

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTROSPİNNİNG YÖNTEMİ İLE
BİYOPOLİMER ESASLI NANOYAPILARIN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Yavuz ÇAYDAMLI

Temmuz, 2012
İZMİR

ELEKTROSPİNNİNG YÖNTEMİ İLE BİYOPOLİMER ESASLI NANOYAPILARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Tekstil Mühendisliği Bölümü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Yavuz ÇAYDAMLI

Temmuz, 2012

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

YAVUZ ÇAYDAMLI, tarafından DOÇ. DR. AYSUN AKŞİT yönetiminde hazırlanan “ELEKTROSPİNNİNG YÖNTEMİ İLE BİYOPOLİMER ESASLI NANOYAPILARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Doç. Dr. Aysun AKŞİT

Yönetici



Yrd. Doç. Dr. Bengi KUTLU

Jüri Üyesi



Yrd. Doç. Dr. Aylin Albayrak

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Mustafa SABUNCU

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının gerçekleşmesini sağlayan tez danışmanım, değerli hocam Sayın Doç. Dr. Aysun Akşit'e ve Yrd. Doç Dr. Bengi Kutlu'ya,

Hacettepe Üniversitesi Plazma Destekli Biyomühendislik ve Biyoteknoloji (PABB) laboratuvarına beni kabul eden değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet Mutlu'ya, bu laboratuvarın kıymetli araştırmacıları Dr. Ebru Akdoğan'a, Yük. Müh. Nurşen Zığal'e, Yük. Müh. Yasin Şen'e ve Yük. Müh. Didem Rodoplu'ya,

Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Kadir Bilişik'e, Doç. Dr. Nazım Paşayev'e, Yrd. Doç. Dr. M. İbrahim Bahtiyari'ye ve Yrd. Doç. Dr. İlhan Özen'e,

Erciyes Üniversitesi Kimya Bölümünün değerli araştırma görevlileri ve arkadaşlarım Sayın Serkan Şahan ve Emre Yavuz'a,

Desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, bugüne ulaşmamı sağlayan, her zaman yanımda olan annem ve babam başta olmak üzere tüm aileme çok teşekkür ederim.

Bu çalışma, çok kısa bir süre öncesinde kaybettiğim sevgili anneannem Ecz. Şermin Barbaros'a ithaf edilmiştir.

Yavuz ÇAYDAMLI

ELEKTROSPİNNİNG YÖNTEMİ İLE BİYOPOLİMER ESASLI NANOYAPILARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÖZ

Biyopolimerler, canlı organizmalardan elde edilmiş olan polimer yapılardır. Gösterdikleri yüksek biyo-uyumluluk, biyo-bozunurluk ve anti-toksik etkileri nedeniyle içinde bulunduğumuz yüzyılda her geçen gün daha fazla ilgi çekmekte ve araştırmalara konu olmaktadır. Yapılan bilimsel çalışmalar multidisipliner hale geldikçe biyopolimerlerin uygulama alanı daha da genişlemektedir. Bu duruma bir de bu yüzyılın yükselen değeri nanoteknoloji eklendiğinde biyopolimerler başlı başına ayrı bir araştırma konusu haline dönüşmüştür.

Bu çalışmada, biyopolimer sınıfı içerisinde bulunan selüloz asetat polimeri kullanılarak nano boyutlu lif üretiminin en etkili yöntemlerinden biri olan elektrospinning ile lif üretimi gerçekleştirilmiştir. Söz konusu liflerin üretiminde kullanılan polimer çözeltilerine sistematik biçimde non-iyonik, anyonik ve katyonik yüzey aktif madde ve de klorür ve nitrat grubu olarak iki farklı grupta ele alınabilecek tuz katkısı yapılmıştır. Elde edilen liflerin morfolojik özellikleri, polimer çözeltilerinin fizikokimyasal özellikleriyle karşılaştırılarak analiz edilmiştir. Üretilen liflerin her bir türüne temas açısı testi yapılarak, yapılan katkıların lif hidrofilliğini ne yönde etkilediği gözlenmiştir. Belirlenen bir dizi lif grubuna DSC analizi yapıldıktan sonra aynı lif grubunun antimikrobiyal performansı hem kalitatif hem de kantitatif yöntemlerle incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektrospinning, selüloz asetat, biyopolimerler, yüzey aktif ajanlar

PREPARING AND CHARACTERIZATION OF NANOSTRUCTURES BASED ON BIOPOLYMERS WITH ELECTROSPINNING PROCESS

ABSTRACT

Biopolymers are the polymers, which have been produced by living organisms. Since they have a high degree of bio-compatibility and their bio-degradable and anti-toxic effects, biopolymers get more attention in current century and take part in many research projects. As the scientific studies get more and more multidisciplinary, biopolymers' application area has been enlarging. In addition to this, with the help of nanotechnology, which is the rising research topic of this century, biopolymers have been an independent research topic.

In this study, by using cellulose acetate (CA), which is a member of biopolymer family, and electrospinning technique, one of the most effective one to produce nanofibers, electrospun fibers were produced. Non-ionic, anionic and cationic surfactants and salts, which can be grouped in two as chloride and nitrate group salts were added into the polymer solutions of those fibers, systematically. Morphological properties of these electrospun fibers were analyzed by comparing with their polymer solutions' physicochemical properties. Contact angle test had been applied on every type of fiber, in order to understand the effects of the additives on the property of hydrophilicity. DSC analyze was applied on a group of those fibers, which were evaluated also based on their antimicrobial performance due qualitative and also quantitative methods.

Keywords: Electrospinning, cellulose acetate, biopolymers, surface active agents

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEZ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT.....	v

BÖLÜM BİR - GİRİŞ..... 1

1.1 Giriş.....	1
1.2 Biyopolimerler.....	2
1.3 Selüloz Asetat.....	10
1.4 Elektrosinning	13
1.4.1 Elektrosinningin Tarihçesi.....	14
1.4.2 Elektrosinningin Diğer Nanolif Üretim Yöntemleri ile Karşılaştırılması..	18
1.4.3 Elektrosinning Parametreleri	19
1.4.3.1 İşlem Parametreleri	20
1.4.3.1.1 Uygulanan Gerilimin Etkisi	20
1.4.3.1.2 İğne Ucu ile Toplayıcı arasındaki Mesafenin Etkisi	21
1.4.3.1.3 Akış Hızının Etkisi	21
1.4.3.2 Çözelti Parametreleri	22
1.4.3.2.1 Polimer Derişiminin Etkisi.....	22
1.4.3.2.2 Çözelti İletkenliğinin Etkisi	23
1.4.3.2.3 Polimer Molekül Ağırlığının Etkisi	24
1.4.3.2.4 Çözücü Uçuculuğunun Etkisi.....	24
1.4.3.3 Deney Ortamının Parametreleri	25
1.4.3.3.1 Sıcaklığın Etkisi	25
1.4.3.3.2 Bağıl Nemin Etkisi	25
1.5 Selüloz Asetat Polimerinin Elektrosinning Uygulamaları	26
1.5.1 Filtrasyon Uygulamaları	27
1.5.2 Transdermal ve Yara örtüsü Uygulamaları.....	28
1.5.3 Kompozit Yapı Uygulamaları	29

1.5.4 Selüloz, Selüloz Triasetat ve Diğer Türevlerin Uygulamaları.....	32
1.5.5 Biyoteknoloji Uygulamaları	33
1.6 Çalışmanın Amacı	35
BÖLÜM İKİ–MATERYAL ve METOT	36
2.1 Materyal.....	36
2.2 Metot	37
2.2.1 Çözeltilerin Fizikokimyasal Karakterizasyonu.....	39
2.2.2 Lif Karakterizasyon Yöntemleri	40
2.2.3 Antimikrobiyal Testleri	40
BÖLÜM ÜÇ–SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME	44
3.1 Fizikokimyasal Analiz Sonuçları	44
3.2 Morfolojik Analiz Sonuçları	45
3.2.1 D-1 Lifinin Morfolojik Analizi.....	45
3.2.2 Yüzey Aktif Maddelerin Selüloz Asetat Lif Morfolojisine Etkisinin Analizi.....	48
3.2.2.1 D-2 Lifinin Morfolojik Analizi	49
3.2.2.2 D-3 Lifinin Morfolojik Analizi	51
3.2.2.3 D-4 Lifinin Morfolojik Analizi	54
3.2.3 Klorür Grubu Tuzların Selüloz Asetat Lif Morfolojisine Etkisinin Analizi.....	56
3.2.3.1 D-5 Lifinin Morfolojik Analizi	60
3.2.3.2 D-6 Lifinin Morfolojik Analizi	62
3.2.3.3 D-7 Lifinin Morfolojik Analizi	64
3.2.3.4 D-8 Lifinin Morfolojik Analizi	65
3.2.4 Nitrat Grubu Tuzların Selüloz Asetat Lif Morfolojisine Etkisinin Analizi.....	67
3.2.4.1 D-9 Lifinin Morfolojik Analizi.....	70
3.2.4.2 D-10 Lifinin Morfolojik Analizi	72

3.2.4.3 D-11 Lifinin Morfolojik Analizi.....	74
3.2.4.4 D-12 Lifinin Morfolojik Analizi.....	76
3.2.5 Amonyagın Selüloz Asetat Lif Morfolojisine Etkisinin Analizi	78
3.2.5.1 D-13 Lifinin Morfolojik Analizi.....	80
3.2.5.2 D-14 Lifinin Morfolojik Analizi.....	82
3.2.5.3 D-15 Lifinin Morfolojik Analizi.....	84
3.2.6 Katyonik Yüzey Aktif Madde ile Klorür Grubu Tuzların Selüloz Asetat Lif Morfolojisine Etkisinin Analizi	86
3.2.6.1 D-16 Lifinin Morfolojik Analizi.....	86
3.2.6.2 D-17 Lifinin Morfolojik Analizi.....	88
3.2.6.3 D-18 Lifinin Morfolojik Analizi.....	90
3.2.6.4 D-19 Lifinin Morfolojik Analizi.....	92
3.2.7 Katyonik Yüzey Aktif Madde ile Nitrat Grubu Tuzların Selüloz Asetat Lif Morfolojisine Etkisinin Analizi	94
3.2.7.1 D-20 Lifinin Morfolojik Analizi.....	94
3.2.7.2 D-21 Lifinin Morfolojik Analizi.....	96
3.2.7.3 D-22 Lifinin Morfolojik Analizi.....	98
3.2.7.4 D-23 Lifinin Morfolojik Analizi.....	100
3.3 Temas Açısı Analiz Sonuçları	102
3.4 Antimikrobiyalite Analizi Sonuçları	111
3.5 DSC Analizi Sonuçları	113
3.6 Çözeltilerin Fizikokimyasal Değişkenleriyle Lif Morfolojisine Ait Değişkenlerin İlişkisi.....	120
3.6.1 Klorür Grubu Tuz Katkılı Lifler Açısından Fizikokimyasal Değişkenlerle Morfolojik Değişkenler Arasındaki İlişkiler	121
3.6.2 Nitrat Grubu Tuz Katkılı Lifler Açısından Fizikokimyasal Değişkenlerle Morfolojik Değişkenler Arasındaki İlişkiler	134
3.6.3 Tüm Lifler Açısından Fizikokimyasal Değişkenlerle Morfolojik Değişkenler Arasındaki İlişkiler Arasındaki Sonuçlar	148
3.7 Değerlendirme, Tartışma ve Öneriler.....	162

KAYNAKLAR	167
------------------------	------------

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

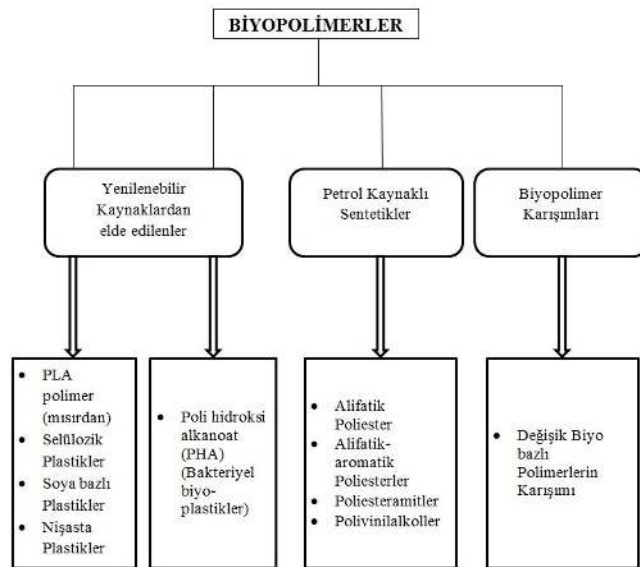
1.1 Giriş

Elektrospinning (Elektro-eğirme) yöntemi nano veya mikro boyutlu lif yapılarını üretebilmek için sınıfındaki diğer yöntemlere göre çok yüksek bir başarı göstermiş, sıra dışı bir yöntemdir. Bir şırınganın içine yerleştirilmiş olan sıvının (uygulamada genellikle polimer çözeltisi ya da eriyiği) bir güç kaynağı yardımıyla yüksek elektrik alana maruz kalması, oluşan elektriksel kuvvetin, söz konusu sıvının yüzey gerilimini yenmesi ve bir jet oluşturarak (Taylor jeti) toplayıcı plakanın üzerinde nano veya mikro boyutlu lif yapılarının eldesi mantığına dayanır. Teorik olarak oluşan lif yapısı devamlıdır. Temel olarak üç tane işlem parametresi olan elektro-eğirme yönteminde polimerik malzemenin akış hızı, şırınga iğnesinin ucu ile toplayıcı plaka arasındaki mesafe ve de uygulanan gerilim miktarı oldukça kritik değer taşır. Kullanılan polimer çözeltisi ya da eriyiğinin viskozitesi, elektriksel iletkenliği, yüzey gerilimi ve pH değeri gibi fizikokimyasal değerleri sonuçta elde edilecek malzemenin morfolojisini etkilemektedir (Bhardwaj ve Kundu, 2010; Sill ve Recum, 2008; Huang, Zhang, Kotaki ve Ramakrishna, 2003).

Sunulan tez çalışmasında model biyopolimer olarak Dünya’da en çok bulunan polisakkarit malzeme olan selülozun bir türevi olan selüloz asetat (CA) kullanılmıştır. Elektrospinning işleminde kullanılmış olan bu malzemenin 2 ayrı grupta 8 farklı tuz, 3 yüzeyaktif madde ve bu yüzeyaktif maddeler arasından özel olarak seçilen bir tanesi ile tuzların birleşiminden oluşan polimer çözeltileri üretilmiştir. Çözeltilerin fizikokimyasal özellikleri ve oluşan liflerin morfolojileri, termal kararlılıkları, saf su ile olan temas açıları ve antimikrobiyal özellikleri karakterize edilmiştir.

1.2 Biyopolimerler

Biyopolimerler, canlı kaynakların doğrudan kendilerinden, canlı yapıların metabolizmalarının ara ya da ana ürünlerinin sentetik olarak polimerizasyonundan veya canlı organizmaların doğrudan polimerize olarak üretimleri sonucunda elde edilebilen çok önemli bir polimer sınıfıdır. Biyopolimerler; kabuklu canlılar, mantarlar ve odun gibi doğal malzemelerden türevlendirilir. Geri dönüştürülebilirler, biyobozunur ve biyoyumluudurlar. Doğal yapıları itibariyle antibakteriyel özellik gösterebilirler. Biyopolimerlerden üretilmiş nanolif yüzeyler; hava filtrasyonunda, koruyucu giysilerde, zirai ilaçlamada ara malzeme olarak nanokompozitlerde kullanılmaktadır (Schiffman ve Schauer, 2008).

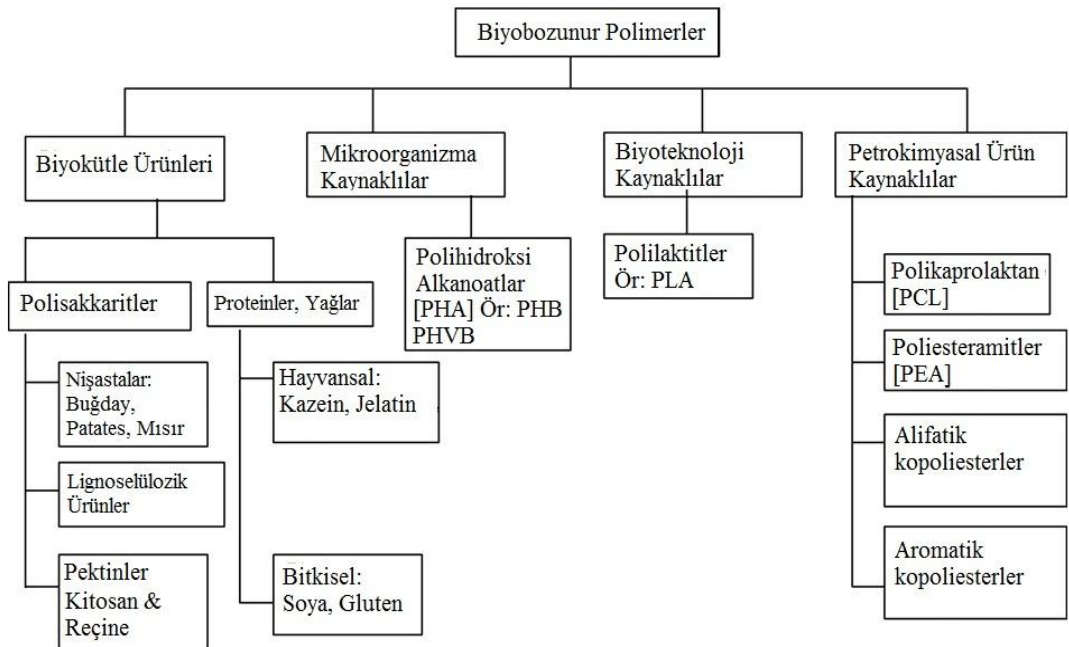


Şekil 1.1 Biyopolimerlerin sınıflandırılması (Mohanty ve ark., 2002)

Şekil 1.1’de görüldüğü gibi biyopolimerler, yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilir, mikrobiyel olarak sentezlenebilir ya da petrol temelli kimyasallar yoluyla sentezlenebilir. Bunun yanısıra iki ya da daha fazla biyopolimerin karıştırılması ile yeni biyopolimerler de üretilebilir (Mohanty, Misra ve Drzal, 2002).

Bozunurluk implant ya da doku yenilenmesinde kullanılan malzemelerde kilit bir parametredir. İlaç salımı ile doğrudan ilişkilidir. Eğer bir polimer çok hızlı biçimde bozunursa, hasta vücuduna ilaç salımı tek seferde çok yüksek derişimde gerçekleşeceğinden, bu durum çok tehlikeli hatta ölümcül olabilir. Difüzyon sebebiyle şişme ve erime de gerçekleşebilir. Şişme, dokulardan biyomateryale doğru iyon ya da sıvı iletimini gerektirir. Bunun sonucunda ise malzemenin elastik limiti azalarak, malzemede statik yorgunluğu ya da çatlaklar oluşur. Erime; eğer biyomalzemenin bileşenlerinden biri kendini çevreleyen sıvıda çözünüyorsa gerçekleşir. Paslanma ise metal menşeli biyomalzemelerin kullanımı sırasında gerçekleşebilir (Stamatialis ve ark, 2008).

Biyobozunur polimerler, mikrobiyel olarak zincir kopuşlarına maruz kalan ve bunun sonucunda mineralize olan, foto-bozunuma uğrayan, okside ya da hidrolize olan polimerlerdir. Bir diğer tanıma göre mikroorganizmaların enzimatik faaliyeti sonucu belirli bir süre içerisinde karbondioksit, metan, inorganik bileşikler ya da biyokütleye dönüşerek bozunabilen polimerlerdir (Mohanty ve ark., 2002).



Şekil 1.2 Biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması (John ve Thomas, 2008)

Biyo-uyumlu polimerler ise isminden de anlaşılacağı üzere içerisinde bulundukları canlı yapı(ev sahibi yapı) ile biyolojik ve kimyasal açıdan uyumlu olan ve canlı yapının bağışıklık sistemi tarafından zararlı olarak algılanarak kendisine karşı tepki geliştirilmediği veya kabul edilebilir düzeyde tepki alan polimer malzemelerdir (Stamatialis ve ark., 2008).

Biyo-uyumlu polimerler; ev sahibi olan yapının tepkilerine göre kategorize edilebilir. Bunlar: (Stamatialis ve ark., 2008)

- Asal biyomateriyaller: Çok az ya da hiç tepki almayanlar.
- İnteraktif biyomateriyaller: Hücre büyümesi ya da birleşimi gibi özel ya da yararlı tepkileri tetiklemek üzere tasarlanmış olanlar.
- İmplantasyonda yaşayabilen malzemeler olarak: Mevcut yaşayan hücrelerle birleşerek, ev sahibi doku tarafından normal olarak algılanıp sistem tarafından emilenler.
- Replant biyomateriyaller: Hastanın hücreleri kullanılarak vücut dışında üretilmiş dokulardır.

Doğal olarak elde edilen biyopolimerlerden, polisakkaritler; membranlarda, hücreler arası iletişimde, hücre duvarı yapısında, emülsiyon oluşturmak için, yapılar arası yapıştırıcı olarak kullanılabilirken, proteinler; yapısal malzemeler olarak, katalizör veya tanımlayıcı elemanlar olarak görev yapabilirler. Yağlar ise enerji birikiminde, emülsiyon oluşturmada ve de hücre membranlarında bariyer olarak bulunurken, polifenoller yapıştırıcı olarak ve kaplamalarda tercih edilir (Kaplan, 1998).

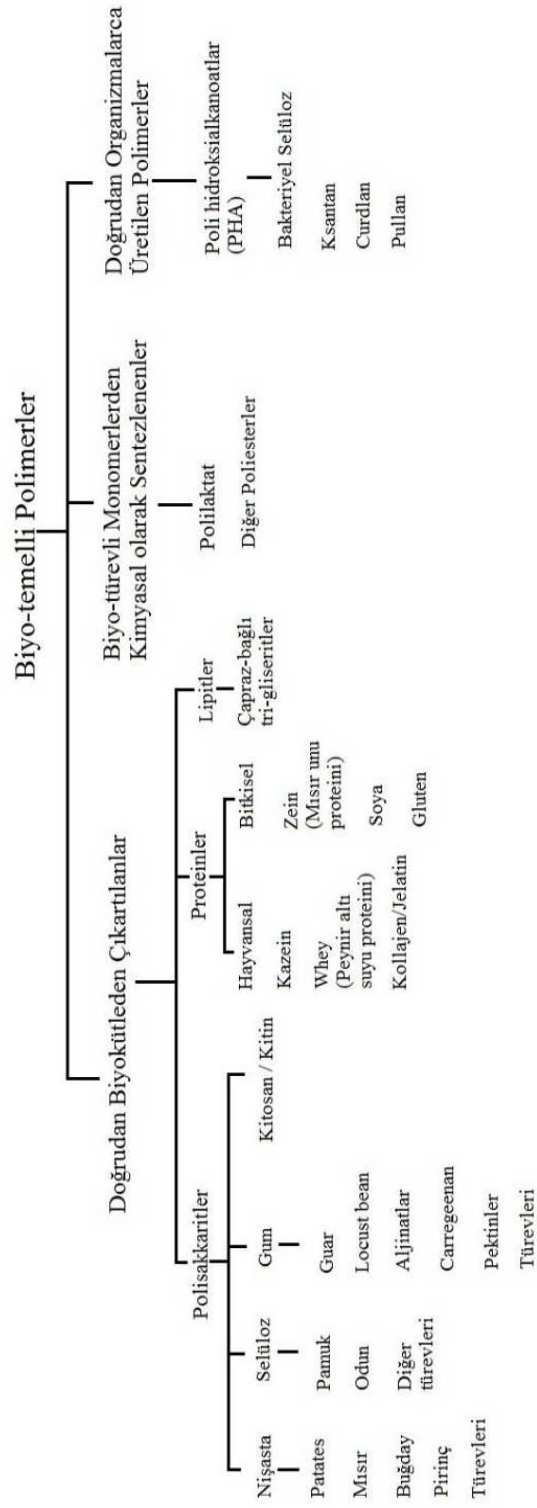
Šimkovic (2008), polisakkaritler olmaksızın bir hayatın imkânsız olacağını ortaya koyarak, polimer teknolojisinde mutlaka karışımlarının kullanılması gerektiğini belirtmiştir. Polisakkaritler; film, köpük, jel, yapay dokular, ilaç bileşeni, yapı malzemesi, medikal malzeme, kağıt ve gıda ürünleri gibi çok geniş bir alanda üstelik olumsuz çevresel sonuçlar vermeden kullanılmaktadır.

Biyopolimerler elektro-eğirme yöntemi sayesinde nano boyutlarda üretilibildikten sonra tıp alanında özellikle kardiyovasküler doku mühendisliği konusunda büyük bir atılım sağlanmıştır. Kollajen, elastin, jelatin, fibrinojen ve ipeğin elektro-eğrilmesi bunda oldukça etkili olmuştur. Sentetik polimerlerin başarılı olamadığı konumlarda hem hücrelerarası maddeye olan benzerliği hem de mekanik gereklilikleri yerine getirebilmesiyle, biyopolimerler çok önemli bir yer teşkil etmektedir (Sell, McClure, Garg, Wolfe ve Bowlin, 2009).

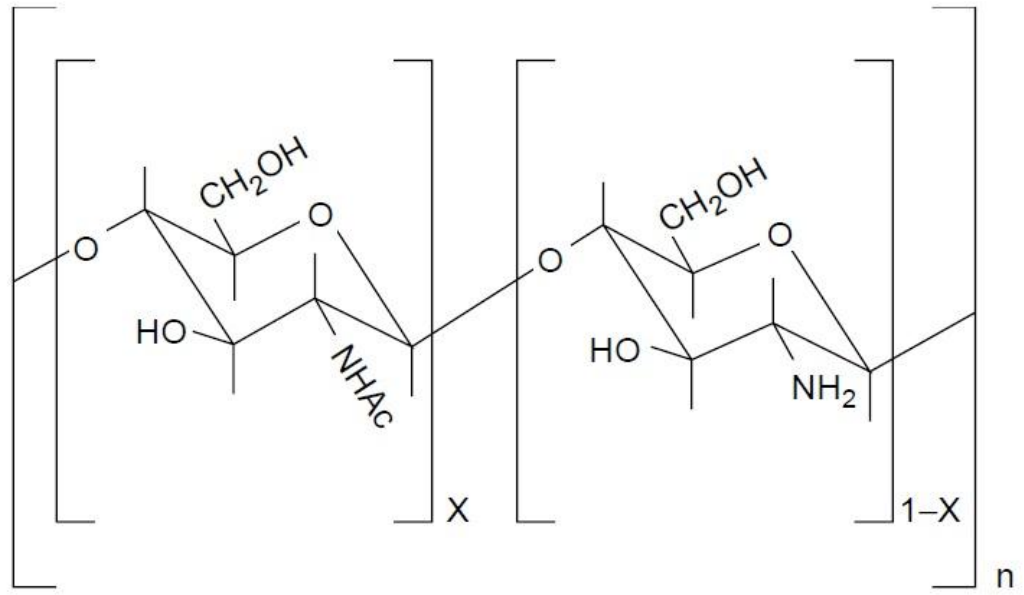
Biyopolimerlerden kitin ve kitosan aminopolisakkarittirler. Her ikisi de yeni özellikler ve fonksiyonlar kazandırılmak adına kimyasal ve mekanik modifikasyona çok açıktır. Kitin, selülozdan sonra en fazla üretilen polisakkarit olmasına karşılık özellikle çözünme konusunda çok sıkıntı yaşadığından, lif oluşturulması oldukça kolay olan kitosan hem saf hem de kompozit olarak geniş kullanım alanı bulmuştur. Her iki biyopolimer de biyo-uyumlu, biyo-bozunur, non-toksik ve de belli bir oranda antimikrobiyeldir (Jayakumar, Prabakaran, Nair ve Tamura, 2010; Pillai, Paul ve Sharma, 2009).

Kitosan, kitinin deasetilasyon işlemi görmüş türevidir. Kitin, organik çözücülerin büyük bölümünde çözünmez ve bu nedenle kullanım alanı sınırlanmıştır. Kitosan ise asitlerin büyük bölümünde çözünür bu nedenle uygulama alanı çok daha geniştir. Kitin ve kitosandan üretilmiş nanolif yapıları; filtrasyonda, biyosensör uygulamalarında, yara örtülerinde, doku mühendisliğinde ve ilaç taşınımı ve salımında kullanılmaktadır (Jayakumar ve ark., 2010).

Kitosan, ilaç taşınım sistemlerinde bir polimerin yaptığı kıvamlaştırma ve şekil verme özelliklerinin ötesinde, bulunduğu biyolojik ortama tutunarak orada bulunan doku tarafından ilaç alım verimini artıran bir özelliği vardır (Dodane ve Vilivalam, 1998).



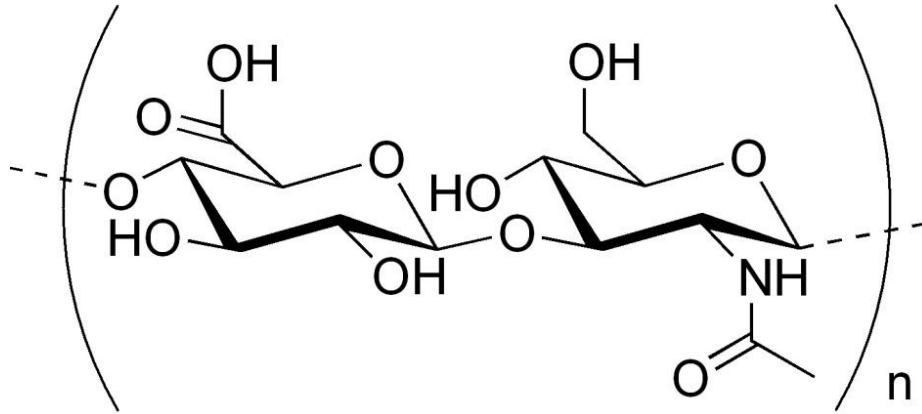
Şekil 1.3 Biyo-temelli polimerlerin sınıflandırılması (Weber, 2000)



Şekil 1.4 Kitosanın kimyasal yapısı; X=Asetilasyon derecesi (Dodane ve Vilivalam, 1998)

Birçok biyopolimer ve bunun yanı sıra daha birçok adsorban malzeme atık sulardaki boyaların ve metal iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Özellikle kitosan ve kitosan içeren kompozitler bu konuda çok geniş bir uygulama alanı bulmuşlardır. Ngah, Teong ve Hanafiah (2011) yapmış oldukları derlemede boyalara karşı filtrasyonda kitosan ile montmorillonit, poliüretan, aktif kil, bentonit, yağ palmyesi külü ve kaolin / $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ içeren kompozitlerin kullanıldığını belirtmişlerdir. Ağır metal iyonlarının filtrasyonunda ise yine kitosan ile seramik alüminyum, perlit, manyetit (Fe_3O_4), pamuk lifi, kum, selüloz, montmorillonit, polivinil alkol, polivinil klorür, kalsiyum aljinat, bentonit kompozitlerinin kullanıldığını ortaya koymuşlardır.

Hyalüronik asit ise birçok hayvanın hücrelerarası maddesinde bulunan bir glikosaminoglikandır. Doğrusal doğal polisakkarittir. Çok düşük derişimlerinde bile yüksek viskozite değerlerine ulaştığından dolayı elektrospinningte zorluklar yaşanmaktadır (Brenner, Schiffman, Thompson, Toth ve Schauer, 2012). Brenner ve ark. (2012) sodyum hidroksit ve dimetilformamit kullanarak oluşturdukları çözeltiden bağıl olarak kalın lif yapısı elde ederlerken daha düşük pH'a sahip amonyum hidroksit dimetilformamit karışımı çözelti ile daha ince ve düzgün lif eldesi sağlamışlardır. Şekil 1.5'te hyalüronik asitin mer yapısı görülmektedir.



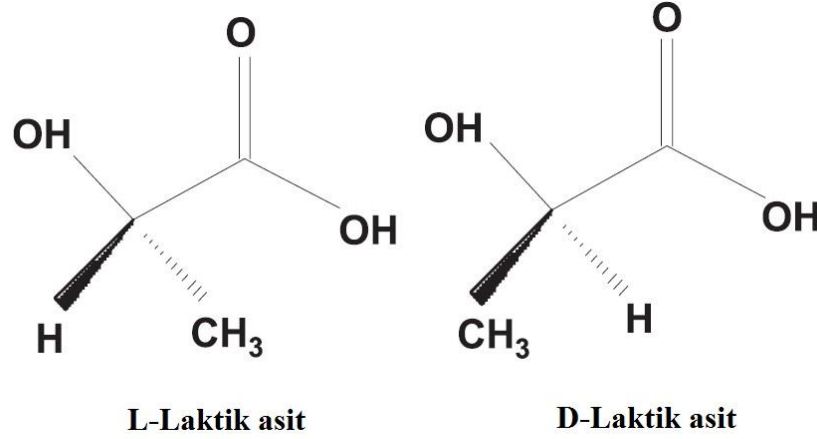
Şekil 1.5 Hyalüronik asitin mer yapısı (b.t)

Protein temelli biyopolimerlerin başında ipek gelmektedir. Mükemmel biyoyumluluğunun yanı sıra bulunacağı çevre koşullarına göre ayarlanabilen biyobozunurluğu önemli bir özelliğidir. Elektrospinning yöntemiyle de birçok uygulamada kullanılan ipek proteini, nano ve mikro boyutta üretildiğinde özellikle doku mühendisliği uygulamalarında; damar yapıları, cilt dokusu, kemik ve kırık dokularında önemli bir uygulama alanı bulmuş aynı zamanda aranan bir kompozit bileşeni halini almıştır (Zhang, Reagan ve Kaplan, 2009).

Hücrelerarası maddenin(Extracellular matrix) lif bileşeni; kollajen, elastin, keratin, laminin, fibronectin ve vitronectin gibi proteinlerden oluşur. Özellikle hücrelerarası maddede doğal olarak bulunan polimerleri kullanarak hazırlanan nanoyapılar doku mühendisliği uygulamalarında daha fazla başarı sağlamaktadır. Bu nedenle kollajen, jelatin, elastin, kitosan, dekstran, fibrinojen, laminin ve hyalüronik asit gibi polimerler doku mühendisliği uygulamaları için elektrospinning yöntemiyle üretilmektedir (Beachley ve Wena, 2010).

Sentetik biyopolimerlerden olan alifatik poliesterlere en önemli örnekler polilaktik asit ve poliglikolik asittir. Ayrıca laktik asit ve glikolik asit mer yapılarının kopolimerizasyonu ile üretilen polilaktikoglikolik asit de çok değerli bir biyopolimer örneğidir. Laktik asit, memeli kaslarında glikojenoliz reaksiyonuyla üretilir ve Kreb's döngüsü içerisinde de bulunur. Bunun yanı sıra, pekmezin veya

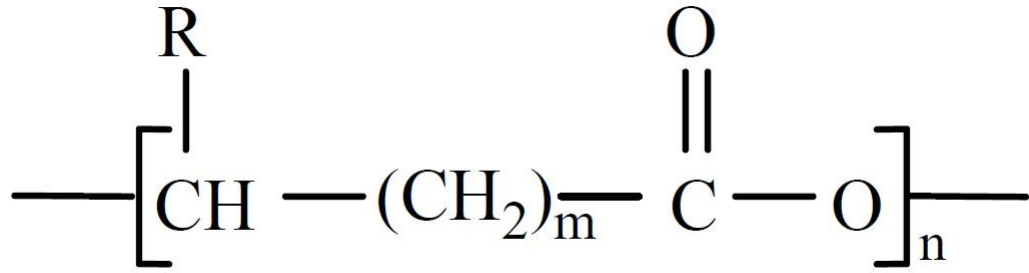
patates nişastasının fermentasyonu ile de laktik asit elde edilebilir (Gupta, Revagadea ve Hilborn, 2007).



Şekil 1.6 Laktik asitin optik izomerleri (Gupta ve ark., 2007)

Laktik asit; *Lactobacillus* adlı bakteri tarafından mısır nişastasının fermentasyonu ile biyokimyasal olarak sentezlenebildiği gibi petrokimyasal yollardan da üretilmektedir (Gupta ve ark, 2007). Alifatik poliestерler, hidroksi asitlerden türevlendiklerinden laktik asit de 2-hidroksi propionik asit olarak da adlandırılabilir. Laktik asit, şekilde görülen optik olarak aktif L- veya D- enantiyomer yapısında bulunabilir (Lima, Aurasb ve Rubino, 2008).

Polihidroksialkanoatlar (PHA) birçok farklı bakteri tarafından üretilen bir biyopolimer ailesidir. Biyo-emilir, biyo-bozunur ve biyo-uyumludurlar. PHA ailesine ait bazı biyopolimerlerin mer yapıları vücudun değişik kısımlarında doğal olarak bulunmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı doku mühendisliğinde ve tıbbi cihazlarda sıklıkla kullanılır. Çok geniş bir aile olan bu biyopoliesterlerin en bilinen üyeleri poli[(R)-3-hidroksibütrat] [P(3HB) ya da PHB], poli (4-hidroksibütrat) [P(4HB)], R-3-hidroksibütrat ile R-3-hidroksi valeratin kopolimeri olan PHBV, poli(R-3-hidroksibütrat-ko-R-3-hidroksiheksanoat) (PHBHHx), poli(R-3-hidroksibütrat-ko-R-4-hidroksibütrat) P3HB4HB, poli 3-hidroksioktanoattır (PHO) (Ying ve ark., 2008; Butcher, Mahler, ve Hockaday, 2011; Li, Zhang ve Chen, 2008; Yu, Chen, Sun, Lee, ve Young, 2008; Adamus ve ark., 2012; Chena ve Wu, 2005).



Şekil 1.7 Polihidroksialkanoatların genel kimyasal yapısı (PHA) (Chena ve Wu, 2005)

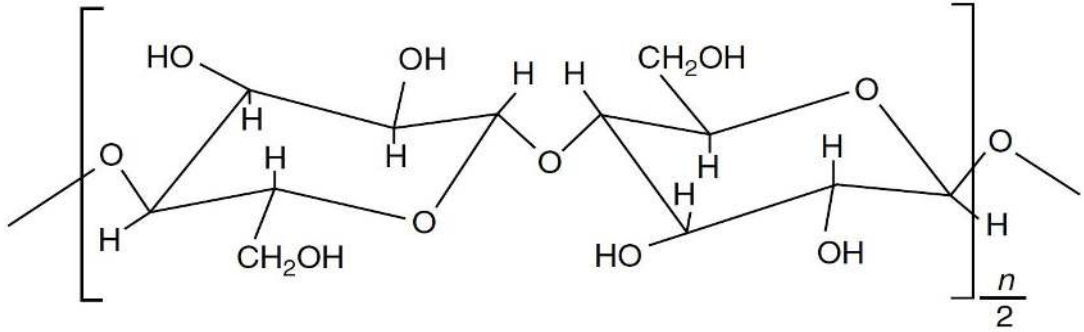
Poliesteramitler, isminden de anlaşıldığı gibi ester ve amit grubu içeren farklı yapıların kopolimerizasyonu ile elde edilen polimer sınıfının genel adıdır. Genellikle ester grupları biyobozunurluğa açık bir özellik göstermelerine rağmen bazı hallerde gerekli termal ve mekanik direnci sağlayamamalarından ötürü amit gruplarının desteği ile daha kararlı bir yapı elde edilebilir (Zhiyong, Sai, Hailian ve Xiaobo, 2003).

1.3 Selüloz Asetat

Selülozun esterifikasyon reaksiyonu ilk olarak 1865 yılında Fransız kimyacı Paul Schützenberger tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonucunda elde edilen selüloz triasetatın kısmi hidrolizi ise 1905 yılında Miles tarafından alınan patent ile dünyaya duyurulmuştur. Aynı yıl, Camille ve Henry Dreyfus kardeşler ise bu sistemi ticari şekle sokmuşlardır (Cook, 1993; Woodings ve Hearle, 2001; Lewin, 2007).

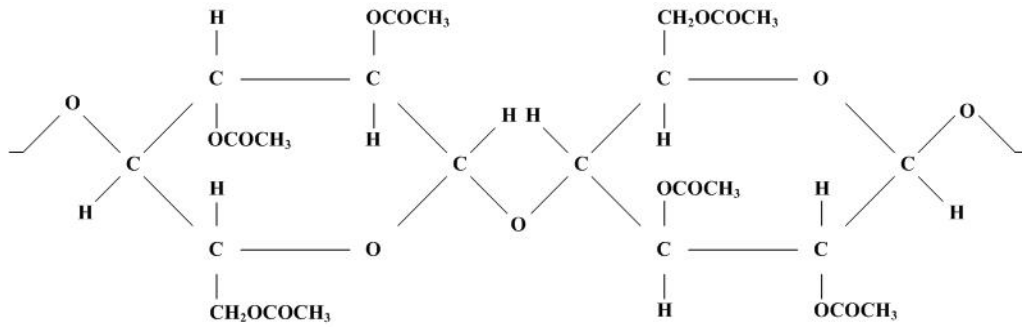
Selüloz bir biyopolimerdir ve mer yapısı olarak anhidroglikoz birimi ya da β-D-Glikopiranoz kabul edilir. Aslında bütünüyle tekrar eden yapı, iki tane anhidroglikoz biriminin yanyana olup bunlardan birinin x-eksenine göre simetrisi olan hali (sellobiyoz) olsa da kimyasal olarak iki halka da aynı olduğundan sadece bir tane β-D-Glikopiranoz tekrarlanan birim olarak kabul edilir (Lewin, 2007; Seventekin, 2001).

Şekil 1.8’de görülen sellobiyoz biriminde birbirlerine ortadaki oksijen atomu üzerinden (β -glikozit köprüsü) bağlanmış olan iki anhidroglikoz birimi (β -D-Glikopiranoz) görülmektedir (Lewin, 2007).



Şekil 1.8 Selüloz (sellobiyoz birimi) (Lewin, 2007)

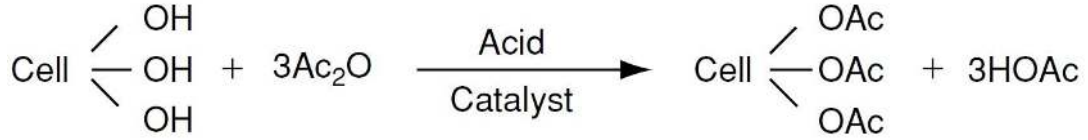
Her anhidroglikoz biriminde üç adet hidroksil grubu bulunduğundan, her üç grubun da asetilasyonu sonucunda oluşan yapıya selüloz triasetat denmektedir. Şekil 1.9’da selüloz triasetat birimi(CTA) görülmektedir. Asetilasyon işleminde asetik asit anhidriti kullanılır. Bu sayede selüloz esterleşmiş olur. Bu reaksiyonda ayrıca katalizör olarak H_2SO_4 , selülozu şişirmek için de buzlu asetik asit kullanılır (Lewin, 2007; Seventekin, 2001).



Şekil 1.9 Tamamen asetilasyona uğramış selüloz (selüloz triasetat) (Woodings ve Hearle, 2001)

Şekil 1.10’da Ac ile ifade edilen $COCH_3$ kimyasal yapısıdır. Bir mol selülozun tamamen asetilasyonu için üç mol asidik anhidrite ihtiyaç vardır ki bu reaksiyonun sonucunda üç mol asidik asit de açığa çıkar. Bu işlemin ardından selüloz triasetat

(primer asetat) elde edilmiş olur. Reaksiyon 8 saate yakın sürmektedir; ekzotermik olduğundan sistemin soğutulması gerekmektedir (Lewin, 2007; Seventekin, 2001).



Şekil 1.10 Selülozun esterifikasyonu (Lewin, 2007)

Selülozun asetilasyon reaksiyonları çok boyutlu ve karmaşık olduğundan dolayı selüloz diasetatın üretimi doğrudan selüloz üzerinden gerçekleşmemektedir. Öncelikle tamamen asetile edilen selülozdan elde edilen primer asetat(selüloz triasetat) kısmi hidroliz reaksiyonuyla sekonder asetat adı verilen selüloz diasetata dönüştürülür (Lewin, 2007; Cook, 2003).

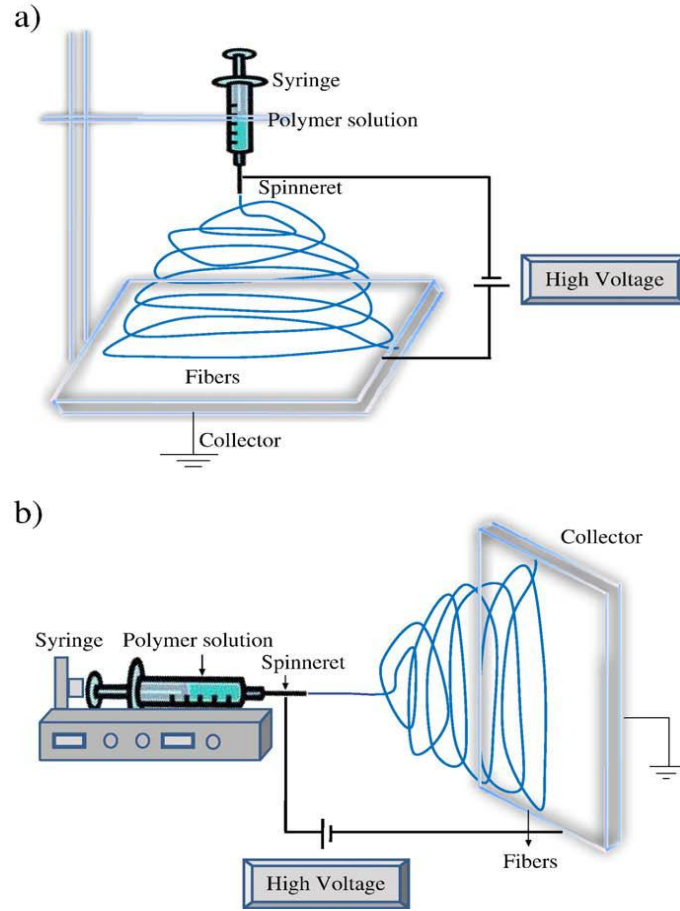
Selüloz triasetatın asetat oranı yaklaşık %62,5'tir. Buna karşılık diasetattaki asetat oranı %52–55,5tir (Cook, 1993). Buradan yapılacak bir hesapla görülecektir ki selüloz triasetattaki her üç asetat grubundan en az 2,4 tanesi selüloz diasetata dönüşüm esnasında hidroksil grubu haline gelmeden kalmıştır. Bu sayıya literatürde “Degree of Substitution” (yer değiştirme derecesi) adı verilmekte ve DS kısaltması ile gösterilmektedir. Selüloz diasetatın ortalama yer değişim derecesi 2,5 olduğundan sekonder asetata 2,5 asetat da denilebilmektedir (Seventekin, 2001).

Selüloz triasetat, kloroform ve metilen klorür ile çözünmektedir (Cook, 1993; Lewin, 2007; Seventekin, 2001). Çözeltiye metil alkol eklenmesi, triasetatın metilen klorürdeki çözünürlüğünü artırmaktadır. Primer asetat ayrıca sim-tetrakloroetan, trikloroetanol, dimetilformamit, trioksan, sülfan, dimetilasetamit, formik asit ve asetik asitte de çözünür (Lewin, 2007). Selüloz diasetatın en genel çözücüsü asetondur (Cook, 1993; Lewin, 2007; Seventekin, 2001). Sekonder asetat yapısında hidroksil grupları da içerdiğinden polar çözücülerle çözünebilmektedir (Seventekin, 2001). Asetonun yanısıra etil metil keton, dioksan, piridin, nitroetan, dimetilformamit, dimetilasetamit, formik asit ve asetik asitte de çözünebilmektedir (Lewin, 2007).

1.4 Elektrosinning (Elektro-eğirme – Elektro-çekme)

Elektrosinning, prensip olarak bir polimer çözeltisini ya da eriyiğini elektriksel olarak yükleyerek bir iğneden ya da kapılar bir uçtan püskürtmeye dayanır. Oluşan polimer jeti, bir güç kaynağının elektrotlarının bağlanmasıyla, iğne ucundan toplayıcıya doğru arada sağlanmış olan elektrik alan şiddetine bağlı olarak çekilir. Çözeltide gerçekleşen buharlaşma, toplayıcı üzerinde liflerin birikimine neden olur. Kesintisiz lif eldesi için görece olarak yüksek polimer yüzdesine sahip çözeltiler kullanılmalıdır. Liflerin çapı mikrometre ile nanometre arasında değişmektedir. İşlem parametreleri değiştirilerek lif çapları ayarlanabilir (Subbiah, Bhat, Tock, Parameswaran ve Ramkumar, 2005; Bhardwaj ve Kundu, 2010; Sill ve Recum, 2008; Huang, Zhang, Kotaki ve Ramakrishna, 2003).

Elektrosinning (elektro-eğirme); polimer çözeltisinin ya da polimer eriyiğinin elektrostatik olarak çekilmesiyle oluşan bir jeti kullanarak nanometre ile mikrometre seviyesinde değişen liflerin üretilmesini sağlayan kolay ve çok yönlü bir yöntemdir (Chronakis, 2005). Birçok farklı polimer türünden nano lif eldesi için elektrosinning oldukça ekonomik ve verimli bir yöntemdir (Tian ve ark., 2011). Elektro-eğrilmiş liflerin oluşturduğu yapılarda yüksek oranda yüzey alanı/hacim değeri ve de aşırı derecede küçük gözenekler bulunur. Bu nedenle, nanokatalizleme, doku mühendisliği, koruyucu tekstiller, filtreleme, biyomedikal, farmasötik, optik-elektronik, sağlık, biyoteknoloji, güvenlik ve de çevre mühendisliği gibi birçok alanda uygulama alanı bulurlar (Suwangtong, Opanasopit, Ruktanonchai ve Supaphol, 2007; Shuiping, Lianjiang, Weili, Xiaoqiang ve Yanmo, 2010). Biyopolimerler, özellikle elektro-eğrilmiş liflerin gelecekteki uygulama alanları için en önemli potansiyellerden birini oluştururlar. Biyopolimerler arasında en çok bulunan ve eldesi kolay olan polisakkarit ise selülozdur (Lewin, 2007). Ancak, selüloz hem molekül içi hem de moleküller arası kuvvetli hidrojen bağlarına sahiptir (Lewin, 2007; Tian ve ark., 2011). Bu bağlar, selülozun yaygın organik çözücülerde çözünmesini engellediği gibi, eritilebilmesini de engellemektedir (Tian ve ark., 2011). Bu nedenle, birçok çözelti sisteminde çözünebilen selüloz türevleri elektro-eğirme uygulamalarında büyük dikkat çekmektedir.



Şekil 1.11 Elektrospraying için kullanılan temel iki farklı sistem (a) dikey sistem, (b) yatay sistem (Bhardwaj ve Kundu, 2010)

1.4.1 Elektrosprayingin Tarihçesi

Elektromanyetik kuvvetlerin sıvıları etkilediği William Gilbert tarafından 17. yy'da ortaya konmuş ve onun çalışmalarını 19. yy'ın sonlarında Lord Raleigh izlemiştir (Ziğal, 2012; Pawlowski ve ark., 2003). Lord Raleigh; gerçekleştirdiği elektrospraying işlemi esnasında elektrosprayingin temel mantığını düşünerek iğne ucundaki damlanın çekilerek kesintisiz akışı için gerekli olan yük miktarını modellemiştir (Pawlowski ve ark., 2003; Reneker ve Chun, 1996; Ziğal, 2012). Bu denklem şu şekildedir:

$$q^2 = 64 \pi^2 \epsilon_0 \gamma a^3$$

q: damla üzerindeki yük,

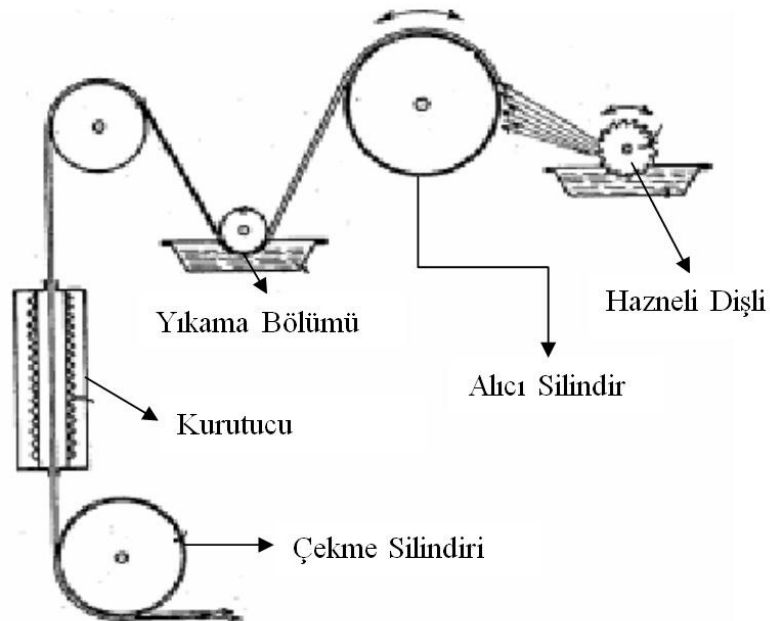
ϵ_0 : serbest uzayın iletkenlik sabiti,

γ : damlanın yüzey gerilimi,

a: damlanın çapıdır (Ziğal, 2012).

20. yy'ın ilk çeyreğinde elektrospraying üzerine Zeleny önemli katkılar yapmıştır (Reneker ve Chun, 1996; Ziğal, 2012)

Elektrospinning adıyla ilk patent Formhals tarafından 1934 yılında alınmıştır ki takip eden on yılda da Formhals bir dizi patent almıştır (Sill ve Recum, 2008; Huang, Zhang, Kotaki ve Ramakrishna, 2003; Mohan, 2002; Reneker ve Chun, 1996; Subbiah, Bhat, Tock, Parameswaran ve Ramkumar, 2005). Formhals, alkol/aseton karışımı kullanarak selüloz asetat lifleri üretmiştir (Sill ve Recum, 2008). Formhals'ın ürettiği liflerde kuruma problemlerinden kaynaklanan sorunlar yaşanmıştı ancak kendisi daha sonra geliştirdiği yöntemlerle bunun üstesinden geldi (Subbiah ve ark., 2005). Kullanmış olduğu sistem şekil 1.12'de görülmektedir.



Şekil 1.12 Formhals'ın elektrospinning sistemi (Mohan, 2002)

1952’de Vonnegut ve Neubauer; 1955’te, Drozin ve 1966’da almış olduğu patentle Simons elektrospinning sistemlerinin gelişimi için büyük katkılar sağlamışlardır (Huanga ve ark., 2003).

Elektrospinningin anlaşılmasında en önemli katkılardan bir kısmını da Taylor sağlamıştır. Jetin oluşum mekanizmasını detaylı biçimde ortaya koyan Taylor; 1969 yılında elektrik alan etkisi altında polimer damlasının nasıl hareket ettiğini açıklamıştır. Bu çalışmalara göre, elektrostatik kuvvetler ile yüzey gerilimi dengelendiğinde iğne ucundaki damla konik bir yapı alır ki buna “Taylor Konisi” adı verilir. Kararlı haldeyken bu koninin tepe açısı $98,6^\circ$ dir(yarı açısı 49.3°). Bu durum oluşan liflerin çapının, kullanılan iğnenin çapına göre nasıl belirgin bir şekilde küçük olabildiğinin de kanıtıdır (Sill ve Recum, 2008; Subbiah ve ark., 2005; Reneker ve Chun, 1996; Pawlowski ve ark., 2003).

Taylor; en büyük kararsızlık halinin elde edildiği kritik gerilim (V_c) değerinin denklemini 1969 yılında geliştirmiştir (Ziğal, 2012; Mohan, 2002).

$$V_c^2 = 4(H^2/L^2) * (\ln(2L/R) - 1,5) * (1,3\pi RT) * (0,09)$$

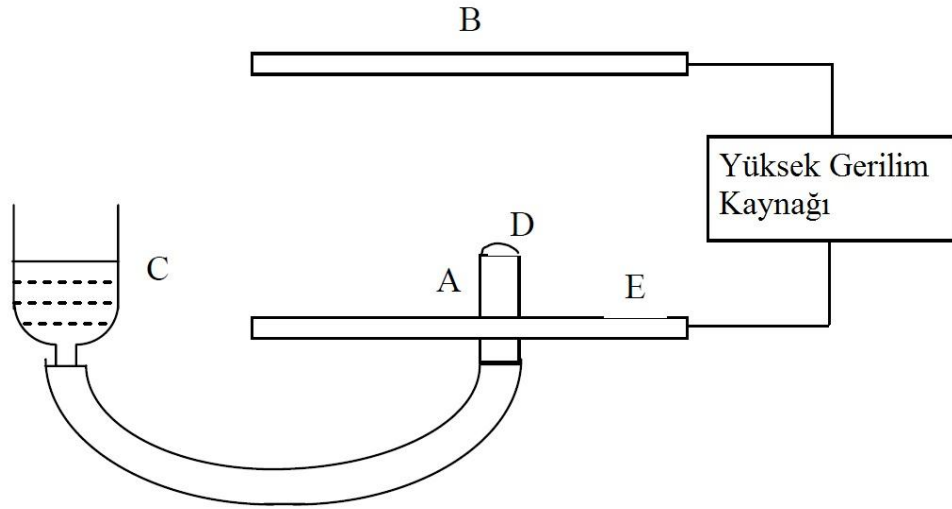
Burada;

H: elektrotlar arası uzaklık (cm),

L: iğne ucunun uzunluğu (cm),

R: iğne ucunun yarıçapı (cm) ve

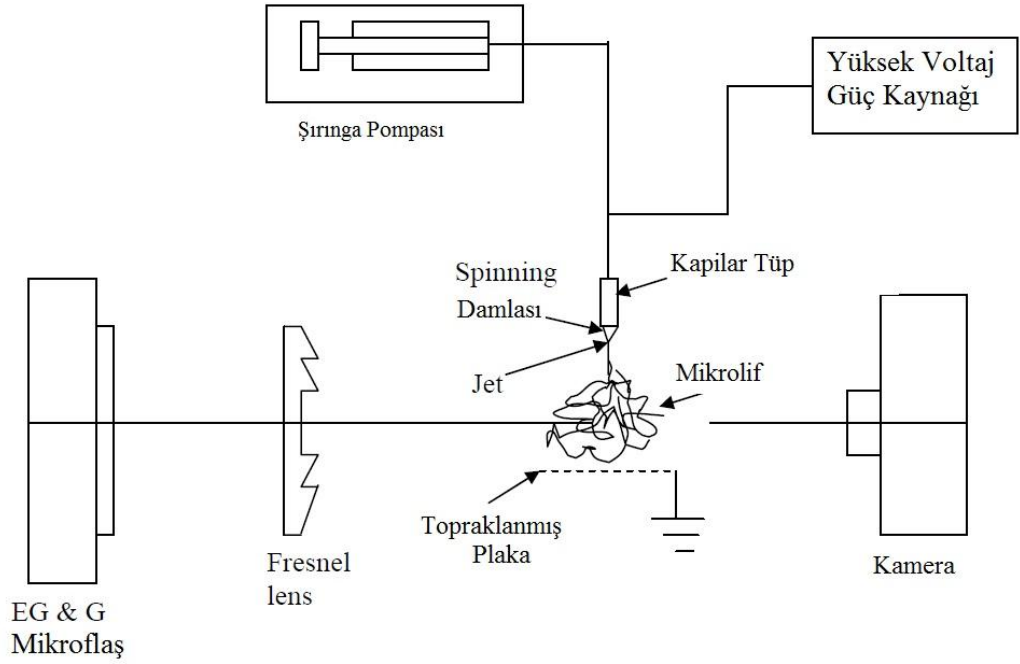
T: yüzey gerilimi (dyne/cm) dir.



Şekil 1.13 Taylor tarafından geliştirilmiş olan elektrospinning sistemi (Mohan, 2002)

Şekil 1.13'te görülen Taylor'un geliştirmiş olduğu sistemde polimer çözeltisi ya da eriyiği C ile belirtilmiş haznede tutulmaktadır. B ve E ile kodlanmış paralel metal plakalar arasındaki gerilim artırıldığında, A ile gösterilen metal uçtan D ile gösterilmiş polimer damlası yükselir ve kritik gerilim değerine ulaşıldığında Taylor konisi halini alır ve ardından kararsızlaşır (Mohan, 2002).

1971 yılında Baumgarten, çözelti ve işlem parametrelerinin liflerin yapısal özellikleri üzerine etkisini araştırmıştır. Şekil 1.14'te görülen düzeneğe olduğu gibi yüksek hızlı bir kamera ile polimer damlasından tek bir lifin çekildiğini saptamıştır. Lif çapı-viskozite ve lif çapı-elektrik alan şiddeti ilişkilerini açıkça ortaya koymuştur (Sill ve Recum, 2008).



Şekil 1.14 Baumgarten tarafından kullanılmış olan elektrospinning düzeneği (Mohan, 2002)

1.4.2 Elektrospinningin Diğer Nanolif Üretim Yöntemleriyle Karşılaştırılması

Elektrospinning yöntemi (elektro eğirme ya da elektro çekme); kalıp sentezi, çekme, faz ayrımı ve kendinden birleşim adı verilen diğer nano-lif üretim yöntemleri arasında öne çıkmış ve bugün önemli bir yer elde etmiş bir tekniktir (Tian ve ark. 2011). Tablo 1.1’de bu yöntemlerin avantajlı ve dezavantajlı tarafları kısaca özetlenmiştir.

Tablo 1.1 Elektrosinning ve diğ er nanolif üretim yöntemlerinin karşılaştırılması (Beachleya ve Wena, 2010)

	Avantajları	Dezavantajları
Elektrosinning	Sistemin ayar kolaylığı	Yapıların merkezinde düşük hücrel infiltrasyon
	Ucuz	2-boyutlu gözenek ya da yapı oluşumu
	Lif çapını, yapısını ve dizilimini kontrol etmeye izin veren yüksek beceri	Genellikle zehirli çözücüler kullanılmaktadır
	Geniş malzeme seçeneği	
Kendinden Birleşim	Lif oluşumu esnasında hücrelerin birbiriyle kolay kaynaşması	Karmaşık süreç
	3-boyutlu gözenek oluşumu	Lif yönelimi ve dizilimi hakkında kontrolsüzlük
	Vücut içi aktarım uygun	Sınırlı aralıkta lif çapı ve boyu
Faz Ayrımı	3-boyutlu gözenek oluşumu	Karmaşık işlem
		Lif dizilimi hakkında kontrolsüzlük
Bakteriyel Selüloz	Ucuz	Sınırlı malzeme seçeneği
	Yüksek verim	Fonksiyon kazandırma seçeneğinden yoksunluk
Kalıplama	Geniş malzeme seçeneği	Malzeme kaybı
	Lif çapı ve uzunluğu hakkında kontrol	Lif boyutları ve dizilimi konusunda sınırlama
Çekme	Geniş malzeme seçeneği	Düşük verim (tek seferde tek lif)
	Basit işlem	Tutarlı çapta lif üretim zorluğu
Ekstraksiyon	Doğal malzemeler	Sınırlı malzeme seçeneği
		Lif çapı ve uzunluğu hakkında sınırlı kontrol
Buhar-Faz Polimerizasyonu	Polimer doğrudan nanolif olarak sentezlenir	Lif çapı ve uzunluğu hakkında sınırlı kontrol
		Sınırlı malzeme seçeneği
		Karmaşık işlemler
Kinetik Kontrollü Çözelti Sentezi	Polimer doğrudan nanolif olarak sentezlenir	Lif çapı ve uzunluğu hakkında sınırlı kontrol
		Sınırlı malzeme seçeneği
		Karmaşık işlemler
Anilinin Kimyasal Polimerizasyonu	Polimer doğrudan nanolif olarak sentezlenir	Lif çapı ve uzunluğu hakkında sınırlı kontrol
		Sınırlı malzeme seçeneği
		Karmaşık işlemler

1.4.3 Elektrosinning Parametreleri

Tablo 1.2 Elektro-eğrilmiş liflerin morfolojisini etkileyen parametreler (Schiffman ve Schauer, 2008)

Polimer Özellikleri	Çözelti Özellikleri	Diğ er Özellikler
Moleküler Ağırlık	Viskozite	Substrat Özellikleri
Moleküler Ağırlık Dağılımı	Viskoelastisite	Çözelti Akış Hızı
Camsı Geçiş Sıcaklığı	Konsantrasyon	Elektrik Alan Şiddeti
Çözünürlük	Yüzey Gerilimi	Elektrot Geometrisi
	Elektriksel İletkenlik	Çözücü Buhar Basıncı
		Bağıl Nem

1.4.3.1 İşlem Parametreleri

1.4.3.1.1 Uygulanan Gerilimin Etkisi. Uygulanan elektrik alan, polimer çözeltisi ya da eriyiğinin sahip olduğu yüzey gerilimini yenebilecek büyüklükte olduğunda, elektrot bağlı olan iğne ucunda yarı-kararlı, düz ve elektrik yüklü bir jet oluşur (Zong ve ark. 2002).

Uygulanan gerilim tek başına ele alınabileceği gibi, elektrik alan şiddeti adı altında iğne ucu ile toplayıcı arası mesafe ile birlikte de değerlendirilebilir. Açıktır ki her polimer çözeltisinin fizikokimyasal değerlerine en uygun aralıkta bir elektrik alan şiddeti değeri vardır. Bu değerin çok üstünde veya çok altında daima morfolojik sorunlar gözlenir (Sill ve Recum, 2008).

Gerilimin artırılması sonucu, elektrik alan şiddeti ve buna bağlı olarak da polimer çözeltisine etki eden elektriksel kuvvet artacağından, jetin incilmesi kolaylaşacak; çözücüsünün daha kolay uçabilmesi olası olacaktır. Fakat gerilim daha da artırıldığında boncuklu yapılar elde edilecektir (Bhardwaj ve Kundu, 2010).

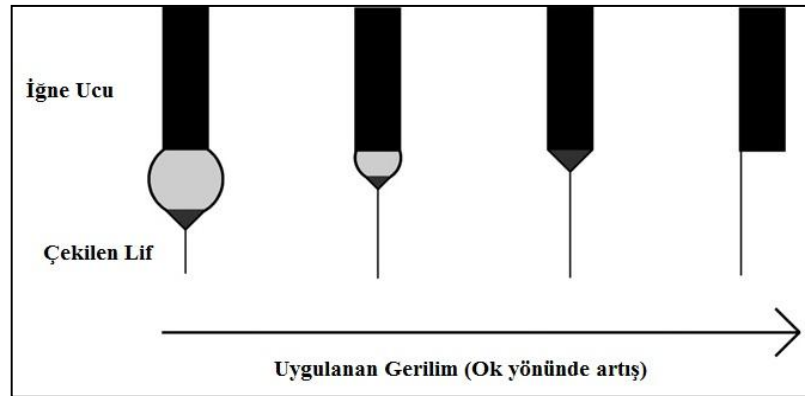
Gerilimin artırılması ile belli bir noktaya kadar lifte incelme sağlar ancak daha da artırılması daha çok polimerin çekilmesi sonucu boncuklu ve kalın bir yapıyı oluşumuna neden olur (Sill ve Recum, 2008; Zığal, 2012). Yüzey gerilimi ile elektrik alan kuvveti arasındaki ilişki çok önemlidir çünkü kritik değer fazlasıyla aşıldığında Taylor jeti hızlanır, işlem esnasında küçülür ve osilasyon yapar bunun sonucunda ise lif morfolojisi kararsız, boncuklu bir yapı alır (Zong ve ark., 2002).

Şekil 1.15'te görüldüğü üzere iğne ucunda asılı duran polimer çözeltisi damlası gerilim artırıldığında hacimsel kayba uğrar ve bunun sonucunda Taylor konisi oluşur. Ancak gerilim daha da artırıldığında polimer çözeltisi iğnenin içinden çekilmeye başlar ki bu durum istenmeyen bir durumdur çünkü lif yapısında kalınlaşmalara ve boncuklara neden olur (Sill ve Recum, 2008).

1.4.3.1.2 İğne Ucuyla Toplayıcı Arasındaki Mesafenin Etkisi. Uygulanan elektrik alan şiddeti, gerilimin ve iğne ucu-toplayıcı arasındaki mesafenin fonksiyonu olmasına karşın, aynı elektrik alan şiddetine sahip iki sistemde farklı mesafelerin kullanılması lif morfolojisinde ciddi farklar oluşturabilir (Subbiah ve ark., 2005).

Düşük uçuculuğa sahip çözücülerle hazırlanan polimer çözeltileri, yüksek uçucu olanlara göre düzgün bir lif eldesi için daha fazla mesafeye gerek duyarlar (Subbiah ve ark., 2005). Yapılan çalışmalar; mesafenin kısaltılması sonucunda, liflerin yeterince kuruyamadan toplanmasını gerekçe göstererek boncuklu bir yapı kazandığını belirtmektedir (Sill ve Recum, 2008). Liflerin yeterince kuruyamaması, aynı zamanda silindirik yapısını kaybederek yassılaştırmış, şerite benzer yapıların oluşmasına da neden olur (Bhardwaj ve Kundu, 2010).

Uygulanan gerilimi ve iğne ucu-toplayıcı arası mesafeyi, uygulanan elektrik alan şiddeti adı altında tek bir parametre olarak düşünülecek olursa; her bir çözelti sistemi için en uygun elektrik alan şiddeti olduğu ve bunun hem aşağı hem de yukarı değerlerinin lif morfolojisinde bozukluklara neden olacağı anlaşılmıştır (Sill ve Recum, 2008).



Şekil 1.15 Artan gerilimin Taylor konisinin oluşumuna olan etkisi (Sill ve Recum, 2008)

1.4.3.1.3 Akış Hızının Etkisi. Akış oranı artırıldığında iğne ucunda oluşan damlanın kütlesi artmış olacağından; iğne ucundan toplayıcı plakaya giderken çözücüsünün tamamı uçmayabilir. Bu nedenledir ki akış oranı artırıldığında daha kalın lifler ve boncuklar oluşur (Sill ve Recum, 2008; Zong ve ark., 2002). Lif

yapısının toplayıcıya vardığında henüz tamamen kurumamış olması, o esnada halen uygulanmakta olan elektrik alanının da etkisiyle lifin yassılmasına ve şerite benzer bir görünüm olmasını sağlar (Sill ve Recum, 2008). Akış oranı artırıldığında elde edilen liflerin kendisinin yanı sıra üzerindeki gözenek boyutunda da artış gözlenir. Bu durum yapının filtrasyon kapasitesi için önemli bir değişimdir (Subbiah ve ark., 2005; Sill ve Resum, 2008; Zığal, 2012).

Akış oranı gereğinden düşük olduğunda ise uygulanan elektrik alan tarafından çekilen polimer çözeltisinin yerine yenisinin aynı anda tedarik edilememesi ve Taylor konisinin kesintisiz bir şekilde oluşamaması problemleri ortaya çıkar (Sill ve Recum, 2008).

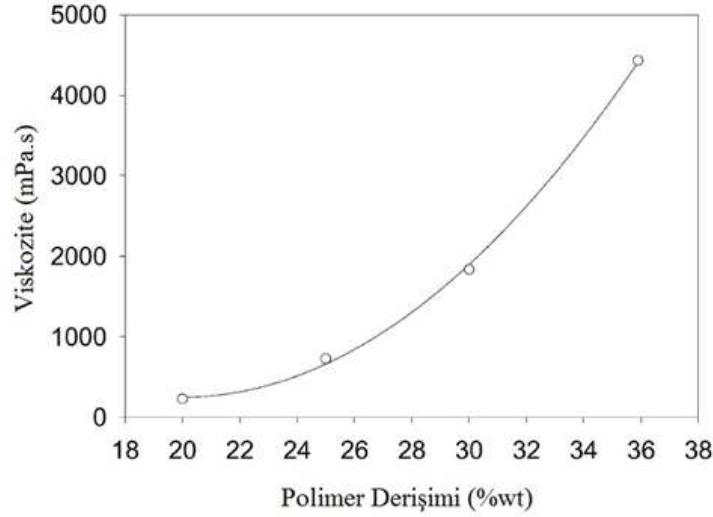
Tablo 1.3 Elektrosinning parametrelerinin lif morfolojisi üzerine etkileri (Bhardwaj ve Kundu, 2010; Sill ve Recum, 2008)

Parametre	Lif Morfolojisi üzerine Etkisi
İşlem Parametreleri	
Uygulanan Gerilim ↑	Başlangıçta lif çapı ↓, sonrasında ↑
Akış Hızı ↑	Lif çapı ↑ (Oran çok artarsa boncuklu yapı oluşur)
İğne Ucu-Toplayıcı arası Mesafe ↑	Lif çapı ↓ (Mesafe çok az ya da çok fazla olursa boncuklu yapı oluşur)
Çözelti Parametreleri	
Viskozite ↑	Lif çapı ↑ ve önceden var olan boncuklar yok olur (Düşük olduğunda boncuk oluşur)
Polimer Derişimi ↑	Lif çapı ↑ (Optimal düzeyde)
Çözelti İletkenliği ↑	Lif çapı ↓ (Çap değerlerinde geniş bir dağılım olur)
Çözücü Uçuculuğu ↑	Liflerde mikrodoku oluşur (Lif yüzeyinde, yüzey alanını artıran gözenekler oluşur)
Polimerin Moleküler Ağırlığı ↑	Boncuk ve damlacık miktarı ↓
Yüzey Gerilimi ↑	Polimer jetlerinde kararsızlık oluşur. (Lif morfolojisiyle doğrudan ilişki kurulmamıştır)
Çevre Parametreleri	
Bağıl Nem ↑	Lif yüzeyinde dairesel gözenekler oluşur.
Sıcaklık ↑	Lif çapı ↓

1.4.3.2 Çözelti Parametreleri

1.4.3.2.1 Polimer Derişiminin Etkisi. Polimer derişimi, eldeki çözeltiden lif elde edilebilirliğini belirler(Sill ve Recum, 2008). Çözeltideki polimer derişimi arttığında viskozite de artış gösterdiğinden, lif çapında artış görülür (Zong ve ark., 2002). Çözeltide yetersiz derecede düşük polimer derişimi, yüzey geriliminin düşük olması nedeniyle damlacıklar oluşmasına neden olurken, derişimin çok fazla artırılması

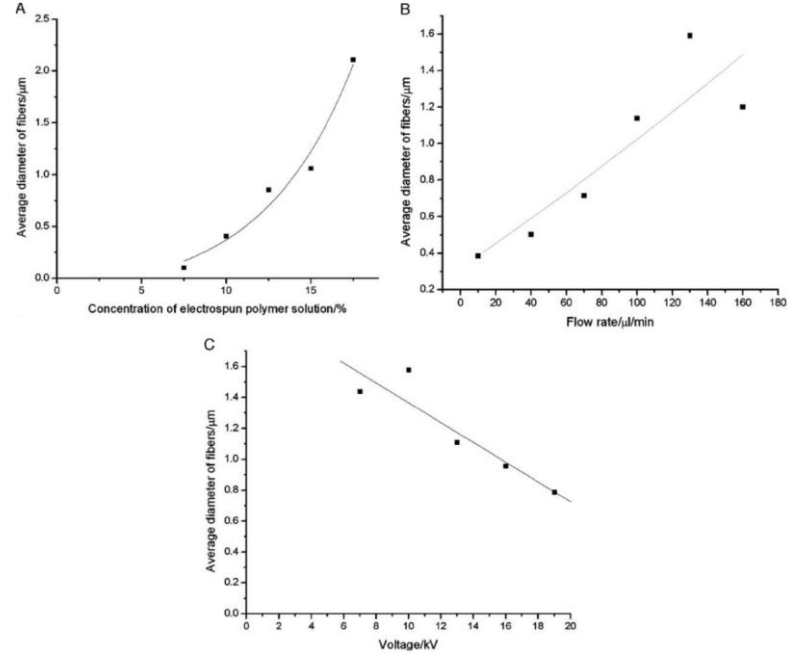
viskozite nedeniyle lif oluşumunu zorlaştırır (Subbiah ve ark., 2005; Sill ve Recum, 2008). Derişim artışı, bir önceki durumda boncuklu bir yapı oluşmuş ise boncuklu yapının tamamen düzelmesine ya da azalmasına da neden olur (Zong ve ark., 2002). Aşırı yüksek derişim ise lif çekilememesine neden olur zira her bir çözelti sistemi için optimum polimer derişim aralığı vardır (Sill ve Recum, 2008).



Şekil 1.16 Poli(D,L-laktik asit)(PDLA) / DMF çözeltisinde polimer derişimi ile çözelti viskozitesi arasındaki deneysel ilişki (Zong ve ark., 2002)

1.4.3.2.2 Çözelti İletkenliğinin Etkisi. Çözelti iletkenliği arttığında, polimer jetinin yük taşıma kapasitesi de artacaktır. Bunun sonucunda aynı elektrik alan şiddeti altında, iletkenliği yüksek olan polimer jeti daha büyük gerilme kuvvetlerine maruz kalacak ve daha ince lif eldesi sağlanacaktır (Sill ve Recum, 2008). Aynı şekilde polimer çözeltisine katılan tuzun çözünmesi sonucu oluşan iyonlar elektriksel yük yoğunluğunu artırır. Bunun sonucunda ise uygulanan elektrostatik alan daha büyük bir elektriksel kuvvete dönüşür ki bu kuvvet daha büyük bir çekim kuvveti oluşturduğundan daha ince liflerin üretilebilmesine ve eğer boncuklu bir yapı var ise boncukların da küçülüp daralmasına olanak verir (Zong ve ark., 2002). Bir diğer çalışmada ise çözelti iletkenliğinin küp kökü oranında ters orantılı olarak çap elde edildiği ortaya konmuştur (Subbiah ve ark. 2005; Sill ve Recum, 2008; Bhardwaj ve Kundu, 2010). Ancak çözelti iletkenliğinin önemli bir dezavantajı da vardır. Eğer

iletkenlik çok yüksek değerlere ulaşırsa, polimer jeti toplayıcı plakaya ulaştığı mesafe içerisinde büyük bükülme kararsızlığına girer ve bunun sonucunda oluşan yapıda büyük çap değişimleri olur (Bhardwaj ve Kundu, 2010).



Şekil 1.17 Elektro-eğrilmiş selüloz asetat liflerinin çapının (A)polimer derişimi ile (B)akış oranı ile (C)uygulanan gerilim ile olan ilişkisi (Han ve Gouma, 2006)

1.4.3.2.3 Polimer Molekül Ağırlığının Etkisi. Elektrospinningte kullanılan polimerin moleküler ağırlığı arttıkça polimer zincirinin uzunluğu ve dolayısıyla zincirler arası etkileşimler de artar. Bunun sonucunda çözelti viskozitesinde artış gözlenir. Bu artış ile lif yapısı bağıl olarak kalınlaşır, boncuklu yapılar azalır veya kaybolur. Çok düşük molekül ağırlıklarıyla çalışıldığında lif yapısının hiç oluşamamasına kadar birçok yapısal sorun ile karşılaşılabilir (Bhardwaj ve Kundu, 2010; Zığal, 2012).

1.4.3.2.4 Çözücü Uçuculuğunun Etkisi. Polimer jeti iğne ucundan toplayıcı plakaya ulaşana kadar yapıda faz ayrımı gerçekleşir. Bu durum, çözücünün hızlı bir biçimde buharlaşabilmesi için önemli bir olaydır. Yapılan çalışmalara göre aynı polimer türü ile farklı uçuculuğa sahip çözücüler kullanıldığında, yüksek uçuculuğa sahip çözücülerden elde edilen liflerin yüzeyinde gözenekli bir yapı oluştuğu

gözlenmiştir. Bu durum, nanoliflerin en önemli özelliklerinden biri olan yüzey alanı / hacim oranını artırdığından istenen bir özelliktir (Sill ve Recum, 2008; Subbiah ve ark. 2005).

Çözücü uçuculuğunun düşük olması, işlem parametrelerinden akış hızının gereğinden daha da düşük seçilmesine, iğne ucu-toplayıcı arasındaki mesafenin ise özellikle daha fazla seçilmesine neden olacaktır. Aksi halde toplanan lifler yeterince kurumamış, birbirlerine yapışmış ve / veya yuvarlak kesit yapılarını kaybederek şeritsi bir kesite sahip olmalarına neden olacaktır (Subbiah ve ark. 2005). Çözücü uçuculuğunun aşırı yüksek olmasının en önemli dezavantajının polimer jetinin iğne ucundan ayrılmasından önce tamamen buharlaşması, iğne ucunu tıkaması ve kesintisiz lif oluşumunu engellemesidir (Bhardwaj ve Kundu, 2010).

1.4.3.3 Deney Ortamının Parametreleri

1.4.3.3.1 Sıcaklığın Etkisi. Elektrospinningin gerçekleştirildiği ortam sıcaklığı artırıldığında, polimer çözeltisinin viskozitesinde düşüş gerçekleşir. Bu durum genel bilgi itibarıyla lif çapında incelmeye sonuçlanabilir. Sıcaklığın artırılması, çözücünün uçuculuğunda önemli bir artış göstermesi durumunda 1.4.3.1.7 başlığı altında belirtilmiş olan avantaj veya dezavantajlar yaşanabilir (Bhardwaj ve Kundu, 2010; Ziğal, 2012).

1.4.3.3.2 Bağıl Nemin Etkisi. Bağıl nemin artışı ilk etapta lif yüzeyi üzerinde gözenekli bir yapı oluşmasını sağlar. Ancak ortam, bağıl nem miktarının polimer çözeltisinin tamamen kurummasına izin vermeyecek düzeyde yüksek olması durumunda toplayıcı yüzeye ulaşana kadar yapılar birbirlerine dolanmış durumda kururlar veya ıslak halde toplayıcı plakaya varan lif yapıları birbirlerine plaka üzerinde iken yapışırlar.(Subbiah ve ark., 2005; Bhardwaj ve Kundu, 2010). Bağıl nem artışının bir diğer etkisi ise polimer jet yüzeyindeki elektrostatik yüklenmeyi azaltmasından dolayı yapıdaki gerilmeyi azaltması ve bunun sonucunda lif çapının artmasıdır (Ziğal, 2012).

1.5 Selüloz Asetat Polimerinin Elektrosinning Uygulamaları

Selülozun en büyük avantajlarından olan biyobozunurluk ve biyouyumluluk özelliklerini saklı tutarak genel organik çözücülerde çözünebilmek gibi çok önemli bir özelliğe daha sahip olan selüloz asetat (CA) birçok farklı elektrosinning uygulamasında kullanılmaktadır (Lee, Jeong, Kang, Lee ve Park, 2009; Bhardwaj ve Kundu, 2010; Schiffman ve Schauer, 2008).

Wongsasulak, Patapeejumruswong, Weiss ve Supaphol (2010), selüloz asetat-asetik asit ve de egg albumen – formik asit çözeltilerini kullanarak nanoliflerden oluşan ince film tabakaları üretmiştir. Ayrıca bu çözeltilerin üç farklı karışımından da lif üretimi denenmiştir. Bir yüzey aktif madde olan Tween40® da her bir çözelti karışımına eklenerek hem lif morfolojisine hem de çözeltilerin viskozite, yüzey gerilimi ve de elektrik iletkenliği gibi fizikokimyasal özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. Bu çalışma, üretilen liflerin FT-IR ve TGA sonuçlarını da karşılaştırmıştır.

Greish, Meetan, Al Matroushi ve Al Shamsi (2010) ısı ve kimyasal işlemlerin, elektro-eğrilmiş selüloz asetat liflerinin yapısı üzerindeki sonuçlarını araştırmıştır. Yapısal kararlılık ve membran kalınlığı, ısı işlemin fonksiyonlarıdır. Isı işlemin bir sonucu olarak deasetilasyon gerçekleşmektedir. Lif morfolojisine zarar vermemek için alkali çözeltilerle yapılan deasetilasyon işlemi ise 10 saatten az sürmelidir.

Han, Youk, Min, Kang, ve Park (2008), değişik oranlarda asetik asit ve su içeren çözelti sistemlerini kullanarak selüloz asetat liflerini elektrosinning yöntemiyle üretmişlerdir. Optimum lif morfolojisi SEM görüntüleriyle bulunmaya çalışılmıştır.

Tsioptsias ve ark. (2010), selüloz asetatı N,N-dimetilasetamid ve aseton karışımında çözmüştür. Fe₂O₃ nano-parçaçıkları, bu çözelti sisteminde değişik derişimlerde kullanılmıştır. Termal etkisi DSC ve TGA ile analiz edilmiştir. Ayrıca yeni olarak oluşması olası moleküller arası etkileşimler infrared spektroskopisi ile

incelenmiştir. Fe_2O_3 derişimindeki değişimin lif morfolojisine etkisi de ortaya konmuştur.

1.5.1 Filtrasyon Uygulamaları

Birçok işleve sahip elektro-eğrilmiş selüloz asetat liflerinden oluşan yüzeyler su arıtma işlemlerinde de kullanılmıştır. Tian ve ark. (2011) selüloz asetat dokusuz yüzeyini membran olarak ağır metal iyonlarının adsorbsiyonu için üretmişlerdir. Elektro-eğrilmiş CA membranı polimetakrilik asit (PMMA) ile işlevselleştirilmiştir. Bu yüzey modifikasyonunun ardından SEM ve ATR-FTIR ile karakterize edilmiştir. Performans testi ise suda bulunan Cu^{+2} , Hg^{+2} and Cd^{+2} iyonlarını adsorbsiyon yeteneği incelenerek gerçekleştirilmiştir. Stephen ve ark.(2011) ise atık sulardaki ağır metal iyonlarının arıtılabilmesi amacıyla elektro-eğirme ile üretilen selüloz asetat lif yüzeyini önce alkali işlem sonucunda rejenere selüloz haline getirmiş ardından hazırlanan bir çözelti ile oxolane-2,5-dione maddesi bu yüzeye uygulanmıştır. Alınan sonuçlar ile istenilen fonksiyonun elde edilmesinin yanı sıra bu yöntemin oldukça ucuz ve kolay olduğu da belirtilmiştir. Daels ve ark.(2011) antibakteriyel su filtresi yapımı için PA kullanarak nanolif üretmiş bu lifleri de çeşitli biositlerle fonksiyonalize etmiştir.

Elektro-eğrilmiş nanolif yüzeyler filtreleme ve biyo-ayırma işlemleri için gelecek vadetmektedir. Zhang, Menkhaus ve Fong (2008) elektro-eğirme yöntemiyle selüloz asetat lifleri üretilip ardından hidrolize etmişlerdir. Bunun yanı sıra dietilaminoetil (DEAE) bir yüzey modifikasyonu yapılmıştır. Elde edilen yapının adsorbsiyon performansı rejenere selüloz adsorbsiyon membranı ile ve de ağartılmış emici pamuk topraklarıyla kıyaslanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre elektro-eğrilmiş lif yüzeyi, bovin serum albümin (BSA) için en yüksek statik bağlanma kapasitesine ve de dinamik adsorbsiyona sahiptir.

1.5.2 Transdermal ve Yara Örtüsü Uygulamaları

Elektro-eğrilmiş selüloz asetat lifleri ve yüzeyleri birçok transdermal uygulama için de üretilmiştir (Suwantong, Opanasopit, Ruktanonchai ve Supaphol, 2007; Taepaiboon, Rungsardthong, ve Supaphol, 2007; Suwantong, Ruktanonchai ve Supaphol, 2008). Suwantong ve ark. (2007) bitkisel bir malzeme olan ve antioksidan, tümör önleyici ve anti-inflamatuar etkileriyle bilinen curcumin içeren selüloz asetat lifleri üretmişleridir. Değişik derişim oranlarında curcumin içeren elektro-eğrilmiş liflerin morfolojisi ve de malzemenin dışarı salımının zaman içerisindeki fonksiyonu da karakterize edilmiştir. Sağlığa olan etkisi ise domuz cildi üzerinde denenmiş ve toksik olmadığı sonucuna ulaşılmıştır. Taepaiboon ve ark. (2007) elektro-eğrilmiş selüloz asetat liflerini vitamin taşıyıcı olarak üretmişlerdir. Model vitamin olarak A vitamini asidi ve de E vitamini kullanılmıştır. Liflerin çekme dayanımı vitamin katkısı öncesi ve sonrasında test edilmiştir. Liflerin vitamin salım karakteristiği de incelenmiştir. Suwantong ve ark. (2008) asiaticoside adlı bitkisel madde eklenmiş CA liflerinin morfolojisinde herhangi bir değişim olmadığını belirtmiştir.

Farmakolojide önemli bir kullanım alanı olan elektro-eğrilmiş lifler, önemli bir ilaç taşıyıcı ve de kontrollü salım aracıdır. Huang ve ark. (2012) bir selüloz asetat türevi olan selüloz asetat ftalat(CAP) polimerini kullanarak HIV virüsüne karşı aktif, pH değişimine karşı fuyarlı biçimde salım yapan elektro-eğrilmiş lif yüzeyi oluşturarak bunu vücut içerisinde denemişlerdir.

Tungprapa, Jangchud ve Supaphol (2007) ise dört farklı model ilaç yüklenmiş ve elektro-eğirme ile üretilmiş selüloz asetat lif yüzeylerinin salım karakterini karşılaştırmıştır. Yara üzerine ilaç taşınmasını sağlayarak dokuların iyileşmesini hızlandırmaya çalışmak elektro-eğirme ile üretilmiş lif yüzeylerinin uygulama alanlarından biridir. Kontogiannopoulos, Assimopoulou, Tsivintzelis, Panayiotou ve Papageorgiou (2011) bu amaçla alkanin, şikonin (A/S) ve bunların türev malzemelerini selüloz asetat, poli(l-laktit), poli(laktit-ko-glikolit) kullanılarak üretilmiş liflere yüklemişlerdir. Elde edilen çok fonksiyonlu sonuçlarla yara örtüsü için uygun malzemeler olduğu sonucu çıkartılmıştır.

Castillo-Ortega ve ark. (2011) eş-eksenli elektro-eğirme çekim sistemini uygulayarak selüloz asetat ile poli vinil prolidon polimerlerini birlikte kullanmışlardır. Elde edilen lifler için optimum üretim parametreleri belirlenmiş, FTIR analizi ile polimer zincirleri arasında yeni bağlar araştırılmıştır. İlaç salım sistemi olarak planlanan bu lif sisteminin içine amoksilin malzemesi yüklenmiştir. Elde edilen lif membranlarının amoksilin salım mekanizmasının ortam pH'ına göre zamanın bir fonksiyonu olarak grafikleri oluşturulmuştur. Araştırma sonucu nötr ortamda salımın, asidik ortamdakine göre yaklaşık üç kat fazla olduğu sonucuna varılmıştır. Membranlar; ilaç iletiminde, yapay organlarda, doku yenilenmelerinde, tanı cihazlarında, tıbbi cihazların kaplamalarında, biyo-ayrıştırılmalarda vb. kullanılmaktadır (Stamatialis ve ark., 2008).

İmplant edilebilir yüzeylerin eldesinde yapıların eldesi için kompozit elektro-eğrilmiş lif yüzeyleri kullanılmaktadır. Bu yapıların gözenek yapısı hücrelerarası madde(extracellular matrix) ile uyum sağlayan bir yapıdır. Yüksek yüzey alanı/hacim oranı ilaç yüklemesi ve taşınması için çok uygundur. Ayrıca implant yapının boyutu küçüldüğünde, vücut tepkisi azaldığından nanolif yüzeyi oluşturan elektrospinning özel bir boyut kazanır (Vaddiraju, Tomazos, Burgess, Jain ve Papadimitrakopoulos, 2010). Hücrelerarası madde (Extracellular matrix(ECM)) hücre, doku ve organlar için doğal bir yapı iskelesidir ve hücre başkalaşması için hücrelerarası maddenin topolojisi çok önemli bir rol oynar. Selüloz asetat da elektrospinning yöntemi kullanılarak hücrelerarası madde benzetilmeye çalışılmıştır (Han ve Gouma, 2006).

1.5.3 Kompozit Yapı Uygulamaları

Kompozit lifler üzerine elektrospinning parametrelerinin etkisinin araştırılması da son dönemin konularından biridir. Awal, Sain ve Chowdhury (2011) odun hamuru ile nylon (6,6)'yı karıştırarak elektrospinningi gerçekleştirmiş. Farklı derişim değerleri; gerilim, akış oranı ve elektrotlar arası mesafe parametreleri üzerine çalışarak optimizasyon yapmışlardır.

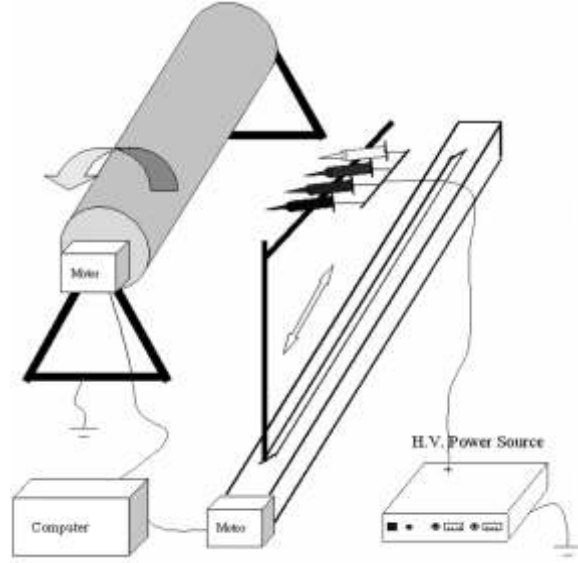
Poli-elektrolit yüzeyler oluşturabilmek için yüzey alanı/hacim oranı oldukça yüksek olan elektro-eğrilmiş lif yüzeyleri kullanmak bir diğer yaklaşımdır. Ritcharoen, Supaphol ve Pavasant (2008) selüloz asetat lif yüzeyi üzerine polikasyonik kitosan ve polianyonik sodyum aljinat ya da poli (stiren sülfonat) sodyum tuzu kaplaması yapmışlardır. Oluşan yüzeylerin yoğunluk farkı, oluşan bağ yapıları ve morfolojileri analiz edilmiştir.

Selüloz asetat, elektro-eğrilmiş kompozit liflerde de kullanılmıştır. Chen, Wang ve Huang (2011), polietilen glikol-selüloz asetat kompozit liflerini öz-kabuk (core-shell) yapısında üretim termal özelliklerini DSC analizi ile karakterize etmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre, bu liflerin ısı düzenleme özelliği oldukça yüksektir.

Elektro-eğrilmiş liflerin ısı tutma kapasitesini ve de su iticiliğini artırmak amacıyla çapraz bağlayıcı malzemelerin kullanımı da görülmektedir. Chen, Wang ve Huang (2009) polietilen glikol ve selüloz asetatın oluşan kompozit yapıya çapraz bağlayıcı malzeme ekleyerek hem ısı kararlılık hem de su iticilik özelliklerini geliştirmeyi amaçlamıştır. Elde edilen sonuçlara göre istenen özellikler kazanılmakla birlikte kompozit yapının entalpisinde bir düşüş gözlenmiştir.

Zhang ve Hsieh (2008), bikomponent selüloz asetat – polietilen oksit liflerini elektro-eğirme yöntemiyle üretmişlerdir. Elde edilen lifler öz-kılıf yapısındadır. Değişik moleküler ağırlıkta polimerler kullanılmıştır. Bunun yanı sıra daha düşük dielektrik sabitine sahip yardımcı çözücü dioksanın eklenmesiyle yalnızca düşük molekül ağırlıklı selüloz asetat lif oluşumu gözlenmiştir.

Elektrospinning yönteminde istenen amaca yönelik olarak çok çeşitli üretim setleri hazırlanmaktadır. Ding ve ark. (2004) multi-jet elektro-eğirme yapmak amacıyla şekil 1.18’de görülen seti yapmışlardır. Her bir şırınganın içerisinde ya polivinil alkol ya da selüloz asetat çözeltisi bulunması sayesinde üretilen yüzeydeki PVA/CA oranını değiştirebilmektedir. Farklı karışım oranlarına sahip yüzeylerin her birinin SEM, FTIR ve XRD sonuçlarına göre karakterizasyonu yapılmıştır.



Şekil 1.18 Multi-jet elektrospinning sistemi
(Ding, Kimura, Sato, Fujita ve Shiratori, 2004)

Termal kararlılığın artırılması amacıyla karbon nanotüplerin kullanılması selüloz asetat çalışmalarında bir diğer yaklaşımdır. Lisunova, Hildmann, Hatting, Datsyuk, ve Reich (2010) öz-kabuk sistemini kullanarak poliakrilonitril(PAN)- selüloz asetat (CA) nanolifleri üretmişlerdir. Kabuk kısmını oluşturan PAN çözeltisinin içerisine yüksek oranda karbon nanotüp (CNTs) eklenmiştir. AFM, TEM ve Raman analizleri ile elektro-eğrilmiş liflerin morfolojisi ve de eklenen CNTlerin polimer zinciri üzerindeki dizilimleri karakterize edilmiştir. DSC ise oluşan yapının termal kararlılığa olan etkisi hakkında bilgi vermiştir.

Kompozit yapıların elektro-eğrilmesinde farklı yaklaşımlar da olmuştur. Baek ve ark. (2011) selüloz asetat ve poli(bütül akrilat)ı birlikte çekmiş ardında gelen ısıtma işlemi poli(bütül akrilat)ı bir yapıştırıcı olarak kullanmıştır. Yapılan analizlerde noktasal birleşmeler olduğu gözlenmiş ve de selüloz asetatın çekme mukavemetinde artış kaydedilmiştir.

Selüloz asetat diğer selüloz türevleriyle karıştırılarak da lif çekimi yapılmıştır. Li ve Frey (2010) selüloz nitrat – asetat(CNA) karışımı ester lifleri üretmiştir. Elde edilen CNA yapısı IR ve H NMR ile incelenmiştir. Selüloz diasetat üzerindeki hidroksil gruplarının nitrasyon işlemi başarıyla gerçekleştirilmiştir. CNA aseton/su

karışımında çözünebilmiştir. Elektro-eğirme işlemi sonucunda lifler analiz edilerek nitrat gruplarının lif morfolojisi üzerine etkisi ortaya konmuştur.

1.5.4 Selüloz, Selüloz Triasetat ve Diğer Türevlerin Uygulamaları

Selülozun elektroeğrilmesi de çözelti sistemi itibariyle zor da olsa gerçekleştirilebilmektedir. Kim, C.-W., Kim, D.-S., Kang, Marquez ve Joo (2006) selülozu lityum klorür (LiCl)/N,N-dimetil asetamit (DMAc) ve N-metilmorfolin Oksit (NMMO) / Su olmak üzere iki farklı çözelti sisteminde çözmüştür. Bu çalışmada, ortam sıcaklığının artırılması sonucu çözelti viskozitesinin düştüğü de ortaya konmuştur.

Selüloz asetatın yanı sıra, selüloz triasetat da elektro-eğirmede kullanılmış bir polimerdir. Han, Son, Youk, Lee ve Park (2005), selüloz triasetat kullanarak elektro-eğrilmiş lif yüzeyi elde etmişlerdir. Çözelti sistemini yalnızca metilen klorür ve metilen klorür ile etanolün değişik karışım oranlarındaki haliyle hazırlamışlardır. Oluşan lif yapılarının gözenekliliği ve gözenek hacimleri incelenmiş; optimum koşullar saptanmıştır.

Yoon, Moon, Lyoo, Lee ve Park (2009) elektro-eğrilmiş selüloz triasetat liflerinin su iticilik özelliğini incelemişlerdir. Kullanılan çözelti sistemi farklı oranlarda metilen klorür ve etil alkol içerirken, sabit oranda selüloz triasetat bulunmaktadır. Elektro-eğrilmiş lif yüzeylerinin eldesinin ardından, 60 s boyunca CF₄ plazması uygulanmıştır. Süper su iticilik özelliği 153°lik temas açısı ile gösterilmiştir.

Chen, Bromberg, Hatton ve Rutledge (2008) polimer zinciri ile katkı maddeleri arasında kovalent bağlar oluşturmayı amaçlamıştır. Bir bakterisit olan klorhegzidin (CHX) selüloz asetat çözeltisine eklenmiştir. Kovalent bağ oluşması için organik titan Tyzor® TE (TTE) çözeltiye katılmış ve de CA ikle CHX arasında oluşan bağlar FTIR, Raman ve XPS analizleri ile kanıtlanmıştır. Oluşan bu bağlardan dolayı üretilen lifler bakterisidal özellik taşımaktadır. Aynı deney selüloz asetat-polietilen oksit karışımı lifler üzerinde de gerçekleştirilmiş ve başarılı sonuçlar alınmıştır.

1.5.5 Biyoteknoloji Uygulamaları

Yakın zamanlarda, ince ve bükülebilir biyo-bataryaların üretimi için de elektro-eğrilmiş lifler bir uygulama alanı bulmuştur. Baptista ve ark. (2011) ultra ince monolitik yapı olarak elektro-eğrilmiş selüloz asetat liflerini kullanarak bir biyo-batarya geliştirmişlerdir. Alüminyum ve gümüş yüzeylerin her iki yanına elektrot olarak depolanmıştır. Elde edilen pilin karakterizasyonu, vücut sıvılarına benzer sıvıların kullanımı ile gerçekleştirilmiş ve birçok biyo-cihazın potansiyel kullanımına yetecek güç yoğunluğuna ulaşılmıştır.

Elektro-eğrilmiş liflerin bir diğer potansiyel kullanım alanı da optik cihazlar ve biyo-sensörlerdir. Shuiping, Lianjiang, Weili, Xiaoqiang ve Yanmo (2010) fotokromik özellikte selüloz asetat lifleri üretmişlerdir. 1', 3', 3'-trimetil-6-nitrospiro (2H-1-benzopran-2,2'-indolin) (NO₂SP) selüloz asetat çözeltisine eklenmiştir IR sonuçları CA ile NO₂SP arasında hidrojen bağı oluştuğunu göstermiştir. Üretilen lifler UV-Vis-spektrofotometre ve floresans mikroskopu ile test edilmiş ve yüksek foto-hassaslık göstermiştir.

Biyosensör amacıyla kullanılan elektro-eğrilmiş lifler birçok sıvı ile karşılaştıklarından dolayı yüksek emiş oranına sahip olmaları gerekmektedir. Khatri, Wei, Kim B.-S. ve Kim I.-S. (2012) selüloz asetat ve polivinil alkol liflerini iki farklı şırınga kullanarak aynı toplayıcı üzerinde üretmişlerdir. Ardından sulu alkali ile işlem gören selüloz asetat lifleri deasetile olarak rejenere selüloz haline getirilmiştir. PVA ise bu işlem sonucu çözünerek lif sisteminden uzaklaştırılmıştır. PVA derişimindeki değişime göre lif yapısının emme oranı test edilmiş olup optimum sonuçlar elde edilmiştir.

Ding, Wang M., Wang X., Yu, ve Sun (2010) nanoliflerin ve onların oluşturmuş olduğu yüzeylerin akustik, fotoelektrik, amperometrik ve dirençsel olarak aşırı derecede hassas sensörlerin geliştirilmesinde kullanıldığını özetlemişlerdir.

Anitha, Brabu, Thiruvadigal, Gopalakrishnan ve Natarajan (2012) ise çok fonksiyonlu elektro-eğrilmiş selüloz asetat lifi üretmek amacıyla ZnO kullanmışlardır. ZnO katkılı CA liflerinin optik, antibakteriyel ve su iticilik özellikleri analiz edilmiştir. Optik olarak belirgin bir değişim gözlenmezken, kısmi antibakteriyel başarı sağlanmıştır. Temas açısı testi sonucunda oldukça iyi bir su iticilik özelliği kazanılmıştır.

Elektrospinning ile oluşturulmuş lif yüzeylerine enzim immobilizasyonu yakın zamanın araştırma konularından biridir. Huang ve ark. (2011) elektrospinning ile elde ettikleri selüloz asetat lif yüzeyini önce alkali işlem ile rejenere selüloz yapısına dönüştürmüş ardından NaIO_4 ile yapılan oksidasyon ile lif yüzeyinde aldehit grupları oluşturmuşlardır. Model enzim olarak kullanılan lipaz enzimini immobilize ettikten sonra etkinliğini test etmişlerdir. Sonuç olarak bu enzimin serbest haline göre daha yüksek ısıl kararlılık ve dayanıklılık gösterdiği anlaşılmıştır.

Selüloz asetat nanoyapıları, rejenere selüloz haline getirdikten sonra fonksiyon kazandırmak da bir diğer yaklaşımdır. Ma, Kotaki ve Ramakrishna (2005) yüksek afiniteye sahip membranı üretmek amacıyla elektrospinning ile geliştirdikleri selüloz asetat yüzeyi önce ısıl ardından alkali işleme soktuktan sonra elde edilen rejenere selüloz (RC) nanolif yüzeye, yüzey modifikasyonu yaparak iki farklı analiz sonucunda farklı malzemelere olan afinitesini test etmişlerdir. Hidroksil gruplarının tekrar oluşturulması sayesinde daha aktif bir reaktif grup eldesi bu çalışmadaki temel düşüncedir.

Nanoliflerin, klasik tekstil yüzeylerine göre, test edilmelerinde bir dizi zorluklar yaşanmaktadır. Callegari, Tyomkin, Kornev, Neimark ve Hsieh (2011) nanoliflerden oluşan yüzeylerin geçirgenlik ve emicilik özelliklerinin test edilmesi konusunda yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntemin test edilmesinde polimer olarak selüloz asetat kullanılmış ve elektro-eğrilmiş nanolif yüzeyler üretilmiştir.

UV irradyasyonu lif mühendisliğinde göze çarpan bir değişim sağlamıştır. Son, Youk ve Park (2006) belirli bir dalga boyunda ve belirli bir süre boyunca uygulanan

UV irradyasyonunun, düşük oranda AgNO_3 içeren elektro-eğrilmiş selüloz asetat liflerinin yüzeyinde Ag partiküllerinin toplanmasına neden olduğunu keşfetmiştir. Dalgaboyu arttırıldıkça Ag nanopartiküllerinin büyüklükleri de azalmaktadır. Üretilen lifler kuvvetli antimikrobiyel etki göstermiştir.

1.6 Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, non-iyonik, katyonik, anyonik olmak üzere üç farklı türde yüzeyaktif maddenin bir biyopolimer olan selüloz asetatın elektrospinning yöntemiyle elde edilen lif yapısını ne yönde etkilediği sistematik bir biçimde incelenmeye çalışılmıştır. Elde edilen liflerin morfolojilerinin karakterizasyonu için söz konusu polimer çözeltilerinin her birinin pH, viskozite, elektriksel iletkenlik ve yüzey gerilimi değerleri ölçülmüş ve bu değerlerdeki değişim ile morfolojik değişimler ilişkilendirilmeye çalışılmıştır. Bu malzemelerin yanı sıra iki farklı grupta da ele alınabilecek dört farklı nitrat tuzu ve yine dört farklı klor tuzu sistematik biçimde selüloz asetat çözeltilerine katılmış ve yine her birinin hem morfolojik hem de yukarıda belirtilen fizikokimyasal verileri analiz edilmiştir. Çalışmanın derinliğini artırmak amacıyla pH değişkenini kontrol altına alacak amonyak değişik derişim değerlerinde kullanılarak lif çekimi yapılmıştır. Söz konusu işlemlerin ardından seçilen katyonik yüzeyaktif madde setrimonyum bromür, aşağıda adı geçen sekiz farklı tuz ve amonyak içeren selüloz asetat çözeltisine sistematik olarak eklenerek yeni bir set lif üretimi gerçekleştirilmiştir. Yukarıda adı geçen fizikokimyasal işlemler bu liflerin üretildiği polimer çözeltilerine de uygulanmıştır. Üretilen tüm bu liflerin saf su ile temas açısı değerleri de ölçülerek incelenmiştir. İçlerinden seçilen sekiz farklı life ise termal kararlılığının tespiti ve olası farklılıkları için DSC analizi uygulanmıştır. Son olarak yine içlerinden seçilen sekiz lif için, antimikrobiyal ve/veya olası antiseptik özelliklerinin karakterizasyonunda gerekli kalitatif ve kantitatif testler uygulanmıştır. Üretilen liflerden uygun morfoloji ve fonksiyon dengesinde olanlarla biyomühendislik uygulamalarında kullanım alanı oluşturmak gelecek çalışmalar için amaçlanmaktadır.

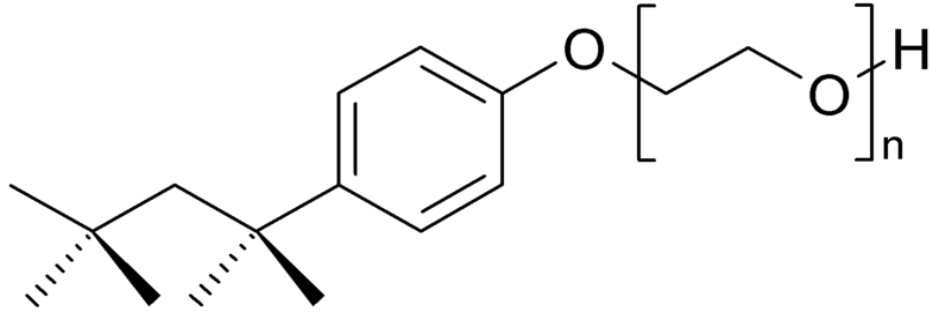
BÖLÜM İKİ

MATERYAL VE METOT

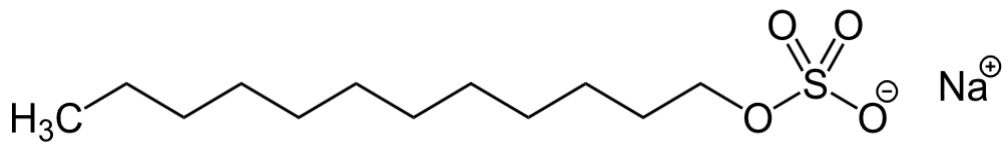
2.1 Materyal

Bu çalışmada kullanılan non-iyonik, anyonik ve katyonik yüzey aktif maddeler sırasıyla triton-x-100 (polietilen glikol p-(1,1,3,3-tetrametilbütül)-fenil eter), sodyum dodesil sülfat ve setrimonyum bromürdür. Nitrat grubu tuzlar; amonyum nitrat, baryum nitrat, gümüş nitrat ve civa(II) nitrat monohidrat ile klorür grubu tuzlar olan kalsiyum klorür, baryum klorür dihidrat, lityum klorür ve bakır(II) klorür dihidrat Merck(Almanya) firmasından temin edilmiştir. Selüloz asetat polimeri (M.A: 30000 g/mol) ise Sigma Aldrich(ABD) firmasından satın alınmıştır. %99,5 ekstra saflık değerindeki aseton ise Tekkim(Türkiye) firmasından tedarik edilmiştir.

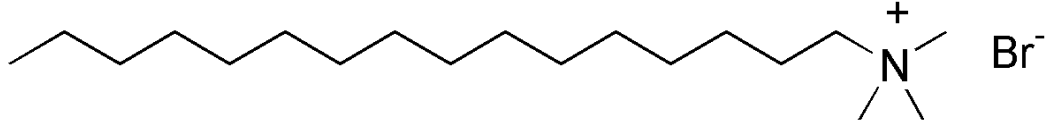
Kullanılan non-iyonik, anyonik ve katyonik yüzeyaktif maddelerin kimyasal yapıları sırasıyla şekil 2.1, 2.2 ve 2.3 te görüldüğü gibidir.



Şekil 2.1 Triton-X-100'ün (polietilen glikol p-(1,1,3,3-tetrametilbütül)-fenil eter) kimyasal yapısı (b.t)



Şekil 2.2 Sodyum dodesil sülfat'ın kimyasal yapısı (b.t)



Şekil 2.3 Setrimonyum bromür'ün (N-Cetyl-N,N,N-trimethylammonium bromide) kimyasal yapısı (b.t)

2.2 Metot

Hazırlanan polimer çözeltilerinin her biri kütlece %14,5 oranında selüloz asetat(CA) ve %15 oranında su içermektedir (Son, Youk, Lee ve Park, 2004). Temel çözeltinin geri kalan yüzdesini aseton oluşturmaktadır.

Bu çalışmada temel çözelti ve ondan elde edilen lif türü D1 kod numarası ile belirtilmiştir. Söz konusu temel çözeltiye, polimer miktarının kütlesince değişen oranlarda katkı maddeleri eklenmiştir. Her bir değişik katkının sonucunda yeni bir kod numarası olan çözelti elde edilmiştir. Tablo 2.1'de görüldüğü üzere D2'den D13'e kadar tek çeşit katkı maddesi, selüloz asetatın kütlece %2,5u kadar eklenirken, bu oran D14 için %7,5 olmuş; D15-D23 arası çözeltiler için ise iki çeşit katkı maddesinin her biri için %2,5 olacak şekilde düzenlenmiştir (Son ve ark., 2004). Bu çözeltilerde bulunan ikinci katkı maddesi katyonik yüzeyaktif madde setrimonyum bromürdür. D14 ise amonyak miktarındaki yüksek oranda artışın morfolojik etkisinin testi açısından selüloz asetatın kütlece %7,5u oranında amonyak içermektedir.

Tablo 2.1 Deney setinde üretilen çözeltilerin malzeme içerik yüzdeleri

	CA	H ₂ O	Aseton	Katkı Maddesi-1	Katkı Maddesi-2
D1	14,5%	15,0%	70,5%	-	-
D2-D13	14,5%	15,0%	70,5%	2,5% ~ CA(g)	-
D14	14,5%	15,0%	70,5%	7,5% ~ CA(g)	-
D15-D23	14,5%	15,0%	70,5%	2,5% ~ CA(g)	2,5% ~ CA(g)

Tablo 2.2'de ise hazırlanan çözeltilerin ayrıntılı reçetesi verilmektedir.

Tablo 2.2 Deney setinde kullanılan çözeltilerin katkı maddeleri ve ilgili kod numaraları

Çözelti#	Katkı Maddesi-1	Katkı Maddesi-2
D1	-	-
D2	Triton-X-100	-
D3	Sodyum Dodesil Sülfat	-
D4	Setrimonyum Bromür	-
D5	Kalsiyum Klorür	-
D6	Baryum Klorür Dihidrat	-
D7	Lityum Klorür	-
D8	Bakır(II) Klorür Dihidrat	-
D9	Amonyum Nitrat	-
D10	Baryum Nitrat	-
D11	Gümüş Nitrat	-
D12	Civa(II) Nitrat Monohidrat	-
D13	Amonyak	-
D14	Amonyak	-
D15	Amonyak	Setrimonyum Bromür
D16	Kalsiyum Klorür	Setrimonyum Bromür
D17	Baryum Klorür Dihidrat	Setrimonyum Bromür
D18	Lityum Klorür	Setrimonyum Bromür
D19	Bakır(II) Klorür Dihidrat	Setrimonyum Bromür
D20	Amonyum Nitrat	Setrimonyum Bromür
D21	Baryum Nitrat	Setrimonyum Bromür
D22	Gümüş Nitrat	Setrimonyum Bromür
D23	Civa(II) Nitrat Monohidrat	Setrimonyum Bromür

Çözeltilerin her biri yüksek oranda aseton içerdiğinden ve aseton, kaynama noktası yaklaşık 56°C olan oldukça uçucu bir çözücü olduğundan tüm çözeltiler 100 ml hacimdeki kahverengi şişelerde hazırlanmış ve çift tıpa-kapak ile korunmuştur. Ayrıca her adımda dala kontrolleri yapılmıştır.

Söz konusu çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilen elektrospinning işleminde ise tablo 2.3'te görülen işlem parametreleri uygulanmıştır. Her biri iki farklı parametre setine maruz bırakılarak toplamda kırk altı çeşit lif yapısı elde edilmeye çalışılmış ve bunların kırk beş tanesinde başarıya ulaşılmıştır. Üretilen bu yapıların morfolojik özellikleri ile çözeltilerin fizikokimyasal özellikleri arasındaki ilişki açıklanmaya çalışılmıştır. Dikkat edilecek husus şudur ki; her iki parametre setinde de çözelti aynı akış hızı ile beslenirken, farklı elektrik alan şiddetleri, farklı mesafe ve gerilim değerleri uygulanarak elde edilmiştir.

Tablo 2.3 Deney setinde kullanılan elektrospinning işlem parametreleri ve ilgili kod numaraları

	Elektrotlar arası Mesafe (cm)	Çözelti Akış Hızı (ml/h)	Uygulanan Gerilim (kV)	Elektrik Alan Şiddeti (kV/cm)
P1	8	5	15	1,875
P2	20	5	30	1,5

Uygulanmış olan elektrospinning işlem parametre setleri deneysel ön çalışma sonucunda kararlaştırılmıştır. Özellikle bu iki parametre setinin seçilmiş olmasındaki en önemli etken, fizikokimyasal parametreleri çok farklı değerlere sahip çözelti sistemlerinin hepsinden –morfolojik bozuklukları olsa da– lif çekilebilmesidir.

2.2.1 Çözeltilerin Fizikokimyasal Özelliklerinin Karakterizasyonu

Üretilen yirmi üç farklı çözeltinin karakterize edilen fizikokimyasal özelliklerinden biri olan viskozite değeri, Visco Star Plus marka viskozimetre ile ölçülmüştür. R7 tipi ölçüm ucu kullanılmış olup; 100 rpm devir hızıyla çalışılırken ortam ve çözelti sıcaklığı 20°C olarak kaydedilmiştir.

Elektriksel iletkenlik ve pH değerleri ise sırasıyla Consort C533 ve Mettler Delta 320 marka cihazlarda 20°C sıcaklıkta ölçülmüştür.

Yüzey gerilimi ölçümü her bir çözelti türü için gerçekleştirilmeye çalışıldıysa da asetonun yüksek uçuculuğu nedeniyle sağlıklı sonuçlar elde edilememiştir.

2.2.2 Lif Karakterizasyon Yöntemleri

Lif morfolojisinin tespiti için yapılan taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi bilgisayar kontrollü dijital LEO 440 model mikroskop ile yapılmıştır. Lif örneklerinin her biri iletkenliğin sağlanabilmesi için işlem öncesinde yaklaşık 10 dakika süre ile altın ile kaplanmışlardır. Büyütme değerleri olarak lif kalınlığına göre değişmekle birlikte 800, 4000 ve 20000 değerleri kullanılmıştır.

Isıl karakterizasyon Perkin Elmer-Diamond marka ve model diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile yapılmıştır. Örnekler, saf azot ortamında 50 ile 450°C sıcaklık aralığında 10°C/dakika hızıyla ısıtılmıştır. Termoplastik bir polimer olan selüloz asetatın bu analiz sonucunda camsı geçiş, erime ve bozunma sıcaklıkları belirlenmeye çalışılmıştır. Bölüm 3.5te belirtilen eksiklikler dolayısıyla dinamik mekanik analize de(DMA) ihtiyaç duyulmuş ve bu analiz Perkin Elmer 8000 marka cihazda gerçekleştirilmiştir.

Üretilen tüm liflerin saf su ile olan temas açıları attension programı kullanılarak Theta marka gonyometrede fotoğraflanmış ve de ölçülmüştür.

2.2.3 Antimikrobiyal Testleri

Antibakteriyal etkinliği belirlemek için yapılan tüm testler, mikroorganizma popülasyonundaki azalmanın hesaplanması temeline dayanmaktadır. Bu testler, kalitatif (agar temeline dayanan engelleme bölgesi testleri) ve kantitatif (bakteri sayım testleri) olmak üzere iki gruba ayrılır.

Kalitatif test yöntemi olarak, genelde AATCC 147 ve kantitatif test yöntemi olarak da AATCC 100 ve SNV195-920 ve 921 testleri seçilir. Her iki test yönteminde aktif maddenin antimikrobiyal etkinliği değerlendirilirken, yeni geliştirilen materyalle birlikte kontrol materyalinin de aynı işlemlerden geçirilmesi gereklidir.

Agar temeline dayanan kalitatif testler, salınım yapan antimikrobiyal bitim kimyasallarının belirlenmesi için yapılan ön testlerdir. Buna karşın, salınım yapmayan bitim kimyasalları ve tekstil materyalleri için uygun değildir. Kalitatif yöntemlerde, engelleme bölgesinin genişliği ölçülerek değerlendirme yapılır. Bu yöntem kullanılarak tekstil materyalleri için temel sonuçlar elde edilebilir. Test örnekleri ve işlem görmemiş kontrol örnekleri, nutrient agar plakası üzerine yerleştirildikten sonra bakteri çözeltilisi tekstil materyali üzerine aşılanır. Nutrient agar plakalar, 37°C’de 18-24 saat boyunca mikroorganizmaların gelişmesi için etüvde bekletilir. Antimikrobiyal etkinlik, işlem görmüş örneğin çevresindeki engelleme alanının genişliği ölçülerek bulunur. Bu değer, antimikrobiyal etkinliğin kantitatif değeri olarak düşünülmemelidir (Sheikh ve ark., 2009).

Antimikrobiyal etkinliğin objektif değerlendirilmesi, işlem görmemiş ve işlem görmüş materyallerdeki bakteri sayıları arasındaki farkın hesaplandığı belirleme testi kullanılarak yapılır. Kantitatif yöntemlerde, uygun temas süresinden sonra yaşayan mikroorganizmaların sayısına bakılır. Test koşullarına göre, Shake Flask yöntemi uygulandığında numune daha büyük miktarlarda mikroorganizma kültürüne daldırılırken, AATCC 100 yönteminde daha az miktarda mikroorganizma kültürü kullanılmaktadır.

AATCC Test Metodu 100-1999’a göre antimikrobiyal etkinlik şu şekilde karakterize edilir. İşlemler sırasında kullanılan mikroorganizma gram pozitif bir bakteri olan *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) ATCC 6538’dir. Bu metoda göre örnekler 4.8 ± 0.1 cm çapında hazırlanmaktadır. Daha sonra steril petri kaplarına aktarılan örnek yüzeylerine aseptik ortamda 100 µl mikroorganizma solüsyonu inoküle edilerek solüsyonun tamamen emilmesi beklenmektedir. Bu işlem sonrası örnekler yine aseptik ortamda steril kavanozlara alınarak Brain-Heart Infusion (LabM, UK) sıvı besiyerinde bulunan yaklaşık 6×10^8 kob/ml bakteri solüsyonundan bu kavanoza 1 ml aktarılır. Örnekler 37°C’ de 24 saat inkübe edildikten sonra 100 ml nötralizasyon çözeltilisiyle 1 dakika kuvvetlice çalkalanır. Burada nötralizasyon sıvısının kullanılmasının sebebi materyalde kalmış olabilecek bakterileri dilüsyon sıvısına geçirmektir. Gerekli dilüsyonlar yapıldıktan sonra dökme plak yöntemi

kullanılarak Brain-Heart Infusion agara (LabM, UK) inoküle edilen bakteriler 37°C’de 24 saat inkübe edilerek sayım sonuçları alınmaktadır. Herhangi bir işleme tabi tutulamayan örnek de kontrol örneği olarak bu test metoduna tabi tutulmuştur. Sonuçlar koloni oluşturma birimi (kob) olarak verilmektedir ve % bakteri azalması (R) aşağıdaki formül kullanılarak belirlenir (AATCC Test Yöntemi 100-1999).

$$R (\%) = [(B - A) / B] \times 100$$

R = % bakteri azalması

A = 24 saat sonraki kob/ml (mililitrede oluşan bakteri koloni sayısı)

B = “0” temas süresindeki kob/ml (mililitrede oluşan bakteri koloni sayısı)

Burada hesaplanan % oran ne kadar yüksek ise antibakteriyal etkinlik de o kadar yüksek demektir (AATCC Test Method 100-1999).

Liflerin antimikrobiyal aktivitelerinin kantitatif olarak ölçülmesi testi agar plate difüzyon metoduna göre yapılmıştır. Katı ortamda meydana gelen zon inhibisyonu materyalde bulunan olası antimikrobiyal maddelerin çalışılan test mikroorganizmalarına karşı etkisinin belirlenmesi amacıyla kullanılmaktadır (AATCC Test Yöntemi 100-1999).

Her bakteri kültüründen (yaklaşık 10^7 kob/ml) alınan 100 µl’ lik çözeltiler agar yüzeyine homojen şekilde yayılmaktadır. Daha sonra örneklerden 2 cm²’ lik kesitler alınarak örnekler 37°C’de 24 saat inkübe edilerek oluşan inhibisyon zonları takip edilmektedir. Test örneklerinin etrafında meydana gelen zonun çapı direkt olarak antimikrobiyal etki ile doğru orantılı olup kalitatif olarak örnekler arasında karşılaştırma yapılmasını sağlamaktadır. Antimikrobiyal çalışmaların gerçekleştirildiği bütün testler 3 kere tekrarlanmaktadır (Sheikh ve ark., 2009).

İnhibisyon zonunun genişliğinin hesaplanması aşağıda belirtildiği şekilde yapılmaktadır: (Sheikh ve ark., 2009).

$$W = (T - D) / 2$$

W= İnhibisyon zonunun ortalama genişliği

T= İnhibisyon zonunu da kapsayan alanın genişliği (mm)

D= test örneğinin çapı (mm)

Zon çaplarının büyüklükleri örneklerin daha fazla bakterisidal olduğunun kanıtı olmamakla birlikte örneklerin içinde ihtiva ettiği antimikrobiyal etki göstermesi beklenen maddelerin materyalden ortama difüzyonunun bir göstergesidir (Sheikh ve ark., 2009).

BÖLÜM ÜÇ

SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

3.1 Fizikokimyasal Analiz Sonuçları

Tablo 3.1 Tez çalışmasında kullanılan yirmi üç farklı selüloz asetat çözeltisinin viskozite, pH ve elektriksel iletkenlik değerleri

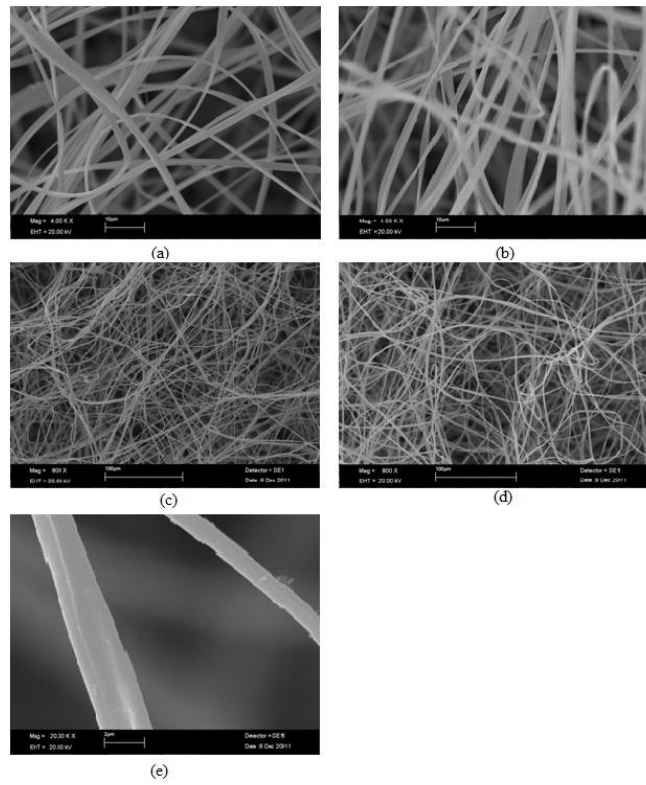
Çözelti#	Viskozite (mPa.s)	pH	Elektriksel İletkenlik (μS/cm)
D-1	220	4,79	18
D-2	330	4,52	76,6
D-3	220	4,76	255
D-4	210	4,70	252
D-5	220	3,32	315
D-6	240	3,32	142
D-7	210	4,48	715
D-8	240	3,39	569
D-9	240	3,85	1080
D-10	280	3,88	563
D-11	240	3,03	413
D-12	210	1,42	315
D-13	190	7,60	236
D-14	400	8,64	526
D-15	320	7,38	561
D-16	455	3,51	585
D-17	345	3,77	404

Tablo 3.1 Devamı

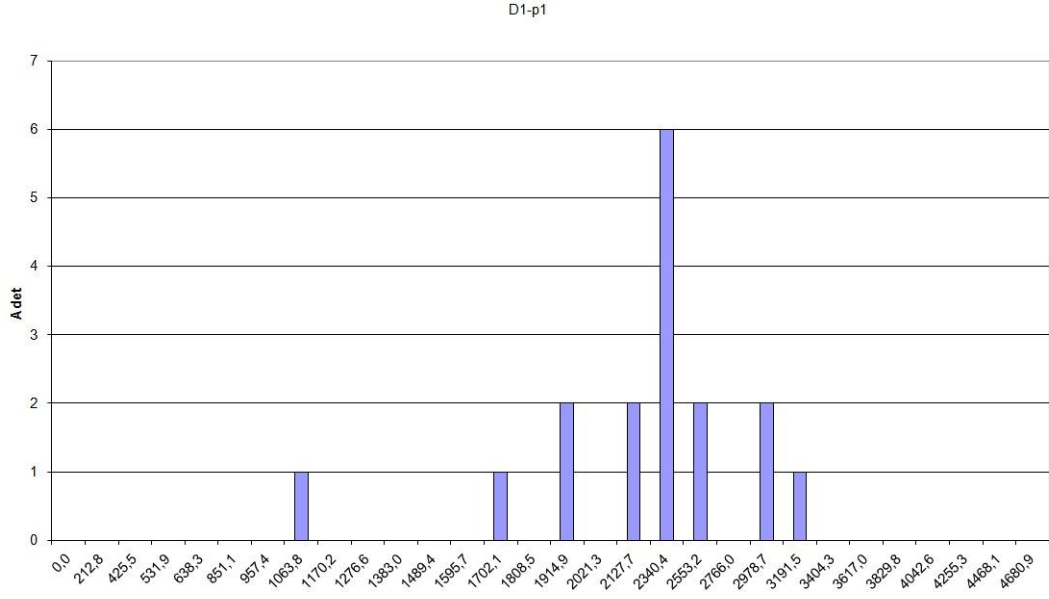
Çözelti#	Viskozite (mPa.s)	pH	Elektriksel İletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
D-18	315	4,73	1090
D-19	355	3,58	855
D-20	248	4,83	1110
D-21	320	3,38	452
D-22	377	2,96	523
D-23	376	1,72	400

3.2 Morfolojik Analiz Sonuçları

3.2.1 D-1 Lifinin Morfolojik Analizi

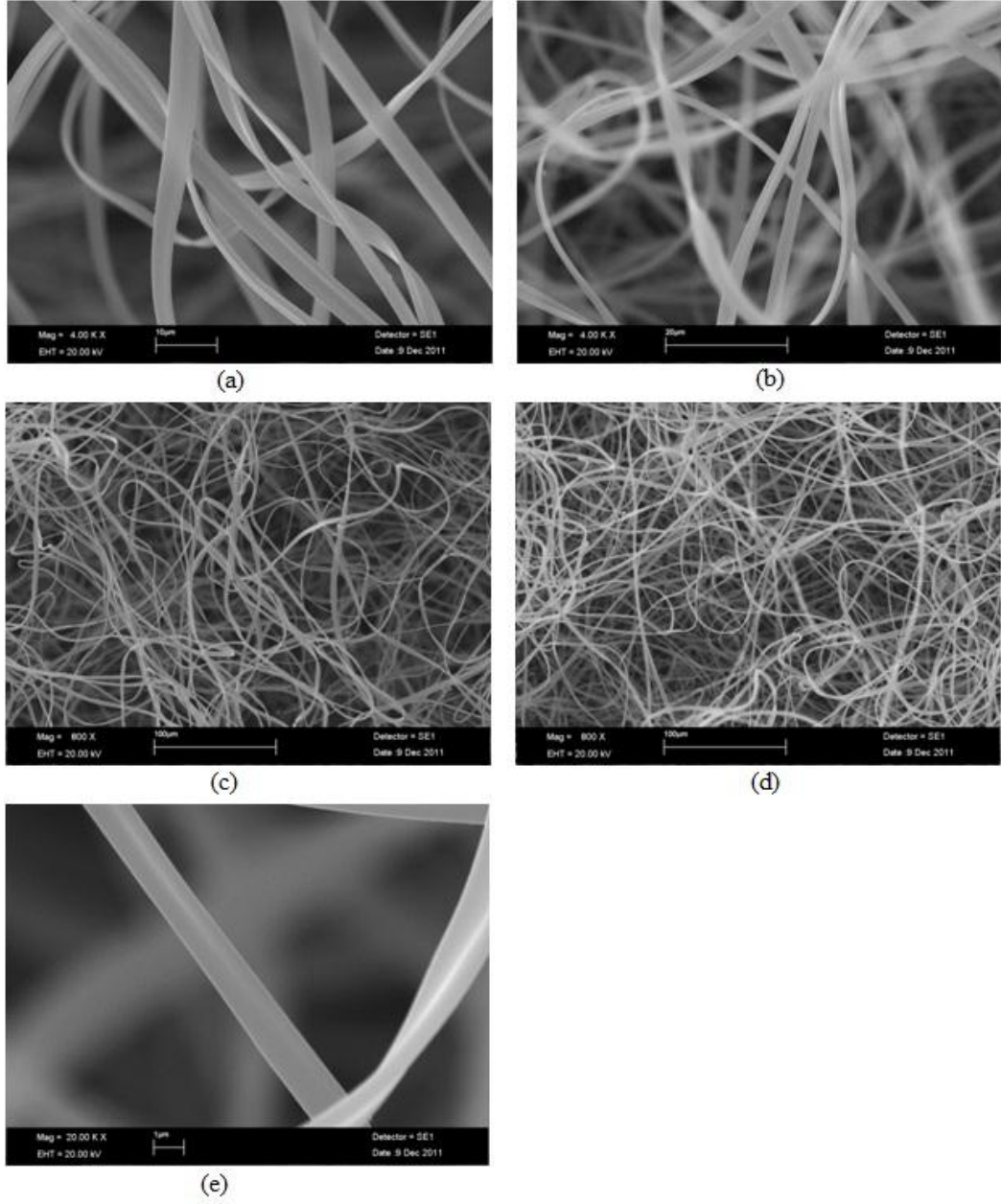


Şekil 3.1 D1 lifinin p1 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x800, e: x20000 büyütme

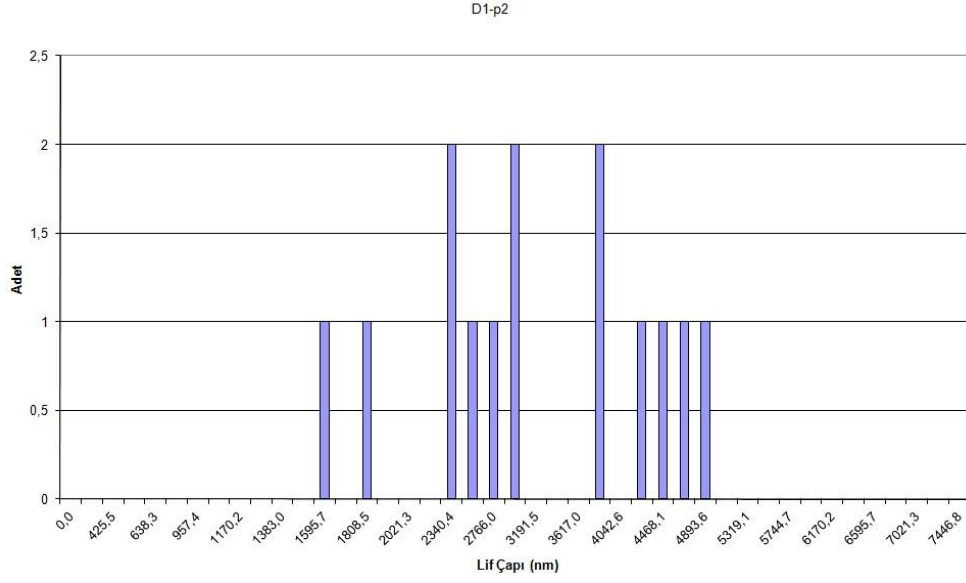


Şekil 3.2 D1-p1 lifinin çap değerine ait histogramı

Saf selüloz asetat kullanılarak üretilen D1 kod numaralı lifin 8 cm – 5ml/h – 15kV parametreleri(p1) ile üretilen biçimi 2302 ± 505 nm ortalama çapa sahiptir. Aynı çözelti ile 20 cm – 5ml/h – 30 kV parametreleri (p2) kullanılarak üretilenlerin ise ortalama çap değeri 3237 ± 1083 nm'dir. Bu denli yüksek çap değerlerine sahip olmasının en önemli nedeni söz konusu çözeltinin $18 \mu\text{S}$ elektriksel iletkenlik değerine sahip olması ve dolayısıyla uygulanan elektrik alanın kuvvetsel etkisini artırabilecek elektriksel yük miktarının çok düşük seviyede olması olarak düşünülmektedir. Özellikle p2 olarak kodlanan ikinci parametre setinde görüldüğü üzere daha düşük bir elektrik alan şiddeti ($1,5 \text{ kV/cm}$) uygulanmaktadır. Bunun sonucunda, zaten elektriksel iletkenliği çok düşük olan çözelti için toplam çekim kuvveti daha da azalmış ve bunun sonucunda hem ortalama çap değeri hem de bu değerlerin standart sapması yüksek oranda artmıştır (Kriegel, Kit, McClements ve Weiss, 2009). Bu artışın dolaylı olarak bir nedeni de zaten p1 koşullarında da gözlemlenen şeritsi lif yapılarıdır. Şeritsi lif yapılarının oluşmasının en önemli nedeni, çözeltinin çözücüsünün çok hızlı biçimde buharlaşması; polimer jetinin dış yüzeyinin hızla katılaşp, iç kısmının yumuşak kalması ve yapının atmosferik basınç ve elektriksel kuvvet etkisi altında ezilmesidir (Koombhongse, Liu ve Reneker, 2001). Bu yapı fonksiyonel nano lif üretimi için istenmeyen türdedir.



Şekil 3.3 D1 lifinin p2 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x800, e: x20000 büyütme



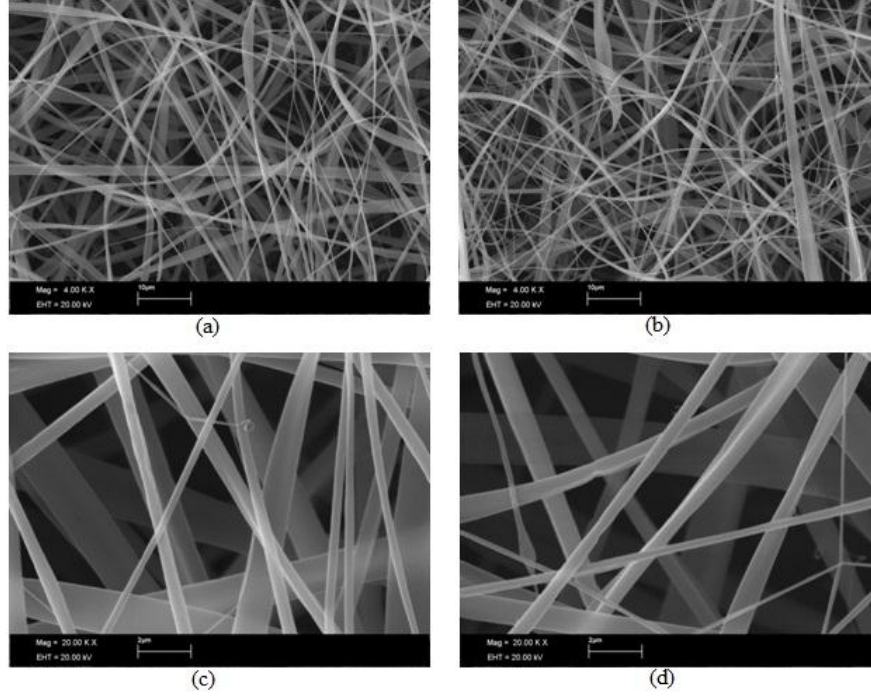
Şekil 3.4 D1-p2 lifinin çap değerine ait histogram

3.2.2 Yüzey Aktif Maddelerin Selüloz Asetat Lif Morfolojisine Etkisinin Analizi

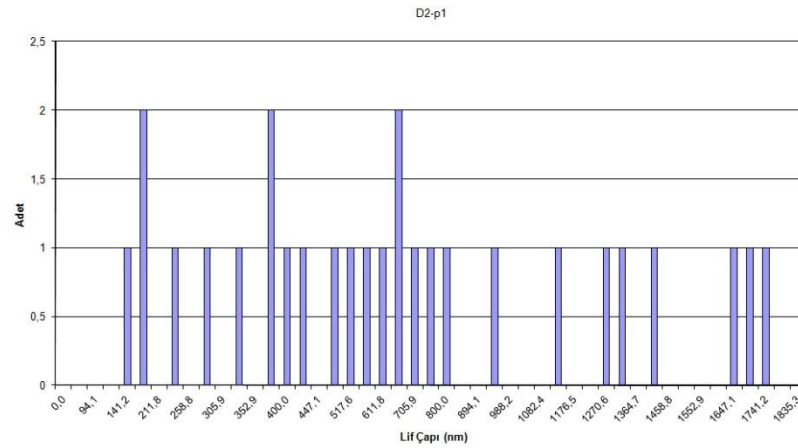
Non-iyonik yüzey aktif madde triton-x-100 katılması ile elde edilen D2 kod numaralı lifin p1 parametresi ile hazırlanan türünün ortalama lif çapı 735 ± 491 nm'dir (Şekil 3.5). D1 lifine göre gözlemlenen incelmanın sebeplerinden biri çok az da olsa artan elektriksel iletkenlik değeri olarak düşünülmektedir. Ancak triton-x-100ün kendi yapısından ileri gelen yüksek viskozite değeri çözeltiye de yansımıştır (330mPa.s). Viskozitenin bu oranda yükselmiş olması, normal koşullar altında lif çapının daha da artmasına neden olması gerekirken, belirtildiği üzere lif incelmıştır (Wang, He ve Xu, 2008). Bu sonucun nedeni, yüzey aktif maddenin kendi doğal yapısından beklendiği üzere çözelti sisteminin yüzey gerilimini düşürmesi ve uygulanan sabit elektriksel kuvvetin, yüzey gerilimi düşmüş polimer jetini biraz daha fazla inceltebilmiş olması olarak düşünülmektedir (Wang, He ve Xu, 2008). Lif çapındaki yüksek standart sapma ise şu yoruma açıktır: Taylor konisinin oluşması için yüzey gerilimini yenmek yeterli olurken bu kuvvetten fazlası uygulandığında, sadece iğne ucundaki damla değil iğne içerisinden çekilen daha fazla miktarda polimer çözeltisi de jete katılır. Bu durum, hem kalınlaşmalara hem de lif çapı dağılımında anormalliklere neden olabilir ki bu örnekte gözlenen sonuç da benzerdir (Ziani ve ark, 2011). Şekil 3.6'da p2 seti ile üretilen lifin ortalama çap değeri

2719±473 nm'dir. Bu koşullar altında açıkça görülmektedir ki daha düşük elektrik alan şiddeti altında, yüzey geriliminin düşmüş olması neredeyse anlamsız kalmış, uygulanan kuvvet polimer jetini yeterli düzeyde inceltmeye yetmemiştir.

3.2.2.1 D-2 Lifinin Morfolojik Analizi

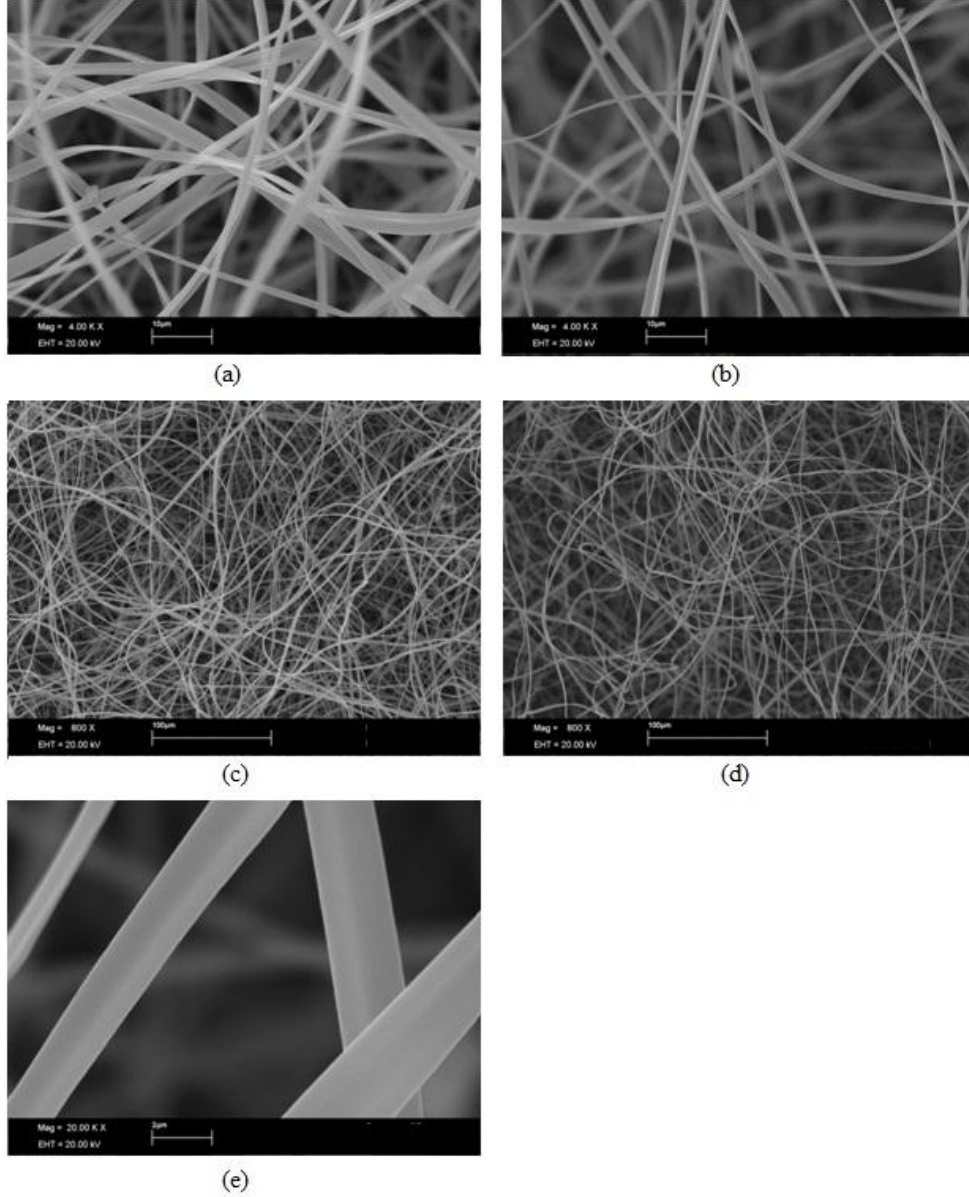


Şekil 3.5 D2 lifinin p1 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme

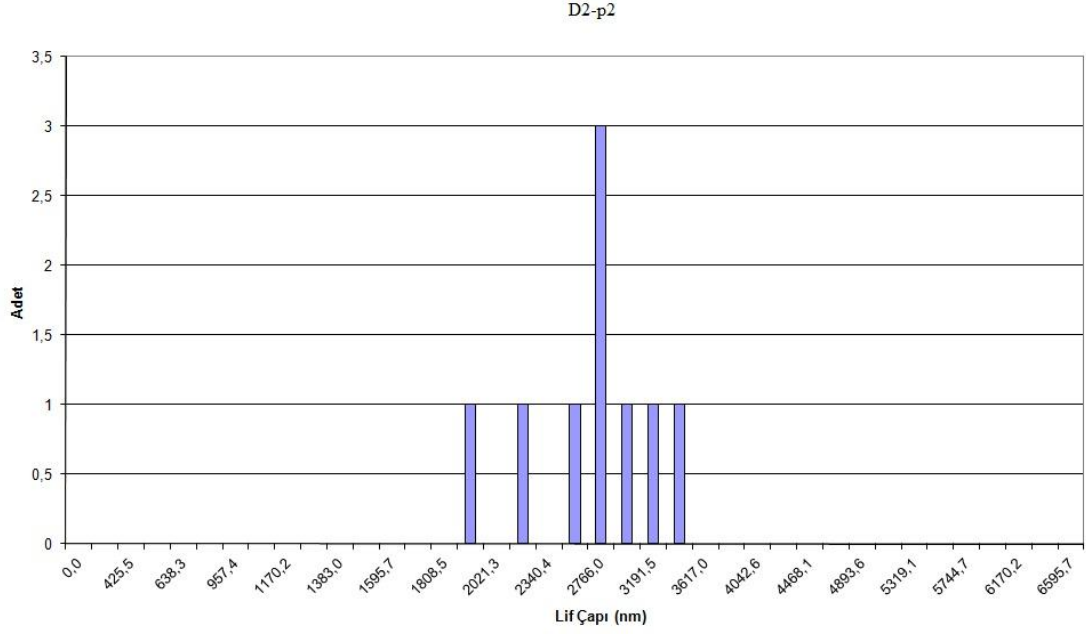


Şekil 3.6 D2-p1 lifinin çap değerine ait histogram

D2-p2 lifi, D1-p1 lifinden bile daha yüksek ϕ değerine sahiptir ki bunun nedeni yukarıda belirtilen viskozite artışıdır. Elektrik alan şiddetinin azalmış olması polimer jetinin kararsızlığını da azalttığından dikkat edilirse standart sapmanın ortalama ϕ değerine oranında p1 koşullarına göre büyük bir azalma gözlenmektedir (Subbiah ve ark., 2005).



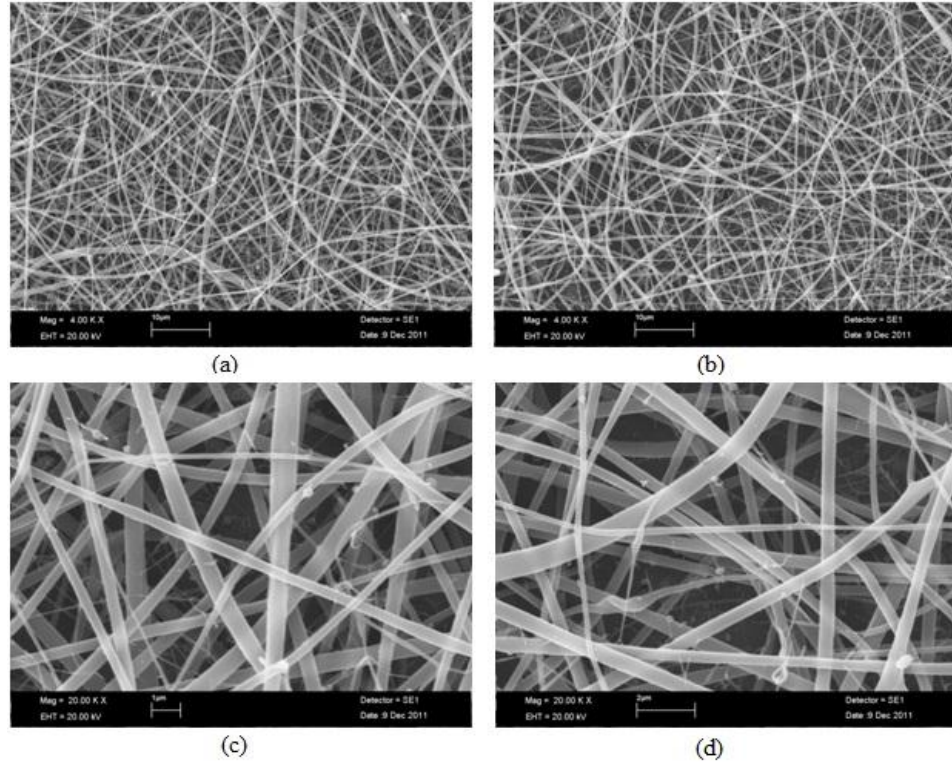
Şekil 3.7 D2 lifinin p2 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x800, e: x20000 büyütme



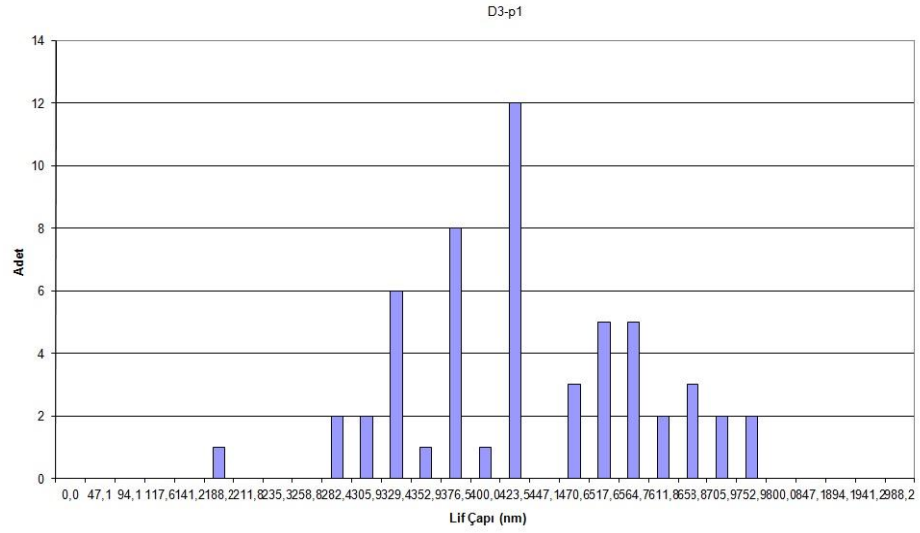
Şekil 3.8 D2-p2 lifinin çap değerine ait histogram

3.2.2.2 D-3 Lifinin Morfolojik Analizi

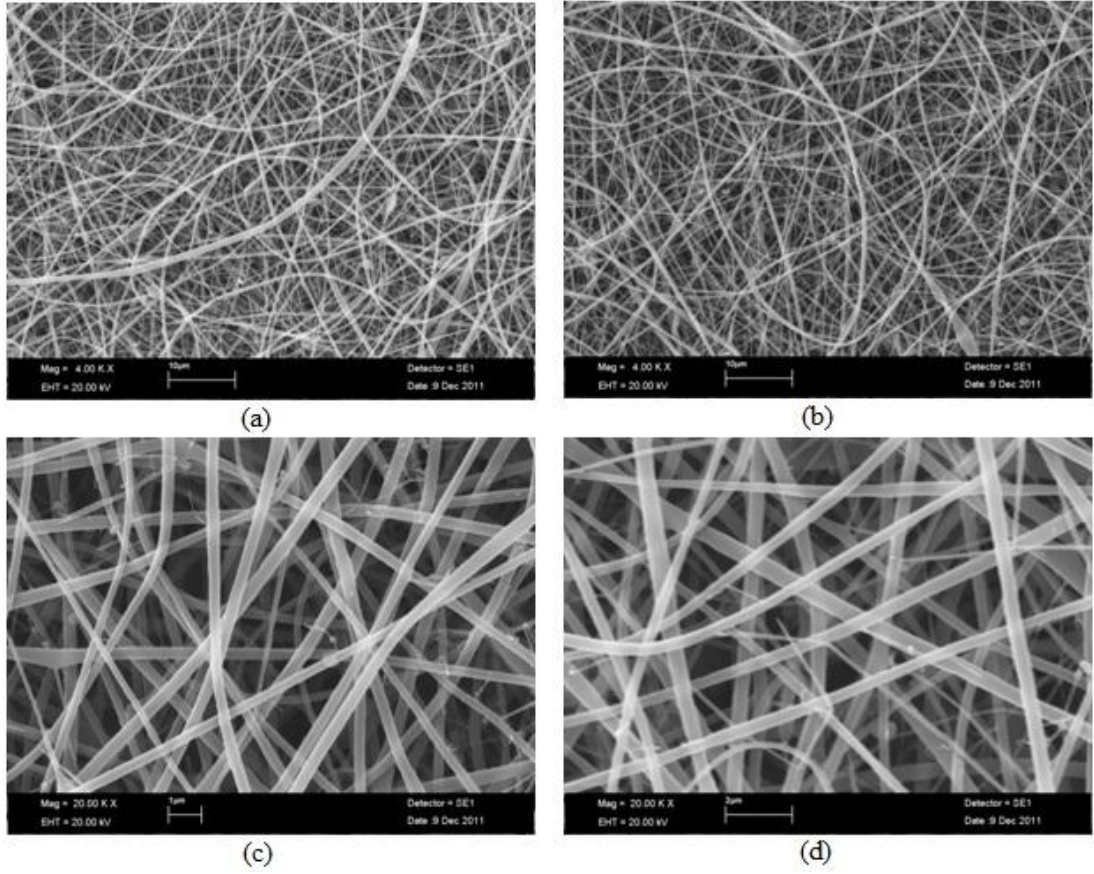
Anyonik yüzey aktif madde sodyum dodesil sülfat katkılı D3 kod numaralı lifin p1 koşullarında ortalama çap değeri 457 ± 129 nm'dir. D1 ve D2 liflerinden sonra gözlenen bu oranda incelmenin temel nedeni D1'inkine göre yaklaşık 14 kat artış gösteren elektriksel iletkenlik ile viskozite değeri aynı kalırken yaşanan yüzey gerilimi düşüşü olarak açıklanabilir. P2 koşullarında ise ortalama çap değeri 336 ± 106 nm'dir. D1 ve D2 liflerine göre bu kez p2 koşullarında gözlenen bu incelmenin nedeni, D3 çözeltisinin elektriksel iletkenliğinin D1 ve D2'ye göre çok daha yüksek oluşu olarak düşünülmektedir. Uygulanan elektrik alan şiddeti düşmüş olsa da ($1,875$ kV/cm'den $1,5$ kV/cm'e düşüş), polimer jetinin izlediği mesafe 8 cm'den 20 cm'e çıkmış olduğundan, kendisine uygulanan toplam elektriksel kuvvetin artan mesafe boyunca biraz daha fazla inceltme sağlayabilmiş olmasıyla açıklanabilir (Yu ve ark., 2012).



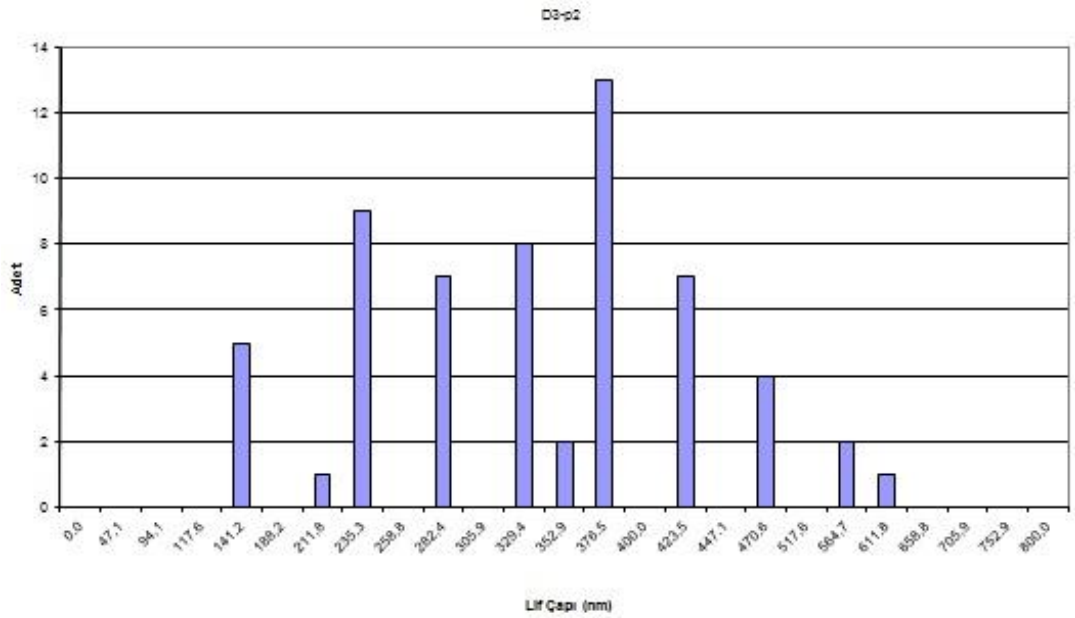
Şekil 3.9: D3 lifinin p1 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme



Şekil 3.10 D3-p1 lifinin çap değerine ait histogram

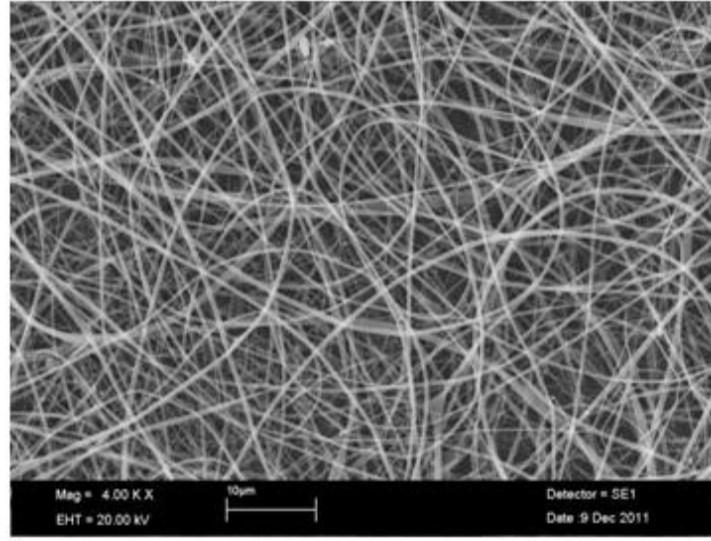


Şekil 3.11 D3 lifinin p2 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme

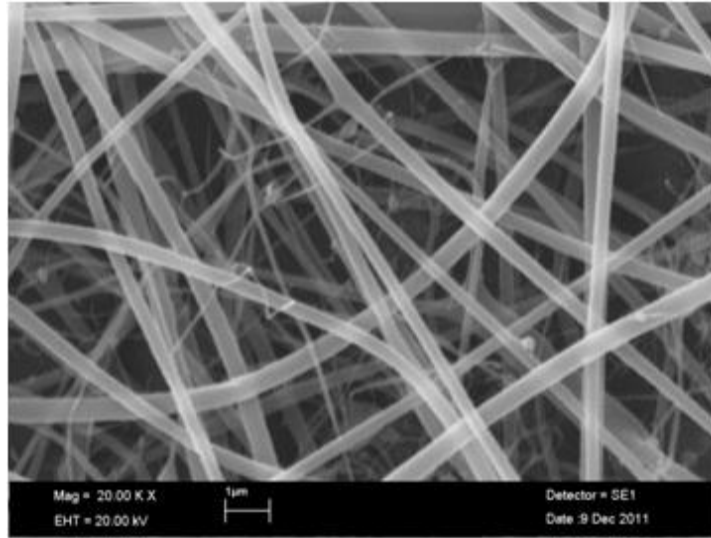


Şekil 3.12 D3-p2 lifinin çap değerine ait histogram

3.2.2.3 D-4 Lifinin Morfolojik Analizi



(a)

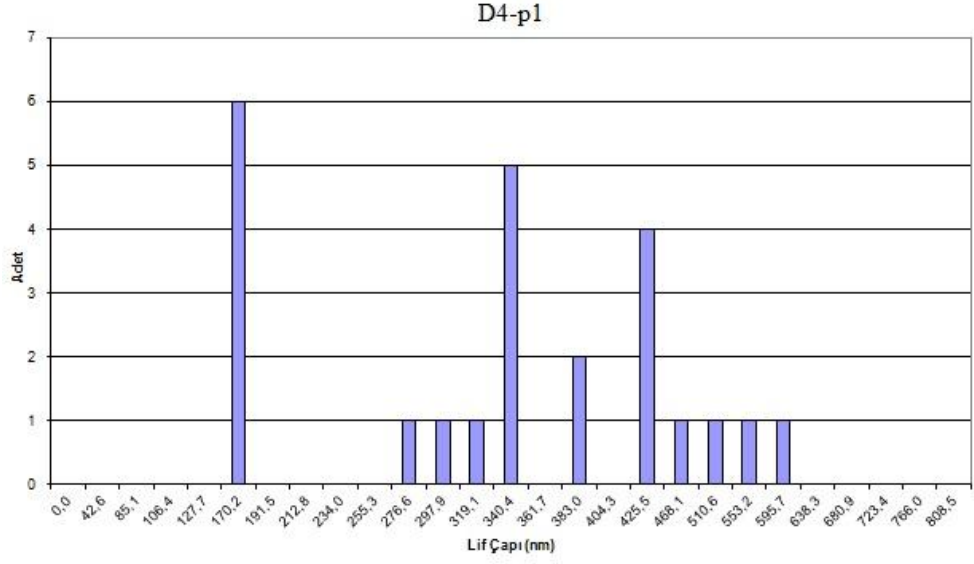


(b)

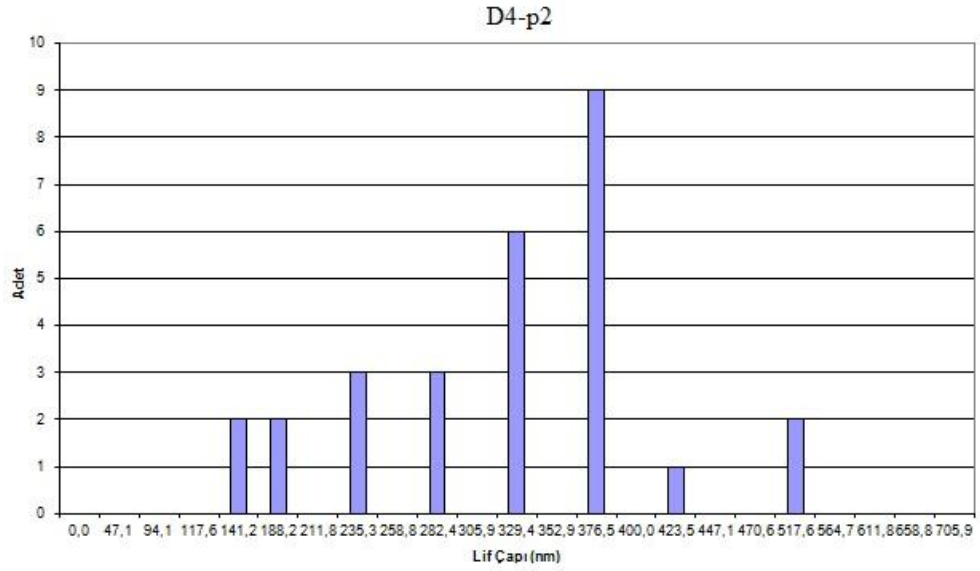
Şekil 3.13 D4 lifinin p1 setindeki SEM görüntüleri: a: x4000, b: x20000 büyütme

Katyonik yüzey aktif madde setrimonyüm bromür katkılı D4 kod numaralı lifin p1 koşullarındaki ortalama lif çapı 342 ± 127 nm'dir. Bu lif çok yakın fizikokimyasal özelliklere sahip olduğu D3 ile kıyaslanacak olursa hemen hemen aynı pH ve elektriksel iletkenlik değerleri ancak çok az miktarda azalmış viskozite değeri görülmektedir. İşte bu azalma iki lifin ortalama çap değerlerinin aynı koşullar altındaki farkını açıklayabilmektedir. P2 koşullarında üretilen lifin ortalama çap

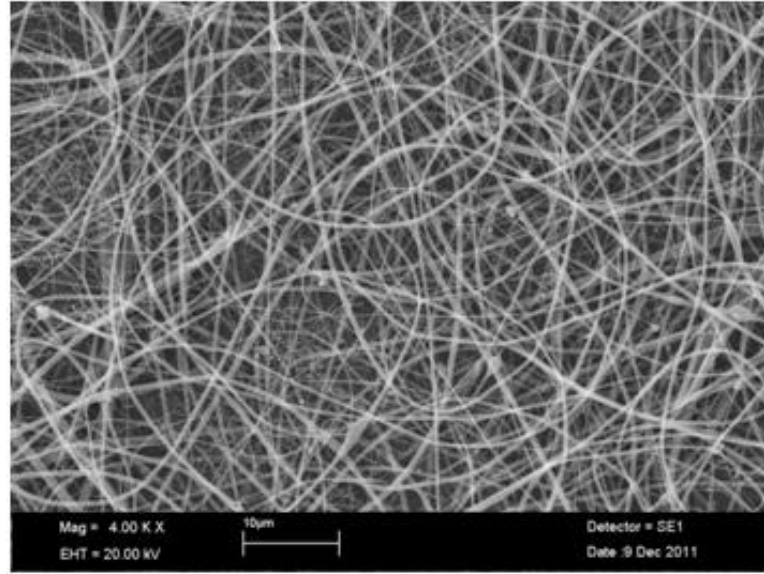
değeri ise 323 ± 95 nm'dir. Aynı D3 lifinde olduğu gibi yine p2 parametre setinde(1,5 kV/cm) setinde çapta bir azalma gözlenmiştir. Bu durum karşısında, D3 lifi için yapılan yorumun benzeri yapılabilir (Yu ve ark., 2012).



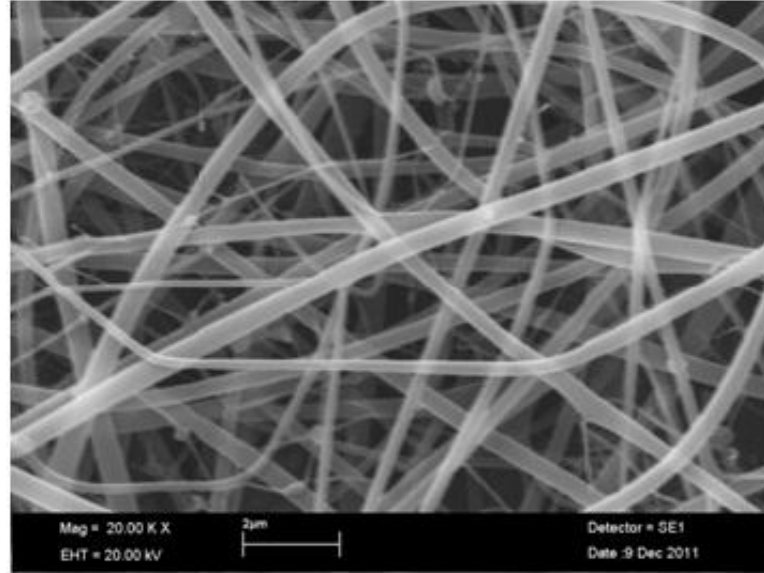
Şekil 3.14 D4-p1 lifinin çap değerine ait histogram



Şekil 3.15 D4-p2 lifinin çap değerine ait histogram



(a)



(b)

Şekil 3.16 D4 lifinin p2 setindeki SEM görüntüleri: a: x4000, b: x20000 büyütme

3.2.3 Klorür Grubu Tuzların Selüloz Asetat Lif Morfolojisine Etkisinin Analizi

Bu çalışmadaki klorür tuzlarından ilki olan kalsiyum klorür katkılı D5 lifinin p1 koşulları altında ortalama lif çapı 389 ± 147 nm'dir. Kör çözelti olarak adlandırabileceğimiz D1 lifinin polimer çözeltisi ile aynı viskozite değerine (220 mPa.s) sahip olan D5 çözeltisi, anyonik ve katyonik yüzey aktif maddelerin sağladığı

elektriksel iletkenlikten fazlasını göstermiştir. Hem kalsiyum klorür hem de katyonik yüzey aktif madde setrimonyum bromür içeren D16 kod numaralı lifin p1 koşulları altındaki lif çapı ise 397 ± 110 nm'dir. Her iki çap değerinin de bu kadar yakın olmasının nedeni birbiriyle zıt etkiler sağlayan viskozite ve elektriksel iletkenlik değerlerinin her ikisinin de yaklaşık olarak iki katına çıkmış olması olarak düşünülmektedir (Tablo 3.1). Ancak viskozite değerinin oranca az miktarda daha fazla artmış olması çap değerinin artışına sebep olmuştur. Bununla birlikte kılcal lif oluşumunun zorlaşması neticesinde standart sapma değeri düşmüş dolayısıyla bağlı olarak daha homojen görünümde lif eldesi sağlanmıştır. D5 ve D16 liflerinin p2 koşullarındaki çap değerleri ise sırasıyla 317 ± 122 nm ve 364 ± 97 nm'dir. Bu değerlere bakılarak mesafe artışı karşısında viskozite artışının etkisine göre elektriksel iletkenlikteki artışın etkisinin daha büyük olduğu düşünülmektedir.

İkinci klorür tuzu olan baryum klorür dihidrat katkılı D6 lifinin p1 koşullarındaki ortalama çap değeri 437 ± 355 nm'dir. Bu lif, deney seti içerisinde en değişik sonuçlar alınan örneklerden biri olmuştur. Dikkat edilirse standart sapma değerinin çap değerine oranı %81,15 tir ve üretilen lif seti morfolojik olarak da hiç istenmeyen bir durumdadır. Bu oran deney seti içerisindeki en yüksek değer olarak ölçülmüştür. Bu sıra dışı durumun en önemli nedeni diğer tüm tuz çözeltilerine ve non-iyonik hariç yüzey aktif maddeli çözeltilere göre en düşük elektriksel iletkenlik değerine sahipken ($142 \mu\text{S/cm}$), viskozitesinin artış göstermiş olması olarak düşünülmektedir. Yine p1 koşullarında bu kez setrimonyum bromür de eklenmiş olan D17 lifi ise çok değişik morfolojik özellikler göstermektedir. D17-p1'in ortalama çap değeri 355 ± 97 nm'dir. Çözeltiye katılan selüloz asetatın yalnızca %2,5u kadar olan setrimonyum bromür; viskozite değerini daha da artırmış olmasına karşın hem lif çapı ortalamasını azaltmış hem de standart sapma değerini %27,4 seviyesine gerileterek oldukça homojen görünümde bir lif seti eldesini mümkün kılmıştır. Bu dramatik değişimlerin nedenleri, D17 çözeltisinin elektriksel iletkenliğinin D6'ya göre 2,85 kat fazla iken, viskozite değerinin 1,44 katına çıkabilmiş olmasıdır. Bu farklılığa bir de setrimonyum bromürün yüzey gerilimini düşürmesi ile polimer jetinin akışının düzenlenmesi eklendiğinde, bu büyük fiziksel değişim, matematiksel olarak da anlam kazanmaktadır. D6 ve D17'nin p2 koşullarındaki ortalama lif çapı

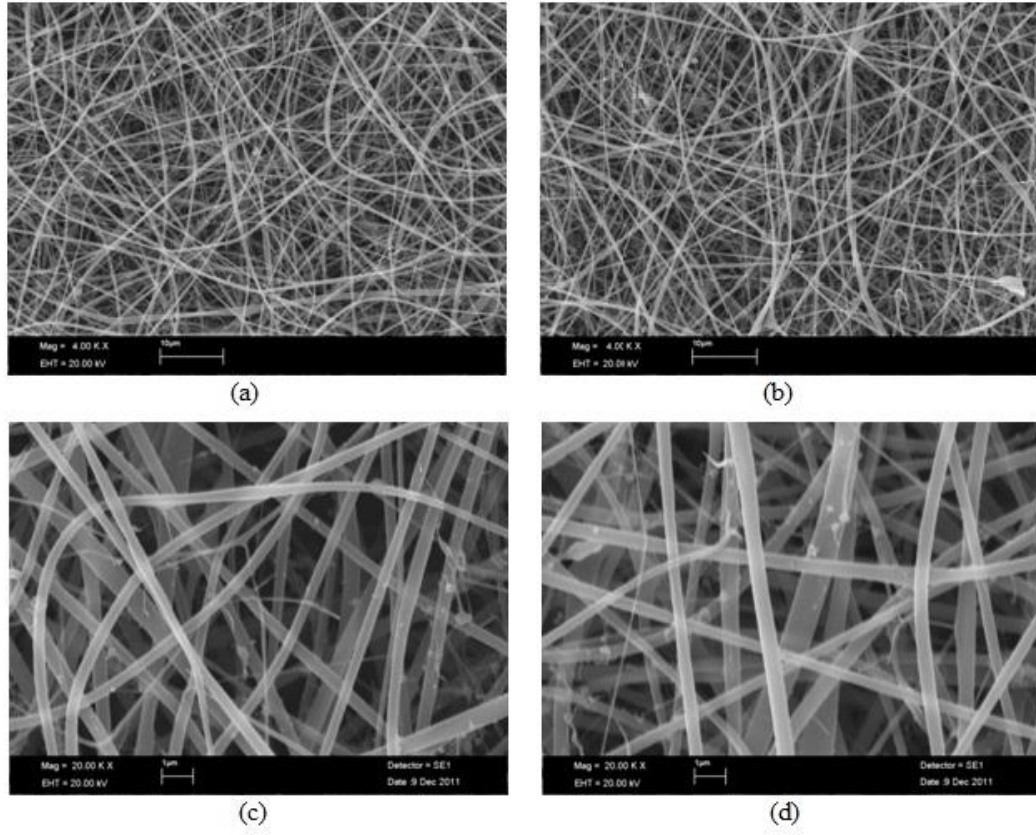
değerleri sırasıyla $556\pm333\text{nm}$ ve $418\pm105\text{nm}$ dir. Dikkat edilecek olursa her iki lif türünün de çap değerleri p1 koşullarında daha incedir. Bunun nedeni p2 koşullarında uygulanan elektrik alan şiddetinin azalması ve bu azalmanın her iki lif türü için de gerekli inceltmeyi sağlayamamasıdır. D6 lifinin elektriksel iletkenliği tuz katkılı çözeltiler arasında en düşük değerdedir. D17 elektriksel iletkenliği artmış olsa da viskozitesi de arttığından inceltmeyi engellemiş olduğu düşünülmektedir.

Bu çalışmanın üçüncü klorür tuzu olan lityum klorür katkılı D7 lifinin p1 koşullarındaki ortalama çap değeri $365\pm137\text{nm}$ dir. Bu lifin çözeltisinin fizikokimyasal değerlerine bakıldığında viskozite değerinin, kör çözeltiye(D1) göre hafifçe düşüş gösterdiği ancak elektriksel iletkenlik değerinin yaklaşık 40 kat gibi çok yüksek bir oranda arttığı görülmektedir. Bu dengesizlik sonucunda lif yapılarının yanı sıra onların oluşumu esnasında düşük viskoziteye dayanamayarak yüksek elektriksel kuvvet altında polimer jetinin parçacıklara ayrıldığı görülmektedir. Bu örnekte yüzey geriliminin etkisini ispatlayan bir nokta da bulunmaktadır. Zira lityum klorür katkılı D7 çözeltisinden p2 parametresinde lif çekilememiştir. Burada kastedilen toplayıcı plakaya varan yapıların lif biçiminde olup olmaması değil, polimer jetinin p2 koşulları altında hiçbir surette iğne ucundan ayrılmamış olması, hatta jet formuna bile geçememiş olmasıdır. Bu durum zaten elektrospinningin tanımı içerisinde olan yüzey gerilimi yüksekliğiyle açıklanabilmektedir (Subbiah ve ark., 2005). Bu bilgiden yola çıkılarak yapılabilecek yorumlardan biri de üretilen yirmi üç farklı çözelti içerisinde yüzey gerilimi değeri en yüksek olanın D7 çözeltisi olduğu düşünülmektedir. İşte böyle bir durumda yüzey aktif madde katarak elde edilen D18 numaralı lif p1 koşulları altında üretilmiş ve ortalama çap değeri olarak $362\pm207\text{nm}$ elde edilmiştir. Setrimonyum bromürün katılımıyla viskozite değeri, lif stabilitesini nispeten sağlayabilecek bir seviyeye çıkmıştır ancak yüzey aktif maddenin katyonik yapısı nedeniyle daha da artan elektriksel iletkenlik nedeniyle polimer jetine ait parçacıkların saçılımı tam olarak engellenememiştir. Viskozite artışı nedeniyle saçılım yapan jetin çapı az da olsa artış gösterdiğinden standart sapma değerinde yükselme gözlenmektedir. D18-p2 lifi ise çekilebilmiştir. Bir diğer ifade ile yüzey aktif madde açık şekilde farkını göstermiş ve yüzey gerilimi yüksekliği nedeniyle çekilememiş olan D7-p2, setrimonyum bromür katkısıyla D18-

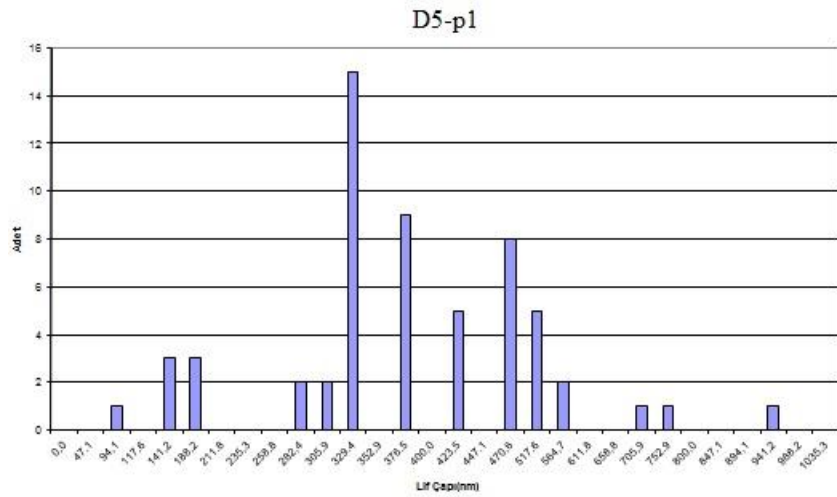
p2 adı altında üretilenmiştir. Ortalama lif çapı değeri ise $395\pm193\text{nm}$ olmuştur (Şekil 3.69).

Dördüncü ve son klorür tuzu olan bakır(II)klorür dihidrat katkılı D8 lifinin p1 koşullarında ortalama çap değeri $341\pm185\text{nm}$ dir. D8 çözeltisinin viskozite değeri kör çözeltiye göre artmış olmasına rağmen elektriksel iletkenlik değeri de yaklaşık olarak 32 kat artmıştır. Bunun sonucunda şekil 3.27de görüldüğü üzere lif yapısından ayrılan yapılar oluşmuştur. Setrimonyum bromür katılmasıyla elde edilen D19 çözeltisinde ise hem viskozite hem de elektriksel iletkenlik artış göstermiştir. P1 koşullarında üretim gerçekleştiğinde, toplayıcı plaka üzerinde gözlenen lif miktarında yüzdesel olarak azalış, saçılım yapmış olan yapılarda ise artış olmuştur. Ortalama lif çapı değeri ise $298\pm75\text{ nm}$ olarak az miktarda azalmıştır. P2 koşullarında D8 ve D19 liflerinin ortalama çap değerleri sırasıyla 259 ± 115 ve $364\pm120\text{ nm}$ olarak ölçülmüştür. D19, p1 koşullarında D8'e göre incelmış; p2 koşullarında ise kalınlaşmıştır. Elektrik alan şiddeti azalmış olsa da oldukça yüksek bir elektriksel iletkenliği olan D8, p2 koşullarında artan mesafede daha da incelmeyi sağlayacak kuvveti bulmuştur. D19'un elektriksel iletkenliği daha da artmış olsa da viskozite değeri de oldukça yükselmiştir (355mPa.s). Buradaki hassas kuvvet dengesi içerisinde p1 koşulunda inceleyen D19 için, p2 koşullarında yeterli elektriksel kuvvetin oluşmadığı düşünülmektedir.

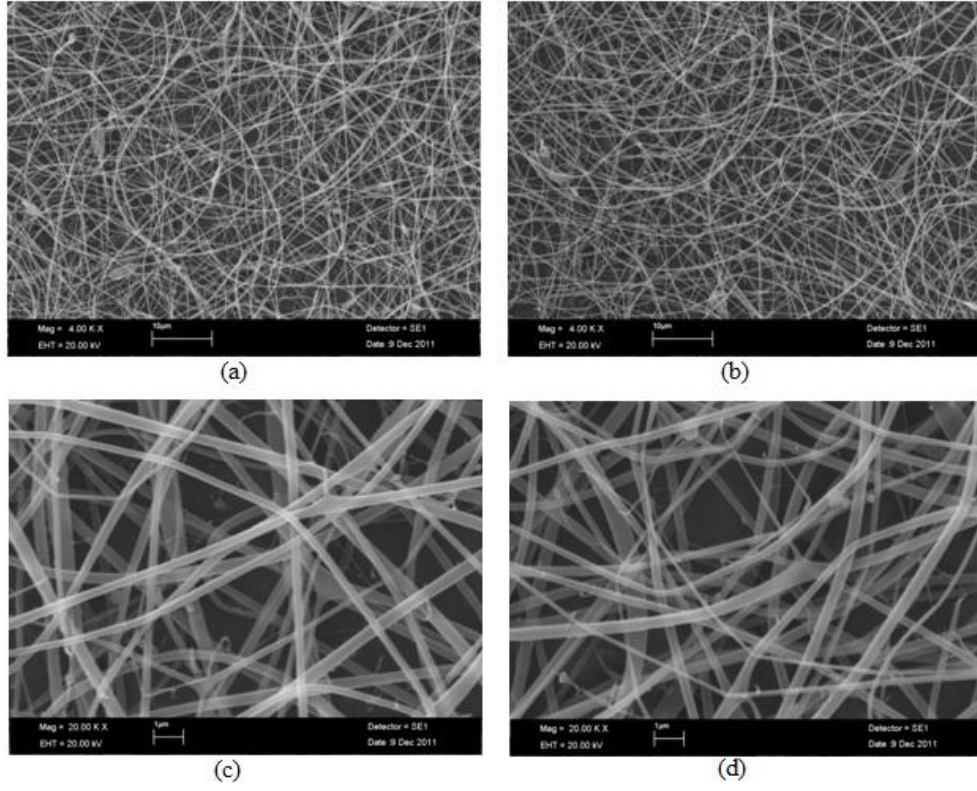
3.2.3.1 D-5 Lifinin Morfolojik Analizi



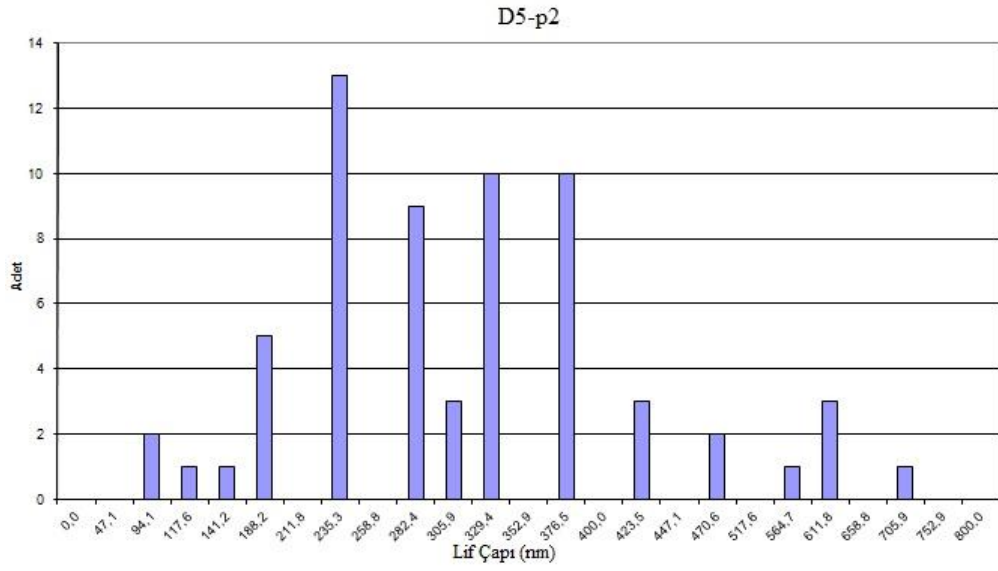
Şekil 3.17 D5 lifinin p1 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme



Şekil 3.18 D5-p1 lifinin çap değerine ait histogram

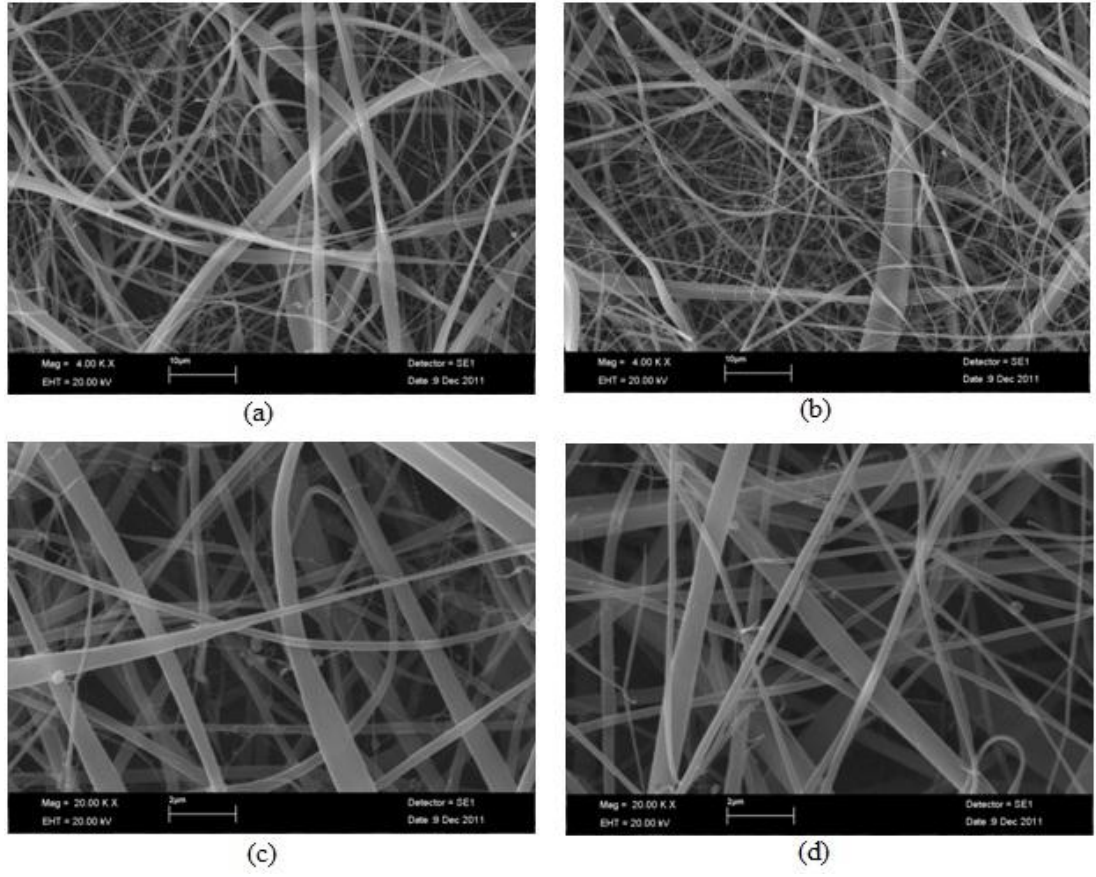


Şekil 3.19 D5 lifinin p2 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme

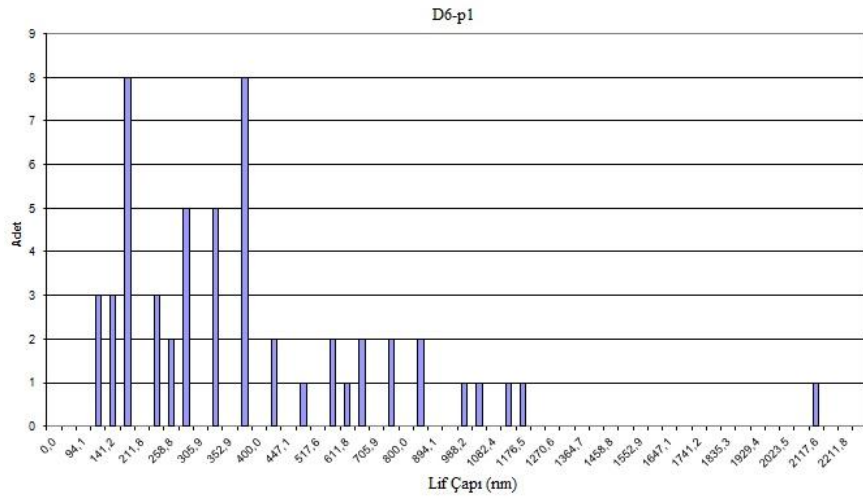


Şekil 3.20 D5-p2 lifinin çap değerine ait histogram

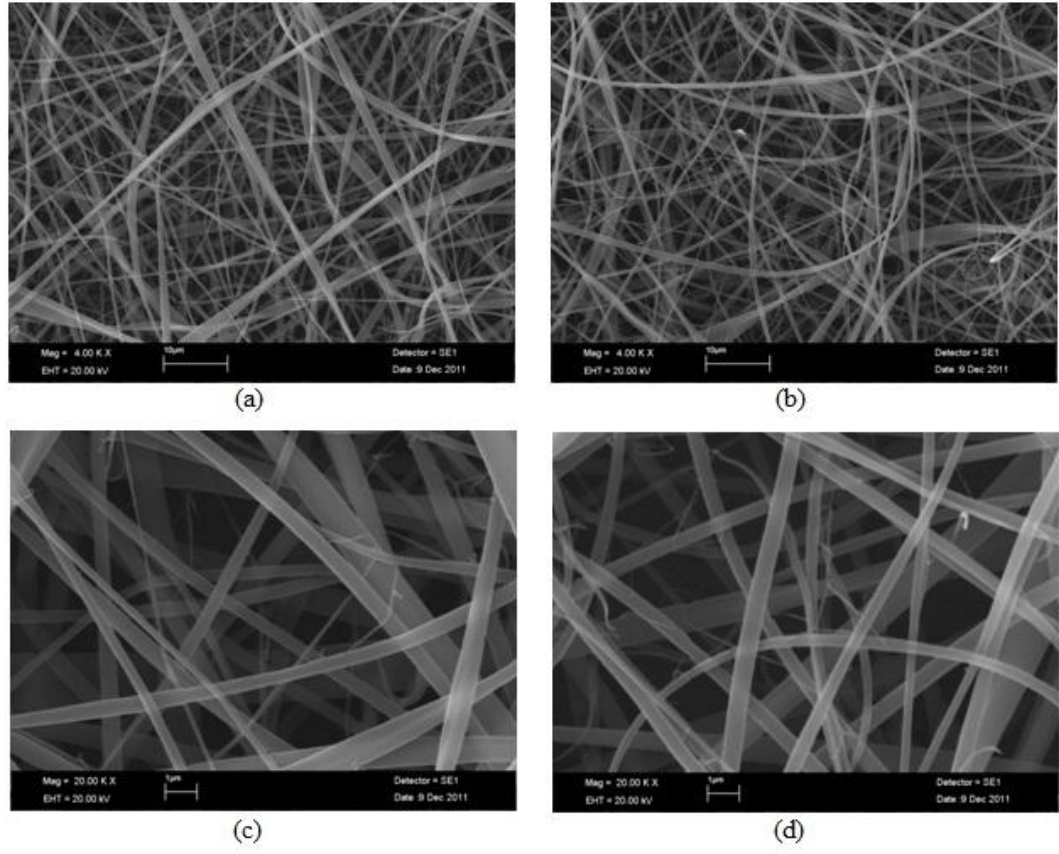
3.2.3.2 D-6 Lifinin Morfolojik Analizi



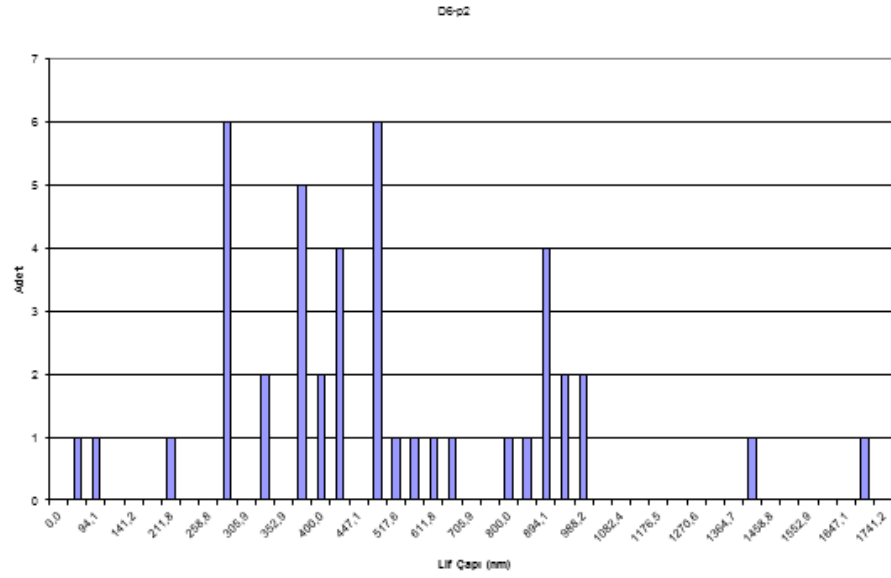
Şekil 3.21 D6 lifinin p1 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme



Şekil 3.22 D6-p1 lifinin çap değerine ait histogram

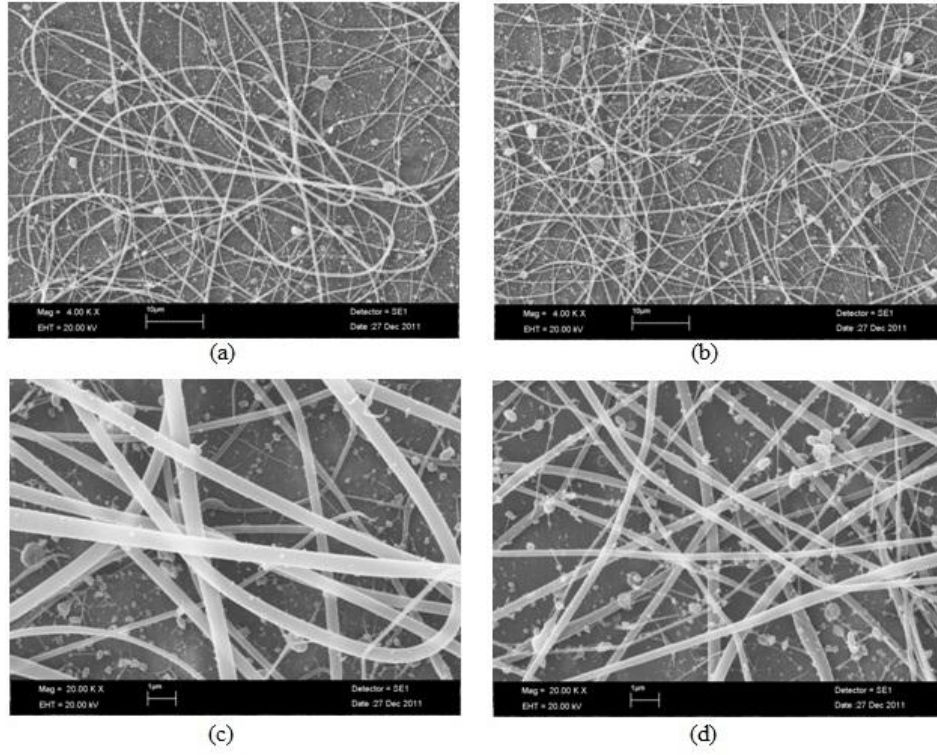


Şekil 3.23 D6 lifinin p2 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme

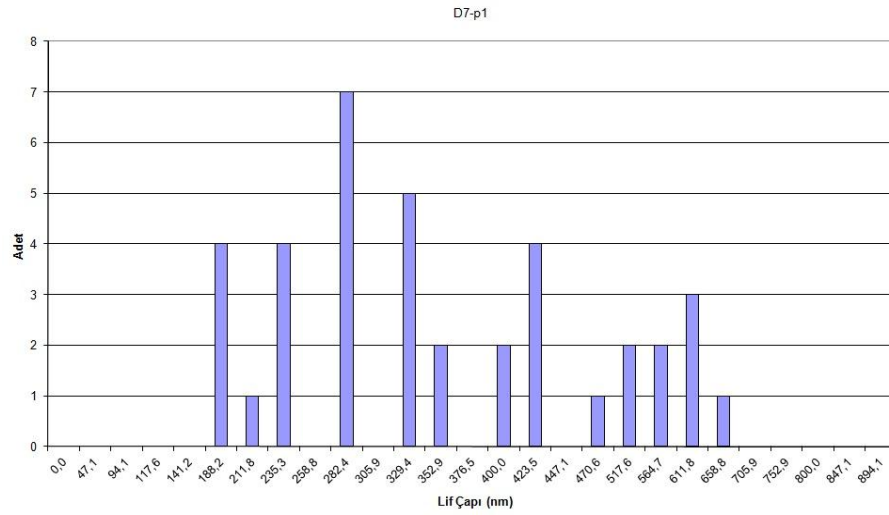


Şekil 3.24 D6-2 lifinin çap değerine ait histogram

3.2.3.3 D-7 Lifinin Morfolojik Analizi



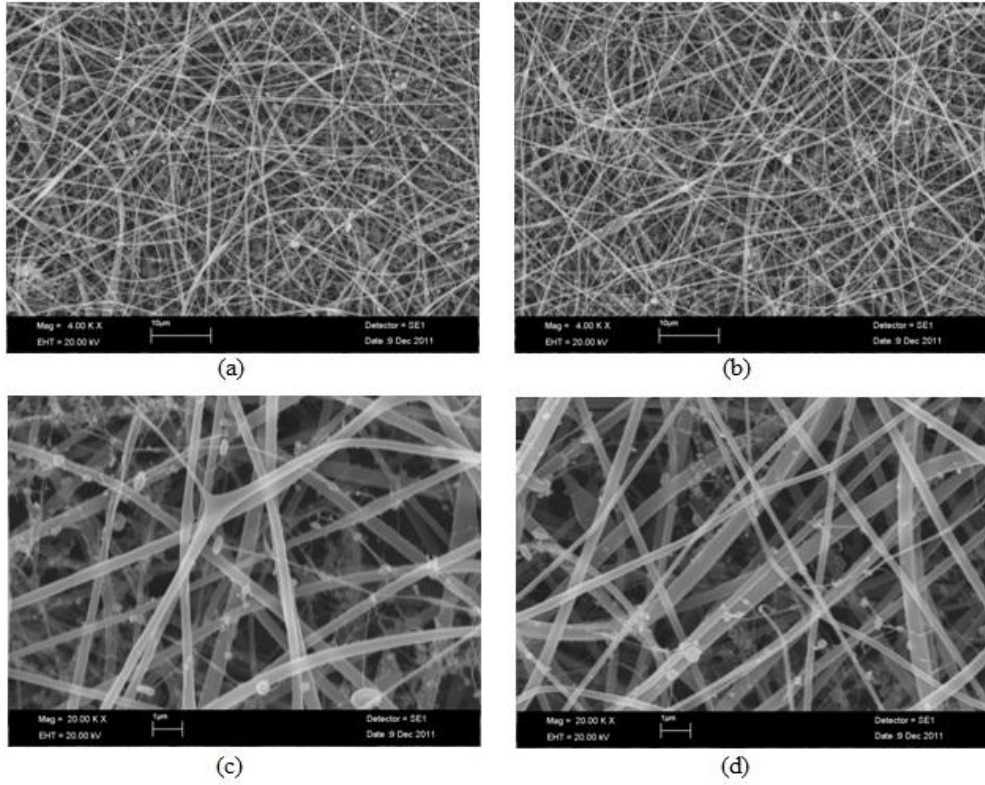
Şekil 3.25 D7 lifinin p1 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme



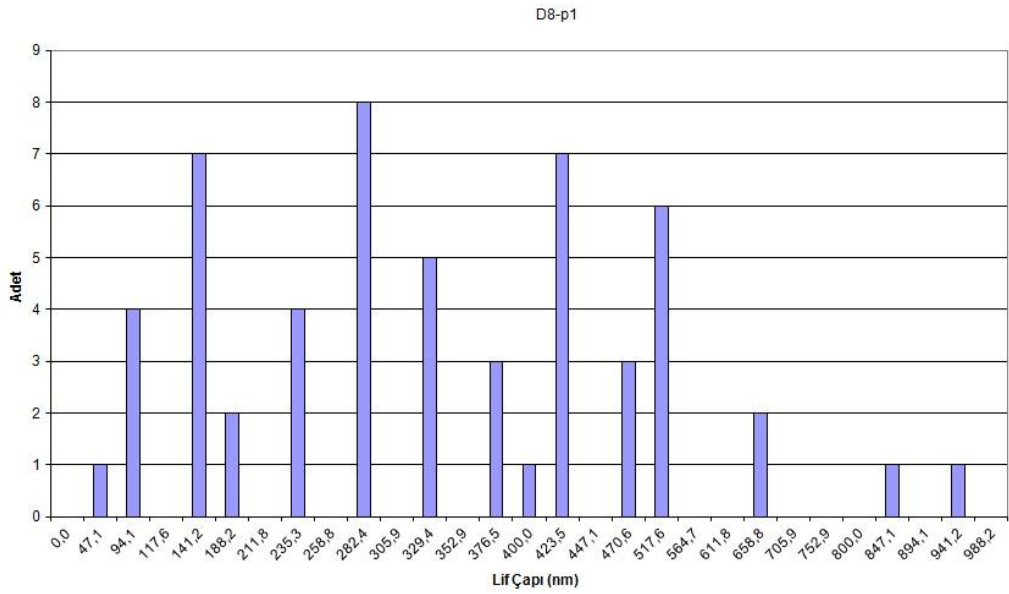
Şekil 3.26 D7-p1 lifinin çap değerine ait histogram

D7-p2 parametresinde lif çekilememiştir.

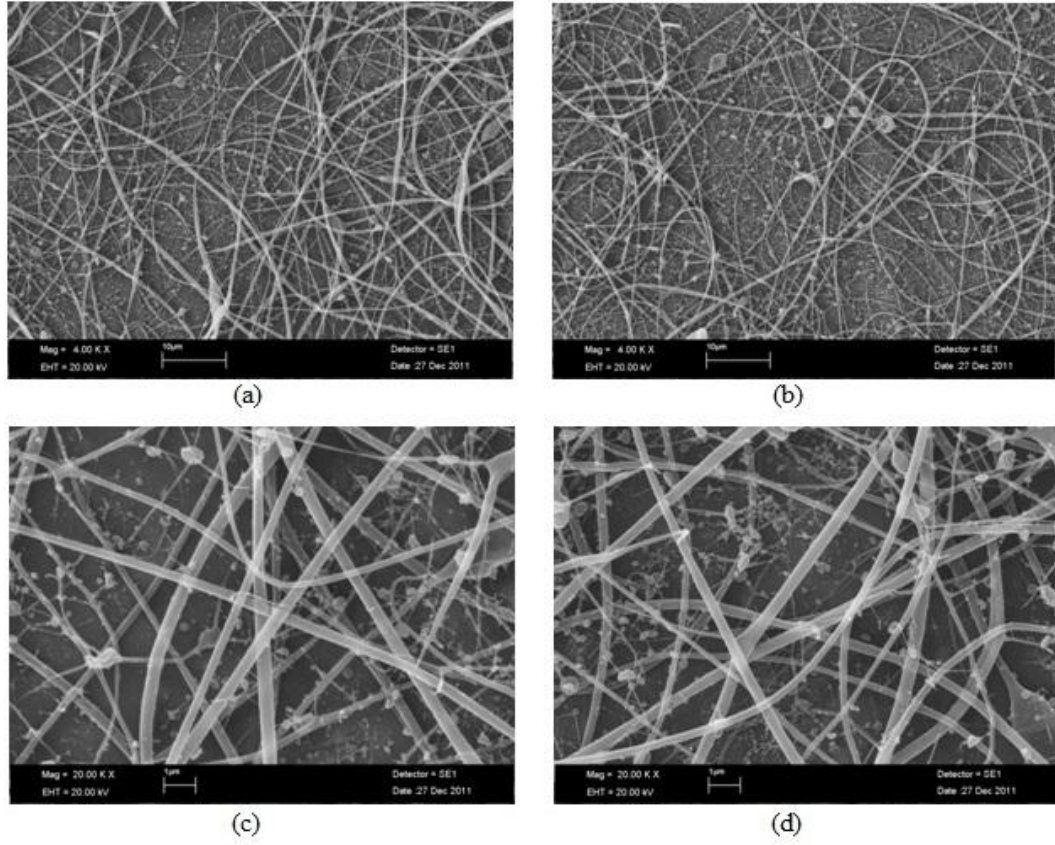
3.2.3.4 D-8 Lifinin Morfolojik Analizi



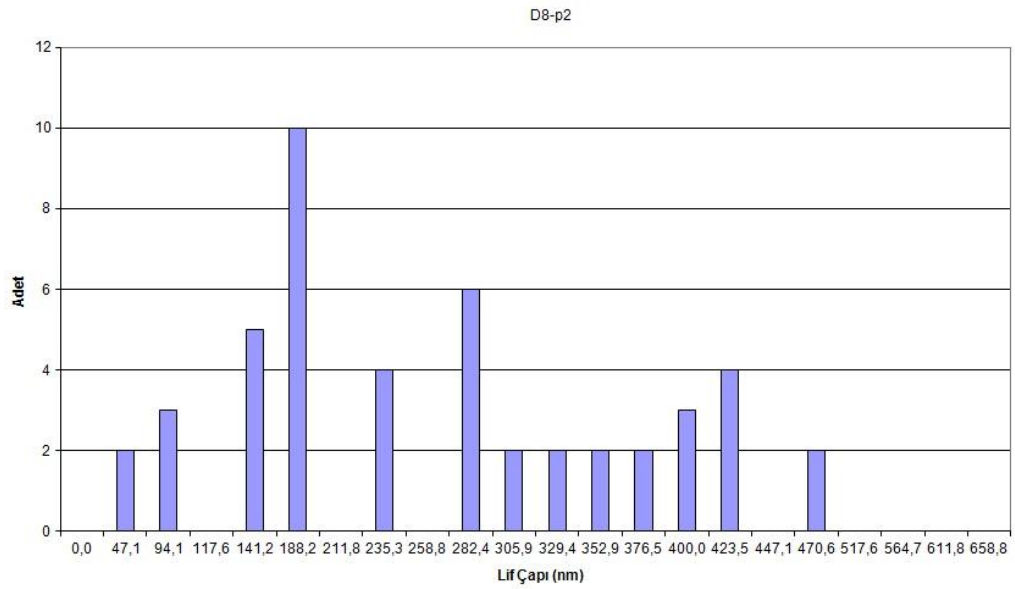
Şekil 3.27 D8 lifinin p1 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme



Şekil 3.28 D8-p1 lifinin çap değerine ait histogram



Şekil 3.29 D8 lifinin p2 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme



Şekil 3.30 D8-p2 lifinin çap değerine ait histogram

3.2.4 Nitrat Grubu Tuzların Selüloz Asetat Lif Morfolojisine Etkisinin Analizi

Nitrat grubu tuzlardan ilki olan amonyum nitrat katkılı D9 lifinin p1 koşulları altındaki ortalama çap değeri 361 ± 191 nm'dir. Bu çalışmada bulunan tuzlardan en yüksek elektriksel iletkenlik sağlayan amonyum nitrattır. D9 çözeltisinin elektriksel iletkenliği kör çözeltininkinin 60 katıdır. Bu derece yüksek elektriksel iletkenlikten dolayı, uygulanan elektriksel kuvvet de çok yüksek olmaktadır. Bunun sonucu olarak ise polimer jetinin kararlılığı bozulmaktadır. Hem ortalamanın çok altında inceliğe sahip kılcal lifler, hem büyük boncuksu yapılar hem de çözücüsü tam olarak buharlaşmamış kalın yapılar oluşabilmektedir. P2 koşulları altında ise ortalama lif çapı 384 ± 148 nm olarak ölçülmüştür. Elektrik alan şiddetindeki azalma sonucunda lifte çok az miktarda bir kalınlaşma olmuştur. Ancak daha önemlisi, uygulanan elektriksel kuvvetin azalması sonucu büyük morfolojik bozukluklar görece olarak azalmış ve bunun neticesinde standart sapma değerinde de az da olsa bir azalma görülmüştür. Setrimonyum bromür katılmasıyla elde edilen D20 çözeltisinin fizikokimyasal özelliklerine ve de p1 ve p2 koşulları için sırasıyla 360 ± 173 ve 418 ± 120 nm olan çap değerlerine bakıldığında setrimonyum bromür katkısının diğer tuzlara göre çok düşük bir etki gösterebildiği görülmektedir. Ancak yine de D9-p1 ve D9-p2 ile karşılaştırıldığında yüzey gerilimindeki azalmanın yapısal kararlılığı ne kadar düzenlemiş olduğu açıkça görülebilmektedir.

İkinci nitrat tuzu olan baryum nitrat katkılı D10 lifinin p1 koşullarındaki ortalama çap değeri 495 ± 212 nm'dir. D10 çözeltisi, bu çalışmada kullanılmış olan tuz katkılı çözeltilerin içerisinde viskozitesi en yüksek değere sahip çözeltilerdir ki bu nedenle hem p1 hem de p2 koşullarının kıyaslanmasında diğer tüm tuz katkılı çözeltilerden daha fazla çap değerine sahip olmuştur. Bakır(II)klorür katkılı D8 çözeltisi ile çok yakın elektriksel iletkenlik değerine sahip olmasına karşın, yüksek viskozite nedeniyle liflerin yapısal kararlılığı artmış ve saçılan parçaçıklar hemen hemen yok olmuştur. Özellikle p2 koşullarında, elektrik alan şiddetinin biraz daha düşmüş olmasıyla neredeyse kılcal lif yapıları dahi bütünüyle ortadan kalkmıştır. P2 koşullarındaki ortalama lif çapı doğal olarak artmış ve 541 ± 161 nm değerini almıştır. Hem p1 hem de p2 koşullarındaki çap değerleri yalnızca tuz katkısı olan çözeltiler

arasındaki en kalın lif değerleridir. Dikkat edilecek olursa, kararlılığın daha da artmasıyla standart sapma yüzdeleri %43'ten %30'a gerilemiştir. Setrimonyum bromür eklenmesiyle ise deney setinde bir ilk oluşmuş ve D21 çözeltisinin elektriksel iletkenliğinde düşüş gözlenmiştir. Bu durum, iki şekilde yorumlanabilir. İlki; setrimonyum bromür ve baryum nitrat birbirlerinin çözünürlüklerini engellemiş olabilirler. Bir diğer ihtimal ise bu iki malzeme de çözündükten sonra oluşan katyon ve anyonlar diğer malzemenin anyonu ve katyonu ile bağ yaparak yine çözeltideki serbest iyon miktarının azalmasına sebep olmuş olabilirler. Oluşan bu yeni denge sonucunda üretilen D21-p1 ve D21-p2 liflerinin ortalama çap değerleri, sırasıyla 348 ± 121 ve 287 ± 107 nm olmuştur. Her iki lif de D10 liflerine göre incelmıştır. Bu yeni çözeltideki yüzey gerilimi düşüşünün, sonucu daha baskın biçimde etkilemiş olduğu düşünülmektedir. Elektriksel iletkenliğinde düşüş gerçekleşip, viskozitesi yükselmesine rağmen yüzey gerilimindeki şiddetli bir düşüşün iğne ucunda oluşan polimer jetinin daha da ince olarak üretilbilmesini sağladığı söylenebilir. D21'in p1 koşullarında p2'ye göre daha kalın olabilmesinin nedeni ise p1 koşullarında oluşan elektriksel kuvvetin yüzey gerilimi bir hayli düşmüş D21 çözeltisinin polimer jetini "Taylor Konisi" biçiminin aksine biraz daha iğne içinden çekmesinin, kısacası birim zamanda daha fazla çözeltiyi sisteme beslemesiyle açıklanabilir (Sill ve Recum, 2008). Nitekim p2 koşullarında daha düşük elektriksel kuvvete maruz kalmasıyla daha kararlı, lif dağılışı normal dağılıma oldukça yakın (şekil 3.82), daha ince bir lif yapısı elde edilmiştir.

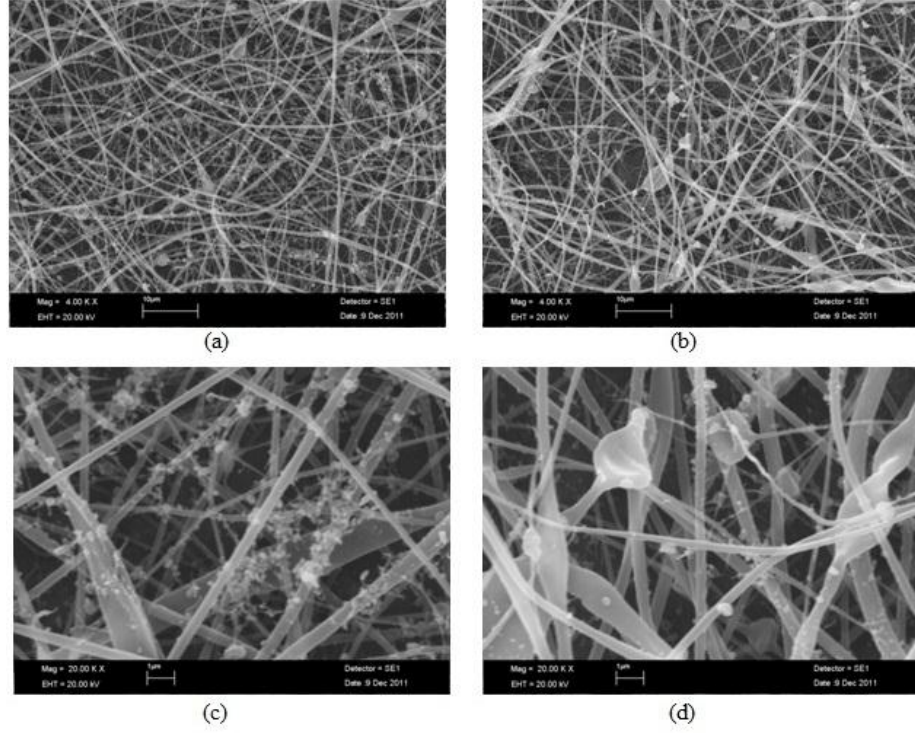
Bu çalışmanın üçüncü nitrat tuzu olan gümüş nitrat katkılı D11 lifinin p1 koşullarındaki ortalama çap değeri 417 ± 127 nm'dir. P2 koşullarında ise ortalama çap değeri 229 ± 88 nm'ye düşmüştür. Ancak lif görüntüleri incelendiğinde, lifteki bu incelmenin nedeninin uygulanan daha düşük elektriksel kuvvetin, çözeltinin yüzey gerilimi değerini tam olarak yenememesi sonucu kararsız ve çok miktarda boncuksu yapının üretilmiş olması düşünülmektedir. Setrimonyum bromür katkılı D22 lifinin p1 ve p2 koşullarındaki ortalama çap değerleri ise sırasıyla 306 ± 120 ve 383 ± 109 nm olarak belirlenmiştir. D22-p1'in D11-p1'e göre daha ince olmasının nedeni yüzey gerilimi düşmüş olan çözeltiye aynı elektrik alan şiddeti uygulandığında, artan elektriksel iletkenliğin de şiddetiyle daha fazla kılcal lif yapısının oluşmuş olması

olarak değerlendirilmektedir. D22-p2 lifinin daha kalın olmasının sebebi ise daha az elektrik alan şiddeti etkisi altında daha az kuvvetle, polimer jetinin yeteri kadar inceltilememiş olmasıdır. Ancak D22-p2'nin D11-p2'ye göre daha kalın olmasının nedeni, yüzey gerilimi değerinin düşmesi ile kararlı ve normal lif yapılarının oluşabilmiş olması ve viskozitenin de az da olsa artış göstermesi olarak değerlendirilmektedir.

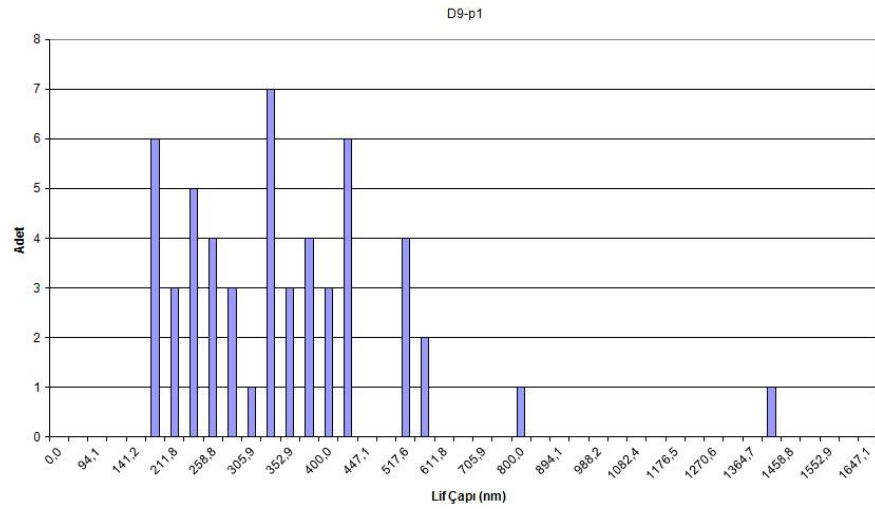
Tuzların sekizincisi, nitrat tuzlarının dördüncüsü ve sonuncusu olan cıva(II)nitrat monohidrat katkılı D12 lifinin p1 ve p2 koşullarındaki ortalama çap değerleri sırasıyla 399 ± 92 ve 360 ± 123 nm'dir. Cıva(II)nitrat monohidrat, bu çalışmada özel bir nedenle kullanılmıştır. Katıldığı çözeltinin pH değerini belirgin bir biçimde düşürme özelliği taşıyan bir malzeme olduğundan, düşük pH varlığındaki morfolojinin sistematik analizi amacıyla bu lif üretilmiştir. D12 çözeltisi 1,42 pH değeriyle tüm deney setinin en düşük değerine sahip olmuştur. Benzer fizikokimyasal özellikler gösterdiği kalsiyum klorür ile kıyaslanacak olursa; her iki çözeltinin de elektriksel iletkenlikleri eşit iken, cıva(II)nitrat monohidrat katkılı D12 çözeltisinin viskozitesi az miktarda daha düşüktür. Böyle bir durumda D12 lifinin biraz daha ince olması beklenirken, bilakis az da olsa daha kalın bir ortalama çap değeri elde edilmiştir. İşte bu durumda yapılabilecek yorumlardan belki de en önemlisi literatür bilgisiyle paralel olarak pH değeri daha düşük olan çözeltiden elde edilecek lif yapısının daha kalın olacağıdır. P2 koşulunda ise mesafe artışı ile daha fazla incebilme fırsatı bulabilmektedir. Bu durumda viskozitenin düşük olması incelme kolaylığı bakımından önem arz etmektedir. Daha düşük elektriksel kuvvet altında düzgün lif üretiminin zorlaşması ve görülen boncuksu yapılar; yüzey geriliminin yenilemediği yorumunu oluşturabilir. D23 lifinin p1 ve p2 koşullarındaki ortalama çap değerleri sırasıyla 310 ± 118 ve 322 ± 131 nm'dir. Gümüş nitrat katkılı D11 ve D22 lifleri ile çok benzer değişimler gösteren bu lif ikilisi için de benzer bir yorum yapılabilir. D23-p1'in D12-p1'e göre daha ince olmasının nedeni yüzey gerilimi düşmüş olan çözeltiye aynı elektrik alan şiddeti uygulandığında, artan elektriksel iletkenliğin de şiddetiyle daha fazla kılcal lif yapısının oluşmuş olmasıdır. D23-p2 lifinin daha kalın olmasının sebebi ise daha az elektrik alan şiddeti etkisi altında daha az kuvvetle, polimer jetinin yeteri kadar inceltilememiş olmasıdır. Ancak D23-p2'nin D12-p2'ye

göre daha kalın olmasının nedeni, yüzey gerilimi değerinin düşmesi ile kararlı ve normal lif yapılarının oluşabilmiş olması ve viskozitenin de az da olsa artış göstermiş olması olarak düşünülmektedir.

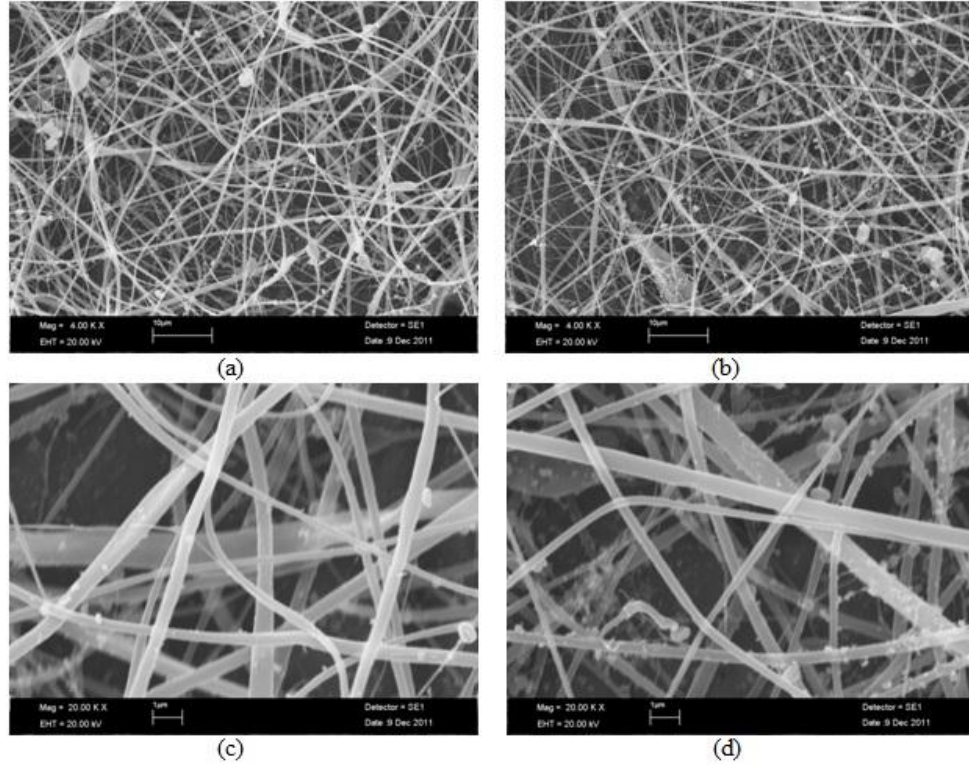
3.2.4.1 D-9 Lifinin Morfolojik Analizi



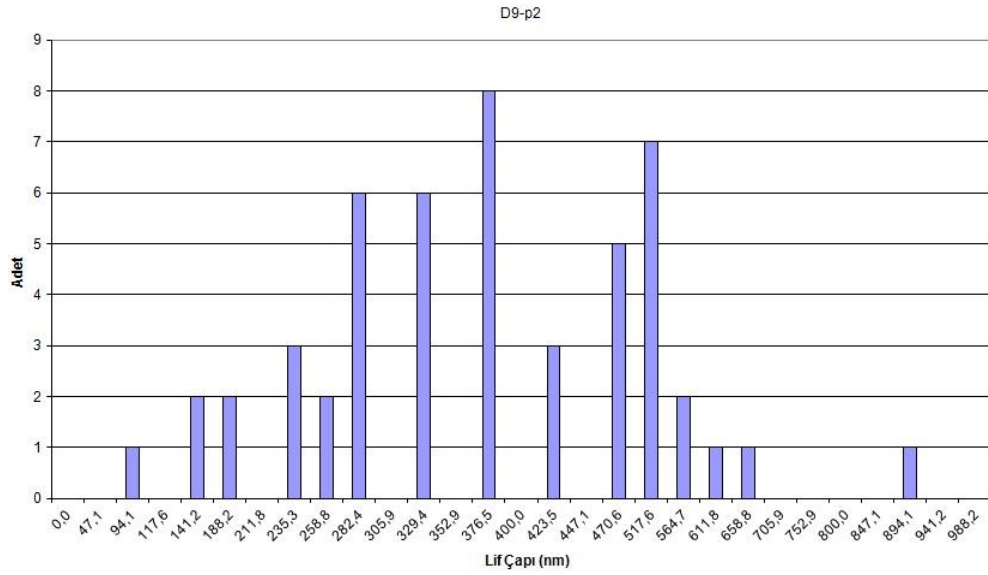
Şekil 3.31 D9 lifinin p1 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme



Şekil 3.32 D9-p1 lifinin çap değerine ait histogram

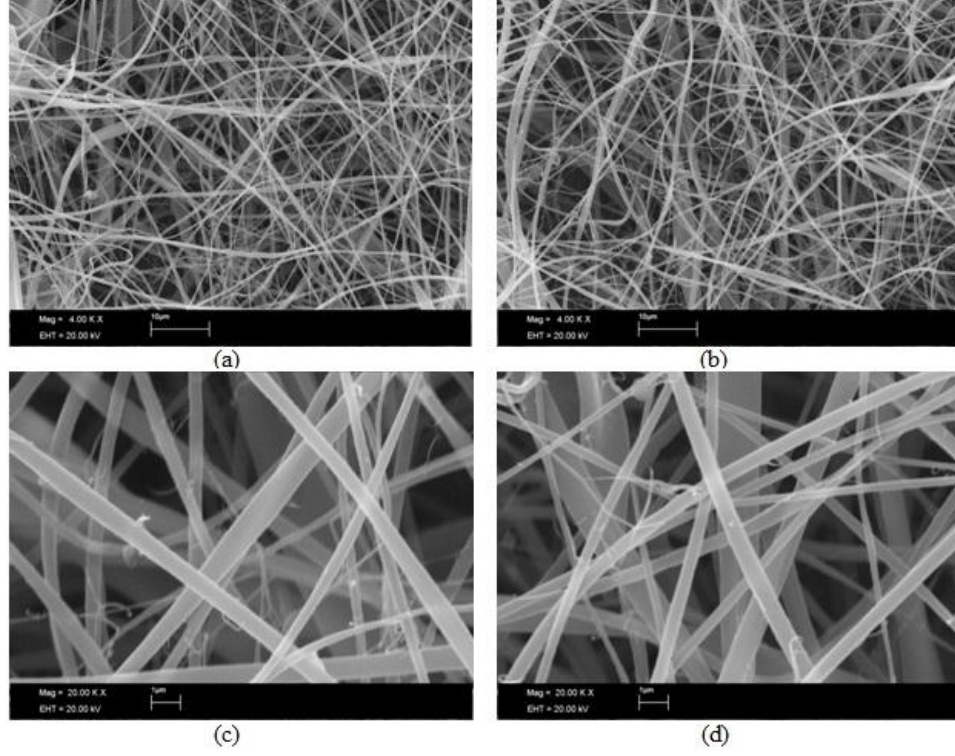


Şekil 3.33 D9 lifinin p2 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme

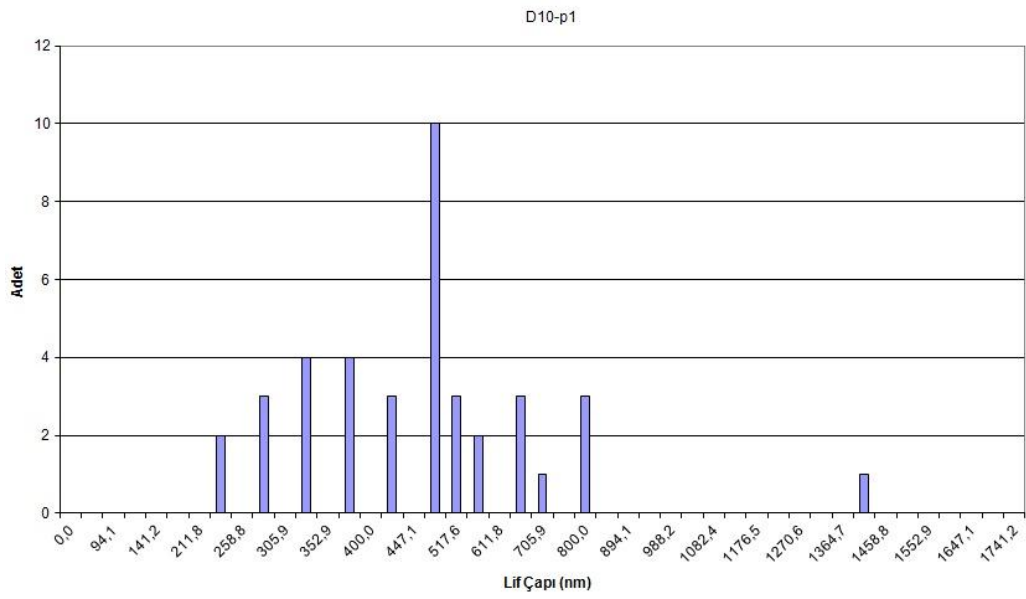


Şekil 3.34 D9-p2 lifinin çap değerine ait histogram

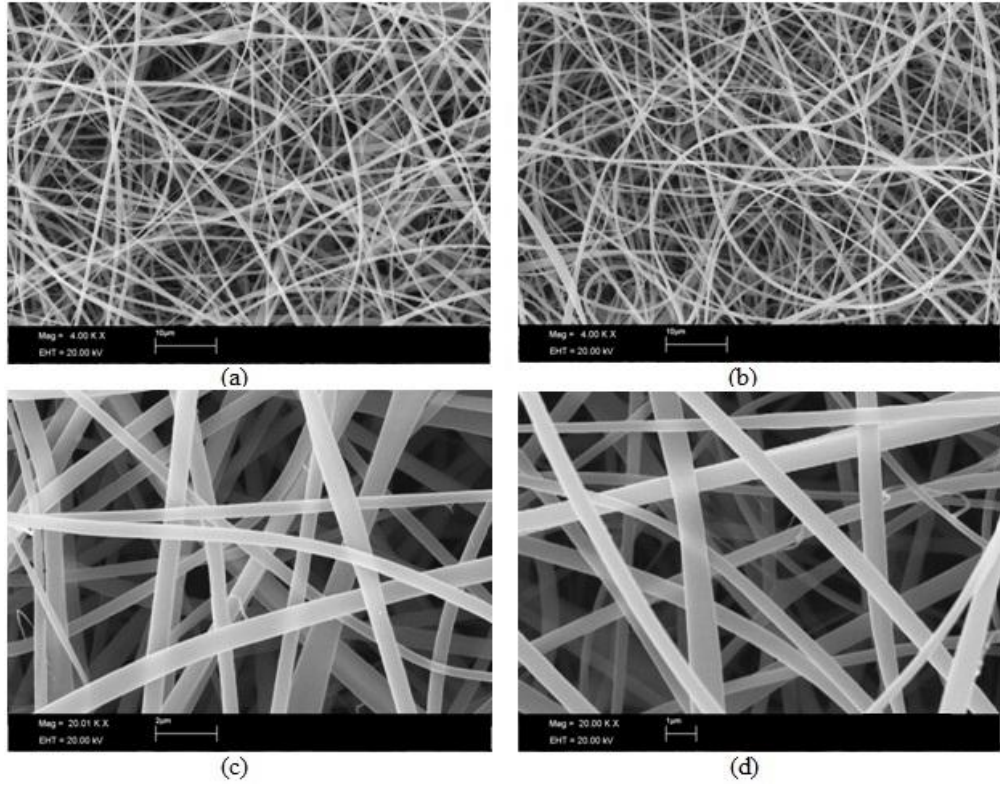
3.2.4.2 D-10 Lifinin Morfolojik Analizi



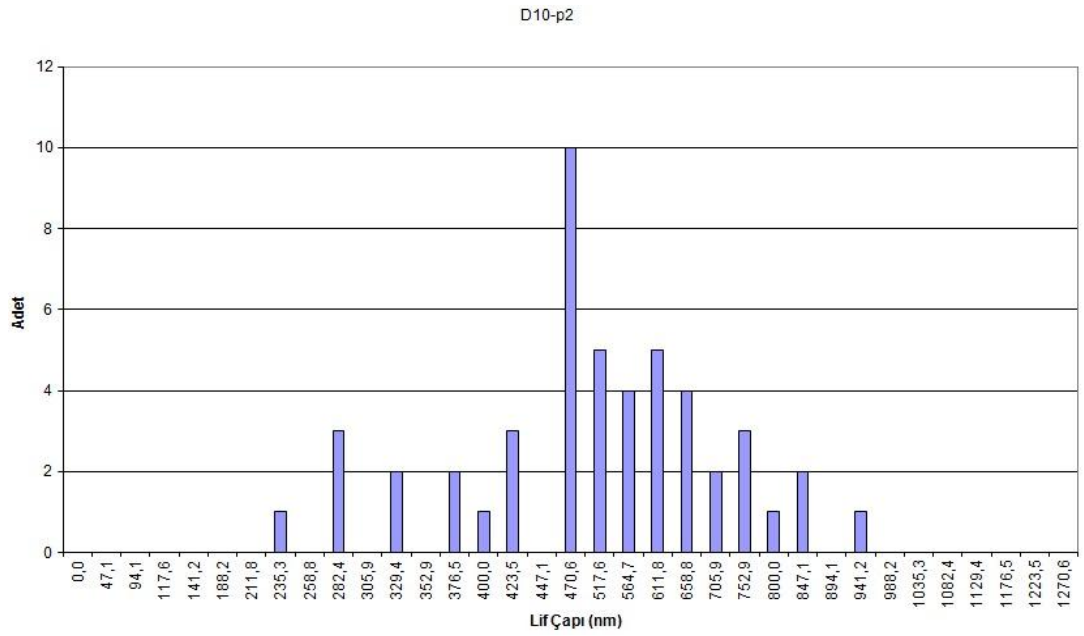
Şekil 3.35 D10 lifinin p1 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme



Şekil 3.36 D10-p1 lifinin çap değerine ait histogram

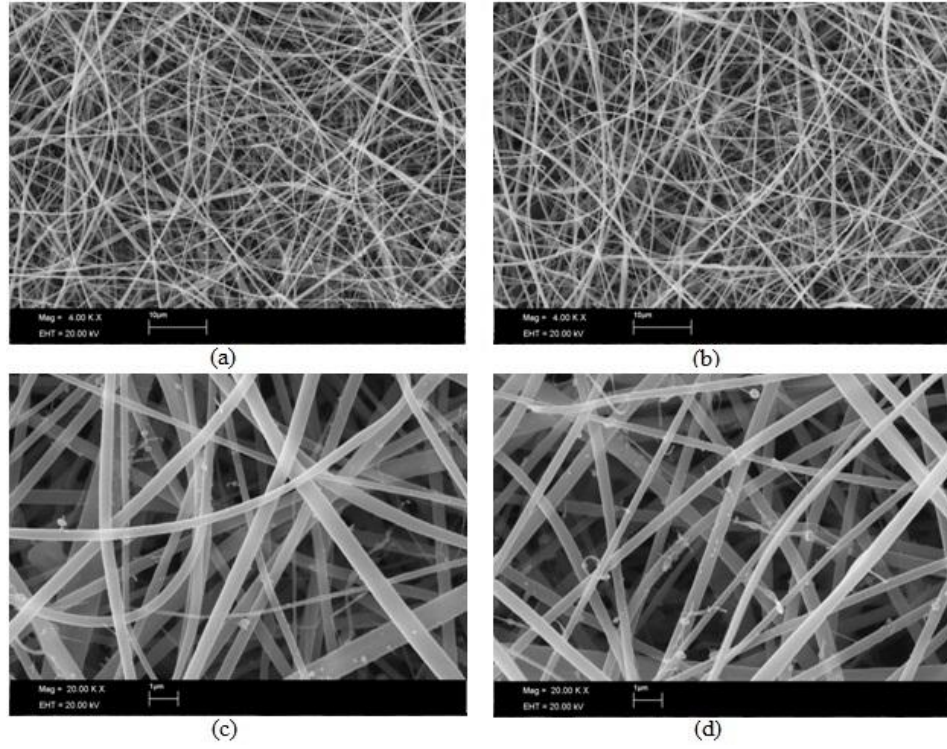


Şekil 3.37 D10 lifinin p2 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme

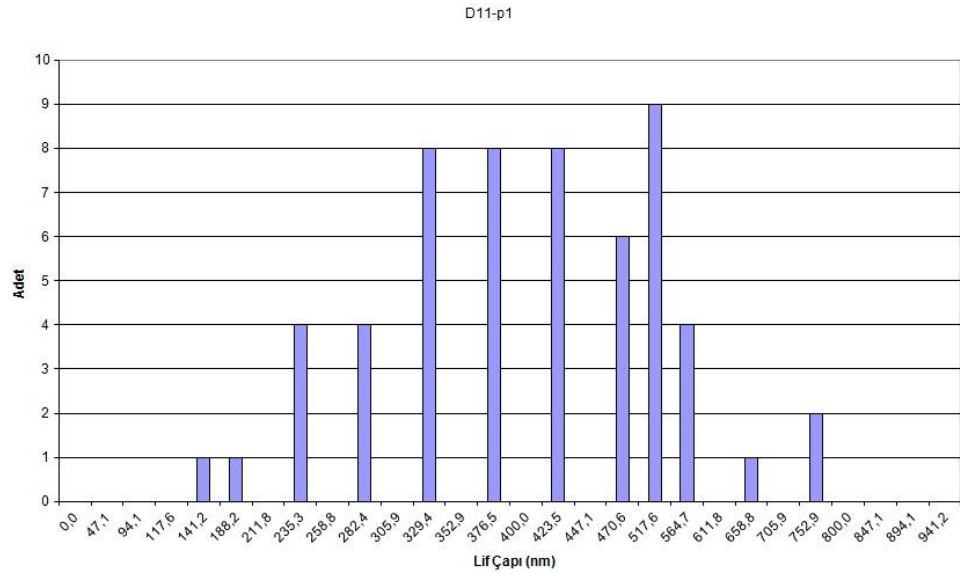


Şekil 3.38 D10-p2 lifinin çap değerine ait histogram

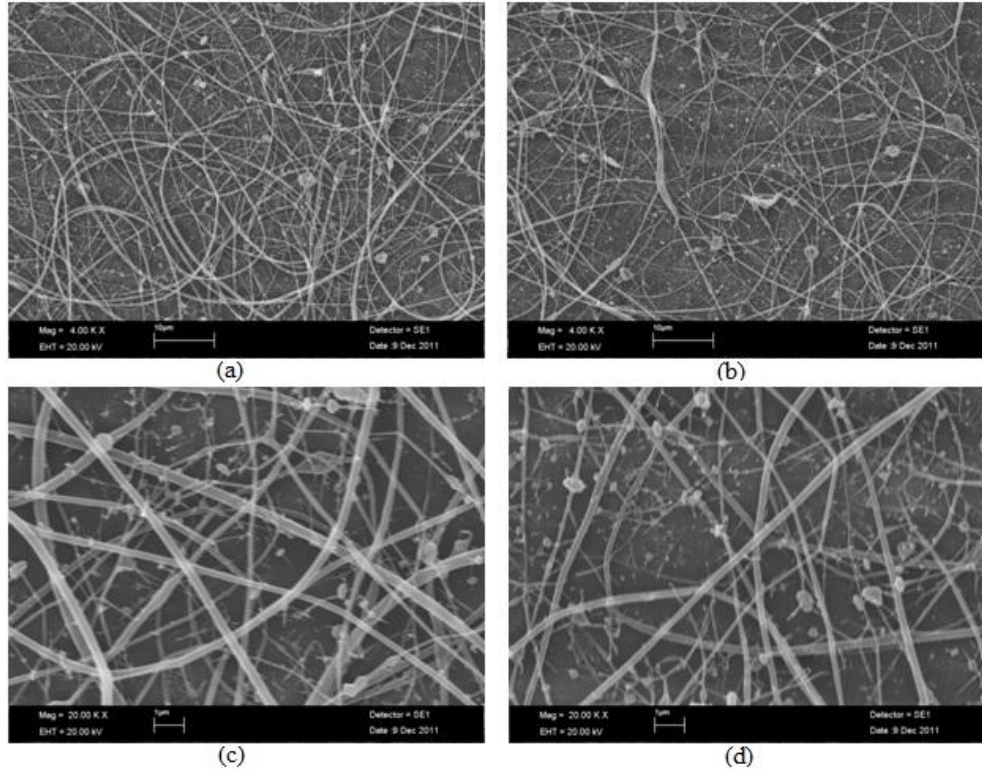
3.2.4.3 D-11 Lifinin Morfolojik Analizi



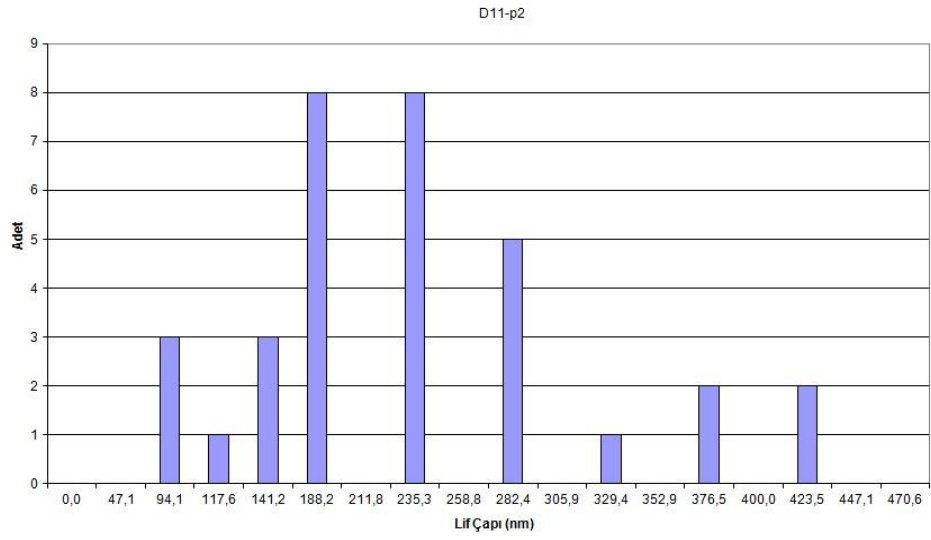
Şekil 3.39 D11 lifinin p1 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme



Şekil 3.40 D11-p1 lifinin çap değerine ait histogram

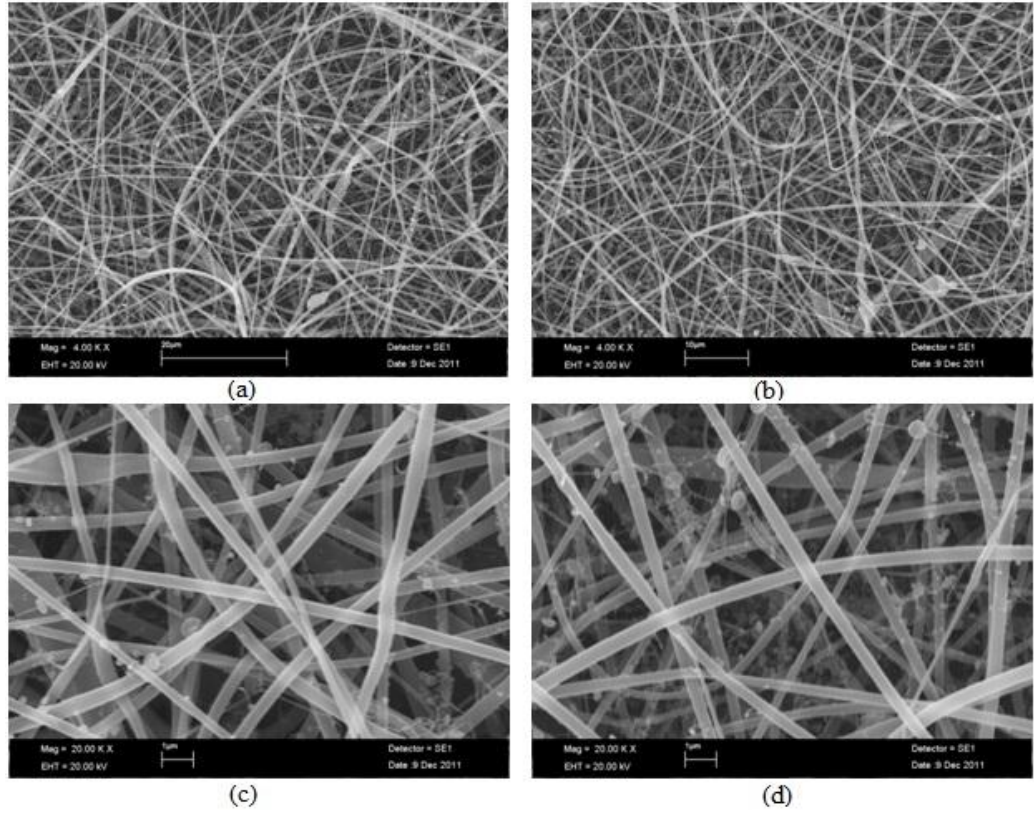


Şekil 3.41 D11 lifinin p2 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme

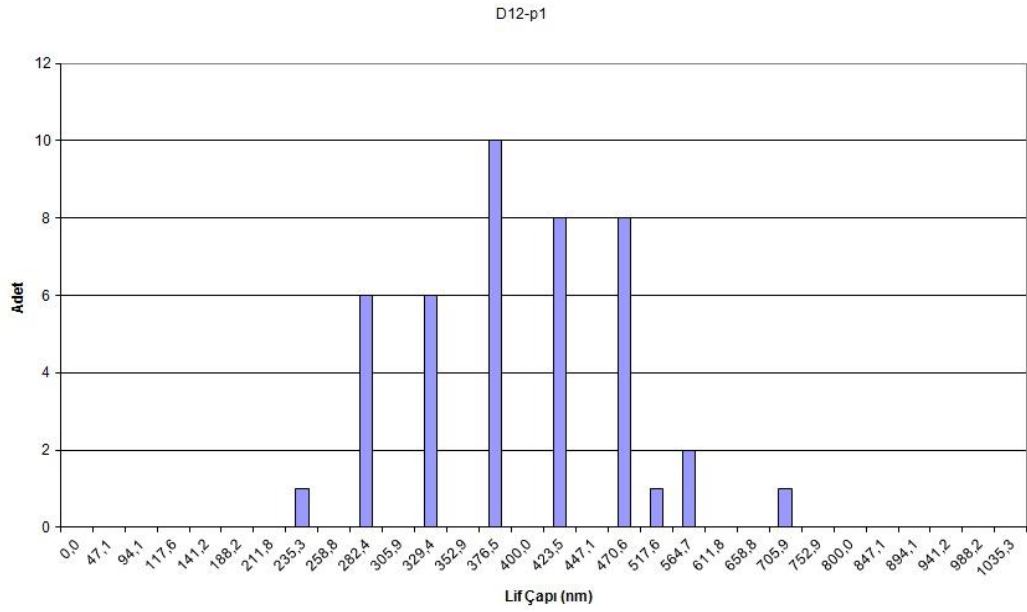


Şekil 3.42 D11-p2 lifinin çap değerine ait histogram

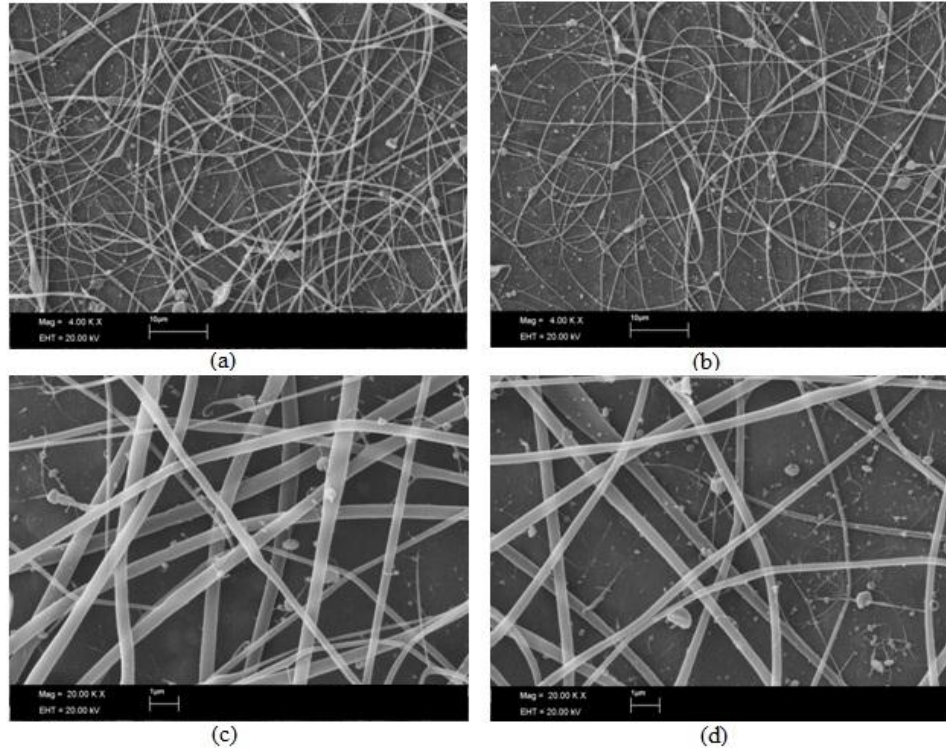
3.2.4.4 D-12 Lifinin Morfolojik Analizi



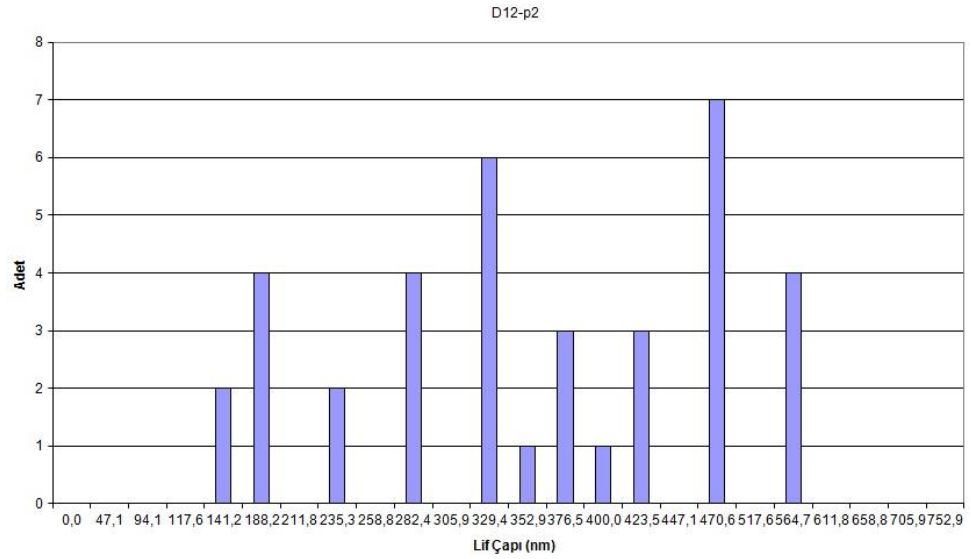
Şekil 3.43 D12 lifinin p1 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme



Şekil 3.44 D12-p1 lifinin çap değerine ait histogram



Şekil 3.45 D12 lifinin p2 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme



Şekil 3.46 D12-p2 lifinin çap değerine ait histogram

3.2.5 *Amonyakın Selüloz Asetat Lif Morfolojisine Etkisinin Analizi*

Bu çalışmanın son seti, pH değişkenini pozitif yönde değiştirmeyi amaçlayan amonyaklı çözeltilerdir. Amonyak literatürde bağıl olarak küçük bir deney setinde kullanılmış olsa da esas etkisinin detaylı ve sistematik analizi için üç farklı çözelti oluşturulmuştur (Son, Youk, Lee ve Park, 2004). Birinci çözelti D13'e selüloz asetatın kütlece %2,5u oranında amonyak katılmış, ikinci çözelti D14'e polimerin kütlece %7,5u oranında ve son olarak %2,5 amonyak ile birlikte %2,5 setrimonyum bromür içeren üçüncü çözelti D15 üretilmiştir.

D13 çözeltisi tüm deney seti içerisinde, viskozitesi en düşük olan çözeltidir (190 mPa.s). Ancak elektriksel iletkenliği anyonik ve katyonik yüzey aktif madde içeren çözeltilerden bile düşük olduğundan çok ince sayılabilecek bir lif üretilmemiştir. D13-p1 ve D13-p2 için ortalama lif çapı değerleri sırasıyla 375 ± 91 ve 478 ± 176 nm olarak ölçülmüştür. Açıktır ki p2 koşullarında azalan elektrik alan şiddeti ile düşüş gösteren elektriksel kuvvet, polimer jetini p1 koşulundaki kadar inceltmemiştir. Bunda yüzey gerilimi faktörünün de etkisi olduğu düşünülmektedir. Ayrıca D13-p1 tüm deney seti içerisindeki en kararlı ve homojen lif topluluklarından biri olmuştur.

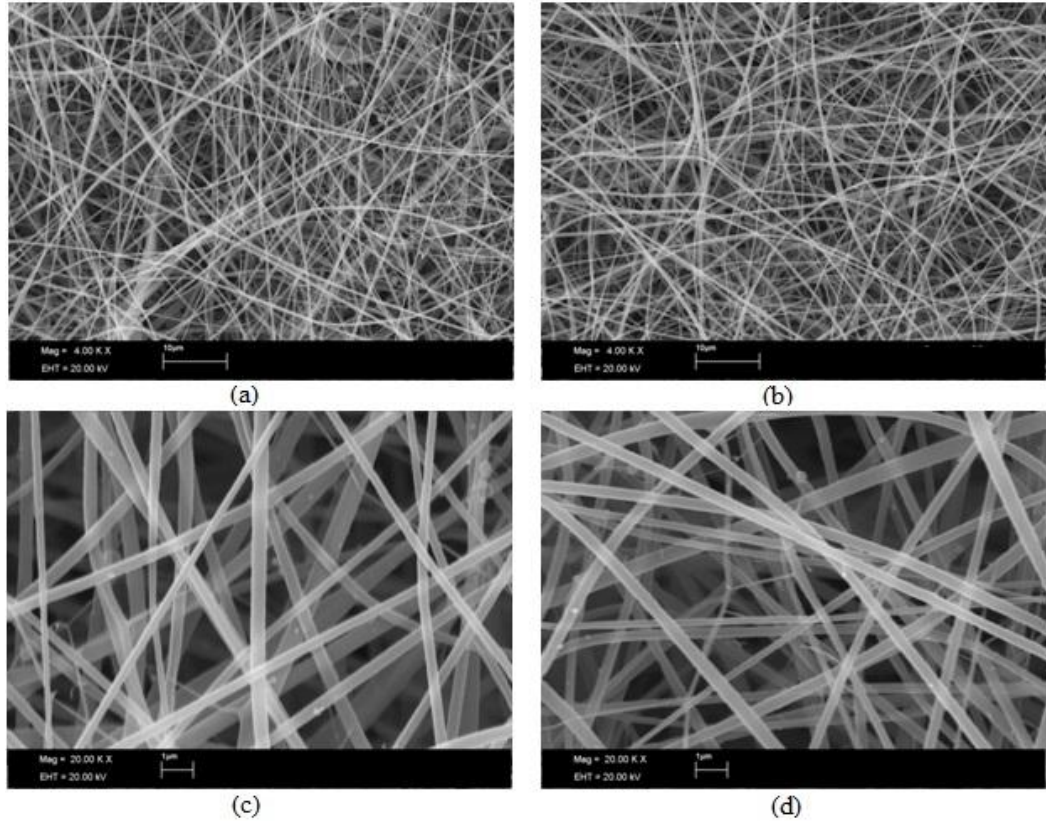
D14 çözeltisi anlaşılabileceği üzere amonyak kütlece hemen hemen en üst seviyeye çıktığında oluşacak morfolojik değişimleri kaydetmek amacıyla üretilmiştir. Beklendiği gibi, tüm deney seti içerisinde pH değeri en yüksek olan çözelti olmuştur (pH 8,64). D13 çözeltisine göre hem viskozitesi hem de elektriksel iletkenliği yaklaşık iki kat fazla olan D14'ün p1 koşullarındaki ortalama çap değeri 392 ± 112 nm'dir. Dikkat edilecek olursa yükselen elektriksel iletkenlik nedeniyle yüksek oranda kılcal lif yapısı da oluşmuş ve bunun sonucunda da standart sapma değeri D13'e göre oldukça artmıştır. D14-p2 lifinin ortalama çapı ise 356 ± 97 nm olmuştur. D13 lifi p2 koşullarında incelemeyizken, D14 elektriksel iletkenliğinin artmış olması sayesinde artan mesafe boyunca inceleyebilmiştir. Ancak p1 koşullarında var olan standart sapma oranı çok yakın bir değerde devam etmektedir. Bu incelemeye bir diğer yorum olarak artan yüzey gerilimi ve azalan elektrik alan şiddeti nedeniyle

birim zamanda iğne ucundan çekilebilen polimer hacminin azaldığı ve dolayısıyla üretilen liflerin çap değerlerinin de düşüş gösterdiği söylenebilir.

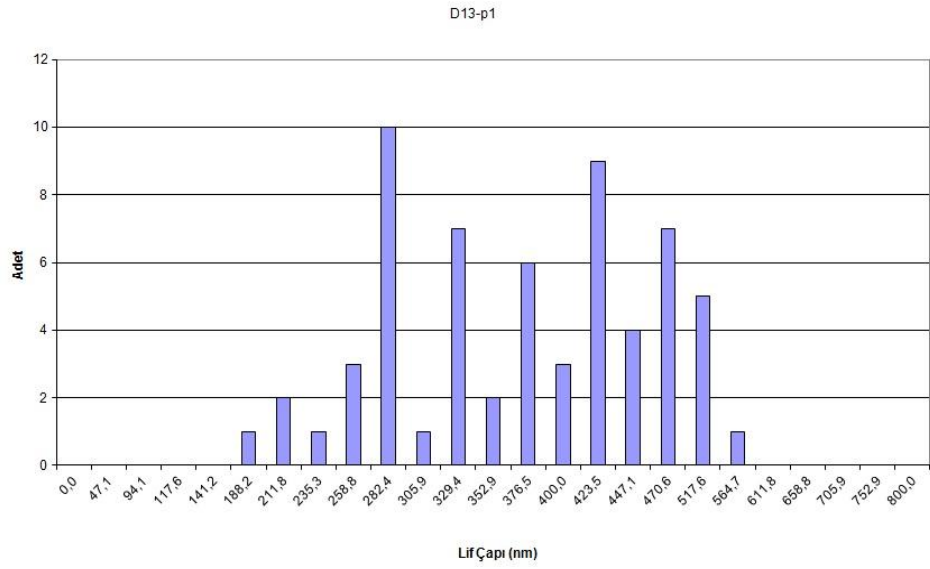
D15 çözeltisi, diğer tüm tuzlara uygulandığı gibi amonyak katkılı çözeltiye de aynı oranda setrimonyum bromür ilavesiyle elde edilmiştir. Söz konusu çözelti amonyaklı çözeltiler içerisinde en yüksek elektriksel iletkenlik değerini alırken, viskozitesi D14'ten daha düşük bir değere sahiptir. Bunun sonucunda p1 koşullarında 376 ± 111 nm ortalama çap değerine sahip olarak D14-p1den daha ince bir yapı üretilmiş olur. Ancak boncuksu yapıları ve kılcal lifleri ile yapı kararlılığı yüksek seviyede değildir. Azalan yüzey gerilimi sayesinde p2 koşullarında rahatlıkla yapılan lif çekimi sonucunda 409 ± 92 nm ortalama çap değerine sahip, daha kalın ancak daha kararlı bir lif topluluğu üretilmiş olur.

Tez çalışmasını oluşturan yirmi üç çeşit çözeltilerden üretilen liflerden hemen hemen hepsinde p2 koşullarında üretim gerçekleştiğinde toplayıcı plaka üzerinde birim alandaki lif sayısında değişen oranlarda bir düşüş gözlenmektedir. Bunun nedenlerinden biri çözelti türüne göre değişmekle birlikte p2 koşullarında azalan elektrik alan şiddeti nedeniyle lif üretiminin zorlaşmış olması gerçeğidir. Ancak en önemli neden de p2 koşullarında mesafenin artmış olması ve bilindiği üzere elektrospinning işlemi esnasında polimer jetinin, çapı artan helezonlar biçiminde ilerleyişi, kısacası iğne ucu-toplayıcı plaka mesafesi arttıkça lif yapılarının daha geniş bir alana yayılıyor oluşudur.

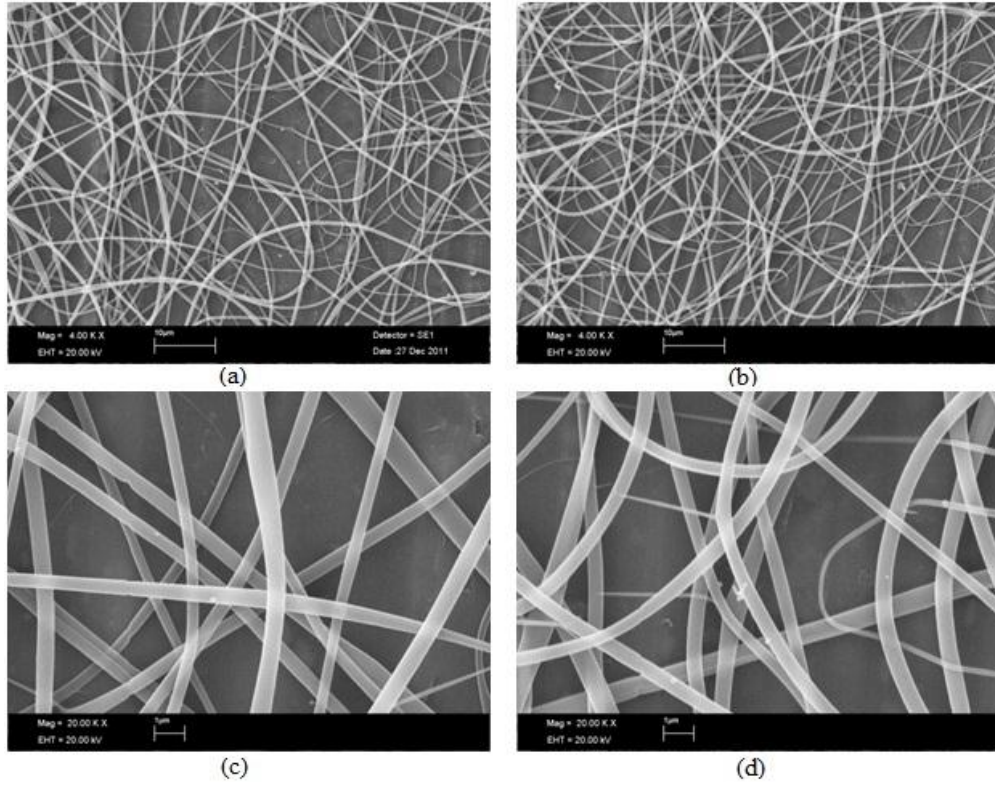
3.2.5.1 D-13 Lifinin Morfolojik Analizi



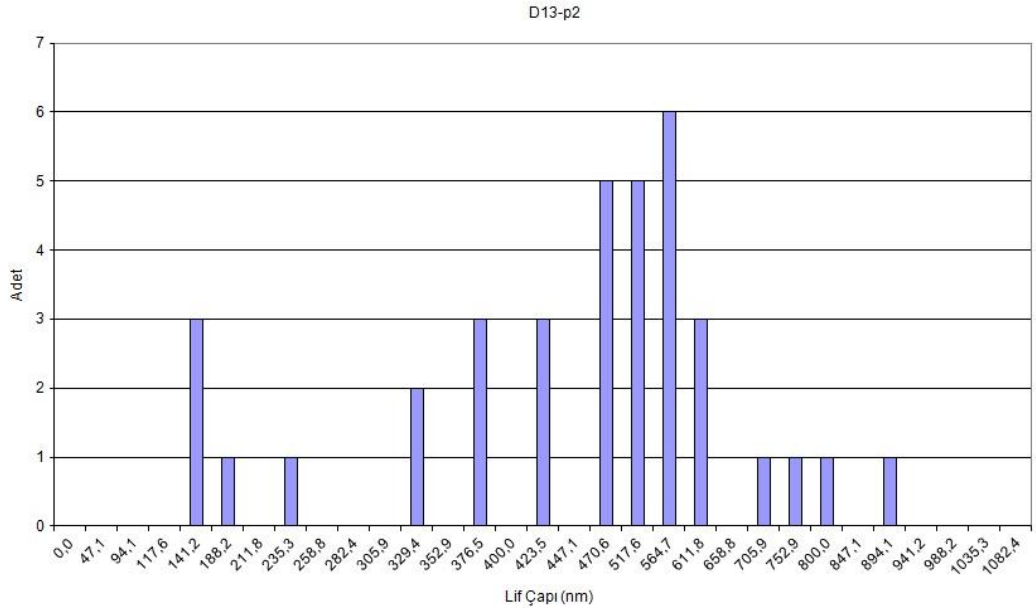
Şekil 3.47 D13 lifinin p1 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme



Şekil 3.48 D13-p1 lifinin çap değerine ait histogram

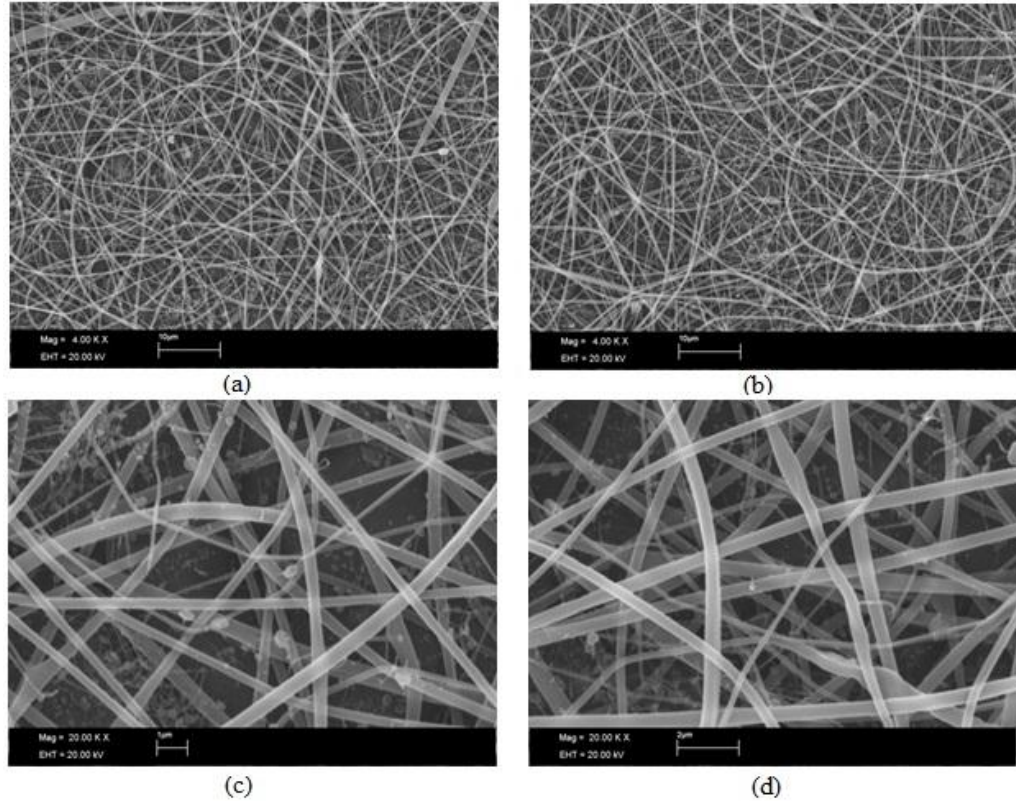


Şekil 3.49 D13 lifinin p2 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme

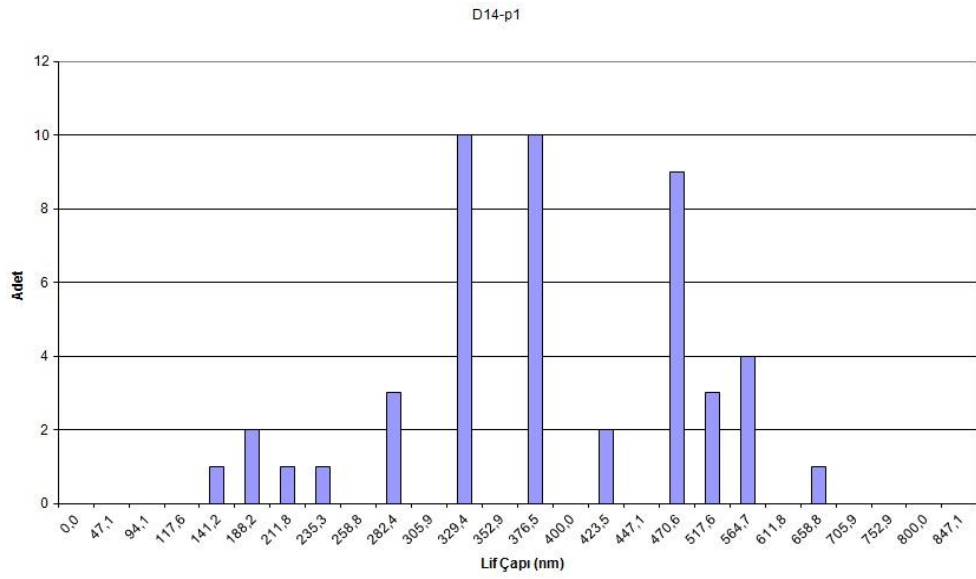


Şekil 3.50 D13-p2 lifinin çap değerine ait histogram

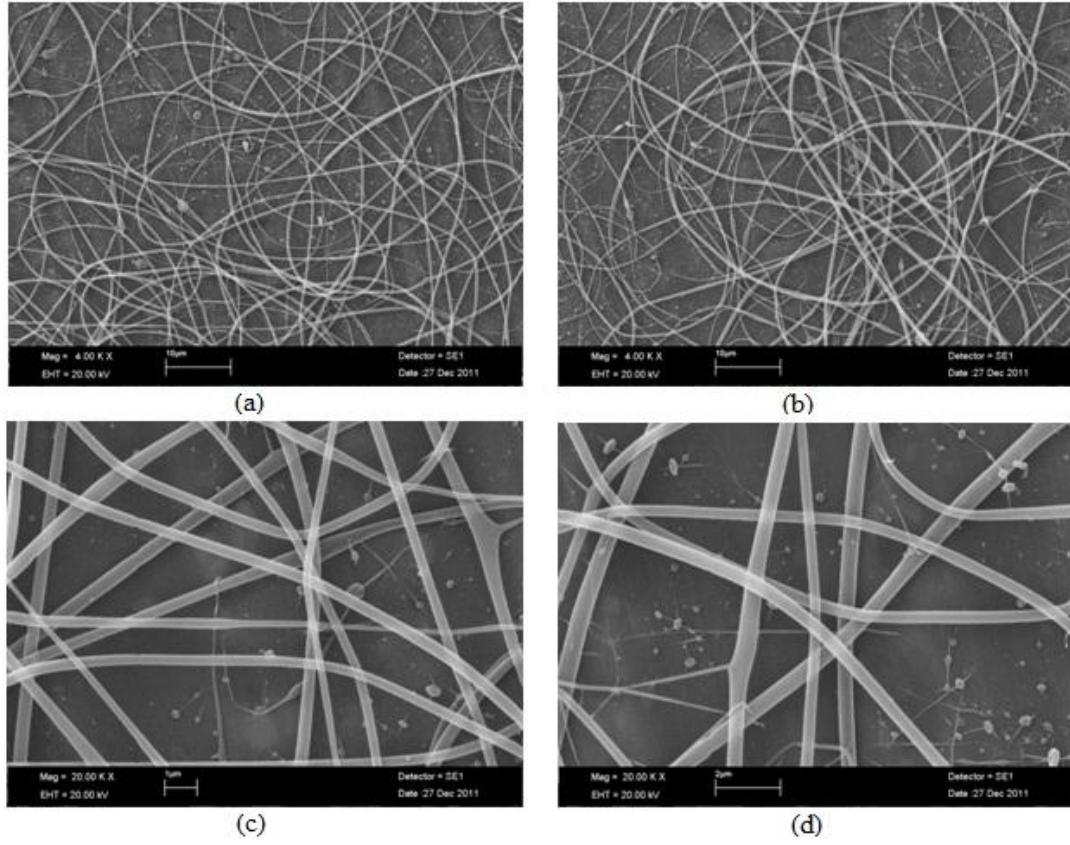
3.2.5.2 D-14 Lifinin Morfolojik Analizi



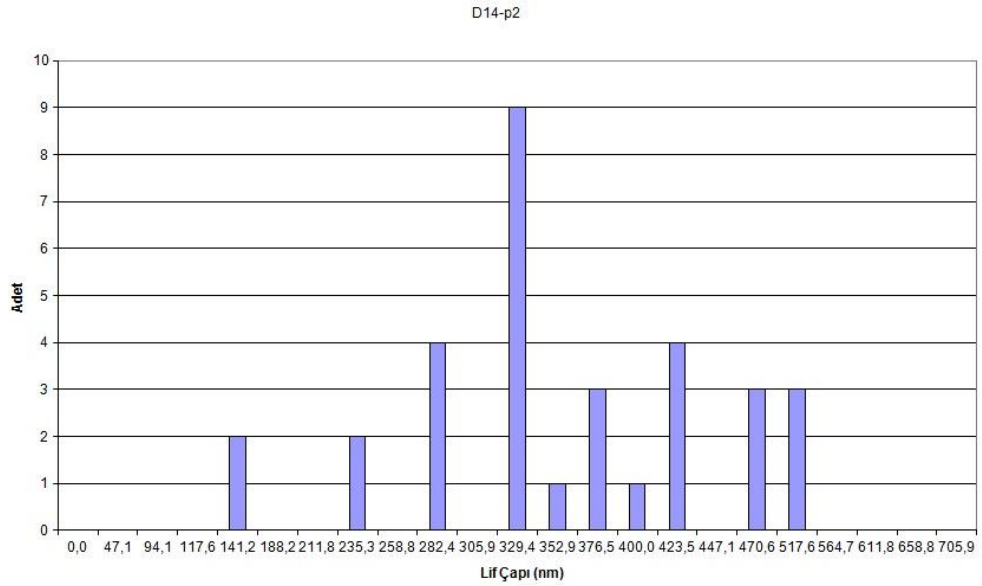
Şekil 3.51 D14 lifinin p1 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme



Şekil 3.52 D14-p1 lifinin çap değerine ait histogram

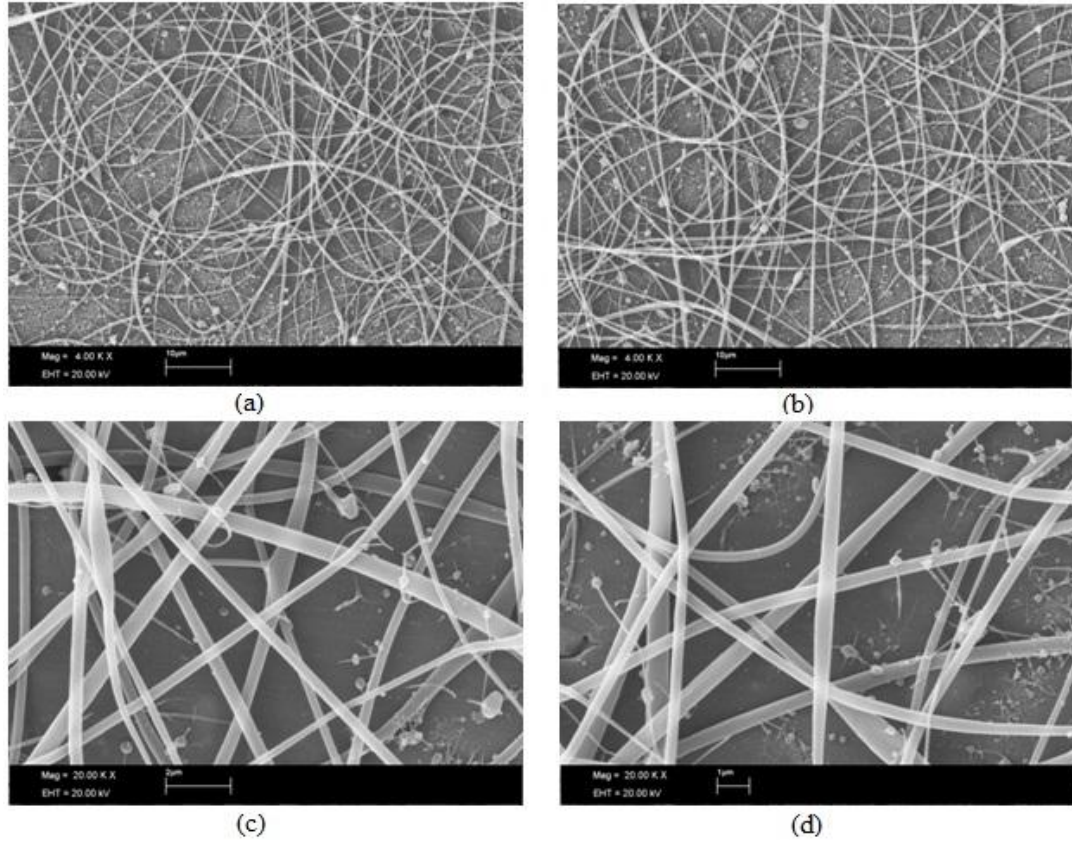


Şekil 3.53 D14 lifinin p2 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme

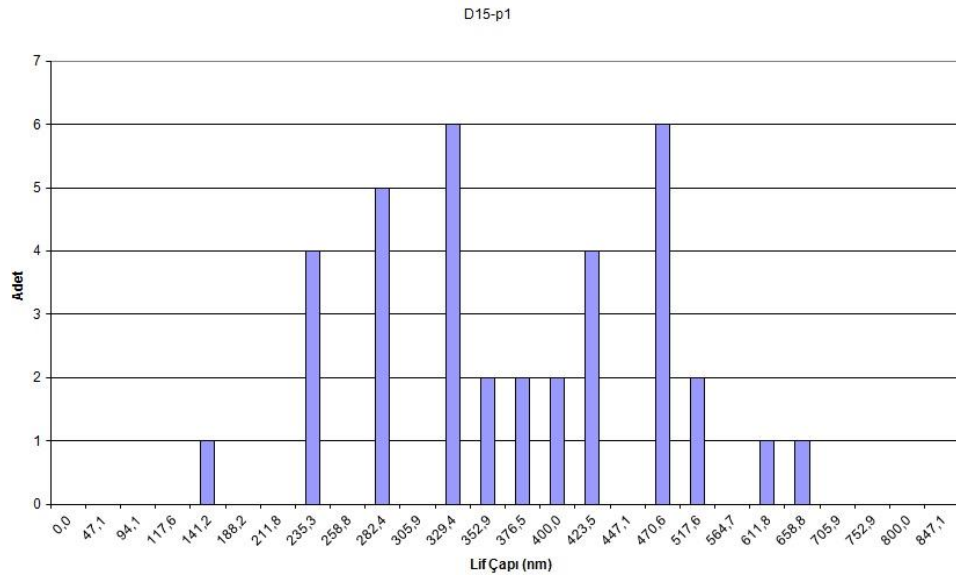


Şekil 3.54 D14-p2 lifinin çap değerine ait histogram

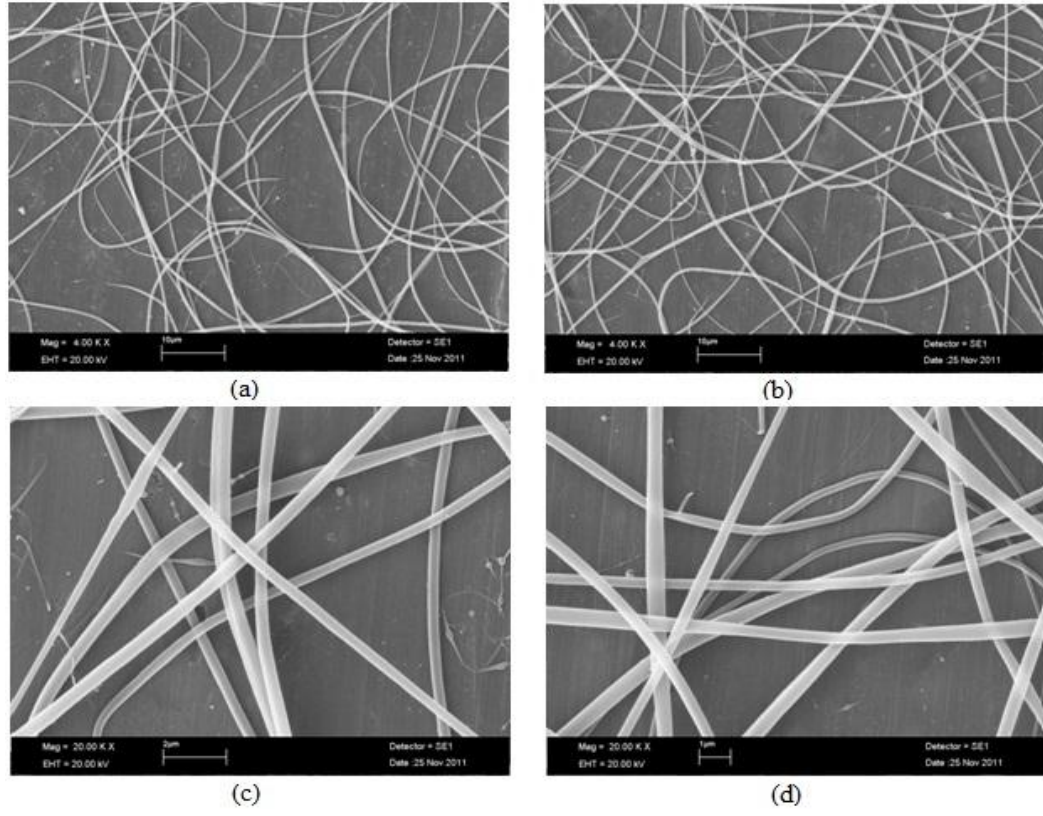
3.2.5.3 D-15 Lifinin Morfolojik Analizi



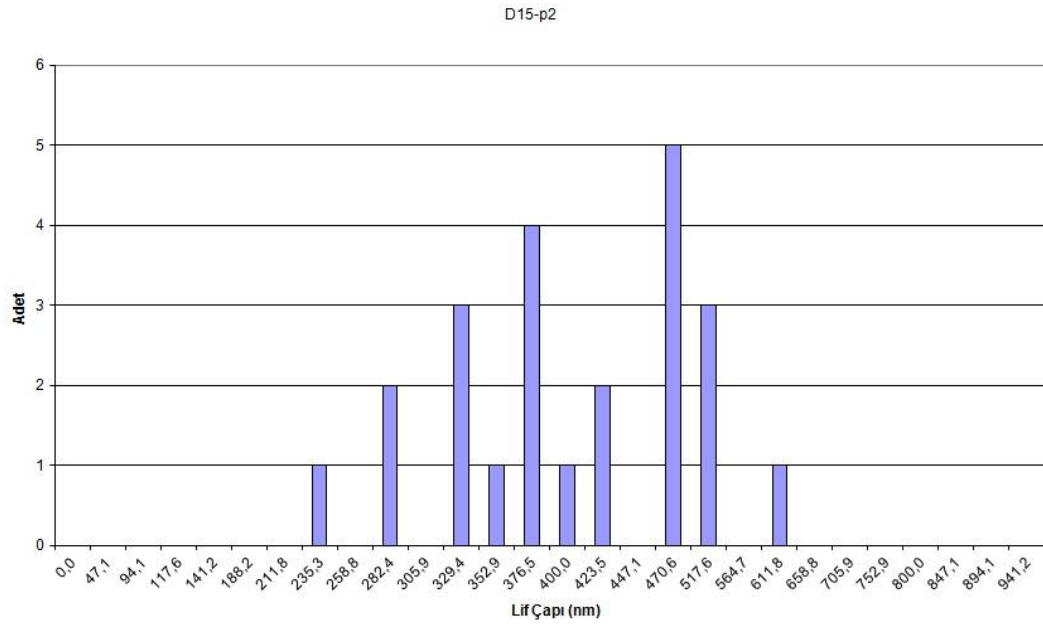
Şekil 3.55 D15 lifinin p1 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme



Şekil 3.56 D15-p1 lifinin çap değerine ait histogram



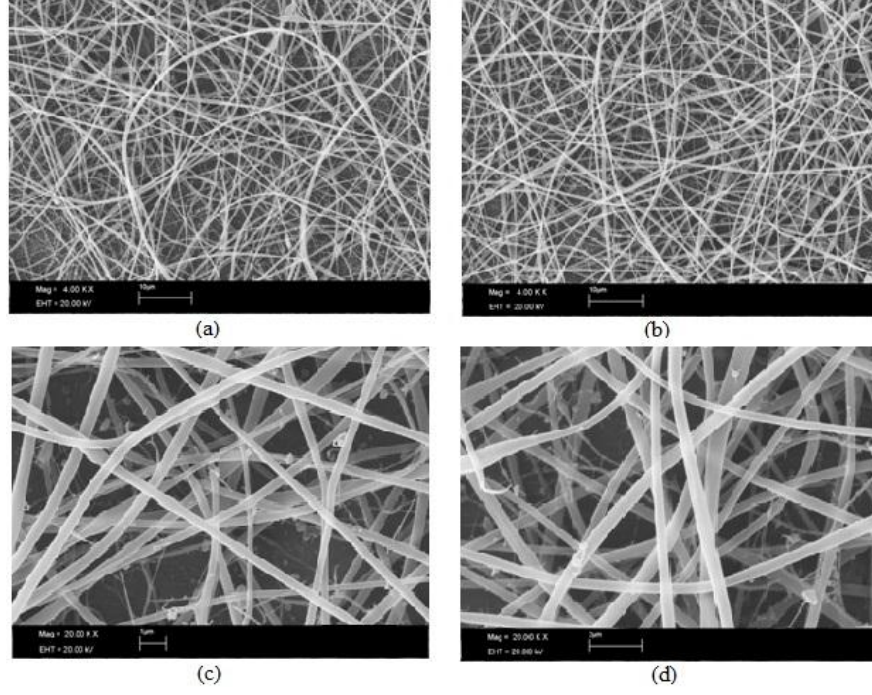
Şekil 3.57 D15 lifinin p2 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme



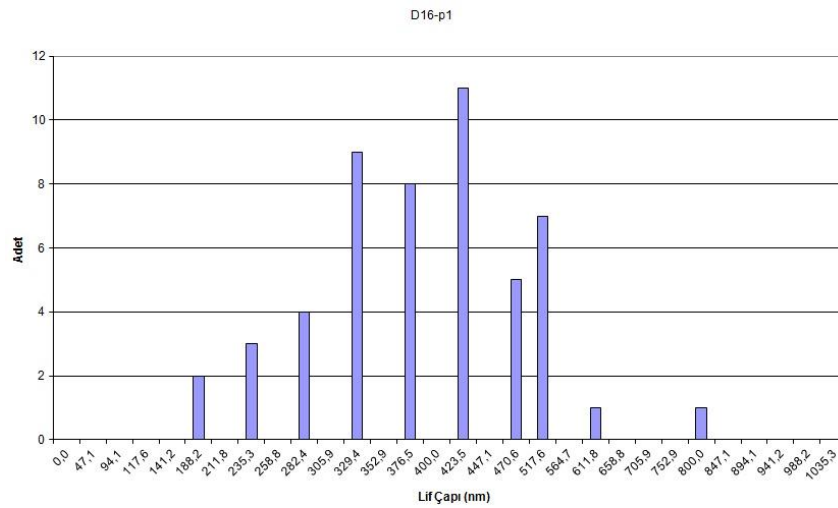
Şekil 3.58 D15-p2 lifinin çap değerine ait histogram

3.2.6 Katyonik Yüzey Aktif Madde ile Klorür Grubu Tuzların Selüloz Asetat Lif Morfolojisine Etkisinin Analizi

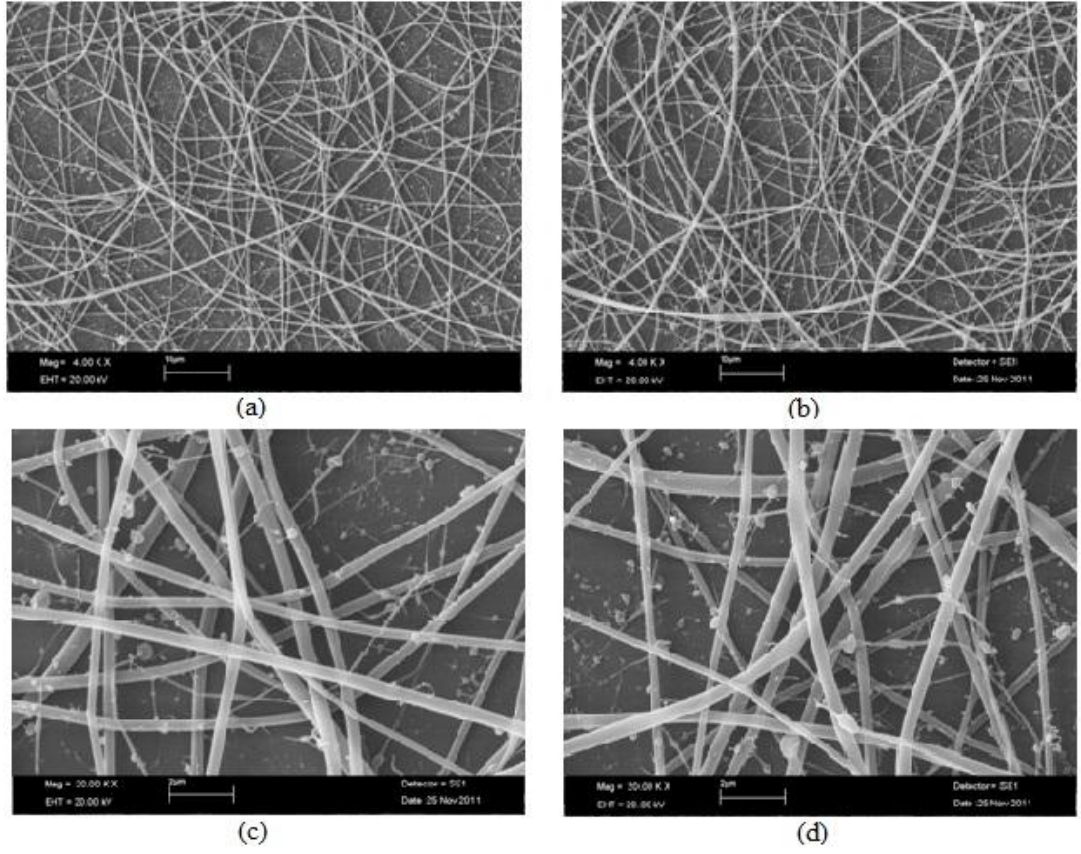
3.2.6.1 D-16 Lifinin Morfolojik Analizi



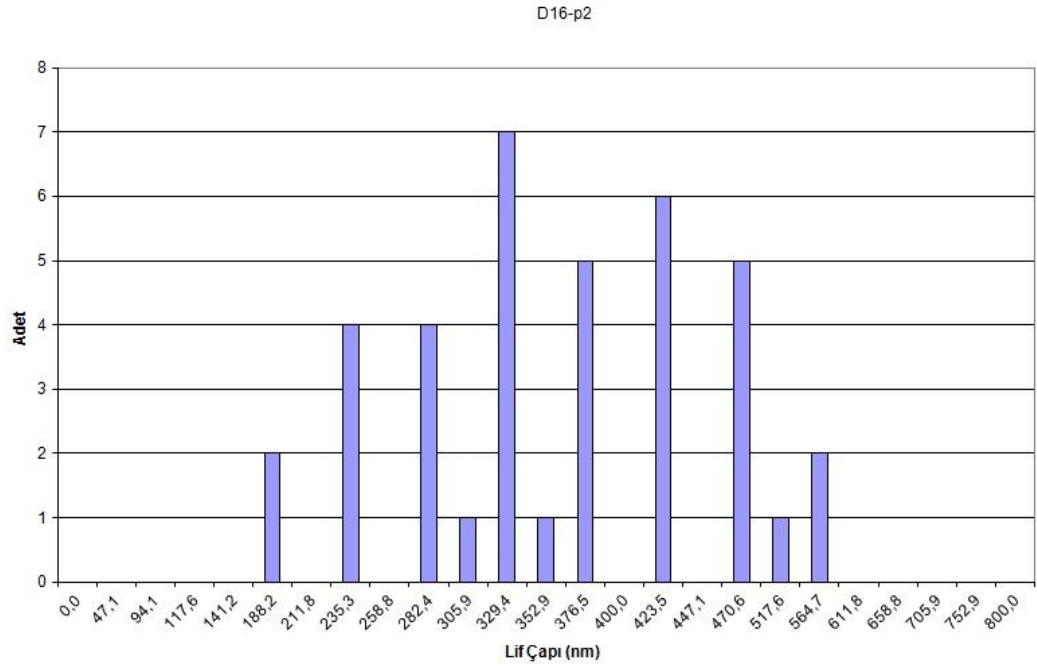
Şekil 3.59 D16 lifinin p1 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme



Şekil 3.60 D16-p1 lifinin çap değerine ait histogram

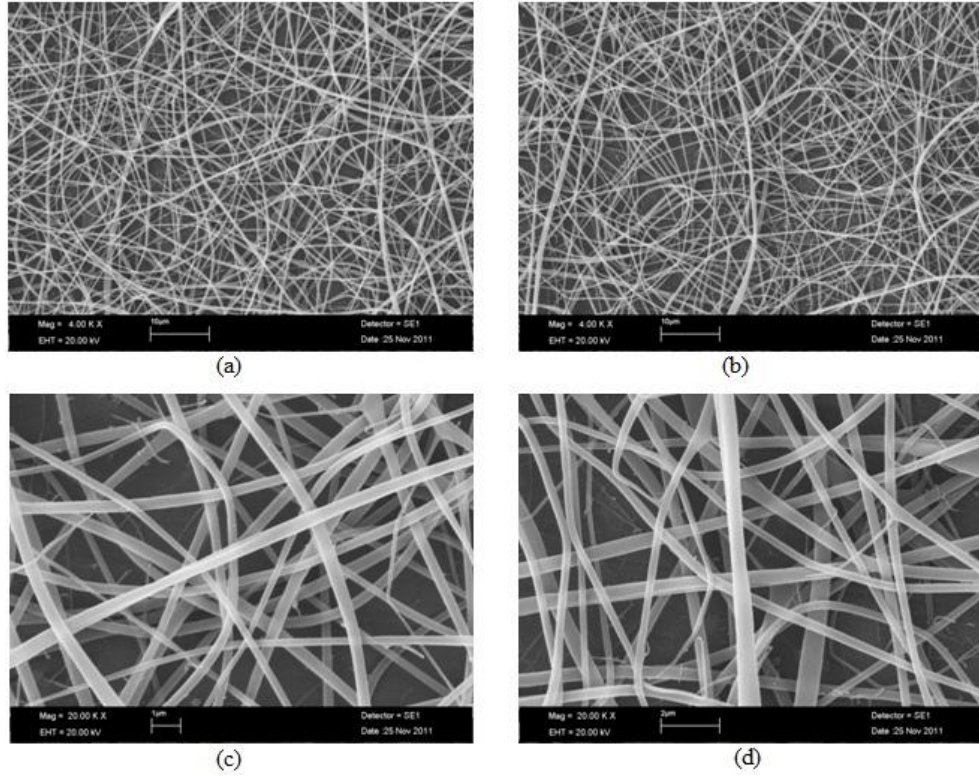


Şekil 3.61 D16 lifinin p2 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme

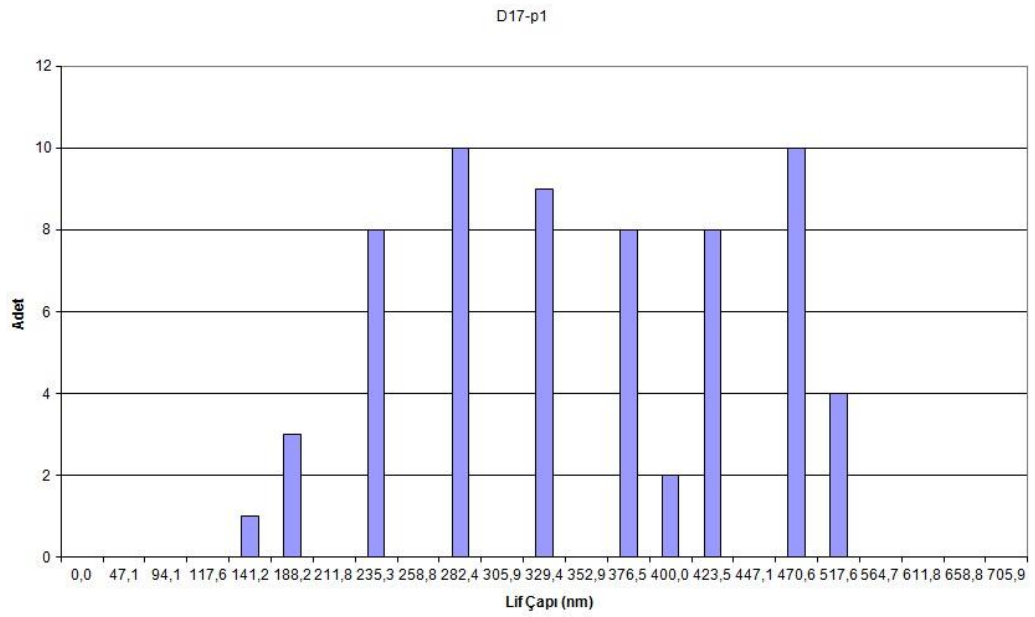


Şekil 3.62 D16-p2 lifinin çap değerine ait histogram

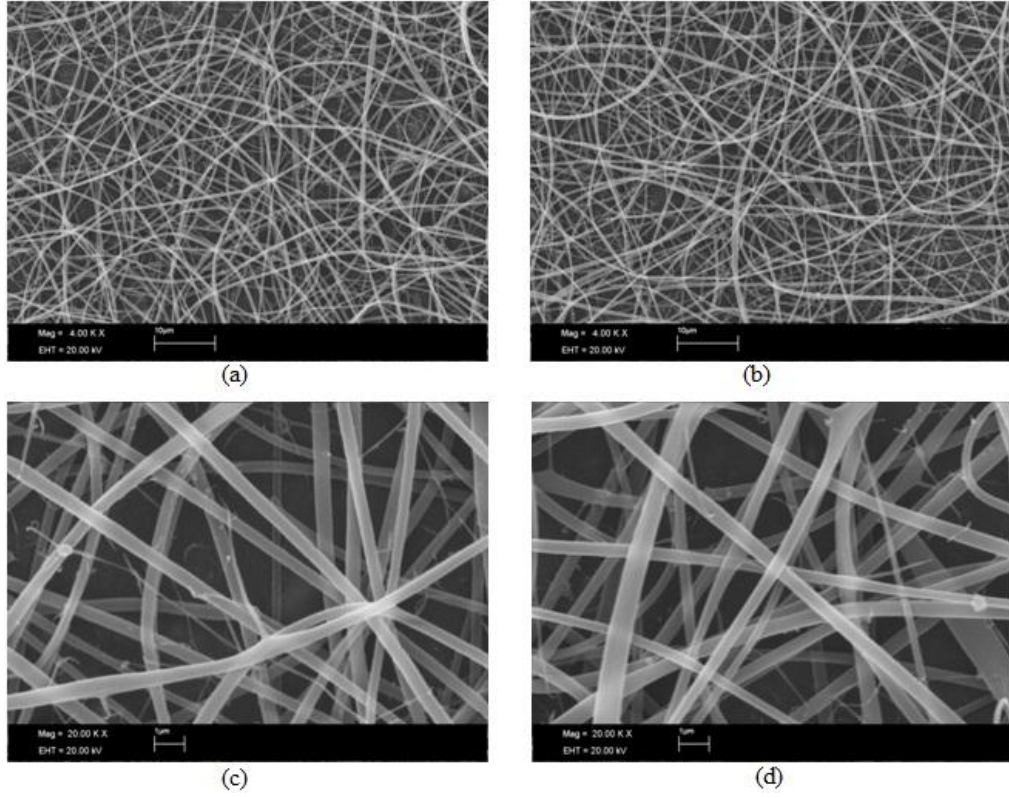
3.2.6.2 D-17 Lifinin Morfolojik Analizi



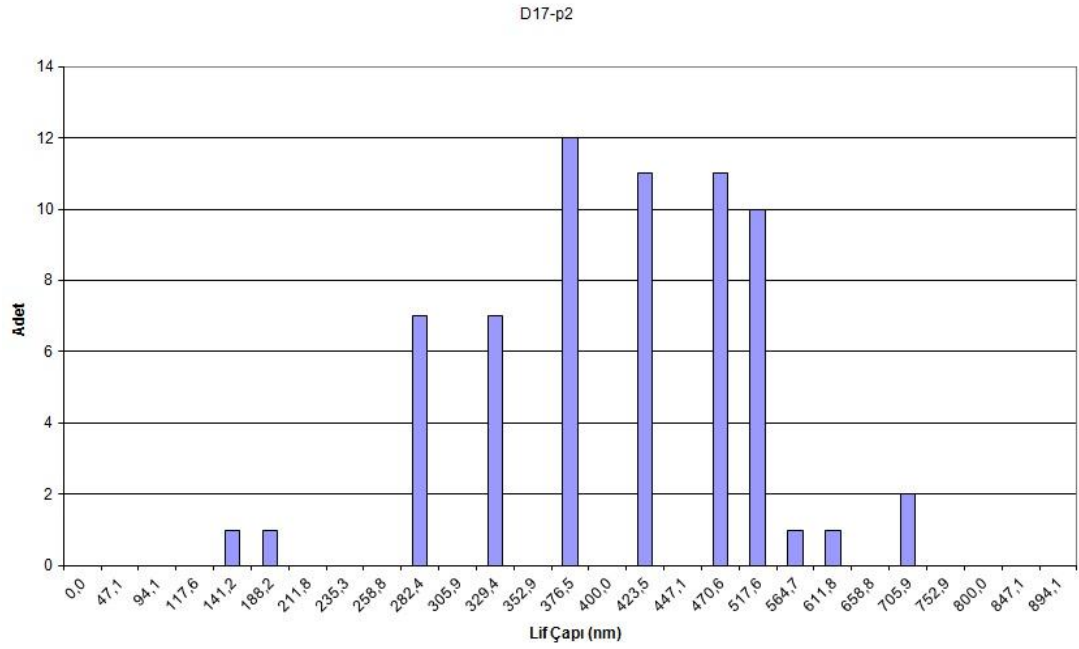
Şekil 3.63 D17 lifinin p1 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme



Şekil 3.64 D17-p1 lifinin çap değerine ait histogram

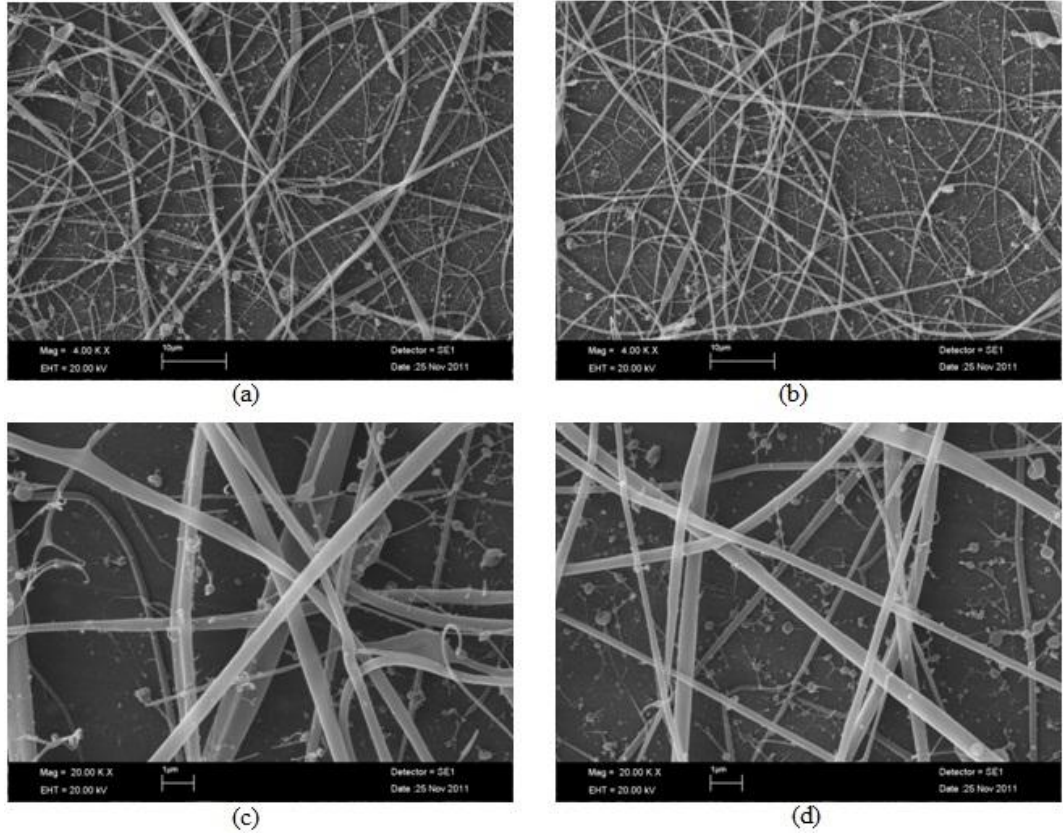


Şekil 3.65 D17 lifinin p2 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme

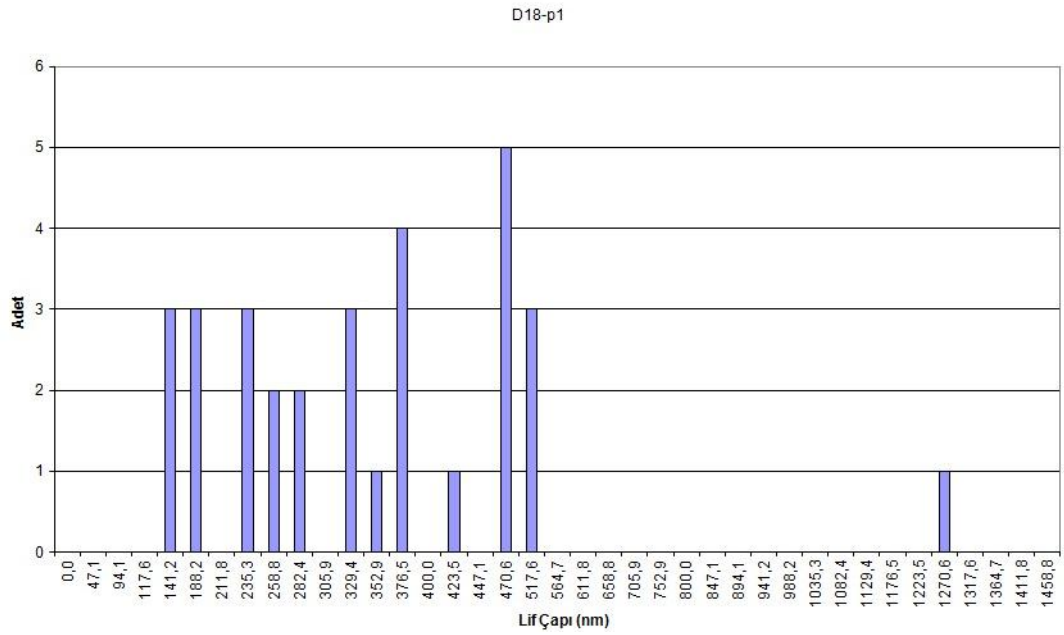


Şekil 3.66 D17-p2 lifinin çap değerine ait histogram

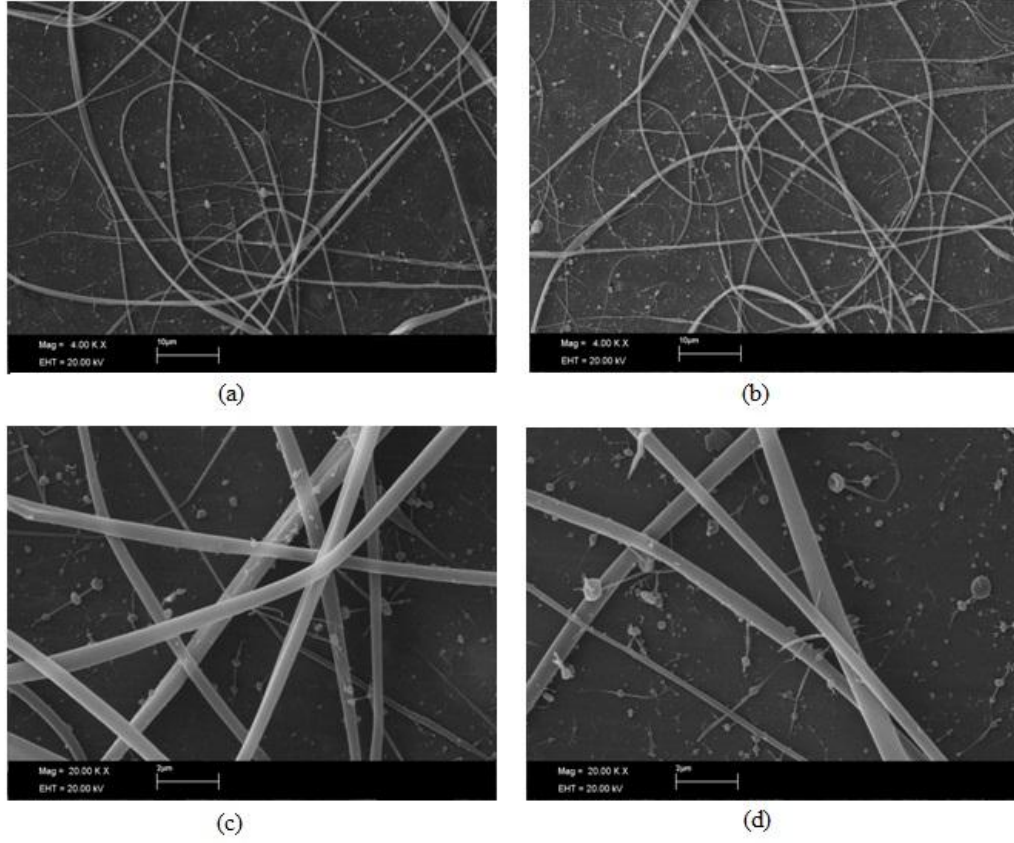
3.2.6.3 D-18 Lifinin Morfolojik Analizi



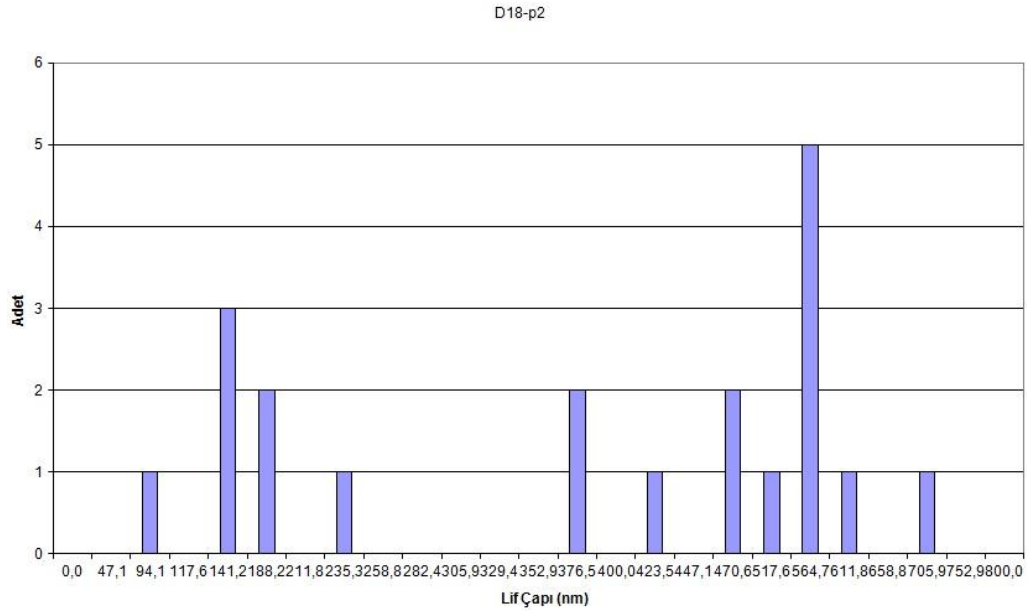
Şekil 3.67 D18 lifinin p1 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme



Şekil 3.68 D18-p1 lifinin çap değerine ait histogram

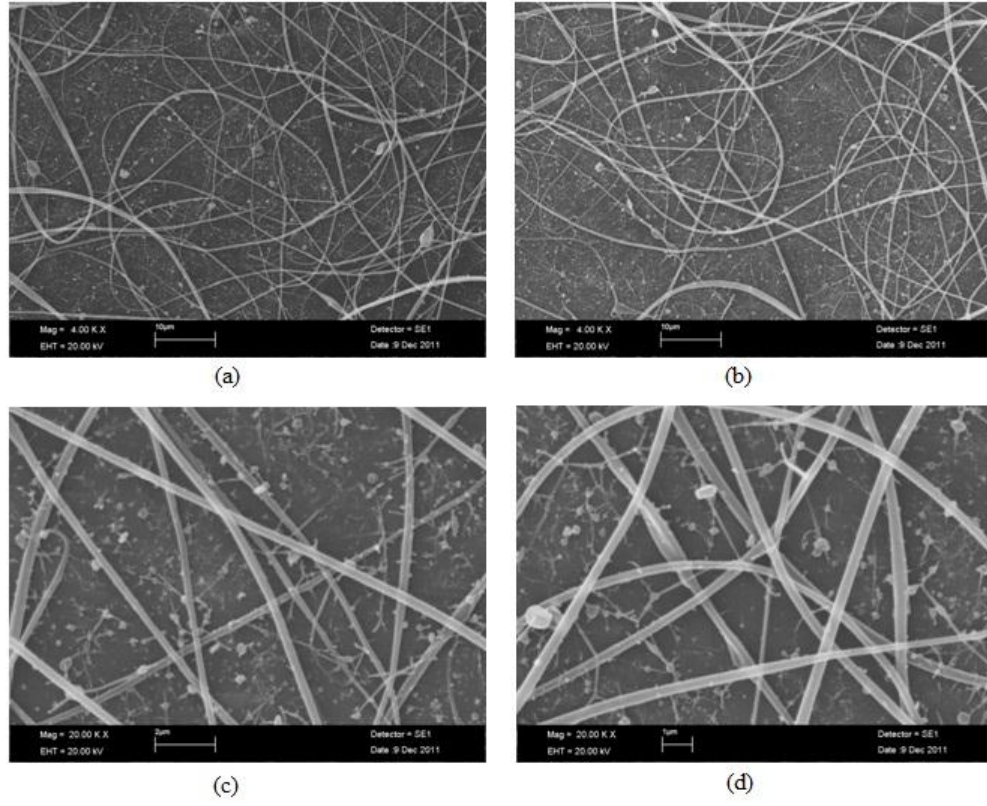


Şekil 3.69 D18 lifinin p2 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme

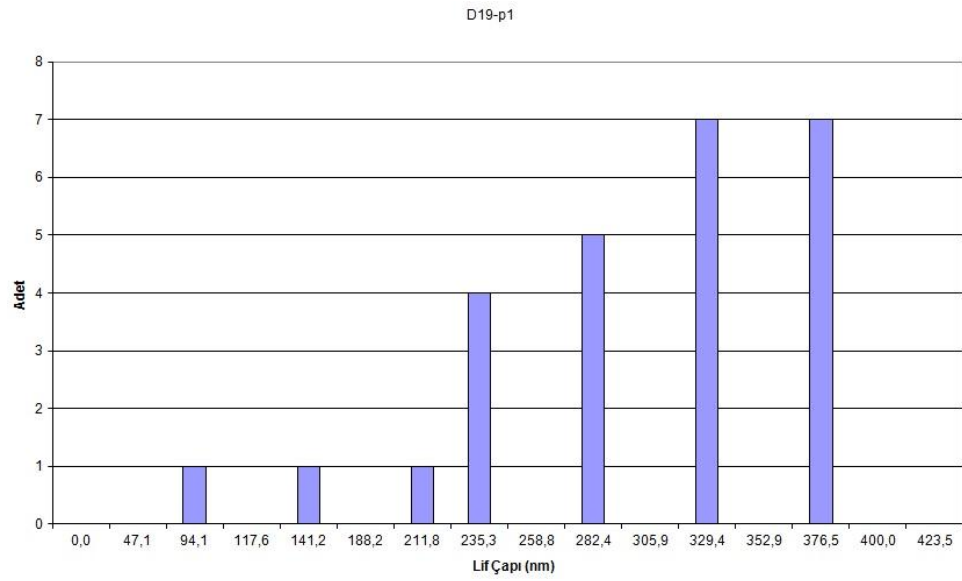


Şekil 3.70 D18-p2 lifinin çap değerine ait histogram

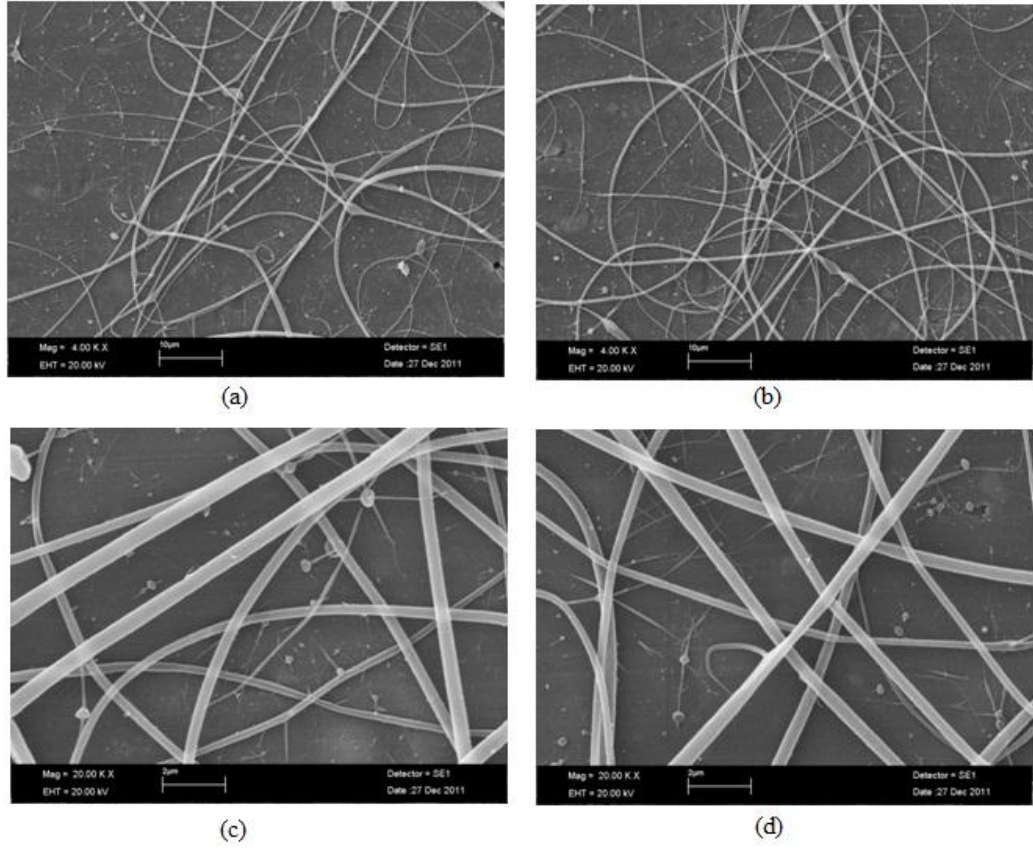
3.2.6.4 D-19 Lifinin Morfolojik Analizi



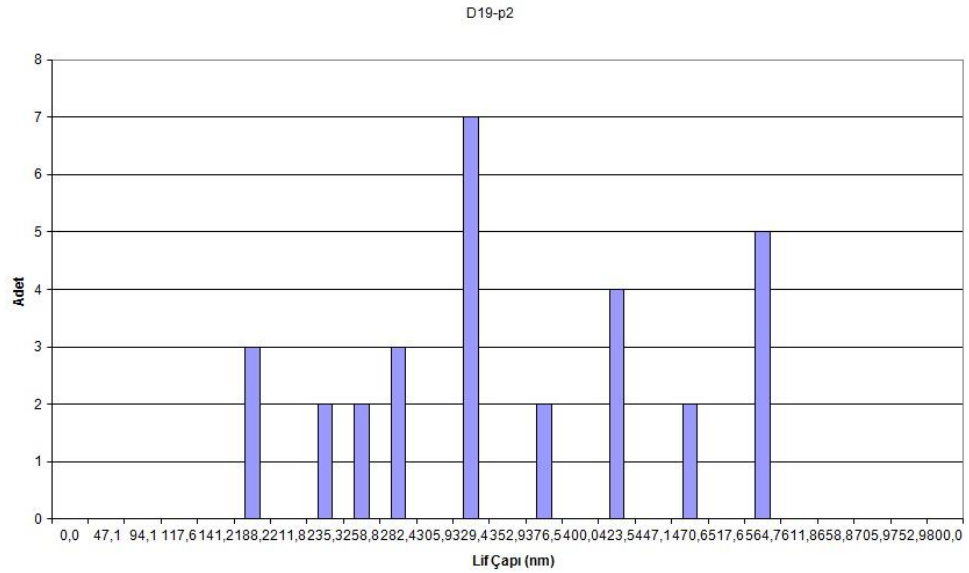
Şekil 3.71 D19 lifinin p1 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme



Şekil 3.72 D19-p1 lifinin çap değerine ait histogram



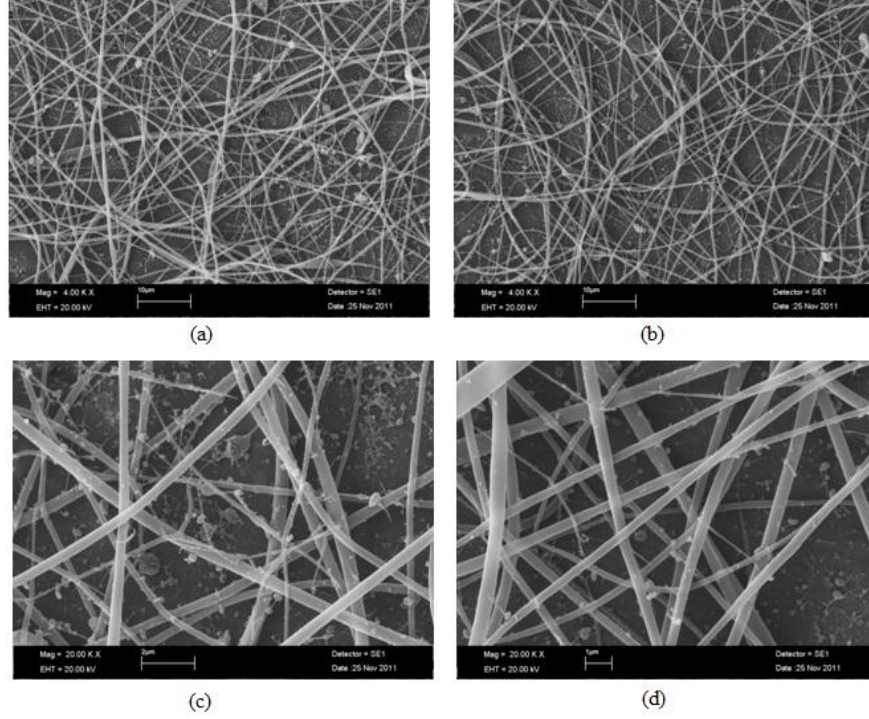
Şekil 3.73 D19 lifinin p2 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme



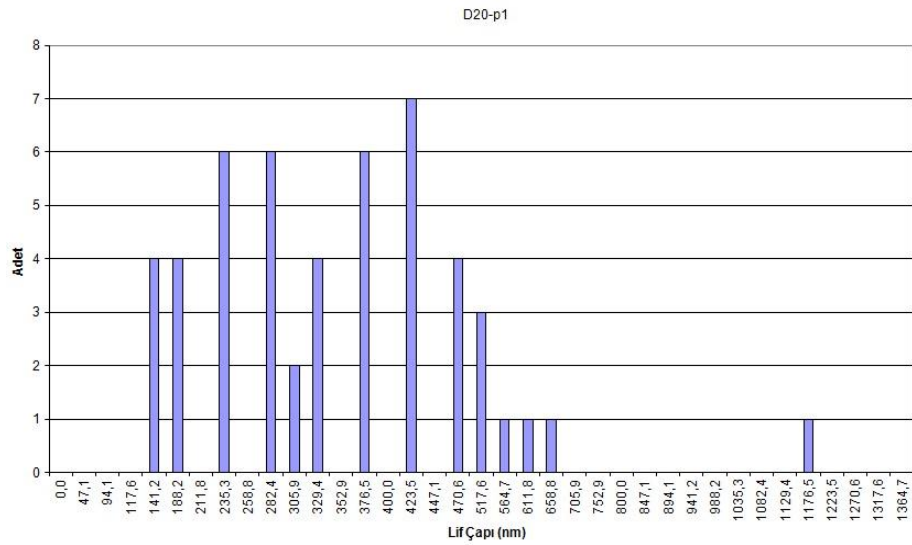
Şekil 3.74 D19-p2 lifinin çap değerine ait histogram

3.2.7 Katyonik Yüzey Aktif Madde ile Nitrat Grubu Tuzların Selüloz Asetat Lif Morfolojisine Etkisinin Analizi

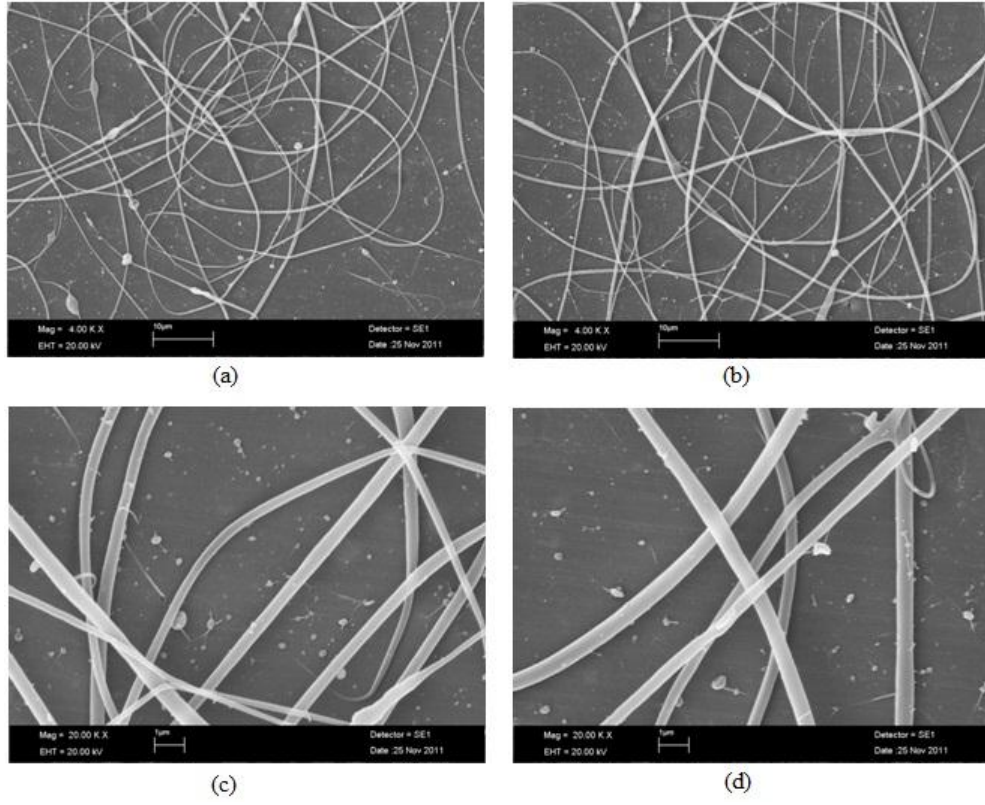
3.2.7.1 D-20 Lifinin Morfolojik Analizi



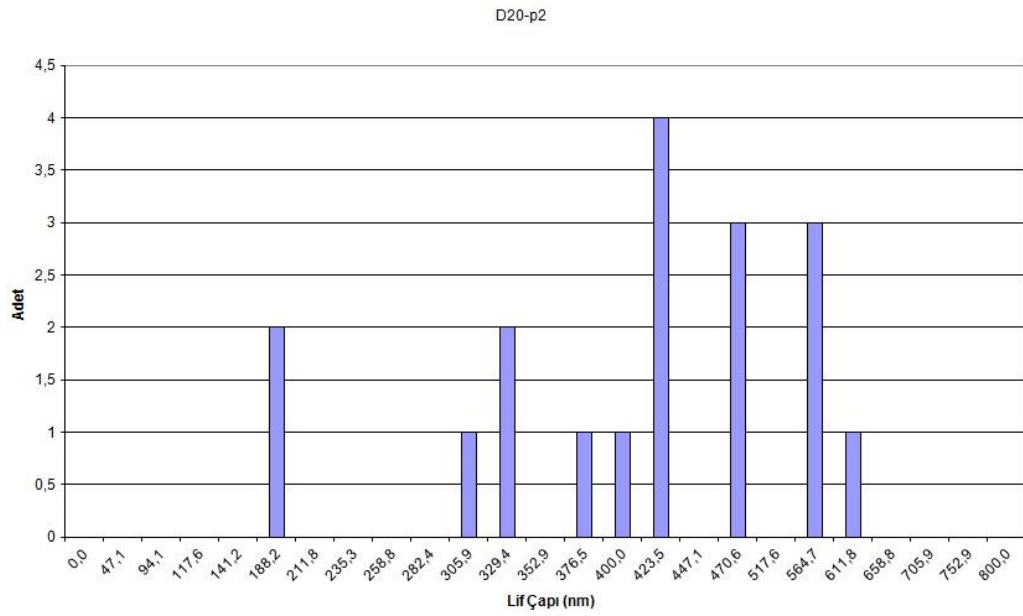
Şekil 3.75 D20 lifinin p1 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme



Şekil 3.76 D20-p1 lifinin çap değerine ait histogram

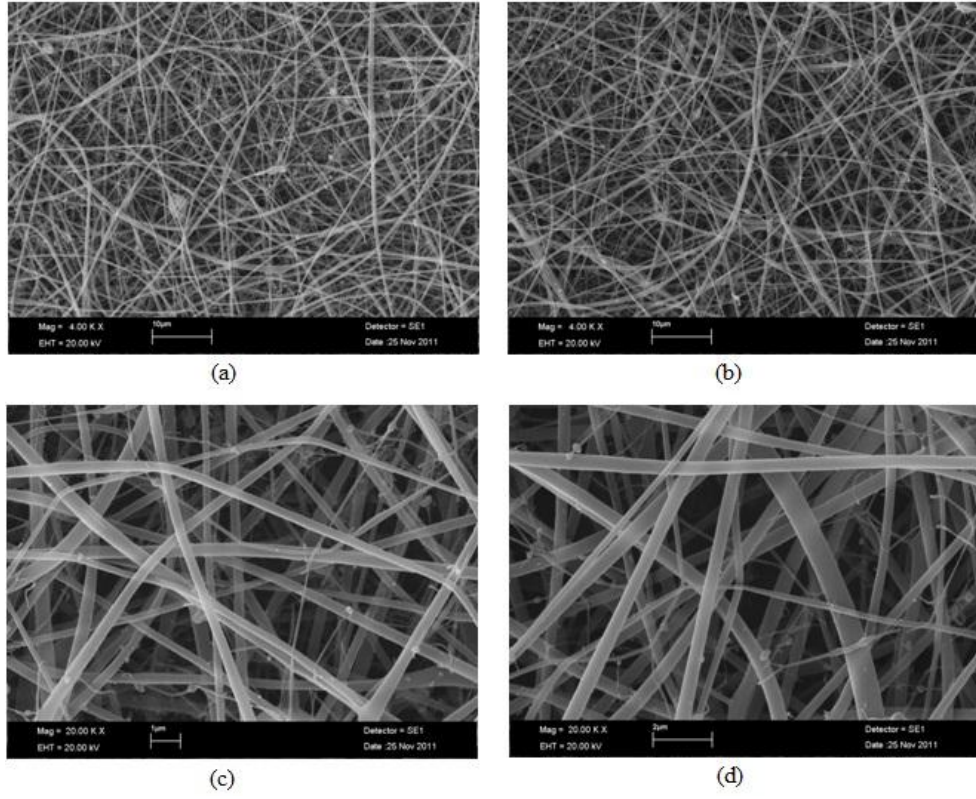


Şekil 3.77 D20 lifinin p2 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme

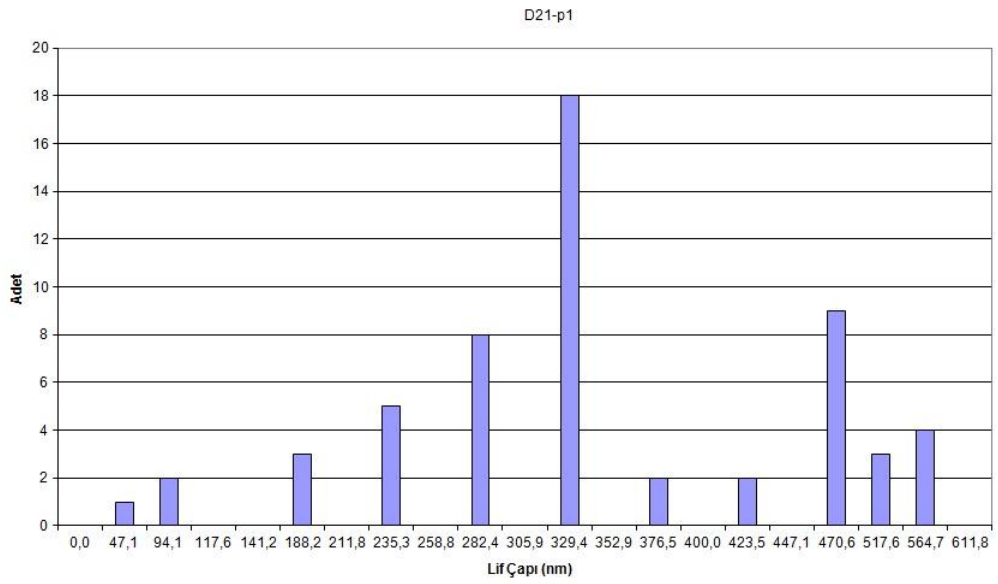


Şekil 3.78 D20-p2 lifinin çap değerine ait histogram

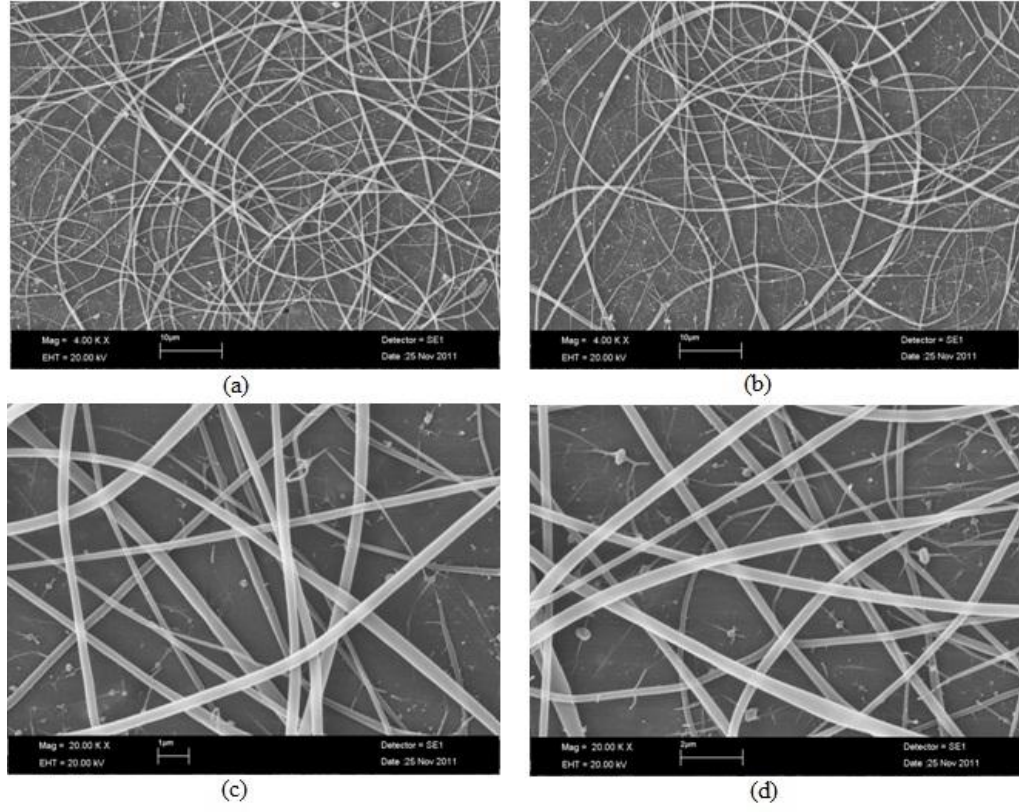
3.2.7.2 D-21 Lifinin Morfolojik Analizi



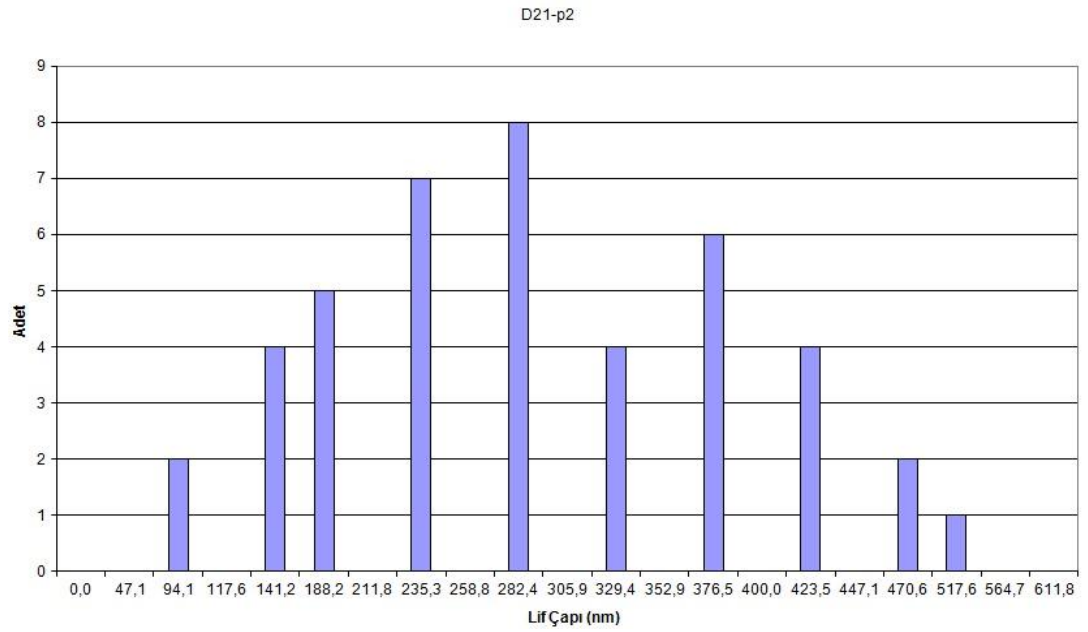
Şekil 3.79 D21 lifinin p1 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme



Şekil 3.80 D21-p1 lifinin çap değerine ait histogram

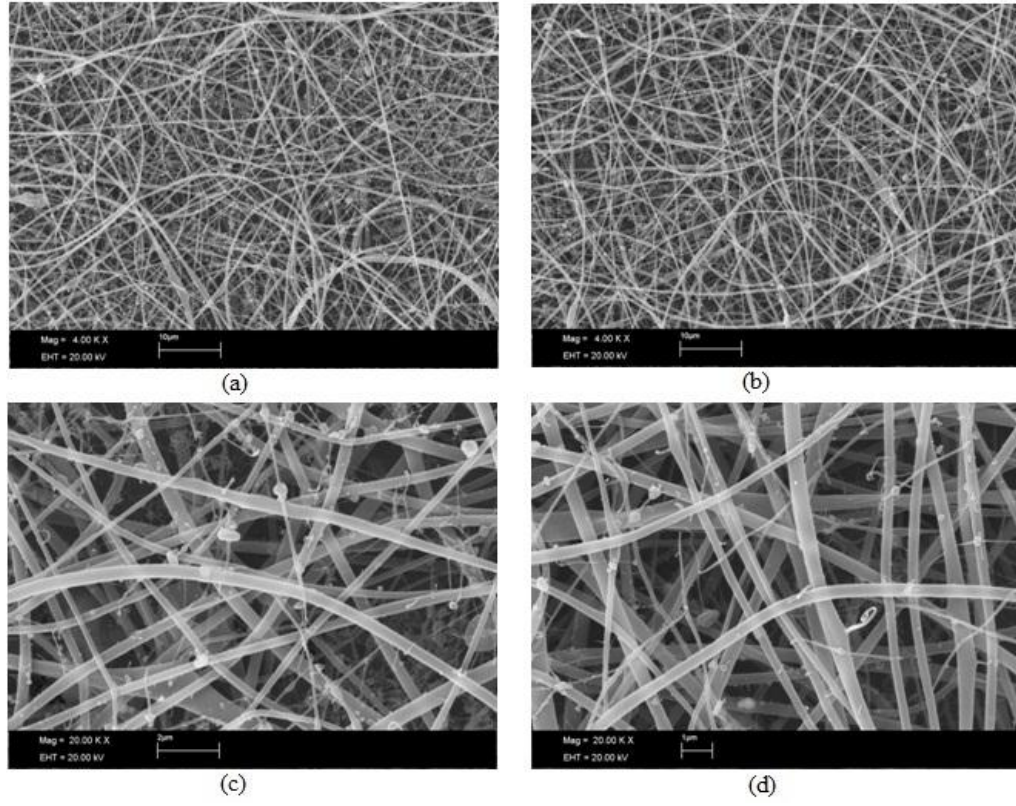


Şekil 3.81 D21 lifinin p2 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme

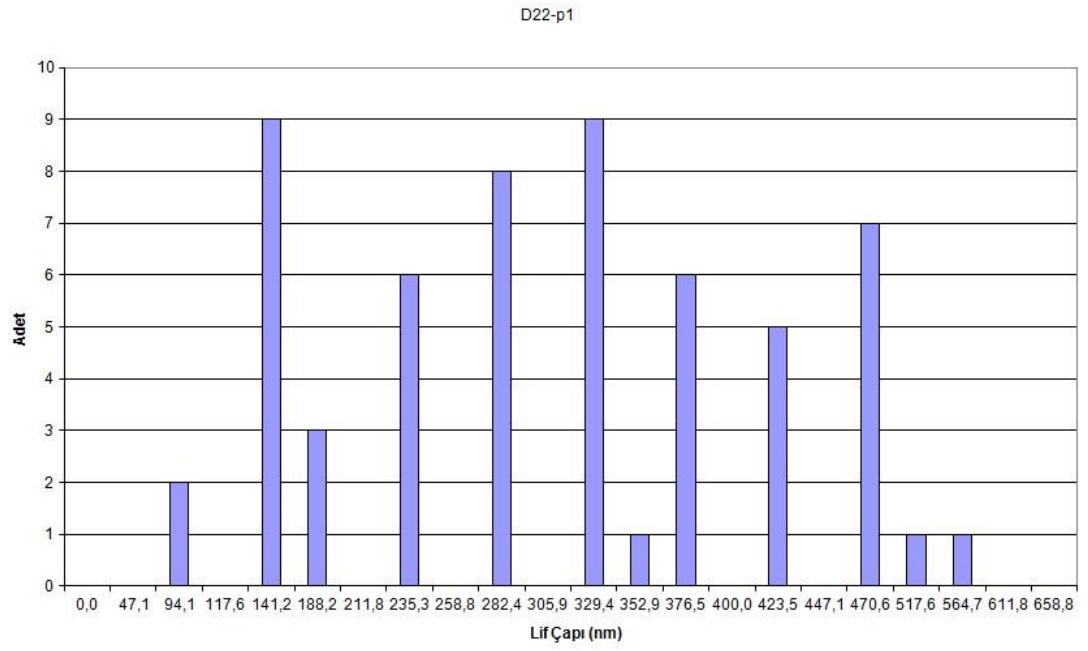


Şekil 3.82: D21-p2 lifinin çap değerine ait histogram

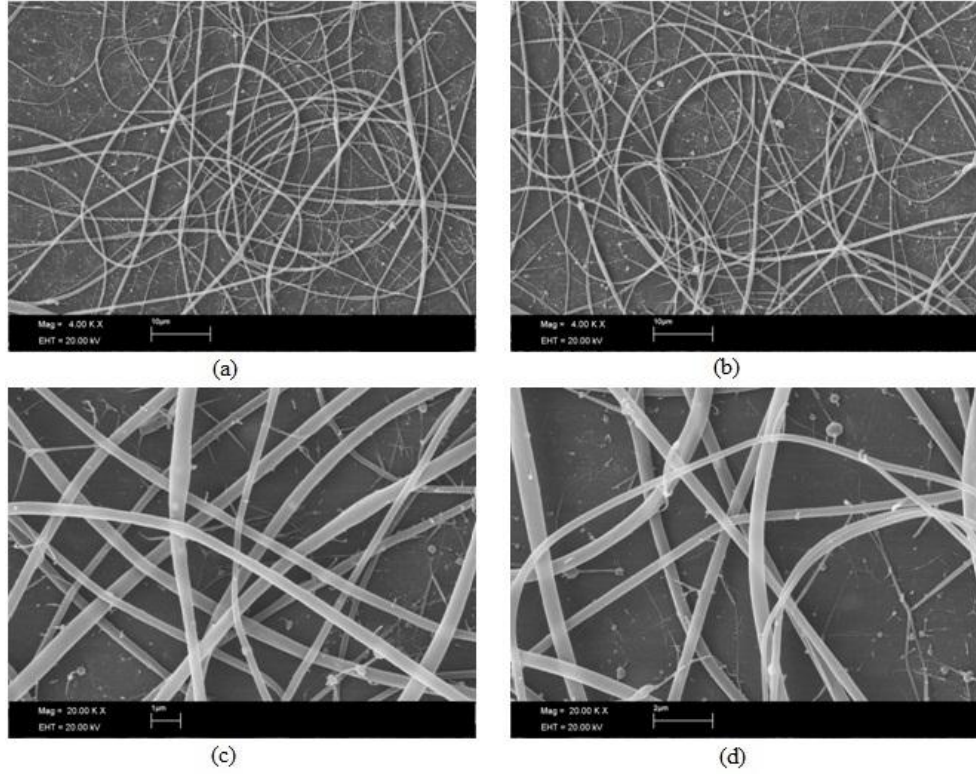
3.2.7.3 D22 Lifinin Morfolojik Analizi



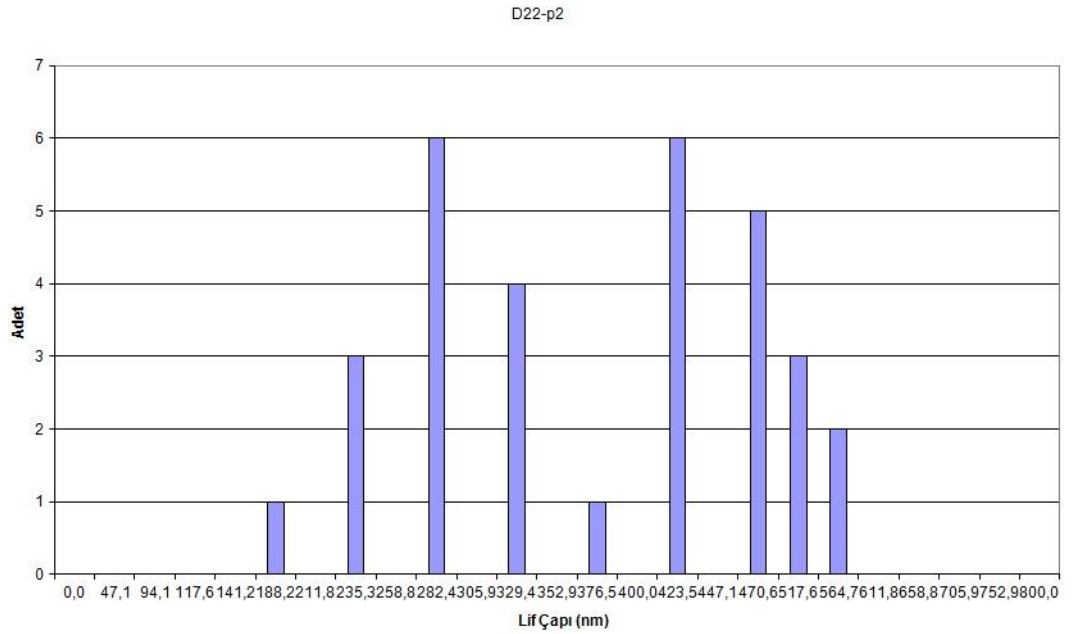
Şekil 3.83 D22 lifinin p1 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme



Şekil 3.84 D22-p1 lifinin çap değerine ait histogram

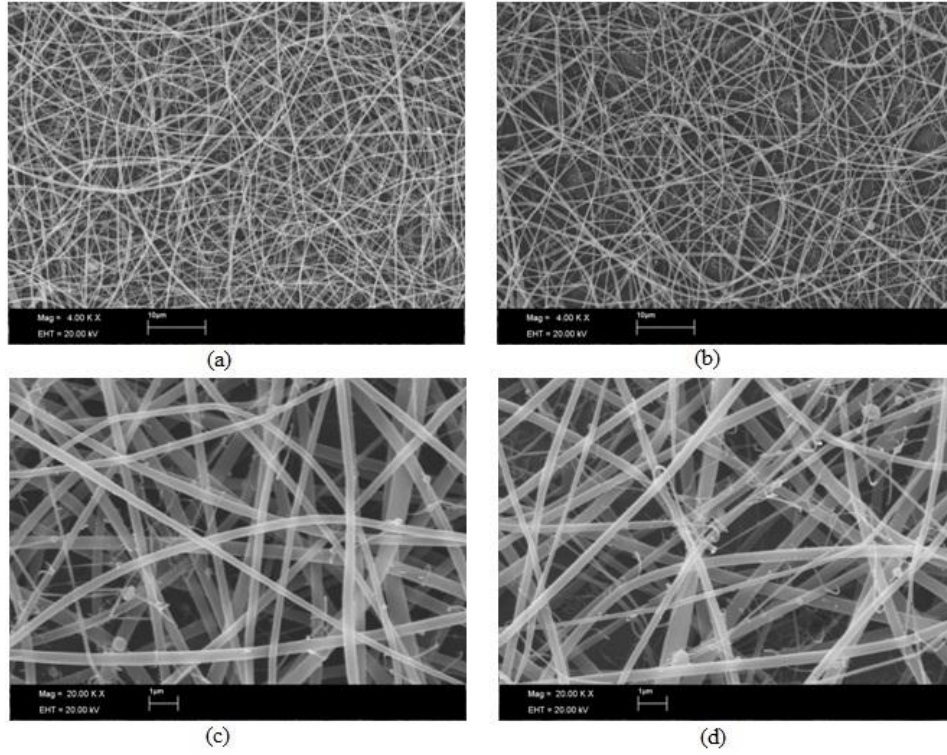


Şekil 3.85 D22 lifinin p2 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme

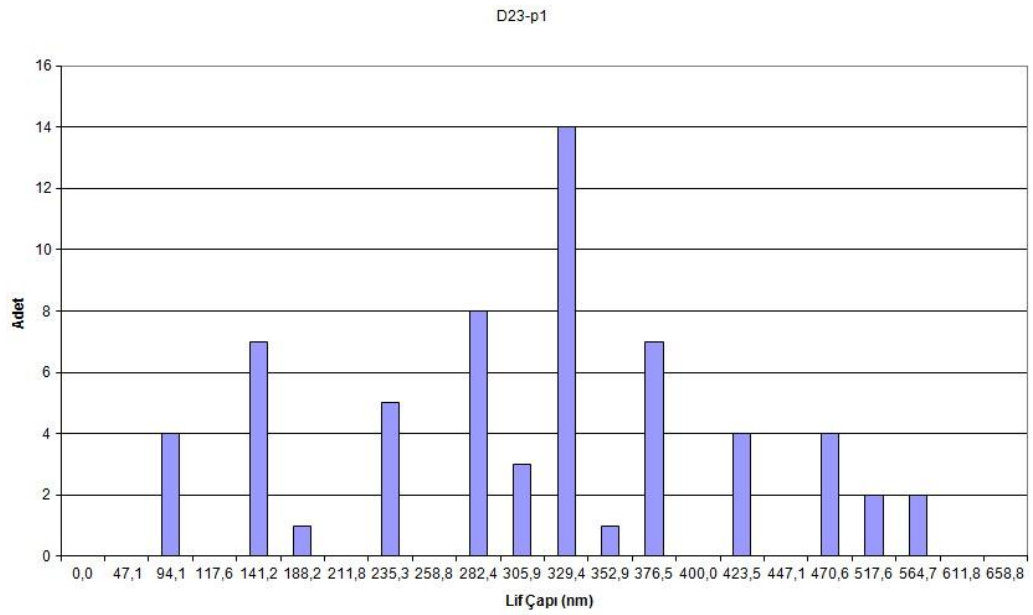


Şekil 3.86 D22-p2 lifinin çap değerine ait histogram

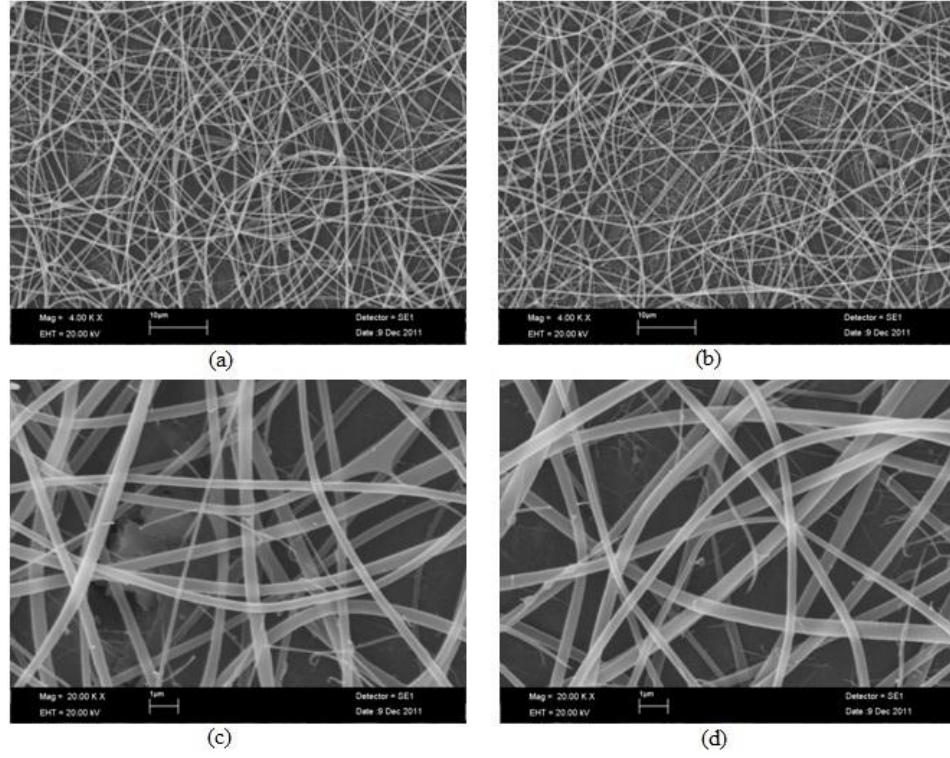
3.2.7.4 D23 Lifinin Morfolojik Analizi



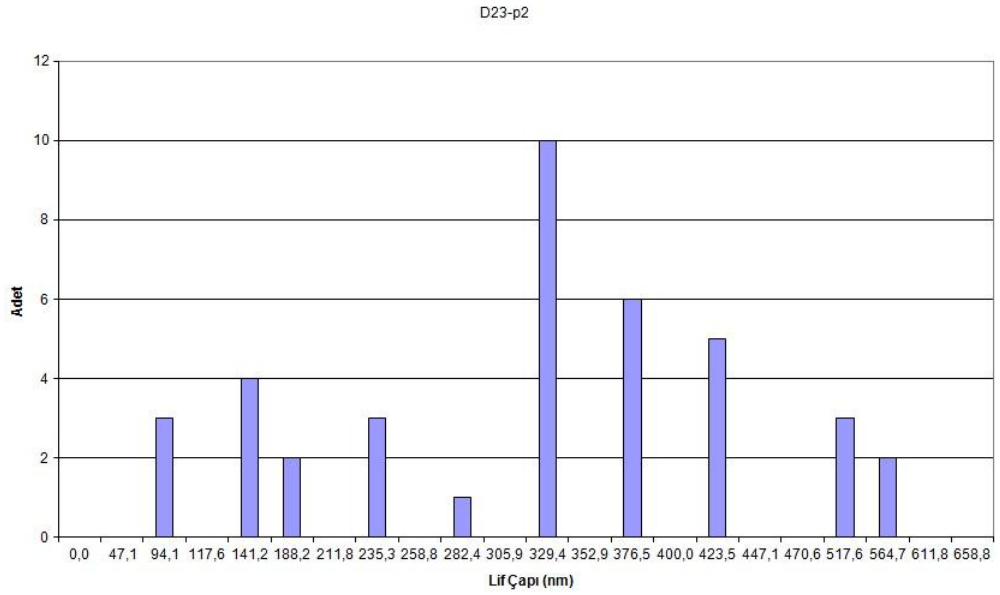
Şekil 3.87 D23 lifinin p1 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme



Şekil 3.88 D23-p1 lifinin çap değerine ait histogram



Şekil 3.89 D23 lifinin p2 setindeki SEM görüntüleri: a,b: x4000, c,d: x20000 büyütme



Şekil 3.90 D23-p2 lifinin çap değerine ait histogram

3.3 Temas Açısı Analiz Sonuçları

Lif yüzeyleri ile saf su arasında oluşan temas açısının analizi sonucunda şekil 3.91'den şekil 3.113'e kadarki fotoğraf seti elde edilmiştir. Ölçülen tüm temas açısı değerleri ise tablo 3.2'de sunulmuştur.

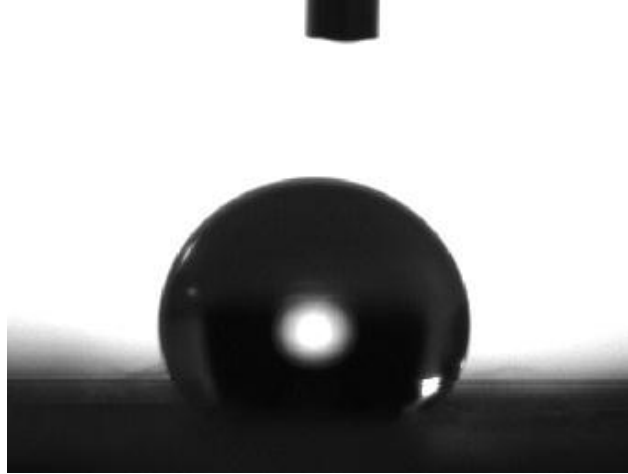
Temas açısı analizinde kullanılan lif yüzeylerinin tamamı p1 parametre setinde üretilmiş olanlardır. Bunun bir sebebi karşılaştırılabilecek verilerin elde edilebilmesi, bir diğer nedeni ise bilindiği gibi D7 lifinin p2 koşullarında üretilmemiş olması yani bir yapının eksik oluşudur.

Beklendiği üzere yüzey aktif madde katkısı olan her lif türü, katkısız olan haline göre temas açısında düşüş göstermiş ve lif hidrofilliği artmıştır. Hiçbir katkı maddesi bulunmayan D1 lifinin hidrofobik bir karakterde olduğu görülmüş olup, üç farklı yüzey aktif maddenin tamamı 0°'lik temas açısı değeriyle hidrofobluğu yok etmiştir.

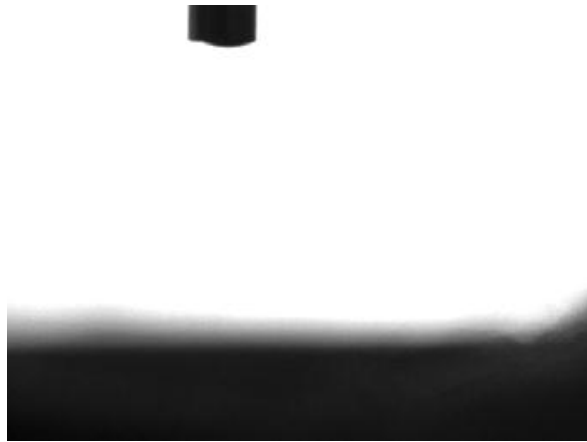
Klorür grubu tuzlarla yüzey aktif madde karıştırıldığında iki tuz türünde 0° ölçülmüş, diğer ikisinde de büyük oranda düşüş görülmüştür. Ancak nitrat grubu tuzlarla yüzey aktif maddenin etkileşimi neticesinde her bir lif türünde temas açısı değerleri düşmüş olsa da hiçbirinde 0° ölçülmemiştir. Bu durumun benzeri, söz konusu lif türlerinin elde edildiği polimer çözeltilerinin fizikokimyasal özelliklerinin değerlendirilmesi esnasında da görülmüş ve nitrat grubu tuz içeren çözeltilere yüzey aktif madde katkısının yarattığı fizikokimyasal değişimin, klorür grubu tuzların yüzey aktif maddeyle etkileşiminden doğan değişime göre daha düşük olduğu anlaşılmıştır.

Her iki lif grubunda da birer tuzun katkısı (baryum klorür dihidrat ve gümüş nitrat) D1 lifinden daha da hidrofobik bir yapı oluşmasını sağlarken diğer tuz katkıları değişik oranlarda temas açısı değerinin düşmesine neden olmuştur. Bu nedenle iki tuz grubunun temas açısına olan etkisi üzerine genel-geçer bir yargı oluşturulamamıştır.

Asetonun yüksek uçuculuğu nedeniyle ölçülememiş olan çözelti yüzey gerilimi değerleri ile liflerin saf su ile olan temas açıları üzerinden bir ilişki kurulması da amaçlanmıştır. Ancak yirmi üç çözelti kullanılarak yapılan kırk altı lif üretimi girişiminden başarısız olan yalnızca D7 kod numaralı, lityum klorür içeren çözeltinin p2 koşulları altındaki halidir. Viskozite, elektriksel iletkenlik ve pH değerleri normal sayılabilecek aralıklarda olan bu çözeltinin (tablo 3.1) p2 koşullarında üretime girememesinin temel nedeni yüzey gerilimindeki bağlı yüksekliktir. D7nin temel sorununun yüzey gerilimi oluşunun bir diğer ispatı da yüzey aktif madde katılarak elde edilen D18 lifinin p2 koşullarında lif üretimine dâhil olabilmiş olmasıdır. Eğer bir korelasyon kurulabilecek olsaydı, şüphesiz ki D7 lifinin temas açısının en yüksek değerde olması gerekirdi.



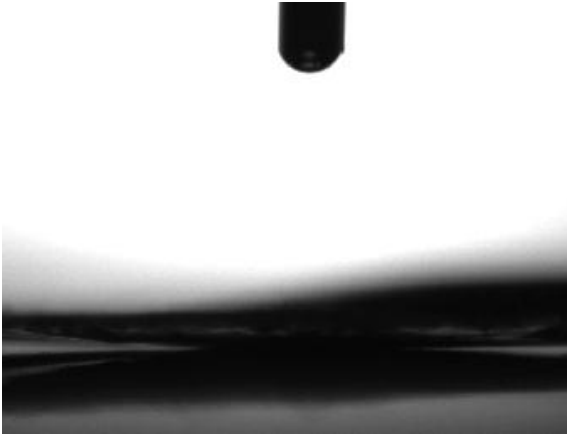
Şekil 3.91 D1 lifinin temas açısı fotoğrafı



Şekil 3.92 D2 lifinin temas açısı fotoğrafı



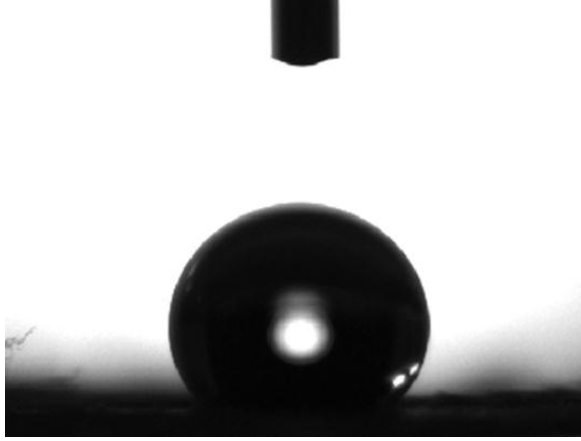
Şekil 3.93 D3 lifinin temas açısı fotoğrafı



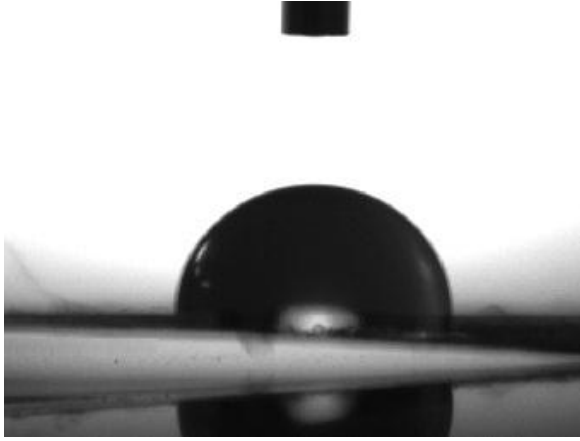
Şekil 3.94 D4 lifinin temas açısı fotoğrafı



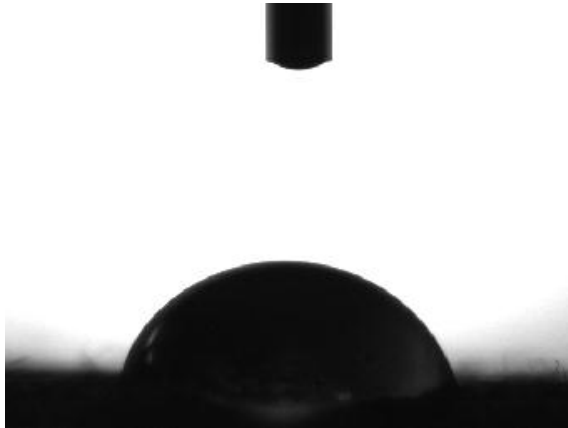
Şekil 3.95 D5 lifinin temas açısı fotoğrafı



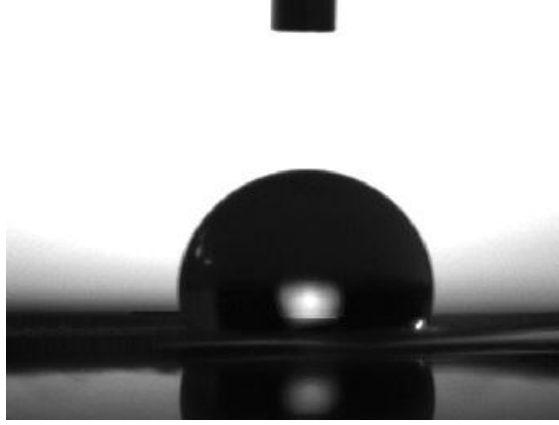
Şekil 3.96 D6 lifinin temas açısı fotoğrafı



Şekil 3.97 D7 lifinin temas açısı fotoğrafı



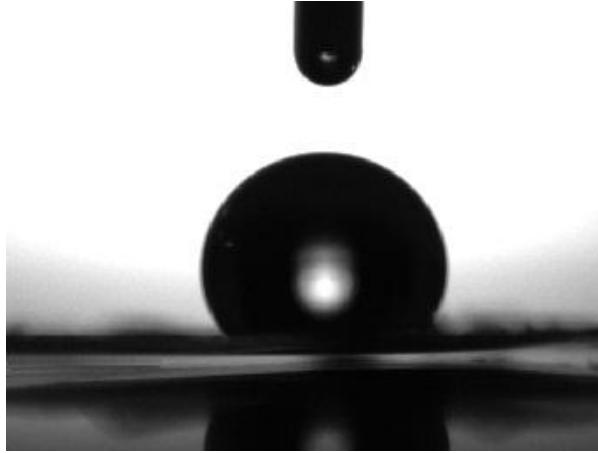
Şekil 3.98 D8 lifinin temas açısı fotoğrafı



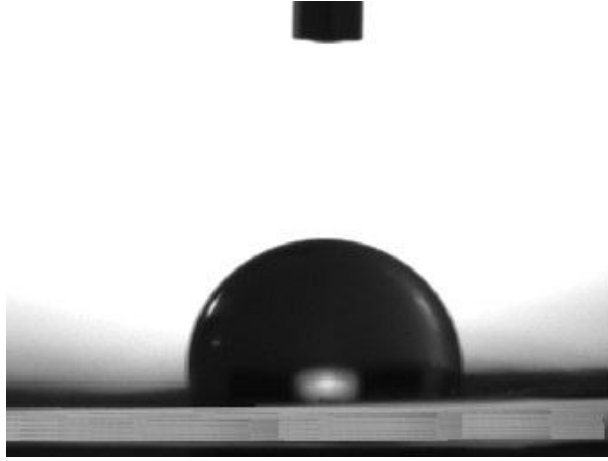
Şekil 3.99 D9 lifinin temas açısı fotoğrafı



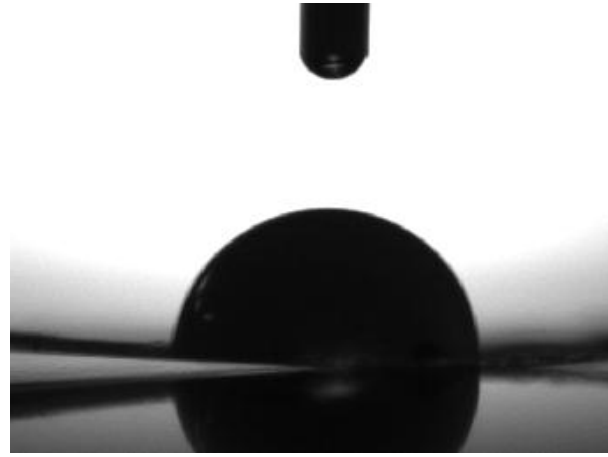
Şekil 3.100 D10 lifinin temas açısı fotoğrafı



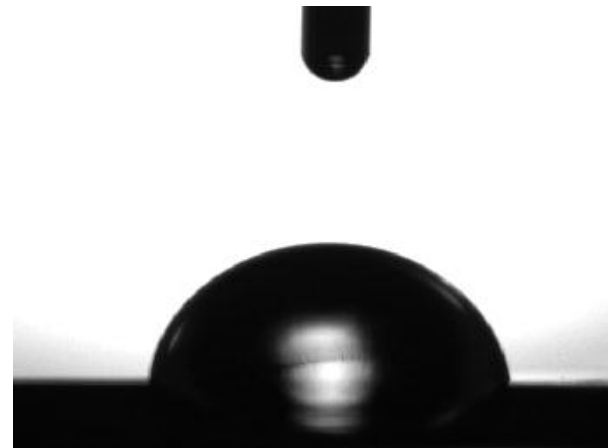
Şekil 3.101 D11 lifinin temas açısı fotoğrafı



Şekil 3.102 D12 lifinin temas açısı fotoğrafı



Şekil 3.103 D13 lifinin temas açısı fotoğrafı



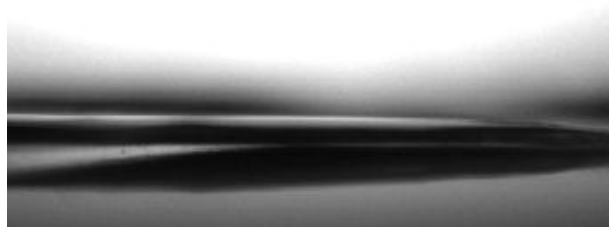
Şekil 3.104 D14 lifinin temas açısı fotoğrafı



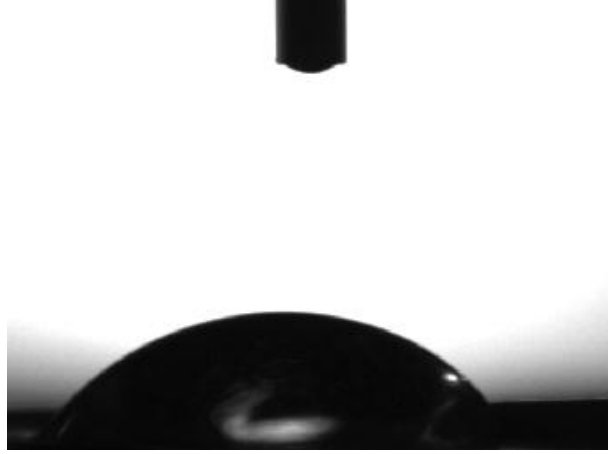
Şekil 3.105 D15 lifinin temas açısı fotoğrafı



Şekil 3.106 D16 lifinin temas açısı fotoğrafı



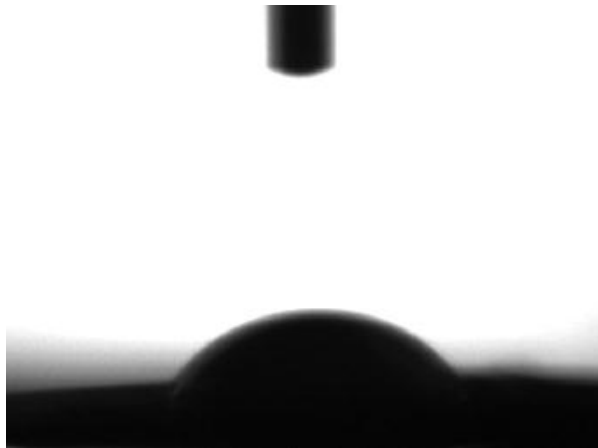
Şekil 3.107 D17 lifinin temas açısı fotoğrafı



Şekil 3.108 D18 lifinin temas açısı fotoğrafı



Şekil 3.109 D19 lifinin temas açısı fotoğrafı



Şekil 3.110 D20 lifinin temas açısı fotoğrafı



Şekil 3.111 D21 lifinin temas açısı fotoğrafı



Şekil 3.112 D22 lifinin temas açısı fotoğrafı



Şekil 3.113 D23 lifinin temas açısı fotoğrafı

Tablo 3.2 Deney setindeki liflerin temas açısı değerleri

Lif Türü	Temas Açısı
D1	117,26°
D2	0°
D3	0°
D4	0°
D5	33,26°
D6	134,34°
D7	88,68°
D8	65,89°
D9	98,4°
D10	35,67°
D11	132,61°
D12	92,95°

Lif Türü	Temas Açısı
D13	81,33°
D14	78,6°
D15	0°
D16	11,66°
D17	0°
D18	44,11°
D19	0°
D20	46,66°
D21	28,47°
D22	22,48°
D23	32,52°

3.4 Antimikrobiyal Analizi Sonuçları

Elektrospinning yöntemi ile üretilmiş olan selüloz asetat liflerinin polimer çözeltilerine eklenerek kullanılan maddelerin ortama salımı veya ortamdaki bakteri popülasyonunu indirgeme etkinliğinin belirlenmesi amacıyla kalitatif ve kantitatif antimikrobiyal testleri gerçekleştirilmiştir. Antimikrobiyal etkinliği kanıtlanmış olan AgNO_3 'ün yanı sıra yüzey aktif madde olarak kullanılan triton-x-100, sodyum dodesil sülfat ve setrimonyum bromür gibi maddelerin de antimikrobiyal etkinliği test edilmiştir. Polimer çözeltisinin pH değerini yükselten ve lif çapının daha ince ve homojen olmasının sağlanması amacıyla kullanılan amonyak da bu kapsamda test edilmiştir.

Kantitatif testler sonucunda elde edilen *Staphylococcus aureus* (S. aureus) bakterisinin değişik lif ortamlarında % indirgenme değerleri Tablo 3.3'te gösterilmiştir.

Tablo 3.3 AATCC 100-1999 test yöntemine göre selüloz asetat liflerinin antimikrobiyal %indirgeme değerleri

Lif #	% İndirgenme
D22	99,9
D11	98,4
D15	55,4
D4	25,6
D3	15,5
D13	11,1
D2	0
D1	0

Tablo 3.3'te de görüldüğü üzere pozitif yüklü özelliğe sahip olduğu bilinen AgNO_3 ve setrimonyum bromürün antimikrobiyal etkinlikleri %99 düzeyindedir. Setrimonyum bromür tek başına yeterli antimikrobiyal aktiviteye sahip olmamakla birlikte özellikle AgNO_3 ile birlikte kullanıldığında antimikrobiyal aktiviteyi artırdığı görülmektedir. Dolayısıyla yüzey aktif madde olarak pozitif yüklü bir materyalin seçilmesi daha etkin sonuçlar elde edilmesi açısından önem kazanmaktadır.

Kontrol örneği olan D1 lifi de dâhil olmak üzere noniyonik yüzey aktif madde triton-x-100 katkılı lif olan D2'de de herhangi bir antimikrobiyal etkinlik gözlenmemiştir. Negatif yüklü bir madde olan SDS ile ve NH_3 ile gerçekleştirilen denemelerde de antimikrobiyal etkinliğin çok az gözlemlendiği ve bu değerlerin antimikrobiyal etkinlik açısından yeterli olmayacağı belirlenmiştir.

Deney seti içerisinde en ilginç sonucu D15 kod numaralı NH_3 ve setrimonyum bromür katkılı liftir. Zira katkı maddesi olan her bir malzemeden eşit miktarda bulundurmasına karşın, her ikisinin antimikrobiyal indirgeme yüzdelerinin

toplamından fazla indirgeme özelliği göstermiştir. Burada yapılabilecek yorumlardan biri NH_3 ile setrimonyum bromürün etkileşimi sonucu setrimonyum bromürde zaten var olan ve antimikrobiyal etkinlik sağlayan kuarterner amonyum bileşiklerinin sayıca artmasıdır. Bu düşüncenin ispatı için gerekli olan FTIR analizi gelecek çalışmalarda detaylı biçimde yapılacaktır.

Kalitatif test olan disk difüzyon tekniğinde lif örneklerinin bakteri inoküle edilmiş petri yüzeylerinde meydana getirdikleri zonların çapları ölçülerek etkinlik tespiti yapılmaktadır. Söz konusu yöntemle göre ise analiz edilen liflerin antimikrobiyal özellikleri aşağıda belirtildiği şekildedir:

$$D_{22} > D_{11} > D_{15} > D_4 > D_3 \geq D_{13} > D_2 = D_1$$

Hem kalitatif hem de kantitatif analizin sonuçları birbirlerini doğrulamıştır. Diğer on beş lifin analizi de gelecek çalışmalarda gerçekleştirilecektir.

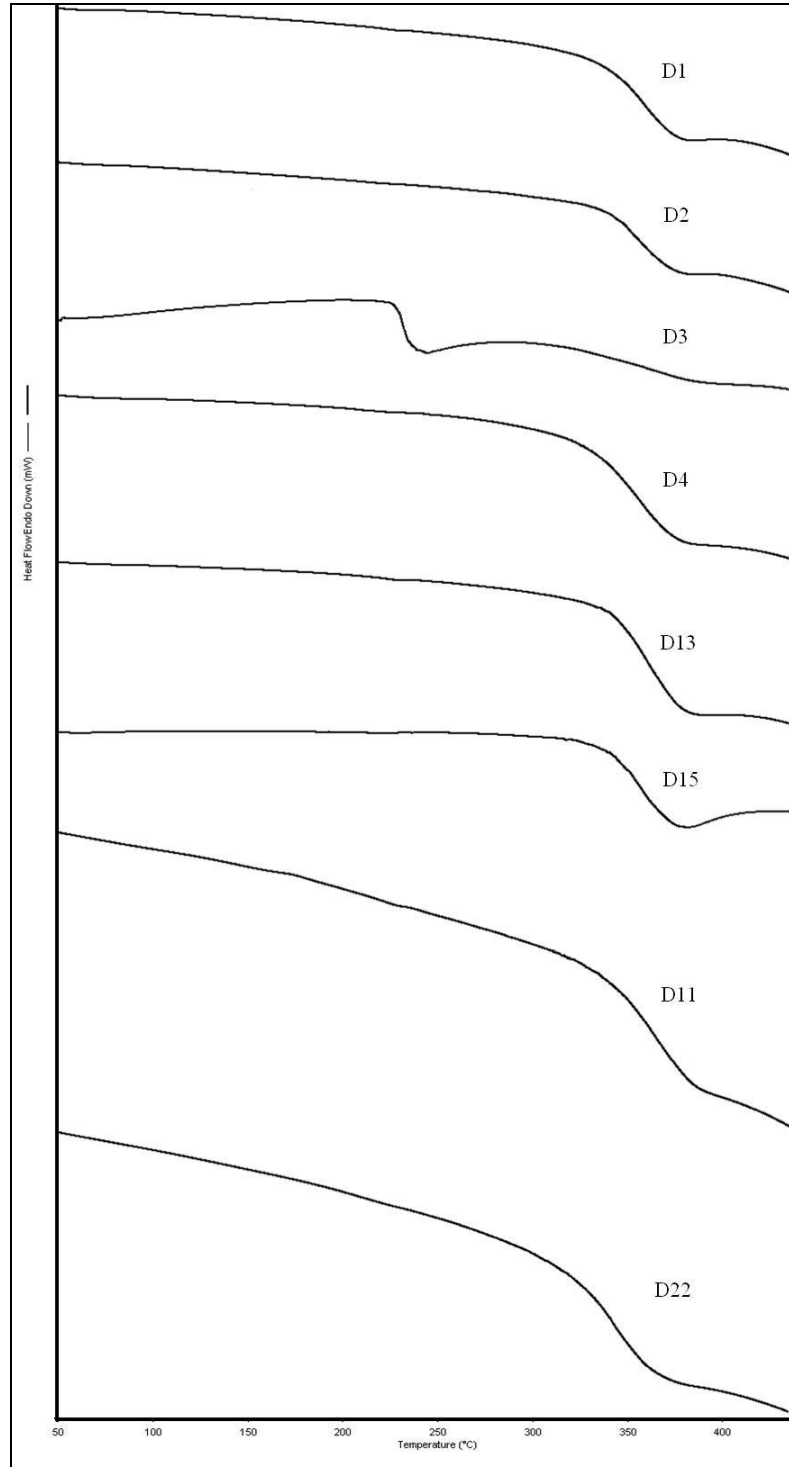
3.5 DSC Analizi Sonuçları

Deney seti içerisinde üretilen yirmi üç farklı lif içerisinde seçilerek antimikrobiyal etkinliği test edilen sekiz lif türü aynı zamanda termal karakterizasyonlarının yapılabilmesi amacıyla DSC analizinde de kullanılmıştır. Bilindiği üzere termoplastik bir polimer türü olan selüloz asetat(CA) için camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı ve bozunma sıcaklığı değerlerini elde ederek farklı katkı maddelerinin termal kararlılığına ne yönde etki ettiğini görmek amaçlanmıştır. Selüloz asetat nanoliflerinin önceki çalışmalarda camsı geçiş ve erime sıcaklığı aralıkları sırasıyla 198–205°C ve 224–230°C olarak ölçülmüş; camsı geçiş sıcaklığının grafik üzerinde neredeyse görülemeyecek düzeyde olduğu, erime sıcaklığının ise spektrum üzerinde oldukça geniş bir endotermik yapı oluşturduğu da belirtilmiştir (Ma, Kotaki ve Ramakrishna, 2005). Wongsasulak ve ark.(2010) ise yapılan TGA analizi sonucunda elektrospinning ile üretilen saf selüloz asetat liflerinin bozunma sıcaklığını yaklaşık 370°C olarak ortaya koymuşlardır.

Analizi yapılan tüm liflerin spektrumlarını bütünüyle kıyaslayabilmek amacıyla şekil 3.114'te sekiz farklı lif türüne ait DSC spektrumları bir arada ve kodlarıyla birlikte verilmiştir. Bu grafik setine bakıldığında hiçbir lif türü için erime ve/veya

camsı geçiş sıcaklığı aralığı rahatlıkla görülemezken, her birinin bozunma sıcaklık aralığı aŗaęı yönde azalan bölgelerde incelenilmektedir. Tablo 3.4'te analizi yapılan tüm liflerin bozunma sıcaklıkları görülmektedir.

D3 kod numaralı; sodyum dodesil sülfat(SDS) (anyonik yüzey aktif madde) katkılı lifin bozunma sıcaklığı 239,15 C olmuŗtur. D1 kod numaralı katkısız selüloz asetat lifinin bozunma sıcaklığı ise literatür bilgisine benzer Şekilde 373,12 C olduğundan, SDS maddesinin selüloz asetat lifinin ısı kararlılığını yüksek oranda bozduğu anlaŗılmaktadır. Bunun yanı sıra g m ŗ nitrat katkılı D11 ve D22 liflerinin de ısı kararlılığı D3'e göre oldukça az da olsa d ŗ ŗ g stermiŗtir. G m ŗ nitrata setrimonyum bromür katılması ise kararlılığı bir miktar daha d ŗ rm ŗtir. Diğer lifler için olan aŗaęı ya da yukarı yönlü farklar ölçüm hassaslığı içerisinde ihmal edilebilecek değerler olup, ısı kararlılığın bu lifler için deęiŗmemiŗ olduğu söylenebilir.

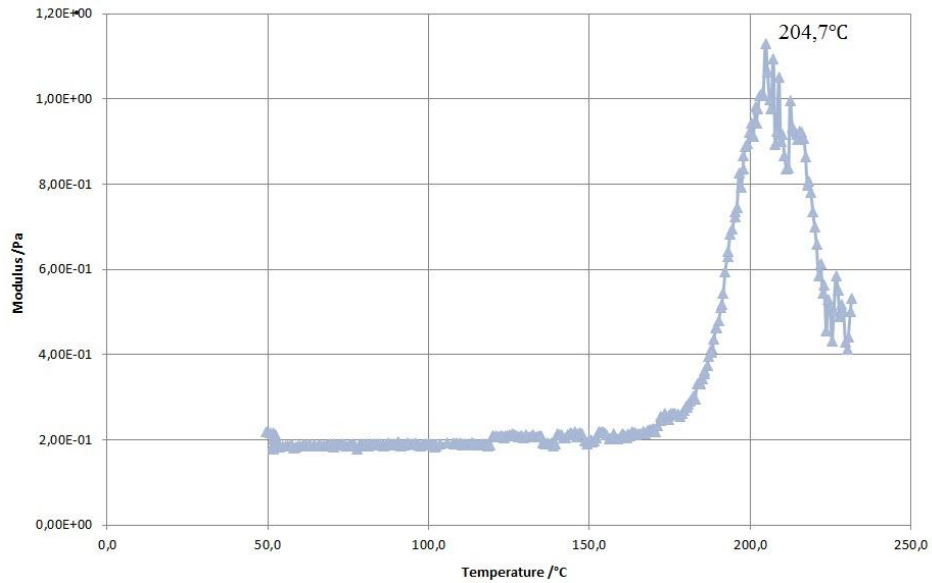


Şekil 3.114 Sekiz farklı selüloz asetat lifinin DSC spektrumları

Tablo 3.4 DSC analizi yapılan liflerin bozunma sıcaklıkları

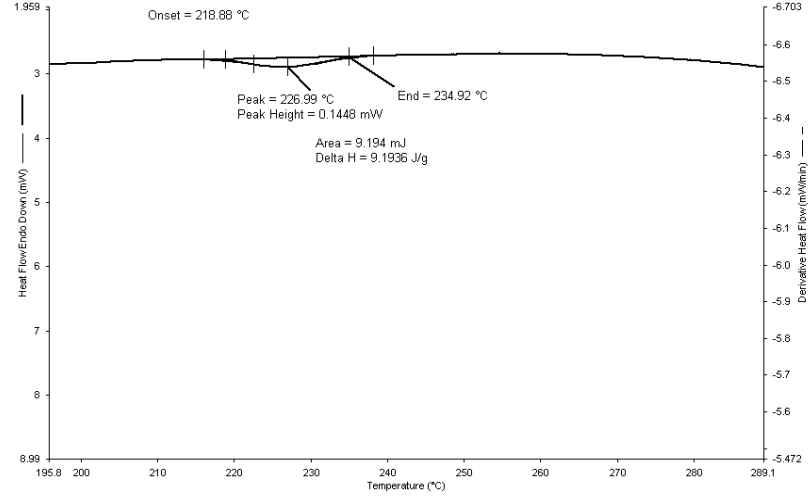
Lif #	Bozunma Sıcaklığı(°C)
D1	373,12
D2	372,21
D3	239,15
D4	373,83
D13	376,08
D15	372,49
D11	338,99
D22	319,37

Camsı geçiş ve erime sıcaklıkları geniş spektrumda fark edilemediklerinden daha dar sıcaklık aralıklarının spektrumlarına inilerek söz konusu sıcaklık değerleri belirlenmeye çalışılmıştır. Ancak camsı geçiş sıcaklıklarına ait oluşması beklenen endotermik yönlü yapılar spektrum üzerinde gözlenememiştir. Liflerin camsı geçiş sıcaklığına gerçekte sahip olup olmadıklarının kesin olarak tespiti için DMA (Dinamik Mekanik Analiz) testi de uygulanmıştır. D1 lifine ait DMA sonucu şekil 3.115'te görülmektedir.

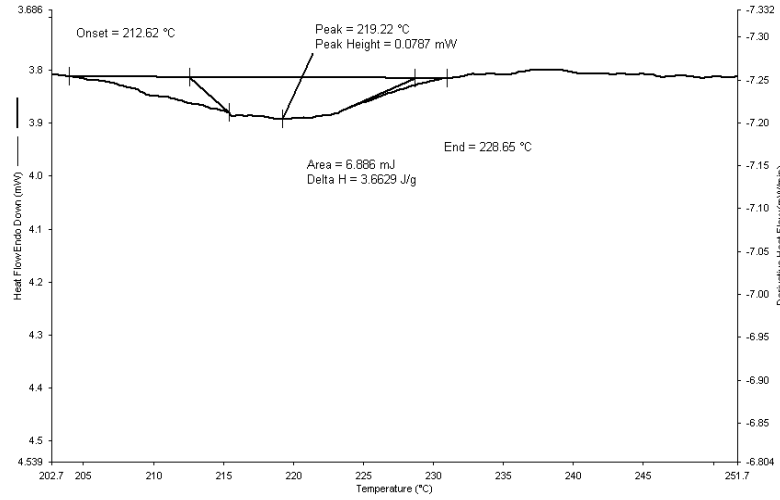


Şekil 3.115 D1 lifine ait DMA spektrumu

Şekil 3.115'te görüldüğü üzere saf selüloz asetatından üretilmiş olan D1 lifinin camsı geçiş sıcaklığı $204,7^{\circ}\text{C}$ olarak ölçülmüştür. Söz konusu değer literatür bilgisiyle de uyum göstermektedir (Ma ve ark., 2005). D1 lifinin erime sıcaklığı ise $226,99^{\circ}\text{C}$ olarak ölçülmüştür (Şekil 3.116).



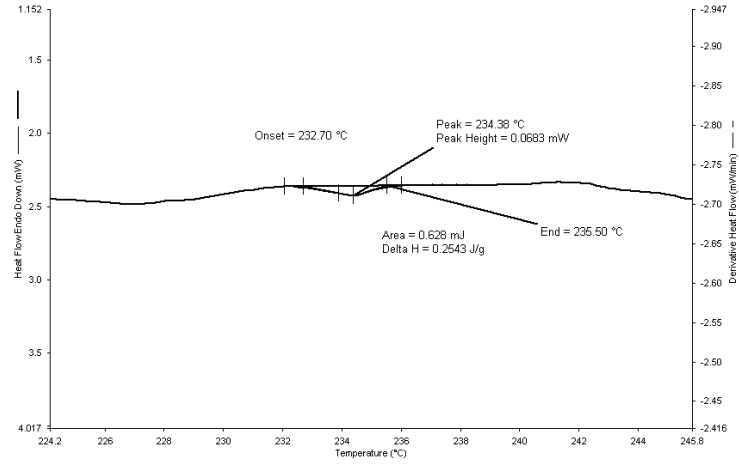
Şekil 3.116 D1 lifine ait DSC spektrumunda erime sıcaklığı



Şekil 3.117 D2 lifine ait DSC spektrumunda erime sıcaklığı

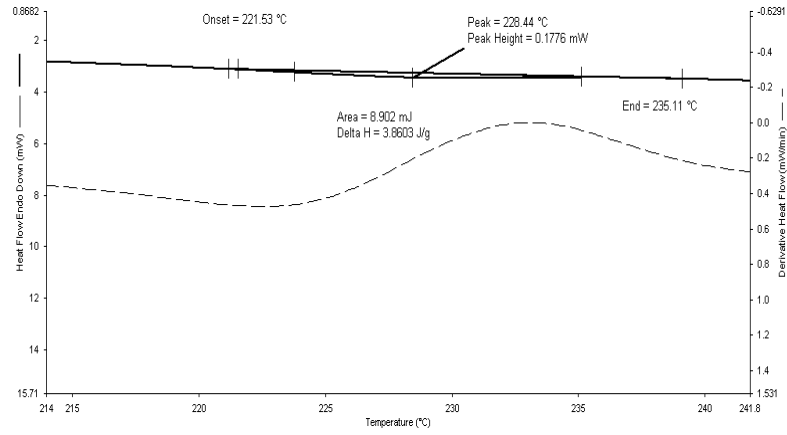
Şekil 3.117'de görüldüğü üzere D2 lifinin erime sıcaklığı $219,22^{\circ}\text{C}$ dir.

D3 lifinin camsı geçiş ve erime sıcaklığı değerleri gözlenememiştir. DMA analizi uygulanmaya çalışıldıysa da liflerin mekanik yetersizliği nedeniyle ölçüm gerçekleştirilememiştir.



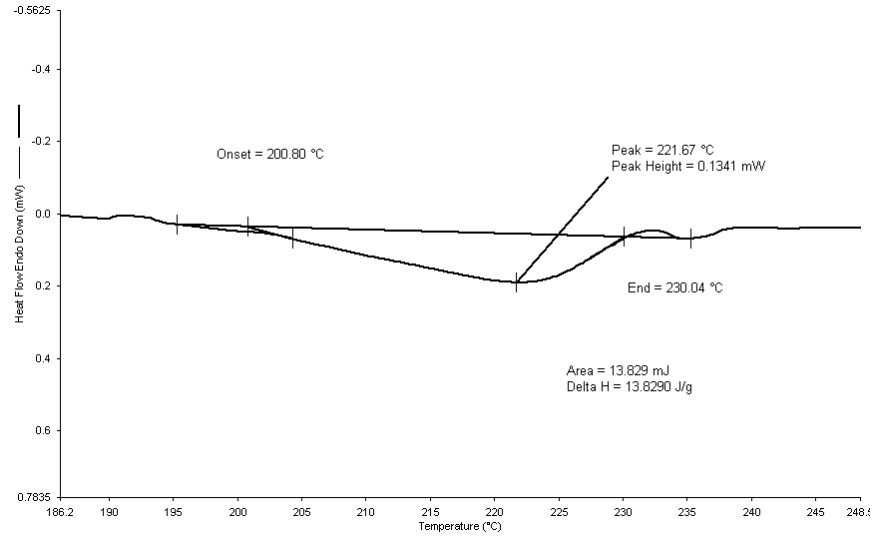
Şekil 3.118 D4 lifine ait DSC spektrumunda erime sıcaklığı

Şekil 3.118’de görüldüğü üzere D4 lifinin erime sıcaklığı 234,38°C dir.



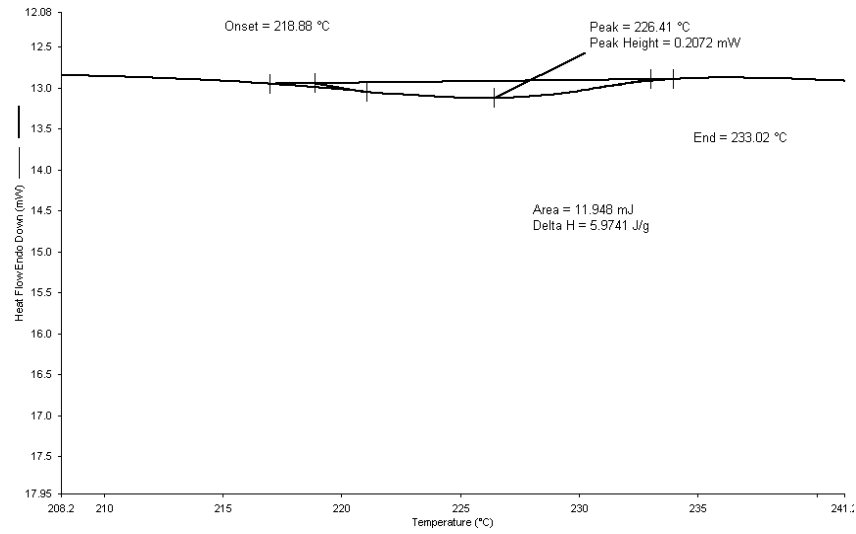
Şekil 3.119 D13 lifinin spektrumunda erime sıcaklığı

Şekil 3.119’da görüldüğü üzere D13 lifinin erime sıcaklığı 228,44°C dir.



Şekil 3.120 D15 lifinin spektrumunda erime sıcaklığı

Şekil 3.120’de görüldüğü üzere D15 lifinin erime sıcaklığı 221,67°C dir.



Şekil 3.121 D11 lifinin spektrumunda erime sıcaklığı

Şekil 3.121’de görüldüğü üzere D11 lifinin erime sıcaklığı 226,41°C dir. D22 lifinin camsı geçiş ve erime sıcaklığı değerleri gözlenememiştir.

Tablo 3.5’te DSC analizi yapılan liflere ait erime sıcaklığı değerleri görülmektedir.

Tablo 3.5: DSC analizi yapılan liflerin erime sıcaklıkları

Lif #	Erime Sıcaklığı(°C)
D1	226,99
D2	219,22
D3	-
D4	234,38
D13	228,44
D15	221,67
D11	226,41
D22	-

3.6 Çözeltilerin Fizikokimyasal Değişkenleriyle Lif Morfolojisine Ait Değişkenlerin İlişkisi

Üretilen yirmi üç farklı polimer çözeltisine ait fizikokimyasal değişkenlerle (viskozite, elektriksel iletkenlik ve pH), bu çözeltilerin elektrospinning yönteminde iki farklı parametre setinde kullanımı sonucunda üretilen liflerin morfolojik özellikleri(çap, standart sapma) arasında herhangi matematiksel bağıntı olup olmadığı analiz edilmiştir. Söz konusu analiz üç ayrı sette yapılmıştır. Bunlar klorür grubu tuz katkılı lifler arasında, nitrat grubu tuz katkılı lifler arasında ve yirmi üç çözeltinin tamamının arasında olacak biçimdedir.

Bu analiz esnasında fizikokimyasal parametrelere viskozite/elektriksel iletkenlik(%) oranı da eklenmiştir. Buradaki amaç, eklenen maddelerin birçok fizikokimyasal özelliği aynı anda değiştirerek morfoloji üzerinde yorum yapmayı zorlaştırmasından dolayı, morfolojiyi genel olarak kendi içerisinde ters orantılı olarak etkileyen viskozite ve elektriksel iletkenlik ikilisinin oranının morfolojik özelliklerle daha net ve güçlü bir korelasyon kurup kurmayacağının görülmek istenmesidir.

Morfolojik özellikler tarafına ise standart sapma/çap(%) oranı eklenmiştir. Genel olarak çap değeri yüksek olan bir lifin standart sapma değeri de, kendisinden ince

olan bir lifin standart sapma değerinden fazla olmaktadır. Ancak yüzey gerilimi, elektriksel iletkenlik ve/veya viskozite gibi değişkenlerdeki dramatik değişimler bu oranları şiddetli biçimde değiştirebilmektedir. Standart sapma değerinin olabildiğince düşük olmasını hedeflerken, yaşanan değişimlerin çap değerinden bağımsız olarak incelenebilmesi için bu oran belirlenmiştir.

Her bir parametrenin birbiriyle olan matematiksel ilgisine bakılırken eğer anlamlı bir ilişki görülürse, veri setinin grafiği, oluşan eğrinin fonsiyonu ve de R^2 değeri şekil üzerinde gösterilmiştir.

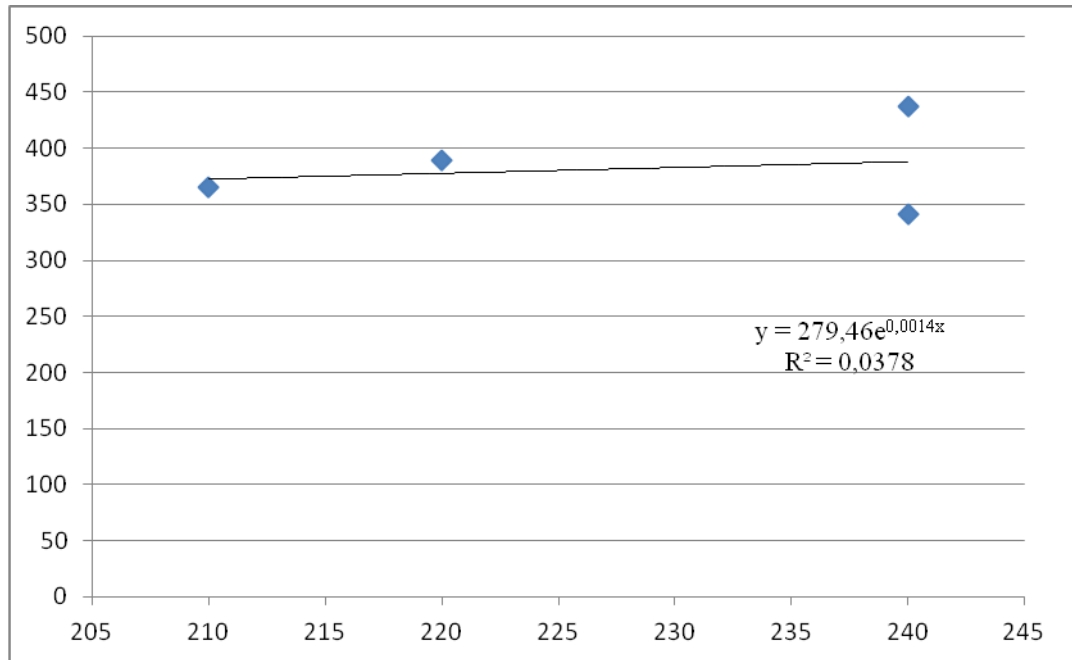
3.6.1 Klorür Grubu Tuz Katkılı Lifler Açısından Fizikokimyasal Değişkenlerle Morfolojik Değişkenler Arasındaki İlişkiler

Şekil 3.122 ve 3.123te görülen viskozite-çap ilişkisine ait grafiklerde, çözelti viskozitesi ile lif çapı değerleri arasında doğru orantı olduğu görülmektedir. Üretilen liflerin çap değerlerinin standart sapmaları ile çözelti viskoziteleri arasında yine aynı benzerlikte bir fonksiyon ve doğru orantı elde edilmiştir. Şekil 3.126 ve 3.127 incelendiğinde görüleceği üzere çözelti viskozitesi artırıldığında yalnızca çap veya yalnızca standart sapma değerleri değil standart sapmanın çapa olan oranında da belirgin bir artış gözlenmektedir. Bu durumun fiziksel karşılığı olarak, çözelti viskozitesindeki artışı sonucu, aynı koşullar altında üretilen, eşit derişim değerlerine sahip klorür grubu tuz katkılı selüloz asetat lifleri arasında çap değerlerine ait homojenliğin giderek azaldığı söylenebilir.

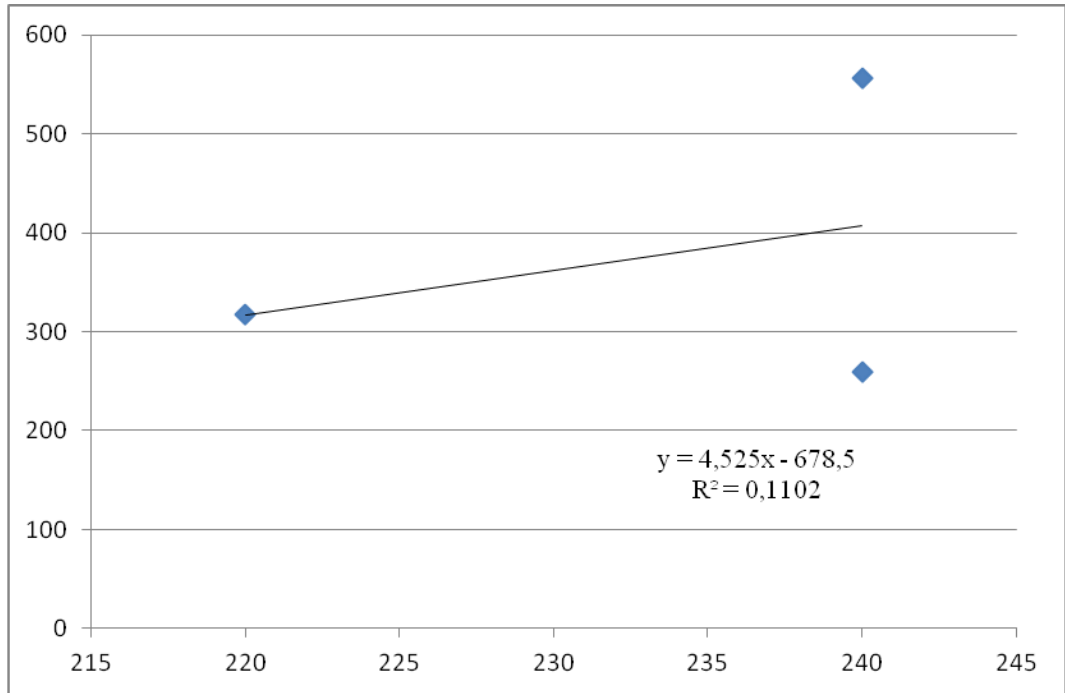
Söz konusu çözeltilerin elektriksel iletkenliği ile üretilen liflerin çap değerleri arasında ise ters orantı görülmektedir (Şekil 3.128, 3.129). Benzer biçimde, çözelti elektriksel iletkenliğindeki artış, üretilen liflerin çap değerlerine ait standart sapmayı da azaltmaktadır (Şekil 3.130, 3.131). Elektriksel iletkenlik ile standart sapmanın çap değerine oranı arasındaki ilişki de ters orantılıdır. Buradan çıkarılacak sonuç ile sözkonusu çözeltiler ve onlardan üretilen lifler için elektriksel iletkenlik artış gösterdikçe lif çapındaki incelmenin yanı sıra elde edilen liflerin çap değerleri arasındaki homojenliğin de arttığı söylenebilir(Şekil 3.132, 3.133).

Ölçümü yapılan bir diğer fizikokimyasal parametre olan pH ile lif çapı arasında klorür grubu tuz katkılı selüloz asetat lifleri açısından ters orantı görülmektedir. Dikkat edilmesi gereken konu ise pH parametresinin morfolojik parametrelerle olan ilişkilerindeki R^2 değerleri oldukça düşüktür (Şekil 3.134 - 3.139). Bu düşük değerleri göz önüne alarak etkisinin viskozite veya elektriksel iletkenlik kadar güçlü olmasa da çözeltinin pH değeri arttıkça söz konusu liflerin çapının, çap değerlerinin standart sapmasının ve de bu standart sapmaların çap değerlerine oranlarının azaldığı düşünülmektedir.

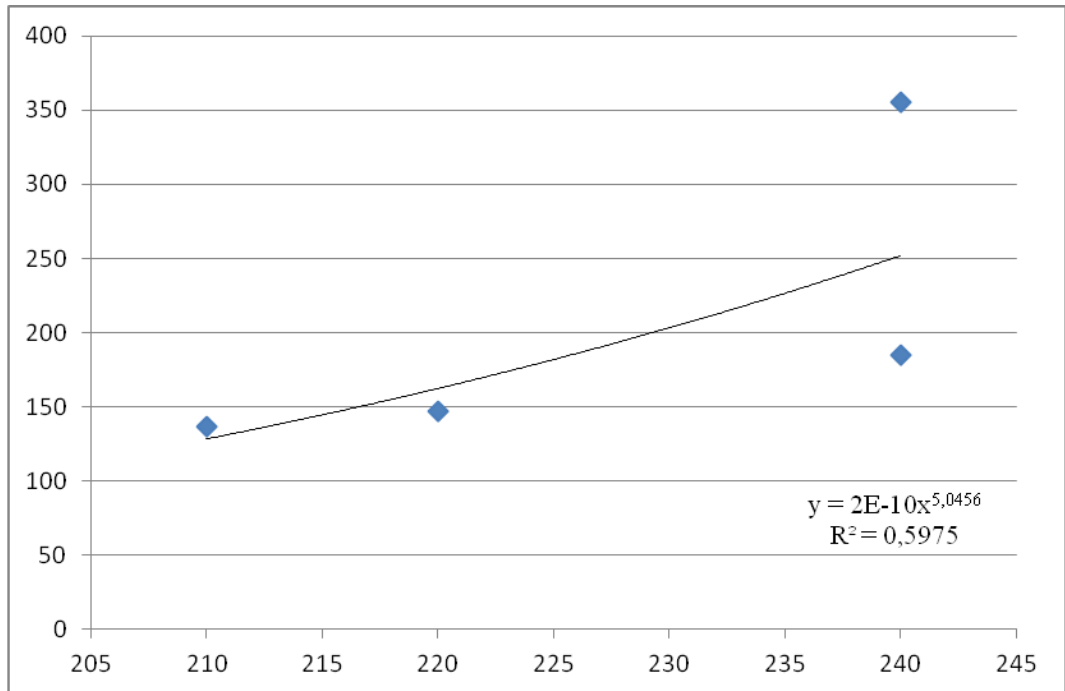
Tuz katkısı, tablo 3.1’de de görüldüğü üzere aynı anda hem viskozite hem de elektriksel iletkenlik değerlerini etkileyebilmektedir. Bu nedenle çözeltiye olan etkilerinin karşılaştırılmasında daha güçlü bir korelasyon için birbirine zıt yönde etki gösteren bu iki değerin oranı da morfolojik parametrelerle ilişkilendirilmeye çalışılmıştır. Şekil 3.140-3.145 incelendiğinde viskozite/elektriksel iletkenlik oranı arttıkça lif çapının, standart sapmasının ve de standart sapma/çap oranının artış gösterdiği görülmektedir. Beklendiği gibi, her fonksiyon için ilgili R^2 değeri artış göstermiştir.



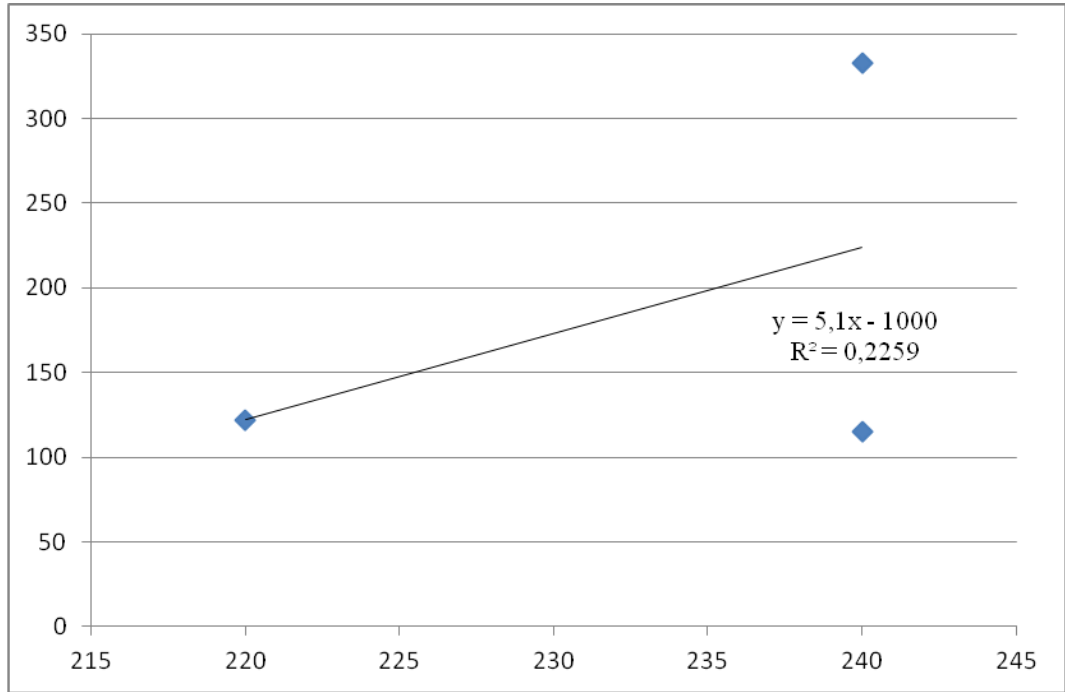
Şekil 3.122 Klorür grubu tuz katkılı liflerin p1 koşullarındaki viskozite(x)-çap(y) ilişkisi



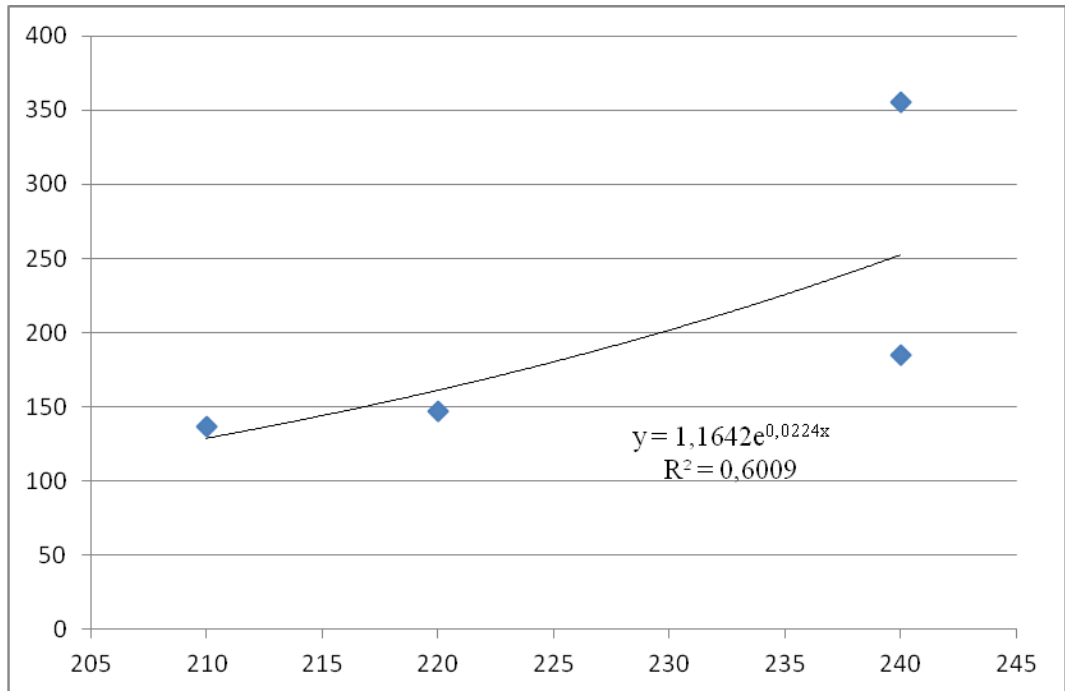
Şekil 3.123 Klorür grubu tuz katkılı liflerin p2 koşullarındaki viskozite(x)-çap(y) ilişkisi



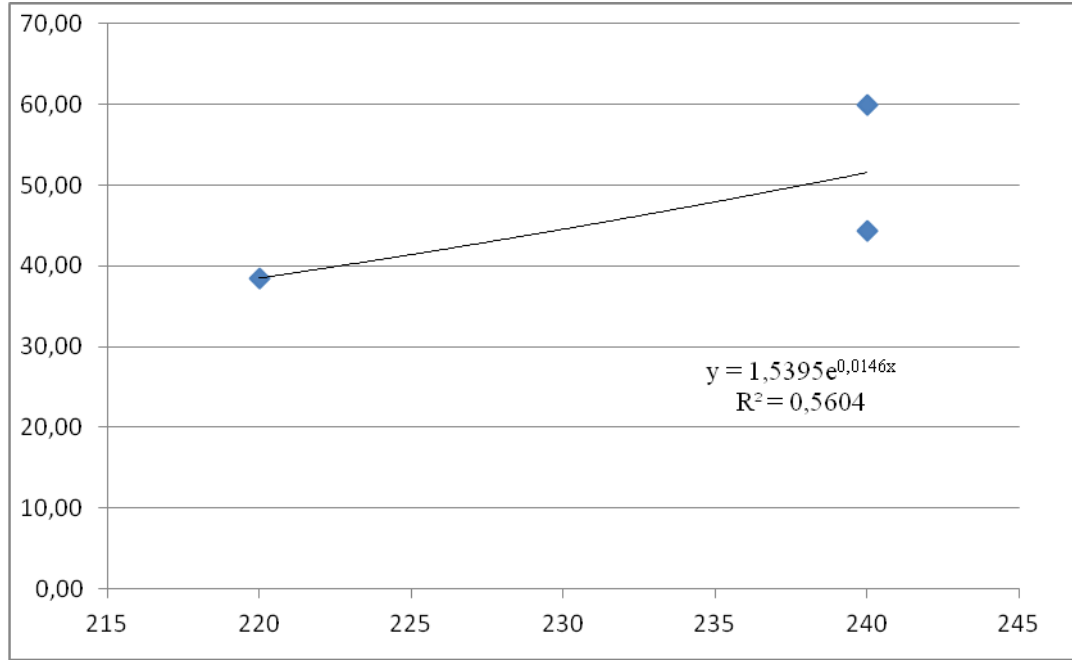
Şekil 3.124 Klorür grubu tuz katkılı liflerin p1 koşullarındaki viskozite(x)-standart sapma(y) ilişkisi



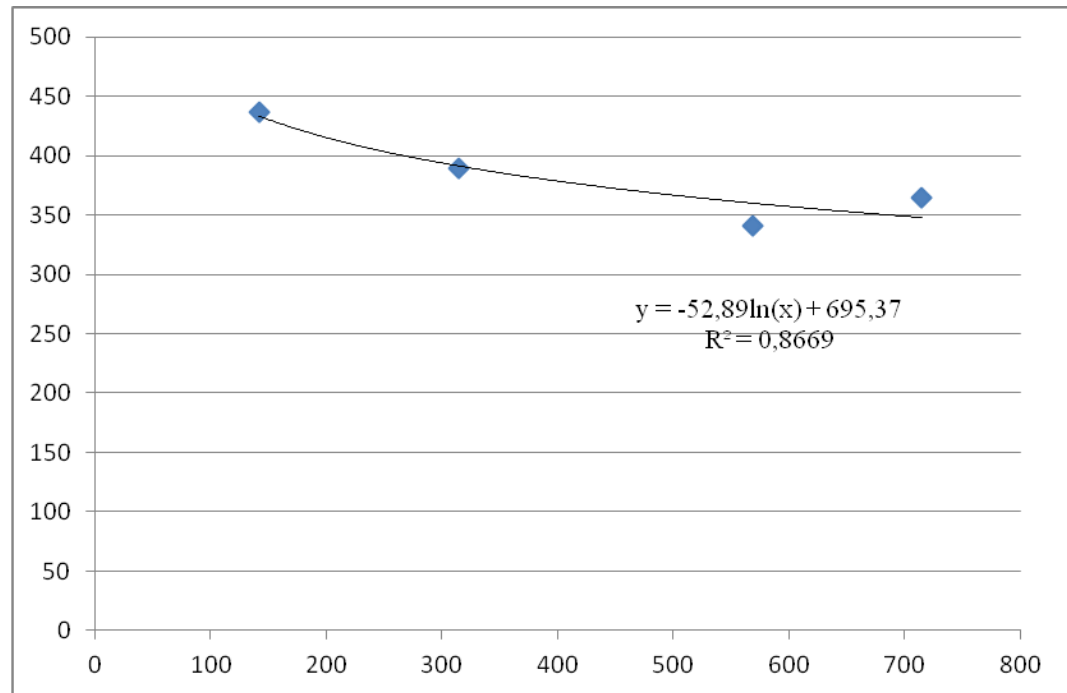
Şekil 3.125 Klorür grubu tuz katkılı liflerin p2 koşullarındaki viskozite(x)-standart sapma(y) ilişkisi



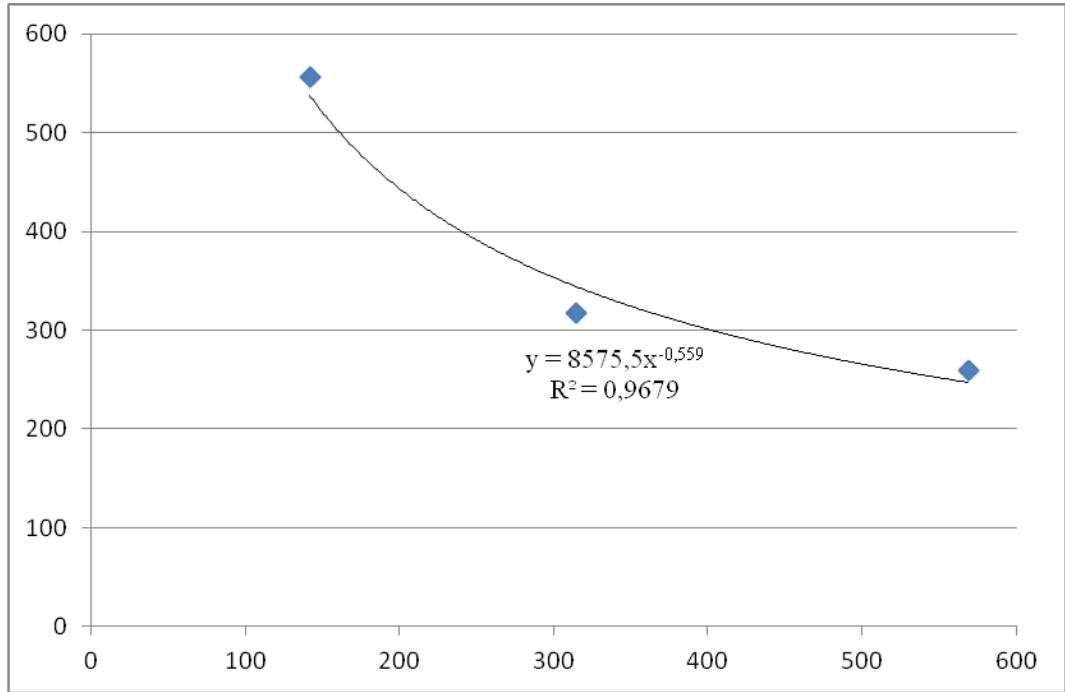
Şekil 3.126 Klorür grubu tuz katkılı liflerin p1 koşullarındaki viskozite(x)-standart sapma/çap(y) ilişkisi



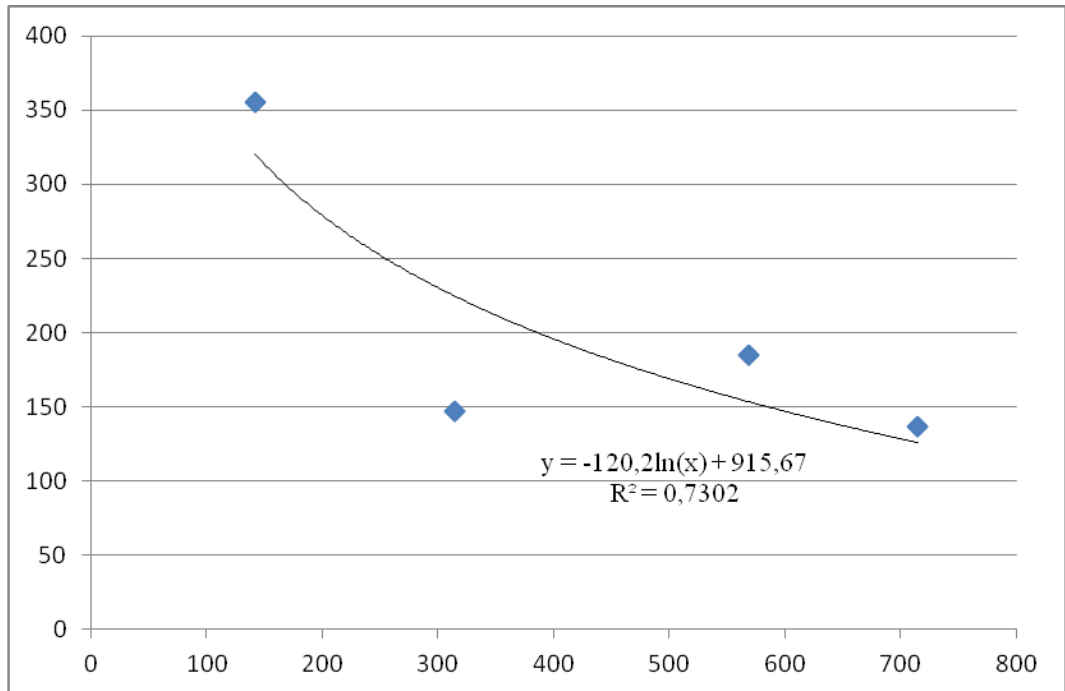
Şekil 3.127 Klorür grubu tuz katkılı liflerin p2 koşullarındaki viskozite(x)-standart sapma/çap(y) ilişkisi



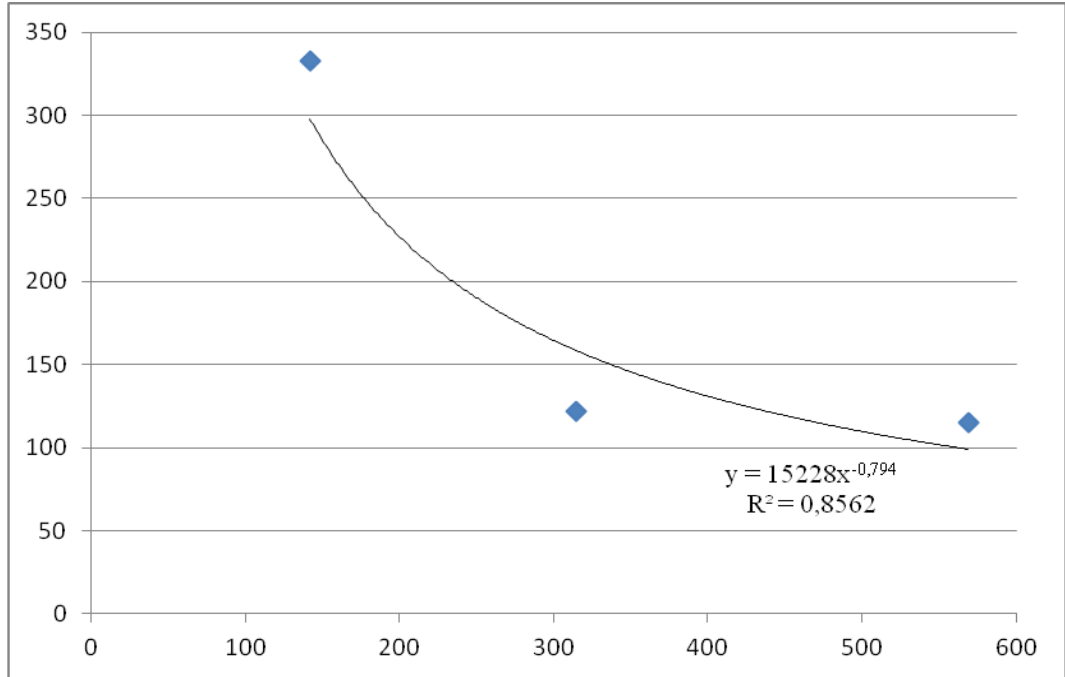
Şekil 3.128 Klorür grubu tuz katkılı liflerin p1 koşullarındaki elektriksel iletkenlik(x)- çap(y) ilişkisi



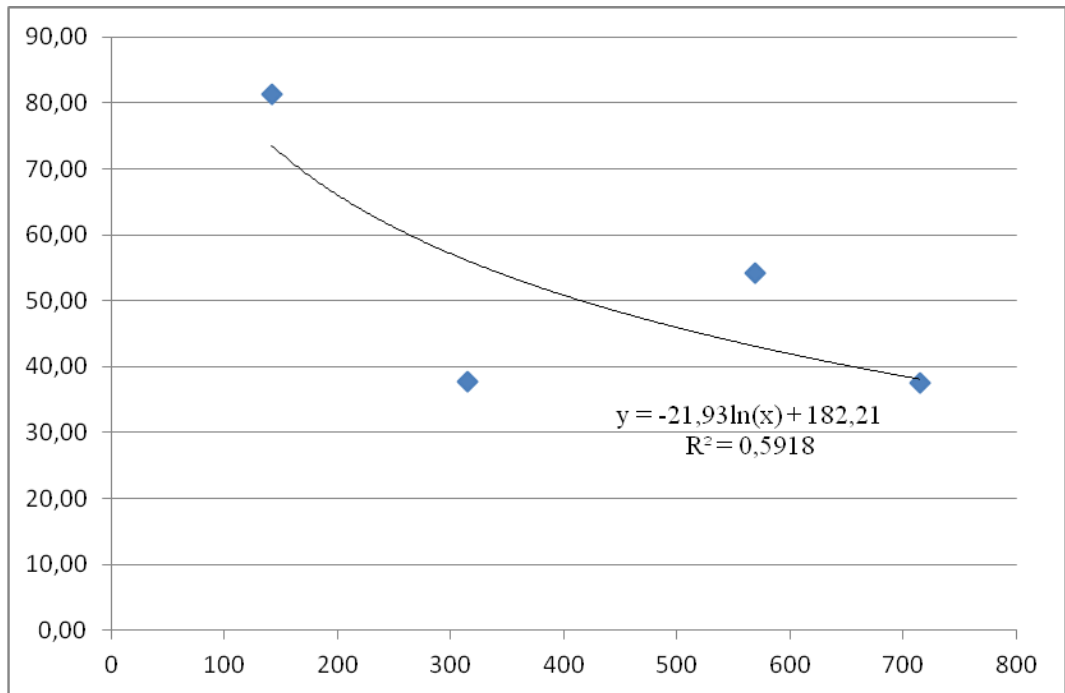
Şekil 3.129 Klorür grubu tuz katkılı liflerin p2 koşullarındaki elektriksel iletkenlik(x)- çap(y) ilişkisi



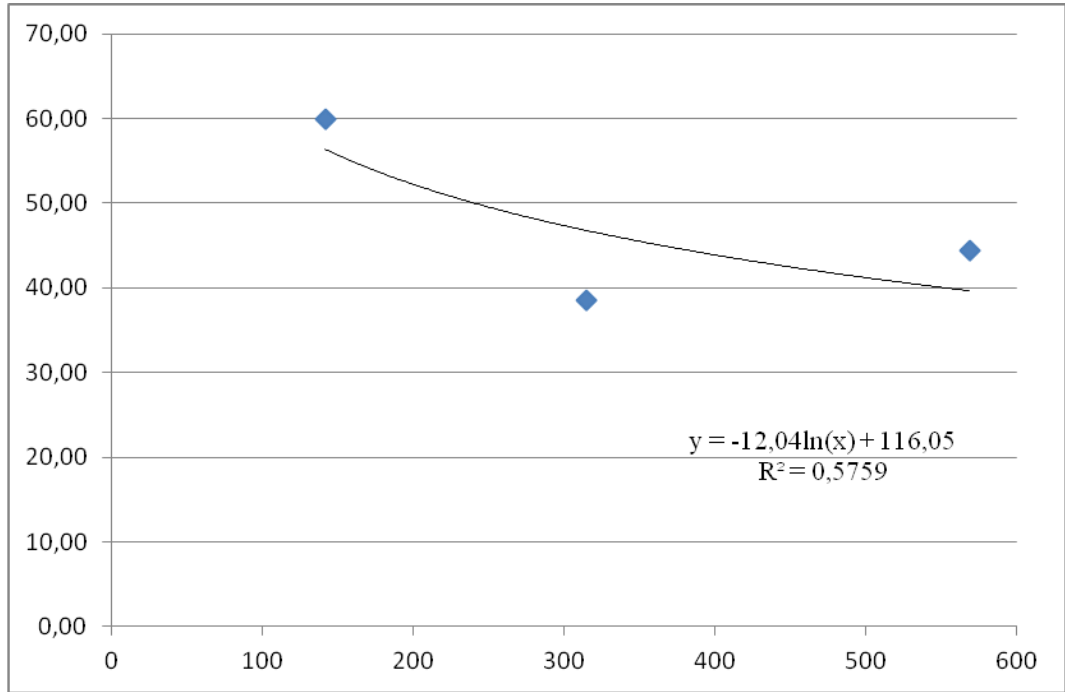
Şekil 3.130 Klorür grubu tuz katkılı liflerin p1 koşullarındaki elektriksel iletkenlik(x)-standart sapma(y) ilişkisi



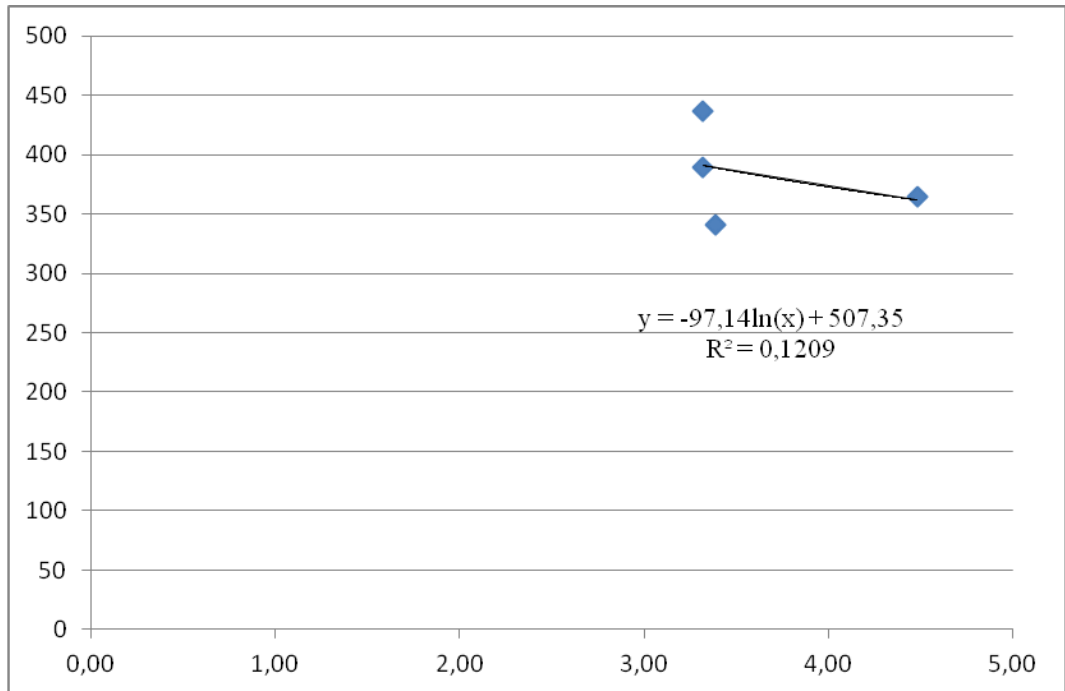
Şekil 3.131 Klorür grubu tuz katkılı liflerin p2 koşullarındaki elektriksel iletkenlik(x)- standart sapma(y) ilişkisi



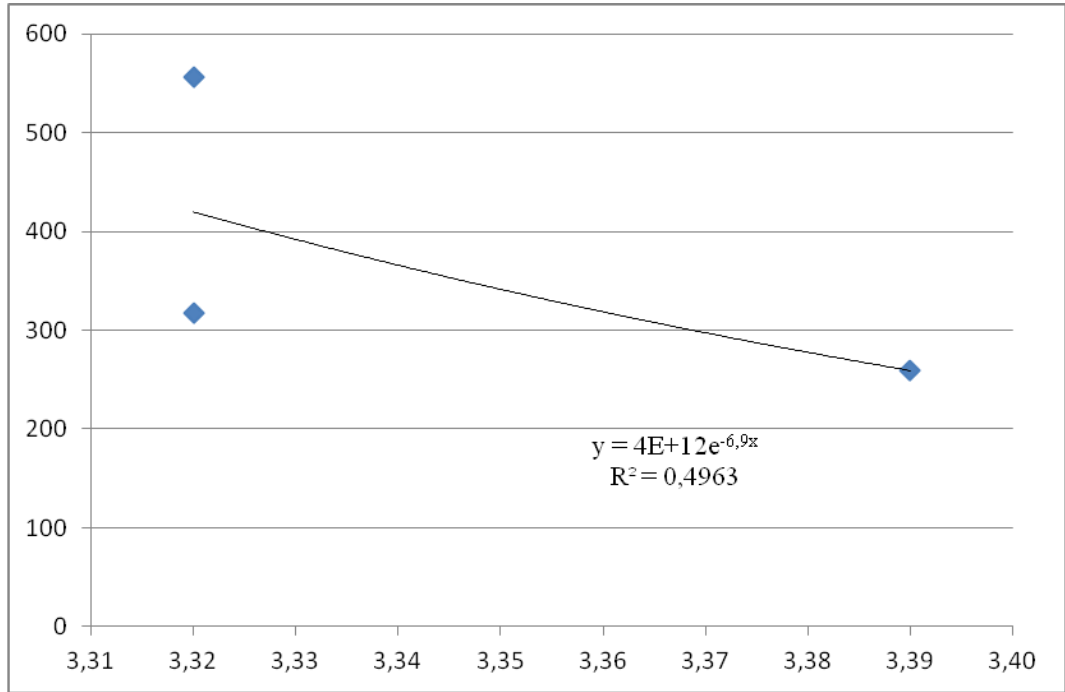
Şekil 3.132 Klorür grubu tuz katkılı liflerin p1 koşullarındaki elektriksel iletkenlik(x)-standart sapma/çap(y) ilişkisi



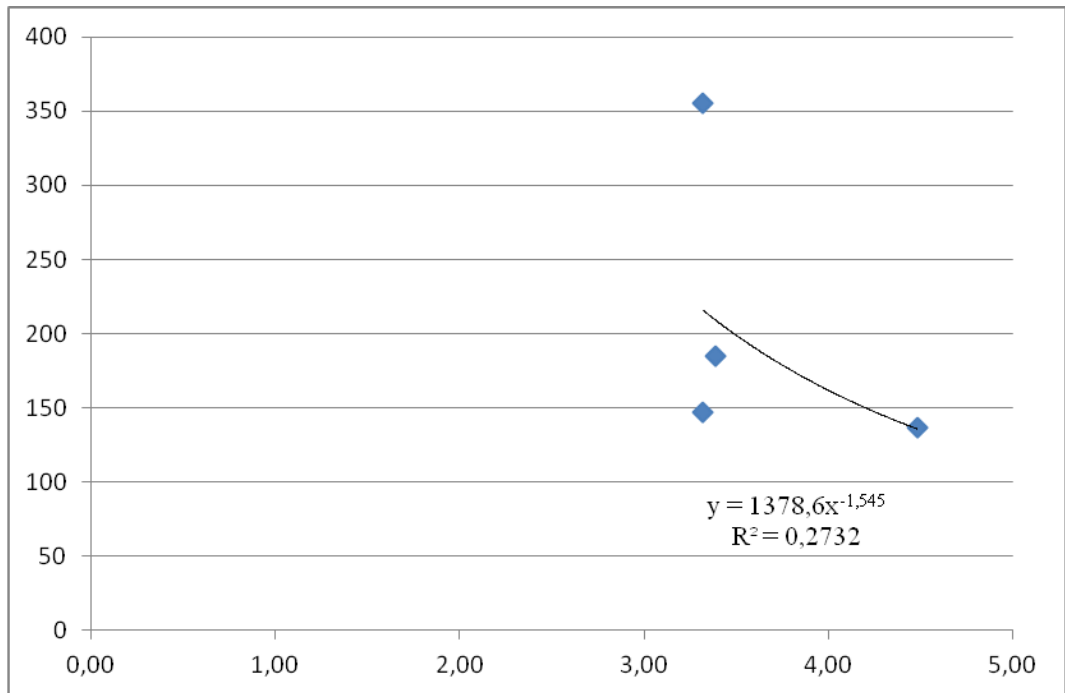
Şekil 3.133 Klorür grubu tuz katkılı liflerin p2 koşullarındaki elektriksel iletkenlik(x)-standart sapma/çap(y) ilişkisi



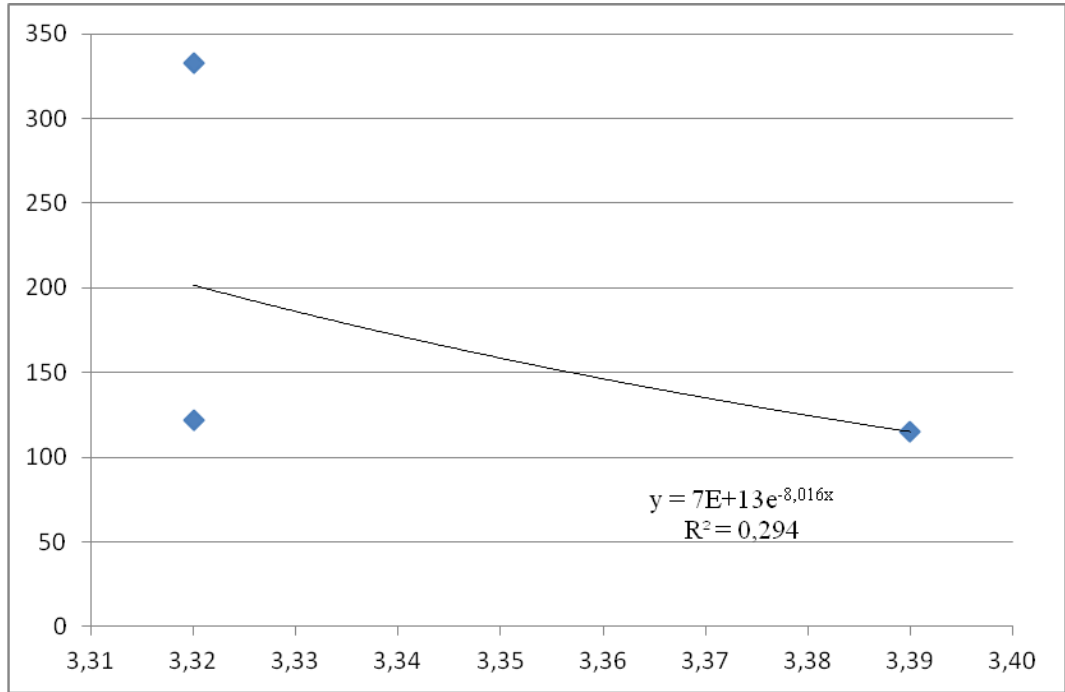
Şekil 3.134 Klorür grubu tuz katkılı liflerin p1 koşullarındaki pH(x)- çap(y) ilişkisi



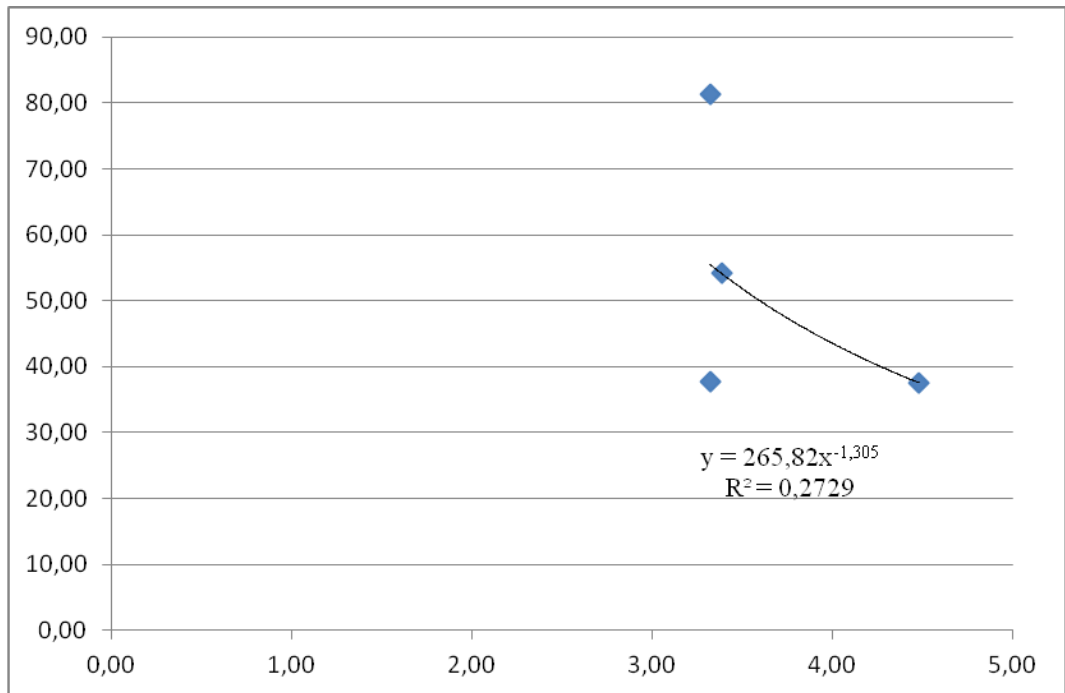
Şekil 3.135 Klorür grubu tuz katkılı liflerin p2 koşullarındaki pH(x)- çap(y) ilişkisi



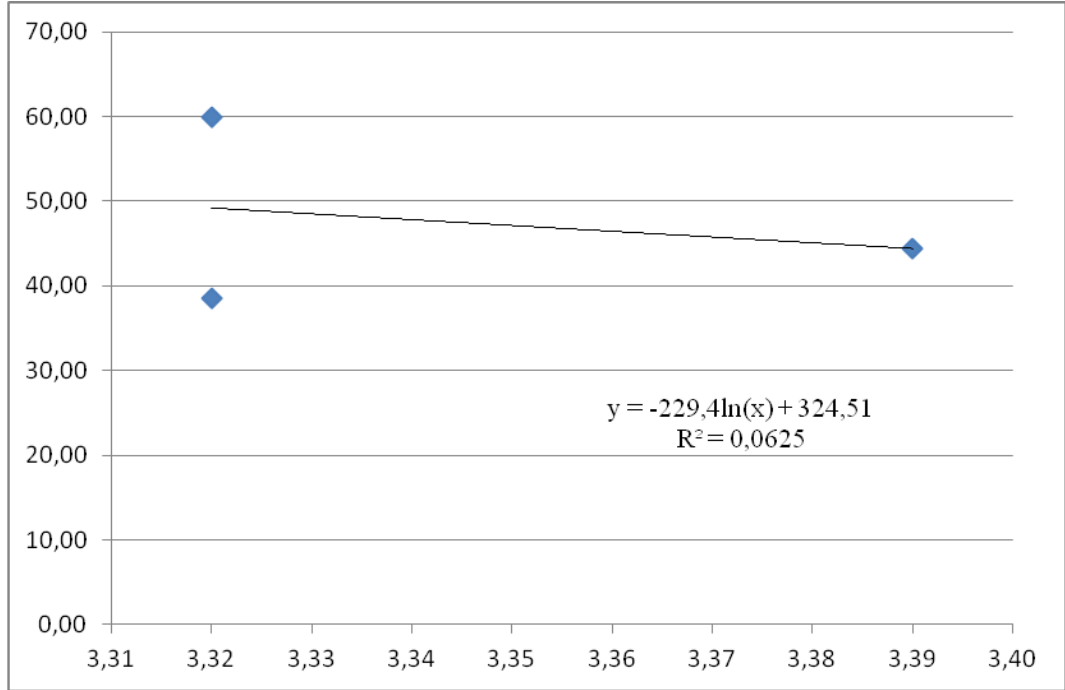
Şekil 3.136 Klorür grubu tuz katkılı liflerin p1 koşullarındaki pH(x)-standart sapma(y) ilişkisi



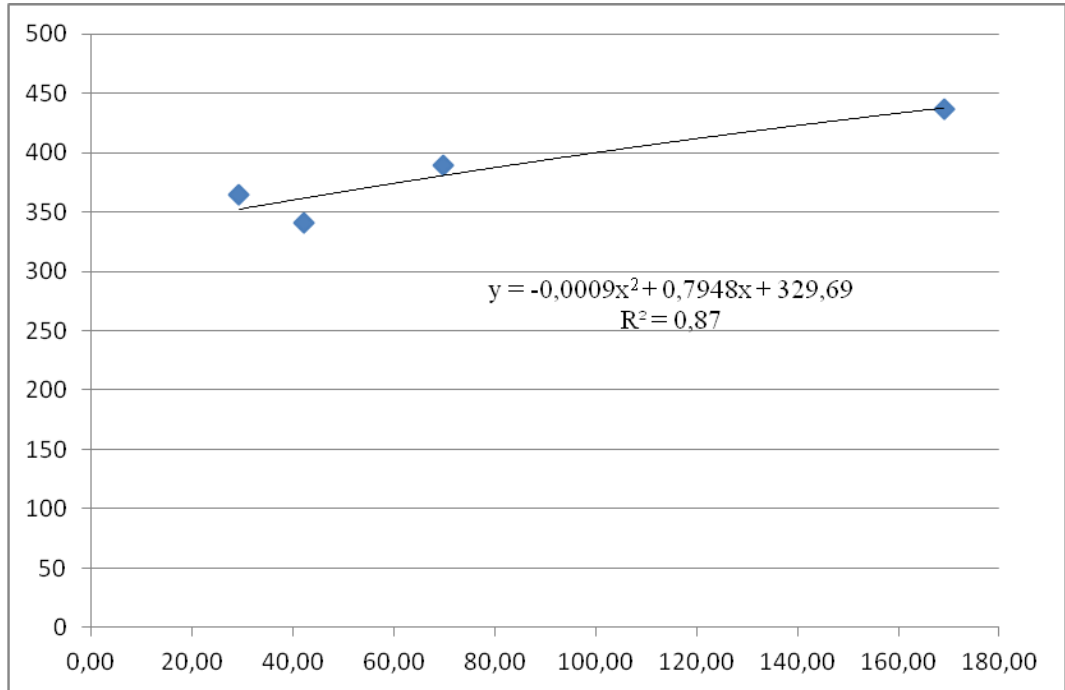
Şekil 3.137 Klorür grubu tuz katkılı liflerin p2 koşullarındaki pH(x)-standart sapma(y) ilişkisi



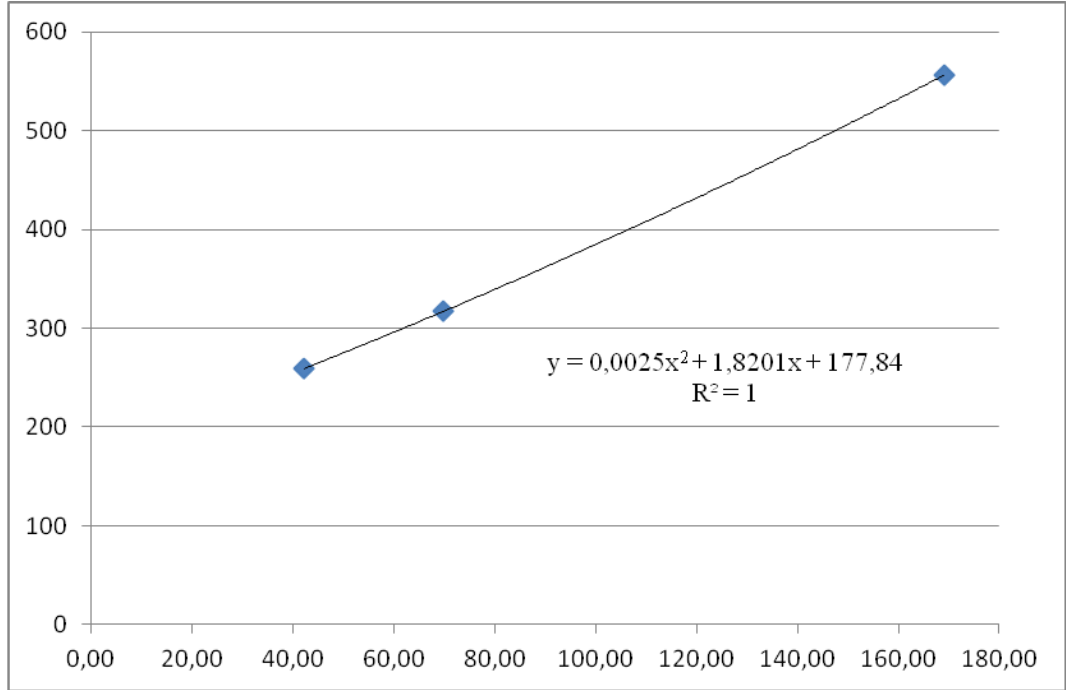
Şekil 3.138 Klorür grubu tuz katkılı liflerin p1 koşullarındaki pH(x)-standart sapma/çap(y) ilişkisi



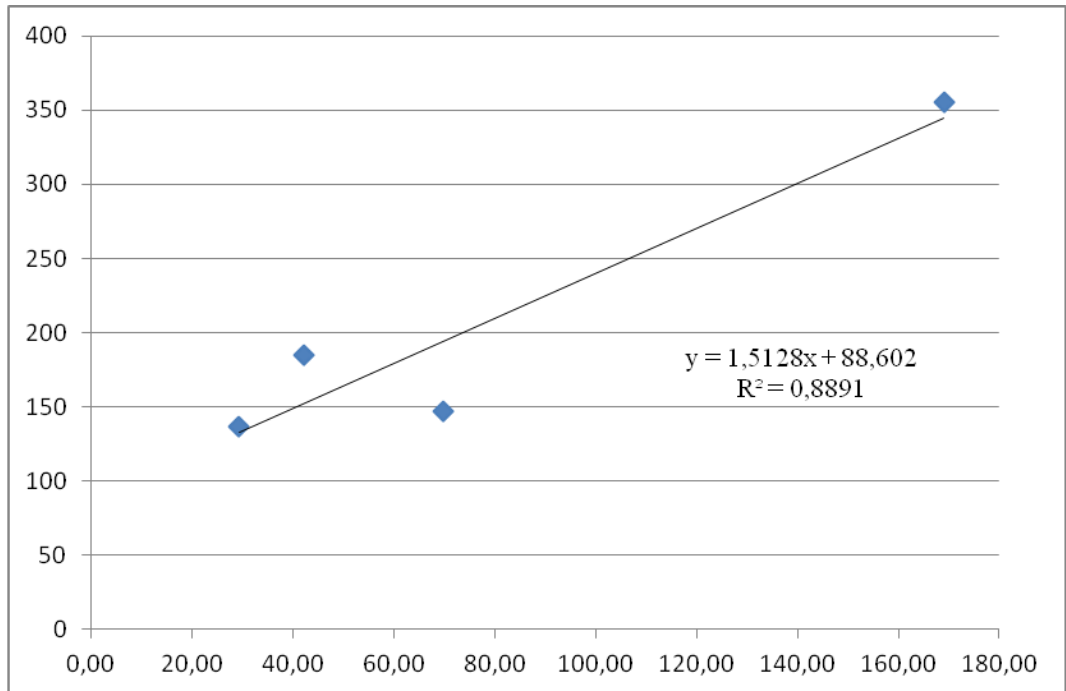
Şekil 3.139 Klorür grubu tuz katkılı liflerin p2 koşullarındaki pH(x)- standart sapma/çap(y) ilişkisi



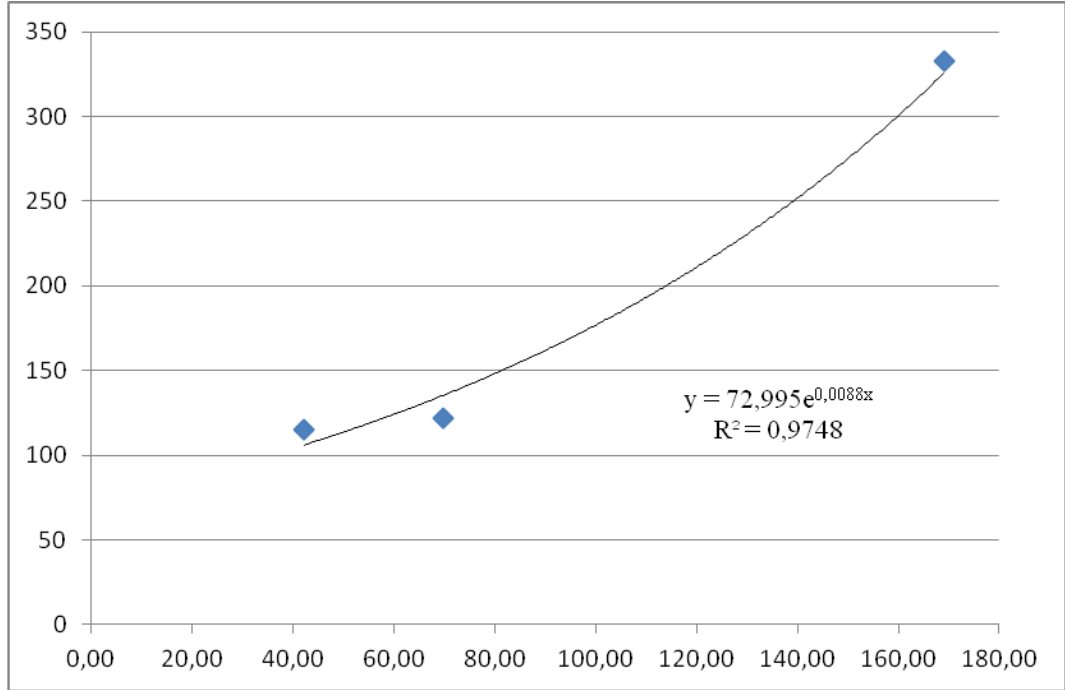
Şekil 3.140 Klorür grubu tuz katkılı liflerin p1 koşullarındaki viskozite/elektriksel iletkenlik(x)- çap(y) ilişkisi



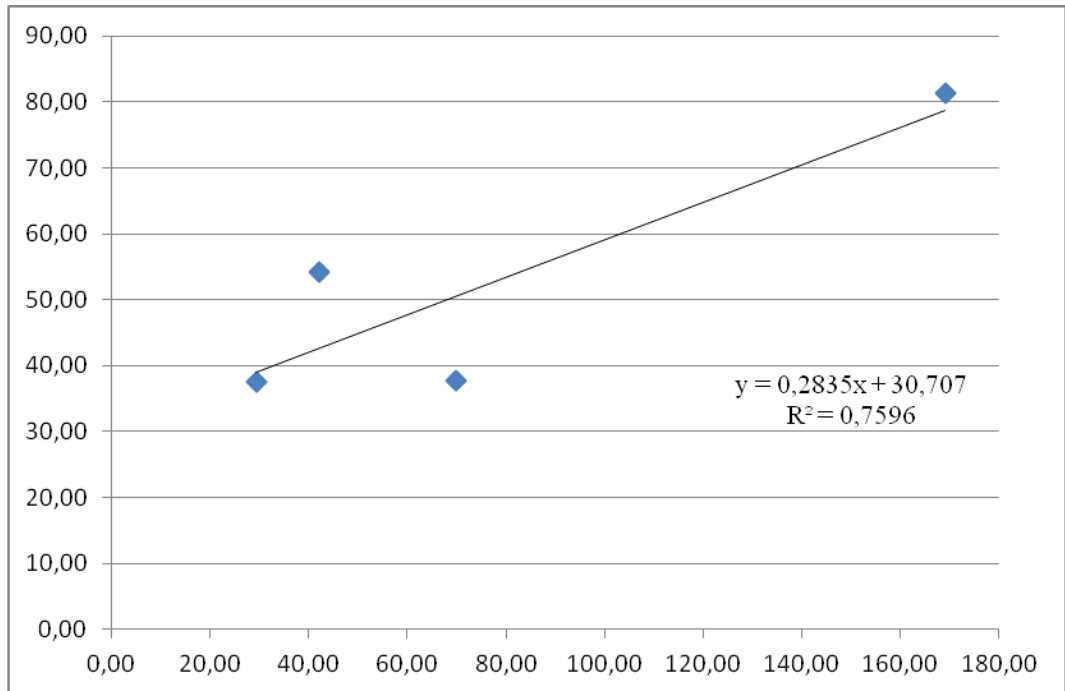
Şekil 3.141 Klorür grubu tuz katkılı liflerin p2 koşullarındaki viskozite/elektriksel iletkenlik(x)-çap(y) ilişkisi



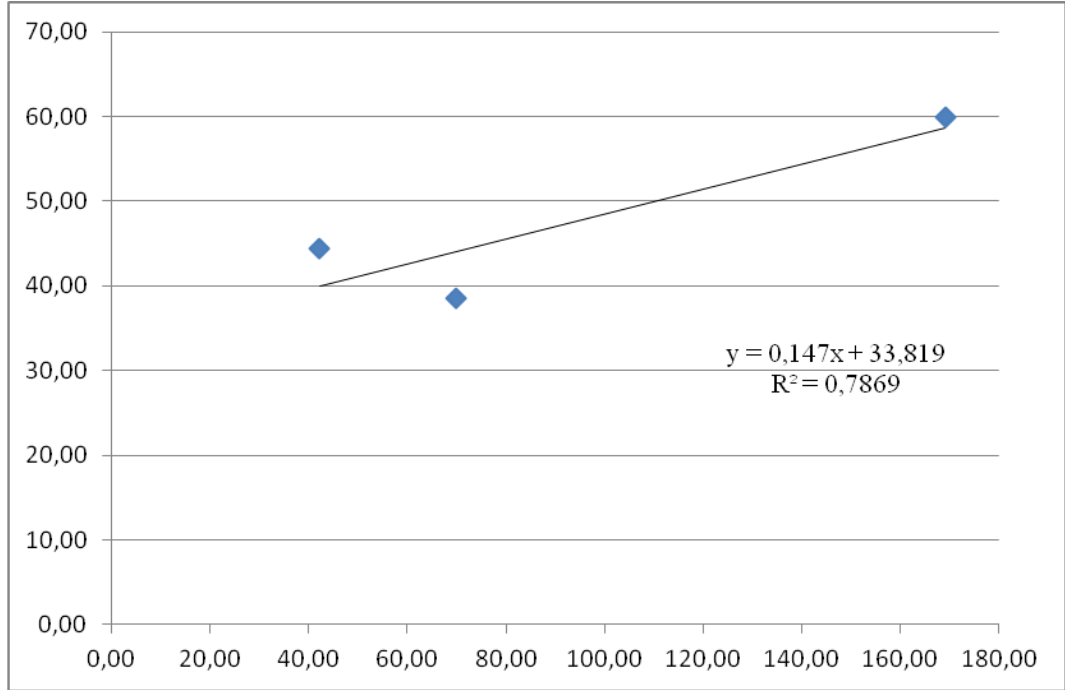
Şekil 3.142 Klorür grubu tuz katkılı liflerin p1 koşullarındaki viskozite/elektriksel iletkenlik(x)-standart sapma(y) ilişkisi



Şekil 3.143 Klorür grubu tuz katkılı liflerin p2 koşullarındaki viskozite/elektriksel iletkenlik(x)-standart sapma(y) ilişkisi



Şekil 3.144 Klorür grubu tuz katkılı liflerin p1 koşullarındaki viskozite/elektriksel iletkenlik(x)-standart sapma/çap(y) ilişkisi



Şekil 3.145 Klorür grubu tuz katkılı liflerin p2 koşullarındaki viskozite/elektriksel iletkenlik(x)-standart sapma/çap(y) ilişkisi

3.6.2 Nitrat Grubu Tuz Katkılı Lifler Açısından Fizikokimyasal Değişkenlerle Morfolojik Değişkenler Arasındaki İlişkiler

Klorür grubu tuzlara göre hem anyonik hem de katyonik olarak(baryum klorür dihidrat ve baryum nitrat hariç) farklı yapılardan oluşan bu katkı maddesi setinden oluşan çözeltilerin fizikokimyasal özellikleri ile üretilen liflerin morfolojik özellikleri ilişkilendirilmeye çalışılmıştır. Klorür grubu tuzlar ile olan benzerlikler ve farklılıklar ortaya konmaya çalışılmıştır.

Şekil 3.146 ve 3.147de gözlendiği üzere söz konusu nitrat grubu tuz katkılı çözeltilerin viskozite değerleriyle, elde edilen liflerin çap değerleri arasında doğru orantı vardır. Bu durum klorür grubu lifler ile benzerdir. Viskozite ile standart sapma arasında da doğru orantı vardır ve bu ilişki de klorür grubu lifler ile benzerdir. Nitrat grubu tuz katkılı selüloz asetat çözeltilerinin viskozitesi ile üretilen liflerin çap değerlerinin standart sapmasının çapa oranının ilişkisi deney setinde kullanılan iki farklı parametre setinde (p1 ve p2) değişik fonksiyonlar üretmiştir. Şekil 3.150 ve 3.151 incelendiğinde daha yüksek elektrik alan şiddeti altında iken (1,875 kV/cm)

viskozite arttıkça lif çapının homojenliği bozulmaktadır. Deney setinin ikinci parametresi uygulandığında ise (1,5 kV/cm) viskozite artışı ile birlikte lif çapı değerindeki homojenlik artmıştır.

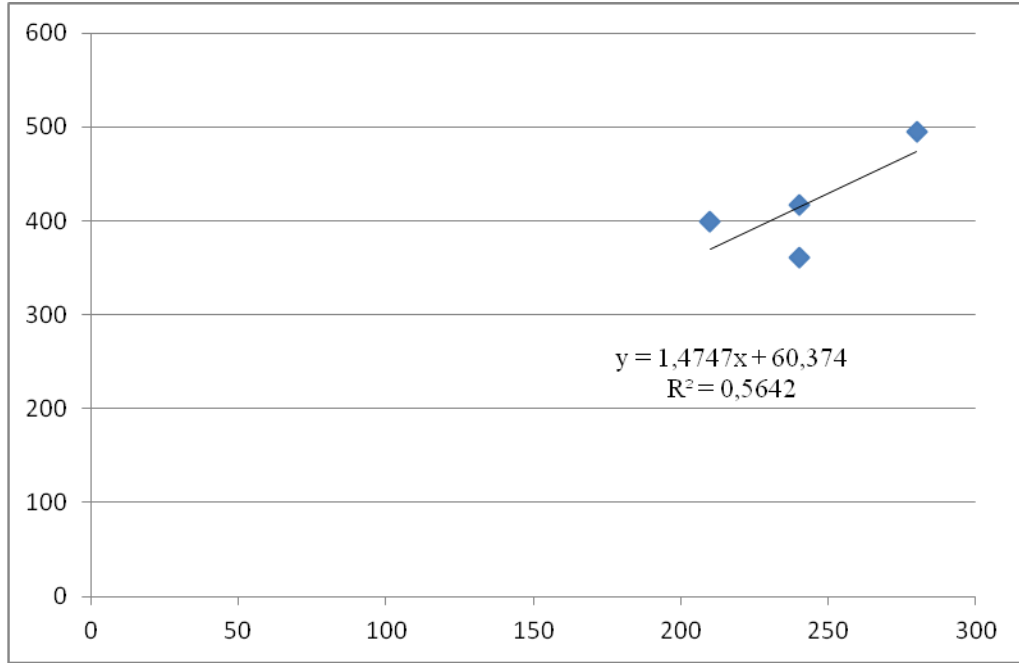
Nitrat grubu tuz katkılı selüloz asetat çözeltilerinin elektriksel iletkenlik değeri ile üretilen liflerin çap ve elektriksel iletkenlik-standart sapma ilişkileri şekil 3.152-3.155 arasında görülmektedir. Oluşan fonksiyonlar oldukça benzerdir ve elektriksel iletkenlik arttıkça çap ve standart sapma değerleri belirli bir noktaya kadar artmakta ardından düşüşe geçmektedir. Şekil 3.156 ve 3.157de ise çözeltilerin elektriksel iletkenlik değeri arttıkça elde edilen liflerin standart sapma/çap oranları da artış göstermekte bir diğer deyişle lif çapı değerinin homojenliği elektriksel iletkenlik arttıkça bozulmaktadır.

Şekil 3.158-3.161de ise çözeltilerin pH değeri ile çap ve standart sapma parametreleri arasındaki ilişki görülmektedir. Klorür grubu tuzların etkisiyle elde edilen grafiklerin aksine doğru orantı gözlenmektedir. Ancak R^2 değerleri klorür tuzlarının etkisinde olduğu gibi genel olarak oldukça düşüktür. Şekil 3.162 ve 3.163te görüldüğü üzere çözeltilerin pH değeri arttıkça liflerin standart sapma/çap değerinin de arttığı ve dolayısıyla üretilen liflerin çap değerlerinin homojenliğinin bozulduğu anlaşılmaktadır.

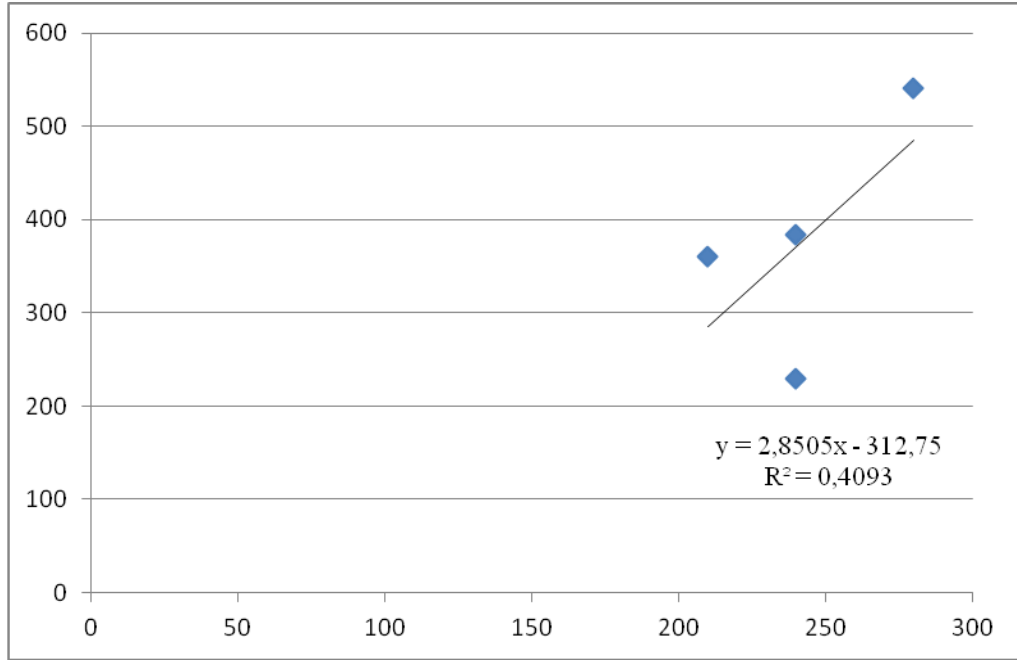
Viskozite/elektriksel iletkenlik parametresi ile morfolojik parametrelerin ilişkisi şekil 3.164-3.169da görülmektedir. Söz konusu oran ile lif çapı ve onun standart sapması arasındaki ilişki benzer bir fonksiyon oluşturmaktadır. Bu ilişkiye göre lif çapı ve standart sapması belirli bir viskozite/elektriksel iletkenlik oranına kadar artmakta daha sonra ise düşüş göstermektedir. Standart sapma/çap değerinde ise doğrudan düşüş görülmektedir ki bu durum klorür tuzlarının oluşturduğu etkinin tersidir.

İki farklı tuz ailesinin, eşit derişimli selüloz asetat çözeltilerine katılarak aynı koşullar altında üretilen liflerin morfolojik parametreleriyle, çözeltilerinin fizikokimyasal parametreleri ilişkilendirildiğinde aynı olduğu kadar birçok farklı

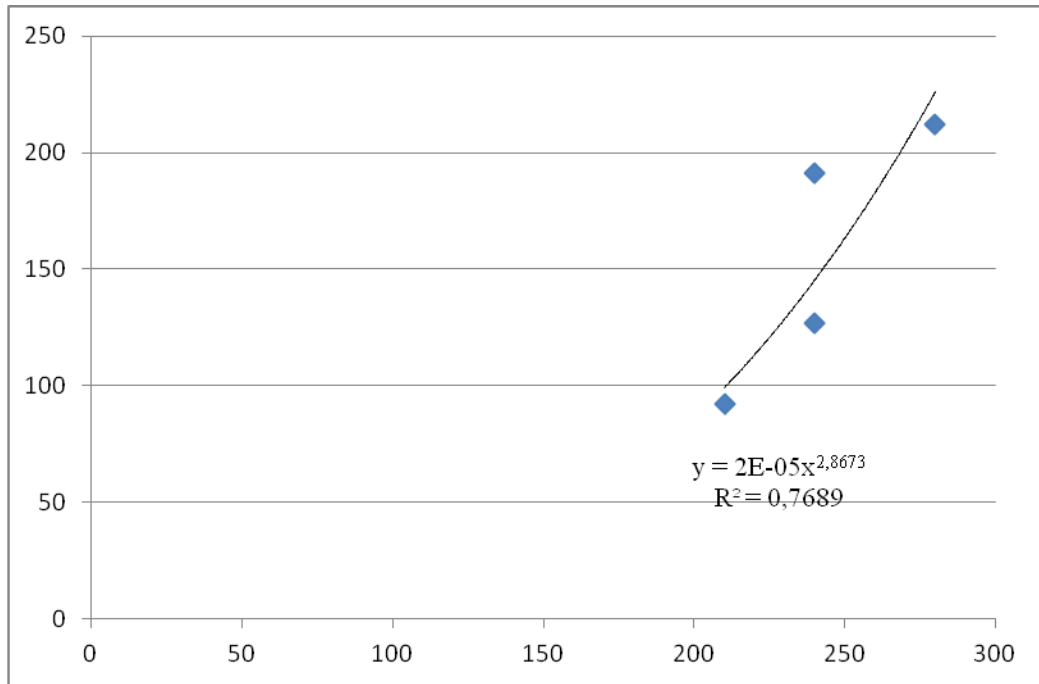
fonksiyon değerleriyle de karşılaşılmıştır. Bu farklılıkların sebebi olarak, her katkı maddesi arasındaki çözünürlük farkları, her bir çözelti sisteminde bulunan serbest yük miktarının farklılığı ve çözelti sistemlerinin sahip olduğu yüzey gerilimi değerlerindeki farklılıklar olduğu düşünülmektedir. Kısacası, aynı polimer ve aynı derişimde üretilen çözeltiler ile benzer aralıklarda değıştirilen fizikokimyasal parametrelerin daima aynı fonksiyonu oluşturmaları beklenmemelidir.



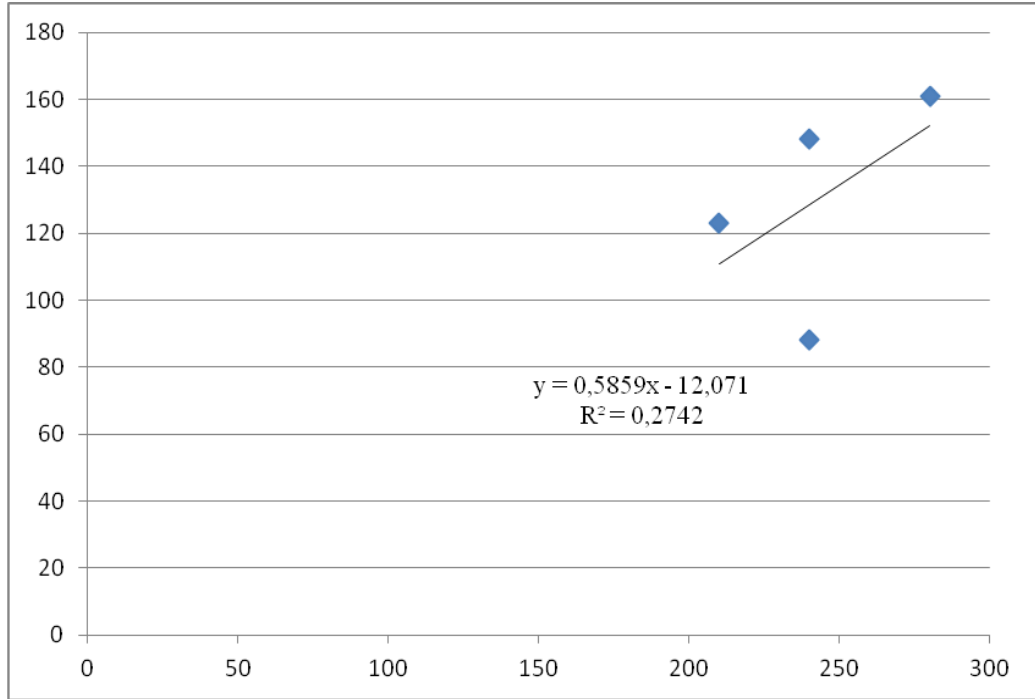
Şekil 3.146 Nitrat grubu tuz katkılı liflerin p1 koşullarındaki viskozite(x)-çap(y) ilişkisi



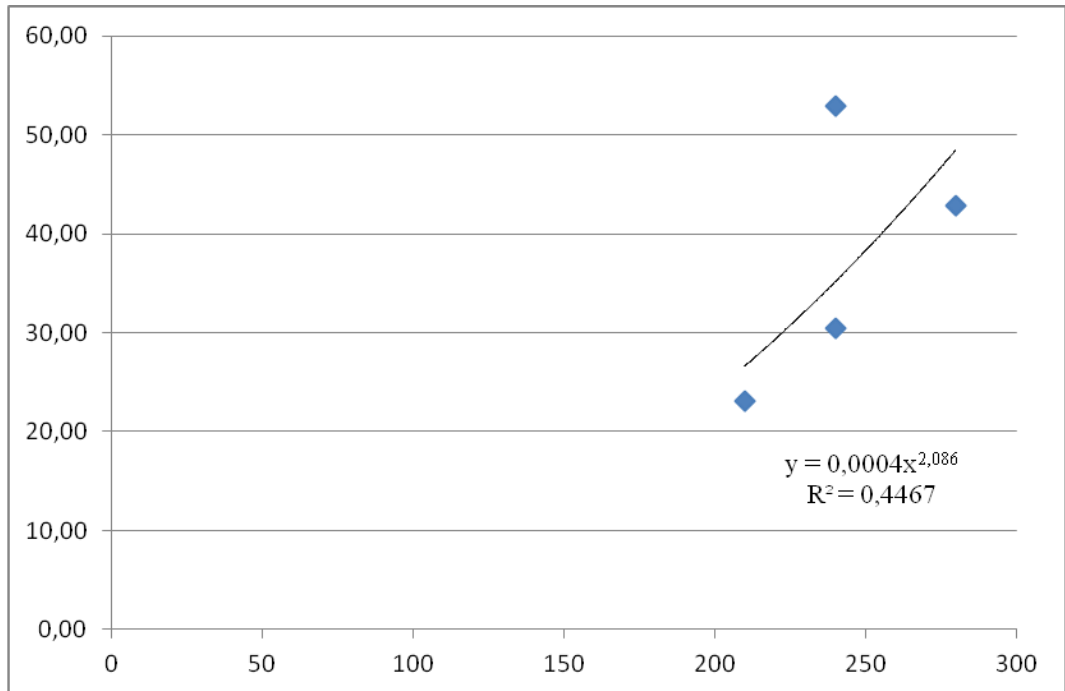
Şekil 3.147 Nitrat grubu tuz katkılı liflerin p2 koşullarındaki viskozite(x)-çap(y) ilişkisi



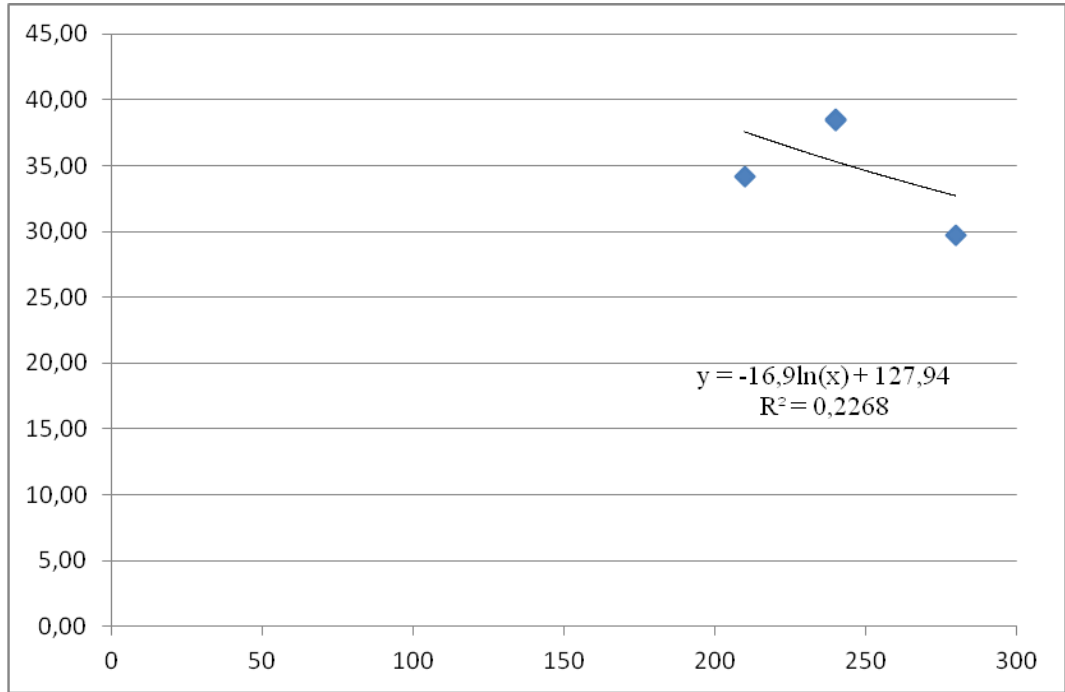
Şekil 3.148 Nitrat grubu tuz katkılı liflerin p1 koşullarındaki viskozite(x)-standart sapma(y) ilişkisi



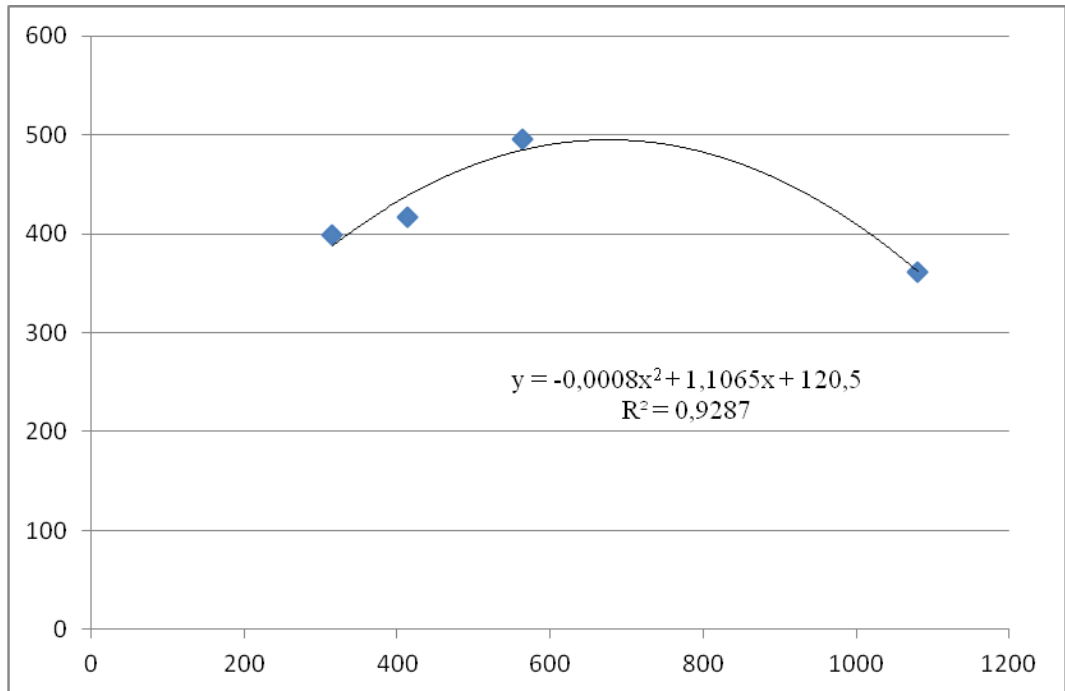
Şekil 3.149 Nitrat grubu tuz katkılı liflerin p2 koşullarındaki viskozite(x)-standart sapma(y) ilişkisi



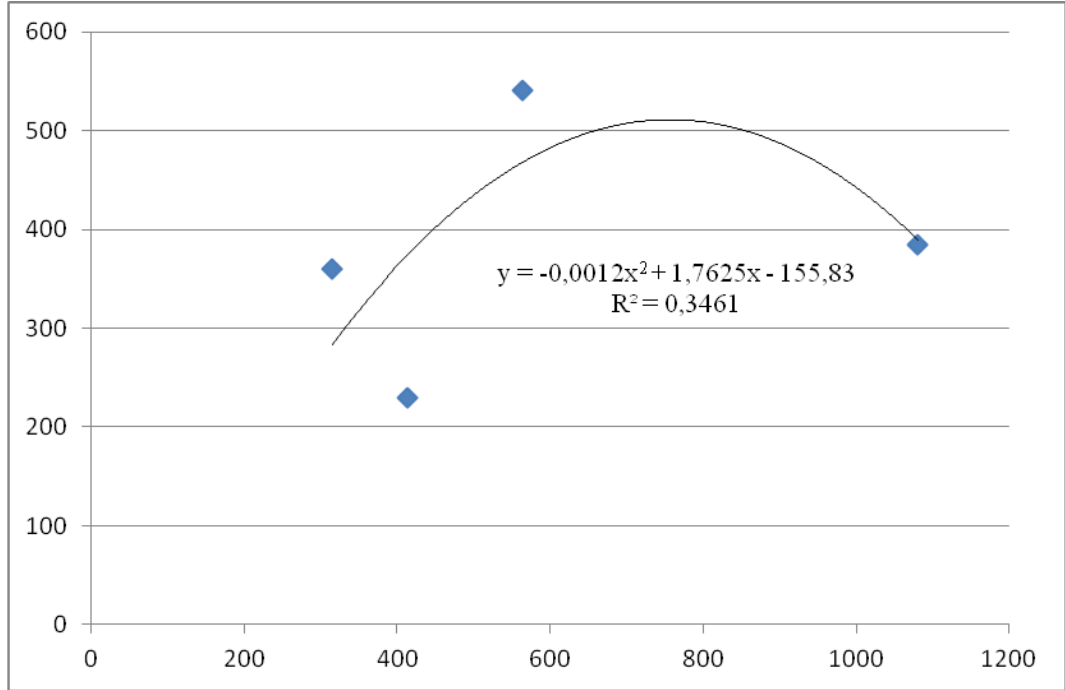
Şekil 3.150 Nitrat grubu tuz katkılı liflerin p1 koşullarındaki viskozite(x)-standart sapma/çap(y) ilişkisi



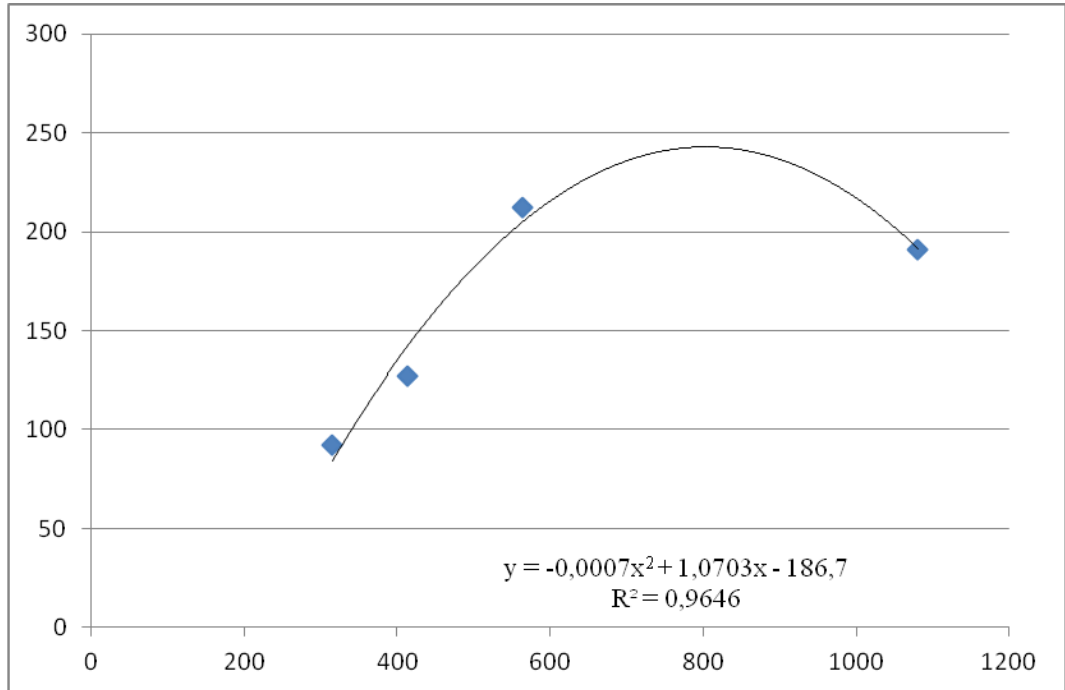
Şekil 3.151 Nitrat grubu tuz katkılı liflerin p2 koşullarındaki viskozite(x)-standart sapma/çap(y) ilişkisi



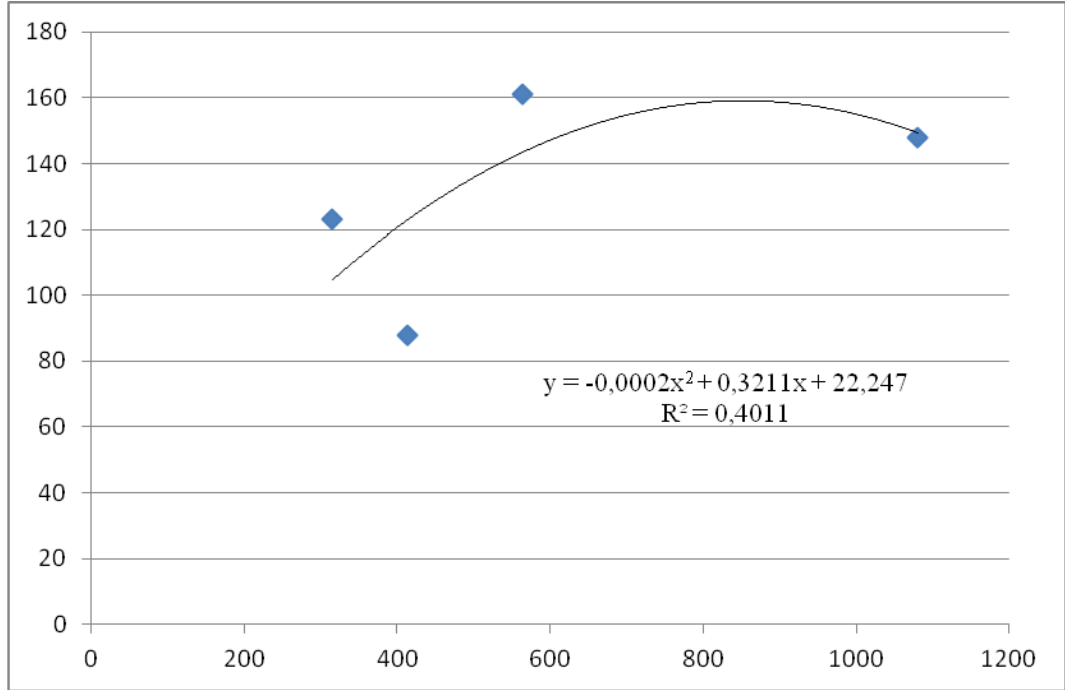
Şekil 3.152 Nitrat grubu tuz katkılı liflerin p1 koşullarındaki elektriksel iletkenlik(x)-çap(y) ilişkisi



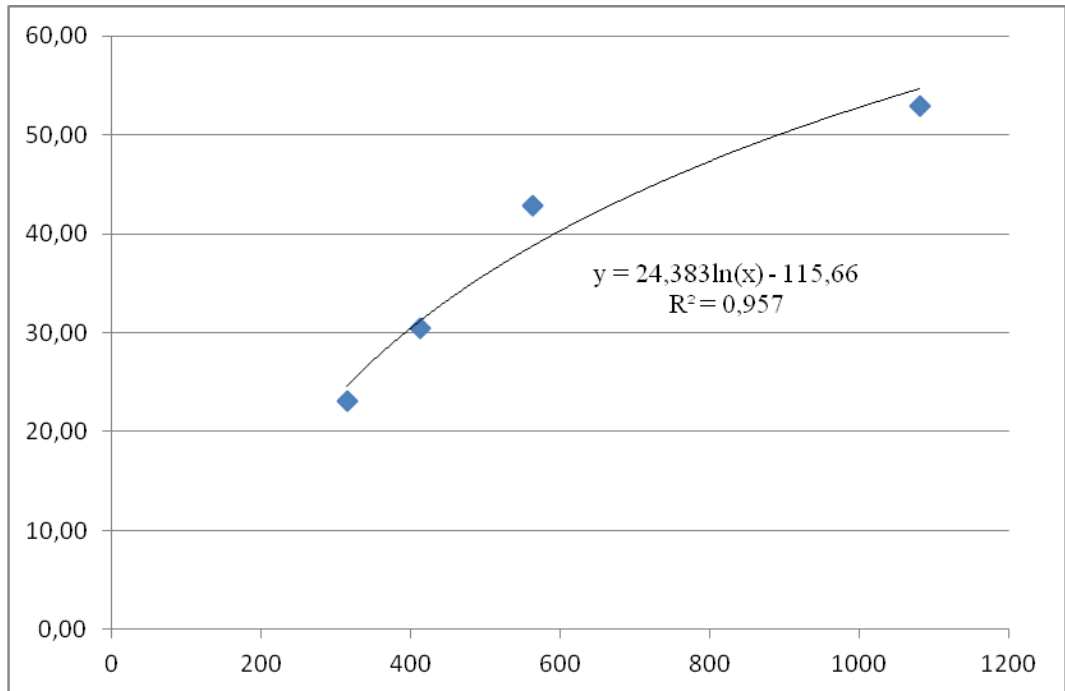
Şekil 3.153 Nitrat grubu tuz katkılı liflerin p2 koşullarındaki elektriksel iletkenlik(x)-çap(y) ilişkisi



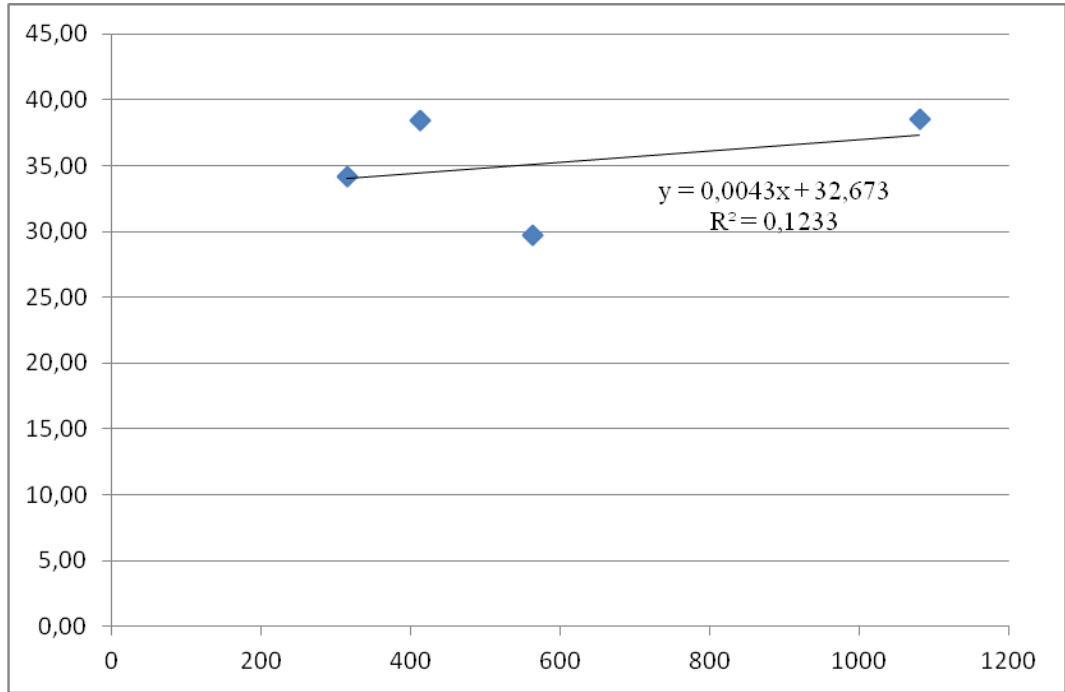
Şekil 3.154 Nitrat grubu tuz katkılı liflerin p1 koşullarındaki elektriksel iletkenlik(x)-standart sapma(y) ilişkisi



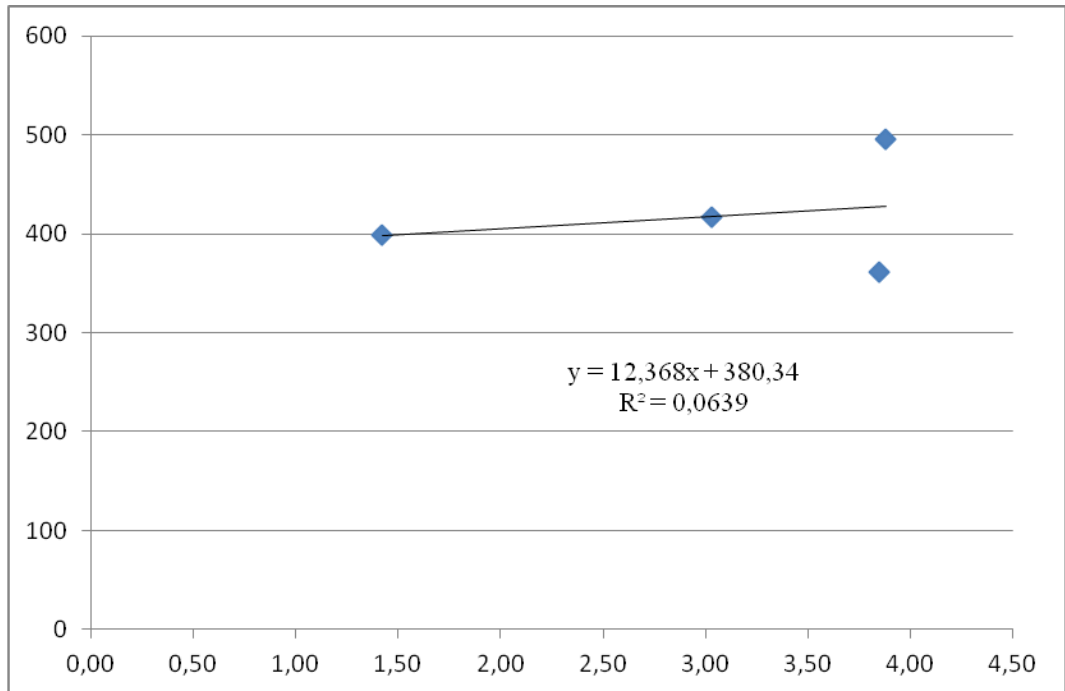
Şekil 3.155 Nitrat grubu tuz katkılı liflerin p2 koşullarındaki elektriksel iletkenlik(x)-standart sapma(y) ilişkisi



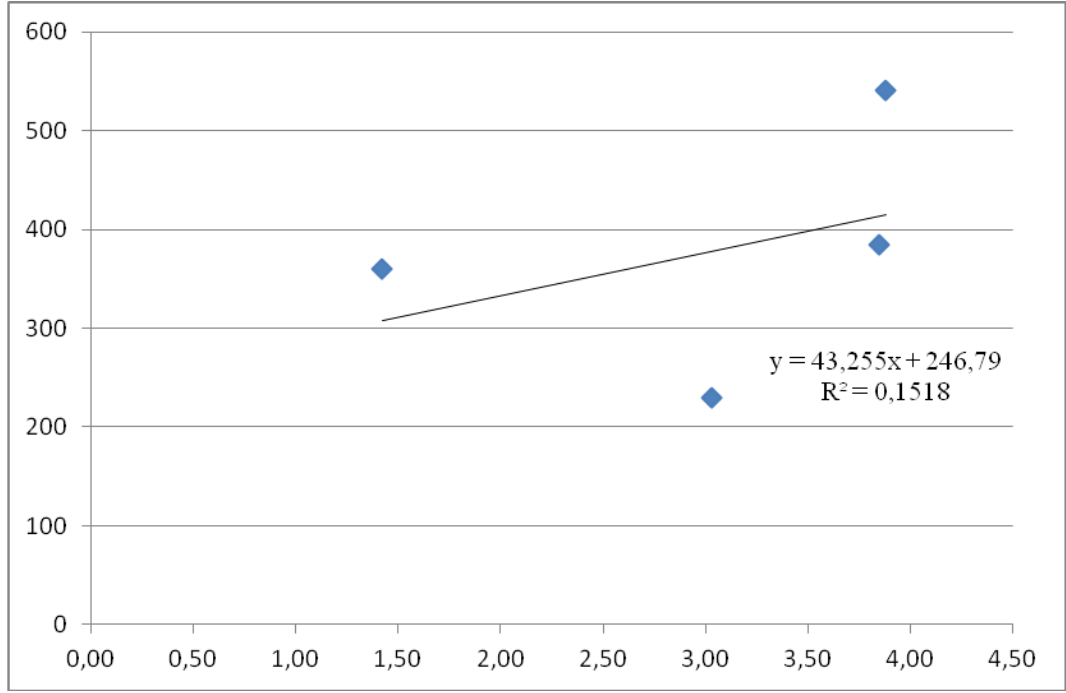
Şekil 3.156 Nitrat grubu tuz katkılı liflerin p1 koşullarındaki elektriksel iletkenlik(x)-standart sapma/çap(y) ilişkisi



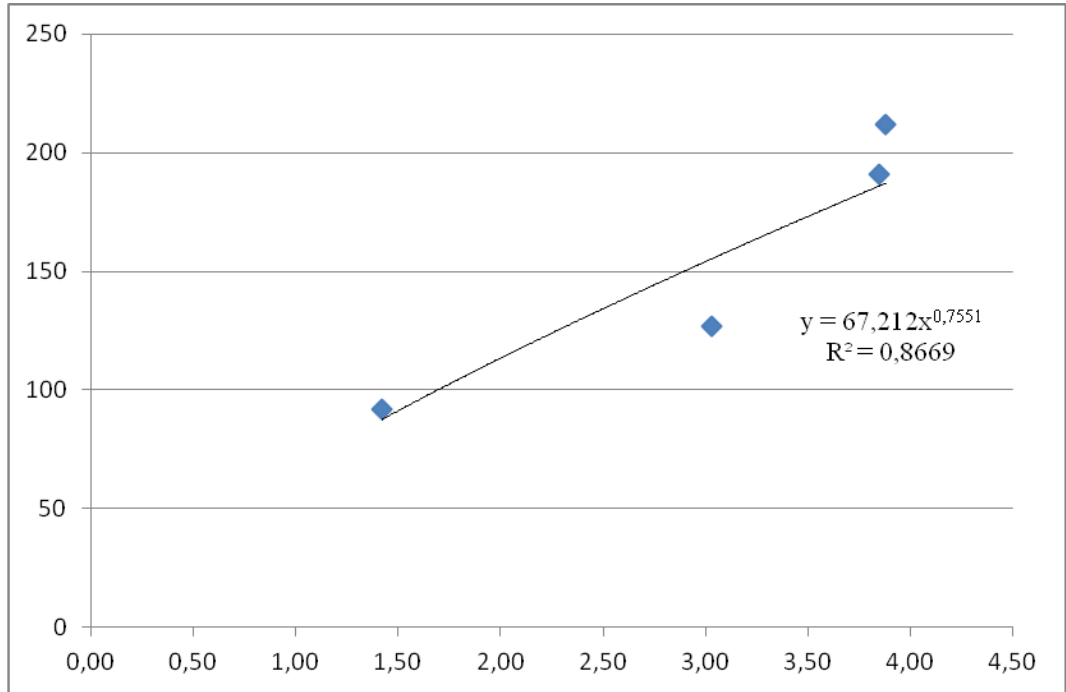
Şekil 3.157 Nitrat grubu tuz katkılı liflerin p2 koşullarındaki elektriksel iletkenlik(x)-standart sapma/çap(y) ilişkisi



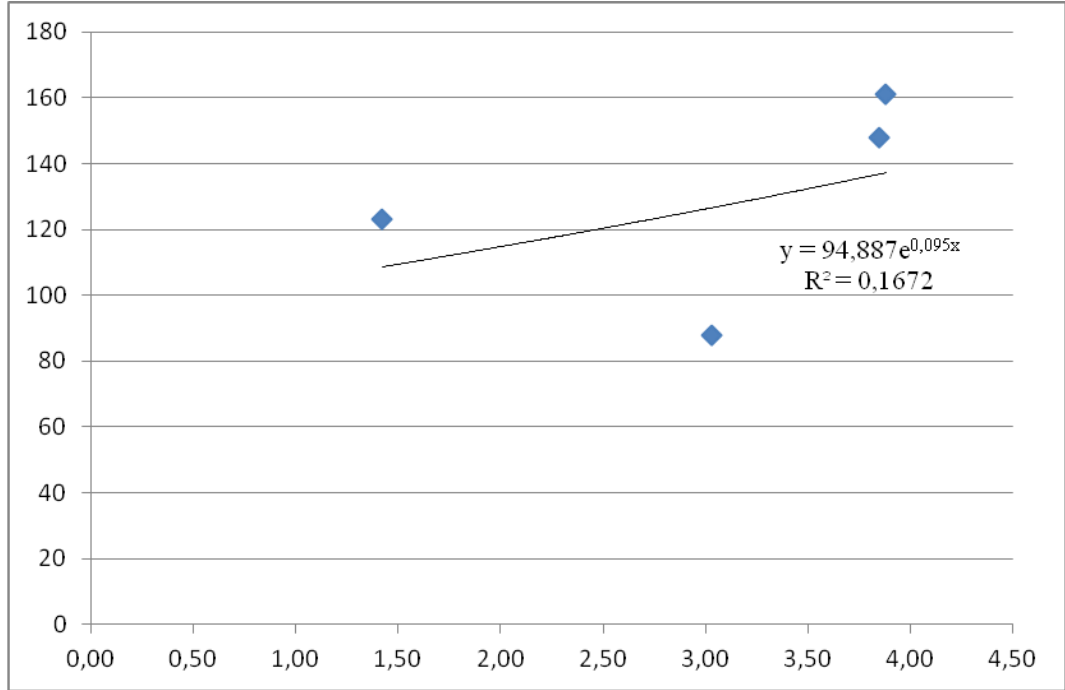
Şekil 3.158 Nitrat grubu tuz katkılı liflerin p1 koşullarındaki pH(x)-çap(y) ilişkisi



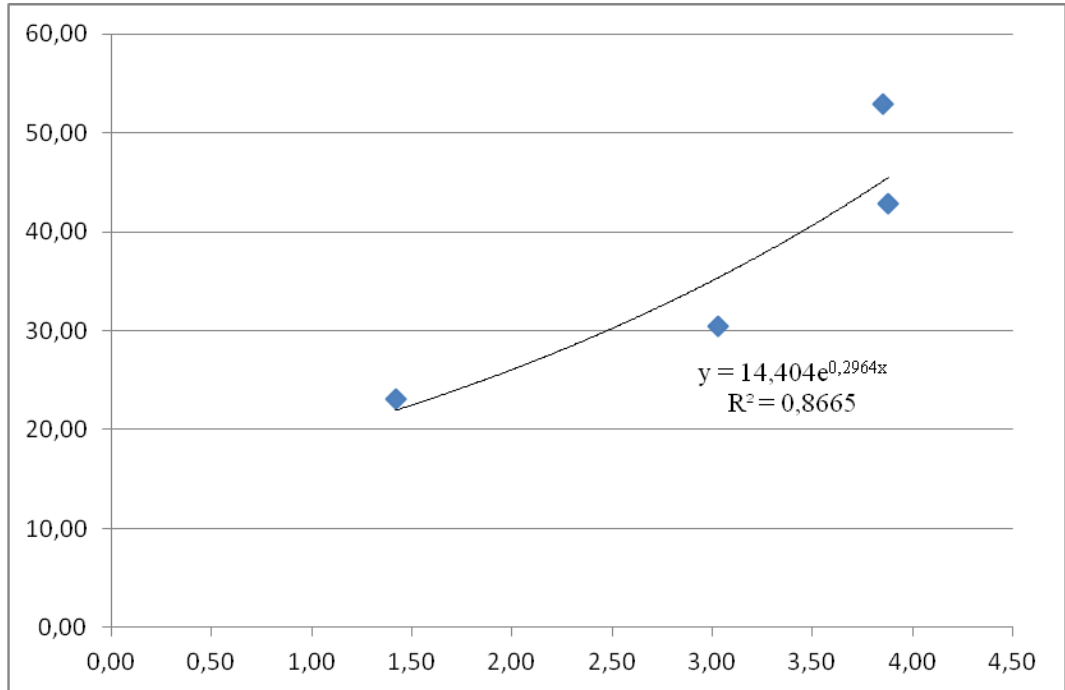
Şekil 3.159 Nitrat grubu tuz katkılı liflerin p2 koşullarındaki pH(x)-çap(y) ilişkisi



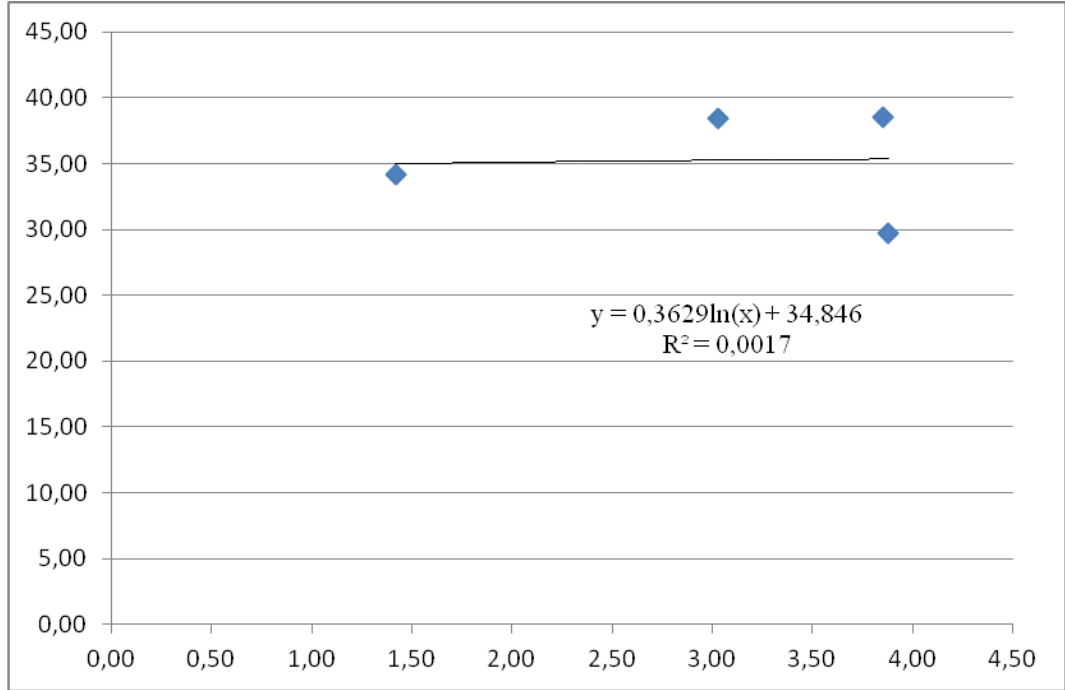
Şekil 3.160 Nitrat grubu tuz katkılı liflerin p1 koşullarındaki pH(x)-standart sapma(y) ilişkisi



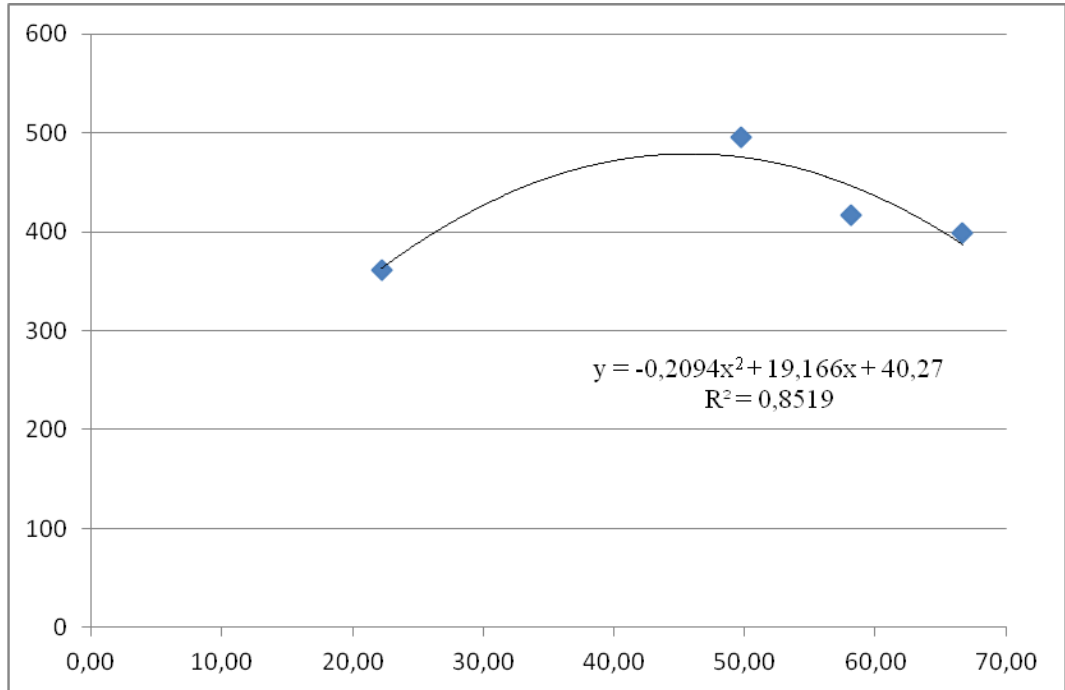
Şekil 3.161 Nitrat grubu tuz katkılı liflerin p2 koşullarındaki pH(x)-standart sapma(y) ilişkisi



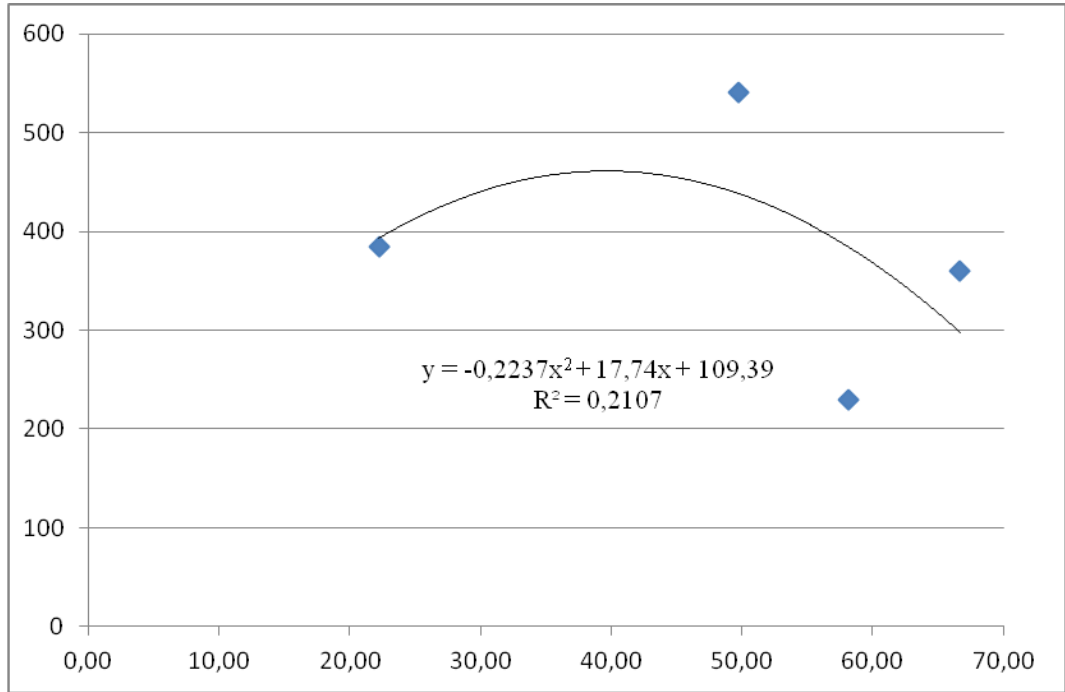
Şekil 3.162 Nitrat grubu tuz katkılı liflerin p1 koşullarındaki pH(x)-standart sapma/çap(y) ilişkisi



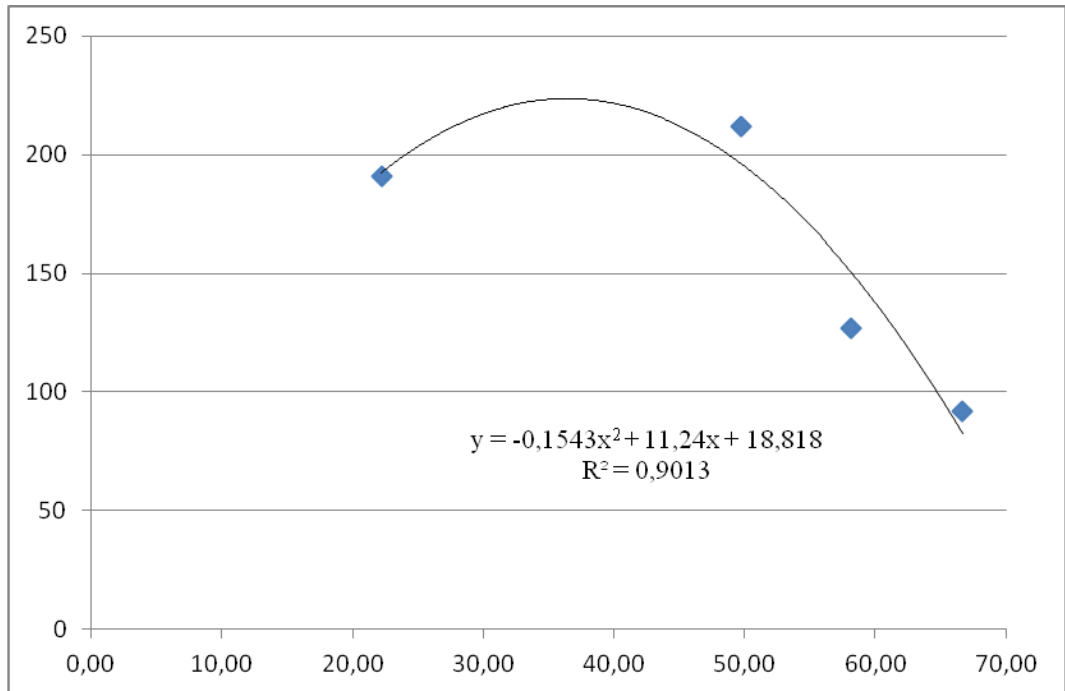
Şekil 3.163 Nitrat grubu tuz katkılı liflerin p2 koşullarındaki pH(x)-standart sapma/çap(y) ilişkisi



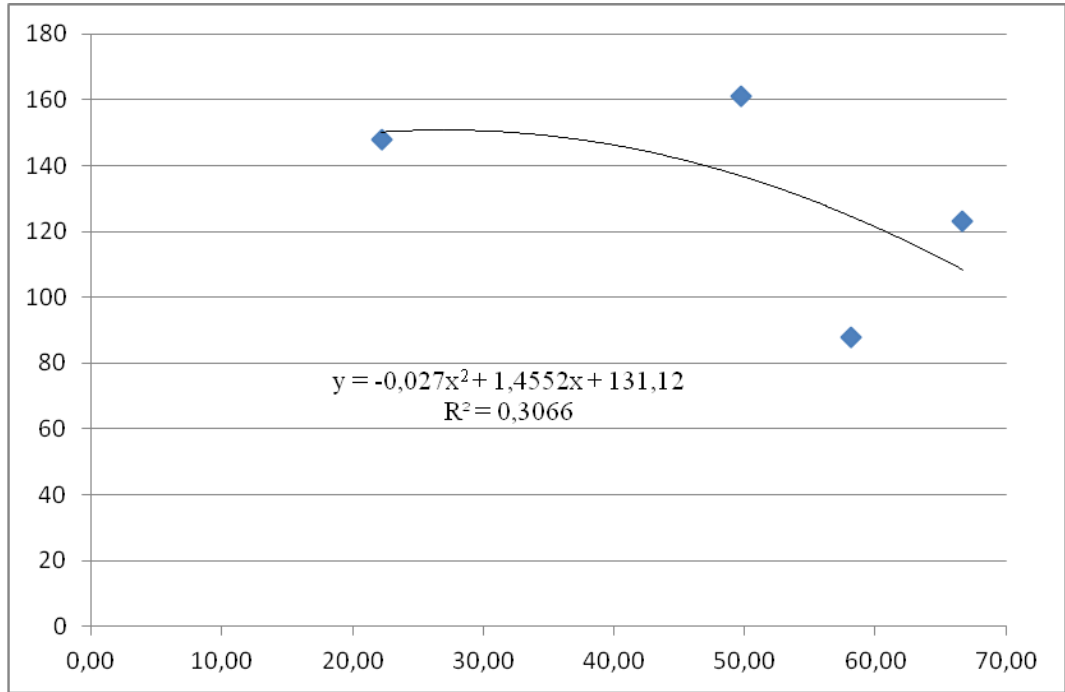
Şekil 3.164 Nitrat grubu tuz katkılı liflerin p1 koşullarındaki viskozite/elektriksel iletkenlik(x)-çap(y) ilişkisi



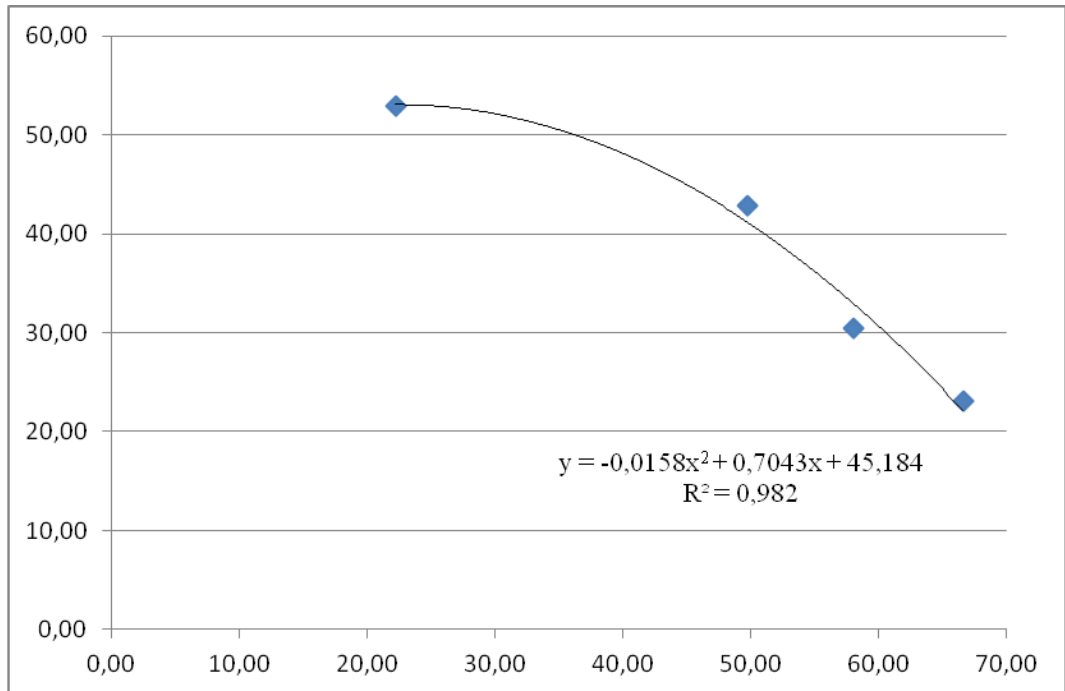
Şekil 3.165 Nitrat grubu tuz katkılı liflerin p2 koşullarındaki viskozite/elektriksel iletkenlik(x)-çap(y) ilişkisi



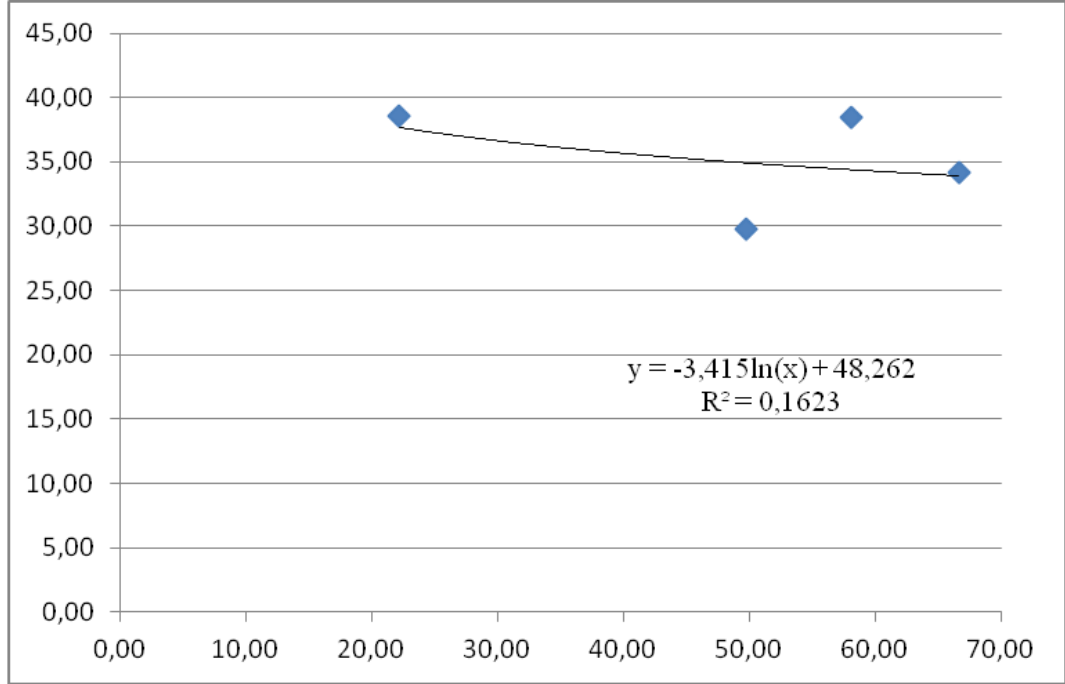
Şekil 3.166 Nitrat grubu tuz katkılı liflerin p1 koşullarındaki viskozite/elektriksel iletkenlik(x)-standart sapma(y) ilişkisi



Şekil 3.167 Nitrat grubu tuz katkılı liflerin p2 koşullarındaki viskozite/elektriksel iletkenlik(x)-standart sapma(y) ilişkisi



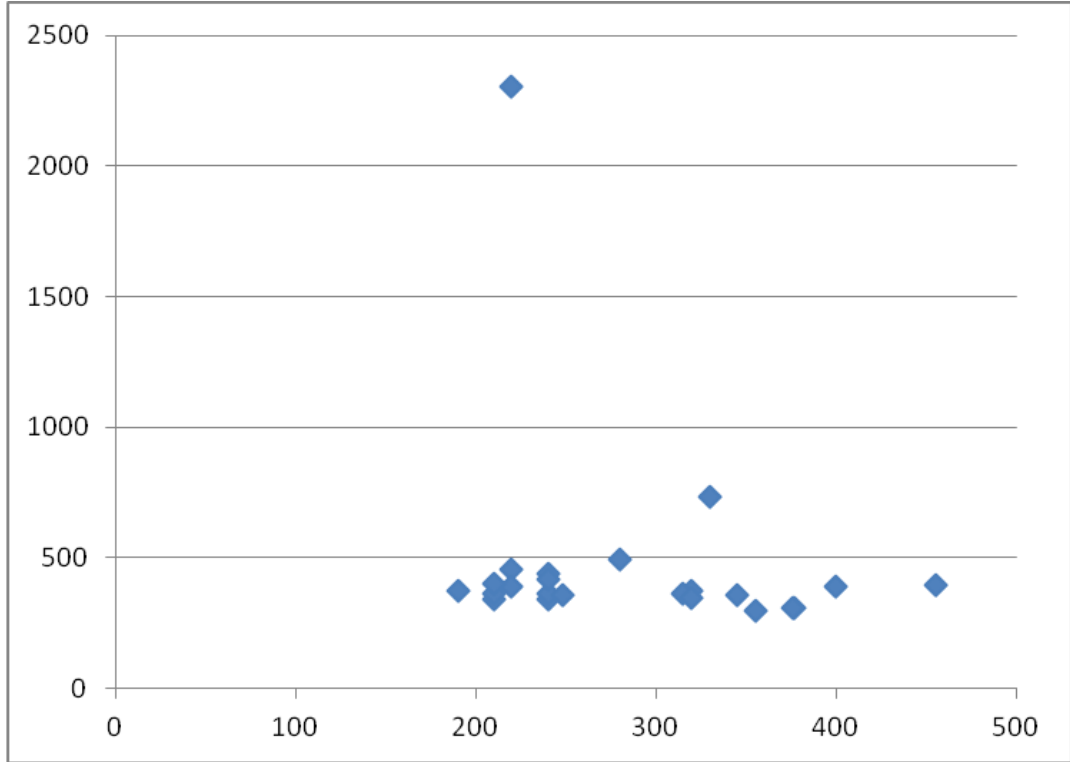
Şekil 3.168 Nitrat grubu tuz katkılı liflerin p1 koşullarındaki viskozite/elektriksel iletkenlik(x)-standart sapma/çap(y) ilişkisi



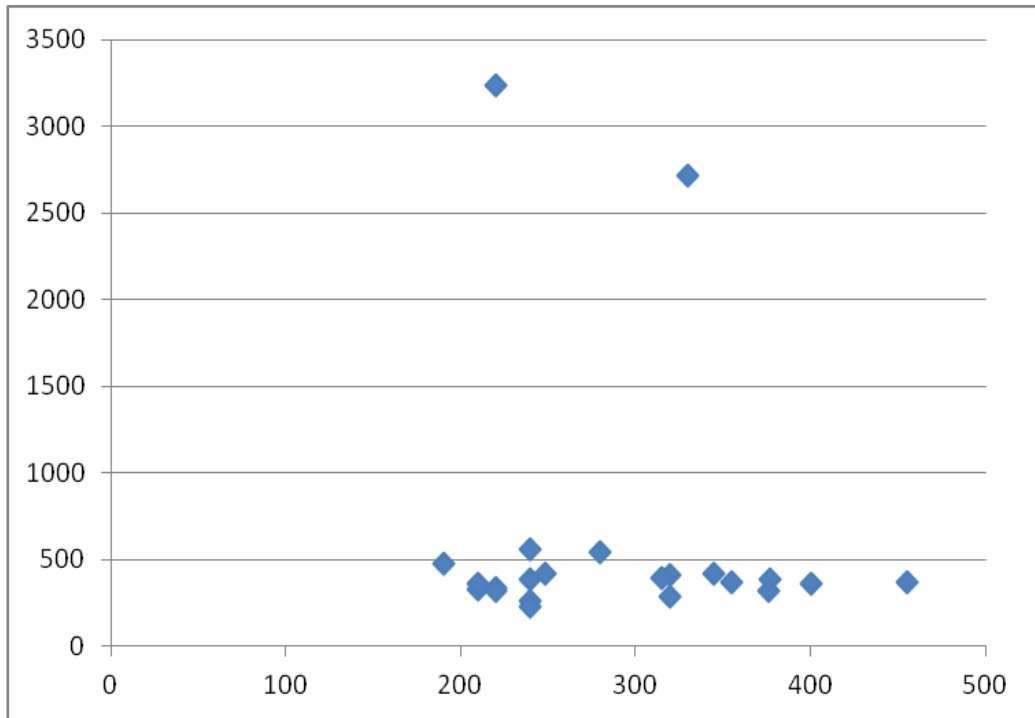
Şekil 3.169 Nitrat grubu tuz katkılı liflerin p2 koşullarındaki viskozite/elektriksel iletkenlik(x)-standart sapma/çap(y) ilişkisi

3.6.3 Tüm Lifler Açısından Fizikokimyasal Değişkenlerle Morfolojik Değişkenler Arasındaki İlişkiler Arasındaki Sonuçlar

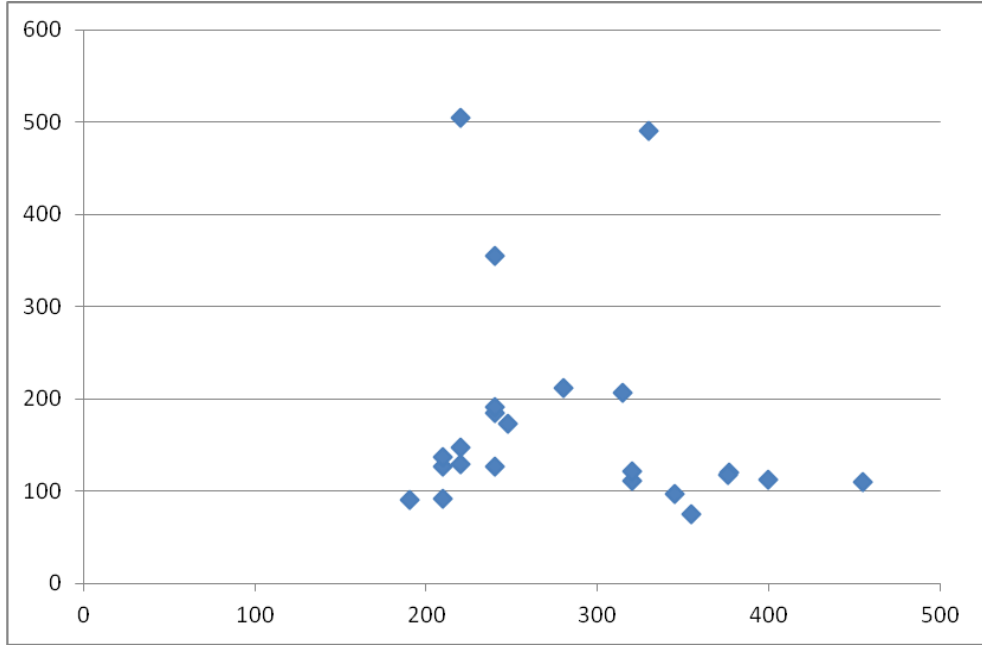
Klorür grubu ve nitrat grubu tuz katkılı liflerin analizlerinin ardından deney setinde üretilen yirmi üç farklı lif için aynı ilişkiler oluşturulmaya çalışılmıştır. İlişki görülebilen grafiklerin eğrileri çizilmiştir. Şekil 3.177 ve 3.180de çizilen grafikler MATLAB 7.0 programında elde edilmiştir.



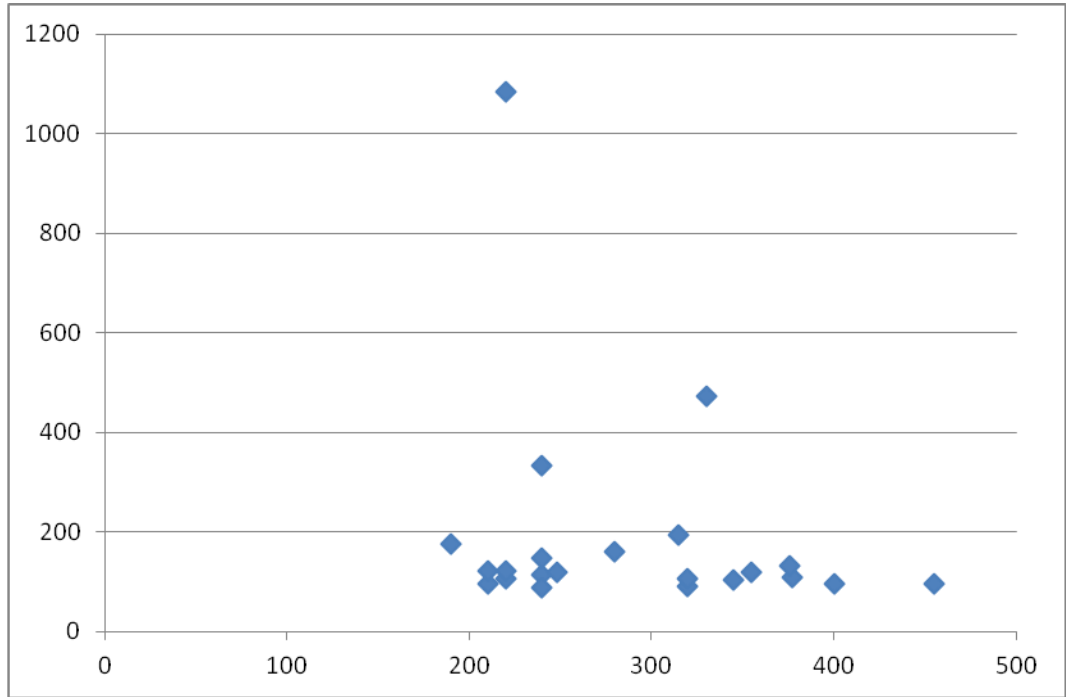
Şekil 3.170 Tüm liflerin p1 koşullarındaki viskozite(x)-çap(y) ilişkisi



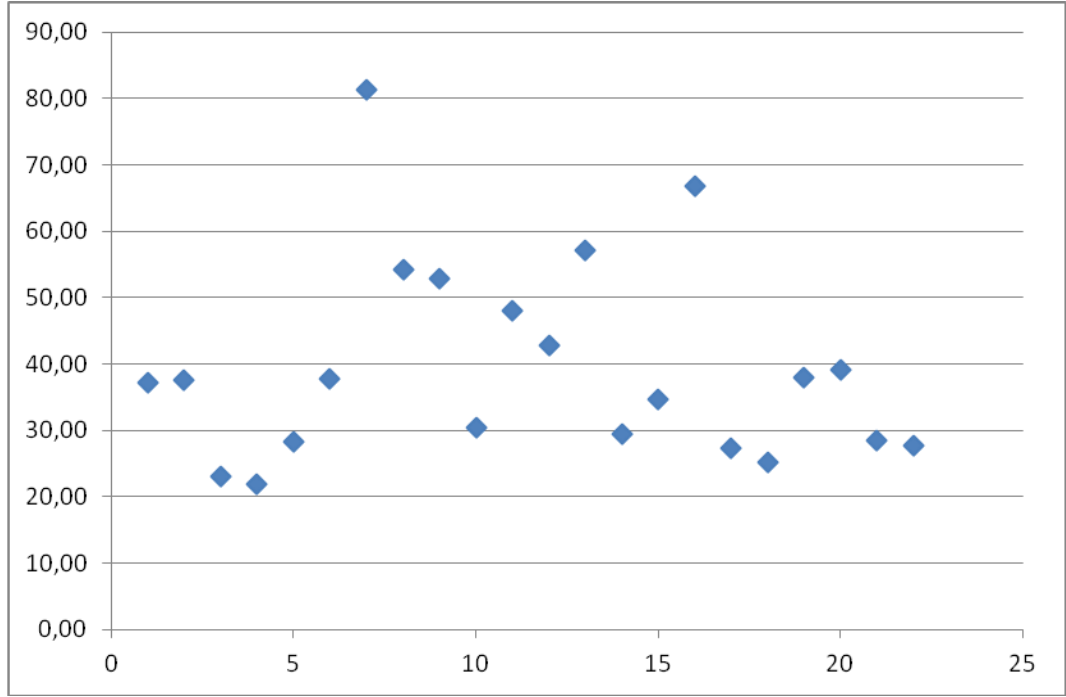
Şekil 3.171 Tüm liflerin p2 koşullarındaki viskozite(x)-çap(y) ilişkisi



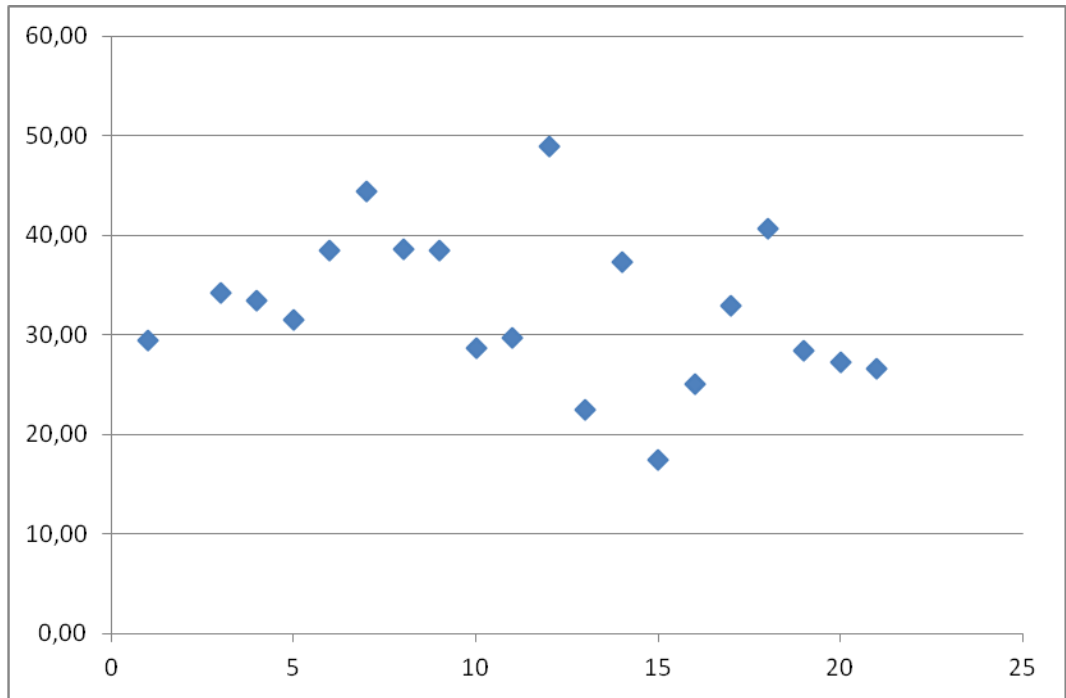
Şekil 3.172 Tüm liflerin p1 koşullarındaki viskozite(x)-standart sapma(y) ilişkisi



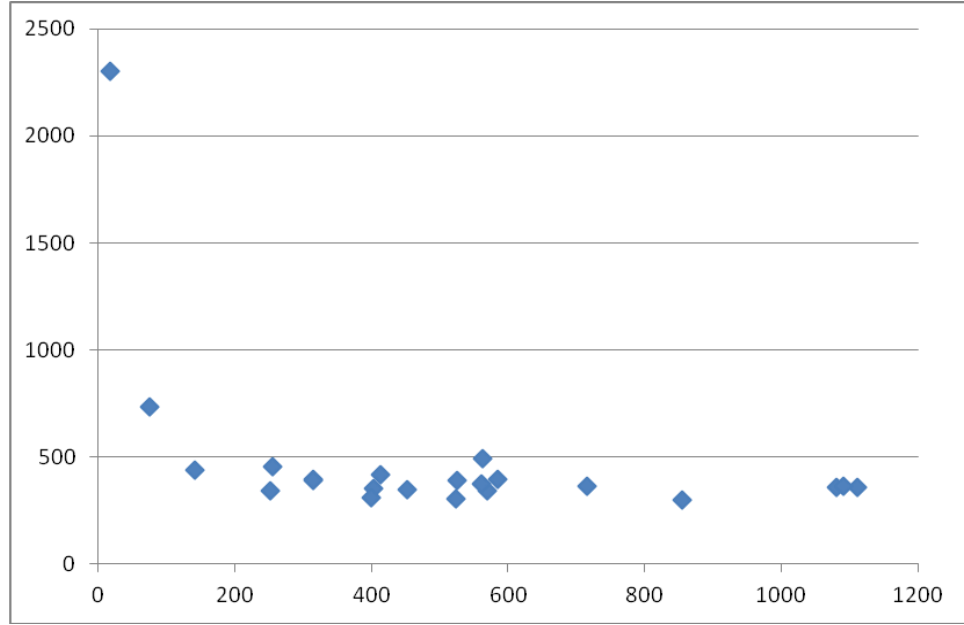
Şekil 3.173 Tüm liflerin p2 koşullarındaki viskozite(x)-standart sapma(y) ilişkisi



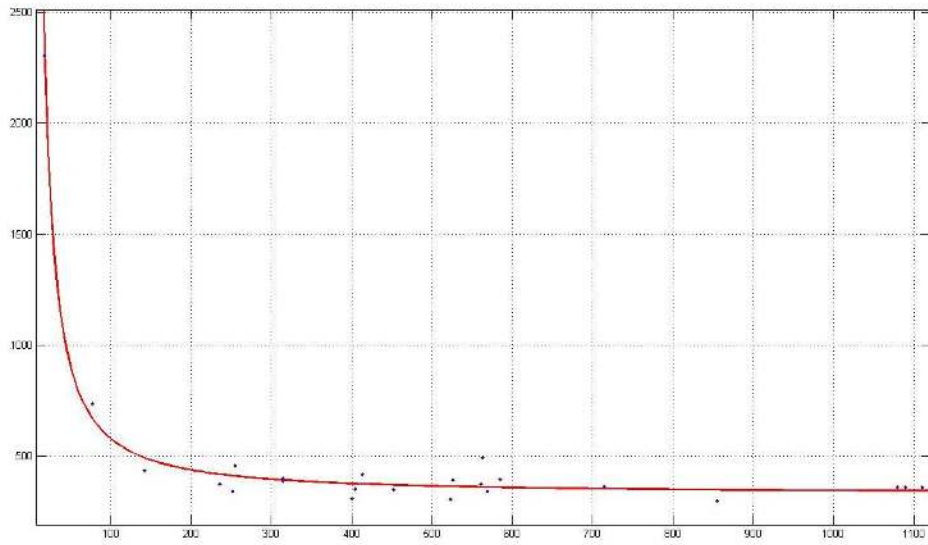
Şekil 3.174 Tüm liflerin p1 koşullarındaki viskozite(x)-standart sapma/çap(y) ilişkisi



Şekil 3.175 Tüm liflerin p2 koşullarındaki viskozite(x)-standart sapma/çap(y) ilişkisi



Şekil 3.176 Tüm liflerin p1 koşullarındaki elektriksel iletkenlik(x)-çap(y) ilişkisi



Şekil 3.177 Tüm liflerin p1 koşullarındaki elektriksel iletkenlik(x)-çap(y) ilişkisi

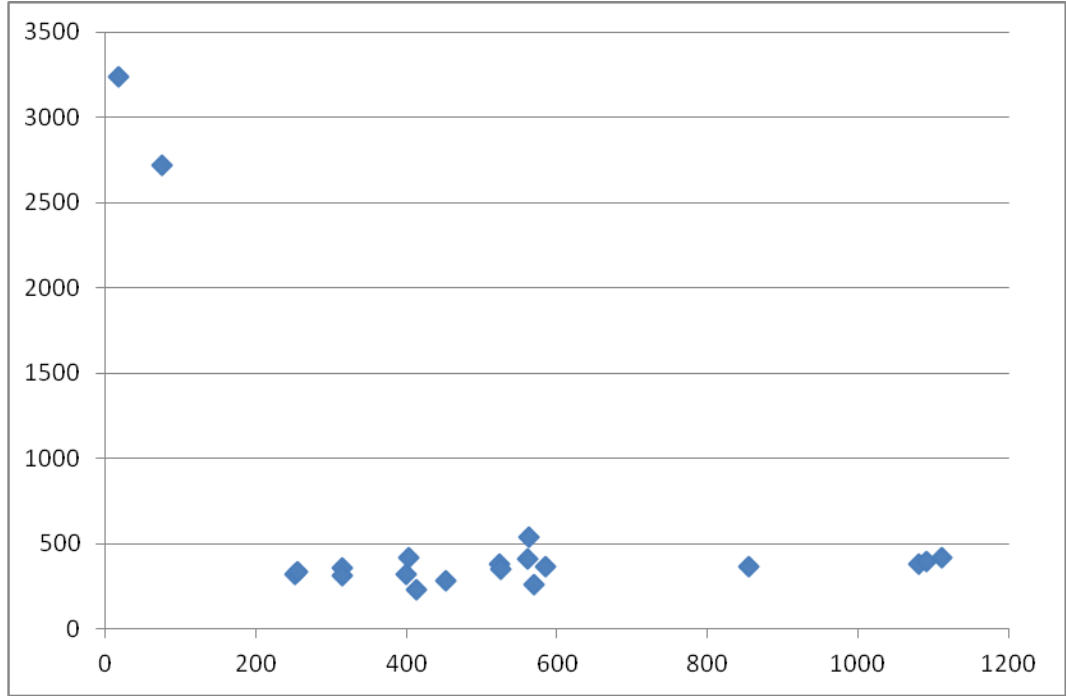
$$f(x) = a \cdot x^b + c \text{ (power metodu)}$$

$$a = 6.493e+004 \text{ (9756, } 1.201e+005)$$

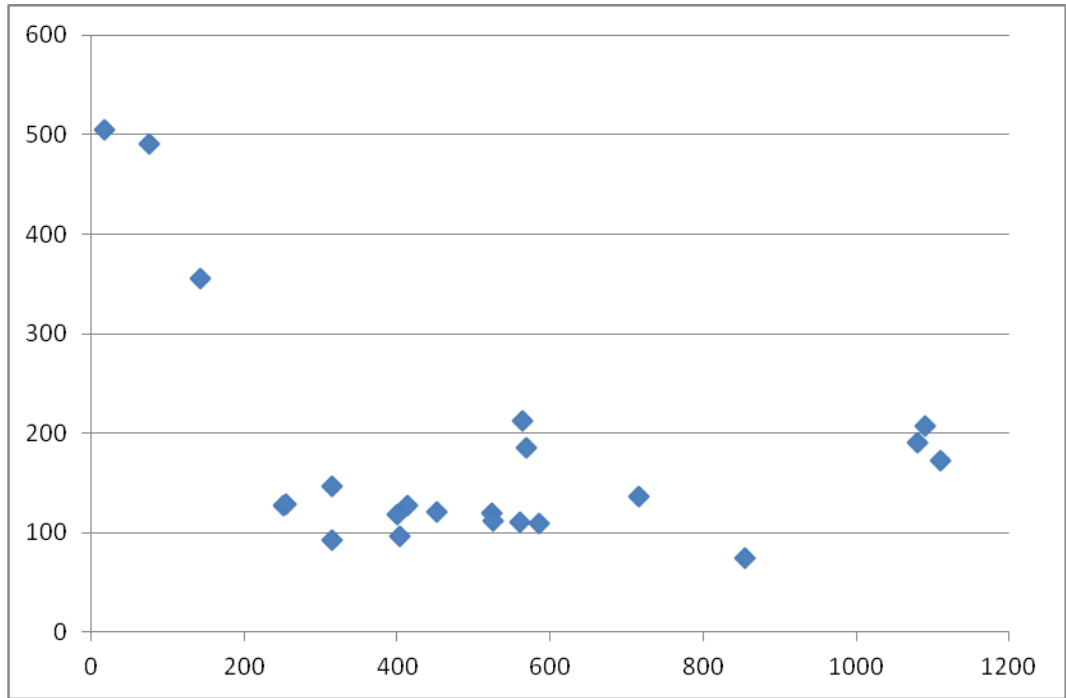
$$b = -1.209 \text{ (-1.505, -0.9119)}$$

$$c = 331.2 \text{ (276.1, 386.4)}$$

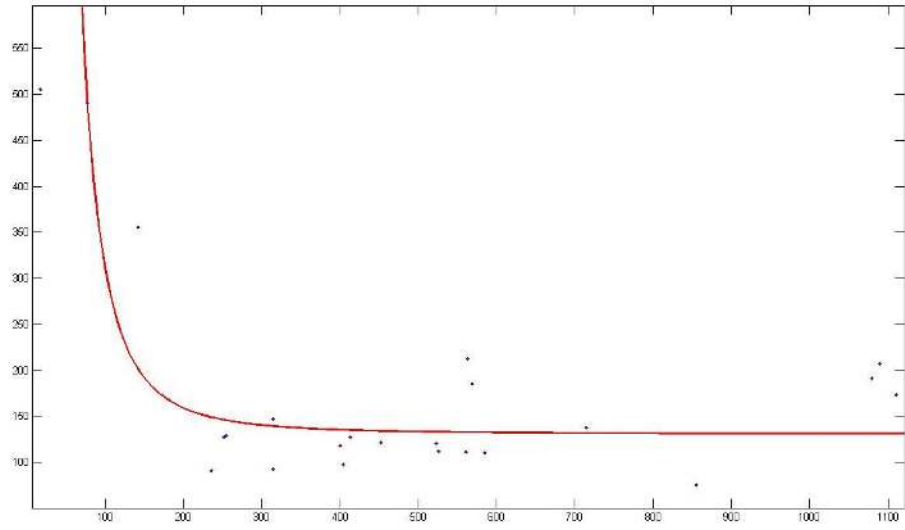
$$R^2: 0.9861$$



Şekil 3.178 Tüm liflerin p2 koşullarındaki elektriksel iletkenlik(x)-çap(y) ilişkisi



Şekil 3.179 Tüm liflerin p1 koşullarındaki elektriksel iletkenlik(x)-standart sapma(y) ilişkisi



Şekil 3.180 Tüm liflerin p1 koşullarındaki elektriksel iletkenlik(x)-standart sapma(y) ilişkisi

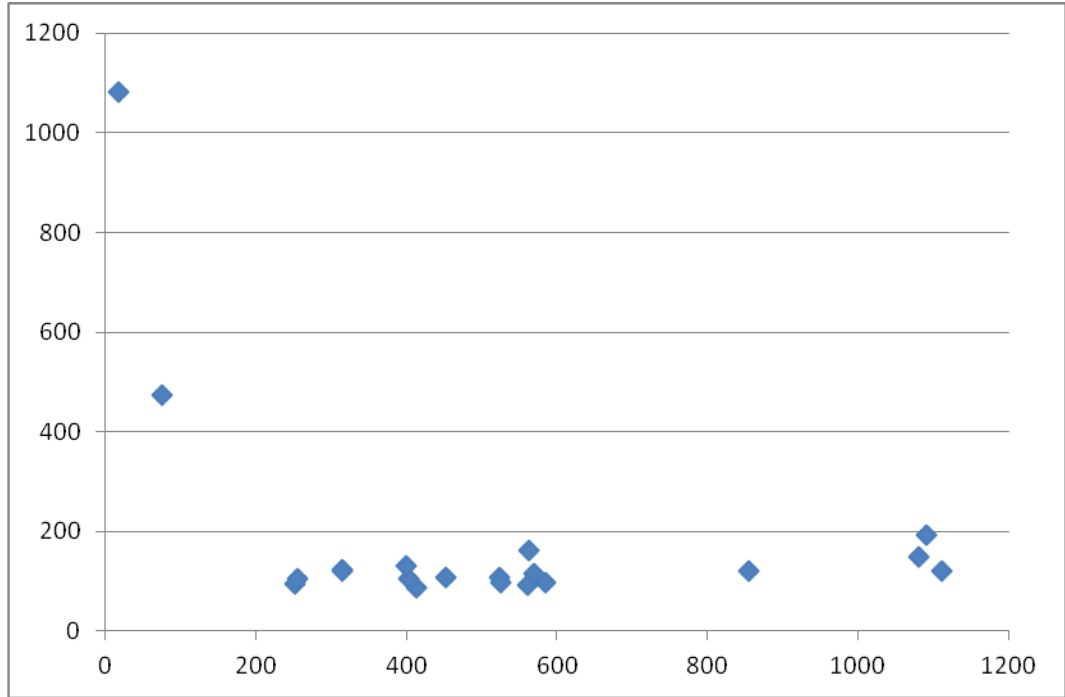
$$f(x) = a \cdot x^b + c \text{ (power metodu)}$$

$$a = 4.255e+007 \text{ (1.31e+007, 7.201e+007)}$$

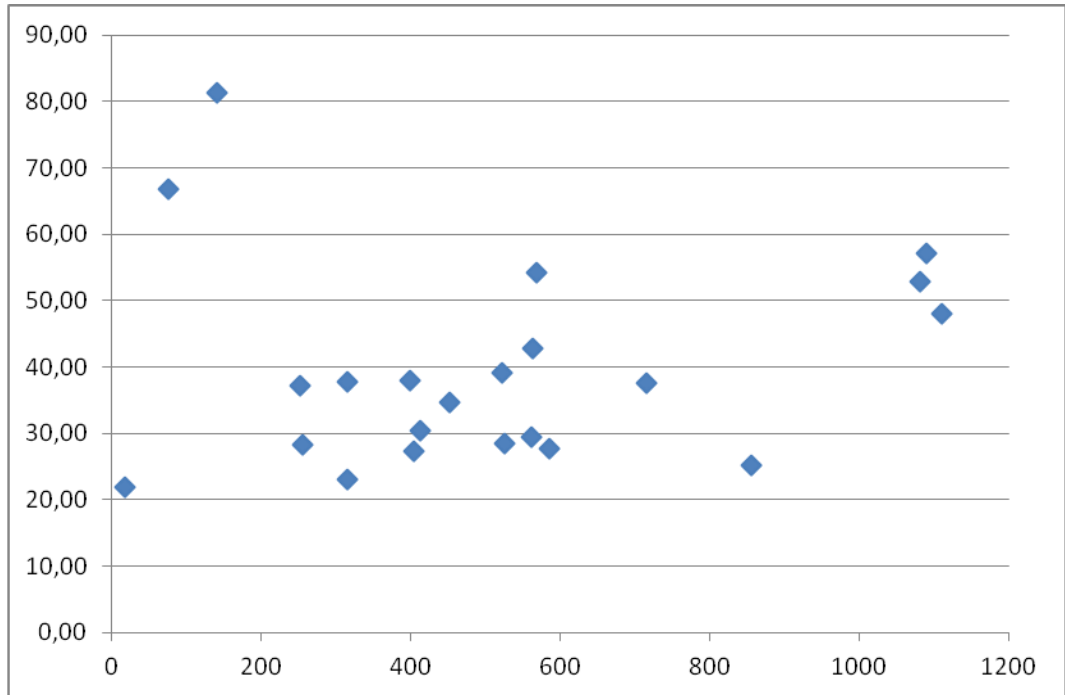
$$b = -2.685 \text{ (-2.925, -2.446)}$$

$$c = 130.8 \text{ (102.3, 159.3)}$$

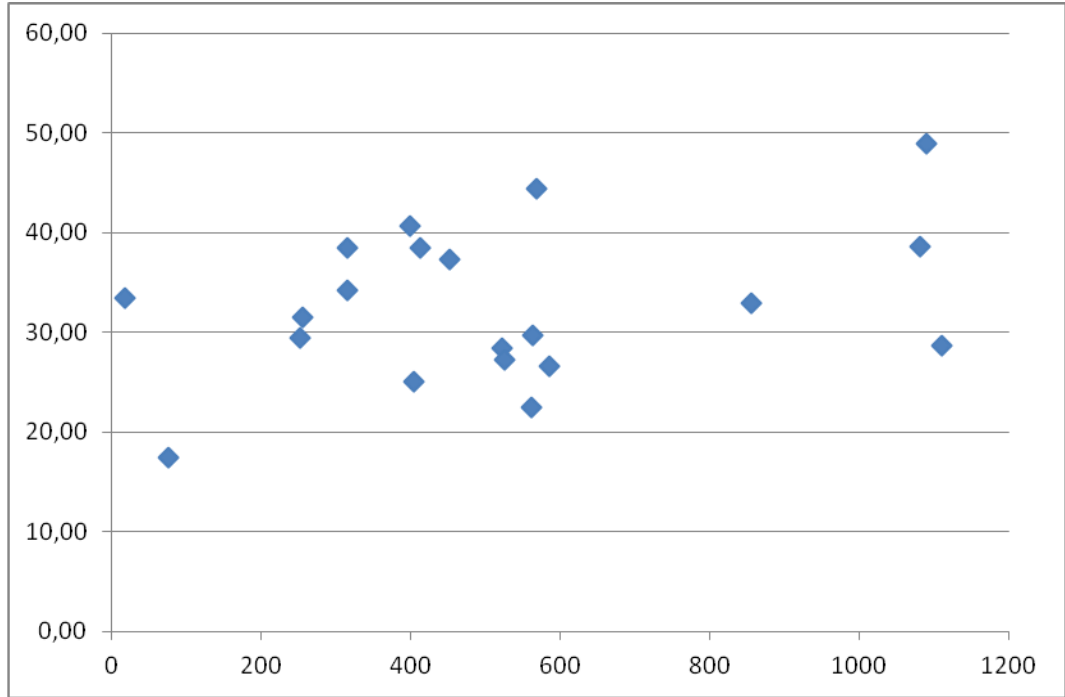
$$R^2: 0.765$$



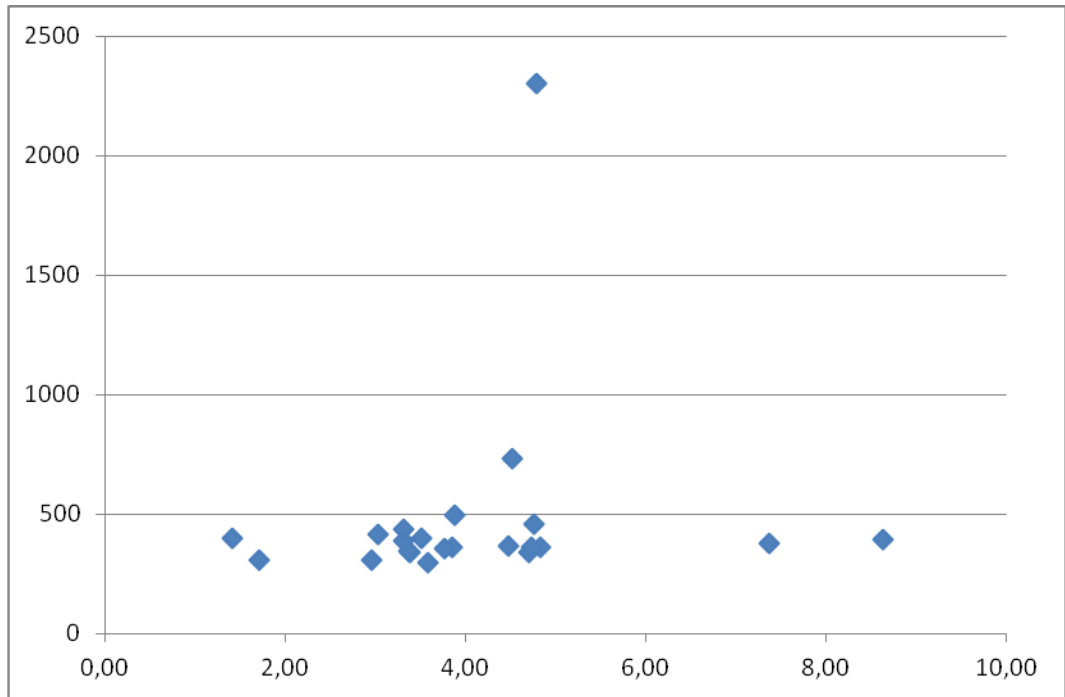
Şekil 3.181 Tüm liflerin p2 koşullarındaki elektriksel iletkenlik(x)-standart sapma(y) ilişkisi



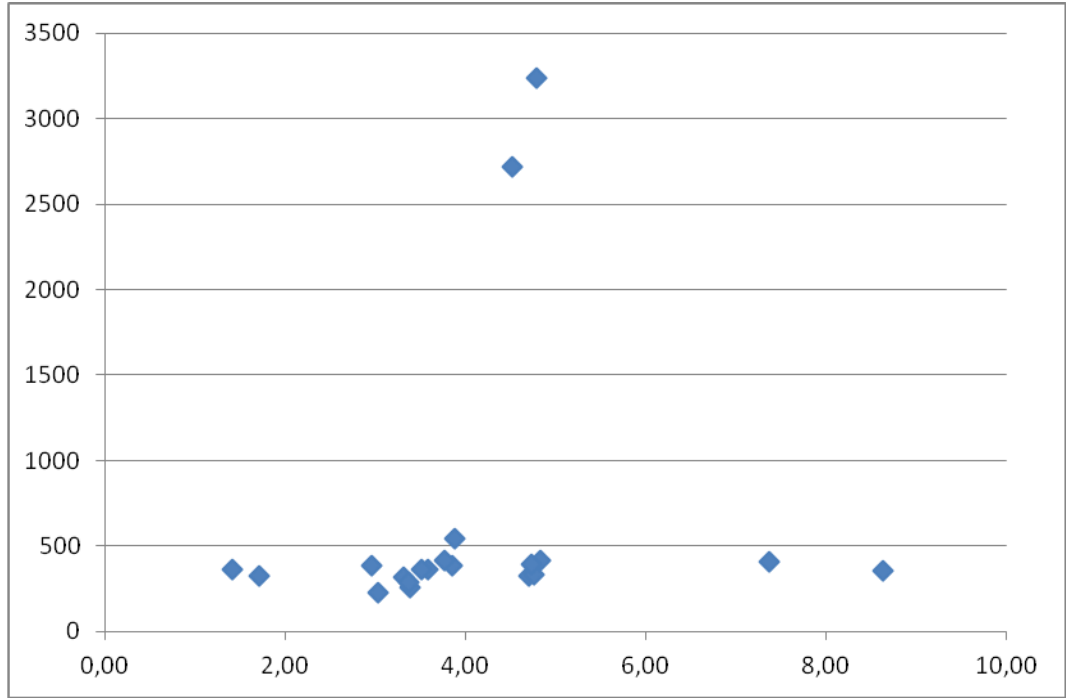
Şekil 3.182 Tüm liflerin p1 koşullarındaki elektriksel iletkenlik(x)-standart sapma/çap(y) ilişkisi



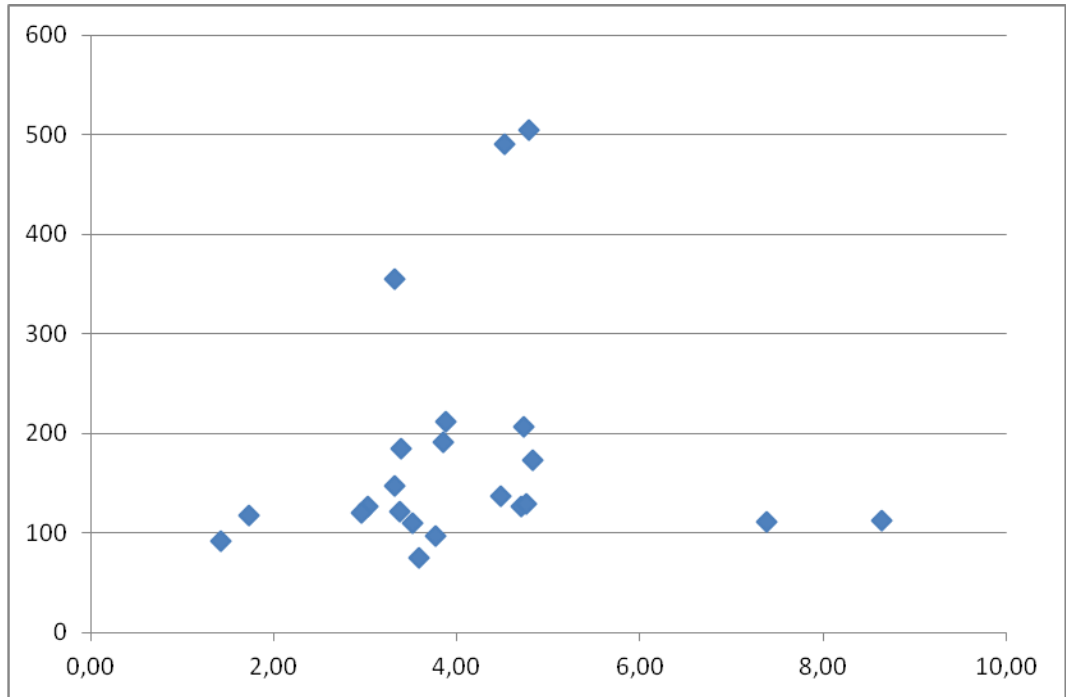
Şekil 3.183 Tüm liflerin p2 koşullarındaki elektriksel iletkenlik(x)-standart sapma/çap(y) ilişkisi



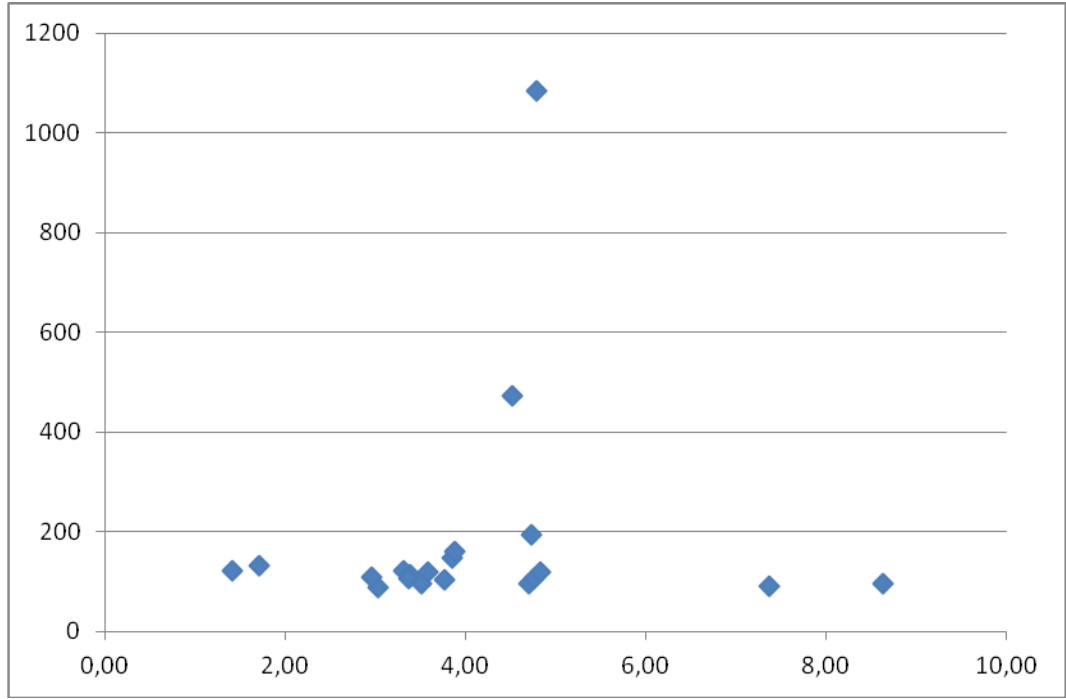
Şekil 3.184 Tüm liflerin p1 koşullarındaki pH(x)-çap(y) ilişkisi



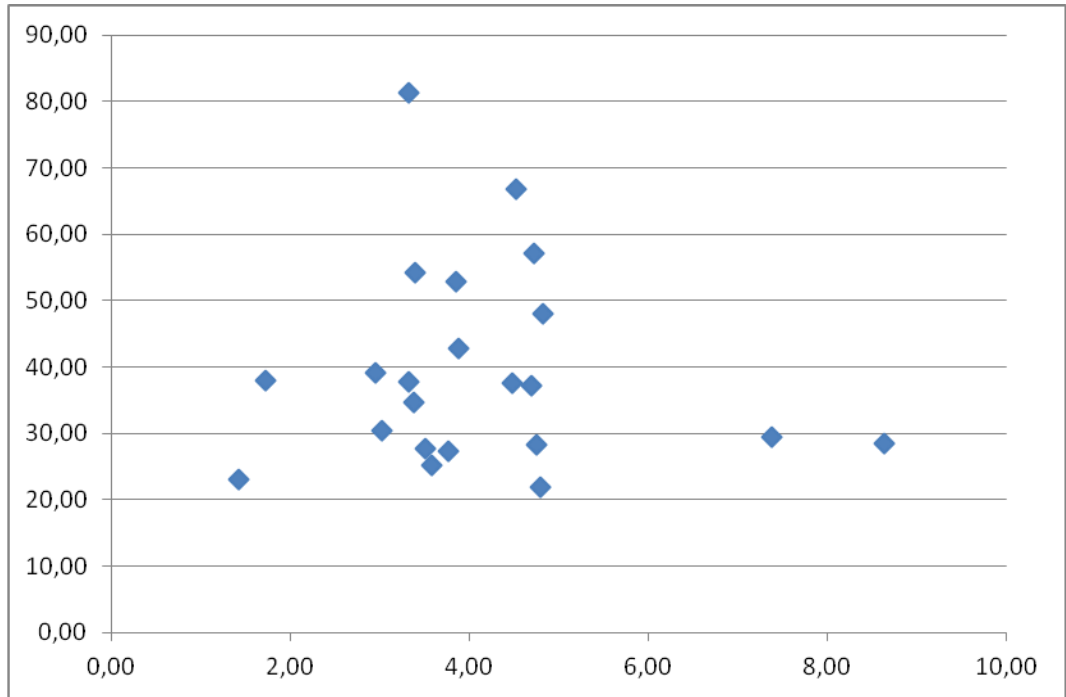
Şekil 3.185 Tüm liflerin p2 koşullarındaki pH(x)-çap(y) ilişkisi



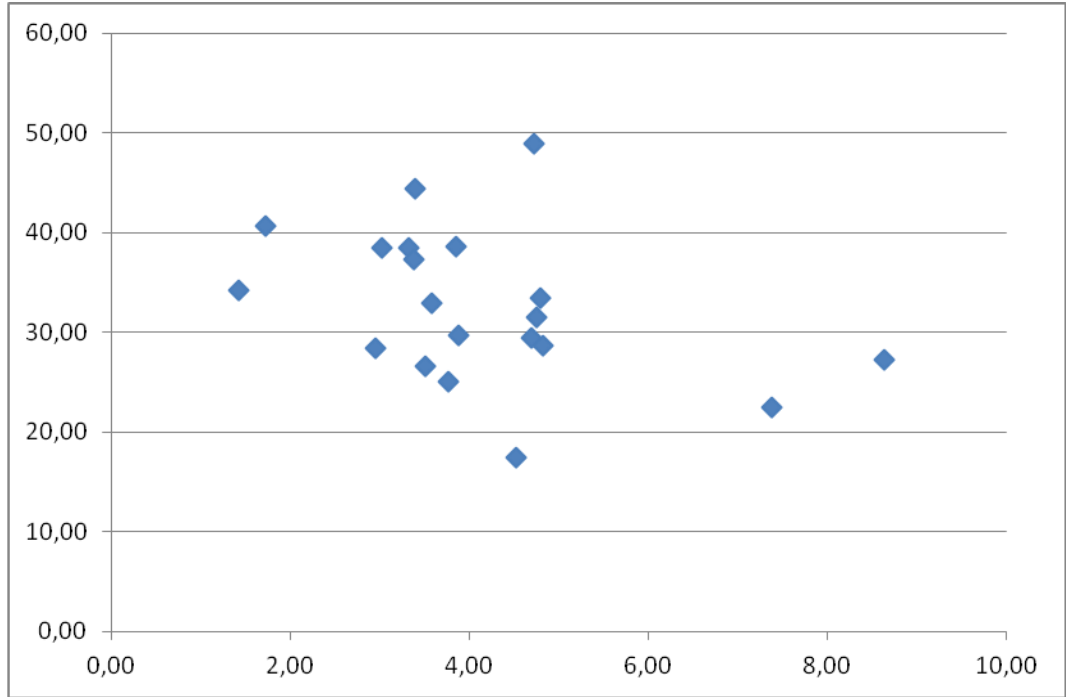
Şekil 3.186 Tüm liflerin p1 koşullarındaki pH(x)-standart sapma(y) ilişkisi



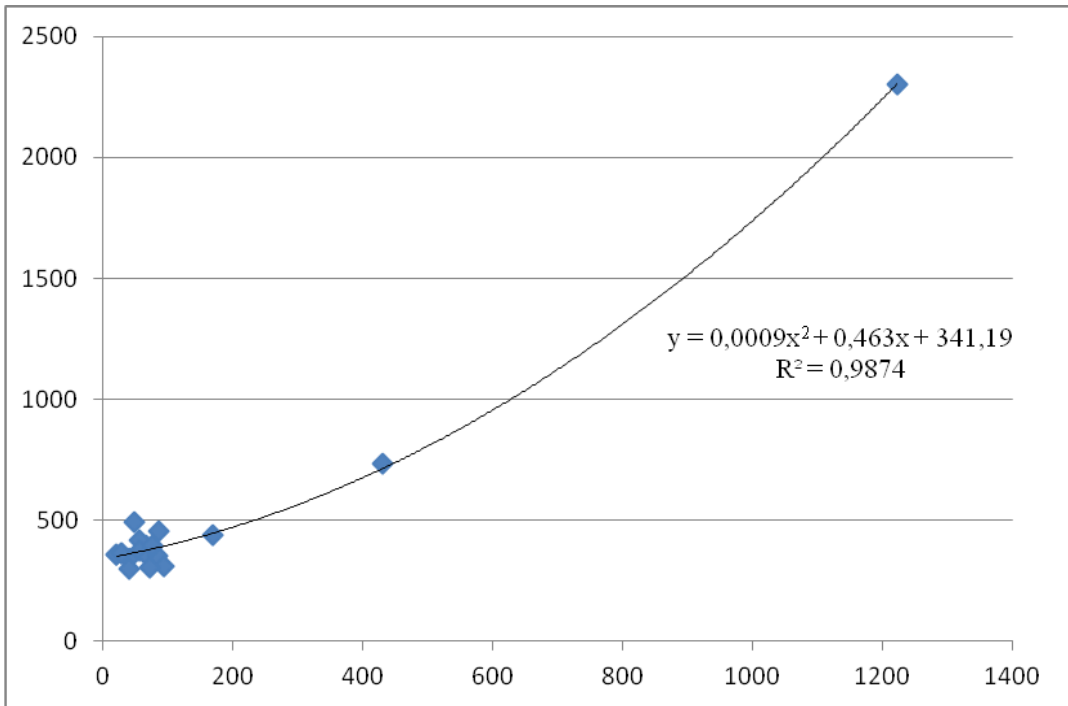
Şekil 3.187 Tüm liflerin p2 koşullarındaki pH(x)-standart sapma(y) ilişkisi



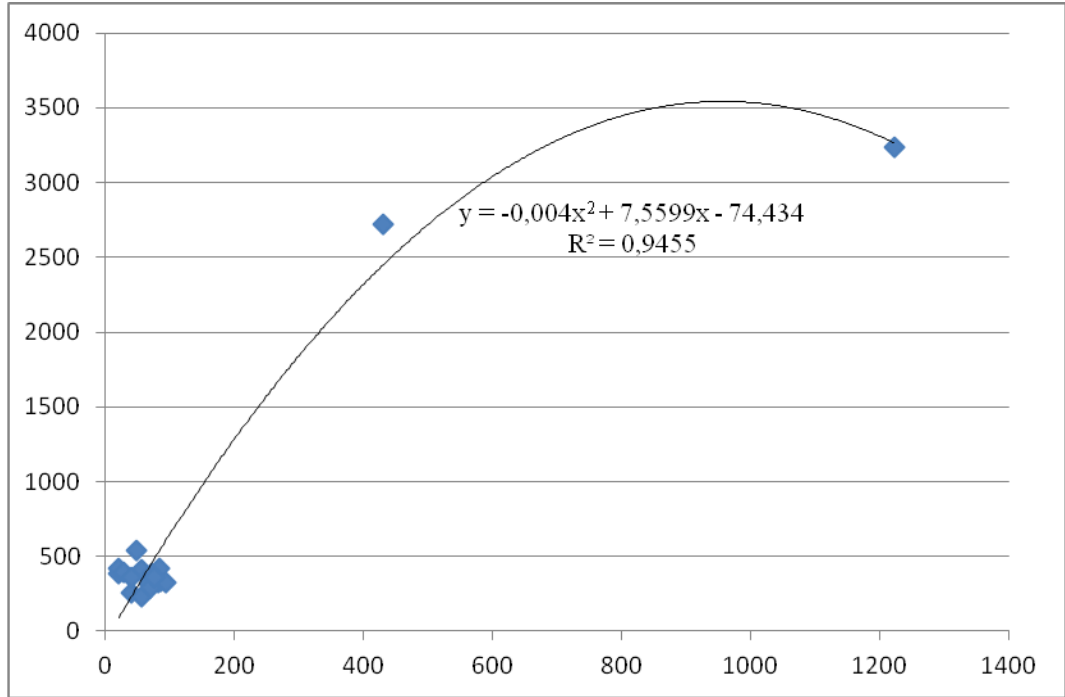
Şekil 3.188 Tüm liflerin p1 koşullarındaki pH(x)-standart sapma/çap(y) ilişkisi



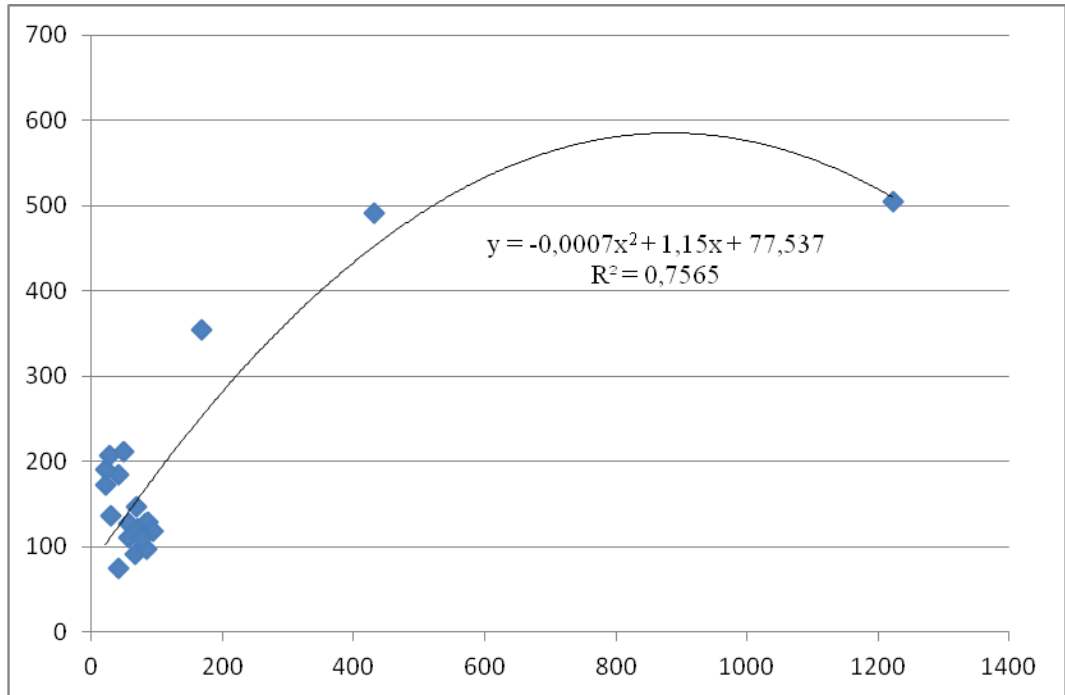
Şekil 3.189 Tüm liflerin p2 koşullarındaki pH(x)-standart sapma/çap(y) ilişkisi



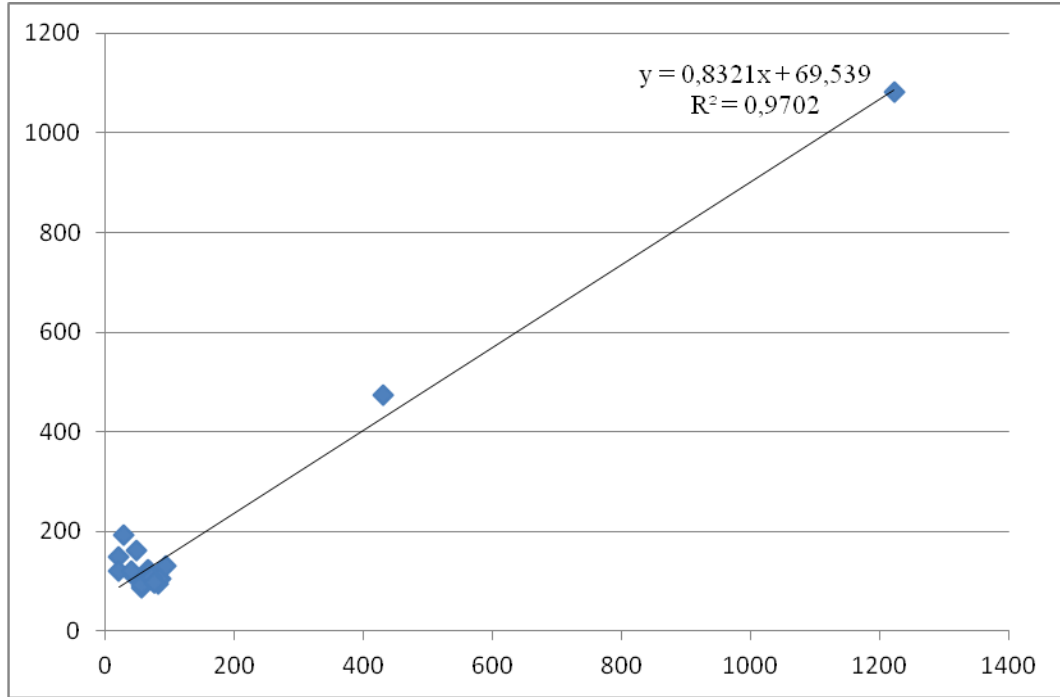
Şekil 3.190 Tüm liflerin p1 koşullarındaki viskozite/elektriksel iletkenlik(x)-çap(y) ilişkisi



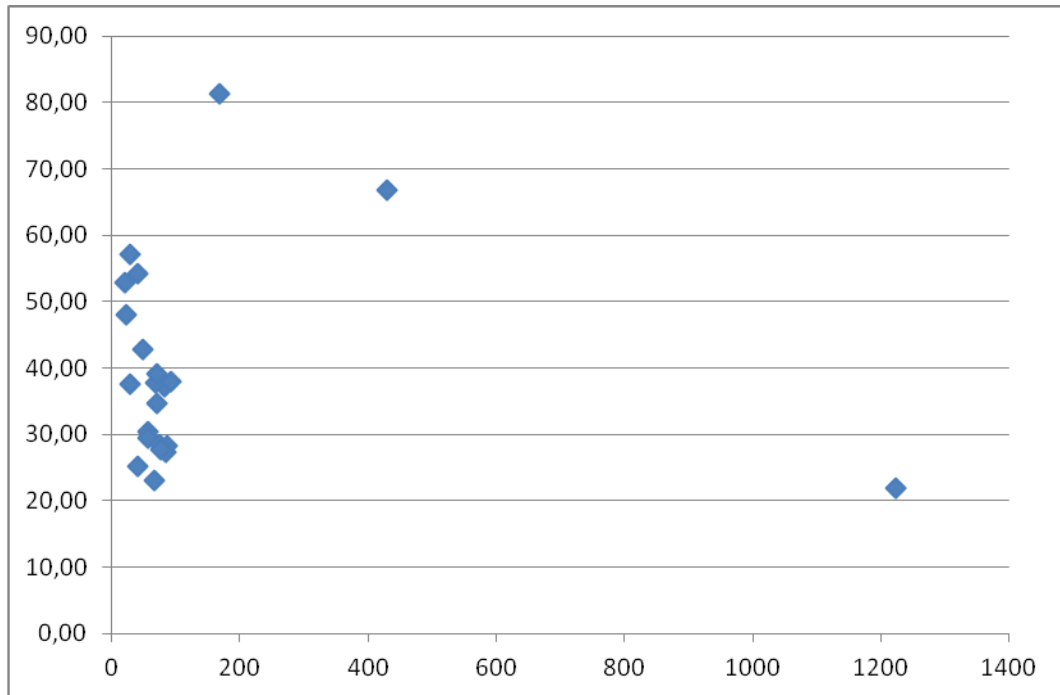
Şekil 3.191 Tüm liflerin p2 koşullarındaki viskozite/elektriksel iletkenlik(x)-çap(y) ilişkisi



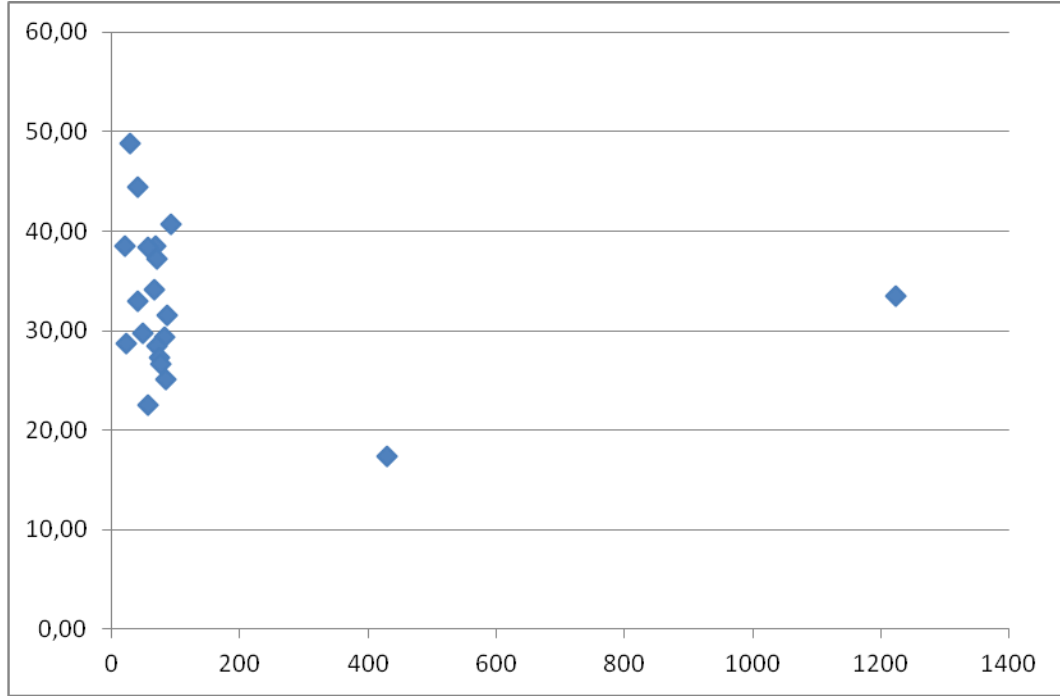
Şekil 3.192 Tüm liflerin p1 koşullarındaki viskozite/elektriksel iletkenlik(x)-standart sapma(y) ilişkisi



Şekil 3.193 Tüm liflerin p2 koşullarındaki viskozite/elektriksel iletkenlik(x)-standart sapma(y) ilişkisi



Şekil 3.194 Tüm liflerin p1 koşullarındaki viskozite/elektriksel iletkenlik(x)-standart sapma/çap(y) ilişkisi



Şekil 3.195 Tüm liflerin p2 koşullarındaki viskozite/elektriksel iletkenlik(x)-standart sapma/çap(y) ilişkisi

3.7 Değerlendirme, Tartışma ve Öneriler

- Yapılan analizler sonucunda, her bir tuz katkısının ve de yüzeyaktif maddelerin, lif morfolojisini çok etkin bir biçimde değiştirdiği gözlenmiştir.
- Anyonik ve katyonik yüzey aktif maddelerin iyonik yapıları sebebiyle non-iyonik yüzey aktif maddeye göre daha ince lif üretimine imkân sağladıkları görülmüştür.
- Yüzey aktif maddeler kullanılarak üretilen liflerin yüzey gerilimlerindeki beklenen düşüş temas açısı analizleriyle ispat edilmiştir.
- Yüzey aktif maddelerin tuz içeren çözeltilerdeki etkin fonksiyonu özellikle D7 ve D18 kod numaralı liflerin üretiminde ispatlanmıştır. Çözelti yüzey gerilimi değeri de beklendiği üzere düşmüş ve lif üretimi yapılamayan bir parametre setinde üretim yapılabilir hale gelmiştir.

- Hem viskoziteye pozitif yönde katkıları, hem yüzey gerilimini düşürmeleri hem de elektriksel iletkenlik değerlerini yükseltmeleri(anyonik ve katyonik olanlar) ile yüzeyaktif maddeler birçok çözeltinin elektrospinninge uygun hale gelmesini sağlayabilir. Zira yüzey gerilimi aşırı yüksek düzeyde olan bir çözelti sisteminde çözücü eklenmesi yoluna gidilecektir. Bunun sonucunda viskozite düşecek ve kararlı bir yapı elde edebilme ihtimali düşecektir. Viskoziteyi dengelemek için polimer ilavesi yapılacak olursa iki olası sorun da karşımıza çıkar. İlki, kullanılan polimerin maliyetinin yüksek olması durumunda her birimlik yüzdesel artış, uygulamaya geçmeyi zorlaştıracaktır. İkinci olası sorun ise, eğer çözelti sistemi içerisinde fonksiyonel herhangi bir malzeme var ise(tuz, ilaç, kopolimer vs...) birim polimer zinciri başına düşen fonksiyonel malzeme miktarı düşecek kısacası fonksiyonel verimlilikte düşüş gerçekleşecektir. Oysa böylesi bir durumda çözelti sistemine göre kütlece çok düşük miktarlarda yüzeyaktif madde katılması, bu olası sorunların hiçbirini üretmeden hatta kendi fonksiyonel özelliklerini de çözeltiye katarak başarılı lif üretim setlerinin eldesini sağlayacaktır. Burada gerekli olan bilgi, başarı için hangi parametrenin ne yönde tetiklenmesi gerektiğini anlayabilmek ve eldeki yüzeyaktif madde adaylarının her birinin karakteristiğini bilmektir.
- Özellikle %25 oranında antimikrobiyal indirgeme özelliği gösteren ve birçok lifi tamamen veya kısmen hidrofilleştiren, termal kararlılığı bozmadan üretiminde zorluk olan lifin(D7-D18) de üretimi sağlayan setrimonyum bromür(SB), çok fonksiyonlu bir malzeme olarak kayda geçmiştir.
- Amonyak ile setrimonyum bromürün birlikte kullanıldığı D15 lifinin antimikrobiyal indirgeme oranının %55 olması, önemli bir gelişme olmuştur. Bu durumun sebebi olarak amonyum bileşiklerinin lif üzerinde oluşmuş olma olasılığı düşünülmektedir. Bu varsayımın ispatı veya buna neden olan esas sebebin net biçimde anlaşılabilmesi için FTIR analizi yapılacaktır. Ayrıca gelecek çalışmalarda bu iki malzeme kullanılarak hem morfolojik hem de antimikrobiyal indirgeme özellikleri için optimizasyon gerçekleştirilecektir.

- Antimikrobiyal indirgenmenin üç yüzey aktif madde arasındaki sıralaması anlaşılmıştır. Katyonik yüzeyaktif madde beklendiği üzere katyonik aktiviteyi artırarak sistemi daha da antimikrobiyal hale getirmiştir. Diğer tüm tuzlarla birlikte de analiz yapılacaktır. Gümüş nitrat ile birlikte kullanımında sembolik bir değişim de olsa antimikrobiyal indirgeme artış göstermiştir.
- DSC analizi sonucunda bozunma sıcaklıkları kıyaslandığında D3 kodlu SDS katkılı lifin termal kararlılığının büyük ölçüde bozulduğu görülmektedir.
- Non-iyonik yüzey aktif maddenin lif morfolojisini istenen yönde geliştiremediği ve antimikrobiyal indirgeme özelliğinin hiç olmadığı görülmüştür. Anyonik yüzey aktif madde ise belirli bir toksik yapıda olmanın yanı sıra, çok düşük bir antimikrobiyaliteye sahiptir ayrıca lifin termal kararlılığını bozmuştur. Katyonik yüzey aktif madde ise termal kararlılığı bozmamıştır. Günlük kişisel temizlik ürünlerinde aktif biçimde kullanılmaktadır. Lif morfolojisini olumlu yönde etkilemektedir. Tek başına dahi iyi bir antimikrobiyal indirgeme özelliği var iken amonyak ile kullanımında çok daha başarılı olmaktadır. Tüm bu özellikler ışığında, setrimonyum bromür; bu deney setinin en önemli malzemelerinden biri olmuştur.
- Ayrıca D11 ve D22 kod numaralı AgNO_3 katkılı liflerde de bozunma sıcaklığında düşüş görülmektedir. Bu durumun detaylı analizi için diğer tuz katkılı liflerin de DSC analizinin yapılması gerektiği anlaşılmıştır.
- Çözelti parametreleri ile lif parametreleri arasındaki ilişkiler grafiğe aktarılmış ve özellikle elektriksel iletkenlik, viskozite/elektriksel iletkenlik ile çap ve standart sapma değerleri arasında kuvvetli bir ilişki görülmüştür.
- Çözeltilerin fizikokimyasal analizlerinde setrimonyum bromür katkısı, klorür grubu tuz bulunan çözeltileri, nitrat grubu tuz bulunanlara göre daha yüksek oranda değişimlere yol açtığı ortaya konmuştur.

- Sekiz farklı tuz katkısından klorür grubu tuzlardan baryum klorür dihidrat, nitrat grubu tuzlardan ise gümüş nitrat; saf selüloz asetat lifinden daha yüksek bir temas açısı gösterirken, diğer tüm tuzlar için daha hidrofil yapılar üretilmiştir. Setrimonyum bromür katkılılılar ise daima sadece tuz katkılı örneklerden daha hidrofil hale gelmiştir.
- Hem klorür grubu tuzlar hem de nitrat grubu tuzlar içeren lifler için kendi aralarında çözelti viskozitesi-çap, viskozite, standart sapma ve viskozite-standart sapma/çap değişkenleri arasında bölüm 3.5.1 ve 3.5.2 içerisinde görülen doğru orantılı etkileşim vardır. Üretilen tüm lif gruplarının bir arada bulunduğu grafikte ise net bir matematiksel ilişki gösterilememiştir.
- Elektriksel iletkenlik ile çap arasındaki ilişki ters orantılı olacak biçimde hem klorür grubu hem nitrat grubu hem de tüm lifler arasında aynı olmuştur. Ancak elektriksel iletkenlik-standart sapma ile elektriksel iletkenlik-standart sapma/çap grafikleri klorür grubu ve tüm lifler için ters orantılı olacak biçimde gelişirken, nitrat grubu için bu durum doğru orantılı olmuştur.
- pH-çap, pH-standart sapma ve pH-standart sapma/çap grafikleri ise her üç grup için de farklı korelasyona sahiptir. Klorür grubu tuz katkılı liflerde bu ilişkilerin tümü ters orantılı iken nitrat grubunda doğru orantılı olarak görülmektedir. Tüm lif gruplarının bulunduğu veri setinde ise net bir korelasyon oluşmamıştır. Tüm bu korelasyonların dışında gözlenen durumda ise pH değeri yüksek olan çözeltilerin lifleri boncuksuz ve daha kararlı görünümündedir. Bunun olası nedeni olarak asidik ortamda bulunan proton fazlalığı gösterilmektedir (Ziğal, 2012).
- Viskozite/elektriksel iletkenlik olarak belirtilen oran göz önüne alındığında bu parametrenin çap ile olan ilişkisi her üç grupta da doğru orantılıdır. Viskozite/elektriksel iletkenlik-standart sapma ilişkisinde ise hem klorür grubu tuz katkılı lifler ile tüm lifleri içeren grup doğru orantılı bir ilişki gösterirken, nitrat grubu tuz içeren lifler ters orantı ortaya koymuşlardır. Viskozite/elektriksel iletkenlik-standart sapma/çap ilişkisinde ise tıpkı pH değişkeninde olduğu gibi üç

grup da farklı bir durum belirtmektedir. Klorür grubu için doğru orantı, nitrat için ters orantı var iken, tüm gruplar için ise net bir ilişki görülememiştir.

- Biyomalzeme olarak kullanılabilecek bu yapıların içerisinde hem morfolojik kararlılığı, hem yüksek hidrofilitesi, hem termal kararlılığı, hem ağır metal içermeyen gösterdiği yüksek antimikrobiyellik değeri ile D15 kod numaralı amonyak ve setrimonyum bromür katkılı selüloz asetat lifi, en fazla dikkat çeken lif türü olmuştur.

KAYNAKLAR

- AATCC 100 Antimicrobial fabric test "assessment of antibacterial finishes on textiles"*, (b.t). 21 Ocak 2012, http://www.antimicrobialtestlaboratories.com/AATCC_100_Antimicrobial_Fabric_Test.htm.
- Adamus, G., Sikorska, W., Janeczek, H., Kwiecień, M., Sobota, M., Kowalczyk, M. (2012). Novel block copolymers of atactic PHB with natural PHA for cardiovascular engineering: Synthesis and characterization. *European Polymer Journal*, 48, 621–631.
- Anitha, S., Brabu, B., Thiruvadigal, D. J., Gopalakrishnan, C. ve Natarajan T.S. (2012). Optical, bactericidal and water repellent properties of electrospun nano-composite membranes of cellulose acetate and ZnO. *Carbohydrate Polymers*, 87, 1065–1072.
- Awal, A., Sain, M. ve Chowdhury, M. (2011). Preparation of cellulose-based nano-composite fibers by electrospinning and understanding the effect of processing parameters. *Composites: Part B*, 42, 1220-1225.
- Baek, W.-I., Pant, H. R., Nam, K.-T., Nirmala, R., Oh, H.-J., Kim I. ve Kim, H.-Y. (2011). Effect of adhesive on the morphology and mechanical properties of electrospun fibrous mat of cellulose acetate. *Carbohydrate Research*, 346, 1956-1961.
- Baptista, A.C., Martins, J.I., Fortunato, E., Martins, R., Borges, J.P. ve Ferreira, I. (2011). Thin and flexible bio-batteries made of electrospun cellulose-based membranes. *Biosensors and Bioelectronics*, 26, 2742-2745.
- Beachleya, V. ve Wena, X. (2010). Polymer nanofibrous structures: Fabrication, biofunctionalization, and cell interactions. *Progress in Polymer Science*, 35, 868–892.

- Bhardwaj, N., ve Kundu, S. C. (2010) Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 28, 325-347.
- Butcher, J. T., Mahler, G. J. ve Hockaday, L. A. (2011). Aortic valve disease and treatment: The need for naturally engineered solutions. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 63, 242-268.
- Callegari, G., Tyomkin, I., Kornev, K. G., Neimark, A. V. ve Hsieh, Y.-L. (2011). Absorption and transport properties of ultra-fine cellulose webs. *Journal of Colloid and Interface Science*, 353, 290-293.
- Castillo-Ortega, M.M., Nájera-Luna, A., Rodríguez-Félix, D.E., Encinas, J.C., Rodríguez-Félix, F., Romero, J. ve Herrera-Franco P.J. (2011). Preparation, characterization and release of amoxicillin from cellulose acetate and poly(vinyl pyrrolidone) coaxial electrospun fibrous membranes. *Materials Science and Engineering C*, 31, 1772-1778.
- Chena, G.-Q. ve Wu, Q. (2005). The application of polyhydroxyalkanoates as tissue engineering materials. *Biomaterials*, 26, 6565–6578.
- Chen, C., Wang, L. ve Huang, Y. (2009). Crosslinking of the electrospun polyethylene glycol/cellulose acetate composite fibers as shape-stabilized phase change materials. *Materials Letters*, 63, 569-571.
- Chen, C., Wang, L. ve Huang, Y. (2011). Electrospun phase change fibers based on polyethylene glycol/cellulose acetate blends. *Applied Energy*, 88, 3133–3139.
- Chen, L., Bromberg, L., Hatton, T.A. ve Rutledge, G.C. (2008). Electrospun cellulose acetate fibers containing chlorhexidine as a bactericide. *Polymer*, 49, 1266-1275.

- Chronakis, I. S. (2005). Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using electrospinning process-A review. *Journal of Materials Processing Technology*, 167, 283-293.
- Cook, J. G. (1993). *Handbook of Textile Fibres* (beşinci baskı). Trowbridge, Wiltshire, England: Redwood Books.
- Daels, N., De Vrieze, S., Sampers, I., Decostere, B., Westbroek, P., Dumoulin, A., Dejans, P., De Clerck, K. ve Van Hulle, S.W.H. (2011). Potential of a functionalised nanofibre microfiltration membrane as an antibacterial water filter. *Desalination*, 275, 285-290.
- Ding, B., Kimura, E., Sato, T., Fujita, S. ve Shiratori S. (2004). Fabrication of blend biodegradable nanofibrous nonwoven mats via multi-jet electrospinning. *Polymer*, 45, 1895-1902.
- Ding, B., Wang, M., Wang, X., Yu, J. ve Sun, G. (2010). Electrospun nanomaterials for ultrasensitive sensors. *Materials Today*, 13, 16-27.
- Dodane, V. ve Vilivalam, V. D. (1998). Pharmaceutical applications of chitosan. *PSST*, 1(6), 246-253.
- Greish, Y.E., Meetani, M.A., Al Matroushi E.A. ve Al Shamsi B. (2010). Effects of thermal and chemical treatments on the structural stability of cellulose acetate nanofibers. *Carbohydrate Polymers*, 82, 569-577.
- Gupta, B., Revagadea, N. ve Hilborn, J. (2007). Poly(lactic acid) fiber: An overview. *Prog. Polym. Sci.*, 32, 455-482.
- Han, D. ve Gouma P.-I. (2006). Electrospun bioscaffolds that mimic the topology of extracellular matrix. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 2, 37-41.

- Han, S.O., Son, W. K., Youk, J.H., Lee, T.S. ve Park, W.H. (2005). Ultrafine porous fibers electrospun from cellulose triacetate. *Materials Letters*, 59, 2998-3001.
- Han, S.O., Youk, J.H., Min, K.D., Kang, Y.O. ve Park, W.H. (2008). Electrospinning of cellulose acetate nanofibers using a mixed solvent of acetic acid/water: Effects of solvent composition on the fiber diameter. *Materials Letters*, 62, 759-762.
- Huang, C., Soenen, S. J., Van Gulck, E., Vanham, G., Rejman, J., Van Calenbergh, S., Vervaet, C., Coenye, T., Verstraelen, H., Temmerman, M., Demeester, J. ve De Smedt, S. C. (2012). Electrospun cellulose acetate phthalate fibers for semen induced anti-HIV vaginal drug delivery. *Biomaterials*, 33, 962-969.
- Huang, X.-J., Chen, P.-C., Huang, F., Ou, Y., Chen, M.-R. ve Xu, Z.-K. (2011). Immobilization of *Candida rugosa* lipase on electrospun cellulose nanofiber membrane. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 70, 95-100.
- Huang, Z.-M., Zhang, Y.-Z., Kotaki, M. ve Ramakrishna S. (2003). A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 63, 2223–2253.
- Hyalüronik asitin mer yapısı*, (b.t). 09 Ekim 2011, <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/90/Hyaluronan.png>.
- Jayakumar, R., Prabakaran, M., Nair, S.V. ve Tamura, H. (2010). Novel chitin and chitosan nanofibers in biomedical applications. *Biotechnology Advances*, 28, 142-150.
- John, M. J. ve Thomas, S. (2008). Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 71, 343-364.
- Kaplan, D. L. (Ed.). (1998). *Biopolymers from Renewable Resources*. New York: Springer.

- Khatri, Z., Wei, K., Kim, B.-S. ve Kim I.-S. (2012). Effect of deacetylation on wicking behavior of co-electrospun cellulose acetate/polyvinyl alcohol nanofibers blend. *Carbohydrate Polymers*, 87, 2183–2188.
- Kim, C.-W., Kim, D.-S., Kang, S.-Y., Marquez, M. ve Joo Y. L. (2006). Structural studies of electrospun cellulose nanofibers. *Polymer*, 47, 5097-5107.
- Koombhongse, S., Liu W. ve Reneker, D.H. (2001). Flat polymer ribbons and other shapes by electrospinning. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 39, 2598-2606.
- Kontogiannopoulos, K. N., Assimopoulou, A. N., Tsivintzelis, I., Panayiotou, C. ve Papageorgiou, V. P. (2011). Electrospun fiber mats containing shikonin and derivatives with potential biomedical applications. *International Journal of Pharmaceutics*, 409, 216–228.
- Kriegel, C., Kit, K. M., McClements, D. J. ve Weiss, J. (2009). Electrospinning of chitosan–poly(ethylene oxide) blend nanofibers in the presence of micellar surfactant solutions. *Polymer*, 50, 189–200
- Lee, K.Y., Jeong, L., Kang, Y.O., Lee, S.J. ve Park, W.H. (2009). Electrospinning of polysaccharides for regenerative medicine. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 61, 1020-1032.
- Lewin, M. (Ed.). (2007). *Handbook of Fiber Chemistry* (üçüncü baskı). Florida, USA: CRC Press.
- Lima, L.-T., Aurasb, R. ve Rubino, M. (2008). Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*, 33, 820-852.

- Lisunova, M., Hildmann, A., Hatting, B., Datsyuk, V. ve Reich S. (2010). Nanofibres of CA/PAN with high amount of carbon nanotubes by core-shell electrospinning. *Composites Science and Technology*, 70, 1584–1588.
- Li, L. ve Frey M. (2010). Preparation and characterization of cellulose nitrate-acetate mixed ester fibers. *Polymer*, 51, 3774-3783.
- Li, X.-T., Zhang, Y. ve Chen, G.-Q. (2008). Nanofibrous polyhydroxyalkanoate matrices as cell growth supporting materials. *Biomaterials*, 29, 3720-3728.
- Ma, Z., Kotaki, M. ve Ramakrishna, S. (2005). Electrospun cellulose nanofiber as affinity membrane. *Journal of Membrane Science*, 265, 115-123.
- Mohanty, A. K., Misra, M. ve Drzal, L. T. (2002). Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World. *Journal of Polymers and the Environment*, 10, 19-26.
- Mohan, A., (2002). *Formation and characterization of electrospun nonwoven webs*, Master of Science Thesis, North Carolina State University, Textile Management and Technology, Raleigh, ABD.
- Ngah, W.S. W., Teong, L.C. ve Hanafiah, M.A.K.M. (2011). Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers*, 83, 1446-1456.
- Pawlowski, K. J., Belvin, H.L., Raney, D.L., Su, J., Harrison, J.S. ve Siochi, E.J. (2003). Electrospinning of a micro-air vehicle wing skin. *Polymer*, 44, 1309-1314.
- Pillai, C.K.S., Paul, W. ve Sharma, C. P. (2009). Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Progress in Polymer Science*, 34, 641-678.

- Reneker, D. H., ve Chun, I. (1996). Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology*, 7, 216-223.
- Ritcharoen, W., Supaphol, P. ve Pavasant P. (2008). Development of polyelectrolyte multilayer-coated electrospun cellulose acetate fiber mat as composite membranes. *European Polymer Journal*, 44, 3963-3968.
- Schiffman, J. D. ve Schauer, C. L. (2008). A Review: Electrospinning of Biopolymer Nanofibers and their Applications. *Polymer Reviews*, 48, 317-352.
- Sell, S. A., McClure, M. J., Garg, K., Wolfe, P. S. ve Bowlin, G. L. (2009). Electrospinning of collagen/biopolymers for regenerative medicine and cardiovascular tissue engineering. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 61, 1007-1019.
- Setrimonyum bromür'ün (N-Cetyl-N,N,N-trimethylammonium bromide) kimyasal yapısı*, (b.t). 10 Aralık 2011, http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/3/36/Cetrimonium_bromide.png.
- Seventekin, N. (2001) *Kimyasal Lifler*. İzmir: Ege Üniversitesi Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma Uygulama Merkezi.
- Sheikh, F. A., Barakat, N. A. M., Kanjwal, M. A., Chaudhari, A. A., Jung, I-H, Lee, J. H. ve Kim, H. Y. (2009). Electrospun Antimicrobial Polyurethane Nanofibers Containing Silver Nanoparticles for Biotechnological Applications. *Macromolecular Research*, 17, 688-696.
- Shuiping, L., Lianjiang, T., Weili, H., Xiaoqiang, L. ve Yanmo, C. (2010). Cellulose acetate nanofibers with photochromic property: Fabrication and characterization. *Materials Letters*, 64, 2427-2430.

- Sill, T. J. ve Recum H. A. (2008). Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering. *Biomaterials*, 29, 1989-2006.
- Šimkovic I. (2008). What could be greener than composites made from polysaccharides?. *Carbohydrate Polymers*, 74, 759–762.
- Sodyum dodesil sülfat'ın kimyasal yapısı*, (b.t). 10 Aralık 2011, http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/e/e1/Sodium_laurylsulfonate_V.1.svg.
- Son, W.K., Youk, J.H., Lee, T.S. ve Park, W.H. (2004). Electrospinning of ultrafine cellulose acetate fibers: Studies of a new solvent system and deacetylation of ultrafine cellulose acetate fibers. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 42, 5-11.
- Son, W.K., Youk, J.H. ve Park, W.H. (2006). Antimicrobial cellulose acetate nanofibers containing silver nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 65, 430-434.
- Stamatialis, D. F., Papenburg, B. J., Giron'es, M., Saiful, S., Bettahalli, S. N. M., Schmitmeier, S. ve Wessling, M. (2008). Medical applications of membranes: Drug delivery, artificial organs and tissue engineering. *Journal of Membrane Science*, 308, 1-34.
- Stephen, M., Catherine, N., Brenda, M., Andrew, K., Leslie, P. ve Corrine G. (2011). Oxolane-2,5-dione modified electrospun cellulose nanofibers for heavy metals adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 192, 922–927.
- Subbiah, T., Bhat, G. S., Tock, R. W., Parameswaran, S. ve Ramkumar, S. S. (2005). *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 557–569.

- Suwantong, O., Opanasopit, P., Ruktanonchai, U. ve Supaphol, P. (2007). Electrospun cellulose acetate fiber mats containing curcumin and release characteristic of the herbal substance. *Polymer*, 48, 7546-7557.
- Suwantong, O., Ruktanonchai, U. ve Supaphol, P. (2008). Electrospun cellulose acetate fiber mats containing asiaticoside or *Centella asiatica* crude extract and the release characteristics of asiaticoside. *Polymer*, 49, 4239-4247.
- Taepaiboon, P., Rungsardthong, U. ve Supaphol, P. (2007). Vitamin-loaded electrospun cellulose acetate nanofiber mats as transdermal and dermal therapeutic agents of vitamin A acid and vitamin E. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 67, 387-397.
- Tian, Y., Wu, M., Liu, R., Li, Y., Wang, D., Tan, J., Wu, R. ve Huang, Y. (2011). Electrospun membrane of cellulose acetate for heavy metal ion adsorption in water treatment. *Carbohydrate Polymers*, 83, 743-748.
- Triton-X-100'ün (polietilen glikol p-(1,1,3,3-tetrametilbütil)-fenil eter) kimyasal yapısı, (b.t). 10 Aralık 2011, http://en.wikipedia.org/wiki/File:Triton_X-100.png.
- Tungprapa, S., Jangchud, I. ve Supaphol P. (2007). Release characteristics of four model drugs from drug-loaded electrospun cellulose acetate fiber mats. *Polymer*, 48, 5030-5041.
- Vaddiraju, S., Tomazos, I., Burgess, D. J., Jain, F. C. ve Papadimitrakopoulos F. (2010). Emerging synergy between nanotechnology and implantable biosensors: A review. *Biosensors and Bioelectronics*, 25, 1553-1565.
- Wang, S.-Q., He, J.-H. ve Xu, L. (2008). Non-ionic surfactants for enhancing electrospinnability and for the preparation of electrospun nanofibers. *Polymer International*, 57, 1079-1082.

- Weber, C. J. (Ed.). (2000). *Biobased packaging materials for food industry status and perspectives: A european concerted action*. 08.11.2011
[http://www.biodeg.net/fichiers/Book%20on%20biopolymers%20\(Eng\).pdf](http://www.biodeg.net/fichiers/Book%20on%20biopolymers%20(Eng).pdf)
- Wongsasulak, S., Patapeejumruswong, M., Weiss, J. ve Supaphol, P. (2010). Electrospinning of food-grade nanofibers from cellulose acetate and egg albumen blends. *Journal of Food Engineering*, 98, 370-376.
- Woodings, C. ve Hearle, J.W.S. (2001). *Regenerated Cellulose Fibres*. Cambridge, England: Woodhead Publishing Ltd.
- Yoon, Y.I., Moon, H.S., Lyoo, W.S., Lee, T.S. ve Park, W.H. (2009). Superhydrophobicity of cellulose triacetate fibrous mats produced by electrospinning and plasma treatment. *Carbohydrate Polymers*, 75, 246-250.
- Ying, T. H., Ishii, D., Mahara, A., Murakami, S., Yamaoka, T., Sudesh, K., Samian, R., Fujita, M., Maeda, M. ve Iwata, T. (2008). Scaffolds from electrospun polyhydroxyalkanoate copolymers: Fabrication, characterization, bioabsorption and tissue response. *Biomaterials*, 29, 1307-1317.
- Yu, B.-Y., Chen, P.-Y., Sun, Y.-M., Lee, Y.-T. ve Young, T.-H. (2008). The behaviors of human mesenchymal stem cells on the poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (PHBHHx) membranes. *Desalination*, 234, 204–211.
- Yu, D.-G., Williams, G. R., Gao, L.-D., Bligh, S.W.A., Yang, J.-H. ve Wang, X. (2012). Coaxial electrospinning with sodium dodecylbenzene sulfonate solution for high quality polyacrylonitrile nanofibers. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 396, 161-168.
- Zhang, L. ve Hsieh, Y.-L. (2008). Ultra-fine cellulose acetate/poly(ethylene oxide) bicomponent fibers. *Carbohydrate Polymers*, 71, 196-207.

- Zhang, L., Menkhaus, T.J. ve Fong, H. (2008). Fabrication and bioseparation studies of adsorptive membranes/felts made from electrospun cellulose acetate nanofibers. *Journal of Membrane Science*, 319, 176-184.
- Zhang, X., Reagan, M. R. ve Kaplan, D. L. (2009). Electrospun silk biomaterial scaffolds for regenerative medicine. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 61, 988-1006.
- Zhiyong, Q., Sai, L., Hailian, Z. ve Xiaobo, L. (2003). Synthesis, characterization and in vitro degradation of biodegradable polyesteramide based on lactic acid. *Colloid Polym Sci*, 281, 869-875.
- Ziani, K., Henrist, C., Jerome, C., Aqil, A., Mate, J. I. ve Cloots R. (2011). Effect of nonionic surfactant and acidity on chitosan nanofibers with different molecular weights. *Carbohydrate Polymers*, 83, 470-476.
- Ziğal, N., (2012). *Nanolif kaplı kuvars kristal mikroterazi yüzeyler ile kütle hassas biyosensörlerin performansının geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Zong, X., Kim, K., Fang, D., Ran, S., Hsiao, B.S., Chu B. (2002). Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes *Polymer*, 43, 4403-4412.