KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

ELEKTROÇEKİM YÖNTEMİYLE GÖZENEKLİ LİF ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMA ALANLARININ İNCELENMESİ

SEMA SAMATYA YILMAZ

KOCAELİ 2022

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

ELEKTROÇEKİM YÖNTEMİYLE GÖZENEKLİ LİF ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMA ALANLARININ İNCELENMESİ

SEMA SAMATYA YILMAZ

Prof. Dr. Ayşe AYTAÇ		
Danışman,	**Kocaeli Üniversitesi**	**.....**
Prof. Dr. Nilüfer HİLMİOĞLU		
Jüri Üyesi,	**Kocaeli Üniversitesi**	**.....**
Prof. Dr. Halime KENAR		
Jüri Üyesi,	**Acıbadem Üniversitesi**	**.....**
Prof. Dr. Aslı HOCKENBERGER		
Jüri Üyesi,	**Uludağ Üniversitesi**	**.....**
Doç. Dr. Erdinç DOĞANCI		
Jüri Üyesi,	**Kocaeli Üniversitesi**	**.....**

Tezin Savunulduğu Tarih: 21.01.2022

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ

Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında,

- Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu,
- Çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı,
- Bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi,
- Bu çalışmanın Kocaeli Üniversitesi'nin abone olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun olduğunu,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı,

beyan ederim.

☐ Bu tez çalışmasının herhangi bir aşaması hiçbir kurum/kuruluş tarafından maddi/alt yapı desteği ile desteklenmemiştir.

☒ Bu tez çalışması kapsamında üretilen veri ve bilgiler Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje Birimi tarafından FYL-2021-2425 no'lu proje kapsamında maddi/alt yapı desteği alınarak gerçekleştirilmiştir.

Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Sema SAMATYA YILMAZ

YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI

Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda belirtilen koşullarla kullanıma açma izninin Kocaeli Üniversitesi'ne verdiğimi beyan ederim. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin/projemin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanımı bana ait olacaktır. Tezin/projenin kendi özgün çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin/projenin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.
Yükseköğretim kurulu tarafından yayınlanan "***Lisanüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge***" kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi/ Kocaeli Üniversitesi Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

☐ Enstitü yönetim kurulu kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 2 yıl ertelenmiştir
☒ Enstitü yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 6 ay ertelenmiştir.
☐ Tezim ile ilgili gizlilik kararı verilmemiştir.

Sema SAMATYA YILMAZ

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Nanoteknolojinin sunduğu elektroçekim yöntemi kullanılarak elde edilen nanolifler; yüksek yüzey alanı/hacim (veya kütle) oranına sahip, doğası gereği yapısında gözenekleri bulunan üstün özellikli malzemelerdir. Nanolif yapısının sağladığı özelliklerin yanı sıra polimerlerin kendi karakteristik özellikleri ve işlevsellikleri sayesinde, elde edilen bu nano-malzemeler oldukça çeşitli kullanım alanları için uygulanabilir hale gelmektedir. Poli (laktik asit) (PLA) polimeri, yenilenebilirlik, biyolojik olarak uyumluluk ve biyolojik olarak parçalanabilirlik gibi sahip olduğu çevreye zararsız özellikleri sebebiyle, petrol tabanlı polimerlerin yerine kullanılabilecek en uygun malzeme olarak gösterilmektedir. Ancak, PLA'nın kırılgan özelliği kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Poliüretan (PU) polimeri ise, kauçuk malzemesinin sahip olduğu elastikiyeti ve metal malzemelerin sahip olduğu yüksek dayanımı bir araya getiren katma değeri yüksek bir malzemedir. Bu özellikleri sayesinde PU, farklı polimerler ile harmanlandığında sertlik, tokluk ve dayanımı iyileştirmektedir. Poliüretan yapıların medikal alanda kullanımları için saf halde elde edilebilmeleri, istenilen özelliklerde üretilebilir mekanik ve fiziksel özelliklere sahip oluşları ve biyolojik çevreye kolaylıkla uyum sağlayabilmeleri sebebiyle biyomedikal alanlarda kullanımları tercih edilmektedir. PLA ve PU'nun birlikte kullanılması, polimerlerin eksik yönlerinin iyileştirilerek istenilen özelliklere sahip tek bir yapı olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Bu esaslar doğrultusunda, sertlik ve tokluk dengesi amacıyla elektroçekim yöntemiyle PLA/PU polimer karışımlarından nanolif eldesi sağlanmıştır. Genel bir ifadeyle, elektroçekim yöntemi; polimer kimyası, akışkanlar dinamiği, temel fizik, elektrik fiziği, kimya mühendisliği ve tekstil mühendisliği disiplinlerini birlikte barındıran multidisipliner bir yöntemdir. Bu sayede yöntem üzerinde gerçekleştirilen modifikasyonlarla birlikte, içi boş PLA/PU karışımlı ve çift bileşenli PLA ve PU nanolifleri ile aynı zamanda bu nanoliflerin gümüş katkılı (Ag NP) olanlarının üretimleri de gerçekleştirilmiştir. Bu doktora tez çalışması sayesinde, endüstriyel olarak ticarileştirilebilir deri doku iskelesi, antibakteriyel yara örtüsü ve sensör uygulamalarında kullanılabilecek potansiyel aday olan yarı-iletken nanoliflerin eldesi sağlanmıştır.

Kendisini tanıdığım günden bugüne beni her konuda yüreklendiren; daima benim için en iyisini isteyen; dinleyen, önem veren, vakit ayıran, öğreten, eğiten; değerli bilgi birikimi ve tecrübeleriyle bana her zaman yol gösteren; kişiliğini ve hocalığını daima taktir ettiğim; ilgisini, desteğini ve motivasyonunu her zaman hissettiğim; kalbimdeki yerini sözlerle ifade edemeyecek kadar sevdiğim ve sonsuz saygı duyduğum çok kıymetli danışman hocam Prof. Dr. Ayşe AYTAÇ'a; üzerimdeki emeği sayesinde bana kattığı ve akademik kariyerime kazandırdığı her şey için sonsuz şükran ve teşekkürlerimi sunarım.

"Mikro ve Nano Teknoloji" öncelikli alanında tamamlamış olduğum doktora tezim süresince maddi destek sağlayan 100/2000 YÖK Doktora Burs Programı'na ve TÜBİTAK 2211/C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı'na teşekkür ederim.

Doktora tez çalışmalarım için gerekli olan malzeme temini, gerekli analizler ve kongre ile konferans katılımları için maddi destek sağlayan Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje Birimi'ne (KOU BAP-Proje Kodu 2425) teşekkür ederim.

Doktora tez izleme komite üyelerimden saygı değer hocalarım Prof. Dr. Nilüfer HİLMİOĞLU'na ve Prof. Dr. Halime KENAR'a tüm değerli fikir, katkı, destek ve yönlendirmeleri için çok teşekkür ederim.

Antibakteriyel ve sitotoksisite analizlerinin gerçekleştirilmesi için Kocaeli Üniversitesi Tıp Fakültesi Mikrobiyoloji Anabilim Dalı laboratuvarlarını kullanmamı sağlayan sayın hocam, Prof. Dr. Fetiye KOLAYLI'ya çok teşekkür ederim ve kendisinin değerli öğrencilerinden Arş. Gör. Eda YAZICI ÖZÇELİK ve Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin UZUNER'e analizler sırasında gösterdikleri sabır, özen ve titizlik ile bana gösterdikleri arkadaşlık, bilgi aktarımı, tüm destek ve yardımlar için çok teşekkür ederim.

AC elektriksel iletkenlik analizlerini gerçekleştirebilmem için Kocaeli Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı laboratuvarında bana destek veren sayın hocam Doç. Dr. Ersel ÖZKAZANÇ'a çok teşekkür ederim.

Doktora süresince verdiği destek ve motivasyonun yanı sıra nice güzel paylaşımlarda bulunduğum, dostluğunu daima hissettiğim değerli arkadaşım Bedriye ÜÇPINAR DURMAZ'a çok teşekkür ederim. Aynı zamanda Kimya Mühendisliği bölümü laboratuvarlarında keyifle birlikte çalıştığım ve sayısız güzel anılar biriktirdiğim başta değerli arkadaşlarım, Tuba ÜNÜGÜL, Necla ALTIN, Merve ÜN ve Arş. Gör. Emel ENGİNTEPE olmak üzere adını sayamadığım tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ve tabi ki;

Güzel Ailem…

Benim bugünlere gelmemi sağlayan Canım Annem ve Canım Babam hakkınızı ödeyemem. Tüm yaşantım boyunca olduğu gibi bu süreçte de benim için yaptığınız tüm fedakarlıklar, yanımda olduğunuz her an, bana verdiğiniz tüm destek ve sayamayacağım kadar çok olan her şey için sizlere sonsuz minnettarım. İyi ki varsınız.

En başından beri yoğun doktora çalışma sürecimi benimle paylaşan, benim inanılmaz anlayışlı, akıllı, sabırlı, hiç kıyamadığım, kendi minicik kalbi kocaman inci tanesi kızım Masal YILMAZ ve uzun yıllardır hayatın her anını birlikte paylaştığımız her koşulda her konuda yanımda olan, bu süreçte de daima beni destekleyerek sürekli motive eden ve sonsuz anlayış gösteren can yoldaşım sevgili eşim Yusuf YILMAZ; varlığınızla beni güçlendirdiğiniz için size minnettarım. İyi ki varsınız.

Doktora tez çalışmamı, Biricik Aileme ithaf ediyorum.

Ocak - 2022 Sema SAMATYA YILMAZ

İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ i
YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR iii
İÇİNDEKİLER v
ŞEKİL DİZİNİ x
TABLO DİZİNİ xvi
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR xviii
ÖZET xx
ABSTRACT xxi
1. GİRİŞ 1
2. GENEL BİLGİLER 9
2.1. Nanoteknoloji 9
2.2. Nanolif 10
2.3. Nanolif Üretim Yöntemleri 11
2.4. Elektroçekim Yöntemiyle Nanolif Üretimi 11
2.5. Elektroçekim Değişkenleri 17
2.5.1. Polimer Çözeltisi Değişkenleri 18
2.5.1.1. Konsantrasyon 19
2.5.1.2. Viskozite ve Molekül Ağırlığı 20
2.5.1.3. Yüzey Gerilimi 20
2.5.1.4. Polimer Çözeltisinin İletkenliği, pH Değeri ve Çözücünün Dielektrik Sabiti 21
2.5.2. Süreç Değişkenleri 22
2.5.2.1. Uygulanan Voltaj 22
2.5.2.2. Besleme Hızı 23
2.5.2.3. Toplayıcı ile İğne/Düze Ucu Arası Mesafe ve İğne çapı 24
2.5.2.4. Polimer Çözeltisinin Sıcaklığı 24
2.5.3. Çevre Değişkenleri 25
2.5.3.1. Nem 25
2.5.3.2. Sıcaklık 26
2.5.3.3. Basınç 26
2.5.3.4. Atmosfer Cinsi 26
2.6. Elektroçekim Yöntemiyle Bikomponent Nanolif Üretimi 26
2.6.1. Çekirdek-Kabuk (İç İçe) Bikomponent (Çift Bileşenli) Nanolif Üretimi 28
2.7. Elektroçekim Yönteminin Uygulama Alanları 29
2.7.1. Yara Örtüsü Uygulamaları 30
2.7.2. Biyomedikal Uygulamaları 32
2.7.3. Sensör Uygulamaları 34
2.8. Elektroçekim Yönteminde Kullanılabilen Polimerler ve Biyobozunur Polimerler 35
2.8.1. Poli (laktik asit) (PLA) 37
2.8.2. Poliüretan (PU) 45
2.8.3. Polivinilpirolidon (PVP) 51
2.9. Polimer Karışımları ve Uyumlaştırma 52
2.9.1. Reaktif Polimer Katkısıyla Uyumlaştırma 55

2.9.2. Nanoparçacık Katkısıyla Uyumlaştırma 57
2.9.2.1. Polihedral Oligomerik Silseskioksanlar (POSS) 58
2.10. Gümüş Nano Partikül (Ag NP) 59
2.11. Karakterizasyon Testleri 61
2.11.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Enerji Dağıtıcı X-Işını Spektroskopisi (EDX) 61
2.11.2. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) 63
2.11.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) 64
2.11.4. Termal Gravimetrik Analiz (TGA) 66
2.11.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) 67
2.11.6. Temas Açısı Ölçümü 68
2.11.7. Mekanik Analiz 70
2.11.8. X-Işınları Kırınım Spektroskopisi (XRD) 73
2.12. Diğer Fiziksel Analizler 75
2.12.1. Sıvı Elektriksel İletkenlik Ölçümü 75
2.12.2. Ubbelohde ile Viskozite Ölçümü 76
2.12.3. Katı Yoğunluk Ölçümü 78
2.12.4. Sıvı Emicilik (Absorbsiyon) Kapasitesi (%) ve Kuruma Süresi 79
2.13. *In-Vitro* Antibakteriyel Test 79
2.14. Sitotoksisite Testi 81
2.15. AC Elektriksel İletkenlik Testi 83
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 87
3.1. PLA/PU Karışımlı Yapılar ile İlgili Çalışmalar 87
3.2. Uyumlaştırıcılı PLA/PU Karışımlı Yapılar ile İlgili Çalışmalar 91
3.3. İçi Boş PLA/PU Karışımlı Nanolifler ile İlgili Çalışmalar 94
3.4. PLA/PU Bikomponent Nanolifler ile İlgili Çalışmalar 100
4. MALZEME VE YÖNTEM 106
4.1 Kullanılan Malzemeler 106
4.2. Polimer Çözeltilerinin Hazırlanması 107
4.2.1. PLA/PU Karışımlı Çözeltilerin Hazırlanması 107
4.2.2. Uyumlaştırıcı Katkılı PLA/PU Karışımlı Çözeltilerin Hazırlanması 109
4.2.3. İçi Boş Nanoliflerin Üretimi için PLA/PU ve PLA/PU/Ag NP Karışımlı Çözeltilerin Hazırlanması 111
4.2.4. Çift Bileşenli (Bikomponent) Nanoliflerin Üretimi için PLA/Ag NP ve PU/Ag NP Karışımlı Çözeltilerin Hazırlanması 113
4.3. Kullanılan Üretim Yöntemleri 114
4.3.1. Tek Beslemeli Elektroçekim Cihazı 114
4.3.2. Çift Beslemeli Elektroçekim Cihazı 116
4.3.2.1. İçi Boş (Hollow) Kesitli Nanolif Üretimi 118
4.3.2.2. Çift Bileşenli (Bikomponent) Nanolif Üretimi 121
4.4. Kullanılan Karakterizasyon Testleri 123
4.4.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Enerji Dağıtıcı X-Işını Spektroskopisi (EDX) 123
4.4.2. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) 123
4.4.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) 125
4.4.4. Termal Gravimetrik Analiz (TGA) 125

4.4.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) 126
4.4.6. Temas Açısı Ölçümü 126
4.4.7. Mekanik Analiz 127
4.4.8. X-Işınları Kırınım Spektroskopisi (XRD) 128
4.5. Kullanılan Diğer Fiziksel Analizler 128
4.5.1. Sıvı Elektriksel İletkenlik Ölçümü 129
4.5.2. Ubbelohde ile Viskozite Ölçümü 130
4.5.3. Katı Yoğunluk Ölçümü 131
4.5.4. Sıvı Emicilik (Absorbsiyon) Kapasitesi (%) ve Kuruma Süresi 132
4.6. Yara Örtüsü Uygulamaları için *In-Vitro* Antibakteriyel Test 133
4.7. Biyomedikal ve Yara Örtüsü Uygulamaları için Sitotoksisite Testi 136
4.8. Sensör Uygulamaları için AC Elektriksel İletkenlik Testi 140
5. BULGULAR VE TARTIŞMA 142
5.1 PLA/PU Karışımlı Nanoliflerin Analiz Sonuçları 142
5.1.1. PLA/PU Karışımlı Nanoliflerinin SEM ile Yüzey Özellikleri 142
5.1.2. PLA/PU Karışımlı Nanoliflerinin FTIR-ATR Analizi Sonuçları 146
5.1.3. PLA/PU Karışımlı Nanoliflerinin TGA Analizi Sonuçları 147
5.1.4. PLA/PU Karışımlı Nanoliflerinin DSC Analizi Sonuçları 149
5.1.5. PLA/PU Karışımlı Nanoliflerin Islanabilirlik Yüzey Özellikleri 151
5.1.6. PLA/PU Karışımlı Nanoliflerin Mekanik Özellikleri 152
5.1.7. PLA/PU Karışımlı Nanoliflerinin XRD Analizi Sonuçları 155
5.2. Uyumlaştırıcılı PLA/PU Karışımlı Nanoliflerin Analiz Sonuçları 157
5.2.1. Uyumlaştırıcılı PLA/PU Karışımlı Nanoliflerin SEM ile Yüzey Özellikleri 157
5.2.2. Uyumlaştırıcılı PLA/PU Karışımlı Nanoliflerin FTIR-ATR Analizi Sonuçları 160
5.2.3. Uyumlaştırıcılı PLA/PU Karışımlı Nanoliflerin TGA Analizi Sonuçları 163
5.2.4. Uyumlaştırıcılı PLA/PU Karışımlı Nanoliflerin DSC Analizi Sonuçları 165
5.2.5. Uyumlaştırıcılı PLA/PU Karışımlı Nanoliflerin Islanabilirlik Yüzey Özellikleri 167
5.2.6. Uyumlaştırıcılı PLA/PU Karışımlı Nanoliflerin Mekanik Özellikleri 169
5.3. İçi Boş PLA/PU Karışımlı ve PLA/PU/Ag NP Karışımlı Nanolifler 172
5.3.1. İçi Boş PLA/PU Karışımlı Nanoliflerin Analiz Sonuçları 172
5.3.1.1. İçi Boş PLA/PU Karışımlı Nanoliflerin SEM ve TEM ile Yüzey Özellikleri 172
5.3.1.2. İçi Boş PLA/PU Karışımlı Nanoliflerin FTIR-ATR Analizi 177
4.3.1.3. İçi Boş PLA/PU Karışımlı Nanoliflerin TGA Analizi 178
5.3.1.4. İçi Boş PLA/PU Karışımlı Nanoliflerin DSC Analizi 181
5.3.1.5. İçi Boş PLA/PU Karışımlı Nanoliflerin Mekanik Özellikleri 182
5.3.1.6. İçi Boş PLA/PU Nanoliflerinin Sıvı Emicilik (Absorbsiyon) Kapasitesi (%) ve Kuruma Süresi 186

5.3.1.7. İçi Boş PLA/PU Nanoliflerinin Sitotoksisite Testi 187
5.3.2. Ag NP Katkılı İçi Boş PLA/PU Karışımlı Nanoliflerin Analiz Sonuçları 189
5.3.2.1. Ag NP Katkılı İçi Boş PLA/PU Nanoliflerin SEM Ve TEM İle Yüzey Özellikleri 189
5.3.2.2 Ag NP Katkılı İçi Boş PLA/PU Nanoliflerin FTIR-ATR Analizi 193
5.3.2.3 Ag NP Katkılı İçi Boş PLA/PU Nanoliflerin TGA Analizi 194
5.3.2.4 Ag NP Katkılı İçi Boş PLA/PU Nanoliflerin DSC Analizi 196
5.3.2.5 Ag NP Katkılı İçi Boş PLA/PU Nanoliflerin Mekanik Özellikleri 197
5.3.2.6 Ag NP Katkılı İçi Boş PLA/PU Nanoliflerin Sıvı Absorbsiyon (Emicilik) Kapasitesi (%) ve Kuruma Süresi 199
5.3.2.7 Ag NP Katkılı İçi Boş PLA/PU Nanoliflerin Antibakteriyel Test Sonuçları 200
5.3.2.8 Ag NP Katkılı İçi Boş PLA/PU Nanoliflerin Sitotoksisite Testi Sonuçları 205
5.3.2.9 Ag NP Katkılı İçi Boş PLA/PU Nanoliflerin AC İletkenlik Ölçümleri 206
5.4. PLA/PU Çift Bileşenli Nanolifler 210
5.4.1. Çekirdek PLA/Ag NP Kabuk Saf PU ve Çekirdek Saf PU Kabuk PLA-Ag NP Çift Bileşenli Nanoliflerin Analiz Sonuçları 210
5.4.1.1. coAgPLAshPU ve coPUshAgPLA Çift Bileşenli Nanoliflerin SEM ve TEM ile Yüzey Özellikleri 210
5.4.1.2. coAgPLAshPU ve coPUshAgPLA Çift Bileşenli Nanoliflerin FTIR Analizi 215
5.4.1.3. coAgPLAshPU ve coPUshAgPLA Çift Bileşenli Nanoliflerin TGA Analizi 218
5.4.1.4. coAgPLAshPU ve coPUshAgPLA Çift Bileşenli Nanoliflerin DSC Analizi 221
5.4.1.5. coAgPLAshPU ve coPUshAgPLA Çift Bileşenli Nanoliflerin Temas Açısı Ölçümü 223
5.4.1.6. coAgPLAshPU ve coPUshAgPLA Çift Bileşenli Nanoliflerin Mekanik Analizi 224
5.4.1.7. coAgPLAshPU ve coPUshAgPLA Çift Bileşenli Nanoliflerin Antibakteriyel Analizi 226
5.4.1.8. coAgPLAshPU ve coPUshAgPLA Çift Bileşenli Nanoliflerin Sitotoksisite Analizi 235
5.4.1.9. coAgPLAshPU ve coPUshAgPLA Çift Bileşenli Nanoliflerin AC Elektriksel Özellikleri 237
5.4.2. Çekirdek Saf PLA ve Kabuk PU-Ag NP Çift Bileşenli Nanoliflerin Analiz Sonuçları 239
5.4.2.1. Çekirdek Saf PLA ve Kabuk PU-Ag NP Çift Bileşenli Nanoliflerin SEM ve TEM ile Yüzey Özellikleri 239
5.4.2.2. Çekirdek Saf PLA ve Kabuk PU-Ag NP Çift Bileşenli Nanoliflerin FTIR Analizi 243

5.4.2.3. Çekirdek Saf PLA ve Kabuk PU-Ag NP Çift Bileşenli Nanoliflerin TGA Analizi 244
5.4.2.4. Çekirdek Saf PLA ve Kabuk PU-Ag NP Çift Bileşenli Nanoliflerin DSC Analizi 246
5.4.2.5. Çekirdek Saf PLA ve Kabuk PU-Ag NP Çift Bileşenli Nanoliflerin Temas Açısı Ölçümü 247
5.4.2.6. Çekirdek Saf PLA ve Kabuk PU-Ag NP Çift Bileşenli Nanoliflerin Mekanik Analizi 248
5.4.2.7. Çekirdek Saf PLA ve Kabuk PU-Ag NP Çift Bileşenli Nanoliflerin Antibakteriyel Analizi 249
5.4.2.8. Çekirdek Saf PLA ve Kabuk PU-Ag NP Çift Bileşenli Nanoliflerin Sitotoksisite Analizi 255
5.4.2.9. Çekirdek Saf PLA ve Kabuk PU-Ag NP Çift Bileşenli Nanoliflerin AC Elektriksel Özellikleri 257
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 260
KAYNAKLAR 266
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 293
ÖZGEÇMİŞ 295

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Nanoteknolojinin kullanım alanları 9
Şekil 2.2. Nanoliflerin farklı hücre ve liflerle karşılaştırılmaları 10
Şekil 2.3. Klasik elektroçekim cihazı 12
Şekil 2.4. Artan gerilimin etkisiyle düze/iğne ucundaki damlacığın Taylor konisi ve jet biçimini alışı (a) 110º (b) 107º (c) 104º (d) 100º.....13
Şekil 2.5. Elektroçekimde Whipping Kararsızlığı ve Taylor Konisi..... 14
Şekil 2.6. Polimer jetinin modellenmesi..... 15
Şekil 2.7. Elektroçekim prosesi esnasında görüntülenen a) jet oluşumu ve b) whipping olayı 16
Şekil 2.8. Nanolif çapı ile yüzey alan ilişkisi 17
Şekil 2.9. Düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona doğru elde edilen liflerin SEM görüntüleri 19
Şekil 2.10. Bazı çift bileşenli liflere ait besleme durumu ve enine kesit görüntüleri..... 27
Şekil 2.11. Çift bileşenli elektroçekim üretim prensibi 28
Şekil 2.12. Yara örtü malzemesinin işlevi 31
Şekil 2.13. Elektroçekim yöntemiyle elde edilen yara örtüsü 31
Şekil 2.14. Doku mühendisliği temel işlevleri 32
Şekil 2.15. PLA'nın kimyasal yapısı 38
Şekil 2.16. PLA Steroizomerlerinin zincir yapıları 39
Şekil 2.17. PLA'nın sentez yöntemleri..... 40
Şekil 2.18. PLA'nın doğadaki döngüsü..... 41
Şekil 2.19. PLA polimerinin bozunma olayı 41
Şekil 2.20. PLA'nın farklı doku mühendisliği uygulamaları a) implant b) cerrahi dikiş ipliği 45
Şekil 2.21. Üretanın yapısı 46
Şekil 2.22. Ön polimer poliüretan işleminin adımları 47
Şekil 2.23. Poliüretan yapısındaki yumuşak ve sert bölgelerin gösterimi..... 48
Şekil 2.24. TPU uygulama alanlarına örnekler (Ren,2010) 51
Şekil 2.25. PVP'nin kimyasal yapısı 52
Şekil 2.26. Reaktif kopolimer ile uygulama sırasında oluşan kopolimer türü 55
Şekil 2.27. Reaktif polimerler ve PLA' nın uç grupları arasında gerçekleşen reaksiyonlar..... 57
Şekil 2.28. Gümüş antibakteriyel etkisi..... 61
Şekil 2.29. SEM cihazı parçaları ve çalışma prensibi 62
Şekil 2.30. TEM cihazına ait şematik görünüm 64
Şekil 2.31. FTIR analizi adımlarının sıralaması 65
Şekil 2.32. TGA çalışma prensibi..... 66
Şekil 2.33. DSC analizi adımlarının şematik görünümü 67
Şekil 2.34. Tipik bir DSC termodiyagramı..... 68
Şekil 2.35. Katı yüzey ile sıvı arasındaki temas açısı değerleri 69
Şekil 2.36. Üç faza etki eden kuvvetler 70
Şekil 2.37. Çekme testi uygulaması şematik gösterimi 71
Şekil 2.38. Gerilme-gerinim eğrisinin tipik bir örneği 72
Şekil 2.39. Kristal tarafından kırılan X-ışınları 74
Şekil 2.40. Nara-Komiya metoduyla (%) kristalinite 74

Şekil 2.41. Ubbelohde viskozimetresi şematik görünümü 77
Şekil 2.42. Antibakteriyel etkinlik grafikleri 80
Şekil 2.43. Malzemelere göre iletkenlik değerleri 84
Şekil 2.44. Band kuramına göre malzemelerin iletken, yarı iletken ve yalıtkan durumu 85
Şekil 2.45. Dielektrik ölçüm türlerinin frekans aralıkları 86
Şekil 4.1. Saf PLA çözeltisi 108
Şekil 4.2. a) Çözücü içerisinde tamamen şişen PU polimerleri b) 120ºC'de çözünmeye bırakılan saf PU çözeltisi 108
Şekil 4.3. 1AAI.5PLA5PU çözeltisi 110
Şekil 4.4. Hazırlanan saf PVP çözeltisi ve 5PLA5PU çözeltisi 112
Şekil 4.5. PU/Ag NP karışımlı çözelti 113
Şekil 4.6. Doktora tez çalışmalarında kullanılan tek beslemeli elektroçekim sistemi 114
Şekil 4.7. Tek beslemeli elektroçekim cihazı ile nanolif eldesi 114
Şekil 4.8. Tek beslemeli elektroçekim işleminde kullanılan küt uçlu iğne 115
Şekil 4.9. Saf PU nanolifinin esnekliği 115
Şekil 4.10. 1AAI.5PLA5PU nanolifinin görüntüsü 116
Şekil 4.11. Çift beslemeli elektroçekim cihazı ile nanolif üretimi 117
Şekil 4.12. Diaksiyel küt uçlu metal düze başlığı 117
Şekil 4.13. a) Diaksiyel düze başlığından tek bir jet olarak fışkıran polimer çözeltisi b) Toplayıcı plaka üzerinde oluşan bikomponent nanolif görüntüsü 118
Şekil 4.14. Saf su içerisinde bekletilen H5PLA5PU nanolif örneği 119
Şekil 4.15. H5PLA5PU nanolifinin kurutulmaya bırakılmış örneği 120
Şekil 4.16. Kurutulduktan sonra elde edilen H5PU5PLA nanolifli örnekleri 120
Şekil 4.17. a) Çift polimer çözeltisinin tek düze başlığından fışkırarak jet oluşturması b) Üretilen bikomponent nanolif 122
Şekil 4.18. QUANTA 400F Field Emission markalı SEM cihazı 123
Şekil 4.19. FEI 120kV HCTEM marka TEM cihazı 124
Şekil 4.20. Grid üzerinde hazırlanmış nanolifler 124
Şekil 4.21. FTIR cihazı 125
Şekil 4.22. TGA cihazı 125
Şekil 4.23. DSC cihazı 126
Şekil 4.24. Attension Teta Lite cihazı genel görüntüsü 126
Şekil 4.25. Lloyd Instruments LRX Plus çekme testi cihazı 127
Şekil 4.26. Çekme testi nanolif numuneleri (50 mm x 15 mm) 127
Şekil 4.27. Çekme testine tabi tutulan nanolif örnekleri 128
Şekil 4.28. XRD Cihazı 128
Şekil 4.29. Mettler Toledo sıvı iletkenlik ölçer cihazı 129
Şekil 4.30. Koehler Ubbelohde viskozimetresi 130
Şekil 4.31. a) Nanolifin havadaki ağırlık ölçümü b) Sepetin altına yerleştirilen nanolifin saf su içerisindeki ağırlık ölçümü 131
Şekil 4.32. Saf su içerisine atılan içi boş(hollow) nanolifler 132
Şekil 4.33. Islanan ve kuruması gözlenen içi boş nanolif örneği 133
Şekil 4.34. %5 KKA (*S. aureus*) ve EMB agarda (*E. coli* ve *P. aeruginosa*) ilk kültürü yapılan bakteriler 134
Şekil 4.35. Bakterilerin MHA besiyerinde gerçekleştirilen altkültürü 134

Şekil 4.36. UV ışığında steril edilen nanolifler 134
Şekil 4.37. 24 kuyulu kültür plaklarında bakteri süspansiyonu ile inkübe edilen nanolifler..... 135
Şekil 4.38. Nanoliflerin 0.,6.,12, ve 24. saatlerinde üzerine bakteri süspansiyonu ekimi yapılması için hazırlanan MHA besiyerleri 135
Şekil 4.39. 0.,6.,12. ve 24. saatlerinde ekimi yapılan ve 37ºC'de 24 saat bekletilen petriler..... 136
Şekil 4.40. a) Tarafımızca tasarlanarak hazırlanan numune tutucular b-c) numune içeren tutucuların 24'lü pleyt içindeki görüntüleri 137
Şekil 4.41 Hücre sayımı yapılışı..... 138
Şekil 4.42. Hücre süspansiyonlarının içinde numune bulunan kuyucuklara aktarılması..... 139
Şekil 4.43. Absorbans ölçümü gerçekleştirilen mikroplaka okuyucu 140
Şekil 4.44. GmbH, Germany, model ST2826A LCR metre..... 141
Şekil 4.45. Nanoliflerin kalınlık ölçümü 141
Şekil 5.1. PLA/PU nanoliflerin SEM yüzey görüntüleri (büyütme:10000x, skala:10µm) 143
Şekil 5.2. PLA/PU nanoliflerin ortalama çap değerleri..... 144
Şekil 5.3. PLA/PU nanoliflerin FTIR spektrumları..... 146
Şekil 5.4. PLA/PU nanoliflerin ısıl bozunma eğrileri 147
Şekil 5.5. PLA/PU nanoliflerin DSC eğrileri 149
Şekil 5.6. PLA/PU nanoliflerinin temas açısı grafikleri..... 152
Şekil 5.7. PLA/PU nanoliflerin mak çekme dayanımı (MPa) grafikleri 153
Şekil 5.8. PLA/PU nanoliflerinin mak uzama (%) grafikleri 154
Şekil 5.9. PLA/PU nanoliflerinin kopmada uzama (%) grafikleri 154
Şekil 5.10. PLA/PU nanoliflerin XRD eğrileri 156
Şekil 5.11. Uyumlaştırıcılı PLA-PU nanoliflerin SEM yüzey Görüntüleri (a-f için ölçek çubuğu: 10µm, a-f için büyütme: 10000x, g-i için ölçek çubuğu: 100µm, g-i için büyütme: 1000x) 158
Şekil 5.12. Uyumlaştırıcılı PLA/PU nanoliflerinin ortalama çap değerleri (nm)..... 160
Şekil 5.13. Saf PLA ve saf PU nanoliflerinin FTIR grafikleri 161
Şekil 5.14. Uyumlaştırıcı türleri, uyumlaştırıcılı ve uyumlaştırıcısız PLA/PU nanoliflerin FTIR grafikleri 161
Şekil 5.15. Uyumlaştırıcılı PLA/PU nanoliflerinin ısıl bozunma eğrileri 163
Şekil 5.16. Uyumlaştırıcılı PLA/PU nanoliflerinin DSC eğrileri..... 166
Şekil 5.17. Uyumlaştırıcılı PLA/PU nanoliflerinin temas açısı değer ve yüzey görünümleri..... 168
Şekil 5.18. Uyumlaştırıcılı nanoliflerin çekme dayanımı (MPa) grafikleri..... 170
Şekil 5.19. Tüm uyumlaştırıcılı PLA/PU nanoliflerin mak uzama (%) grafikleri 171
Şekil 5.20. Tüm uyumlaştırıcılı PLA/PU nanoliflerin kopmada uzama (%) grafikleri 171
Şekil 5.21. İçi boş PLA/PU nanoliflerin SEM görüntüleri (SEM: büyütme: 10000x, skala:10µm) 181
Şekil 5.22. İçi boş PLA/PU nanoliflerinin ortalama dış kabuk çap değerleri ile içi dolu nanoliflerinin ortalama çap değerlerinin karşılaştırılması..... 182
Şekil 5.23. H5PLA5PU nanolifinin TEM yüzey görüntüsü (skala:200 nm)..... 176

Şekil 5.24. İçi boş PLA, PU, PVP ve içi boş PLA/PU nanoliflerin FTIR eğrileri 177
Şekil 5.25. İçi dolu PVP ve içi boş PLA/PU nanoliflerin DSC eğrileri 182
Şekil 5.26. İçi dolu ve içi boş PLA/PU nanoliflerin çekme dayanımı (MPa) 183
Şekil 5.27. İçi dolu ve içi boş PLA/PU nanoliflerin mak uzama grafikleri (%)..... 184
Şekil 5.28. İçi dolu ve içi boş PLA/PU nanoliflerin kopmada uzama miktarı (%)…….. 185
Şekil 5.29. İçi boş PLA/PU nanoliflerin hücre canlılığı (%)..... 188
Şekil 5.30. Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerin SEM görüntüleri (skala: 50 µm, Büyütme: 2000x)..... 190
Şekil 5.31. Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerin ortalama dış çap ölçümü 191
Şekil 5.32. Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerin SEM karanlık yüzey görüntüleri..... 191
Şekil 5.33. H5Ag5PLA5PU nanolifinin TEM yüzey görüntüsü..... 193
Şekil 5.34. Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerin FTIR eğrileri 194
Şekil 5.35. Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerin DSC ısıl eğrileri 196
Şekil 5.36. Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerin çekme dayanımı (MPa) grafikleri 198
Şekil 5.37. Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerin mak uzama (%) grafikleri 198
Şekil 5.38. Ag NP katkılı PLA/PU nanoliflerin E.coli üzerindeki antibakteriyel etkisi (sırasıyla soldan sağa: 0, 6, 12, 24 saat) (sırasıyla yukarıdan aşağıya: H5PLA5PU, H1Ag5PLA5PU, H3Ag5PLA5PU ve H5Ag5PLA5PU) 201
Şekil 5.39. Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerin *P. aeruginosa* üzerindeki antibakteriyel etkisi (sırasıyla soldan sağa: 0, 6, 12, 24 saat) (sırasıyla yukarıdan aşağıya: H5PLA5PU, H1Ag5PLA5PU, H3Ag5PLA5PU ve H5Ag5PLA5PU) 203
Şekil 5.40. Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerin *S. aureus* üzerindeki antibakteriyel etkisi (sırasıyla soldan sağa: 0, 6,12, 24 saat) (sırasıyla yukarıdan aşağıya: H5PLA5PU, H1Ag5PLA5PU, H3Ag5PLA5PU ve H5Ag5PLA5PU) 205
Şekil 5.41. Ag Np katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerin hücre canlılığı (%)..... 206
Şekil 5.42. Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerin AC iletkenlik grafikleri 208
Şekil 5.43. Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerin gerçek dielektrik sabiti grafikleri 209
Şekil 5.44. Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerin sanal dielektrik sabiti grafikleri 209
Şekil 5.45. Tüm çif bileşenli (bikomponent) nanoliflerin yüzey mikrografları (ölçek : 50µm, büyütme : 2000x) 211
Şekil 5.46. Tüm bikomponent nanoliflerin ortalama nanolif çapları 212
Şekil 5.47. Çift bileşenli nanoliflerinin çekirdek ve kabuk üzerindeki %10 Ag NP katkılı PLA'nın TEM görüntüsü 214
Şekil 5.48. Çift bileşenli nanolifler üzerindeki Ag NP'lerin dağılımı (ölçek: 100 µm, büyütme:1000x) a) co1AgPLAshPU nanolifi üzerinde Ag NP aglomerasyon görünümü (ölçek: 2 µm, büyütme : 50.000x) 215
Şekil 5.49. Tüm coPUshPLA çift bileşenli nanoliflerinin FTIR spektrumları..... 216

Şekil 5.50. Tüm coPLAshPU çift bileşenli nanoliflerin FTIR spektrumları 217
Şekil 5.51. Tüm coPUshPLA çift bileşenli nanoliflerin TGA eğrileri 219
Şekil 5.52. Tüm coPLAshPU çift bileşenli nanoliflerin TGA eğrileri 219
Şekil 5.53. Tüm coPUshPLA çift bileşenli nanoliflerin DSC eğrileri 222
Şekil 5.54. Tüm coPLAshPU çift bileşenli nanoliflerin DSC eğrileri 222
Şekil 5.55. Tüm çift bileşenli nanoliflerin temas açısı değerleri 223
Şekil 5.56. Tüm çift bileşenli nanoliflerin çekme dayanımı (MPa) grafiği..... 225
Şekil 5.57. Tüm çift bileşenli nanoliflerin mak. (%) uzaması 226
Şekil 5.58. coAgPLAshPU çift bileşenli nanoliflerin E.coli üzerindeki antibakteriyel etkisi (sırasıyla soldan sağa: coPLAshPU, co1AgPLAshPU, co2AgPLAshPU, co3AgPLAshPU, co5AgPLAshPU ve co10AgPLAshPU) (sırasıyla yukarıdan aşağıya: 0, 6, 12, 24 saat)..... 228
Şekil 5.59. coPUshAgPLA Çift bileşenli nanoliflerin *E.coli* üzerindeki antibakteriyel etkisi (sırasıyla soldan sağa: coPUshPLA, coPUsh1AgPLA, coPUsh2AgPLA, coPUsh3AgPLA, coPUsh5AgPLA ve coPUsh10AgPLA) (sırasıyla yukarıdan aşağıya: 0, 6, 12, 24 saat)..... 228
Şekil 5.60. coAgPLAshPU çift bileşenli nanoliflerin *P.aeruginosa* üzerindeki antibakteriyel etkisi (sırasıyla soldan sağa: coPLAshPU, co1AgPLAshPU, co2AgPLAshPU, co3AgPLAshPU, co5AgPLAshPU ve co10AgPLAshPU) (sırasıyla yukarıdan aşağıya: 0, 6, 12, 24 saat)..... 230
Şekil 5.61. coPUshAgPLA çift bileşenli nanoliflerin *P.aeruginosa* üzerindeki antibakteriyel etkisi (sırasıyla soldan sağa: coPUshPLA, coPUsh1AgPLA, coPUsh2AgPLA, coPUsh3AgPLA, coPUsh5AgPLA ve coPUsh10AgPLA) (sırasıyla yukarıdan aşağıya: 0, 6, 12, 24 saat)..... 230
Şekil 5.62. coAgPLAshPU çift bileşenli nanoliflerin *S. aureus* üzerindeki antibakteriyel etkisi (sırasıyla soldan sağa: coPLAshPU, co1AgPLAshPU, co2AgPLAshPU, co3AgPLAshPU, co5AgPLAshPU ve co10AgPLAshPU) (sırasıyla yukarıdan aşağıya: 0, 6, 12, 24 saat)..... 232
Şekil 5.63. coPUshAgPLA çift bileşenli nanoliflerin *S.aureus* üzerindeki antibakteriyel etkisi (sırasıyla soldan sağa: coPUshPLA, coPUsh1AgPLA, coPUsh2AgPLA, coPUsh3AgPLA, coPUsh5AgPLA ve coPUsh10AgPLA) (sırasıyla yukarıdan aşağıya: 0, 6, 12, 24 saat)..... 233
Şekil 5.64. Tüm çift bileşenli nanoliflerin hücre canlılığı (%) grafikleri 235
Şekil 5.65. Tüm coPLAshAgPU nanoliflerinin SEM görüntüleri (Skala:50µm, Büyütme:2000x) 239
Şekil 5.66. Tüm coPLAshAgPU nanoliflerinin ortalama lif çapı (nm)..... 240
Şekil 5.67. coPLAsh10AgPU nanolifin TEM görüntüsü 241
Şekil 5.68. Tüm coPLAshAgPU nanoliflerindeki Ag NP'lerin dağılımı (skala:100µm, büyütme: 1000x)..... 242
Şekil 5.69. Tüm coPLAshAgPU nanoliflerinin FTIR spektrumları..... 243
Şekil 5.70. Tüm coPLAshAgPU nanoliflerin TGA eğrileri 245
Şekil 5.71. Tüm coPLAshAgPU nanoliflerin DSC eğrileri 246

Şekil 5.72. Tüm coPLAshAgPU nanoliflerinin temas açısı değerler 247
Şekil 5.73. Tüm coPLAshAgPU nanoliflerinin mekanik özellikleri 248
Şekil 5.74. coPLAshAgPU çift bileşenli nanoliflerin *E.coli* üzerindeki antibakteriyel etkisi (sırasıyla soldan sağa: coPLAshPU, coPLAsh2PU, coPLAsh5AgPU ve coPLAsh10AgPU) (sırasıyla yukarıdan aşağıya: 0, 6, 12, 24 saat) 250
Şekil 5.75. coPLAshAgPU çift bileşenli nanoliflerin *P. aeruginosa* üzerindeki antibakteriyel etkisi (sırasıyla soldan sağa: coPLAshPU, coPLAsh2PU, coPLAsh5AgPU ve coPLAsh10AgPU) (sırasıyla yukarıdan aşağıya: 0, 6, 12, 24 saat) 252
Şekil 5.76. coPLAshAgPU çift bileşenli nanoliflerin *S. aureus* üzerindeki antibakteriyel etkisi (sırasıyla soldan sağa: coPLAshPU, coPLAsh2PU, coPLAsh5AgPU ve coPLAsh10AgPU) (sırasıyla yukarıdan aşağıya: 0, 6, 12, 24 saat) 254
Şekil 5.77. coPLAshPU ve tüm coPLAshAgPU çift bileşenli nanoliflerin hücre canlılığı (%) grafikleri 256
Şekil 5.78. Tüm coPLAshAgPU nanoliflerinin AC elektriksel iletkenliği 258
Şekil 5.79. Tüm coPLAshAgPU nanoliflerinin gerçek dielektrik sabiti (ε′) 259
Şekil 5.80. Tüm coPLAshAgPU nanoliflerinin sanal dielektrik sabiti (ε″) 259

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Farklı boyutlardaki malzemelerin kıyaslaması 11
Tablo 2.2. Elektroçekim yönteminde temel koşullar..... 18
Tablo 2.3. Elektroçekim yönteminde sıklıkla çalışılan polimer ve çözücüler..... 36
Tablo 4.1. Kullanılan polimer ve uyumlaştırıcıların kimyasal yapıları..... 106
Tablo 4.2. Doktora tez çalışması birinci bölümü için hazırlanan çözeltilerin ve nanoliflerin kodları 109
Tablo 4.3. Doktora tez çalışması ikinci bölümü için uyumlaştırıcı eklenerek hazırlanan çözeltilerin ve nanoliflerin kodları..... 110
Tablo 4.4. Üçüncü bölümünde üretilen içi boş PLA/PU nanoliflerin kodları..... 111
Tablo 4.5. Ag NP katkılı PLA/PU karışımı çözelti ve nanoliflerinin kodları 113
Tablo 4.6. Çekirdek saf PU ile kabuk Ag NP katkılı PLA ve çekirdek Ag NP katkılı PLA ile kabuk saf PU bikomponent nanoliflerinin kodları..... 121
Tablo 4.7. Çekirdek saf PLA ile kabuk Ag NP katkılı PU bikomponent nanoliflerinin kodları 122
Tablo 5.1. Çözücü ve çözeltilerin akış zamanı ve relatif viskozite değerleri..... 144
Tablo 5.2. PLA/PU nanoliflerin ısıl bozunma sıcaklık değerleri 148
Tablo 5.3. PLA/PU nanoliflerin DSC ısıl değerleri..... 150
Tablo 5.4. Uyumlaştırıcılı PLA/PU nanoliflerin katı yoğunluk değerleri..... 159
Tablo 5.5. Uyumlaştırıcılı PLA/PU nanoliflerin ısıl bozunma değerler..... 164
Tablo 5.6. Uyumlaştırıcılı PLA/PU nanoliflerinin ısıl değerleri..... 166
Tablo 5.7. İçi dolu ve içi boş (hollow) nanoliflerin TGA analizinden elde edilen termal bozunma değerlerinin kıyaslanması 180
Tablo 5.8. İçi boş PLA/PU nanoliflerin emicilik kapasitesi (%) ve kuruma süresi (dk) 187
Tablo 5.9. PLA/PU/Ag NP nanoliflerin EDX Ag elementi sonuçları..... 191
Tablo 5.10. Ag NP katkılı PLA/PU karışımlı çözeltilerin iletkenlik değerleri 192
Tablo 5.11. Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerin termal bozunma değerleri..... 195
Tablo 5.12. İçi boş PLA/PU nanoliflerin emicilik kapasitesi (%) ve kuruma süresi (dk) 200
Tablo 5.13. Ag NP katkılı PLA/PU nanoliflerin varlığında ortamdaki *E.coli* bakteri sayısı ve antibakteriyel aktivite (%) 202
Tablo 5.14 Tablo 4.13. Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerin varlığındaki ortamdaki *P. aeruginosa* bakteri sayısı ve antibakteriyel aktivite (%) 203
Tablo 5.15. Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerin varlığında ortamdaki *S aureus* bakteri sayısı ve antibakteriyel aktivite (%) 204
Tablo 5.16. Çözeltilerin akış süresi (sn), bağıl viskozite (ηr), elektriksel iletkenlik (µS/cm) değerleri..... 213
Tablo 5.17. EDX analizi ile tespit edilen Ag NP'lerin varlığı..... 214
Tablo 5.18. Tüm bikomponent nanoliflerin bozunma sıcaklık değerleri..... 220
Tablo 5.19. coAgPLAshPU ve coPUshAgPLA çift bileşenli nanoliflerinin varlığında ortamdaki *E.coli* bakteri sayısı ve antibakteriyel aktivite (%) 229

Tablo 5.20. coAgPLAshPU ve coPUshAgPLA çift bileşenli nanoliflerinin varlığında ortamdaki *P.aeruginosa* bakteri sayısı ve antibakteriyel aktivite (%) 231
Tablo 5.21. coAgPLAshPU ve coPUshAgPLA çift bileşenli nanoliflerinin varlığında ortamdaki *S. aureus* bakteri sayısı ve antibakteriyel aktivite (%) 234
Tablo 5.22 coAgPLAshPU ve coPUshAgPLA çift bileşenli nanoliflerin iletkenlik değerleri 237
Tablo 5.23. coAgPLAshPU ve coPUshAgPLA çift bileşenli nanoliflerin ε′ değerleri 238
Tablo 5.24. coAgPLAshPU ve coPUshAgPLA çift bileşenli nanoliflerin ε′′ değerleri 238
Tablo 5.25. Çözeltilerin akış zamanı (sn) ve relatif viskozitesi (ηr) 240
Tablo 5.26. EDX analizinden elde edilen Ag NP'lerin varlığı 242
Tablo 5.27. Tüm coPLAshAgPU nanoliflerinin ısıl bozunma değerleri 245
Tablo 5.28. coPLAshAgPU nanoliflerinin çekme testi sonuçları 249
Tablo 5.29. coPLAshAgPU çift bileşenli nanoliflerinin varlığında ortamdaki *E.coli* bakteri sayısı ve antibakteriyel aktivite (%) 251
Tablo 5.30. coPLAshAgPU çift bileşenli nanoliflerinin varlığında ortamdaki *P.aeruginosa* bakteri sayısı ve antibakteriyel aktivite (%) 253
Tablo 5.31. coPLAshAgPU çift bileşenli nanoliflerinin varlığında ortamdaki *S.aureus* bakteri sayısı ve antibakteriyel aktivite (%) 255

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A : İşlenmemiş nanolif kontrol numunesinin ortalama koloni sayısı
A : Elektrotun alanı
A : Amorf bölge alanı
B : Belirlenen saat dışında en az koloni sayısına sahip saat başına ortalama koloni sayısı
Ab : Absorbans değeri
C_p : Kapasitans
d : Numunenin kalınlığı
d : Mesafe
d_p : Kapiler tüpün iki ucu arasındaki basınç farkı
E : Elastisite modülü
f : Frekans
IS : Malzeme ışını yoğunluğu
IR : Referans ışını yoğunluğu
K : Kristalin bölge alanını
L : Uzama sırasında oluşan uzunluk
L_0 : İlk haldeki boyu (mm)
LV : Sıvı-buhar ara yüzey gerilimi
M_1 : Numunenin askı üzerinde havadaki ağırlığı (g)
M_2 : Numunenin sıvı (su, alkol gibi v.b.) içerisindeki ağırlığı (g)
n : Dalga boyu sayısı
N : F uygulanan kuvveti
N_s : Sıvı emmiş nanolif ağırlığını
N_k : Nanolifin test öncesindeki kuru ağırlığını
Q : Sıvının (su, alkol gibi v.b.) yoğunluğu
r : Kapiler tüpün yarıçapı
SL : Katı-sıvı ara yüzey gerilim kuvveti
SV : Katı-buhar ara yüzey gerilim kuvveti
t : Çözeltinin akış süresi
t_0 : Çözücünün akış süresi
tanδ : Dielektrik kayıp faktörü
Tg : Camsı geçiş sıcaklığı, (˚C)
Tc : Kristallenme sıcaklığı, (˚C)
Tm : Erime sıcaklığı
V : Sıvı hacmi
X_c : Kristalinite (%)
ω : Açısal frekans
$\Delta S_{karışım}$: Polimer karışımının entropisi
$\Delta H_{karışım}$: Polimer karışımının entalpisi
ΔH_m : Erime entalpisi (J/g)
ΔH_c : Kristalizasyon entalpisini (J/g)
ΔH_m^* : %100 kristalin yapıdaki polimerin bilinen erime entalpisi
φ : Kütle fraksiyonu
θ : Temas açısı
σ : Gerilme (MPa)
ε : Gerinim

θ	: Gelen X-ışını ile kristal düzlemi arasındaki açı
λ	: Dalga boyu
ηr	: Relatif viskozitesi
η	: Çözelti viskozitesi
η_0	: Çözücünün viskozitesi
σ	: İletkenlik
ε'	: Gerçek dielektrik sabiti
ε''	: Sanal dielektrik sabit

Kısaltmalar

AAI	: (Amic Acid Isobutyl) Amik Asit İzobütil
AC	: (Alternating Current) Alternatif akım
Ag NP	: (Silver Nanoparticle) Gümüş Nanopartikül
CF	: (Chloroform) Kloroform
DSC	: (Differential Scanning Calorimetry) Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DMF	: (Dimethylformamide) Dimetilformamid
E.coli	: Escherichia Coli
EDX	: (Energy Dispersive X-Ray Analysis) Enerji Dağıtıcı X-Işını Spektroskopisi
FTIR	: (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
JO	: Joncryl
P.aeruginosa	: Pseudomonas Aeruginosa
PLA	: (Polylactic acid) Polilaktikasit
POSS	: (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes) Polihedral Oligomerik Silseskioksanlar
PU	: (Polyurethane) Poliüretan
PVP	: (Polyvinylpyrrolidone) Polivinilpirolidon
S.aureus	: Staphylococcus Aureus
SEK	: Sıvı Emme Kapasitesi
SEM	: (Scanning Electron Microscopy) Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	: (Transmission Electron Microscope) Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	: (Thermal Gravimetric Analysis) Termal Gravimetrik Analiz
TSP	: (Tetra Silanol Phenyl) Tetra Silanol Fenil
XRD	: (X-Ray Diffraction Spectroscopy) X-Işınları Kırınım Spektroskopisi

ELEKTROÇEKİM YÖNTEMİYLE GÖZENEKLİ LİF ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMA ALANLARININ İNCELENMESİ

ÖZET

Biyobozunur ve biyouyumlu polimerlerden biri olan poli(laktik asit) (PLA); kimya, tekstil, gıda, tıp ve medikal gibi alanlarda kullanımı en sık tercih edilen yenilenebilir malzemelerden biridir. PLA, yüksek çekme dayanımına sahip olmasının yanı sıra düşük uzama ve yüksek kırılganlık özellikleri sebebiyle bazı alanlarda kullanımı sınırlanmaktadır. Tıbbi alanlarda kullanımı sıklıkla tercih edilen sentetik polimerler arasında olan poliüretan (PU) ise, yüksek elastikiyet, kısmen kan ve doku uyumlu yapıya sahip olarak bilinmektedir. Birbiriyle kısmen uyumlu PLA-PU polimer karışımı da, sertliği ve tokluğu dengelemek amacıyla hazırlanmaktadır. Nanoteknolojinin gelişmesiyle birlikte, nano boyuttaki malzemelerin üstün özellikler gösterdiği fark edilmiştir. Nanolif eldesi amacıyla kullanılan en etkili metot, elektroçekim yöntemidir. Önceki çalışmalarda, PLA-PU karışımları farklı yöntemlerle (ekstrüzyonla eriyikten karıştırma, çözeltiden dökme gibi) hazırlanmıştır. Ancak PLA-PU karışımlarından nanolif oluşturma çalışmalarına literatürde rastlanmamıştır. Bu doktora tez çalışmasında elektroçekim yöntemiyle PLA-PU polimer karışımlarından nanolif üretiminin gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Bununla birlikte farklı uyumlaştırıcı tiplerinin PLA-PU karışımlarından elde edilen nanoliflerin özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. Ayrıca, içi boş PLA-PU nanolif üretimi, PLA ve PU polimerlerinden çift bileşenli nanolif eldesi ve gümüş nanopartikül (Ag NP) katkılı içi boş PLA-PU nanolifleri ile PLA veya PU içerisine Ag NP eklenmesiyle çift bileşenli nanolif yüzeyi üretimi hedeflenmiştir. Elde edilen bu nanoliflerin karakterizasyon özelliklerine yönelik analizlerinin gerçekleştirilmesinin yanı sıra son kullanım alanlarının belirlenmesi amacıyla; antibakteriyel etki, sitotoksisite (biyouyumluluk), elektriksel iletkenlik, sıvı emicilik ve kuruma süresi gibi davranışlarının analiz çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, deri doku iskelesi ile antibakteriyel yara örtüsü olarak kullanılabilecek ve sensör uygulamalarında potansiyel kullanım alanı bulabilecek yarı iletken nanomalzemeler başarıyla elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Doku İskelesi, PLA-PU Nanolif, Yara Örtüsü, Yarı İletken.

PRODUCTION OF POROUS FIBER BY ELECTROSPINNING METHOD, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF APPLICATION AREAS

ABSTRACT

Poly(lactic acid) (PLA), one of biodegradable and biocompatible polymers, is one from renewable materials used in areas like chemistry, textile, food and medical. PLA has a high tensile strength, but its use is limited in some areas due to its low elongation and high brittleness. Polyurethane (PU), from synthetic polymers that is often used in medical fields, is known to have high elasticity, partly blood and tissue compatible. A partially compatible PLA-PU polymer blends are prepared to balance hardness and toughness. Nanoscale materials are shown superior properties. The electrospinning is the most effective method to produce nanofibers. In previous studies, PLA-PU blends were prepared by different methods (such as mixing from melt by extrusion, solution casting). However, studies on creating nanofibers from PLA-PU blends have not been found in the literature. In this doctoral thesis, it has been aimed to produce nanofibers from PLA-PU polymer blends by electrospinning. Also, the effects of different compatibilizers on properties of PLA-PU nanofibers were investigated. In addition, production of both hollow PLA-PU nanofibers and by adding silver nanoparticle (Ag NP) them and production of bicomponent nanofibers from PLA and PU and by doping Ag NP into PLA or PU have been aimed. To analyse the characterization of nanofibers, as well as to determine their end-use areas; analysis of the behaviours of antibacterial effect, cytotoxicity (biocompatibility), electrical conductivity, liquid absorbency and drying time were carried out. So, skin tissue scaffolds, antibacterial wound dressings and potential nanomaterial for sensor applications have been successfully obtained.

Keywords: Tissue Scaffold, PLA-PU Nanofiber, Wound Dressing, Semi-Conductor.

1. GİRİŞ

Nanoteknoloji devriminin başlamasıyla birlikte malzemelerin nano boyutta eşsiz özellikler gösterdiği belirlenmiştir. Nanoliflerin lif çapının nanometre düzeyinde olması malzemenin yüzey alanı/hacim oranını, gözeneklilik, hafiflik ve liflerin mekanik özelliklerini artırmaktadır (Tijing ve diğ., 2012). Bu nano-malzemeler arasında nanolifler gösterdikleri üstün özellikler nedeniyle tıp, doku ve biyomedikal mühendisliği, filtrasyon, kimya, gıda, tarım, giyim ve tekstil gibi farklı alanlardaki üstün özellikleri sayesinde büyük ilgi görmüştür (Nataraj ve diğ., 2012; Shi ve diğ., 2011). Nanolif üretimi için en etkili teknik "Elektrospinning" (Elektroçekim-elektroeğirme) yöntemidir (Huang ve diğ., 2003).

Mikro/nano boyutlu malzemelerin üretilmesinde etkili ve temel bir yöntem olarak çözücünün buharlaştırılması ilkesine dayanan elektroçekim işleminde, polimer çözeltilerinin yüzey gerilimini aşmak için önceden belirlenmiş bir besleme hızında ve besleyici-toplayıcı arasındaki mesafede yüksek bir elektrik voltajı uygulanır. Kısa bir süre sonra nano/mikro elektro-eğrilmiş yüzeyler bir alüminyum plaka üzerinde toplanır (Rieger ve diğ., 2016; Tran ve Balkus, 2012; Zhao ve diğ., 2018).

Çevre ve enerji araştırmalarında artan küresel enerji talebi ve dolayısı ile çevre üzerindeki etkisi ile katma değerli ürünlerin üretilmesi için ham madde olarak yenilenebilir rezervlere ilgi gösterilmeye başlanmıştır. Yenilenebilir biyokütle hammaddelerinden elde edilen plastikler ve kompozitler sentetik polimerleri değiştirmek ve fosil yakıtlara küresel bağımlılığı azaltmak için umut verici malzemeler olarak görülmektedir. Son yıllarda, katma değeri yüksek biyomalzemelerin geliştirilmesi hem akademik hem de endüstriyel alanın ilgi odağı halini almıştır. Biyobozunur polimerler, biyomedikal uygulamalarda kullanılabilirliğin keşfedilmesiyle büyük önem kazanmıştır (Botes ve Cloete, 2010).

Ticari olarak en yaygın olarak kullanılan biyobozunur polimerlerden biri poli(laktik asit) (PLA)'dır. Yenilenebilir malzemeler arasında PLA biyolojik bozunabilirlik, biyolojik uyumluluk ve yenilenebilirlik gibi çevre dostu özelliklerinden dolayı petrol esaslı polimerlerin yerini alabilecek en güçlü potansiyel aday olarak kabul edilir. Lineer ve alifatik bir termoplastik polyester olan PLA, tamamen mısır ve şeker pancarı gibi doğal kaynaklardan sentezlenebilir. PLA, polimer zincirinin stereo düzenine bağlı olarak yarı

kristal veya amorf yapıya sahip olabilir (Pilla ve diğ., 2009). PLA'nın geri dönüşümü, atmosfere ek karbondioksit salınımı yapmaz (Vink ve diğ., 2003; Vink ve diğ., 2004). Doku mühendisliğinde bir model olan PLA nanolif iskeleleri, yeni doku büyümesini teşvik eder, hücresel yanıtı uyarır ve geçici olarak yapısal yardım sağlar (Cai ve diğ., 2014). Yüksek termal kararlılık ve istenilen mekanik dayanım gibi üstün özellikleri sayesinde polimer bilimi ve teknolojisi, tekstil mühendisliği, kimya mühendisliği, gıda bilimi ve biyomedikal mühendisliği gibi çeşitli alanlarda PLA kullanılmaktadır. Ancak, PLA'nın yüksek dayanımı ve yüksek modülünün yanı sıra düşük tokluğu uygulama alanlarını kısıtlamaktadır. Bu olumsuz özelliğin üstesinden gelmek için PLA, plastikleştiricilerle veya diğer polimerlerle harmanlanarak kullanılır (Hazer ve diğ., 2018).

Son yıllarda PLA'nın sertlik, kırılganlık ve tokluk gibi mekanik özelliklerini iyileştirmek için yapılan çalışmalarda poliester/polieter poliol temelli yüksek elastikiyet özelliklerine sahip termoplastik poliüretanlar (TPU'lar) tercih edilmektedir. Bunun nedeni, literatürde PLA'nın, PU yumuşak kısmını oluşturan poliester veya polieter grubu ile kısmen uyumluluk göstermesi şeklinde açıklanmıştır (Anderson ve diğ., 2003; Feng ve Ye, 2011; Hong ve diğ., 2011; Li ve Shimizu 2007; Nijenhuis ve diğ., 1996; Piorkowska ve diğ., 2006). Bu sebeple her iki polimerin karışım olarak kullanılması, polimerlerin eksik yönlerinin iyileştirilerek istenilen özelliklere sahip tek bir yapı olarak elde edilmesini sağlamaktadır.

TPU, mühendislik uygulamaları için gerekli olan kauçuk ve plastiğin aşınma dayanımına, kimyasal dayanımına ve mekanik özelliklerine sahip olduğundan polimerler arasında dikkat çekmektedir. Sahip olduğu bu özelliklerinden dolayı poliüretan (PU), kullanıldığında tokluk ve dayanımı iyileştirmektedir (Lee ve diğ., 2005). TPU, düşük kristalliğe rağmen yüksek çekme dayanımı ve yüksek elastikiyet gibi özelliklere sahip olup, elastomer sınıfına ait bir polimerdir. Poliüretanın moleküler yapısı kısa sert kısımlar ile uzun ve hareketli yumuşak kısımlar olmak üzere iki temel kısımdan oluşur (Seki ve diğ., 1992; Van Heumen ve Stevens, 1995). Sert kısımlar diizosiyanatlar ve zincir uzatıcılar tarafından oluşturulurken, yumuşak kısımlar polyester veya polieter tabanlı poliollerden oluşur. Yumuşak segmentler, yüksek hareketlilik ve esnekliği garanti eder. Sert segmentler ayrıca malzemenin dayanım, sertlik, termoplastiklik ve ısıya dayanıklılık

özelliklerini oluşturur. Sert kısım ve yumuşak kısım oranı artırılarak veya azaltılarak PU'nun özellikleri değiştirilebilir (Doğan ve diğ., 2014). Amorf bir forma sahip olan yumuşak bölümün camsı geçiş sıcaklığı (Tg) değeri, sert bölüme göre daha düşüktür (Hong ve diğ., 2011).

Poliüretanlar (PU) kan ve dokuya uyumlu (biyouyumlu) polimerler olarak bilinir ve tıbbi alanda kullanılan önde gelen sentetik polimerler arasındadırlar (Janik ve Marzec 2015, Tatai ve diğ., 2007). PU mükemmel bariyer özelliklerine ve oksijen geçirgenliğine sahiptir (Kim ve diğ., 2009). PU, kendini iyileştiren özelliği sayesinde uyumluluk ve rahatlık sağlar (Jatoi ve diğ., 2018). Bununla birlikte, PU'nun iyi nem taşıma özellikleri, yara sıvısının kontamine alandan (Lamba ve diğ., 2017) taşınmasını sağlar. PU polimer, yara pansuman uygulamaları için aday olarak ilgi çekicidir (Unnithan ve diğ., 2012).

Literatürde PLA/PU karışımlarının kısmen karıştırılabilir özellikte olduğu bildirilmektedir. Ancak, yeterli özelliklere sahip bir karışım elde etmek için PU ve PLA arasında çok daha uyumlu bir etkileşim gereklidir. Bileşen dayanımını ve termal kararlılığı geliştiren uyumlaştırıcılarla polimer harmanında ek olarak zincir uzunluğunun arttırılması da mümkündür. Uyumlaştırıcılar, zincir uzatıcı özelliklerinin etkileri sayesinde bozunma reaktifi nedeniyle kırılan polimer zincirlerini yeniden birleştirir. Ortaya çıkan tepkimeler, tercih edilen uyumlaştırıcının kullanışlılığı ve polimer yapısındaki yoğunlukları ile ilgilidir (Chiu ve diğ., 2013).

PLA, PU gibi polimerlerle ilgili bazı çalışmalarda, polyester zincir uçlarındaki hidroksil ve karboksil grupları ile aktive olabilen epoksi gruplarının varlığında zincir uzatıcı çeşitleri kullanılmıştır. Polihedral oligomerik silseskioksanlar (POSS) nanoparçacıkları, elastik kimyasal, fiziksel karışım özellikleri ve nispeten düşük maliyeti nedeniyle polimerleri güçlendirme, sertleştirme ve dengeleme konusunda yüksek bir potansiyele sahiptir. Organik/inorganik karışımı maddelerden oluşan POSS'un deneysel formülü $(RSiO1.5)_n$'dir, burada n genellikle 4'ten fazladır (genellikle 8). Ayrıca, POSS ve polimerlerin arayüzey uyumunu kontrol eden, reaktif ve/veya reaktif olmayan çok amaçlı organik yan grupları bulunan POSS yapısı –Si–O– kafes benzeri karkasa sahiptir. Bununla birlikte, inorganik özellik, moleküler desteğe, geliştirilmiş ısıl homojenliğe, iyi alev dayanıklılığına vb. özelliklere sahip polimerler sağlayabilir (Yilmaz ve diğ., 2014). Yakın zamanda yapılan çalışmalarda, PLA'nın reaktif ekstrüzyon prosesi uygulamasında

zincir uzatıcı olarak kullanılması için çok amaçlı bir stiren-akrilik-epoksi oligomeri (Joncryl) önerilmiştir(Al-Itry ve diğ., 2012).

PU (Khoza ve diğ., 2012) ve PLA'dan (Nguyen ve diğ., 2011; Sun ve diğ., 2006) elde edilen nanolifli iskeleler yara örtüsü malzemesi özellikleri sağlamasından dolayı yara örtüsü üretimine uygundur. Özellikle gümüş nanopartiküller (Ag-NP'ler veya n-Ag) olmak üzere antibakteriyel etkili yara örtüsü üretimi için nano boyutlu metallerin polimer matrise eklenmesi fikri etkileyicidir (Alippilakkotte ve diğ., 2017).

Ag-NP'ler, kapsamlı antimikrobiyal özellikleri (Kulkarni ve Muddapur, 2014) sayesinde antibakteriyel uygulamalarda üstünlük sağlarlar. Büyük yüzey alanları ve gümüş iyonlarının salınımı sayesinde etkili mikrobiyal koruma verirler. Ag-NP'ler mikrobiyal hücre duvarını parçalayarak, bakterilerin DNA'sının doğal yapısını bozarak (denaturation) ve solunum sistemlerini bloke ederek bakterilerin yok olmasına neden olurlar (Ocsoy ve diğ., 2013; Thiel ve diğ., 2007). Ag-NP'lerin biyomedikal uygulaması kanser teşhisinde, yara örtüsü ve dikiş (Augustine, 2012; Maneerung ve diğ., 2008; Vivekanandhan ve diğ., 2012) uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır. Nanogümüşün antimikrobiyal özelliğinin yanı sıra toksik olmaması, hastalık yapıcı organizmaları öldüren iskele (Alippilakkotte ve diğ., 2017) üretiminde kullanılmasını sağlar.

Optimal bir yara örtüsünden beklenen nemli yara çevresi, yara eksüdalarını (dokuların dışına çıkan kan sıvısı) çıkarma kabiliyeti ve doku yenilemesidir. Yine de her şeyden önce, yara örtüsü biyolojik olarak uyumlu ve etkili bir antimikrobiyal aktiviteye sahip olmalıdır (Singla ve diğ., 2017). Yara örtüsünün biyolojik olarak parçalanabilmesi de bir avantajdır (Movahedi ve diğ., 2020). Elektroçekim tekniği ile nanoteknolojinin kullanılması, yara örtüsünün bu gereksinimlerini karşılamaktadır (Dehcheshmeh ve Fathi, 2019). Bileşenlerin her birinin üstün özelliklerini gösteren koaksiyel elektroçekim yöntemi yoluyla da içi boş (hollow) kesitli nanolifler ve çekirdek-kabuk nanolifleri ile üretebilir (Li ve diğ., 2020; Nguyen ve diğ., 2011).

Sürekli olarak gelişme gösteren teknolojinin gereksinimlerini karşılayacak üstün performanslı yeni malzemelere ve yeni tekniklere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu gibi gereksinimlere karşı günümüzde içi boş kesitli ve bikomponent yapılı mikro/nano lifleri tek ürün halinde üretebilecek eş eksenel (eş zamanlı, diaksiyel, koaksiyel vb.)

elektroçekim düze başlıkları bulunmaktadır (Zhang ve diğ., 2012). Koaksiyel elektro-eğirme yöntemi, iki bileşenli malzemelerin bireysel özelliklerini korurken mükemmel nano ölçekli yapılar üreterek yeni nesil polimerik yapıları keşfetmek için muazzam bir olasılık sergilemektedir (Alharbi ve diğ., 2018).

Son yıllarda, polimerlerin karışımı için iki temel amaç vardır. Bir yandan, polimerlerin mekanik performanslarını geliştirmek için çeşitli polimerlerle birlikte tek bir yapı olarak veya uygun polimerlerle harmanlanarak kullanılmaktadır (Wang ve Zhu, 2011). Yüksek dielektrik sabiti ve düşük dielektrik kaybı olan polimer bazlı kompozitler, yüksek enerji depolama yoğunluğu ve esnekliği için küçük elektronik cihazların gereksinimlerini karşılamak için artan bir ilgi görmüştür (Zhu ve diğ., 2020). Öte yandan, çoğu polimer iletken değildir. Bu nedenle, bazı iletken dolgu maddeleri ve metal partiküllerle birlikte kullanılarak polimer kompozitlerin dielektrik özelliklerinin iyileştirilmesi giderek daha fazla ilgi görmektedir (Wang ve Zhu, 2011). İletken dolgu maddeleri çeşitli şekil ve boyutlarda gümüş, altın, bakır, nikel ve karbondan oluşur. Bu dolgu maddeleri arasında gümüş, kimyasal kararlılığı nedeniyle benzersiz elektriksel ve termal iletkenliği nedeniyle en iyi iletken malzeme olarak kabul edilir (Huang ve diğ., 2015). Elektriksel olarak iletken nanolif yapılar, özellikle sensör uygulamaları, elektromanyetik ekranlama, ışık yayan diyot, elektrik paketleme, sıvı kristal görüntüleme ve radyo frekansı tanımlama gibi alanlarda kullanılmaktadır (Li ve diğ., 2005; Li ve diğ., 2015).

Doktora tez çalışması 4 ana bölümden ve 2 alt bölüm olmak üzere toplam 6 bölümden oluşmaktadır.

1.Bölüm: Geleneksel üretim yöntemlerinin (ekstrüzyon, çözelti döküm, eriyik döküm vb.) dışında son yıllarda her alanda sıkça karşılaştığımız nanoteknolojinin sağladığı üretim tekniklerinden biri olan elektroçekim yöntemi kullanılarak sertlik ve tokluğun yüksek elastikiyet ile dengelenebilmesi amacıyla PLA/PU karışımlarından nanolif üretilmesi amaçlanmıştır. Gerçekleştirilen araştırmalara göre literatürde farklı bileşimlerdeki PLA/PU karışımlarının elektro-eğirme ile nanolif eldesi ve bu nanomalzemelerin özelliklerini araştıran bir çalışma bulunmamaktadır. Tez çalışmasında, farklı ağırlık oranlarındaki PLA/PU karışım çözeltilerinden elektroçekim yöntemi ile amaçlanan dokusuz yüzeylerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen PLA/PU karışımı nanoliflere; yüzey özelliklerini görüntüleyen Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

analizi, kimyasal özellikleri hakkında bilgi veren Fourier-Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), ısıl özelliklerini belirleyen Termogravimetrik Analiz (TGA) ile Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) analizi, su iticilik özelliklerini değerlendiren Temas Açısı Testi, mekanik özelliklerini inceleyen Çekme Testi ve yapının amorf ve kristalinite özelliklerini belirten X-ışını Kırınımı (XRD) analizi yapılmıştır. Karakterizasyon testleri ile PLA/PU nanoliflerin kullanım alanları hakkında fikir sahibi olunmuştur. PLA/PU nanolifleri sayesinde daha ince ve esnek biyolojik parçalanabilen, oldukça iyi fiziksel ve mekanik özelliklere sahip yeni bir nano yüzey elde edilmiştir.

2.Bölüm: Bu bölümde, farklı uyumlaştırıcı türlerinin etkisini belirlemek için; birinci bölümden elde edilen analiz sonuçlarına göre farklı ağırlık oranlarındaki PLA/PU karışımların arasından 50:50 (w/w) bileşim oranı seçilmiştir. Bu oranının seçilmesinin sebebi, öncelikle 1. bölümün hedefi olan mekanik özellikleri iyileştirilmiş, çekme dayanımı (MPa) ve uzama (%) değerleri en yüksek nanolif eldesinin, hemen altında kalan ilk nanolifin 2. bölümde kullanılarak; mekanik özelliklerini belirgin şekilde iyileştirip iyileştirmediği konusunda uyumlaştırıcı türlerinin etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bir diğer ve en önemli sebep, mekanik özelliği en yüksek gelen PLA/PU karışımı nanolife göre, seçilen karışımın daha yüksek biyobozunur PLA miktarı içeriyor olmasıdır.

Literatürde daha önce çalışılmamış olan, uyumlaştırıcılı PLA/PU karışımlı çözeltilerden, elektroçekim yöntemi ile dokusuz yüzeylerin üretilmesi amaçlanmıştır. Tez çalışmasında, POSS Amik Asit İzobütil (AAI), Tetra Silanol Fenil POSS (TSP) ve Joncryl (JO) olarak adlandırılan üç farklı uyumlaştırıcı kullanılarak PLA/PU nanoliflerin üretimi ve karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Üç farklı uyumlaştırıcının nanoliflerin karakteristik özellikleri üzerindeki etkisini değerlendirmek için, literatürde bulunan çalışmalar değerlendirilmiş ve uyumlaştırıcı oranı ağırlıkça 1% olarak sabit tutulmuştur. Böylece PLA/PU karışımları ile elde edilen nanolif yüzeylerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine farklı uyumlaştırıcı türlerinin etkileri detaylı olarak incelenmiştir.

3.Bölüm: İkinci bölümde elde edilen sonuçlara göre, süper-hidrofobik yüzey elde edilmesi dışında mekanik özelliklerde belirgin bir iyileşme görülmediğinden sonraki çalışmalara PLA/PU karışımlarına uyumlaştırıcı eklemeden devam edilmesi uygun görülmüştür. Bu bölümde, birinci bölümde çalışıldığı şekilde farklı ağırlık oranlarına sahip PLA/PU karışımı çözeltilerden içi boş kesitli liflerin elde edilmesi hedeflenmiştir.

Literatürde PLA/PU karışımlı nanolif çalışması bulunmadığı gibi, içi boş PLA/PU nanolif çalışması da bulunmamaktadır. Bu sayede, biyouyumluluk oranı yüksek, hücre büyümesine olanak sağlayan, yara üzerinde oluşan eksüda sıvısını emerek hızlıca kuruyabilen böylelikle nefes alabilen yara örtüsü malzemesi geliştirilmesi amaçlanmıştır. İçi boş PLA/PU nanoliflerine de PLA/PU karışımı nanoliflere uygulanan karakterizasyon testleri uygulanmıştır. Sonrasında elde edilen farklı ağırlık oranlarına sahip içi boş PLA/PU nanoliflerinden mekanik özellikleri en yüksek, biyobozunurluk oranı dengede olan, PLA/PU dengeli orana sahip 50:50 (w/w) karışımı Ag NP etkisinin incelenmesi için seçilmiştir. Seçilen PLA/PU karışımına %1, %3 ve %5 Ag NP eklenmesiyle yeni bir seri çalışma gerçekleştirilmiştir. Literatürdeki çalışmalar incelenerek yapıya katılan Ag NP oranları 1%, 3% ve 5% olarak belirlenmiştir. Ag NP katkılı PLA/PU içi boş nanoliflerin üretimi ve karakterizasyon çalışmaları bu bölümde gerçekleştirilmiştir. Birinci ve ikinci bölümden farklı olarak, Ag NP katkısız PLA/PU karışımı içi boş nanoliflere, yüksek hidrofilik yapı dolayısıyla temas açısı testi yerine sıvı emicilik kapasitesi ile kuruma süresi testi ve yara örtüsü olarak kullanılabilirlik açısından toksik etkisinin değerlendirilmesi için fibroblast hücrelere karşı sitotoksisite testi yapılmıştır. Ayrıca diğer testlere ek olarak, Ag NP katkılı PLA/PU karışımı içi boş nanoliflere; *escherichia coli (E.coli), staphylococcus aureus (S.aureus) ve Pseudomonas aeruginosa (P.aeruginosa)* bakterileri için antibakteriyel test çalışması ve AC iletkenlik testi gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde hem hücre büyümesine katkı sağlayan nefes alabilen yara örtüsü ve doku iskelesi olarak kullanılabilecek nanomalzeme üretimi hem içi boş PLA/PU 100% antibakteriyel etkili yara örtüsü üretimi hem de gerilme sensörü, eğilme sensörü veya biyosensör olarak kullanılabilecek, artan frekansa bağlı olarak artan iletkenlik değerleri ile yarı iletken nanomalzeme üretimi başarıyla gerçekleştirilmiştir.

4.Bölüm: Son bölümde biyolojik olarak parçalanabilir, biyolojik olarak uyumlu, yüksek mekanik dayanıma ve yüksek elastikiyete sahip, su geçirmez rahat ve insan konforu için kullanışlı doku iskelesi ve antibakteriyel özellikli yara örtüsü geliştirilmesi amaçlanmıştır. Biyobozunur ve biyouyumlu PLA polimerine %1, %2, %3, %5 ve %10 Ag NP miktarlarının eklenmesiyle elde edilen karışım çözeltisi ve biyouyumlu saf PU polimer çözeltisi ile koaksiyel elektroçekim yöntemi kullanılarak polimerlerin bireysel özelliklerini tek bir yapıda koruyarak çift bileşenli nanolif yapısının oluşturulması hedeflenmiştir. PLA-Ag polimer çözeltisi ve saf PU çözeltisi, iki bileşenli nanolifin

kabuğunda veya çekirdeğinde konumlandığında; bütün bir nanolifin karakterizasyon özelliklerine olan etkisi, bütün bir lifin *E.coli, S.aureus* ve *P.aeruginosa*'ya karşı antibakteriyel etkisi, toksik davranışa olan etkisi ve AC iletkenlik değişimine olan etkisi ayrıntılı olarak araştırılmış ve sonuçlar detaylarıyla raporlanmıştır. Bu sayede PLA-Ag NP'ler ile saf PU iki bileşenli lif üretimi ile polimerlerin benzersiz özelliklerini tek bir yapıda taşımaları mümkün olmuştur. Literatürde bu araştırma ile ilgili herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu yeni bikomponent nanolifler sayesinde doku iskelesi ve antibakteriyel etkili yara örtü malzeme eldesinin yanı sıra biyosensör, eğilme veya gerilme sensörü olarak kullanılabilecek yarı iletken nano malzeme üretilmiştir. Günlük hayatımızda yanık kazaları sonrası yara pansumanlarında, cerrahi işlemler sonrası doku iskelesi olarak kullanımda ve benzeri tıbbi alanlarda kullanılabilecek *E.coli, S.aureus* ve *P.aeruginosa*'ya karşı 100% antibakteriyel etkili, fibroblast hücre büyümesini destekleyen ve artan frekansla yarı iletken bikomponent nanolifler başarıyla üretilmiştir.

Ayrıca bu çalışma sonrasında mekanik özellikleri yüksek, antibakteriyel etkisi orantılı ve toksik etkisi azalan %2, %5 ve %10 Ag NP'lerin miktarlarının PU polimerine katılmış şekilde bikomponent nanolif üretimi de amaçlanmıştır. Bikomponent nanoliflerin tüm karakterizasyon testleri, antibakteriyel testleri, sitotoksisite testi ve AC iletkenlik testi gerçekleştirilmiştir. Ag NP'ler nanolifin çekirdeğinde kullanıldığında *E.coli, S.aureus* ve *P.aeruginosa* bakterilerine karşı daha erken antibakteriyel etki sağlarken, kabukta kullanıldığında daha geç antibakteriyel etki sağlayarak fibroblast hücre büyümesini destekleyen bir nano yapılı doku iskelesi elde edilmiş olması göze çarpmaktadır. Bu kısımdaki çalışmada, saf PLA iç çekirdeği oluşturduğunda biyolojik olarak parçalanabilir özelliğin, PU-Ag NP'nin dış kabuğu oluşturduğunda ise 100% antibakteriyel etkili hücre büyümesine katkı sağlayan yara örtüsü elde edilmesinin yanı sıra artan frekansa bağlı olarak AC iletkenliğin artması sonucu yarı iletken malzeme olarak geliştirilmiş elektriksel özellikli nano malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir. Literatürde PLA ve PU polimerlerinin özgün özelliklerini koruyarak tek bir yapı olarak birlikte kullanıldığı bir çalışma bulunmamaktadır. Bu sayede gerinim sensörü, eğilme sensörü ve biyosensör olarak ve 100% antibakteriyel etkili yara örtüsü olarak kullanılabilecek umut verici yeni bir nanomalzeme üretilmiştir.

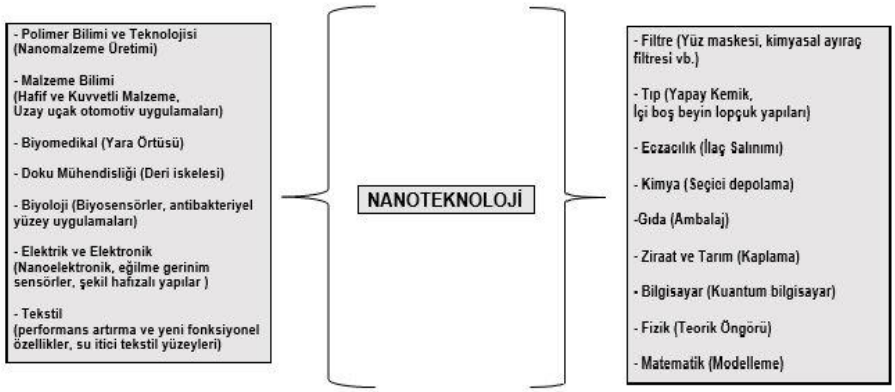
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Nanoteknoloji

Nanoteknoloji, maddenin atom ve molekül yapılarının mühendislik alanı içerisinde bilinmeyen yeni özelliklerinin keşfedilmesi; nano boyutlarında biyolojik, kimyasal ve fiziksel oluşumların açıklanması, kontrol edilmesi ve üretimlerinin yapılması amacıyla üstün ve birçok işlevli sistemlerin, malzemelerin ve cihazların geliştirilmesi olarak tanımlanabilir (Güneşoğlu, 2009).

Yunanca anlamı cüce olan "Nanos" sözcüğü; nanoteknolojideki nano sözcüğünü karşılamaktadır. Nanoteknoloji terimi ilk kez, 1974'te Norio Taniguchi tarafından Tokyo Üniversitesi'nde kullanmaya başlanmıştır (Kiper, 2018). Nanoteknolojinin babası olarak kabul edilen bilim adamı, Richard Feynman, 1959 yılında Kaliforniya Teknoloji Enstitüsü'nde verdiği "There's plenty of room at the bottom" (Aşağıda daha çok yer var) başlıklı ünlü konuşması sırasında; atomun doğrudan yönlendirilmesiyle sentezinin tarifini yaparak, bulunduğu zamanın ötesinde minyatürleşme yolunda ilginç açıklamalarda bulunmuştur.

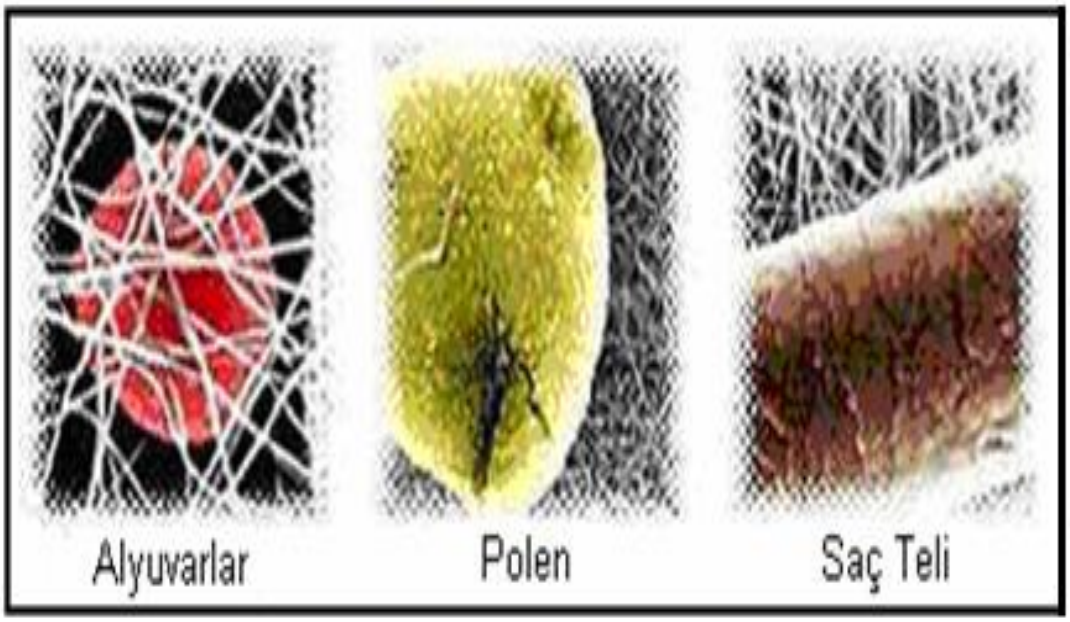
Geçmişten günümüze nano boyutlu ürünler çok fonksiyonlu özellikleri sayesinde oldukça geniş kullanım alanı bulmaktadır. Özellikle polimer bilimi ve teknolojisi, biyomedikal, tekstil, kimya, tıp, doku mühendisliği, savunma, gıda, bilişim-iletişim, farmakoloji, filtre, uzay, makine, elektronik ve inşaat sanayileri gibi uygulamalarda kullanılarak devrim niteliğinde yeni malzemeler üretilmektedir. Şekil 2.1'de nanoteknolojinin kullanım alanları gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Nanoteknolojinin kullanım alanları

2.2. Nanolif

Atomik ölçüleri ifade etmek için sıklıkla 10 Angstrom (Å) kullanılır ve bu boyut 1 nanometreye eşittir. 1 nanometre ise, 1 metrenin milyarda biri (1 nm=10^{-9} m) olarak boyutlandırılır (Celep, 2007). Diğer bir ifadeyle; 0,1-1 nanometre çaplı lifler "angstrom" seviyesindedir ve angstrom boyutunda çapa sahip lifler, molekül zincirinde efektiftir. 1-10 nanometre çaplı lifler "nano" seviyesinde, 100-1000 nanometre çaplı lifler "mikron altı" seviyesinde ve 1000-10000 nanometre çaplı lifler de "mikron" seviyesinde olarak açıklanmaktadır. Bu ifadelerin yanında; farklı endüstri kolları da bir lifi nano diye tanımlarken; bazıları çapı bir mikronun altındaki liflere nano lif derken, bazıları da nano lif için çapı '0,3 mikron veya daha az olan lifler' tanımını uygun görmüşlerdir (Rao ve Cheetham, 2001). Nanoboyut, insan saçının bir telinin inceliğinden 100.000 kat daha küçüktür. Şekil 2.2'de alyuvar hücresi, polen ve saç teli ile nanoliflerin boyutsal kıyaslanması gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Nanoliflerin farklı hücre ve liflerle karşılaştırılmaları (Celep, 2007)

Nanoliflerin nano ölçeğinde elde edilmesi sayesinde sahip olduğu özellikler makroskobik boyuttan oldukça farklı olup, nano-boyutlara inildikçe; malzemenin ısıl kararlılık, yüzey/hacim ilişkisi, mekanik dayanımı ve gözeneklilik oranı artışı gibi üstün özellikler oluşmaktadır. Farklı boyutlardaki malzemelerin karşılaştırılması Tablo 2.1. de verilmiştir.

Tablo 2.1. Farklı boyutlardaki malzemelerin kıyaslaması (Kozanoğlu, 2006)

Malzeme	Boyut (çap) nm (nanometre) 10^{-9} m	
Atom	0,3	
Polimer nanolifi	50-500	
Meltblown lifi	2 000-5 000	
Kan hücresi	5 000	
1,5 denye lif	12 500	
İnsan saçı	20 000-30 000	

2.3. Nanolif Üretim Yöntemleri

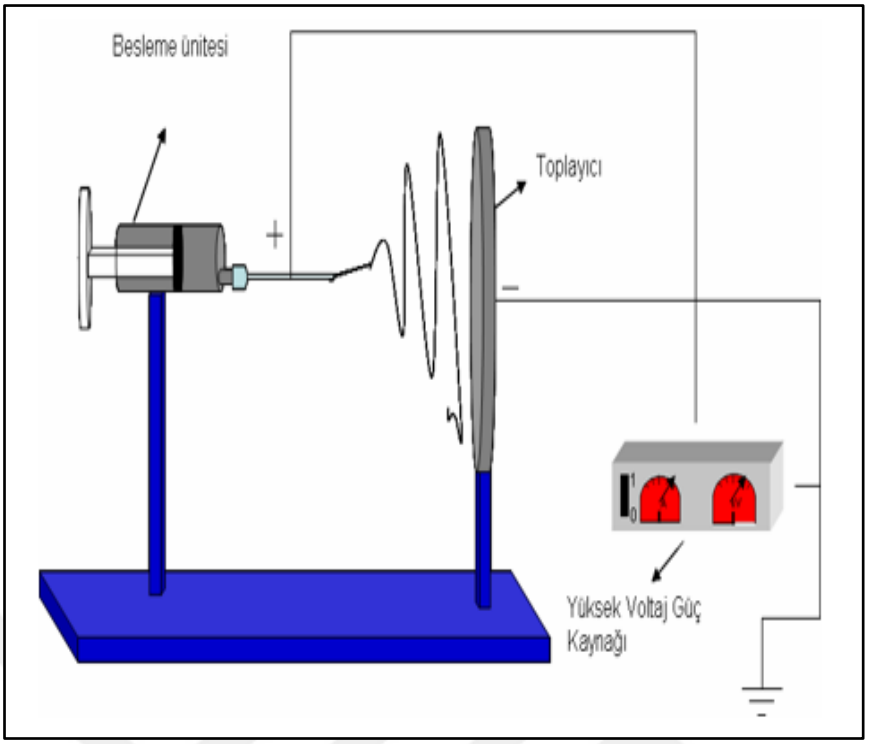
Geçmişten günümüze, farklı üretim metotlarıyla polimer esaslı nano/mikro liflerin üretimi yapılmaktadır. Çoğunlukla kullanılan üretim metotları: elektroçekim yöntemi, bicomponent (çift bileşenli) lif üretimi, kendiliğinden tutunma, çekme, kalıp sentez, faz ayrımı, eriyik üfleme, eğirmeli bağlama ve kuvvetle döndürmedir. Sıralanan nanolif

2.4. Elektroçekim Yöntemiyle Nanolif Üretimi

Polimer kimyası, akışkanlar dinamiği, temel fizik, elektrik fiziği konularıyla iç içe olan elektroçekim yöntemi; tekstil, kimya, malzeme, makine ve elektrik mühendisliği disiplinlerini bir arada tutan multidisipliner bir polimerik nanolif üretim metodudur. Elektroçekim yöntemi aşağıdaki üç temel kısımdan oluşmaktadır:

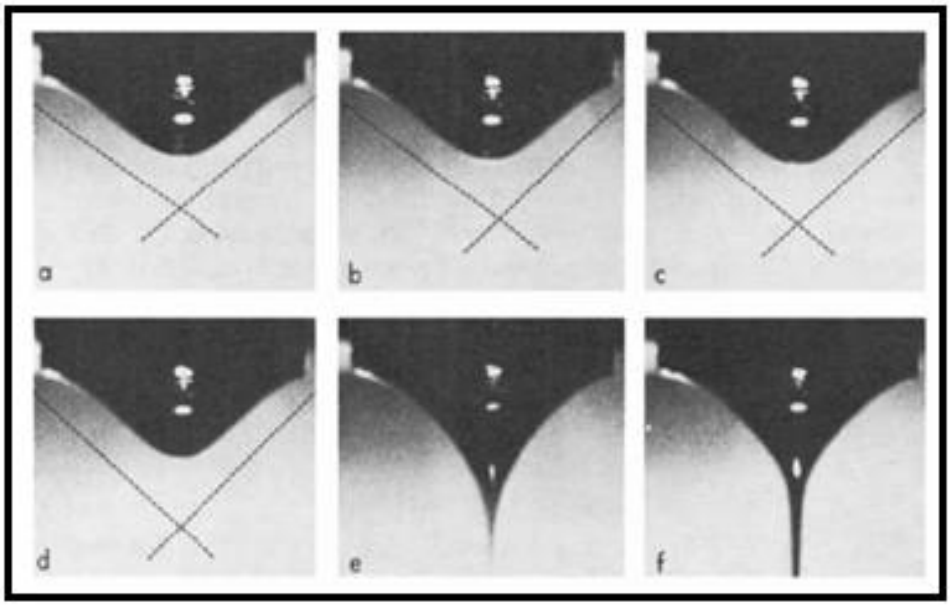
1. Yüksek voltaj güç kaynağı,
2. Besleme ünitesi (şırınga, metal iğne vb.),
3. Toplayıcı (iletken plaka, döner silindir vb.).

Elektroçekim cihazına ait şematik görüntü Şekil 2.3'te gösterilmektedir.



Şekil 2.3. Klasik elektroçekim cihazı

Elektroçekim yönteminde kullanılacak polimer, uygun bir çözücüde çözülerek veya ısı ile eritilerek, şırınga veya cam bir pipet içerisine alınır. Daha sonra, şırınga veya cam pipet besleme ünitesi üzerine yerleştirilir. Şırınga veya cam pipetin uç kısmında küçük boşluk/delik olan iğne veya metal düze başlığı bulunur. İğne veya düze ucu çıkışı arasında bağlantı sağlayan polimer taşıyıcı ince şeffaf borular bulunur. Polimer çözeltisi veya eriyiği çıkışı ile besleme ünitesi karşısındaki toplayıcı plaka arasına 50 kV'a kadar voltaj uygulanır. Polimer çözeltisinin/eriğinin yüzey gerilimini yenecek kadar voltaj uygulanır. Yüzey geriliminin uyguladığı güç sebebiyle, iğnenin uç kısmında asılı duran polimer çözelti/eriyik damlası belirli bir gerilim kuvvetine kadar, küresel olarak tutunmaya devam eder. Uygulanan potansiyel fark bir eşik değerine ulaştığı sırada elektrostatik kuvvetler yüzey gerilimi kuvvetlerine eşitlenir. Bu noktada polimer damlacığı biçim değiştirerek koni şeklini alır. Oluşan şekil *Taylor konisi* olarak adlandırılır. Şekil 2.4'de polimer damlacığının uygulanan gerilimin etkisiyle yarı küresel damlacıktan (a), Taylor konisi şekline doğru gidişi (b,c), Taylor koni biçimi (d) ve Taylor konisi şeklinden sonra, oluşan ince bir jet haliyle fışkırdığı (e,f) gösterilmiştir. Taylor'ın elektroçekim işlemi sırasında polimer çözeltisinin oluşturduğu koni şekli üzerine yaptığı çalışmada elde ettiği kritik gerilim noktasındaki yarı koni açısının değeri 49.3º'dir (Yarin ve diğ., 2001).

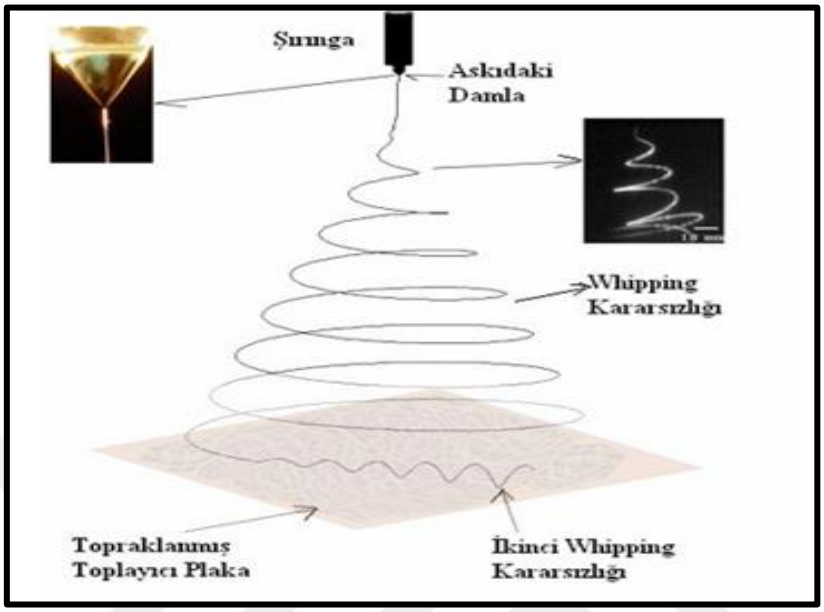


Şekil 2.4. Artan gerilimin etkisiyle düze/iğne ucundaki damlacığın Taylor konisi ve jet biçimini alışı (a) 110º (b) 107º (c) 104º (d) 100º (Larrondo ve Manley 1981a, 1981b, 1981c)

Oluşan jet toplayıcı plaka ile düze/iğne ucu arasında yol alırken karmaşık bir şekilde ilerler. Yüklenen jet Taylor konisi şeklinden ayrıldıktan sonra belirli bir uzaklığa kadar kararlı halde ilerler. Sonrasında jet üzerinde kararsızlık şekli/şekilleri oluşur. Kullanılan polimer çözeltisinin/eriyiğinin sahip olduğu özelliklere ve elektroçekim işleminin değişkenlerine bağlı şekilde değişiklik gösteren: *Klasik Rayleigh Kararsızlığı, Eksenel Simetrik Elektrik Alan Akımlanması ve Whipping Kararsızlığı* olmak üzere üç farklı kararsızlık durumu belirir. Shin (Shin ve diğ., 2001) ve çalışma arkadaşları, bu kararsızlık hallerini matematiksel şekilde açıklayarak modellenmişlerdir.

Polimer jeti, oluşan bu kararsızlık durumlarından üçünü ya da sadece birini de gösterebilmektedir. Elektroçekim prosesinde en sık fark edilen kararsızlık durumu whipping kararsızlığıdır. Whipping kararsızlığının sebebi, polimer jeti üzerindeki yüklerin zıt yönde birbirini itmesiyle oluşan ve yüklerin bir arada bulunamamalarından kaynaklanan polimer jetinde düze/iğne ucu çıkışından toplayıcıya doğru radyal hareketlerle tork oluşturmasıdır. Polimer jeti toplayıcı levhaya yakınlaştığında da ana polimer jetinden küçük jetler ayrılmaya başlar. Küçük polimer jetlerinin meydana gelmesinin sebebide radyal yüklerin karşılıklı birbirini iterek ana jet polimerinden ayrılarak yol izlemesi ile açıklanmaktadır (Shin ve diğ., 2001). Polimer jeti yeterli şekilde

incelerek visko-elastik kuvvetler yeterli şekilde bastırıldığında yeniden whipping kararsızlık halleri meydana gelir. Bu kararsızlık durumu da Şekil 2.5'te gösterilen ikinci whipping kararsızlığı olarak adlandırılır.

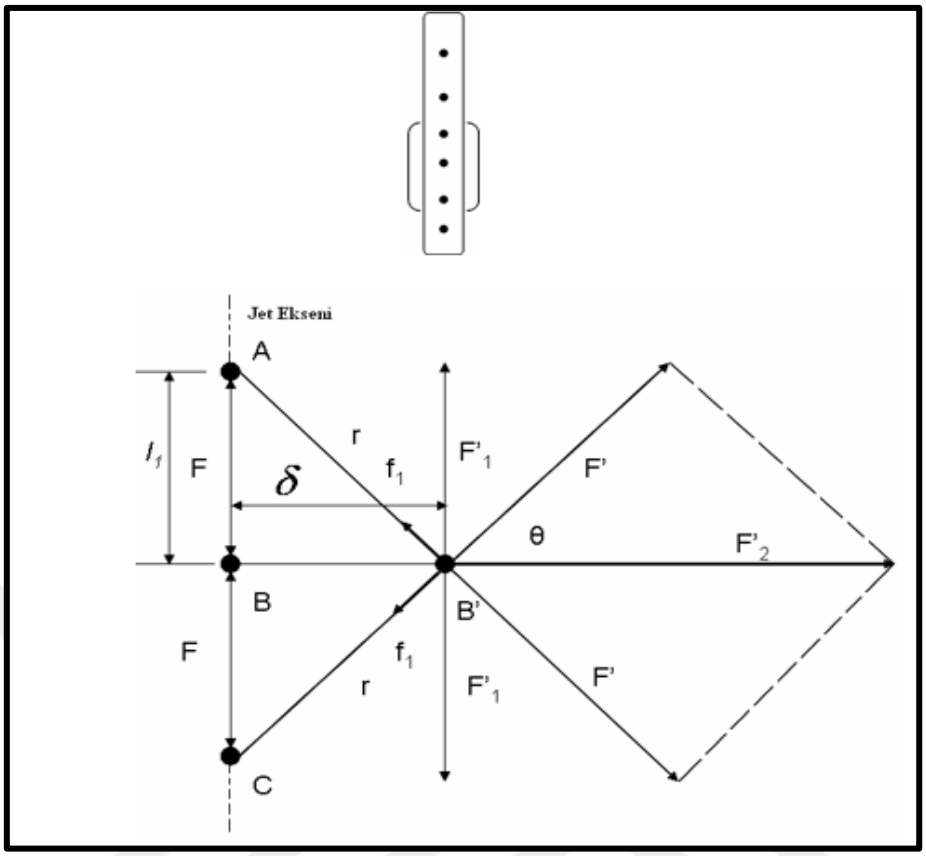


Şekil 2.5. Elektroçekimde Whipping Kararsızlığı ve Taylor Konisi (Reneker ve diğ., 2000)

Elektrik alanı içerisinde yüklenmiş polimer jeti modellenmesinin detayları izleyen paragraflarda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

Elektroçekim prosesinin temelini oluşturan iki kuvvet dengesi bulunmaktadır. Bunlardan ilk kuvvet sistemi, işlemin devamı için gerekli olandır; ikinci kuvvet sistemi de sürecin önünde engel oluşturandır. İlki, polimer damlacığının kararlılığını bozup damlacığı deformasyona uğratıp, damlacığın ince bir polimer jeti oluşmasına yardımcı olan kuvvet sistemidir. İkincisi ise, polimer çözeltisinin/eriyiğinin uzayıp akmasını engelleyerek damlacığın sabit hal alması için yönlendiren kuvvet sistemidir.

Şekil 2.6'da polimer çözeltisinin elektrik alan içinde modellemesi görünmektedir. Polimer çözeltisinin/eriyiğinin lineer bir kısmı A ve B noktalarının sıralaması ile gösterilmektedir. Her bir parçacığın (nokta) bir "e" elektrik yükü, bir "m" kütlesi bulunmaktadır. Bu parçacık iki paralel levha arasında "Vo" değerinde bir potansiyel fark oluşturacak şekilde bulunmaktadır. "B" parçacığını elektrik alan etkisi altında beş farklı kuvvet etkilemektedir.



Şekil 2.6. Polimer jetinin modellenmesi (Shin ve diğ., 2001)

1. Dış elektrik alan içindeki elektrik kuvveti: Bu kuvvet levhadan gelen yüklerden etkilenen her bir noktaya etki eden kuvvettir. Polimer jeti toplayıcı levha yönüne doğru F=e*E=(e*Vo/h) kuvveti ile yönlendirilir. Burada; *h* damla ile toplayıcı arasındaki mesafedir. Elektroçekim prosesinin devamını sağlayan kuvvettir.

2. A parçacığından gelen Coulomb itme kuvveti (Fc): Bu kuvvet, A noktasından B ye etki eden Coulomb itme kuvveti olarak $Fc=e^2/l^2$ denklemiyle ifade edilir. Burada; *l* iki noktacık arasındaki uzaklıktır. Bu kuvvet, parçacıkların birbirini itip jetin uzayarak, elektroçekim işleminin devamlılığını sağlayan diğer bir ana kuvvettir.

3. Yüzey gerilimi kuvveti (Fcap): Bu kuvvet, polimer damlacığını ve polimer jetini sabit tutmak isteyen kuvvet olup polimer jetinin uzamasını engellemektedir. Yüzey geriliminden gelen toplam kuvvet Fcap=πaα olarak ifade edilir. α burada yüzey gerilimidir.

4. Viskoelastik kuvvet (Fve): Bu kuvvet polimer jetinin uzayarak akmasına engel oluşturur. Gerilme kuvveti (σ), B parçacığını A parçacığına doğru itmektedir. Bu durum Denklem 2.1 ile açıklanmaktadır.

$$\frac{d\delta}{dt} = G\frac{dl}{ldt} - \frac{G}{\mu}\sigma \qquad (2.1)$$

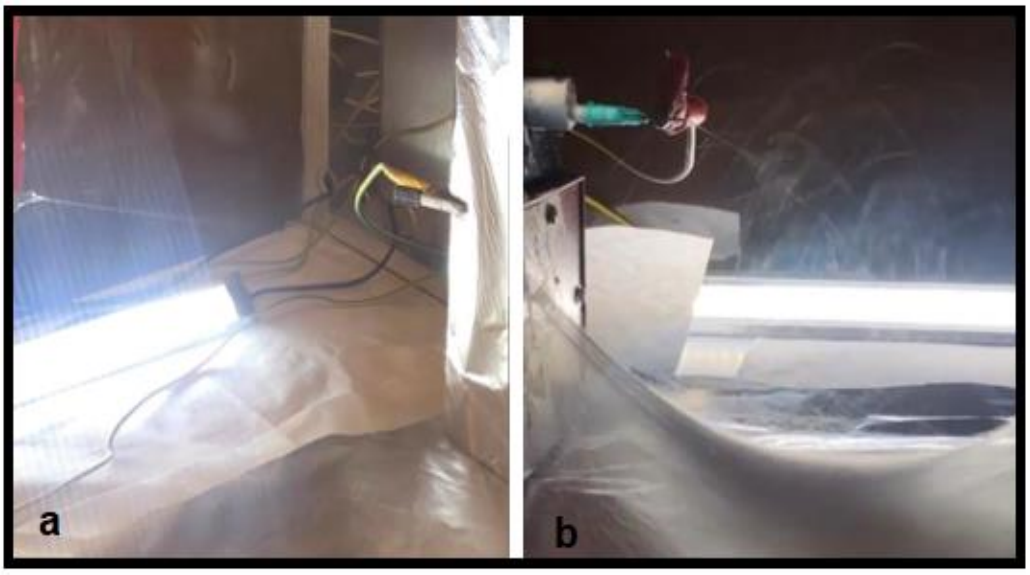
Burada; t zaman, G elastiklik modülü, μ de polimerin viskozitesi olan tanımlanır. B parçacığını etkileyen net kuvvet F*ve* = σ π a² olarak verilir. Burada, a polimer jetin yarıçapıdır.

5. Yerçekimi kuvveti (Fg): birim uzunluktaki yerçekimi kuvveti Fg=ρgπa² denklemiyle açıklanır. ρ sıvının yoğunluğu, g yerçekimi ivmesi olarak ifade edilir. Sonuç olarak; B parçacığını etkileyen toplam kuvvet Denklem 2.2'de gösterilmiştir.

$$Ft=Fo+Fc+Fve+Fcap+Fg= -m\,(dl/dt^2) \qquad (2.2)$$

Önceki yıllarda whipping olayı, çoğu araştırmacı tarafından gözlemlenemediğinden jetlerin parçalanarak toplayıcıya doğru ilerleyip böylelikle nanoliflerin oluştuğu ifade edilmiştir (Kozanoğlu 2006).

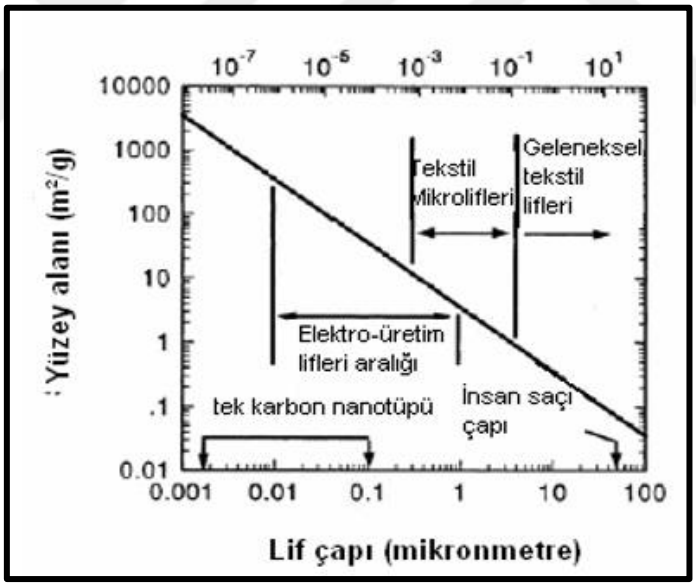
Doktora tez çalışmaları sırasında whipping olayı gözlemlenerek, fotoğraflanmıştır. Şekil 2.7'de fotoğraflanan jet oluşumu ve whipping olayı görülmektedir.



Şekil 2.7. Elektroçekim prosesi esnasında görüntülenen a) jet oluşumu ve b) whipping olayı

Düzeden/iğneden fışkıran polimer jetinin birinci ve ikinci whipping karasızlık hallerinden sonra nanolifler toplayıcı levha üzerinde rastgele olarak dokusuz yüzey şeklinde birikirler. Toplayıcı plakada toplanan yüzey üzerinde 3 nanometreden 1 mikron üzerindeki çap değerlerine kadar değişebilen lifler oluşabilmektedir. Reneker tarafından başarıyla elde edilen 3 nm çaplı nanoliflerin kesiti içerisinde sadece 40 molekül olduğu saptanmıştır. Belirtilen sayının yarısı nanolifin dış kabuğunu oluşturmaktadır (Ko ve Wan, 2017). Elektroçekim işlemiyle üretilmiş nanolifler elektrostatik yük taşıyor olabilirler ya da kendileri yük üretimi yapabilirler (Şenol ve diğ., 2005).

Nanolifleri çaplarının azalmasıyla, özgül yüzey alanının ters orantılı olarak arttığı görülmüştür. Böylece, 1 gram polimerden 600 m² yüzey alanı elde etmek mümkün olmuştur. Geleneksel üretim yöntemleriyle üretilen malzemelerde ise yaklaşık 1 m²/g yüzey alanı elde edilmektedir. Şekil 2.8'de nanolifler ve geleneksel üretim yöntemleriyle elde edilen malzemelerin çap-yüzey alan ilişkileri gösterilmiştir (Ko ve Wan, 2017).



Şekil 2.8. Nanolif çapı ile yüzey alan ilişkisi

2.5. Elektroçekim Değişkenleri

Elektroçekim işlemini esnasında nanoliflerin çapına, düzgünlük, homojenlik, boncuklu/boncuksuz, yapışık/tel tel gibi doğrudan lifin yüzey morfolojisine etki eden üç önemli değişken bulunmaktadır. Elektroçekim işlemleri için önemli olan değişkenler Tablo 2.2.'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Elektroçekim yönteminde temel değişkenler

1. Polimer Çözeltisi Değişkenleri	2. Proses Değişkenleri	3. Çevre Değişkenleri
- Konsantrasyon	- Uygulanan Voltaj	- Ortam Sıcaklığı
- Viskozite	- Besleme Hızı	- Ortam Nemi
- Molekül Ağırlığı	- Toplayıcı ile İğne/Düze Ucu Arası Mesafe	- Ortam Basıncı
- Yüzey Gerilimi	- İğne Çapı	- Atmosfer Cinsi
- Polimer Çözeltisinin İletkenliği	- Polimer Çözeltisinin Sıcaklığı	
- Çözücünün Dielektrik Sabiti		
- Polimer Çözeltisinin pH değeri		

2.5.1. Polimer Çözeltisi Değişkenleri

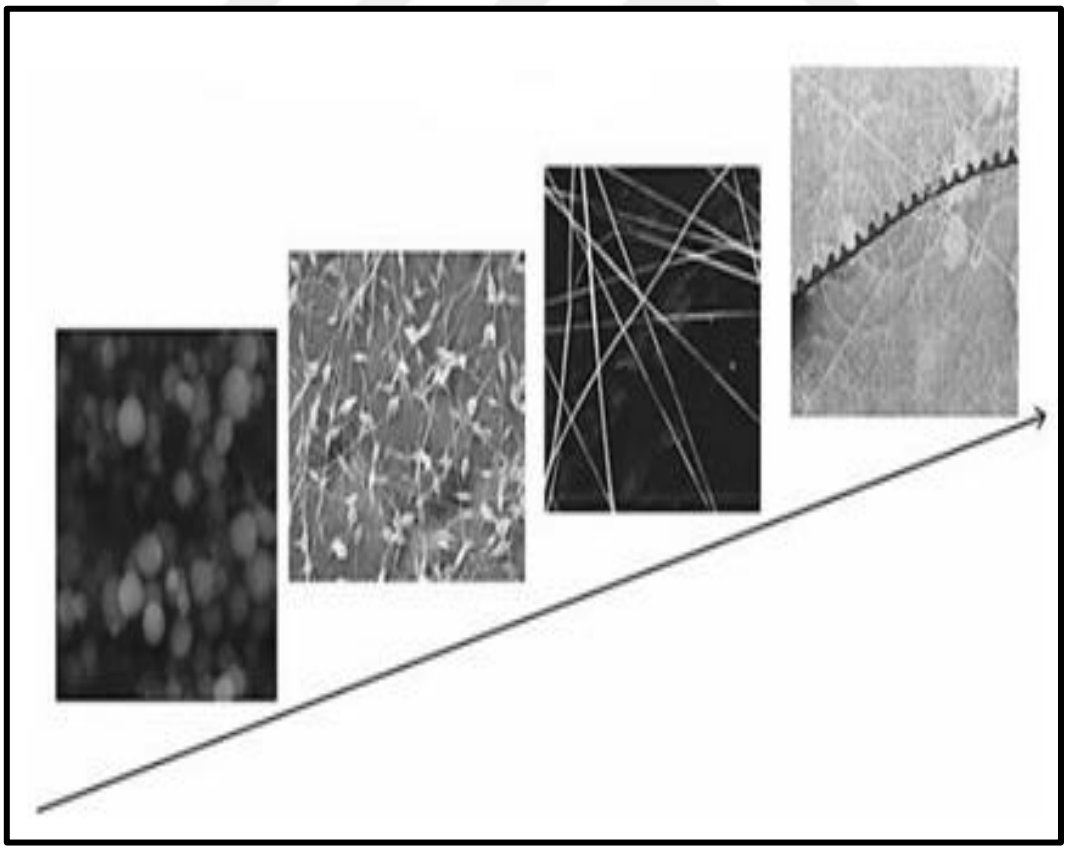
Elektroçekim sürecinde kullanılan polimer çözeltisinin özellikleri lif yüzey morfolojisini önemli ölçüde etkilemektedir. Çözelti değişkenleri konsantrasyon, yüzey gerilimi, viskozite, polimerin molekül ağırlığı, çözelti iletkenliği ve çözeltinin dielektrik sabiti olarak belirtilebilir.

Elektroçekim işleminde kullanılan polimer, seçilen çözücüde tamamen çözünür özellikte olmalıdır. Aynı zamanda çözücünün kaynama noktası orta derecede olmalıdır. Bir çözücünün uçuculuğu kaynama noktası ile açıklanabilir. Uçucu özelliği orta derecede olan çözücüler, yüksek buharlaşma hızına sahip olması dolayısıyla iğneden/düzeden toplayıcı levhaya doğru olan uçma hareketleri esnasında çözücünün nanoliflerden kolayca buharlaşmasına olanak tanır. Uygulamada çözücülerin uçucu özelliği yüksek olanlar çoğunlukla tercih edilmez; çünkü düşük kaynama noktaları ve yüksek buharlaşma değerlerine sahip olmaları gerekçesiyle, iğnenin/düzenin ucunda polimer jetinin kurumasına neden olurlar ve iğnenin/düzenin ucunu tıkayarak polimer çıkışını engelleyerek elektroçekim işlemini durdururlar. Bir diğer şekilde, daha az uçucu çözücülerde yüksek kaynama noktaları sebebiyle nanoliflerin uçuş hareketi esnasında kurumasına engel olduğundan ve çözücü içeren nanoliflerin toplayıcı levha üzerinde toplanması, boncuklu nanoliflerin elde edilmesini sağlayacağı için tercih edilmez.

2.5.1.1. Konsantrasyon

Polimer çözelti konsantrasyonu elektroçekim süreci esnasında özellikle liflerin çap değeri ve lif düzgünlüğü için belirleyici olan kritik bir değişkendir. Konsantrasyon değiştikçe farklı lif yapıları oluşmaktadır. Düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona doğru değişen lif morfolojisi Şekil 2.9'da görülmektedir.

Çözelti konsantrasyonu çok düşük ise, mikro/nano partikül, krater gibi yapılar oluşacaktır. Çünkü düşük viskozite sebebiyle yüksek yüzey gerilimi olacak ve elektroçekim olayı elektropüskürtme olarak işlem gerçekleşecektir (Deitzel ve diğ., 2001). Konsantrasyon artıkça, ancak hala düşük halde oldukça boncuklu ve yapısı karmaşık lifler oluşturulacaktır. En uygun konsantrasyon sağlandığında pürüzsüz ve homojen nanolifler üretilir (Fong ve diğ., 1999; Samatya Yılmaz ve Aytaç, 2021a). Son olarak, polimer konsantrasyonu en uygun seviyeden çok daha yüksek olursa, helezon ve birbirine yapışık şekilde lifler elde edilecektir (Samatya Yılmaz ve Aytaç, 2021b).



Şekil 2.9. Düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona doğru elde edilen liflerin SEM görüntüleri (Kozanoğlu, 2006).

2.5.1.2. Viskozite ve Molekül Ağırlığı

Elektroçekim işlemi için en uygun viskozite koşulu bulunmaktadır. Polimer viskozitesi, polimerin moleküler ağırlığı ve polimer konsantrasyonu birbirleriyle doğrudan ilişkilidir.

Polimerin molekül ağırlığı polimerin viskozitesini belirler. Molekül ağırlığı arttıkça polimerin viskozitesi doğrusal olarak artar. Düşük molekül ağırlıklı polimerler daha az viskoz olurlar. Konsantrasyon sabit tutulup, polimerin moleküler ağırlığı fazla azaltılırsa boncuklu bir lif yapısı elde edilirken, en uygun azaltma sağlanırsa daha küçük çaplı, ince ve pürüzsüz nanolifler elde edilir. Konsantrasyon sabit tutulup, optimum viskozitenin üzerine çıkılır ve yüksek viskoziteye sahip polimer çözeltisi ile çalışılırsa, kalın çaplı lifler elde edilirler (Koski ve diğ., 2004; Samatya Yılmaz ve Aytaç, 2021b).

Dikey veya yatay bir elektroçekim sisteminde, çok düşük polimer viskozitesine sahip olan sıvı yerçekimi etkisi ile iğne/düze ucundan damlatma yaparken; çok yüksek viskozite de iğne/düze ucunun tıkanarak üretim prosesinin engellemesine neden olur. En uygun polimer viskozitesi sağlandığında da, kesintisiz işlem ile pürüzsüz ve homojen lifler elde edilir.

2.5.1.3. Yüzey Gerilimi

Polimer çözeltisi konsantrasyonu ve yüzey gerilimi arasında ters orantılı bir ilişki söz konusudur. Elektroçekim işleminde uygulanan voltaj bu bilgiye göre değişkenlik göstermektedir. Elektroçekim süreci ile nanolif üretilebilmesi için polimer çözeltisine yüzey gerilimini yenecek kadar elektrostatik kuvvet uygulanmalıdır. Polimer konsantrasyonu sabit tutularak polimer çözeltisinin yüzey gerilimini azaltarak, boncuklu lifler yerine pürüzsüz lifler elde edilebilir. Polimer çözeltisinin yüzey gerilimi uygulanan voltaj tarafından yenildiğinde lif oluşumu gerçekleşmeye başlayacaktır.

Serbest çözücü molekülleri yüksek olduğunda yüzey gerilimine bağlı olarak, çözücü moleküllerinin bir araya gelme ve küresel bir yapı oluşturma yönelimi artacaktır. Bu durumda, polimer jeti toplayıcı levhaya doğru hareket ederken yüzey gerilimi, polimer jeti boyunca boncuklu liflerin elde edilmesine sebep olabilir.

Yüksek polimer viskozitesi, çözücü ve polimer molekülleri arasında daha fazla etkileşim oluşmasına neden olur. Bu durumda yüklerin etkisi ile çözelti gerildiğinde çözücü molekülleri karmaşık polimer moleküllerine yayılma eğiliminde olacak ve bu durumda polimer çözeltisinin yüzey geriliminin etkisi altında çözücü moleküllerinin bir araya gelme yönelimi azalacaktır (Ramakrishna ve diğ., 2006). Polimer çözeltisinin yüzey geriliminin azalması için, polimer çözeltisine düşük yüzey gerilimine sahip çözücüler (etanol gibi) ilave edilebilir veya yüzey aktif madde (tuz gibi) eklenebilir. Böylelikle daha pürüzsüz ve homojen lifler üretilebilir. Ayrıca uygulanan voltaj sabit tutulursa ve yüzey gerilimi yüksek olursa boncuklu nanoliflerin üretildiği gözlemlenir.

2.5.1.4. Polimer Çözeltisinin İletkenliği, pH Değeri ve Çözücünün Dielektrik Sabiti

Polimer çözeltisinin elektrik iletkenliği, elektroçekim yönteminde eğrilebilirlik yeteneğini belirler. Elektrik iletkenliği polimer çözeltisinin elektrik akımı taşıyabilme kabiliyetidir. Polimer çözeltisinin elektroçekim metodu ile lif üretilebilmesi için mutlaka belirli bir iletkenlik değerine sahip olması gerekmektedir.

Polimer çözeltisinin elektriksel iletkenliği polimer türü, çözücü sınıflandırması ve tuz ile belirlenmektedir. Polimer çözeltisinin iletkenliğinin kontrolü, yapıya uygun bir tuz eklenerek sağlanabilir. Tuzun eklenmesi elektroçekim sürecini iki farklı açıdan etkiler. İlki, polimer çözeltisindeki iyon sayısını arttırarak sıvının yüzey yük yoğunluğunun ve uygulanan elektrik alanın ürettiği elektrostatik kuvvetin artışına sebep olur. Artan yüklerde daha fazla gerilim uygulanmasına neden olur ve polimer jetini uzatır. Polimer jetinin uzaması, düzgün ve daha ince çaptaki liflerin elde edilmesini sağlar. İkincisi, polimer çözeltisinin iletkenliğini arttırarak, çözeltinin yüzeyi boyunca teğetsel elektrik alanın azalmasına sebep olur. Ayrıca, bu teğetsel elektrik alan, polimer çözeltisi iletkenliğinin artmasıyla yoğun olarak azalır ve çözeltinin yüzeyindeki elektrostatik kuvvette azalarak; polimer jetinin oluşumunu olumsuz olarak etkilemektedir.

Doğal polimerler polielektrolittirler ve iyonlar polimer sıvı jetinin yük taşıma yeteneğini arttırarak, elektrik alan altında daha yüksek elektrostatik kuvvete maruz kalırlar ve sentetik olanların tersine güçsüz lif elde edilmesine sebep olurlar (Kiper, 2018).

Çözücünün dielektrik sabiti bir polimer çözeltisinin üzerinde yük depolayabilme yeteneğini belirleyen bir katsayıdır. Yüksek dielektrik özelliğe sahip çözücüler kullanılarak hazırlanan polimer çözeltileri kullanılarak elde edilen nanolifler az boncuklu ya da boncuksuz yapıya sahip olur ve üretilen nanoliflerin çap değerleri düşük olur ve daha ince lifler üretilir.

Polimer çözeltisinin pH değeri de, yapının elektriksel iletkenliğinin bir göstergesi olarak açıklanır. Polimer çözeltisinin pH değerinin değişmesiyle, yapının elektriksel iletkenlik değeri de değişime uğrar. Literatürde, pH değerlerinin artışıyla diğer bir deyişle, polimer çözeltisinin bazik yapıya sahip oluşuyla nanoliflerin daha pürüzsüz, homojen ve küçük çaplara sahip oldukları fakat asidik durumda boncuklu nanolif yapılarının elde edildiği vurgulanmaktadır (Üstün, 2011). Bu olayın asidik durumdayken polimer çözeltisi yapısındaki proton çokluğu ile ilgili olduğu belirtilmiştir (Kozanoğlu, 2006).

İletkenlik her ne kadar elektroçekim işlemi için faydalı olsa da optimum elektriksel iletkenlik sınırı aşıldıktan sonra, elektroçekim ile nanolif üretim işlemi zorlaşır ve hatta bu durum işlemi tamamen durduracak şekilde etkiler. İletkenlik arttıkça, klasik Taylor konisi-polimer jet modeli değişerek, multijet oluşumu izlenebilir. Bu sebeple, iletkenliğin çok yüksek olduğu polimer çözeltilerinde Taylor konisi ve polimer jeti oluşumu gözlenmez (Üstündağ ve Karaca, 2009) Nanolif üretimi gerçekleşmez.

2.5.2. Süreç Değişkenleri

Elektroçekim sürecinde diğer önemli bir faktör de süreç değişkenleridir. Bu değişkenler işlem sırasında uygulanan voltaj, besleme hızı, polimer sıvısının sıcaklığı, kullanılan iğne ucu ve toplayıcı arasındaki mesafe, kullanılan iğnenin çapı ve liflerin toplandığı levha türü olarak sınıflandırılabilir.

2.5.2.1. Uygulanan Voltaj

Elektroçekim prosesinde uygulanan voltaj genellikle 6kV-40kV değerleri arasında değişiklik göstermektedir. 6 kV'ın altındaki gerilim değerlerinde Taylor konisi oluşamaz ve eğrilme süreci gerçekleşemez. Uygulanan voltaj artırıldığında polimer çözeltisi üzerinde oldukça fazla yük toplanması olur ve bu durum hızlı bir polimer jeti

oluşmasına ve kararsız bir Taylor konisine sebep olur. Eğer polimerin viskozitesi düşükse ve yüksek gerilim uygulaması yapılırsa, ikinci bir jet veya multijet oluşumu gözlenir. Düşük gerilim uygulamasıyla elektrik alan ve polimer jet hızı azalacağından, polimer jetinin havada kalma süresi de artacaktır ve daha ince liflerin elde edilmesine faydalı olacaktır. Önceki çalışmalardan bazıları, daha yüksek uygulanan gerilimlerin, yüklü polimer jeti üzerindeki elektrostatik itici kuvvetin artmasını sağlayacağından daha küçük lif çaplarına sahip ince nanoliflerin üretildiğini belirtmektedir. Bazı araştırmalar ise, yüksek uygulanan gerilimin boncuk oluşumunu tetiklediğini göstermiştir. Böylece, uygulanan voltajın nanolif çap değerini etkilediği söylenebilir, fakat hangi oranda etkilendiğini belirleyebilmek için polimer çözeltisinin konsantrasyonu, iğne ve toplayıcı arasındaki mesafeler gibi diğer değişkenlerde göz önünde bulundurulmalıdır.

Elektroçekim süreçlerinde çoğunlukla doğru akım (DC) voltaj kaynakları kullanılmaktadır. Doğru akım kaynaklarında elektrik yüklenen polimer jetindeki eğirme düzensizliği daha azdır ve lif çapları daha kalın olarak üretilir. Polimer çözeltisinin elektrik ile yüklenmesi ve polimerin jet oluşumunun voltaj değişikliğinden önce gerçekleşmesi sebebiyle, elektroçekim sisteminde alternatif akım (AC) voltaj kaynaklarının kullanılması tercih edilmez (Süslü, 2009).

2.5.2.2. Besleme Hızı

Elektroçekim yöntemindeki temel nokta, polimer çözeltisindeki çözücünün toplayıcıya erişmeden önce buharlaşması esasıdır (Rieger ve diğ., 2016, Tran ve Balkuş 2012, Zhao ve diğ., 2018).

Polimer çözeltisinin kutuplaşması için belirli ve yeterli bir süre gerekli olacağından, genellikle polimer sıvısının şırınga/cam pipet içerisindeki akış oranının (besleme hızı) daha düşük olması önerilmektedir. Besleme hızı çok yüksek olduğunda, toplayıcıya erişmeden önceki kısa kuruma zamanı ve düşük uygulanan elektrostatik kuvvet sebebiyle küçük çaplı, ince ve düzgün nanolifler değil de, büyük çaplı, kalın, yapışık ve boncuklu nanoliflerin oluştuğu gözlemlenmiştir.

2.5.2.3. Toplayıcı ile İğne/Düze Ucu Arası Mesafe ve İğne çapı

Toplayıcı ile şırınga/düze ucu arasındaki uzaklığın lif çap değerlerini ve yüzey morfolojileri etkilediği önceki çalışmalarda ispatlanmıştır (Zhang ve diğ, 2012). Mesafe çok kısa olursa, polimer sıvısı toplayıcıya erişmeden lif olarak katılaşmasına yetecek kadar süreye sahip olamayacak; diğer bir yandan uzaklık çok fazla olursa, boncuklu lifler üretilecektir. Elektroçekim yöntemiyle oluşturulan nanoliflerin oldukça önemli bir fiziksel özelliği, çözücünün buharlaşarak uzaklaşması olduğu iyi bilinmekte ve bu sebeple en uygun mesafenin ayarlanması önerilmektedir.

İğne ucu modeli ve iğne ucu çapı da sistemi etkileyen değişkenlerdendir. Eski sistem besleme ünitesi düze başlıkları da küt uçludur. Şırınga da kullanılan iğne de klasik şırınga iğnesi olmamalı, küt iğne ucu kullanılmalıdır. Bunun sebebi, çözeltinin iğne ucundan eşit hacimde fışkırarak homojen liflerin oluşumunu sağlamaktır. Ayrıca küt uçlu iğne kullanımı, jet oluşumu sonrası whipping kararsızlığı hareketi ile düz levha toplayıcı modeli üzerinde düzenli bir şekilde liflerin dairesel şekil oluşturarak toplanmasını sağlamaktadır.

İğne ucu modelinin yanı sıra iğne ucu çapı da bir o kadar önemlidir. İğne ucu çapı dar olursa, ince çaplı lifler; iğne ucu çapı geniş olursa kalın çaplı lifler oluşacaktır. Polimer çözeltisinin daha küçük çaplı bir iğneden beslenmesi, üretilen liflerin çapını küçültecek ve boncuk oluşumunu azaltacaktır. (Haider ve diğ., 2015). Ancak, viskozitesi yüksek olan çözeltilerin akışkanlığı az olduğundan, dar iğne ucundan geçişi de zor olacaktır. Bu durumda, yüksek viskozite ile çalışılması uygun olan çözeltiler için geniş çaplı iğne ucu kullanımı uygundur. Akışkanlığı fazla olan çözeltiler de rahat bir şekilde dar çaplı iğne ucundan geçerek ince liflerin oluşumu sağlanabilecektir.

2.5.2.4. Polimer Çözeltisinin Sıcaklığı

Polimer çözeltisinin sıcaklığının artması ile polimer moleküllerinin de hareketliliği artar. Polimer çözeltisinin sıcaklığı yükseldiği zaman, elektroçekim süreci esnasında çözücünün buharlaşması artacak ve polimer çözeltisinin viskozitesinin de artmasına sebep olacaktır (Li ve Wang, 2013). Böylelikle polimer jeti kolayca uzayacak ve sürekli eş dağılımlı nanoliflerin üretimi gerçekleşecektir.

Elektroçekim işlemi için hazırlanan kimi polimer çözeltilerinin yapısı oda sıcaklığında sıvı ve akışkanlığı işlem için uygun iken; kimi polimer çözeltilerinin yapısı oda sıcaklığında katılaşıp yoğunlaşmaya yatkındır. Ayrıca polimer eriyiği içinde durum tıp ki polimer çözeltisi gibi olabilir. Yani kimi polimer çözeltileri en uygun akışkanlık için sıcaklık isteyebilir. Bu durumda, elektroçekim yöntemi açısından oda sıcaklığında viskozitesi uygun olabilecek şekilde çözelti hazırlanmalı ya da, çözeltinin sıcaklığını koruyacak ısıtma sisteminin şırınga/cam pipet etrafında, elektroçekim sisteminin kendi içinde bulunması gerekmektedir. Aksi taktirde, belirli sıcaklıkta çözüp ısıtıcıdan alınıp sisteme yerleştirilen polimer çözeltisi, işlemin başında sıcaklığını bir süre koruyarak sürecin düzgün bir şekilde gerçekleştirilmesini sağlayacak fakat çözelti soğudukça, ayarlanmış süreç değişkenleri çözelti viskozitesi için uygun olmamaya başlayacak, çözelti iğne ucunda donma, topaklanma, jelleşme gibi değişimler gösterecektir.

2.5.3. Çevre Değişkenleri

Elektroçekim işlemi gerçekleştirme ortam değişkenleri olan nem, sıcaklık, basınç ve atmosfer türü lif morfolojisi ve çapı gibi özellikleri yakından etkilemektedir.

2.5.3.1. Nem

Polimerin hidrofobik ve hidrofilik su itici/sevici özelliklerine bağlı olarak neme karşı davranışları farklı olabilir. Hidrofobik yapıya sahip polimerler yüksek nemde saçaklanmaya sebep olurken, hidrofilik yapıya sahip bir başka polimer yüksek nemden etkilenmemektedir. Önceki çalışmalar, ortamın nem oranının %50 değerinde tutulduğunda elektroçekim işlemi gerçekleştirilirse daha düzgün liflerin üretilebildiğini göstermiştir (Kiper, 2018).

Elektroçekim prosesi devam ederken ortamdaki nem polimer sıvısını etkileyerek lif çap değerini değiştirecektir. Ancak, her polimerin kimyasal ve moleküler yapısının farklı oluşu ve kullanılan çözücülerin buharlaşma hızlarının farklı olması sebebiyle bağıl nemin her polimer sıvısına etkisi farklı olacaktır.

2.5.3.2. Sıcaklık

Ortam sıcaklığı, çözücünün buharlaşma hızını ve çözelti viskozitesini etkilemektedir. Çözücünün buharlaşma hızı sıcaklık arttıkça artacaktır. Çözelti viskozitesi ise sıcaklık artışı ile düşecektir. Düşük viskozitelerde, Coulomb kuvvetleri jet üzerinde daha fazla gerilme oluşturarak daha pürüzsüz ve ince liflerin üretilmesi sağlanacaktır.

2.5.3.3. Basınç

Elektroçekim süreci çoğunlukla atmosfer basıncı altında gerçekleştirilmektedir. Atmosfer basıncının altında çalışılırsa iğne içerisindeki polimer sıvısı dışarı fışkırmak için istekli bir yönelim gösterecektir ve düzensiz polimer jeti hareketlerine neden olacaktır.

2.5.3.4. Atmosfer Cinsi

Elektroçekim sürecinin yapıldığı havanın bileşimi bu işlem üzerinde etkili olan bir diğer koşuldur. Elektrostatik kuvvet altında farklı gazlar, farklı davranışlar göstermektedir. Örnek verecek olursak; helyum gazı yüksek elektrostatik alan içerisinde bozunma davranışı sergilerken ve lif oluşumunu yerine getiremezken; yüksek bozunma hızına sahip Freon-12 gazı kullanıldığında aynı koşullarda hava atmosferinde elde edilen liflerin iki katı lif çap değerleri oluştuğu gözlenmiştir (Ramakrishna ve diğ., 2005).

Chun (Chun, 2005) tarafından yapılan bir çalışmada, eriyikten elektroçekim sürecini hem vakum altında hem de hava ortamında gerçekleştirilerek, elde edilen sonuçlar kıyaslanmıştır. Vakum altında gerçekleştirilen süreçte uygulanan voltaj sonucu meydana gelen elektrik alan kuvvetinin daha efektif olduğunu belirlenmiştir. Ancak toplayıcı üzerinde biriken nanoliflerin tamamen kurumadığı görülmüştür.

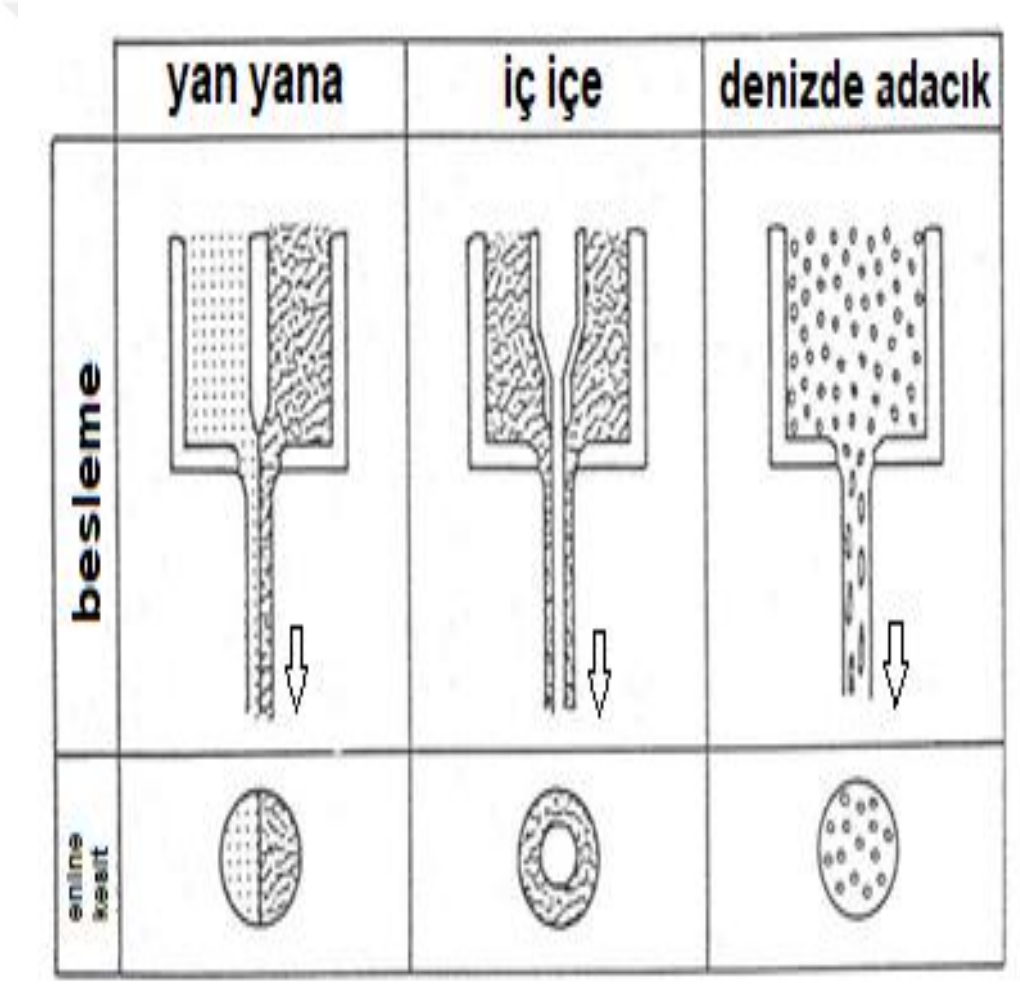
2.6. Elektroçekim Yöntemiyle Bikomponent Nanolif Üretimi

Önceki yıllarda elektroçekim prosesiyle üretilen liflerin kalitesinin ve işlevselliğinin iyileştirilebilmesi için geliştirilmiş üretim yöntemlerinden biri; elektroçekim yöntemiyle bikomponent (çift bileşenli) nanolif üretim yöntemidir.

İki farklı polimer çözeltisinin ayrı düzelerden çıkarak, tek bir lif yapısı içerisinde birlikte bulunarak elektroçekim yöntemiyle elde edildiği nanolifler “çift bileşenli (bikomponent)

nanolifler" olarak tanımlanmaktadır. Aynı zamanda ikiden fazla polimer kullanılarak da çoklu bileşenli nanolifler üretilebilir. Ayrıca, bir bileşen ısı ya da çözücü kullanılarak nanolif yapısından uzaklaştırılabilir. Böylelikle içi boş kesitli veya gözenekli nanolif yapıları elde edilebilir.

Çift bileşenli nanolifler kesit şekillerine göre; yan yana (side by side), iç içe (kabuk öz-shell core), denizde adacık (island in the sea), dış merkezli (exantric), dilimli pasta (segmented pie) nanolifler olarak isimlendirilmektedir. Bazı çift bileşenli nanoliflere ait düzeden/iğneden besleme durumu ve kesit şekillerine ait şematik görüntüler Şekil 2.10'da verilmiştir.

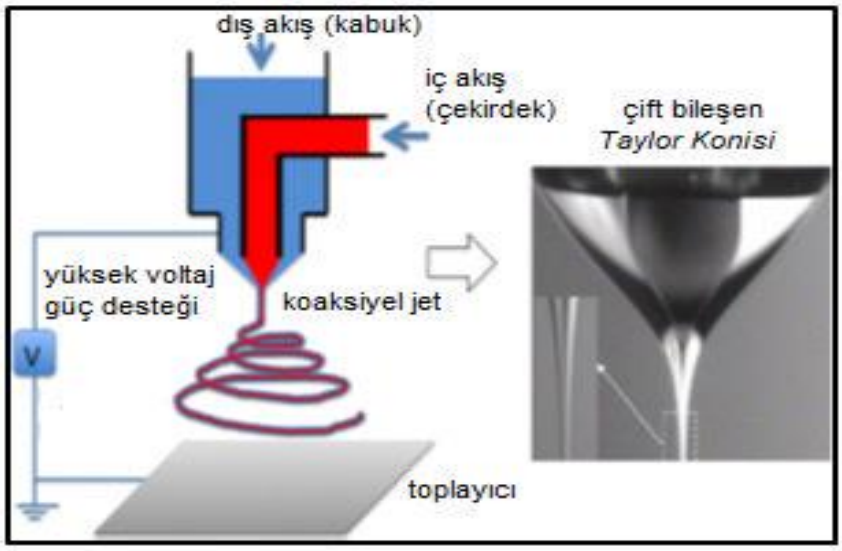


Şekil 2.10. Bazı çift bileşenli liflere ait besleme durumu ve enine kesit görüntüleri

Doktora tez çalışmasında iç içe (kabuk öz-shell core) çift bileşenli nanoliflerin üretimleri gerçekleştirildiğinden bu kısım ayrıntılı incelenecektir.

2.6.1. Çekirdek-Kabuk (İç İçe) Bikomponent (Çift Bileşenli) Nanolif Üretimi

Çekirdek-kabuk (iç içe) çift bileşenli nanolif üretim yönteminde, iki ayrı polimer çözeltisi birbirinden bağımsız şekilde eş eksenli olarak düze ucundan/şırınga iğnesinden beslenir ve tek bir lif yapısı içerisinde çekirdek-kabuk yerleşimine sahip çift bileşenli nanoliflerin üretilmesi sağlanır. Bu üretim tekniği için diaksiyel, koaksiyel gibi düze başlıkları veya özel şırıngalar kullanılır. Bu lif üretim yöntemi "ortak eksenli elektroçekim yöntemi" olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Çift bileşenli elektroçekim üretim prensibi

Dış kabuk lifinin iç çekirdek (öz) lifi çevresinde sarılı olduğu iki bileşenli nanolif yapıları pek çok uygulama için kullanım alanı oluşturmaktadır. İç içe çift bileşenli nanolif yapılarının sağladığı avantajlar aşağıda sıralanmıştır (Moghe ve Gupta, 2008):

- Düzensiz bileşeni izole ederek ana bileşenin reaktif bir çevrede parçalanma durumunu azaltması,
- Belirli zaman aralıklarında bir etkenin salınımının gerçekleştirilmesi,
- Malzemeyi takviyelendirerek mekanik dayanımı iyileştirmesi,
- Biyouyumluluk özelliği daha az olan malzemenin daha biyouyumlu malzemeyle bir araya gelmesiyle doku iskelesi oluşturması.

Ortak eksenli elektroçekim yönteminde kabuk ve çekirdek polimer çözeltileri uygun besleme hızı ve uygulanan voltaj ile, klasik elektroçekim yönteminde olduğu şekilde

elektrik alanın varlığıyla Taylor konisi oluşturarak polimer jetleri eş zamanlı uzamaya başlamaktadır. Ortak eksenli elektroçekim yönteminde önemli olan nokta, kabuk ve çekirdek polimer sıvılarının aynı anda farklı düzelerden/iğnelerden aynı anda fışkırmasının gerekliliğidir. Toplayıcı ve düze/iğne arası mesafe sabitken, çift besleme ünitesi kullanılarak besleme hızları farklı olabilir veya çift voltaj ünitesi kullanılarak uygulanan gerilim değerleri farklı olabilir. Bu farklılıklar, polimer çözeltilerinin konsantrasyon, viskozite, iletkenlik değerleri gibi sahip olduğu farklı özelliklere göre oluşmaktadır.

Bu yöntemin sağladığı önemli bir avantaj da klasik elektroçekim yöntemi ile üretilemeyen içi boş nanolifleri elde edebilmektir. İç içe geçmiş çift bileşenli nanolif yapısından çekirdek lifi eritilerek ya da çözücü kullanılarak uzaklaştırılır ve geriye çift bileşenli nanolifin kabuk kısmı kalır. Böylece içi boş nanolifler elde edilmiş olur.

2.7. Elektroçekim Yönteminin Uygulama Alanları

Elektroçekim metoduyla oluşturulan nanolifler; oldukça yüksek yüzey alanı/hacim (veya kütle) oranına ve olağanüstü gözenekler arası bağlantısı bulunan gözenekli yapılara sahiptir. Bu özelliklere ilave olarak polimerlerin karakteristik yüzey kimyasal özellikleri ve işlevsellikleri, nanolifleri istenen özelliklerle pek çok uygulama alanları içinde kullanılabilmektedirler (Fang ve diğ., 2008).

Bugüne kadar pek çok polimer, elektroçekim yöntemiyle nanolif olarak üretilebilmiştir. Elektroçekim yöntemi ile üretilmiş nanoliflerin kullanım alanları: yara örtücüler, biyomedikal uygulamaları, ilaç salınım, sensörler, filtrasyon, savunma sanayi (askeriye), enerji depolanması, tarım uygulamaları (bitki koruma), katalizörler ve enzim taşıyıcıları, inşaat sektörü (ses yalıtımı), afinite membranları ve metal iyonlarının kazanılması, takviye elemanı olarak membran güçlendirme ve diğer uygulama alanları olarak sıralanabilir.

Doktora tez çalışmasında, başlıca 3 ana kullanım alanına yönelik nanoliflerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu sebeple, sırasıyla yara örtüsü uygulamaları, biyomedikal uygulamaları ve sensör uygulamaları ayrıntılı açıklanacaktır.

2.7.1. Yara Örtüsü Uygulamaları

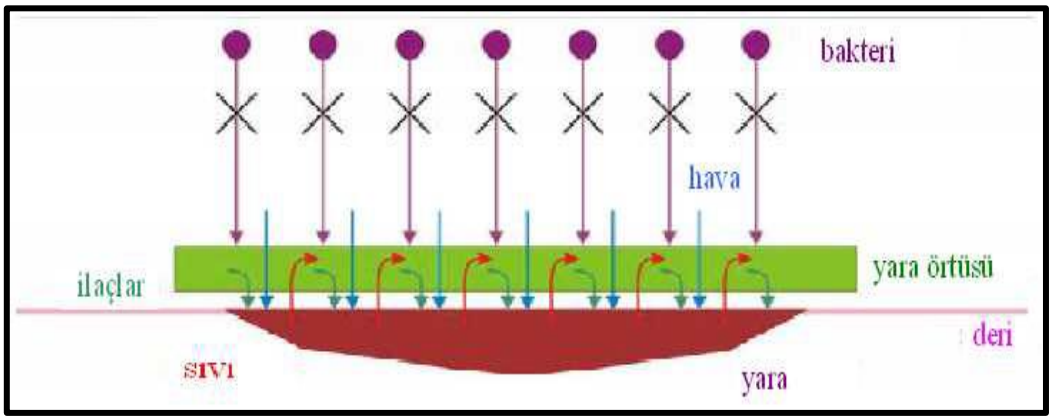
Deri dokusunun doğal yapısı gereği kendini yenilemesi yara iyileşmesi olarak tanımlanır. Vücut bir hasar aldığında, yarayı iyileştirmek için pek çok karmaşık biyokimyasal oluşumlar gerçekleşmektedir. Bu oluşumlar; yangı (canlı dokunun yaraya gösterdiği tepkidir ve kızarıklık oluşumuna sebep olur), canlı doku üremesi, olguların tekrardan şekillenmesi ve epitel doku hücrelerinin yeniden meydana gelmesi olarak sıralanabilir. Deri, derin kesik yaralarını doğası gereği kendi iyileştiremez. Derin yanık ve yaralanma durumlarında tekrardan doku iyileşmesi için yeteri kadar hücre (yara uç kısımları hariç) bulunmamaktadır. Bu durumda epitel doku hücrelerinin yenilenmesi için vakit gereklidir ve deride iz kalma olayı oluşur (Marler ve diğ., 1998).

Yara örtü malzemesinin amacı yarayı koruyarak, hasarlı bölgeden fazla olan vücut sıvısının dışarıya atılmasını sağlamak, dış dünyadaki mikroorganizmaların yara üzerine bulaşmamasını önlemek, yara görüntüsünü düzeltmek ve yara bölgesinin hızlıca onarılmasını desteklemektir. Yara örtüsü malzemesi bu amaçları yerine getirebilmesi için, fiziksel bir bariyer görevi görmeli fakat bir yandan da oksijen ile nem geçişini sağlamalıdır.

Elektroçekim ile üretilen nanolif yara örtüsü malzemeleri belirtilen işlevleri sağlamak üzere oldukça elverişli adaylardır. Nanolif doğası gereği sahip olduğu gözenekleri sayesinde yara üzerindeki yara salgısının atılmasını sağlar, yine doğası gereği oksijen ve nem geçişine uygun bir yapısı mevcuttur, üretilen nanoliflere ilaç, bitkisel etken madde, metal parçacıklar (gümüş, iyot v.b.) gibi katkıların eklenmesiyle mikroorganizma oluşumunu ve bulaşmasını engeller. Bu işlevleri gösteren yara örtüsü, Şekil 2.12'de görülmektedir.

Geçmişten günümüze Ag NP'ler ve gümüş iyonları antibakteriyel ajan olarak tıp alanında sıklıkla kullanılmaktadır. Özellikle deri yanıkları, açık yara, kesik yaralanmaları gibi durumlarda antimikrobiyal özellikleri dolayısıyla geniş kullanım alanı bulmuşlardır. Biyomedikal uygulamalarda tercih edilmesinin nedenlerinden biri de gümüş metalinin kararlı oluşu ve deri üzerinde yüzeyle tepkimeye girmemesi gösterilmektedir. Gümüş katkılı polimerik nanolifler içerisinde 20 nm çaplı Ag NP gözlemlenmiş ve geleneksel

yöntemle üretilen Ag NP katkılı yüzeylere göre daha az Ag NP kullanımı ile yüksek oranda antibakteriyel etki sağlandığı görülmüştür (Sun, 2005).



Şekil 2.12. Yara örtü malzemesinin işlevi (Çakmakçı, 2009)

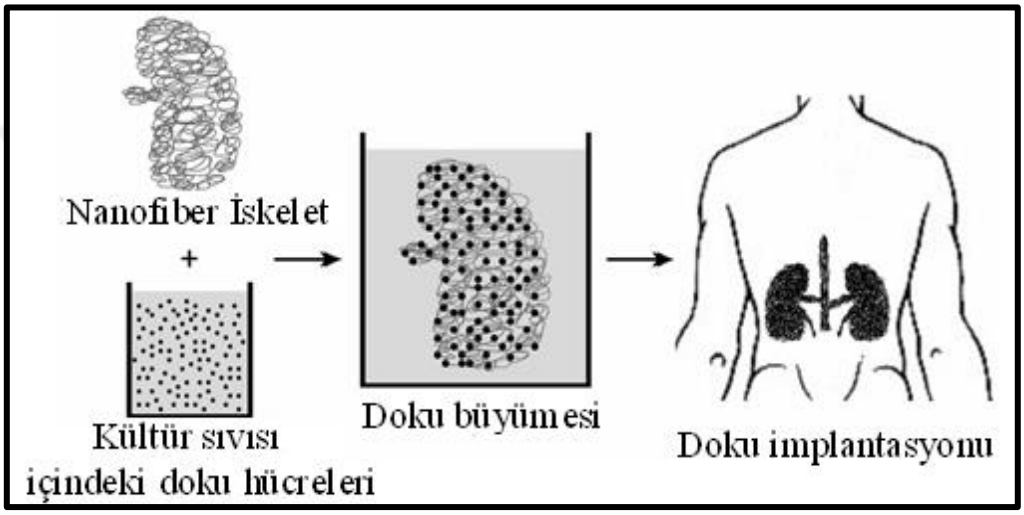
Elektroçekim yöntemiyle üretilen (Şekil 2.13); poliüretan malzeme ile üretilen yara örtüsü, etkin bir şekilde yara üzerindeki sıvıyı poliüretan malzeme altında tutmadan dışarıya atmış ve böylece malzeme altındaki yarada herhangi bir kuruma olayı görülmemiştir. Bir başka çalışmada elektroçekim yöntemiyle üretilen kolajen nanoliflerin kullanımı ile, saf pamuk malzemeye göre yaranın çok daha kısa sürede iyileştiği gözlemlenmiştir (Casper ve diğ., 2004).



Şekil 2.13. Elektroçekim yöntemiyle elde edilen yara örtüsü (Sun, 2005)

2.7.2. Biyomedikal Uygulamaları

En önemli disiplinler arası araştırma dallarından biri de doku mühendisliğidir. Doku mühendisliği, canlı hücre yapıları kullanıldığında, bu canlı hücrelerin hücre dışındaki ortamlarıyla veya genetik yapısı değişime uğratılarak vücut içinde implantasyonlar için biyolojik değişebilir parça yapıları geliştirerek ya da doku hücrelerinin daha aktif olarak büyümelerini kapsamaktadır. Doku mühendisliği alanının temel işlevleri Şekil 2.14.'te verilmiştir.



Şekil 2.14. Doku mühendisliği temel işlevleri (Sun ve diğ., 2003)

Hedef onarım sağlamak, yenilemek, hali hazırda olduğu şekilde devamlılığını sürdürmek veya herhangi bir organ ile dokunun özellikleri üzerinde iyileştirme sağlamaktır (Nerem ve Sambanis, 1995). Bu hedefi yerine getirebilen teknoloji kısımları; hücre teknolojisi, iskele yapım teknolojisi ve in-vivo (canlı içi) kullanımına yönelik teknolojiler olmak üzere üç alan altında toplanabilir. İskele yapım teknolojisi; hücre büyütülmesi için üç boyutlu doku iskelesi yapısının tasarımını, üretimini, karakterizasyon kısmını ve in vitro (laboratuvar koşullarında, yapay şartlarda) ile in vivo kültür canlılığının devamlılığını kapsamaktadır.

Doku iskelesinin işlevselliğinde etkinlik gösterebilmesi için, yeni doku yapısında uygun tasarım koşullarının yerine getirilmesi gereklidir. Polimerik tabanlı doku iskelesi için gerekli olan temel değişkenler bulunmaktadır (Ma, 2004). İlk olarak, doku iskele yapısı kabul gören gözenek çapı dağılım eğrisine sahip yüksek gözenekli olması gerekmektedir.

Sonrasında, geniş yüzey alanlı yapılar tercih edilmeli ve yeni doku hücresi gelişimi için uygun şekilde bozunabilen, biyobozunur polimer yapıları kullanılmalıdır. Ayrıca, doku hücresi oluşması esnasında doku iskelesi yapısının, gözeneklerin kapanışını engelleyecek şekilde bir mekanik dayanım içermesidir. Son olarak doku iskele yapısı toksik olmayan özellikte olmalıdır ve hücrenin yapışarak artmasını destekleyecek kadar yapısında biyouyumlu özellik barındırmalıdır.

Biyolojik şekilde insan doku ve organları nanolifli yapıda bulunurlar. Elektroçekim metodu ile doku büyümesi amacıyla kullanılan nanolifler; doğal, yapay, biyobozunur veya biyobozunur olmayan polimerler yapılarından elde edilmiştir. Hücre kültür kısmı ise; deri, kıkırdaklar, damarlar, kaslar, sinir dokuları, kemikler vb. pek çok doku yapıları için oluşturulabilmiştir (Şenol ve diğ., 2005).

Kolajen, jelatin, ipek fibroin (SF), kitosan, hiyaluronik asit (HA), PLA, polikaprolakton (PCL) pek çok farklı polimer kullanılarak üretilen nanoliflerin, fibroblast hücre dokuları için uygunluğu önceki çalışmalarda araştırılmıştır (Bhattarai ve diğ., 2006; Fang ve diğ., 2008; Zhang ve diğ., 2005) . Farklı polimerler ile eş eksenli elektroçekim metodu ile üretilmiş olan öz-kabuk çift bileşenli nanolifleri, fibroblast hücre gelişimini desteklediği ve hidrofobikliği arttırdığı vurgulanmıştır.

Kolajen yapısı, lif esnekliğini arttırmak ve hücre tutunmasını sağlanması amacıyla kullanılmaktadır. Lif yüzeyi hidrofobikliğinin hücre tutunmasını etkilediği saptanmıştır (Casper ve diğ., 2004). %50 jelatin katkısı da mekanik dayanım özelliğini arttırarak, lif yüzey ıslanabilirliğini iyileştirdiğini; böylece, hücre tutunmasını ve hücre büyümesini arttırdığını belirtmiştir (Duan ve diğ., 2007). Kolajenler ilk kez kas hücre büyümesini iyileştiren bir çalışmada kullanılmıştır (Matthews ve diğ., 2002). İyi bir hücre tutunması ve hücre büyümesi için, mekanik dayanım ve yüzey hidrofobik/hidrofilik özelliğine sahip olması gerektiği vurgulanabilir.

Doku mühendisliğindeki elektroçekim işlemli diğer uygulamaları; kan damarları ve sinir kök hücrelerinde kullanılmaktadır. Kan damarları (çapları<6mm) için endotelyal hücrelerin (damarın iç çeperindeki hücreler) elde edilmesidir. Endotelyal hücre yapıları büyük çaplardaki selüloz asetat (CA) nanolifleri üzerinde büyümüşlerdir (Rubenstein ve diğ., 2007). Poli(L-laktik asit) (PLLA) nanolifleri sinir kök hücreleri için hem tutunmayı

hem de büyümeyi sağlamıştır (Bini ve diğ., 2004). Bu çalışmalar dışında kalp, bağ dokusu ve diğer kök hücreler için çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Fang ve diğ., 2008).

2.7.3. Sensör Uygulamaları

Günümüz teknoloji çağının her alanında sıklıkla kullanılan sensörler, sistemleri; ısı, sıcaklık, basınç, eğilme, bükülme, gerilme, mikroorganizma varlığı gibi algılayıcılardan, sensörden gelen uyarıları değerlendirebilen bir işlemciden, uyarıyı alan bir görüntüleyiciden ve aralardaki bağlantıyı sağlayan iletken bir yüzey malzemesinden oluşmaktadır. Sensör sistemleri klasik yarı iletkenler, katı elektrolitler, izolatörler, metaller ve katalitik malzemelerden elde edilmektedir (Adhikari ve Majumdar, 2004).

Sensörler, canlı hayatını veya sağlığını tehdit eden problemlerin giderilmesi ve bu sayede ani müdahale şansı ile normal yaşama hızlıca dönülebilmesi amacıyla, biyomedikal uygulamalarda ve tıbbi tanı uygulamalarında, güvenlik ve savunma sanayi ile çevre koruma gibi uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadır. Yaygın olarak gaz, sıcaklık, nem sensörleri, gerinim sensörleri, eğilme sensörleri, piezoelektrik sensörleri ve biyosensörler kullanılmaktadır.

Belirli bir bakteri türüne karşı duyarlı olan biyosensörler, hayati önemli sinyalleri gönderirler. Kalp atışlarını sayabilen giyilebilir biyosensör sistemleri de mevcuttur. Kimyasallardan koruyucu gaz sensörü kullanımı oldukça yaygındır. Emniyet kemeri, airbag mekanizması gibi otomotiv sektöründe piezoelektrik sensör uygulamaları kullanılmaktadır. Mekanik dayanımı ve elastikiyeti yüksek malzemeler ile elde edilen sensör ürünleri sayesinde; sporcular ya da diz-dirsek hastalıkları bulunan kişiler için kas hareketleriyle fazla germe, zorlama gibi durumlar olduğunda; gerilme, uzama sensör özellikli malzemelerde oluşan deformasyonlara bağlı olarak uyarı oluşması sağlanabilir ve böylelikle ters hareket yapma durumları engellenebilir. Benzer olarak felçli bireylerde, vücudun felçli olan eklem bölgelerinde eğilme, gerilme sensör sistemleri giyilebilir şekilde kullanılabilir. Orman, ev gibi gerekli çevrelerde çıkabilecek yangılara, su baskınlarına karşı ısı, sıcaklık veya nem sensörleri kullanılarak risk arttığı taktirde yetkili birimlere sinyal gönderen sistemler kullanılmaktadır. Savaşlarda radar sisteme bağlı sensörler kullanılarak; hava, kara ve deniz sahasındaki tehlikelere karşı bildirim hızla

yetkili ekranlarında görüntülenmektedir. Bomba varlığını algılayabilen sensörler uzun yıllardır mevcuttur.

Algılama özellikleri yüksek olacak şekilde modifiye edilen polimerler uygun malzemelere (tekstil ürünleri gibi) entegre edilerek sensör uygulamalarında kullanılabilirler. İletken polimer doğrudan sensör sistemlerinde kullanılabildiği gibi; yalıtkan polimerler de sensör uygulamalarında iyonlar ya da yapıya katılan iletken nano maddeler (gümüş, bakır, lityum, grafen, karbon siyahı v.b.) ile iletkenlik kazandırılarak kullanılmaktadır.

İyi bir sensör yüksek seçicilik, duyarlılık oranı yüksek ve güvenilir oluşundan yanı sıra küçük boyutlu, maliyeti düşük ve çok işlevsel olmalıdır. Hızlıca yanıtlayabilen ve yüksek hassasiyette olan sensör sistemleri için, geniş yüzey alanlı ve yüksek gözenekli yapı gereklidir ki elektroçekim yöntemiyle üretilmiş nanolifler bu beklentileri mükemmel biçimde karşılayabilmektedir.

Polianilin (PANi)/Polivinilpirolidon (PVP) nano lifleri NO_2 gazı için yüksek hassasiyet göstermiştir (Bishop-Haynes ve Gouma, 2007). Polietilenoksit (PEO) nanolifleri $LiClO_4$ ile katkılanmış ve neme duyarlı oluşturulmuştur (Aussawasathien ve diğ., 2005).

2.8. Elektroçekim Yönteminde Kullanılabilen Polimerler ve Biyobozunur Polimerler

Elektroçekim yöntemi hem polimer çözeltileri hem de polimer eriyiği için uygulanabilmektedir. Tez çalışmasında polimer çözeltileri kullanılmıştır.

Çözünebilen birçok polimer elektroçekim yöntemiyle nanolif üretebilir yetenektedir. Bu işlem için önemli olan uygun çözücüyü belirlemektir. Elektroçekim süreci, çözücünün yapıdan buharlaşarak uzaklaşması esasına dayanmaktadır. Çözücü maddenin buharlaşması ve çözünürlük kabiliyeti, lif yüzey morfolojisini etkilemektedir. Aynı zamanda nanolif eldesine etki eden oldukça önemli diğer değişkenler ise; polimerin moleküler ağırlığı, zincir topaklanması ve çözeltinin iletkenliğidir. Düşük molekül ağırlık boncuklu lif yapısı oluştururken, moleküler ağırlık artışıyla birlikte boncuk oluşumu azalmakta ve düzenli nanolif yapıları elde edilmektedir. Tamamen yalıtkan çözeltiler elektroçekimde kullanılamaz, az da olsa iletken olan çözeltiler hazırlanmalıdır.

Bugüne kadar elektroçekim yöntemi için kullanılmış polimerler ve bu polimerlerin çözülerek nanolif üretiminde kullanılan çözücüler Tablo 2.3.'te verilmiştir.

Sıcaklık, oksijen ve nem faktörleri ile uygun şartlar sağlandığında alg, mantar ya da bakteriler gibi biyolojik maddelerin aktifliğiyle düşük molekül ağırlıklı parçalara ayrılarak su, metan, karbondioksit ile biyokütle ve inorganik bileşiklere dönüşebilen yapılar biyobozunur polimerler olarak ifade edilmektedir (Narayan ve Schaaf, 1992). Biyobozunur polimerlerin biyomedikal alanlar için kullanılabilirliğinin ortaya çıkması, doku mühendisliği ve ilaç salım sistemleri gibi alanlar için ilgi çekici olmuştur. Bu polimerlerin belirtilen alanlarda kullanılabilmesi için, biyouyumluluk, gelişmiş mekanik dayanım ve biyoabsorplayabilme özelliklerini taşınması gereklidir (Malafaya ve diğ., 2007).

Tablo 2.3. Elektroçekim yönteminde sıklıkla çalışılan polimer ve çözücüler

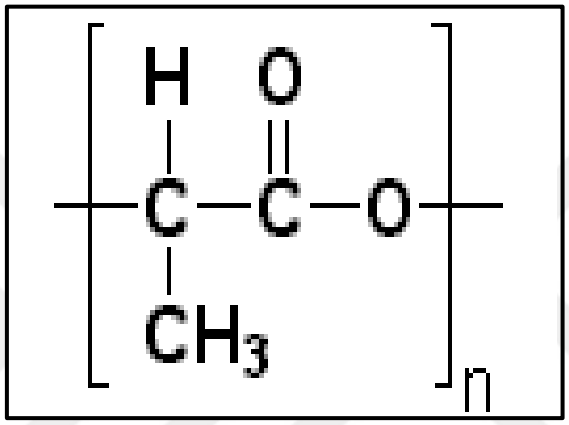
Polimer	**Çözücü**
Rayon	Kostik
Akrilik	DMF
PE, PEE	Eriyikten
PEO	Su
Kevlar	Sülfürik Asit
Poliester	DCM/trifloroasetik asit
PAN	DMF
Stiren-bütadien-stiren triblok terpolimeri	THF/DMF
DNA	Su/etanol
PVDF	DMF
PLA	Kloroform
İpek	Formik asit
Hema	Formik asit/etanol
Poliüretan	DMF
Naylon 6	DMF

Doktora tez çalışmasında üretimi yapılacak nanolifler için, biyobozunur ve biyouyumlu polimerlerden biri olan PLA ve kan ile kısmen uyumlu PU polimerleri kullanılmıştır. Çalışmada, Polivinilpirolidon (PVP) polimeri ara malzeme olarak kullanıldığından, PLA ve PU polimerleriyle ortak çözücü ve ortak olmayan çözücü ile çözülebildiğinden tercih edilmiştir. Bu polimerler ile üretilen nanoliflerin tıbbi uygulamalar için doku mühendisliği, akıllı nanomalzeme olarak tekstil mühendisliği, kimya mühendisliği ve elektrik mühendisliği gibi multidisipliner alanlarda son kullanımlarına yönelik incelemeler gerçekleştirilmiştir.

2.8.1. Poli (laktik asit) (PLA)

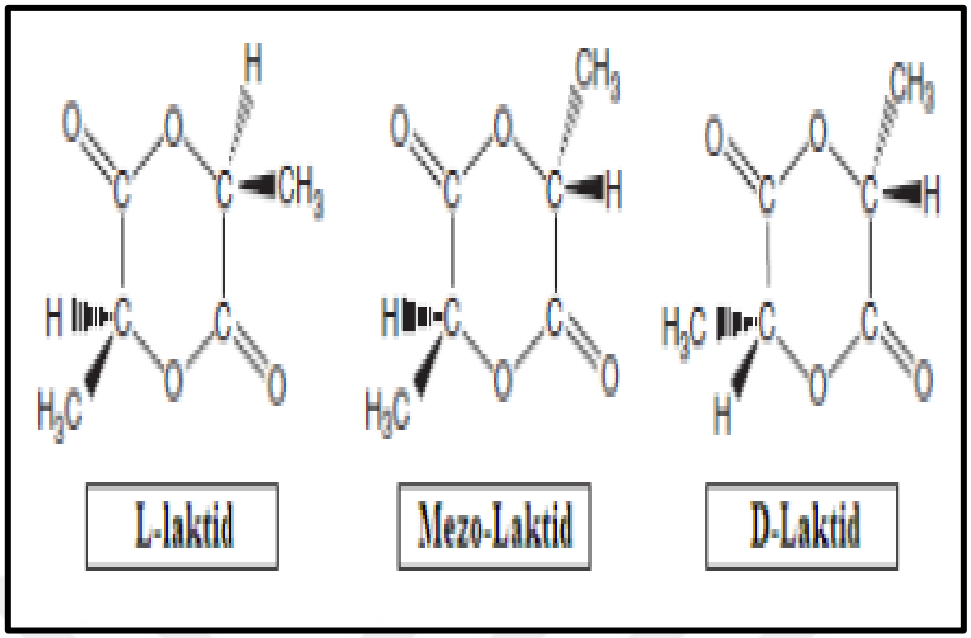
1845'te Pelouze'nin çalışmalarıyla PLA polimeri keşfedilmiştir fakat eski dönemlerde mevcut olan kaynak durumları sınırlı olduğundan PLA'nın üretimi yüksek maliyetli olarak elde edilmekteydi. Laktik asit polimerizasyon işlemi de bir Amerikan kimya bilim adamı olan Wallace Hume Carothers tarafından ilk kez 1932'de DuPont deney merkezi içerisinde (Naylon keşfiyle ünlenen ve pek çok polimer çalışmalarının yürütüldüğü yer) gerçekleştirilmiştir. Ancak bu yöntem pratikte verimli olmamıştır. Laktik asit ile alifatik makromolekül yapısında sentezlenmiş olan PLA polimeri için 1954'te DuPont patentini almıştır. Daha sonra, DuPont'un araştırma geliştirme çalışmaları sayesinde PLA'nın biyouyumlu polimer yapısı ispatlanmıştır ve PLA polimeri, 1972'de piyasaya sunulmuştur. 1974'te ilk kez (ilk kullanım alanı) ameliyat dikiş malzemesi olarak Amerika'da kullanılmıştır. Lipinsky ve Sinclair tarafından 1986'da, PLA polimer yapısını potansiyel hammadde şeklinde ifade etmişlerdir. PLA polimer yapısının çevre dostu özelliği keşfiyle PLA'ya olan ilgi artmıştır. Cargill Dow Polymers LLC şirketi 1997'de kurulmuştur. NatureWorks LLC, Cargill şirketi, yüksek üretim kapasitesiyle PLA üretiminde dünya lideri olarak bilinmektedir. PLA polimeri 2001'de ticari hale getirilmiştir (Lunt, 1998; Mehta ve diğ., 2005). PLA monomeri laktik asit hammaddesi üretim işlemi için kullanılan arazi alanı küçüktür ve işlem esnasında ortamdaki CO_2 seviyesi azalmaktadır. PLA üretiminden 500,000 ton elde edebilmek için Amerika yıllık mısır üretiminin %0,5'i kadar alanı kullanmaktadır. NatureWorks LCC, 1 ton PLA üretimi için 2.7 ton mısır kullanılması gerektiğini bildirmektedir (Gruber ve O'Brien, 2005).

Nişasta, mısır ve şeker kamışı gibi %100 yenilenebilir kaynak maddelerinin *lactobacillus* bakterisi ile bakteriyel fermantasyon olayı sonrası ortaya çıkan laktik asit monomer yapısının kontrollü şekilde polimerizasyon işlemiyle PLA üretilir. Amorf veya yarı kristal yapıdaki PLA, alifatik ve termoplastik polimer olarak tanımlanır. Petro-kimya tabanlı polimerler ile benzer özellikleri olan PLA, geri dönüştürülebilen ve çürüyebilen özellikleri dışında, yüksek dayanım, yüksek molekül ağırlık, iyi işlenebilirlik ve şeffaflık özellikleri bulunmaktadır (Gupta ve diğ., 2007). Şekil 2.15.'de PLA'nın kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 2.15. PLA'nın kimyasal yapısı (Andrady, 2003)

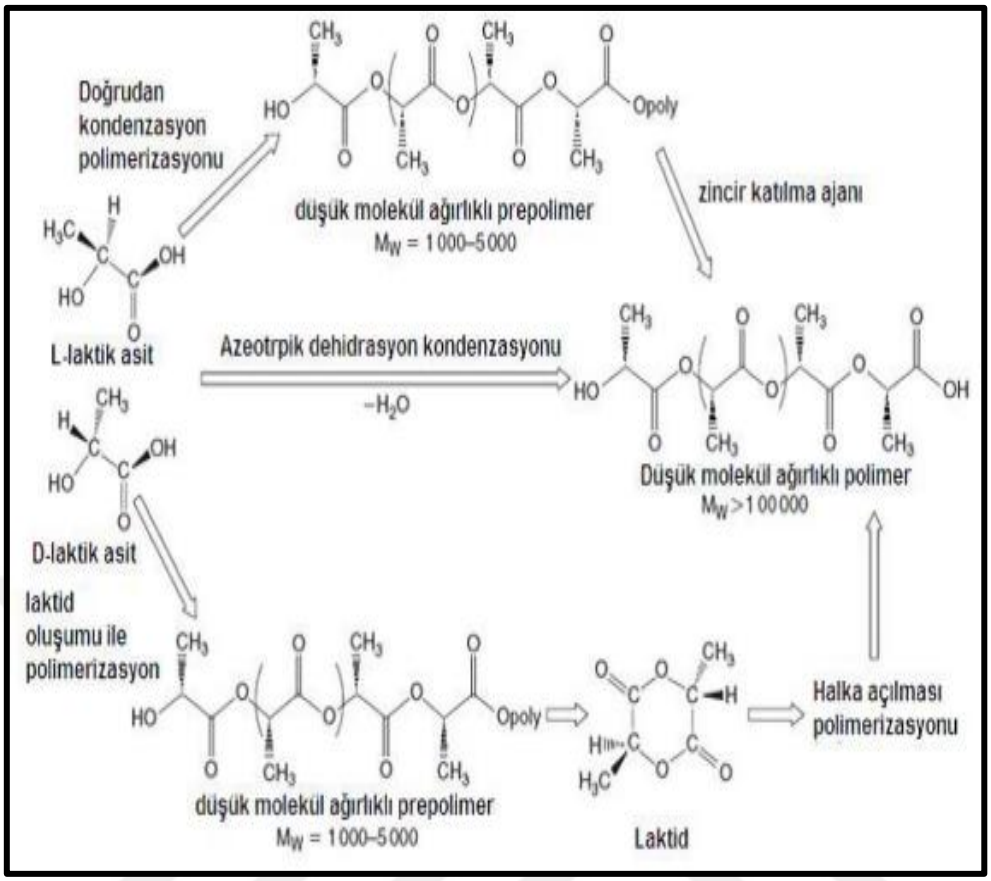
Şekil 2.16'da D-laktid, L-laktid, ve D,L-laktid (mezolaktid) olarak 3 farklı steroizomerleri bulunan laktik asitin zincir yapıları verilmiştir (Şengül, 2013; Vegt, 2002). Elde edilen laktik asit miktarı, bakteriyel fermantasyon işleminde izlenen adımlarla ilişkilidir. PLA polimerinin kristallik derecesi gibi önemli özellikleri, üretimde kullanılan steroizomer (D,L ve D-L) bileşenlerinin oranıyla belirlenmektedir. Poli(D-laktik asit) (PDLLA) ve poli(L-laktik asit) (PLLA) polimerlerinin kopolimeri ticari PLA'dır. L-izomeri, PLA'nın yenilenebilir kaynaklarıyla ilgili olan bölümünü oluştururken, biyolojik kaynaklardan elde edilen laktik asitin yüksek çoğunluğu mevcuttur. PLA polimerinin mekanik, bariyer ve ısıl özellikleri yine PLA'nın kendi optik saflık yapısından etkilenmektedir. PLA yapısı kristalin eğilimindeyse L-bileşeni %90'dan fazlayken, optik saflığı daha düşük olan PLA amorf yapıda bulunmaktadır. Poli l-laktik asitse yarı kristalin yapıdadır ve poli(d-laktik asit) ise amorf yapıdadır. Camsı geçiş sıcaklığı (T_g), kristalinite ve erime noktası (T_m) özellikleri, yapıdaki L-izomer bileşen oranının azalmasıyla azalmaktadır (Hakkarainen ve Wistrand, 2011; Şengül, 2013).



Şekil 2.16. PLA Steroizomerlerinin zincir yapıları (Vegt, 2002)

PLA polimerizasyon işleminde yüksek saflığı olan monomerlerin kullanılması gerekmektedir. Aksi halde, ortamdaki safsızlıklar polimer kalitesini düşürmektedir. Karboksil, hidroksil gibi fonksiyonel gruplar, su gibi etkenler safsızlık şeklinde hareket etmektedir. PLA polimerinin sentezlenmesi iki adımdan meydana gelmektedir. İlk adımda, laktik asit üretilir ve ikinci adımda da polimerizasyon işlemi gerçekleştirilir. PLA üç farklı metot ile sentezlenebilmektedir.

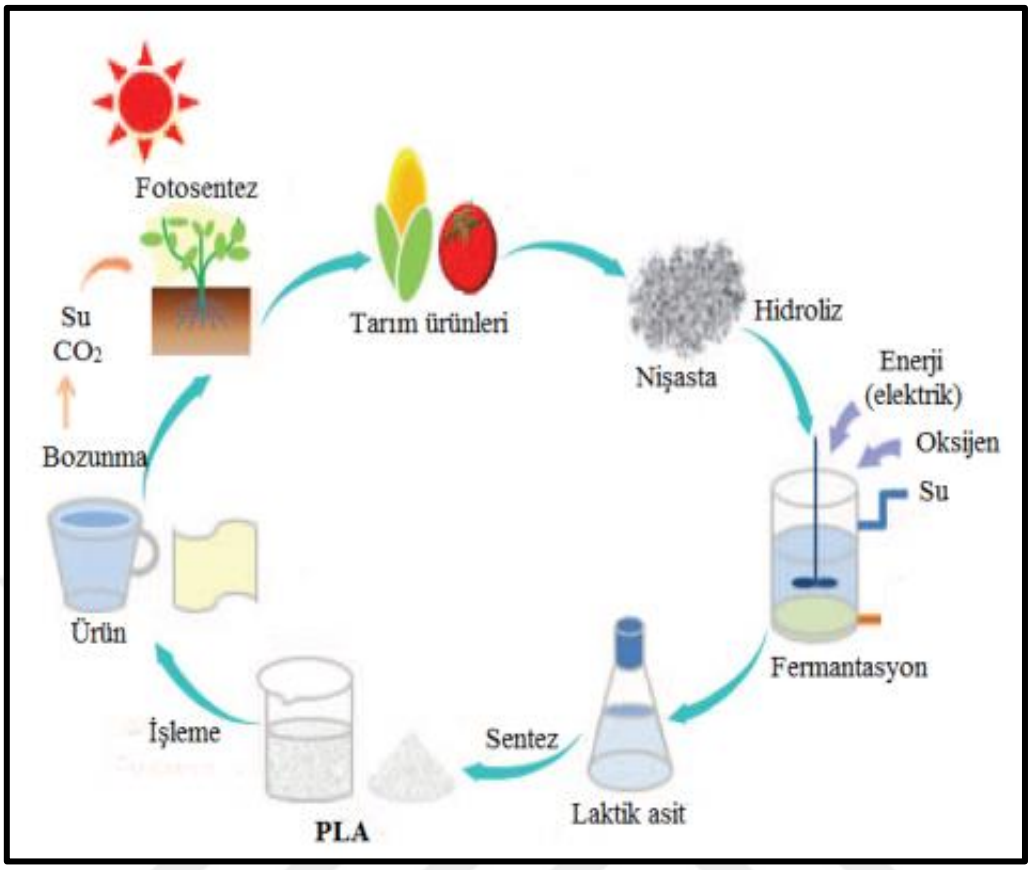
İlk yöntemde, laktik asit kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilir. Bu durumda kullanışsız, kırılgan ve molekül ağırlığı düşük bir polimer sentezlenmektedir. Fakat dış ortamdan eklenen bir bağlayıcı maddeyle uzun zincirli ve moleküler ağırlığı yüksek polimer üretimi de mümkün olmaktadır. İkinci yöntemde laktik asit azeotropik dehidrasyon kondenzasyonuyla üretilmektedir. Bu durumda dışarıdan bir zincir uzatıcıya ihtiyaç olmadan yüksek moleküler ağırlığa sahip PLA sentezi gerçekleştirilebilir. Son yöntemde ise, laktik asit halka açılma polimerizasyonuyla elde edilir. Bu metot için Cargill tarafından 1992'de patent alınma işlemi yapılmıştır. Endüstri alanında çoğunlukla halka açılma polimerizasyon yöntemi kullanılmaktadır. Bu sentez metodu ile yüksek moleküler ağırlıklı PLA üretilebilmektedir. PLA'nın sentez yöntemleri Şekil 2.17'de gösterilmektedir (Gupta ve diğ., 2007; Şengül, 2013; Lim ve diğ., 2008; Auras ve diğ., 2004).



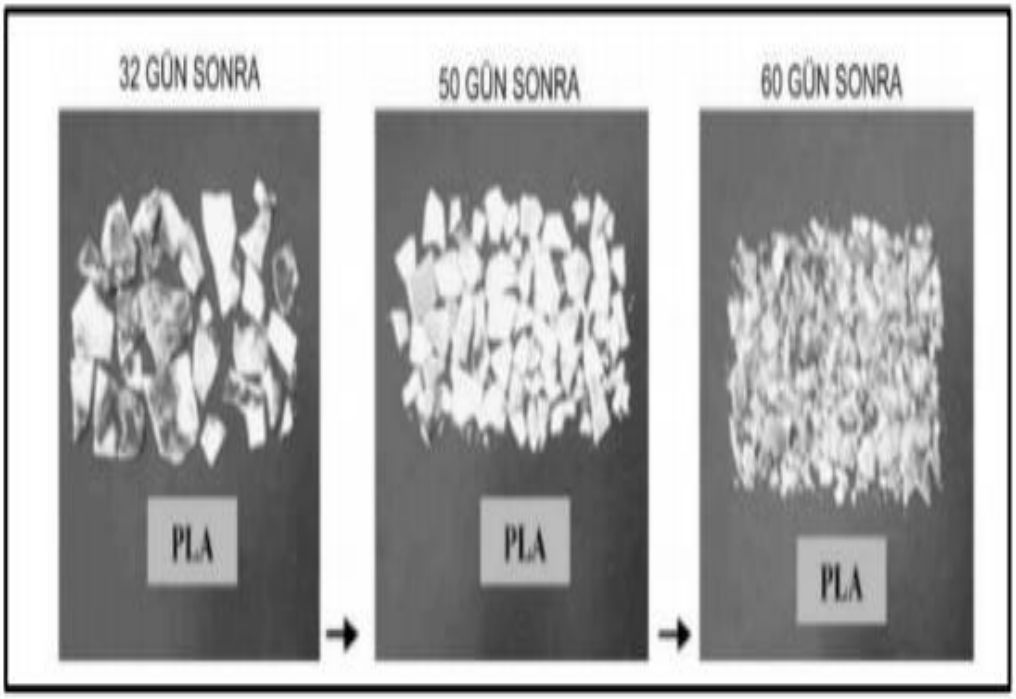
Şekil 2.17. PLA'nın sentez yöntemleri (Gupta, 2007)

50°C'nin üstünde olan sıcaklık seviyelerinde birkaç haftadan başlayıp bir yıl boyunca hidroliz özelliği biyobozunurluk olarak ifade edilmektedir. PLA, çevre dostu olan termoplastik bir polimerdir. Uygulamada, toksik olmayan bozunma ürünleri ortaya çıkarmaması da önemli bir özelliktir. Şekil 2.18'de PLA'nın doğadaki döngüsü gösterilmiştir. Yüksek nem ve sıcaklık şartlarında PLA, birkaç haftadan birkaç aya hızlı bir şekilde parçalarına ayrışıp ufalanarak bozunmaktadır. PLA polimerinin bozunma olayı Şekil 2.19'da gösterilmiştir (Tektemur, 2011).

PLA'nın bozunma mekanizması; saflık, Ph, moleküler ağırlık, kristallik, terminal karboksil veya hidroksil grupları, enzimler, sıcaklık ve su geçirgenlik, bakteri ya da inorganik dolgu ajanları içeren katalitik etkili katkı malzemeleri gibi birçok etkene bağlıdır. Bozunma işleminin ilk adımı olan hidroliz olayını, ayrılmış artıklara yapılan bakteriyel saldırı izlemektedir. PLA'nın hidrolitik bozunma ürünleri olan bakteri ya da mantar gibi mikroorganizmalarca tümüyle nötrlendiği bildirilmektedir. PLA'nın çevresel bozunma işlemi iki basamakta oluşmaktadır.



Şekil 2.18. PLA'nın doğadaki döngüsü (Xiao ve diğ., 2012)



Şekil 2.19. PLA polimerinin bozunma olayı (Tektemur, 2011)

Bozunma işleminin ilk basamağında, yüksek moleküler ağırlıklı poli-ester zincirleri hidrolizle düşük moleküler ağırlıklı oligomer yapılara dönüşmektedir. Hidroliz olayı, sıcaklık ve neme bağlı olmasının yanında, baz ya da asit kullanımıyla hızlanarak gerçekleşmektedir. PLA, kullanım şartları çerçevesinde oldukça kararlı bir yapıya sahiptir. Mol kütlesini ve fiziksel özelliklerini uzun yıllar korumaktadır (Park ve Xanthos 2009; Tsuji, 2002).

Yarı kristalin olan PLA polimerinin bilinen erime noktası 174 -184 ^{o}C ve camsı geçiş sıcaklığı 55-59 ^{o}C'dir. Ayrıca PLA'nın yoğunluğu genellikle 1,24 g/cm^{3}'tür. PLA'nın uzama değerleri %1-3 arasındayken, çekme dayanımı da yaklaşık 45-70 MPa arasında değişmektedir (Mohanty ve diğ., 2005; Tsuji, 2005).

Düşük % uzama değeri ve oda sıcaklık değerinde gevrek ve kırılgan olması PLA'nın kullanım alanlarını sınırlandırmaktadır. PLA yapısındaki D-laktid ve L-laktid oranına bağlı olarak mekanik özelliklerin içeriği değişmektedir. Yarı kristalin özellikli L-laktid oranı arttıkça rijitlik özelliği artarak darbe direnci azalmaktadır. Amorf özellikli D-laktid de tersine bir etki oluşturmaktadır. Mekanik özellikleri etkileyen bir diğer etkende PLA'nın moleküler ağırlığıdır. Moleküler ağırlık artarsa mekanik özellikler de iyileşmekte ve gelişmektedir (Auras ve diğ., 2010).

Saf PLA'nın biyolojik, mekanik ve fiziksel özellikleri, termoplastik poliüretan (TPU), polihidroksialkananoat (PHBV), polietilen glikol (PEG), polikaprolakton (PCL), propilen glikol (PPG), polibütilen süksinat (PBS) gibi polimerik malzemeler ile harmanlanarak iyileştirilebilir (Eryıldız, 2020; Kemaloğlu Doğan, 2014). PLA'yı kırılgan yapı hale getiren yönlendirilmemiş zincir yapısıdır. Ancak bu haldeyken de PLA iyi bir dayanım gösterebilmektedir. Polietilen tereftalat (PET) polimerine benzer mekanik özelliklere sahip olan PLA ise yönlendirilmiş zincir yapılarına sahiptir. Hem polipropilen (PP) özelliğine sahip hem de PET karakteristiğine sahip olan PLA, benzersiz özellikler sergileyebilmektedir. PLA'nın elastiklik modülü ve çekme dayanımı polisitiren (PS), polipropilen (PP) ve yüksek yoğunluklu polietilenden (PE) daha yüksektir. Sergilediği bu güçlü mekanik özellikleri sayesinde PLA, petrol esaslı termoplastik polimerlerin yerine güvenle kullanılabilmektedir (Wang ve diğ., 2012).

Pirinç, mısır ve buğday gibi yenilenebilen 43mplant43lerde üretilen PLA; doğada geri dönüşümü olan, biyobozunur, kararlı ve üretiminde karbondioksit tüketilmesi dolayısıyla çevreye zararlı olmayan çevre dostu bir polimerdir. Tüm bu özellikleri sayesinde sıklıkla tercih edilmektedir. İnsan sağlığına zararlı olmayan diğer bir değişle toksik etkisi bulunmayan PLA, biyouyumlu bir polimerdir. Gıda ve İlaç Kurumunca (FDA) onay verilmiştir (Heller ve Domb, 2003; Brannon-Peppas, 1995; Lu ve Chen, 2004). PLA polimeri, polietilen glikol, polikaprolakton ve polihidroksi alkanoatlar gibi diğer polimerlerle kıyaslandığında daha iyi üretilebilen bir yapıdadır ve çeşitli yöntemlerle kolayca üretilebilmektedir. PLA üretimi esnasında, diğer petrol tabanlı polimerler ile kıyaslandığında yaklaşık %25-55 düzeyinde daha az enerji tüketilmektedir. İlerleyen yıllarda kullanılan enerjinin %10 daha azalacağı öngörülmektedir. Üretim maliyeti değerlendirildiğinde düşecek olan bu oran önemli kazançlar sağlayacaktır (Vink ve diğ., 2003).

Günümüzde özellikle doku mühendisliği alanında sıklıkla kullanılan PLA, sergilediği avantajlı özelliklerin yanı sıra bazı dezavantajlara da sahiptir.

PLA, düşük uzama yüzdesine sahip olduğundan gevrek ve kırılgan bir malzeme olarak davranmaktadır. Bu nedenle yüksek çekme dayanımı gerektiren doku mühendisliği uygulamalarında saf PLA olarak kullanımı tercih edilmemektedir. Kırılgan PLA yapısı, yüksek esnekliğin gerekli olduğu uygulamalarda kullanımı sınırlandırmaktadır. Bu sebeple PLA polimeri, plastikleştiriciler ya da düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip polimerler ile karıştırılarak kullanılmaktadır (Heller ve Domb, 2003; Brannon-Peppas, 1995). Ana iskeletindeki ester gruplarının hidroliziyle PLA biyolojik olarak bozunmaktadır. Kristaliniteye, molekül ağırlığına, morfolojiye, hidrofobikliği bağlı olan bozunma hızı, biyomedikal uygulamalar için önem arz etmektedir (Tokiwa ve Calabia, 2006). Doku mühendisliği uygulamalarında, düşük biyobozunma hızı PLA için olumsuz bir özelliktir. Diğer polimerler ile kıyaslandığında hidrofobik yapısı göze çarpmaktadır. PLA'daki reaktif yan gruplarının eksikliği dolayısıyla yüzey özelliklerinin geliştirilmesi zorunluluğu olan birtakım uygulamalarda eksiklik olarak görülmektedir (Dorgan ve diğ., 2001). Isıl kararlılık özelliği düşük olması sebebiyle PLA'nın eriyikten işlenmesi zorlaşmaktadır. Isıl özelliklerin geliştirilmesi için PLA harmanları üretilmektedir (Tsuji

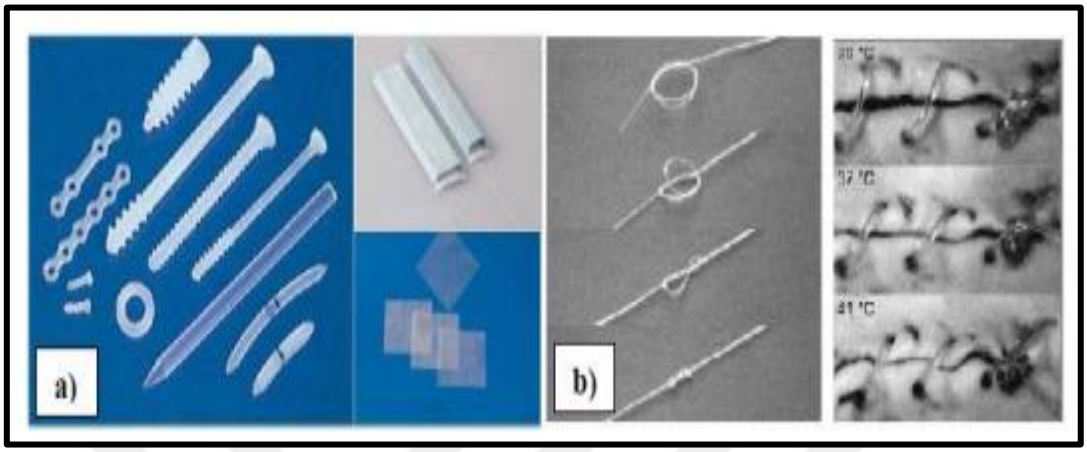
ve Fukui, 2003). Polipropilen ve polietilen gibi petrol esaslı polimerlere göre PLA daha pahalıdır.

PLA'nın biyouyumluluğu, biyobozunması, iyileştirilebilir mekanik ve ısıl özellikleri dolayısıyla pek çok uygulama alanında kullanıldığı görülmektedir. PLA karakteristik özellikleri sebebiyle petrol tabanlı termoplastiklerin yerine kullanılabilme potansiyeline sahiptir. PLA bazlı malzemeler çoğunlukla çanta, elektronik, otomobil parçaları, tekstil, tüketim malzemeleri ve özellikle cerrahi amaçlı tıbbi uygulama alanlarında kullanılmaktadır (Sawpan ve diğ., 2007; Graupner ve diğ., 2009). FDA tarafından onaylı, şeffaf ve gaz geçirgenliği yüksek olan PLA ambalaj filmleri üretimi için uygundur. Raf ömrü kısa olan taze günlük gıdalar için tek kullanımlık ambalaj alanında ve buğu oluşturmaması sebebiyle ekmek ve sıcak unlu mamül paketlemelerinde kullanılmaktadır. Salam ve peynir saklama ambalajı için kullanılan PLA'nın, bu gıdaların raf ömrünü uzattığı da bildirilmiştir. Aynı zamanda su ve soğuk içecek şişeleri, kapak ve tabak gibi sert termoform ürünler içinde PLA kullanılmaktadır. Düşük nem absorbsiyon özelliği sebebiyle tekstil lif üretimi içinde kullanılabilmektedir. PLA tekstil lifleri; iç giyim, halı, gömlek, yastık, mobilya, spor giyim, perde, iç giyim ve spor giyim gibi uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Ultraviyole ışınlarına karşı dayanıklı olan PLA, dış mekânlarda da kullanılabilmektedir (Hakkarainen ve Wistrand, 2011). Biyobozunur özellikli PLA, kullanım sırasında yapısal bütünlüğünü koruyabildiğinden kullanım sonrasında toprağın altındaki bozunma zamanını tamamlayabilmesi özeliklerinden kaynaklı ayrıca, bitki ağları, yabani ot önleme ağları, kum torbaları, saksılar gibi tarımsal uygulama alanlarında da kullanımı mevcuttur (Auras ve diğ., 2010).

PLA'nın en geniş kullanım alanı, tıbbi alandaki cerrahi dikiş iplikleridir. PLLA çok yavaş çözündüğünden cerrahi dikiş uygulamaları için uygun değildir. Uzun süreli dayanım gerekliliği olan uygulamalarda (tendon yapıları, bağ doku, ürolojik cerrahi ve vasküler için olan stent uygulamalarında) PLA kullanılmaktadır (Auras ve diğ., 2010). Günümüzde önemli boyutlardaki katı atık sorununa, biyobozunurluğu sayesinde katkı sağlayan PLA, ayrıca petrol tabanlı polimerlere olan gerekliliği azaltacak malzemelerin başında gelmektedir.

PLA'nın endüstriyel kullanım alanları incelendiğinde yapı iskelesi, medikal malzeme, medikal dikiş ipliği, implant, kontrollü ilaç salımı ve bayan hijyen ürünleri gibi pek çok

uygulama alanlarında kullanımı giderek artmaktadır (Auras ve diğ., 2010; Garlotta, 2019). Şekil 2.20'de PLA'nın farklı doku mühendisliği uygulamalarına ait örnekler gösterilmektedir.



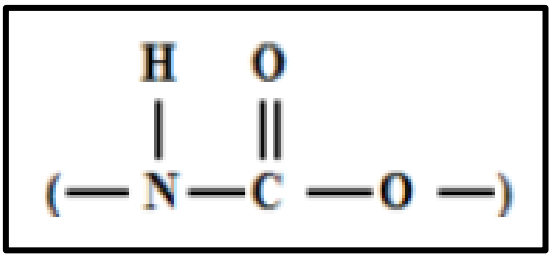
Şekil 2.20. PLA'nın farklı doku mühendisliği uygulamaları a) implant b) cerrahi dikiş ipliği (Kemaloğlu Doğan, 2014)

2.8.2. Poliüretan (PU)

Termoplastik poliüretan (TPU), PLA'nın özelliklerini iyileştirme süreçlerinde sıklıkla kullanılan polimerlerden biridir. Çünkü, PU katkı maddesi olarak kullanıldığında tokluk ve dayanımı iyileştirir.

Diizosiyanat ve polyester diolün reaksiyonuyla elde edilen PU, 1937'de Alman bilimci Otto Bayer ile ekibi tarafından keşfedilmiştir. Böylece, PU endüstrisi ortaya çıkmıştır. İlk kez II. Dünya Savaşı esnasında kauçuk özelliklerindeki malzemelerin yokluğunda bu malzemelerin yerine kullanabilmesi için geliştirilmiştir (Delebecq ve diğ., 2013). Kauçuğun esnekliğiyle metal malzemelerin dayanım ve sertliğini bir arada bulunduran PU üstün özellikli bir polimerik malzeme olarak elde edilmiştir. Ayrıca plastik ve kauçuğun mekanik özellikleri ile kimyasal ve aşınma dayanımı üstünlüklerine sahip olduğundan önemli ölçüde öne çıkmaktadır (Buckley ve diğ 2010; Lee ve diğ., 2005).

PU'nun yinelenen ana birimi üretan grubudur. Üretanın yapısı Şekil 2.21'de gösterilmektedir. PU polimerleri pek çok farklı kaynaktan sentezlenebildiğinden istenilen özellikler çerçevesinde bağlayıcı, rijit, köpük, esnek, elastomer, kaplama, termoplastik, yapıştırıcı, su-bazlı gibi pek çok farklı isimde sınıflandırılabilir (Akindoyo ve diğ., 2016).



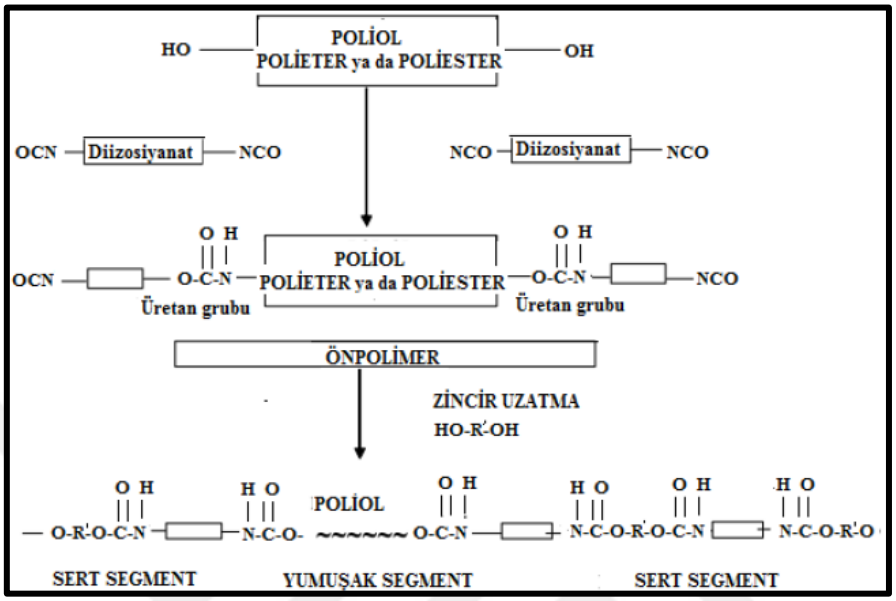
Şekil 2.21. Üretanın yapısı

PU, çözelti veya kütle polimerizasyon yöntemleri ile üretilebilirler. Ticari amaçlı üretildiğinde çevre için zararsız olan kütle polimerizasyonu kullanılabilir ancak, laboratuvar ortamında çözelti polimerizasyonunu kullanmak daha kolay olacağından, bu yöntemin kullanımı daha yaygındır. Bu iki yöntemin hız ve verimi birbirinden farklı olmaktadır. Kütle polimerizasyon yönteminde reaktanlar arasında uyumsuzluk bulunmaktadır. Bu nedenle tepkime başlangıç esnasında ortamda heterojen bir durum oluşmaktadır ve bu polimerizasyon sistem içinde heterojen bir hal meydana getirmektedir. Aynı zamanda kütle polimerizasyon yönteminde viskozitede hızlı bir artış olabildiğinden tepkimenin kontrolü olabildiğince zor olmaktadır (Castro ve diğ., 1984). Kütle polimerizasyonunda meydana gelen heterojenlik sıkıntısı çözelti polimerizasyon yönteminde açığa çıkmamaktadır. Çözelti polimerizasyon yönteminde reaktan gruplar çözünür ve bir tek faz meydana gelmektedir. PU, N,N-dimetilformamid (DMF), N,N-dimetil asetamid (DMAc) gibi dipolar çözücülerle çözünmektedir. Ortamdaki çözücü tepkime bitiminde uzaklaştırılmaktadır. Yüksek kaynama noktası olan çözücülerin yıkama ve çöktürme uygulamalarında ortaya çıkacak safsızlıkların PU yapısını etkileyebilme potansiyeli, çözelti polimerizasyon yöntemi için bir dezavantajdır.

Çözelti ya da kütle polimerizasyonlarının gerçekleşmesi için iki yöntem mevcuttur. Bu polimerizasyonlar “tek adım prosesi (one-shot)” ya da “ön polimer prosesi (two-shot) (iki basamaklı)” yöntemlerle gerçekleştirilebilirler. Birinci metotta, tüm reaktanlar belirlenen stokiyometrik oranlar bir arada harmanlanmaktadır ve harman çapraz bağlanma tepkimesinin oluştuğu kalıba dökülmektedir. Malzeme döküldüğü kalıbın şeklinde üretilmektedir.

Ön polimer yönteminin ilk basamağında, ön polimer olan diizosiyanat, oligomerlerle tepkimeye girerek oluşurlar. Elde edilen ön polimer polimerizasyonu, izosiyanatlarla

sonlanır. İkinci basamakta, ön polimer çoğunlukla küçük organik diollü bir zincir uzatıcıyla tepkimeye girmektedir (Kull ve diğ. 2015; Li ve diğ., 2014). "Two-shot (Ön polimer) (iki basamak)" PU üretim işleminin adımları Şekil 2.22'de gösterilmektedir.



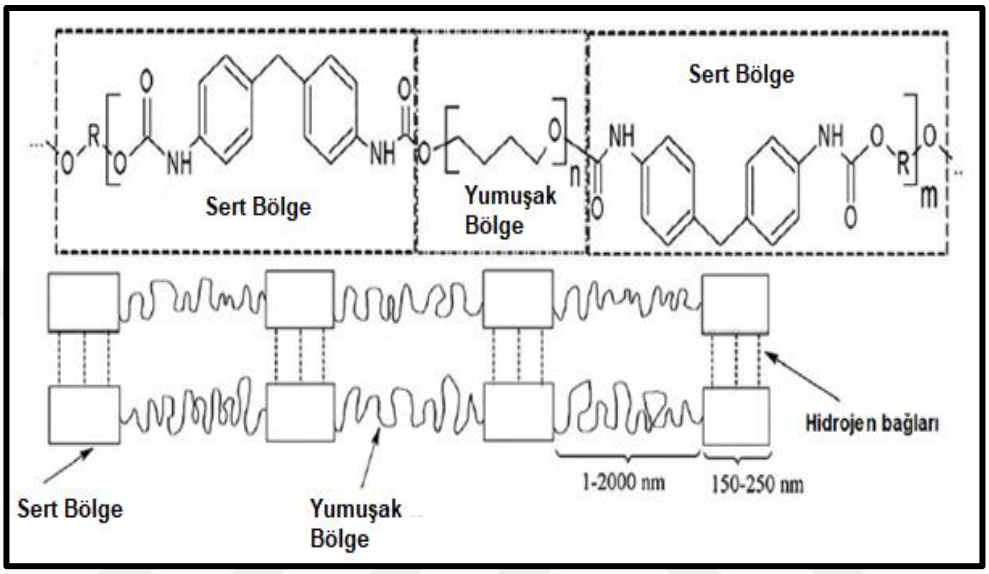
Şekil 2.22. Ön polimer poliüretan işleminin adımları

Bu iki işlemin de avantaj ve dezavantajları mevcuttur. Tek-adımlı polimerizasyon işlemi iki-adımlı polimerizasyon işlemine göre daha rastgele blok kopolimerler oluşturmaktadır. İki-adımlı işlemde, düşük heterojenlik indeksi ve yüksek moleküler ağırlıklı (Mn:100000 g/mol) polimer yapısının üretilebilmesine imkan sağlanmaktadır (Kang ve diğ., 2005; Ojha ve diğ., 2009).

Bu polimer yapıları [NCO]/[OH]= 1 molar derişim oranı göz önünde bulundurularak üretilmektedir. [NCO]/[OH] oranı 0,96 molar derişimden düşük olduğu durumda daha düşük moleküler ağırlığa sahip polimerler üretilmektedir. [NCO]/[OH] oranı 1,1 molar derişimden daha yüksek olduğu durumda da istenmeyen tepkimelerin ortaya çıkması sebebiyle, çapraz bağlanmış PU yapısında artış oluşmaktadır. Bu yapıdaki PU polimeri de eriyikten işleme sırasında yüksek viskozite oluşturduğundan üretim işleminde zorluğa neden olmaktadır (Datta ve Kasprzyk, 2018).

PU'nun yapısı sert ve yumuşak bölgelerden meydana gelmektedir. Sert bölgeler (sert segmentler, SS), fiziksel çapraz bağ ve moleküller arasında hidrojen bağları oluştururlar.

Yumuşak bölgeler (yumuşak segmentler, YS) ise elastik yapılıdır. Sert bölgeler, zincir uzatıcı ile rijit olan diizosiyanat kısımlardan meydana gelmektedir. Yumuşak bölgeler polieter, poliester ve polikarbonat, poliester ve polieter olan uzun poliollerden oluşmaktadır. PU yapısındaki yumuşak ve sert bölgeleri gösteren Şekil 2.23.'de verilmiştir.



Şekil 2.23. Poliüretan yapısındaki yumuşak ve sert bölgelerin gösterimi (Datta ve Kasprzyk, 2018)

Termodinamik olarak yumuşak ve sert bölgelerin bileşenleri birbiri ile uyumsuzdur. Bu durum PU'da kümeleşmiş ayrı bir faz açığa çıkmasına ve PU'nun mekanik özelliklerinde değişimlere sebep olmaktadır. Bu durumda, sert ve yumuşak bölge ayarlanmasıyla ilgili olarak PU blok kopolimerlerinde mikro faz ayrımı oluşmaktadır. Yumuşak ve sert bölge oranlarının, kimyasal yapı ve moleküler ağırlık farklılaşmasıyla farklı PU'lar üretilmektedir (Bartolomé ve diğ., 2013; Kull ve diğ., 2015; Li ve diğ., 2014). Bunların dışında, kopolimer içindeki sert ve yumuşak bölgelerin hacim fraksiyonu, reaksiyon sıcaklığı, YS ve SS arasındaki moleküller etkileşimler, çapraz bağlanma ya da dallanmaya sebep olan yan tepkimeler, kullanılan katalizör çeşitleri, poliolün camsı geçiş sıcaklığı ve çözücü türü de PU özelliklerini etkilemektedir (Buckley ve diğ., 2010; Yilgör ve Yilgör 2007).

Tüm PU'ların yapısında yumuşak bölge oranı sert bölge oranına göre daha fazladır. PU lifleri de yaklaşık %85 oranla yumuşak bölgelerden oluşmaktadır. Sert bölge ve yumuşak

bölge arasında bağlantılar bulunmaktadır. Örneğin, bir uzama anında yumuşak bölge git gide kristalize olmakta ve zincir düzgünlüğü artmaktadır. PU'nun gerilmesi sonlanıp yapı serbest kaldığında sonradan oluşan kristalizasyon tekrar yok olmaktadır (Kul, 2005). Yumuşak bölgeler, oda sıcaklığında hemen hemen sıvı formda bulunurlar. Bu durum, yumuşak bölgelerin yüksek hareketliliğini sağlayarak, elde edilen malzemenin o derece yüksek elastikiyete sahip olmasını garantilemektedir.

İki fazlı mikro yapı oluşumuna sebep olan, yarı kristalin sferulitit süper yapılar sert ve yumuşak bölgelerin kristalizasyonuna bağlıdır. Sert segmentlerin tersine gerekli oranda uzun makro diollere sahip olan YS'ler, PU'nun kristalinitesini belirlemektedir. Düşük moleküler ağırlığa sahip zincir uzatıcılar ve moleküler simetrisi olmayan izosiyanatlar sebebiyle SS'lerin kristalinite özelliği bulunmamaktadır (Li ve diğ., 2014) Sıcaklık artışıyla YS'ler sert bölgelerde çözünmektedir.

PU üretiminde 2,6-toluen diizosiyanat, 4,4-difenilmetan diizosiyanat, 1,4-fenilen diizosiyanat ve 2,4-toluen diizosiyanat sıklıkla kullanılan aromatik izosiyanatlardır (Yilgör ve Yilgör 2007). Aynı zamanda, izoforon diizosiyanat, 4,4-metilenbis (siklohegzil izosiyanat) ve 1,6-hegzametilen diizosiyanat sıklıkla kullanılan alifatik izosiyanatlardandır (Datta ve Włoch, 2015).İzosiyanatlar sert bölgelerin yapısını etkilemektedir. Sert bölgeler izosiyanatların yapısıyla ilgili olarak amorf ya da kristalin yapıda olabilirler. Aynı zamanda moleküller arasında, güçlü hidrojen bağları oluşturabilirler. Sert bölgeler kristalin olduğunda malzeme iyi bir mekanik yapı oluşturmaktadır. Asimetrik diizosiyanatların yerine simetrik diizosiyanatların kullanılmasıyla üretilen PU'lar daha yüksek kristaliniteye ve çok daha iyi mikrofaz ayrımına sahip olarak oluşmaktadırlar (Yilgör ve diğ., 2015).

PU üretiminde poly(tetrametilen oksit), poli(etilen oksit), poli(dekametilen oksit), poli(etilen adipat)-diol, poli(oktametilen oksit), poli(1,6-hegzil karbonat)diol ve poli(hegzametilen oksit) sıklıkla kullanılan poliollerdir (Wilhelm ve diğ., 1998).

PU eldesinde, poli-ester tabanlı polioller kullanılmaktadır. Poli-ester tabanlı poliollerle üretilen PU'lar termoplastik poli(ester-üretan)lar adıyla ifade edilmektedir. Düşük molekül kütleli diolller (1,2-etandiol veya 1,4-bütandiol), aromatik (terafitalik) ya da alifatik (süksinik asit, adipik asit) dikarboksilik asitler sıklıkla kullanılan polyester

poliollerdendir. Aromatik termoplastik poli(ester-üretan)lar yüksek ısıl kararlılığa, iyi mekanik özelliklere, düşük alevlenebilirliğe ve kimyasal çözücülere karşı güçlü dirence sahip olabilmektedir. Poli(bütilen sebakat), poli (bütilen adipat), polikaprolaktonlar, poli(etilen-bütilen adipat) ve poli(etilen adipat) sıklıkla kullanılan poliollerdendir.

Polieter tabanlı diollerin kullanılarak elde edildiği PU'lar ise, termoplastik poli(eter üretan)lar ismiyle tanımlanmaktadır. Termoplastik poli(eter üretan)ların hidrolitik kararlılığı termoplastik poli(ester üretan)larınkine göre çok daha iyidir. Çünkü, termoplastik poli(eter üretan)ların yapısında bulunan YS'ler çok hızlı olarak hidroliz olabilmektedir. Ayrıca, termoplastik poli(eter üretan)lar oksijen varlığında bozunmaya karşı oldukça duyarlı bir yapıya sahiptir. Bu duyarlı davranış, çapraz bağlanma ve zincir kesilme durumlarına sebebiyet vermektedir. Ergime sıcaklığı polieter poliol zincir uzunluğu artışıyla artmaktadır. Poli(tetra metilen glikol), poli (propilen oksit) ve poli(etilen glikol) sıklıkla kullanılan eter tabanlı poliollerdir. Ayrıca florlanmış polieter dioller de sıklıkla kullanılmasa da mevcutta vardır. PU'daki flor blokları yapıya tokluk, yüksek mekanik dayanım, çözücülere karşı direnç, yüksek sönümleme özelliklerini katmaktadır.

Oda sıcaklığında katı halde bulunan polikarbonat tabanlı poliollerden, aromatik polikarbonat diol, poli(hegzil etil) karbonat diol, polikarbonat polioller ve poli(1,6-hegzil karbonat) diol yapıları ve aynı zamanda karbonatların kopolimerleri de sıklıkla kullanılmaktadır. Polikarbonat tabanlı poliollerin kullanımıyla üretilen PU'lar, yumuşak bölgelerinin kristalizasyonu sayesinde esnek olmayan ve tokluk istenilen uygulama alanları için kullanılmaktadır (Datta ve Kasprzyk, 2018).

Diamin ve dioller, sıklıkla kullanılan zincir uzatıcılardır. 1,4-bütandiol, 1,2-etandiol, 1,10-dekandiol ile 1,6-hegzandiol en sık kullanılan diollerdendir ve 4,4-metilenbisbenzenamin, etilendiamin ile 1,4-bütandiamin en sık kullanılan aminlerdendir (Li ve diğ., 2014). Ayrıca son yıllarda da 4,4-metilen-bis(3-kloro-2,6-dietilanilin) gibi zincir uzatıcıları kullanılmaktadır. Kükürt gibi atomları içeren bu zincir uzatıcıları, genellikle dallanmış yapıda bulunurlar. Literatür çalışmaları, kükürt içeren zincir uzatıcılarla üretilen PU'ların düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip olduğunu, organik çözücülere iyi direnç gösterdiğini, daha düşük elastik modüllü olduğunu, daha yüksek

kopma uzamasına sahip olduğunu, düşük aşınma dayanımlı olduğunu ve iyi ısıl kararlılığa sahip olduğunu doğrulamaktadır (More ve diğ., 2013).

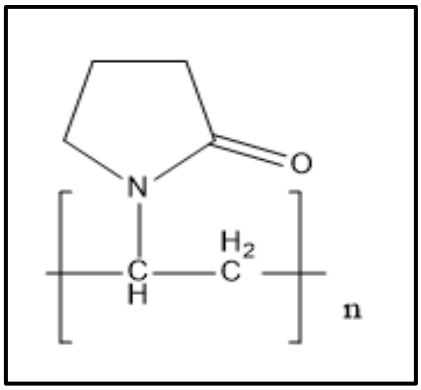
PU'lar çoğunlukla darbe dayanımı yüksek ve esnek aşınma direnci güçlü olan malzemelerdir ve bu sayede çok geniş uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Termoplastik PU'lar tıbbi alanlarda, medikal aletlerde, laptop klavye koruyucularda, otomotiv enstrüman panellerinde, taşıma tekerleklerinde taşınabilir elektronik aletlerin dış kasalarında, matkaplarda, emniyet kemerlerinde, spor ürünlerinde, şişme botlarda, ayakkabılarda ve yürüyüş platformlarında kullanılmaktadır (Ren, 2010). PU'ların bazı uygulama alanlarına ait görseller Şekil 2.24'de verilmiştir.



Şekil 2.24. TPU uygulama alanlarına örnekler (Ren, 2010)

2.8.3. Polivinilpirolidon (PVP)

N-vinilpirolidon monomerinden üretilen, amfoterik ve polar yapıda olan polivinilpirolidon (PVP), polividon ya da povidon olarak bilinmektedir. PVP biyoaktif maddelerle biyouyumlu, toksik özelliği olmayan, yarı kristalin yapıda olan, yüksek viskoziteli hidrojen bağları oluşturabilen, sıcaklığa dayanıklı, hidrofilik, non-iyonik, kimyasal olarak inört, renksiz ve pH stabil bir polimerdir. PVP polimerinin kimyasal yapısı Şekil 2.25'de gösterilmektedir.



Şekil 2.25. PVP’nin kimyasal yapısı

PVP'nin çözünürlük özelliği, geniş kullanım alanlarını belirleyen en dikkat çekici özelliklerinden biridir. Yapısında hidrofobik ve hidrofilik fonksiyonel gruplar bulunan PVP, pek çok farklı çözücülerle etkileşim kurabilmektedir. PVP polimeri, suda kolaylıkla çözünmektedir. Bunun yanında kloroform, dimetilformamid, metilen klorür ve etilen diklorür, alkoller, aminler, nitroparafinler ve bazı klorlanmış bileşikler gibi pek çok organik çözücüde de çözünebilmektedir (Bülbül, 2019; Koç, 2016).

2.9. Polimer Karışımları ve Uyumlaştırma

İki ya da daha fazla polimerin davranışlarını, harmanlamayla elde edilen bileşimlerini ve oluşan fazların sayısını belirleyerek ortaya koyan “karışabilirlik” terimi, bir termodinamik olaydır. Polimer karışımları, en az iki polimerin harmanlanmasıyla elde edilen sistemler olarak tanımlanmaktadır. Hazırlanan polimer harmanları homojen karışabilir ya da fazlara ayrılabilmektedir.

En önemli karakteristik özelliklerinin faz davranışları olduğu polimer karışımları; karışabilir, karışamaz ya da kısmen karışabilir özellikler sergileyebilirler (Robeson, 2007). Bir polimer harmanlarının karışabilirliği harmanın camsı geçiş sıcaklığı ve morfolojisiyle ilişkilidir. Polimer karışımlarının heterojen ve homojen olmak üzere iki farklı morfolojisi bulunmaktadır. Bütünüyle karışabilen polimer karışımları homojen morfolojisi ve tek camsı geçiş sıcaklığı (T_g) göstermektedir. Polimer karışımlarının T_g değeri bileşenlerin kendisine ait değerlerin arasında bir değer almaktadır. Polimer karışımı kısmen karışabilir olduğu durumda çoğunlukla karakteristik özellikleri iyileşmişte ve düzgün faz yüzey morfolojisi oluşmaktadır (Koning ve diğ., 1998). Aynı

zamanda, kısmen karışabilir polimer karışımda iki faz bulunmaktadır ve her bir faz diğeri içinde çözünen polimerin bir kısmıyla homojen haldedir. Bu polimer karışımı, iki T_g değerine sahip olan iki fazı temsil etmektedir ve fazların kendi camsı geçiş sıcaklıkları birbirine doğru kayan değerler vermektedir. Polimer harmanının kısmen karışabilir olduğu bu durum, polimer çiftinin uyumluluğu iyi olduğunda gerçekleşmektedir. Polimerler birbiri ile uyumsuz olduğu durumda ise, polimer karışımı tümüyle karışamaz nitelikte olmaktadır. Bu durumda, polimer harmanı güçsüz ara-faz yapışması, dağılmış büyük faz boyutu, kaba ara yüzey sınırları, ayrılmış makrofaz morfolojisi gibi olumsuz özellikler sergilemektedir. Ayrıca tamamen karışmaz uyumsuz yapıdaki polimer karışımları kompozisyondan bağımsız olarak iki farklı T_g değeri göstermektedirler. Uyumsuz polimer harmanları için uyumluluk çoğunlukla uyumlaştırma olarak ifade edilen yöntemlerle iyileştirilebilirler. Uyumsuz nitelikteki polimer harmanı uyumlaştırma uygulaması sonrası, zayıf özelliklerin güçlü özelliklere, kaba faz morfolojisinin düzgün faz morfolojisine dönüştüğü durumda uyumlu niteliğe geçtiği vurgulanabilmektedir.

Karışabilirlik durumu, polimer çiftinin karışım serbest enerjisiyle belirlenmektedir. Harmanın serbest enerjisi Denklem 2.3'de gösterilmiştir.

$$\Delta G_{karışım} = \Delta H_{karışım} - \Delta S_{karışım} \quad (2.3)$$

Bu denklemde $\Delta S_{karışım}$ ve $\Delta H_{karışım}$ları sırasıyla polimer harmanının entropi ve entalpisindeki değişimleri belirtmektedir (Paul ve Barlow, 1980). $\Delta G_{karışım}$ negatif sonuç verdiğinde, iki polimer karışabilir olmaktadır, pozitif sonuç verdiğinde de karışamaz durum açığa çıkmaktadır. Moleküler ağırlıkları yüksek iki polimer karıştırıldığında $\Delta S_{karışım}$ın ihmal edilmesi uygun görülmüştür. Bu nedenle, $\Delta H_{karışım}$ negatif olduğu durumda $\Delta G_{karışım}$ da negatif olmaktadır. Bu halde egzotermik olması gereken polimer karışımının oluşması için, karışım bileşenleri arasında farklı bir etkileşimin olması gerekli bir durumdur. Donör-akseptör, iyon-dipol, zayıf hidrojen bağı ya da güçlü iyonik etkileşimler ve dipol-dipol gibi etkileşimler gerçekleşmesi gereken farklı etkileşimlerdir. Çoğunlukla polimerler arasında, yalnızca oldukça zayıf van der waals etkileşimleri oluşabilmektedir. Bu zayıf etkileşimler, pek çok polimer çiftinin niçin karışamaz olduğunu ifade etmektedir. Genellikle de bu tür polimer karışımları uyumlaştırma işlemleri uygulanmadan kullanılamazlar.

Uyumlaştırma tekniği, karışamaz polimer karışımlarının özelliklerinin gelişmesi ve uyumluluğun iyileşmesi amacıyla gerçekleştirilen bir işlemdir. Uyumlaştırma işleminin ilk önemli amacı, ara yüzey gerilimi azaltmak ve dağılmış olan fazın boyutunu düşürmektir. İkinci amacı da dağılmış olan fazın bir araya gelmesini engellemektir. Bu sayede, oluşmuş olan düzgün faz morfolojisi kararlılık halini korur (Koning ve diğ., 1998). Aynı zamanda, uyumlaştırma uygulaması gerçekleştirildiğinde, dağılmış olan faz ile matris arasındaki ara yüzey etkileşimleri iyileşir ve bu sayede uyumlaştırıcılar heterojen karışımların arayüzey aktivitelerini geliştirmek için de görev yapmış olurlar (Imre ve Pukánszky, 2013). Ara yüzey etkileşimi iyileşmesi ve düzgün faz morfolojisi oluşumu sayesinde, uyumsuz polimer harmanı bileşenlerinin gelişmiş özelliklerinin bir araya geldiği uyumlu polimer harmanları oluşur.

Daha önceki yapılmış çalışmalarda, PLA ile gerçekleştirilen polimer karışımların büyük bir kısmının karışamaz-uyumsuz ya da kısmen uyumlu-karışamaz nitelikte olduğu bildirilmiştir. Her iki hal sonucuna göre; polimer harmanlarında faz oluştuğu ve eğer arayüzey özellikleri gelişemezse güçsüz fiziksel özelliklerin meydana geleceği açıklanmıştır. Bu sebeple PLA ile karıştırılacak polimer harmanlarının uyumlaştırılmasının uygun olacağı ifade edilmiştir (Oyama, 2009).

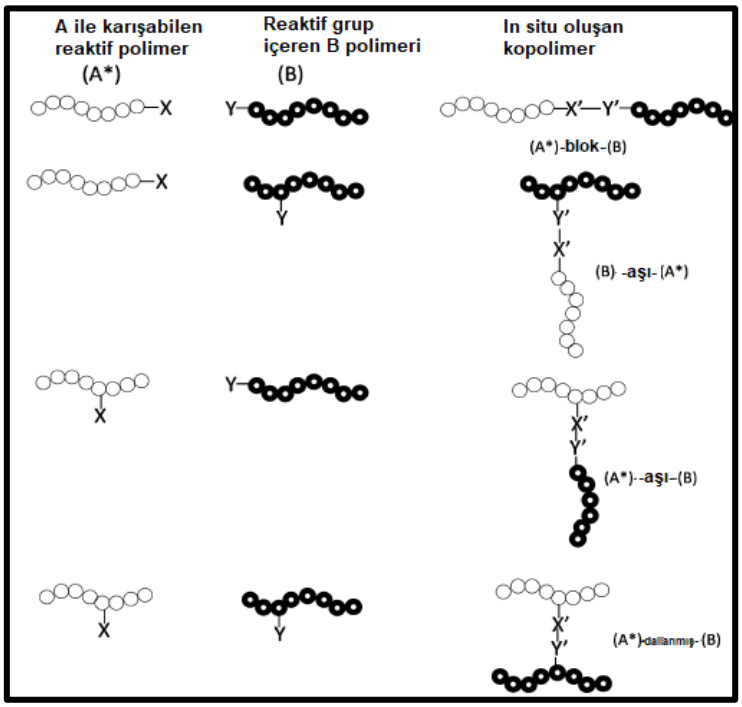
PLA'yı farklı polimerler ile uyumlaştırmak için pek çok uyumlaştırma metotları bulunmaktadır. PLA uyumlaştırma yöntemleri; reaktif polimer ilavesi ile uyumlaştırma, nano parçacık ilavesiyle uyumlaştırma, kopolimer ilavesi ile uyumlaştırma, düşük molekül kütleli kimyasal ilavesi ile reaktif uyumlaştırma, değişim tepkimeleri, dinamik vulkanizasyon ve arafaz uyumlaştırılması olarak sıralanmaktadır.

Doktora tez çalışmasında PLA/PU polimer karışımı, reaktif polimer ilavesiyle uyumlaştırma mekanizmasıyla sağlanmıştır. PLA esaslı polimer karışımlarının uyumlaştırılması reaktif harmanlama yöntemi ile gerçekleştirilmektedir (Lee ve Kim, 2012, Shin ve Han, 2013, Takayama ve diğ., 2011, Wang ve diğ., 2012). PLA'yı toklaştırmak amacıyla yapılan çalışmalarda poliester/polieter poliol temelli termoplastik PU'ların tercih edildiği belirtilmektedir. Bunun en önemli sebebi; PLA'nın, PU yumuşak segmentini (YS) oluşturan poliester veya polieter grubu ile kısmen uyumluluk göstermesidir (Anderson ve diğ., 2003; Feng ve Ye, 2011; Hong ve diğ., 2011; Li ve Shimizu, 2007; Nijenhuis ve diğ., 1996). Bu sebeple her iki polimerin karışımlı olarak

kullanılması, polimerlerin eksik yönünün iyileştirilerek istenilen özelliklere sahip tek bir yapı olarak elde edilerek kullanılmasını sağlamaktadır. Ayrıca, tez çalışmasında PLA/PU karışımına uyumlaştırıcı ilaveleri gerçekleştirilerek üretilen malzemelerin karakterizasyon özelliklerine etkisi incelenmiştir. Nano parçacık ilavesiyle uyumlaştırma için Polihedral oligomerik silseskioksanlar (POSS) amik asit izobütil (AAI) ve tetra silanol fenil (TSP) polihedral oligomerik silseskioksanlar (POSS) ve kopolimer ilavesi ile uyumlaştırma için epoksi fonksiyonel gruba sahip stiren akrilik kopolimer, ticari ismi ile Joncryl ADR uyumlaştırıcıları PLA ile PU'yu reaktif olarak bağlayabilmek için kullanılmıştır.

2.9.1. Reaktif Polimer Katkısıyla Uyumlaştırma

Reaktif polimer katkısı yönteminde, reaktif olan polimer, bir bileşenle harmanlanabilir ve diğer bileşen yapısındaki fonksiyonel gruplara karşı reaktifse karışamaz özellikteki polimer harmanları uyumlaşabilir. Isıl işlem esnasında polimer harmanındaki bileşenle reaktif polimer arası tepkimeyle aşı kopolimer ya da in-situ blok gibi uyumlaştırıcılar meydana gelmektedir. Şekil 2.26'da reaktif kopolimer ilavesiyle in-situ oluşan kopolimerler gösterilmiştir.



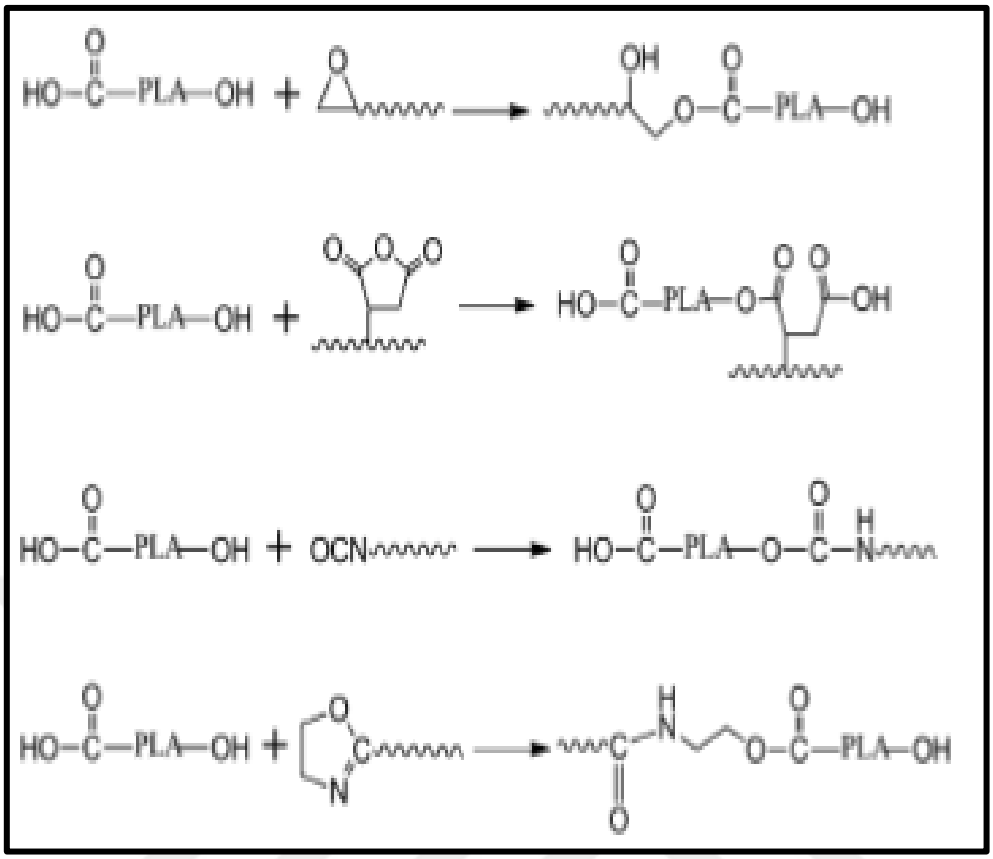
Şekil 2.26. Reaktif kopolimer ile uygulama sırasında oluşan kopolimer türü (Zeng ve diğ., 2015)

X-fonksiyonel gruplu polimer A ve eklenen reaktif polimer ya da polimer C'nin A ile harmanlanabilir oluşu şartıyla X-fonksiyonel gruplu polimer C olabilmektedir. X-fonksiyonel grubu sarkaç grup ya da son grup olabilmektedir. Sarkaç-reaktif Y ya da uç-reaktif Y gruplarını Polimer B yapısının içermesi gerekmektedir. PLA tabanlı harmanlarda; PLA karboksil uç-reaktif gruplar ile hidroksil gruplarını bulundurmaktadır.

Kopolimerle uyumlaştırmaya göre reaktif polimer katkısının pek çok avantajı bulunmaktadır. İlki, reaktif kopolimer yapılar gerekli olan her yerleşimde aşı veya blok kopolimerlerinin meydana gelmesini sağlamaktadır. Karışamaz özellikteki harmanlarda bu yerleşim her daim ara yüzeydir ki kopolimer katkısıyla uyumlaştırma metodundan çok daha verimli olmaktadır. İkinci avantajı da, kopolimerler çoğunlukla reaktif polimer yapılarından daha yüksek eriyik viskozitesine sahiptirler ve kopolimer blokları "reaktif bloklara" benzer moleküler ağırlığa sahip ise, reaktif polimerler karışamaz özellikteki polimer harmanların ara yüzeyi boyunca kopolimer yapılara oranla daha hızlı difüzlenme hareketi sağlarlar. Bu olay, reaktif karışım sırasında kısa uygulama zamanı bakımından oldukça önemli bir durumdur. Birtakım durumlarda reaktif polimer harmanı bir bileşenle harmanlanamayabilir ancak harmanın iki bileşene ait fonksiyonel grupları karşısında reaktifse uyumlaştırıcı yapısında kullanılabilirler.

Reaktif polimerler varlığında uyumlaştırıcı olarak kullanılan kopolimerler, bileşenler arasındaki tepkime aracılığıyla aynı zamanda karışamaz özellikteki harmanların ara yüzeyinde meydana gelebilirler (Zeng ve diğ., 2015; Zhang ve diğ., 2003).

Reaktif polimerlerle harmanlanamaz özellikteki harmanları başarılı bir şekilde uyumlaştırabilmek amacıyla harmanın bileşenlerine ait fonksiyonel gruplarla reaktif polimerlerin uygun tepkime oluşturması gereklidir. Uygun reaktivite sağlandığında kısa harmanlanma zamanınca aşı veya blok kopolimerleri oluşmaktadır. Aynı zamanda, oluşmuş kovalent bağlar, bir sonraki proses şartlarında bozulmayarak varlığını sürdürebilmesi gerekmektedir. PLA, hidroksil ve karboksil uç grupları bulunan alifatik bir polyester polimeridir. Bu uç gruplar da oksazolin (Liu ve diğ., 2010), epoksi (Zhang ve diğ., 2003), izosiyanat (Zeng ve diğ., 2015), anhidrit (Lee ve diğ., 2011) ve fonksiyonel gruplarıyla tepkime oluşturabilirler. PLA'nın uç gruplarıyla bu fonksiyonel grupları barındıran reaktif polimer tepkimeleri Şekil 2.27'de gösterilmektedir.



Şekil 2.27. Reaktif polimerler ve PLA' nın uç grupları arasında gerçekleşen reaksiyonlar (Zeng ve diğ., 2015)

2.9.2. Nanoparçacık Katkısıyla Uyumlaştırma

Polimer karışımlarının uyumluluğunun arttırılabilmesi için, karışamaz özellikteki polimer harmanlarına nanoparçacık katkısı süreci, uyumlaştırma metotları arasında en ekonomik ve en verimli yöntem olarak görülmektedir. Nanoparçacıklar genellikle bileşenlerin ara fazı içerisine hapsolurlar ve ara faz değiştiricisi görevini üstlenirler. Böylece ara faz yapışması işlevini yerine getirerek polimer harmanının performansını güçlendirirler. Nanoparçacıklar karışım esnasında oluşarak dağılan faz parçacıklarının birbirleriyle birleşerek topaklanmasını engellerler. Bu sayede, düzgün yüzey morfolojisini kararlı hale getirirler. Polimer uyumlaştırıcı yapıların tersine nanoparçacıklar polimer harmanı bileşenlerinin karakter yapısına özgü olmamaktadır ve karışım yöntemine çoğunlukla uygundur. Aynı zamanda, nanoparçacık katkısıyla uyumluluğun arttırılması, polimer harmanlarının avantajlarıyla polimer nanokompozit yapıların avantajlarını bir araya getiren yüksek performanslı malzemelerin elde

edilebilmesine olanak sağlamaktadır. Bu sayede, nanoparçacık katkısıyla polimer harmanlarının faz morfolojisinin uygun hale getirilerek, gelişmiş ve iyileşmiş özellikleri içinde barındıran uyumlu polimer karışım nanokompozitlerin hazırlanmasını sağlanmaktadır. PLA tabanlı harmanlarının uyumlaştırılması çalışmalarında kullanılan nanoparçacıklar; silikalar (Odent ve diğ., 2013), karbon nanotüpler (Wu ve diğ., 2009) ve organokillerdir (Hoidy ve diğ., 2010; Ojijo ve diğ., 2012, Risse ve diğ., 2014).

2.9.2.1. Polihedral Oligomerik Silseskioksanlar (POSS)

Polimer harmanlarının nanoparçacık katkısıyla uyumlaştırılmasının gerçekleştirilmesi oldukça verimli ekonomik ve verimli bir yöntemdir. Nanoparçacık katkısıyla uyumlaştırmada son yıllarda, esnek kimyasal ve fiziksel özellikleri bulunan polihedral oligomerik silseskuioksanlar (POSS) oldukça dikkat çekicidir. Silseskuioksan yapıları, $RSiO_{1,5}$ kapalı formülüyle tanımlanmaktadır. Burada R, hidrojen, arilen, alkil ya da organofonksiyel yapılarını ifade etmektedir. Silseskuioksanlar, kafes halinde bulunurlarken; merdiven, kısmi kafes ve rastgele şekilde de konumlanabilirler. POSS yapıları ise; silika (SiO_2) ve silikon (R_2SiO) arasında küresel ve hibrit şekline sahiptir. Yaklaşık 1000Da moleküler ağırlığa ve 1-3 nm moleküler boyuta sahiptirler. Aynı zamanda silika, silikon ya da diğer katkıların tersine POSS yapısında, yüzeylerle uyumlaşan organik grupları, polimer sistemleri ve biyolojik sistemleri bulundurmaktadır. POSS'lar çevreye uçucu organik bileşik bırakmadığından kokusuz ve çevre dostu bir katkı maddesidir (Kuo ve Chang, 2011; Li ve diğ., 2001). Yapısında 'R' ile ifade edilen organik grupları bulunduran, silikon ile oksijen molekülünün meydana getirdiği bir inorganik kafes yapısına sahiptir.

Uyumluluğun ile çözünürlüğün denetimini yapıdaki reaktif olmayan organik gruplar ile gerçekleştirmektedir. Malzemenin reaktivitesini belirleyen kısım da reaktif olan gruplardır. "R" grubunu içeren yapılar esterler, olefinler, alkiller, sülfonatlar, alkoller, epoksiler, asitler gibi pek çok değişik fonksiyonel gruplardan oluşmaktadır (Lichtenhan ve diğ., 2005). Gruplara fonksiyonellik kazandıran ise, esterifikasyon, aminasyon, eterifikasyon, kondenzasyon, hidrosilasyon gibi tepkimelerin gerçekleşmesiyle ayarlanmaktadır (Laine ve diğ., 2003).

Hidrolitik kondenzasyon reaksiyonu ve sol gel metoduyla POSS sentezi yapılmaktadır. POSS sentezinde, reaktif grup bulunduran moleküller ya da silisyum alkil yapısı monomer olarak kullanılmaktadır (Li ve diğ., 2001).

Eklendikleri polimer matrisi içerisinde moleküler seviyede dağılabilen POSS'lar, polimer yapısına takviye edici özellikler kazandırarak karakteristik özelliklerini büyük ölçüde iyileştirirler. POSS'lar yapısal şekilde kimyasal ve termal özellikler bakımından silikonlara kıyasla çok daha dayanıklıdır. Bu POSS nanoparçacıkları, boyutları ile şekillerinin sağladığı faydalarla polimer zincirlerinin hareketlilik davranışlarını moleküler seviyede kontrol ederek polimerlerin özelliklerini geliştirebilmektedir. Sıcaklık artışıyla polimerlerin viskozitelerini değiştirerek kolay akış sağlayabilmektedir. Aynı zamanda bazı durumlarda fiziksel çapraz bağ yaparak ısıl hareketliliğin yavaşlamasına sebep olabilmektedir.

Farklı POSS türlerinin matris içerisine katılmasıyla polimerlerin ısıl dayanımı, mekanik özellikleri, oksidasyon direnci, yüzey sertleşmesi, kullanım sıcaklığı ve alev geciktirici gibi özellikleri iyileştirilebilmektedir. Ayrıca işlem süresince de ısıl gelişimi ve viskoziteyi düşürmeye eğilim göstermektedir (Koo, 2006; Li ve diğ., 2001). Bununla birlikte POSS'lar polimer matrislerin kristallenme davranışını geliştirme yönünde birer çekirdeklenme katkı maddesi rolünü üstlenerek etki sağlamaktadır (Fu ve diğ., 2001).

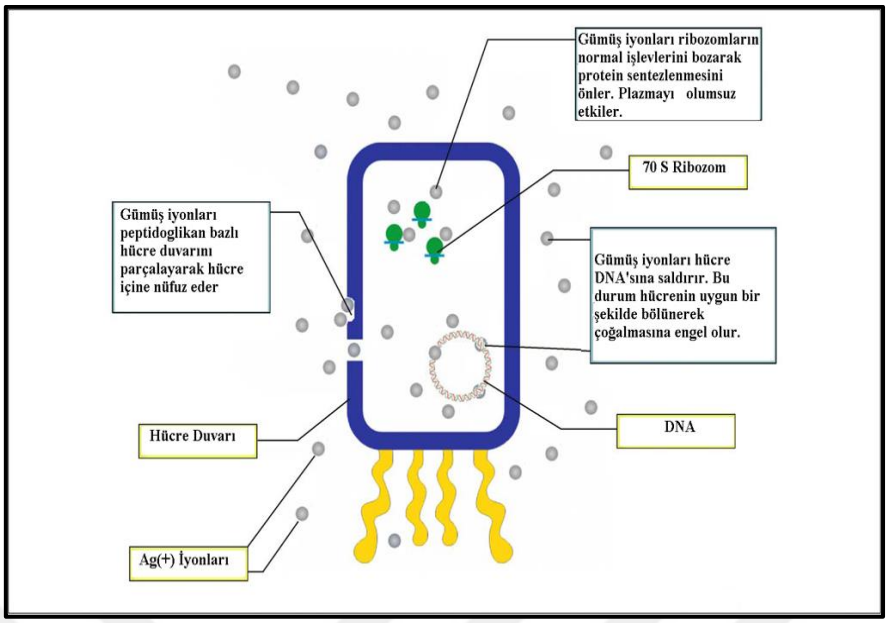
Polimer içerisinde POSS fiziksel olarak nanotüp ya da nanokillere göre daha basit şekilde dağılabilmektedir. Aynı zamanda farklı yan reaktif grupları taşıyabilmektedirler. Bu avantajlar, POSS yapılarını polimer harman sistemlerinde kullanılabilecek iyi bir nano-uyumlaştırıcı katkı maddesi haline getirmektedir.

2.10. Gümüş Nano Partikül (Ag NP)

Yüzyıllardan bugüne gümüş, yanık ile yaraların tedavisinde sıklıkla kullanılmıştır (Rai ve diğ., 2009). Geçmişten günümüze son zamanlarda, özellikle gümüş nano partiküllerin (Ag NP'lerin) antibakteriyel etkisi üzerine yapılan araştırma çalışmalar artmıştır. Bu anlamda gümüş, yara örtüsü gibi tıp sektöründe kullanılan pek çok malzemeye antimikrobiyal özellik kazandıran katkı maddesi şeklinde kullanılmaktadır (Jayakumar ve diğ., 2011).

Gümüşün geçmişi M.Ö. 1000'li yıllara kadar dayanmaktadır ve ilk kullanım alanının içilebilir su üretimi olduğu ifade edilmektedir. Bazı kaynaklara göre, 1700'lü yıllar içerisinde gümüş nitrat tabanlı malzemelerin zührevi hastalık tedavilerinde kullanıldığı belirtilmektedir. Aynı zamanda 19. Yüzyılda gümüş nitrat kullanımıyla yara içindeki granülasyon dokusu uzaklaştırılmasıyla epitelizasyon ile yara yüzeyi üzerinde kısa sürede kabuk oluşumu sağlayarak yara iyileşmesini hızlandırdığı bildirilmektedir. 1881'de Carl S.F. Crede yeni doğan bebeklerin gözlerinde oluşan hastalıkların (opthalmia neonatorum) tedavisini gümüş nitrat içeren göz damlasıyla gerçekleştirmiştir. 1940'lı yıllar içerisinde penisilin keşfi sayesinde, hastalıkların ve bakteriyel oluşumların gümüş ile tedavi uygulamalarında düşüş gözlemlenmiştir. Fakat, 1960'lı yıllar içerisinde Moyer'in yanık tedavisi için %0,5'lik gümüş nitrat formülasyonunu kullanarak gümüş maddesinin yeniden ünlenmesini sağlamıştır. Moyer, adı geçen formülasyonun epidermal onarımını (proliferasyon) sağladığını ve Staphylococcus aureus, Pseudomonas aeruginosa, Escherichia coli gibi üç önemli bakteri türüne karşı yüksek başarı elde edildiğini belirtmiştir. 1968'de, gümüş nitrat ve sülfonamid ve gümüş nitratın reaksiyonuyla gümüş sülfadiazin kremi üretilmiştir. Geniş etkili antibakteriyel özelliğe sahip bu krem yanık yarası tedavilerinde kullanılmıştır. Son zamanlarda, antibiyotiğe karşı dirençli bakterilerin sebep olduğu hastalık ve yaralanmaların ciddiyetiyle, klinik uzmanlarının antibiyotik tüketimine olan olumsuz yaklaşımları sebebiyle içerisinde farklı oranlarda gümüş barındıran yara örtülerine talep giderek artmıştır (Rai ve diğ., 2009).

Ag NP yapısı sahip olduğu geniş yüzey alanları dolayısıyla mikro-organizmalara çok daha iyi dokunarak çok daha güçlü bir antimikrobiyal ve antibakteriyel etki açığa çıkarmaktadırlar. Ag NP'ler hücre zarına tutunarak, hücrenin içine doğru nüfuz etmektedirler. Bakterilere ait hücre zarları, yapılarında sülfür içeren proteinleri barındırmaktadırlar. Ag NP'ler, fosfor içeren DNA ve sülfür içeren proteinlere yapışmaktadırlar. Aynı zamanda nanopartikül yapıları bakterinin solunum sistemine saldırarak, bakteriyi etkisiz hale getirirler. Nano partiküllerin hücre zarını aşarak hücre içerisine nüfuz etmesiyle, bakteri merkez bölgesinde düşük yoğunluklu bir alan oluşmaktadır. Tüm bu hareketliliğin sonucu olarak kontrolsüz hücre bölünmeleri başlayacak ve bu sayede hücre ölümü gerçekleşecektir (Rai ve diğ., 2009). Şekil 2.28, gümüşün antibakteriyel etkisini nasıl gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 2.28. Gümüş antibakteriyel etkisi (Chaloupka ve diğ., 2010)

Ag NP'lerin antibakteriyel özellikleri dışında, gümüş doğası gereği iyi bir iletkendir. Elektriği iyi şekilde iletirler. Atomlarının dış yörüngesinde bir elektronu olan elementler, birden fazla elektronu olan elementlerden daha iyi iletkendir. İletkenliği belirleyen en önemli faktör değerlik elektron değeridir. Gümüşün dış yörüngesinde bir elektronu vardır ve elektron diğer elementlerden daha serbest hareket eder. Ayrıca Ag elementinin elektriksel iletkenliği son yörünge elektronunun enerji seviyesi ile belirlenir. Ag elementinin atomlarındaki bu elektron, düşük seviyeli enerjilerin etkisi altındayken (enerji alırlar), çekirdeğin çekim kuvvetini aşan bir enerjiye sahiptirler ve atomlarından kopabilir. Kazandıkları enerjiyi kaybettiklerinde ya geri dönebilir ya da başka bir atomun son yörüngesine gidebilir.

2.11. Karakterizasyon Testleri

2.11.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Enerji Dağıtıcı X-Işını Spektroskopisi (EDX)

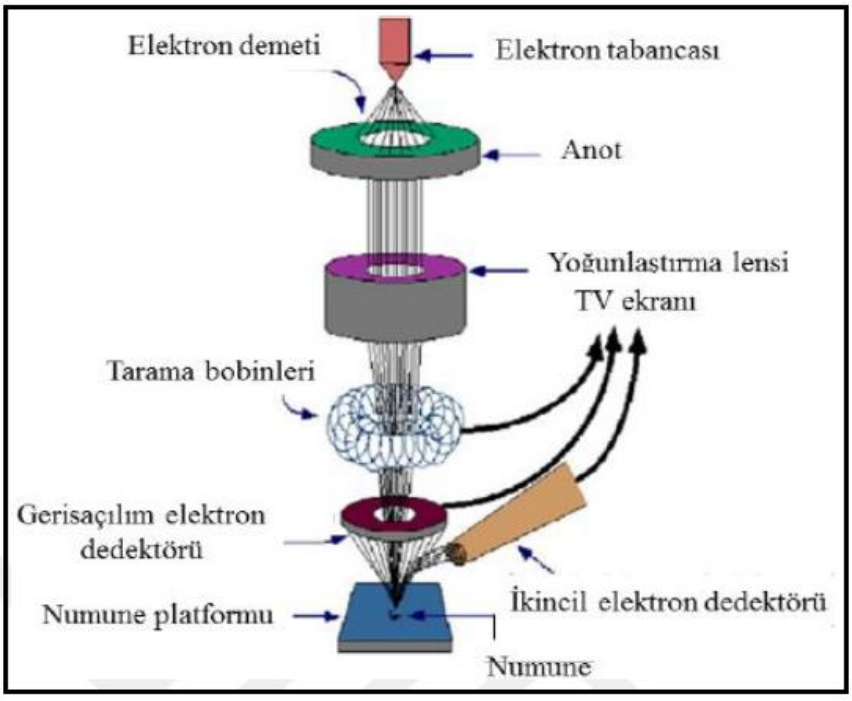
Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi ile, malzeme yüzeyinin elektron ışınlarıyla tarandığı ve bu sayede yüksek çözünürlüğe sahip yüzey görüntü çekimleri yapılmaktadır.

Öncelikle, SEM yüzey morfolojisi analizi için malzemeler titizlikle hazırlanır. Analiz, vakum altında gerçekleştirildiğinden buharlaşma olmaması amacıyla numuneler tümüyle

kuru olmalıdır. Ayrıca numuneler SEM cihazına yerleştirilmeden önce, metal haricindeki numune üzerine; "sputter coater" cihazı ile altın, paladyum, karbon gibi iletken ince malzemelerle kaplama işlemi uygulanır. Malzemelerin yüzey görüntülenmesi elektronlar ile sağlanmaktadır. İşte kaplama işleminin uygulanmasının sebebi de, yüksek çözünürlükte görüntüleme yapabilmek için elektron ışınlarının sebep olacağı, (malzeme yüzeyinde) aşırı yüklenmenin engellenmesidir (Carraher, 2003).

Tipik bir SEM cihazı parçaları ve çalışma prensibi Şekil 2.29'da verilmiştir. Burada elektronlar sistemin en tepesinde bulunan elektron tabancası aracılığıyla üretilmektedir. Dikey yönde ve vakum altında elektronların hareket etmesiyle gerçekleşmektedir. Ardından elektromanyetik bölgeden geçen elektronlar toplayıcı mercek üzerinden geçerek, numunenin yüzeyi üzerine çarpar ve yüzey üzerinden elektron kopartır. Böylece, numune uyarılmış olur. Uyarılan numunede, gelen ışınla bir ışınım meydana gelir. Dedektör sayesinde ışınımlar toplanır ve sinyale dönüşür. Sinyaller monitöre yansır. Böylece, üç boyutlu, yüksek çözünürlüklü görüntüler elde edilir (Croft, 2006).

Sinyale dönüşen ışınımlar yükseltilir ve sonrasında ikincil elektron ışınlarına geçiş amacıyla kullanılır. İkincil elektronların dış yörüngeden iç yörüngeye hareketi sayesinde elementel analiz gerçekleştirilir.



Şekil 2.29. SEM cihazı parçaları ve çalışma prensibi (Cheremisinoff, 1996)

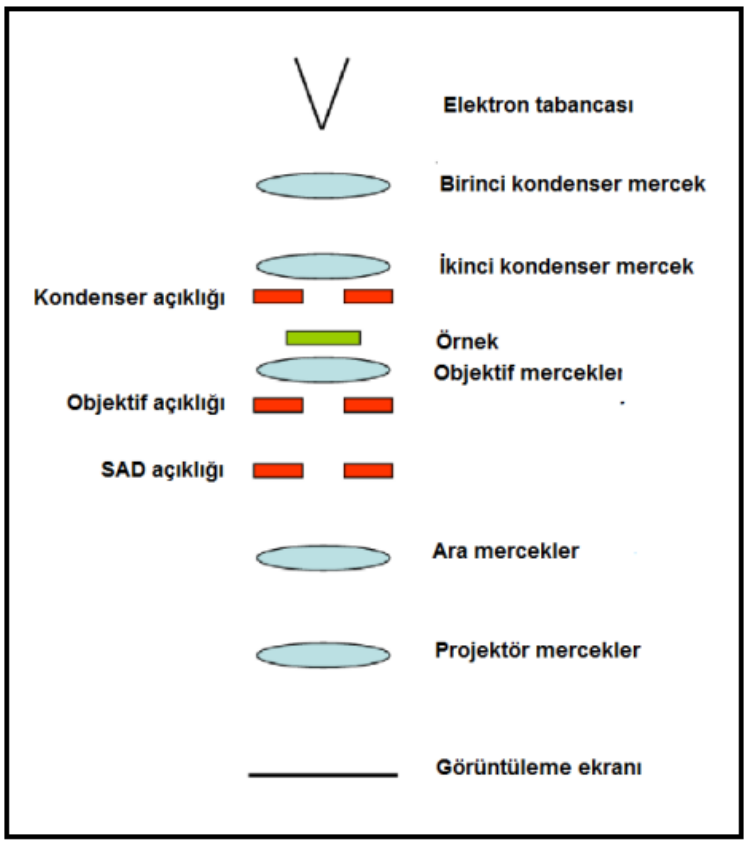
Enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDX), elektron kolonuna sahip SEM veya TEM gibi sistemlere eklenerek elementlerin enerjilerinden yararlanarak kantitatif kimyasal analiz tayini için kullanılır.

X-Ray detektörüyle elementel analiz yapabilen EDX ünitesi bulunan SEM analizi sırasında, kopan elektronlar çekirdeğe yakın orbitallerden koparsa atomlar düzenliliklerini kaybeder. Yeniden düzenli olabilmek için dış orbitalde bulunan elektronlar iç orbitalde bulunan boşlukları doldururlar. Dış orbitaldeki elektronların enerjileri iç orbitaldeki elektronların enerjilerinden daha yüksek olduğundan, dış orbital elektronları iç orbitaldeki boşlukları doldururken belirli bir miktar enerji kaybederler. Kaybedilen bu enerji X-ışını olarak ortaya çıkar. Ortaya çıkan X-ışınlarının EDX detektöründe sayılmasıyla, numune yüzeyindeki her bir nokta için o elemente özgü oran belirlenir. Bu sayımların iki boyutlu dağılımı o elementin X-ışını haritasını ifade eder. EDX analizi ile çok kısa sürede atom numarası arasında olan tüm elementler okunur (Goldstein ve diğ., 2017)

2.11.2. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), angström boyuttan mikrometre boyutuna kadar olan malzemeleri görüntüleme, difraksiyon ve kimyasal (analitik) yapısı hakkında bilgi edinme için kullanılan güçlü bir yöntemdir. TEM morfolojik analizindeki çözünürlük kalitesinin oldukça yüksek olması, yüksek enerjili elektronların kısa dalga boyları ile ilişkilidir. 1Å boyutundaki tipik bir atomla kıyaslandığında potansiyel olarak 200 kV'a hızlandırılmış olan elektronun dalga boyu 0,02705Å olurken, 300 kV'a hızlandırılmış elektronun da 0,01969Å'dür. Kaliteli olmayan elektromagnetik lenslere sahip standart bir mikroskop için çözünürlük 2Å'dır. TEM cihazı için, 1Å'nın altında bir değer ifade edilmektedir (Byorge, 2011; Williams ve Carter 1996). Şekil 2.30'da TEM cihazına ait şematik görünüm gösterilmektedir.

Elektron tabancasından çıkan elektronlar, bir potansiyel yolu izleyerek hızlanır. Numunenin yukarısına yerleştirilmiş ve kondenser mercek olarak tanımlanan iki veya daha fazla lens ışınlarının oluşmasını ve numunenin aydınlanmasını sağlamaktadır. Objektif olan mercekler numunenin ilk görüntüsünü meydana getirirler. Oluşan bu görsel sonrasında ara ve projektör mercekler sayesinde büyütülür (Byorge, 2011).



Şekil 2.30. TEM cihazına ait şematik görünüm

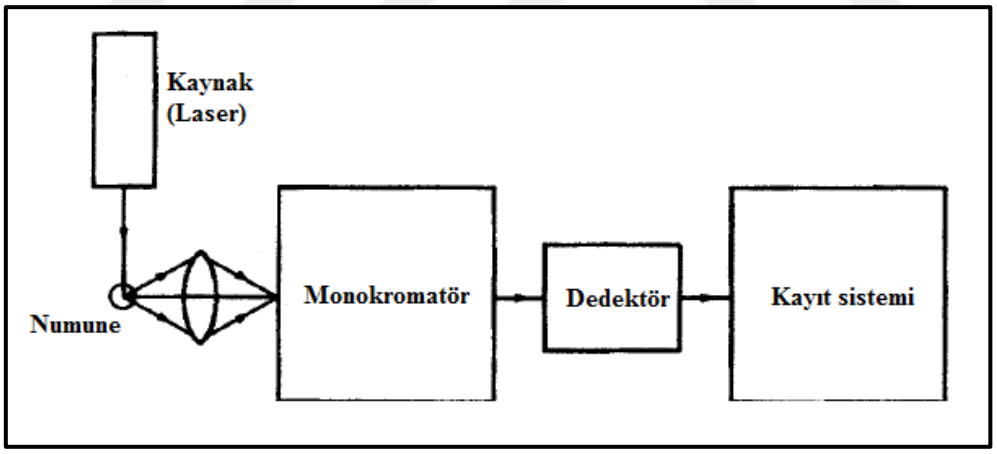
Biyolojik ve polimerik malzeme örneklerinde öne çıkan ışın hasarı etkisi yapının değişmesine yol açabilmektedir. TEM analizinde, en büyük engel numune hazırlama işleminde ortaya çıkmaktadır. Geçirimli elektron mikroskobunda analiz edilecek malzeme mutlaka katı halde olmak zorundadır ve 3 mm boyutunda, 100 mm'den daha ince ve elektron geçirgenliğine sahip (birkaç mm) bir disk olarak hazırlanma gerekliliği kısıtlama yaratmaktadır. Bu sebeple elektron geçirgenlik analizine uygun hazırlanmamış bir örnekten görüntü kontrastı almak mümkün olmamaktadır.

2.11.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Malzemenin yapısındaki fonksiyonel grupları tanımlamak için fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) dalga boyu ölçüm tekniği kullanılan en etkili spektroskopi yöntemidir. Bu yöntemde, bir moleküldeki döngüsel enerjiden yararlanıldığı gibi molekül haline gelen atomların ya da atomik grupların varlığıyla oluşmuş olan salınım hareketi enerjileri sayesinde, malzemenin FTIR spektrumu ile referansın FTIR spektrumunun karşılaştırılmasıyla bileşenler tanımlanır (Burches, 2005).

Numunenin FTIR spektrumunu oluşturmak için ilk olarak malzemenin iç yapısından kızılötesi ışınlar geçirilmektedir. Kızılötesi ışınlar belirtilen bir frekans bandında malzemeden geçmekte ve her bir frekans için malzemenin soğurduğu fraksiyonlar belirlenerek FTIR spektrumları açığa çıkmaktadır. Belirli bir titreşimi tanımlayan kızılötesi frekansı, numunedeki moleküler titreşim frekansıyla aynıysa, molekül IR ışınlarını absorblar. Sonrasında spektrumda oluşan herhangi bir zirveye ait olan frekans, malzemedeki molekül yapıların titreşim frekans değerlerinde birine eşit olur.

FTIR analizinde dalga uzunlukları numune içerisinden yansıyarak eş zamanlı olarak dedektöre ulaşır. Toplam iletilen yoğunluğu ölçen dedektör, çift demetli girişim ölçer içerisinde bulunan herhangi bir aynanın yerini değiştirmesinin bir fonksiyonu olarak tanımlanır. FTIR analizinde malzeme ve referans üzerinden geçen ışın yoğunluğu dedektör sayesinde işlenerek ya transmitans ya da absorbans şeklinde çıktı olarak elde edilir. Dedektörden ayrılan dalga boylarının belirlenmesi bilgisayar aracılığıyla matematiksel olarak Fourier rotasyonu ile gerçekleştirilmektedir (Bower, 2002). Şekil 2.31'de FTIR analizi adımlarının sıralaması şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.31. FTIR analizi adımlarının sıralaması

Transmitans Denklem 2.4 ile, absorbans da Denklem 2.5 ile gösterilmiştir. Denklemlerde yer alan IS verisi malzeme ışını yoğunluğunu; IR verisi de referans ışını yoğunluğunu ifade etmektedir (Cheremisinoff, 1996).

$$\text{Transmitans} = IS/IR \tag{2.4}$$

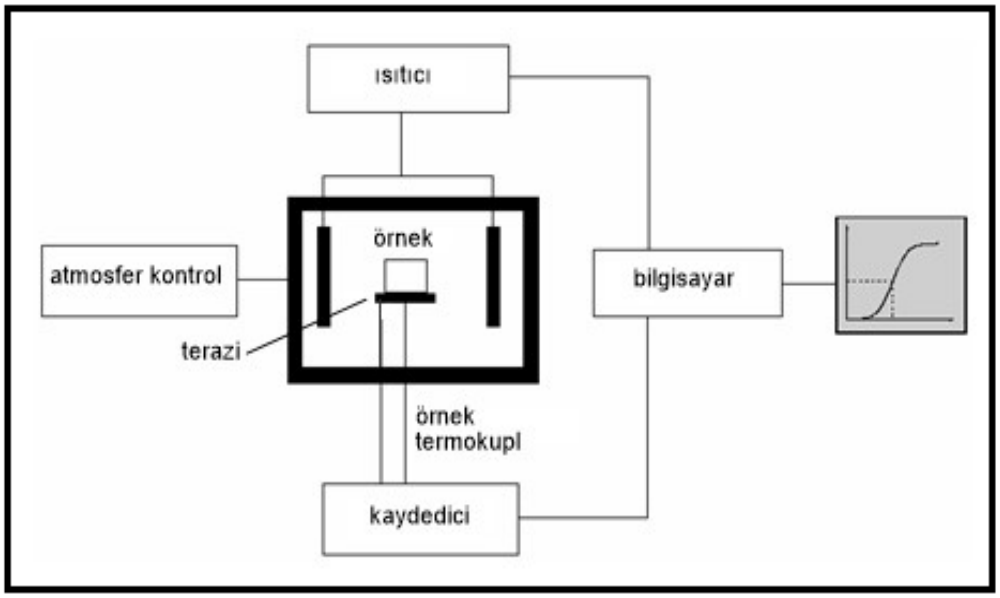
$$\text{Absorbans} = -\log IS/IR \tag{2.5}$$

2.11.4. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Bir malzemenin kontrollü şekilde ısıtılmasıyla sıcaklık artışına bağlı olarak oluşan ağırlık değişimleri termal gravimetrik analiz (TGA) yöntemi kullanılarak ölçülebilir (Xanthos ve Todd, 2005). TGA analizinde malzemenin ağırlık kaybı: sıcaklığa bağlı olarak (sıcaklık/zaman) veya sabit sıcaklıkta zamana bağlı olarak (izotermal) ölçülebilir (Wunderlich, 2005).

TGA analizinin kritik noktası malzemenin ilk ağırlığını doğru tartacak yüksek hassasiyette terazinin kullanılmasıdır. Analizin ilk adımı, cihaz içerisinde dengede olan terazi üzerine malzemenin yerleştirilmesidir. Sonra teraziyi tamamen kaplayan cihazın fırın kısmı kapatılır. Bilgisayara bağlı olan TGA cihazı, malzeme için belirlenen sıcaklık metodu ve ısıtma hızıyla (^{o}C/dk) kontrollü olarak ısıtılır. Artan sıcaklıkla birlikte malzemenin ısıl bozunma sıcaklıkları ile ilgili sayısal bilgiler, malzemenin ağırlık değişimine bağlı olarak test sonunda elde edilen TGA termogramından saptanır. Saptanan değerler bilgisayar ortamında program içerisine kaydedilir (Nairn, 2003). TGA'nın çalışma prensibine ait şematik görünüm Şekil 2.32'de verilmiştir.

TGA analizi sayesinde, malzemelerin termal kararlılıkları, malzemelerin kompozisyonları, malzeme yapısındaki nem ve uçucu madde miktarları bulunabilir ve ısıl bozunma değerlerinden malzeme tanımlanması yapılabilir (Nairn, 2003).

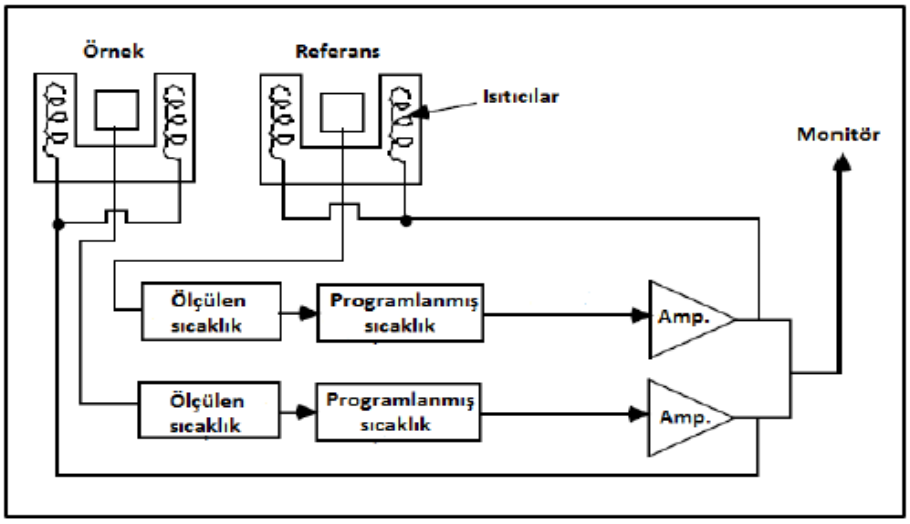


Şekil 2.32. TGA çalışma prensibi

2.11.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

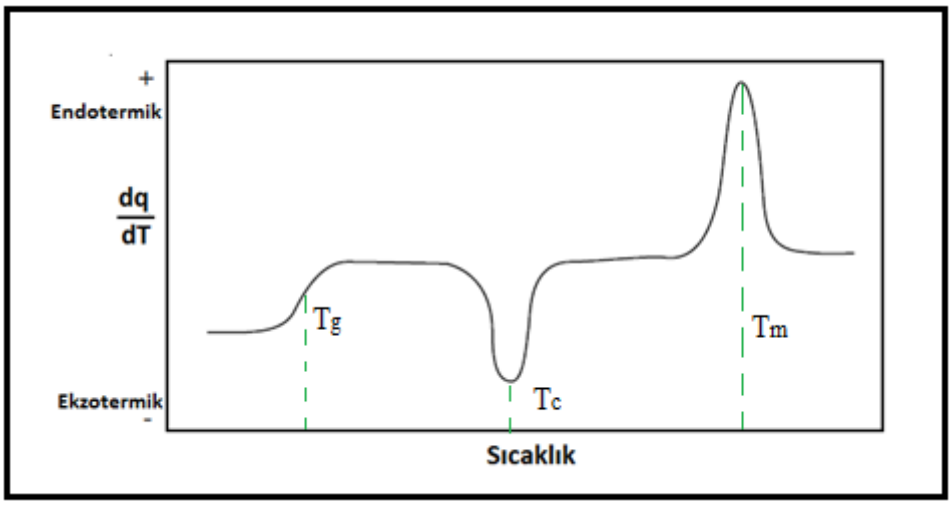
Malzemelerin ısıl sıcaklık davranışları, numune ve referans arasındaki ısı akısı farkının kontrollü sıcaklık artışına karşı değişimin diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi ile incelenmektedir. Bu analiz numune ile referansın sıcaklıklarının aynı değerde olması esasına dayanır. Elde edilen DSC termogramındaki ısıl geçişlerden camsı geçiş sıcaklığı (Tg), kristallenme sıcaklığı (Tc), erime sıcaklığı (Tm), entalpi değişimi (ΔH), ısıl bozunma sıcaklığı ve çapraz bağlanma sıcaklığı değerleri belirlenebilir (Chartoff, 2005).

DSC analizi adımlarını gösteren şema Şekil 2.33'de verilmiştir. DSC analizinde aynı anda referans ve numunenin yerleştirilmesi için iki hazne bulunmaktadır. Referans haznesi üzerine boş bir alüminyum kap, numune haznesi üzerine de malzemenin içinde bulunduğu alüminyum numune kabı yerleştirilir. Sonrasında belirlenen ısıl sıcaklık metoduna göre, iki hazne de aynı anda önce ya soğutulur ya da ısıtılır.



Şekil 2.33. DSC analizi adımlarının şematik görünümü

Isıl analiz sıcaklık yöntemi ayarlandıktan sonra istenilen ısıtma (^{o}C/dk) hızında sıcaklık artmaya başlar. Numune ve referans malzeme arasında oluşan sıcaklık farkı, numunenin yerleştiği kısımdaki ısıtıcıya daha fazla ısı akışı uygulanarak dengelenir (Nairn, 2003). DSC analizi esnasında numune sıcaklık değeri, referans sıcaklık değerinden fazla olduğu taktirde (endotermik) pozitif bir sinyal, tam tersi durumda da (ekzotermik) negatif bir sinyal oluşur (Nairn 2003). Bir malzemenin ısıl değişimlerine ait tipik DSC diyagramı Şekil 2.34'de verilmiştir.



Şekil 2.34. Tipik bir DSC termodiyagramı

DSC analizi ile yüzde kristalinite (% X_c) değerleri Denklem 2.6 kullanılarak hesaplanabilmektedir (Samatya Yılmaz ve Aytaç, 2021a):

$$\%X_c = 100 \times \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^* \, \varphi} \quad (2.6)$$

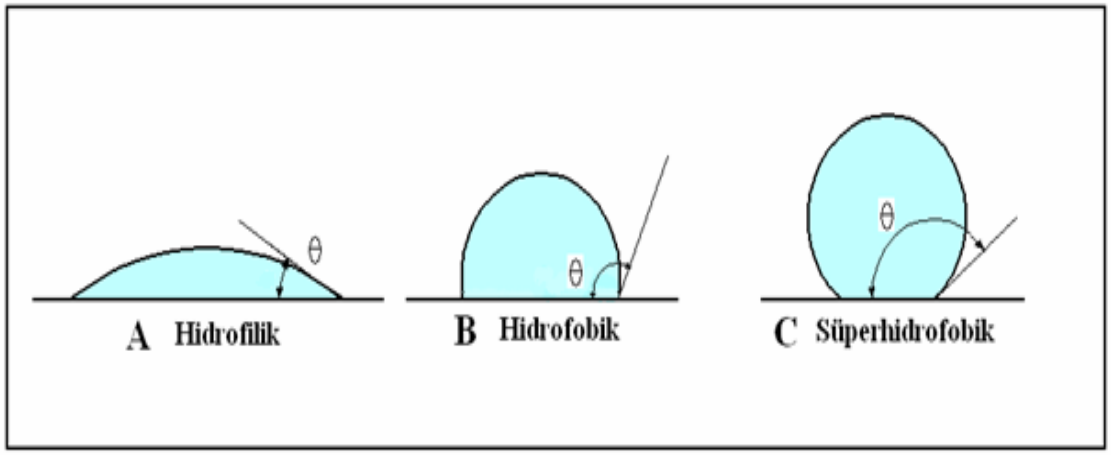
Bu denklemde ΔH_m erime entalpisini (J/g), ΔH_c kristalizasyon entalpisini (J/g), ΔH_m* %100 kristalin yapıdaki polimerin bilinen erime entalpisini ve φ ise polimerin yapı içindeki kütle fraksiyonunu ifade etmektedir.

2.11.6. Temas Açısı Ölçümü

Temas açısı ölçümü testi, katı yüzey malzemelerin hidrofobik/hidrofilik yapısını belirlemek için yapılmaktadır. Bir katı yüzeyin bir sıvı tarafından ıslatıldığında sıvı miktarının nicel ölçüsü belirlenir. Temas açısı ölçümünde kullanılan sıvı, genellikle fazla uçucu özelliğe sahip olmayan, düşük viskoziteye sahip yapıdadır.

Katı yüzey ile temas eden sıvı arasında oluşan açı, temas açısı olarak tanımlanır ve bu açının büyüklüğü kohezyon ile adhezyon kuvvetleri arasındaki fark ile ilişkilidir. Sıvı molekül taneciklerinin birbirini çekme kuvveti (kohezyon kuvveti), katı yüzey ile sıvı arasındaki çekim kuvvetinden (adezyon kuvvetleri) ne kadar büyük olursa yüzeyler arası temas açısı da bir o kadar fazla olur.

Temas açısı 0≤θ≤90° olduğunda sıvı molekülleri katı malzeme yüzeyini ıslatmaktadır ve bu durum yüzeyin hidrofilitesini tanımlar. Temas açısı 90°≤θ≤150° arasındaki değerlerde olduğunda ise yüzey hidrofobik özellik gösterir. Katı yüzeyin sıvı ile olan teması hemen hemen tam bir küre şeklini aldığında ise temas açısı 150°≤θ≤180° değerleri arasındadır ve sıvı, katı malzeme yüzeyini ıslatmamaktadır, süper hidrofobik yüzey olarak adlandırılır (Bağçeci İnam, 2010; Nosonovsky ve Bhushan, 2007). Bazı kaynaklara göre de malzeme yüzeyinin temas açısı değeri 65'ten büyük ise hidrofobik karakterde olduğu belirtilir Wang ve diğ., 2009). Ayrıca, 160 dereceden fazla olduğunda da ultrahidrofobik yüzey ve 5 dereceden küçük olduğunda da süperhidrofilik yüzey olarak tanımlamalar yapılmaktadır (Erbil, 2009). Şekil 2.35'de Katı yüzey ile sıvı arasındaki temas açısı değerleri gösterilmiştir.



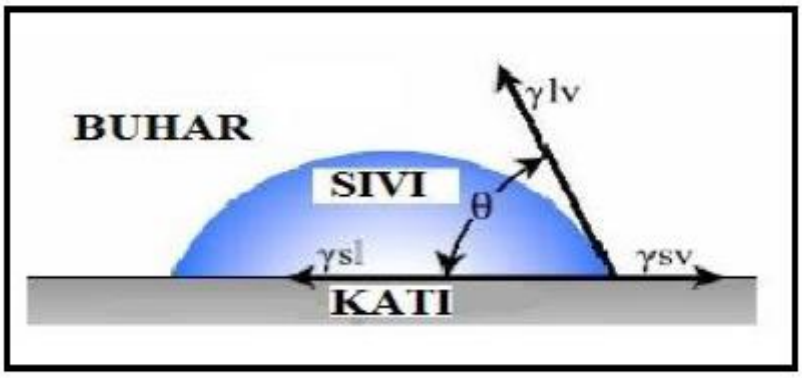
Şekil 2.35. Katı yüzey ile sıvı arasındaki temas açısı değerleri (Bağçeci İnam, 2010)

Katı malzeme yüzeyindeki sıvı damlasını etkilediği üç kuvvet ile denge halindedir. Oluşan kuvvetler, katı-sıvı (SL), katı-buhar (SV) ve sıvı-buhar (LV) arasındaki ara yüzey gerilimlerinden kaynaklanmaktadır. Temas açısı (θ), bu üç halin kesişerek birleştiği noktada elde edilmektedir (Zhu ve diğ., 2006).

1805'te ilk kez T. Young, yüzey gerilimi ve temas açısı arasındaki dengeyi ortaya koymuştur. Üç kuvvetin vektörel toplamını ifade eden Young Eşitliği, Denklem 2.7 ile gösterilmiştir.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta \text{ (Young Eşitliği)} \quad (2.7)$$

Denklem üzerindeki γ, yüzey gerilimini ifade etmektedir. Yüksek yüzey enerjisine sahip katı malzeme, ɣSV > (ɣSL + ɣLV) büyüklüğünü oluşturduğunda temas açısı "0" olacaktır ve sıvı damlacığı katı yüzeyde tümüyle yayılma gösterecektir. Şekil 2.36'da üç faza etki eden kuvvetlerin görünümü verilmiştir.



Şekil 2.36. Üç faza etki eden kuvvetler (Erbil, 2009)

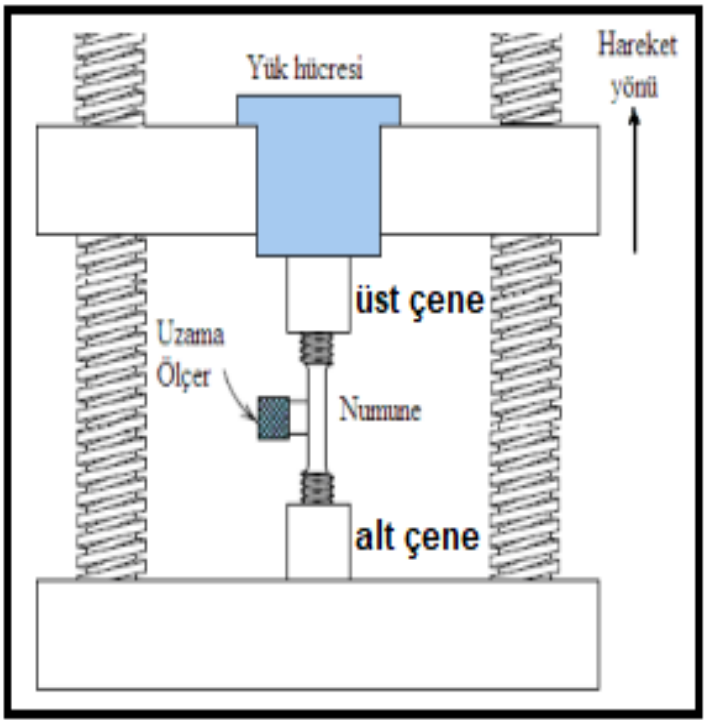
Young denkleminde kullanılan temas açısı değeri denge temas açısını temsil etmektedir ve bu değer ideal yüzeylerde ölçülen değerlerdir. İdeal yüzeyler ise çözünmeyen, homojen gözeneksiz, pürüzsüz, inert ve deforme olmamış yüzeylerdir. Gerçek durumda ise yüzeylerin çoğu ideal halde değildir. Bu nedenle gerçek yüzeyler üzerinde ilerleyen temas açısı ve gerileyen temas açısı ölçülerek işlemler yapılmaktadır.

Young denklemi, katı malzeme yüzeyi ideal olduğunda geçerli olmaktadır. Yüzeyin idealliği homojen, inert, pürüzsüz, gözeneksiz, çözünmeyen, deforme olmayan ve non-reaktif bir yüzey olmasıyla tanımlanır. Fakat, mevcut yüzeylerin pek çoğu ideal şekilde bulunmaz. Bu tür katı yüzeyler üzerinde farklı değerlerde temas açısı ölçülebilmektedir. Ölçülen en yüksek temas açısı ilerleyen, en düşük temas açısı ise gerileyen olarak değerlendirilir.

2.11.7. Mekanik Analiz

Bir malzemenin mikro yapısı veya yüzey morfolojisiyle ilişkili olarak mekanik özelliklerinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen analizlerden biri çekme testidir. Çekme testi, malzemelerin sabit çekme kuvveti hızı ile gösterdiği dayanımın şekil bozulma miktarına karşı değişiminin ölçüldüğü tahribatlı bir analizdir. Çekme testi, çoğunlukla evrensel test cihazlarıyla gerçekleştirilmektedir. Kullanılan çekme test

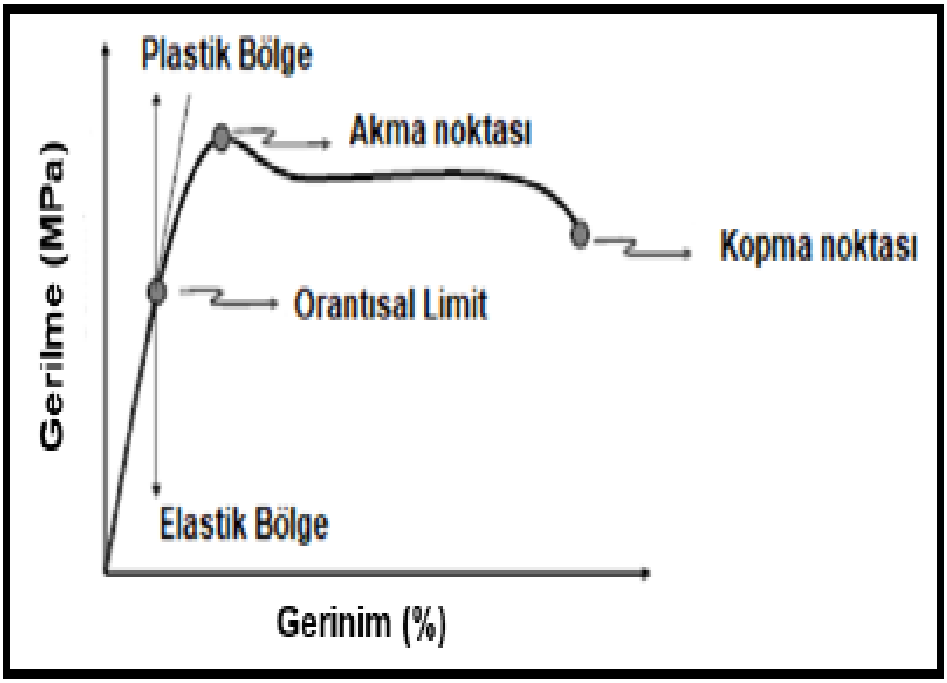
cihazlarının, çoğunlukla alt çenesi sabit, üst çenesi hareketli bir sıkıştırma sisteminden meydana gelmektedir. Her malzeme türüne göre belirli bir Newton çekme kuvveti mm/dk hızında uygulanır. Çekme testinin uygulamasının şematik gösterimi Şekil 2.37' de verilmiştir.



Şekil 2.37. Çekme testi uygulaması şematik gösterimi (URL-1)

Çekme analizi sonucu, malzemelerin elastik modülü, kopma dayanımı, çekme dayanımı, kopma anındaki uzama değeri gibi mekanik özellikleri ölçülebilir. Ayrıca çekme analizi esnasında gerilmenin uzama davranışına karşı grafik oluşturulmasıyla malzemenin karakteristik özellikleri hakkında fikir veren gerilme-gerinim eğrileri oluşturulabilir.

Çekme testi sonuçlarına göre meydana gelen gerilme-gerinim eğrileri numune boyutlarıyla bağımsız şekildedir. Gerilme-gerinim eğrinin altındaki alan, malzemenin kopması için ihtiyacı olan enerji ile orantılı ve tokluğun ölçüsünü belirtir. Malzemeye az miktarda gerilme uygulandığında elastik özellik korunur ve zamanla oluşan şekil değişimleri kalıcı olmamaktadır. Malzemenin en üst düzeyde elastik olduğu nokta orantısal sınır yeridir. Belirtilen nokta sonrasında malzeme, şekil değişimleri kalıcı olan plastik deformasyon bölgesine geçer. Gerilme-gerinim eğrisinin tipik bir örneği Şekil 2.38' de verilmiştir (Brostow, 2005).



Şekil 2.38. Gerilme-gerinim eğrisinin tipik bir örneği (Baird, 2001)

Birim alan için uygulanan kuvvet gerilmedir. Gerilme değeri, uygulanan çekme kuvvetinin ilk haldeki kesit alanına oranlanmasıyla elde edilir. Denklem 2.8'de görülen A ilk haldeki kesit alanı (mm^2) oranı, F uygulanan kuvveti (N) ve σ gerilme (MPa) değerini ifade etmektedir.

$$\sigma = \frac{F}{A} \tag{2.8}$$

Çekme testi esnasında, belirli bir süre bitiminde malzemenin uzamasında oluşan boy farkının ilk haldeki boy miktarına oranı ile gerinim hesaplanır. Denklem 2.9'da gösterilen, L uzama sırasında oluşan uzunluğu, L_0 ilk haldeki boyu (mm) ve ε gerinimi ifade etmektedir. Çıkan değer yüz (100) ile çarpıldığında da yüzde (%) uzama değeri bulunur (Ebewele, 2000).

$$\varepsilon = \frac{L-L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} \tag{2.9}$$

Malzeme sertliğini tanımlayan elastisite modülü (E), gerilme-gerinim eğrisi üzerinde görünen orantısal sınır (limit) noktasına kadar olan bölgedeki doğrunun eğiminden

hesaplanmaktadır. Elastisite modülü, Denklem 2.10 verilmiştir. Bu doğrunun altında bulunan bölge de malzemenin kalıcı deformasyonundan önce, ne kadar enerji soğurduğunu göstermektedir.

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \tag{2.10}$$

Malzeme belirli bir sınıra ulaştığında etkisi altında olduğu yük dolayısıyla daha fazla uzayamayınca kopma noktası olarak tanımlanan noktada kopar. Kopma uzaması değeri x eksenini keserken, kopma gerilimi değeri y eksenini kesmektedir. Kopma noktası, malzemenin kopmadan üzerinde tutabileceği en fazla yük miktarını ifade eder. Gerilme-gerinim eğrisinin altındaki bölgenin küçüklüğü malzemenin kırılganlığını göstermektedir. Her bir malzemenin karakteristiğini tanımlayan farklı gerilme-gerinim eğrileri bulunur (Pişkin, 1987).

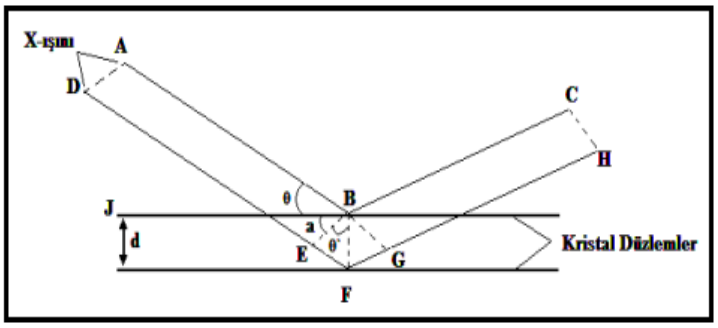
2.11.8. X-Işınları Kırınım Spektroskopisi (XRD)

X-ışını kırınım spektroskopisi, gama ışınından daha zayıf ve ultraviyole ışından daha kuvvetli enerjili X-ışınları kullanarak gerçekleştirilen yöntemdir. Numuneye gönderilen X-ışınları malzemenin kristal yapısına göre değişik açılarda ve şiddette kırılmaktadır. Kırılma ve dağılma ışınları bir araya getirilir ve hassasiyetle XRD analiz gerçekleştirilir (Cao, 2010).

Polikristallerin yapısının tanımlanması, kristal yapı ve kristal bozuklukların belirlenmesi, bilinmeyen malzemelerin (örgü sabiti geometrileri) ortaya çıkarılması içi X-ışını kırınımı kullanılmaktadır (Şentürk ve diğ., 2012). Kristale gönderilen X-ışınları kristalinin kararlı yapısı sayesinde saçılmaktadır; saçılan ışınlar da birbirlerinin şiddetini arttırıp azaltıcı tepkiler verirler. Bu durum, açıcı merkez arasındaki mesafe ışının dalga boyuyla aynı büyüklükte olmasından kaynaklanmaktadır ve ışının kırılması ile sonuçlanmaktadır (Beşergil, 2015).

Şekil 2.39.'da kristal düzlemleri arasında mesafelerin, dalga boyları aynı olan X-ışınlarıyla nasıl açıklandığı gösterilmiştir. Işınlar paralel düzlemine bir θ açısı ile çarpmaktadır. Bu ışınların bir kısmı en üst, bir kısmı da daha alttaki düzlemlerden yansımaktadırlar. Fakat yansıyan ışınlar aynı haldeyse şiddetli bir yansıma olan ışın

demetini oluşturur. Alt taraftaki ışının üst taraftakinden EF+FG (nλ) kadar daha fazla yol gittiği görülmüştür. B ve G noktalarına gelen ışınların gittiği yolların farkı dalga boyunun tam iki katıysa bu ışınlar aynı halde olur (EF+FG = 2d Sin θ).



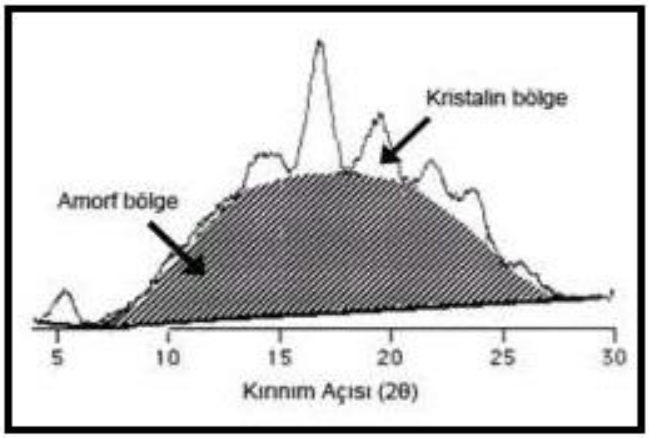
Şekil 2.39. Kristal tarafından kırılan X-ışınları

XRD analizinde bahsedilen bu uzaklıklar Bragg denklemi ile hesaplanarak sıralı dağılmış yapıları tanımlamaktadırlar (Jokela ve diğ., 2001). Bragg denklemi, Denklem 2.11'de verilmiştir.

$$n \lambda = 2d \sin \theta \qquad (2.11)$$

Denklemde düzlemler arası mesafeyi *d*, gelen X-ışını ile kristal düzlemi arasındaki açıyı θ , dalga boyu sayısı *n* ve dalga boyunu λ ifade etmektedir.

XRD analizi ile ayrıca polimerlerin (%) kristalinite değerleri, Nara-Komiya yöntemi ile hesaplanabilmektedir (Cheetham ve Tao, 1998). Bu metodu betimlemek amacıyla numuneye ait bir XRD deseni şematik olarak Şekil 2.40'da gösterilmiştir.



Şekil 2.40. Nara-Komiya metoduyla (%) kristalinite

Nara-Komiya metodunda, XRD piklerin altındaki bölge kristalin ve amorf alan olarak ayrılmaktadır ve bu bölgelerin oranlanmasıyla, Denklem 2.12'de gösterilen şekilde polimerin (%) kristalinitesi hesaplanır.

$$(\%)\text{Kristalinite} = \frac{K}{A+K}\ x\ 100 \qquad (2.12)$$

Denklemdeki *K*, kristalin bölge alanını ve *A*, amorf bölge alanını tanımlamaktadır.

2.12. Diğer Fiziksel Analizler

2.12.1. Sıvı Elektriksel İletkenlik Ölçümü

Çözeltilerin elektriksel iletkenliği, elektrolit çözeltide bulunan iyon sayısı ile doğru orantılıdır. İyonlaşma ne kadar yüksek ise iletkenlik de o kadar fazla olmaktadır. Çözeltilerin elektriksel iletkenliği farklı çözücü ortamlarında iyonların ayrılması, birleşmesi ve şeffaflaşması özelliklerinin incelenmesi gibi çeşitli nedenlerle araştırılmıştır. Bu tür işlemler, iyonların yüküne, yarıçapına ve çözücünün doğasına bağlıdır. Elektrolitik iletkenlik, bir çözeltinin bir elektrik akımını iletme yeteneğinin bir ölçüsüdür ve spesifik iletkenlik veya iletkenlik terimi olarak tanımlanır. İletkenlik, bir çözeltinin bir elektrik akımı akışına direnme yeteneğinin ölçüsü olarak tanımlanan elektrik direncinin tersidir (Golnabi ve diğ., 2009).

Bir sıvı yoluyla elektriksel iletim mekanizması, bir katı ile karşılaştırıldığında farklıdır. Katıda, katı bir iletkene bir potansiyel uygulandığında, akımın akışı anlıktır ve uygulanan potansiyelle neredeyse orantılıdır. Ek olarak, farklı malzeme türleri farklı verimlerle elektrik yüklerini iletir. Metallerde, çok düşük sıcaklıklarda bile iletim için uygun olan serbest elektronlar vardır. Yarı iletken ve yalıtkan malzemelerden bir metalin önemli bir farkı, elektron hareketliliğindeki azalma nedeniyle metal ısındıkça metal direncinin artmasıdır. Tersine, yarı iletkenlerin ve yalıtkanların direnci, artan sıcaklıkla azalır, çünkü yük taşıyıcı sayısı artar. Bu nedenle, yarı iletkende ve özellikle yalıtkanlarda, bir yükü iletmek için mevcut elektronları uyarmak için daha fazla aktivasyon enerjisine ihtiyaç vardır (Golnabi ve diğ., 2009).

Bir çözeltinin iletkenliği, bir çözücü içindeki toplam çözünmüş katı (TDS) ve askıda katı madde (SS) veya çözünmeyen katı miktarı ile ilgilidir. Toplam çözünmüş katı (TS),

aşağıdaki gibi katı parçacıkları içerir: iyonlar, inorganik maddeler, tuzlar ve metaller gibi. Toplam katı (TS), TDS ve SS'nin toplamı olarak tanımlanır (Golnabi ve diğ., 2009).

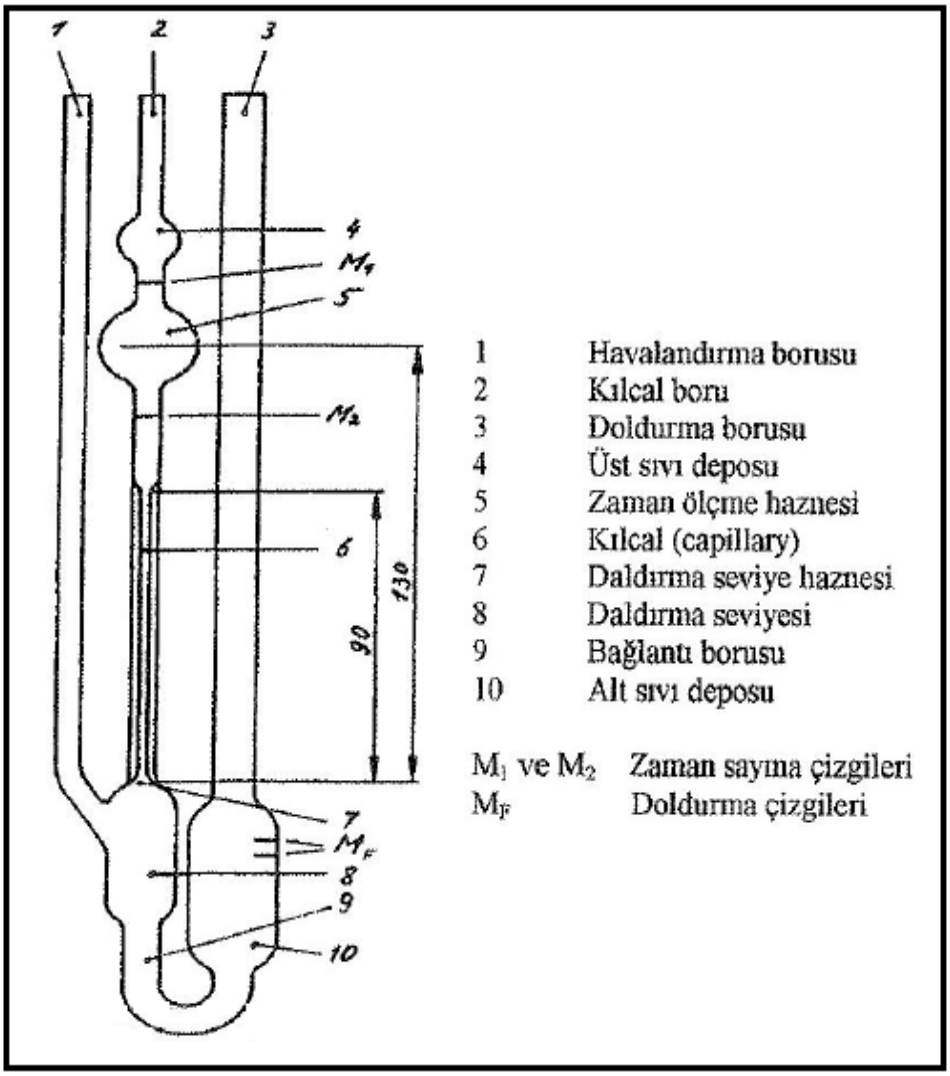
İletkenlik (S/m) birimiyle ölçülür ve molar iletkenlik, konsantrasyon birimi başına iletkenlik (Sm^2/mol) olan çözeltiler için ortak bir ifadedir. İletkenlik ölçerler, belirli bir sıcaklıkta bir numune çözeltisinin iletkenliğini veya direncini ölçerek görüntülemektedir (Atkins, 2001; Washburn, 1929).

2.12.2. Ubbelohde ile Viskozite Ölçümü

Viskozite, sıvı maddelerin kendi yapısını akması için zorlayan kuvvete karşı göstermiş olduğu direnç olarak tanımlanmaktadır. Herhangi bir sıvıda bir kuvvetin meydana getirdiği hareket, viskozite dolayısıyla yavaşlayacaktır. Polimer çözeltilerinin viskozite değerleri, eş ağırlıktaki küçük molekülleri olan polimer çözeltilerine göre daha yüksek değerde olur. Başka bir ifadeyle, polar olmayan sıvılar çoğunlukla düşük viskozite değerine sahipken, moleküller arasında doğrudan doğruya bağlanmanın olduğu yüksek molekül ağırlıklı sıvılar yüksek viskozite değerine sahip olur. Polimer çözelti viskozitesi; polimerlerin derişiminden, çözücü ve polimer türünden, polimer sıcaklığından ve polimer molekül ağırlığından etkilenmektedir. Polimer viskozitesi kapiler akış yöntemiyle, düşen küre yöntemiyle ve döner silindir yöntemiyle ölçülebilir.

Kapiler akış yöntemi ile viskozite ölçümü, genellikle bir akışkanın, dairesel kesiti olan bir boru içinden geçirildiğinde akma hızı süresinin ölçülmesiyle yapılmaktadır. Bu yöntem ile çözelti viskozitesi ölçümü: U-tüp biçimli Ostwald viskozimetresi veya Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak gerçekleştirilmektedir.

Şekil 2.41'de Ubbelohde viskozimetresinin şematik görünümü verilmiştir. Akış süresi ölçümü yapılacak sıvı, M_F işaretiyle gösterilen doldurma çizgilerinin arasında olacak şekilde doldurulur. Ölçümü yapılacak sıvı ile dolan viskozite, uygun bir tutacak ile daha önceden belirlenen ölçüm sıcaklığında ayarlanmış ve sıcaklık kontrolü yapılabilecek sıvı banyosuna dikey şekilde yerleştirilir. Ubbelohde yerleştirildikten sonra, banyo suyunun yüksekliğinin 4 numaranın yaklaşık 20 mm kadar üzerinde olmasına dikkat edilmelidir.



Şekil 2.41. Ubbelohde viskozimetresi şematik görünümü

Ölçüm işlemine başlamadan önce, sıvının sıcaklığının banyo sıcaklığına gelmesi için 20 dk kadar bekletilir. 1 numara ile gösterilen havalandırma borusu üstten tıpa ile kapatılmaktadır. 2 numaralı gösterilen boru ağzı puar ile vakumlanarak içindeki sıvı 4 numaralı üst sıvı deposunun üst seviyesine kadar çekilir. Sıvı çekim işlemi, ölçümü yapılacak sıvının baloncuk oluşturmaması için oldukça yavaşça yapılmalıdır. Vakumlama sonrası boru ağzı bir tıpa ile kapatılıp havalandırma borusu ağzı açılarak, sıvının 8 numara ile belirtilen daldırma seviyesinin alt kısmına kadar hareket etmesi beklenir. 2 numaralı boru ağzı tekrar açılarak, sıvının kılca boru içerisinde aşağı yönde hareket emesi gözlemlenir. Sıvı M_1 hizasında iken kronometre açılır ve sıvı, M_2 hizasına geldiğinde ise kronometre durdurulur. Kronometreden gözlemlenen değer akış süresi (t) olarak kaydedilir (Sakarya ve diğ., 1999).

Polimerin uygun bir çözücüde, belirli düşük konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanarak ve çözücünün/çözeltilerin akış süreleri (t) kapiler akış metodu kullanılarak belirlendikten sonra relatif viskozitesi (ηr) aşağıdaki bağıntı ile hesaplanır.

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \tag{2.13}$$

Denklem 2.13 bağıntısında η çözelti viskozitesi, η_0 çözücünün viskozitesi ve ηr relatif viskozite olarak tanımlanmaktadır. Kapiler tüpün iki ucu arasındaki basınç farkı (d_p), kapiler tüpün yarıçapı (r) ve sıvı hacmi (V) sabit olduğu durumda da akış süresi viskozite ile orantılıdır. Bu durumda 2.13 denklemindeki t çözeltinin akış süresini ve t_0 çözücünün akış süresini ifade eder.

2.12.3. Katı Yoğunluk Ölçümü

Katı yoğunluk için, ölçümü yapılacak malzeme alanının 1 cm^2'den az olmayacak şekilde hazırlanarak, malzeme yüzey ve köşe kısımlarının düzgün kesilmiş olmasına, malzeme üzerinde toz, yabancı madde veya yağ gibi istenmeyen kirlerin olmamasına dikkat edilmelidir. Sonrasında beher içerisi, askının (sepetin) 1 cm üzerine gelecek şekilde su, alkol gibi yoğunluğu bilinen ve cihaza tanımlanış bir sıvı ile doldurulur. Askı sistemi sıvı dolu beheri ortalayarak, hava kabarcığı olmayacak şekilde terazi üzerine yerleştirilir. Hazırlanan malzeme askı üzerine yerleştirilerek havadaki ağırlığı tartılır ve numunenin ölçülen ağırlığını, cihaz otomatik şekilde hafızasına kaydeder. Sonrasında, malzeme askı (sepet) yardımıyla sıvı içine daldırılır ve malzemenin sıvı içerisindeki ağırlığı tartılır ve bu ağırlıkta cihaz tarafından otomatik olarak hafızaya kaydedilir. Elde edilen bilgilere göre cihaz tarafından katı malzemenin yoğunluğu takip eden Denklem 2.14'deki bağıntıya göre otomatik hesaplanır. Katı malzeme yoğunluğu sonuçları, cihaz ekranı üzerinde görüntülenir.

$$Katı\ Yoğunluk\ \left(\frac{g}{cm^3}\right) = \left(\frac{M_1}{M_1 - M_2}\right) x\ Q_{su} \tag{2.14}$$

Belirtilen denklemde, numunenin askı üzerinde havadaki ağırlığı (g) M_1, numunenin sıvı (su, alkol gibi v.b.) içerisindeki ağırlığı (g) M_2, Q_{su} ve sıvının (su, alkol gibi v.b.) yoğunluğunu ifade etmektedir. Oda sıcaklığında (24°C±2) saf su yoğunluğu 0.997075 g/cm^3 olarak kaydedilmiştir.

2.12.4. Sıvı Emicilik (Absorbsiyon) Kapasitesi (%) ve Kuruma Süresi

Bir malzemenin kendi yapısı içerisine sıvıyı alma yeteneğini açıklayan özellik emicilik (hidrofilite) olarak tanımlanmaktadır. Emicilik özelliğinin belirlenmesi amacıyla non-woven yüzeyler için geliştirilen farklı test yöntemleri bulunmaktadır (Çinçik, 2010; Oktay Gündüz, 2018).

Emici malzemenin birim alanı için belirlenen koşullar altında ve belirlenen zamanda absorpladığı sıvı miktarının, malzemenin kuru kütlesine oranlanmasıyla elde edilen yüzde ifadesi sıvı absorbsiyon kapasitesi olarak tanımlanmaktadır (Cottenden ve diğ., 2003). Test, malzemenin sıvıya batırılarak drenaj sonrasında üzerinde tuttuğu sıvı miktarının ölçümü için yapılmaktadır. Öncelikle testi yapılacak malzemelerin kuru ağırlıkları terazide tartılır. Malzemeler içerisinde saf su bulunan beher içerisine daldırılır. Malzemeler saf su içerisinde bir ataç veya kıskaç yardımıyla sıvı orta düzeyinde duracak şekilde tutularak 1dk bekletilir. 1dk süre sonunda, malzemeler beher içerisinden çıkarılır. Sıvı almış haldeki malzemeler, üzerindeki ilk fazla su alınarak tekrar hassas terazide tartılır. Tartılan malzemelerin ıslak ve kuru ağırlıkları arasındaki fark ve oran hesabından sıvı emme (absorpsiyon) kapasitesi (SEK) yüzde (%) olarak Denklem 2.15'e göre hesaplanır (Aksoy, 2012; Çinçik, 2010; EDANA, 2002).

$$SEK\ (\%) = \frac{N_s - N_k}{N_k} \tag{2.15}$$

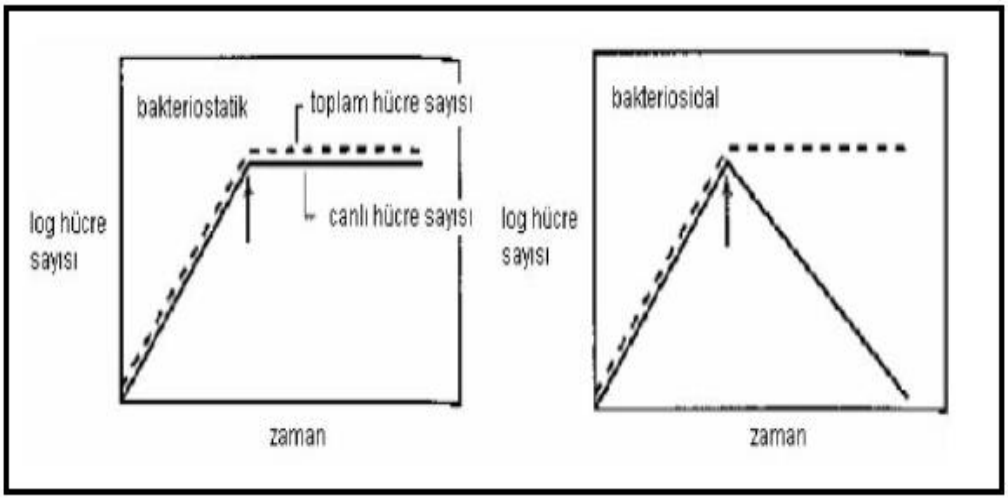
Burada N_s sıvı emmiş nanolif ağırlığını; N_k nanolifin test öncesindeki kuru ağırlığını ifade etmektedir.

Kuruma testi literatürden yola çıkılarak (Pulan ve diğ., 2015) gerçekleştirilmiştir. Test için hazırlanan nanoliflerin ilk kuru ağırlıkları tartılarak, not edilmiştir. Belirlenen malzeme yüzey alanı üzerine 1cm mesafeden su damlası damlatılmıştır. Sonrasında, nanolifler ilk kuru ağırlığına gelene kadar belirlenen sürelerde tartılmıştır. İlk kuru ağırlığına geldiği sürede test tamamlanmıştır.

2.13. *In-Vitro* Antibakteriyel Test

Antibakteriyel aktivite, mikroorganizmaların yaşam faaliyetlerine karşı olan olumsuz müdahaleye verilen addır. Antibakteriyel maddeler mikroorganizmaları öldürerek ya da

gelişmelerini engelleyerek aktivite gösterirler. Örneğin, *Escherichia coli (E.coli)* gibi bazı bakteri türlerinde bakteri sayısı ideal koşullar altında (36–40 C° veya 77-98 F°, pH 5-9) her 20 ile 30 dakika arasında iki kat hızla artar. Bu hızla tek bir bakteri hücresi yalnızca 7 saat için 1 048 576 hücre sayısına çıkar. Bazı bakteri türlerinin ise üremesi (-) sıcaklık derecelerinde olurken, çoğalarak üremeleri günlerce sürebilir. Bakteriostatik maddeler ortamdaki mikroorganizma sayılarının artmasını engellerken, bakteriosidal maddeler de ortamdaki canlı organizma sayısının azaltılmasını sağlamaktadır (Aksoy, 2012). Bakterinin logaritmik hücre sayım eğrisi ve antibakteriyel madde uygulandığında oluşan bakteriosidal ya da bakteriostatik etkisi Şekil 2.42'de şema halinde gösterilmiştir.



Şekil 2.42. Antibakteriyel etkinlik grafikleri (Palamutcu ve diğ., 2008)

Antimikrobiyal aktivitenin mekanizması, lipofilik bileşiklerce hücre zarının bozulması, hidroksil grubun girişiyle lipofilikliğin azalması olarak yorumlanmaktadır (Evren ve Tekgüler, 2011).Tekstil materyallerinin antibakteriyel veya antimikrobiyal özelliğini test etmek için uluslararası birçok test standardı ve test yöntemi vardır.

Doktora tez çalışmasında dokusuz tekstil yüzeyi olan nanoliflerin antibakteriyel aktiviteleri, kantitatif bir yöntem olan agar plak koloni sayma metodu ile AATCC 100 standardına uygun gerçekleştirilmiştir.

AATCC 100 standardına uygun antibakteriyel test yöntemi ile antibakteriyel maddenin aktivite derecesi kantitatif şekilde belirlenmektedir (Palamutcu ve diğ., 2008). Bu standarda göre malzemeler yaklaşık 1x1 cm^2 boyutlu olarak hazırlanır. Aynı boyutlu

hazırlanan malzemeler öncelikle bazı yöntemlerle steril hale getirilir (Palamutcu ve diğ., 2008; Zekry ve diğ., 2020). Antibakteriyel özellikli olan malzemeler ile beraber; işlem görmemiş malzeme, katı besi yeri ve bakteri çözeltisi ile birlikte çalışılır. Ekimi yapılan bakteriler 37ºC'de 48 saat inkübe edilir. İçinde 10^6 cfu/ml yoğunlukta mikroorganizma bulunan belirli ml miktarındaki çözelti hazırlanır. Bakteri sayısını sayılabilecek hale getirmek için, çözelti farklı dilüsyonlara seyreltilir. Daha sonra, bakteri çözeltileri belirli miktarlarda tüpler içerisine konulur. Daha sonra, antibakteriyel etkinliği değerlendirilecek olan numuneler, içinde mikroorganizma çözeltisi bulunan tüpler içerisine yerleştirilir. Tüplerin içerisinde bulunan malzeme-organizma temas süresi test için belirlenen süre kadar devam ettirilir. Belirlenen saatlerde, numune içerisinde bulunan çözeltiden belirli miktar alınır, katı besiyeri üzerine ekim yapılır. Ekimi yapılan petriler 37^oC sıcaklıkta 24 saat etüvde bekletilir. 24 saat süre sonunda petri üzerinde bakteri sayımı yapılır. Malzemelerin antimikrobiyal etkinlik miktarını (%) yüzde hesabını yapmak için Denklem 2.16 kullanılır (Palamutcu ve diğ., 2008):

$$Antibakteriyel\ Aktivite\ (\%) = \frac{A-B}{A}\ x\ 100 \tag{2.16}$$

Burada A, işlenmemiş nanolif kontrol numunesinin ortalama koloni sayısı olduğunda; B, belirlenen saat dışında en az koloni sayısına sahip saat başına ortalama koloni sayısıdır.

2.14. Sitotoksisite Testi

Çok hücreli canlılara ait hücrelerin, laboratuvar ortamı içinde özel olarak tasarlanmış kap içerisinde besin, nem ve ısı gibi ortam koşullarının kontrolü çerçevesinde kontaminasyon riskinden arındırılmış biçimde yaşatılması hücre kültürü olarak adlandırılır. Hücre kültür çalışmaları kanser, aşı, ilaç geliştirilmesi ve in vitro sitotoksisite uygulama alanlarında gerçekleştirilir (Gilbert ve Boutros, 2016).

Hücre ölümü anlamına gelen sitotoksik etki araştırmaları, bir malzemenin toksik olup olmadığının açıklanması amacıyla uygulanmaktadır. Hücre temelli sitotoksisite çalışmalarının hücre temelli oluşu, in vivo çalışma sonuçları ile uyumluluk gösterirken uygulama kolaylığı sağlaması dolayısıyla hayvansal deneylere alternatif olarak toksikoloji laboratuvarları içerisinde sıklıkla uygulanmaktadır (Riss ve Moravec, 2004).

Hücre canlılığı (sitotoksisite) araştırmalarında kullanılan pek çok farklı analiz yöntemi bulunmaktadır. Test sonuçlarında canlı/ölü hücre miktarı belirlenmektedir (Riss ve Moravec, 2006).

Doktora tez çalışmasında hücre canlılığı (sitotoksisite) testi, direkt kontakt test yöntemiyle kolorimetrik olarak WST-1 tetrazolyum tuz bileşikleriyle gerçekleştirilmiştir. Bu sebeple, bu yöntemin uygulanışı ile ilgili bilgi verilmiştir.

Sitotoksisite belirleme yöntemleri kolorimetrik, lüminesans ve enzimatik olmak üzere üç başlık altında toplanmaktadır: Kolorimetrik yöntemlerde, 3-(4,5-dimetiltiyazol2-yl)-2,5-difeniltetrazolyum-bromür (MTT), 2-(4-iodofenil)-3-(4-nitrofenil)- 5-(2,4-disülfofenil)-2H-tetrazolyum (WST), 2,3-bis-(2- metoksi-4-nitro-5-sülfofenil)-2H-tetrazolyum-5-karboksianilid (XTT), 3-(4,5- dimetiltiyazol-2-yl)-5-(3-karboksimetoksifenil)-2-(4-sülfofenil)-2H-tetrazolyum (MTS) gibi tetrazolyum tuzları ile renk değişikliği veya kristal viyole nötral kırmızısı gibi boya maddeleri ile hücrelerin boyanarak belirlenmesiyle test gerçekleştirilir (Borenfreund ve Puerner, 1985; Feoktistova ve diğ., 2016; Riss ve Moravec, 2006).

Tetrazolyum tuzları; heterosiklik organik yapıda bileşiklerdir. Tetrazolyum tuzlarının elektron alarak indirgenmeleri, formazan denilen yapıya dönüşmelerini sağlayarak, renk değişikliğini beraberinde getirir. Tetrazolyum halkası ancak aktif mitokondri tarafından kırılabilir ve böylece renk reaksiyonunu yalnızca canlı hücreler meydana getirebilirler (Mosmann, 1983). Ölü hücreler ise tetrazolyum bileşiklerini indirgeme yeteneklerini kaybeder ve herhangi bir renk değişimine neden olmazlar (Riss ve Moravec, 2006). Bu değişimin, in vitro ortamda yalnızca canlı hücreler tarafından yapılabilmesi, tetrazolyum bileşiklerini biyolojik anlamda oldukça önemli kılmıştır (Altman, 1976).

WST, XTT ve MTS testlerinde, MTT deki gibi ek bir çözdürme işlemine gerek duyulmamasının yanında, deney süresince çeşitli zamanlarda absorbansın kaydedilmesi mümkün olmaktadır. Bu sayede canlılığın değerlendirilmesi hakkında daha detaylı ve hücre sayısı hakkında MTT testine nazaran daha hassas bilgi sunarlar (Barltrop ve diğ., 1991; Riss ve Moravec, 2006).

Malzemelerin hücre canlılığı testi, WST sonucu oluşan renk değişiminin belirli bir nm dalga boyunda UV spektrometre de okutularak absorbans (Ab) değerlerinin elde edilmesiyle sonlandırılmaktadır. Daha sonra (%) hücre canlılığı Denklem 2.17 bağıntısına göre hesaplanmaktadır (Zekry ve diğ., 2020):

$$Hücre\ Canlılığı\ (\%) = \frac{A_b\ numune - A_b\ blank}{A_b\ negatif\ kontrol - A_b\ blank}\ x\ 100 \qquad (2.17)$$

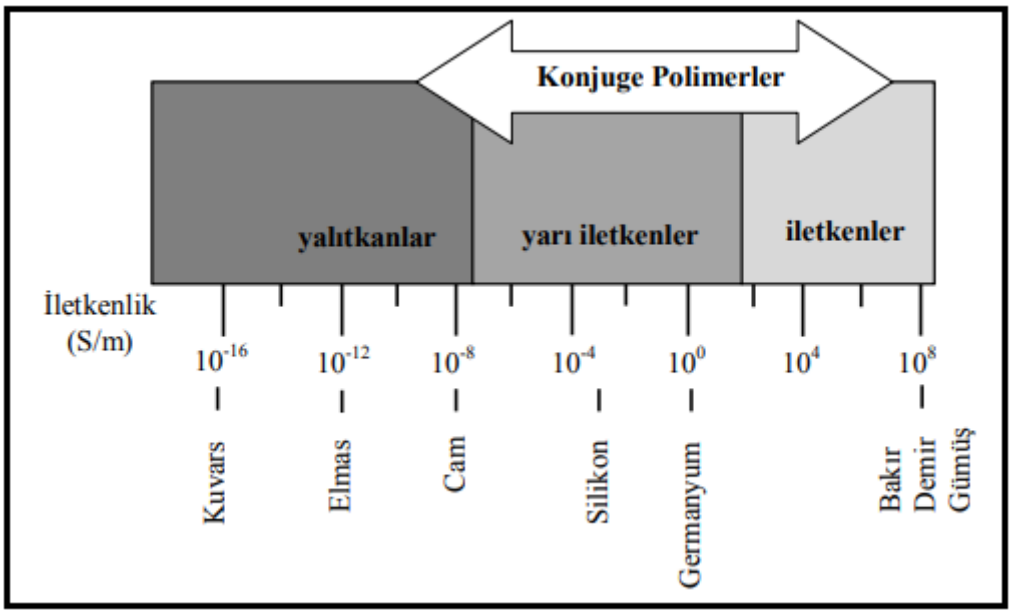
2.15. AC Elektriksel İletkenlik Testi

Polimerler genel olarak yalıtkan özellikte olmakla birlikte, polimerlerin elektriksel iletkenlikleri oldukça düşüktür. Polimerler için elektriksel iletkenlik, yapıdaki makromoleküllerle kimyasal bağ bulundurmayan serbest iyonların varlığı ile ilgilidir. Elektrik yükünün taşınarak molekül zincirlerin eklenmesi uyumlu olmadığı için polimerlerin elektriksel iletkenliği, iyon olarak görevlendirilen düşük molekül kirliliğinin varlığı ile ilişkilidir. Polimer zincirleri sert ve bükülmez oluşuyla, yüksek kristalinite ve yönelme durumları dolayısıyla, zincirlerin birbirleriyle etkileşmesi, yük taşıyıcıların serbest hareket edişini engelleyerek, polimerlerin düşük elektrik iletkenliğine sebep olmaktadır. Polimerler için elektriksel iletkenlik çoğunlukla 10^{-18} ile 10^{-7} $\Omega^{-1}m^{-1}$ arasında değişmektedir. Bu değerler sıcaklık artışıyla üstel olarak artmaktadır. Camsı geçiş sıcaklığında, polimerlerin iletkenliği, 10^{-17} ile 10^{-11} $\Omega^{-1}m^{-1}$ arasında değişmektedir (Akkurt, 1991; Tager, 1978).

Polimerlerin sahip olduğu kolay işlenme, esnekliği, estetik görüntüsü, hafifliği ve kimyasal açıdan inert oluşları gibi üstün özellikleri ile metallerin elektriksel iletkenliği ve mekaniksel özellikleri bir araya getirilerek tek bir malzeme yapısında bulundurmak önemli çalışma alanlarını oluşturmuştur (Saçak, 2002).

Bu konuda yapılan çalışmalar, polimer yapılarının uygun iletken maddeler ile kompozit haline getirilmesi veya polimerler ile metal toz gibi parçacıkların polimer karışımına eklenmesidir. Böylece elektriksel iletkenlik polimer örgü yapısına eklenen metal faz ile sağlanmıştır. Ancak her iki yöntemde de da polimer yalıtkan özelliğini koruyarak, sadece elektriksel iletkenlik özelliği veren bileşen, polimer yapısı içerisinde taşıyıcı faz olarak görevlenmiştir.

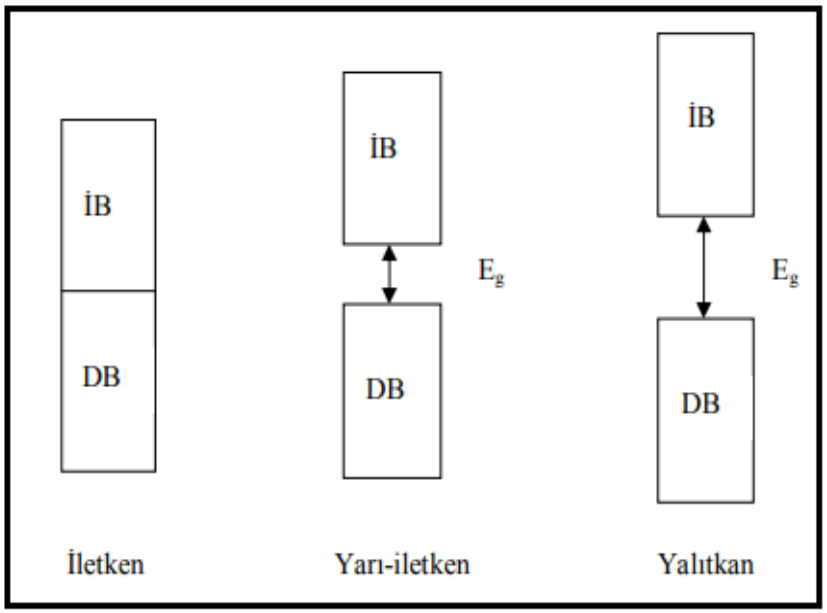
Elektrik akımı, elektronik (metalik) ve iyonik olarak iki yöntemle taşınır. Elektrik akımının elektronlar yardımı ile taşınması elektronik iletkenlik, iyonlar yardımı ile taşınması iyonik iletkenlik olarak tanımlanır. Elektriksel iletkenlik birimi 1/Ω=Siemens olarak S/m'dir. Malzemeler iletkenliğin sayısal değerlerine göre iletken (metal), yarı iletken ve yalıtkan olarak adlandırılır. Şekil 2.43'te malzemelere göre iletkenlik değerleri S/m olarak verilmiştir (Deniz İş, 2009).



Şekil 2.43. Malzemelere göre iletkenlik değerleri (Deniz İş, 2009)

Elektronik olarak elektriği ileten metaller için iletkenlik mekanizması hala tam olarak açıklanamamıştır. Ancak, elektronik iletkenlik aydınlatılması için kuramsal yaklaşımlardan biri band kuramıdır (Saçak, 2002). Band kuramı, değerlik elektronlarının yer aldığı band (dolu band) ile iletim bandı (boş band) arasındaki enerji farkı ile açıklanır. Elektronlar, enerji farkının büyüklüğüne göre dolu banttan boş banda atlamaktadırlar. Elektronların bu yönelimi, malzemede elektriksel iletkenliği oluşturarak ve malzemeler elektronların dolu banttan boş banda yerleşebilme yeteneğine göre yalıtkan, yarı-iletken ve yalıtkan özellik göstermektedir. Şekil 2.44.'de bu durum açıklanmıştır. Bu kuramda; en düşük enerjili boş band (iletim bandı)(İB) ile en yüksek enerjili dolu band (değerlik bandı)(DB) arasındaki enerji farkı, band boşluğunun (Eg) değerini oluşturmaktadır. Herhangi bir malzemenin elektriksel iletkenliği, band boşluğu değerinin az veya sıfıra yakın olması ile ilişkilidir. Bu değer, iletkenler için hemen hemen sıfır değerindeyken,

yalıtkanlar için elektron geçişini engelleyebilecek kadar yüksektir. Yalıtkanlarda elektriksel iletkenliğin olmayışı bu durumla ilgilidir. Yarı iletken malzemelerde ise, band boşluğu elektronların hareket edebileceği şekilde 1–4 eV değeri arasındadır. Bu enerji, görünür alandaki ışımanın enerjisini karşılamaktadır (Erdönmez, 2012).

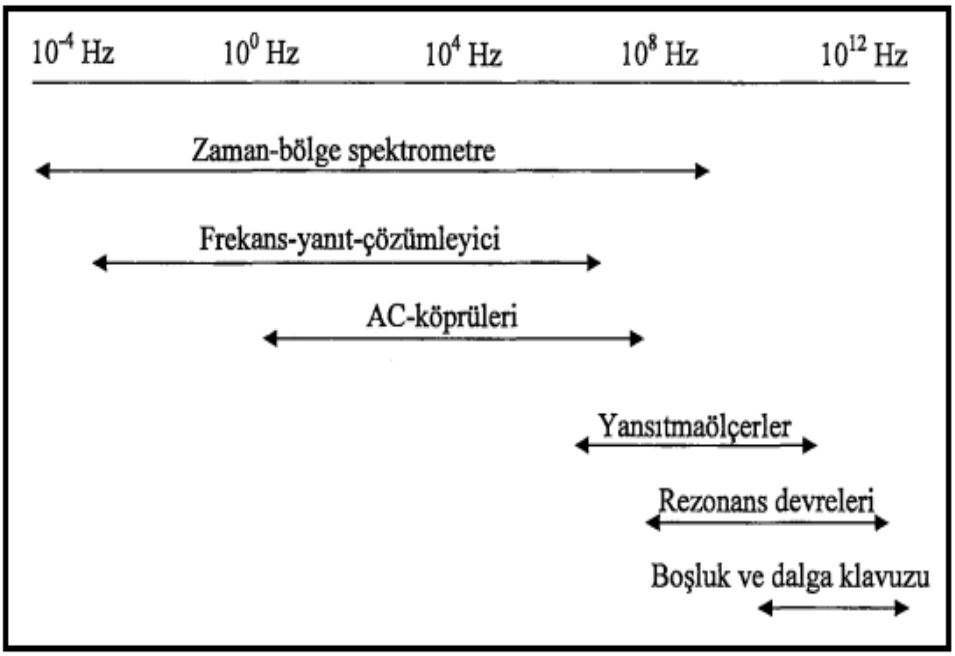


Şekil 2.44. Band kuramına göre malzemelerin iletken, yarı iletken ve yalıtkan durumu

Polimerlerin elektriksel özellikleri hem frekans hem de sıcaklık ile ilişkilidir. Bu sebeple, elektriksel özellikler geniş bir frekans ve sıcaklık aralığında ölçülmelidir (Seanor, 1982).

Yapılan çalışmalarda, frekanslar Miliheartz'den Terahetrz'e kadar oldukça geniş aralıklara dahil olurken, test sıcaklıkları da camsı geçiş ve erime sıcaklıkları arasındadır. Ölçümler sırasında frekans veya sıcaklık değişken koşullarından biri sabit tutulmaktadır. Böylelikle dielektrik için gerçek ve kompleks kısmının, kayıp faktörün ve iletkenlik gibi fiziksel büyüklüklerin sıcaklık veya frekans ile nasıl değişim gösterdiği ile ilgili analizler yapılmaktadır. Aynı zamanda kullanılan sistemlerin sahip olduğu teknik özelliklerine göre testi gerçekleştirilen fiziksel büyüklükler ve taranan frekans aralıkları değişkenlik gösterebilmektedir. Bu tür durumda, ölçülerek elde edilen fiziksel büyüklük değerleri, fiziksel değişkenleri belirleyen denklemlerle yerine yazılarak istenilen diğer fiziksel büyüklük değerleri elde edilebilmektedir. Moleküler dinamikler ve yük taşınması çalışmalarında en sık kullanılan yöntem dielektrik spektrometresidir. En yaygın

kullanılanı 10^{-6} Hz ile 10^{12} Hz arasında geniş bant ölçümleri yapan cihazlardır. Şekil 2.45'de farklı dielektrik ölçüm türlerinin frekans aralıkları gösterilmiştir (Runt ve Fitzgerald, 1997).



Şekil 2.45. Dielektrik ölçüm türlerinin frekans aralıkları (Runt ve Fitzgerald, 1997)

AC iletkenlik hesabı için LCR cihazı ile malzemelerin kapasitansı (C_p) ve dielektrik kayıp faktörü (tanδ) ölçülmektedir. Sıralanan denklemlerde (2.18, 2.19, 2,20) malzemenin iletkenliği, gerçek dielektrik sabiti ve sanal dielektrik sabiti hesaplanabilmektedir.

$$\sigma = \frac{\omega . C_p . d . tan\delta}{A} \tag{2.18}$$

$$\varepsilon' = \pi r^2 = \frac{C_p . d}{A . \varepsilon_0} \tag{2.19}$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon' . tan\delta \tag{2.20}$$

Denklemlerdeki ifadeler: ω açısal frekanstır ($2\pi f$), d numunenin kalınlığıdır ve A elektrotun alanıdır. Ayrıca iletkenlik (σ), kapasitans (C_p), ε' (gerçek dielektrik sabiti) ve ε'' (sanal dielektrik sabiti) ölçümleri hesaplanabilmektedir. Ayrıca ε_0, ω=0 durumundaki dielektriği yani sabit alandaki statik dielektriği ifade etmektedir (Tager, 1978).

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Doktora tez çalışması 4 bölümden oluştuğu için, literatür araştırması ile ilgili çalışmalarda 4 başlık altında detaylı incelenmiştir.

3.1. PLA/PU Karışımlı Yapılar ile İlgili Çalışmalar

Doktora tez çalışmasının ilk bölümünde, PLA/PU yüzey üretimi için kullanılan geleneksel üretim yöntemleri (ekstrüzyon, çözelti dökümü vb.) dışında son yıllarda her alanda sıklıkla kullanılan elektroçekim işlemi ile PLA/PU çözelti karışımlarından elektroçekim lif matlarının üretilmesi amaçlanmıştır.

Yapılan araştırmalara göre, literatürde farklı bileşimlerdeki PLA/PU karışımlarının elektroçekim ile karakterizasyon özelliklerini araştıran bir çalışma bulunmamaktadır. Tez çalışmasında, ilk bölümde farklı ağırlık oranlarındaki PLA/PU karışım çözeltilerinden elektroçekim yöntemi ile amaçlanan dokusuz yüzeylerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen nanoliflere uygulanan karakterizasyon çalışmaları rapor edilmiştir. Bu nedenle, literatürde PLA/PU karışımı ve üretimi gerçekleştirilen ve ayrı ayrı PLA ile PU nanolif yapılarıyla ilgili çalışmalar incelenmiş ve aşağıda özetlenmiştir.

Yuan ve Ruckenstein çalışmalarında, ağırlıkça %5 oranında poli(epsilon-kaprolakton) (PCL) diol- ve triol temelli PU ile PLA'yı toklaştırmayı amaçlamıştır. Çapraz bağ yoğunluğunun PU yapısındaki diol/triol oranı ile ilişkili olduğu düşünülmüş ve çalışma sırasında birbirinden diol/triol oranları farklı olan üç farklı PU türü ile çalışılmıştır. Çalışmada maksimum PLA dayanımı diol/triol=1/9 olan PU karışımı ile elde edilmiştir (Yuan ve Ruckenstein, 1998).

Hong ve arkadaşları (2011) hazırladıkları değişken oranlarda PLA/TPU karışımları ile karışabilirlik incelemesi yapmışlardır. Çalışmada, karışımın camsı geçiş sıcaklığındaki kayma sonucu bileşenlerin kısmen uyumlu olduğu gösterilmiştir (Hong ve diğ., 2011).

Han ve Huang, PLA/TPU karışımlarının özelliklerini araştırmıştır. Eriyik karıştırma işlemi ile elde edilen karışımların çekme ve izod darbe testleri sonucuna göre, karışıma TPU ilave edilerek PLA esaslı karışımların dayanıklılığının arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca morfoloji analizi ile PLA matrisinde homojen olarak dağılan küresel TPU

partikülleri ve TPU miktarı arttıkça artan TPU faz boyutu belirlenmiştir (Han ve Huang, 2011).

Feng ve Ye çalışmasında, PLA'nın tokluğunu iyileştirebilmek için farklı bileşimlerde PLA/TPU karışımları hazırlanmış ve karışımların özellikleri incelenmiştir. Mikromekanik analiz ile sertleştirilmiş karışımlarda çatlak başlama ve yayılma direncinin arttığı görülmüştür (Feng ve Ye, 2011).

Li ve Shimuzi çalışmasında PLA/poli (eter) üretan karışımlarının tokluğu incelenmiştir. DMA analizi sonucuna göre bu iki polimerin karışımını oluşturan PLA ve TPU fazlarının Tg değerleri ile kısmen uyumlu olduğu fark edilmiştir. TPU ilavesi, kristalleşme oranını ve ayrıca PLA'nın kristalliğini azaltır. Aynı zamanda karışımdaki TPU kombinasyonu arttırıldığında; uzama değeri ve darbe dayanımındaki artışın, PLA'daki TPU elastomerinin toklaştırma etkisinin bir sonucu olduğu vurgulanmıştır (Li ve Shimizu, 2007).

Raja ve arkadaşları çalışmalarında, termoplastik poliüretan (PU), PLA ve yüzey modifiyeli karbon nanotüplere dayanan polimerik nanokompozitleri, eriyik karıştırma işlemi ile hazırlamışlardır. Daha sonra bu yapıları mekanik, dinamik mekanik analiz (DMA) ve elektroaktif şekil hafızası özellikleri açısından araştırmışlardır. Yüzey modifiye karbon nanotüpün PU/PLA polimer karışımlarına yüklenmesi, saf ve bozulmamış CNT yüklü polimer karışımlarına kıyasla çekme dayanımı gibi mekanik özelliklerde belirgin bir iyileşme ile sonuçlanmıştır. DMA'da, PU/PLA karışımının camsı geçiş sıcaklığının (Tg), bozulmamış CNT'nin yüklenmesiyle az bir miktar arttığını gösterdi ve bu etki, yüzeyi değiştirilmiş CNT'lerin yüklenmesiyle daha belirgin oldu. Polimer karışımlı kompozitlerinin ısıl ve elektriksel özellikleri, bozulmamış veya yüzeyi değiştirilmiş CNT'lerin yüklenmesiyle önemli ölçüde arttı. Son olarak, PU/PLA/modifiye CNT kompozitlerin şekil hafızası çalışmaları, saf veya bozulmamış CNT yüklü sisteme kıyasla, daha düşük uygulanan dc voltajlarda şeklinin daha kayda değer bir geri kazanılabilirliğinin olduğunu gösterdi (Raja ve diğ., 2013).

Sethi ve arkadaşlarının bu çalışmalarındaki amaç, PLA ve PU polimerlerinden türetilmiş bir selüloz nanokristal takviyeli yarı iç içe geçmiş ağ (SIPN) hazırlamak ve karakterize etmektir. SIPN filmler 1,4-dioksan çözeltisinden çözücü dökümü yöntemi kullanarak

hazırlanmıştır. Düzgün SIPN ve nanokompozitin morfolojisi, mekanik ve ısıl özellikleri karakterize edildi. CNC'leri poliole dağıtmak için ilk kez yeni bir dispersiyon yöntemi kullanıldı. Bu yöntem, SIPN'de CNC'lerin iyi dağılmasını sağladı ve ağırlıkça %1 CNC konsantrasyonunda, nanokompozitin elastik modülü, takviye edilmemiş bir SIPN'ye göre % 54 arttırıldı. Ek olarak, sonuçlar ana polimer faz olan PLA'nın tokluğunun iyileştirildiğini göstermiştir. Bununla birlikte, nanokompozitlerde, CNC'ler güçlü bir ağ kurdu ve PU fazını güçlendirdi, bu da nihai malzemenin daha düşük bir tokluğuna yol açtı. SIPN nanokompozitin depolama modülü, 55 ° C'den 100 ° C'ye kadar yüksek sıcaklıklarda saf PLA'nınkinden daha yüksek olduğu gözlemlendi. Termo-mekanik özelliklerdeki bu artış, PLA matrisindeki güçlendirilmiş PU ağın malzemenin ısıl davranışını artırabileceğini göstermektedir (Sethi ve diğ., 2017).

Feng ve arkadaşları tarafından, sıralı iskele paralel uzun PLA eriyik lifleri ve düzensiz iskele kısa PLA eriyik lifleri hazırlanmıştır. Ekstraselüler matriksin (ECM) düzensiz yapısına benzetmek için PU yapıştırıcı olarak kullanılmıştır. Düzenli ve düzensiz PLA eriyik iskeleleri farklı yüzeye ve kademeli olarak düzenli ve düzensiz iç gözenek çapına sahipti. Feng bu çalışmasında, belirgin gözenekli yapıya, paralel elyaf düzenine ve mükemmel mekanik özelliklere sahip düzenli ve düzensiz PLA eriyik lifleri ile yapı iskelesi elde etmek için yeni bir yöntem sağlamaktadır ve doku mühendisliğinde ECM'ye benzemek için potansiyel olarak kullanılabilir (Feng, 2017).

Grzesiak ve arkadaşları araştırmasında, kırılmış sinir kanallarını bağlamak için hazırladığı PLA, PU ve bunların karışımından üretilen üç polimer keçesini, hem koku özellikleri-ampul glial hücreleri hem de mezenkimal kök hücreleri kullanılarak hem fiziksel özellikler hem de in vitro olarak değerlendirmiştir. Young modülünün değerlendirilmesi, elde edilebilir malzemelerin ıslanabilirliği ve pürüzlülüğü analiz edilen numuneler arasındaki farkları göstermiştir. Polilaktit eklenmesi, hücrelerin proliferatif aktivitesini arttırdı, hücre yapışmasını geliştirdi ve saf PU'nun hücresel morfoloji üzerindeki olumsuz etkisinin üstesinden geldi. Çalışmanın sonuçları, poliüretan-polilaktit karışımının glial ve mezenkimal kök hücrelerin kültürlenmesi ve iletilmesi için en uygun bileşim olduğunu göstermiştir. PU ve PLA'dan elde edilen polimer filmlerin, hem biyomateryal hem de hücresel tedavinin faydasını içeren sinir dokusu rejenerasyonu

üzerinde ileri tıbbi deneylerde umut verici bir araç olarak kullanılabileceği raporlanmıştır (Grzesiak ve diğ., 2015).

Huang ve Thomas çalışmasında, elektroçekim yöntemi ile amorf PLA'dan benzer yüzeysel ve iç formlara sahip mikron boyutlu elektroçekim matları üretmişlerdir. Uygun çözücü seçimi sayesinde, farklı tekniklerle nanolifin hem yüzey gözenekli yapısının hem de iç gözenekli yapısının elde edilebileceği sonucuna varılmıştır. Çalışmada çözücü olarak kloroformun seçilmesinin nedini yüzeysel olarak 100 nm çapla sınırlı halka şeklinde gözenekler oluşturduğu şeklinde açıklanmıştır. Gözlenen halka şeklindeki gözenekler, 'Nefes Figürü' adı verilen tedavi ile nemli koşullarda üretilmiştir. Kloroformun suyla karıştırılamayan çözücü ile birleştirilmesinin, ya düşük kaynama noktalı bir sıvı, örneğin etanol kullanarak yüzey gözenekli yapıyı (buruşma etkisi) ya da yüksek kaynama noktalı bir sıvı, örneğin dimetil sülfoksit kullanarak iç gözenekli yapıyı oluşturduğu ortaya çıkarılmıştır. Gözenekli yapıya sahip PLA liflerinin, gözeneksiz elektroçekim mat yüzeylere kıyasla dikkate değer ölçüde artan yağ emme kabiliyeti sağladığı gözlemlenmiştir (Huang ve Thomas, 2018).

PLA nanolif yapı iskelelerinin yapısal özellikleri, lif oryantasyonu, sarım (toplama) hızı ve ısıl işlem sonrası gibi elektroçekim süreç değişkenleri ile yorumlanmıştır. PLA nanolif yapısındaki kristalliğin varlığı belirlenmiştir. AFM testi ile, elektroçekim lifler gözlemlenmiştir (Pachón ve diğ., 2014).

Gözeneksiz PLA/monetit elektroçekim lifler, uygun koşullarda elektroçekim prosesiyle üretilmiştir. PLA liflerinin oluştuğu elektroçekim işlemine devam edilirken, monetit işlem sırasında in-situ olarak elde edilmiştir. PLA/monetite elektroçekim malzemelerin yüzeylerini değiştirebilme yeteneği, hem su hem de sıcaklık ile mümkün olmuştur. Elektroçekim yönteminin değişkenlerini yöneterek, kontrolü sağlanan gözenek bölgeleriyle elektroçekimle liflerin elde edilmesi mümkün olmuştur (Touny ve Bhaduri, 2010).

Xu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda, Kitosan/PLA ile mikro/nanolifler çeşitli oranlarda ilk kez elektroçekim yöntemiyle hazırlanmıştır. Kitosan/PLA nanoliflerin doku mühendisliği için doğal hücre dışı matriste kullanılması beklenmektedir. Bu çalışmadan önce Kitosan/PLA karışımının elektroçekim işlemi için uygun çözücü kaynaklarda

belirtilmemektedir. İlk kez bu çalışma ile elektroçekim için Kitosan/PLA için en uygun çözücünün trifloroasetik asit (TFA) olduğu ön denemelerle bulunmuştur. Kitosan ve PLA arasındaki moleküler etkileşimin zayıf olduğu açıklanmıştır. Çünkü PLA, kitosan -OH grupları ve -NH_2 grupları ile hidrojen bağı oluşturmak için yeterli -OH gruplarına sahip olmadığı görülmüştür (Xu ve diğ., 2009).

Lee ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, TPU elastomer (TPUe) lifleri elektroçekim yöntemi ile üretilmiştir. TPUe liflerinin mekanik davranışını belirlemek için bir seri çekme testi uygulanmıştır. TPUe liflerinin, hibritleştirilmiş elektroçekim matlarının kayması (bağlı olmayan veya fiziksel bağlı yapı) ve bağlantılarda bükülmüş matların kırılması (noktaya bağlı veya kimyasal bağlı yapı) nedeniyle oluşabilecek doğrusal olmayan elastik ve elastik olmayan özellikleri görüntülenmiştir (Lee ve diğ., 2005).

Lee ve Obendorf, tarım personeli için koruyucu giysi yapılarında akışkan geçişini engellediği nanolif yüzeylerin davranışını araştırmış ve dokumasız spunbond zerinde elektroçekim ile elde edilen PU elyaflı tabakalı kumaş yapısı geliştirilmiştir. Akışkan geçiş testi sonuçlarına göre, oldukça ince bir PU lif yüzeyinin, çeşitli fiziko-kimyasal özelliklere sahip zorlu akışkanlar için önleyici yapı verimliliğini önemli ölçüde geliştirdiği gözlemlenmiştir. Artan elektroçekim lif yoğunluğu, hava geçirgenliğini azaltmıştır. Ancak buna rağmen günümüzde bu liflerin hava geçirgenliğinin, mevcut koruyucu giysi yüzeylerinin en iyisinden daha üstün olduğu sonucuna varılmıştır. Elektroçekim yöntemi ile elde edilen nanoliflerin nem buhar transferinde kayda değer bir değişiklik olmadığı fark edilmiştir. Gözenek boyutu dağılım değerlendirmeleri, mühendislik gözenek boyutunun lif alan hacmi miktarı ile uyumlu olduğunu göstermiştir. Böylece katmanlı kumaş yapısının koruma derecesi ve ısıl konforunun kontrol edilebileceği sonucuna varılmıştır (Lee ve Obendorf, 2007).

3.2. Uyumlaştırıcılı PLA/PU Karışımlı Yapılar ile İlgili Çalışmalar

Doktora tez çalışmasının ikinci bölümünde, literatürde daha önce çalışılmamış olan POSS amik asit izobütil (AAI), tetra silanol fenil POSS (TSP) ve joncryl (JO) farklı uyumlaştırıcı türleri kullanarak; PLA/PU karışımlı elektroçekim mat yüzeylerin elde edilmesi hedeflenmiştir. Bu bölümde, bu üç farklı uyumlaştırıcının lif özelliklerine etkisini değerlendirmek için uyumlaştırıcı katkı oranı %1 olarak sabit tutulmuştur.

Böylece uyumlaştırıcı tiplerinin PLA/PU nanolif yüzeyinin karakterizasyon özelliklerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Doktora tez çalışmasında POSS amik asit izobütil (AAI), tetra silanol fenil POSS (TSP) ve Joncryl (JO) isimli uyumlaştırıcı türleri ile uyumlaştırılan PLA ve PU yapıları ile ilgili literatürde yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir. Literatürde PLA/POSS, PU/POSS, PLA/Joncryl ve PU/Joncryl kompozitleri hakkında sınırlı sayıda raporlanmış çalışma mevcuttur.

Kılıç ve arkadaşları çalışmalarında, PLA/poli(bütilen adipat-ko-tereftalat) (PBAT) karışımlarını, epoksitlenmiş polihedral oligomerik silseskioksanlar (Epoksi-POSS) adlı uyumlulaştırıcı ile hazırlanmıştır. %0,5 monoepoksi-POSS uyumlaştırıcı ile elde edilen malzemenin maksimum çekme test değerlerine sahip olduğu görülmüştür (Kilic ve diğ., 2019).

Monticelli ve arkadaşlarının çalışmasında, dihidroksil-fonksiyonelleştirilmiş POSS'un erimiş halde PU zinciri ile tepkimesinin bir TPU/POSS hibritleri ürettiğini belirtmiştir. Özellikle reaktif POSS varlığında Tg artışı görülmüştür. Ayrıca, yüzey yapısının ıslanabilirliğinde artış gözlemlenmiştir (Monticelli ve diğ., 2013).

Qiu et al. Oktaizobütil-POSS'un kristal oluşumu, hidrolitik bozulma ve dinamik mekanik özellikleri, çözelti döküm yöntemiyle elde edilen PLA kompozitlerini güçlendirmiştir. 200-400 nm arasında boyutlara sahip olan POSS nanoparçacıklarının PLA matrisinde oldukça homojen yayıldığı gözlemlenmiştir. PLA yapısına eklenen POSS, PLA'nın modülünü geliştirmiştir. Ayrıca PLA yapısına eklenen heterojen bir çekirdeklenme faktörü olarak çalışan POSS'un varlığı kristal oluşum işlemini hızlandırmıştır (Qiu ve Pan 2010).

Bliznyuk çalışmasında, PU yapısına dahil edilen aminopropil ve hidroksi ile zenginleştirilmiş POSS'un, yumuşak segmentli ve sert segmentli PU yapısında, inorganik silika ile işlevselleştirilmiş elastik özelliklere sahip PU yapısında aşırı kristalli nano alanlar oluşturduğunu bildirmiştir (Bliznyuk ve diğ., 2008).

Turan ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, amin gruplarına sahip POSS'un saf PLA ve plastikleştirilmiş PLA'nın çekme, yüzey ve termal özellikleri üzerindeki etkilerini

incelemişlerdir. Çalışmalarında, her iki PLA kompoziti için %1-3 POSS ilavesinin modül değerini ve kopma değerindeki uzamayı iyileştirdiği gözlemlenmiştir. Ancak her iki PLA için yapıdaki POSS miktarının artması nedeniyle mekanik özellikler azalmıştır (Turan ve diğ., 2011).

Arruda ve diğerleri, 40:60 ve 60:40 ağırlık oranlarında PLA/poli (bütilen adipat-ko-tereftalat) karışımlarının şişirilmiş membranlarını hazırlamışlardır. Çok amaçlı epoksi zincir genişletici olarak Joncryl ADR 4368 isimli uyumlaştırıcı tercih edilmiştir. Tüm karışımlar, esneklik modülünde bir artış göstermiştir. Kopmadaki dayanım ve kopmadaki uzama, yalnızca uyumlu olmayan %40 PLA bileşiğinde değil, aynı zamanda eklenen tek uyumlaştırıcı %60 PLA ile bileşikte de önemli bir artış göstermiştir. Elde edilen sonuçlar, uyumlaştırıcı nedeniyle arayüzey geriliminde ve bileşiğe bağlı viskozite oranında meydana gelen modifikasyonların ortaya çıkardığı morfolojideki değişiklik ile kanıtlanmıştır (Arruda ve diğ., 2015).

Baimark ve arkadaşları, zincir genişletici olarak stiren-akrilik çok amaçlı bir oligomerik uyumlaştırıcı olan Joncryl ADR 4368 kullanmıştır. Çalışmada, 50/50 (w/w) ağırlık oranındaki poli(L-laktid)/poli(D-laktid) karışımlarının stereo-kompleks oluşumu veya stereo-kompleks polilaktidler üzerinde uyumlaştırıcının ve eriyik karıştırma sıcaklığının etkileri araştırılmıştır. Sonuçlar, uyumlaştırıcının stereo-kompleksleşme üzerinde bir etkisi olduğunu ve stereo-kompleks polilaktidlerin erime kuvvetini geliştirdiğini göstermiştir (Baimark ve Srihanam, 2015).

Garmabi ve diğerleri, reaktif eriyik harmanlama ile çok amaçlı epoksi zincir genişleticinin eklenmesiyle 70:30 ve 50:50 ağırlık oranlarında PLLA/TPU karışımlarını hazırladılar. Üretilen maddelerin mekanik özellikleri, PLLA/TPU karışımlarının sünekliğinde önemli bir gelişme sergilerken, bağdaştırıcı, oluşan karışımların kırılma anında esneklik modülü ve gerinim üzerinde olumlu bir etkiye katkıda bulunmuştur (Garmabi ve diğ., 2020).

Demir ve arkadaşları çalışmasında, farklı çözelti konsantrasyonları hazırlayarak 7 nm ila 1.5 mm çapında çok ince esnek nanolifler oluşturulmuştur. En yüksek yoğunluklu çözeltiden elde edilen elektroçekim liflerin çapları üç modlu dağılım olarak gözlemlendi. Kıvrılmış elektroçekim lifler, artan çözelti yoğunluğu ile elde edilirken; düşük yoğunluklu çözeltilerden boncuklu lifler elde edildi. Her iki yapı kusuru da dokunmamış

matların yüzey alanı/hacim oranının azalmasına neden olmuştur. Çalışmada, PU çözeltilerinin sıcaklığı artarsa, lif morfolojisinin daha iyi olabileceği sonucuna varılmıştır. Artan sıcaklıktaki elektroçekim ile üretilen matların oda koşullarında oluşanların aksine homojen olduğu görülmüştür (Demir ve diğ., 2002).

Patra ve arkadaşları, poli(l-laktik) asitten elde edilen elektroçekim lif matlarının üretim koşullarını belirleyerek deneysel çalışmaların planını özetleyen sistematik araştırmalar için çalışmışlardır. Amaç, en az sayıda deneysel çalışma gerçekleştirerek, kararsız malzeme özelliklerini azaltmak için optimal bir üretim koşulları grubunu elde etmektir. Optimum üretim koşulları, çözeltinin düşük yoğunluğu, düşük besleme hızı, nispeten sağlanan yüksek voltaj ve kollektör plakası ile şırınga ucu arasında geniş bir mesafe olarak belirlenmiştir. Ayrıca, diğer üretim koşulları aynı iken, çözelti konsantrasyonu düşürülürse boncuklu elektroçekim liflerinin üretildiği bildirilmiştir (Patra ve diğ., 2009).

Yazdaninia vd. tarafından PLA/TPU (50/50) (w/w) karışımına POSS eklenmesi üzerine önemli bir morfolojik çalışma gerçekleştirilmiştir. Eritme işlemi ile elde edilen ağırlıkça %3 florlu-POSS ile PLA/TPU karışımları karakterizasyonu sonucunda, florlu-POSS'un PLA'nın T_g'sini azaltabildiği ancak TPU'nun T_g'sini etkilemediği gözlemlenmiştir (Yazdaninia ve diğ., 2019).

3.3. İçi Boş PLA/PU Karışımlı Nanolifler ile İlgili Çalışmalar

Doktora tez çalışmasının üçüncü bölümü de kendi içerisinde iki kısımdan oluşmaktadır. İlk kısımda çift beslemeli elektroçekim yöntemi ile çeşitli oranlardaki PLA/PU karışımlarından içi boş nanoliflerin üretimleri elde edilmesi hedeflenmiştir. İçi boş kesitli nanolifler, geometrik özelliklerinden dolayı katı nanoliflere göre daha üstün özellikler göstermektedir (Li ve diğ., 2017).

İkinci kısımda, PLA/PU (50:50 w/w) karışımına eklenen Ag NP'ler ile polimer çözeltisinden içi boş nanolifler elde edilmesi amaçlanmıştır. Tamamen hafiflemiş, yüksek gözenekli ve yüzey alanı genişleyen bu içi boş PLA/PU/Ag NPs nanoliflerinin özellikle karakterizasyon, elektriksel ve antibakteriyel özelliklerinin nasıl etkilendiği araştırılmıştır.

Doktora tez çalışması dışında PLA/PU karışımlı nanolif çalışmaları literatürde bulunmadığından (Samatya Yılmaz ve Aytaç, 2021a, 2021b), ayrı ayrı PLA ve PU polimerlerinin içi boş yapılara sahip incelenen çalışmalar özetlenmiştir.

Elektroçekim yöntemi ile üretilen liflerin (enine) kesiti genellikle daireseldir. Bu durum kullanım alanlarını sınırlamaktadır. Fakat günümüzde içi boş kesitli mikro/nano lifleri tek ürün halinde üretebilecek eş eksenel(eş zamanlı) elektroçekim cihazı bulunmaktadır. Bu cihaz çoklu bileşenli liflerin üretimini sağlamaktadır ve bu sayede uygulama alanlarını genişletmektedir.

Feng ve arkadaşları, çalışmalarında bu çalışmadan önce hiçbir kimsenin, içi boş nanolif duvarını, ayırma işlemleri için zar/membran olarak kullanmaya çalışmadığını belirtmiştir. İçi boş nanolif membranın en önemli avantajlarından birinin son derece geniş yüzey/hacim oranı olduğu vurgulanmıştır. 1000 nm lif çapı ve 10 cm lif uzunluğuna dayanan bir ön hesaplamaya göre, ayırma deneyleri için minimum olan 1 cm^2'lik etkili membran alanı gerçekleştirmek için bir demette yaklaşık 300 içi boş nanolifin gerekli olduğu görülmüştür. İçi boş nanoliflerin kapladığı kesit alanı sadece $2x10^{-6}$ cm^2'dir. Buna göre, içi boş nanolif modül boyutunun son derece küçük olacağı vurgulanmıştır (Feng ve diğ., 2012).

Li ve Xia çalışmasında, iki karışmayan polimer çözeltisinin, iki kılcal iğne ucundan akıtılmasıyla organik/inorganik polimer veya seramik kompozitlerden, kabuk ve çekirdek kısmı olan lifler hazırlamışlardır. Ardından çekirdeklerin seçici olarak uzaklaştırılmasını sağlamışlardır ve sadece duvar kabuk kısmı bulunan içi boş nanolifler elde etmişlerdir (Li ve Xia 2004).

Choi ve arkadaşları, IR ışınları varlığında çalışabilen ilaç salınımı sağlayan içerisine fototermal ajan yerleştirilmiş ve kanser tedavisinde kullanılmak üzere geliştirmiş içi boş kesitli PGLA lif üretimi sağlamışlardır. PGLA polimerindeki LA/GA oranındaki LA miktarı arttığında Tg sıcaklığı da artmaktadır. Bu çalışma için istenmeyen bir durumdur. LA/GA oranı 50/50 olan örnek için 45-50 ^oC sıcaklık seviyelerinde Tg vermiştir. İnsan vücudu sıcaklığına en yakın sıcaklık tercih edilmektedir. Çünkü ilaç salımını sağlayacak olan fototermal ajanlar IR ışınlarıyla çalışırken; ilaç salınımını sağlayacak başka bir sıcaklıkta insan vücut sıcaklığı olarak belirtilmiştir. IR ışık ışınlaması, içi boş çekirdek

içinde kapsüllenmiş antikanser ilacın liflerden hızlı bir şekilde salınmasına izin vermiştir. NIR ışık ışınlaması kapatıldığında, fototermal ajan tarafından ısı üretimi ve polimer zincirlerinin segmental hareketi durarak ilacın salınmasının sonlandığı görülmüştür (Choi ve diğ., 2019).

Najafi ve arkadaşları yaptığı bir diğer çalışmada, yapay damar olarak kullanılabilecek bir içi boş PU nanolif üretimi gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada, içi boş kesitli yönlendirilmiş PU nanolifi üretilmiştir. Yönlendirme sağlayacak yöntemlerden iki zıt nozullu elektroçekim yöntemi kullanılmıştır. Kullanılan elektroçekim düzeneğinde lif kılıflarından çekirdek-kabuk ipliğinin üretimi için, alüminyum toplayıcının yüzeyinde (üçgen eğirme alanının ortasında) bir delik açılmıştır. 8 katlı PVA çok lifli iplik bir gerdirme biriminden beslenmiştir. Sonuç olarak, üretilen nanolifler PU ipliğin yüzeyi üzerinde toplanmış ve çekirdek/kabuk çift bileşenli iplik elde edilmiştir. 4 saat boyunca 85°C'de saf suda bekletilen nanolif iplik, PVA nanolifi çözündürülerek PU nanolifi çekirdeğinden uzaklaştırılmıştır, böylece içi boş kesitli yönlendirilmiş saf PU nanolifi üretilmiştir (Najafi ve diğ., 2016).

Zhang ve arkadaşları çalışmalarında, dikey elektroçekim düzeneği ile tek ve çift içi boş kesitli PAN mikro/nano lif üretmiştir. Üretim değişkenlerinin ürün morfolojisine etkisi araştırılmıştır. PVP iç çözelti olarak kullanılmıştır. Dokusuz yüzeyler çekirdek tabakanın ayrılabilmesi için 24 saat oda sıcaklığında saf su içerisinde bekletilmiştir. Daha sonra nemi gidermek için 80 ºC'de 6 saat bekletilmiştir. Sonrasında mufla fırında ön-oksidasyon işlemi 250 ºC'de gerçekleştirerek, SEM görüntüleri alınmıştır (Zhang ve diğ., 2012).

Srivastava ve arkadaşları, içi boş ve çekirdek/kabuk nanoliflerini elektroçekim ile elde etmek için mikro akışkan bir yaklaşım sergilemişlerdir. Elastomerik mikro akışkan cihazlar kullanarak, sırasıyla 100 ve 250 nm çap ölçülerinde içi boş poli (vinilpirolidon) (PVP)/TiO2 kompozit nanolif ve çekirdek/kabuk polipirol (PPy)/PVP nanoliflerini başarıyla üretmişlerdir (Srivastava ve diğ., 2008).

Wang ve arkadaşları yaptıkları araştırmada, çoklu bölmeli lifler, yeni tasarlanmış elektroçekim sistemi düzesi ile tek bir adımda hazırlanmıştır. Lif kabuk malzemesi olarak PVP, ketokonazol (KCZ, model ilaç) ve Sudan Red (model prob) lif uzunluğu boyunca

uzanan iki ayrı bölüm halinde iplik benzeri bir odada kapsüllenmiştir. Sudan Kırmızısı ve KCZ kimyasal kompozisyonları ve moleküler ağırlık yönünden farklılık göstermektedir, ancak her iki malzeme de üretim sırasında aynı anda kılıflanmıştır. Bununla birlikte, PVP matrisinden ilk patlama yayılımını KCZ göstermiştir. İlk 5 dakikada, kapsüllenmiş KCZ'nin yaklaşık %50 (±1.5)'den fazlası salınmıştır, ardından daha uzun süreli ve yavaş gerçekleşmiştir ve 100 dakikalık zaman aralığında, KCZ'nin salınımı yaklaşık %97(±2)'ye ulaşmıştır. Sudan Red'in salınma davranışı ilk 5 dakikada yaklaşık %28±(0.3) değeri ile 15 dakika arayla %80±(0.8) değeri ile gerçekleşmiştir. Genel olarak, her iki bileşiğin hızlı salınma davranışı, çözünme ortamı (PBS) içinde uygun bir şekilde çözünen PVP'nin hidrofilik doğasına bağlanmıştır. Bu malzemelerin, ilacın istenen alanda hızlı bir şekilde salınması gereken yara sargı malzemeleri olarak kullanılma potansiyeline sahip olduğu görülmüştür (Wang ve diğ., 2017).

Ryu ve Kim çalışmasında, toplam yüzey alanını arttırmak için, içi boş bir yüzeye sahipken yüzeyin gözeneklerini korumak için koaksiyel elektroçekim ile PLA oyuk matlar üretmişlerdir ve lif yapısına bağlı olarak değişen yağ absorpsiyonu özelliği test edilmiştir. Geniş yüzey alanlı liflerin kullanımı sıvıları mükemmel şekilde emebilir. Bu şekilde m-silika kaplama işlemi yapılarak hidrofobik PLA'dan yapılmış içi boş yüzeyin emiciliğinin arttırılması mümkün olmuştur. Süperhidrofobik PLA elde edilmiştir. Bu liflerin doku mühendisliği, biyofiltreler, çevre dostu kumaşlar ve malzemeler alanlarında kullanılması uygun görülmüştür (Ryu ve Kim, 2020).

Moriya ve diğerleri, içi boş PLA elyafını faz ayırma yöntemini kullanarak hazırlamış ve filtrasyon malzemesi olarak karakterize etmiştir. Ultra-filtrasyon malzemesi olarak içi boş PLA lifinin, yüksek ayırma verimliliğine ve su geçirgenliğine sahip olduğu görülmüştür. İçi boş PLA liflerinin, petrokimya bazlı polimerlerden elde edilen geleneksel içi boş lif malzemelerinin yerini almak için kullanılabileceğini öne sürülmüştür (Moriya ve diğ., 2009).

Shi ve diğerleri tarafından, Polihidroksibütirat (PHB)/PLA-g-silika çekirdek-kabuk parçacıkları hazırlanmıştır. PHB ve PLA içi boş küreler, hidroflorik asit ile çekirdekteki silika şablonlarının kimyasal aşındırılmasından sonra elde edilmiştir. Reaksiyon süresinin arttırılması, içi boş çekirdeğin duvar kalınlığını da arttırmıştır. İçi boş kürelerin, taşıyıcı

membran gibi daha fazla uygulama alanı için kullanılabilir olduğu bulunmuştur (Shi ve diğ., 2006)

İçi boş kesitli nanoliflerin Ag NP'ler ile elektriksel ve antibakteriyel özellikleri konusunda doktora tez çalışmasına benzer çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle, içi boş elektroçekim matlar ve diğer içi boş yüzey malzemelerinin karakteristik, elektriksel ve antibakteriyel özelliklerinde görülebilen değişiklikler hakkında bilgi içeren çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Elektriksel iletkenlik, elektrokimyasal cihazlarda, sensörlerde ve elektronik devrelerde metal katkılı içi boş nanoliflerin ara bağlantı/elektrot olarak uygulanması için değerlendirilmesi gereken en önemli özelliktir (Maitra ve diğ., 2012).

Katı elektroçekim matlarla karşılaştırıldığında, içi boş elektroçekim matların üstünlükleri arasında, iyon adsorpsiyonu için daha aktif yerler sağlayan mükemmel bir yüzey alanı ve yüksek görüş oranı; aktif türlerin interkalasyonu veya interkalasyonuna karşı gelişmiş kinetiği kolaylaştıran, iyonlar ve elektronlar için difüzyon şeritlerini daraltan ve ayrıca enerji depolama yerlerinin sayısını artıran yüksek gözeneklilik ve yüzey geçirgenliğidir (Aravindan ve diğ., 2014; Jiang ve diğ., 2012; Lou ve diğ., 2008; Wei ve diğ., 2013).

Shilpa ve diğerleri, içi boş nanoliflerin elektriksel iletkenliğinin katı nanoliflerden daha yüksek bir değere yükseldiğini gözlemlemiştir. Elektroçekim koşullarının değiştirilmesi koşuluyla morfolojilerinin, yapılarının ve gözeneklilikerinin değiştirilmesinin, elektriksel özelliklerini önemli ölçüde etkilediği görülmüştür (Shilpa ve diğ., 2016).

İçi boş nanolif üretilecek nanoliflerin bünyesine metal (Ag, Au, Ni, Cu vb.) katılarak üretildiklerinde üstün elektriksel iletkenlik özellikleri göstermektedirler (Shilpa ve diğ., 2019; Cao ve diğ., 2019). İçi boş nanoliflerin yapısı, Ag NP'lerin toplanmasını önlemektedirler (Dong ve diğ., 2011).

Yadav ve diğerleri, gümüş katkılı yüksek iletken ve gerilebilir içi boş elyaf üretimini bildirmiştir. Gümüş nanotellere (AgNW'ler) sahip poliüretan (PU) içi boş elyaflar, kuru-jet-yaş eğirme işlemi kullanılarak hazırlandı. AgNW konsantrasyonunun ve delik sıvı akış oranının, içi boş matların iletkenliği ve gerilebilirliği üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu matlar, çok düşük bir AgNW konsantrasyonunda (ağırlıkça yaklaşık %0.46) yaklaşık

$1.52x10^4$ S/cm'lik çok yüksek iletkenlik göstermiştir. Ayrıca, yinelenen periyotla sabit kalan %100 gerilmede bile iyi bir iletkenlik koruması sergilemişlerdir. Üretilen lifler, malzemelerin kullanıma kadar tekrarlanan deformasyonlara maruz kalması beklenen esnek elektroniklerin geliştirilmesi gibi çeşitli kullanım alanları için önerilmiştir (Yadav ve diğ., 2019).

Keller ve diğerleri, içi boş bir nanolif geometrisi üzerinde elektrik salınımlı adsorpsiyon gerçekleştirmiştir. Yüksek düzeyde adsorpsiyon özelliğine sahip ve elektriksel iletkenliğe sahip lifler, içi boş nanolif geometrisinin gelişmiş yığın transferi ile doğrulanan adsorban rejenerasyonunun, doğrudan ısıtılması için elektriksel dirençler olarak çalışmakta olduğu bildirilmiştir (Keller ve diğ., 2019).

Cao ve diğerleri, Li-O_2 (LOB) pillerinde serbest duran bir katot olarak uygulanmak üzere N-eklenmiş gözenekli içi boş karbon nanolifler içine demirlenmiş Ag/Co@CoO'yu üretmek için kolay ve uygun bir koaksiyel elektroçekim işlemi geliştirdiler. Ayrıca içi boş nanolifler, O_2 ve Li+'nın iç bölgeye etkisi için sayısız yüksek hızlı yol sağlamıştır. Reaktanlar, sadece iki uçtan değil, aynı zamanda elektroçekim matların dış kabukları boyunca gözeneklerden iç çekirdeğe hareket edebilir. Özellikle Ag girişi, Ag tek bağ CoO arayüzleri arasındaki sinerjik etkileşimler nedeniyle Li_2O_2'nin nano yapıların gelişmesini ve kristalleşmesini destekleyebilir (Cao ve diğ., 2019).

Wang ve diğerleri, içi boş ve gözenekli $ZnFe_2O_4$/AgCl/Ag/C nanotüpünü sentezlemiştir. Z–şeması ZnFe2O4/AgCl/Ag/C, mükemmel fotokatalitik H_2 evrim aktivitesi ve görünür ışık altında stabilite göstermiştir. Ag NP'lerin yüzey plazmon rezonansı (SPR) etkisi, absorpsiyon ve foto-tepki aralığını arttırır (Wang ve diğ., 2021) .

Ag NP'ler, ilaç direncini indüklemeden Gram-pozitif *S. aureus* ve Gram-negatif *E. coli* dahil olmak üzere yaygın enfeksiyona neden olan patojenlere karşı oldukça etkilidir. Ag NP'lerin in vivo antibakteriyel uygulama için kabuk-çekirdek uygulamalarına dahil edilmesinin uygunluğu, yara pansumanları, kardiyovasküler implantlar, kateterler, ortopedik implantlar, kemik çimentosu ve cerrahi ağ dahil olmak üzere çok sayıda önceki tıbbi uygulamada kullanımlarıyla desteklenmektedir (Ge ve diğ., 2014; Wong ve Liu 2010).

Ag NP'lerin hücre zarlarındaki proteinleri ve enzimleri inaktive ederek hücre işlevselliğini bloke etme ve matriks metalloproteinazların aktivitesini azaltma kapasiteleri, yara iyileştirme tedavisindeki faydalarının temel nedenleri olarak kabul edilmektedir.

Gibbard tarafından gümüşün anti-mikrobiyal etkisinin ilk sistematik araştırmasından (Gibbard 1937) bu yana çeşitli çalışmalar yapılmıştır ve yanık yaralanması olan hastalarda yapılan bir çalışma Ag NP'lerin etkili yara iyileştirme aktivitelerini doğrulamıştır (Tian ve diğ., 2007). Gümüş, normal hücrelere karşı bazı sitotoksik aktiviteler gösterse de Ag NP'lerin membranlara ve nanojellere dahil edilmesi, kontrollü salınan davranışla minimum sitotoksisite ile sonuçlanmıştır. Bu nedenle, ameliyat sonrası yapışmayı azaltmak için gereken tüm özellikleri birleştiren çok işlevli bir bariyer membran formüle etmek çok önemlidir.

Alippilakkottea ve arkadaşlarının çalışmasında, PLA/Ag karışımlı elektroçekim matların, agar disk difüzyon işlemi ile E. coli ve S. aureus'a karşı incelenmesinde göze çarpan antibakteriyel özellikler görülmüştür. İn vitro test, PLA/Ag harmanlanmış elektroçekim matlarının (%5'ten az bir yüzdeyle) fibroblast hücreleriyle sito-uyumlu olduğunu ve hücre büyümesine zarar vermediğini göstermiştir (Alippilakkotte ve diğ., 2017).

Tijing ve diğ., çalışmasında, çift bileşenli hibrit yapmaya yönelik PU ve Ag/PEO nanoliflerin kombinasyonu sağlanmıştır. Potansiyel olarak antibakteriyel doku iskeleleri veya yara iyileştirici uygulamalar için yararlıdır. Daha büyük PU nanolifleri yapısal kararlılığı ve hibrit malzemelerin uzun süreli kullanımını sağlarken, daha ince PEO nanoliflerin varlığı daha fazla reaktif yüzey alanı sağlar ve kimyasalların kullanılmadığı PEO yüzeylerindeki Ag Np'lerin yerleşimi, anti-bakteriyel işlevselliğini sağlar. İndirgenme zamanı az olan numunenin gümüş partikülleri daha küçüktür, bu durumun antibakteriyel özellik için avantaj sağlayacağı düşünülmektedir (Tijing ve diğ., 2012)

3.4. PLA/PU Bikomponent Nanolifler ile İlgili Çalışmalar

Doktora tezinin son bölümü de iki kısımdan oluşmaktadır. Literatürde PLA ve PU polimerlerinin bireysel özelliklerini koruyarak tek bir yapı olarak birlikte kullanıldığı bir çalışma bulunmamaktadır. Koaksiyel elektroçekim yöntemi ile ayrı ayrı çalışılan PLA ve

PU yapıları ile ilgili yapılan çalışmalardan ve gümüş katkılı nanoliflerin yara pansumanı ve elektriksel özelliklileri ile ilgili çalışmalardan aşağıda bahsedilmiştir.

İlk kısımda, biyolojik olarak parçalanabilen, biyouyumlu, mekanik dayanımı ve elastikiyeti yüksek, rahat ve insan konforu için kullanışlı, su geçirmez hidrofobik yara örtüsü geliştirilmesi amaçlanmıştır. Biyobozunur ve biyouyumlu PLA polimerine Ag NP'ler eklenerek karışım solüsyonu elde edilmiş ve biyouyumlu saf PU polimer solüsyonu iki bileşenli lif yapısını oluşturmak için iki eksenli elektroçekim yöntemiyle üretilmiştir. PLA-Ag polimer çözeltisi ve saf PU çözeltisi, iki bileşenli lifin kabuğu veya çekirdeğine yerleştiğinde; tüm lifin karakterizasyon özelliklerine etkisi ve tüm lifin *E. coli, S. aureus* ve *P. aeruginosa*'ya karşı antibakteriyel etkisi ayrıntılı olarak rapor edilmiştir. Bu çalışmada, yanık kazaları sonrası antibakteriyel etkili yara pansumanlarında, cerrahi işlemler sonrası doku iskelesi olarak kullanımda, yaralanma sonrası pansuman işlemlerinde ve günlük hayatımızda benzeri alanlarda kullanılabilecek çift bileşenli nanolif malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu özelliklerinin yanı sıra AC elektriksel özellikleri de incelenerek, karşılaştırma gerçekleştirilmiştir.

Feng ve arkadaşları, gümüş iyonlarının *S. aureus* ve *E. coli* üzerindeki morfolojik farklılıklarını incelemiştir (Feng ve diğ., 2000). Li ve arkadaşları da bir çalışmalarında, gümüş nanopartiküllerin *E. coli* üzerindeki antibakteriyel etkisi incelenmiştir. Ag NP'lerin *E. coli* hücre membran yapısını bozduğu ve hücreye girerek tiyol (-SH) gruplarındaki (-S-Ag-) hidrojen atomlarının yerini değiştirerek hücresel solunum enzimlerinin inhibisyonuna neden olduğunu bildirilmişlerdir (Li ve diğ., 2010).

Gurunathan çalışmasında, AgNP'lerin meropenem ile kombinasyon halinde *E. coli* ve *Klebsiella pneumoniae* üzerinde sinerjik bir etki gösterdiği ve bakterilerin %75'inden fazlasını yok ettiği sonucuna varmıştır (Gurunathan, 2015).

Jones ve arkadaşlarının çalışmasında, Ag NP'lerin toksisitesinin, ortamın pH'ı ve katyon sayısı, yüzeyin yapısı ve partiküllerin boyutu gibi faktörlerden etkilendiği görülmüştür (Jones ve Hoek, 2010).

Zhang et al. kabuk kalınlığının, çekirdek çözeltisinin konsantrasyonunun değiştirilmesiyle kontrol edilebileceğini belirtmiştir (Zhang ve diğ., 2004).

Nguyen ve arkadaşlarının çalışmasında, çekirdek PLA ve kabuk kitosan (CS) biyobozunur nanolifleri, koaksiyel elektroçekim işlemi ile üretilmiştir. PLA/CS (çekirdek/kabuk) elektroçekim matları, *E.coli*'ye karşı antibakteriyel aktivite göstermiştir. Böylece biyomedikal alanlarda antibakteriyel nanomalzemeler olarak kullanılabileceklerini bildirmişlerdir (Nguyen ve diğ., 2011).

Hajikhani ve arkadaşlarının çalışmasında, çekirdek olarak PLA/Poli (etilen oksit) (PEO) karışımı ve kabuk olarak polivinilpirolidon (PVP) kullanmıştır. Yüksek mekanik dayanıklılığa sahip, biyolojik olarak parçalanabilen ve biyolojik olarak uyumlu nanomalzeme geliştirmiştir. Doku iskelesinin antimikrobiyal aktivitesi *escherichia coli, staphylococcus aureus* ve *pseudomonas aeruginosa*'ya karşı disk difüzyon yöntemi ile incelenmiştir. Sonuçlar, elektroçekim matların antimikrobiyal aktivitesi üzerinde yüksek bir etki göstermiştir (Hajikhani ve diğ., 2021).

Başka bir çalışmada, çekirdek-kabuk çerçeve PU/Nişasta (St) ve PU/St (Hyaluronik Asit (HA)) elektroçekim matları koaksiyel elektroçekim işlemi ile üretilmiştir. In vivo çalışmalar, çekirdek-kabuk PU/St (HA) yara örtüsünün cilt dokusu mühendisliği ve yara iyileşmesi için uygun bir nanomalzeme olabileceğini göstermiştir (Movahedi ve diğ., 2020).

Sun ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, çekirdek polikarbonat (PC)/kabuk PU elektroçekim matları, saf PC elektroçekim matlarından daha iyi yüzey morfolojisi (küçük boncuklarla) ve daha iyi aktivite (daha iyi yapışma, daha yüksek mekanik dayanıklılık) göstermiştir (Sun ve diğ., 2003).

Doğanay ve arkadaşları çalışmasında, üretilen ve karakterize edilen gümüş nanotel (Ag NW) dolgulu polilaktid (PLA) nanokompozitlerin iletkenliği 27 S/m değerinde oldukça yüksek olarak ölçülmüştür (Doğanay ve diğ., 2016).

İkinci kısımda da saf PLA iç çekirdeği oluşturduğunda biyolojik olarak parçalanabilme özelliğinin ve Ag NP'ler PU içerisine katılarak PU-Ag NP'lerin dış kabuğu oluşturduğunda ise üstün mekanik özelliklerin yanı sıra yarı iletken nanoliflerin üretilmesi hedeflenmiştir. Dış kabukta AgNP'ler kullanılarak elde edilen bu nanomalzemenin, temas halinde olan başka bir alanda daha iyi elektriksel iletkenlik

iletimi sağlayacağı düşünülmüştür. Bu sayede gerinim sensörü, eğilme sensörü ve biyosensör olarak kullanılabilecek umut verici yeni bir nanomalzeme üretilmiştir. Elektriksel iletkenlik özelliğinin yanı sıra; *escherichia coli, staphylococcus aureus* ve *pseudomonas aeruginosa* bakterilerine karşı antibakteriyel özellikleri ve fibroblast hücre için sitotoksisite özellikleri de incelenmiştir.

Çoğu polimerin iletken olmadığı vurgulanmaktadır. Bu nedenle, bazı iletken dolgu maddeleri ve metal partiküller kullanılarak polimer kompozitlerin dielektrik özelliklerinin iyileştirilmesi giderek daha fazla ilgi görmektedir (Q. Wang ve Zhu 2011). İletken dolgu maddeleri çeşitli şekil ve boyutlarda gümüş, altın, bakır, nikel ve karbondan oluşur. Bu dolgu maddeleri arasında gümüş, kimyasal kararlılığı nedeniyle benzersiz elektriksel ve termal iletkenliği nedeniyle en iyi iletken malzeme olarak kabul edilir (Huang ve diğ., 2015).

Alharbi ve arkadaşlarının çalışmasında, PLA ve (polivinil alkol) PVA'dan koaksiyel elektroçekim yöntemiyle kompozit çekirdek-kabuk nanolifleri elde edilmiştir. (PLA)/PVA (çekirdek/kabuk) nanolifleri, saf PLA ile karşılaştırıldığında, sırasıyla, gerilme dayanımı ve süneklikte yaklaşık %233 ve %150 artış göstermiştir. PLA (çekirdek) ve PVA (kabuk) iki bileşenli nanolifler, iyi mekanik özelliklerle güçlü fiziksel etkileşim sergilemiştir (Alharbi ve diğ., 2018).

Liflerin mekanik özelliklerini geliştirmek için, iki bileşenli PU/Selüloz asetat (CA) nanolif, mükemmel mekanik özelliklere (kopmada yüksek uzama ve yüksek mekanik dayanım ve CA (kabuk) gibi) sahip PU (çekirdek) ile üretilmiştir. Guo ve arkadaşlarının çalışmasında eczacılıkta yaygın olarak kullanılan CA-PU koaksiyel elektroçekim lifin iyi mekanik özelliklere sahip olduğu bulunmuştur (Guo ve diğ., 2017).

Yang ve arkadaşlarının çalışmasında iletken TPU-AgNPs nanolifleri üretilmiştir. In situ bozunma Ag NPs yöntemi kullanılarak Ag NP'lerin yüzeyde tannik asit (TA) ve 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) ile hibrit kaplama (TA-APTES kaplama) işlemi yapılarak biriktirilmesi sonucu elektroçekim matlar elde edilmiştir. TPU nanoliflerden tasarlanan gerinim sensörü, en fazla %565'lik bir gerilimle yüksek gerilimli ve yaklaşık 6886'lık bir gösterge faktörü (GF) ile üst düzey duyarlılık gösterir. Ayrıca, insan

hareketlerini fark etmek için TPU-(TA-APTES)-Ag NPs malzemelerinin esnek gerilim sensörü olarak da kullanılabileceği öngörülmüştür (Yang ve diğ., 2021).

Novak ve arkadaşlarının çalışmasında, birbirine benzemeyen iki dereceli grafit, Ag kaplı bazalt partikülleri ve lifleri ile yüklenen PU üretilerek, elektrik iletkenliği ve kopma uzamasının davranışı incelenmiştir. PU/grafit kompozitler için hacimce %21 veya 22, hem PU/Ag kaplı partiküller hem de PU/Ag kaplı kompozitler için hacimce %29 hazırlanmıştır. Elektriksel iletkenlikteki keskin artış ve kopma uzamasındaki belirgin azalmanın aynı dolgu konsantrasyonu oranında oluştuğu sonucuna varılmıştır (Novák ve diğ., 2002).

Lin ve diğerleri, esnek, çok işlevli, giyilebilir, kendi kendini temizleme özelliğine sahip, düşük dirençli ve iletken nanolif kompozit (WCNC) gerinim sensörü ile donatılmış, asitle değiştirilmiş karbon nanotüpler (ACNT'ler) ile donatılmış, gümüş nanoteller (AgNW'ler) ve katılaştırılmış polidimetilsiloksan (PDMS) ile kombine edilmiş elastik TPU'dan oluşan yararlı bir hazırlama süreci geçirerek üretim sağlamışlardır (Lin ve diğ., 2021).

Zhang ve arkadaşlarının çalışmasında, Ag nanotellerine (Ag NW'ler) ve moleküler baskılanmış polimerlere (MIP'ler) dayanan esnek bir elektrot elde etmiştir. Elektrot, çoklu bükme/bükülme için yüksek elektrokimyasal davranışları sergilemiştir. Elektrokimyasal biyosensörün laktat tespiti için yüksek duyarlılık ve özgüllüğe sahip olduğu belirlenmiştir. Giyilebilir esnek biyosensör, insan ter laktatının in vivo olarak kontrol edilmesini sağlanmıştır (Zhang ve diğ., 2020).

Li ve arkadaşları çalışmasında, geniş alanlı gümüş nanoplakalar PLA içerisine katılmıştır. Bu çalışmada, düşük gümüş içeriğinde mükemmel bir elektromanyetik kalkanlama ve yüksek elektrik iletkenliği sağlamak hedeflenmiştir. PLA mikro parçacıkları önce elektriksiz kaplama ile ince gümüş plaka ile kaplamıştır. Kaplanmış mikro parçacıklar daha sonra sıcak bir presleme yoluyla geniş alan Ag nanoplakalarla, PLA/Ag nanokompozitlerin oluşturulması için bir araya getirildi. Gümüş nanoplakaların kalınlığı ve kompaktlık derecesi, mikro partiküllerin aşındırılma süresine ve Ag iyonlarının çözelti içindeki konsantrasyonuyla ilişkiliydi, buna karşılık gümüş nanoplakaların boyutu PLA mikro partiküllerin çapına bağlıydı. Geniş alanlı gümüş nanoplakalar nedeniyle,

mikrodalgalar gümüş ve PLA arasındaki arayüzlerde tekrarlanan yansıma emilimi ile verimli bir şekilde emildiği gözlemlenmiştir (Li ve diğ., 2019).

Lakshman ve diğerleri, PU-Ag nanolifin su emme, antibakteriyel ve sitotoksisite özelliklerini incelemiş ve günümüzde yara örtüsü olarak kullanılan geleneksel PU köpükle karşılaştırmıştır. Sonuçlarında, PU-Ag nanoliflerin yara pansuman gibi tıbbi uygulamalar için kullanılabileceğini belirtmişlerdir (Lakshman ve diğ., 2010).

Zeytuncu ve Morcali tarafından yapılan çalışmada, hazırlanan gümüş nanopartiküller, poliüretan bazlı matrise eklenmiştir. Bu PU/AgNPs materyalleri fotokürlenmiş *E.coli* ve *S. aureus*'a karşı yüksek antibakteriyel aktivite gösterdiği görülmüştür (Zeytuncu ve Morcali, 2015).

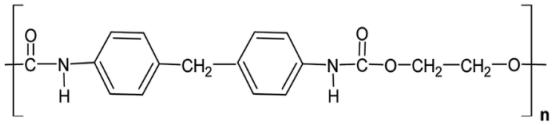
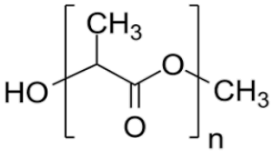
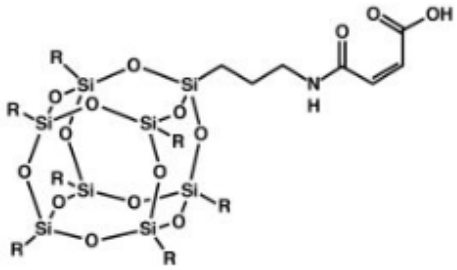
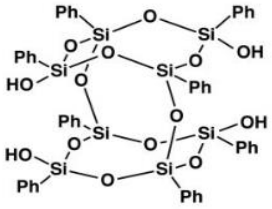
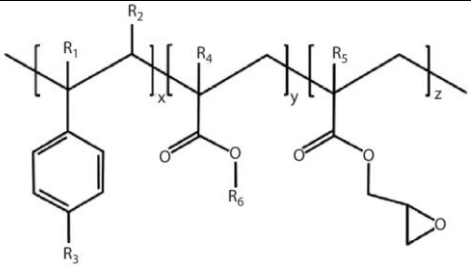
Hsu ve arkadaşlarının çalışmasında, polyester tipi su bazlı poliüretana (PU) çeşitli düşük konsantrasyonlarda gümüş nanoparçacıklar eklenmiştir. Fare deri altı implantasyonu, PU-Ag NP nanokompozitlerinin daha iyi biyouyumluluğunu onaylamıştır. PU-Ag NP nanokompozitleri, *E.coli'*ye karşı antibakteriyel etki göstermiştir. Sonuçlar, PU-Ag NP'nin potansiyel bir kardiyovasküler biyomateryal olduğunu kanıtlamıştır (Hsu ve diğ., 2010).

4. MALZEME VE YÖNTEM

4.1 Kullanılan Malzemeler

Doktora tez çalışmasında kullanılan maddelerinin kimyasal yapısı Tablo 4.1.'de verilmiştir. Kimyasal formüllerdeki -R alkilleri, karbonil gruplarını ifade etmektedir.

Tablo 4.1. Kullanılan polimer ve uyumlaştırıcıların kimyasal yapıları

Malzemeler	Kimyasal Yapı
PU	
PLA	
POSS Amik Asit İzobütil (AAI)	
Tetra Silanol Fenil POSS (TSP)	
Joncryl (JO)	

Doktora tez çalışmasının tamamında kullanılan malzemeler: ticari ismi 4043D olan poli (laktik asit) (PLA) NatureWorks firmasından temin edilmiştir: Estane®GP52DTNAT055 adlı aromatik polieter bazlı termoplastik poliüretan (PU), Lubrizol'den (Velox) satın alınmıştır: dimetilformamid (DMF) ve kloroform (CF) çözücüleri de Merck firmasından temin edilmiştir. Temin edilen PU ve PLA polimerleri Amerikan Gıda ve İlaç İdaresi (FDA) tarafından biyouyumluluk noktasında onaylı polimerler olup, PLA ve PU temelli karışımların biyobozunurluk ve biyouyumluluk gerekliliklerini karşılamaktadır (Hassan ve diğ., 2006; Hong ve diğ., 2011).

Doktora tez çalışmasının ikinci bölümünde uyumlaştırıcı olarak kullanılan malzemeler: Joncryl ADR 3400 (JO) BASF tarafından sağlanmıştır: polihedral oligomerik silseskioksanlar (POSS) amik asit izobütil (AAI) ve tetra silanol fenil (TSP) polihedral oligomerik silseskioksanlar (POSS) olarak adlandırılan uyumlaştırıcılar da Hybrid Plastics şirketinden temin edilmiştir.

Doktora tez çalışmasının üçüncü bölümünde: polivinilpirolidon (PVP) polimeri Alfa Aesar firmasından satın alınmıştır ve saf su Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Polimer laboratuvarından temin edilmiştir. %99,99 saflıkta ve 30-35 nm boyutlarında gümüş nanopartikül (AgNP) tozları Nanografi'den temin edilmiştir.

Doktora tez çalışmasının dördüncü bölümünde: PLA ve PU polimeri ile Ag nanopartikül tozları kullanılmıştır.

4.2. Polimer Çözeltilerinin Hazırlanması

4 bölüme ayrılan doktora tez çalışmaları için farklı çözeltiler hazırlanmıştır.

4.2.1. PLA/PU Karışımlı Çözeltilerin Hazırlanması

Doktora tez çalışmasının birinci bölümü için saf PLA, saf PU ve PLA/PU karışım çözeltileri hazırlanmıştır. PLA ve PU granülleri 80^{o}C'de 12 saat etüvde kurutulduktan sonra çözelti hazırlama işlemlerine alınmıştır.

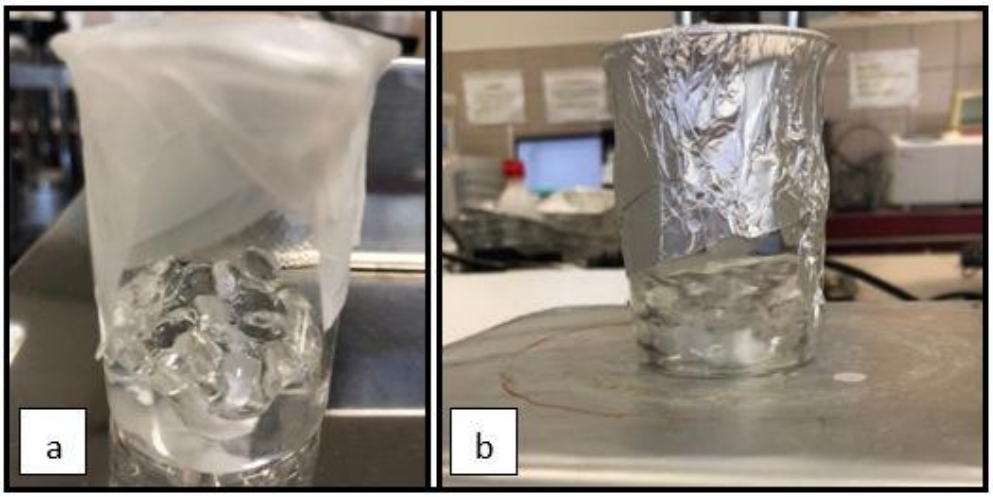
Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılacak CF/DMF (8:2 v/v) çözücü karışım oranları ve saf PLA ile saf PU çözeltilerinin elektroçekim işlemi için uygun konsantrasyonu deneysel ön deneme çalışmalarıyla belirlenmiştir.

%10 konsantrasyonlu saf PLA çözeltisi hazırlamak için PLA polimeri, CF/DMF (8:2 v/v) çözücü karışımı içerisinde beherin ağzı parafilm ile örtülerek oda sıcaklığında 4 saat boyunca manyetik karıştırıcı da karıştırılarak homojen bir şekilde çözüldü. Şekil 4.1'de homojen çözülen saf PLA çözeltisi görüntülenmektedir.



Şekil 4.1. Saf PLA çözeltisi

%10 konsantrasyonlu saf PU çözeltisi hazırlamak için PU polimeri, CF/DMF (8:2 v/v) çözücü karışımı içerisinde beherin ağzı parafilm ile örtülerek oda sıcaklığında 4 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Ardından çözücü içerisinde iyice şişen PU polimerleri (Şekil 4.2.a), aynı beher içerisinde beherin ağzı önce alüminyum folyo ardından parafilm ve tekrar alüminyum folyo örtülerek (Şekil 4.2.b) 120 ^{o}C sıcaklıkta 30 dk daha karıştırılarak tamamen çözüldü.



Şekil 4.2. a) Çözücü içerisinde tamamen şişen PU polimerleri b) 120^{o}C'de çözünmeye bırakılan saf PU çözeltisi

PLA/PU karışım çözeltilerinin hazırlanması için ağırlıkça (w:w) 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 oranlar belirlenmiştir. PLA/PU (w:w) polimer karışımları CF/DMF (hacimce, v:v) çözücü karışımı ile %10 konsantrasyonda hazırlanmışlardır. PLA ve PU polimerlerinin tek seferde tek bir beher içinde birlikte çözündürme işlemi ile çalışmaların gerçekleştirilmesine deneysel ön denemeler ile karar verilmiştir.

PLA/PU karışımları hazırlanırken, önce saf PLA çözme prensibine göre beherin ağzı parafilm ile örtülerek 4 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Ardından beherin ağzı önce alüminyum folyo, üzerine parafilm ve tekrar üzerine alüminyum folyo örtülecek şekilde kapatılarak, 120^{o}C'de 30 dakika daha manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Böylelikle tüm PLA/PU karışım çözeltilerinin tamamen homojen bir şekilde çözünmesi sağlanmıştır.

Doktora tez çalışması birinci bölümü için hazırlanan çözeltiler Tablo 4.2'de kodlarıyla birlikte gösterilmiştir. Bu çözeltilerden elde edilen nanolifler çözeltilerin kodlarıyla aynıdır. Hazırlanan tüm çözeltiler bekletilmeden elektroçekim işlemine alınmıştır.

Tablo 4.2. Doktora tez çalışması birinci bölümü için hazırlanan çözeltilerin ve nanoliflerin kodları

Numune Kodu	**PU Polimeri (%)**	**PLA Polimeri (%)**
Saf PU	100	-
Saf PLA	-	100
8PLA2PU	80	20
6PLA4PU	60	40
5PLA5PU	50	50
4PLA6PU	40	60
2PLA8PU	20	80

4.2.2. Uyumlaştırıcı Katkılı PLA/PU Karışımlı Çözeltilerin Hazırlanması

Doktora tez çalışmaları ikinci bölümü için, uyumlaştırıcı katkılı 5PLA5PU karışımlı çözeltiler; birinci ve üçüncü bölüm için hazırlanan 5PLA5PU karışımlı çözeltilerin çözünme prensibi ile aynı şekilde hazırlanmıştır. PLA ve PU granülleri 80^{o}C'de 12 saat etüvde kurutulduktan sonra çözelti hazırlama işlemlerine alınmıştır.

%10 konsantrasyonlu PLA/PU (50:50, w/w) karışımı içerisindeki katı oranına göre ağırlıkça %1 oranında olacak şekilde; Joncryl (JO), POSS amik asit izobütil (AAI) ve tetra silanol fenil POSS (TSP) isimli farklı uyumlaştırıcı türleri eklenerek tek seferde aynı beher içerisinde CF/DMF (8:2, v/v) çözücü karışımında 4 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılarak, daha sonra 30 dk 120^{o}C'de karıştırılmaya devam ederek beherin ağzı alüminyum folyo ile kapatılarak çözünme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Doktora tez çalışması ikinci bölümü için hazırlanan çözeltiler Tablo 4.3'de kodlarıyla birlikte gösterilmiştir. Bu çözeltilerden elde edilen nanolifler, çözeltilerin kodlarıyla aynı çalışılmıştır.

Tablo 4.3. Doktora tez çalışması ikinci bölümü için uyumlaştırıcı eklenerek hazırlanan çözeltilerin ve nanoliflerin kodları

Numune Adı	**Uyumlaştırıcı Türü**	**Uyumlaştırıcı Miktarı (%)**	**PLA/PU Karışım Oranı (w/w)**
1JO.5PLA5PU	Joncryl	1	50/50
1TSP.5PLA5PU	Tetra Silanol Fenil POSS		
1AAI.5PLA5PU	POSS Amik Asit İzobütil		

Uyumlaştırıcıların çözelti içerisinde tamamen çözünerek karışım içerisinde homojen dağıldığı gözlemlenmiştir. AAI uyumlaştırıcısıyla hazırlanan bir 5PLA5PU karışımlı çözelti örneği Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Hazırlanan tüm çözeltiler bekletilmeden elektroçekim işlemine alınmıştır.



Şekil 4.3. 1AAI.5PLA5PU çözeltisi

4.2.3. İçi Boş Nanoliflerin Üretimi için PLA/PU ve PLA/PU/Ag NP Karışımlı Çözeltilerin Hazırlanması

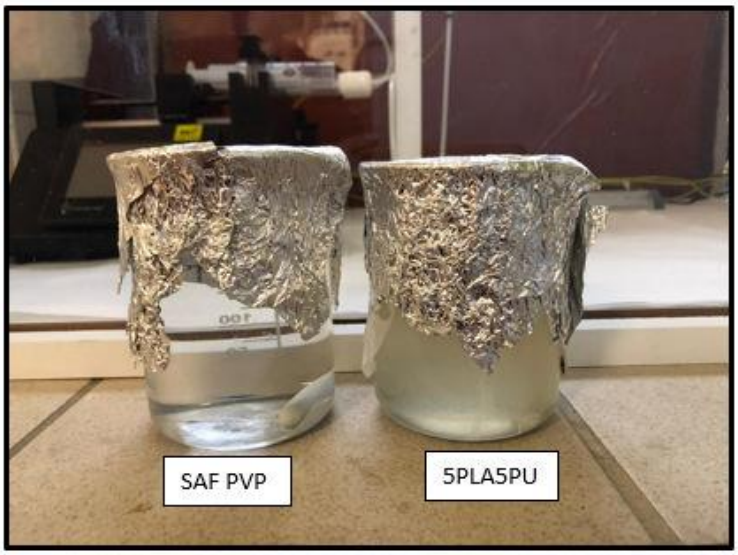
Doktora tez çalışmasının üçüncü bölümü için saf PLA, saf PU ve PLA/PU karışım çözeltileri hazırlanmıştır. PLA ve PU granülleri 80^{o}C'de 12 saat etüvde kurutulduktan sonra çözelti hazırlama işlemlerine alınmıştır.

PLA/PU karışım çözeltileri birinci bölüm için hazırlanan PLA/PU karışımı çözeltileri ile aynı şekilde hazırlanmıştır. Ancak üçüncü bölüm için elde edilen nanolifler içi boş (hollow) kesitli olacağından nanolif numune isimleri çözelti kodlarından farklı kodlanmıştır. Üçüncü bölümünde üretilen içi boş PLA/PU nanoliflerinin kodları Tablo 4.4'de verilmiştir.

Tablo 4.4. Üçüncü bölümünde üretilen içi boş PLA/PU nanoliflerin kodları

Numune Kodları	**PU Polimeri (%)**	**PLA Polimeri (%)**
HPU	100	-
HPLA	-	100
H8PLA2PU	80	20
H6PLA4PU	60	40
H5PLA5PU	50	50
H4PLA6PU	40	60
H2PLA8PU	20	80

İçi boş kesitli nanolif üretimi gerçekleştirmek için, saf PVP çözeltisi de hazırlamıştır. PVP polimeri, 100% DMF çözücüsü içerisinde %40 konsantrasyonlu olacak şekilde hazırlanarak, 60^{o}C sıcaklıkta beherin ağzı önce alüminyum folyo, üzerine parafilm ve tekrar üzerine alüminyum folyo kapatılıp, manyetik karıştırıcıda 3 saat boyunca karıştırılarak çözülmüştür. Bu çözelti ve bu çözeltiden elde edilen nanolif için verilen isim "saf PVP" olarak kodlanmıştır. İçi boş kesitli PLA/PU karışımlı nanolifleri üretmek için hazırlanan saf PVP çözeltisi ve 5PLA5PU çözeltisine ait görüntüler Şekil 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.4. Hazırlanan saf PVP çözeltisi ve 5PLA5PU çözeltisi

Doktora tez çalışmaları üçüncü bölümü için, Ag NP katkılı PLA/PU karışımlı çözeltileri; birinci bölüm için hazırlanan PLA/PU karışımlı çözeltilerin çözünme prensibi ile aynı şekilde hazırlanmıştır.

%10 konsantrasyonlu PLA/PU (50w:50w) karışımı içerisindeki katı oranına göre ağırlıkça %1, %3 ve %5 Ag NP eklenerek, CF/DMF (8/2, v/v) çözücüsünde tek seferde aynı beher içerisinde önce oda sıcaklığında 4 saat manyetik karıştırıcı da karıştırılarak daha sonra 30 dk daha 120^{o}C sıcaklıkta karıştırılarak çözünme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Doktora tez çalışması üçüncü bölümü için Ag NP katkılı PLA/PU karışımlı olarak hazırlanan çözeltiler Tablo 4.5'te kodlarıyla birlikte gösterilmiştir. Bu çözeltilerden elde edilen içi boş Ag NP katkılı nanolifler, çözeltilerin kodlarıyla aynı çalışılmıştır. Hazırlanan tüm çözeltiler bekletilmeden elektroçekim işlemine alınmıştır.

Tablo 4.5 Ag NP katkılı PLA/PU karışımı çözelti ve nanoliflerinin kodları

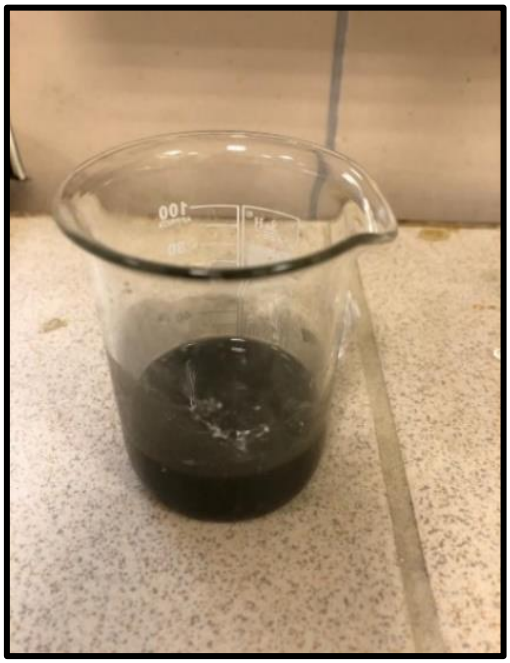
Numune Kodları	**AgNP Miktarı (%)**	**PLA/PU Karışım Oranı (w/w)**
H1Ag5PLA5PU	1	50/50
H3Ag5PLA5PU	3	
H5Ag5PLA5PU	5	

4.2.4. Çift Bileşenli (Bikomponent) Nanoliflerin Üretimi için PLA/Ag NP ve PU/Ag NP Karışımlı Çözeltilerin Hazırlanması

Doktora tez çalışmasının dördüncü bölümü için saf PLA, saf PU, PLA/Ag NP ve PU/Ag NP karışım çözeltileri ayrı ayrı hazırlanmıştır. PLA ve PU granülleri 80^{o}C'de 12 saat etüvde kurutulduktan sonra çözelti hazırlama işlemlerine alınmıştır. Saf PLA ve PLA/Ag NP karışımları; doktora tez çalışmasının birinci bölümdeki gibi saf PLA çözelti hazırlama prensibine göre hazırlanmıştır.

AgNP katkılı PLA çözeltilerini %10 konsantrasyonlu hazırlamak için, çözelti içerisindeki PLA katı miktarına göre %1, %2, %3, %5 ve %10 Ag NP eklenerek çözeltiler CF/DMF (8/2, v/v) çözücüsünde tek seferde aynı beher içerisinde 4 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı da karıştırılarak çözünme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Saf PU ve PU/Ag NP karışımları; doktora tez çalışmasının birinci bölümdeki gibi saf PU çözelti hazırlama prensibine göre hazırlanmıştır. AgNP katkılı PU çözeltilerini %10 konsantrasyonlu hazırlamak için, çözelti içerisindeki PU katı miktarına göre %2, %5 ve %10 Ag NP eklenerek çözeltiler CF/DMF (8v:2v) çözücüsünde tek seferde aynı beher içerisinde 4 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı da karıştırılarak ardından 120^{o}C sıcaklıkta 30 dk daha karıştırılarak çözünme işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.5).



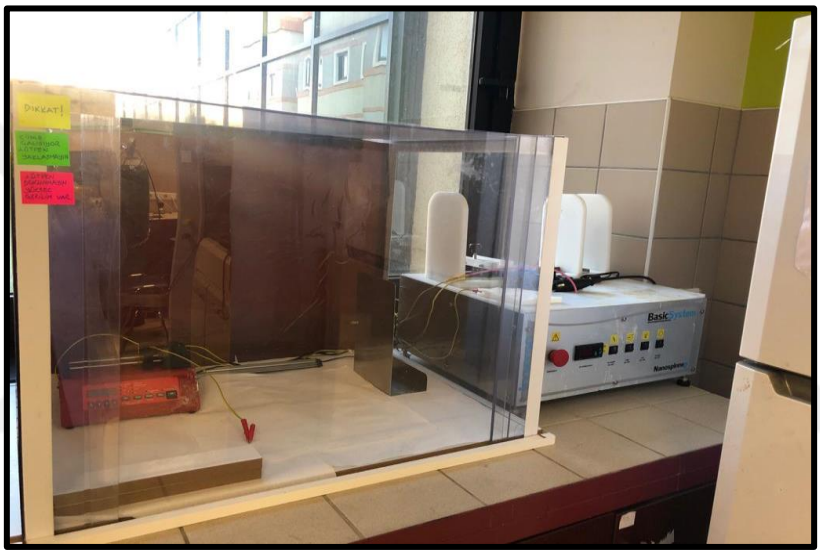
Şekil 4.5. PU/Ag NP karışımlı çözelti

4.3. Kullanılan Üretim Yöntemleri

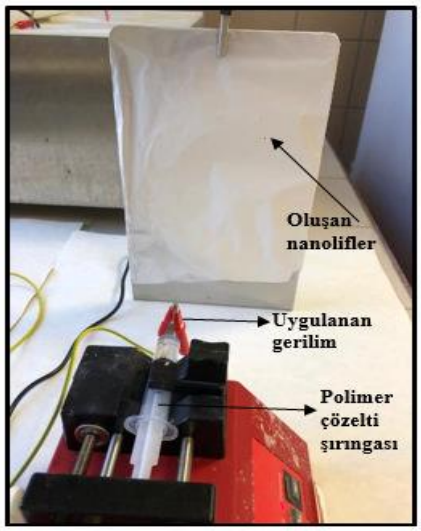
4 bölüme ayrılan doktora tez çalışması için hazırlanan farklı çözeltilerden nanolif eldesi için iki farklı elektroçekim üretim yöntemi kullanılmıştır.

4.3.1. Tek Beslemeli Elektroçekim Cihazı

Doktora tez çalışmalarının birinci ve ikinci bölümü nanolif üretimlerinde Inovenso şirketinden temin edilen tek beslemeli elektroçekim cihazı kullanılmıştır (Şekil 4.6). Tek beslemeli elektroçekim cihazı ile elde edilen nanolif örneği Şekil 4.7'de gösterilmiştir.

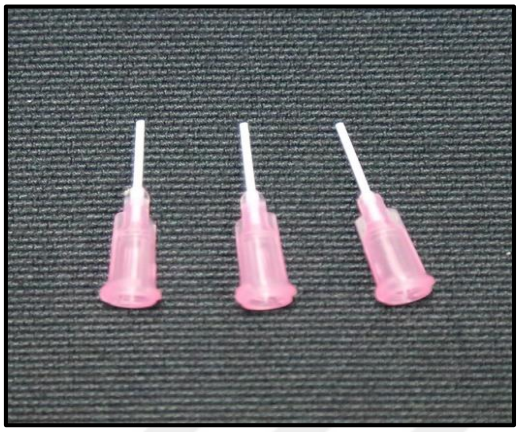


Şekil 4.6. Doktora tez çalışmalarında kullanılan tek beslemeli elektroçekim sistemi



Şekil 4.7. Tek beslemeli elektroçekim cihazı ile nanolif eldesi

Elektroçekim işlemi kapalı ortamda 24 ºC (±2) ortam sıcaklığı ve %65 (±5) bağıl nem içerisinde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca elektroçekim işleminde 0,91 mm çapa sahip (20G gauge/inç) küt uçlu iğne (Şekil 4.8) kullanılmıştır.



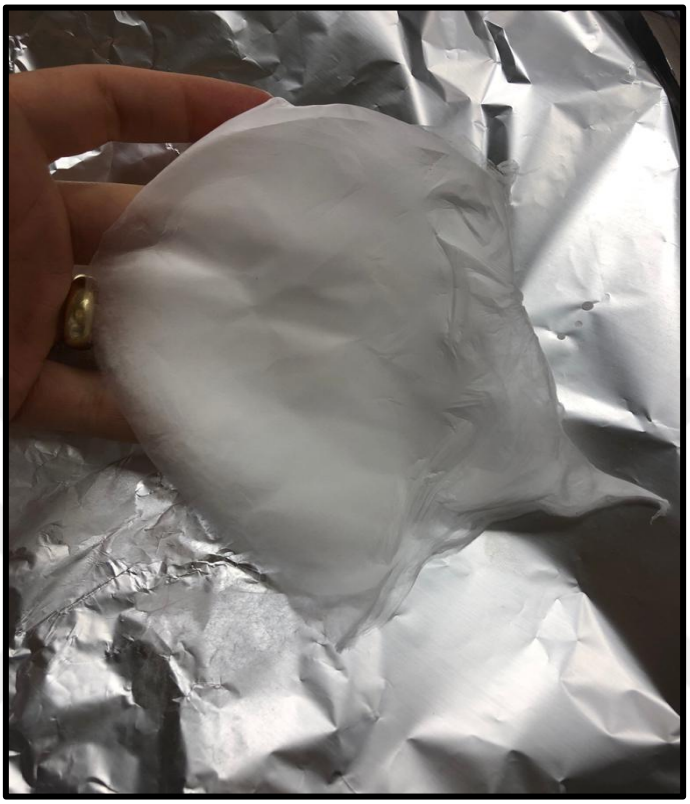
Şekil 4.8. Tek beslemeli elektroçekim işleminde kullanılan küt uçlu iğne

Saf PLA ve saf PU çözeltilerinden nanolif elde etmek için elektroçekim süreç koşulları, 0.5 mL/h besleme hızı, 20cm mesafe ve 15 kV gerilim olarak belirlenmiştir. PLA/PU karışım çözeltilerinden nanolif elde etmek için elektroçekim proses koşulları, 0.5 mL/h besleme hızı, 20 cm mesafe ve 18 kV gerilim olarak çalışılmıştır. Tüm oranlarda aynı süreç koşulları uygulanmıştır. Şekil 4.9'da saf PU polimerinden elde edilen nanolifin toplanan alüminyum folyo üzerinden kaldırılarak el üzerine alınmış ve esnekliği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.9. Saf PU nanolifinin esnekliği

Uyumlaştırıcı eklendikten sonra da yine PLA/PU karışımlı nanoliflerin eldesi 0.5 mL/h besleme hızı, 20cm mesafe ve 18 kV gerilim elektroçekim işlem şartları ile sağlanmıştır. Şekil 4.10'da 1AAI.5PLA5PU nanolifine ait görüntü verilmiştir.



Şekil 4.10. 1AAI.5PLA5PU nanolifinin görüntüsü

Elektroçekim süreç koşulları değiştirildiği taktirde elde edilen nanoliflerin yüzey özelliklerine etki ederek; bütünsel olarak tüm nanolifin fiziksel, kimyasal, mekanik özellikler gibi tüm karakteristik özellikleri üzerinde oluşacak değişimlerin engellenmesi açısından, elektroçekim süreç koşulları sabit tutulmuştur. Bu sayede, doğrudan PLA/PU karışımların birbiri üzerindeki etkisi veya uyumlaştırıcıların lif üzerindeki etkisinin birebir değerlendirilebilmesi sağlanmıştır.

4.3.2. Çift Beslemeli Elektroçekim Cihazı

Doktora tez çalışmasının üçüncü bölümünde içi boş kesitli nanolif üretimleri ve dördüncü bölümünde çift bileşenli (bikomponent) nanolif üretimleri için çift beslemeli elektroçekim cihazı kullanılmıştır. Çift bileşenli nanolif ve içi boş kesitli nanolif üretimi için kullanılan elektroçekim sistemi Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.11. Çift beslemeli elektroçekim cihazı ile nanolif üretimi

İçi boş kesitli nanoliflerin ve çift bileşenli nanoliflerin üretimi için elektroçekim cihazının tek besleme yapan ünitesi değiştirilerek çift besleme ünitesi Inovenso şirketinden satın alınmıştır. Çift beslemeli üniteden gelen iki şırıngadan beslenecek polimer çözeltilerinin, iç içe geçmiş tek bir iğneden çıkışını sağlayacak, diaksiyel küt uçlu metal düze başlığı kullanılmıştır (Şekil 4.12). Diaksiyel iğne düze başlığı da Inovenso şirketinden temin edilmiştir. Aynı zamanda çift besleme yapabilmek için çift şırınga besleyici ünite düzeneği ve plastik tutucuya sabitlenen diaksiyel düze başlığına çözeltilerin ulaşabilmesi için şırınga ve düze başlığı arasında hortum bağlantıları kullanılmıştır. Doktora tez çalışmasında kullanılan ve Şekil 4.12'de gösterilen diaksiyel küt uçlu metal düze başlığının dış çapı 1.6mm (14G), iç çapı da 0.64mm (22G) ölçülerine sahiptir.



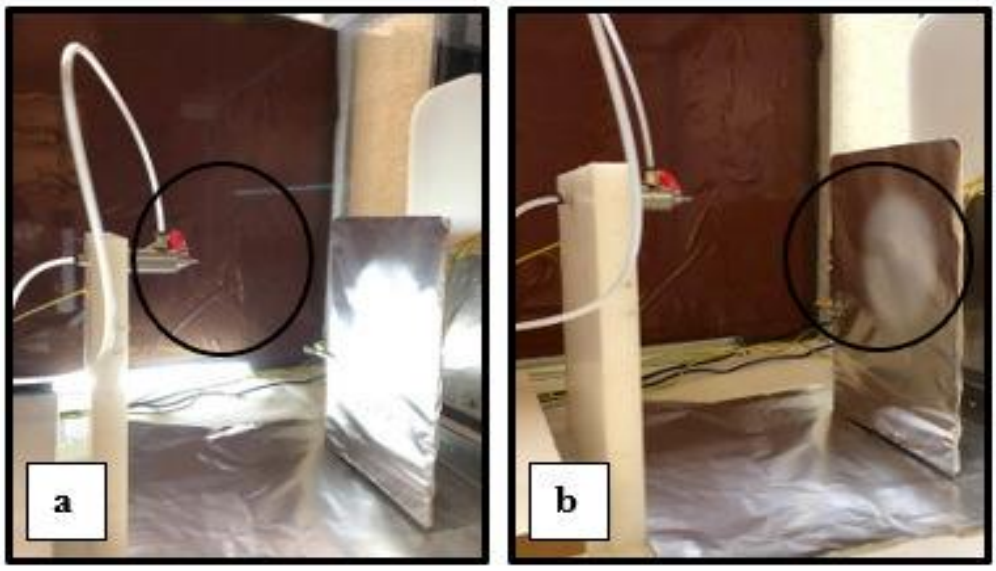
Şekil 4.12. Diaksiyel küt uçlu metal düze başlığı

4.3.2.1. İçi Boş (Hollow) Kesitli Nanolif Üretimi

Hazırlanan çözeltiler bekletilmeden elektroçekim işlemine alınmıştır. Elektroçekim işlemi kapalı ortamda 24 ^{o}C (±2) ortam sıcaklığı ve %65 (±5) bağıl nem içerisinde gerçekleştirilmiştir.

İçi boş kesitli nanolif eldesi için, iç içe (çekirdek-kabuk) çift bileşenli elektroçekim yöntemi kullanılarak üretim işlemi gerçekleştirilmiştir.

PLA/PU karışımı polimer çözeltisi nanolif kabuk kısmına beslenirken; nanolif çekirdek (öz) kısmına saf PVP polimer çözeltisi beslenmiştir. Her iki polimer çözeltisi de, aynı besleme hızında 1.00 mL/h, 15cm mesafe ve 23 kV gerilim uygulanarak; içi boş kesitli nanolif elde etmek için çift bileşenli nanolif eldesi sağlanmıştır (Şekil 4.13). Bu işlem 2 saat sürdürülmüştür.



Şekil 4.13. a) Diaksiyel düze başlığından tek bir jet olarak fışkıran polimer çözeltisi
b) Toplayıcı plaka üzerinde oluşan bikomponent nanolif görüntüsü

Çift bileşenli lifin kabuk kısmı PLA/PU karışım nanolifleri ile çekirdek kısmı saf PVP nanolifi olacak şekilde üretilmiştir. PLA/PU karışımlı nanoliflerin içini boşaltma işlemi iç kısımdaki polimerik nanolifin çözündüğü ancak kabuk kısmındaki polimerik nanolifin çözünmediği çözücü kullanılarak; iç kısmın yapıdan uzaklaştırılması ile sağlanmıştır. Saf PVP nanolifi bu açıdan önemli bir polimer yapısına sahiptir. Elektroçekim işlemi için saf PVP polimeri, PLA/PU karışımı çözeltisi ile düze çıkışında uyum sağlayarak (damlama

yapmayarak, DMF ve saf su gibi çözücülerin düze başlığında karşılaştığında kristal yapı oluşturmayarak düze başlığımı tıkamayarak, polimer yapılarını dondurmayarak vb.) çözücü olarak saf DMF içerisinde çözülmüştür. Elektroçekim prosesi sonrasında elde edilen çift bileşenli nanolif yapısından saf PVP nanolifini uzaklaştırmak için, PLA/PU nanoliflerine etki etmeyen çözücü olarak saf su kullanılmıştır. Hem DMF hem de saf su, PVP polimeri için iyi birer çözücü olarak değerlendirilmektedir.

Üretilen tüm kabuk PLA/PU ve çekirdek saf PVP çift bileşenli nanolifleri oda sıcaklığında (24^{o}C) saf su içerisinde 30 dk boyunca bekletilmiştir. Beyaz renkli üretilen nanolifler, çekirdekteki lifin çözülesiyle birlikte şeffaf bir görüntü almıştır (Şekil 4.14). Boşalan kısımlar su ile dolmuş ve takibinde kurumuştur. Bu işlem yapılarak, çekirdekteki saf PVP nanolif kısmının çözünme işlemi gerçekleştirilmiştir. Böylece geriye sadece içi boş PLA/PU nanolifleri kalmıştır. Saf PVP nanoliflerinin çözünmesi için, uygulanan işlem süresi ve ortam sıcaklığı ön denemelerle belirlenmiştir.



Şekil 4.14. Saf su içerisinde bekletilen H5PLA5PU nanolif örneği

Tüm içi boşaltılan nanolifler kapalı, hava alabilen, karanlık bir ortamda oda sıcaklığında 24 saat kurutulmaya bırakılmıştır (Şekil 4.15). Kuruyan nanolifler şeffaf renkten tekrar beyaz rengini almıştır (Şekil 4.16).

Hazırlanan Ag NP katkılı PLA/PU çözeltileri de birebir aynı şekilde içi boş (hollow) olacak şekilde anlatılan yöntem adımları izlenerek üretilmiştir.



Şekil 4.15. H5PLA5PU nanolifinin kurutulmaya bırakılmış örneği



Şekil 4.16. Kurutulduktan sonra elde edilen H5PU5PLA nanolifli örnekleri

4.3.2.2. Çift Bileşenli (Bikomponent) Nanolif Üretimi

Hazırlanan çözeltiler bekletilmeden elektroçekim işlemine alınmıştır. Elektroçekim yöntemiyle çift bileşenli nanolif üretimi kapalı ortamda 24^{o}C (±2) ortam sıcaklığı ve %65 (±5) bağıl nem içerisinde gerçekleştirilmiştir.

İç çekirdek saf PLA ile dış kabuk saf PU ve tam tersi şekilde ve belirli oranlardaki gümüş nanopartikül katkı ile çift bileşenli nanolif eldesi gerçekleştirilmiştir. İç çekirdek için PLA-Ag NP çözeltisi ile dış kabuk için saf PU çözeltisi ve tersinir yerleştirerek bikomponent nanolif üretimleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sadece, iç çekirdek saf PLA ve dış kabuk PU-Ag NP çözeltisi beslenerek çift bileşenli nanolifler elektroçekim yöntemiyle üretilmiştir. Çift bileşenli elektroçekim yöntemiyle üretimi yapılan nanoliflerin kodları Tablo 4.6 ve Tablo 4.7'de gösterilmiştir.

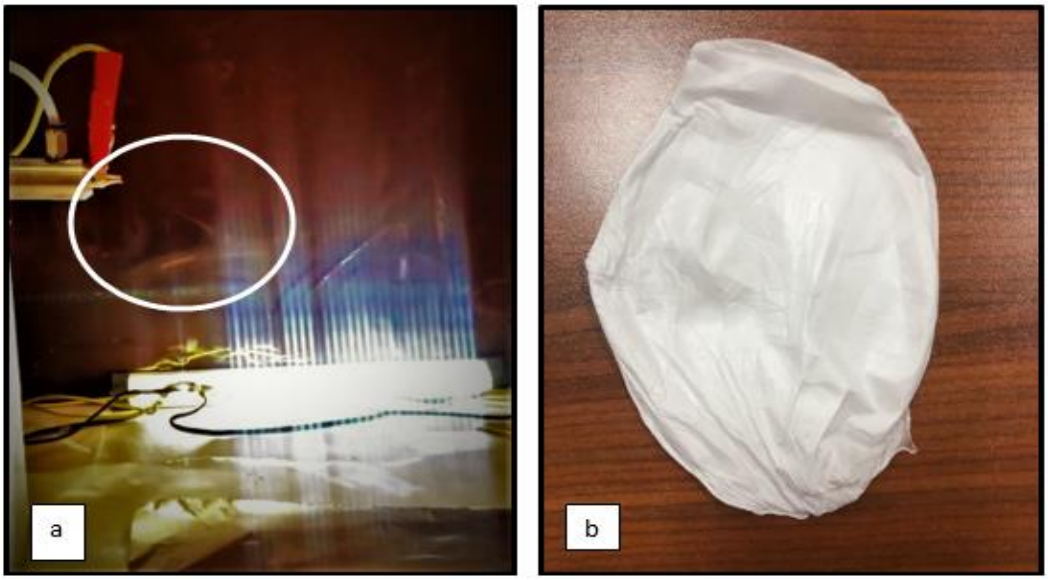
Tablo 4.6. Çekirdek saf PU ile kabuk Ag NP katkılı PLA ve çekirdek Ag NP katkılı PLA ile kabuk saf PU bikomponent nanoliflerinin kodları

Numune Adı	**AgNP Katkı oranı (%)**	**İç çekirdek (Core) Konsantrasyon**	**Dış kabuk (Shell) Konsantrasyon**
coPLAshPU	-	%10 PLA	%10 PU
co1AgPLAshPU	1	%10 PLA/AgNPs	%10 PU
co2AgPLAshPU	2		
co3AgPLAshPU	3		
co5AgPLAshPU	5		
co10AgPLAshPU	10		
coPUshPLA	-	%10 PU	%10 PLA
coPUsh1AgPLA	1	%10 PU	%10 PLA/AgNPs
coPUsh2AgPLA	2		
coPUsh3AgPLA	3		
coPUsh5AgPLA	5		
coPUsh10AgPLA	10		

Tablo 4.7. Çekirdek saf PLA ile kabuk Ag NP katkılı PU bikomponent nanoliflerinin kodları

Numune Adı	**AgNP Katkı oranı (%)**	**İç çekirdek (Core) Konsantrasyonu**	**Dış kabuk (Shell) Konsantrasyonu**
coPLAshPU	-	%10 PLA	%10 PU
coPLAsh2AgPU	2	%10 PLA	%10 PU/AgNPs
coPLAsh5AgPU	5		
coPLAsh10AgPU	10		

Elektroçekim proses koşulları, her bir polimer için aynı besleme hızında 1.00 mL/h, 23 cm mesafe ve 21 kV gerilim uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Böylelikle, bireysel özellikleri korunarak iki ayrı bileşen tek bir yapıda çift bileşenli nanolif olarak üretilmiştir (Şekil 4.17).



Şekil 4.17. a) Çift polimer çözeltisinin tek düze başlığından fışkırarak jet oluşturması b) Üretilen bikomponent nanolif

4.4. Kullanılan Karakterizasyon Testleri

4.4.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Enerji Dağıtıcı X-Işını Spektroskopisi (EDX)

Elektroçekim yöntemi ile lif oluşturma çalışmaları sonrası nanolif oluşup oluşmadığına dair bilgi sahibi olunması açısından öncelikli önemli olan morfolojik yüzey analizi; ODTÜ merkez laboratuvarında bulunan QUANTA 400F Field Emission markalı SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Nanoliflerin tümü işlem öncesi altın ile kaplanmıştır. Ayrıca, Ag NP katkılı nanoliflere SEM cihazına bağlı Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi analizi de (EDX) uygulanmıştır. SEM-EDX ile nanolif yapısındaki Ag elementlerinin yüzde (%) dağılımı belirlenmiştir. Nanoliflerin yüzeyi, inceliği ve içindeki element miktarları SEM analizi ile saptanmıştır. SEM cihazına ait görüntü Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.18. QUANTA 400F Field Emission markalı SEM cihazı

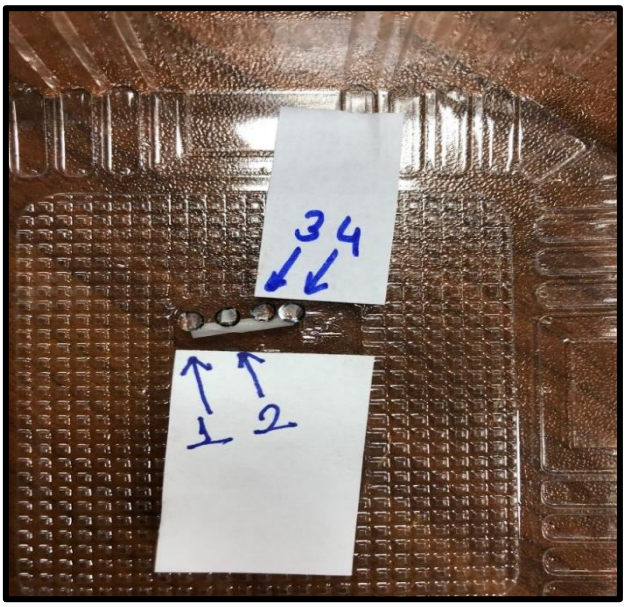
4.4.2. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

TEM analizi için ODTÜ merkez laboratuvarında bulunan FEI 120kV HCTEM markalı cihaz kullanılmıştır. Lantan hekzaborür (LaB6) elektron tabancalı, 20-120 kV aralığında hızlandırıcı voltaj altında çalışan FEI marka Tecnai G2 Spirit Biotwin model yüksek kontrastlı geçirimli elektron mikroskobunun (CTEM) genel görünümü Şekil 3.19'da gösterilmiştir.



Şekil 4.19. FEI 120kV HCTEM marka TEM cihazı

TEM analizi için numune hazırlama işlemleri oldukça zahmetlidir. Elektron ışınların geçişinin engellenmeyeceği ince tabaka halinde nanolif numuneleri hazırlanmalıdır. Bu sebeple: çift bileşenli nanolifleri, elektroçekim üretimi esnasında sadece 30 sn kadar püskürtülerek grid üzerine toplanırken, içi boş kesitli nanolifler PVP uzaklaştırma işlemi sonrası oldukça ince bir yapı olacak şekilde grid üzerine alınmıştır. TEM analizi için hazırlanan nanoliflere ait grid üzerindeki nanolif görüntüleri Şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.20. Grid üzerinde hazırlanmış nanolifler

Çift bileşenli (bikomponent) nanoliflerin, çekirdek ve kabuk olmak üzere çift bileşenli nanolif yapısında olduğunu doğrulamak ve içi boş liflerin içinin boşaldığını ispatlamak için TEM analizi kullanılmıştır.

4.4.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Doktora tez çalışmasında üretilen tüm nanoliflerin kimyasal yapısını belirlemek, çift bileşenli nanoliflerin iki bileşen yapılı olduğunu ispatlamak için ve hatta içi boş nanoliflerin içinin boşaldığını göstermek için, ATR ünitesine sahip olan Perkin Elmer Spectrum 100 marka FTIR cihazı kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan FTIR cihazının genel görünümü Şekil 4.21'de gösterilmiştir.



Şekil 4.21. FTIR cihazı

4.4.4. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Elde edilen nanoliflerin termogravimetrik analizleri, Mettler Toledo TGA 1 markalı cihaz ile, 25°C ile 600°C sıcaklık aralığında, 10°C/dakika ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sırasında sisteme 30 ml/dakika akış hızında yüksek saflıkta azot gazı beslenmiştir. Doktora tez çalışmasında kullanılan TGA cihazının genel görünümü Şekil 4.22'de gösterilmiştir.



Şekil 4.22. TGA cihazı

4.4.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

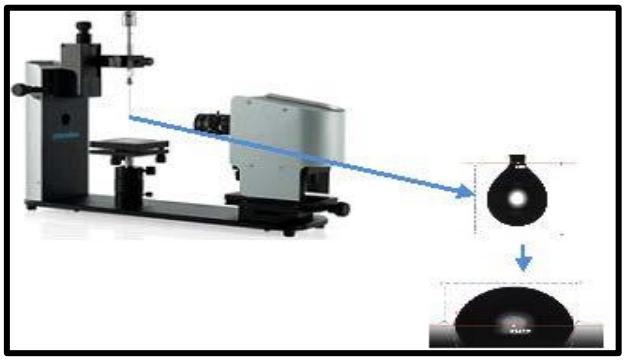
Tez çalışmasında üretilen tüm nanoliflerin termal özelliklerini incelemek üzere, Mettler Toledo DSC 1 markalı cihaz kullanılmıştır. Diferansiyel taramalı kalorimetri analizleri, (-50) °C ile 300 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dakika ısıtma hızı ile tek kademeli olarak gerçekleştirilmiştir. Analiz sırasında sisteme 30 ml/dakika akış hızında yüksek saflıkta azot gazı beslenmiştir. Tez çalışmasında kullanılan DSC cihazının genel görünümü Şekil 4.23'de gösterilmiştir.



Şekil 4.23. DSC cihazı

4.4.6. Temas Açısı Ölçümü

Üretilen tüm nanoliflerin ıslatılabilirlik özelliklerinin incelenmesi dolayısıyla saf su temas açısı değerleri, oda sıcaklığında (24˚C±2˚C), asılı damlacık yöntemiyle Attension Teta Lite cihazı ile ölçülmüştür. Cihazın genel görüntüsü Şekil 4.24'te gösterilmiştir. Yüzey üzerine 10 µl miktarında saf su damlacıkları damlatılarak her bir nanolif yüzeyi için 5 farklı noktadan ölçüm alınmış olup, ortalama değerler raporlanmıştır.



Şekil 4.24. Attension Teta Lite cihazı genel görüntüsü

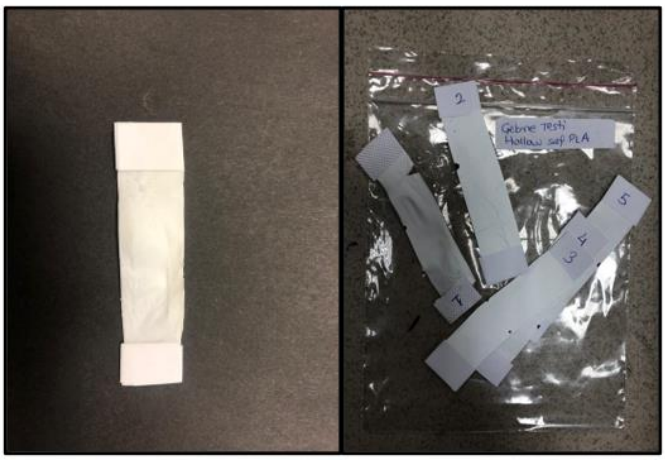
4.4.7. Mekanik Analiz

Elde edilen nanoliflerin çekme testi analizleri, ASTM D882 standardına göre, 1/10 mm/dk çekme hızında ve 5 kN yük ile işleyen Lloyd Instruments LRX Plus marka çekme cihazında oda sıcaklığında (24˚C±2˚C) gerçekleştirilmiştir. Cihazın genel görüntüsü Şekil 4.25'de verilmiştir.

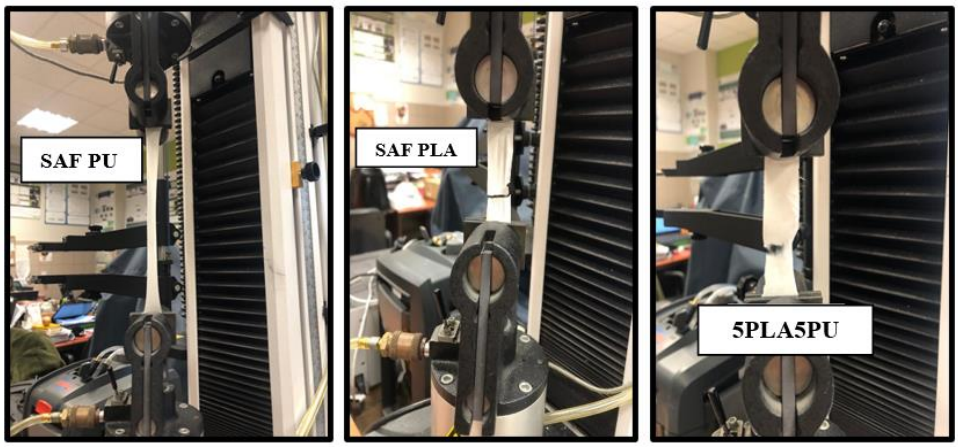


Şekil 4.25. Lloyd Instruments LRX Plus çekme testi cihazı

Doktora tez çalışmasında çekme testi gerçekleştirilen nanolif numunelerinin boyutları, 50 mm x15 mm olacak şekilde hazırlanmıştır (Şekil 4.26). Her bir numune için, kalınlık değerleri kumpas ile ölçülmüştür. Her bir nanolif türünden en az 5 test yapılarak, ortalama değerleri raporlanmıştır (Şekil 4.27). Yapılan çekme testleri sonuçlarına göre, tüm nanolif numunelerinin dayanımı, uzama miktarı ve kopma anındaki uzama değerleri belirlenmiştir.



Şekil 4.26. Çekme testi nanolif numuneleri (50 mm x 15 mm)



Şekil 4.27. Çekme testine tabi tutulan nanolif örnekleri

4.4.8. X-Işınları Kırınım Spektroskopisi (XRD)

X-ışını kırınım deseninin sadece o kristale özgü olması temeline dayanan ve nanoliflerin kristalinite özellikleri hakkında bilgi edinmek için gerçekleştirilen XRD analizi için, Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Rigaku Ultima-IV markalı cihaz kullanılmıştır. Cihazın genel görünümü Şekil 4.28'de verilmiştir.



Şekil 4.28. XRD cihazı

4.5. Kullanılan Diğer Fiziksel Analizler

4 bölümden oluşan tezin ana sonuçlarını desteklemek amacıyla, sıvı elektriksel iletkenlik ölçümü, bağıl (relative) viskozite ölçümü, katı yoğunluk, sıvı emicilik (absorbsiyon) kapasitesi (%) ve kuruma süresi gibi diğer fiziksel analizler gerçekleştirilmiştir.

4.5.1. Sıvı Elektriksel İletkenlik Ölçümü

Elektroçekim yöntemiyle nanolif üretimi için kullanılan çözeltinin veya eriğinin belirli bir değerde iletken olması istenir. Çünkü tamamen yalıtkan olan çözeltilerin elektroçekim yeteneği bulunmamaktadır. Ayrıca çözeltinin iletkenliği yüzey gerilim değerini değiştireceğinden uygulanan gerilim miktarını da değiştirebilir veya polimer jetine etki edebilir ve daha ince çaplı nanoliflerin oluşmasına olanak sağlayabilir. Belirtilen sebeplerden dolayı, doktora tez çalışmalarında çözeltilerin iletkenliğini ölçmek için, Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Katalizör Laboratuvarında bulunan Mettler Toledo markalı sıvı iletkenlik ölçer cihazı kullanılmıştır. Sıvı iletkenlik ölçer cihazına ait genel görünüm Şekil 4.29'da gösterilmiştir.

Polimerlerin kendisi yalıtkandır. Çalışmalarda çözeltilere iletkenlik sağlayan çözücülerdir. Çözücülere ait iletkenlik değerleri, 24 ^{o}C (±2) olan oda sıcaklığında belirlenmiştir.

Saf DMF çözücüsünün iletkenlik değeri, 0.4 µS/cm; saf CF çözücüsünün iletkenlik değeri, 0.0 µS /cm ve doktora çalışmasında kullanılan polimerlerin çözücüsü olan CF/DMF (8/2, v/v) çözücü karışımının iletkenlik değeri 0.3 µS/cm olarak ölçülmüştür. Aynı zamanda Ag NP katkısız olan tüm çözeltilerin iletkenlik değerlerinin 0.3 µS/cm iletkenlik değerine sahip olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.29. Mettler Toledo sıvı iletkenlik ölçer cihazı

4.5.2. Ubbelohde ile Viskozite Ölçümü

Polimerlerin viskoziteleri belirlenerek, polimerlerin molekül ağırlığı hakkında yorum yapılabilir ve elde edilen nanoliflerin çap inceliği ile ilişkilendirilebilir. Bu bilgiler doğrultusunda hazırlanan çözeltilerin viskozite ölçümleri Ubbelohde viskozimetresi ile gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle viskozite ölçümü yapılacak çözeltiler %1 konsantrasyonda (1 gr polimeri 100 ml çözücüde çözerek) hazırlanmıştır. Ubbelohde ile ölçüm adımlarına göre akış süreleri belirlenerek viskozite hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Viskozite sıcaklık değişiminden etkilenmektedir ancak elektroçekim işlemi oda sıcaklığında gerçekleştirildiğinden, viskozite ölçümleri de oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Çünkü, nanolifler oluşurken, polimer çözelti viskozitesi lif inceliğine doğrudan etki etmektedir.

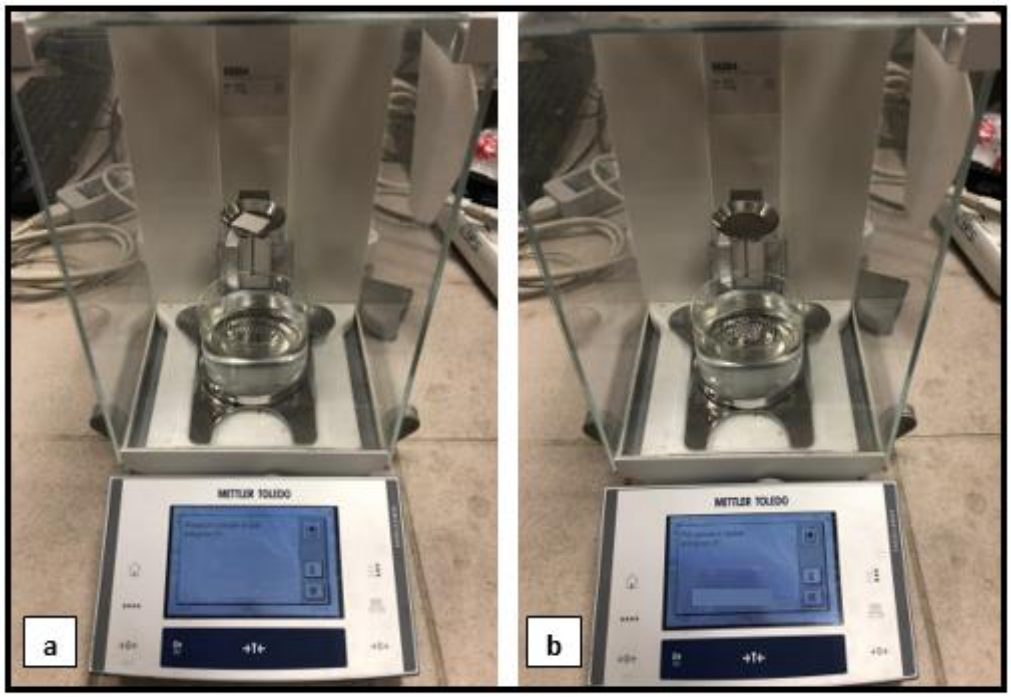
Bağıl viskozite ölçümleri için Koehler marka Ubbelohde viskozimetresi kullanılmıştır. Kullanılan Ubbelohde viskozimetresine ait genel görüntü Şekil 4.30'da verilmiştir.



Şekil 4.30. Koehler Ubbelohde viskozimetresi

4.5.3. Katı Yoğunluk Ölçümü

Üretilen nanoliflerin katı yoğunlukları Mettler Toledo marka yoğunluk test cihazı ile ölçülmüştür. Ölçümler oda sıcaklığında (24±2) gerçekleştirilmiştir. Öncelikle numuneler 1 cm^2 alanında kesilerek hazırlanmıştır. Ardından yoğunluk cihazının hassas terazisi kullanılarak nanoliflerin havadaki ağırlığı ölçülmüştür (Şekil 4.31.a). Ardından saf su içerisindeki ağırlığı da ölçülmek üzere, ölçümü yapılan nanolif sepet aracılığı ile suya daldırılmıştır. Ancak su içerisinde batmayan malzemeler için su içerisine batan sepetin üzerine değil, sepetin alt kısmına konularak ve nanoliflerin su yüzeyine çıkması engellenmesi amacıyla sepet yüzeyinin yukarı bombeli olan aparatı kullanılmıştır. Böylece nanoliflerin tamamen saf suyun içerisinde olduğu gözlemlenerek, sepetin alt kısmına nanolif numuneleri yerleştirilmiştir (Şekil 4.31.b). Ardından da nanoliflerin sudaki ağırlıkları ölçülmüştür. Sonrasında Mettler Toledo cihazındaki uygun yazılım sayesinde, malzemenin havadaki ağırlığı ile yoğunluğu ve sıcaklığı bilinen saf su içerisindeki numune ağırlığı kullanılarak, katı malzeme yoğunluğunun hesaplanması cihazda otomatik olarak gerçekleşmiş ve (g/cm^3) cinsinden ekranda görüntülenmiştir. Her nanolif için test 3 kez tekrar edilmiş ve ortalama değerler kullanılmıştır.

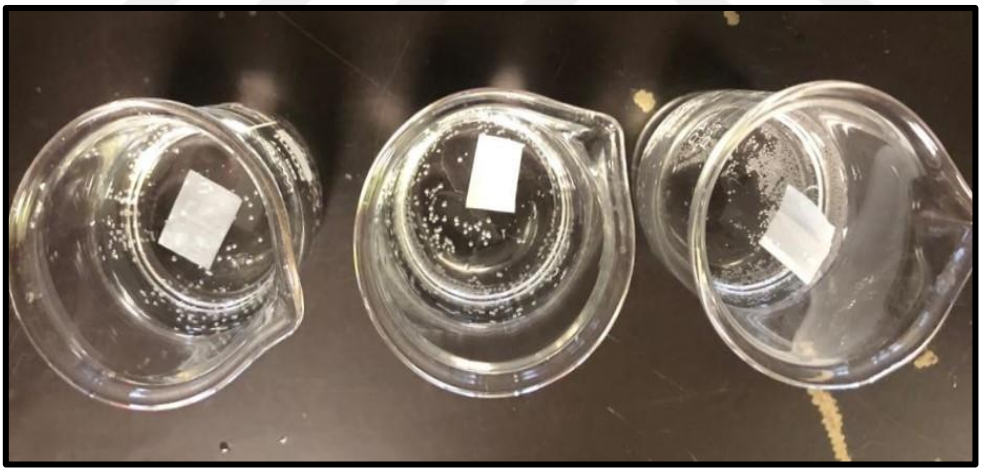


Şekil 4.31. a) Nanolifin havadaki ağırlık ölçümü b) Sepetin altına yerleştirilen nanolifin saf su içerisindeki ağırlık ölçümü

4.5.4. Sıvı Emicilik (Absorbsiyon) Kapasitesi (%) ve Kuruma Süresi

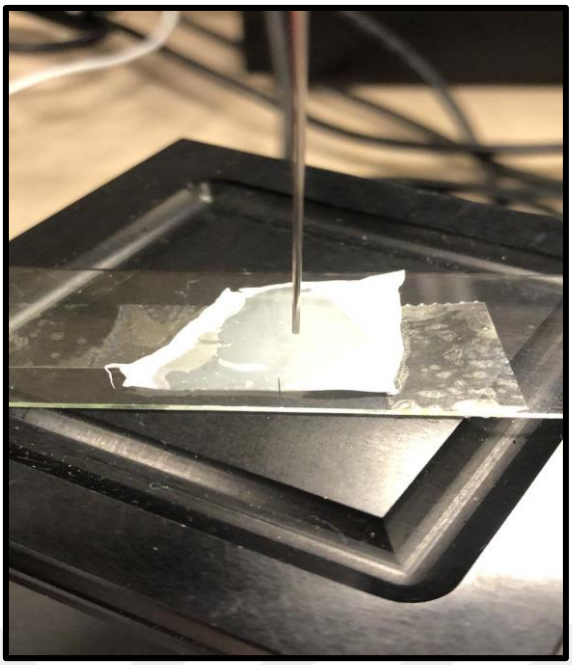
Nanoliflerin sıvı absorpsiyon kapasitesinin belirlendiği bu test, literatürden elde edilen bilgiler doğrultusunda EDANA 10.3.99 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

Standart atmosfer şartlarında 1.0 cm x 1.0 cm boyutlarında içi boş nanolifler hazırlanmıştır ve ilk kuru ağırlıkları hassas terazide tartılarak not edilmiştir. İçerisinde 50 mL saf su bulunan beher içerisine nanolifler atılmıştır (Şekil 4.32). Nanolifler kendiliğinden batarak beherin 25 mL hizasında (su üst seviyesinden yaklaşık 2 cm aşağıda) su içerisinde yüzmüştür veya asılı kalmıştır. Nanolifler 1 dakika boyunca saf su içerisinde bekletilmiştir. Nanolifler, saf su dolu beher içerisinden bir cımbız yardımıyla çıkartılarak filtre kağıdı üzerine, malzemenin alt yüzeyi 5 saniye ve üst yüzeyi 5 saniye olacak şekilde çevirerek malzeme üstündeki ilk sıvıyı alarak, bekletilmiştir. Sonra ıslak nanolifler tartılmıştır. Nanoliflerin ilk kuru ağırlık ve sonraki yaş ağırlık oranlarına göre (%) sıvı absorbsiyon kapasitesi hesaplanmıştır. Bu işlemler her numune için 5 kez tekrar edilmiştir ve elde edilen değerlerin ortalaması alınmıştır.



Şekil 4.32. Saf su içerisine atılan içi boş(hollow) nanolifler

Kuruma testi için, nanolif yüzeyleri 1.0 cm x 1.0 cm olarak hazırlanmış ve 0.1 mL su 1 cm yukarıdan nanoliflerin üzerine damlatılarak, kuruma süreleri gözlemlenmiştir (Şekil 4.33.). Nanolif numuneleri oldukça hafif olduğu için, ara gramaj tartımları hesaba dahil edilmemiştir. 1 dakika (60 saniye) arayla hassas terazide ölçüm alınmıştır. Nanoliflerin tamamen ilk ağırlıklarına döndükleri süreler not edilmiştir. Bu işlemler her numune için 3 kez tekrar edilmiştir ve değerlerin ortalaması alınmıştır.



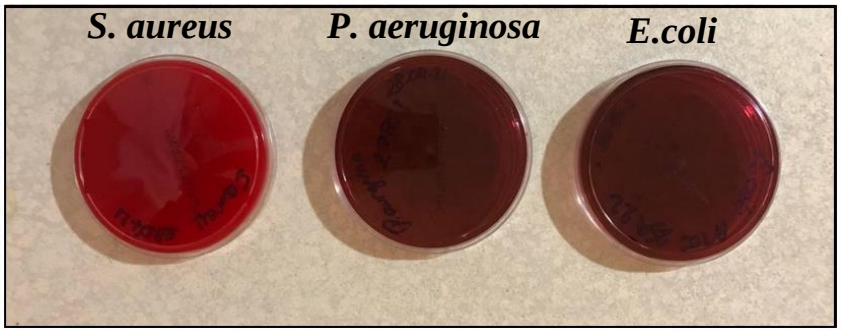
Şekil 4.33. Islanan ve kuruması gözlenen içi boş nanolif örneği

4.6. Yara Örtüsü Uygulamaları için *In-Vitro* Antibakteriyel Test

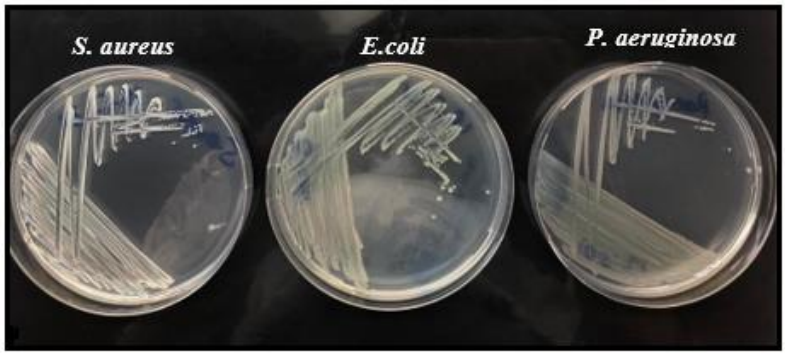
Yara örtüsü uygulamaları için antibakteriyel test, Gram pozitif bakterisi olan *S. aureus* ATCC 29213 ve Gram negatif bakterileri olan *E. coli* ATCC 25922 ve *P. aeruginosa* ATCC 27853 için gerçekleştirilmiştir. Doktora tez çalışmasında kullanılan tüm mikroorganizmalar Kocaeli Üniversitesi Tıp Fakültesi Tıbbi Mikrobiyoloji Anabilim Dalı bakteri kütüphanesinden temin edilmiştir. Üretilen Ag NP'ler eklenmiş nanoliflerin belirtilen bakterilere karşı in vitro antimikrobiyal aktivite testi, kantitatif bir yöntem olan Agar Plak Koloni Sayımı yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Daha önce -80 ºC'de saklanan bakteriler canlandırılmak üzere taze kültürü yapılmıştır. Bu amaçla *S. aureus* için %5 (KKA) (RTA, Türkiye) besiyeri kullanılırken, *E. coli* ve *P. aeruginosa* için Eosin Methylene Blue Agar (EMB) besiyeri (MERCK, Almanya) kullanılmıştır (Şekil 3.34). Tüm bakterilerin alt kültürleri Mueller Hinton Agar (MHA) (MERCK, Almanya) besiyerinde yapılmış ve 37 ºC'de 18-24 saat inkübe edilmiştir (Şekil 4.35).

Üreticinin talimatlarına göre hazırlanan EMB, MHA ve Mueller Hinton Broth (MHB) (Merck, Almanya) otoklavda 121°C'de 15 dakika sterilize edilmiştir.

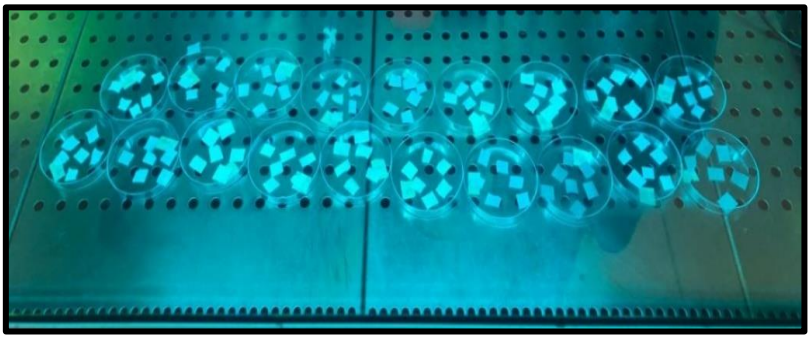


Şekil 4.34. %5 KKA (*S. aureus*) ve EMB agarda (*E. coli* ve *P. aeruginosa*) ilk kültürü yapılan bakteriler



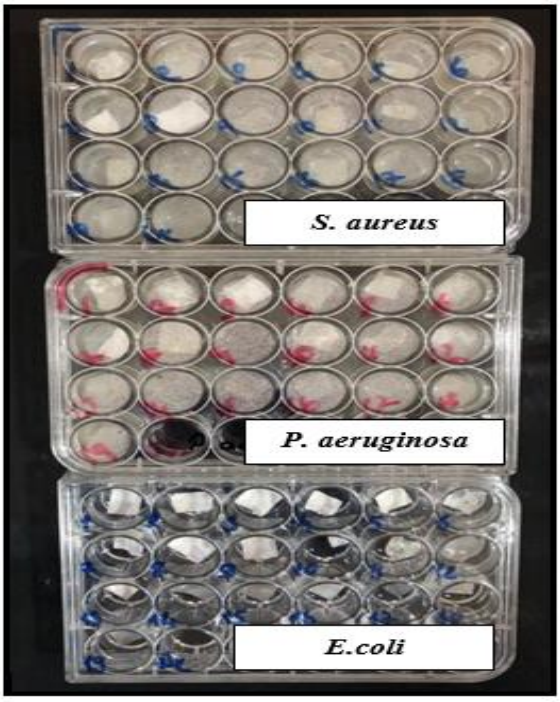
Şekil 4.35. Bakterilerin MHA besiyerinde gerçekleştirilen alt kültürü

Antimikrobiyal aktiviteyi incelemek için alt kültürü yapılan mikroorganizmalar 10 ml MHB besiyerinde 0.5 McFarland ($1,5x10^8$ CFU/ml) bulanıklık değeri ayarlanmıştır. Bakteri süspansiyonu daha sonra 10^4 cfu ml^{-1} konsantrasyona kadar serum fizyolojik (%0,9 NaCl) ile 10'ar kat seyreltilerek hazırlanmıştır. Antimikrobiyal aktivitesi incelenecek olan elektroçekim matlarından her bir numune 1x1 cm^2 boyutlarında kesilmiş ve daha sonra nanoliflerin her iki yüzeyi 30 dakika UV ışığına maruz bırakılarak sterilize edilmiştir (Şekil 4.36).

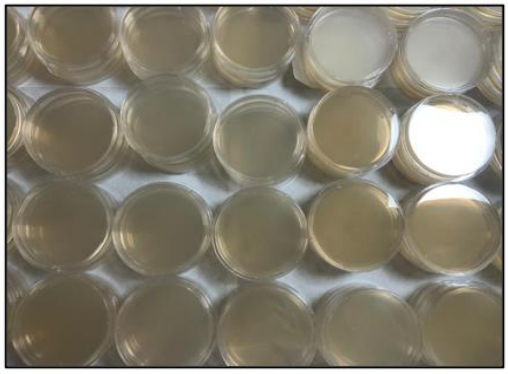


Şekil 4.36. UV ışığında steril edilen nanolifler

Daha sonra, steril edilen her bir nanolif 24 kuyulu kültür plağına yerleştirilmiştir. Hazırlanan bakteri süspansiyonu (10^4 CFU/ml) kültür plağının her kuyusuna 600 ml olacak şekilde porsiyonlanarak 37 ºC'de 24 saat inkübe edilmiştir (Şekil 4.37). Nanoliflerin 24 saatlik süre içinde antimikrobiyal etkinliklerini incelemek için 0.saat, 6.saat, 12.saat ve 24.saatte her kuyudan 20 µL alınarak MHA besiyerine (Şekil 4.38) yaygın ekimi yapılmış ve 37ºC'de 24 saat inkübasyonları sağlanmıştır (Şekil 4.39). Çalışmada üreme kontrol için MHB besiyeri, üreme kontrol için 10^4 CFU/ml bakteri süspansiyonu kullanılmıştır.



Şekil 4.37. 24 kuyulu kültür plaklarında bakteri süspansiyonu ile inkübe edilen nanolifler



Şekil 4.38. Nanoliflerin 0.,6.,12, ve 24. saatlerinde üzerine bakteri süspansiyonu ekimi yapılması için hazırlanan MHA besiyerleri



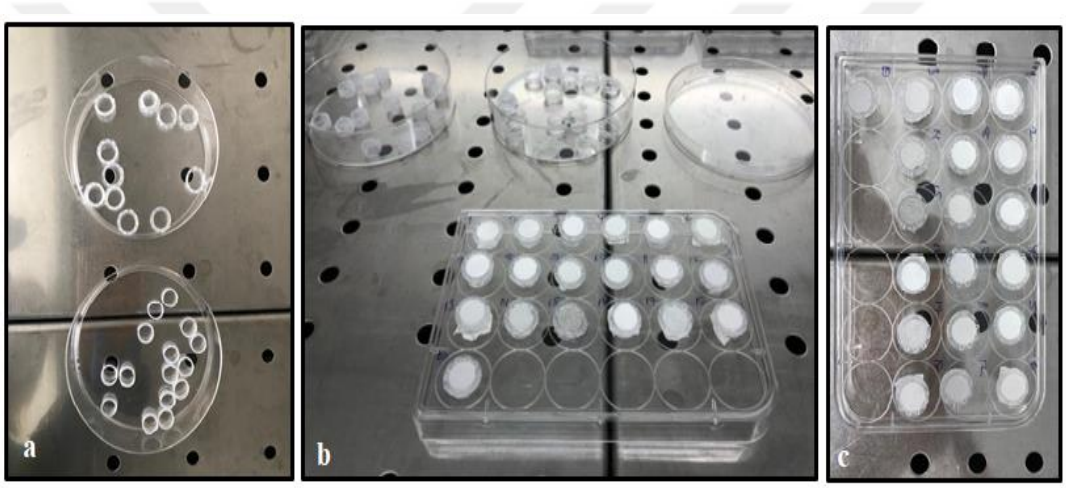
Şekil 4.39. 0.,6.,12. ve 24. saatlerinde ekimi yapılan ve 37ºC'de 24 saat bekletilen petriler

İnkübasyon sonrası MHA besiyerinde CFU/ml'nin belirlenmesi için koloni sayımı yapılmıştır. Doğruluk için testler üç kez tekrarlanmıştır. Nanoliflerin antibakteriyel aktivitesi önceki bölümde belirtilen formüle göre (%) yüzde olarak hesaplanmıştır.

4.7. Biyomedikal ve Yara Örtüsü Uygulamaları için Sitotoksisite Testi

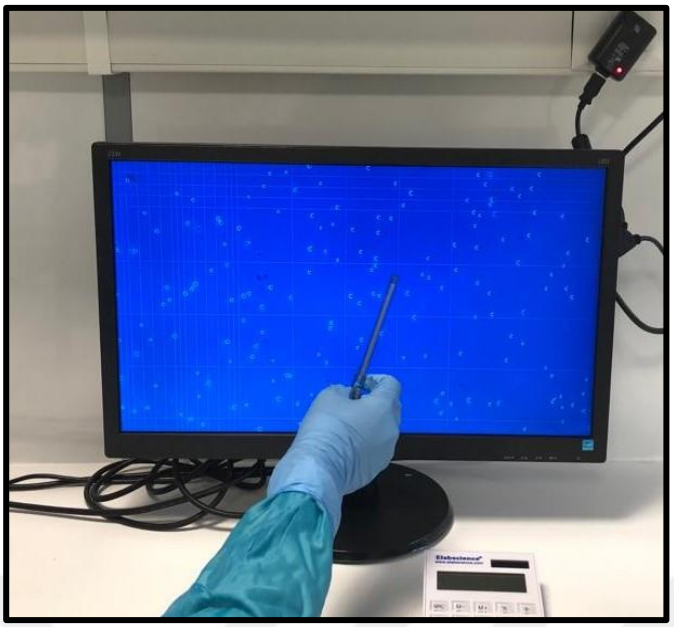
Nanoliflerin sitotoksik özelliklerinin araştırılması için fare fibroblast hücreleri (L929, ATCC, CCL-1) kullanıldı. Fare fibroblast hücreleri, Acıbadem Mehmet Ali Aydınlar Üniversitesi Tıp Mühendisliği bölümünden temin edildi. Hücre stoğu, sıvı azottan çıkarılarak önceden 37ºC'ye ayarlanmış su banyosunda (Nüve, Türkiye) çözüldü. Çözülen hücreler 10 ml hücre çözme besiyeri (%80 DMEM (Gibco, ABD)) + %20 FBS (Gibco, ABD) içeren tüp içerisine damla damla bırakıldı. Tüp, soğutmalı santrifüjde (Hettich, Almanya) +4 ºC'de 1800x g'de 5 dakika santrifüj edildi. Bu esnada, hücrelerin pasajlanmasında kullanılacak olan besiyeri [DMEM besiyeri içerisine %10 FBS, %1,4 L-Glutamin (200 mM) (Gibco, ABD) ve %1 Penisilin/Streptomisin (100x) (Gibco, ABD)] hazırlandı. Santrifüj sonrasında, hücreler üzerindeki üst faz uzaklaştırıldı. Hücre pasaj besiyerinden 1 ml alınıp hücreler üzerine bırakıldı ve pipetaj yapılarak hücreler süspanse edildi. Hazırlanan besiyerinden 75 cm^2'lik hücre kültür flasklarına (Nest, Çin) 10 ml eklendi. Süspanse edilen hücrelerden 1'er ml alınıp içerisinde besiyeri bulunan flasklara damla damla ilave edildi. Flasklar %5 CO_2 içeren 37 ºC'lik etüvde (N-Biotek, Güney Kore) inkübasyona bırakıldı. Hücrelerin çoğalma durumu her gün kontrol edildi. Hücrelerin %80 konfluent olduğu durumda hücreler yeni flasklara pasajlandı.

Direkt kontakt test yapılması esnasında nanoliflerin gergin şekilde durmasının sağlanması için, mikrosantrifüj tüpü ve kapağının kapanma mekanizmasından faydalanılarak, mikrosantrifüj tüplerinden numune tutucular tarafımızca tasarlanarak hazırlandı (Şekil 4.40.a). Tasarımı tarafımızca yapılarak hazırlanan tutucular otoklavda (121^{o}C'de 15 dakika) steril edildi. Nanoliflerin steril edilmesi için ise UVC ışığı kullanıldı. Numunelerin her iki yüzü 30 dakika boyunca UVC ışığına maruz bırakıldı. Steril edilmiş numuneler biyogüvenlik kabini (EuroClone, İtalya) içerisinde tutuculara yerleştirildi. Daha sonra UVC ışığı ile 15 dakika daha muamele edildi. Numune içeren tutucular 24-kuyulu pleytlerin kuyularına yerleştirildi (Şekil 4.40. b-c). Bu nanolif numuneleri çalışma zamanına kadar steril şekilde muhafaza edildi.



Şekil 4.40. a) Tarafımızca tasarlanarak hazırlanan numune tutucular b-c) Numune içeren tutucuların 24'lü pleyt içindeki görüntüleri

Çalışmanın gerçekleştirileceği gün hücreler etüvden çıkartılıp inverted mikroskopta (Zeiss, Almanya) incelendi. Uygun durumdaki (%80 konfluent) hücrelere sayım işlemi yapıldı. Öncelikle hücrelerin üzerindeki besiyeri uzaklaştırıldı. Sonrasında hücreler bir miktar fosfat tamponu (PBS) (Gibco, ABD) ile yıkandıktan sonra, hücrelerin flask yüzeyinden kalkması için üzerlerine 1 ml tripsin solüsyonu (Gibco, ABD) eklendi. Flask 37 ^{o}C'lik etüvde 5 dk bekletildi. Daha sonra hücrelerin üzerlerine 10 ml PBS eklendi ve pipetleme yapılarak hücrelerin flask yüzeyinden iyice ayrılması sağlandı. Pipet yardımıyla toplanan hücreler tüp içerisine alındı ve 1800 x g'de 5 dk santrifüj edildi. Üst faz atıldıktan sonra hücreler 1 ml pasaj besiyeri ile süspanse edildi. Eldeki hücre sayısının belirlenmesi için Neubauer lamı (Witeg, Almanya) ile sayım yapıldı (Şekil 4.41).



Şekil 4.41 Hücre sayımı yapılışı

Hücreleri sayılabilecek miktara seyreltmek için 1 ml'lik hücre süspansiyonundan 50 µl alınıp üzerine 450 µl PBS eklenerek 10 kat sulandırma yapıldı. Bu karışımdan 50 µl alınıp üzerine 50 µl %0,4'lük trypan mavisi boyası eklendi ve karıştırıldı. Bu karışımdan 10 mikrolitre alınıp lam ile lamel arasına kenardan bırakıldı. Daha sonra 10x'lik objektifte dört farklı $1mm^2$'lik alanın sayımı yapıldı. Çıkan sayılar toplanıp dörde bölünerek ortalama hücre sayısı hesaplandı. Denklem 4.1 ve Denklem 4.2 kullanılarak elimizdeki toplam canlı hücre sayısı belirlendi:

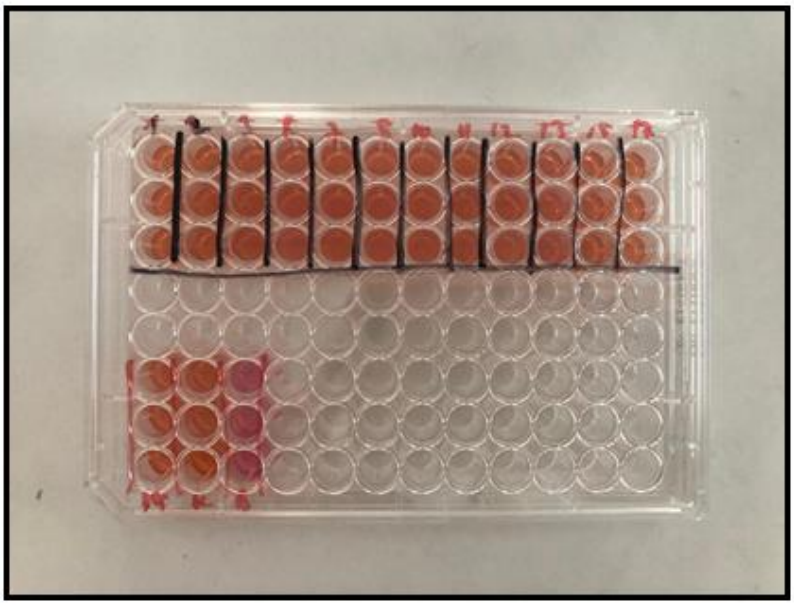
n: Bir mililitredeki hücre sayısı (4.1)

n= Ortalama hücre sayısı x seyreltme katsayısı (20) x 10^4 (4.2)

Sayım sonrasında hücreler üzerine uygun hacimde besiyeri ilave edilerek $7x10^4$ hücre/200 mikrolitre oranında hücre süspansiyonu elde edildi.

Uygun konsantrasyonda hücre solüsyonu hazırlandıktan sonra direkt kontakt testi işlemleri gerçekleştirildi. Öncelikle nanoliflerin alt kısımlarının hücre kültür besiyeriyle temas etmesinin sağlanması için, tutucuların bulunduğu 24-kuyulu pleyt kuyularına 500 mikrolitre hücre pasaj besiyeri eklendi. Daha sonra, hazırlanan hücre süspansiyondan 200 mikrolitre alınarak 24-kuyulu pleyt içerisinde bulunan tutucular içerisindeki numuneler

üzerine bırakıldı (Şekil 4.42). Bu işlem ile tüm nanoliflerin üzerine $7x10^4$ hücre ekilmiş oldu. Kontrol hücresi olarak kullanılmak üzere, içerisinde nanolif bulunmayan tutucular içerisine, hazırlanan bu hücre süspansiyonundan yine 200'er mikrolitre ilave edildi.



Şekil 4.42. Hücre süspansiyonlarının içinde numune bulunan kuyucuklara aktarılması

İçerisinde hücre kültür sıvısı bulunan tutucular negatif sitotoksisite kontrolü olarak kullanıldı. Pozitif sitotoksisite kontrolü olarak kullanılmak üzere, kontrol kuyularından bir tanesinin içerisine %1 (hacim/hacim) olacak şekilde Triton X-100 (Sigma) ve 500 mikrogram/mililitre olacak şekilde Geneticin (Gibco) ilave edildi. Pleytler %5 CO2 içeren 37ºC'lik etüvde 24 saat inkübe edildi. İnkübasyon süresi sonrasında WST-1 testi (BioVision, ABD) ile numuneler üzerindeki canlı hücre sayısı belirlendi. WST-1 testi üreticisinin önerisi doğrultusunda, hücre kültür ortamında bulunan hücreler üzerine, kültür sıvısının %10'u kadar WST-1 solüsyonu ilave edildi. Hücrelerin inkübasyonu esnasında, kuyulardaki sıvı buharlaşmasının farklı olabileceği göz önüne alınarak, öncelikle tüm kuyulardaki sıvıların aynı hacimde olması sağlandı. Bu amaçla, tutucuların üzerindeki sıvılar nazikçe uzaklaştırıldıktan sonra hepsinin üzerine 500 mikrolitre hücre pasaj besiyeri ilave edildi.

Mikroplaka okuyucuda (Multiskan FC, Thermo Scientific) blank kontrolü olarak kullanmak üzere, 24-kuyulu pleytin hücre içermeyen bir kuyusuna da 500 mikrolitre besiyeri eklendi. Sonrasında tüm kuyulara WST-1 solüsyonundan 50 mikrolitre ilave

edildi. Pleytler %5- CO2 içeren 37ºC'lik etüvde 2 saat daha inkübe edildi. İnkübasyon süresi sonrasında pleytler çalkalayıcıda 1 dakika boyunca çalkalandı. Kuyulardaki sıvıların homojen şekilde karıştığından emin olunduktan sonra, tüm kuyulardan 150'şer mikrolitre sıvı alındı ve 96-kuyulu pleyt kuyularına bırakıldı. Her bir numunenin bulunduğu kuyudan 3 farklı ölçüm yapıldı. 6-kuyulu pleyt mikroplaka okuyucusuna yerleştirildi (Şekil 4.43.). Ardından 450 nanometre dalga boyunda absorbans (Ab) ölçümü yapıldı ve bilgisayar ekranından sonuçlar görüntülendi. Hücre canlılığı sonuçları, önceki bölümde belirtilen formüle göre (%) yüzde olarak hesaplanarak değerlendirildi.

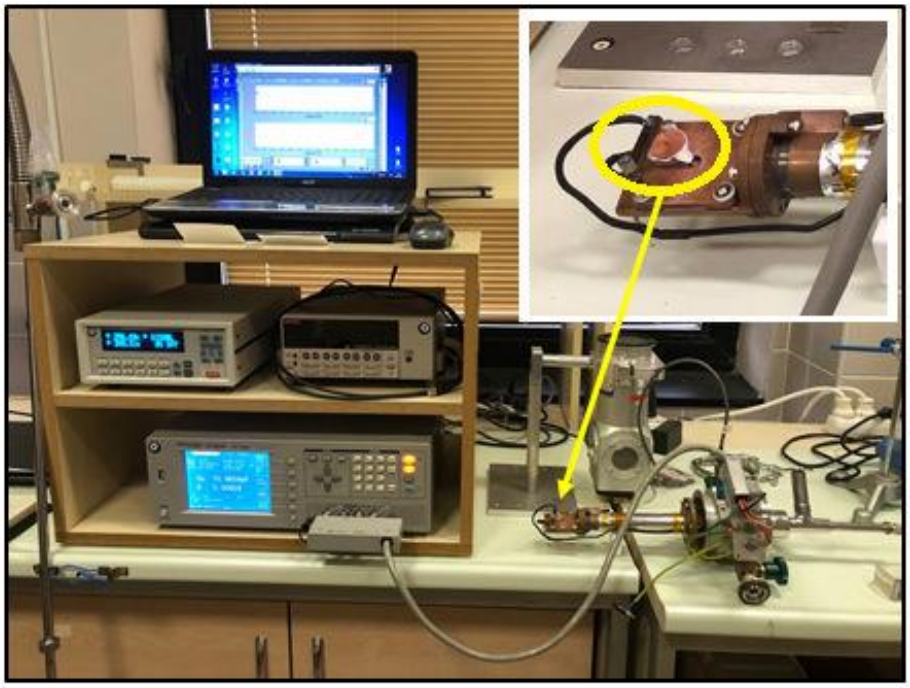
Her bir nanoliflere ait 3 farklı ölçümün ortalaması alınarak bir hücre canlılığı oranı elde edildi. Nanolifler ve kontroller arasındaki hücre canlılığı değerleri karşılaştırıldı.



Şekil 4.43. Absorbans ölçümü gerçekleştirilen mikroplaka okuyucu

4.8. Sensör Uygulamaları için AC Elektriksel İletkenlik Testi

Doktora tez çalışmalarında üretilen Ag NP katkılı nanoliflerin AC iletkenlik ölçümleri Sourcetronic (GmbH, Germany, model ST2826A) LCR metre ile 100Hz ile 1MHz frekans aralığında oda sıcaklığında (24ºC±2) sıvı azot kullanılarak vakum ortamında (10^{-3} Tor) gerçekleştirilmiştir. Kullanılan AC iletkenlik cihazı Şekil 4.44'de gösterilmiştir.



Şekil 4.44. GmbH, Germany, model ST2826A LCR metre



Şekil 4.45. Nanoliflerin kalınlık ölçümü

Öncelikle, test edilecek nanoliflerin kalınlık ölçümleri Peakcock marka kalınlık ölçer ile ölçülmüştür (Şekil 4.45.). Daha sona, nanolifler, 13 mm çaplı iki adet bakır elektrot arasına sıkıştırılmıştır (Şekil 4.44). Sonrasında LCR metre ile, kapasitans ve dielektrik kayıp faktörü ölçülmüştür. Ardından bulunan değerler formülde yerine yazılarak nanoliflerin AC iletkenlik değerleri ile gerçek ve sanal dielektrik sabiti değerleri hesaplanmıştır.

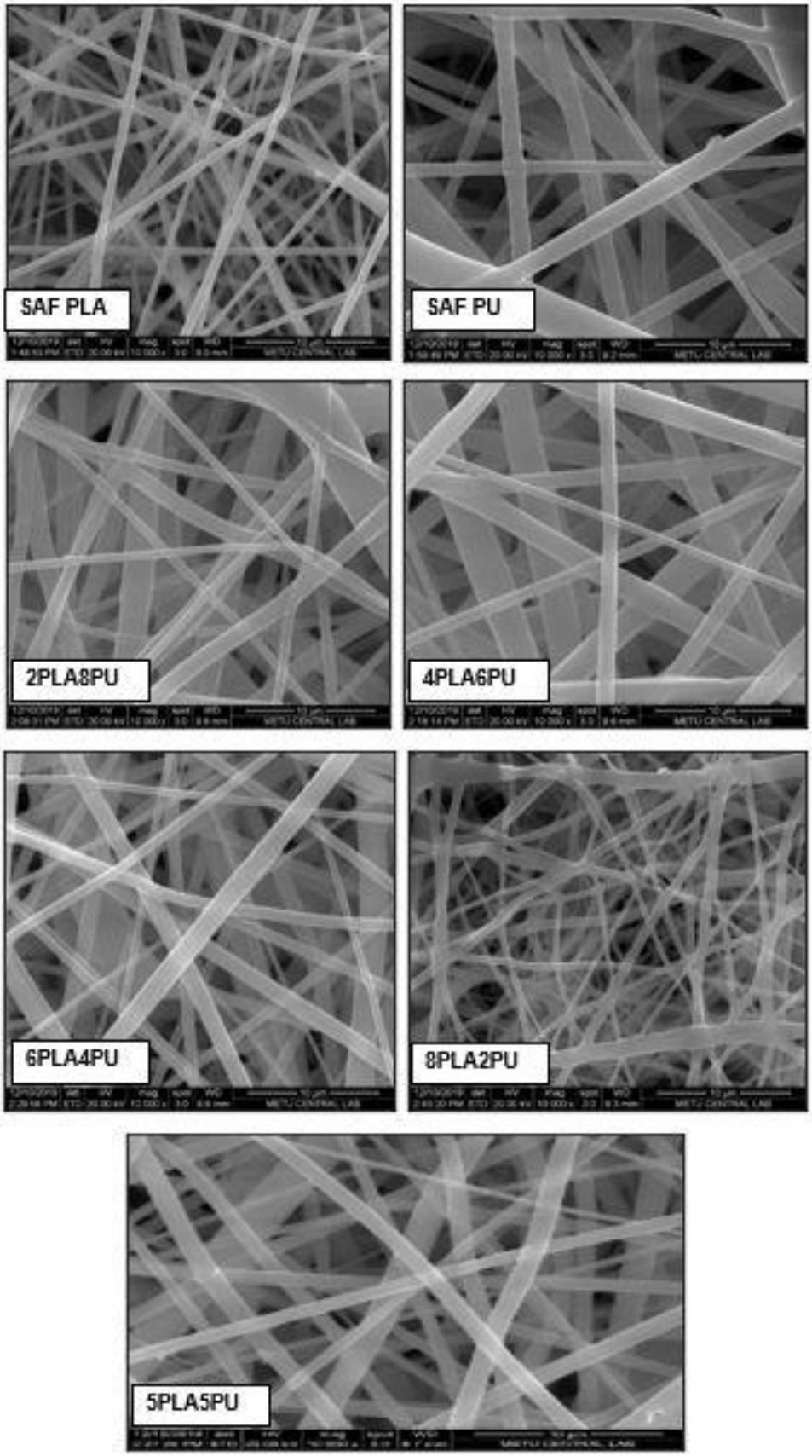
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1 PLA/PU Karışımlı Nanoliflerin Analiz Sonuçları

5.1.1. PLA/PU Karışımlı Nanoliflerinin SEM ile Yüzey Özellikleri

Elde edilen tüm nanoliflerin SEM yüzey görüntüleri Şekil 5.1'de verilmiştir. 8PLA2PU nanolifi dışındaki tüm elektroçekim ile üretilmiş matların yüzey görüntüleri boncuksuz, pürüzsüz ve homojendir. Ancak, SEM görüntülerinde 8PLA2PU nanolifi için dallanma gözlemlenmiştir. Sabit tutulan süreç koşulları için, optimal olmayan moleküler ağırlıktan kaynaklanan viskozite nedeniyle, lif oluşumun da yapışık, boncuklu ve düzensiz lif yapıları oluşmuştur. Ubbelohde viskozimetresi ile akış ölçümü sonrası elde edilen relatif viskozite sonuçlarına göre; saf PU polimer çözeltisinin relatif viskozitesi, saf PLA polimer çözeltisinin relatif viskozitesinden yüksek olduğu görülmüştür (Tablo 5.1). PU polimerinin PLA/PU karışımlarındaki miktarının artmasıyla birlikte viskozite artmıştır. 8PLA2PU nanolifinde, PLA ve PU arasındaki etkileşime bağlı olarak değişebilen polimer yüzey gerilimi sonucu elektroçekim işlemi sırasında uygulanan voltajın lif oluşumunda yeterli olmadığı düşünülebilir. Literatürde birbirine yapışık liflerin, farklı nem içeriğinden kaynaklanabileceği de raporlanmıştır. Schiffman ve Schauer çalışmasında, lifler üzerindeki dallanmanın, işlem sırasındaki farklı nem yüzdelerinden kaynaklandığını bildirmiştir (Schiffman ve Schauer, 2007). Dallı liflerin %20-25 nem içeriğinde elde edildiğini, dalsız liflerin ise nem içeriğinin iki katı yüksek, %40-45 nem içeriğinde oluşturulduğunu bildirmişlerdir. Tez çalışmasının 1. bölümünde tüm nanolif üretimlerinde: şırınga ve kolektör mesafesi aynı, uygulanan gerilim miktarı ve çözelti konsantrasyonu aynı olmuştur. Bu nedenle, yapışmış ve dallanmış liflerin oluşumu, diğer nanoliflerin çözeltilerine kıyasla 8PLA2PU çözeltisindeki nem içeriğindeki farklılıktan çok az etkilenebilir.

SEM görüntüleri ile tüm nanoliflerin ortalama çap değerleri de ölçülmüştür. Tüm nanoliflerin ortalama çap uzunluğunu karşılaştıran grafik Şekil 5.2'de verilmiştir. Saf PLA liflerinin ve saf PU liflerinin ortalama çapı sırasıyla yaklaşık 329 nm ve 1025 nm değerlerindedir. Saf PU nanolifler, saf PLA nanoliflerinden yaklaşık 3 kat daha kalın olarak elde edilmiştir. Saf PLA nanolife en yakın çap değeri, ortalama 383 nm olan 8PLA2PU nanolif malzemesidir.

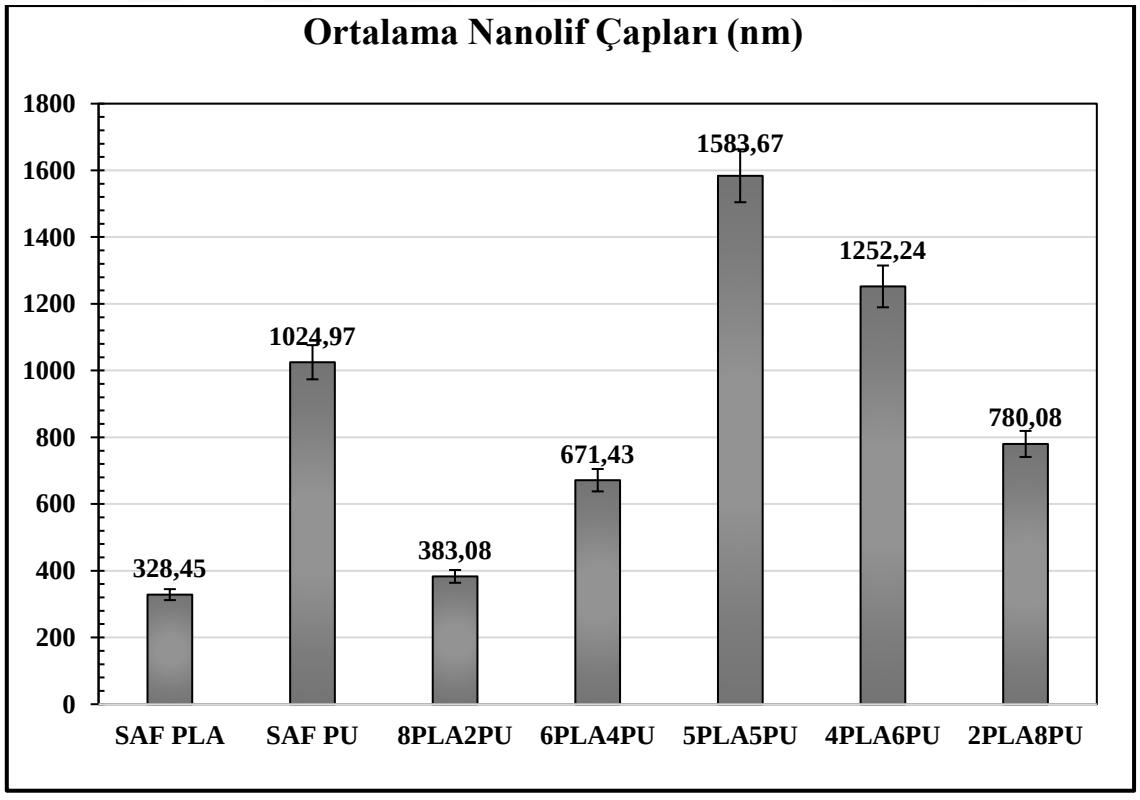


Şekil 5.1. PLA/PU nanoliflerin SEM yüzey görüntüleri (büyütme:10000x, skala:10µm)

Tablo 5.1. Çözücü ve çözeltilerin akış zamanı ve relatif viskozite değerleri

Örnekler	Akış Zamanı (sn)	Relatif Viskozite *(ηr)*
CF	7,1	-
DMF	10,1	-
8CF/2DMF	8,3	-
PLA	11,6	1,4
PU	27,3	3,3
2PLA8PU	25,2	3,0
4PLA6PU	21,4	2,6
5PLA5PU	18,9	2,3
6PLA4PU	16,2	2,0
8PLA2PU	14,2	1,7

Bu çalışmada, PLA'nın varlığı elektroçekim lif çap değerlerini düşürücü etki gösterirken, PU'nun varlığı elektroçekim dokusuz yüzeylerinin çap değerlerini arttırıcı etki gösterdi. Ek olarak, 2PLA8PU ve 4PLA6PU elektrospun lif matları arasında, PLA oranı eşit olarak dengelenene kadar PU miktarının PLA miktarından büyük olduğu ters orantı korelasyonu görüldü. Çap ölçümünde, 5PLA5PU nanolifi, en kalın elyaf olarak gözlendi. Bununla birlikte, 5PLA5PU lif ağının çap kalınlığına en yakın 4PLA6PU lif ağı görüldü. 6PLA4PU ve 8PLA2PU nanolif keçelerin en ince çapa sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.2. PLA/PU nanoliflerin ortalama çap değerleri

Tüm nanoliflerin aynı elektroçekim işlemi koşullarında elde edildiği göz önüne alındığında, lif inceliği modifikasyonunu doğrudan etkileyen belirleyici faktörün polimer yapısının farklılığından kaynaklandığı kabul edilmiştir. Elyaf oluşturmak için hazırlanan çözeltilerin o polimer moleküler ağırlık oranları değiştikçe elektroçekim ile üretilen liflerin çapları da değişmiştir. Daha önceki çalışmalarda, yükün düzensiz dağılımı ve yapının moleküler ağırlığının azalması veya artması ile ilişkili lif çapı modifikasyonu bildirilmiştir (Xu ve diğ., 2009; Zhang ve diğ., 2005). Düzensiz yük dağılımı, elektrostatik itme kuvvetlerinin çeşitli alanlarda yüzey gerilimini daha kolay aşmasını sağlayabilir. Aynı zamanda hem polimerin düşük viskozitesi hem de düşük moleküler ağırlıklı polimer, elektroçekim jetinin daha hızlı bölünmesini sağlayabilir. Çünkü viskozite, moleküler ağırlıkla doğru orantılı olarak değerlendirilir.

Tez çalışmasında PLA/PU karışımlı nanoliflerden beklenen lif inceliği, saf PU ve saf PLA nanoliflerin lif inceliği arasındaki değerlerdi. 5PLA5PU ve 4PLA6PU nanolifleri dışında, diğer lifler beklenen aralıklarda lif inceliği oluşturdu. Lif çaplarını ve lif düzensizliğini etkileyen çözeltilerin relatif viskozite ölçümlerine göre: PLA-PU karışımındaki PU miktarı arttıkça viskozitenin arttığı ve dolayısıyla molekül ağırlığının arttığı sonucuna varılmıştır. Hazırlanan saf PU çözeltisi ve saf PLA çözeltisinin konsantrasyonları aynı olmasına rağmen; kullanılan saf PU polimer çözeltisinin moleküler ağırlığı saf PLA polimer çözeltisininkinden daha yüksek olduğundan, PLA/PU karışımı polimerlerinin her birinin viskozitesi birbirinden farklı olarak oluşmuştur.

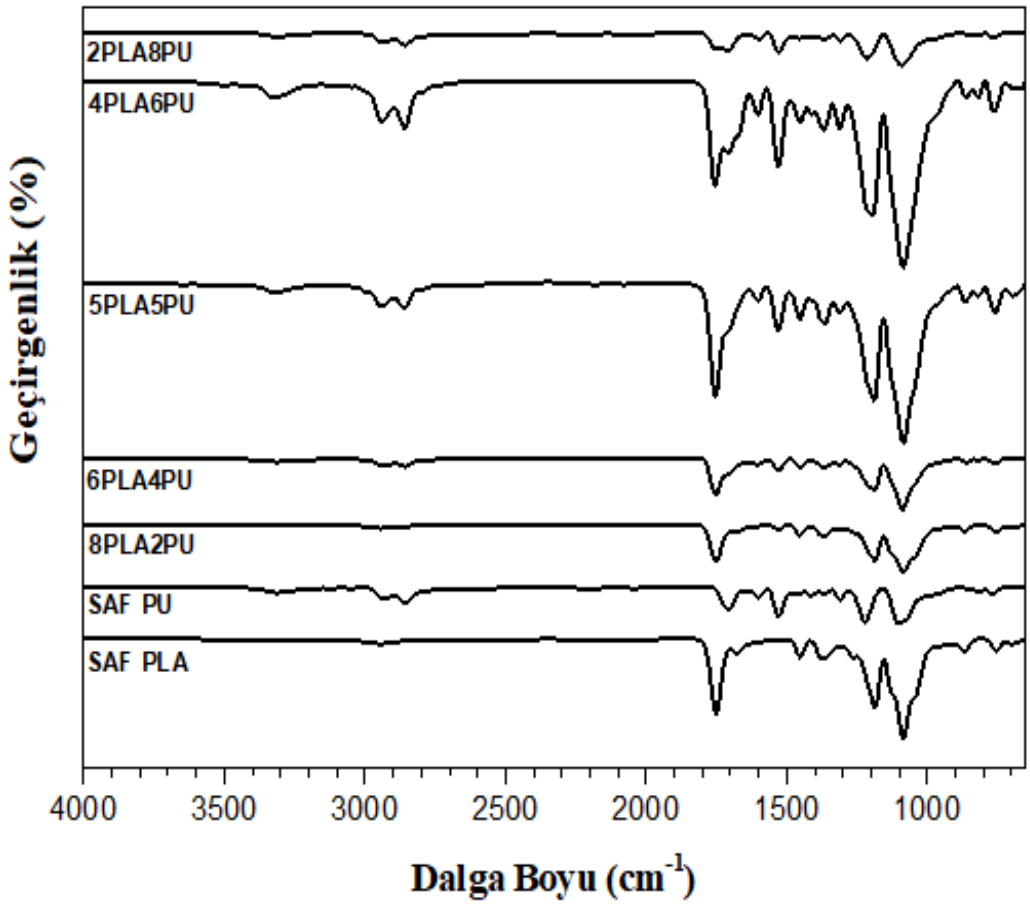
Elektroçekim sürecindeki viskozite artışı lif çapını artış yönünde etkilemiştir. PLA'nın moleküler ağırlığı daha düşük olduğu için daha ince lifler elde edilmiştir. Saf PLA'ya kıyasla harmanlanmış nanoliflerin moleküler ağırlıklarının arttığı lif inceliğindeki artışta açıkça görülmektedir. 5PLA5PU ve 4PLA6PU nanoliflerinin moleküler ağırlığının arttığı ve elektroçekim koşulları için uygun bir viskoziteye sahip olduğu, bunun sonucunda saf nanoliflerden daha kalın fakat yapışmayan lifler elde edildiği gözlemlenmiştir. Ayrıca biyolojik olarak parçalanabilen ve yüksek biyouyumlu özellikleri açısından 5PLA5PU, 4PLA6PU gibi dengeli bir karışıma sahip nanolif üretimi diğer karşım oranlarına göre daha avantajlı olacaktır.

5.1.2. PLA/PU Karışımlı Nanoliflerinin FTIR-ATR Analizi Sonuçları

Elektrospun nanolif matların FTIR-ATR spektrumları Şekil 5.3.'te verilmiştir.

Saf PU nanolifinin karakteristik piki 1600 cm^{-1}'dir ve aromatik C=C grup salınımlarına aittir. Saf PU nanolifine ait diğer pikler: 3318 cm^{-1}'de NH grubu titreşimi olarak, 2855 cm^{-1}'de CH_2 grubu olarak, 1709 cm^{-1}'de C=O grubu titreşimi olarak ve 1311 cm^{-1} zirvesinde (NH)+(CN)+(CH) grubu olarak gözlemlenmiştir (Pradhan ve Nayak, 2012). Saf PLA nanolifinde 1600 cm^{-1} pik gözlemlenmezken, tüm PLA/PU nanoliflerin de bu pik görülmüştür.

PLA'nın karakteristik tepe noktası, 1753 cm^{-1}'de C=O stres titreşimidir. Saf PLA lifinin diğer pikleri: CH_3 grubu için 1452 cm^{-1}'de ve CH_3 grubu için 1366 cm^{-1}'de görülmüştür. 1753 cm^{-1}'deki pik, tüm PLA/PU elektroçekim dokusuz yüzeylerde görülürken, aynı pik saf PU elyafta gözlenmemiştir.

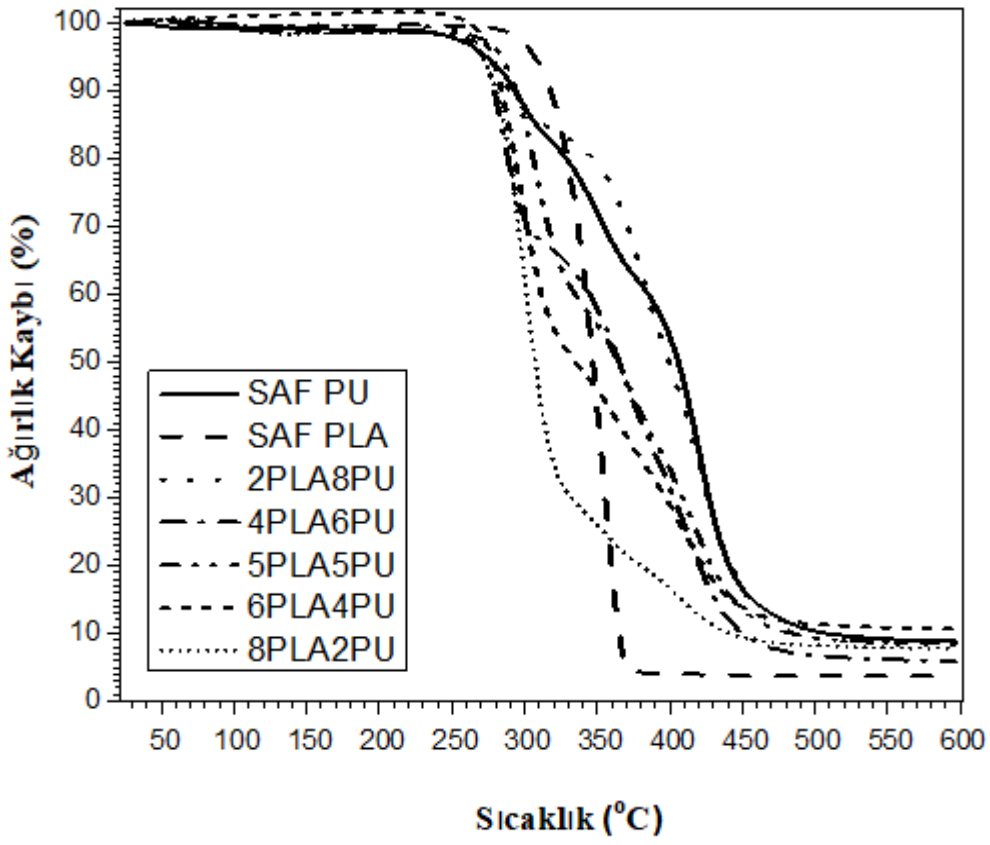


Şekil 5.3. PLA/PU nanoliflerin FTIR spektrumları

FTIR spektrumları, 1260 cm^{-1} zirvesinin (C-O-C) karbonil grubuna, 1088 cm^{-1} zirvesinin (C-O-H) titreşimlerine ve 2932 cm^{-1} zirvesinin CH_2 çekme titreşimine ait olduğunu göstermiştir. Tüm PLA/PU nanolif FTIR spektrumunda görülen 3318 cm^{-1} pikteki artış, üretan faz karışımının yumuşak ve sert kısımları arasında oluşan hidrojen bağlarının sayısının artması olarak yorumlanmıştır (Raja ve diğ., 2013).

5.1.3. PLA/PU Karışımlı Nanoliflerinin TGA Analizi Sonuçları

Tüm PLA/PU dokusuz yüzeyleri için TGA bozunma eğrileri Şekil 5.4'te gösterilmiştir. Aynı zamanda tüm liflerin TGA bozunma sıcaklık değerleri Tablo 5.2.'de verilmiştir. Saf PU nanolifin ısıl bozunma eğrisi, sırasıyla 297°C, 352°C ve 420°C sıcaklıklarında üç basamakta gerçekleşmiştir. Bu üç aşamalı bozunma, saf PU nanolifinin yumuşak kısmındaki üretan bantlarının ve sert kısmındaki poliol gruplarının belirgin bozunma eylemlerinden kaynaklanmaktadır. Saf PU elyafı %8,82 kalıntı bırakmıştır. TGA analizine göre, saf PLA nanolifi için T_{mak1} sıcaklık değeri 354°C olarak gözlemlenmiş ve %3,71 kalıntı değeri elde edilmiştir.



Şekil 5.4. PLA/PU nanoliflerin ısıl bozunma eğrileri

Tüm PLA/PU nanolifleri de tıp ki saf PU nanolifi gibi üç aşamalı bozunma eğrisi vermiştir. Saf PLA ve saf PU polimerleri karıştırılıp, yapıdaki PU miktarı arttığında karışımların başlangıç bozunma sıcaklık değerinin (T_{mak1}) saf PLA'nınkine göre düşmeye başladığı ve hatta saf PU nanoliflerin bile T_{mak1} değerinin altında bir sıcaklığı takip ettikleri görülmüştür. Saf PLA nanolif için %5'lik (T_5) bozunma sıcaklığının, saf PU nanolifden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Sonuçlar, PLA/PU karışım nanolifleri için saf polimerlerin değer aralığında elde edilmiştir. Tüm PLA/PU lifleri incelendiğinde 2PLA8PU nanolifinin saf PU nanolifinin bozunma eğrisine en yakın olduğu görülmüştür.

Tablo 5.2. PLA/PU nanoliflerin ısıl bozunma sıcaklık değerleri

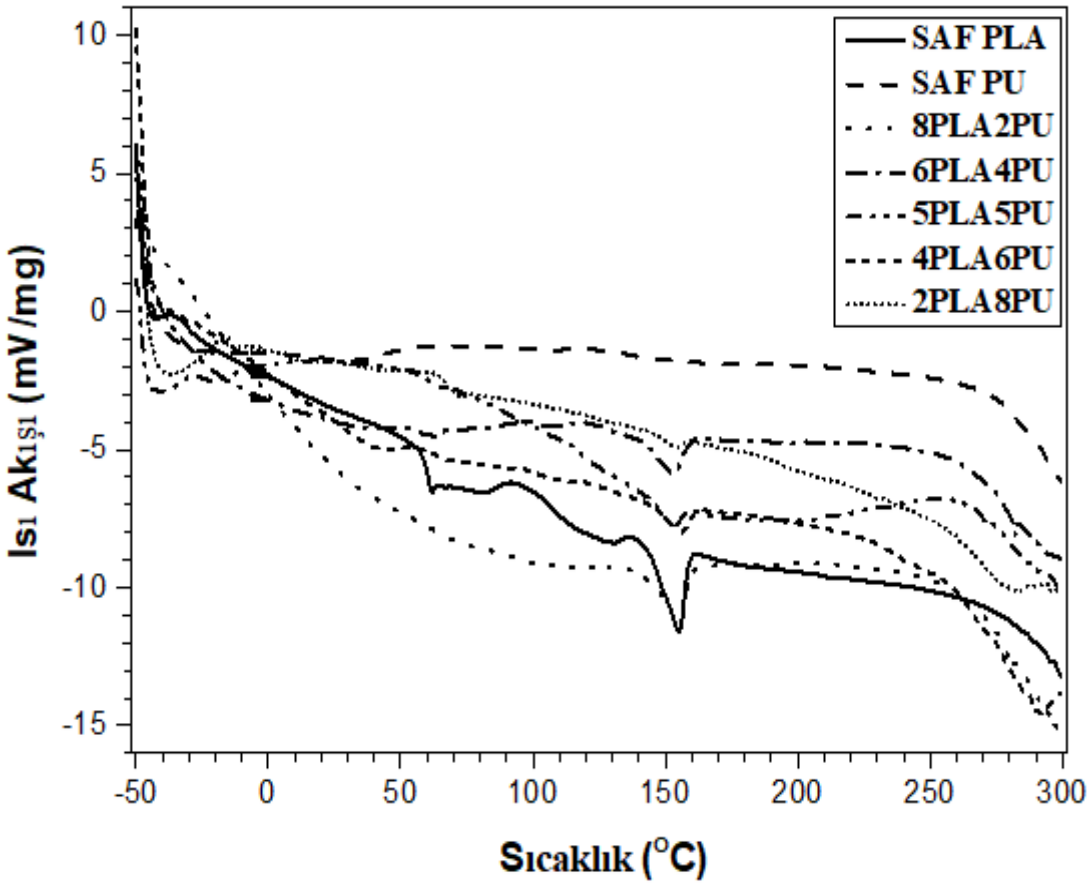
Örnekler	**T_{mak} (ºC)**			**T_5 (ºC)**	**Kalıntı Miktarı 600ºC (%wt)**
	1.boyun	**2.boyun**	**3.boyun**		
SAF PLA	354,65	-	-	307,01	3,71
SAF PU	297,19	352,13	420,08	274,54	8,82
8PLA2PU	300,55	356,33	408,33	271,19	7,81
6PLA4PU	296,35	366,81	410,43	277,90	10,66
5PLA5PU	308,10	372,26	414,62	284,19	8,51
4PLA6PU	285,87	368,49	412,11	272,03	5,88
2PLA8PU	283,35	381,49	420,92	274,96	8,31

8PLA2PU ve 4PLA6PU nanoliflerinin diğer karışımlı nanoliflerin ve saf nanoliflerin T_5 değerinden daha düşük bir değer gösterdiği gözlemlenmiştir. T_{mak1} değeri, diğer liflere göre hem 8PLA2PU hem de 5PLA5PU en yüksektir. Ancak sadece 8PLA2PU nanolif, T_{mak2} ve T_{mak3} en düşük sıcaklıkları göstermiştir. T_{mak2} ve T_{mak3} sıcaklık değerlerindeki bu düşüş, poliüretandaki sert ve yumuşak kısımların lif yapısı içindeki dağılım farklılıkları ile ilişkilendirilmiştir. Bu bölgelerin yapı içindeki dağılımı değiştikçe, nanoliflerin termal özellikleri de değişmiştir.

Saf PU nanolifindeki kalıntı miktarının diğer liflere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. En düşük kalıntı miktarı ise, 4PLA6PU nanolifinde görüldüğü saptanmıştır. 6PLA4PU nanolifindeki kalıntı miktarının diğer karışımlı nanolif ve saf nanoliflerinkinden fazla olmasının sebebi, PU yapısına ait sert kısımlara ve bu sert kısımlara bağlanan yapılara ait olmasıyla ilişkilendirilmiştir.

5.1.4. PLA/PU Karışımlı Nanoliflerinin DSC Analizi Sonuçları

Tüm PLA/PU nanoliflerin ısıl özelliklerine ait DSC eğrileri Şekil 5.5'te verilmiştir. Saf PLA nanoliflerin T_g değeri 59 ^oC ve T_m sıcaklığı 154^oC'dir. Saf PU nanoliflerinin yumuşak kısımlarının T_g değeri (-49) ^oC olarak bulunmuş ve saf PU dokusuz yüzeyinin yumuşak ve sert bölümleri için sırasıyla 30^oC ve 110^oC'de iki farklı T_m değeri gözlemlenmiştir (Silva ve diğ., 2006). Poliüretanın diizosiyanat veya sert bölümlerinin kristalleşme ve füzyon sıcaklıkları, poliol veya yumuşak bölümlerin türü ve kristalleşebilir elementlerin ortalama seri uzunluğu ile ilişkilendirilmiştir (Deshmukh ve diğ., 2020).



Şekil 5.5. PLA/PU nanoliflerin DSC eğrileri

PU yapısında PLA'nın rijitliğini bozan yumuşak segmentlerin varlığı Tablo 5.3.'te DSC eğrilerinden elde edilen değerlerle gösterilmiştir. 6PLA4PU nanolifinin T_g değeri tek değer olarak 59^oC'de gözlemlenmiştir. 8PLA2PU nanolifinde de T_g değeri

görülmemiştir. Polimer karışımlarının uyumu, karışımı oluşturan bileşenlerin T_g değerlerinin polimerlerin sahip olduğu karakteristik değerlerden sapması ve birbirine yaklaşması ile tanımlanabilir. Yumuşak segmentlerde T_g değeri görülmediyse, bu bölümlerin tam olarak kaybolduğu ve sert segment olarak yapıya karıştığı yorumu yapılabilir. Tüm PLA-PU dokusuz yüzey yapıların T_g'si değerlendirildiğinde ise, özellikle yumuşak kısımların T_g değerlerinin saf PLA'nınkine yaklaştığı ve saf PLA'dan kaynaklı olan T_g değerlerinde saf PLA'nınkine göre artış gösterdiği belirlenmiştir. Bu artış yumuşak kısımların yapıya sert yapı olarak katılarak T_g'de artış olması ile ilişkilendirilmiştir. Böylelikle, PLA-PU karışımlı nanoliflerin birbiri ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo 5.3. PLA/PU nanoliflerin DSC ısıl değerleri

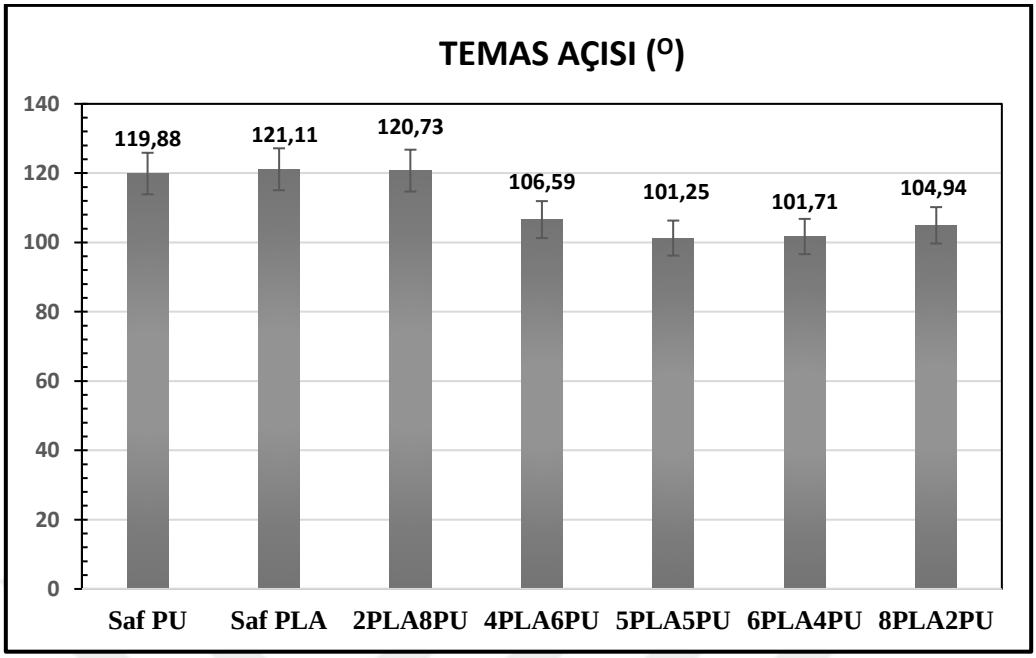
Örnekler	**T_g (ºC)**		**T_m (ºC)**		**ΔH_m (Jg^{-1})**		**% X_c Kristalinite (PLA'ya göre)**
SAF PLA	59		154		19,98		21,32
SAF PU	-49		30 Yumuşak kısım	110 Sert kısım	10,25 Yumuşak kısım	0,49 Sert kısım	-
8PLA2PU	-		154		17,74		23,66
6PLA4PU	59		153		15,04		26,75
5PLA5PU	-26 (PU)	61 (PLA)	152		6,10		13,02
4PLA6PU	-30 (PU)	61 (PLA)	155		6,17		16,46
2PLA8PU	-14 (PU)	65 (PLA)	153		2,58		13,76

PU/PLA elektroçekim nanoliflerde, saf PU nanolifi yapısındaki sert segmentin T_m sıcaklığı görülmemiştir. Bununla birlikte hem saf PLA için hem de saf PU yapının yumuşak ve sert bölümleri için T_m değerinde kayma görülmüş ve PLA-PU karışımlı nanoliflerde tek bir değer gözlemlenmiştir. Tüm nanoliflerin erime sıcaklık (T_m) değeri yaklaşık 153 ºC (±2) olarak belirlenmiştir.

DSC grafiklerinden elde edilen entalpi değerlerine göre; 8PU2PLA, 5PU5PLA ile 6PU4PLA nanoliflerinin ve 2PU8PLA ile 4PU6PLA nanoliflerinin birbirine yakın değerlerde kristallik yüzdesine sahip olduğu görüldü. 4PU6PLA ve 2PU8PLA nanolifleri saf PLA'ya göre daha yüksek kristalinite (%) değeri verirken; 8PU2PLA, 6PU4PLA ve 5PU5PLA nanolifleri saf PLA'ya göre daha düşük kristalinite (%) değerleri vermiştir. En yüksek kristalinite (%) oranları, yüksek PLA içeriğine sahip nanolif de görülmüştür. Yapıdaki PLA varlığının azalması ve PU varlığının artması ile dokunmamış nanoliflerde kristalinite (%) değerlerini azalmıştır. Aynı zamanda PU varlığının yüksek olduğu nanolifler arasındaki en yüksek kristallik oranının %16,46 değerinde 6PLA4PU nanolifi olduğu görülmüştür. Literatürde PU'nun %100 erime entalpisi gözlemlenmediğinden, DSC analizinde saf PU nanolifi için kristallik hesabı yapılmamıştır. XRD sonuçlarında saf PU nanolifi için kristalinite değerlendirmesi gerçekleştirilmiştir.

5.1.5. PLA/PU Karışımlı Nanoliflerin Islanabilirlik Yüzey Özellikleri

Şekil 5.6.'da tüm elektroçekim dokusuz yüzeylerin yüzey suyu itici özellikleri incelendiğinde saf PU, saf PLA ve 2PLA8PU nanoliflerinin 120^{o} (±2) temas açısı değerine sahip diğer nanoliflere göre daha hidrofobik olduğu sonucuna varılmıştır. Diğer nanolifler değerlendirildiğinde ise, 106^{o} ±5 temas açısı değerleri ile birbirine yakın fakat saf PU, saf PLA ve 2PLA8PU nanoliflerinin temas açısı değerlerinden daha düşük değerlerle hidrofobik özellik gösterdiği kaydedilmiştir. Dikkat çeken bir diğer noktada 8PLA2PU nanolif malzemesinin, tıpkı 2PLA8PU nanolif gibi saf PLA ve saf PU nanoliflerin 120^{o}±2 temas açısı değerleri arasında bir temas açısı değeri beklenmiş olmasıydı. Ancak 8PLA2PU nanolifi 104^{o}'lik temas açısı gösterdi. Bu durum, Saf PLA'nın temas açısı değerinin, saf PU'nunkinden daha yüksek olmasına rağmen; PLA/PU karışım nanoliflerinde PU miktarı yüksek olduğunda su iticilik özelliğinin de önemli ölçüde arttığı şeklinde açıklanabilir. PLA miktarı yüksek olduğunda su iticilik özelliği gösterecek bağ yapıları düşük olduğu için temas açısı değerlerinin düşük seviyede olduğu söylenebilir.



Şekil 5.6. PLA/PU nanoliflerinin temas açısı grafikleri

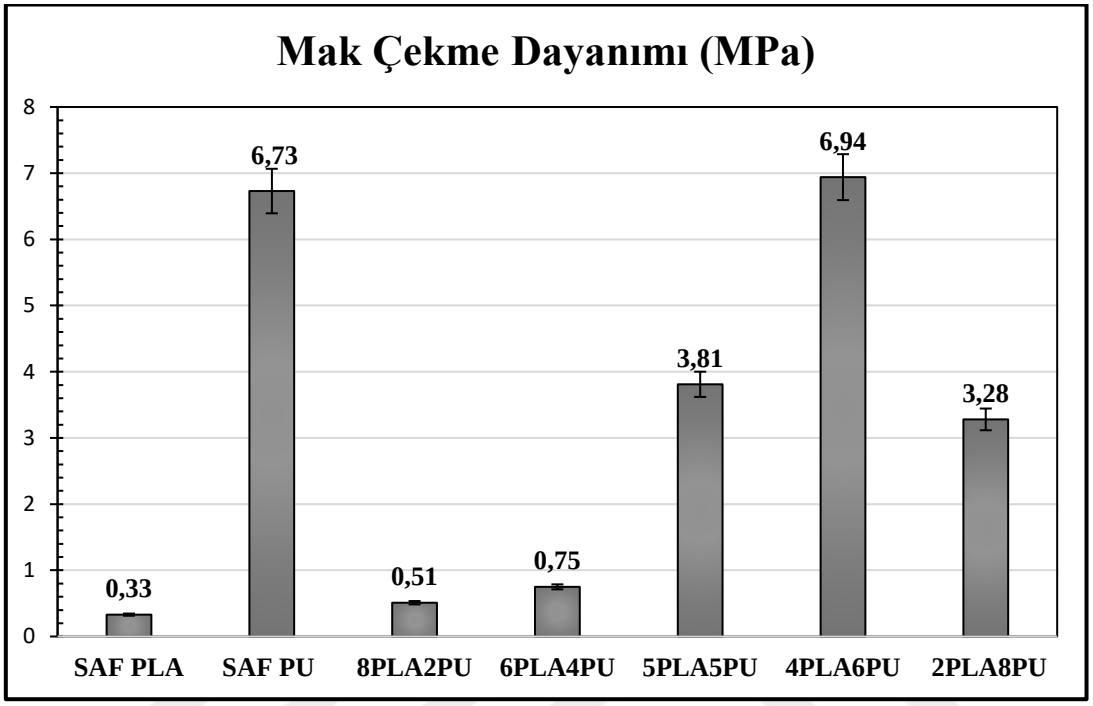
5.1.6. PLA/PU Karışımlı Nanoliflerin Mekanik Özellikleri

Tüm nanoliflerin maksimum (Mak.) çekme dayanımı (MPa) sonuçları Şekil 5.7.'de, maksimum (Mak.) uzama (%) sonuçları Şekil 5.8.'de ve kopmada uzama sonuçları Şekil 5.9.'da verilmiştir.

PU yapıya katıldığında saf PLA'nın çekme dayanımı değeri ile karşılaştırıldığında, PU'nun PLA'nın yapısındaki kırılganlığı azalttığı ve aynı zamanda direnç ve rijitlik artışı sağladığı görülmüştür. Nanoliflerin yapısındaki PLA değeri arttıkça çekme dayanım değerleri azalmakta ve saf PLA'nın çekme dayanımı değerine yaklaşmakta olduğu görüldü. Maksimum çekme dayanımı grafiklerinde, PLA/PU nanolifleri arasında PU miktarının artmasıyla çekme dayanıklılığında artış gözlemlendi.

Saf PLA nanolifin yapısı ise, kırılgan ve zayıf fiziksel özellikler göstermektedir (Ploypetchara ve diğ., 2014). 6PLA4PU ve 8PLA2PU nanoliflerinin çekme dayanımı değerleri en düşük değerlendirilirken; 2PLA8PU ve 5PLA5PU nanoliflerin saf PLA'nın çekme dayanımı değerinden daha yüksek olduğu görüldü. Bu lifler, çekme dayanımı birbirine hemen hemen eşit değer göstermiştir. Saf PU nanolifin sert bölümleri çekme gerilimini artırırken, yumuşak bölümleri yapıdaki uzamayı arttırmaktadır. Saf PU ve

6PU4PLA elektroçekim nanoliflerin çekme gerilimi, maksimum değere sahip ve neredeyse birbirine eşit olarak sonuçlandı. 4PLA6PU nanolifin çekme dayanımı, 2PLA8PU ve 5PLA5PU nanoliflerinkinden daha yüksektir.

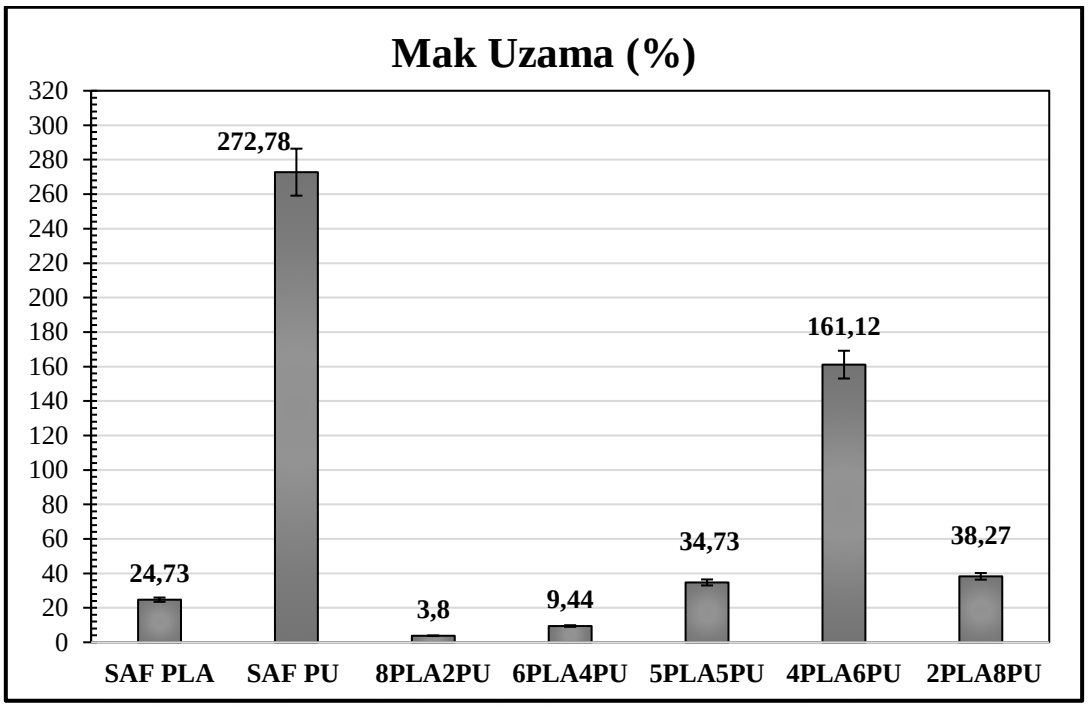


Şekil 5.7. PLA/PU nanoliflerin mak çekme dayanımı (MPa) grafikleri

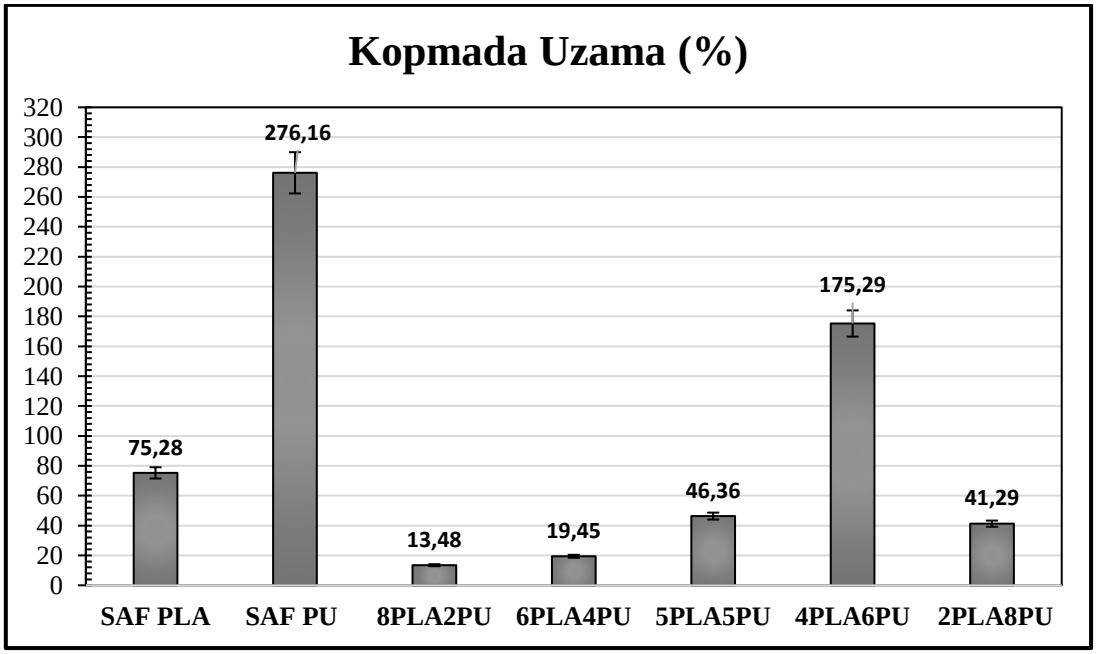
Lif ve lifli yüzeyler akma davranışı göstermediği için maksimum uzama (%) ile kopmada uzama (%) değerleri hemen hemen aynıdır ve bu grafikler birlikte değerlendirilebilir. Şekil 5.8'deki mak uzama (%) ve Şekil 5.9'daki kopmada uzama (%) birlikte değerlendirildiğinde; saf PU nanoliflerin mak uzama ve kopmada uzama değerlerinin birbirine yakın değerlerde olduğu ve ilk uzunluğunun neredeyse 4,5 katı gerildiği fark edildi. PU'nun yumuşak kısımlarının sağladığı esneklik özelliği, saf PU nanoliflerinde de görülmüştür. Saf PU nanolifi saf PLA nanolifinden, önemli ölçüde daha yüksek uzama göstermiştir.

Şekil 5.9'daki kopmada uzama grafiğinde görülen saf PLA nanolifinin yüksek kopma değerinin, PLA/PU karışımlı elektroçekim dokusuz yüzeylerin çekme testi sırasında koptuktan sonra birbirinden birer birer ayrılmasından kaynaklandığı yorumlanmıştır. Bu, nanolif ve lif yüzeylerde göz ardı edilebilecek bir davranıştır. Çünkü lif koptuğu ve dayanımı azalmaya başladığı andan itibaren, lif ağlı tüm lif malzemelerinde lifler tel tel

ve tek tek kopmaya devam edebilmektedir. Bu nedenle, kopmadaki uzama değeri, birbirini tutan son tel kopana kadar devam eder. Ancak kopmadaki uzama (%) değerinin, mak uzama (%) değerinden daha yüksek olmasının nanolif veya lifli yapılar için anlamlı olmadığı söylenebilir.



Şekil 5.8. PLA/PU nanoliflerinin mak uzama (%) grafikleri



Şekil 5.9. PLA/PU nanoliflerinin kopmada uzama (%) grafikleri

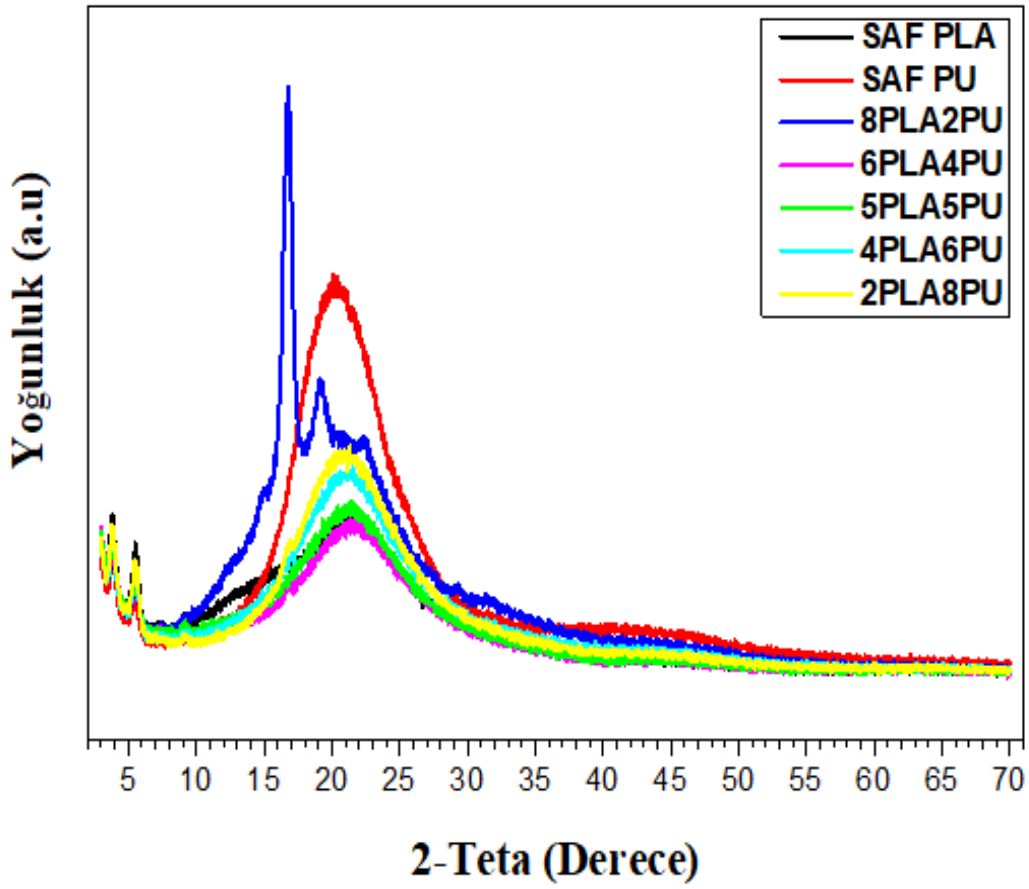
4PLA6PU elektro-eğrilmiş yapının mak uzama (%) sonuçları değerlendirildiğinde, bu lifin saf PU nanolifine en çok benzeyen yapı olduğuna karar verildi. Diğer harmanlanmış liflerin uzama davranışları, saf PLA'ya göre yüksek ya da yakın değerde bulunmuştur.

Mekanik özellikler göz önüne alındığında, 4PLA6PU nanolifinin sonraki çalışmalarda kullanımı uygun görülse de, yapıdaki PLA miktarı azlığı dolayısıyla biyobozunurluk oranı düşük olarak değerlendirildiğinden; 5PLA5PU nanolifi %50 oranında biyobozunur bir nanomalzeme olarak sonraki çalışmalarda kullanılabilir olarak göze çarpmaktadır. 5PLA5PU nanolifi, ortalama bir mak çekme dayanımı (MPa) ve ortalama bir mak uzama (%) değerine sahip olarak değerlendirilebilir.

5.1.7. PLA/PU Karışımlı Nanoliflerinin XRD Analizi Sonuçları

Şekil 5.10.'da, tüm nanoliflerin kristallik özelliklerini tanımlayan XRD grafikleri karşılaştırılmıştır. 2θ = 19.88º'da görülen keskin ve geniş tepe, belirli bir derecede kristallik ile tipik bir xrd modelini gösteren saf PU nanoliflerini tanımlamaktadır. Literatürde PU'nun kristallik derecesinin prepolimer ve poliol arasındaki oran tarafından kontrol edildiği gösterilmiştir. Prepolimer ve poliol kütle oranı 1/1 olan saf PU daha kristaldir (%37 kristallik) ve en yoğun pikler 2θ=11º ve 2θ=19º olarak belirlenmiştir. Kristallik değişimi, poliolde bulunan hidroksil grubu tarafından kontrol edilen nanolif yapılarındaki çapraz bağlanma derecesi ile açıklanabilir. Böylece, poliolün kütle oranının arttırılması, nanolif yapılarındaki üretan çapraz bağlama oranlarının azalmasına neden olur, polimer daha az sert veya daha az kristalli hale gelir (Trovati ve diğ., 2010). Saf PLA nanoliflerinde 2θ=14.2º ve 2θ=21.44º geniş fakat kısa dalga boylu pikler görüldüğünden, saf PU nanolifine göre daha düşük kristallik göstermiştir.

Karşılaştırılan XRD çizelgelerine göre, PLA/PU nanoliflerinin amorf kısımlarını oluşturan 2θ = 21°'de (±0.7) geniş bir kırınım pikini (PU'nun yumuşak segmentinden ve PLA'dan kaynaklı kırınım piki) ve 2θ =16,77°'de (±0.2) küçük bir tepeyi (PLA nedeniyle kırınım piki) sergilemiştir (Raja ve diğ., 2013). PLA/PU polimer karışımları, termodinamik olarak karıştırılabilir bir yapıdır ve böylece tek kristalli aşamaların oluşumunu engellerler (Lai ve Lan 2013; Yuan ve Ruckenstein 1998).



Şekil 5.10. PLA/PU nanoliflerin XRD eğrileri

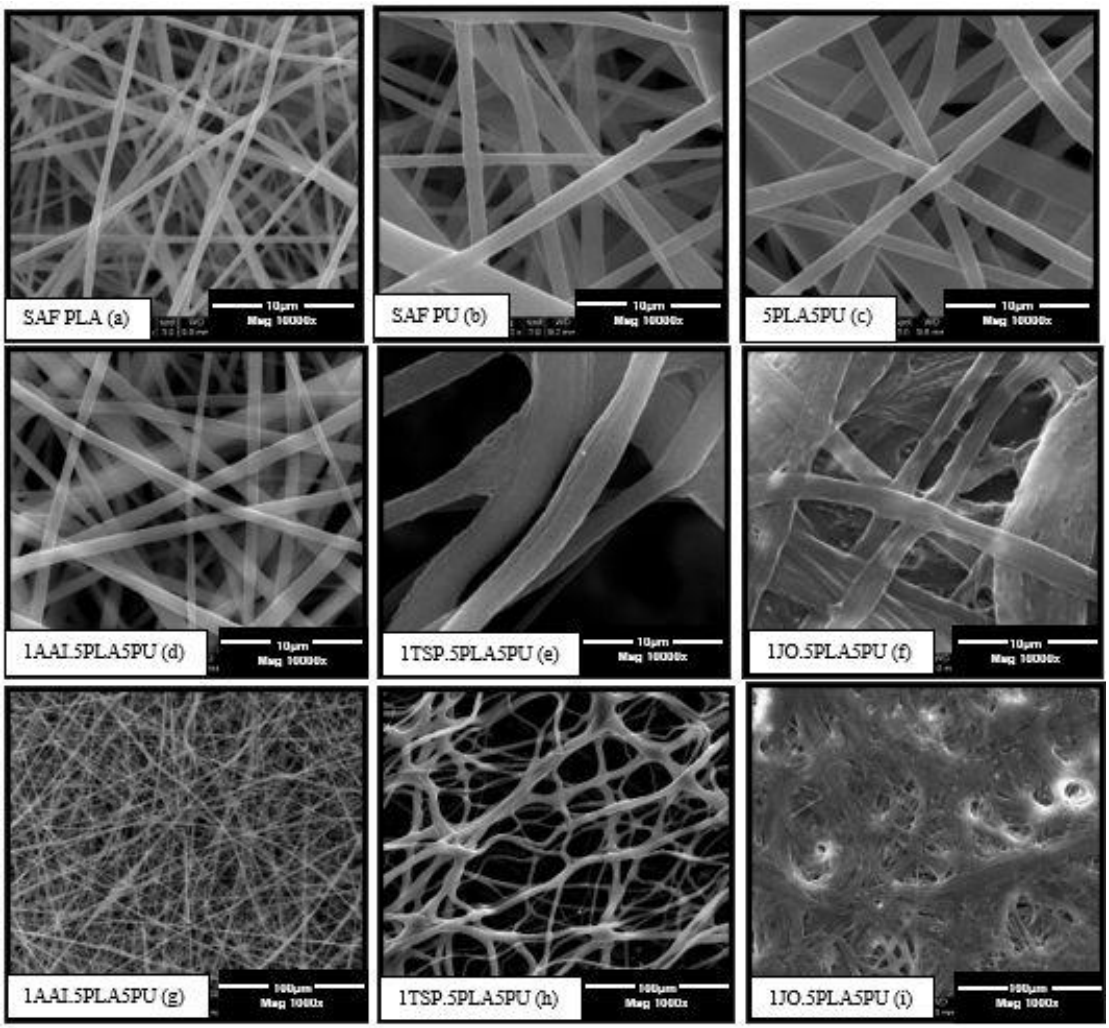
8PLA2PU nanolif dışındaki diğer harmanlanmış nanolifler, saf PLA ile yaklaşık olarak aynı 2θ değerlerinde pik yapmış ve saf PLA ile saf PU arasında düşük yarı kristal yapı olarak yüzde kristalinite değeri sergilemişlerdir. Ancak 8PLA2PU'nın nanolifinde 2θ=14,97°, 2θ=16,77°, 2θ=19,17° ve 2θ=22,14° keskin tepe noktaları gözlemlenmesi, nanolif yapısındaki artan kristalliğin bir göstergesi olarak yorumlanmıştır. DSC analizinde, 6PLA4PU ve 8PLA2PU kodlu lifler, diğer karışımların bileşimlerine göre en yüksek kristallik yüzdesine sahip bulunmuştur. Saf PU lifin kristalliği DSC analizinde belirlenemediğinden XRD sonuçları bilgilendirici olmuştur. Saf PLA, saf PU ve her bir PLA/PU karışım nanoliflerinin T_m değeri gözlemlendiğinden dolayı; yarı kristal olan hem saf PLA hem de saf PU'nun karıştırılmasıyla elde edilen tüm nanoliflerinin de yarı kristal bir yapıya sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Böylece elde edilen tüm PLA/PU nanomalzemelerin yarı kristal ve düşük kristal yapıya sahip olduğu hem DSC hem de XRD analizleri ile belirlenmiştir.

5.2. Uyumlaştırıcılı PLA/PU Karışımlı Nanoliflerin Analiz Sonuçları

5.2.1. Uyumlaştırıcılı PLA/PU Karışımlı Nanoliflerin SEM ile Yüzey Özellikleri

Saf PLA, saf PU ve 5PLA5PU nanolifleri için ölçek çubuğunun 10 µm boyutundaki SEM görüntüleri, ayrıca uyumlaştırıcılı 5PLA5PU nanolifleri için ölçek çubuğunun hem 10 µm hem de 100 µm boyutundaki SEM görüntüleri Şekil 5.11.'de gösterilmiştir. Tüm nanolifler karşılaştırıldığında; saf PLA nanolif, saf PU nanolif, uyumlaştırıcısız 5PLA5PU ve 1AAI.5PLA5PU nanoliflerinin boncuksuz, homojen dağılımlı ve pürüzsüz yüzeyler olarak elde edildiği görülmüştür. 1TSP.5PLA5PU ve 1JO.5PLA5PU nanoliflerin dallı bir yapıya sahip düzensiz ve kalın liflere sahip olduğu gözlenmiştir. Ayrıca SEM görüntülerinden bu nanolifler için birbirine yapışan lif yapılarının varlığı belirlenmiştir.

Elektroçekim sürecinde ilk amaç, düzenli incelikte boncuksuz lifler meydana getirmektir. Elektroçekim dokusuz yüzeylerin homojen bir yapısının oluşturulması ve elektrostatik güç, yüzey gerilimi ve viskoelastik güçler arasında bir dengenin elde edilmesi için, elektroçekim işlemindeki sıvı jeti sabit tutulmalıdır. Ek olarak, işlemin tekrarlanabilirliğinin kararlılığı, elektroçekimin bir diğer önemli koşuludur. Belirtilen koşullar polimer yoğunluğu ile ilişkilidir. Önceki çalışmalarda, elektroçekim dokusuz yüzeylerin istikrarlı çap boyutlarını elde etmek için polimer yoğunluğunun en etkili belirleyici değişken olduğu görülmüştür (Van Der Schueren ve diğ., 2011). Polimerin moleküler ağırlığı, nanolif morfolojisi üzerinde oldukça önemli bir etkiye sahiptir. Viskozitedeki artış, zincir genişletici epoksi grubunun polimerin her iki zincir ucu ile reaksiyona girmesi nedeniyle polimerlerin moleküler ağırlığındaki artışla ilişkilidir (Baimark ve Srihanam, 2015). Konsantrasyon sabit tutulduğunda polimerin moleküler ağırlığı azaltıldığında boncuklu bir yapının oluştuğu bilinmektedir. Molekül ağırlığı arttığında daha düzgün lifler elde edilmiştir (Koski ve diğ., 2004). Polimerin ortalama moleküler ağırlığı ne kadar yüksek olursa, viskozitesi de o kadar yüksek olur. Sıkıca birbirine bağlı polimer zincirleri oldukça yüksek bir akışa karşı direnç oluşturur.



Şekil 5.11. Uyumlaştırıcılı PLA-PU nanoliflerin SEM yüzey Görüntüleri (a-f için ölçek çubuğu: 10µm, a-f için büyütme: 10000x, g-i için ölçek çubuğu: 100µm, g-i için büyütme: 1000x)

Molekül ağırlığı, çözeltideki polimer zincirlerinin ortalama sayısı veya ağırlığı ile ilişkilidir, yani viskoziteyi etkiler. Doktora tez çalışmasında, uyumlaştırıcılı nanoliflerin moleküler ağırlığının arttığı ve optimum artış sayesinde düzgün ince lifler elde edildiği sonucuna varılmıştır. Bu durum diğer nanoliflerden farklıdır. En uygun viskozitenin üzerinde bir moleküler ağırlığa sahip olduğunda boncuksuz fakat yapışkan ve çok kalın lifler elde etmek olağandır. FTIR sonuçlarının da desteklediği gibi, 1JO.5PLA5PU ve 1TSP.5PLA5PU'daki polimer zincirleri ile uyumlaştırıcılar arasında bir etkileşim olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle bu uyumlaştırıcıların kullanıldığı dokusuz yüzeylerin lif çapları oldukça kalındır. Bu durum, makromoleküllerin zincir uzamasının önemli bir kanıtıdır, dolayısıyla zincir genişleme tepkimesini teyit etmektedir. Tüm uyumlaştırıcı

katılmış çözeltiler, elektroçekim sürecinde aynı konsantrasyonda üretilmiştir. Konsantrasyon değişmeden artan bağ miktarı ya da uzunluğu nedeniyle, optimum ortalama moleküler ağırlık aşılmıştır. Molekül ağırlığının artması malzemenin özelliklerini olumsuz etkilemeye başlamıştır. Bu durumda, 1JO.5PLA5PU ve 1TSP.5PLA5PU dokusuz liflerinde düzensiz ve yapışık nano/mikrofibriller oluşmuştur.

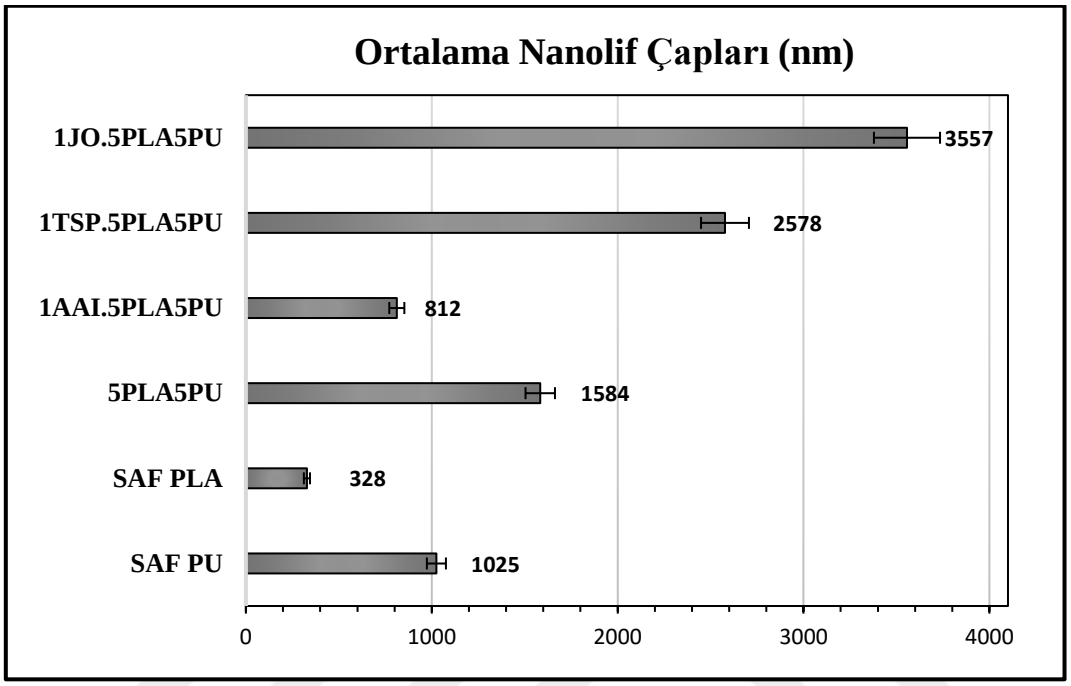
Tablo 5.4. Uyumlaştırıcılı PLA/PU nanoliflerin katı yoğunluk değerleri

Örnekler	**SAF PLA**	**SAF PU**	**5PLA5PU**	**1AAI.5PLA5PU**	**1TSP.5PLA5PU**	**1JO.5PLA5PU**
Katı Yoğunluk (gr/cm^3)	0,053	0,195	0,224	0,135	0,303	0,571

SEM sonuçlarına göre, optimum ortalama moleküler ağırlığa ulaşan lifin 1AAI.5PLA5PU olduğu belirlenmiştir. AAI uyumlaştırıcının PLA/PU nanolif için zincir uzatıcı olarak iki polimer arasında en iyi uyumu sağladığı gözlemlenmiştir. SEM görüntülerinde de bu dokusuz yüzeyin en düzgün yüzey yapısına ve en ince life sahip olduğu gözlemlenmiştir. Başka bir şekilde, polimer ve katı maddenin yoğunluğu, ortalama moleküler ağırlıkla doğru orantılıdır. Moleküler zincirler uzadıkça yoğunluk artar ve nanolif kalınlaşır. Tüm nanoliflerin yoğunluk değerleri Tablo 5.4.'de verilmiştir. Katı nanoliflerin yoğunluğu, lif çapları ile lineer olarak artmıştır. Bu sonuç, ortalama moleküler ağırlıktaki en yüksek artışın 1JO.5PLA5PU ve 1TSP.5PLA5PU nanoliflerinde olduğunu desteklemektedir. Tüm nanoliflerin ortalama çap uzunluklarının karşılaştırıldığı grafik Şekil 5.12.'te verilmiştir.

Elektroçekim işlemi için hazırlanan polimer çözeltisindeki çapraz bağ sayısı arttıkça nanolif kalınlık boyutlarının arttırılması, önceki çalışmalarda bildirilmiştir (Almasian ve diğ., 2015). Tez çalışmasında da PU yapısındaki sert segmentler kısmen çapraz bağlanma özelliği sergilediği için, bir uyumlaştırıcı ilave edilerek hazırlanan PLA/PU çözeltisindeki sert segment zincirlerinin artarak nanolif çap değerinin arttığı yorumlanmıştır. En ince lifler saf PLA nano lifleridir. En yakın sonuç 1AAI.5PLA5PU nanolif çap ölçümlerinden elde edilmiştir. Saf PU ve saf PLA nanoliflerin orta değerinde lif inceliğine sahip olduğu görülmüştür. Ortalama çap değeri 812 nm olan 1AAI.5PLA5PU nanolifin, uyumlaştırıcı

içermeyen 5PLA5PU nanolifinden daha ince olduğu gözlemlenmiştir. Bunun yanında 1JO.5PLA5PU ve 1TSP.5PLA5PU nanoliflerin, uyumlaştırıcı içermeyen 5PLA5PU nanolife göre çok daha kalın çap değerine sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

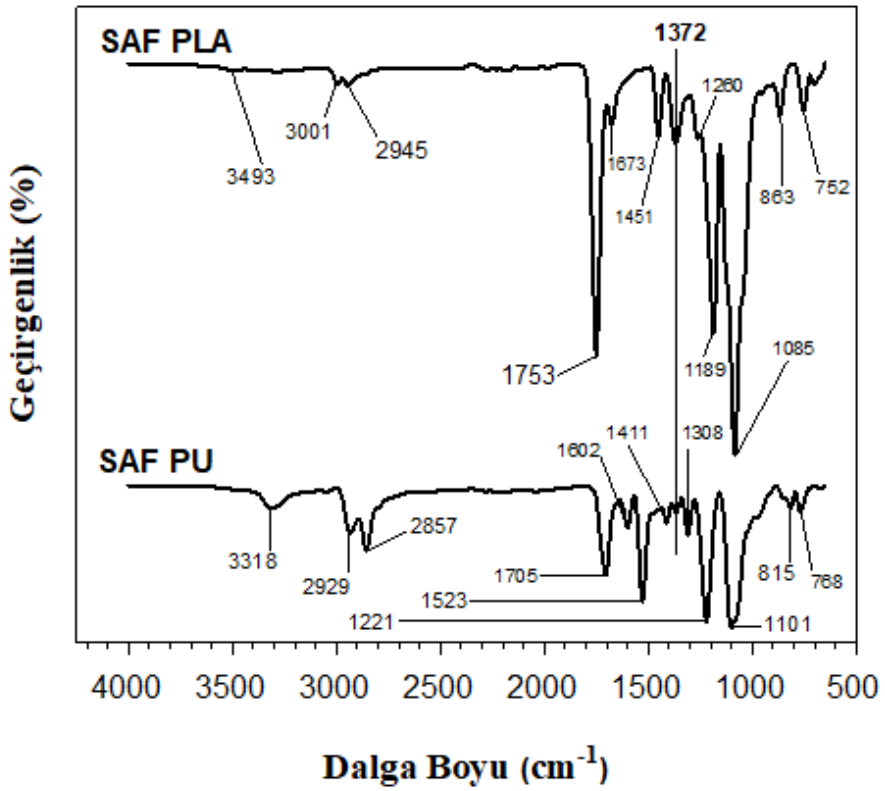


Şekil 5.12. Uyumlaştırıcılı PLA/PU nanoliflerinin ortalama çap değerleri (nm)

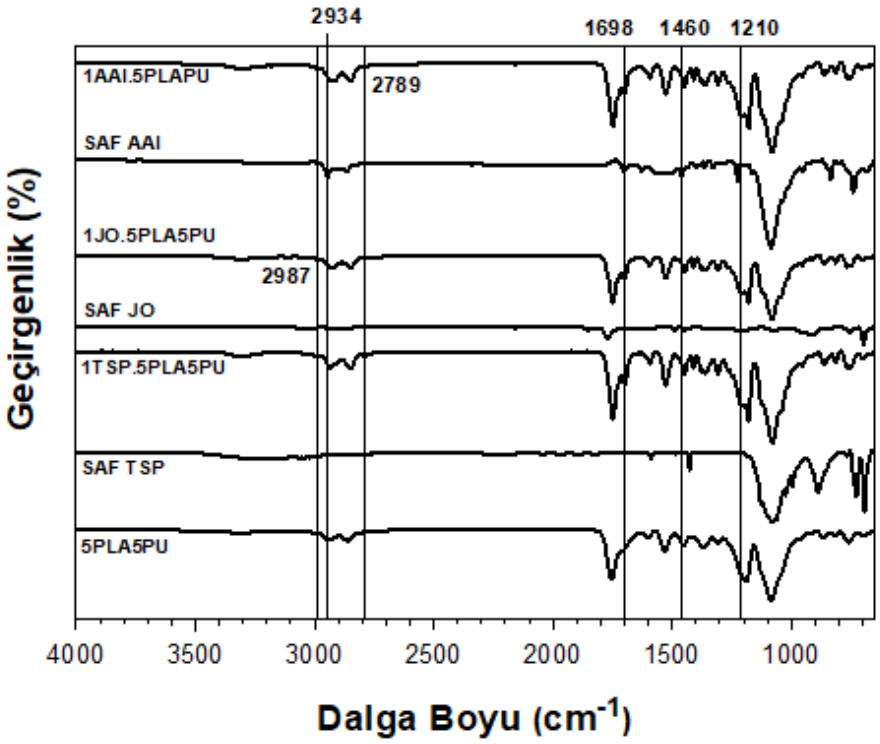
PLA ve PU polimerleri bazı üretim yöntemlerinde (ekstrüzyon, eritme, filmler vb.) Joncryl ve POSS uyumlaştırıcıları kullanılarak farklı polimerlerle karıştırıldığında, iyi yüzey genleşmesi ve uygun zincir uzatıcı özelliklere sahiptirler (Garmabi ve diğ., 2020; Madbouly ve Otaigbe 2009; Tang ve diğ., 2013; Yilmaz ve diğ., 2014). Tez çalışmasında da AAI uyumlaştırıcısının; elektroçekim yöntemi ile PLA/PU karışımlı nanolif üretimi için uygun bir uyumlaştırıcı olduğu belirlenmiştir.

5.2.2. Uyumlaştırıcılı PLA/PU Karışımlı Nanoliflerin FTIR-ATR Analizi Sonuçları

Uyumlaştırıcılı PLA/PU karışımlı nanoliflerin, saf PLA ve saf PU nanoliflerinden farklı pik oluşturup oluşturmadıklarını daha net açıklayabilmek için, saf PLA ve saf PU nanoliflerinin FTIR-ATR spektrumu Şekil 5.3.'den farklı olarak daha büyütülmüş, spesifik pikleri işaretlenmiş, açık ve net olarak Şekil 5.13.'de gösterilmiştir. Uyumlaştırıcılı nanoliflerin FTIR-ATR spektrumu, saf uyumlaştırıcılar ile birlikte Şekil 5.14'de verilmiştir.



Şekil 5.13. Saf PLA ve saf PU nanoliflerinin FTIR grafikleri



Şekil 5.14. Uyumlaştırıcı türleri, uyumlaştırıcılı ve uyumlaştırıcısız PLA/PU nanoliflerin FTIR grafikleri

PU'nun karakteristik piki 1600 cm^{-1}'dir ve aromatik C=O grubu titreşimlerine aittir. Bu pik, saf PU ve tüm 5PLA5PU nanoliflerinde, 1602-1594 cm^{-1} pik görülmüştür. Saf PLA'da bu tepe gözlemlenmedi. 1451 cm^{-1} zirvesi CH_2'ye, 1308 cm^{-1} zirvesi (N-H)+(C-N)+(C-H) titreşimlerine ve 1260 cm^{-1} zirvesi (C-O-C) karbonil grubuna ait olduğu saptanmıştır.

Hem saf PLA hem de saf PU nanoliflerinde CH_2'ye ait 1372 cm^{-1} piki gözlendi. Tüm PLA-PU nanoliflerinde görülen; 1411cm^{-1} pikin (C-N=O) grubuna, 1523 cm^{-1} pikin (N-H)+(C-N) grubuna ve 863 cm^{-1} pikin (C-H)'ye ait olduğu saptanmıştır. (C-N=O) grubunu ifade eden 1221 cm^{-1} tepe noktasının saf PU'ya ait olduğu gözlemlendi. Ancak aynı bağ, saf AAI için 1225 cm^{-1} zirvesinde de görülmüştür. Saf PLA ve tüm 5PLA5PU nanoliflerinde görülen, 1749-1753 cm^{-1} tepe noktalarına ait (C=O) stres titreşimlerini ve 2945 cm^{-1} tepe noktasına ait (C-H) çekme titreşimi gözlemlenmiştir (Pradhan ve Nayak, 2012).

2929 cm^{-1} zirvesindeki CH çekme titreşimi saf PU nanolif de görülmüştür. 2934 cm^{-1}'de görülen bu pik, tüm 5PLA5PU nanoliflerde görülmüştür. (-OH) grubuna ait olan 1189 cm^{-1} zirvesi ve (C-O-C) grubuna ait olan 1085 cm^{-1} zirvesi, saf PLA ve tüm 5PLA5PU nanoliflerde gözlenmiştir.

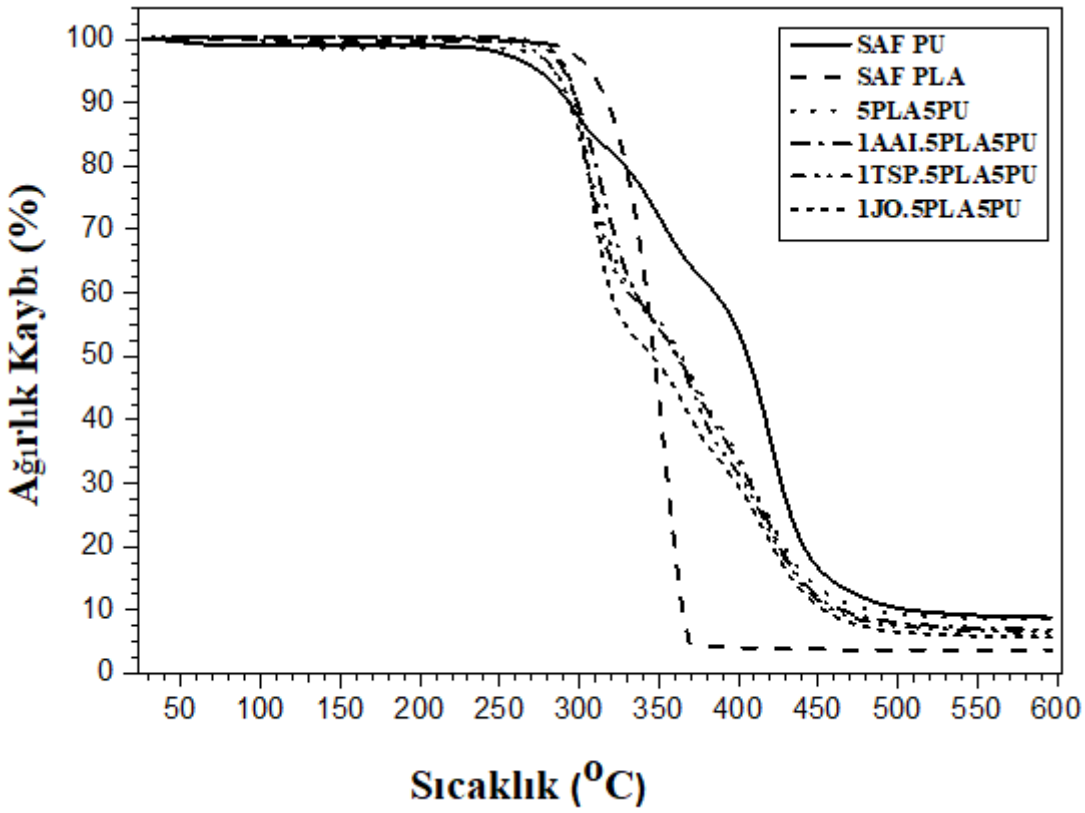
TSP ve AAI uyumlaştırıcılı 5PLA5PU nanoliflerinde görülen 1210 cm^{-1} pikin Si-O bağları oluşturduğu düşünülmektedir (Zhou ve diğ., 2008). JO uyumlaştırıcı nanoliflerde bu pikin (O=C-O) bağına ait olduğu söylenebilir. Bu sonuç üretan faz karışımının sert ve yumuşak kısımları arasında oluşan hidrojen bağlarının sayısının azaldığı şeklinde yorumlanabilir. 2857 cm^{-1} pikinin (C-O-H) grubuna ve 3001 cm^{-1} pikinin (-OH) titreşimlere ait olduğu gösterilmiştir. PLA/PU karışımlarında yaklaşık 3400 cm^{-1}'de görülen tipik geniş IR üst absorpsiyon piki, saf PU'ya ve saf PLA'ya ait NH ve OH gerilim bantlarını oluşturmuştur (Raja ve diğ., 2013).

Saf PLA, saf PU ve 5PLA5PU nanoliflerinde görülmeyen ancak uyumlaştırıcı türleri eklenen nanoliflerde yeni piklerin ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Bu yeni pikler: 2789 cm^{-1} zirvesinde (-O-CH_2-O) titreşimlerine ve 1698 cm^{-1} zirvesinde benzen halkasına bağlı (-C-O-H-) gruba aittir. Yalnızca saf AAI uyumlaştırıcısında bulunan 1698 cm^{-1}'deki pik, tüm uyumlaştırıcılı 5PLA5PU nanoliflerinde görülmüştür. 1460 cm^{-1}'deki tepe noktası,

saf AAI'de NH gruplarıyla bağlanan amik grubunu göstermektedir. 2987 cm^{-1} tepe noktasındaki (O=C-OH) titreşimi sadece 1JO.5PLA5PU nanoliflerinde görülmüştür. Uyumlaştırıcılı 5PLA5PU nanoliflerde de görülen saf PLA, saf PU ve saf uyumlaştırıcılardaki ortak olan piklerinin uyumluluğu arttırdığı belirtilmiştir. FTIR sonuçlarına göre, tüm uyumlaştırıcıların PLA/PU lifleri için uyumlu olduğu vurgulanabilir.

5.2.3. Uyumlaştırıcılı PLA/PU Karışımlı Nanoliflerin TGA Analizi Sonuçları

Tüm nanoliflerin TGA bozunma eğrileri Şekil 5.15'de gösterilmiştir. Saf PLA nanolifi tek adımda bozunurken, saf PU nanolifi üç aşamalı bir ayrışma eğrisi sergilemiştir. Deneysel sıcaklık aralığında, PLA/PU karışımları nedeniyle, tüm 5PLA5PU nanolifleri de üç aşamalı bir ayrışma eğrisi göstermiştir. Bu TGA eğrileri yapıdaki PLA ve PU'nun varlığını kanıtlamaktadır. Elektro-eğrilmiş dokusuz yüzey üç aşamalı grafiklerini daha net bir şekilde karşılaştırmak için; T_{mak} değerleri, %5'teki ağırlık kaybının sıcaklık değerleri ve 600 ^{o}C sonunda kalan madde miktarı Tablo 5.5'de verilmiştir.



Şekil 5.15. Uyumlaştırıcılı PLA/PU nanoliflerinin ısıl bozunma eğrileri

Saf PU nanolifler için yumuşak kısımların T_{mak1} değeri 297,19 ºC sıcaklıkta; sert kısımların T_{mak2} ve T_{mak3} değerleri sırasıyla 352,13 ºC ve 420,08 ºC sıcaklıklarında gözlemlenmiştir. Saf PLA nanolifin T_{mak1} değeri 354 ºC'de oldukça yüksektir. Saf PU ve saf PLA nanoliflerinin karışımı (50:50) ile elde edilen 5PLA5PU nanolifinin T_{mak1} sıcaklığının, saf PU'nun T_{mak1}'inin üzerinde bir sıcaklığı takip ettiği görüldü. Uyumlaştırıcı ilave edilen nanoliflerin T_{mak} sıcaklıklarının saf PU'nun T_{mak} sıcaklık değerlerine yakın olduğu görülmüştür. Bu değerler, PU'nun yumuşak bölümlerine POSS eklenmesinin, PLA/PU karışımının ısıl kararlılığını bir miktar iyileştirdiğini göstermiştir (R. Wang ve diğ., 2009). Bu sonuç, POSS eklenmiş saf PU elektroçekim nanoliflerinin büyük zincirlerinin moleküler hareketliliğinin bir sonucu olarak belirtilmiştir (Madbouly ve Otaigbe 2009). PLA'nın yapısına POSS ilavesinin ısıl kararlılığını geliştirdiği tespit edilmiştir (Lewicki ve diğ., 2010). Uyumlaştırıcı eklenen tüm PLA/PU nanoliflerinin bozunma tepkimesi, zincir uçlarında mevcut etkin bölgeler nedeniyle oluştuğundan, grup başına zincir uçlarının artan sayısının, gelişmiş bir bozunma oranına neden olması beklenmektedir. T_{mak1} değeri en yüksek olan nanolifin de 312,29 ºC sıcaklık değeri ile 1AAI.5PLA5PU nanolif olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca 1JO.5PLA5PU elyafının %5 ağırlık kaybının sıcaklık değerinde diğer PLA/PU karışımlı nanoliflerin sıcaklık değerlerine göre bir artış olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, Joncryl kullanılarak üretilen doğrusal yapılı malzemelere göre zincir başına (ve genel olarak) artan sayıda uçlara sahip dallı yapının dikkat çekici bir şekilde varlığını göstermektedir.

Tablo 5.5. Uyumlaştırıcılı PLA/PU nanoliflerin ısıl bozunma değerler

Örnekler	**T_{mak} (ºC)**			**T_5 (ºC)**	**Kalıntı Miktarı 600 ºC (wt%)**
	1.boyun (T_{mak1})	**2.boyun (T_{mak2})**	**3.boyun (T_{mak3})**		
Saf PU	297,19	352,13	420,08	274,54	8,82
Saf PLA	354,65	-	-	307,01	3,71
5PLA5PU	308,10	372,26	414,62	284,19	8,51
1AAI.5PLA5PU	312,29	371,98	415,87	290,48	6,88
1TSP.5PLA5PU	307,26	373,17	418,02	284,47	6,51
1JO.5PLA5PU	307,68	366,39	417,14	292,16	5,73

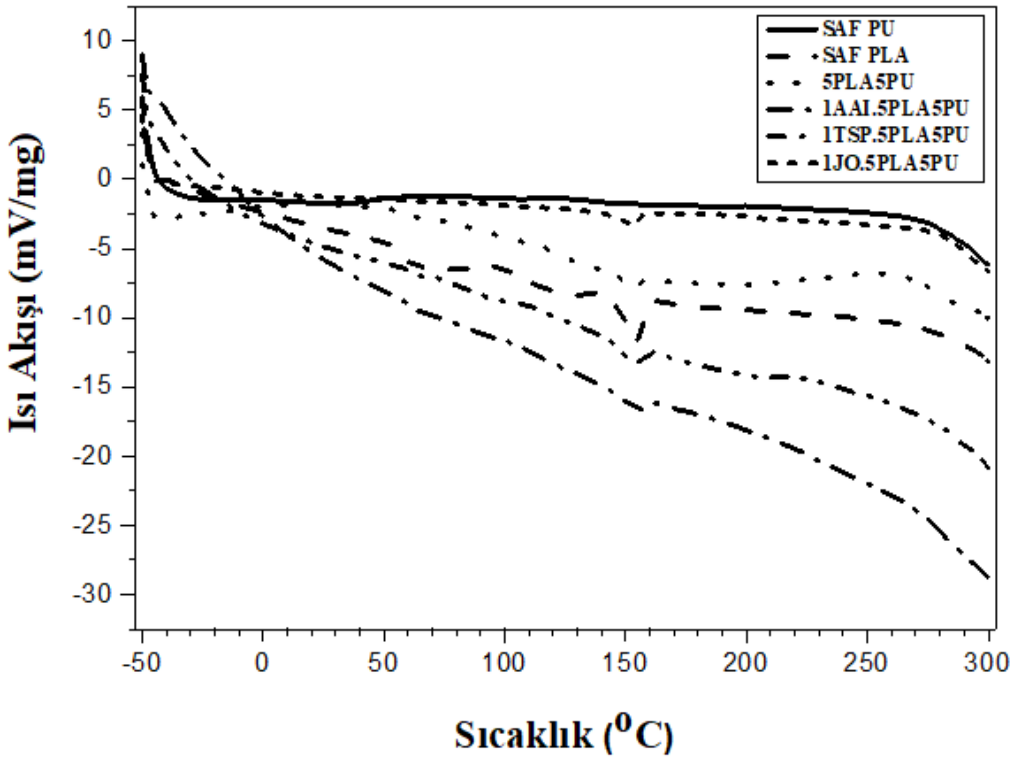
Uyumlulaştırıcı içermeyen 5PLA5PU nanoliflerin kalıntı oranları, saf PU ile hemen hemen aynıdır. Saf PU ve saf PLA nanoliflerinin yapısında kalan -CH, -OH benzeri gruplar, daha fazla bağ ve zincir uzaması yapmak için uyumlaştırıcıların eklenmesiyle yeniden bağlanır. Bu tepkimeler kalıntı miktarlarında bir azalmaya neden olur. Uyumlaştırıcılı tüm 5PLA5PU nanoliflerinin yüksek sıcaklıktaki kalıntı miktarı, beklendiği gibi saf PLA ve saf PU elektroçekim ağlarının kalıntı miktarları arasındaki değerleri göstermiştir. Katı elyaf yoğunluk ölçümlerinden de anlaşılacağı üzere maksimum zincir uzaması ve en düşük kalıntı miktarı sırasıyla; 1JO.5PLA5PU, 1TSP.5PLA5PU ve 1AAI.5PLA5PU nanoliflerinde gözlemlenmiştir. 1TSP.5PLA5PU ve 1AAI.5PLA5PU nanoliflerin kalıntı miktarındaki fazlalığın sebebinin inorganik madde miktarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu nedenle, 1JO.5PLA5PU nanolife kıyasla bu nanoliflerin kalıntı içeriğinde fazlalık gözlemlenmiştir.

5.2.4. Uyumlaştırıcılı PLA/PU Karışımlı Nanoliflerin DSC Analizi Sonuçları

Tüm elektroçekim uyumlaştırıcılı nanoliflerin DSC analizi ile belirlenen ısıl eğrileri Şekil 5.16'da ve ısıl değerleri Tablo 5.6.'da gösterildi. Saf PLA nanolifleri, camsı geçiş sıcaklığı (T_g) için 59°C'de ve erime sıcaklığı (T_m) için 154°C'de belirlendi. Saf PU elektroçekim liflerin, gevşek bölümüne özgü T_g'sinin (-49) °C'ye ve ayrıca gevşek bölümden kaynaklanan 30 °C'lik bir T_m'ye ve sert bölümden kaynaklanan 110 °C'lik bir T_m'ye sahip olduğu görülmüştür.

PLA/PU karışımına POSS veya Joncryl'in eklenmesi, uyumlaştırıcı içermeyen 5PLA5PU ile karşılaştırıldığında T_g değerini önemli ölçüde etkilemediği görüldü. POSS'un gözlemlenmeyen erime tepe noktası, POSS parçalanmalarının polimer yapısında yayıldığını ve böylece POSS parçalanmalarının kristalleşmesinin önlendiğini göstermiştir. Polimer karışımlarının uyumluluğu, orijinal değerleriyle kıyaslandığında fazların T_g'sindeki kayma ile belirlenebilir (Doğan ve diğ., 2017). Saf PU nanoliflerin yumuşak segmentinin T_g değeri, karışımlarda saf PLA'nın T_g değerine doğru bir kayma olarak gözlenmiştir. Sert kısım alanlarının varlığı, DSC analizinde anlaşılabilir bir ısıl geçişin eşlik etmediği fiziksel özelliklerde (gevşek nokta) daha yüksek bir sıcaklık değişiminden anlaşılmıştır.

Tüm uyumlaştırıcılı nanoliflerin T_g değerleri birbirine yaklaşmış ve 1TSP.5PLA5PU nanolifinin T_g değeri saf PLA değerine en yakın değeri vermiştir. Tüm 5PLA5PU nanoliflerin camsı geçiş sıcaklığındaki yakın değerler, PU ve PLA arasında gelişmiş uyumluluğu gösterir.



Şekil 5.16. Uyumlaştırıcılı PLA/PU nanoliflerinin DSC eğrileri

Tablo 5.6. Uyumlaştırıcılı PLA/PU nanoliflerinin ısıl değerleri

Örnekler	**T_g (°C)**		**T_m (°C)**		**ΔH_m (Jg^{-1})**		**% X_c Kristalinite**
SAF PU	-49		30 Yumuşak segment	110 Sert segment	10,25 Yumuşak segment	0,49 Sert segment	-
SAF PLA	59		154		19,98		21,3
5PLA5PU	-26 (PU yumuşak segment)	61 (PLA)	152		6,10		13,0
1AAI.5PLA5PU	- 7 (PU yumuşak segment)	59 (PLA)	154		8,38		17,9
1TSP.5PLA5PU	63		153		9,30		19,9
1JO.5PLA5PU	-13 (PU Yumuşak segment)	61 (PLA)	153		9,40		20,1

Saf PLA'nın kristallik derecesi yaklaşık %21 olarak hesaplanmıştır. Saf PU'nun %100 kristal erime entalpisi gözlemlenmediğinden, DSC'de saf PU elektrospun lif için % kristalinite değeri hesaplanamamıştır. PLA/PU karışımlarına uyumlaştırıcı ilavesiyle elde edilen tüm 5PLA5PU nanoliflerin ve uyumlaştırıcı içermeyen 5PLA5PU nanolifin kristallik yüzdesi, saf PLA'nın kristallik değerine göre azalmıştır. Ancak uyumlaştırıcılı 5PLA5PU nanoliflerin kristallik derecesinin, uyumlaştırıcı içermeyen 5PLA5PU nanolifinin kristallik derecesine göre arttığı görülmüştür.

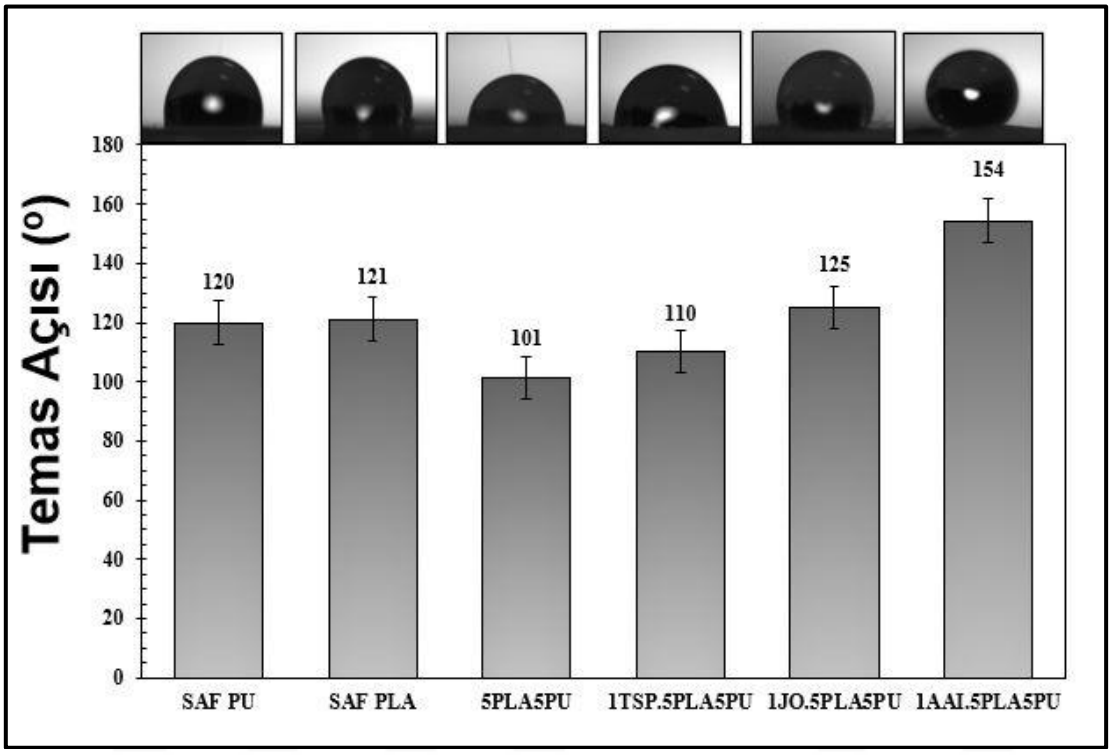
(-CH_2-CH_2-), (-Si-O-Si-), (-CH_2-O-CH_2-) gibi esnek gruplar, karbonil (-CH_3, -C_2H_5 gibi) grupları, hidrojen bağları ve polar etkileşimin; polimer zincir esnekliğini arttırdığı bilinmektedir. Artan zincir esnekliği ile kristalinitenin artması beklenmektedir. TSP uyumlaştırıcısı -Si- atomlarını içerirken JO uyumlaştırıcısı -R karbonil gruplarını içermektedir. Bu bilgiler doğrultusunda 1JO.5PLA5PU ve 1TSP.5PLA5PU nanoliflerinin kristalinitelerinde (%) bir artış gözlemlenmiştir. Bu nanoliflerin yüksek kristalliğinden dolayı zincir dizisinin lineer olduğu vurgulanabilir. Ayrıca, 1AAI.5PLA5PU lifinin kristalinite yüzdesi de uyumlaştırıcılı diğer PLA/PU nanoliflerinkine yakındır.

5.2.5. Uyumlaştırıcılı PLA/PU Karışımlı Nanoliflerin Islanabilirlik Yüzey Özellikleri

10µl büyüklüğündeki su damlasının tüm nanolif yüzeyleri için tutumu Şekil 5.17'de gösterilmektedir. Genellikle malzeme yüzeyinin temas açısı değeri 65'ten büyükse hidrofobik karakterde olduğu belirtilmektedir (Vogler, 1998). Süper-hidrofobik karakter için temas açısı değeri $150° \leq \theta \leq 180°$ arasındadır, burada sıvı katı yüzey üzerinde neredeyse tamamen küreseldir ve sıvı yüzeyi ıslatmaz (Nosonovsky ve Bhushan 2007). Elde edilen sonuçlara göre saf PLA ve saf PU nanolifinin 120^o (±2) temas açısı değerinde hidrofobik karaktere sahip olduğu ve 1AAI.5PLA5PU nanolif dışındaki tüm PLA/PU karışımlı nanoliflerin de aynı karakterde olduğu görülmektedir. 1AAI.5PLA5PU nanolifin davranışı 154^o açı ile süper-hidrofobik geçiş sınırındadır, bu nedenle hidrofobiklik derecesi çok yüksektir.

Saf PLA ve saf PU karıştırıldığında 5PLA5PU nanolifin temas açısının azaldığı görülmüştür. 5PLA5PU nanolifin değerinin 101^o olduğu belirlendi. Bu sonuç hem zincir

uzunluğunun hem de temas eden yüzeyin enerji alanının değişmesinden kaynaklanmaktadır (Pan ve diğ., 2016). Uyumlaştırıcı ilavesinden sonra tüm nanoliflerde hidrofobik karakterin temas açısı değerinin arttırdığı gözlemlenmiştir.



Şekil 5.17. Uyumlaştırıcılı PLA/PU nanoliflerinin temas açısı değer ve yüzey görünümleri

PU polimerlerinde yumuşak segmentleri oluşturan poliollerin kimyasal yapısı (poliester veya polieter olması) ve moleküler boyutları, üretiminde kullanılan poliüretanların soğuğa veya sıcağa dayanıklılık, hidroliz kararlılığı, çözücülere karşı direnç gibi özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Bu nedenle PU polimeri, yumuşak segmentlerinin polyester veya polieter olmasına göre polyester ve polieter tipi olarak iki gruba ayırır. Polieter grupları, polyester gruplarına göre daha karmaşık bir yapıya sahiptir. Bu nedenle polieter tipi PU malzemeler hidrolize ve alkali ağartma, boyama gibi işlemlere karşı dirençlidir. Bu çalışmada kullanılan PU tipi de eter bazlıdır.

Polimer zincirindeki zincir ve karbonil (-CH_3, -C_2H_5 gibi) gruplarının apolaritesi arttıkça hidrofobik özellik oluşur. -Si- atomları, söz konusu yüzeyin enerjisini azaltarak malzemeye hidrofobik bir özellik kazandırır. Düşük yüzey enerjisine sahip malzeme su moleküllerini iter ve su damlacıkları yüzeyi ıslatmaz. Bu durumda AAI ve TSP

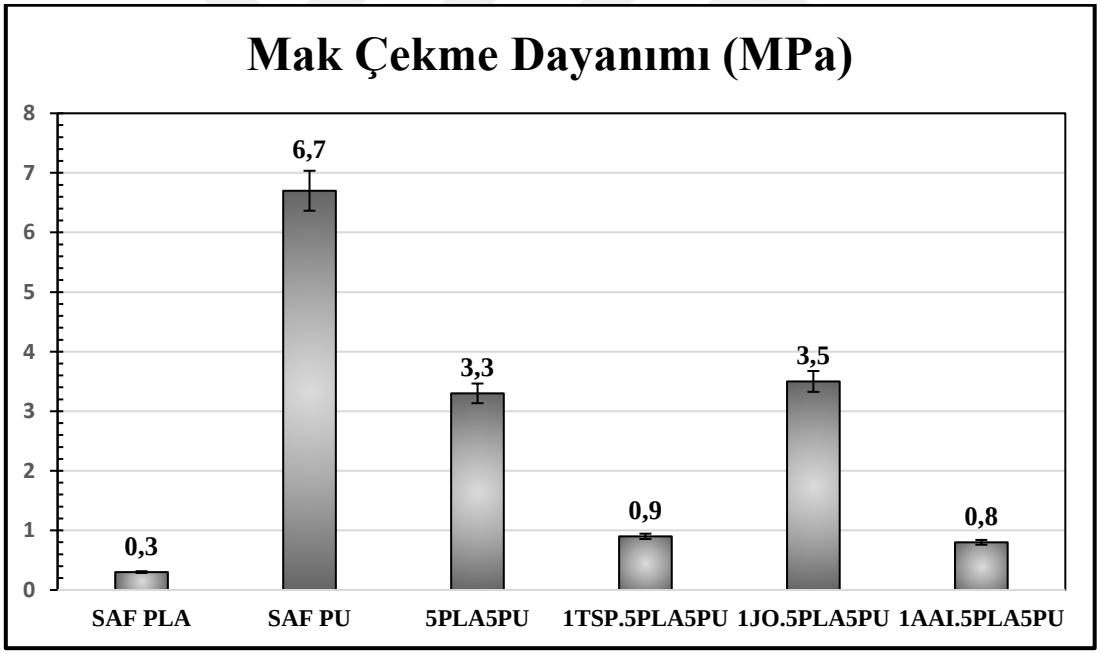
uyumlaştırıcılarındaki -Si- atomlarının lif yapısına yüksek hidrofobik bir yapı vermesi beklenir. Ancak AAI uyumlaştırıcı hem -Si- atomları hem de R (karbonil grupları) içerdiğinden, yüzeyde süper-hidrofobik özellikler verdiği gözlemlenmiştir. JO uyumlaştırıcısındaki epoksi ve -R- grupları sayesinde, 1JO.5PLA5PU nanolifi hidrofobik özellikler göstermeye daha yatkındır. TSP bağdaştırıcısında sadece -Si- grupları varken, zincir bağlanmasını indükleyen R grupları yoktur. Bu nedenle, TSP uyumlaştırıcılı olan nanolif hem AAI hem de JO uyumlaştırıcılardan daha düşük bir yüzey temas açısı değeri göstermiştir. Ayrıca TSP yapısındaki -OH grupları polariteyi arttırdığından hidrofilik bir yüzey yapısı oluşturma eğilimindedirler. Uyumlaştırıcısız 5PLA5PU nanolif yapısında, -R- ve -OH gruplarıyla zincirlerin oluşması nedeniyle polar yapı öne çıkmakta ve dolayısıyla artan gruplar nedeniyle hidrofobiklik azalmaktadır.

5.2.6. Uyumlaştırıcılı PLA/PU Karışımlı Nanoliflerin Mekanik Özellikleri

Tüm nanoliflerin maksimum (mak) çekme dayanımı (MPa), maksimum (mak) uzama (%) ve kopmada uzama (%) özellikleri mekanik analizden elde edilmiştir. Uyumlaştırıcılı nanoliflerin mak çekme dayanımı (MPa) grafiği Şekil 5.18'de gösterilmiştir. Saf PLA elektroçekim dokusuz yüzey, kırılgan ancak sert bir yapı sergilemektedir. Tüm 5PLA5PU nanoliflerinin çekme dayanımına yakından bakıldığında, Joncryl ile uyumlu hale getirilen PLA-PU karışımlı nanoliflerin, diğer uyumlaştırıcılı katkılı nanoliflerden daha iyi dayanım değeri sunduğu fark edilebilir. Bir multi-epoksi-stiren-akrilik polimer zincir genişletici olan Joncryl, epoksi fonksiyonel grupları sayesinde termoplastik PU zincirlerine ait üretan grupları ile halka açma reaksiyonunu başlatabilir (Madbouly ve Otaigbe, 2009).

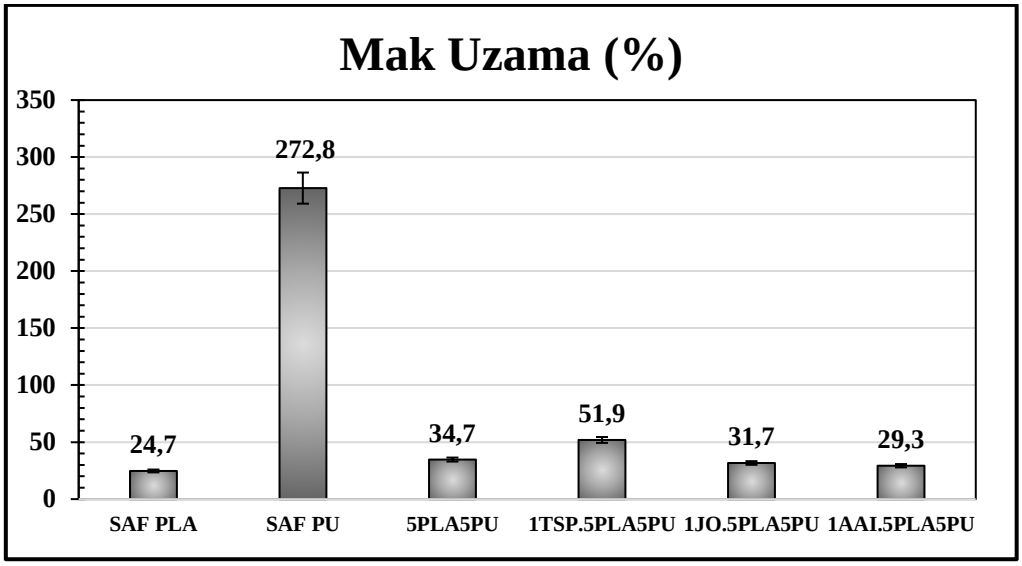
Diğer uyumlaştırıcı türleri ile elde edilen nanolifler, saf PU nanolifinden önemli ölçüde daha düşük ve saf PLA nanolifine büyük ölçüde yakın bir çekme dayanımı davranışı sergiledi. Bu nedenle Joncryl dışındaki diğer uyumlaştırıcı türlerinin PLA/PU nanoliflerin çekme dayanımı değerleri üzerinde kayda değer bir etki yarattığı söylenemez. Ayrıca, Joncryl ile PLA zincir tepkimesi nedeniyle, dayanımdaki artış PLA'nın moleküler ağırlığındaki artışla ilişkilendirilebilir. Al-Itry ve arkadaşlarının çalışmasında zincir genişletici için çok amaçlı epoksi Joncryl kullanılarak PLA/PBAT karışımlarının uyumluluğu incelenmiştir. Yapıya eklenen zincir uzatıcı sayesinde karışımların çekme modülünde, kopma uzamasında ve karmaşık viskozitede artış görülmüştür (Al-Itry ve

diğ., 2012). Bu çalışmada JO bağdaştırıcısının varlığı zincir yapısını genişletmiş ve oluşan yapının moleküler ağırlığını arttırmıştır. Bu sonuç, 1JO.5PLA5PU nanoliflerin SEM görüntülerinde görülen kalın liflerin varlığı ile kanıtlanmıştır. Saf PU'nun çekme dayanımı yüksek iken, saf PLA'nın çekme dayanımı son derece düşüktür. Sert poliüretan bölümlerinin varlığı, malzemenin çekme dayanımını etkiler. 1JO.5PLA5PU ve 5PLA5PU lifleri değerlendirildiğinde PLA-PU karışımı ile zincirleme reaksiyonda sert segmentlerin arttığı fark edilmiştir. Hem zincir uzatıcı varlığında hem de uyumlaştırıcı içermeyen 5PLA5PU yapısında yumuşak segment iyileştirmesi olduğu yorumlanmıştır. Böylece PLA ve PU malzemeler arasındaki partiküller arası boşluğun azaldığı ve arayüzey kohezyonunun arttığı söylenebilir. Uyumlaştırıcı içermeyen 5PLA5PU nanolif ile sertliği ve dayanıklılığı dengelemek için saf PLA polimeri ve saf PU polimeri karıştırılabilir. Çünkü saf PLA polimeri, saf PU polimerin gevşek kısmını oluşturan polyester veya polieter grubuyla sınırlı ölçüde uyumludur (Wang ve diğ., 2009).

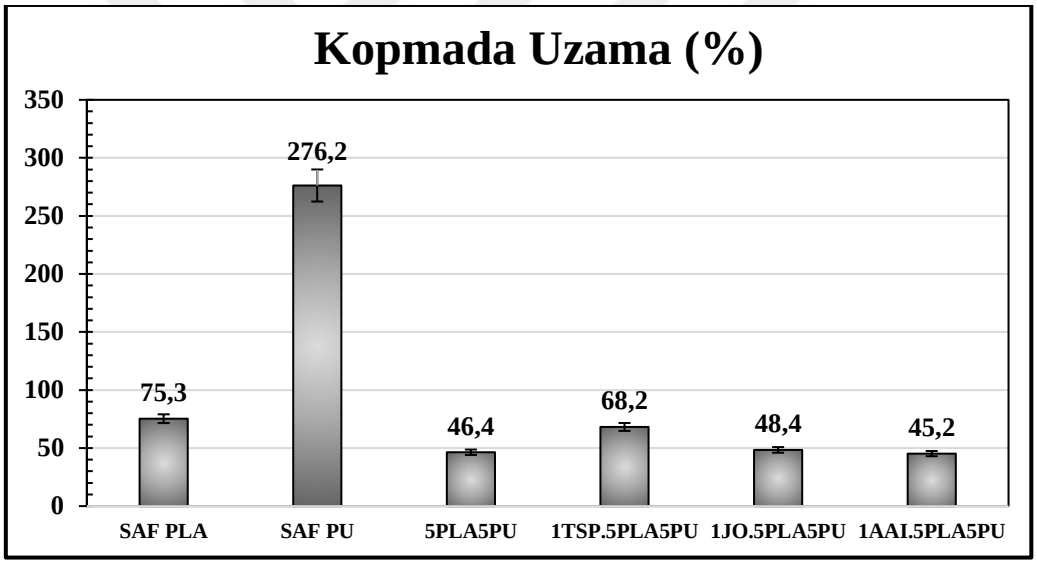


Şekil 5.18. Uyumlaştırıcılı nanoliflerin mak çekme dayanımı (MPa) grafikleri

Şekil 5.19'da tüm uyumlaştırıcılı elektroçekim nanoliflerin mak uzama (%) grafikleri ve Şekil 5.20'de tüm uyumlaştırıcılı elektroçekim nanoliflerin kopmada uzama (%) grafikleri gösterilmiştir. Nanolifli yüzeyler akma davranışı göstermediğinden, mak uzama (%) ve kopmada uzama (%) değerleri hemen hemen aynıdır ve bu grafikler birlikte değerlendirilebilir.



Şekil 5.19. Tüm uyumlaştırıcılı PLA/PU nanoliflerin mak uzama (%) grafikleri



Şekil 5.20. Tüm uyumlaştırıcılı PLA/PU nanoliflerin kopmada uzama (%) grafikleri

Saf PU nanoliflerin maksimum mak uzama (%) ve kopmada uzama (%) değerleri birbirine yakın değerlerde sonuçlar vermiş ve ilk boyunun yaklaşık 4,5 katı kadar uzamıştır. Saf PU yapısındaki gevşek bölümlerin sağladığı esneklik özellikleri, saf PU nanoliflerde de izlendi. Saf PU nanolifleri saf PLA nanoliflerine göre önemli ölçüde uzama yüzdesi sergiledi.

Mak uzama (%) karşılaştırıldığında saf PLA nanoliflerin kopma anındaki uzamasının (%) yüksek değerinin nedeni, kopma sırasında liflerin birer birer ayrılmasıdır. Bu davranış,

nanolif ve lifli yüzeylerde ihmal edilebilir bir durumdur. Çünkü lif koptuğu ve çekme dayanımı azalmaya başladığı andan itibaren, lif ağına sahip tüm lifli malzemeler tek tek kırılmaya ve bükülmeye devam edebilir. Bu nedenle, kopmadaki uzama miktarının ölçümü, birbirini tutan son iplik kopuncaya kadar devam eder. Ancak mak uzama yüzdesinden daha yüksek olan kopmada uzama yüzdesinin daha yüksek olduğu nanolifler veya lifli yapılar için, bu durumun anlamlı olmadığı söylenebilir.

Madbouly ve Otaigbe çalışmasında, poliüretana POSS ilavesi sonrası çekme mukavemetinde artış ve kopma uzamasında azalma sonuçlarına ulaşmışlar ve POSS'un gevşek kısımlardan ziyade sert kısımlara karıştığını öne sürmüşlerdir (Madbouly ve Otaigbe, 2009). Doktora tez çalışmasında, 1AAI.5PLA5PU ve 1JO.5PLA5PU elektroçekim lifli dokusuz yüzeylerle ile ilgili olarak, zincir genişletici takviyesi ile kopmada uzama ve mak uzama özelliklerinin gelişmediği söylenebilir. Çünkü, bu lifler için elde edilen değerler zincir genişletici içermeyen 5PLA5PU nanolifin neredeyse aynısıdır. TSP uyumlaştırıcı hariç diğer zincir uzatıcıların varlığının etkin uzama değeri sağlamadığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, tüm nanoliflerin SEM analizindeki yüzey görüntüleri ile kanıtlanmıştır. 1AAI.5PLA5PU'da nanolifi, SEM görüntülerine göre birbirine paralel ve kompleks olarak uzun lifçikler olarak gözlemlendi. Çok düzgün lifler veya çok yapışkan lifler, yapıdaki yerleşimleri nedeniyle çekme dayanımı ve uzama davranışlarını değiştirmektedir. Nanoliflerdeki uzamış ve düzenli tutunan lifli yapıdan dallı yapıya doğru yüzey değişimi, zincir genişleticinin, nanolif yapısının mevcut esnekliğindeki azalmayı ifade etmektedir.

5.3. İçi Boş PLA/PU Karışımlı ve PLA/PU/Ag NP Karışımlı Nanolifler

5.3.1. İçi boş PLA/PU Karışımlı Nanoliflerin Analiz Sonuçları

5.3.1.1. İçi Boş PLA/PU Karışımlı Nanoliflerin SEM ve TEM ile Yüzey Özellikleri

Üretilen tüm içi boş PLA/PU nanoliflerinin SEM yüzey görüntüleri Şekil 5.21'de verilmiştir. Tüm nanoliflerin içi boş olduğu için şeffaf bir görüntü sergilemişlerdir. Saf PLA'dan elde edilen HPLA nanoliflerinin görüntüleri incelendiğinde, karmaşık, düzgün ve boncuksuz olarak nitelendirilebilecek ancak boncuklu nanolif oluşturmaya eğimli bir yüzey yapısı olarak elde edilmiştir. Saf PU'dan elde edilen HPU nanoliflerinin

görüntüleri incelendiğinde de birbirine nispeten yapışık daha ağsı birbirine tutunan nanolifler üretilmiştir. HPLA ve HPU nanolifleri yapısal olarak birbirinden farklı görüntü sergilerken, aynı büyütme oranında HPU nanoliflerinin daha kalın olduğu fark edilmiştir. Aynı şekilde içi dolu saf PU nanolifleri de içi dolu saf PLA nanoliflerinden daha kalın olarak elde edilmiştir. Bu durum PU polimer viskozitesinin daha yüksek olduğu ile ilişkilendirilmiştir.

PLA/PU karışımlı çözeltilerden elde edilen nanoliflerin görüntüleri incelendiğinde, yapısında eşit miktarda PLA ve PU polimeri bulunan çözeltilerden elde edilen H5PLA5PU nanolifinin, en pürüzsüz en düzgün en homojen nanolifler olarak üretildiği saptanmıştır. H2PLA8PU, H4PLA6PU, H6PLA4PU ve H8PLA2PU nanolifleri boncuklu ve kısmen birbirine yapışık lifler olarak oluşmuştur. Saf PU ve saf PLA polimerinden elde edilen içi boş nanoliflerin yüzey görüntüleri dolayısı ile nanoliflerdeki boncuklu ve yapışık görüntüler desteklenmektedir. İçlerinde en yüksek boncuk oluşturma eğilimi ve 10µm kesit alanına düşen en fazla boncuk sayısına sahip olan yapı H4PLA6PU nanolifiyken; boncuk eğilimi ve yapışık lifli yapısı en az olan yapı H6PLA4PU nanolifi olarak göze çarpmaktadır.

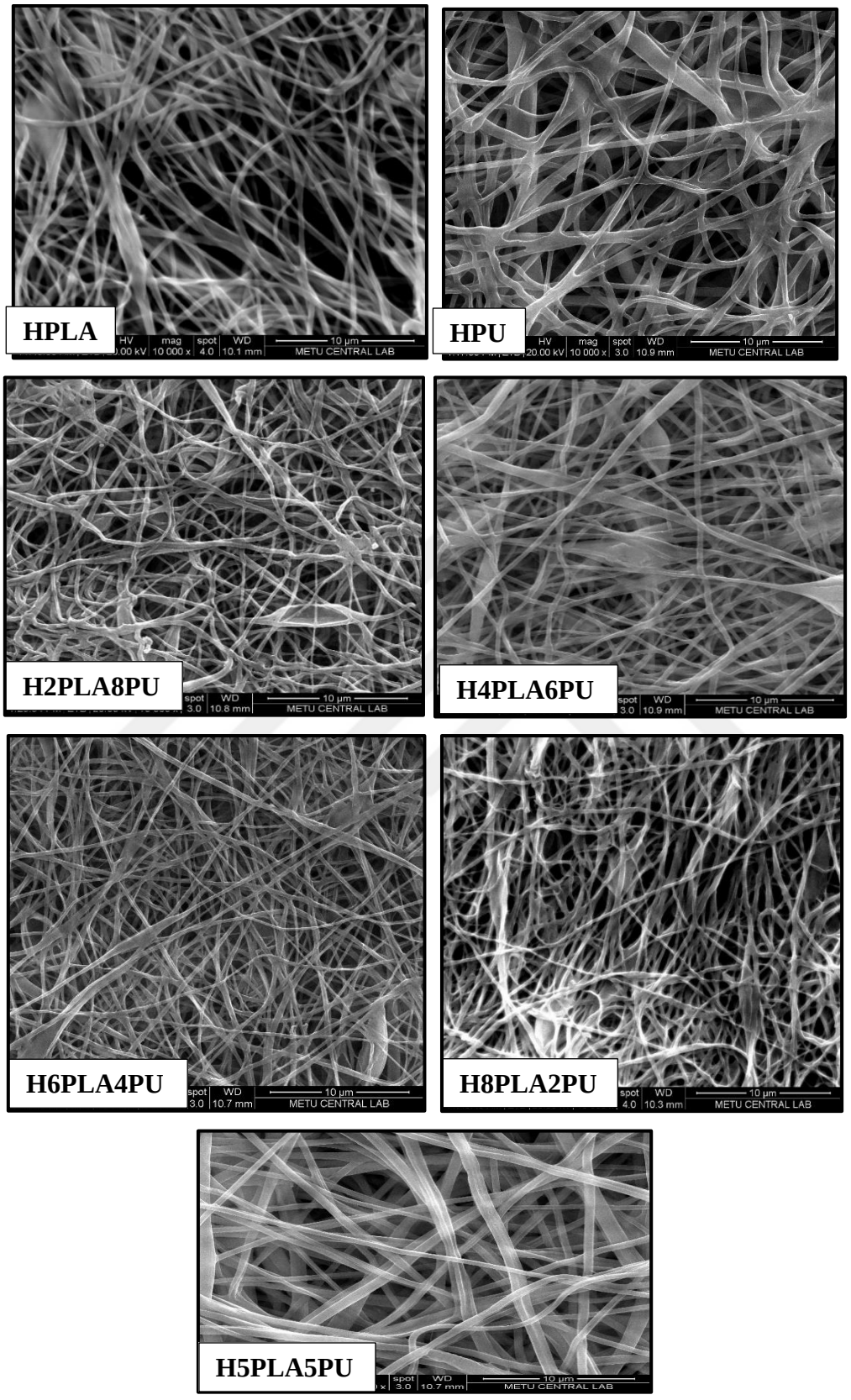
Şekil 5.22'de içi boş hollow kesitli saf PLA, saf PU ve PLA/PU nanoliflerinin ortalama dış kabuk çap değerleri ile içi dolu nanoliflerin ortalama çap değerlerinin karşılaştırma grafikleri verilmiştir. İçi boş tüm nanoliflerin ortalama çap değerleri genel olarak ±75 nm olarak verilmiştir. Grafiklere göre hollow kesitli nanoliflerde lif çapı oldukça keskin ve belirgin şekilde azalmıştır. Bu durum, çözelti konsantrasyon veya viskozitesi ile ilişkilendirilemez. Çünkü PLA/PU çözeltileri aynı konstanrasyonda hazırlanmıştır. Ancak üretimde elektroçekim işlem değişkenleri değiştirilmiştir. Her işlem kendi serisi içinde aynı olarak çalışılmıştır. PLA/PU karışımlı tüm çözeltiler tek beslemeli elektroçekim yöntemiyle içi dolu nanolifler; 0,5 mL/h besleme hızı, 20cm mesafe ve 18 kV gerilim şartlarıyla, aynı koşullarda elektroçekilebilirlik göstermiştir. İçi boş kesitli PLA/PU nanolif üretimleri için çift bileşenli elektroçekim uygulaması; 1,00 mL/h, 15cm mesafe ve 23kV uygulanan gerilim şartlarıyla gerçekleştirilmiştir. Bu sistemdeki değişkenler belirlenirken, içi dolu tek beslemeli sisteme göre dikkate alınan etkenin, ikinci bir polimer olan saf PVP çözeltisinin kullanılmasıdır. Saf PVP çözeltisinden,

düzgün pürüzsüz homojen nanolif üretimi beklenmeksizin, elektroçekim işlemi esnasında sadece lif oluşturabilmesi için gerekli değişkenler göz önünde bulundurulmuştur. Hem PLA/PU karışımı çözeltileri hem de saf PVP çözeltisi için sistem; eş zamanlı çalıştığından yani cihazda besleme hızı ve uygulanan gerilim değeri aynı olması zorunluluğu dolayısıyla, saf PVP polimer çözeltisinin nanolif oluşturma süreç değişkenleri de göz önünde bulundurularak, içi boş nanolif üretme işlem koşulları belirtilen değerlerde belirlenmiş ve içi boş kesitli PLA/PU nanolif üretimleri gerçekleştirilmiştir.

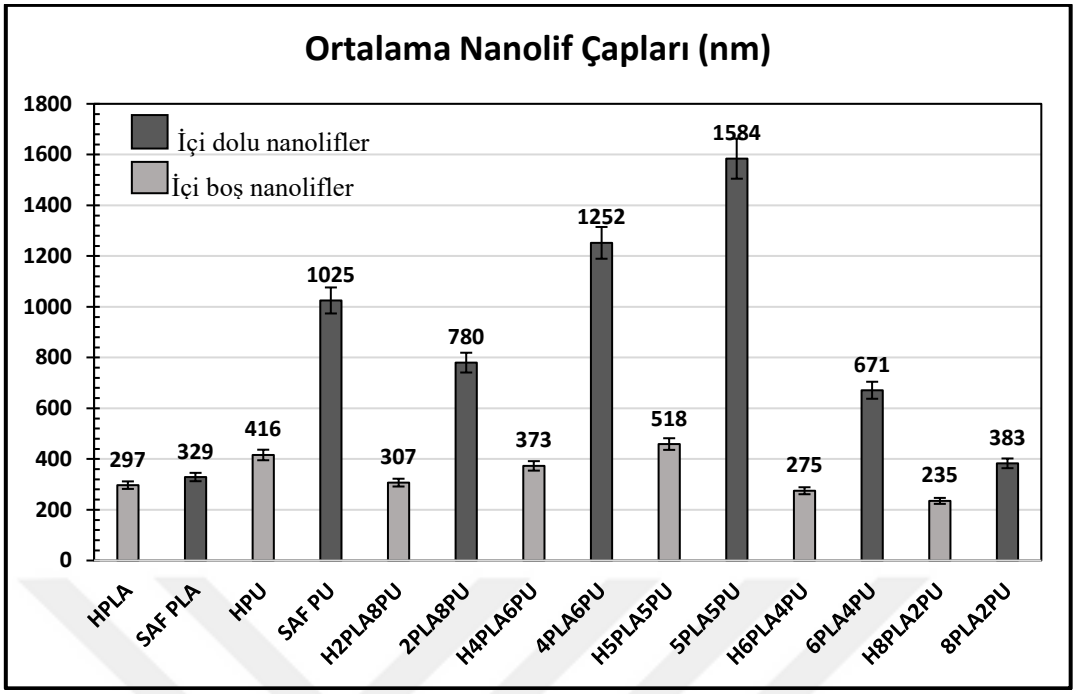
Bu durumda açıkça görülmektedir ki, değişen elektroçekim değişkenleri nanolif çapını incelten bir etki yaratmıştır. Lif inceliğini etkileyen diğer bir etkenin diaksiyel uçlu düze başlığı olabilirliği düşünülse de, dış çapa etki eden düze başlığı boyutunun içi dolu nanolif üretimi yapılan iğne ucundan daha kalın olduğu belirtilmektedir. Çünkü, içi dolu nanolifler 0,91mm (19G) küt uçlu iğne ile üretilirken; içi boş nanolifler dış çapı 1,6mm (14G) ve iç çapı 0,64 mm (22G) olan diaksiyel küt uçlu metal düze başlığı ile üretilmiştir. Artan besleme hızı ile gerilim miktarı ve azalan mesafe dolayısıyla, iç içe geçmiş tek düze başlığından tek polimer yapısı olarak fışkıran jet uzayarak daha ince nanoliflerin oluşmasına olanak sağlamıştır. İçi boş PLA/PU nanolifleri arasında herhangi bir korelasyona bağlı olarak lif incelme yönelimi bulunmamakla birlikte; içi dolu olan PLA/PU nanoliflerine göre yaklaşık 2 ila 4 kat (arasında değişen) daha az boyutlarda içi boş nanolif üretimleri gerçekleştirilmiştir.

Aynı zamanda içi boş PLA/PU nanolifler, içi dolu PLA/PU nanoliflerindeki çap değişim grafiklerine benzer şekilde eğilim göstermiştir. 518 nm değeri ile en kalın nanolif olarak H5PLA5PU üretilse de en düzgün en pürüzsüz en homojen liflere sahip nanolif olduğundan Ag NP ilavesi bu orandaki PLA/PU karışımı üzerinden gerçekleştirilmiştir.

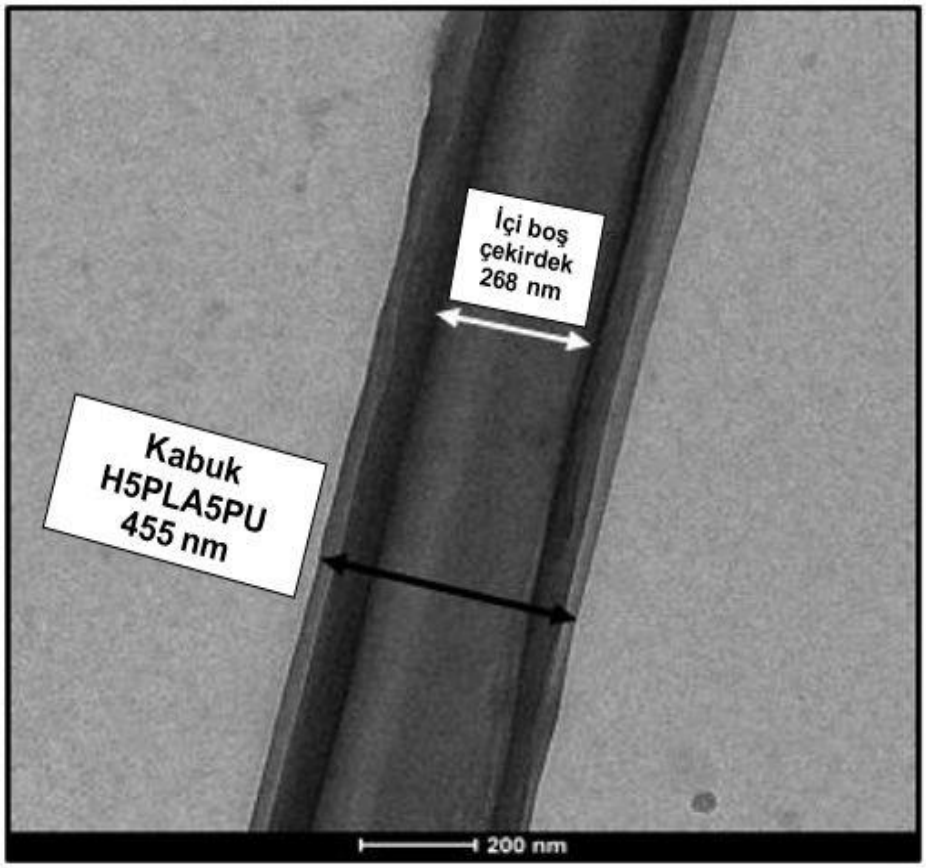
En pürüzsüz, en homojen en düzgün lif yapısına sahip H5PLA5PU nanolifinin TEM yüzey görüntüsü Şekil 5.23'te gösterilmiştir. Böylelikle nanoliflerin içinin boşaldığı TEM görüntüsü ile kanıtlanmıştır. Aynı zamanda SEM görüntülerinden elde edilen nanolif çapları, TEM görüntüsü ile doğrulanmıştır.



Şekil 5.21. İçi boş PLA/PU nanoliflerin SEM görüntüleri (SEM:büyütme:10000x, skala:10µm)



Şekil 5.22. İçi boş PLA/PU nanoliflerinin ortalama dış kabuk çap değerleri ile içi dolu nanoliflerinin ortalama çap değerlerinin karşılaştırılması

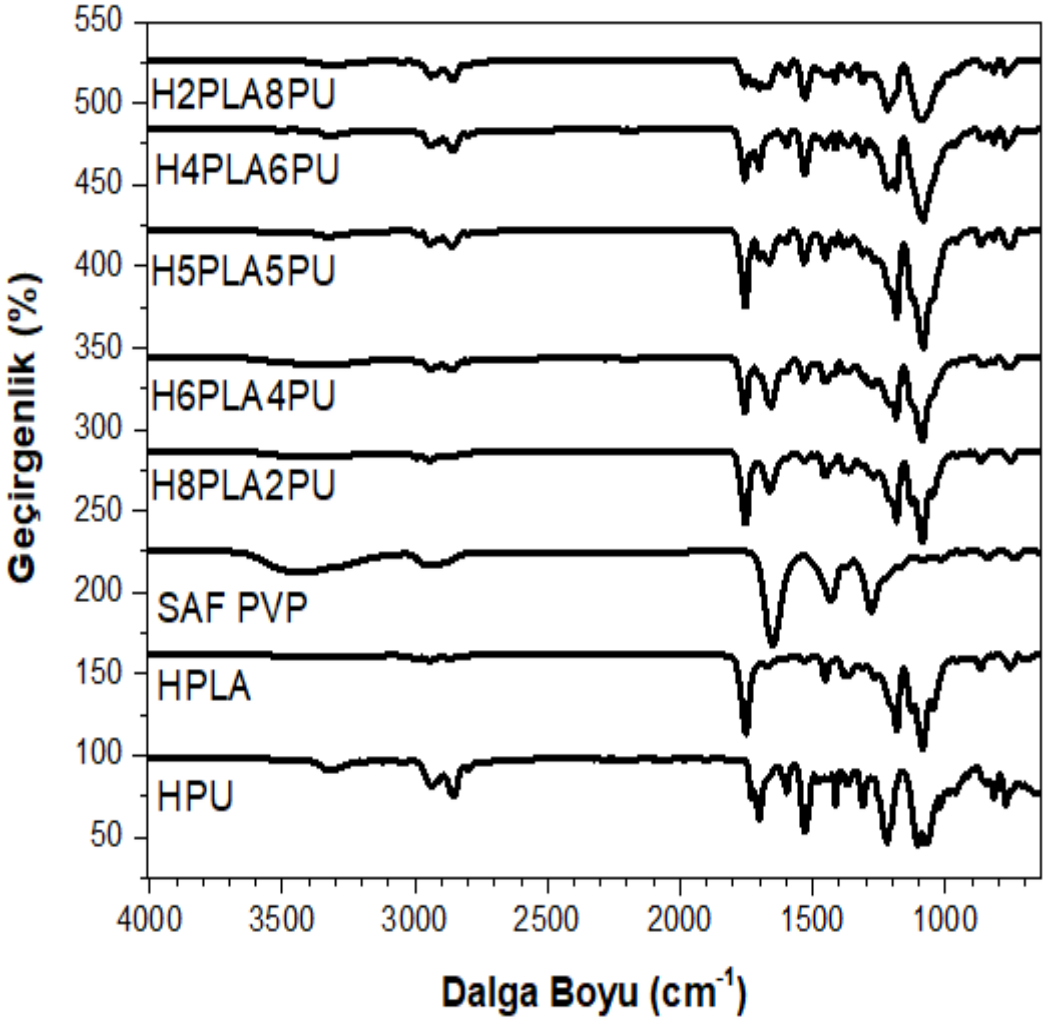


Şekil 5.23 H5PLA5PU nanolifinin TEM yüzey görüntüsü (skala:200 nm)

5.3.1.2. İçi Boş PLA/PU Karışımlı Nanoliflerin FTIR-ATR Analizi

Tüm nanoliflerin içinin boşaldığını kanıtlayan analizlerden biri de FTIR analizidir. SEM görüntülerinden elde edilen etkili sonuçları destekleyen saf PVP nanolifinin yapıda olmadığını kanıtlamak amacıyla FTIR analizleri yapılmıştır. İçi boş nanoliflerin ve saf PVP'ye ait FTIR analizine grafiği Şekil 5.24'de gösterilmiştir.

Saf PVP nanolifine ait karakteristik pikler 1650 cm^{-1} (C=O karbonil grubu), 1429 cm^{-1} (O-H bükülmesi), 1373 cm^{-1} (lakton yapısı) ve 1277 cm^{-1} (C=N gerilmesi) de görülen piklerdir (Deniz ve diğ., 2011, Dhumale ve diğ., 2012). Ayrıca 3416 cm^{-1} tepe noktası NH_2 grubunu ve 2940 cm^{-1} tepe noktası, CH_3 titreşimini ifade eder. Bu piklerin içi boş kesitli nanoliflerin herhangi birinde bulunmadığı açıkça görülmektedir.



Şekil 5.24. İçi boş PLA, PU, PVP ve içi boş PLA/PU nanoliflerin FTIR eğrileri

Saf PU nanolifinin karakteristik tepe noktası 1600 cm^{-1}'dir ve aromatik C=O grup salınımlarına aittir. Saf PLA ve HPLA nanoliflerinde bu pik gözlemlenmezken, tüm içi boş nanoliflerde 1594-1600 cm^{-1}'deki tepe noktaları arasında görülmüştür. Saf PU'daki 1656 cm^{-1} piki ve saf PLA'daki 1670 cm^{-1} piki, PLA/PU karışımlarından elde edilen nanoliflerde tek bir tepe noktası olarak 1663 cm^{-1}'de görülmüştür. Saf PU nanolifine ait diğer pikler: 3313 cm^{-1}'de NH grubu titreşimi olarak, 2858 cm^{-1}'de CH_2 grubu olarak, 1704 cm^{-1}'de C=O grubu titreşimi olarak (yapıdaki PU miktarı arttıkça belirginleşmiş) ve 1311 cm^{-1} zirvesinde (NH)+(CN)+(CH) grubu olarak gözlemlenmiştir. FTIR spektrumları, 1263 cm^{-1} zirvesinin (C-O-C) karbonil grubuna, 1084 cm^{-1} zirvesinin (C-O-H) titreşimlerine ve 2940 cm^{-1} zirvesinin CH_2 çekme titreşimine ait olduğunu göstermiştir (Samatya Yılmaz ve Aytaç, 2021a).

Saf PLA'nın karakteristik piki, 1753 cm^{-1}'de C=O stres titreşimidir. Bu pik, tüm içi boş PLA/PU nanoliflerinde görülürken (pik alanı 2PLA8PU nanolifinde en düşük), saf PU ve HPU nanoliflerinde gözlemlenmemiştir. Saf PLA lifinin diğer pikleri: CH_3 grubu için 1449 cm^{-1}'de ve CH_3 grubu için 1367 cm^{-1}'de görülmüştür. 1753 cm^{-1}'deki pik, tüm PLA/PU elektroçekim dokusuz yüzeylerde görülürken, aynı pik saf PU elyafta gözlenmemiştir.

Hem saf PLA hem de saf PU da görülen 1532 cm^{-1}'de C-N=O grubuna ait pik, tüm PLA/PU nanoliflerinde gözlemlenmiştir.

4.3.1.3. İçi Boş PLA/PU Karışımlı Nanoliflerin TGA Analizi

İçi boş saf PLA, saf PU ve PLA/PU nanolifleri ile içi dolu saf PLA, saf PU ve PLA/PU nanoliflerinin TGA bozunma sıcaklık değerlerinin karşılaştırılması Tablo 5.7'de verilmiştir. TGA analizindeki kalıntı miktarı üretilen nanoliflerin içinin boşaldığını kanıtlayan bir diğer analiz olarak değerlendirilebilir.

Saf PU nanolifinin termal bozunma eğrisi, üç aşamada gerçekleşmiştir. Bu üç adımlı bozunma, saf PU nanolifinin yumuşak kısmındaki üretan bantlarının ve sert kısmındaki poliol gruplarının belirgin bozunma eylemlerinden kaynaklanmaktadır (Samatya Yılmaz ve Aytaç, 2021a). HPU nanolifi ise 4 adımlı ısıl bozunma eğrisi göstermiştir. İlk adım yapıdaki nem içeriğinin uzaklaşmasıyla ilişkilendirilmiştir.

Tüm içi boş PLA/PU nanolifleri de tıp ki HPU nanolifi gibi dört aşamalı bozunma eğrisi göstermiştir. Tüm değerler HPLA ve HPU nanoliflerinin sıcaklık değer aralıklarında sonuç vermiştir. PLA/PU nanolifleri yapısındaki PU miktarı arttığında T_{mak1} sıcaklık değerinin saf PLA'nınkine göre düşmeye başladığı görülmüştür (Samatya Yılmaz ve Aytaç, 2021a). İçi dolu PLA/PU nanolifleri ile aynı eğilimi göstermiştir. Tüm içi boş olan PLA/PU nanoliflerinin T_5 değeri ile T_{mak1} ve T_{mak2} sıcaklık bozunma değerleri, içi dolu olan nanoliflerinkine göre gözle görülür azalmıştır. Bunun sebebi, içi boş olan nanoliflerin yüzey görüntülerindeki boncuklu liflerin varlığı ile ilişkilendirilmiştir. Düzgün, pürüzsüz ve homojen olmayan nanolif yüzeylerinde düşük ve zayıf ısıl özellikler göstermektedir.

İçi boş yapılı nanoliflerin eldesi işleminde, kabuk PLA/PU ile çekirdek saf PVP çift bileşenli nanolifleri saf su içerisinde bekletilerek PVP yapıdan uzaklaştırılmaktadır. Sonrasında nanolifler 24^{o}C'de oda sıcaklığında kurutulmaktadır. Polimer yapılarında oluşabilecek zincir hareketliliğine sebebiyet vermemek için, ıslanan nanolifler daha yüksek sıcaklık uygulanarak kurutulmamıştır. Gerçekleştirilen kuruma testi ile ıslanan içi boş nanoliflerin ne kadar sürede kuruyarak ilk ağırlığına döndüğüne dair fikir sahibi olunmuştur.

TGA analizinde içi boş tüm nanoliflerde görülen ilk adımın sebebinin, ortamdaki nem ile ilgili olduğu açıkça görünmektedir. Çünkü, PLA/PU karışımı nanolifleri yüksek bir değer ile yaklaşık 120^{o} temas açısıyla hidrofobik karakterdedir (Samatya Yilmaz ve Aytac 2021a) ve üzerinde nem barındırmaz. Ancak içi boş nanolif olduğu için, havadaki (ortamdaki) nemi içi boş kısımlarına az miktarda olsa alarak belirli bir süre hapsedebilir. Bu sebeple ilk adımdaki yaklaşık 50 ^{o}C sıcaklıklarda içi boş nanoliflerdeki nem uzaklaşır. Dikkat çeken diğer bir noktada, saf PVP nanolifinin T_5 sıcaklığındaki kaybettiği kütle kaybıdır. Çünkü, PVP hem saf suda çözünebilen hem de DMF çözücüsünde çözünebilen karakterde bir polimerdir ve üzerinde nem taşıyabilir. T_5 sıcaklığında kaybedilen kütle PVP yapısındaki su moleküllerinin 84,97^{o}C sıcaklıkta buharlaşmasıyla ilişkilendirilmiştir (Chai ve Wu 2013; Ravichandran ve diğ., 2013). 600^{o}C'nin sonunda karbon kalıntılarından dolayı %5 kalıntı miktarı bırakmıştır.

Saf PLA ve saf PU sırasıyla; %3,71 ve %8,82 kalıntı miktarı vermiştir. HPLA ve HPU içi dolu saf nanoliflere yakın değerde sırasıyla; %4,61 ve %9,78 kalıntı miktarı vererek

içlerinin boşaldığı PVP nanolifine ait kalıntı bırakmadığı şeklinde yorumlanmıştır. Aynı şekilde diğer tüm içi boş PLA/PU nanolifleri de içi dolu PLA/PU nanoliflerine yakın değerlerde kalıntı miktarı bırakmıştır. Görülen yaklaşık (±) %1 kalıntı miktarı fazlalığı/azlığı, PU yapısına ait sert kısımlara ve bu sert kısımlara bağlanan yapılara ait olmasıyla ilişkilendirilmiştir (Samatya Yılmaz ve Aytaç, 2021a). Bir yandan içi dolu olan 4PLA6PU nanolifi kendi serisi içinde en az kalıntı miktarına sahipken, içi boş olan H4PLA6PU nanolifi %4,19 ek değeri ile en fazla kalıntı miktarına sahip olduğu görülmüştür. Bu durum, özellikle SEM görüntülerindeki boncuklu lifçiklerin varlığına bağlanmıştır. Çünkü, boncuklu yapılar içerisinde topaklanmış PLA/PU polimer zincirleri bulunmaktadır. Elektriksel alanın etkisiyle oluşan boncuklu karmaşık polimer zincir yapıları arasındaki güçlü bağlar dolayısıyla kalıntı miktarında artış gözlemlendiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca, yine SEM görüntülerinde belirlenen HPLA nanolifinin boncuklu yapı oluşturma eğilimi dolayısıyla, HPLA nanolifinin içi dolu saf PLA nanolifinin kalıntı miktarından bir miktar daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Tablo 5.7 İçi dolu ve içi boş (hollow) nanoliflerin TGA analizinden elde edilen termal bozunma değerlerinin kıyaslanması

Örnekler	**T_{mak} (ºC)**				**T_5 (ºC)**	**Kalıntı Miktarı 600ºC (%wt)**
	1.boyun	**2.boyun**	**3.boyun**	**4.boyun**		
SAF PVP	89,15	-	-	429,70	84,97	5,00
HPLA	52,91	305,83	-	-	249,57	4,61
SAF PLA	-	354,65	-	-	307,01	3,71
HPU	62,73	260,68	339,53	424,67	243,51	9,78
SAF PU	-	297,19	352,13	420,08	274,54	8,82
H2PLA8PU	54,75	253,89	330,86	418,91	243,42	8,86
2PLA8PU	-	283,35	381,49	420,92	274,96	8,31
H4PLA6PU	52,68	244,96	321,65	416,08	235,61	10,07
4PLA6PU	-	285,87	368,49	412,11	272,03	5,88
H5PLA5PU	61,36	265,85	327,77	420,96	254,83	8,19
5PLA5PU	-	308,10	372,26	414,62	284,19	8,51
H6PLA4PU	57,71	291,37	338,71	419,24	251,90	10,17
6PLA4PU	-	296,35	366,81	410,43	277,90	10,66
H8PLA2PU	60,21	299,27	339,97	419,22	241,41	8,28
8PLA2PU	-	300,55	356,33	408,33	271,19	7,81

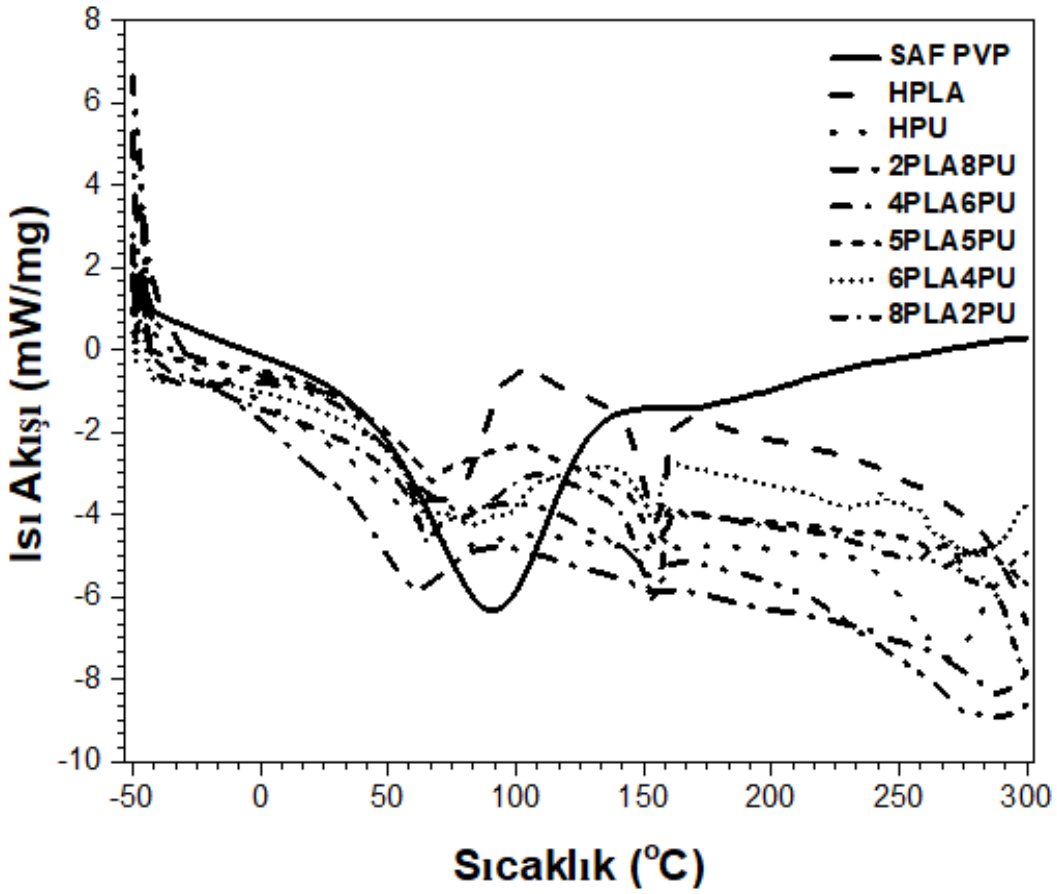
5.3.1.4. İçi Boş PLA/PU Karışımlı Nanoliflerin DSC Analizi

Tüm içi boş PLA/PU nanoliflerin ısıl özelliklerine ait DSC eğrileri Şekil 5.25'de verilmiştir. Aynı zamanda, DSC analizinden nanoliflerin içinin boşaldığı ispatı da gerçekleştirilmiştir. Saf PVP nanolifi üzerinde bulunan nemin buharlaşması açısından, orta noktası 90 ^{o}C olan geniş bir endoterm piki gösterir, bu durum PVP polimerinin higroskopik yapısını ifade eder (Akhgari ve diğ., 2016). Şekil 4. 25'te açıkça görüldüğü gibi, içi boş PLA/PU nanoliflerinin saf PVP nanolifine benzer bir grafik oluşturduğu görülmemektedir. Belirtilmesi gereken diğer bir önemli konuda, PVP üzerindeki nemin çözeltiden kalmış olabileceği durumudur. Tez çalışmasında PVP polimeri %100 DMF çözücüsü içerisinde çözüldü ve elektroçekim işleminin doğası gereği işlem esnasında PVP yapısındaki DMF buharlaşarak yapıdan uzaklaşmıştır. Öyleyse, DSC termogramındaki PVP nanolifine ait olan geniş pik, PVP nanolifinin ortamdan üzerine aldığı nem ve PVP'nin karakteristik yapısı dolayısıyla oluşmuştur şeklinde ifade edilebilir.

HPLA nanoliflerin T_g değeri 61^{o}C ve T_m sıcaklığı 155 ^{o}C'dir (Samatya Yılmaz ve Aytaç, 2021a). HPU yumuşak kısımlarının T_g değeri (-45) ^{o}C olarak, sert kısımlarının T_g değeri 75 ^{o}C olarak bulunmuştur (Yahiaoui ve diğ., 2014). Aynı zamanda HPU nanolifinin yumuşak kısımların Tm değeri 155^{o}C de ve sert bölümlerinin Tm değeri 269^{o}C sıcaklıkta gözlemlenmiştir. İçi dolu saf PU ile içi boş saf PU (HPU) arasındaki DSC ısıl değerleri arasındaki farklılıklar, elektroçekim süreç koşullarındaki değişikliklerden kaynaklanarak, uygulanan gerilim ile üretim işlemi esnasında oluşan elektriksel alan sayesinde polimer zincirlerin dizilimi değişiklik göstererek, zincir üzerinde oluşan sert segment zincir uzunlukları oluşumu ile yumuşak segment zincir uzunlukları oluşumu yani poliüretan nanolifi yapısındaki sert ve yumuşak segmentlerin yüzdelik varlığı farklılık göstermiş olabilir (Saiani ve diğ., 2001), bu durumda farklı ısıl özellikli nanoliflerin oluşumuna sebep olmuş olabileceği düşünülmektedir. İçi boş saf PU nanolifinde içi dolu saf PU nanolifine göre belirgin bir sert kısım T_m değeri görülmesi, içi boş yapı sayesinde polimer zincirlerin daha düzenli birbirine bağlanarak, düzenli zincir oluşturma yeteneğinin artması ile ilişkilendirilebilir.

PLA/PU karışımı nanoliflerde 61-65 ^{o}C değer aralığında tek T_g değeri gözlemlenmiştir. Polimer karışımlarının uyumu, karışımı oluşturan bileşenlerin T_g değerlerinin

polimerlerin sahip olduğu karakteristik değerlerden sapması ve birbirine yaklaşması ile tanımlanabilir (Samatya Yılmaz ve Aytaç, 2021a). Yumuşak segmentlerde T_g değeri görülmediyse, bu bölümlerin tam olarak kaybolduğu ve sert segment olarak yapıya karıştığı yorumu yapılabilir. Böylelikle, PLA/PU karışımlı nanoliflerin birbiri ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. Aynı zamanda PLA/PU karışımı nanoliflerde, PU yumuşak kısımları, PLA'nın yapısına katılması dolayısıyla (PU'nun yumuşak kısımları ve PLA'nın yapısı dolayısıyla) 155 ^oC (±2) sıcaklık ile T_m değeri gözlemlenmiştir. PLA/PU karışımı nanoliflerine ait sert segmentlerin birkaç kez bozunduğu T_m sıcaklıkları, 269 ^oC (±20) değer aralığında gözlemlenmiştir.



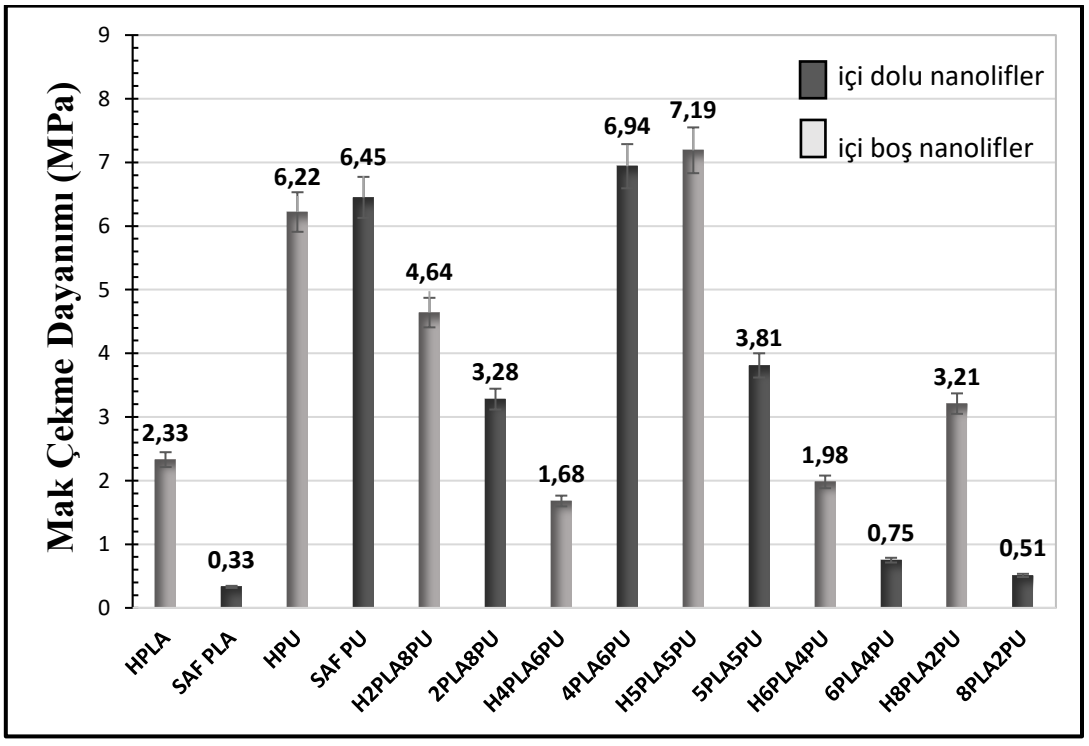
Şekil 5.25. İçi dolu PVP ve içi boş PLA/PU nanoliflerin DSC eğrileri

5.3.1.5. İçi Boş PLA/PU Karışımlı Nanoliflerin Mekanik Özellikleri

İçi boş nanoliflerin çekme dayanımı (MPa), uzama miktarı (%), kopmadaki uzama (%) değerleri çekme testi sonuçlarından elde edilmiştir.

Şekil 5.26'da H4PLA6PU içi boş nanolifi harici tüm içi boş nanoliflerin içi dolu örneklerine göre çekme dayanımı 2-3 kat arasında bir artış göstermiştir. Genel olarak çekme dayanımı içi boş yapılı nanolifler de daha yüksek sonuçların elde edilmesini sağlamıştır. Bu durum boşluklu yapılarda polimer zincirlerin daha düzenli yerleşerek, liflerin birbirine daha güçlü tutunabilmesiyle ilişkilendirilebilir. İçi dolu 4PLA6PU nanolifi en yüksek çekme dayanımına sahipken, H4PLA6PU nanolifi en boncuklu içi boş nanolif yapısını oluşturduğundan boncuklu kısımlarda dayanımın düşerek, lif yapısını zayıflattığı düşünülebilir. HPU nanolifi 0,23 MPa farkla içi dolu saf PU nanolifinden düşük bir çekme dayanımı göstermiştir. SEM görüntülerinde HPU nanolifinde birbirine yapışmaya eğilimli liflerin varlığı dolayısıyla artmayan fakat keskin bir düşüş olarak da nitelendirilmeyen azalışın sebebi lif oluşum şekillerine dayandırılmıştır.

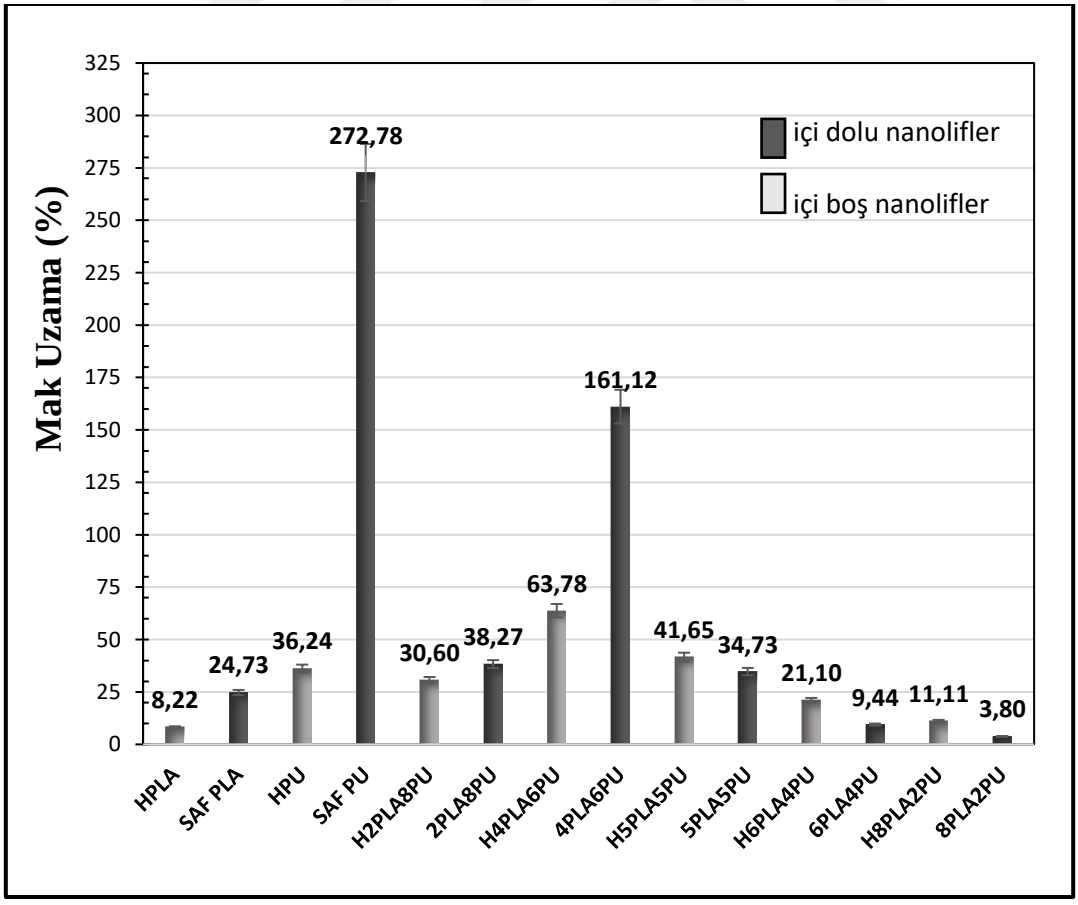
İçi boş tüm nanolifler kendi aralarında kıyaslandığında ise, grafiklere göre doğrusal bir artış veya azalış görülmemektedir. En yüksek çekme dayanımına sahip içi boş nanolifin, yapısında eşit miktarda PLA ve PU bulunduran H5PU5PLA içi boş nanolifi olduğu görülmüştür. SEM yüzey görüntülerinde de en düzgün en pürüzsüz lif yapılarına sahip olan içi boş nanolif olması dolayısıyla, en yüksek çekme dayanımı göstermesi beklenen bir etki olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 5.26. İçi dolu ve içi boş PLA/PU nanoliflerin mak çekme dayanımı (MPa)

Şekil 5.27'deki mak uzama grafikleri ile Şekil 5.28'deki kopmada uzama grafikleri birlikte değerlendirilebilir. Çünkü, tekstil yapılı liflerde çekme testi sırasında malzeme kopsa da çeneler arasında kalan tel tel lifçikler, çekme işlemi devam ediyormuş gibi hareket ederler ve çekme testi yazılımı test devam ediyormuş gibi algılar. Bu anlamlı bir kopmada uzama davranışı olmadığından, bundan sonraki bölümlerde, nanolif koptuğunda kalan tek tek lif tellerinin kopmada uzama sonucu olarak değerlendirilmemesi uygun görülmüştür. Bu nedenle, doktora tez çalışmasında bundan sonraki bölümlerde, çekme testi sonuçlarına göre sadece çekme dayanımı (MPa) ve mak kopma (%) davranışları verilecektir.

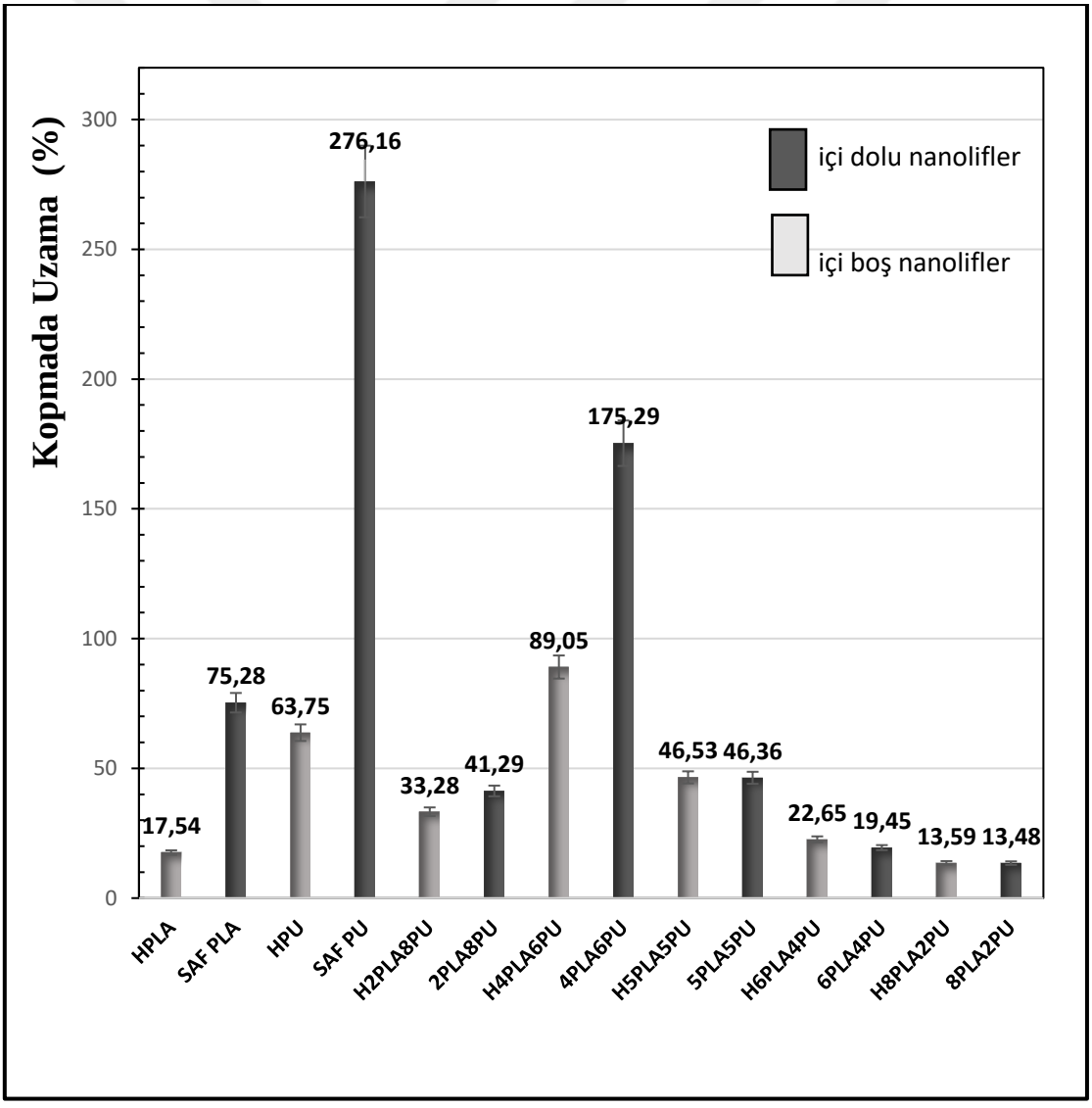
İçi boş nanolifler kendi arasında değerlendirildiğinde, uzama grafiklerinde doğrusal bir artış veya azalış gözlemlenmemiştir. SEM görüntülerinde en fazla boncuklu yapıya sahip içi boş nanolif olan H4PLA6PU dokusuz malzeme, en yüksek mak kopma ve kopmada uzama değeri göstermiştir. İçi boş H4PLA6PU nanolifindeki uzama artışı boncukların saf PU polimeri gibi davranış göstererek uzama eğiliminde bulunmasıdır.



Şekil 5.27. İçi dolu ve içi boş PLA/PU nanoliflerin mak uzama grafikleri (%)

PLA/PU polimerlerinin boncuk yapıları nanolif içerisinde kırılmayı arttırırken uzama davranışını artırmaktadır. Fakat, belirtilmelidir ki; H4PLA6PU nanolifinin uzama miktarı içi dolu 4PLA6PU nanolifine göre oldukça düşmüştür. Ayrıca HPLA hariç diğer tüm içi boş kesitli nanoliflerin içi dolu yapılarına göre uzama miktarı artmıştır. İçi dolu saf PLA nanolifi düşük çekme dayanımı ve yüksek uzama yeteneğine sahiptir. Fakat, HPLA nanolifi için içi boş yapı, çekme dayanımı arttırıcı etki gösterirken uzama davranışlarında düşük etki göstermiştir.

Çekme testi sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde saf nanoliflerin ve PLA/PU nanoliflerinin içlerinin boşalmasıyla çekme dayanımının iyileşerek geliştiği yorumu yapılabilir.



Şekil 5.28. İçi dolu ve içi boş PLA/PU nanoliflerin kopmada uzama miktarı (%)

5.3.1.6. İçi Boş PLA/PU Nanoliflerinin Sıvı Emicilik (Absorbsiyon) Kapasitesi (%) ve Kuruma Süresi

İçi boş saf nanoliflerin ve PLA/PU karışımı nanoliflerin sıvı emicilik kapasitesi (%) ve kuruma süresi (dk) sonuçlarına ait değerler Tablo 5.8'de verilmiştir. HPLA ve HPU nanoliflerinin sıvı emicilik kapasitesi sırasıyla %483 ve %257 olarak bulunmuştur. Her iki polimerden elde edilen nanolifler 120^{o} açıyla hidrofobik nano malzemelerdir. Emicilik kapasitesi tamamen liflerin içinin boşluğu ile ilgili olmakla birlikte nanoliflerin yüzey özellikleri ile doğrudan ilişkilendirilmiştir. SEM görüntülerinde boncuklu yapı oluşturma eğilimi olan HPLA daha ince nanoliflere sahiptir. Ancak HPU nanolifi, HPLA'ya göre daha kalın ve birbirine yapışma eğilimli liflere sahiptir. Bu durum, sıvının liflerin arasından geçecek fazla yol bulamamasına ve lif yapısındaki boşluğa çok daha zor yerleşmesine sebep olmaktadır. Bu sebeple, HPU nanolifi daha az sıvı emme kapasite davranışı göstermektedir. Sıvının daha rahat geçebileceği ve ince lifler arası mesafelerin bulunduğu yapıya sahip olan HPLA nanolifi daha fazla sıvıyı içerisine alarak içi boş olan kısma sıvıyı hapsetmektedir. 8 dk sürenin sonunda da hava ortamında hızlıca kuruyup ilk ağırlığına dönmektedir.

PU miktarı fazla olan H2PLA8PU ve H4PLA6PU nanolifleri en düşük sıvı tutma kapasitesi göstermiştir. Bununla birlikte yapıdaki PLA oranı en fazla olan H8PLA2PU nanolifi de HPLA nanolifine en yakın bir sıvı emme kapasitesi sergilemiştir. H5PLA5PU ve H6PLA4PU nanolifleri sırasıyla %756 ve %626 değerleri ile en yüksek sıvı emme kapasitesi göstermiştir. Bu nanolifler aynı zamanda en kısa sürede kuruma sağlamışlardır. H5PLA5PU en kalın içi boş nanolif olmasına rağmen, en pürüzsüz en düzgün nanoliflere sahip olduğu için sıvının lif aralarından geçip içi boş olan kısma yerleşmesi daha kolay olduğu için, en yüksek sıvı emme kapasitesine sahip olmuştur. Bu nanoliften sonra en düzgün yüzey özelliklerine sahip nanolifte H6PLA4PU olması dolayısıyla su emme kapasitesi özelliği bu nanolifinde yüksek sonuç vermiştir.

Genel olarak su emme kapasitesi ve kuruma süresi sonuçları değerlendirildiğinde, içi boş nanoliflerin yara örtüsü uygulamalarında kullanılması durumunda yara eksüdasını kapiler etki ile hızlıca emerek ve yara üzerinde kısa bir sürede hızlıca kuruma sağlayarak kısa sürede yara iyileşmesini sağlaması beklenmektedir. Bu kullanım alanının net bir şekilde

belirlenmesi için sitotoksisite testi ile hücre canlılığı (%) oranının belirlenmesi gerekmektedir.

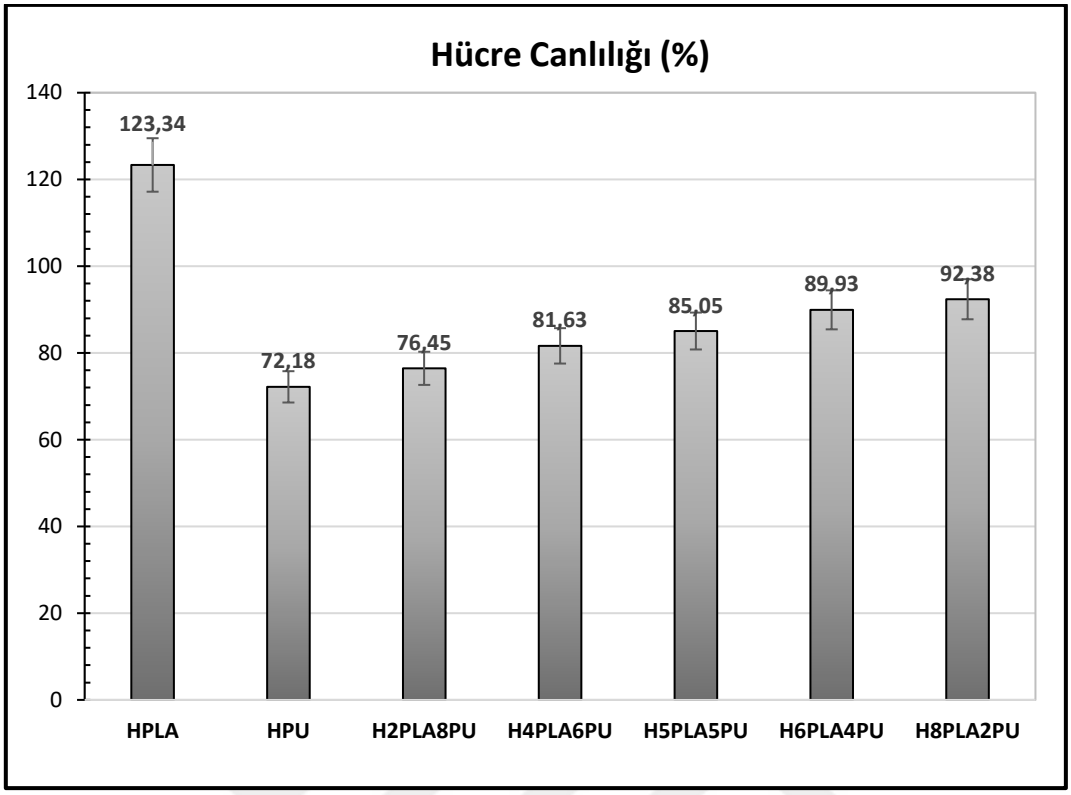
Tablo 5.8. İçi boş PLA/PU nanoliflerin emicilik kapasitesi (%) ve kuruma süresi (dk)

Örnekler	SEK (%)	Kuruma Süresi (dk)
HPLA	483	8
HPU	257	11
H2PLA8PU	271	11
H4PLA6PU	365	11
H5PLA5PU	756	10
H6PLA4PU	626	9
H8PLA2PU	433	9

5.3.1.7. İçi Boş PLA/PU Nanoliflerinin Sitotoksisite Testi

Elde edilen içi boş saf nanoliflerin ve PLA/PU nanoliflerinin yara örtüsü veya fibroblast doku iskelesi olarak kullanılabilirliğini değerlendirmek için, direkt kontakt test yöntemi kullanılarak sitotoksisite (hücre canlılığı) testi gerçekleştirilmiştir.

Testte hazırlanan pozitif kontrolün toksik etkisi 24. saat sonunda %55,15 olarak bulunmuştur. PLA/PU nanoliflerinin hücre canlılığının (%) bu değer ve üzerinde olması şartıyla toksik olmayan yapı olarak değerlendirilmesi gerçekleştirilmiştir. Ancak literatürden elde edilen bilgilere göre; üretilen nanoliflerin yara örtüsü veya doku iskelesi olarak kullanılabilmesi için hücre canlılığının %70'ten az olmaması istenmektedir (Alippilakkotte ve diğ., 2017). Hazırlanan içi boş nanoliflerin hücre canlılığını gösteren grafikler Şekil 4.29'da verilmiştir.



Şekil 5.29 İçi boş PLA/PU nanoliflerin hücre canlılığı (%)

HPLA ve HPU nanolifleri negatif kontrol olarak değerlendirildi. PLA, doğası gereği biyouyumlu bir polimer olduğundan ve PU polimeri de kan ile kısmen uyumlu olduğundan yüksek toksik etkiler beklenmemektedir. Elde edilen sonuçlara göre içi boş PLA/PU nanoliflerinin hücre çoğalmasını destekleyen bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca azalan lif çapı, hücrelerin çoğalmasını da desteklemiştir (Movahedi ve diğ., 2020). H6PLA4PU ve H8PLA2PU nanolifleri hem içerisindeki yüksek PLA oranı hem de daha ince nanolifler dolayısıyla yüksek hücre canlılığı oranı göstermişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre tüm içi boş nanolifler %70 değerin üzerinde olduğundan, açık yaranın üzerine örtmek için, yarayı dış darbelerden koruyarak, kısa sürede kuruyup hızlıca iyileşmesi için, yara örtüsü veya fibroblast doku iskelesi olarak kullanılabilirler.

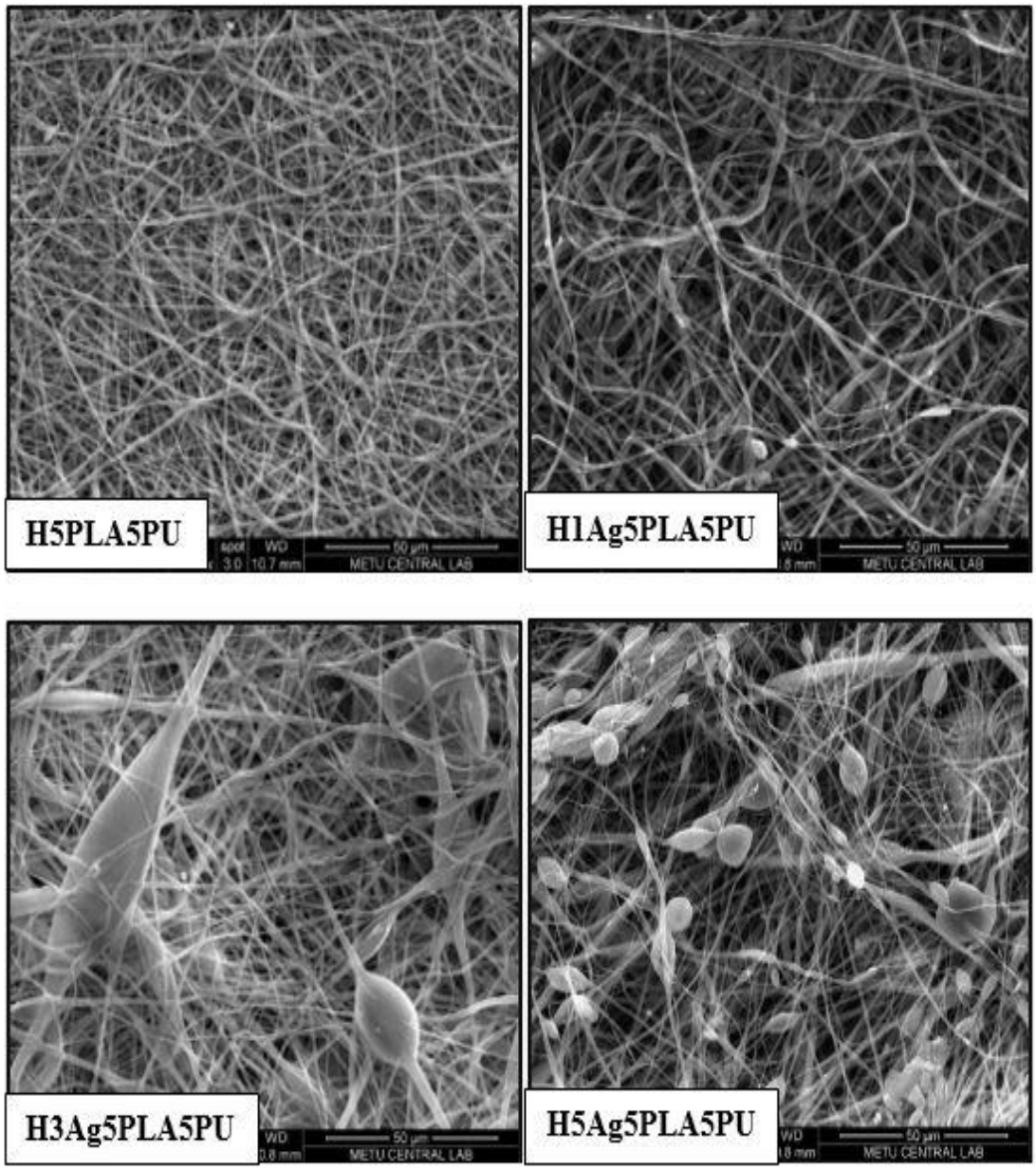
Yapılan tüm testler değerlendirildiğinde H5PLA5PU nanolifi yara örtüsü, fibroblast doku iskelesi ve medikal uygulamalar için güvenle kullanılabilir. Bu bölümün bir sonraki kısımda, antibakteriyel etkili yara örtüsü olarak kullanılabilirliğini ve elektriksel özelliklerini incelemek için Ag NP katkılı H5PLA5PU nanolifleri belirli oranlarda üretilerek, karakterizasyon ve uygulama alanlarına yönelik testleri gerçekleştirilmiştir.

5.3.2. Ag NP Katkılı İçi Boş PLA/PU Karışımlı Nanoliflerin Analiz Sonuçları

5.3.2.1. Ag NP Katkılı İçi Boş PLA/PU Nanoliflerin SEM ve TEM ile Yüzey Özellikleri

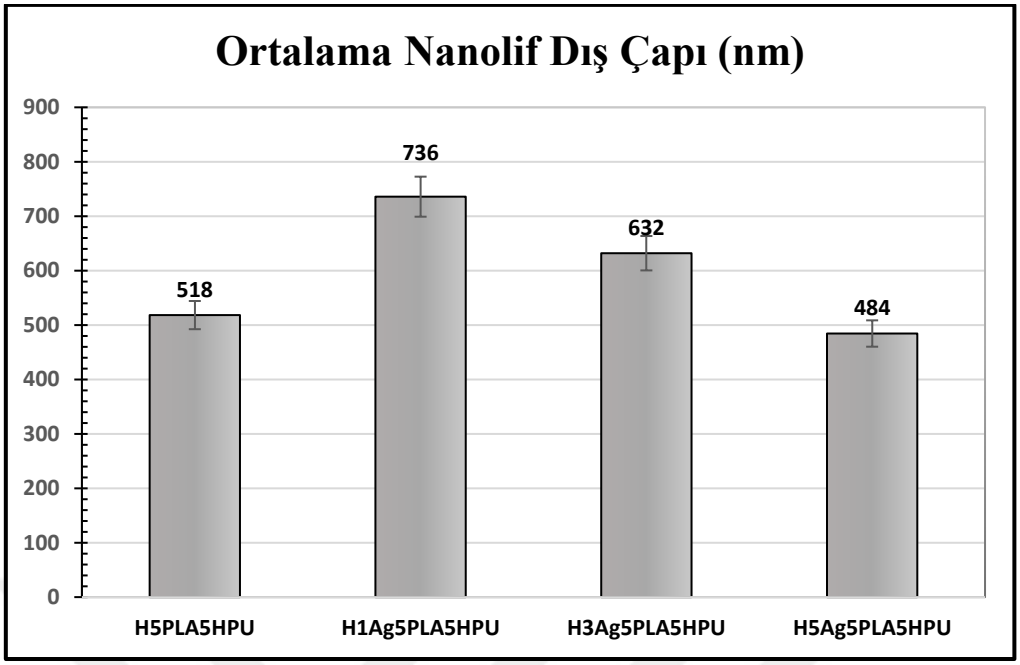
Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerin 2000x büyütmede ve 50 µm skalada SEM yüzey görüntüleri Şekil 5.30'da gösterilmiştir. H5PLA5PU nanolifinin boncuksuz ve pürüzsüz lif yapısına sahip olduğu görülmüştür. İçi dolu PLA/PU (50:50 w/w) nanolifin çap kalınlığı 1584 nm iken, içi boşaltıldıktan sonra yaklaşık 3 kat incelerek 518 nm olmuştur. Böylece içi boş lifler daha ince hale gelmiştir. Lifin inceliği azalırken yüzey alanı ve gözenekliliği artmıştır Ancak, Ag NP eklendikten sonra lif çaplarında önce bir artış ve ardından orantılı bir azalma gözlemlenmiştir. Ag NP ilavesi ile yapının hem yüzey görünümünde hem de lif çaplarında değişiklikler gözlenmiştir.

İçi boş PLA/PU/Ag NP nanoliflerinin ortalama lif çapları değerleri Şekil 5.31'de verilmiştir. Ag NP oranı arttıkça nanolifteki düzensizlikler ve boncuklu yapı oluşumu giderek artmıştır. Bunların nedeni, çözeltilere eklenen Ag NP viskozitesinin saf PLA/PU (50:50 w/w) karışımının yoğunluğundan daha yüksek olması ile ilişkilendirilmiştir. Çünkü gümüşün yoğunluğu yaklaşık 10 gr/cm^3 iken, PLA ve PU polimerlerin yoğunluğu yaklaşık 1 gr/cm^3'ür. Yoğunluk ve viskozitenin doğrusal bir ilişkiye sahip olduğu düşünüldüğünde, tez çalışmasında konsantrasyon sabit tutulmuş ancak, AgNP miktarı artışı ile çözeltilerin yoğunluk ve viskozitesi artmıştır. Bu durum, nanoliflerin kalınlaşmasına sebep olmuştur. Aynı zamanda yoğunluğu yüksek olan gümüşün, yoğunluğu düşük olan polimerler içerisinde dağılımı zorlaşarak, yer yer aglomerasyonları meydana getirmiştir. Şekil 5.32'de gösterilen SEM analizinden elde edilen karanlık görüntüler ile, Ag NP'lerin nanolifler üzerindeki dağılımı görülmektedir. Yoğun olmayan fakat oluşan boncuklar sebebiyle özellikle boncuklar üzerinde yer yer Ag NP topaklanmaları görünmekle birlikte genellikle homojen dağılımlı Ag NP'ler gözlemlenmektedir. Tablo 5.9'da Ag NP katkılı PLA/PU nanoliflerin EDX analizi Ag elementi sonuçları verilmiştir. Nanoliflerin yapısındaki Ag NP miktarı, EDX sonuçları ile doğrulanmıştır. Yapıdaki Ag NP yüzde (%) oranları hemen hemen aynı değerde sonuç vermiştir.

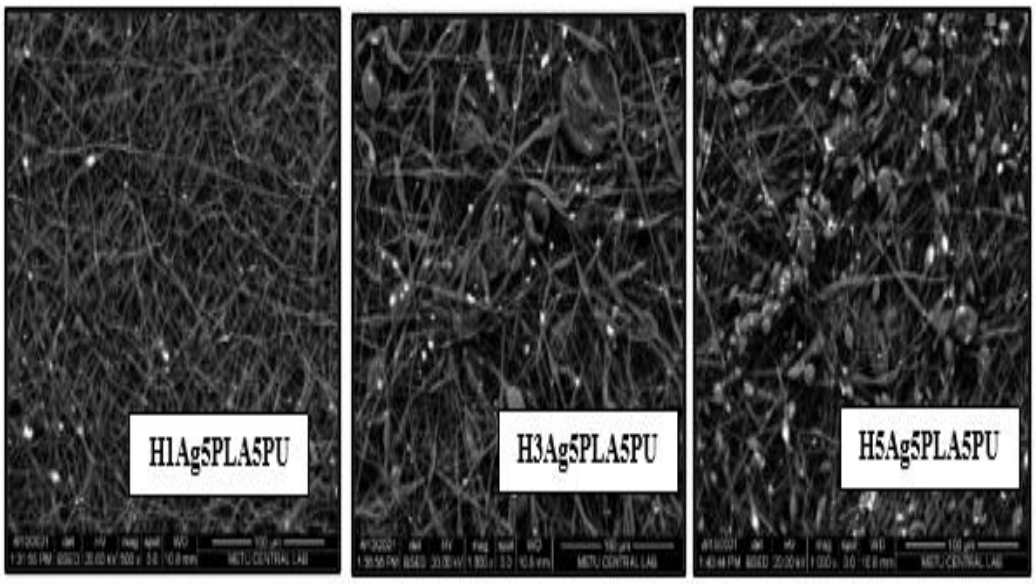


Şekil 5.30. Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerin SEM görüntüleri (skala: 50 µm, Mag: 2000x)

Diğer taraftan, eklenen Ag NP miktarının artmasıyla çözeltilerin iletkenliği artmıştır. Çözücü ve hazırlanan çözeltilerin iletkenlik ölçümleri Tablo 5.10'da verilmiştir. Çözeltinin iletkenliği arttığı için yüzey gerilimi azalacağından fakat bu gerilimi (elektroçekim yönteminde uygulanan voltaj) yenecek kuvvet sabit tutulduğundan, polimer çözelti jeti uzayacak ve fışkıracaktır. İletkenliği artmış olan çözeltiye başta uygulanan ve sabit tutulan voltaj miktarı, işlem için yüksek geleceğinden, boncuklu nanolif yapıların oluşumuna sebep olacaktır.



Şekil 5.31. Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerin ortalama dış çap ölçümü



Şekil 5.32. Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerin SEM karanlık yüzey görüntüleri

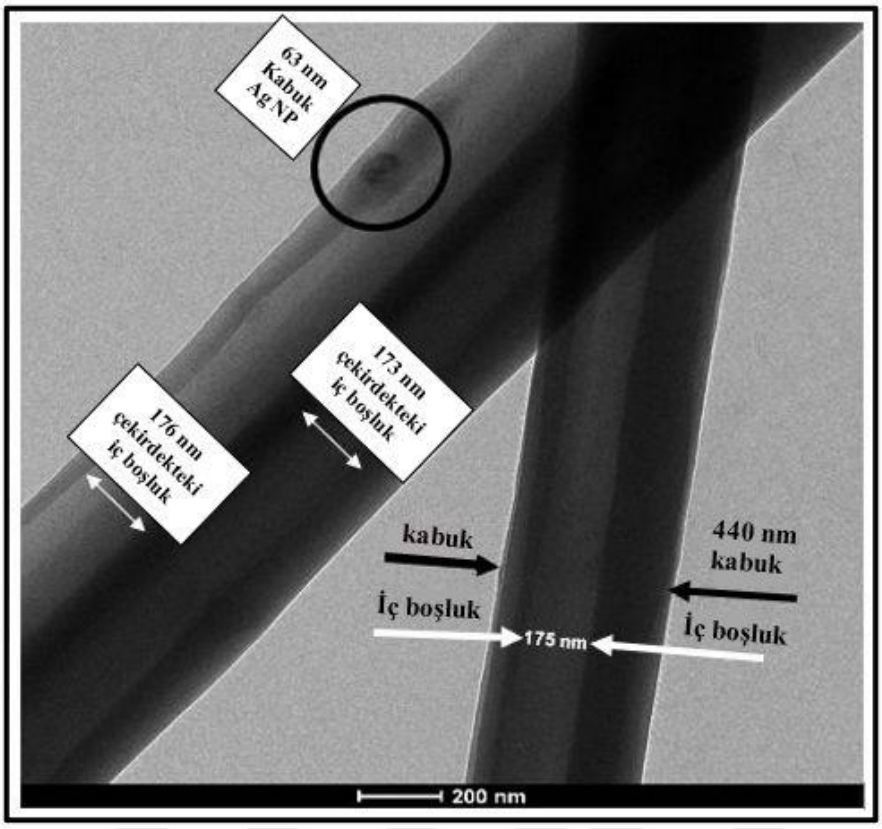
Tablo 5.9. PLA/PU/Ag NP nanoliflerin EDX Ag elementi sonuçları

Örnekler	**H1Ag5PLA5PU**	**H3Ag5PLA5PU**	**H5Ag5PLA5PU**
Ag NP miktarı (wt %)	1.12	3.49	5.63

Aynı zamanda jetin uzaması ile toplayıcı plakaya ulaşarak yeterli katılaşmayı sağlayan nanolifler hem incelecek hem de lif boyu boyunca boncuksuz ince yüzeyler oluşacaktır. Üretilen nanolifler arasında en pürüzsüz en düzgün boncuksuz yüzey görünümüne sahip olan lif %1 Ag NP içeren H1Ag5PLA5PU nanolifidir. Bu nedenle değiştirilmeyen voltaj ve artan viskoziteye bağlı olarak işlem değişkenlerinde %1 Ag katkılı PLA/PU karışımı çözeltinin optimum iletkenliğe sahip olduğu düşünülmüştür. Ancak, en ince nanolif, 484 nm değeri ile H5Ag5PLA5PU olarak boncuklu yapılı elde edilmiştir. Şekil 5.33'te H5Ag5PLA5PU nanolifine ait dış çap ölçümü ile iç boşluk ölçüsünü gösteren TEM analizi şekli gösterilmiştir. İç boşluğa ait çaplar 175 (±2) nm olarak ölçülmüştür. Oldukça ince boyutlu iç boşluklar bulunmaktadır. Aynı zamanda içi boş yapılı nanoliflerin, TEM analizi ile içinin boşaldığı ispatlanmıştır. TEM fotoğrafında kontrast farkından içi boş yapının dolu yapıya göre şeffaf iç yapısı görüntülenmektedir.

Tablo 5.10. Ag NP katkılı PLA/PU karışımlı çözeltilerin iletkenlik değerleri

Örnekler	**Çözelti İletkenliği (µS/cm)**
SAF CF	3,70
SAF DMF	0,00
8CF/2DMF	0,30
SAF PU	0,30
SAF PLA	0,30
H5PLA5PU	0,30
H1Ag5PLA5PU	0,37
H3Ag5PLA5PU	0,60
H5Ag5PLA5PU	0,78



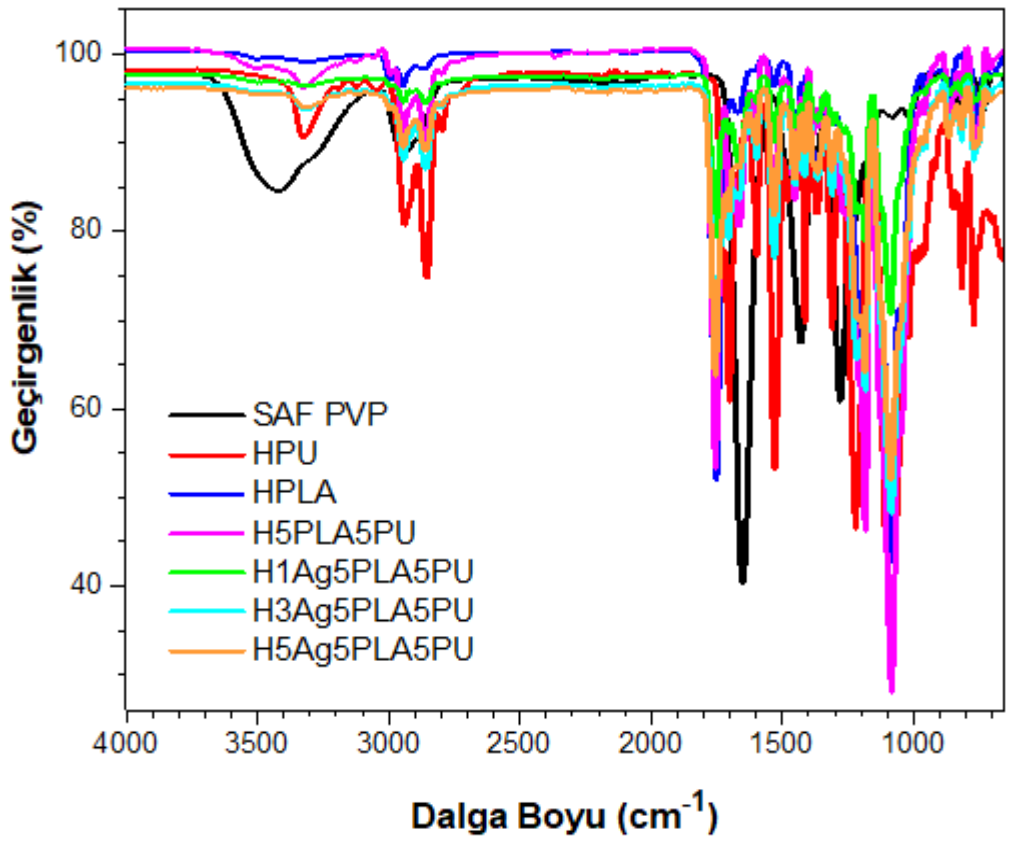
Şekil 5.33. H5Ag5PLA5PU nanolifinin TEM yüzey görüntüsü

5.3.2.2 Ag NP Katkılı İçi Boş PLA/PU Nanoliflerin FTIR-ATR Analizi

Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerin FTIR analizine ait grafikleri Şekil 5.34'de gösterilmiştir.

HPU nanolifinin karakteristik tepe noktası 1600 cm^{-1}'dir ve aromatik C=O grup salınımlarına aittir. Saf PU nanolifine ait diğer pikler: 3313 cm^{-1}'de NH grubu titreşimi olarak, 2858 cm^{-1}'de CH_2 grubu olarak, 1704 cm^{-1}'de C=O grubu titreşimi olarak ve 1311 cm^{-1} zirvesinde (NH)+(CN)+(CH) grubu olarak gözlemlenmiştir. FTIR spektrumları, 1263 cm^{-1} zirvesinin (C-O-C) karbonil grubuna, 1084 cm^{-1} zirvesinin (C-O-H) titreşimlerine ve 2940 cm^{-1} zirvesinin CH_2 çekme titreşimine ait olduğunu göstermiştir. HPLA'nın karakteristik piki, 1753 cm^{-1}'de C=O stres titreşimidir. Saf PLA lifinin diğer pikleri:CH_3 grubu için 1449 cm^{-1}'de ve CH_3 grubu için 1367 cm^{-1}'de görülmüştür. Hem saf PLA hem de saf PU da görülen 1532 cm^{-1}'de C-N=O grubuna ait pik ve 1670 cm^{-1}'de görülen C=O-H grubuna ait pik tüm PLA/PU nanoliflerinde gözlemlenmiştir.

HPU ve HPLA nanoliflerine ait tüm kimyasal bağ pikleri, Ag NP katkılı içi boş nanoliflerde de görülmüştür. Bu bölümün bir önceki kısmındaki, içi boş PLA/PU nanoliflerinin FTIR grafikleri ile oldukça benzer grafikler elde edilmiştir. Pik alanları değişim gösterse de tüm pikler Şekil 5.34'de görüldüğü gibi üst üste çakışmaktadır. Ancak saf PVP nanolifine ait karakteristik pikler ile Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerinde çakışan piklerin bulunmadığı açıkça görülmektedir. FTIR grafik sonuçları hem PLA ile PU arasındaki etkileşimi ve uyumu doğrulamakta hem de liflerin içinin boşaldığını yapıdaki başka bir polimerin bulunmadığını kanıtlamaktadır.



Şekil 5.34. Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerin FTIR eğrileri

5.3.2.3 Ag NP Katkılı İçi Boş PLA/PU Nanoliflerin TGA Analizi

İçi boş Ag NP katkılı PLA/PU nanoliflerinin TGA bozunma sıcaklık değerleri Tablo 5.11'de verilmiştir. TGA analizindeki kalıntı miktarı hem yapıdaki Ag NP miktarını hem de üretilen nanoliflerin içinin boşaldığını doğrulayan bir diğer analiz olarak değerlendirilebilir.

HPU nanolifi 4 aşamalı ısıl bozunma eğrisi göstermiştir. Tüm Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanolifleri de tıp ki HPU nanolifi gibi dört aşamalı bozunma eğrisi göstermiştir. İlk adım yapıdaki nem içeriğinin uzaklaşmasıyla ilişkilendirilmiştir. Tüm içi boş olan PLA/PU nanoliflerinin TGA değerleri HPLA ve HPU nanoliflerinin sıcaklık değer aralıklarında sonuç vermiştir. T_5 sıcaklıklarında keskin bir düşüş görülmemektedir. Boncuklu yapılar dolayısıyla ısıl özelliklerde yüksek düşüş beklenirken, yapılardaki Ag NP varlığı dolayısıyla termal değerler; içi boş düzgün, pürüzsüz ve homojen içi boş nanoliflerle (H5PLA5PU) benzer ısıl özellikler göstermiştir. H1Ag5PLA5PU nanolifteki T_{max1} ve T_{max2} değerlerindeki artış, diğer liflere kıyasla daha az Ag aglomerasyonu nedeniyle, sıcaklığa karşı direncin artması, homojen olarak dağılmış Ag NP'lerin liflerden geç salınma süresi ile ilişkilendirilmiştir.

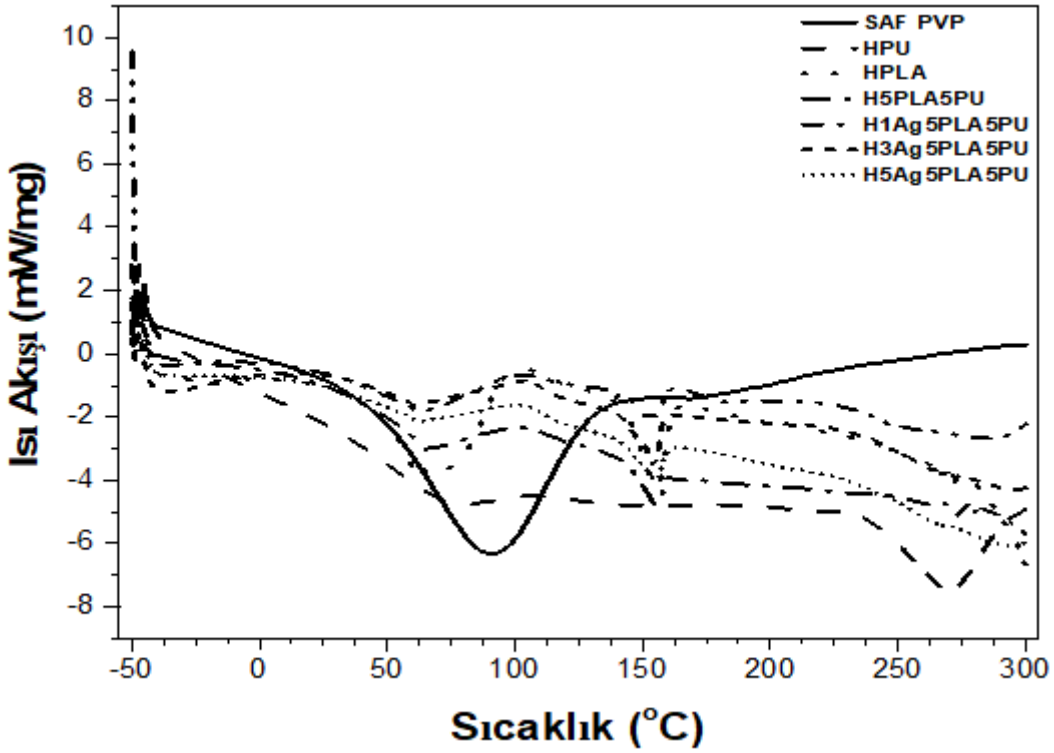
Ag NP'lerin nanolif yapısındaki varlığını 600^{o}C'de koruduğu kalıntı miktarından görülmektedir. H5PLA5PU nanolifi, HPLA ve HPU kalıntı miktarı arasında %8,19 kalıntı bırakmıştır. İçi boş PLA/PU nanoliflerindeki kalıntı miktarı da H5PLA5PU nanolifine göre nanolif yapısındaki Ag NP'lerin yüzde (%) değeri kadar artmıştır. Ag NP katkılı PLA/PU nanolifleri yapısında saf PVP'ye ait herhangi bir ısıl özellik görülmemiş ve saf PVP nanolifinin varlığından kaynaklanacak kalıntı miktarı da gözlemlenmemiştir.

Tablo 5.11. Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerin termal bozunma değerleri

Örnekler	**T_{mak} (^{o}C)**				**T_{d5} (^{o}C)**	**Kalıntı 600^{o}C (%wt)**
	1.Boyun	**2.Boyun**	**3.Boyun**	**4.Boyun**		
SAF PVP	89,15	-	-	429,70	84,97	5,00
HPU	62,73	260,68	339,53	424,67	243,51	9,78
HPLA	52,91	305,83	-	-	249,57	4,61
H5PLA5PU	61,36	265,85	327,77	420,96	254,83	8,19
H1Ag5PLA5PU	66,10	293,84	341,65	422,59	237,22	9,33
H3Ag5PLA5PU	61,07	277,06	325,29	420,50	235,12	10,90
H5Ag5PLA5PU	58,13	272,87	321,10	420,08	241,83	13,72

5.3.2.4 Ag NP Katkılı İçi Boş PLA/PU Nanoliflerin DSC Analizi

Ag NP katkılı İçi boş nanoliflerin ısıl özelliklerinin DSC eğrileri Şekil 5.35'da verilmiştir. İçi dolu 5PLA5PU nanolifleri için iki farklı Tg değeri gözlemlenmiştir. PU nanolifi yumuşak kısım için T_g değeri (-26°C) ve PLA nanolifi için T_g değeri 61°C'dir. H5PLA5PU nanolifi için 61°C civarında tek bir T_g değeri gözlemlendi. Benzer şekilde, tüm Ag NP katkılı içi boş nanoliflerde 60°C civarında tek bir T_g değeri gözlenmiştir. Bu, saf PLA polimerinin, saf PU polimerinin yumuşak kısmını oluşturan polyester veya polieter grubu ile kısmi uyumluluğu ile açıklanmaktadır (Feng ve Ye, 2011). Çünkü polimer karışımlarının uyumluluğu, karışımı sağlayan bileşenlerin Tg değerlerinin, bileşenlerin sahip olduğu tipik değerlerden sapması ve birbirine kayması ile açıklanabilir.



Şekil 5.35. Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerin DSC ısıl eğrileri

Sert ve gevşek segmentin T_m değeri, içi dolu PLA/PU karışımı nanoliflerde gözlenmemiştir (Samatya Yılmaz ve Aytaç, 2021a). Aynı şekilde, içi boş PLA/PU nanoliflerinde, içi dolu PLA/PU karışımlı nanoliflerde olduğu gibi 150°C civarında tek bir T_m değeri gözlemlenmiştir. Öte yandan, saf PVP nanolifinin üzerindeki nem ve karakteristik yapısı dolayısıyla 92°C'de geniş bir T_m piki gözlemlenmiştir (Akhgari ve

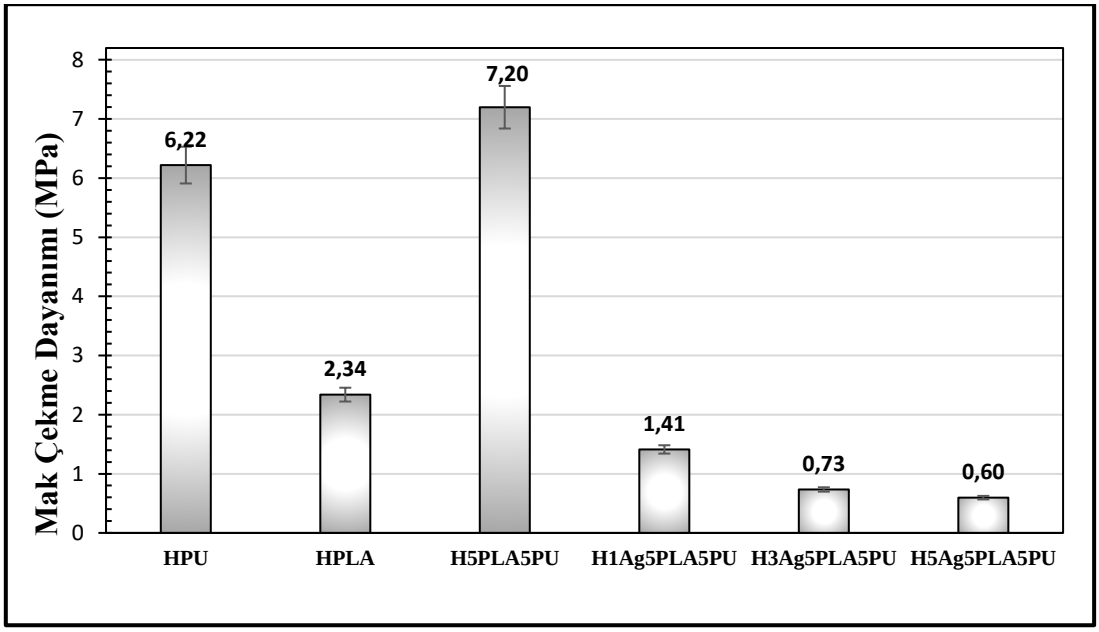
diğ., 2016; Sethia ve Squillante, 2004). Bu değer hiçbir içi boş nanolifte gözlemlenmemiştir. Açıklanması gereken bir diğer nokta ise, içi boş PLA/PU nanoliflerin içi boş kısımlarında damıtılmış su kalmışsa, emilen suyun buharlaşmasından dolayı 100^{o}C civarında bir pik gözlemlenmiş olmasıdır. DSC sonuçlarına göre içi boş nanoliflerde bu sıcaklıkta pik bulunmamaktadır. Bu durumda içi boş nanoliflerin yapısında nem olmadığı, kuruduktan sonra saf suyun yapıdan tamamen uzaklaştığı yorumu yapılabilir. Çünkü PLA/PU karışımlı nanolifler hidrofobik yapıları nedeniyle yapılarında su tutmazlar (Samatya Yılmaz ve Aytaç, 2021a). Sonuç olarak, polimerlerin karakteristik ısıl özelliklerinin bulguları sayesinde içi boş PLA/PU/Ag NP nanoliflerinin varlığı kanıtlanmıştır.

5.3.2.5 Ag NP Katkılı İçi Boş PLA/PU Nanoliflerin Mekanik Özellikleri

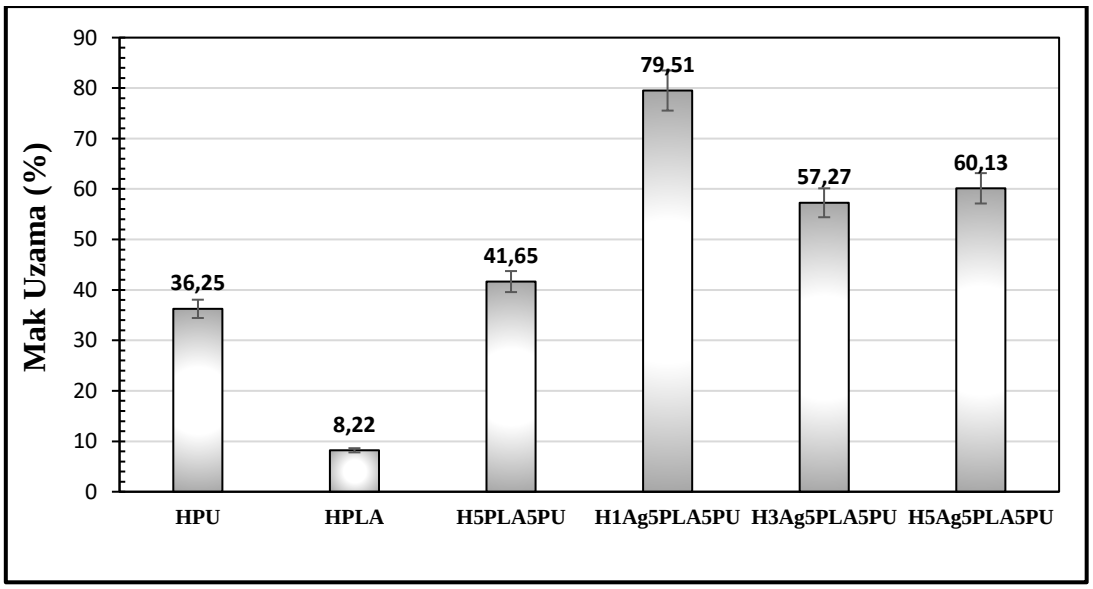
İçi boş nanoliflerin çekme dayanımı grafikleri Şekil 5.36'da ve mak uzama (%) grafikleri Şekil 5.37'de gösterilmektedir. H5PLA5PU nanolifinin çekme dayanımı, içi dolu 5PLA5PU nanolifinden neredeyse 2 kat daha yüksek olduğu görüldü. İçi boş H5PLA5PU nanolifin çekme dayanımı artarken, uzama özelliği hafif bir artışla hemen hemen aynı kalmıştır (Moattari ve diğ., 2021; Najafi ve diğ., 2016; Shirolkar ve diğ., 2021).

Ag NP varlığında da mekanik özelliklerin artması beklenmektedir (Krishna ve diğ., 2021; Li ve diğ., 2019).Bu çalışmada, Ag NP miktarı arttıkça içi boş nanoliflerin çekme dayanımı azalırken, uzama davranışı artmaktadır. Çekme dayanımındaki azalma, SEM görüntülerinde görülen nanolifler üzerinde istenmeyen boncuk yapılarının varlığı ile ilişkilendirildi. Düğümlü, topaklı ve polimer damlalarının (boncukların) varlığından dolayı bu bölgeler saf PLA gibi davranmış (Samatya Yılmaz ve Aytaç, 2021a) ve zayıf çekme dayanımı sergilemiştir. Aksine, bu bölgeler ve içi boş yapı dolayısıyla esneklik artmaktadır. Çünkü poliüretan varlığında polimer boncuk yapısındaki gevşek kısımlar uzama davranışı gösterebilmektedir. Tüm Ag NP katkılı nanolifler, H5PLA5PU nanoliflere kıyasla daha yüksek uzama değerleri göstermiştir. H1Ag5PLA5PU nanolifi, en yüksek elastik davranışı sergilemiştir (Yadav ve diğ., 2019). Aynı zamanda H1Ag5PLA5PU nanolifi, Ag NP katkılı içi boş nanolifler arasında en yüksek çekme dayanımına sahiptir. SEM görüntülerinde pürüzsüz ve boncuksuz H1Ag5PLA5PU nanoliflerin varlığına atfedilmiştir. H3Ag5PLA5PU ve H5Ag5PLA5PU nanoliflerinin uzama değerleri birbirine oldukça yakındır. Bu liflerin SEM analizindeki yüzey

görüntülerinde gözlemlenen boncuklu yapılar da birbirine oldukça benzemektedir. Tüm içi boş nanolifler, içi dolu saf PLA nanolifinin çekme dayanımından (0,33 MPa) ve uzama davranışından (%24,73) daha yüksek mekanik özelliklere sahiptir. Bu gelişmiş davranış, PLA ve PU polimerlerinin bir karışım olarak kullanılmasının, PU'nun üstün elastikiyetinden dolayı PLA'nın kırılganlığını iyileştirmesine bağlanmaktadır (Samatya Yılmaz ve Aytaç, 2021a).



Şekil 5.36. Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerin mak çekme dayanımı (MPa) grafikleri



Şekil 5.37. Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerin mak uzama (%) grafikleri

5.3.2.6 Ag NP Katkılı İçi Boş PLA/PU Nanoliflerin Sıvı Absorbsiyon (Emicilik) Kapasitesi (%) ve Kuruma Süresi

Ag NP katkılı içi boş PLA/PU karışımı nanoliflerin sıvı emicilik kapasitesi (%) ve kuruma süresi (dk) sonuçlarına ait değerler Tablo 5.12'de verilmiştir. Her iki polimer karışımından üretilen nanolifler 120^{o} açıyla hidrofobik nano malzemelerdir. Emicilik kapasitesi tamamen liflerin iç boşluğu ile ilgili olmakla birlikte nanoliflerin yüzey özellikleri ve yapıya eklenen Ag NP'lerin varlığı ile doğrudan ilgilidir. Özellikle %756 emicilik kapasitesine sahip H5PLA5PU nanolifi içerisine Ag NP eklenmesiyle elde edilen nanoliflerde keskin ve 2.75-3.25 (arasında) kat bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu durum doğrudan gümüşün metal bir element olması ile ilişkilendirilebilir. H1Ag5PLA5PU nanolifinden daha ince lifçiklere sahip olan H3Ag5PLA5PU ve H5Ag5PLA5PU nanoliflerinin SEM görüntülerinde polimerik boncuklar bulunması sebebiyle emicilik kapasiteleri düşüktür. H3Ag5PLA5PU ve H5Ag5PLA5PU nanoliflerinin emicilik kapasiteleri sırasıyla %257 ve %234 değerindedir. Yapıdaki Ag NP miktarı ve boncuk yapıları arttıkça emicilik kapasitesi azalmaktadır. Pürüzsüz, düzgün nanoliflere sahip olan ve Ag NP miktarı en az olan, H1Ag5PLA5PU nanolifi %274 değeriyle en fazla emiciliğe sahip nano malzeme olarak üretilmiştir. Yapıdaki Ag NP'ler ve hidrofobik boncuklu PLA/PU nanoliflerin varlığı dolayısıyla su moleküllerinin içi boş yapıya ulaşması zorlaşmaktadır. Ag NP'ler ve boncuklar su moleküllerini itmektedir. Özellikle Ag NP aglomerasyonu olan kısımlardan su moleküllerinin geçerek içi boş kısma ulaşması oldukça zorlaşmaktadır.

Kuruma sürelerine göre, tüm Ag NP katkılı içi boş nanolifler hemen hemen aynı sürede kuruyarak ilk ağrılıklarına dönmektedir. H5PLA5PU nanolifine göre, yapısında daha az miktarda sıvı hapsedebilen emicilik kapasitesi oldukça düşük nanolifler daha kısa sürede kuruma sağlamıştır.

Genel olarak su emme kapasitesi ve kuruma süreleri değerlendirildiğinde, içi boş nanoliflerin yara örtüsü uygulamalarında kullanılması durumunda yara eksüdasını kapiler etki ile hızlıca emerek ve yara üzerinde kısa bir sürede hızlıca kuruma sağlayarak kısa sürede yara iyileşmesini sağlaması beklenmektedir. Bu kullanım alanının net bir şekilde belirlenmesi için sitotoksisite testi ile hücre canlılığı (%) oranının belirlenmesi gerekmektedir. Ayrıca yapıda Ag NP olduğundan antibakteriyel özellikli yara örtüsü

kullanımının araştırılması amacıyla hem de antibakteriyel test uygulanarak, antibakteriyel etkili yara örtüsü olarak kullanılabilirliği incelenmiştir.

Tablo 5.12. İçi boş PLA/PU nanoliflerin emicilik kapasitesi (%) ve kuruma süresi (dk)

Örnekler	SEK (%)	Kuruma Süresi (dk)
H5PLA5PU	756	10
H1Ag5PLA5PU	274	8
H3Ag5PLA5PU	257	9
H5Ag5PLA5PU	234	9

5.3.2.7 Ag NP Katkılı İçi Boş PLA/PU Nanoliflerin Antibakteriyel Test Sonuçları

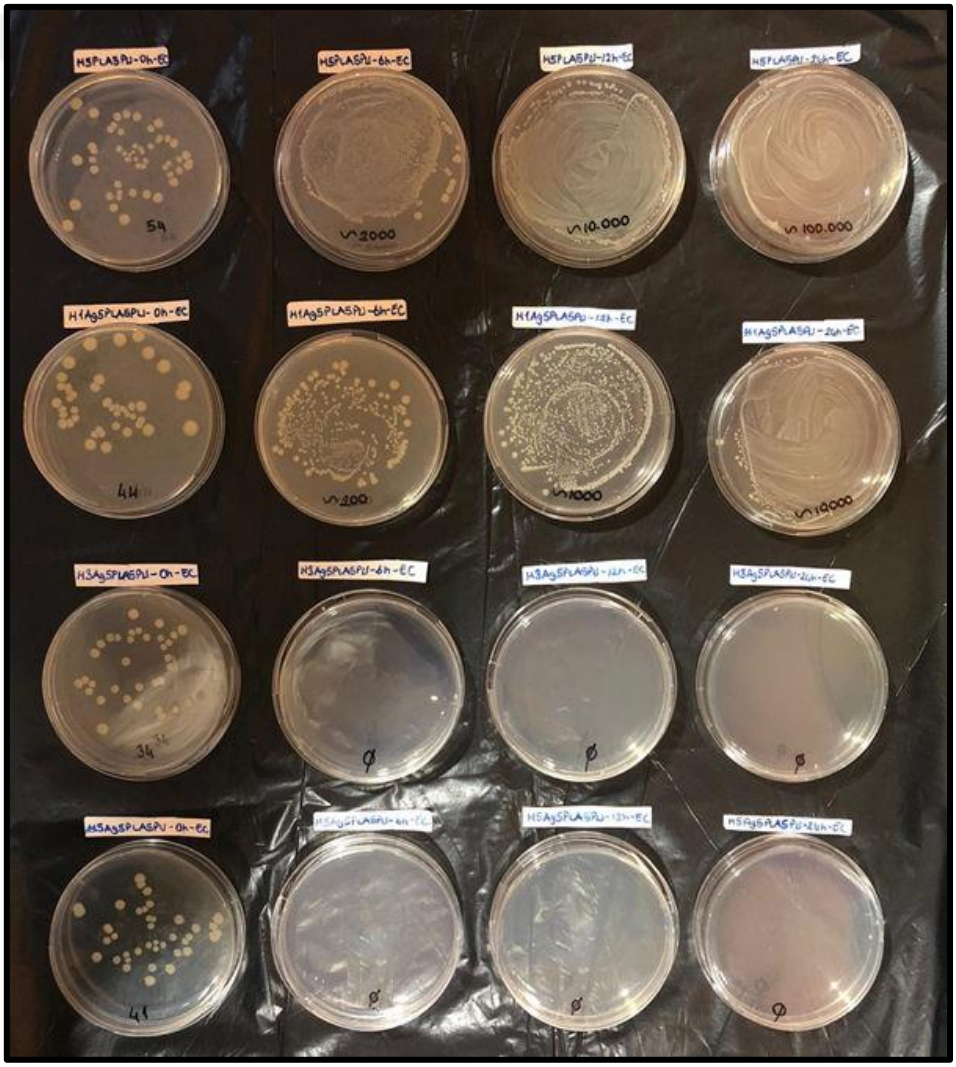
Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerin *E. coli*, *P. aeruginosa* ve *S. aureus* bakterilerine karşı antibakteriyel aktivitesi incelenmiştir. Antibakteriyel aktivite (%) sonuçlarına göre ilaç etkeni içermeyen Ag NP'ler tüm bakteri türlerine karşı son derece etkili olmuştur. Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerin *E. coli* üzerindeki antibakteriyel aktiviteleri Şekil 5.38.'de gösterilmiştir. Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerin *E. coli* koloni sayımlarının sayısal bir değerlendirilmesi Tablo 5.13'de verilmiştir.

0, 6, 12 ve 24 saat boyunca, beklendiği gibi Ag NP içermeyen H5PLA5PU nanoliflerinde çok sayıda *E. coli* çoğalması gözlemlendi. Bu sebeple, bu nanolifler kontrol numuneleri olarak kullanıldı. Ag NP'ler eklendikten sonra *E. coli* için %100 antimikrobiyal aktivite gösterdiler. %1 Ag NP katkılı PLA/PU nanolifi ilerleyen zamanla birlikte *E. coli* üzerinde etkili olmamıştır. Zaman ilerledikçe bakteri sayısı doğrusal olarak artmıştır.

Ag NP'ler, bakterilerin hücre duvarları ve plazma membranları ile etkileşime girerek antibakteriyel etkinlik gösterebilir. Ag+ iyonlarının bakteri hücre duvarlarına doğrudan bağlanması, hücre duvarlarında morfolojik değişikliklere, ardından plazma zarının zarar görmesine ve hücresel iç sızıntıya neden olur. Ag NP'ler plazma katmanlarına katılabilir, geçirgenliklerini değiştirebilir ve sonunda bakterilerin hücre ölümüne yol açabilir. Ag+ iyonları veya Ag nanoparçacıkları ayrıca DNA, enzim ve zar proteinleri ile etkileşime girerek veya dolaylı olarak reaktif oksijen türlerinin (ROS) üretimini teşvik ederek DNA

yanıt mekanizmasının, proteinlerin ve cilt katmanlarının arızalanmasına neden olabilir (Akter ve diğ., 2018; Chernousova ve Epple 2013; Eckhardt ve diğ., 2013; Tang ve Zheng 2018).

%3 Ag NP katkılı PLA/PU nanolifi ve %5 Ag NP katkılı PLA/PU nanolifi kullanıldığında 6. saatin sonunda tüm *E.coli* bakteriler yok edilmiştir. Bu her iki içi boş nanolifin %100 antibakteriyel özelliği 24. saatin sonuna kadar devam etmiştir. H3Ag5PLA5PU ve H5Ag5PLA5PU nanolifleri her ikisi de 24. saatin sonunda değiştirilmek kaydıyla *E. coli* için yara örtüsü olarak kullanılabilir. Fakat, Ag NP oranının düşük olanı tercih edildiği taktirde, H3Ag5PLA5PU nanoliflerin yara örtüsü olarak kullanılması uygundur.

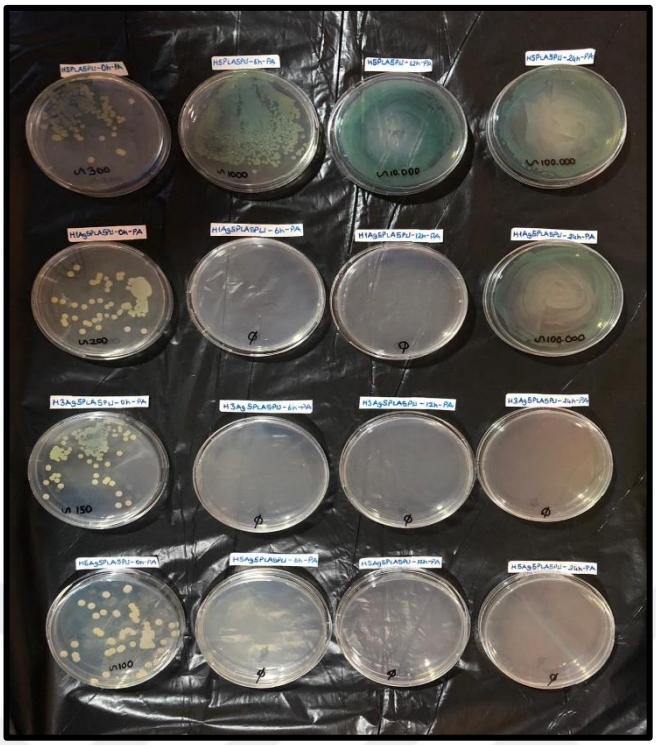


Şekil 5.38. Ag NP katkılı PLA/PU nanoliflerin E.coli üzerindeki antibakteriyel etkisi (sırasıyla soldan sağa: 0, 6, 12, 24 saat) (sırasıyla yukarıdan aşağıya: H5PLA5PU, H1Ag5PLA5PU, H3Ag5PLA5PU ve H5Ag5PLA5PU)

Tablo 5.13. Ag NP katkılı PLA/PU nanoliflerin varlığında ortamdaki *E.coli* bakteri sayısı ve antibakteriyel aktivite (%)

Örnekler	0 saat	6 saat	12 saat	24 saat	Antibakteriyel Aktivite (%)
H5PLA5PU	Ort : 54 Std Sp : 1,53	Ort : ~$2x10^3$ (Sayılamaz)	Ort: ~10^4 (Sayılamaz)	Ort : ~10^5 (Sayılamaz)	-
H1Ag5PLA5PU	Ort : 44 Std Sp : 1.53	Ort : ~213 Std Sp : 15,27	Ort : ~10^3 (Sayılamaz)	Ort : ~10^4 (Sayılamaz)	-
H3Ag5PLA5PU	Ort : 34 Std Sp : 2,00	Ort : 0 Std Sp : 0,00	Ort : 0 Std Sp : 0,00	Ort : 0 Std Sp : 0,00	6, 12 ve 24 saat için 100
H5Ag5PLA5PU	Ort : 41 Std Sp : 3,51	Ort : 0 Std Sp : 0,00	Ort : 0 Std Sp : 0,00	Ort : 0 Std Sp : 0,00	6, 12 ve 24 saat için 100

Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerin *P.aeruginosa* üzerindeki antibakteriyel aktiviteleri Şekil 5.39.'da gösterilmiştir. Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerin *P.aeruginosa* koloni sayımlarının sayısal bir değerlendirilmesi Tablo 5.14'de verilmiştir. Ag NP içermeyen H5PLA5PU nanolifi için MHA agar üzerinde kültürleme ile 0, 6, 12 ve 24 saat boyunca *P.aeruginosa* doğrusal bir bakteri üremesi gözlemlenmiştir. Yapıya %1 Ag Np katkısı eklendiğinde 6. saatin sonunda antibakteriyel aktivite gözlemlenmiştir. Bu aktivite 12. saatin sonuna kadar sürmüştür. Ancak 24. saatin sonunda besiyeri kültür ortamında bakteri artışı görülmüştür (Lv ve diğ., 2021; Nguyen ve diğ., 2011). Ag NP'lerin varlığı etkinliğini yitirmiştir. Yapıya %3 ve %5 Ag NP eklendiğinde ise, 6. saatin sonunda başlayan %100 antibakteriyel etkinlik 24 saatin sonuna kadar devam etmiştir. Tüm Ag katkılı PLA/PU nanolifleri *P.aeruginosa* bakterisine karşı yara örtüsü olarak kullanılabilir. Ancak H1Ag5PLA5PU nanolifi *P.aeruginosa'ya* karşı antibakteriyel etkili yara örtüsü olarak kullanıldığında, 12. saatin sonunda değiştirilmesi gerekirken; H3Ag5PLA5PU ve H5Ag5PLA5PU nanolifleri 24. saatin sonunda değiştirilmelidir. Ayrıca, yapıdaki Ag NP miktarı az olan nanolifler, *P.aeruginosa'ya* karşı antibakteriyel etkili yara örtüsü olarak kullanılması tercih edildiğinde; 6. saatte etkinliği başlayıp 24. saatin sonuna kadar etkinliği devam eden H3Ag5PLA5PU nanolifi kullanılması uygun görülmektedir.



Şekil 5.39. Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerin *P. aeruginosa* üzerindeki antibakteriyel etkisi (sırasıyla soldan sağa: 0, 6, 12, 24 saat) (sırasıyla yukarıdan aşağıya: H5PLA5PU, H1Ag5PLA5PU, H3Ag5PLA5PU ve H5Ag5PLA5PU)

Tablo 5.13. Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerin varlığındaki ortamdaki *P. aeruginosa* bakteri sayısı ve antibakteriyel aktivite (%)

Örnekler	0 saat	6 saat	12 saat	24 saat	Antibakteriyel Aktivite (%)
H5PLA5PU	Ort : ~320 Std Sp : 26,46	Ort : ~10^3 (Sayılamaz)	Ort: ~10^4 (Sayılamaz)	Ort : ~10^5 (Sayılamaz)	-
H1Ag5PLA5PU	Ort : ~223 Std Sp: 20,82	Ort : 0 Std Sp : 0,00	Ort : 0 Std Sp : 0,00	Ort : ~10^5 (Sayılamaz)	6 ve 12 saat için 100
H3Ag5PLA5PU	Ort : ~155 Std Sp : 13,23	Ort : 0 Std Sp : 0,00	Ort : 0 Std Sp : 0.00	Ort : 0 Std Sp : 0,00	6, 12 ve 24 saat için 100
H5Ag5PLA5PU	Ort : ~103 Std Sp : 15,28	Ort : 0 Std Sp : 0,00	Ort : 0 Std Sp : 0,00	Ort : 0 Std Sp : 0,00	6, 12 ve 24 saat için 100

Ag NP katkılı PLA/PU nanoliflerinin *S.aureus* üzerindeki antibakteriyel etkileri Şekil 5.40'da gösterilmektedir. Bakteri sayımları 0, 6, 12 ve 24 saat aralıklarında gerçekleştirildi. *S. aureus* bakteri sayımlarının sayısal bir karşılaştırması Tablo 5.15'de verilmiştir.

H5PLA5PU nanolifinin olduğu ortamda *S. aureus* bakteri sayısında zamana bağlı önemli bir artış gözlemlenmiştir. Bu nanolif kontrol numunesi olarak kullanılmıştır. H1Ag5PLA5PU ve H3Ag5PLA5PU nanolifleri 0, 6, 12 ve 24 saat aralıklarının herhangi birinde *S. aureus'a* karşı antibakteriyel aktivite göstermemiştir. Tıpkı kontrol numunesi gibi bu iki içi boş nanolif için, ortamda *S. aureus* bakteri sayısında zamanla doğrusal bir artış görülmüştür. *S. aureus*'un gram pozitif bakteri türü olması dolayısıyla sahip olduğu kalın hücre duvarı nedeniyle Ag NP'lerin bakteri içerisine nüfuz etmesi ve bakteri üremesini engellemesi daha zor olduğu düşünülmüştür (Feng ve diğ., 2000).

S.aureus bakterisine karşı sadece H5Ag5PLA5PU nanolifi %100 antibakteriyel etkinlik göstermiştir. 12. saatte başlayan bu etkinlik 24. Saatin sonuna kadar sürmüştür. Ag NP katkılı PLA/PU nanoliflerinden *S.aureus* bakterisine karşı antibakteriyel etkili yara örtüsü olarak kullanılabilecek tek nanolifin H5Ag5PLA5PU nanolif olması uygun görülmüştür.

Ag NP katkılı içi boş PLA/PU karışımlı nanolifler için antibakteriyel analizi genel olarak değerlendirilirse: *E. coli, P. aeruginosa* ve *S. aureus* isimli 3 farklı bakteri türüne karşı aynı anda antibakteriyel etkili yara örtüsü olarak sadece H5Ag5PLA5PU nanolifinin kullanılması uygunluğu sonucuna varılmıştır. Diğer içi boş nanoliflere göre emiciliği ve kuruma süresi arasında da çok yüksek bir fark olmaması dolayısıyla da tercih edilebilir bir dokusuz mat olarak görünmektedir. Son olarak yara örtüsü olarak kullanılabilirliğin değerlendirilmesi için hücre canlılığı testi gerçekleştirilmiştir.

Tablo 5.15. Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerin varlığında ortamdaki *S. aureus* bakteri sayısı ve antibakteriyel aktivite (%)

Örnekler	**0 saat**	**6 saat**	**12 saat**	**24 saat**	**Antibakteriyel Aktivite (%)**
H5PLA5PU	Ort : 38 Std Sp : 3,06	Ort : ~10^4 (Sayılamaz)	Ort: ~10^5 (Sayılamaz)	Ort : ~10^6 (Sayılmaz)	-
H1Ag5PLA5PU	Ort : 36 Std Sp : 1,53	Ort : ~$2x10^3$ (Sayılamaz)	Ort : ~10^4 (Sayılamaz)	Ort: ~10^5 (Sayılamaz)	-
H3Ag5PLA5PU	Ort : 35 Std Sp : 2,52	Ort : 52 Std Sp : 2,52	Ort : 110 Std Sp : 4,51	~Ort: ~10^5 (Sayılamaz)	-
H5Ag5PLA5PU	Ort : 32 Std Sp : 2,52	Ort : 19 Std Sp : 1,53	Ort : 0 Std Sp : 0,00	Ort : 0 Std Sp : 0,00	12 ve 24 saat için 100



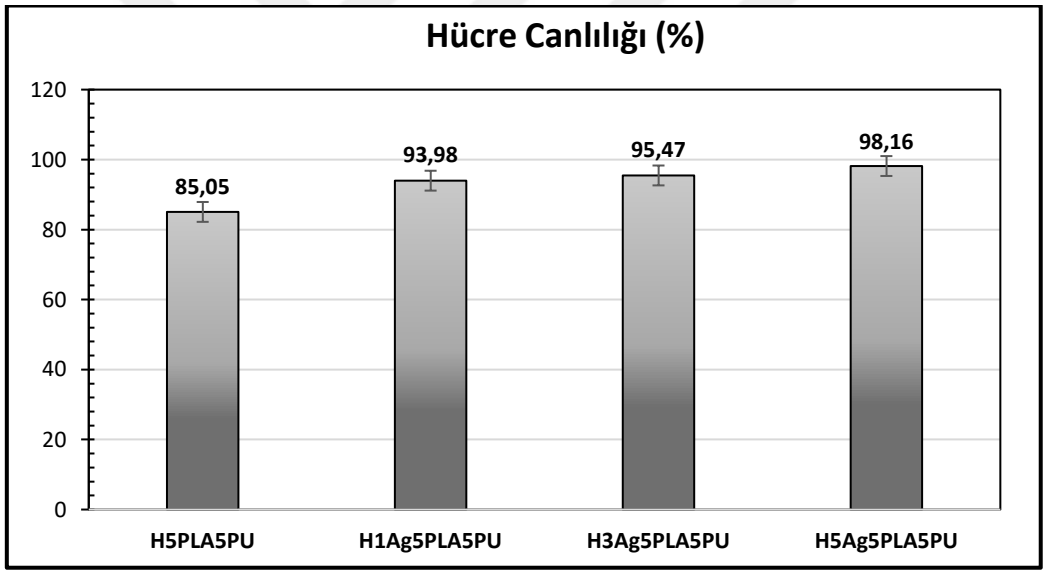
Şekil 5.40. Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerin *S. aureus* üzerindeki antibakteriyel etkisi (sırasıyla soldan sağa: 0, 6,12, 24 saat) (sırasıyla yukarıdan aşağıya: H5PLA5PU, H1Ag5PLA5PU, H3Ag5PLA5PU ve H5Ag5PLA5PU)

5.3.2.8 Ag NP Katkılı İçi Boş PLA/PU Nanoliflerin Sitotoksisite Testi Sonuçları

Üretilen içi boş tüm nanoliflerinin antibakteriyel etkili yara örtüsü olarak kullanılabilirliğini incelemek için, direkt kontakt test yöntemi kullanılarak sitotoksisite (hücre canlılığı) testi gerçekleştirilmiştir.

Antibakteriyel test 24. Saat için gerçekleştirildiğinden, sitotoksisite testi de 24 saat süre sonunda sonlandırılmıştır. Testte hazırlanan pozitif kontrolün toksik etkisi 24. saat sonunda %55,15 olarak kaydedilmiştir. PLA/PU/Ag NP nanoliflerinin hücre canlılığının (%) bu değer ve üzerinde olması şartıyla toksik olmayan yapı olarak değerlendirilmesi uygun görülmüştür. Fakat literatürden elde edilen bilgilere göre; elde edilen Ag NP katkılı PLA/PU nanoliflerinin antibakteriyel yara örtüsü olarak kullanılabilmesi için hücre canlılığının %70'ten az olmaması gerekmektedir (Alippilakkotte ve diğ., 2017). Hazırlanan Ag NP katkılı içi boş nanoliflerin hücre canlılığını gösteren grafikler Şekil 5.41'de verilmiştir.

H5PLA5PU nanolifleri negatif kontrol olarak değerlendirilmiştir. PLA, biyouyumlu bir polimer olduğundan ve PU da kan ile kısmen uyumlu olduğundan yüksek toksik etkiler öngörülmemiştir. Elde edilen sonuçlara göre tüm içi boş PLA/PU/Ag NP nanoliflerinin hücre büyüyerek artışını destekleyen bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca azalan lif çapı, hücrelerin çoğalmasını da desteklemiştir (Movahedi ve diğ., 2020). %98,16 oranı ile en yüksek hücre büyüme desteği veren H5Ag5PLA5PU nanolifi olarak saptanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, tüm Ag NP katkılı içi boş nanolifler %70 değerin üzerinde olduğundan yara örtüsü olarak kullanılabilir. Sitotoksisite testi sonucuna ve *E. coli*, *P. aeruginosa* ve *S. aureus isimli* üç farklı bakteri türü için çalışılan antibakteriyel test sonucuna göre, aynı anda üç bakteri türü için antibakteriyel etkili ve fibroblast hücre büyümesine katkı sağlayacak yara örtüsünün, 24. saatin sonunda değiştirilmesi şartıyla, H5Ag5PLA5PU nanolifi olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.41 Ag Np katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerin hücre canlılığı (%)

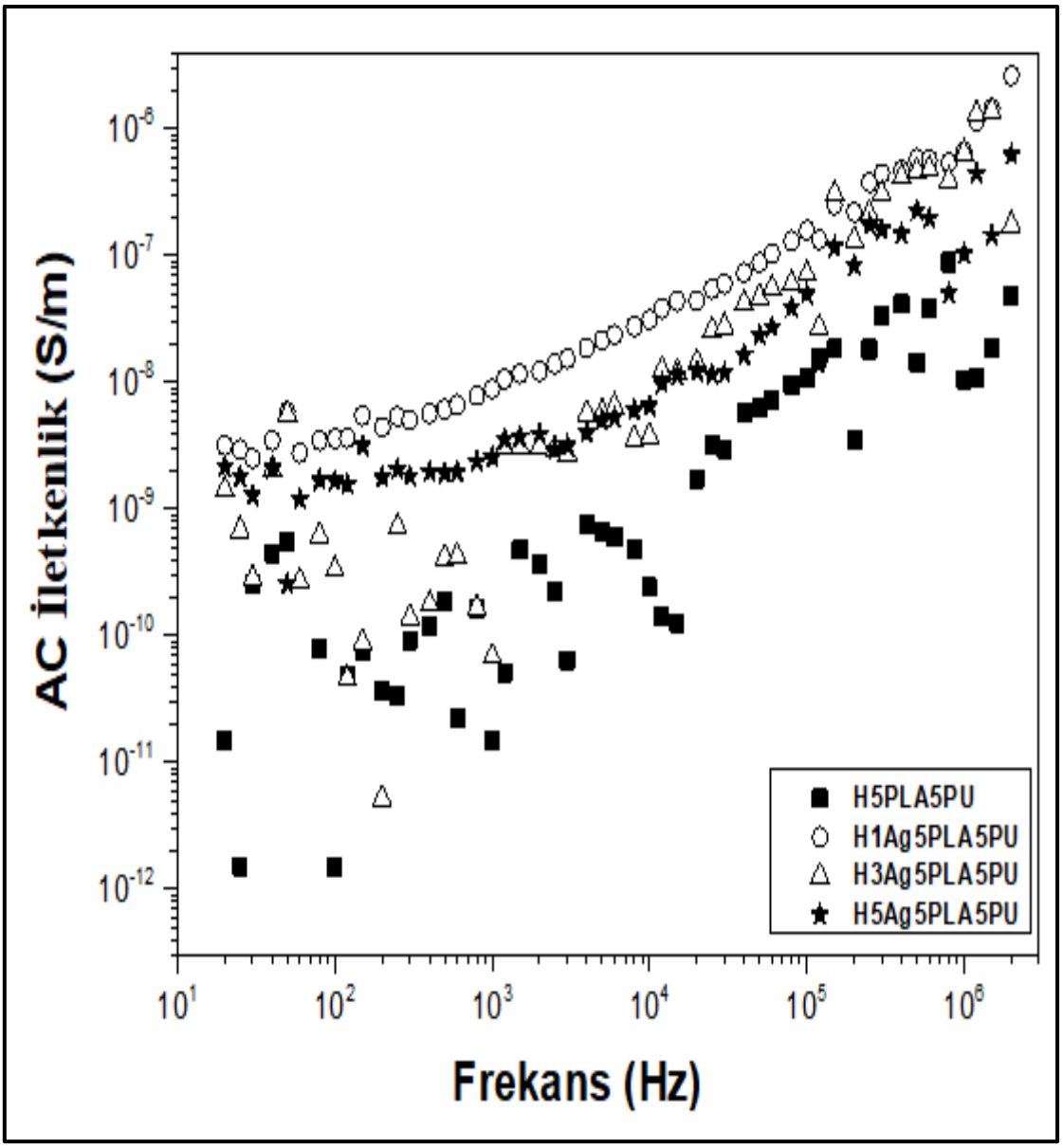
5.3.2.9 Ag NP katkılı içi boş PLA/PU Nanoliflerin AC İletkenlik Ölçümleri

Ag NP katkılı içi boş nanoliflerin AC elektriksel iletkenlik ölçüm verileri Şekil 5.42'de verilmiştir. Ag NP katkılı içi boş nanolifler için AC elektriksel iletkenlik değerleri frekansın artmasıyla artar. H5PLA5PU nanolifin AC elektrik iletkenliği 100 kHz'de $1.46E10^{-12}$ S/m iken, 1 MHz'de $1.06E10^{-8}$ S/m'ye yükselmiştir (Huang ve diğ., 2014; Triantis ve diğ., 2015). Bu durum, artan frekansla polimer zincirleri arasındaki polar etkileşim davranışlarıyla ilişkilidir.

Ag elementi kristal yapısı ve elektron konfigürasyonu sayesinde elektriği çok iyi iletmektedir. Ag için elektriksel iletkenlik, son yörünge elektronunun enerji seviyesi ile açıklanmaktadır. Ag NP katkılı içi boş nanoliflerin elektrik akımını taşıması, gümüşün son yörüngesindeki bir elektronun serbest hareketinden kaynaklanmaktadır.

1 MHz'deki grafiklerden elde edilen iletkenlik değeri H1Ag5PLA5PU nanolif için $1.15E10^{-6}$ S/m, H3Ag5PLA5PU nanolif için $1.31E10^{-6}$ S/m ve H5Ag5PLA5PU nanolif için $1.07E10^{-7}$ S/m olarak ölçülmüştür.

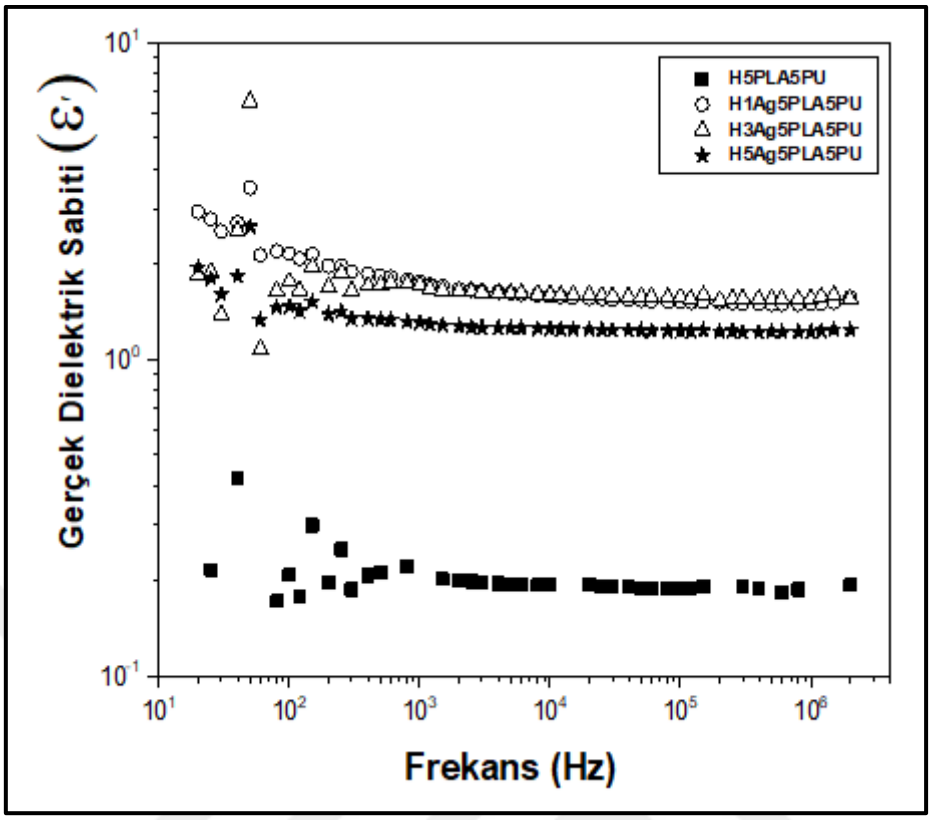
Ag NP miktarı arttıkça iletkenliğin artacağı Ag NP katkılı PLA/PU karışımlı çözeltilerin iletkenliği ile doğrulanmıştır. En yüksek AC elektriksel iletkenliğin beklendiği H5Ag5PLA5PU nanolifidir. Ancak, H5Ag5PLA5PU içi boş nanolifi en düşük iletkenliğe sahiptir. Bunun nedeni yine SEM görüntülerindeki boncukların varlığıyla ilgilidir. Ag NP'lerin boncuk yapıları boyunca ilerleyerek iletkenliği sürdürmeleri zordur. Çünkü nanolif üzerindeki boncuklar Ag NP arasında bariyer yapılar olarak karşımıza çıkmaktadır. Benzer şekilde, H3Ag5PLA5PU içi boş nanolifi, H5Ag5PLA5PU nanolifi kadar yoğun boncuklu olmasa da boncuklar içermektedir. Bu nedenle H3Ag5PLA5PU içi boş nanolifin yapısındaki Ag miktarı H1Ag5PLA5PU nanolifin yapısındakinden daha fazla olmasına rağmen; 1MHz'de gösterdiği iletkenlik değeri hemen hemen aynıdır. Ancak H1Ag5PLA5PU nanolifi, yaklaşık 10^{-5} S/m değeri ile 1MHz'de en yüksek AC elektriksel iletkenlik değerine ulaşmıştır. Diğer katkı oranlarına göre %1 Ag miktarı oldukça düşük olmasına rağmen iyi iletkenlik sergilemektedir. Bunun nedeni nanolif çekirdek yapısının içi boş olmasıdır. İçi boş yapı sayesinde elektronların iletim yolları daralır (Aravindan ve diğ., 2014; Jiang ve diğ., 2012; Lou ve diğ., 2008; Wei ve diğ., 2013). Bu şekilde elektronlar eğri olmayan düz bir yol izler ve Ag NP'ler bir araya toplanmaz (Dong ve diğ., 2011). Böylece elektronlar daha kısa bir mesafe kat ederek lif yüzeyinde daha kısa süre kalır ve iletkenliği daha hızlı aktarır. Sonuç olarak, tüm Ag NP katkılı içi boş nanolifler yarı iletken nanomalzemeler olarak üretilmiştir (Fielding ve diğ., 2015). Bu iletken nanolifler, iyi mekanik özellik göstermeleri dolayısıyla eğilme veya gerinim sensör uygulamalarında ve bakterileri tanımlayabilen etkiler gösterebilmeleri dolayısıyla, biyosensör uygulamalarında kullanılabilecek potansiyel adaydır.



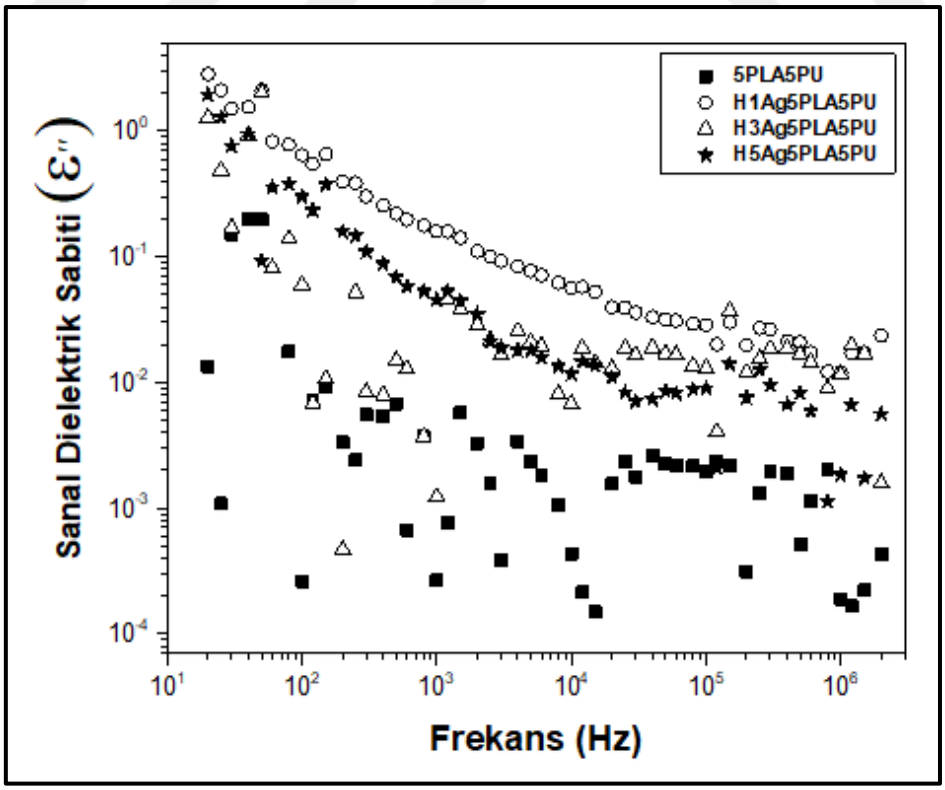
Şekil 5.42 Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerin AC iletkenlik grafikleri

Frekansın içi boş nanoliflerin gerçek dielektrik sabiti (ε') üzerindeki etkisi de Şekil 5.43'te görülmektedir. Bununla birlikte, nanoliflerdeki Ag NP'lerin miktarı arttıkça lineer olmasa da yükselir. Frekans yükseldikçe dielektrik sabitindeki azalma, alternatif elektrik alanını takip etmeyen Ag NP'lerin birbirleriyle etkileşimi ile ilgili olabilir (Mahalakshmi ve Manja, 2008).

Sanal dielektrik sabitinin (ε″) frekansla davranışı Şekil 5.44'te verilmiştir. Tan δ ve frekans arttıkça sanal dielektrik sabiti de yükselir. Ayrıca artan değerler malzeme içindeki serbest yük taşıyıcısının hareketinden kaynaklanmaktadır (Demirezen ve diğ., 2016).



Şekil 5.43 Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerin gerçek dielektrik sabiti grafikleri



Şekil 5.44 Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerin sanal dielektrik sabiti grafikleri

5.4. PLA/PU Çift Bileşenli Nanolifler

5.4.1. Çekirdek PLA/Ag NP Kabuk Saf PU ve Çekirdek Saf PU Kabuk PLA-Ag NP Çift Bileşenli Nanoliflerin Analiz Sonuçları

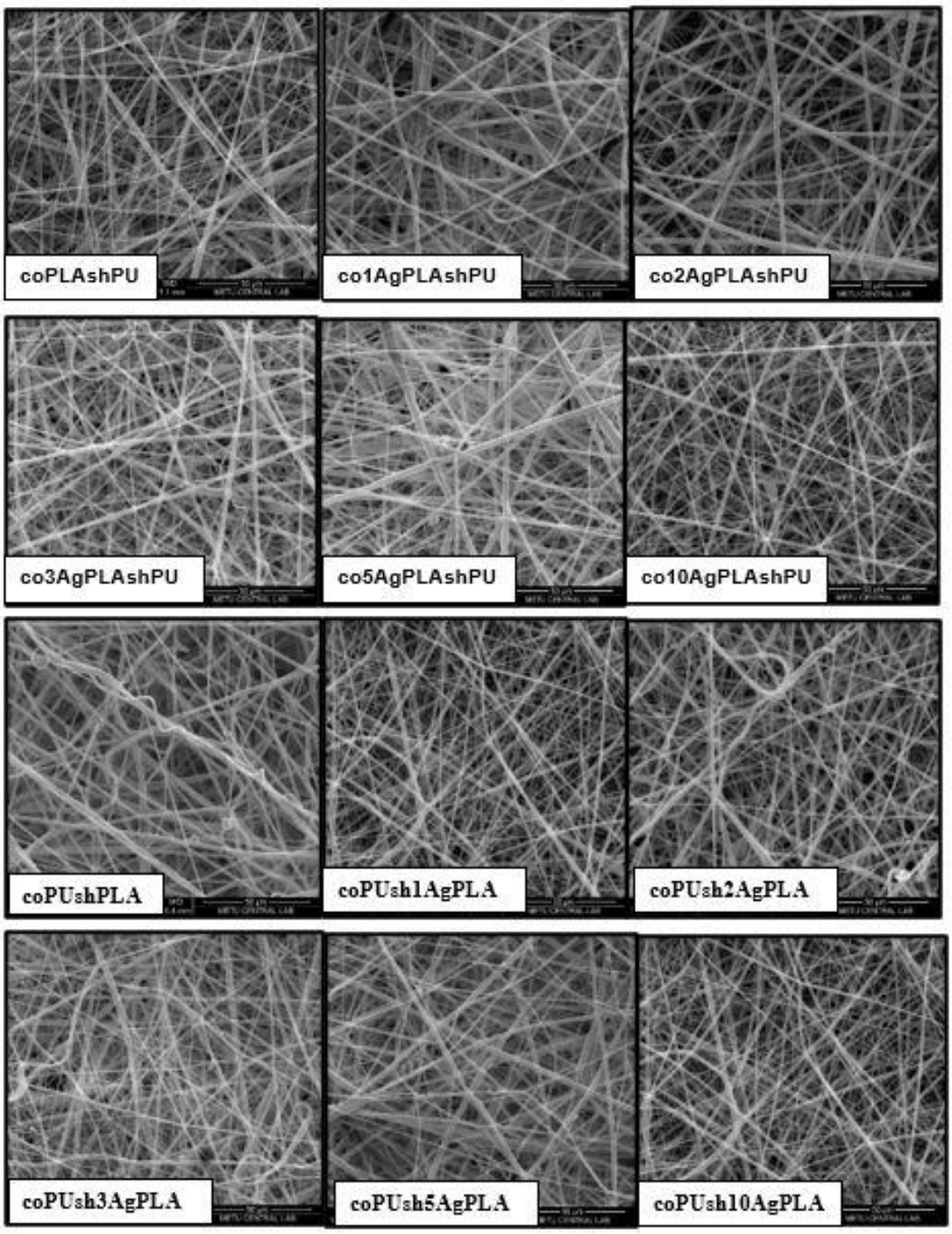
5.4.1.1. coAgPLAshPU ve coPUshAgPLA Çift Bileşenli Nanoliflerin SEM ve TEM ile Yüzey Özellikleri

Çift bileşenli nanoliflerin 2000x büyütmede ve 50 µm boyutunda SEM mikrografları Şekil 5.45'de verilmiştir. Ag NP'lerin çift bileşenli nanolifinin çekirdek veya kabuk yüzeyine yerleştirilmesi, lif yüzeyinde herhangi bir olumsuz etkiye neden olmamıştır. Çünkü tüm dokusuz matların boncuksuz ve pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Tüm iki bileşenli nanoliflerin benzer homojen görünümlere sahip olduğu fark edilmiştir.

Şekil 5.46'da çift bileşenli nanoliflerin ortalama dış çapları verilmiştir. Nanolifin çekirdek ve kabuk yapısındaki saf PLA ve saf PU polimer çözeltilerinin yer değiştirmesiyle çap değişimi dikkat çekicidir. coPLAshPU nanoliflerde ortalama çap 1026 nm (±150), coPUshPLA nanoliflerde ise 1287 (±150) nm idi. Saf PU nanolifler için 1025 nm ve saf PLA nanolifler için 330 nm lif çapları birinci bölümde raporlanmıştır. Bu durumda çekirdekte ince lifler oluşturan saf PLA polimeri kullanıldığında kabuk üzerinde de ince lifler oluşmuştur. Kalın lifler oluşturan saf PU polimer ile çekirdekte çalışıldığında, kabuk üzerinde de kalın lifler oluşmuştur. Böylece iki bileşenli nanolif çapını etkileyen kısmın çekirdek olduğu sonucuna varılmıştır.

Ag NP'lerin eklenmesiyle nanolif çaplarında gözlenen değişim, PLA-Ag çözeltisinin saf PLA polimer çözeltisine kıyasla artan viskozitesi ile ilişkilidir. Nanolifin çekirdeği ile kabuğu içinde Ag NP'lerin varlığı ile ayrıntılı olarak açıklanabilir. Nanolif çaplarının artan viskozite ile artması olağandır (Tablo 5.16). Bununla birlikte Ag NP'lerin eklenmesiyle çözeltilerin iletkenliği artmış (Tablo 5.16) ve iletkenliğin artmasıyla çözeltilerin yüzey gerilimi değişmiştir. Bununla birlikte, tüm iki bileşenli nanolifleri üretmek için elektroçekim işlemi sırasında uygulanan gerilim miktarı, lif özelliklerinde bir değişikliğe neden olmamak için değiştirilmemiştir. Tez çalışmasında sabit tutulan gerilim miktarı, çözeltinin azalan yüzey gerilimini daha kolay aştığında daha ince bir jet

oluşturarak daha ince nanolifler elde edilmiştir. Yapıdaki Ag NP miktarının artmasıyla birlikte tüm bikomponent nanolif çapları azalmıştır. Kabuktaki Ag NP'ler çift bileşenli nanolifleri inceltirken, çekirdekteki Ag NP'ler çift bileşenli nanolifleri daha da inceltmiştir.

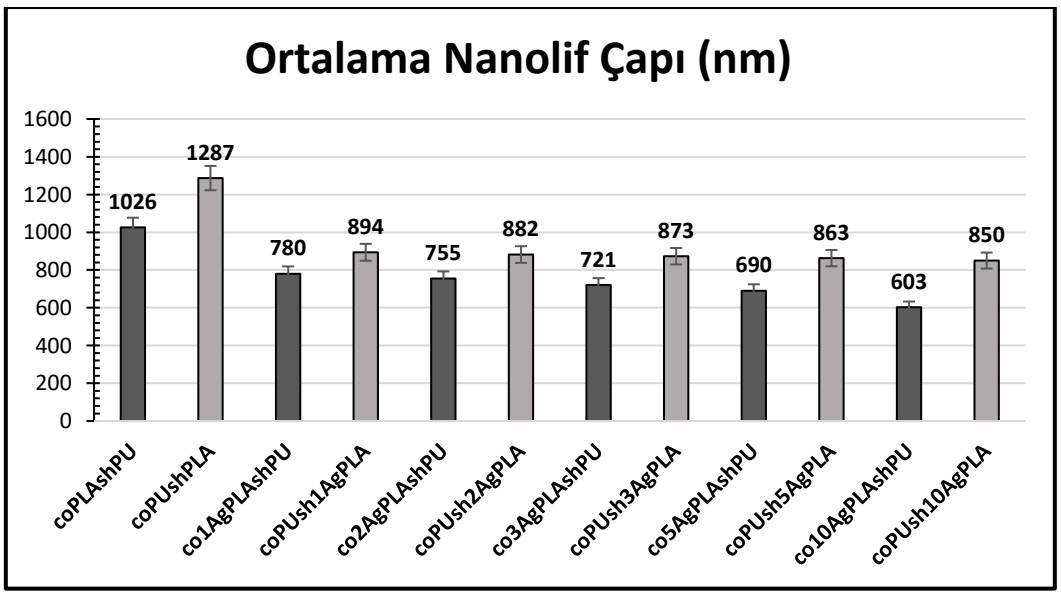


Şekil 5.45 Tüm çift bileşenli (bikomponent) nanoliflerin yüzey mikrografları (ölçek: 50µm, büyütme : 2000x)

İncelmenin nedeni, çekirdekte saf PU liflerinin bulunması ve saf PLA liflerindeki Ag NP'lerin kabuk üzerinde dağılmış olmasıdır. İç polimer lif çaplarını etkilediği için; dış kabukta Ag NP'lerin etkisiyle çapta azalma eğilimi görülürken, iç kabukta saf PU polimer liflerin varlığı ile çapta kalınlaşma eğilimi gözlenmiştir. Bu şekilde, coPUshPLA nanoliflerinden ince, coAgPLAshPU iki bileşenli nanoliflerden kalın lifler oluşturulmuştur.

Tüm coPUshAgPLA çift bileşenli nanoliflerde ortalama 873 nm değerinden, birbirine ±25 nm farklılığında yakın değerlerde nanolif çapları elde edilmiştir. Ayrıca, tüm coAgPLAshPU iki bileşenli nanoliflerde, artan iletkenlik ve çekirdekte saf PLA polimerinin varlığı ile nanolif çaplarında düzenli bir azalma gözlemlenmiştir. En ince co10AgPLAshPU iki bileşenli nanolif, 603 nm değerinde elde edilmiştir. Ayrıca coPUsh10AgPLA ve co10AgPLAshPU iki bileşenli nanolifler arasında yaklaşık 250 nm'lik bir fark gözlendi. Bu fark aynı zamanda coPUshPLA ve coPLAshPU nanolifleri arasındaki farka da benzemektedir.

Nanolifin iç çekirdeğinde veya dış kabuğunda PLA-Ag çözeltisi bulunduğunda iletkenlikleri değişmediği için, elyaf çaplarını etkileyen bir diğer faktörün, diaksiyel uçlu düzenin iç ve dış iğne çaplarındaki fark ile ilgili olduğu belirtilebilir. Çekirdekte kabuktan daha küçük çaplı bir iğne kullanıldığında, çift bileşenli nanolif çekirdeğinin ince lifler oluşturma eğiliminde olması beklenmektedir.

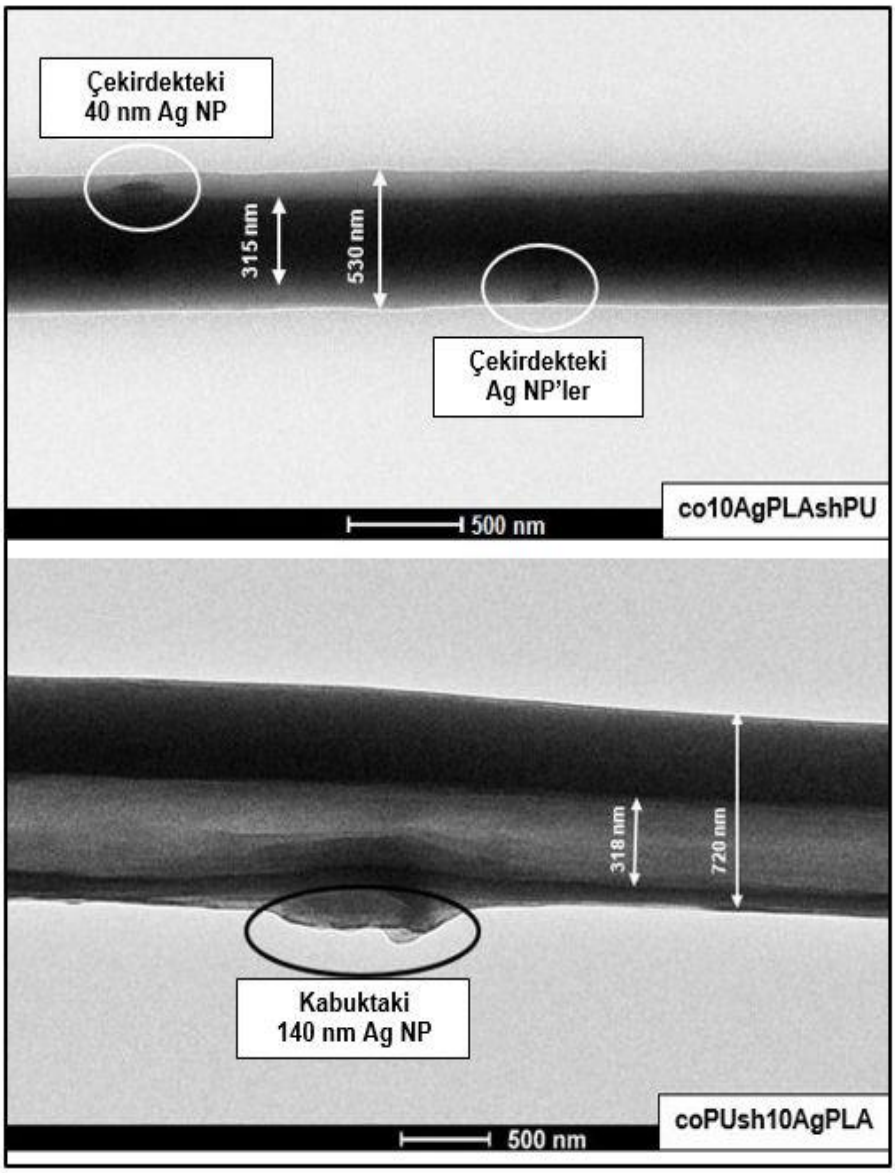


Şekil 5.46. Tüm bikomponent nanoliflerin ortalama nanolif çapları

Tablo 5.16. Çözeltilerin akış süresi (sn), bağıl viskozite (ηr), elektriksel iletkenlik (µS/cm) değerleri

Çözelti İsimleri	**Akış Süresi (sn)**	**Çözeltilerin Relatif Viskozitesi (η_r)**	**Çözeltilerin Elektriksel İletkenliği (µS/cm)**
1AgPLA	13,7	1,65	0,36
2AgPLA	15,2	1,83	0,48
3AgPLA	17,4	2,10	0,61
5AgPLA	21,8	2,63	0,79
10AgPLA	27,1	3,27	1,09

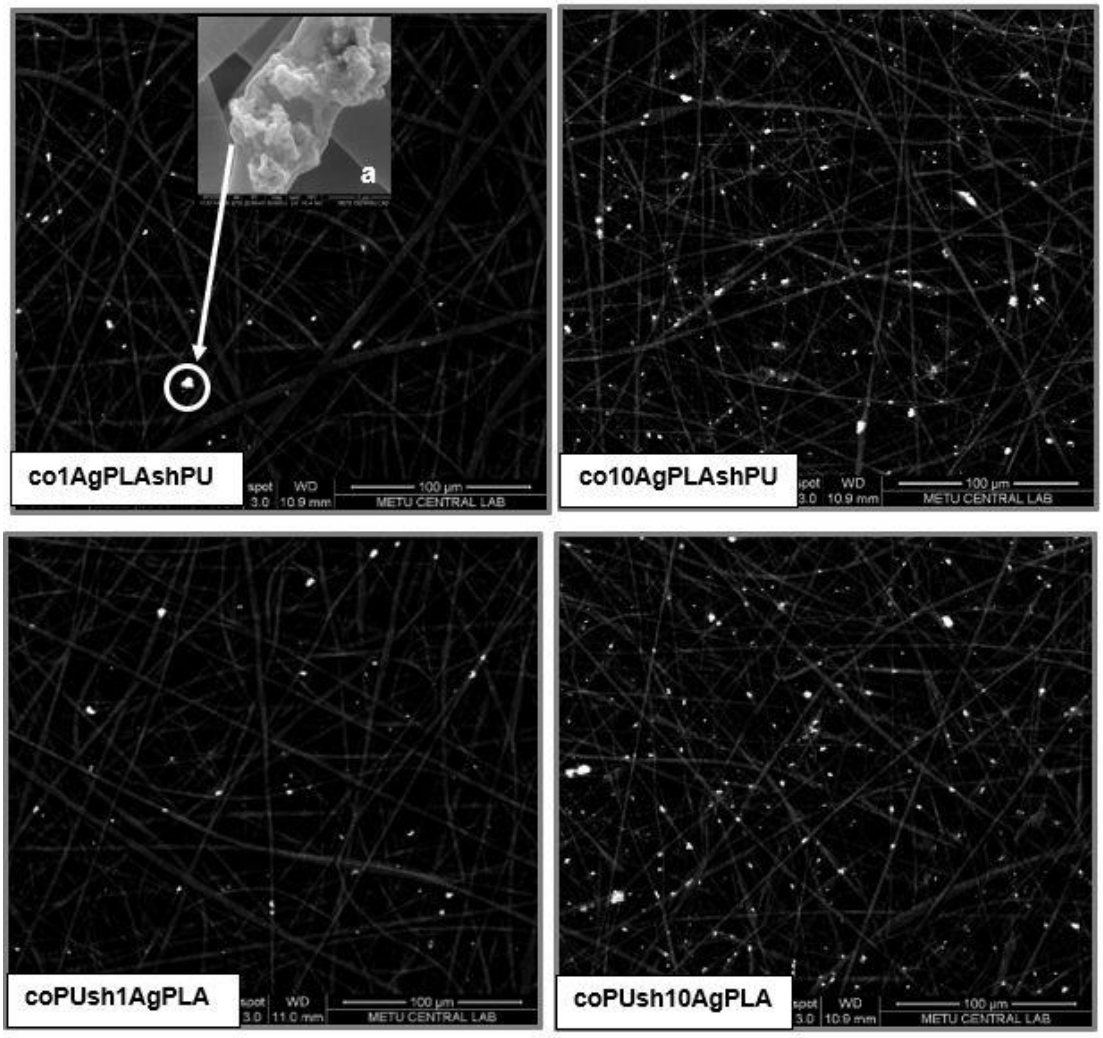
Şekil 5.47'de verilen TEM görüntüleri, yapının çift bileşeni olduğunu ve Ag NP'lerin yapıya yerleşimini göstermektedir. Ayrıca coPUsh10AgPLA nanoliflerde oluşan 140 nm büyüklüğünde Ag NP topaklaşması (aglomerasyonu) da gözlenmektedir. Gümüşün yoğunluğu 10,49 g/cm³ iken PLA'nın yoğunluğu 1,25 g/cm³'tür. Yoğunluk farkı, Ag NP'lerin PLA'da topaklanma eğilimini artırmıştır. PLA'da yüksek yoğunluklu Ag NP'lerin dağılımı yer yer yığılmalara neden olmuştur. Şekil 5.48'de, karanlık ışıkta elde edilen çift bileşenli nanoliflerin yüzey SEM görüntüleri verilmiştir. Burada Ag NP'lerin lif yüzeyindeki dağılımı gözlemlenmiştir. Ag NP'ler lifin çekirdeğinde ve kabuğundayken, yer yer toplanmış, ancak genel olarak homojen bir dağılım göstermiştir. co1AgPLAshPU nanoliflerdeki Ag NP'lerin topaklaşması, 50.000x büyütmede Şekil 5.49.a'da gösterilmektedir. Tablo 5.17'deki Ag NP dağılımının yüzde değerleri de EDX analizi ile belirlenmiştir. Hazırlanan çözeltilere eklenen Ag NP miktarı ile nanolif yapısındaki Ag NP yüzde değerlerinin birbiriyle uyumlu olduğu gözlenmiştir. Artan Ag NP yükleme oranlarında artan yüzdeler (%) belirlenmiştir. Aynı zamanda TGA analizinde elde edilen kalıntı miktarı da, çift bileşenli nanoliflerin yapısındaki Ag NP (%) oranını doğrulamaktadır.



Şekil 5.47 Çift bileşenli nanoliflerinin çekirdek ve kabuk üzerindeki %10 Ag NP katkılı PLA'nın TEM görüntüsü

Tablo 5.17. EDX analizi ile tespit edilen Ag NP'lerin varlığı

Örnekler	**co1AgPLAshPU**	**co2AgPLAshPU**	**co3AgPLAshPU**	**co5AgPLAshPU**	**co10AgPLAshPU**
Ag NP miktarı (wt %)	0.97	1.74	2.79	4.39	8.41
Örnekler	**coPUsh1AgPLA**	**coPUsh2AgPLA**	**coPUsh3AgPLA**	**coPUsh5AgPLA**	**coPUsh10AgPLA**
Ag NP miktarı (wt %)	0.94	1.92	2.88	4.21	8.73



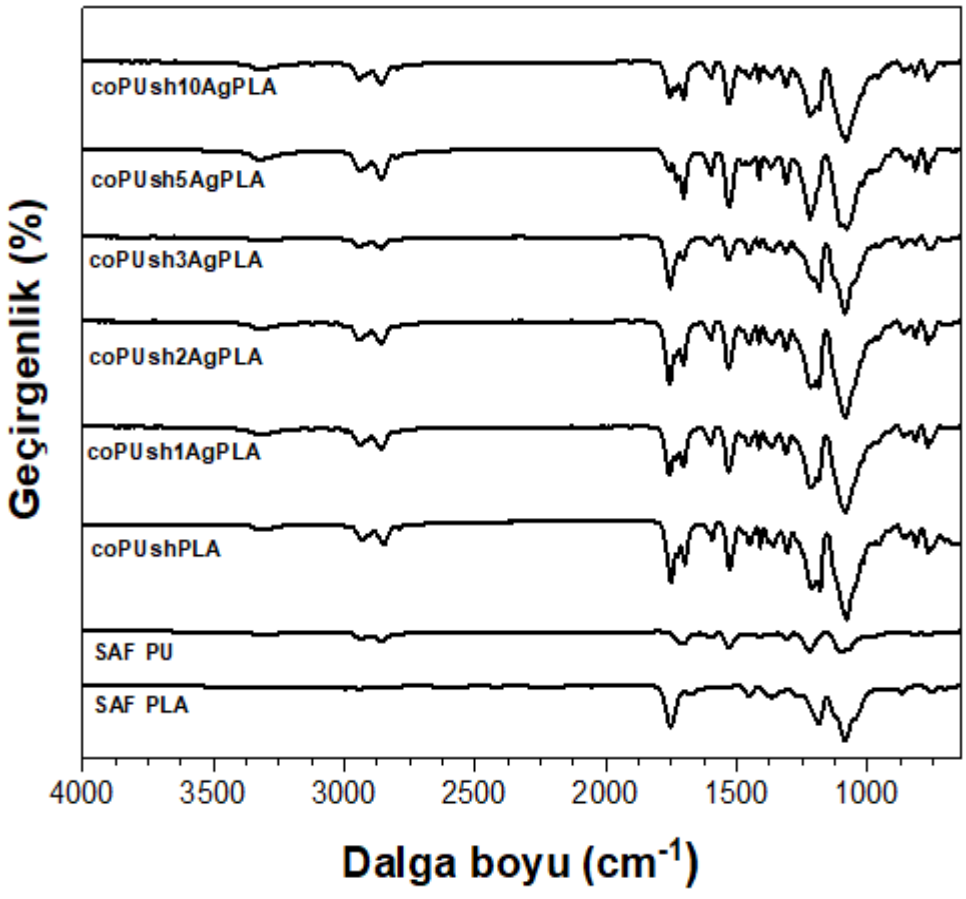
Şekil 5.48. Çift bileşenli nanolifler üzerindeki Ag NP'lerin dağılımı (ölçek: 100 µm, büyütme:1000x) a) co1AgPLAshPU nanolifi üzerinde Ag NP aglomerasyon görünümü (ölçek: 2 µm, büyütme : 50.000x)

5.4.1.2. coAgPLAshPU ve coPUshAgPLA Çift Bileşenli Nanoliflerin FTIR Analizi

Tüm coPUshPLA ve tüm coPLAshPU iki bileşenli nanoliflerin kimyasal bağ yapılarını gösteren FTIR-ATR spektrumları sırasıyla Şekil 5.49 ve Şekil 5.50'de verilmiştir. Saf PU ve saf PLA nanoliflerinin tüm karakteristik pikleri, coPLAshPU, coAgPLAshPU, coPUshPLA ve coPUshAgPLA nanoliflerinde gözlenmiştir.

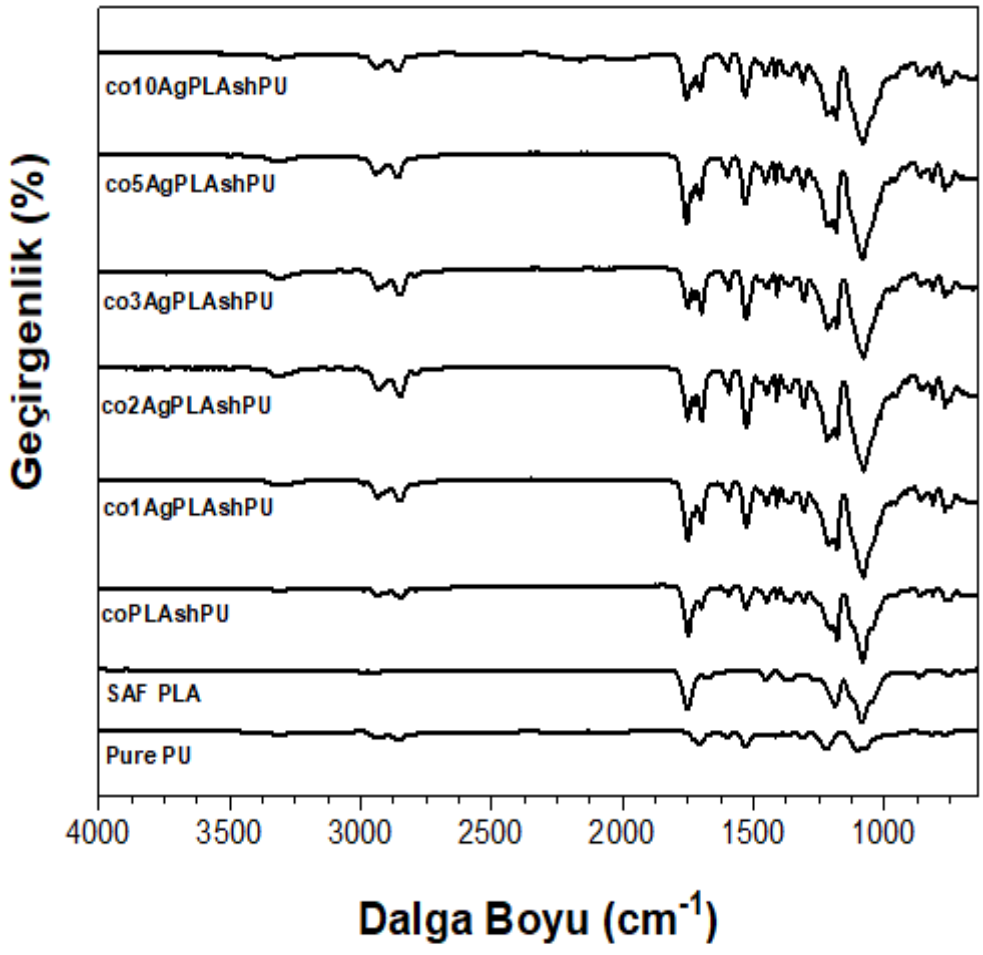
Şekil 5.49'da görüldüğü gibi, saf PU nanoliflerin gerilmesine ait 1701 cm^{-1}'deki C=O bağı ve saf PLA nanolife ait 1674 cm^{-1}'deki aromatik C=O grubu, 1701 cm^{-1}'de iki bileşenli nanoliflerin yapısında tek bir tepe oluşturmuştur. Saf PLA nanoliflerin tipik tepe noktası, 1750 cm^{-1} tepe noktasında C=O stres titreşimidir. Aynı pik, coPUsh5AgPLA ve

coPUsh10AgPLA çift bileşenli nanoliflerde 1757 cm^{-1}'e kaymıştır. Bu polimer çözeltilerinin elektriksel iletkenliği diğer çözeltilerden daha yüksek olduğu için bağların titreşim davranışı değişmiş, bu da tepe kayması ve daha küçük tepe alanı ile sonuçlanmıştır. Saf PU nanolif de görülen C-O bağının 1220 cm^{-1} piki, coPUshPLA ve coPUshAgPLA elektroçekim matlarında 1213-1220 cm^{-1} arasındaki piklerde gözlenmiştir. 1187 cm^{-1} pikinde görülen (O-C=O) grubu saf PLA nanolifine aittir ve coPUshPLA ile tüm coPUshAgPLA nanoliflerinde görülmüştür. 1220 cm^{-1}'deki pik ve 1187 cm^{-1}'deki pik; coPUsh5AgPLA nanolifinde tek bir pik olarak 1185 cm^{-1}'de görüldü. 3491 cm^{-1}, 2789 cm^{-1} ve 952 cm^{-1} pikleri, coPUshPLA ve tüm coPUshAgPLA nanoliflerinde yeni oluşan tepe noktalarıdır. Bu piklerin sırasıyla NH_2, (O-CH_2-O) ve N-O gruplarına ait olduğu bulunmuştur (Trovati ve diğ., 2010). (C=C-H) bağının 813 cm^{-1}'inde görülen piki saf PU nanoliflerinde görüldü, ancak son derece küçük bir alanda gözlemlendi. Bu zirve, coPUshPLA nanolifinde ve daha farklı alanlara sahip tüm coPUshAgPLA nanoliflerinde meydana gelmiştir.



Şekil 5.49. Tüm coPUshPLA çift bileşenli nanoliflerinin FTIR spektrumları

1750 cm^{-1}'de görülen C=O stres titreşiminin saf PLA nanolifinin karakteristik piki, Şekil 5.51'de coPLAshPU ve tüm coAgPLAshPU nanoliflerinde aynı noktada görülmüştür. Karbonil grubuna (C-O-C) ait olan 1275 cm^{-1} pik ve 1123 cm^{-1}'deki pik; saf PLA nanolif ve coPLAshPU nanoliflerde gözlemlendi ancak tüm coAgPLAshPU nanoliflerde kaybolmuştur. Saf PLA'nın 1372 cm^{-1} zirvesindeki CH_3 bağı, tüm coPLAshPU ve coAgPLAshPU nanoliflerinin yapısında 1378 cm^{-1} zirvesinde görüldü. 1357 cm^{-1} pikinde coPLAshPU ve tüm coAgPLAshPU nanoliflerinde ($CO-CH_3$) grubuna ait yeni bir pikin oluştuğu fark edilmiştir. 813 cm^{-1} ve 952 cm^{-1} pikleri ayrıca coPUshPLA ve tüm coPUshAgPLA nanoliflerinde görüldü; aynı zamanda coPLAshPU ve tüm coAgPLAshPU nanoliflerinde de gözlemlendi. 1014 cm^{-1}'deki pik, coPLAshPU ve tüm coAgPLAshPU nanoliflerinde görüldü, ancak coPUshAgPLA nanoliflerinde görülmemiştir. 1726 cm^{-1} piki sadece coAgPLAshPU nanoliflerinde görüldü ve 766 cm^{-1} pikleri tüm coAgPLAshPU nanoliflerinde gözlemlendi.

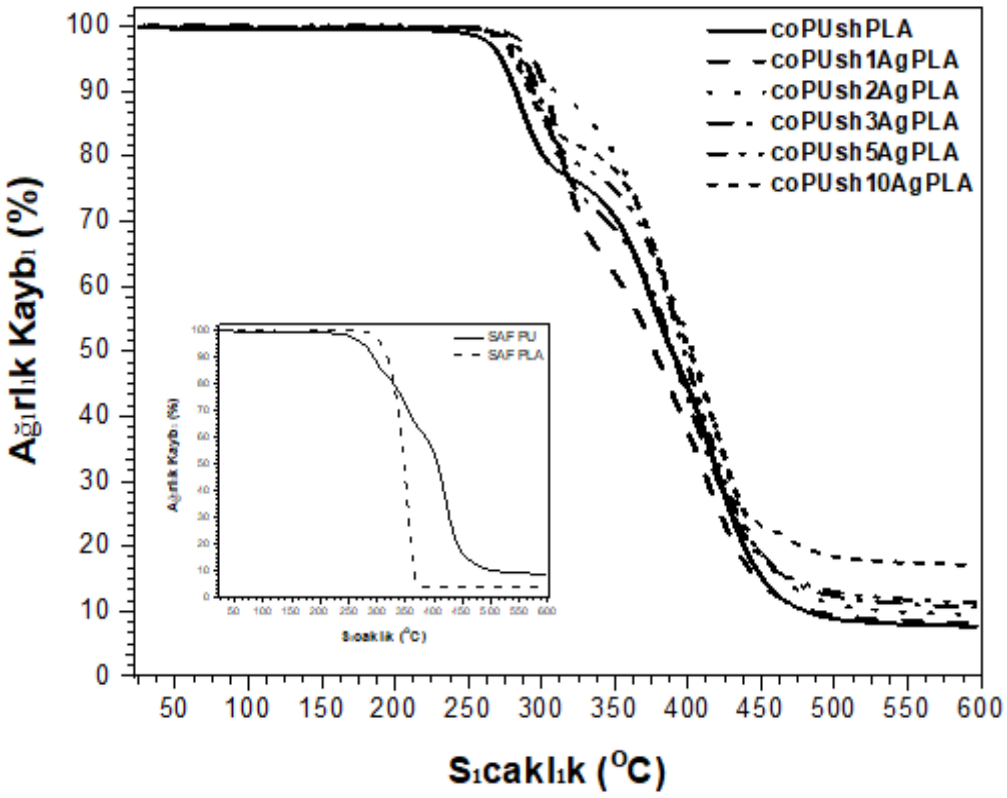


Şekil 5.50. Tüm coPLAshPU çift bileşenli nanoliflerin FTIR spektrumları

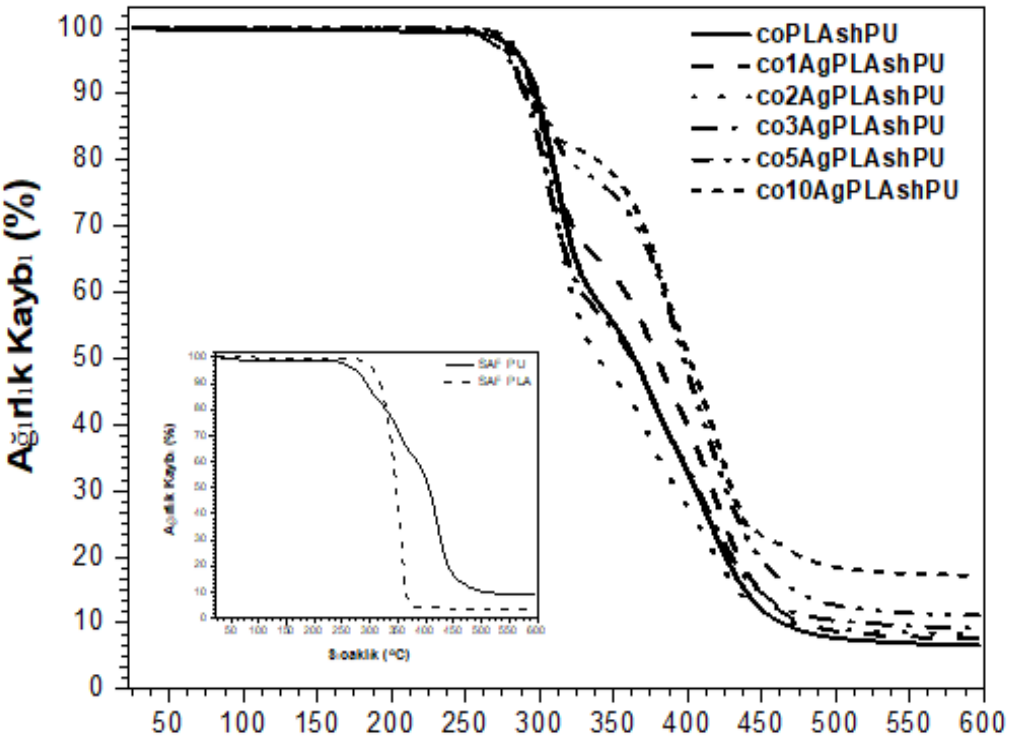
Doktora tez çalışmasında iç içe çift bileşenli nanolif üretim yöntemi kullanıldığından aynı anda düze ucundan çıkan polimer çözeltileri birlikte tek bir jet oluşturur. Bu jet, elektrik alanın etkisiyle polimer çözeltileri arasında bir etkileşim yaratır. Bu olay, bağların titreşim davranışını değiştirerek; tepe noktası kaymalarına, tepe kayıplarına ve yeni tepe oluşumlarına neden olur. Elektroçekim işlemi sırasında oluşan elektrik alanı, polimer çözeltileri arasındaki etkileşimi tetiklemiştir. Harici (dışarıdan) bir voltaj uygulandığında bir kimyasal tepkime meydana gelirse, tek bir jet oluşturan polimer çözeltileri arasında bir elektrokimyasal tepkimenin meydana geldiği tahmin edilebilir. Çünkü bir elektrokimyasal reaksiyonda elektron transferi nedeniyle bir atomun veya iyonun elektrik yükü değişir. PU ve PLA kısmen uyumlu polimerlerdir (Feng ve Ye, 2011) ve birbirleriyle kolayca etkileşime girme eğilimindedir. Bu nedenle iç içe elektroçekim üretimi sırasında dışarıdan uygulanan voltaj uygulaması ile polimerler arasındaki etkileşimden dolayı elektrokimyasal tepkimenin jet ucunda kısa süreliğine ve geçici olarak gerçekleştiği yorumlanmıştır.

5.4.1.3. coAgPLAshPU ve coPUshAgPLA Çift Bileşenli Nanoliflerin TGA Analizi

coPUshPLA ve tüm coPUshAgPLA çift bileşenli nanoliflerin TGA eğrileri Şekil 5.51'de verilirken, coPLAshPU ve tüm coAgPLAshPU iki bileşenli nanoliflerin TGA eğrileri Şekil 5.52'de verilmiştir. Tüm coPUshPLA ve coPLAshPU iki bileşenli nanoliflerin termal özellikleri benzer eğriler vermiştir. Tüm iki bileşenli nanoliflerin, her iki nanolifin (saf PU ve saf PLA) özelliklerini birleştiren tek bir yapı olarak ısıl davranış sergilediği bulunmuştur. Karşılaştırma için, bu bölümdeki TGA eğrileri üzerine; tez çalışmasının birinci bölümünde verilen saf PLA ve saf PU nanoliflerin TGA eğrileri eklenmiştir. Tüm iki bileşenli nanoliflerin bozunma sıcaklıkları, saf PU nanolif gibi üç aşamada da gerçekleşmiştir. Bunun nedeni, saf PU nanolif yapısının gevşek ve sert kısımlarının farklı sıcaklık değerlerinde bozunma davranışı göstermesidir.



Şekil 5.51. Tüm coPUshPLA çift bileşenli nanoliflerin TGA eğrileri



Şekil 5.52. Tüm coPLAshPU çift bileşenli nanoliflerin TGA eğrileri

Tüm çift bileşenli nanoliflerin bozunma değerleri Tablo 5.18'de verilmiştir. Saf PLA nanolifinin T_5 değeri 307.01ºC ve saf PU nanolifinin T_5 değeri 274.54ºC olarak belirlenmiştir. Saf PU nanolif çekirdekte yerleştiğinde, coPUshPLA nanolifin T_5 değeri 272.45ºC olarak bulunmuştur. coPLAshPU nanolif için, nanolifin çekirdeğinde saf PLA bulunduğunda, T_5 değeri coPUshPLA nanolifin değerine kıyasla artmıştır.

Tablo 4.18. Tüm bikomponent nanoliflerin bozunma sıcaklık değerleri

Örnekler	**T_{mak} (ºC)**			**T_5 (ºC)**	**Kalıntı miktarı 600ºC (%wt)**
	1.Boyun	**2.Boyun**	**3.Boyun**		
coPLAshPU	311.17	375.62	412.95	288,80	6,68
coPUshPLA	285.45	375.20	418.82	272.45	7.68
co1AgPLAshPU	307.28	379.42	417.16	286,73	7,62
coPUsh1AgPLA	311.45	381.91	412.95	293.84	8.18
co2AgPLAshPU	310.61	376.46	414.20	287,96	8,35
coPUsh2AgPLA	307.68	376.88	419.66	281.67	9.52
co3AgPLAshPU	306.42	376.88	413.79	279,58	9,26
coPUsh3AgPLA	304.74	391.56	416.28	287.55	10.69
co5agPLAshPU	303.46	392.38	416.70	289.22	11.13
coPUsh5AgPLA	296.35	395.33	413.37	284.61	11.33
co10agPLAshPU	290,90	383,17	419,66	281,67	17.14
coPUsh10AgPLA	294.68	384.85	419.24	288.38	17.04

Termal özelliklerdeki artış, yüksek ısı direncine sahip saf PLA nanolif yapısından kaynaklanmaktadır. Çift bileşenli nanoliflerin bozunma sıcaklığını etkileyen kısmın çekirdekteki nanolifin olduğu fark edilmiştir. Ag NP katkılı tüm çift bileşenli nanolifler; coPUshPLA ve coPLAshPU kodlu bikomponent nanoliflerin bozunma sıcaklıklarına yakın değerler vermiştir. Ayrıca nanoliflerin yapısındaki Ag NP miktarı artışının sıcaklık

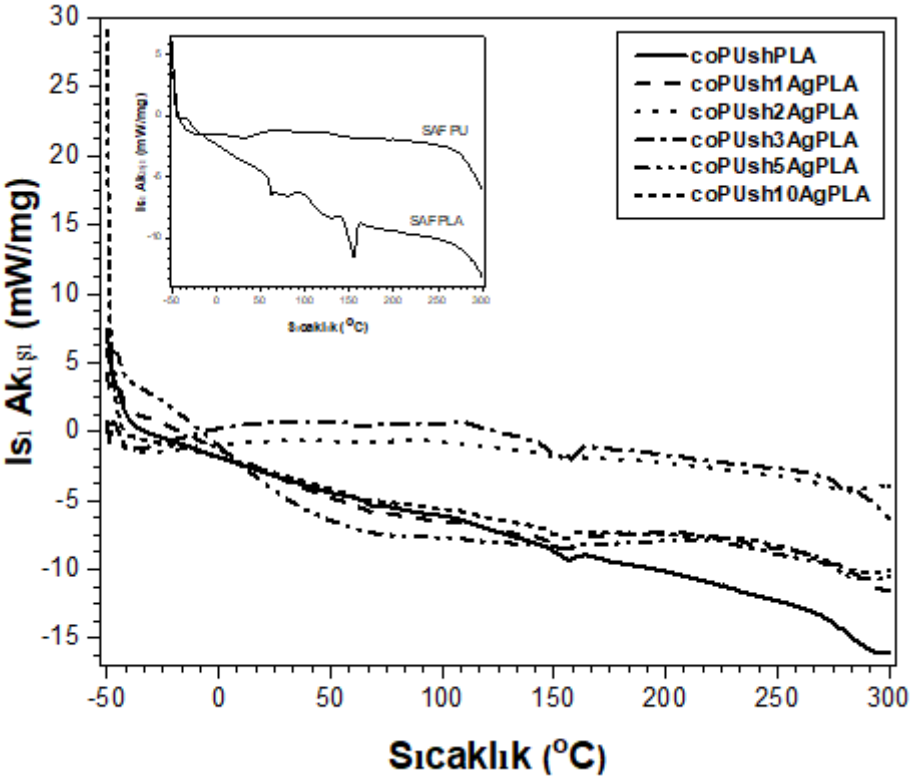
direncini orantısal olarak etkilemediği görülmüştür. Çift bileşenli nanoliflerin kalıntı miktarları, coPLAshPU ve coPUshPLA dokusuz matların kalıntı miktarı ile karşılaştırıldığında, Ag NP eklenmiş matlarda yapıya eklenen Ag NP yüzdesi 600^{o}C'de varlığını korumuştur. coPLAshPU nanolif %6,68 kalıntı ve coPUshPLA nanolif %7,68 kalıntı bırakmıştır. Bu değerler, saf PU ve saf PLA nanoliflerinin kalıntı miktarı arasındadır. Ag NP miktarının artması, Ag NP katkılı tüm iki bileşenli nanoliflerdeki kalıntıları doğrusal olarak arttırmıştır. Ag NP'lerin 600 ^{o}C sonunda olduğu gibi kaldığı görülmüştür. Ayrıca polimer çözeltisine eklenen Ag NP yüzdesi, hem EDX analizi Ag elementi (%) sonucu hem de TGA analizinden elde edilen (%) kalıntı miktarı ile iki bileşenli nanolif yapısında varlığını kanıtlamıştır.

5.4.1.4. coAgPLAshPU ve coPUshAgPLA Çift Bileşenli Nanoliflerin DSC Analizi

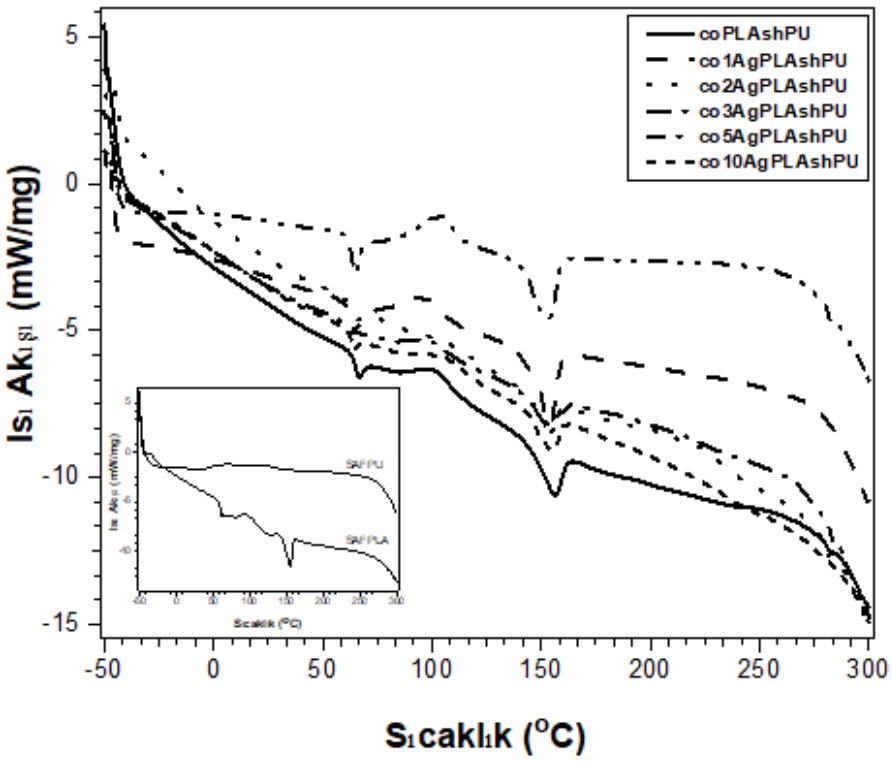
Tüm coPUshPLA ve coPLAshPU iki bileşenli matlarının ısıl özelliklerini gösteren DSC eğrileri sırasıyla Şekil 5.53. ve Şekil 5.54'te gösterilmektedir. Çekirdekte saf PU nanolif kullanıldığında, coPUshPLA ve coPUshAgPLA iki bileşenli nanoliflerin DSC eğrilerinin, saf PU nanoliflerin DSC eğrilerine benzer şekillere sahip olduğu görülmüştür. Tersine, çekirdekte saf PLA ve PLA-Ag nanolifleri kullanıldığında, coPLAshPU ve coAgPLAshPU iki bileşenli nanoliflerin DSC eğrilerinin, saf PLA nanolifinin DSC eğrisine doğrudan benzer şekiller oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuç, çekirdekte bulunan lifin ısıl karakteristik özelliklerinin nanolifin tamamının ısıl özelliklerini belirleme konusunda baskın olduğunu göstermiştir. Ancak her iki lifin ısıl özellikleri tek bir lif yapısında ortaya çıkmaktadır.

Etkileşim nedeniyle polimerler arasında bir tepkime olduğunda, T_g değerlerinde bir kayma veya tek bir T_g değerinde olması beklenir. FTIR sonuçlarına göre ortaya çıkan yeni pikler, geçici ve anlık elektrokimyasal tepkime sonucuna bağlanmıştır.

Saf PLA nanoliflerin Tg değerinin 59 ^{o}C ve Tm sıcaklığının 154 ^{o}C olduğu belirlenmiştir. Ayrıca saf PU nanolifinin Tg sıcaklığının (-40^{o}C) olduğu tespit edilmiş ve saf PU nanolifin gevşek segment için 30 ^{o}C ve sert segment için 110 ^{o}C olmak üzere iki farklı Tm değeri bulunmuştur (Pradhan ve Nayak 2012). Tüm coPUshPLA ve coPLAshPU çift bileşenli nanoliflerin T_g ve T_m değerlerinde çarpıcı bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Her iki bileşenli nanolifin T_g ve T_m değerleri saf nanoliflerinki gibi belirlenmiştir.



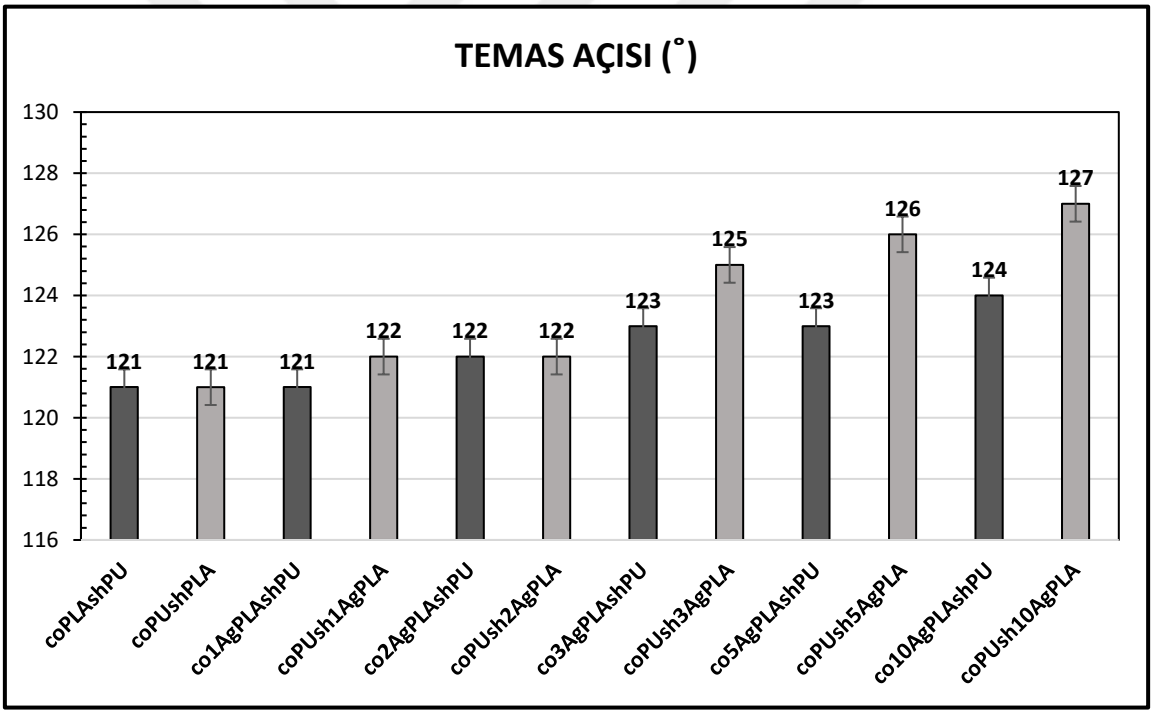
Şekil 5.53. Tüm coPUshPLA çift bileşenli nanoliflerin DSC eğrileri



Şekil 5.54. Tüm coPLAshPU çift bileşenli nanoliflerin DSC eğrileri

5.4.1.5. coAgPLAshPU ve coPUshAgPLA Çift Bileşenli Nanoliflerin Temas Açısı Ölçümü

Tüm çift bileşenli nanoliflerin temas açısı değerleri Şekil 5.55'te verilmiştir. Pürüzsüz katı bir yüzeyin temas açısı 120° kadar yüksek olabilir. Bu, çok düşük bağımsız yüzey enerjisine sahip malzeme yüzeylerinde (örn. Teflon) mümkündür. Bu değerden daha büyük bir temas açısı elde etmek için yüzeyin belirli bir dereceye kadar (mikro/nano) pürüzlü bir yapıya sahip olması gerekir. Böylece malzeme yüzeyinin bağımsız yüzey enerjisi daha fazla azaltılabilir (Erbil ve diğ., 2003). Doktora tez çalışmasında coPLAshPU ve coPUshPLA nanolifleri 121° temas açısında hidrofobik özellikler sergilemiştir. Bu çift bileşenli nanolifler, yüzeyleri pürüzsüz olan ve herhangi bir katkı malzemesi içermeyen yüzeyleri içerir.



Şekil 5.55. Tüm çift bileşenli nanoliflerin temas açısı değerleri

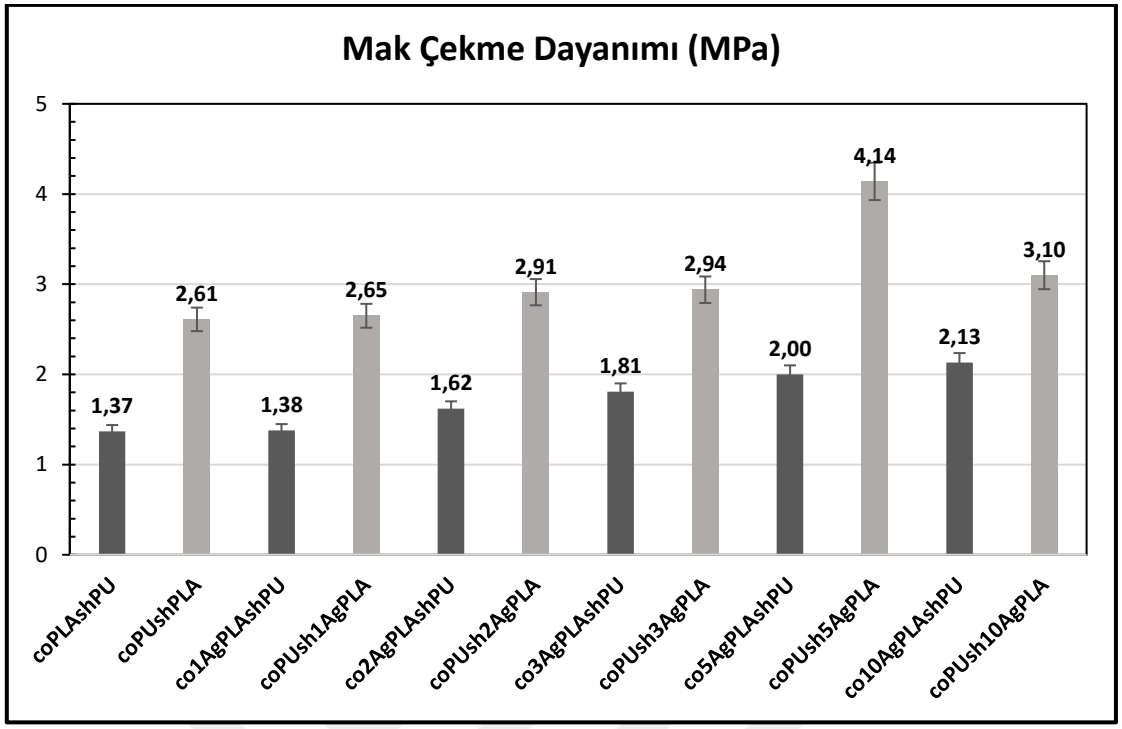
Tüm coPUshAgPLA çift bileşenli nanoliflerin yüzey temas açıları, yapıdaki Ag NP'lerin miktarındaki artışla birlikte artmıştır. Tüm coPUshAgPLA çift bileşenli nanolifler, yaklaşık 125° (±3) açıyla hidrofobik özellikler sergilemiştir. Bu iki bileşenli malzemelerin kabuk yapısında yaklaşık 35 nm boyutunda Ag NP'ler bulunmaktadır. Ag NP'lerin coPUshAgPLA iki bileşenli nanoliflerinin kabuğundaki varlığı, gözle

görülmeyen nano boyutlu bir pürüzlülük oluşturmuştur. Ayrıca, kabuğun dışında bulunan çıkıntılar, TEM görüntüleri ve SEM analizinin karanlık görüntüleri ile gözlemlenmiştir. Ancak coAgPLAshPU iki bileşenli nanoliflerin yüzey temas açı değerleri, coPLAshPU nanolif temas açısı değeriyle hemen hemen aynı değerleri göstermiştir. Çünkü iki bileşenli lifin saf su ile temas eden dış kabuk yüzeyinde çift bileşenli nanolifin çekirdeğine hapsolan Ag NP'ler nano/mikro boyutlu pürüzlülük oluşturamaz.

5.4.1.6. coAgPLAshPU ve coPUshAgPLA Çift Bileşenli Nanoliflerin Mekanik Analizi

Tüm çift bileşenli nanoliflerin çekme dayanımı özelliklerini gösteren sütun grafikleri Şekil 5.56'da verilmiştir. 0,33 MPa değeri ile saf PLA nanolifleri kırılgan ve zayıf mekanik özellikler gösterirken, saf PU nanolifler ise 6,73 MPa değerinde yapısındaki sert kısımlar sayesinde yüksek çekme dayanımı göstermektedir.

Tüm iki bileşenli dokusuz matların çekme dayanımı davranışları, saf PU ve saf PLA nanolifleri arasında gözlemlenmiştir. İki bileşenli olarak elde edilen liflerde mekanik özelliklerde baskın olan lifin çekirdekteki yapısı ile doğrudan ilişkili olması dikkat çekicidir. coPUshPLA nanolifin çekme dayanımı, coPLAshPU nanolifin gerilme dayanımının yaklaşık 2 katıdır. Saf PU nanolifler, lifin çekirdeğinde olduğunda, çekme dayanımları daha yüksektir. Ag NP'lerin yapıya dahil edilmesi ile nanoliflerin çekme dayanımları artmıştır (Krishna ve diğ., 2021). Ayrıca, nanolifin çekirdeğinde Ag NP'ler bulunduğunda, lif yapısındaki Ag NP'lerin miktarının artmasıyla doğrusal olarak artan çekme dayanımı davranışı gözlemlenmiştir. PLA-Ag nanolifi, lifin dış kabuğunda mevcut olduğunda ise, coPLAshPU ve coAgPLAshPU çift bileşenli nanoliflere kıyasla çekme dayanımını önemli ölçüde arttırdı. Çünkü içinde saf PU nanolif tarafından sağlanan yüksek dayanım ve dış kabukta saf PLA nanolifin çekme dayanımını arttıran Ag NP'ler bulunmaktadır. Bu etkiler bir araya geldiğinde yüksek çekme dayanımı değerleri elde edilir. coPUsh5AgPLA ve coPUsh10AgPLA çift bileşenli nanolifler en yüksek çekme dayanım değerini göstermiştir. Özellikle coPUsh5AgPLA çift bileşenli nanolifi üretiminde optimum % Ag NP katkı miktarı sağlanmış, sonrasında yapıya %10 Ag NP eklendiğinde (diğer coPUshAgPLA çift bileşenli nanoliflerden daha yüksek olmasına rağmen), coPUsh10AgPLA çift bileşenli nanolifin çekme dayanımı azalmıştır.

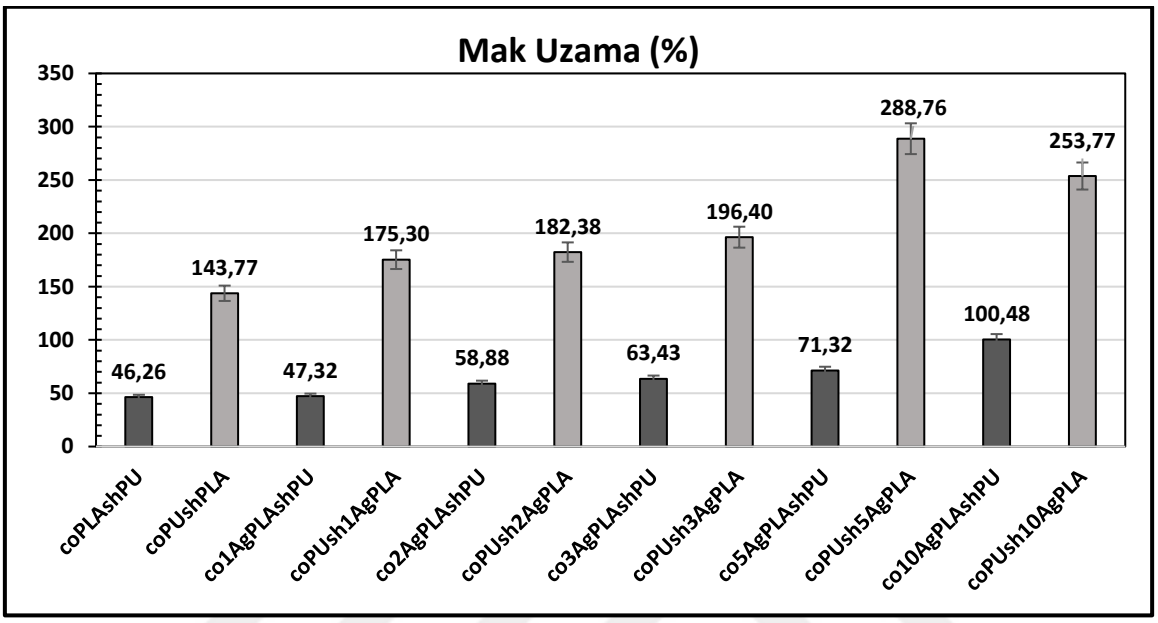


Şekil 5.56. Tüm çift bileşenli nanoliflerin mak çekme dayanımı (MPa) grafiği

Tüm iki bileşenli nanoliflerin mak. uzama (%) miktarı Şekil 5.57'de grafiklerle gösterilmiştir. Saf PU nanolifin uzaması %272,8 ve saf PLA'nın ki %24,7 idi. Saf PU nanolifin esnekliği, PU yapısı içindeki yumuşak parçaların varlığından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, coPUshPLA iki bileşenli nanolifin mak yüzde uzaması, coPLAshPU iki bileşenli nanolifin yaklaşık 3,2 katıdır. Benzer şekilde, çekme dayanımı grafiklerine göre, çekirdek lifinin uzama davranışı tüm iki bileşenli liflerde belirgindi. Dış kabukta kullanılan Ag NP miktarının artmasıyla liflerin uzaması daha fazla artmış ve %288,76 ile en yüksek uzama ile sonuçlanmıştır. En yüksek çekme dayanımı sahip coPUsh5AgPLA nanolif aynı zamanda en yüksek mak (%) uzama değerini de göstermiştir. Bu nanolif, en optimum koşulların birleştirilmesiyle oluşturulan en elastik çift bileşenli nanolif olarak elde edilmiştir.

Çekirdekte saf PU ve kabukta 10AgPLA bulunan çift bileşenli nanoliflerin uzama davranışı (%253,77) diğer coPUshAgPLA iki bileşenli nanoliflere göre daha yüksek olduğu görülmüştür ancak coPUsh5AgPLA nanolifinin mak uzama (%) değerine göre azalmıştır. coPLAshPU ve coAgPLAshPU nanoliflerinde, Ag NP içeriğinin artmasıyla yüzde mak uzama davranışında bir artış gözlenmiştir. İç kısımda Ag NP katkılı PLA'nın

varlığı, artan uzama davranışı ile sonuçlanan zayıf mekanik özellikleri iyileştirmiştir. Ancak coPUsh5AgPLA nanolifin uzama miktarının (%288.76), en yüksek Ag NP oranına sahip co10AgPLAshPU nanolifin (%100,48) uzamasından yaklaşık 2,9 kat daha fazla olduğu bulunmuştur.



Şekil 5.57. Tüm çift bileşenli nanoliflerin mak (%) uzaması

5.4.1.7. coAgPLAshPU ve coPUshAgPLA Çift Bileşenli Nanoliflerin Antibakteriyel Analizi

Tüm çift bileşenli nanoliflerin *E. coli*, *P. aeruginosa* ve *S. aureus* bakterilerine karşı antibakteriyel aktivitesi belirlenmiştir. Antibakteriyel aktivite (%) sonuçlarına göre ilaç etkeni içermeyen Ag NP'ler tüm bakteri türlerine karşı son derece etkili olmuştur. coAgPLAshPU ve coPUshAgPLA iki bileşenli nanoliflerin *E. coli* üzerindeki antibakteriyel aktiviteleri sırasıyla Şekil 5.58. ve Şekil 5.59.'da verilmiştir. coAgPLAshPU ve coPUshAgPLA iki bileşenli nanoliflerin *E. coli* koloni sayımlarının sayısal bir karşılaştırması Tablo 5.19'da verilmiştir. Tablodaki "Ort" ortalama değerleri ve "Std sp" ifadesi de standart sapmayı ifade etmektedir.

0, 6, 12 ve 24 saat boyunca, beklendiği gibi Ag NP içermeyen coPUshPLA ve coPLAshPU nanoliflerinde çok sayıda *E. coli* çoğalması gözlemlendi. Bu sebeple, bu nanolifler kontrol numuneleri olarak kullanıldı. Ag NP'ler lifin çekirdeğine veya

kabuğuna yerleştirildiğinde aktiftiler ve *E. coli* için %100 antimikrobiyal aktivite gösterdiler. coAgPLAshPU ve coPUshAgPLA çift bileşenli nanolifler için, %1 Ag NP katkı maddeleri (hem çekirdekteyken hem de kabuktayken), %2 Ag NP'ler (yalnızca çekirdekteyken) ve %3 Ag NP'ler (yalnızca çekirdekteyken) ilerleyen zamanla birlikte *E. coli* üzerinde etkili olmamıştır. Zaman ilerledikçe bakteri sayısı lineer olarak artmıştır. Çift bileşenli yapıların kabuğunda %2 Ag NP ve %3 Ag NP katkı maddesi ile zamanla bakteri sayısında azalma eğilimi olmasına rağmen, Ag NP'lerin miktarı bakterileri tamamen öldürmek için yeterli olamamıştır. Ancak 12. saatte coPUsh2AgPLA ve coPUsh3AgPLA çift bileşenli nanolifleri, sırasıyla %99,55 ve %99,91 antibakteriyel aktivite göstermiştir.

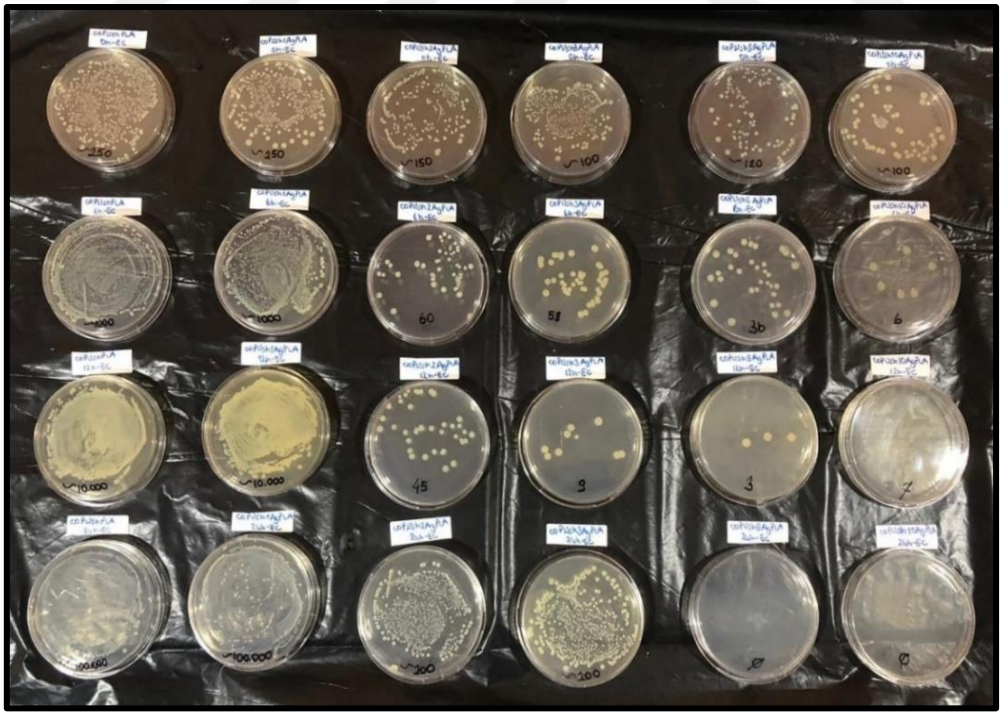
Lif çekirdeğinde %5 Ag NP katkısı kullanıldığında 6. saatin sonunda tüm bakteriler yok edilmiştir. Bu iki bileşenli nanolifin %100 antibakteriyel özelliği 12. saatin sonunda da devam etmiştir. Ancak 24. saatin sonunda besiyeri kültür ortamında bakteri artışı görülmüştür (Lv ve diğ., 2021; Nguyen ve diğ., 2011).

Ag NP'lerin varlığı etkinliğini yitirmiştir. Tersine çevrilebilir olarak, nanolif kabuğunda %5 Ag NP'ler kullanıldığında Ag NP'lerin etkisi 12. saatte başlamış ve 24 saate kadar %100 antibakteriyel etki devam etmiştir. Ag NP çekirdekte kullanılırken daha yavaş ancak daha kısa sürede salınır ve etkinliğini daha erken kaybederken; kabukta kullanıldığında daha hızlı ancak daha uzun sürede salınır ve daha geç etkinliğini kaybeder. Benzer bir etki, çekirdekte veya kabukta %10 Ag NP kullanıldığında da gözlendi. Ancak 6. saatin sonunda coPUsh10AgPLA nanolifi ortamdaki *E. coli* sayısını oldukça azalttı ve 12. saatin sonunda ortamdaki tüm *E. coli* bakterini tamamen yok etti. *E. coli* için co5AgPLAshPU nanolifi ve co10AgPLAshPU nanolifi %100 antibakteriyel özellikleri daha kısa sürede göstermiştir.

co5AgPLAshPU ve co10AgPLAshPU nanolifleri *E. coli* için yara örtüsü olarak kullanıldığında yara örtüsü 12. saatin sonunda değiştirilmelidir. Ayrıca coPUsh5AgPLA nanolif ve coPUsh10AgPLA nanolifi, E. coli için %100 antibakteriyel özellikler göstermiştir. Bu iki bileşenli lifler E. coli için yara örtüsü olarak kullanıldığında, yara örtüsü 24. saatin sonunda değiştirilmelidir.



Şekil 5.58. coAgPLAshPU çift bileşenli nanoliflerin *E.coli* üzerindeki antibakteriyel etkisi (sırasıyla soldan sağa: coPLAshPU, co1AgPLAshPU, co2AgPLAshPU, co3AgPLAshPU, co5AgPLAshPU ve co10AgPLAshPU) (sırasıyla yukarıdan aşağıya: 0, 6, 12, 24 saat)



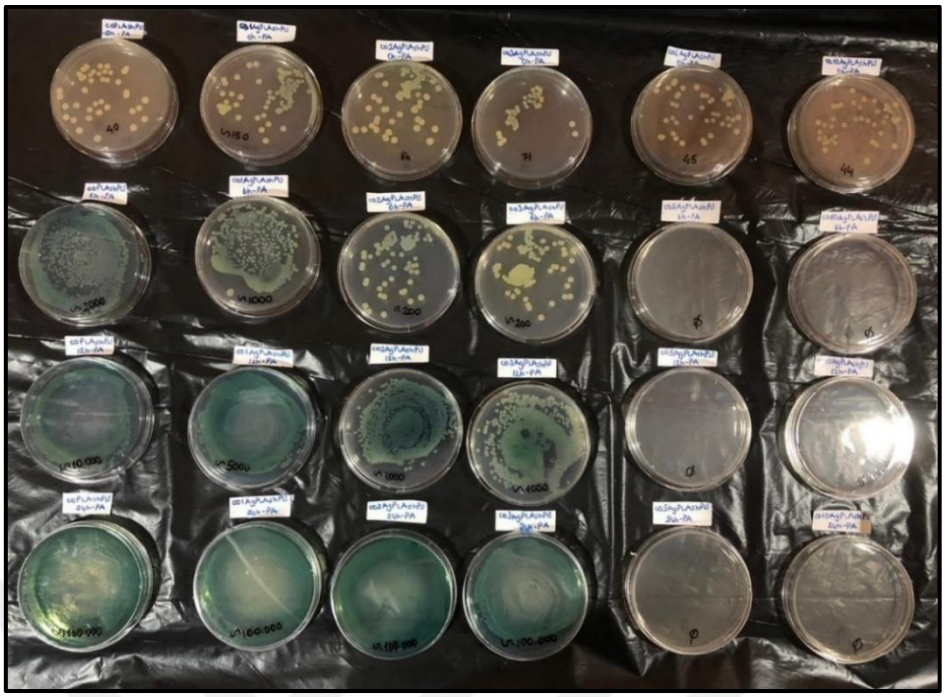
Şekil 5.59. coPUshAgPLA Çift bileşenli nanoliflerin *E.coli* üzerindeki antibakteriyel etkisi (sırasıyla soldan sağa: coPUshPLA, coPUsh1AgPLA, coPUsh2AgPLA, coPUsh3AgPLA, coPUsh5AgPLA ve coPUsh10AgPLA) (sırasıyla yukarıdan aşağıya: 0, 6, 12, 24 saat)

Tablo 5.19. coAgPLAshPU ve coPUshAgPLA çift bileşenli nanoliflerinin varlığında ortamdaki *E.coli* bakteri sayısı ve antibakteriyel aktivite (%)

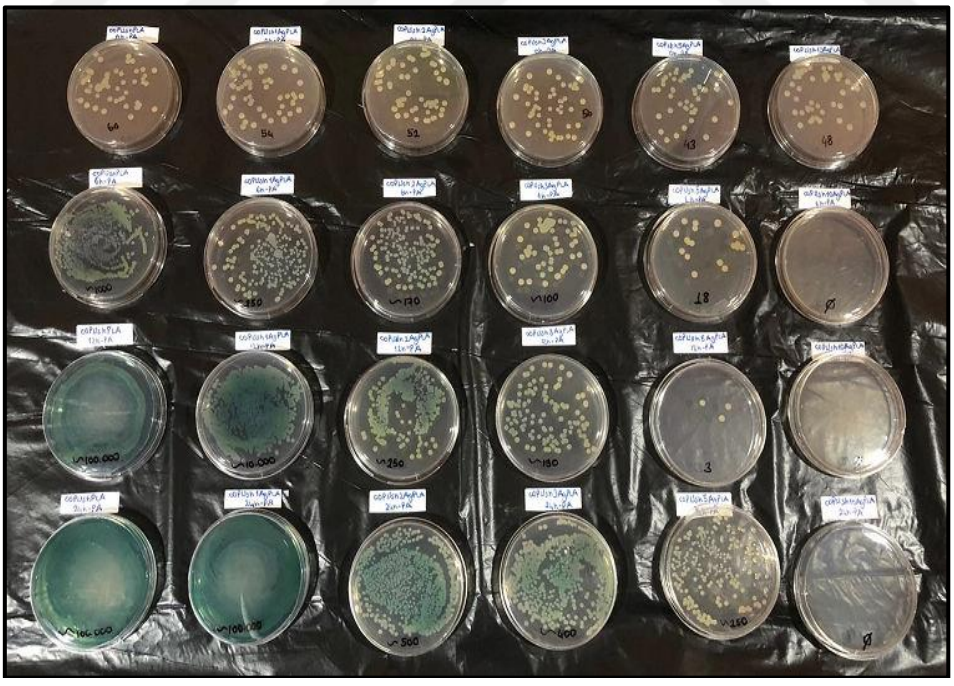
Örnekler	0 saat	6 saat	12 saat	24 saat	Antibakteriyel Aktivite (%)
coPLAshPU	Ort: 74 Std Sp: 1,73	Ort ~10^3(Sayılamaz)	Ort ~10^4(Sayılamaz)	Ort ~10^5(Sayılamaz)	-
coPUshPLA	Ort: 252 Std Sp: 2,08	Ort ~10^3(Sayılamaz)	Ort ~10^4(Sayılamaz)	Ort ~10^5(Sayılamaz)	-
co1AgPLAshPU	Ort ~10^2(Sayılamaz)	Ort ~10^3(Sayılamaz)	Ort 10^4(Sayılamaz)	Ort ~10^5(Sayılamaz)	-
coPUsh1AgPLA	Ort: 261 Std Sp: 1,15	Ort ~10^3(Sayılamaz)	Ort ~10^4(Sayılamaz)	Ort ~10^5(Sayılamaz)	-
co2AgPLAshPU	Ort: 58 Std Sp: 2,52	Ort: 110 Std Sp: 4,35	Ort: 302 Std Sp: 2,65	Ort ~10^4(Sayılamaz)	-
coPUsh2AgPLA	Ort: 149 Std Sp: 2,00	Ort: 60 Std Sp: 0,58	Ort: 45 Std Sp: 1.00	Ort: 202 Std Sp: 3,79	12 saat için 99,55
co3AgPLAshPU	Ort: 31 Std Sp: 1,00	Ort: 101 Std Sp: 1,55	Ort: 252 Std Sp: 2,08	Ort: 508 Std Sp: 6,08	-
coPUsh3AgPLA	Ort: 99 Std Sp: 1,00	Ort: 58 Std Sp: 0,58	Ort: 9 Std Sp: 0,58	Ort: 200 Std Sp: 1,53	12 saat için 99,91
co5AgPLAshPU	Ort: 58 Std Sp: 1,53	Ort 0	Ort 0	Ort ~10^3(Sayılamaz)	6 ve 12 saat için 100
coPUsh5AgPLA	Ort: 119 Std Sp: 1,53	Ort: 36 Std Sp: 0,58	Ort: 3 Std Sp: 0,58	Ort 0	24 saat için 100
co10AgPLAshPU	Ort: 50 Std Sp: 1,52	Ort 0	Ort 0	Ort: 107 Std Sp: 1,52	6 ve 12 saat için 100
coPUsh10AgPLA	Ort: 107 Std Sp: 1,52	Ort: 6 Std Sp: 0,00	Ort 0	Ort 0	12 ve 24 saat için 100

coAgPLAshPU ve coPUshAgPLA iki bileşenli nanoliflerin *P. aeruginosa*'ya karşı antimikrobiyal etkisi sırasıyla Şekil 5.60 ve Şekil 5.61'de gösterilmiştir. Bakteri sayımı 0, 6, 12 ve 24 saat aralıklarla yapıldı. coAgPLAshPU ve coPUshAgPLA çift bileşenli nanoliflerin *P. aeruginosa* sayımlarının sayısal karşılaştırması Tablo 5.20'de verilmiştir.

Ag NP içermeyen çift bileşenli yapıya sahip coPLAshPU ve coPUshPLA nanolifleri için MHA agar üzerinde kültürleme ile 0, 6, 12 ve 24 saat boyunca *P.aeruginosa* doğrusal bir bakteri üremesi gözlemlenmiştir. %1, %2 ve %3 Ag NP katkılı çift bileşenli nanoliflerde, tıpkı saf çift bileşenli nanoliflerde olduğu gibi ilerleyen zamanla *P.aeruginosa* bakterilerinde artış görülmüştür. *P.aeruginosa* için bu nanoliflerde bakteri azalma eğrisi gözlemlenmediğinden antibakteriyel aktiviteden söz edilemez. Çekirdekte %5 Ag NP kullanıldığında antibakteriyel aktivite görülmüştür. 6. saatin sonunda %100 *P.aeruginosa* bakteriosidal etkili yara örtüsü geliştirildiği gözlendi. Bu aktivite 24 saat sürmüştür.



Şekil 5.60. coAgPLAshPU çift bileşenli nanoliflerin *P.aeruginosa* üzerindeki antibakteriyel etkisi (sırasıyla soldan sağa: coPLAshPU, co1AgPLAshPU, co2AgPLAshPU, co3AgPLAshPU, co5AgPLAshPU ve co10AgPLAshPU) (sırasıyla yukarıdan aşağıya: 0, 6, 12, 24 saat)



Şekil 5.61. coPUshAgPLA çift bileşenli nanoliflerin *P.aeruginosa* üzerindeki antibakteriyel etkisi (sırasıyla soldan sağa: coPUshPLA, coPUsh1AgPLA, coPUsh2AgPLA, coPUsh3AgPLA, coPUsh5AgPLA ve coPUsh10AgPLA) (sırasıyla yukarıdan aşağıya: 0, 6, 12, 24 saat)

Kabukta %5 Ag NP kullanıldığında 12. saatin sonunda bakteri sayısını etkin bir şekilde azaltmış ve %99,97 antibakteriyel etkinlik göstermiş, ancak 24. saatin sonunda bakterinin hızlı büyümesi gözlemlenmiştir. *P.aeruginosa* gram negatif bakteriler için lifin çekirdeğinde ve kabuğunda %10 Ag NP katkısı kullanılması 6. saatin sonunda %100 bakteriosidal aktivite sağlamış ve 24 saat devam etmiştir. Özellikle yanık yaralarında en sık görülen enfeksiyon etkenlerinden biri olan *P.aeruginosa* için; co5AgPLAshPU, co10AgPLAshPU ve coPUsh10AgPLA iki bileşenli nanolifler %100 antibakteriyel aktiviteye sahip yara örtüleri olarak kullanılabilir. Bu çift bileşenli nanoliflerin 24 saat sonunda yenilenmesi uygun görülmektedir.

Tablo 5.20. coAgPLAshPU ve coPUshAgPLA çift bileşenli nanoliflerinin varlığında ortamdaki *P.aeruginosa* bakteri sayısı ve antibakteriyel aktivite (%)

Örnekler	**0 saat**	**6 saat**	**12 saat**	**24 saat**	**Antibakteriyel Aktivite (%)**
coPLAshPU	Ort: 41 Std Sp: 1,00	Ort ~$2x10^3$ (Sayılamaz)	Ort ~10^4 (Sayılamaz)	Ort ~10^5(Sayılamaz)	-
coPUshPLA	Ort: 59 Std Sp: 1,15	Ort ~10^3(Sayılamaz)	Ort ~10^4 (Sayılamaz)	Ort ~10^5(Sayılamaz)	-
co1AgPLAshPU	Ort: 150 Std Sp: 1,53	Ort ~10^3(Sayılamaz)	Ort ~$5x10^3$	Ort ~10^5(Sayılamaz)	-
coPUsh1AgPLA	Ort: 58 Std Sp: 3,79	Ort: 251 Std Sp: 1,15	Ort ~ 10^4(Sayılamaz)	Ort ~10^5(Sayılamaz)	-
co2AgPLAshPU	Ort: 86 Std Sp: 2,52	Ort: 200 Std Sp: 2,52	Ort ~10^3 (Sayılamaz)	Ort ~10^5(Sayılamaz)	-
coPUsh2AgPLA	Ort: 52 Std Sp: 1,53	Ort: 171 Std Sp: 1,15	Ort: 250 Std Sp: 3,00	Ort: 503 Std Sp: 2,52	-
co3AgPLAshPU	Ort: 71 Std Sp: 1,53	Ort: 201 Std Sp: 1,53	Ort ~ 10^3(Sayılamaz)	Ort ~10^5(Sayılamaz)	-
coPUsh3AgPLA	Ort: 56 Std Sp: 1,53	Ort: 102 Std Sp: 1,73	Ort: 151 Std Sp: 2,31	Ort: 402 Std Sp: 2,08	-
co5AgPLAshPU	Ort: 44 Std Sp: 1,15	Ort Std sp: 0	Ort 0	Ort 0	6, 12 ve 24 saat için 100
coPUsh5AgPLA	Ort: 43 Std Sp: 0,58	Ort: 18 Std Sp: 2,52	Ort: 3 Std Sp: 0,00	Ort: 250 Std Sp: 2,58	12 saat için 99,97
co10AgPLAshPU	Ort: 44 Std Sp: 0,58	Ort 0	Ort 0	Ort 0	6, 12 ve 24 saat için 100
coPUsh10AgPLA	Ort: 47 Std Sp: 1,53	Ort 0	Ort 0	Ort 0	6, 12 ve 24 saat için 100

Çift bileşenli nanolifler coAgPLAshPU ve coPUshAgPLA'nın *S.aureus* üzerindeki antibakteriyel etkileri sırasıyla Şekil 5.62. ve Şekil 5.63.'de gösterilmektedir. Bakteri sayımları 0, 6, 12 ve 24 saat aralıklarında gerçekleştirildi. coAgPLAshPU ve coPUshAgPLA çift bileşenli nanoliflerin *S. aureus* bakteri sayımlarının sayısal bir karşılaştırması Tablo 5.21'de verilmiştir.

Saf coPLAshPU ve saf coPUshPLA çift bileşenli nanoliflerde ve %1 ile %2 Ag NP'lerin hem çekirdekte hem de kabukta yerleşmesi, %3 katkılı iki bileşenli nanoliflerde Ag NP'lerin yalnızca çekirdekte olduğu durumda, ortamda *S. aureus* bakteri sayısında zamana bağlı önemli bir artış gözlemlenmiştir. coPUsh3AgPLA nanolif 24. saatin sonunda %99.97 antibakteriyel aktivite göstermiştir. *S. aureus*'un kalın hücre duvarı nedeniyle Ag NP'lerin nüfuz etmesi ve bakteri üremesini engellemesi daha zor olmuştur (Feng ve diğ., 2000).



Şekil 5.62. coAgPLAshPU çift bileşenli nanoliflerin *S. aureus* üzerindeki antibakteriyel etkisi (sırasıyla soldan sağa: coPLAshPU, co1AgPLAshPU, co2AgPLAshPU, co3AgPLAshPU, co5AgPLAshPU ve co10AgPLAshPU) (sırasıyla yukarıdan aşağıya: 0, 6, 12, 24 saat)



Şekil 5.63. coPUshAgPLA çift bileşenli nanoliflerin *S.aureus* üzerindeki antibakteriyel etkisi (sırasıyla soldan sağa: coPUshPLA, coPUsh1AgPLA, coPUsh2AgPLA, coPUsh3AgPLA, coPUsh5AgPLA ve coPUsh10AgPLA) (sırasıyla yukarıdan aşağıya: 0, 6, 12, 24 saat)

Zamana bağlı olarak *S.aureus*'un koloni sayısının diğer bakteri türlerine göre daha fazla olduğu gözlendi. Nanolif çekirdeğinde %5 Ag NP ve %10 Ag NP katkıları kullanıldığında 12. saatin sonunda *S.aureus*'a karşı %100 antibakteriyel etki gözlemlendi. Ancak 24. saatin sonunda her iki çift bileşenli nanolif için tekrar bakteri üremesi gözlemlendi. Bu nanolifler için Ag NP'ler 1 gün sonunda *S.aureus* bakterileri için antibakteriyel etkisini kaybetmiştir. co5AgPLAshPU ve co10AgPLAshPU çift bileşenli nanolifler cerrahi işlemler sonrası cilt üzerindeki açık yarayı kapatmak ve korumak için yara örtüsü olarak kullanıldığında 12. saatin sonunda değiştirilip yenilenmesi uygun görülmüştür. Elyaf kabuğunda %5 Ag NP ve %10 Ag NP kullanıldığında 24. saatin sonunda %100 antibakteriyel etki göstermiştir. *S.aureus* bakterileri için yara örtüsü olarak coPUsh5AgPLA ve coPUsh10AgPLA çift bileşenli nanolifler kullanıldığında 24. saatin sonunda değiştirilip yenilenmesi uygun görülmüştür.

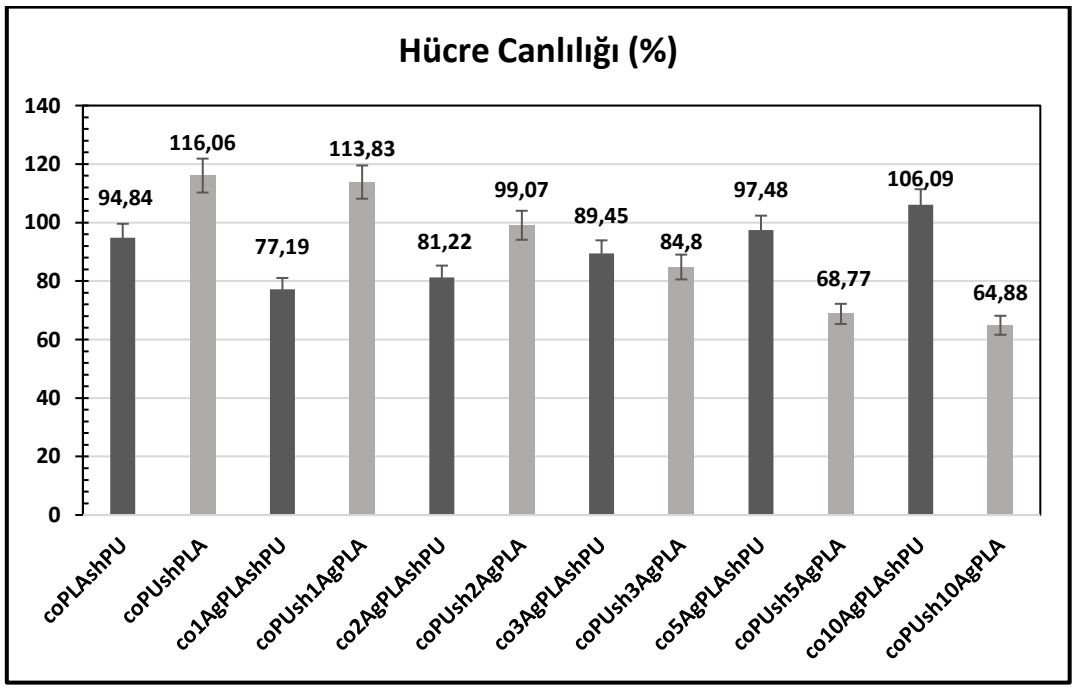
Tablo 5.21. coAgPLAshPU ve coPUshAgPLA çift bileşenli nanoliflerinin varlığında ortamdaki *S. aureus* bakteri sayısı ve antibakteriyel aktivite (%)

Örnekler	0 saat	6 saat	12 saat	24 saat	Antibakteriyel Aktivite (%)
coPLAshPU	Ort: 39 Std Sp: 1,00	Ort ~ 10^4(Sayılamaz)	Ort ~ 10^5(Sayılamaz)	Ort ~ 10^5(Sayılamaz)	-
coPUshPLA	Ort: 57 Std Sp: 0,58	Ort ~ 10^2(Sayılamaz)	Ort ~ 10^5(Sayılamaz)	Ort ~ 10^5(Sayılamaz)	-
co1AgPLAshPU	Ort: 31 Std Sp: 1,00	Ort ~ 10^3(Sayılamaz)	Ort ~ 10^5(Sayılamaz)	Ort ~ 10^5(Sayılamaz)	-
coPUsh1AgPLA	Ort: 42 Std Sp: 0,00	Ort: 251 Std Sp: 1,15	Ort ~ 10^5(Sayılamaz)	Ort ~ 10^5(Sayılamaz)	-
co2AgPLAshPU	Ort: 30 Std Sp: 1,53	Ort: 606 Std Sp: 5,57	Ort ~ 10^5(Sayılamaz)	Ort ~ 10^5(Sayılamaz)	-
coPUsh2AgPLA	Ort: 42 Std Sp: 1,53	Ort: 217 Std Sp: 5.51	Ort: 405 Std Sp: 4,16	Ort ~ 10^4(Sayılamaz)	-
co3AgPLAshPU	Ort: 29 Std Sp: 1,53	Ort: 330 Std Sp: 4,51	Ort ~ 10^5(Sayılamaz)	Ort ~ 10^5(Sayılamaz)	-
coPUsh3AgPLA	Ort: 41 Std Sp: 0,57	Ort: 171 Std Sp: 3,51	Ort: 254 Std Sp: 3,21	Ort: 22 Std Sp: 1,15	24 saat için 99,97
co5AgPLAshPU	Ort: 28 Std Sp: 0,00	Ort: 55 Std Sp: 0,58	Ort 0	Ort: 18 Std Sp: 0,58	12 saat için 100
coPUsh5AgPLA	Ort: 36 Std Sp: 1,53	Ort: 40 Std Sp: 0,00	Ort: 36 Std Sp: 1,53	Ort 0	24 saat için 100
co10AgPLAshPU	Ort: 22 Std Sp: 3,21	Ort: 20 Std Sp: 2,08	Ort 0	Ort: 120 Std Sp: 2,52	12 saat için 100
coPUsh10AgPLA	Ort: 36 Std Sp: 2,31	Ort: 37 Std Sp: 0,58	Ort: 4 Std Sp: 0	Ort 0	24 saat için 100

5.4.1.8. coAgPLAshPU ve coPUshAgPLA Çift Bileşenli Nanoliflerin Sitotoksisite Analizi

Nanolifin çekirdeğinde veya kabuğunda biyouyumlu saf PLA ve saf PU polimerlerinin varlığının sitotoksisiteye etkisi ve Ag NP'lerin nanolifin çekirdeğine veya kabuğuna yerleştirilmesine göre toksik etkinin nasıl değiştiği ve hangi nanoliflerin antibakteriyel yara örtüsü olarak kullanılabileceğinin değerlendirilmesinin yapılabilmesi için, direkt kontakt test yöntemi kullanılarak, üretilen tüm çift bileşenli nano malzemelerin toksik etkisi belirlendi.

Testte hazırlanan pozitif kontrolün toksik etkisi 24. saat sonunda %55.15 olarak bulundu. Elde edilen iki bileşenli nanolifler, hücre canlılığının (%) bu değer ve üzerinde olması şartıyla toksik olmayan yapı olarak değerlendirildi. Literatürden elde edilen bilgilere göre; üretilen çift bileşenli nanoliflerin yara örtüsü olarak kullanılabilmesi için hücre canlılığının %70'den az olmaması istenmektedir (Alippilakkotte ve diğ., 2017). Doktora tez çalışmasında, sitotoksisite testinin 24 saat ile sınırlandırılmasının nedeni, antibakteriyel testte 12. ve 24. saatlerin sonunda antibakteriyel aktivitenin tükenmesidir. Tüm iki bileşenli elektroçekim matların hücre canlılığı (%) sonuçları Şekil 5.64'deki grafiklerde gösterilmektedir.



Şekil 5.64. Tüm çift bileşenli nanoliflerin hücre canlılığı (%) grafikleri

coPUshPLA ve coPLAshPU nanolifler negatif kontrol olarak kullanıldı. PLA ve PU polimerleri biyouyumlu olduklarından yüksek toksik etkiler beklenmemektedir. Bununla birlikte, kabukta hem biyouyumlu hem de biyobozunur saf PLA bulunduğunda, yüksek hücre canlılığı gözlemlenmiştir ve hücre büyümesini teşvik ettiği görülmektedir. Ag NP'lerin yapıya dahil edilmesiyle birlikte, coPUshAgPLA nanoliflerinde hücre canlılığında orantılı bir azalma gözlendi. Kabukta %1 Ag NP'ler bulunan nanoliflerde hücre büyümesi devam ederken, hücre ölümünün yavaş başladığı, %2 Ag NP katkılı nanolifler ile kabukta %100'ün altına düştüğü fark edildi. coPUsh2AgPLA ve coPUsh3AgPLA nanoliflerinin hücre canlılık oranları sırasıyla %99.07 ve %84.80 ve *E.coli* için antibakteriyel aktivite sırasıyla %99.55 ve %99.91 olarak bulunmuştu. Aynı zamanda coPUsh3AgPLA nanolifi *S.aureus* bakterileri için %99,97 antibakteriyel etkili olarak elde edilmişti. coPUsh2AgPLA ve coPUsh3AgPLA nanolifleri, *E.coli* ve *S.aureus* bakterileri için antibakteriyel etkili yara örtüsü veya doku iskelesi olarak kullanılabilir (Lv ve diğ., 2021). Kabukta %5 Ag NP'ler ile hücre canlılığında keskin bir düşüş olduğu görülmüştür. %5 ve %10 Ag NP katkılı nanoliflerde hücre canlılığı sırasıyla %68.77 (~ 69) ve % 64.88 (~65) olarak birbirine yakın değerlerde bulunmuştur. Pozitif kontrol hücre canlılığı (%55.15) üzerinde olmasına rağmen, iskele membran uygulamalarında kullanılabilmesi için %70'in üzerinde toksik olmayan etkiye sahip olması istenmektedir (Alippilakkotte ve diğ., 2017). Bu nedenle, yaklaşık %69'luk bir sınır değeri ile coPUsh5AgPLA nanolif, çalışılan tüm bakteri türleri için %100 antibakteriyel etkili bir yara örtüsü olarak kullanılabilir.

Nanolifin çekirdeğine Ag NP'ler eklendikten sonra, önce hücre canlılığında bir azalma, ardından önemli bir artış gözlendi. Buradaki etki iki şekilde değerlendirilebilir. Biri Ag NP'lerin salınım hızı, diğeri ise elektroçekim matların lif inceliğidir. Öncelikle lifin çekirdeğinde bulunan Ag NP'ler lif yapısından daha hızlı salındığında toksik etkide artış olur. Ancak Ag NP miktarı arttıkça lif çapları inceldiğinden toksik etki giderek azalmıştır. Tüm coAgPLAshPU iki bileşenli nanoliflerin hücre canlılık değeri %77,19 ve üzeridir. Hatta %106,09 hücre canlılığına (%) sahip co10AgPLAshPU çift bileşenli nanolif hücre çoğalmasını destekleyen bir etkiye sahiptir. Azalan lif çapı, hücrelerin çoğalmasını teşvik etmiştir (Movahedi ve diğ., 2020). Bu durumda, co5AgPLAshU (%97,48 hücre canlılığı) ve co10AgPLAshPU nanolifleri, yüksek hücre canlılığı ile çalışılan tüm bakteri türleri için %100 antibakteriyel etkili yara örtüleri olarak kullanılabilir.

5.4.1.9. coAgPLAshPU ve coPUshAgPLA Çift Bileşenli Nanoliflerin AC Elektriksel Özellikleri

İki bileşenli nanoliflerin 1MHz frekanstaki AC elektriksel iletkenlik değerleri Tablo 5.22'de gösterilmiştir. Gümüş, elektrik iletkenliği en yüksek olan elementlerden biri olması dolayısıyla, üretilen tüm Ag NP katkılı iki bileşenli nanolifler yarı iletken olarak elde edilmiştir (Fielding ve diğ., 2015). Polimerlerin yalıtkan özelliktedir, ancak coPLAshPU ve coPUshPLA nanolifleri, 1MHz'de sırasıyla 3.10E-08 ve 1.94E-08 AC iletkenlik değerleri sergilemiştir (J. Huang ve diğ., 2014, Triantis ve diğ., 2015). Polimer zincirlerinde yüksek frekanslarda meydana gelen polar etkileşim hareketlerinden dolayı AC iletkenlik değerleri bu şekilde oluşmaktadır. Çekirdekteki Ag NP miktarı arttıkça, tüm nanoliflerin AC iletkenliği de artmıştır. co5AgPLAshPU ve co10AgPLAshPU çift bileşenli nanoliflerinin AC iletkenlik değerleri hemen hemen aynıdır. Böylece 3.60E-05 gibi yüksek AC iletkenlik değerine ve kısmen yüksek mekanik özelliklere sahip olan co5AgPLAshPU nanolifin eğilme ve gerinim sensörü uygulamalarında kullanılabileceği öngörülmüştür. Nanolifin çekirdek kısmında Ag NP'ler olduğunda lifin iletkenlik özelliklerinin daha fazla ortaya çıktığı gözlemlenmiştir.

İki bileşenli nanoliflerin AC elektriksel iletkenliği, yapı içerisindeki Ag NP'lerin elektrik akımının iletimini serbest elektronlarının hareketi sayesinde gerçekleştirilmesiyle ilişkilendirilmiştir.

Tablo 5.22 coAgPLAshPU ve coPUshAgPLA çift bileşenli nanoliflerin iletkenlik değerleri

Örnekler	1 MHz	1 MHz	Örnekler	
coPUshPLA	3,10E-08	1,94E-08	coPLAshPU	σ [S/m]
coPUsh1AgPLA	1,63E-06	1,22E-06	co1AgPLAshPU	
coPUsh2AgPLA	2,91E-06	2,27E-06	co2AgPLAshPU	
coPUsh3AgPLA	1,07E-05	1,23E-05	co3AgPLAshPU	
coPUsh5AgPLA	1,22E-05	3,60E-05	co5AgPLAshPU	
coPUsh10AgPLA	1,44E-05	3,77E-05	co10AgPLAshPU	

Tüm çift bileşenli nanoliflerin 1MHz'deki gerçek dielektrik sabiti (ε′) Tablo 5.23'te verilmiştir. Yapıdaki Ag NP miktarı azaldıkça gerçek dielektrik sabiti artar. Doğası gereği, iletkenlik arttıkça dielektrik sabitinin azalması beklenir. İki bileşenli nanoliflerin 1MHz frekansında hayali dielektrik sabitinin (ε″) davranışı Tablo 5.24'de verilmiştir. Hayali dielektrik sabiti tan δ ve frekans arttıkça artar. Ayrıca, yükselen değerler nanolif içindeki serbest yük taşıyıcının hareketi ile ilişkilidir (Demirezen ve diğ., 2016).

Tablo 5.23. coAgPLAshPU ve coPUshAgPLA çift bileşenli nanoliflerin ε´ değerleri

Örnekler	1 MHz	1 MHz	Örnekler	
coPUshPLA	1,55E-01	1,28E-01	coPLAshPU	ε´
coPUsh1AgPLA	1,53E+00	1,56E+00	co1AgPLAshPU	
coPUsh2AgPLA	1,97E+00	9,60E+00	co2AgPLAshPU	
coPUsh3AgPLA	2,43E+00	1,74E+00	co3AgPLAshPU	
coPUsh5AgPLA	2,07E+00	4,95E+00	co5AgPLAshPU	
coPUsh10AgPLA	1,86E+00	5,59E+00	co10AgPLAshPU	

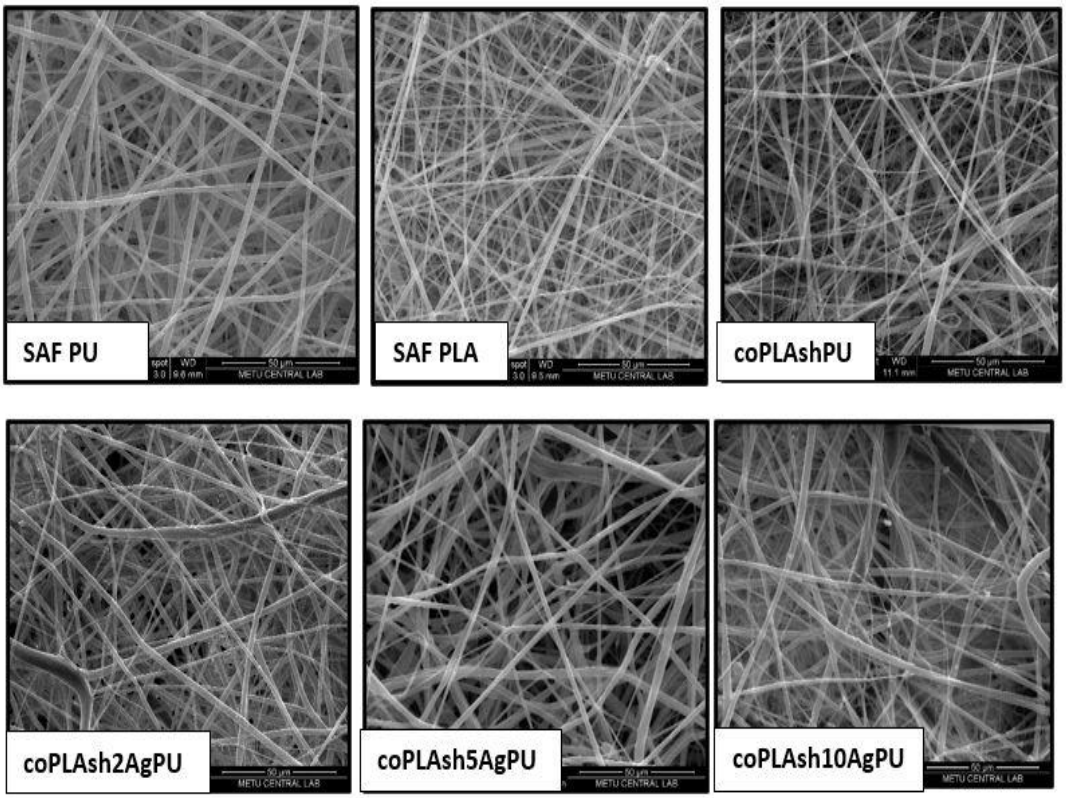
Tablo 5.24. coAgPLAshPU ve coPUshAgPLA çift bileşenli nanoliflerin ε´´ değerleri

Örnekler	1 MHz	1 MHz	Örnekler	
coPUshPLA	5,58E-04	3,49E-03	coPLAshPU	ε´´
coPUsh1AgPLA	1,95E-02	1,46E-02	co1AgPLAshPU	
coPUsh2AgPLA	3,49E-02	4,08E-02	co2AgPLAshPU	
coPUsh3AgPLA	1,68E-01	1,48E-01	co3AgPLAshPU	
coPUsh5AgPLA	1,46E-01	4,32E-01	co5AgPLAshPU	
coPUsh10AgPLA	1,73E-01	4,53E-01	co10AgPLAshPU	

5.4.2. Çekirdek Saf PLA ve Kabuk PU-Ag NP Çift Bileşenli Nanoliflerin Analiz Sonuçları

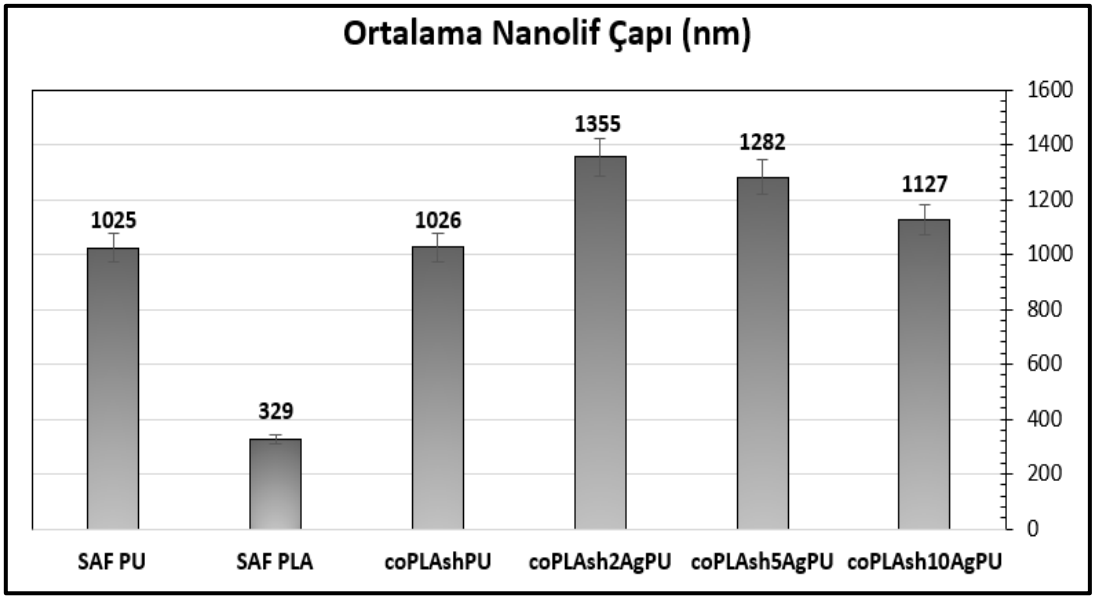
5.4.2.1. Çekirdek Saf PLA ve Kabuk PU-Ag NP Çift Bileşenli Nanoliflerin SEM ve TEM ile Yüzey Özellikleri

2000x büyütmede tüm çift bileşenli elektroçekim matların SEM görüntüleri Şekil 5.65.'de gösterilmiştir. Tüm çift bileşenli nanoliflerin boncuksuz, homojen ve pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Saf PLA ve saf PU nanolifleri, çift bileşenli nanoliflerinin yüzey görüntüleri ile tam bir karşılaştırma yapılabilmesi açısından bu bölümde de farklı büyütme oranında eklenmiştir. Liflerin ortalama lif çaplarını içeren Şekil 5.66. değerlendirildiğinde, coPLAshPU çift bileşenli nanolifinin kalınlığı, saf PU nanolifinkiyle hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Bu durum, iki bileşenli nanolifi çevreleyen dış kabuktaki saf PU nanolif yapısının, iki bileşenli nanolif tüm yapısının çap kalınlığına baskın olduğunu göstermektedir. Saf PLA (±75nm) hariç, diğer tüm nanoliflerin ortalama çapı ±150 nm aralığında artar ve azalır.



Şekil 5.65. Tüm coPLAshAgPU nanoliflerinin SEM görüntüleri (Skala:50µm, Büyütme:2000x)

Ag NP'ler eklendikten sonra, tüm liflerde coPLAshPU nanolifine kıyasla bir artış olduğu görülmüştür. Bunun nedeni, hazırlanan PU-Ag NPs polimer çözeltisindeki viskozite artışıdır. İki bileşenli nanolif çaplarını etkileyen çözeltilerin bağıl viskozite ölçümleri Tablo 5.25'de gösterilmiştir. Artan Ag NP miktarı ile viskozite artmıştır. Dış kabuktaki PU-Ag NPs çözeltilerinin yüksek viskozitesi nedeniyle nanolif çapları kalınlaşmıştır. Yüksek viskozite, çözücü ve polimer molekülleri arasında daha fazla etkileşim anlamına gelir ve bu nedenle çözelti yüklerin etkisiyle gerildiğinde, çözücü molekülleri karmaşık polimer moleküllerine yayılma eğilimi gösterecek ve böylece çözücü moleküllerinin yüzey geriliminin etkisi altında toplanma eğilimi azalacaktır (Ramakrishna ve diğ., 2006).



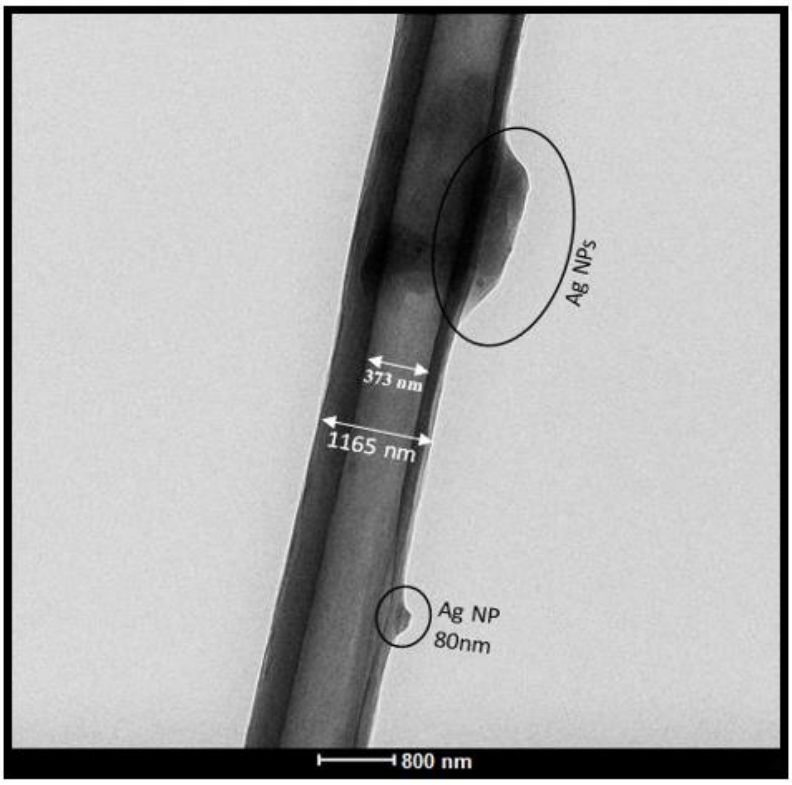
Şekil 5.66. Tüm coPLAshAgPU nanoliflerinin ortalama lif çapı (nm)

Tablo 5.25. Çözeltilerin akış zamanı (sn) ve relatif viskozitesi (ηr)

Çözelti İsimleri	**Akış zamanı (sn)**	**Relatif Viskozite (η_r)**
CF	7,1	-
DMF	10,1	-
CF/DMF (8/2 v/v)	8,3	-
SAF PLA	11,6	1,4
SAF PU	27,3	3,3
2AgPU	31,7	3,8
5AgPU	35,5	4,3
10AgPU	41,1	5,0

PU-Ag NP'ler çözeltilerindeki Ag NP'lerin miktarı arttıkça, iki bileşenli nanoliflerin ortalama çaplarında düzenli bir azalma ile literatürdeki gibi sonuçlar elde edildi (Li ve diğ., 2019). Bunun nedeni, çözeltilerin iletkenliğinin nanolif yüzeylerin iletkenliği ile doğrusal olması, Ag NP oranı ne kadar yüksekse, çözeltilerin iletkenliği de o kadar yüksek olmaktadır. Değişen elektroçekim yöntemi koşullarının elyaf özelliklerine etkisini önlemek için bu bölümdeki çalışmada da proses koşulları sabit tutulmuştur. Ancak Ag NP miktarındaki artışla değişen çözelti viskozitesi ve çözelti iletkenliğinin sağladığı optimum koşullar, ortalama lif çaplarını daha ince hale getirmiştir. Çünkü iletkenliği yüksek çözeltilerde iyonların fazlalığından dolayı yük taşıma kapasitesi artar ve bu durumda uygulanan elektrik alan ile daha fazla gerilim oluşur. Böylece jet uzar ve uzayan jet ile toplayıcıda daha ince lifler oluşur.

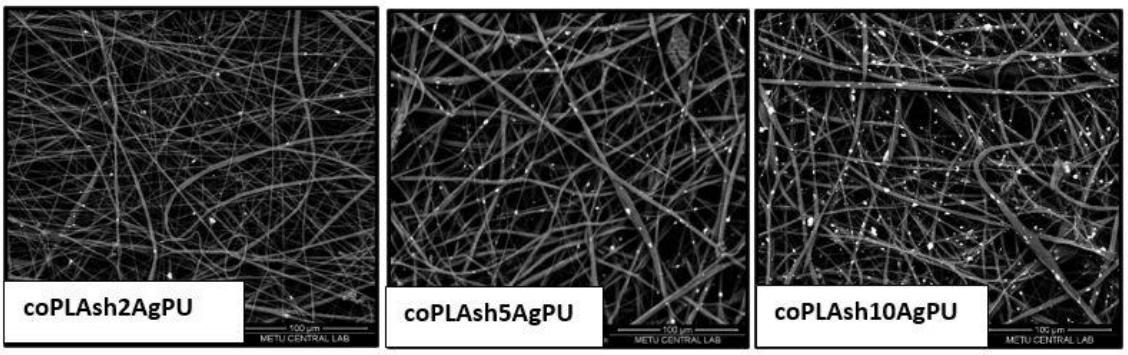
coPLAsh10AgPU nanolifin çekirdek ve kabuk kısımlarını gösteren TEM görüntüsü Şekil 5.67.'de verilmiştir. Çift bileşenli nanolif yapısı içindeki çekirdek saf PLA nanolifi, tek beslemeli elektroçekim yöntemiyle üretilen saf PLA nanolifinin inceliğine yakın bir değer göstermiştir. Bu sonuç, iki bileşenli nanoliflerin çap özelliklerinin, saf PLA ve saf PU nanolifleriyle uyumlu olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 5.67. coPLAsh10AgPU nanolifin TEM görüntüsü

Ag NP'lerin yapıları yaklaşık 35 nm iken, TEM görüntüsünde sadece kabukta bulunan Ag NP'lerin topaklaşmasın nedeniyle daha yüksek çaplı Ag nanoparçacıkları olarak yerleştiği görülmüştür. Bunun sebebinin PU'nun hidrofobik yapısı ve Ag ile polimer arasındaki belirgin yoğunluk farkı nedeniyle, Ag NP'lerin PU matrisindeki dağılımının zor olması ile açıklanmaktadır (Khwanmuang ve diğ., 2017). Gümüşün yoğunluğu (10.53 g/cm^3), yoğunluğu yaklaşık 1.0 g/cm^3 olan polimerlere kıyasla çok yüksektir ve bu nedenle Ag-Nanoteller (Ag-NW'ler) polimer kompozitlerin üretimi sırasında çökmeye eğilimlidir (Fukushima ve diğ., 1978; Jia ve diğ., 2002).

TEM görüntüsündeki Ag NP dağılımını daha uzak bir bakış ile değerlendirecek olursak, çift bileşenli nanolif üzerindeki Ag NP dağılımları, SEM analizinden elde edilen karanlık görüntülerle Şekil 5.68.'de gösterilmektedir. Ag NP'lerin yapıdaki orantısal artışı ile yüzeydeki dağılımları da yoğunlaşarak artmıştır. Ag NP'ler genel olarak yüzeyde homojen olarak dağılsa da SEM görüntülerinde de TEM görüntüsünde olduğu gibi bazı bölgelerde topaklaşmalar gözlemlenmiştir. Bu topaklaşmaların varlığı, çalışmada elde edilen Ag NPs oranlarının yüzdesi (%) ile ilişkilendirilmiştir. Tablo 5.26'daki nanolifin belirli bir alanından alınan numune ile gerçekleştirilen EDX analizi, çözeltiye eklenen oran ile hemen hemen aynıdır.



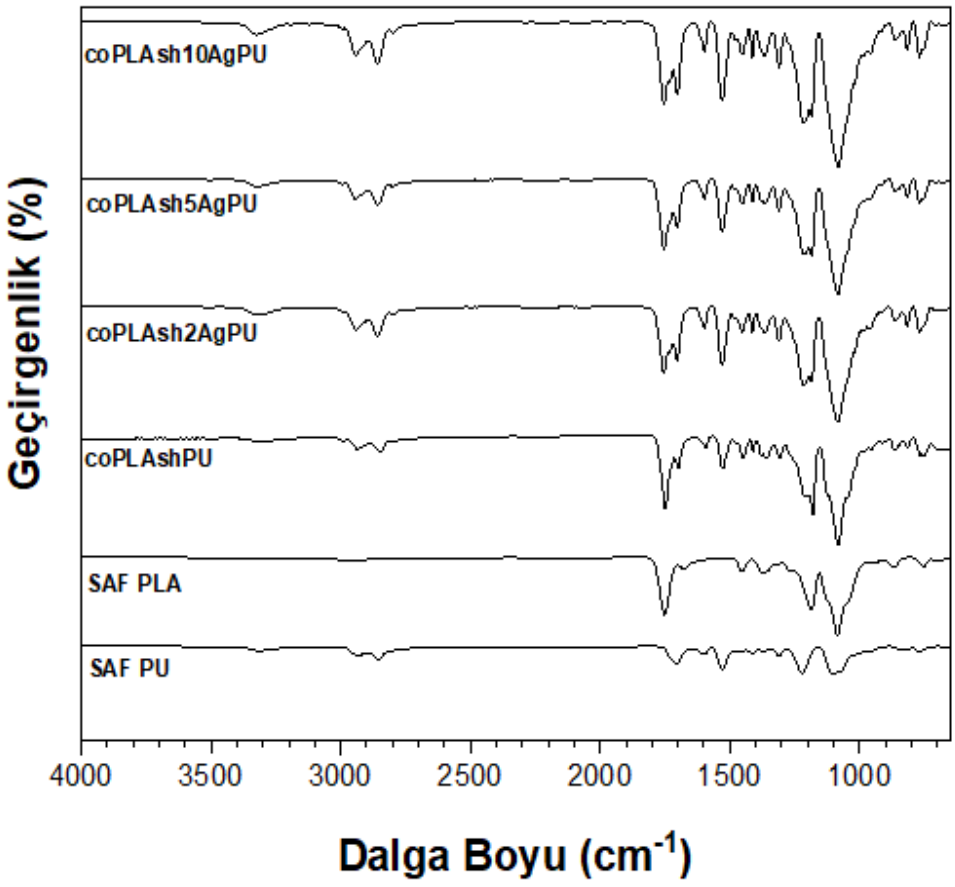
Şekil 5.68. Tüm coPLAshAgPU nanoliflerindeki Ag NP'lerin dağılımı (skala:100µm, büyütme: 1000x)

Tablo 5.26. EDX analizinden elde edilen Ag NP'lerin varlığı

Numune İsimleri	**coPLAsh2AgPU**	**coPLAsh5AgPU**	**coPLAsh10AgPU**
Ag NP miktarı (wt %)	1.97	4.08	8.83

5.4.2.2. Çekirdek Saf PLA ve Kabuk PU-Ag NP Çift Bileşenli Nanoliflerin FTIR Analizi

Tüm elektroçekim ağların kimyasal bağ yapılarını içeren FTIR-ATR spektrumları Şekil 4.69'da gösterilmiştir. 1708 cm^{-1} (saf PU), 1654 cm^{-1} (saf PU) ve 1674 cm^{-1} (saf PLA) tepe noktaları, 1701 cm^{-1}'de iki bileşenli liflerin yapısında tek bir tepe oluşturdu. C=O olarak gözlemlenen 1700 cm^{-1} civarındaki pik üretanın gerilmesi olarak gösterildi. NH, C=O ve C-O absorpsiyonuna karşılık gelen pikler sırasıyla yaklaşık 3314 cm^{-1}, 1701 cm^{-1} ve 1221 cm^{-1}'de görüldü, bu da iki bileşenli nanomalzemelerin üretan (NHCOO) grubunu içerdiğini gösterdi (Sayyar ve diğ., 2014). Saf PU'nun diğer karakteristik pikleri: CH_2 çekme titreşimini gösteren 2936 cm^{-1} tepe noktası, CH_2'deki 2855 cm^{-1} tepe noktası, aromatik C=O grubu salınımlarını takip eden 1600 cm^{-1} tepe noktası, N-H'deki 1530 cm^{-1} tepe noktası, 1413 cm^{-1}'deki C=O-O grubu ve (N-H) + (C-N) + (C-H) titreşimlerini gösteren 1311 cm^{-1} tepe noktaları olarak gözlemlenmiştir (Pradhan ve Nayak, 2012).



Şekil 5.69. Tüm coPLAshAgPU nanoliflerinin FTIR spektrumları

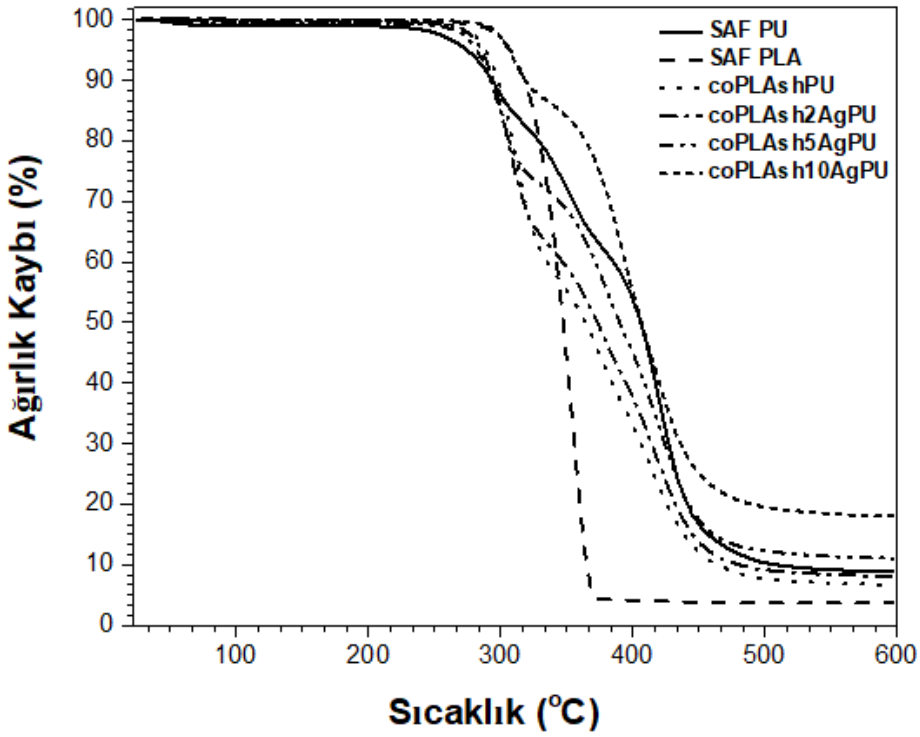
Saf PLA'nın karakteristik tepe noktası olan 1750 cm^{-1} piki, C = O stres titreşimidir. Ek olarak, saf PLA nanolifinin diğer pikleri 2998 cm^{-1}'de O-H'a, 1372 cm^{-1}'de CH_3'e, 1269 cm^{-1} ve 1125 cm^{-1} zirvelerinin (C-O-C) karbonil grubuna, 1187 cm^{-1} tepe noktası (O-C=O) grubuna ve 1084 cm^{-1} tepe noktası (C-O-H) titreşimlerine aittir. Saf PU ve saf PLA'da görülen tüm bu pikler, tüm iki bileşenli nanoliflerde de gözlemlendi. Ayrıca, saf PU'da görülen 1098 cm^{-1} pik ve saf PLA'da görülen 1084 cm^{-1} pikler, çift bileşenli nanoliflerde kayarak 1084 cm^{-1}'de tek bir pik olarak gözlemlendi. Ek olarak, saf PLA'da görülen 1036 cm^{-1}'deki pik ve saf PU'da görülen 1070 cm^{-1}'deki pik, iki bileşenli nanoliflerde kayarak 1036 cm^{-1}'de tek bir pik olarak görülmüştür. 900-750 cm^{-1} arasında görülen piklerde C-H titreşimlerine aittir. Bu pikler tüm nanoliflerde görülmüştür.

5.4.2.3. Çekirdek Saf PLA ve Kabuk PU-Ag NP Çift Bileşenli Nanoliflerin TGA Analizi

Tüm çift bileşenli nanoliflerin TGA eğrileri Şekil 5.70'de gösterilmiştir. coPLAshPU nanolifinin ısıl kararlılık özellikleri, her iki nanolifin özelliklerini birleştiren tek bir yapı olarak gözlemlenmiştir. Tüm çift bileşenli nanoliflerin sıcaklık direnci, saf PU nanolifi ile karşılaştırıldığında üç adımda artmıştır. Termal özelliklerdeki artış, yüksek ısı direncine sahip olan saf PLA'nın yapısından kaynaklanmaktadır.

Çift bileşenli nanoliflerin ısıl bozunma değerleri Tablo 5.27'de gösterilmiştir. Nanolif yapısındaki Ag NPs miktarındaki artışın doğrusal olarak ısıl kararlılığı etkilemediği gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, iki bileşenli nanoliflerdeki Ag NP'lerin miktarındaki artışla birlikte 2. bozunma aşamasının sıcaklığı istikrarlı bir şekilde artmıştır. Ayrıca T_5 sıcaklığı değerlendirildiğinde, saf PLA ve saf PU arasında bir değer olan 285^oC (±4) sıcaklığında tüm iki bileşenli nanoliflerde ağırlık kaybı yaşanmıştır. coPLAsh10AgPU nanolifi, 306^oC sıcaklık ile saf PLA'ya en yakın ve en yüksek T_5 değerini göstermiştir. En yüksek miktarda Ag NP içeren coPLAsh10AgPU nanolifin, Ag NP yapısının yüksek sıcaklık dayanımı sayesinde en yüksek T_5 değerini gösterdiği sonucuna varılmıştır. Böylece, Ag NP katkılı çift bileşenli nanoliflerin kalıntı miktarları, coPLAshPU nanoliflerin kalıntı miktarları ile karşılaştırıldığında, Ag NP katkılı nanoliflerde yapıya eklenen Ag NP yüzdesi de 600^oC'de varlığını korumuştur. coPLAshPU nanolifi, saf PLA ve saf PU kalıntı miktarı arasında %6.68 kalıntı bırakmıştır. Yapıdaki Ag NP'lerin miktarının artmasıyla kalıntı miktarı doğrusal olarak artmıştır. TGA sonuçları,

coPLAshPU nanolifine göre coPLAsh10AgPU nanolifindeki yaklaşık %1'lik fazla Ag NP kalıntısının, TEM rakamında görülen topaklaşmaların bir sonucu olarak test edilen alandaki birikimden kaynaklanabileceğini düşünülmüştür.



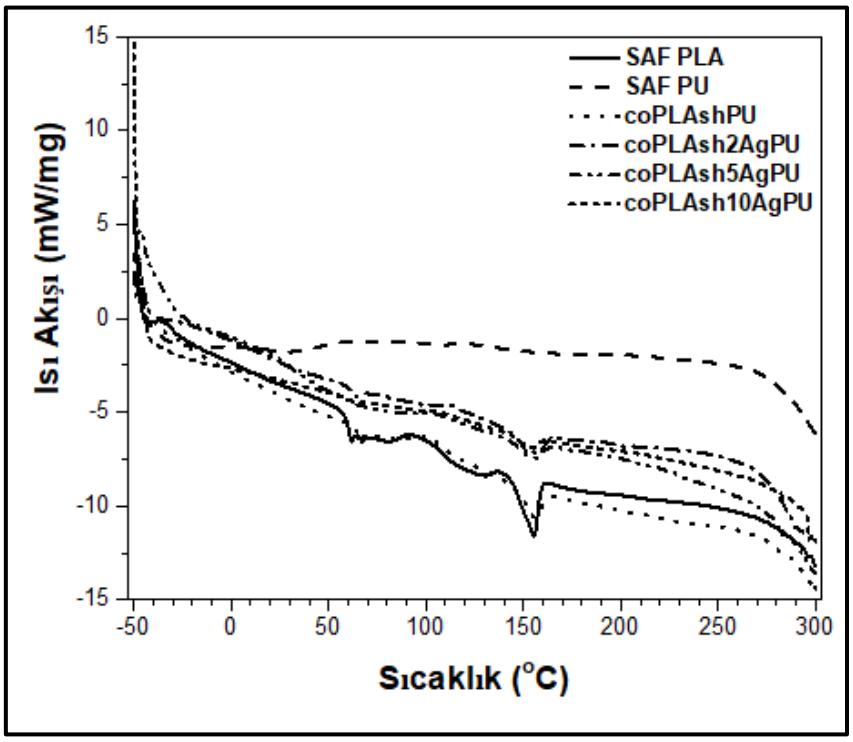
Şekil 5.70. Tüm coPLAshAgPU nanoliflerin TGA eğrileri

Tablo 5.27. Tüm coPLAshAgPU nanoliflerinin ısıl bozunma değerleri

Numune kodları	**Tmak (°C)**			**T_5 (°C)**	**Kalıntı miktarı 600°C (%wt)**
	1.Boyun	**2.Boyun**	**3.Boyun**		
SAF PU	297,19	352,13	420,08	274,54	8,82
SAF PLA	354,65	-	-	307,01	3,71
coPLAshPU	311,17	375,62	412,95	288,80	6,68
coPLAsh2AgPU	305,28	376,93	416,81	285,63	8,11
coPLAsh5AgPU	300,11	380,63	419,64	281,67	11,07
coPLAsh10AgPU	309,77	392,82	419,04	306,00	18,00

5.4.2.4. Çekirdek Saf PLA ve Kabuk PU-Ag NP Çift Bileşenli Nanoliflerin DSC Analizi

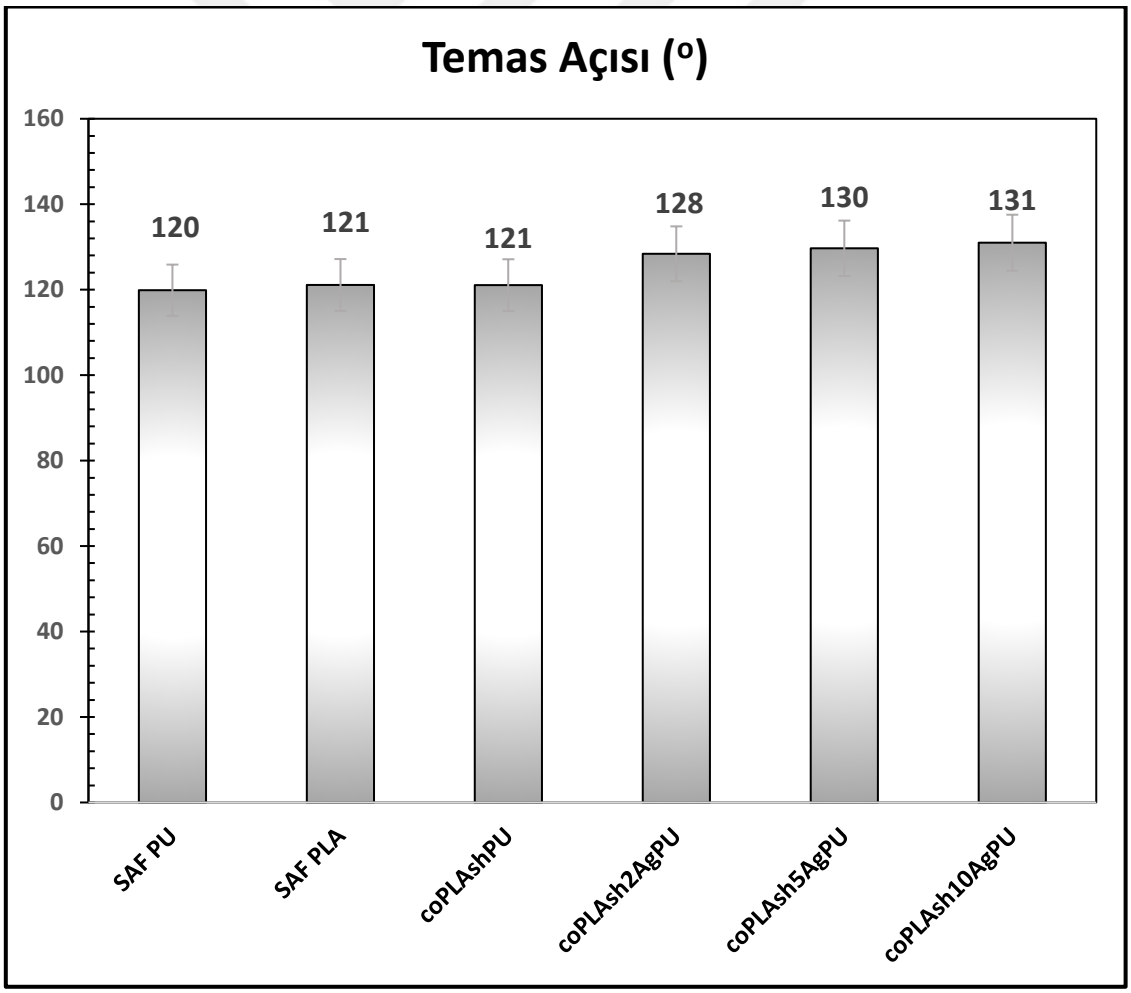
Tüm çift bileşenli nanoliflerin ısıl özelliklerini gösteren DSC eğrileri Şekil 5.71'de verilmiştir. Saf PLA nanoliflerin, Tg değerinin 59 ^{o}C ve Tm sıcaklığının 154^{o}C olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, saf PU nanolifin Tg sıcaklığının (-40^{o}C) olduğu ve saf PU nanolifin gevşek segment için 30^{o}C ve sert segment için 110^{o}C olmak üzere iki farklı Tm değerinin olduğu tespit edilmiştir (Pradhan ve Nayak 2012). Elde edilen tüm Ag NP katkılı iki bileşenli nanolifler saf PLA nanolifin DSC eğrisini ile hemen hemen aynı DSC eğrilerini göstermiştir. DSC ısıl özelliklerine baskın gelen lifin, çift bileşenli nanolifin çekirdeğinde bulunan nanolif olduğu saptanmıştır. Nanoliflerin DSC sıcaklık değerlerinde önemli bir değişiklik gözlemlenmemesi beklenen bir etkidir. Çift bileşenli nanoliflerin üretiminde polimerlerin karakteristik Tg ve Tm değerlerinde değişikliğe neden olabilecek herhangi bir kimyasal olay olmamıştır. Bu nedenle, iki bileşenli yapıdaki hem saf PLA hem de saf PU nanoliflerin ısıl özellikleri, aynı anda tek bir yapıda etkinlik göstermiştir. Saf PLA ve saf PU nanoliflerinin aktif varlığı, DSC sonuçlarıyla tüm iki bileşenli nanoliflerde kanıtlanmıştır.



Şekil 5.71. Tüm coPLAshAgPU nanoliflerin DSC eğrileri

5.4.2.5. Çekirdek Saf PLA ve Kabuk PU-Ag NP Çift Bileşenli Nanoliflerin Temas Açısı Ölçümü

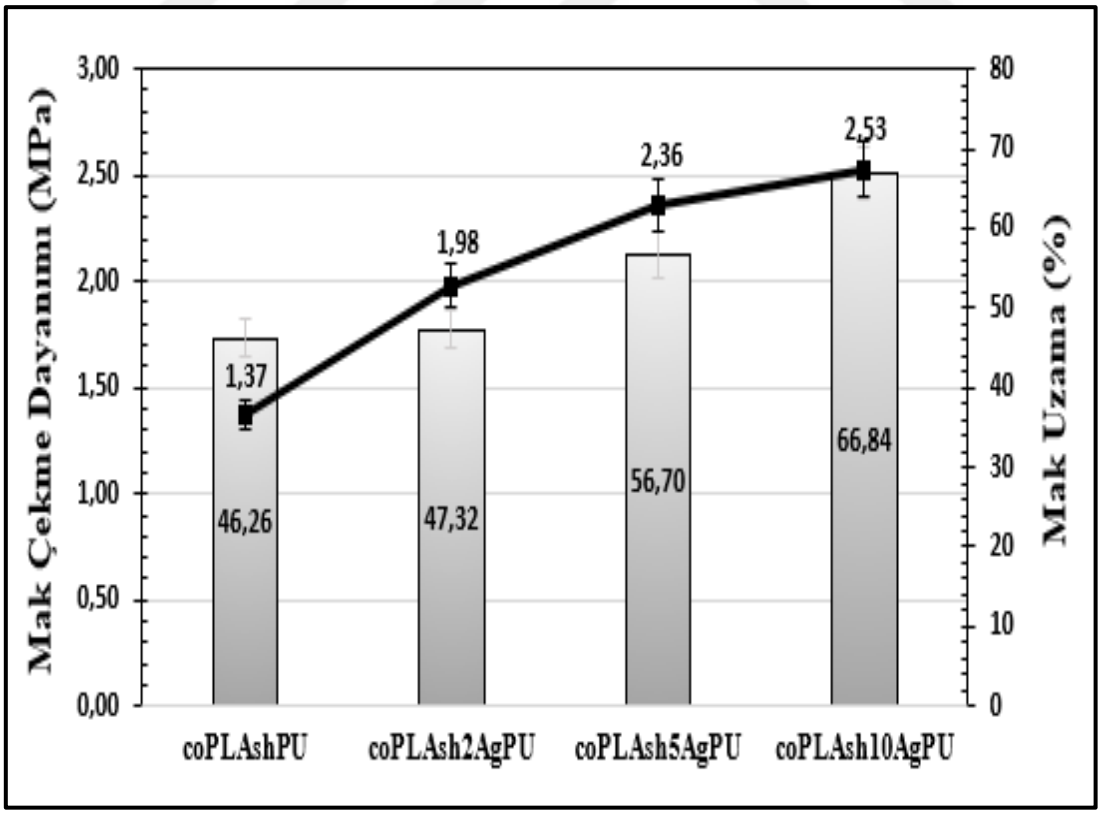
Tüm çift bileşenli nanoliflerin su iticilik özellikleri hakkında bilgi veren temas açısı değerleri Şekil 5.72'de gösterilmiştir. Saf PLA, saf PU ve coPLAshPU nanolifleri, yaklaşık 120°'lik bir açıda hidrofobik özellikler göstermiştir. Bu nanolifler, yüzeyleri pürüzsüz olan ve yapısında nano/mikro boyutta pürüz oluşturacak herhangi bir malzeme içermeyen nanomalzemelerdir. Ancak yapıya eklenen Ag NP miktarının artması ile yüzey temas açısı artmıştır. Ag NP katkılı iki bileşenli nanolifler 130° (±2) açı ile hidrofobik özellikler göstermiştir. Bu iki bileşenli malzemelerin yapısında yaklaşık 35 nm boyutunda Ag NP'ler bulunmaktadır. Ag nanoparçacıklarının iki bileşenli nanolif yapısının dış kabuğundaki varlığı, nano boyutlu pürüzlülük yaratmıştır. Bu durum, SEM analizi ve TEM görüntülerinden elde edilen karanlık görüntülerle doğrulanmıştır.



Şekil 5.72. Tüm coPLAshAgPU nanoliflerinin temas açısı değerleri

5.4.2.6. Çekirdek Saf PLA ve Kabuk PU-Ag NP Çift Bileşenli Nanoliflerin Mekanik Analizi

Tüm çift bileşenli nanoliflerin maksimum (mak) yükteki çekme dayanımı (MPa) ile maksimum (mak) uzamadaki (%) karşılaştırılması Şekil 5.73'de verilmiştir. Ayrıca çekme test sonuçlarından elde edilen değerler Tablo 5.28'de gösterilmiştir. Saf PU nanolifleri, hem çekme dayanımını arttırırken, hem de yapısındaki gevşek kısımları uzamayı artırmaktadır. Saf PLA nanolifi, kırılgan ve zayıf mekanik özellikler gösterir. Çünkü, PLA düşük dayanım ve uzama davranışına sahiptir (Sun ve diğ., 2016). 1.37 MPa ve %46.26 değerlerine sahip olan coPLAshPU nanolifi, saf PU ve saf PLA nanolifler arasındaki değerlerde, çekme dayanımı ve mak uzama davranışı göstermiştir. Tüm tek yapılı iki bileşenli nanolifler gelişmiş mekanik özelliklere sahiptir. Yapıya eklenen Ag NP'lerin miktarı arttıkça, iki bileşenli elektroçekim ağların çekme dayanımı ve uzama davranışı doğrusal olarak artmıştır (Krishna ve diğ., 2021; Li ve diğ., 2019) Çekme dayanımı ve elastikiyeti en yüksek olan nanolif sırasıyla 2,53 MPa ve %66,84 değerleriyle coPLAsh10AgPU nanolif olmuştur.



Şekil 5.73. Tüm coPLAshAgPU nanoliflerinin mekanik özellikleri

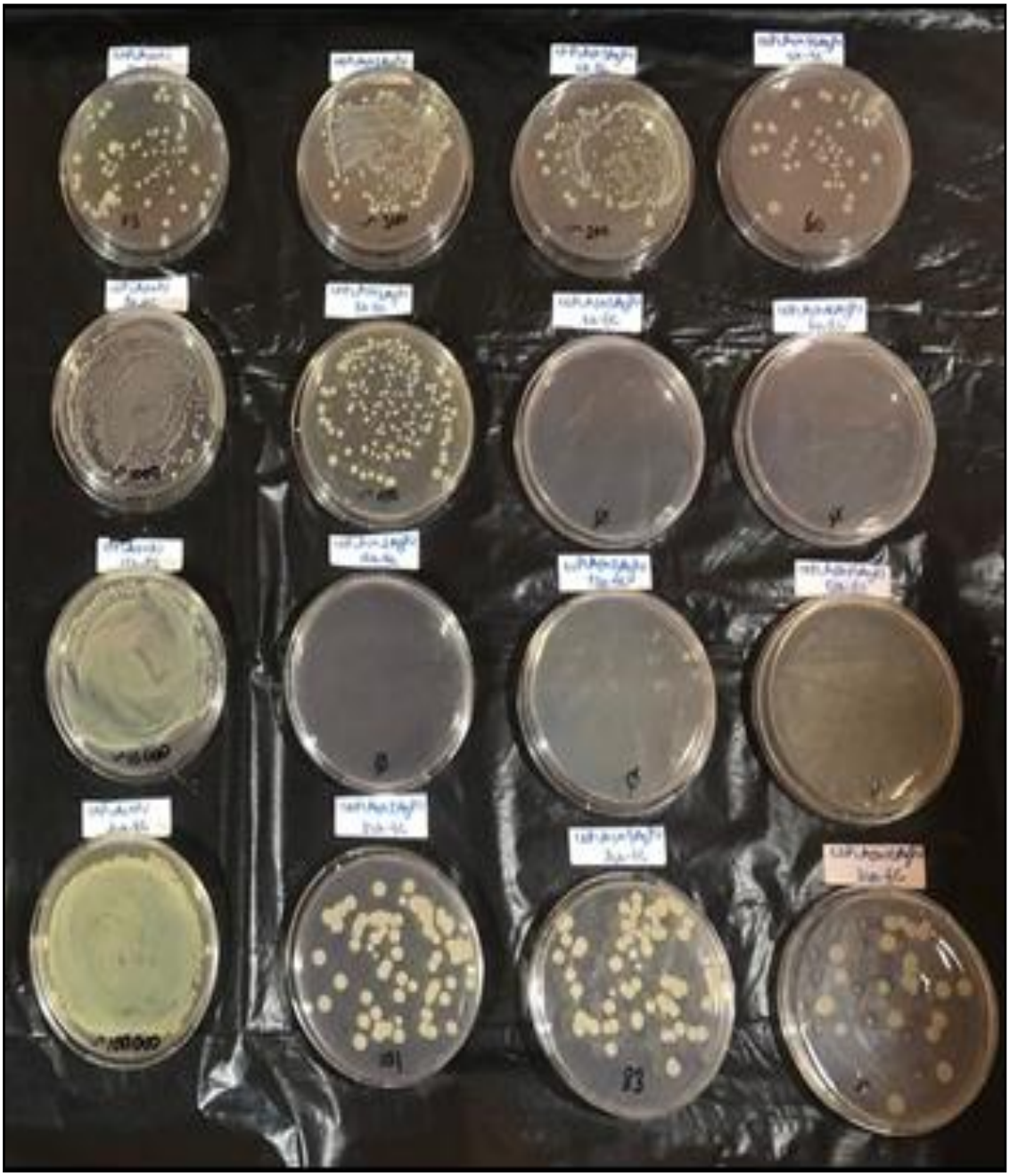
Tablo 5.28. coPLAshAgPU nanoliflerinin çekme testi sonuçları

Örnekler	Mak Çekme Dayanımı (MPa)	Mak Uzama (%)
SAF PU	**6,73**	**272,8**
SAF PLA	**0,33**	**24,7**
coPLAshPU	1,37	46,26
coPLAsh2AgPU	1,98	47,32
coPLAsh5AgPU	2,36	56,70
coPLAsh10AgPU	2,53	66,84

5.4.2.7. Çekirdek Saf PLA ve Kabuk PU-Ag NP Çift Bileşenli Nanoliflerin Antibakteriyel Analizi

Çekirdek Saf PLA ve Kabuk PU-Ag NP çift bileşenli nanoliflerinin *E. coli, P. aeruginosa* ve *S. aureus*'a karşı antibakteriyel etkili yara örtüsü olarak kullanılabileceği antibakteriyel analiz sayesinde saptandı. Antibakteriyel aktivite (%) sonuçlarına göre ilaç ajanları içermeyen Ag NP'ler tüm bakteri türlerinde son derece etkili olmuştur. İki bileşenli nanolifler için agar üzerindeki *E. coli* görünümü Şekil 5.74'te verilmiştir. Ayrıca, iki bileşenli nanolifler için *E. coli* bakteri sayısı ve antibakteriyel aktivite (%) Tablo 5.29'da verilmiştir.

0., 6., 12. ve 24. saatler esnasında, coPLAshPU iki bileşenli nanolifler üzerinde çok sayıda *E. coli* üremesi beklenen bir etkiydi. Çünkü bu katkısız iki bileşenli elektroçekim mat, kontrol nanolif yüzeyi olarak kullanılmıştır. Ag NP'leri, bakterilerin hücre bariyerleri ve plazma yapıları ile tepkimeye girerek antibakteriyel özellikler göstermektedir. %2 Ag NP kullanıldığında 12. saatin sonunda *E. coli* tamamen yok edilmiştir. %5 ve %10 Ag NP katkılı çift bileşenli nanolifler, 6. saatin sonunda ortamdaki E.coli bakterisini tamamen yok etmiştir. Nanolif yapısındaki Ag NP miktarı arttıkça daha kısa sürede %100 antibakteriyel etki elde edilmiştir. Bu antibakteriyel etki 12. saatin sonuna kadar etkisini sürdürmüştür. Tüm çift bileşenli lifler için gümüşlerin etkisini kaybettiği ve 24. saatin sonunda tekrar arttığı görülmüştür (Nguyen ve diğ., 2011). Bu nedenle coPLAsh5AgPU ve coPLAsh10AgPU nanolifleri yara örtüsü olarak kullanıldığında *E. coli* bakterisinin 12 saat sonunda değiştirilmesi uygun görülmektedir.



Şekil 5.74. coPLAshAgPU çift bileşenli nanoliflerin *E.coli* üzerindeki antibakteriyel etkisi (sırasıyla soldan sağa: coPLAshPU, coPLAsh2PU, coPLAsh5AgPU ve coPLAsh10AgPU) (sırasıyla yukarıdan aşağıya: 0, 6, 12, 24 saat)

0., 6., 12. ve 24. saatleri boyunca, coPLAshPU çift bileşenli nanolifler üzerinde sayısız *P. aeruginosa* çoğalması bekleniyordu. Bu Ag NP'ler içermeyen iki bileşenli nanolif, *P. aeruginosa* için de kontrol nanolifi olarak kullanılmıştır. %2 ve %5 Ag NP'leri kullanıldığında 12. saatin sonunda *P.aeruginosa* tamamen yok edilmiştir. Bu antibakteriyel aktivite 24. saatin sonuna kadar devam etmiştir.

Tablo 5.29. coPLAshAgPU çift bileşenli nanoliflerinin varlığında ortamdaki *E.coli* bakteri sayısı ve antibakteriyel aktivite (%)

Örnekler	0 saat	6 saat	12 saat	24 saat	Antibakteriyel Aktivite (%)
coPLAshPU	Ort : 74 Std Sp: 1,73	Ort : ~ 10^3(Sayılam az)	Ort : ~ 10^4(Sayılam az)	Ort : ~ 10^5(Sayılam az)	-
coPLAsh2AgPU	Ort : 301 Std Sp: 6,11	Ort : 99 Std Sp: 3,60	Ort : 0 Std Sp: 0,00	Ort : 102 Std Sp: 2,08	6. saat için 100
coPLAsh5AgPU	Ort : 200 Std Sp: 4,0	Ort : 0 Std Sp: 0,00	Ort : 0 Std Sp: 0,00	Ort : 84 Std Sp: 4,58	6. ve 12. saat için 100
coPLAsh10AgPU	Ort : 61 Std Sp: 3,05	Ort : 0 Std Sp: 0,00	Ort : 0 Std Sp: 0,00	Ort : 32 Std Sp: 5,29	6. ve 12. saat için 100

Çift bileşenli nanolif için agar üzerindeki *P. aeruginosa* görünümü Şekil 5.75'de gösterilmiştir. Ayrıca, iki bileşenli elektroçekim matlar için *P. aeruginosa* bakteri sayısı ve antibakteriyel aktivite (%) Tablo 5.30'da gösterilmiştir.

%10 Ag NPs katkılı iki bileşenli elektroçekim matlar, ortamdaki *P. aeruginosa* bakterilerini 6. saatin sonunda tamamen yok etmiştir. Çift bileşenli elektroçekim matlarda Ag NP yüzdesi arttıkça %100 antibakteriyel etki daha kısa sürede elde edilmiştir. coPLAsh10AgPU nanolifi, diğer coPLAshAgPU çift bileşenli nanolifleri gibi, *P.aeruginosa*'ya karşı 24 saat boyunca %100 antibakteriyel etkisini korumuştur. Tüm coPLAshAgPU çift bileşenli nanolifleri, *P. aeruginosa* için antibakteriyel özellikli yara örtüsü olarak kullanıldığında 24 saatin sonunda değiştirilmesi uygun görülmektedir.



Şekil 5.75. coPLAshAgPU çift bileşenli nanoliflerin *P. aeruginosa* üzerindeki antibakteriyel etkisi (sırasıyla soldan sağa: coPLAshPU, coPLAsh2PU, coPLAsh5AgPU ve coPLAsh10AgPU) (sırasıyla yukarıdan aşağıya: 0, 6, 12, 24 saat)

coPLAshAgPU çift bileşenli nanolifler için agar üzerindeki *S. aureus* görünümü Şekil 5.76'da verilmiştir. Ayrıca, iki bileşenli nanolifler için *S. aureus* bakteri sayısı ve antibakteriyel aktivite (%) Tablo 5.31'de sunulmuştur. 0., 6., 12. ve 24. saatleri boyunca, coPLAshPU iki bileşenli nanolif üzerinde sayısız *S. aureus* çoğalması bekleniyordu. Çünkü bu Ag NP'ler içermeyen iki bileşenli nanolif, *S. aureus* için kontrol nanolifi olarak kullanılmıştır. Ancak coPLAsh2AgPU nanoliflerde bakteri üremesi 24 saatte bile durdurulamamıştır. Yapıdaki %2 gümüş miktarı, *S. aureus* bakterisini azaltmak veya tamamen yok etmek için yeterli değildir. 0. saatten itibaren bu nanolifte *S. aureus* için sürekli bir artış gözlemlendi. Diğer bakteri türlerinin sonuçlarından farklı olarak, zamanla

S. aureus'un sayısında ve üreme hızında dikkate değer bir artış tespit edildi. Gram pozitif *S. aureus*'un doğası gereği sahip olduğu kalın dış çeper hücre duvarı nedeniyle, Ag NP'lerin bakteri iç yapısına nüfuz etmesi ve bakteri üremesini önleyici davranış sergilemesi zor olmuştur.

Tablo 5.30. coPLAshAgPU çift bileşenli nanoliflerinin varlığında ortamdaki *P.aeruginosa* bakteri sayısı ve antibakteriyel aktivite (%)

Örnekler	**0 saat**	**6 saat**	**12 saat**	**24 saat**	**Antibakteriyel Aktivite (%)**
coPLAshPU	Ort : 41 Std Sp: 1,00	Ort : ~$2x10^3$ (Sayılamaz)	Ort : ~10^4 (Sayılamaz)	Ort : ~10^5 (Sayılamaz)	-
coPLAsh2AgPU	Ort : 302 Std Sp: 11,59	Ort : 4 Std Sp: 0,57	Ort : 0 Std Sp: 0,00	Ort : 0 Std Sp: 0,00	12. ve 24. saat için 100
coPLAsh5AgPU	Ort : 157 Std Sp: 7,02	Ort : 2 Std Sp: 0,00	Ort : 0 Std Sp: 0,00	Ort : 0 Std Sp: 0,00	12. ve 24. saat için 100
coPLAsh10AgPU	Ort : 106 Std Sp: 7,76	Ort : 0 Std Sp: 0,00	Ort : 0 Std Sp: 0,00	Ort : 0 Std Sp: 0,00	6., 12. ve 24. saat için 100

%5 ve %10 Ag NP katkılı nanolifler 12. saatin sonunda *S. aureus* için %100 antibakteriyel etki göstermiştir. 24. saatin sonunda coPLAsh5AgPU nanolifte bakteri üremesi görüldü. Ancak coPLAsh10AgPU nanolifi, 1 günün sonuna kadar %100 antibakteriyel etkinliğini korumuştur. *S. aureus* bakterileri için yara örtüsü olarak kullanıldığında coPLAsh5AgPU iki bileşenli nanolifin 12. saatin sonunda ve coPLAsh10AgPU iki bileşenli nanolifin 24. saatin sonunda değiştirilmesi uygundur.



Şekil 5.76. coPLAshAgPU çift bileşenli nanoliflerin *S. aureus* üzerindeki antibakteriyel etkisi (sırasıyla soldan sağa: coPLAshPU, coPLAsh2PU, coPLAsh5AgPU ve coPLAsh10AgPU) (sırasıyla yukarıdan aşağıya: 0, 6, 12, 24 saat)

Çalışılan üç bakteri *(E. coli*, *P. aeruginosa* ve *S. aureus*) türüne karşı aynı anda %100 antibakteriyel etkili yara örtüsü olarak coPLAsh5AgPU ve coPLAsh10AgPU tek yapılı çift bileşenli nanoliflerin kullanılabileceği yorumlanabilir. Bu nano malzemelerin yara örtüsü olarak kullanılabilirliği sitotoksisite sonuçlarıyla birlikte değerlendirilmelidir.

Tablo 5.31. coPLAshAgPU çift bileşenli nanoliflerinin varlığında ortamdaki *S. aureus* bakteri sayısı ve antibakteriyel aktivite (%)

Örnekler	0 saat	6 saat	12 saat	24 saat	Antibakteriyel Aktivite (%)
coPLAshPU	Ort : 39 Std Sp: 1,00	Ort : ~10^4 (Sayılamaz)	Ort : ~10^5 (Sayılamaz)	Ort : ~10^5 (Sayılamaz)	-
coPLAsh2AgPU	Ort : 33 Std Sp: 1,15	Ort : 31 Std Sp: 0,57	Ort :: 503 Std Sp: 15,27	Ort : ~10^4 (Sayılamaz)	-
coPLAsh5AgPU	Ort : 34 Std Sp: 2,00	Ort : 23 Std Sp: 1,52	Ort : 0 Std Sp: 0,00	Ort :: 15 Std Sp: 1,00	12. saat için 100
coPLAsh10AgPU	Ort : 25 Std Sp: 1,73	Ort : 18 Std Sp: 0,57	Ort : 0 Std Sp: 0,00	Ort : 0 Std Sp: 0,00	12. ve 24. Saat için 100

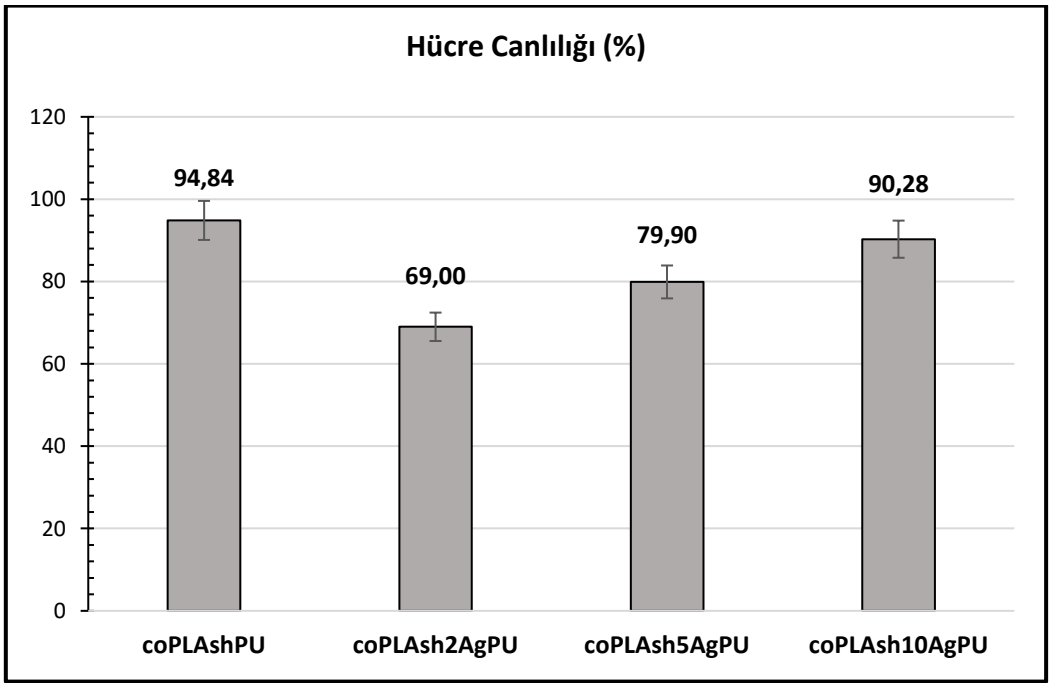
5.4.2.8. Çekirdek Saf PLA ve Kabuk PU-Ag NP Çift Bileşenli Nanoliflerin Sitotoksisite Analizi

Doktora tez çalışmasında, antibakteriyel test sonuçları, iki bileşenli nanoliflerin antibakteriyel yara örtüsü olarak kullanılabilirliği hakkında bilgi vermekte; sitotoksisite testi, yara örtüsü veya doku iskelesi olarak kullanılabilirliklerini kesin olarak belirlemektedir. Bir malzemenin yara örtüsü olarak kullanılabilirliğini belirleyen en önemli test sitotoksisite testidir. 24 saat sonunda sitotoksisite testinin sonlandırılmasının nedeni, antibakteriyel etkinliğinin 12. ve 24. saat sonunda yitirilmesidir.

coPLAshAgPU nanoliflerin hücre canlılığı (%) grafikleri Şekil 5.77'de verilmiştir. Sitotoksisite testinde, coPLAshPU iki bileşenli elektroçekim mat, negatif kontrol olarak kullanılmıştır. PLA ve PU polimerleri biyouyumlu olduklarından yüksek düzeyde toksik etki beklenmemekteydi. Sitotoksisite sonuçlarına göre, coPLAshPU nanolifinin %94,84

değeri ile hücre büyümesini desteklediği gözlemlenmiştir. Tek başına fibroblast doku hücresi için doku iskelesi olarak kullanılır.

Test için kullanılan pozitif kontrolün toksik etkisi 24. saat sonunda %55,15 olarak belirlenmiştir. Üretilen iki bileşenli nanolifler, hücre canlılığının (%) bu değer ve üzerinde olması şartıyla toksik olmayan yüzeyler olarak kabul edilmiştir. Ancak bununla birlikte, pozitif kontrol hücre canlılığı %70'in üzerinde olmadıkça, üretilmiş malzemelerin doku iskelesi veya yara örtüsü gibi tıbbi uygulamalar için kullanılamayacağı belirtilmektedir (Alippilakkotte ve diğ., 2017). Bu nedenle coPLAsh2AgPU iki bileşenli nanolif, yara örtüsü kullanımı için %69 değerinde sınır çizgidedir. Tolere edilebilir bir miktar olduğu düşünülürse, *E. col*i ve *P. aeruginosa* için antibakteriyel özellikli yara örtüsü olarak kullanılabilir. Ancak yara örtüsü olarak %5 ve %10 Ag NP katkılı çift bileşenli nanoliflerin kullanılması, sırasıyla %79,90 ve %90,28 hücre büyümesi artışı ile çok daha uygun olacaktır. Hatta üç bakteri türü için tek yapı olarak kullanılabilen yara örtüsü ve doku iskelesi nano malzemeleri; coPLAsh5AgPU ve coPLAsh10AgPU çift bileşenli nanolifleridir. Bu nanolifler, %100 antibakteriyel etki sağlarken aynı zamanda hücre büyümesini de desteklerler. Ayrıca, azalan lif çaplarının da hücre büyümesinde etkili olduğu bulunmuştur (Movahedi ve diğ., 2020).



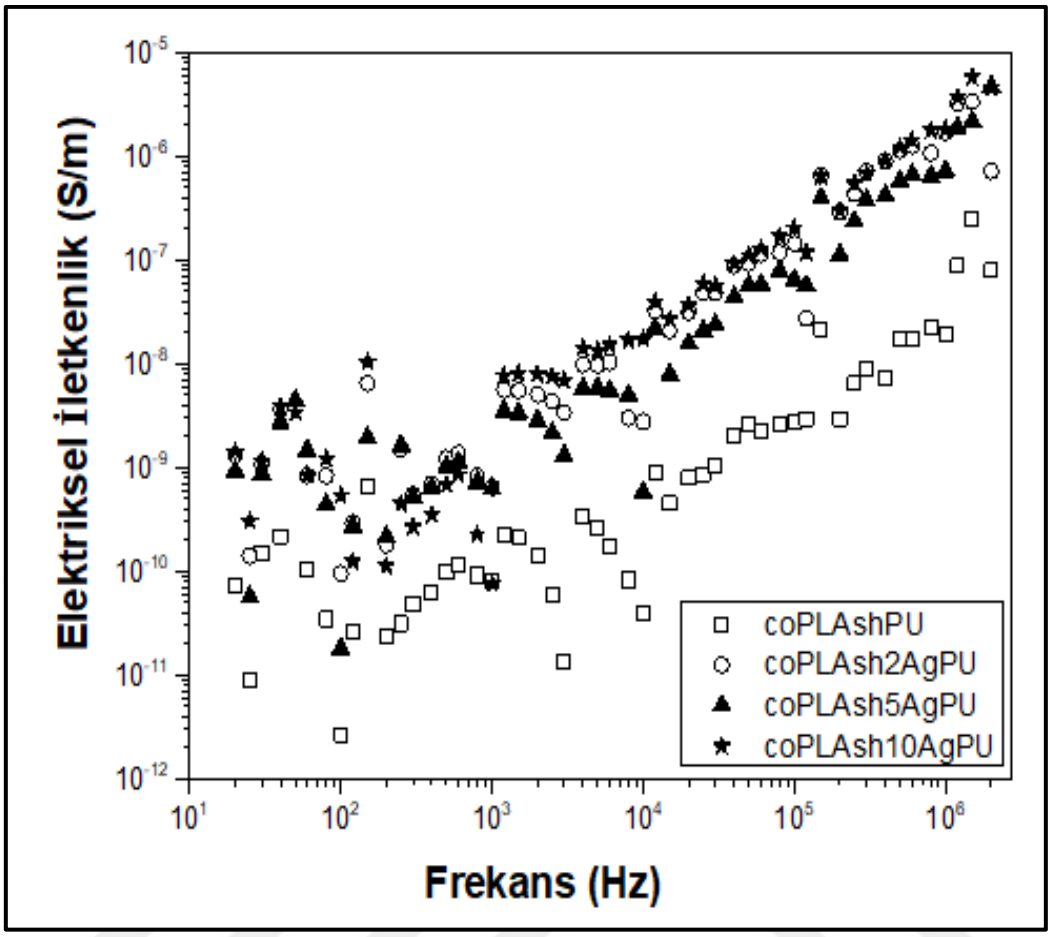
Şekil 5.77. coPLAshPU ve tüm coPLAshAgPU çift bileşenli nanoliflerin hücre canlılığı (%) grafikleri

Ag NP miktarı düşük, fibroblast hücre büyümesine katkıda bulunan ve üç bakteri türüne karşı %100 antibakteriyel etkiye sahip tek bir yapı olan malzeme düşünüldüğünde; coPLAsh5AgPU'nun antibakteriyel etkili yara örtüsü olarak kullanılabilecek en uygun nanolif olduğu sonucuna varılmıştır.

5.4.2.9. Çekirdek Saf PLA ve Kabuk PU-Ag NP Çift Bileşenli Nanoliflerin AC Elektriksel Özellikleri

Tüm coPLAshAgPU nanoliflerinin AC elektriksel iletkenlik değerleri Şekil 5.78'de verilmiştir. Tüm iki bileşenli nanolifler için uygulanan frekansın artmasıyla AC elektrik iletkenliği artmaktadır. coPLAshPU nanolifin AC elektriksel iletkenliği 100 kHz'de 2.68E10-12 iken, 1 MHz'de 1.94E10-8'e yükselmiştir (Huang ve diğ., 2014; Triantis ve diğ., 2015). Bu durum, polimer zincirlerinde artan frekansla polar etkileşim hareketlerinden kaynaklanmaktadır. Grafiklerden, 1 MHz'de ölçülen iletkenliğin coPLAsh2AgPU nanolif için yaklaşık 1.70E10-6 S/m olduğu, ayrıca coPLAsh5AgPU nanolif için yaklaşık 2.18E10-6 S/m ve coPLAsh10AgPU nanolif için yaklaşık 5.77E10-6 S/m'ye yükseldiği görülmüştür. Frekans arttıkça elektriksel iletkenlik eğilimi artmaktadır. Böylece tüm Ag NP katkılı elektroçekim matlar yarı iletken (Triantis ve diğ., 2015) nanomalzemeler olarak elde edilmiştir.

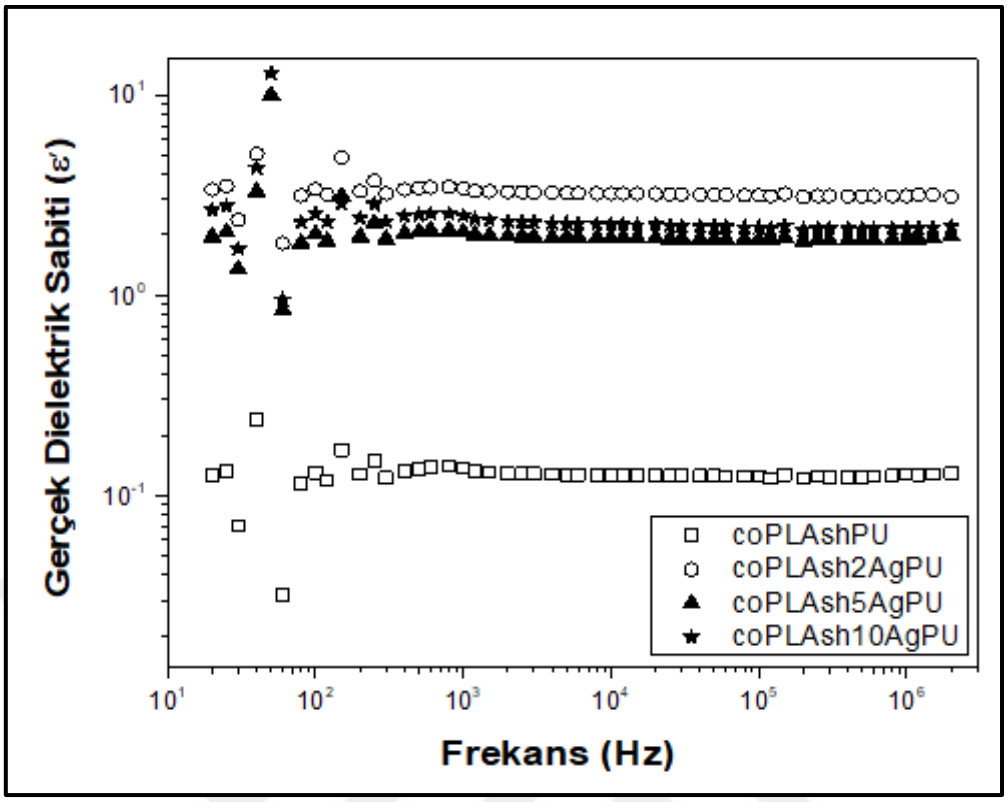
Atomlarının dış yörüngesinde bir elektronu olan elementler, birden fazla elektronu olan elementlerden daha iyi iletkendir. İletkenliği belirleyen en önemli faktör değerlik elektron değeridir. Gümüş, elektriksel iletkenlik açısından iyi bir iletken elementtir. Dış yörüngesinde bir elektronu vardır ve elektron diğer elementlerden daha serbest hareket eder. Ayrıca Ag elementinin elektriksel iletkenliği son yörünge elektronunun enerji seviyesi ile belirlenir. Ag elementinin atomlarındaki bu elektron, düşük seviyeli enerjilerin etkisi altındayken (enerji alırlar), çekirdeğin çekim kuvvetini aşan bir enerjiye sahiptirler ve atomlarından kopabilir. Kazandıkları enerjiyi kaybettiklerinde ya geri dönebilir ya da başka bir atomun son yörüngesine gidebilir. Ag NP katkılı çift bileşenli nanoliflerin AC elektriksel iletkenliği ve elektrik akımının iletimi, serbest elektronların belirtilen özellikleri ile açıklanmıştır. Lif yapısındaki Ag NP'ler SEM görüntülerinin desteklediği gibi hemen hemen homojen dağılmıştır, bu sayede yüksek elektriksel iletkenliğe sahip, elektriği düzenli iletebilen yarı iletken nanomalzemeler elde edilmiştir.



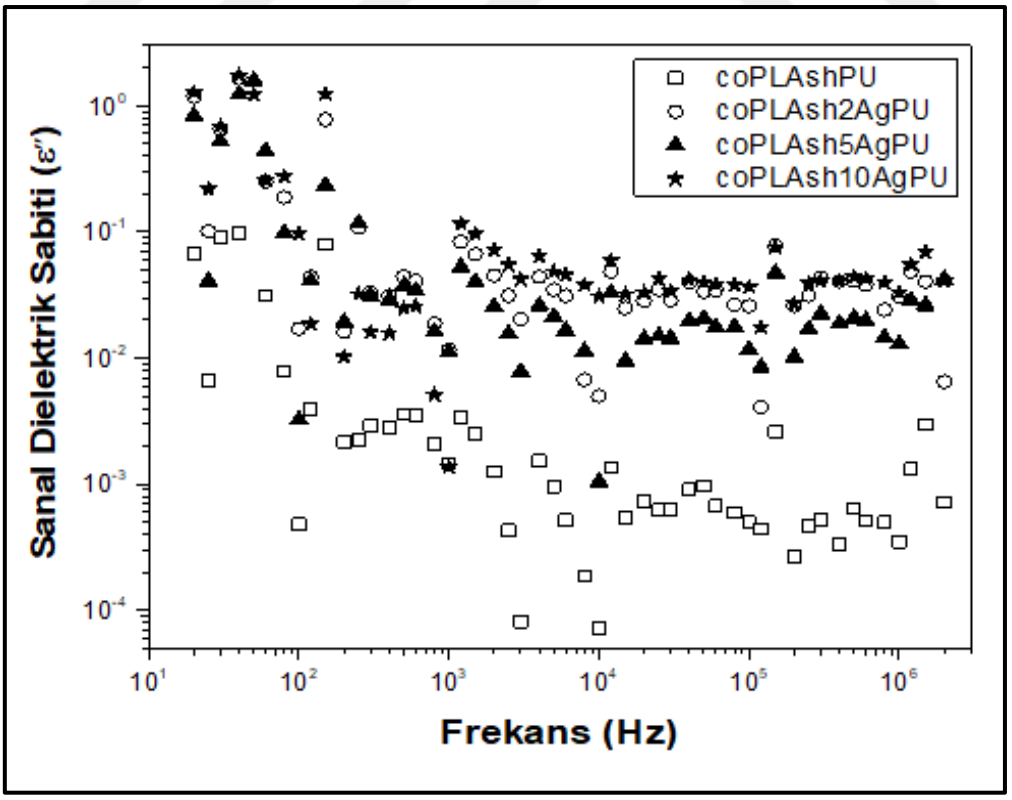
Şekil 5.78. Tüm coPLAshAgPU nanoliflerinin AC elektriksel iletkenliği

Frekansın çift bileşenli nanoliflerin gerçek dielektrik sabiti (ε') üzerindeki etkisi Şekil 5.79'dan görülebilir ve dielektrik sabitinin değerinin artan frekansla sürekli olarak azaldığı görülmektedir. Bu normal dielektrik davranıştır. Ancak yapıdaki Ag NP miktarı arttıkça lineer olmasa da artar. Frekans arttıkça dielektrik sabiti değerlerindeki azalma, alternatif elektrik alanını takip edemeyen Ag NP'ler arasındaki etkileşimden kaynaklanabilir (Mahalakshmi ve Manja 2008). Sanal dielektrik sabiti (ε″) frekansla değişimi Şekil 5.80'de görülebilir ve ε″ uygulanan frekansla artmaktadır. Yüksek değerler, malzeme içindeki serbest yük taşıyıcının hareketinden de kaynaklanmaktadır (Demirezen ve diğ., 2016). Bu, tan deltanın da (δ) arttığı anlamına gelmektedir.

Yarı iletken coPLAshAgPU çift bileşenli nanolifleri, hem antibakteriyel davranışları dolayısıyla bakteri tanımlayabilen biyosensör uygulamalarında hem de gelişmiş mekanik özellikleri sayesinde gerinim ve eğilme sensör uygulamalarında kullanılabilecek potansiyel nano malzeme ürünleridir (Wang ve diğ., 2013).



Şekil 5.79. Tüm coPLAshAgPU nanoliflerinin gerçek dielektrik sabiti (ε´)



Şekil 4.80. Tüm coPLAshAgPU nanoliflerinin sanal dielektrik sabiti (ε″)

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Doktora tez çalışmasında planlanan tüm hedeflere başarıyla ulaşılmıştır.

Birinci bölümde elde edilen sonuçlara göre, ilk kez PLA/PU polimer karışımlarından, elektroçekim yöntemi kullanılarak başarılı bir şekilde PLA/PU nanolifleri üretilmiş ve karakterizasyon testleri gerçekleştirilmiştir. SEM görüntülerinde 8PLA2PU nanolif dışındaki tüm yüzeylerin çok düzenli, oldukça düzgün, homojen ve boncuksuz bir yapıya sahip olduğu rapor edilmiştir. SEM analizinde yapılan nanolif çapı ölçümlerine göre, 6PLA4PU ve 8PLA2PU numunelerinde en ince çaplı nanolifler gözlemlenmiştir. 6PU4PLA ve 5PLA5PU nanoliflerinin en pürüzsüz yüzey özelliğini gösterdiği belirtilmiştir. Bununla birlikte, mekanik testte, 4PLA6PU nanolifi, en yüksek çekme dayanımını ve kopmada uzama değerini sergilemiştir. 4PLA6PU nanolife en yakın 5PLA5PU ve 2PLA8PU numuneleri çekme dayanımı ve uzama değerlerini göstermiştir. DSC sonuçlarına göre %23,66 oranla 8PLA2PU ve %26,75 oranla 6PLA4PU en yüksek kristalliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, saf PLA ve PU karıştırılarak elde edilen tüm nanolifler, XRD sonuçlarında saf PLA ve saf PU arasında düşük yarı kristal yapı olarak yüzde kristalinite değerleri sergilemiştir. Hazırlanan tüm lifler için hidrofobik yüzey yapısı gözlenmiştir. 2PLA8PU lifi 120,73 değeri ile en yüksek açılı hidrofobik özellik göstermiştir. 2PLA8PU nanolifi için TGA'daki hem saf PLA hem de saf PU sıcaklıklarının arasındaki değerlerde bir eğri elde edildiği görülmüştür. Termal özellikler incelendiğinde, PU'nun yumuşak ve sert bölümlerinin erime değerleri, tüm nanoliflerde saf PLA gibi sadece 150^{o}C civarında bir erime zirvesi sergilemiştir. Sonuç olarak, PLA/PU karışımlı tüm nanolifler, farklı analizlerde göze çarpan değerlerde sonuçlar göstermiştir. Bu harmanlanmış lifler arasında uyumlu bir etkileşim olduğu söylenebilir. Fakat, farklı uyumlaştırıcı katkılarının PLA/PU polimer karışımları arasındaki yüzey uyumunu iyileştirip iyileştirmediğini gözlemlemek ve bu durumun nanoliflerin karakterizasyon özellikleri üzerinde etkisini incelemek amacıyla uyumlaştırıcı katkılı PLA/PU nanoliflerin üretimleri de gerçekleştirilmiştir.

Doktora tez çalışmasının ikinci bölümünde, %1 oranında AAI, TSP ve JO olmak üzere farklı uyumlaştırıcı türleri ağırlıkça 50:50 oranında PLA/PU karışımlarına eklenerek çözeltiler hazırlanmıştır. Elektroçekim ile bu çözeltilerden uyumlaştırıcı katkılı PLA/PU

nanolifleri başarılı bir şekilde elde edilmiştir. 812 nm ile en ince çapa sahip 1AAI.5PLA5PU nanolifin SEM mikrograflarında düzgün, homojen ve boncuksuz bir yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir. Temas açısı test sonuçlarına göre hazırlanan tüm liflerin hidrofobik yüzey yapısına sahip olduğu görülmüş ve 1AAI.5PLA5PU nanolifi 154^{o} açısı ile süperhidrofobik karakterde su iticilik özelliği gösterdiği raporlanmıştır. Tüm nanolifler için TGA'da hem saf PLA hem de saf PU sıcaklıklarının ortalama değerlerinde üç adımlı ısıl bozunma eğrileri elde edilmiştir. PU'nun yumuşak ve sert kısımlarının erime değerleri, tüm nanoliflerde saf PLA gibi 150^{o}C civarında tek bir erime zirvesi göstermiştir. DSC sonuçlarına göre, uyumlaştırıcı katkılı tüm nanoliflerin kristalliği, uyumlaştırıcı içermeyen 5PLA5PU nanoliflere kıyasla artmıştır. Çekme testi sonuçları, 1JO.5PLA5PU nanolifin yüksek kristalliği ile en yüksek çekme değerini göstermiştir. Uyumlaştırıcılı 5PLA5PU nanoliflerinin (%) uzama sonuçlarına göre 1TSP.5PLA5PU nanoliflerinde bir artış olduğu görülmüştür. Bu bölüm çalışmasının sonuçlarına göre, AAI uyumlaştırıcısının elektroçekim yöntemi ile elde edilen PLA/PU nanolifler için uygun bir zincir uzatıcı olduğu bildirilmiştir. Aynı zamanda 1AAI.5PLA5PU nanolifin birçok alanda hidrofobik yüzey malzemesi olarak kullanılabileceği öngörülmüştür. Bununla birlikte ileriki çalışmaları için uyumlaştırıcı türlerinin farklı oranlarla karışımları denenerek, nanoliflerin mekanik ve su iticilik özelliklerine etkisi daha detaylı olarak incelenebileceği önerilmektedir. Bu sayede farklı kullanım alanlarına yönelik testler gerçekleştirilerek son kullanım alanları detaylandırılabilir. Ancak, bu bölümdeki sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde, uyumlaştırıcılı nanolifler ile uyumlaştırıcısız nanolif arasında göze çarpacak kadar farklılıklar gözlemlenmediğinden, sonraki çalışmalara uyumlaştırıcısız devam edilmesine karar verilmiştir. Bu aşamadan sonra PLA/PU nanoliflerinin içi boş olarak üretimi uyumlaştırıcısız olarak çalışılmıştır.

Doktora tez çalışmasının üçüncü bölümünde, önce PLA/PU karışımlı nanolifler içi boş olarak başarıyla üretilmiş ve daha sonra PLA/PU karışımlarına Ag NP eklenerek, içi boş PLA/PU/Ag NP nanoliflerin üretimi gerçekleştirilmiştir.

Doktora tez çalışmasının üçüncü bölümü ilk kısmında; içi boş PLA/PU nanoliflerinin SEM görüntülerine göre boncuksuz, düzgün ve pürüzsüz olarak nitelendirilebilecek fakat boncuk oluşturmaya yönelimli nanolif yüzey yapıları ilk kez elde edilmiştir. İçi dolu

PLA/PU nanoliflerine göre içi boş PLA/PU nanoliflerinin yaklaşık 2 ile 4 kat arasında inceldiği görülmüştür. TEM analizi ile PLA/PU nanoliflerin içinin boşaldığı kanıtlanmıştır. Aynı zamanda FTIR analizi ile nanolif yapılarının kimyasal bağ yapısına göre PLA ve PU yapılarına ait bağlar gözlemlenmiştir, böylece PVP'ye ait karakteristik pikler görülmediğinden liflerin içinin boşaldığı bu analiz ile de ispatlanmıştır. DSC ve TGA analizleri ile de liflerin içinin boşaldığı desteklenmiştir. TGA kalıntı miktarları kütlesel sonuçlara göre PVP'nin yapıdan tamamen uzaklaştığına dair kesin bilgiler vermiştir. PLA/PU nanoliflerinin içlerinin boşalmasıyla çekme dayanımının iyileşerek geliştiği yorumu yapılmıştır. Ayrıca HPLA hariç diğer tüm içi boş kesitli nanoliflerin içi dolu yapılarına göre uzama miktarının arttığı görülmüştür. H5PLA5PU ve H6PLA4PU nanolifleri de sırasıyla %756 ve %626 oranlarıyla en yüksek sıvı emme kapasite davranışı sergilemiştir. Bu nanolifler aynı zamanda sırasıyla 10 dk ve 9 dk ile kısa sürede kuruma sağlamıştır. Gerçekleştirilen sitotoksisite test sonuçlarına göre de H6PLA4PU ve H8PLA2PU nanolifleri hem içerisindeki yüksek biyouyumlu PLA oranı hem de daha ince nanolifler sayesinde yüksek hücre canlılığı davranışı göstermiştir. İçi boş PLA/PU nanoliflerinin tüm testleri değerlendirildiğinde H5PLA5PU nanolifinin fibroblast doku iskelesi, yara örtüsü ve medikal uygulamalar için güvenle kullanılabileceği bildirilmiştir. Ayrıca ileriki çalışmalar için, bu nanoliflerin hava geçirgenlik veya oksijen geçirgenlik testleri gibi testleri de gerçekleştirilerek filtrasyon veya maske olarak kullanılabilirliklerinin incelenmesi önerilmektedir. Bu bölümün bir sonraki kısımda, antibakteriyel etkili yara örtüsü olarak kullanılabilirliğini ve elektriksel özelliklerini incelemek için belirli oranlarda Ag NP katkılı H5PLA5PU nanolifleri üretilerek, karakterizasyon ve uygulama alanlarına yönelik testleri gerçekleştirilmiştir.

Doktora tez çalışmasının üçüncü bölümü ikinci kısmında, koaksiyel elektroçekim yöntemi kullanılarak ilk kez içi boş kesitli PLA/PU/Ag NP nanolifleri başarıyla üretilmiştir. Yapıdaki artan Ag NP miktarı ile nanolif yüzeylerde boncuklu nanolif yüzeylerin oluştuğu görülmüştür. Aynı zamanda, PLA/PU/Ag NP nanoliflerin çapları önce artmış ve daha sonra yapıdaki Ag NP miktarı arttıkça lif çaplarının azaldığı fark edilmiştir. DSC sonuçlarına göre içi boş PLA/PU/Ag NP nanoliflerin yapısında PLA ve PU dışında başka farklı bir polimer yapısının bulunmadığı gözlemlenmiştir. Bu test ile içi boş nanoliflerin hem termal özellikleri incelenmiş hem de liflerin çekirdeğinin boş olduğu kanıtlanmıştır. Mekanik analize göre, PLA/PU/Ag NP içi boş nanoliflerin yapısındaki Ag

NP miktarı arttıkça çekme dayanımı azalırken uzama değerleri (%) artmıştır. Sitotoksisite testi sonuçlarına göre tüm içi boş PLA/PU/Ag NP nanoliflerinin hücre büyümesine destek verdiği gözlemlenmiştir. %98,16 oranı ile en yüksek hücre büyüme desteği veren H5Ag5PLA5PU nanolifi olarak saptanmıştır. Ag NP katkılı içi boş PLA/PU karışımlı nanolifler için antibakteriyel analizi değerlendirildiğinde: *E. coli, P. aeruginosa* ve *S. aureus* isimli 3 farklı bakteri türüne karşı aynı anda %100 antibakteriyel etkili ve fibroblast hücre büyümesine katkı sağlayacak yara örtüsünün, 1 günün sonunda değiştirilmesi koşuluyla, H5Ag5PLA5PU nanolifi olduğu belirlenmiştir. Diğer içi boş nanoliflere göre emiciliği ve kuruma süresi arasında da çok yüksek bir fark olmaması dolayısıyla da tercih edilebilir bir nanolif olarak gözlemlenmiştir. AC iletkenlik ölçümlerine göre tüm PLA/PU/Ag NP içi boş nanolifler yarı iletken malzeme olarak elde edilmiştir. 1 MHz'deki grafiklerden elde edilen iletkenlik değeri H1Ag5PLA5PU nanolif için 1.15E10-6 S/m, H3Ag5PLA5PU nanolif için 1.31E10-6 S/m ve H5Ag5PLA5PU nanolif için 1.07E10-7 S/m olarak ölçülmüştür. Nanoliflerin içi boş kesiti sayesinde az miktarda Ag NP ile iletkenlik sağlandığı görülmüştür. Az miktarda Ag NP kullanılarak elde edilen en yüksek iletkenlik değerine sahip nanomalzeme ile en yüksek çekme dayanımı ve uzama gösteren nanomalzeme, %1 Ag NP katkılı içi boş PLA/PU nanoliflerdir. Bu durumda yüksek elastikiyete sahip gerinim ve eğilme sensörlerinde rahatlıkla kullanılabilecek çevre dostu bir nanomalzeme üretildiği raporlanmıştır. Aynı zamanda Ag NP'lerin antibakteriyel özellikleri sayesinde biyosensör uygulamaları için potansiyel bir aday olduğu da söylenebilir. Tüm bunlara ek olarak artan yüzey alanı ve gözenekliliği sayesinde filtrasyon uygulamalarında da kullanılabilecek bir nanomalzemedir. Çalışmanın devamı olarak, kullanım alanlarına yönelik bu nanoliflere ileri testler uygulanarak, sensör ve filtrasyon uygulamaları için değerlendirilmeleri önerilmektedir.

Doktora çalışması dördüncü bölümü de iki kısımdan oluşmaktadır.

Doktora tez çalışmasının dördüncü bölümü ilk kısmında, PLA-Ag NP'ler ve PU, çekirdek ve kabukta tersinir olacak şekilde yerleştirilerek koaksiyel elektroçekim yöntemi kullanılarak ilk kez iki bileşenli nanolif olarak tek bir yapıda başarıyla birleştirilmiştir. Bu sayede yüksek çekme dayanımı ve yüksek elastikiyete sahip, biyouyumluğu yüksek bir doku iskelesi oluşturulmuştur. Aynı zamanda bu iki bileşenli nanoliflerin AC

elektriksel iletkenlik özellikleri de karşılaştırılmıştır. Üretilen iki bileşenli nanoliflerin yüzeylerinin düzgün ve pürüzsüz olduğu gözlemlenmiştir. Ag NP çekirdekte olduğunda daha ince çaplar elde edilmiştir. Ag miktarı arttıkça çap daha da incelmiştir. Nanolif çaplarının, termal özelliklerinin ve mekanik özelliklerinin çekirdekteki lif yapısı ile ilişkili olduğu sonucuna varılmıştır. Artan Ag NP içeriği ile mekanik özelliklerde önemli gelişmeler gözlenmiştir. Çift bileşenli lifin çekirdeğinde saf PU kullanıldığında çekme dayanımı ve elastikiyetin arttığı saptanmıştır. Ag NP'ler lifin kabuğunda bulunduğunda, iki bileşenli nanoliflerin daha yüksek temas açısı gösterdiği belirlenmiştir. Antibakteriyel test sonuçlarına göre, çalışılan tüm bakteri türleri için Ag NP'lerin çekirdekte daha hızlı, ve kabukta kullanıldığında daha geç salındığı bildirilmiştir. Bu etki, çekirdekte aynı miktarda Ag NP kullanıldığında, kabukta kullanıldığından daha erken bir sürede %100 antibakteriyel etkiye sahip olmasıyla ilişkilendirilmiştir. Tek bir yapıda üretilen iki bileşenli nanolifler için, çekirdekte saf PU ve kabukta saf PLA kullanıldığında veya çekirdekte PLA-Ag NP ve kabukta saf PU kullanıldığında 24 saat içinde fibroblast hücre büyümesine katkı sağladığı vurgulanmıştır. Bu çalışmada, toksik etkinin eşiğinde olan veya olmayarak hücre büyümesine destek veren; %100 antibakteriyel etkili çift bileşenli nanolif örtüler kullanıma hazır olarak üretilmiştir. Aynı zamanda, tüm Ag NP katkılı iki bileşenli nanolifler, yarı iletken nano malzemeler olarak başarıyla üretilmiştir. İki bileşenli liflerin AC iletkenliği, Ag NP çekirdekteyken daha da artmıştır. Sonraki çalışmalarda ileri testler ile belirlenecek, co5AgPLAshPU ve co10AgPLAshPU nanolifin gerilme, eğilme sensörü veya biyosensör uygulamalarında da kullanım alanı bulacağı düşünülmektedir.

Doktora tez çalışmasının dördüncü bölümü ikinci kısmında da, tek yapılı mekanik özellikleri geliştirilmiş yarı iletken ve antibakteriyel özellikli PLA/PU-Ag NP çift bileşenli nanomalzemeler üretilmiştir. Yapılardaki Ag NP'lerin yüzde miktarları EDX analizi ve TGA kalıntıları ile doğrulanmıştır. TGA ve DSC analizi sonuçlarına göre her bir lifin karakteristik termal özelliklerini gösteren değerlerin tek bir yapıda korunduğu görülmüştür. Tüm PLA/PU-Ag NP iki bileşenli nanolifler, saf PLA ve saf PU nanolifler arasında termal değerler göstermiştir. FTIR sonuçları, iki bileşenli liflerin kimyasal bağları ile tek bir yapı içinde yapılarının varlığını koruduğunu kanıtlamıştır. Temas açısı sonuçlarına göre su iticilik özellikli geliştirilmiş iki bileşenli yapıların elde edildiği görülmüştür. Saf PLA ve saf PU nanoliflerle karşılaştırıldığında, PLA ve PU lifleri iç içe

bir yapı şeklinde üretildiğinde mekanik özelliklerde gözle görülür bir artış kaydedilmiştir. Yapıdaki Ag NP oranı arttıkça esnek ve yüksek çekme dayanımlı nanolifler elde edildiği görülmüştür. Nanoliflerin yüzey görüntüleri SEM ve TEM analizi ile incelenmiş ve koyu SEM mikrografları ile Ag NP dağılımlarının yapıdaki yerleşimi gözlemlenmiştir. Üretilen iki bileşenli nanoliflerin yüzeylerinin düzgün ve homojen olduğu saptanmıştır. Yapıdaki PU-Ag NP'lerin çözelti viskozitelerinin lif çapını arttırdığı, ancak artan Ag miktarı ile çapların azaldığı gözlemlenmiştir. Azalan nanolif çapının hücre büyümesini desteklediği, sitotoksisite testi ile belirlenmiştir. 24 saatin sonunda %5 Ag NP katkılı çift bileşenli nanolifte yaklaşık %80 hücre büyümesi gözlemlenmiştir. Aynı zamanda %5 Ag NP katkılı çift bileşenli nanolifin, *E. coli, S. aureus ve P. aeruginosa* bakterilerine karşı %100 antibakteriyel aktivite gösterdiği belirlenmiştir. coPLAsh5AgPU nanolifinin antibakteriyel etkili yara örtüsü ve fibroblast doku iskelesi olarak güvenle kullanılabilir, sağlığa faydalı, rahat, kullanımı kolay ve kolay değiştirilebilir olduğu saptanmıştır. Ayrıca, Tüm PLA/PU-Ag NP iki bileşenli nanoliflerin dielektrik sabiti azalmıştır. AC elektriksel iletkenlik sonuçlarına göre, tüm bu iki bileşenli nanoliflerin yarı iletken nanomalzeme özellikleri kazanmıştır. Sonuç olarak, potansiyel olarak biyosensör uygulamalarında veya gelişmiş mekanik özellikleri sayesinde gerilim ve eğilme sensörü uygulamalarında kullanım alanı bulacağı düşünülen yeni bir nanolif malzeme geliştirilmiştir. Çalışmanın devamı olarak, bu çift bileşenli nanoliflerin sensör uygulamalarına yönelik ileri testleri yapılarak sensör uygulamalarında kullanılabileceği netleştirilebilir. Ayrıca yine bu çift bileşenli nanoliflerin antibakteriyel özellikleri ve gelişmiş mekanik özellikleri dolayısıyla, ileri filtrasyon testleri yapılarak bakteri veya virüs öldürücü etkili maske olarak kullanım alanı bulacağı da önerilmektedir.

Bu doktora tez çalışması sayesinde, literatüre katkı sağlayacak önemli bilgiler ortaya çıkarılmıştır. Aynı zamanda sağlık sektöründe kullanılabilecek ticarileştirilebilir nanomalzeme ürünlerinin üretimleri gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte geliştirilip ilerletilebilir ufku açık olan bu doktora çalışmasında, ileri testler ile hem sağlık ve medikal hem de elektriksel uygulamalarda kullanılabileceği önerilen endüstriyel ürünlerin üretimleri de gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

Adhikari, B., Majumdar, S. (2004). Polymers in Sensor Applications. *Progress in Polymer Science, 29*(7), 699-766.

Akhgari, A., Ghalambor Dezfuli, A., Rezaei, M., Kiarsi, M., Abbaspour, M. (2016). The Design and Evaluation of a Fast-Dissolving Drug Delivery System for Loratadine Using the Electrospinning Method. *Jundishapur Journal of Natural Pharmaceutical Products, 11*(2), 33613-33623.

Akindoyo, J. O., Beg, M. D. H., Ghazali, S., Islam, M. R., Jeyaratnam, N., Yuvaraj, A. R. (2016). Polyurethane Types, Synthesis and Applications-A Review. *RSC Advances, 115*(6), 114453-114482.

Akkurt, S. (1991). *Plastik Malzeme Bilgisi* (7.Baskı). İstanbul: Birsen Yayınevi.

Aksoy, A. (2012). Tek Kullanımlık Bakım ve Hijyen Ürünlerinin Performans Özelliklerinin Arttırılması Üzerine Bir Çalışma. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 318132.

Akter, M., Sikder, M. T., Rahman, M. M., Ullah, A. K. M. A., Hossain, K. F. B., Banik, S., Hosokawa, T., Saito, T., Kurasaki, M. (2018). A Systematic Review on Silver Nanoparticles-Induced Cytotoxicity: Physicochemical Properties and Perspectives. *Journal of Advanced Research, 9,* 1-16.

Al-Itry, R., Lamnawar, K., Maazouz, A. (2012). Improvement Of Thermal Stability, Rheological and Mechanical Properties of PLA, PBAT and Their Blends by Reactive Extrusion with Functionalized Epoxy. *Polymer Radation and Stability, 97*(10), 1898-1914.

Alharbi, H. F., Luqman, M., Fouad, H., Khalil, K. A., Alharthi, N. H. (2018). Viscoelastic Behavior of Core-Shell Structured Nanofibers of PLA and PVA Produced by Coaxial Electrospinning. *Polymer Testing, 67,* 136-143.

Alippilakkotte, S., Kumar, S., Sreejith, L. (2017). Fabrication of PLA/Ag Nanofibers by Green Synthesis Method Using Momordica Charantia Fruit Extract for Wound Dressing Applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 529,* 771–782.

Almasian, A., Olya, M. E., Mahmoodi, N. M. (2015). Synthesis of Polyacrylonitrile/Polyamidoamine Composite Nanofibers Using Electrospinning Technique and Their Dye Removal Capacity. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 49,* 119–128.

Altman, F. P. (1976). Tetrazolium Salts and Formazans. *Progress in Histochemistry and Cytochemistry, 9*(3), 1-51.

Anderson, K. S., Lim, S. H., Hillmyer, M. A. (2003). Toughening of Polylactide by Melt Blending with Linear Low-Density Polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science, 89*(14), 757–3768.

Andrady A. L. (2003). *Plastics and The Enviroment* (1st ed.). New Jersey: John Wiley and Sons,

Aravindan, V., Gnanaraj, J., Lee, Y. S., Madhavi, S. (2014). Insertion-Type Electrodes for Nonaqueous Li-ion Capacitors. *Chemical Reviews. 114*(23), 11619-11635.

Arruda, L. C., Magaton, M., Bretas, R. E. S., Ueki, M. M. (2015). Influence of Chain Extender on Mechanical, Thermal and Morphological Properties of Blown Films of PLA/PBAT Blends. *Polymer Testing, 43*, 27-37.

Atkins, W. P. (2001). *Physical Chemistry* (1st ed.). England: Oxford University Press.

Augustine, R. (2012). Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles and Its Immobilization on Alginate Coated Sutures for The Prevention of Surgical Wound İnfections and The In Vitro Release Studies. *International Journal of Nano Dimension, 2*(3), 205-212.

Auras, R., Lim, L. T., Selke, S. E. M., Tsuji, H. (2010). *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications* (1st ed.). New Jersey: John Wiley and Sons.

Aussawasathien, D., Dong, J. H., Dai, L. (2005). Electrospun Polymer Nanofiber Sensors. *Synthetic Metals. 154*(1-3), 37-40.

Bağçeci İnam, B. (2010). Nano Partikül Yüzey Kaplama, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 269938.

Baimark, Y., Srihanam, P. (2015). Influence of Chain Extender on Thermal Properties and Melt Flow Index of Stereocomplex PLA. *Polymer Testing, 45*, 52–57.

Baird, D. G. (2001). *Polymer Processing, Encyclopedia of Physical Science and Technology.* (3rd ed). Texas: Academic Press Inc.

Barltrop, J. A., Owen, T. C., Cory, A. H., Cory, J. G. (1991). 5-(3 carboxymethoxyphenyl)-2-(4,5-Dimethylthiazolyl)-3-(4-sulfophenyl)te trazolium, Inner Salt (MTS) and Related Analogs of 3-(4,5-dimethylthiazolyl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide (MTT) Reducing to Purple Water-Soluble Formazans as Cell-Viability Indicators. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters, 1*(11), 611-614.

Bartolomé, L., Aurrekoetxea, J., Urchegui, M. A., Tato, W. (2013). The Influences of Deformation State and Experimental Conditions on Inelastic Behaviour of An Extruded Thermoplastic Polyurethane Elastomer. *Materials and Design, 49*, 974-980.

Beşergil, B. (2015). *Enstrumental Analiz Temel İlkeler* (1.Baskı). Ankara: Gazi Kitabevi.

Bhattarai, S. R., Bhattarai, N., Viswanathamurthi, P., Yi, H. K., Hwang, P. H., Kim, H. Y. (2006). Hydrophilic Nanofibrous Structure of Polylactide; Fabrication and Cell Affinity. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A, 78*(2), 247-257.

Bini, T. B., Gao, S., Tan, T. C., Wang, S., Lim, A., Hai, L. Ben, Ramakrishna, S. (2004). Electrospun Poly(L-lactide-co-glycolide) Bioradable Polymer Nanofibre Tubes for Peripheral Nerve Regeneration. *Nanotechnology, 15*(11), 1459-1464.

Bishop-Haynes, A., Gouma, P. (2007). Electrospun Polyaniline Composites for NO 2 Detection. *Materials and Manufacturing Processes, 22*(6), 764–767.

Bliznyuk, V. N., Tereshchenko, T. A., Gumenna, M. A., Gomza, Y. P., Shevchuk, A. V., Klimenko, N. S., Shevchenko, V. V. (2008). Structure of Segmented Poly(ether urethane)s Containing Amino and Hydroxyl Functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS). *Polymer, 49*(9), 2298-2305.

Borenfreund, E., Puerner, J. A. (1985). Toxicity Determined In Vitro by Morphological Alterations and neutral Red Absorption. *Toxicology Letters, 24*(2–3), 119-124.

Botes, M., Eugene Cloete, T. (2010). The Potential of Nanofibers and Nanobiocides in Water Purification. *Critical Reviews in Microbiology, 36*(1), 68–81.

Bower, D. I. (2002). *An Introduction to Polymer Physics* (1st ed.), Cambridge: Cambridge University Press.

Brannon-Peppas, L. (1995). Recent Advances on The Use of Bioradable Microparticles and Nanoparticles in Controlled Drug Delivery. *International Journal of Pharmaceutics, 116*(1). 1-9.

Brostow, W. (2005). *Mechanical Performance of Plastics, Encyclopedia of polymer science and technology*, (1st ed.), New Jersey: John Wiley and Sons Inc.

Buckley, C. P., Prisacariu, C., Martin, C. (2010). Elasticity and Inelasticity of Thermoplastic Polyurethane Elastomers: Sensitivity to Chemical and Physical Structure. *Polymer, 51*(14), 3213-3224.

Bülbül, Y. E. (2019). Kemik Doku Mühendisliğine Yönelik Çok Katmanlı Karbon Nanotüp Katkılı Poli (Laktik Asit)/ Polivinilpirolidon Biyokompozit Nanofiberlerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 566945.

Burches, B. J. (2005). *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, (1st ed.), Chichester: John Wiley and Sons Inc.

Byorge, R. (2011). Scanning Transmission Electron Microscopy Studies of Precipitation in Al-Mg-Ge Alloys. Doctoral Thesis, Norwegian University of Science and Technology, Norveç.

Cai, N., Dai, Q., Wang, Z., Luo, X., Xue, Y., Yu, F. (2014). Preparation and Properties of Nanodiamond/Poly(lactic acid) Composite Nanofiber Scaffolds. *Fibers and Polymers, 15*(12), 2544-2552.

Çakmakçı, E. (2009). Elektrospinning Yöntemi ile Yeni Polimerik Malzemelerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 258539.

Cao, G. 2004. *Nanostructures and Nanomaterıals Synthesis, Properties and Applications* (12th ed.). London: Imperial college press.

Cao, Y., Lu, H., Hong, Q., Xu, B., Wang, J., Deng, Y., Yang, W., Cai, W. (2019). Synthesis of Ag/Co@CoO NPs Anchored Within N-doped hierarchical Porous Hollow Carbon Nanofibers as A Superior Free-Standing Cathode for Li–O2 Batteries. *Carbon, 144*, 280-288.

Carraher, C. E. (2003). *Polymer Chemistry* (3rd ed.), USA: CRC Press.

Casper, C. L., Stephens, J. S., Tassi, N. G., Chase, D. B., Rabolt, J. F. (2004). Controlling Surface Morphology of Electrospun Polystyrene Fibers: Effect of Humidity and Molecular Weight in The Electrospinning Process. *Macromolecules, 37*(2), 573-578.

Castro, J. M., Macosko, C. W., Perry, S. J. (1984). Viscosity Changes During Urethane Polymerization with Phase Separation. *Polymer Communications, 25*(3), 82-87.

Celep, Ş. (2007). Nanoteknoloji ve Tekstilde Uygulama Alanları. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 178583.

Chai, J. H., Wu, Q. S. (2013). Electrospinning Preparation and Electrical and Biological Properties of Ferrocene/Poly(vinylpyrrolidone) Composite Nanofibers. *Beilstein Journal of Nanotechnology, 4*(1), 189-197.

Chaloupka, K., Malam, Y., Seifalian, A.M. (2010). Nanosilver as A New Generation of Nanoproduct in Biomedical Applications. *Trends in Biotechnology, 28*(11), 580-588.

Chartoff R. P. (2005). *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* (2nd ed.), New Jersey: John Wiley and Sons Inc.

Cheetham, N. W. H., Tao, L. (1998). Variation in Crystalline Type with Amylose Content in Maize Starch Granules: An X-Ray Powder Diffraction Study. *Carbohydrate Polymers, 36*(4), 277-284.

Cheremisinoff, N. P. (1996). *Polymer Characterization: Laboratory Techniques and Analysis* (e-book). New York: William Andrew Inc.

Chernousova, S., Epple, M. (2013). Silver as Antibacterial Agent: Ion, Nanoparticle, and Metal. *Angewandte Chemie International Edition. 52*, 1636-1653.

Chiu, H.-T., Huang, S.-Y., Chen, Y.-F., Kuo, M.-T., Chiang, T.-Y., Chang, C.-Y., Wang, Y.-H. (2013). Heat Treatment Effects on The Mechanical Properties and Morphologies of Poly (Lactic Acid)/Poly (Butylene Adipate-co-terephthalate) Blends. *International Journal of Polymer Science, 2013*, 1-11.

Choi, J. H., Seo, H., Park, J. H., Son, J. H., Kim, D. I., Kim, J., Moon, G. D., Hyun, D. C. (2019). Poly(D,L-lactic-co-glycolic acid) (PLGA) Hollow Fiber with Segmental Switchability of Its Chains Sensitive to NIR Light for Synergistic Cancer Therapy. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 173*, 258-265.

Chun, I. (2005). Finer Fibers Spun By Electrospinning Process From Polymer Solutions and Polymer Melts in Air and Vacuum: Characterization of Structure and Morphology on Electrospun Fibers and Developing a New Process Model, PhD Thesis, The Graduate Faculty of The University of Akron, USA.

Çinçik, E. (2010). İğneleme Yöntemiyle Üretilen Polyester/Viskon Karışımlı Dokusuz Yüzey Özelliklerinin Deneysel ve İstatistiksel Analizi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi, Adana, 266151.

Çoşkun Üstündağ, G., Karaca, E. (2009). Elektro Çekim Yöntemi ile Alginat İçeren Nanolifli Yüzey Üretimi ve Çapraz Bağlama İşlemi ile Suya Dayanıklı Hale Getirilmesi. *Tekstil ve Mühendis, 16*(76), 1–10.

Cottenden, A. M., Fader, M. J., Pettersson, L., Brooks, R. J. (2003). How Well Does ISO 11948-1 (The Rothwell Method) for Measuring The Absorption Capacity of Incontinence Pads in The Laboratory Correlate with Clinical Pad Performance. *Medical Engineering and Physics, 25*(7), 603-613.

Croft, W. J. (2006). *Under the Microscope: A Brief History of The Microscopy Series in Popular Science:5* (1st ed.). Singapur: World Scientific Publishing.

Datta, J., Kasprzyk, P. (2018). Thermoplastic Polyurethanes Derived from Petrochemical or Renewable Resources: A Comprehensive Review. *Polymer Engineering and Science, 52*, 1-22.

Datta, J., Włoch, M. (2015). Morphology and Properties of Recycled Polyethylene/Ground Tyre Rubber/Thermoplastic Poly(ester-urethane) Blends. *Macromolecular Research, 23*(12), 1117-1125.

Dehcheshmeh, M. A., Fathi, M. (2019). Production of Core-Shell Nanofibers from Zein and Tragacanth for Encapsulation of Saffron Extract. *International Journal of Biological Macromolecules, 122*, 272-279.

Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J., Harris, D., Beck Tan, N. C. (2001). The Effect of Processing Variables on The Morphology of Electrospun Nanofibers and Textiles. *Polymer, 42*(1), 261-272.

Delebecq, E., Pascault, J. P., Boutevin, B., Ganachaud, F. (2013). On The Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked İsocyanate, and Non-Isocyanate Polyurethane. *Chemical Reviews, 113*(1), 80-118.

Demir, M. M., Yilgor, I., Yilgor, E., Erman, B. (2002). Electrospinning of Polyurethane Fibers. *Polymer, 43*(11), 3303-3309.

Demirezen, S., Kaya, A., Yerişkin, S. A., Balbaşi, M., Uslu, I. (2016). Frequency and Voltage Dependent Profile of Dielectric Properties, Electric Modulus And Ac Electrical Conductivity in The PrBaCoO Nanofiber Capacitors. *Results in Physics, 6*, 180-185.

Deniz, A. E., Vural, H. A., Ortaç, B., Uyar, T. 2011. Gold Nanoparticle/Polymer Nanofibrous Composites by Laser Ablation and Electrospinning. *Materials Letters, 65*(19–20), 2941-2943.

Deniz İş, Ö. (2009). Ana Zincirinde Pirol ve Karbazol Grupları İçeren İmin Polimerlerin Sentezi ve Bazı Özelliklerin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale, 258917.

Deshmukh, K. A., Khajanji, P., Chopra, S., Deshmukh, A., Peshwe, D. R. (2020). The İnfluence of Micro-Graphite Addition on Nucleation Efficiency and İsothermal Crystallization Kinetics of Thermoplastic Polyurethane (TPU). *Materials Today: Proceedings, 28*, 642–650.

Dhumale, V. A., Gangwar, R. K., Datar, S. S., Sharma, R. B. (2012). Reversible Aggregation Control of Polyvinylpyrrolidone Capped Gold Nanoparticles as A Function of pH. *Materials Express, 2*(4), 311–318.

Doğan, S. K., Boyacioglu, S., Kodal, M., Gokce, O., Ozkoc, G. (2017). Thermally Induced Shape Memory Behavior, Enzymatic Radation and Biocompatibility of PLA/TPU Blends: "Effects of Compatibilization". *Journal of The Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 71*, 349-361.

Doğan, S. K., Reyes, E. A., Rastogi, S., Ozkoc, G. (2014). Reactive Compatibilization of PLA/TPU Blends with A Diisocyanate. *Journal of Applied Polymer Science, 131*(10), 40251-40261.

Doğanay, D., Coskun, S., Kaynak, C., Unalan, H. E. (2016). Electrical, Mechanical and Thermal Properties of Aligned Silver Nanowire/Polylactide Nanocomposite Films. *Composites Part B: Engineering, 99*, 288-296.

Dong, Z., Kennedy, S. J., Wu, Y. (2011). Electrospinning Materials for Energy-Related Applications and Devices. *Journal of Power Sources, 196*(11), 4886-4904.

Dorgan, J.R., Lehermier, H.J., Palade L.I., Cicero, J. (2001). Polylactides: Properties and Prospects of Environmentally Benign Plastic from Renewable Sources. *Macromolecular Symposia, 175,* 55-66.

Duan, B., Wu, L., Li, X., Yuan, X., Li, X., Zhang, Y., Yao, K. 2007. Radation of Electrospun PLGA-Chitosan/PVA Membranes and Their Cytocompatibility In Vitro. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 18*(1), 95-115.

Ebewele, R. O. (2000). *Polymer Science and Technology* (1st ed.). USA: CRC Press.

Eckhardt, S., Brunetto, P. S., Gagnon, J., Priebe, M., Giese, B., Fromm, K. M. (2013). Nanobio Silver: Its Interactions with Peptides and Bacteria, and Its Uses in Medicine. *Chemical Reviews, 113*(7), 4708-4754.

Erbil, H. Y. (2009). *Surface Chemistry: Of Solid and Liquid Interfaces* (1st ed.). New Jersey: Wiley-Blackwell Publishing.

Erbil, H. Y., Demirel, A. L., Avci, Y., Mert, O. (2003). Transformation of A Simple Plastic into A Superhydrophobic Surface. *Science, 299*(5611), 1377-1380.

Erdönmez, S. (2012). Politiyofen/Bakır(II) Asetilasetonat Kompozitlerinin Yapısal, Termal ve Dielektrik Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 323182.

Eryıldız, M., (2020). Köpük enjeksiyon kalıplama yöntemi ile üretilen polilaktik asit/halloysit nanotüp doku iskelelerinin özelliklerinin geliştirilmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 639003.

Evren, M., Tekgüler, B. (2011). Uçucu Yağların Antimikrobiyel Özellikleri. *Elektronik Mikrobiyoloji Dergisi, 09*(3), 28-40.

Fang, J., Niu, H., Lin, T., Wang, X. (2008). Applications of Electrospun Nanofibers. *Science Bulletin, 53*(15):, 2265–2286.

Feng, C., Khulbe, K. C., Tabe, S. (2012). Volatile Organic Compound Removal by Membrane Gas Stripping Using Electro-Spun Nanofiber Membrane. *Desalination, 287*, 98-102.

Feng, F., Ye, L. (2011). Morphologies and Mechanical Properties of Polylactide/Thermoplastic Polyurethane Elastomer Blends. *Journal of Applied Polymer Science, 119*(5), 2778–2783.

Feng, J. (2017). Preparation and Properties of Poly(Lactic Acid) Melt Spun Fiber Aligned and Disordered Scaffolds. *Materials Letters, 192,* 153-156.

Feng, Q. L., Wu, J., Chen, G. Q., Cui, F. Z., Kim, T. N., Kim, J. O. (2000). A Mechanistic Study of The Antibacterial Effect of Silver Ions on Escherichia Coli and Staphylococcus Aureus. *Journal of Biomedical Materials Research, 52*(4), 662–668.

Feoktistova, M., Geserick, P., Leverkus, M. (2016). Crystal Violet Assay for Determining Viability of Cultured Cells. *Cold Spring Harbor Protocols, 4*, 73-79.

Fielding, L. A., Hillier, J. K., Burchell, M. J., Armes, S. P. (2015). Space Science Applications for Conducting Polymer Particles: Synthetic Mimics for Cosmic Dust and Micrometeorites. *Chemical Communications, 51*(95), 16886-16899.

Fong, H., Chun, I., Reneker, D. H. (1999). Beaded Nanofibers Formed During Electrospinning. *Polymer, 40*(16), 4585-4592.

Fu, B. X., Yang, L., Somani, R. H., Zong, S. X., Hsiao, B. S., Phillips, S., Blanski, R., Ruth, P. (2001). Crystallization Studies of Isotactic Polypropylene Containing Nanostructured Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Molecules under Quiescent and Shear Conditions. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 39*(22), 2727-2739.

Fukushima, J., Yasuda, K., Teratani, H., Nishizaki, S. (1978). Settling Behavior of Fillers in Thermosetting Epoxy Casting Resins During Cure. *Journal of Applied Polymer Science, 22*(6), 1701-1714.

Garlotta, D. (2019). A Literature Review of Poly (Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment, 9*(2), 63-84.

Garmabi, M. M., Erfanian, E., Yousefzade, O., Garmabi, H. (2020). Influence of Reactive Melt Mixing on Mechanical Behavior of Chain Extended PLLA/Thermoplastic Polyurethane Blends. *AIP Conference Proceedings, 2205*, 1-5.

Ge, L., Li, Q., Wang, M., Ouyang, J., Li, X., Xing, M. M. Q. (2014). Nanosilver Particles in Medical Applications: Synthesis, Performance, and Toxicity. *International Journal of Nanomedicine, 9*(1), 2399-2407.

Ghorpade, V.M., Gennadios A., Hanna, M.A. (2001). Laboratory Composting of extruded poly (lactic acid) sheets. *Bioresource Technology, 76*, 57-61.

Gibbard, J. (1937). Public Health Aspects of The Treatment of Water and Beverages with Silver. *American Journal of Public Health and the Nations Health, 27*(2), 112-119.

Gilbert, D. F., Boutros, M. (2016). A Protocol for A High-Throughput Multiplex Cell Viability Assay. *Methods in Molecular Biology, 1470*, 75-84.

Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W. M., Scott, J. H. J., Joy, D. C. (2017). *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis* (4th ed.). New York: Springer.

Golnabi, H., Matloob, M. R., Bahar, M., Sharifian, M. (2009). Investigation of Electrical Conductivity of Different Water Liquids and Electrolyte Solutions. *Iranian Physical Journal, 3*(2), 24-28.

Gómez-Pachón, E. Y., Vera-Graziano, R., Campos, R. M. (2014). Structure of Poly(lactic-acid) PLA Nanofibers Scaffolds Prepared by Electrospinning. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 59*, 1-9.

Graupner, N., Herrmann, A.S., Müssig, J. (2009). Natural and Man-Made Cellulose Fibrereinforced Poly(lactic acid) (PLA) Composites: An Overview About Mechanical Characteristics and Application Areas. *Composites Part A: Applied Science Manufactry*, *40*(6–7), 810–821.

Gruber, P., O'Brien, M. (2005). *Polylactides "NatureWorks® PLA"* Biopolymers Online. Steinbüchel: Wiley.

Grzesiak, J., Marycz, K., Szarek, D., Bednarz, P., Laska, J. (2015). Polyurethane/Polylactide-Based Biomaterials Combined with Rat Olfactory Bulb-Derived Glial Cells and Adipose-Derived Mesenchymal Stromal Cells for Neural Regenerative Medicine Applications. *Materials Science and Engineering C, 52*, 163-170.

Güneşoğlu, C. (2009). Nanoteknoloji ve Tekstil Sektöründeki Uygulamaları Nano Tekstiller. *Mühendis ve Makine, 50*(591), 25–34.

Guo, Z., Tang, G., Zhou, Y., Shuwu, L., Hou, H., Chen, Z., Chen, J., Hu, C., Wang, F., De Smedt, S. C., Xiong, R., Huang, C. (2017). Fabrication of Sustained-release CA-PU Coaxial Electrospun Fiber Membranes for Plant Grafting Application. *Carbohydrate Polymers, 169*,198-205.

Gupta, B., Revagade, N., Hilborn, J. (2007). Poly(lactic acid) fiber: An Overview. *Progress in Polymer Science, 32*(4), 455-482.

Gurunathan, S. (2015). Biologically Synthesized Silver Nanoparticles Enhances Antibiotic Activity Against Gram-Negative Bacteria. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 29*, 217-226.

Haider, A., Haider, S., Inn-Kyu, K. (2015). A Comprehensive Review Summarizing The Effect of Electrospinning Parameters and Potential Applications of Nanofibers in Biomedical and Biotechnology. *Arabian Journal of Chemistry, 11*(8), 1165-1188.

Hajikhani, M., Emam-Djomeh, Z., Askari, G. (2021). Fabrication and Characterization of Mucoadhesive Bioplastic Patch via Coaxial Polylactic Acid (PLA) Based Electrospun Nanofibers with Antimicrobial and Wound Healing Application. *International Journal of Biological Macromolecules, 172*, 143–153.

Hakkarainen, M., Wistrand, A. F. (2011). *Update on Polylactide Based Materials* (1st ed.). United Kingdom: Smithers Rapra Technology.

Han, J. J., Huang, H. X. (2011). Preparation and Characterization of Bioradable Polylactide/Thermoplastic Polyurethane Elastomer Blends. *Journal of Applied Polymer Science, 120*(6), 3217-3223.

Hassan, M. K., Mauritz, K. A., Storey, R. F., Wiggins, J. S. (2006). Bioradable Aliphatic Thermoplastic Polyurethane Based on Poly(ε-caprolactone) and L-lysine diisocyanate. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 44*(9), 2990-3000.

Hazer, S., Coban, M., Aytac, A. (2018). A Study on Carbon Fiber Reinforced Poly(lactic acid)/Polycarbonate Composites. *Journal of Applied Polymer Science, 135*(48), 46881-46890.

Heller, J., Domb, A.J. (2003). Recent Developments with Bioradable Polymers. *Advanced Drug Delivery Reviews, 55*, 445-446.

Hoidy, W. H., Al-Mulla, E. A. J., Al-Janabi, K. W. (2010). Mechanical and Thermal Properties of PLLA/PCL Modified Clay Nanocomposites. *Journal of Polymers and the Environment, 18*(4), 608-616.

Hong, H., Wei, J., Yuan, Y., Chen, F. P., Wang, J., Qu, X., Liu, C. S. (2011). A Novel Composite Coupled Hardness with Flexiblenessâpolylactic Acid Toughen with Thermoplastic Polyurethane. *Journal of Applied Polymer Science, 121*(2), 855-861.

Hsu, S. H., Tseng, H. J., Lin, Y. C. (2010). The Biocompatibility and Antibacterial Properties of Waterborne Polyurethane-Silver Nanocomposites. *Biomaterials, 31*(26), 6796-6808.

Huang, C., Thomas, N. L. (2018). Fabricating Porous Poly(lactic acid) Fibres via Electrospinning. *European Polymer Journal, 99*, 464-476.

Huang, G. W., Xiao, H. M., Fu, S. Y. (2015). Electrical Switch for Smart pH Self-Adjusting System Based on Silver Nanowire/Polyaniline Nanocomposite Film. *ACS Nano, 9*(3), 3234-3242.

Huang, J., Mao, C., Zhu, Y., Jiang, W., Yang, X. (2014). Control of Carbon Nanotubes at The Interface of A Co-Continuous Immiscible Polymer Blend to Fabricate Conductive Composites with Ultralow Percolation Thresholds. *Carbon, 73*, 267-274.

Huang, Z.-M., Zhang, Y.-Z., Kotaki, M., Ramakrishna, S. (2003). A Review on Polymer Nanofibers by Electrospinning and Their Applications in Nanocomposites. *Composites Science and Technology, 63*(15), 2223–2253.

Imre, B., Pukánszky, B. (2013). Compatibilization in Bio-Based and Bioradable Polymer Blends. *European Polymer Journal, 49*(6), 1215-1233.

Janik, H., Marzec, M. (2015). A review: Fabrication of Porous Polyurethane Scaffolds. *Materials Science and Engineering C, 48*, 586-591.

Jatoi, A. W., Kim, I. S., Ni, Q. Q. (2018). Ultrasonic Energy-Assisted Coloration of Polyurethane Nanofibers. *Applied Nanoscience, 8*(6), 1505–1514.

Jayakumar, R., Prabaharan, M., Sudheesh Kumar, P. T., Nair, S. V., Tamura, H. (2011). Biomaterials Based on Chitin and Chitosan in Wound Dressing Applications. *Biotechnology Advances*, *29*(3), 322-337.

Jia, W., Tchoudakov, R., Joseph, R., Narkis, M., Siegmann, A. (2002). The Conductivity Behavior of Multi-Component Epoxy, Metal Particle, Carbon Black, Carbon Fibril Composites. *Journal of Applied Polymer Science, 85*(8), 1706-1713.

Jiang, J., Li, Y., Liu, J., Huang, X., Yuan, C., Lou, X. W. (2012). Recent Advances in Metal Oxide-Based Electrode Architecture Design for Electrochemical Energy Storage. *Advanced Materials, 24*, 5166-5180.

Jokela, K., Väänänen, A., Torkkeli, M., Starck, P., Serimaa, R., Löfgren, B., Seppälä, J. (2001). Differential Scanning Calorimetry, Small-Angle X-Ray Scattering, and Wide-Angle X-Ray Scattering on Homogeneous and Heterogeneous Ethylene-α-Copolymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, *39*(16), 1860-1875.

Kang, S. H., Ku, D. C., Lim, J. H., Yang, Y. K., Kwak, N. S., Hwang, T. S. (2005). Characterization for Pyrolysis of Thermoplastic Polyurethane by Thermal Analyses. *Macromolecular Research, 13*(3), 212-217.

Keller, L., Lohaus, T., Abduly, L., Hadler, G., Wessling, M. (2019). Electrical Swing Adsorption on Functionalized Hollow Fibers. *Chemical Engineering Journal, 371*, 107-117.

Kemaloğlu Doğan, Ş. (2014). Biyomalzeme Olarak Kullanılabilecek Poli(laktik asit)/Poliüretan Polimer Karışımları, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 360869.

Khoza BP, Moloto MJ, Sikhwivhilu LM (2012). The Effect of Solvents, Acetone, Water, and Ethanol, on the Morphological and Optical Properties of ZnO Nanoparticles Prepared by Microwave*J. Nanotechnol.,* **195106**. 10.1155/2012/195106

Khwanmuang, P., Naparswad, C., Archakunakorn, S., Waicharoen, C., Chitichotpanya, C. (2017). Optimization of In-Situ Synthesis of Ag/PU Nanocomposites Using Response Surface Methodology for Self-Disinfecting Coatings. *Progress in Organic Coatings, 110*, 104-113.

Kilic, N. T., Can, B. N., Kodal, M., Ozkoc, G. (2019). Compatibilization of PLA/PBAT Blends by Using Epoxy-POSS. *Journal of Applied Polymer Science, 136*(12), 47217-47235.

Kim, S. E., Heo, D. N., Lee, J. B., Kim, J. R., Park, S. H., Jeon, S. H., Kwon, I. K. (2009). Electrospun Gelatin/Polyurethane Blended Nanofibers for Wound Healing. *Biomedical Materials, 4*(4), 044106-044117.

Kiper, A. G. (2018). Elektrospinning Yöntemi ile Doğal Selülozdan Nanofiber Elde Edilmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 517125.

Ko, F. K., Wan, L. Y. (2017). *Nanofiber Technology: Bridging The Gap Between Nano and Macro World. Nanomaterials Handbook* (2nd ed.). Boca Raton: CRC Press.

Koç, M. (2016). Polietilenoksit (PEO) ve Polivinilpirolidon (PVP)'un Kimyasal İlgi Profilleri ve Karışabilirlikleri. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 421303.

Koning, C., Van Duin, M., Pagnoulle, C., Jerome, R. (1998). Strategies for Compatibilization of Polymer Blends. *Progress in Polymer Science, 23*(4), 707-757.

Koo, J. H. (2006). Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications. (1st ed.), New York: McGraw Hill.

Koski, A., Yim, K., Shivkumar, S. (2004). Effect of Molecular Weight on Fibrous PVA Produced by Electrospinning. *Materials Letters, 58*(3–4), 493–497.

Kozanoğlu, G. S. (2006). Elektrospinning Yöntemiyle Nanolif Üretim Teknolojisi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 222172.

Krishna, K., Harisha, K. S., Neelakandan, R., Sangappa, Y. (2021). Fabrication and Conductivity Study of Silver Nanoparticles Loaded Polyvinyl Alcohol (PVA-AgNPs) Nanofibers. *Materials Today: Proceedings, 42*, 515–520.

Kul, E. (2005). Pes/Vis/Elastan İçerikli İplik Tiplerinde Kalite İyileştirici Proses Çalışmaları ve Dokuma Kumaşlarda Kalite Analizi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 198103.

Kulkarni, N., Muddapur, U. (2014). Biosynthesis of Metal Nanoparticles: A review. *Journal of Nanotechnology, 2014*, 1-8.

Kull, K. L., Bass, R. W., Craft, G., Julien, T., Marangon, E., Marrouat, C., Harmon, J. P. (2015). Synthesis and Characterization of An Ultra-Soft Poly(carbonate urethane). *European Polymer Journal, 71*, 510-522.

Kuo, S. W., Chang, F. C. (2011). POSS Related Polymer Nanocomposites. *Progress in Polymer Science, 36*(12), 1649-1696.

Lai, S. M., Lan, Y. C. (2013). Shape Memory Properties of Melt-Blended Polylactic Acid (PLA)/Thermoplastic Polyurethane (TPU) Bio-Based Blends. *Journal of Polymer Research, 20*(140), 1-8.

Laine, R. M., Tamaki, R., Choi, J. (2003). Well-Defined Nanosized Building Blocks for Organic/Inorganic Nanocomposites. WO/2002/100867, *USA*.

Lakshman, L. R., Shalumon, K. T., Nair, S. V., Jayakumar, R., Nair, S. V. (2010). Preparation of Silver Nanoparticles Incorporated Electrospun Polyurethane Nano-Fibrous Mat for Wound Dressing. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 47*(10), 1012-1018.

Lamba, N. M. K., Woodhouse, K. A., Cooper, S. L. (2017). *Polyurethanes in Biomedical Applications* (1st ed.). Boca Raton: Routledge Press.

Larrondo, L., Manley, R. S. J. (1981a). Electrostatic Fiber Spinning from Polymer Melts - 1. Experimental Observations on Fiber Formation And Properties. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 19*(6), 909-920.

Larrondo, L., Manley, R. S. J. (1981b). Electrostatic Fiber Spinning from Polymer Melts - 2. Examination of The Flow Field in An Electrıcally Driven Jet. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 19(6), 921-932.

Larrondo, L., Manley, R. S. J. (1981c). Electrostatic Fiber Spinning from Polymer Melts - 3. Electrostatic Deformation of A Pendant Drop of Polymer Melt. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 19(6), 933-940.

Lee, H. S., Kim, J. D. (2012). Effect of A Hybrid Compatibilizer on The Mechanical Properties and Interfacial Tension of A Ternary Blend with Polypropylene, Poly(lactic acid), and A Toughening Modifier. *Polymer Composites, 33*(7), 1054-1062.

Lee, J. B., Lee, Y. K., Choi, G. D., Na, S. W., Park, T. S., Kim, W. N. (2011). Compatibilizing Effects for Improving Mechanical Properties of Bioradable Poly (lactic acid) and Polycarbonate Blends. *Polymer Radation and Stability, 96*(4), 553-560.

Lee, K., Lee, B., Kim, C., Kim, H., Kim, K., Nah, C. (2005). Stress-Strain Behavior of The Electrospun Thermoplastic Polyurethane Elastomer Fiber Mats. *Macromolecular Research, 13*(5), 441-445.

Lee, S., Obendorf, S. K. (2007). Use of Electrospun Nanofiber Web for Protective Textile Materials as Barriers to Liquid Penetration. *Textile Research Journal, 77*(9), 696-702.

Lewicki, J. P., Pielichowski, K., De La Croix, P. T., Janowski, B., Todd, D., Liggat, J. J. (2010). Thermal Radation Studies of Polyurethane/POSS Nanohybrid Elastomers. *Polymer Radation and Stability, 95*(6), 1099-1105.

Li, D., Xia, Y. (2004). Direct Fabrication of Composite and Ceramic Hollow Nanofibers by Electrospinning. *Nano Letters, 4*(5), 933-938.

Li, G., Wang, L., Ni, H., Pittman, C. U. (2001). Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers and Copolymers: A Review. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers, 11*(3), 123-154.

Li, J., Peng, W. J., Fu, Z. J., Tang, X. H., Wu, H., Guo, S., Wang, M. (2019). Achieving High Electrical Conductivity and Excellent Electromagnetic Interference Shielding in Poly(lactic acid)/Silver Nanocomposites by Constructing Large-Area Silver Nanoplates in Polymer Matrix. *Composites Part B: Engineering, 171*, 204-213.

Li, L., Peng, S., Lee, J. K. Y., Ji, D., Srinivasan, M., Ramakrishna, S. (2017). Electrospun Hollow Nanofibers for Advanced Secondary Batteries. *Nano Energy, 39*, 111-139.

Li, R., Cheng, Z., Yu, X., Wang, S., Han, Z., Kang, L. (2019). Preparation of Antibacterial PCL/PVP-AgNP Janus Nanofibers by Uniaxial Electrospinning. *Materials Letters, 254*, 206-209.

Li, S., Jose, J., Bouzidi, L., Leao, A. L., Narine, S. S. (2014). Makimizing The Utility of Bio-Based Diisocyanate and Chain Extenders in Crystalline Segmented Thermoplastic Polyester Urethanes: Effect of Polymerization Protocol. *Polymer, 55*(26), 6764-6775.

Li, W. R., Xie, X. B., Shi, Q. S., Zeng, H. Y., Ou-Yang, Y. S., Chen, Y. B. (2010). Antibacterial Activity and Mechanism of Silver Nanoparticles on Escherichia coli. *Applied Microbiology and Biotechnology, 85*(4), 1115-1122.

Li, Yang, Gao, S., Zhang, B., Mao, H., Tang, X. (2020). Electrospun Ag-Doped SnO_2 Hollow Nanofibers with High Antibacterial Activity. *Electronic Materials Letters, 16*, 195-206.

Li, Yi, Moon, K. S., Wong, C. P. (2005). Electronics Without Lead. *Science, 308*(5727), 1419-1420.

Li, Yongjin, Shimizu, H. (2007). Toughening of Polylactide by Melt Blending with A Bioradable Poly(ether)urethane Elastomer. *Macromolecular Bioscience, 7*(7), 921-928.

Li, Zhenyu, Wang, C. (2013). One dimensional Nanostructures Electrospinning Technique and Unique Nanofibers. One-Dimensional Nanostructures. (1st ed.), London: Springer.

Li, Zhuo, Le, T., Wu, Z., Yao, Y., Li, L., Tentzeris, M., Moon, K. S., Wong, C. P. (2015). Rational Design of A Printable, Highly Conductive Silicone-Based Electrically Conductive Adhesive for Stretchable Radio-Frequency Antennas. *Advanced Functional Materials, 25*(3), 464-470.

Lichtenhan, D. J., Feher, F. J., Schwab, j j, Zheng, S. (2005). Reactive Grafting and Compatibilization of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes, US6933345B1, *USA*.

Lin, L., Choi, Y., Chen, T., Kim, H., Lee, K. S., Kang, J., Lyu, L., Gao, J., Piao, Y. (2021). Superhydrophobic and Wearable TPU Based Nanofiber Strain Sensor with Outstanding Sensitivity for High-Quality Body Motion Monitoring. *Chemical Engineering Journal, 419*, 129513-129523.

Liu, B., Jiang, L., Liu, H., Zhang, J. (2010). Synergetic Effect of Dual Compatibilizers on In-Situ Formed Poly(lactic acid)/Soy Protein Composites. *Industrial and Engineering Chemistry Research, 49*(14), 6399-6406.

Lou, X. W., Archer, L. A., Yang, Z. (2008). Hollow Micro-/Nanostructures: Synthesis and Applications. *Advanced Materials, 20*, 3987-4019.

Lu, Y., Chen, S. (2004). Micro and Nano-Fabrication of Bioradable Polymers for Drug Delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews, 56*, 1621-1633.

Lunt, J. (1998). Large-Scale Production, Properties and Commercial Applications of Poly Lactic Acid Polymers. *Polymer radation and Stability, 59*(1–3), 145-152.

Lv, H., Cui, S., Yang, Q., Song, X., Wang, D., Hu, J., Zhou, Y., Liu, Y. (2021). AgNPs-Incorporated Nanofiber Mats: Relationship Between AgNPs Size/Content, Silver Release, Cytotoxicity, And Antibacterial Activity. Materials Science and Engineering C, 118, 111331-111340.

Ma, P. X. (2004). *Tissue Engineering* (1st ed.). New York: John Wiley and Sons.

Madbouly, S. A., Otaigbe, J. U. 2009. Recent Advances in Synthesis, Characterization and Rheological Properties of Polyurethanes and POSS/Polyurethane Nanocomposites Dispersions and Films. *Progress in Polymer Science, 34*(12), 1283–1332.

Mahalakshmi, S., Manja, K. S. (2008). AC Electrical Conductivity and Dielectric Behavior of Nanophase Nickel Ferrites. *Journal of Alloys and Compounds, 457*(1–2), 522-525.

Malafaya, P. B., Silva, G. A., Reis, R. L. (2007). Natural-Origin Polymers as Carriers and Scaffolds for Biomolecules and Cell Delivery in Tissue Engineering Applications. *Advanced Drug Delivery Reviews, 57*(4-5),207-233.

Maneerung, T., Tokura, S., Rujiravanit, R. (2008). Impregnation of Silver Nanoparticles into Bacterial Cellulose for Antimicrobial Wound Dressing. *Carbohydrate Polymers, 72*(1), 43-51.

Marambio-Jones, C., Hoek, E. M. V. (2010). A Review of The Antibacterial Effects of Silver Nanomaterials and Potential Implications for Human Health and The Environment. *Journal of Nanoparticle Research, 12*, 1531-1551.

Marler, J. J., Upton, J., Langer, R., Vacanti, J. P. (1998). Transplantation of Cells in Matrices for Tissue Regeneration. *Advanced Drug Delivery Reviews. 33*(1-2),165-182.

Matthews, J. A., Wnek, G. E., Simpson, D. G., Bowlin, G. L. (2002). Electrospinning of Collagen Nanofibers. *Biomacromolecules, 3*(2), 232-238.

Mehta, R., Kumar, V., Bhunia, H., Upadhyay, S. N. (2005). Synthesis of Poly(Lactic acid): A Review. *Journal of Macromolecular Science, Part C, Polymer Reviews, 45*(4), 325-349.

Moattari, R. M., Mohammadi, T., Rajabzadeh, S., Dabiryan, H., Matsuyama, H. (2021). Reinforced Hollow Fiber Membranes: A Comprehensive Review. *Journal of The Taiwan Institute of Chemical Engineers, 122*, 284-310.

Moghe, A. K., Gupta, B. S. (2008). Co-axial Electrospinning for Nanofiber Structures: Preparation and Applications. *Polymer Reviews, 48*(2), 353-377.

Mohanty, A.K, Misra M., L.T. Drzal. (2005). *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites,* Florida: CRC Press.

Monticelli, O., Fina, A., Cavallo, D., Gioffredi, E., Delprato, G. (2013). On a Novel Method to Synthesize POSS-Based Hybrids: An Example of The Preparation of TPU Based System. *Express Polymer Letters, 7*(12), 966-973.

More, A. S., Lebarbé, T., Maisonneuve, L., Gadenne, B., Alfos, C., Cramail, H. (2013). Novel Fatty Acid Based Di-Isocyanates towards The Synthesis of Thermoplastic Polyurethanes. *European Polymer Journal, 49*(4), 823-833.

Moriya, A., Maruyama, T., Ohmukai, Y., Sotani, T., Matsuyama, H. (2009). Preparation of Poly(lactic acid) hollow Fiber Membranes via Phase Separation Methods. *Journal of Membrane Science, 342*(1–2), 307-312.

Mosmann, T. (1983). Rapid Colorimetric Assay for Cellular Growth and Survival: Application to Proliferation and Cytotoxicity Assays. *Journal of Immunological Methods, 65*(1–2), 55-63.

Movahedi, M., Asefnejad, A., Rafienia, M., Khorasani, M. T. (2020). Potential of Novel Electrospun Core-Shell Structured Polyurethane/Starch (Hyaluronic Acid) Nanofibers for Skin Tissue Engineering: In Vitro And In Vivo Evaluation. *International Journal of Biological Macromolecules, 146*, 627-637.

Nairn, J. A. (2003). Polymer Structure and Characterization (2nd ed). Oregon: Oregon State University Press.

Najafi, S. J., Gharehaghaji, A. A., Etrati, S. M. (2016). Fabrication and Characterization of Elastic Hollow Nanofibrous PU Yarn. *Materials and Design, 99*, 328-334.

Narayan, R., Schaaf, K. (1992). Plastics Subcommittee Establishing New Criteria for Materials Radability. *ASTM Standardization News, 7*, 23–26.

Nataraj, S. K., Yang, K. S., Aminabhavi, T. M. (2012). Polyacrylonitrile-Based Nanofibers - A State-of-The-Art Review. *Progress in Polymer Science, 37*(3), 487-513.

Nerem, R. M., Sambanis, A. (1995). From Biology To Biological Substitutes. *Tissue Engineering, 1*(1), 3-13.

Nguyen, T. T. T., Chung, O. H., Park, J. S. (2011). Coaxial Electrospun Poly(Lactic Acid)/Chitosan (Core/Shell) Composite Nanofibers and Their Antibacterial Activity. *Carbohydrate Polymers, 86*(4), 1799–1806.

Nijenhuis, A. J., Colstee, E., Grijpma, D. W., Pennings, A. J. (1996). High Molecular Weight Poly(L-lactide) and Poly(ethylene oxide) Blends: Thermal Characterization and Physical Properties. *Polymer, 37*(26), 5849-5857.

Nosonovsky, M., Bhushan, B. (2007). Hierarchical Roughness Optimization for Biomimetic Superhydrophobic Surfaces. *Ultramicroscopy, 107*(10–11), 969-979.

Novák, I., Krupa, I., Chodák, I. (2002). Investigation of The Correlation Between Electrical Conductivity and Elongation at Break in Polyurethane-Based Adhesives. *Synthetic Metals, 131*(1–3), 93–98.

Ocsoy, I., Paret, M. L., Ocsoy, M. A., Kunwar, S., Chen, T., You, M., Tan, W. (2013). Nanotechnology in Plant Disease Management: DNA-Directed Silver Nanoparticles on Graphene Oxide as An Antibacterial Against Xanthomonas Perforans. *ACS Nano, 7*(10), 8972-8980.

Odent, J., Habibi, Y., Raquez, J. M., Dubois, P. (2013). Ultra-Tough Polylactide-Based Materials Synergistically Designed in The Presence of Rubbery ε-Caprolactone-Based Copolyester and Silica Nanoparticles. *Composites Science and Technology, 84*,86-91.

Ojha, U., Kulkarni, P., Faust, R. (2009). Syntheses and Characterization of Novel Biostable Polyisobutylene Based Thermoplastic Polyurethanes. *Polymer, 50*(15), 3448-3457.

Ojijo, V., Ray, S. S., Sadiku, R. (2012). Effect of Nanoclay Loading on The Thermal and Mechanical Properties of Bioradable Polylactide/Poly[(butylene succinate)-co-adipate] Blend Composites. A*CS Applied Materials and Interfaces, 4*(5), 2395-2405.

Oktay Gündüz, E. (2018). Bebek Bezlerinin Performansını Etkileyen Özelliklerin Araştırılması ve Performans Özelliklerinin Karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 504773.

Oyama, H. T. (2009). Super-Tough Poly(lactic acid) Materials: Reactive Blending with Ethylene Copolymer. *Polymer, 50*(3), 747-751.

Palamutcu, S., Şengül, M., Devrent, N., Keskın, R. (2008). Tekstil Ürünlerinde Antimikrobiyal Etkinlik Belirleme Testleri. *VII. Ulusal Ölçüm Bilim Kongresi*, İzmir, 30 Ekim-1 Kasım 2008.

Pan, H., Ju, D., Zhao, Y., Wang, Z., Yang, H., Zhang, H., Dong, L. (2016). Mechanical Properties, Hydrophobic Properties and Thermal Stability of The Bioradable Poly(butylene adipate-co-terephthalate)/Maleated Thermoplastic Starch Blown Films. *Fibers and Polymers, 17*(10), 1540–1549.

Park, K., Xanthos, M.A., (2009). A Study on The Degradation Of Polylactic Acid in The Presence of Phosphonium Ionic Liquids. *Polymer Degradation and Stabilit*y, 94(5), 834-844.

Patra, S. N., Easteal, A. J., Bhattacharyya, D. (2009). Parametric Study of Manufacturing Poly(lactic) Acid Nanofibrous Mat by Electrospinning. *Journal of Materials Science, 44*(2), 647-654.

Paul, D. R., Barlow, J. W. (1980). Polymer Blends (or Alloys). *Journal of Macromolecular Science, Part C, 18*(1), 109-168.

Pilla, S., Kramschuster, A., Yang, L., Lee, J., Gong, S., Turng, L.-S. (2009). Microcellular Injection-Molding of Polylactide with Chain-Extender. *Materials Science and Engineering: C, 29*(4), 1258–1265.

Piorkowska, E., Kulinski, Z., Galeski, A., Masirek, R. (2006). Plasticization of Semicrystalline Poly(l-lactide) with Poly(propylene glycol). *Polymer*, *47*(20), 7178-7188.

Pişkin, E. (1987). *Polimer Teknolojisine Giriş* (2.Baskı). Ankara: İnkilap Kitabevi.

Ploypetchara, N., Suppakul, P., Atong, D., Pechyen, C. (2014). Blend of Polypropylene/Poly(lactic acid) for Medical Packaging Application: Physicochemical, Thermal, Mechanical, and Barrier Properties. *Energy Procedia*, *56*, 201-210.

Pradhan, K. C., Nayak, P. L. (2012). Synthesis and Characterization of Polyurethane Nanocomposite from Castor Oil-Hexamethylene Diisocyanate (HMDI). *Advances in Applied Science Research*, *3*(5), 3045-3052.

Pulan, S., Kaplan, S., Ulusoy, S. (2015). An Investigation About Liquid Transfer Characteristics of Nonwoven Wet Wipes. *Tekstil ve Mühendis, 22*(100), 13–24.

Qiu, Z., Pan, H. (2010). Preparation, Crystallization and Hydrolytic Radation of Bioradable Poly(l-lactide)/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes Nanocomposite. *Composites Science and Technology, 70*(7), 1089-1094.

Rai, M., Yadav, A., Gade, A. (2009). Silver Nanoparticles as A New Generation of Antimicrobials. *Biotechnology Advances, 27*(1),76-83.

Raja, M., Ryu, S. H., Shanmugharaj, A. M. (2013). Thermal, Mechanical and Electroactive Shape Memory Properties of Polyurethane (PU)/Poly (lactic acid) (PLA)/CNT Nanocomposites. *European Polymer Journal, 49*(11), 3492–3500.

Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W. E., Lim, T. C., Ma, Z. (2005). *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. (1st ed.), Singapur: World Scientific Publishing.

Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W. E., Yong, T., Ma, Z., Ramaseshan, R. (2006). Electrospun Nanofibers: Solving Global Issues. *Materials Today, 9*(3), 40-50.

Rao, C. N. R., Cheetham, A. K. 2001. Science and Technology of Nanomaterials: Current Status and Future Prospects. *Journal of Materials Chemistry, 11*(12), 2887-2894.

Ravichandran, R., Gandhi, S., Sundaramurthi, D., Sethuraman, S., Krishnan, U. M. (2013). Hierarchical Mesoporous Silica Nanofibers as Multifunctional Scaffolds for Bone Tissue Regeneration. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 24*(17), 1988-2005.

Recommended Test Methods EDANA. (2002). *Sıvı Absorblama Testi* (10.3.99). Belçika.

Ren, J. (2010). *Bioradable Poly(lactic acid)* (1st ed.). Beijing: Tsinghua University.

Reneker, D. H., Yarin, A. L., Fong, H., Koombhongse, S. (2000). Bending Instability of Electrically Charged Liquid Jets of Polymer Solutions in Electrospinning. *Journal of Applied Physics, 87*(9), 4531-4547.

Rieger, K. A., Birch, N. P., Schiffman, J. D. (2016). Electrospinning Chitosan/Poly(ethylene oxide) Solutions with Essential Oils: Correlating Solution Rheology to Nanofiber Formation. *Carbohydrate Polymer, 30*(139), 131–138.

Riss, T. L., Moravec, R. A. (2004). Use of Multiple Assay Endpoints to Investigate The Effects of Incubation Time, Dose of Toxin, and Plating Density in Cell-Based Cytotoxicity Assays. *Assay and Drug Development Technologies, 2*(1), 51-62.

Riss, T. L., Moravec, R. A. (2006). Cell proliferation assays: Improved Homogeneous Methods Used to Measure The Number of Cells in Culture. Briskman, L. (Ed), *Cell Biology, Four-Volume Set* (3rd ed.) (25-31) Amsterdam: Elsevier Science and Technology Books.

Risse, S., Tighzert, L., Berzin, F., Vergnes, B. (2014). Microstructure, Rheological Behavior, and Properties of Poly(lactic acid)/Poly(butylene succinate)/Organoclay Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science, 131*(12), 40364-40372.

Robeson, L. M. (2007). *Polymer Blends: A Comprehensive Review*: Chapter 2. Fundamentals of Polymer Blends. Cincinnati: Hanser Publications.

Rubenstein, D., Han, D., Goldgraben, S., El-Gendi, H., Gouma, P. I., Frame, M. (2007). Bioassay Chamber for Angiogenesis with Perfused Explanted Arteries and Electrospun Scaffolding. *Microcirculation, 14*(7), 723-737.

Runt, C. P., Fitzgerald, J. J. (1997). *Dielectric Spectroscopy of Polimeric Materials* (1st ed.). Washington: American-Chemical Society.

Ryu, Y. S., Kim, S. H. (2020). Research of Polylactide Porous Hollow Nanofiber Membrane with High Selective Absorption Characteristics. *Journal of Applied Polymer Science, 137*(23), 49132-49141.

Saçak, M. (2002). *Polimer kimyası* (3. baskı). Ankara: Gazi Kitapevi.

Saiani, A., Daunch, W. A., Verbeke, H., Leenslag, J. W., Higgins, J. S. (2001). Origin Of Multiple Melting Endotherms In A High Hard Block Content Polyurethane. 1. Thermodynamic Investigation. *Macromolecules, 34*(26), 9059-9068.

Sakarya, O., Akçadağ, Ü., San, E. S. (1999). Referans Ubbelohde Viskozimetre Kullanarak Standart Newtonian Sıvıların Kinematik Viskozitelerinin Belirlenmesi, *III. Ulusal Ölçüm Bilim Kongresi*, Eskişehir, 7-8 Ekim 1999.

Samatya Yilmaz, S., Aytac, A. (2021a). Poly(lactic acid)/Polyurethane Blend Electrospun Fibers: Structural, Thermal, Mechanical and Surface Properties. *Iranian Polymer Journal, 30*(9), 873–883.

Samatya Yilmaz, S., Aytac, A. (2021b). The Effect of Different Compatibilizers on The Properties of Prepared Poly(Lactic Acid)/Polyurethane Nanofibers by Electrospinning. *Journal of Industrial Textiles*. https://doi.org/10.1177/15280837211029051

Sayyar, M., Soroushian, P., Abdol, N., Staggemeier, K., Bakker, M. G., Balachandra, A. M. (2014). High Performance Pseudoelastic Metal Nanowire Reinforced Elastomeric Composite. *Industrial and Engineering Chemistry Research, 53*(34), 13329-13339.

Sawpan, M.A., Pickering, K.L., Fernyhough, A. (2007). Hemp Fibre Reinforced Poly (lactic acid) Composites. A*dvanced Materials Research, 29*(30), 337–340.

Schiffman, J. D., Schauer, C. L. (2007). Cross-Linking Chitosan Nanofibers. *Biomacromolecules, 8*(2), 594–601.

Seanor, D. A. (1982). *Electrical Properties of Polymers* (2nd ed). New York: Academic Press.

Seki, M., Sato, K., Yosomiya, R. (1992). Polyurethane Elastomer-LiClO4 Complexes as A Polymeric Solid Electrolyte. *Die Makromolekulare Chemie, 193*(12), 2971-2978.

Şengül, B. (2013). Poli(laktik Asit)/Tabakalı Silikat Nanokompozitlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Gıda Ambalajı Olarak Uygulanabilirliğinin İncelenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 352604.

Şenol, F., Tayyar, E., Doğan, G., Yaman, N. (2005). Nanolifler ve Uygulama Alanları. *Tekstil Maraton, 15*(78), 20–25.

Şentürk, E., Okur, İ., Duman, S., Akbulut, S. (2012). *Nanoteknolojiye Giriş* (1.Baskı). Adapazarı: Değişim Yayıncılık.

Sethi, J., Illikainen, M., Sain, M., Oksman, K. (2017). Polylactic acid/Polyurethane Blend Reinforced with Cellulose Nanocrystals with Semi-Interpenetrating Polymer Network (S-IPN) Structure. *European Polymer Journal, 86,* 188-199.

Sethia, S., Squillante, E. (2004). Solid Dispersion of Carbamazepine in PVP K30 by Conventional Solvent Evaporation and Supercritical Methods. *International Journal of Pharmaceutics, 272*(1–2), 1-10.

Shi, Q., Vitchuli, N., Nowak, J., Noar, J., Caldwell, J. M., Breidt, F., Bourham, M., McCord, M., Zhang, X. (2011). One-Step Synthesis of Silver Nanoparticle-Filled Nylon 6 Nanofibers and Their Antibacterial Properties. *Journal of Materials Chemistry, 21*(28), 10330–10335.

Shi, Z., Zhou, Y., Yan, D. (2006). Preparation of Poly(β-hydroxybutyrate) and Poly(lactide) Hollow Spheres with Controlled Wall Thickness. *Polymer, 47*(24), 8073-8079.

Shilpa, Das, S. K., Afzal, M. A. F., Srivastava, S., Patil, S., Sharma, A. (2016). Enhanced Electrical Conductivity of Suspended Carbon Nanofibers: Effect of Hollow Structure and Improved Graphitization. *Carbon, 108*, 135-145.

Shin, B. Y., Han, D. H. (2013). Compatibilization of İmmiscible Poly(lactic acid)/Poly(ε-caprolactone) Blend Through Electron-Beam Irradiation with The Addition of A Compatibilizing Agent. *Radiation Physics and Chemistry, 83*, 98-104.

Shin, Y. M., Hohman, M. M., Brenner, M. P., Rutledge, G. C. (2001). Experimental Characterization of Electrospinning: The Electrically Forced Jet and Instabilities. *Polymer, 42*(25), 09955-09967.

Shirolkar, N., Maffe, A., DiLoreto, E., Arias-Monje, P. J., Lu, M., Ramachandran, J., Gulgunje, P., Gupta, K., Park, J. G., Shih, K. C., Kirmani, M. H., Sharits, A., Nepal, D., Nieh, M. P., Liang, R., Tsotsis, T., Kumar, S. 2021. Multichannel Hollow Carbon Fibers: Processing, Structure, and Properties. *Carbon, 174*, 730-740.

Silva, G., Calado, H., Musumeci, A., Martens, W., Waclawik, E., Frost, R., George, G. (2006). Polymer Nanocomposites Based on P3OT, TPU and SWNT: Preparation and Characterization. *International Conference on Nanoscience and Nanotechnology*, 3-7 Temmuz 2006, Avustralya.

Singla, R., Soni, S., Patial, V., Kulurkar, P. M., Kumari, A., Mahesh, S., Padwad, Y. S., Yadav, S. K. (2017). Cytocompatible Anti-microbial Dressings of Syzygium Cumini Cellulose Nanocrystals Decorated with Silver Nanoparticles Accelerate Acute and Diabetic Wound Healing. *Scientific Reports, 7*(1), 10457-10470.

Srivastava, Y., Loscertales, I., Marquez, M., Thorsen, T. (2008). Electrospinning of Hollow and Core/Sheath Nanofibers Using A Microfluidic Manifold. *Microfluidics and Nanofluidics, 4*(3), 245-250.

Sun, B., Duan, B., Yuan, X. (2006). Preparation of Core/Shell PVP/PLA Ultrafine Fibers by Coaxial Electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science, 102*(1), 39-45.

Sun, Z., (2005). Design and Engineering of Submicron Structures by Electrospinning Process. PhD Thesis, The Graduate Faculty Of The University Of Akron, USA.

Sun, Zaicheng, Zussman, E., Yarin, A. L., Wendorff, J. H., Greiner, A. (2003). Compound Core–Shell Polymer Nanofibers by Co-Electrospinning. *Advanced Materials, 15*(22), 1929–1932.

Sun, Z., Fan, C., Tang, X., Zhao, J., Song, Y., Shao, Z., Xu, L. (2016). Characterization and Antibacterial Properties of Porous Fibers Containing Silver Ions. *Applied Surface Science, 387*, 828–838.

Süslü, A. (2009). Elektro-eğirme Yöntemi ile Nanofiber ve Nanotüp Üretimi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 243803.

Tager, A. (1978). *Physical Chemistry of polymers* (1st ed.). Moskow: Mir Publishers.

Takayama, T., Todo, M., Tsuji, H. (2011). Effect of Annealing on The Mechanical Properties of PLA/PCL and PLA/PCL/LTI Polymer Blends. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 4*(3), 255-260.

Tang, S., Zheng, J. (2018). Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles: Structural Effects. *Advanced Healthcare Materials, 7*(13), 1701503-1701513.

Tang, W., Wang, H., Tang, J., Yuan, H. (2013). Polyoxymethylene/Thermoplastic Polyurethane Blends Compatibilized with Multifunctional Chain Extender. *Journal of Applied Polymer Science, 127*(4), 3033-3040.

Tatai, L., Moore, T. G., Adhikari, R., Malherbe, F., Jayasekara, R., Griffiths, I., Gunatillake, P. A. (2007). Thermoplastic Bioradable Polyurethanes: The effect of Chain Extender Structure on Properties and In-Vitro Radation. *Biomaterials, 28*(36), 5407-5417.

Tektemur, E. (2011). Poli(Laktik Asit) Üretimine İşletme Parametrelerinin Etkisi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 299643.

Thiel, J., Pakstis, L., Buzby, S., Raffi, M., Ni, C., Pochan, D. J., Shah, S. I. (2007). Antibacterial Properties of Silver-Doped Titania. *Small, 3*(5), 799-803.

Tian, J., Wong, K. K. Y., Ho, C. M., Lok, C. N., Yu, W. Y., Che, C. M., Chiu, J. F., Tam, P. K. H. (2007). Topical Delivery of Silver Nanoparticles Promotes Wound Healing. *ChemMedChem, 2*(1), 129-136.

Tijing, L. D., Ruelo, M. T. G., Amarjargal, A., Pant, H. R., Park, C.-H., Kim, C. S. (2012). One-Step Fabrication of Antibacterial (Silver Nanoparticles/Poly(ethylene oxide)) – Polyurethane Bicomponent Hybrid Nanofibrous Mat by Dual-Spinneret Electrospinning. *Materials Chemistry and Physics*, *134*(2–3), 557–561.

Tijing, L. D., Ruelo, M. T. G., Amarjargal, A., Pant, H. R., Park, C.-H., Kim, D. W., Kim, C. S. (2012). Antibacterial and Superhydrophilic Electrospun Polyurethane Nanocomposite Fibers Containing Tourmaline Nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, *197*, 41–48.

Tokiwa, Y., Calabia, B.P. (2006). Bioradability and Bioradation of Poly(lactide). *Applied Microbiology and Biotechnology, 72*, 244-251.

Touny, A. H., Bhaduri, S. B. (2010). A Reactive Electrospinning Approach for Nanoporous PLA/Monetite Nanocomposite Fibers. *Materials Science and Engineering C, 30*(8), 1304-1312.

Tran, D. N., Balkus, K. J. (2012). Enzyme İmmobilization via Electrospinning. *Topics in Catalysis*, *55*, 1057-1069.

Triantis, D., Stavrakas, I., Anastasiadis, C., Moutzouris, K. (2015). Electrical Conductivity of Polyurethane (PU) Based Fibro-Porous Membranes. Science in Technology Topic A: Materials and Micro-Nano Technology. Greece, 21–23 April 2015.

Trovati, G., Sanches, E. A., Neto, S. C., Mascarenhas, Y. P., Chierice, G. O. (2010). Characterization of Polyurethane Resins by FTIR, TGA, and XRD. *Journal of Applied Polymer Science*, *115*(1), 263–268.

Tsuji H. (2002). Autocatalytic Hydrolysis of Amorphous-Made Polylactides: Effects of L-lactide Content, Tacticity, and Enantiomeric Polymer Blending. *Polymer*, *43*, 1789-1796.

Tsuji H., Fukui. I. (2003). Enhanced Thermal Stability of Poly (lactide)s in The Melt by Enantiomeric Polymer Blending. *Polymer, 44*, 2891-2896.

Tsuji, H. (2005). Poly(lactide) Stereocomplexes Formation, Structure, Properties, Radation, and Applications. *Macromolecular Bioscience, 5*, 569-597.

Turan, D., Sirin, H., Ozkoc, G. (2011). Effects of POSS Particles on The Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of PLA and Plasticised PLA. *Journal of Applied Polymer Science, 121*(2), 1067-1075.

Unnithan, A. R., Barakat, N. A. M., Tirupathi Pichiah, P. B., Gnanasekaran, G., Nirmala, R., Cha, Y.S., Jung, C.-H., El-Newehy, M., Kim, H. Y. (2012). Wound-Dressing Materials with Antibacterial Activity from Electrospun Polyurethane–Dextran Nanofiber Mats Containing Ciprofloxacin HCl. *Carbohydrate Polymers, 90*(4), 1786–1793.

Üstün, A. (2011). Hava Filtrasyonu için Nanolif Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Denizli, 290117.

Van Der Schueren, L., De Schoenmaker, B., Kalaoglu, Ö. I., De Clerck, K. (2011). An Alternative Solvent System for The Steady State Electrospinning of Polycaprolactone. *European Polymer Journal, 47*(6), 1256-1263.

Van Heumen, J. D., Stevens, J. R. (1995). The Role of Lithium Salts in The Conductivity and Phase Morphology of A Thermoplastic Polyurethane. *Macromolecules, 28*(12), 4268-4277.

Vegt, A. K. (2002). *From Polymers to Plastics* (1st ed.). Hollanda: VSSD, Delft.

Vink, E. T. H., Rábago, K. R., Glassner, D. A., Gruber, P. R. (2003). Applications of Life Cycle Assessment to NatureWorks™ Polylactide (PLA) Production. *Polymer radation and Stability*, *80*(3), 403–419.

Vink, E. T. H., Rábago, K. R., Glassner, D. A., Springs, B., O'Connor, R. P., Kolstad, J., Gruber, P. R. (2004). The Sustainability of NatureWorks™ Polylactide Polymers and Ingeo™ Polylactide Fibers: An Update of The Future. *Macromolecular Bioscience, 4*(6), 551–564.

Vivekanandhan, S., Christensen, L., Misra, M., Kumar Mohanty, A. (2012). Green Process for Impregnation of Silver Nanoparticles into Microcrystalline Cellulose and Their Antimicrobial Bionanocomposite Films. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology, 3*(3), 371-376.

Vogler, E. A. (1998). Structure and Reactivity of Water at Biomaterial Surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science, 74*(1–3), 69–117.

Wang, B., Wang, M., Chang, M. W., Ahmad, Z., Huang, J., Li, J. S. (2017). Non-Concentric Multi-Compartment Fibers Fabricated Using A Modified Nozzle in Single-Step Electrospinning. *Materials Letters, 202*, 134-137.

Wang, K., Huang, Z., Jin, X., Zhang, D., Wang, J. (2021). MOF–Derived Hollow Porous ZnFe2O4/AgCl/Ag/C Nanotubes with Magnetic–Dielectric Synergy as High-Performance Photocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *Chemical Engineering Journal, 422*, 130140-130153.

Wang, N., Burugapalli, K., Song, W., Halls, J., Moussy, F., Ray, A., Zheng, Y. (2013). Electrospun Fibro-Porous Polyurethane Coatings for Implantable Glucose Biosensors. *Biomaterials, 34*(4), 888-901.

Wang, Q., Zhu, L. (2011). Polymer Nanocomposites for Electrical Energy Storage. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 49*(20), 1421-1429.

Wang, R., Wang, S., Zhang, Y. 2009. Morphology, Rheological Behavior, and Thermal Stability of PLA/PBSA/POSS Composites. *Journal of Applied Polymer Science, 113*(5), 3095–3102.

Wang, Y., Chiao, S. M., Hung, T. F., Yang, S. Y. (2012). Improvement in Toughness and Heat Resistance of Poly(lactic acid)/Polycarbonate Blend through Twin-Screw Blending: Influence of Compatibilizer Type. *Journal of Applied Polymer Science, 125*(52), E402-E412.

Washburn, E. E. (1929). *International Critical Tables of Numerical Data* (1st ed.). Physics, Chemistry and Technology, New York: Mc Graw- Hill.

Wei, W., Wang, Z., Liu, Z., Liu, Y., He, L., Chen, D., Umar, A., Guo, L., Li, J. (2013). Metal Oxide Hollow Nanostructures: Fabrication and Li Storage Performance. *Journal of Power Sources, 238*, 376-387.

Wilhelm, C., Rivaton, A., Gardette, J. L. (1998). Infrared Analysis of The Photochemical Behaviour of Segmented Polyurethanes: 3. Aromatic Diisocyanate Based Polymers. *Polymer, 39*(5), 1223-1232.

Williams, D. B., Carter, C. B. (1996). *The Transmission Electron Microscope* (2nd ed.). Berlin: Springer-Verlag.

Wong, K. K. Y., Liu, X. (2010). Silver nanoparticles - The Real "Silver Bullet" in Clinical Medicine?. *MedChemComm, 1*(2), 125-131.

Wu, D., Zhang, Y., Zhang, M., Yu, W. (2009). Selective Localization of Multiwalled Carbon Nanotubes in Poly(ε-caprolactone)/Polylactide Blend. *Biomacromolecules, 10*(2), 417-424.

Wunderlich, B. (2005). *Thermal Analysis of Polymeric Materials*. (1st ed.), New York: Verlag Berlin Heidelberg.

Xanthos, M., Todd, D. B. (2005). E*ncyclopedia of Polymer Science and Technology* (1st ed.). New York: John Wiley and Sons Inc.

Xiao, L., Wang, B., Yang, G., Gauthier, M. (2012). Poly(Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis. Modification and Applications. Ghista, D.N. (Ed), *Biomedical Science, Engineering and Technology* (1st ed.). (247-282) London: IntechOpen Publishing.

Xu, J., Zhang, J., Gao, W., Liang, H., Wang, H., Li, J. (2009). Preparation of Chitosan/PLA Blend Micro/Nanofibers by Electrospinning. *Materials Letters, 63*(8), 658-660.

Yadav, K., Jha, S., Jassal, M., Agrawal, A. K. (2019). Internally Coated Highly Conductive and Stretchable AgNW-PU Hollow Fibers. *Polymer, 169*, 46-51.

Yahiaoui, M., Denape, J., Paris, J. Y., Ural, A. G., Alcalá, N., Martínez, F. J. (2014). Wear Dynamics of A TPU/Steel Contact Under Reciprocal Sliding. *Wear, 315*(1–2), 103-114.

Yang, Y., Guo, Z., Huang, J., Zhang, S., Zhang, R., Gu, S., Xu, J., Cai, G., Xu, W. (2021). Highly Stretchable Conductive Elastomeric Polyurethane Nanofiber Composite for Human Motion Detection. *Materials Letters, 293*, 129698-129702.

Yarin, A. L., Koombhongse, S., Reneker, D. H. (2001). Taylor Cone and Jetting from Liquid Droplets in Electrospinning of Nanofibers. *Journal of Applied Physics, 90*(9), 4836-4846.

Yazdaninia, A., Jafari, S. H., Ehsani, M., Khajavi, R., Khonakdar, H. A. (2019). Solid State Viscoelastic Properties, Morphological and Melt Rheological Studies on PLA/TPU/POSS Nanocomposites. *Polymer-Plastics Technology and Materials, 58*(10), 1036-1045.

Yilgor, I., Yilgor, E. 2007. Structure-Morphology-Property Behavior of Segmented Thermoplastic Polyurethanes and Polyureas Prepared without Chain Extenders. *Polymer Reviews, 47*(4), 487-510.

Yilgör, I., Yilgör, E., Wilkes, G. L. (2015). Critical Parameters in Designing Segmented Polyurethanes and Their Effect on Morphology and Properties: A Comprehensive Review. *Polymer, 58*, A1-A36.

Yilmaz, S., Kodal, M., Yilmaz, T., Ozkoc, G. (2014). Fracture Toughness Analysis of O-POSS/PLA Composites Assessed by Essential Work of Fracture Method. *Composites Part B: Engineering, 56*, 527–535.

Yuan, Y., Ruckenstein, E. (1998). Polyurethane Toughened Polylactide. *Polymer Bulletin, 40*(4–5), 485–490.

Zekry, S. S. A., Abdellatif, A., Azzazy, M. H. E. (2020). Fabrication of Pomegranate/Honey Nanofibers for Use as Antibacterial Wound Dressings. *Wound Medicine, 28*, 100181-100189.

Zeng, J. B., Li, K. A., Du, A. K. (2015). Compatibilization Strategies in Poly(lactic acid)-Based Blends. *RSC Advances, 5*, 32546-32565.

Zeytuncu, B., Morcali, M. H. (2015). Fabrication and Characterization of Antibacterial Polyurethane Acrylate-Based Materials. *Materials Research, 18*(4), 867-872.

Zhang, J., Krishnamachari, P., Lou, J., Shahbazi, A. (2003). Synthesis of Poly(L(+) Lactic Acid) by Polycondensation Method in Solution. *Fibres and Textiles in Eastern Europe, 11*(4-43), 66-70.

Zhang, Q., Jiang, D., Xu, C., Ge, Y., Liu, X., Wei, Q., Huang, L., Ren, X., Wang, C., Wang, Y. (2020). Wearable Electrochemical Biosensor Based on Molecularly İmprinted Ag Nanowires for Noninvasive Monitoring Lactate in Human Sweat. *Sensors and Actuators B: Chemical, 320*, 128325-128333.

Zhang, X., Wang, Y., Guo, D., Wang, Y. (2012). The Morphology of The Hollow PAN Fibers through Electrospinning. *AASRI Procedia, 3*, 236-241.

Zhang, Y., Huang, Z. M., Xu, X., Lim, C. T., Ramakrishna, S. (2004). Preparation of Core-Shell Structured PCL-r-Gelatin Bi-Component Nanofibers by Coaxial Electrospinning. *Chemistry of Materials, 16*(18), 3406-3409.

Zhang, Y. Z., Venugopal, J., Huang, Z.-M., Lim, C. T., Ramakrishna, S. (2005). Characterization of the Surface Biocompatibility of the Electrospun PCL-Collagen Nanofibers Using Fibroblasts. *Biomacromolecules, 6*(5), 2583–2589.

Zhao, P., Gu, H., Mi, H., Rao, C., Fu, J., Turng, L. 2018. Fabrication of Scaffolds in Tissue Engineering: A Review. *Frontiers of Mechanical Engineering, 13*(1), 107–119.

Zhou, Z., Wang, S., Lu, L., Zhang, Y., Zhang, Y. (2008). Functionalization of Multi-Wall Carbon Nanotubes with Silane and Its Reinforcement on Polypropylene Composites. *Composites Science and Technology, 68*(7–8), 1727–1733.

Zhu, L., Feng, Y., Ye, X., Zhou, Z. (2006). Tuning Wettability and Getting Superhydrophobic Surface by Controlling Surface Roughness with Well-Designed Microstructures. *Sensors and Actuators, A: Physical, 130–131*, 595-600

Zhu, P., Weng, L., Zhang, X., Wang, X., Guan, L., Shi, J., Liu, L. (2020). Enhanced Dielectric Performance of TPU Composites Filled with Graphene@poly(dopamine)-Ag Core-Shell Nanoplatelets as Fillers. *Polymer Testing, 90*, 106671-106681.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Cetiner, S., **Samatya, S.**(2013). Polypyrolle (PPy) Doped Conductive Polypropylene (PP) Nanocomposite Yarn Production. *5th International R&D Brokerage Event in Turkish Textile and Clothing Sector*, Bursa, Turkey, 4-5 April 2013.

Cetiner, S., **Samatya, S**. (2013). Bicomponent Fiber Production with Polypropylene (PP) and Conductive Polyvinylalcohol (PVA). 5th International R&D Brokerage Event in Turkish Textile and Clothing Sector, Bursa, Turkey, 4-5 April 2013.

Gemci, R., **Samatya, S.,** Kertmen, M. (2013). Providing Isolation Heat and Moisture Composite Yarn Production. *5th International R&D Brokerage Event in Turkish Textile and Clothing Sector*, Bursa, Turkey, 4-5 April 2013.

Gemci, R., **Samatya, S.,** Kertmen, M. (2013). Against The Hazards of Baby Falls Specifically Designed System for Using in Hospital or Educational Purposes. *5th International R&D Brokerage Event in Turkish Textile and Clothing Sector*, Bursa, Turkey, 4-5 April 2013.

Gemci, R., **Samatya, S.,** Kertmen, M. (2013). Ethereal Oil Added Nanocomposite Fiber Production. *International R&D Brokerage Event of "Innovative and Functional Textile Products*", Istanbul, Turkey, 1 June 2013.

Gemci, R., **Samatya, S.,** Kertmen, M. (2013). Table Designing Strong Enough to Earthquake. *International R&D Brokerage Event of "Innovative and Functional Textile Products*", Istanbul, Turkey, 1 June 2013.

Samatya, S., Akdoğan, I.C., Canal, J., Cetiner, S. (2015). Increasing of The Dyeability of Polylactic acid (PLA) Fabrics through Atmospheric Corona Plasma. *7th International R&D Brokerage Event in Turkish Textile and Clothing*, Bursa, Turkey, 25-27 May 2015.

Samatya, S., Cetiner, S., Sarac, A.S. (2014). Strain Sensing Behavior of Electrically Conductive Polyurethane (PU) Composite Films. *14th AUTEX World Textile Conference*, Bursa, Turkey, 26- 28 May 2014.

Samatya Yılmaz, S., Aytaç, A. (2021). The Effects On Ac Electrical And Mechanical Properties Of All Bicomponent Nanofiber Of The PLA-Ag NPs That Existed In Core Or Shell. *5th International New York Conference On Evolving Trends In Interdisciplinary Research & Practices*, Manhattan, New York City, 3-5 October 2021.

Samatya Yılmaz, S., Aytaç, A. (2021). The Production Of Ag Np-Doped Hollow PLA-PU Blend Nanofibers And Examination Of Electrical Properties. *ISPEC 11th International Conference On Engineering & Natural Sciences*, Muş, Turkey, 18-19 September 2021.

Samatya Yılmaz, S., Aytaç, A. (2021). Production Of Wound Dressing With Antibacterial Effect From Bicomponent Nanofibers With Core Raw PLA - Shell PU-Ag NPs. *ISPEC 11th International Conference On Engineering & Natural Sciences*, Muş, Turkey, 18-19 September 2021.

Samatya Yılmaz, S., Aytaç, A. (2021). The Effect Of Different Compatibilizers On The Properties Of Prepared Poly(Lactic Acid)/Polyurethane Nanofibers By Electrospinning. *Journal of Industrial Textiles*. https://doi.org/10.1177/15280837211029051

Samatya Yılmaz, S., Aytaç, A. (2021). Poly(lactic acid)/Polyurethane Blend Electrospun Fibers: Structural, Thermal, Mechanical and Surface Properties. *Iranian Polymer Journal, 30*(9), 873–883.

Samatya Yılmaz, S., Aytaç, A. (2020). Investigation of Thermal, Mechanical and Surface Properties of PU/PLA Nanofibers. *V. International Congress on New Trends in Science, Engineering and Technology (ICONTRENDS) Conference*, St.Petersburg, Russia.7-9 July 2020.

Samatya Yılmaz, S., Aytaç, A. (2019). Fiber Production From PLA/PU Blends By Electrospinning And Characterization of Fibers. *2nd Cilicia International Symposium On Engineering And Technology (CISET)*, Mersin, Turkey, 10-12 October 2019.

Samatya, S., Tasci, B., Sirin, S., Cetiner, S. (2013). Polypyrrole (PPy) Based Nanocomposites for Conductive Textiles. *9th National Conference on Nanoscience and Nanotechnology (NanoTR)*, Erzurum, Turkey, 24-28 June 2013.

Şendil, O., **Samatya Yılmaz, S.**, Aytaç, A. (2021). Characterization And Production Of Nanofiber From Cross-Linked Polyvinyl Alcohol/Sodium Caseinate Blend. *International Black Sea Coastline Countries Scientific Research Symposium-VII*, Bucharest, Romania, 27-29 November 2021.

Tasci, B., **Samatya, S.**, Sirin, S., Cetiner, S., Dolaz, M. (2013). Development of Silver Nanoparticles on P(AN-co-VAc) Nanofibers Prepared by Electrospinning. *9th National Conference on Nanoscience and Nanotechnology (NanoTR)*, Erzurum, Turkey, 24-28 June 2013.

ÖZGEÇMİŞ

İlköğretim öğrenimini Mehmetçik İlköğretim Okulu'nda ve lise öğrenimini İzmit Lisesi'nde (Yabancı Dil Ağırlıklı) tamamladı. 2008 yılında Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Tekstil Mühendisliği bölümünde lisans öğrenimine başladı ve 2012 yılında mezun oldu. Aynı yıl Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi (KSÜ) Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı. Yüksek lisans öğrenimi süresince "İletken Polimerler Varlığında Oluşturulan Kompozit Tekstil Yüzeylerinin Elektriksel, Elektromanyetik Kalkanlama ve Sensör Davranışlarının Araştırılması" isimli TÜBİTAK projesinde 22 ay proje asistanlığı yaptı. Proje bitimi sonrası 2014 yılında ERASMUS programı ile Katalunya Politeknik Üniversitesi Barselona, İspanya'ya gitti. Lif Takviyeli Malzeme Teknolojisi Mühendisliği bölümünde eğitim aldı. "Master's Thesis" adı altında "Investigation of The Plasma Effect to Dyeability of The PLA (polylactic acid) Fabrics from Textured PLA Fibers" isimli proje çalışmalarını, Eko Tekstil Terbiyesi Laboratuvarı'nda gerçekleştirdi. Proje çalışmalarını başarıyla tamamlayarak 2015 yılında Türkiye'ye döndü ve aynı yıl yüksek lisanstan mezun oldu. 2016 yılında yeniden üniversite sınavına girerek KSÜ Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Makine Mühendisliği bölümünü kazandı ve 2021'de mezun oldu. Ayrıca, 2016 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Polimer Bilimi ve Teknolojisi Ana Bilim Dalı'nda ikinci yüksek lisans öğrenimine başladı. 2017 yılında ikinci yüksek lisans öğrenimini bırakarak Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Polimer Bilimi ve Teknolojisi Ana Bilim Dalı'nda 100/2000 YÖK Doktora programını kazanarak "Mikro ve Nano Teknoloji" öncelikli alanında doktora öğrenimine başlamıştır. Ayrıca 2019 yılında TÜBİTAK BİDEB Öncelikli Alanlar Doktora Bursunu kazanarak doktora öğrenimi süresince desteklenmiştir.