T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTROAKTİF FONKSİYONEL STİREN POLİMERLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROEĞİRİLMİŞ NANOFİBERLERİN ÜRETİLMESİ

OKAN GÜNAYDIN
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2018

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTROAKTİF FONKSİYONEL STİREN POLİMERLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROEĞİRİLMİŞ NANOFİBERLERİN ÜRETİLMESİ

OKAN GÜNAYDIN
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. BÜNYEMİN ÇOŞUT

GEBZE
2018

T.C.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF ELECTROACTIVE FUNCTIONAL STYRENE POLYMERS AND PRODUCTION OF ELECTROSPUN NANOFIBERS

OKAN GÜNAYDIN

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR

DOÇ. DR. BÜNYEMİN ÇOŞUT

GEBZE

2018

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	**DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 03/01/2018 tarih ve 2018/02 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 12/01/2018 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Okan GÜNAYDIN'ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE (TEZ DANIŞMANI)	: DOÇ. DR. BÜNYEMİN ÇOŞUT
ÜYE	: PROF. DR. HAYAL BÜLBÜL SÖNMEZ
ÜYE	: YRD. DOÇ. DR. ERDİNÇ DOĞANCI
ÜYE	: PROF. DR. AYŞE GÜL GÜREK
ÜYE	: DOÇ. DR. SEYFULLAH MADAKBAŞ

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

ÖZET

Bu çalışmada, stiren ve vinilbenzil klorür monomerleri kullanılarak kontrollü bir polimerleşme yöntemi olan nitroksi ortamlı radikalik polimerizasyon (NMP) yöntemi ile klorür yan gruplarına sahip stiren kopolimerleri, benzoil peroksit (BPO) radikal ve 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloksi (TEMPO) koradikali kullanılarak sentezlendi. Elde edilen polimerlerin klorür yan grupları sodyum azid ile dimetilformamid (DMF) ortamında azid gruplarına dönüştürüldü. Son adımda ise azid fonksiyonel yan gruplarına sahip stiren polimerleri bakır(I)-katalizli azid alkin siklokatılma (CuAAC) "klik" kimyası tekniği kullanılarak, i) ferrosen, ii) tiyofen, iii) fulleren-C_{60}, iv) 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) grupları ile fonksiyonlandırılarak dört farklı fonksiyonel elektroaktif kopolimer hazırlandı. Sentezlenen kopolimerlerin elektroeğirme yöntemi ile nanofiber yapıları elde edildi. Yüzey ve yapısal karakterizasyonlar taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile gözlemlendi.

Kopolimerlerin ve ara bileşiklerin kimyasal yapıları ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR spektroskopisi yöntemleri ile aydınlatıldı. Polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları jel geçirgenlik kromatografisi ile belirlendi (GPC). Kopolimerlerin termal özellikleri diferansiyal taramalı kalorimetre (DSC) ve Termal gravimetrik analiz (TGA) cihazları ile aydınlatıldı.

Sentezlenen EDOT fonksiyonel stiren kopolimeri (PS-EDOT), kapı izolatörü olarak üst kapı alt kontak organik alan etkili transistörlerinin (OFET) (ITO/P3HT/PS-EDOT/PEDOT:PSS) üretiminde kullanıldı. Üretilen OFET aygıtının azalan kanal uzunluklarına bağlı olarak, alan etkili mobilite (μ_{FET}), ve açma-kapama akım oranı ($I_{açma/kapama}$) gibi transistör parametreleri sırasıyla, 0.82–1.14 cm^2/Vs ve 3.12×10^{0} – 1.45×10^{1} aralığında tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: Stiren, Ferrosen, Tiyofen, Fulleren-C_{60}, EDOT, OFET.

SUMMARY

In this work, chloride-functional styrene copolymer were synthesized via nitroxy-mediated stable free radical polymerization (NMP) of styrene and 4-vinylbenzyl chloride as monomers using benzoyl peroxide (BPO) as the radical initiator and 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) as the co-radical. Then, chloride side-groups was converted into azide by reacting with sodium azide in dimethylformamide (DMF), yielding azide-functional styrene copolymer. After these steps, ferrocene, thiophene, fullerene-C_{60}, EDOT functional styrene copolymers were prepared via copper(I)-catalyzed azide alkyne cycloaddition (CuAAC) click chemistry technique using azide-functional styrene copolymer. The synthesized copolymers were employed for electrospun nanofiber mats. Morphological and structural characterizations of the nanofibers were performed via scanning electron microscope (SEM).

The chemical structure of the small molecule compounds and polymers were investigated via ^{1}H NMR, ^{13}C NMR and FT-IR spectroscopic methods. Average molecular weights of the polymers were measured via gel permeation chromatography (GPC). Thermal properties of the polymers were studied via differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA).

The synthesized EDOT functional copolymer (PS-EDOT) was used in the production of Top Gate Bottom Contact organic field effect transistor (OFET) (ITO/P3HT/PS-EDOT/PEDOT:PSS) as gate insulator. The channel length-dependent $I_{on/off}$ values of the transparent PS-EDOT OFETs varied between 3.12×10^{0} and 1.45×10^{1}, while the μ_{FET} values of the PS-EDOT OFETs varied between 0.82 and 1.14 cm^2/Vs with decreasing the channel length.

Key Words: Styrene, Ferrocene, Thiophene, Fullerene-C_{60}, EDOT, OFET.

TEŞEKKÜR

Başta, doktora eğitimimde ve akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip bilgisi ile bu çalışmanın oluşmasının yolunu açan danışmanım Doç. Dr. Bünyemin ÇOŞUT'a,

Bütün çalışmam boyunca yanımda olan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan maddi manevi desteklerini eksik etmeyen Prof. Dr. Ebubekir YÜKSEL, Prof. Dr. Aziz TANRISEVEN, Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ, Yrd.Doç.Dr. Erdinç DOĞANCI, Dr. Ahmet DEMİR, Yrd.Doç.Dr. Murat EYVAZ, Arş.Gör. Ercan GÜRBULAK, Arş.Gör. Serkan ARSLAN ve Dr. Yusuf ÖZDEMİR'e

ve sevgili dostlarım Dr. Emrah ŞIK, Mesut TOKUL, Fahrettin DUYUM, Ali KAYA, Selahaddin KOCAMAN, Mahmut ÖZGÖZ'e,

Desteklerinden ötürü 113Z577 nolu Tübitak projesine, 2015.07.03.350 nolu Düzce Üniversitesi BAP projesine ve bu projelerde emeği geçen herkese teşekkür ederim,

Ayrıca çalışmalarım sırasında manevi desteğini esirgemeyen anneme ve her zaman önümde yürüyen rahmetli babam Kaptan GÜNAYDIN'a en içten şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLOLAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. NANOFİBERLER	3
2.1. Nanofiber Üretim Yöntemleri	6
2.1.1. Çekme Yöntemi	6
2.1.2. Kalıp sentez Yöntemi	6
2.1.3. Faz-Ayrımı Yöntemi	7
2.1.4. Kendiliğinden Birleşme	8
2.1.5. Elektroeğirme Yöntemi	8
2.2. Elektroeğirmenin Modellenmesi	10
2.2.1. Jet Başlaması	11
2.2.2. Jet İncelmesi	12
2.2.3. Jet Katılaşması	13
2.3. Elektroeğirme Yöntemini Etkileyen Parametreler	13
2.3.1. Uygulanan Voltaj	13
2.3.2. Akış Hızının Etkisi	14
2.3.3. Polimer Konsantrasyonu ve Çözelti Viskozitesi	15
2.3.4. Çözelti İletkenliği	16
2.3.5. Çözücü Etkisi	17
2.3.6. Nem ve Sıcaklık Etkisi	17
2.4. Elektroeğrilmiş Nanofiber Yapıların Uygulama Alanları	18

2.4.1. Doku Mühendisliği 18
2.4.2. İlaç Salınım Sistemleri 19
2.4.3. Enzim İmmobilizasyon 20
2.4.4. Yara Örtü Malzemeleri 21
2.4.5. Antibakteriyel Ugulamalar 22
2.4.6. Makyaj Malzemeleri 23
2.4.7. Koruyucu Elbise Uygulamalarında 23
2.4.8. Elektronik ve Optik Alanlarda 24
2.4.9. Sensör Uygulamalarında 24
2.4.10. Filtrasyon Ugulamalarında 26
2.4.11. Tuzsuzlaştırma Uygulamalarında 27
3. KONTROLLÜ RADİKALİK POLİMERİZASYON 28
3.1. Nitroksit Ortamlı Radikalik Polimerizasyon (NMP) 28
3.2. Nitroksit Ortamlı Polimerizasyon İçin Uyumlu Başlatıcılar 29
3.3. Bimoleküler Sistemler 29
3.4. Monomoleküler Sistemler 30
3.5. Nitroksit Türevleri 30
3.6. Nitroksit Ortamlı Polimerizasyonun (NMP) Uygulama Alanları 31
4. “TIKLA” (CLICK) KİMYASI 33
4.1. Azid-alkin Siklokatılma 33
5. İLETKEN POLİMERLER 35
5.1. Poliasetilen 35
5.2 Politiyofen. 36
5.3. Poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) 37
6. FULLEREN C_{60} KARBON NANOYAPILAR 39
7. DENEYSEL KISIM 40
7.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler Ve Cihazlar 40
7.2. Genel İşlemler 42
7.2.1. Stiren ve 4-vinilbenzil klorür monomerlerinin kurutulması 42
7.2.2. Kuru Tetrahidrofuran (THF) Hazırlanışı 42
7.2.3. Sentezlenen Polimerlerin Kurutulması 42
7.2.4. Monomer Dönüşümlerinin Gravimetrik Olarak Belirlenmesi 42
7.3. Çalışmanın Amacı 43

7.4. Ferrosen Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimerinin Sentezi (P3) 45
7.4.1. Klorür Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimerinin (P1-a) Sentezi 45
7.4.2. Azid Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimerinin (P2-a) Sentezi 46
7.4.3. Ferrosen Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimerinin (P3) Sentezi 46
7.4.4. Ferrosen Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimerinin (P3) Elektroeğrilmesi 47
7.5. Tiyofen Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimerinin Sentezi (P4) 47
7.5.1. Prop-2-in-1-il 2-(tiyofen-3-il)asetat Bileşiğinin Sentezi (1) 48
7.5.2. Klorür Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimeri Sentezi (P1-b) 49
7.5.3. Azid Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimerinin Sentezi (P2-b) 49
7.5.4. Tiyofen Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimerinin (P4) Sentezi 50
7.5.5. Tiyofen Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimerinin (P4) Elektroeğrilmesi 51
7.6. Fulleren-C60 Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimerinin Sentezi (P5) 51
7.6.1. Klorür Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimeri Sentezi (P1-c) 51
7.6.2. Azid Yan Gruplarına Sahip Kopolimerinin Sentezi (P2-c) 52
7.6.3. Fulleren-C60 Yan Gruplarına Sahip P5 Kopolimerinin Sentezi 53
7.6.4. Fulleren-C60 Yan Gruplarına Sahip P5 Kopolimerinin Elektroeğrilmesi 54
7.7. EDOT Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimerinin Sentezi (P6) 54
7.7.1. Propargiloksimetil-EDOT (Pr-EDOT)) Bileşiğinin sentezi (2) 54
7.7.2. Klorür Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimeri Sentezi (P1-d) 55
7.7.3. Azid Yan Gruplarına Sahip Kopolimerinin Sentezi (P2-d) 56
7.7.4. EDOT Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimerinin (P6) Sentezi 56
7.7.5. EDOT Yan Gruplarına Sahip P6 Kopolimerinin Elektroeğrilmesi 57
7.7.6. EDOT Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimerinin (PS-EDOT) PEDOT: PSS Kapı Elektrodu ile Şeffaf Organik Alan Etkili Transistör (OFET) Hazırlanmasında Kullanılması 58
8. BULGULAR VE TARTIŞMA 59
8.1. Ferrosen Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimerinin Karakterizasyonu (P3) 59
8.2. Tiyofen Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimerinin 64

Karakterizasyonu (P4)
8.3. Fulleren-C60 Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimerinin Karakterizasyonu (P5) 69
8.4. EDOT Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimerinin Karakterizasyonu (P6) 74
8.5. EDOT Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimerinin (P6) PEDOT: PSS Kapı Elektrodu ile Şeffaf Organik Alan Etkili Transistör (OFET)'ün Karakterizasyonu 80
9. SONUÇLAR 87

KAYNAKLAR 89
ÖZGEÇMİŞ 106
EKLER 107

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
µm	:	Mikrometre
BPO	:	Benzoil peroksit
CuAAC	:	Bakır(I)-katalizli Azid-Alkin Siklokatılma
DCM	:	Diklorometan
DMF	:	Dimetilformamid
DSC	:	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
FT-IR	:	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi
GPa	:	Gigapaskal
Hz	:	Hertz
kV	:	Kilovolt
nm	:	nanometre
NMP	:	Nitroksit Ortamlı Radikal Polimerizasyon
NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans
PMDETA	:	N,N,N′,N″,N″-Pentametildietilentriamin
PS	:	Polistiren
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEMPO	:	(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il)oksil
w/v	:	Kütle/Hacim
w/w	:	Kütle/Kütle

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
2.1:	Çekme yöntemi ile nanofiberlerin hazırlanışı.	6
2.2:	Anodik Alüminyum oksit kalıbı (AAO).	7
2.3:	a) SnO_2 nanofiberlerinin yukardan, b) değişik çözünürlükte, c) yandan ve d) yüksek çözünürlüklü SEM görüntüleri.	7
2.4:	Faz ayrımı yöntemi.	8
2.5:	Kendinden birleşme yöntemi.	8
2.6:	Elektroeğirme düzeneği.	10
2.7:	Artan elektrik alanına bağlı (c>b>a) polivinilpirolidon polimer çözeltisine ait damlanın üç farklı dezenformasyon durumunu göstermektedir.	14
2.8:	Artan akış hızına bağlı olarak oluşan jetlerin yapıları.	15
2.9:	Viskozite artışına bağlı olarak nanofiberlerin yüzey morfolojisi değişimleri.	16
2.10:	BSA proteininin polisülfon nanofiberleri üzerine immobilizasyonu.	19
2.11:	Lipaz enziminin immobilizasyonu için fosfolipid ile modifiye edilmiş nanofiberlerin üretimi.	21
3.1:	Nitroksit ortamlı polimerizasyonun genel mekanizması.	29
3.2:	Nitroksit ortamlı polimerizasyonda kullanılan nitroksit türevleri.	30
4.1:	Azid-Alkin Siklokatılma reaksiyonu.	33
5.1:	Poliasetilen'in *cis* ve *trans* yapıları.	35
5.2:	Tiyofen monomerinin 2,5 pozisyonu üzerinden polimerizasyonu.	36
5.3:	Tiyofen monomerinin oksidatif polimerizasyon mekanizması.	36
5.4:	Tiyofen'in oksidatif polimerizasyonunda oluşan birleşme ürünleri.	37
5.5:	EDOT monomerinin oksidatif polimerizasyonunda oluşan birleşme ürünleri.	38
6.1:	Fullerene C_{60} molekülünün yapısı.	39
7.1:	Klorür fonksiyonel polistiren kopolimeri sentezi (P1).	44
7.2:	Azid fonksiyonel stiren kopolimerinin sentezi (P2).	44
7.3:	Ferrosen fonksiyonel stiren polimerinin sentezi (P3).	47
7.4:	prop-2-in-1-il 2-(tiyofen-3-il)asetat (1) bileşiğinin sentezi	48
7.5:	Tiyofen yan gruplarına sahip stiren kopolimerinin sentezi (P4).	50
7.6:	Fulleren-C_{60} yan gruplarına sahip stiren kopolimeri sentezi (P5).	53
7.7:	Asetilen fonksiyonel Pr-EDOT bileşiğinin sentezi (2).	55

7.8: EDOT Yan Gruplarına Sahip Stiren Polimerinin (P6) Sentezi. 57
8.1: a) P1-a, b) P2-a, c) P3 fonksiyonel stiren kopolimerlerine ait FT-IR spektrumları. 59
8.2: a) P1-a, b) P2-a ve c) P3 kopolimerlerine ait oda sıcaklığında, $CDCl_3$'te alınan ^{1}H-NMR spektrumları. 61
8.3: a) P1-a, b) P2-a ve c) P3 kopolimerlerine ait DSC termogramları. 62
8.4: a) P1-a, b) P2-a ve c) P3 polimerlerine ait TGA termogramları. 62
8.5: Ferrosen yan gruplarına sahip stiren polimerin (P3) a) DMF/DCM'de (7/1), b) DMF/DCM'de (8/2) c) DMF/DCM'de (7/3) ve d), e), f) DMF/DCM'de (7/5) hazırlanan %10'luk çözeltileri kullanılarak üretilen elektroeğirilmiş nanofiberlerin SEM mikrografikleri. 63
8.6: a) Alkin-tiyofen (1), b) P1-b, c) P2-b, d) P4 fonksiyonel stiren kopolimerlerine ait FT-IR spektrumları. 64
8.7: a) P1-b, b) P2-b ve c) P4 kopolimerlerine ait oda sıcaklığında, $CDCl_3$'te alınan ^{1}H-NMR spektrumları. 65
8.8: a) P1-b, b) P2-b ve c) P4 kopolimerlerine ait DSC termogramları. 66
8.9: a) P1-b, b) P2-b ve c) P4 kopolimerlerine ait TGA termogramları. 67
8.10: Tiyofen yan gruplarına sahip stiren polimerin (P3) a) DMF/ $CHCl_3$'de (7/1), b) DMF/ $CHCl_3$'de (7/2) c) DMF/ $CHCl_3$'de (7/3) ve d), e), f) DMF/ $CHCl_3$'de (7/5) hazırlanan %11'luk çözeltileri kullanılarak üretilen elektroeğirilmiş nanofiberlerin SEM mikrografikleri. 68
8.11: a) P1-c, b) P2-c, c) P5 fonksiyonel stiren kopolimerlerine ait FT-IR spektrumları. 69
8.12: a) P1-c ve b) P2-c 'nin oda sıcaklığında $CDCl_3$'te alınan ^{1}H NMR spektrumu. 70
8.13. P5'in oda sıcaklığında CDCl3'te alınan ^{13}C NMR spektrumu 71
8.14: a) P1-c, b) P2-c ve c) P5 kopolimerlerine ait DSC termogramları. 71
8.15: a) P1-c, b) P2-c ve c) P5 kopolimerlerine ait TGA termogramları. 72
8.16: Fulleren-C_{60} yan gruplarına sahip P5 kopolimerinin a) DCM/DMF'te (3/2) %10 (w/v), b) DCM/DMF'te (3/2) %15 (w/v), c) DCM/DMF'te (1/1) %30 (w/v), d) DCM/DMF'te (1/1) %40 (w/v) ve e) DCM/DMF'te (1/1) %45 (w/v) konsantrasyonda hazırlanmış SEM mikrografikleri. 73
8.17: a) P1-d, b) P2-d, c) Pr-EDOT, c) P6 bileşik ve fonksiyonel stiren 75

kopolimerlerine ait FT-IR spektrumları.
8.18: a) P1-d, b) P2-d ve c) P6 kopolimerlerine ait oda sıcaklığında, $CDCl_3$'te alınan ^{1}H-NMR spektrumları. 76
8.19: a) P1-d, b) P2-d ve c) P6 kopolimerlerine ait DSC termogramları 77
8.20: P1-d, b) P2-d ve c) P6 kopolimerlerine ait TGA termogramları 77
8.21: EDOT yan gruplarına sahip stiren kopolimerin (P6) a) DMF/ $CHCl_3$'de (7/1), b) DMF/ $CHCl_3$'de (7/2) c) DMF/ $CHCl_3$'de (7/3) ve d), e), f) DMF/ $CHCl_3$'de (7/5) hazırlanan %11'lik çözeltileri kullanılarak üretilen elektroeğirilmiş nanofiberlerin SEM mikrografikleri. 79
8.22: ITO/P3HT/P6/PEDOT:PSS yapılı OFET aygıt yapısı. 80
8.23: OFET aygıtının çıkış karakteristiklerinin kanal uzunluğu (L) ile değişimi. 81
8.24: P6 izolatörünün efektif kapasitans-frekans grafiği. 82
8.25: P6 izolatörünün kapasitans-voltaj grafiği. 83
8.26: Kanal uzunluğuna göre yarı-logaritmik savak akımı-kapı voltajının (I_{DS} vs. V_{GS}) değişim grafiği. 83
8.27: Kanal uzunluğuna göre savak akımı-kapı voltajının (I_{DS} vs. V_{GS}) değişim grafiği. 84
8.28: Kanal uzunluğuna bağlı açma/kapama akım oranlarının değişim grafiği. 85
8.29: Kanal uzunluklarının mobilite(μ_{FET}) ve eşik voltajına etkisi (V_{Th}). 85

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		Sayf
2.1:	Farklı türdeki nanofiber yöntemlerinin karşılaştırılması.	9
7.1:	Sentez, Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Kullanılan Kimyasallar.	40
7.2:	Karakterizasyon çalışmalarında kullanılan cihazlar.	41
7.3:	Sentezlenen kopolimerler için kullanılan kodlamalar.	44
8.1:	OFET aygıtı için elde edilen elektriksel parametreler.	86

1. GİRİŞ

Geçtiğimiz son çeyrekte bilim ve teknolojideki ilerlemelere paralel olarak, nanomateryallerin hazırlanmasının ve karaterizasyonunun yanı sıra fonksiyonel uygulamaları alanında büyük ilerlemelere ve gelişmelere tanık olunmuştur. Önemli bir nanomalzeme sınıfı olarak, nanofiberler oldukça küçük çaplarından dolayı yüksek yüzey alanına sahiptirler. Bu eşsiz özelliklerin yanı sıra polimerlerin çok farklı fonksiyonel gruplara sahip olabilmelerinden ve pek çok farklı materyal ile katkılanabilmelerinden dolayı nanofiberler, üstün özelliklere sahip malzemeler gerektiren birçok alanda uygulama potansiyeline sahiptir.

Nanofiberlerin hazırlanması için pek çok yöntem geliştirilmiş olmakla birlikte, elektroeğirme yöntemi büyük ölçekte kesintisiz nanofiberlerin hazırlanmasına ve fiber çapının nanometreden mikrometreye kadar ayarlanabilmesine imkân tanımasından dolayı umut verici bir yöntem olarak değerlendirilmektedir. Elektroeğirme yönteminin temelleri 1882'de Lord Rayleigh'ın bir damlanın yüzey gerilimini yenmek için ne kadar elektriksel yükün gerektiğini araştırdığı çalışmaya kadar gitmektedir. 1900'lü yılların başlarında eriyik bal mumuna elektrik verildiğinde katı fiberlerin oluştuğu bilinmekteydi. Plastik malzemelerin elektroeğirmesi üzerinde ilk önemli patent 1934 yılında Anton Formhals tarafından alınmıştır. Bu çalışmalara rağmen elektroeğirme yöntemi uzun bir süre ticari önem kazanmamıştır. 1970 yılında Simm ve arkadaşları 1 μm'den daha küçük çapa sahip fiberlerin üretimini başardı ve yöntemini patentledi. Buna karşılık, akademisyenlerin bu alana ilgisi 1990'lı yıllarda Reneker'in grubunun çalışmaları ile artmaya başladı. Elektroeğirme ile ilgili akademik çalışmalarındaki patlama ise son beş yılda gerçekleşmiştir. Bu yöntem bütün çözünebilir veya eriyebilir polimerlere uygulanabilmektedir. Elektroeğirme yöntemi ilk bakışta basit bir yöntem olarak görülebilmekle birlikte oldukça çetrefilli bir süreçtir ve dikkatle ele alınması gereken birçok moleküler, süreçsel ve teknik parametreye bağlıdır. Elektroeğirme yönteminin en büyük avantajı kendi başına fiber oluşturmayacak pek çok malzeme, hatta virüs, bakteri ve hücreler gibi çok hassas biyolojik nesneler bile, bu yöntem ile nanofiberlerde tutuklanabilmektedir. Elektroeğrilmiş nanofiberler sahip oldukları fonksiyonel gruplara bağlı olarak pek çok farklı alanda kullanılabilmektedir. Bununla birlikte nanofiberlerin çap kalınlıkları onların verimliğini oldukça etkilemektedir.

Nanofiberler ne kadar ince ve defektsiz olurlarsa nanofiberlerin etkinliği o ölçüde fazla olacaktır.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Amorf polistiren ışığı geçiren, bükülmeye dirençli, yüksek elektriksel dirence ve düşük dielektrik kayba sahip bir malzemedir ve paketleme, yalıtım, filtrasyon gibi birçok uygulamada en çok kullanılan ticari polimerlerden biridir. Elektroeğirme yöntemi ile polistiren nanofiberlerin hazırlanması üzerinde birçok çalışma yapılmıştır ve elde edilen elektroeğirilmiş polistiren nanofiberler taşıdıkları fonksiyonel gruplara bağlı olmak üzere doku mühendisliği, filtrasyon, iyon değişimi, enzim tutuklanması, sensörler, katalizör tutuklanması ve kompozit malzemeler gibi birçok alanda kullanılabilmektedir.

Tez çalışması dört bölümden oluşmaktadır. Her bölümde farklı fonksiyonel gruplar içeren stiren polimerleri sentezlenmiş ve elektroeğirme yöntemi ile bu polimerlerin nanofiberleri hazırlanmıştır. Bu polimerler:

- Yan grubunda ferrosen içeren stiren polimeri
- Yan grubunda tiyofen içeren stiren polimeri
- Yan grubunda fulleren-C_{60} içeren stiren polimeri
- Yan grubunda etilendioksitiyofen içeren stiren polimeri

olarak sıralanmıştır. Ayrıca etilendioksitiyofen içeren stiren polimerinin film özelliklerinden faydalanılarak organik alan transistörü (ITO/P3HT/PS-EDOT/PEDOT:PSS) üretilmiştir.

Tez kapsamında sentezlenen küçük yapılı bileşiklerin ve polimerlerin kimyasal yapıları ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı. Polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları ise jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile tespit edildi. Hazırlanan nanofiberlerin morfolojik ve yapısal karakterizasyonları taramalı elektron mikroskobu (SEM) tekniği ile gerçekleştirildi. Sentezlenen polimerlerin termal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile incelendi. Üretilen transistörlerin elektriksel özellikleri keithley 2612B SMU ve Novocontrol Alpha-A analizörü ile belirlendi.

2. NANOFİBERLER

Endüstride ekstrüzyon (extrusion) yöntemiyle üretilen konvansiyonel sentetik fiberler (lifler) ile pamuk, yün veya ipek gibi biyolojik kaynaklı fiberlerin çapları karakteristik olarak birkaç mikrometre (mikrofiberler) ve üzeri (10-100 μm) çapa sahiptirler [1]. Nanofiberlerin çapları ise birkaç nanometre ile 100-150 nm arasında olabilmektedir. Nanofiberlerin çaplarının bu kadar düşük olması yüzey alanlarının hacimlerine oranlarının konvansiyonel fiberlerinkine göre neredeyse 1000 kat fazla olmasına yol açmaktadır. Bu nedenle, nanofiberler sıradan polimer fiberlerine göre üstün fiziksel (sertlik, gerilme mukavemeti vb.) ve kimyasal (birim yüzeyde bulunan fonksiyonel grup sayısı) özelliklere sahip olurlar [2]. Bu üstün özellikler, nanofiberlerin pek çok önemli uygulamada kullanım alanı bulmasını sağlamıştır. Son yıllarda, nanofiberlerin eldesinde çekme (drawing) [3-5], Kalıp sentez (template synthesis) [6-8], faz ayrımı (phase separation) [9, 10], kendiliğinden düzenlenme (self-assembly) [11, 12] ve elektroeğirme (electrospinning) [13-15] gibi pek çok yöntem kullanılmıştır. Çekme yöntemi ile birer birer çok uzun tek nanofiberler elde edilebilir. Buna karşılık, bu yöntem gerek özel ekipmanlar gerektirmesi, gerekse yalnızca çekme esnasında uygulanan germe kuvvetine dayanabilen viskoelastik materyaller üzerinde uygulanabilmesinden dolayı pratik bir yöntem değildir [2]. Kalıp yöntemi ile nanofiber eldesinde nano ölçekte porlara sahip özel membranlar kullanılır. Bu yöntemin en önemli özelliği ise iletken polimerler, metaller ve yarıiletkenlerin nanometre ölçekte tübülleri (tubules) ve fiberlerinin elde edilebilmesidir. Buna karşılık, bu yöntemle büyük ölçekte sürekli nanofiberler elde edilememektedir. Faz ayrımı yönteminde polimer örnekleri uygun çözücülerde çözülür, jelleştirilir, farklı bir çözücü kullanılarak ekstrakte edilir, dondurulur ve son olarak nano-porlu köpüğümsü bir ürün vermek üzere kurutulur. Bu süreç, katı polimerik malzemeyi nano-porlu köpük haline getirmek için nispeten uzun bir süre gerektirmektedir. Kendiliğinden düzenlenme (Self-assemble) yönteminde, kendiliğinden düzenlenebilme özelliğine sahip polimerlerin istenen motiflerde ve örüntülerde düzenlenmeleri zaman almaktadır ve sürekli nanofiberlerin eldesinde pratik bir yöntem değildir. Buna karşılık, elektroeğirme metodu büyük ölçekte sürekli nanofiberlerin hazırlanmasında oldukça basit, kullanışlı ve etkili bir yöntem olarak kabul edilmektedir [16-18].

Elektroeğirme, elektrostatik eğirme olarak da bilinir. Bu yöntemin bilimsel temelleri Lord Rayleigh'ın 1882'de bir damlanın yüzey gerilimini yenmek için ne kadar elektriksel yükün gerektiğini araştırdığı çalışmaya kadar gitmektedir [19].

Plastik malzemelerin elektroeğirmesi üzerinde ilk önemli patent 1934 yılında Anton Formhals tarafından alınmıştır [20]. Bu çalışmalara rağmen prosedür uzun bir süre ticari önem kazanmamıştır. 1970 yılında Simm ve arkadaşları 1 μm'den daha küçük çapa sahip fiberlerin üretimini patentlemiştir. [21]. Elektroeğrilmiş fiberlerin ilk ticari uygulamaları filtre uygulamalarıdır. [19]. Akademisyenlerin bu alana ilgisi 1990'lı yıllarda Reneker'in grubunun çalışmaları ile artmaya başlamıştır [22].

Tipik bir elektroeğirme düzeneğinde polimer çözeltisi veya eriyiği iç çapı 100 μm civarında bulunan ince bir kapiler uçtan topraklanmış metal bir yüzeye doğru püskürtülür (Şekil 1). Bu esnada, kapiler uca 100-500 kVm-1 arasında yüksek bir elektrik alan uygulanır ve kapiler uç bir elektrot olarak davranır [23-25]. Kapiler uçtan karşı elektrota olan mesafe laboratuar sistemlerinde 10-25 cm aralığındadır. Elektroeğirme sürecinde uygulanan akım birkaç nanoamperden mikroamper seviyelerine kadar değişebilir. Elektroeğirilmiş fiberlerin üzerinde toplanacağı substrat genel olarak karşı elektrot ile kontak halindedir. Kapiler uçtan püskürtülen elektrik yüklü çözelti jeti karşı elektrota doğru ivmelenir, toplayıcı substrata varmadan önce çözücü buharlaşarak jet katılaşır ve uygulanan parametrelere bağlı olarak çapı birkaç nanometreden 10 μm'ye kadar değişebilen kesintisiz fiberlerin oluşumuna sebep olur [26-28]. Bu fiberler yüksek poroziteye ve yüksek yüzey alana sahip keçemsi ve örgüsüz (nonwoven) yapılar oluşturur. Elektrotların dikey düzenekte "yukarıdan aşağıya" olması süreç açısından önemsiz olmakla birlikte, prensip olarak elektroeğirme "aşağıdan yukarıya" veya yatay olarak gerçekleştirilir Elektroeğirme yöntemi büyük ölçekli fiber üretimine imkân tanıması ve eşeksenli (coaxial) elektroeğirme gibi konvansiyonel elektroeğirmenin değişik varyasyonlarının uygulanabilir olmasından dolayı oldukça avantajlı bir yöntemdir. Bunun yanında, elektroeğirme yöntemi farklı uygulamalara yönelik farklı fonksiyonel gruplara sahip malzemeleri bir araya getirebilmek için farklı düzenekler oluşturulmasına uygundur.

Elektroeğirme yöntemi ile pek çok doğal ve sentetik polimerlerin nanofiberleri hazırlanmıştır. Bunların arasında, akrilat [29] ve metakrilat polimerleri [30, 31], vinilik polimerler [32, 33], polistiren (PS) [34], poliamit (PA) [35, 36], poliüretan

(PU) [37, 38], poliesterler [39-41], polibenzimidazol [42], polikarbonat [43], polietilenglikol [44,45], polianilin [46], doğal polimerler [25, 47-50] ve onları içeren kompozitler [51,52] sayılabilir. Ayrıca, çeşitli nanomateryaller, pigmentler ve fonksiyonel gruplar içeren pek çok malzeme polimer çözeltisine katılarak kompozit nanofiberlerin üretiminde kullanılmışlardır [53].

Birçok parametre polimer çözeltilerinin elektroeğirme ile nanofiberlere dönüşümünü etkileyebilir. Bunların arasında, a) viskozite, elastisite, iletkenlik ve yüzey gerilimi gibi çözelti parametreleri, b) kapiler tüp içindeki hidrostatik basınç, kapiler ucuna uygulanan elektrik potansiyeli ve kapiler uç ile toplayıcı elektrot arasındaki mesafe gibi deney düzeneği ile ilgili parametreler, c) çözelti sıcaklığı, elektroeğirme kabinindeki nem ve hava hızı gibi çevresel parametreler sayılabilir [54].

Birçok araştırmacı farklı polimerlerin elektroeğrilmelerini incelemişlerdir. Fong ve arkadaşları polietilenoksit'in (PEO) sulu çözeltisinin elektroeğirme çalışmalarında düşük viskozite değerlerinde (32-289 centipoise) fiberlerin boncuklu yapıda olduklarını, viskozite 1250 centipoise değerine çıkarıldığında boncukların kaybolduğunu ve viskozite arttıkça fiberlerin kalınlığının arttığını gözlemlediler. Aynı çalışmalarında elektrik yükü yoğunluğunun fiber karakteristikleri üzerindeki etkisini incelemek için sabit konsantrasyondaki PEO çözeltilerine farklı miktarlarda NaCl eklediler. NaCl eklenmesi ile püskürtülen çözelti (jet) tarafından taşınan net yük yoğunluğu artmış ve çözeltisinin direncinin düşmesi ile daha uniform nanofiberlerin elde edildiği görüldü. Daha sonra da PEO'in elektroeğirme çalışmalarını su-etanol karışımında yaptılar. Çözeltilerdeki etanol oranı arttıkça çözeltinin yüzey geriliminin düştüğü ve daha homojen ve kalın fiberlerin elde edildiği görüldü [55].

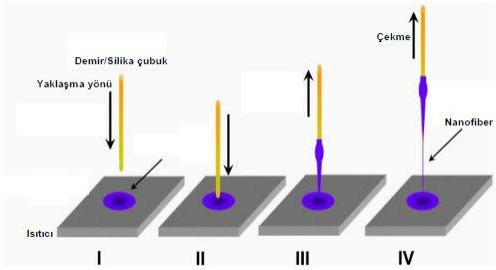
Deitzel, PEO polimeri ile yaptığı elektroeğirme çalışmasında 5.5 kV gerilim uygulandığında boncuksu kusurlar içermeyen nanofiberlerin elde edildiğini, voltaj 7 kV'a çıkarıldığında boncuklu fiberlerin oluştuğunu rapor ettiler. Aynı çalışmada, 400 kDa moleküler kütleye sahip PEO polimerinin %4-10 (w/w) aralığında çözeltilerini hazırladılar. Bu çözeltilerin viskoziteleri 1-20 poise, yüzey gerilimleri de 55-35 dyne/cm arasında değişiyordu. Çözelti konsantrasyonları %4 (w/w)'ün altına düştüğünde elektroeğirme işlemi sonucunda nanofiber ve damlacık karışımı elde edildi. Konsantrasyon %10 (w/w)'un üzerine çıktığında ise yüksek viskoziteden

dolayı elektroeğirme işlemi engellendi. Ayrıca, Deitzel bu çalışmada fiber kalınlığının çözelti konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak değiştiğini gösterdi [56].

2.1. Nanofiber Üretim Yöntemleri

2.1.1. Çekme Yöntemi

Çekme işleminde, SiO_2 yüzeyine milimetrik boyutta polimer çözeltisi damlatılır [57] ve çözücünün buharlaşmasına izin verilir. Buharlaşmadan sonra konsantrasyonu artan damlacığın içerisine daldırılan kapiler 100 µm/s hız ile çekilir. Bu Şekilde oluşan fiberler başka bir yüzeye biriktirilir ve bu işlem istenilen miktar fiber elde edilene kadar tekrar edilir (Şekil 2.1) [57]. Basit bir işlem bu yöntem, her bir fiber için ayrı ayrı yapılması sebebiyle sadece laboratuvar koşullarında sınırlı kullanıma sahiptir. Elde edilen fiberler 60 nm ile 500 mm arasındadır.

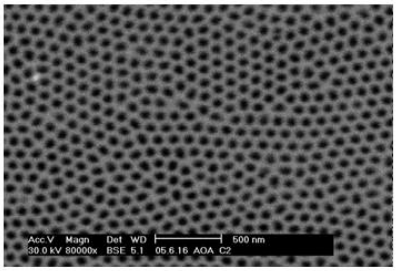


Şekil 2.1: Çekme yöntemi ile nanofiberlerin hazırlanışı.

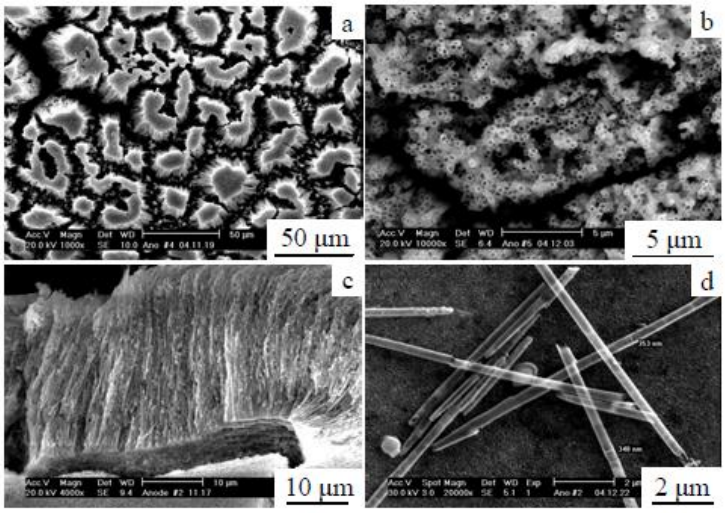
2.1.2. Kalıp Sentez Yöntemi

Kalıp sentez yönteminde polimerler, tek düze gözeneklere sahip olan membranlardan geçirilerek mikro ve nano boyutta nanofiberler elde edilebilir (Şekil 2.2. ve Şekil 2.3.) [58,59]. Bu yöntemin belli başlı avantajları;

- Boyutların kontrol edilebilmesi,
- Sentezlerinin kolay olmasıdır.



Şekil 2.2: Anodik Alüminyum oksit kalıbı (AAO).



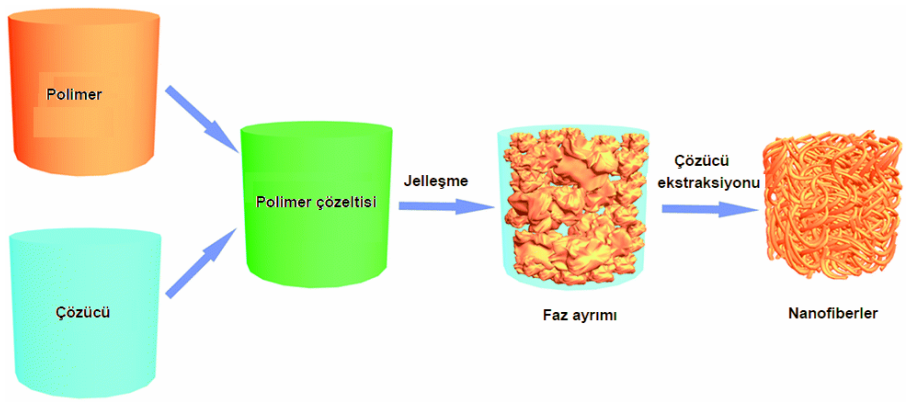
Şekil 2.3: a) SnO_2 nanofiberlerinin yukardan, b) değişik çözünürlükte, c) yandan ve d) yüksek çözünürlüklü SEM görüntüleri.

2.1.3. Faz-Ayrımı Yöntemi

Bu yöntem uzun yıllardır gözenekli malzemelerin hazırlanmasında kullanılmaktadır. İşlem 3 ana basamaktan oluşur (Şekil 2.4.) [60].

i) Polimerin çözülmesi
ii) Jel oluşumu
iii) Çözücü ekstraksiyonu

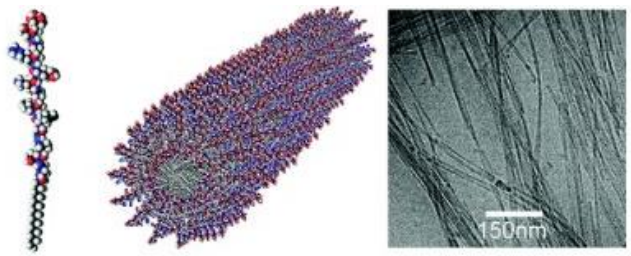
İşlemin basamakları Şekil 2.4'de [60] gösterilmektedir. Faz ayırımı basit bir prosedürdür.



Şekil 2.4: Faz ayrımı yöntemi.

2.1.4. Kendiliğinden Birleşme

Kendiliğinden birleşme (Self assembly) yönteminde, atom veya moleküller içi kuvvetler ile bir araya gelen küçük moleküller merkezli olarak kendiliğinden dizilirler (Şekil 2.5) [61].



Şekil 2.5: Kendinden birleşme yöntemi.

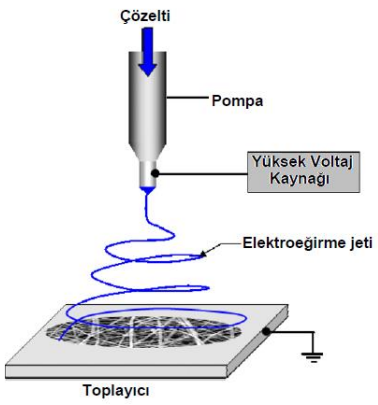
2.1.5. Elektroeğirme Yöntemi

Elektroeğirme yöntemi, sıvı formunda polimer çözeltisine elektrik alanı uygulanması ile nanometre boyutunda fiber oluşturulmasına imkan sağlayan modern ve etkin bir metottur (Tablo 2.1) [62].

Tablo 2.1. Farklı türdeki nanofiber yöntemlerinin karşılaştırılması.

Yöntem	Ticari üretim	Farklı boyutlarda üretim	Avantajları	Dezavantajları
Çekme	✘	✘	Az bir ekipman ile gerçekleştirilebilmesi	Sürekli proseslerin imkansız oluşu.
Kendiliğinden birleşme	✘	✘	Küçük boyutlarda nanofiber eldesi	Kompleks proses
Faz-ayrımı	✘	✘	Az bir ekipman ile gerçekleştirilebilmesi. Mekaniksel özelliklerin polimer çözeltisinin konsantrasyonunu değiştirilerek kontrol edilebilir olması	Sadece sınırlı sayıda polimerlerle çalışılabilmesi
Kalıp sentez yöntemi	✘	✓	Farklı çaplarda fiberler farklı kalıplarla elde edilebilir.	–
Elektroeğirme	✓	✓	Ucuz. Uzun sürekli nanofiberler elde edilebilir	Proses esnasında oluşan kararsız jet yapısı.

Nanofiberler, elektroeğirme yöntemi ile viskoelastik çözeltinin tek eksenli gerilimi ile elde edilmektedirler. Geleneksel kuru-eğirme (dry-spinning) ve çözelti ortamında eğirme (melt-spinning) yöntemlerinden farklı olarak, elektroeğirme prosesi elektrostatik kuvvetlerin parametreleri ile tanımlanır. Tipik elektroeğirme düzeği Şekil 2.6'da görülmektedir [63]. Elektroeğirme düzeneği; pompa, içerisinde polimer çözeltisi bulunan şırınga, yüksek voltaj kaynağı ve metal toplayıcı olarak 4 temel bileşenden oluşmaktadır [63].



Şekil 2.6. Elektroeğirme düzeneği.

Elektroeğirme işlemi metal iğnenin içerisindeki polimer çözeltisinin elektrik ile yüklenmesi ile başlar. Elektrik ile yüklenen polimer damlasında bir düzensizlik meydana getirir. Aynı zamanda yüklerin karşılıklı birbirlerini itmeleri bir kuvvet oluşturur bu da yüze gerilimine neden olur. Sonuç olarak polimer çözeltisi elektrik alanı yönünde bir akış meydana getirir. Elektrik akımının biraz daha yükselmesi küre şeklinde damlacık oluşturur ve ilerleyen safhada koni oluşumuna (Taylor konisi) sebebiyet verir. Bu koniden oluşan ince jetler metal toplayıcıda birikir.

2.2. Elektroeğirmenin Modellenmesi

Elektroeğirme prosesi, akışkanlar dinamiğinin bir konusudur. Bu sebeple nanofiberlerin özelliklerini, geometrisini, seri üretim potansiyelini kontrol etmek, elektroeğirme işleminin milimetre çapındaki kapilerin içerisindeki polimer-çözelti akışkanının değişiminin nasıl olduğunu belirlemek gerekmektedir. Elektrostatik kuvvetler akışkanın yüzey gerilimini yendiği zaman, elektrik ile yüklenmiş akışkan kapilerin ucunda toplayıcıya doğru bir jet oluşturur. Bu işlem üç ana kısımdan oluşmaktadır [64];

i) Jet başlaması ve jetin düz bir hat boyunca uzaması,
ii) Jetin spin atarak kararsız bir Şekilde büyümesi, jetin dallanması ve/ ya da jetin yarılması,
iii) Jetin nanofiber olarak solvent buharlaşması neticesinde katılaşması.

2.2.1. Jet Başlaması

Elektroeğirilmiş jet akışkanlarının temel prensipleri Taylor tarafından geliştirilmiştir [65-67]. Taylor araştırmaları neticesinde sıvıların elektrostatik alan altında iletken tüpler oluşturabildiğini kanıtlamıştır. Bu iletken tüplerin artışı ile düzlemsel yapıdaki akışkanın yüzey eğriliği konik Şekil alarak düzgün jetler bu elipsden meydana gelmektedir [68]. Taylor'a göre elektrik alanı altında viskoz sıvı damlacıklarından iyi liflerin oluşumu elektriksel kuvvetler ile uyarılmış sıvı yüzeyinin maksimum düzensizliğinden ileri gelmekte ve $\varphi=49{,}3^0$ açıyla oluşan koni elektriksel alanda dengede olan viskoz akışkanlar varlığında oluşmaktadır (Taylor konisi) [68].

Elektroeğirme işleminde jet'in başlaması elektrostatik alanın kuvvetiyle ilişkilidir. Bu ilişki ifade edecen kritik voltaja (V_c) bağlı denklem:

$$V_c^2 = 4\frac{H^2}{L^2}\left(\ln\frac{2L}{R} - 1.5\right)(0.117R.\gamma)$$
$$V_c^2 = 4\frac{H^2}{L^2}\left(\ln\frac{2L}{R} - 1.5\right)(0.117R.\gamma) \quad (2.1)$$

Burada;

- V_c: Kritik voltaj (KV);
- H: Kapiler ve toplayıcı arası mesefa (cm);
- L: R yarıçaplı kapilerin uzunluğu (cm);
- γ: Yüzey gerilimini belirtmektedir (dyn.cm^{-1}).

Daha sonra Hendrick, hava ortamında yarı küresel ve iletken damlaların minimum sprey potansiyellerini içeren denklemi ileri sürdü [70].

$$v = 300\sqrt{20\pi r\gamma} \quad (2.2)$$

- r: jet yarıçapı
- γ: Yüzey gerilimini belirtmektedir (dyn.cm^{-1})

2.2.2. Jet İncelmesi

Elektroeğirme prosesinde oluşan jetin incelmesi hala tam olarak aydınlatılamamıştır. Fakat son çalışmalara göre kararsız akışkan hali bu halde oluşmaktadır. Geleneksel bakış açış ile, elektrikle yüklenmiş jet akışkanı hareket halindeyken ve fiberler dönüş halinde iken, radyal yük itmesi, genişleme olarak bilinen (splaying) proseste çoklu yarı jetlerin içinde yarılmalara sebep olmaktadır. Fakat net fiber boyutu temel olarak tamamlayıcı jetlerin gelişimiyle oluşmaktadır.

Son çalışmalar jet çapının mikrometre boyutundan nanometre boyutuna düşürülmesi, dış merkezli ya da kamçılama kararsızlığı (whipping instability) ile meydana gelmektedir. Shin ve çalışma arkadaşları PEO (polietilen oksit) jetinin elektroeğirmesini asimtotik genişleme tekniği kullanarak bozulma miktarının oranının katları şeklinde elektrohidrodinamik denklemler kullanarak araştırdılar. Denklemlerin çözümlenmesinden sonra üç tür kararsızlık olduğunu keşfettiler. Bunlar

i) Jet merkezine asimetrik olan Rayleigh kararsızlığı,
ii) Eksenel simetrik kararsızlık,
iii) Eksenel olmayan eğilme kuvvetleriyle oluşan kararsızlık bu da kamçılama kararsızlığı (whipping instability) şeklinde tanımlanır.

Değişmeyen diğer bütün parametreleri göz önünde bulundurarak, elektrik alan kuvveti kararsızlık ile orantılı olacaktır. Alan düşük olduğu zaman Rayleigh kararsızlığı, yüksek olduğunda ise kamçılama kararsızlığı (whipping instability) meydana gelir [71]. Birincil jetin oluşumunda deneysel olarak gözlenen "ters koni" kamçılama kararsızlığının (whipping instability) neden olduğu çoklu jetlerin yarılmaları ile oluştukları düşünülmektedir.

Akışkan jet çapıyla alakalı olarak polimer çözeltisinin viskozitesi arttıkça, spin yapan damlacık, yarı küreselden yapıdan konik yapıya geçiş sergiler. Baumgarten'in elde ettiği küresel damlanın çapı (r_0) ile bağımlı denklem;

$$r_0 = \frac{4\varepsilon \dot{m}_0}{k\pi\sigma\rho} \tag{2.3}$$

- ε: geçirgenlik (coulombs.V^{-1}.cm^{-1})
- $\dot{m}_0$: Kütle akış hızı (g.s^{-1})
- k: katsayısı
- σ: Elektriksel iletkenlik (Amp.V^{-1}.cm^{-1})

2.2.3. Jet Katılaşması

Yarin ve çalışma arkadaşları [72], birincil jet'in hiçbir dallanma ve yarılma olmadığı farz edilerek buharlaşma ve katılaşmadan dolayı akışkan jetin hacim ve kütle değişimini kullanarak bir boyutlu bir denklem geliştirmişlerdir. Bahsi geçen denklem kullanılarak başlangıç akışkan jetin ağırlıkça %6'lık değerini ve diğer proses parametrelerini kullanarak kuru fiberin kesitsel çapının, başlangıç akışkan jetin çapının 1.31×10^{-3} katı olduğunu tespit ettiler [72].

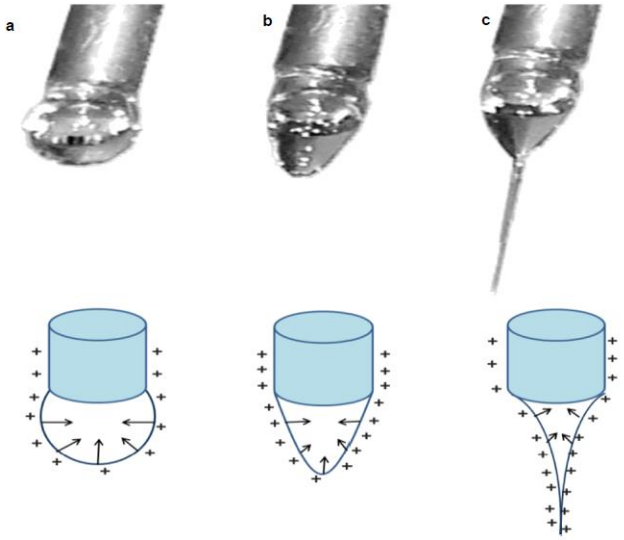
2.3. Elektroeğirme Yöntemini Etkileyen Parametreler

Elektroeğirme yöntemini etkileyen faktörler; elektroeğirme parametreleri, çözelti parametreleri ve çevresel parametreler olarak üç ana başlık altında incelenir. Elektroeğirme parametreleri; uygulanan elektrik alan, iğne ucu ve toplayıcı arasındaki mesafe, akış hızı ve iğne çapı olarak sınıflandırılır. Çözelti parametreleri; solvent, polimer konsantrasyonu, viskozite ve çözelti iletkenliği değerlerini içerir. Çevresel parametreler ise; bağıl nem ve sıcaklık olarak tanımlanır. Belirtilen bütün parametreler düzgün ve boncuksuz fiber oluşumunda direkt olarak etkilidir.

2.3.1. Uygulanan Voltaj

Metal iğne yoluyla çözeltinin içerisine yüksek voltaj kaynağından uygulanan akımın akışı kritik voltajda taylor konisinin oluşumuna (Şekil 2.7) ve dolayısıyla kusursuz fiber oluşumuna ve neden olur [73]. Bu kritik voltaj, polimerden polimere değişmektedir. Uygulanan voltajdaki artış ile daha küçük çaptaki nanofiberlerin oluşması polimer jet içindeki yük itmeleri ile polimer çözeltisinin uzaması şeklinde yorumlanır [74]. Kritik voltajın dışında uygulanan artış, boncuklu ve kusurlu nanofiber yapılara neden olur. Uygulanan voltajdaki artışla boncuklu

nanofiberlerdeki boncuk ve çaptaki artışlar Taylor konisinin azalmasına ve aynı akış hızında jet hızının artışına yorumlanmaktadır.

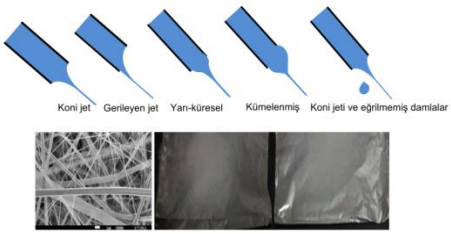


Şekil 2.7: Artan elektrik alanına bağlı (c>b>a) polivinilpirolidon polimer çözeltisine ait damlanın üç farklı dezenformasyon durumunu göstermektedir.

2.3.2. Akış Hızının Etkisi

Elektroeğirme prosesinde iğne ucundaki polimer çözeltinin akış hızı elektroeğirilmiş nanofiberlerin morfolojisini belirlemektedir. Tek tip boncuksuz elektroeğirilmiş nanofiberler polimer çözeltisinin kritik akış hızı ayarlanarak elde edilebilir. Belirtilen kritik değer polimer çözeltisine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Kritik noktanın üzerindeki akış hızının artışı, boncuklu yapıların oluşumuna neden olabilmektedir. Polistiren çözeltisi kullanılarak yapılan elektroeğirme işleminde akış hızı 0.1 mL/dk olarak uygulandığında boncuklu nanofiber yapılar, 0.07 mL/dk'ya düşürüldüğünde ise boncuksuz nanofiber yapılar elde edilmektedir. Kritik değerin üzerinde akış hızı arttırıldığında jet'in içerisindeki çözücünün uçması zorlaşacağından, gözenek boyutu, fiber çapı ve boncuk boyutu artmaktadır [74]. Akış hızındaki artma ve azalma nanofiber çapını ve yapısını etkilediğinden, minimum akış hızı jet oluşumu esnasında iğne ucundan ayrılan polimer çözeltisinin içerisindeki çözücünün uçması için dengenin korunması tercih edilmektedir [75]. Bu durum, kararlı jet konisinin oluşmasına bazen de gerileyen jet (receded jet)'in (Şekil 2.8) [76,77] oluşmasına sebebiyet vermektedir. Gerileyen

jetler kararlı değillerdir ve elektroeğirme işlemi esnasında bazen koni jetide oluşturarak sürekli değişim halindedirler.

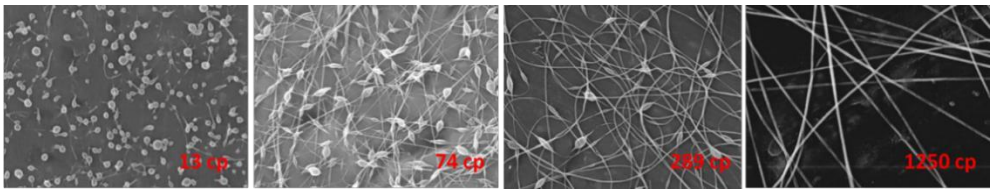


Şekil 2.8: Artan akış hızına bağlı olarak oluşan jetlerin yapıları.

Artan akış hızına bağlı olarak boncuklu ve ribbon yapılarının oluşumu metalik toplayıcı ve iğne ucu arasındaki çözeltinin buharlaşmamasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, aynı etki artan akış hızıyla nanofiberlerin çaplarındaki artış içinde söylenebilir [78]. Nanofiber yapı oluşumunda kusurlara neden olan diğer bir etkide yüzey yük yoğunluğudur. Yüzey yük yoğunluğundaki herhangi bir değişiklik nanofiberin morfolojisini etkileyebilmektedir. Özellikle elektrik akımı ve akış hızı nanofiber oluşumunda birbiriyle doğrudan ilişkilidir. Yüzey yük yoğunluğundaki azalma, toplayıcıya doğru yönlenen elektroeğirilmiş nanofiberlerin birleşmesini sağlamaktadır [79].

2.3.3. Polimer Konsantrasyonu ve Çözelti Viskozitesi

Elektroeğirme işlemi, yüklü jet'in tek eksenli olarak gerilmesine dayanmaktadır. Yüklü jet'in gerilmesi polimer çözelti konsantrasyonunun değişimiyle etkilenmektedir. Polimer çözelti konsantrasyonu düşük olduğunda uygulanan elektrik alanı ve yüzey gerilimi, toplayıcıya gitmeden polimer jet'inin birbirine dolaşmasına ve parçalanmasına neden olarak boncuklu nanofiberler oluşmaktadır [80]. Polimer çözeltisinin konsantrasyonu arttırıldığında viskozitede artacağından, polimer zincirleri arasındaki zincir dolaşmalarıda artacaktır. Bu zincir dolaşmaları yüzey gerilim eşiğini aştığında tekdüze boncuksuz nanofiber yapılar elde edilebilmektedir (Şekil 2.9) [81]. Ayrıca kritik değerin (boncuksuz nanofiber yapıların oluştuğu değer) dışında konsantrasyonun arttırılması iğnenin ucundaki akışı engelleyerek kusurlu ve boncuklu nanofiber oluşumuna neden olur [82].



Şekil 2.9: Viskozite artışına bağlı olarak nanofiberlerin yüzey morfolojisi değişimleri.

2.3.4. Çözelti İletkenliği

Çözelti iletkenliği, nanofiber çapının kontrolünde ve Taylor konisinin oluşumunda önemli bir yere sahiptir. Çözelti iletkenliğinin düşük olduğu durumlarda damlanın yüzeyi elektrik ile yüklenemeyeceğinden nanofiber üretimi için gerekli Taylor konisi oluşmayacaktır. Çözeltinin iletkenliği kritik değere ulaştığında ise Taylor konisinin oluşumu için gerekli yük miktarına ulaşılacağından çapları düşük nanofiberler elde edilecektir. [83].

Elektroeğirme işlemi, dış elektrik alanından kaynaklanan kuvvet ve akışkanın yüzeyindeki yükler arasındaki kolomb kuvvetine bağlıdır. Fakat ağırlıklı olarak Taylor konisinin oluşumu uygulanan dış elektrik akımı ile oluşan yüzey yüklerinin elektrostatik kuvveti ile oluşmaktadır. İdeal dielektrik polimer çözeltisi akışkanın üzerinde hareket edecek kadar yüke sahip olmamakla birlikte uygulanan elektrik alanı ile oluşan elektrostatik kuvvet taylor konisinin oluşumu ve elektroeğirme işleminin başlaması için yeterli değildir. Bu yüzden, iletken polimer çözeltisinin kullanımı akışkanın yüzeyindeki serbest yüklerin akışı ve Taylor konisinin oluşumu için gereklidir. Polimer çözeltisinin iletkenliği çözeltiye tuz eklenerek kontrol edilebilir. Çözeltiye tuz eklenmesi elektroeğirme işlemini iki Şekilde etkiler. Bunlar;

- Polimer çözeltisindeki iyonları arttırarak uygulanan elektrik akımı ile oluşan ve akışkanın yüzey yük yoğunluğunu arttırır.
- Polimer çözeltisinin iletkenliğini arttırarak akışkanın yüzeyi boyunca teğetsel (tangential) elektrik alanında azalmaya neden olur.

Teğetsel elektrik alanı çözeltinin iletkenliğinin artmasıyla azaldığında akışkanın yüzeyi boyunca oluşan elektrostatik kuvvet yok olur. Bunun sonucunda

Taylor konisinin oluşumunu negatif olarak etkilenir. Kulomb ve elektrostatik kuvvetler düz jetin uzamasına doğrudan etki ederler. Ayrıca, düz jetin boyu ve kamçılama (whipping) jet bölgesi oluşan nanofiber'in çapı üzerine önemli bir etkiye sahiptir. Yüzey yüklerinden dolayı kamçılama bölgesindeki gerilme akışkan jetin nano boyutta oluşmasına sebebiyet verir. Yapılan çalışmalarda tuz katılarak hazırlanan polimer çözeltilerinden elde edilen nanofiberler tuz katılmayanlara göre düzgün, boncuksuz ve daha düşük çaplarda oldukları gözlemlenmiştir [84].

2.3.5. Çözücü Etkisi

Çözücü seçimi düzgün ve boncuksuz nanofiber eldesi için önemli faktörlerden birisidir. Genellikle düşük kaynama noktalı çözücülerin kullanılması çözücünün nanofiber üzerinden kolayca buharlaşmasına neden olduğundan iğne ucunda polimerin kurumasınada neden olabilir. Benzer olarak yüksek kaynama noktalı çözücüler kullanıldığında nanofiber jetler uçuş esnasında kuruyamayacağından toplayıcıda boncuklu fiber yapılar gözlemlenecektir [85]. Bu yüzden elektroeğirme işleminde polimerler çözücüde tamamen çözünmeli ve çözücü orta seviyede kaynama noktasına sahip olmalıdır.

Çözücülerin uçuculuklarının yanında iletkenlik ve dipol momenti önemli parametrelerdendir. Bu yüzden etil asetat, dimetilformamid, tetrahidrofuran, metil etil keton ve 1,2-dikloroetan daha iyi iletkenlik ve dipol momenti sergilediklerinden polistiren polimerinin elektroeğirme prosesi için kullanılmaktadır [86].

2.3.6. Nem ve Sıcaklık Etkisi

Elektroeğirme ve çözücü parametrelerinin yanında bağıl nem ve sıcaklık gibi çevresel faktörlerin nanofiberlerin çapını ve yüzey morfolojisini etkilediği tespit edilmiştir [87]. Nem yüklü yüklü jet'in katılaşma sürecinde nanofiberin çapına doğrudan etki etmektedir. Polivinil alkol için yapılan araştırmalarda nem %4 ten %50'e arttırıldığında nanofiber çapının 667 nm'den 161 nm'ye düştüğü gözlemlenmiştir [88].

Nem ayrıca ikili çözücü karışımlarının kullanıldığı proseslerde gözenekli yapıların eldesinde önemli rol oynar. 8:2 (DCM:DMF) oranında hazırlanan PMMA

çözeltisinde yüksek oranda gözenekli nanofiberlerin eldesi farklı buharlaşma hızlarından kaynaklanır. Daha uçucu olan DCM, DMF'ye göre daha hızlı buharlaşacağından bu solventler soğuma etkisine neden olur ve su damlacıkları fiber üzerinde birikerek DMF ile fiber'in iç ve dış yüzeyinde homojen bir karışım oluşturarak buharlaşma sonunda gözekli yapılar elde edilir [89].

Sıcaklık, nanofiber ortalama çapına temel olarak iki farklı Şekilde etki etmektedir. Artan sıcaklık çözücünün buharlaşma hızını arttırarak çözeltinin viskozitesini düşürür. Çözücünün buharlaşmasındaki bu artış ve viskozitedeki düşüş nanofiberin çapını azaltmaktadır. [90].

2.4. Elektroeğrilmiş Nanofiber Yapıların Uygulama Alanları

Nanomalzemeler çeşitli ileri teknoloji uygulamalar için makroyapıların temelini oluşturmaktadır [91]. Elektroeğirme teknolojisi kullanılarak üretilen nanofiberler, biomedikal, çevre mühendisliği, nanosensör, elektronik/optik ve koruyucu elbise gibi uygulamalarında kapsamlı olarak kullanılmaktadır.

2.4.1. Doku Mühendisliği

Nanofiberler, yapay dokular, deri, kollojen, diş, kıkırdak ve kemik üretimi gibi biyomedikal alanlarda kullanılmaktadır. Doku mühendisliğinde, biyouyumlu ve biyobozunur fibröz yapılar sahip oldukları doğal yapıları ile hedef hücre/doku özellikleri sağladıklarından geleneksel yapılara göre üstünlük sağlamaktadır. Bu yüzden elektroeğirilmiş nanofiberler doku mühendisliğinde her geçen gün önem kazanmaktadır [92]. Fibröz yapılar, iyileştirilmiş hücre-hücre ve hücre-matriks etkileşimi sergilemektedir [93]. Son çalışmalarda biyouyumlu ve biyobozunur özellik gösteren hiyaluronik asid, aljinat, kollojen, ipek, fibrinojen, kitosan, nişaşta, gibi doğal polimerler doku mühendisliğinde sıklıkla kullanılmaktadır [94,95,96]. Yapılan son çalışmalarda sentetik bir polimer olan poli(laktik asid-ko-glikolik asid) elektroeğirmeye uygun oluşu, biyobozunur ve modifikasyona açık oluşu nedeniyle sentetik polimer olarak kullanılmaya başlanmıştır [97]. Bir başka polimerik fiber olan ipek protein'i kemik morfojenik protein 2 (BMP-2) ve hidroksiapatit

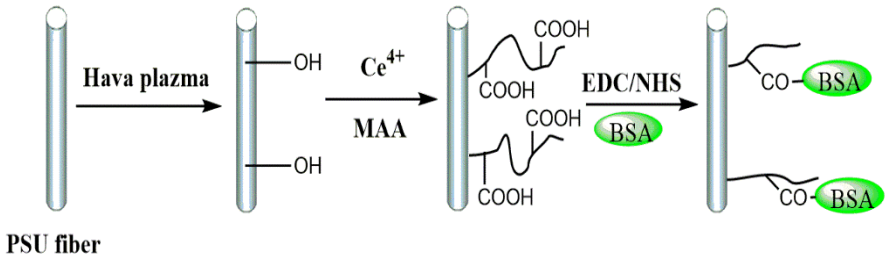
nanopartikülleri (nHAP) ile karıştırılarak doku mühendisliğinde kullanılmaktadır [98].

2.4.2. İlaç Salınım Sistemleri

İlaç salınım sistemleri eczacılık alanında büyük bir araştırma potansiyeline sahiptir. Tedavi işleminde kullanılacak küçük boyuttaki ilaç, uygun bir malzeme ile kaplanarak sindirilmesini ve hedef bölgenin absorplama etkinliğini arttırmaktadır. Elektroeğirilmiş nanofiber kullanılarak direkt hedefe yönelik ilaç salınım sistemleri geliştirilmesi, ilacın ve taşıyıcının yüzey alanında meydana gelen artış ile ilacın çözünme hızındaki artışa dayanmaktadır. Nanofiberler kullanılarak ilaç salınım sistemlerinin geliştirilmesi adına birçok çalıştırmalar gerçekleştirilmiştir [99].

Günümüze kadar, antikanser ajanları, proteinler, antibiyotikler, ribonükleik asid (RNA), deoksiribonükleik asid (DNA) ve birçok ilaç elektroeğirilmiş nanofiberlere yüklenerek çalışmalar yürütülmüştür [100].

Literatürde, polisülfon (PSU) yüzeyine polimetakrilik asit (PMMA) aşılanmış elektroeğirilmiş nanofiber üzerine EDC/NHS katalizörlüğünde bovin serum albümin'in kovalent olarak immobilizasyonu sağlanmıştır (Şekil 2.10) [101]. Elektroeğirilmiş nanofiber'in içine ve yüzeyine ilacın çok değişik metotlarla tutunması adeta nano-taşıyıcı olarak kullanılması bu metotun popüler olmasına sebebiyet vermektedir. Kullanılan bütün bu metotlar, yönetilebilen ilaç salınım kinetikleri ile hedef bölgede ilacın sürdürülebilirlik ve kontrol sağlamada yardımcı olmaktadır. Elektroeğirme yöntemi ile kontrollü ve sürdürülebilir ilaç salınımı tedavi etkinliğinin toksisitenin düştüğünü göstermiştir.



Şekil 2.10: BSA proteininin polisülfon nanofiberleri üzerine immobilizasyonu.

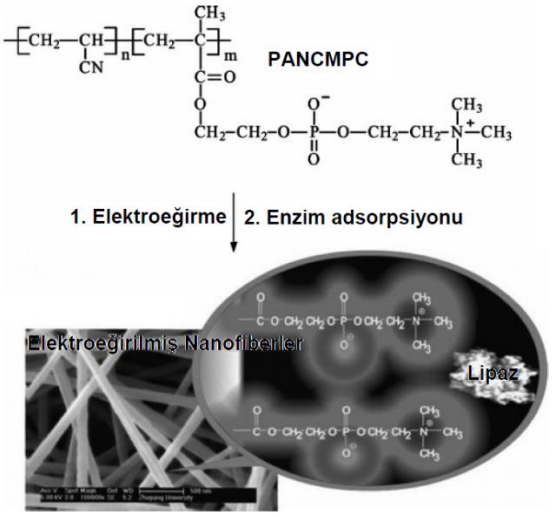
Bu yöntem ile birden fazla ilaç elektroeğirilmiş nanofiberin içine entegre edilebilir. Metodun birçok avantajı bulunmasından dolayı araştırmacılar elektroeğirilmiş biyobozunur ve biyobozunmuyan polimerlerin ilaç salınım sistemleri üzerine etkilerini incelemiştir [102]. Özellikle bünyesinde ilaç taşıyan biyobozunur polikaprolakton (PCL) ve biyobozunmuyan poliüretan (PU) polimerleri kullanmışlardır. Fakat, Kenaway ve çalışma arkadaşları PCL ve PU'ın mekanik dayanımın artışından başka ilaç salınım hızları arasında bir farklılık tespit edememişlerdir [103]. İlaç salınım sistemleri üzerine bir diğer çalışmada, polilaktik asit, poli(etilen-*ko*-vinil asetat) ve 50:50 oranındaki karışım içeren nanofiberlerin ilaç salınım hızları ticari ilaç salınım sistemleri ile karşılaştırılarak elektroeğirilmiş nanofiberler in daha iyi performans sergilediği tespit edilmiştir [104]. Diğer bir çalışmada Yang ve arkadaşları PVA/jelatin kompozit nanofiber yapılarını ahududu keton'unun ilaç salınım sistemleri için geliştirilmiştir. Elektroeğirilmiş bu nanofiberler başlangıçta ilaç salınımında hızlı bir yükseliş sergiledikten sonra kararlı bir düzeye gelmiştir. Bu çalışmaya göre ahududu keton'unun ilaç salınım hızının, PVA/jelatin karışım oranı, glutaraldehit buharının çapraz bağlanma zamanı ve yüklenen ilacın miktarı olarak üç farklı parametre ile etkilendiği tespit edilmiştir [105].

2.4.3. Enzim İmmobilizasyonu

İlaç salınım sistemleri için kullanılan taşıyıcı sistem, kullanılan materyalin biyouyumluğuna, kararlılığına, hidrofobik ya da hidrofilik davranışına bağlıdır [106]. Enzim immobilizasyon matrikslerinin hazırlanması için jel matriksleri, gözenekli parçacıklar ve gözenekli membranlar kullanılmaktadır [107]. Bunlar arasından eşsiz özelliklere sahip nanofiberler enzimlerin immobilizasyonu için kullanılabilir.

α-kimotripsin, elektroeğirilmiş polistiren nanofiberleri üzerine immobilize edildiğinde enzimin hidrolitik aktivitesinin % 65 arttığı tespit edilmiştir [108]. İpek kullanılarak üretilen nanofiberler ile yapılan diğer bir immobilizasyonda, α-kimotripsin aktivitesinin 24 saat boyunca %90 korunduğu bulunmuştur [109]. Lipaz enziminin poli(akrilonitril-*ko*-maleik asit) kullanılarak yapılan immozilizasyonda, nanofibere immobilize lipaz'ın boşluklu membran'a yapılan immobilizasyondan birkaç kat daha fazla aktivitesinin yüksek olduğu tespit edilmiştir [110].

İkili elektroeğirme tekniği enzimlerin immobilizasyonunu arttırmak için bilim adamları tarafından geliştirilmiştir. Fosfolipitlerin yan gruplarından faydalanılarak elektroeğirilmiş 90 nm boyutundaki poli[akrilonitril-*ko*-(2-metakriloiloksietil fosforilkolin)] (PANCMPC) nanofiberleri yüksek immobilizasyon kapasitesi ve arttırılmış biyouyumluluk göstermiştir (Şekil 2.11) [111].



Şekil 2. 11: Lipaz enziminin immobilizasyonu için fosfolipid ile modifiye edilmiş nanofiberlerin üretimi.

2.4.4. Yara Örtü Malzemeleri

Yaralanmalarda tedavi prosedürü, bir takım zor süreçleri takip etmektedir. Yara örtü malzemeleri, yaralı bölgeyi koruması için akıntının giderilmesi, dış görünümün iyileştirilmesi ve mikroorganizmaların inhibisyonunda önemli rol oynamaktadır. Geleneksel yara örtü malzemelerinin hazırlanması çalışmaları insanlık tarihinin ilk zamanlarına dayanmaktadır. Yaralar mikrobiyal büyüme için elverişli bir ortam sağladığından, ideal bir yara örtüsünde aranan temel nitelikler yeteri kadar nem içermesi ve antibiyotiğe dirençli bakterilere karşı korunaklı olmasıdır [112]. Bu nedenle, elektrospinning tekniği kullanılarak hazırlanan yara örtüleri, geleneksel yöntemler kullanılarak hazırlanan örtülere kıyasla çok sayıda avantaj sağlamaktadır [113]. Elektroeğirilmiş nanofiberler, gözenekli yapıları, sahip oldukları yüksek yüzey alanları nedeniyle hızlı hücre aktivasyonu ile fibroblastik hücrelerin uyarılmasını sağlamaktadır. Nanofiberler sahip olduğu bu özelliklerden dolayı, kosmetik alanlarda cilt bakımı için içerisine çeşitli katkı maddeleri ilave edilerek kullanılabilir [114,

115]. Bu yapılar, deri tabakasındaki sitokinler ve kollojen gibi zarar görmüş dokuların tamiri için hücreleri uyararak hücre dışı salgıların artmasına neden olurlar [116]. Bu nedenle elektroeğirme yöntemi kollojen gibi malzemeler kullanılarak gerçekleştirilmektedir [117].

Powell ve çalışma arkadaşları, dondurarak kurutma ve elektroeğirme yöntemleri ile kollojen nanofiberler elde etmişlerdir [118]. Elde edilen veriler ışığında elektroeğirilmiş nanofiber yapıların daha iyi hücresel organizasyon sergiledikleri tespit edilmiş, tip 1 kollojen ve laminin ile muamele edildiklerinde ise daha az sitotoksisite göstermişlerdir [119]. Benzer çalışmalar kitosan, tip 1 kollojen ve PEO gibi biyouyumlu polimerlerin katkılanıp gluteraldehit ile çapraz bağlanması ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen nanofiberler için yapılan sitotoksisite deneylerinde kitin ve kitosan, antibakteriyel özellik gösteren glikozaminoglikan yapısıyla benzer olduğundan herhangi bir sitotoksisiteye rastlanılmamıştır [120]. PEO, kitosan ve Triton X-100 içeren kitosan nanofiberleri biyouyumlu davranış sergilediklerinden insandaki osteoblastik hücrelerin birbirine tutunmalarını kolaylaştırmaktadır [121].

Poliüretan yüksek oksijen geçirgenliği, sitotoksisitesinin olmaması nedeniyle yara örtülerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Poliüretan nanofiber yapılar toksik olmadıklarından nanofiber üzerinde hücrelerin büyümelerine doğal bir ortam oluşturmaktadır [122]. Poliüretan nanofiber yapılar, yara tedavilerinde sıklıkla kullanılan itrakonazol ve ketanserin gibi ilaçların yapı içerisine emdirilmesine imkan sağladığından geniş kullanım alanına sahiptirler [123].

Kumbar ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada farklı çaplarda üretilen poli(laktik-*ko*-glikolik asit) (PLGA) elektroeğirilmiş nanofiber yapılar deri tedavisinde kullanılmıştır. PLGA nanofiber yüzeyinde büyüyen fibroblastik hücre kültürünün morfolojisi incelendiğinde, nanofiber yapının biyouyumlu olduğu ve en elverişli yapının 350-1100 nm aralığındaki çapa sahip nanofiberler olduğu gözlemlenmiştir [124].

2.4.5. Antibakteriyel Uygulamalar

Antibakteriyel etkiye sahip hibrit elektroeğirilmiş nanofiberler geniş kullanım potansiyeline sahiptir. Poliakrilonitril/gümüş (PAN/Ag) kompozit nanofiber yapılar

sahip oldukları antimikrobiyal etkiden dolayı Gram-pozitif (*Bacillus cereus*) ve Gram-negatif (*Escherichia coli*) bakterilerinin büyümelerini inhibe etmektedir. Antimikrobiyal etkiye sahip amidoksim ilacı PAN nanofiberler üzerine immobilize edildiğinde oluşan yapı *E. Coli* ve *Staphylococcus aureus* bakterilerini tamamen öldürmektedir. Bu bakterilerin öldürülmelerinin arkasındaki ana mekanizması amidoksim'in bakterilerin yaşamaları için gerekli olan Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonlarına bağlanma yeteneği ile yakından ilişkilidir. Bu metallerin membrana bakteri hücrelerinden ziyade amidoksim ile bağlanması dengeyi bozarak bakterilerin normal işlevlerini yerine getirmesi engellemekte ve bakterilerin ölümü ile sonuçlanmaktadır. Yapılan çalışmada aynı etki, gümüş nitrat ($AgNO_3$) çözeltisine daldırılmış PAN nanofiber yapısı içinde gözlemlenmiştir [125].

2.4.6. Makyaj Malzemeleri

Topikal kremler, losyonlar veya merhemler olarak uygulanan mevcut cilt bakım maskeleri, uygulandığı burun ve gözler gibi vücudun hassas bölgelerine göç etmesi daha muhtemel olan toz veya sıvı spreyleri içerebilir. Elektroeğirilmiş nanofiberler, cilt iyileştirici, cilt temizliği veya çeşitli katkı maddeleri ile veya katkı maddesi olmaksızın terapati ve tıbbi tedavi için kozmetik cilt bakım maskesi olarak denenmiştir [126]. Nanofiberler kozmetik cilt bakım ürünü olarak çok küçük boşluklar ve yüksek yüzey alanına sahip olmaları nedeniyle kullanılan katkı maddelerinin deriye transfer oranını hızlandırması kozmetik cilt maskesinin, deriye iyileşme veya bakım sağlamak için hafifçe ve ağrısız olarak ve doğrudan cildin üç boyutlu topoğrafyasına uygulanabilir.

2.4.7. Koruyucu Elbise Uygulamalarında

Askeri ve savunma alanında kullanılan koruyucu kıyafetler, çoğunlukla hayatta kalabilirliği, taarruz etkinliğinin sürdürülebilirliğini artırmaya yönelik uç hava koşullarına, balistik bölgelere ve NBK (nükleer, biyolojik ve kimyasal) savaşa karşı mücadele etmeye yardımcı olması beklenmektedir [127]. Barış zamanında, solunum ve deri yoluyla absorbe olan sarin, soman, tabun ve hardal gazı gibi kimyasal savaş silahlarına karşı belirli işlevleri olan solunum aparatı ve koruyucu giysiler,

çatışmalarda savaşanlar ve terörist saldırılardaki sivil toplumlar için özel bir endişe haline gelmektedir. Aktif kömür içeren mevcut koruyucu giysiler, su geçirgenliği, giyim eşyasına ekstra ağırlık yüklemesi açısından sınırlamaları mevcuttur. Bu nedenle, hava ve su buharı geçiren, hiçbir çözücüde çözünmeyen ve sinir gazları ve diğer ölümcül kimyasal maddelerle oldukça reaktif olan hafif ve nefes alabilen bir kumaş'a ihtiyaç duyulmaktadır. Nanofiber kumaşlar, büyük yüzey alanlarına sahip oldukları için, kimyasal maddelerin nötralize edilmesine ve aynı zamanda hava ve su buharına karşı geçirgen özelliklerine sahiptir [128]. Elektroeğirilmiş nanofiberler, pürüzlü ve çok küçük gözenek boyutuna sahip olduklarından, aerosol formundaki kimyasal zararlı maddelerin penetrasyonuna iyi direnç sağlamaktadırlar [129].

2.4.8. Elektronik ve Optik Alanlarda

İletken nanofiberler, Schottky eklemleri, sensörler ve aktüatörler gibi küçük elektronik cihazların imalatında kullanılmaktadır. Elektrokimyasal reaksiyon oranı, elektrot'un yüzey alanı ile doğru orantılı olduğundan, iletken nanofiber membranlar, yüksek performanslı pil üretiminde gözenekli elektrot olarak kullanımı için oldukça uygundur [130]. İletken (elektriksel, iyonik ve fotoelektriksel koşulu ile) membranlar elektrostatik dağılım, korozyona karşı koruma, elektromanyetik kalkanlama ve fotovoltaik cihazlar gibi potansiyel uygulama alanlarına sahiptir [131]. Elektroeğirilmiş nanofiberler, mat ve şeffaf haller arasında elektrik altında geçiş gösterebilen sıvı kristal optik kapıların geliştirilmesinde kullanılmaktadır [132].

Polianilin (PANI), iletken polimerler arasında, yüksek kapasitans, kimyasal kararlılık ve çok sayıda redoks geçişine sahip olması nedeniyle tercih edilen malzemeler arasındadır [133]. Polianilin'in bu özelliklerinden dolayı literatürde, elektroeğirilmiş PANI nanofiber elektrotlar [134], üç boyutlu gözenekli PANI/poliakrilonitril çekirdek-kabuklar [135] ve esnek PANI/karbonize poliimid içeren birçok kapsamlı çalışma yapılmıştır [136].

2.4.9. Sensör Uygulamalarında

Elektroeğirilmiş nanofiberler, yüksek yüzey alanına sahip olduklarından sensör üretiminde büyük bir potansiyele sahiptir. Literatürde, poli(laktik-*ko*-glikolik asit)

(PLGA) elektroeğirilmiş nanofiberler, yeni kimyasal sensörlerin geliştirilmesi için kullanılmaktadır [137]. Floresans özelliğe sahip elektroeğirilmiş nanofiberler sensör uygulamalarında potansiyel uygulamaya sahiptirler [138]. DNT, cıva iyonları (Hg (II)) ve demir iyonları (Fe (III))'nın tespiti için kullanılan elektroeğirilmiş nanofiber yapılı sensörlerin hassasiyeti, geleneksel film yapılı sensörlerden çok daha yüksek olduğunu tespit edilmiştir. Çeşitli endüstrilerde potansiyel uygulamalara sahip olmasından dolayı, seramik, metal, karbon ve polimer gibi farklı malzemeler, nanoçubuklar ve nanotüpler'in üretiminde kullanılmaktadır. Bu yüzden elektroeğirme tekniği nanoçubuk ve nanotüplerin üretiminde bir şablon olarak kullanılarak nanotüp malzemeleri nanofiber üzerine kaplanabilir ve daha sonra ısısal degradasyon ya da solvent ekstraksiyonu ile nanoçubuklar/nanotüpler elde edilebilir [139]. Nanorodların/nanotüplerin hazırlanması için kullanılan nanofiber kalıp, kaplama esnasında kararlı olmalı ve nanoçubuklara/nanotüplere zarar vermeden bozunabilir olmalıdır.

Tıbbi teşhis, diyabet yönetimi, biyoproses, gıda endüstrileri ve çevresel gözlem alanlarındaki geniş uygulama alanlarından dolayı son derece hassas ve seçici glikoz sensörlerinin geliştirilmesine önem verilmektedir. Diyabet, kandaki glikoz seviyesinin 126 mg/dL veya daha yüksek (Amerikan Diabet Kurumu'na göre normal seviyede <100 mg/dL) artmasına neden olan küresel olarak yaygın bir metabolik hastalık olarak kabul edilir [140]. Biyosensörler için çalışma, 1960'lara dek Clark ve Lyons ve ardından 1967'de Updike ve Hicks tarafından yapılan ilk enzim temelli glikoz sensörü çalışmalarına dayanmaktadır [141,142]. Bu çalışmalar glikoz oksidaz (GO_x) katalizli glikoz oksidasyonu reaksiyonunda giderilen oksijen miktarıyla ilgili güçlü deliller sağlamıştır. Sonuç olarak, optik ve elektrokimyasal sensörler de dahil olmak üzere çeşitli glikoz sensör tiplerini inceleyen kapsamlı araştırmalar yapılmıştır [143,144,145]. Genellikle glikoz sensörleri, GOx-temelli algılama (enzimatik glikoz algılama) ve enzimatik olmayan glukoz algılama olarak iki kısımda incelenmektedir. Bu sensörlerin üretimi için, enzimlerin uygun bir matrikste immobilize edilmeleri kritik öneme sahiptir. Bununla birlikte, belirtilen sensörlerin üretimi için immobilizasyon süreci son derece karmaşık prosedürleri içerir ve enzim kararlılığında önemli derecede azalmalar gözlemlenir. Buna ek olarak, bu enzimlerin algılama yetenekleri, doğaları gereği ölçümler sırasında pH ve sıcaklık değişimlerinden direkt olarak etkilenmektedir. Literatürdeki çeşitli çalışmalar, farklı

morfolojilere sahip nanotellerin, nanomisellerin, nanofiberlerin ve çiçek benzeri nano-yapıların glikozun tespitinde daha iyi performans gösterdiği kanıtlanmıştır [146,147]. Geniş yüzey alanı, esneklik ve gözenekli yapı nedeniyle, biyosensör, su arıtma vb. alanlarda elektroeğirilmiş nanofiber ve kompozitler başarılı bir Şekilde kullanım potansiyeline sahip olmuştur [148,149]. Yüzey alanı/hacim oranının yüksek oluşu, nanofiberlerin yüksek gözenek yapısı, yüzeye bağlanan enzim miktarını arttırıp, substratların difüzyon direncini azalttığından, enzimlerin immobilizasyonu için nanofiberleri cazip kılmaktadır [150].

2.4.10. Filtrasyon Uygulamalarında

Çeşitli sanayilerin üretim süreçlerinde kullanılmakta olan ağır metaller çevreye salındıklarında, içme sularına karışabilmekte ve dolayısıyla insan sağlığına ve çevreye ciddi zarar vermektedir [151]. İçme sularından metal iyonlarının ayrılması ciddi bir sorun olduğundan bu alanda birçok araştırma gerçekleştirilmektedir. Çeşitli metal iyonları arasında, kanserojen etkisinden dolayı, krom (Cr) en toksik ağır metal olarak kabul edilmektedir. Elektroeğirilmiş nanofiberlerin, kontamine sudaki ağır metal iyonlarının filtrelenmesinde, konvansiyonel materyallerin aksine, eşsiz yüzey/boy oranı ve birbirine bağlı gözenekli yapılarından dolayı filtrelemede yüksek verimliliğe sahiptirler. Pristin polimerler, fonksiyonlu polimerler ve polimer kompozitler, Cr (IV)'ün temizlenmesi için büyük kapasiteye sahiptirler. Taha ve çalışma arkadaşları, metal iyonu ve polimer etkileşim mekanizması elektrostatik olan amin fonksiyonlu selüloz asetat/silis nanofiberleri kullanarak 19.45 mg/g Cr (IV) miktarında giderim elde etmişlerdir [152]. Amin fonksiyonlu selüloz asetat/silis'den başka PAN/demir(III) klorür ($FeCl_3$), kromun (IV)'un giderimini 110 mg/g'a arttırarak, daha az zararlı olduğu düşünülen Cr (IV) 'ü Cr (III)' e dönüştürerek iki farklı avantaj sağlamıştır. Literatürde kitosan nanofiber kullanılarak elektrostatik etkileşime dayalı Cr (VI), bakır (II) ve kurşunun (II) giderilmesi için kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda kitosan kullanılarak çok yüksek miktarda kurşun (Pb) (263.15 mg/g) ve bakır (Cu) (485.44 mg/g) giderilmiştir [153]. Aliabadi ve arkadaşları, kitosan / PEO kompozit nanofiber kullanarak Cu (II), Pb (II), nikel (Ni (II)) ve kadmiyumun (Cd (II)) uzaklaştırılmasını incelemiş ve kitosan/PEO kompozit nanofiberler için 229.2 mg/g Cu, 249.9 mg/g Ni, 195.1 mg/g Pb ve 196.6 mg/g Cd

giderimlerini elde etmiştir [154]. Homaeigohar ve arkadaşları suyun filtrasyonu için polietilen tereftalat (PET) alt tabaka ile desteklenen polietersülfon (PES) elektroeğirilmiş nanofiber membranları kullanmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre PES elektroeğirilmiş nanofiber membranlar, saf su için yüksek bir geçirgenlik sergilerken, geçirgenlik besleme basıncındaki artış ile yavaş yavaş azalmıştır. 1 μm'den büyük parçacıklar, düşük basınç ve yüksek akı ile bir saat içinde uzaklaştırılırken 1 μm'den küçük parçacıklar için işlem başarısız olmuştur [155]. Poliakrilonitril polimerinin nitril grupları amidoksim gruplarına dönüştürülerek elde edilen nanofiberlerde, her iki metal iyonunun PAN-amidoksime kimyasal olarak bağlanması sonucunda Cu (II) ve Pb (II) için yüksek giderim verimleri elde edilmiştir [156].

2.4.11. Tuzsuzlaştırma Uygulamalarında

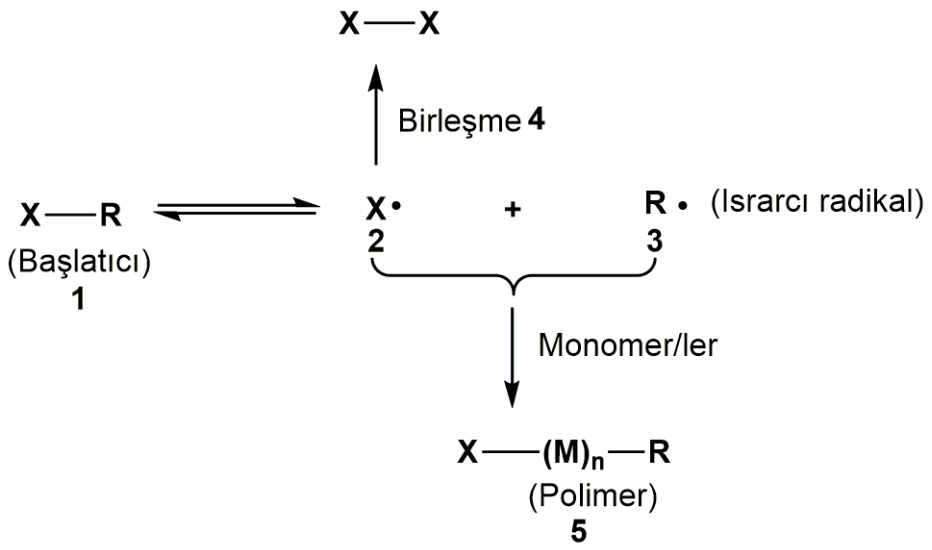
Artan içme suyu taleplerini karşılamak için, tuz içeriği yüksek suyun saflaştırılması için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Bu teknikler, membran distilasyon (MD), elektrodiyaliz (ED), soğuk tuzsuzlaştırma (FD) ve ters osmoz (RO)'dur. Verimli akısı ve ekonomik olması sebebiyle, elektroeğirilmiş membranlar tuzlu suyun saflaştırılması için en etkili yöntem olarak düşünülmektedir. Su arıtımında elektroeğirilmiş nanofiber membranların kullanılması Ramakrishna grubu tarafından araştırılmıştır ve membranların dört haftaya kadar stabil kaldığı tespit edilmiştir [157,158]. Ayrıca, kil nanoparçacıkları ve polivinilidin florür (PVDF) ile elde edilen karışımın elektroeğirilmesi ile elde edilen membran'ın doğrudan temaslı membran distilasyon (DCMD) prosesinde kullanılması ile %99.95 tuz tutunumu sağlanarak [159], elektroeğirilmiş nanofiber membranların, geleneksel distilasyon membranlarına alternatif olabileceği kanıtlanmıştır.

3. KONTROLLÜ RADİKALİK POLİMERİZASYON

3.1. Nitroksit Ortamlı Radikalik Polimerizasyon (NMP)

Bu polimerizasyon yönteminin geliştirilmesinin ilk temeli, 1980'lerin başlangıcına kadar uzanmaktadır. Metilmetakrilat'ın serbest radikal polimerizasyonu sırasında, TEMPO gibi nitroksit bileşiklerinin radikal tutucu özelliğine sahip oldukları keşfedilmiştir [160]. Bu çalışmadan 10 yıl sonra George 130°C'de TEMPO varlığında iyi tanımlanmış polistiren polimerini sentezlemiştir [159]. Kısa süre sonra Hawker, kontrollü radikal polimerizasyonu için TEMPO'ya dayanan tek moleküllü bir başlatıcı sentezini sundu [162,163]. O günden bu yana, tepkime koşullarını optimize etmek, kullanılan monomer sayısını arttırmak ve polimerizasyon üzerindeki kontrolü sürekli arttırmak için birçok farklı başlatıcı bileşik sentezlenmiştir. Nitroksit ortamlı yaşayan polimerizasyonunun anahtar kinetik özelliği, tüm kontrollü polimerizasyon sistemlerinde olduğu gibi ısrarcı radikal etki (persistent radical) olarak adlandırılan özel bir kinetik işleyişin davranışıdır [164,165].

Polimerizasyonun başlangıç aşamalarında, **1** nolu başlatıcının ayrışmasından oluşan başlatıcı radikaller (**2**)'in küçük bir kısmı, radikal-radikal birleşmesi (**4**) sonucu sonlanma reaksiyonu meydana getirir (Şekil 3.1). Polimerizasyon ilk aşamalarda, reaksiyondaki difüze olan radikaller, ortamın viskoz olmayışı ve radikallerin birbirine uzak olması nedeniyle kolay yürümektedir. Bununla birlikte, ısrarcı radikal (**3**), birleşme reaksiyonuna girmemesi nedeniyle, başlatıcı radikale (**2**) göre toplam konsantrasyonunda küçük bir artış meydana gelir. Israrcı radikal'in (**3**) artan konsantrasyonu kendinin oluşumunu sınırlandırması, uyku halindeki zincir ucunun (**5**) daha verimli bir Şekilde oluşmasına ve radikal-radikal birleşmesinin miktarında azalmaya yol açmaktadır.



Şekil 3.1: Nitroksit ortamlı polimerizasyonun genel mekanizması.

3.2. Nitroksit Ortamlı Polimerizasyon İçin Uyumlu Başlatıcılar

Nitroksit ortamlı radikalik polimerizasyonu, kullanılan başlatıcılara göre iki sınıfa ayrılmaktadır. İlk sınıf, “bimoleküler” sistem olan 2,2'-azobisizobutironitril (AIBN) veya benzoil peroksit (BPO) gibi geleneksel bir serbest radikal başlatıcı madde ile TEMPO’nun kullanılmasıdır [161]. İkinci sınıfta, "monomoleküler bir sistem" olan alkoksiamin ayrışarak hem başlatıcı radikal hem de nitroksit radikali üretmektir [166, 167].

3.3. Bimoleküler Sistemler

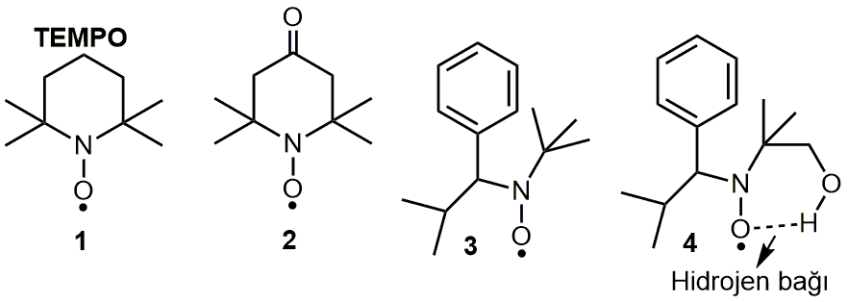
George ve çalışma arkadaşları, 1993 yılında 1.3:1 molar oranında 130 °C'de benzoil peroksit ve kararlı bir nitroksit (TEMPO) içeren başlatıcı bir sistemde, stiren türevlerinin yığın (bulk) polimerizasyonlarını denemişlerdir [161]. Alkoksiamindeki C-O bağı yüksek sıcaklıklarda kararsız hale gelerek nitroksit radikalini oluşturur. Meydana gelen nitroksit radikali de polimerizasyonda medyatör olarak davranış sergileyerek yüksek molekül ağırlıklı ve düşük polidispersiye sahip materyaller elde edilir. Yaşayan bir polimerizasyon için tipik olarak dönüşüm ile moleküler ağırlığın lineer bir artışı gözlenmiştir.

3.4. Monomoleküler Sistemler

Solomon, Rizzardo ve Moad, ilk kez alkoksiaminlerdeki C-O bağının 100 °C'de kararsız olduğunu ve bir nitroksit radikalini üretmek için tersinir homolitik bölünmeye uğrayabileceğini gösterdi. Fakat yapılan ilk çalışmalarda kötü moleküler kütle dağılımına sahip düşük molekül ağırlıklı metilmetakrilat (MMA) polimerleri elde ettiler [158].

3.5. Nitroksit Türevleri

Nitroksitlerin medyatör olarak radikalik polimerizasyonda kullanım amacı serbest radikalik başlama mekanizmasında oluşan karbon merkezli serbest radikallerin etkin bir Şekilde tuzaklanarak kontrol altına alınmasıdır. Nitroksit ortamlı radikalik polimerizasyonda radikal tutucu olarak kullanılan standart malzeme TEMPO ((2,2,6,6-Tetrametilpiperidin-1-il)oksil) molekülüdür. Bununla birlikte, TEMPO'nun medyatör olarak yaşayan serbest radikalik polimerizasyonunda kullanımında [161], uzun tepkime sürelerinde (24-72 saat) yüksek polimerizasyon sıcaklıklarına çıkma ihtiyacını karşılayamaması (125-145 °C) ve birçok önemli monomer türü ile uyumsuzluk göstermesi gibi belli başlı dezavantajları mevcuttur.



Şekil 3.2: Nitroksit ortamlı polimerizasyonda kullanılan nitroksit türevleri.

TEMPO (**1**) sisteminin eksikliklerinin üstesinden gelmek için modifiye birçok TEMPO benzeri nitroksit türevi sentezlenmiştir (Şekil 3.2). XEROX grubu, akrilatların yüksek sıcaklıklarda (145-155 °C) 1.40 ve 1.67 polidispersite aralığında polimerize olmalarına imkân sağlayan 4-okso-TEMPO'yu (2) sentezlemiştir [166]. Polimerizasyon verimi kamforsülfonik asit [169] veya asetik anhidrit [170] gibi katkı

maddeleri ile arttırılabilir, fakat elde edilen sonuçlar nitroksit medyatör kullanılarak gerçekleştirilen polimerizasyonların diğer canlı polimerizasyon tekniklerine üstün bir rakip olmasını sağlayacak kadar yeterli değildir. Geliştirilmiş nitroksitlerin tasarımındaki en önemli gelişme, TEMPO'ya yapısal benzerlik taşımayan alisiklik nitrositlerin kullanılmasıdır. "İkinci nesil" başlatıcılar (**3**,**4**), stiren monomer monomerleriyle yapılan polimerizasyonlarda, kısa reaksiyon süresi, düşük sıcaklıklara inebilme ve daha düşük molar kütle dağılımlarının elde edilmesine izin vererek zincir uçlarındaki degredasyonu azalmıştır [171,172].

TEMPO temelli polimerizasyonlar gerçekte yaşayan (living) sistemler değildir [173,174]. Bu sistemlerde hala yüksek sıcaklıktaki stiren otomatik polimerizasyonu ve nitroksit bozunması gibi istenmeyen yan reaksiyonlar mevcuttur. Büyüyen radikal zincirlerin konsantrasyonu ve reaktivitesi azaldığında, istenmeyen yan reaksiyonlar oluşmakta ve bu yüzden sonlanma reaksiyonları meydana gelmektedir. Kontrollü polimerizasyon, yaşayan, yaşayan/kontrollü (living/controlled), psödo-yaşayan (pseudo-living), tersinir deaktivasyona sahip yaşayan polimerizasyon türleri ve diğer polimerizasyon terimleri literatürde mevcuttur. Bu yüzden, yaşayan polimerizasyon terimi, zincir transferinin önemsiz olduğu tersinmez sonlanmanın oluştuğu durumlarda kullanılmalıdır.

3.6. Nitroksit Ortamlı Polimerizasyonun (NMP) Uygulama Alanları

NMP polimerizasyonu temel olarak stiren ve fonksiyonel türevleriyle sınırlıdır [175]. Hawker ve arkadaşları akrilatlar, 3-dienler ve akrilonitril bazlı monomerler gibi çok çeşitli monomer türlerinin, tek moleküllü yeni başlatıcıları kullanarak molekül ağırlığının ve polidispersitesinin en düşük 1.1 seviyesinde kontrol edilmesiyle polimerize olabileceğini bildirmelerine rağmen sundukları bazı sonuçlar tartışmalı ve tekrar edilememektedir [176,177].

Nitroksit türevleri, nitroksit ortamlı radikal polimerizasyonunun başarısında veya başarısızlığında hayati bir rol oynamaktadır ve bu polimerizasyonun kapsamını genişletmenin anahtarı daha etkin nitroksitler tasarlamaktır [176]. Bu başlatıcıların çok yönlü yapısı, geniş bir monomer yelpazesine sahip rastgele ve blok kopolimer yapılarının kontrol etmek için elverişli olmalıdır. Birden fazla fonksiyonel gruba

sahip başlatıcıların kullanımı, yıldız, aşı, dallanmış, hibrid dendritik doğrusal polimerler gibi kompleks makromoleküler mimarinin sentezine izin vermelidir [178].

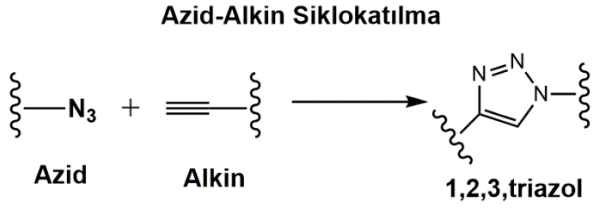
4. “KLİK” (CLICK) KİMYASI

Kontrollü polimerizasyon ile başlayan polimer sentez süreci, polimerlerin, grupların ya da yan zincir grubunun fonksiyonlandırılmasını takip eder. Yaşayan polimerizasyonda her geçen gün artan yenilik ve gelişmeler, polimerizasyondan sonra polimerlerin ve oligomerlerin uygun fonksiyonlandırılmaları için yeni yöntemlere duyulan ihtiyacı arttırmıştır [179]. Sharpless, 2001'de, oldukça verimli, substrat ve çözücüden etkilenmeden bağlama yönteminin gerekliliklerini yerine getirmek için, yeterince yüksek bir termodinamik entalpi’ye (en az 20 kcal/mol) sahip, fonksiyonlandırma yöntemini (“klik” kimyası) geliştirdi [180].

Sahip olduğu yüksek termodinamik nedeniyle düşük enerji gerektirmesi, sahip olduğu yüksek kantitatif verim ve yan ürün oluşturmaması, bu reaksiyonun "tıkla" (“click”) reaksiyonu olarak adlandırılmasına neden olmuştur.

4.1. Azid-alkin Siklokatılma

Bulunduğu 2001 yılından beri malzeme biliminde “Tıkla” kimyasının birçok çeşitli mekanizmaları kullanıldı [179]. Sharpless ve arkadaşları kullanarak azid ve alkin arasında [3+2] siklokatılma reaksiyonu gerçekleştirerek 1,2,3-triazol halkasını oluşturdular (Şekil 4.1).



Şekil 4.1: Azid-Alkin Siklokatılma reaksiyonu.

Bununla birlikte, bu reaksiyon, hem 1,4- hem de 1,5-regioizomer ürünlerini meydana getirmesi, reaksiyonun yüksek sıcaklık oluşturması ve yüksek aktivasyon enerjisinden ötürü genellikle yetersiz kalmaktadır [180]. 2002'de, Sharples ve Mendal birbirinden bağımsız olarak yaptıkları çalışmada, oda sıcaklığında azid ve terminal alkin arasında, bakır (l) katalizörlüğünde, 1,3-dipolar azid-alkin siklokatılma (CuAAC) reaksiyonu gerçekleştirilerek, seçici olarak 1,4-regioizomeri

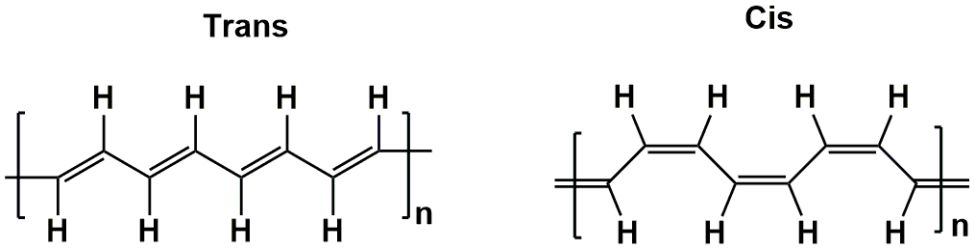
sentezlemişlerdir [181,182]. Yan ürünlerin olmaması ve reaksiyon hızının alkin ve azid konsantrasyonuna göreceli olarak bağımsız oluşu, birçok fonksiyonel grup ile çalışılmasına izin vermektedir.

5. İLETKEN POLİMERLER

İletken polimerler, π elektronlarının delokalizasyonu ile elektriği ileten polimerlerdir. Bu bileşikler hem metalik iletkenlik hemde yarı iletken karekteristiği gösterebilirler [183,184]. İletken polimerler yalıtkan polimerler gibi organik polimerlerdir. Elektriksel özellikleri, organik sentez yöntemleri ve gelişmiş dispersiyon teknikleri kullanılarak ayarlanabilir. Nanomalzemeler biçiminde sentezlenen iletken polimerlerin özellikleri, bulk özelliklerinden önemli ölçüde farklılık sergiler. İletken polimerlerin nanoyapıları, elektrokromik görüntüleme aygıtları, fotovoltaik aygıtlar ve biyosensör gibi birçok yeni teknolojik aygıtın temelini oluşturmaktadır.

5.1. Poliasetilen

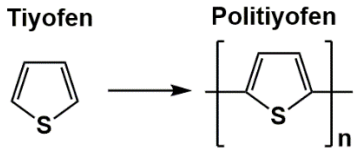
Poliasetilen (PA), 70'lerde elektriği ileten, $(C_2H_2)_n$ gibi tekrarlanan birime sahip ilk polimer olarak Shirakawa tarafından yanlışlıkla sentezlenmiştir [185]. Bu keşif, "sentetik metaller" olarak bilinen yeni iletken polimerlerin keşfi için, kimya, fizik, malzeme bilimi ve mühendisliği ile biyomedikal mühendisliği gibi yeni ve çok disiplinli geniş yelpazeye sahip yeni çalışmalarının gelişimini tetiklemiştir [186]. İletken polimer'lerin en çok çalışılanlarından biri olan poliasetilen, *cis* veya *trans* konfigürasyonunda, tekli ve çiftli karbon-karbon bağlarının değişen en basit iletken polimer yapısına sahiptir (Şekil 5.1).



Şekil 5.1: Poliasetilen'in *cis* ve *trans* yapıları.

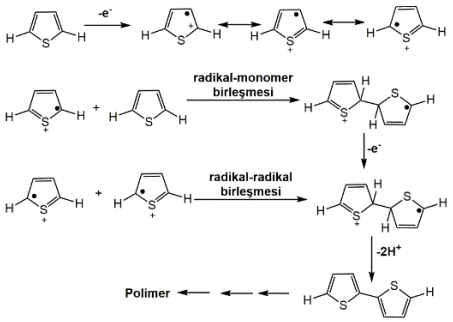
5.2. Tiyofen

Heterosiklik bir monomer olan tiyofen 2,5 pozisyonundan polimerize olduğunda iletken özellik göstermektedir (Şekil 5.2).



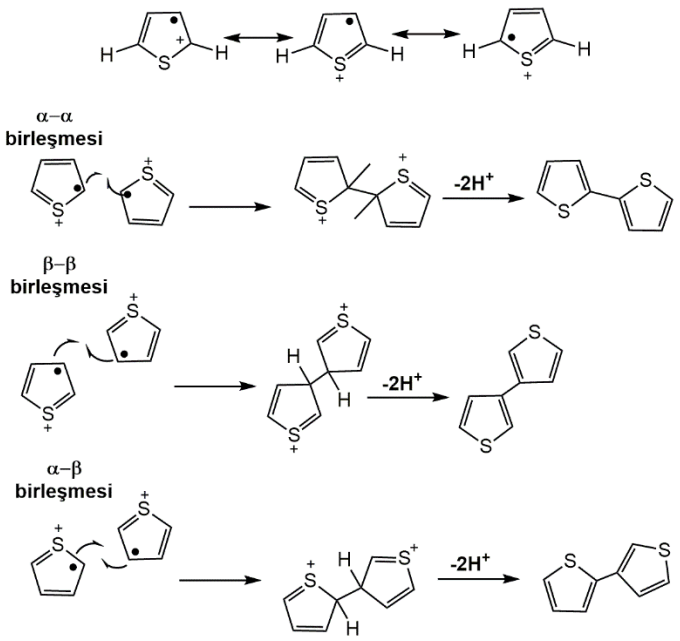
Şekil 5.2: Tiyofen monomerinin 2,5 pozisyonu üzerinden polimerizasyonu.

Politiyofen, poliasetilen'e göre fonksiyonlandırılmaya daha elverişli olduğundan işlenebilirlik için yapısal değişiklikleri mümkün kılmaktadır. Tiyofen monomerleri için en yaygın kullanılan polimerizasyon, kimyasal ve elektrokimyasal olarak gerçekleştirilen oksidatif polimerizasyondur. Kimyasal oksidatif polimerizasyon, reaksiyonların yumuşak koşullarda hızlı ve basit olması ve polimerlerin düşük maliyetle yüksek ölçeklerde üretilmesine olanak sağladığından tercih edilmektedir [187]. Tiyofenin oksidatif polimerizasyon mekanizmasının, bir rezonansla dengelenmiş radikal katyonu oluşturmak için monomerin bir elektron oksidasyonunu içerdiği düşünülmektedir. Bu oksidasyon, dikatyonik dimer oluşturmak üzere başka bir elektron kaybeden bir radikal katyon ile dimer oluşturmak için başlangıç maddesinin bir molekülü ile çiftleşebilir veya radikal katyon, bir dikatyonik dimer oluşturmak üzere bir başka radikal katyonuyla çiftleşebilir. Dikatyonik dimer daha sonra nötr dimer oluşturmak için iki proton kaybeder ve polimerizasyon boyunca kadar aynı işlem tekrarlanır (Şekil 5.3) [188].



Şekil 5.3: Tiyofen monomerinin oksidatif polimerizasyon mekanizması.

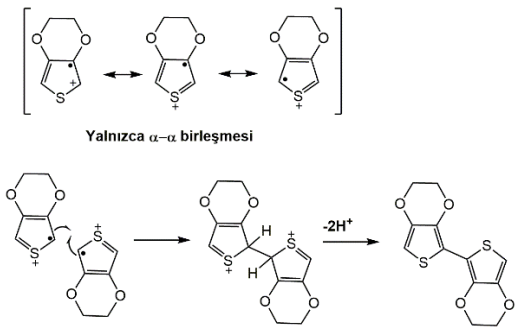
Temel polimerizasyon mekanizması hem kimyasal hem de elektrokimyasal polimerizasyon için aynıdır, fakat elektrokimyasal polimerizasyon için difüzyon, tarama oranı, elektrot özellikleri, vb. gibi ek faktörler mevcuttur. Tiyofen'in oksidatif polimerizasyonu, ağırlıklı olarak 2- ve 5- pozisyonları (α, α-bağlanması) yoluyla gerçekleşir, ancak az bir miktar 3- ve 4- pozisyon yoluyla gerçekleşerek α, β ve β, β-birleşmeleri oluşmaktadır. Oluşan istenmeyen bu reaksiyonlar polimerde konjugasyonun azalmasına ve kötü elektronik özelliklere sebebiyet vermektedir (Şekil 5.4) [189].



Şekil 5.4: Tiyofen'in oksidatif polimerizasyonunda oluşan birleşme ürünleri.

5.3. Poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT)

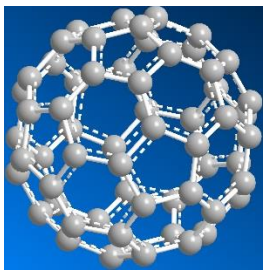
Poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT), yüksek kararlılık, orta derecede bant aralığı ve düşük redoks potansiyeline sahip olmasından dolayı camların antistatik olarak kaplanması, organik ışık yayan diyot ekranlar, nanofiber elektrotlar, güneş pilleri, elektrolitik kondansatörlerde katot materyali, renk değiştirme özelliklere sahip tekstil lifleri vb. uygulamalarda kullanım potansiyeline sahiptir [190,191,192]. EDOT monomerinin polimerizasyonu sırasında heterohalkadaki 3 ve 4 konumları fonksiyonellendirildiği için yanlızca α-α birleşmesi gerçekleşir (Şekil 5.5).



Şekil 5.5:EDOT monomerinin oksidatif polimerizasyonunda oluşan birleşme ürünleri.

6. FULLEREN C_{60} KARBON NANOYAPILAR

1990 yılında fulleren C_{60}'ın gram bazında hazırlanmasından bu yana, birçok kimyasal olarak modifiye edilmiş fullerenler sentezlenmiş ve manyetik [191], süper iletken [194], elektrokimyasal [195] ve fotofiziksel [196] özellikler rapor edilmiştir [197]. Fullerene olan bu kesintisiz ilgi, bu karbon nanoyapılarının biyolojik uygulamalarda [198] ve özellikle de malzeme bilimlerinde olduğu kadar nanobilim ve nanoteknolojinin ortaya çıktığı alanlarda da sahip olabilecek birçok olasılığın araştırılmasına izin vermiştir [199]. Fullerenlerin ve polimer kimyasının kombinasyonu, yeni fulleren esaslı mimarileri elde etmek için doğal makro moleküllerin yanı sıra yapay makromoleküllerin sentezi ve incelenmesine ilişkin tüm bilgilerin yer aldığı yeni bir disiplinler arası alandır. C_{60}'ın benzersiz özelliklerinin iyi bilinen polimerlerin özellikleri ile kombinasyonu, genellikle kimyagerlerin kombine özelliklere sahip yeni malzemeler üretmelerine izin vermektedir.



Şekil 6.1: Fullerene C_{60} molekülünün yapısı

Fullerene karbon atomları, sp^2 hibridleşmiş olup molekül içinde sunulan önemli açı gerilimlerinden sorumludur. C_{60} altı elektrona kadar geri dönüşümlü olarak indirgenebilme kapasitesine sahiptir. Lokalize π-elektron sisteminden dolayı süper aromatiklik özelliği göstermez. Fullerenler son derece güçlü moleküllerdir ve büyük baskılara direnebilirler 3000 atm'ye maruz kaldıklarında bile orijinal hallerine geri dönebilmektedirler. Teorik hesaplamalar, tek bir C_{60} molekülünün %75'ine sıkıştırıldığında 668 GPa'lık etkili bir "hacim modülüne" sahip olduğunu ortaya koymaktadır [200]. Fullerenler, sahip oldukları yüksek dökme modülleri (442 GPa) nedeniyle elmas ve çelikten daha sert özellik göstermektedirler. Bu nedenle, 15.000 mil/saat hızla paslanmaz çelik'e karşı yapılan çarpışma testinde çarpışmadan sonra Şekillerini korudukları belirlenmiştir.

7. DENEYSEL KISIM

7.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler Ve Cihazlar

Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar ve özellikleri Tablo 7.1'de verilmiştir.

Tablo 7.1: Sentez, Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Kullanılan Kimyasallar.

Adı	Marka	CAS numarası
Tetrahidrofuran	Sigma-Aldrich	109-99-9
Metanol	Sigma-Aldrich	67-56-1
Diklorometan	Sigma-Aldrich	75-09-2
Kloroform	Sigma-Aldrich	67-66-3
Stiren	Sigma-Aldrich	100-42-5
4-vinilbenzil klorür	Sigma-Aldrich	1592-20-7
Sodyum azide (NaN_3)	Merck	26628-22-8
Trietilamin	Sigma-Aldrich	121-44-8
PMDETA (N,N,N′,N″,N″-pentametildietilentriamin)	Merck	3030-47-5
CuBr	Sigma-Aldrich	7787-70-4
Magnezyum sülfat	Sigma-Aldrich	7487-88-9
N,*N*-Dimetilformamid (DMF)	Merck	68-12-2
Sodyum klorür	Merck	7647-14-5
2,2,6,6-Tetrametil-1-piperidiniloksi (TEMPO)	Alfa-Aesar	2564-83-2
Benzoil peroksit (BPO)	Merck	94-36-0
Kalsiyum klorür	Merck	10043-52-4
Sodyum (Na)	Sigma-Aldrich	7440-23-5
Propargil alkol	Sigma-Aldrich	107-19-7
Propargil bromür	Sigma-Aldrich	106-96-7

Tablo 7.1: Devam

N-(3-Dimetilaminopropil)-N'-etilkarbodiimid hidroklorür (EDC)	Sigma	25952-53-8
4-(Dimetilamino)pridin (DMAP)	Sigma-Aldrich	1122-58-3
Hidroksimetil EDOT	Aldrich	146796-02-3
Fulleren C_{60}	Alfa-Aesar	99685-96-8
Etinilferrosen	Aldrich	1271-47-2
3-Tiyofenasetik asit	Alfa-Aesar	6964-21-2
Sodyum hidrür	Alfa-Aesar	7646-69-7
Silika jel	Merck	7631-86-9
Dietil eter	Sigma-Aldrich	60-29-7
Nötral alimüna	Merck	1344-28-1
Benzofenon	Merck	119-61-9
1,2-diklorobenzen	Merck	95-50-1
Poly(3-hekziltiyofen)	Aldrich	156074-98-5
PEDOT:PSS PH 1000	Heraeus Clevios	155090-83-8
PEDOT:PSS CPP 105D	Heraeus Clevios	155090-83-8

Tablo 7.2: Karakterizasyon çalışmalarında kullanılan cihazlar.

Adı	Modeli
NMR Spektrometresi	Varian UNITY INOVA 500MHz NMR
Kütle Spektrometresi	Bruker
UV-vis spektrometresi	Shimadzu 2101UV
FT-IR	Perkin–Elmer Paragon 1000
GPC	Agilent 1100
DSC-TGA Sistemi	Mettler Toledo
SEM	Philips XL 30 SFEG
SEM	FEI Quanta 200 FEG
Elektrospin Cihazı	Mavi Teknik, (NE-1000 Model Şırınga Pompası, Spellman V6D30P30RS Güç Kaynağı).

7.2. Genel İşlemler

Gerçekleştirilen bütün reaksiyonlar havadaki nem ve oksijenin etkilerinden korunmak için argon atmosferi altında gerçekleştirildi. Reaksiyonlarda kullanılan cam malzemeler bek alevinde kurutularak içerinden argon geçirilerek soğutuldu.

7.2.1. Stiren ve 4-Vinilbenzil klorür monomerlerinin kurutulması

Stiren ve 4-vinilbenzil klorür monomerleri argon atmosferi altında nötral Al_2O_3 dolu kolondan geçirilerek kurutuldu.

7.2.2. Kuru Tetrahidrofuran (THF) Hazırlanışı

THF, argon atmosferi altında sodyum metali ve benzofenon varlığında bir gece karıştırıldı. Daha sonra vakum altında distile edildi.

7.2.3. Sentezlenen Polimerlerin Kurutulması

Sentezlenen polimerler methanol'de çöktürüldükten sonra kağıt filtreden süzüldü. Daha sonra 35℃'de 24 saat vakum etüvünde kurumaya bırakıldı.

7.2.4 Monomer Dönüşümlerinin Gravimetrik Olarak Belirlenmesi

Sentezlenen stiren kopolimerlerinin ortalama molekül ağırlıkları Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile belirlendi. Kopolimerlerin polidispersite değerleri 1.16 ve 1.26 aralığında bulundu. GPC ölçümlerinden elde edilen ortalama molekül ağırlıkları fonksiyonel olmayan polistiren kalibrasyon standartları kullanılarak gerçekleştirildi. Fonksiyonel stiren kopolimerlerinin (P1-P6) hidrodinamik hacimleri polimer standartlarının hidrodinamik hacimlerinden farklı olacağından, GPC ölçüm değerleri ^{1}H-NMR spektroskopisi kullanılarak elde edilen ortalama molekül ağırlık değerlerine göre daha düşük kesinliğe sahiptir. Fonksiyonel stiren kopolimerlerinin ^{1}H-NMR spektrumlarında uzun polimer zincir sinyalleri ile benzoil peroksit (BPO), TEMPO

radikal ve koradikal sinyallerinin üst üste çakışması; BPO ve TEMPO'nun sinyallerin kaybolması veya zayıflamasına neden olduğundan stiren kopolimerlerindeki monomer oranları (a/b) aromatik fenil proton sinyalleri (C_6H_5 ve C_6H_4-CH_2-) benzene halkasına bağlı metilen protonlarınnı integral oranları (a/b)*$MW_{(stiren)}$ + $MW_{(klor\ ya\ da\ azid)}$ denklemi kullanılarak hesaplandı [201].

7.3. Çalışmanın Amacı

Tez çalışması;

- Farklı elektroaktif fonksiyonel gruplar içeren stiren kopolimerlerinin sentezlenmesi,
- Sentezlenen ürünlerin karakterizasyonu,
- Elektroeğirme yöntemi ile bu polimerlerin nanofiberlerinin hazırlanması ve yüzey karekterizasyonlarının gerçekleştirilmesi,
- EDOT fonksiyonel stiren kopolimerinin kullanılarak organik alan transistörü (OFET) üretilmesi ve elektriksel karekterizasyonlarının gerçekleştirilmesi,

olarak dört bölümden oluşmaktadır.

Tez çalışması kapsamında sentezlenen kopolimerler;

- Yan grubunda ferrosen içeren stiren kopolimeri (P3),
- Yan grubunda tiyofen içeren stiren kopolimeri (P4),
- Yan grubunda fulleren-C_{60} içeren stiren kopolimeri (P5).
- Yan grubunda etilendioksitiyofen (EDOT) içeren stiren kopolimeri (P6),

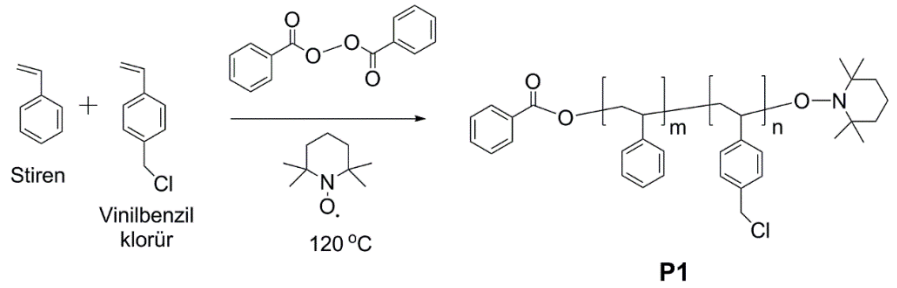
olarak dört kopolimerden oluşmaktadır.

Bu tez çalışmasında sentezlenen, klorür fonksiyonel, azid fonksiyonel ve elektroaktif polimerler aşağıdaki gibi kodlanmıştır (Tablo 7.3).

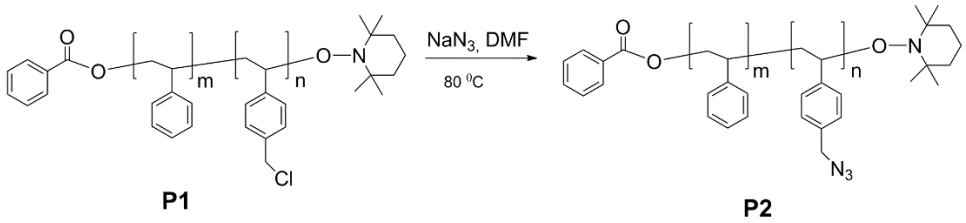
Tablo 7.3: Sentezlenen kopolimerler için kullanılan kodlamalar.

Yan Grup	Klorlu Polimer	Azidli Polimer	Fonksiyonel Polimer
Ferrosen	P1-a	P2-a	P3
Tiyofen	P1-b	P2-b	P4
Fullerene-C_{60}	P1-c	P2-c	P5
EDOT	P1-d	P2-d	P6 ya da PS-EDOT

Polimerlerin hazırlanmasında, Nitroksi ortamlı polimerizasyon yöntemi kullanılmıştır (Şekil 7.1). Fonksiyonel stiren polimerlerindeki klor grupları, NaN_3 varlığında, azid ($-N_3$) grubuna (Şekil 8.2) dönüştürülerek 1,3-dipolar siklokatılma reaksiyonu ile ferrosen, tiyofen, fulleren-C_{60} ve EDOT fonksiyonel polistiren kopolimerleri literatüre göre elde edilmiştir [201, 202, 203, 204].



Şekil 7.1: Klorür fonksiyonel polistiren kopolimeri sentezi (P1).



Şekil 7.2: Azid fonksiyonel stiren kopolimerinin sentezi (P2).

Farklı fonksiyonel gruplara sahip stiren polimerlerinin elektroeğirme yöntemi ile nanofiberleri elde edilmiştir. Homojen ve boncuksuz nanofiber eldesi için, DMF, kloroform, diklorometan gibi farklı solvent ve solvent karışımları kullanılmıştır. Ayrıca, çözücü türü, uygulanan voltaj ve toplayıcı mesafesi optimize edilmiştir.

7.4. Ferrosen Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimerinin Sentezi (P3)

Ferrosen fonksiyonel gruplarına sahip stiren polimeri (P3) üç aşamalı bir sentez prosedürü ile sentezlendi (Şekil 7.3). Birinci aşamada, stiren ve 4-vinilbenzil klorür monomerleri kullanılarak nitroksi ortamlı polimerleşme yöntemi ile klorür fonksiyonel yan gruplarına sahip stiren polimeri (P1-a) hazırlandı. İkinci aşamada P1-a polimeri dimetil formamit (DMF) çözücüsünde sodyum azid (NaN_3) ile etkileştirilerek azid yan gruplarına sahip stiren polimeri (P2-a) elde edildi. Son basamakta, P2-a polimerinin azid grupları ve 1-etinilpirenin asetilen grubu arasındaki Cu(I)-katalizli 1,3-dipolar halka katılması reaksiyonu ("tıkla" reaksiyonu) ile ferrosen yan gruplarına sahip stiren polimeri (P3) sentezlendi.

7.4.1. Klorür Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimerinin (P1-a) Sentezi

Stiren (14.44 g, 0.138 mol), 4-vinilbenzil klorür (2.11 g, 13.87 mmol) ve 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloksi (TEMPO, 0,0464 g, 0.297 mmol) inert argon atmosferi altında yuvarlak dipli bir reaksiyon balonunda yaklaşık 10 dakika süreyle degaze edildi. Daha sonra, BPO (0.024g, 0,099 mmol) eklendi ve reaksiyon karışımı sıcaklığı 120 °C'ye ayarlanmış yağ banyosunda 24 saat süreyle karıştırıldı. Elde edilen ham ürün 30 mL diklorometan (DCM) içinde çözüldü, soğuk metanolde çöktürüldü ve G4 sinterli filtre ile süzülerek safsızlıklardan uzaklaştırıldı. Süzülen ürün 35 °C'de vakum altında 2 gün süreyle kurutuldu. Elde edilen **P1-a**'nın yapısı ^{1}H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı. Ayrıca polimerin ortalama molekül ağırlığının belirlenmesi için jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) kullanıldı.

Verim: 11.084 g (% 66.6). $M_{n,GPC}$: 42000 g/mol; M_w/M_n: 1.4. FT-IR (cm^{-1}): 3027-3063 (aromatik CH gerilmesi); 2848–2921(alifatik CH gerilmesi); ^{1}H-NMR: (500 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 6.46-7.09 (C_6H_4 ve C_6H_5); 4.51 ($C_6H_4CH_2Cl$); 1.42-2.04 (polimer iskeleti) [201].

7.4.2. Azid Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimerinin (P2-a) Sentezi

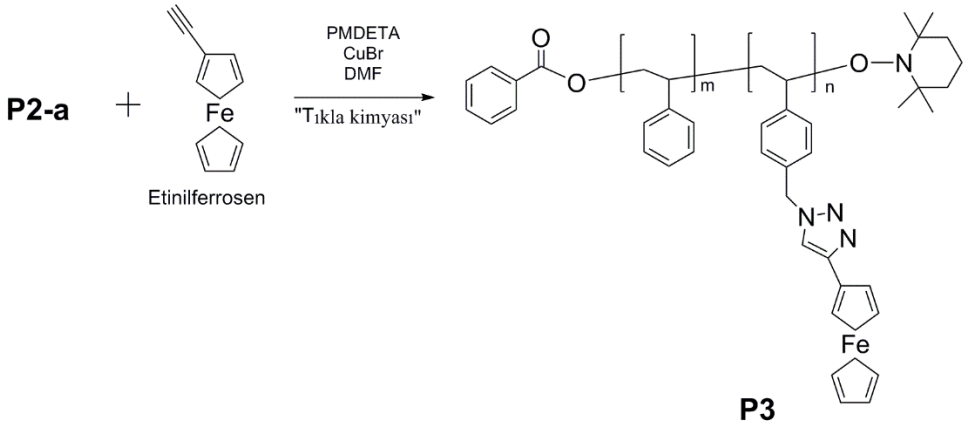
P1-a (4.5 g, 0.45 mmol Cl içerir) ve NaN_3 (2.98 g, 9.1mol) 50 mL DMF'te inert argon atmosferi altında çözüldü. Reaksiyon karışımı 80 °C yağ banyosunda 48 saat süreyle karıştırıldı. Reaksiyon karışımının çözücüsü (DMF) döner buharlaştırıcıda indirgenmiş basınçta uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün DCM (200 ml) ile ayırma hunisine aktarıldı ve su (2x100 mL) ile yıkandı. Toplanan organik fazlar $MgSO_4$ üzerinde kurutuldu. DCM döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılarak çözelti 30 mL'ye deriştirildi ve ürün soğuk metanolde çöktürüldü. **P2-a** G4 sinterli filtre ile süzülerek ayrıldı ve 35 °C'de vakum altında 2 gün süreyle kurutuldu. Elde edilen **P2-a**'nın yapısı ^{1}H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı. Ayrıca polimerin ortalama molekül ağırlığı GPC ile belirlendi.

Verim: 7.76 g (% 77.6). $M_{n,GPC}$: 42400 g/mol; M_w/M_n: 1.38. FT-IR (cm^{-1}): 3027-3063 (aromatik CH gerilmesi); 2848-2921 (alifatik CH gerilmesi); 2095 (N_3). ^{1}H-NMR: (500 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 6.46-7.09 (C_6H_4 ve C_6H_5); 4.22 ($C_6H_4CH_2$–N_3); 1.42-2.04 (polimer iskeleti) [201].

7.4.3. Ferrosen Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimerinin (P3) Sentezi

P2-a (3 g, 0.325 mmol N_3 içerir) ve 1-etinilpiren (0.716 g, 3.25 mmol) 50 mL DMF içinde inert argon atmosferi altında çözüldü. Pentametil dietilentriamin (PMDETA, 1.30 g, 7.5 mmol) ve bakır(I) bromür (1.07 g, 7.5 mmol) argon atmosferi altında ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 48 saat süreyle karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra, çözücü (DMF) döner buharlaştırıcıda indirgenmiş basınçta uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün DCM (150 mL) ile ayırma hunisine aktarıldı ve su (2x100 mL) ile yıkandı. Toplanan organik faz $MgSO_4$ üzerinde kurutuldu. DCM döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılarak çözelti 30 mL'ye deriştirildi ve ürün soğuk metanolde çöktürüldü. **P3** sinterli filtre (G4) ile süzülerek ayrıldı ve 35 °C'de vakum altında 2 gün süreyle kurutuldu. Elde edilen **P3**'ün yapısı ^{1}H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı. Ayrıca polimerin ortalama molekül ağırlığı için GPC tekniği kullanıldı.

Verim: 3.2 g (% 80). $M_{n,GPC}$: 43200 g/mol; M_w/M_n: 1.42. FT-IR (cm^{-1}): 3027-3063 (aromatik CH gerilmesi); 2848–2921(alifatik CH gerilmesi). ^{1}H-NMR: (500 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 6.46–7.09 (C_6H_4 ve C_6H_5); 5.39 ($C_6H_4CH_2$–Fc); 1.42–2.04 (polimer iskeleti) .



Şekil 7.3: Ferrosen fonksiyonel stiren polimerinin sentezi.

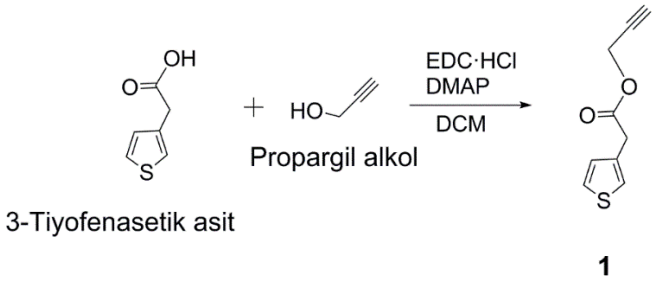
7.4.4. Ferrosen Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimerinin (P3) Elektroeğrilmesi

Elektroeğirme işlemi oda sıcaklığında ve %50 nem içeren kapalı bir Plexiglas kutuda gerçekleştirildi. Ferrosen yan gruplarına sahip stiren polimerinin (**P3**) elektroeğrilmesi, homojen polimer çözeltileri elde etmek için farklı çözücü sistemleri denendi. Elde edilen homojen çözelti, 1 mL'lik şırıngaya (0,4 mm.'lik iğne ucu) dolduruldu, pompa yardımıyla (NE-1000 Single Syringe Pump) 1mL/saat akış hızı ile akması sağlandı ve iğneye 17kV'luk güç kaynağı (spellman V6D30P30RS) ile voltaj uygulanarak 15 cm uzaklıktaki üzerinde alüminyum folyo sarılmış toplayıcının üzerinde elektroeğirilmiş **P3** nanofiberlerin toplanmasına çalışıldı.

7.5. Tiyofen Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimerinin Sentezi (P4)

Tiyofen fonksiyonel polistiren kopolimeri (P4) dört basamaklı sentetik prosedür ile sentezlendi. İlk basamakta, alkin-tiyofen bileşiği (**1**), 3-tiyofenasetik asit ve propargil alkol arasında karbodiimid aktivasyonu ile kondenzasyon reaksiyonu

gerçekleştirildi (Şekil 7.4). İkinci basamakta, stiren ve 4-vinilbenzil klorür monomerleri kullanılarak nitroksi ortamlı polimerleşme yöntemi ile klorür fonksiyonel stiren polimeri (P1-b) hazırlandı. üçüncü aşamada **P1-b** polimeri dimetil formamit (DMF) çözücüsünde sodyum azid (NaN_3) ile etkileştirilerek azid yan gruplarına sahip stiren polimeri (P2-b) elde edildi. Son basamakta, P2-b polimerinin azid grupları ve prop-2-in-1-il 2-(tiyofen-3-il)asetat (Alkin-tiyofen)'in asetilen grubu arasındaki Cu(I)-katalizli 1,3-dipolar halka katılması reaksiyonu ("tıkla" reaksiyonu) ile tiyofen yan gruplarına sahip stiren polimeri (P4) literatüre benzer Şekilde sentezlendi (Şekil 7.4) [201].



Şekil 7.4. prop-2-in-1-il 2-(tiyofen-3-il)asetat (**1**) bileşiğinin sentezi

7.5.1. Prop-2-in-1-il 2-(tiyofen-3-il)asetat Bileşiğinin Sentezi (1)

Prop-2-in-1-il 2-(tiyofen-3-il)asetat bileşiği literatüre benzer şekilde sentezlendi [202]. 1.0 g 3-tiyofen asetik asit (7.03 mmol) 20 mL kuru DCM'de çözüldü. 20 ml DCM'de çözülen 0.78 g propargil alkol (14.06 mmol, 0.83 mL), 1.35 g EDC.HCl (7.03 mmol), 0.29 g (0.58 mmol) dimetilaminopiridin (DMAP) karışımına 30 dakikada kontrollü bir şekilde damlatıldı. Karışım gece boyu karıştırıldı. Daha sonra solventler evaporatörde uçuruldu. 50 mL diklorometan ve 100 mL su ile ekstrakte edildi. $MgSO_4$ ile kurutuldu. Elde edilen ham ürün silika kolon (diklorometane (DCM)) sisteminde saflaştırıldı. Verim: %91. FT-IR (cm^{-1}): 3285, 3105, 2130, 1254, 1107, 1097, 834 and 764. ^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ): 7.29–7.05 (m, 3H, C_4H_3S), 4.72 (m, 2H, CH≡CCH_2), 3.71 (d, 2H, CH_2–C_4H_3S), and 2.48 (s, 1H, C*H*≡CCH_2); EI-MS: m/e = 180.

7.5.2. Klorür Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimeri Sentezi (P1-b)

Stiren (10.72 g, 0.103 mol), 4-vinilbenzil klorür (1.58 g, 10.40 mmol) ve 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloksi (TEMPO, 0.0349 g, 0.223 mmol) inert argon atmosferi altında yuvarlak dipli bir reaksiyon balonunda yaklaşık 10 dakika süreyle degaze edildi. Daha sonra, BPO (0.018 g, 0.073 mmol) eklendi ve reaksiyon karışımı sıcaklığı 120 °C'ye ayarlanmış yağ banyosunda 24 saat süreyle karıştırıldı. Elde edilen ham ürün 30 ml diklorometan (DCM) içinde çözüldü, soğuk metanolde çöktürüldü ve G4 sinterli filtre ile süzülerek safsızlıklardan uzaklaştırıldı. Süzülen ürün 35 °C'de vakum altında 2 gün süreyle kurutuldu. Elde edilen **P1-b**'nın yapısı ^{1}H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı. Ayrıca polimerin ortalama molekül ağırlığının belirlenmesi için jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) kullanıldı.

Verim: % 66.6. $M_{n,GPC}$: 72300 g/mol; M_w/M_n: 1.26. FT-IR (cm^{-1}): 3027–3063 (aromatik CH gerilmesi); 2848–2921(alifatik CH gerilmesi); (–CH_2–Cl'deki C–H eğilmesi); 841 (p-disubstüte benzen halkasındaki (=C–H eğilmesi); 755 ve 696 (p-monosubstüte benzen halkasındaki (=C–H eğilmesi). ^{1}H-NMR: (500 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 6.46–7.09 (C_6H_4 ve C_6H_5); 4.51 ($C_6H_4CH_2Cl$); 1.42–2.04 (polimer iskeleti).

7.5.3. Azid Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimerinin Sentezi (P2-b)

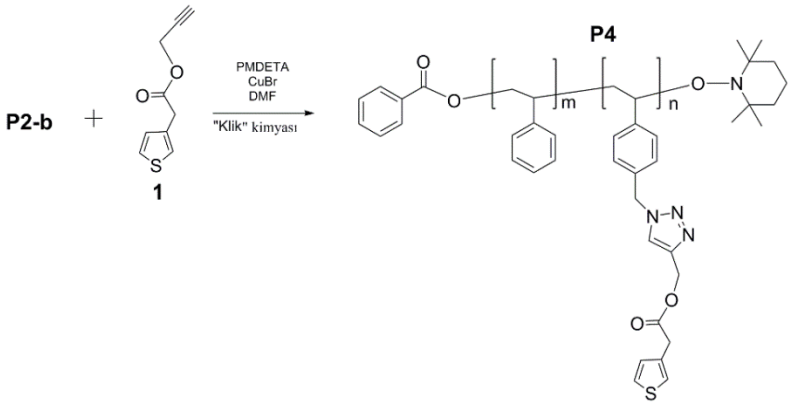
P1-b (5 g, 0.4584 mmol Cl içerir) ve NaN_3 (2.98 g, 45.83 mol) 50 mL DMF'te inert argon atmosferi altında çözüldü. Reaksiyon karışımı 80 °C yağ banyosunda 48 saat süreyle karıştırıldı. Reaksiyon karışımının çözücüsü (DMF) döner buharlaştırıcıda indirgenmiş basınçta uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün DCM (100 mL) ile ayırma hunisine aktarıldı ve su (2x100 mL) ile yıkandı. Toplanan organik fazlar $MgSO_4$ üzerinde kurutuldu. DCM döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılarak çözelti 10 mL'ye deriştirildi ve ürün soğuk metanolde çöktürüldü. **P2-b** G4 sinterli filtre ile süzülerek ayrıldı ve 35 °C'de vakum altında 2 gün süreyle kurutuldu. Elde edilen **P2-b**'nin yapısı ^{1}H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı. Ayrıca polimerin ortalama molekül ağırlığı GPC ile belirlendi.

Verim: %80). $M_{n,GPC}$:72320 g/mol; M_w/M_n: 1.25. FT-IR (cm^{-1}): 3027–3063 (aromatik CH gerilmesi); 2848–2921 (alifatik CH gerilmesi); 2095 (N_3). ^{1}H-NMR: (500 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 6.46–7.09 (C_6H_4 ve C_6H_5); 4.22 ($C_6H_4CH_2$–N_3); 1.42–2.04 (polimer iskeleti) [201].

7.5.4. Tiyofen Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimerinin (P4) Sentezi

P2-b (1.45g, 1.213 mmol N_3 içerir) ve asetil fonksiyonel tiyofen bileşiği (**1**) (0.2842 g, 1.577 mmol) 50 mL DMF içinde inert argon atmosferi altında çözüldü. Pentametil dietilentriamin (PMDETA, 0.76 ml g, 3.64 mmol) ve bakır(I) bromür (52.2 mg, 3.64 mmol) argon atmosferi altında ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında gece boyu karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra, çözücü (DMF) döner buharlaştırıcıda indirgenmiş basınçta uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün DCM (150 ml) ile ayırma hunisine aktarıldı ve su (2x100 mL) ile yıkandı. Toplanan organik faz $MgSO_4$ üzerinde kurutuldu. DCM döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılarak çözelti 30 mL'ye deriştirildi ve ürün soğuk metanolde çöktürüldü. **P4** sinterli filtre (G4) ile süzülerek ayrıldı ve 35 °C'de vakum altında 2 gün süreyle kurutuldu. Elde edilen **P4**'nin yapısı FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı. Ayrıca polimerin ortalama molekül ağırlığı için GPC tekniği kullanıldı.

Verim: % 80. $M_{n,GPC}$: 72850 g/mol; M_w/M_n: 1.25. FT-IR (cm^{-1}): 2986−3124 (aromatik CH gerilmesi), 2819−2985 (alifatik CH gerilmesi), and 1738 (karbonil gerilmesi) [201, 202].



Şekil 7.5: Tiyofen yan gruplarına sahip stiren kopolimerinin sentezi.

7.5.5. Tiyofen Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimerinin (P4) Elektroeğrilmesi

P4' polimerine ait elektroeğirme işlemi oda sıcaklığında ve %50 nem içeren kapalı bir Plexiglas kutuda gerçekleştirildi. Tiyofen yan gruplarına sahip stiren polimerinin (**P4**) elektroeğrilmesi, homojen polimer çözeltileri elde etmek için farklı çözücü sistemlerinde denendi. Elde edilen homojen çözelti, 1 mL'lik şırıngaya (0,4 mm.'lik iğne ucu) dolduruldu, pompa yardımıyla (NE-1000 Single Syringe Pump) 1mL/saat akış hızı ile akması sağlandı ve iğneye 17kV'luk güç kaynağı (spellman V6D30P30RS) ile voltaj uygulanarak 15 cm uzaklıktaki üzerinde alüminyum folyo sarılmış toplayıcının üzerinde elektroeğirilmiş **P4** nanofiberlerin toplanmasına çalışıldı.

7.6. Fulleren-C_{60} Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimerinin Sentezi (P5)

Fulleren-C_{60} fonksiyonel polistiren kopolimeri (P5) üç basamaklı sentetik prosedür ile literatüre göre sentezlendi [202]. Birinci basamakta, stiren ve 4-vinilbenzil klorür monomerleri kullanılarak nitroksi ortamlı polimerleşme yöntemi ile klorür fonksiyonel stiren polimeri (P1-c) hazırlandı. üçüncü aşamada **P1-c** polimeri dimetil formamit (DMF) çözücüsünde sodyum azidür (NaN_3) ile etkileştirilerek azid yan gruplarına sahip stiren polimeri (P2-c) elde edildi. Son basamakta, **P2-c** polimerinin azid grupları ile fulleren-C_{60} arasındaki reaksiyon sonucunda fulleren-C_{60} yan gruplarına sahip stiren polimerleri (P5) sentezlendi (Şekil 7.6).

7.6.1. Klorür Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimeri Sentezi (P1-c)

Stiren (10.67 g, 0.10 mol), 4-vinilbenzil klorür (0.24 g, 1.60 mmol) ve 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloksi (TEMPO, 0.12 g, 0.80 mmol) inert argon atmosferi altında yuvarlak dipli bir reaksiyon balonunda yaklaşık 10 dakika süreyle degaze edildi. Daha sonra, BPO (0.06 g, 0.30 mmol) eklendi ve reaksiyon karışımı 120 °C'ye ayarlanmış yağ banyosunda 48 saat süreyle karıştırıldı. Elde edilen ham ürün 5 ml diklorometan (DCM) içinde çözüldü, soğuk metanolde çöktürüldü ve G4 sinterli

filtre ile süzülerek safsızlıklardan uzaklaştırıldı. Süzülen ürün 35 °C'de vakum altında 2 gün süreyle kurutuldu. Elde edilen **P1-c** 'nin yapısı ^{1}H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı. Ayrıca polimerin ortalama molekül ağırlığının belirlenmesi için jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) kullanıldı.

Verim: 5.82 g (%53). $M_{n,GPC}$: 12360 g/mol; M_w/M_n: 1.16. FT-IR (cm^{-1}): 3027–3063 (aromatik CH gerilmesi); 2848–2921(alifatik CH gerilmesi); (–CH_2–Cl'deki C–H eğilmesi); 841 (p-disubstüte benzen halkasındaki (=C–H eğilmesi); 755 ve 696 (p-monosubstüte benzen halkasındaki (=C–H eğilmesi). ^{1}H-NMR: (500 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 6.46–7.09 (C_6H_4 ve C_6H_5); 4.51 ($C_6H_4CH_2Cl$); 1.42–2.04 (polimer iskeleti) [201].

7.6.2. Azid Yan Gruplarına Sahip Kopolimerinin Sentezi (P2-c)

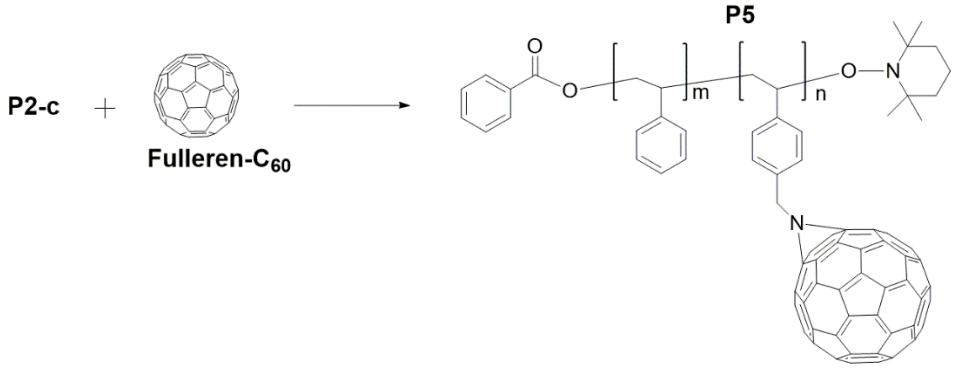
P1-c (5.50 g, 0.78 mmol Cl içerir) ve NaN_3 (0.40 g, 6.22 mmol) 50 mL DMF'te inert argon atmosferi altında çözüldü. Reaksiyon karışımı 80 °C yağ banyosunda 48 saat süreyle karıştırıldı. Reaksiyon karışımının çözücüsü (DMF) döner buharlaştırıcıda indirgenmiş basınçta uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün DCM (100 ml) ile ayırma hunisine aktarıldı ve su (2x100 ml) ile yıkandı. Toplanan organik fazlar $MgSO_4$ üzerinde kurutuldu. DCM döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılarak çözelti 10 mL'ye deriştirildi ve ürün soğuk metanolde çöktürüldü. **P2-c** G4 sinterli filtre ile süzülerek ayrıldı ve 35 °C'de vakum altında 2 gün süreyle kurutuldu. Elde edilen **P2-c** 'nin yapısı ^{1}H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı. Ayrıca polimerin ortalama molekül ağırlığı GPC ile belirlendi.

Verim: 5.125 g (%93). $M_{n,GPC}$:12690 g/mol; M_w/M_n: 1.20. FT-IR (cm^{-1}): 3027–3063 (aromatik CH gerilmesi); 2848–2921 (alifatik CH gerilmesi); 2095 (N_3). ^{1}H-NMR: (500 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 6.46–7.09 (C_6H_4 ve C_6H_5); 4.22 ($C_6H_4CH_2$–N_3); 1.42–2.04 (polimer iskeleti) [201].

7.6.3. Fulleren-C_{60} Yan Gruplarına Sahip P5 Kopolimerinin Sentezi

Fulleren fonksiyonel stiren kopolimeri literatüre göre sentezlendi [203]. Fulleren-C_{60} (0.34 g, 0.47 mmol) 100mL yuvarlak dipli üç boyunlu bir reaksiyon balonunda 15 mL 1,2-diklorobenzen'de çözülerek inert argon atmosferi altında karıştırıldı. Su soğutmalı geri soğutucu altında sıcaklık 135 °C'ye çıkarıldı. Daha sonra **P2-c** (2.50 g, 0.24 mmol) 35 mL 1,2-diklorobenzen'de çözündü ve fulleren C_{60} çözeltisine 2 saat süreyle damlatılarak eklendi. Polimer çözeltisinin eklenmesi tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı 30 dakika karıştırıldı Reaksiyon süreci FT-IR ile izlendi. Reaksiyon karışımı bir boyunlu balona aktarılarak 1,2-diklorobenzen döner buharlaştırıcıda (10 mbar, 65-70 °C) uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımına THF eklendi ve karışım nötral alümina kolondan geçirilerek reaksiyona girmeyen fulleren-C_{60} fazlası uzaklaştırıldı. Daha sonra THF döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılarak çözelti 10 mL'ye deriştirildi ve ürün soğuk metanolde çöktürüldü. **P5** G4 sinterli filtre ile süzülerek ayrıldı ve 35 °C'de vakum altında 2 gün süreyle kurutuldu. Elde edilen **P5**'in yapısı ^{13}C NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı. Ayrıca polimerin ortalama molekül ağırlığı GPC ile belirlendi.

Verim: 2.36 g (% 83). $M_{n,GPC}$:19400 g/mol; M_w/M_n: 1.22. FT-IR (cm^{-1}): 3027–3063 (aromatik CH gerilmesi); 2848–2921 (alifatik CH gerilmesi); ^{13}C-NMR: (125 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 143.1 (fulleren karbonları)



Şekil 7.6: Fulleren-C_{60} yan gruplarına sahip stiren kopolimeri sentezi (P5).

7.6.4. Fulleren-C_{60} Yan Gruplarına Sahip P5 Kopolimerinin Elektroeğrilmesi

Elektroeğirme işlemi oda sıcaklığında ve %50 nem içeren kapalı bir Plexiglas kutuda gerçekleştirildi. Fulleren yan gruplarına sahip stiren polimerinin (**P5**) elektroeğrilmesi, homojen polimer çözeltileri elde etmek için farklı çözücü sistemleri denendi. Elde edilen homojen çözelti, 1 ml'lik şırıngaya (0.4 mm.'lik iğne ucu) dolduruldu, pompa yardımıyla (NE-1000 Single Syringe Pump) 0.5 mL/saat akış hızı ile akması sağlandı ve iğneye 17.5 kV'luk güç kaynağı (spellman V6D30P30RS) ile voltaj uygulanarak 10 cm uzaklıktaki üzerinde alüminyum folyo sarılmış toplayıcının üzerinde elektroeğirilmiş **P5** nanofiberlerin toplanmasına çalışıldı.

7.7. EDOT Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimerinin Sentezi (P6)

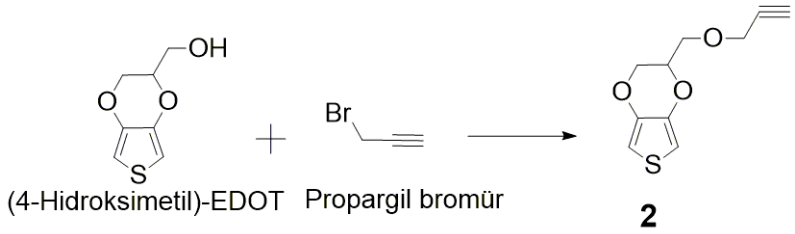
EDOT fonksiyonel polistiren kopolimeri **(P6)** dört basamaklı sentetik prosedür ile sentezlendi. İlk basamakta, asetilen fonksiyonel EDOT (Propargiloksimetil-EDOT (Pr-EDOT)) bileşiği (**2**), (4-hidroksimetil)-EDOT ve propargil bromür ile literatüre göre sentezlendi (Şekil 7.7). İkinci basamakta, stiren ve 4-vinilbenzil klorür monomerleri kullanılarak nitroksi ortamlı polimerleşme yöntemi ile klorür fonksiyonel stiren polimeri (P1-d) hazırlandı. üçüncü aşamada **P1-d** polimeri dimetil formamit (DMF) çözücüsünde sodyum azid (NaN_3) ile etkileştirilerek azid yan gruplarına sahip stiren polimeri (P2-d) elde edildi. Son basamakta, P2-d polimerinin azid grupları ve Pr-EDOT'in asetilen grubu arasındaki Cu(I)-katalizli 1,3-dipolar halka katılması reaksiyonu ("tıkla" reaksiyonu) ile EDOT yan gruplarına sahip stiren polimeri (P6) sentezlendi (Şekil 7.8).

7.7.1. Propargiloksimetil-EDOT (Pr-EDOT)) Bileşiğinin Sentezi (2)

Propargiloksimetil-EDOT bileşiği literatüre göre sentezlendi [204].0.5 g of (4-hidroksimetil)-EDOT (5.8 mmol) 10 mL kuru THF'de çözüldü. 167 mg sodyum hidrür (NaH) (8.6 mmol, 1.5 eq) 0 °C'de ilave edildi. 1034 mg propargil bromür (8.68 mmol, 1.5 eq) damlatma hunisi ile 30 dakikada kontrollü bir Şekilde reaksiyon karışıma eklendi. Karışım gece boyu karıştırıldı. Daha sonra 10 mL metanol ilave

edilerek kullanılan solventler evaporatörde uçuruldu. Elde edilen ham ürün silika kolon (diklorometane (DCM)) sisteminde saflaştırıldı.

Verim: 720 mg (59%). FT-IR (cm^{-1}): 3282, 3116, 2119.^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ): 6.34 (AB-sistem, J_{AB} = 3.5 Hz, 2H), 4.21– 4.4 (m, 4H), 4.00–4.11 (m, 1H), 3.60–3.90 (m, 2H), 2.47 (t, *J*= 2.3 Hz); EI-MS: m/e = 210.



Şekil 7.7: Asetilen fonksiyonel Pr-EDOT bileşiğinin sentezi (**2**).

7.7.2. Klorür Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimeri Sentezi (P1-d)

Stiren (7.22 g, 69 mmol), 4-vinilbenzil klorür (1.06 g, 6.93 mmol) ve 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloksi (TEMPO) (0,0232 g, 0.149 mmol) inert argon atmosferi altında yuvarlak dipli bir reaksiyon balonunda yaklaşık 10 dakika süreyle degaze edildi. Daha sonra, BPO (0.012g, 0,049 mmol) eklendi ve reaksiyon karışımı 120 °C'ye ayarlanmış yağ banyosunda 48 saat süreyle karıştırıldı. Elde edilen ham ürün 5 mL diklorometan (DCM) içinde çözüldü, soğuk metanolde çöktürüldü ve G4 sinterli filtre ile süzülerek safsızlıklardan uzaklaştırıldı. Süzülen ürün 35 °C'de vakum altında 2 gün süreyle kurutuldu. Elde edilen **P1-d** 'nin yapısı ^{1}H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı. Ayrıca polimerin ortalama molekül ağırlığının belirlenmesi için jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) kullanıldı.

Verim: %66. $M_{n,GPC}$: 72300 g/mol; M_w/M_n: 1.26. FT-IR (cm^{-1}): 3027–3063 (aromatik CH gerilmesi); 2848–2921(alifatik CH gerilmesi); (–CH_2–Cl'deki C–H eğilmesi); 841 (p-disubstüte benzen halkasındaki (=C–H eğilmesi); 755 ve 696 (p-monosubstüte benzen halkasındaki (=C–H eğilmesi). ^{1}H-NMR: (500 MHz, $CDCl_3$, δ,

ppm): 6.46–7.09 (C_6H_4 ve C_6H_5); 4.51 ($C_6H_4CH_2Cl$); 1.42–2.04 (polimer iskeleti) [201].

7.7.3. Azid Yan Gruplarına Sahip Kopolimerinin Sentezi (P2-d)

P1-d (5 g, 0.4584 mmol Cl içerir) ve NaN_3 (2.98 g, 45.83 mol) 50 mL DMF'te inert argon atmosferi altında çözüldü. Reaksiyon karışımı 80 °C yağ banyosunda 48 saat süreyle karıştırıldı. Reaksiyon karışımının çözücüsü (DMF) döner buharlaştırıcıda indirgenmiş basınçta uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün DCM (100 mL) ile ayırma hunisine aktarıldı ve su (2x100 mL) ile yıkandı. Toplanan organik fazlar $MgSO_4$ üzerinde kurutuldu. DCM döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılarak çözelti 10 mL'ye deriştirildi ve ürün soğuk metanolde çöktürüldü. **P2-d** G4 sinterli filtre ile süzülerek ayrıldı ve 35 °C'de vakum altında 2 gün süreyle kurutuldu. Elde edilen **P2-d**'nin yapısı ^{1}H NMR ve FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı. Ayrıca polimerin ortalama molekül ağırlığı GPC ile belirlendi.

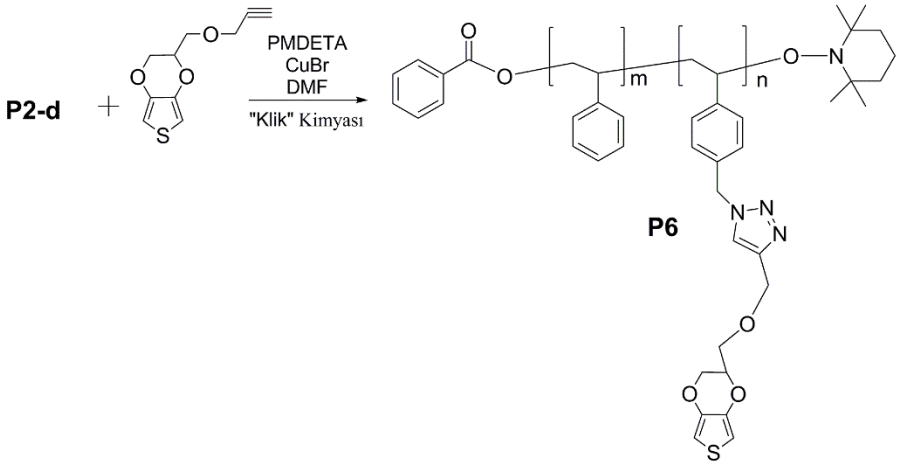
Verim: %80). $M_{n,GPC}$:72320 g/mol; M_w/M_n: 1.25. FT-IR (cm^{-1}): 3027–3063 (aromatik CH gerilmesi); 2848–2921 (alifatik CH gerilmesi); 2095 (N_3). ^{1}H-NMR: (500 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 6.46–7.09 (C_6H_4 ve C_6H_5); 4.22 ($C_6H_4CH_2$–N_3); 1.42–2.04 (polimer iskeleti) [201].

7.7.4. EDOT Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimerinin (P6) Sentezi

P2-d (1.45g, 1.213 mmol N_3 içerir), propargiloksimetil-EDOT (Pr-EDOT) bileşiği (**2**) (0.3471 g, 1.577 mmol) 50 mL DMF içinde inert argon atmosferi altında çözüldü. Pentametil dietilentriamin (PMDETA, 0.76 ml g, 3.64 mmol) ve bakır(I) bromür (52.2 mg, 3.64 mmol) argon atmosferi altında ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında gece boyu karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra, çözücü (DMF) döner buharlaştırıcıda indirgenmiş basınçta uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün DCM (150 mL) ile ayırma hunisine aktarıldı ve su (2x100 mL) ile yıkandı. Toplanan organik faz $MgSO_4$ üzerinde kurutuldu. DCM döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılarak çözelti 30 mL'ye deriştirildi ve ürün soğuk metanolde çöktürüldü. **P6** sinterli filtre (G4) ile süzülerek ayrıldı ve 35 °C'de vakum

altında 2 gün süreyle kurutuldu. Elde edilen **P6**'nin yapısı FT-IR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı. Ayrıca polimerin ortalama molekül ağırlığı için GPC tekniği kullanıldı.

Verim: % 80. $M_{n,GPC}$: 72900 g/mol; M_w/M_n: 1.27. FT-IR (cm^{-1}): 2986-3124 (aromatik CH gerilmesi), 2819−2985 (alifatik CH gerilmesi).



Şekil 7.8: EDOT Yan Gruplarına Sahip Stiren Polimerinin (P6) Sentezi.

7.7.5. EDOT Yan Gruplarına Sahip P6 Kopolimerinin Elektroeğrilmesi

Elektroeğirme işlemi oda sıcaklığında ve %50 nem içeren kapalı bir Plexiglas kutuda gerçekleştirildi. Fulleren yan gruplarına sahip stiren polimerinin (**P6**) elektroeğrilmesi, homojen polimer çözeltileri elde etmek için farklı çözücü sistemleri denendi. Elde edilen homojen çözelti, 1 ml'lik şırıngaya (0,4 mm.'lik iğne ucu) dolduruldu, pompa yardımıyla (NE-1000 Single Syringe Pump) 1mL/saat akış hızı ile akması sağlandı ve iğneye 17kV'luk güç kaynağı (spellman V6D30P30RS) ile voltaj uygulanarak 15 cm uzaklıktaki üzerinde alüminyum folyo sarılmış toplayıcının üzerinde elektroeğirilmiş **P6** nanofiberlerin toplanmasına çalışıldı.

7.7.6. EDOT Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimerinin (PS-EDOT) PEDOT: PSS Kapı Elektrodu ile Şeffaf Organik Alan Etkili Transistör (OFET) Hazırlanmasında Kullanılması

Bu çalışmada, hem polistiren (PS) hem de EDOT gruplarını bir kapı dielektrik olarak birleştirmeyi ve bu yeni organik dielektrik malzemeyi kullanarak polimerik kapı elektrotlu şeffaf bir organik alan transistörü (OFET) üretildi. Farklı kanal uzunluğundaki şeffaf OFETler, önceden oluşturulmuş OFET substrat üzerine poli (3-hekziltiyofen) (P3HT), PS-EDOT kopolimeri ve PEDOT: PSS ile spin kaplama yöntemi kullanılarak imal edildi. OFET cihazlarının elektriksel karakterizasyonları, çıkış ve transfer akım-voltaj (I-V) karakteristikleri toplam karanlıkta ve hava ortamında gerçekleştirildi. Cihazların eşik voltajı (V_{Th}), alan etkili mobilite (μ_{FET}) ve akım açma/kapama oranı ($I_{açma/kapama}$) gibi ana parametreler, kapasitans-frekans (*C-f*) grafiğinden hesaplandı.

PEDOT:PSS PH 1000 çözeltisi ile DMF çözücüsünün hacimce 95:5 karışımı hazırlanarak gece boyu 300 rpm'de karıştırılarak yüksek iletkenlik için homojen çözeltisi hazırlandı. Daha sonra PH 1000 ve PEDOT:PSS CPP 105D çözeltileri hacimce 1:1 oranında hazırlanarak iletken PEDOT:PSS kompozit karışım elde edildi.

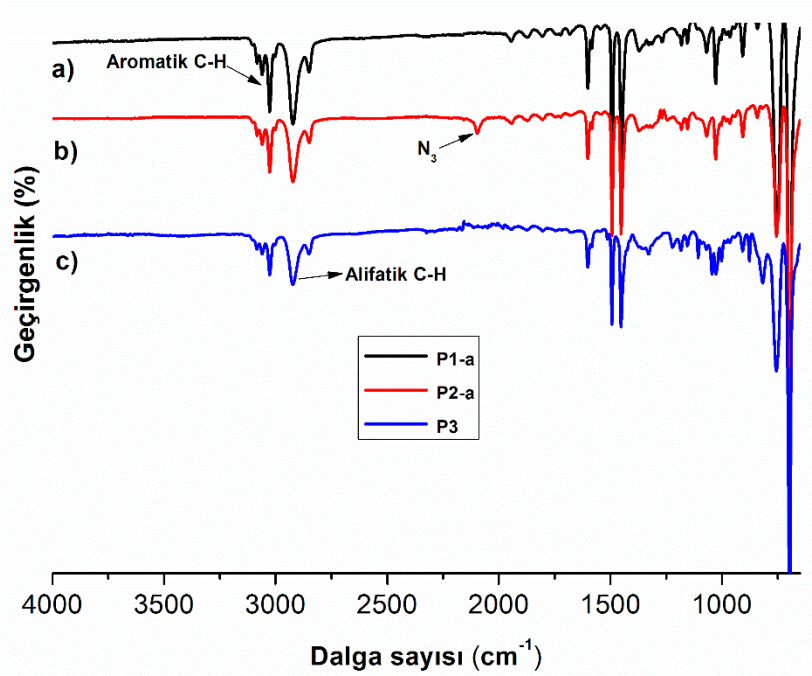
ITO camlar, organik alan etkili transistör üretiminde kaynak-savak kontakları olarak kullanıldı. PEDOT:PSS kompozit formülasyonu, PS-EDOT polimeri ile OFET'lerin üretimi için kapı elektrodu olarak kullanıldı. ITO substratlar, ultrasonik banyoda sırasıyla aseton, etanol ve izopropil alkol ile temizlendi ve azot tabancası ile kurutuldu. İnert bir ortamda klorobenzende 8 mg/mL konsantrasyonda hazırlanan P3HT, spin kaplama ile 3000 rpm'de 60 saniyede ITO üzerine spin kaplama ile kaplandı. Daha sonra 150 °C'de 60 sn süre ile tavlandı. Kapı elektrodu olarak PEDOT:PSS kompozit karışımı yalıtkan olarak kullanılan PS-EDOT polimeri film tabakasının üzerine 1000 rpm hızda 30 sn sürede kaplandı.

Üretilen transistördeki PEDOT:PSS kompozit karışımındaki DMSO'nun uzaklaştırılması için vakum uygulandı. Üretilen transistörlerin akım voltaj karakteristikleri 0 dan -60 V a kadar 5 V luk kapı-kaynak voltajı (V_{GS}) adımlarıyla ve 0 dan -50 V a kadar savak-kaynak (V_{DS}) voltajı taraması ile keithley 2612B SMU kullanılarak incelendi. Kapasitans-frekans (*C-f*) ölçümleri ise Novocontrol Alpha-A analizörü ile belirlendi.

8. BULGULAR VE TARTIŞMA

8.1. Ferrosen Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimerinin Karakterizasyonu (P3)

Sentezlenen kopolimerlerin (P1-a, P2-a, P3) kimyasal yapıları FT-IR ve ^{1}H-NMR spektral analizleri ile aydınlatıldı. **P1-a**, **P2-a** ve **P3** kopolimerlerine ait FT-IR spektrumları (Şekil 8.1) incelendiğinde 2848-2921 cm^{-1} aralığında bulunan piklerin alifatik CH gerilmelerinden kaynaklandığı görülmektedir. Aromatik CH gerilme sinyalleri ise 3027-3063 cm^{-1} arasında gözlemlenmektedir. **P2-a** polimerinin FT-IR spektrumunda 2095 cm^{-1}'de görülen pik kopolimerin yapısında azid gruplarının varlığına işaret etmektedir. **P3** polimerinin FT-IR spelktrumunda azid sinyalinin tamamen kaybolması **P2-a** polimerinin azid grupları ile 1-etinilferrosen arasında gerçekleşen 1,3-dipolar halka katılması reaksiyonun başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir.



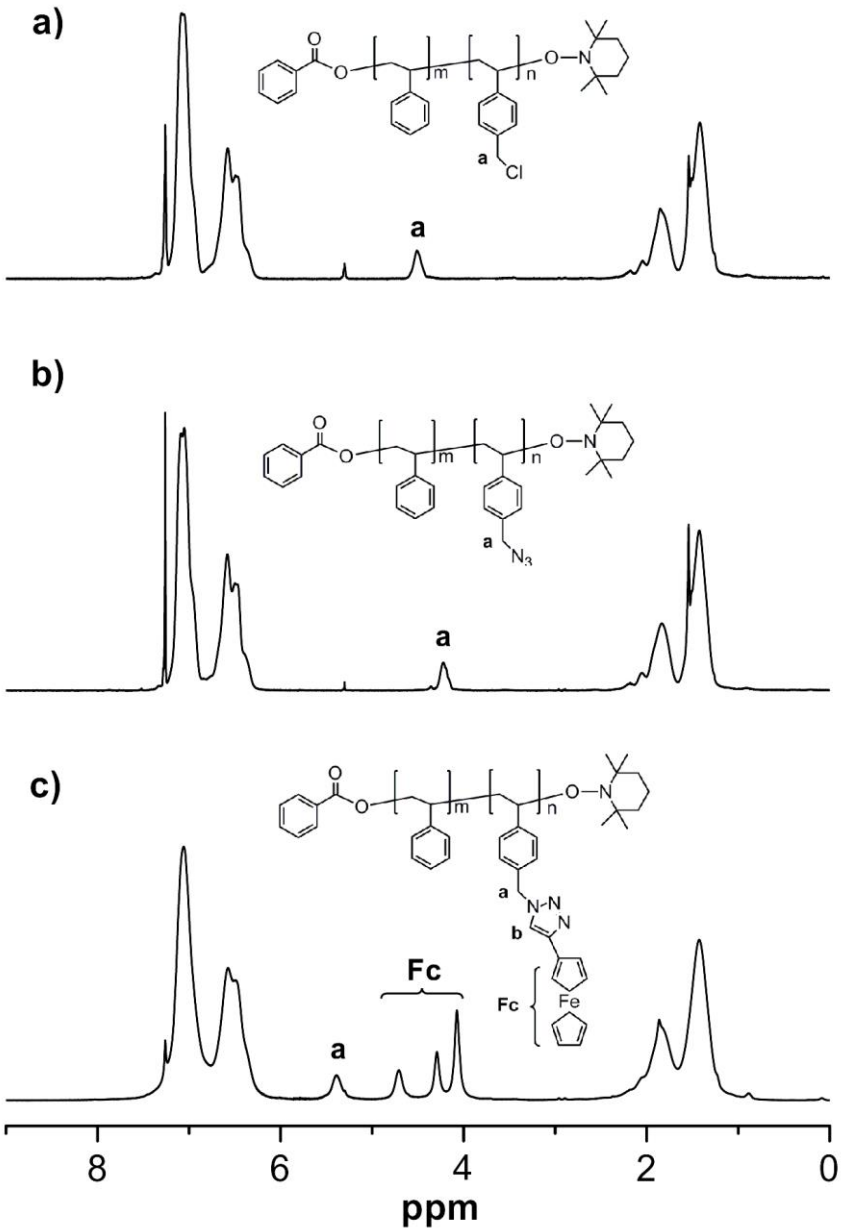
Şekil 8.1: a) **P1-a**, b) **P2-a**, c) **P3** fonksiyonel stiren kopolimerlerine ait FT-IR spektrumları.

P1-a, **P2-a** ve **P3** polimerlerine ait oda sıcaklığında $CDCl_3$'te alınan ^{1}H-NMR spektrumları (Şekil 8.2) incelendiğinde 1.42-2.04 ppm arasında bulunan piklerin

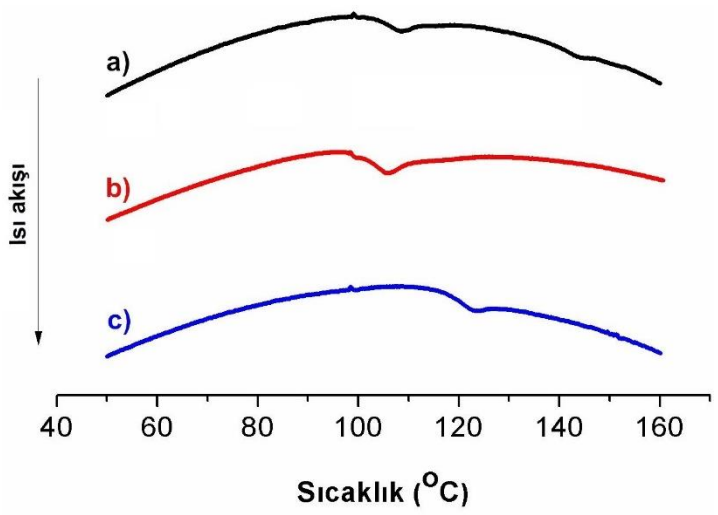
polimer iskeletinde bulunan protonlara ait olduğu görülmektedir. Polimerlerin yan gruplarında bulunan fenil gruplarındaki aromatik CH protonları ise 6.46-7.09 arasında sinyal vermektedir. **P1-a** polimerinin ^{1}H NMR spektrumunda 4.51 ppm'de gözlemlenen pik 4-vinilbenzil klorür tekrar eden yapılarındaki benzen grubuna komşu H_a metilen protonlarına ait olduğu görülmektedir. **P1-a** polimerinin sodyum azid ile reaksiyonu sonucunda bu pik **P2-a** polimerinin ^{1}H-NMR spektrumunda 4.22 ppm'e kaymıştır. **P2-a** polimerinin azid grupları ile etinilferrosen arasındaki 1,3-dipolar halka katılması sonucunda H_a protonunun ^{1}H-NMR sinyali 5.52 ppm'e kaymıştır. Bunlara ek olarak, **P3** polimerindeki ferrosen grubundaki aromatik CH protonlarına ait ^{1}H-NMR pikleri 4.07 ve 4.71 ppmler arasında görülmektedir. Elde edilen bu veriler, **P1-a**, **P2-a** ve **P3** polimerlerinin başarılı bir Şekilde sentezlendiğini göstermektedir (Şekil 8.2).

P1-a, **P2-a** ve **P3** kopolimerlerine ait termal geçişler diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) deneyleri ile incelendi ve ilgili termogramlar Şekil 8.3'te görülmektedir. Klorür yan gruplarına sahip **P1-a** polimerinin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 106 ^{o}C olarak ölçüldü. Klorür gruplarının azid gruplarına dönüşümü sonucunda **P2-a** polimerinin T_g'si 102 ^{o}C'ye düştü. 1,2-dipolar halka katılma reaksiyonu sonucunda ferrosen gruplarının polimere bağlanması sonucunda **P3** polimerinin T_g'sinin 120 ^{o}C'ye yükseldiği görüldü. Bu durum, ferrosen'in karakteristik sert (rijit) aromatik yapısının polimerin esnekliğini azaltmasına atfedildi.

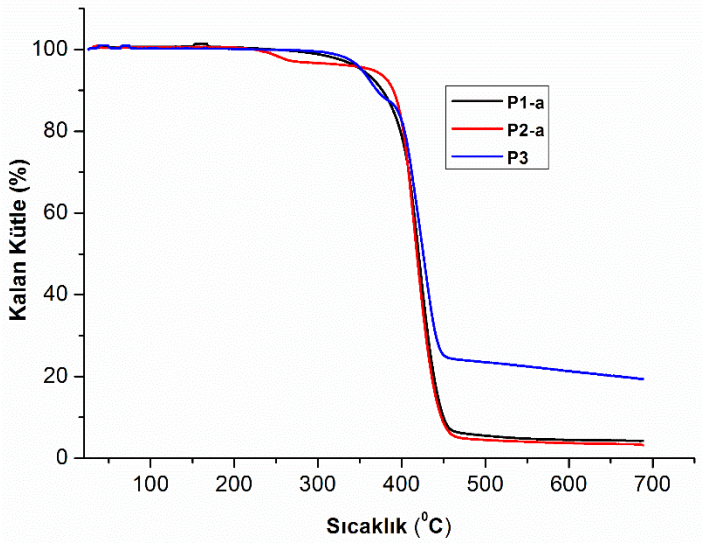
P1-a, **P2-a** ve **P3** kopolimerlerinin termal karaklılıkları temogravimetrik analiz (TGA) deneyleri ile belirlendi ve ilgili termogramlar Şekil 8.4'te görülmektedir. TGA termogramları incelendiğinde, kopolimerlerin ilk bozunma ve maksimum bozunma sıcaklıklarının birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Klorür (**P1-a**) ve azid (**P2-a**) yan gruplarına sahip polimerlerin 685 ^{o}C' de ^{o}C'de kalan kütlelerinin (char yield) birbirine yakın olduğu (% 4.2 ve % 3.41), ve rigit ferrosen gruplarının **P3**'ün *char yield*'ını önemli ölçüde (% 19.44) artırdığı tespit edildi.



Şekil 8.2: a) **P1-a**, b) **P2-a** ve c) **P3** kopolimerlerine ait oda sıcaklığında, $CDCl_3$'te alınan ^{1}H-NMR spektrumları.



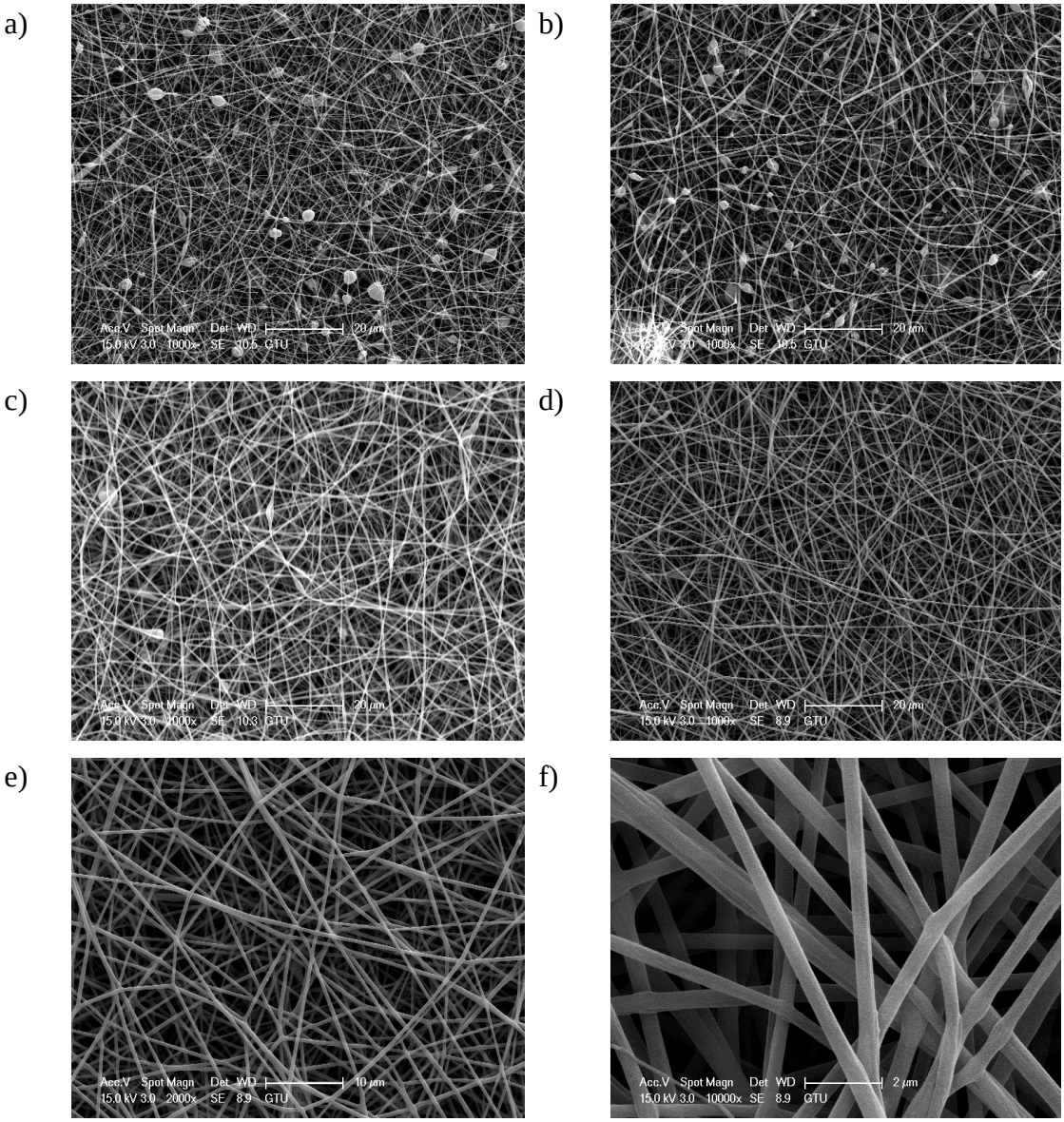
Şekil 8.3: a) **P1-a**, b) **P2-a** ve c) **P3** kopolimerlerine ait DSC termogramları.



Şekil 8.4: a) **P1-a**, b) **P2-a** ve c) **P3** polimerlerine ait TGA termogramları.

P3 kopolimerinin DMF/DCM (7/1, v/v) çözücü sisteminde %10'luk konsantrasyonda hazırlanan çözeltisinin elektroeğilmesi ile kısmen boncuklu nanofiber yapı elde edildi (Şekil 8.5-a). Çözücü sitemindeki DCM oranı arttırılarak (DMF/DCM, 8/2, v/v) aynı konsantrasyonda hazırlanan polimer çözeltisinin elektro eğrilmesi sonucunda boncuklu yapının azalarak nispeten homojen nanofiberlerin oluştuğu görüldü (Şekil 8.5-b). DMF/DCM (7/3, v/v) çözücü sisteminde aynı konsantrasyonda hazırlanan polimer çözeltisinin elektroeğirme deneyinde daha homojen ve daha az boncuklu yapılar elde edildi (Şekil 8.5-c). Bundan dolayı, çözücü sistemindeki DCM oranı biraz daha arttırılarak (DMF/DCM, 7/5, v/v) aynı konsantrasyonda (%10) hazırlanan polimer çözeltisi kullanıldı. Elde edilen

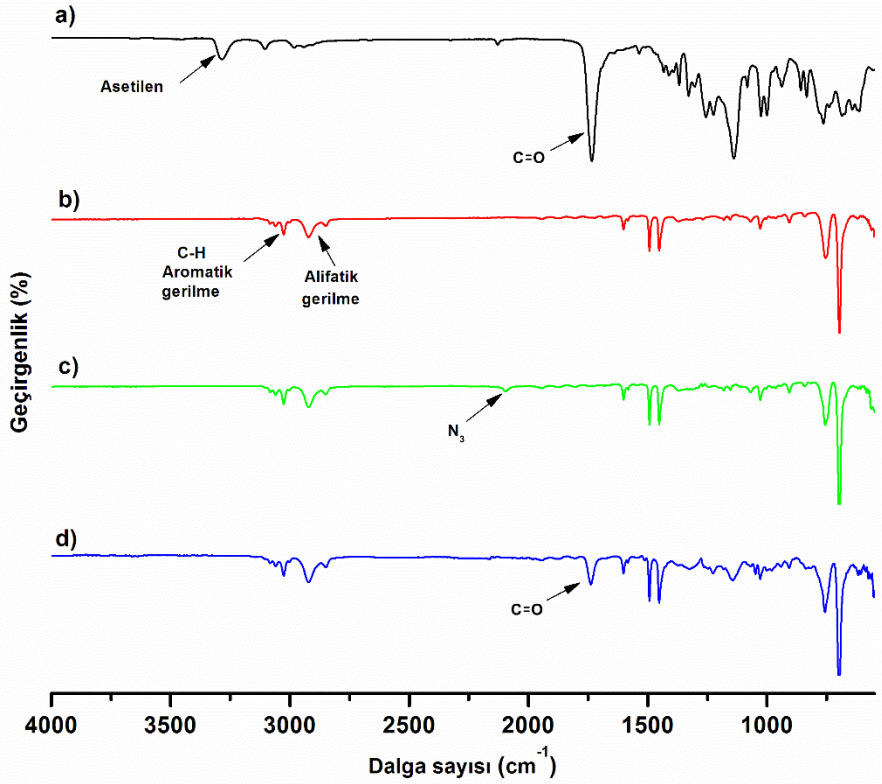
elektroeğirilmiş nanofiberlerinin SEM görüntüsünde boncuklu yapının tamamen kaybolduğu ve homojen nanofiberlerin oluştuğu görüldü (Şekil 8.5-d,e,f).



Şekil 8.5: Ferrosen yan gruplarına sahip stiren polimerin (**P3**) **a)** DMF/DCM'de (7/1), **b)** DMF/DCM'de (8/2) **c)** DMF/DCM'de (7/3) ve **d), e), f)** DMF/DCM'de (7/5) hazırlanan %10'luk çözeltileri kullanılarak üretilen elektroeğirilmiş nanofiberlerin SEM mikrografikleri.

8.2. Tiyofen Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimerinin Karakterizasyonu (P4)

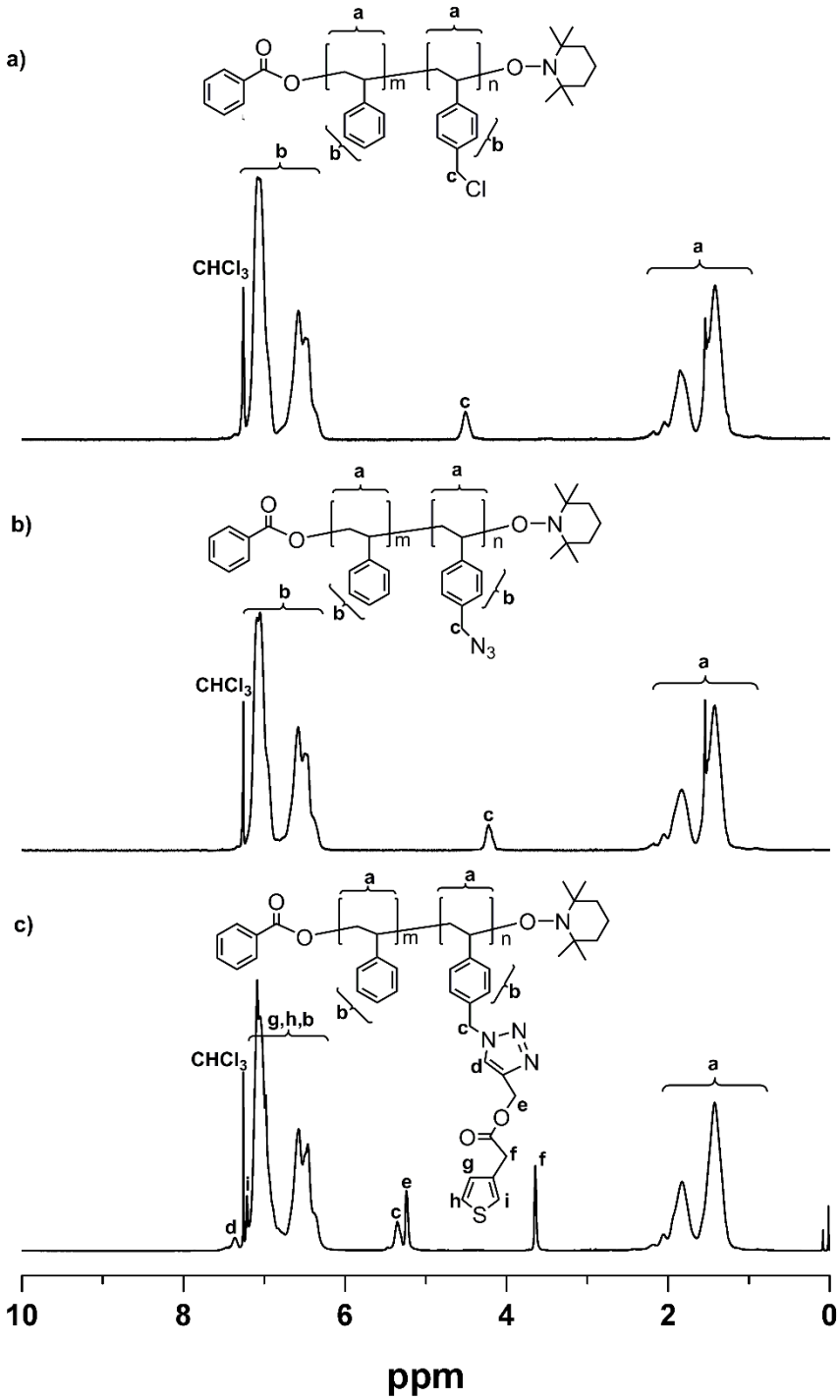
Sentezlenen alkin-tiyofen (**1**) ve kopolimerlerin (**P1-b, P2-b, P3**) kimyasal yapıları FT-IR ve ^{1}H-NMR spektral analizleri ile aydınlatıldı. Alkin-tiyofen bileşiğine (**1**) ait FT-IR spektrumu (Şekil 8.6a) incelendiğinde, 3285 cm^{-1} ve 1734 cm^{-1} pikler sırasıyla asetilenik C–H ve karbonil gruplarına ait oldukları görülmektedir.



Şekil 8.6: a) Alkin-tiyofen (**1**), b) **P1-b**, c) **P2-b**, d) **P4** fonksiyonel stiren kopolimerlerine ait FT-IR spektrumları.

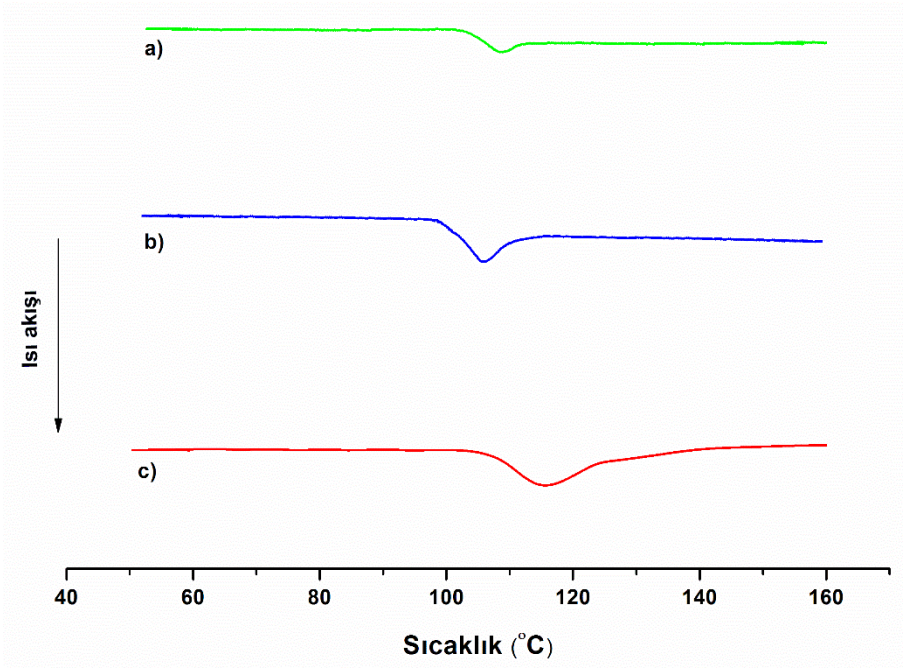
Sentezlenen **P1-b**, **P2-b** ve **P4** kopolimerlerine ait FT-IR spektrumları (Şekil 8.6-b,c,d) incelendiğinde 2848-2921 cm^{-1} aralığında bulunan piklerin alifatik CH gerilmelerinden kaynaklandığı görülmektedir. Aromatik CH gerilme sinyalleri ise 3027-3063 cm^{-1} arasında gözlemlenmektedir. **P2-b** polimerinin FT-IR spektrumunda 2095 cm^{-1}'de görülen pik kopolimerin yapısında azid gruplarının varlığına işaret etmektedir. **P4** polimerinin ve alkin-tiyofen bileşiğinin FT-IR spektrumunda azid sinyalinin ve 3285 cm^{-1}'deki asetilen gerilmesinin tamamen kaybolması **P2-b**

polimerinin azid grupları ile alkin-tiyofen arasında gerçekleşen 1,3-dipolar halka katılması reaksiyonun başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir.



Şekil 8.7: **P1-b**, b) **P2-b** ve c) **P4** kopolimerlerine ait oda sıcaklığında, $CDCl_3$'te alınan ^{1}H-NMR spektrumları.

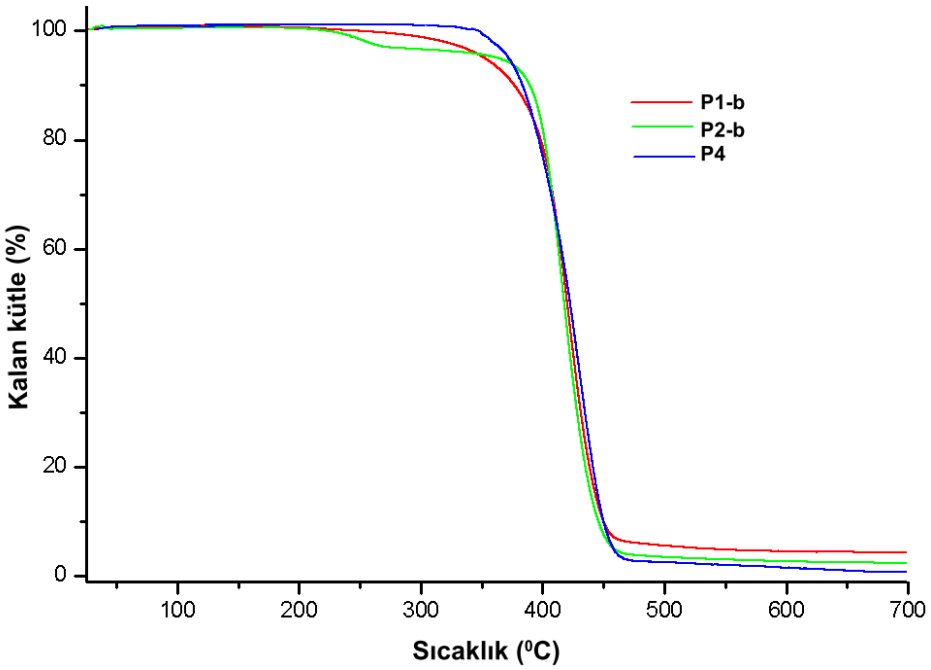
Prop-2-in-1-il 2-(tiyofen-3-il)asetat (alkin-tiyofen) bileşinin ^{1}H-NMR spektrumunda uç asetilen protonu 6.3 Hz *J* eşleşme sabiti ile 2.48 ppm'de, tiyofen halkasına ait protonlar ise 7.29–7.05 ppm aralığında tespit edilmiştir. **P1-b**, **P2-b** ve **P4** polimerlerine ait oda sıcaklığında $CDCl_3$'te alınan ^{1}H-NMR spektrumları (Şekil 8.7) incelendiğinde 1.42-2.04 ppm arasında bulunan piklerin polimer iskeletinde bulunan protonlara ait olduğu görülmektedir. Polimerlerin yan gruplarında bulunan fenil gruplarındaki aromatik CH protonları ise 6.46-7.09 arasında sinyal vermektedir. **P1-b** polimerinin ^{1}H NMR spektrumunda 4.51 ppm'de gözlemlenen pik'in 4-vinilbenzil klorürdeki tekrar eden benzen grubuna komşu H_a metilen protonlarına ait olduğu görülmektedir. **P1-b** polimerinin sodyum azid ile reaksiyonu sonucunda bu pik **P2-b** polimerinin ^{1}H-NMR spektrumunda 4.22 ppm'e kaymıştır. **P2-b** polimerinin azid grupları ile alkin-tiyofen (**1**) arasındaki 1,3-dipolar halka katılması sonucunda H_a protonunun ^{1}H-NMR sinyali 5.52 ppm'e kaymıştır. Bunlara ek olarak, **P4** polimerinin protonlarına ait ^{1}H-NMR pikleri (i, g, h, e, f) 3.6 ve 7.3 ppm arasında görülmektedir. Elde edilen bu veriler, **P1-a**, **P2-a** ve **P4** polimerlerinin başarılı bir Şekilde sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 8.8: a) **P1-b**, b) **P2-b** ve c) **P4** kopolimerlerine ait DSC termogramları.

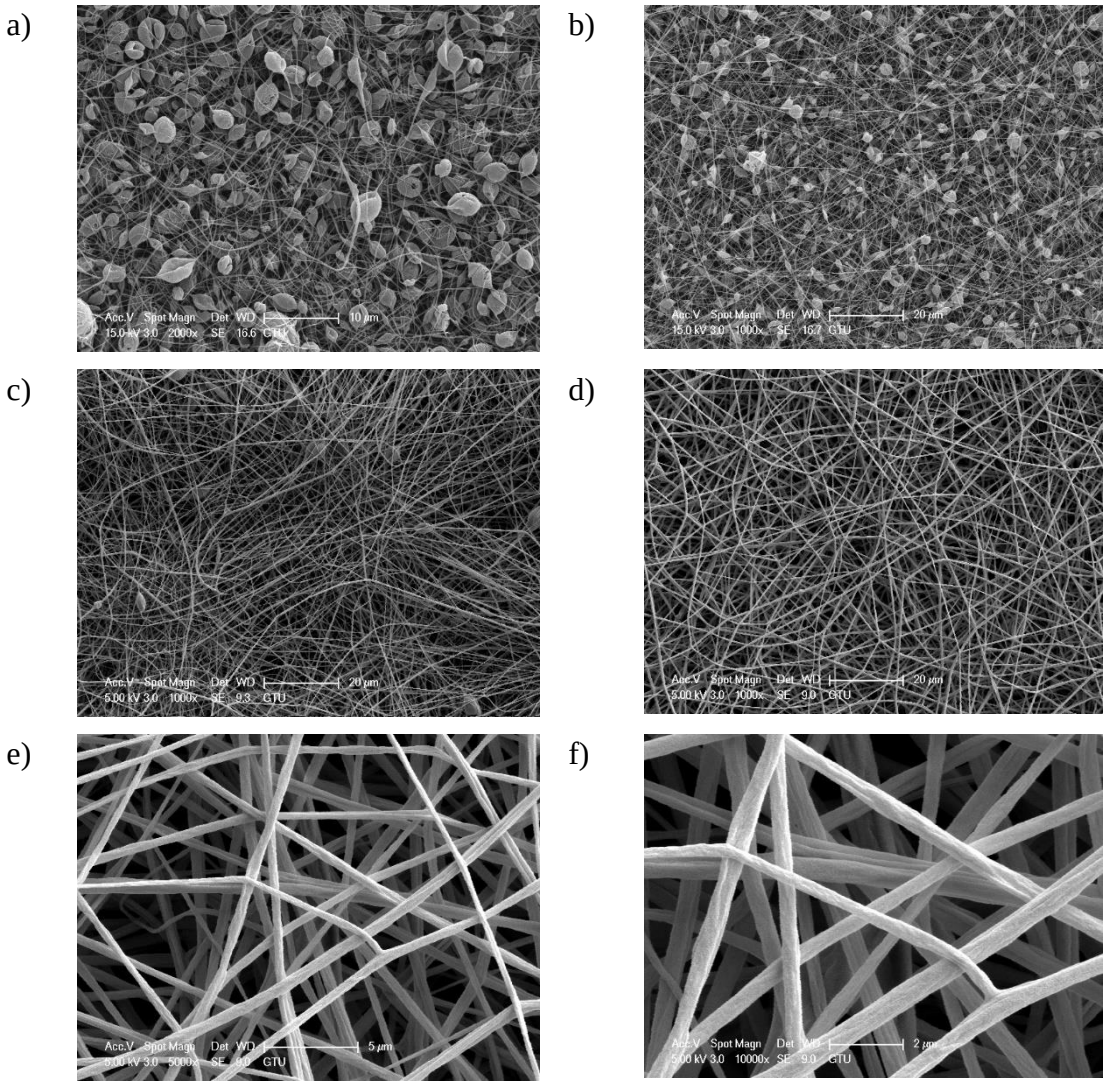
P1-b, **P2-b** ve **P4** kopolimerlerine ait termal geçişler diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) deneyleri ile incelendi ve ilgili termogramlar Şekil 8.8'te

görülmektedir. Klorür yan gruplarına sahip **P1-b** polimerinin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 106 ^oC olarak ölçüldü. Klorür gruplarının azid gruplarına dönüşümü sonucunda **P2-b** polimerinin T_g'si 102 ^oC'ye düştü. 1,2-dipolar halka katılma reaksiyonu sonucunda tiyofen gruplarının polimere bağlanması sonucunda **P4** polimerinin T_g'sinin ~115 ^oC'ye yükseldiği görüldü. Bu durum, tiyofen'in karakteristik aromatik yapısının polimerin esnekliğini azaltmasına ve serbest hacmin azalmasına atfedildi.



Şekil 8.9: a) **P1-b**, b) **P2-b** ve c) **P4** kopolimerlerine ait TGA termogramları.

P1-b, **P2-b** ve **P4** kopolimerlerinin termal karaklılıkları temogravimetrik analiz (TGA) deneyleri ile belirlendi ve ilgili termogramlar Şekil 8.9'da görülmektedir. TGA termogramları incelendiğinde, kopolimerlerin ilk bozunma ve maksimum bozunma sıcaklıklarının birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Klor (**P1-b**) ve azid (**P2-b**) yan gruplarına sahip polimerlerin 700 ^oC'de kalan kütlelerinin (char yield) birbirine yakın olduğu (%4.29 ve %2.36), ve tiyofen gruplarının **P4**'ün *char yield*'ını önemli ölçüde (%1.53) azalttığı tespit edildi.



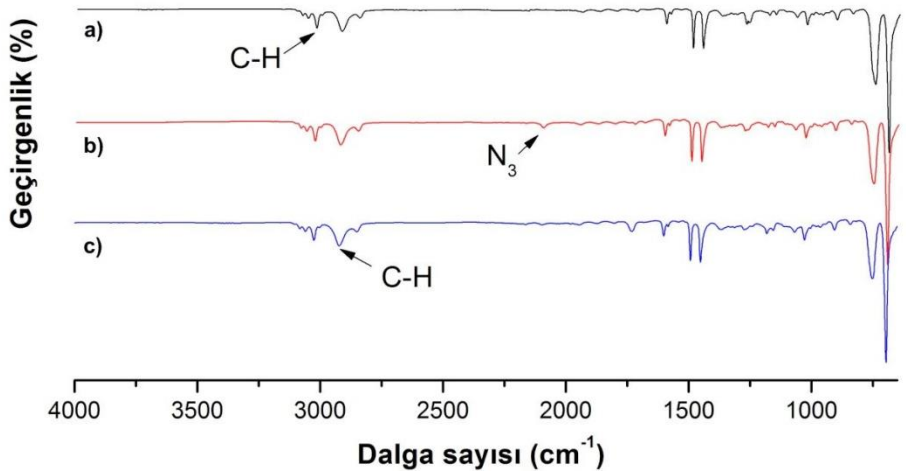
Şekil 8.10: Tiyofen yan gruplarına sahip stiren polimerin (**P3**) **a)** DMF/ $CHCl_3$'de (7/1), **b)** DMF/ $CHCl_3$'de (7/2) **c)** DMF/ $CHCl_3$'de (7/3) ve **d)** DMF/ $CHCl_3$'de (7/5) hazırlanan %11'luk çözeltileri kullanılarak üretilen elektroeğirilmiş nanofiberlerin SEM mikrografikleri.

P4 kopolimerinin (DMF/$CHCl_3$, 7/1, v/v) çözücü sisteminde %11'luk konsantrasyonda hazırlanan çözeltisinin elektroeğrilmesi ile boncuklu nanofiber yapı elde edildi (Şekil 8.10-a). Çözücü sitemindeki Kloroform ($CHCl_3$) oranı arttırılarak (DMF/ $CHCl_3$, 7/2, v/v) aynı konsantrasyonda hazırlanan polimer çözeltisinin elektro eğrilmesi sonucunda boncuklu yapının azalarak nispeten homojen nanofiberlerin oluştuğu görüldü (Şekil 8.10-b). DMF/$CHCl_3$ (7/3, v/v) çözücü sisteminde aynı konsantrasyonda hazırlanan polimer çözeltisinin elektroeğirme deneyinde daha homojen ve hemen hemen boncuklu yapıların tamamen kaybolduğu gözlendi (Şekil 8.10-c). Bundan dolayı, çözücü sistemindeki $CHCl_3$ oranı biraz daha arttırılarak

(DMF/DCM, 7/5, v/v) aynı konsantrasyonda (%11) hazırlanan polimer çözeltisi kullanıldı. Elde edilen elektroeğirilmiş nanofiberlerinin SEM görüntüsünde boncuklu yapının tamamen kaybolduğu ve homojen nanofiberlerin oluştuğu görüldü (Şekil 8.10-d,e,f).

8.3. Fulleren-C_{60} Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimerinin Karakterizasyonu (P5)

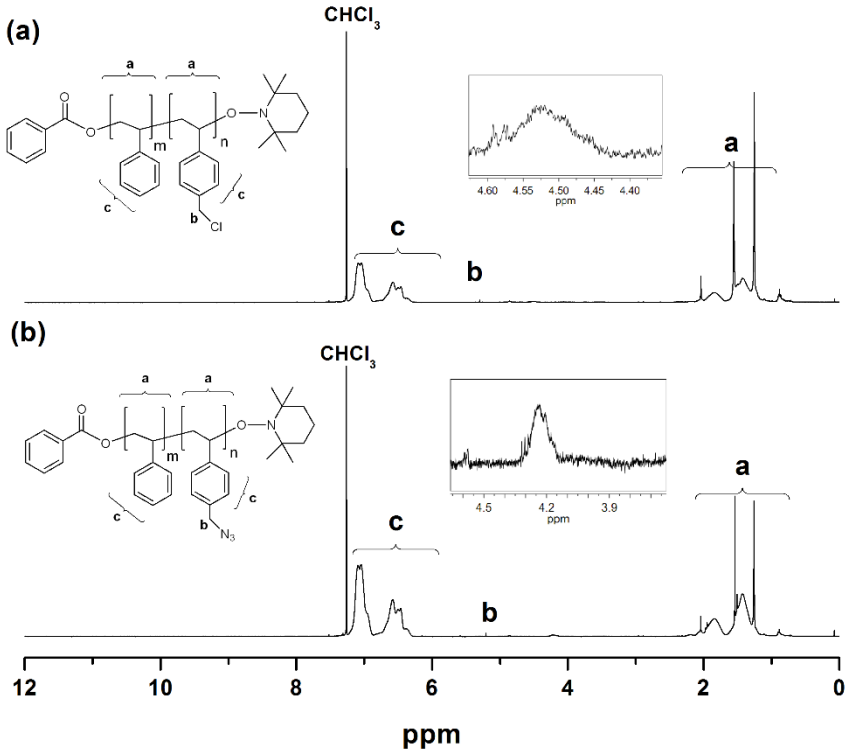
Sentezlenen kopolimerlerin (**P1-c, P2-c, P5**) kimyasal yapıları FT-IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektral analizleri ile aydınlatıldı. **P1-c**, **P2-c** ve **P5** polimerlerine ait FT-IR spektrumları (Şekil 8.11) incelendiğinde 2845-2920 cm^{-1} aralığında bulunan piklerin alifatik CH gerilmelerinden kaynaklandığı görülmektedir. Aromatik CH gerilme sinyalleri ise 3026-3060 cm^{-1} arasında gözlemlenmiştir. **P2-c** polimerinin FT-IR spektrumunda 2095 cm^{-1}'de görülen pik polimerin yapısında azid gruplarının varlığına işaret etmektedir. **P5** polimerinin FT-IR spektrumunda azid sinyalinin tamamen kaybolması **P2-c** polimerinin azid grupları ile fullerene-C_{60} arasındaki reaksiyonun başarılı bir Şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir.



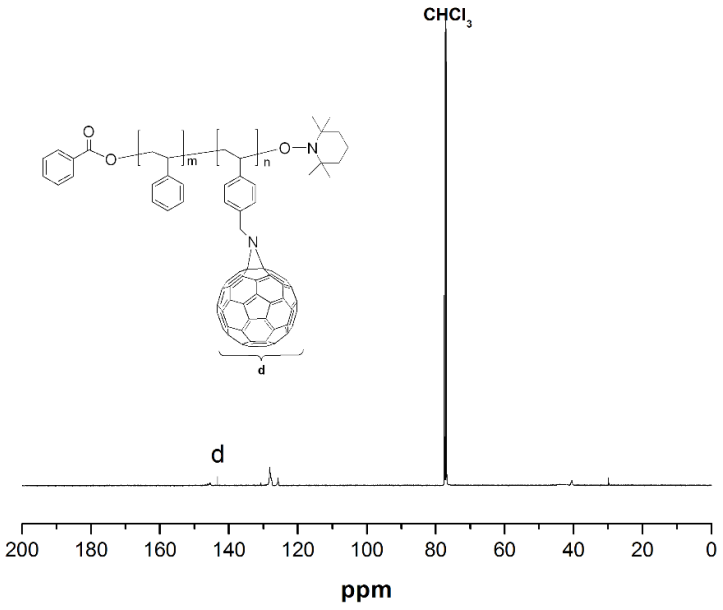
Şekil 8.11: a) **P1-c**, b) **P2-c**, c) **P5** fonksiyonel stiren kopolimerlerine ait FT-IR spektrumları.

P1-c ve **P2-c** polimerlerine ait oda sıcaklığında $CDCl_3$'te alınan ^{1}H NMR spektrumları (Şekil 8.12) incelendiğinde 1.2-2.1 ppm arasında bulunan piklerin polimer iskeletinde bulunan protonlara ait olduğu görülmektedir. Polimerlerin yan

gruplarında bulunan fenil gruplarındaki aromatik CH protonları ise 6.2-7.3 arasında sinyal vermektedir. **P1-c** polimerinin ^{1}H NMR spektrumunda 4.53 ppm'de gözlemlenen pik 4-vinilbenzil klorür tekrar eden yapılarındaki benzen grubuna komşu H_b metilen protonlarına ait olduğu görülmektedir. **P1-c** polimerinin sodyum azid ile reaksiyonu sonucunda bu pik **P2-c** polimerinin ^{1}H NMR spektrumunda 4.22 ppm'e kaymıştır. Elde edilen bu veriler, **P1-c** ve **P2-c** polimerlerinin başarılı bir Şekilde sentezlendiğini göstermektedir.

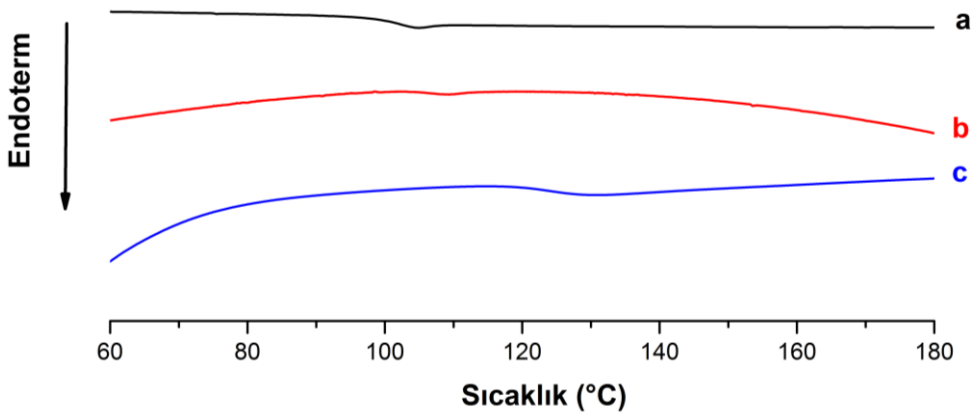


Şekil 8.12: **P1-c** ve **P2-c** 'nin oda sıcaklığında $CDCl_3$'te alınan ^{1}H NMR spektrumu



Şekil 8.13: **P5**'nin oda sıcaklığında $CDCl_3$'te alınan ^{13}C NMR spektrumu.

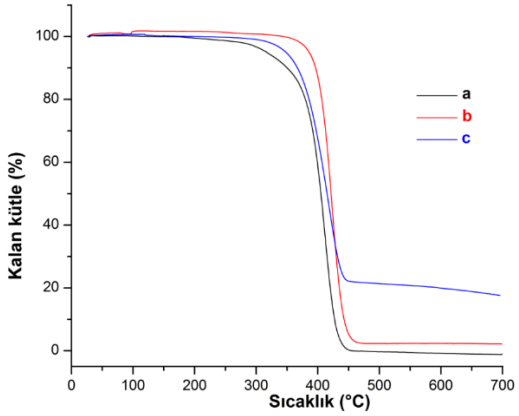
P5'ye ait ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 8.13) incelendiğinde; 143.1'de fulleren-C_{60} 'a ait C pikleri görülmektedir. Elde edilen bu veriler, **P5** polimerinin başarılı bir Şekilde sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 8.14: a) **P1-c**, b) **P2-c** ve c) **P5** kopolimerlerine ait DSC termogramları.

P1-c, **P2-c** ve **P5** kopolimerlerine ait termal geçişler ile ilgili termogramlar Şekil 8.14'te görülmektedir. Klorür yan gruplarına sahip **P1-c** polimerinin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 104.9 ^oC olarak ölçüldü. Klorür gruplarının azid gruplarına dönüşümü sonucunda **P2-c** polimerinin T_g'si 108.7 ^oC olarak ölçüldü. Fulleren gruplarının kopolimere bağlanması sonucunda **P5** polimerin T_g'sinin 130.7 ^oC'ye

yükseldiği görüldü. Bu durum, fulleren gruplarının karakteristik rijit yapısının polimerin esnekliğini azaltmasına bağlanmıştır.

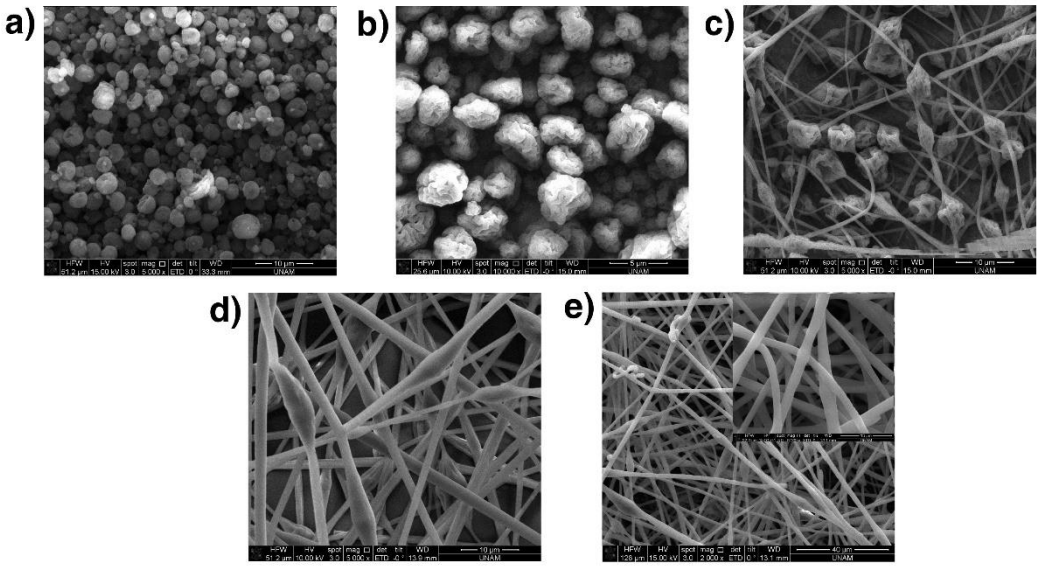


Şekil 8.15: a) **P1-c**, b) **P2-c** ve c) **P5** kopolimerlerine ait TGA termogramları.

P1-c, **P2-c** ve **P5** polimerlerinin termal karaklılıkları (Şekil 8.15) incelendiğinde, polimerlerin ilk bozunma ve maksimum bozunma sıcaklıklarının birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Klorür (**P1-c**) ve azid (**P2-c**) yan gruplarına sahip polimerlerin 700 ^{o}C'de kalan kütlelerinin (char yield) birbirine yakın olduğu, fulleren gruplarının P5'nin *char yield*'ını büyük miktarda (%17.93) artırdığı tespit edildi.

P5 kopolimeri için elektroeğirme işlemi DCM/DMF (3/2-v/v) karışımı kullanılarak başlandı. Bunun için, %10 (w/v) polimer konsantrasyonunda hazırlanan homojen **P5** çözeltisi, 1 mL'lik şırıngaya (0,4 mm.'lik iğne ucu) dolduruldu ve pompa yardımıyla 0.5 mL/saat akış hızı ile akması sağlanarak ve 10 cm uzaklıktaki üzerinde alüminyum folyo sarılmış toplayıcıya 17.5kV'luk voltaj uygulanarak toplanmaya çalışıldı. Şekil 8.16'de de görüldüğü gibi, boncuk yapıları elde edildi. Aynı çözelti sistemi kullanılarak polimer konsantrasyonu %15'e (w/v) çıkarıldı fakat, morfolojide değişiklik olmadı ve boncuklu yapılar görüldü (Şekil 8.16-b). Konsantrasyonun %20'ye (w/v) çıktığı durumda ise elektroeğirme işlemi, iğne ucundaki aşırı donmadan dolayı gerçekleştirilemedi. Bu nedenle, çözücü sisteminin DCM/DMF (1/1-v/v) olacak Şekilde değiştirilmesine karar verildi. İlk olarak, **P5** polimerleri DCM/DMF (1/1-v/v) sistemi içinde yeterli viskoziteyi sağlayacak Şekilde çözünmeye çalışıldı ve %30'luk (w/v) polimer konsantrasyonunda ilk deneme yapıldı. Yukarıda belirtilen Şekilde elektroeğirme sistemine yüklenen çözelti yine yukarda belirtilen parametereler kullanılarak eğrilmeye çalışılmıştır, ancak lifler

boncuklu yapılar ile birlikte elde edildi (Şekil 8.16). Boncuksuz nanolifler üretmek için konsantrasyon bu sefer %40'a (w/v) çıkarıldı ve boncuk yoğunluğunda azalma görüldü (Şekil 8.16). Polimer konsantrasyonu arttıkça boncuk yapısının azalması, polimer solüsyonları için beklenen bir sonuçtur. Çünkü yüksek polimer konsantrasyonu, polimer zincirlerinin birbirinin içine daha çok geçmesine sebep olmakta ve bu da yüksek solüsyon viskozitesi sağlamaktadır ve polimer jeti tamamen çekilerek, boncuk yapı önlenmektedir, boncuksuz nanolifler elde edilmektedir. Bu nedenle, **P5** polimerlerinin konsantrasyonu daha da yükseltilerek %45'e (w/v) çıkarılmıştır ve boncuk yapıları yok denecek kadar az bir yoğunluğa getirildi (Şekil 8.16). Boncuk yapısından tamamen kurtulmak için konsantrasyonun %48'e (w/v) çıkarıldığı durumda ise, elektroeğirme işlemi sırasında aşırı vizkositeden kaynaklı zorluk yaşanmış, iğne ucunda donma ve çok düşük verimde liflerin toplandığı görülmüştür. Sonuç olarak, **P5** kopolimerin, optimum morfoloji ve verimde toplanabileceği sistem; DCM/DMF (1/1-v/v) çözeltisi ve %45 (w/v) konsantrasyon olarak belirlenmiştir.

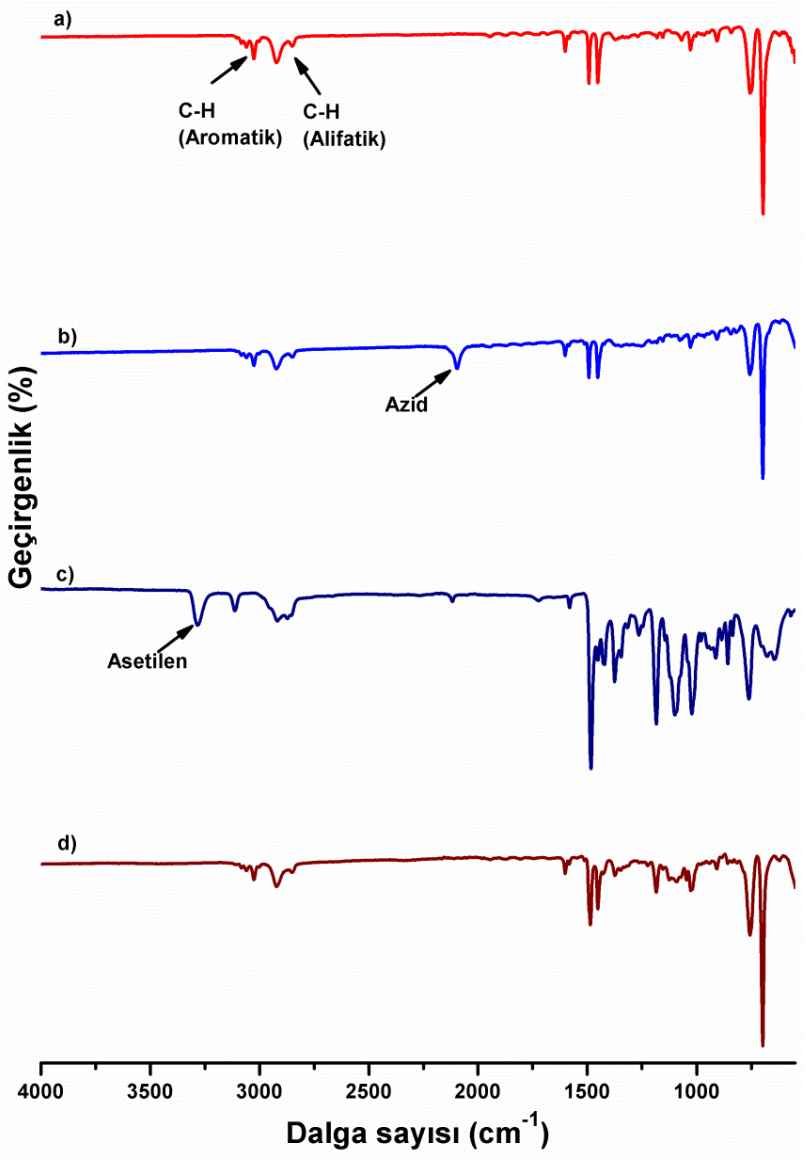


Şekil 8.16: Fulleren-C_{60} yan gruplarına sahip **P5** kopolimerinin **a)** DCM/DMF'te (3/2) %10 (w/v), **b)** DCM/DMF'te (3/2) %15 (w/v), **c)** DCM/DMF'te (1/1) %30 (w/v), **d)** DCM/DMF'te (1/1) %40 (w/v) ve **e)** DCM/DMF'te (1/1) %45 (w/v) konsantrasyonda hazırlanmış SEM mikrografikleri.

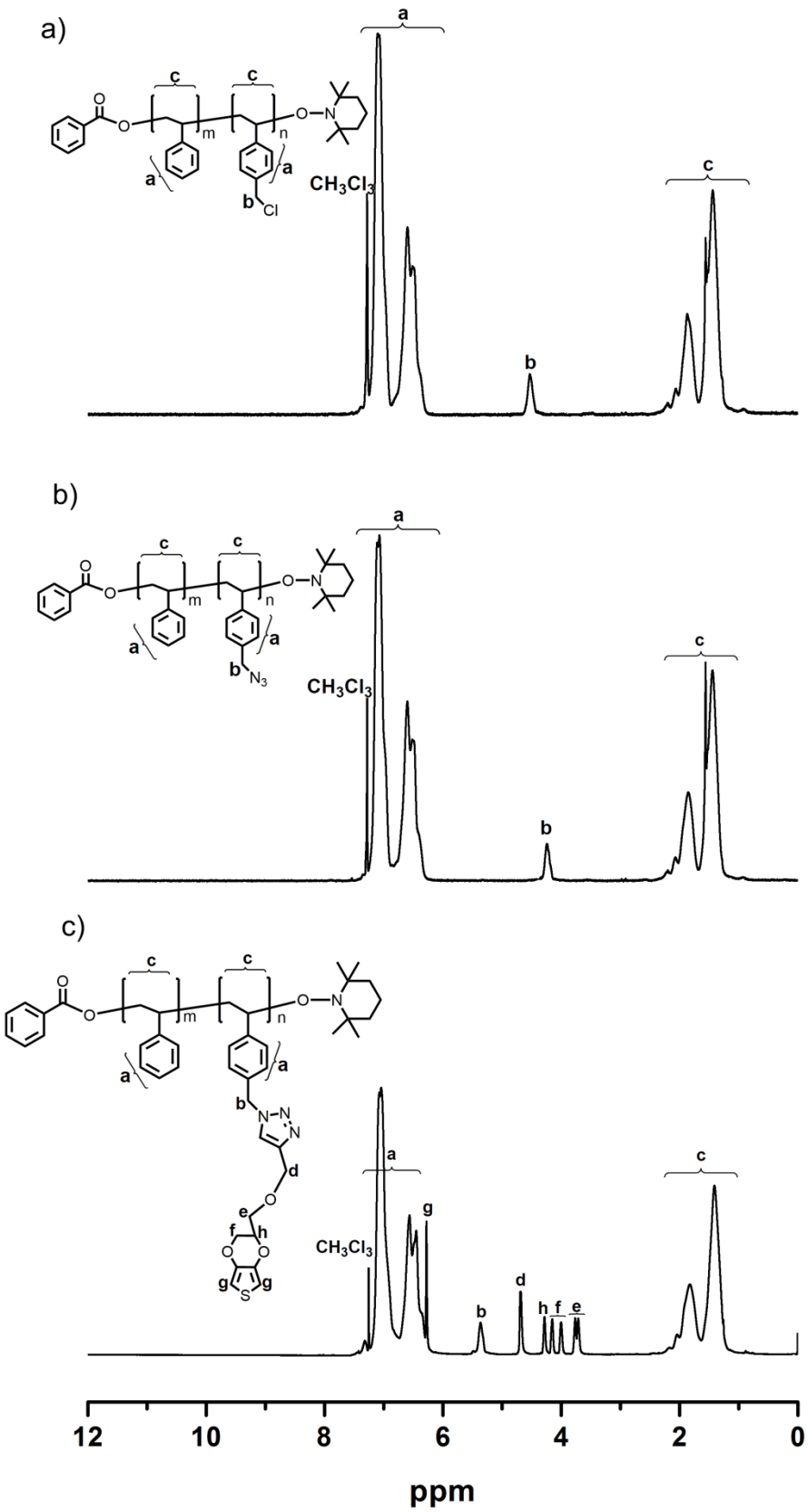
8.4. EDOT Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimerinin Karakterizasyonu (P6)

Sentezlenen propargil-EDOT (Pr-EDOT) (**2**) ve kopolimerlerin (**2**, **P1-d, P2-d, P6**) kimyasal yapıları FT-IR ve ^{1}H-NMR spektral analizleri ile aydınlatıldı. Pr-EDOT bileşiğine (**2)** ait FT-IR spektrumu (Şekil 8.17c) incelendiğinde 3282 cm^{-1}, 3116 cm^{-1} ve 2119 cm^{-1}'daki pikler, sırasıyla asetilenik C-H, aromatik C–H, ve C-C üçlü bağ gerilmeleridir. Sentezlenen **P1-d**, **P2-d** ve **P6** kopolimerlerine ait FT-IR spektrumları (Şekil 8.17-a,b,d) incelendiğinde 2848-2921 cm^{-1} aralığında bulunan piklerin alifatik CH gerilmelerinden kaynaklandığı görülmektedir. Aromatik C-H gerilme sinyalleri ise 3027-3063 cm^{-1} arasında gözlemlenmektedir. **P2-d** polimerinin FT-IR spektrumunda 2095 cm^{-1}'de görülen pik kopolimerin yapısında azid gruplarının varlığına işaret etmektedir. **P6** polimerinin ve Pr-EDOT bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3282 cm^{-1}'deki asetilen gerilmesinin ve azid sinyalinin tamamen kaybolması **P2-d** polimerinin azid grupları ile Pr-EDOT arasında gerçekleşen 1,3-dipolar halka katılması reaksiyonun başarılı bir Şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

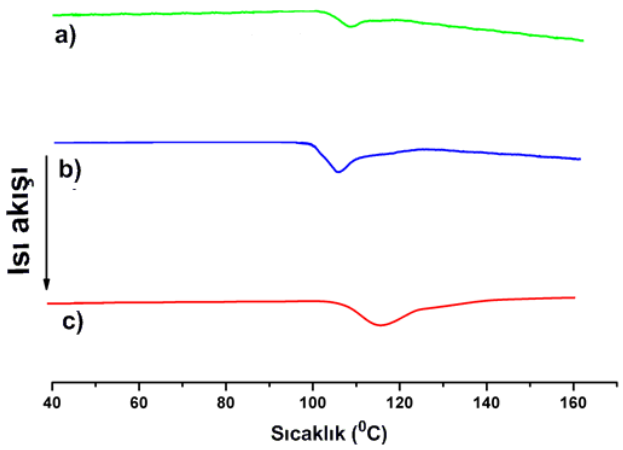
Propargiloksimetil-EDOT (Pr-EDOT) bileşinin ^{1}H-NMR spektrumunda uç asetilen protonu 2.3 Hz *J* eşleşme sabiti ile 2.47 ppm'de, tiyofen halkasına ait protonlar ise 3.5 Hz *J* eşleşme sabiti ile 6.34 ppm'de tespit edilmiştir. **P1-d**, **P2-d** ve **P6** kopolimerlerine ait oda sıcaklığında $CDCl_3$'te alınan ^{1}H-NMR spektrumları (Şekil 8.18-a,b,c) incelendiğinde 1.42-2.04 ppm arasında bulunan piklerin polimer iskeletinde bulunan protonlara ait olduğu görülmektedir. Polimerlerin yan gruplarında bulunan fenil gruplarındaki aromatik CH protonları ise 6.46-7.09 arasında sinyal vermektedir. **P1-d** polimerinin ^{1}H NMR spektrumunda 4.51 ppm'de gözlemlenen pik'in 4-vinilbenzil klorürdeki tekrar eden benzen grubuna komşu H_a metilen protonlarına ait olduğu görülmektedir. **P1-d** polimerinin sodyum azid ile reaksiyonu sonucunda bu pik **P2-d** kopolimerinin ^{1}H-NMR spektrumunda 4.22 ppm'e kaymıştır. **P2-d** kopolimerinin azid grupları ile Pr-EDOT (**1**) arasındaki 1,3-dipolar halka katılması sonucunda H_a protonunun ^{1}H-NMR sinyali 5.36 ppm'e kaymıştır. **P6** kopolimerinin yan grubundaki EDOT grubundaki protonlara ait ^{1}H-NMR pikleri (e, d, h ve f) 3.6 ve 4.8 ppm arasında görülmektedir. Elde edilen bu veriler, **P1-d**, **P2-d** ve **P6** polimerlerinin başarılı bir Şekilde sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 8.17: a) **P1-d**, b) **P2-d**, c) **Pr-EDOT**, c) **P6** bileşik ve fonksiyonel stiren kopolimerlerine ait FT-IR spektrumları.

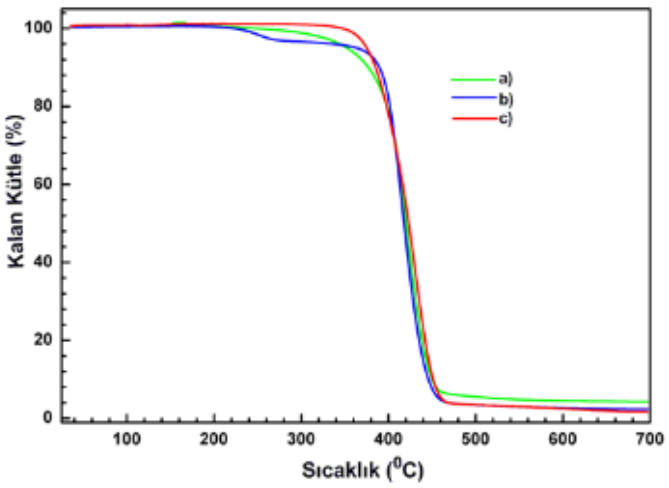


Şekil 8.18: **P1-d**, b) **P2-d** ve c) **P6** kopolimerlerine ait oda sıcaklığında, $CDCl_3$'te alınan ^{1}H-NMR spektrumları.



Şekil 8.19: a) **P1-d**, b) **P2-d** ve c) **P6** kopolimerlerine ait DSC termogramları.

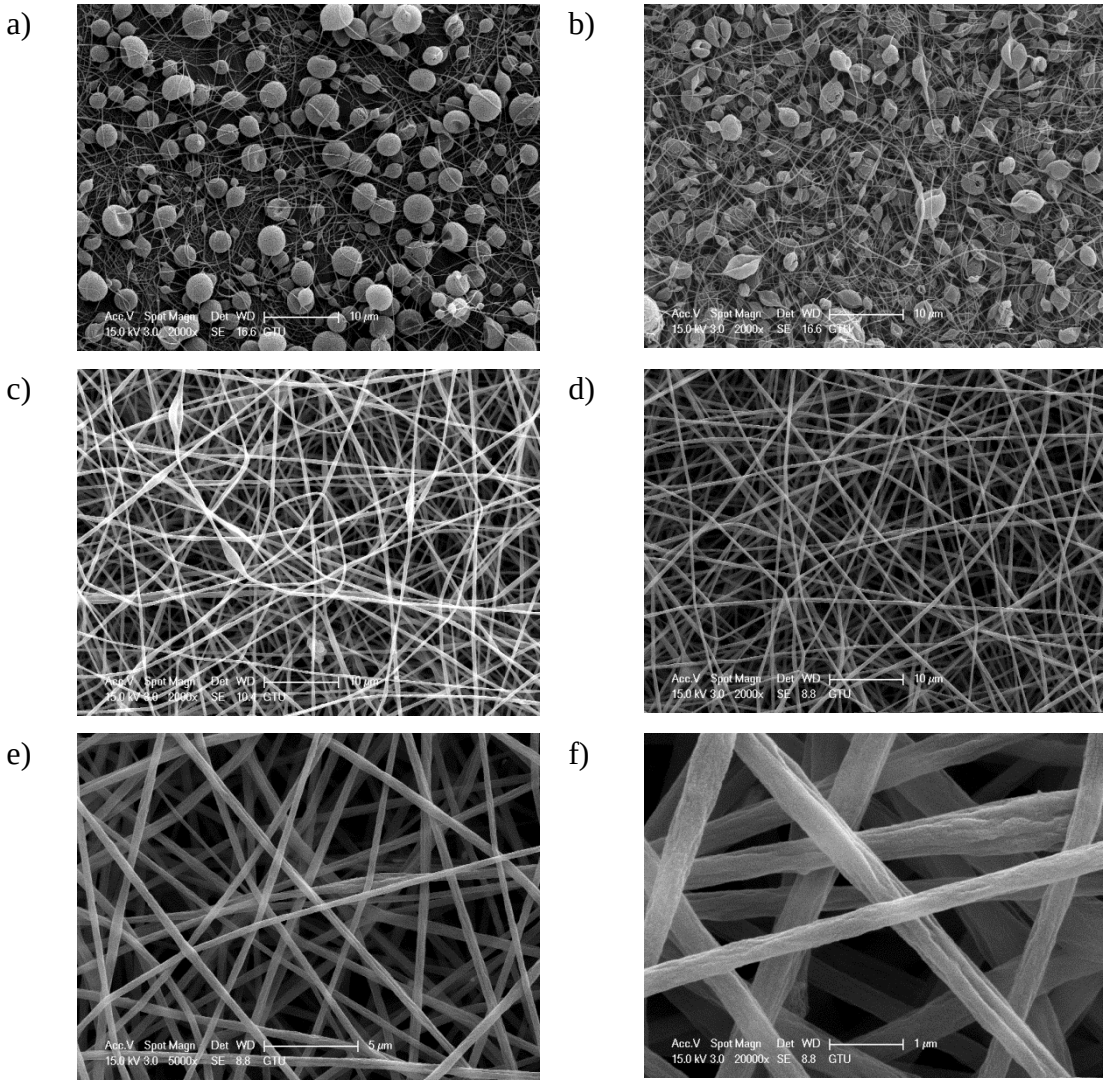
P1-d, **P2-d** ve **P6** kopolimerlerine ait termal geçişler diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) deneyleri ile incelendi ve ilgili termogramlar Şekil 8.19'te görülmektedir. Klorür yan gruplarına sahip **P1-d** polimerinin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ~104 ºC olarak ölçüldü. Klorür gruplarının azid gruplarına dönüşümü sonucunda **P2-b** polimerinin T_g'si ~102 ºC'ye düştü. 1,2-dipolar halka katılma reaksiyonu sonucunda tiyofen gruplarının polimere bağlanması sonucunda **P6** polimerinin T_g'sinin ~111 ºC'ye yükseldiği görüldü. Bu durum, EDOT'un karakteristik aromatik yapısının polimerin esnekliğini azaltmasına ve serbest hacmin azalmasına atfedildi.



Şekil 8.20: a) **P1-d**, b) **P2-d** ve c) **P6** kopolimerlerine ait TGA termogramları.

P1-d P2-d ve **P6** kopolimerlerinin termal karaklılıkları temogravimetrik analiz (TGA) deneyleri ile belirlendi ve ilgili termogramlar Şekil 8.20'de görülmektedir. TGA termogramları incelendiğinde, kopolimerlerin ilk bozunma ve maksimum bozunma sıcaklıklarının birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Klor (**P1-d**) ve azid (**P2-d**) yan gruplarına sahip polimerlerin 700 ^{o}C'de kalan kütlelerinin (char yield) birbirine yakın olduğu (%4.29 ve %2.36), ve tiyofen gruplarının **P6**'ün *char yield*'ını önemli ölçüde (%1.79) azalttığı tespit edildi.

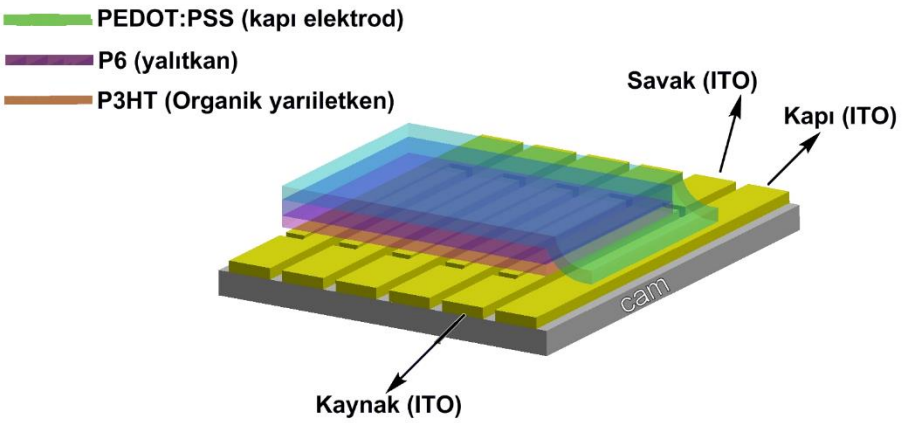
P6 kopolimerinin (DMF/ $CHCl_3$, 7/1, v/v) çözücü sisteminde %11'luk konsantrasyonda hazırlanan çözeltisinin elektroeğrilmesi ile boncuklu nanofiber yapı elde edildi (Şekil 8.21-a). Çözücü sitemindeki Kloroform ($CHCl_3$) oranı arttırılarak (DMF/ $CHCl_3$, 7/2, v/v) aynı konsantrasyonda hazırlanan polimer çözeltisinin elektro eğrilmesi sonucunda boncuklu yapının azalarak nispeten homojen nanofiberlerin oluştuğu görüldü (Şekil 8.21-b). DMF/DCM (7/3, v/v) çözücü siteminde aynı konsantrasyonda hazırlanan polimer çözeltisinin elektroeğirme deneyinde daha homojen ve hemen hemen boncuksuz yapılar elde edildi (Şekil 8.21-c). Bundan dolayı, çözücü sistemindeki $CHCl_3$ oranı biraz daha arttırılarak (DMF/DCM, 7/5, v/v) aynı konsantrasyonda (%11) hazırlanan polimer çözeltisi kullanıldı. Elde edilen elektroeğirilmiş nanofiberlerinin SEM görüntüsünde boncuklu yapının tamamen kaybolduğu ve homojen nanofiberlerin oluştuğu görüldü (Şekil 8.21-d,e,f).



Şekil 8.21: EDOT yan gruplarına sahip stiren kopolimerin (**P6**) **a)** DMF/ $CHCl_3$'de (7/1), **b)** DMF/ $CHCl_3$'de (7/2) **c)** DMF/ $CHCl_3$'de (7/3) ve **d), e), f)** DMF/ $CHCl_3$'de (7/5) hazırlanan %11'luk çözeltileri kullanılarak üretilen elektroeğirilmiş nanofiberlerin SEM mikrografikleri.

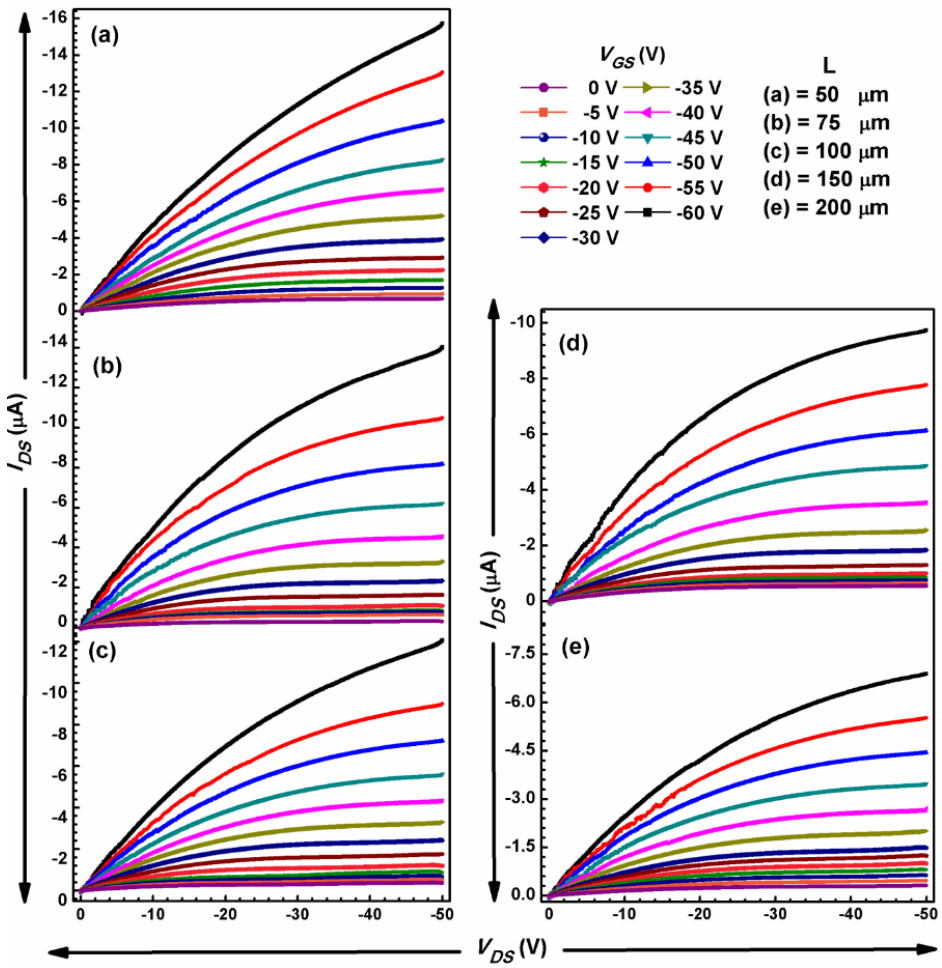
8.5. EDOT Yan Gruplarına Sahip Stiren Kopolimerinin (P6) PEDOT: PSS Kapı Elektrodu ile Şeffaf Organik Alan Etkili Transistör (OFET)'ün Karakterizasyonu

P6 OFET aygıtının (Şekil 8.22) çıkış karakteristikleri, oda sıcaklığında Keithley 2612B SMU cihazı ile bilgisayar kontrolünde ölçüldü (Şekil 8.21). **P6** kapı yalıtkanı ile üretilen OFET aygıtında, polimerdeki EDOT fonksiyonalitesinden dolayı, -50 V kaynak-savak değişimi boşluk (hole) mobilitesinin artışından sorumlu olan moleküllerin yassı yönlenmesinden dolayı iyi bir doygunluk rejimi sergiledi.



Şekil 8.22: ITO/P3HT/P6/PEDOT:PSS yapılı OFET aygıt yapısı.

Kanal uzunluğu artışı daha düşük kanal iletkenliğine sebep olduğundan kanal uzunluğu arttıkça, kaynak (source) ve savak (drain) arasındaki akımın maksimum seviyesi azaldı. OFET aygıtlarında, arayüz durumlarının karakteristik parametrelerine olan etkileri, genellikle, arayüzeylerde yük taşıyıcısının tuzaklanmasından kaynaklanmaktadır. P6 kopolimerindeki EDOT grupları, PEDOT: PSS ve P6 kapı izolatörü arasındaki yassı yönlenme yoğunluğu kapı izolatörü ve kapı kontağı arasında uyumluluk sağladığından sıkışan yüklerin sayısını azaltmaktadır.



Şekil 8.23: OFET aygıtının çıkış karakteristiklerinin kanal uzunluğu (L) ile değişimi

OFET'lerin performans parametreleri, 50 μm'den 200 μm'ye kadar farklı kanal uzunlukları ve EDOT fonksiyonel izolatör kullanılarak modüle edilebilir. Bu yüzden, PEDOT: PSS/P6'da yük aktarımını düzenleyen kapı izolatörü ve kompozit polimer kapı elektrot arasındaki uyumluluk için P6 kopolimeri kullanılarak üretilen OFET cihazı 0 V ile -60 V arasında 5 V'luk artışlarla oldukça kararlı bir hal davranışı gösterdi (Şekil 8.23).

P6 polimerinin dielektrik sabiti ve kapasitansı, cihazın mobilitesinin tespiti için 10 Hz ve 10 MHz arasındaki frekansa karşılık kapasitans ölçülerek sırasıyla ~15 F/m ve 90 pF/cm^2 olarak bulundu (Şekil 8.24).

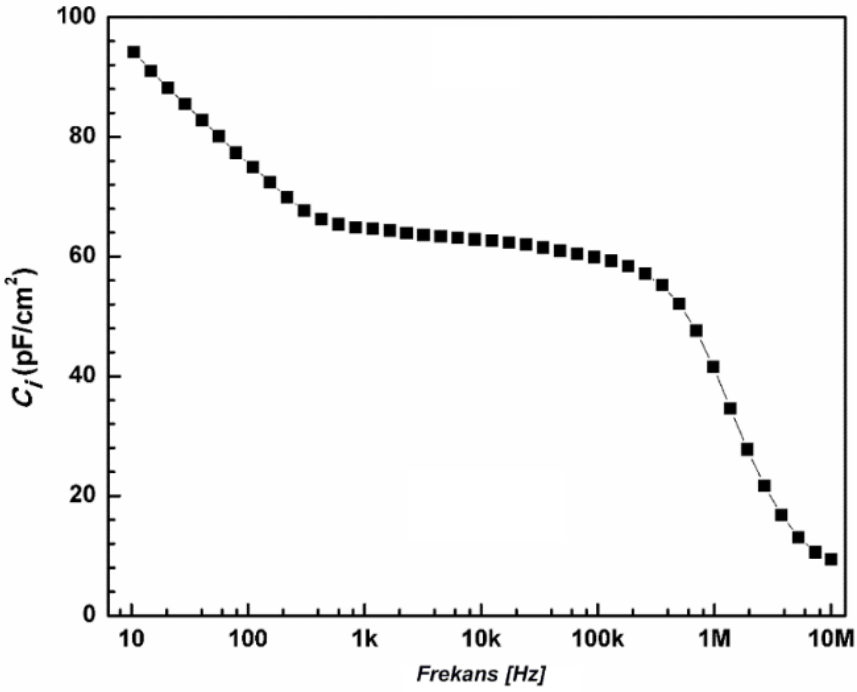
Kapasitif etkiye dayalı üretilen organik aygıtlarda dielektrik malzemenin kapasitansı mobilitenin hesaplanması için önem taşımakta ve bu aygıtlarda düşük frekanslara tekabül eden statik kapasitans mobilitenin hesaplanması için kullanılmaktadır. Ülkemizde 50 Hz'lik frekans değeri kullanıldığından üretilen

OFET aygıtının mobilitesi bu frekansa göre Keithley 2612B SMU cihazı ile karakterize edilmiştir (Şekil 8.25). Üretilen aygıt, yüksek açma-kapama akımı ($I_{açma/kapama}$) şartlarında, yüksek verimlilik ve performans ile çalışabilmektedir. Alan etkili mobilite (μ_{FET}) aşağıdaki denkleme göre hesaplanabilmektedir (8.1).

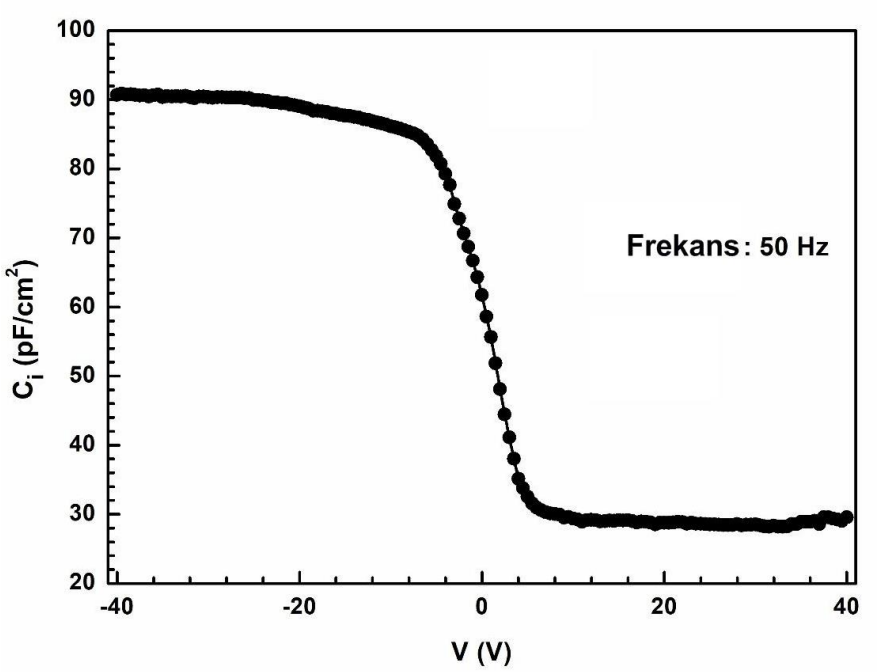
Savak akımının maksimum değeri (I_{DS}):

$$I_{DS} = \left[\mu_{FET}\left(\frac{WC_i}{2L}\right)\right](V_{Gs} - V_{Th})^2 \tag{8.1}$$

Denklemde kullanılan W, L, ve C_i değerleri, sırasıyla kanal genişliği, kanal uzunluğu ve yalıtkan tabakanın kapasitans değeri olarak tanımlanmıştır.

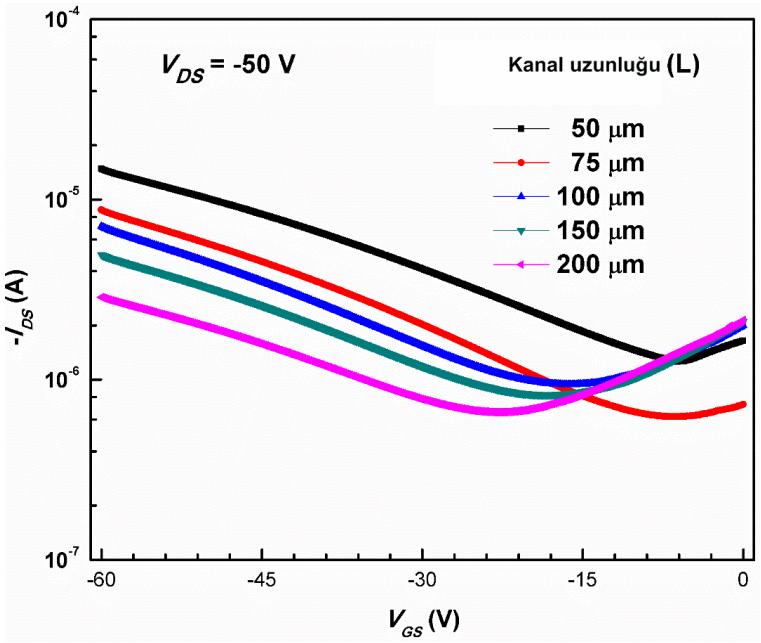


Şekil 8.24: P6 izolatörünün efektif kapasitans-frekans grafiği.

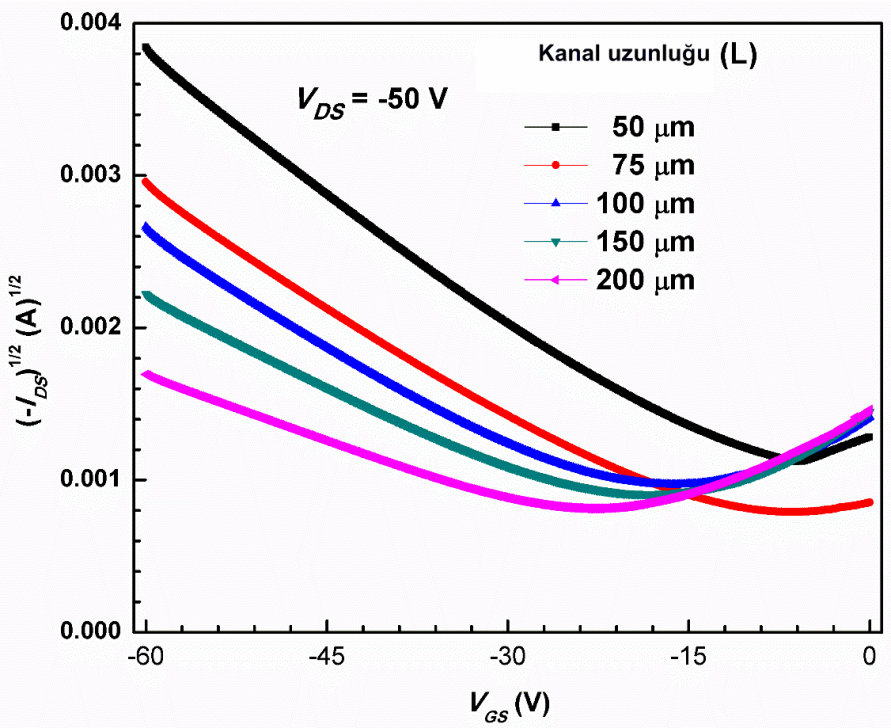


Şekil 8.25: P6 izolatörünün kapasitans-voltaj grafiği.

Değişik kanal uzunluklarında, P6 dielektrik malzemesi ile üretilen OFET aygıtı için -50 V savak-kaynak (V_{DS}) voltajı uygulanarak elde edilen yarı logaritmik savak akımı-kapı voltajı (I_{DS} vs. V_{GS}) grafiği Şekil 8.26'te görülmektedir.



Şekil 8.26: Kanal uzunluğuna göre yarı-logaritmik savak akımı-kapı voltajının (I_{DS} vs. V_{GS}) değişim grafiği.



Şekil 8.27: Kanal uzunluğuna göre savak akımı-kapı voltajının (I_{DS} vs. V_{GS}) değişim grafiği.

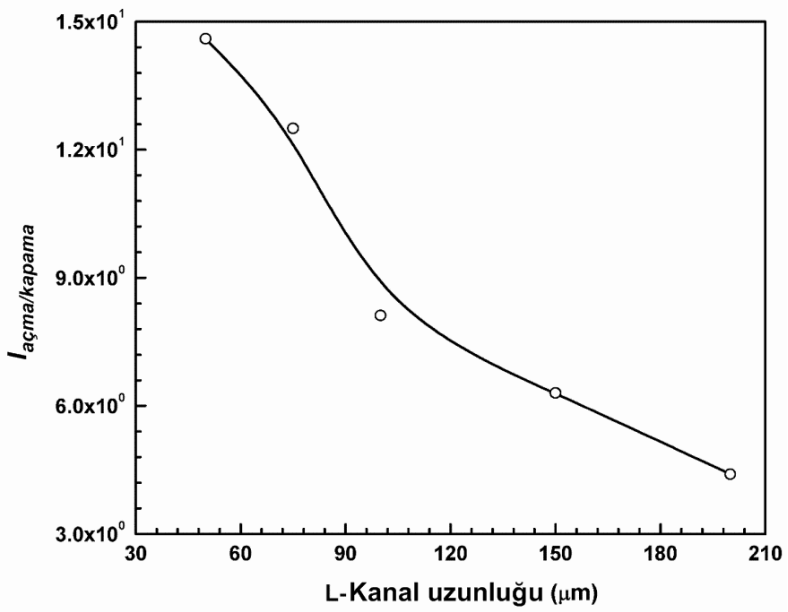
Değişik kanal uzunluklarında, P6 dielektrik malzemesi ile üretilen OFET aygıtı için -50 V savak-kaynak (V_{DS}) voltajı uygulanarak elde edilen $(I_{DS})^{1/2}$ vs. V_{GS} grafiği Şekil 8.27'de görülmektedir. P6 dielektrik malzemesi ile elde edilen OFET aygıtına ait ana parametreler $(I_{DS})^{1/2}$ vs. V_{GS} grafiği kullanılarak elde edildi. Eşik voltajı (V_{Th}) ayrıca grafikteki eğrilerin ekstrapolasyonu ile bulunabilmektedir.

Üretilen OFET aygıtının mobilite değeri aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanabilir:

$$\alpha = \left(\frac{WC_i}{2L}\right)^{1/2} \tag{8.2}$$

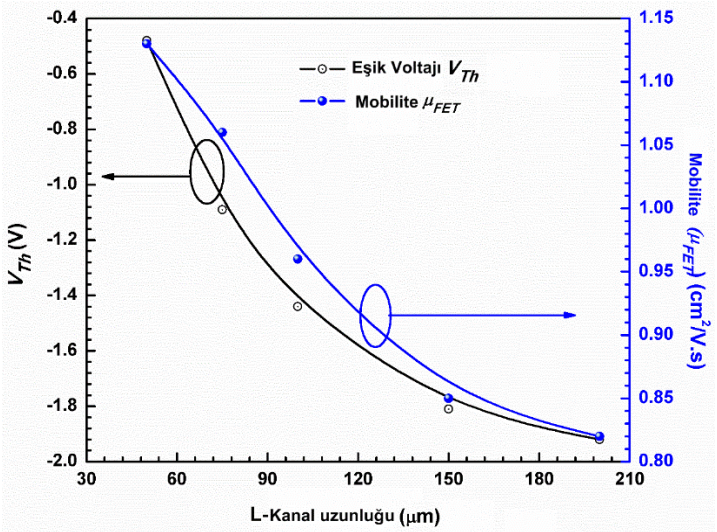
α değeri, grafik eğrisinin sağ aksis'inin fitlenmesinden elde edilmiştir (Şekil 8.27).

Açma/ kapama oranı ($I_{açma/kapama}$), her kanalın transfer karakteristiklerinden elde edilen maksimum açma akımında (I_{DS}) ve minimum açma akımındaki (I_{DS}) oranından elde edilmiştir.



Şekil 8.28: Kanal uzunluğuna bağlı açma/kapama akım oranlarının değişim grafiği.

OFET aygıtının açma/kapama akım oranı ($I_{açma/kapama}$) I_{DS}–V_{GS} grafiğinden hesaplanmıştır (Şekil 8.28). Grafikten görüldüğü gibi $I_{açma/kapama}$ değerlerinin kanal uzunluğunun artışına bağlı olarak azalması kaynak-savak kanalına kayan yüklerin daha fazla tuzaklanması ve P6/PEDOT:PSS ara yüzeyindeki safsızlıklardan kaynaklanmaktadır.



Şekil 8.29: Kanal uzunluklarının mobilite(μ_{FET}) ve eşik voltajına etkisi (V_{Th}).

Kanal uzunluğuna bağlı mobilite ve eşik voltajı denklem 8.2'den hesaplanmıştır. Grafikten görüldüğü (Şekil 8.29) gibi alan etkili mobilite kanal

uzunluğu artışı ile 1.15'ten 0.8 $cm^2/V.s$'e azalmıştır. Aynı Şekilde eşik voltajı (V_{Th}) kanal uzunluğu artışı ile -0.5'den -1.9 V'a potansiyel artışı gözlemlenmiştir. Elde edilen bütün elektriksel parametreler Tablo 8.1'de görülmektedir.

Tablo 8.1: OFET aygıtı için elde edilen elektriksel parametreler.

Kanal Uzunluğu (μm)	Mobilite (cm^2/Vs)	Eşik Voltajı (V_{Th})	$I_{açma/kapama}$
50	1.15	-0.5	1.45×10^1
75	1.06	-1.08	$1.26x10^1$
100	0.96	-1.44	$7.8x10^0$
150	0.85	-1.85	$6.6x10^0$
200	0.8	-1.9	3.12×10^0

9. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, dört farklı elektroaktif fonskiyonel gruplar taşıyan stiren kopolimerleri nitroksit ortamlı polimerizasyon yöntemi ile sentezlendi ve elektroeğirme yöntemi ile nanofiberleri üretildi. Elde edilen nanofiberlerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu ile belirlendi.

İlk kısımda ferrosen fonksiyonel stiren kopolimeri (P3) sentezlendi ve elektroeğirilmiş nanofiberlerin üretiminde kullanıldı. Farklı çözücü sistemleri ferrosen fonksiyonel stiren kopolimerinin elektroeğirilmesi için kullanıldı. **P3** kopolimerinin DMF/DCM (7/1, v/v), (DMF/DCM, 8/2, v/v), DMF/DCM (7/3, v/v) ve (DMF/DCM, 7/5, v/v) çözücü sistemlerinde %10'luk konsantrasyonda hazırlanan çözeltilerin elektroeğirilme işlemlemleri gerçekleştirildi. Hazırlanan polimer çözeltilerin elektroeğirilmesi ile elde edilen nanoyapıların SEM görüntülerinde DCM oranının artışı ile boncuklu yapıların azalarak homojen nanofiberlerin oluştuğu tespit edildi.

İkinci kısımda tiyofen fonksiyonel stiren kopolimeri (P4) sentezlendi ve elektroeğirilmiş nanofiberlerin üretiminde kullanıldı. Farklı çözücü sistemleri ferrosen fonksiyonel stiren kopolimerinin elektroeğirilmesi için kullanıldı. **P3** kopolimerinin DMF/$CHCl_3$ (7/1, v/v), DMF/$CHCl_3$ (7/2, v/v), DMF/ $CHCl_3$ (7/3, v/v) ve DMF/$CHCl_3$ (7/5, v/v) çözücü sistemlerinde %11'lik konsantrasyonda hazırlanan çözeltilerin elektroeğirilme işlemlemleri gerçekleştirildi. Hazırlanan polimer çözeltilerin elektroeğirilmesi ile elde edilen nanoyapıların SEM görüntülerinde $CHCl_3$ oranının artışı ile boncuklu yapıların azalarak homojen nanofiberlerin oluştuğu tespit edildi.

Üçüncü kısımda, fulleren-C_{60} fonksiyonel stiren kopolimeri (P5) sentezlendi ve elektroeğirilmiş nanofiberlerin üretiminde kullanıldı **P5** kopolimeri için elektroeğirme işlemi DCM/DMF (3/2, v/v) karışımı kullanılarak başlandı. Bunun için, %10 (w/v) ve %15'e (w/v) polimer konsantrasyonunda hazırlanan homojen **P5** çözeltileri kullanıldı ve morfolojide değişiklik olmayarak boncuklu yapılar görüldü. Konsantrasyonun %20'ye (w/v) çıktığı durumda ise elektroeğirme işlemi, iğne ucundaki aşırı donmadan dolayı gerçekleştirilemedi. Bu nedenle, çözücü sisteminin DCM/DMF (1/1, v/v) olacak şekilde değiştirilmesine karar verildi. İlk olarak, **P5** polimerleri DCM/DMF (1/1, v/v) sistemi içinde yeterli viskoziteyi sağlayacak

Şekilde çözünmeye çalışıldı ve %30'luk (w/v) polimer konsantrasyonunda deneme yapıldı. Yüksek polimer çözelti konsantrasyonu, polimer zincirlerinin birbirinin içine daha çok geçmesine sebep olacağından ve viskoziteyi arttıracağından boncuksuz nanofiber üretmek için konsantrasyon bu sefer %40'a (w/v) çıkarıldı ve boncuk yoğunluğunda azalma görüldü. Bu nedenle, **P5** polimerlerinin konsantrasyonu daha da yükseltilerek %45'e (w/v) çıkarıldı. Boncuk yapıları yok denecek kadar az bir yoğunluğa getirildi. Boncuk yapısından tamamen kurtulmak için konsantrasyonun %48'e (w/v) çıkarıldığı durumda ise, elektroeğirme işlemi sırasında aşırı vizkositeden kaynaklı zorluk yaşandı. İğne ucunda donma ve çok düşük verimde nanofiberlerin toplandığı görüldü Sonuç olarak, **P5** kopolimerin, optimum morfoloji ve verimde toplanabileceği sistem; DCM/DMF (1/1-v/v) çözeltisi ve %45 (w/v) konsantrasyon olarak belirlendi.

Son kısımda EDOT fonksiyonel stiren kopolimeri (P6) sentezlendi. Sentezlenen **P6** elektroeğirilmiş nanofiberlerin üretiminde kullanıldı. Farklı çözücü sistemleri ferrosen fonksiyonel stiren kopolimerinin elektroeğirilmesi için kullanıldı. **P3** kopolimerinin DMF/$CHCl_3$ (7/1, v/v), DMF/$CHCl_3$ (7/2, v/v), DMF/ $CHCl_3$ (7/3, v/v) ve DMF/$CHCl_3$ (7/5, v/v) çözücü sistemlerinde %11'lik konsantrasyonda hazırlanan çözeltilerin elektroeğirilme işlemlemleri gerçekleştirildi. Hazırlanan polimer çözeltilerin elektroeğirilmesi ile elde edilen nanoyapıların SEM görüntülerinde $CHCl_3$ oranının artışı ile boncuklu yapıların azalarak homojen nanofiberlerin oluştuğu tespit edildi. Sentezlenen **P6** kopolimeri, dielektrik film özelliklerinden dolayı kapı izolatörü olarak üst kapı alt kontak organik alan etkili transistörlerinin (OFET) (ITO/P3HT/PS-EDOT/PEDOT:PSS) üretiminde kullanıldı. Üretilen OFET aygıtının azalan kanal uzunluklarına bağlı olarak, alan etkili mobilite (μ_{FET}), açma-kapama akım oranı ($I_{açma/kapama}$) ve eşik voltajı (V_{Th}) gibi performans parametreleri elektriksel karakterizasyonlar ile tespit edildi. Yapılan çalışma sayesinde daha önce literatürde bulunmayan bir malzeme ilk kez sentezlenmiş ve elde edilen cihaz performansları ile birlikte literatüre büyük bir katkı sağlanmıştır.

KAYNAKLAR

[1] Agarwal S., Greiner A., Wendorff J. H., (2009) "Advanced Functional Materials, "Electrospinning of Manmade and Biopolymer Nanofibers—Progress in Techniques", Materials and Applications, 19, 2863-2879.

[2] Huang Z.M., Zhang Y. Z., Kotaki M., Ramakrishna S., (2003), "A review on polymer na nofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites", Composites Science and Technology, 63, 2223-2253.

[3] Suzuki A., Aoki K., (2008), "Biodegradable poly(l-lactic acid) nanofiber prepared by a carbon dioxide laser supersonic drawing" European Polymer Journal, 44, 2499-2505.

[4] Nakata K., Fujii K., Ohkoshi Y., Gotoh Y., Nagura M., Numata M., Kamiyama M., (2007), "Poly(ethylene terephthalate) Nanofibers Made by Sea–Island-Type Conjugated Melt Spinning and Laser-Heated Flow Drawing", Macromolecular Rapid Communications, 28, 792-795.

[5] Nain A. S., Amon C., Sitti M., (2006), "Automated 2-D nanoparticle manipulation using atomic force microscopy", IEEE Transactions on Nanotechnology, 10 (3), 5499-510.

[6] Martin C. R., (1996), "Membrane-Based Synthesis of Nanomaterials", Chemistry of Materials, 8 (8), 1739-1746.

[7] Feng L., Li S., Li H., Zhai J., Song Y., Jiang L., Zhu D., (2002), "Super-Hydrophobic Surface of Aligned Polyacrylonitrile Nanofibers", Angewandte Chemie International Edition, 41 (7), 1221-1223.

[8] Tao S. L., Desai T. A., (2007), "Aligned Arrays of Biodegradable Poly(ε-caprolactone) Nanowires and Nanofibers by Template Synthesis", Nano Letters, 7 (6), 1463-1468.

[9] Ma P. X., Zhang R., (1999), "Synthetic nano-scale fibrous extracellular matrix", Journal of Biomedical Materials Research, 46 (1), 60-72.

[10] He L., Zhang Y., Zeng X., Quan D., Liao S., Zeng Y., Lu J., Ramakrishna S., (2009), "Fabrication and characterization of poly(l-lactic acid) 3D nanofibrous scaffolds with controlled architecture by liquid–liquid phase separation from a ternary polymer–solvent system", Polymer, 50 (16), 4128-4138.

[11] Whitesides G.M., Grzybowski B., (2002), "Self-assembly at all scales", Science, 295 (5564) 2418-2421.

[12] Liu G., Ding J., Qiao L., Guo A., Dymov B. P., Gleeson J. T., Hashimoto T., Saijo K., (1999), "Polystyrene-block-poly(2-cinnamoylethyl methacrylate) Nanofibers—Preparation, Characterization, and Liquid Crystalline Properties", Chemistry – A European Journal, 5 (9) 2740-2749.

[13] Deitzel J. M., Kleinmeyer J. D., Hirvonen J. K., Beck Tan N. C., (2001) “Controlled deposition of electrospun poly(ethylene oxide) fibers”, Polymer, 42 (19), 8163-8170.

[14] Ding B., Kim H. Y., Lee S. C., Shao C. L., Lee D. R., Park S. J., Kwag G.B., Choi K. J., (2002), “Preparation and characterization of a nanoscale poly(vinyl alcohol) fiber aggregate produced by an electrospinning method”, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 40 (13), 1261-1268.

[15] Zheng J., Liu K., Reneker D. H., Becker M. L., (2012), “Post-Assembly Derivatization of Electrospun Nanofibers via Strain-Promoted Azide Alkyne Cycloaddition”, Journal of the American Chemical Society, 134 (31), 17274-17277.

[16] Chen F., Li X., Mo X., He C., Wang H., Ikada Y., (2008), “Electrospun chitosan-P(LLA-CL) nanofibers for biomimetic extracellular matrix”, Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 19 (5), 677-691.

[17] Chung H. J., Park T. G., (2007), “Surface engineered and drug releasing pre-fabricated scaffolds for tissue engineering”, Advanced Drug Delivery Reviews, 59 (4-5), 249-262.

[18] Hasirci V., Vrana E., Zorlutuna P., Ndreu A., Yilgor P., Basmanav F. B., Aydin E., (2006), “Nanobiomaterials: a review of the existing science and technology, and new approaches”, Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 17 (11) 1241-1268.

[19] Greiner A., Wendorff J. H., (2007), “Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers”, Angewandte Chemie International Edition, 46 5670-5703.

[20] Formhals A., (1934), “Process and apparatus for preparing artificial threads” US Patent 1,975,504.

[21] Simm W., Gosling K., Bonart R., von Falkai B., (1972), “Filter made of electrostatically spun fibres”, GB 1346231.

[22] Zachariades A. E., Porter R. S., Doshi J., Srinivasan G., Reneker D., (1995), “High modulus polymers. A novel electrospinning process”, Polymer News, 20 (7), 206-207.

[23] D.H. Reneker, I. Chun, (1996), “Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning”, Nanotechnology, 7 (3), 216-223.

[24] Shin Y. M., Hohman M. M., Brenner M. P., Rutledge G. C., (2001), “Experimental characterization of electrospinning: the electrically forced jet and instabilities” Polymer, 42 (25), 09955-09967.

[25] Geng X., Kwon O. H., Jang J., (2005), “Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution”, Biomaterials, 26 (27), 5427-5432.

[26] S.V. Fridrikh, J.H. Yu, M.P. Brenner, G.C. Rutledge, (2003) “Controlling the Fiber Diameter during Electrospinning”, Physical Review Letters, 90 (14), 144502.

[27] Yu J. H., Fridrikh S. V., Rutledge G. C., (2004), “Switchable Electrochromic Images Based on a Combined Top–Down Bottom–Up Approach”, Advanced Materials, 16 (17), 1562-1566.

[28] Thompson C. J., Chase G. G., Yarin A. L., Reneker D. H., (2007), “Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model” Polymer, 48 (23) 6913-6922.

[29] Wang Y., Serrano S., Santiago-Aviles J. J., (2002), “Conductivity Measurement of Electrospun PAN-based Carbon Nanofiber”, Journal of Materials Science Letters, 21 (13), 1055-1057.

[30] Gupta P., Elkins C., Long T. E., Wilkes G. L., (2005), “Electrospinning of linear homopolymers of poly(methyl methacrylate): exploring relationships between fiber formation, viscosity, molecular weight and concentration in a good solvent”, Polymer, 46 (13), 4799-4810.

[31] Huang X. J., Yu A. G., Xu Z. K., (2008), “Covalent immobilization of lipase from Candida rugosa onto poly(acrylonitrile-co-2-hydroxyethyl methacrylate) electrospun fibrous membranes for potential bioreactor application”, Bioresource Technology, 99 (13), 5459-5465.

[32] Shao C., Kim H. Y., Gong J., Ding B., Lee D. R., Park S. J., (2003), “Fiber mats of poly(vinyl alcohol)/silica composite via electrospinning”, Materials Letters, 57 (9-10), 1579-1584.

[33] W. Lyoo, K. Lee, Y. Lee, H. Kim, (2007), “Preparation of High Molecular Weight Poly(Vinyl Carbazole) Web by Electrospinning, in: E.E. Gdoutos (Ed.) Experimental Analysis of Nano and Engineering Materials and Structures”, Springer Netherlands, 47-48.

[34] Casper C.L., Stephens J. S., Tassi N. G., Chase D. B., Rabolt J. F., (2003), “Controlling Surface Morphology of Electrospun Polystyrene Fibers: Effect of Humidity and Molecular Weight in the Electrospinning Process” Macromolecules, 37 (2) 573-578.

[35] Stephens J. S., Chase D. B., Rabolt J. F., (2004), “Effect of the Electrospinning Process on Polymer Crystallization Chain Conformation in Nylon-6 and Nylon-12”, Macromolecules, 37 (3), 877-881.

[36] Jeong J. S., Jeon S. Y., Lee T. Y., Park J. H., Shin J. H., Alegaonkar P. S., Berdinsky A. S., Yoo J. B., (2006), “Fabrication of MWNTs/nylon conductive composite nanofibers by electrospinning”, Diamond and Related Materials, 15 (11-12), 1839-1843.

[37] Demir M. M., Yilgor I., Yilgor E., Erman B., (2002), “Electrospinning of polyurethane fibers”, Polymer, 43 (11) 3303-3309.

[38] Khil M. S., Cha D. I., Kim H. Y., Kim I. S., Bhattarai N., (2003), "Electrospun nanofibrous polyurethane membrane as wound dressing", Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 67 (2), 675-679.

[39] Lee K. H., Kim H. Y., Khil M. S., Ra Y. M., Lee D. R., (2003), "Characterization of nano-structured poly(ε-caprolactone) nonwoven mats via electrospinning",Polymer, 44 (4), 1287-1294.

[40] F. Yang, R. Murugan, S. Wang, S. Ramakrishna, (2005), "Electrospinning of nano/micro scale poly(l-lactic acid) aligned fibers and their potential in neural tissue engineering", Biomaterials, 26 (15), 2603-2610.

[41] Ma Z., Kotaki M., Yong T., He W., Ramakrishna S., (2005), "Surface engineering of electrospun polyethylene terephthalate (PET) nanofibers towards development of a new material for blood vessel engineering" Biomaterials, 26 (15), 2527-2536.

[42] Kim J. S., Reneker D. H., (1999), "Polybenzimidazole nanofiber produced by electrospinning", Polymer Engineering & Science, 39 (5) 849-854.

[43] Kim S. J., Nam Y. S., Rhee D. M., Park H. S., Park W. H., (2007), "Preparation and characterization of antimicrobial polycarbonate nanofibrous membrane", European Polymer Journal, 43 (8), 3146-3152.

[44] Chen C., Wang L., Huang Y., (2007), "Electrospinning of thermo-regulating ultrafine fibers based on polyethylene glycol/cellulose acetate composite", Polymer, 48 (18), 5202-5207.

[45] Spasova M., Stoilova O., Manolova N., Rashkov I., Altankov G., (2007), "Preparation of PLLA/PEG Nanofibers by Electrospinning and Potential Applications", Journal of Bioactive and Compatible Polymers, 22 (1), 62-76.

[46] Hong K. H., Kang T. J., (2006), "Polyaniline–nylon 6 composite nanowires prepared by emulsion polymerization and electrospinning process", Journal of Applied Polymer Science, 99 (3), 1277-1286.

[47] Ohkawa K., Cha D., Kim H., Nishida A., Yamamoto H., (2004), "Electrospinning of Chitosan", Macromolecular Rapid Communications, 25 (18), 1600-1605.

[48] Min B. M., Lee G., Kim S. H., Nam Y. S., Lee T. S., Park W. H., (2004), "Electrospinning of silk fibroin nanofibers and its effect on the adhesion and spreading of normal human keratinocytes and fibroblasts in vitro", Biomaterials, 25 (7-8), 1289-1297.

[49] Frey M.W., (2008), "Electrospinning Cellulose and Cellulose Derivatives", Polymer Reviews, 48 (2), 378-391.

[50] Ohkawa K., Hayashi S., Nishida A., Yamamoto H., Ducreux J., (2009), "Preparation of Pure Cellulose Nanofiber via Electrospinning", Textile Research Journal, 79 (15), 1396-1401.

[51] Jin H. J., Fridrikh S. V., Rutledge G. C., Kaplan D. L., (2002), “Electrospinning Bombyx mori Silk with Poly(ethylene oxide)”, Biomacromolecules, 3 (6), 1233-1239.

[52] Jung K. H., Huh M. W., Meng W., Yuan J., Hyun S. H., Bae J. S., Hudson S.M., Kang I. K., (2007), “Preparation and antibacterial activity of PET/chitosan nanofibrous mats using an electrospinning technique”, Journal of Applied Polymer Science, 105 (5) 2816-2823.

[53] Agarwal S., Wendorff J. H., Greiner A., (2010), “Chemistry on Electrospun Polymeric Nanofibers: Merely Routine Chemistry or a Real Challenge?”, Macromolecular Rapid Communications, 31 (15), 1317-1331.

[54] Doshi J., Reneker D. H., (1995), “Electrospinning process and applications of electrospun fibers”, Journal of Electrostatics, 35 151-160.

[55] Fong H., Chun I., Reneker D. H., (1999), “Beaded nanofibers formed during electrospinning”, Polymer, 40 (16), 4585-4592.

[56] Deitzel J. M., Kleinmeyer J., Harris D., Beck Tan N. C., (2001), “The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles”, Polymer, 42 (1), 261-272.

[57] Xing X., Wang Y., Li B., (2008), “Nanofiber drawing and nanodevice assembly in poly(trimethylene terephthalate)”, Optics. Express, 16 (14), 10815-10822.

[58] Che G., Lakshmi B. B., Martin C. R., Fisher E. R., (1998) “Chemical Vapor Deposition Based Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers Using a Template Method”, Chemistry of Materials, 10, 260-267.

[59] Ning Y., Jianhua W., Yuzhong G., Xiaolong Z., (2008) “SnO_2 Nanofibers Prepared by Sol-Gel Template Method”, Rare Metal Materials and Engineering, 37 (4), 694-696.

[60] He C., Nie W., Feng W., (2014), “Engineering of biomimetic nanofibrous matrices for drug delivery and tissue engineering”, Journal of Materials Chemistry B, 2, 7828-7848.

[61] Jun H. W., Paramonova S. E., Hartgerink J. D., (2006), “Biomimetic self-assembled nanofibers”, Soft Matter, 2, 177-181.

[62] Mirjalili M., Zohoori S., (2016), “Review for application of electrospinning and electrospun nanofibers technology in textile industry”, Journal of Nanostructure in Chemistry, 6 (3), 207-213.

[63] Teo W. E., Ramakrishna S., (2006), “A review on electrospinning design and nanofibre assemblies”, Nanotechnology, 17 (14), R89-R106.

[64] Fong H., Reneker D. H., (2001), “Electrospinning and formation of nanofibers D.R. Salem (Ed.), Structure formation in polymeric fibers, Hanser, Munich, 225-246.

[65] Taylor G. I. (1964), “Disintegration of water drops in an electric field”, Proc. R. Soc. London, Ser. A, 280,. 383.

[66] Taylor G.I., (1969), **“**Electrically driven jets”, Proc. R. Soc. London, Ser. A, 313, 453-475.

[67] Taylor G. I., (1966), **“**The circulation produced in a drop by an electric field”, Proc. R. Soc. London, Ser. A, 291,159.

[68] Theron A., Zussman E., Yarin A. L., (2001), “Electrostatic field-assisted alignment of electrospun nanofibres Nanotechnology”, 12 (3), 384-390.

[69] Thostenson E. T., Ren Z. F., Chou T. W., (2001), **“**Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review**”,** Comp. Sci. & Tech., 61 (13), 1899-1912.

[70] Hendricks C. D., Carson R.S., Hogan J. J., Schneider J. M., (1964), “Photomicrography of electrically sprayed heavy particles”, AIAA Journal, 2 (4), 733-737.

[71] Hohman M. M., Shin M., Rutledge G., Brenner M. P., (2001), “Electrospinning and electrically forced jets. I. Stability theory”, Physics of Fluids, 13 (8), 2201-2220.

[72] Yarin A. L., Koombhongse S., Reneker D. H., (2001), “Bending instability in electrospinning of nanofibers”, Journal of Applied Physics, 89 (5), 3018-3026.

[73] Laudenslager, M. J., Sigmund, W. M., (2012). ‘‘Electrospinning”, Encyclopedia of Nanotechnology, Springer Publishers, 769–775.

[74] Sill, T. J., Von Recum, H. A., (2008), “Electrospinning: applications in drug delivery and tissue engineering”, Biomaterials, 29 (13), 1989–2006.

[75] Megelski S., Stephens J. S., Bruce Chas D., Rabolt J. F., (2002), “Micro- and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers”, Macromolecules, 35 (22), 8456–8466.

[76] Haider A., Haider S., Kang I. K., (2015), “A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology”, Arabian Journal of Chemistry, http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.11.015

[77] Zargham S., Bazgir S., Tavakoli A., Rashidi A. S., Damerchely R., (2012), “The effect of flow rate on morphology and deposition area of electrospun nylon 6 nanofiber”, Journal of Engineered Fibers and Fabrics, 7 (4), 42-49.

[78] Lasseuguette E., Ferrari M. C, (2016), “Development of microporous electrospun PIM-1 fibres”, Materials Letters, 177 (15), 116-119.

[79] Theron, S., Zussman E., Yari, A., (2004), “Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions”, Polymer, 45 (6), 2017–2030.

[80] Pillay V., Dott C., Choonara Y. E., Tyagi C., Tomar L., Kumar P., Du Toit, L. C., Ndesendo V. M. K., (2013), “A review of the effect of processing variables on the fabrication of electrospun nanofibers for drug delivery applications”, Journal of Nanomaterials, 2013, 789289 22.

[81] Fong H., Chun I., Reneker D. H., (1999), “Beaded nanofibers formed during electrospinning”, Polymer, 40 (16), 4585–4592.

[82] Li T., Ding X., Tian L., Jiyong Hu, Yang X., Ramakrishna S., (2017), “The control of beads diameter of bead-on-string electrospun nanofibers and the corresponding release behaviors of embedded drugs”, Materials Science and Engineering: C, 74, 471-477.

[83] Sun B., Long Y. Z., Zhang H. D., Li M. M., Duvail, J. L., Jiang, X. Y., Yin H. L., (2014), “Advances in three-dimensional nanofibrous macrostructures via electrospinning”, Progress in Polymer Science, 39 (5), 862-890.

[84] Zong X., Kim K., Fang D., Ran S., Hsiao B. S., Chu B., (2002), “Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes”, Polymer, 43 (16), 4403–4412.

[85] Lannutti J., Reneker D., Ma T., Tomasko D., Farson D., (2007), “Electrospinning for tissue engineering scaffolds”, Materials Science and Engineering: C, 27 (3), 504–509.

[86] Jarusuwannapoom T., Hongrojjanawiwat W., Jitjaicham S., Wannatong L., Nithitanakul M., Pattamaprom C., Koombhongse P., Rangkupan R., Supaphol P., (2005), “Effect of solvents on electrospinnability of polystyrene solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyrene fibers”, European Polymer Journal, 41 (3), 409–421.

[87] Huan S., Liu G., Han G., Cheng W., Fu Z., Wu Q., Wang Q., (2015), “Effect of experimental parameters on morphological, mechanical and hydrophobic properties of electrospun polystyrene fibers”, Materials, 8 (5), 2718-2734.

[88] Pelipenko J., Kristl J., Jankovic´ B., Baumgartner S., Kocbek P., (2013), “The impact of relative humidity during electrospinning on the morphology and mechanical properties of nanofibers”, International Journal of Pharmaceutics, 456 (1), 125-134.

[89] Bae, H. S., Haider, A., Selim, K. M. K., Kang, D. Y., Kim, E. J., Kang, I. K., (2013), “Fabrication of highly porous PMMA electrospun fibers and their application in the removal of phenol and iodine”, Journal of Polymer Research, 20 (7), 1–7.

[90] De Vrieze S., Van Camp T., Nelvig A., Hagström B., Westbroek P., De Clerck K., (2009), “The effect of temperature and humidity on electrospinning”, Journal of Materials Science 44 (5), 1357–1362.

[91] Laurencin C. T., Kumbar S. G., Nukavarapu S. P., James R., Hogan M. V., (2008), “Recent patents on electrospun biomedical nanostructures: an overview”, Recent Patents on Biomedical Engineering, 1 (1), 68–78.

[92] Gao Y., Shao W., Qian W., He J., Zhou Y., Qi K., Wang L., Cui S., Wang R., (2018), “Biomineralized poly (L-lactic-co-glycolic acid)-tussah silk fibroin nanofiber fabric with hierarchical architecture as a scaffold for bone tissue engineering”, Materials Science and Engineering: C, 84, 195-207.

[93] Li C., Vepari C., Jin H. J., Kim H. J., Kaplan D. L., (2006), “Electrospun silk-BMP-2 scaffolds for bone tissue engineering”, Biomaterials, 27 (16), 3115-3124.

[94] Almany L., Seliktar D., (2005), “Biosynthetic hydrogel scaffolds made from fibrinogen and polyethylene glycol for 3D cell cultures”, Biomaterials, 26 (15), 2467-2477.

[95] Prabhakaran M. P., Vatankhah E., Ramakrishna S., (2013), “Electrospun aligned PHBV/collagen nanofibers as substrates for nerve tissue engineering”, Biotechnology and Bioengineering, 110 (10), 2775–2784.

[96] Yoo H. S., Lee E. A., Yoon J. J., Park T. G., (2005), “Hyaluronic acid modified biodegradable scaffolds for cartilage tissue engineering”, Biomaterials, 26 (14), 1925-1933.

[97] Dinarvand P., Hashemi S. M., Seyedjafari E., Shabani I., Sangcheshmeh A. M., Farhadian S., Soleimani M., (2012), “Function of Poly (lactic-co-glycolic acid) Nanofiber in Reduction of Adhesion Bands”, 172 (1), e1-e9.

[98] Li C., Vepari C., Jin H. J., Kim H. J., Kaplan D. L., (2006), “Electrospun silk-BMP-2 scaffolds for bone tissue engineering”, Biomaterials, 27 (16), 3115–3124.

[99] Kenawy E. R., Bowlin G. L., Mansfield K., Layman J., Simpson D. G., Sanders E. H., Wnek G. E., (2002), “Release of tetracycline hydrochloride from electrospun poly(ethylene-co-vinylacetate), poly(lactic acid), and a blend”, Journal of Controlled Release, 81 (1–2), 57–64.

[100] Hu X., Liu S., Zho G., Huang Y., Xie Z., Jing X., (2014), “Electrospinning of polymeric nanofibers for drug delivery applications”. Journal of Controlled Release, 185, 12–21.

[101] Ma Z., Kotaki M., Ramakrishna S., (2006). “Surface modified nonwoven polysulphone (PSU) fiber mesh by electrospinning: a novel affinity membrane”. Journal of Membrane Science, 272 (1–2), 179–187.

[102] Sokolsky-Papkov M., Agashi K., Olaye A., Shakesheff K., Domb A. J., (2007), “Polymer carriers for drug delivery in tissue engineering”, Advanced Drug Delivery Reviews, 59 (4–5), 187–206.

[103] Kenawy E. R., Abdel-Hay F.I., El-Newehy M. H., Wnek G. E., (2009). “Processing of polymer nanofibers through electrospinning as drug delivery systems”, Materials Chemistry and Physics, 113 (1), 296–302.

[104] Hartman O., Zhang C., Elizabeth L. Adams Mary C., Farach-Carson M. C., Petrelli N. J., Chase B. D., Rabolt J. F., (2011), “Biofunctionalization of electrospun PCL-based scaffolds with perlecan domain IV peptide to create a 3-D pharmacokinetic cancer model”, Biomaterials, 3. 1(21), 5700–5718.

[105] Haider A., Kim S., Huh M. W., Kang I.-K., (2015), “BMP-2 Grafted nHA/PLGA Hybrid Nanofiber Scaffold Stimulates Osteoblastic Cells Growth”, BioMed Research International, 2015, 1-12.

[106] Ye P., Xu Z. K., Che A. F., Wu J., Seta P., (2005), “Chitosan tethered poly(acrylonitrile-co-maleic acid) hollow fiber membrane for lipase immobilization”, Biomaterials 26 (32), 6394–6403.

[107] Bhardwaj N., Kundu S. C., (2010), “Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique”, Biotechnol. Adv. 28 (3), 325–347.

[108] Jia H., Zhu G., Vugrinovich B., Kataphinan W., Reneker D., Wang, P. H., (2002), “Enzyme-carrying polymeric nanofibers prepared via electrospinning for use as unique biocatalysts”, Biotechnology progress,18 (5), 1027–1032.

[109] Lee K., Ki C., Baek D., Kang G., Ihm D.-W., Park, Y., 2005. Application of electrospun silk fibroin nanofibers as an immobilization support of enzyme. Fibers and Polymers, 6 (3), 181–185.

[110] Ye P., Xu Z. K., Wu J., Chu W., Innocent C., Seta, P., (2005), “Nanofibrous poly(acrylonitrile-co-maleic acid) membranes functionalized with gelatin and chitosan for lipase immobilization”, Biomaterials, 27 (22), 4169-4176.

[111] Huang X. J., Xu Z. K., Wan L. S., Innocent C., Seta P., (2006), “Electrospun nanofibers modified with phospholipid moieties for enzyme immobilization”, Macromolecular Rapid Communication, 27 (16), 1341–1345.

[112] Jones S. A., Bowler P. G., Walker M., Parson D., (2004), “Controlling wound bioburden with a novel silver-containing Hydrofiber dressing”, Wound Repair and Regeneration. 12 (3), 288–294.

[113] Gao Y., Bach Y. T., Zhu Y., Kyratzis I. L., (2014), “Electrospun antibacterial nanofibers: production, activity, and in vivo applications”, Journal of Applied Polymer Science, 131 (18), 40797.

[114] Smith D., Reneker D., Mcmanus A., Schreuder-Gibson H., Mello C., Sennett M., Gibson P., (2001), “Electrospun fibers and an apparatus therefor”, US6753454 B1.

[115] Si Y., Tang X., Yu J., Ding B., (2014), “Electrospun Nanofibers: Solving Global Issues”, Electrospun Nanofibers for Energy and Environmental Applications, Springer, 3–38.

[116] Chen J. P., Chang G. Y., Chen J. K., (2008), “Electrospun collagen/chitosan nanofibrous membrane as wound dressing”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 313, 183–188.

[117] Gallant-Behm C. L., Yin H. Q., Liu S., Heggers J. P., Langford R. E., Olson M. E., Hart, D. A., Burrell R. E., (2005), “Comparison of in vitro disc diffusion and time kill-kinetic assays for the evaluation of antimicrobial wound dressing efficacy”, Wound Repair and Regeneration, 13 (4), 412–421.

[118] Powell H. M., Supp D. M., Boyce S. T., (2008), “Influence of electrospun collagen on wound contraction of engineered skin substitutes”, Biomaterials, 29 (7), 834–843.

[119] Kamoun E. A, Kenawy E. S., Chen X., (2017), “A review on polymeric hydrogel membranes for wound dressing applications: PVA-based hydrogel dressings”, 8 (3), 217–233.

[120] Rho K. S., Jeong L., Lee G., Seo B. M., Park Y. J., Hong S. D., Roh S., Cho J. J., Park W. H., Min B. M., (2006), “Electrospinning of collagen nanofibers: effects on the behavior of normal human keratinocytes and early-stage wound healing”, Biomaterials, 27 (8), 1452–1461.

[121] Xu J., Zhang J., Gao W., Liang H., Wang H., Li J., (2009), “Preparation of chitosan/PLA blend micro/nanofibers by electrospinning”, Materials Letters, 63 (8), 658–660.

[122] Khil M. S., Cha D. I., Kim H. Y., Kim I. S., Bhattarai N., (2003), “Electrospun nanofibrous polyurethane membrane as wound dressing”, Journal of Biomedical Materials Research – Part B: Applied Biomaterials, 67B (2), 675–679.

[123] Verreck G., Chun I., Rosenblatt J., Peeters J., Dijck A. V., Mensch J., Noppe M., Brewster M. E., (2003), “Incorporation of drugs in an amorphous state into electrospun nanofibers composed of a water-insoluble, nonbiodegradable polymer”, Journal of Controlled Release, 92 (3), 349–360.

[124] Kumbar S. G., Nukavarapu S. P., James R., Nair L. S., Laurencin C. T., (2008), “Electrospun poly(lactic acid-co-glycolic acid) scaffolds for skin tissue engineering”, Biomaterials 29 (30), 4100–4107.

[125] Zhang L., Luo J., Menkhaus T. J., Varadaraju H., Sun Y., Fong H., (2011), “Antimicrobial nano-fibrous membranes developed from electrospun polyacrylonitrile nanofibers”, Journal of Membrane Science, 369 (1–2), 499–505.

[126] Tidjarat S., Winotapun W., Opanasopit P., Ngawhirunpat T., Rojanarata T., (2014), “Uniaxially aligned electrospun cellulose acetate nanofibers for thin layer chromatographic screening of hydroquinone and retinoic acid adulterated in cosmetics”, Journal of Chromatography A, 1367, 141-147.

[127] Pokorný J., Fišer J., Fojtlín M., Kopečková B., Toma R., Slabotínský J., Jícha M., (2017), "Verification of Fiala-based human thermophysiological model and its application to protective clothing under high metabolic rates", Building and Environment, 126, 13-26.

[128] Gorji M., Bagherzadeh R., Fashandi H., (2017), "Electrospun nanofibers in protective clothing", Electrospun Nanofibers, 571-598.

[129] Gibson P. W., Schreuder-Gibson H. L., Riven D., (1999), "Electrospun fiber mats: transport properties. AIChE Journal, 45 (1), 190–195.

[130] Norris I. D., Shaker M. M., Ko F. K., Macdiarmid A. G., (2000), "Electrostatic fabrication of ultrafine conducting fibers: polyaniline/polyethylene oxide blends. Synthetic Metals, 114 (2), 109–114.

[131] Senecal K. J., Ziegler D. P., He J., Mosurkal R., Schreuder-Gibson H., Samuelson L. A., (2002), "Photoelectric response from nanofibrous membranes". Materials Research Society Symposium Proceedings 708, 285–289.

[132] Waters C. M., Noakes T. J., Pavery I., Hitomi C., (1992), "Liquid crystal devices", US patent 5088807.

[133] Kang E. T., Neoh K. G., Tan K. L., (1998), "Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states," Progress in Polymer Science, 23 (2), 277–324.

[134] Chaudhari S., Y. Sharma Y., P. S. Archana P. S., Jose R., Ramakrishna S., Mhaisalkar S., Srinivasan M., (2013), "Electrospun polyaniline nanofibers web electrodes for supercapacitors" Journal of Applied Polymer Science, 129 (4),1660–1668.

[135] Miao F., Shao C., Li X., Lu N., Wang K., Zhang x., Liu Y., (2015), "Flexible solid-state supercapacitors based on freestanding electrodes of electrospun polyacrylonitrile@polyaniline core-shell nanofibers", Electrochimica Acta, 176, 293–300.

[136] Miao Y., Yan J., Huang Y., Fan W., Liu T., (2015), "Electrospun polymer nanofiber membrane electrodes and an electrolyte for highly flexible and foldable all-solid-state supercapacitors", RSC Advances, 5 (33), 26189-26196.

[137] Patil J. V., Mali S. S., Kamble A. S., Hong C. K., Kim J. H., Patil P. S., (2017), "Electrospinning: A versatile technique for making of 1D growth of nanostructured nanofibers and its applications: An experimental approach", Applied Surface Science, 423, 641-674.

[138] Wang X., Drew C., Lee S. H., Senecal, K. J., Kumar J., Samuelson L. A., (2002), "Electrospun nanofibrous membranes for highly sensors", Nano Letters, 2 (11), 1273–1275.

[139] Bognitzki M., Hou H., Ishaque M., Frese T., Hellwig M., Schwarte C., Schaper A., Wendorff J. H., Greiner A., (2000), "Polymer, metal, and hybrid nano- and

mesotubes by coating degradable polymer template fibers (TUFT process)", Advanced Materials, 12 (9), 637–640.

[140] "Diagnosing Diabetes and Learning About Prediabetes". American Diabetes Association. http://www.diabetes.org/diabetes-basics/diagnosis/?loc=db-slabnav, (Erişim Tarihi: 23/12/2015).

[141] Clark L. C., Lyons C., (1962). "Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery", ANNALS of The New York Academy of Science, 102, 29-45.

[142] Updike S. J., Hicks G. P., (1967), "The enzyme electrode", Nature , 214, 986-988.

[143] McNichols R. J., Coté G. L., (2000), "Optical glucose sensing in biological fluids: an overview", Journal of Biomedical Optics, 5, 5–16.

[144] Endo T., Ikeda R., Yanagida Y., Hatsuzawa T., (2008), "Stimuli responsive hydrogel-silver nanoparticles composite for development of localized surface plasmon resonance-based optical biosensor", Analytical Chimica Acta, 611 (2), 205-211.

[145] Steiner M. S., Duerkop A., Wolfbeis O. S., (2011), "Optical methods for sensing glucose", Chemical Society Reviews, 40 (9), 4805-4839.

[146] Pradhan D., Niroui F., Leung K. T., (2010), "High-performance, flexible enzymatic glucose biosensor based on ZnO nanowires supported on a gold-coated polyester substrate", ACS Applied Material & Interfaces, 2 (8), 2409-2412.

[147] Yang X., Bai J.,Wang Y., Jiang X., He X., (2012), "Hydrogen peroxide and glucose biosensor based on silver nanowires synthesized by polyol process", Analyst, 137 (18), 4362-4367.

[148] Arkan E., Paimard G., Moradi K., (2017), "A novel electrochemical sensor based on electrospun TiO2 nanoparticles/carbon nanofibers for determination of Idarubicin in biological samples", Journal of Electroanalytical Chemistry, 801, 480-487.

[149] Jiang Z., Zhao R., Sun B., Nie G., Ji H., Lei J., Wang C. (2016), "Highly sensitive acetone sensor based on Eu-doped SnO2 electrospun nanofibers", Ceramics International, 42 (14), 15881-15888.

[150] Wang Z. G., Wan L. S., Liu Z. M., Huang X. J., Xu Z. K., (2009), "Enzyme immobilization on electrospun polymer nanofibers: an overview", Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 56, 189–195.

[151] Nasreen S., Sundarrajan S., Nizar S., Balamurugan R., Ramakrishna S., (2013), "Advancement in electrospun nanofibrous membranes modification and their application in water treatment", Membranes, 3 (4), 266–284.

[152] Taha A. A., Wu Y. N., Wang H., Li F., (2012), “Preparation and application of functionalized cellulose acetate/silica composite nanofibrous membrane via electrospinning for Cr(VI) ion removal from aqueous solution”, Journal of Environmental Management, 112, 10–16.

[153] Li Z., Wang C., (2013), “Effects of Working Parameters on Electrospinning. One-Dimensional Nanostructures”, Springer, Berlin, Heidelberg, 15–28.

[154] Aliabadi M., Irani M., Ismaeili J., Piri H., Parnian M. J., (2013), “Electrospun nanofiber membrane of PEO/chitosan for the adsorption of nickel, cadmium, lead and copper ions from aqueous solution”, Chemical Engineering Journal, 220, 237-243.

[155] Homaeigohar S. S., Buhr K., Ebert K., (2010), “Polyethersulfone electrospun nanofibrous composite membrane for liquid filtration”, Journal of Membrane Science, 365 (1–2), 68–77.

[156] Saeed K., Haider S., Oh T. J., Park S. Y., (2008), “Preparation of amidoxime-modified polyacrylonitrile (PAN-oxime) nanofibers and their applications to metal ions adsorption”, Journal of Membrane Science, 322 (2), 400-405.

[157] Feng C., Khulbe K. C., Matsuura T., Gopal R., Kaur S., Ramakrishna S., Khayet M., (2008), “Production of drinking water from saline water by air-gap membrane distillation using polyvinylidene fluoride nanofiber membrane”, Journal of Membrane Science, 311 (1–2), 1–6.

[158] Kaur S., Sundarrajan S., Gopal R., Ramakrishna S., (2012), “Formation and characterization of polyamide composite electrospun nanofibrous membranes for salt separation”, Journal of Applied Polymer Science, 124 (S1), E205–E215.

[159] Prince J. A., Singh G., Rana D., Matsuura T., Anbharasi V., Shanmugasundaram T. S., (2012), “Preparation and characterization of highly hydrophobic poly(vinylidene fluoride)-clay nanocomposite nanofiber membranes (PVDF-clay NNMs) for desalination using direct contact membrane distillation”, Journal of Membrane Science, 397–398, 80–86.

[160] Thomas D. B.; Sumerlin B. S.; Lowe A. B.; McCormick C. L., (2003), “Conditions for Facile, Controlled RAFT Polymerization of Acrylamide in Water”, Macromolecules, 36, 1436-1439.

[161] Moad, G., Rizzardo, E., Solomon, D. H., (1982), “Selectivity of the reaction of free radicals with styrene”, Macromolecules, 15 (3), 909-914.

[162] Hawker C. J., (1994), “Molecular Weight Control by a "Living" Free-Radical Polymerization Process”, Journal of the American Chemical Society, 116 (24),11185–11186.

[163] Hawker C. J., Barclay G. G., Orellana, A., Dao J., Devenport W., (1996), “Initiating Systems for Nitroxide-Mediated “Living” Free Radical Polymerizations: Synthesis and Evaluation”, Macromolecules, 29, 5245-5254.

[164] Fischer H., (1986), “Unusual selectivities of radical reactions by internal suppression of fast modes”, Journal of the American Chemical Society, 108, 3925- 3927.

[165] Fischer H., (2001), “The Persistent Radical Effect: A Principle for Selective Radical Reactions and Living Radical Polymerizations”, Chemical Reviews., 101, 3581-3610.

[166] Megiel E., (2013), “Application of a New Unimolecular Initiator in the Synthesis of (α,ω) Ketone Functionalized Polystyrene in Nitroxide Mediated Polymerization”, Journal of Applied Polymer Science, 127 (6),4858-4864.

[167] Rizzardo E., Solomon D. H., (1979), “A new method for investigating the mechanism of initiation of radical polymerization”, Polymer Bulletin, 1, 529-534.

[168] Keoshkerian B., Georges M. K., Quinlan M., Veregin R., Goodbrand R., (1998), “Polyacrylates and Polydienes to High Conversion by a Stable Free Radical Polymerization Process: Use of Reducing Agents”, Macromolecules, 31 (21), 7559-7561.

[169] Georges M. K., Veregin R. P. N., Kazmaier P. M., Hamer G. K., Saban M., (1994), “Narrow polydispersity polystyrene by a free-radical polymerization process-rate enhancement”, Macromolecules, 1994, 27, 7228-7229.

[170] Malmstrom E. E., Hawker C. J., Miller R. D., (1997), “Development of a new class of rate-accelerating additives for nitroxide-mediated ‘living’ free radical polymerization”, Tetrahedron, 53, 15225- 15236.

[171] Benoit D., Chaplinski V., Braslau R. Hawker C. J., (1999), “Development of a Universal Alkoxyamine for “Living” Free Radical Polymerizations”, Journal of the American Chemical Society, 121 (16), 3904–3920.

[172] Harth E., Van Horn B., Hawker C. J., (2001), “Acceleration in nitroxide mediated ‘living’ free radical polymerizations”, Chemical Communication, 823-824.

[173] Odell P. G., Veregin R. P. N., Michalak L. M., Georges M. K., (1997), “Characteristics of the Stable Free Radical Polymerization of Styrene in the Presence of 2-Fluoro-1-methylpyridinium p-Toluenesulfonate”, Macromolecules, 30, 2232-2237.

[174] Percec V., Tirrell D. A., (2000), “Living or controlled?”, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 38, 1705.

[175] Boiteau L., Moroni M., Hilberer A., Werts M., de Boer B., Hadziioannou G., (2000), “Synthesis of a Diblock Copolymer with Pendent Luminescent and Charge Transport Units through Nitroxide-Mediated Free Radical Polymerization”, Macromolecules, 2002, 35, 1543-1548.

[176] Benoit D.; Harth E. Fox P., Waymouth R. M., Hawker C. J., (2000), “Accurate Structural Control and Block Formation in the Living Polymerization of 1,3-Dienes by Nitroxide-Mediated Procedures” Macromolecules, 33, 363-370.

[177] Harth E., Hawker C. J., Fan W., Waymouth R. M., (2001), “Chain End Functionalization in Nitroxide-Mediated “Living” Free Radical Polymerizations”, Macromolecules, 34 (12), 3856-3862.

[178] Hawker C. J., Frechet J. M. J., Grubbs R. B., Dao J., (1995), “Preparation of Hyperbranched and Star Polymers by a “Living”, Self-condensing Free Radical Polymerization”, Journal of the American Chemical Society,117, 10763-10764.

[179] Matyjaszewski K., Müller, A. E., (2006), “50 years of living polymerization”, Progress in Polymer Science, 31, 1039-1040.

[180] Kolb H. C., Finn M. G., Sharpless K. B., (2001), “Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions”, Angewandte Chemie International Edition, 40 (11), 2004-2021.

[181] Speers A. E., Adam G. C., Cravatt B. F., (2003), “Activity-based protein profiling in vivo using a copper(I)-catalyzed azide-alkyne [3+2] cycloaddition”, Journal Of American Chemical Society, 125 (16), 4686-4687.

[182] Petrassi H. M.; Sharpless K. B., Kelly J. W., (2001), “The copper-mediated cross coupling of phenylboronic acids and N-hydroxyphthalimide at room temperature: Synthesis of aryloxyamines”, Organic Letters, 3 (1), 139-142.

[183] Scrosati B., (1992), “Conducting polymers: new frontiers and prospectives”, Materials Science and Engineering: B, 12 (4), 369-373.

[184] Wright W. M., Woodham G. W., (1989), “Conductive Polymers and Plastics” Conductive Polymers and Plastics, 119-174.

[185] Heeger A. J., (2001), “Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials” Angewandte Chemie International Edition, 40, 2591-2611.

[186] Fahlman M., Salaneck W. R.,(2002), “Surfaces and interfaces in polymer-based electronics”, Surface Science, 500 (1-3), 904-922.

[187] Okada T., Ogata T., Ueda M., (1996), “Synthesis and Characterization of Regiocontrolled Poly(2,5-di-n-butoxy-1,4-phenylene) by Oxovanadium-Catalyzed Oxidative Coupling Polymerization”, Macromolecules, 29 (24), 7645-7650.

[188] Toshima N., Hara S., (1995), “Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers”, Progress in Polymer Science, 20, 155-183.

[189] Jeffries-El M, McCullough R. D., (2007), “Regioregular Polythiophenes”, Handbook of Conducting Polymers, 3nd ed., Marcel Dekker, Inc., New York.

[190] Groenendaal L., Jonas F., Freitag D., Pielartzik H., Reynolds J. R., (2000), "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future", Advanced Materials.12, 481-494.

[191] Bello A., Giannetto M., Mori G., Seeber R., Terzi F., Zanardi C., (2007), "Optimization of the DPV potential waveform for determination of ascorbic acid on PEDOT-modified electrodes" Sensors and Actuators B: Chemical, 121, 430-435.

[192] Senthil S., Kumar S. S., Mathiyarasu J., Phani K. L. N., Yegnaraman V., (2006), "Simultaneous determination of dopamine and ascorbic acid on poly (3,4-ethylenedioxythiophene) modified glassy carbon electrode", Journal of Solid State Electrochemistry, 10 (11), 905-913.

[193] Allemand P. M., Khemani K. C., Koch A., Wudl F., Holczer K., Donovan S., Grüner G., Thompson J. D., (1991), "Organic Molecular Soft Ferromagnetism in a Fullerene C_{60}", Science 253 (5017), 301-302.

[194] Hebard A. F., Rosseinsky M. J., Haddon R. C., Murphy D.W., Glarum S. H., Palstra T. T. M., Ramirez A. P., Kortan A. R., (1991), "Superconductivity at 18 K in potassium-doped C_{60}", Nature, 350, 600-601.

[195] Xie Q., Perez-Cordero E., Echegoyen L., (1992), "Electrochemical detection of C_{60}^{6-} and $C_{70}^{6-:}$ Enhanced stability of fullerides in solution", Journal of the American Chemical Society, 114 (10), 3978-3980.

[196] Guldi D. M., Prato M., (2000), "Excited-State Properties of C60 Fullerene Derivatives", Accounts of Chemical Research, 33 (10), 695-703.

[197] Guldi D. M., Mart N., (2002), Fullerenes: From Synthesis to Optoelectronic Properties, Kluwer Acad. Publishers. Dordrech, The Netherlands.

[198] Jensen A. W., Wilson S. R., Schuster D. I., (1996), "Biological applications of fullerenes", Bioorganic & Medicinal Cemistry, 4 (6), 767-779.

[199] Cravino A., Sariciftci N. S., (2002), "Double-cable polymers for fullerene based organic optoelectronic applications", Journal of Materials Chemistry 12 (7), 1931-1943.

[200] Rouff R. S, (1991), "The bulk modulus of C_{60} molecules and crystals: a molecular mechanics approach", Applied Physics Letters, 59,1553-1555.

[201] Senthamizhan A., Celebioglu A., Bayir S, Gorur M., Doganci E., Yilmaz F., Uyar T., (2015), "Highly fluorescent pyrene-functional polystyrene copolymer nanofibers for enhanced sensing performance of TNT" ACS Applied Materials & Interfaces, 7 (38), 21038-21046.

[202] Gorur M., Yilmaz F., Kilic A., Demirci A., Ozdemir Y., Kosemen A., San S. E., (2010), "Synthesis, Characterization, Electrochromic Properties, and Electrochromic Device Application of a Novel Star Polymer Consisting of Thiophene End-Capped Poly(ε-Caprolactone) Arms Emanating from a

Hexafunctional Cyclotriphosphazene Core", Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 48, 3668-3682.

[203] Hawker C. J., (1994) "A Simple and Versatile Method for the Synthesis of C_{60} Copolymers", Macromolecules, 27 (17), 4836-4837.

[204] Godeau G., N'na J., Boutet K., Darmanin T., Guittard F., (2016), "Postfunctionalization of Azido or Alkyne Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Surfaces: Superhydrophobic and Parahydrophobic Surfaces" Macromolecular Chemistry and Physics 217 (4), 554-561.

ÖZGEÇMİŞ

Okan GÜNAYDIN, 1982'de Akçaabat/Trabzon'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Akçaabat'ta tamamladı. 2000 yılında kazandığı Kocaeli Üniversitesi Kimya Bölümü'nden 2004 yılında mezun oldu. 2005 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalında başladığı yüksek lisans eğitimini 2008 yılında bitirdi. Hemen ardından 2008 yılı şubat ayında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalında doktora eğitimine başladı. Başlıca çalışma alanları iletken polimerler, enzim immobilizasyonu ve nanofiberlerdir.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan SeçilmişYayınlar

Gunaydin O., Demir A., Demir G. E., Yücedağ İ., Çoşut B., (2017) "The Preparation of Transparent Organic Field Effect Transistor Using a Novel EDOT Functional Styrene Copolymer Insulator With a PEDOT:PSS Gate Electrode", Macromolecular Research, DOI 10.1007/s13233-018-6023-2.

Gunaydin O., Cosut B., (2016), Synthesis, Characterization, and electrospinning of nanofibers from 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) functional polystyrene via "click chemistry", 12th International Nanoscience and Nanotechnology Conference, NanoTR-12, Darıca-Kocaeli/Turkey.