlara göre, çok az miktardaki nano lifli yapının partikül yakalama etkinliğini önemli ölçüde artırdığı belirlenmiştir [78].

4.2.2. Ses yalıtımı

Nano lif esaslı materyallerin diğer bir önemli özelliği, düşük frekans bölgesinde oldukça fazla ses emiciliğe sahip olmasıdır. Standart ses absorbe materyalleri, sadece 2000 Hz frekanslı ses absorpsiyonunda etkin iken, malzemenin nano lif esaslı tabaka içermesi durumunda 600 Hz’e kadar düşen frekanstaki sesleri absorbe edebilmektedir. Şekil 9’da, tarak tülbentindeki tekstil lifleri ile nano liflerin kombinasyonundan oluşan ses emici materyal görülmektedir [77].



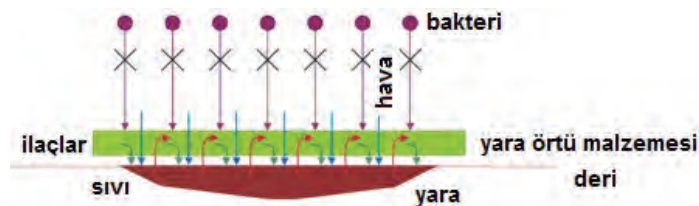
Şekil 9. Tarak tülbenti ile nano liflerin kombinasyonu [77].

Yapılan bir çalışmada; Mohrova ve Kalinova ses emici materyal kullanımı için PVA nano lif esaslı membran yapıları incelemişlerdir. Yapılan çalışma sonucunda, PVA ince membran yapının emilen akustik enerji miktarında etkili olabileceği belirlenmiştir. Yapıdaki nano liflerin hareketlilik olasılığı ve polimer tabakada iç kısımdaki sürtünme, elde edilen materyalin emme özelliklerinde önemli bir etkiye sahiptir. Materyal yüzeyindeki düzensizliğin artışı ile absorbe edilen frekans aralığı artmaktadır [67].

4.2.3. Tıbbi Uygulamalar

Yara iyileştirme materyalleri

Biyo-polimerlerden elde edilen nano lif tabakalar (kitosan, jelatin, kollajen, polikaprolaktam veya bunların kombinasyonu) yara iyileştirme tedavileri için yara örtücü materyallerde kullanılabilir. Yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre nano lif esaslı materyallerin yara tedavisinde belirgin bir şekilde faydası olduğu tespit edilmiştir. Kirli yara üzerinde nano lif esaslı materyal kullanılması durumunda, nano lif esaslı yapıya antibakteriyel materyal ve ilaç eklemek mümkündür. Yeni cilde ait dokunun granülasyonu ve tekrar epitelizasyonu, büyüme geni ve cilt dokusunun çoğalmasını sağlayan diğer materyaller eklenerek iyileştirilebilir [79]. Şekil 10'da yara örtücü materyalin işlevine ait şematik diyagram gösterilmektedir.



Şekil 10. Yara örtücü materyalin işlevi [80].

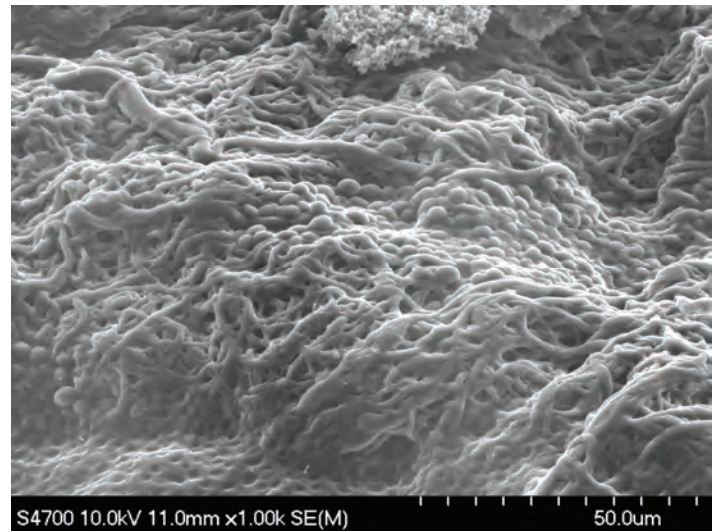
Yaralı bölge, tek bir nano lif tabakası ile kaplanabilir veya nano lif tabakası diğer taşıyıcı materyallerin üzerinde olacak şekilde birleştirilerek kompozit materyalle kaplanabilir.

Koruyucu tekstiller

Poliüretan veya poliviniliden florid gibi hidrofobik nano lif tabakalar içeren koruyucu tekstiller, mikro organizma (virüs, bakteri, küf) nüfuzuna karşı efektif bir bariyerdir. Koruyucu tekstiller, nano lif esaslı tabakanın taşıyıcı tabaka ile kaplayıcı tabaka arasında yer aldığı sandwich yapısında hazırlanmaktadır. Kompozit sandwich yapı, kaplayıcı tabakanın taşıyıcı tabakayla kat kat yerleştirilmesi ile oluşturulur. Taşıyıcı ve kaplayıcı tabaka olarak spunbond veya melt blown dokusuz yüzeyler kullanılabilir. Koruyucu tekstiller; ameliyat önlüğü, perde ve tek kullanımlık yüz maskesi üretiminde kullanılabilir [79].

Doku mühendisliği

Kollajen, polilaktik asit, polikaprolaktam gibi biyo-polimerlerden elde edilen nano lif esaslı materyaller; hücre gelişiminde olası bir ham maddedir. Uygun mekanik ve yapısal özelliklere sahip nano lifler ile farklı hücre tiplerinin aşılmasına uygun olan doku iskelesi (scaffold) yapı hazırlamak mümkündür. Nano lif esaslı yüzeyler, hücre çoğalmasına yardımcı olur ve hastanın hücresinden hazırlanan dokunun yenisiyle değiştirilmesini sağlar. Nano lif scaffold'ların hazırlanması esnasında, farklı biyo-aktif materyallerin birleştirilmesi (büyüme etkeni ve bağışıklık sistemini baskılayıcı ilaçlar gibi) mümkündür [79]. Şekil 11'de bakterilerle kaplanmış nano lif esaslı tabakaya ait SEM görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 11. Bakterilerle kaplanmış nano lif esaslı tabaka [77].

Nano lif esaslı yüzeyler, insan ve hayvan hücrelerinin ve aynı zamanda hücre yüzeyindeki bakterilerin gelişimini sağlamak için uygun materyallerdir. Hücre gelişimi, doku mühendisliğinin temelini oluşturmaktadır. Nano lif esaslı yüzeyler üzerinde spesifik bakteri tiplerinin gelişimi, atık su temizlenmesi gibi çeşitli çevresel uygulamalarda kullanılabilir materyaller sağlamaktadır [77].

İlaç teslim ve salımı

Biyo-polimerlerden (kitosan) elde edilen nano lif tabakalar biyo-aktif materyal veya ilaç taşıyıcı olarak kullanılabilir. İlaçlar, nano lif tabaka ile çeşitli teknikler kullanılarak birleştirilebilir. Aynı zamanda ilaç salım hızı, materyal seçimi ve lif özellikleri ile kontrol edilebilir. Bu materyaller, ya cilt ile ya da dil altı uygulamalarla teslim edilmektedir [79].

4.2.4. Batarya Ayırıcılar

Ayırıcıların, tüm bataryalarda önemi büyüktür. Temel işlev; pozitif ve negatif elektrotları ayrı olarak kısa devreden korumak ve aynı zamanda iyonik yük taşıyıcıların hızlı transferini sağlamaktır (elektro-kimyasal hücredeki akımın geçişi boyunca devreyi tamamlamak için). Ayırıcılar, çok iyi elektronik yalıtkan olmalı ve aynı zamanda bataryaların elektro-kimyasal enerji etkinliğini olumsuz etkileyecek her hangi bir işlemi minimize edebilmelidir. Ayırıcı; zıt kutuplara sahip elektrotlar arasında yer alan gözenekli bir membran yapısıdır. Ayırıcılar iyonik akış sağlar, fakat elektrotların elektriksel temasını engeller. Yıllardır bataryalarda çeşit çeşit ayırıcılar kullanılmaktadır. Poliviniliden florid (PVDF), PVDF kopolimerler ve poliakrilonitril (PAN) polimerinden elde edilen nano lifler, polipropilen (PP) ve polietilen (PE) ayırıcı membranların yerini alabilmektedir [79].

4.2.5. Performans Giysiler

İnsan vücudunu korumak için su geçirmez nefes alabilir kumaşlar geliştirilmiştir. Membran teknolojileri, ileri polimerler ve materyaller; açık hava aktiviteleri, mesleki ve endüstriyel kullanımlar için spesifik performans kriterlerini sağlamak için geliştirilmektedir. Silindirli elektro lif çekim yöntemi ile elde edilen nano lifler, ürün fonksiyonelliğini artıracak nano lif özelliklerinin (yüksek yüzey alanı, çok küçük lif çapı, filtrasyon özellikleri, tabaka inceliği, yüksek geçirgenlik ve çok düşük ağırlık gibi) kullanılabilirliği çeşitli performans giysilerde kullanılabilir [79].

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada; silindirli elektro lif çekim tekniğinin çalışma prensibi, bu yöntemle elde edilen nano liflerin özellikleri ve kullanım alanları ile ilgili detaylı bilgiler verilmiştir. Silindirli elektro lif çekim yöntemi; sıvı yüzeyden toplayıcı elektrota doğru elektriksel kuvvetler kullanılarak doğrudan nano lif üretiminin gerçekleştirildiği oldukça yeni bir yöntemdir. Dolayısıyla bu yöntem ile ilgili üretim parametreleri literatürde henüz tam anlamıyla tanımlanamamıştır. Özellikle endüstriyel düzeyde seri halde nano lif üretiminin gerçekleştirilebilmesi açısından büyük önem taşıyan silindirli elektro lif çekim yöntemi ve üretim parametreleri ile ilgili yeni tanımlamalara ve açıklamalara bu çalışmada verilmiştir. Buna ilaveten, söz konusu teknik ile ilgili literatürden bazı deneysel çalışmalara yönelik bilgiler de verilmiştir.

Bundan sonraki çalışmalarda; silindirli elektro lif çekim işlemindeki tüm üretim parametreleri arasındaki ilişkilerin teorik olarak analizinin yapılması, işlem ve ürün kalitesinin kontrolü için oldukça önem taşımaktadır. Silindirli elektro lif çekim tekniği kullanılarak nano lif üretiminin gerçekleştirilemediği polimerler söz konusu olup, uygun işlem koşulları sağlanarak bu yöntem ile birçok polimerden nano lif eldesinin gerçekleştirilebileceği düşünülmektedir. Böylece kullanım alanlarının da önemli miktarda artması söz konusu olacaktır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Oldrich Jirsak, Dr. Tuan Anh Dao, Fatma Yener ve Baturalp Yalçınkaya'ya teşekkürlerimi sunarım.

KAYNAKLAR

1. Teo, W-E. and Ramakrishna, S. (2006), *A review on electrospinning design and nanofibre assemblies*, Nanotechnology, 17, 89-106.
2. Gibson, P., Schreuder-Gibson, H. and Rivin, D. (2001), *Transport properties of porous membranes based on electrospun nanofibers*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 187-188, 469-481.
3. Lee, K., Lee, B., Kim, C., Kim, H., Kim, K. and Nah, C. (2005), *Stress-strain behavior of the electrospun thermoplastic polyurethane elastomer fiber mats*, Macromolecular Research, 13, 441-445.
4. Pedicini, A. and Farris, R-J. (2003), *Mechanical behavior of electrospun polyurethane*, Polymer, 44, 6857-6862.

5. Qin, X-H. and Wang, S-Y. (2006), *Filtration properties of electrospinning nanofibers*, Journal of Applied Polymer Science, 102, 1285–1290.
6. Grafe, T., Gogins, M., Barris, M., Schaefer, J. and Canepa, R. (2001), *Nanofibers in filtration applications in transportation*, Filtration International Conference and Exposition of the INDA (Association of the Nonwovens Fabric Industry), Chicago, Illinois, December 3-5.
7. Park, H. (2010), *Electrospinning of nanofibers for filtration media*. Ph.D. Thesis, University of Florida, USA.
8. Lin, S., Cai, Q., Ji, J., Sui, G., Yu, Y., Yang, X., Ma, Q., Wei, Y. and Deng, X. (2008), *Electrospun nanofiber reinforced and toughened composites through in situ nano-interface formation*, Composites Science and Technology, 68, 3322–3329.
9. Chen, J. P. and Chang, Y. S. (2011), *Preparation and characterization of composite nanofibers of polycaprolactone and nanohydroxyapatite for osteogenic differentiation of mesenchymal stem cells*, Colloids Surf B Biointerfaces, 86(1), 169-75.
10. Sahay, R., Kumar, P. S., Sridhar, R., Sundaramurthy, J., Venugopal, J., Mhaisalkar, S. G. and Ramakrishna, S. (2012), *Electrospun composite nanofibers and their multifaceted applications*, Journal of Materials Chemistry, 22, 12953-12971.
11. Jayakumar, R., Prabakaran, M., Nair, S. V. and Tamura, H. (2010), *Novel chitin and chitosan nano fibers in biomedical applications*, Biotechnology Advances, 28, 142-150.
12. Vasita, R. and Katti, D. S. (2006), *Nanofibers and their applications in tissue engineering*, International Journal of Nanomedicine, 1(1), 15–30.
13. Matthews, J. A., Wnek, G. E., Simpson, D. G. and Bowlin, G. L. (2002), *Electrospinning of collagen nanofibers*, Biomacromolecules, 3, 232-238.
14. Shawki, M. M., Hereba, A. M. and Ghazal, A. (2010), *Formation and characterisation of antimicrobial dextran nanofibers*, Romanian J. Biophys., 20, 335-346.
15. Formhals, A. (1934), *Process and apparatus for preparing artificial threads*, U.S. Patent, 1975504.
16. Simons, H. L. (1966), *Process and apparatus for producing patterned nonwoven fabrics*, U.S. Patent, 3280229.
17. Bornat, A. (1987), *Production of electrostatically spun products*, U.S. Patent, 4689186.
18. Lee, W. S., Jo, S. M., Go, S. G. and Chun, S. W. (2003), *Apparatus of polymer web by electrospinning process*, U.S. Patent, 6616435.
19. Chu, B., Hsiao, B. S. and Fang, D. (2004), *Apparatus and methods for electrospinning polymeric fibers and membranes*, U.S. Patent, 6713011.
20. He, J. H., Wan, Y. Q. and Yu, J. Y. (2004), *Application of vibration technology to polymer electrospinning*, International Journal of Nonlinear Sciences and Numerical Simulations, 5(3), 253-262.
21. Tomaszewski, W. and Szadkowski, M. (2005), *Investigation of electrospinning with the use of a multi-jet electrospinning head*, Fibres&Textiles in Eastern Europe, 13(4), 22-26.
22. Chugh, V., Sarkar, A., Pokorny, P., Lukas, D. (2006), *Disintegration of liquid drops and bilateral electrospinner*, 13th International Conference Structure and Structural Mechanics of Textiles, November, Liberec, Czech Republic.
23. Krucinska, I., Gliscinska, E., Chrzanowski, M., Komisarczyk, A. (2010), *Multi-nozzle laboratory stand for electrospinning process*, AUTEX 2010, 10th World Textile Conference Proceedings, pp. 25, June 21-23, Vilnius, Lithuania.
24. Jirsak, O., Sanetrik, F., Lukas, D., Kotek, V., Martinova, L. and Chaloupek, J. (2005), *A method of nanofibres production from a polymer solution using electrostatic spinning and a device for carrying out the method*, WO 2005/024101 A1.
25. Liu Y. and He, J-H. (2007), *Bubble electrospinning for mass production of nanofibers*, International Journal of Nonlinear Sciences and Numerical Simulation, 8(3), 393-396.
26. Dosunmu, O. O., Chase, G. G., Kataphinan, W. and Reneker, D. H. (2006), *Electrospinning of polymer nanofibres from multiple jets on a porous tubular surface*, Nanotechnology, 17, 1123-1127.
27. Lukas, D. (2005), *Electrospinning from the free liquid surface*, 5th World Textile Conference, AUTEX 2005 Proceedings, 606-611, June 27-29, Slovenia.
28. Yarin, A. L. and Zussman, E. (2004), *Upward needleless electrospinning of multiple nanofibers*, Polymer, 45, 2977-2980.
29. Varabhas, J. S., Chase, G. G. and Reneker, D. H. (2008), *Electrospun nanofibers from a porous hollow tube*, Polymer, 49, 4226-4229.
30. Petras, D., Mares, L., Cmelik, J. and Fiala, K. (2007), *Device for production of nanofibers by electrostatic spinning of polymer solutions*, WO 2007137530.
31. Varabhas, J. S., Tripatanasuwan, S., Chase, G. G. and Reneker, D. H. (2009), *Electrospun jets launched from polymeric bubbles*, Journal of Engineered Fibers and Fabrics, 4(4), 46-50.
32. Wang, X., Niu, H., Wang, X. and Lin, T. (2012), *Needleless electrospinning of uniform nanofibers using spiral coil spinnerets*, Journal of Nanomaterials, doi:10.1155/2012/785920.
33. <http://www.elmarco.com/electrospinning/electrospinning-technology> (2013).
34. Lukas, D., Sarkar, A. and Pokorny, P. (2008), *Self-organization of jets in electrospinning from free liquid surface: A generalized approach*. Journal of Applied Physics, 103, 084309.
35. Lukas, D., Sarkar, A., Martinova, L., Vodsed'alkova, K., Lubasova, D., Chaloupek, J., Pokorny, P., Mikes, J., Chvojka, J. and Komarek, M. (2009), *Physical principles of electrospinning (Electrospinning as a nano-scale technology of the twenty-first century)*. Textile Progress, 41, 59-140.

36. Cengiz-Çallioğlu, F., Jirsak, O. and Dayık, M. (2013), *Investigation into the relationships between independent and dependent parameters in roller electrospinning of polyurethane*, Textile Research Journal, 83(7), 718-729.
37. Yalçınkaya, B., Yener, F., Jirsak, O. and Cengiz-Çallioğlu, F. (2011), *Influence of NaCl concentration on the Taylor cone number and spinning performance*. Strutex 2011, TUL, Czech Republic.
38. Taylor G. I., (1964), *Disintegration of water drops in an electric field*, Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences, 280, 383-397.
39. Cengiz, F., Dao, T. A. and Jirsak, O. (2010), *Influence of solution properties on the roller electrospinning of poly(vinyl alcohol)*, Polymer Engineering and Science, 50(5), 936-943.
40. Cengiz, F. and Jirsak, O. (2009), *The effect of salt on the roller electrospinning of polyurethane*, Fibers and Polymers, 10(2), 177-184.
41. Dao, A. T. and Jirsak, O. (2009), *Contribution to study of needleless electrospinning mechanism*, Nanofibers for the 3rd Millennium-Nano for Life, March 11-12, Prague, Czech Republic.
42. Dao, A. T. (2011), *The role of rheological properties of polymer solutions in needleless electrostatic spinning*, Ph.D. Thesis, Technical University of Liberec, Czech Republic.
43. Cengiz-Çallioğlu, F. (2011), *Polyurethane nano fiber production by roller electrospinning method*, Ph.D. Thesis, Süleyman Demirel University, Isparta, Turkey.
44. Yener, F. and Jirsak, O. (2012), *Comparison between the needle and roller electrospinning of polyvinylbutyral*. Journal of Nanomaterials, doi:10.1155/2012/839317.
45. Cengiz, F., Krucinska, I., Gliscinska, E., Chrzanowski, M. and Göktepe, F. (2009), *The Comparative Analysis of Various Methods of Nanofibre Formation*, Fibres&Textiles in Eastern Europe, 17, 13-19.
46. Niu, H. and Lin, T., (2012), *Fiber Generators in Needleless Electrospinning*, Journal of Nanomaterials, doi:10.1155/2012/725950.
47. Adomaviciute, E., Stanys, S., Banuskeviciute, A. and Milasius, R., (2010), *Influence of the shape of the bottom rotating electrode on the structure of electrospun mats*, Fibres&Textiles in Eastern Europe, 18, 49-53.
48. Adomaviciute, E. and Stanys, S., (2011), *Formation of electrospun PVA mats on different types of support materials using various kinds of grounded electrodes*, Fibres&Textiles in Eastern Europe, 19, 34-40.
49. Yalçınkaya, B. and Cengiz-Çallioğlu, F. (2011), *The effect of supporting material type on the nano fiber morphology*, Proceedings of Nanocon, 21-23 September, Brno, Czech Republic.
50. Jirsak, O., Sysel, P., Sanetnik, P., Hruza, J. and Chaloupek, J., 2010, *Polyamic Acid Nanofibers Produced by Needleless Electrospinning*, Journal of Nanomaterials, doi: 10.1155/2010/842831.
51. Malasauskiene, J. and Milasius, R., (2013), *Investigation and Estimation of Structure of Web from Electrospun Nanofibres*, Journal of Nanomaterials, doi: 10.1155/2013/416961.
52. Cengiz, F., Jirsak, O. and Dayık, M., (2009), *An investigation the effects of ambient humidity on the roller electrospinning of nanofiber production*, Electronic Journal of Textile Technologies, 3, 24-32.
53. Dao, A. T. and Jirsak, O., (2010), *Roller Electrospinning in Various Ambient Parameters*, Nanocon 2010, 12-14 October, Olomouc, Czech Republic.
54. Yalçınkaya, B., (2012), *İğneli ve İğnesiz Elektro Lif Çekim Yöntemleri ile Nano Lif Üretiminde Taylor Koni Yapısı ve Fıskiye Ömrünün Analizi*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
55. Baumgarten, P. K. (1971), *Electrostatic spinning of acrylic microfibers*, Journal of Colloid Interface Science, 36, 75-79.
56. Doshi, J. and Reneker, D. H. (1995), *Electrospinning process and applications of electrospun fibers*, Journal of Electrostatics, 35(2-3), 151-60.
57. Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J. D., Harris, D. and Beck Tan, N. C. (2000), *The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles*, Polymer, 42, 261-272.
58. Demir, M. M., Yilgor, I., Yilgor, E. and Erman, B. (2002), *Electrospinning of polyurethane fibers*, Polymer, 43, 3303-3309.
59. Mituppatham, C., Nithitanakul, M. and Supaphol, P. (2004), *Ultrafine electrospun polyamide-6 fibers: effect of solution conditions on morphology and average fiber diameter*, Journal of Macromolecular Chemist. Physics, 205, 2327-2338.
60. Supaphol, P., Mit-uppatham, C. and Nithitanakul, M. (2005), *Ultrafine electrospun polyamide-6 fibers: effects of solvent system and emitting electrode polarity on morphology and average fiber diameter*, Macromolecular Materials and Engineering, 290, 933-942.
61. Reneker, D. H. and Yarin, A. L. (2008), *Electrospinning jets and polymer nanofibers*, Polymer, 49, 2387-2425.
62. Baji, A., Mai, Y. M., Wong, S. C. et al. (2010), *Electrospinning of polymer nanofibers: effects on oriented morphology, structures and tensile properties*, Composites Science and Technology, 70, 703-718.
63. Patel, S. U., Manzo, G. M., Patel, S. U., Kulkarni, P. S. and Chase, G. G. (2012), *Permeability of electrospun superhydrophobic nanofiber mats*, Journal of Nanotechnology, doi:10.1155/2012/483976.
64. Cengiz-Çallioğlu, F. ve Jirsak, O. (2013), *Elektro Lif Çekim Yöntemi ile Poliüretan Nano Lif Üretiminde Polimer ve Tuz Konsantrasyonunun Lif Özelliklerine Etkisi*, Tekstil ve Mühendis, 20:90, 1-16.

65. Yener, F. and Jirsak, O. (2011), *Improving performance of polyvinyl butyral electrospinning*, Proceedings of Nanocon, 21-23 September, Brno, Czech Republic.
66. Daneleviciute-Vaisniene, A., Katunskis, J. and Buika, G. (2009), *Electrospun PVA nanofibres for gas filtration applications*, *Fibres&Textiles in Eastern Europe*, 17(6), 40-43.
67. Mohrova, J. and Kalinova, K. (2012), *Different structures of PVA nanofibrous membrane for sound absorption application*, *Journal of Nanomaterials*, doi:10.1155/2012/643043.
68. Nien, Y-H., Chen, Z-B., Liang, J-I., Yeh, M-L., Hsu, H-C. and Su, F-C. (2009), *Fabrication and cell affinity of poly(vinyl alcohol) nanofibers via electrospinning*, *Journal of Medical and Biological Engineering*, 29(2), 98-101.
69. Sheikh, F. A., Barakat, N. A. M., Kanjwal, M. A., Chaudhari, A. A., Jung, I. H., Lee, J. H. and Kim, H. Y. (2009), *Electrospun antimicrobial polyurethane nanofibers containing silver nanoparticles for biotechnological applications*, *Macromolecular Research*, 17(9), 688-696.
70. Wannas, S., Martin, Z. and Dusan, K. (2011), *3D modeling of filtration process via polyurethane nanofiber based nonwoven filters prepared by electrospinning process*, *Chemical Engineering Science*, 66, 613-623.
71. Kang, Y. K., Park, C. H., Kim, J. and Kang, T. J. (2007), *Application of electrospun polyurethane web to breathable water-proof fabrics*, *Fibers and Polymers*, 8(5), 564-570.
72. Gorji, M., Jeddi, A. A. A. and Gharehaghaji, A. A. (2012), *Fabrication and characterization of polyurethane electrospun nanofiber membranes for protective clothing applications*, *Journal of Applied Polymer Science*, 125, 4135-4141.
73. Ryu, S. Y., Choi, W. H., Ahn, C. H. and Kwak, S. Y. (2010), *Ag-TiO₂ coated polyurethane composite nanofiber web for application in the protection against chemical and biological warfare agent*, *Nanotechnology 2010*, Chapter 5: Composite materials, 1, 976.
74. Demir, M. M., Naseer, M., Bechteler, T. F., Gürbüz, Y. and Menceloğlu, Y. Z. (2003), *Polyurethane nanofiber webs for sensor and actuator applications in microelectromechanical systems (MEMS)*. *MRS Proceedings*, 782, doi: <http://dx.doi.org/10.1557/PROC-782-A5.29>.
75. Khil, M. S., Cha, D., Kim, H. Y., Kim, I. S. and Bhattarai, N. (2003), *Electrospun nanofibrous polyurethane membrane as wound dressing*, *Journal of Biomedical Material Research B*, 67B, 675-679.
76. Cengiz-Çallioğlu, F., Jirsak, O. and Dayik, M. (2013), *The influence of non-solvent addition on the independent and dependent parameters in roller electrospinning of polyurethane*, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13, 4727-4735.
77. Jirsak, O. and Petrik, S. (2010), *Needleless electrospinning-history, present and future*, In Proceedings of the 7th International Conference-TEXSCI 2010, September 6-8, Liberec, Czech Republic.
78. Hruza, J. (2005), *Respirator filters with nanofibers*, 5th World Textile Conference AUTEX 2005, 27-29 June, Portoroz, Slovenia.
79. Elmarco (2012), <http://www.elmarco.com/application-areas/applications/>, web page.
80. Jirsak, O. and Lukas, D., (2007), *Nanofibers, technology and applications*, Lecture Notes, TU Liberec, Czech Republic.