



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**ALOE VERA JEL KATILIMININ
BİYOPOLİMER KARIŞIMLARINDAN
ÜRETİLMİŞ NANOKOMPOZİTİN MEKANİKSEL
VE TERMAL ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ**

AHMET ÖZGÜR AĞIRGAN

DOKTORA TEZİ

Tekstil Eğitimi Anabilim Dalı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Mehmet AKALIN

EŞ DANIŞMAN

Doç. Dr. Dilara KOÇAK

İSTANBUL, 2013



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**ALOE VERA JEL KATILIMININ
BİYOPOLİMER KARIŞIMLARINDAN
ÜRETİLMİŞ NANOKOMPOZİTİN MEKANİKSEL
VE TERMAL ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ**

AHMET ÖZGÜR AĞIRGAN
141722820089001

DOKTORA TEZİ
Tekstil Eğitimi Anabilim Dalı

DANIŞMAN
Prof. Dr. Mehmet AKALIN

EŞ DANIŞMAN
Doç. Dr. Dilara KOÇAK

İSTANBUL, 2013

ÖNSÖZ

Akademik hayatımın başından beri, değerli bilgilerini benimle paylaşarak vizyon kazandıran, sadece akademisyenliği ile değil, örnek insan olarak feyz aldığım, tez danışmanım, değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet AKALIN'a, çalışmalarımda çok yönlü düşünmemi sağlayan, yönlendirmeleri ve yardımlarıyla, tezin oluşumuna yön veren eş danışman hocam Sayın Doç. Dr. Dilara KOÇAK'a, desteklerini esirgemeyen değerli hocalarım Sayın Doç. Dr. İsmail USTA, Doç. Dr. Nigar MERDAN, Yrd. Doç. Dr. Erkan İŞGÖREN, Yrd. Doç. Dr. Mustafa Sabri ÖZEN'e, Yrd. Doç. Dr. Vedat ÖZYAZGAN'a tezimin her aşamasında zorlukları aşmamda bana yardımcı olan, katkılarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Sayın Dr. Erhan SANCAK, Dr. Metin YÜKSEK, Dr. Ramazan ERDEM, Araş. Gör. Onur ATAK'a, beni kendilerinden biri olarak gören, maddi manevi değerli anlar paylaştığım, hakkı geçen tüm Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Tekstil Bölümü hocalarım ve arkadaşlarıma, tezimde katkıları olan Namık Kemal Üniversitesi Çorlu Mühendislik Fakültesinden hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Aylin YILDIZ'a, Analizlerimde bana yardımcı olan, Argon Kimyadan değerli dostum Gökhan BİRKARDEŞLER'e ve maddi manevi tüm destek, sevgi, anlayış ve sabırları için değerli eşim Öğretim Görevlisi Mehtap AĞIRGAN, kızım İpek'e, oğlum Alp İhsan'a, babam ve annem Mehmet Özlem AĞIRGAN'a, kardeşim Önder AĞIRGAN'a, teyzem Rukiye İhsan TÜRKSEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca Aloe vera Jeli temin ettiğim Forever Living Products firmasına ve maddi destek aldığım Marmara Üniversitesi BAPKO birimine de teşekkür ederim.

Bu Tez Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Koordinasyon Merkezinin BAPKO FEN-C-DRP-130511-167 nolu projesi kapsamında desteklenmiştir.

Haziran 2013

Ahmet Özgür AĞIRGAN

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
YENİLİK BEYANI	vi
SEMBOLLER/SYMBOLS	vii
KISALTMALAR.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ.....	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Amaç	3
1.3. Genel Bilgiler	4
1.3.1. Aloe Vera Bitkisi	4
1.3.2. Aloe Vera Bitkisinden jel Elde edilmesi.....	5
1.3.3. Aloevera Jelin (AVG) Yapısı ve Özellikleri.....	6
1.3.4. Aloevera Jelin Yararları.....	11
1.4. Nanobiyokompozitler.....	13
1.4.1. Nanoteknoloji.....	13
1.4.2. Nanokompozit Malzemeler.....	16
1.4.3. Biyopolimerler	18
1.4.3.1. Polilaktik asit (PLA).....	22
1.4.3.2. Polilglolik asit (PGA).....	25
1.4.3.3. PLA/PGA Kopolimerleri.....	27
1.4.3.4. Polivinilalkol (PVA).....	27
1.5. Nano Lifler	30
1.5.1. Nanolif Üretim Teknikleri	30
1.5.2. Elektroğirme (Electrospinning).....	32
1.5.2.1. Elektroğirme Parametreleri.....	36

1.6. Literatür Araştırması	37
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	43
2.1. Çalışmada Kullanılan Malzemeler	43
2.2. Polimer Çözeltilerin Hazırlanması	44
2.3. Elektroegirme İşlemi	48
2.4. Mukavemet ve Uzama Testleri	49
2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İle Görüntüleme.....	50
2.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	51
2.7. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi [FT-IR]	53
2.8. Temas Açısı Ölçümü Testi (Contact Angle Tester).....	53
2.9. X-Işını Difraksiyon Metodu ile Kristalinite Ölçümü	55
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	58
3.1. Çözelti Özellikleri	58
3.2. Mukavemet ve Uzama Özellikleri.....	59
3.3. SEM Sonuçları	66
3.4. Temas Açısı Ölçüm Sonuçları.....	72
3.5. DSC Sonuçları.....	79
3.6. FT-IR Sonuçları.....	84
3.7. XRD Sonuçları	88
4. SONUÇLAR.....	94
KAYNAKLAR.....	100
ÖZGEÇMİŞ	113

ÖZET

ALOE VERA JEL KATIMLININ BİYOPOLİMER KARIŞIMLARINDAN ÜRETİLMİŞ NANOKOMPOZİTİN MEKANİKSEL VE TERMAL ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ

Bu çalışmada, birinci aşamada, poli-L-laktik asid ve PLGA (poli-L-laktid-co-glikolid) 50:50 ve (75:25) kopolimerleri ile Aloe vera jel/Polivinilalkol (PVA) biyopolimer karışımlarından elektro eğirme ile nano lif olarak elde edilmiş iki tabakalı nanobiyokompozit malzeme elde edilmiştir. İkinci aşamada elde edilen malzemelere, mekaniksel ve termal karakterizasyon yapılmıştır. Üçüncü aşamada ise belirli oranlarda malzemeye eklenen Aloe Vera Jel katılım miktarının yapıya kattığı özellikler, karakterizasyon verileri üzerinden yorumlanmıştır. Nanokompozit üretiminde PLLA, PLGA (50:50), PLGA (75:25) biyopolimerleri, CH₃Cl/DMF (80:20) karışımı çözücü içerisinde, ağırlıkça %10'luk homojen çözelti haline getirilmiştir. Üst katman olarak kullanılacak PVA/AVG çözeltileri ise 95:5, 90:10, 80:20 oranlarında ultrason karıştırıcıda karıştırılarak homojenize edilmiştir. Bu karışımda, %12'lik ağırlıkça PVA polimerinin suda çözünmesi sağlanmış, üzerine 0.5, 1, 2 ml olmak üzere Aloe vera bitki özünü eklenerek toplam 10 mililitreye tamamlanmıştır. Elde edilen çözeltilerden, elektro eğirme işlemi ile nanokompozit yapılar oluşturulmuştur. Bu numunelere, Mukavemet, DSC, FT-IR, XRD ve Temas açısı ölçümü analizi yapılarak, karakterize edilmiş ve AVG katılımının nanokompozit yapıya etkileri incelenmiştir.

Haziran, 2013

Ahmet Özgür AĞIRGAN

ABSTRACT

THE EFFECTS OF NANOCOMPOSITE PRODUCED FROM BIOPOLYMER BLENDS WITH ALOE VERA GEL ADDITION ON ITS MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES

In this study, in the first place, mechanical and thermal characterization of the bi-layer nanobiocomposite material which is gained as nano fiber via electrospinning of polilactic acid, copolymers and Aloe Vera Jel/PVA biopolymer blend is done. In the second place, the features of Aloe Vera Gel addition amount added to the material at certain proportions is analysed. In the production of nanocomposite, PLLA, PLGA (50.50), PLGA (75:25) biopolymers are uniformly solved in CH₃Cl/DMF (80:20) mixture solvents in 10 %by weight. The PVA/AVG solutions to be used in the upper layer is homogenized by blending in the ultrasonic agitation in proportions of 95:5 90:10, 80:20. In this solution, PVA by weight 12%is solved in water, and Aloe Vera is completed to 10 ml as 0.5, and 2,2 ml. From the solutions gained, nanocomposite structures are formed by electro spinning process. Tensile test, DSC, FT-IR, XRD and contact angle measurement analyses are done on these samples and characterized. The effects of AVG addition to nanocomposit structure is studied.

June, 2013

Ahmet Özgür AĞIRGAN

YENİLİK BEYANI

ALOE VERA JEL KATILIMININ BİYOPOLİMER KARIŞIMLARINDAN ÜRETİLMİŞ NANOKOMPOZİTİN MEKANİKSEL VE TERMAL ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ

Günümüzde, malzeme bilimi, petrokimyasal olmayan, çevreci özellikleri öne çıkan, daha küçük ölçekli olmasına karşın performans olarak daha yüksek nitelikli olan nanomalzemeler üretilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Bu tür içerisinde en çok kullanım yeri olan malzemeler “biyopolimerlerdir”. Her geçen gün doğal kaynakların kirlendiği dünyamızda, elde edildikleri monomerleri rejenere (doğal hammadde içeren, endüstriyel olarak işlenen) olduğundan ve doğada biyolojik olarak parçalanıp kompost (nemli ve oksijenli ortamda oluşan organik madde) oluşturduklarından dolayı, oldukça fazla tercih edilmektedirler. Biyoteknoloji ile sentez yoluyla elde edilen polilaktid ve poliglikolid alifatik yapıda biyopoliesterler olup, halka açılımı ve ester açılımı polimerizasyonu ile elde edilen ve biyolojik olarak 2-8 ayda bozunabilirler

Doğadan elde edilen, birçok hastalığa şifa verdiği klinik deneylerle ortaya konmuş, Aloe vera bitkisinin jeli, 22 si polisakkarit olmak üzere 70 ten fazla madde içeren makromoleküllü yapıdır. Bu madde biyopolimerlerle birleştirildiğinde, özellikle medikal ürün pazarı için önemli bir hammadde oluşturacağı aşikardır.

Nano boyutta tekstil malzemelerin özellikleri, normal boyutta üretilenlere göre daha fonksiyonel özellik göstermekte olduğu, literatürde bir çok çalışmada gözlemlenmiştir. Lif üretiminin nano boyutta olması, ürün performanslarını arttırmak için anlamlı bir niteliktir. Elektroegirme ile elde edilen nano biyonakompozit liflerin üretimi, bilimsel ve ticari açıdan, gelişmekte olan bir pazardır. Elektro egirme, yüksek voltaj güç kaynağının oluşturduğu elektriksel alan yardımıyla, polimer çözeltilerin statik kuvvetler etkisi altında çekilerek lif haline getirildiği nanolif üretim yöntemidir.

Bu çalışmada organik çözücülerde çözülebilen biyopoliesterlerle (PLLA, PLGA (50:50), PLGA (75:25), suda çözünebilen AVG/PVA karışımı nanoliflerden oluşmuş iki katmanlı biyokompozit yapının mekaniksel ve termal özellikleri incelenerek, AVG katılım oranının, üretilen malzemeye etkileri ortaya konmuştur. Çalışmamız bu yönüyle orjinaldir.

Haziran 2013

Prof. Dr. Mehmet AKALIN

Ahmet Özgür AĞIRGAN

SEMBOLLER/SYMBOLS

cm	: Santimetre
nm	: Nanometre
ml	: Mililitre
mm	: Milimetre
%	: Yüzde
Kg	: Kilogram
°C	: antigrat derece
F°	: Fahrenayt derece
µm	: Mikro metre
\$: Dolar (Amerika Birleşik Devletleri Para Birimi)
wt	: Ağırlıkça Yüzde
T_g	: Camlaşma Sıcaklığı
T_m	: Erime Sıcaklığı
MPa	: Mega Paskal
kPa	: Kilo Paskal
g/cm³	: Yoğunluk Birimi
kV	: Kilo Volt
w/v	: Hacimce Yüzde
CHCl₃	: Kloroform
CO₂	: Karbondioksit
ppm	: Milyonda bir birim
cp	: Santipoise (Vizkozite birimi)
pH	: Hidrojen (H ⁺), hidroksil (OH ⁻) iyonu molar konsantrasyonu
N	: Newton (kuvvet birimi)
θ	: Teta
mS/cm	: Milisiemens/cm (iletkenlik birimi)
d/dk	: devir/dakika hız birimi
ΔH J/g	: Isı entalpisi
α	: alfa
~	: yaklaşık değer
°	: açı derecesi

KISALTMALAR

AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
ARF	: Aloe Araştırma Vakfı
ASTM	: Amerikan Uluslararası Standartlar Birliği
AV	: Aloe Vera
AVG	: Aloe Vera Jeli
CA	: Temas Açısı Ölçümü, hidrofilite Testi
CPLA	: Poli Laktid Alifatik Kopolimerleri
DC	: Yüksek Voltaj Güç Kaynağı
DCM	: Di Kloro Metan
DIN	: Alman Standartlar Enstitüsü
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EPA	: Amerikan Çevre Koruma Ajansı
FTIR	: Fourier Değişimli İnfrared Spektro Fotometre
HFIP	: Hekza Floro İzo Propanol
IASC	: Uluslararası Aloe Bilim Konseyi
ISO	: Uluslararası Standartlar Birliği
PA 6	: Poliamid 6
PCL	: Poli kaprolaktan
PDLA	: Poli-D-Laktik Asid
PEG	: Poli Etilen Glikol
PET	: Poli Etilen Teraftalat
PGA	: Poli Glikolik Asid
PHA	: Poli Hidroksi Alkanat
PHB	: Poli Hidroksi Bütat
PHBV	: Poli Hidroksi Bütat-Co- HidroksiValerat
PLA	: Poli Laktik Asid
PLGA	: Poli Laktik- Co- Glikolid
PLLA	: Poli-L-Laktik Asid
PP	: Polipropilen
PVA	: Poli Vinil Alkol
ROP	: Halka Açma Polimerizasyonu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu

TEM	: Taramalı Tünelleme Mikroskobu
THF	: Tetra Hidro Furan
UV	: Ultra Viole
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
XRD	: X Işını Difraksiyon Spektroskopisi

ŞEKİL LİSTESİ

	SAYFA
Şekil 1.1.	Aloe vera (L.) Burm. F. Bitkisi (Aloe Barbadensis Mill.) 4
Şekil 1.2.	Asetillenmiş Glukomannanlar Diğer İsmiyle Asemennan..... 7
Şekil 1.3.	Asemennan Polisakaritinin Suda Çözünme Reaksiyonu 8
Şekil 1.4.	AVG İçersindeki Başlıca Antrakinon Bileşenleri 12
Şekil 1.5.	Nanoteknoloji Skalası 13
Şekil 1.6.	Küresel Nanoteknoloji Pazarı (2011-2017 tahmini) 15
Şekil 1.7.	Ürün Bazında Küresel Nanoteknoloji Pazarı 15
Şekil 1.8.	Nanomalzemelerin Çeşitli Tipleri 17
Şekil 1.9.	Polimerik Nanokompozit Çeşitleri..... 18
Şekil 1.10.	Polimerlerin Biyolojik Parçalanma Mekanizması..... 19
Şekil 1.11.	Biyobozunur Polimerlerin Sınıflandırılması 20
Şekil 1.12.	Doğal Laktik Asid Oluşumu 23
Şekil 1.13.	Laktik Asidin Stereoizomerleri..... 24
Şekil 1.14.	Dimerik Laktid İzomerleri 24
Şekil 1.15.	D ve L- Laktik Asitten PLA Sentezi 25
Şekil 1.16.	D ve L- Laktik Asitten PGA Sentezi..... 26
Şekil 1.17.	PGA nın Kristalin Yapısı 26
Şekil 1.18.	Poli (laktik-co-glikolik asid) Kopolimerleri x:laktik asid y:Glikolik asid 27
Şekil 1.19.	Polivinilakrilat Hidrolizi ile PVA Üretimi 28
Şekil 1.20.	PVA Polimerinin Moleküler Yapısı ve Formülü 28
Şekil 1.21.	PVA Polimerinin Su da Çözünme Reaksiyonu..... 29
Şekil 1.22.	Fibrilasyon Yöntemiyle Üretilmiş Nanolif 30
Şekil 1.23.	Meltblown (Eriyikten Püskürtme) Yöntemi İle Üretilmiş Nanolif 31
Şekil 1.24.	Bikomponent Yöntemi ile Üretilmiş Nanolif..... 32
Şekil 1.25.	Elektroegirme Cihazı ve Bölümleri..... 33
Şekil 1.26.	Artan Voltaj Etkisiyle Taylor Konisi ve Jet Oluşumu 34
Şekil 1.27.	Whipping Kararsızlığı..... 35
Şekil 2.1.	Çözelti Hazırlamada Kullanılan Cihazlar 45

Şekil 2.2.	(a) Viskozi metre ve Küçük Numune Adaptörü (b) pH metre ve İletkenlik Ölçer.....	46
Şekil 2.3.	Biyonanokompozit Üretim Akış Şeması.....	47
Şekil 2.4.	Invenso NS24 Elektroegirme Cihazı.....	49
Şekil 2.5.	Instron 4411 Mukavemet Test Cihazı ve Çeneler Arasındaki Nanokompozit Test Numunesi.....	50
Şekil 2.6.	Kalınlık Ölçme Cihazı.....	50
Şekil 2.7.	Taramalı Elektron Mikroskobu.....	51
Şekil 2.8.	Bir DSC Termogramında Gözlenebilen Üç Olaya Ait Eğriler.....	52
Şekil 2.9.	DSC Termogramında Sıcaklığa Bağlı Faz Değişimleri.....	52
Şekil 2.10.	Mettler Toledo DSC Cihazı ve İçyapısı.....	52
Şekil 2.11.	FT-IR Cihazı ve İçyapısı.....	53
Şekil 2.12.	Katı Madde Üzerindeki Sıvı Damlasının Temas Açısı.....	54
Şekil 2.13.	Hidrofobik ve Hidrofilik Yüzey Temas Açıları.....	54
Şekil 2.14.	Thwing-Albert PGX Gonyometre Cihazı ve Ölçüm Programı.....	55
Şekil 2.15.	Riguku XRD Cihazı ve İçyapısı.....	57
Şekil 3.1.	PVA/AVG Karışımlarının Taşıyıcı Katman Kullanılmadan Üretilmiş Nanolifli Malzemelerin Mukavemet Değerleri.....	60
Şekil 3.2.	PVA/AVG Karışımlarına PLLA Taşıyıcı Katman Eklenerek Oluşturulan Nanolifli Malzemenin Mukavemet Değerleri.....	61
Şekil 3.3.	PVA/AVG Karışımlarına PLGA (50:50) Taşıyıcı Katmanı Eklenerek Oluşturulan Nanokompozit Malzemenin Mukavemet Değerleri.....	61
Şekil 3.4.	PVA/AVG Karışımlarına PLGA (75:25) Taşıyıcı Katman Eklenerek Oluşturulan Nanokompozit Malzemenin Mukavemet Değerleri.....	62
Şekil 3.5.	PVA/AVG Karışımlarının Taşıyıcı Katman Kullanılmadan Üretilmiş Nanolif Malzemenin %Uzama Değerleri.....	63
Şekil 3.6.	PVA/AVG Karışımlarının PLLA Taşıyıcı Katmanı Eklenerek Üretilmiş Nanokompozit Malzemenin %Uzama Değerleri.....	64
Şekil 3.7.	PVA/AVG Karışımlarının PLGA (50:50) Taşıyıcı Katmanı Eklenerek Üretilmiş Nanokompozit Malzemenin %Uzama Değerleri.....	65
Şekil 3.8.	PVA/AVG Karışımlarının PLGA (75:25) Taşıyıcı Katmanı Eklenerek Üretilmiş Nanokompozit Malzemenin %Uzama Değerleri.....	66

Şekil 3.9.	Elektro Eğirme Yöntemiyle Elde Edilmiş Nanolif ve Nanokompozit Malzemelerin SEM Görüntüleri.....	66
Şekil 3.10.	Nanolif İncelikleri	70
Şekil 3.11.	%100 PVA Nanolifin Temas Açısı ve Emiş Özellikleri	72
Şekil 3.12.	%100 PLLA Nanolifin Temas Açısı ve Emiş Özellikleri	73
Şekil 3.13.	PVA/AVG 95: 5 Nanolifinin Temas Açısı ve Emiş Özellikleri	74
Şekil 3.14.	AVG/PVA %90:10 Nanolifinin Temas Açısı ve Emiş Özellikleri	75
Şekil 3.15.	AVG/PVA %80:20 Nanolifinin Temas Açısı ve Emiş Özellikleri	76
Şekil 3.16.	%100 PLGA (50:50) Nanolifin Temas Açısı ve Emiş Özellikleri.....	77
Şekil 3.17.	%100 PLGA (70:30) Nanolifin Temas Açısı ve Emiş Özellikleri.....	78
Şekil 3.18.	1PVA/AVG Nanoliflerinin DSC Termogramları	80
Şekil 3.19.	PLLA/PVA/AVG Nanolif ve Nanokompozitlerinin DSC Termogramları.....	81
Şekil 3.20.	PLGA (50:50)/PVA/AVG Nanolif ve Nanokompozitlerinin DSC Termogramları.....	81
Şekil 3.21.	PLGA (75:25)/PVA/AVG Nanolif ve Nanokompozitlerinin DSC Termogramları.....	82
Şekil 3.22.	PVA/AVG Nanoliflerin FT-IR Analiz Grafiği	84
Şekil 3.23.	PLLA/PVA/AVG Nanolif ve Nanokompozitlerin FT-IR Analiz Grafiği	85
Şekil 3.24.	PLGA (50:50)/PVA/AVG Nanolif ve Nanokompozitlerin FT-IR Analiz Grafiği.....	85
Şekil 3.25.	PLGA (75:25)/PVA/AVG Nanolif ve Nanokompozitlerin FT-IR Analiz Grafiği.....	86
Şekil 3.26.	%100 PVA Nanolifi ve PVA/AVG Karışımı Nanoliflerinin XRD Analizi	89
Şekil 3.27.	%100 PLLA Nanolifi ve PVA/AVG ile Oluşturduğu Nanokompozitlerin XRD analizi.....	90
Şekil 3.28.	%100 PLGA (75:25) Nanolifi ve PVA/AVG ile Oluşturduğu Nanokompozitlerin XRD Analizi.....	91
Şekil 3.29.	%100 PLGA (75:25) Nanolifi ve PVA/AVG ile Oluşturduğu Nanokompozitlerin XRD Analizi.....	91

TABLO LİSTESİ

	SAYFA
Tablo 1.1. Aloevera Jel İçeriği	9
Tablo 2.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar ve Bilinen Özellikleri	44
Tablo 2.2. Hazırlanan Çözeltiler ve Karışım Oranları.....	48
Tablo 2.3. Elektro Eğirme Üretim Parametreleri	49
Tablo 3.1. Elektroegirme İşlemi için Hazırlanmış Polimer Çözeltilerin Özellikleri.....	58
Tablo 3.2. Nanolif Karışım Oranları ve İncelikleri	70
Tablo 3.3. %100 PVA Nanolifin Sayısal Temas Açısı Değerleri	73
Tablo 3.4. %100 PLLA Nanolifin Sayısal Temas Açısı Değerleri	74
Tablo 3.5. PVA/AVG 95: 5 Nanolifinin Sayısal Temas Açısı Değerleri.....	75
Tablo 3.6. AVG/PVA %95:10 Nanolifinin Sayısal Temas Açısı Değerleri	76
Tablo 3.7. AVG/PVA %80:20 Nanolifinin Sayısal Temas Açısı Değerleri	77
Tablo 3.8. %100 PLGA (50:50) Nanolifin Sayısal Temas Açısı Değerleri	78
Tablo 3.9. %100 PLGA (70:30) Nanolifin Sayısal Temas Açısı Değerleri	79
Tablo 3.10. Nanolif ve Nanokompozit Malzemelerin Termal Analiz (DSC) Sonuçları.....	82
Tablo 3.11. Nanolif ve Nanokompozit Malzemelerin XRD Analiz Sonuçları	92

1. GİRİŞ

1.1. Giriş

Fiziksel ve kimyasal özellikleri farklı İki malzemenin birleşerek yeni ve daha iyi özellikli madde oluşturmaları II.Dünya Savaşından beri bilinmektedir. Kompozit malzeme ismini alan bu malzemeler, endüstri devrimi ile ortaya çıkmış ve günümüzde hemen hemen tüm alanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Kompozitler, önce metal alaşım olarak kullanılırken, daha sonra yerlerini hafif ve mekaniksel özellikleri yüksek olan, mühendislik polimerlerine bırakmıştır. Polimer, monomer adı verilen küçük bir molekül biriminin çok sayıda ard arda kovalent bağlarla birbirine bağlanmasıyla oluşan büyük moleküllü bileşiklerdir [1]. Polimerlerden yapılmış kompozitler, mukavemet, hafiflik, üstün termal ve mekanik karakterler gibi yüksek performans özellikleri ile malzeme biliminde ve bir çok mühendislik alanında kendilerini göstermişlerdir. Özellikle Uzay ve havacılık alanında kullanılan polimer kompozitlerin, gelişen teknoloji ile beraber daha da küçük ölçeklerde kullanılmaya başlanmasıyla, bu malzemelerin performans özelliklerini de arttırmıştır. Önceleri mikro boyutta üretilen bu malzemeler, sonraları daha da küçülerek “Nano” boyutta üretilmeye başlanmıştır. Nano kelimesi, Latince “Bodur” anlamına gelen nanos kelimesinden türemiş olup [2], metrenin milyarda biri anlamındadır [3]. Nanoteknoloji, belirtilen ölçekteki maddelerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik yapılarının çoklu disiplinlerde incelendiği bilim dalı olarak tanımlanabilir. Nano boyuttaki yapıların kullanılması; elektronik, tıp ve malzeme alanlarında atom ve moleküllere şekil verilerek yeni malzemeler üretilmesini ve/veya konvansiyonel malzemelerin özelliklerinin değiştirilip, geliştirilmesini sağlamıştır. Özellikle kompozit malzemelerin nano boyutta olanları, başka bir deyişle “nanokompozitler”, 100nm den küçük bir, iki veya üç boyutlu çok fazlı katı maddeler ve/veya malzemeyi oluşturan farklı fazlar arasında nano büyüklüklerde tekrar eden yapılardır [4]. Günümüzde tüm mühendislik alanlarında kullanılan bu malzemeler, daha küçük ölçekte ve yüksek performansta olup; kendini temizleyen duvar boyaları, yapay damar üretimi, ilaç salınım sistemleri, sürtünmeyi azaltan motor yağları, Süper hızlı bilgisayar cipleri gibi farklı alanlarda ürünlerle hayatımıza girmiştir.

Nano teknolojide üretim metodları küçükten büyüğe veya büyükten küçüğe olmak üzere iki farklı yöntem ile gerçekleştirilir. Yani atomları birleştirerek veya moleküldeki atomları ayırarak nano yapılar elde edilir.

Bu üretim yöntemlerinden biri olan Elektroçirime, 50-900 nm inceliğinde nanoliflerin oluşturulması için bilinen en eski nano malzeme üretim metodudur. Elektrik akımı yardımıyla polimer çözeltinin elektriksel alanda lif haline getirilmesiyle oluşturulan nano lifler, tek bir polimerden elde edildiği gibi, iki veya daha çok nano boyuttaki polimer maddenin bileşimi olan nanokompozit şeklinde de meydana getirilirler.

Tıp ve biyoloji, nanoteknolojinin en çok kullanım alanı bulduğu bilim dallarıdır. Bu alanda kullanılan polimerler doğada biyolojik olarak bozunabilen biyopolimerlerdir. Günümüzde biyopolimerlerle; yapay organ, doku, yapay deri gibi farklı vücut yapılarının yerini alabilecek veya iyileştirebilecek, kolayca dokularla uyum sağlayan ve gerektiğinde kolayca bozunabilen yapılar oluşturulmaktadır. Bu biyolojik bozunabilen polimerler, biokütle ürünleri (polisakkaritler, protein, lignin), mikroorganizmalardan elde edilenler (PHA, PHB, PHBV...), biyoteknoloji ürünü olanlar (PLA türevleri), Petro kimyasal ürünleri (PCL, aromatik ve alifatik poliester kopolimerleri) olmak üzere 4 farklı grupta toplanırlar [5]. Biyolojik polyester grubuna giren polilaktik asit ve türevleri, biyolojik olarak kolayca bozunabilir yapıda olmaları nedeniyle bozunabilen polimerler içerisinde en önemli gurubu oluştururlar. Bu polimerler 2-8 ay gibi kısa sürede biyolojik olarak doğal ortamda bozunabilmektedirler.

Aloevera bitkisi 30-50 cm uzunluğunda ve 10 cm genişliğinde sapsız ve etli, çok yıllık bezelye yeşili renkte, beyaz lekeli yaprakları ve 25-35 cm sarı parlak tübüler çiçeği bulunan bir bitkidir. Bu bitkinin taze yapraklarının içerisinde bulunan parankimal hücrelerden elde edilen renksiz yapışkan bir jel olan Aloe vera jeli, yara iyileştirmeden, antiinflamatuara, çeşitli hastalıkların tedavisine kadar bir çok alanda kullanılmaktadır. Dünyada 250-300 kadar türü olan bitkinin iyileştirme özelliği olan türü Aloe barbadensis Miller'in jeli, medikal anlamda fonksiyonel özellikler gösterir [6]. 200 den fazla madde içeren aloe vera jel içerisinde, 18 farklı amino asit, 20 mineral 12 vitamin bulunmaktadır.

Bu çalışmada kullanılan Aloe vera jel (AVG), ticari olarak üretilmiş ve Türkiye'de satılmakta olan Foreverlivingproduct firmasının Aloe Vera Barbadensis Miller tipi 500

ml lik plastik şişedeki ürünüdür. Bu ürün içersinde jelin yanı sıra bitki kalıntıları ve katı partiküller bulunmaktadır. Bunların elektroegirme işlemi sırasında problem çıkarmaması için Ahlstrom marka 1.5mm kalınlıkta ekstraksiyon kartuju ile süzme işlemi yapılmıştır. AVG, suda kolay çözünme ve yara iyileştirme özelliği olan, tıbbi bitki özüdür. AVG ile birlikte taşıyıcı polimer kullanılan ve suda çözünebilir Polivinilalkol (PVA), oluşan çözeltinin akışkanlığını ayarlamak ve lif oluşumunu kolaylaştırmak amacıyla kullanılmıştır.

Çalışmada, ekstrakte edilmiş, Aloe vera Jel (AVG) %100 olarak kullanılmıştır. Taşıyıcı olarak kullanılan Polivinilalkol (PVA) ise elektroegirme işleminde optimum kullanım oranı ağırlıkça %12 miktarında alınmıştır. Bu iki hidrojel özellikli madde, farklı oranlarda (AVG %10-PVA %90, AVG %20-PVA %80, AVG %30-PVA %70, AVG %40-PVA %60, AVG %50-PVA %50) hazırlanmış ve karışımlar elektroegirme yöntemi ile nanolif haline getirilmiştir.

İkinci kısımda ise, elde edilen farklı oranlardaki PVA/AVG nanolifli yüzey üzerine biyolojik olarak bozunabilen poliester esaslı Polilaktikasit (PLA) kopolimerleri, yine elektroegirme yöntemiyle ilk katmanlı kompozit yapı oluşturulmuştur. %10'luk çözeltiler halinde hazırlanan Poli-L-laktikasit (PLLA:100), Polilaktik-co-glikolid (PLGA75:25), Polilaktik-co-glikolid (PLGA 50:50) polimerleri, kloroform (CHCl₃), diklorometan (DCM) çözücülerinde 8:2 oranında çözüldürülerek oluşturulan karışım aleovera katkıli nanolif üzerine, elektro egirme ünitesinde yeni bir tabaka oluşturularak, nanobiyokompozit malzeme elde edilmiştir.

Üçüncü aşamada ise elde edilen malzemeye; CA (Temas açısı ölçümü (ıslanabilirlik, hidrofilite testi), SEM (tarmalı elektron mikroskopu ile görüntüleme), FT-IR (Fourier değişimli infrared spektrofotometresi), DSC (Diferansiyel taramalı kalorimetre), XRD (X-IşınıDifraksiyon spektroskopisi), Gerilme mukavemeti ve uzama özelliklerini karakterizasyon yöntemleri ile belirlenmiş ve elde edilen veriler değerlendirilmiştir.

1.2. Amaç

Tez çalışmasında kullanılan polivinilalkol ise yine suda çözünen, yapıştırıcı ve uyumlaştırıcı esaslı bir polimerdir. Aloe vera jel, kimyasal yapısındaki hidroksil uç gruplarının fazla miktarda bulunması nedeni ile suda kolayca çözünme özelliği

göstermektedir. Literatürde AVG ile PVA'nın birlikte kullanıldığı birkaç makale bulunsa da, hiç birinde kullanılan AVG oranı %10 geçmemiştir. Bu çalışmada ise %10 ile 40 arası miktarda AVG içeren PVA çözeltileri kullanılmıştır.

Araştırmada kullanılan Polilaktik asit konfigürasyon ve kopolimerleri ise 2-8 ay içerisinde biyolojik olarak bozunabilir özellikte seçilmiştir. Literatürde AVG ile birlikte kullanımları bulunmamaktadır. Biyolojik bozunurluklarının yanı sıra tıbbi alanda birçok uygulamada en çok kullanılan polimerlerden biridir.

Bu çalışmada Aloe vera jel kullanılmasının nedeni, suda kolayca çözünebilme özelliği olan polisakkarit esaslı bu bitki özünün [7], biyopolimer esaslı biyolojik olarak parçalanabilen, geri dönüşümü olan, çevre dostu biyopolimerlerle uyumlu nano esaslı kompozitler elde etmektir. Çalışmada üretilmiş olan nanokompozitlerin termal, mekanik ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi sonucunda, kullanım alanı belirlemektir. Aynı zamanda doğa dostu biyolojik olarak parçalanabilen, geri dönüşümü olan biyo nanokompozitler elde etmektir.

1.3. Genel Bilgiler

1.3.1. Aloe Vera Bitkisi

Aloe vera, WHO Dünya Sağlık Örgütü'nün, "Seçilmiş Tıbbi Bitkiler Monografi'nda (Bilimsel biyografisinde)" yer alan iki aloe vera türünden biri olan Aloe vera (L.) Burm. F. bitkisidir. Literatürde esas tür olarak Aloe Barbadensis Mill. adıyla anılır. 30-50 cm boylarında, dip yerlerinde 10 cm genişliği bulunan yaprakları olan, orta kısımda ince ve seyrek boru şeklinde açık sarı renkte çiçekleri bulunan, iç kısımda (parenkimal bölgede) renksiz jel halinde öz içeren, yaklaşık 12 yıllık bir bitkidir.



Şekil 1.1. Aloe vera (L.) Burm. F. Bitkisi (Aloe Barbadensis Mill.)

Afrika Kıtasında Sudan'da bulunan Nil ırmağının üst kesimini başta olmak üzere tüm Akdeniz bölgesi, Asya, Bahamalar, Orta Amerika, Meksika, ABD nin güneyi, Güneydoğu Asya, Batı Hindistan, olmak üzere birçok tropik ve sıcak bölgelerde yetişen bir bitkidir [6].

Çiçek sapı yüksekliği 1,5 m'ye kadar büyür. Meyve çok sayıda tohum içeren bir üçgen kapsüldür. Bitki başına 12-16 adet basal yaprağı bulunur. Yetişkin bir bitki yaklaşık 1.5 kg gelir. Bitki 4 yaşında geldiğinde, kenarları testere dişleri şeklinde hafif iç bükey olan adaksiyal kesitli yapraklar, olgunlaşır. Kök üzerinde 3-4 adet yaprak kalacak şekilde 6-8 haftada bir hasat edilir [8].

Bitkinin hasat işlemi de en az yetiştirilmesi kadar önemlidir. Yaprğa zarar vermeden temiz kesimle yapraklar el ile toplanmalıdır. Aksi halde jel kısmının açığa çıkması hava oksijeni ile reaksiyona girerek, oksidasyona neden olur. Bu nedenle jelin bozulmaması için, daha yavaş ve düzgün bir hasat işlemi için bir seferde 1 tondan fazla hasat edilmesi önerilmez.

Elde edilen Aloe vera (AV) yapraklarının dış yüzeyi kuarterner amonyum tuzları ve deterjan çözeltilisiyle yıkanarak bakterilerden arındırılır [9].

1.3.2. Aloe Vera Bitkisinden jel Elde edilmesi

Hasat edilen AV, işleneceği fabrikaya getirilir. Burada yaprak içersinde bulunan parakimal jel in dealonizasyon (Ekstraksiyon) süreci ile sert yeşil renkli kütikül hücrelerinden ayrılması işlemi gerçekleştirilir. Yapraklar ince kıyılarak hazırlanır. Kıyılma işleminde aloin ve aloetik asit gibi bitki içersinde bulunan antrakinonlar, jele çok acı bir tat verir. Yeşilimsi hamur ince kıyılır. Yaprğın dış kısmının hemen altında taşıyıcı olarak görev yapan müsilağ tabakası vardır. Bu tabaka AVG in steril kalmasını sağlar. Burada aynı zamanda Polisakkarit esaslı maddeler bulunmaktadır.

Endüstriyel karbon filitre ile bitkinin işlenmesi AVG içindeki doğal maddelerin bozulmasına neden olabilir. Bu nedenle elle işlenmesi gerekmektedir. Yaprak dış kabuğu ikiye bölünerek iç kısımdaki AVG jel fletosu kesilerek ayrılır. AVG çıkarma işleminde fabrikasyon yöntemlerde kullanılabilir. Hareketli iki silindir arasına sıkıştırılarak AVG nin yapraktan ayrılması, presleme işlemiyle sağlanabilir. Genellikle bu işlem sırasında meyva öz suyu bozulabilmektedir. Bu nedenle üreticiler

mukopolisakkaritleri parçalamak için 158 F⁰ ta ısı işlem ile birlikte, selüloz enzimini de kullanılır. Isıl işlem uygulayarak pasterizasyon ve böylelikle stabilizasyon sağlanmış olur. Fakat bu işlemin yapılması, AVG nin özgün özelliklerini bozabilir veya besin değerini azaltabilir. Üretici firmaların bazıları bu nedenle ısı ve enzim kullanımı yerine yoğun (kalın hamurlu jel) AVG kullanımını seçmişlerdir.

Bu şekilde elde edilen hammadde ve türevleri, gıda ve harici kozmetik kullanım olmak üzere, iki farklı grup ürün oluşturmaktadır [9].

1.3.3. Aloevera Jelin (AVG) Yapısı ve Özellikleri

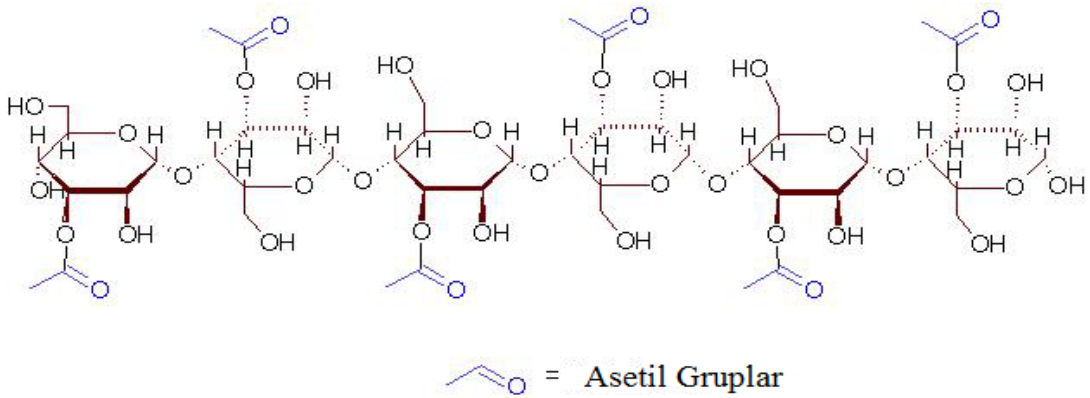
1980'li Yılların başında Aleo vera sektörünün karşı karşıya kaldığı en büyük sorun ticari olarak kimsenin AVG jelinin, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin tam olarak bilinmemesi idi. Bu da üreticileri zorlayan ve üretim standartların belirlenmesini engelleyen bir durumdu. Bu sorunun giderilmesi için AVG üreticileri, iki farklı kooperatif kurmuşlardır. Bunlar, Uluslar arası Aloe Bilim Konseyi (IASC) ve Aloe Araştırma Vakfı (ARF) olup, konu ile ilgili alan araştırması ve standart belirleme işlemlerini gerçekleştiren kurumlardır. Bu iki farklı kurum AVG içeriğini inceleyerek, madde bileşimini sınıflandırmak için üretim sırasında, kimyasal bileşim ve fiziksel özelliklerine göre sınıflandırmaktadır [10].

Aloe vera barbedensis Miller bitkisinin içerisinde, 75 tanesi biyolojik etkinliğe sahip toplam 200 adet bileşik bulunmaktadır. Bitkinin jel kısmı ise %99.5 su, %0.5 katı madde içeriğinden oluşmaktadır [11].

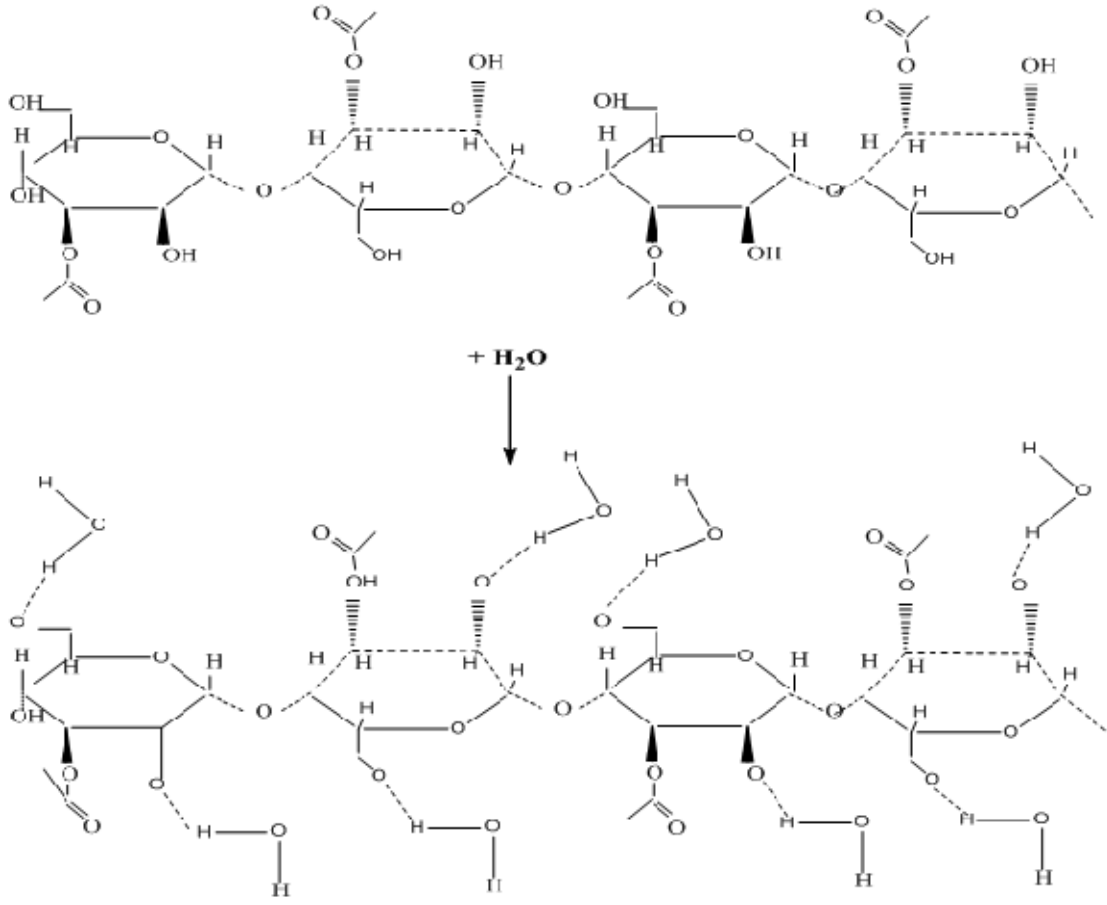
AVG içerisindeki katı maddeler, %25 karbonhidrat, %11 monosakkarit (Bunun %95 glikoz, %5 i fruktozdur), %14 ü polisakkarit ve %1 oligosakkaritlerden oluşmaktadır. Monosakkaritler indirgen şeker aktivitesinin %95 ini oluştururlar. İndirgen şeker miktarı bitkinin yetiştiği bölgeye ve zamana göre değişim gösterir [12].

AVG içerisindeki toplam katı içeriği %0.66 olup, suda çözünür kuru madde içeriği mevsimsel değişimler göstermesine rağmen %0.56 dır. Kuru madde içeriğine bakıldığında; %55 polisakkaritler, %17 şekerler, %16 mineraller, %7 proteinler, %4 yağlar ve %1 fenolik bileşenlerden meydana geldiği görülmüştür. Ayrıca A, C ve E, B1 (tiamin), niasin, B2 (riboflavin), kolin ve folik asit vitaminleri gibi birçok antioksidan vitaminler içerir. Eser miktarda B12 (siyanokobalin) ve B6 (pidoksin) de

bulunmaktadır. Karbonhidratlar iç parankimal bölgede jeli çevreleyen zank tabakasında mono ve polisakkarit olarak bulunurlar. En önemlileri glikoz ve mannoz olarak bilinen uzun zincirli polisakkaritlerin oluşturduğu (β (1, 4) - asetillenmiş manan, ksiloz, ramnoz, galaktoz ve arabinoz, lupeol (a triterpenoid), kolesterol, kampesterol ve β -sitosterol) 'glukomannan'lardır. Glikoz ve mannoz dan oluşan bu yapılar, 1,4 glukozidik bağları, dallanmamış lineer yapıdaki polimerler ve asetillenmiş glukomannanlardan oluşur [13]. Asetillenmiş glukomannanlar asemennan ismini alır. Asemennan suda kolayca çözünür özellik gösterir [10, 14].



Şekil 1.2. Asetillenmiş Glukomannanlar Diğer İsmiyle Asemennan [15]



Şekil 1.3. Asemennan Polisakkaritinin Suda Çözünme Reaksiyonu

Asemennan aloe vera jel içerisindeki, bağışıklık sistemini etkileyen en önemli polisakkarit olup, jel içersinden ekstrakte edilip “Carrisyn” ticari adıyla piyasaya sürülmüştür [16]. Aloe veranın kimyasal içeriğinde 200 kadar farklı molekül bulunur [17]. Bu maddeler hakkında bilimsel makalelerde birçok farklılıklar bulunmasının nedeni, jel ve toplam yaprak içeriğinin birlikte incelenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca mevsimsel ve yöresel farklılıklarda AVG içeriğinin değişiminde rol oynamaktadır. Tablo 1.1’de Aloe vera jel içeriği verilmiştir.

Tablo 1.1. Aloe vera Jel İçeriği [10]

Antrakinonlar	İnorganik Bileşikler	Vitaminler
Aloin (Barbaloin)	Kalsiyum	A
İsobarbaloin	Sodyum	B1
Aloetik asid	Magnezyum	B2
Aloe-emodin	Mangan	B6
Emodin	Klor	C
Etersi yağ	Çinko	Kolin
Resistanol	Kurşun	Folik asid
Sinnemik asit esteri	Krom	Beta karoten
	Potasyum	Alfatokoferol
Polisakkaritler	Enzimler	Amino Asitler
Glukoz	Amilaz	Lizin Asparik asit
Mannoz	Katalaz	Valin Glutamik asit
Glokomannan	Lipaz	Lösin İsolösin Prolin
Selüloz	Oksidaz	Metionin Alanin
Aldopentoz	Alkin Fosfataz	Fenilalanin Titrosin
	Bradykinaz	Histidin Treonin
		Arjinin Glisin
Diğer Bileşikler		
Kolestrol, Trigliserid, Steroller (Kampesterol, Steroidler Lectin benzeri madde Beta-sitosterol, Lupeol), Lignin, Ürikasit, Giberelein, Salisilikasit, Oksinler, Terpenler, Yağ asitleri, Eikosanoidler		

Polisakkaritler

AVG katı madde içeriğinin %25 ini oluşturan bu grup, mono ve poli sakkaritler meydana gelir. Mannoz ve glukoz en çok bilinenleridir. Bu şekerler en çok yakıt ve yapı taşları olarak hizmet verirler. Örneğin, mannoz-6-fosfat bitkinin endoplazmik retikulumunda, glikoprotein ve glikolipit sentezlerini başlatmak için gereklidir [18]. Polisakkaritler, yara iyileşmesi sırasında hücrenin, büyüme, düzenleme, üreme, savunma, yenilenme ve onarım mekanizmaları için gereklidir [19].

Antrakinonlar

Antrakinonlar, AVG içerisinde bulunan fenolik bileşikler olup, güçlü bir analjezik etkiye sahip, antimikrobiyel (mikrop öldürücü) ve antiviral (virüs yokedicisi) maddelerdir. Antrakinonlar, aynı zamanda antienflamatuar (iltihap azaltıcı) ve antiartritlik (romatizmal ağrı azaltıcı) özellikleri sağlarlar [21].

İnorganik Bileşikler

Sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, mangan, bakır, çinko, krom ve demir her AVG de bulunurlar. Magnezyum Laktat, histidin oluşumunu engeller histidin dekarboksilaz inhibe eder. Bu kısmen AVG nin, antipuritic (kaşıntı önleyici) ve anti-enflamatuar etkisi açıklayabilir. Ayrıca, geri kalan elektrolit bileşikler, hücre büyümesi, bakım ve yara iyileşmesi için önemli olan bir çok enzimatik reaksiyonun parçasını oluştururlar [22].

Vitaminler

AVG nin, hücre büyümesi ve hücresel bütünlüğün korunması için önemli olan çok sayıda vitamin içerdiği bilinmektedir. Buna ek olarak, vitamin A, C ve E antioksidanlar, yara enflamasyonun azaltılmasında önemli olabilir. C vitamini yaranın kapanması için gereklidir [10].

Amino Asitler

Amino asitler, hücre büyümesi ve yara iyileşmesi sürecinde gerekli olan, enzimleri ve yapısal elementleri içeren, proteinlerin yapı taşlarıdır. AVG, hücrenin kendi kendine sentezleyemediği 7 temel amino asit te dahil olmak üzere 22 amino asitten 20 sini içerir [23].

Enzimler

AVG deki enzimler antifungal (mantar yokedic) ve antiviral (virüs yokedic) maddelerdir. Dezavantajları yüksek miktarlarda kullanıldıklarında, vücut için toksit etki gösterirler. Özellikle Bradikinaz yara bölgesinde iltihap azaltıcı etki gösterir [24].

Diğer Bileşikler

Steroller

Bitki yapısında hücre gelişimini sağlayan maddelerdir. AVG de kampesterol, β -sitosterol ve Lupeol içerir. Bu bileşikler anti-inflamatuar özellikleri olduğuna inanılmaktadır, bölgesel yara iyileştirici özellikleri mevcuttur.

Oksin ve Giberelin

Her ikisi de iltihap azaltıcı ve yara iyileştirici hormonlardır.

Salisilik Asit

Ağrı yok etme özelliği vardır [10].

1.3.4. Aloevera Jelin Yararları

AVG ve bitkisi, özellikle Asurlular, Babilliler, Mısırlılar, Yunan ve Romalılar, Tibet ve maya kültürlerinde özellikle yara tedavisinde ve deri yenilenmesinde kullanıldığı tarihsel araştırmalarda ortaya konulmuştur [9,10].

AVG içerisinde bulunan polisakkaritler ve büyüme hormonu giberelin sayesinde hücre içerisinde kollajen ve elastin oluşumunu arttırdığı ve kırışıklıkları giderdiği belirlenmiştir [25, 26, 27]. Litrede 10.000-20.000 arasında dizi mukopolisakkarit içermesi yüksek iyileştirme kapasitesi olduğunu göstermektedir [28]. Ayrıca, yara dokusu tedavisinde ve cilt hasarlarını takiben yeni hücre oluşumu, yara izinin kalıcılığının önlenmesi gibi işlemlerde, amino asitlerin ve enzimlerin aktivitesini de arttırdığı klinik olarak izlenmiştir [28, 29].

Salisilik asit içerdiğinden dolayı, analjezik ve antiinflamatuvar özelliği bulunan AVG, her hücre yaralanması sonucu, araşidonik asit gibi 20 karbonlu poliansature yağ asitleri oluşumunu engeller ve yaradaki yanma hissini azaltır. Bağışıklık faaliyetlerini geliştirir. Eklem arılarını azaltır [30].

UV ve X ışını Radyasyonuna maruz kalmanın deri üzerindeki etkilerini 2. derece yanıklarda AVG içerisinde bulunan Lectin maddesinin iyileştirici olarak desteklediği öne sürölmektedir [26, 28].

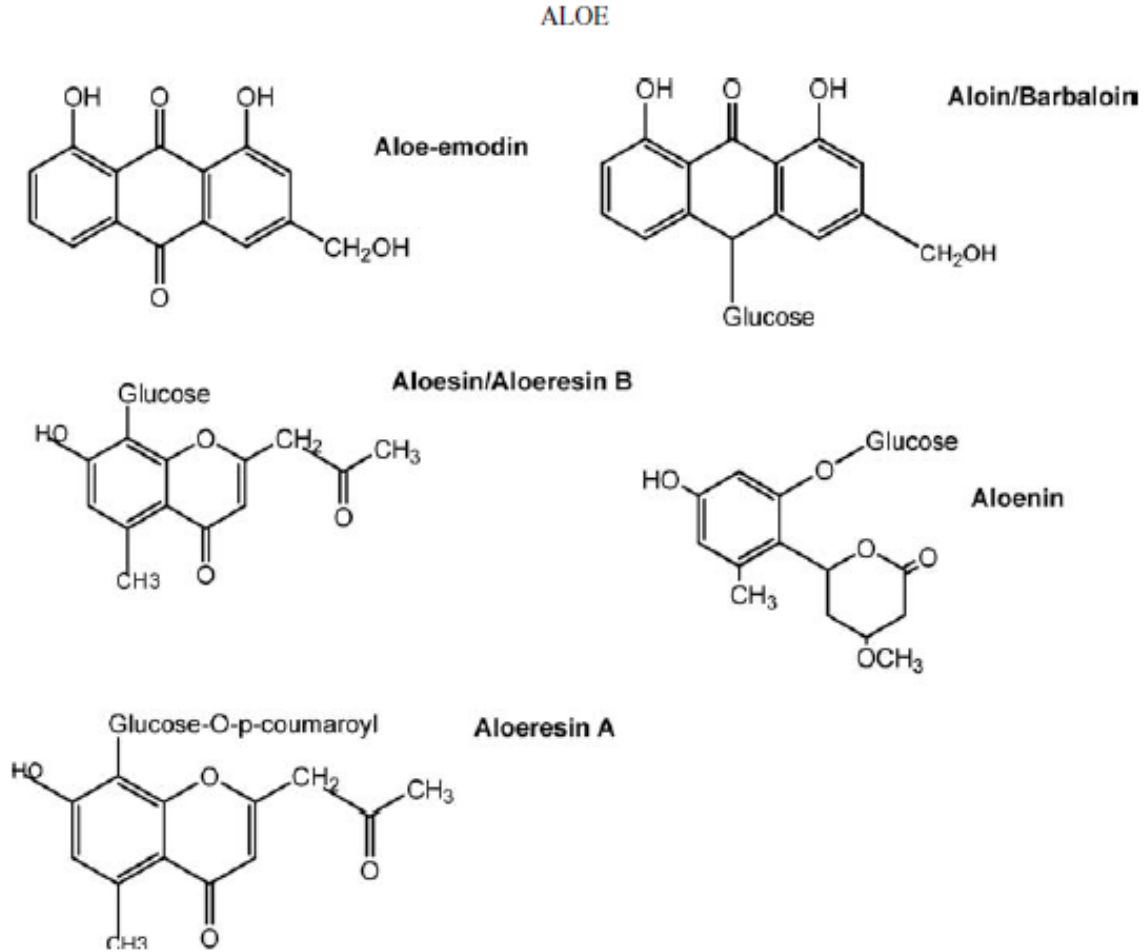
AVG nin antibakteriyel özelliklerine bakacak olursak, Pyogenes, Shigella flexineri, Klebsiella gibi insan ve hayvanlarda 16 çeşit hastalığa neden olan gram-pozitif mikroorganizmaların büyümesini engellediğini ortaya koymuştur [25, 30].

AVG olağan üstü bir doğal antibiyotik kapasitesine sahip olup, aloin ve aloetic asit gibi farklı yapıda antrakınon glikozitlerden oluşur. Asemennan, aloemodin, bradikinas enzimlerini dokuların içersine taşır, bu enzimler antibiyotik ve mikrop öldürücü antibiyotik görevi görürler [9].

AVG, yara bölgesinde epitelyum hücre göçü, kollajen oluşumu, yara yanmasında ve acısında azalma, yaranın nemli tutulması gibi özelliklerinden dolayı, yara iyileştirmede önerilmektedir [31].

Mikrobik cilt enfeksiyonlarının tedavisinde, AVG içerisindeki metabolitler kullanılabilir oranda antimikrobiyel ajanlar içermekte ve geleneksel tedavi için güven vermektedir [32].

AVG nin özellikle deri yaralanmalarında iyileştirme uygulamaları, geçmişten günümüze bir çok çalışmada incelenmiştir. Yapılan çalışmaların çoğunun sonuçları olumlu olsa da, olumsuz görüş bildiren çalışmalarda bulunmaktadır.

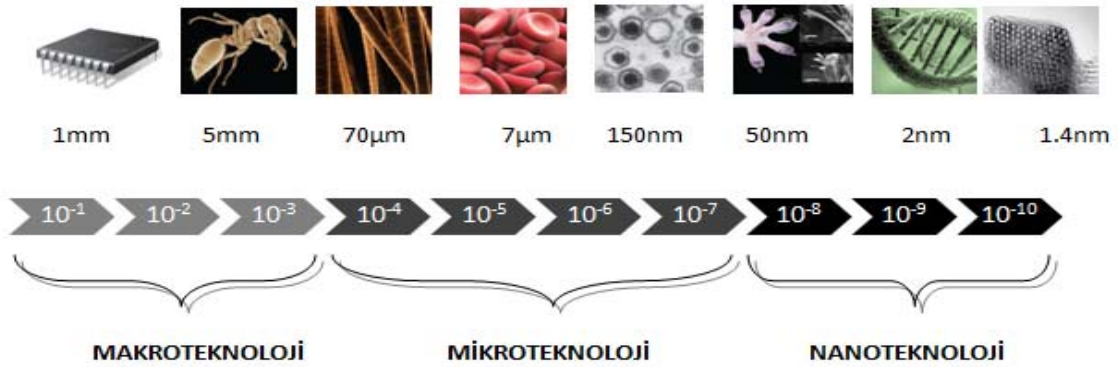


Şekil 1.4. AVG İçerisindeki Başlıca Antrakinon Bileşenleri [31]

1.4. Nanobiyokompozitler

1.4.1. Nanoteknoloji

Maddenin atomik veya moleküler boyutta işlenerek mikroskobik boyutta ürünlerin üretilmesi yöntemine nanoteknoloji denir [32]. Küçük boyutta atom veya atom gruplarından üretilen malzemelerin ve cihazların imalatı ve işlenmesi olarak da tanımlanan nanoteknoloji, Yunancada “nanos=Cüce” anlamında olup, metrenin milyarda biri (10^{-9} m) ölçekteki malzemeleri anlatan ölçü birimidir [33].



Şekil 1.5. Nanoteknoloji Skalası

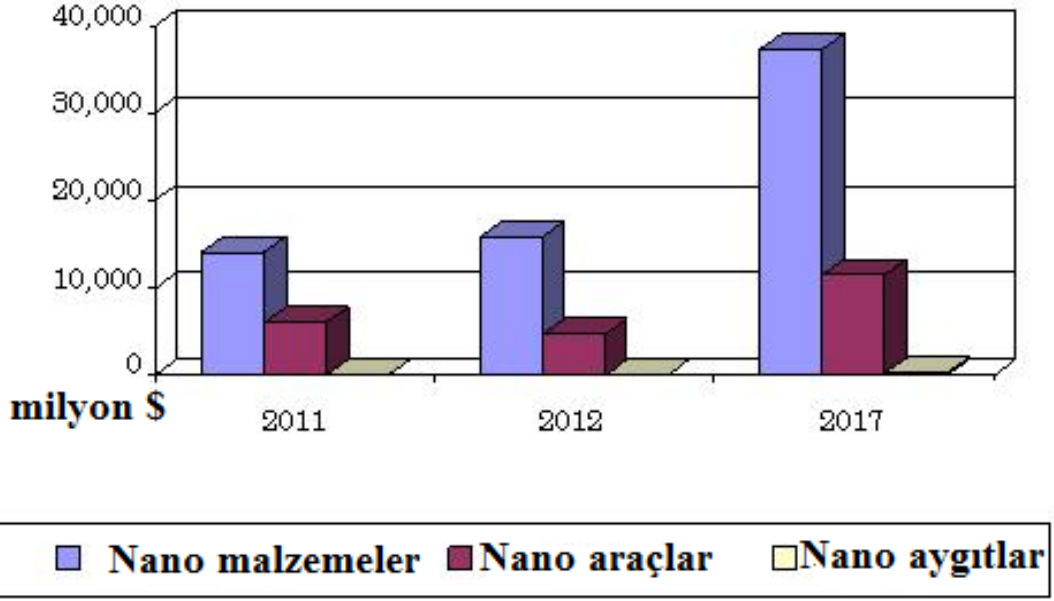
Ünlü fizikçi Richard Feynman'ın 1959 yılında yaptığı California Teknoloji Enstitüsü'nde Amerikan Fizik Derneği'nin toplantısındaki konuşmasında, İngilizce ismiyle “There is Plenty of Room at the Bottom” (Türkçesi; ‘aşağıda daha çok yer var’) olarak bilinmektedir. Bu konuşmasında Feynman minyatürize edilmiş enstrümanlar ile nano yapıların küçülebileceği ve yeni amaçlar doğrultusunda kullanılabilmesinin altını çizmiştir [34]. Elektronlarla, toplu iğnenin başına Britannica Ansiklopedisi'nin yazılabileceğini, bunun için fiziksel bir sınır olmadığını belirtmiştir. Fakat nanobilim ve nanoteknolojideki gelişmeler hemen başlamamıştır. Bunun en önemli nedeni maddeyi nano boyutlarda görecek, inceleyecek mikroskopların olmamasıydı. O tarihlerde mevcut olan elektron mikroskop yeterli değildi. 1981 yılında Taramalı Tünelleme Mikroskobu (TEM) ve dört yıl sonra Atomik Kuvvet Mikroskobu'nun (AFM) geliştirilmesiyle, nanobilim hızla gelişmeye başladı. Bu mikroskoplarla nm boyutundaki madde, atom ve moleküller incelenebiliyordu [35].

Moleküler düzeyde atom olarak dizilmiş ve tasarlanmış yapıların mükemmel kusursuzluğu nanobilim ve teknolojiye olan ilgiyi arttırmıştır. Yapıları atom ve moleküllerden dizayn ettiğimizde, bu boyutta işleyen sistemlerin fiziği de bilinen fizik kuramlarından farklı olacaktır. Kuantum mekaniğinin işlemeye başlamasıyla bu boyutta daha üstün elektriksel, kimyasal, mekanik ve optik özelliklerin elde edilmesi mümkündür.

Nano imalat için iki türlü yaklaşım söz konusudur: “yukarıdan-aşağıya” (top-down) diyebileceğimiz bir yüzeye moleküllerin veya atomik yapıların ilavesi, buna örnek olarak yumuşak litografi ve dip-pen litografi teknikleri verilebilir; yada “aşağıdan-yukarı (bottom-up) ” olarak nitelendirilebilecek nano yapıların atom-atom, molekül-molekül inşası şeklinde olabilecektir. Buna örnek olarak biyolojik tanı boyası olarak kullanılan kuantum noktacıkları (quantum dots) verilebilir [36].

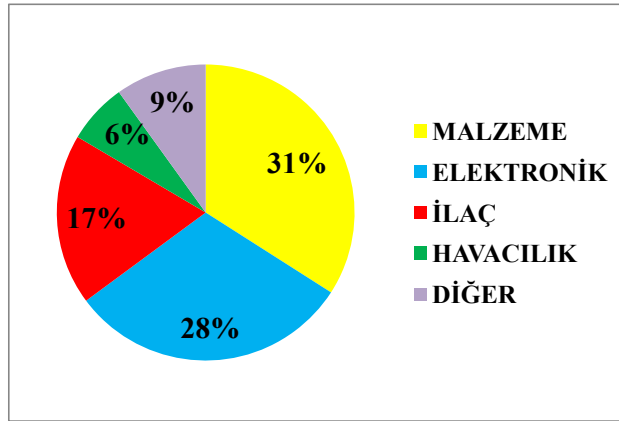
Son yıllarda, dünyanın birçok yerinde hem özel sektör firmaları, hem de devlet kurumları nanoteknoloji yatırımlarını arttırdılar. Küresel olarak nanoteknoloji yatırımları 5 milyon euro olarak tahmin edilmiştir [37].

Küresel nanoteknoloji pazarının, 2011 yılında 20.1 milyar \$ olduğu, 2012 yılında 20.7 milyar \$ çıktığı belirlenmiştir. Toplam satışların yıllık %18.7 oranında bir büyümeyle 2017 de 48.9 milyar\$ ulaşması beklenmektedir. Nanomalzemelerin, yıllık 18.6 lık bir büyüme ile 2012 yılında 15.9 milyar\$ dan, 2017 de 37.3 milyar\$ çıkacağı öngörülmektedir. Aşağıda Şekil 1.6’da nano teknoloji ürünlerinin, nanomalzeme, nanoaraç ve nanoaygıt bazında milyar \$ olarak 2011-2017 (tahmini) küresel nanoteknoloji pazar payları verilmiştir [38].



Şekil 1.6. Küresel Nanoteknoloji Pazarı (2011-2017 tahmini) [38]

Amerikan Ulusal Bilim Vakfı'nın araştırma ve tahminine göre 2010-2015 yılları arasında 1 trilyon 100 milyon dolarlık nanoteknoloji pazarı aşağıdaki Şekil 1.7'te gösterildiği gibi olacaktır. Aşağıdaki grafikte nanomalzeme ve nanoelektronik ürün alanları toplam pazarın %59 nu oluşturmaktadırlar.



Şekil 1.7. Ürün Bazında Küresel Nanoteknoloji Pazarı [35]

Nanoteknolojinin yararları kadar, son kullanıcı özelliklerinde zararları da olduğu ortaya çıkmıştır. Çevresel açıdan inihilyon ve deri yoluyla vücutta birikme yapmaktadır. Kasım 2006'da, Amerikan Çevre Koruma Ajansı (EPA) nanoparçacık gümüşün böcek

öldürücü olarak kullanılmasını kontrol altına aldı. Çalışmalarda karbon nanotüplerin geri dönülmez ciğer hasarı yarattığı saptanmıştır. Nano-Serium oksit parçacıkları dizel eksozunu temizlemek ve yakıt etkinliğini artırmak amacıyla yakıtta katılmaktadır. Eksozdan havaya kaçan nano-seryum oksit parçacıkları ciğer hücrelerine zarar verildiği ortaya çıkmıştır [35].

1.4.2. Nanokompozit Malzemeler

Polimer kompozit, bir polimer matrisi ve güçlü takviye fazı veya dolgunun birleşimi olan malzemedir. Polimer kompozitlerde, yalnızca dolgu maddesi veya matris istenen özellikleri tek başına sağlamaz. Nanokompozitte, nano boyutta parçacıklar içeren bir takviye fazı ile bunları birleştiren matris fazı elde edilir. Son yıllarda bu malzemelerin eşsiz özellikleri ile ilgili kapsamlı araştırmalar yapılmaktadır [39-40].

Nanokompozitler matris malzemesi performans özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla, nano faz ile takviye edilmiş kompozit malzemelerdir. Matris malzeme olarak, polimerler, seramik ve metaller kullanılır.

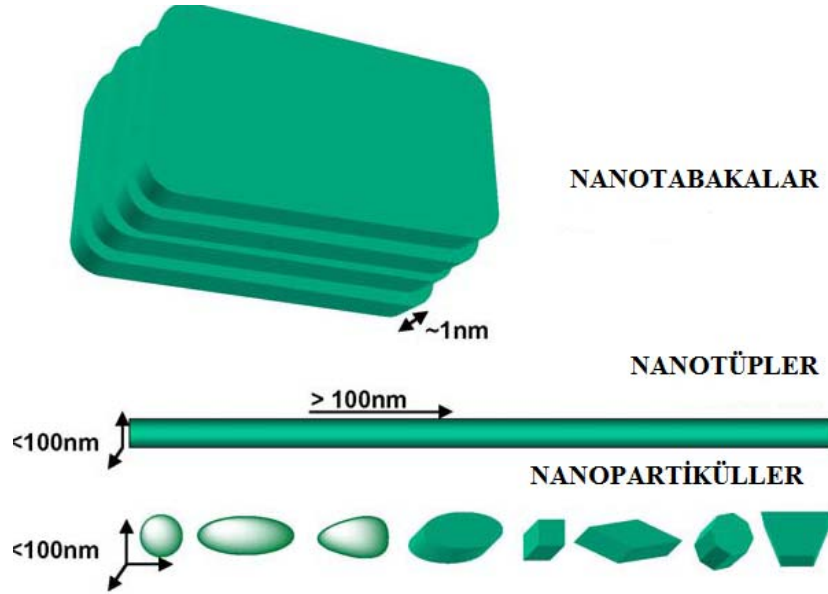
Nano malzemelerin karakteristik boyutu 100 nm den küçük olan kompozit malzemeler nanokompozit olarak adlandırılırlar. Bu malzemeler kendi geometrisine bağlı olarak üç kategoride sınıflandırılırlar.

1. Nanopartüküller: Üç boyutlu, nanometre boyutunda olan nanopartikül, nanogranül, nanokristalinler bu şekilde adlandırılır.
2. Nanotüpler: iki boyutu nanometre büyüklüğünde, üçüncü boyutu uzun yapıda olan nanotüpler, nanolifler, nanoflamanlar, nanoçubuklar
3. Nanotabakalar: Nanometre ölçeğinde tek boyutlu (tabakalı) nanotabakalar, nano killer, nanoyapraklar, nanolevhalar bu sınıfa girer. (kalınlıkları birkaç nm, uzunlukları birkaç nm yaprak şeklinde) (Şekil 1.8)

Nano malzemeler elde edilmiş yöntemlerine göre, doğal, raslantı sonucu oluşmuş ve mühendislik yapılarak elde edilmiş olmak üzere ayrıt ediliirler [41].

Son yıllarda daha fazla araştırmacı kendilerini nanokompozit hibrit malzemelere adanmıştır. Nano boyut aralığında farklı nano bileşenlerin kombinasyonu, nano boyutta yeni avantajlı malzemeler ortaya koymaktadır. Örnek olarak inorganik-organik melez

malzemelerin nanokompozit olarak olağan dışı özellikleri, malzeme sektöründe yaratıcı bir alternatif oluşturmaktadır. Bir nanokompozitte, bütünü oluşturan her bir parçanın özellikleri, farklı özelliklere sahip yeni bir madde oluşturmak için elimine edilerek, kimyasal bir reaksiyon yardımıyla değişik özelliklerde yeni bir madde meydana getirilmesi amaçlanır [42].



Şekil 1.8. Nanomalzemelerin Çeşitli Tipleri [41]

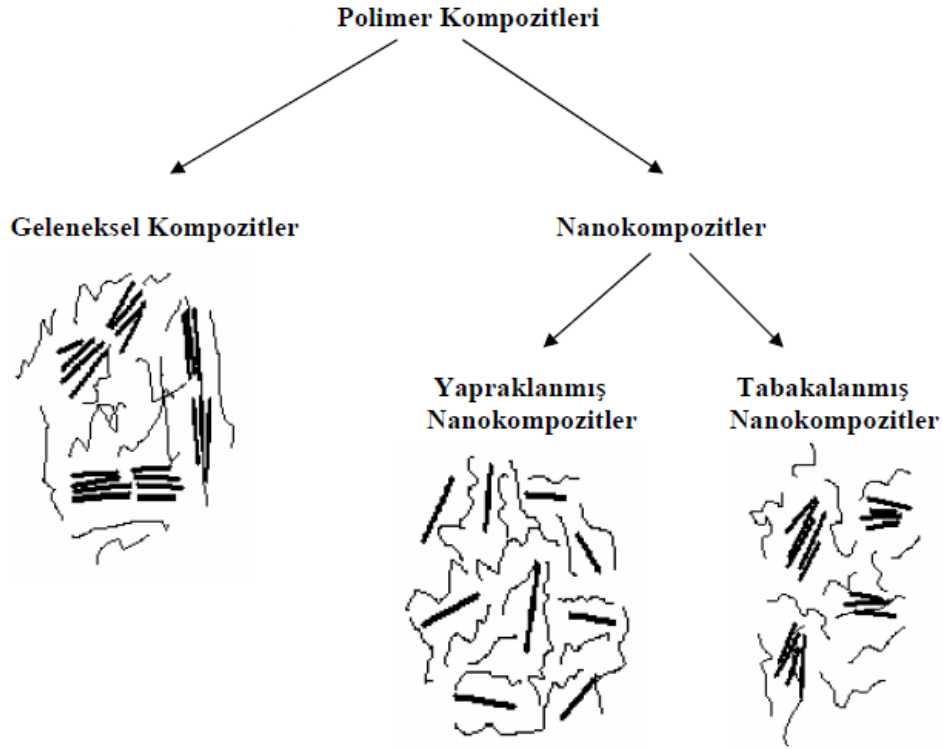
Polimerler genel olarak lifler ve tanecikler ile takviye edilmektedir. Lif takviyeli polimerik kompozit yapılarda, polimer matrisler çeşitli şekillere sahip fiberler ile takviye edile bilmektedir. Fakat günümüzde polimer matrisler nano boyutlara sahip tanecikler ile de takviye edilmeye başlanmış ve elde edilen kompozit malzemeler polimerik nanokompozitler olarak adlandırılmıştır.

Dolgu parçacıklarının nanometrik boyutlarından dolayı nanokompozitler yüksek alan/hacim oranlarına sahiptir ve çok düşük yoğunluklarında bile fazlar arası etkileşim alanı çok geniş olduğundan fiziksel ve mekanik özelliklerinde çok önemli artışlar görülebilmektedir [43].

Malzemelerin makro boyuttaki fiziksel özellikleri, malzeme boyutunun nanometre ölçeğine küçülmesi ile farklılıklar gösterebilir. Nanokompozitlerde matris içinde dağılan tanelerin nanometre boyutunda olması yüzey alanını büyüteceğinden polimerle etkileşim olasılıkları geleneksel kompozitlere göre çok daha fazla olmakta, nano

boyutlu taneler mekanik, termal, optik ve fiziko kimyasal özelliklerinin saf polimerlere ve geleneksel kompozitlere oranla üstün olmasını sağlamaktadır.

Nanokompozitlerin tabakalanmış nanokompozitler (intercalated) ve yapraklanmış (exfoliated) nanokompozitler olarak tanımlanan iki tipi vardır [44]. Örnek olarak elektro eğirme ile elde edilen polimerik nanokompozitler tabakalanmış gruba girerler.



Şekil 1.9. Polimerik Nanokompozit Çeşitleri [44]

1.4.3. Biyopolimerler

Bioplastik, biyopolimer veya biyolojik olarak bozunabilir polimerler, ASTM, ISO ve DIN standartlarına göre özünde aynı olan farklı tanımlamalarla anlatılmaktadır.

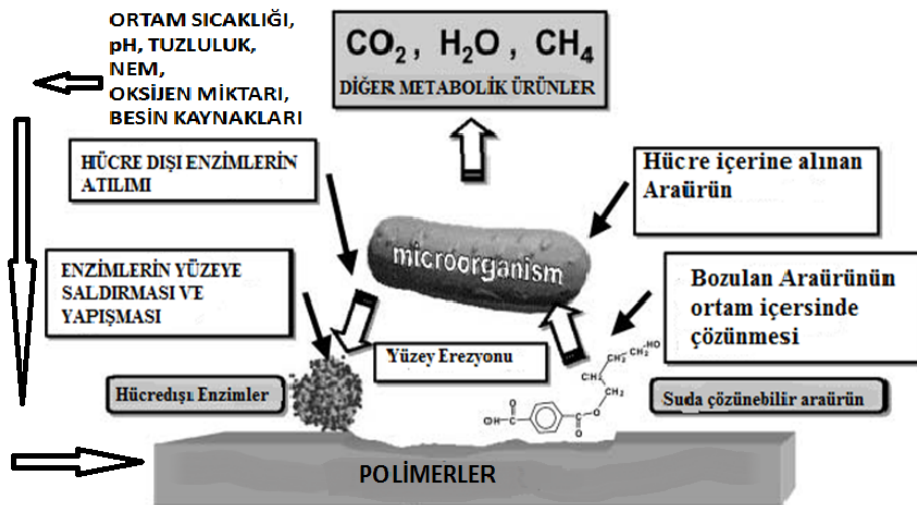
ASTM'e göre; bozunabilen plastiklerin, bakteri, mantar ve yosun gibi mikroorganizmaların (mikroskopla görülebilen birlikte hareket edebilen canlılar topluluğu) oluşturduğu doğal bir eylem sonucunda, biyolojik olarak parçalanma işlemidir.

ISO standartlarına göre; belirli çevresel koşullar altında, kimyasal yapısında önemli değişiklikler göstermesi için tasarlanan plastiklerin, bazı özelliklerini kaybetmesi ile sonuçlanan, standart test metodlarıyla parçalanabilme zamanları ölçülebilir plastiklerin

tanımlanmasıdır. Kimyasal yapılarındaki değişiklikler, doğal olarak mikroorganizmaların faaliyetleriyle meydana gelir.

DIN standartlarına göre, İçerisindeki tüm organik bileşikler, biyolojik parçalanma süreçleri sonucunda bozulan plastik materyaller biyobozunur olarak tanımlanır [45].

Biyolojik olarak bozunma genellikle heterojen bir süreçtir. Çünkü mikroorganizmaların suda çözünürlüğünün olamaması, polimer moleküllerin büyüklüğü, mikroorganizmaların hücre içersine polimerik malzemeleri taşımalarını engeller. Bunun yerine hücre dışına, polimerleri bozmak için enzim salgırlarlar. Bunun sonucu olarak, polimerlerin kütlesi yeterince azalır, suda çözünür bir ara ürün oluşur. Bu ürün metabolik yollarla mikroorganizmanın beslenmesi için içersine taşınabilir. Sonuç olarak, bu metabolik (mikroorganizma yapısına bağlı) süreçlerin son ürünleri CO₂, CH₄, H₂O ile birlikte yeni bir biyokütle içerir. Hücre dışı enzimler, polimer malzemenin içersine derinlemesine nüfuz etmek için çok büyük olduklarından, sadece yüzeye etki ederler. Dolayısıyla biyolojik bozunma genellikle polimer malzemenin yüzeyin de başlar. Polimerlerin bozulmasında enzim katalizörünün yanında, biyolojik olarak zincir kopmasına sebep olan, kimyasal hidroliz, termal bozunma ve güneş ışınlarının sebep olduğu fotodegradasyon (ışınla parçalama) gibi fiziksel ve kimyasal olaylarında etkisi vardır. Fakat hiç biri mikroorganizmalar tarafından üretilen hücre dışı enzimler kadar etkili değildir. Ortam sıcaklığı, nemi, pH, tuzluluk oranı, ortamdaki oksijen miktarı, farklı besin kaynaklarının olması/olmaması polimerlerin bozulma süreçlerine etkindir [46].



Şekil 1.10. Polimerlerin Biyolojik Parçalanma Mekanizması [46]

Biyokompozitler biyolojik kökenli malzemelerden üretilen bir veya birden fazla fazdan meydana gelen kompozit malzemelerdir. Takviye açısından bakıldığında doğal liflerin, yenilenebilir kaynaktan elde edilmiş rejenere liflerin yanında selüloz ve kitin gibi doğal nano fibrillerin de kullanıldığı malzemelerdir. Matris malzemelerde, bitkisel yağlar nişasta gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilir polimerlerden de olabilir [47].

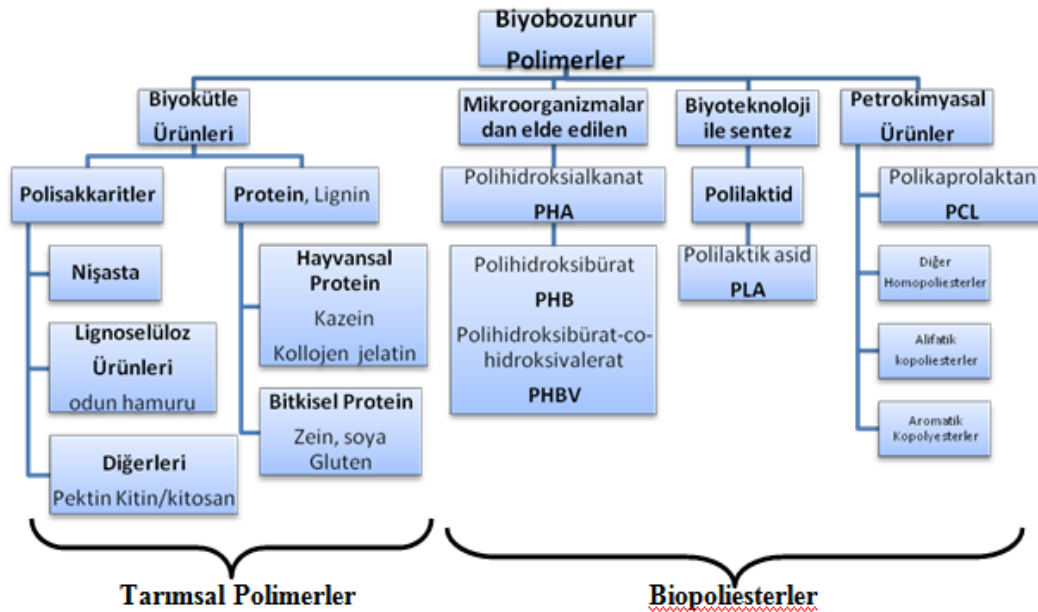
Üretim süreci ve kaynağına bağlı olarak, Biyopolimerlerin geleneksel olanlara benzer özelliklere sahip olabilir. Bunlar genel olarak üç gruba ayrılır:

Polyesterler; Nişasta bazlı polimerler, ve diğerleri.

Bu biopolyester materyaller şunlar olabilir:

1. Doğrudan protein gibi biyokütle ekstre Polimerler, lipidler, polisakaritler, vs
2. Polimerik malzemeler; alifatik aromatik kopolimerleri, alifatik polyesterler, polilaktid alifatik kopolimeri (P-Laktid-co-kaprolaktan) gibi yenilenebilir biyolojik bazlı monomerler kullanılarak (laktik asit) ve polikaprolaktonlar gibi yağ bazlı monomerler olarak klasik bir polimerizasyon sentezinden meydana gelenler.
3. Polimer ve mikroorganizmalar tarafından üretilen malzemeler ve Polihidroksialkanoatlar.

Şekil 1.11’de biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması görülmektedir.



Şekil 1.11. Biyobozunur Polimerlerin Sınıflandırılması [48]

Biyolojik olarak bozunur polimerler oldukça büyüyen bir alandır. Çok sayıda biyolojik parçalanabilir polimerler (örnek; kitin, nişasta, PHA, PLA, PLC, kollajen...vs.) organizmaların gelişim döngüsü sırasında doğal ortamda sentez olur. Polimerleri bozundurma özelliğine sahip bazı mikroorganizmalar ve enzimler tespit edilmiştir. Biyopolimerler tarımsal ve biyopoliesterler olmak üzere iki ana kategoride sınıflandırılabilir [48,49,50,51].

Bionano malzemelerin kompozitleri nanoteknolojide yeni bir alandır. Doğal kaynaklardan elde edilen yeni biyo malzemelerin, takviye olarak kullanılmasındaki zorluklar, yeni biyomalzemelerin işlenmesi için matris polimer ve uygun yöntemlerin gelişimi nano-takviye ile uyumlaştırma metodları kullanılmaktadır. Enerji tüketimi ve maliyet faktörleri bu üretim işlemlerini güçleştirir. Biyokompozitlerin özelliklerini arttırmak için takviye olarak nano ölçekli malzemeler kullanıldığı bilinmektedir. Nanomalzemeler ile makroskopik muadilleri ile karşılaştırıldığında, hacim oranı nispeten düşük bir yapı oluştururlar. Biyokompozitlerde bozunabilir ve yenilenebilir nano liflerin kullanılması büyük avantajlar sağlamaktadır [52].

Nanokompozit elyaflar, bir polimerik matris içinde nano-tanecikleri veya nano-tanecikleri arasında bir çok ince dağılımı olan bir polimer nanokompozit materyallerin gelişmiş yeni sınıfıdır. polimerler veya geleneksel kompozit ile karşılaştırıldığında, nanokompozit liflerin yüksek modüllü, artan mukavemeti, gelişmiş ısı direnci, azalmış gaz geçirgenliği ve çok düşük konsantrasyon (<5 wt%) kullanımı, gibi çok üstün özelliklere sahip oldukları görülmektedir [53].

Sentetik polimerler yaygın olarak biyomedikal implantlar ve cihazlarda çeşitli şekillerde üretilerek, kullanılmaktadır. Bu alanda biyolojik olarak parçalanabilen polimerler ilgi artmıştır. PGA ve PLA biyomedikal uygulamalarda kullanılan birinci biyolojik olarak parçalanabilen polimerler olarak kabul edilirler. İyi mekanik özellikleri nedeniyle, PGA ve PLLA kemik içi sabitleyici malzemeler olarak kullanılmıştır. Aynı zamanda, mükemmel nanolif oluşturan özelliklere sahiptir. Bu nedenle PGA emilebilir sütür ve PLLA kas doku bağları hazırlamak için kullanılmıştır. Tülbent esaslı PGA kumaş, vücut dokularının yeniden oluşumu için matris iskeleler meydana getirmek amaçlı çalışmalar yapılmıştır. PDLLA PLLA daha düşük mekanik özellikleri ve daha hızlı bozunma oranı, bu durumda genellikle doku mühendisliği için ilaç verme sistemleri ve iskele matris

kullanılmaktadır. PLGA iyi yapışma özelliklerinden dolayı polimerik yara örtücü olarak kullanılmaktadır [54].

1.4.3.1. Polilaktik asit (PLA)

Polilaktid veya poli (laktik asit) (PLA), talep durumu ve uygun üretim maliyetleri ile, biyoplastik pazarında lider bir konumdadır. Laktik asitten üretilen alifatik (düz zincirli) poliester olup, nispeten doğal oluşumlu asit ve gıda katkı maddesidir. PLA, polistren ve poliester e benzer sertlik ve şeffaflıkta termoplastik bir malzemedir. PLA polimerinden, esnek ve sert film ambalajları, enjeksiyon kalıpları, ekstrüzyon kaplama ve tekstil elyafı olarak farklı son kullanım ürünleri elde edilir. Endüstriyel geri dönüşüm koşulları altında, biyotabanlı, toprakta emilebilir, biyolojik olarak parçalanabilir bir polimerdir [55]. PLA endüstriyel kompostlama koşullarında (Katı atık ve çamur gibi organik maddeleri, anaerobik çürütme yoluyla bir tür gübreye dönüştürülmesini sağlayan biyolojik bir süreç) biyolojik olarak parçalanabilen ve toprak tarafından emilebilen biyolojik temelli bir maddedir [56, 58, 59]. Doğrudan doğruya, mısır, şekerkamışı gibi karbonhidrat kaynağı olan şekerlerin fermantasyonu ile elde edilen laktik asit, polikondenizasyon reaksiyonu meydana gelir. Ticari olarak, halka açma polimerizasyonu (ROP) ile laktik asidin siklik dimeri olan Laktide ten PLA üretimi, Sn (II) bazlı katalizör kullanılarak yapılan polikondenizasyon reaksiyonu ile üretilenden daha verimlidir [57-61]. Ham Laktik asit asitler, alkoller, esterler, metaller, şeker ve besin izleri gibi birçok yabancı maddeler içerdiğinden, endüstriyel bakteri fermentasyonu yoluyla saflaştırılan laktik asit, belirleyici bir önem taşımaktadır.

PLA Laktid monomeri, basınç altında PLA polimer zincirlerinin katalitik olarak monomerlerine parçalanması ile elde edilir. Bu ön polimer, yüksek sıcaklık ve vakum altında su kaybıyla oluşan laktik asit polikondenizasyon reaksiyonu ile üretilir. Saflaştırmadan sonra laktid, erime noktası üzerindeki sıcaklıklarda ve polimerin bozulmasına neden olan altındaki sıcaklıklarda, PLA ve ROP sonucu oluşan laktid kopolimerleri üretiminde kullanılmaktadır [59].

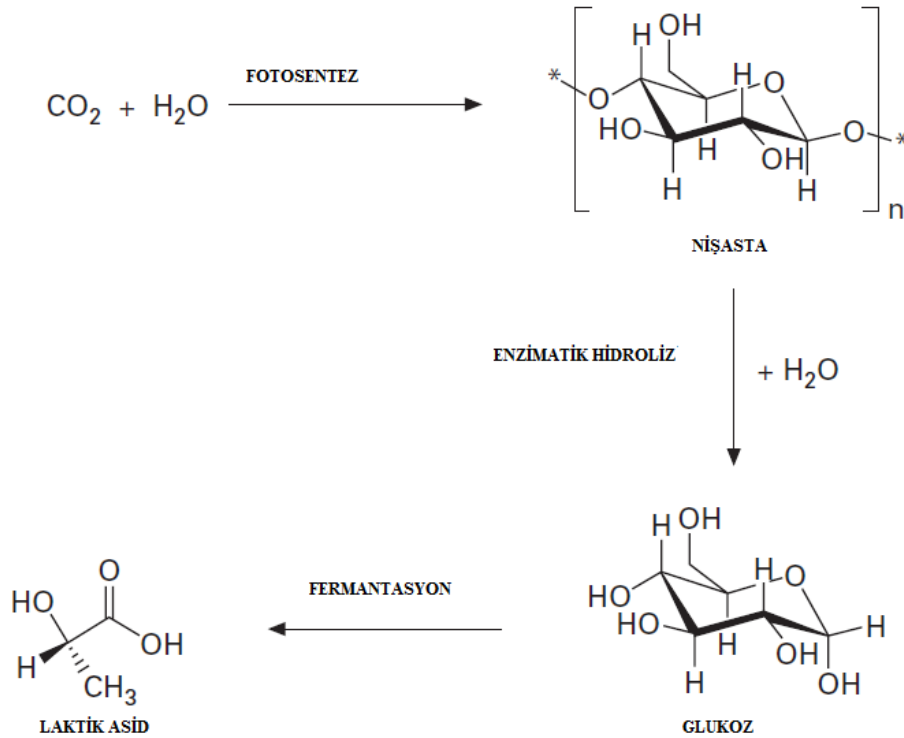
PLA'nın işlenmesi, kristalizasyonu ve bozunma özellikleri, polimer zincirlerin kompozisyonu ve yapısı, Laktik asidin L ve D-izomer oranına bağlıdır [56, 58, 60, 62, 63]. PLA'nın bu stereokimyasal yapısı, 130 ila 185⁰C aralığında bir erime noktasına sahip yüksek molekül ağırlıklı bir amorf ya da yarı kristalize polimerler sonuçlanan L-

laktid ve mezo-, veya D-rac-laktid karışımlarının kopolimerizasyon reaksiyonu ile eklenmesiyle değiştirilebilir [58,59, 61, 65].

En yüksek erime noktasıyla izotaktik PLLA homopolimeri, yarı kristalin bir yapı gösterir. Buna karşın D-izomeri içeren PLA kopolimerleri, düşük erime noktası ve yavaş kristalizasyon özelliği sergilediğinden, amorf bölge oranı %12-15 daha fazladır [63, 65].

Laktik asid üretimi için kullanılan monomer mısırdan elde edilir. Enerjisini fotosentez sonucu güneşten alan bitki hücreleri, atmosfere CO₂ ve H₂O salarak nişasta oluşumunu sağlarlar. Nişastadan enzimatik hidroliz olayı ile fermente edilebilir şekere, oradanda karbon ve diğer elementlerin yardımıyla doğal şekere dönüşen madde, fermantasyon yoluyla laktik asidi oluşturur (Şekil 1.12).

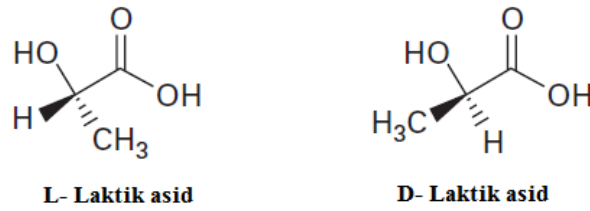
Günümüzde PLA üretiminde, en ucuz ve çok kullanılan doğal kaynak olan dekstroz (glukoz),mısırdan elde edilmektedir. Amerika’da üretilen mısırın sadece %0.5 in den 500.000 ton PLA üretimi yapılmaktadır [66].



Şekil 1.12. Doğal Laktik Asid Oluşumu [66]

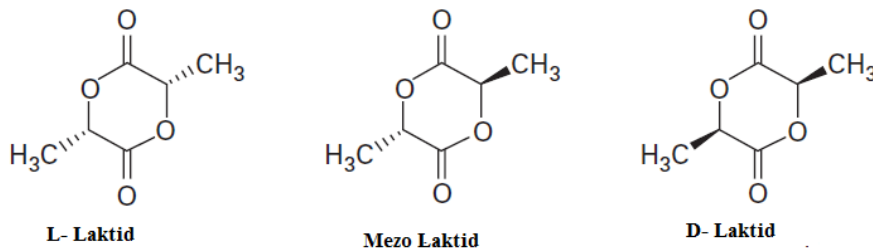
Laktik asitten elde edilen PLA iki farklı polimerizasyon yöntemiyle elde edilir. Polikondenizasyon metodunda; yoğunlaştırma ile suyun uzaklaştırılması ve yüksek

sıcaklık ve vakum altında çözücü kullanımı ile Carothers firmasının 1932 de uyguladığı metottur. Düşük ve orta molekül ağırlıklı polimerlerin üretildiği, fakat su ve yabancı maddelerin uzaklaştırılmasında sorunlar olan yöntemdir. Diğer bir dezavantajı ise çözücünün buharlaşması için nispeten büyük bir reaktör gerekliliğidir. Bu nedenle bir çok çalışma halka açılımı polimerizasyonuna odaklanmıştır. Mitsui Toatsu Chemicals firması patentini aldığı azeotropik destilasyon yöntemini kaynar çözücü kullanarak, doğrudan esterleşme reaksiyonu ile suyun uzaklaştırılması sonucu yüksek molekül ağırlıklı PLA üretimidir. Diğer bir metod olan ROP (Halka açılımı polimerizasyonun) yüksek moleküler ağırlıklı polimer üretimi için ticari avantaj sağlayan mısır dekstrozunun fermantasyonu ile önemli bir maliyet azalmasını sağlayan laktik asit üretimidir. Laktik asitin stereoizomerleri olan L- ve D- kiral yapıdaki (ayna görüntüsündeki) yapıları yön değişimsiz karışımlarının fermantasyonu çok özel yapılar oluşturur.

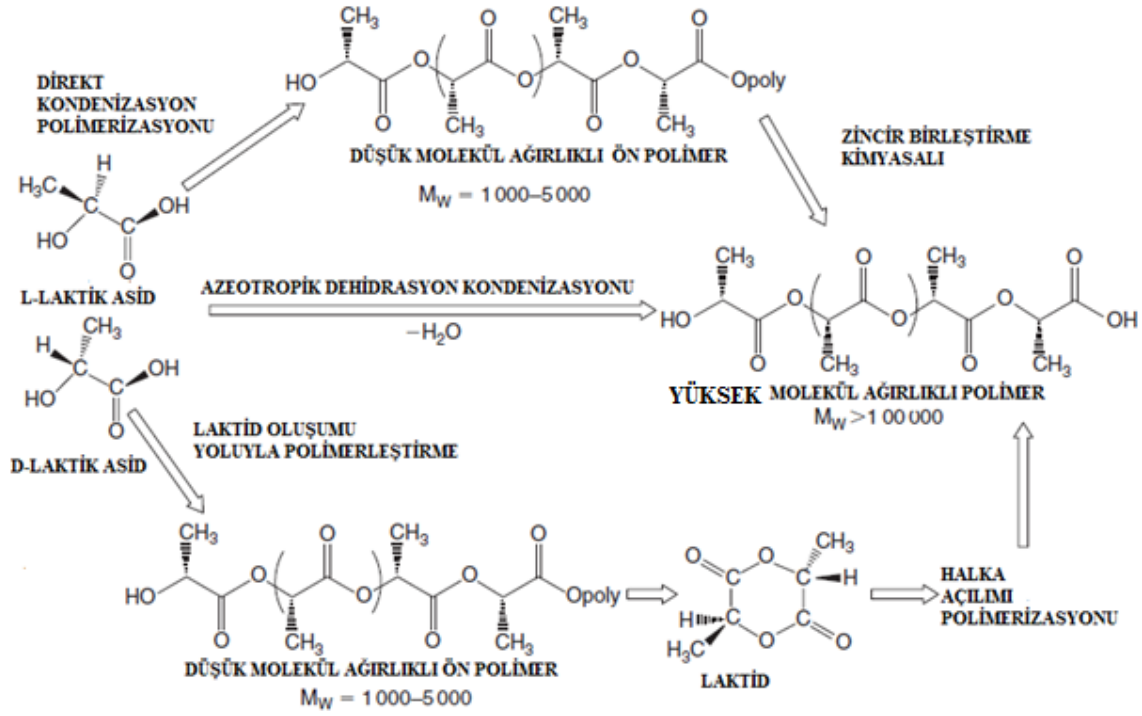


Şekil 1.13. Laktik Asidin Stereoizomerleri [66]

İlımlı koşullar altında suyun giderilmesini temel alan bu işlem, çözücüsüz bir ara siklik dimer kullanımı ile laktik asit edilmesi sağlamaktadır. Bu monomer vakum destilasyonu ile saflaştırılır. ROP, halka açma dimer polimerizasyonu ısı altında çözücü gerektirmeyen bir yöntemle tamamlanır. Dimerin saflığının kontrolü çok çeşitli moleküler ağırlıkta polimer oluşumuna imkan verir. Siklik laktik dimerleri üç yapıda elde edilir. DD- Laktid, LL- Laktid ve LD- ve DL- Laktit (Mezo izomer laktid) olarak isimlendirilir [66].



Şekil 1.14. Dimerik Laktid İzomerleri



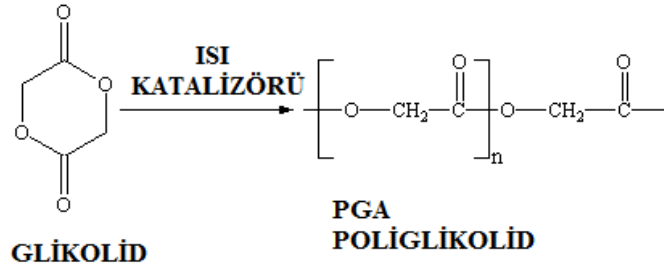
Şekil 1.15. D ve L- Laktik Asitten PLA Sentezi

PLLA homo polimeri beyaz toz renkli olup, oda sıcaklığında T_g (Camlaşma sıcaklığı) 55 °C, T_m (yumuşama sıcaklığı) 175°C, renksiz, parlak, rijit ve termoplastik bir materyal olup PS'e benzer. İki izomerinden biri olan PDLA düzgün zincir ve kristalin yapıda bir polimerdir. PLLA ise yarı kristalin bir yapı gösterir. İzomer yapıda olanları (PDLA) amorf özellik gösterir. Benzen, kloroform ve dioksen gibi organik çözücülerle çözülebilir. Ester bağlarının hidrolizi ile kolayca bozunabilir. Polimerin yarılanma ömrü 6 ay ile 2 yıl arasında olup, molekül büyüklüğüne ve izomerik yapısına bağlı olarak değişir. Mukavemeti kristalin bölge oranına ve yönlenmesine bağlı olarak çeşitlilik gösterir. Kopma mukavemeti 5-6 g/denye olup Kopma uzaması %20-30 arasındadır. Bozunma sıcaklığı 200 °C olup yarılanma ömrü 37°C de tuzlu ortamda 4-6 aydır [67].

1.4.3.2. Polilglolik asit (PGA)

ROP polimerizasyonu ile elde edilen glkolit monomerleri genellikle %30-55 kristalin bölge oranına sahip, camsı geçiş ve yumuşama sıcaklıkları oda sıcaklığının üzerinde yüksek molekül ağırlıklı polimerlerdir. Yarı kristalin yapısından dolayı yüksek florlanmış organik çözücüler, özellikle HFIP (Hekza Floro İzo Propanol) çözücüsü ile çözünürler. Yüksek mukavemeti, kolaylıkla biyo bozunur yapıda olması ve vücut içi

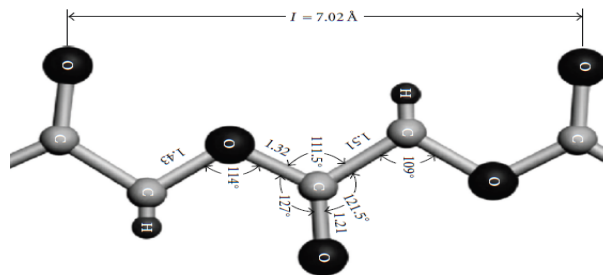
medikal malzemelerde kullanımını arttırmıştır. Glikolit, kopolimer olarak diğer monomerlerle kullanılması onun kristalin bölge oranını azaltır ve esnekliğini artırır. Laktik polimerleri ile rastgele kopolimer olarak üretildiğinde mekanik özelliklerinde artış görülür. PGA kopolimeri ile üretilmiş numunelerin mukavemet özellikleri 2-3 kat daha fazla gözenek artışına neden olur. Bu da özellikle tıbbi uygulamalarda dokunun gelişmesi için gerekli olan ortamı sağlar [67].



Şekil 1.16. D ve L- Laktik Asitten PGA Sentezi [67]

PGA biyolojik olarak uyumlu olan PGA polimeri düşük maliyetli ve bir sert lif olarak 1954 yılından beri bilinmektedir. Amerikan PGA Cyanamide Co DuPont tarafından ilk sentetik emici ameliyat ipliği (Sütür) olarak, Dexon adıyla 1962'de piyasaya sürüldü, aynı uygulama için daha sonra, homolog α -hidroksi asit, poli (laktik asit) (PLA), geliştirildi.

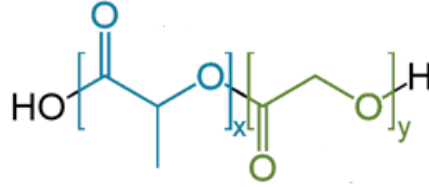
PGA en basit $[-(CH_2)_z-CO-O-]_n-$ tipindeki alifatik poliester olup, Tg sıcaklığı 35-40°C olup, erime noktası 224-227°C arasında değişmektedir. Basit kimyasal yapısı ve stereo düzeni nedeniyle, tamamen amorf yapısından, %52 oranında kristalin bölge oranına kadar farklı özellikte PGA lar meydana gelmektedir. Chatani ve ark. İlk olarak XRD (X-ışını difraksiyonu) yöntemiyle kristalin yapısını tanımlamışlardır. Şekil 1.17'de PGA'nın kristalin yapısı görülmektedir [68]. Mukavemeti ise 7 MPa olup, tamamen bozunma süresi 6ay ile 1 yıldır [67, 69].



Şekil 1.17. PGA'nın Kristalin Yapısı [68]

1.4.3.3. PLA/PGA Kopolimerleri

Poli (laktik-co-glikolik asid), biyolojik olarak parçalanabilir (bozunabilir) lineer yapıda (düz zincir yapısında) alifatik laktik asid ve glikolik asid kopolimerlerinden meydana gelir. PLGA olarak tanımlanan bu kopolimerler düzenli ROP kopolimerizasyonu ile Kalay 11-2- etilhekzonat katalizörlüğünde reaksiyona girerek oluşur. PLGA çeşitli oranlarda üretilir. Tg si 40-65°C olan PLGA amorf yerine kristalin yapıda görünmektedir. Kopolimerlerdeki PGA oranı fazla ise daha kısa sürede biyolojik olarak bozunabilir. Mukavemetleri 2-2.4 MPa civarındadır. Suya maruz kaldığında hidrolize uğrayarak monomerlerine parçalanırlar. Bu yüzden ilaç salınım sistemlerinde kullanılırlar [70].



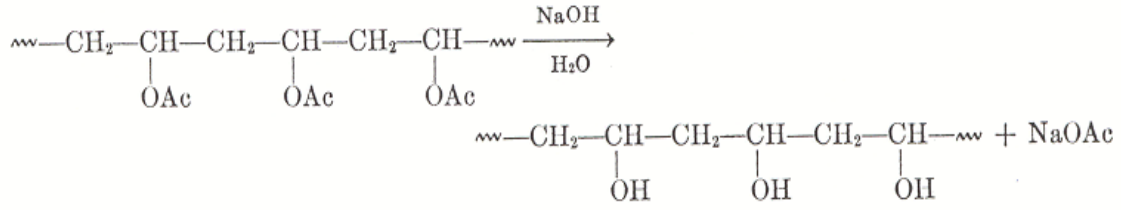
Şekil 1.18. Poli (laktik-co-glikolik asid) Kopolimerleri
x:laktik asid y:Glikolik asid [71]

1.4.3.4. Polivinilalkol (PVA)

PVA, suda çözünebilir, hidrofilik yapıda bir polimer olup, dünyada en çok üretilen yapay yapıştırıcıdır. Mükemmel kimyasal direnci, fiziksel özellikleri ve biyo bozunurluk özelliği nedeniyle, birçok ticari üründe kullanılmaktadır. Tekstil ve kağıt sanayinde, haşıl maddesi, kaplama maddesi, yapıştırıcı, emülsiyon maddesi, kolloid süspansiyonlar için dengeleyici olarak kullanılmaktadır [72].

H₂O ve CO₂ gibi bozunma ürünleri oluşturan, gerçek bir biyo bozunur polimer olması, bunun yanında özellikle biyomedikal uygulamalar ve ilaç yapımında, işleme kolaylığı, toksid ve kanserojen olmaması, biyolojik yapıştırıcı olması nedeniyle çok kullanılan avantajlı bir polimerdir [73].

Ticari PVA, polivinilasetat veya polivinilakrilat polimerlerinin hidroliz reaksiyonu ile meydana gelir [73]. Hidroksil grupları (OH⁻), sulu çözeltilerde PVA zincirleri arasında hidrojen (H⁺) bağı kullanarak bağlanabilir. Alkol gruplarına dönüşebilir asetat gruplarının yüzdesi, polimerin kristalizasyon derecesini ve hidroliz seviyesini belirler [74, 76].

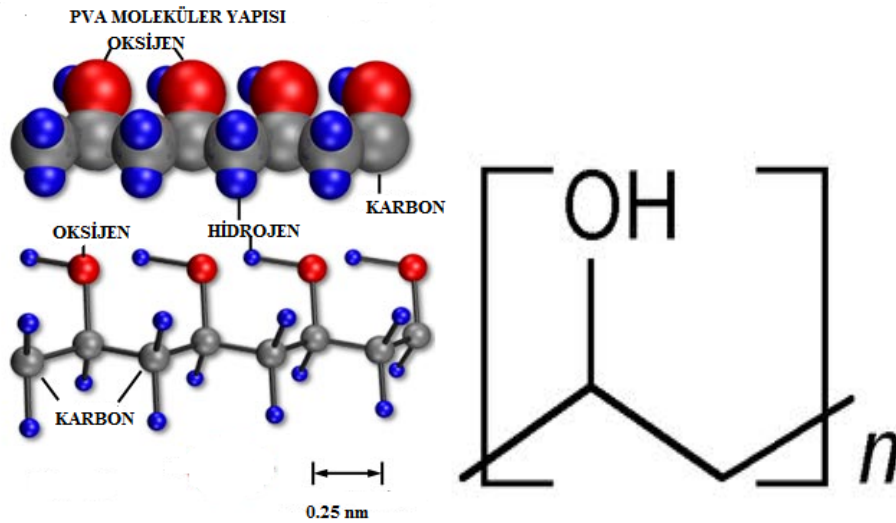


Şekil 1.19. Polivinilakrilat Hidrolizi ile PVA Üretimi [75].

Zincir içi ve zincirler arası hidrojen bağları ile çözücü-madde arasındaki hidrojen köprülerinin miktarı PVA zincirlerinin hidroliz derecesine göre belirlenir. Ayrıca viskozite, yüzey gerilimi ve diğer çözünme özellikleri de hidroliz derecesine bağlıdır [73]. PVA'nın yoğunluğu, amorf yapıdaki numune için 1.19 g/cm³ 'den 1.31 g/cm³ iken tamamen kristalin yapıdaki numune için 1,28-1,31 g/cm³ arasında değişir. PVA yapısındaki kristallenme, molekül ağırlığının artmasıyla ve hidroliz reaksiyonunun azalmasıyla düşer. Hidroliz, moleküldeki asetat gruplarının artmasıyla azalır [77].

PVA'nın viskozite, yüzey gerilimi ve çözünürlük gibi özellikleri, sıcaklık, %konsantrasyon, molekül ağırlığı ve hidroliz gibi parametrelere bağlı olarak değişir. PVA, su, dimetilsülfoksit, etilen glikol ve N-metilprolidon gibi yüksek derecede polar ve hidrofilik çözücülerle çözülür.

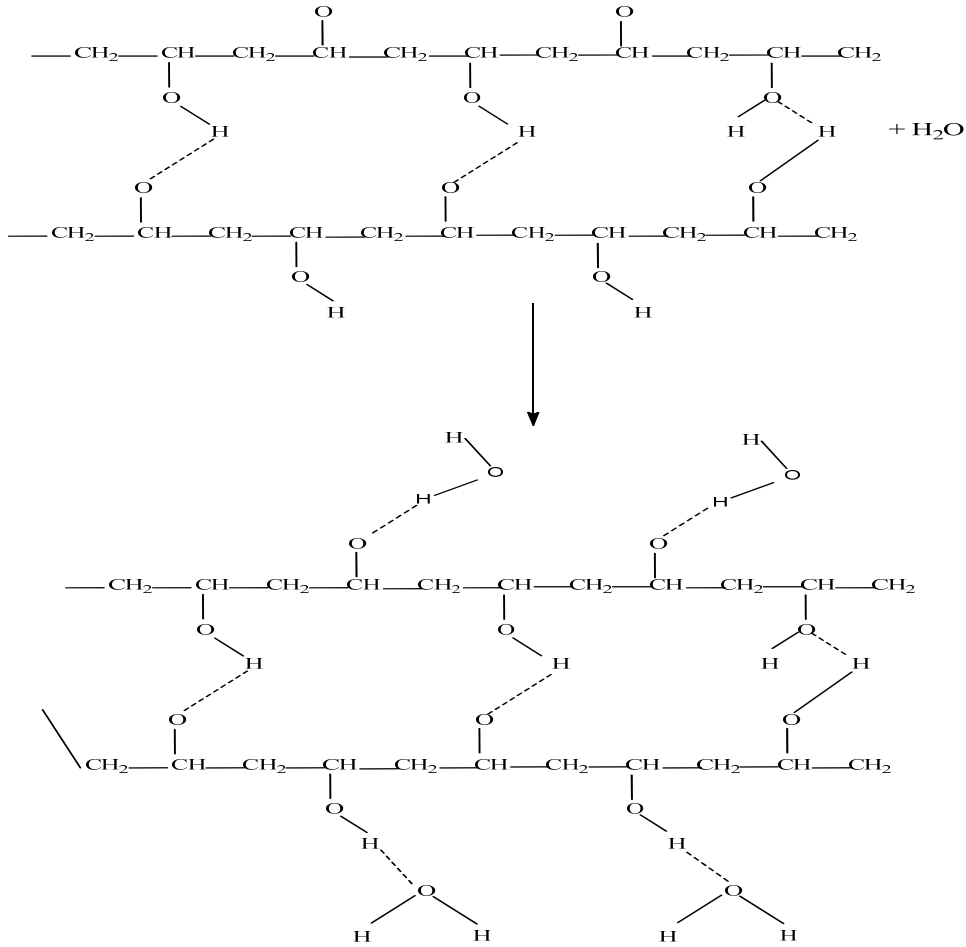
Su en önemli çözücüdür. Suda PVA çözünürlüğü polimerizasyon derecesi, hidroliz ve çözelti sıcaklığına bağlıdır [74]. Bu üç faktör herhangi bir değişim derecesi ve karakter hidrojen bağları arasında sulu çözeltiler, ve bu nedenle PVA ve diğer çözümler özellikleri çözünürlüğü etkiler [79].



Şekil 1.20. PVA Polimerinin Moleküler Yapısı ve Formülü [78]

PVA, hidrojen bağları fazla, yüksek kristalin alan içeren bir polimerdir. Erime noktası, molekül ağırlığına, hidroliz oranına ve polimerin taktisitesine bağlıdır. Tipik erime noktası taktisitesine göre, 228-240°C arasında ataktik, 212-235°C izotaktik, 230-267°C sindiyotaktik olan PVA'nın, camsı geçiş sıcaklığı (Tg) 85°C dir. 58°C de %87-89 oranında hidrolize olur [79]. Kullanım özelliklerini ve biyomedikal uygulamalar için mekaniksel dayanımını, esnekliğini arttırmak, biyo uyumluluğunu geliştirmek için çapraz bağ yapıları oluşturulabilir. Hidrojel yapısı oluşturmak için mükemmel bir yeteneği vardır. PVA jeller fiziksel ve kimyasal yöntemlerle iki fonksiyonlu çapraz bağlı maddelerin, UV ışığıyla veya gama radyasyonu ile bağlanmasıyla oluşmaktadır [72].

PVA gerilme mukavemeti, moleküler ağırlığına ve bağlı nem oranına bağlı olarak, 30 MPa ve 110 MPa arasında değişmektedir. Gerilme mukavemeti değerleri geniş bir yelpazede bulunması, çeşitli uygulamalar için, uygun bir polimer hale getirir [80].



Şekil 1.21. PVA Polimerinin Suda Çözünme Reaksiyonu

1.5. Nano Lifler

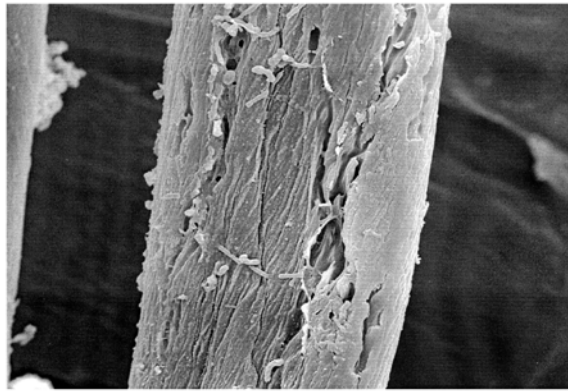
Nanolif, çapları 1,0 mikrondan daha az olan lifler için kullanılan terimdir. Tipik nanoliflerin çapları 50 ila 500 nanometre arasındadır. Grsel büyütme olmadan görülemezler. Nanolifler aşağıdaki yöntemler ile üretilmektedir [81].

- Fibrilasyon
- Meltblown (Eriyikten Püskürtme)
- Bikomponent,
- Elektroirme (Electrospinning)

1.5.1. Nanolif retim Teknikleri

Fibrilasyon Yöntemi

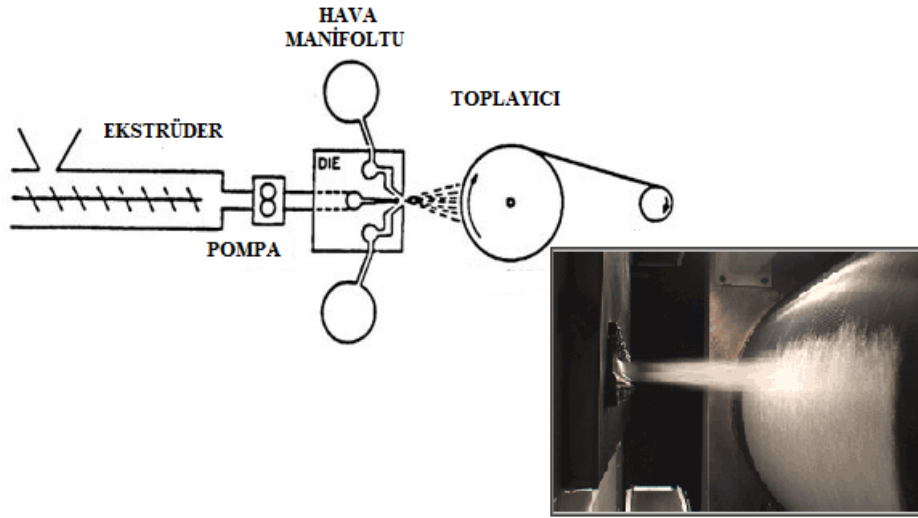
Nanolif retiminde kullanılan bir yöntem olarak, selüloz gibi lineer hücresel yapıya sahip liflerin nano boyutlu daha ince lifikler halinde fibrilasyonu işlemidir [82]. Çözünme, jellesme, farklı çözücüler kullanarak üretim, dondurma ve nano gözenekli köpük oluşturacak şekilde kurutmayı içerir [83]. rnek olarak Poliesterin kuvvetli bazlar kullanılarak, yüzeyden balayarak lifikler halinde kopması şeklinde gelişen soyma işlemi ile lif elde edilmesidir. Bu teknikle üretilen lifler orta düzeyde mukavemet özelliklerine sahip olmalarına rağmen, boyut ve oluşumda büyük değişiklikler gösterirler. Homojen yapıda lif eldesi mümkün olmadığından tekrarlanabilir bir işlem değildir. Elde edilen liflerin çapları ve uzunlukları ve yüzey morfolojileri birbirinden farklıdır [84].



Şekil 1.22. Fibrilasyon Yöntemiyle retilmiŐ Nanolif [78]

Meltblown (Eriyikten Püskürtme) Yöntemi

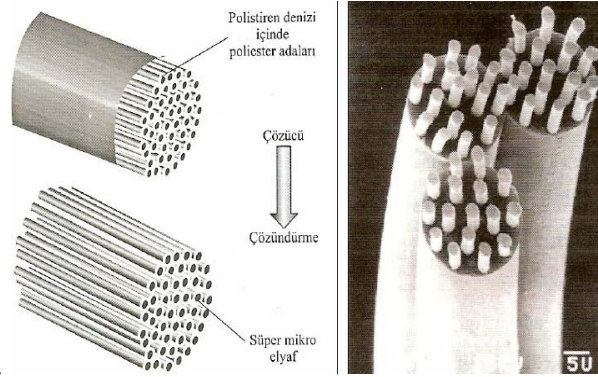
Meltblown prosesi, küçük çaplı lif üretimi için kullanılan yaygın bir yöntem olarak kullanılmakla beraber teorik olarak 0.5 ile 30 µm, pratik olarak ise 2-7 µm çaplarında lif üretmek mümkündür. Meltblown tekniğinde yüksek hızlı sıcak hava ile filamentler düzelerden fibrilli bir tülbent oluşturmak üzere çekim işlemine tabi tutulurlar. Bu işlem genelde nonwoven kumaş üretmek için kullanılan yeni ve yaygın bir yöntemdir. Bu kumaşlar diğer nonwoven kumaşlara oranla daha yumuşak bir tuşeye sahip olmakla birlikte kumaş üzerindeki kaplama özelliği, şeffaflık ve gözeneklilik filament çaplarının farklı dağılımından dolayı farklı oranlarda olabilmektedir. Bu teknolojiye termoplastik lifler kullanılmakla beraber yaygın olarak PET, PP, ve PA 6 kullanılır. Polimer cipsleri öncelikle bir ekstürüder içersine beslenirler burada sıvı hale gelen polimer çeşitli filtrelemelerden geçtikten sonra pompa yardımıyla karıştırıcı bölgede homojenlik sağlamak için iletilir. Bu sistemin normal eriyikten üretim sisteminden farkı düze bölümüdür. Bu sistemde düze enine uzunlukta yaklaşık olarak 1,5-3,0 m arasındadır. Ayrıca düzeden polimer geçirilirken yüksek basınçta sıcak hava üflenerek düzeden çıkan filamentler inceltir ve hareketli bant üzerine dökülür. Filamentler taşıyıcı bantta uzunlamasına serilirler ve daha sonra kalender silindirlerinden geçirilerek levante sarılırlar [85].



Şekil 1.23. Meltblown (Eriyikten Püskürtme) Yöntemi ile Üretilmiş Nanolif

Bikomponent Yöntemi

Bikomponent lif, aynı lifi oluşturacak iki farklı polimerin aynı düze deliğinden akıtılarak elde edilmesi olarak tanımlanabilir. Bikomponent lifler genel olarak kesit şekillerine göre içi-içe, yan-yana, denizde adacık ya da dilimli pasta bikomponent lifler olarak sınıflandırılırlar [86]. Nanoliflerin üretimi için, üçüncü bir yöntem olarak, ayrıştırılabilen veya çözülebilen bikomponent lifleri kullanılmaktadır. Nanoliflerin üretiminde bu teknolojinin kullanımı için birçok yaklaşım ileri sürülmüştür. Üzerinde en çok çalışılan yaklaşım ise standart bir üretim-çekim işlemi ile deniz-adacık tipi bikomponent liflerin üretimidir [85]. Denizde adacık modelinde iki ayrı polimer özel yapılmış düzelerden geçirilerek içyapıdaki polimer fibrilli bir şekilde dış polimerin içine yerleşir. Genelde adacıkların sayısı 100 ile 600 arasında değişmektedir. Filament üretildikten sonra klasik yöntemlerle kumaş veya iplikler oluşturulur. Daha sonra dış ya da deniz olarak adlandırılan polimer uygun çözücüde çözülür. Adacıklar ya da fibrillerin bunların çapları nanometre seviyelerine kadar inebilmektedir. Denizde adacıklar yöntemiyle üretilen lifler özellikle yapay kürklerde, sentetik damarlarda, filtrasyon malzemelerinde ve birçok uygulama alanında kullanılmaktadır [85].



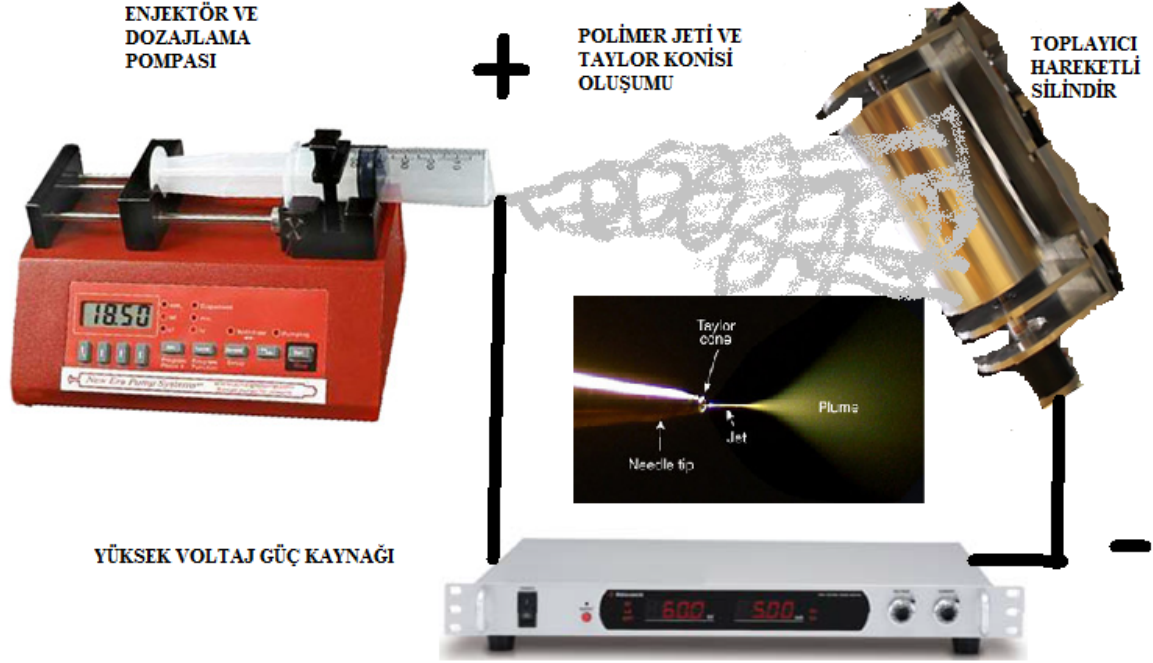
Şekil 1.24. Bikomponent Yöntemi ile Üretilmiş Nanolif [87]

1.5.2. Elektroğirme (Electrospinning)

Polimer esaslı nanoliflerin üretimi için en etkin yöntem elektroğirme yöntemidir. Elektroğirme, akışkanlar dinamiği, polimer kimyası, temel fizik, elektrik fiziği, makine ve tekstil mühendisliği barındıran çok disiplinli bir yöntemdir. Elektroğirme cihazı üç kısımdan meydana gelir.

1. Enjektör ve Dozajlama Ünitesi

2. Yüksek Voltaj Güç Kaynağı (DC)
3. Hareketli ve/veya Sabit Toplayıcı (Plaka, Döner Silindir, Disk v.s. İletken kolektör)

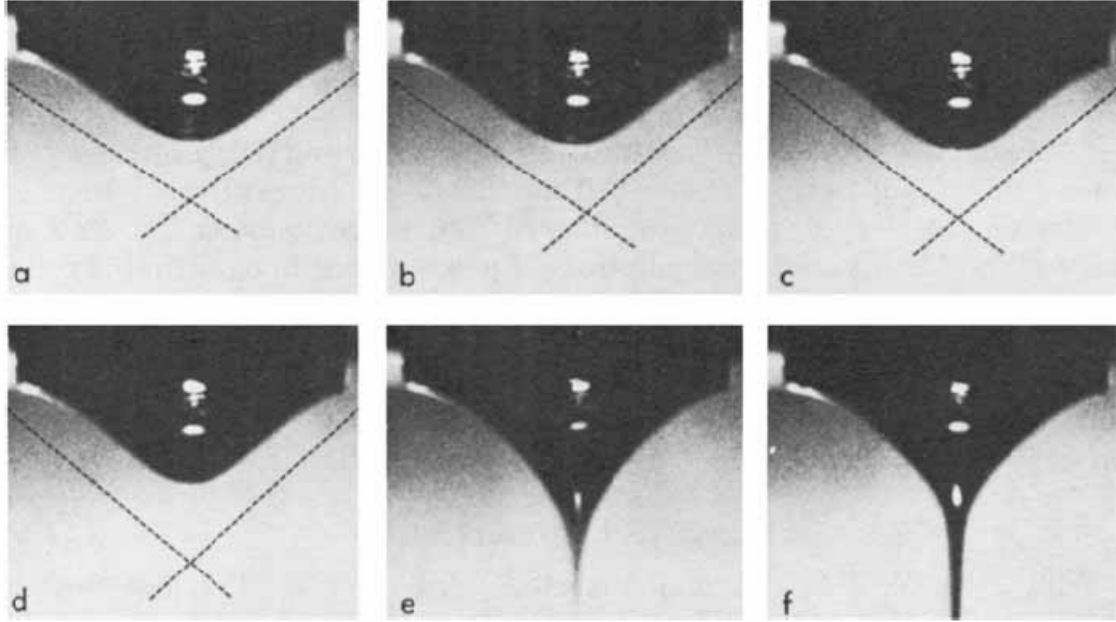


Şekil 1.25. Elektroğirme Cihazı ve Bölümleri

Bu teknikte, polimer uygun bir çözücüde çözülür veya ısı ile eritilir, ucunda küçük bir delik bulunan şırınganın içine yerleştirilir. Daha sonra polimer çözeltisi, şırınganın ucuna artı yük taşıyan kutup olarak, karşısındaki bir toplayıcı metal silindir eksi yük taşıyan kutup olarak elektriksel kuvvet yüklenir. Oluşan elektriksel alana 50 kV'a kadar voltaj gerilimi uygulanır. Besleyici ünitedeki iğnenin ucunda asılı durumda duran polimer damlası kritik bir voltaj değerine kadar, yüzey geriliminin uyguladığı kuvvetlerden dolayı, küresel bir biçimde bulunur. Uygulanan potansiyel fark bir eşik değerine ulaştığı anda, elektrostatik kuvvetler yüzey gerilimi kuvvetlerine eşitlenir. Bu noktada polimer damlası şekil değiştirerek koni biçimini alır. Bu koniye *Taylor konisi* denir.

Şekil 1.26'da polimer damlasının artan voltaj etkisiyle yarı küresel damladan (a), Taylor konisi'ne geçişi (b,c), Taylor konisi'ndeki şekli (d) ve Taylor konisinden bir jet halinde çıkışı verilmiştir. Taylor'ın koni üzerine yaptığı çalışmada bulduğu kritik voltaj değerinde oluşan yarı koni açısı 49.3° dir.

Polimer damlası Taylor konisi halini aldıktan sonra voltajdaki çok küçük bir artışla birlikte koni ucundan bir jet fışkırır (e) Jet toplayıcı levha ile metal iğne ucu arasında ilerlerken farklı yollar izler. Yüklenen jet Taylor konisinden çıktıktan sonra belli bir mesafede kararlı bir şekilde hareket eder. Daha sonra jette kararsızlık hali belirir [81].



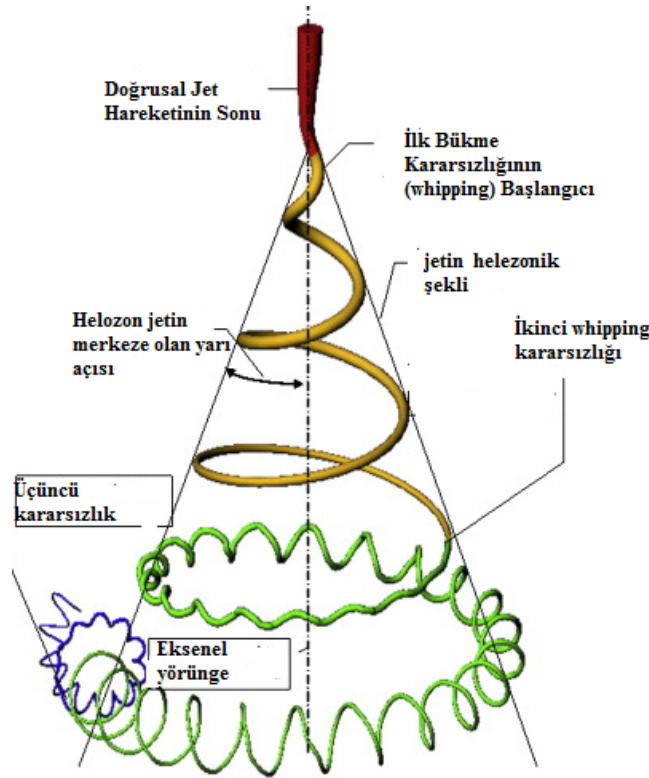
(a) 110° (b) 107° (c) 104° (d) 100°

Şekil 1.26. Artan Voltaj Etkisiyle Taylor Konisi ve Jet Oluşumu

Kullanılan polimerin çözeltisi veya eriyiğinin özelliğine ve sistem değişkenlerine bağlı olarak değişebilen üç kararsızlık hali mevcuttur. Jet bu kararsızlık hallerinden sadece birini gösterebileceği gibi üç kararsızlık halini de gösterebilir [88]. Bu kararsızlık halleri; (i) klasik Rayleigh kararsızlığı, (ii) Eksenel simetrik elektrik alan akımlanması, (iii) Whipping kararsızlığı olarak Shin [88] ve arkadaşları tarafından açıklanması ve matematiksel olarak modellenmiştir. Elektro üretim işleminde en çok görülen kararsızlık hali whippingdir. Whipping oluşumunun nedeni, jet yüzeyindeki yüklerin karşılıklı olarak birbirlerini itmesi ile meydana gelen ve yüklerin bir arada olamamalarından dolayı jette merkezden radyal bir şekilde tork oluşmasıdır. Jet toplayıcı plakaya yaklaştığında ise ana jetten ayrılan küçük jetler meydana gelir. Bu küçük jetlerin oluşmasının nedeni ise radyal yüklerin birbirini itmesi sonucu ana jetten ayrılması olarak izah edilmiştir [89]. Jet yeterince incelmediğinde ve viskoelastik kuvvetler

yeterince sönümlendiğinde yeni whipping kararsızlıkları oluşur. Bu kararsızlık haline ikinci whipping kararsızlığı denir. Bu olay Şekil 1.27’de gösterilmiştir.

Elektroğirme işlemini ilgilendiren iki kuvvet dengesi mevcuttur. İlk prosesin sürdürülmesi için gerekli olan kuvvet sistemi, ikincisi ise işlemin önünde engel teşkil eden kuvvet sistemidir. İlk kuvvet sistemi, damlanın kararlılığını bozarak damlanın deformasyona uğrayıp, damladan ince bir jet oluşmasına yardım eder. İkinci kuvvet sistemi ise sıvının uzayıp akmasına engel olarak damlayı sabitleme eğilimine sürükler.



Şekil 1.27. Whipping Kararsızlığı [90]

Düzeden çıkan jet birinci ve ikinci whipping kararsızlık bölgelerinden sonra lifler toplayıcı plaka üzerine rasgele bir şekilde nonwoven olarak toplanırlar. Toplayıcı levhada oluşan tülbet esaslı yüzeyde çapları 3 nm’den 1 mikronun üzerindeki değerlere kadar değişen lifler bulunabilmektedir. Reneker [89] tarafından üretilmesi başarılan 3 nm çaplı liflerin kesitinde yalnızca 40 molekül bulunduğu gözlenmiştir. Bu sayının yarısı zaten lifin dış çeperini oluşturmaktadır [91]. Elektro üretim prosesi ile elde edilmiş lifler elektrostatik olarak yüklenmiş olabilirler veya yük üretebilirler [83].

Nanolifin azalan çapı, özgül yüzey alanı doğrultusunda büyük artışlara neden olmuştur. Hatta 1 gram polimerden 600 m² alan oluşturmak mümkün hale gelmiştir. Konvansiyonel sistemlerle üretilen ürünlerde ise 1 m²/g civarındadır.

1.5.2.1. Elektroğirme Parametreleri

Mevcut bilgilerden faydalanarak gerek elektro üretim gerekse de elektrospray olsun, son ürünün morfolojisi ve yapısı elektrostatik kuvvetlerin ve çözelti parametrelerinin sinerjik etkisinden etkilenmektedir. Elektro üretim yöntemiyle çözülden veya eriyikten nanolif dönüşümüne birçok değişken etki etmektedir.

Bu değişkenler iki kısma ayrılabilir [92, 93];

1. Çözeltiden nanolif üretimi sırasında etki eden parametreler,
2. Eriyikten nanolif üretimi sırasında etki eden parametreler.

Burada birçok parametre aynı olmasına karşın eriyikten nanolif üretimi sırasında sıcaklık çok önemli bir değişken olarak yerini almaktadır. Bu parametreleri de üç alt başlık altında incelenebilir;

Çözelti veya eriyik değişkenleri [93, 94]

- a. Moleküler ağırlık,
- b. Moleküler ağırlık dağılımı,
- c. Polimerin yapısı (lineer, dallı, ağ),
- d. Çözelti özellikleri,
 - d1. Viskozite,
 - d2. İletkenlik,
 - d3. Yüzey gerilimi,
 - d4. Elastiklik,
 - d5. pH.

İşlem değişkenleri,

- a. Jet ucundaki elektrik potansiyeli (uygulanan voltaj),

- b. Düze içindeki hidrostatik basınç,
- c. Polimer akış hızı,
- d. Toplama plakası ile düze arasındaki mesafe,
- e. Toplama plakasının hareketi.

Çevresel değişkenler

- a. Sıcaklık,
 - a1. Eriyik sıcaklığı,
 - a2. Çözelti sıcaklığı,
 - a3. Ortam sıcaklığı,
- b. Bağıl nem,
- c. Hava akış hızı,
- d. Vakum

Elektro üretim üzerinde son zamanlarda yapılan çalışmaların çoğu prosesin esasının anlaşılması üzerine yoğunlaşmaktadır. Nanolif morfolojisinin, yapısının ve yüzey fonksiyonlarının kontrolünün kazanılması gerekir. Çeşitli polimer ve biyopolimerler için elektro üretim koşullarının belirlenme çalışmaları yapılmaktadır. Örneğin polimer çözeltisi polimer karışımlarına neden olacak kadar yüksek konsantrasyona sahip olmalıdır. Ancak, çok yüksek viskozite elektrik alanından kaynaklanan polimer hareketini önler. Çözeltinin yüzey gerilimi yeterince düşük olmalı, yük yoğunluğu yeterince yüksek olmalıdır. Şırınganın kılcal ucu ile toplayıcı arasındaki mesafenin azaltılmasıyla morfolojik değişimler yapılabilir. Mesafeyi arttırarak veya elektrik alan gücü azaltılarak damla yoğunluğu azaltılır. Yüklü alanlar periyodik yollarla morfolojiyi etkileyebilir, yüzey sekilerinde değişikliğe sebep olabilir [93].

1.6. Literatür Araştırması

(Uslu, Keskin ve ark.2010) PVA, PVP, PEG gibi biopolimerlere aleo vera jelini ekleyerek bir dizi melez nanolifler imal etmişler ve potansiyel bir yara örtüsü materyali olarak kullanılmak üzere elektroegirme yöntemine göre pansuman materyali oluşturmuşlardır. Aloe vera eklentisinin, pH, yüzey gerilimi, vizkozite ve iletkenlik gibi

bazı çözeltili özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Üretilen nanolifli yara örtüleri, SEM, FI-TR, DSC gibi enstrümental cihazlarda tanımlanmıştır. SEM sonuçlarına göre, lif çaplarının 200-500 nm aralığında homojen, ardarda dizilmiş ve düz bir doğrultuda olduğu gözlenmiştir. Termal özellikleri DSC de incelendiğinde, ağırlıkça %3 lük Aleo vera eklentisinin kristalin yapıda ve çapraz bağlı melez bir polimer oluşturduğunu, amorf yapının yumuşama sıcaklığının $T_m 219^{\circ}\text{C}$ olduğunu göstermektedir [95].

(Moran ve ark.2003) polilaktikasit (PLA)/Poliglikolikasit (PGA) kompozitler üzerinde büyük baş hayvanların eklemelerinde kullanılan kırıkta hücreyi geliştirmişler ve doku kompozisyonunun fiziksel ve yapışma etkilerini incelemişlerdir. Çalışmada gözenekli PGA nonwoven kumaş bir çözücü buharlaştırılması yöntemiyle PLA ile kaplanmış ve kompozit oluşturulmuştur. Doku iskelesine gittikçe artan miktarda PLA ilave edilmesiyle oluşan doğrusal artış, %68 PLA içeren iskeleler için yaklaşık 20 kPa dan 1 kPa kadar azalmıştır. Bu doku iskelesinin karakteristik bozulma zamanı %68 PLA içerenler için 45 gün iken hiç içermeyenlerde 5 güne kadar azalma göstermiştir. Çalışmada ortaya konan sonuçlar incelendiğinde PLA katılımının artmasının doku iskelesine hücre bağlanmasını azalttığı, fakat hücre dışı matris yapının mekanik özelliklerini arttırdığı gözlenmiştir [96].

(Özkoç, 2008) Çalışmasında doymuş alifatik poliesterler doku mühendisliğinde üç-boyutlu yapı iskeleleri için en sık kullanılan biyobozunur sentetik polimerler olduğunu belirtmiştir. Bu grubun içeriğinde poli (laktik asit) (PLA), poli (glikolik asit) (PGA), ve poli (laktid-ko-glikolit) (PLGA) kopolimerleri bulunduğunu PLA'nın L-PLA (PLLA), D-PLA (PDLA) ve rasemik karışımı D,L-PLA (PDLLA) olmak üzere üç çeşidi olduğunu anlatılmıştır. Bu biyobozunur polimerler; PLA, PGA, PCL; bozunma hızlarına göre $\text{PGA} > \text{PDLLA} > \text{PLLA} > \text{PCL}$ şekilde sıralandıklarından bahsetmiştir. Biyobozunur polyesterlerin biyolojik olarak bozunması, ester bağlarının hidrolizi sebebiyle suyun çekilmesi ile gerçekleşmektedir. Bozunma kinetiğinde kimyasal bileşim, konfigürasyon, işleme şekli, molar kütle, polidispersite, çevresel koşullar, kristalinite, morfoloji (örneğin gözeneklilik) ve oryantasyonu, matristeki kimyasal reaktif bileşenlerin dağılımı, ilave katkıları, monomer varlığı etkili olduğu anlatılmıştır. Örneğin yüksek oranda PGA içeren kopolimerler çok hızlı bozunur yapıda olduğu, PDLLA ortopedik biyomedikal malzemeler konulu araştırmalarda kullanıldığı, mükemmel hücre içi uyumluluğu sebebiyle de osteokondüktif potansiyel sergilediğini

anlatmıştır. Düşük molekul ağırlıklı PDLA gelişim faktörü, antibiyotik veya pıhtılaşma uygulamalarında ilaçlarla kombine edilerek ilaç salınım sistemlerinde ve yapı iskelesi üretiminde kullanılmakta olduğunu çalışmasında belirtmiştir [97].

(Kronze, Helder ve ark.2009) Yaptıkları bilimsel derlemede Tıpta biyo parçalanabilen (bozunabilen) polimerlerin ilk kullanımının 20. Yüzyılın ortalarında vücut içi yara dikişlerinde kullanıldıklarından bahsetmişler ve 1990'lı yıllarda kemik cerrahisinde potansiyel uygulamalarda kullanılan Laktik asid içeren polimerlerin özelliklerinin iyileştirilmesini araştırmışlardır. Doku oluşumunda bu tip polimerlerin biyo işlevselliği, biyomekaniğini ve sterilizasyon özellikleri makalede incelenmiştir. Kemik dokusu oluşumunda nanolif kullanımının hücre oluşumu sağlayan ECM (hücre dışı matris) yapıların biyo uyumluluğun olumlu olduğundan bahsedilmiştir [98].

(Huang, Zhang ve diğerleri 2003) Elektroegirme yönteminin polimer nano lif üretimi için en uygun yöntem olduğunu, son yıllarda nanoliflerin çözündürülebilmesi için başarılı çözücüler üretildiğinden bahsetmişlerdir. Nanokompozit uygulamalarında takviye nano lif kullanımı, bu liflerin yapı ve özelliklerinin karakterize edilmesi, konuyla ilgili uygulamalar, elde edilen yapıların modellenmesi ve simülasyonu ile ilgili kapsamlı bir inceleme yapılmış, liflerin üretim koşullarıyla ilgili makaleler özetlenmiştir. Ayrıca makalede araştırmalarda karşılaşılan sorunlar ve gelecekte konuyla ilgili gelişmeler de tartışılmıştır [99].

(Albana, 2006) Yüksek lisans çalışmasında mikroorganizmalar tarafından üretilen bir polyester olan poli (3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat) (PHBV) ve bunun karışımları, doku mühendisliğinde kullanılmak üzere “yaş eğirme” ve “elektro eğirme” yöntemleriyle lif yapıları hücre taşıyıcısı oluşturulmasında kullanmıştır. “Yaş eğirme” yöntemiyle oluşturulan lifli yapıların çapları 10-50 mikrometre arasında değişmektedir. Boyutu etkileyen en önemli etkenler arasında polimer konsantrasyonu ve karıştırma hızı gelmektedir. Çalışmada, en uygun konsantrasyon %15 (w/v) olarak belirlenmiştir. “Elektro eğirme” yöntemiyle elde edilen polimerik ipliklerin “wet spinning” yöntemiyle elde edilenlere göre daha ince olduğu gözlenmiştir. Liflerde oluşabilen polimer boğumlarının biçimi ve kalınlığı çözeltinin akışkanlığı, kullanılan potansiyel, uzaklık ve polimer tipi gibi öğelerden etkilenmektedir. Liflerin çapları özellikle polimer konsantrasyonundan büyük ölçüde etkilenmektedir. Konsantrasyonun

%5 (w/v) 'den %15 (w/v) 'e yükseltilmesi ile liflerin çapını 284 ± 133 nm'den 2200 ± 716 nm'ye yükseldiği gözlenmiştir. Uygulanan potansiyeldeki artış (20 kV'dan 50 kV'a) lif çapında beklenen azalmayı göstermemiştir. PHBV8 ile laktid kökenli polimerlerin (PLLA, P (L,DL-LA) ve PLGA (50:50)) karışımlarının kullanımı daha az boğumlu ve genel olarak tek düze kalınlıklı liflerin oluşmasını sağlamıştır. İnsan osteosarkoma hücreleri (SaOs-2) kullanılarak gerçekleştirilen *in vitro* çalışmalar "yağ eğirme" tekniğiyle oluşturulan liflerin hücrelerin yayılması açısından uygun olmadığını, "elektro eğirme" yöntemiyle yapılan taşıyıcıların ise hücrelerin büyümesi ve taşıyıcı içinde yayılması bakımından uygun olduğunu göstermiştir. PHBV10, PHBV15, PHBV-PLLA, PHBV-PLGA (50:50) ve PHBV-P (L,DL) LA ile elde edilen yapıların yüzey gözenekliliği sırasıyla 38.0 ± 3.8 , 40.1 ± 8.5 , 53.8 ± 4.2 , 50.0 ± 4.2 ve 30.8 ± 2.7 olarak saptanmıştır. Oksijen plazma tekniğiyle yapılan yüzey değişikliklerinin hücre çoğalma hızını çok az arttırmıştır. Çalışmada, electrospinning" yöntemiyle elde edilen bütün hücre taşıyıcılarının kemik doku mühendisliğinde kullanılma potansiyeline sahip olduğu gösterilmiş ve PHBV-PLLA polimer karışımları kullanılarak hazırlanan taşıyıcıların en iyi sonucu verdiği belirlenmiştir [100].

(Üstündağ ve ark, 2010) Elektro çekim yöntemi ile elde edilen alginat nanolifli yüzeylerin yara örtüsü olarak kullanım potansiyeli, gerçekleştirilen *in vivo* çalışmalarla makroskobik olarak değerlendirilmiştir. 2/1 hacimsel karışım oranında %9 PVA/%1 NaAlg çözeltilisinden elektro çekim yöntemi ile nanolifli yüzeyler üretilmiştir. Bu yüzeylerin suya dayanımını geliştirmek için, çapraz bağlama işlemi uygulanmıştır. Yara örtüsü olarak üretilen nanolifli yüzeylere ve ticari alginatlı yara örtüsü olan Suprasorb-A'ya SEM analizleri, kalınlık ve hava geçirgenliği testleri uygulanmıştır. *In vivo* çalışmalarda, gazlı bez, Bactigras, Suprasorb-A ve elektro çekim ile üretilen PVA/NaAlg nanolifli yüzey ile kapatılmış yaraların yara iyileştirme performansları makroskobik olarak değerlendirilmiş ve kıyaslanmıştır. Elektro çekim yöntemi ile üretilmiş yüzeyin yara iyileştirme potansiyeli; ilaç emdirilmiş gazlı bezden daha iyi, antibakteriyel bir örtü olan Bactigras ile benzer olmuştur. Sonuçlar, PVA/NaAlg nanolifli yüzeylerin yara örtüsü olarak kullanılabilir olduğu öngörüsünü doğrulamıştır [101].

(Bruneton,1995) .Ayrıca jel, amino asitler, lipidler, özellikle kan kolesterol ve lipid düzeyleri üzerine etkili olan ve üzerlerinde son derece yoğun çalışmalar yapılan bitkisel

steroller (*lupeol, kampesterol ve beta-sitosterol*), tanenler, bitki hormonları ve çeşitli enzimleri de içermektedir [102].

Şimdiye kadar Aloe vera jel'de yaklaşık 75 kadar madde saptanmıştır (Wogler ve Ernst, 1999), Bu fonksiyonel ajanları (Townsend,1998) den modifiye ederek, aşağıdaki listeyi oluşturmuşlardır [104].

(Yıllar, 2007) Aloe vera jel'in en çok denenmiş ve sonuçları en iyi şekilde incelenmiş olan kullanım alanı, kozmetik amaçlı kullanımının yanısıra inflamatuvar deri hastalıkları, hafif yaralanmalar, termal ve radyasyon yanıkları gibi cildi ilgilendiren olaylardır

Yanıklarda geleneksel olarak kullanılmıştır. Ayrıca krem, güneş losyonu, tıraş kremi, merhemler ve yüz maskelerinin içinde nemlendirici olarak da bulunmaktadır. Aloe vera jel preparatlarının yara iyileşmesini hızlandırıcı etkileri çok sayıdaki deneysel araştırmalarla gösterildikten sonra, Aloe vera jelin bu etkiyi nasıl meydana getirdiğinin ve hangi komponentlerinin rol aldığına ortaya konulması için yapılan çalışmalar yol almaya başlamıştır. İlk olarak, Aloe vera jel'in makrofaj ve fibroblastları direkt olarak uyardığı ve fibroblast aktivasyonunun da hem kollajen hem de proteoglikan sentezini arttırarak, doku tamirini hızlandırdığı ve bu etkinin oluşmasında jel içindeki polisakkaridlerin ve özellikle de bunlardan oluşan *mannoz-6fosfat'* m rol aldığı bildirilmiş ve ayrıca bu maddenin fibroblastların yüzeyinde bulunan büyüme faktörü reseptörlerine bağlanarak etkinliklerini arttırabileceği de ifade edilmiştir Başka bir çalışmada, yara iyileştirici jel fraksiyonunu ayırmaya çalışmış ve saflaştırdıkları glikoprotein fraksiyonunun, insan ve fare doku kültürlerinde epidermal doku oluşumunu hızlandırdığını göstermişlerdir; bu fraksiyon, “glikomannoz=asemannan” olarak adlandırılmıştır

Aloe vera jel ile donma yaralarının iyileştirilmesine ait deneysel çalışmalar da yapılmıştır; buradaki etkisi ile doku kaybının azaltıldığı vurgulanmış ve etki mekanizmaları, tromboksan oluşumunu bloke edici etkisi ile açıklanmaya çalışılmıştır. Yanıklar da, yara iyileşmesinde olduğu gibi Aloe jel tedavisinin alışılmış konularındandır Yanık iyileşme sürecine, özel bir yara iyileşmesi süreci olarak bakmak mümkündür. Yanık vakalarında jelin kullanılmasının mazisi, 1930 yıllarından başlamakta ve bunların büyük bir bölümü de klinik gözlemleri içermektedir [105].

Aloe vera jelin içeriğindeki maddeler ve aktiviteleri ortaya çıktıkça kobaylar, tavşanlar ve insanlarda yapılan klinik incelemelerin ilerlediğini ve ısı yanıkları, donma yanıkları ve elektriksel yanıklarla meydana gelen yumuşak doku hasarlarında jelin, tedavi edici bir potansiyele sahip olduğu gösterilmiştir (Heggars *ve ark*, 1993) [106].

Rodriguez-Bigas ve Kivett'in deneysel çalışmalarında, yanıklara Aloe vera jel tabikinden sonra, hem iyileşmenin hızlandığı hem de ortamdaki bakteri sayısında %60 oranında bir azalma meydana geldiği gösterilmiştir (Rodriguez-Bigas *ve ark*, 1988) [107].

(Muller *ve ark*, 2003) Yine deneysel bir çalışmada, tek başına uygulanan gümüş sülfadiazinin yara iyileşmesinde bir gecikmeye neden olduğu, buna karşılık aloe vera jel ve nistatin eklenmesinin bu durumu düzelttiği belirtilmektedir [108].

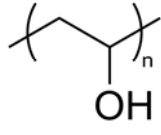
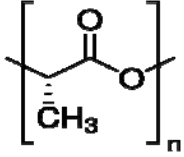
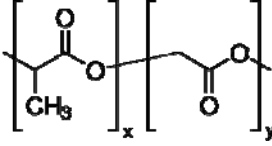
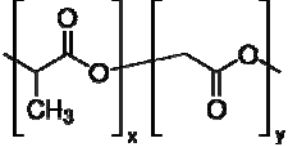
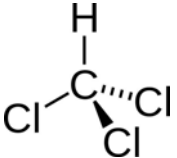
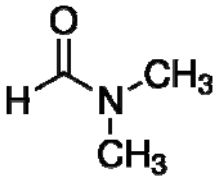
(Kalıpçı, 2004) [Aloe Veranın cilt bakımı ve cildi yumuşatıcı etkisi binlerce yıldan beri bilinmektedir. Günümüzde de estetisyenler ve güzellik salonu sahipleri Aloe Vera içeren ürünleri günlük çalışmalarında rutin olarak kullanmaktadırlar. Bu etkilerin ardında, Aloe Veranın cilde çok kısa sürede ve yüksek oranda penetre olması özelliği bulunmaktadır. Bir görüşe göre, bu penetrasyon yeteneği, Aloe'nun suyun yüzey gerilimini düşürmesi sonucu oluşmaktadır. Bu özelliği sayesinde, Aloe Vera, beraberindeki kozmetik ajanları da sürüklemekte ve deri dokusu içinde istenilen yerlere ulaşmalarını sağlamaktadır. Bu penetrasyon, Aloe Vera içinde yer alan aktif maddelerden hiyalüronik asitin cilt altı dokulara kadar inmesine yol açmaktadır. Hiyalüronik asit ciltteki toksinleri uzaklaştırarak diğer aktif maddelerin daha etkin çalışmaları için gerekli yapıyı oluşturmaktadır. Aloe Veranın cilt üzerindeki bir diğer etkisi de epitel hücreler arasında yer alan boşlukları sürekli olarak açık tutması ve uygulandığı bölgedeki kan akımını hızlandırarak ölü hücrelerin ortamdaki uzaklaştırılması ve yeni, genç hücrelerin oluşumunu sağlamasıdır. Bitkinin yapısında bulunan aminoasitler yeni hücre yapımını hızlandıran faktörlerdir [105].

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Çalışmada Kullanılan Malzemeler

Biyopolimerlere aloe vera jel ekleyerek nanokompozit oluşturmak amacıyla yapılan bu çalışmada, elektroçirme yöntemi kullanılarak, 95:05, 90:10, 80:20 oranlarında karıştırılmış Aloe vera Jel (AVG)/Polivinilalkol (PVA) polimerinin su ile oluşturulan çözeltilerinden üretilen nanolif içeren yapılara, yine aynı üretim yöntemi kullanılarak PLLA polimeri, PLGA (50:50) ve PLGA (75:25) kopolimerlerinin 1g/10 ml oranında %80CHCl₃: %20 DMF karışımı polimer çözeltiden elde edilen nanolifin, taşıyıcı 2.katman olarak eklenmesiyle tabakalı nanobiyokompozit yapı elde edilmiştir. Öncelikle Forever Living Products firmasından elde edilen stabilize edilmiş (ortam koşulları için kimyasal işleme dayanımı arttırılmış), AVG alınarak sokslet kartuşu kullanılarak süzme işlemi yapılmış, bitkisel artıklardan arındırılmıştır. Biyo polimerler PLLA ve kopolimerleri PLGA (50:50) ve PLGA (75:25), Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. PVA polimeri, iletkenlik arttırmada kullanılan NaCl ve polimerleri çözme işleminde kullanılan kloroform çözücüsü ise Merck firmasından temin edilmiştir. Kullanılan tüm kimyasallar herhangi bir işleme tabi tutulmadan kendi saflıkları ile çözeltilere eklenmiştir. PVA ve AVG maddelerini çözmek için deiyonize su kullanılmıştır.

Tablo 2.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar ve Bilinen Özellikleri

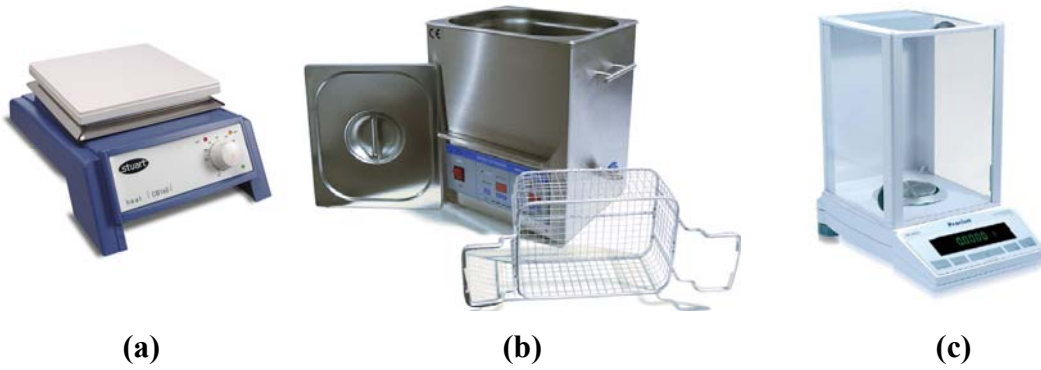
Kimyasal Madde	Firma ve Kod Numarası	Formülü	Özellikleri
Aloe Vera Jel	Forever living Product	AVG	33.8 Fl. Oz. 500ml Stabilize edilmiş Tutuşma sıcaklığı >230 °C Çözünme sıcaklığı (20 °C) erime noktası 200 °C 70.000 mol yoğunluk 1.3 g/cm ³ pH 4.5 - 7.0
PVA (Polivinilalkol)	Merck 843869		
Poly (L-lactide)	Sigma Aldrich P1566 Lactel® BP-0600		85,000-160,000 mol
Poly (D,L-lactide-co-glycolide)	Sigma Aldrich P1941 Lactel® BP-0300		lactide: glycolide (75:25), 66,000-107,000 mol Saklama Isısı: -20°C
Poly (D,L-lactide-co-glycolide)	Sigma Aldrich P2191 Lactel® BP-0100		lactide: glycolide (50:50), t 30,000-60,000 mol Saklama Isısı: -20°C
Kloroform (CHCl ₃)	Sigma Aldrich C2432		Kloroform %99saflıkta 100-200ppm Amilen düzenleyici içerir.
N,N-Dimetilformamit (DMF)	Sigma Aldrich 270547		Susuz %98.8 Saflıkta
Sodyum Klorit	Sigma Aldrich 13423	NaCl	%99.0-100.5 Kuru madde oranı ≤0.00002%Al

2.2. Polimer Çözeltilerin Hazırlanması

PLLA polimeri, PLGA (50:50) ve PLGA (75:25) kopolimerleri 1g/10ml oranında %80CHCl₃ %20DMF karışımlı çözeltide çözündürülerek, çözelti iletkenliğini ve dolayısıyla elektroğirmede çözeltinin çekim kuvvetini arttırmak için içerisine 0.1 g

NaCl eklenerek manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırılır. Homojeniteyi arttırmak için Ultrasonik banyoda 10 dk kahverengi kapaklı şişe içerisinde (çözeltinin uçmaması için) homojenize edilir.

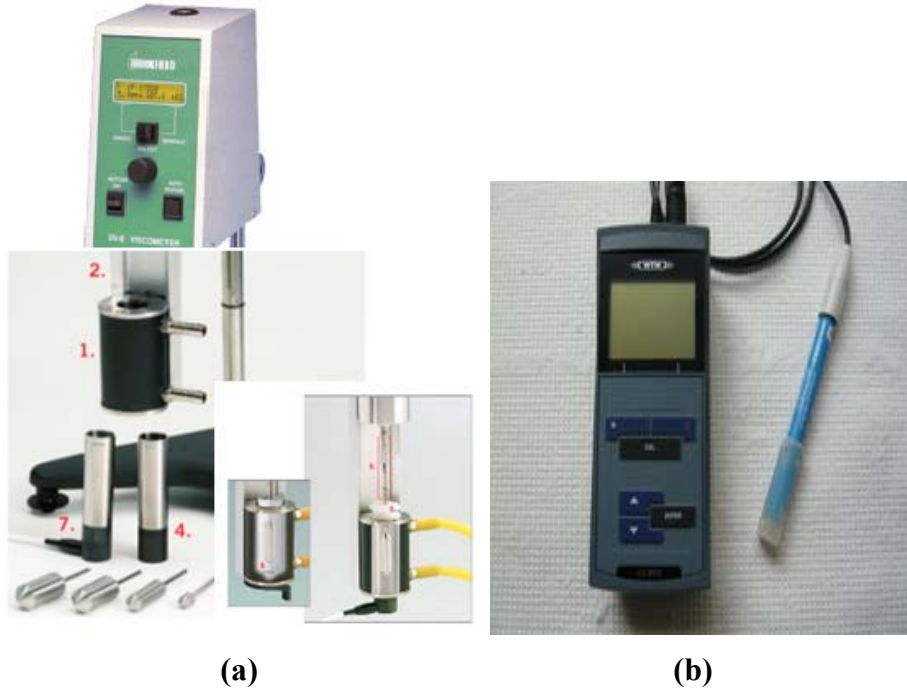
Polivinilalkol (PVA), ağırlıkça %12 oranında deiyonize su ile 24 saat manyetik karıştırıcıda homojen olarak karıştırılarak, çözünmesi sağlanır. Hazırlanan PVA çözeltisi, 10ml hacim içerisinde, %95, 90, 80 konsantrasyonlarda alınarak, içersine %5, 10, 20 oranlarında stabilize edilmiş AVG eklenmiştir. 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılan PVA/AVG çözeltilerinin homojeniteyi arttırmak için ultrasonik banyoda 10 dakika kavitasyon ortamında (hava içerisinde gaz baloncukları oluşturarak) homojenize edilir. Çözeltilerin karıştırma işlemlerinde, Stuart SB 162 marka manyetik karıştırıcı, sonra Everest CleaneX marka ultrasonik banyo kullanılmıştır. Tartım İçin 0.0001g hassasiyetli Precisa XB220A hassas terazi kullanılmıştır.



- (a) Stuart SB 162 marka manyetik karıştırıcı
(b) Everest CleaneX marka ultrasonik banyo
(c) Precisa XB220A hassas terazi

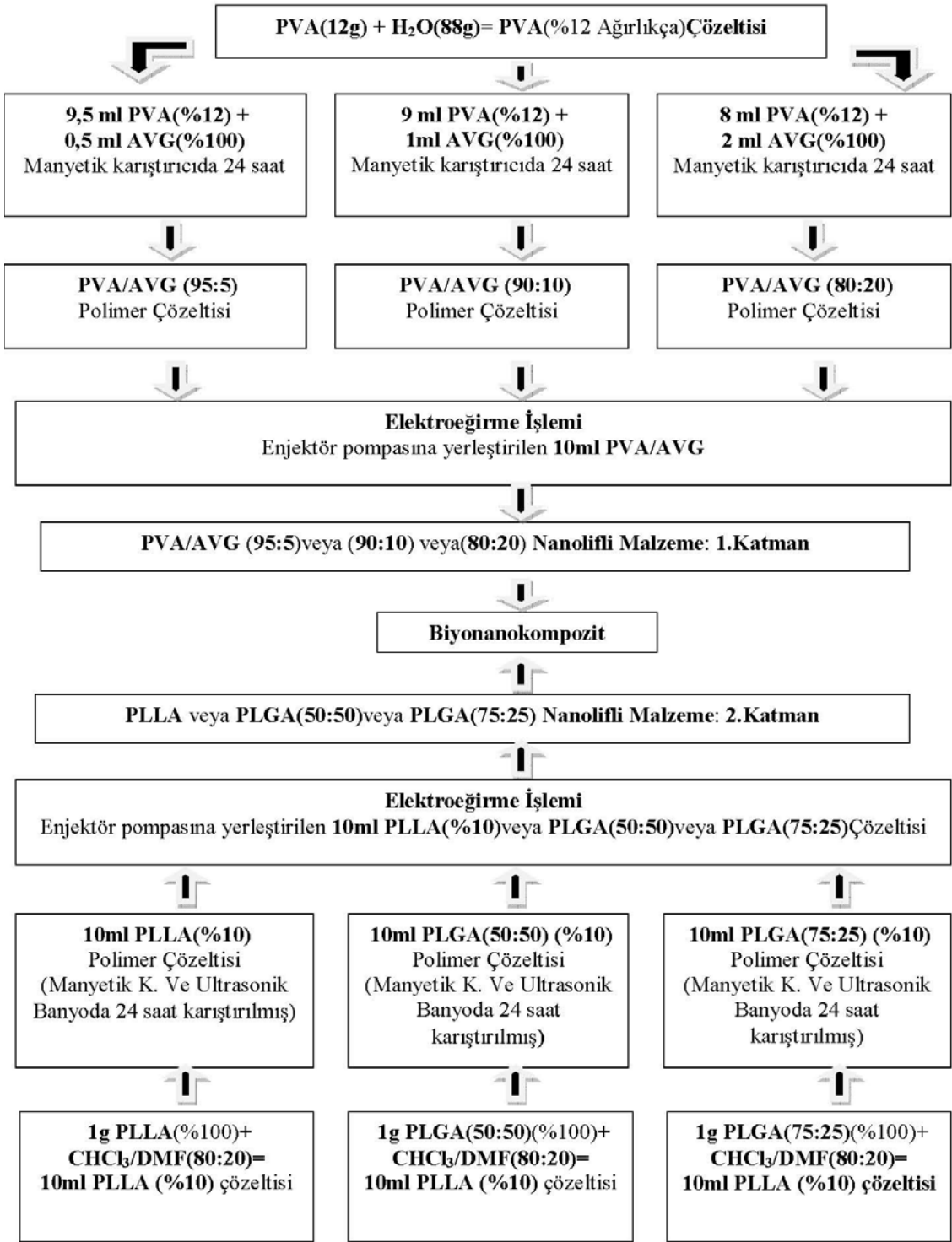
Şekil 2.1. Çözelti Hazırlamada Kullanılan Cihazlar

Hazırlanan Polimer çözeltilerin, pH ve iletkenlik (mS/cm) değerleri, **WTW Cond 3110** marka El tipi pH iletkenlik ölçer cihazıyla, Viskozite değerleri ise **Brookfield DV-E** viskozimetre cihazıyla ölçülmüştür. Viskozite ölçümünde, az miktardaki numunelerin ölçümü için küçük numune adaptörü (10ml ve altındaki hacimdeki çözeltiler için) s21 numara spindle (dönen mil) kullanılmış, 100rpm de, 25⁰C de, cp (santipoise) olarak değerler okunmuştur.



Şekil 2.2. (a) Viskozimetre ve Küçük Numune Adaptörü
(b) pH metre ve İletkenlik Ölçer

Çalışmaya ait biyonanokompozit Üretim Akış şeması Şekil 2.3'te verilmiştir. Çalışmada, çözeltileri hazırlanan polimer maddelerden, içerdikleri polimerin %karışımlarına bağlı olarak 30 farklı çözelti oluşturulmuştur. Tüm çözeltilerin pH, iletkenlik ve viskozite değerleri ölçüldükten sonra nanolif üretimi için enjektörlere yerleştirilmiştir. Aşağıda, Tablo 2.2'de hazırlanan çözeltiler ve karışım oranları verilmiştir.



Şekil 2.3. Biyanokompozit Üretim Akış Şeması

Tablo 2.2. Hazırlanan Çözeltiler ve Karışım Oranları

No	Polimer	Karışım Oranı
1	PVA (%12)	100%
2	PLLA (%10)	100%
3	PVA (%12)/AVG	%95/%5
4	PVA (%12)/AVG	%90/%10
5	PVA (%12)/AVG	%80/%20
6	PLLA (%10)/PVA (%12)	%100 & %100
7	PLLA (%10) PVA (%12)/AVG	%100 & %95/%5
8	PLLA (%10) PVA (%12)/AVG	%100 & %90/%10
9	PLLA (%10) PVA (%12)/AVG	%100 & %80/%20
10	PLGA (50/50) [%10]	100%
11	PLGA (50/50) [%10]PVA/AVG	%95/5
12	PLGA (50/50) [%10]PVA/AVG	%90/10
13	PLGA (50/50) [%10]PVA/AVG	%80/20
14	PLGA (50:50) (%10)/PVA (%12)	%100 & %100
15	PLGA (75/25) [%10]	100%
16	PLGA (75/25) [%10] PVA/AVG	%95/5
17	PLGA (75/25) [%10] PVA/AVG	%90/10
18	PLGA (75/25) [%10] PVA/AVG	%80/20
19	PLGA (75/25) [%10] PVA (%10)	%100 & %100

2.3. Elektroğirme İşlemi

Çalışmanın yapıldığı elektroğirme cihazı, dikey üretim prensibine göre çalışan (İğne aşağıda, toplayıcı silindir yukarıda olan) Invenso firmasının NS24 laboratuvar tipi makinesiyle gerçekleştirilmiştir. Enjektöre çekilen polimer çözelti, dozajlama ünitesine yerleştirilerek, ml/dk hız ayarlı enjektör pompası yardımıyla, çapı 20 gauge olan düzeye pompalanır. Düzeden çıkan polimer jeti 35 d/dk dönüş hızında merkezden sağa ve sola doğru salınım yapan ve düzeden 15-30 cm yukarıda bulunan 8cm çapındaki toplayıcı silindire, ortalama 30 kV'lık AC alternatif akım voltajı ile oluşan elektrik alana yönlendirilerek nanolifli 2 katlı kompozit yapılar oluşturulmuştur. Nanokompozit üretimi, 26-30 °C de ve %30-42 bağıl nemde yapılmıştır.



Şekil 2.4. Invenso NS24 Elektroğirme Cihazı

Tablo 2.3. Elektro Eğirme Üretim Parametreleri

POLİMER Çözültüsü	NaCl (g)	Üretim Hızı (ml/saat)	Toplayıcı Uzaklığı (cm)	Üretim Sıcaklığı (°C)	Relatif Nem (%)	AC Akım Voltajı (kV)
PVA/AVG	-	1	15	26	40	33
PLLA	0.2	0.30	27	29	32	30
PLGA (50:50)	0.1	0.25	30	30	35	34
PLGA (75:25)	0.1	0.30	27	29	32	32

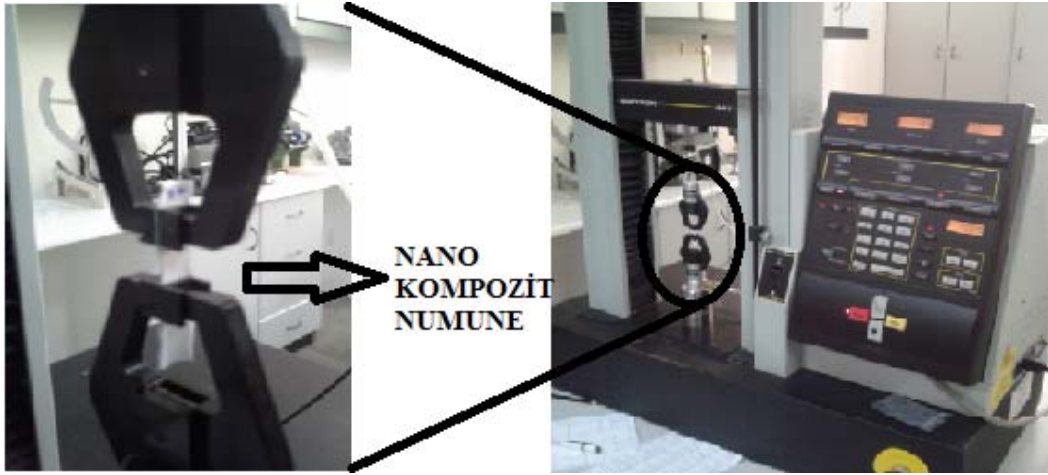
2.4. Mukavemet ve Uzama Testleri

Çalışmada nanokompozit numunelerin mekanik özellikleri Instron 4411 marka cihaz ile mukavemet testleri yapılarak incelenmiştir. Test numuneleri kuru halde olup 30x10 mm boyutlarında, makine yönünde ve malzeme eni yönünde olmak üzere hazırlanmıştır. Numunelere ilk olarak, James & Heal Co. Ltd firmasının RB Cloth Tickness Tester marka kalınlık ölçer cihazı ile malzeme kalınlığı ölçümü yapılmıştır.

Nanokompozit malzemeler elektroğirme işlemi sırasında alüminyum folyo üzerinde oluşturulduğundan, yapışmış olan malzemenin ayırma işlemi sırasında oluşabilecek tahribatı ve buna bağlı mukavemet kaybını önlemek için ayrılmamıştır. Bu nedenle

mukavemet ve kalınlık değerlerini hesaplamak için öncelikle tek başına alüminyum folya malzemenin mukavemet ve kalınlık değerleri test edilip toplam malzeme değerlerinden çıkarılmıştır.

Mukavemet testinde, numunelere 50 N (Newton)'luk kuvvet 10 mm/dk piston hızıyla uygulanmıştır. Elde edilen mukavemet değerleri makineden kg/f olarak kaydedilmiş, daha sonra Megapascal'a (Mpa) evrilmiştir. Uzama değerler ise, makine üzerinden milimetre (mm) olarak okunarak daha sonra %olarak hesaplanmıştır.



şekil 2.5. Instron 4411 Mukavemet Test Cihazı ve eneler Arasındaki Nanokompozit Test Numunesi

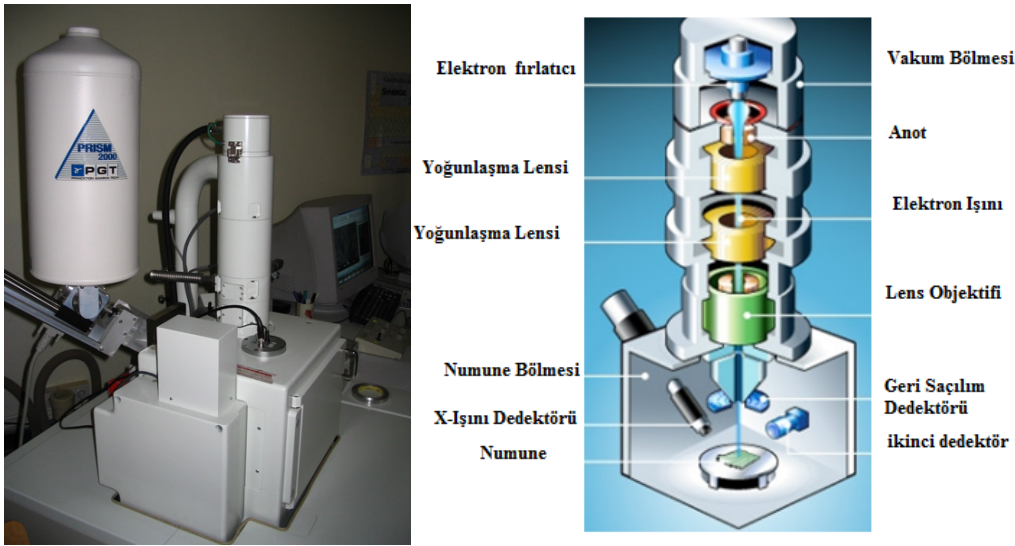


şekil 2.6. Kalınlık lme Cihazı

2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Görüntüleme

Nanoliflerden elde edilen kompozit kumaş yapılarının görüntülenmesi, JEOL firmasının JMS-5910 LV tipi taramalı elektron mikroskobuyla gerçekleştirilmiştir. Taramalı

Elektron Mikroskobu yüksek çözünürlüklü resim oluşturmak için vakum ortamında ve elektromanyetik lenslerle inceltileen elektron demeti ile malzemenin yüzey yapısını analiz etme imkanı sunar. Elektron demetinin malzeme ile olan etkileşiminden ortaya çıkan ışınlar veya geri yansıyan elektronlar sayılarak resim oluşturur. Nanokompozit kumaşta bulunan liflerin şekil ve incelikleri, yüzey morfolojileri bu cihazla karakterize edilmiştir. Nanokompozitler öncelikle, Polaron SC7620 marka kaplama makinesiyle, iletkenlikleri yüksek olan altın ve paladyum elementleri ile vakumlu ortamda kaplanmıştır. 20 kV hızlandırma gerilimi altında X 10000 ve X20000 büyütmede SEM fotoğrafları çekilerek İmage J 2011 yazılımı kullanılarak, 60 adet lif üzerinden incelik değerleri elde edilmiş ve bu verilerin aritmetik ortalamaları hesaplanmıştır.

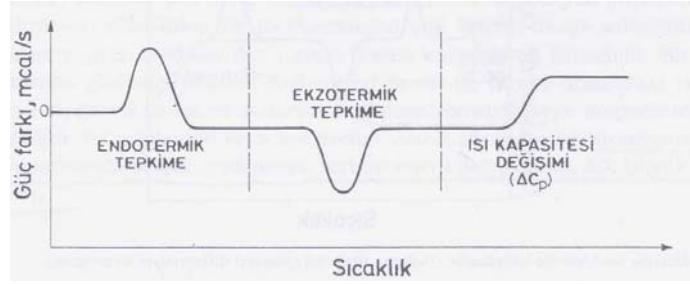


2.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

DSC, enerji farklarının ölçüldüğü kalorimetrik bir yöntemdir. Amaç bir malzemenin ısıtılması süresince karşılaştığı çeşitli değişikliklerin (camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı, kristallenme ısısı gibi ısıl geçişler) bir termogramla izlenebilir hale gelmesidir. DSC yönteminde, numune ve karşılaştırma maddesine aynı sıcaklık programı uygulanırken her ikisinin de aynı sıcaklıkta kalması sağlanır. Numunede bir değişiklik olursa, numuneye veya karşılaştırma maddesine dışarıdan ısı eklenir [109].

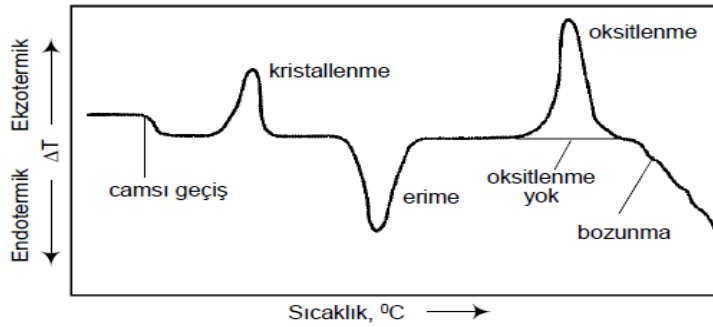
DSC denemeleri genellikle sıcaklık tarama modunda yapılır. DSC eğrileri dışarıdan eklenen ısının sıcaklığa karşı grafiğidir. Pikin altında kalan alan tepkimede absorplanan

veya verilen ısı ile doğru orantılı iken, pik yüksekliği de tepkime hızı ile doğru orantılıdır. DSC’de numune ile karşılaştırma maddesinin ısı kapasitesi arasındaki fark ta gözlenebilir. İki maddenin ısı kapasitesindeki değişim, DSC eğrilerinde taban çizgisinin yer değiştirmesine yol açar. Gerçek taban çizgisi ile aletin sıfır çizgisi arasındaki farkın, ısıtma hızına oranı, numune ile karşılaştırma maddesinin ısı kapasiteleri arasındaki farka (ΔC_p) eşittir [109].

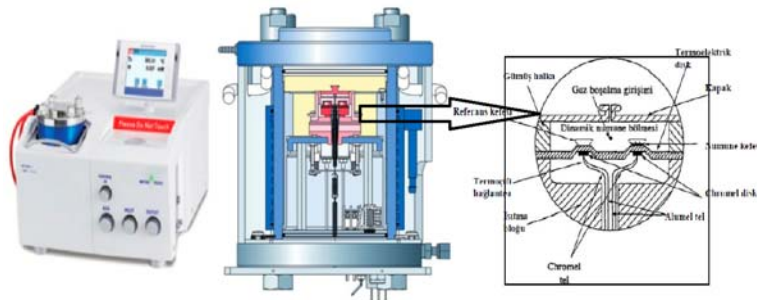


Şekil 2.8. Bir DSC Termogramında Gözlenebilen Üç Olaya Ait Eğriler [109]

Çalışmada, nanokompozit kumaşların ısıl davranışları DSC (Mettler Toledo DSC1) cihazıyla incelenmiş olup, numuneler 4 mg ağırlıkta alınıp numuneler $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla 20 ile 350°C aralığında incelenmiştir. Elde edilen endotermik değerler T_g (camsı geçiş sıcaklığı) ve T_m (erime sıcaklığı) olarak verilmiştir.



Şekil 2 9. DSC Termogramında Sıcaklığa Bağlı Faz Değişimleri [109]

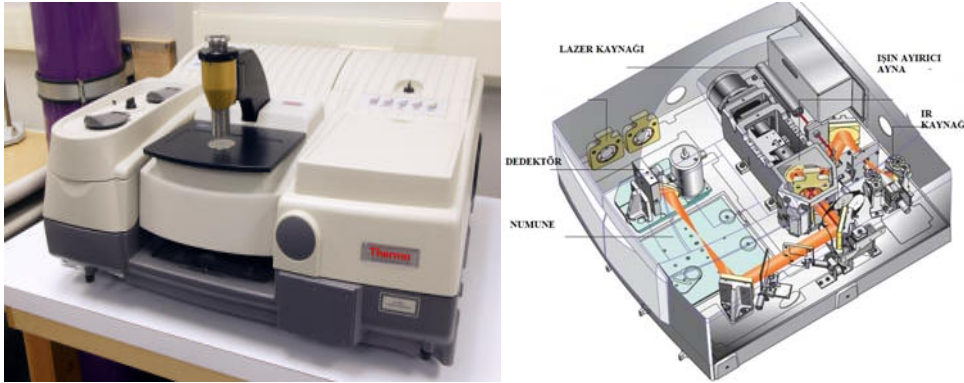


Şekil 2.10. Mettler Toledo DSC Cihazı ve İçyapısı

2.7. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi [FT-IR]

FT-IR spektroskopi cihazının kullanım amacı herhangi bir bileşiğin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak veya yapısındaki değişiklikleri incelemektir. Nanokompozit malzemenin yapısını oluşturan polimerlerin kimyasal bağ yapılarını, moleküllerin bağ titreşimleri veya dönme enerji seviyelerinden ötekine geçişleriyle sağlanan enerjideki değişimleri göstererek maddenin analizini gerçekleştiren cihazlardır. İnfrared (IR:kızılötesi) ışınları, X, görünür bölge ve UV (maviötesi) ışınları kadar enerjili değildir. Bu nedenle IR ışınlarının absorpsiyonu, çeşitli titreşim ve dönme halleri arasındaki enerji farklarının küçük olması yüzünden daha çok moleküler yapıyla ilgilidir.

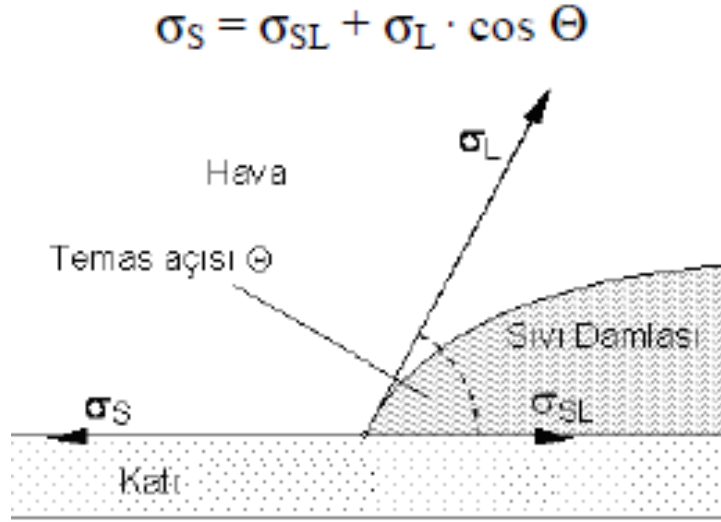
Nanokompozit malzemelerin FT-IR analizinde, 500 cm^{-1} ve 4000 cm^{-1} dalgaboyu aralığında, numune başına 5 farklı deneme yapılarak, 4 cm^{-1} çözünürlükte incelenmiştir. Analiz yapılan FT-IR cihazının resmi ve içyapısı çalışma prensibi, Şekil 2.12. verilmiştir



Şekil 2.11. FT-IR Cihazı ve İçyapısı

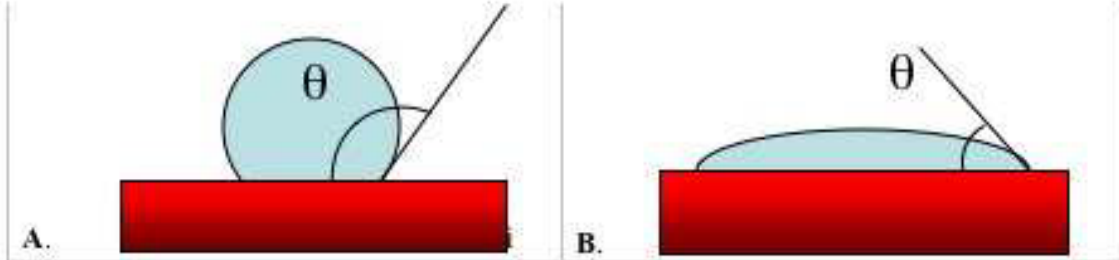
2.8. Temas Açısı Ölçümü Testi (Contact Angle Tester)

Su iticilik kavramı (Hidrofob) bir molekülün sudan kaçınma özelliğini ifade eder. Hidrofobik bir yüzey üzerine damlatılan bir su molekülü yüzey enerjisini en aza indirmek için küre şeklini alır. Oluşan bu kürenin sayısal değerini ölçmek için, temas açısı ölçümü yöntemi geliştirilmiştir. Hidrofobik bir yüzeyin üzerinde bulunan suyun temas açısı büyük olur. Bu nedenle “ıslanabilirlik” leri çok az veya yoktur.



Şekil 2.12. Katı Madde Üzerindeki Sıvı Damlasının Temas Açısı

Şekil 2.12’de, tüm vektörler sıvı, katı ve havanın temas ettiği tek bir nokta orijindir. Sıvının yüzey gerilimini gösteren σ_L damla yüzeyine teğettir. Katı-sıvı yüzey gerilim vektörü σ_{SL} karakteristik θ temas açısını oluşturur. Bu eşitlikte temas açısı (θ) ne kadar küçükse sıvının katı üzerindeki dağılımı o kadar iyidir.

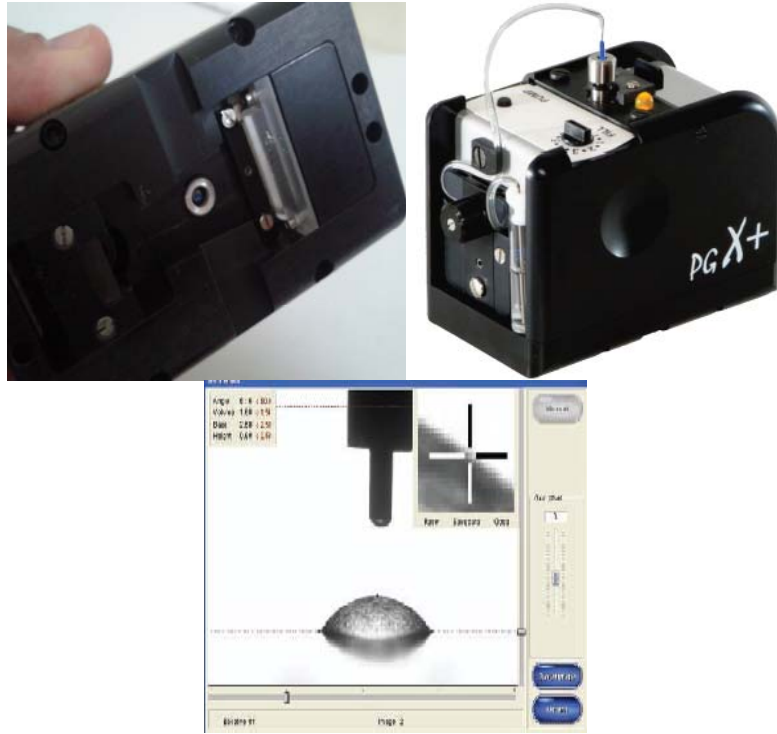


Şekil 2.13. Hidrofobik ve Hidrofilik Yüzey Temas Açıları

Sıvının türüne göre değişen moleküller arası çekim kuvvetleri (kohezyon kuvvetleri) bulunmaktadır. Sıvının çeşitli derinliklerinde bulunan moleküller çevresindeki komşu moleküller tarafından her yönden eşit olarak çekim kuvvetlerinin etkisi altında bulunurlar. Böylece sıvı içerisindeki bir moleküle etkiyen kuvvetler birbirlerini dengeler. Oysa sıvının yüzeyinde bulunan bir molekül (sıvı-buhar ara yüzeyi göz önüne alındığında) buhar fazındaki yoğunluk sıvı fazdan düşük olduğundan, sadece yüzeyin altındaki moleküller tarafından sıvının içerisine doğru çekilirler. Sıvı içindeki moleküllere etki eden kuvvetler birbirlerini dengelerken yüzeydeki moleküllerin serbest enerjisi yüksektir. Yüzeydeki moleküller enerjilerini minimize etmek için yüzeylerini en aza indirmeye çalışırlar. Bir sıvının yüzey gerilimi; yüzey üzerinde sıvının yüzey

genişlemesine zıt olan birim uzunluk başına düşen kuvvettir. Yüzey gerilimi, yüzeye paralel olarak etkir [110].

Çalışmada üretilen numunelerin ıslanma ve emiş özelliklerinin ölçümü, Thwing-Albert firmasının PGX cep tipi gonyometre temas açısı ölçüm cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Temas açısı ölçüm testinin amacı nanokompozit malzemenin hidrofil (su emici) veya hidrofob (su itici) yapıda olduğunu tespit etmektir. Cihaza bütünleşik pompa kesin dozajlı bir damlayı test yüzeyi üzerine bırakır. Cihaz içersindeki kamera damlanın video görüntüsünü kaydeder ve sonuçlar usb kablo ile bilgisayara aktarılır. Kendi programı sayesinde alınan görüntüler sayısal veriye çevrilerek, istatistik kenar açısı veya dinamik ıslanma ve nüfuz fonksiyonları olarak grafik olarak gösterilir.



Şekil 2.14. Thwing-Albert PGX Gonyometre Cihazı ve Ölçüm Programı

2.9. X-Işını Difraksiyon Metodu ile Kristalinite Ölçümü

XRD sistemi; çoğunlukla ağır elementlerden oluşan, katı anorganik ve kristalin maddelerin araştırılmasına uygun bir enstrümantal yöntemdir. Yöntem, herhangi bir malzemenin içerdiği bileşik veya elementlerin tayini, inorganik polimerler, faz diyagramlarının ve faz dönüşümlerinin araştırılması, bazı kristalin veya amorf kompleks bileşiklerinin incelenmesi gibi bir çok konuda yaygın kullanım alanına sahiptir. Yaygın

olmamakla birlikte bazı katı organik bileşiklerin, katı organik polimerlerin, plastiklerin, organik boyar maddelerin analizlerinde de kullanılmaktadır.

Analitik kırınım çalışmaları için kristal numune homojen, ince bir toz elde edilene kadar öğütülür. Bu durumda çok sayıda küçük kristal tanecikleri bütün mümkün yönlere yönlendirilir; böylece bir X-ışını demetinin malzeme içinden geçerken çok sayıda taneciğin bütün mümkün düzlemler arası boşluklarda yansımaları için Bragg şartını yerine getirecek şekilde yönlendirilmiş olması beklenir. Kırınım desenleri, genellikle otomatik cihazlarla elde edilir. Burada kaynak, uygun filtreleri bulunan bir X-ışını tüpüdür. Toz halindeki örnek numune tutucuya yerleştirilir. Kristallerin yönlendirilmesindeki gelişigüzelliği artırmak için numune tutucu döndürülür. Emisyon veya absorpsiyon spektrumunun elde edilmesinin benzeri bir şekilde otomatik olarak taranması suretiyle kırınım desenleri de elde edilir. Bu tür cihazların avantajı şiddet ölçümleri için yüksek kesinlik, otomatik veri ayıklama ve rapor sunmasıdır. Bilinmeyen bir malzemenin toz kırınım desenlerinden yararlanarak tanımlanması, sinyallerin 2θ cinsinden pozisyonlarına ve bağlı şiddetlerine bağlıdır. Kırınım açısı 2θ belli bir grup düzlemler arası açıklık tarafından belirlenir. Bragg eşitliği yardımıyla bu düzlemler arası uzaklık (d) mesafesi kaynağın bilinen dalga boyundan ve ölçümün yapıldığı açıdan hesaplanır. sayısına bağlıdır [109]. Bu çalışmada kullanılan cihaz Rigaku Miniflex series dir.

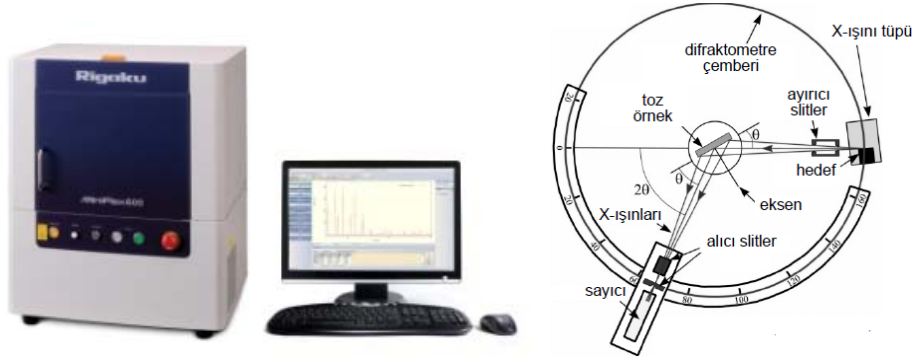
Kurşun filtreli cihaz 40kV ve 40mA de Cu K- α radyasyonu sağlayarak difraktogramlar elde edilmiştir. Elde edilen pik sonuçları, amprik işaretleme metodu (alan metodu) kullanılarak aşağıdaki formüle göre analiz edilmiş ve her numune için %kristalinite hesabı yapılmıştır (2.1).

$$CrI \% = \frac{x1 - x2}{x2} \times 100 \quad (2.1)$$

CrI % : %kristalinite

X1 : En yüksek pik değeri

X2 : Endüşük pik değeri [111]



Şekil 2.15. Riguku XRD Cihazı ve İçyapısı

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Çözelti Özellikleri

Elektroegirme işleminde en önemli parametre çözücü seçimidir. İyi bir çözücünden beklenen, polimer zincirlerin istenilen oranda çözülmesi, egirme jetini kolayca şarj etmesi, yüzey gerilim kuvvetlerini oluşması nedeniyle çözeltideki moleküllerin bir arada bulunması, çözücü buharlaşması sırasında polimer jetin katılma oranının uygun oluşudur. Bu durumlara göre iletkenlik, yüzey gerilimi, dielektrik ve buharlaşma özelliği elektro egirmede polimer çözeltilerin nanolif meydana getirmesi için en önemli parametrelerdir [67]. Çözücü elektriksel alanda çekim için yeterli gelmiyorsa, inorganik tuz olan NaCl eser miktarda eklenebilir [114].

Polimer çözeltilerinin iletkenliği çözücü karışımları kullanılarak değiştirilebilir. Literatürde CHCl_3/DMF çözücüsü kullanıldığında, ağırlıkça %10'luk PLLA kullanıldığında çözeltilerin iletkenlik değerlerinde artma ve ortalama lif çapında ise düşme gözlenmiştir [115].

Tablo 3.1. Elektroegirme İşlemi için Hazırlanmış Polimer Çözeltilerin Özellikleri

Polimer ve çözücüsü	Karışım Oranı (%)	Viskozite (cP)	İletkenlik (mS/cm)	pH
AVG (%100)	100	14.8	3.25	5
PVA (%12)	100	215	519	5
PLLA (%10) CHCl_3/DMF	100	45	1,1	5
PVA (%12) + $\text{H}_2\text{O}/\text{AVG}$ (%100)	95/5	58	1020	5
PVA (%12) + $\text{H}_2\text{O}/\text{AVG}$ (%100)	90/10	113	1030	5
PVA (%12) + $\text{H}_2\text{O}/\text{AVG}$ (%100)	80/20	123	1216	5
PLGA (%10) CHCl_3/DMF	100 (50:50)	86	3,6	5
PLGA (%10) CHCl_3/DMF	100 (75:25)	155	3,3	5

Bu özellikler göz önüne alınarak PLLA ve kopolimerleri yüksek iletkenlik özellikleri olan CHCl_3 : DMF 8:2 oranındaki karışım çözücü içerisinde, %10 ağırlıkça alınmıştır. Seçilen çözücünün uygunluğu Şekil 3.9'daki SEM görüntüleriyle desteklenmiştir. Üst katmanda bulunan PVA/AVG çözeltilerinde ise iyi iletkenlik ve çözücü özelliği olan saf su kullanılmıştır. Kullanılan çözeltilerin özellikleri yukarıda Tablo 3.1'de verilmiştir.

Viskozite ve iletkenlik değerleri, çözeltide bulunan polimerin miktarına ve moleküler ağırlığına göre değişmektedir. Örnek olarak PVA/AVG çözeltilerinde AVG miktarı arttıkça viskozitede artış olduğu gözlenmiştir. AVG %5 oranında viskozite 58cP iken, konsantrasyon %20 e çıktığında 123 cP e çıkmıştır. Saf haldeki AVG nin viskozitesi 14.8cP iken, PVA/AVG karışımlarında PVA oranının artmasıyla viskozitede belirgin oranda artış gözlenmiştir.

Buna doğru orantılı olarak ise iletkenlikte artış görölmektedir. %0.5 AVG içeren çözeltide iletkenlik 1020 mS/cm iken, %20 konsantrasyonda AVG karışımı çözeltide 1216 mS/cm dir.

Ayrıca pH tüm çözeltiler için 5 olup, herhangi bir değişme görölmemiştir.

Daha düşük konsantrasyonlar da AVG eklenmiş önceki çalışmalarda, konsantrasyon artışıyla iletkenlikte azalma ve pH değerlerinde düşme görölmüştür [116].

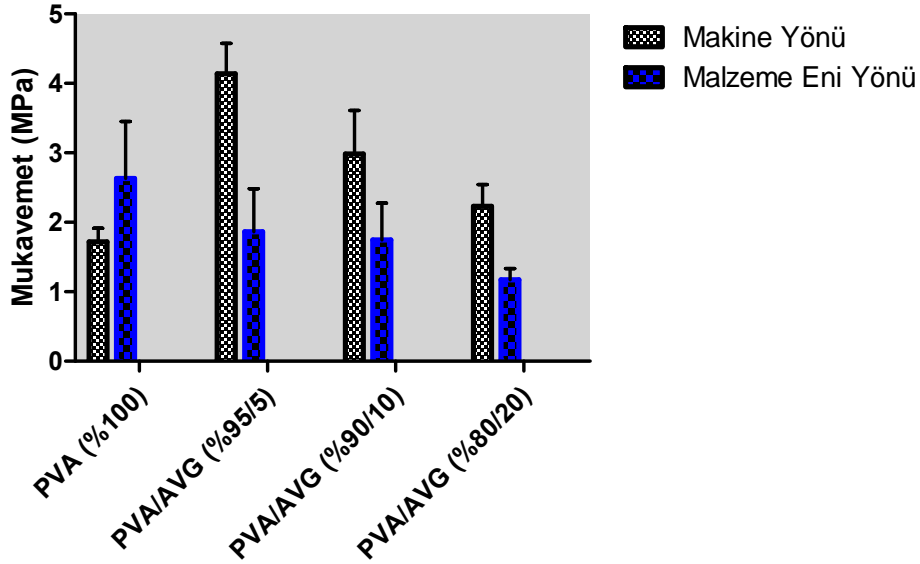
3.2. Mukavemet ve Uzama Özellikleri

Nanoliflerin mekaniksel özellikleri incelenirken, film veya tülbent esaslı kumaşlara uygulanan çekme mukavemeti testi standartlarına göre test yapılması en yaygın ve uygun yöntem olarak görölmektedir [67]. Dikdörtgen veya dambıl (standart çekme çubuğu) şeklinde oluşturulan biyo nanolif kompozit numuneleri, çekme cihazında kopma mukavemeti ve uzama testine tabi tutulmuştur [117]. Nanolifli tülbent esaslı kumaşlar için “Huang ve ark 2004” tarafından alternatif bir çekme numunesi hazırlanmıştır. Bunun sebebi, elektroğirme ile üretilen kumaşın az miktarda olmasıdır. Burada toplayıcı silindir yüzeyine bağlanan yapışkan bant üzerine toplanan nanokompozit malzeme, uzunluğu 30 mm, genişliği 10 mm boyutlarında kesilip, şerit halinde çekme cihazına takılıp mukavemet testi gerçekleştirmişlerdir [118]. Bu çalışmada, Hung ve ark. uyguladığı yöntem baz alınarak mukavemet ölçümü gerçekleştirmişlerdir. Sadece yapışkan bant yerine üretilen kumaşların toplayıcı üzerine yapışmasını engelleyen 0.01 mm kalınlığındaki alimünyum folyo taşıyıcı olarak kullanılmıştır. Bu nedenle alüminyum folyonun mukavemet değerlerinin ortalaması alınıp, numune değerlerinden çıkarılarak gerçek mukavemet değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca test sonucunda mukavemet cihazının gösterge bölümünden gf/mm birimi olarak elde edilen veriler, SI dönüşüm formülü kullanılarak Mpa birimine çevrilmiştir.

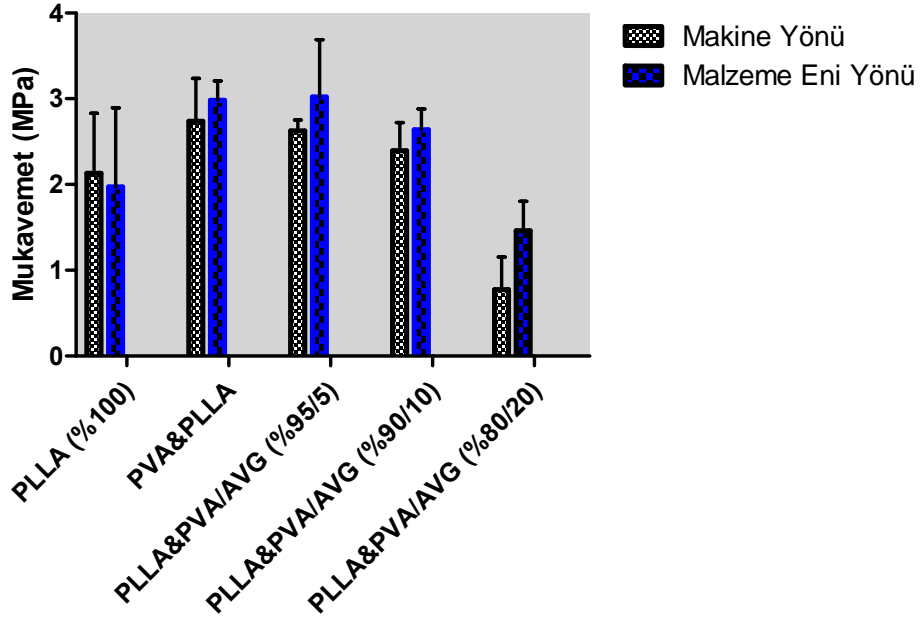
Taşıyıcı polimer yapılarında PLLA'nın moleküler ağırlığı 85.000-165.000 g/mol olup yarı krsitalin yapı göstermektedir. Diğer kopolimer yapı polimerler amorf yapıda olup, moleküler ağırlıkları, PLGA (50:50) da 30.000-60.000 g/mol arası olup, PLGA (75:25) polimerinde ise 66.000-107.000 g/mol arasındadır. Yapılan mukavemet testlerinde numuneler, makine yönü ve malzeme eni yönü olmak üzere iki farklı yönde test edilmiştir. Elde edilen değerlerin ortalamaları alınmış ve standart sapmaları grafik üzerinde gösterilmiştir.

Şekil 3.1'de PVA/AVG karışımlarının makine yönü, makine eni yönü mukavemet değerleri verilmiş olup, grafiğe bakıldığında AVG oranı arttıkça mukavemette azalma görüldüğü, buna karşın %100PVA kullanılan yüzeylerde her iki yönde de en düşük değer elde edildiği görülmüştür.

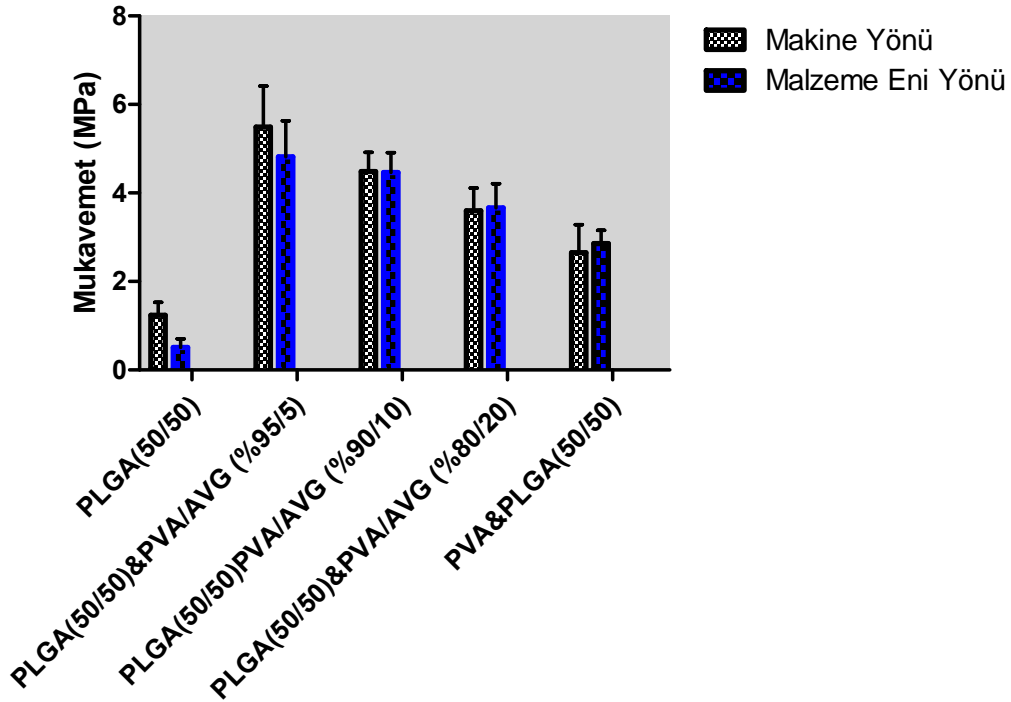
Şekil 3.2'de ise PVA/AVG karışımına PLLA polimeri eklenerek oluşturulan kompozit yapının mukavemet değerleri verilmiştir. Grafikte en yüksek mukavemet değeri PLLA/PVA/AVG (95:5) değerinde olmasına rağmen, AVG katılımının biyokompozit malzemede mukavemet kaybına neden olduğu görülmüştür. Standart sapma değerleri göz önüne alındığında PLLA/PVA karışım biyokompozitin her iki yönde en iyi mukavemet değerlerini sağladığı görülmektedir.



Şekil 3.1. PVA/AVG Karışımlarının Taşıyıcı Katman Kullanılmadan Üretilmiş Nanolifli Malzemelerin Mukavemet Değerleri



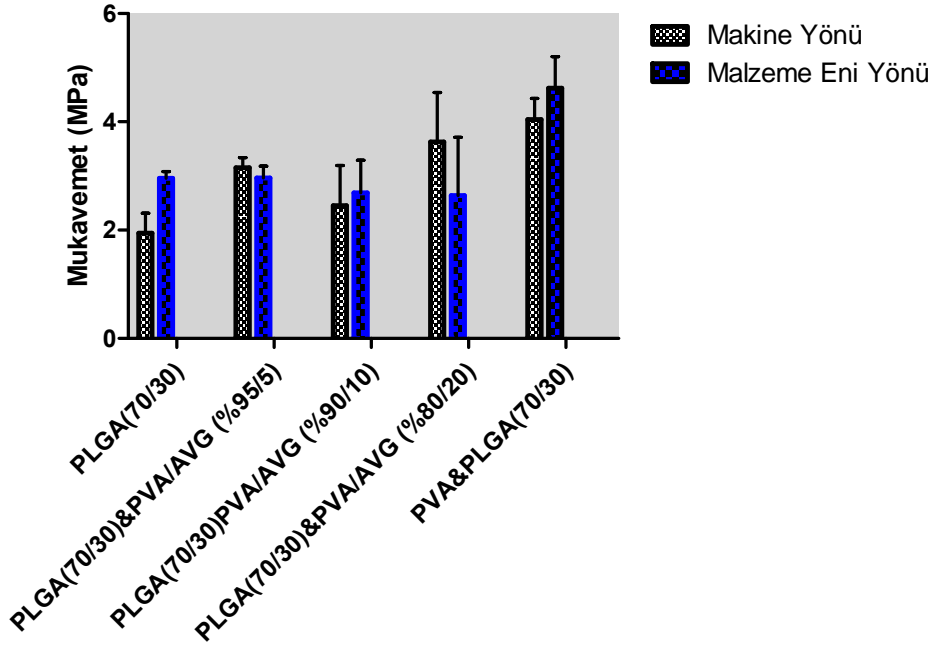
Şekil 3.2. PVA/AVG Karışımlarına PLLA Taşıyıcı Katman Eklenecek Oluşturulan Nanolifli Malzemenin Mukavemet Değerleri



Şekil 3.3. PVA/AVG Karışımlarına PLGA (50:50) Taşıyıcı Katmanı Eklenecek Oluşturulan Nanokompozit Malzemenin Mukavemet Değerleri

Şekil 3.3'teki PVA/AVG karışımlarına PLGA (50:50) taşıyıcı katmanı eklenecek oluşturulan nanokompozit malzemenin mukavemet değerleri incelendiğinde, PLGA

polimerinin mukavemeti makine yönünde 1.7 MPa iken, malzeme eni yönünde 0.85 MPa'dır. Nanokompozitleri oluşturan PLGA polimeri ve AVG bitki özü arasında PVA polimerinin iyi bir uyumlaştırıcı etkisi göstermesidir. Makine yönü ve makine eni yönündeki mukavemet değerlerinde sırasıyla 5.8 MPa, 4.8 MPa 'ya varan oranlarda artış göstermiştir. Burada artan AVG bitki özünün miktarına bağlı olarak genel bir düşme gösterse de PLGA (50:50) & PVA/AVG (95:5) ile oluşturulan biyo nanokompozitlerin en iyi uyumlaştığı sonucuna varılmıştır. Mukavemetlerindeki artış optimum değerdedir. PLGA (50:50) & PVA/AVG (95:5) ile oluşturulan biyo nanokompozitlerin mukavemet değerleri (makine yönü ve makine eni yönü) PVA/AVG karışımlarına PLGA (50:50) taşıyıcı katmanı eklenerek oluşturulan nanokompozit malzemenin mukavemet değerleri içinde optimum olarak belirlenmiştir.



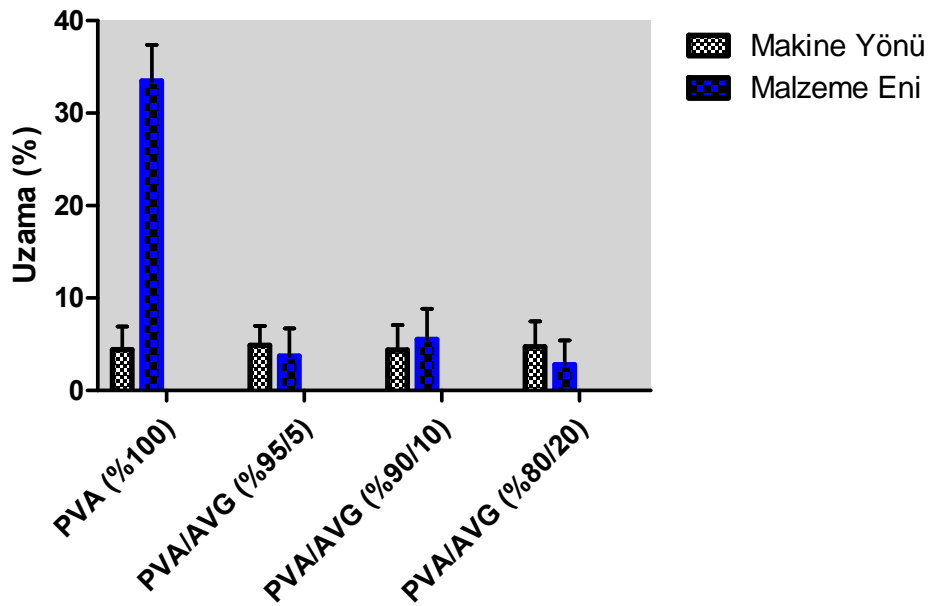
Şekil 3.4. PVA/AVG Karışımlarına PLGA (75:25) Taşıyıcı Katman Eklenerek Oluşturulan Nanokompozit Malzemenin Mukavemet Değerleri

Şekil 3.4'te PVA/AVG karışımlarına PLGA (75:25) taşıyıcı katmanı eklenerek oluşturulan bionanokompozit yapılarda en yüksek mukavemet değeri sadece PVA polimeri kullanılan tabaka ile PLGA polimeri kullanılan bionanokompozit yapıdır. Bu bionanokompozit malzemede makine yönünde 4.2 MPa ve malzeme eni yönünde 4.1MPa mukavemet değerleri elde edilmiştir. Bionanokompozit içerisindeki AVG miktarının artması ile sadece PLGA polimerinin oluşturduğu nanolifli yapıya göre daha

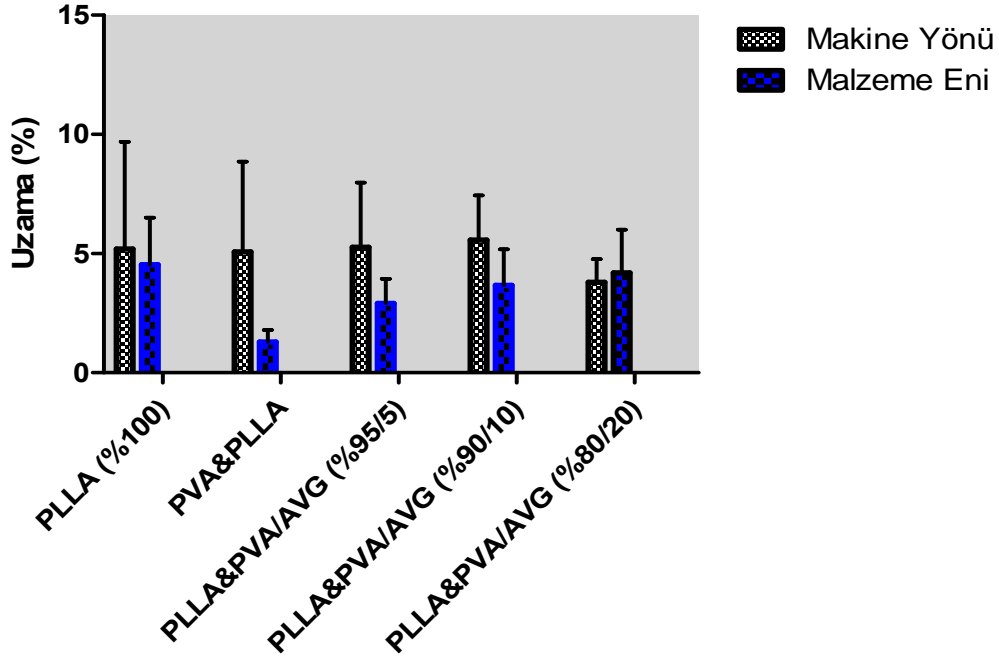
mukavemetli yapılar elde edilmiştir. Yapıya eklenen AVG katılımı mukavemet değerlerini optimum oranda attırmıştır.

Şekil 3.5’de %Uzama değerlerine bakıldığında, endüstriyel bir yapıstırıcı olan PVA polimerinin en yüksek uzama değerini alması beklenen bir durumdur [119]. %Uzama değerlerine bakıldığında, AVG miktarının artmasıyla uzama değerlerinde de artış gözlenmiştir. Mukavemet değerlerinde, makine yönündeki sabit bir artış gözlenirken, makine eni yönünde deformasyonun azalmıştır.

Şekil 3.6’da Sadece PLLA polimerin kullanılarak üretilmiş nanolifli yapıyla, PVA/AVG nanokompozit yapıların uzama değerleri karşılaştırıldığında, makine yönünde optimum değer olan %5’lik uzama değerini sağladıkları görülmüştür. Biyonanokompozit özellik gösteren yapılarda ise malzeme eni yönünde AVG miktarının artmasıyla, uzama oranlarının yükseldiği gözlenmektedir. PLLA ile oluşturulan tabaklı biyonanokompozit malzemelerde, malzeme içersine eklenen AVG miktarını artması ile PLLA polimerinin yarı kristalin sert yapısının, elastikiyet kazandığını düşünülmektedir.



Şekil 3.5. PVA/AVG Karışımlarının Taşıyıcı Katman Kullanılmadan Üretilmiş Nanolif Malzemenin %Uzama Değerleri



Şekil 3.6. PVA/AVG Karışımlarının PLLA Taşıyıcı Katmanı Eklenecek Üretilmiş Nanokompozit Malzemenin %Uzama Değerleri

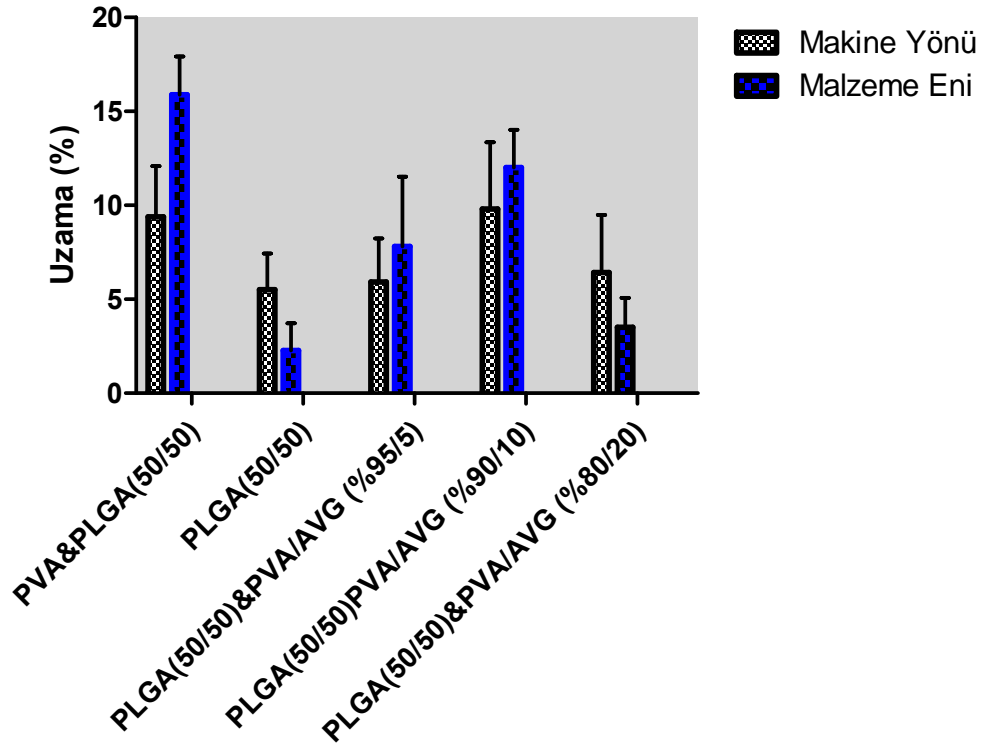
Şekil 3.7 PVA/AVG karışımlarına PLGA (50:50) taşıyıcı katmanı eklenerek oluşturulan biyo nanokompozitlerin %uzama değerlerine bakıldığında amorf yapıda bir polimer olan PLGA (50:50) nın taşıyıcı katman olarak kullanılıp, üzerine PVA polimeri içeren katmanla eklenmiş biyonanokompozit, malzeme eni yönünde %16 oranında uzama ile en yüksek değeri vermiştir. Makine yönünde en yüksek uzama değeri ise %10 AVG içeren biyonanokompozit yapıda görülmektedir. Her iki yönde en düşük %uzama değeri PLGA (50:50) polimerinden üretilmiş nanolifli malzemenin olup, yapıya eklenen PVA polimerinin ve AVG bitki özünün uzama değerlerini artırdığı görülmektedir. PLGA (50:50) polimeri kullanılarak oluşturulan biyonanokompozit malzemelerde %10 AVG içeren yapının optimum uzama özelliklerini sağladığı görülmüştür.

Şekil 3.8'de PLGA (75:25) polimerinden yapılmış nanolifli tabakaya, PVA/AVG polimer karışımı eklenerek oluşturulan biyonanokompozit malzemenin %uzama değerleri incelendiğinde, her iki yönde en yüksek değeri %100 PVA (%12 ağırlıkça) polimerinden üretilmiş malzemenin aldığı görülmüştür. Makine yönünde en düşük %uzama değeri PLGA (75:25) polimerinden üretilmiş nanolifli yapı da iken, malzeme eni yönünde en düşük uzama ise %5 AVG eklenerek oluşturulan biyonanokompozit malzemede elde edilmiştir. Elde edilen değerlere göre PLGA (75:25) polimerinden

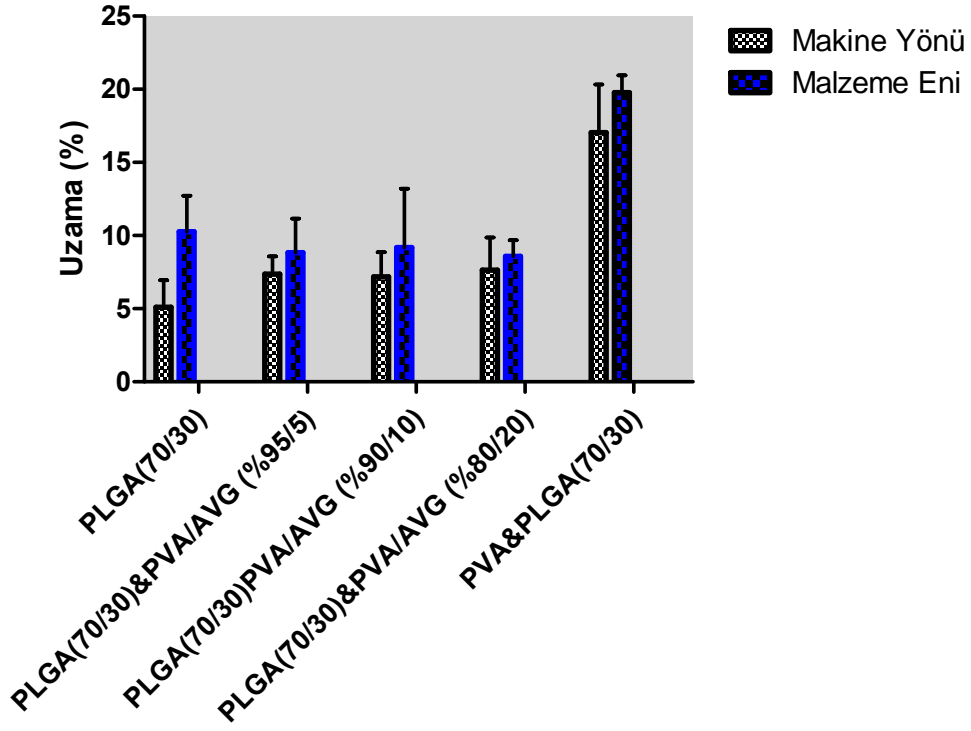
eklenerek tabakalı olarak üretilmiş AVG katılımının olduğu biyonanokompozitlerde optimum %Uzama değerleri elde edilmiştir.

Tüm mukavemet ve %uzama sonuçlarına bakıldığında PLLA, PLGA (50:50), PLGA (75:25) polimerlerinden üretilmiş nanolifli taşıyıcı katman ile oluşturulan biyonanokompozit malzemelerde, PVA polimerinin tek başına ikinci katman olarak kullanılmasının, yapıya yüksek mekanik özellikler sağladığı düşünülmektedir.

Bunun yanında biyonanokompozit içerisinde kullanılan AVG bitki özü katılımının artması ile sadece %100 biyopolyester polimerlerinin oluşturduğu nanolifli yapıya göre daha mukavemetli yapılar elde edilmiştir. Yapıya eklenen AVG katılımı mukavemet değerlerini optimum oranda attırmıştır

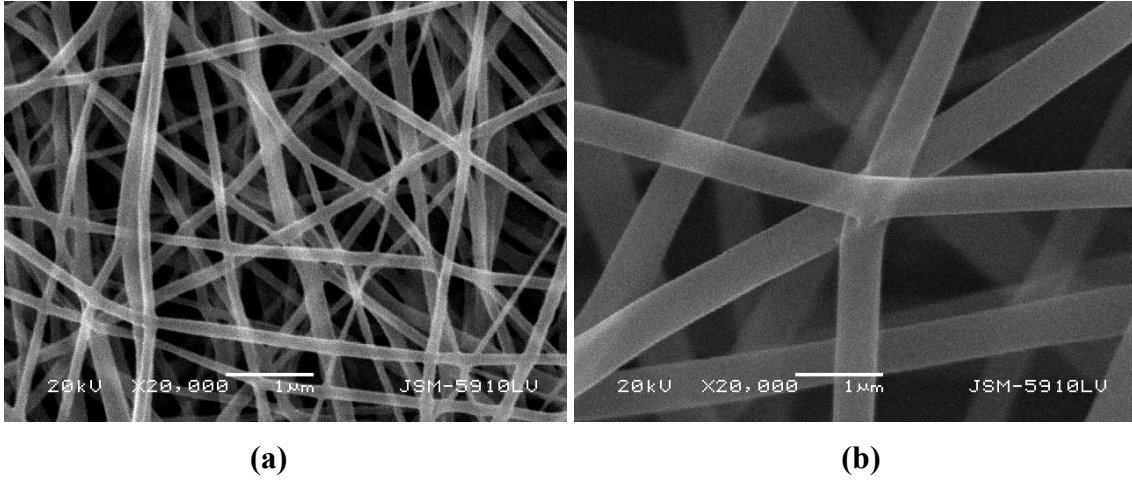


Şekil 3.7. PVA/AVG Karışımlarının PLGA (50:50) Taşıyıcı Katmanı Eklenerek Üretilmiş Nanokompozit Malzemenin %Uzama Değerleri

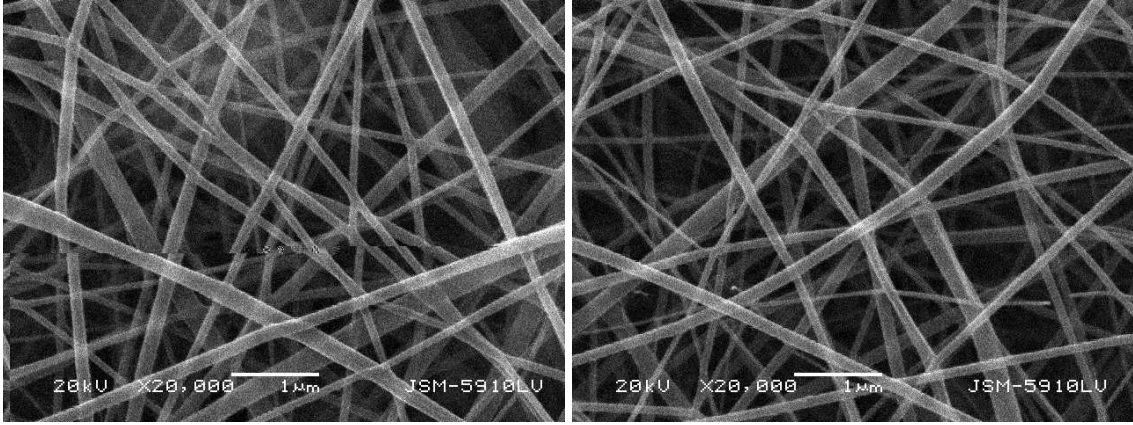


Şekil 3.8. PVA/AVG Karışımlarının PLGA (75:25) Taşıyıcı Katmanı Eklenerek Üretilmiş Nanokompozit Malzemenin %Uzama Değerleri

3.3. SEM Sonuçları

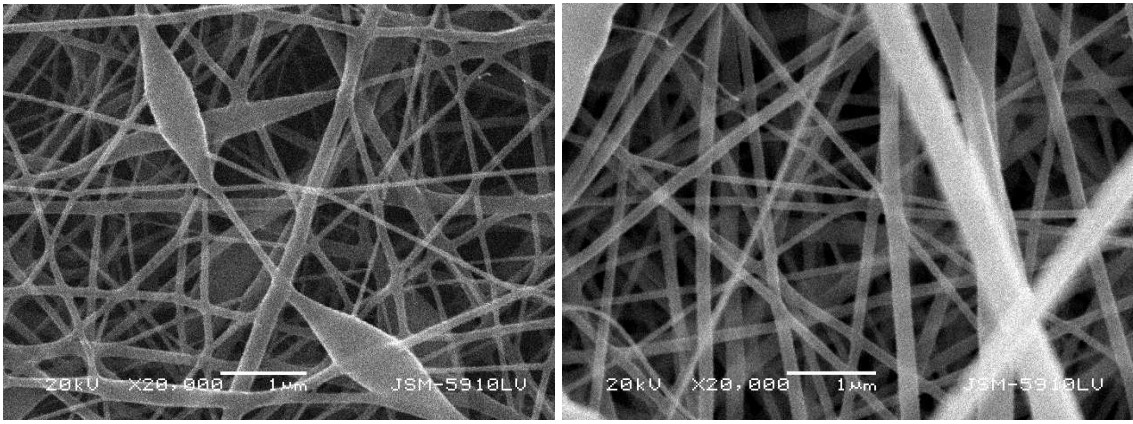


Şekil 3.9. Elektro Eğirme Yöntemiyle Elde Edilmiş Nanolif ve Nanokompozit Malzemelerin SEM Görüntüleri



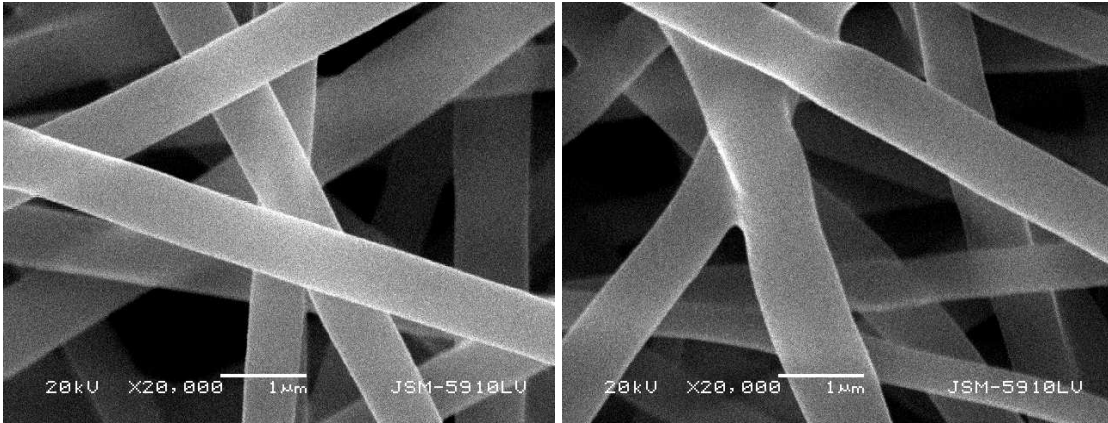
(c)

(d)



(e)

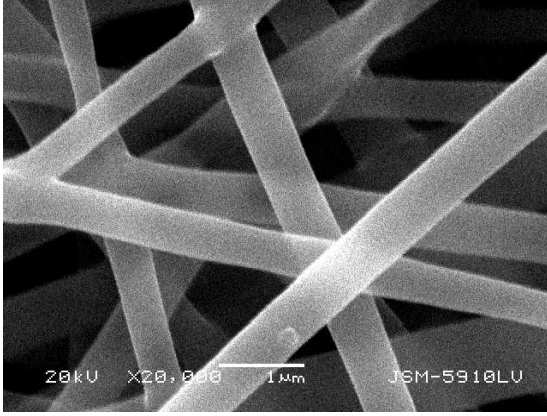
(f)



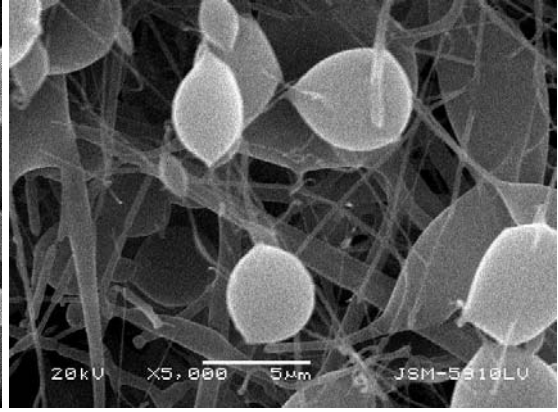
(g)

(h)

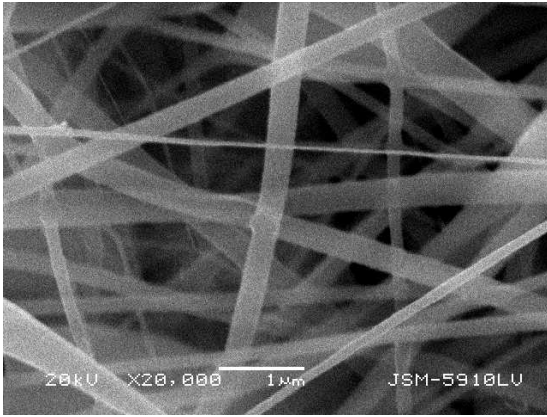
Şekil 3.9 (devam). Elektro Eğirme Yöntemiyle Elde Edilmiş Nanolif ve Nanokompozit Malzemelerin SEM Görüntüleri



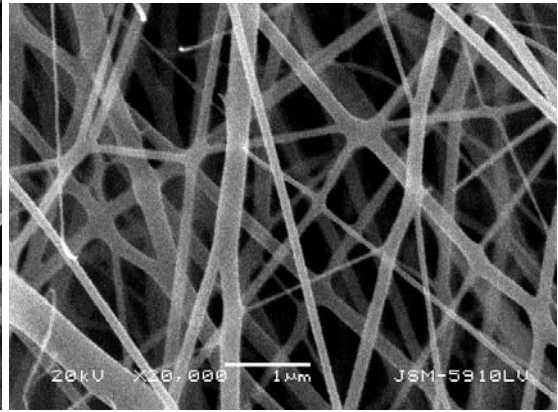
(i)



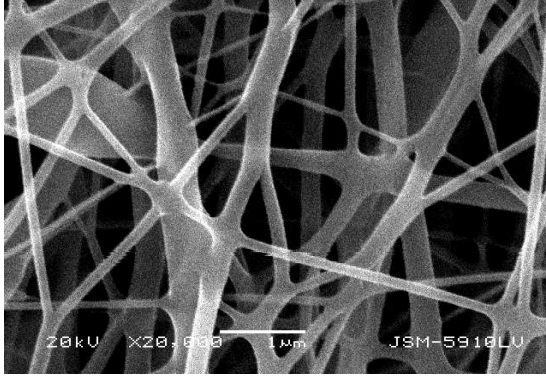
(j)



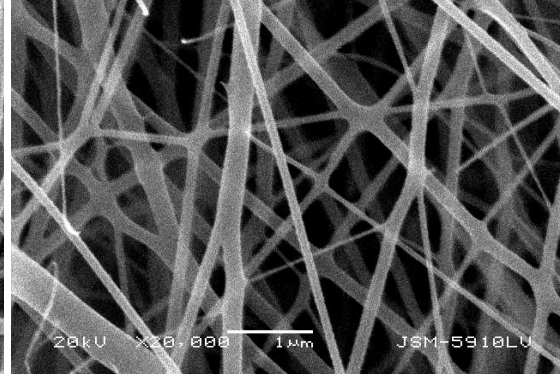
(k)



(l)

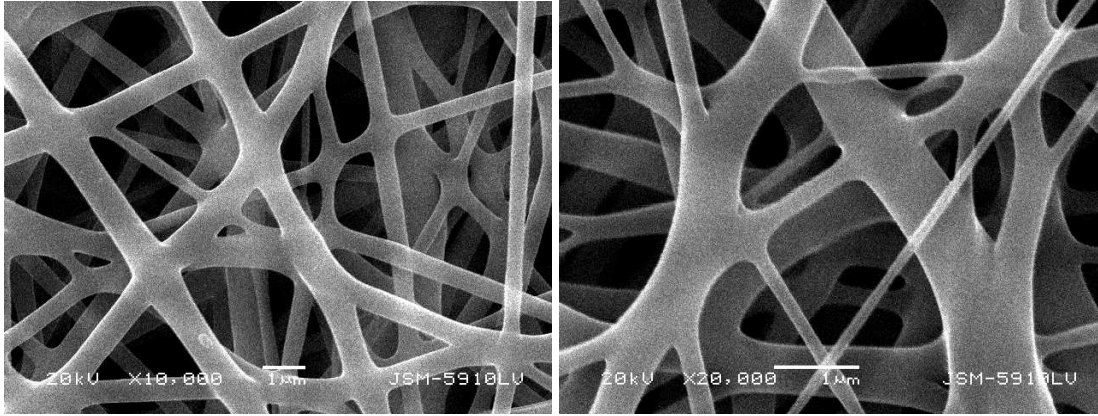


(m)



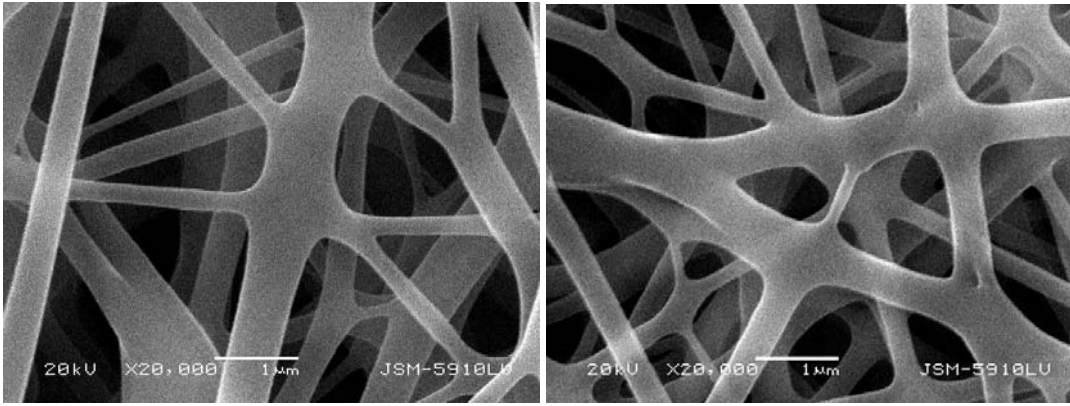
(n)

Şekil 3.9 (devam). Elektro Eğirme Yöntemiyle Elde Edilmiş Nanolif ve Nanokompozit Malzemelerin SEM Görüntüleri



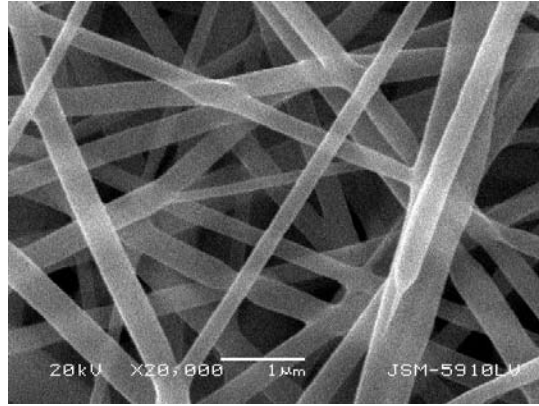
(o)

(p)



(r)

(s)



(t)

(a) PVA, (b) PLLA, (c) PVA/AVG95:5 (d) PVA/AVG90:10, (e) PVA/AVG 80:20, (f) PLLA/PVA, (g) PLLA PVA/AVG 95:5, (h) PLLA PVA/AVG 90:10 (i) PLLA PVA/AVG 80:20, (j) PLGA (50:50), (k) PLGA (50:50)/PVA/AVG95:5, (l) PLGA (50:50)/PVA/AVG90:10 (m) PLGA (50:50)/PVA/AVG 80:20, (n) PLGA (50:50)/PVA, (o) PLGA (75:25), (p) PLGA (75:25)/PVA/AVG 95:5 (r) PLGA (75:25)/PVA/AVG 90:10 (s) PLGA (75:25)/PVA/AVG 80:20 (t) PLGA (75:25)/PVA

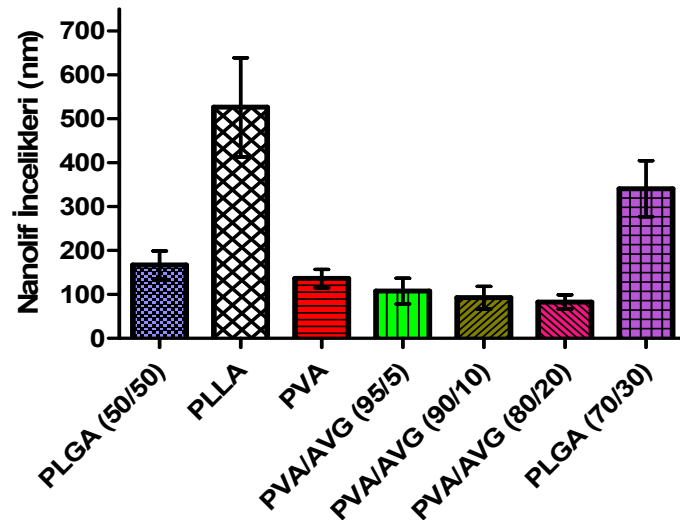
Şekil 3.9 (devam). Elektro Eğirme Yöntemiyle Elde Edilmiş Nanolif ve Nanokompozit Malzemelerin SEM Görüntüleri

Tablo 3.2 ve Şekil 3.10’da karışım oranlarına göre nanolif incelikleri verilmiştir. SEM görüntüleri üzerinden image J programı kullanılarak 60 farklı bölgeden elde edilmiş ölçümlerin aritmetik ortalama ve standart sapma yöntemleri ile istatistiksel olarak analiz edilmiştir. İncelemede, biyonanokompozit numuneler iki tabakalı laminar bir yapı oluşturduğundan, her iki katmanda çap incelikleri ayrıntı edilemediği için, sadece tek tabakadan meydana gelmiş yüzeylerin nanolif incelikleri tespit edilmiştir.

Tablo 3.2. Nanolif Karışım Oranları ve İncelikleri

Polimer	Karışım Oranı (%)	Nanolif İncelikleri (nm)
PVA (%12)	100%	167±55
PLGA (50:50)	100%	178±64
PLGA (75:25)	100%	356±97
PVA (%12)/AVG	%95/5	129±47
PVA (%12)/AVG	%90/10	96±50
PVA (%12)/AVG	%80/20	83±28
PLLA (%10)	100%	534±187

PVA/Aloe vera karışımı çözeltilerden elektroçekim işlemi ile elde edilen nanoliflerin incelikleri, karışımdaki Aloe vera (AVG) miktarı arttıkça azalmıştır. Bunun nedeni; karışımdaki AVG oranının artması ile birlikte çözelti viskozitesinin düşmesi ve iletkenliğin artmasından meydana geldiği düşünülmektedir.



Şekil 3.10. Nanolif İncelikleri

Nanoliflerin inceliklerine bakıldığında, PVA/AVG karışımlarında üretilen malzemenin en ince lifleri oluşturduğu görülmektedir. PVA oranının artması nanoliflerin inceliklerinin artmasına neden olduğu düşünülmektedir. Yine biyonanokompozit içerisinde bulunan PLLA miktarının artması ise, nanolif kalınlığının artmasına neden olduğu Şekil 3.9'da gözlenmiştir. Bunun nedeni PLLA polimerinin yarı kristalin yapıda olması, diğerlerinin ise amorf yapıda bulunması, buna bağlı olarak, elektrostatik yük yoğunluğunun ve polimer konsantrasyonunun lif morfolojisi ve çapı üzerine önemli bir etkiye sahip olduğudur [120].

PVA/AVG karışımlarında, PVA oranının azalması elektrostatik kuvvetlerin oluşturduğu çekim alanı içerisinde uzayan polimer jetin yüzeyindeki yük yoğunluğunun artması ve jetin daha fazla uzama göstermesi ve liflerin incelmeye sebep olduğu düşünülmektedir.

AVG katılımlarının iletkenliklerinin düşük olması nedeniyle 0.1 g gibi eser miktarda tuz ilavesiyle çekim sonucunda daha iyi SEM görüntüleri alınmıştır. PVA/AVG karışımlarının PLLA, PLGA (50:50), PLGA (75:25) polimerleri ile oluşturdukları biyonanokompozitlerin morfolojik özellikleri Şekil 3.9'da incelenmiştir. Şekil 3.9a'da PVA polimerinin, Şekil 3.9b'de PLLA polimerinin, Şekil 3.9d'de PVA/AVG karışım polimerlerinin birbirleriyle uyumlaşarak iyi bir adhezyon gösterdiği görülmektedir. Şekil 3.9e'de PVA/AVG 80:20 SEM görüntülerinde, elektrik alan kuvvetlerinin değişimi nedeniyle beat (boncuk) denilen oluşumlar meydana gelmiştir. Şekil 3.9f'de PLLA/PVA karışımlarında nanolifli yapının her yönde dağılımının uygun olduğu incelenmektedir. Şekil 3.9g,h,i'da biyonanokompozit yapıların homojen incelik ve yönlenmede olduğu görülmektedir.

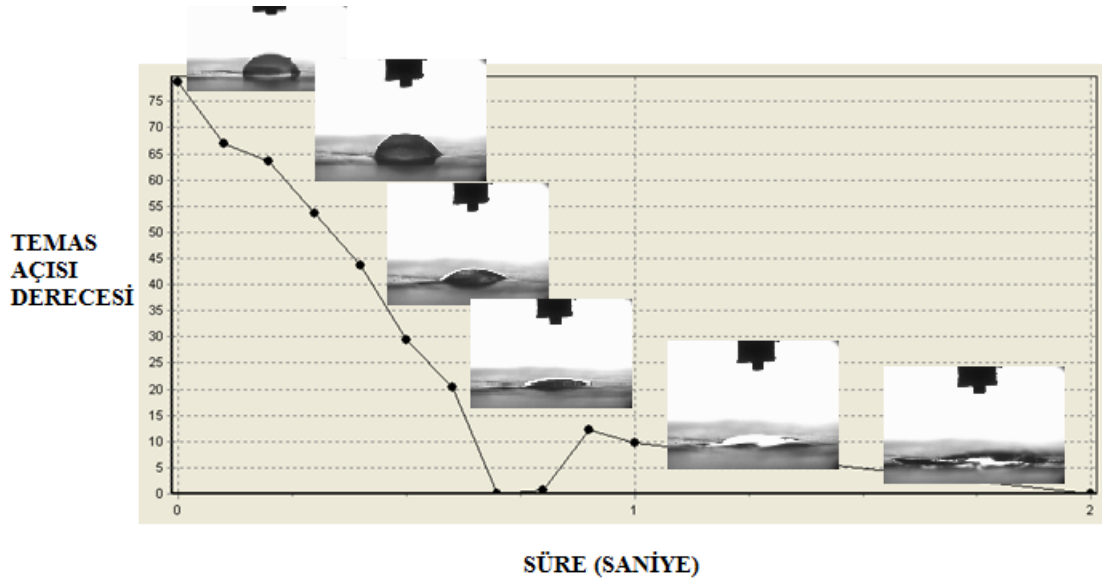
Şekil 3.9j'de PLGA (50:50) polimeri içeren nanolifli yapıda boncuk oluşumu, polimerin molekül ağırlığının fazla oluşu ve viskozite değerlerine bağlı olarak elektrik alan kuvvetlerinin etkisi altında morfolojik özelliklerin azalması nedeniyle nanolif oluşumu daha az görülmektedir. Ancak buna rağmen, Şekil 3.9k,l,m,n'deki SEM görüntülerinde, biyonanokompozit olarak üretilen yapılarda birbiri içerisinde uyumlu bir morfoloji oluşturduğu gözlemlenmiştir.

Şekil 3.9o,p,r,s,t' de PLGA (75:25) polimerinin oluşturduğu biyonanokompozit yapılar morfolojik olarak düzgün ve uyumlu bir yapı sergilemektedir. Yapı içerisindeki nanolif

inceliklerinin, polimeri oluşturan PLA kopolimerinin moleküler ağırlığının yüksek olması nedeniyle arttığı düşünülmektedir.

3.4. Temas Açısı Ölçüm Sonuçları

Temas açısı ölçümlerinde, biyonanokompozit yapılar yerine nanolifli yapılara test uygulanmıştır. Bunun nedeni, iki katmalı yapılarda üst tabakada yer alan polimer ve karışımların oluşturduğu yapının absorpsiyon özelliklerinin incelenmesidir. Alt katmanda daha çok taşıyıcı tabaka yer almaktadır. Ancak üretilen tüm nanolif bazlı tek katmanlı numunelere temas açısı ölçüm testi uygulanmıştır.

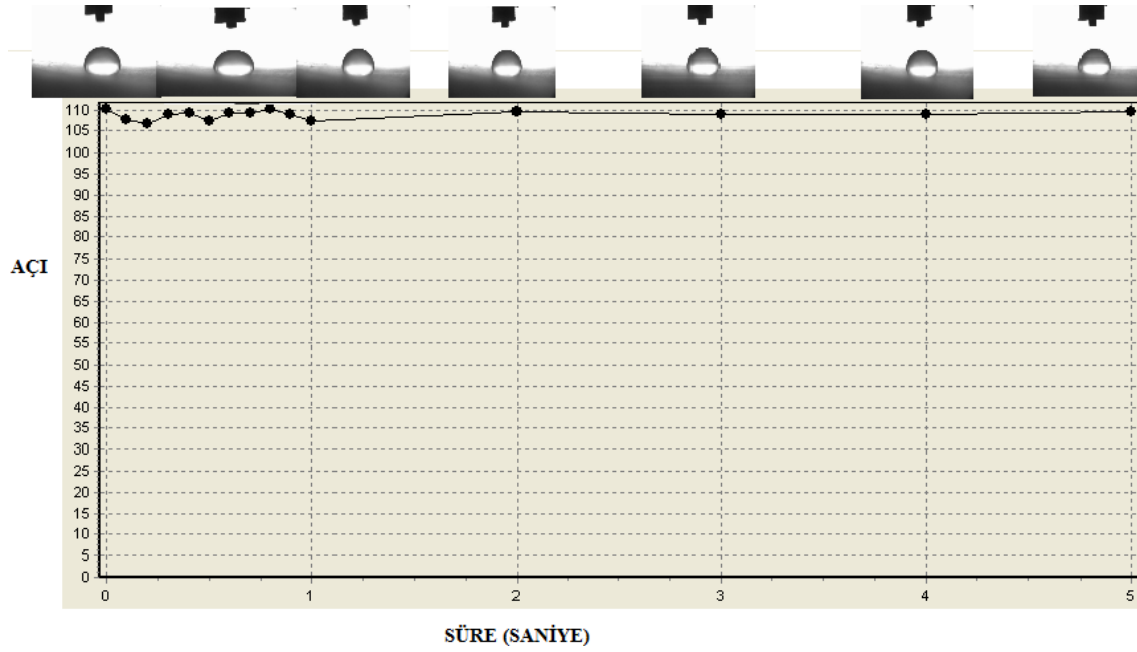


Şekil 3.11. %100 PVA Nanolifin Temas Açısı ve Emiş Özellikleri

Şekil 3.11'de %100 PVA nanolifine uygulanan temas açısı ölçüm testinde, PGX gonyometresi kullanılarak destile su ile yapılan temas açısı ölçümünde 2 saniye süren işlemde, damlanın 78.7° bir açıdan 0°'ye inmesi nanolif kumaşın emiş özelliklerinin yüksek olduğunu göstermektedir. Tablo 3.3'te Temas açısıyla ilgili veriler, cihazın bilgisayar programında otomatik olarak sayısal değerlere çevrilmiştir.

Tablo 3.3. %100 PVA Nanolifin Sayısal Temas Açısı Değerleri

Time	Angle	Volume	Base	Height
0.000	78.7	3.12	2.51	1.03
0.100	66.9	3.34	2.83	0.93
0.200	63.5	3.52	2.95	0.91
0.300	53.6	2.87	2.99	0.76
0.400	43.6	2.09	2.93	0.59
0.500	29.3	1.14	2.79	0.36
0.600	20.4	-0.01	0.46	-0.05
0.700	00.0	0.00	0.00	0.00
0.800	00.6	0.01	0.08	0.00
0.900	12.3	0.96	3.56	0.19
1.000	09.7	1.22	2.99	0.18
2.000	00.0	0.00	0.00	0.00



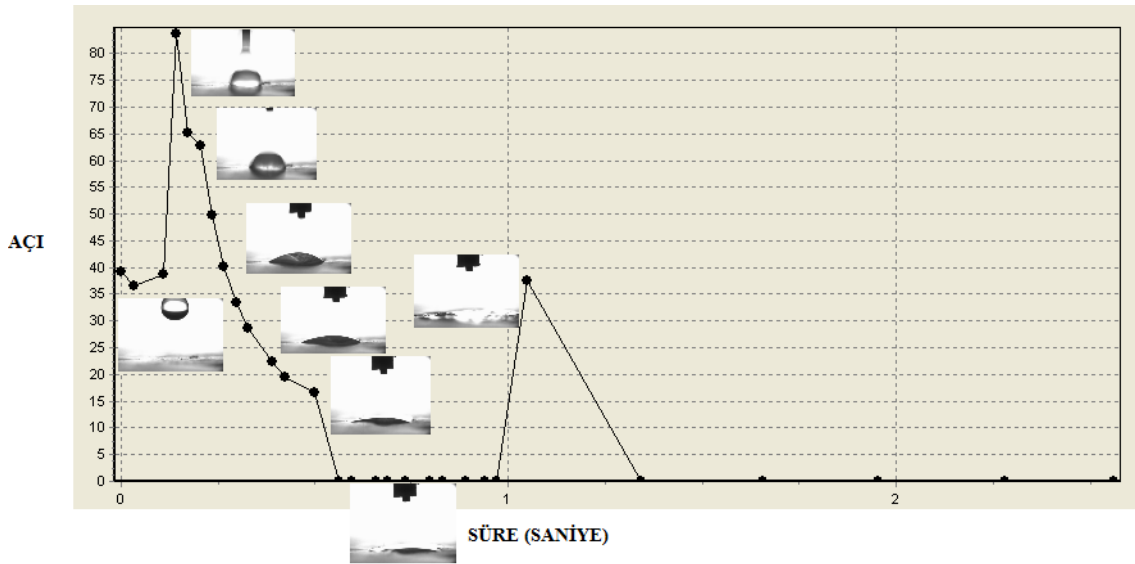
Şekil 3.12. %100 PLLA Nanolifin Temas Açısı ve Emiş Özellikleri

Şekil 3.12. %100 PLLA nanolifinin temas açısı ve absorpsiyon (emiş) özellikleri incelendiğinde hidrofob bir yapıda olduğu, suyu emmediği gözlenmiştir. Cihazdan çıkarılan kumaş üzerindeki damlanın nanolif yüzeyinden kolayca akıp gittiği incelenmiştir. Su damlatıldığı anda açı değeri 110.2° iken cihaz ölçümü tamamladığında 109.0° düştüğü gözlenmiştir.

Tablo 3.4. %100 PLLA Nanolifin Sayısal Temas Açısı Değerleri

Time	Angle	Volume	Base	Height
0.000	110.2	3.33	1.92	1.37
0.100	107.7	3.18	1.94	1.33
0.200	106.6	3.12	1.95	1.31
0.300	109.0	3.16	1.91	1.34
0.400	109.4	3.30	1.93	1.36
0.500	107.3	3.13	1.94	1.32
0.600	109.4	3.26	1.92	1.36
0.700	109.4	3.31	1.93	1.36
0.800	110.2	3.24	1.89	1.36
0.900	109.0	3.21	1.92	1.34
1.000	107.5	3.12	1.93	1.32
2.000	109.5	3.16	1.89	1.34
3.000	109.0	3.18	1.91	1.34

Literatürde, Saf PLLA nın 88.8° temas açısı olduğunu, PLLA PVA karışımlarında, PVA karışım oranı arttıkça bu açının 51.7° kadar düştüğü bildirilmiştir [121].

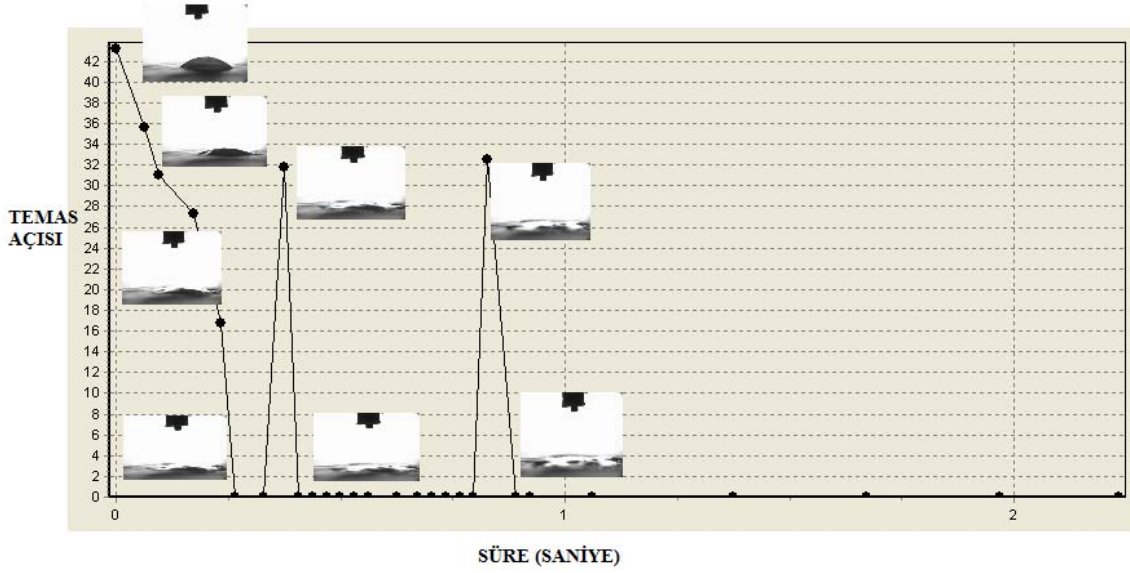


Şekil 3.13. PVA/AVG 95: 5 Nanolifin Temas Açısı ve Emiş Özellikleri

Şekil 3.13'te ise başlangıçta oluşan pik makinanın damla düşmeden ölçüm yapması dolayısıyla oluşmuştur. Daha sonrasında 1 sn içersinde 39° den 0° inmiştir. İkinci pik ise damlanın emilmesi sırasında hareket etmesinden kaynaklanmış olup ölçüm dışıdır. PVA/AVG 95:05 nanokompozitin temas açısının 0° inmesi tamamen absorban bir yapı olduğunu göstermektedir. Elde edilen sayısal veriler Tablo 3.5'te verilmiştir.

Tablo 3.5. PVA/AVG 95: 5 Nanolifinin Sayısal Temas Açısı Değerleri

Time	Angle	Volume	Base	Height
0.000	39.2	-0.01	0.54	-0.10
0.032	36.5	-0.01	0.52	-0.09
0.110	38.8	-0.01	0.55	-0.10
0.141	83.7	2.08	2.11	0.94
0.172	65.3	2.08	2.44	0.78
0.204	62.8	3.84	3.06	0.93
0.235	49.8	4.06	3.46	0.80
0.266	40.2	3.96	3.75	0.69
0.297	33.5	3.66	3.92	0.59
0.329	28.6	3.36	4.03	0.51
0.391	22.4	2.97	4.22	0.42
0.422	19.5	2.60	4.24	0.36
0.500	16.7	2.20	4.23	0.31

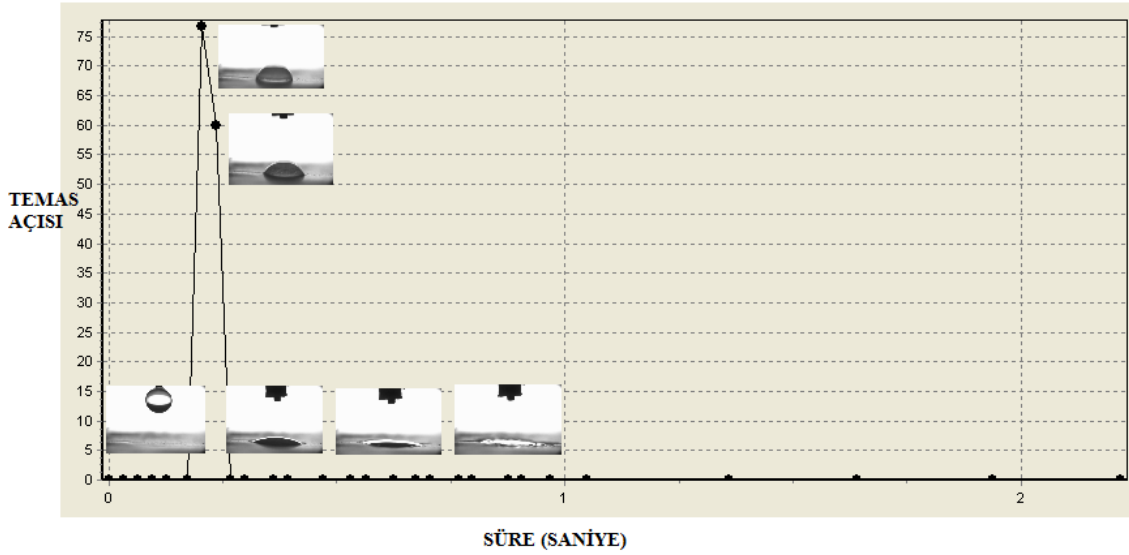


Şekil 3.14. AVG/PVA %90:10 Nanolifinin Temas Açısı ve Emiş Özellikleri

Tablo 3.6. AVG/PVA %95:10 Nanolifinin Sayısal Temas Açısı Değerleri

Time	Angle	Volume	Base	Height
0.000	43.2	3.72	3.57	0.71
0.062	35.6	3.05	3.60	0.58
0.094	31.0	2.51	3.55	0.49
0.172	27.3	0.90	2.64	0.32
0.234	16.8	0.15	1.74	0.13
0.266	00.0	0.00	0.00	0.00
0.328	00.0	0.00	0.00	0.00
0.375	31.8	0.60	2.18	0.31
0.406	00.0	0.00	0.00	0.00
0.437	00.0	0.00	0.00	0.00
0.469	00.0	0.00	0.00	0.00
0.500	00.0	0.00	0.00	0.00
0.531	00.0	0.00	0.00	0.00

Şekil 3.14. ve Tablo 3.6'daki veriler incelendiğinde AVG/PVA %90:10 nanolifinin su emiş özelliklerinin yüksek olması hem PVA'nın, hem de AVG'nın, %100 suda çözünme özelliğinden dolayı temas açısının 43.2° den 0° ye kadar inmesi, diğer PVA/AVG karışımlarıyla birlikte bakıldığında, nanolifte içerisindeki PVA polimeri ve AVG bitki özünün kimyasal yapısında hidroksil (-OH) gruplarının fazlalığıyla ilgili olduğu düşünülmektedir.

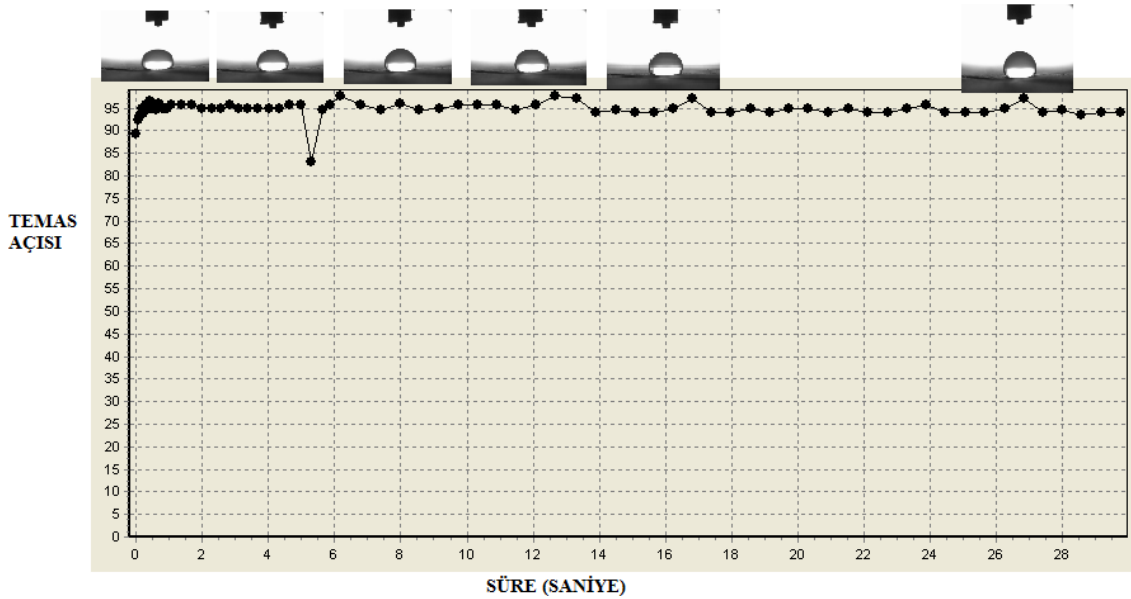


Şekil 3.15. AVG/PVA %80:20 Nanolifinin Temas Açısı ve Emiş Özellikleri

Tablo 3.7. AVG/PVA %80:20 Nanolifinin Sayısal Temas Açısı Değerleri

Time	Angle	Volume	Base	Height
0.640	95.0	2.94	2.14	1.17
0.672	96.1	3.02	2.14	1.19
0.703	96.1	3.02	2.14	1.19
0.734	95.6	2.98	2.14	1.18
0.797	95.0	2.94	2.14	1.17
0.875	95.0	2.94	2.14	1.17
0.906	95.0	2.94	2.14	1.17
0.968	95.0	2.94	2.14	1.17
1.078	95.6	2.98	2.14	1.18
1.391	95.6	2.98	2.14	1.18
1.688	95.6	2.98	2.14	1.18
2.000	95.0	2.94	2.14	1.17
2.297	95.0	2.94	2.14	1.17
2.563	95.0	2.94	2.14	1.17
2.859	95.6	2.98	2.14	1.18
3.125	95.0	2.94	2.14	1.17
3.391	95.0	2.94	2.14	1.17
3.688	95.0	2.94	2.14	1.17
4.031	95.0	2.94	2.14	1.17
4.344	95.0	2.94	2.14	1.17

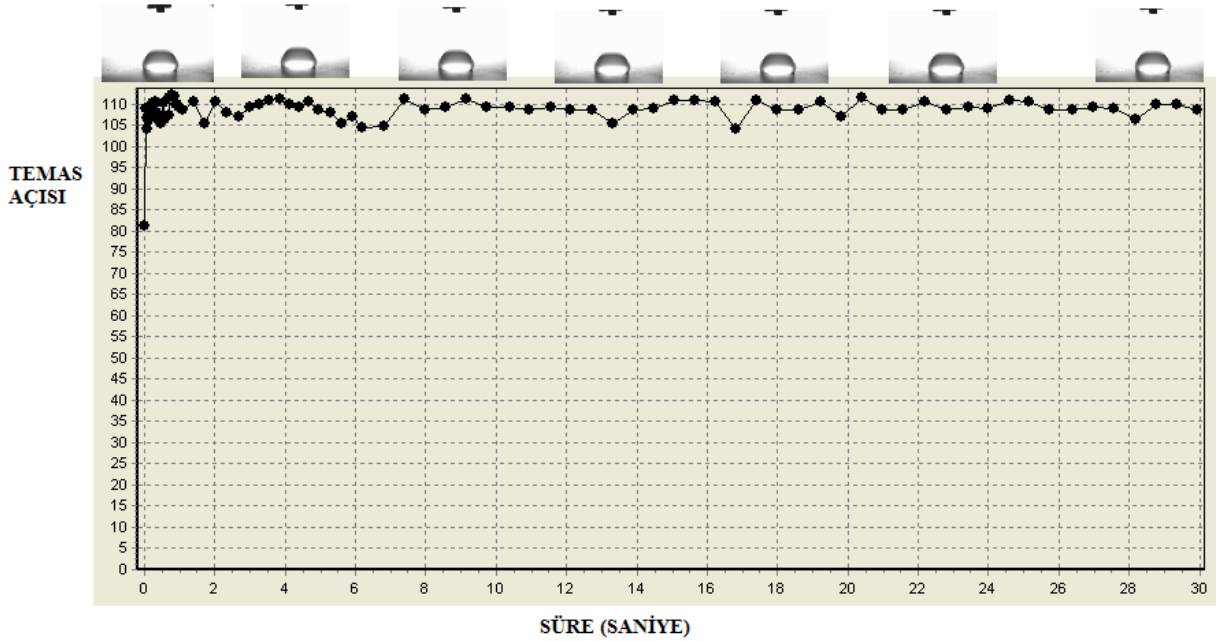
AVG/PVA %80:20 nanolif li numuneye bakıldığında yine absorban bir yapı görülmektedir. Saliselerle ani pik yaparak 0° temas açısına kadar düşen bir absorplama özelliği göstermiştir. Burada her iki makro moleküllü bileşik içerisindeki OH çözümlerinin etkisi ortaya çıkmaktadır düşünülmektedir. Şekil 3.15. ve Tablo 3.7 temas açısı ölçüm değerleri görülmektedir.



Şekil 3.16. %100 PLGA (50:50) Nanolifinin Temas Açısı ve Emiş Özellikleri

Tablo 3.8. %100 PLGA (50:50) Nanolifin Sayısal Temas Açısı Değerleri

Time	Angle	Volume	Base	Height
0.640	95.0	2.94	2.14	1.17
0.672	96.1	3.02	2.14	1.19
0.703	96.1	3.02	2.14	1.19
0.734	95.6	2.98	2.14	1.18
0.797	95.0	2.94	2.14	1.17
0.875	95.0	2.94	2.14	1.17
0.906	95.0	2.94	2.14	1.17
0.968	95.0	2.94	2.14	1.17
1.078	95.6	2.98	2.14	1.18
1.391	95.6	2.98	2.14	1.18
1.688	95.6	2.98	2.14	1.18
2.000	95.0	2.94	2.14	1.17
2.297	95.0	2.94	2.14	1.17
2.563	95.0	2.94	2.14	1.17
2.859	95.6	2.98	2.14	1.18
3.125	95.0	2.94	2.14	1.17
3.391	95.0	2.94	2.14	1.17
3.688	95.0	2.94	2.14	1.17
4.031	95.0	2.94	2.14	1.17
4.344	95.0	2.94	2.14	1.17
4.656	95.6	2.98	2.14	1.18



Şekil 3.17. %100 PLGA (70:30) Nanolifin Temas Açısı ve Emiş Özellikleri

Tablo 3.9. %100 PLGA (70:30) Nanolifin Sayısal Temas Açısı Değerleri

Time	Angle	Volume	Base	Height
18.000	108.6	4.13	2.10	1.46
18.609	108.6	4.13	2.10	1.46
19.218	110.5	4.41	2.10	1.51
19.797	107.0	3.92	2.10	1.41
20.390	111.4	4.61	2.11	1.54
20.968	108.6	4.13	2.10	1.46
21.562	108.6	4.13	2.10	1.46
22.187	110.5	4.41	2.10	1.51
22.812	108.6	4.13	2.10	1.46
23.422	109.4	4.24	2.10	1.48
24.000	108.9	4.11	2.08	1.46
24.593	111.0	4.56	2.11	1.53
25.156	110.5	4.41	2.10	1.51
25.750	108.6	4.13	2.10	1.46
26.390	108.6	4.13	2.10	1.46
26.984	109.4	4.24	2.10	1.48
27.578	109.0	4.19	2.10	1.47
28.172	106.3	3.90	2.11	1.40
28.750	109.8	4.30	2.10	1.49

Şekil 3.16, Tablo 3.8, Şekil 3.17. ve Tablo 3.9. Her iki polimer (PLGA (50:50), PLGA (70:30) bileşiklerinde hidrofob karakterde bulunması, temas açısı ölçümünün yüksek olduğu önceki çalışmalarda incelenmiştir [122]

3.5. DSC Sonuçları

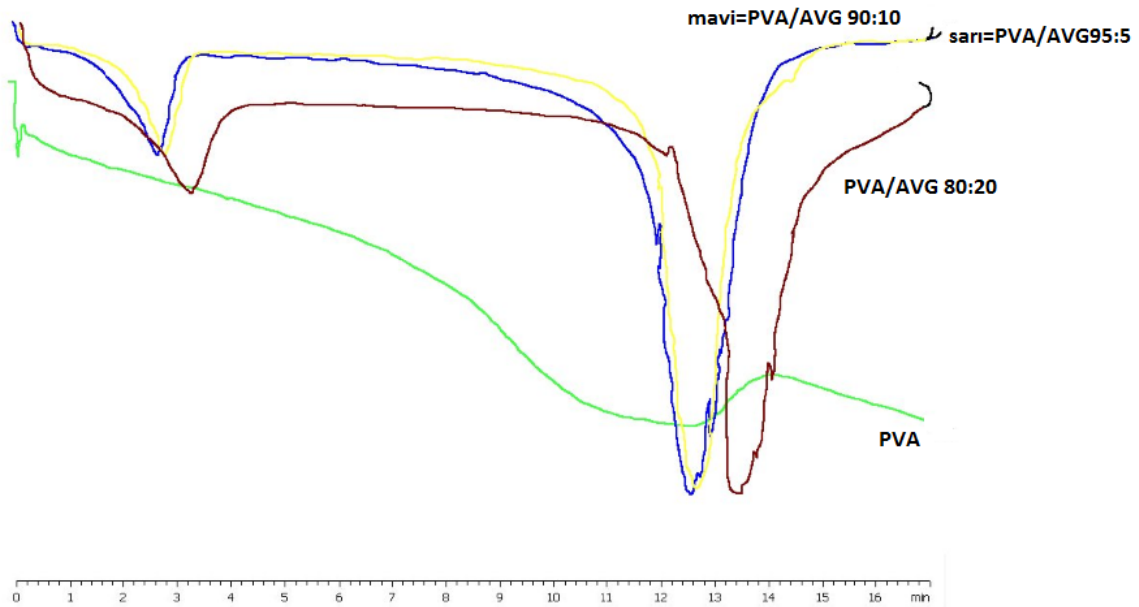
PLLA, PLGA (50:50), PLGA (75:25) biyopolimerlerinde elde edilmiş Nanolifler ile 95:5, 90:10, 80:20 oranlarında PVA polimeri ve Aloe vera bitkisi özütünün karışımından oluşan nanolifli malzemedan üretilmiş, iki katmalı nanobiyokompozit malzemelere ait termal analiz sonuçları, aşağıda Şekil 3.18, Şekil 3.19, Şekil 3.20, Şekil 3.21, DSC termogramları ve Tablo 3.10'da Termal analiz sonuçları verilmiştir.

DSC ölçümleri sonucu elde edilen termogramlar, taşıyıcı inert olarak azot gazı bulunan ortamda gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık, -20°C den 250°C arasında incelenmiş olup, Isıtma –soğutma hızı 10 C°/dk dır. Termogramlarda T_g (camsıgeçiş sıcaklığı) ve T_m (erime sıcaklığı) değerleri Endotermik (ısı alan, aşağıya doğru pik), PLLA polimeri içingeçerli kristallenme ısı (T_c) değerleri Ekzotermik (ısı veren, yukarıya doğru pik) olarak verilmiştir.

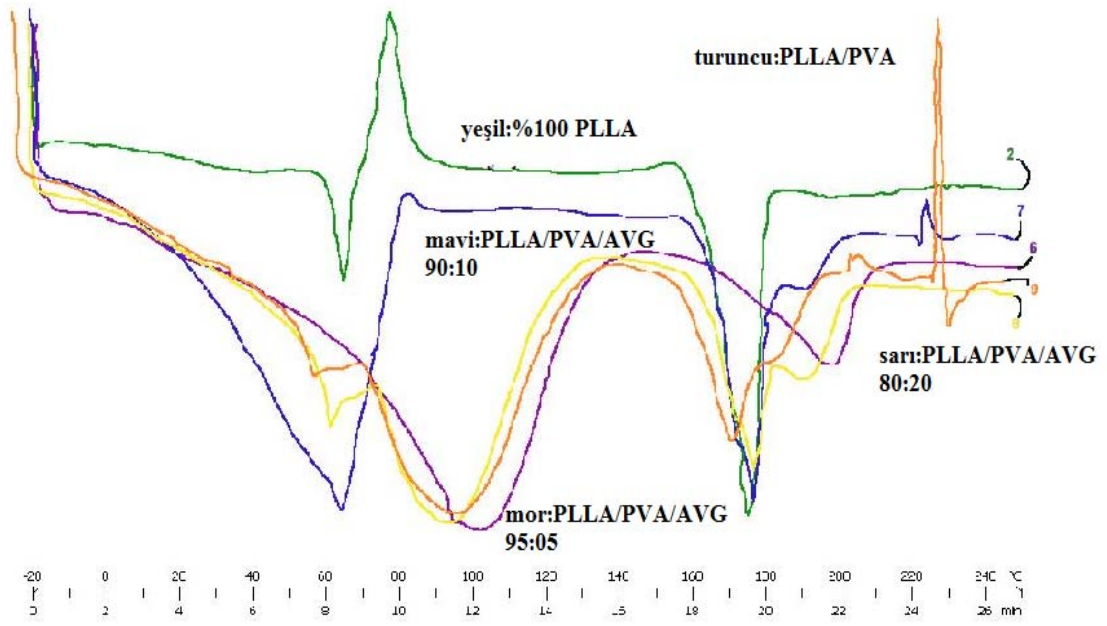
Çalışmada kullanılan PLLA polimeri yarı-kristalin yapıda olup, diğer polimerler ve kullanılan Aloe vera bitki özü amorf yapıdadır. Amorf yapıdaki polimerlerde yalnızca

camsı geçiş sıcaklığı (T_g), kristalin yapıdaki polimerlerde ise yalnızca erime noktası gözlenir [123]. Bu nedenle çalışmada, PVA/AVG, PLGA (50:50), PLGA (75:25) biyopolimerlerinden elde edilmiş nanolif ve nanokompozit yapıların termal analizinde camsı geçiş sıcaklığı (T_g) pikleri ve entalpi (ΔH J/g) değerleri elde edilmiştir. PLLA polimerinin yarı-kristalin yapıda bulunması nedeniyle, bu polimerde ve karışımlarından elde edilen nanokompozit yapılarda, erime sıcaklığı (T_m) ve erime entalpisi (ΔH_m) de verilmiştir.

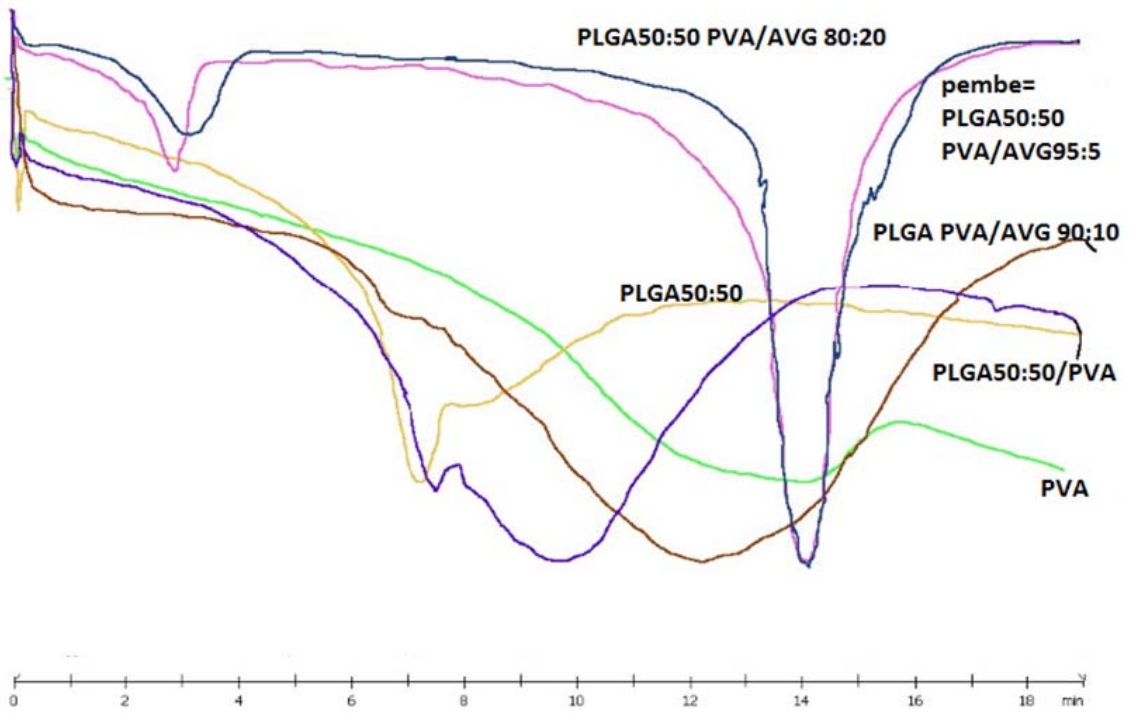
Şekil 3.18’de PVA polimerinden elde edilen nanolifli malzemenin, camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değeri 59.94 C° de olup, bu sıcaklığa ait entalpi değeri, $7.68\text{ }\Delta H\text{ J/g}$ dir. PVA polimeri, amorf yapıda bulunduğu için, T_m (erime sıcaklığı) sıcaklığına ait pik değeri termogramda, gözlenmemiştir. PVA polimerinin, AVG bitki özütüyle oluşturduğu nanolifli malzemelerin termal analizinde, T_g değeri sırasıyla 95:5 oranında 111.24 C° , 90:10 da 112.09 C° , 80:20 oranında 118.71 C° , ΔH J/g değeri ise yine sırasıyla 63.18, 67.01, 69.22 olduğu görülmüştür. Her iki değerde de, farklı oranlarda üretilen PVA/AVG nanolifli malzemelerde, AVG bitki özütü oranının artırılması, nanolifli yapının camsı geçiş sıcaklığı ve entalpi değerlerini arttırdığı ve termal açıdan dayanıklılık sağladığı düşünülmektedir.



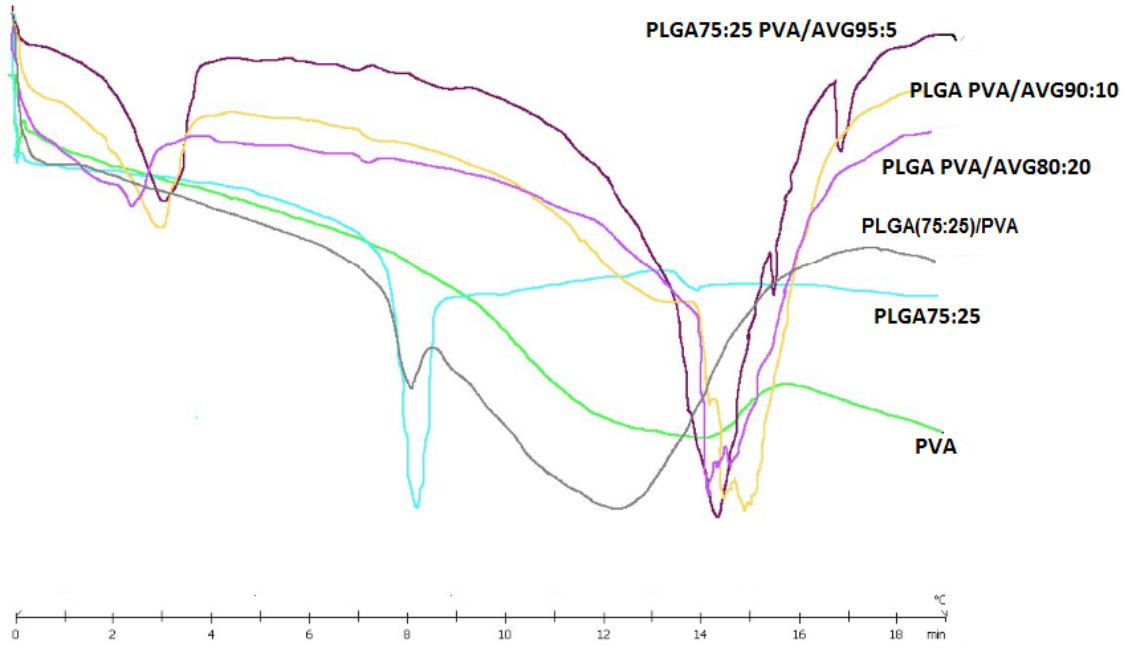
Şekil 3.18. 1PVA/AVG Nanoliflerinin DSC Termogramları



Şekil 3.19. PLLA/PVA/AVG Nanolif ve Nanokompozitlerinin DSC Termogramları



Şekil 3.20. PLGA (50:50)/PVA/AVG Nanolif ve Nanokompozitlerinin DSC Termogramları



Şekil 3.21. PLGA (75:25)/PVA/AVG Nanolif ve Nanokompozitlerinin DSC Termogramları

Tablo 3.10. Nanolif ve Nanokompozit Malzemelerin Termal Analiz (DSC) Sonuçları

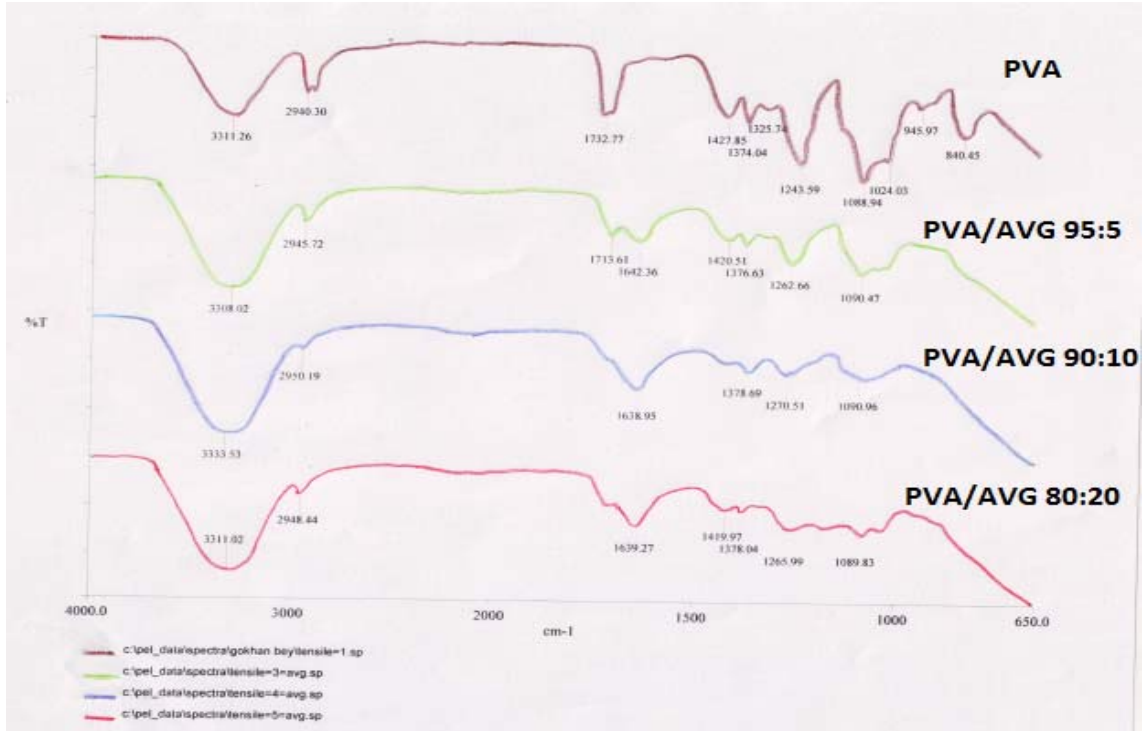
Nanolif, Nanokompozit	Karışım Oranları	DSC Termogram Değerleri		
Kodu	(%)	T _g (C°)	T _m (C°)	ΔH J/g
PVA	100	59.94	Amof	7.68
PLLA	100	64.02	178.05	8.04/38.06
PVA/AVG	95:05	111.24	Amof	63.18
PVA/AVG	90:10	112.09	Amof	67.01
PVA/AVG	80:20	118.71	Amof	69.22
PLLA/PVA	100+100	53.03	178.32	17.80/37.45
PLLA/PVA/AVG	100+95:05	77.41	195.43	58.02/28.15
PLLA/PVA/AVG	100+90:10	65.37	179.80	63.67/38.32
PLLA/PVA/AVG	100+80:20	61.43	177.29	19.09/27.98
PLGA (50:50)	100	45.54	Amof	37.01
PLGA (50:50)/PVA/AVG	100+95:05	110.11	Amof	58.74
PLGA (50:50)/PVA/AVG	100+90:10	93.85	Amof	54.62
PLGA (50:50)/PVA/AVG	100+80:20	113.03	Amof	60.18
PLGA/PVA	100+100	41.52	Amof	21.72
PLGA (75:25)	100	54.32	Amof	12.77
PLGA (75:25)/PVA/AVG	100+95:05	114.26	Amof	59.33
PLGA (75:25)/PVA/AVG	100+90:10	112.80	Amof	63.26
PLGA (75:25)/PVA/AVG	100+80:20	119.16	Amof	62.54
PLGA (75:25)/PVA	100	50.16	Amof	32.46

Şekil 3.19’da PLLA/PVA/AVG Nanolif ve Nanokompozitlerinin DSC Termal analizlerine bakıldığında, PLLA polimerinin moleküler dizilişinin, yarı-kristalin yapıda bulunması nedeniyle, PLLA nanolifi ve oluşturduğu nanokompozit yapılarda Tg değerinin yanında Tm erime sıcaklığı değeri de bulunmaktadır. Yapılan termal analiz sonucunda DSC termogramdan elde edilen pik değerlerine göre, PLLA nanolifinin Tg değeri 64.02 C°, Tm değeri 178.05 C° olup, camsı geçiş ve erime entalpisi değerleri ise sırasıyla 8.04 ve 38.06 ΔH J/g dır. Ayrıca termogramda, PLLA polimeri için bir kristalizasyon piki de bulunduğu görülmektedir. Literatürde PLLA polimeri için DSC termogramları benzer pikler ve entalpi değerleri vermiştir [124-127]. PLLA için Tm erime sıcaklığı değeri 173-178 C° arası, Tg değeri ise 60-65 C° arası olduğu, önceki çalışmalarda belirtilmişti [128,129]. PLLA nanolifiyle, biyokompozit malzeme oluşturan PVA/AVG nanoliflerinin eklenmesiyle, Tg ve Tm değerlerinde azda olsa AVG bitki özütü oranının artmasıyla, azalma gösterdiği DSC termogramlarında görülmektedir. PLLA/PVA/AVG biyokompozitlerinde AVG bitki özütü oranlarına göre sırasıyla, %5oranında 77 C° 58.02 ΔH J/g, %10 oranında 65 C° 63.67 ΔH J/g, %20 oranında 61 C° 19.09 ΔH J/g Tg değerleri elde edilmiştir. Tm değerleri ise yine sırasıyla, 195 C° 28.15 ΔH J/g, 179 C° 38.32 ΔH J/g, 177 C° 27.98 ΔH J/g sıcaklık ve entalpi değerlerini aldığı gözlenmiştir. Ayrıca PLLA/PVA biyokompozitinin termal analiz değerlerine bakıldığında, Tg değerinin 53.03 C° 17.80 ΔH J/g Tm değerinin ise 178.32 C° 37.45 ΔH J/g olduğu görülmüştür. Her ne kadar biyokompozit içerisindeki AVG oranının artmasıyla, ters orantılı olarak azalma gösteren Tg ve Tm değerleri, PLLA/PVA oluşan ve AVG içermeyen biyokompozit malzemenin termal değerlerinden yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuca göre, AVG bitkisel özütü eklendikten sonra ısıl kararlılığının arttığı düşünülmektedir.

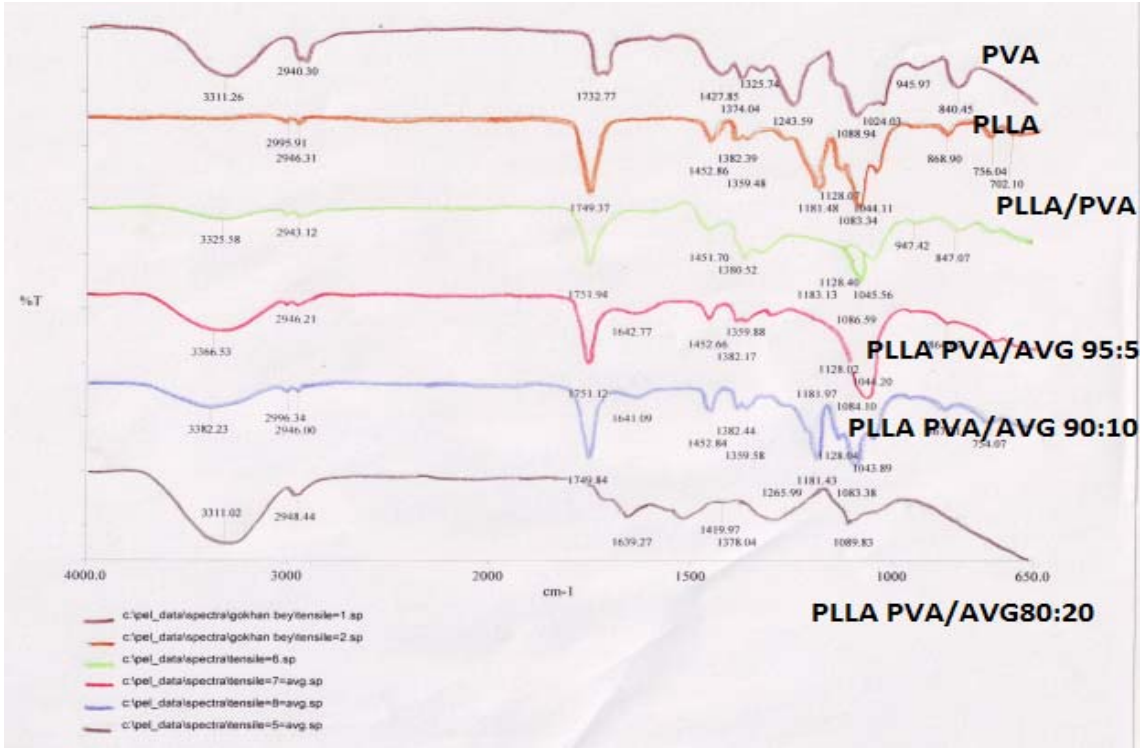
PLGA (50:50)/PVA/AVG Nanolif ve Nanokompozitlerinin DSC termogramları Şekil 3.20’de verilmiştir. Termogramda bulunan polimer maddelerin tümünün amorf özellikte olduğu, ve Tm erime sıcaklığını gösteren pik değerlerinin bulunmadığı gözlenmiştir. %100 PLGA (50:50) polimerinden üretilen nanolifli yapının Tg camıgeçiş sıcaklığının ve entalpi değerinin 45.54 C° ve 37.01 ΔH J/g olduğu, buna %100 PVA polimerinin oluşturduğu nanolifli yapının eklenmesiyle, oluşan biyokompozit malzemenin Tg değerinin 41.52 C° sıcaklığına düştüğü gözlenmiştir. PLGA (50:50) nanolifli Biyokompozit malzemeye eklenen AVG bitki özütü oranının artmasıyla Tg

değerinde de atış görüldüğü görülmektedir. AVG bitki özütünün Tg camısı geçiş oranlarına göre %5 110 C°, %10 93.85 C°, %20 113.03 C° olup ΔH J/g değerleri de sırasıyla 58.74, 54.62, 60.18'dir. PLGA (50:50) polimerinin kullanıldığı biyo nanokompozit ve nanoliflerde AVG miktarı artışı ısıl kararlılığında artmasına neden olduğu düşünülmektedir. Bu artış verimli bir şekilde amorf bir yapı oluşturan, PVA polimeri ile çapraz-bağ yaptığı düşünülmektedir [95]. Şekil 3.21'de PLGA (75:25)/PVA/AVG Nanolif ve Nanokompozitlerinin DSC termogramları genel olarak bakıldığında, AVG katılmadan elde edilen PLGA (75:25) polimerinden yapılmış nanolifte Tg değeri 54.32 C°, PLLA/PVA biyonanokompozitinde ise 50.16 C°dir. Yapıya eklenen AVG bitki özü miktarı %olarak artığında, Tg değerinin de arttığı düşünülmektedir. Bu Tg değerleri sırayla 114.26 C° (%5), 112.80 C° (%10), 119.26 C° (%20) dır. Literatürde PLGA polimerleriyle yapılan çalışmalarda benzer termogram değerleri elde edilmiştir [130, 131].

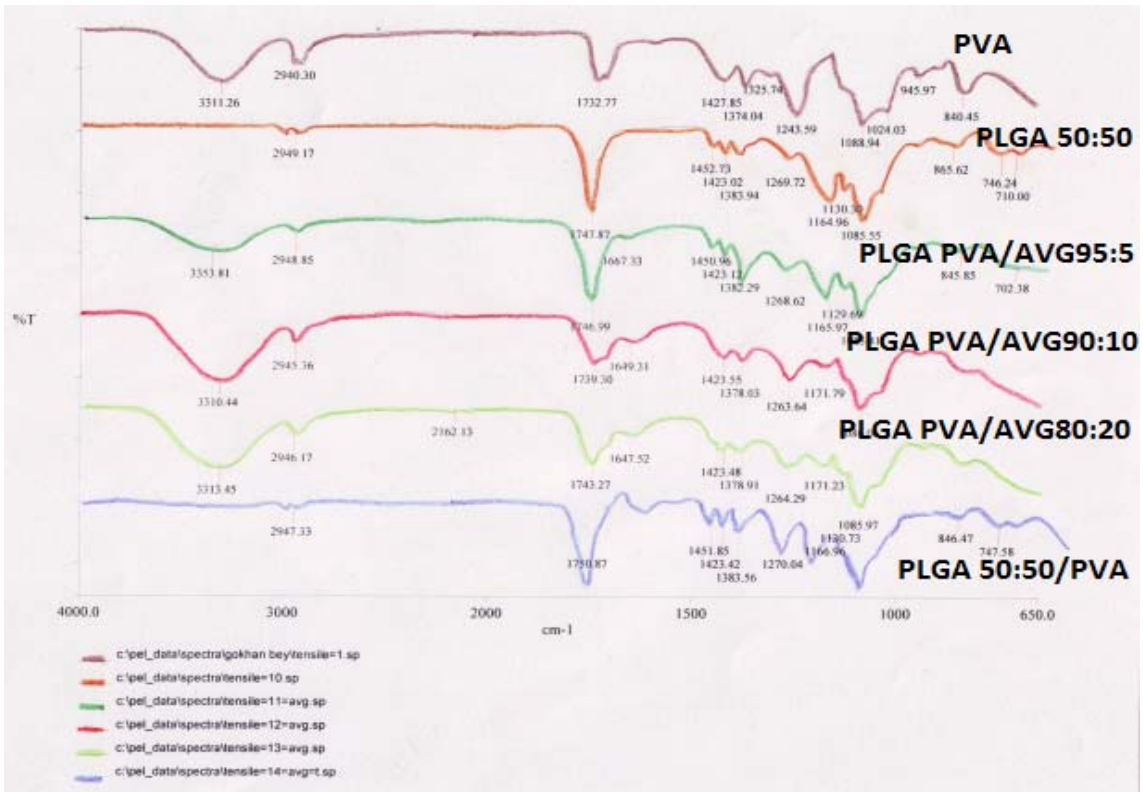
3.6. FT-IR Sonuçları



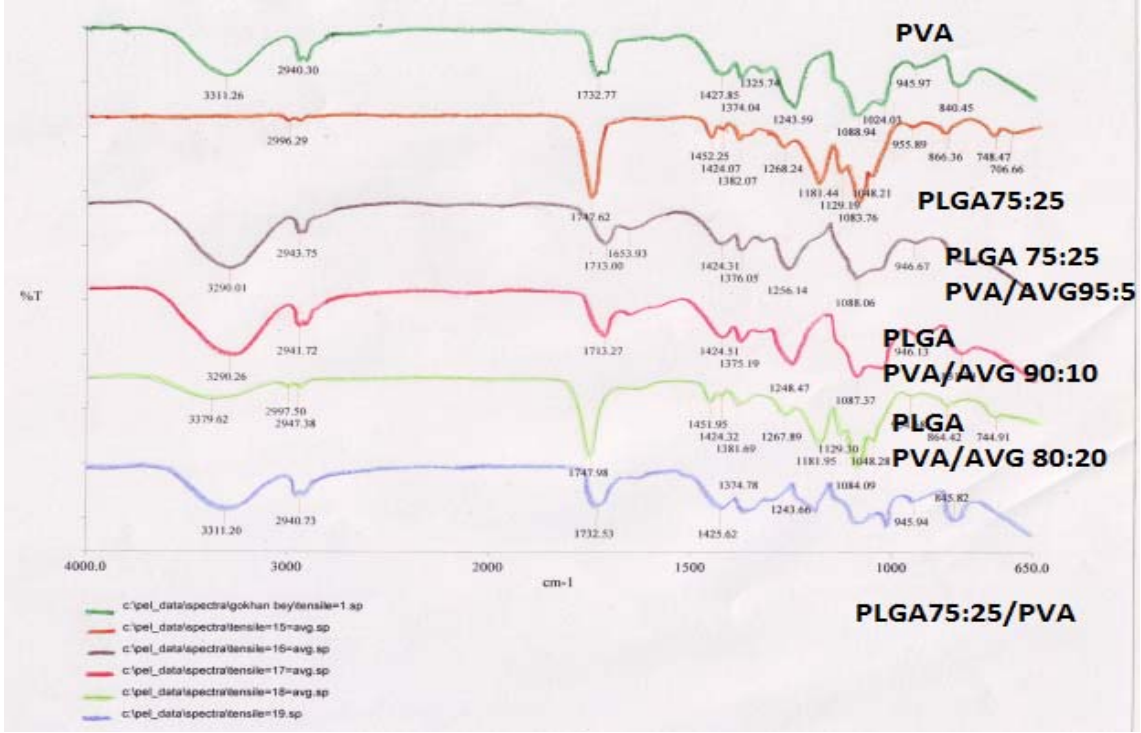
Şekil 3.22. PVA/AVG Nanoliflerin FT-IR Analiz Grafiği



Şekil 3.23. PLLA/PVA/AVG Nanolif ve Nanokompozitlerin FT-IR Analiz Grafiği



Şekil 3.24. PLGA (50:50)/PVA/AVG Nanolif ve Nanokompozitlerin FT-IR Analiz Grafiği



Şekil 3.25. PLGA (75:25)/PVA/AVG Nanolif ve Nanokompozitlerin FT-IR Analiz Grafiği

Şekil 3.21’de PVA nanolifi’nin FT-IR spektrumu görülmektedir. PVA molekülünde, molekül içi ve moleküller arası kuvvetli hidrojen bağı yapmış –OH gruplarına ait gerilme titreşimleri 3334 cm⁻¹’de geniş ve şiddetli bandlar vermektedir. 2947 cm⁻¹ ve 2933 cm⁻¹’de iki şiddetli iki pik, sırasıyla asimetrik ve simetrik C-H gerilmelerine ait karakteristik bandlarıdır. C=O grubun’un gerilme titreşimlerine ait band 1735 cm⁻¹’dir. C=O bandları, üretim sırasında oksidasyon ya da polivinil asetat’ın hidrolizi ile PVA’nın hazırlanmasından sonra kalan asetat gruplarına ait karbonil fonksiyonel grubudur. 1435 cm⁻¹ ve 1255 cm⁻¹’deki absorpsiyon bandları sırasıyla, CH₂ eğilim titreşimleri ve CH₂ sallanma hareketinden dolayıdır. 1333 cm⁻¹’de C-H ve OH bükülmelerine ait absorpsiyon bandlarıdır. 1093 cm⁻¹ band ise C-C ve C-O-C gerilme titreşimlerine aittir. Literatürde PVA için CH₂ eğilim titreşimleri 1417 cm⁻¹ ve 1270 cm⁻¹ CH₂ sallanma hareketinden dolayı olduğu belirtilmektedir. Ayrıca 1096 cm⁻¹ band ise C-C ve C-O-C gerilme titreşimlerine ait olduğu belirtilmiştir [116].

PLLA liflerine ait karakteristik bandları Şekil 3.22’de gösterilmektedir. PLLA zincirindeki ester gruplarındaki C=O gruplarını varlığını gösteren karakteristik absorpsiyon bandı 1749 cm⁻¹’de görülmektedir. Ayrıca 1382 cm⁻¹’de -CH- gruplarına

ait makaslama (eğilme), 1082cm^{-1} 'de C-O gruplarına ait gerilme, 2946cm^{-1} 'de ise -CH- gruplarına ait gerilme titreşim bandlarını göstermektedir. Literatürde, PLLA için FTIR analizlerinde C-H gruplarına ait elde edilen gerilme titreşimlerinin benzer değerler verdiği gözlenmiştir [132]. PLLA/PVA biyonanokompozitinde, PVA nanolifinin -OH gruplarına ait gerilme titreşimleri 3325cm^{-1} 'de geniş ve şiddetli bandlar vermektedir. 2943cm^{-1} pik, asimetrik C-H gerilmelerine ait karakteristik bandlarıdır. C=O grubun'un gerilme titreşimlerine ait band 1749cm^{-1} 'dir. C=O bandları, polivinil asetat'ın hidrolizi ile PVA'nın hazırlanmasından sonra kalan asetat gruplarına ait karbonil fonksiyonel grubudur. 1451cm^{-1} ve CH_2 sallanma hareketinden dolayıdır. 1380cm^{-1} 'de C-H ve OH bükülmelerine ait absorpsiyon bandlarıdır. 1083cm^{-1} band ise C-C ve C-O-C gerilme titreşimlerine aittir. PLLA/PVA/ AVG biyonanokompozitlerinde ise C=O gruplarını varlığını gösteren karakteristik absorpsiyon bandı sırasıyla, 1751cm^{-1} (95:05), 1749cm^{-1} (90:10), 1639cm^{-1} (80:20) de görülmektedir. Ayrıca sırasıyla; 1382cm^{-1} , 1382cm^{-1} 'de, 1378cm^{-1} de -CH- gruplarına ait makaslama (eğilme), 1086cm^{-1} , 1084cm^{-1} 'de, 1089cm^{-1} 'de C-O gruplarına ait gerilme, 2946cm^{-1} , 2996cm^{-1} ve 2948cm^{-1} 'de ise -CH- gruplarına ait gerilme titreşim bandlarını göstermektedir. PLLA/PVA biyonanokompozitinde, PVA nanolifinin -OH gruplarına ait gerilme titreşimleri 3325cm^{-1} 'de geniş ve şiddetli bandlar vermektedir. 2943cm^{-1} pik, asimetrik C-H gerilmelerine ait karakteristik bandlarıdır. 3300cm^{-1} de bulunan geniş ve orta şiddetteki N-H (amin ve amid) bağların AVG bitki özütü ve PVA biyopolimerinin yapısından olduğu düşünülmektedir. Önceki çalışmalarda AVG bitki özütünde bulunan, fenolik, flavonoid, antrakinin içeren yapılar da görülen OH gruplarına ait fenolik güçlü ve şiddetli gerilimlere 3300cm^{-1} bandında raslanmıştır [133].

Şekil 3.23'te PLGA (50:50) nanolifli malzeme ve PVA/AVG ile oluşturduğu biyonanokompozit malzemelerin FTIR grafiklerine ait karakteristik bandları gösterilmektedir. PLGA nanolif içeren tüm biyonanokompozitlerde, ester gruplarındaki C=O gruplarını varlığını gösteren karakteristik absorpsiyon bandı $1732-1750\text{cm}^{-1}$ 'de aralığında değiştiği görülmektedir. Ayrıca -CH- gruplarına ait makaslama karakteristik bandı $1374-1383\text{cm}^{-1}$ aralığında, C-O gruplarına ait gerilme aralığı $1083-1088\text{cm}^{-1}$ 'de, -CH- gruplarına ait gerilme titreşim bandları ise $2940-2949\text{cm}^{-1}$ aralığında değişim göstermektedir.

PLGA/PVA biyonanokompozitinde, PVA nanolifinin –OH gruplarına ait gerilme titreşimleri 3353cm^{-1} 'de geniş ve şiddetli bandlar vermektedir. 2948cm^{-1} pik, asimetrik C-H gerilmelerine ait karakteristik bandlarıdır. C=O grubunun gerilme titreşimlerine ait band 1747cm^{-1} 'dir. 1450cm^{-1} ve CH_2 sallanma hareketinden dolayıdır. 1382cm^{-1} 'de C-H ve OH bükülmelerine ait absorpsiyon bandlarıdır. 1083cm^{-1} band ise C-C ve C-O-C gerilme titreşimlerine aittir.

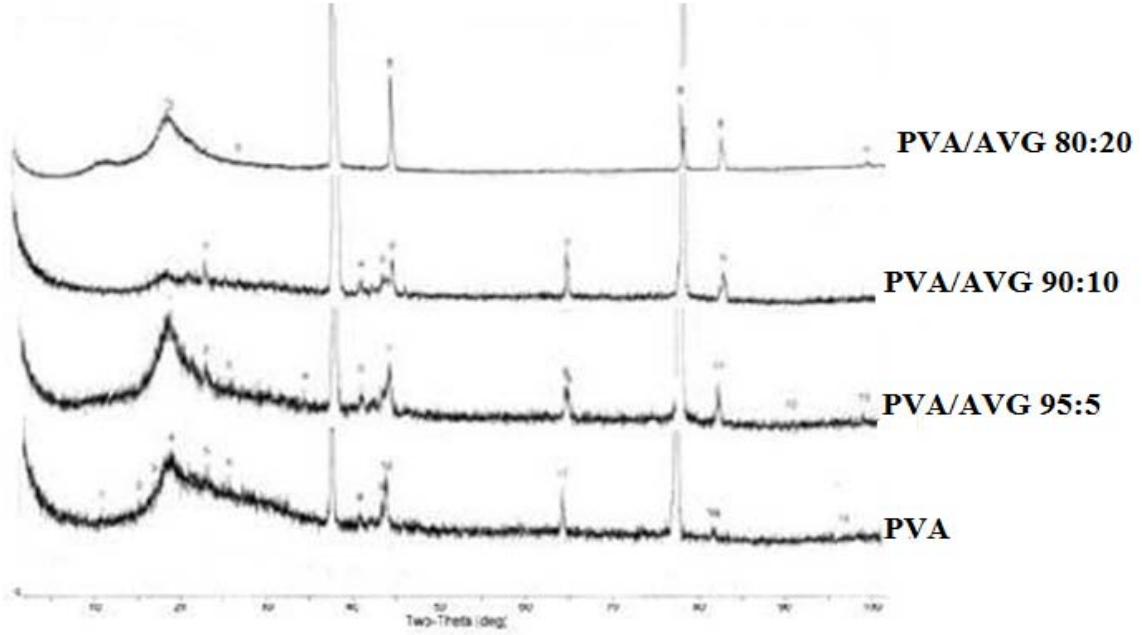
Şekil3.24'te PLGA (75:20) nanolifli malzeme ve PVA/AVG ile oluşturduğu biyonanokompozit malzemelerin FTIR grafiklerine ait karakteristik bandları gösterilmektedir. Ester gruplarındaki C=O gruplarını varlığını gösteren karakteristik absorpsiyon bandı $1713\text{-}1747\text{cm}^{-1}$ 'de aralığında değiştiği görülmektedir. Ayrıca -CH- gruplarına ait karakteristik band $1374\text{-}1382\text{cm}^{-1}$ aralığında, C-O gruplarına ait gerilme aralığı $1083\text{-}1088\text{cm}^{-1}$ 'de, -CH- gruplarına ait gerilme titreşim bandları ise $2940\text{-}2996\text{cm}^{-1}$ aralığında değişim göstermektedir.

PLGA75:25/PVA biyonanokompozitinde, PVA nanolifinin –OH gruplarına ait gerilme titreşimleri 3311cm^{-1} 'de geniş ve şiddetli bandlar vermektedir. 2940cm^{-1} pik, asimetrik C-H gerilmelerine ait karakteristik bandlarıdır. 1450cm^{-1} ve CH_2 sallanma hareketinden dolayıdır. 1374cm^{-1} 'de C-H ve OH bükülmelerine ait absorpsiyon bandlarıdır. 1084cm^{-1} band ise C-C ve C-O-C gerilme titreşimlerine aittir. %100 PLGA (50:50) ve PLGA (75:25) polimerleri için FT-IR spektrum değerleri 3400cm^{-1} 'de ve 2940cm^{-1} 'de C-H ve OH gerilim bükülmelerine ait absorpsiyon bandları literatürde belirtilmiştir [134]

3.7. XRD Sonuçları

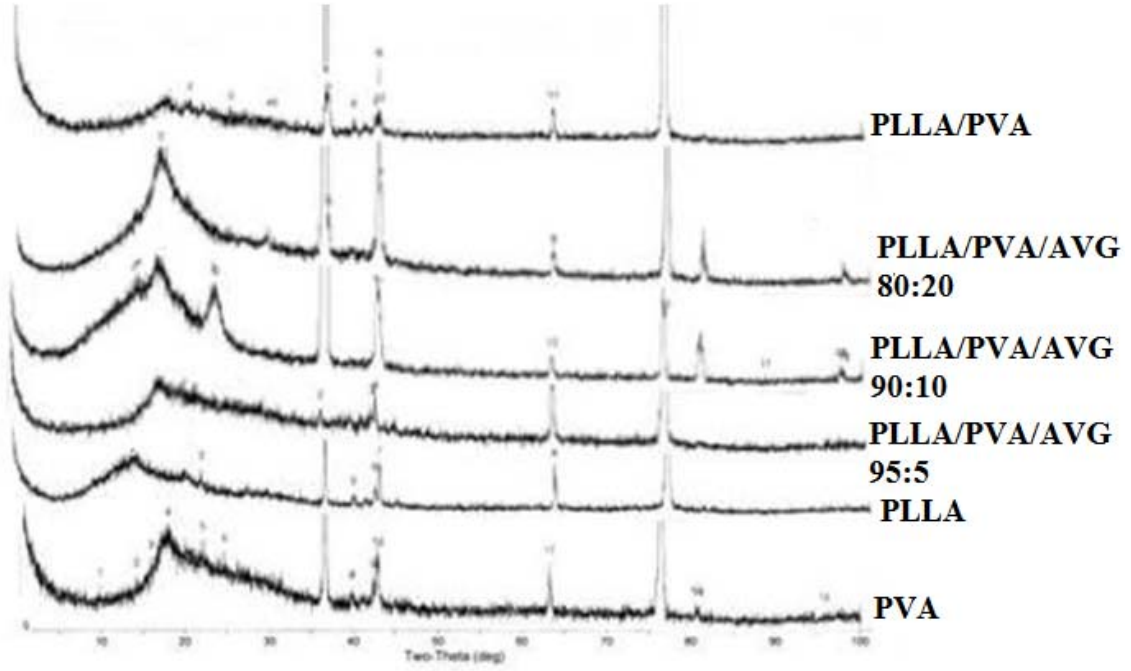
X-ışını difraksiyon analizinde numuneler, toz kırınım desenlerinden yararlanarak tanımlanması için, sinyallerin 2θ cinsinden pozisyonlarına ve bağlı şiddetlerine bağlı olarak değerlendirilmesi gerekir. Kırınım açısı 2θ belli bir grup düzlemler arası açıklık tarafından belirlenir. Bragg eşitliği yardımıyla hesaplanan bu değere göre 200 yansıma şiddeti düzlemi boyunca tercih yönelim $30\text{-}40^\circ$ olup, tüm AVG örnekler için gözlenmiştir ve göre yönünü hafifçe sola kaymıştır ve amorf bir yapı sergilemektedir [135]. Literatürde AVG numuneleri için yapılan XRD analizlerinde, hiçbir kristalin piki elde edilmemiştir. AVG bitki özütü doğal ve amorf bir özellik gösterir [136].

Şekil 3.25’de PVA’nın XRD grafiği için, sadece geniş bir pik, polimer yarı kristalleşmeye bağlı görülmektedir. Açıkça PVA geniş zirve 20° merkezli olduğu görülmektedir. $2\theta = 19^\circ$ tamamen kayboldu. Bu, polimer omurgasında zincir kesici fotokatalitik bozulması 2 saat gerçekleşmiş olduğunu belirtir, bu bir PVA polimer içinde yarı kristalli fazın kaybolan sonuçlarıdır [137]. PLLA liflerinin maksimum 2θ yaklaşık 15° de tanımlanması mümkündür [138].



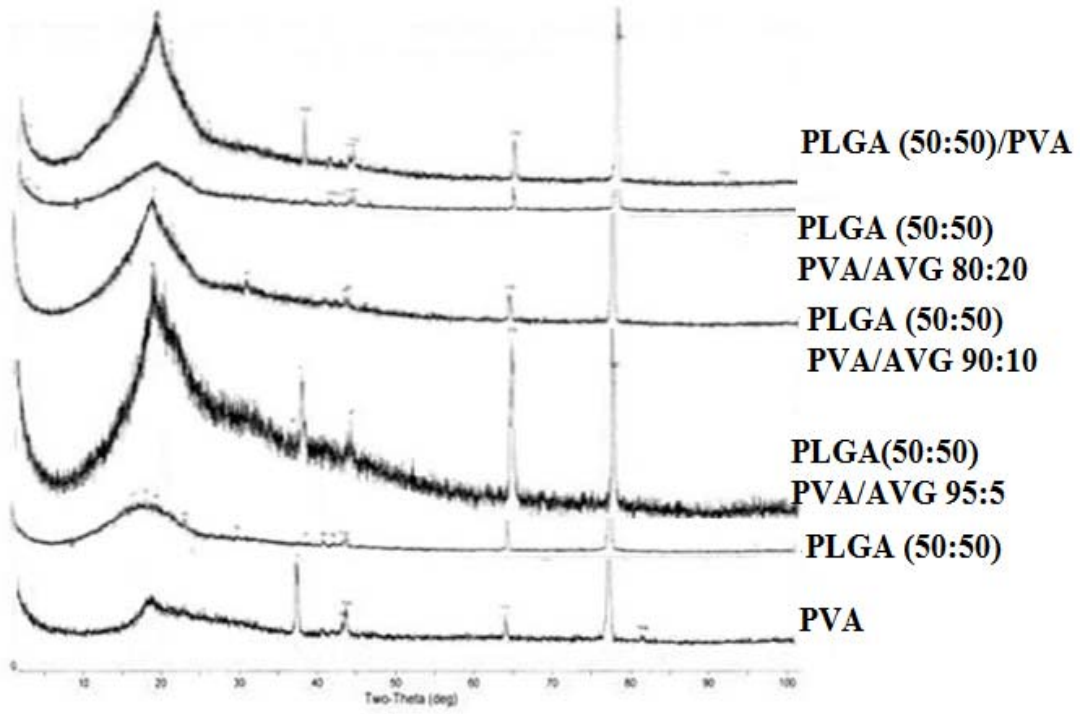
Şekil 3.26. %100 PVA Nanolifi ve PVA/AVG Karışımı Nanoliflerinin XRD Analizi

Literatürde, PVA 2θ açısında 20° hafifçe sola kayık bir pik verdiği ile XRD grafiklerinde tanımlanmaktadır [122]. Şekil 3.25’te sadece PVA polimerinden üretilmiş nanolifin XRD grafiği görülmektedir. Belirtilen pik PVA olabileceği düşünülmektedir.

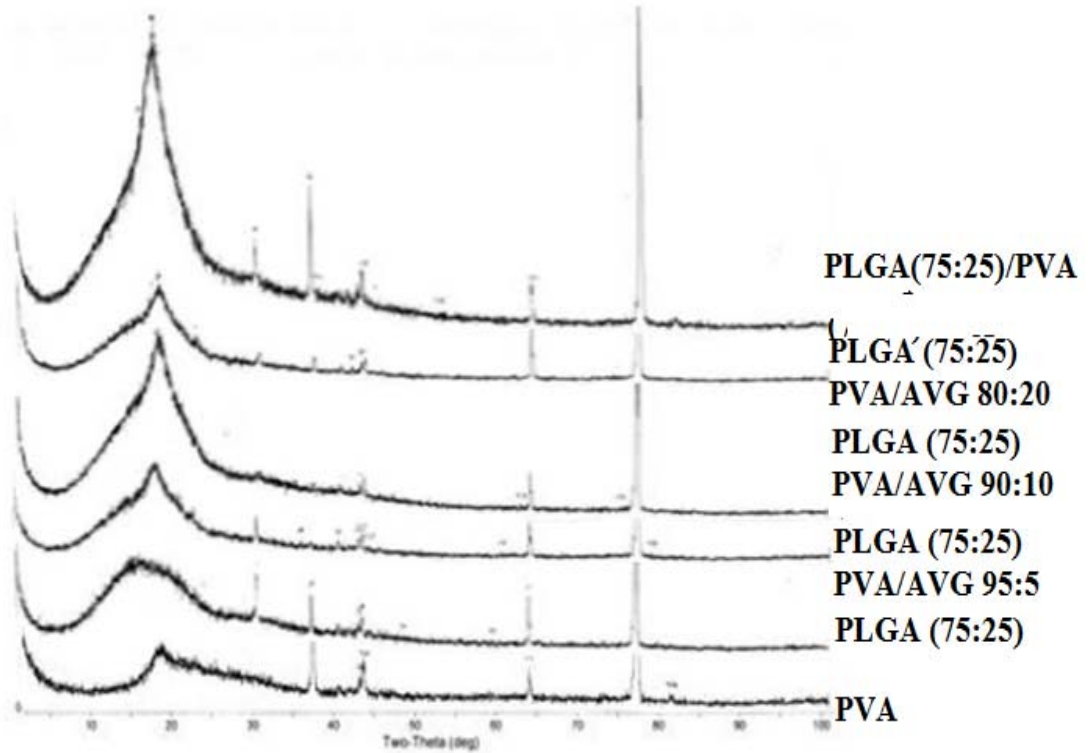


Şekil 3.27. %100 PLLA Nanolifi ve PVA/AVG ile Oluşturduğu Nanokompozitlerin XRD analizi

Şekil 3.25. PLLA'nın XRD analizi literatürdeki, maksimum 2θ yaklaşık 15° derecesine denk gelmekte ve malzemeyi tanımladığı sanılmaktadır. Literatürde PLLA polimerinin XRD analizinde aldığı değerler 10° - 25° piklerde tanımlanmaktadır [139]. Şekil 3.26'da okla gösterilen pik, çalışmalarda belirtilen PLLA/PVA piklerinin çakışması sonucunda 2θ yaklaşık 15° geniş bir pik ile oluştuğu sanılmaktadır.



Şekil 3.28. %100 PLGA (75:25) Nanolifi ve PVA/AVG ile Oluşturduğu Nanokompozitlerin XRD Analizi



Şekil 3.29. %100 PLGA (75:25) Nanolifi ve PVA/AVG ile Oluşturduğu Nanokompozitlerin XRD Analizi

PLGA (50:50), PLGA (75:25), polimerlerinin kullanıldığı nanokompozit yapıların, XRD analizinde $2\theta = 10^\circ - 25^\circ$ açı derecesinde pikler elde edildiği literatürde belirtilmiş olup, yapılan analizlerde de benzer sonuçlar ortaya çıktığı görülmüştür [140].

Tablo 3.11. Nanolif ve Nanokompozit Malzemelerin XRD Analiz Sonuçları

Nanolif, Nanokompozit	Karışım Oranları	Yansıma ve %Kristalinite Değerleri	
Kodu	(%)	2θ ($^\circ$)	CrI (%)
PVA	100	20	23.7
PLLA	100	17	52.1
PVA/AVG	95:05	20	16
PVA/AVG	90:10	20	17.9
PVA/AVG	80:20	20	18.2
PLLA/PVA	100+100	19	43.6
PLLA/PVA/AVG	100+95:05	20	20.5
PLLA/PVA/AVG	100+90:10	19	21.5
PLLA/PVA/AVG	100+80:20	20	23
PLGA (50:50)	100	19	35.9
PLGA (50:50)/PVA/AVG	100+95:05	19	29.9
PLGA (50:50)/PVA/AVG	100+90:10	19	31.4
PLGA (50:50)/PVA/AVG	100+80:20	19	32.1
PLGA/PVA	100+100	19	36.2
PLGA (75:25)	100	15	41
PLGA (75:25)/PVA/AVG	100+95:05	19	39.7
PLGA (75:25)/PVA/AVG	100+90:10	19	45
PLGA (75:25)/PVA/AVG	100+80:20	19	46.5
PLGA (75:25)/PVA	100	19	50.6

XRD analizi sonuçları, Tablo 3.11’de verilmiştir. Nanolif ve biyonanokompozit malzemelerin x- ışını difraktogramlarında, PVA, PVA/AVG nanoliflerinin, $2\theta = 20^\circ$ daki tek geniş ve şiddetli pikler oluşturduğu gözlenmiştir. Bu pik alanlarının hesaplanması ile PVA polimerinin %23.7 kristaliniteye sahip olduğu ortaya çıkmıştır. PVA polimerine katılan AVG miktarı arttıkça %kristalinite oranında da artma gözlenmektedir.

PLLA polimerinin oluşturduğu biyonanokompozit ve nanolifli yapılarda ise yansıma şiddetinin $2\theta = 19^\circ - 20^\circ$ arasında değiştiği, %kristalinite değerinin ise PLLA nanolifinde %52 olduğu, yapıya katılan PVA/AVG miktarı her ne kadar %kristaliniteyi düşürsede,

nanolifinin içersindeki AVG oranı arttıkça %kristalinitesinin azda olsa bir miktar arttırdığı düşünülmektedir. PLLA polimerinin yarı-kristalin bir morfolojik yapı göstermesi, ve yapıya eklenmesi PVA/AVG nanolifli yapının %kristalinitesini arttırdığı düşünülmektedir.

PLGA (50:50) ve PLGA (75:25) polimerlerinin PVA/AVG nanolifli yapıyla oluşturdukları biyonanokompozit malzemelerin XRD analizinde ise, %100 PLGA (75:25) ploimerinden elde edilen nanolifli malzeme dışında, tüm yapılarda yansıma şiddetinin $2\theta \sim 19^\circ$ olduğu ve %kristalinite değerinin PLGA (75:25) polimerli biyonanokompozitlerde %39-50 arasında, PLGA (50:50) polimerinin kullanıldığı yapılarda ise %31-36 arasında değiştiği görülmektedir. %100 PLGA (75:25) polimerine ait nanolifli yapının XRD analizinde ise yansıma şiddeti $2\theta \sim 15^\circ$ ve kristalinite oranının ise %41 olduğu belirlenmiştir. Yine AVG bitki özütünün katılım miktarının artmasıyla, %kristalinite değerlerinde az da olsa belli bir miktar artışa neden olduğu gözlenmiştir. Ayrıca AVG bitki özütü içeren malzemelerde, $2\theta \sim 38^\circ - 40^\circ$ yansıma şiddeti değerini gösteren, dar ve şiddetli karakteristik bir pik oluşturduğu düşünülmektedir.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, biyobozunur özelliği olan PLLA, PLGA (50:50), PLGA (75:25) nanolifleri taşıyıcı olarak kullanılarak, PVA'nın farklı oranlarda AVG ile karıştırılmasıyla elde edilen nanoliflerle, oluşturulan iki katmanlı nanokompozit yapının termal ve mekanik özellikleri incelenmiştir. PLLA'nın ve kopolimerlerinin konsantrasyonları ağırlıkça%10 olarak belirlenmiş ve CHCl₃: DMF 8:2 çözücüsü içerisinde homojen hale getirilmiştir. PVA'nın konsantrasyonu ise çalışmalar sonucunda ideal olarak ağırlıkça %12 olarak tespit edilip deiyonize saf suda çözündürülüp içerisine hacimce %5, 10, 20 oranlarında AVG eklenmiştir.

Elektro eğirme işlemi sırasında farklı çözücü özelliklerinden dolayı, işlem değişkenlerini farklılaştırarak ideal lif formunu oluşturmak üzere denemeler yapılmış, elde edilen verilere göre numune üretimleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonra numuneleri karakterize etmek için nanolifli ve nanokompozit yapılara mukavemet, %uzama ölçümü, SEM, Temas Açısı, FT-IR, DSC, XRD analizleri uygulanmıştır.

Viskozite ve iletkenlik değerleri çözeltide bulunan polimerin miktarına ve moleküler ağırlığına göre değişmektedir. Örnek olarak PVA/AVG çözeltilerinde AVG miktarı arttıkça viskozitede düşme olduğu gözlenmiştir. AVG %0.5 oranında viskozite 123 cP iken, konsantrasyon %20 e çıktığında 58 cP' e düşmüştür. Buna ters orantılı olarak ise iletkenlikte artış görülmektedir. %0.5 AVG içeren çözeltide iletkenlik 1020 µS/cm iken, %20 konsantrasyondaki AVG karışlı çözeltide 1216 µS/cm'dir. Daha az konsantrasyonlar da AVG eklenmiş önceki çalışmalarda, konsantrasyon artışıyla iletkenlikte azalma ve pH değerlerinde düşme görülmüştür.

PVA/AVG 80:20 ve PLGA (50:50) SEM görüntülerinde, elektrik alan kuvvetlerinin değişimi nedeniyle beat (boncuk) denilen oluşumlar meydana gelmiştir. Diğer görüntülerde ise lif inceliklerinde değişimler gözlemlenmiştir. PVA/Aloe vera karışımı çözeltilerden elektro çekim işlemi ile elde edilen liflerin incelikleri, karışımdaki Aloe vera (AVG) miktarı arttıkça azalmıştır. Bunun nedeni; karışımdaki AVG oranının artması ile birlikte çözelti viskozitesinin düşmesi ve iletkenliğin artması olarak düşünülmektedir. Nanokompozit içerisindeki nanoliflerin inceliklerine bakıldığında PVA/AVG karışımı olan nanoliflerin, en ince lifleri oluşturduğu görülmektedir. PVA Oranının artması nanoliflerin kalınlıklarının artmasına neden olduğu düşünülmektedir.

Yine nanoliflerin içersinde bulunan PLLA miktarının artması ise (kopolimerler içinde geçerli) nanolif kalınlığının artmasına neden olduğu gözlenmiştir. Nedenine bakıldığında PLLA'nın yarı kristalin yapıda olması, diğerlerinin ise amorf yapıda bulunması, buna bağlı olarak, elektrostatik yük yoğunluğunun ve polimer konsantrasyonunun lif morfolojisi ve çapı üzerine önemli bir etkiye sahip olduğu düşünölmektedir. Yapılan ön çalışmalarda, toplam çözeltili konsantrasyonu içersindeki polimer madde miktarının ağırlıkça en az %10 olması gerektiği, aksi halde beat oluşumunun artığı veya lif oluşumunun azaldığı gözlemlenmiştir. PVA/AVG karışımlarında, PVA oranının azalması elektrostatik kuvvetlerin oluşturduğu çekim alanı içersinde uzayan polimer jetin yüzeyindeki yük yoğunluğunun artması ve jetin daha fazla uzama göstermesi ve liflerin incelmesine sebep olduğu düşünölmektedir.

AVG katılımlarının iletkenliklerinin düşük olması nedeniyle 0,1 g gibi eser miktarda tuz ilavesiyle çekim sonucunda daha iyi sem görüntüleri alınmıştır. PVA içersine AVG katılımı homojen olarak gerçekteştiği için SEM görüntülerinde her hangi bir faz ayrımı veya başka oluşum görölmemektedir. Elektroğirme sırasında polimerin iğneden enjekte edilmesi moleküler zincirlerin büyümesiyle beraber polimer konsantrasyonunun düşmesine sebep olmaktadır. Bu etkide eğirme parametrelerinin ve çözeltili özelliklerinin de etkisi mevcuttur. Çözeltili parametrelerinin değişimi de bu etkiyi arttırmaktadır. Sonuç olarak polimer konsantrasyonunun ve moleküler ağırlığın etkisi polimerin zincir yapısına ve konformasyonuna bağlı olarak değiştiği sanılmaktadır.

Bu çalışmada, Hung ve ark. Uyguladığı yöntem baz alınarak mukavemet ölçümü gerçekteştirilmiştir. Sadece yapışkan bant yerine üretilen kumaşların toplayıcı üzerine yapışmasını engelleyen 0.01 mm kalınlığındaki alüminyum folyo taşıyıcı olarak kullanılmıştır. Bu nedenle alüminyum folyonun mukavemet değerlerinin ortalaması alınarak, numune değerlerinden çıkarılarak gerçekte mukavemet değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca makine üzerinden alınan gf/mm değerleri MPa çevrilmiştir. Alınan değerler taşıyıcı polimerler olan PLLA, PLGA (50:50), PLGA (75:25) üzerinden değerlendirilmiş olup, bunu sebebi taşıyıcı polimer yapıların farklı özellik göstermesindedir.

Taşıyıcı polimer yapılarda PLLA'nın moleküler ağırlığı 85.000-165.000 olup yarı krsitalin yapı göstermektedir. Halbuki diğer kopolimer polimerler amorf yapıda olup, moleküler ağırlıkları, PLGA (50:50) da 30.000-60.000 arası olup, PLGA (75:25) de ise

66.000-107.000 arasındır. Yapılan mukavemet testlerinde numuneler kumaş yönü olarak makine yönü ve malzeme eni yönü olmak üzere iki farklı yönde test edilmiştir. Elde edilen değerlerin ortalamaları alınmış ve standart sapmaları grafik üzerinde gösterilmiştir.

PVA/AVG karışımlarının makine yönü, makine eni yönü mukavemet değerleri verilmiş olup, grafiğe bakıldığında AVG katılım oranı arttıkça mukavemette azalma görüldüğü, buna karşın %100 PVA kullanılan yüzeylerde her iki yönde de düşük değer elde edildiği görülmüştür.

PVA/AVG karışımına PLLA polimeri eklenerek oluşturulan biyonanokompozit yapı ele alındığında, en yüksek mukavemet değeri PLLA/PVA/AVG (95:5) de olmasına rağmen, AVG katılımının biyonanokompozit malzemedeki mukavemet kaybına neden olduğu görülmüştür. Standart sapma değerleri göz önüne alındığında PVA/PLLA karışım biyonanokompozitin en iyi makine yönü ve malzeme eni yönünde mukavemet değerlerini sağladığı görülmektedir.

PVA/AVG karışımlarına PLGA (50:50) taşıyıcı katmanı eklenerek oluşturulan biyonanokompozit malzemenin mukavemet değerleri incelendiğinde, biyonanokompozitleri oluşturan PLGA polimeri ve AVG bitki özü arasında PVA polimerinin iyi bir uyumlaştırıcı etkisi göstermesidir. Makine yönü ve makine eni yönündeki mukavemet değerlerinde sırasıyla 5.8 MPa, 4.8 MPa 'ya varan oranlarda artış göstermiştir. Burada artan AVG bitki özünün miktarına bağlı olarak genel bir düşme gösterse de PLGA (50:50) & PVA/AVG (95:5) ile oluşturulan biyonanokompozitlerin daha iyi uyumlaşma sağlamasından dolayı mukavemet değerlerinde artış oluşturmuştur.

PLGA (75:25) polimerinden yapılmış nanolifli tabakaya, PVA/AVG polimer karışımı eklenerek oluşturulan biyonanokompozit malzemenin %uzama değerleri incelendiğinde, her iki yönde en yüksek değeri %100 PVA (%12 ağırlıkça) polimerinden üretilmiş malzemenin aldığı görülmüştür. Makine yönünde en düşük %uzama değeri PLGA (75:25) polimerinden üretilmiş nanolifli yapı da iken, malzeme eni yönünde en düşük uzama ise %5 AVG eklenerek oluşturulan biyonanokompozit malzeme de elde edilmiştir. Elde edilen değerlere göre PLGA (75:25) polimerinden eklenerek tabakalı

olarak üretilmiş AVG katılımının olduğu biyonanokompozitlerde %uzama değerlerinde artış elde edilmiştir.

Tüm mukavemet ve %uzama sonuçlarına bakıldığında PLLA, PLGA (50:50), PLGA (75:25) polimerlerinden üretilmiş nanolifli taşıyıcı katman ile oluşturulan biyonanokompozit malzemelerde, PVA polimerinin tek başına ikinci katman olarak kullanılmasının, yapının mekanik özelliklerinde artış sağladığı düşünülmektedir. Bunun yanında biyonanokompozit içerisinde kullanılan AVG bitki özü katılımının artması ile sadece %100 biyopolyester polimerlerinin oluşturduğu nanolifli yapıya göre daha mukavemetli yapılar elde edilmiştir. Yapıya eklenen AVG katılımı mukavemet değerleri de attırmıştır.

DSC termogramlarına bakıldığında, PLLA polimeri yarı-kristalin yapıda olup, çalışmada kullanılan diğer polimer ve aloe vera jeli (AVG) amorf yapıda olduğu elde edilen piklerle belirlenmiştir. Amorf yapıda bileşiklerde Tg, camsı geçiş sıcaklığı değeri, yarı kristalin yapıdaki polimerde ise Tg değerinin yanı sıra Tm erime sıcaklığı değerleri ve her iki yapı için

ΔH J/g ısı kapasitesi değerleri elde edilmiştir. PLLA polimerinden elde edilen nanokompozit yapılarda, AVG bitki özütü miktarının artması ile Tg ve Tm değerlerinde azalma olduğu DSC termogram değerlerinden tespit edilmiştir. AVG'nin, PLGA polimerleri ve PVA polimeri ile oluşturduğu amorf yapıda nanolif ve biyonanokompozitler de ise, yapı içerisindeki AVG miktarının artması ile Tg camsı geçiş sıcaklıklarında da orantılı olarak artış gözlenmiştir. AVG miktarındaki artışın, ısı kararlılığın da artmasına neden olduğu DSC termogramlarında görülmektedir. Bu, ısı kararlılık ve buna bağlı Tg değerlerindeki artışın, verimli bir şekilde amorf bir yapı oluşturan PVA polimeri ile AVG'nin yapmış olduğu çapraz-bağ nedeniyle olduğu düşünülmektedir.

PVA nanolifi'nin FT-IR spektrumu, molekül içi ve moleküller arası kuvvetli hidrojen bağı yapmış -OH gruplarına ait gerilme titreşimler ile geniş ve şiddetli bandlar verdiği asimetric ve simetric C-H gerilmelerine ait karakteristik band oluşturduğu, C=O grubun'un gerilme titreşimlerine ait, üretim sırasında oksidasyon ya da polivinil asetat'ın hidrolizi ile PVA'nın hazırlanmasından sonra kalan asetat gruplarına ait karbonil fonksiyonel grupları tespit edilmiştir. CH₂ eğilim titreşimleri ve CH₂ sallanma

hareketlerinden dolayı oluşan C-H ve OH bükülmelerine ait absorpsiyon bandları gözlenmiştir. C-C ve C-O-C gerilme titreşimlerine ait karakteristik bandlar FTIR spektrumlarında gözlenmiştir.

PLLA zincirindeki ester gruplarındaki C=O gruplarını varlığını gösteren karakteristik absorpsiyon bandı, -CH- gruplarına ait makaslama (eğilme), C-O gruplarına ait gerilme, -CH- gruplarına ait gerilme titreşim bandlarını belirlenmiş ve önceki çalışmalarla desteklenmiştir. PLLA/PVA biyonanokompozitinde, PVA nanolifinin -OH gruplarına ait gerilme titreşimleri, asimetrik C-H gerilmelerine ait karakteristik bandlar, C=O grubun'un gerilme titreşimlerine ait bandlar ve C=O asetat gruplarına ait karbonil fonksiyonel grup gözlenmiştir. PLLA/PVA/ AVG biyonanokompozitlerinde ise C=O gruplarını varlığını gösteren karakteristik absorpsiyon bandı, -CH- gruplarına ait makaslama eğilme, C-O gruplarına ait gerilme, -CH- gruplarına ait gerilme titreşim bandları, literatürdeki çalışmalar ışığında belirlenmiştir. Geniş ve orta şiddetteki N-H (amin ve amid) bağların AVG bitki özütü ve PVA biyopolimerinin yapısından olduğu düşünülmektedir. Önceki çalışmalarda AVG bitki özütünde bulunan, fenolik, flavonoid, antrakinin içeren yapılarda görülen OH gruplarına ait fenolik güçlü ve şiddetli gerilimlere rastlanmıştır.

PLGA (50:50) nanolif içeren tüm biyonanokompozitlerde, ester gruplarındaki C=O gruplarını varlığını gösteren karakteristik absorpsiyon bandı, -CH- gruplarına ait makaslama karakteristik bandı, C-O gruplarına ait gerilme ve -CH- gruplarına ait gerilme titreşim bandları spekturum üzerinden, önceki çalışmalar göz önüne alınarak irdelenmiştir. PLGA (75:20) nanolifli malzeme ve PVA/AVG ile oluşturduğu biyonanokompozit malzemelerin FTIR spektrum bandlarında, ester gruplarındaki C=O gruplarını varlığını gösteren karakteristik absorpsiyon bandı, -CH- gruplarına ait karakteristik band, C-O gruplarına ait gerilme aralığı -CH- gruplarına ait gerilme titreşim bandları önceki çalışmalar ışığında belirlenmiştir.

XRD analizinde elde edilen tüm veriler ışığında, PLLA polimerinin yarı kristalin yapıda ve PVA, PLGA (50:50), PLGA (75:25) polimerleri ve AVG bitki özütünün moleküler yapısının ise amorf yapıda malzemeler olduğu düşünülmektedir. Elde edilen difraktogramlarda yansıma şiddeti değerinin, amorf malzemelerin yapısına özgü geniş ve şiddetli bir pik içerdiği ve birbirine yakın pik değerleri oluşturduğu düşünülmektedir.

Morfolojik açıdan bakıldığında PLLA, PLGA (50:50), PLGA (75:25) polimerlerinden üretilen nanolifli malzemede %kristalinite miktarının, PVA/AVG nanolifli malzemelere göre yüksek olduğu, fakat PVA polimerine katılan AVG bitki özütü miktarının artması ile yapıda %kristalinite miktarının bir miktar artış olduğu ve elde edilen biyonanokompozit malzemelerin mekanik özelliklerine katkı sağladığı düşünülmektedir.

Bu çalışmada AVG katılımının nano lif içerikli kompozit yapıların termal ve mekaniksel özelliklerine katkıları olduğu gözlenmiştir. Çalışma sonrasında mukavemet özelliklerinin de geliştirilmesi için farklı polimer ve kimyasallar kullanılması düşünülmektedir.

Çalışmada kullanılan biyopolimerlerin ve AVG'nin tamamen biyolojik parçalanma özelliğinin olması, çevresel açıdan toksit olmayan bir madde olduğunu göstermektedir. Bunun yanı sıra elde edilen biyonanokompozitlerde AVG bitki özünün bulunması, ileride yapılması düşünülen medikal alanda çalışmalar için bir öngörü oluşturmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Başer,İ.; (1991) “Elyaf Bilgisi” Marmara Üniveristesi Yayınları no:23 İstanbul,
- [2] Uldrich, J.; Newberry,D.; (2005) “Nanoteknoloji:Sıradaki büyük şey aslında çok küçük” Çevimen: Tolga Alıcı, Ledo Yayıncılık Türkiye, 31
- [3] Koo,J.H.: (2006) “Polymer Nanocomposites” McGraw Hill Nanoscience and Technology Series, McGraw Hill Comp. USA, 3.
- [4] Ajayan P.M., Schadler L.S., Braun. P.V., (2003) “Nanocomposite Science and Technology” Wiley. ISBN 3-527-30359-6.
- [5] Avérous L., Pollet E., (2012) “Green Energy and Technology: Environmental Silicate Nano-Biocomposites”, Chapter 2. Biodegradable Polymers, Springer.
- [6] WHO, (1999) “ Monographs on selected medicinal plants” Volume 1 World Health Organization, ISBN 92 4 154517 8,Geneva
- [7] Eshun K.,He Q., (2004),“Aloevera: avaluable ingredient forthe food, pharmaceuticaland cosmetic industries”, Crit.Rev. Food Sci.Nutr.44 (2),91,
- [8] Ahlawat K.S., Khatkar B.S, (2011) “Processing, food applications and safety of aloe vera products: a review” J Food Sci Technol 48 (5) :525–533
- [9] Bassetti A.,Sala S., (2005) “THE GREAT ALOE BOOK History, botany, composition, and pharmacological aspects of this legendary plant.” Zuccari Pty Ltd Via Maccani, 34 - 38100 Trento USA p.31
- [10] Reynolds,T., (2004) “Aloes: The genus Aloe” book CRC Press chapter :8,7 USA
- [11] Saeed M.A., Ahmad I., Yaqub U., Akbar S., Waheed A., Saleem A, (2004) “Aloe Vera: A Plant Of Vital Signifinaces” Science Vision Vol.9 No.1-2
- [12] Wang, Y-T. and Strong, K.J. (1995) “A two-year study monitoring several physical and chemical properties of field-grown Aloe barbadensis Miller leaves” Subtropical Plant Science, 47, 34–38.
- [13] Ahlawat,K.S, Khatkar,B.S., (2011) “Processing, food applications and safety of aloevera products: a review” J Food Sci Technology 48 (5) :525–533

- [14] Lee J.K., Lee M.K., Yun Y.P., (2001) “Acemannan purified from Aloe vera induced phenotypic and functional maturation of immature dendritic cells” *Int Immunopharmacol* jul;1 (7) :1275-85,
- [15] Yates, K.M., (2012) “Acemannan Review” Celacare Technologies LLC <http://www.celacare.com/Images/acemannanreviewwebversion120803> Erişim tarihi: 11.04.2013
- [16] McDaniel HR., Mc Analley BH., (1987) “Evaluation of polymannoasetate (Carrisyn) in treatment of AIDS” *Clinical Reseach* 35,48 3A
- [17] Davis RH, (1997) “Aloe vera- A scientific approach.”, Vantage Press Inc, New York, p 290–306
- [18] Tizard, I.R., Carpenter, R.H., McNalley, B.H. and Kemp, M.C. (1989) “The biological activities of mannans and related complex carbohydrates”. *Molecular Biotherapy*, 1, 290–296
- [19] Campbell, B.D, Busbee, D.L. and McDaniel, R.H. (1997) “Enhancement of immune function using a proprietary complex mixture of glyconutritionals”. *Proceedings of the Fisher Institute for Medical Research*, 1, 12–15
- [20] Barnard, D.L., Huffman, J.H., Morris, J.L.B., Wood, S.G., Sidwell, R.W. and Hughes, B.G. (1992) “Evaluation of the antiviral activity of anthraquinones, anthrones and anthroquinone derivatives against human cytomegalovirus”. *Antiviral Research*, 17, 63–77.
- [21] Atherton, P. (1998) “Aloe vera: magic or medicine?” *Nursing standard*, 12, 4952.
- [22] Davis, R.H., Leitner, M.G. and Russo, J.M. (1988) “Aloe vera, a natural approach for treating wounds, edema and pain in diabetes” *Journal of the American Podiatric Medical Association*, 78, 60–68.
- [23] Gjerstad, G. (1971) “Chemical studies of Aloe vera juice. Amino acid analysis”. *Advancing Frontiers of Plant Sciences*, 28, 311–315.
- [24] Nandal U., Bhardwaj R.L., (2012) “Aloe vera for human nutrition, health and cosmetic use A review”, *International Research Journal of Plant Science (ISSN: 2141-5447) Vol. 3 (3) pp. 038-046, March, 2012*

- [25] Surjushe, A., Vasani, R. and Saple, D. G. (2008) "Aloe vera: A short review". Indian Journal of Dermatology 53:163-166.
- [26] Reynolds, T. and Dweck, A.C., (1999) "Aloe vera leaf gel: A review update" J. Ethnopharmacology 68:3-37.
- [27] Davis, R. H., Parker, W. I. and Samson, R. T., (1991) "Isolation of a stimulatory system in an aloe extract" J. American Podiatric Medical Assoc. 81:473-478.
- [28] Eshun, K. and He, Q. (2004) "Aloe vera: A valuable ingredient for the food, pharmaceutical and cosmetic industries, A review". Critical Reviews in Food Science and Nutrition 44:91-96
- [29] Choi, S. and Chung, M. H., (2003) "A review of the relationship between Aloe vera components and their biological effects" Semin. in Integrative Medicine 1:53-62.
- [30] Christaki E.V., Florou-Paneri P., (2010) Aloe vera: A plant for many uses, Journal of Food, Agriculture & Environment Vol.8 (2) : 245-249,
- [31] Reynolds, T., Dweck, A.C. (1999) "Aloe vera leaf gel: a review update". J. Ethnopharmacol. 68, 3- 37.
- [32] Arunkumar S., Muthuselvam M., (2009) "Analysis of Phytochemical Constituents and Antimicrobial Activities of Aloe vera L. Against Clinical Pathogens", World Journal of Agricultural Sciences 5 (5) : 572-576,
- [33] Türk Dil Kurumu, (2013) "Tdk Güncel Türkçe Sözlük" <http://www.tdk.gov.tr/index.php> Erişim Tarihi: 29.05.2013
- [34] Encyclopædia Britannica Inc., (2013) "Nanotechnology" <http://www.britannica.com/search?query=nanotechnology> Erişim Tarihi:29.05.2013
- [35] Kayır Y.Z., Baççıl E.G., (2010) "Nanoteknoloji nedir?", 15. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi
- [36] Baykara T., Günay V., Musluoğlu E., (2010) "Nanoteknoloji ve Nano-Malzeme Süreçleri", TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü ISBN:978-975-403-511 Gebze 2010

- [37] The Royal Academy of Science & The Royal Academy of Engineering, (2004) Nanoscience and nanotechnologies: Opportunities and uncertainties., The Royal Society, London
- [38] BCC Reseach Market Forecasting, (2013) “Nanotechnology: A Realistic Market Assessment”, <http://www.bccresearch.com/report/nanotechnology-market-applications-products-nan031e.html> Erişim tarihi:02.06.2013
- [39] Tannenbaum, R., Zubris, M. David, K., Jacob, K., Jasiuk, I., Dan, N., (2002) “Characterization of Metal-Polymer Interfaces in Nanocomposites and the Implications to Mechanical Properties”, Georgia Institute of Technology. p. 1-20.
- [40] Gersappe, D., (2002) “Molecular Mechanisms of Failure in Polymer Nanocomposites” Physical Review Letters, 89 (5) : p. 058301-1-4.
- [41] Hu H., Onyebueke L., Abatan A., (2010) “Characterizing and Modeling Mechanical Properties of Nanocomposites-Review and Evaluation”, Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, Vol. 9, No.4, pp.275-319,
- [42] Gomez-Romero, P.. (2001) “Hybrid Organic-Inorganic Materials. In Search of Synergic Activity”, Adv. Mat. (13) : 163-174.
- [43] Sen F., Palancıoğlu H., Aldaş K., (2010) “Polimerik Nanokompozitler ve Kullanım Alanları”,Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi Cilt: 7, No: 1, (111-118) www.teknolojikarastirmalar.com e-ISSN:1304-4141
- [44] İşçi S., (2007) “Kil/PVA ve Orgonokil/PVA Nanokompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu”, Tez Danışmanı : Prof. Dr. Nurfer GÜNGÖR, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü 2007
- [45] Pagga, U. (1998) “Biodegradability and compostability of polymeric materials in the context of the European packaging regulation”. Polym. Degrad. Stab. 59,371–376
- [46] Steinbüchel A. Edit., (2013) “Chapter12:Biodegradability of Polymers: Regulations and Methods for Testing”, Biopolymers Online Covers all Classes and Aspects of Biopolymers, Online ISBN: 9783527600038 John Wiley and Sons, Inc

- [47] Fowler P.A., Hughes J.M., Elias R.M., (2006) "Review: Biocomposites: technology, environmental credentials and market forces", *J Sci Food Agric* 86:1781–1789
- [48] Avérous L., Pollet E., (2012) "Environmental Silicate Nano-Biocomposites, Green Energy and Technology, Chapter 2 Biodegradable Polymers" DOI: 10.1007/978-1-4471-4108-22, Springer-Verlag London
- [49] Kaplan DL, Mayer JM, Ball D, McCassie J, Allen AL, Stenhouse P (1993) "Fundamentals of biodegradable polymers. In: Ching C, Kaplan DL, Thomas EL (eds) *Biodegradable polymers and packaging*". Technomic Pub Co, Lancaster, pp 1–42
- [50] Chandra R, Rustgi R (1998) "Biodegradable polymers". *Prog Polym Sci* 23 (7) :1273–1335
- [51] Van de Velde K, Kiekens P (2002) "Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications". *Polym Test* 21 (4) :433–442
- [52] Visakh P.,H., Thomas S.,Pothan L.,A., (2011) "A Handbook of Applied Biopolymer Technology: Synthesis, Degradation and Applications, Chapter 4: Fully Green Bionanocomposites", Royal Society of Chemistry UK
- [53] Joshi M., Bhattacharyya A., (2011) "Nanotechnology – a new route to highperformance functional textiles", *Textile Progress*, 43:3, 155-233
- [54] Vroman I., Tighzert L., (2009) "Review Biodegradable Polymers", *Materials*, 2, 307-344; doi:10.3390/ma2020307
- [55] H. Tsuji, Y. Ikada, (1996) "Crystallization from the melt of poly (lactide) s with different optical purities and their blends" *Macromol. Chem. Phys.* 197, 3483–3499. 1996
- [56] Narayan R., (2004) "Drivers & rationale for use of biobased materials based on life cycle assessment (LCA) ", GPC 2004 Paper Abstract 18, Michigan State University,
- [57] Garlotta,D., (2001) "A Literature Review of Poly (Lactic Acid) " *J. Polym. Environ.*, 9 (2), 63–84.

- [58] Gupta, A.P.; Kumar, V., (2007) “New Emerging Trends in Synthetic Biodegradable Polymers – Polylactide: A Critique,” *European Polymer Journal*, 43, 4053-4074, 43, 4053–4074.
- [59] Hartmann M.H., (1998) “High molecular weight polylactic acid polymer, in: D. L. Kaplan (Ed.) ”, *Biopolymers from Renewable Resources*, Springer, Berlin, Chapter 15, pp. 367–411.
- [60] Nieuwenhuis J., (1992) “Synthesis of polylactides, polyglcolides and their copolymers” *Clin. Mater.* 1992, 10, 59–67.
- [61] Witzke D.R., (1997) “Introduction to properties, engineering, and prospects of polylactide polymers”, Ph.D. thesis, Department of Chemical Engineering, Michigan State University, East Lansing, MI,.
- [62] Henton D.E., Gruber P., Lunt J., Randall J., (2005) “Polylactic acid technology”, in: A. K. Mohanty, M. Misra, L. T. Drzal (Eds.), *Natural Fibers*”, *Biopolymers, and Biocomposites*, CRC Press, Chapter 16, pp. 527–577.
- [63] Grijpma D.W., Pennings A.J., (1994) “Co-polymers of L-lactide and mechanical properties”, *Macromol. Chem. Phys.* 1994, 196, 1649–1663.
- [64] Kolstad J. J., (1996) “Crystallization kinetics of poly (L-lactide-co-mesolactide) ”. *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, 62, 1079–1091.
- [65] Sinclair R.G., Lipinsky E.S., U.S. Patent PATN 5,502,158, 1996 (Ecopol LLC) .
- [66] Blackburn R.S., (2005) “Biodegradable and Sustainable Fibers”, Chapter 6 PLA fibers”, p192-199 Woodhead publishing Ltd, CRC Press, NY
- [67] Andrady A.L., (2008) “Science and Technology of Polymer Nanofibers”, A John Wiley Sons Inc., ISBN 978-0-471-79059-4
- [68] Singh V., Tiwari M., (2010) “Review Article: Structure-Processing-Property Relationship of Poly (Glycolic Acid) for Drug Delivery Systems 1: Synthesis and Catalysis”, Hindawi Publishing Corporation *International Journal of Polymer Science* Volume 2010, Article ID 652719, 23 pages doi:10.1155/2010/652719
- [69] Middleton, J. and Tipton, A., (1998) “Synthetic Biodegradable Polymers as Medical Devices,” *Medical Plastics and Biomaterials Magazine*,

- [70] Edited by Auras R., Lim L.T., Selke S. E., Tsuji H. (2010) "POLY (LACTIC ACID) Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications", Pp254-255 John Wiley & Sons, Inc ISBN 978-0-470-29366-9
- [71] <http://www.polyscitech.com/PLGA/PLGA.php> Erişim tarihi:24.05.2012
- [72] B. Briscoe B., Luckham, P., Zhu, S., Polymer (2000) "Positively charged amphiphilic polymers based on poly (N- isopropylacrylamide) : Phase behavior and shear-induced thickening in aqueous solution",3851-3860 41
- [73] Cai W., Gupta,B.,R., (2002) "Hydrogels", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology Wiley, New York, NY Online
- [74] Mark H.,F., Kroschwitz J.,I., (1971) " Vinyl Alcohol Polymers", Encyclopedia of Polymer Science and Technology", John Wiley & Sons, New York, NY, 14 149-207
- [75] J. Feng, F. Dogan, (2000) Materials Science and Engineering A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing 283 56-64
- [76] Philip Molyneux, (1983) "Water-soluble synthetic polymers", CRC, Boca Raton, FL, 1 119-186
- [77] F. L. Marten, (2002) "Vinyl Alcohol Polymers", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology Wiley, New York, NY 2002 Online
- [78] <http://micro.magnet.fsu.edu/primer/techniques/polarized/biologicalparttwo.html>
Erişim tarihi: 015.06.2013
- [79] Ramakishna S., Fujihara K., TEO W.E., Lim T.C., Ma Z., (2005) "An Introduction to Electrospinning and Nanofibers", World Scientific Publishing Co. Ltd Sigapore, ISBN 981-256-415-2
- [80] Shekar, B.C., Veeravazhuthi V., Sakthivel S., Mangalaraj D., Narayandass, S.K., (1999) "Growth, structure, dielectric and AC conduction properties of solution grown PVA films", Thin Solid Films 348 122-129
- [81] Kozanoğlu S., (2006) "Elektrospinning Yöntemiyle Nanolif Üretim Teknolojisi", Yüksek Lisans Tezi, Danışman :Prof.Dr. Ali DEMİR, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Haziran 2006

- [82] <http://www.hillsinc.net/> Erişim Tarihi:25.05.2013
- [83] Senol, F., Tayyar, E., Dogan, G. ve Yaman, N., (2005) . Nanolifler ve Uygulama Alanları, Tekstil Maraton, 3, 20-25.
- [84] Demir, A., ve Oruç, F., (2004) . Polimer Esaslı Nanoliflerin Üretimi, Tekstil Araştırma Dergisi, 2, 28-30.
- [85] <http://www.biax-fiberfilm.com/pages/meltblown.html> Erişim tarihi: 15.06.2013
http://www.apparesearch.com/Education/Research/Nonwoven/2001_Kermit_Duc kett/education_research_nonwoven_melt_blown_technology.htm Erişim tarihi: 15.06.2013
- [86] Kikutani, I, Radhakrishnan, J., Arikawa, S., Takaku, A., Okui, N., Jin, N., Niwa, F. and Kudo, Y., (1996) . “High-Speed Melt Spinning of Bicomponent Fibers: Mechanism of Fiber Structure Development in Poly (ethylene terephthalate)/Propylene System”, Journal Applied Polymer Science, 62, 1913-1924.
- [87] Mangut M., Karahan N., (2005) “Tekstil Lifleri” Ekin Yayınevi, Ankara 2005
- [88] Shin, Y.M., Hohman, M.M., Brenner, M.P. and Rutledge, G.C., (2001) . “Experimental Characterization of Electrospinning: The Electrically Forced Jet and Instabilities, Polymer”, 42, 9955-9967
- [89] Shin, Y.M., Hohman, M.M., Brenner, M.P. and Rutledge, G.C., (2001) “Electrospinning: A Whipping Fluid Jet Generates Submicron Polymer Fibers”, Applied Physics Letters, 78-8,1-3.
- [90] Reneker D.H., Yarin A.L. (2008), “Electrospinning jets and polymer nanofibers”, Polymer 49 2387-2425,
- [91] <http://fluid.ippt.gov.pl/sblonski/nanofibres.html> Erişim tarihi: 15.06.2013
- [92] Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J., Haris, D. and Beck Tan, N. C., (2001) “The Effect of Processing Variables on The Morphology of Electrospun Nanofibers and Textiles”, Polymer, 42, 261-272.

- [93] Huang, M.Z., Zhang, Y.Z., Kotaki, M. and Ramakrishna, S., (2003) "A Review On Polymer Nanofibers By Electrospinning And Their Applications In Nanocomposites," *Composites Science And Technology*, 63, 2223-2253
- [94] Doshi, J, and Reneker, D, (1995) "Electrospinning Process And Applications Of Electrospun Fibers", *Journal of Electrostatics*, 35, 151-160. 1995
- [95] Uslu İ., Keskin S., Gül A., Karabulut T.C., Aksu M.L., (2010), "Preparation and Properties of Electrospun Poly (vinyl alcohol) Blended Hybrid Polymer with Aloe vera and HPMC as Wound Dressing" *Hacettepe J. Biol. & Chem.*, 2010, 38 (1) 19-25
- [96] Moran J.M., Pazzano D., Bonassar J.L., (2003) "Characterization of Polylactic Acid-Polyglycolic Acid Composites for Cartilage Tissue Engineering", *Tissue Engineering* Volume 9, Number 1, © Mary Ann Liebert, Inc.
- [97] Ozkoc, G., (2008) "Doku Mühendisliği ve Doku Mühendisliği Uygulamalarında Biyomalzemeler, yapı iskeleleri ve biyoreaktörler", *Temel Kök Hücre Teknikleri ve Moleküler Biyoloji Uygulamaları Kurs Kitapçığı*, Kocaeli Üniversitesi Kök Hücre ve Gen Tedavileri Araştırma ve Uygulama Merkezi, Kocaeli
- [98] Kroeze R.J., Helder N., Govaert L.E., Smit T.H. (2009) "Biodegradable Polymers in Bone Tissue Engineering", *Materials* 2009, 2, 833-856; doi:10.3390/ma2030833
- [99] Huang Z.M, Zhang Y.Z., Kotaki M., Ramakrishna S., (2003) "A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites" *Composites Science and Tech.* 63 (2003) 2223–2253
- [100] Albana N, (2006) "Doku Mühendisliği Amaçlı Electrospin Edilmiş Nanofibril Taşıyıcılar", *ODTÜ Biyoteknoloji Yüksek Lisans tezi* (Danışman: Prof. Dr. Vasif Hasırcı) 2006
- [101] Üstündağ, G.Ç., Karaca E., Özbek S. Çavuşoğlu., (2010) "In Vivo Evaluation Of Electrospun PVA/Sodyum ALginat Nanofibrous Mat As Wound Dressing" *Tekstil ve konfeksiyon Dergisi* 4/2010
- [102] Bruneton J, (1995) . "Pharmacognosy, phytochemistry, medicinal plants". Paris, Lavoisier. France

- [103] Wogler BK and Emst E. (1999) . “Aloe vera: a systemic review of its clinical effectiveness”. British Journal of General Practice, 46, 823-828.
- [104] Townsend J” (1998) “Aloe vera. The UK Reference Guide to Complementary Medicine”. London: Chartwell House Publishing.
- [105] Yıllar, O., (2007) “Aloe Vera Jel Ve Aloe” BaranOfset. İstanbul
- [106] Hegggers JP, Pelley RP, Robson MC, (1993) . “Beneficial effect of Aloe in wound healing”. Phytotherapy Research. 7,S48-S52.
- [107] Rodriguez-Bigas M, Cnız NI, Suarez A, (1988) . “Comperative evaluation of Aloe vera in the management of bum wounds in guinea pigs”. Plastic and Reconstructive Surgery 81, 386-389
- [108] Muller MJ, Hollyoak MA, Moavani Z, (2003) . “Retardization of wound healing by silver sulfadiazine is reversed by aloevera and nystatin”. Burns. DEc.29 (8) :834-6.
- [109] Yorulmaz E., (2005) “Schiff Bazlarının Termal Yöntemlerle İncelenmesi”, Ylisans Tezi, Danışman Doç. Dr. Abdülkadir AKAY, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Ankara 2005
- [110] Turan,A.C., (2009),“Perfloropolieter-Poli (Bütülen-Etilen-2,2-DimetilPropilen) Tereftalat Blok Kopolimer Sentezi ve Yüzey Karakterizasyonu” Doktora Tezi, Danışman Prof. Dr. Hunay Evliya, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Adana
- [111] Guimarães J.L., Frollini E., Silva C.G., Wypych F., Satyanarayana K.G., (2009), “Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil”, Industrial Crops and Products 30 (2009) 407–415
- [112] Koçak D., (2008), “The study of the effects of different chemical compounds applied on luffa cylindrical fibers with the help of ultrasonic energy”, Journal of Polymers Engineering, vol28,No:8
- [113] G. BuschleDiller, S.H. Zeronian, (1992), “Enhancing the reactivity and strength of cotton fibers,”, J. Appl. Polym. Sci. 45 (6) 967–979.

- [114] Lee, C. K., S. I. Kim, and S. J. Kim (2005) . “The influence of added ionic salt on nanofiber uniformity for electrospinning of electrolyte polymer.” *Synthetic Metals* 154 (1–3) :209–212
- [115] Tan, S.-H., R. Inai, M. Kotaki, and S. Ramakrishna (2005) . “Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process.” *Polymer* 46 (16) : 6128–6134.
- [116] Uslu İ., Aytimur A., (2011) “Production and Characterization of Poly (vinyl alcohol)/Poly (vinylpyrrolidone) Iodine/Poly (ethylene glycol) Electrospun Fibers with (Hydroxypropyl) methyl Cellulose and Aloe Vera as Promising Material for Wound Dressing”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 000, 000–000 VC Wiley Periodicals, Inc.
- [117] Ding, B., J. H. Kim, Y. Miyazaki, and S. M. Shiratori (2004) . “Electrospun nanofibrous membranes coated quartz crystal microbalance as gas sensor for NH₃ detection.” *Sensors and Actuators B: Chemical* 101 (3) :373–380.
- [118] Huang, Z. M., Y. Z. Zhang, S. Ramakrishna, and C. T. Lim (2004) . “Electrospinning and mechanical characterization of gelatin nanofibers.” *Polymer* 45 (15) : 5361–5368.
- [119] Peresin, M.S., Habibi, Y., Vesterinen, H.A., Rojas, O.J. Pawlak, J.J., Seppä, J.V., (2010) “Effect of Moisture on Electrospun Nanofiber Composites of Poly (vinyl alcohol) and Cellulose Nanocrystals”, *Biomacromolecules* 2010, 11, 2471–2477
- [120] Li WJ, Laurencin CT, Caterson EJ, Tuan RS, Ko FK. (2002) “Electrospun nanofibrous structure: A novel scaffold for tissue engineering”. *J. Biomed. Mater. Res.* 2002, 60, 613–621
- [121] Liu Y, Wu N., Wei Q, Cai Y, Wei A., (2008) “Wetting Behavior of Electrospun Poly (L-lactic acid)/Poly (vinyl alcohol) Composite Nonwovens”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 110, 3172–3177 VVC 2008 Wiley Periodicals, Inc
- [122] Paragkumar N1, Edith D, Six J.L, (2006) “Surface characteristics of PLA and PLGA films”, *Applied Surface Science* 253 2758–2764

- [123] Saçak M., (1994), “Lif Kimyası”,Ders Kitabı, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Böl.,A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları No:18, Ankara
- [124] Tsuji H., o Nakano M., Hashimoto M., Takashima K., Katsura S., Mizuno A., (2006), “Electrospinning of Poly (lactic acid) Stereocomplex Nanofibers”, *Biomacromolecules* 2006, 7, 3316-3320
- [125] Shin H, Jo S, Mikos AG. (2003), “Biomimetic materials for tissue engineering” *Biomaterials* 2003;24:4353e64
- [126] Koegler WS, Griffith LG. (2004), “Osteoblast response to PLGA tissue engineering scaffolds with PEO modified surface chemistries and demonstration of patterned cell response”, *Biomaterials* 2004;25:2819e30
- [127] Lu LC, Peter SJ, Lyman MD, Lai HL, Leite SM, Tamada JA, et al. (2000), “In vitro and in vivo degradation of porous poly (DL-lactic-co-glycolic acid) foams”, *Biomaterials* 2000;21: 1837e45.
- [128] Bendix D. (2008), “Chemical synthesis of polylactide and its copolymers for medical applications” *Polym Degrad Stab* 2008;59:129e35
- [129] Armentano I., Dottori M., Fortunati E., Mattioli S., Kenny J.M., (2010), “Biodegradable polymer matrix nanocomposites for tissue engineering: A review”, *Polymer Degradation and Stability* 95 (2010) 2126e2146
- [130] Lu, Y. and S. C. Chen (2004) . “Micro and nano-fabrication of biodegradable polymers for drug delivery.” *Advanced Drug Delivery Reviews* 56 (11) :1621–1633.
- [131] Liang, D. H., B. S. Hsiao, and B. Chu (2007) . “Functional electrospun nanofibrous scaffolds for biomedical applications.” *Advanced Drug Delivery Reviews* 59 (14) :1392–1412.
- [132] Clarisse Ribeiro C., SencadasV., Costa C.M., Luís J., Ribelles G.,and Mendez S.L., (2011), “Tailoring the morphology and crystallinity of poly (L-lactide acid) electrospun membranes” *Sci. Technol. Adv. Mater.* 12 (2011) 015001 (9pp)

- [133] Ray A., Gupta S.D., Ghosh S., (2013), "Evaluation of anti-oxidative activity and UV absorption potential of the extracts of Aloe vera L. gel from different growth periods of plants", *Industrial Crops and Products* 49 (2013) 712– 719
- [134] Pirooznia N., Hasannia S., Lotfi A.S., Ghanei M., (2012), "Encapsulation of Alpha-1 antitrypsin in PLGA nanoparticles: In Vitro characterization as an effective aerosol formulation in pulmonary diseases", *Journal of Nanobiotechnology*, 10:20
- [135] Gunalan S., Sivaraj R., Venkatesh R., (2012) "Aloe barbadensis Miller mediated green synthesis of mono-disperse copper oxide nanoparticles: Optical properties", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 97 1140– 1144
- [136] Ray A., Aswatha S.M., (2013), "An analysis of the influence of growth periods on physical appearance, and acemannan and elemental distribution of Aloe vera L. Gel", *Industrial Crops and Products* 48 36– 42
- [137] He C.H., Gong J (2003) "The preparation of PVA–Pt/TiO₂ composite nanofiber aggregate and the photocatalytic degradation of solid-phase polyvinyl alcohol" *Polymer Degradation and Stability* 81 117–124
- [138] Monticelli O, Bocchini S, Gardella L., Cavallo D., Cebe P, Germelli G., (2013) "Impact of Synthetic Talc on PLLA Electrospun Fibers", *European Polymer Journal* <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj>.
- [139] Cao D., Wu Y.P., Fu Z.F., Tian Y., Li C.J., Gao C.Y., (2011) "Cell adhesive and growth behavior on electrospun nanofibrous scaffolds by designed multifunctional composites", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 84 26–34
- [137] Lao L., Wang Y., Zhu Y., Zhang Y., Gao C., (2011), "Poly (lactide-co-glycolide)/hydroxyapatite nanofibrous scaffolds fabricated by electrospinning for bone tissue engineering", *J Mater Sci: Mater Med* 22:1873–1884
- [140] He C.H., Gong J (2003) "The preparation of PVA–Pt/TiO₂ composite nanofiber aggregate and the photocatalytic degradation of solid-phase polyvinyl alcohol" *Polymer Degradation and Stability* 81 117–124

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ahmet Özgür AĞIRGAN
Doğum Yeri ve Tarihi : Edirne- 1973
Yabancı Dili : İngilizce
E-Posta : aoagirgan@nku.edu.tr

Öğrenim Durumu

Derece	Bölüm/Program	Üniversite/Lise	Mezuniyet Yılı
Lise	İplik	Edirne Anadolu Meslek Lisesi	1991
Üniversite	Hazırlık Öğretmenliği	Marmara Üniversitesi	1995
Y.lisans	Tekstil Eğitimi	Marmara Üniversitesi	1998

İş Deneyimi

Yıl	Kurum	Görevi
1995	Trakya Üniversitesi Çorlu Mühendislik Fak.	Araştırma Görevlisi
1998	Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü	Araştırma Görevlisi
2005	Namık Kemal Üniversitesi Çorlu Mühendislik Fak	Öğretim Görevlisi

Bilimsel Eserleri

1. Ağırman A.Ö., “Türkiyede Üretilen Erkek Çoraplarının Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi”, Danışman: Prof.Dr. İnci BAŞER, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul 1998
2. Yıldız A.,Atav R.,Öztaş M., Ağırman A.Ö., Kanat Z.E.,“Investgationn of the usage possibility of copper cyclohexane monocarboxylate (copper naphthenate) as a textile dye”, Industria Textila 3, 113-168, 2012
3. Akalın M., Ağırman A.Ö., Yükseloğlu S.M., Gültekin B.C., Novel Approach To Breathable Nonwoven Hygienic Products, MEDTEX2003 Medical Textile Conferance, Bolton UK
4. Ağırman A.Ö., İşgören E., İşgören N., Effects Blend Ratio On Elengation%Of Cotton/Polyamid Socks, 5th International Istanbul Conferance Istanbul 2005