

**ENERJİ HASATI VE BİYOMEDİKAL UYGULAMALAR  
İÇİN MANYETİK POLİMER KOMPOZİTLER**

**MAGNETIC POLYMER COMPOSITES FOR ENERGY  
HARVESTING AND BIOMEDICAL APPLICATIONS**

**MOHAMMADREZA POURGHAFARİ**

**PROF. DR. ŞADAN ÖZCAN**  
**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü

**YÜKSEK LİSANS** TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2020

## ÖZET

### ENERJİ HASATI VE BİYOMEDİKAL UYGULAMALAR İÇİN MANYETİK POLİMER KOMPOZİTLER

**Mohammadreza POURGHAFARI**

**Yüksek Lisans, Fizik Mühendisliği Bölümü**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Şadan ÖZCAN**

**Eylül 2020, 98 sayfa**

Piezoelektrik polimerler ailesinden polyvinylidene fluoride (PVDF) piezoelektrik ve ferroelektrik özelliğe sahip olmasının yanı sıra esnek, hafif ve biyouyumlu olduğu için enerji hasatı ve sensör gibi teknolojik uygulamalarda öne çıkan bir malzemedir. PVDF,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\epsilon$ ,  $\delta$  ve  $\gamma$  olmak üzere beş farklı yarı kristal faza sahiptir. En kararlı dolayısıyla kolay üretilen  $\alpha$  fazının kutupluluk özelliği yoktur, teknolojik uygulamaları sınırlıdır. Oysa  $\beta$  ve  $\gamma$  fazları kutupludur ve  $\beta$  fazı sahip olduğu en yüksek piezoelektrik özelliği nedeniyle enerji hasatı için ideal yapıdır. PVDF'nin kristal yapısı, üretim tekniğine bağlı olarak kontrol edilebilmektedir. İki kısımdan oluşan bu çalışmanın ilk kısmında, PVDF'nin kutuplu fazların oluşumuna (Elektro Aktif faz; EA faz) elektrodöndürme yöntemindeki pompalanma hızı, mesafe, çözücü ve dönme hızı gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Üretilen PVDF fiberlerin yapısal özellikleri X-ışını kırınımı (XRD), EA faz oranındaki değişimler Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve morfolojileri ise Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) görüntüleri ile belirlendi. Elektrodöndürmede kontrol edilen fiziksel parametreler optimize edilerek üretilen PVDF fiberlerde EA fazın oranının %80'den %97'ye kadar arttırılabildiği belirlendi. Farklı oranlarda EA faz içeren örneklerin

piezoelektrik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla  $d_{(1,2)}$  piezoelektrik yük katsayısının değişimi, çalışma kapsamında tasarlanan piezoelektrik katsayısı ölçüm düzeneği ile  $2,7\pm0,2 - 7,2\pm0,4$  [pC/N] olarak ölçüldü. Çalışmanın ikinci kısmında ise, üretilen PVDF fiberlerine  $10\pm2$  nm büyüklüğünde süperparamanyetik  $Fe_3O_4$  nanoparçacıklar eklenerek oluşturulan kompozit yapıların manyetik hipertemi tedavisindeki etkinliği, manyeto-ısı özellikler ölçülerek belirlendi. Bunun için ağırlıkça  $\%7,57\pm0,01$ ,  $\%12,51\pm0,01$  ve  $\%15,40\pm0,01$  (w/w) oranlarda ( $Fe_3O_4/(PVDF+ Fe_3O_4)$ ) üç farklı nanokompozit oluşturuldu. Örneklerin RF manyetik alan altında zamana bağlı sıcaklık değişimleri ölçümlerinden Özgül Soğurma Oranları (SAR) sırasıyla  $8,5\pm0,1$ ;  $8,4\pm0,1$  ve  $8,2\pm0,1$  W/g olarak hesaplandı.

**Anahtar kelimeler:** Piezoelektrik polimer, Polyvinylidene fluoride (PVDF), Elektrodöndürme, Piezoelektrik yük katsayısı, Manyetik nanoparçacık, Özgül Soğurma Oranı (SAR), Enerji hasatı, Hipertermi.

## **ABSTRACT**

# **MAGNETIC POLYMER COMPOSITES FOR ENERGY HARVESTING AND BIOMEDICAL APPLICATIONS**

**Mohammadreza POURGHAFARI**

**Master of Science, Department of Physics Engineering**

**Supervisor: Prof. Dr. Şadan ÖZCAN**

**September 2020, 98 pages**

Polyvinylidene fluoride (PVDF), which is a family of piezoelectric polymers, is a material that stands out in technologies such as energy harvesting and sensor applications because it is flexible, lightweight and biocompatible. The PVDF polymer has five different semicrystalline phases i.e.  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\epsilon$ ,  $\delta$  and  $\gamma$ . The most stable  $\alpha$ -phase is not polar,  $\beta$  and  $\gamma$  phases are polar,  $\beta$ -phase has the highest piezoelectric property. The structure of PVDF can be altered between phases depending on the production technique. In this study, electrospinning method was used to obtain PVDF in the form of a mixture of polar  $\beta$  and  $\gamma$  phases (Electro Active; EA). The structural properties of the produced PVDF fibers were determined by X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Differential Scanning Calorimeter (DSC) methods. In this study, changes in EA phase ratio versus electrospinning parameters such as pumping rate, distance, solvent and rotation speed were determined by FTIR analysis. It was determined that the ratio of EA phase in PVDF fibers could be increased from 80% to 97% by optimizing the physical parameters controlled in electrospinning. The morphologies of the PVDF fibers / films were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) images. In order to determine the piezoelectric properties of samples containing different ratios of EA phase, the piezoelectric coefficient measurement device was designed in our lab. The change of  $d_{(1,2)}$  piezoelectric constant was measured within the range of  $2.7\pm 0.2$  -  $7.2\pm 0.4$  [pC / N]. In the

second part of the study, the efficiency of composite structures formed by adding superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles of 10±2 nm in size to the PVDF fibers in hyperthermia treatment was determined by measuring magneto-thermal properties. For this, three different nanocomposites were created by 7.57±0.01 wt.%, 12.51±0.01 wt.% and 15.40 ±0.01 wt.% (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/(PVDF+ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)). Time-dependent temperature changes of the samples were measured in the presence of RF magnetic field and Specific Absorption Rates (SAR) of samples were calculated as 8.5±0.1, 8.4±0.1 and 8.2±0.1 W/g respectively.

**Key words:** Piezoelectric polymer, Polyvinylidene fluoride (PVDF), Electrospinning, Piezoelectric charge coefficient, Magnetic nanoparticle, Specific Absorption Rate (SAR), Energy harvesting, Hyperthermia.

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca beni yönlendiren, birikimlerini benimle paylaşan ve bana her zaman destek olan hocam Prof. Dr. Şadan Özcan'a,

Çalışmalarım esnasında her zaman yanımda olan ve tavsiyelerde bulunan, değerli hocalarım Dr. Öğr. Üyesi M. Burak Kaynar ve Dr. Öğr. Üyesi Telem Şimşek'e,

Tüm desteklerinden ve paylaştığı bilgilerden dolayı Dr. Öğr. Üyesi Cengiz Uzun ve Öğr. Gör. Davut Aksüt'e (Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü),

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıkların temini konusunda yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Fatih Şentürk'e (Gazi Üniversitesi-Biyofizik),

Deneylerin elektronik kesimlerine katkılarından dolayı Öğr.Gör. Yavuz Ünal ve Y. Müh. Levent Öztürk'e,

Tüm bu süreçte bana yardımcı olan ve tavsiyelerde bulunan kıymetli arkadaşım Arş. Gör. Seçil Söyleriz'e,

Tez boyunca bilgilerini ve motivasyonunu eksik etmeyen Prof. Dr. Abdullah Ceylan'a ve tüm SNTG laboratuvarı üyelerine,

Tüm desteklerinden ve öğretici tartışmalarından dolayı tez izleme komitesi üyeleri Doç. Dr. Mehmet Bahat'a ve Doç. Dr. Efe Eseller'e,

Hayatım boyunca beni destekleyen, her zaman yanımda olduklarını gösteren aileme, Baran Pourghaffari ve Bahar Pourghaffari'ye

çok teşekkür ederim...

# İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	III
TEŞEKKÜR.....	V
İÇİNDEKİLER.....	VI
ÇİZELGELER.....	VIII
ŞEKİLLER.....	IX
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XIV
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİLER.....	5
2.1. Dielektrik Malzemeler.....	5
2.2. Piezoelektrik Özellik.....	6
2.2.1. Piezoelektrik Katsayısı.....	8
2.3. Pyroelektrik Özellik.....	11
2.4. Ferroelektrik Özellik.....	12
2.5. PVDF Polimerleri.....	13
2.6. PVDF'nin Fazlarının Belirlenmesinde Kullanılan Karakterizasyon Teknikleri..	17
2.6.1. X-Işını Kırınımı (XRD).....	18
2.6.2. Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	19
2.6.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	22
2.7. Elektrodöndürme Yöntemi.....	22
2.8. Manyetik Hipertermi.....	25
3. DENEYSEL.....	27
3.1. Karakterizasyon Teknikleri.....	27
3.1.1. X-Işını Kırınımı (XRD).....	27
3.1.2. Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	28
3.1.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	31
3.1.4. Taramalı Eletron Mikroskobu (SEM).....	32
3.1.5. Piezoelektrik Yük Sabitinin ( $d_{ij}$ ) Karakterizasyonu.....	33

3.1.6. Manyeto-Isıl Karakterizasyonlar .....	36
3.1.6.1. Özgül Soğurma Oranı .....	37
3.2. Elektrodöndürme Cihazının Tasarlanması .....	38
3.3. Örnek Hazırlama .....	39
3.4. DENEYSEL SONUÇLAR .....	49
3.4.1. X-ışını Kırınımı (XRD) Sonuçları.....	49
3.4.2. Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Sonuçları.....	50
3.4.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) .....	68
3.4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları .....	70
3.4.6. Süperparamanyetik Nanoparçacık Gömülü PVDF Fiberlerin Özgül Soğurma Ölçümleri.....	81
4.SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	84
5.KAYNAKLAR .....	91
ÖZGEÇMİŞ .....	99



## ÇİZELGELER

Çizelge 2.1.	PVDF'nin bazı özellikleri.....	17
Çizelge 2.2.	PVDF'nin fazlarının kırınım açıları ve kristal düzlemleri.....	19
Çizelge 2.3.	$\alpha$ , $\beta$ ve $\gamma$ -PVDF karakteristik FTIR soğurma bantları.....	19
Çizelge 3.1.	Seri 1 için değişken ve sabit parametreler.....	42
Çizelge 3.2.	Seri 2 için değişken ve sabit parametreler.....	42
Çizelge 3.3.	Seri 3 için değişken ve sabit parametreler.....	43
Çizelge 3.4.	Seri 4 için değişken ve sabit parametreler.....	43
Çizelge 3.5.	Seri 5 için değişken ve sabit parametreler.....	44
Çizelge 3.6.	Seri 6 için değişken ve sabit parametreler.....	45
Çizelge 3.7.	Seri 7 için değişken ve sabit parametreler.....	45
Çizelge 3.8.	Seri 8 için değişken ve sabit parametreler.....	46
Çizelge 3.9.	Seri 9 için değişken ve sabit parametreler.....	47
Çizelge 3.10.	Seri 1-9 arası örnek listesi.....	48
Çizelge 3.11.	Örneklerin % elektroaktif (EA) faz oranlarının, $\Delta H_m$ erime entalpilerinin ve hesaplanan $\chi_c$ kristal yüzdelerinin bilgileri.....	69
Çizelge 3.12.	DMF dağılım ortamında SAR ölçümü için kullanılan veriler.....	82
Çizelge 3.13.	PVDF dağılım ortamında SAR ölçümü için kullanılan veriler.....	83
Çizelge 4.1.	EA faz oranı %85 ve %96 olan örnekler için 3 farklı statik kuvvete karşı hesaplanmış $d_{(1,2)}$ değerleri.....	88

## ŞEKİLLER

Şekil 2.1.	Dielektrik malzemelerin sınıflandırılması.....	6
Şekil 2.2.	(a) Kutuplanmamış malzeme, (b) Direkt piezoelektrik etki, (c) Ters piezoelektrik etki: kutuplama yönüne zıt uygulanan potansiyel fark ile malzemede meydana gelen kısalma, (d) Ters piezoelektrik etki: kutuplama yönüyle aynı uygulanan potansiyel fark ile malzemede meydana gelen uzama.....	7
Şekil 2.3.	(a) Dielektrik dolgulu paralel plaka kapasitörün şematik gösterimi, (b) Dış elektrik alan etkisinde dielektrik malzemede meydana gelen yüzeysel yük mekanizmasının şeması. ....	8
Şekil 2.4.	Piezoelektrik malzemeler için eksen notasyonları.....	10
Şekil 2.5.	(a) $d_{32}$ bağlanma modu, (b) $d_{33}$ bağlanma modu.....	11
Şekil 2.6.	(a) $180^\circ$ açılı, (b) $90^\circ$ açılı domain duvarları. ....	12
Şekil 2.7.	Elektrik alan-kutuplanma histerisis eğrisi. ....	13
Şekil 2.8.	Polyvinylidene fluoride (PVDF). ....	14
Şekil 2.9.	(a) Elektrik dipolün gösterimi, (b) C-F kovalent bağı.....	14
Şekil 2.10.	PVDF- $\alpha$ , $\beta$ ve $\gamma$ fazlarına ait tekrarlanan grupların konformasyonunun şematik gösterimi.....	15
Şekil 2.11.	(a): Eksi yüzeysel yük yoğunluğuna sahip olan bir nanoparçacık (2) ile PVDF'nin kısmi artı yük bölgesi (1) arasındaki elektriksel etkileşme, (b): Artı yüzeysel yük yoğunluğuna sahip olan bir nanoparçacık (2) ile PVDF'nin kısmi eksi yük bölgesi (1) arasındaki elektriksel etkileşme, (c): Artı yüzeysel yük yoğunluğuna sahip olan Gümüş (Au) nanoparçacık ile PVDF'nin kısmi eksi yük bölgesi arasındaki elektriksel etkileşmesi.....	16
Şekil 2.12.	PVDF'in ana fazlarının XRD kırınım deseni ( $K_{a1}=1,54 \text{ \AA}$ ).....	18
Şekil 2.13.	(a) PVDF fiber örneğin FTIR spektrumu, (b) 762 bandının ve 840 bandının teğeti, (c) 1234 bandının ve 1279 bandının teğeti. ....	21
Şekil 2.14.	Elektrodödürme yönteminin şematik gösterimi. ....	23

Şekil 2.15.	Silindirik toplayıcıya sahip elektrodöndürme sisteminin şematik gösterimi. .....	24
Şekil 2.16.	PVDF/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> kompozit yapısı.....	26
Şekil 3.1.	Bragg yasasının şematik gösterimi.....	27
Şekil 3.2.	Rigaku D-Max/B X-Işını Kırınımı cihazı.....	28
Şekil 3.3.	Gelen dalga boyuna bağlı olarak bazı uyarma türleri.....	29
Şekil 3.4.	(a) Düzlem içi gerilme hareketleri, (b) Düzlem içi eğilme hareketleri, (c) Düzlem dışı eğilme hareketleri.....	29
Şekil 3.5.	FTIR sistem şeması. ....	30
Şekil 3.6.	Çeşitli molekül örnekleri içeren FTIR spektrumu.....	31
Şekil 3.7.	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazı.....	32
Şekil 3.8.	Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	32
Şekil 3.9.	(a) dij ölçüm düzeneğın fotoğrafı, (b) Düzeneğın üstten görünümü, (c) Paralel kapasitör, yük hücresi, örnek, (d) Ayar vidası ve kuvvet uygulama kolu. ....	34
Şekil 3.10.	dij ölçümü için kullanılan örneklerin hazırlanması. (a) Örnek hazırlamak için kullanılan yapışkan bant, iletken bant ve PVDF fiber/film örnekler, (b) PVDF film/fiber iki iletken bant arasına sıkıştırıldı, (c) PVDF ve iletken bantlar yapışkan bant arasına sıkıştırdıktan sonra pleksiglas parça örnek üzerine yerleştirildi. ....	34
Şekil 3.11.	Elektrodöndürme yöntemi esnasında üretilen fiberlerin kutuplanması....	35
Şekil 3.12.	dij ölçüm düzeneğında örneklerin üzerindeki zor (kuvvet/alan) ve zorlamannın (potansiyel fark) doğrultu bilgileri.....	35
Şekil 3.13.	SAR ölçümü için kullanılan deney düzeneğı. (a) Ambrell Easy Heat L1 indüksiyon ısıtma sistemi, (b) Sistemin RF sinyal üretici ünitesi, (c) Sistemin bobin ünitesi, (d) Neopix fiber optik sıcaklık algılayıcı. ....	36
Şekil 3.14.	(a) Elektrodöndürme sistemi, (b) Dönebilen silindirik toplayıcı.....	38
Şekil 3.15.	Örnek tutucu. (a) Alüminyum folyo silindirik toplayıcı üzerine yerleştirildi, (b) Hareketli yalıtkan örtü yardımıyla alüminyum folyo bir taraftan sabitlendi, (c) İkinci hareketli örtü ile toplayıcının alanı istenilen büyüklükte ayarlandı.....	39
Şekil 3.16.	(a) PVDF tozu ve (b) Elde edilen PVDF+DMF çözeltisi, arka planda ise DMF ve PVDF tozun kapları.....	40

Şekil 3.17. Ağırlıkça (1) %7,57, (2) %12,51 ve (3) %15,40±0,01 (w/w) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /(PVDF+ Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) kompozitleri elde etmek için hazırlanan çözeltiler.....	41
Şekil 3.18. Toz ( $\alpha$ fazı baskın) ve fiber (EA fazı baskın) PVDF örneklerin XRD deseni. .....	50
Şekil 3.19. Seri 1 için şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki uzaklığa (L,cm) bağlı olarak FTIR spektrumu.....	51
Şekil 3.20. Seri 1 için şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki uzaklığa bağlı olarak elektroaktif faz oranındaki değişim (çizgiler göz takibi için eklenmiştir). 52	
Şekil 3.21. Seri 2 için şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki uzaklığa (L) bağlı olarak FTIR spektrumu.....	53
Şekil 3.22. Seri 2 için şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki uzaklığa bağlı olarak elektroaktif faz oranındaki değişim. ....	54
Şekil 3.23. Seri 3 için şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki uzaklığa (L) bağlı olarak FTIR spektrumu.....	55
Şekil 3.24. Seri 3 için şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki uzaklığa bağlı olarak elektroaktif faz oranındaki değişim. ....	55
Şekil 3.25. Seri 4 için şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki uzaklığa (L) bağlı olarak FTIR spektrumu.....	57
Şekil 3.26. Seri 4 için şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki uzaklığa bağlı olarak elektroaktif faz oranındaki değişim. ....	58
Şekil 3.27. Seri 5 için şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki uzaklığa (L) bağlı olarak FTIR spektrumu.....	59
Şekil 3.28. Seri 5 için şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki uzaklığa bağlı olarak elektroaktif faz oranındaki değişim. ....	60
Şekil 3.29. Seri 6 için şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki uzaklığa (L) bağlı olarak FTIR spektrumu.....	61
Şekil 3.30. Seri 6 için şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki uzaklığa bağlı olarak elektroaktif faz oranındaki değişim. ....	62
Şekil 3.31. Seri 7 için şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki uzaklığa (L) bağlı olarak FTIR spektrumu.....	63
Şekil 3.32. Seri 7 için şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki uzaklığa bağlı olarak elektroaktif faz oranındaki değişim. ....	64
Şekil 3.33. Seri 8 için şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki uzaklığa (L) bağlı olarak FTIR spektrumu.....	65

Şekil 3.34.	Seri 8 için şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki uzaklığa bağlı olarak elektroaktif faz oranındaki değişim.....	66
Şekil 3.35.	Silindirik toplayıcının dönme hızına (D) bağlı olarak FTIR spektrumu.	67
Şekil 3.36.	Seri 7 için silindirik toplayıcının dönme hızına (D) bağlı olarak F(EA)'nın değişimi. ....	68
Şekil 3.37.	(a) PVDF toz ve (b) PVDF fiber (DMF/Aseton R0.03 D1000 L12) için DSC ölçümleri.....	69
Şekil 3.39.	DMF/Aseton R0.04 D1000 L8 örneğin (a) fotoğrafı, (b) ortasının, (c) kenarının, (d) kenarının odaklanmış SEM görüntüsü. ....	71
Şekil 3.40.	DMF/Aseton R0.04 D1000 L10 örneğin (a) fotoğrafı, (b) ortasının, (c) kenarının, (d) kenarının odaklanmış SEM görüntüsü. ....	72
Şekil 3.41.	DMF/Aseton R0.04 D1000 L12 örneğin (a) fotoğrafı, (b) ortasının, (c) kenarının, (d) kenarının odaklanmış SEM görüntüsü. ....	73
Şekil 3.42.	DMF/Aseton R0.04 D1000 L14 örneğin (a) fotoğrafı, (b) ortasının, (c) kenarının, (d) kenarının odaklanmış SEM görüntüsü. ....	74
Şekil 3.43.	DMF/Aseton R0.04 D1000 L16 örneğin (a) fotoğrafı, (b) ortasının, (c) kenarının, (d) kenarının odaklanmış SEM görüntüsü. ....	75
Şekil 3.44.	DMF/Aseton R0.04 L16 (a) D600, (b) D1000, (c) D1200 örneklerinin SEM görüntüleri. ....	76
Şekil 3.45.	DMF/Aseton R0.04 D1000 (a) L6, (b) L8, (c) L10, (d) L12, (e) L14, (f) L16 örneklerin ortasından alınan SEM görüntüleri. ....	77
Şekil 3.46.	Elektroaktif faz oranı %85 olan örnek için, zamana karşı paralel kapasitörün üzerinde meydana gelen potansiyel fark grafikleri. (a) Statik kuvvet 5N olduğunda, (b) statik kuvvet 10N olduğunda, (c) statik kuvvet 15N olduğunda. ....	78
Şekil 3.47.	Elektroaktif faz oranı %96 olan örnek için, zamana karşı paralel kapasitörün üzerinde meydana gelen potansiyel fark grafikleri. (a) Statik kuvvet 5N olduğunda, (b) statik kuvvet 10N olduğunda, (c) statik kuvvet 15N olduğunda. ....	79
Şekil 3.48.	EA faz oranları %85 ve %96 olan örnekler için 5N, 10N, 15N kuvvetlerine karşı $d_{(1,2)}$ değişim grafiği. ....	80
Şekil 3.49.	Ağırlıkça (a) % 7,57, (b) % 12,51, (c) % 15,40 (w/w) olan PVDF/(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +PVDF) örnekleri. ....	81

Şekil 3.50.	SAR ölçümü için DMF dağılım ortamında zamana bağlı sıcaklık grafiği. .....	82
Şekil 3.51.	SAR ölçümü için PVDF dağılım ortamında zamana bağlı sıcaklık grafiği. .....	83
Şekil 4.1.	EA fazın şırınga ucu-toplayıcı arasındaki uzaklık ve şırınga popamlama hızına bağlı (a) topolojik, (b) grafik olarak değişimi (Seri 1-4 için).....	86
Şekil 4.2.	EA fazın şırınga ucu-toplayıcı arasındaki uzaklık ve şırınga popamlama hızına bağlı (a) topolojik, (b) grafik olarak değişimi (Seri 5-8 için).....	87
Şekil 4.3.	(a) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /DMF ve Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PVDF örneklerin SAR değerleri, (b) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , örnek 2 (%7,57 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PVDF) ve örnek 3 (%12,51 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PVDF) için manyetik alan-manyetizasyon eğrisi. ....	90

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

$\epsilon_0$	Serbest uzayın elektrik geçirgenliği
$\epsilon$	Malzemenin elektrik geçirgenliği
$\epsilon_r$	Malzemenin bağıl elektrik geçirgenliği veya dielektrik sabiti
$\chi_e$	Ortamin elektrik alınganlığı
D	Elektriksel yer değiştirme
$T_c$	Curie sıcaklığı
$E_c$	Zorlayıcı alan
$P_s$	Maksimum doyum kutuplanması
$P_r$	Artık kutuplanma
$\chi_c$	Kristalite yüzdesi
$\Delta H_m$	Erime entalpisi
$m_s$	Kütle kapasitesi
$C_s$	Isı kapasitesi
$d_{ij}$	Piezoelektrik yük katsayısı
$K^2$	Elektromekanik çiftlenme faktörü

### Kısaltmalar

XRD	X-ışını Kırınımı
FTIR	Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SAR	Özgül Soğurma Oranı
LB	Langmuir–Blodgett
PVDF	Polyvinylidene fluoride
TŞU	Toplayıcı ile Şırınga ucu arasındaki Uzaklık
%F(EA)	Elektroaktif faz oranı
wt.%	Ağırlıkça yüzdenin ingilizce kısaltma

# 1. GİRİŞ

Günümüzde enerji, hem sosyal hem de ekonomik anlamda insan hayatını etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Dünyada nüfusla birlikte enerji tüketim hızının artması enerjiye olan talep her geçen gün daha da artmaktadır. Söz konusu artış özellikle kömür, doğal gaz ve petrol gibi fosil kökenli yakıtların sınırlı olan rezervlerinin azalmasına, kullanımı ise küresel ısınmaya neden olmaktadır. Bu nedenle son yıllarda bilim insanlarının alternatif enerji kaynaklarına ve uygulamalarına yönelik araştırmaları hız kazanmıştır. Alternatif enerji kaynaklarının ilk sıralarında güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, jeotermal enerji, biyokütle gelirken son yıllarda ortamda bulunan enerjinin, hasat edilmesi yeni nesil enerji kaynağı olarak öne çıkmaktadır. Ancak fosil temelli ve yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerji miktarı düşünüldüğünde, enerji hasatı küçük ölçekte olmasına rağmen, gelişen mobil ve küçük ölçekli aygıtların enerji ihtiyacını karşılayabilecek büyüklüktedir. Ortamda bulunan farklı enerji kaynaklarından enerji hasat edebilmek için enerji dönüştürücü sistemler ve aygıtlar gerekmektedir. Piezoelektrik malzemeler, günümüzde farklı kinetik enerji kaynaklarından enerji hasatında yaygın biçimde kullanılmaktadır. Örneğin günümüzde yaygın olarak rüzgar enerjisinden, binaların titreşim hareketlerinden, araçların hareketlerinden ve hatta kalp atışı titreşimleri, giyilebilir tekstil ürünleri, bileklikler, dizlikler gibi çeşitli vücut titreşimlerinden enerji hasat edilebilmektedir [1-7]. Piezoelektrik malzemeler, enerji hasatının yanı sıra piezoelektrik tabanlı sensör aygıtlarında da sıklıkla kullanılmaktadır.

Piezoelektrik malzemeler organik, perovskit, polimer ve doğal malzemeler olmak üzere farklı gruplara ayrılmaktadır. Organik piezoelektrik malzemelere DNA, protein ve kemik örnek olarak verilebilir. Kurşun Zirkonyum Titanat (PZT) ve Baryum Titanat ( $BaTiO_3$ ) ise günümüzde kullanılan başlıca perovskit yapılarıdır [1]. Tez kapsamında çalışılan Polyvinylidene fluoride (PVDF) ve türevleri P(VDF-TrFE) ise polimer türü piezoelektrik malzemeler olup seramiklerin aksine esnek ve kolaylıkla şekillenebilme özelliğine sahip olduğundan birkaç atom kalınlığında ince film [2], nanotüp [3] ve lif olmak üzere birçok farklı formlarda üretilebilmektedir. Özellikle lifler, esnek olmaları nedeniyle yeni nesil akıllı tekstil uygulamaları için öne çıkan yapılarıdır [4]. Lifli yapıların esnek ve küçük boyutlu olması, minyatür sensörler olarak giysilerde ve farklı tekstil ürünlerinde kullanımlarını mümkün kılmaktadır [1]. Sağlık sektöründe kullanılacak ürünlerin biyouyumlu olması zorunludur. Fakat,  $BaTiO_3$  ve kuvarz gibi seramik piezoelektrik malzemeler biyouyumlu



olmalarına rağmen, vücut dinamiğine uyumlu olacak şekilde esnek değildirler. PVDF ve türevleri ise esnek olmalarının yanı sıra hafif ve biyouyumlu olduğundan bu ihtiyaçları karşılayacak iyi bir seçenektirler [1]. Ayrıca PVDF tabanlı sensörler, nefes oranı [5], nabız ve aort damarın kan basıncı, kalp atış [6] algılayıcıları gibi uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır.

PVDF ve türevleri P(VDF-TrFE) piezoelektrik özellik gösterdiğinden, nanojeneratör olarak doğrudan vücuttaki titreşim hareketlerini elektrik enerjisine dönüştürülerek hasat edilebilir. Bu durumda verimlilik PVDF'nin piezoelektrik özellikleriyle doğru orantılıdır. Bu nedenle PVDF'nin yapısal özelliklerinin belirlenmesi ve kontrol edilmesi enerji hasadı uygulamaları için oldukça önemlidir. PVDF  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  ve  $\epsilon$  olmak üzere beş farklı yarı-kristal yapıya sahiptir. Bu fazlar arasında  $\alpha$  ve  $\epsilon$  fazları elektroaktif (EA) değildir ve piezoelektrik özellik göstermez.  $\beta$  ve  $\gamma$  fazları ise yüksek EA özelliğe sahip olduğundan iyi piezoelektrik özellik gösterirler ve enerji hasadı uygulamaları için uygundur [7, 8] EA faz, üretim tekniklerine göre farklı koşullarda elde edilebilir. Literatürde mekanik germe, yüksek basınç [9], dış elektrik alan [19-21], Langmuir-Blodgett (LB), çevirme-kaplama, elektrodöndürme gibi yöntemler EA fazın elde edilmesinde sıklıkla kullanılan yöntemlerdir [10]. Literatürdeki farklı çalışmalarda, değişen oranlarda EA fazı elde edilmiştir. Salimi ve ark. mekanik germe yöntemini kullanarak germe oranı 5 ve deney sıcaklığı 80°C koşullarında ürettikleri PVDF'de, % 74'lük  $\beta$  fazı elde ederken [11], Hattori ve ark. ise PVDF-  $\alpha$  fazına yüksek basınç (200MPa-700MPa) uygulayarak %85 oranında  $\beta$  fazına ulaşmışlardır [9]. Bir başka çalışmada ise 2 GV/m elektrik alan altında  $\beta$  faz oranını yaklaşık olarak %83 olarak ölçülmüştür [12], Shaik ve ark. ise çevirme-kaplama yöntemini kullanarak farklı çevirme ve soğutma hızlarında en yüksek  $\beta$  faz oranını %87 olarak bulmuştur [13]. Literatürde rapor edilen en yüksek faz oranı ise Zhu ve ark.'nın LB yöntemi ile ürettikleri PVDF nanofilm yapılarında elde edilen %95'lik  $\beta$  faz oranıdır [2]. Sonuçlardan da görülebileceği gibi, EA faz oranını etkileyen temel fiziksel nicelikler elektrik alan ya da mekanik germe/sıkıştırma. Dolayısıyla, bu tez çalışmasında örnek üretimi için elektrodöndürme yönteminin tercih edilmesinin nedeni, iki fiziksel niceliğin de kontrol edilebilmesidir [14, 15].

Elektrodöndürme yöntemi ile üretilen PVDF fiberlerin EA faz oranını kontrol eden birçok parametre vardır. Bunlardan en önemlileri, toplayıcı ve şırınga iğnesi arasına uygulanan potansiyel fark, toplayıcı ve şırınga iğnesi arasındaki uzaklık, toplayıcının dönme frekansı, şırınga iğnesinin çapı, çözeltilin pompalanma hızı, çözeltilin viskozitesi, çözücünün buhar basıncı ve ortamın sıcaklığıdır. Literatürde bu parametrelerin EA faz oranına etkileri farklı

gruplar tarafından genellikle **bağımsız değişkenler** olarak ele alıp incelenmiştir. Örneğin, Gee ve ark. en etkin şırınga pompalanma hızını 0,8 mL/saat olarak sabitleyerek, elde edilen EA faz oranının toplayıcı ile şırınga ucu arasındaki uzaklık (TŞU) ile doğru orantılı bir şekilde arttığını belirlemiş ve en iyi TŞU değerini 16 cm olarak raporlamıştır. Gee ve ark. bu sonucu fiberlerin üzerindeki mekanik çekme, fiberlerin havada kalma ve kuruma niceliklerine bağlı olduğunu belirlemişlerdir [16]. Zheng ve ark. ise benzer bir çalışmada şırınga pompalanma hızını 0,075 mL/dk'dan 0,005 mL/dk değerine azalttıklarında, PVDF-EA fazının arttığını ve ayrıca, uzaklık artarken PVDF-EA fazında azalmalar olduğundan, TŞU ile EA faz miktarı arasında ters orantılı bir ilişki olduğunu belirlemişlerdir [17]. Örnek olarak verilen iki çalışmadan ilkinde TŞU'nun EA faz oranına etkisi doğru orantılı olarak, diğerinde ise ters orantılı olarak belirlenirken en yüksek EA faz oranını elde edildiği pompalanma hızlarında büyük bir fark bulunmaktadır.

Üretilen PVDF fiberlerin piezoelektrik özelliğinin belirlenmesi için piezoelektrik sabitlerinin ölçülmesi gereklidir. Bir piezo polimerin piezoelektrik katsayısı, örneğin elektroaktif faz oranı (%EA) ve ölçüm yapılan statik kuvvet değerine bağlıdır [18]. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde bu fiziksel niceliklerin bir bütün olarak irdelenmemesi, benzer malzemeler için farklı piezoelektrik katsayılarının rapor edilmesine neden olmuştur. Örneğin He ve Yao, 1 µm kalınlığında PVDF ince film örneklerde  $d_{33}$  piezoelektrik sabitini 18 pC/N olarak tayin etmiştir [19]. Ancak bu ölçümlerde uygulanan statik kuvvet hakkında herhangi bir bilgi verilmemiştir. Mohammadi ve ark. ise PVDF ince film örneklerinde elektroaktif faz oranlarına karşı  $d_{33}$  piezoelektrik sabitin değişimini incelemiş ve % 43 ile % 86 elektroaktif faz oranı içeren örnekler için  $d_{33}$  değerini 0-33 pC/N olarak raporlamışlardır [20]. PVDF özellikle enerji hasadı uygulamaları için yüksek potansiyel vaat etse de literatürde elektrodöndürme yöntemi ile elde edilen fiberlerin piezoelektrik sabitleri ile ilgili detaylı bir çalışma bulunmamaktadır.

PVDF fiberlerin enerji hasadı dışında, katkılı PVDFlerin, manyetik hipertermi gibi sağlık alanında umut vaat eden uygulamaları bulunmaktadır. Kanser tedavisinde ısı enerjisinin kullanımı M.Ö. 1900'lere dayanır [21]. Hipertermi yöntemi genelde radyoterapi ve kemoterapiye yardımcı bir yöntem olarak tümör bölgesindeki sıcaklığın artırılarak bu hücrelerin radyoterapi ve kemoterapiye daha duyarlı hale getirilmesidir [22]. Yüksek sıcaklıklar, doğrudan tümörlerin küçülmesinde ve yok olmasında da rol oynasa da ısı enerjisini başka dokulara zarar vermeden hedefe ulaştırmak pek kolay değildir. Hipertermi tedavisi uygulanan alana göre tüm vücut veya bölgesel hipertermi olarak ikiye ayrılmaktadır. Tüm vücut hipertermi yönteminde vücudun tümü sıcaklık artışına maruz bırakılırken sağlıklı

dokulara zarar vermemek için sıcaklık artışı genelde 40°C ya da 41°C'yi aşmamalıdır. Tüm vücut hipertermisi, kemoterapi ve radyoterapiye yardımcı yöntem olarak kullanılmaktadır. Bölgesel hipertermi yönteminde ise yalnızca sağlıklı doku sıcaklık artışına maruz kaldığından 45 °C'ye kadar sıcaklığın artırılabilmesi mümkündür [22]. Bu nedenle bölgesel hipertermi doğrudan tedavi olarak da kullanılmaktadır [23]. Hipertermi ile kanser tedavisinde sıcaklığın artırılması amacıyla genellikle lazer, ultrasonik, mikrodalga gibi pek çok kaynak kullanılmaktadır. Son yıllarda ise hipertemi tedavisi için çok daha etkin bir yöntem olarak manyetik nanoparçacıkların ısı üretme mekanizmaları kullanılmaktadır [24]. Ancak nanoparçacık tabanlı bu tedavilerde tümörün bulunduğu bölgeye nanoparçacıkların taşınması önemli bir sorundur. Ayrıca tedavi sonlandığında vücuttan nanoparçacıkların çıkarılmaları da aşılması gereken diğer bir zorluktur. Bu nedenle nanoparçacıkların vücuda doğrudan verilmesi yerine PVDF fiberlerin içine gömülerek ilgili yere cerrahi yöntemler ile yerleştirilmeleri çok daha kontrollüdür. Bu şekilde tedavi sonlandığında manyetik nanoparçacıklar yine aynı cerrahi işlemle vücuttan çıkarılabilir. Bu bağlamda tez çalışması kapsamında, süperparamanyetik nanoparçacıklar PVDF fiberlerin içine gömülerek bez şeklinde üretilmiştir. Manyetik nanoparçacık hipertermi yönteminde değişken manyetik alan altında manyetik nanoparçacıklar tarafından soğurulan enerji ısı enerjisine dönüşür ve enerjinin dönüşüm verimi “Özgül Soğurma Oranı (SAR)” ile ilişkilidir [25].

Bu çalışmada, elektrodöndürme yöntemindeki bağımlı ve bağımsız değişkenler sistematik olarak değiştirilerek en yüksek EA faz oranına sahip PVDF fiberlerin üretim koşulları belirlenmiştir. Bu çalışmada üretilen fiberlerin yapısal özellikleri irdelenerek **fiberlerin geometrik yapısına uygun olan piezoelektrik yük katsayısı  $d_{(1,2)}$**  tanımlandı. Böylece  $d_{ij}$  sabitine statik kuvvetin ve EA faz oranının etkisi irdelendi. Çalışmanın son kısmında ise PVDF'nin potansiyel uygulamalarından biri olan hipertermi için farklı oranlarda süperparamagnetik  $Fe_3O_4$  nanoparçacık katkılı fiberlerin SAR değerleri belirlendi.

## 2. KURAMSAL BİLGİLER

Bu başlık kapsamında tezde kullanılan kavramlarla ilgili gerekli temel bilgiler verilecektir. İlk alt başlıkta kısaca dielektrik malzemeler hakkında bilgi verilirken, sonraki başlıkta piezo elektrik ve özellikleri ile bilgilere değinilecektir. Devamında ise PVDF'ye ait temel özellikler ve istenilen amaca uygun literatürde faz oranının belirlenmesinde kullanılan yöntemler anlatılacaktır. Tezin okuyucular tarafından daha iyi anlaşılması için PVDF liflerin üretiminde kullanılan elektrodöndürme yöntemi ve manyetik hipertermi ile bölüm bitirilecektir.

### 2.1. Dielektrik Malzemeler

Dielektrik (yalıtkan) malzemelerde elektrik akımı taşıyabilmek için yeterli serbest elektronlar yoktur bu nedenle elektriksel olarak yalıtkandır. Dielektrik malzemeler elektriği iletmemelerine rağmen elektrik alandan etkilenirler. Dielektrik malzeme dış bir elektrik alana konulduğunda malzemedeki elektriksel kutuplanma meydana gelir ve bu kutuplanmanın sonucunda yüzeylerinde yük birikmesi oluşur. Bu malzemeler uygulanan elektrik alan, sıcaklık ve basınca verdikleri tepkiye göre piezoelektrik, pyroelektrik ve ferroelektrik olarak sınıflandırılırlar (Şekil 2.1). Şekil 2.1'de görüldüğü gibi dielektrik malzemeler en genel anlamda amorf ve 32 kristal sınıflara ayrılmaktadır. 32 kristal yapının 11'i simetri merkezi, 21 tanesi ise simetri merkezi olmayan gruba aittir [26]. Simetri merkezi olan kristaller dış etkenlere (basınç değişimi, sıcaklık değişimi gibi) maruz kaldığında malzemedeki yük ayrışması meydana gelir ama eksi ve artı yük merkezleri çakışık olduğundan dolayı net bir kutuplanma meydana gelmez dolayısıyla 11 simetri merkezi olan sınıf piezoelektrik özelliği göstermezler [27]. 21 simetri merkezi sınıfından 20 tanesi piezoelektrik özellik gösterirken, piezoelektrik olanların 10 tanesi ise aynı zamanda pyroelektrik özellik gösterir. Pyroelektrik malzemelerde sıcaklık değişimi nedeniyle kutuplanma meydana gelmektedir. Pyroelektrik malzemelerin bir alt grubu olan ferroelektrik malzemeler ise dış bir elektrik alanının olmadığı durumlarda bile kendiliğinden kutuplanmaya sahiptirler [28]. Ferroelektrik malzemelere örnek olarak BaTiO<sub>3</sub> (Baryum Titanat) ve PVDF (Polyvinylidene fluoride) verilebilir [29]. Başka bir deyişle her piezoelektrik malzeme bir dielektrik malzemedir ama her dielektrik malzeme bir piezoelektrik malzeme değildir. Aynı şekilde bir pyroelektrik malzeme aynı zamanda bir piezoelektrik malzemedir. Ama her piezoelektrik malzeme aynı zamanda pyroelektrik özelliği göstermez. Bu benzerlik ferroelektrik malzemeler için de geçerlidir. Ferroelektrik malzemeler dielektrik malzemelerin en alt sınıfında yer aldığından dolayı hem sıcaklık hem de basınç değişimlerinden etkilenirken aynı zamanda kendiliğinden doğal

kutuplanma gösterirler. Bu özellikler sayesinde ferroelektrik malzemeler sensör aygıtlarda, aktüatörlerde, dönüştürücülerde, sağlık görüntüleme sistemlerde ve enerji hasatı uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır [30].

<b>Dielektrik Malzemeler</b>					
<b>32 Kristal Sınıfları</b>				<b>11 Simetri Merkezi</b>	<b>Amorf</b>
<b>21 Simetri Merkezi Olmayan</b>					
<b>20 Sınıf Piezoelektrik</b>			<b>Piezoelektrik Olmayan</b>		
<b>10 Sınıf Pyroelektrik</b>		<b>Pyroelektrik Olmayan</b>			
<b>Ferroelektrik</b>	<b>Ferroelektrik Olmayan</b>	<b>Örnek olarak: Kuvartz</b>			
<b>Örnek olarak: BaTiO<sub>3</sub>, PVDF, PbTiO<sub>3</sub></b>	<b>Örnek olarak: Turmalin</b>				

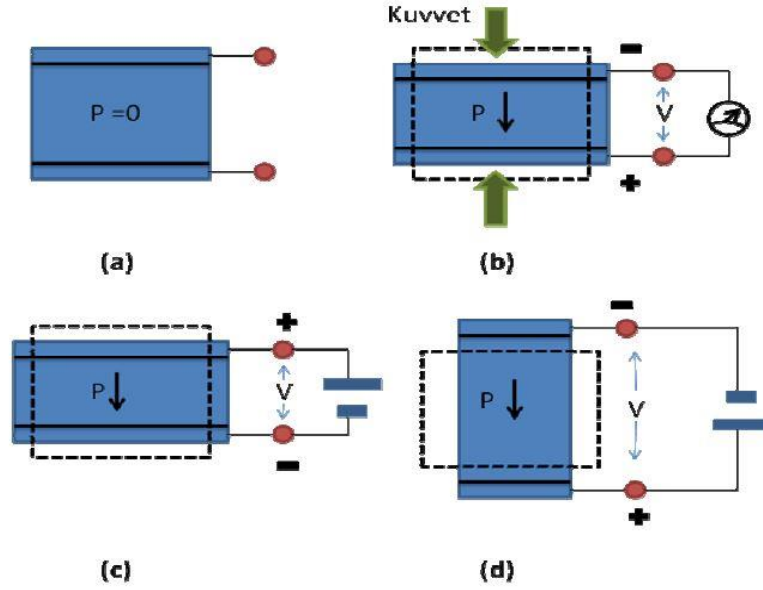
Şekil 2.1. Dielektrik malzemelerin sınıflandırılması.

## 2.2. Piezoelektrik Özellik

Piezoelektrik kelimesi, Yunanca kökenli mekanik kuvvet veya sıkışma anlamına gelen “piezo” ile “elektrik” sözcüklerinin birleşiminden oluşmaktadır. Kısaca mekanik enerjiyi elektriğe ya da elektrik enerjisini mekanik enerjiye çevirme olarak tanımlanabilir. Piezoelektrik özellik, kristal simetri merkezi olmayan kuvartz (SiO<sub>2</sub>), BaTiO<sub>3</sub> ve PVDF gibi malzemelerde gözlenir.

Piezoelektrik etki, Şekil 2.2’de şematik olarak gösterildiği gibi, direkt etki ve ters etki olarak ikiye ayrılır [31]. Başta net kutuplanması olmayan malzemenin ( $P=0$ ) şekil deformasyonu sonucunda kutuplanması değişir ve bu değişim bir elektriksel potansiyel fark yaratır (Şekil 2.2.b). Benzer şekilde uygulanan potansiyel fark şekil deformasyonu meydana getirir (c) ve

potansiyel fark terslendiğinde ise (d) malzemenin şekil deformasyon tepkisi farklı doğrultuda gözlenir.



Şekil 2.2. (a) Kutuplanmamış malzeme, (b) Direkt piezoelektrik etki, (c) Ters piezoelektrik etki: kutuplama yönüne zıt uygulanan potansiyel fark ile malzemede meydana gelen kısıalma, (d) Ters piezoelektrik etki: kutuplama yönüyle aynı uygulanan potansiyel fark ile malzemede meydana gelen uzama.

Piezoelektrik malzemelerin mekanik enerjiyi elektriksel enerjiye veya elektriksel enerjiyi mekanik enerjiye dönüştürme özellikleri, elektromekanik çiftlenme faktörü (Coupling Coefficient) ile tanımlanır. Eşitlik 2.1 ve 2.2’de verildiği gibi, çiftlenme faktörü (K), piezoelektrik malzemelerin verimini belirlemek için kullanılmaktadır [18].

$$K^2 = \frac{\text{Elektriksel enerjiye dönüşen mekanik enerji}}{\text{Mekanik enerjiye dönüşen elektriksel enerji}} \quad (2.1)$$

$$K^2 = \frac{\text{Mekanik enerjiye dönüşen elektriksel enerji}}{\text{Elektriksel enerjiye dönüşen mekanik enerji}} \quad (2.2)$$

Elektro-mekanik dönüşüm %100 gerçekleşmediğinden  $K^2$  her zaman 1’den daha küçük değerlere sahiptir. Örnek olarak ZnO film için  $K^2$  değeri yaklaşık olarak 0,7, yığın PZT için bu değer yaklaşık 0,25, PVDF ince filmi için 0,04’tür [32]. PVDF örneklerindeki  $K^2$  değeri,

PZT ve ZnO örneklerine kıyasla küçüktür ama piezoseramik malzemeler kırılğan ve deformasyona dayanıksız olduğundan dolayı bazı özel enerji hasatı uygulamalar için PVDF tercih edilmektedir [33].

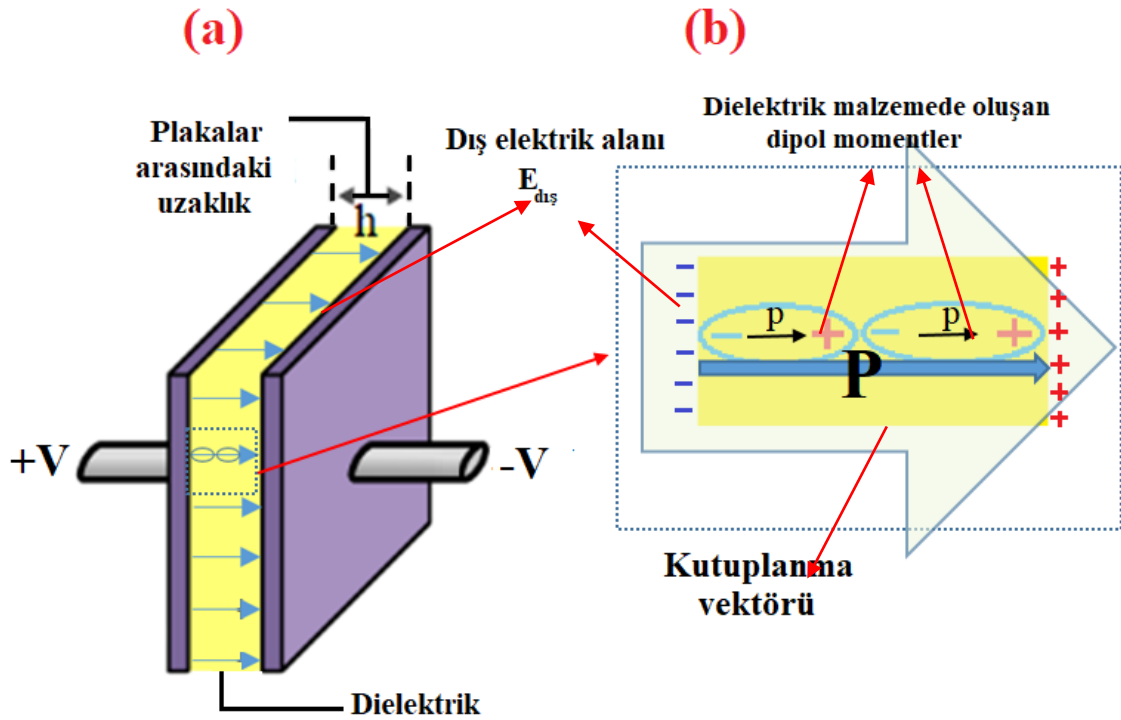
### 2.2.1. Piezoelektrik Katsayısı

Piezoelektrik katsayısı Şekil 2.3’de gösterilen paralel plakalı bir kapasitör modeli ile basitçe açıklanabilir. Şekil 2.3.a’da gösterilen iki plaka arasındaki dielektrik malzeme, elektriksel iletkenliği sağlayacak kadar serbest taşıyıcıya sahip değildir. Dış bir elektrik alan uygulandığında malzemedeki artı ve eksi yükler elektrostatik kuvvet altında zıt yönlere yer değiştirirler. Bunun sonucunda malzemedeki elektrik dipol momentleri oluşur ve dielektrik kutuplanmış hale gelir.

Birçok madde için dış elektrik alan ( $\mathbf{E}_{dış}$ ) çok kuvvetli olmamak koşuluyla kutuplanma ( $\mathbf{P}$ ) dış elektrik alanla orantılıdır (Eşitlik 2.3) [27]:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi_e \mathbf{E}_{dış} \quad (2.3)$$

burada orantı katsayısı  $\chi_e$  ortamın elektrik alınganlığı,  $\epsilon_0$  ise serbest uzayın elektrik geçirgenliğidir. Denklem 2.3’e uyan maddeler doğrusal dielektrikler olarak adlandırılır.



Şekil 2.3. (a) Dielektrik dolgulı paralel plaka kapasitörün şematik gösterimi, (b) Dış elektrik alan etkisinde dielektrik malzemedeki yüzey yük mekanizmasının şeması.

Bu kutuplanma sonucunda Şekil 2.3.b’de gösterildiği gibi dielektrik malzemenin yüzeylerinde net bir yüzeysel yük meydana gelir. Bu yük yoğunluğu, elektriksel yer değiştirme (**D**) yada serbest yük yoğunluğu olarak bilinir ve Eşitlik 2.4’te verilen bağıntı ile gösterilir.

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E}_{dış} + \mathbf{P} = \epsilon_0 \mathbf{E}_{dış} + \epsilon_0 \chi_e \mathbf{E}_{dış} = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \mathbf{E}_{dış} \quad (2.4)$$

Sonuç olarak **D**, **E** ile doğru orantılıdır:

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}_{dış} \quad (2.5)$$

burada

$$\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \quad (2.6)$$

olarak verilir. Yeni sabit  $\epsilon$  malzemenin elektrik geçirgenliği olarak adlandırılır (kutuplanacak bir maddenin bulunmadığı durumda, yani vakumda alınganlık sıfırdır ve geçirgenlik ise serbest uzayın elektrik geçirgenliği yani  $\epsilon_0$ ’a eşittir). Eşitlik 2.6’nın iki tarafı  $\epsilon_0$ ’a bölünürse, geriye kalan boyutsuz nicelik ( $\epsilon_r$ ):

$$\epsilon_r = 1 + \chi_e = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (2.7)$$

malzemenin bağıl elektrik geçirgenliği veya dielektrik sabiti adını alır [27]. Eşitlik 2.4 tekrar ele alınırsa

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E}_{dış} + \mathbf{P} \quad (2.4)$$

piezoelektrik malzemelerde direk etki mekanizmasında uygulanan birim mekanik zor (stres) karşılığında kutuplanma (**P**) değişir ve buna karşılık gelen elektrik yer değiştirmesi Eşitlik 2.8 ile verilebilir [34]:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E}_{dış} + d\boldsymbol{\sigma} \quad (2.8)$$

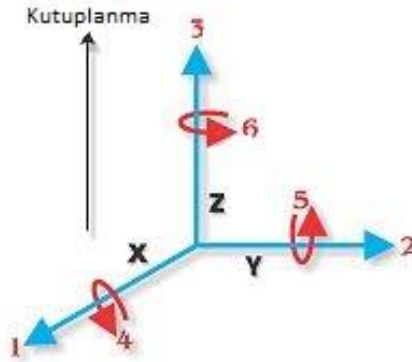
Eşitlik 2.8’de yer alan  $d$  piezoelektrik sabiti (yük sabiti),  $\boldsymbol{\sigma}$  ise malzemeye uygulanan zordur.  $\mathbf{E}_{dış}$  sıfırsa Eşitlik 2.9 şeklinde yazılabilir.

$$\mathbf{D} = d\boldsymbol{\sigma} \quad (2.9)$$

Piezoelektrik malzeme anizotropik olduğundan, piezoelektrik sabiti uygulanan mekanik veya elektriksel kuvvetin yönüne bağlıdır. Bu nedenle piezoelektrik sabiti tarif edilirken ilgili iki niceliğin doğrultularını belirtmek için iki alt indis kullanılır. Genellikle artı



kutuplanma doğrultusu, kartezyen koordinat sisteminde z doğrultusu olarak tercih edilir (Şekil 2.4) [35].



Şekil 2.4. Piezoelektrik malzemeler için eksen notasyonları.

Bu notasyonda x-y-z doğrultuları sırasıyla 1, 2, 3 alt indisleriyle temsil edilir ve bu doğrultuların herhangi birinde gerçekleşen kayma sırasıyla 4, 5, 6 alt indisleriyle gösterilir. Verilen bu indisleme sisteminde Eşitlik 2.9, Eşitlik 2.10' a dönüşmüş olur [34].

$$D_i = \sum_{j=1}^6 d_{ij} \sigma_j \quad (2.10)$$

Bu eşitliğin matris gösterimi ise Eşitlik 2.11'de verilmiştir.

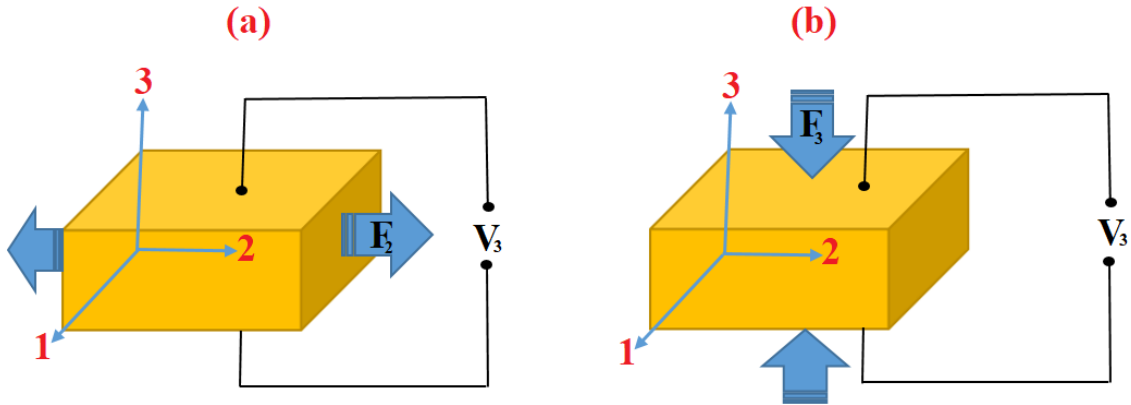
$$\begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} \quad (2.11)$$

$d_{31}=d_{32}$ ,  $d_{15}=d_{24}$ ,  $d_{33}$  sıfırdan farklı iken geri kalan  $d_{ij}$  katsayıları sıfıra eşittir. Bu durumda Eşitlik 2.11 daha kolay bir formda aşağıdaki şekilde gösterilebilir.

$$\begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} \quad (2.12)$$

Bu beş farklı piezoelektrik katsayıları, farklı piezoelektrik çiftlenme modlarını temsil eder. Piezoelektrik katsayılarından  $d_{33}$  ve  $d_{31}$  piezoelektrik malzemenin sırasıyla z doğrultusunda sıkıştırılmasını ve gerilmesini temsil eder.  $d_{33}$  ve  $d_{31}$  ( $d_{31} = d_{32}$ ) çiftlenme modlarında

maksimum güç elde edilir [31]. Şekil 2.5'te  $d_{33}$  ve  $d_{32}$  bağlanma modlarının şemaları gösterilmektedir.



Şekil 2.5. (a)  $d_{32}$  bağlanma modu, (b)  $d_{33}$  bağlanma modu.

Eşitlik 2.10 dikkate alındığında direk piezoelektrik sabiti ya da piezoelektrik yük sabiti Eşitlik 2.13'de verilen bağıntı ile hesaplanabilir [34].

$$d_{ij} = \frac{\Delta D_i}{\Delta \sigma_j} = \frac{\Delta Q_i/A}{\Delta F_j/A} = \frac{\Delta Q_i}{\Delta F_j} \quad (2.13)$$

Bu eşitlikte  $\mathbf{D}$  elektriksel yer değiştirme ya da malzemenin serbest yük yoğunluğunu ( $Q/A$ ),  $\sigma$  uygulanan zor'u ( $F/A$ ),  $Q$  meydana gelen yük miktarını,  $A$  ise örneğin yüzey alanını temsil eder.

### 2.3. Pyroelektrik Özellik

Pyroelektrik malzemelerde sıcaklık değişimi kutuplanmaya neden olur ve bu kutuplanma nedeniyle malzemenin uçları arasında bir potansiyel fark oluşur. Dolayısıyla bu malzemeler ile çok küçük sıcaklık değişimleri algılanabilir. Bu nedenle pyroelektrik malzemeler sıklıkla yangın ve hırsız alarmlarında kullanılırlar. Pyroelektrik malzemeler aynı zamanda piezoelektriktir ve mekanik etkilere karşı duyarlıdırlar ama bütün piezoelektrik malzemeler pyroelektrik değildir. Pyroelektrik etki matematiksel olarak Eşitlik 2.14'de verilmektedir.

$$P = \frac{dP}{dT} \quad (2.14)$$

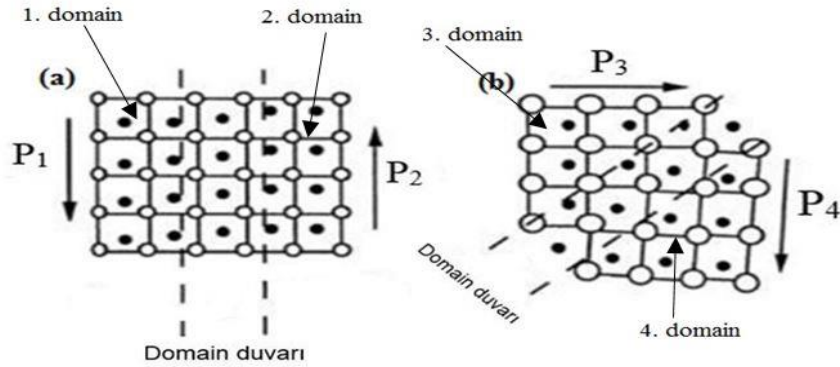
Burada  $P$  pyroelektrik katsayısı,  $dP$  kutuplanma değişimi,  $dT$  ise sıcaklık değişimi olarak verilmektedir [36]. 1969 yılında Japon bilim adamı Kawai, PVDF'yi kullanarak yaptığı ölçümlerde, bu malzemenin yüksek bir pyroelektrik ve piezoelektrik özelliğine sahip olduğunu saptadı. Bu tarihten sonrada dedektör çalışmalarında PVDF polimeri kullanılmaya

başlandı. Diğer ferroelektrik malzemeler gibi PVDF' nin de sıcaklık değişimlerine tepki olarak elektriksel yük üreten bir pyroelektrik malzeme olduğu kanıtlandı. PVDF'nin pyroelektrik katsayısı 35°C - 75°C sıcaklık aralarında yaklaşık 0.1 – 30 nC/cm<sup>2</sup> değerindedir [37].

#### 2.4. Ferroelektrik Özellik

Ferroelektrik olay 1921 yılında Valasek tarafından keşfedilmiştir [38]. Simetri merkezi olmayan bazı kristaller piezoelektrik özellik gösterirken bir kısmı da ferroelektriktir. Ferroelektrik malzemeler, Curie sıcaklığı ( $T_c$ ) olarak adlandırılan kritik bir sıcaklığın altında dış bir elektrik alanın olmadığı durumlarda bile kendiliğinden kutuplanmaya sahiptirler ve yeterince büyük bir dış elektrik alan etkisinde bu kutuplanma özelliği değişebilir [28]. Ferroelektrik malzemelerdeki bu özellik, domain olarak adlandırılan bölgelerden kaynaklanır. Domainlerin içindeki elektriksel dipol momentlerin yönleri yaklaşık olarak aynıdır ve herbir domain net bir kutuplanmaya sahiptir. Domainleri birbirinden ayıran domain duvarları, birbirlerine göre farklı olan kutuplanmalarının sonucunda belli açılarda bulunur.

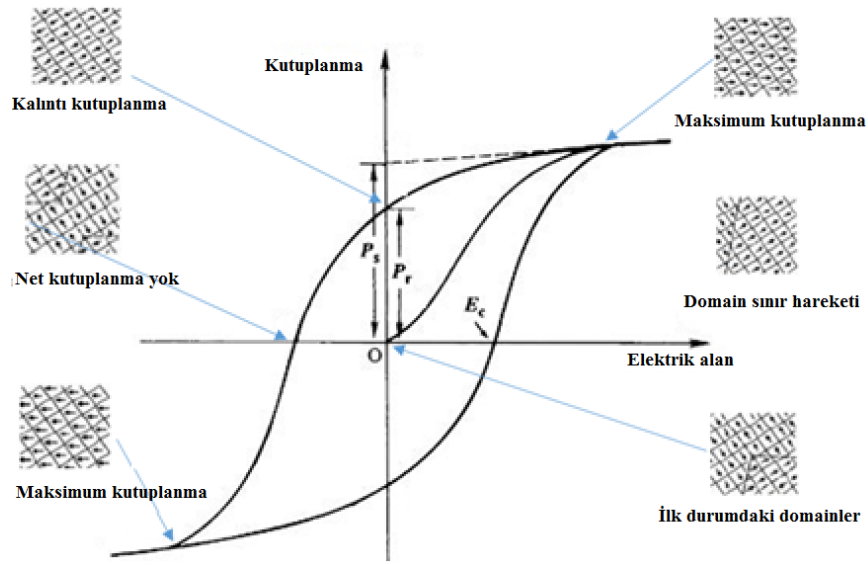
Domain kutuplanmaları birbirine dik ise domain duvarları 90° açılı, kutuplanmaları paralel ise domain duvarları 180° açılıdır. Ayrıca 60° açılı, 120° açılı gibi domain duvarları da bulunur [39, 40] (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. (a) 180° açılı, (b) 90° açılı domain duvarları.

Ferroelektrik malzemelere güçlü bir elektrik alan uygulandığında, farklı yönetime sahip olan dipol momentler elektrostatik kuvvet etkisinde elektrik alan yönüne yönelmeye zorlanırlar. Bu tip malzemelerin elektrik alan-kutuplanma eğrisi histerisis formundadır (Şekil 2.7). Yeterince güçlü elektrik alan uygulandığında domainlerin içindeki dipoller aynı yöne yönelir

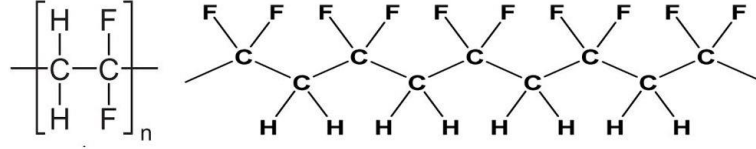
ve bu durumda malzeme maksimum doyum kutuplanması  $P_s$ 'ye ulaşır.  $T_c$ 'den daha düşük sıcaklıklarda dış elektrik alanın büyüklüğü sıfıra eşit olduğunda bazı kararsız dipoller eski haline dönerler ve malzeme net bir kutuplanmaya sahip olur, bu kutuplanmaya artık kutuplanma denir ( $P_r$ ). Bu aşamadan sonra ters yönde elektrik alan uygulandığında dipoller yine elektrostatik kuvvete maruz kaldığından daha kararsız dipoller bir önceki yönelimini değiştirirler ve net kutuplanmanın değeri azalır. Net kutuplanmayı sıfır yapan elektrik alana zorlayıcı alan ( $E_c$ ) denir. Ardından zıt yönde elektrik alanın büyüklüğü artıldığında ise malzeme zıt yönde en yüksek kutuplanmaya sahip olur [41]. BaTiO<sub>3</sub>, PVDF ve PbTiO<sub>3</sub> ferroelektrik malzemelere örnek olarak verilebilir.



Şekil 2.7. Elektrik alan-kutuplanma histerisis eğrisi.

## 2.5. PVDF Polimerleri

Polimerler ailesinde elektroaktif polimerler, yüksek piezoelektrik özelliklerinden dolayı son yıllarda dikkat çekmektedir ve sensör uygulamaları, biomedikal uygulamalar, aktüatörler ve enerji hasatı gibi oldukça geniş kullanım alanları bulunmaktadır. EA polimerler arasında PVDF ve kopolimerleri oldukça iyi EA özelliklere ve yüksek kimyasal kararlılığa sahiptir [10]. 1970'lerde PVDF'nin ferroelektrik özelliğinin keşfinden sonra ferroelektrik polimerler ve teknolojik uygulamaları yaygınlaşmaya başlamıştır. PVDF, Hidrojen ve Flor atom çiftlerini bulunduran bir karbon iskeletinden oluşur. Tekrarlama birimi vinilidin florür monomeridir ( $--CH_2--CF_2--$ )<sub>n</sub> [42]. PVDF'nin şematik resmi Şekil 2.8' de gösterilmektedir.

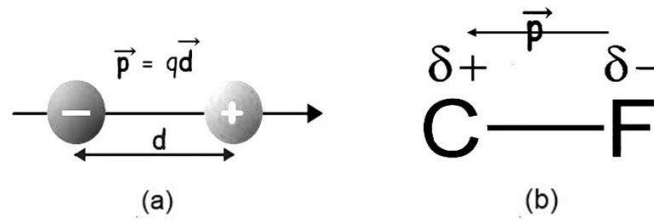


Şekil 2.8. Polyvinylidene fluoride (PVDF).

Flor (F), Karbon (C) ve Hidrojen (H) elementleri arasında F maksimum elektronegatifliğe sahiptir ve ardından C ve en son H gelmektedir. Kovalent bağlarda ortak elektron bulutu elektronegatifliği daha yüksek olan elemente doğru eğimlidir ve bu nedenle elektronegatiflikleri birbirinden farklı iki atomun oluşturduğu kovalent bağlarda ortak kullanılan elektron çifti eşit olarak paylaşılmaz. Daha elektronegatif olan atom tarafından bu elektron çifti daha fazla çekilir ve böylece polar kovalent bağ oluşur. Bazı atomlar arasındaki elektronegatiflik sırası aşağıda verilmiştir.

$$F (3,98) > O (3,44) > Cl (3,16) > N (3,04) > Br (2,96) > I (2,66) > C (2,55) > H (2,20)$$

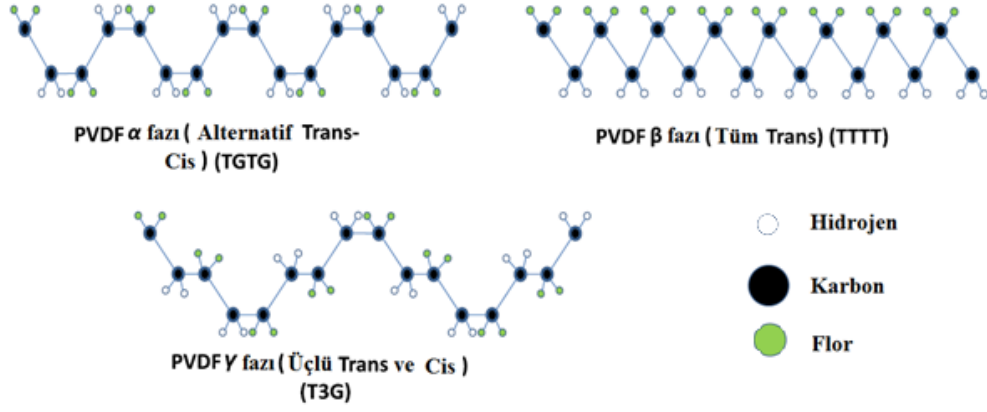
F atomunun elektronegatifliği C atomundan daha fazla olduğu için ortak elektronlar Flor atomu tarafından daha çok çekilir ve C kısmi artı yükü yüklenirken, Flor kısmi eksi yükü yüklenir. Böylelikle malzemedeki elektriksel dipol moment oluşur (Şekil 2.9). Dipol momenti olan moleküller polardır. Aynı mantıkla C atomunun elektronegatifliği H atomundan daha fazla olduğu için ortak elektronlar C atomu tarafından daha çok çekilir ve H kısmi artı yükü yüklenirken C kısmi eksi yükü yüklenir.



Şekil 2.9. (a) Elektrik dipolün gösterimi, (b) C-F kovalent bağı.

PVDF polimeri,  $\alpha$  (alternatif Trans-Cis yapı (TG<sub>2</sub>TG')),  $\beta$  (Tüm Trans yapı (TTTT)),  $\gamma$  (Alternatif (üçlü Trans)-Cis (T<sub>3</sub>GT<sub>3</sub>G')),  $\delta$  (alternatif Trans-Cis yapı (TG<sub>2</sub>TG')),  $\epsilon$  (Alternatif (üçlü Trans)-Cis (T<sub>3</sub>GT<sub>3</sub>G')) olmak üzere beş farklı yarı-kristal faza sahiptir. Bu beş farklı faz polimer zincirinin kutuplu olup olmadığını gösterir. Kutuplu olan  $\beta$ ,  $\gamma$  ve  $\delta$  fazlarında dipoller birbirine paralel yerleşirken, kutuplu olmayan  $\alpha$  ve  $\epsilon$  fazlarında ise dipoller

antiparalel yerleşerek birbirlerini yok ederler. Fazlar arasında  $\beta$  fazı en yüksek dipol momente ( $8 \times 10^{-30}$  C\*m) sahip olduğundan piezoelektrik özelliği en yüksektir [43]. PVDF'nin  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  fazları Şekil 2.10'da gösterilmektedir [7, 8].

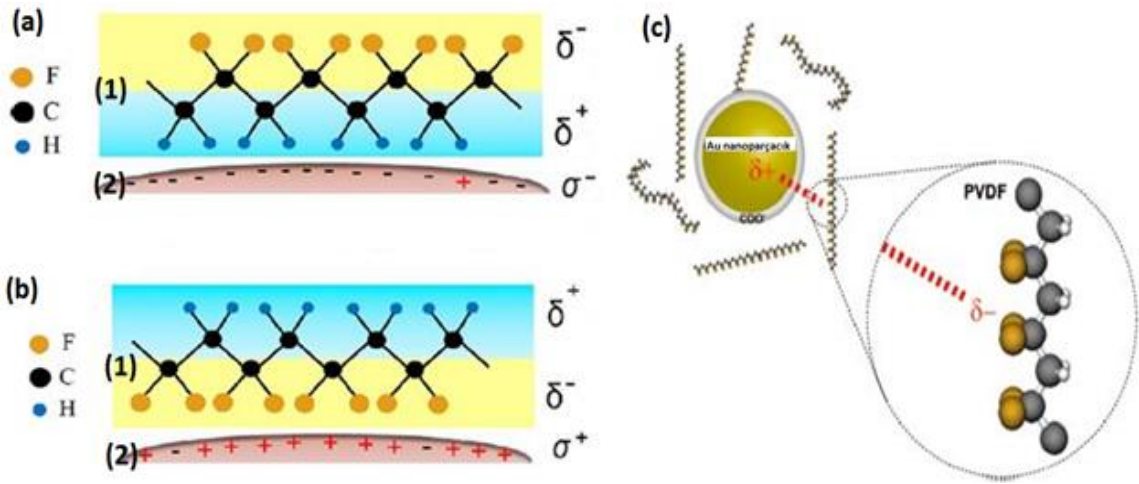


Şekil 2.10. PVDF-  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  fazlarına ait tekrarlanan grupların konformasyonunun şematik gösterimi.

PVDF'nin kutuplu fazlarını elde etmek için genellikle aşağıdaki yöntemler kullanılmaktadır:

- 1)  $\alpha$  fazından başlamak:  $\alpha$  fazında PVDF örneğine mekanik germe [44, 11] ya da mekanik sıkıştırma (yüksek basınç) [9] uygulanır. Bu mekanizmada, polimer zincirlerine uygulanan germe ya da sıkıştırma elektriksel dipollerin benzer yönde hizalanmasını sağlar.
- 2) Eriyikten başlamak: Eriyikten başlayarak dış elektrik alan [45, 12] ve aşırı-hızlı soğutma [46, 47] uygulanarak PVDF,  $\beta$  fazına geçiş yapar.
- 3) Çözeltiden başlamak: Bazı özel teknikler için eriyik yerine PVDF çözelti haline getirilerek farklı işlemlerden geçirilir. Bu teknikler:
  - 3.1) Langmuir–Blodgett (LB) yöntemi: PVDF'nin ince (nano mertebesinde) filmi bir alttaş üzerinde üretilerek moleküler zinciri alttaşa LB yöntemi ile paralel duruma geldiğinden dipoller aynı yöne yönlendirilir ve yüksek oranda (%90'nın üzerinde)  $\beta$  fazı elde edilir [2, 48].
  - 3.2) Çevirme–Kaplama (Spin-Coating) yöntemi: Bu yöntem esnasında çözelti halinde bulunan örnek dönen bir alttaşın üzerine damlatarak örnek ince film formunda elde edilir. Benz ve ark. [13] tek kristal Si alttaş üzerinde kalınlığı 2  $\mu\text{m}$  olan PVDF'nin ince filmini bu yöntemle üreterek yüksek oranda  $\beta$  fazını oluşturmayı başarmışlardır.
  - 3.3) Elektrodöndürme yöntemi: Tez çalışması kapsamında PVDF'nin kutuplu (yada elektroaktif) fazları elde etmek için Elektrodöndürme yöntemi kullanılmıştır. İlerleyen kesimlerde bu yöntem ayrıntıyla anlatılmaktadır (Bknz. Kesim 2.7).

3.4) Kompozitler: Son yıllarda PVDF çözeltisine çeşitli doldurucular (fillers) eklenerek  $\beta$  fazı elde edilmiştir. Bu dolduruculara Baryum Titanat ( $\text{BaTiO}_3$ ) [49], Titanyum dioksit ( $\text{TiO}_2$ ) [50], Ferit nanoparçacıklar [50], Paladyum nanoparçacıklar [51], Altın nanoparçacıklar [52] ve Karbon nanotüpler [53] örnek olarak gösterilebilir. Bu yöntemde yarı-kristal polimerin nanoparçacıklar üzerinden çekirdeklenmesi prensibi kullanılır. Nanoparçacıkların morfolojisi ve büyüklüğü gibi geometrik faktörler ve doldurucular ile polimer zincirlerinin arasındaki bölgesel elektrik alanlar,  $\beta$  fazın çekirdeklenmesini etkiler. Artı ve eksi yüzeysel yük yoğunluğuna sahip olan doldurucular ile PVDF'nin arasındaki yüzeysel etkileşme Şekil 2.11'de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.11. (a): Eksi yüzeysel yük yoğunluğuna sahip olan bir nanoparçacık (2) ile PVDF'nin kısmi artı yük bölgesi (1) arasındaki elektriksel etkileşme, (b): Artı yüzeysel yük yoğunluğuna sahip olan bir nanoparçacık (2) ile PVDF'nin kısmi eksi yük bölgesi (1) arasındaki elektriksel etkileşme, (c): Artı yüzeysel yük yoğunluğuna sahip olan Gümüş (Au) nanoparçacık ile PVDF'nin kısmi eksi yük bölgesi arasındaki elektriksel etkileşmesi.

PVDF'nin bazı termal, mekanik, elektriksel ve piezoelektrik özellikleri Çizelge 2.1'de verilmektedir [54].

Çizelge 2.1. PVDF'nin bazı özellikleri.

PVDF'nin mekanik, termal, elektriksel ve piezoelektrik özellikleri	
Kimyasal formülü	$-(C_2H_2F_2)_n-$
Mekanik özellikler	
Yoğunluk	1.78 ( $10^3$ kg/m <sup>3</sup> )
Gerilme direnci	20-50 MPa
Young modülü	2000-4000 MPa
Termal özellikler	
Erime noktası	154-184 (°C)
Sıcaklık kararlılığı	80-100 (°C)
Termal genişleme katsayısı	120-145 ppm/K
Elektriksel özellikler	
Dielektrik sabiti ( $\epsilon/\epsilon_0$ )	6-13 (1kHz-1MHz)
Piezoelektrik özellikler	
Piezoelektrik $d_{33}$ yük katsayısı	15-33 pC/N
Piezoelektrik $d_{31}$ yük katsayısı	6-23 pC/N
Piezoelektrik $g_{33}$ gerilim katsayısı	0,14-0,33 Vm/N
Piezoelektrik $g_{31}$ gerilim katsayısı	0,06-0,22 Vm/Ns

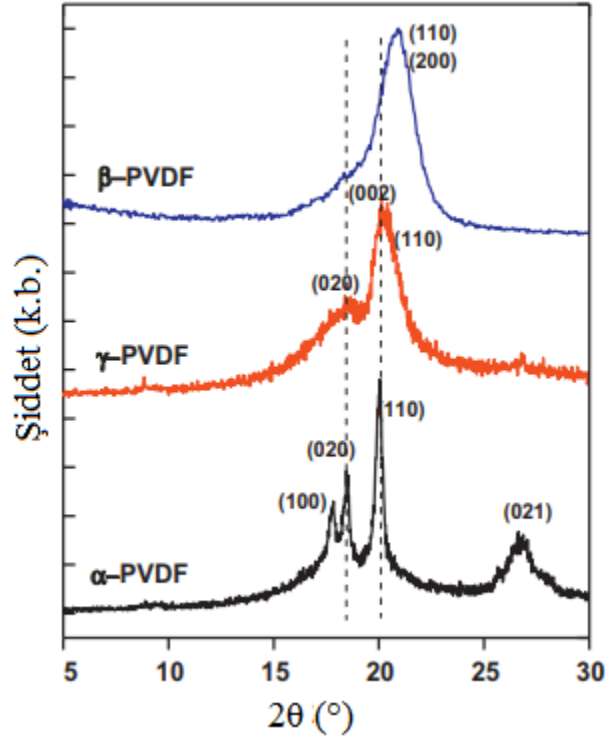
## 2.6. PVDF'nin Fazlarının Belirlenmesinde Kullanılan Karakterizasyon Teknikleri

Literatürde yapılan ilk çalışmalarda PVDF'nin  $\alpha$  ve  $\beta$  fazlarını belirlemek için FTIR ve XRD kullanmak yeterliydi. Ancak sonra farkedilen üçüncü faz olan  $\gamma$  fazı, XRD deseninde  $\alpha$  fazına ve elektriksel özellikleri de  $\beta$  fazı ile benzerlik gösterdiği için tam anlamıyla karakterize edebilmek için termal karakterizasyon olan DSC yöntemi FTIR ve XRD ile birlikte kullanılmaktadır [45]. Yöntemler deneysel sonuçları yorumlamada kullanılacağı için aşağıda detayları verilmiştir.



### 2.6.1. X-Işını Kırınımı (XRD)

PVDF yarı kristal yapıya sahip olduğundan yapısal analizi XRD yöntem kullanılabilir [55, 56]. Şekil 2.12’de PVDF’nin temel fazlarının ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) karakteristik XRD kırınım desenleri, Çizelge 2.2’de ise fazların kırınım açıları ve ilgili düzlemlerin (hkl) indisleri verilmektedir [67-69].



Şekil 2.12. PVDF’in ana fazlarının XRD kırınım deseni ( $K_{\alpha 1}=1,54 \text{ \AA}$ ).

X-ışını kırınım deseni ve çizelge incelendiğinde  $\alpha$ ,  $\beta$ , ve  $\gamma$  fazları için iki teta ( $2\theta$ )  $20^\circ$  civarında en şiddetli kırınım pikleri gözlenirken;  $\alpha$  ve  $\gamma$  fazlarının  $18^\circ$  civarında da piklere sahip olması,  $\beta$  fazının bu fazlardan kolay ayırt edilebilmesini sağlar. Ancak bu desenler tek fazlı olan (sadece  $\alpha$ ,  $\beta$  veya  $\gamma$ ) örnekler için verilmektedir. Elektrodöndürme ile elde edilen örneklerde bu üç fazın karışımı mevcuttur. Fazların bir araya gelmesi kırınım desenlerindeki piklerin üst üste binmesine, ayrıca küçülen kristalite boyutu pik genişlemesine neden olduğundan, XRD desenlerinde fazları birbirinden ayırt etmek oldukça zorlaşır. Ayrıca farklı örneklerdeki faz oranında meydana gelen küçük değişimleri bu şekilde belirlemek pek mümkün değildir. Bu nedenle son yıllarda nicel analizlerin FTIR yöntemi ile yapılması daha doğru sonuçlar vermesi nedeniyle tercih edilmektedir [57].

Çizelge 2.2. PVDF' nin fazlarının kırınım açıları ve kristal düzlemleri.

	2 $\theta$ (°)	Kristal düzlemler (hkl)
$\alpha$ -PVDF	17,66	(1 0 0)
	18,30	(0 2 0)
	19,90	(1 1 0)
	26,56	(0 2 1)
$\beta$ -PVDF	20,26	(1 1 0) (2 0 0)
$\gamma$ -PVDF	18,5	(0 2 0)
	19,2	(0 0 2)
	20,04	(1 1 0)

### 2.6.2. Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

PVDF yarı kistal fazlar içerdiğinden polimerin nicel faz analizleri için FTIR yöntemi yaygın şekilde kullanılır.  $\beta$  ve  $\gamma$  fazlarının bazı bantları çakışık ya da oldukça yakınken [58] diğer bantları karakteristiktir. FTIR'da  $\alpha$  fazına özgün bantların iyi gözlenebilmesi, fazın elektroaktif fazdan nicel olarak ayırt edilmesini kolaylaştırır.  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  fazlarının karakteristik FTIR soğurma bantları Çizelge 2.3'de verilmiştir.  $\beta$  ve  $\gamma$  fazların 840  $\text{cm}^{-1}$  soğurma bandı çakışık olmasına karşın bu bant  $\beta$  fazında daha şiddetli olduğu için  $\beta$  fazının karakteristik bandı olarak bilinmektedir [59, 60].

Çizelge 2.3.  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$ -PVDF karakteristik FTIR soğurma bantları.

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Dalga sayısı ( $\text{cm}^{-1}$ )	408		431
	532		512
	614	510	776
	762	840	812
	795	1275	833
	855		840
	976		1234

Şekil 2.13.a'da bu çalışma kapsamında başlangıç örneği olarak kullanılan toz PVDF ile elektrodöndürme yöntemi ile elde edilen fiberlerin FTIR spektrumu verilmektedir. PVDF'nin toz örneğinde karakteristik  $\alpha$  fazın bantları ve EA fazların bantları ( $\beta$  ve  $\gamma$ )

görülmektedir. Toz PVDF için  $\alpha$  fazının bantları baskın iken, elektrodöndürme ile üretilen fiber PVDF örnekte EA fazların bantları baskın olarak gözlenir. FTIR soğurması Lambert-Beer yasasına uyar. PVDF polimeri içinde sadece  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  fazları olduğunda, elektroaktif fazın oranını bulmak için Eşitlik 2.15 kullanılır [61, 45, 62].

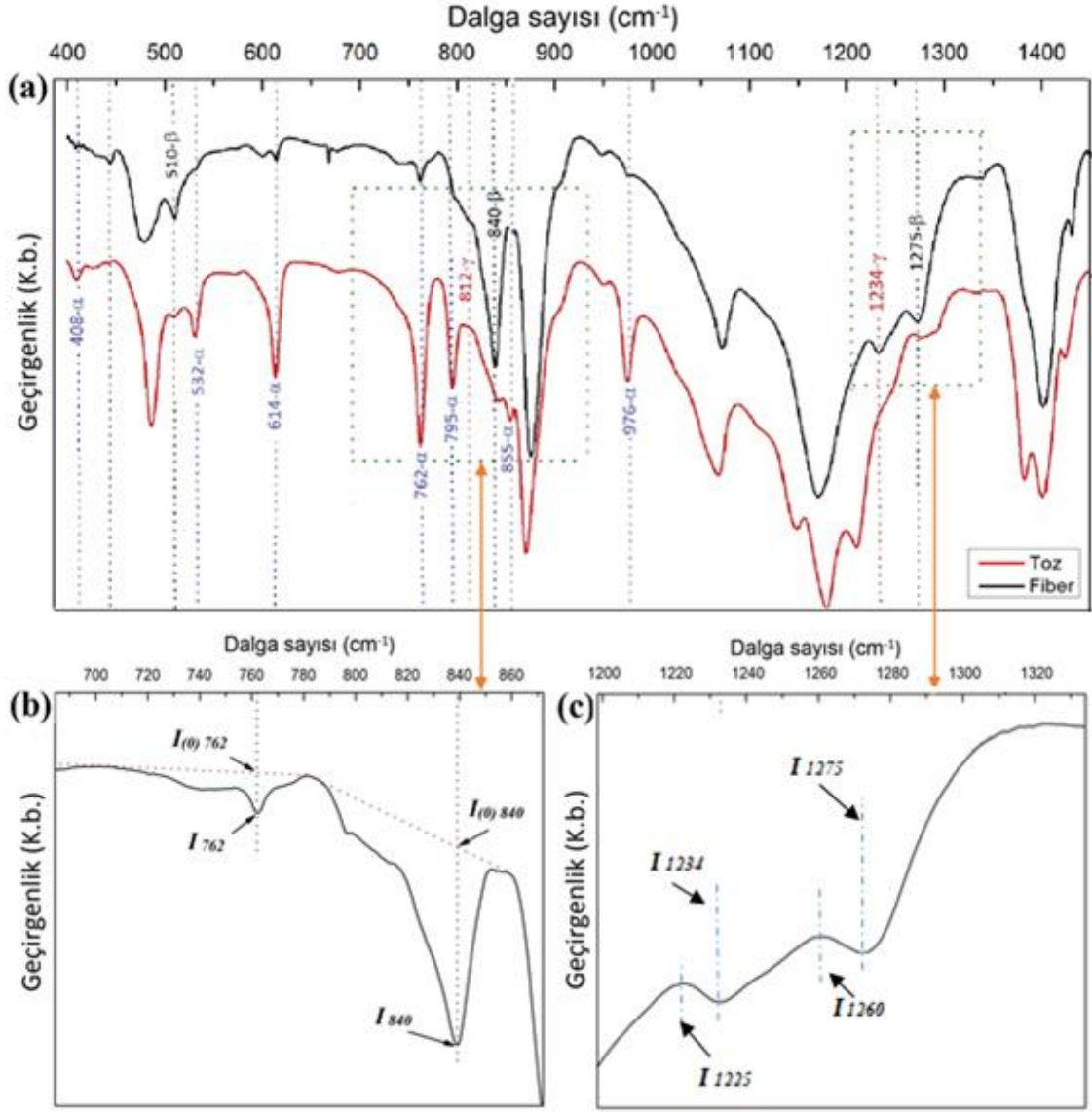
$$F(EA) = \frac{A_{EA}}{\left(\frac{K_{840}}{K_{762}}\right)A_{\alpha} + A_{EA}} \quad (2.15)$$

Burada  $F(EA)$  elektroaktif ( $\beta+\gamma$ ) faz oranını,  $A_{\alpha}$  ve  $A_{EA}$  ise sırasıyla dalga sayısı 762 ve 840  $\text{cm}^{-1}$  deki soğurmasını göstermektedir [61].  $K_{762}$  ve  $K_{840}$  ise ilgili dalga sayısındaki (762 ve 840  $\text{cm}^{-1}$ ) soğurma katsayılarıdır.  $K_{762}$  ve  $K_{840}$  değerleri sırasıyla  $6,1 \times 10^4$  ve  $7,7 \times 10^4$   $\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır [63, 64].  $A_{\alpha}$  ve  $A_{EA}$  değerleri ise sırasıyla 2.16 ve 2.17 eşitlikleri kullanarak hesaplanmaktadır.

$$A_{\alpha} = \log I_{0(762)} / I_{(762)} \quad (2.16)$$

$$A_{EA} = \log I_{0(840)} / I_{(840)} \quad (2.17)$$

Eşitlik 2.16'da yer alan  $I_{0(762)}$  ve  $I_{(762)}$  değerleri, dalga sayısı 762  $\text{cm}^{-1}$ 'deki gelen ve soğurulan kızılötesi ışının şiddetini ve aynı şekilde Eşitlik 2.17' de yer alan  $I_{0(840)}$  ve  $I_{(840)}$  değerleri dalga sayısı 840  $\text{cm}^{-1}$ 'deki gelen ve soğurulan kızılötesi ışının şiddetini göstermektedir. Tez kapsamında, ilgili dalga sayılarındaki (762 ve 840  $\text{cm}^{-1}$ )  $I_0$  ve  $I$  değerleri, Şekil 2.13.b'de gösterildiği gibi ilgili dalga sayısının öncesinde ve sonrasında gelen iki tepe arasına teğet çizilerek hesaplandı [65]. Böylece Eşitlik 2.15 kullanılarak PVDF fiberlerin elektroaktif faz oranı FTIR analizleri ile nicel olarak belirlendi.



Şekil 2.13. (a) PVDF fiber örneğinin FTIR spektrumu, (b) 762 bandının ve 840 bandının teğeti, (c) 1234 bandının ve 1279 bandının teğeti.

PVDF'nin EA fazın içindeki  $\beta$  ve  $\gamma$  fazlarını nicel olarak hesaplanmak için ise sırasıyla Eşitlik 2.18 ve Eşitlik 2.19 kullanıldı [62]:

$$F(\beta) = F(EA) \times \frac{\Delta H_{\beta_{1275}}}{\Delta H_{\beta_{1275}} + \Delta H_{\gamma_{1234}}} \times \%100 \quad (2.18)$$

$$F(\gamma) = F(EA) \times \frac{\Delta H_{\gamma_{1234}}}{\Delta H_{\beta_{1275}} + \Delta H_{\gamma_{1234}}} \times \%100 \quad (2.19)$$

burada  $F(EA)$  Eşitlik 2.15'ten elde edilen elektroaktif ( $\beta+\gamma$ ) faz oranı,  $\Delta H_{\beta_{1275}}$   $1275 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1260 \text{ cm}^{-1}$  soğurma bantlarının arasındaki yükseklik farkı,  $\Delta H_{\gamma_{1234}}$  ise  $1234 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1225 \text{ cm}^{-1}$  soğurma bantlarının arasındaki yükseklik farkıdır (Şekil 2.13.c).

### 2.6.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

PVDF faz karakterizasyonunda, Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), XRD ve FTIR karakterizasyon yöntemleriyle beraber tamamlayıcı bir termal yöntemdir. PVDF fazların erime sıcaklıkları birbirinden az da olsa değişim gösterdiğinden DSC faz analizi için prensip olarak kullanılabilir. Fakat malzemenin erime noktasının değişimi, kristal kusurları ve kristal boyutu gibi parametrelerde ölçüm hassasiyetinde etkili olduğundan PVDF faz oranının belirlenmesinde güçlükler neden olmaktadır. Örneğin Prest ve Luca  $\alpha$  fazının erime noktasını DSC ölçümleri ile 172°C olarak rapor etmişken, Gregorio ve Cestarini ise 167°C olarak ölçmüşlerdir [65]. Bu nedenle örnekler hakkında genel bir fikir vermekle beraber, PVDF fiberlerde erime noktaları çok yakın (Şekil 3.37) olan  $\alpha$  ve  $\beta$  fazlarının oranlarının nicel olarak belirlenmesi DSC analizleri ile oldukça zordur [55, 56]. Fakat DSC özellikle yarı kristal malzemeler olan polimerlerde kristalite yüzdelерinin ( $\chi_c$ ) belirlenmesinde kullanışlı bir yöntemdir.  $\chi_c$ ' nin belirlenmesi için Eşitlik 2.20 kullanılmaktadır.

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m \times 100}{x\Delta H_\alpha + y\Delta H_{EA}} \quad (2.20)$$

Burada,

$\Delta H_m$  = erime entalpisi (J/g)

$\Delta H_\alpha$  = % 100 PVDF- $\alpha$  fazı için erime entalpisi (93,07 J/g)

$\Delta H_{EA}$  = % 100 PVDF-EA fazı için erime entalpisi (103,4 J/g)

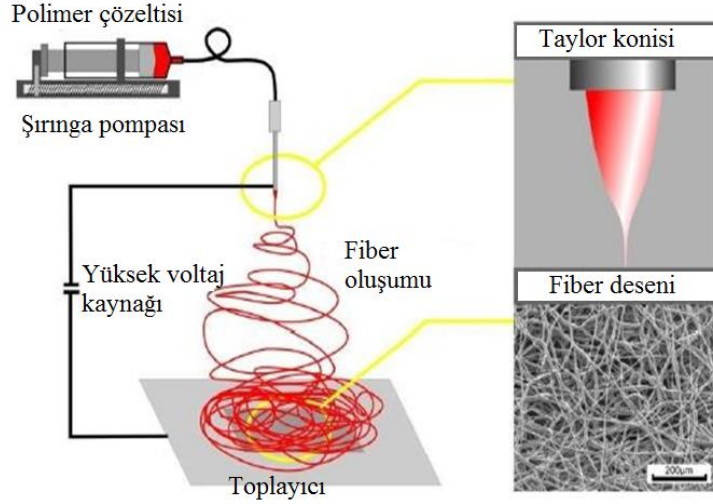
x, y = sırasıyla  $\alpha$  ve EA fazların oranıdır [34].

### 2.7. Elektrodöndürme Yöntemi

Elektrodöndürme, polimer çözeltisinden ya da eriyikten başlayarak nano ve mikrometre ölçeğinde fiberler elde etmek için sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Yöntemde polimer çözeltisi uygun bir şırınganın içine konarak bir pompa yardımıyla püskürtülür. Aynı zamanda toplayıcı plaka ile şırınga ucu arasına bir yüksek potansiyel fark uygulanmaktadır. Böylece metal şırınga ucundaki polimer çözeltisi belli bir voltaj değerine kadar küresel damlacık şeklini alır. Kritik bir potansiyel fark değerinde polimer çözeltisinin yüzey gerilimi ile elektrostatik kuvvetler eşitlenir ve polimer damlası Taylor konisi şeklini alır. Bu noktadan sonra uygulanan potansiyel fark çok az artırıldığında, şırınganın metal ucundan toplayıcı plakaya doğru sürekli lifler oluşur. Polimer çözeltisindeki çözücü ise bu esnada hızla buharlaşarak uzaklaşır [66]. Sonuçta toplayıcı elektrotta fiberler biriktirmeye başlar. Elektrodöndürme yönteminde eş zamanlı olarak hem mekaniksel hem de elektriksel

kuvvetler uygulandığı için PVDF'nin EA faz oranını yüksektir, zaten literatürde çok tercih edilmesinin nedeni de budur [14, 15].

Elektrodöndürme yönteminin bileşenleri ve çalışma prensibi Şekil 2.14'de şematik olarak gösterilmiştir. Sistem, yüksek voltaj ünitesi, şırınga pompası, toplayıcı elektrot olmak üzere üç birimden oluşmaktadır.



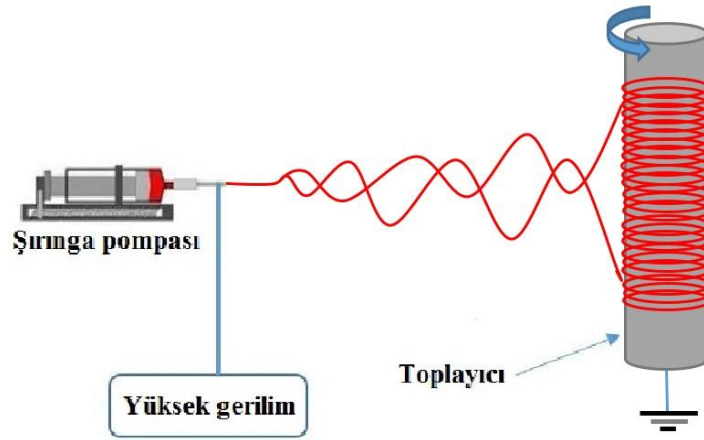
Şekil 2.14. Elektrodöndürme yönteminin şematik gösterimi.

Elektrodöndürme yönteminde kullanılan deneysel bileşenler aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- 1) Yüksek voltaj ünitesi: Bu kaynak, toplayıcı elektrot ve şırınga ucu arasında elektriksel potansiyel fark dolayısıyla da elektrik alan oluşturur. PVDF elektroaktif bir polimer olduğundan elektrik alan PVDF çözeltisinin içindeki rastgele yönelmiş elektriksel dipollere elektrostatik kuvvet uygular. Bu kuvvet hem dipollerin elektrik alan doğrultusuna yönelmesini, hem de toplayıcı elektrot tarafına ötelenmesini sağlar. Bu potansiyel fark değerini değiştirerek PVDF'nin EA faz oranı değiştirilebilir [14, 10].
- 2) Şırınga ucu ve şırınga pompası ünitesi: Sistemde şırınga ucunun yarıçapı ve pompalanma hızı değiştirilerek şırınganın ucunda meydana gelen damlanın oluşma hızını kontrol edilebilir. Şırıngadan çıkan damla, yüzey geriliminden dolayı küresel olma eğiliminde iken, oluşan elektrostatik kuvvetten dolayı toplayıcı elektrotta doğru çekilir. Bu iki kuvvet etkisiyle damla Taylor konisi olarak adlandırılan bir koni şeklini alır [10]. Elektrostatik kuvvet yüzey gerilimini aştığında polimer, koninin sıvri ucundan ince fiberler şeklinde toplayıcıya doğru ilerlemeye başlar [67]. Burada

$\beta$  fazının oranı, iğnenin çapı ve pompalanma hızına bağlı olarak kontrol edilebilir [10].

- 3) Toplayıcı elektrot: Toplayıcı elektrot metal genellikle levha şeklindedir ve bu durumda fiberler üst üste gelerek hasır şeklinde düzensiz bir desen oluşturur. Daha düzgün fiberler elde etmek için silindirik şeklinde dönebilen bir toplayıcı elektrot kullanılabilir (Şekil 2.15). Genelde ticari olarak yapılmış olan elektrodondürme cihazlarında bu tip toplayıcılar kullanılmaktadır. Sistemde toplayıcının dönme frekansı değiştirildiğinde, fiberlerin üzerindeki mekaniksel gerilme değiştiğinden PVDF'nin EA faz oranı kontrol edilebilir [14, 10].



Şekil 2.15. Silindirik toplayıcıya sahip elektrodondürme sisteminin şematik gösterimi.

Elektrodondürme yönteminde fiberlerin morfolojisini ve EA fazının oranını etkileyen birçok fiziksel parametre vardır. Bunlardan bazıları [14, 10, 17]:

- Toplayıcı ve şırınga iğnesi arasına uygulanan potansiyel fark,
- Toplayıcı ve şırınga iğnesi arasındaki uzaklık (TŞU),
- Toplayıcının dönme frekansı,
- Şırınga iğnesinin çapı,
- Çözeltinin pompalanma hızı,
- Çözeltinin viskozitesi,
- Çözücünün buhar basıncı,
- Ortamın sıcaklığı.

Çalışma kapsamında potansiyel fark (19 kV), şırınga iğnesinin çapı (0,8 mm) ve ortamın sıcaklığı (24°C) sabit tutuldu ve diğer fiziksel parametreler değiştirilerek üretilen PVDF fiberlerin EA faz oranı değişimleri incelendi.

## **2.8. Manyetik Hipertermi**

Günümüzde kanser tedavisinde birçok yöntem yer almaktadır. Kemoterapi, radyoterapi ve cerrahi yöntemler en bilinen ve sıkça kullanılan yöntemlerdir. Bunlardan kemoterapi kanser tedavisinde ilaç esaslı bir yöntem olup hızlı büyüyen ve çoğalan tümör hücrelerinin öldürülmesine, çoğalma hızının yavaşlatılmasına ya da durdurulmasına neden olur. Ancak bu yöntemde kullanılan ilaçların yan etkileri de vardır ve genellikle kemoterapi başka yöntemler ile beraber hastaya uygulanmaktadır [68]. Radyoterapi tedavisinde ise, iyonlaştırıcı ışın kullanarak kanser hastalığı tedavi edilir. Bu tedavide, yüksek enerjili X-ışınları, elektron demetleri ve radyoaktif izotoplar yoluyla kanser hücreleri öldürerek tümör ortadan kaldırılır [69]. Cerrahi yöntem ise hem tedavi ve tanı için uygulanır. Ancak cerrahi işlemde sağlıklı dokulara zarar verme riski mevcuttur ve çoğu zaman cerrahi işlem sonrasında kanserin tekrar ettiği gözlenmiştir. Bu problemler nedeniyle kanser tedavisi uygulamalarında genellikle cerrahi yöntemler farklı tedaviler ile birlikte uygulanır [70]. Bu bağlamda, hipertermi tedavisi de bunlardan biridir.

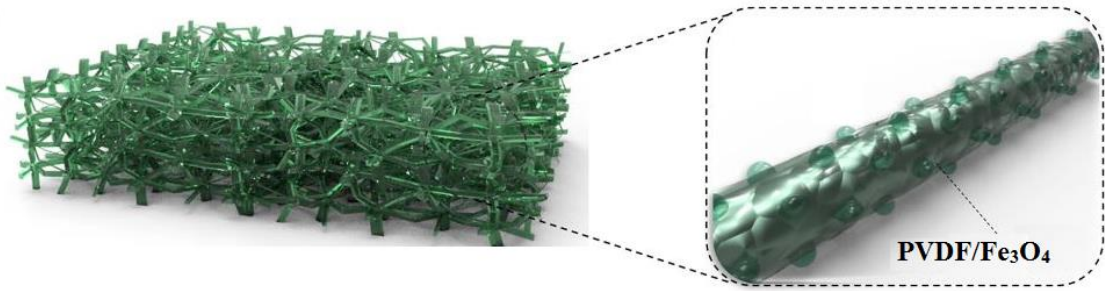
Hipertermi (ısı tedavisi veya termoterapi), vücut dokusunun yüksek sıcaklığa (39 – 44 °C arası) maruz bırakılmasıyla uygulanan bir kanser tedavi yöntemidir. Bu yöntem radyoterapi ile birlikte uygulandığında kanser hücrelerini normal hücrelerine göre tedaviye daha duyarlı hale getirirken, kemoterapi ile uygulandığında ise yüksek sıcaklık tümör damarlarını genişlettiğinden kemoterapi ilacının tümör dokusuna nüfuzunu kolaylaştırdığından tedavinin etkinliğini artırır [22].

Hipertermi tedavisi uygulama alanı bakımından tüm vücut hipertermi ve bölgesel hipertermi olarak ikiye ayrılmaktadır. Tüm vücut hipertermi tedavisi genelde yayılan kanser hücrelerinde yada tohum aşamasında olan kanser hücrelerinde kullanılır. Bu yöntem esnasında tüm vücuda uygulandığından tedavi esnasında sağlıklı dokulara zarar vermemek için genelde vücudun sıcaklığı normal vücut sıcaklığından bir kaç derece yükseğe artırılır. Tedavi, vücudun verdiği tepkiye ve hedef sıcaklığa ulaşılma süresine göre değişmekle birlikte, ortalama 4 saate kadar sürer. Bölgesel hipertermi ise, tüm vücut yerine hedeflenmiş olan bölgelere uygulanır. Bölgesel hipertermi yönteminde daha az sağlıklı doku sıcaklık



artışına maruz kaldığından daha yüksek sıcaklıklara (45 °C'a kadar) çıkılabildiğini mümkün kılar [22].

Hipertermi tedavisinde ilgili bölgeyi ısıtabilmek için elektromanyetik dalga ve mekanik dalga enerjisi kullanılır. Mekanik dalga sınıfında ultrasonik frekanslı ses dalgası [71] ısı kaynağı olarak kullanılmaktadır. Elektromanyetik dalga sınıfında ise ısı kaynağı olarak radyo frekans (RF) dalgaları, mikrodalga, kızılötesi ve görünür bölge dalgaları ve alternatif manyetik alan (AMF) kullanılır [24]. Bu çalışma kapsamında, manyetik hipertermi olarak adlandırılan ve ısı enerji kaynağı olarak AMF kaynağı kullanılan tedavi yöntemi izlendi. Bu kapsamda, manyetik alan enerjisini ısı enerjisiye çevirmek için manyetik hipertermi tedavisinde sıklıkla kullanılan süperparamanyetik nanoparçacıklar kullanıldı. Süperparamanyetik nanoparçacıklar hipertermi tedavisinde küçük boyutlarından dolayı vücuda enjekte edilebilirler ancak vücuda verilmeden önce biyouyumlu olabilmeleri için yüzey kaplaması gibi çeşitli modifikasyon işlemlerinden geçirilmeleri gerekir [55]. Ardından nanoparçacıklar manyetik alan yönlendirmesi gibi çeşitli yöntemlerle ilgili tümörün olduğu yere taşınırlar. Süperparamanyetik nanoparçacıklar dış bir manyetik alan etkisinde kaldığında, manyetik alan enerjisini soğurup ısı enerjisi olarak ilgili tümörün bulunduğu bölgedeki sıcaklığın artmasına sebep olur. Ancak vücuda enjekte edilen bu nanoparçacıkların ilgili bölgeye taşınmaları kolay değildir. Ayrıca nanoparçacıkların hipertermi uygulamasının ardından vücuttan çıkarılması da aşılması gereken önemli bir zorluktur. Bu bağlamda, nanoparçacıkların vücuda direk verilmesi yerine PVDF fiberler içine gömülerek ince bir bez şeklinde (Şekil 2.16) cerrahi yöntem ile tümörlü bölgeye yerleştirilmesi alternatif bir çözüm sunabilir. Bu şekilde kontrollü olarak bölgesel hipertermi tedavisi uygulanarak ardından bu nanokompozit cerrahi yöntemler ile tekrar vücuttan çıkartılabilir. Bu kapsamda, bu çalışmada üretilen PVDF nanofiberleri, süperparamanyetik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıkları ile kompozit hale getirilip manyeto-ısı özellikleri belirlenmiştir.



Şekil 2.16. PVDF/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kompozit yapısı.

### 3. DENEYSEL

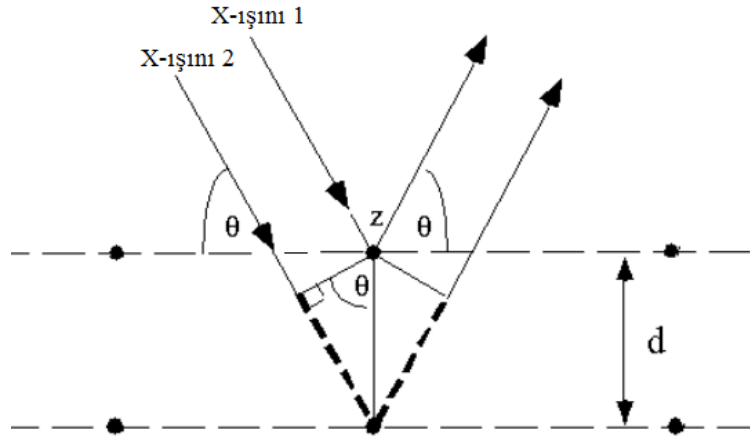
#### 3.1. Karakterizasyon Teknikleri

##### 3.1.1. X-Işını Kırınımı (XRD)

X-ışını kırınımı (XRD), kristal malzemelerin yapısal analizi için sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemle malzemelerin kristal yapısı, örgü parametreleri, parçacık veya tek kristal yönelimleri, kristalit büyüklükleri, şekli ve stres gibi fiziksel nicelikleri belirlenebilir. Yöntemde malzeme üzerine düşürülen X-ışını, malzeme kristal yapısına sahip ise atomik düzlemlerden kırınıma uğrar. Farklı düzlemlerden kırınıma uğrayan ışınlar, düzlemler arasındaki mesafeye ve geliş açısına bağlı olarak girişim yaparlar. Ardışık düzlemlerden kırınıma uğrayan ışınların aldıkları yollar arasındaki fark, ışının dalga boyunun tam katı ise yapıcı girişim olur ve ilgili düzlemlerden algılanan sinyale katkı gelir. Yol farkı dalgaboyunun tam katı değilse yıkıcı girişim olur ve ilgili düzlemlerden katkı gelmez. Bu olay Bragg yasası ile açıklanır (Eşitlik 3.1).

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

Burada  $d$  kristal düzlemleri arası mesafesi,  $\theta$  Bragg açısı,  $\lambda$  kullanılan X-ışınlarının dalga boyu ve  $n$  girişimin mertebesini gösteren tamsayıdır. Bragg yasası şematik olarak Şekil 3.1'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Bragg yasasının şematik gösterimi.

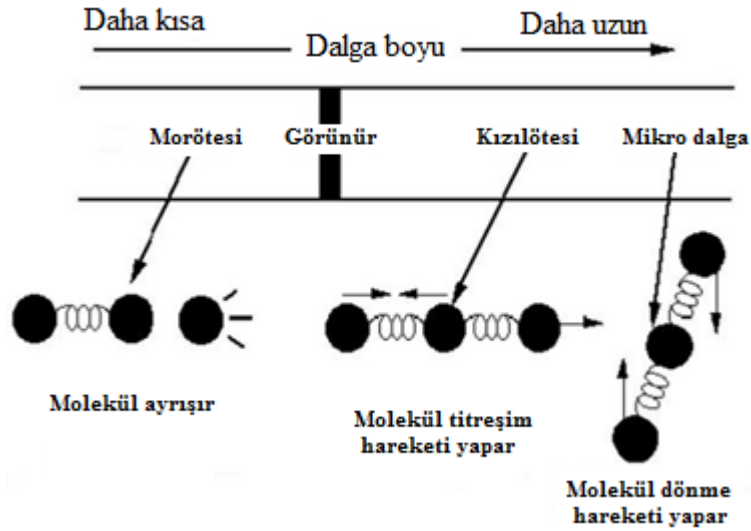
Hazırlanan örnekler için XRD desenleri Cu ( $K\alpha_1$ ;  $\lambda_{Cu} = 1,54 \text{ \AA}$ ) kaynak kullanılarak  $15^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$  aralığında ve  $2\theta$  açısı  $0,008^\circ$  adımlarla değiştirilerek elde edildi. Deneysel ölçümler için SNTG araştırma laboratuvarında bulunan Rigaku D-Max/B X-ışını Toz Kırınımı cihazı kullanıldı (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Rigaku D-Max/B X-Işını Kırınımı cihazı.

### 3.1.2. Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

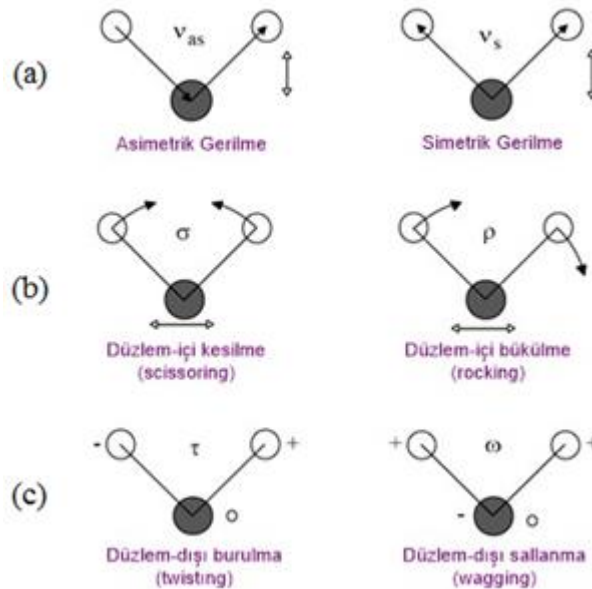
Bu yöntem ile moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar ve yapıdaki bağların durumu belirlenebilir. Ayrıca FTIR yöntemi karbonhidrat, fosfolipit, aminoasit ve proteinlerin yapı analizleri için de etkin bir yöntemdir. Kızılötesi (IR) bölgesinde soğurma, moleküllerin titreşme ve dönme düzeylerini uyarır. Eğer gelen kızılötesi ışının frekansı örneğin yapısındaki moleküllerin temel titreşim frekansı ile aynı ise soğurma gerçekleşir. Kızılötesi ışımının enerjisi moleküldeki bağları kırmaya yetmez, elektronik uyarma da yapamaz; fakat atomların kütlelerine, bağların kuvvet sabitine ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşme genliklerini artırır. Örnek üzerine gelen IR ışının dalga boyuna bağlı olarak moleküllerde meydana gelen bazı uyarma türleri Şekil 3.3' de verilmiştir. Işının enerjisi görünür bölgeden daha yüksek ise moleküller arasındaki bağlarda kopma olabilir. Kızılötesi bölgesinde ise titreşim modları uyarılır. Daha da düşük enerji bölgelerinde ise genellikle moleküllerin dönme hareketleri uyarılır [72].



Şekil 3.3. Gelen dalga boyuna bağlı olarak bazı uyarma türleri.

Moleküler titreşimler iki temel sınıfta toplanabilir [56] :

1. Gerilme titreşimleri: İki atom arasındaki uzaklığın, atomların bağ eksenini boyunca sürekli olarak değişmesiyle ilişkilidir. Genellikle asimetrik ve simetrik gerilme olmak üzere iki grupta incelenir.
2. Bükülme titreşimleri: İki bağ arasındaki açının değişmesi ile ilişkilidir. Kesilme, bükülme, sallanma ve burulma olmak üzere dört farklı alt gruba ayrılır. Çeşitli titreşim tipleri Şekil 3.4’de gösterilmektedir.

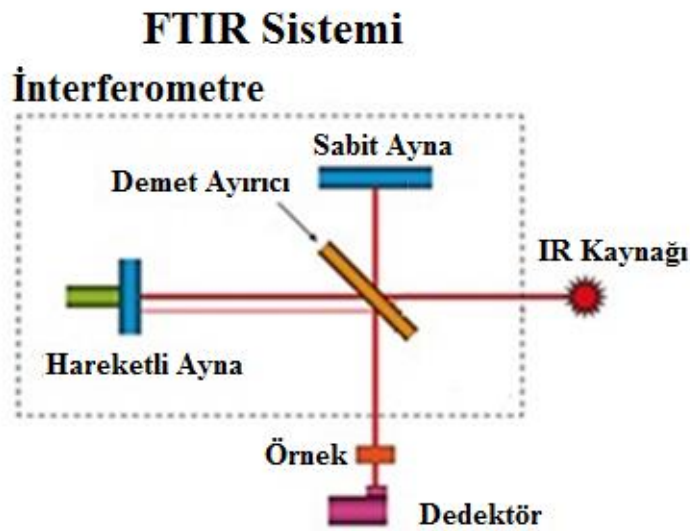


Şekil 3.4. (a) Düzlem içi gerilme hareketleri, (b) Düzlem içi eğilme hareketleri, (c) Düzlem dışı eğilme hareketleri.

Elektromanyetik spektrumda kızılötesi bölge üç alt bölgeye ayrılır [73]:

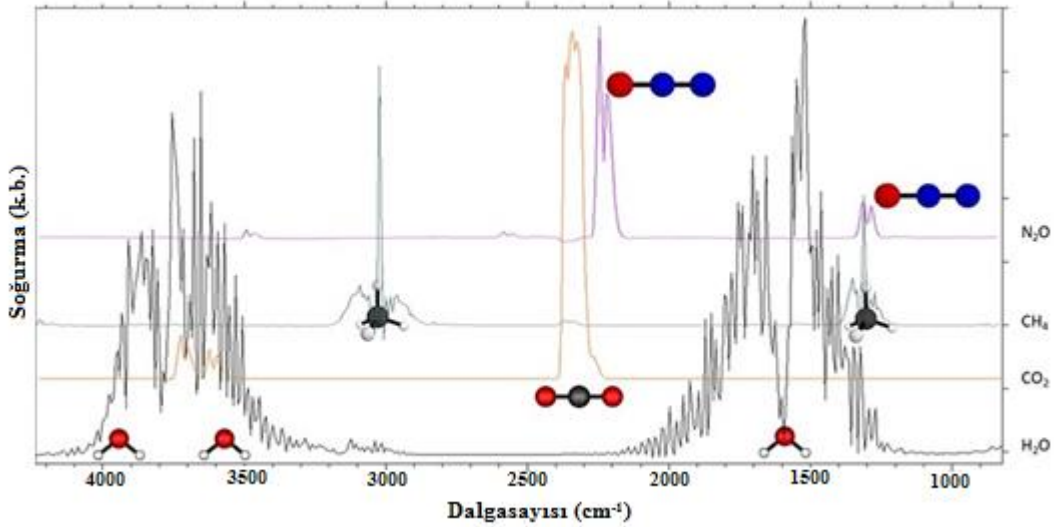
1. Uzak – kızılötesi (dalga sayısı  $400\text{--}10\text{ cm}^{-1}$  aralığında): Dönme spektroskopisi için kullanılır.
2. Orta – kızılötesi (dalga sayısı  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  aralığında): Temel titreşimler ve dönme – titreşim ikili yapıların belirlenmesinde kullanılır.
3. Yakın – kızılötesi (dalga sayısı  $14000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  aralığında): Daha yüksek enerjili bölge olduğundan yüksek harmonik titreşimlerin belirlenmesinde kullanılır.

FTIR ölçüm cihazları Şekil 3.5’te gösterildiği gibi genelde 4 ana bileşenden oluşur. Bunlardan ilki, enerjinin sürekli bir spektrum olarak kaynak içinden saçıldığı IR kaynağıdır. İkinci bileşen ise, gelen kızılötesi ışınının örnek ile etkileştiği yer olan örneğin bulunduğu bölgedir. Diğer bileşen IR ışını ile örneğin etkileşiminden sonra ışınların algılandığı dedektördür. Ve son olarak hareketli ayna, sabit ayna, demet ayırıcı ve girişimi gerçekleştiren bölgenin olduğu girişimetre yer alır. Gelen IR ışını, demet ayırıcıya geldiğinde demetin bir kısmı doğrudan geçip hareketli aynaya doğru devam ederken diğer kesim yansyarak sabit aynaya doğru gider. Hareketli ve sabit aynalardan yansıyan IR demetleri bir kez daha demet ayırıcıda karşılaşırlar bu durumda iki demet arasında hareketli aynanın durumuna göre yol farkı meydana gelir. Bu yol farkı IR demetin dalga boyunun tam katlarına eşit ise yapıcı girişim ve tek yarım katlarına eşit ise yıkıcı girişim olur. IR demeti girişime uğradıktan sonra örneğin bulunduğu ortama gelir ve demet ile örneğin etkileşimi sonucu demetin bazı dalga boyları örnek tarafından soğurulur, kalanı ise dedektör tarafından algılanır.



Şekil 3.5. FTIR sistem şeması.

Dedektörden çıkan verilerden Fourier analizi ile zaman uzayından frekans uzayına geçilerek veriler analiz edilir. Şekil 3.6’da bir FTIR ölçümünün sonucu örnek olarak verilmektedir [74]. Dört farklı molekül örneği içeren bu spektrumda ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2O$ ),  $CH_4$  molekülü incelendiğinde  $3000\text{ cm}^{-1}$  ve  $1300\text{ cm}^{-1}$  civarında soğurma gerçekleşmiştir. Bunun anlamı ölçümde  $CH_4$  örneğinin iki farklı titreşim modu uyarılmıştır.



Şekil 3.6. Çeşitli molekül örnekleri içeren FTIR spektrumu.

### 3.1.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

DSC örnek ısıtılırken, soğutulurken yada sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan yada salınan enerji miktarını ölçer. Bu teknikte, referans ile örnek arasındaki ısı farkı, sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilir. Eğer örnek ile referans arasında bir sıcaklık farkı saptanırsa, sıcaklığı aynı tutmak için örneğe verilen enerji (güç) miktarı değiştirilir. Bu yolla örnekteki faz değişimi sırasındaki ısı transferi miktarı saptanabilir. DSC kontrollü bir atmosferde sıcaklığın ve zamanın fonksiyonu olarak malzemedeki bazı fiziksel ve kimyasal geçişleri ölçer. Bu geçişler gözlenen sıcaklık ve ısı akışına bağlıdır. Bu ölçümler endotermik, ekzotermik ve ısı kapasitesi değişikliklerini içeren fiziksel ve kimyasal değişimler hakkında nicel ve nitel bilgi verir. Endotermik reaksiyonlarda ısı numunenin içine doğru gider, ekzotermik reaksiyonlarda ise ısı numunenin dışına doğru çıkar [75]. DSC yöntemi ile malzemelerin entalpi, özgül ısıları, kristalleşme, termal kararlılık, faz dönüşümleri gibi fiziksel özellikleri hakkında bilgi edinilebilir [76]. Tez çalışmasında örneklerin DSC ölçümleri Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü’nde bulunan Perkin Elmer Dimond DSC cihazı ile yapıldı (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazı.

### 3.1.4. Taramalı Eletron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM, scanning electron microscope), odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntünün elde edildiği bir elektron mikroskobu türüdür. Elektronlar numunedeki atomlarla etkileşerek numune yüzeyindeki topografi ve kompozisyon hakkında bilgiler içeren farklı sinyaller üretir. Elektron demeti numune yüzeyini tarar ve demetin konumu, algılanan sinyalle eşleştirilerek görüntü oluşturulur. Standart SEM cihazları yüksek vakumda, kuru ve iletken yüzeyleri incelemek için uygundur. Ancak düşük vakumda, nemli koşullarda (çevresel taramalı elektron mikroskobu), çok düşük sıcaklıklardan yüksek sıcaklıklara değişen koşullarda çalışabilen özelleşmiş cihazlar da mevcuttur [77]. Bu tez çalışmasında fiberlerin morfolojisi Bilkent Üniversitesi UNAM’da bulunan FEI Quanta 200 FEG SEM cihazı ile analiz edildi (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).

Ölçümlerde, üretilen PVDF örnekler iletken olmadığından SEM’de görüntü alabilmek için iletken bant yardımıyla örnek tutucunun üzerine yapıştırıldıktan sonra kaplama cihazına yerleştirildi. Ardından yük birikmesinin önlenmesi amacıyla örnekler 10 nm kalınlığında altın ile kaplandı.

### 3.1.5. Piezoelektrik Yük Sabitinin ( $d_{ij}$ ) Karakterizasyonu

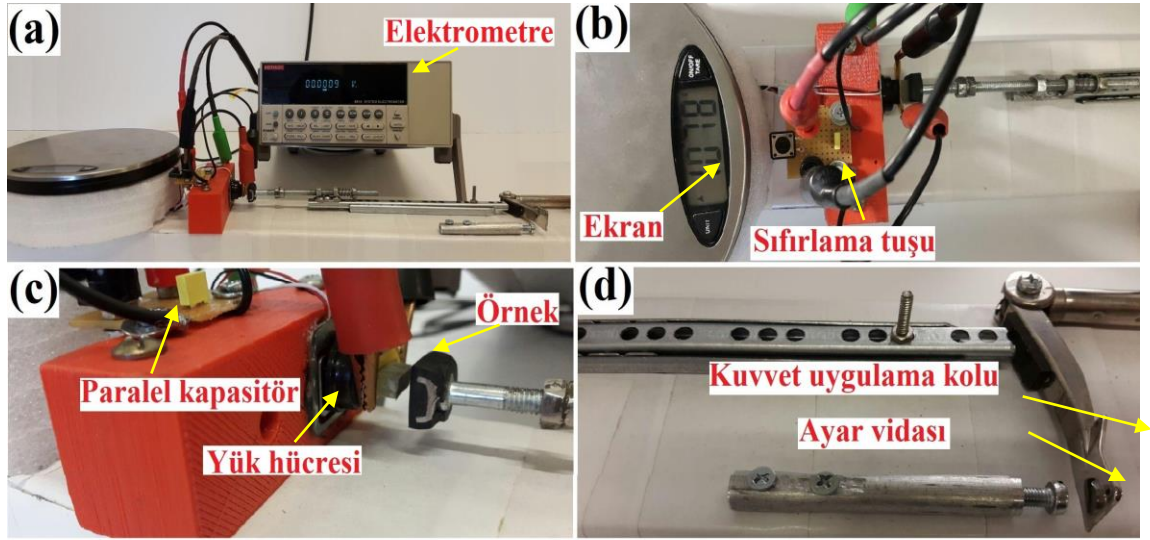
Üretilen PVDF fiberlerin piezoelektrik yük katsayısını ( $d_{ij}$ ) ölçmek amacıyla, Eşitlik 2.13’e göre örneklerin üzerine etkiyen kuvvetin gradyeninin ve bu değişimle meydana gelen elektriksel yük miktarının ölçülmesi gerekir. Bu iki fiziksel niceliği ölçmek amacıyla Şekil 3.9’da gösterilen ölçüm düzeneği, tez çalışması kapsamında tasarlandı. Ölçüm sistemi kuvvet uygulama kolu, ayar vidası, yük hücresi ve devreye paralel bağlı kapasitör parçalarından oluşmaktadır. Örneğe uygulanan kuvveti ölçmek amacıyla 1 g hassasiyetli terazinin yük hücresi (ağırlık sensörü) kullanılarak (Şekil 3.9.c) elde edilen nicelik yerçekim ivmesiyle çarpıldı. Ölçümde hareketli kol yardımıyla örneğin üzerine periyodik bir şekilde kuvvet uygulandı ve bu kuvvetin maksimum değeri ayar vidası kullanılarak sabitlendi (Şekil 3.9.d). Örnekte meydana gelen yük miktarını ölçmek için PVDF örneğin kapasitansına göre (örneklerin kapasitansı yaklaşık 50 pF), kapasitansı çok büyük olan (100 nF) bir kapasitör paralel bir şekilde bağlandı. Böylece örneğin üzerinde oluşan yük, çok büyük oranda paralel kapasitöre (100 nF) deşarj olur. Oluşan yük miktarı Keithley 6514 elektrometre kullanılarak ölçülür ve Eşitlik 3.2’de verilen bağıntıyı kullanarak kapasitörün yük miktarı hesaplanır:

$$Q = CV \quad (3.2)$$

burada Q kapasitörün üzerinde oluşan yük miktarı, C kapasitörün kapasitansı, V ise kapasitörün üzerindeki potansiyel farkıdır. Eşitlik 2.13’te yer alan örneklerin üzerine etki eden kuvvetin gradiyeni ( $\delta F_j$ ) ve bu değişimle meydana gelen elektriksel yük miktarının değişimi ( $\delta Q_i$ ) ölçülerek piezoelektrik yük sabiti ( $d_{ij}$ ) hesaplandı.

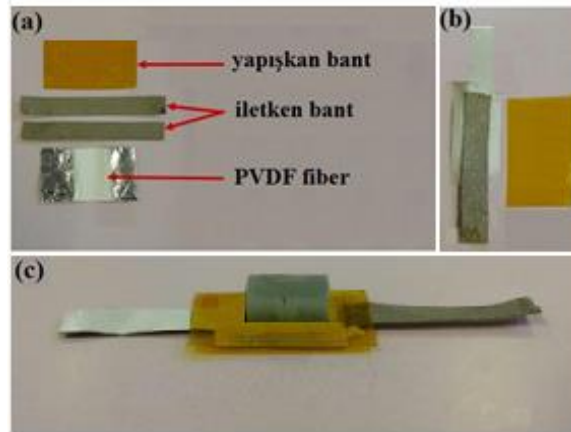
$$d_{ij} = \frac{\delta Q_i}{\delta F_j} \quad (2.13)$$





Şekil 3.9. (a) dij ölçüm düzeneğin fotoğrafı, (b) Düzeneğin üstten görünümü, (c) Paralel kapasitör, yük hücresi, örnek, (d) Ayar vidası ve kuvvet uygulama kolu.

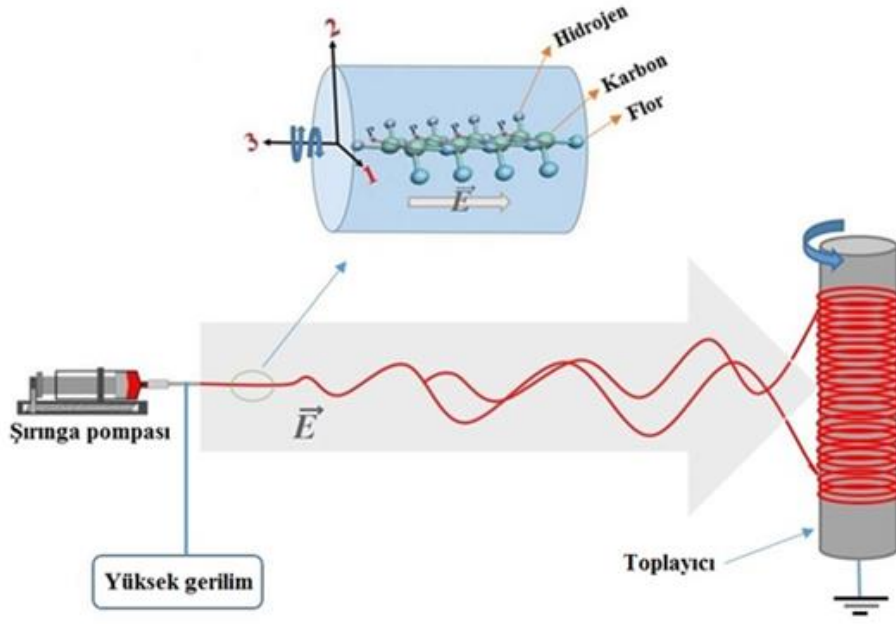
PVDF fiberlerin piezoelektrik yük katsayısının ( $d_{ij}$ ) belirlenmesi amacıyla, örnekler Şekil 3.10'da gösterildiği gibi hazırlandı. Elektrodöndürme yöntemiyle hazırlanan PVDF fiber/film örneklerden elektriksel kontaklar, fiber/film iki iletken bant arasında sıkıştırılarak alındı (Şekil 3.10.b). Örneklere etki eden kuvvetin alanını sınırlandırmak için ise dikdörtgen prizma şeklinde kesilmiş olan pleksiglas parça örnek üzerine yerleştirildi (Şekil 3.10.c).



Şekil 3.10. dij ölçümü için kullanılan örneklerin hazırlanması. (a) Örnek hazırlamak için kullanılan yapışkan bant, iletken bant ve PVDF fiber/film örnekler, (b) PVDF film/fiber iki iletken bant arasına sıkıştırıldı, (c) PVDF ve iletken bantlar yapışkan bant arasına sıkıştırdıktan sonra pleksiglas parça örnek üzerine yerleştirildi.

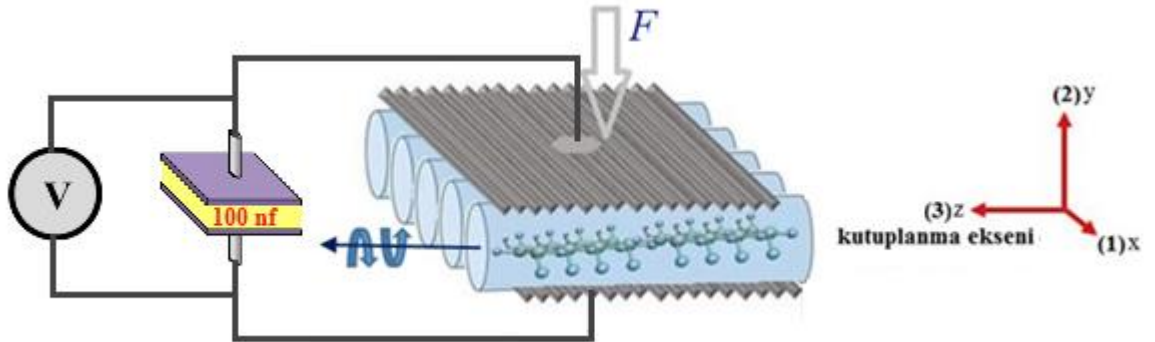
Örneklerin piezoelektrik sabitleri hesaplanırken malzemenin kutuplanma yönü bilinmelidir (Kesim 2.2). Elektrodöndürme yöntemiyle elde edilen PVDF fiberlerin kutuplanma yönü Şekil 3.11'de gösterilmektedir. Şırınga ucundan çıkan PVDF çözeltisi, toplayıcı ve şırınga ucu arasındaki elektrik alan etkisinde kaldığından, dipollere etki eden elektrostatik kuvvet fiberlerin hizasında net bir kutuplanma meydana getirir. Böylece PVDF, EA olmayan  $\alpha$

fazından EA fazına ( $\beta+\gamma$ ) geçiş yapar. Kutuplanma doğrultusu 3 veya z eksenini (3(z)) olarak adlandırılırsa, fiberlerin doğrultusu 3 veya z eksenini olarak alınabilir. Fiberler silindirik yapıya sahiptir ve serbestçe z eksenini etrafında dönebildiğinden, 1(x) ve 2(y) eksenlerini örneklerde birbirinden ayırt etmek mümkün değildir (Şekil 3.11). Bu yaklaşım ile fiberlerin doğrultusu 3 eksenini olarak düşünülürse, bu çalışma kapsamında ancak 3 eksenine dik olan doğrultuların kombinasyonu yani  $d_{11}$ ,  $d_{12}$ ,  $d_{21}$ ,  $d_{22}$  ölçülebilir. Bu kombinasyonlar kısaca  $d_{(1,2)}$  olarak temsil edilir.



Şekil 3.11. Elektrodondürme yöntemi esnasında üretilen fiberlerin kutuplanması.

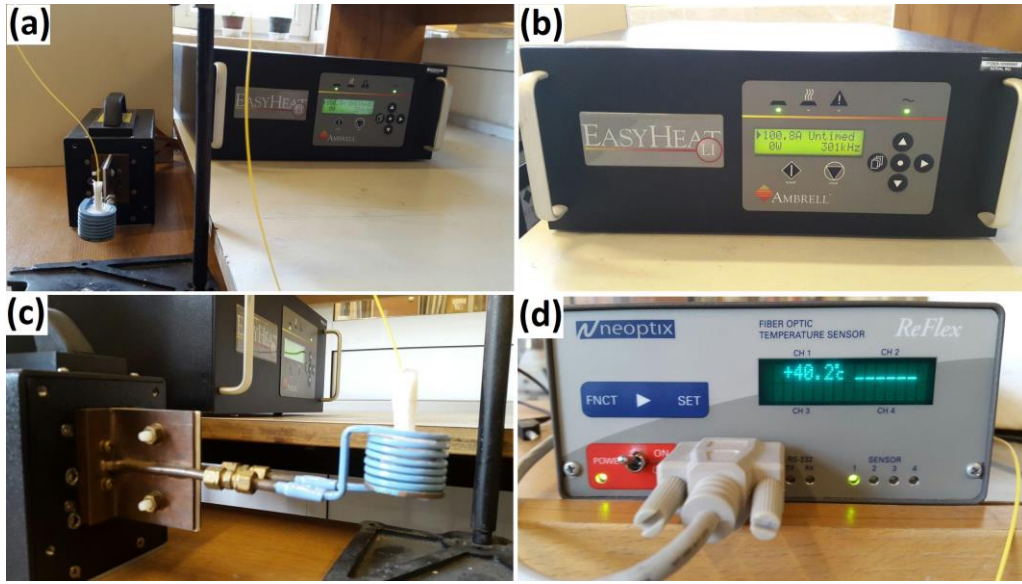
Bu deney kapsamında Şekil 3.12'ye göre F kuvveti 1 yada 2 doğrultusunda uygulandığında, V potansiyel farkı 1 yada 2 doğrultusundan ölçülür.



Şekil 3.12.  $d_{ij}$  ölçüm düzeneğinde örneklerin üzerindeki zor (kuvvet/alan) ve zorlamanın (potansiyel fark) doğrultu bilgileri.

### 3.1.6. Manyeto-Isıl Karakterizasyonlar

Tez kapsamında, manyetik nanoparçacıklar içeren PVDF fiberlerin manyeto-ısıll özellikleri, RF sinyal üretici ve sıcaklık algılayıcı içeren manyeto-ısıll ölçüm sistemi kullanılarak gerçekleştirildi. Sistemde RF sinyal üreticinin bir bobine sürdüğü akım, bobin içinde alternatif manyetik alan yaratır. Alternatif manyetik alan içindeki nanoakışkanın sıcaklığı bir sıcaklık algılayıcısı ile ölçülür. Sistemde Ambrell Easy Heat L1 model RF sinyal üretici ve Neoptix marka fiber optik sıcaklık algılayıcısı kullanılmaktadır. Ayrıca sıcaklık algılayıcısının okuduğu sıcaklık verileri bir bilgisayara aktarılarak sıcaklık-zaman grafikleri elde edilmektedir. Manyeto-ısıll ölçümler için SNTG araştırma laboratuvarı bünyesinde kullanılan deney sistemi Şekil 3.13'te gösterilmektedir.



Şekil 3.13. SAR ölçümü için kullanılan deney düzeneği. (a) Ambrell Easy Heat L1 indüksiyon ısıtma sistemi, (b) Sistemin RF sinyal üretici ünitesi, (c) Sistemin bobin ünitesi, (d) Neoptix fiber optik sıcaklık algılayıcı.

Örneklere uygulanan manyetik alanın büyüklüğü  $3,19 \times 10^4$  A/m, frekansı ise 301 kHz'dir. Elde edilen sıcaklık zaman grafikleri kullanılarak örneklerin SAR değerleri hesaplandı (Bknz. Eşitlik 3.3).

### 3.1.6.1. Özgül Soğurma Oranı

Tez kapsamında üretilen PVDF fiberlerin en önemli özelliklerinden biri de biyouyumlu olmalarıdır. Bu nedenle PVDF fiberler özellikle manyetik hipertermi gibi pek çok tıp uygulamasında kullanılabilir. Bu çalışmada, bu özelliklerin araştırılması amacıyla çalışmada PVDF fiberlere manyetik nanoparçacıklar gömülerek manyetik hipertermi tedavisindeki verimlilikleri araştırıldı. Bu verimliliğin belirlenmesi için ise manyeto-ısı ölçümleri yapılarak örneklerin Özgül Soğurma Oranları (SAR) hesaplandı. Manyetik nanoakışkanların değişen manyetik alan varlığında ürettikleri gücü tespit etmek için deneysel çalışmalar genellikle bir bobin içine yerleştirilen nanoakışkana, bobin üzerinden geçen akım aracılığıyla değişen manyetik alan uygulayarak yapılmaktadır. Üretilen güç, uygulanan manyetik alan şiddetine, frekansına ve nanoakışkan içindeki manyetik malzeme miktarına bağlı olarak değişir. Manyetik nanoakışkanlarında üretilen gücün bir ölçüsü Özgül Soğurma Oranı (SAR) ile belirlenebilir. Bu oran manyetik nanoakışkandaki 1g manyetik nanoparçacığın kaç W güç ürettiğinin bir göstergesidir. SAR değerinin belirlenmesi için değişen manyetik alan içindeki nanoakışkanın zamana bağlı sıcaklık değişimi ölçülür. Ölçümden elde edilen eğim kullanılarak SAR değeri Eşitlik 3.3 ile hesaplanabilir [78]:

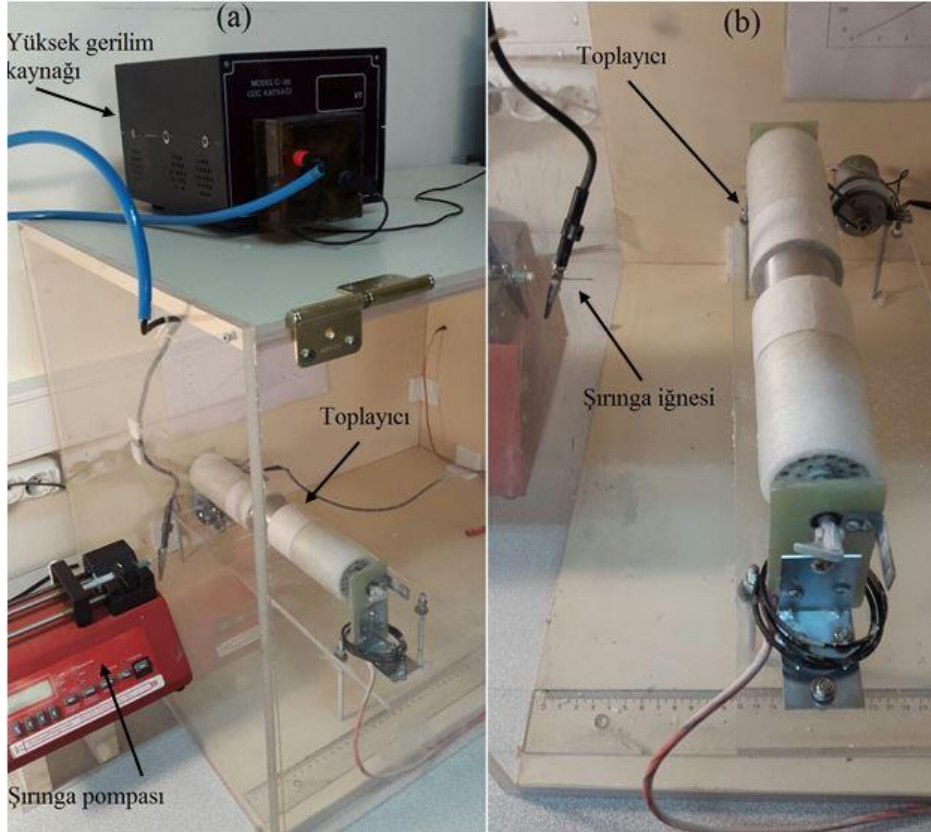
$$SAR = \frac{m_s \cdot C_s}{m_{NP}} \cdot \left| \frac{dT}{dt} \right| \quad (3.3)$$

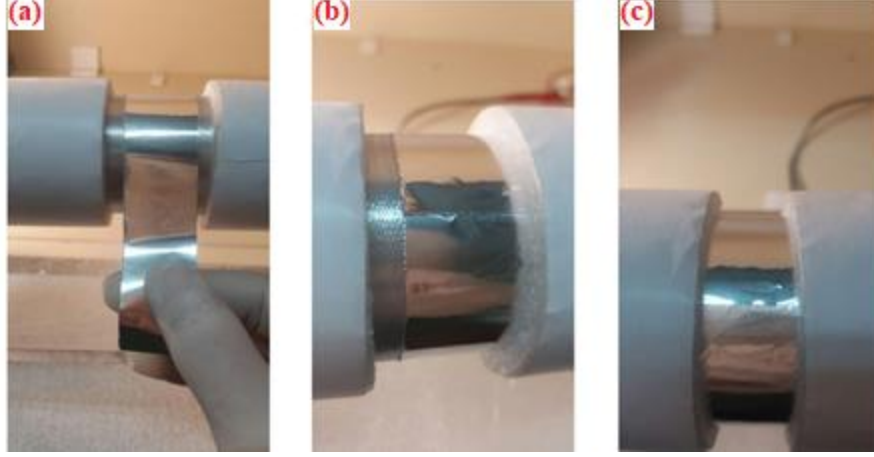
burda  $m_s$  ve  $C_s$  sırasıyla örneğin kütle ve ısı kapasitesi,  $m_{NP}$  manyetik nanoparçacıkların kütlesi,  $\frac{dT}{dt}$  ise sıcaklık-zaman grafiğindeki doğrusal bölgenin eğimidir [79].  $C_s$  değerini hesaplamak için Eşitlik 3.4 kullanılabilir,  $m_{NP}$  ve  $c_{NP}$  sırasıyla nanoparçacıkların kütle ve ısı kapasitesini,  $m_d$  ve  $C_d$  sırasıyla dağılım ortamının (PVDF fiberler) kütle ve ısı kapasitesini belirtmektedir.

$$C_s = \frac{(m_{NP} \cdot c_{NP} + m_d \cdot C_d)}{m_{NP} + m_d} \quad (3.4)$$

### 3.2. Elektrodöndürme Cihazının Tasarlanması

Tez çalışması kapsamında SNTG araştırma laboratuvarında tasarlanarak üretilen elektrodöndürme sistemi Şekil 3.14’de gösterilmektedir.





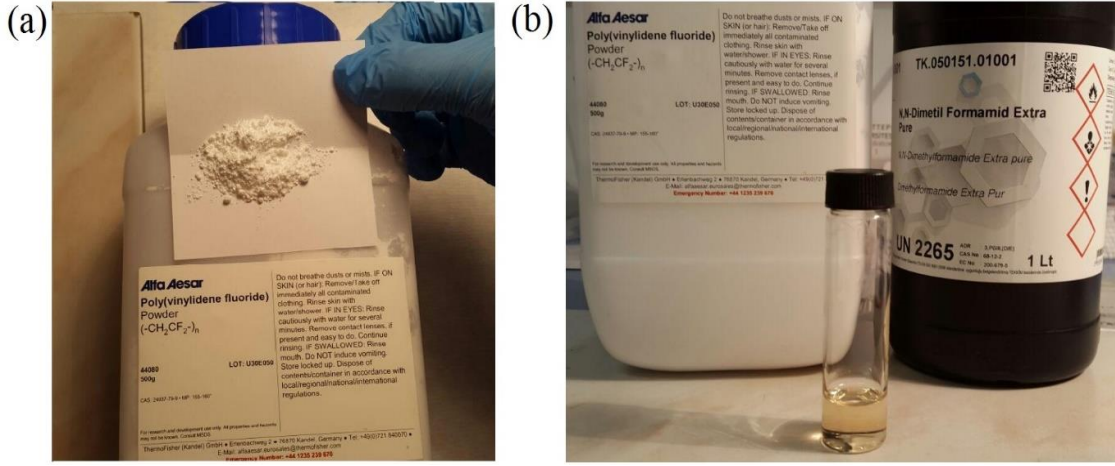
Şekil 3.15. Örnek tutucu. (a) Alüminyum folyo silindirik toplayıcı üzerine yerleştirildi, (b) Hareketli yalıtkan örtü yardımıyla alüminyum folyo bir taraftan sabitlendi, (c) İkinci hareketli örtü ile toplayıcının alanı istenilen büyüklükte ayarlandı.

### 3.3. Örnek Hazırlama

Deneyde başlangıç malzemesi olarak kullanılan PVDF tozu (LOT: U30E050, CAS: 24937-79-9, MP 155-160°C) Alfa Aesar firmasından temin edildi. Hipertermi uygulaması için ise Gazi Üniversitesi Biyofizik Bölümü doktora çalışması kapsamında sentezlenen ve boyutları TEM görüntülerinden  $10\pm 2$  nm, dinamik ışık saçılması (DLS) analizlerinden ise  $69\pm 32$  nm olarak belirlenen süperparamanyetik  $Fe_3O_4$  nanoparçacıkları kullanıldı [80]. Örneklerin doyum miktarı bu tez kapsamında titreşimli örnek magnetometresi (VSM) kullanılarak 64,1 emu/g olarak ölçülmüştür.

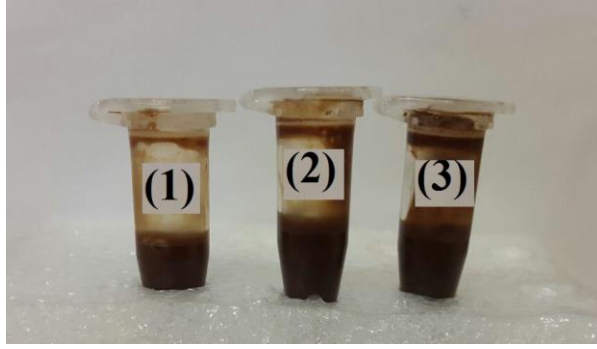
Tez kapsamında üç farklı öncül malzeme kullanıldı (PVDF-DMF, PVDF-DMF/Aseton ve PVDF- $Fe_3O_4$ -DMF/Aseton).

1. PVDF ve dimetil formamide (DMF) çözücü: Bu seride hacimde ağırlıkça %20 (w/v) PVDF kullanıldı (örnek olarak 1mL DMF çözücüsünün içinde 0,2 g PVDF tozu). İlk olarak cam petri kabına DMF çözücüsü, ardından toz PVDF başlangıç malzemesi eklendi. Bu iki malzeme kabaca karıştırıldı. Karıştırıldıktan sonra ultrasonik titreştirici (çıkış gücü 35 W ve salınım frekansı 47 kHz) ile 2 saat homojen bir şekilde dağıtıldı. Hazırlanan PVDF tozu ve elde edilen çözeltinin son hali Şekil 3.16' da gösterilmektedir.



Şekil 3.16. (a) PVDF tozu ve (b) Elde edilen PVDF+DMF çözeltisi, arka planda ise DMF ve PVDF tozun kapları.

2. PVDF ve DMF/Aseton çözücü: Bu seride hacimde ağırlıkça %20 (w/v) PVDF/(DMF+Aseton) kullanıldı. Çözücü hacim oranı ise 1/9 Aseton/DMF seçildi (örnek olarak 0,2 g PVDF tozu için 0,9 mL DMF, 0,1 mL Aseton). İlk olarak DMF'in içine PVDF tozu eklenerek iki malzeme kabaca karıştırıldı. Ardından örnek ultrasonik titreştirici (çıkış gücü 35 W ve salınım frekansı 47 kHz) ile 2 saat homojen bir şekilde karıştırıldı. Son olarak Aseton eklenerek 30 dk daha ultrasonik titreştirici ile örnek karıştırıldı.
3. PVDF, süperparamanyetik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıklar ve DMF/Aseton çözücü: Bu seri örnekleri hazırlarken hacimde ağırlıkça %20 (w/v) PVDF/(DMF/Aseton) kullanıldı. Ağırlıkça yüzde oranı farklı süperparamanyetik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacık içeren (%7,57, %12,51, %15,40±0,01 (w/w)) üç numune elde etmek amacıyla 0,0182, 0,0143, 0,0082±0,0001 g süperparamanyetik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıklar, 0,4 mL DMF'in içine eklenerek ultrasonik titreştirici (çıkış gücü 35 W ve salınım frekansı 47 kHz) yardımıyla homojen bir şekilde dağıtıldı. Daha sonra herbir örneğe 0,1 g PVDF eklenerek spatül ile karıştırıldıktan sonra ultrasonik titreştirici ile 2 saat daha karıştırıldı. Homojen karışım elde edildikten sonra 0,1 mL Aseton eklenerek 30 dk daha karıştırıldı. Hazırlanan örnekler Şekil 3.17' de gösterilmektedir.



Şekil 3.17. Ağırlıkça (1) %7,57, (2) % 12,51 ve (3) % 15,40±0,01 (w/w) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/(PVDF+ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) kompozitleri elde etmek için hazırlanan çözeltiler.

Tez çalışması kapsamında hazırlanan örnek serileri kolay takip için aşağıda özetlenen şekilde isimlendirildi:

### **Seri 1 (DMF R0.02 D1000 serisi)**

Çalışma kapsamında üretilen farklı çözücüler ya da manyetik nanoparçacıklar içeren örnek setleri için “DMF R0.02 D1000 L04” örneğinde olduğu gibi kısaltmalar kullanılmıştır.

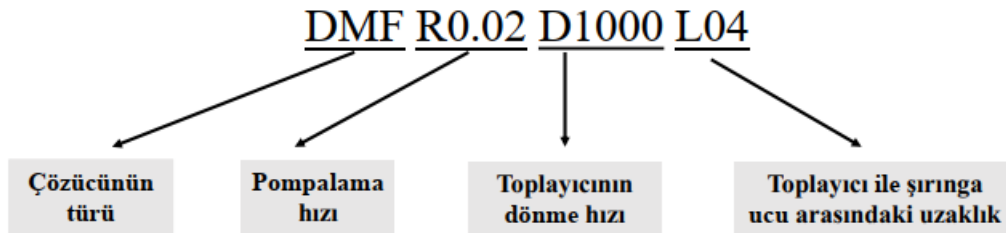
Setteki her bir grup örnek hakkında şu bilgileri içerir:

İlk üçlü büyük harf grubu çözücü türünü gösterir örneğin DMF kısaltması çözücü olarak DMF kullanıldığını,

İkinci grup şırınga pompalanma hızını, R0.02, pompalanma hızının 0,02 mL/dakika olduğunu,

Üçüncü grup toplayıcı hızını, D1000, toplayıcının dönme hızının 1000 rpm olduğunu,

Son grup ise toplayıcı ve şırınga ucu arasındaki uzaklığı, L0.04, bu mesafenin 4 cm olduğunu göstermektedir.



Seri 1 olarak adlandırılan örnek grubunda potansiyel fark, sıcaklık, iğnenin yarıçapı, toplayıcının dönme hızı, çözelti ve pompalanma hızı sabit tutularak toplayıcı ve şırınga ucu arasındaki uzaklık 4-16 cm aralığında 2 cm adımlarla değiştirildi (Çizelge 3.1).



Seriler arasında değiştirilen parametreler ise ilgili çizelgelerde “koyu” olarak gösterilmiştir. Böylece elektrodöndürme yönteminde kontrol edilen bağımlı ve bağımsız değişkenler irdelenmiştir.

Çizelge 3.1. Seri 1 için değişken ve sabit parametreler.

Parametre	Büyükük	Açıklama	Parametre değişkenliği
Potansiyel farkı (V)	19 (kV)	Toplayıcı ile şiringa arasındaki potansiyel fark	Sabit
Sıcaklık (T)	24°C	Ortam ve örneğin sıcaklığı	
İğnenin çapı	0,8 mm	Şiringa iğnesi	
Dönme hızı (D)	1000 (RPM)	Silindirik toplayıcının dönme hızı	
Çözelti	%20 (w/v) PVDF/DMF	DMF (Dimetil Formamid)	
Pompalanma hızı (R)	<b>0,02 (mL/dakika)</b>	Çözeltinin pompalanma hızı	
Uzaklık (L)	4-16 (cm)	Toplayıcı ile şiringa ucu arasındaki uzaklık	Değişken

### Seri 2 (DMF R0.03 D1000 serisi)

Bu örnek serisinde (Seri 2) potansiyel fark, sıcaklık, iğnenin yarıçapı, toplayıcının dönme hızı, çözelti ve pompalanma hızı sabit tutularak toplayıcı ve şiringa ucu arasındaki uzaklık 4-16 cm aralığında 2 cm adımlarla değiştirildi (Çizelge 3.2).

Çizelge 3.2. Seri 2 için değişken ve sabit parametreler.

Parametre	Büyükük	Açıklama	Parametre değişkenliği
Potansiyel farkı (V)	19 (kV)	Toplayıcı ile şiringa arasındaki potansiyel fark	Sabit
Sıcaklık (T)	24°C	Ortam ve örneğin sıcaklığı	
İğnenin çapı	0,8 mm	Şiringa iğnesi	
Dönme hızı (D)	1000 (RPM)	Silindirik toplayıcının dönme hızı	
Çözelti	% 20 (w/v) PVDF/DMF	DMF (Dimetil Formamid)	
Pompalanma hızı (R)	<b>0,03 (mL/dakika)</b>	Çözeltinin pompalanma hızı	
Uzaklık (L)	4-16 (cm)	Toplayıcı ile şiringa ucu arasındaki uzaklık	Değişken

### Seri 3 (DMF R0.04 D1000 serisi)

Bu örnek serisinde (Seri 3) potansiyel fark, sıcaklık, iğnenin yarıçapı, toplayıcının dönme hızı, çözelti ve pompalanma hızı sabit tutularak toplayıcı ve şırınga ucu arasındaki uzaklık 4-16 cm aralığında 2 cm adımlarla değiştirildi (Çizelge 3.3).

Çizelge 3.3. Seri 3 için değişken ve sabit parametreler.

Parametre	Büyüklik	Açıklama	Parametre değişkenliği
Potansiyel farkı (V)	19 (kV)	Toplayıcı ile şırınga arasındaki potansiyel fark	Sabit
Sıcaklık (T)	24°C	Ortam ve örneğin sıcaklığı	
İğnenin çapı	0,8 mm	Şırınga iğnesi	
Dönme hızı (D)	1000 (RPM)	Silindirik toplayıcının dönme hızı	
Çözelti	% 20 (w/v) PVDF/DMF	DMF (Dimetil Formamid)	
Pompalanma hızı (R)	<b>0,04 (mL/dakika)</b>	Çözeltinin pompalanma hızı	
Uzaklık (L)	4-16 (cm)	Toplayıcı ile şırınga ucu arasındaki uzaklık	Değişken

### Seri 4 (DMF R0.05 D1000 serisi)

Bu örnek serisinde (Seri 4) potansiyel fark, sıcaklık, iğnenin yarıçapı, toplayıcının dönme hızı, çözelti ve pompalanma hızı sabit tutularak toplayıcı ve şırınga ucu arasındaki uzaklık 4-16 cm aralığında 2 cm adımlarla değiştirildi (Çizelge 3.4).

Çizelge 3.4. Seri 4 için değişken ve sabit parametreler.

Parametre	Büyüklik	Açıklama	Parametre değişkenliği
Potansiyel farkı (V)	19 (kV)	Toplayıcı ile şırınga arasındaki potansiyel fark	Sabit
Sıcaklık (T)	24°C	Ortam ve örneğin sıcaklığı	
İğnenin çapı	0,8 mm	Şırınga iğnesi	
Dönme hızı (D)	1000 (RPM)	Silindirik toplayıcının dönme hızı	
Çözelti	% 20 (w/v) PVDF/DMF	DMF (Dimetil Formamid)	
Pompalanma hızı (R)	<b>0,05 (mL/dakika)</b>	Çözeltinin pompalanma hızı	
Uzaklık (L)	4-16 (cm)	Toplayıcı ile şırınga ucu arasındaki uzaklık	Değişken

### Seri 5 (DMF/Aseton R0.02 D1000 serisi)

Bu örnek serisinde (Seri 5) potansiyel fark, sıcaklık, iğnenin yarıçapı, toplayıcının dönme hızı, çözelti ve pompalanma hızı sabit tutularak toplayıcı ve şırınga ucu arasındaki uzaklık 4-18 cm aralığında 2 cm adımlarla değiştirildi (Çizelge 3.5).

Çizelge 3.5. Seri 5 için değişken ve sabit parametreler.

Parametre	Büyüklik	Açıklama	Parametre değişkenliği
Potansiyel farkı (V)	19 (kV)	Toplayıcı ile şırınga arasındaki potansiyel fark	Sabit
Sıcaklık (T)	24°C	Ortam ve örneğin sıcaklığı	
İğnenin çapı	0,8 mm	Şırınga iğnesi	
Dönme hızı (D)	1000 (RPM)	Silindirik toplayıcının dönme hızı	
Çözelti	% 20 (w/v) PVDF/DMF-Aseton Aseton/DMF (hacim oranı) = 1/9	DMF (Dimetil Formamid)	
Pompalanma hızı (R)	<b>0,02 (mL/dakika)</b>	Çözeltinin pompalanma hızı	Değişken
Uzaklık (L)	4-18 (cm)	Toplayıcı ile şırınga ucu arasındaki uzaklık	

### Seri 6 (DMF/Aseton R0.03 D1000 serisi)

Bu örnek serisinde (Seri 6) potansiyel fark, sıcaklık, iğnenin yarıçapı, toplayıcının dönme hızı, çözelti ve pompalanma hızı sabit tutularak toplayıcı ve şırınga ucu arasındaki uzaklık 4-18 cm aralığında 2 cm adımlarla değiştirildi (Çizelge 3.6).

Çizelge 3.6. Seri 6 için değişken ve sabit parametreler.

Parametre	Büyüklik	Açıklama	Parametre değişkenliği
Potansiyel farkı (V)	19 (kV)	Toplayıcı ile şırınga arasındaki potansiyel fark	Sabit
Sıcaklık (T)	24°C	Ortam ve örneğin sıcaklığı	
İğnenin çapı	0,8 mm	Şırınga iğnesi	
Dönme hızı (D)	1000 (RPM)	Silindirik toplayıcının dönme hızı	
Çözelti	% 20 (w/v) PVDF/DMF-Aseton Aseton/DMF (hacim oranı) =1/9	DMF (Dimetil Formamid)	
Pompalanma hızı (R)	<b>0,03 (mL/dakika)</b>	Çözeltinin pompalanma hızı	Değişken
Uzaklık (L)	4-18 (cm)	Toplayıcı ile şırınga ucu arasındaki uzaklık	

#### Seri 7 (DMF/Aseton R0.04 D1000 serisi)

Bu örnek serisinde (Seri 7) potansiyel fark, sıcaklık, iğnenin yarıçapı, toplayıcının dönme hızı, çözelti ve pompalanma hızı sabit tutularak toplayıcı ve şırınga ucu arasındaki uzaklık 4-18 cm aralığında 2 cm adımlarla değiştirildi (Çizelge 3.7).

Çizelge 3.7. Seri 7 için değişken ve sabit parametreler.

Parametre	Büyüklik	Açıklama	Parametre değişkenliği
Potansiyel farkı (V)	19 (kV)	Toplayıcı ile şırınga arasındaki potansiyel fark	Sabit
Sıcaklık (T)	24°C	Ortam ve örneğin sıcaklığı	
İğnenin çapı	0,8 mm	Şırınga iğnesi	
Dönme hızı (D)	1000 (RPM)	Silindirik toplayıcının dönme hızı	
Çözelti	% 20 (w/v) PVDF/DMF-Aseton Aseton/DMF (hacim oranı) = 1/9	DMF (Dimetil Formamid)	
Pompalanma hızı (R)	<b>0,04 (mL/dakika)</b>	Çözeltinin pompalanma hızı	Değişken
Uzaklık (L)	4-18 (cm)	Toplayıcı ile şırınga ucu arasındaki uzaklık	

### Seri 8 (DMF/Aseton R0.05 D1000 serisi)

Bu örnek serisinde (Seri 8) potansiyel fark, sıcaklık, iğnenin yarıçapı, toplayıcının dönme hızı, çözelti ve pompalanma hızı sabit tutularak toplayıcı ve şırınga ucu arasındaki uzaklık 4-18 cm aralığında 2 cm adımlarla değiştirildi (Çizelge 3.8).

Çizelge 3.8. Seri 8 için değişken ve sabit parametreler.

Parametre	Büyüklik	Açıklama	Parametre değişkenliği
Potansiyel farkı (V)	19 (kV)	Toplayıcı ile şırınga arasındaki potansiyel fark	Sabit
Sıcaklık (T)	24°C	Ortam ve örneğin sıcaklığı	
İğnenin çapı	0,8 mm	Şırınga iğnesi	
Dönme hızı (D)	1000 (RPM)	Silindirik toplayıcının dönme hızı	
Çözelti	% 20 (w/v) PVDF/DMF-Aseton Aseton/DMF (hacim oranı) = 1/9	DMF (Dimetil Formamid)	
Pompalanma hızı (R)	<b>0,05 (mL/dakika)</b>	Çözeltinin pompalanma hızı	Değişken
Uzaklık (L)	4-18 (cm)	Toplayıcı ile şırınga ucu arasındaki uzaklık	

### Seri 9 (DMF/Aseton R0.03 L10 serisi)

Bu örnek serisinde (Seri 9) potansiyel fark, sıcaklık, iğnenin yarıçapı, toplayıcı ile şırınga ucu arasındaki uzaklık, çözelti ve pompalanma hızı sabit tutularak silindirik toplayıcının dönme hızı 7 farklı dönme hızında (0-1200 RPM ) deney yapıldı (Çizelge 3.9).

Çizelge 3.9. Seri 9 için değişken ve sabit parametreler.

Parametre	Büyükük	Açıklama	Parametre değişkenliği
Potansiyel farkı	19 (kV)	Toplayıcı ile şırınga arasındaki potansiyel fark	Sabit
Sıcaklık	24 (°C)	Ortam ve örneğin sıcaklığı	
İğnenin çapı	0,8 (mm)	Şırınga iğnesi	
Uzaklık (L)	14 (cm)	Toplayıcı ile şırınga ucu arasındaki uzaklık	
Çözelti	% 20 (w/v) PVDF/DMF-Aseton Aseton/DMF (hacim oranı) =1/9	DMF (Dimetil Formamid)	
Pompalanma hızı	0,03 (mL/dakika)	Çözeltinin pompalanma hızı	Değişken
Dönme hızı	<b>0, 200, 400, 600, 800, 1000, 1200 (RPM)</b>	Silindirik toplayıcının dönme hızı	

Çalışma kapsamında üretilen tüm seriler ve örnek kodları Çizelge 3.10'da özetlenmektedir.

Çizelge 3.10. Seri 1-9 arası örnek listesi.

Tüm örneklerde sabit parametreler	Çözelti bigisi	Örnek serileri	Örnek kodu
<p>Potansiyel farkı (V) = 19 (kV)  Sıcaklık (T) = 24°C  İğnenin çapı = 0.8mm</p>	% 20 (w/v) PVDF/DMF	<p>Seri 1  R = 0,02  (mL/dakika)</p>	<p>DMFR0.02D1000L04  DMFR0.02D1000L06  DMFR0.02D1000L08  DMFR0.02D1000L10  DMFR0.02D1000L12  DMFR0.02D1000L14  DMFR0.02D1000L16</p>
		<p>Seri 2  R = 0,03  (mL/dakika)</p>	DMFR0.03D1000L04-L16
		<p>Seri 3  R = 0,04  (mL/dakika)</p>	DMFR0.04D1000L04-L16
		<p>Seri 4  R = 0,05  (mL/dakika)</p>	DMFR0.05D1000L04-L16
	% 20 w/v PVDF/DMF-Aseton Aseton/DMF (hacim oranı) = 1/9	<p>Seri 5  R = 0,02  (mL/dakika)</p>	DMF/AsetonR0.02D1000L04-L16
		<p>Seri 6  R = 0,03  (mL/dakika)</p>	DMF/AsetonR0.03D1000L04-L18
		<p>Seri 7  R = 0,04  (mL/dakika)</p>	DMF/AsetonR0.04D1000L04-L18
		<p>Seri 8  R = 0,05  (mL/dakika)</p>	DMF/AsetonR0.04D1000L04-L18
		<p>Seri 9  R = 0,03  (mL/dakika)</p>	<p>DMF/AsetonR0.03D0L10  DMF/AsetonR0.03D200L10  DMF/AsetonR0.03D400L10  DMF/AsetonR0.03D600L10  DMF/AsetonR0.03D800L10  DMF/AsetonR0.03D1000L10  DMF/AsetonR0.03D1200L10</p>

### 3.4. DENEYSEL SONUÇLAR

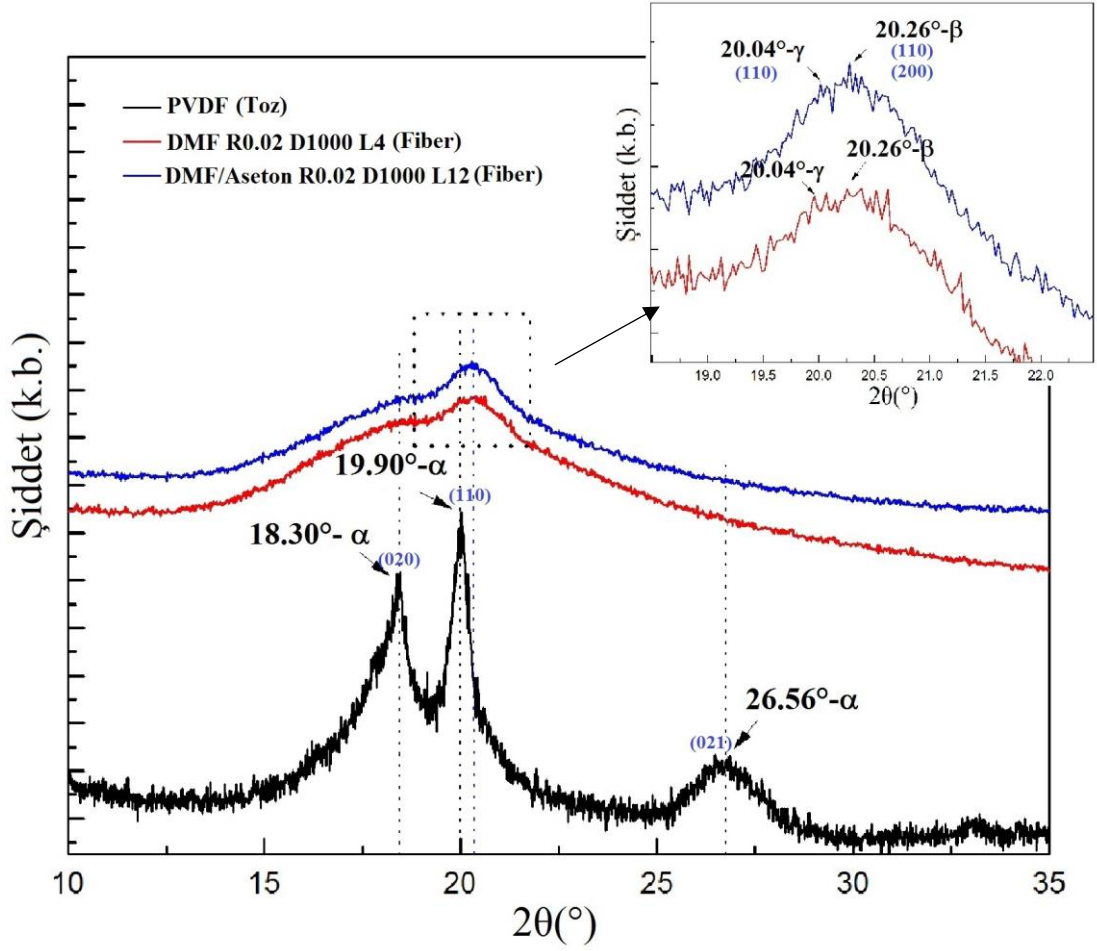
#### PVDF Fiberlerin Yapısal Analizleri

Elektrodöndürme yöntemi ile üretilen PVDF fiberlerin yapısal özellikleri XRD, FTIR ve DSC ölçümleri ile belirlendi. Elde edilen deneysel sonuçlar aşağıda verilmektedir.

##### 3.4.1. X-ışını Kırınımı (XRD) Sonuçları

Elektrodöndürme yöntemi ile elde edilen başlangıç PVDF tozunun, DMF R0.02 D1000 L4 ve DMF/Aseton R0.02 D1000 L12 fiberlerinin XRD deseni örnek olarak Şekil 3.18'de gösterilmektedir. Bu iki fiber örneğinin seçilmesinin sebebi EA faz oranlarının birbirine yakın olmamasıdır (FTIR ölçümlerinden EA faz oranları sırasıyla %89, %96 olarak belirlendi, Bknz. Kesim 3.4.2).  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  fazlarının ilgili düzlemlerdeki kırınım açıları ise Çizelge 2.2'de verilmişti. PVDF tozunda gözlenen (020), (110) ve (021) düzlemlerinden gelen yansımalar bakıldığında başlangıç malzemesinin yüksek oranda  $\alpha$  fazı içerdiği görülmektedir. Elektrodöndürme yöntemi ile üretilen PVDF fiberlerde ise  $\alpha$  fazı ile ilgili olan kırınımın gerçekleştiği düzlemlerden gelen katkılar azalırken, EA fazlardan gelen kırınım piklerinin oranının yüksek olduğu gözlemlendi (Şekil 3.18). Fakat fiberlerin kırınım desenleri incelendiğinde, desenler  $\beta$  fazın pikleri ( $2\theta = 20,26^\circ$ ) ya da  $\gamma$  fazın piklerini ( $2\theta = 20,04^\circ$ ) net bir şekilde göstermiyor. Kesim 2.6.1'de anlatıldığı gibi elektrodöndürme ile elde edilen örneklerde bu üç fazın karışımı mevcuttur. Bu fazların bir araya gelmesinden dolayı kırınım desenlerinde süperpozisyon meydana gelir. Bu nedenle birbirlerine yakın olan  $20,04^\circ$  ve  $20,26^\circ$  piklerin belirlenmesi Şekil 3.18'de gösterildiği gibi pek mümkün değil. Elde edilen sonuçlara göre faz oranlarındaki küçük değişimleri nicel olarak XRD desenlerinden yüksek hassasiyetle belirlemek oldukça zordur. Bu nedenle örneklerdeki EA faz oranındaki değişimlerin belirlenmesinde FTIR ölçümleri tercih edildi. Bundan dolayı diğer örneklerin XRD ölçümleri benzer davranış gösterdiğinden bu başlık altında verilmemiş ve tartışılmamıştır.

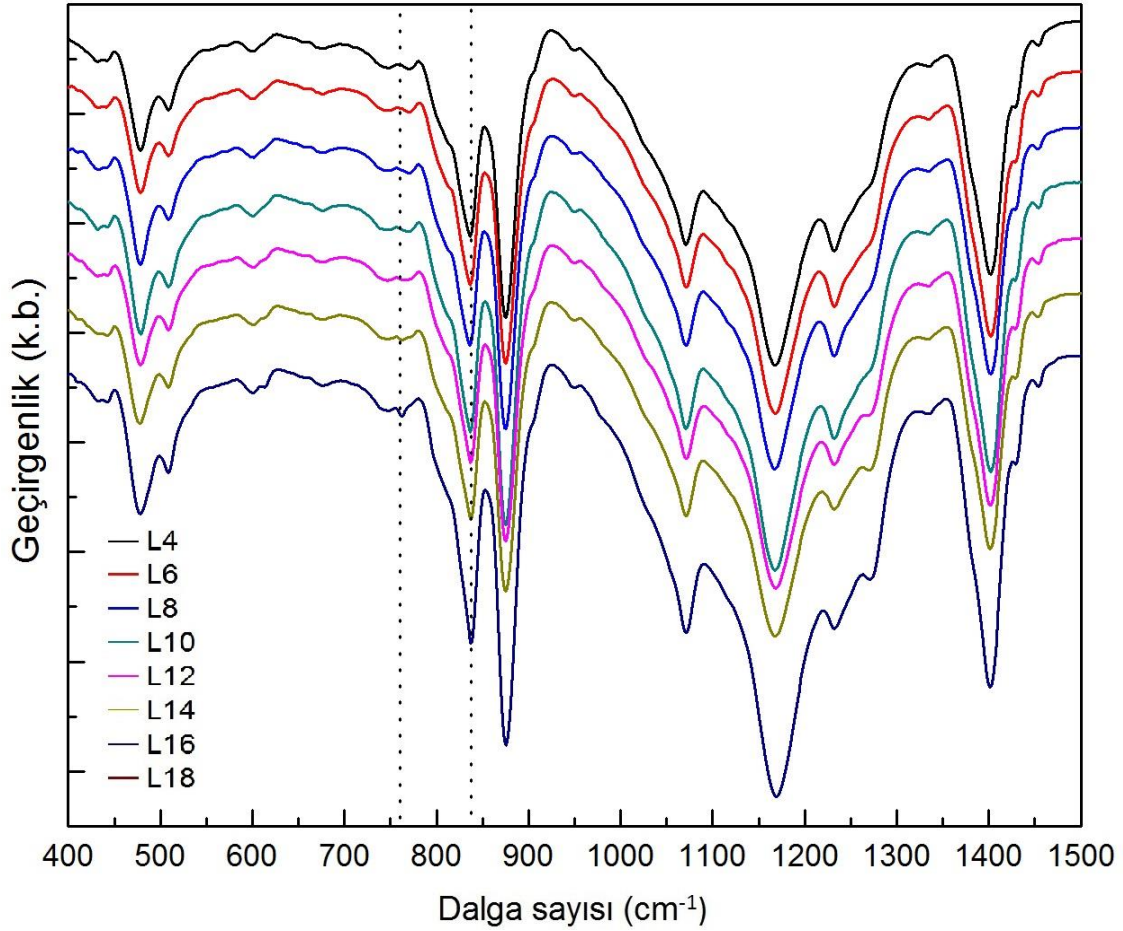




Şekil 3.18. Toz ( $\alpha$  fazı baskın) ve fiber (EA fazı baskın) PVDF örneklerin XRD deseni.

### 3.4.2. Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Sonuçları

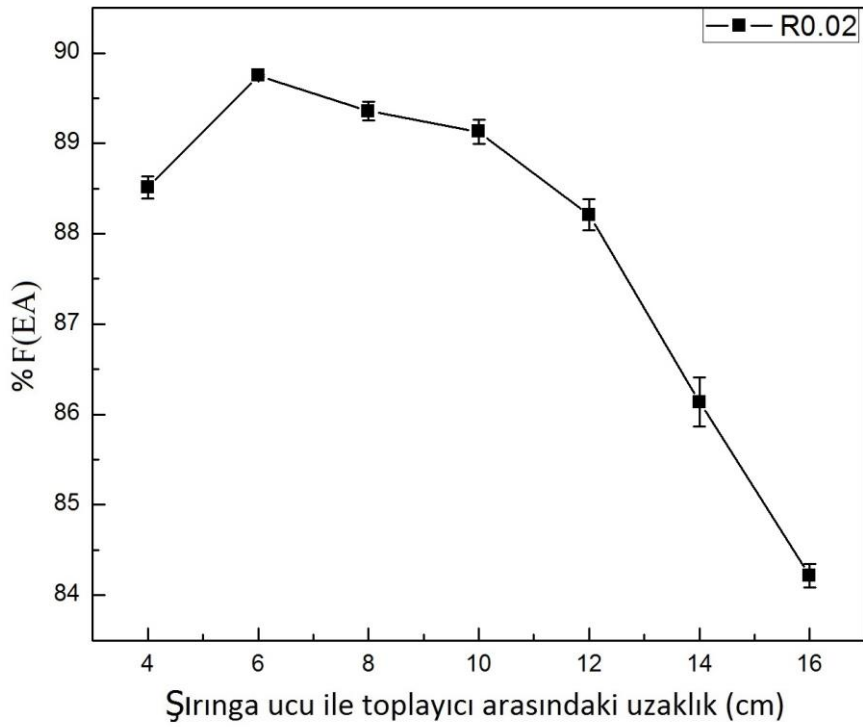
Üretilen PVDF fiberlerin EA faz oranlarının belirlenmesi amacıyla FTIR ölçümleri yapıldı. Örneklerin elektroaktif fazın oranı ( $F(EA)$ ), Kesim 2.6.2’de detayları belirtilen Eşitlik 2.15 kullanılarak hesaplandı. **DMF R0.02 D1000** serisi örneklerinin dalga sayısına bağlı olarak geçirgenlik değişim spektrumu Şekil 3.19’da verilmektedir.



Şekil 3.19. Seri 1 için şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki uzaklığa (L,cm) bağlı olarak FTIR spektrumu.

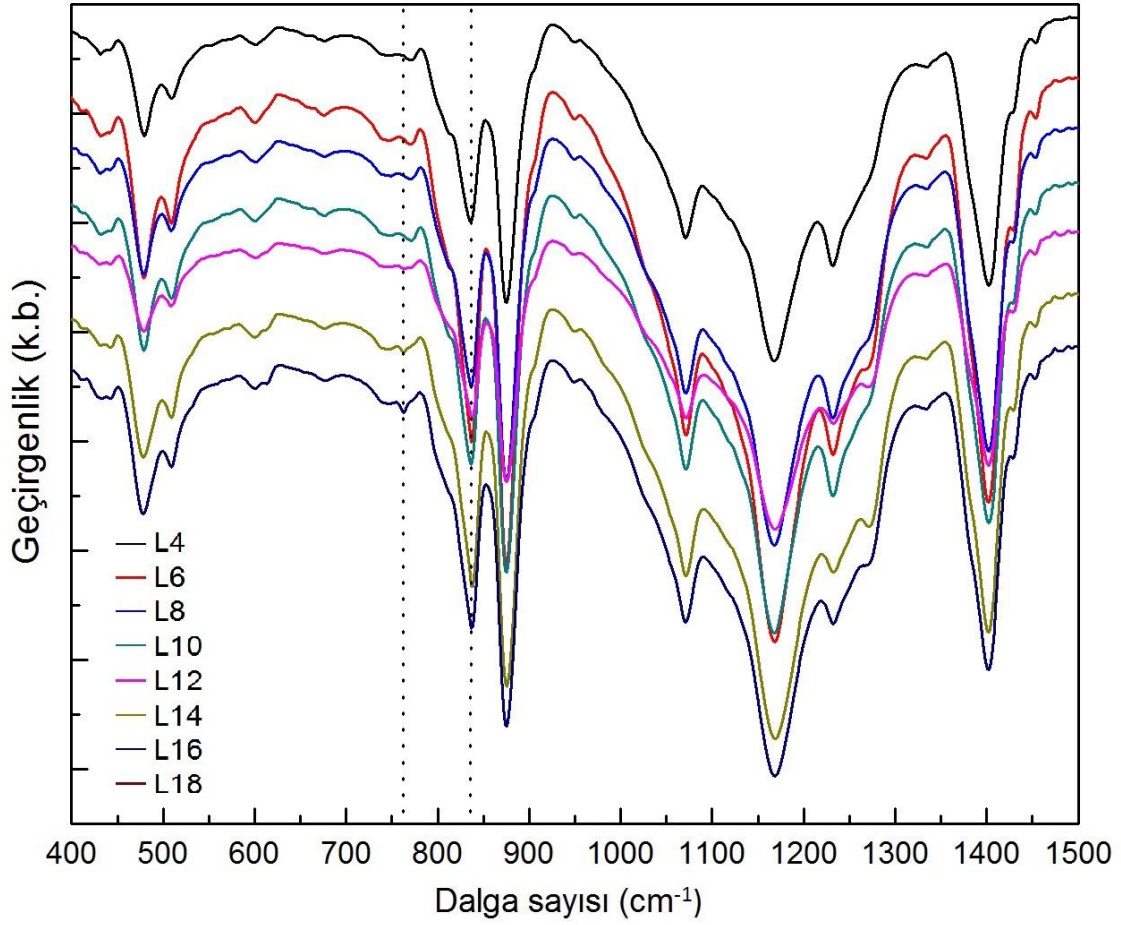
Sonuçlar elektrodöndürme sistemindeki toplayıcı ile şırınga arasındaki uzaklık (L) 4-16 cm aralığında değiştirildiğinde, elektroaktif fazın ( $\beta+\gamma$ ) 840 karakteristik bandının ve  $\alpha$  fazın 762 karakteristik bandının şiddetleri oranını 4-6 cm aralığında artarken, 6-16 cm aralığında azaldığını göstermektedir. DMF R0.02 D1000 serisinde için bu değişimin daha ayrıntılı olarak irdelenmesi amacıyla F(EA)'nın değişimi, şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki mesafeye (L) bağlı olarak çizildi (Şekil 3.20). Grafik incelendiğinde, örnekte EA fazı oranının şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe 4-6 cm aralığında değiştirildiğinde arttığı ve bir maksimuma ulaştığı gözlenmektedir. 6-12 cm aralığında ise kısmen bir azalma ve 12 cm'den sonra oldukça hızlı bir azalma olmaktadır. Şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe 4-6 cm aralığında olduğunda fiberlerin havada kalma süresi kısa olduğundan çözücü tamamen buharlaşmaz ve fiberler toplayıcının üzerine birleşerek sürekli bir film oluştururlar. Bu sonuç Kesim 3.2.4'de gösterilen SEM görüntüleri ile de desteklenmiştir. Bu durumda örnek, film ve fiber karışımıdır. Uzaklığın artırılmasıyla örneğin artan havada kalma süresi sonucu fiber oranı artar. En yüksek % 89,7 'lik EA faz oranı L = 6 cm'de gözlenmiştir. Bu

kritik mesafede örneklerde fiber oranı en yükseğe ulaşmaktadır ve mesafe daha da artırıldığında teorik olarak elektrik alanın büyüklüğü azalır ( $E=V/d$ ) ve bu da fiberlerin üzerinde elektrostatik kuvvetten kaynaklanan mekanik çekme kuvvetinin azalmasına neden olur ve sonuçta EA faz oranında düşüş beklenmektedir. Deneysel olarak elde edilen sonuçlar bu teorik beklentiyi kanıtlanmaktadır. Benzer davranış literatürdeki çalışmalarda da gözlenmiştir [58, 17].



Şekil 3.20. Seri 1 için şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki uzaklığa bağlı olarak elektroaktif faz oranındaki değişim (çizgiler göz takibi için eklenmiştir).

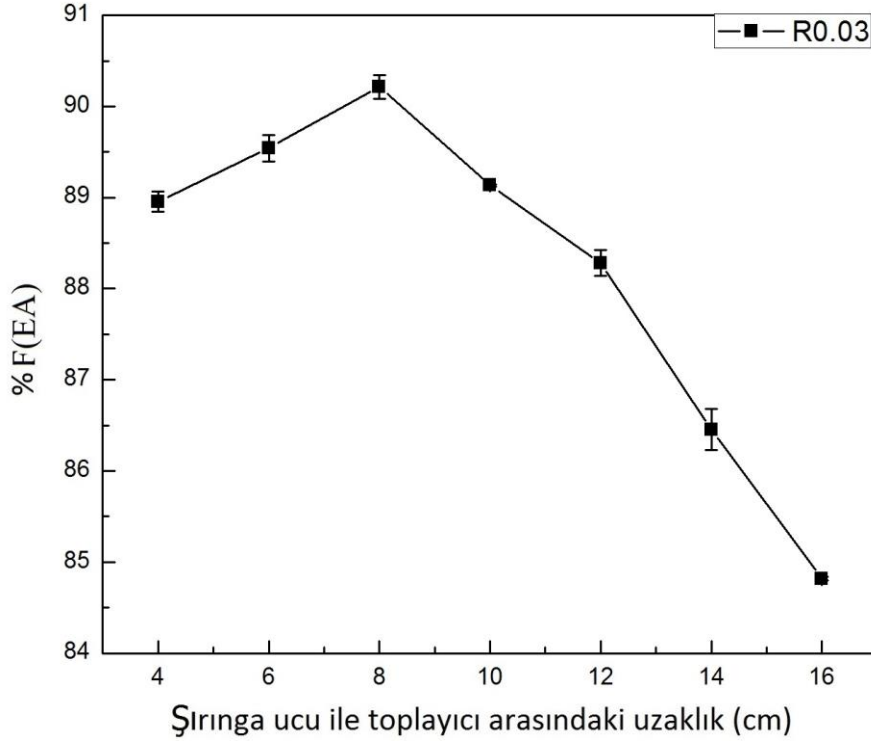
**DMF R0.03 D1000** serisi için FTIR ölçümleri Şekil 3.21’de verilmektedir. Toplayıcı ile şırınga arasındaki uzaklığı ifade eden L parametresi 4-16 cm aralığında değiştirildiğinde, elektroaktif fazın ( $\beta+\gamma$ ) 840 karakteristik bandının ve  $\alpha$  fazın 762 karakteristik bandının şiddetleri oranı 4-8 cm aralığında artarken, 8-16 cm aralığında azalmaktadır.



Şekil 3.21. Seri 2 için şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki uzaklığa (L) bağlı olarak FTIR spektrumu.

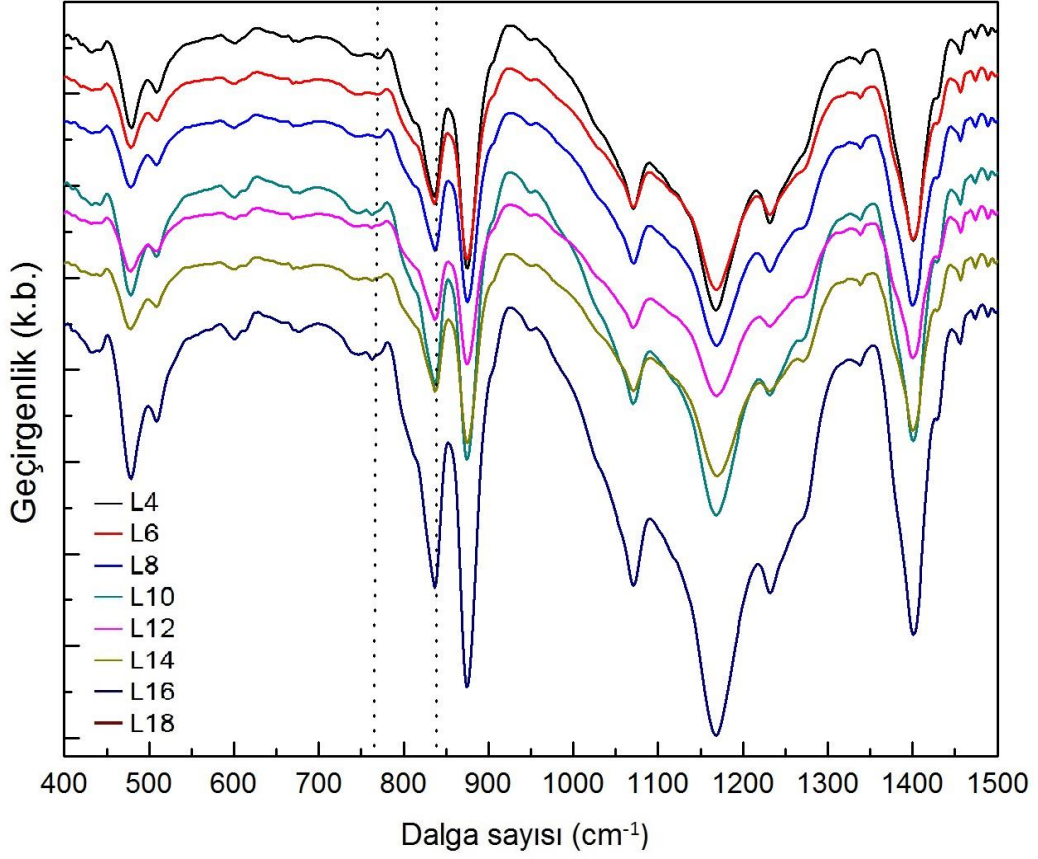
DMF R0.03 D1000 serisinde mesafeye (L) bağlı olarak F(EA)'nın değişimi ise Şekil 3.22'de verilmektedir. Örnekte EA fazın oranı 4-8 cm aralığında artmakta ve bir maksimuma ulaşmaktadır. 8-12 cm aralığında yavaş bir azalma olmakta ve 12 cm'den sonra azalmanın hızı artmaktadır. Mesafe 4-8 cm aralığında olduğunda fiberlerin havada kalma süresi azalacağı için çözücü tamamen buharlaşmaz ve fiberler toplayıcının üzerine birleşerek film oluştururlar. Bu durumda örnek film ve fiber karışımıdır (Bknz. Şekil 3.45). Uzaklık artırıldığında örneğin içindeki fiber oranı artar ve % 90,2 olan en yüksek EA fazın oranı L = 8 cm'de gözlenir. Mesafe 8-16 cm olduğunda örnekte fiber oranı daha çok olduğundan elektrik alanın büyüklüğü azalır. Bu nedenle EA fazın oranının azalması beklenir [58, 17].

Seri 1 ile seri 2 karşılaştırıldığında, EA fazın maksimum olduğu uzaklığın L=6 cm'den L=8 cm'e kaydığı belirlendi. Bunun sebebi pompalanma hızı arttığında şırınganın ucuna gelen malzemenin artmasıdır. Şırınga ucundaki artan malzeme, kuruma mesafesinin artmasına sebep olur.

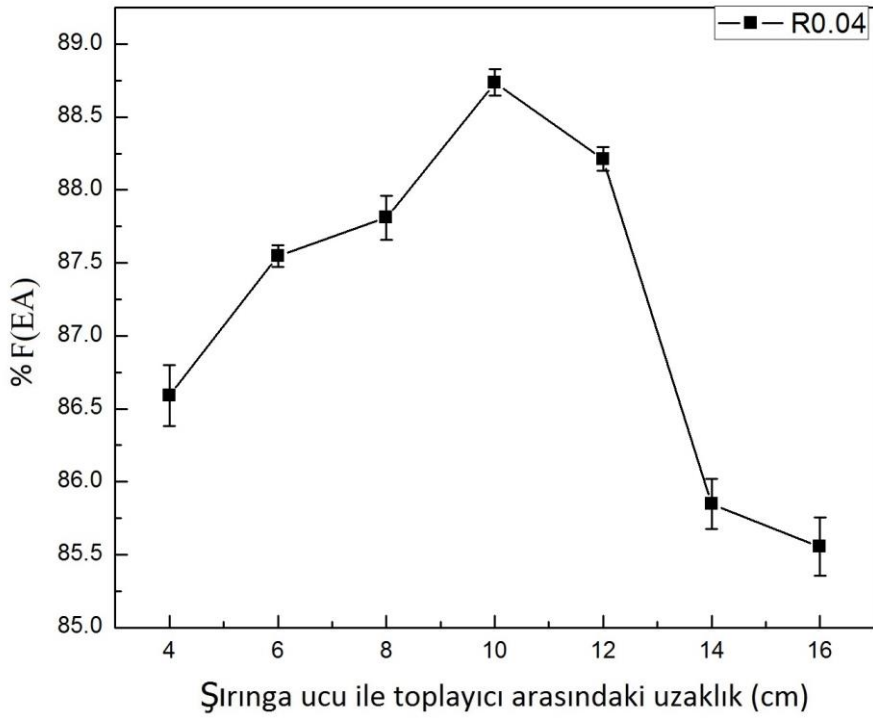


Şekil 3.22. Seri 2 için şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki uzaklığa bağlı olarak elektroaktif faz oranındaki değişim.

**DMF R0.04 D1000** serisi için FTIR ölçümleri Şekil 3.23'te verilmiştir. Örneklerde şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki mesafeye (L) bağlı olarak F(EA)'nın değişimi ise Şekil 3.24'de özetlenmektedir. Toplayıcı ile şırınga arasındaki uzaklık 4-16 cm aralığında değiştirildiğinde elektroaktif fazın ( $\beta+\gamma$ ) 840 karakteristik bandının ve  $\alpha$  fazın 762 karakteristik bandının şiddetleri oranının 4-10 cm aralığında artarken 10-16 cm aralığında azaldığı belirlendi.



Şekil 3.23. Seri 3 için şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki uzaklığa (L) bağlı olarak FTIR spektrumu.

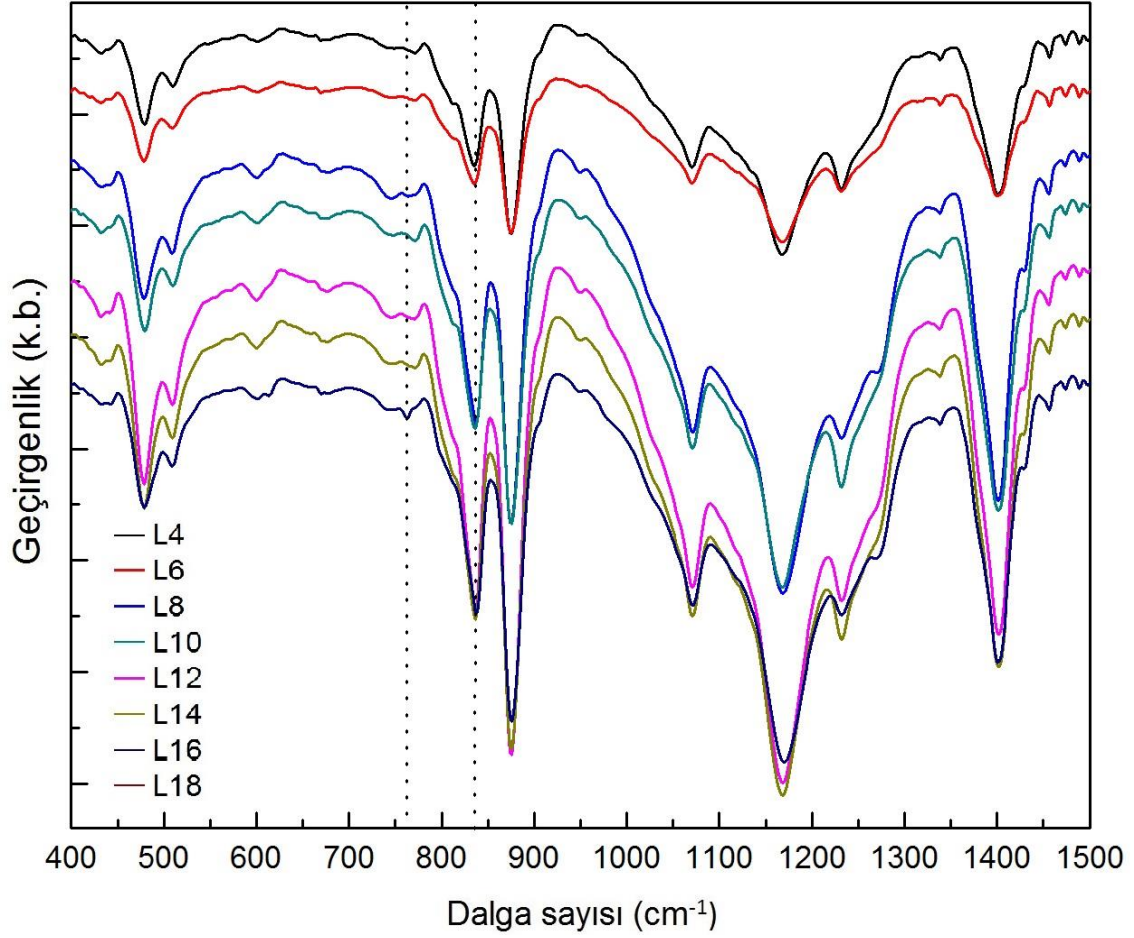


Şekil 3.24. Seri 3 için şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki uzaklığa bağlı olarak elektroaktif faz oranındaki değişim.

Örneğin EA fazın oranı 4-10 cm aralığında artmakta ve bir maksimuma ulaşmaktadır, 10-12 cm aralığında yavaş bir azalma olmakta ve 12 cm'den sonra oldukça hızlı bir azalma olmaktadır. Mesafe 4-10 cm aralığında iken fiberlerin havada kalma süresi azalacağı için çözücü tamamen buharlaşmaz. Böylece fiberler toplayıcının üzerine birleşerek film oluştururlar (Bknz Şekil 3.45). Bu durumda örnek film ve fiber karışımıdır. Uzaklık daha da artırılırsa örneğin içindeki fiber oranı artar. Örneklerde en yüksek EA faz oranı % 88,7 olarak L = 10 cm'de gözlenektedir. Mesafe 10-16 cm olduğunda örnekte fiber oranı baskın olduğundan elektrik alanın büyüklüğü azaldığından ( $E=V/d$ ) EA fazın oranının azalması beklenir [58, 17].

Seri 2 ile seri 3 karşılaştırıldığı zaman EA fazın maksimum olduğu uzaklık L=8 cm'den L=10 cm'e kaymıştır. Bunun sebebi pompalanma hızı arttığında şırınganın ucuna gelen malzemenin artmasıdır. Şırınga ucundaki artan malzeme, kuruma mesafesinin artmasına sebep olur.

**DMF R0.05 D1000** serisi için FTIR ölçümleri Şekil 3.25'de verilmiştir. Toplayıcı ile şırınga arasındaki uzaklık 4-16 cm aralığında değiştirildiğinde elektroaktif fazın ( $\beta+\gamma$ ) 840 karakteristik bandının ve  $\alpha$  fazın 762 karakteristik bandının şiddetleri oranının 4-12 cm aralığında artarken, 12-16 cm aralığında azaldığı belirlendi.



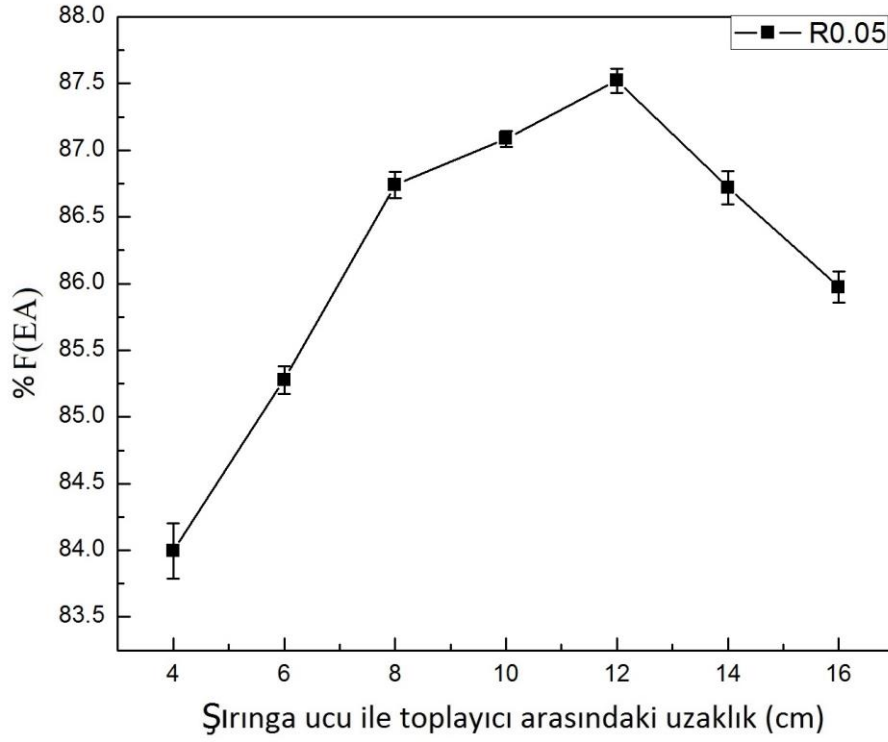
Şekil 3.25. Seri 4 için şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki uzaklığa (L) bağlı olarak FTIR spektrumu.

DMF R0.05 D1000 serisinde  $F(EA)$ 'yı hesaplamak amacıyla Eşitlik 2.15 kullanıldı. Şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki mesafeye (L) bağlı olarak  $F(EA)$ 'nın değişimi Şekil 3.26'da verilmektedir. Örneğin EA fazın oranı 4-12 cm aralığında artmakta ve bir maksimuma ulaşmaktadır. Ardından 12 cm'den sonra azalma meydana gelmektedir. Mesafe 4-12 cm aralığında olduğunda fiberlerin havada kalma süresi azalacağı için çözücü tamamen buharlaşmaz böylece fiberler toplayıcının üzerinde birleşerek film oluştururlar. Bu durumda örnek film ve fiber karışımıdır. Uzaklığı daha da artırıldığında ise örneğin içinde fiber oranı yükselir ve en yüksek EA fazın oranı % 87,5 olarak  $L = 12$  cm'de gözlenir. Mesafe 12-16 cm olduğunda örnekte fiber oranı baskın olduğundan elektrik alanın büyüklüğü azaldığında ( $E=V/d$ ) EA fazın oranının azalması beklenir [58, 17].

Seri 3 ile seri 4 karşılaştırıldığı zaman EA fazın maksimum olduğu uzaklık  $L=10$  cm'den  $L=12$  cm'e kaymıştır. Bunun sebebi pompalanma hızı arttığında şırınganın ucuna gelen

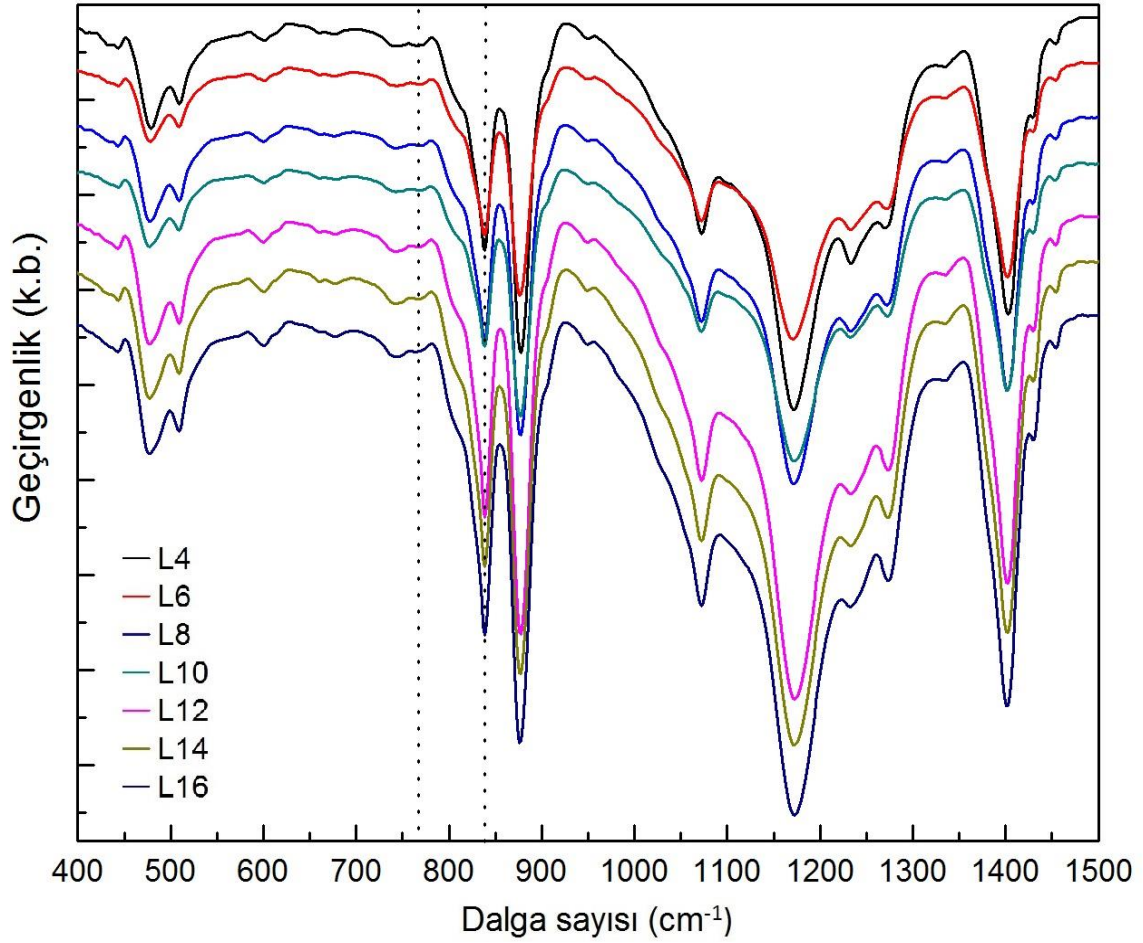


malzemenin artmasıdır. Şırınga ucundaki artan malzeme, kuruma mesafesinin artmasına sebep olur.



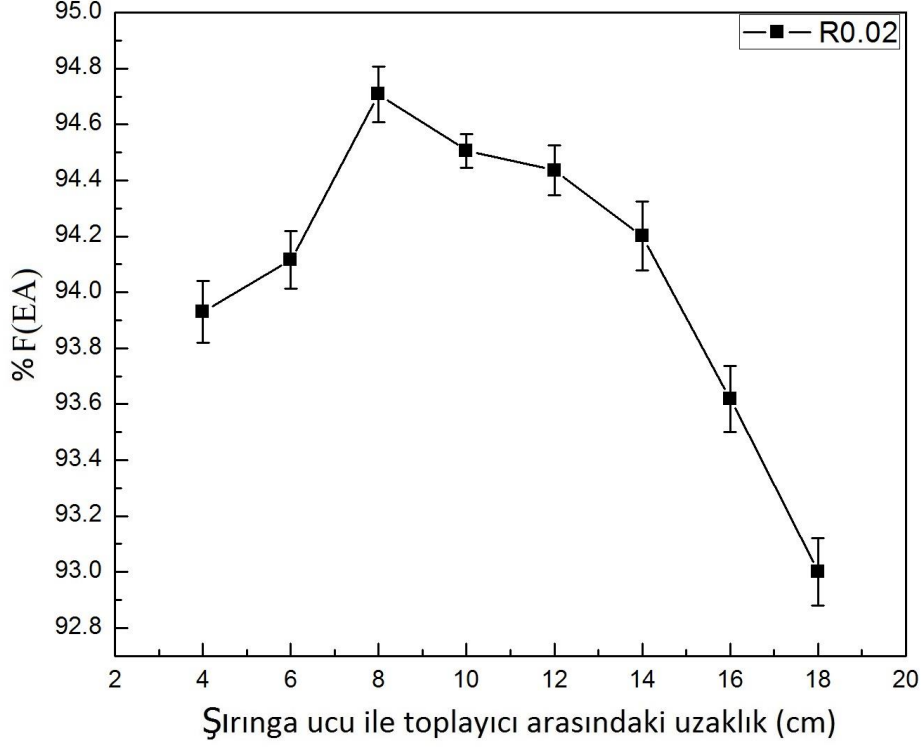
Şekil 3.26. Seri 4 için şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki uzaklığa bağlı olarak elektroaktif faz oranındaki değişim.

**DMF/Aseton R0.02 D1000** serisi için FTIR ölçümleri Şekil 3.27’de verilmiştir. Toplayıcı ile şırınga arasındaki uzaklık 4-18 cm aralığında değiştirildiğinde elektroaktif fazın ( $\beta+\gamma$ ) 840 karakteristik bandının ve  $\alpha$  fazın 762 karakteristik bandının şiddetleri oranı, 4-8 cm aralığında artarken 8-18 cm aralığında azalmaktadır.



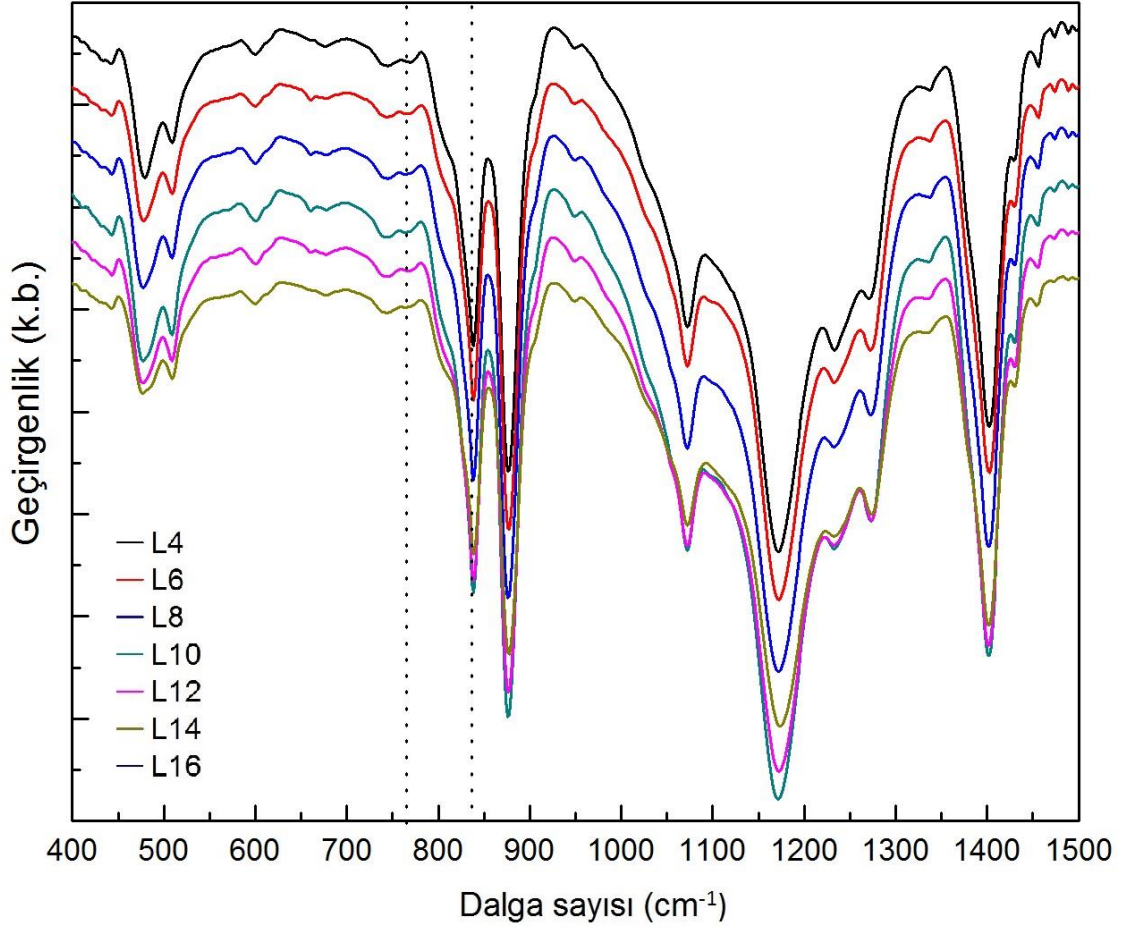
Şekil 3.27. Seri 5 için şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki uzaklığa (L) bağlı olarak FTIR spektrumu.

DMF/Aseton R0.02 D1000 serisinde  $F(EA)$ 'yı hesaplamak amacıyla Eşitlik 2.15 kullanıldı. Şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki mesafeye (L) bağlı olarak  $F(EA)$ 'nın değişimi Şekil 3.28'de verilmektedir. Örneğin EA fazın oranı 4-8 cm aralığında artmakta ve 8 cm' de maksimuma ulaşmaktadır. 8 cm' den sonra ise azalma gözlenmektedir. Mesafe 4-8 cm aralığında olduğunda fiberlerin havada kalma süresi azalacağı için çözücü tamamen buharlaşmaz, böylece fiberler toplayıcının üzerine birleşerek film oluştururlar. Bu durumda örnek film ve fiber karışımıdır. Uzaklığı artırıldığında, örneğin içinde fiber oranı yükselir ve maksimum EA fazın oranı % 94,7 olarak  $L = 8$  cm'de gözlenir. Mesafe 8-18 cm olduğunda örnekte fiber oranı baskın olduğundan elektrik alanın büyüklüğü azaldığından ( $E=V/d$ ) EA fazın oranının azalması beklenen bir sonuçtur [58, 17].



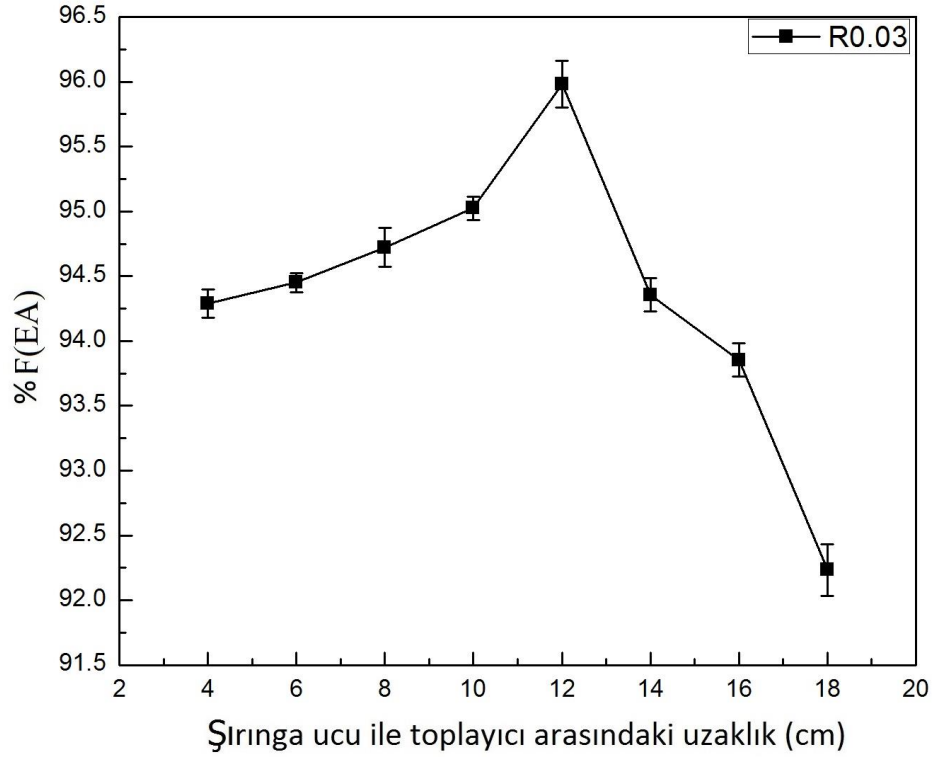
Şekil 3.28. Seri 5 için şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki uzaklığa bağlı olarak elektroaktif faz oranındaki değişim.

**DMF/Aseton R0.03 D1000** serisi için FTIR ölçümleri Şekil 3.29’da verilmiştir. Toplayıcı ile şırınga arasındaki uzaklık 4-18 cm aralığında değiştirildiğinde elektroaktif fazın ( $\beta+\gamma$ ) 840 karakteristik bandının ve  $\alpha$  fazın 762 karakteristik bandının şiddetleri oranı, 4-12 cm aralığında artarken 12-18 cm aralığında azalmaktadır.



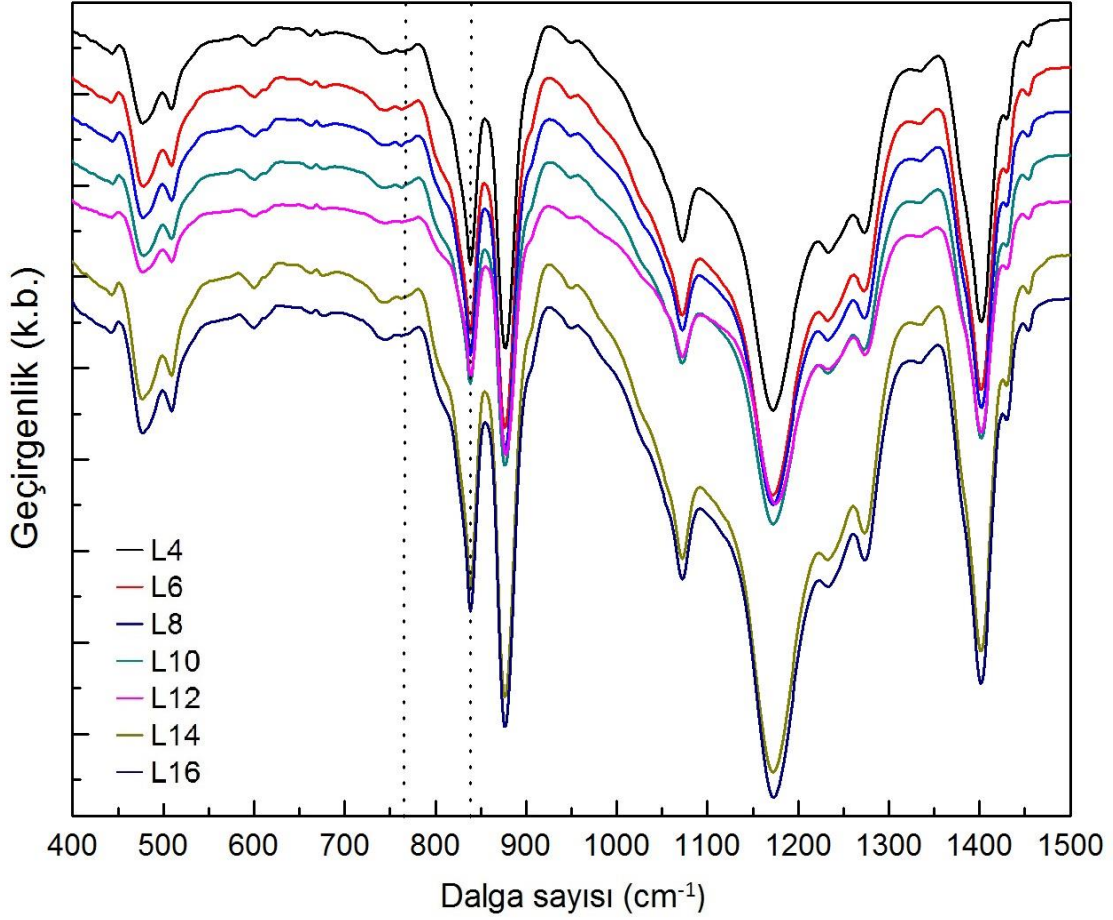
Şekil 3.29. Seri 6 için şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki uzaklığa (L) bağlı olarak FTIR spektrumu.

DMF/Aseton R0.03 D1000 serisinde F(EA)'yı hesaplamak amacıyla Eşitlik 2.15 kullanıldı ve şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki mesafeye (L) bağlı olarak F(EA)'nın değişimi Şekil 3.30'da verilmektedir. Örneğin EA fazın oranı 4-12 cm aralığında artmakta, 12 cm'de en yüksek değerine ulaşmakta ve 12 cm'den sonra ise azalmaktadır. Mesafe 4-12 cm aralığında olduğunda fiberlerin havada kalma süresi azalacağı için çözücü tamamen buharlaşmaz ve fiberler toplayıcının üzerine birleşerek film oluştururlar. Bu durumda örnek film ve fiber karışımıdır (Bknz. Kesim 3.4.4 - SEM görüntüleri). Uzaklığı artırıldığında örneğin içinde fiber oranı yükselir, maksimum EA fazın oranı %96 olarak L = 12 cm'de gözlenir. Mesafe 12-18 cm olduğunda örnekte fiber oranı baskın olduğundan elektrik alanının büyüklüğü azaldığından ( $E=V/d$ ) EA fazın oranının azalması beklenen bir sonuçtur [58, 17].



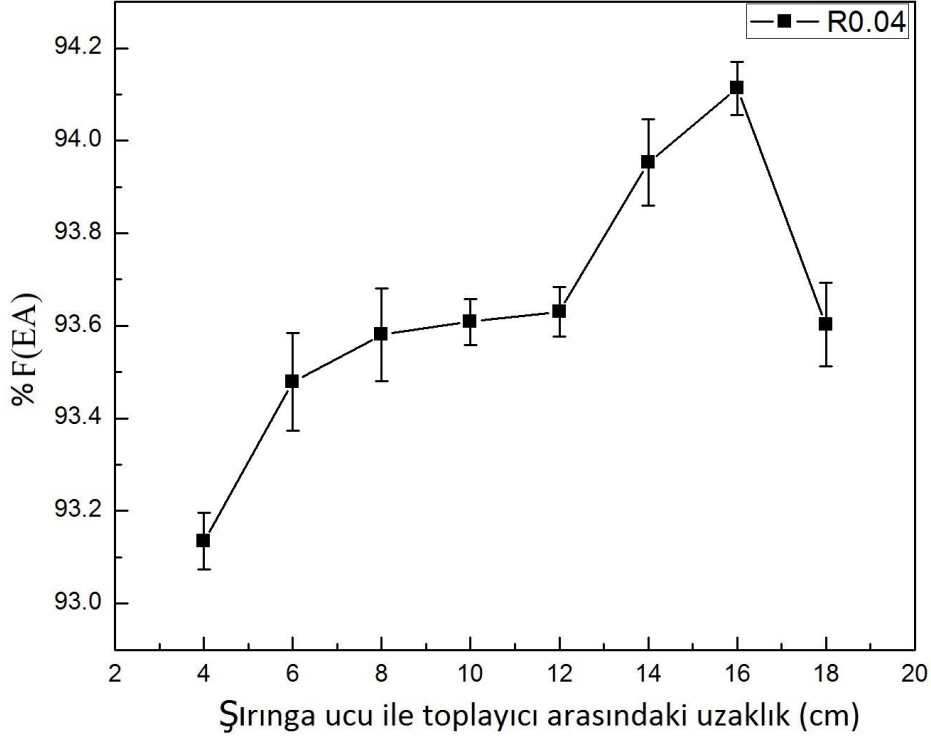
Şekil 3.30. Seri 6 için şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki uzaklığa bağlı olarak elektroaktif faz oranındaki değişim.

**DMF/Aseton R0.04 D1000** serisi için FTIR ölçümleri Şekil 3.31’de verilmiştir. Toplayıcı ile şırınga arasındaki uzaklık 4-18 cm aralığında değiştirildiğinde elektroaktif fazın ( $\beta+\gamma$ ) 840 karakteristik bandının ve  $\alpha$  fazın 762 karakteristik bandının şiddetleri oranı, 4-16 cm aralığında artarken 16-18 cm aralığında azalmaktadır.



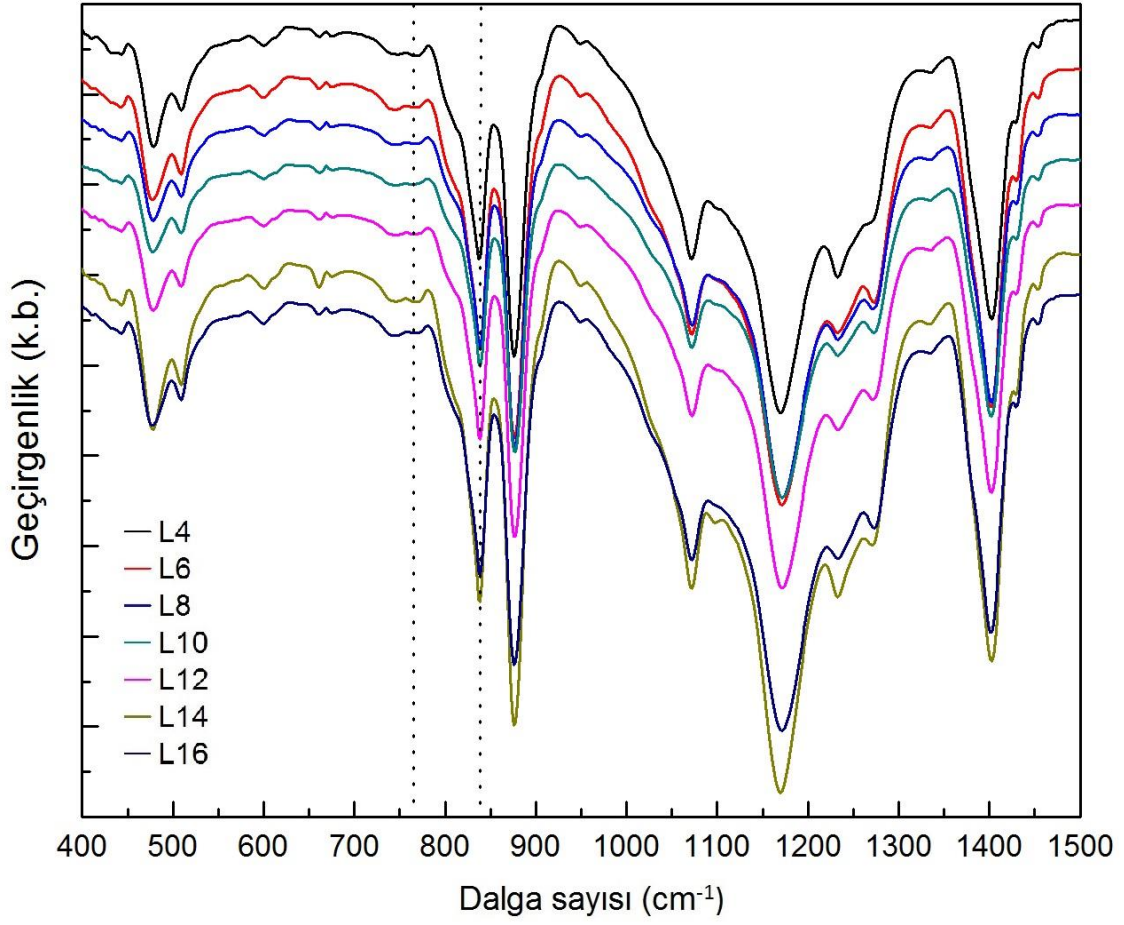
Şekil 3.31. Seri 7 için şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki uzaklığa (L) bağlı olarak FTIR spektrumu.

DMF/Aseton R0.04 D1000 serisinde F(EA)'yı hesaplamak amacıyla Eşitlik 2.15 kullanıldı ve şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki mesafeye (L) bağlı olarak F(EA)'nın değişimi Şekil 3.32'de verilmektedir. Örneğin EA fazın oranı 4-16 cm aralığında artarak mutlak maksimuma ulaşmakta, 16 cm' den sonra ise azalmaktadır. Mesafe 4-16 cm aralığında olduğunda fiberlerin havada kalma süresi azalacağı için çözücü tamamen buharlaşmaz ve fiberler toplayıcının üzerine birleşerek film oluştururlar. Bu durumda örnek film ve fiber karışımıdır (Bknz. Kesim 3.4.4 - SEM görüntüleri). Uzaklığı artırıldığında örneğin içinde fiber oranı yükselir ve maksimum EA fazın oranı % 94,1 olarak L = 16 cm'de gözlenir. Mesafe 16-18 cm olduğunda örnekte fiber oranı baskın olduğundan elektrik alanın büyüklüğü azaldığından ( $E=V/d$ ) EA fazın oranının azalması beklenir [58, 17].



Şekil 3.32. Seri 7 için şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki uzaklığa bağlı olarak elektroaktif faz oranındaki değişim.

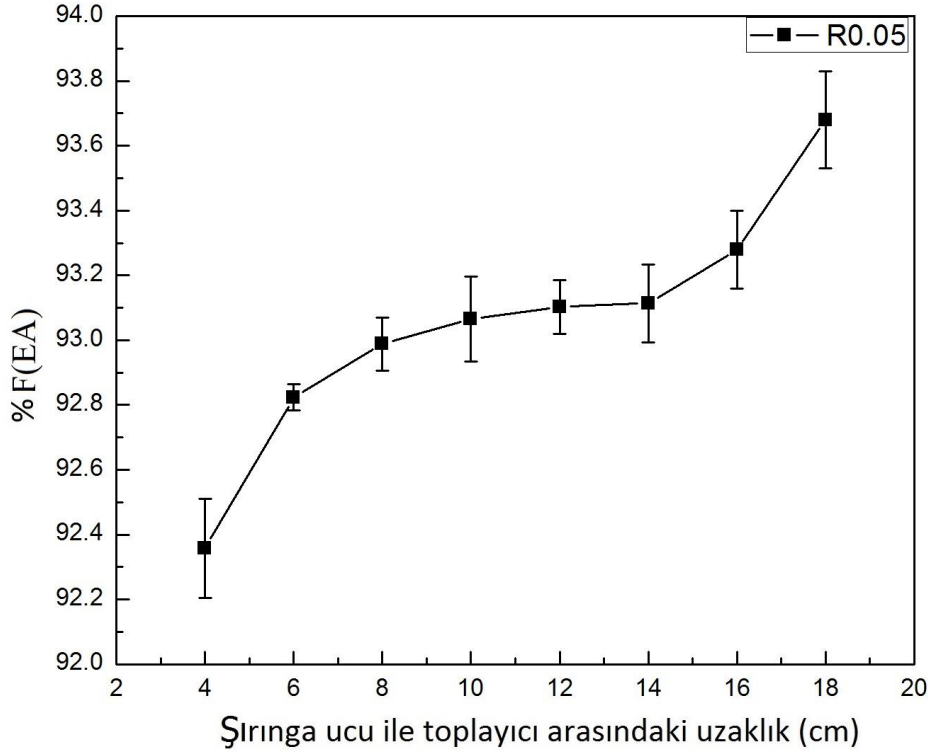
**DMF/Aseton R0.05 D1000** serisi için FTIR ölçümleri Şekil 3.33'te verilmiştir. Toplayıcı ile şırınga arasındaki uzaklık 4-18 cm aralığında değiştirildiğinde elektroaktif fazın ( $\beta+\gamma$ ) 840 karakteristik bandının ve  $\alpha$  fazın 762 karakteristik bandının şiddetleri oranı, 4-18 cm aralığında artmaktadır.



Şekil 3.33. Seri 8 için şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki uzaklığa (L) bağlı olarak FTIR spektrumu.

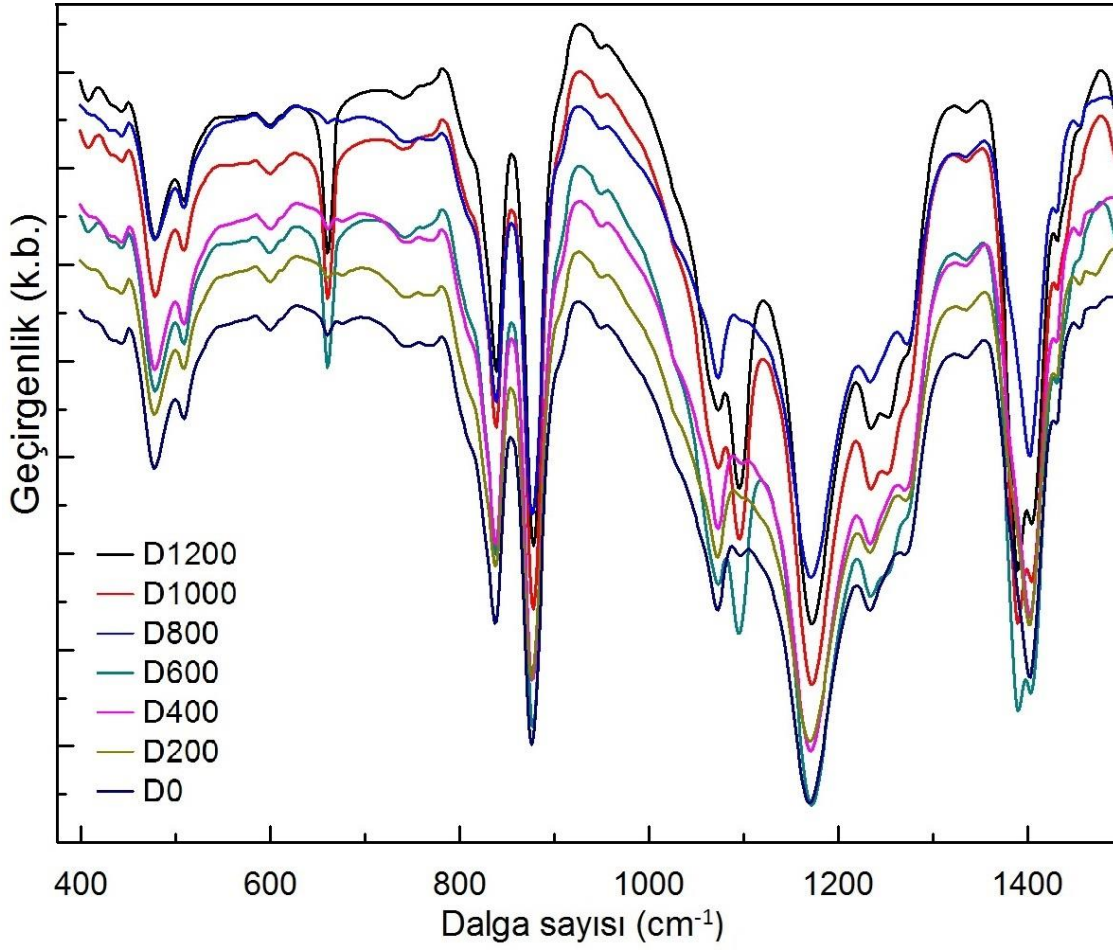
DMF/Aseton R0.05 D1000 serisinde F(EA)'yı hesaplamak amacıyla Eşitlik 2.15 kullanıldı ve şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki mesafeye (L) bağlı olarak F(EA)'nın değişimi Şekil 3.34'de verilmektedir. Örneğin EA fazın oranı 4-18 cm aralığında arttığı belirlendi.





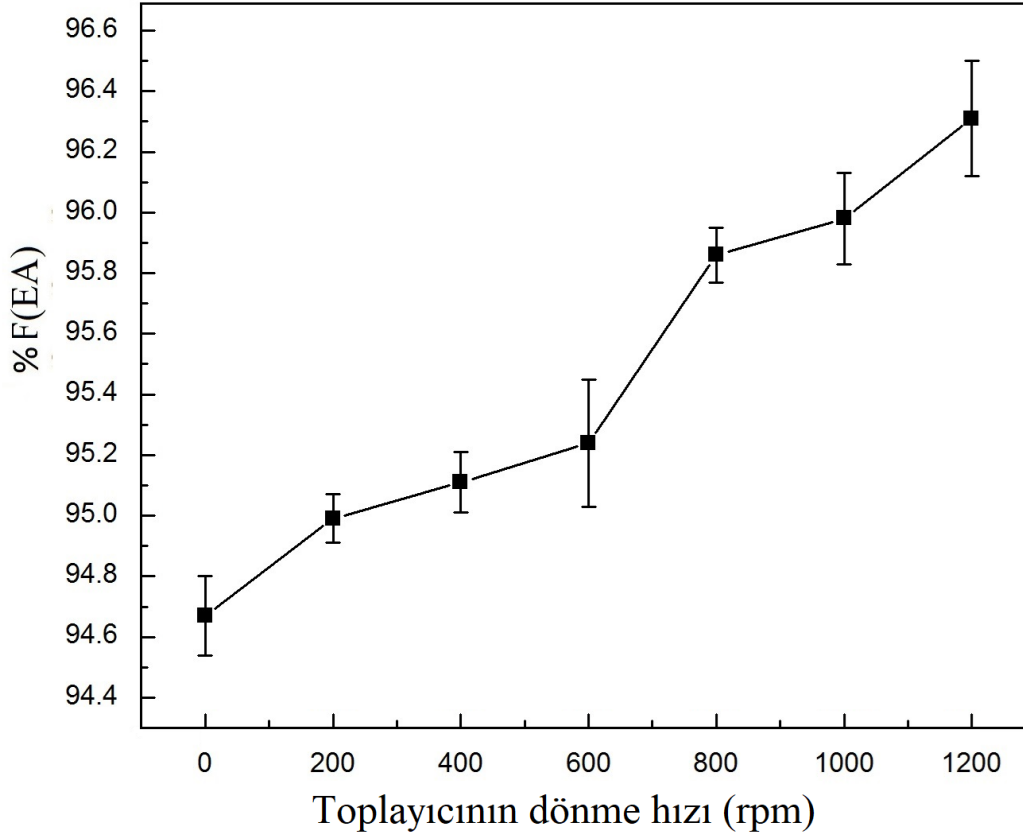
Şekil 3.34. Seri 8 için şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki uzaklığa bağlı olarak elektroaktif faz oranındaki değişim.

Şu ana dek incelenen DMF/Aseton R0.02-0.05 D1000 serisi örnekler içinde pompalanma hızı R 0.03 değerinde olduğunda, L uzaklığı 12 cm’de yaklaşık % 96’lık en yüksek EA faz oranına sahip örneğin üretilebildiği belirlendi. Bu nedenle bu seride pompalanma hızı R 0.03 değerine ve uzaklık L 12 cm değerine sabitlenerek silindirik toplayıcının dönme hızının PVDF fiberlerin EA faz oranına etkisi incelendi. Bu amaçla silindirik toplayıcının dönme hızı 0, 200, 400, 600, 800, 1000, 1200 rpm aralığında değiştirildi. Bu örneklerin, **DMF/Aseton R0.03 L12** serisi için FTIR ölçümleri Şekil 3.35’te verilmektedir. Silindirik toplayıcının dönme hızı 0 ile 1200 rpm aralığında değiştirilerek elde edilen elektroaktif fazın ( $\beta+\gamma$ ) 840 karakteristik bandının ve  $\alpha$  fazın 762 karakteristik bandının şiddetleri oranı, artan toplayıcı dönme hızı ile arttığı gözlemlendi.



Şekil 3.35. Silindirik toplayıcının dönme hızına (D) bağlı olarak FTIR spektrumu.

DMF/Aseton R0.03 L12 serisinde F(EA)'yı hesaplamak amacıyla Eşitlik 2.15 kullanıldı ve silindirik toplayıcının dönme hızına (D) bağlı olarak F(EA)'nın değişimi Şekil 3.36'da verilmektedir. Sonuçlar toplayıcı dönme hızı 0-1200 rpm aralığında değiştirildiğinde EA faz oranının belirgin şekilde % 94,7' den % 96,3'e arttığını gösterdi. Hız arttıkça fiberlerin üzerindeki mekanik çekme kuvveti arttığından [44, 11], polimer zincirlerinin germe yönünde hizalanma oranı artar. Dönme hızı 1200 rpm'e çıkarıldığında EA fazın oranında yaklaşık % 1,6 kadarlık artış olduğu belirlenmiştir.

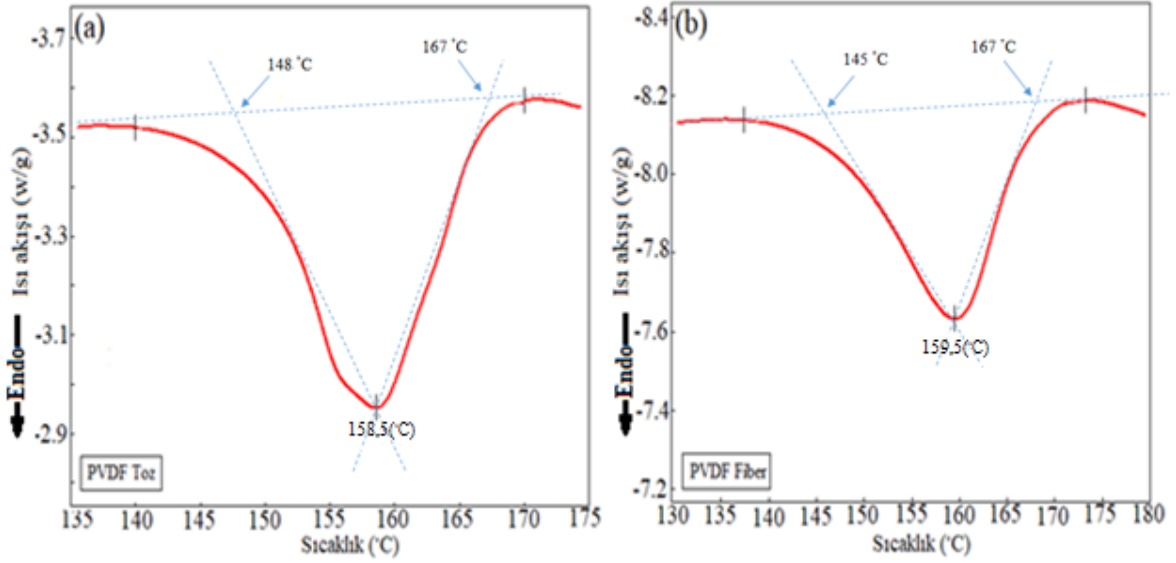


Şekil 3.36. Seri 7 için silindirik toplayıcının dönme hızına (D) bağlı olarak F(EA)'nın değişimi.

### 3.4.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Elektrodöndürme yöntemi ile elde edilen fiber örneklerin ve başlangıçta PVDF toz örneğinin kristal yüzdelerini ( $\chi_c$ ) hesaplamak için örneklerin arasında en yüksek EA faz oranını gösteren DMF/Aseton R0.03 D1000 L12 fiber örneğinin ve başlangıç PVDF tozunun DSC ölçümleri alındı (Şekil 3.37). Bu eğriler endotermik bir reaksiyondur yani örneklerin erimesini göstermektedir. Grafiklerde PVDF toz örneği için erime başlangıç ( $T_{onset}$ ), tepe ( $T_{peak}$ ) ve ofset ( $T_{offset}$ ) sıcaklıkları sırasıyla  $148^\circ\text{C}$ ,  $158,5^\circ\text{C}$ ,  $167^\circ\text{C}$ , PVDF fiber örneği için ise sırasıyla  $145^\circ\text{C}$ ,  $159,5^\circ\text{C}$ ,  $167^\circ\text{C}$  olarak belirlenmiştir. Erime olayının gerçekleşebilmesi için gerekli ısısal enerji erime entalpisi ( $\Delta H_m$ ) olarak bilinmektedir. Bu entalpi Şekil 3.37'de gösterilen erime pikinin alanına eşittir. Bu alanı hesaplamak için erime tepesinin başlangıç ( $140^\circ\text{C}$ ) ve bitiş ( $170^\circ\text{C}$ ) noktaları arasında teğet çizilerek integral alınır. Bu grafiklerden elde edilen erime entalpi bilgileri ve FTIR analizinden elde edilen % EA elektroaktif faz oranlarının bilgileri Kesim 2.6.3'te yer alan Eşitlik 2.20 kullanarak örneklerin  $\chi_c$  kristal yüzdeleri

hesaplandı. Örneklerin % EA elektroaktif faz oranları,  $\Delta H_m$  erime entalpileri, tepkime sıcaklıkları ve hesaplanan  $\chi_c$  kristal yüzdeleri Çizelge 3.11’de verilmektedir.



Şekil 3.37. (a) PVDF toz ve (b) PVDF fiber (DMF/Aseton R0.03 D1000 L12) için DSC ölçümleri.

Ölçümlerden  $\alpha$  (toz) ve EA (fiber) fazlarının erime noktaları arasında yaklaşık  $1^\circ\text{C}$  (158,5-159,5) fark olduğu gözlenmektedir. Kesim 2.6.3’te anlatıldığı gibi erime noktaları arasındaki bu kaymaya, kristal kusurları ve kristal boyutu gibi parametreler de etki ettiğinden, nicel faz analizi için DSC yöntemi tercih edilmemiştir.

Çizelge 3.11. Örneklerin % elektroaktif (EA) faz oranlarının,  $\Delta H_m$  erime entalpilerinin ve hesaplanan  $\chi_c$  kristal yüzdelilerinin bilgileri.

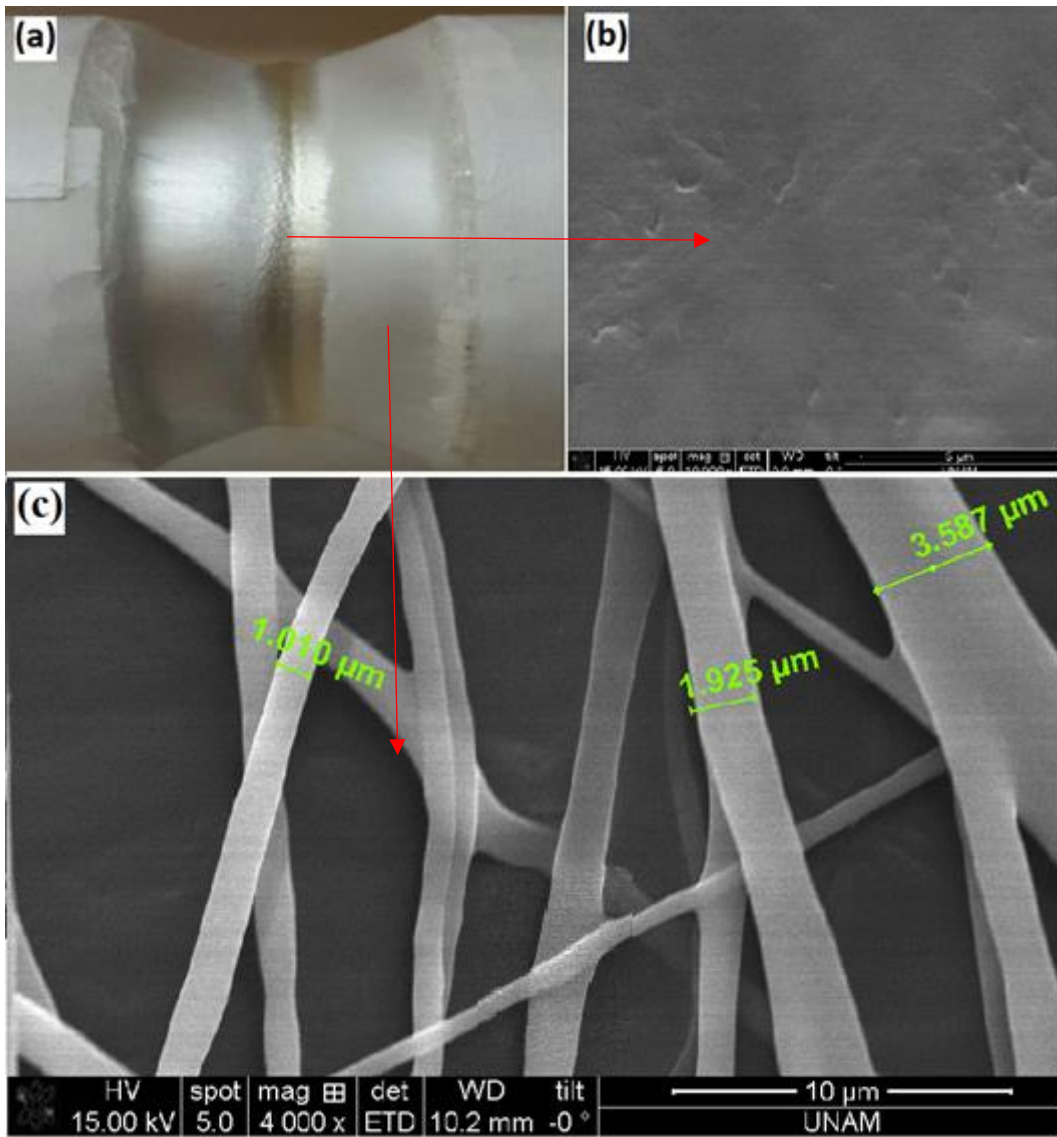
Örnek	% EA	T başlangıç (°C)	T tepe (°C)	T ofset (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$\chi_c$
PVDF Toz	8	148	158,5	167	30,1±0,1	32±0,1
DMF/Aseton R0.03 D1000 L12	96	145	159,5	167	30,5±0,1	29,6±0,1

Elektrodöndürme yönteminde örneklerin kuruması (fiberler) çok hızlı gerçekleştiğinden dolayı kristalleşme zamanı azalmaktadır ve bu nedenle başlangıçta toz örneğin kristalite yüzdesi elektrodöndürme ile elde edilen fiberlerin kristalite yüzdelere kıyasla daha yüksek çıkması beklenmektedir.

### 3.4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları

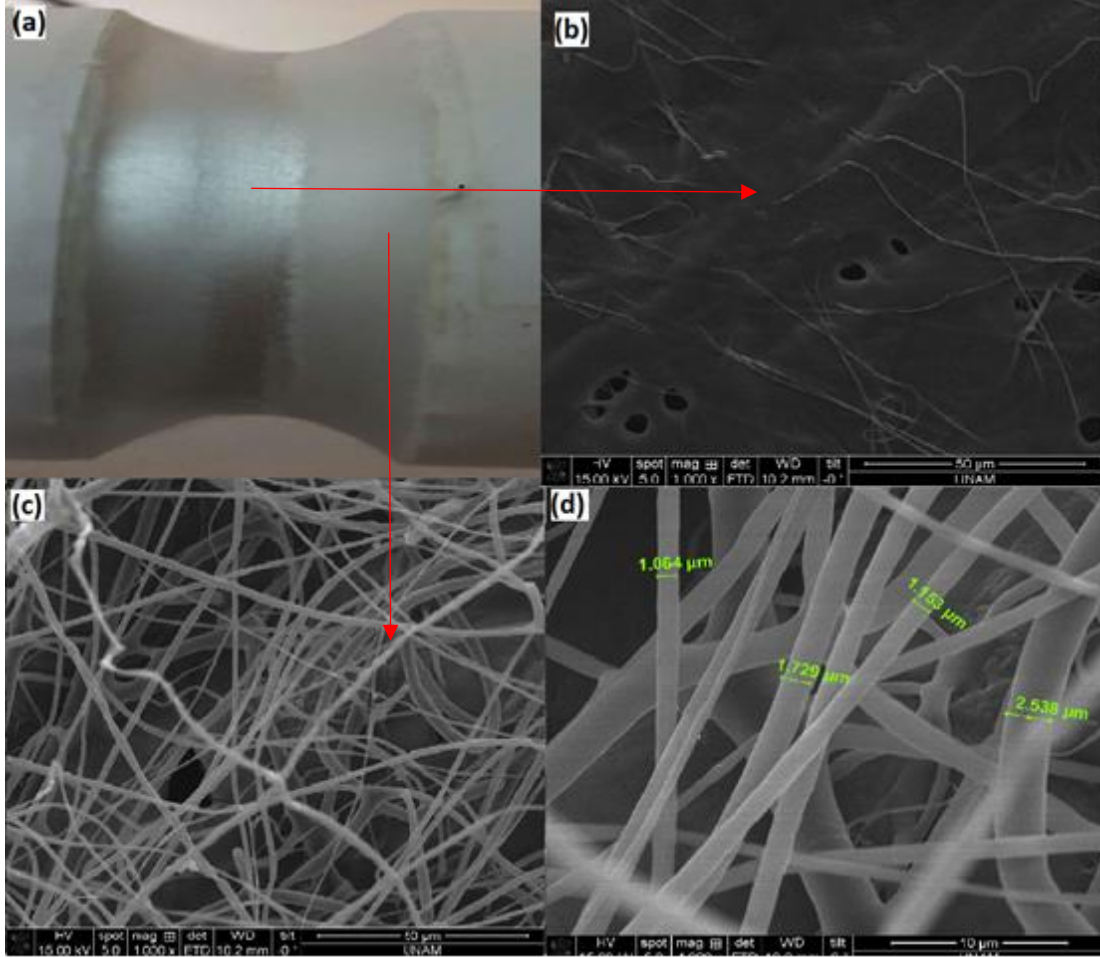
PVDF örneğinin morfolojisini belirlemek amacıyla Seri 7' nin (DMF/Aseton R0.04 D1000) SEM görüntüleri alındı.

**DMF/Aseton R0.04 D1000 L6** örneği için, örneğin ortasından ve kenarından alınan SEM görüntüsü Şekil 3.38'de verilmektedir. Bu şekilde şırınga ile toplayıcı arasındaki mesafe yakın olduğundan, fiberler toplayıcının ortasına kurumadan geldiğinden tamamen film şeklinde kaldığını göstermektedir. Toplayıcının kenarlarında ise fiberlerin sıklığı az olduğundan kuruma için yeterli zaman vardır ve fiber formunu kaybetmez. Bu fiberlerin çapı değerleri ise yaklaşık 1 - 3,5  $\mu\text{m}$  aralığında değişim göstermektedir.



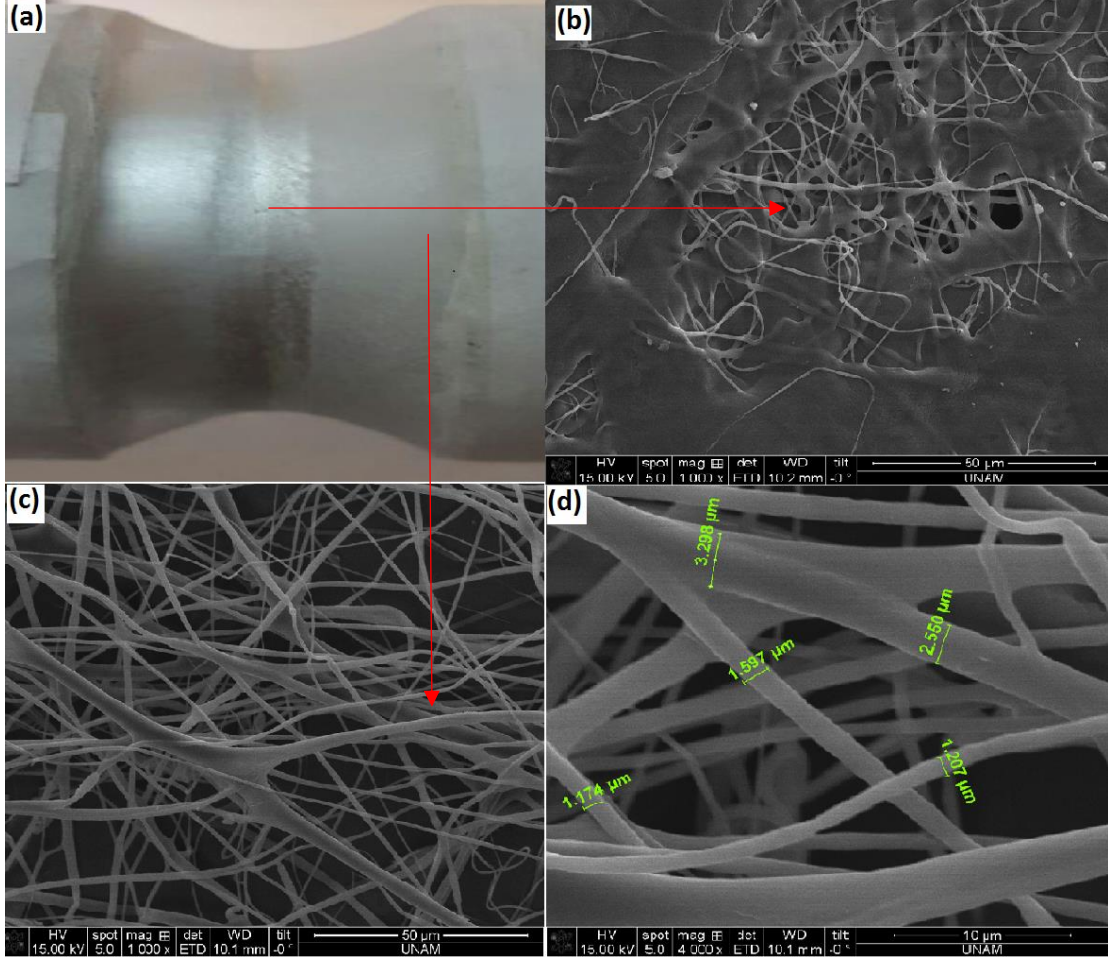
Şekil 3.38. DMF/Aseton R0.04 D1000 L6 örneğin (a) fotoğrafı, (b) ortasının, ve (c) kenarının SEM görüntüsü.

**DMF/Aseton R0.04 D1000 L8** örneğinin fotoğrafı, örneğin ortasından ve yan kesitten alınan SEM görüntüsü Şekil 3.39'da verilmiştir. DMF/Aseton R0.04 D1000 L6 ile karşılaştırıldığında mesafe arttığında örneğin ortası tam film halinden film/fiber formuna geçmeye başlamakla beraber film daha baskındır. Örneğin kenarındaki fiberlerin çap değerleri yaklaşık 1 - 2,5  $\mu\text{m}$  aralığında değişim göstermektedir.



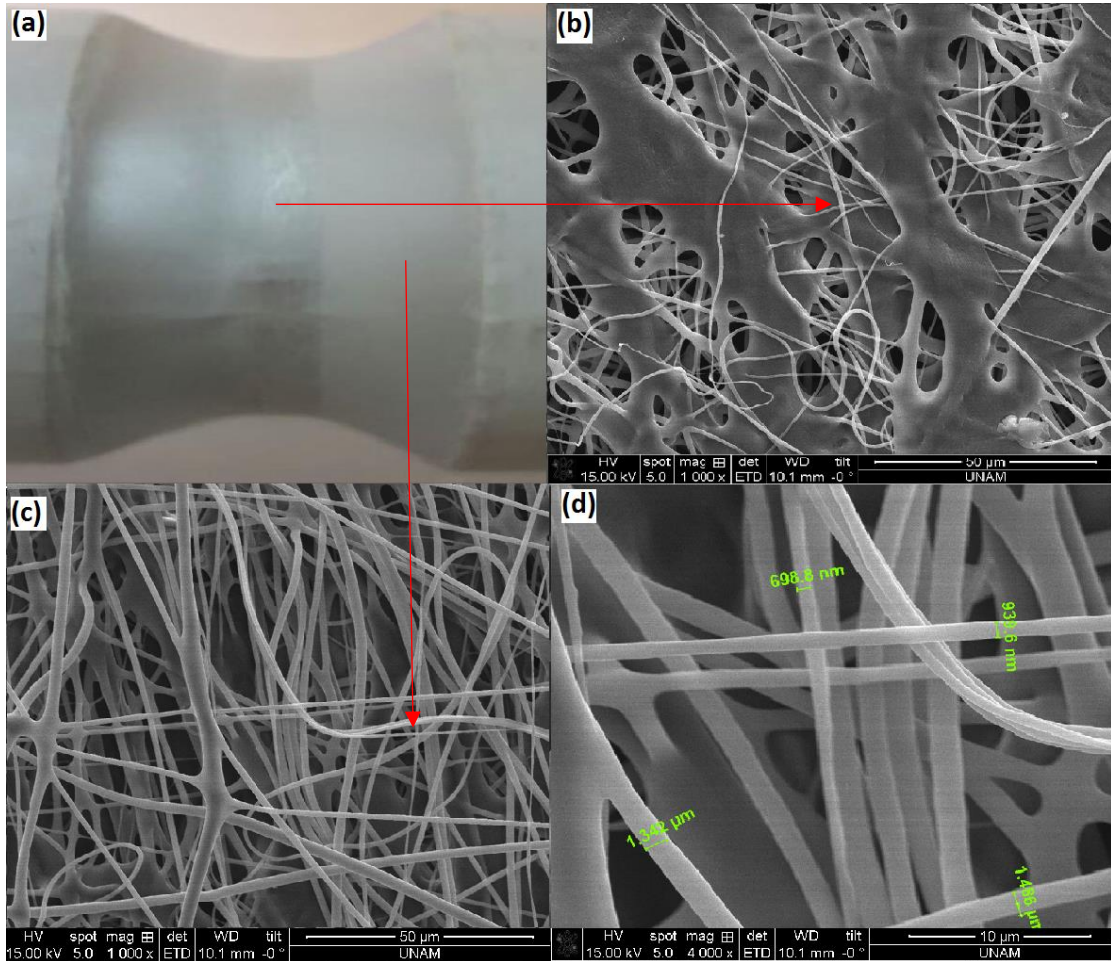
Şekil 3.39. DMF/Aseton R0.04 D1000 L8 örneğinin (a) fotoğrafı, (b) ortasının, (c) kenarının, (d) kenarının odaklanmış SEM görüntüsü.

**DMF/Aseton R0.04 D1000 L10** örneğinin SEM görüntüsü Şekil 3.40'da verilmektedir. DMF/Aseton R0.04 D1000 L8 ile karşılaştırıldığında mesafe arttığında örneğin ortasındaki fiber oranı artsa da hala film formu baskındır. Örneğin kenarındaki fiberlerin çap değerleri yaklaşık 1,2 - 3,2  $\mu\text{m}$  aralığında değişim göstermektedir.



Şekil 3.40. DMF/Aseton R0.04 D1000 L10 örneğinin (a) fotoğrafı, (b) ortasının, (c) kenarının, (d) kenarının odaklanmış SEM görüntüsü.

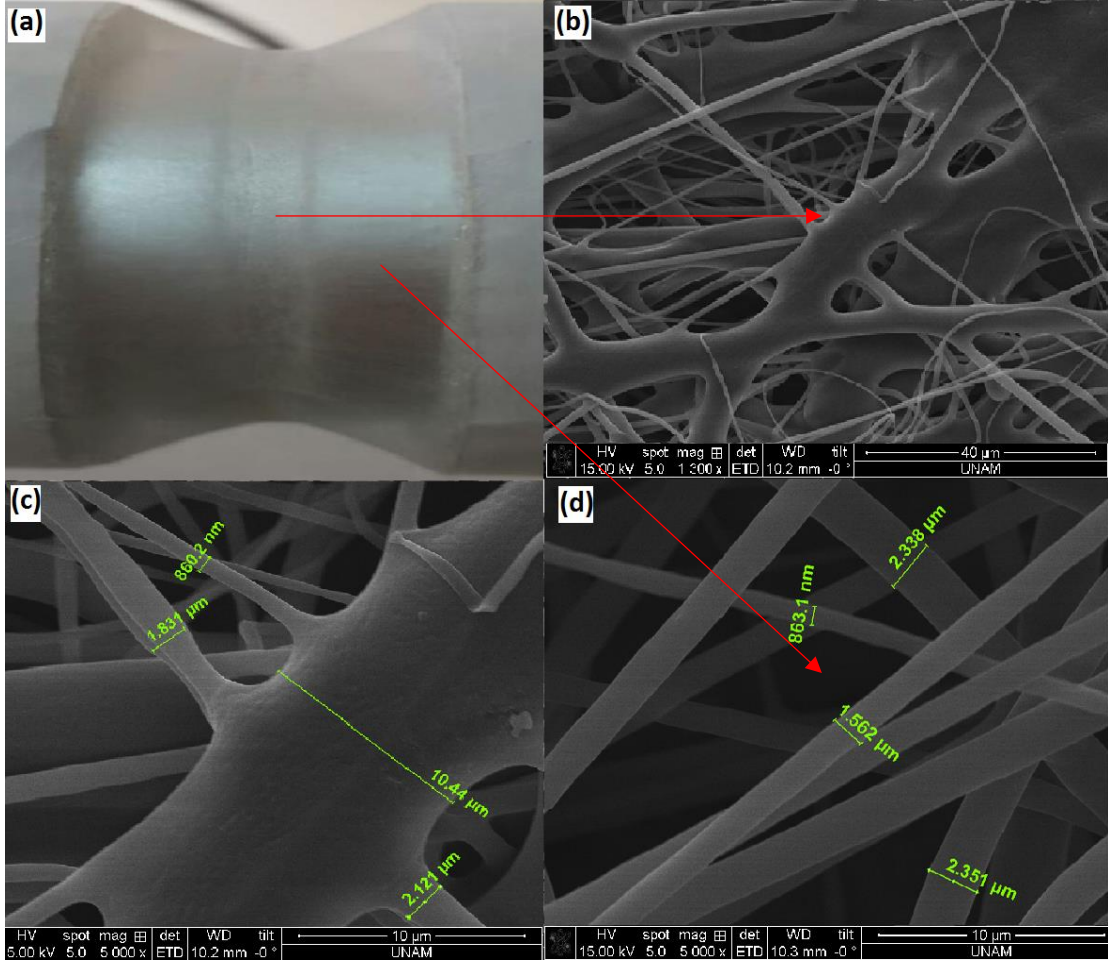
**DMF/Aseton R0.04 D1000 L12** örneğinin elektrodöndürme toplayıcı elektrodu üzerindeki fotoğrafı, örneğin ortasından ve yan kesitten alınan SEM görüntüsü Şekil 3.41’de verilmektedir. DMF/Aseton R0.04 D1000 L10 ile karşılaştırıldığında mesafe arttığında örneğin ortasındaki fiber oranı artmaktadır. Örneğin yan kesiti incelendiğinde ise daha düzenli fiberler oluşmaktadır. Örneğin kenarındaki fiberlerin çap değerleri yaklaşık 700 nm – 1,5 µm aralığında değişim göstermektedir.



Şekil 3.41. DMF/Aseton R0.04 D1000 L12 örneğinin (a) fotoğrafı, (b) ortasının, (c) kenarının, (d) kenarının odaklanmış SEM görüntüsü.

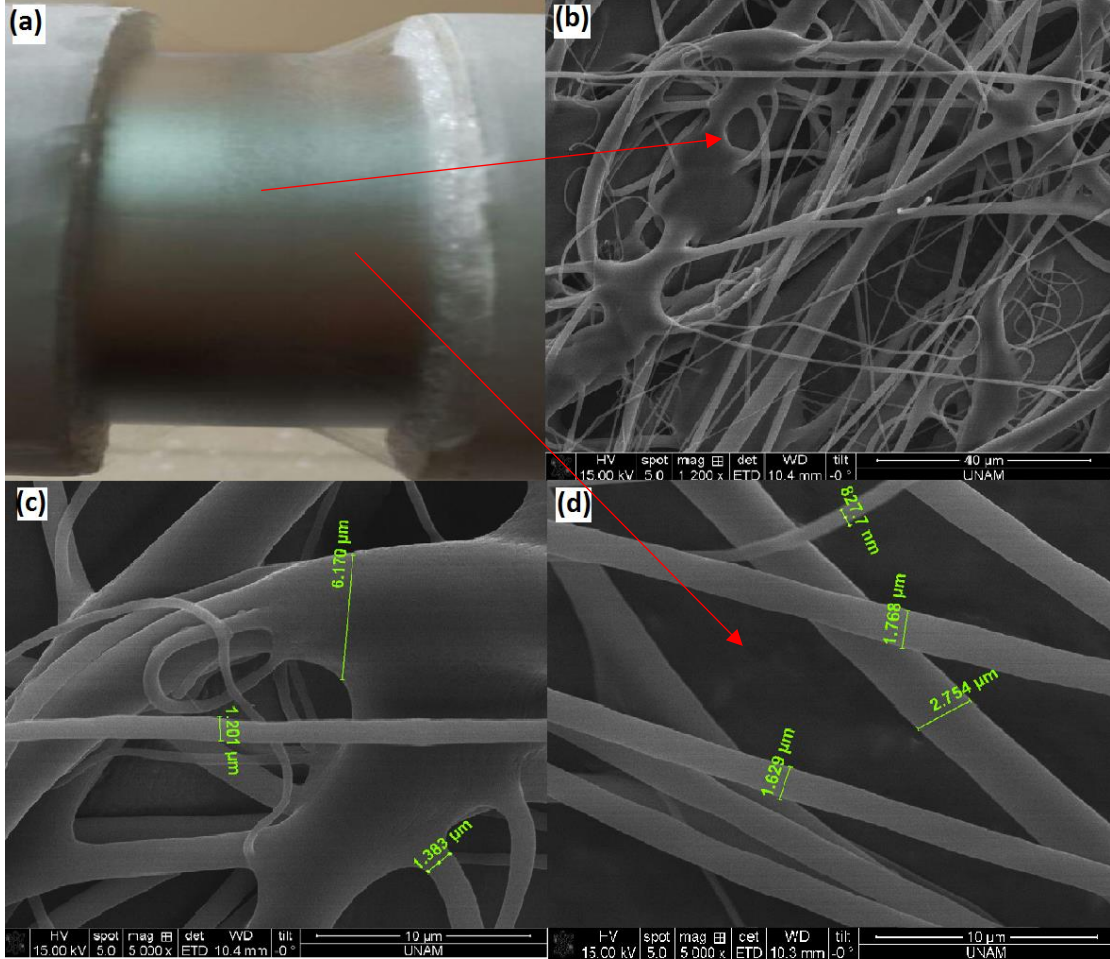


**DMF/Aseton R0.04 D1000 L14** örneğinin fotoğrafı, örneğin ortasından ve örneğin kenarından alınan SEM fotoğrafı Şekil 3.42’de verilmektedir. Mesafe 14 cm olduğunda örneğin ortasında fiberlerin oranının baskın olduğu, kenarlarında ise önceki örneklere göre daha düzgün fiberler olduğu gözlemlendi. Örneğin kenarındaki fiberlerin çap değerleri yaklaşık 850 nm – 2,3 µm aralığında değişim göstermektedir.



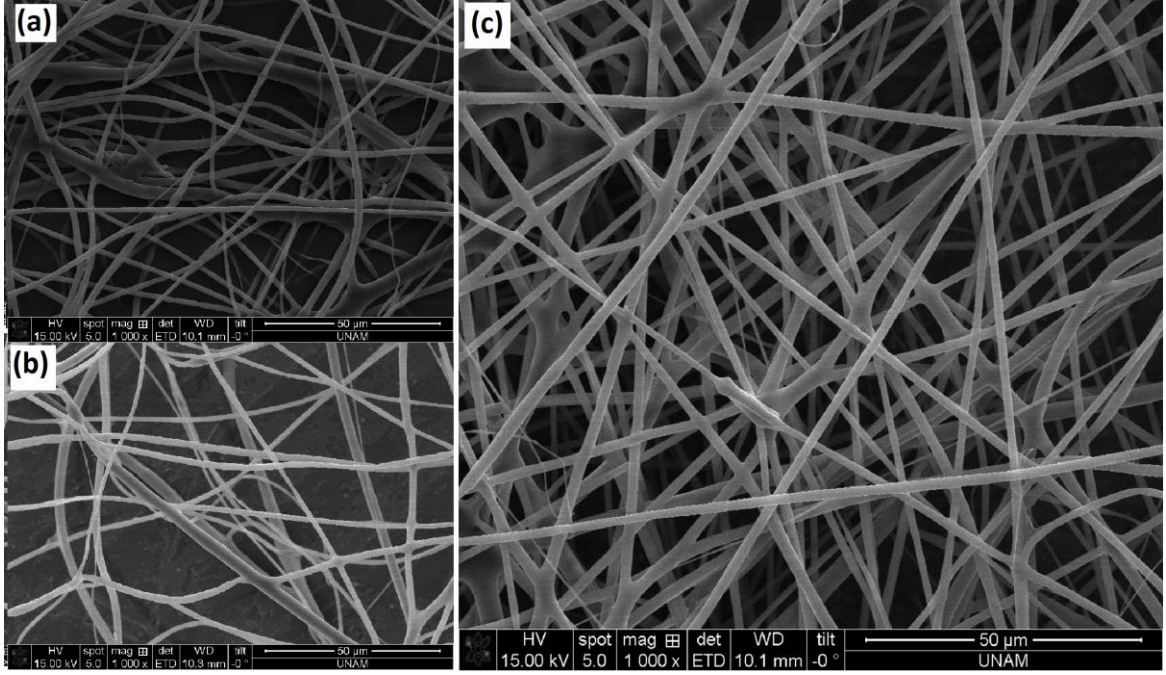
Şekil 3.42. DMF/Aseton R0.04 D1000 L14 örneğinin (a) fotoğrafı, (b) ortasının, (c) kenarının, (d) kenarının odaklanmış SEM görüntüsü.

**DMF/Aseton R0.04 D1000 L16** örneğinin fotoğrafı, örneğin ortadan alınan ve örneğin kenarından alınan SEM fotoğrafı Şekil 3.43'te verilmektedir. Mesafe 16 cm olduğunda örneğin tamamı fiber halini almaktadır. Örneğin kenarındaki fiberlerin çap değerleri yaklaşık 830 nm – 2,7 µm aralığında değişim göstermektedir.



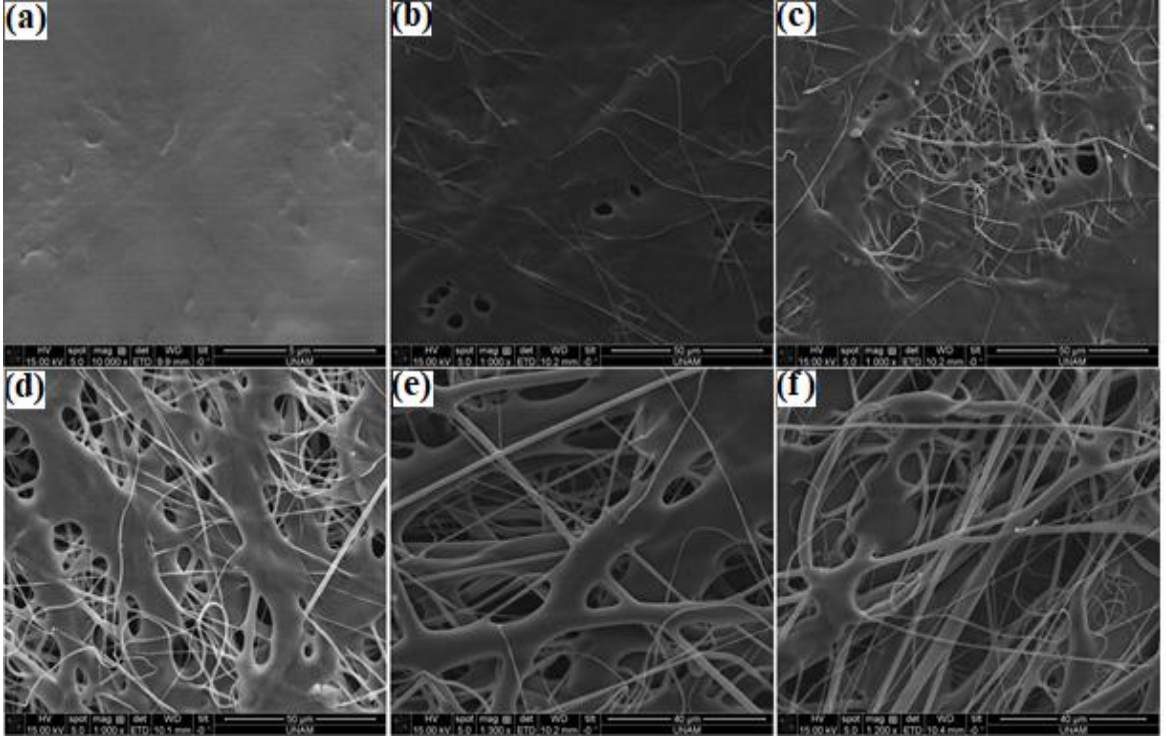
Şekil 3.43. DMF/Aseton R0.04 D1000 L16 örneğinin (a) fotoğrafı, (b) ortasının, (c) kenarının, (d) kenarının odaklanmış SEM görüntüsü.

**Fiberlerin morfolojisine dönme hızının etkisinin** belirlenmesi amacıyla, DMF/Aseton R0.04 L16 D600, DMF/Aseton R0.04 L16 D1000, DMF/Aseton R0.04 L16 D1200 örneklerin SEM görüntüleri alındı. Sonuçlar dönme hızı artırıldığında daha homojen (çapları birbirlerine daha yakın ve daha düz) fiberler elde edildiğini gösterdi (Şekil 3.44). Örneğin kenarındaki fiberlerin ortalama çap değerleri yaklaşık 1750 nm olarak hesaplandı.



Şekil 3.44. DMF/Aseton R0.04 L16 (a) D600, (b) D1000, (c) D1200 örneklerinin SEM görüntüleri.

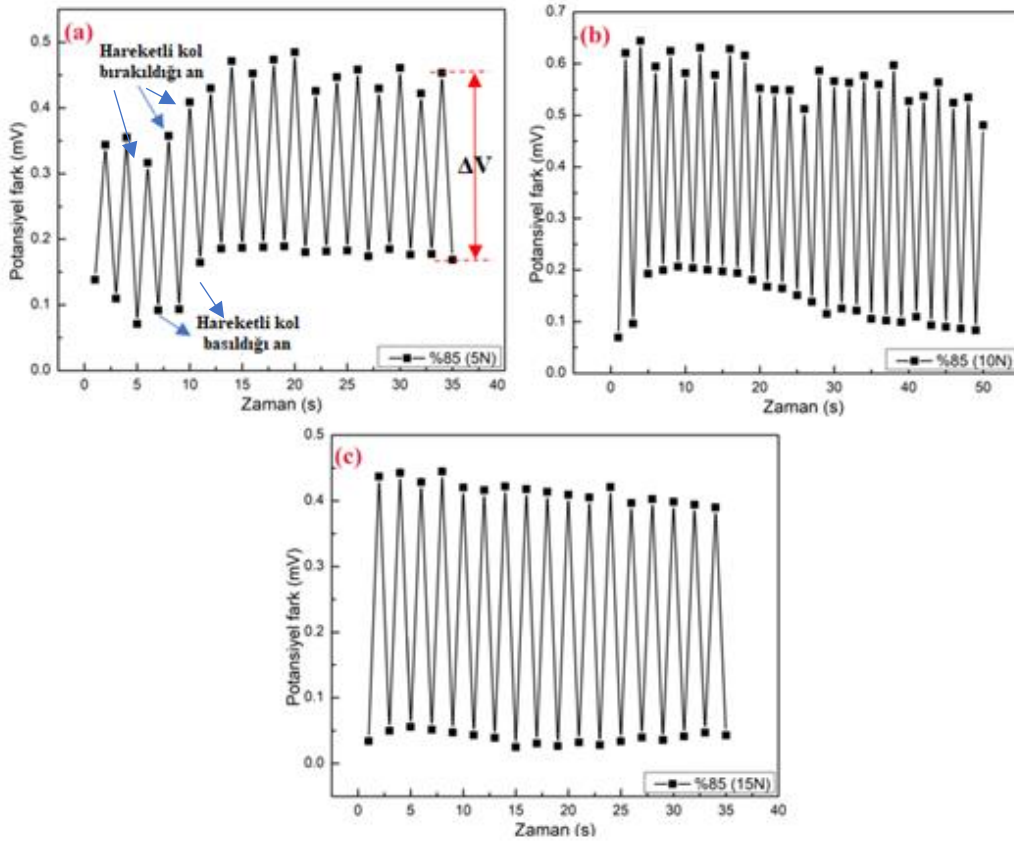
**Örneklerin ortasındaki fiber/film oranının topayıcı ve şırınga ucu arasındaki uzaklığın (TŞU) etkisini** anlamak için tüm örneklerin SEM görüntülerini bir araya getirmekteki amaç, doğrudan örneklerde fiber/film oranındaki TŞU'nun etkisini görmektir. Şekil 3.45' te görüldüğü gibi mesafe L=6 cm iken fiberler havada kuruması için yeterli zaman bulunmadığından toplayıcının üstünde birleşip tamamen filme dönüştüler. Mesafe arttıkça fiber/film oranında artış görünmektedir. L=14 ve L=16 cm olan örneklerde, örneklerin ortasında artık film kalmadığı ve fiberlerin baskın olduğu anlaşılmaktadır. Elde edilen bu morfolojik sonuç EA faz oranındaki değişimin nedenlerinden biri olarak yorumlar kısmında irdelendi.



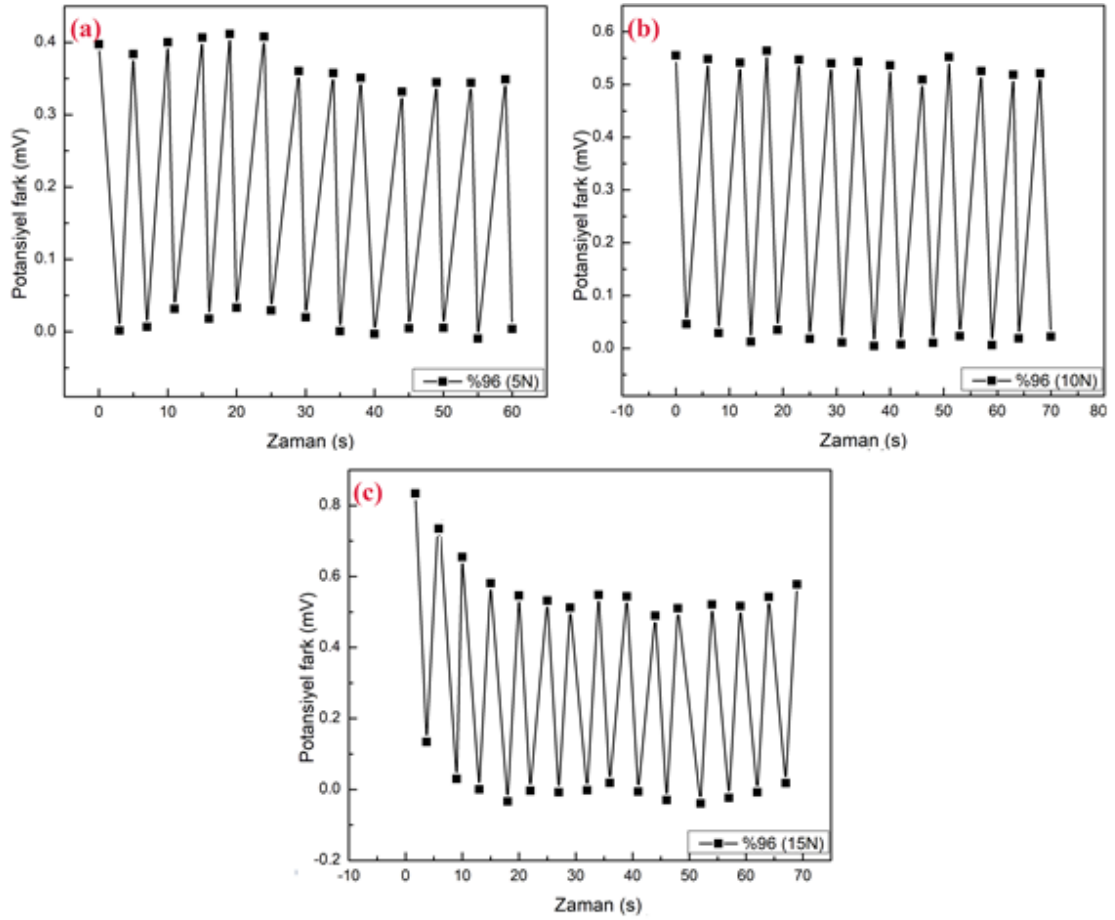
Şekil 3.45. DMF/Aseton R0.04 D1000 (a) L6, (b) L8, (c) L10, (d) L12, (e) L14, (f) L16 örneklerin ortasından alınan SEM görüntüleri.

### 3.4.5. Piezoelektrik yük sabitinin (dij) ölçülmesi

EA faz oranı birbirinden farklı iki PVDF fiber örnek için (%85, %96) 3 farklı statik kuvvette (5N, 10N ve 15N) karşı dij piezoelektrik yük katsayısı hesaplandı. Örneklere uygulanan kuvvetin büyüklüğünü ayarlamak için Şekil 3.9’da gösterilen ayar vidası kullanıldı. Bu bağlamda 5N, 10N ve 15N kuvvetleri ayarlandıktan sonra, hareketli kola periyodik olarak en az 20 kez basılıp bırakıldı. Bu süreçte 100 nF kapasitörün üzerinde oluşan potansiyel fark elektrometre ile kaydedildi ve sonuçlardan zaman-potansiyel fark grafiği çizildi (Şekil 3.46 ve Şekil 3.47). EA faz oranı %85 olan örnek için 5N, 10N ve 15N statik kuvvetlere karşı Potansiyel fark-zaman grafikleri sırasıyla Şekil 3.46.a, 3.46.b ve 3.46.c’de verilmektedir. Grafiklerde görünen noktalar, hareketli kola basıldığında oluşan en yüksek elektriksel potansiyelleri ve bırakıldığında oluşan en düşük elektriksel potansiyelleri temsil etmektedir (hareketli kola basıldığında ayarlanan kuvvet (5, 10 yada 15N) örneğe uygulanmakta, bırakıldığında ise kuvvetin etkisini kaldırmaktadır). EA faz oranı %96 olan örnek için 5N, 10N ve 15N statik kuvvetlere karşı Potansiyel fark-zaman grafikleri sırasıyla Şekil 3.47.a, 3.47.b ve 3.47.c’de verilmektedir.

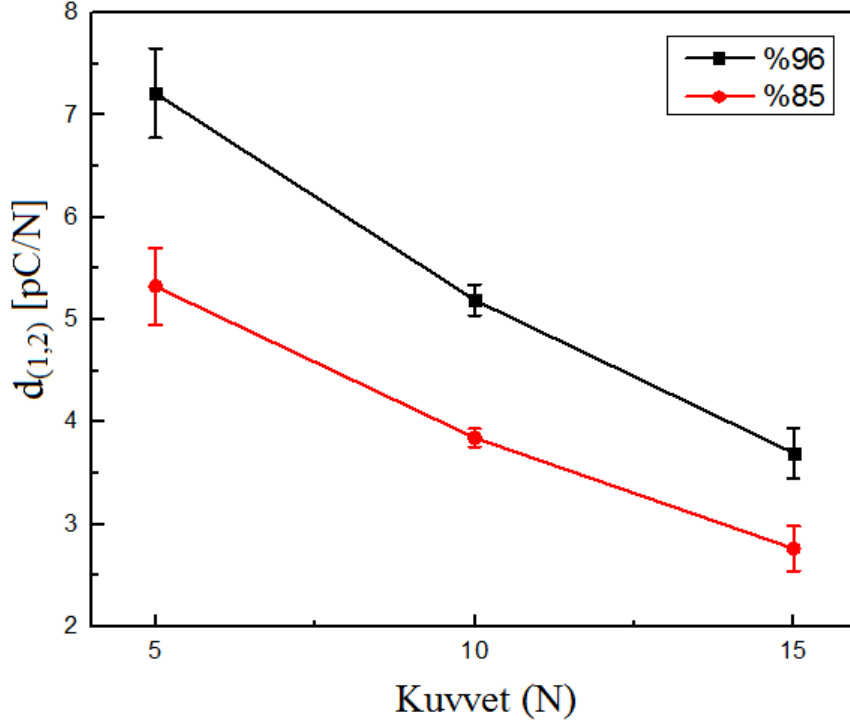


Şekil 3.46. Elektroaktif faz oranı %85 olan örnek için, zamana karşı paralel kapasitörün üzerinde meydana gelen potansiyel fark grafikleri. (a) Statik kuvvet 5N olduğunda, (b) statik kuvvet 10N olduğunda, (c) statik kuvvet 15N olduğunda.



Şekil 3.47. Elektroaktif faz oranı %96 olan örnek için, zamana karşı paralel kapasitörün üzerinde meydana gelen potansiyel fark grafikleri. (a) Statik kuvvet 5N olduğunda, (b) statik kuvvet 10N olduğunda, (c) statik kuvvet 15N olduğunda.

Şekil 3.46 ve 3.47'den EA faz oranları %85 ve %96 olan örnekler için 5N, 10N, 15N kuvvetlerine karşı gelen potansiyel fark ( $\Delta V$ ) değerleri hesaplandı. Elde edilen  $\Delta V$  değerleri 100 nF ile çarpılarak ( $Q=CV$ ) paralel kapasitörün üzerine meydana gelen yük miktarı hesaplandı. Eşitlik 2.13 kullanılarak  $d_{(1,2)}$ , iki örnek için uygulanan kuvvetlere karşı grafiği çizildi ve Şekil 3.48'de verilmektedir.

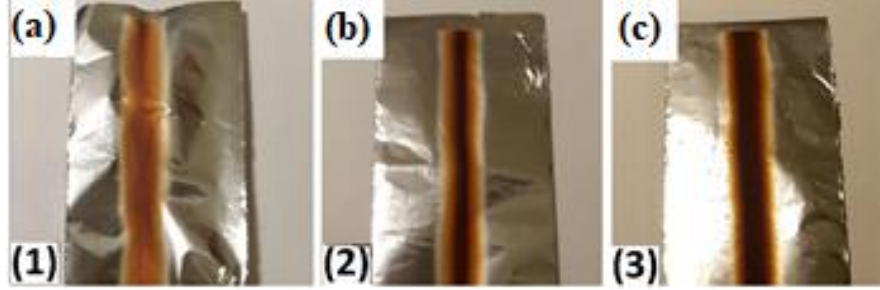


Şekil 3.48. EA faz oranları %85 ve %96 olan örnekler için 5N, 10N, 15N kuvvetlerine karşı  $d_{(1,2)}$  değişim grafiği.

%85 ve %96 EA fazına sahip iki örnek karşılaştırıldığında aynı kuvvet altında  $d_{(1,2)}$  değeri, EA faz oranı büyük olan PVDF örneği için daha yüksektir. Bunun nedeni EA fazı yüksek olan örneğin daha büyük net kutuplanmaya sahip olmasıdır. Kuvvet arttıkça  $d_{(1,2)}$  değerinin azalmasının nedeni ise piezo malzemelerde zor (F/A) altında polarizasyon değişiminden meydana gelen yük miktarı (Q) sınırsız olmadığından kaynaklanmaktadır. Bunun da anlamı kuvvet artırıldığında oluşan yük bir noktadan sonra sabit kalır (doyuma ulaşır) ve 2.13 eşitliğine göre kuvvet arttığı zaman d'nin azalması beklenmektedir, benzer davranış literatürdede gözlenmiştir [94, 95].

### 3.4.6. Süperparamanyetik Nanoparçacık Gömülü PVDF Fiberlerin Özgül Soğurma Ölçümleri

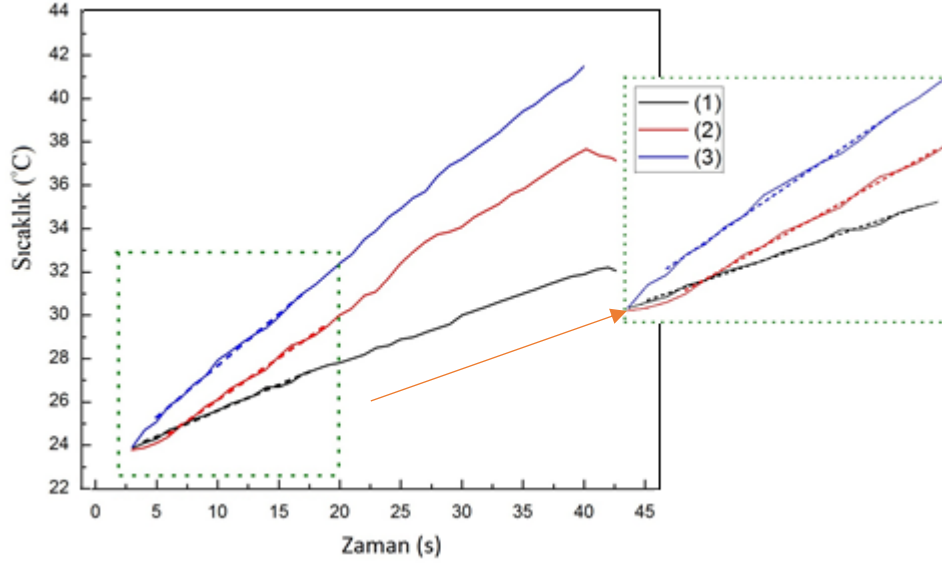
Çalışmanın ikinci kısmında DMF çözücüsü içinde dağılmış ve biyouyumlu PVDF fiberlere gömülü süperparamanyetik  $Fe_3O_4$  nanoparçacıklarının SAR değerleri belirlendi. Test örneği olarak, yalnızca DMF çözücüsü içinde dağılmış nanoparçacıkların SAR değerlerinin belirlenmesi amacıyla ilk olarak  $Fe_3O_4$  nanoparçacıkları DMF'e hacimde ağırlıkça  $4,49 \pm 0,02$ ;  $3,77 \pm 0,02$ ;  $2,16 \pm 0,02$  (w/v) olmak üzere üç farklı oranda eklendi ve oluşturulan  $Fe_3O_4$  /DMF nanoakışkanının manyeto-ısısal ölçümleri yapıldı. Ardından PVDF fiberlere gömülü nanoparçacıklar, Kesim 3.3'te anlatıldığı gibi ağırlıkça  $7,57 \pm 0,01$ ,  $12,51 \pm 0,01$ ,  $15,40 \pm 0,01$  (w/w) oranlarda  $Fe_3O_4$  /PVDF olacak şekilde hazırlanarak (Şekil 3.49),  $Fe_3O_4$ /PVDF kompozitin manyeto-ısısal ölçümleri yapıldı.



Şekil 3.49. Ağırlıkça (a) % 7,57, (b) % 12,51, (c) % 15,40 (w/w) olan PVDF/ ( $Fe_3O_4$ +PVDF) örnekleri.

Şekil 3.49.a-c elektrodondürme yöntemi kullanılarak elde edilen kompozit örnekler gösterilmektedir. DMF çözücünde dağılan nanoparçacıkların manyeto-ısısal ölçümleri için üç örneğin sıcaklık- zaman eğrileri Şekil 3.50'de verilmektedir. (1), hacimde ağırlıkça  $4,79 \pm 0,02$  (w/v) olan, (2), hacimde ağırlıkça  $3,77 \pm 0,02$  (w/v) olan ve (3), hacimde ağırlıkça  $2,16 \pm 0,02$  (w/v) olan örnekleri temsil etmektedir. Bu üç örnek için zamana bağlı sıcaklık değişimleri ölçülerek, grafiklerin eğimlerinden SAR değerleri hesaplandı. Eşitlik 3.3 ve 3.4'de kullanılan veriler ve hesaplanan sonuçlar Çizelge 3.12'de özetlenmektedir. DMF ortamında  $Fe_3O_4$  nanoparçacıkların ortalama SAR değeri  $20,9 \pm 0,9$  W/g olarak bulundu.



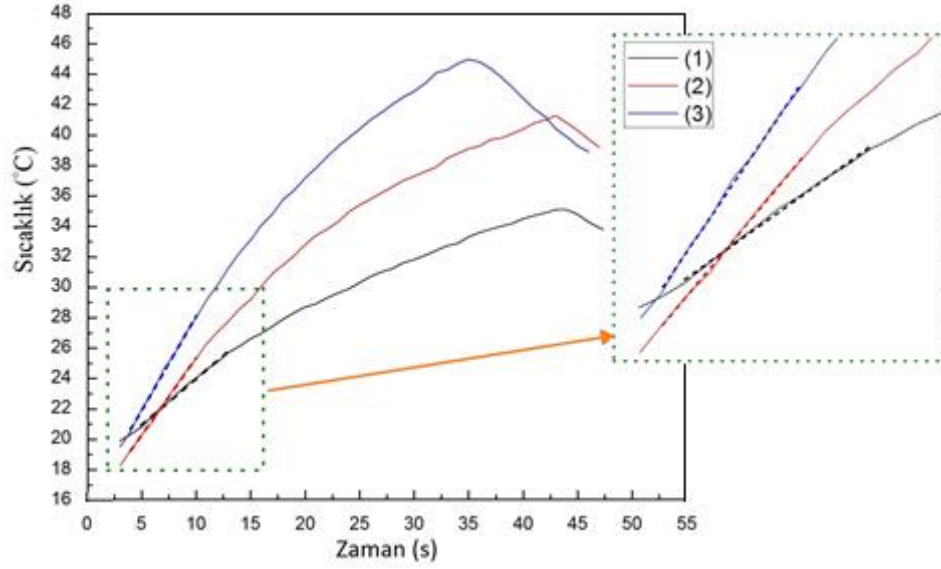


Şekil 3.50. SAR ölçümü için DMF dağılım ortamında zamana bağlı sıcaklık grafiği.

Çizelge 3.12. DMF dağılım ortamında SAR ölçümü için kullanılan veriler.

Örnek	$m_{Fe304}$ (g)	$m_{DMF}$ (g)	$\frac{m_{Fe304}}{m_{DMF}} \times 100$ (w/v)	$C_s$ [J/gK]	$\frac{\Delta T}{\Delta t}$ [K/s]	SAR [W/g]
(1)	0,0182 $\pm 0,0001$	0,3792 $\pm 0,0001$	4,79 $\pm 0,02$	1,9275 $\pm 0,0001$	0,475 $\pm 0,009$	20,0 $\pm 0,4$
(2)	0,0143 $\pm 0,0001$	0,3792 $\pm 0,0001$	3,77 $\pm 0,02$	1,9421 $\pm 0,0001$	0,388 $\pm 0,006$	20,7 $\pm 0,4$
(3)	0,0082 $\pm 0,0001$	0,3792 $\pm 0,0001$	2,16 $\pm 0,02$	1,9654 $\pm 0,0001$	0,238 $\pm 0,004$	22,1 $\pm 0,4$

PVDF dağılım ortamındaki üç örneğin sıcaklık- zaman eğrileri ise Şekil 3.51'de verilmektedir. (1) örneğin ağırlıkça % 15,40 $\pm$ 0,01 (w/w) olan, (2), % 12,51 $\pm$ 0,01 (w/w) olan, (3), ağırlıkça % 7,57 $\pm$ 0,01 (w/w) olan örnekleri temsil etmektedir. SAR hesabı için sıcaklık- zaman eğrisindeki başlangıç bölgesindeki doğrusal kesim dikkate alındı. Sıcaklığın 35-45 s aralığındaki düşüşü alternatif manyetik alanın kaldırılmasından kaynaklıdır.



Şekil 3.51. SAR ölçümü için PVDF dağılım ortamında zamana bağlı sıcaklık grafiği.

Eşitlik 3.3-3.4 ve Şekil 3.51'deki grafiğin eğimi olan  $\frac{\Delta T}{\Delta t}$  kullanılarak SAR değerleri hesaplandı. Eşitlik 3.3 ve 3.4'te kullanılan veriler ve hesaplanan sonuçlar Çizelge 3.13'te özetlenmektedir. PVDF ortamında  $Fe_3O_4$  nanoparçacıkların ortalama SAR değeri  $8,3 \pm 0,1$  W/g olarak bulundu.

Çizelge 3.13. PVDF dağılım ortamında SAR ölçümü için kullanılan veriler.

Örnek	$m_{Fe_3O_4}$ (g)	$m_{PVDF}$ (g)	$\frac{m_{Fe_3O_4}}{m_{PVDF}} \times 100$ (w/w)	$C_s$ [J/gK]	$\frac{\Delta T}{\Delta t}$ [K/s]	SAR [W/g]
(1)	0,0182 $\pm 0,0001$	0,1 $\pm 0,000$ 1	15,40 $\pm 0,01$	1,01837 $\pm 0,0001$	1,24 $\pm 0,02$	8,2 $\pm 0,1$
(2)	0,0143 $\pm 0,0001$	0,1 $\pm 0,000$ 1	% 12,51 $\pm 0,01$	1,0374 $\pm 0,0001$	1,01 $\pm 0,01$	8,4 $\pm 0,1$
(3)	0,0082 $\pm 0,0001$	0,1 $\pm 0,000$ 1	% 7,57 $\pm 0,01$	1,0699 $\pm 0,0001$	0,60 $\pm 0,01$	8,5 $\pm 0,1$

## 4.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

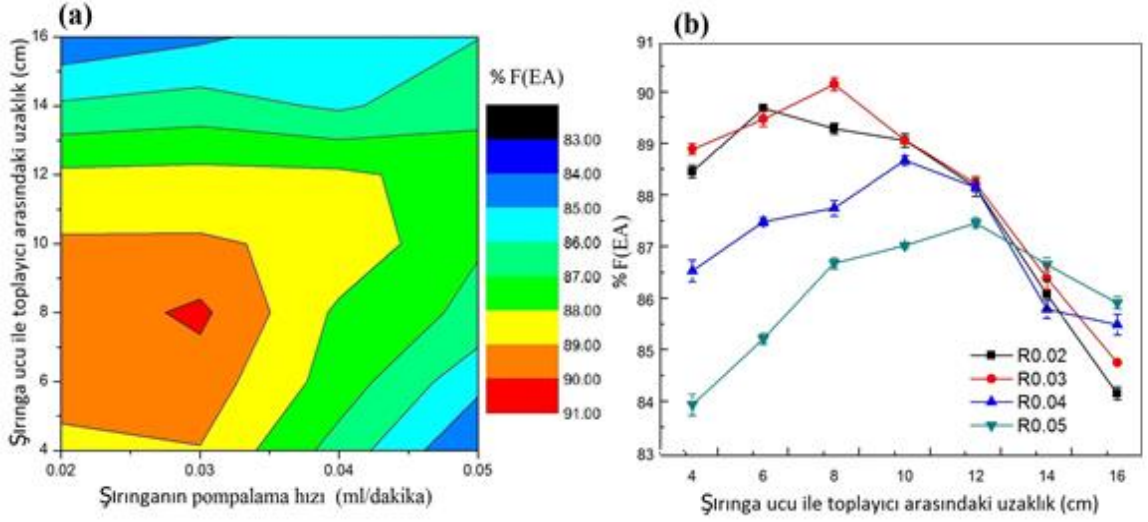
Tez çalışması kapsamında elektrodöndürme yöntemi kullanılarak, yüksek oranda elektroaktif faz içeren biyouyumlu PVDF fiberleri üretildi.

DSC ölçümlerinden başlangıç PVDF toz ve DMF/Aseton R0.03 D1000 L12 fiber örneklerinin kristal oranları sırasıyla, %  $32\pm 0,1$  ve %  $29,6\pm 0,1$  olarak hesaplandı. Literatür incelendiğinde, elektrodöndürme yöntemi ile elde edilen fiber örneklerin kristal yüzdelерinin, başlangıç toz örneğinin kristal yüzdesine göre daha az olduğu görüldü. Örnek olarak, Kun Gao ve ark. başlangıç toz örneğinin kristal yüzdesini % 46 civarında ve PVDF fiber örneklerin kristal yüzdesini % 40 olarak rapor etmiştir. Gao ve ark. ise bu durumu, elektrodöndürme esnasında fiberlerin hızla kurumasına ve bu nedenle kristallenme için yeterli zaman olmamasına bağlamışlardır [81].

PVDF fiberlerin elektroaktif faz oranının elektrodöndürme yöntem parametrelerine bağlı değişimi FTIR ölçümleri ile belirlenmiştir. PVDF'nin faz oranının elektrodöndürme parametrelerine bağımlılığı, literatürde irdelenen mekanik çekme kuvvetinin yanı sıra elektrostatik kuvvet de göz önünde bulundurularak iki temel kuvvet bazında açıklanır. Elektrodöndürme yönteminde, elektriksel dipollere etki eden elektrostatik kuvvetin kaynağı, şırınga ucu ve toplayıcı arasında oluşan elektrik alanıdır. Diğer kuvvet ise mekanik çekme kuvvetidir. Bu kuvvetin kaynağı ise şırınga ucu ve toplayıcı arasındaki elektrik alan ve toplayıcının dönme hızıdır. Elektrodöndürme yönteminde elektrik alan büyüklüğünü değiştiren iki parametre şırınga-toplayıcı arasındaki uzaklık ve toplayıcı-şırınga iğnesi arasına uygulanan potansiyel farktır. Elektrostatik ve mekanik çekme kuvvetlerinin fiberlerin üzerindeki etkisini incelendiğinde, şırınga ucundan çıkan fiberlerin havada kuruması ya da kurumadan toplayıcının üzerine gelmesinin oldukça önemli olduğu belirlenmiştir. Elektrodöndürme yönteminde sözü edilen diğer parametreler (çözeltinin pompalanma hızı, çözeltinin viskozitesi, çözücünün buhar basıncı, ortamın sıcaklığı, şırınga iğnesinin çapı) ise doğrudan ya da dolaylı olarak fiberlerin kuruma süresini etkilerler.

**EA faz oranına TŞU ve pompalanma hızının etkisi:** Seri 1 - Seri 8 arasında herhangi bir seri tek başına incelendiğinde, değişken parametre toplayıcı ve şırınga arasındaki uzaklıktır. Elde edilen faz oranı grafiklerine göre en genel ifadeyle PVDF-EA fazı bir en yüksek değere ulaşır, ardından mesafe arttıkça bu faz oranı düşmektedir. Mesafe arttıkça genel olarak elektrik alanın büyüklüğü azalırken fiberlerin havada kalma süresi artmaktadır. Elektrik alanın büyüklüğü azaldığında, elektriksel dipollerin üzerindeki elektrostatik kuvvet ve aynı

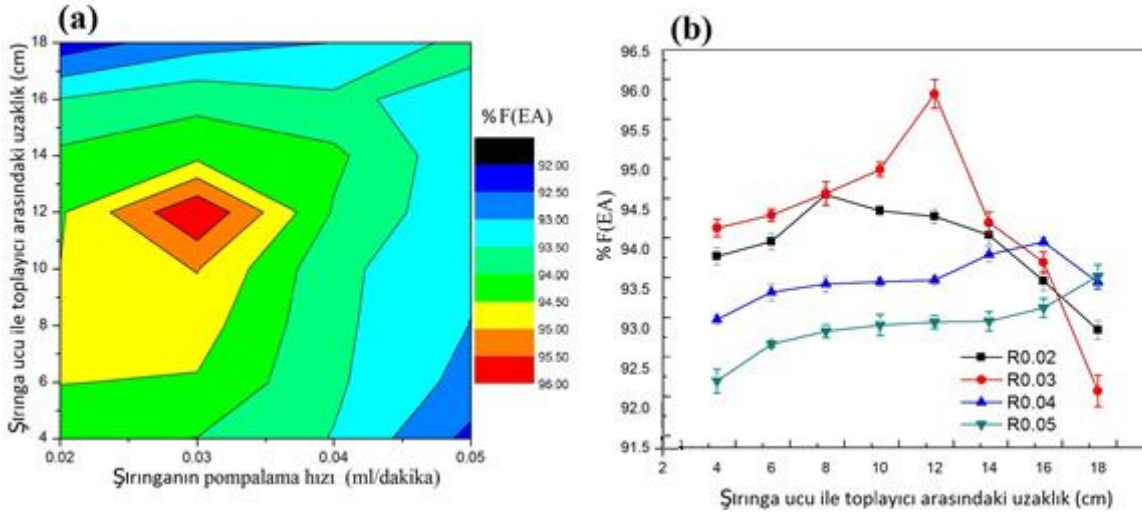
zamanda mekanik çekme kuvveti azalmaktadır. Bununla beraber kısa mesafelerde (elektrik alanın büyüklüğü yüksekken) fiberlerin havada kalma süresi kısaldığından toplayıcının üzerine ıslak olarak gelen fiberlerin oranı artmaktadır (Şekil 3.45). Fiberler toplayıcının üzerine ıslak bir şekilde geldiğinde, elektriksel dipollere etkiyen elektrostatik kuvvetin etkisi sabit kalırken mekanik çekme etkisi azaldığından, mekanik çekme nedeniyle yönelmiş olan dipoller kısmen geri serbest haline dönerler. Bu EA faz oranının azalmasına neden olur. Şırınga ucu ile toplayıcı arasındaki uzaklığa bağlı olarak EA faz oranı grafikleri incelendiğinde, pompalanma hızı değiştirildiğinde kısa mesafelerde fiberlerin kuruması için yeterli kadar süre olmadığından, fiberler baskın olarak toplayıcının üzerine ıslak gelir ve bu nedenle EA faz oranı düşer. Belli bir mesafede (örnek olarak seri 5 için 8 cm) fiberler havada kuruma süresini tamamlarlar ve etki eden mekanik çekme kuvveti en yüksek olur, dolayısıyla EA faz oranı da en yüksek değerini alır. Mesafe daha da artırıldığında ise elektrik alanın büyüklüğü azaldığından elektrostatik ve mekanik çekme kuvveti azalır. Bu nedenle EA faz oranı azalır. Seri 1 - Seri 4 arasında ve Seri 5 - Seri 8 arasında EA fazın en yüksek değeri daha yüksek mesafelere doğru kaymaktadır. Bunun nedeni ise şırınganın pompalanma hızı arttıkça fiberin kuruma süresinin daha uzak mesafelerde gerçekleşmesidir. Gee ve ark. [16] deneylerinde yüksek pompalanma hızı (1,2 mL/dk) kullandıklarından, en yüksek EA faz oranının uzak mesafelerde gerçekleştiğini raporlamıştır. Zheng ve ark. [17] ise çalışmalarında pompalanma hızını düşük (0,075 mL/dk) tuttuğundan, en yüksek EA faz oranını Gee ve ark. aksine düşük mesafelerde elde etmiştir. Uzak mesafelere kayma davranışı çözücü türünden bağımsızdır (Seri 1-4 (çözücüsü DMF), Seri 5-8 (çözücüsü DMF/Aseton)). Görüldüğü gibi **toplayıcı ve şırınga ucu arasındaki mesafe ve şırınganın pompalanma hızı bağımlı değişkenlerdir**. Bu bağımlı iki parametrenin PVDF-EA fazının oranına etkisi Şekil 4.1’de gösterilen grafik incelenerek anlaşılabilir.



Şekil 4.1. EA fazın şırınga ucu-toplayıcı arasındaki uzaklık ve şırınga pompalama hızına bağlı (a) topolojik, (b) grafik olarak değişimi (Seri 1-4 için).

Bu iki parametrenin etkisi birlikte irdelendiğinde (Şekil 4.1), EA fazın en yüksek değerine (%90-91) pompalanma hızı 0,03 mL/dk ve şırınga ucu toplayıcı arasındaki mesafe 8 cm civarında olduğunda ulaşıldığı belirlendi. Mesafenin etkisine tek başına bakıldığında (örnek olarak Şekil 4.1.b'de R=0,02 için) pompalanma hızı sabitken, 6 cm'ye kadar mesafe arttıkça EA fazın oranı artar, 6 cm'den sonra düşmektedir. Bu sonuç uzaklığın etkisinin tek başına bağımsız bir parametre olarak değerlendirilemeyeceğine bir örnektir.

**EA fazın oranına çözücünün etkisi (DMF ya da DMF/Aseton):** Çözücünün etkisinin belirlenmesi için Seri 1-4 (çözücü DMF) ve Seri 5-8 (çözücü DMF/Aseton) sonuçları karşılaştırıldı. DMF ile birlikte buhar basıncı daha yüksek olan Aseton çözücü kullanıldığında EA fazın oranında belirgin artış meydana gelmiştir. DMF'in buhar basıncı 3,5 hPa iken, Asetonun buhar basıncı 240 hPa'dır. Çözücü olarak tek başına DMF kullanıldığında buhar basıncı düşük olduğundan elektrodöndürme esnasında oluşan fiberlerde yüzeysel kuruma meydana gelir ve fiberlerin ortasında ıslak bölgeler kalır. Bunun sonucunda potansiyel fark uygulanmayıp toplayıcının dönmesi durdurulduğunda (yani deney sona erdirildiğinde), dipollerin bir kısmı kutupsuz hale geri dönerler. DMF ile beraber buhar basıncı yüksek olan Aseton kullanıldığında ise elektrodöndürme ile oluşan fiberlerde yüzeysel kurumanın yanı sıra fiberlerin içinde de kurumalar meydana gelir. Böylece EA fazın değişiminde çözücünün etkisi doğrudan gözlenmektedir [17]. DMF/Aseton çözücü olarak kullanıldığında EA fazın oranı yaklaşık olarak %5,8 artmıştır. DMF/Aseton çözücü olarak kullanıldığında Şekil 4.2'ye göre EA fazın en yüksek değerine (%95-96) pompalanma hızı 0,03 mL/dk ve şırınga ucu toplayıcı arasındaki mesafe 12 cm olduğunda ulaşılmaktadır.



Şekil 4.2. EA fazın şırınga ucu-toplayıcı arasındaki uzaklık ve şırınga pompalama hızına bağlı (a) topolojik, (b) grafik olarak değişimi (Seri 5-8 için).

**EA fazın oranına toplayıcının dönme hızının etkisi:** Bu parametrenin etkisini anlayabilmek için DMF/Aseton R0.03 L12 serisinde (Seri 9) dönme hızı değiştirildi. Hız arttıkça fiberlerin üzerindeki mekanik çekme kuvveti arttığından [44, 11], polimer zincirlerinin germe yönünde hizalanma oranı artar. Dönme hızı 1200 rpm'e çıkarıldığında EA fazın oranında yaklaşık %1,6 kadarlık artış olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.23).

Elektrodöndürme yöntemi ile elde edilen fiberlerin morfolojisinin belirlenmesi için SEM görüntüleri alındı. Seri 7'den bazı örnekler seçilerek (DMF/Aseton R0.04 D1000 (L6, L8, L10, L12, L14, L16)) SEM görüntüleri (Şekil 3.24-3.29) incelendiğinde, şırınga ucu ve toplayıcı arasındaki mesafe arttıkça (6 cm'den 16 cm'e) örneklerin ortasındaki film oranı azalırken fiber oranının arttığı belirlendi (Şekil 3.45). Bunun nedeni fiberlerin havada kalma süresinin artması ve fiberlerin toplayıcıya ulaşmadan önce kurumasıdır. Fiberlerin morfolojisine toplayıcının dönme hızının etkisini incelemek amacıyla, DMF/Aseton R0.03 L12 (D600, D1000, D1200) örneklerin SEM görüntüleri alındı (Şekil 3.44). Sonuçlar, toplayıcının dönme hızı arttıkça daha düzgün fiberlerin elde edildiğini gösterdi. Bunun nedeni, toplayıcının çizgisel hızı fiberlerin toplayıcıya doğru gelme hızından büyük olduğu zaman, toplayıcıya gelen fiberlerin bükülmeden toplayıcıya sarılabilesidir.

EA faz oranı %85, %96 olan iki örnek için piezoelektrik yük katsayısı  $d_{(1,2)}$  sırasıyla 5N, 10N ve 15N kuvvetlere karşı hesaplanarak sonuçlar Çizelge 4.1'de verildi. Literatürde elektrodöndürme yöntemi ile elde edilen fiberlerin piezoelektrik sabitleri ile ilgili detaylı bir çalışma bulunmamaktadır. Tez çalışması kapsamında üretilen fiberlerin yapısal özellikleri irdelenerek fiberlerin geometrik yapısına uygun piezoelektrik yük katsayısı ( $d_{(1,2)}$ )

tanımlandı. Bu deney kapsamında fiberlerin doğrultusunun, kutuplanma doğrultusuna çakışık olduğu kabul edilerek  $d_{(1,2)}$  yaklaşımı (1 ve 2 doğrultularının kombinasyonları) ilk kez bu çalışmada yapıldı. Teorik olarak  $d_{(1,2)}$  ( $d_{11}$ ,  $d_{12}$ ,  $d_{21}$ ,  $d_{22}$ ) değeri sıfırdır. Ancak deneysel olarak  $d_{(1,2)}$  değeri sıfırdan farklı elde edildi. Bu ikilem fiberlerin doğrultusunun, kutuplanma yönüyle tamamen çakışık olması yaklaşımı yapılmasından kaynaklanır. Bir başka deyişle, fiberlerin doğrultusu elektrik alanla aynı doğrultuda olmasına rağmen, fiberlerin kutuplanma vektörü sadece 3 yönünde değil aynı zamanda 3 yönüne dik olan doğrultularda da bileşene sahiptir. Elde edilen sonuçlar irdelendiğinde (Çizelge 4.1),  $d_{(1,2)}$  piezoelektrik yük katsayısı örneklerin elektroaktif faz oranına (%EA) aynı zamanda ölçüm yapılan statik kuvvet değerine oldukça bağlı olduğu belirlendi. Daha yüksek kuvvetlerde  $d_{(1,2)}$ 'nin düşmesi, piezo malzemenin doyuma ulaşmasını göstermektedir. Literatürde piezoelektrik yük sabiti için  $d_{(1,2)}$ 'nin bağlanma modu tanımlamasının benzeri bulunmadığından, bu çalışmada elde edilen  $d_{(1,2)}$  değerleri literatürde PVDF ince film için elde edilen  $d_{33}$  ve  $d_{31}$  bağlanma modlarının değerleri ile karşılaştırılabilir. Örnek olarak, He ve Yao'nun çalışmasında 1  $\mu\text{m}$  kalınlığında PVDF ince film örneğinin  $d_{33}$  piezoelektrik sabitinin değerini yaklaşık 18 pC/N bulmuş [19]. Mohammadi. ve ark. ise PVDF ince film örneklerinde elektroaktif faz oranlarına karşı  $d_{33}$  piezoelektrik sabitin değişimini incelemiş ve örneklerin kristalite yüzdesi ya da statik kuvvet hakkında bilgi vermeden %43 - % 86 elektroaktif faz oranlarına karşı  $d_{33}$  değerini 0-33 pC/N olarak hesaplamıştır [20]. Wooten ve ark. ise çalışmalarında  $d_{31}$  değerini 23 pC/N olarak bulmuşlardır [82]. Çalışmada elde edilen  $d_{(1,2)}$  değerlerinin literatürdeki  $d_{33}$  ve  $d_{31}$  değerleri ile karşılaştırıldığında oldukça küçük olduğu belirlendi. Piezoelektrik malzemelerde  $d_{33}$  ve  $d_{31}$  modları en büyük değere sahip olduğundan bu beklenen bir sonuçtur.

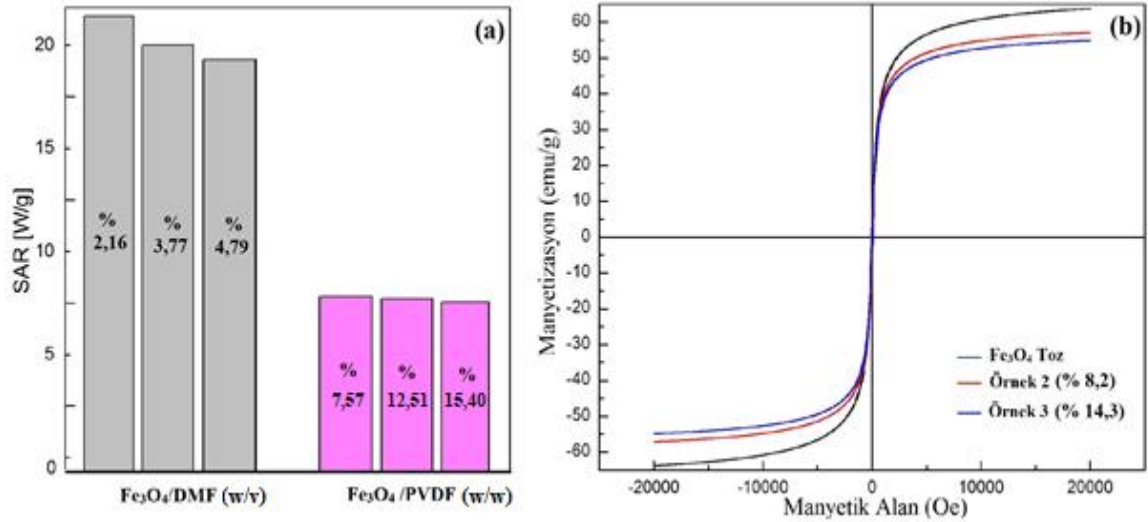
Çizelge 4.1. EA faz oranı %85 ve %96 olan örnekler için 3 farklı statik kuvvete karşı hesaplanmış  $d_{(1,2)}$  değerleri.

Örnek	% EA faz oranı	Statik kuvvet (N)	$d_{(1,2)}$ (Pc/N)
DMFR0.03D1000L16	85	5	5,3±0,3
		10	3,8±0,1
		15	2,7±0,2
DMF/AcetonR0.03D1000L12	96	5	7,2±0,4
		10	5,2±0,1
		15	3,7±0,2

Çalışmanın son aşaması ise, örnek bir uygulama olarak üretilen biyouyumlu PVDF fiberlerin, kanser hipertermi tedavisinde manyetik nanoparçacıklara bir ortam olarak etkinliği araştırıldı. Bu amaçla  $10 \pm 2$  nm büyüklüğünde süperparamanyetik  $Fe_3O_4$  nanoparçacıkları ağırlıkça %7,57, %12,51 ve  $15,40 \pm 0,01$  (w/w) oranlarda PVDF fiberler içerisine gömüldü. Ardından manyeto-ısı ölçümler yapılarak örneklerin zamana bağlı sıcaklıklarının değişimi kaydedildi. Eşitlik 3.3 kullanılarak manyetik  $Fe_3O_4$  nanoparçacıkların gömülü olduğu PVDF fiberlerin hipertermi etkinliğinin bir ölçüsü olan SAR değerleri sırasıyla 8,5; 8,4;  $8,2 \pm 1$  W/g olarak hesaplandı.

PVDF fiberler içine gömülü nanoparçacıkların belirlenen SAR değerlerinin,  $Fe_3O_4$  nanoparçacıkların DMF çözeltisi içindeki SAR değerleri ile karşılaştırılması amacıyla, DMF+ $Fe_3O_4$  nanoakışkanının manyeto-ısı ölçümleri yapıldı. Bu amaçla DMF içine hacimde ağırlıkça  $4,79 \pm 0,02$ ,  $3,77 \pm 0,02$  ve  $2,16 \pm 0,02$  (w/v) oranlarında dağıtılan süperparamanyetik  $Fe_3O_4$  nanoparçacıkları eklendi. DMF+ $Fe_3O_4$  nanoakışkanının SAR değerleri ortalama  $20,9 \pm 0,9$  W/g hesaplandı. Fiberlere gömülü nanoparçacıkların SAR değerinin fiber içermeyen örnekler ile karşılaştırıldığında ortalama % 42 düştüğü (Şekil 4.3.a) belirlendi. Bu azalmanın nedeni, manyetik nanoparçacıkların ısı üretim mekanizmaları dikkate alınarak açıklanabilir. Çalışmada kullanılan nanoparçacıkların süperparamanyetik özellikte olduğunu gösteren oda sıcaklığı histerisis eğrileri Şekil 4.3.b'de gösterilmektedir. Manyetik nanoparçacıkların temel olarak iki farklı ısı üretim mekanizması vardır, bunlardan ilki histerisis kayıpları ve diğeri ise durulma kayıplarıdır. Histerisis kayıpları ferromanyetik nanoparçacıklara özgüdür ve bu tez çalışmasında kullanılan süperparamanyetik (Şekil 4.3.b) nanoparçacıklarda histerisis kayıpları yoktur. Durulma kayıpları, Neel ve Brownian durulması olmak üzere ikiye ayrılır. Uygulanan alan altında parçacıkların bütün olarak dönmesi sonucu oluşan ısı üretimi Brownian durulmasının temel mekanizmasıdır. Nanomalzeme içerisindeki spinlerin alan altında dönmesi ile oluşan ısı üretimi ise Neel durulmasıdır [83, 84]. PVDF ortamında nanoparçacıkların doyum mıknatıslanması çok az değiştiğinden (Şekil 4.3.b) SAR değerindeki belirgin düşüşün sebebi, nanoparçacıkların PVDF ortamında dönme hareketlerinin kısıtlanmasından dolayı Brownian durulma kayıplarının azalmasıdır. Vallejo-Fernandez ve ark. farklı ortamlardaki süperparamanyetik nanoparçacıkların SAR değerlerinde benzer şekilde %30-40 oranında azalma gözlemişlerdir [83].





Şekil 4.3. (a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/DMF ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PVDF örneklerin SAR değerleri, (b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, örnek 2 (% 7,57 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PVDF) ve örnek 3 (% 12,51 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PVDF) için manyetik alan-manyetizasyon eğrisi.

Şekil 4.3.b incelendiğinde Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> toz örneğin doyum mıknatıslanması en büyük iken örnek 2 ve örnek 3'te doyum mıknatıslanmasında düşüş gözlenmektedir. Bu düşüş beklenen bir durum olmayıp ölçüm esnasında manyetik nano parçacıkların kütle hesabındaki hatalardan meydana gelmiş olabilir.

Özetle bu çalışmada literatür ile karşılaştırıldığında en yüksek EA faz oranına sahip biyoyumlu PVDF fiberleri üretilmiştir. Elektrodondürme sisteminde etkin fiziksel parametrelerin PVDF fiberlerin EA faz oranına etkisi detaylı şekilde incelenmiştir. Optimize edilen fiziksel parametreler sonucu **%96 oranında EA faz oranına sahip PVDF fiberler ilk kez bu çalışma kapsamında üretilmiştir**. Üretilen fiberlerin  $d_{(1,2)}$  piezoelektrik yük katsayıları çalışmada özgün olarak tasarlanan ölçüm düzeneği kullanılarak belirlenmiştir. Bu çalışmalar ışığında yapılması planlanan ileriki çalışmalarda, fiberlerin piezoelektrik özelliğini artırabilmek amacıyla, EA faz içerisindeki  $\beta$  ve  $\gamma$  fazların oranlarına etki eden parametreler incelenebilir. Ayrıca PVDF fiberlerde,  $d_{(1,2)}$ ' den daha yüksek değerler alan  $d_{33}$ ' e geçebilmek için farklı deneysel yöntemler geliştirilebilir. Çalışmanın devamı olarak gerçekleştirilmesi planlanan bir sonraki adım ise fiberlerin çapına etki eden parametrelerin incelenmesidir. Bu şekilde farklı çaplı fiberlere gömülü olan nanoparçacıkların SAR değerlerindeki değişimler belirlenerek, kanser hipertermi tedavisi için biyoyumlu ve daha verimli manyetik nanolifler elde edilebilir.

## 5.KAYNAKLAR

- [1] S. Priya, D.J. Inman, *Energy harvesting technologies*, Springer2009.
- [2] J. Tao, N. Viet, A. Carpinteri, Q. Wang, Energy harvesting from wind by a piezoelectric harvester, *Engineering Structures*, 133 (2017) 74-80.
- [3] X.D. Xie, N. Wu, K.V. Yuen, Q. Wang, Energy harvesting from high-rise buildings by a piezoelectric coupled cantilever with a proof mass, *International Journal of Engineering Science*, 72 (2013) 98-106.
- [4] K.B. Singh, V. Bedekar, S. Taheri, S. Priya, Piezoelectric vibration energy harvesting system with an adaptive frequency tuning mechanism for intelligent tires, *Mechatronics*, 22 (2012) 970-988.
- [5] Y. Qi, N. Jafferis, K. Lyons, C. Lee, M. McAlpine, Piezoelectric Ribbons Printed Onto Rubber for Flexible Energy Conversion, *Nano letters*, 10 (2010) 524-528.
- [6] B.A.J. Shukla R, piezoelectric frequency up-converting energy harvester with waistline sensor, *Actuat., A phys*, 222 (2015) 39-47.
- [7] M. Pozzi, M. Aung, M. Zhu, R. Jones, J. Goulermas, The pizzicato knee-joint energy harvester: characterization with biomechanical data and effect of backpack load. *Smart Mater Struct* 21(6):075023. DOI 10.1088/0964-1726/21/7/075023, *Smart Materials & Structures - SMART MATER STRUCT*, 21 (2012).
- [8] M. Glasser, P. li, J. Ryu, S. Hong, *Piezoelectric Materials for Medical Applications*, 2018.
- [9] H. Zhu, M. Mitsuishi, T. Miyashita, Facile Preparation of Highly Oriented Poly(vinylidene fluoride) Langmuir–Blodgett Nanofilms Assisted by Amphiphilic Polymer Nanosheets, *Macromolecules*, 45 (2012) 9076-9084.
- [10] J. Yan, M. Liu, Y.G. Jeong, W. Kang, L. Li, Y. Zhao, N. Deng, B. Cheng, G. Yang, Performance enhancements in poly(vinylidene fluoride)-based piezoelectric nanogenerators for efficient energy harvesting, *Nano Energy*, 56 (2019) 662-692.
- [11] A. Lund, *Melt spun piezoelectric textile fibres: an experimental study*, Chalmers tekniska högskola, 2013.
- [12] K.F. Lei, Y.-Z. Hsieh, Y.-Y. Chiu, M.-H. Wu, The Structure Design of Piezoelectric Poly(vinylidene Fluoride) (PVDF) Polymer-Based Sensor Patch for the Respiration Monitoring under Dynamic Walking Conditions, *Sensors (Basel, Switzerland)*, 15 (2015) 18801-18812.
- [13] J. McLaughlin, M. McNeill, B. Braun, P. McCormack, Piezoelectric sensor determination of arterial, *Physiological measurement*, 24 (2003) 693-702.
- [14] S. Siddiqui, D.-I. Kim, M.T. Nguyen, S. Muhammad, W.-S. Yoon, N.-E. Lee, High-performance flexible lead-free nanocomposite piezoelectric nanogenerator for biomechanical energy harvesting and storage, *Nano Energy*, 15 (2015) 177-185.

- [15] Z. Liu, S. Zhang, Y. Jin, H. Ouyang, Y. Zou, X. Wang, L. Xie, Z. Li, Flexible piezoelectric nanogenerator in wearable self-powered active sensor for respiration and healthcare monitoring, *Semiconductor Science and Technology*, 32 (2017) 064004.
- [16] T. Sharma, S.-S. Je, B. Gill, J.X. Zhang, Patterning piezoelectric thin film PVDF–TrFE based pressure sensor for catheter application, *Sensors and Actuators A: physical*, 177 (2012) 87-92.
- [17] B. Tandon, J.J. Blaker, S.H. Cartmell, Piezoelectric materials as stimulatory biomedical materials and scaffolds for bone repair, *Acta biomaterialia*, 73 (2018) 1-20.
- [18] T. Hattori, M. Kanaoka, H. Ohigashi, Improved piezoelectricity in thick lamellar  $\beta$ -form crystals of poly(vinylidene fluoride) crystallized under high pressure, *Journal of Applied Physics*, 79 (1996) 2016-2022.
- [19] C. Ribeiro, V. Sencadas, J.L.G. Ribelles, S. Lanceros-Méndez, Influence of processing conditions on polymorphism and nanofiber morphology of electroactive poly (vinylidene fluoride) electrospun membranes, *Soft Materials*, 8 (2010) 274-287.
- [20] J. Zheng, A. He, J. Li, C.C. Han, Polymorphism control of poly (vinylidene fluoride) through electrospinning, *Macromolecular rapid communications*, 28 (2007) 2159-2162.
- [21] A. Baji, Y.W. Mai, X. Du, S.C. Wong, Improved Tensile Strength and Ferroelectric Phase Content of Self-Assembled Polyvinylidene Fluoride Fiber Yarns, *Macromolecular Materials and Engineering*, 297 (2012) 209-213.
- [22] P. Martins, A.C. Lopes, S. Lanceros-Mendez, Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications, *Progress in Polymer Science*, 39 (2014) 683-706.
- [23] A. Salimi, A. Yousefi, FTIR studies of b-phase crystal formation in stretched PVDF films, *Polym. Test*, 22 (2003) 699-704.
- [24] A. Hartono, Darwin, Ramli, S. Satira, M. Djamal, Herman, Electric field poling 2G V/m to improve piezoelectricity of PVDF thin film, *AIP Conference Proceedings*, AIP Publishing LLC, 2016, pp. 030021.
- [25] H. Shaik, S. Rachith, K. Rudresh, A.S. Sheik, K.T. Raman, P. Kondaiah, G.M. Rao, Towards  $\beta$ -phase formation probability in spin coated PVDF thin films, *Journal of Polymer Research*, 24 (2017) 35.
- [26] C. Ribeiro, V. Sencadas, J.L. Gomez Ribelles, S. Lanceros-Méndez, An introduction to electrospinning and nanofibers, *Soft Materials - SOFT MATER*, 8 (2010) 274-287.
- [27] Z.-M. Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, *Composites science and technology*, 63 (2003) 2223-2253.
- [28] S. Gee, B. Johnson, A. Smith, Optimizing electrospinning parameters for piezoelectric PVDF nanofiber membranes, *Journal of membrane science*, 563 (2018) 804-812.

- [29] S.R. Moheimani, A.J. Fleming, Piezoelectric transducers for vibration control and damping, Springer Science & Business Media 2006.
- [30] X. He, K. Yao, Crystallization mechanism and piezoelectric properties of solution-derived ferroelectric poly (vinylidene fluoride) thin films, Applied physics letters, 89 (2006) 112909.
- [31] B. Mohammadi, A.A. Yousefi, S.M. Bellah, Effect of tensile strain rate and elongation on crystalline structure and piezoelectric properties of PVDF thin films, Polymer testing, 26 (2007) 42-50.
- [32] N.S. Abadeer, C.J. Murphy, Recent progress in cancer thermal therapy using gold nanoparticles, The Journal of Physical Chemistry C, 120 (2016) 4691-4716.
- [33] M. Özdoğan, Hipertermi-ısı tedavisi nedir? kanser tedavisinde yeri var mı?, 2020.
- [34] B. Issa, I.M. Obaidat, B.A. Albiss, Y. Haik, Magnetic nanoparticles: surface effects and properties related to biomedicine applications, International journal of molecular sciences, 14 (2013) 21266-21305.
- [35] M. Levy, A. Quarta, A. Espinosa, A. Figuerola, C. Wilhelm, M. García-Hernández, A. Genovese, A. Falqui, D. Alloyeau, R. Buonsanti, Correlating magneto-structural properties to hyperthermia performance of highly monodisperse iron oxide nanoparticles prepared by a seeded-growth route, Chemistry of Materials, 23 (2011) 4170-4180.
- [36] J. Kim, J.-S. Choi, H. Yang, F.K. Ko, K.H. Kim, Alternating magnetic field heat behaviors of PVDF fibrous mats filled with iron oxide nanoparticles, AIP Advances, 6 (2016) 055907.
- [37] T. Brandvik, Ferroelectric Transitions in  $Sr_xBa_{(1-x)}Nb_2O_6$ -Effect of Thermal History on the Functional Properties, NTNU, 2015.
- [38] D.J. Griffiths, Introduction to electrodynamics, American Association of Physics Teachers, 2005.
- [39] J. Valasek, Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt, Physical review, 17 (1921) 475.
- [40] J. Li, Y. Liu, Y. Zhang, H.-L. Cai, R.-G. Xiong, Molecular ferroelectrics: where electronics meet biology, Physical Chemistry Chemical Physics, 15 (2013) 20786-20796.
- [41] S. Patel, A. Chauhan, R. Vaish, Enhanced energy harvesting in commercial ferroelectric materials, Materials Research Express, 1 (2014) 025504.
- [42] W. Heywang, K. Lubitz, W. Wersing, Piezoelectricity: evolution and future of a technology, Springer Science & Business Media 2008.
- [43] K.-h. Sano, R. Karasawa, T. Yanagitani, ScAlN Thick-Film Ultrasonic Transducer in 40–80 MHz, IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control, 65 (2018) 2097-2102.
- [44] J. Song, G. Zhao, B. Li, J. Wang, Design optimization of PVDF-based piezoelectric energy harvesters, Heliyon, 3 (2017).

- [45] N. Jahan, Development of the Piezoelectric Properties of Poly (Vinylidene Fluoride) Based Ferroelectrics and Ferroelectrets Using Fillers and Mechanical Stretching, École Polytechnique de Montréal, 2018.
- [46] A.J. Moulson, J.M. Herbert, Electroceramics: materials, properties, applications, John Wiley & Sons 2003.
- [47] C. Kittel, P. McEuen, P. McEuen, Introduction to solid state physics, Wiley New York 1996.
- [48] M.E. Padmaja Guggilla, Dielectric, Conductance and Pyroelectric Characterization of MWCNT:PVDF Nanocomposite Thin Films for Multiple Device Applications, International Journal of Composite Materials, (2016) 145-151.
- [49] M. Lovell, A. Avery, M. Vernon, Mechanical Properties of Materials, Physical Properties of Materials, Springer 1976, pp. 87-105.
- [50] D. Damjanovic, Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics, Reports on Progress in Physics, 61 (1998) 1267.
- [51] R.-P. Herber, G.A. Schneider, S. Wagner, M.J. Hoffmann, Characterization of ferroelectric domains in morphotropic potassium sodium niobate with scanning probe microscopy, Applied physics letters, 90 (2007) 252905.
- [52] Y. Xu, Ferroelectric materials and their applications, Elsevier 2013.
- [53] R. Hasegawa, Y. Takahashi, Y. Chatani, H. Tadokoro, Crystal structures of three crystalline forms of poly (vinylidene fluoride), Polymer Journal, 3 (1972) 600-610.
- [54] M. Kobayashi, K. Tashiro, H. Tadokoro, Molecular vibrations of three crystal forms of poly (vinylidene fluoride), Macromolecules, 8 (1975) 158-171.
- [55] V. Sencadas, M.V. Moreira, S. Lanceros-Méndez, A.S. Pouzada, R. Gregório Filho,  $\alpha$ -to  $\beta$  Transformation on PVDF Films Obtained by Uniaxial Stretch, Materials science forum, Trans Tech Publ, 2006, pp. 872-876.
- [56] Y. Bar-Cohen, Q. Zhang, Electroactive polymer actuators and sensors, MRS bulletin, 33 (2008) 173-181.
- [57] D. Yang, Y. Chen,  $\beta$ -phase formation of poly (vinylidene fluoride) from the melt induced by quenching, Journal of materials science letters, 6 (1987) 599-603.
- [58] A. Gradys, P. Sajkiewicz, S. Adamovsky, A. Minakov, C. Schick, Crystallization of poly (vinylidene fluoride) during ultra-fast cooling, Thermochemica Acta, 461 (2007) 153-157.
- [59] A.J.B. Ferreira, J. Silva, V.J.G.S. Sencadas, J.L. Gómez Ribelles, S. Lanceros-Méndez, Poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene)(72/28) interconnected porous membranes obtained by crystallization from solution, (2011).
- [60] H.J. Ye, W.Z. Shao, L. Zhen, Crystallization kinetics and phase transformation of poly (vinylidene fluoride) films incorporated with functionalized BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles, Journal of Applied Polymer Science, 129 (2013) 2940-2949.

- [61] P. Martins, C.M. Costa, J. Ferreira, S. Lanceros-Mendez, Correlation between crystallization kinetics and electroactive polymer phase nucleation in ferrite/poly (vinylidene fluoride) magnetoelectric nanocomposites, *The Journal of Physical Chemistry B*, 116 (2012) 794-801.
- [62] D. Mandal, K.J. Kim, J.S. Lee, Simple synthesis of palladium nanoparticles,  $\beta$ -phase formation, and the control of chain and dipole orientations in palladium-doped poly (vinylidene fluoride) thin films, *Langmuir*, 28 (2012) 10310-10317.
- [63] W. Wang, S. Zhang, L.o. Srisombat, T.R. Lee, R.C. Advincula, Gold-Nanoparticle-and Gold-Nanoshell-Induced Polymorphism in Poly (vinylidene fluoride), *Macromolecular Materials and Engineering*, 296 (2011) 178-184.
- [64] S. Yu, W. Zheng, W. Yu, Y. Zhang, Q. Jiang, Z. Zhao, Formation mechanism of  $\beta$ -phase in PVDF/CNT composite prepared by the sonication method, *Macromolecules*, 42 (2009) 8870-8874.
- [65] B. Gusarov, PVDF piezoelectric polymers: characterization and application to thermal energy harvesting, 2015.
- [66] W. Prest Jr, D. Luca, The formation of the  $\gamma$  phase from the  $\alpha$  and  $\beta$  polymorphs of polyvinylidene fluoride, *Journal of Applied Physics*, 49 (1978) 5042-5047.
- [67] L. Priya, J. Jog, Intercalated poly (vinylidene fluoride)/clay nanocomposites: structure and properties, *Journal of polymer science part b: polymer physics*, 41 (2003) 31-38.
- [68] R. Gregorio Jr, Determination of the  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  crystalline phases of poly (vinylidene fluoride) films prepared at different conditions, *Journal of Applied Polymer Science*, 100 (2006) 3272-3279.
- [69] L. He, J. Sun, X. Wang, C. Wang, R. Song, Y. Hao, Facile and effective promotion of  $\beta$  crystalline phase in poly (vinylidene fluoride) via the incorporation of imidazolium ionic liquids, *Polymer international*, 62 (2013) 638-646.
- [70] D.M. Esterly, B.J. Love, Phase transformation to  $\beta$ -poly (vinylidene fluoride) by milling, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 42 (2004) 91-97.
- [71] Q.X. Chen, P.A. Payne, Industrial applications of piezoelectric polymer transducers, *Measurement Science and Technology*, 6 (1995) 249.
- [72] T. Boccaccio, A. Bottino, G. Capannelli, P. Piaggio, Characterization of PVDF membranes by vibrational spectroscopy, *Journal of membrane science*, 210 (2002) 315-329.
- [73] R. Imamura, A. Silva, R. Gregorio Jr,  $\gamma \rightarrow \beta$  Phase transformation induced in poly (vinylidene fluoride) by stretching, *Journal of applied polymer science*, 110 (2008) 3242-3246.
- [74] J. Gregorio, Rinaldo, M. Cestari, Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly (vinylidene fluoride), *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 32 (1994) 859-870.

- [75] X. Cai, T. Lei, D. Sun, L. Lin, A critical analysis of the  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  phases in poly (vinylidene fluoride) using FTIR, RSC advances, 7 (2017) 15382-15389.
- [76] T.U. Patro, M.V. Mhalgi, D. Khakhar, A. Misra, Studies on poly (vinylidene fluoride)–clay nanocomposites: effect of different clay modifiers, Polymer, 49 (2008) 3486-3499.
- [77] A. Lovinger, Developments in crystalline polymers, Applied Science, London, 1 (1982) 195-273.
- [78] S. Osaki, T. Kotaka, Electrical properties of form III poly (vinylidene fluoride), Ferroelectrics, 32 (1981) 1-11.
- [79] P. Gouma, P.-I. Gouma, Nanomaterials for chemical sensors and biotechnology, Pan Stanford Publishing 2010.
- [80] B. Fraboni, D.T. Cramer, F. Calavalle, ELECTROSPUN NANOFIBERS FOR ELECTROMECHANICAL TRANSDUCTION INVESTIGATED BY SCANNING PROBE MICROSCOPY.
- [81] E.B.C.T.C. Group, Effects of chemotherapy and hormonal therapy for early breast cancer on recurrence and 15-year survival: an overview of the randomised trials, The Lancet, 365 (2005) 1687-1717.
- [82] G. Harrison, S. Saunders, J. Biebuyck, R. Hickman, D. Dent, V. Weaver, J. Terblanche, Anaesthetic-induced malignant hyperpyrexia and a method for its prediction, British Journal of Anaesthesia, 41 (1969) 844-855.
- [83] A. Sudhakar, History of cancer, ancient and modern treatment methods, Journal of cancer science & therapy, 1 (2009) 1.
- [84] A.Y. Cheung, A. Neyzari, Deep local hyperthermia for cancer therapy: external electromagnetic and ultrasound techniques, Cancer Research, 44 (1984) 4736s-4744s.
- [85] FTIR Prof.Dr. Ğbrahim USLU spektroskopisi, [https://www.academia.edu/1749582/FT-IR\\_spektroskopisi](https://www.academia.edu/1749582/FT-IR_spektroskopisi)
- [86] <http://rtilab.com/techniques/ftir-analysis/>
- [87] FTİR Teknolojisi. <https://www.setteknik.com.tr/surekli-emisyon-olcum-sistemlerinde-ftir-teknolojisi>
- [88] A. Uzunlar, 2014. <https://prezi.com/w4ljxiiojlp9/diferansiyel-taramali-kalorimetre/>
- [89] Ö. Bağ, Yüksek sıcaklık tival şekil hafızalı alaşımlarda zirkonyom içeriğinin mekaniksel ve şekil hafıza özellikleri üzerine etkisi, Tokat, 2020.
- [90] H. Chang, S.M. Iqbal, E.A. Stach, A.H. King, N.J. Zaluzec, R. Bashir, Fabrication and characterization of solid-state nanopores using a field emission scanning electron microscope, Applied physics letters, 88 (2006) 103109.
- [91] B. Mehdaoui, A. Meffre, J. Carrey, S. Lachaize, L.M. Lacroix, M. Gougeon, B. Chaudret, M. Respaud, Optimal size of nanoparticles for magnetic hyperthermia: a combined theoretical and experimental study, Advanced Functional Materials, 21 (2011) 4573-4581.

- [92] C.H. Li, P. Hodgins, G. Peterson, Experimental study of fundamental mechanisms in inductive heating of ferromagnetic nanoparticles suspension (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Iron Oxide Ferrofluid), *Journal of Applied Physics*, 110 (2011) 054303.
- [93] S. Çakmak, M. Gümüşderelioğlu, A. Denizli, Biofunctionalization of magnetic poly (glycidyl methacrylate) microspheres with protein A: characterization and cellular interactions, *Reactive and Functional Polymers*, 69 (2009) 586-593.
- [94] K. Gao, X. Hu, C. Dai, T. Yi, Crystal structures of electrospun PVDF membranes and its separator application for rechargeable lithium metal cells, *Materials Science and Engineering: B*, 131 (2006) 100-105.
- [95] J. Wooten, D. Bevly, J. Hung, Piezoelectric Polymer-Based Collision Detection Sensor for Robotic Applications, *Electronics*, 4 (2015) 204-220.
- [96] G. Vallejo-Fernandez, O. Whear, A. Roca, S. Hussain, J. Timmis, V. Patel, K. O'Grady, Mechanisms of hyperthermia in magnetic nanoparticles, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46 (2013) 312001.
- [97] P. De la Presa, Y. Luengo, M. Multigner, R. Costo, M. Morales, G. Rivero, A. Hernando, Study of heating efficiency as a function of concentration, size, and applied field in  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 25602-25610.