

Investigation of the Effects of Electrospinning Parameters on the Diameter of PMMA Fibers

*¹ İbrahim GELEN , ¹ Harun GÜL 

¹ Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya, Türkiye.

* Sorumlu yazar, e-mail: ibrahimgeleenn@gmail.com

Submission Date: 12.12.2024

Acceptation Date: 25.12.2024

Abstract - In this study, fibers were produced by electrospinning method using Polymethyl Methacrylate (PMMA) polymer. In this research, the effects of different parameters on the thickness of the fibers were investigated and the morphology of the obtained fibers were examined. The effects of solution concentration, applied voltage, collector rotation speed and flow rate on the diameter and shape of nanofibers were investigated. As a result of the tests, it was seen that the fibers with the smallest diameter could be obtained as a result of the experiments performed using the parameters of flow rate 4 mL h^{-1} , applied voltage 14 kV, DMF (Dimetilformamid) ratio in the solution 15%, collector rotation speed 80 rpm. More homogeneous fibers were obtained with 15% solvent ratio. Fiber diameters ranging from $1,278 \mu\text{m}$ to $2,840 \mu\text{m}$ were obtained. While bead-like and filamentous structures were observed in nanofibers, the thinnest fiber diameter was measured as $1.278 \mu\text{m}$.

Keywords: Nanofiber, Electrospinning, PMMA, DMF

Elektroçirime Parametrelerinin PMMA Fiberlerinin Çapı Üzerine Etkilerinin Araştırılması

Öz - Bu çalışmada, Polimetil Metakrilat (PMMA) polimeri kullanılarak, elektroçirime (Elektrospinning) yöntemiyle fiberler üretilmiştir. Farklı parametreler çalışılarak yapılan bu araştırmada fiberlerin kalınlıklarına bu parametrelerin etkileri araştırılmış ve elde edilen fiberlerin morfolojileri incelenmiştir. Çözelti konsantrasyonu, uygulanan voltajın, kolektör dönme hızı ve akış hızının nanofiberlerin çapı ve şekli üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Yapılan testlerin sonucunda akış hızı 4 mL h^{-1} , uygulanan voltaj 14 kV, çözeltideki DMF (Dimetilformamid) oranı %15, kolektör dönüş hızı 80 rpm parametreleri kullanılarak yapılan deneyler sonucunda en küçük çapa sahip fiberlerin elde edilebildiği görülmüştür. % 15 çözücü oranı ile daha homojen fiberler elde edilmiştir. $1,278 \mu\text{m}$ - $2,840 \mu\text{m}$ arasında değişen fiber çapları söz konusu olmuştur. Nanofiberlerde boncuksu ve ipliksi yapılar görülürken en ince fiber çapı $1,278 \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür.

Anahtar kelimeler: Nanofiber, Elektroçirime, PMMA, DMF

1. Giriş

Elektroçirime, yüksek yüzey alanı-hacim oranı, ayarlanabilir gözeneklilik ve çeşitli malzemeleri birleştirme yeteneği gibi benzersiz özelliklere sahip nanofiberler üretmek için çok yönlü ve etkili bir teknik olarak ortaya çıkmıştır. Bu yöntem, bir polimer çözeltisine veya eriyiğine yüksek voltaj uygulanmasını ve topraklanmış bir alt tabaka üzerinde toplanan liflerin oluşturulmasını içerir. Basitliği ve ayarlanabilirliği nedeniyle elektroçirime, filtrasyon, biyomedikal mühendisliği, enerji depolama ve sensör teknolojisi gibi çeşitli alanlarda uygulama alanı bulmuştur. Elektroçirime kullanılan birçok polimer arasında polimetil metakrilat (PMMA) olağanüstü optik şeffaflığı, kimyasal direnci ve mekanik mukavemeti ile öne çıkmaktadır. Bu özellikler PMMA'yı optik cihazlar,

¹ Corresponding author: Tel: 0 505 254 40 89
E-mail: ibrahimgeleenn@gmail.com

membranlar ve doku mühendisliği için iskelelerdeki uygulamalar için cazip bir malzeme haline getirmektedir [1, 2].

Elektroçizme yoluyla üretilen PMMA lifleri, polimer konsantrasyonu, çözücü seçimi ve uygulanan voltaj gibi işleme parametrelerini ayarlayarak uyarlanabilen bir dizi morfoloji ve özellik sergiler. Özellikle çözücü seçimi, çözeltinin viskozitesini, iletkenliğini ve yüzey gerilimini etkilediği için lif kalitesinin belirlenmesinde kritik bir rol oynar. Ayrıca, elektroçizme işlemi PMMA fiberlerine fonksiyonel katkı maddelerinin dahil edilmesine olanak tanıyarak gelişmiş işlemlere sahip kompozit malzemelerin geliştirilmesini sağlar [3,4].

PMMA fiberlerinin çok yönlülüğü, çeşitli yüksek performanslı uygulamalarda kullanılmalarına yol açmıştır. Biyomedikal alanda, elektrospun PMMA iskeleleri, biyoyumlu oldukları ve ayarlanabilir mekanik özellikleri nedeniyle hücre büyümesi ve doku rejenerasyonu için kullanılmaktadır. Çevresel uygulamalarda, PMMA nanofiberleri ince partikülleri ve kirleticileri hava ve sudan uzaklaştırabilen etkili filtrasyon membranları olarak hizmet vermektedir. Ayrıca, optik netlikleri ve termal kararlılıkları PMMA fiberlerini ışık kılavuzları ve ekranlar gibi fotonik ve optoelektronik cihazlarda kullanım için uygun hale getirir. Elektroçizmenin uyarlanabilirliği, gelişmiş işlemlere sahip PMMA bazlı kompozit fiberlerin oluşturulmasını da kolaylaştırarak ileri teknolojilerdeki uygulama potansiyellerini daha da genişletmektedir [4,5].

Polimer nanofiberler, kalıp senteziyle, çekme, faz ayırma ve elektroçizme gibi farklı yöntemlerle üretilmektedir. Elektroçizme, elektrodinamik temelli polimerik çözümlerden mikro ölçekten nano ölçüğe kadar malzemeler üretmek için kullanılır. Malzeme değişiklikleri, geleneksel ve yeni uygulamalar için laboratuvarından endüstriyel ölçüğe kadar çeşitli malzeme mimarileri üreten fiziksel ve kimyasal proseslerle elde edilir. Nanomalzemeleri ekonomik olarak daha az maliyette ve en basit şekilde üretmek için elektrospinning, avantajlarından dolayı daha çok tercih edilen bir yöntemdir. Bu işlemin temel prensibi; bir polimer çözeltisine veya eriyiğine yüksek voltajlı bir yük uygulayarak ve bu yükü kullanarak çözeltiyi bir iğne ucundan topraklanmış bir toplayıcıya çekerek süper ince nanofiberler üreten bir işlemdir. Bu işlem sistemi temel olarak polimer çözeltisini tutmak için bir şırıngadan, iki elektrottan ve polimerin yüzey gerilim kuvvetlerini aşmak için yeterli olan kV aralığında bir DC voltaj kaynağından oluşur. Yüklü polimerin serbest yüzeyi, topraklanmış toplayıcıya doğru çekilen çok ince sıvı jetleri üretir. Bu etki, topraklanmış toplayıcıya yaklaştıkça hızla katılan liflerin önemli ölçüde çekilmesine neden olur. Lif, topraklanmış toplayıcının yüzeyinde bir lif ağı olarak toplanır [6-8].

Polimerlerden PMMA'nın özellikle biyomedikal, sensör, optik, polimer, polimer elektrotlar, moleküler ayrılma, vizkozite uygulamaları dikkat çekmektedir. İnsan vücudu ile uyumlu olmasından dolayı biyomedikal alanında, kimyasal kararlılık ve yüksek yüzey alanı ve dolayısıyla gözenekli yapıya sahip olduğundan filtrasyon işlemlerinde ve su arıtımında, amorf yapısı ve termal kararlılık nitelikleriyle elektronik ve enerji uygulamalarında elektrolit membranların rijitliğini arttırmada ve yüksek moleküler ağırlığından dolayı vizkozite arttırmada kullanılır [9]. Ayrıca karbon nanotüp (CNT) işlevselli PMMA, biyosensörlerde kullanılmakta olup, tercih edilmesine; yüksek iletkenlik, daha büyük ve aktif yüzeyle beraber gelişmiş elektron transfer kinetiği etmen olmuştur [10]. Camara ve arkadaşları, fotokatalitik uygulamalar için onbir adet farklı polimeri inceleyerek araştırmalar yapmıştır. Bu araştırmada TiO₂ kaplamalı ve kaplamasız bir şekilde güneş radyasyonuna maruz bırakılmış olup, PMMA'nın optik ve mekanik özellikleri desteklediği ve hatta koruduğu, UV direncinden ötürü ve fotokatalitik destek malzemesi olarak uygunluğu ile ön plana çıkmıştır. Sararma yapmaması ve ışık geçirgenliğini koruması nedeniyle güneş panellerinin ömrünü uzatacağı ön görülmektedir [11]. Ayrıca, PMMA, akrilat ailesine ait amorf polimerlerden olup, 100 °C ila 130 °C camsı geçiş sıcaklığı aralığındadır. Bu polimer 130 °C'de erir, %0,3 su emiciliği, %0,3 ila %0,33 dengede nem emilimi vardır. Oda sıcaklığında 1,20 g cm⁻³ yoğunluğuna sahip berraktır ve renksiz bir polimerdir [12-14].

Bu çalışma, elektroğirme yoluyla PMMA fiber üretiminin kapsamlı bir şekilde anlaşılmasını sağlamayı, kritik parametreleri vurgulamayı ve ileri malzeme bilimindeki potansiyel uygulamaları keşfetmeyi amaçlamaktadır. Ayrıca bu çalışma ile PMMA polimerinden fiber üretiminde elektroğirme parametrelerinden üç farklı akış hızı, iki farklı kolektör hızı, üç farklı uygulanan voltaj ve iki farklı çözücü oranının (DMF) etkileri araştırılmış ve en küçük fiber çapının hangi etkiler sonucu elde edilebildiği ortaya konmuştur.

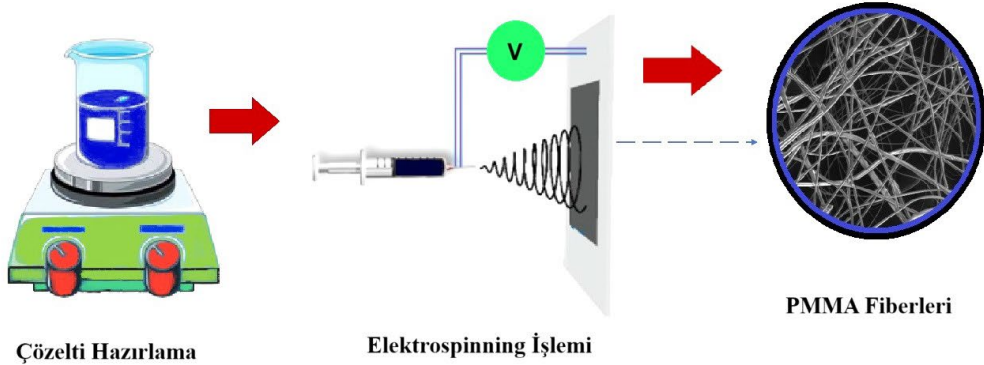
2. Materyal ve Yöntem

Çalışmada ilk aşamada PMMA ve DMF kullanılarak elektroğirme de kullanılacak çözelti hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan bileşenler ve oranları tablo 1’de detaylı olarak verilmiştir. Söz konusu oranlar kullanılarak hazırlanan karışım manyetik karıştırıcıda 800 rpm karıştırma hızı ile 6 saat süre boyunca karıştırılarak homeojen bir çözelti elde edilmesi sağlanmıştır.

Tablo 1. PMMA için elektroğirme parametreleri.

	Numune 1	Numune 2	Numune 3	Numune 4	Numune 5
Akış Hızı (mL h ⁻¹)	4	4	8	9	4
Uygulanan Voltaj (kV)	12	14	14	20	14
Kolektör hızı (Rpm)	100	80	80	100	80
Çözelti DMF oranı	%15	%15	%15	%12	%12

Ardından hazırlanan çözeltiler tablo 1’de verilen eğirme parametreleriyle elektroğirme (elektrospinning) işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemten sonra ise 24 saat 60 °C sıcaklığında etüv fırınında kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Nihai olarak elde edilen numuneler taramalı elektron mikroskobu ile (SEM, Scanning Electron Microscope) ile gözlemlenmiştir. Yapılan bu işlemler şematik olarak Şekil 1’de gösterilmiştir. Elektrospinning parametrelerinin fiber kalınlıkları üzerine etkileri incelenmiş olup kıyaslamalar yapılmıştır.



Şekil 1. PMMA fiberlerinin elektrospinning işlemi ile üretim sürecinin şematik gösterimi

3. Bulgular ve Tartışma

Tablo 1’de verilen parametreler ve çalışma koşulları ile üretilen PMMA fiberlere ait bilgiler tablo 2’de verilmiştir. Fiberlerin boyutları ve çap bilgileri incelendiğinde kolektör dönüş hızının fiber boyutları üzerinde etkili bir parametre olduğu görülmüştür. Ayrıca benzer şekilde çözücü oranı ve akış hızımında fiber çapları üzerinde değişimlere sebep olan parametreler oldukları anlaşılmıştır. Kullanım alanlarında ki farklılıklara bağlı olarak, çapın küçülmesiyle birlikte yüzey/hacim oranı arttığından biyomedikal alanında özellikle hücre yapışması ve ilaç salımı gibi proseslere avantaj sağlarken, ince lifler daha kırılğan olacağından mekanik dayanım düşmektedir. Ayrıca ince lifler ağın yapısındaki gözenekliliği de arttıracığından sıvı ve gaz difüzyonunu artırır. Kalın fiberler ise mekanik dayanımı arttırırken biyomedikal uygulamalarda hücre tutunmasını zorlaştırır. Bununla birlikte, termal iletkenliği veya elektriksel iletkenliği arttırarak avantajlı hale geldiği durumlarda olabilir [15]. Tüm bu koşullar kullanım alanına bağlı olarak avantaj ve dezavantaj olarak farklılık gösterebilir. Bazı

sektörlerde düşük çap avantaj sağlarken bazı sektörlerde yüksek çap kalınlıkları avantaj sağlayabilmektedir.

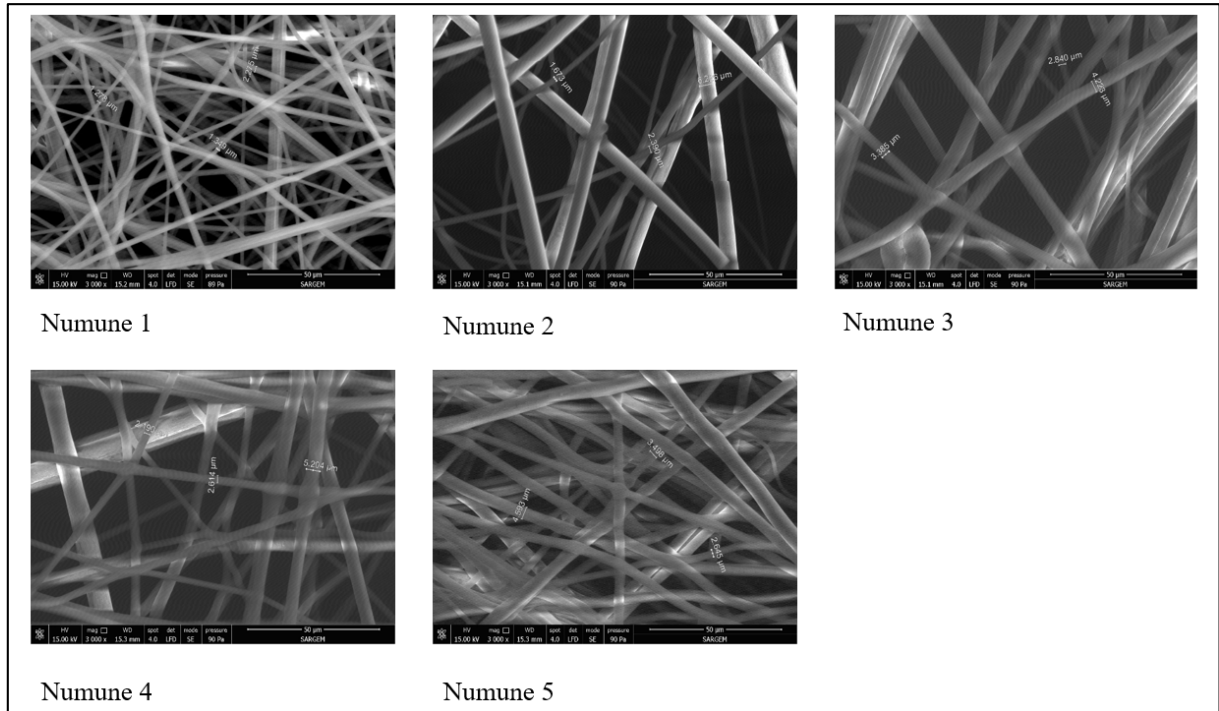
Tablo 2. Elektroeğirme sonucu elde edilen fiber boyutları ve parametre ilişkisi.

	Numune 1	Numune 2	Numune 3	Numune 4	Numune 5
Akış Hızı (mL h⁻¹)	4	4	8	9	4
Uygulanan Voltaj (kV)	12	14	14	20	14
Kolektör hızı (Rpm)	100	80	80	100	80
Çözelti DMF oranı	%15	%15	%15	%12	%12
Fiber Kalınlığı (µm)	1,278	1,673	2,840	2,190	2,645

Farklı kolektör hızlarında, farklı çözücü oranının kullanımı durumunda ve farklı uygulanan voltaj değerlerinde yapılan deneylerde elde edilen fiber kalınlıkları gösterilmiştir.

Yapılan çalışmada numune 1’de fiber çapı 1,278 µm numune 2’de 1,673 µm ve numune 3’te ise 2,840 µm olduğu gözlemlenmiştir. 2 ve 3 numaralı numuneler eldesinin sağlandığı parametreler aynı olmakla beraber sadece akış hızı farklı olduğundan akış hızının düşmesiyle fiber çapının da incelendiği/düştüğü gözlemlenmiştir. Bu veriler Numune 1’in parametreleri ile kıyaslandığında ise kolektör dönüş hızının 100 rpm iken numune 2 ve 3’de 80 rpm, uygulanan voltaj numune 1’de 12 kV iken numune 2 ve 3’de 14 kV’dır. Voltajın artması ve bununla beraber kolektör hızının düşmesi fiber çapını arttırmıştır.

Şekil 2’de Numune 3 ve Numune 5’te görülen boncuksuz yapılar çözücünün hızlı buharlaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca çözelti yoğunluğu arttığında polimer çözeltisinin viskozitesi artmaktadır, böylelikle liflerin çekilmesi zorlaşır ve yavaş akışla jet kararlılığı düşer ve halkasal yapılar oluşabilir. Fazla halkasal yapının oluşması biyoyumluluğu artırırken liflerin yapısal olarak dayanımını azaltabilir. Çözelti yoğunluğu halkasal yapıların üzerinde etkilidir. Bu nedenden ötürü elektrosinning parametrelerinin optimum seviyelerde ayarlanması gerekmektedir. Yoğunluğun optimum seviyelerde olmasıyla lifler homojen ve düzgün olurlarken, yoğunluğun düşük veya yüksek olmasıyla halkasal yapılar artabilir [15-18].



Şekil 2. PMMA numunelerine ait SEM görüntüsü.

4. Sonuçlar ve Öneriler

PMMA lifleri, ortam sıcaklığında DMF çözelti haline getirilerek elektroçirime ile başarılı bir şekilde üretilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

- Çözücü oranı, uygulanan voltaj, kolektör dönüş hızı, akış hızı parametrelerinin etkileri araştırılmış ve değerlendirilmiştir.
- %15 çözücü konsantrasyonu ile PMMA/DMF sisteminden düzgün lifler elde edilmiştir. Elde edilen yapılar SEM cihazı ile incelenmiş olup boncuksuz ve iplikli yapılar da saptanmıştır.
- Liflerin çaplarının farklı parametrelerin etkisine bağlı olarak 1,278 µm - 2,840 µm arasında değişmekte olduğu görülmüştür.

Bu çalışmanın bir sonraki aşamasında PMMA'nın diğer parametrelerinin optimizasyonu sağlanabilir ve ayrıca üretilen fiberlerin biyomedikal, filtrasyon vb uygulamalarına uygunluğu test edilebilir.

Peer-review: Externally peer - reviewed.

Author contributions: Concept – İ.G. H. G.; Data Collection &/or Processing – İ. G., H. G.; Literature Search - İ.G.; Writing – İ.G., H. G.

Conflict of Interest: No conflict of interest was declared by the authors.

Financial Disclosure: This work is supported by the Sakarya University of Applied Surface Science Research Projects Coordinators under contract number 174-2023.

Kaynakça

- [1] Huang, Z.-M., Zhang, Y.-Z., Kotaki, M., & Ramakrishna, S. (2003). Elektrospinning ile polimer nanofiberler ve nanokompozitlerde uygulamaları üzerine bir inceleme. *Composites Science and Technology*, 63(15), 2223-2253.
- [2] Rao, S. S., Srinivas, G., & Mahesh, K. (2012). PMMA ve karışımları: Bir inceleme. *International Journal of Research in Chemistry and Environment*, 2(1), 89-102.
- [3] Reneker, D. H., & Chun, I. (1996). Elektrospinning ile üretilen nanometre çapında polimer lifler. *Nanotechnology*, 7(3), 216-223.
- [4] Bhardwaj, N., & Kundu, S. C. (2010). Elektrospinning: Büyüleyici bir elyaf üretim tekniği. *Biotechnology Advances*, 28(3), 325-347.
- [5] Agarwal, S., Greiner, A., & Wendorff, J. H. (2009). Polimerlerin elektrospinasyonu ile fonksiyonel malzemeler. *Progress in Polymer Science*, 34(8), 982-1025.
- [6] Koysuren, O., & Koysuren, H. N. (2016). Characterization of poly(methyl methacrylate) nanofiber mats by electrospinning process. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 53(11), 691-698. <https://doi.org/10.1080/10601325.2016.1224627>
- [7] Ji, D., Lin, Y., Guo, X. et al. Electrospinning of nanofibres. *Nat Rev Methods Primers* 4, 1 (2024).
- [8] A. Gül, "Obtaining Activated Carbon Doped PA66 Nanofibers by Electrospinning Method and Fiber/Diameter Analysis," *Journal of Green Technology and Environment*, vol.2, no.2, pp.46-48, 2024
- [9] Ali, U., Karim, K. J. B. A., & Buang, N. A. (2015). A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA). *Polymer Reviews*, 55(4), 678-705.
- [10] Dai H, Xu G, Zhang S, Gong L, Li X, Yang C, et al. Carbon nanotubes functionalized electrospun nanofibers formed 3D electrode enables highly strong ECL of peroxydisulfate and its application in immunoassay. *Biosens Bioelectron* 2014;61:575-8.
- [11] Camara, R.M.; Portela, R.; Gutierrez-Martin, F.; Sanchez B. "Evaluation of several

- commercial polymers as support for TiO₂ in photocatalytic applications”, *Global NEST Journal* 2014, 6(3), 525–535.
- [12] Charles, A.H.; Edward, M.P. *Plastics Materials and Processes*, in *Concise Encyclopedia*; Wiley: NJ, 2003, pp. 42–44.
- [13] Van Krevelen, D.W.; Nijenhuis, K. T. *Properties of Polymers*; Elsevier: Amsterdam, 2000, pp. 106, 322.
- [14] Charles, A.H. *Handbook of Plastics Processes*; Wiley: NJ, 2006, pp. 1–7.
- [15] Zaszczyńska, A.; Kołbuk, D.; Gradys, A.; Sajkiewicz, P. Development of Poly(methyl methacrylate)/nano-hydroxyapatite (PMMA/nHA) Nanofibers for Tissue Engineering Regeneration Using an Electrospinning Technique. *Polymers* 2024, 16, 531.
- [16] Aydogdu RB, Cetin MS, Karahan Toprakci HA, Toprakci O (2024) Investigation of electrospinning parameters and fiber collection methods on morphology of thermoplastic polyester elastomer fibers. *Int J Nanomater Nanotechnol Nanomed* 10(1): 035-044. DOI: 10.17352/2455-3492.000060
- [17] Çetin, M. Ş., Demirel, A. S., Toprakcı, O., Toprakcı, H. A. K. (2022). The synergic effects of electrospinning solution properties on formation of polyvinyl chloride (pvc) fibers. *Tekstil ve Mühendis*, 29(126), 42 - 49. doi.org/10.7216/1300759920222912601
- [18] İnan, A. T., & Şeker, M. M. (2021). Elektrosponning Yöntemiyle Üretilmiş Farklı Çaplardaki Yapay Damarların Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi. *International Journal of Advances in Engineering and Pure Sciences*, 33(4), 687-693. <https://doi.org/10.7240/jeps.993582>