



TEKSTİL VE MÜHENDİS
(Journal of Textiles and Engineer)



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

Elektrik Alan ile Lif Çekimi Yöntemi ile Elde Edilen Ligand Katkılı Poliüretan Nanoliflerin Morfolojik ve Lüminesans Özelliklerinin İncelenmesi

Investigation the Morphological and Luminescence Properties of Ligand Doped Polyurethane Nanofibers Produced by Electrospinning

Ramazan ERDEM¹, Özlem ERDEM²

¹Tekstil Teknolojileri Bölümü, Serik G-S. Süral Meslek Yüksekokulu, Akdeniz Üniversitesi, Türkiye

²Tekstil Teknolojileri Bölümü, Adana Meslek Yüksekokulu, Çukurova Üniversitesi, Türkiye

Online Erişime Açıldığı Tarih (Available online): 30 Mart 2017 (30 March 2017)

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

Ramazan ERDEM, Özlem ERDEM (2017): Elektrik Alan ile Lif Çekimi Yöntemi ile Elde Edilen Ligand Katkılı Poliüretan Nanoliflerin Morfolojik ve Lüminesans Özelliklerinin İncelenmesi, Tekstil ve Mühendis, 24: 105, 18-24.

For online version of the article: <https://doi.org/10.7216/1300759920172410503>



Arştırma Makalesi / Research Article

**ELEKTRİK ALAN İLE LİF ÇEKİMİ YÖNTEMİ İLE ELDE EDİLEN
LİGAND KATKILI POLİÜRETAN NANOLİFLERİN MORFOLOJİK VE
LÜMİNESANS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Ramazan ERDEM^{1*}
Özlem ERDEM²

¹Tekstil Teknolojileri Bölümü, Serik G-S. Süral Meslek Yüksekokulu, Akdeniz Üniversitesi, Türkiye

²Tekstil Teknolojileri Bölümü, Adana Meslek Yüksekokulu, Çukurova Üniversitesi, Türkiye

Gönderilme Tarihi / Received: 02.11.2016

Kabul Tarihi / Accepted: 21.03.2017

ÖZET: Lüminesans özelliğe sahip binaftilamin ligand sentezi gerçekleştirilmiş ve diklorometan/hekzan karışımında kristallendirilmiştir. Bu yapıların elemental karakterizasyonunda fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) ve nükleer manyetik rezonans (H-NMR) spektrumlarından yararlanılmıştır. Sentezlenen ligand, elektrik alan ile lif çekimi yöntemi ile poliüretan nanolifler içerisine katılanmıştır. Bu liflerden meydana gelen nano ağ yüzeylerin morfolojik analizleri taramalı elektron mikroskopunda (SEM) incelenmiştir. Çapları ortalama 730 ± 322 nm ile 858 ± 307 nm aralığında değişen hatasız liflerin elde edildiği görülmüştür. Yapılan florimetri analizleri sonucunda, ligand katkılı liflerin yaklaşık olarak 530 nm civarında emisyon verdiği ve lüminesans özellik sergilediği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektrik alan ile lif çekimi, nanolif, ligand, lüminesans

**INVESTIGATION THE MORPHOLOGICAL AND LUMINESCENCE PROPERTIES OF LIGAND DOPED
POLYURETHANE NANOFIBERS PRODUCED BY ELECTROSPINNING**

ABSTRACT: Luminescent binaphthylamine ligand was synthesized and crystallized in dichloromethane/hexane blend. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Nuclear Magnetic Resonance (H-NMR) analyses were carried out in order to characterize the structures elementally. Ligands were incorporated into the polyurethane nanofibers by using electrospinning technique. Morphological properties of the nanofibrous webs were explored by utilizing scanning electron microscope (SEM). Findings displayed that defect free nanofibers were obtained within the diameter range between 730 ± 322 nm and 858 ± 307 nm. Fluorometric analysis revealed that ligand doped nanofibers showed emission at approximately 530 nm and exhibited luminescence characteristics.

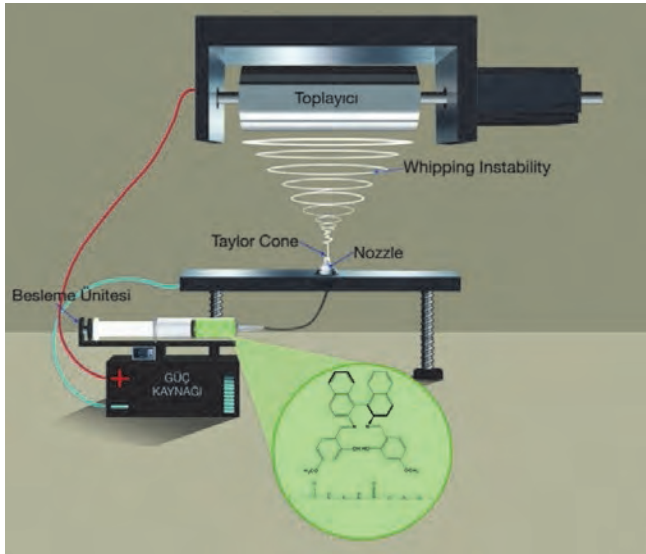
Keywords: Electrospinning, nanofiber, ligand, luminescence

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: ramazanerdem@akdeniz.edu.tr

DOI: 10.7216/1300759920172410503, www.tekstilmuhendis.org.tr

1. GİRİŞ

Elektrik alan ile lif çekimi yöntemi akışkanlar dinamiği, polimer kimyası, temel fizik, elektrik fiziği, makine ve tekstil mühendisliği alanlarını barındıran çok yönlü bir tekniktir. Bu yöntem ile nano-ölçekli lifler tek aşamada elde edilirler. İşlem; çekilecek olan polimer çözeltisiye da eriği ile doldurulmuş besleyici ünitenin ucuna bağlı bir elektrota (nozzle) yüksek voltaj (5-50 kV) uygulanarak, elektrostatik kuvvetler altında nanoliflerin üretimi olarak özetlenebilir. Besleyici ünite, istenilen miktarda ve hızda polimer çözeltisini ya da eriyiğini, işlemin gerçekleştiği elektriksel alan içine besler. Nozzle ucunda beliren ve polimer çözeltisine ya da eriyiğine ait olan damlacık, bu alanda uygulanan yüksek voltaj sayesinde oluşan elektrostatik kuvvetlerin etkisiyle koni (*Taylor cone*) biçimini almaya başlar ve elektrik alan yönünde uzar. Elektriksel alan içerisinde uygulanan voltajın, polimer çözeltisinin ya da eriyiğinin sahip olduğu yük değerini aşması ile (*kritik voltaj değeri*), koni içinden çıkan uzantılar (*jet*) zıt yüklerle yüklenmiş olan karşı elektrota (*toplayıcı*) doğru hızlanarak hareket ederler. Bu hareket sırasında çözücü buharlaşır ya da eriyik katı hale geçer ve yüklü, katı lifler oluşur. Böylelikle yüksek lif çekim performansı elde edilir ve lifler toplayıcı üzerine toplanmadan önce yaptıkları rastgele hareket (*whipping instability*) sırasında incelirler. Bu sayede çapları nanometre ve/veya mikrometre ölçülerinde olan lifler elde edilmiş olur (Şekil 1) [1-3].

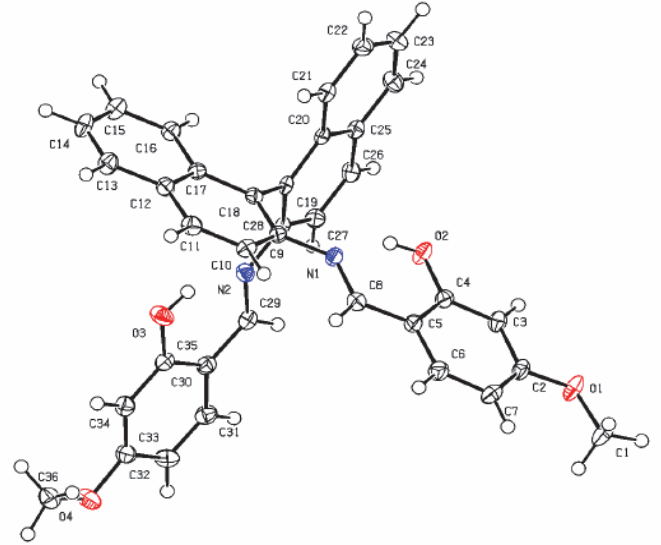


Şekil 1. Elektrik alan ile lif elde etme yöntemi şematik gösterimi

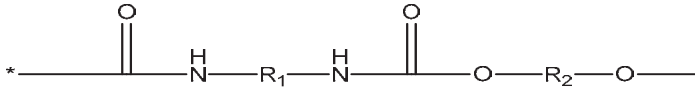
Elektrik alan ile lif çekimi işleminin en önemli özelliği, birçok polimer ile çözelti ya da eriyik formunda çalışabilme olanağı sunması ve az miktarda hammadde gerektirmesidir [4]. Polimer liflerin çapları, mikro inceliklerden (10-100µm) nano inceliklere (10x10⁻³-100x10⁻³µm) indiğinde yüzey özelliklerinin daha işlevsel hale gelmesi, mekanik performans özelliklerinin artması, yüksek gözenekliliğin ve yüzey alanın sağlanması gibi avantajlı durumlar ortaya çıkmaktadır [5]. Belirtilen avantajları dolayısıyla nanolifler, biyotıp alanında, filtrasyona yönelik uygulamalarda, enerji depolanmasında, koruyucu ve yeni

malzemelerin tasarlanmasında gelecek vaat eden ürünler olarak nitelendirilmektedir [6].

Birçok nadir toprak iyonunun (Eu⁺³, Dy⁺³, Ho⁺³ vb.) ve geçiş elementlerinin (Mn, Co, Cr, Zn vs.) lüminesans özellik gösterdiği bilinmektedir. Bu iyon ve elementlerin katkılı olduğu çeşitli bileşikler, seramikler, kompozitler ve polimer yapılar kullanım alanı olarak aydınlatma unsurlarının, görüntü teknolojilerinin ve biyo-işaretleme ekipmanlarının geliştirildiği endüstrilerde geniş ölçüde yer tutmaktadır [7]. Son yıllarda, bahsi geçen iyon ve elementlerin nanoliflere katkılanması ile lüminesans özellik gösteren yeni malzemelerin geliştirilmesi gündemdedir. Zhu ve ekibi, Sr₂MgSi₂O₇:Eu⁺², Dy⁺³ katkılı Polivinilpirolidon nanolifleri, elektrik alan ile lif çekimi ve katı faz (solid state) reaksiyonundan faydalanarak geliştirmişler ve uzun süre ışığa yayabilen malzemeler üretmişlerdir [8]. Cheng ve ekibi, sol-jel ve elektrik alan ile lif çekimini kombine ederek SrAl₂O₄:Eu⁺², Dy⁺³ katkılı, belli dalga boylarında yeşil ışık yayan nanolifler geliştirmişlerdir [9]. Zhang ve ekibi, elektrik alan ile lif çekimi yöntemiyle Eu(TTA)₃(TPPO)₂ katkılı Polimetilmetakrilat (PMMA), Polistiren (PS) ve Polivinilpirolidon (PVP) bazlı nanolifler üretmişler ve LED (Light Emitting Diodes) uygulamaları için beyaz ışık yayan potansiyel malzemeler geliştirdiklerini iddia etmişlerdir [10].



lüminesans özellikleri açısından incelenmiştir. Bu yönüyle çalışmamız literatürde bir ilk olma özelliği taşımaktadır.



Şekil 3. Poliüretanın kimyasal yapısı

2. MATERYAL VE METOT

PU (MA: 155,000 g/mol), NanoFMG (Türkiye) firmasından temin edilmiştir. 2,2'-diamino-1,1'-binaftil, 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehyt, etanol, diklorometan, hekzan, tetrahidrofuran (THF) ve N,N-dimetilformamid (DMF) Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından satın alınmıştır.

2.1. Binaftilamin ligand sentezi (C₃₆H₂₈N₂O₄)

0,2 g (0,7 mmol) 2,2'-diamino-1,1'-binaftilin 20 mL susuz etanoldeki çözeltisi üzerine 0,238 g (1,57 mmol) 2-hidroksi-4-metoksibenzaldehytin 10 mL susuz etanoldeki çözeltisi ilave edilmiştir. Karışım, geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında üç saat karıştırılmıştır. Süre sonunda alkolün yaklaşık 2/3 ü uzaklaştırılıp oda sıcaklığına soğutulmuş, 1 mL su ilave edilip oluşan sarı renkli çökelek süzülüp kurutulmuş, diklorometan/ hekzan karışımında kristallendirilmiştir (Şekil 4). Verim: % 94, e.n.:180°C.

Sentezlenen ligandın yapısal karakterizasyonunda, elementel analiz, FTIR ve H-NMR spektrumlarının yararlanılmıştır. $[\alpha]_D^{20}$: -300 deg cm² g⁻¹, **Elementel analiz (%)**: Hesaplanan; C, 78.29; H, 5.50; N, 4.93. Bulunan; C, 77.55; H, 5.08; N, 4.96. **IR (KBr, pelet, cm⁻¹)**: 3500-3200, OH; 3053, Ar-H; 2933,2836, C-H(O-CH₃); 1604,1625, C-H(imin); 1558, 1587, C=C(Ar). **H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ: ppm)**: δ=12.66 (s, 2H, OH), 8.61 (s, 2H, CH=N), 8.13 (d, J=8 Hz, 2H, Ph-H), 8.0 (d, J=8 Hz, 2H, Ph-H), 7.67 (d, J=9 Hz, 2H, naftil-H),7.48 (q, 2H, naftil-H), 7.25-7.27 (m, 2H, naftil-H; 2H, Ph-H), 7.13 (d, J=9 Hz, 2H, naftil), 6.38 (q, 2H, naftil-H), 6.22 (d, J=2 Hz, 2H, naftil-H)3.76 (s, 6H, O-CH₃).

2.2. Çözeltilerin hazırlanması

Ağırlıkça %10 oranında hazırlanan PU, hacimce %50/50 oranında karıştırılan DMF/THF çözücü içerisinde, toplam çözelti

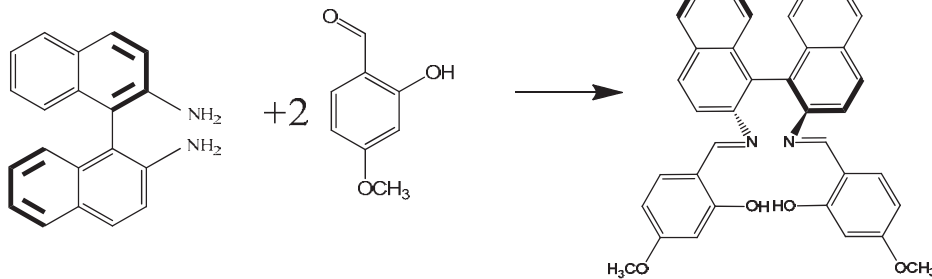
miktarı 10g olacak şekilde, 40° C'de 6 saat boyunca, laboratuvar tipi manyetik karıştırıcıda (Stuart, SB 162) karıştırılarak çözülmüştür. Ardından elektrik alan ile lif çekimi işlemi için nihai olarak katkıli iki farklı çözelti elde etmek amacıyla, 10g ağırlığındaki PU çözeltisine sırasıyla ayrı ayrı olmak üzere 0.015g ve 0.055g miktarlarında ligand (LIG) ilave edilerek 2 saat daha karıştırılmıştır. Hazırlanan homojen çözeltilerin viskozite değerleri Brookfield (DV-E Viscometer) marka viskozimetre ile, iletkenlikleri ise WTW (Cond 3110) marka cihaz ile ölçülmüştür. Viskozimetre ile yapılan ölçümlerde 100 rpm'de dönen s21 tipi mil (spindle) kullanılmıştır.

2.3. Elektrik alan ile lif çekimi işlemi

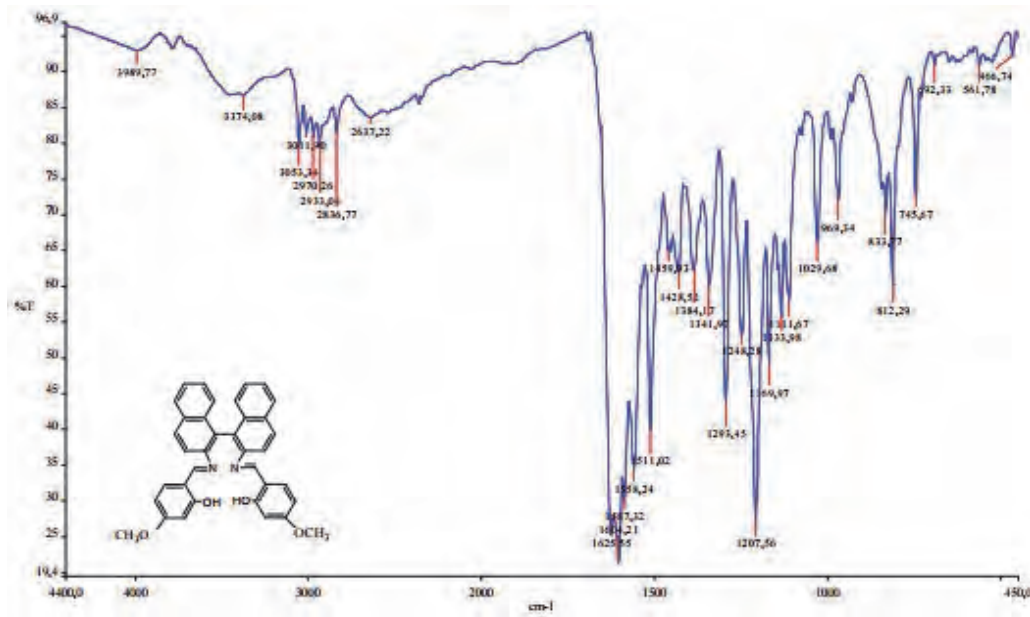
Elektrik alan ile lif çekimi işlemi, aşağıdan yukarı (bottom-up) dikey çalışma prensibine göre tasarlanmış olan NanoFMG (NS24) marka laboratuvar tipi makine ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katkısız ve LIG katkıli PU çözeltileri toplam 3 mL hacme sahip şırıngalara yerleştirildikten sonra, besleme ünitesi vasıtasıyla elektrik alan içine beslenmiştir (Şekil 1). Besleme miktarı 1,5 ml/saat, besleyici ünite – toplayıcı arası 25 cm, elektrik alan şiddeti 34,5 kV ve toplayıcının kendi eksenine etrafındaki dönme hızı 35 rpm olarak belirlenmiştir. Elektriksel alan oluşturulurken alternatif akımdan (AC) faydalanılmıştır. Deneyle, %52-62 bağıl nemde ve 21-24°C aralığında değişen sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.

2.4. SEM analizi

Elektrik alan ile lif çekimi işlemi ile elde edilen nanoliflerin morfolojik yapıları ve incelikleri SEM (SEM, JSM-5910 LV from JEOL) çekimi yapılarak incelenmiştir. Bunun için, nanolif bazlı yapılar önce Polaron (SC7620) marka kaplama makinesinde, vakumlu ortamda altın paladyum (%20/80) alaşımı ile kaplanmıştır. Kaplama işlemi tamamlandıktan sonra, nanolifli yapıların 20 kV hızlandırma gerilimi altında, 1000 ve 5000 büyütmede (magnifikasyon) SEM resimleri çekilmiştir. Numunelerin SEM görüntüleri, Image J. (2011) yazılımı ile analiz edilmiştir. Her bir numune görüntüsünde, 50 adet lif incelenerek ortalama lif incelikleri hesaplanmıştır.



Şekil 4. Ligand sentez şeması



Şekil 5. Binaftilamin ligandının FTIR spektrumu

2.5. Florimetri testi

Sentezlenen ligandın spektrofotometrik ölçümleri için 10^{-5} M konsantrasyonda etanoldeki çözeltileri hazırlanmıştır. Elektrik alan ile lif çekimi sonrası elde edilen ligand katkılı nanoliflerin spektrofotometrik ölçümleri için de DMF/THF içindeki çözeltileri hazırlanmıştır. Ligandın ve ligand katkılı nanoliflerin fotofiziksel özelliği, Floresans spektrometre (Perkin-Elmer, UK) ile incelenmiş ve emisyonla ilgili parametreler belirlenmiştir.

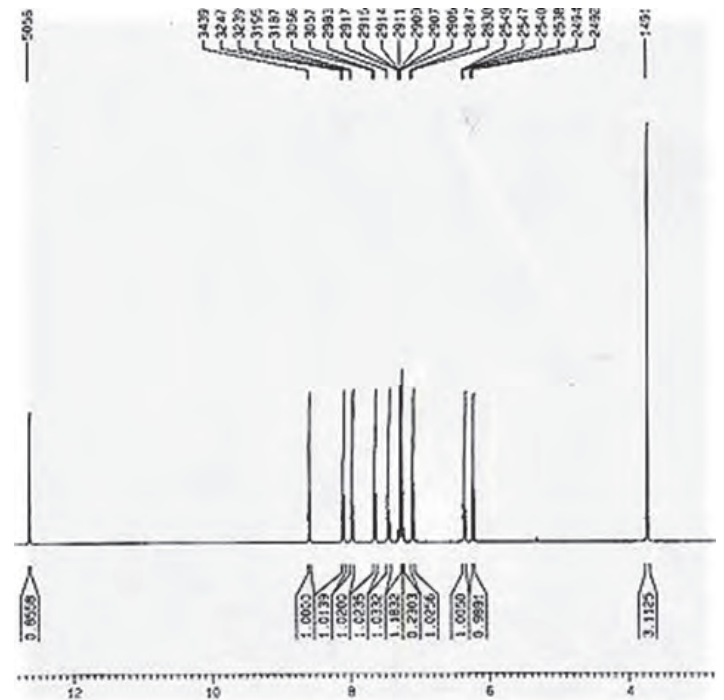
3. SONUÇ VE TARTIŞMA

3.1. Ligandın karakterizasyonu ve florimetri analizi

Sentezi gerçekleştirilen ligandın elemental analiz verilerinde elde edilen deneysel sonuçlar teorik sonuçlarla uyum içerisinde bulunmuştur. FTIR spektrumlarında da $1620-1600\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenen pikler imin grubunun varlığını dolayısıyla amin ile aldehitin kondenzasyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Diğer yandan $3400-3350\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen amin grubuna ait karakteristik ikili pikin kaybolması bu bulguyu desteklemektedir. $3500-3200\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenen $-\text{OH}$ 'a ait yayvan pik, 3050 cm^{-1} civarında gözlenen Ar-H, 1100 cm^{-1} de gözlenen C-O-C pikleri FTIR spektrumunda gözlenen yapıya ilişkin diğer verilerdir (Şekil 5).

Ayrıca H-NMR spektrumunda kondenzasyonun tamamlandığını gösteren en önemli iki bulgu 8.61 ppm aralığında gözlenen imin protonuna ($\text{HC}=\text{N}$) ait singlet pik ve 5 ppm civarında gözlenmesi gereken amin protonlarına ait piklerin kaybolmasıdır. H-NMR spektrumunda gözlenen diğer pikler ise; 12 ppm civarında singlet olarak gözlenen $-\text{OH}$ pikleri, $8-6\text{ ppm}$ aralığında gözlenen aromatik naftil ve fenil halkalarındaki protonlara ait pikler, -

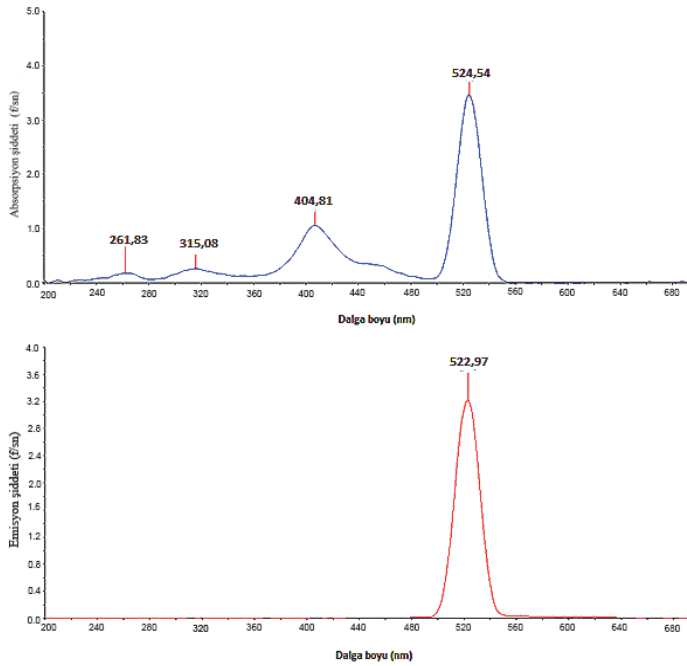
OCH_3 bulunduran yapılarda 3.8 ppm civarında gözlenen singlet pikler olarak verilebilir (Şekil 6).



Şekil 6. Binaftilamin ligandının H-NMR spektrumu

Yüksek floresans özelliği, düşük enerjili $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine sahip aromatik fonksiyonel gruplar içeren bileşiklerde ortaya çıkmaktadır. Alifatik ve alisiklik karbonil gruplarını veya fazla sayıda konjuge çift bağlı yapıları içeren bileşikler de floresans gösterebilir, ancak, bunların sayısı aromatik sistemlerin sayısı ile karşılaştırıldığında daha azdır. Sübstitüe olmamış birçok aromatik hidrokarbon çözeltide floresans yapar. Kuantum verimi

genellikle halka sayısı ve kondenzasyon derecesi ile artar. Benzen halkasındaki substitüsyon maksimum kaymaya ve karşı gelen floresans piklerinde değişimlere sebep olur [11]. Bu sebeple çokça aromatik halka içeren ligand sentezlendikten sonra fotofiziksel özelliklerini incelemek amacıyla etanol içindeki çözeltisi hazırlanarak absorban (eksitasyon) ve floresans (emisyon) değerleri ölçülmüştür (Şekil 7).



Şekil 7. Ligandın eksitasyon (ex) ve emisyon (em) spektrumu

Şekil 7'de görüldüğü üzere salisil aldehite bağlı metoksi gibi elektron donörü bir substitüent olduğunda emisyon değerinin beklenildiği gibi 500 nm üstüne kaydığı görülmektedir. Ayrıca, liganddaki elektron donörü grubu olan halkaya substitüent metoksi grubunun, molekül içi yüklerin konjugasyonunu uzatması dolayısıyla stoke kaymasını ileri değerlere taşıyabileceği de düşünülmektedir. Ligand bileşiğinin max. uyarılma (eksitasyon) 524,54 nm, uyarılmış halden temel hale geçiş emisyonu ise 522,97 nm olduğu görülmektedir.

3.2. Çözelti özellikleri ve elde edilen nanoliflerin morfolojik analizleri

Elektrik alan ile lif çekimi yöntemi ile elde edilen nanoliflerin çap değişimi ve morfolojilerinin önemli ölçüde etkilendiği parametreler; çözelti özellikleri (viskozite, iletkenlik, polimerin

molekül ağırlığı ve konsantrasyonu, yüzey gerilimi, çözücü cinsi), işlem değişkenleri (elektrik alan şiddeti, besleyici ünite ve toplayıcı arası mesafe, besleme hızı) ve ortam koşullarıdır (sıcaklık, nem) [12-14]. Bu parametrelerden önemli bir tanesi çözelti özellikleridir. Çözeltinin iletkenliği ve buharlaşma hızı, nihai nanolif karakteristiğini direkt olarak etkilemektedir [15]. Bundan dolayı, çözücülerin cinsi ve karışım oranları kritik öneme sahiptir. Başarılı ve sorunsuz bir elektrik alan ile lif çekimi işlemi için, çözücü buharlaşmadan önce, polimer jetin lif değil de boncuk (bead) oluşumu yönünde eğilim sergilemesi engellenmelidir. Bu nedenle, çözelti düşük yüzey gerilimine, yüksek elektriksel yük yoğunluğuna ve uygun viskoziteye sahip olmalıdır. Bilindiği üzere, proses esnasında çözeltinin polimer jet formunu alabilmesi için viskoelastik kuvvetleri ve yüzey gerilimini aşacak kadar elektriksel kuvvet uygulanması gerekmektedir. Bununla birlikte, çözücünün yüksek buhar basıncı da hatasız ve düzgün morfolojide liflerin elde edilebilmesi için kritik faktörlerden bir tanesidir [16]. Bu bilgiler ışığında ve daha önceki denemelerimizde elde ettiğimiz bulgulara göre sürekli bir elektrik alan ile lif çekimi işlemi ve hatasız PU nanolif üretimi için DMF/THF karışımı çözücülerden faydalanılmıştır [12].

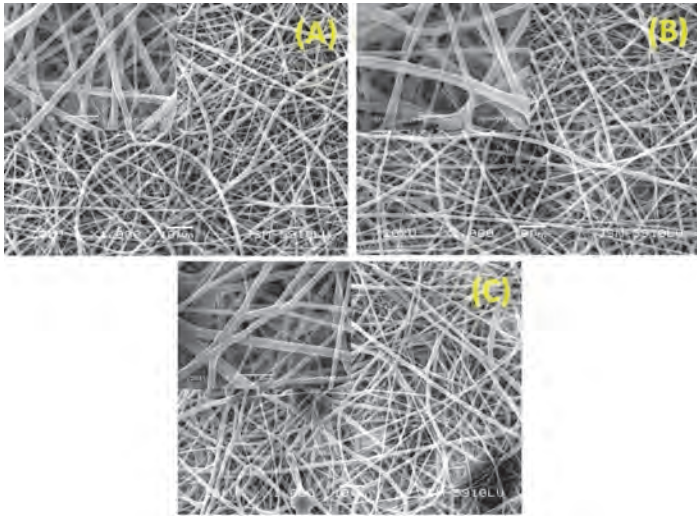
DMF, yüksek dipol moment (3,8 D) ve dielektrik sabitine sahip (36,7, 25°C) bir çözücüdür ve çözelti içerisine negatif ve pozitif yükler vererek polielektrolit bir davranış sergilemektedir. THF ise bünyesinde 5 üyeli halka yapılar barındırmakta ve molekülleri arasında van der Waals kuvvetleri oluşmaktadır, dolayısıyla, düşük dipol moment (1,7 D) ve dielektrik sabitine (7,6, 25°C) sahiptir. Bu durum, THF'in DMF'e göre daha az polielektrolit tavır sergilemesine neden olur [17-19]. Daha önceki çalışmalarımız bu iki çözücünün hacimce %50/50 oranında karıştırılması ile çözeltide bir denge durumunun oluştuğunu ve elektrik alan ile lif çekimi ile ideal morfolojide PU nanolifler üretilebildiğini ortaya koymuştur [12].

Tablo 1'de katkısız ve ligand katkılı polimer çözeltilerin özellikleri, elektrik alan ile lif çekimi işlem parametreleri ve işlem sonunda elde edilen liflerin ortalama incelikleri ile ilgili detaylar verilmektedir. Ayrıca, Şekil 8'de elektrik alan ile lif çekimi işlemi sonucu elde edilen katkısız ve LIG katkılı nanoliflerin SEM görüntüleri verilmektedir. Hatasız, boncuksuz (beadless) ve randomize dağılmış liflerin başarılı bir elektrik alan ile lif çekimi işlemi ile kesiksiz olarak üretildiği görülmektedir. Tabloda da ifade edildiği üzere, işlem parametreleri tüm çözeltiler için sabit tutulmuş, LIG ilavesinin elde edilen lif morfolojisine ve inceliğine etkileri incelenmiştir. Çözeltiye ilave edilen ligandın tamamen çözüldüğü gözlenmiştir. Viskozite ve

Tablo 1. Ligand katkılı ve katkısız polimer çözeltilerin özellikleri ve işlem parametreleri

Polimerler	Çözelti Özellikleri		İşlem Parametreleri			Lif Çapı (nm)
	Viskozite (cP)	İletkenlik (µS/cm)	Besleme Oran (ml/h)	Voltaj (kV)	Mesafe (cm)	
PU (% 10)	105	2,7	1,5	34,5	25	730±322
0,015g LIG katkılı PU	113,5	2,3	1,5	34,5	25	839±347
0,055g LIG katkılı PU	121	2	1,5	34,5	25	858±307

iletkenlik, elektrik alan ile lif çekimi işlemi sonunda elde edilen lif karakteristiğini etkileyen iki önemli unsurdur. Genellikle, viskozite artışı lif kalınlıklarını artırırken, iletkenlikteki artış lif çapının azalmasına neden olmaktadır [20]. Tablo incelendiğinde, polimer çözeltisine LIG ilave edilmesiyle, çözeltinin konsantrasyonunun ve dolayısıyla viskozitesinin bir miktar arttığı görülmektedir. Genellikle bu durum, çözelti içinde birbirine dolanan ve üst üste binen polimer zincirlerinin sayısının artmasından kaynaklanmaktadır. Diğer yandan, çözelti içindeki yük yoğunluğunun düşmesi, çözelti iletkenliğinin azalmasına ve dolayısıyla elektrik alan içinde polimer jete etki eden kuvvet miktarında düşüşe yol açmaktadır [21]. Yukarıda ifade edilen gerekçeler ile ilintili olarak, çözelti içindeki LIG miktarı arttıkça çözelti viskozitesi artmış ancak iletkenlik azalmıştır. Bu durum, LIG katkı PU çözeltilerinden daha kalın liflerin elde edilmesine sebep olmuştur. Ayrıca, inceliklerdeki standart sapmalar incelendiğinde, lif çapı dağılımındaki farklılıkların, karışımdaki ligand miktarı arttıkça, azaldığı sonucuna ulaşılmıştır. Tüm denemelerde elde edilen en ince lif çapı değeri 158 nm, en kalın lif çapı değeri ise 1708 nm olarak saptanmıştır.



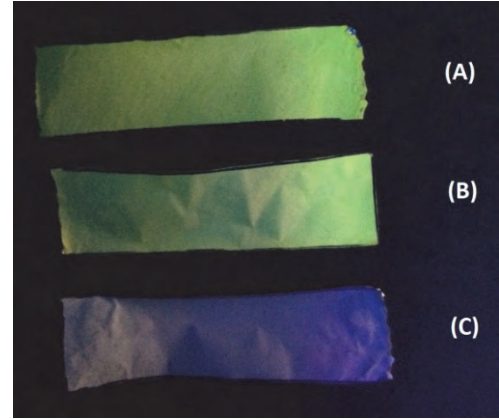
Şekil 8. Katkılı ve katkısız nanoliflerin 1000x ve 5000x büyütmeledeki SEM görüntüleri; (A) katkısız PU (%10), (B) 0,015 g LIG katkılı PU, (C) 0,055 g LIG katkılı PU.

3.3. Ligand katkı nanoliflerin florimetri analizleri

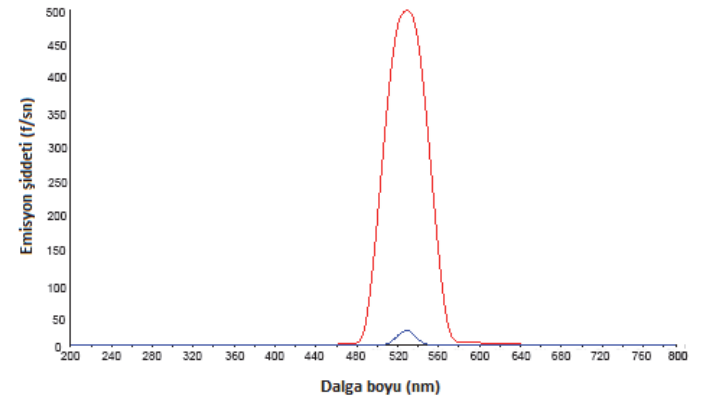
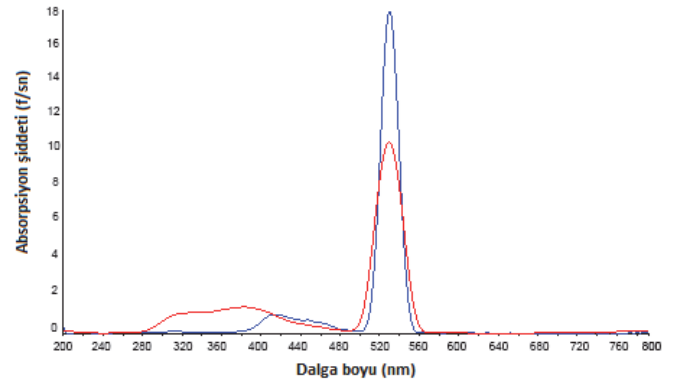
Elektrik alan ile lif çekimi işlemi sonucu elde edilen nano ağ yapıların görsel analizleri öncelikle ışık kabininde, UV ışık altında gerçekleştirilmiştir. Yapılan gözlemler, lifler içerisindeki LIG katkı miktarı arttıkça ışımaya miktarının da arttığını ortaya koymuştur (Şekil 9). Ayrıca, katkısız PU, 0,015 g LIG katkılı PU ve 0,055 g LIG katkılı PU nanoliflerin fotofiziksel özelliklerini daha derinlemesine incelemek amacıyla %50/50 oranında DMF/THF içinde çözeltileri hazırlanarak absorpsiyon (eksitasyon) ve floresans (emisyon) değerleri ölçülmüştür (Şekil 10).

Şekil 10'a göre florimetri analizi sonuçları incelendiğinde, katkısız nanolif hiç floresans özelliği göstermezken, 0,015 g LIG katkılı ve 0,055 g LIG katkılı nanoliflerin her ikisi de 530 nm'de eksitasyon, 528nm'de emisyon vermiştir. Bu değerler, sadece ligandın verdiği absorpsiyon ve floresans değerlerine çok

yakındır. Dolayısıyla katkı nanoliflerin emisyonu ligandın floresans özelliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 0,015 g LIG katkılı nanolifin absorpsiyon şiddeti 10 foton/sn, 0,055 g LIG katkılı nanolifin absorpsiyon şiddeti 21 foton/sn'dir. Diğer taraftan 0,015 g LIG katkılı nanolifin absorpsiyon şiddeti 18 foton/sn, 0,055 g LIG katkılı nanolifin emisyon şiddeti 502 foton/s'dir. Katkı nanoliflerin kendileri arasında kıyaslandığında içindeki LIG miktarı arttıkça floresans şiddetinin de beklendiği gibi arttığı gözlenmektedir.



Şekil 9. Elektrik alan ile lif çekimi yöntemiyle elde edilen nanoliflerin UV ışık altındaki görüntüleri: (A) 0,055 g LIG katkılı PU nano ağ, (B) 0,015 g LIG katkılı PU nano ağ, (C) katkısız PU nano ağ.



Şekil 10. Katkılı ve katkısız polimerlerin eksitasyon (ex) ve emisyon (em) spektrumu

4. SONUÇ

Binaftilamin ligand sentezi ve sentezlenen ligandın elektrik alan ile lif çekimi yöntemiyle poliüretan nanoliflerin içine katılanması sorunsuz ve kontinü bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen nanoliflerin düzgün morfolojiye sahip oldukları ve nano ağ yapı içinde randomize bir şekilde dağıldıkları tespit edilmiştir. Ligand katkılı liflerin, katkısız olanlara göre daha kalın çapta oldukları görülmüştür. Sentezlenen ligandın ve ligand katkılı poliüretan nanoliflerin vermiş olduğu absorpsiyon ve floresans değerlerinin birbirine yakın değerler oldukları saptanmıştır. Dolayısıyla ligandın liflere katılanma oranları, tatmin edici seviyede limünesans özelliğın elde edilmesi için yeterli olmuştur. Ayrıca, elektrik alan ile lif çekimi işlemi ile, nanoliflere tek adımda limünesans karakter kazandırılmıştır.

KAYNAKLAR

- Kozanoğlu, G.S., (2006), *Elektrospinning Yöntemiyle Nanolif Üretim Teknolojisi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 5-59, İstanbul, Türkiye.
- Yang, H., (2007), *Fabrication and Characterization of Multifunctional Nanofiber Nanocomposite Structures through Co-electrospinning Pcess*, PhD Thesis, Drexel University, USA.
- Erdem, R., (2013) *Nanolif Bazlı Yara Örtüsü Yüzeyi Geliştirilmesi*, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 42-51, İstanbul, Türkiye.
- Demir, M. M., Yilgor, I., Yilgor, E., Erman, B., (2002), *Electrospinning of polyurethane fibers*, Polymer, 43, 3303–3309.
- Huanga, Z.M., Zhang, Y.-Z., Kotaki, M., Ramakrishna, S., (2003), *A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites*, Composites Science and Technology, 63, 2223–2253.
- Bhardwaj, N., Kundu, S. C., (2010), *Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique*, Biotechnology Advances, 28, 325–347.
- İlhan, M., (2014), *Synthesis, structure and photoluminescence properties of Ho³⁺ doped TTBeBaTa₂O₆ phosphors*, Solid State Sciences, 38, 160-168.
- Zhu, Y., Chen, Z., Ge, M., (2014), *Preparation of Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺, Dy³⁺ nanofiber by electrospinning assisted solid-state reaction*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 25, 2857–2862.
- Cheng, Y., Zhao, Y., Zhang, Y., Cao, X., (2010), *Preparation of SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ fibers by electrospinning combined with sol-gel process*, Journal of Colloid and Interface Science, 344, 321–326.
- Zhang, H., Song, H., Dong, B., Han, L., Pan, G., Bai, X., Fan, L., Lu, S., Zhao, H., Wang, F., (2008), *Electrospinning preparation and luminescence properties of europium complex/polymer composite fibers*, The Journal of Physical Chemistry C, 112, 9155–9162.
- Yıldız, M., (2010), *Floresans Grup İçeren İyonik Sıvıların Sentezleri*, Y. Lisans Tezi Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Erdem, R., Usta, İ., Akalın, M., Atak, O., Yüksek, M., Pars, A., (2015), *The impact of solvent type and mixing ratios of solvents on the properties of polyurethane based electrospun nanofibers*, Applied Surface Science, 334, 227–230.
- Erdem, R., İlhan, M., Sancak, E., (2016), *Analysis of EMSE and mechanical properties of sputter coated electrospun nanofibers*, Applied Surface Science, 380, 326–330.
- Budun, S., İşgören, E., Erdem, R., Yüksek, M., (2016), *Morphological and mechanical analysis of electrospun shape memory polymer fibers*, Applied Surface Science, 380, 294–300.
- Wannatong, L., Sirivat, A., Supaphol, P., (2004), *Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: preliminary study on polystyrene*, Polymer International, 53, 1851–1859.
- Frenot, A., Chronakis, I. S., (2003), *Polymer nanofibers assembled by electrospinning*, Current Opinion in Colloid and Interface Science, 8, 64-75.
- Herman, F. M., Mack, F. H., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., (1985), *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol. 2, 746–747, Wiley-Interscience, New York.
- Wypych, G., (2001), *Handbook of Solvents*, (Chapter 13), 737–753, Chem Tec., New York.
- Andrew, S., Clayton, H. H., Edward, M. K., Paul, F. C., (2014), *Introduction to Organic Chemistry*, (Chapter 9), 183–188, Macmillan, New York.
- Thompson, C. J., Chase, G. G., Yarin, A. L., Renneker, D. H., (2007), *Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model*, Polymer, 48, 6913-6922.
- Son, W. K., Youk, J. H., Lee, T. S., Park, W. H., (2004), *The effects of solution properties and polyelectrolyte on electrospinning of ultrafine poly(ethyleneoxide) fibers*, Polymer, 45, 2959-2966.