



**KARBON VE HALLOYSİT NANOTÜP KATKILI POLİKAPROLAKTON
NANOFİBERLERİN MORFOLOJİK VE NANOMEKANİK
KARAKTERİZASYONU**

Tevhide TANIDIR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

NİSAN 2019

Tevhide TANIDIR tarafından hazırlanan “KARBON VE HALLOYSİT NANOTÜP KATKILI POLİKAPROLAKTON NANOFİBERLERİN MORFOLOJİK VE NANOMEKANİK KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

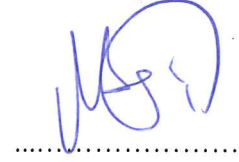
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.



Başkan: Prof. Dr. Nursel PEKEL BAYRAMGİL

Fizikokimya Ana Bilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.



Üye: Prof. Dr. Göksel ÖZKAN

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.



Tez Savunma Tarihi: 08/04/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.



Tevhide TANIDIR

08/04/2019

**KARBON VE HALLOYSİT NANOTÜP KATKILI POLİKAPROLAKTON
NANOFİBERLERİN MORFOLOJİK VE NANOMEKANİK
KARAKTERİZASYONU**
(Yüksek Lisans Tezi)

Tevhide TANIDIR

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Nisan 2019

ÖZET

Bu çalışmada, hidroksil, karboksil gruplarıyla fonksiyonelleştirilmiş çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) takviyeli ve modifiyesiz, APTES (3-Aminopropil trietoksisilan), GPTMS (3-Glycidoksipropiltrimetoksisilan) modifiyeli halloysit nanotüp (HNT) takviyeli polikaprolakton (PCL) nanofiberleri, üniform, pürüzsüz bir şekilde ve boncuk kusurları oluşmadan elektro eğirme yöntemi ile başarıyla üretilmiştir. Farklı takviye oranlarındaki karboksilik, hidroksilik yapıdaki MWCNT ve modifiyesiz, modifiyeli HNT takviyelerinin, PCL matrisine eklenmesiyle oluşturulmuş biyo-kompozit nanofiberlerinin, fizikokimyasal özelliği ve takviye elemanlarının malzemenin morfolojik ve mekanik özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. MWCNT takviye oranı ile fonksiyonel gruplarının ve HNT takviye oranı ile modifikasyonun elektro eğrilmiş biyo-kompozit nanofiber özellikleri üzerindeki etkisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), Fourier dönüşümlü kızılötesi FT-IR spektroskopisi ve çekme gerilimi testleriyle incelenmiştir. AFM nanoindentasyon ve çekme gerilimi test sonuçları polimer matrisine yapılan karbon nanotüp takviyesiyle en yüksek mukavemet değerlerine ulaşıldığını göstermiştir. Toksik etki yaratmaması amacıyla eser miktarda polimer matrisine takviye edilen karbon nanotüp, karboksil ve hidroksil gruplarıyla fonksiyonelleştirildiğinde saf polimerin 29 MPa olan Young modül değerini sırasıyla 617 MPa'a ve 2481 MPa'a artırmıştır. Modifiyesiz, APTES ve GPTMS modifiyeli halloysit nanotüp takviyesiyle Young modül değerleri sırasıyla 1161 MPa, 1456 MPa ve 2002 MPa'a artış göstermiştir. Çekme gerilimi testleri AFM sonuçlarını destekler nitelikte MWCNT ve HNT takviyeleriyle malzemenin mekanik özelliklerinin geliştirdiğini doğrulamaktadır. Genel olarak elde edilen tüm sonuçlar, fonksiyonelleştirilmiş MWCNT ve modifiye edilmiş HNT içeren PCL nanofiberlerinin, mekanik özelliklerinin iyileştirildiğini ve mekanik dayanımı daha güçlü biyoyumlu nanokompozitler üretildiğini, dolayısıyla biyomedikal uygulamalar için potansiyel adaylar olduklarını göstermektedir.

Bilim Kodu : 91213

Anahtar Kelimeler : Nanofiber, elektro eğirme, karbon nanotüp, halloysit nanotüp, polimer-matrisli kompozit (PMC), biyokompozit, AFM, nanoindentasyon, Young modül, nano-mekanik karakterizasyon

Sayfa Adedi : 234

Danışman : Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

MORPHOLOGICAL AND NANOMECHANICAL CHARACTERIZATION OF
CARBON AND HALLOYSIT NANOTUBE REINFORCED
POLYCAPROLACTONE NANOFIBERS

(M. Sc. Thesis)

Tevhide TANIDIR

GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
April 2019

ABSTRACT

In this study, multi-walled carbon nanotube (MWCNT), which are functionalized with hydroxyl and carboxyl groups, reinforced polycaprolactone (PCL) nanofibers and unmodified, APTES (3-Aminopropyl triethoxysilane), GPTMS (3-Glycidoxypropyl-trimethoxysilane) modified halloysite (HNT) nanotube reinforced polycaprolactone (PCL) nanofibers were successfully synthesized by the electrospinning method in a uniform, smooth and without bead defects. Physicochemical properties of bio-composite nanofibers which are reinforced with MWCNT and HNT, and effect of reinforcement elements in different ratios on the morphological and mechanical properties of the material were investigated. The effect of MWCNT reinforcement ratio and functional groups and the effect of HNT reinforcement ratio and modification on the bio-composite nanofiber properties of the electrospun were investigated by scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), Fourier transform infrared spectroscopy and tensile stress tests. AFM nanoindentation and tensile stress test results showed that the highest strength values were achieved with carbon nanotube reinforcement for the polymer matrix. The carbon nanotube, which is added to trace amounts of the polymer matrix in order to prevent toxic effects, was functionalized with carboxyl and hydroxyl groups and increased the Young modulus value of the pure polymer from 29 MPa to 617 MPa and 2481 MPa, respectively. Young modulus values of unmodified, APTES and GPTMS modified halloysite nanotubes increased of 1161.1 MPa, 1456.3 MPa and 2002.1 MPa, respectively. Just like AFM results, tensile strength test results confirm the mechanical properties of the material with MWCNT and HNT reinforcements. All results obtained in general, PCL nanofibres containing functionalized MWCNT and modified HNT show that their mechanical properties have been improved and has been produced having better mechanical strength of biocompatible nanocomposites, and thus they are potential candidates for biomedical applications.

Science Code : 91213

Key Words : Nanofiber, electrospinning, carbon nanotube, halloysite nanotube, polymer-matrix composites (PMC), biocomposite, AFM, nano-indentation, Young's modulus, nano-mechanical characterization

Page Number : 234

Supervisor : Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

TEŞEKKÜR

Yapmış olduğum çalışmalar süresince bilgisi ve desteğini benden esirgemeyen, beni daima araştırmaya sevkeden ve AFM cihazında şimdiye dek kullanılmamış fonksiyonları başarabilmem için benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen saygıdeğer Hocam Prof.Dr. Nursel DİLSİZ'esaygılarımı ve sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında tecrübe ve bilgi birikimleriyle bana her şekilde destek olankıymetli dostum Y.Emre BÜLBÜL'e ,

Atomik kuvvet mikroskobu fonksiyonlarını daha detaylı öğrenebilmek adına eğitim almış olduğum firma yetkilisi Arda MUNGAN'a ve Dr.Melda ESKİTOROS TOGAY'a,

SEM çalışmalarında yardımlarından dolayı Prof. Dr. Zekiye SULUDERE, Prof. Dr. Selami CANDAN,Sayın Nurcan ÖZYURT ve Sayın Damla AMUTKAN'a,

Tüm çalışma süresince gerek bilgisiyle gerek manevi desteğiyle bir an beni yalnız bırakmayan ve her an sevgisini hissettiğim eşim Halit TANIDIR'a,

Ve tüm hayatım boyunca, eğitim hayatımın her aşamasında ve sosyal yaşantımda benden bir an desteğini ve sevgisini esirgemeyen canım ailem; annem, babam, ablam, eniştem ve dünya tatlısı kardeşime,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xviii
1. GİRİŞ.....	1
2. NANOKOMPOZİT MALZEMELER.....	5
2.1. Nanokompozitlerin Üretim Yöntemleri	5
2.1.1. Eriyikten harmanlama.....	5
2.1.2. Çözücü metodu	6
2.1.3. Yerinde polimerizasyon.....	6
2.2. Nanokompozitlerin Üretiminde Kullanılan Malzemeler	7
2.2.1. Nanokompozitlerin üretiminde kullanılan takviye elemanları.....	7
2.2.2. Nanokompozit üretiminde kullanılan polimer matrisler	10
3. ELEKTRO EĞİRME YÖNTEMİYLE NANOFİBER ÜRETİMİ	11
3.1. Nanokompozit Çözeltilisinin Hazırlanması	11
3.2. Elektro Eğirme Parametreleri ve Elektro Eğirme Yöntemiyle Nanofiber Üretimi	11
3.2.1. İşlem parametreleri	12
3.2.2. Çözelti parametreleri	13
4. AFM (ATOMİK KUVVET MİKROSKOBU).....	17

	Sayfa
4.1. Atomik Kuvvet Mikroskobunun Çalışma Prensibi	17
4.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu ile Fiber Topoğrafyasının Çıkarılması.....	18
4.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu ile Fiberlerin Nanomekanik Karakterizasyonu	20
5. NANOİNDENTASYON TEKNİĞİ	23
5.1. Nanoindentasyon Temelleri.....	23
5.1.1. Nanoindentasyon tekniğinin matematiksel olarak modellenmesi	24
5.2. Nanoindentasyon Cihazları.....	31
5.2.1. AFM (atomik kuvvet mikroskobu) nanoindentasyon tekniği	32
5.2.2. Nanoindentasyon verilerinin değerlendirilmesi	32
6. NANOKOMPOZİT BİLEŞENLERİ	35
6.1. Matris Bileşeni.....	35
6.1.1. Metal matrisli kompozitler	35
6.1.2. Seramik matrisli kompozitler	35
6.1.3. Polimer matrisli kompozitler.....	36
6.2. Takviye Elemanı.....	38
6.2.1. Nanotanecikler	39
6.2.2. Nanofiberler	39
6.2.3. Nanotüpler	39
7. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	47
8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	51
8.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Malzemeler	51
8.2. Deneyde Kullanılan Aletler ve Cihazlar	51
8.3. Deneylerin Yapılışı	52
8.3.1. Nanokompozit çözeltisinin hazırlanması	52

	Sayfa
8.3.2. Elektro eğrilmiş biyo-kompozit nanofiberlerin üretimi	54
8.3.3. Elektro eğrilmiş biyo-kompozit nanofiberlerin fiziko-kimyasal karakterizasyonu	55
9. DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA	57
9.1. Nanofiberlerin FT-IR Analizi	58
9.2. Nanofiberlerin Morfolojik Analizi	61
9.2.1. SEM görüntüleri.....	61
9.2.2. AFM topografik test görüntüleri	63
9.2.3. AFM kullanılarak fiber çaplarının hesaplanması.....	67
9.3. Nano-mekanik Karakterizasyon.....	83
9.3.1. AFM nanoindentasyon test kuvvet eğrileri ve Young modül değerleri ...	83
9.3.2. Çekme gerilimi testi ile mekanik karakterizasyon.....	108
10. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	113
KAYNAKLAR	117
EKLER.....	125
ÖZGEÇMİŞ	234

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.1. Berkovich tip için yapılan matematiksel modeller	28
Çizelge 5.2. Berkovich tip için türetilmiş mekanik özellik tablosu	28
Çizelge 5.3. Ticari tip modelleri ve çalışma koşulları	30
Çizelge 6.1. Oda sıcaklığında kullanılan çözücü cinsine bağlı PCL çözünübilirlikleri .	38
Çizelge 6.2. Halloysitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri	44
Çizelge 8.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve kimyasalların temin edildiği üretici firmalar.....	51
Çizelge 8.2. Deneyde kullanılan cihazlar ve ticari markaları	52
Çizelge 8.3. Elektro eğrilmiş biyo-kompozit nanofiberlerinkütlece % bileşimleri	53
Çizelge 8.4. Biyokompozit nanofiberlerin optimize elektro eğirme parametreleri	54
Çizelge 9.1. Elektro eğirmeyöntemiyle hazırlanan numuneler ve deney kodları	57
Çizelge 9.2. Elektro eğrilmiş biyokompozit nanofiberlerin ortalama yüzey pürüzlülük değerleri	64
Çizelge 9.3. Biyokompozit nanofiberlerin ortalama yüzey pürüzlülük değerleri.....	67
Çizelge 9.4. Üretilen her numunenin taranan 3 bölgesi için hesaplanan ortalama çap değerleri	68
Çizelge 9.5. Üretilen her numunenin taranan 3 bölgesi için hesaplanan ortalama çap değerleri	69
Çizelge 9.6. Saf PCL, PCL/MWCNT-COOH (0,3), PCL/MWCNT-COOH (0,6) ve PCL/MWCNT-COOH (1,2) nanofiberlerinin ortalama çap değerleri	70
Çizelge 9.7. Biyokompozitlerin taranan 3 bölgesi için hesaplanan ortalama çap değerleri	71
Çizelge 9.8. Biyokompozitlerin taranan 3 bölgesi için hesaplanan ortalama çap değerleri	72
Çizelge 9.9. Saf PCL, PCL/MWCNT-OH (0,3), PCL/MWCNT-OH(0,6) ve PCL/MWCNT-OH (1,2) nanofiberlerinin ortalama çap değerleri	73
Çizelge 9.10. Biyokompozitlerin taranan 3 bölgesi için hesaplanan ortalama çap değerleri	74

Çizelge	Sayfa
Çizelge 9.11. Biyokompozitlerin taranan 3 bölgesi için hesaplanan ortalama çap değerleri	75
Çizelge 9.12. Saf PCL, PCL/HNT (0,3), PCL/HNT (0,6) ve PCL/HNT (1,2) nanofiberlerinin ortalama çap değerleri	76
Çizelge 9.13. Biyokompozitlerin taranan 3 bölgesi için hesaplanan ortalama çap değerleri	77
Çizelge 9.14. Biyokompozitlerin taranan 3 bölgesi için hesaplanan ortalama çap değerleri	78
Çizelge 9.15. PCL/HNT-APTES (0,3), PCL/HNT-APTES (0,6) ve PCL/HNT-APTES (1,2) nanofiberlerinin ortalama çap değerleri	79
Çizelge 9.16. Biyokompozitlerin taranan 3 bölgesi için hesaplanan ortalama çap değerleri	80
Çizelge 9.17. Biyokompozitlerin taranan 3 bölgesi için hesaplanan ortalama çap değerleri	81
Çizelge 9.18. PCL/HNT-GPTMS (0,3), PCL/HNT-GPTMS (0,6) ve PCL/HNT-GPTMS (1,2) nanofiberlerinin ortalama çap değerleri	82
Çizelge 9.19. Saf PCLörneği için taraması yapılan üç bölgedeki indentasyon değerleri	86
Çizelge 9.20. PCL/MWCNT–COOH (0,3) örneğinin tarama bölgelerindeki indentasyon ortalamaları ve örneğin Young modül değeri.....	87
Çizelge 9.21. PCL/MWCNT–COOH (0,6) örneğinin tarama bölgelerindeki indentasyon ortalamaları ve örneğin Young modül değeri.....	88
Çizelge 9.22. PCL/MWCNT–COOH (1,2) örneğinin tarama bölgelerindeki indentasyon ortalamaları ve örneğin Young modül değeri.....	89
Çizelge 9.23. PCL/MWCNT–OH (0,3) örneğinin tarama bölgelerindeki indentasyon ortalamaları ve örneğin Young modül değeri	91
Çizelge 9.24. PCL/MWCNT–OH (0,6) örneğinin tarama bölgelerindeki indentasyon ortalamaları ve örneğin Young modül değeri	92
Çizelge 9.25. PCL/MWCNT–OH (1,2) örneğinin tarama bölgelerindeki indentasyon ortalamaları ve örneğin Young modül değeri	93
Çizelge 9.26. Karboksil ve hidroksil ile fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüp takviyeli PCL biyokompozit nanofiberlerinin Young modül değerleri....	94

Çizelge	Sayfa
Çizelge 9.27. PCL/HNT (0,3) örneğinin tarama bölgelerindeki indentasyon ortalamaları ve örneğin Young modül değeri	95
Çizelge 9.28. PCL/HNT (0,6) örneğinin tarama bölgelerindeki indentasyon ortalamaları ve örneğin Young modül değeri	96
Çizelge 9.29. PCL/HNT (1,2) örneğinin tarama bölgelerindeki indentasyon ortalamaları ve örneğin Young modül değeri	97
Çizelge 9.30. PCL/HNT-APTES (0,3) örneğinin tarama bölgelerindeki indentasyon ortalamaları ve örneğin Young modül değeri	99
Çizelge 9.31. PCL/HNT-APTES (0,6) örneği için taraması yapılan üç bölgedeki indentasyon değerleri	100
Çizelge 9.32. PCL/HNT-APTES (1,2) örneğinin tarama bölgelerindeki indentasyon ortalamaları ve örneğin Young modül değeri	101
Çizelge 9.33. PCL/HNT-GPTMS (0,3) örneğinin tarama bölgelerindeki indentasyon ortalamaları ve örneğin Young modül değeri	103
Çizelge 9.34. PCL/HNT-GPTMS (0,6) örneğinin tarama bölgelerindeki indentasyon ortalamaları ve örneğin Young modül değeri	104
Çizelge 9.35. PCL/HNT-GPTMS (1,2) örneğinin tarama bölgelerindeki indentasyon ortalamaları ve örneğin Young modül değeri	105
Çizelge 9.36. HNT takviyeli biyokompozit nanofiberlerin naoindentasyon test sonuçları	106
Çizelge 9.37. Üretilen karbon nanotüp katkılı biyokompozit nanofiberlerinin çekme gerilimi değerleri	109
Çizelge 9.38. Üretilen halloysit nanotüp katkılı biyokompozit nanofiberlerinin çekme gerilimi değerleri	111

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Eriyikten harmanlama metoduyla nanokompozit eldesi.....	6
Şekil 2.2. Nanotanecik yapısı.....	7
Şekil 2.3. Karbon nanotüp yapısı (a) tekduvarlı CNT, (b) çokduvarlı CNT	8
Şekil 3.1. Çözücü metoduyla nanokompozit çözeltisinin hazırlanması	11
Şekil 3.2. Elektro eğirme düzeneği şematik göstemi.....	12
Şekil 3.3. Elektro eğirmeyöntemi ile nanofiber eldesi.....	15
Şekil 4.1. AFM manivela ve tipin yakınlaştırılmış görüntüsü	17
Şekil 4.2. Örnek tarama mekanizması	18
Şekil 4.3. (a) Yüzey topografyasının raster düzeninde oluşturulması, (b) manivelanın numune yüzeyini taraması	19
Şekil 4.4. Kontak (yüzey temaslı-contact) AFM modu ile çalışma	20
Şekil 4.5. Tap modu ile – kontaksız (yüzey teması olmadan-non contact) çalışma	20
Şekil 4.6. Nanoindentasyon tekniği ile yüzey girintilenmesi	21
Şekil 5.1. Berkovich tipi uç ile yapılan AFM indentasyon görüntüsü.....	24
Şekil 5.2. Berkovich tipinin görüntüsü ve geometrisi	25
Şekil 5.3. Girintilemeye bağlı yükleme-şekil değiştirme grafiği.....	25
Şekil 5.4. Parabolik şekilli tipin eğrilik yarıçapı.....	26
Şekil 5.5. Geometrisine göre tip çeşitleri (a) küresel ve parabolik tip, (b) konik tip, (c) piramidal tip, (d) yuvarlak uçlu konik tip.....	29
Şekil 5.6. Ticari nanoindentasyon cihazları	31
Şekil 5.7. AFM optik algılama mekanizması.....	32
Şekil 5.8. İndentasyon sonucu elde edilen çapraz bağlı kollajen-HA kompozitleri için kuvvet eğrisiörneği.....	33
Şekil 6.1. ϵ -kaprolaktondan halka açma polimerizasyonu ile polikaprolakton üretimi..	37
Şekil 6.2. Polikaprolakton zincirinin tekrar eden birimi.....	37

Şekil	Sayfa
Şekil 6.3. Grafit (A), grafen levha (B) ve karbon nanotüp (C).....	40
Şekil 6.4. Üç farklı tek duvarlı nanotüp tipi.....	40
Şekil 6.5. Çok duvarlı karbon nanotüpler	41
Şekil 6.6.Halloysit nanotüp yapısı ve kimyası.....	43
Şekil 6.7. Halloysit nanotüp yapısının (a, b) elektron mikroskobu görüntüleri ve (c) kimyasal bileşimi	45
Şekil 6.8. HNT fonksiyonelleşme şeması: organosilanların eklenmesiyle kovalent modifikasyon örneği	46
Şekil 9.1. Karbon nanotüp katkılı biyokompozit numunelerin FT-IR spekturumu.....	58
Şekil 9.2. Kütlece (% 0,3) halloysit takviyeli biyokompozit nanofiberlerin FT-IR spekturumu.....	59
Şekil 9.3. Saf PCL, HNT, HNT-APTES ve HNT-GPTMS katkılı PCL biyokompozit numunelerin tüm takviye oranlarındaki FT-IR spekturumu	60
Şekil 9.4. Karboksil ve hidroksil ile fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüp takviyeli elektro eğrilmiş biyokompozit nanofiberler için tipik gerilim- gerinim eğrileri	108
Şekil 9.5. HNT, HNT-APTES ve HNT-GPTMS takviyeli elektro eğrilmiş biyokompozit nanofiberler için tipik gerilim-gerinim eğrileri.....	110

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Elektroeğrilmiş PVA (polivinil alkol) nanofiberlerinin SEM görüntüsü.....	9
Resim 9.1. (a) Saf PCL, (b), (c), (d) sırasıyla %0,3, %0,6 ve %1,2 takviye oranındaki PCL/MWCNT–OH, (e), (f), (g) sırasıyla %0,3, %0,6 ve %1,2 takviye oranındaki PCL/MWCNT–COOH nanofiberlerinin SEM görüntüleri	61
Resim 9.2. (a) Saf PCL, (b), (c), (d) sırasıyla %0,3, %0,6 ve %1,2 takviye oranındaki PCL/HNT, (e), (f), (g) sırasıyla %0,3, %0,6 ve %1,2 takviye oranındaki PCL/HNT-GPTMS, (h), (ı), (i) sırasıyla %0,3, %0,6 ve %1,2 takviye oranındaki PCL/HNT-APTES nanofiberlerinin SEM görüntüleri	62
Resim 9.3. (A) Saf PCL, (B)PCL/MWCNT–COOH (0,3), (C) PCL/MWCN–COOH (0,6) (D) PCL/MWCNT–COOH (1,2) nanofiberlerinin tapping moddaki 3D görüntüleri.	63
Resim 9.4. (A) Saf PCL, (B) PCL/MWCNT–OH (0,3), (C) PCL/MWCNT–OH (0,6), (D) PCL/MWCNT–OH (1,2) nanofiberlerinin tapping moddaki 3D görüntüleri.....	64
Resim 9.5. (A) PCL/HNT (0,3), (B) PCL/HNT (0,6), (C) PCL/HNT(1,2) nanofiberlerinin AFM tapping moddaki 3D görüntüleri.....	66
Resim 9.6. (A) PCL/HNT-APTES (0,3), (B) PCL/HNT-APTES (0,6), (C) PCL/HNT-APTES (1,2) nanofiberlerinin AFM tapping moddaki 3D görüntüleri.....	66
Resim 9.7. (A) PCL/HNT-GPTMS (0,3), (B) PCL/HNT-GPTMS (0,6), (C) PCL/HNT-GPTMS (1,2) nanofiberlerinin AFM tapping moddaki 3D görüntüleri.....	66
Resim 9.8. Saf PCL için AFM ile hesaplanan ϕ değerleri	68
Resim 9.9. PCL/MWCNT–COOH (0,3) için AFM ile hesaplanan ϕ değerleri	68
Resim 9.10. PCL/MWCNT–COOH (0,6) için AFM ile hesaplanan ϕ değerleri	69
Resim 9.11. PCL/MWCNT–COOH (1,2) için AFM ile hesaplanan ϕ değerleri	69
Resim 9.12. Saf PCL için AFM ile hesaplanan ϕ değerleri	71
Resim 9.13. PCL/MWCNT-OH (0,3) için AFM ile hesaplanan ϕ değerleri.....	71
Resim 9.14. PCL/MWCNT –OH (0,6) için AFM ile hesaplanan ϕ değerleri.....	72
Resim 9.15. PCL/MWCNT –OH (1,2) için AFM ile hesaplanan ϕ değerleri.....	72
Resim 9.16. Saf PCL için AFM ile hesaplanan ϕ değerleri	74

Resim	Sayfa
Resim 9.17. PCL/HNT (0,3) için AFM ile hesaplanan $\varnothing$ ap değerleri.....	74
Resim 9.18. PCL/HNT (0,6) için AFM ile hesaplanan $\varnothing$ ap değerleri.....	75
Resim 9.19. PCL/HNT (1,2) için AFM ile hesaplanan $\varnothing$ ap değerleri.....	75
Resim 9.20. Saf PCL için AFM ile hesaplanan $\varnothing$ ap değerleri	77
Resim 9.21. PCL/HNT-APTES (0,3) için AFM ile hesaplanan $\varnothing$ ap değerleri	77
Resim 9.22. PCL/HNT-APTES (0,6) için AFM ile hesaplanan $\varnothing$ ap değerleri	78
Resim 9.23. PCL/HNT-APTES (1,2) için AFM ile hesaplanan $\varnothing$ ap değerleri	78
Resim 9.24. Saf PCL için AFM ile hesaplanan $\varnothing$ ap değerleri	80
Resim 9.25. PCL/HNT-GPTMS (0,3) için AFM ile hesaplanan $\varnothing$ ap değerleri	80
Resim 9.26. PCL/HNT-GPTMS (0,6) için AFM ile hesaplanan $\varnothing$ ap değerleri	81
Resim 9.27. PCL/HNT-GPTMS (1,2) için AFM ile hesaplanan $\varnothing$ ap değerleri	81
Resim 9.28. Saf PCL için AFM kullanılarak nanoindentasyon kuvvet eğrisinin oluşturulması ve Hertz model tabanlı Young modül hesabı.....	85
Resim 9.29. Kütlege %0,3 takviye oranında PCL/MWCNT–COOH nanoindentasyon kuvvet eğrisinin oluşturulması ve Young modül hesabı.....	87
Resim 9.30. Kütlege %0,6 takviye oranında PCL/MWCNT–COOH nanoindentasyon kuvvet eğrisinin oluşturulması ve Young modül hesabı.....	88
Resim 9.31. Kütlege %1,2 takviye oranında PCL/MWCNT–COOH nanoindentasyon kuvvet eğrisinin oluşturulması ve Young modül hesabı.....	89
Resim 9.32. Kütlege %0,3 takviye oranında PCL/MWCNT–OH nanoindentasyon kuvvet eğrisinin oluşturulması ve Young modül hesabı.....	91
Resim 9.33. Kütlege %0,6 takviye oranında PCL/ MWCNT–OH nanoindentasyon kuvvet eğrisinin oluşturulması ve Young modül hesabı.....	92
Resim 9.34. Kütlege %1,2 takviye oranında PCL/ MWCNT–OH nanoindentasyon kuvvet eğrisinin oluşturulması ve Young modül hesabı.....	93
Resim 9.35. Kütlege %0,3 takviye oranında PCL/HNT nanoindentasyon kuvvet eğrisinin oluşturulması ve Young modül hesabı.....	95
Resim 9.36. Kütlege %0,6 takviye oranında PCL/HNT nanoindentasyon kuvvet eğrisinin oluşturulması ve Young modül hesabı.....	96

Resim	Sayfa
Resim 9.37. Kütlece %1,2 takviye oranında PCL/HNT nanoindentasyon kuvvet eğrisinin oluşturulması ve Young modül hesabı.....	97
Resim 9.38. Kütlece %0,3 takviye oranında PCL/HNT-APTES nanoindentasyon kuvvet eğrisinin oluşturulması ve Young modül hesabı.....	99
Resim 9.39. Kütlece %0,6 takviye oranında PCL/HNT-APTES nanoindentasyon kuvvet eğrisinin oluşturulması ve Young modül hesabı.....	100
Resim 9.40. K�tlece%1,2 takviye oranında PCL/HNT-APTES nanoindentasyon kuvvet eğrisinin oluşturulması ve Young modül hesabı.....	101
Resim 9.41. Kütlece %0,3 takviye oranında PCL/HNT-GPTMS nanoindentasyon kuvvet eğrisinin oluşturulması ve Young modül hesabı.....	103
Resim 9.42. Kütlece %0,6 takviye oranında PCL/HNT-GPTMS nanoindentasyon kuvvet eğrisinin oluşturulması ve Young modül hesabı.....	104
Resim 9.43. Kütlece %1,2 takviye oranındaPCL/HNT-GPTMS nanoindentasyon kuvvet eğrisinin oluşturulması ve Young modül hesabı.....	105

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

GPa

Gigapaskal

hz

Hertz

kV

Kilovolt

nm

Nanometre

µm

Mikrometre

MPa

Megapaskal

µN

Mikronewton

Kısaltmalar

Açıklamalar

AFM

Atomik Kuvvet Mikroskobu

APTES

3-Aminopropil trietoksisilan

CNT

Karbon Nanotüp

FT-IR

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

GPTMS

3-Glycidoksipropiltrimethoksisilan

HNT

Halloysit Nanotüp (modifiyesiz)

MWCNT

Çok Duvarlı Karbon Nanotüp

MWCNT-COOH

Karboksil ile Fonksiyonelleştirilmiş Karbon Nanotüp

MWCNT-OH

Hidroksil ile Fonksiyonelleştirilmiş Karbon Nanotüp

NCM

Non-contact Modu

PCL

Polikaprolakton

PCL/HNT

Halloysit Takviyeli Nanokompozit

PCL/MWCNT

Karbon Nanotüp Takviyeli Nanokompozit

SEM

Taramalı Elektron Mikroskobu

1. GİRİŞ

Nanoteknoloji, malzemelerin atomik boyutlarda görüntülenip özelliklerinin keşfedilmesi ve malzemeye istenilen yeni özellikleri, takviye elemanlarıyla kazandırılıp malzemelerin geliştirmesine olanak sağlayan, günümüzün en gelişmiş teknolojilerinden biridir.

Günlük hayatta kullandığımız malzemelerin yüksek maliyet, termal kararsızlık, kötü mekanik dayanım, düşük korozyon direnci ve düşük elektriksel iletkenlik, toksisite gibi negatif özelliklerinin bertaraf edilebilmesi ve ihtiyaçlara cevap verebilmesi amacıyla, nano boyutlarda malzemelere yeni özelliklerin kazandırıldığı nanokompozit malzemeler geliştirilmektedir. Nanoteknoloji bilimi çatısı altında geliştirilmekte olan nanokompozit malzemeler, malzeme bilimi çalışmaları, ilaç salım sistemleri ve doku mühendisliği gibi biyomedikal uygulamalarda geniş bir yelpazede kullanım alanı bulmaktadır.

Bu amaçlarla özellikle biyomedikal uygulamalarda kullanılacak nanokompozit malzemeler üretilirken, ihtiyacı karşılamaının yanı sıra yüksek mekanik dayanımlı olması, doğada biyolojik olarak parçalanabilmesi, atmosfere olabildiğince düşük dozlarda karbondioksit salımı yapması, canlı organizmalar için toksisite yaratmaması ve minimum atık oluşturmaı açısından değerlendirilerek en uygun proses tercih edilmesi oldukça önemlidir.

Mekanik dayanım biyomedikal uygulamalarda dikkate alınması gereken en önemli faktörlerden biridir. Polikaprolakton (PCL) polimeri bir çok biyomedikal uygulamada kullanım alanı bulan, toksik olmayan, kolay elde edilebilir, biyobozunur bir sentetik alifatik polyester grubu üyesidir. Biyo-uyumluluğu özelliği sayesinde PCL ile üretilen malzemeler canlı sistemlerde yapay doku iskeleleri, ilaç salım sistemleri gibi çok sayıda biyomedikal alanda kullanılmaktadır. Ancak PCL ile oluşturulmuş nanofiber iskelelerin zayıf mekanik özellikleri sebebiyle uygulamaları sınırlıdır. Bu nedenle PCL polimerinin takviye elemanları ile özellikleri iyileştirilerek kullanım verimliliğinin artırılmasına ihtiyaç duyulmaktadır.

PCL'nin eksikliklerinin üstesinden gelmek ve yüksek performans özelliklerini geliştirmek için bu çalışmada, nanotüplerin ve hidrofilik polimerlerin takviyesi de dahil olmak üzere birçok modifikasyon yapılmış, PCL polimer matrisine çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ve haloysit nanotüp (HNT) ilave edilmiştir.

Çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT), mükemmel mekanik, elektriksel ve termal özellikler gibi olağanüstü özellikleri nedeniyle, yeni elektro eğrilmiş kompozit nanofiberlerin tasarımı için en umut verici adaylardan biridir. Bu bağlamda karbon nanotüp takviyesiyle polimerik yapıdaki malzemelerin mekanik mukavemetinin ve çekme gerilimlerinin çok büyük oranlarda geliştirildiği, çok sayıda bilimsel çalışma mevcuttur. Literatürel bilgiler ışığında, bu çalışmada PCL'nin özelliklerini iyileştirmek amacıyla elektro eğirme methodology, düşük hidroksil ve karboksil fonksiyonlu MWCNT (MWCNT-OH ve MWCNT-COOH) içeren PCL biyo-kompozit nanofiberler üretilmesine odaklanılmıştır. Düşük miktarlardaki MWCNT takviyesiyle, gelişmiş özelliklere ve toksisite etkisine sahip olmayan elektro eğrilmiş biyo-kompozit nanofiberler üretmek amaçlanmıştır.

Diğer bir takviye elemanı olarak kullanılan Halloysit nanotüpler (HNT) ise doğal yollarla oluşan, insan ve canlı organizmalar için toksik etki yaratmayan aksine barındırdığı mineraller ile canlılığı destekleyen düşük maliyetli çevre dostu malzemelerdir. Halloysit nanotüpler biyo-uyumlulukları, toksik olmama özellikleri, yüksek mekanik dayanımları, termal kararlılıkları ve bulunma kolaylıkları nedeniyle bu çalışmada takviye elemanı olarak tercih edilmiştir.

Yapılan çalışmada polimer matris olan PCL (poli-kaprolakton) ve takviye elemanları olarak kullanılan, düşük hidroksil ve karboksil fonksiyonlu çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT-OH ve MWCNT-COOH) ile modifiyesiz, APTES (3-Aminopropil trietoksilan) ve GPTMS (3-Glycidoksipropiltrimetoksilan) modifiyeli halloysit nanotüpler (HNT), çözücü metodu ile uygun çözücülerde çözdürülmüş ve elektro eğirme yöntemiyle polimer nanokompozitler üretilmiştir.

Üretilen nanokompozitlerin fiber morfolojisi, ortalama fiber çapı, yüzey pürüzlülüğü, kimyasal yapı, çekme gerilimi ve AFM Nanoindentasyon testleri ile nanomekanik karakterizasyonları yapılmıştır. AFM (atomik kuvvet mikroskobu) malzemelerin yüzey topografyalarını çıkararak çap, genişlik, pürüzlülük gibi malzemelerin fiziksel özelliklerinin nano boyutlarda tespit edilmesini sağlarken ayrıca indentasyon araç çubuğu yardımıyla küçük yüklemeler yaparak çok büyük çaplı mekanik testler gerektirmeden, malzemelerin lokal mekanik özelliklerine, Young (elastik) modül değerlerine, ulaşılmasına imkan tanımıştır.

Yapılan çalışmayla, malzeme bilimi, yapay kemik doku iskeleleri ve ilaç salım sistemlerinde kullanım alanı bulan PCL/HNT nanokompozitleri ve PCL/MWCNT nanokompozitlerinin Hertz teorisi baz alınarak Young modül değerleri hesaplanmış, atomik kuvvet mikroskobu ile hem morfolojik hem de nanomekanik karakterizasyonları yapılmıştır.

Bu çalışmadan elde edilen tüm morfolojik ve nanomekanik test sonuçları, PCL polimer matrisine küçük miktarlarda, fonksiyonelleştirilmiş MWCNT'lerin ve HNT'lerin takviyesiyle, PCL nanofiberlerin mekanik dayanım, çekme gerilimi gibi fizikokimyasal özelliklerinin geliştirildiğini ve bu doğrultuda üretilen PCL nanokompozitlerinin biyomedikal uygulamalar için daha iyi adaylar olacağını göstermektedir.



2. NANOKOMPOZİT MALZEMELER

Nanoteknoloji, maddeyi atomik boyutlarda keşfedip kontrol etmek, inceleyip işlemek ve mevcut maddelerin yapılarını değiştirerek istenilen özelliklerde yeni maddeleri oluşturmak için geliştirilen bilim dalıdır. Nanoteknoloji yeni malzemelerin keşfine ve doğada var olan malzemelerin bir arada kullanılarak özelliklerinin iyileştirilebileceği kompozit malzemelerin geliştirilmesine olanak sağlar (Şahin, 2006: 312, 330).

Nanokompozit malzemeler bir matris içerisinde nanometre büyüklüğünde parçacıkların dağılması ile oluşturulmuş yapılardır. Kullanılan bu nano boyutlu takviye parçacıklarının en-boy oranları ve yüzey alanlarının çok yüksek olması sebebiyle polimerlerin mekanik dayanımları, ısı ve yanmazlık özellikleri büyük oranda gelişme göstermektedir. Örneğin nano boyutta polimerik matris içerisine yapılan nanokil takviyesiyle malzemenin hafif, mekanik dayanımlı, yırtılmaz ve yüksek ısı dirençli olmasını sağlamak mümkündür (Şahin, 2006 : 312, 330).

2.1. Nanokompozit Üretim Yöntemleri

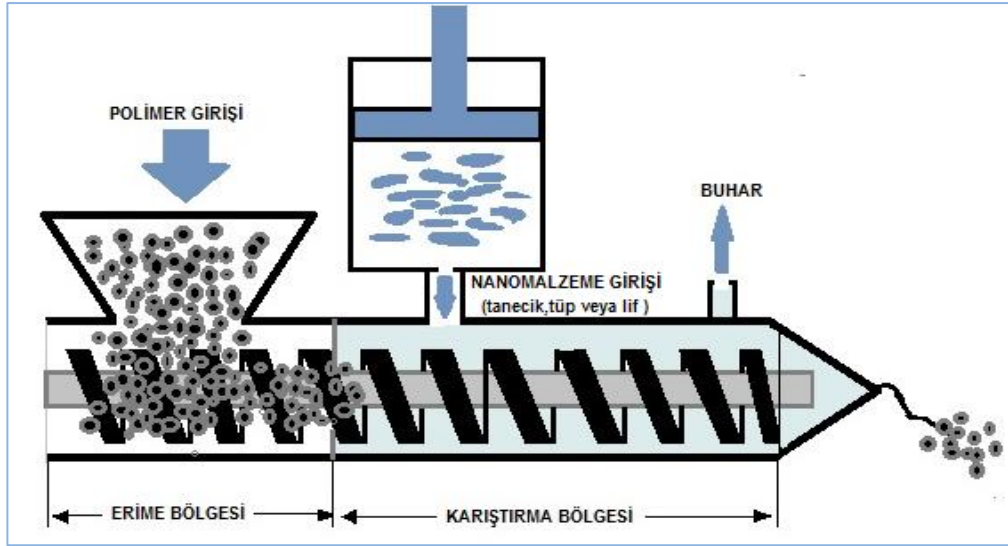
Nanokompozit malzemeler matris ve takviye elemanı olmak üzere iki temel bileşenden oluşmaktadır. Takviye elemanları genellikle nano boyutlu tanecik, fiber veya tüp formlarındaki yapılardan oluşmaktadır. Takviye elemanlarının tutunduğu yapılar olan matrisler ise seramik, metalik ve polimerik yapılardan oluşmaktadır. Polimer nanokompozitlerin üretiminde eriyikten harmanlama, çözücü metodu ve yerinde polimerizasyon gibi yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır (Erem & Özcan, 2013).

2.1.1. Eriyikten harmanlama

Genellikle eriyikten harmanlama işlemi için çift vidalı ekstrüder kullanılmaktadır. Polimer malzemeler polimer giriş haznesinden ekstrudere gönderilip eritilerek, karıştırma bölgesinde nano malzemeler (nanotanecikler, nanotüpler, nanofiberler) ile karıştırılıp nanokompozit malzeme üretilmektedir (Mai & Yu, 2006).

Polimer nanokompozitleri fiber, şerit veya film gibi farklı formlarda üretmek mümkündür. Polimerik nanokompozit malzemeler geliştirilirken dikkat edilecek en önemli hususlardan

birisi de matrise eklenen takviye elemanlarının matris içerisinde homojen dağılarak homojen yapıların oluşturulmasıdır. Çünkü homojen yapıdaki nanokompozitler yalnızca istenen malzeme özelliklerini taşımaktadır. Eriyikten harmanlama işleminde homojenliği sağlayabilmek, nano malzemeleri matris içerisinde eşit yoğunluklu dağıtabilmek için karıştırma işlemi oldukça önemlidir. Optimum çalışma koşulları ayarlanarak uygun karıştırma hızlarında ve sürelerinde çalışmak gerekmektedir. Aksi takdirde karıştırma için süre kısa tutulduğunda yeterince karışma olmadığından homojenlik sağlanamayacak, çok uzun süreli karışma olduğunda ise polimerler uzun süre ısıya maruz kalacağı için yapılarında bozunmalar meydana gelecektir.



Şekil 2.1. Eriyikten harmanlama metoduyla nanokompozit eldesi (Mai & Yu, 2006)

2.1.2. Çözücü metodu

Çözücü metodu ile polimer çeşitlerine göre farklı çözücüler kullanarak polimer malzeme çözdürülmekte, elde edilen bu polimer çözeltileri ile takviye elemanları karıştırılarak nanokompozit çözeltisi hazırlanmaktadır. Hazırlanan nanokompozit çözeltisi elektro eğirme yöntemiyle nanofiber formuna veya film dökme işlemleriyle nanofilm formlarına dönüştürülebilmektedir.

2.1.3. Yerinde polimerizasyon

Monomerlerden başlayarak polimer birimlerin oluşmasına sebep olan reaksiyonlara polimerizasyon reaksiyonları denmektedir. Polimerizasyon işlemi sırasında, sıvı haldeki

polimer oluşturacak olan monomerlere, nano boyuttaki takviye malzemeleri eklenmekte ve polimerizasyon işleminin takviye taneciklerle gerçekleşmesi sağlanmaktadır. Böylece takviye malzemesi, polimerin üretilmesi aşamasında monomerler ile bağlanarak nanokompozit malzeme oluşturulmaktadır.

2.2. Nanokompozitlerin Üretiminde Kullanılan Malzemeler

Nanokompozitler polimer matris ve takviye elemanı olmak üzere iki temel bileşenden oluşmaktadırlar. Nanotanecikler, nanotüpler ve nanofiberler nanokompozit malzemelerin üretiminde kullanılan başlıca takviye elemanlarıdır.

2.2.1. Nanokompozitlerin üretiminde kullanılan takviye elemanları

Nanotanecikler

Boyutları 100 nanometre ve 100 nanometreden daha küçük değerlerdeki taneciklere nanotanecik adı verilmektedir. Nanotanecik üretimi yapılırken makromolekülün boyutları küçültüldüğü esnada, makromolekül içerisindeki atom ve molekül arasındaki bağların farklılaşmasının yanı sıra tanecik yüzeyindeki atom, molekül sayısında artış meydana gelmektedir ve bu sebeple nano yapılar makro yapılara göre farklı davranışlar sergileyebilmektedir. Nanotanecikler oluşturuldukları başlangıç malzemelerinin özelliklerinden izler taşımalarına rağmen nano boyutlarda olması sebebiyle daha üstün difüze olabilme ve hapsolme özelliklerine sahiptirler. Ayrıca makromoleküler yapılara nazaran çok daha üstün yapısal, ısı ve mekanik özelliklere sahiptirler. Nanotanecik boyutuna gelen makromolekülerin yüzey alanlarında meydana gelen artış çözünürlüklerini ve reaktivliklerini artırırken erime sıcaklıklarını düşürmektedir.



Şekil 2.2. Nanotanecik Yapısı (Deepika,2015)

Nanotanecikler sahip oldukları birçok özellik sayesinde yüzey aktif malzemeler, süper iletkenler, katalizörler, ilaç taşıyıcı sistemler ve özel teknolojilere sahip optik malzemeler gibi ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır.

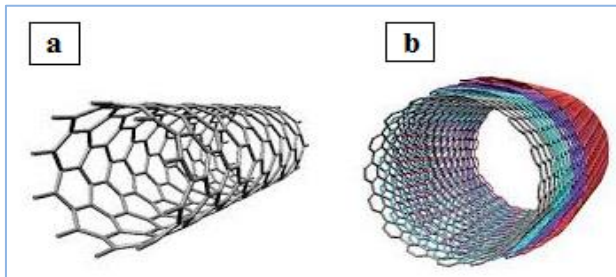
Nanotaneciklerin üretimi için opsiyonel olarak iki yol mevcuttur; bunlardan biri aşağıdan yukarı yaklaşımı diğeri ise yukarıdan aşağı yaklaşımdır. Yukarıdan aşağıya yaklaşımı genel itibariyle makro ve daha büyük yapıdaki malzemelerin dışarıdan enerji verilerek aşındırma ve öğütme gibi mekanik işlemlerle nano boyutlardaki tanecikler haline dönüştürülmesi prosesini içermektedir.

Nanotanecik üretiminde kullanılan ikinci bir yaklaşım ise aşağıdan yukarı yaklaşımdır. Bu yaklaşıma göre nanotanecik boyutundan çok daha küçük atomik ve moleküler yapıdaki maddelerin kimyasal reaksiyonlarla büyütülmesiyle nanotanecikler meydana gelmektedir. Özetle nanotanecik üretiminde yukarıdan aşağı yaklaşımda fiziksel yöntemler kullanılırken aşağıdan yukarı yaklaşımda kimyasal metodlara başvurulmaktadır.

Nanotanecik üretiminde bir çok yöntem mevcuttur. Bunların içinden kimyasal buhar kaplama, kimyasal buhar yoğunlaştırma, sprej piroliz ve sol jel yöntemleri en yaygın kullanılan yöntemlerdendir (Erem & Özcan, 2013).

Nanotüpler

Nanotüpler nanometre çapında ve μm boyunda tüp formundaki yapılardır (Mutlay, 2014). En yaygın kullanılan karbon nanotüpler (CNT) ise yapısal olarak değerlendirildiğinde Şekil 2.3'teki gibi tek veya çok sayıda grafen (grafitin tek bir katmanı) levhadan oluşan içi boş silindirik geometrideki yapılardır (Mutlay, 2014).

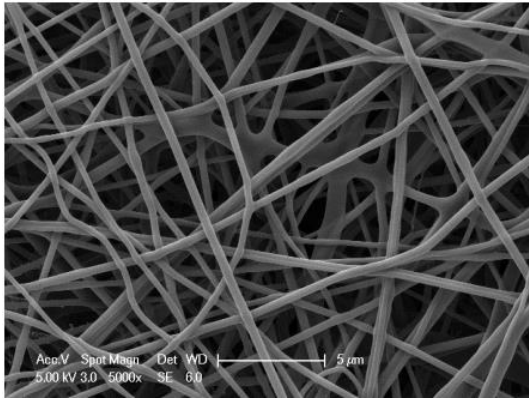


Şekil 2.3. Karbon nanotüp yapısı (a) tekduvarlı CNT, (b) çokduvarlı CNT (Yetim, 2011)

Karbon nanotüpler mukavemet değerleri oldukça yüksek, iyi ısı ve elektriksel iletkenliklere sahip nanomalzemelerdir. Bu nedenle iletken malzeme üretiminde ve yüksek dayanım gerektiren uygulamalarda tercih sebebidir ancak canlı sistemlerde toksisite dezavantajı nedeniyle eser miktarda kullanımı söz konusudur.

Nanofiberler

Çapları 0,5 mikron ve altındaki fiberler, nanofiber olarak adlandırılmaktadır (Resim 2.1). Nanofiberler mekanik özellikleri iyi olan nanoyapılardır ve nanofiberlerin sahip oldukları matris-takviye elemanı kombinasyonu değiştirilerek mekanik özellikleri geliştirilebilmektedir.



Resim 2.1. Elektroeğrilmiş PVA (polivinil alkol) nanofiberlerinin SEM görüntüsü (Oktay, 2014)

Nanofiber üretiminde elektro eğirme, eriterek serme, fibrilasyon gibi çok sayıda üretim tekniği mevcuttur. Bunların arasından elektro eğirme metodu en çok tercih edilen metottur. Elektro eğirme işlemiyle elektriksel alanda çekilecek fiber çözeltisi, matris malzemesi olarak kullanılan polimer ile takviye elemanının uygun bir çözücünde çözündürülmesiyle oluşmaktadır. Uygun çözücünde çözündürülen matris-takviye elemanı bileşimi, ısıtılıp homojenlik sağlanana kadar karıştırılır. Homojenlik kazanan çözelti şırıngaya alınarak elektriksel alanda çekilmek üzere sisteme yerleştirilir. Ve güç kaynağından uygulanan yüksek gerilim sayesinde toplanma yüzeyine nanofiberler halinde çekilir.

Nanofiber üretiminde tercih edilen bir diğer metod ise eriterek dökme metodudur. Bu metoda göre polimer eritilip süzöldükten sonra ve bir pompa yardımıyla fiber çekim başlığına gönderilmekte ve püskürtülmesi esnasında fiber üzerine gönderilen hava

aracılığıyla fiberlerin çapları inceltilmektedir. Bu sebeple eriterek dökme işlemi ile üretilen fiberlerin çapları elektro eğirme metoduna göre oldukça kalın (1 mikron ve üzeri) ve fiber boyunca değişkenlik göstermektedir ve buna bağlı olarak da elde edilen fiberlerin mukavemet değerleri de düşük olmaktadır.

2.2.2. Nanokompozit üretiminde kullanılan polimer matrisler

Nano boyutlardaki kompozit malzemeler üretilirken, takviye elemanı olarak nano boyuttaki tanecikler, tüpler ve fiberler kullanılırken; matris malzemesi olarak polimer, seramik ve metal malzemeler kullanılmaktadır. Matris malzemelerinden polimer matrisler, mekanik özellikleri, düşük yoğunluk, esneklik ve işleme kolaylığı gibi çok sayıda avantaja sahip olmaları nedeniyle daha çok tercih edilmektedir.

Nanokompozitlerin üretimi sırasında matris malzemesi olarak en çok kullanılan polimerler polietilen, polivinil klorür, polikaprolakton, poliüretan, polivinil alkol, polipropilen ve poliester türleridir (Erem & Özcan, 2013).

3. ELEKTRO EĞİRME YÖNTEMİYLE NANOFİBER ÜRETİMİ

3.1. Nanokompozit Çözeltisinin Hazırlanması

Nanokompozit üretim yöntemlerinden biri olan çözücü metoduyla nanokompozit eldesi şu şekilde olmaktadır;

- matris olarak kullanılan polimer, yapısına uygun bir çözücüde çözündürülür,
- polimer-çözücü karışımı üzerine istenilen derişimde takviye elemanları eklenir,
- ve çözelti homojen olana kadar karıştırılır.

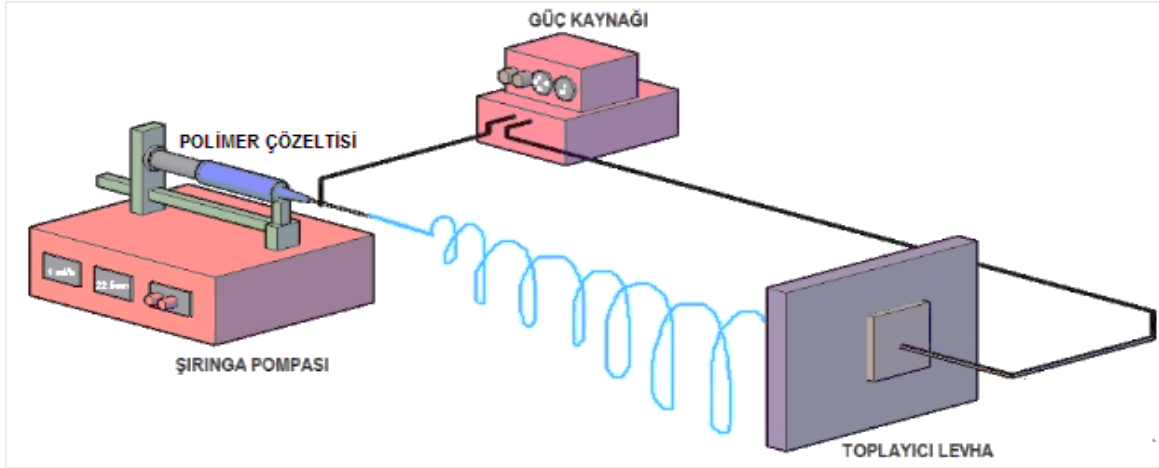
Bu homojen nanokompozit çözeltisini film tabletlerine dökerek film formunda veya polimer çözeltisi ile toplayıcı levha arasına elektriksel alan uygulanarak elektro eğirme yöntemiyle fiber formunda (nanofiber) nanokompozit üretmek mümkündür.



Şekil 3.1. Çözücü metoduyla nanokompozit çözeltisinin hazırlanması

3.2. Elektro Eğirme Parametreleri ve Elektro Eğirme Yöntemiyle Nanofiber Üretimi

Elektro eğirme yöntemi prensip olarak şırınga içinde bulunan homojen polimer çözeltisini elektriksel olarak yükleyip şırınga iğnesinden veya kapiler bir uçtan püskürtülmesine dayanmaktadır. Şırınga iğnesine ve toplayıcıya bağlanan güç kaynağı elektrotlarının oluşturduğu elektrik alan şiddetine bağlı olarak polimer jeti toplayıcıya doğru çekilir ve çözeltide bir miktar buharlaşma meydana gelir, toplayıcı üzerinde fiber formunda nanofiberler birikir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Elektro eğirme düzeneği şematik göstemi.

Bu işlem esnasında kesintisiz ve boncuksuz fiber elde edebilmek için işlem parametrelerinin optimizasyonu ve çözelti parametreleri oldukça önemlidir. Mesafe, akış hızı, voltaj gibi işlem parametrelerini değiştirerek optimizasyonu sağlayıp fiber çaplarını ayarlamak mümkündür (Bhardwaj & Kundu, 2010; Sill & von Recum, 2008; Subbiah ve diğerleri, 2005). Elektro eğirme yöntemiyle üretilen nanofiberlerin morfolojisini etkileyen çok sayıda parametre mevcuttur. Bunlar uygulanan gerilim etkisi, iğne ucuyla toplayıcı arasındaki mesafe gibi işlem parametreleri ve çözeltinin akış hızı, çözelti derişimi etkisi, çözeltinin iletkenliği, viskozitesi ve çözücü uçuculuğunun etkisi gibi çözelti parametreleridir.

3.2.1. İşlem parametreleri

Uygulanan gerilim etkisi

Uygulanan gerilim arttığı takdirde elektrik alan artacağından polimer jetinin incilmesi kolaylaşır ve buna bağlı olarak çözücü daha kolay uçabilmektedir ancak gerilim daha fazla artırılırsa boncuklu yapıların gözlenmesi kaçınılmaz olacaktır (Bhardwaj ve Kundu, 2010).

İğne ucuyla toplayıcı arasındaki mesafenin etkisi

İğne ucuyla toplayıcı arasındaki mesafenin bir fonksiyonu olarak uygulanan elektriksel alan şiddeti değişmektedir. Bununla beraber Subbiah ve arkadaşlarının yapmış olduğu

çalışmada mesafelerin farklı olduğu ancak aynı elektriksel alan şiddetine sahip olan iki sistemde mesafenin farklılığı fiber morfolojisinde farklılıklara neden olduğu gözlenmiştir (Subbiah ve diğerleri, 2005).

İğne çapının etkisi

Şırınga içerisindeki nanokompozit çözeltisi polimer jeti halinde toplayıcı levhaya doğru nanolifler halinde çekilirken fiber morfolojisini etkileyen, kesintisiz ve boncuksuz fiber oluşumu için dikkat edilmesi gereken bir diğer işlem parametresi ise iğne çapıdır. İğne çapı çok küçük olduğu durumlarda viskozitesi yüksek çözeltilerde, çözelti elektriksel alana gönderilirken iğnede tıkanmalar meydana gelecek sağlıklı fiberler elde edilemeyecektir.

3.2.2. Çözelti parametreleri

Çözeltinin akış hızı

Şırınga iğne ucundan gönderilen polimer çözeltinin akış hızı artırıldığında toplayıcıya çekilen çözeltideki çözücünün tamamı uçmayabilir ve bu da daha kalın fiberler ve boncuklar oluşumuna sebep olmaktadır (Sill ve Recum, 2008; Zong ve diğerleri, 2002). Çözelti akış hızı gereğinden düşük olması durumunda ise Taylor konisi kesintiye uğrar ve uygun hıza ulaşılmadığı takdirde sürekli bir Taylor konisi görülmesi mümkün olmamaktadır.

Çözelti viskozitesi

Çözeltideki polimer derişimine bağlı olarak çözelti viskozitesi artış göstermektedir. Artan viskoziteye bağlı olarak üretilen nanofiberlerin çaplarında artışlar meydana gelmektedir. Viskozitenin gereğinden fazla artması halinde fiber oluşumu zorlaşırken, düşük viskozite değerlerinde ise damlacıklar gözlemlenir ve sağlıklı fiberler elde edilemez (Sill & von Recum, 2008; Subbiah ve diğerleri, 2005).

Çözelti iletkenliği

Elektro eğirme prensip olarak şırınga içerisindeki polimer çözeltisinin elektrik alan etkisiyle yüklenerek fiberler halinde toplayıcı çekilmesi olayıdır. Çözeltinin iletkenliğinin

fazla olması polimer jetinin çekilme sırasında daha fazla yük taşıyabilmesi ve daha fazla gerilme kuvvetlerine maruz kalması anlamına gelmektedir. Elektriksel alan altında daha fazla gerilmelere maruz kalan polimer jeti de daha ince fiber oluşumuna sebebiyet verecektir.

Çözücü uçuculuğunun etkisi

İğne ucundaki polimer jeti şırıngadan püskürtülüp toplayıcıya ulaşana kadar çözücüsünün bir miktarını buharlaşmayla kaybeder. Nanofiber oluşumu esnasında gerçekleşen bu buharlaşma işleminde çözücü uçuculuğunun etkisi büyüktür. Sill ve Recum (2008) ile Subbiah ve arkadaşlarının (2005) yapmış olduğu çalışmaya göre, aynı polimer için farklı uçuculuktaki çözücüler kullanılarak hazırlanmış çözeltilerinde, uçuculuğu fazla olan çözeltinin oluşturduğu nanofiberlerin yüzeyinde gözenekli yapılar gözlemlenmiştir. Bu gözenekli yapılar yüzey alanını artmasını sağlayacağından nanofiber üretimine istenilen bir özelliktir (Çaydamli, 2012).

Yüzey gerilimi etkisi

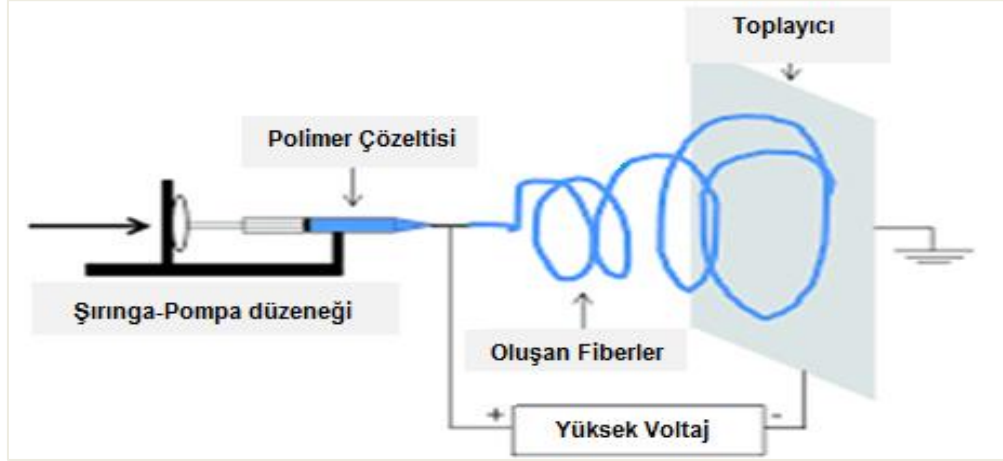
Viskozite, çözücü uçuculuğu, çözelti iletkenliği parametrelerinin yanı sıra yüzey gerilim değerleri çözeltinin elektro çekilebilirliği açısından önemli bir parametredir. Elektro çekim yapılacak nanokompozit çözeltisi şırınga pompasına yerleştirildikten sonra güç kaynağı tarafından elektriksel alan oluşturmak için gerilim uygulanmaktadır. Şırınga iğnesinin ucunda asılı halde duran polimer damlası kritik bir voltaj değerine kadar, yüzey geriliminin uyguladığı kuvvetlerden dolayı, küresel bir biçimde kalmaktadır. Uygulanan potansiyel fark eşik değerine ulaştığında elektrostatik kuvvetler yüzey gerilimi kuvvetlerine eşitlenerek polimer damlası koni şeklini almaktadır, bu koni taylor konisidir (Kozanoğlu, 2006). Elektro çekim esnasında yüzey geriliminin aşılması nanofiber üretiminde dikkate alınması gereken önemli bir parametredir.

Elektro eğirme yöntemiyle nanofiber üretimi

Polimer çözeltisinden nanofiber eldesi için gerekli olan elektriksel alan yüksek voltajlı güç kaynağı tarafından sağlanmaktadır. Elektro eğirme işlemi sırasında polimer çözeltisinin toplayıcı levhaya uygun hızda ve kontrollü bir şekilde beslemesini sağlamak amacıyla

şırınga pompası kullanılmaktadır (Karaca & Coşkun, 2016) .

Uygun voltaj ayarlandıktan sonra şırınga pompasına yerleştirilen polimer çözeltisinin elektriksel alan içerisinde toplayıcı levhaya fiberler halinde çekilmesiyle nanokompozit üretimi yapılmaktadır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Elektro eğirme yöntemi ile nanofiber eldesi



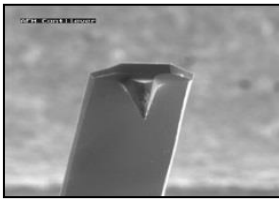
4. AFM (ATOMİK KUVVET MİKROSKOBU)

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), atomik boyutlara kadar küçültülmüş bir iğne benzeri uç (tip) aracılığıyla yüksek çözünürlüklerde yüzeylerin fiziksel, topografik ve nanomekanik özelliklerinin belirlenebildiği taramalı kuvvet mikroskobudur. Nano boyuttaki malzemelerin görüntülenmesi, ölçümü ve işlenmesi bağlamında AFM bu alanda kullanılan en gelişmiş araçlardan biridir.

AFM yardımıyla polimerik kompozitlerden başlayıp biyomoleküler yapıdaki malzemelere kadar birçok malzemenin karakterizasyonunu yapmak mümkündür. Malzeme sektörünün yanı sıra, ilaç sanayide ve insan dişleri, kemik hücreleri, maya ve hatta viral parçacıklardaki ince filmler ve kolajen, dentin, keratin ve diğer bileşenler gibi biyomoleküllerin bulunduğu çok çeşitli malzemelerin yüzey topografyası, yerel sertlik ve elastik özelliklerinin analizini AFM teknolojisini kullanarak yapmak mümkündür (Kurland, Drira & Yadavalli, 2012).

4.1. Atomik Kuvvet Mikroskobunun Çalışma Prensibi

Nano boyutlardaki malzemelerin görüntülenip, ölçülmesi ve işlenmesinde kullanılanmakta olan atomik kuvvet mikroskobu esnek bir manivela ve manivelaya bağlı ‘tip’ adı verilen sivri bir uçtan oluşmaktadır. Şekil 4.1’de gösterilmekte olan manivelaya bağlı bu tip yüzey morfolojisinin çıkarılmasında etkin bir rol oynamaktadır.



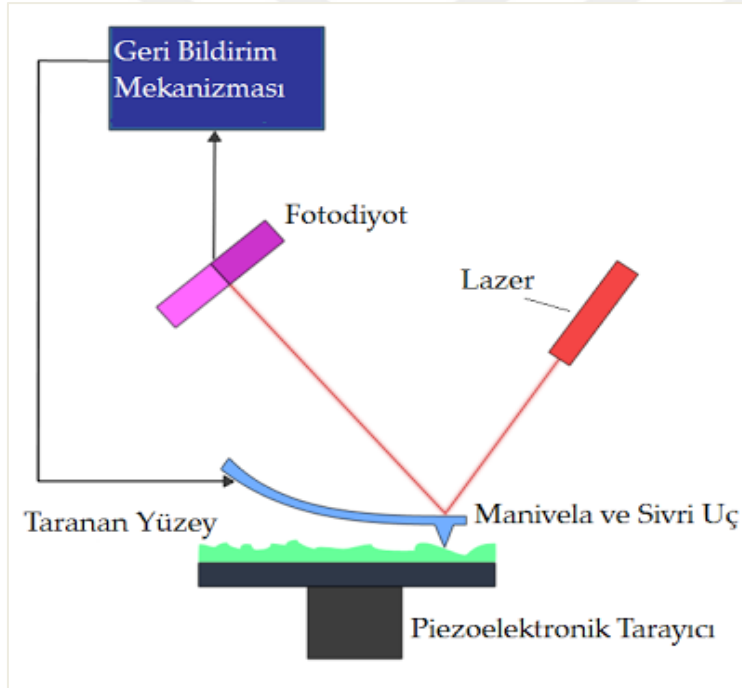
Şekil 4.1. AFM manivela ve tipin yakınlaştırılmış görüntüsü

Atomik kuvvet mikroskobunun performansı manivelanın ve manivela ucunda bulunan tipin özelliklerine bağlıdır. Yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçları bu denli etkileyen manivela, yalnızca 10-20 mikrometre uzunluğunda ve 10-20 mikrometreden daha az bir genişliğe sahiptir. Manivela ucunda bulunan farklı geometrik şekillere sahip olan (parabolik, konik, piramit vs.) tipin boyutları ise yalnızca bir kaç mikrometredir. AFM’nin

performansını etkileyen bu parçaların boyutları bir hayli küçük olmasına rağmen çok hassas ve maliyetleri oldukça yüksektir.

4.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu ile Fiber Topoğrafyasının Çıkarılması

Atomik kuvvet mikroskobu ile nanofiberlerin topoğrafyaları çıkarılırken, manivelaya bağlı tip ile nanofiber arasında nanonewton büyüklüğünde bir kuvvet uygulanıp bu kuvvet sabit tutulmaktadır. Tip fiber yüzeyinde gezinip nanofiberlerin üzerinden ve aralarından geçerken girinti çıkıntılarla karşılaşmakta ve uygulanan kuvveti dengede tutabilmek için hareket edip kuvveti sabitlemektedir. Böylelikle taranan nanofiberlerin 3 boyutlu topoğrafik görüntüsü çıkarılmaktadır.



Şekil 4.2. Örnek tarama mekanizması

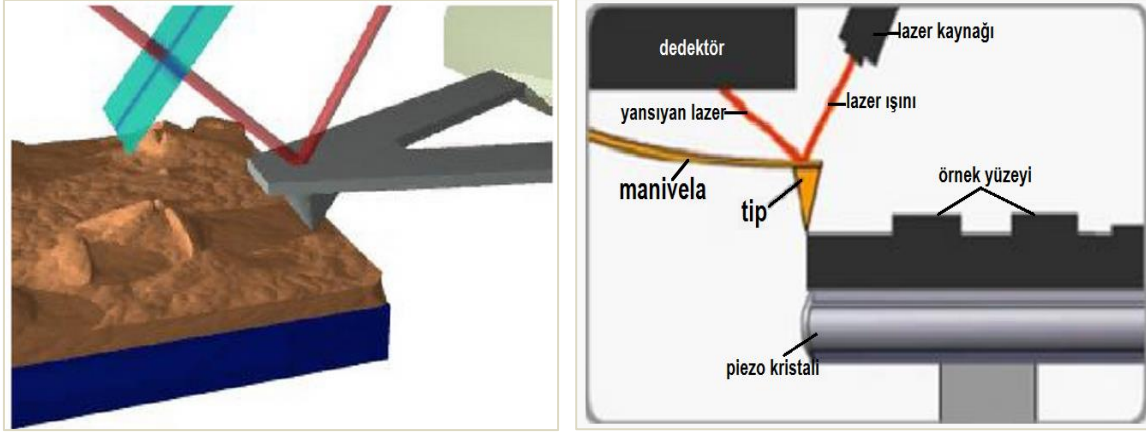
Şekil 4.2’de gösterilen örnek tarama mekanizmasında yüzey taraması yapıldığı sırada manivelanın ucundaki tip yüzeydeki girinti çıkıntılara bağlı olarak sapma açısı yaparak eğilmekte ve bu eğilme miktarına göre atomik kuvvet ölçülmektedir. (USLU, 2018)



Şekil 4.3. (a) Yüzey topografyasının raster düzeninde oluşturulması, (b) manivelanın numune yüzeyini taraması

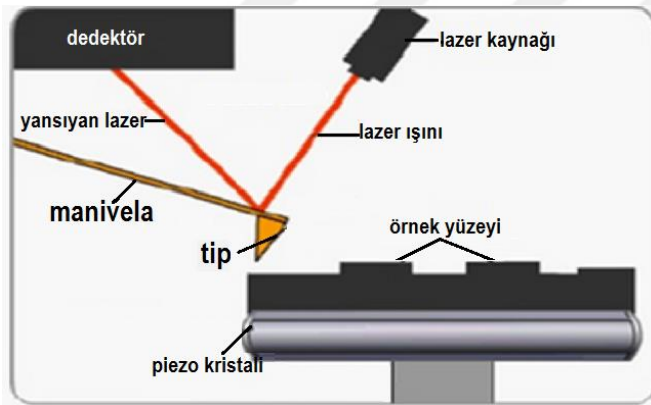
Numune yüzeyinde tarama yapan manivelanın ucundaki tip silisyum, silisyum nitrür veya silisyum oksitten yapılmıştır. Belirli bir kuvvet sabitine sahip olan tip, numune üzerinde raster düzeninde tarama yapmaktadır. Tarama esnasında Şekil 4.3'teki gibi yüzeydeki girinti çıkıntılarla karşılaşan tipin bağlı olduğu denge çubuğunda küçük oynamalar meydana gelmektedir. Denge çubuğundaki bu oynamalar, optik araçlarla ölçülüp yüzey morfolojisi çıkarılmaktadır. Yüzey topografyası çıkarabilmek için maniveladaki eğilme miktarının tespiti oldukça önemlidir. Bu denge çubuğundaki eğilmeyi tespit edebilmek için manivelanın gelen ışığı yansıtabilmek için metalle kaplanmış üst yüzeyine lazer ışınları gönderilir. Şekil 4.3.b'de olduğu gibi manivela üzerine kaynaktan gönderilen lazer demetleri manivelanın üst yüzeyine çarpar ve iki fotodiyotlu sisteme doğru yansıma yapar. Manivela hareketinden dolayı yansıyan ışınların geldiği iki diyottan biri daha fazla akım üretir ve iki diyotun ürettiği akım farkına bağlı olarak eğilme miktarı belirlenir ve topoğrafya oluşturulur.

Atomik kuvvet mikroskobunda topografya çalışmaları yapılırken yüzey temaslı (contact) veya yüzey temassız (non-contact) mod kullanılmaktadır. Şekil 4.4'te gösterilmekte olan yüzey temaslı (contact) modda çalışma yapılırken, manivela ucundaki tip yüzeyi tararken süpürerek geçmektedir. Yüzey taraması sırasında yüzeyle temas halinde bulunan tipin deforme olması kaçınılmaz olmaktadır.



Şekil 4.4. Kontak (yüzey temaslı-contact) AFM modu ile çalışma

Şekil 4.5'te olduğu gibi, atomik kuvvet mikroskobunun performansını artırmak, tip kayıplarını engellemek ve daha az maliyetlerle çalışmaları yürütebilmek adına tap moduyla yüzey temassız (non-contact) modda çalışmak daha fazla tercih edilmektedir (USLU, 2018).



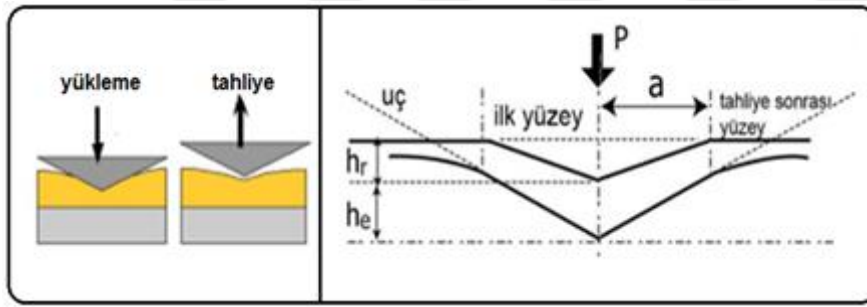
Şekil 4.5. Tap modu ile kontaksız (yüzey teması olmadan-non contact) çalışma

4.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu ile Fiberlerin Nanomekanik Karakterizasyonu

Atomik kuvvet mikroskobu nanofiberlerin topografya analizi ve çap, pürüzlülük gibi fiziksel özelliklerinin tayinin yanı sıra nanoindentasyon yöntemiyle nanomekanik karakterizasyonunun yapılmasında büyük önem teşkil etmektedir. AFM'de nanoindentasyon test ile malzemelerin Young modül değerlerine ulaşarak mukavemet değerlerinin hesaplanması amaçlanmaktadır. Nanoindentasyon tekniği nano boyutta girintilemeler yaparak malzemenin fiziksel deformasyon direncini ve Young modül değerlerini ölçmeye yarayan bir tekniktir. AFM teknolojisi 1800'lü yıllarda kıyas yoluyla

ölçülen sertlik, Young modül değerlerini geride bırakmış, malzemelerin mekanik özelliklerinin bilgine cihaz yardımıyla yapılan çalışmalarla daha doğru bir şekilde ulaşılmasına imkan tanımıştır. Atomik kuvvet mikroskobunda topografya çıkarılırken ve indentasyon işlemlerinin vazgeçilmez elemanı manivela ve manivelanın uç kısmında bulunan bir kaç mikrometre boyutlarındaki tiptir. Bu çok küçük boyutlardaki ve oldukça sert olan tip, nanofiberinin yüzeyini tarayarak topografyasını oluşturmaktadır.

Nanoindentasyon, nanofiberlerin üzerinde bulunan bu tipin fiberin içine itilerek (yükleme) sebep olduğu deformasyona, maksimum girdiği derinliğe ve tipin kaldırılması (boşaltma-tahliye) esnasında geride bıraktığı izin bilgisine bakarak sertlik ,Young modül gibi malzeme özelliklerinin bulunması mümkün kılan tekniğin adıdır (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. Nanoindentasyon tekniği ile yüzey girintilenmesi

P: Uygulanan yüklem

h: Şekil değiştirme

h_r : Yüklemeden sonra meydana gelen plastik şekil değiştirme

h_e : Yüzey-Temas bölgesi şekil değiştirmesi (Jennings ve diğerleri , 2005)

Atomik kuvvet mikroskobu büyük ölçeklerde çok büyük deformasyonlar yaratmadan ve fazla maliyet gerektirmeden, nano boyutlarda malzemenin topografyası, çap, ortalama çap, pürüzlülük gibi fiziksel özelliklerinin bilgisine, oldukça küçük deformasyonlar yaratarak sertlik ve mukavemet değerlerine ulaşılmasına olanak sağlar.



5. NANOİNDENTASYON TEKNİĞİ

5.1. Nanoindentasyon Temelleri

1900'lü yılların başlarında matematiksel temellere oturtulan, nano boyutlardaki malzemelere yapılan girintileme (indentasyon) tekniği, nanofiberlerin üzerinde bulunan iğne benzeri bir ucun (tip) malzemenin içine itilerek (yükleme) sebep olduğu deformasyona, maksimum girdiği derinliğe ve tipin kaldırılması (boşaltma-tahliye) esnasında geride bıraktığı izin bilgisine bakarak sertlik, Young modül gibi malzeme özelliklerinin bulunması mümkün kılmaktadır. İndentasyon tekniği geliştirilmeden önceki yıllarda maddelerin fiziksel özellikleri ve mukavemet değerlerine başka malzemelerle kıyas yoluyla ulaşılırken, bu tekniğin 20.yüzyılın sonlarına doğru cihaz belleğine aktarılmasıyla atomik kuvvet mikroskobu keşfedilmiştir (Poon, Rittel, Ravichandran, 2008; Kurland, Drira & Yadavalli, 2012).

1986'da Atomik kuvvet mikroskobu keşfinden bu yana, AFM mikro ve nano boyutlardaki malzemelerin yüzey karakterizasyon çalışmalarının yapıldığı vazgeçilmez bir kaynak haline gelmiştir (Fang, Chang, & Tsai, 2005).

Nanoindentasyon kantitatif olarak nano boyuttaki malzemelerin mekanik özelliklerinin belirlenebileceği en önemli tekniklerden biridir. Nanoindenter (nano girici) olarak kullanılan tipin yarıçapı yaklaşık 100 nanometreden 10 mikron civarlarına kadar değişebilmektedir.

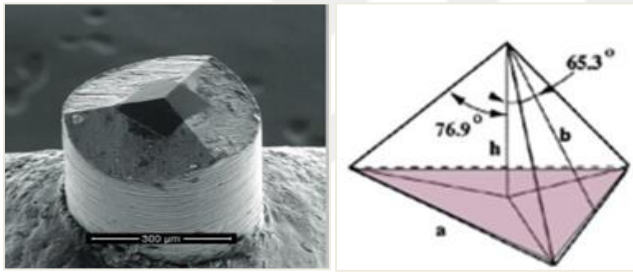
Nanoindentasyon tekniği Oliver-Pharr ve Hertz teorileri gibi bir kaç farklı teoriye dayandırılarak modellenabilmektedir. İndentasyon sonucu oluşturulan kuvvet eğrileriyle bu teoriler baz alınarak Young modül değerleri hesaplanabilmektedir. Ancak Oliver-Pharr teorisiyle çalışıldığı durumdaki en temel problem, bu teorinin elastik deformasyonları dikkate alırken malzemede meydana gelen plastik deformasyonları, adezyon kuvvetlerini göz ardı etmesidir. Bu nedenlerle sert malzemeler için Oliver-Pharr teorisiyle hesaplanan sonuçlar büyük ölçüde doğru kabul edilirken, daha yumuşak malzemeler, örneğin polimerler için çok sayıda hatayı beraberinde getirdiğinden Hertz matematiksel modeli daha çok tercih edilmektedir (Griepentrog ve arkadaşları, 2013).

Oliver Pharr ve Hertz yaklaşımları ile Young modül ve sertlik değerleri 5.1.1'de verildiği

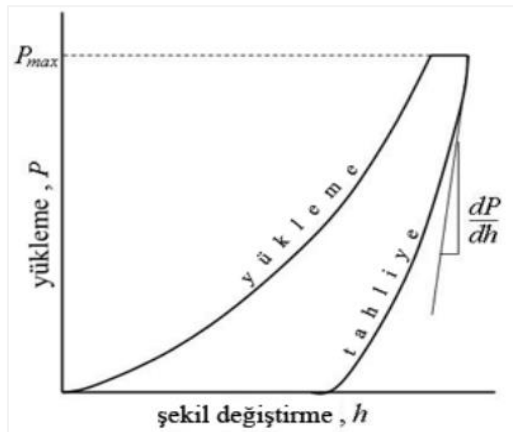
$$A_p(h_c) = C_0 h_c^2 + C_1 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} + \dots + C_8 h_c^{1/128} \quad (2)$$

Malzemelerin girintileme sırasında ve sonrasında verecekleri tepki, malzemeden malzemeye değişebileceğinden ve malzemeler hakkında yeterli bilgi birikimine sahip olunmadığından alan fonksiyonu hesabıyla elde edilen sonuçlar yanlış yorumlanabilmektedir. Bu durumda alan fonksiyonu ile hesaplanan alan değerleri cihaz yardımıyla yeniden kontrol edilmesi gerekmektedir.

Alan fonksiyonuyla hesaplamadan daha ziyade indentasyon cihazları ile geometrisi bilinen bir tip, örneğin Berkovich tipi uç yardımıyla girintileme yapılarak, girintileme esnasında izin derinliği kaydedilir (Şekil 5.2). Tipin geometrisi tam olarak bilindiğinden derinliğe bağlı olarak cihaz tarafından alan ve buna eş zaman Young modül ve sertlik değerleri hesaplanır.



Şekil 5.2. Berkovich Tipinin Görüntüsü ve Geometrisi



Şekil 5.3. Girintilemeye bağlı yüklem-şekil değiştirme grafiği

Tipin yüklem boşaltma sırasında numuneye uyguladığı yüke bağlı olarak Şekil 5.3'teki

yüklemeye-şekil değıştirme grafiğindeki tahliye eğrisinin eğimi, dP/dh malzemenin sertlik değeri (H) vermektedir (Oliver & Pharr, 2004). Sertlik değeri kullanarak indirgenmiş Young Modül (E_r) değeri aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır;

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{H}{\sqrt{A_p(h_c)}} \quad (3)$$

$A_p(h_c)$: girintileme derinliği h_c ye bağlı izdüşüm alanı fonksiyonu.

β : Geometrik sabit (Oliver & Pharr, 2004).

İndirgenmiş Young modülü (E_r) ile Young modülü ile arasındaki ilişki formül 4'teki gibidir.

$$1/E_r = \left(\frac{1-\mu_i^2}{E_i} \right) + \left(\frac{1-\mu_s^2}{E_s} \right) \quad (4)$$

Buradaki i indisi tipe ait özellikleri gösterirken, s indisi numuneye ait özellikleri göstermektedir. μ_i ve μ_s değerleri sırasıyla tipin ve numunenin Poisson oranlarını, E_i ve E_s ise tipin ve numunenin Young Modül değerlerini göstermektedir (Fang ve diğerleri, 2005). Numunenin poisson oranı μ_s , çoğunlukla 0 ile 0,5 arasında değer almaktadır.

Hertz model Young Modül hesabı

Hertz teorisine göre, numuneye uygulanan kuvvet ile girinti arasındaki ilişki beşinci eşitlikte olduğu gibi ifade edilmektedir.

$$F = E^* \frac{4\sqrt{R_c}}{3} \delta^{3/2} \quad (5)$$



Şekil 5.4. Parabolik şekilli tipin eğrilik yarıçapı

Buradaki F , uygulanan kuvveti, E^* , indirgenmiş Young modül değerini, R_c , parabolik tipin eğrilik yarıçapını ve δ , indentasyon derinliğini ifade etmektedir (JPK Instruments,

2008). E^* , efektif (indirgenmiş) Young modül değeri altıncı denklemde verilen şekilde hesaplanmaktadır.

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\mu_i^2}{E_i} + \frac{1-\mu_s^2}{E_s} \quad (6)$$

Buradaki, E_s , örneğin Young modül değeri, E_i , manivelanın Young modül değeri, μ_s , örneğin Poisson oranı ve μ_i , tipin Poisson oranını göstermektedir. Polimer malzemeler için Poisson oranlarının değeri $0 < \mu < 0,5$ arasında değişmektedir. Bu çalışmada kullanılan PCL matrisindeki nanokompozit numuneler için $\mu_s = 0,33$ olarak alınmıştır. Manivelanın Young modülü 100 GPa 'dan daha büyük bir değerdir ($\approx 1000 \text{ GPa}$). Bu değer PCL nanofiberin değerine kıyasla oldukça büyüktür. Bu sebeple altıncı eşitliği aşağıdaki şekilde yaklaşım getirerek basitleştirmemiz mümkündür.

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\mu_i^2}{E_i} + \frac{1-\mu_s^2}{E_s} \Rightarrow \frac{1}{E^*} \approx \frac{1-\mu_s^2}{E_s} \quad (7)$$

$$E^* \approx \frac{E_s}{1-\mu_s^2} \quad (8)$$

Sekizinci denklemde elde edilen indirgenmiş Young modül değeri beşinci denklemde yerine yazıldığında, numuneye uygulanan kuvvet ile girinti arasındaki ilişki aşağıdaki gibi olmaktadır.

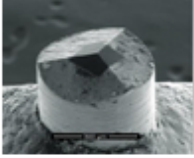
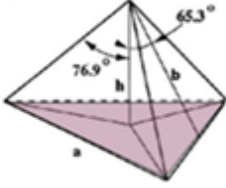
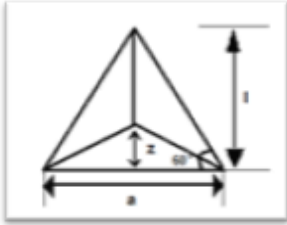
$$F = \frac{E_{sample}}{1-\mu_{sample}^2} \frac{4\sqrt{R_c}}{3} \delta^{3/2} \quad (9)$$

XEİ yazılımında polimerik nanokompozit numuneler için en uygun olan, Hertz matematiksel model seçilmiştir. Tekli fiberlerin Young modül değerleri dokuzuncu denklemde olduğu gibi, girilen kuvvet doğrultusunda XEİ programı kullanılarak hesaplanmıştır (Fuhrhop, Kikuchiara, & Georgiadis, 2010).

Berkovich tip için matematiksel modeller

Geometrisi tam olarak bilinen Berkovich tip ile yapılan indentasyon işlemi için indirgenmiş modül, sertlik, temas alanı ve Young modül değerleri Çizelge 5.1'deki formülasyonlar kullanılarak modellenmiştir.

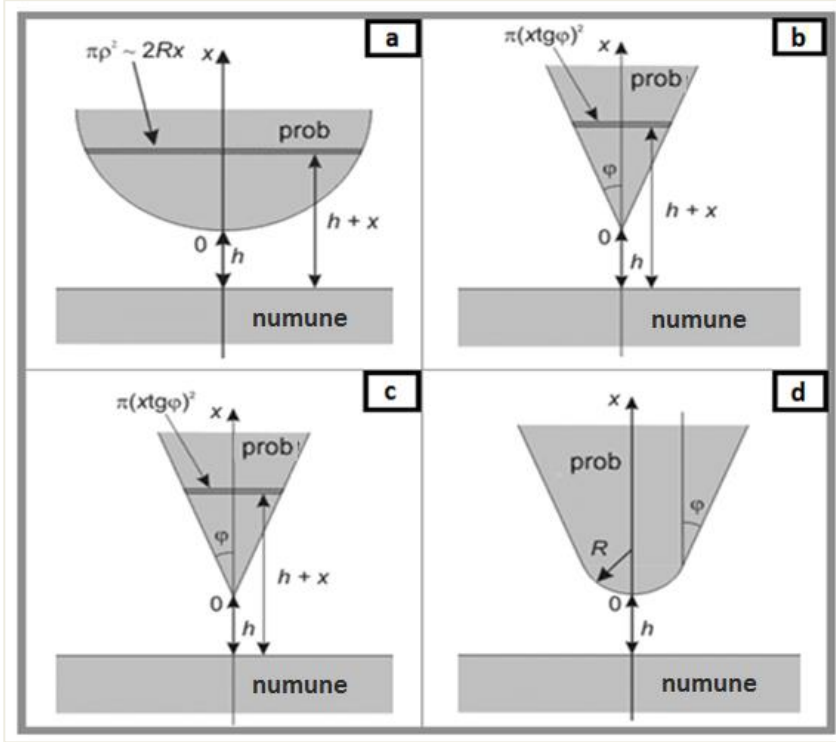
Çizelge 5.1. Berkovich tip için yapılan matematiksel modeller

  İz düşüm alanı: 	$\tan 60^\circ = \frac{l}{a/2}$ $l = \frac{\sqrt{3}}{2} a$ Temas alanı: $A = \frac{a \cdot l}{2} = \frac{\sqrt{3}}{4} a^2$ $\cos 65.27^\circ = \frac{h}{b}$ $h = \frac{a \cdot \cos 65.3^\circ}{2\sqrt{3} \cdot \sin 65.3^\circ} = \frac{a}{2\sqrt{3} \cdot \tan 65.3^\circ}$ $a = 2\sqrt{3} h \tan 65.3^\circ$ Temas alanı: $A = 3\sqrt{3} h^2 \tan^2 65.3^\circ = 24.56 h^2$
---	--

Çizelge 5.2. Berkovich tip için türetilmiş mekanik özellik tablosu (Oliver & Pharr, 2004)

İndirgenmiş Young Modül	$1/E_r = \left(\frac{1 - \mu_i^2}{E_i} \right) + \left(\frac{1 - \mu_s^2}{E_s} \right)$ E_s: Numunenin Young modülü E_i: Tipin Young modülü
Temas Alanı	$A = 3\sqrt{3} h^2 \tan^2 65.3^\circ = 24.56 h^2$
Rijitlik	$\frac{dP}{dh} = 2E_r \frac{\sqrt{A}}{\sqrt{P}}$
Sertlik	$H = \frac{P}{24.5 h^2}$
Young Modül (Berkovich tipi uç için $\beta = 1.034$)	$E_r = \frac{dP}{dh} \frac{1}{2h} \frac{1}{\beta} \sqrt{\frac{\pi}{24.5}}$

Atomik kuvvet mikroskobunun yüzey topoğrafyası ve indentasyon işlemleri için kullanılan en önemli parçalarından biri olan manivela ve manivela ucundaki tip altın, silikon (Si), silikon nitrit (SiN), elmas gibi farklı malzemelerden yapılabilir. AFM ile yapılan çalışmalarda numune cinsi ve taranan yüzey hassasiyetine bağlı olarak tipin yapıldığı hammadde ve tip geometrisi değişebilmektedir.



Şekil 5.5. Geometrisine göre tip çeşitleri (a) küresel ve parabolik tip, (b) konik tip, (c) piramidal tip, (d) yuvarlak uçlu konik tip

Atomik kuvvet mikroskobunda, AFM de çalışılan moda göre (tapping, non-contact, contact mod), çalışılan canlı örnek türlerine göre (canlı hücreler, dokular, biyomoleküller) veya malzeme türlerine göre (polimerik veya sert yapıdaki malzemeler) tip şekli seçilmektedir. Çizelge 5.3’de ticari tip modelleri ve çalışma koşulları gösterilmektedir (Bruker afm probes, 2018).

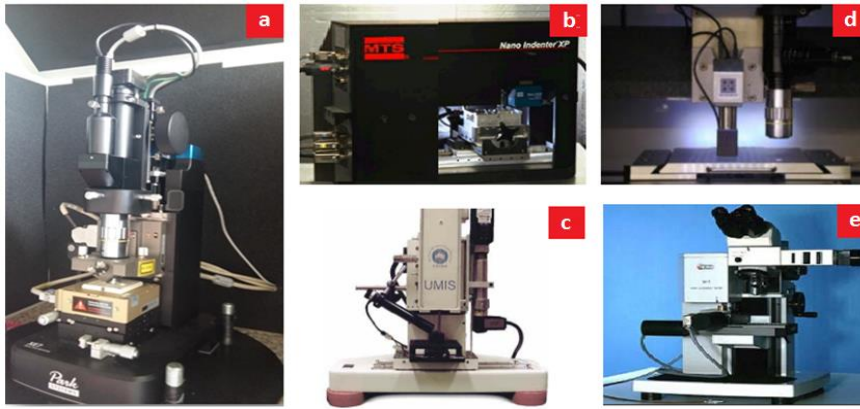
Çizelge 5.3. Ticari tip modelleri ve çalışma koşulları

Probe Model	Probe Attributes					AFM Mode							Life Sciences Sample Type								Materials Sample Type									
													Cells				Tissues				Biomolecules				Polymers/Soft Samples				Hard Samples	
Force Constant (N/m)	Resonant Frequency (kHz)	Radius of Curvature (nm)	Reflective Coating	Tip Side Coating	Catalog Page	Fast Scanning	ScanSyst	Tapping	Contact	Force Curves	Electrical	Magnetic	Air	Liquid	Air	Liquid	Air	Liquid	Air	Liquid	Air	Liquid								
DNP	18-65	20	Low Force, Symmetric Tip	Au	None	84	-	-	✓	✓	✓	-	-	✓	-	✓	-	-	-	-	-	-								
DNP-S	18-65	10	High Resolution, Low Force, Symmetric Tip	Au	None	84	-	-	✓	✓	✓	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓								
FastScan-A	17	1400	Highest Speed, Precise Force Control	Al	None	78	✓	-	-	-	-	-	-	-	✓	-	✓	-	✓	-	✓	-								
FastScan-B	4.0	400	Highest Speed, Precise Force Control	Au	None	78	✓	-	-	-	-	-	-	-	-	✓	-	✓	-	✓	-	✓								
FastScan-C	1.5	250	Highest Speed, Precise Force Control	Au	None	78	✓	-	-	-	-	-	-	✓	-	✓	-	-	-	-	-	-								
MLCT	0.01-0.60	7-125	Lowest Force, Symmetric Tip	Au	None	80	-	-	✓	✓	✓	-	-	✓	-	✓	-	-	-	-	-	-								
MSCT	0.01-0.60	7-125	High Resolution, Lowest Force, Symmetric Tip	Au	None	80	-	-	✓	✓	✓	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓								
MSNL	0.01-0.60	7-125	Ultra-High Resolution, Lowest Force, Symmetric Tip	Au	None	108	-	-	✓	✓	✓	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓								
ScanSyst-Air	0.40	70	Ultra-High Resolution, Lowest Force, Symmetric Tip	Al	None	88	-	✓	-	-	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓								
ScanSyst-Air-HR	0.40	130	Highest Speed, Ultra-High Resolution, Lowest Force	Al	None	88	✓	-	-	-	-	-	-	-	✓	-	✓	-	✓	-	✓	-								
ScanSyst-Fluid	0.70	150	High Resolution, Lowest Force, Symmetric Tip	Au	None	88	-	✓	-	-	-	-	-	-	-	✓	-	✓	-	-	-	-								
ScanSyst-Fluid+	0.70	150	Ultra-High Resolution, Lowest Force, Symmetric Tip	Au	None	88	-	✓	-	-	-	-	-	-	-	✓	-	✓	-	-	-	-								
SNL	0.06-0.35	18-65	Ultra-High Resolution, Low Force, Symmetric Tip	Au	None	108	-	-	✓	✓	✓	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓								

5.2. Nanoindentasyon Cihazları

Nanoindentasyon cihazlarında, uygulanan kuvvet doğrultusunda meydana gelen derinlik bilgisine dayanarak oluşturulan deformasyon ve deformasyona bağlı oluşan iz yapıları küçük hassasiyetlerde şekil değiştirme ve yükleme sistemlerini bünyesinde barındırır. Yükleme-şekil değiştirme sistemlerinin çıktıları olan yükleme-şekil değiştirme eğrileri ve bunlara bağlı türetilen matematiksel modellerle geliştirilen yazılımlarla, malzemelere ait mekanik özellikler hesaplanabilmektedir.

Cihaz bünyesindeki yük dönüştürücüler mikro-newton düzeyindeki kuvvetleri ölçebilme özelliğine sahipken, şekil değiştirme sensörleri ise genellikle nanometre boyutlarında çözünürlük değerlerine sahiptirler. Nanoindentasyon cihazları içerisinde AFM cihazının yanı sıra ticari olarak çok sayıda indentasyon cihazı mevcuttur. Bunlardan bazıları; MTS_Nano-Indenter XP, CSIRO_UMIS (Ultra-Micro-Indentation System), Hysitron_Triboscope ve CSM_NHT (Nano-Hardness Tester) gibi cihazlardır (Şekil 5.6).



Şekil 5.6. Ticari nanoindentasyon cihazları (a) AFM (Atomic Force microscopy-Park Systems), (b) MTS_Nano-Indenter XP, (c) CSIRO_UMIS (Ultra-Microindentation System), (d) Hysitron_Triboscope, (e) CSM_NHT (Nano-Hardness Tester) (Kyung Kim, 2007)

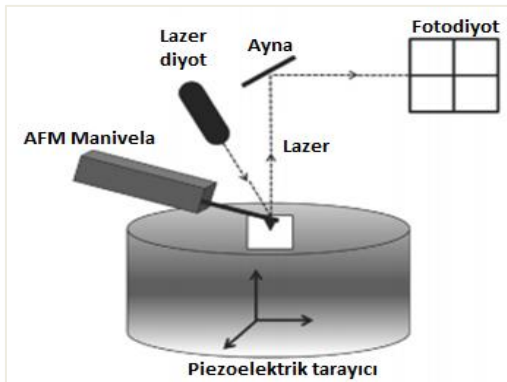
Nanoindentasyon işlemi sırasında, içinde bulunulan fiziksel çevrenin deney performansına etkisi oldukça fazladır. Deney ortamındaki çevresel titreşimler, ortam sıcaklığında meydana gelebilecek dalgalanmalar ve basınç değişimi gibi fiziksel parametreler deney sonuçlarının büyük oranda değişmesine sebep olabilmektedir. Şekil 5.6'daki ticari cihazlarla çalışılırken bu fiziksel parametreler deney sonuçlarının doğruluğu açısından kontrol altına alınması gerekmektedir (Kurland, Drira & Yadavalli, 2012).

5.2.1. AFM (atomik kuvvet mikroskobu) nanoindentasyon tekniği

Nanoindentasyon cihazlarından Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), malzemelerin yüksek çözünürlüklerde yüzey morfolojisinin çıkarılmasını ve malzeme üzerine kuvvet uygulayıp nano ölçekte deformasyonlar yaratarak malzemenin mekanik özelliklerini belirleyip etkin bir şekilde kaydetme yeteneğine sahip taramalı kuvvet mikroskobudur (Raghavan & Vorp, 2000). Young modül değerini belirlemek için kullanılan geleneksel makro ölçekli ölçümlerle nanoindentasyon tekniği karşılaştırıldığında, AFM çok daha düşük bir yükleme gücüyle ve çok daha az malzemeye zarar verip nano boyutlardaki deformasyonlarla yüksek çözünürlüklerde mekanik özelliklerin belirlenmesine imkan sağlar. Atomik kuvvet mikroskobu ile hidrojel, ince film ve kompozitler gibi polimerik yapıdaki malzemelerin karakterizasyonu mümkündür (Wu ve diğerleri, 2009).

5.2.2. Nanoindentasyon verilerinin değerlendirilmesi

AFM kuvvet modu sırasında, tipin ucu öncelikle numuneyle temas haline getirilir, daha sonra yüzeye girintilendirilir ve son olarak numune yüzeyinden kaldırılır. Eşzamanlı olarak, bir algılama sistemi tip ucunun sapmasını ölçer. Sistemimiz, bir lazer ışınının tipin tepesinden yansıyan ve bölünmüş bir fotodiyotta olduğu bir optik algılama sistemi ile donatılmıştır. Tipin ucu bir engelle karşılaştığı zaman, tip ucunun sapması piezonun düşey yer değiştirmesinin bir fonksiyonu olarak izlenebilen kuvvet değerinde (μN) ve fotodiyot voltajında bir değişiklik meydana getirir (Vanlandingham, McKnight ve diğerleri, 1997).

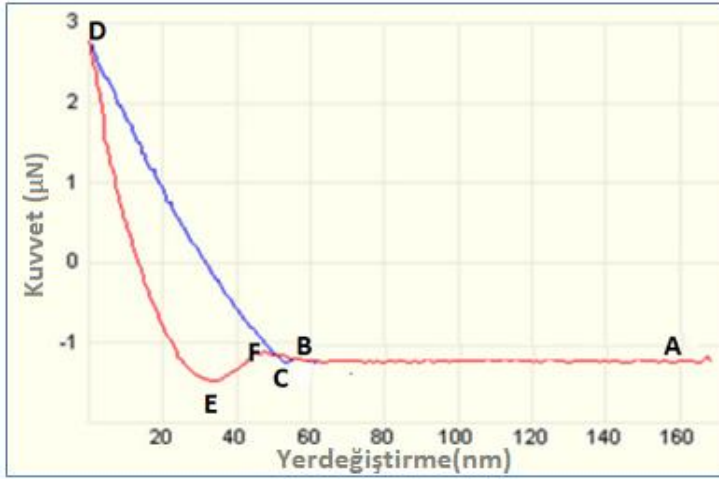


Şekil 5.7. AFM optik algılama mekanizması (S.-O. Kim, Okajima, & Cho, 2017)

Yapılan indentasyon sonucunda nanokompozit malzemenin özelliklerinin tespit edileceği

yükleme ve girintileme miktarlarının fonksiyonu olan kuvvet eğrisi oluşturulmaktadır.

Şekil 5.8'de, bir "kuvvet eğrisi" olarak adlandırılan, nanoindentasyon sonucu elde edilen çapraz bağlı kollajen-HA kompozitleri için tipik bir kuvvet eğrisi örneği gösterilmiştir. (Ribeiro, 2014)



Şekil 5.8. Nanoindentasyon sonucu elde edilen çapraz bağlı kollajen-HA kompozitleri için kuvvet eğrisi örneği

- Piezo numune yüzeyine doğru hareket ederken, tipin sapma voltajı (V) ve uygulanan kuvvet (μN), tipin ucu yüzey ile temas edene kadar sabit kalır (Şekil 5.8 'de A'dan B'ye).
- Tip-numune teması yapılmadan hemen önce tipin çekme kuvvetleri ile yüzeye çekilmesi, uygulanan kuvvette ufak bir azalmaya neden olabilir (Şekil 5.8'de B'den C'ye).
- Piezo yüksekliğinin azaltılması, manivelanın bükülmesine neden olur, (Şekil 5.8'de C'den D'ye) artan bir kuvvet sinyali ile sonuçlanır.
- Boşaltma sırasında (Şekil 5.8'deki D ile E), Piezo geri çekilerek tip örnek yüzeyinden ayrılana kadar manivela sapmasını azaltır.
- Bununla birlikte, genellikle tip numune yüzeyine yapışır; bu da tipin kontakta çıkana kadar kuvvetin daha da azalmasına neden olur (Şekil 5.8'de E'den F'ye).

Colton ve arkadaşları, kuvvet modunda çalışırken AFM tarafından üretilen kuvvet eğrilerini araştırmışlardır. Ve bu kuvvet eğrilerinin, malzemenin nanomekanik özellikleri hakkında bilgi içerdiğini gözlemlemişlerdir (Vanlandingham, Mcknight ve diğerleri 1997).

AFM cihazından elde edilen bu kuvvet eğrileriyle numuneye uygun matematiksel model tabanında, cihazdaki yazılımı kullanılarak Young modül değerleri hesaplamak ve nanomekanik karakterizasyonlarını yapmak mümkün olmuştur.



6. NANOKOMPOZİT BİLEŞENLERİ

Nanoteknoloji, malzemelerin atomik boyutlarda görüntülenip özelliklerinin keşfedilmesi ve malzemeye istenilen yeni özellikleri takviye elemanlarıyla kazandırılıp malzemelerin geliştirmesine olanak sağlamaktadır (Küçükyıldırım & Akdoğan Eker, 2012). Bu geliştirilmekte olan nanokompozit malzemeler matris ve takviye elemanı olmak üzere iki temel bileşenden oluşmaktadır.

6.1. Matris Bileşeni

Kompozit malzemeler, kullanılan matris malzemesinin cinsine göre; metal matrisli, seramik matrisli ve polimer matrisli malzemeler olmak üzere sınıflandırılmaktadır.

6.1.1. Metal matrisli kompozitler

- Bu tür kompozit malzemelerde ana yapı matris metalinden oluşmakta ve genellikle takviye elemanı olarak seramik bir takviye fazı kullanılmaktadır. Seramiklerin yüksek elastik modülü ile metallerin plastik şekil değiştirme özellikleri birleştirilerek aşınmaya dayanıklı, kırılma tokluğu ve basma gerilmesi yüksek malzemeler elde edilmektedir. (Karanfil, 2015).
- Metal matrisli kompozit malzemeler alaşımlarla elde edilemeyen özellikleri sağlamak üzere, bir metal matris içinde sürekli veya kısa fiber, whisker veya partikül şeklinde takviye fazlarını içerirler. Buradaki metal matris, takviye fazını bir arada tutmaya yarayan bir bağlayıcı gibi davranır ve yükü katkı fazına iletir (Onat, 2015). Matris malzemesi olarak genellikle Al, Ti, Mg, Ni, Cu, ve Zn kullanılmaktadır (Akdoğan Eker, 2012).

6.1.2. Seramik matrisli kompozitler

Seramikler genelde iyonik veya iyonik-kovalent bağ karışımına sahip olmaları sebebiyle oldukça karardır ve bu nedenle de çok sert, gevrek ve yüksek sıcaklığa karşı dayanıklıdır (Akdoğan Eker, 2012). Seramik matrisli kompozitler üretilirken matris malzemesi olarak genellikle Al_2O_3 , SiC, Si_3N_4 ve B_4C kullanılmaktadır (Onat, 2015).

6.1.3. Polimer matrisli kompozitler

Polimer matrisler termoset ve termoplastikler olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır ve çoğunlukla takviye elemanı olarak sürekli fiber takviyesi kullanılmaktadır. Sürekli fiberlerle takviye edilmiş polimer matrisli kompozitlerin içinden, polyester ve epoksi matrisleri en önemlileridir. Nanokompozitlerin üretimi sırasında matris malzemesi olarak en çok kullanılan polimerler polietilen, polivinilklorür, polikaprolakton, poliüretan, polivinil alkol, polipropilen ve poliester türleridir (Erem & Özcan, 2013). Bu kompozitleri oluştururken kullanılan takviye elemanları ise cam fiber, karbon fiber ve bor fiberlerdir (Karanfil, 2015). Yapılan çalışmada polimer matris olarak sentetik alifatik polyester grubu üyesi olan Polikaprolakton (PCL) polimeri kullanılmıştır.

Polikaprolakton (PCL)

Poly (ϵ -caprolactone), (PCL), biyobozunur sentetik alifatik polyesterdir ve özellikle ilaç salım sistemlerinde, doku mühendisliğinde kullanılan üç boyutlu (3-D) yapay doku iskelelerinde, yapay implantlar ve emilebilir cerrahi dikişlerin yapımı gibi bir çok biyomedikal alanda kullanılmaktadır. PCL polimeri kullanılarak mikroküreler, mikrokapsüller, nanotanecekler, peletler, implantlar ve filmler gibi çeşitli polimerik cihazlar üretilmiştir.

Alifatik poliesterler, biyo-bozunabilir oluşu ve biyo-uyumluluğu sayesinde sentetik biyobozunur polimerler içindeki en önemli üyelerden biridir. Bu poliesterlerin en önemli avantajı, biyo-uyumlulukları ve insan vücudunda daha yüksek hidrolizlenebilirliğidir (Azimi & Nourpanah, 2014). Poli (ϵ -kaprolakton) (PCL), protezlerde, dikişlerde ve ilaç salım sistemlerinde biyomateryaller olarak önemli bir kullanım alanı bulmuş biyobozunur alifatik poliesterlerin bir üyesidir.

Ticari bir malzeme olarak, PCL'nin başlıca tercih edilme sebepleri:

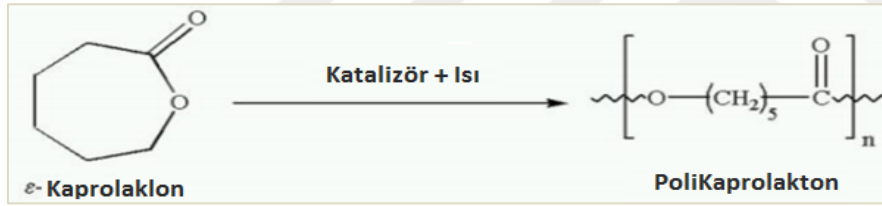
1. İnsanlarda, ilaç salım sistemlerinde, kullanım için uluslararası kuruluş olan Gıda ve İlaç İdaresi (FDA) tarafından onaylanıyor olması,
2. Biyolojik olarak parçalanabilir olması,
3. Çok sayıdaki polimerle kullanılabilir olması, kopolimer oluşturabiliyor oluşu,

4. İlaç salım sistemleri kullanımı için, yüklenecek olan ilacın kolay bir şekilde PCL'nin gözenekli yüzeyine emdirilebiliyor olması,
5. Çeşitli yapı ve şekillerde üretiliyor olması, iyi işlenebilirlik,
6. Yüksek ısı kararlılığı sayesinde eriyik işlem kolaylığının olması
7. Nispeten düşük maliyetli oluşu tercih sebebidir.

Fiber formundaki PCL ve kopolimerleri ilaç salım sistemlerinde, 'uzun ömürlü' emilebilir sütürlerde (dikişlerde) ve doku mühendisliği uygulamaları için üç boyutlu iskelelerde kullanılmaktadır.

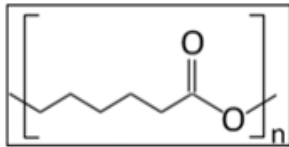
PCL sentezi ve fizikokimyasal özellikleri

1930'ların başında üzerinde çalışılan PCL, halkalı yapıdaki ϵ -kaprolakton monomerinin halka açma polimerizasyonu sonucu sentezlenmektedir (Şekil 6.1).



Şekil 6.1. ϵ -kaprolaktondan halka açma polimerizasyonu ile polikaprolakton üretimi

Stanoz oktoat gibi katalizörler, polimerizasyonu katalizlemek için kullanılmaktadır (Azimi & Nourpanah, 2014). Poli (ϵ -kaprolakton) (PCL)'nin molekül formülü $(C_6H_{10}O_2)_n$ dir. Tekrar eden monomer yapısı Şekil 6.2'de gösterilmektedir.



Şekil 6.2. Polikaprolakton zincirinin tekrar eden birimi (Hayta, 2014).

PCL numunelerinin ortalama moleküler ağırlığı genellikle 3,000 g/mol ile 80,000 g/mol arasında değişmektedir. Erime noktası 59 °C ile 64 °C arasındadır. PCL 60 °C' lik bir camsı geçiş sıcaklığı (T_g) olan yarı kristal bir polimerdir (Azimi & Nourpanah, 2014).

Sahip olduğu kristal yapı ve erime sıcaklığının düşüklüğü sayesinde kolayca şekil alabilmektedir (Hayta, 2014).

Çizelge 6.1. Oda sıcaklığında kullanılan çözücü cinsine bağlı PCL çözünabilirlikleri

Kullanılan Çözücü	Yüksek Çözünürlük	Düşük Çözünürlük	Çözünme Yok
Kloroform	√		
Diklorometan	√		
Karbon Tetraklorür	√		
Benzen	√		
Tolüen	√		
Sikloheksanon	√		
Tetrahidrofuran	√		
Aseton		√	
2-Bütanon		√	
Etil Asetat		√	
Dimetilformamid		√	
Asetonitril		√	
Alkol			√
Petrol Eteri			√
Dietil Eter			√

PCL'nun kopolimerizasyonu veya başka polimerle verimli bir şekilde harmanlanması mekanik özelliklerin ve kristallik, çözünürlük gibi kimyasal özelliklerinin değişmesine sebep olmaktadır. Bu özelliği sayesinde PCL yeni polimerlerle veya takviye elemanlarıyla harmanlanarak malzemeye yeni özellikler kazandırılmakta ve iskeleler, fiberler, filmler gibi doku mühendisliği uygulamalarında kullanılmaktadır.

PCL nişasta, hidroksi apatit (HA), kitosan gibi doğal polimerler ve poli etilen glikol (PEG), poli ürean (PU), oksazolinler, poli etilen oksit (PEO), poli vinil alkol (PVA) polilaktik asit (PLA) ve polilaktik coglikolik asit (PLGA) gibi sentetik polimerler ile uyumludur (Azimi & Nourpanah, 2014)

6.2. Takviye Elemanı

Nanokompozit malzemeler takviye elemanlarına göre nanotanecik, nanofiber ve nanotüp takviyeli nanokompozitler olmak üzere üç sınıfa ayrılmaktadır. Yapılan çalışmanın amacına uygun olarak takviye elemanları seçilerek malzemelerin özellikleri

geliştirilmektedir.

6.2.1. Nanotanecikler

Alümina, karbon, kalsiyum karbonat, altın, gümüş, titanyum dioksit, silisyum, çinko oksit gibi birçok malzeme nanopartikül olarak sentezlenebilmekte ve nanokompozit üretiminde nanotanecik takviyeleri olarak kullanılmaktadır.

6.2.2. Nanofiberler

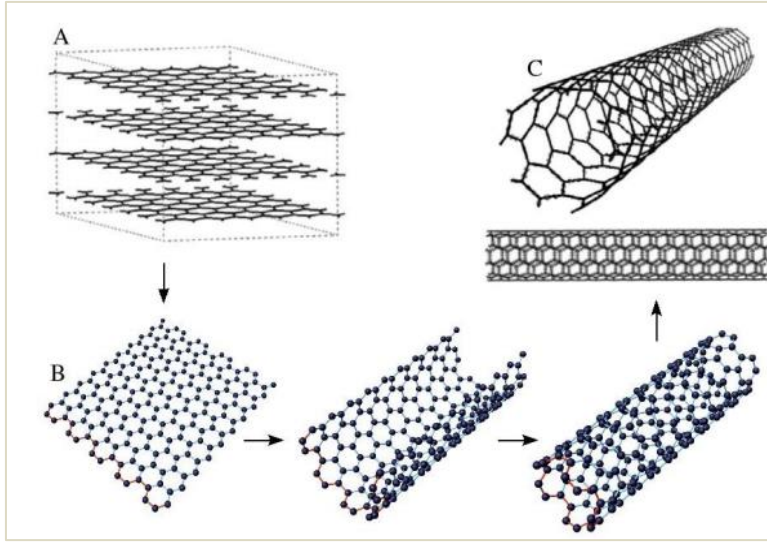
Seramik matrisli nanokompozitler üretilirken takviye elemanı olarak çoğunlukla Al_2O_3 ve SiC seramik malzemeler nanofiber formuna getirilerek takviye yapılmaktadır. Seramik ve polimer matrisli nanokompozitler üretilirken sürekli nanofiber, süreksiz nanofiber takviyeleri yaparak özellikleri geliştirilmiş nanokompozit malzemeler üretmek mümkündür. (Onat, 2015).

6.2.3. Nanotüpler

Nanotüpler nanometre çapında ve μm boyunda tüp formundaki yapılardır. Nanokompozit malzemeler geliştirilirken kullanım amacına uygun olarak tek duvarlı, çok duvarlı karbon nanotüpler, boron nitrit nanotüpler, tek duvarlı ve çok duvarlı halloysit nanotüp gibi çeşitli nanotüpler kullanılarak malzemelerin mekanik, termal ve elektriksel özellikleri iyileştirilmektedir. Tek ve çok duvarlı karbon nanotüpler polimerik nanokompozitler geliştirilirken yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada matris olarak kullanılan Polikaprolakton (PCL) polimerinin özelliklerini iyileştirmek amacıyla polimer matrise çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ve halloysit nanotüp (HNT) takviyeleri yapılmıştır. Polimer matris olan PCL ve takviye elemanları (MWCNT ve HNT) çözücü metodu ile uygun çözücülerde çözündürülerek polimer nanokompozitler üretilmiştir.

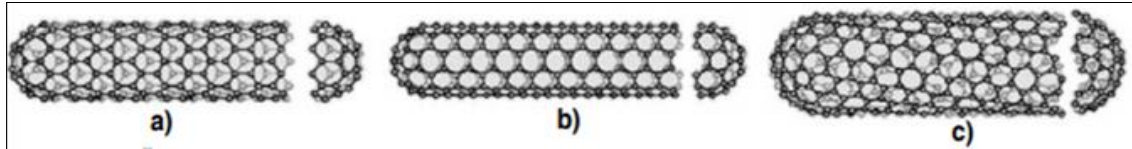
Çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT)

1991 yılında ilk ortaya çıkan nanotüpler, grafen levhası denilen örülü yapının Şekil 6.3'te olduğu gibi silindir şeklinde sarılması ile oluşturulmuştur.



Şekil 6.3. Grafit (A), grafen levha (B) ve karbon nanotüp (C) (Mutlay, 2014)

Karbon nanotüplerin (CNT) üç tip geometrisi vardır bunlar Şekil 6.4'te gösteriliği gibi koltuk tipi, zig-zag yapan nanotüp ve chiral tip nanotüptür. Karbon nanotüplerin mukavemet değerlerini artırmak amacıyla eş merkezli silindirler halinde birden fazla nanotüp sarılarak çok duvarlı nanotüp yapıları elde edilebilmektedir.



Şekil 6.4. Üç değişik tek duvarlı nanotüp tipi (a) zig-zag tipi (b) koltuk tipi (c) helisel tip (chiral)

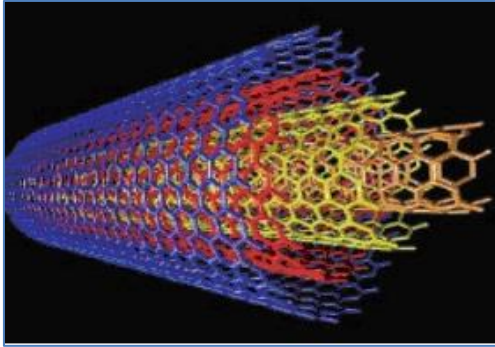
CNT'lerin sahip oldukları en önemli özellikleri arasında oldukça hafif oluşu, yüksek mukavemet değerleri ve bilinen mekanik dayanımı en yüksek fiberler olması gelmektedir. Yapılan çalışmalarla MWCNT'lerin (çok duvarlı karbon nanotüp) Young modül değerlerinin 1 ile 1,8 TPa arasında olduğu ve çekme gerilim testleri ile çekme geriliminin ise 0,8 ile 150 GPa arasında olduğu belirlenmiştir.

Mukavemetinin fazla olduğunu bildiğimiz çelik ile yoğunluk değerlerini de göz önüne alarak kıyaslandığında karbon nanotüpler, çok daha yüksek mekanik dayanımlara sahiptir. Bu da karbon nanotüpleri bilinen mekanik dayanımı en yüksek malzemelerden biri yapmaktadır. Karbon nanotüplerin elektriksel iletkenlik değerleri atom dizilişlerine ve nanotüp çeşitlerine göre farklılıklar göstermektedir. Örneğin koltuk tipi karbon

nanotüplerin tamamı metaliktir dolayısıyla iletken özellik göstermektedir ve gümüş, bakır gibi metallerle kıyaslandığında karbon nanotüp elektriksel gerilim yoğunluğu yaklaşık bin kat fazla olduğu tespit edilmiştir . Karbon nanotüpler sentezlenirken yüksek saflıklarda, düşük sıcaklıklarda çalışarak ve üretim kapasitesinin de fazla olmasını sağlamak amacıyla farklı üretim yöntemleri geliştirilmiştir. Ve bu doğrultuda üretimde kullanılacak malzemelerin hal durumlarına göre sınıflandırılarak katı halde karbon ve gaz haldeki karbondan CNT sentezi yapılabilmektedir (Küçükyıldırım & Akdoğan Eker, 2012).

Çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) üretimleri ve uygulama alanları

Tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT'ler) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT'ler) bazı açılardan benzer olmasına rağmen çarpıcı farklılıkları vardır. SWCNT'ler, fullerenlere benzer sp^2 hibridize karbon allotropudur ve yapı olarak grafit benzeri altı üyeli karbon halkaları içeren silindirik bir tüpten oluşur. Şekil 6.5'te gösterildiği gibi bu silindirik yapıdaki bir kaç tüpün eş merkezli iç içe geçmesiyle de çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT'ler) oluşmaktadır. Bu eşmerkezli duvarların sayısı 6 ile 25 veya daha fazla değişebilmektedir.



Şekil 6.5. Çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT'ler)

SWCNT'ler ile karşılaştırıldığında SWCNT'ler için çap değerleri 0,7 nm ile 2,0 nm arasında değişirken MWCNT'ler için 30 nm civarındadır.

MWCNT'lerin özellikleri

MWCNT'ler mükemmel özelliklere sahiptir ve bu özellikleri sayesinde çok sayıda ticari uygulamada kullanılmaktadır. MWCNT'lerin özellikleri:

- Elektriksel iletkenlik: MWCNT'ler, kompozit bir yapıya düzgün şekilde entegre edildiğinde oldukça iletkendir. Ancak MWCNT'lerin elektriksel iletkenlikleri yalnızca dış duvarları aracılığıyla olmaktadır, iç duvarlarının elektriksel iletkenliğe katkısı yoktur.
- Morfolojik yapısı: MWCNT'ler yüksek en-boy oranına sahiptir, uzunlukları çaplarının 100 katı kadardır hatta bu oran bazı durumlarda çok daha fazladır. MWCNT'lerin performansları ve uygulamaları sadece en boy oranına değil, aynı zamanda tüplerin dizilimi ve düzlüğüne de bağlı olarak değişkenlik göstermektedir.
- Mekanik Özellikleri: MWCNT'ler mükemmel bir çekme gerilimine sahiptir ve bir termoplastik veya termoset bileşikler gibi bir kompozit içine entegre edildiğinde, malzemenin mukavemetini önemli ölçüde artırabilmektedir.
- Termal özellikleri: MWCNT'ler, 600 ° C'den daha yüksek bir termal stabiliteye sahiptir.
- Kimyasal özellikleri: MWCNT'ler, grafit ve fullerenlere benzer bir sp^2 hibridize karbon allotropudur ve yüksek kimyasal stabiliteye sahiptirler.

MWCNT uygulamaları

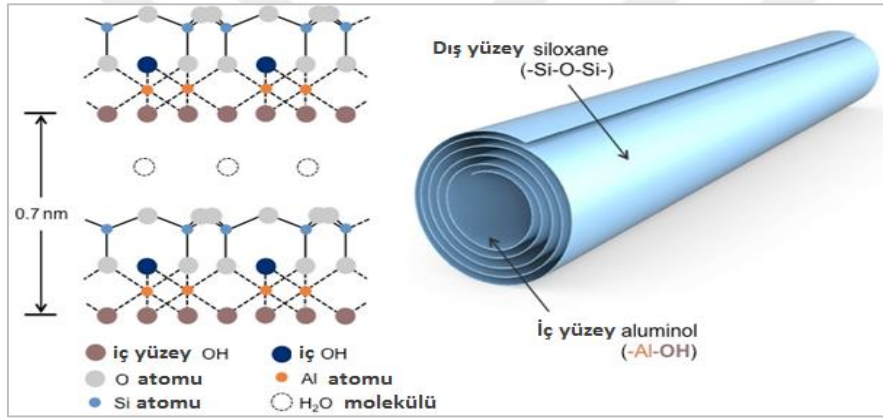
MWCNT'ler için çok sayıda uygulama mevcuttur. Bunlar ;

- Elektriksel iletken polimerler: MWCNT'ler, özellikle yüksek iletkenliği ve yüksek en-boy oranı nedeniyle bu uygulamalar için uygundur. Gerekli iletkenlik seviyesine, metal partiküller veya karbon siyahı gibi geleneksel çözümlerden çok daha az yüklemelerle ulaşılabilir.
- Pil-batarya katotları: MWCNT malzemeleri pil-batarya katotlarına entegre edildiğinde elektriksel iletkenlik ve mekanik dayanım konusunda önemli bir gelişme gösterdiği görülmüştür.
- Geliştirilmiş yapısal kompozitler: Matris materyaline emdirilmiş buckypaper formundaki MWCNT'lerle oluşturulan kompozit yapıların sertlik ve mukavemetinde önemli bir artış meydana gelmiştir.
- Su filtrasyon membranları: Yüksek en-boy oranları, yüksek mekanik mukavemet ve geniş malzeme yüzeyi filtrasyon için uygun ve çok verimli bir ortam sağlamaktadır (Andrews, 2002).

Halloysit nanotüpler (HNT)

Karbon nanotüpler, nanoakışkanlar, nanotanecikler, nano kapsül gibi nanoteknoloji harikası yapılar toksik potansiyelleri nedeniyle insanlar ve canlı organizmalar için güvenli kabul edilmemektedir. Halloysit nanotüpler doğal yollarla oluşan, insan ve canlı organizmalar için toksik etki yaratmayan aksine barındırdığı mineraller ile canlılığı destekleyen düşük maliyetli çevre dostu malzemelerdir.

Halloysit Nanotüpler (HNT), içi boş boru şeklinde bir yapıya sahip çift katmanlı alüminosilikat minerallerinden oluşan benzersiz nanomalzemedir (Şekil 6.6).



Şekil 6.6. Halloysit nanotüp yapısı ve kimyası (Dearmitt, 2018)

Halloysit nanotüpleri oluşturan bu çift katman alüminyum, silisyum, hidrojen ve oksijenden meydana gelmiştir. Bu sebeple HNT'ler, yüksek konsantrasyonlarda bile herhangi bir toksisite göstermemektedir. Halloysit nanotüpler çapları genellikle 100 nanometre, uzunlukları yaklaşık 500 nanometre ile 1,2 mikron (bir metrenin milyonda biri) arasında değişen çok küçük boyutlardaki içleri boş silindirik tüplerdir.

Yüksek L / D oranları, yüzeydeki düşük hidroksil grubu yoğunluğu, non-toksisite gibi özelliklerden dolayı, ucuz ve bol miktarda bulunan bu doğal killer, yeni yapısal ve fonksiyonel materyallerin hazırlanması konusunda çok sayıda çalışmaya ışık tutmaktadır.

Halloysit nanotüplerin avantajları

- Doğal, biyo-uyumlu ve non-toksik olması

- Yüksek yüzey alanı ve malzeme içinde mükemmel dağılabilme özelliği
- Yüksek katyon değişim kapasitesi
- Düzenli tübüler morfolojisi ve bulk yapısı
- Başlangıç doz aşımı olmaksızın düzenli ve sürekli salım oranları
- Salımı tetikleyici unsur olmadığı sürece salımı durdurabilme özelliği
- Aynı anda birden fazla aktif ajanı yükleme kapasitesi
- Tozlar, kremler, jeller, losyonlar ve spreyler gibi birçok formda kullanılabilme özelliği
- Diğer taşıyıcılara göre daha üstün yükleme oranları, hızlı adsorpsiyon oranı ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi

Fiziksel ve kimyasal özellikleri

Çizelge 6.2. Halloysitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

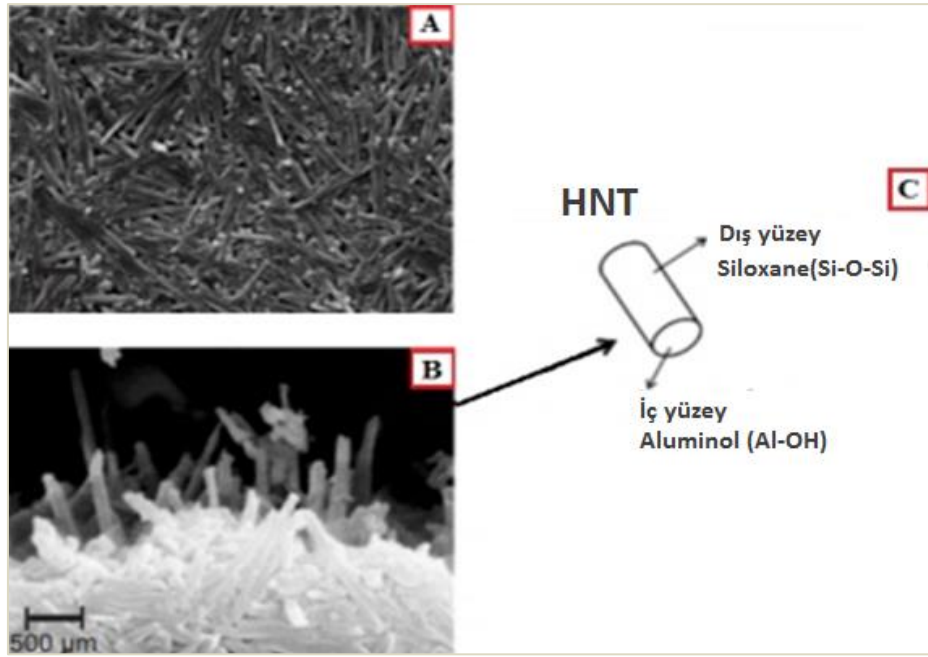
HNT Özelliği	Değeri
Spesifik yüzey alanı	65 m ² /g
Gözenek hacmi	1,25 mL / g
Kırılma indeksi	1,54
Ortalama tüp çapı	50 nm
İç lümen çapı	10-40 nm
Dış lümen çapı	40-60 nm
Young modül	230-340 GPa
Ortalama partikül çapı	400 nm
Yoğunluk	2,14-2,59 g/cm ³

Halloysit sitotoksitesisi

Mevcut araştırmalar dahilinde HNT' lerin hücreler için zehirli olmadığını ve dış çapı 50 ile 70 nm arasında olan 0,5 µm ile 1 µm uzunluktaki HNT'ler kimyasal olarak stabil olduğu bulunmuştur.

Kimyasal yapısı

Halloysit nanotüplerin kimyasal formülü , $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ’ dir. HNT'ler iç ve dış hidroksil grupları olmak üzere iki tip hidroksil grubu içerir, bu gruplar katmanlar arasında ve nanotüplerin yüzeyinde yer alır (Kamble ve diğerleri, 2012). HNT'lerin dış yüzeyi ağırlıklı olarak O Si O grupları ve siloksan (Si-O-Si) grupları ile kaplıdır, iç yüzey ise alüminol (AlOH) gruplarını içerir (Şekil 6.7).



Şekil 6.7. Halloysit nanotüp yapısının (a, b) elektron mikroskobu görüntüleri ve (c) kimyasal bileşimi (Ferrari, Araujo & Pianaro, 2017).

Halloysit nanotüp tipleri

Nanoteknoloji alanında etkili çalışmalar için tek duvarlı halloysit nanotüp (SWHNT) modeli ve çok duvarlı halloysit nanotüp (MWHNT) modeli olmak üzere iki tip halloysit nanotüp modeli geliştirilmiştir (Kamble ve diğerleri, 2012)

HNT'lerin fonksiyonelleştirmesi ve modifikasyonları

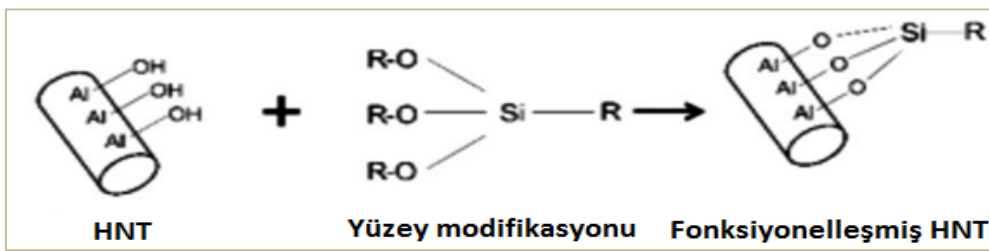
HNT polimerik nanokompozitlerin özelliklerini iyileştirmek için nanotüp ile polimer arasındaki etkileşimin geliştirilebileceği optimizasyonlar yapılmaktadır. HNT'lerin fonksiyonel hale getirilmesi ve modifiyesi, HNT ve polimer nanokompozitlerin

özelliklerini işlemek ve arttırmak, mekanik ve termal özellikleri geliştirmek son derece önemlidir, çünkü fonksiyonelleştirme, dağılımı ve gerilim-gerinim aktarımını geliştirmektedir.

Birçok çalışma, fonksiyonelleştirmenin nanomalzemenin biyo-uyumluluğunu arttırdığını ve HNT'nin polimerin kimyasal afinitesini, amin grupları ve polimerik karboksilik kısımlar arasında hidrojen bağıyla güçlendirdiğini bildirmiştir. Son yıllarda, HNT'lerin fonksiyonelleştirilmesi ürünlerin özelliklerini ve performansını geliştirdiği için büyük ilgi çekmektedir.

HNT'lerin farklı dış/iç kimyası ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), HNT yüzeylerinin seçici kimyasal modifikasyonuna izin vermektedir. Ayrıca farklı polarite polimerlerinde dispersiyon için yüzeylerini ayarlayıp HNT'leri hem hidrofilik hem de hidrofobik kimyasal maddelerle yüklenmesine olanak sağlamaktadır.

HNT'lerin çözücüler ve polimerlerdeki dağılımını, arayüzey uyumluluğunu arttırarak, nanokompozit özelliklerini optimize ederek geliştirebilir. Örneğin, HNT'lerin organosilanlarla fonksiyonel hale getirilmesiyle polimer matrisindeki dispersiyon derecesini artırarak nano-kompozitlerin mekanik özelliklerini iyileştirilmektedir (çekme gerilimi ve gerilme modülünü artırır, termal dirençlerini azaltır.) (Şekil 6.8).



Şekil 6.8. HNT fonksiyonelleşme şeması: organosilanların eklenmesiyle kovalent modifikasyon örneği (Ferrari ve diğerleri, 2017)

7. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Lee ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada kütlece %10-%15 PCL polimer konsantrasyon aralığındaki PCL polimerinin metilen klorit (MC), dimetilformamid (DMF) çözücülerinde çözdürülerek elektro eğrilmesi sonucu oluşan nanofiberlerin çap aralığının 200 nm-5500 nm arasında olduğunu gözlemlemişlerdir. Nottelet ve arkadaşları kütlece %5- %15 polimer konsantrasyon aralığındaki PCL polimerini (7:3) oranda kloroform /aseton ve (7:3) oranda kloroform /etanol çözücülerini kullanarak çözdürmüş ve elektro eğirme yöntemiyle fiber çapları 500 nm-2500 nm arasında değişen nanofiberler elde etmiştir. Zhu ve arkadaşları ise çalışmalarında kütlece %10- %25 polimer konsantrasyon aralığındaki PCL polimerinin (2:1) oranda Kloroform/DMF (Dimetilformamid) çözücüsünde çözdürülerek elektro eğrilmesi sonucu oluşan nanofiberlerin çaplarının 100 nm-10 µm arasında olduğu raporlanmıştır. Luong-Van ve arkadaşları, heparin yüklü PCL nanokompozitlerinin fiber çapının eklenen ilaç konsantrasyonuna bağlı olduğunu ve artan ilaç konsantrasyonu ile ters orantılı olacak şekilde azalma gösterdiğini ortaya koymuştur (Azimi & Nourpanah, 2014).

Hosseinabadi ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada saf PCL nanofiber için Young modül değeri 33,52 MPa olarak bulunmuştur (Jahanmard-Hosseinabadi, Amani-Tehran, & Eslaminejad, 2018).

Çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) mekanik, elektriksel ve termal dayanım gibi mükemmel özellikleri nedeniyle yeni elektro eğrilmiş kompozit nanofiberlerin tasarımı için en umut verici adaylardan biridir (Gholizadeh ve diğerleri, 2017). Nitekim Meng ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, elektro eğirme ile ürettikleri PCL iskelelerine %0,5 MWCNT'lerin eklenmesi durumunda, saf PCL nanofiberlerinkine kıyasla kompozit nanofiberlerin çekme geriliminin %46 oranında arttırdığını bildirmişlerdir (Meng ve diğerleri, 2010). Rodrigues ve arkadaşları, poli (bütilen adipate-co-terephthalate) ve süper hidrofilik MWCNT'den elektro eğrilmiş kompozit nanofiberleri başarıyla üretmişlerdir. Ve elde ettikleri sonuçlar, kütlece %0,5 MWCNT ilavesinin polimer matrisini güçlendirdiğini ve çekme gerilimini 1,3 MPa' dan 3,6 MPa' a arttırdığını göstermektedir (Rodrigues ve diğerleri, 2016). Daha önceki çalışmalarda raporlandığı gibi Mehsera ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, polimer jetin yüksek yük yoğunluklarında, polimer damlacıklarının gerilmesi üzerinde bir artışa yol açtığı ve bunun da genel olarak fiber

çapının azalmasına sebep olduğu ifade edilmiştir (Mehrasa ve diğerleri, 2016). Anaraki ve arkadaşlarının çalışmalarında, hazırlanan polimerik solüsyondaki yüksek iletkenlikli MWCNT'lerin varlığı, nanofiberlerin elektro eğirme sırasında çaplarında azalma meydana getirmiştir (Anaraki, Rad, Irani, & Haririan, 2015).

Cheng ve arkadaşları yayımlamış oldukları raporda CNT-Poly (laktitkoglikolid) kompozitlerin yüzey pürüzlülüğünün CNT konsantrasyonunun artmasıyla arttığını ifade etmişlerdir (Cheng, Rutledge, & Jabbarzadeh, 2013).

Hou ve arkadaşları, elektro eğirme ile MWCNT içeren poliakrilonitril elektro eğrilmiş nanofiberlerini başarılı şekilde üretmiş ve yaptıkları çalışmada kütlece %5 MWCNT katkısının, çekme gerilimini %75 oranında artırdığını bulmuşlardır (Hou ve diğerleri, 2005). Wang ve arkadaşları kütlece %2 lik asit ile işlem görmüş MWCNT ilavesiyle PCL'nin mekanik mukavemetinin %182,4 arttığını raporlamışlardır (Wang ve diğerleri, 2017). Ma ve arkadaşları yapmış olduğu çalışmayla ise MWCNT-COOH ilavesinin, çekme gerilimi ve Young'ın modülünün, fonksiyonelleşmeden kaynaklanan iyi dispersiyon ve daha güçlü MWCNT-PCL matris yapışmasının kombinasyonu ile ilişkili olduğunu göstermişlerdir (Ma, Mo, Tang, & Kim, 2010).

Dong ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada takviyesiz PLA örneğine nazaran, HNT (halloysit) katkılı hazırlanan kompozit matların, mukavemetlerinde önemli ölçüde artışlar meydana geldiği raporlanmıştır. Ayrıca, HNT modifikasyon etkisi gözlemlenerek, modifiye edilmiş HNT'lerin, modifiyesiz HNT'lere kıyasla çok daha fazla mekanik dayanımını artırdığı tespit edilmiştir. Ayrıca bu çalışmada kütlece %5 ve %10 modifiyeli HNT takviyesiyle elde edilen PLA/HNT nanofiberlerinin düzgün fiber morfolojisine sahip ve ortalama 1µ çapdeğerlerine sahip oldukları raporlanmıştır (Haroosh ve diğerleri, 2013a).

Liu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise polyamide 6 (PA6)/HNT nanokompozitinin çekme gerilim değeri ve Young modül değerinin HNT takviyesiyle artış gösterdiği kanıtlanmıştır. Ve HNT kompozisyonu kütlece %30 olduğu durumdaki nanokompozitin polyamide-6'nın iki katı Young modülüne sahip olduğu raporlanmıştır.

Liu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada PCL, PLGA nanofiberleri, EPDM ve FKM için çekme gerilimi, Young modülü ve kopma uzamasının HNT eklendikten sonra geliştiği ve

HNT PLA biyonano-kompozitler için, HNT içeriği arttıkça güç, modül ve mekanik dayanımın arttığı tespit edilmiştir (Liu ve diğerleri, 2014).

Saif ve arkadaşları PCL, PLGA nanofiberlerinin ve EPDM'nin mekanik özelliklerinin HNT takviyesiyle daha geliştirildiğini ve HNT içeriği ile daha iyi mukavemet değerlerine sahip biyonano kompozitler üretildiğini raporlamışlardır (Saif & Asif, 2015).

Dong ve arkadaşları PLA/halloysit nanotüp (HNT) kompozit matlarındaki HNT içeriğinin ve HNT modifikasyonunun nanofiber çapı üzerine etkisini incelemişlerdir. PLA polimerine modifiye edilmemiş HNT takviyesiyle PLA/HNT nanofiber çapıları eklenen HNT konsantrasyonuyla doğru orantılı olacak şekilde 1043 nm'den 1163 nm'ye kadar artış gösterdiğini kaydetmişlerdir. Modifiyeli PLA/HNT fiber çapılarının ise saf polimer çapına nazaran artış gösterdiğini ancak bu artışın modifiyesiz HNT katkısına kıyasla daha az olduğunu yaptıkları çalışmayla ortaya koymuşlardır (Dong ve diğerleri, 2015).

Dong ve arkadaşları çekme gerilimi iyileştirilmesinin ise genellikle PLA fiberlerinin matrislerinden HNT partiküllerine etkili gerilim aktarımı için iyi arayüzey bağı ile ilişkili olduğunu kanıtlamışlardır. Ayrıca Haroosh ve arkadaşları yaptıkları bu çalışmada, halloysit takviyesi ile çözelti viskozitesinde artış meydana geldiğini ve bunun da üniform-düzenli nanofiberlerin oluşumuna katkı sağladığı raporlanmıştır (Haroosh ve diğerleri, 2013a).

Alberton ve arkadaşları farklı oranlardaki PLA/TiO₂/HNT nanokompozitlerini başarılı şekilde üreterek karakterizasyon işlemleri ile nanokompozitlere TiO₂ ve HNT katkısının etkisini gözlemlemişlerdir. TiO₂ eklemekten yalnızca %0,5 HNT katkısıyla elde edilen PLA/HNT nanokompozitinin Young modül değeri 2099 ± 48 MPa iken %7,5 HNT katkısıyla elde edilen PLA/HNT nanokompozitinin Young modül değerini 2298 ± 48 MPa'a artırdığını raporlamışlardır (Alberton ve diğerleri, 2014).

Garcia ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada ise poli (3-hidroksibutirat) (PHB) ve poli (ϵ -kaprolakton) (PCL), sırasıyla kütlece 75/25'lik bir oranda karıştırılarak PHB/PCL nanokompozitleri elde edilmiştir. PHB/PCL nanokompozitine GLYMO silan ve kafeik asitle modifiye edilmiş HNT katkıları yapılmış ve bu katkıların mekanik özellikler üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Bu çalışma doğrultusunda katkısız PHB/PCL nanokompozitinin Young modül değerini silan modifiyeli HNT katkısıyla 1282 MPa'a,

kafeik asitle modifiye edilmiş HNT katkısıyla ise 1224 MPa'a artırdığı raporlanmıştır (Garcia ve diğerleri, 2018).

Pavliňáková ve arkadaşları PCL/Jel nanoelyaf nanokompozitine HNT takviyesi ile PCL/Jel nanofiberlerin mekanik özelliklerini önemli ölçüde etkilediğini, %0,5 HNT katkısıyla çekme gerilim miktarını iki ,uzama miktarını dört ve Young modulus miktarını da iki kat artırdığı raporlanmıştır (Pavliňáková, Fohlerová, Pavliňák, Khunová, & Vojtová, 2018).

Yuan ve arkadaşları yaptıkları çalışmada artan halloysit çapıyla Young modül değerlerinin azalma gösterdiğini rapor etmişlerdir (Yuan, Tan, & Annabi-Bergaya, 2015).

Kim ve arkadaşları ise silikon nanotellerin nanomekanik özelliklerine AFM nanoindentasyon test ile ulaşmış ve nanotellerin Young modül değerleri azalan çapla ters orantılı olacak şekilde 2 GPa'dan 10 GPa'a önemli ölçüde artış gösterdiği yapılan çalışmayla raporlanmıştır (Y. J. Kim ve diğerleri, 2011).

8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

8.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Çizelge 8.1’de deneyde kullanılan kimyasal maddeler ve bu kimyasalların temin edildiği üretici firmalar listelenmiştir. Bu kimyasallar deneyde doğrudan kullanılmış, kullanılmadan önce herhangi bir ön işleme tabi tutulmamıştır.

Çizelge 8.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve kimyasalların temin edildiği üretici firmalar

Kimyasal Madde	Üretici Firma
■ Polikaprolakton (PCL) peletleri (d=1,145 g/mL, 25°C, peletler ~3mm)	Sigma Aldrich
■ Tetrahidrofuran (THF)	Sigma Aldrich
■ Dimetilformamid (DMF)	Sigma Aldrich
■ Çok duvarlı Karbon Nanotüp (MWCNT) (OH-modifiyeli ve COOH-modifiyeli) (20–30 nm dış çap, 0.5–20 µm uzunluk, >95% saflıkta ve kütlege % 2–3 fonksiyonel içerik)	Cheap Tubes, INC (Brattleboro, VT).
■ Halloysit Nanotüp (HNT)	Sigma Aldrich
■ 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES) (d=0.946 g/mL at 25 °C)	Sigma Aldrich
■ 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) (d=1.07 g/mL at 25 °C)	Sigma Aldrich
■ Thiazolyl blue tetrazolium bromide [3-(4,5- dimethylthiazol-2- yl) -2,5-diphenyltetrazolium bromide] (MTT)	Sigma Aldrich

8.2. Deneyde Kullanılan Aletler ve Cihazlar

Deneyde, deney aşamasında ve karakterizasyon aşamasında Çizelge 8.2’de markalarıyla birlikte listelenen cihazlar kullanılmıştır. Beherde çözücüsüyle birlikte hazırlanmış PCL polimerine takviye elemanları ilave edilmiş, kimyasalların homojen dağılım için çözelti manyetik ısıt karıştırıcıya alınmıştır. Homojeniteyi sağlamak ve karıştırmadan kaynaklanan hava kabarcıklarını bertaraf edebilmek için çözelti ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Elektro eğrilmeye hazır durumdaki homojen nanokompozit çözeltisi nanofiber üretimi için elektro eğirme cihazına alınmıştır. Elektro eğirme cihazında voltaj, mesafe ve akış hızı parametreleri girilerek ön deneme yapılmıştır.Yapılan ön denemede elde edilen sonucu optimize etmek için optik mikroskop cihazı kullanılmıştır. Ve optimizasyon parametrelerinde elektro eğrilme işlemi sürdürülerek sürekli nanofiber üretimi yapılmıştır.

Üretimi yapılan sürekli nanofiberlerin fizikokimyasal yapı analizi için FT-IR cihazı kullanılmıştır. Nanofiberlerin çap, pürüzlülük gibi fiziksel özelliklerinin tayini, topografya analizi ve nanoindentasyon ile nanomekanik testlerini yapmak için Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) kullanılmıştır. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) aracılığıyla ise farklı ölçeklerde yaklaşırmalar yaparak fiberlerin 2D görüntüleri elde edilmiştir. Çekme gerilimi cihazı kullanarak yapılan çekme testleriyle, üretilen nanofiber matlarının Gerilim-Gerinim eğrileri oluşturularak mekanik analizleri yapılmıştır.

Çizelge 8.2. Deneyde kullanılan cihazlar ve ticari markaları

Kullanılan Cihazlar	Marka
Deney Aşamasında Kullanılan Cihazlar	
· Manyetik Karıştırıcı	IKA [®] C-MAG
· Ultrasonik Banyo	SONOREX Ultrasonic Bath
· Elektro Eğirme Cihazı	TEKNO-TİP
· Optik Mikroskop	MEIJI
Karakterizasyon Aşamasında Kullanılan Cihazlar	
· FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)	Nicolet FTIR Spectrometer
· Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	AFM Park System XE-100E
· Taramalı elektron Mikroskobu (SEM)	Softpedia Digimizer
· Tensile Tester (Çekme Gerilimi Cihazı)	SHIMADZU (AG-I, Japan)

8.3. Deneylerin Yapılışı

8.3.1. Nanokompozit çözeltisinin hazırlanması

Kütlece %15'lik PCL çözeltisi, PCL' nin 70:30 oranında THF ve DMF çözeltileri içinde çözdürülmesiyle hazırlanmıştır. PCL polimerini çözdürmek için kullanılan DMF çözücüsü elektriksel iletkenliği yüksek olması sebebiyle tercih edilirken, THF çözücüsüyle çözeltinin uçuculuğunun artırılması amaçlanmıştır. %15'lik PCL çözeltisine farklı konsantrasyonlarda karboksil ve hidroksil gruplarıyla fonksiyonelleştirilmiş MWCNT'ler ve modifiyesiz, APTES ve GPTMS modifiyeli HNT'ler ilave edilerek, farklı oranlarda ve farklı takviye elemanlarıyla on altı adet nanokompozit çözeltisi hazırlanmıştır.

Hazırlanan polimer-takviye elemanı ve çözücü karışımları, nanokompozit çözeltilerindeki homojeniteyi sağlamak ve çözelti elemanlarının çözünmesini hızlandırmak için manyetik

bir karıştırıcıya alınarak 24 saat karıştırılmıştır. Manyetik karıştırıcıdan alınan çözeltilerdeki hava kabarcıklarını uzaklaştırmak için nanokompozit çözeltileri, 40 kHz' lik çalışma hızında iki saat süreyle ultrasonik banyoya alınmıştır. Bu adımlar izlenerek hazırlanan on altı adet polimer çözeltisi bileşimlerinin detayları Çizelge 8.3'te özetlenmiştir.

Çizelge 8.3. Elektro eğrilmiş biyo-kompozit nanofiberlerin kütlece % bileşimleri

Bio-kompozit Numune	PCL (%)	MWCNT -OH (%)	MWCNT -COOH (%)	HNT (%)	HNT-APTES (%)	HNT-GPTMS (%)
Saf PCL	15	-	-	-	-	-
PCL/MWCNT-OH (0,3)	15	0,3	-	-	-	-
PCL/MWCNT-OH (0,6)	15	0,6	-	-	-	-
PCL/MWCNT-OH (1,2)	15	1,2	-	-	-	-
PCL/MWCNT-COOH (0,3)	15	-	0,3	-	-	-
PCL/MWCNT-COOH (0,6)	15	-	0,6	-	-	-
PCL/MWCNT-COOH (1,2)	15	-	1,2	-	-	-
PCL/HNT (0,3)	15	-	-	0,3	-	-
PCL/HNT (0,6)	15	-	-	0,6	-	-
PCL/HNT (1,2)	15	-	-	1,2	-	-
PCL/HNT-APTES (0,3)	15	-	-	-	0,3	-
PCL/HNT-APTES (0,6)	15	-	-	-	0,6	-
PCL/HNT-APTES (1,2)	15	-	-	-	1,2	-
PCL/HNT-GPTMS (0,3)	15	-	-	-	-	0,3
PCL/HNT-GPTMS (0,6)	15	-	-	-	-	0,6
PCL/HNT-GPTMS (1,2)	15	-	-	-	-	1,2

Çizelge 8.3'te takviye elemanları polimer miktarına göre kütlece % alınmıştır. Biyokompozit numuneler; Matris elemanı/Takviye Elemanı-Modifiye elemanı (kütlece % takviye oranı) şeklinde bir kodlamayla ifade edilmiştir. Biyokompozit numunelerden biri olan %0,3 MWCNT-COOH takviyesi yapıldığı durumdaki nanokompozit çözeltisinin hazırlanışı örnek olarak aşağıda kısaca özetlenmiştir.

%0,3 MWCNT-COOH takviyeli nanokompozit çözeltisinin hazırlanması

1,5 gr hassas terazide tartılan PCL polimeri, 7ml THF ve 3 ml DMF içeren toplam 10 ml çözücü içerisinde çözündürülür. Polimer çözücü karışımı üzerine polimer kütlesince (%0,3

oranda) MWCNT-COOH takviye elemanı eklenir. 1,5 gr PCL polimerine 0,0045 gr hassas terazide tartılan MWCNT takviyesi yapılır ve manyetik ısıt karıştırıcıya alınır. Çözelti homojen oluncaya kadar (24 saat) karıştırılır. Karıştırmadan kaynaklanan hava kabarcıklarını bertaraf edebilmek için ultrasonik banyoya alınır. Ultrasonik banyodan alınan kütlece %0,3 oranda MWCNT-COOH takviyeli nanokompozit çözeltisi 10 ml'lik şırıngalara çekilerek elektro çekim sisteminde şırınga pompasına nanofiber üretimi için yerleştirilir.

8.3.2. Elektro eğrilmiş biyo-kompozit nanofiberlerin üretimi

Çözeltiler hazırlandıktan sonra 10 mL' lik şırıngalara ayrı ayrı konulmuş ve elektro eğirme işleminde kullanılmıştır. Elektro eğirme işlemi sonucunda kesintisiz, sürekli ve boncuksuz ideal morfolojilerde fiber elde edebilmek için, çözelti akış hızları ve iğne ucu ile topraklı kolektör arasındaki mesafe değiştirilerek optimizasyonlar yapılmıştır. Çizelge 8.4'te kesintisiz ve sürekli nanofiberlerin üretiminin yapıldığı optimize elektro eğirme parametreleri verilmiştir. Tüm numuneler için elektro eğirme işlemi oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 8.4. Biyokompozit nanofiberler için optimize elektro eğirme parametreleri

Biyo-kompozit Numune	Akış Hızı (mL.h ⁻¹)	Uygulanan Voltaj (kV)	İğne Ucu-Toplayıcı Arası Mesafe(cm)
Saf PCL	0,6	15	22,5
PCL/ MWCNT-OH (0,3)	0,5	15	22,5
PCL/ MWCNT-OH (0,6)	0,8	15	17,5
PCL/ MWCNT-OH (1,2)	0,5	15	17,5
PCL/ MWCNT-COOH (0,3)	0,2	15	17,5
PCL/ MWCNT-COOH (0,6)	1,0	15	22,5
PCL/ MWCNT-COOH (1,2)	0,3	15	22,5
PCL/ HNT (0,3)	0,5	15	17,5
PCL/ HNT (0,6)	0,6	15	17,5
PCL/ HNT (1,2)	0,7	15	20,0
PCL/ HNT-APTES (0,3)	1,0	15	20,0
PCL/ HNT-APTES (0,6)	1,0	15	20,0
PCL/ HNT-APTES (1,2)	1,0	15	20,0
PCL/ HNT-GPTMS (0,3)	1,0	15	17,0
PCL/ HNT-GPTMS (0,6)	1,0	15	17,5
PCL/ HNT-GPTMS (1,2)	1,0	15	20,0

8.3.3. Elektroeğrilmiş biyo-kompozit nanofiberlerin fiziko-kimyasal karakterizasyonu

SEM analizi

Üretilen PCL nanofiber, PCL/MWCNT-COOH, PCL/MWCNT-OH, PCL/HNT, PCL/HNT-APTES ve PCL/HNT-GPTMS biyokompozit nanofiberlerinin morfolojik özellikleri taramalı kuvvet mikroskobu (SEM) ile gözlemlenmiştir.

Nanokompozit numuneler SEM ızgarasına (gridine) dikkatle yerleştirilmiştir. Çalışma öncesinde her numune JEOL JFC 1600 Autofine kaplayıcı kullanılarak altın ile kaplanmıştır. Örnekleri analiz etmek için 10 kV'da bir LEO 440 taramalı elektron mikroskobu (Leica Zeiss, Almanya) kullanılmıştır. Nanofiberlere farklı ölçülerde (5 mikron, 10 mikron, 100 mikron) yakınlaştırmalar yaparak nanofiberlerin 2 boyutlu morfolojileri çıkarılmıştır.

AFM analizi

AFM çalışmaları AFM Park Sistem (XE-100 E) cihazıyla yürütülmüştür. Biyokompozit numunelerin yüzey topografya görüntüleri bir piezo tarayıcı ile alınmış ve $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ alan için kaydedilmiştir. Topografya analizleri oda sıcaklığında yapılmıştır. Tarama işlemi 1 Hz hızında ve tapping mod seçilerek yapılmıştır. AFM Tarama modu aktifken seçilen nanofiber yüzeyi için üç boyutlu topografya, çap-genişlik ve pürüzlülük ölçümleri yapılarak nanofiberlerin yüzey morfolojileri çıkartılmıştır. Tarama sonucunda nanofiberlerin faz görüntüleri NCM Phase formatında elde edilmiştir.

AFM 'indentation' araç çubuğu kullanılarak tekli fiberler üzerine 3 farklı noktaya girintileme yapılarak Young modül değerleri hesaplanmıştır.

AFM kullanılarak nanofiber çap ve genişlik hesabı

1 Hz tarama hızında ve tapping modda yapılan taramalar sonucunda elde edilen fiber görüntüleri üzerinde doğrusal çizgiler oluşturarak çap-genişlik değerleri hesaplanmıştır. Tarama ve nanoindentasyon işlemleri için eğrilik çapı 10 nm olan parabolik şekilli diamond manivela kullanılmıştır.

AFM kullanılarak yüzey pürüzlülüğü ve Young modül hesabı

Elektro eğirme işlemi ile lamel üzerine alınan her örnek için rastgele 9 nokta seçilerek tekli fiberler için nanoindentasyon testi yapılmıştır. Nanoindentasyon testi 0,3µm/s girintileme hızında, hiç gecikme olmadan ve maksimum 2,813 µN (≈ 3 µN) yükleme yapılarak gerçekleştirilmiştir.

Hertz matematiksel model kullanılarak, nanoindentasyon test ile polimerik yapıdaki tekli fiberler için Young modül değerleri hesaplanmıştır. Young modül hesaplanırken nanokompozit içerisindeki derişimi, takviye elemanına nazaran çok daha fazla olan polimerin (PCL) Poisson oranı kullanılmıştır. Hesaplamalarda kullanılan numune poisson oranı 0,33 olarak alınmıştır. Topografya, ortalama çap ve Young modül dahil tüm hesaplamalar XEI-7 yazılımı kullanarak yapılmıştır.

FTIR analizi

Elektro eğrilmiş nanofiberlerin FTIR spektrumları Nicolet FTIR Spektrometresi ile araştırılmıştır. Elektro eğrilmiş fiberlerden küçük bir parça alınarak inceleme yapılacak yüzeye yerleştirilmiştir ve spektrumlar, 4 cm^{-1} çözünürlükte, dakikada 32 tarama ile 600 ila 4000 cm^{-1} arasında değişen bir dalga boyu aralığında tutulmuştur.

Çekme testi ile nanofiberlerin mekanik özelliklerinin bulunması

Elektro eğrilmiş biyo-kompozit nanofiberlerin mekanik mukavemeti, 1 mm / dk'lık bir çapraz hızda 500 N'luk yük uygulanarak bir AG-I gerilme test makinesi (Shimadzu, Japonya) ile gerçekleştirilmiştir. Tüm numuneler, $60 \times 20\text{ mm}^2$ boyutlarında dikdörtgenler halinde kesilmiş ve test cihazının iki mekanik kavrama birimi arasında dikey olarak monte edilmiş ve mekanik yükleme için 30 mm'lik bir ölçü uzunluğu bırakılmıştır. Numune kalınlıkları $\pm 0,1\text{ mm}$ 'lik bir hassasiyete sahip bir elektronik mikrometre ile ölçülmüştür. Cihaz yazılımına numunelerin en, boy ve yükseklik miktarı ve malzemeye çekme sırasında uygulanacak yük miktarı girilerek elde edilen verilerle gerilime karşı gerinim grafikleri oluşturulmuştur.

9. DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA

Çizelge 9.1’de verilen bütün numuneler için sırasıyla FT-IR ile yapısal karakterizasyon, SEM ve AFM-Topografik Test cihazları ile morfolojik analiz, AFM-İndentasyon Test ve çekme gerilimi cihazlarıyla ise mekanik karakterizasyonlar yapılmıştır.

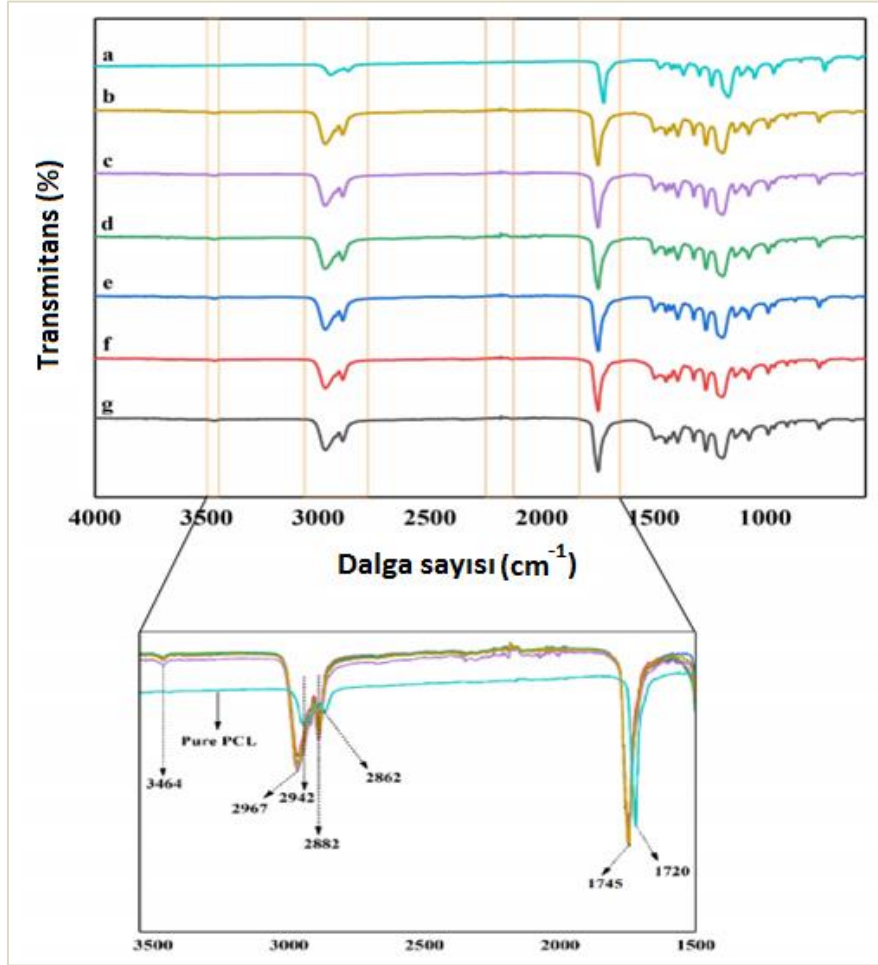
AFM’de yapılan tüm morfolojik karakterizasyonlar için bir numunenin üç farklı bölgesi seçilmiştir. AFM’de yapılan tüm mekanik karakterizasyon işlemleri için ise bir numunenin üç farklı bölgesinde üç girintileme yapılarak tekli fiberler için Young modül değerleri hesaplanmıştır. En ideal sonuçlar aşağıda verilmiş olup yapılan tüm çalışma detayları ise Ekler’de verilmiştir.

Çizelge 9.1. Elektro eğirme yöntemiyle hazırlanan numuneler ve deney kodları

NUMUNE	DENEY KODU
Saf PCL	TEM-4
PCL/MWCNT–COOH (0,3)	TEM-2
PCL/MWCNT–COOH (0,6)	TEM-1
PCL/MWCNT–COOH (1,2)	TEM-3
PCL/MWCNT–OH (0,3)	TEM-12
PCL/MWCNT–OH (0,6)	TEM-11
PCL/MWCNT–OH (1,2)	TEM-10
PCL/HNT (0,3)	TEM-13
PCL/HNT (0,6)	TEM-14
PCL/HNT (1,2)	TEM-15
PCL/HNT-APTES (0,3)	TEM-16
PCL/HNT-APTES (0,6)	TEM-17
PCL/HNT-APTES (1,2)	TEM-18
PCL/HNT-GPTMS (0,3)	TEM-19
PCL/HNT-GPTMS (0,6)	TEM-20
PCL/HNT-GPTMS (1,2)	TEM-21

9.1. Nanofiberlerin FT-IR Analizi

Hazırlanan PCL, PCL/MWCNT-OH ve PCL/MWCNT-COOH biyo-kompozit nanofiberlerin FT-IR sonuçları, Şekil 9.1'de gösterilmiştir. Karbonil yapısından kaynaklanan PCL esterin karakteristik pikleri 1720 cm^{-1} 'de ortaya çıkmaktadır (Bicy, Geethamma, Kalarikkal, Rouxel & Thomas, 2018).

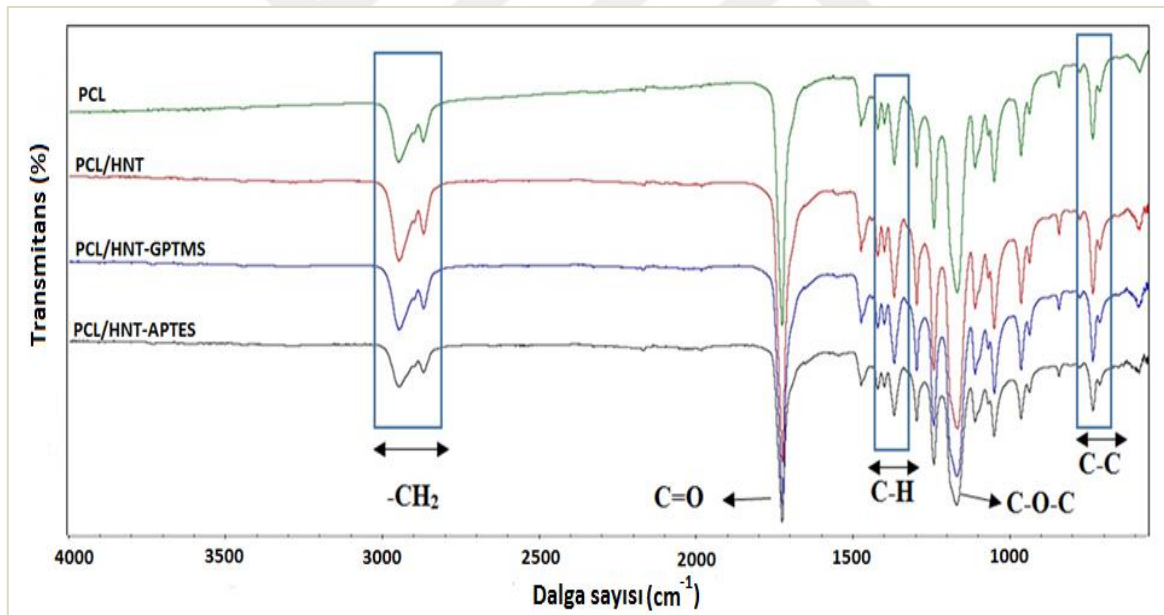


Şekil 9.1. Karbon nanotüp katkılı biyokompozit numunelerin FT-IR spekturumu (a) Saf PCL, (b) PCL/MWCNT-COOH (0,3), (c) PCL/MWCNT-COOH (0,6), (d) PCL/MWCNT-COOH (1,2), (e) PCL/MWCNT-OH (0,3), (f) PCL/MWCNT-OH (0,6) ve (g) PCL/MWCNT-OH (1,2)

Alifatik C-H gerdirme bandı, Zhang ve arkadaşları ile Eskitoros-Togay ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmalarda verilen verilerle uyumlu olarak tüm biyokompozitler için $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında elde edilmiştir (Eskitoros-Togay, Bulbul, & Dilsiz, 2018; Han ve diğerleri, 2015). 1745 cm^{-1} 'de oluşan yeni piklerin görünümü, C=O gerilmesinin -OH ve -COOH gruplarında varlığını göstermektedir. -OH grubu karboksilik varlığı, 3464 cm^{-1} 'de O-H gerilme titreşimi ile doğrulanmıştır.

Literatürde, MWCNT-OH'nin 3444 ($=C-H$ gerilme titreşimleri), 2920 ve 2850 cm^{-1} 'de absorpsiyon pikleri gösterdiği bildirilmiştir (Zhang ve diğerleri, 2016). 2942 cm^{-1} ve 2862 cm^{-1} 'deki keskin pikler, CH gerilmesini ve 1400 cm^{-1} civarındaki bandlar ise CH gerilmesinin titreşimlerini göstermektedir. PCL/MWCNT-OH ve PCL/MWCNT-COOH elektro eğrilmiş biyokompozitlerinin spektrumlarından, hidrojen bağı oluşumuna bağlı olarak biyokompozitlerdeki pik şiddetlerinde küçük miktarlarda bir artış söz konusudur (Zhang ve diğerleri, 2016).

Pik şiddetlerindeki ve CH pik kaymalarındaki değişim Şekil 9.1'de gösterilmiştir. MWCNT-OH ve MWCNT-COOH ile PCL arasındaki etkileşim, CH pikinin PCL'de 2942 cm^{-1} ve 2862 cm^{-1} 'den PCL/MWCNT biyokompozitlerinde 2967 cm^{-1} ve 2882 cm^{-1} 'e kayması ile gözlenmiş ve böylece PCL matrisinde MWCNT-OH ve MWCNT-COOH varlığını doğrulanmıştır (Mikael ve diğerleri, 2014; Zhang ve diğerleri, 2016).



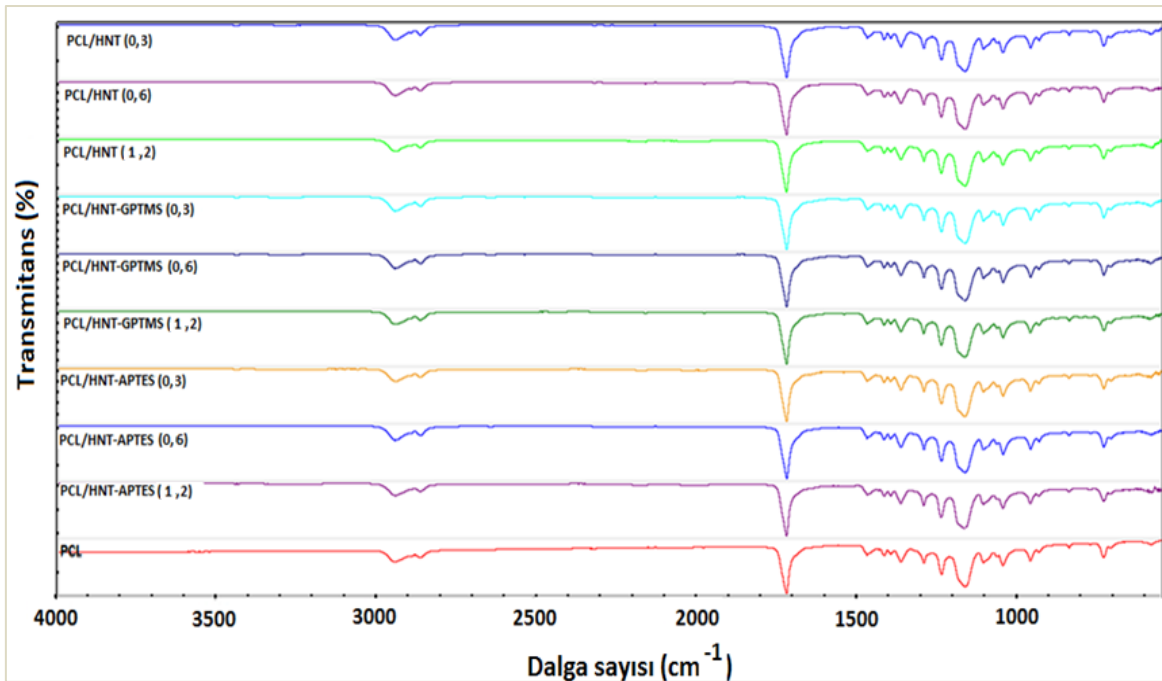
Şekil 9.2. Kütlece (%0,3) halloysit takviyeli nanofiberlerin FT-IR spekturumu

Kütlece (%0,3) halloysit takviyeli biyokompozit nanofiberlerin FTIR sonuçları Şekil 9.2'de verilmiştir. (%0,6 ve %1,2) Artan takviye miktarlarına bağlı olarak FTIR piklerinde çok büyük değişimler gözlenmemesi ve çözünürlük açısından dalga boylarının daha belirgin olması sebebiyle Şekil 9.2'de yalnızca kütlece %0,3 takviye oranındaki saf PCL, PCL/HNT, PCL/HNT-APTMS ve PCL/HNT-GPTMS biyokompozit nanofiberlerinin FTIR spektrumları verilmiştir. Bununla beraber Şekil 9.3'te Saf PCL, HNT ve APTES, GPTMS

modifiyeli halloysit nanotüp katkılı PCL biyokompozit numunelerin tüm takviye oranlarındaki oluşturulan FT-IR Spekturumu birlikte verilmiştir.

Şekil 9.2’de PCL’nin karakteristik C-H gerilmesi 2865 cm^{-1} ve 2944 cm^{-1} ’de tüm örneklerde görülmektedir (Coates, 2006; Xiang ve diğerleri, 2018). PCL yapısındaki ester grubunun titreşim bantları $1750\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığındadır. PCL’nin karakteristik piklerinin C=O olduğu bulunmuştur, büyük dipol momenti nedeniyle, 1721 cm^{-1} dalga boyunda keskin bir pik oluşmuştur. $1470\text{--}1293\text{ cm}^{-1}$ dalgaboyu aralığındaki pikler, PCL’nin C-H titreşim bandını ve 1239 cm^{-1} ve 1163 cm^{-1} pikleri ise C-O-C titreşim bandını göstermektedir. $1106\text{--}960\text{ cm}^{-1}$ dalgaboyu aralığındaki pikler C-O titreşim bandını, 731 cm^{-1} ’deki pik ise C-C titreşim bandını göstermektedir (Haroosh ve diğerleri, 2013b).

Biyokompozit nanofiberlerin spektrumları değerlendirildiğinde, HNT, Si-O ve Al-OH titreşim bantlarının karakteristik kimyasal bağlarının ve $1100\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ arasındaki dalga boyundaki PCL pikleriyle çakıştığı görülmektedir. Genel itibariyle elde edilen spektrumlardan Saf PCL’ye ait pikler belirgin şekilde görülse de takviye elemanlarının belirgin bir şekilde görülemediği, PCL tarafından takviye elemanlarının kamufile edildiği ve takviyelerin matris içerisinde homojen dağılımının sağlandığı sonucuna varılmıştır.

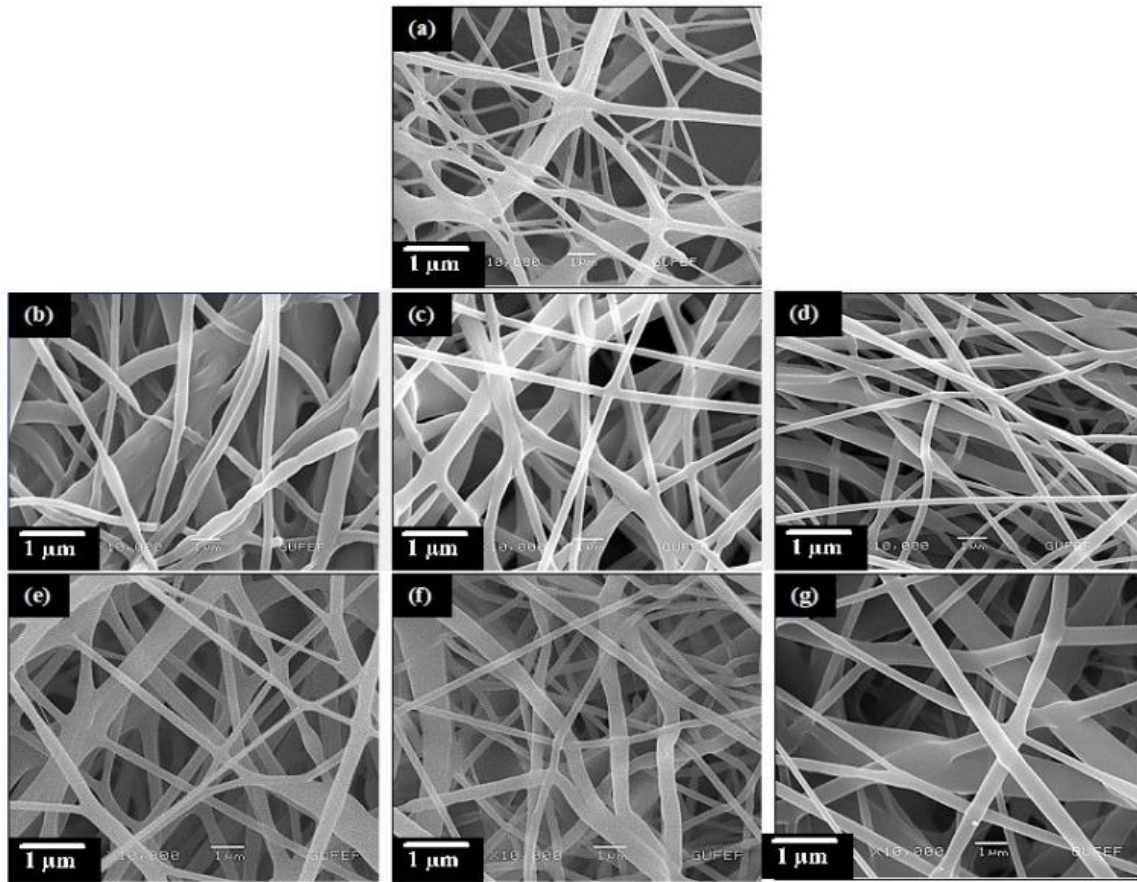


Şekil 9.3. Saf PCL, HNT, HNT-APTES ve HNT-GPTMS katkılı PCL biyokompozit numunelerin tüm takviye oranlarındaki FT-IR spekturumu

9.2. Nanofiberlerin Morfolojik Analizi

9.2.1. SEM görüntüleri

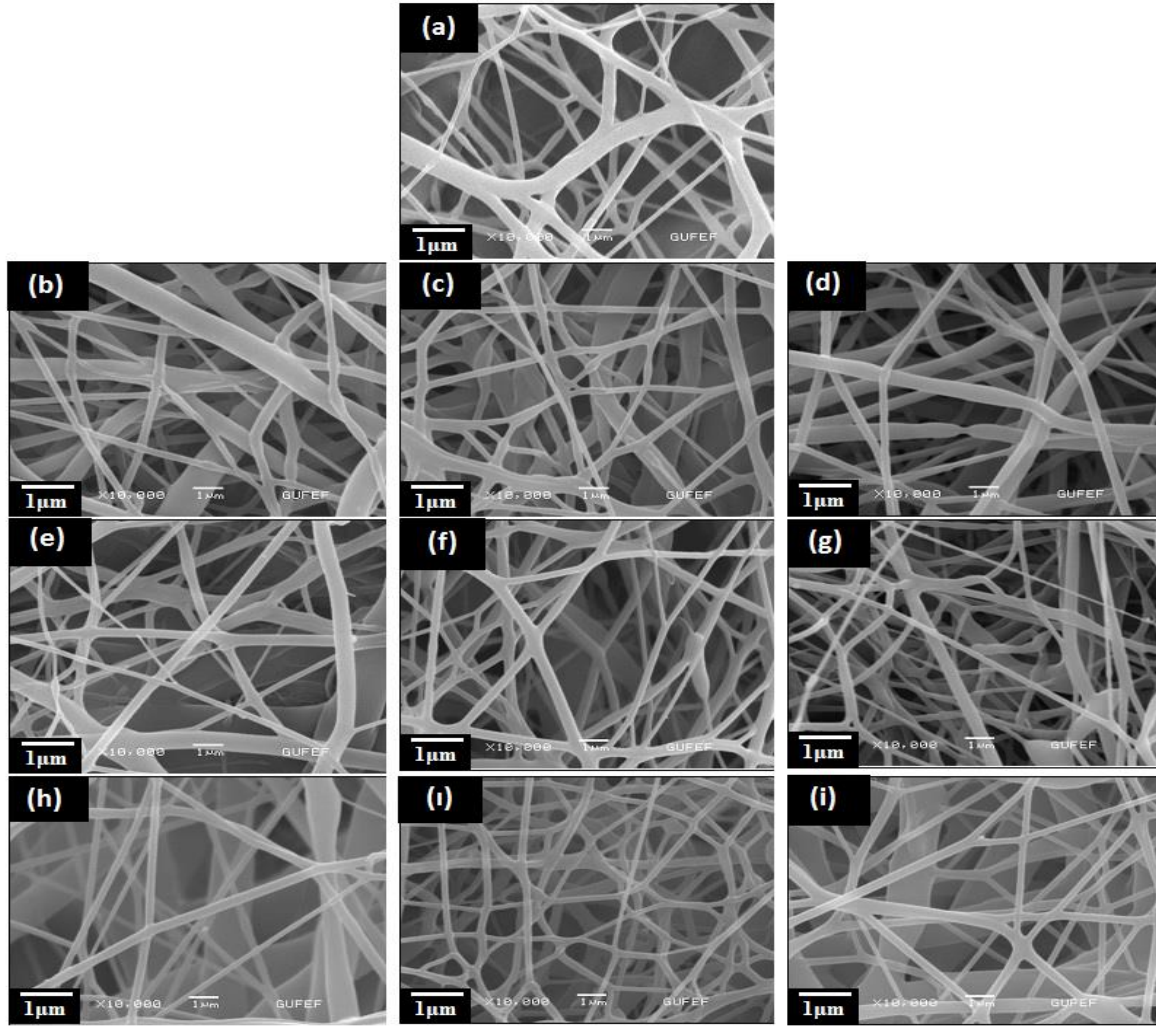
Farklı miktarlarda hidroksil ve karboksil gruplarıyla fonksiyonelleştirilmiş MWCNT içeren biyopolimerik çözeltilerin elektro eğrilmesi sonucu, boncuksuz morfolojiye sahip fiberler üretilmiştir. (Resim 9.1a-g).



Resim 9.1. (a) Saf PCL, (b), (c), (d) sırasıyla %0,3, %0,6 ve %1,2 takviye oranındaki PCL/MWCNT–OH, (e), (f), (g) sırasıyla %0,3, %0,6 ve %1,2 takviye oranındaki PCL/MWCNT–COOH nanofiberlerinin SEM görüntüleri.

Resim 9.1’de SEM görüntülerinde görüldüğü gibi saf PCL çözeltilerinin elektro eğrilmesi sonucunda düzgün, üniform, sürekli ve boncuksuz nanofiberler oluşturulmuştur. Ayrıca, hidroksil ve karboksil ile fonksiyonelleştirilmiş MWCNT’leri içeren biyo-kompozit nanofiberlerin morfolojisi, nanofiber morfolojinin MWCNT’lerin ilavesiyle etkilenmediğini (Resim 9.1 b, c, d, e, f ve g) ’de 1 µm’de verilen SEM görüntüleri kanıtlamaktadır.

PCL polimerinin modifikasyonsuz halloysit nanotüp takviyesi ve APTES, GPTMS ile modifiye edilmiş halloysit nanotüp takviyeleriyle elde edilmiş nanokompozit çözeltilerinden, elektro eğirme sonucu sürekli, üniform ve boncuksuz nanofiberler başarıyla üretilmiştir. (Resim 9.2 b, c, d, e, f, g, h, ı ve i).

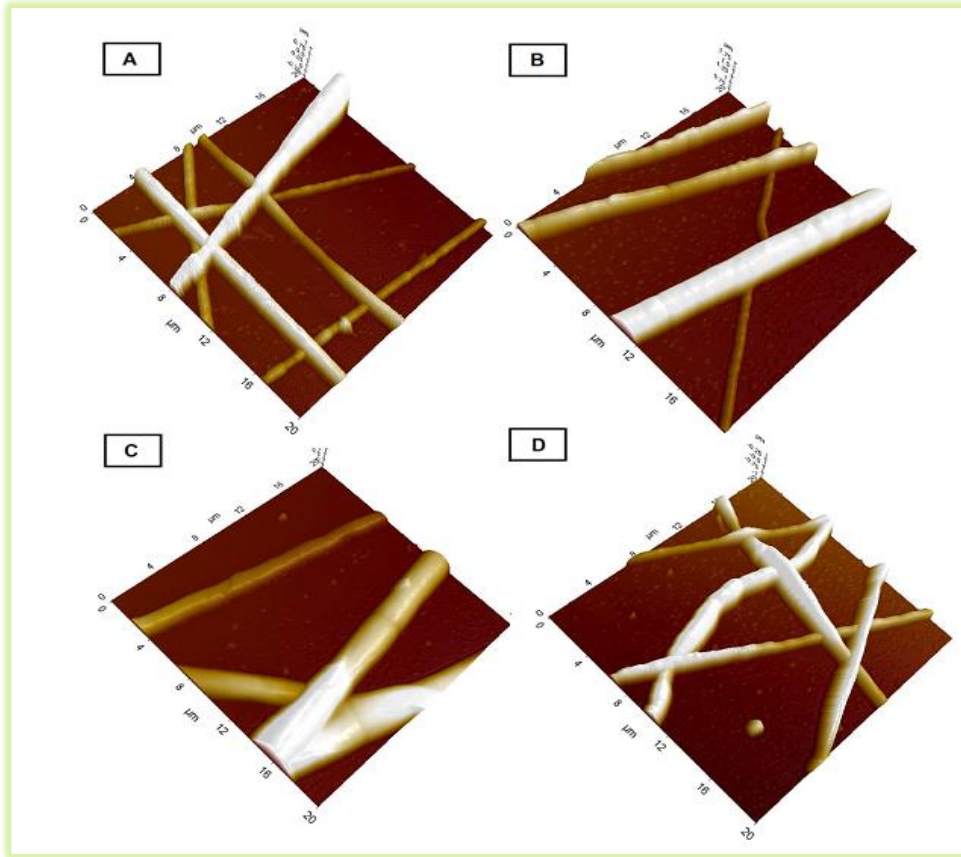


Resim 9.2. (a) Saf PCL, (b), (c), (d) sırasıyla %0,3, %0,6 ve %1,2 takviye oranındaki PCL/HNT, (e), (f), (g) sırasıyla %0,3, %0,6 ve %1,2 takviye oranındaki PCL/HNT-GPTMS, (h), (ı), (i) sırasıyla %0,3, %0,6 ve %1,2 takviye oranındaki PCL/HNT-APTES nanofiberlerinin SEM görüntüleri.

Resim 9.2’de verilen 1 µm’de alınan SEM görüntüleri modifikasyon etkisiyle fiber morfolojilerinin üniform özelliğini koruduğunu ve herhangi bir bozulmaya uğramadığını kanıtlar niteliktedir. Takviye miktarına ve modifikasyona bağlı olarak fiber morfolojisinde büyük ölçüde değişiklikler meydana gelmemekle birlikte takviye miktarı ve modifikasyon etkisiyle meydana gelen çapsal değişiklikler AFM kullanılarak tespit edilmiştir.

9.2.2. AFM topografik test görüntüleri

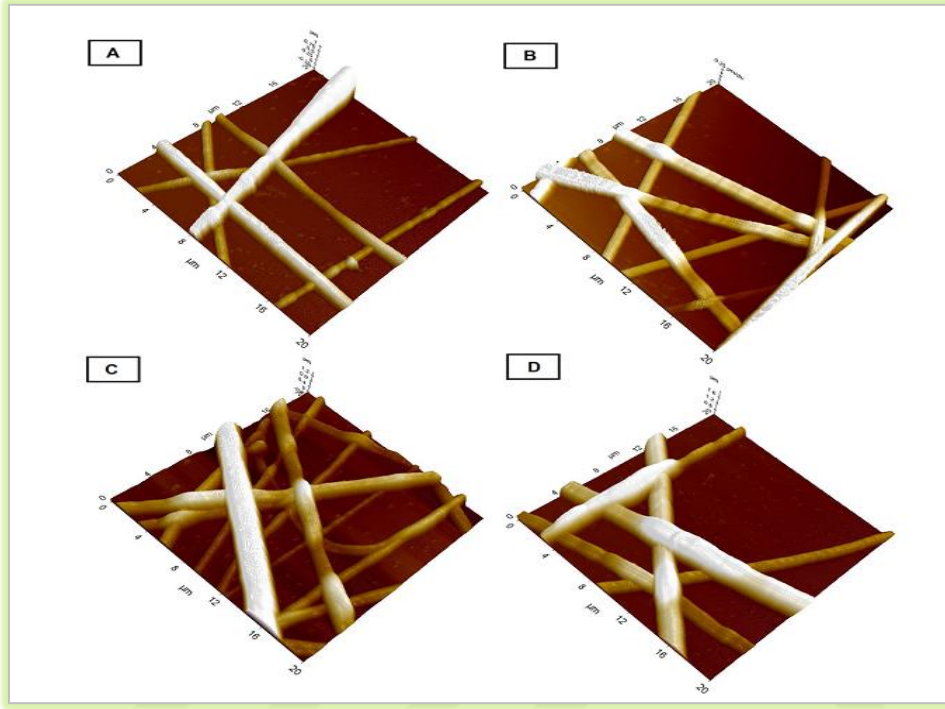
Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile biyokompozit nanofiberlerin iki boyutlu morfolojilerinin çıkarılmasının yanı sıra, Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak, $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ 'lik bir alanda tapping modda, üretilen biyokompozit nanofiberlerin üç boyutlu topografyaları çıkartılmıştır.



Resim 9.3. (A) Saf PCL, (B) PCL/MWCNT–COOH (0,3), (C) PCL/MWCNT–COOH (0,6), (D) PCL/MWCNT–COOH (1,2) nanofiberlerinin tapping moddaki 3D görüntüleri.

Resim 9.3'te AFM kullanılarak elde edilen PCL nanofiber ve karboksil (–COOH) ile fonksiyonelleştirilmiş MWCNT takviyeli PCL elektro eğrilmiş biyo-kompozit nanofiberlerin topografik görüntüleri verilirken, Resim 9.4'te hidroksil (–OH) ile fonksiyonelleştirilmiş MWCNT takviyeli PCL elektro eğrilmiş biyo-kompozit nanofiberlerin üç boyutlu görüntüleri verilmiştir. SEM görüntülerini doğrular nitelikte, elde edilen tüm biyokompozit nanofiberler pürüzsüz ve boncuksuzdur. Atomik kuvvet mikroskobu ile alınan tüm topografya görüntülerinde açık renkle gösterilen (beyaz, sarı)

yerler çevresindeki fiberlere nazaran daha büyük çaplarda ve yükseklikteki fiberleri gösterirken, koyu renklerle gösterilen ve rengi koyulaşan fiberler ise yüksekliğin giderek azaldığını ve fiberin küçüldüğünü ifade etmektedir.



Resim 9.4. (A) Saf PCL, (B) PCL/MWCNT–OH (0,3), (C) PCL/MWCNT–OH (0,6), (D) PCL/MWCNT–OH (1,2) nanofiberlerinin tapping moddaki 3D görüntüleri.

AFM sonuçları, MWCNT takviyesinin elektro eğrilmiş biyo-kompozit nanofiberlerin yüzey pürüzlülüğünü etkilediğini doğrulamıştır.

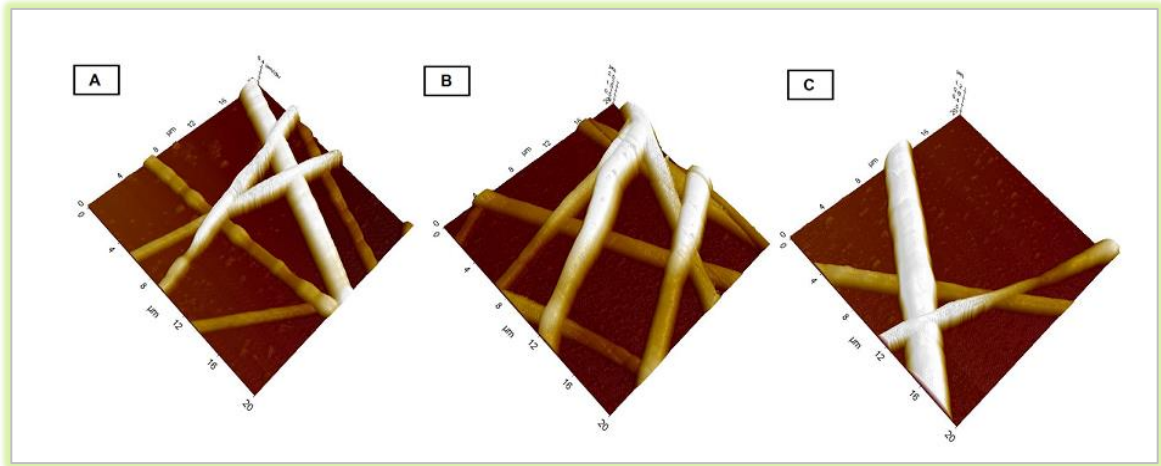
Çizelge 9.2. Elektro eğrilmiş biyokompozit nanofiberlerin ortalama yüzey pürüzlülük değerleri

Biyokompozit Numune	Ortalama Yüzey Pürüzlülüğü (nm)
Saf PCL	$79 \pm 31,9$
PCL/MWCNT–OH (0,3)	$245 \pm 38,7$
PCL/MWCNT–OH (0,6)	$315 \pm 58,54$
PCL/MWCNT–OH (1,2)	$372 \pm 27,47$
PCL/MWCNT–COOH (0,3)	$302 \pm 60,36$
PCL/MWCNT–COOH (0,6)	$376 \pm 92,04$
PCL/MWCNT–COOH (1,2)	$396 \pm 36,06$

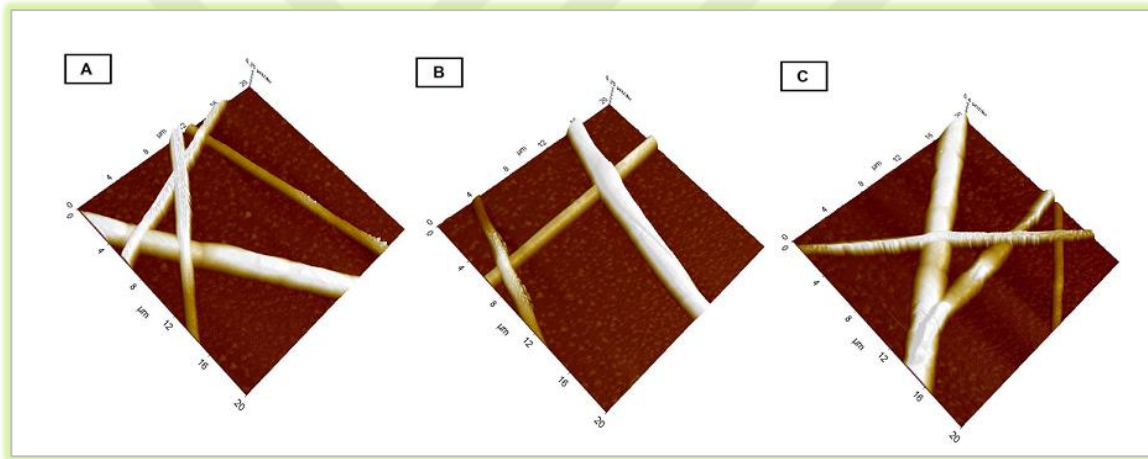
Çizelge 9.2’de gösterildiği gibi, PCL polimer matrisinde MWCNT takviyesi kütlece %0’dan %1,2’ye yükseldiği durumda, PCL/MWCNT-OH ve PCL/MWCNT-COOH biyokompozit nanofiberlerin ortalama yüzey pürüzlülük değerleri $79 \pm 31,9$ nm’den sırasıyla $372 \pm 27,47$ nm ve $396 \pm 36,06$ nm’ye önemli ölçüde artırdığı görülmektedir. Pürüzlülük değerlerindeki bu artışın sebebi PCL matrisindeki MWCNT’lerin homojen dağılımı ve Lahiri, Kumar ve arkadaşlarının çalışmalarıyla rapor edilen polimerin spesifik etkileşimleri olarak gösterilebilir. (Kumar, Bose, & Chatterjee, 2014; Lahiri ve diğerleri, 2009). Bu eğilim aynı zamanda, Cheng ve arkadaşlarının yayınlanmış oldukları raporla da kanıtlanabilmektedir. Cheng ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada CNT-Poly (laktit-ko-glikolid) kompozitlerin yüzey pürüzlülüğünün, CNT konsantrasyonunun artması ile arttırdığını raporlamışlardır (Cheng ve diğerleri, 2013).

HNT ve APTES, GPTMS ile modifiye edilmiş halloysit nanotüp takviyeli biyokompozit nanofiberlerinin Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak, $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ ’lik bir alanda tapping modda üç boyutlu topografyaları çıkartılmıştır. Resim 9.5’te kütlece %0,3, %0,6 ve %1,2 takviye oranlarında halloysit nanotüp katkılı nanofiberlerin AFM-3D topografya görüntüleri verilmiştir. Yine aynı takviye oranlarında APTES ve GPTMS modifikasyonları yapılan halloysit nanotüp katkılı biyokompozit nanofiberlerin AFM kullanılarak tapping modda elde edilmiş üç boyutlu topografyaları ise Resim 9.6 ve Resim 9.7’de verilmiştir. Bu görüntüler Resim 9.2’de verilen taramalı elektron mikroskop görüntülerine paralel özellikler göstermektedir.

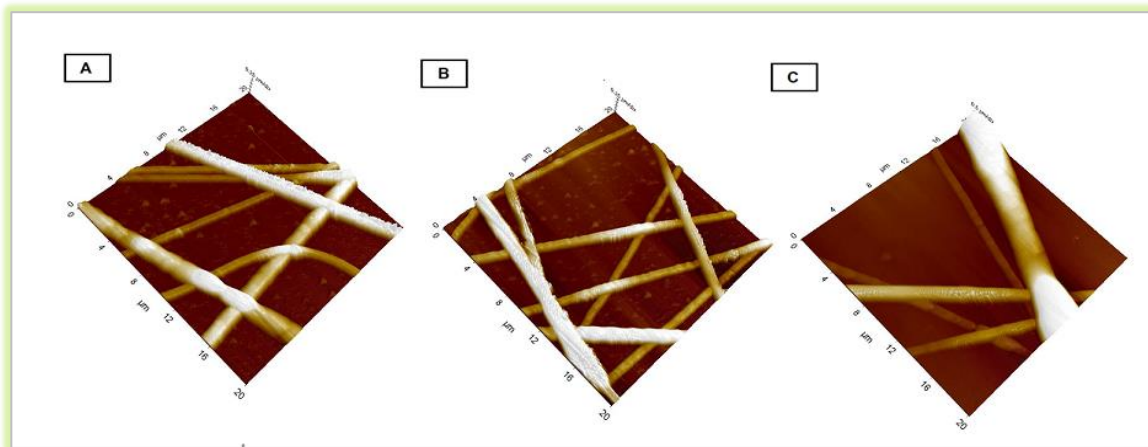
Topografik test görüntüleri, kesintiye uğramadan sürekli oluşan fiberlerin düzgün yüzeyli ve boncuksuz olarak başarıyla üretildiğini göstermekte ve fiber morfolojisi hakkında SEM görüntülerini destekler nitelikte bilgiler vermektedir. Topografya görüntülerindeki renk geçişleri de bizlere taranan bölgedeki fiberlerin büyüklüklerini karşılaştırabilmemiz açısından yardımcı olmaktadır. Tarama sonrası oluşturulan topografyada açık renkle gösterilen fiberler çevresindeki fiberlere kıyasla daha büyük çaplardaki nanofiberleri ifade etmektedir.



Resim 9.5. (A) PCL/HNT (0,3), (B) PCL/HNT (0,6), (C) PCL/HNT (1,2) nanofiberlerinin AFM tapping moddaki 3D görüntüleri.



Resim 9.6. (A) PCL/HNT-APTES (0,3), (B) PCL/HNT-APTES (0,6), (C) PCL/HNT-APTES (1,2) nanofiberlerinin AFM tapping moddaki 3D görüntüleri.



Resim 9.7. (A) PCL/HNT-GPTMS (0,3), (B) PCL/HNT-GPTMS (0,6), (C) PCL/HNT-GPTMS (1,2) nanofiberlerinin AFM tapping moddaki 3D görüntüleri.

AFM kullanılarak hesaplanan fiberlerin ortalama yüzey pürüzlülük (R_a) sonuçları, HNT takviyesinin saf PCL nanofiberlerinin yüzey pürüzlülüğünü artırdığını doğrulamıştır. Çizelge 9.3'te gösterildiği gibi, PCL polimer matrisinde halloysitin modifikasyonlu olup olmamasına bakmaksızın, HNT takviyesi %0,3'dan %1,2'ye yükseldiği her durumda, pürüzlülük değerleri takviye miktarına bağlı olarak sürekli bir artış göstermektedir. PCL/HNT, PCL/HNT-GPTMS ve PCL/HNT-APTES biyokompozit nanofiberlerin ortalama yüzey pürüzlülük değerleri $79 \pm 31,9$ nm'den sırasıyla $263 \pm 2,0$ nm, $220 \pm 1,7$ ve $194 \pm 25,5$ nm'ye önemli ölçüde artırdığı görülmektedir. Bu sonuçlar, PCL matrisindeki HNT'lerin homojen dağılımına ve polimerin spesifik etkileşimlerine işaret etmektedir. (Kumar ve diğerleri, 2014; Lahiri ve diğerleri, 2009).

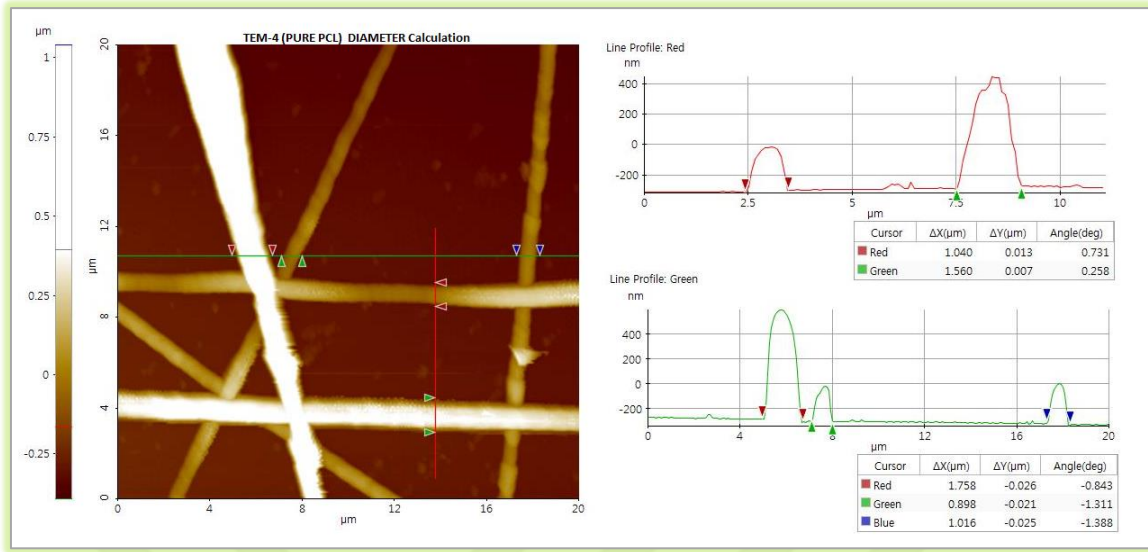
Çizelge 9.3. Biyokompozit nanofiberlerin ortalama yüzey pürüzlülük değerleri

Biyokompozit Numune	Ortalama Yüzey Pürüzlülüğü (nm)
Saf PCL	$79 \pm 31,9$
PCL/ HNT (0,3)	$166 \pm 9,9$
PCL/ HNT (0,6)	$245 \pm 33,1$
PCL/ HNT (1,2)	$263 \pm 2,0$
PCL/ HNT-APTES (0,3)	$160 \pm 11,6$
PCL/ HNT-APTES (0,6)	$162 \pm 78,6$
PCL/ HNT-APTES (1,2)	$194 \pm 25,5$
PCL/ HNT-GPTMS(0,3)	$164 \pm 23,3$
PCL/ HNT-GPTMS (0,6)	$211 \pm 6,6$
PCL/ HNT-GPTMS (1,2)	$220 \pm 1,7$

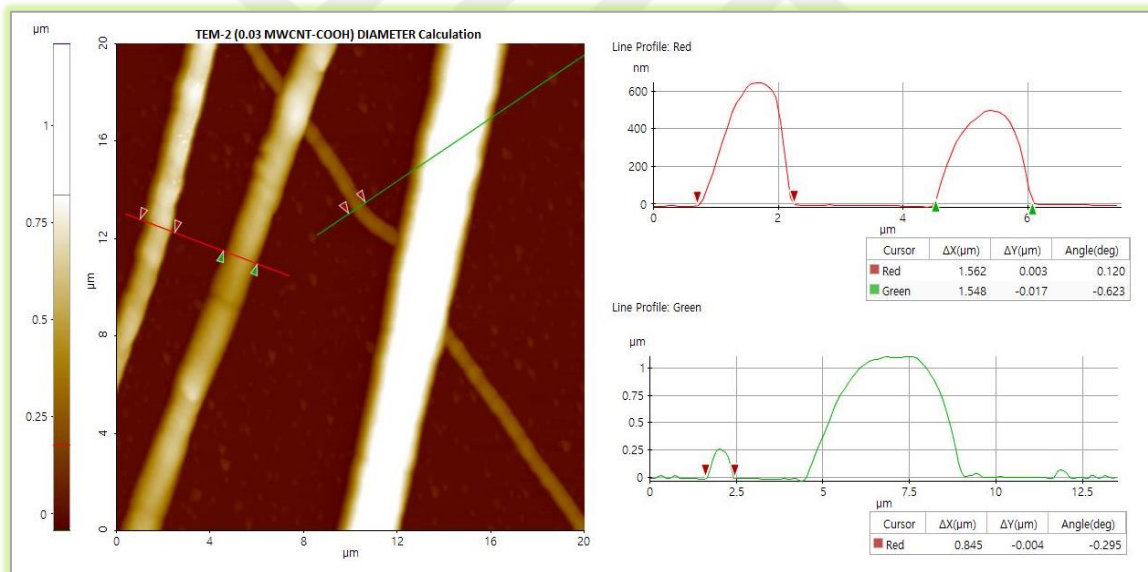
9.2.3. AFM kullanılarak fiber çaplarının hesaplanması

AFM'de yapılan tüm morfolojik karakterizasyonlar için bir numunenin 3 farklı bölgesi seçilmiştir. Lameller üzerine alınan nanokompozit numunelere tapping modda tarama işlemi yapılarak fiber topografyaları çıkarılmış ve kaydedilen fiber görüntüleri üzerinden XEI yazılımı kullanılarak fiber çapları hesaplanmıştır. Her numune için rastgele seçilen üç tarama bölgesindeki fiberlerin ortalama çapları hesaplanmıştır. Hesaplanan 1, 2 ve 3. bölgelerdeki fiberlerin ortalama çapları standart sapmalarıyla beraber tablolaştırılmıştır. Saf PCL nanofiberlerine karbon nanotüp takviyesinin ve halloysit nanotüp takviyesinin etkisi değerlendirilmiştir. Karbon nanotüp (MWCNT) takviyesinin fonksiyonel gruplara bağlı olarak fiber çapı üzerine etkisi değerlendirilirken, halloysit takviyesinde modifikasyonun fiber çapı üzerinde nasıl bir etki yarattığı değerlendirilmiştir. Ayrıca takviye oranları her numune için kütlece %0,3, %0,6 ve %1,2 olacak şekilde polimer

matrisine eklenip, takviye miktarının da fiber çapı üzerindeki etkisi gözlemlenmiştir.



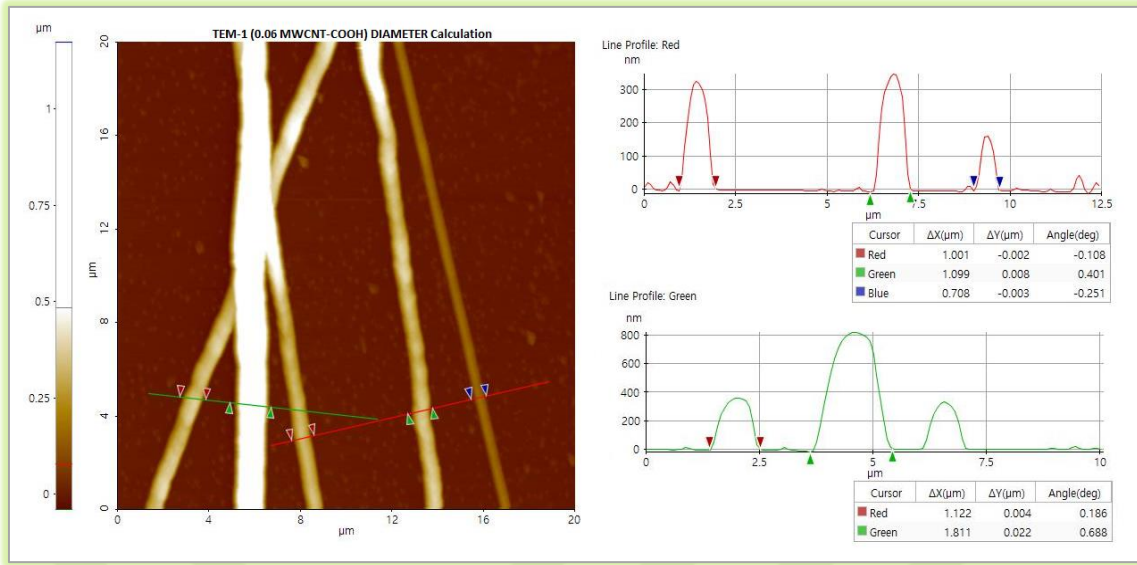
Resim 9.8. Saf PCL için AFM ile hesaplanan çap değerleri



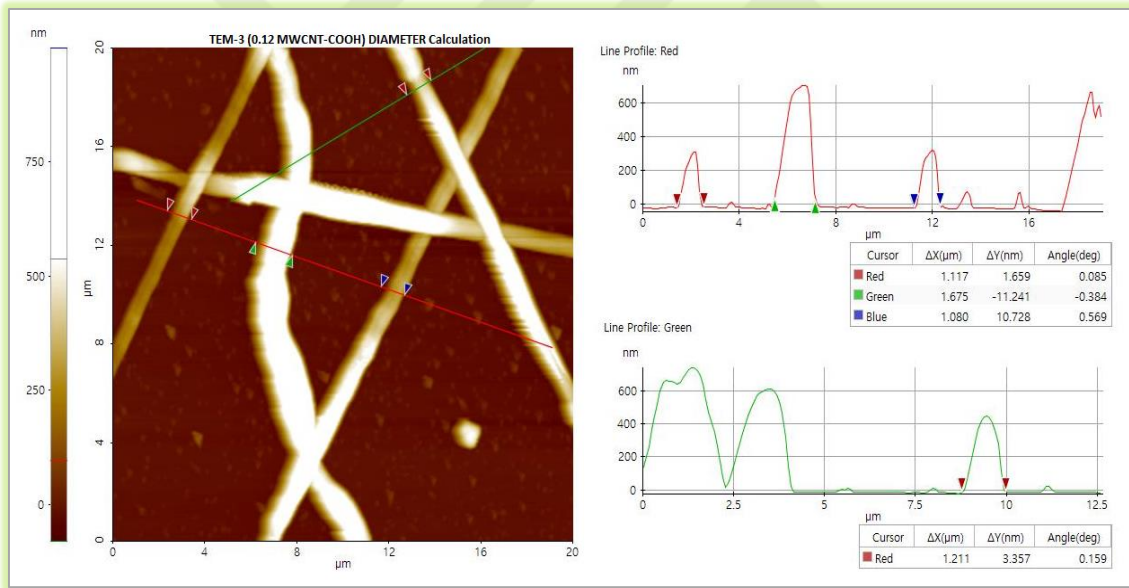
Resim 9.9. PCL/MWCNT-COOH (0,3) için AFM ile hesaplanan çap değerleri

Çizelge 9.4. Üretilen her numunenin taranan 3 bölgesi için hesaplanan ortalama çap değerleri

Biyokompozit	1.Bölge Ortalama Fiber Çapı (nm)	2.Bölge Ortalama Fiber Çapı (nm)	3.Bölge Ortalama Fiber Çapı (nm)	ORTALAMA ÇAP (nm)
Saf PCL	1445	1884	1069	1466
PCL/MWCNT-COOH (0,3)	1540	1462	1310	1437



Resim 9.10. PCL/MWCNT-COOH (0,6) için AFM ile hesaplanan ϕ değerleri



Resim 9.11. PCL/MWCNT-COOH (1,2) için AFM ile hesaplanan ϕ değerleri

Çizelge 9.5. Üretilen her numunenin taranan 3 bölgesi için hesaplanan ortalama ϕ değerleri

Biyokompozit	1.Bölge Ortalama Fiber Çapı (nm)	2.Bölge Ortalama Fiber Çapı (nm)	3.Bölge Ortalama Fiber Çapı (nm)	ORTALAMA ÇAP (nm)
PCL/MWCNT-COOH (0,6)	1056	1836	1155	1349
PCL/MWCNT-COOH (1,2)	1068	1431	1348	1282

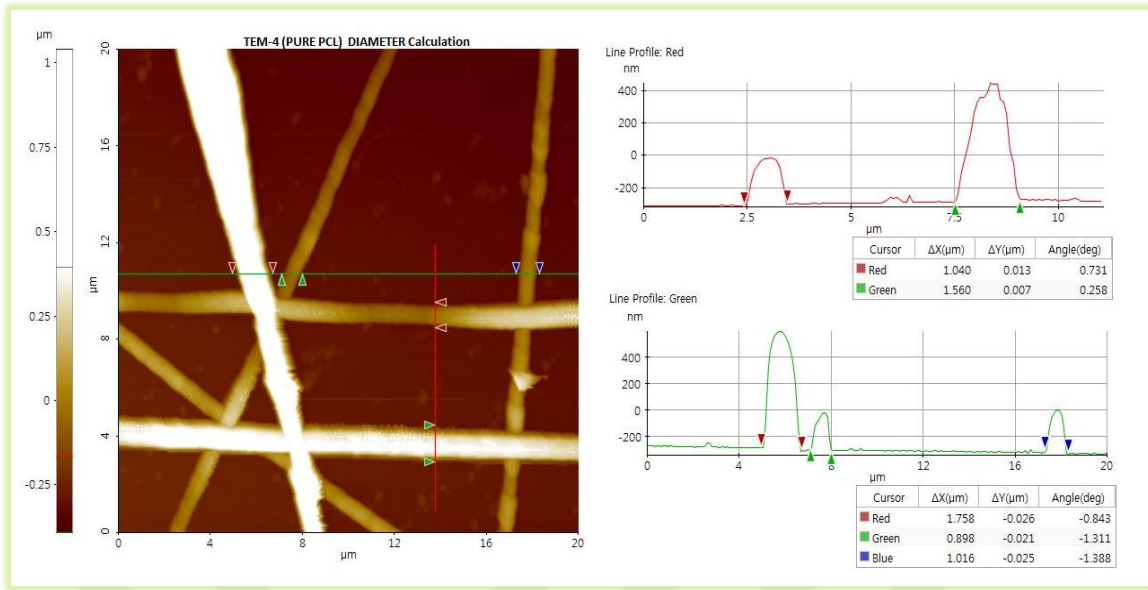
Çizelge 9.6. Saf PCL, PCL/MWCNT-COOH (0,3), PCL/MWCNT-COOH (0,6) ve PCL/MWCNT-COOH (1,2) nanofiberlerinin ortalama çap değerleri

Biyokompozit	Ortalama Çap (nm)
Saf PCL	1466 ± 408
PCL/MWCNT-COOH (0,3)	1437 ± 117
PCL/MWCNT-COOH (0,6)	1349 ± 425
PCL/MWCNT-COOH (1,2)	1282 ± 190

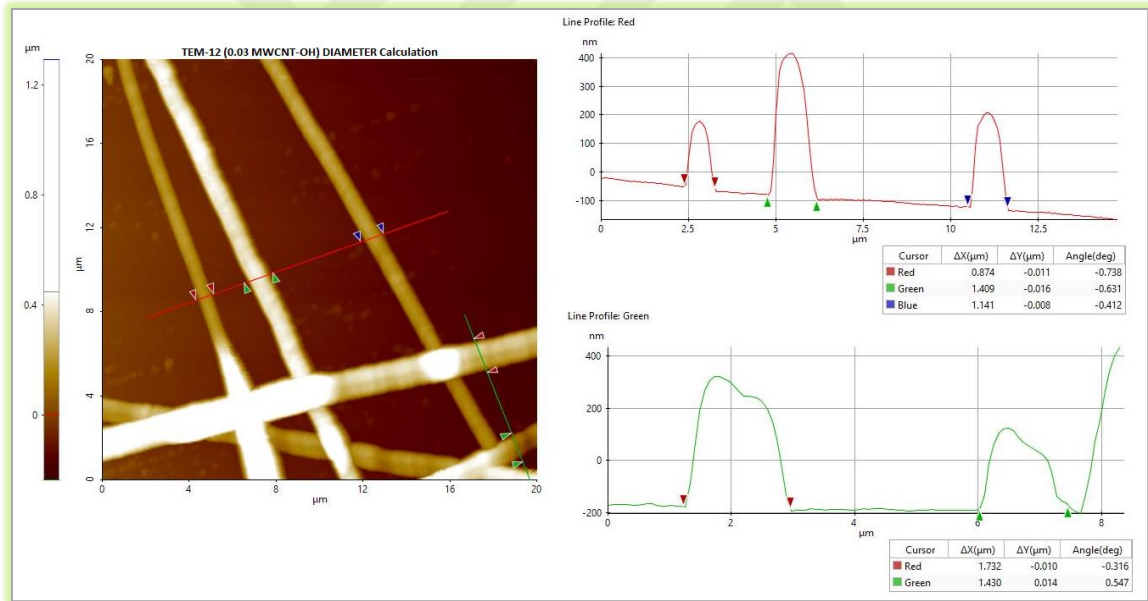
Sırasıyla Resim 9.8, Resim 9.9, Resim 9.10 ve Resim 9.11’de Saf PCL, kütlece %0,3, %0,6 ve %1,2 takviye oranlarında MWCNT-COOH eklenmiş birer AFM örnek çap hesaplama görüntüsü verilmiştir. Çizelge 9.4 ve Çizelge 9.5’te ise biyokompozitlerin tarama görüntüsü üzerinden rastgele seçilen üç bölgede görüntülenen fiber çaplarının ortalama değerleri verilmektedir.

Saf %15 PCL nanofiberlerinin ortalama çap değeri literatür çalışmalarında, %10-%15 PCL polimer konsantrasyon aralığındaki elektro eğrilmiş PCL nanofiberleri için 500 nm-2500 nm arasında değişen çaplarda olduğu kaydedilmiştir (Azimi ve diğerleri, 2014).

Çizelge 9.6’da verilen sonuçlar dahilinde, saf PCL elektro eğrilmiş nanofiberlerinin ortalama fiber çap değeri literatürdeki verileri destekler nitelikte 1466 ± 408 nm olarak hesaplanmıştır. Saf PCL nanofiberlerine %0,3, %0,6 ve %1,2 MWCNT-COOH takviyeleri yapılmış ve hesaplamalar sonucu nanofiber çaplarının sırasıyla 1437 ± 117 nm, 1349 ± 425 nm ve 1282 ± 190 nm olduğu ve fiber çaplarında çok büyük değişimler olmadığı görülmektedir. Literatürel bilgiler doğrultusunda artan takviye oranlarındaki viskozite artışına bağlı olarak fiber çaplarının artması beklenilse de bu çalışmada karbon nanotüp takviyesiyle daha önceki çalışmalarda raporlandığı gibi elektro eğirme esnasında polimer jetin yüksek yük yoğunluklarında, polimer damlacıklarının gerilmesi üzerinde bir artışa yol açtığını ve bunun da fiber çapının azalmasına sebep olduğunu görülmektedir. (Mehrasa ve diğerleri, 2016).



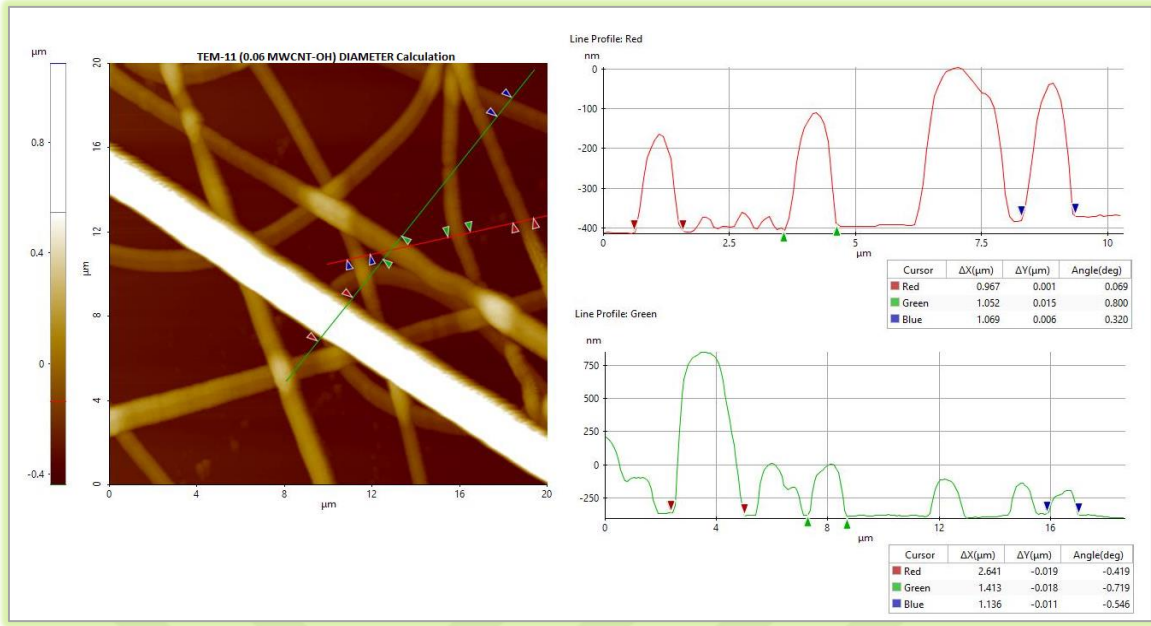
Resim 9.12. Saf PCL için AFM ile hesaplanan çap değerleri



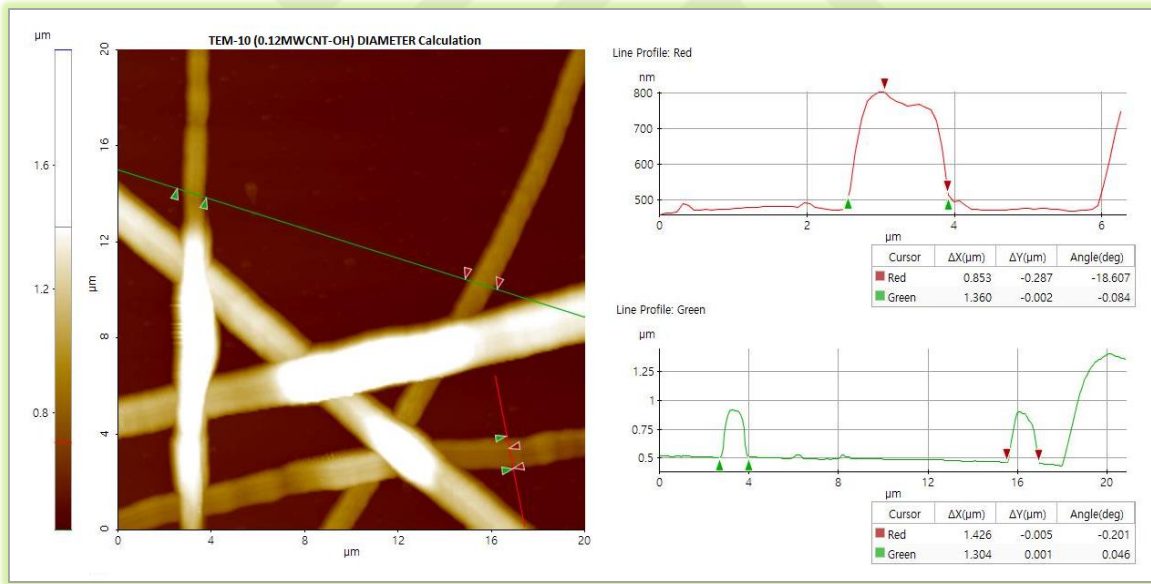
Resim 9.13. PCL/MWCNT-OH (0,3) için AFM ile hesaplanan çap değerleri

Çizelge 9.7. Biyokompozitlerin taranan 3 bölgesi için hesaplanan ortalama çap değerleri

Biyokompozit	1.Bölge Ortalama Fiber Çapı (nm)	2.Bölge Ortalama Fiber Çapı (nm)	3.Bölge Ortalama Fiber Çapı (nm)	ORTALAMA ÇAP (nm)
Saf PCL	1445	1884	1069	1466
PCL/MWCNT-OH (0,3)	1428	1280	1560	1423



Resim 9.14. PCL/MWCNT –OH (0,6) için AFM ile hesaplanan çap değerleri



Resim 9.15. PCL/MWCNT –OH (1,2) için AFM ile hesaplanan çap değerleri

Çizelge 9.8. Biyokompozitlerin taranan 3 bölgesi için hesaplanan ortalama çap değerleri

Biyokompozit	1.Bölge Ortalama Fiber Çapı (nm)	2.Bölge Ortalama Fiber Çapı (nm)	3.Bölge Ortalama FiberÇapı (nm)	ORTALAMA ÇAP (nm)
PCL/MWCNT-OH (0,6)	1462	1081	1534	1359
PCL/MWCNT-OH (1,2)	967	1517	1459	1314

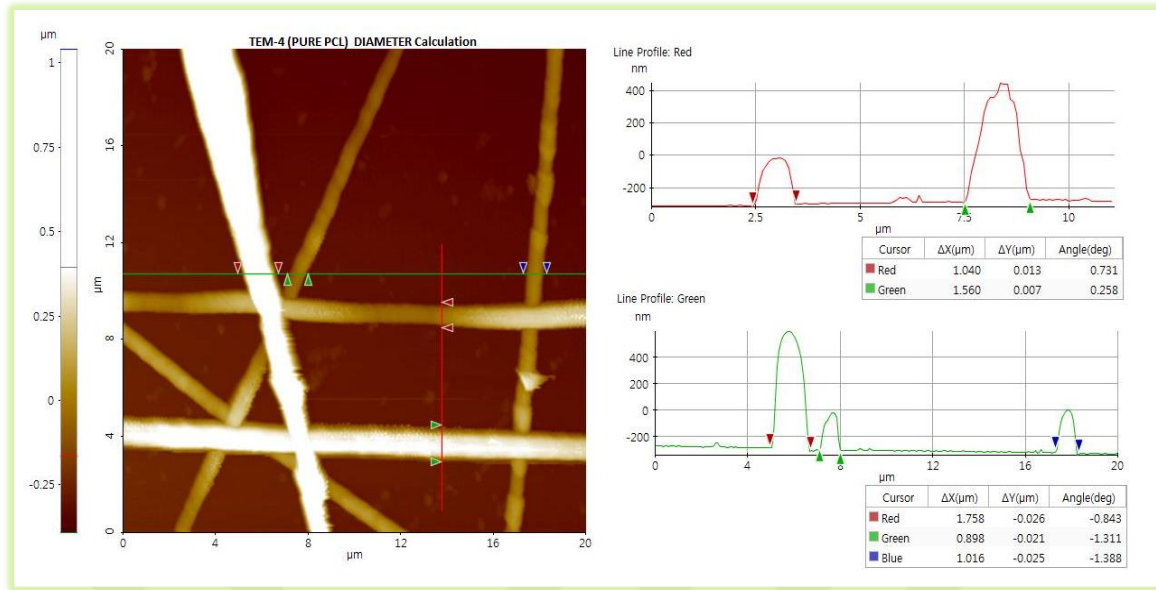
Çizelge 9.9. Saf PCL, PCL/MWCNT-OH (0,3), PCL/MWCNT-OH (0,6) ve PCL/MWCNT-OH (1,2) nanofiberlerinin ortalama çap değerleri

Biyokompozit	Ortalama Çap (nm)
Saf PCL	1466 ± 408
PCL/MWCNT-OH (0,3)	1423 ± 140
PCL/MWCNT-OH (0,6)	1359 ± 244
PCL/MWCNT-OH (1,2)	1314 ± 302

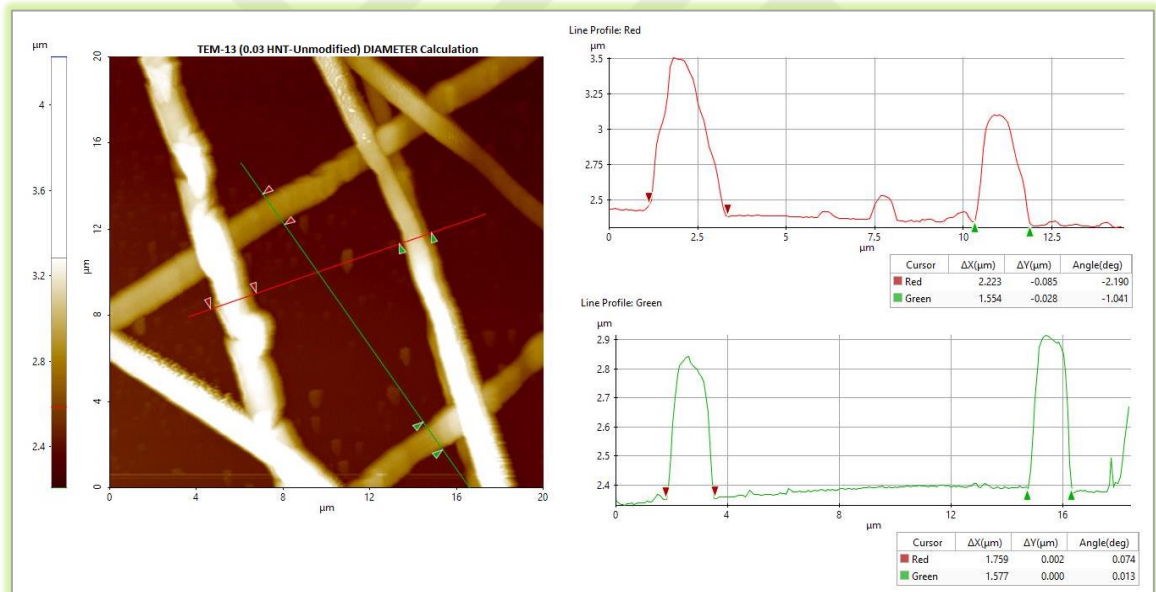
Sırasıyla Resim 9.12, Resim 9.13, Resim 9.14 ve Resim 9.15'te Saf PCL, kütlece %0,3, %0,6 ve %1,2 takviye oranlarında MWCNT-OH eklenmiş birer AFM örnek çap hesaplama görüntüsü verilmiştir. Çizelge 9.7 ve Çizelge 9.8'de ise biyokompozitlerin tarama görüntüsü üzerinden rastgele seçilen üç bölge görüntülenen fiber çaplarının ortalama değerleri verilmektedir.

Karboksilik karbon nanotüpte olduğu gibi Çizelge 9.9'da hesaplanan ortalama çap değerlerine bakıldığında takviye oranına bağlı olarak literatürdeki çalışmalarla raporlanan artan viskozite yönünde fiber çapında artış beklenilse de literatürel bilgiler ışığında polimerik matrise eklenen karbon nanotüp elektriksel iletkenliği artırıcı yönde etki yaratmış ve artan elektriksel iletkenliğin viskoziteye bağlı artan fiber çapını tekrar azalttığı görülmektedir. Neticede fiber çapında büyük ölçüde değişim görülmemektedir. % 0,3, % 0,6 ve % 1,2 MWCNT-OH içeren biyokompozit nanofiberlerin çapları sırasıyla 1423 ± 140 nm, 1359 ± 244 nm ve 1314 ± 302 nm olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlardan, hem MWCNT-COOH hem de MWCNT-OH'nin takviyesiyle çaplarda büyük değişimler meydana gelmediği sonucuna varılabilir.

Takviyeyle artan polimer jetin yüksek yük yoğunluğunun, polimer damlacıklarının gerilimi üzerinde bir artışa yol açtığını ve bunun da fiber çapının azaltılmasına yardımcı olduğu Mehsera ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmayla da kanıtlanmıştır (Mehsera ve diğerleri, 2016). Bunun yanı sıra Anaraki ve arkadaşları ile Bülbül ve arkadaşları çalışmalarında, hazırlanan polimerik solüsyondaki yüksek iletkenlikli MWCNT'lerin varlığının, nanofiberlerin elektro eğirme sırasında çaplarında azalma meydana getirdiğini raporlamıştır (Uzal, Ates, Saki, Bulbul, & Chen, 2017). Bu literatürel bilgiler ışığında kullandığımız polimerik solüsyondaki yüksek iletkenlikli MWCNT'lerin varlığı, nanofiberlerin elektro eğirme sırasında çaplarında azalmasına sebep olduğu doğrulanmıştır (Anaraki ve diğerleri, 2015).



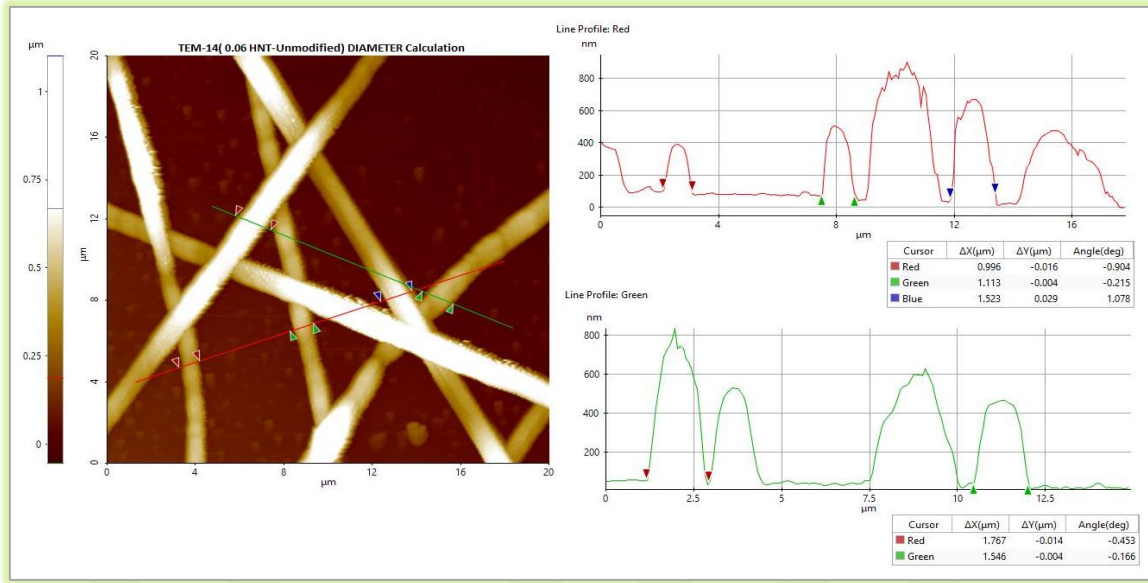
Resim 9.16. Saf PCL için AFM ile hesaplanan çap değerleri



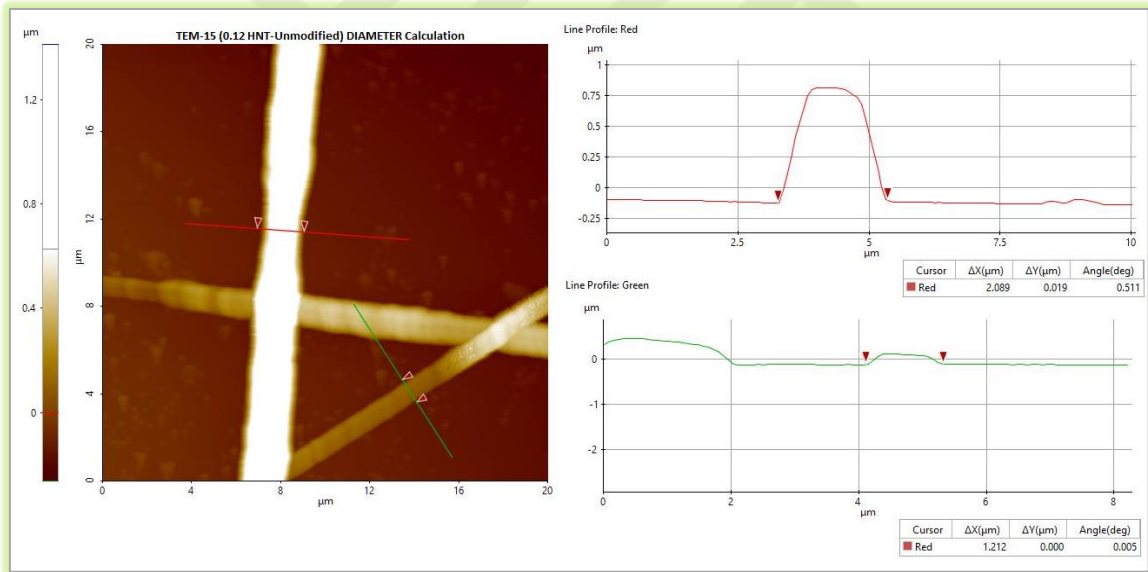
Resim 9.17. PCL/ HNT (0,3) için AFM ile hesaplanan çap değerleri

Çizelge 9.10. Biyokompozitlerin taranan 3 bölgesi için hesaplanan ortalama çap değerleri

Biyokompozit	1.Bölge	2.Bölge	3.Bölge	ORTALAMA ÇAP (nm)
	Ortalama	Ortalama	Ortalama	
	Fiber Çapı (nm)	Fiber Çapı (nm)	Fiber Çapı (nm)	
Saf PCL	1445	1884	1069	1466
PCL/ HNT (0,3)	1561	1681	1799	1680



Resim 9.18. PCL/ HNT (0,6) için AFM ile hesaplanan çap değerleri



Resim 9.19. PCL/ HNT (1,2) için AFM ile hesaplanan çap değerleri

Çizelge 9.11. Biyokompozitlerin taranan 3 bölgesi için hesaplanan ortalama çap değerleri

Biyokompozit	1.Bölge Ortalama Fiber Çapı (nm)	2.Bölge Ortalama Fiber Çapı (nm)	3.Bölge Ortalama Fiber Çapı (nm)	ORTALAMA ÇAP (nm)
PCL/ HNT (0,6)	1389	1758	1851	1666
PCL/ HNT (1,2)	1522	1721	1651	1631

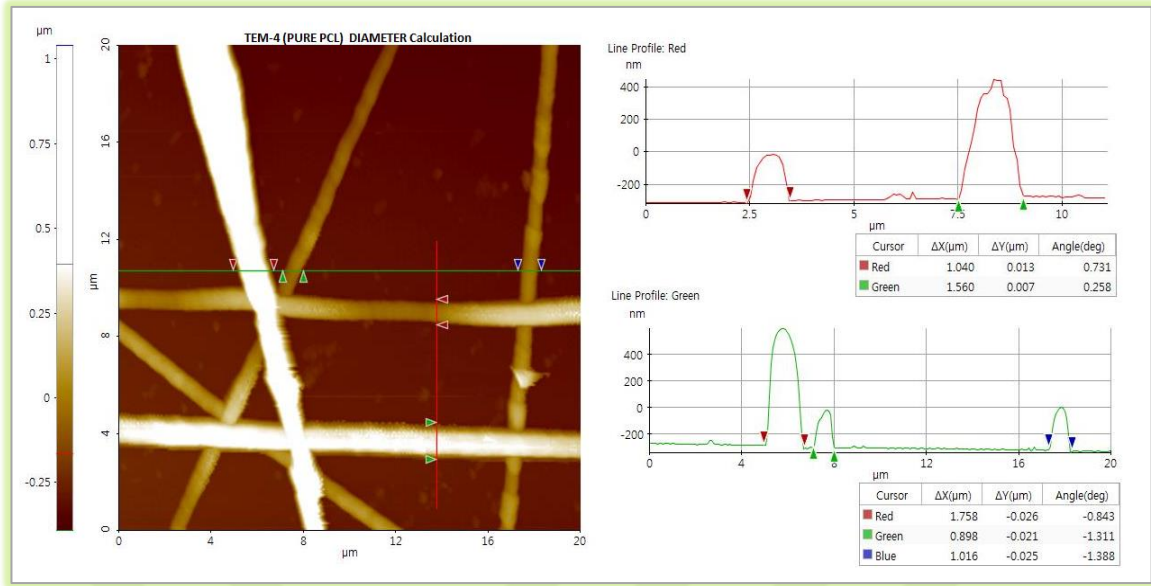
Çizelge 9.12. Saf PCL, PCL/HNT (0,3), PCL/HNT (0,6) ve PCL/HNT (1,2) nanofiberlerinin ortalama çap değerleri

Biyokompozit	Ortalama Çap (nm)
Saf PCL	1466 ± 408
PCL/ HNT(0,3)	1680 ± 119
PCL/ HNT(0,6)	1666 ± 244
PCL/ HNT(1,2)	1631 ± 101

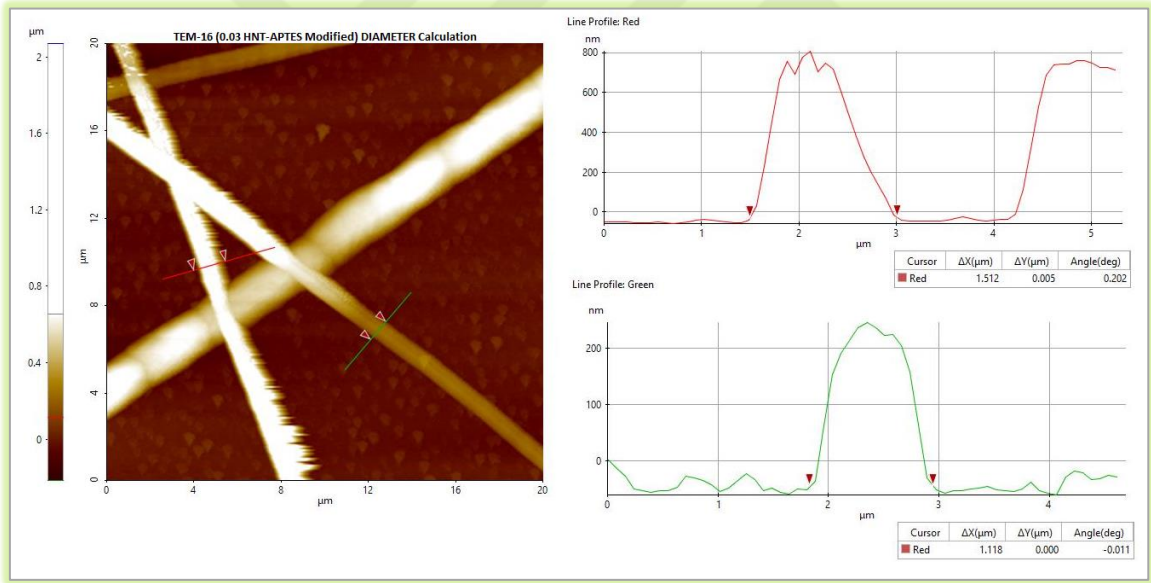
Sırasıyla Resim 9.16, Resim 9.17, Resim 9.18 ve Resim 9.19’da Saf PCL, kütlece %0,3, %0,6 ve %1,2 takviye oranlarında HNT takviyeli birer AFM örnek çap hesaplama görüntüsü verilmiştir. Çizelge 9.10 ve Çizelge 9.11’de ise biyokompozitlerin tarama görüntüsü üzerinden rastgele seçilen üç bölgede görüntülenen fiber çaplarının ortalama değerleri verilmektedir.

Çizelge 9.12’de verilen sonuçlar dahilinde, saf PCL nanofiberi için ortalama çap değeri 1466 ± 408 nm iken modifiyesiz halloysit takviyesiyle 1631 ± 101 nm’ye büyük oranda değişmediği görülmektedir. Buna ithafen, Dong ve arkadaşları PLA/Halloysit nanotüp (HNT) kompozitlerindeki HNT içeriğinin ve HNT modifikasyonunun nanofiber çapı üzerine etkisini inceledikleri çalışmanın sonucunda, Halloysit katkısız 1043 nm olan fiber çap değerinin, HNT takviyesiyle 1163 nm’ye büyük bir artış göstermediği ifade edilmiştir (Dong ve diğerleri, 2015).

Bu çalışmada da kütlece %0,3, %0,6 ve %1,2 halloysit katkısıyla biyokompozit nanofiberlerin çapları sırasıyla 1680 ± 119 nm, 1666 ± 244 nm ve 1631 ± 101 nm olarak hesaplanmış ve çap değerlerinde takviyeye bağlı büyük artışlar gözlemlenmemiştir.



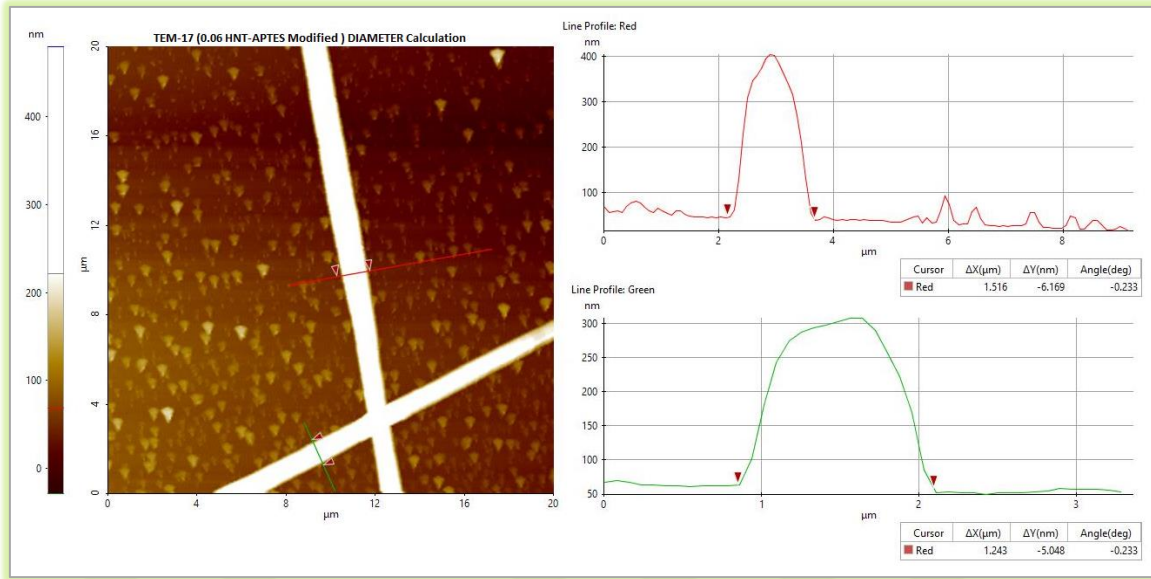
Resim 9.20. Saf PCL için AFM ile hesaplanan çap değerleri



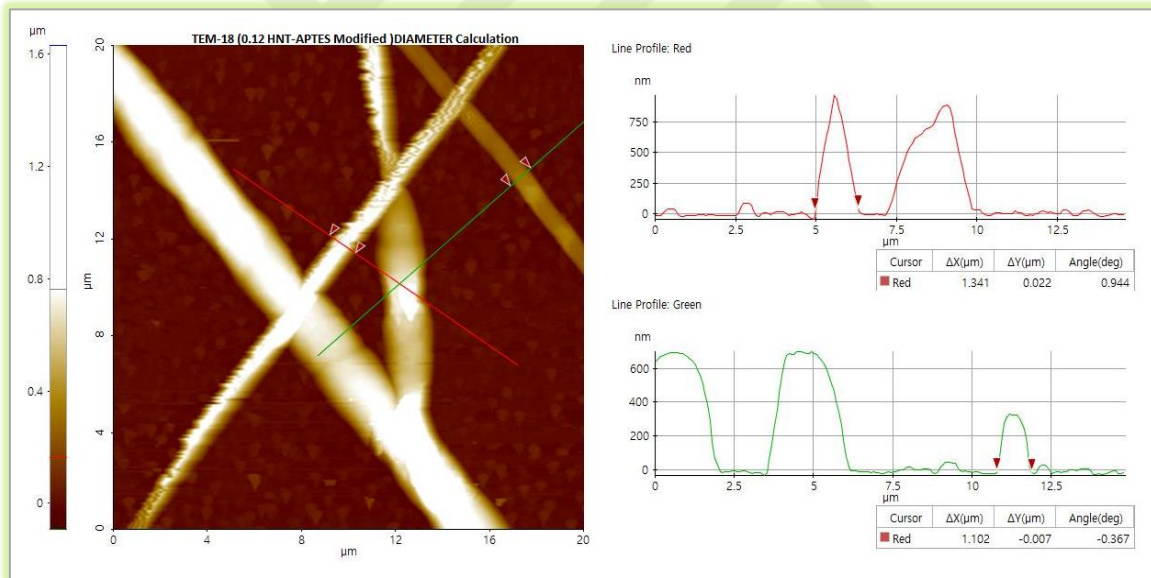
Resim 9.21. PCL/HNT-APTES (0,3) için AFM ile hesaplanan çap değerleri

Çizelge 9.13. Biyokompozitlerin taranan 3 bölgesi için hesaplanan ortalama çap değerleri

Biyokompozit	1.Bölge Ortalama Fiber Çapı (nm)	2.Bölge Ortalama Fiber Çapı (nm)	3.Bölge Ortalama Fiber Çapı (nm)	ORTALAMA ÇAP (nm)
Saf PCL	1445	1884	1069	1466
PCL/HNT-APTES (0,3)	1041	1638	1551	1410



Resim 9.22. PCL/HNT-APTES (0,6) için AFM ile hesaplanan ϕ değerleri



Resim 9.23. PCL/HNT-APTES (1,2) için AFM ile hesaplanan ϕ değerleri

Çizelge 9.14. Biyokompozitlerin taranan 3 bölgesi için hesaplanan ortalama ϕ değerleri

Biyokompozit	1.Bölge	2.Bölge	3.Bölge	ORTALAMA ϕ AP (nm)
	Ortalama	Ortalama	Ortalama	
	Fiber ϕ APı (nm)	Fiber ϕ APı (nm)	Fiber ϕ APı (nm)	
PCL/ HNT-APTES (0,6)	1068	1380	1615	1354
PCL/ HNT-APTES (1,2)	1678	1074	1140	1297

Çizelge 9.15. PCL/HNT-APTES (0,3), PCL/HNT-APTES (0,6) ve PCL/HNT-APTES (1,2) nanofiberlerinin ortalama çap değerleri

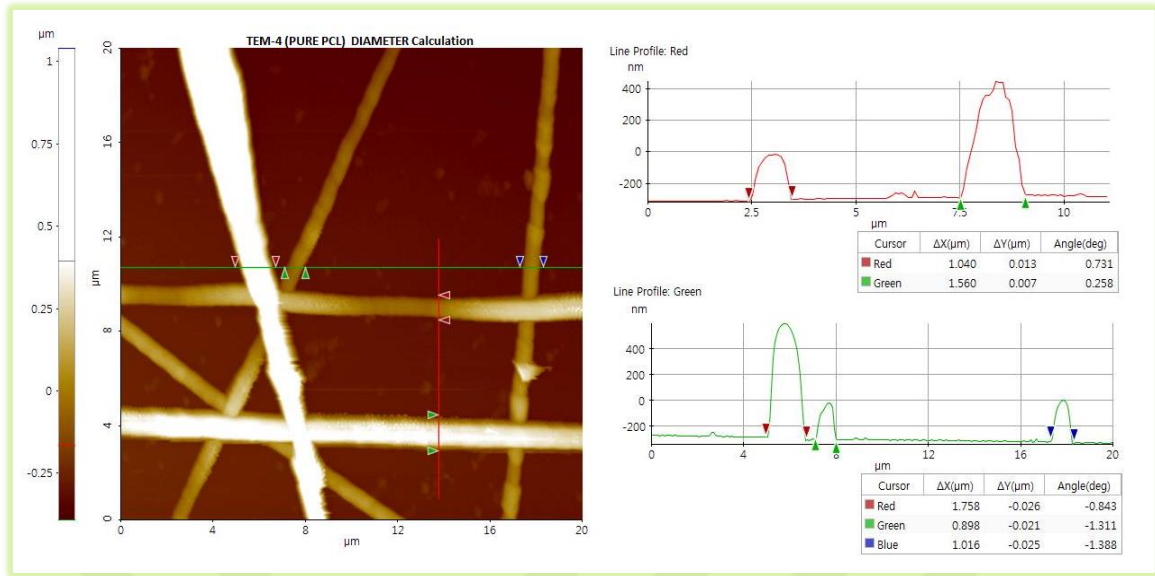
Biyokompozit	Ortalama Çap (nm)
Saf PCL	1466 ± 408
PCL/HNT-APTES (0,3)	1410 ± 323
PCL/HNT-APTES (0,6)	1354 ± 274
PCL/HNT-APTES (1,2)	1297 ± 331

Sırasıyla Resim 9.20, Resim 9.21, Resim 9.22 ve Resim 9.23'te Saf PCL, kütlece %0,3, %0,6 ve %1,2 takviye oranlarında APTES ile modifiye edilmiş HNT takviyeli birer AFM örnek çap hesaplama görüntüsü verilmiştir. Çizelge 9.13 ve Çizelge 9.14'te ise biyokompozitlerin tarama görüntüsü üzerinden rastgele seçilen üç bölgede görüntülenen fiber çaplarının ortalama değerleri verilmektedir.

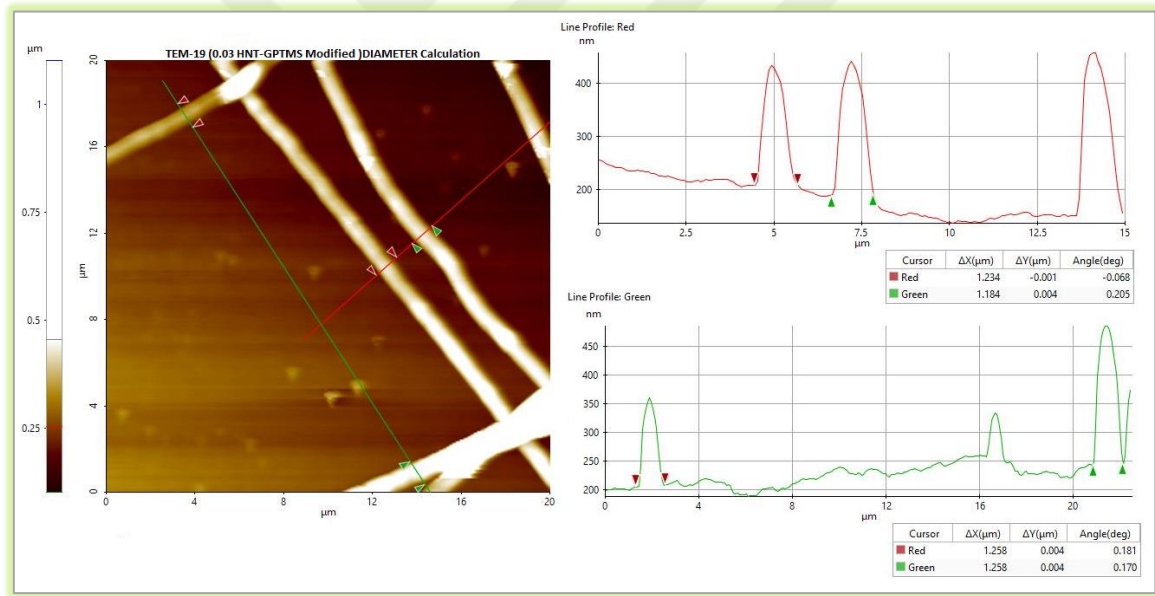
Çizelge 9.15'teki hesaplanan sonuçlar, APTES ile modifiye edilmiş halloysit nanotüp takviyesiyle saf PCL nanofiberinin ortalama çap değerinin 1466 ± 408 nm'den 1297 ± 331 nm'ye azaldığını göstermektedir. Takviye oranına bağlı olarak ortalama çap değerleri de kendi içinde azalma göstermekte, başlangıçta takviyesiz olan 1466 ± 408 nm'değeri sırasıyla 1410 ± 323 nm, 1354 ± 274 nm ve 1297 ± 331 nm'ye azalma göstermektedir.

Literatürdeki bilgiler doğrultusunda, takviye miktarına bağlı olarak ortalama fiber çapındaki azalma modifikasyona bağlı olarak polimer çözeltisinde elektiksel iletkenliği artırmaya yönelik bir etki yaratmış ve bu da polimer damlacıklarının gerilimi üzerinde bir artışa yol açarak nanofiber çapının azaltılmasına sebep olduğu düşünülmektedir.

Ayrıca Dong ve arkadaşları HNT modifikasyonunun nanofiber çapı üzerine etkisini inceledikleri çalışmada, halloysit katkısız 1043 nm olan fiber çap değerinin, modifiyeli halloysit katkısıyla, 966 nm'ye azaldığını raporlamışlardır (Dong ve diğerleri, 2015). Bu da APTES modifikasyonlu çalışmayı doğrular niteliktedir.



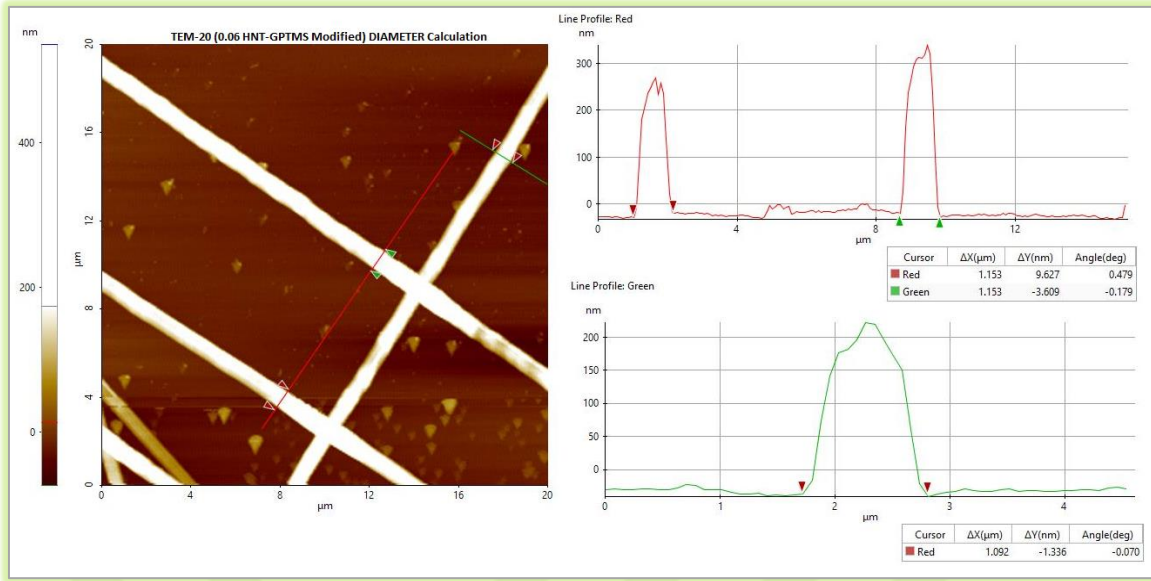
Resim 9.24. Saf PCL için AFM ile hesaplanan çap değerleri



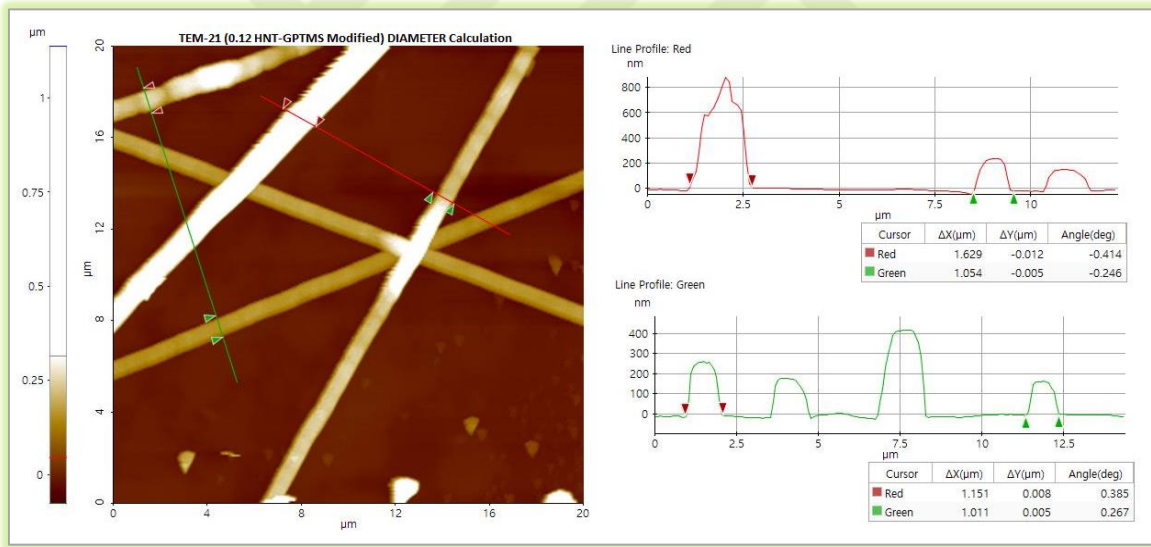
Resim 9.25. PCL/HNT-GPTMS (0,3) için AFM ile hesaplanan çap değerleri

Çizelge 9.16. Biyokompozitlerin taranan 3 bölgesi için hesaplanan ortalama çap değerleri

Biyokompozit	1.Bölge	2.Bölge	3.Bölge	ORTALAMA ÇAP (nm)
	Ortalama Fiber Çapı (nm)	Ortalama Fiber Çapı (nm)	Ortalama Fiber Çapı (nm)	
Saf PCL	1445	1884	1069	1466
PCL/HNT-GPTMS (0,3)	1234	1278	1525	1346



Resim 9.26. PCL/HNT-GPTMS (0,6) için AFM ile hesaplanan çap değerleri



Resim 9.27. PCL/HNT-GPTMS (1,2) için AFM ile hesaplanan çap değerleri

Çizelge 9.17. Biyokompozitlerin taranan 3 bölgesi için hesaplanan ortalama çap değerleri

Biyokompozit	1.Bölge Ortalama Fiber Çapı (nm)	2.Bölge Ortalama Fiber Çapı (nm)	3.Bölge Ortalama FiberÇapı (nm)	ORTALAMA ÇAP (nm)
PCL/HNT-GPTMS (0,6)	1515	1138	1056	1236
PCL/HNT-GPTMS (1,2)	1237	1211	1063	1170

Çizelge 9.18. PCL/HNT-GPTMS (0,3), PCL/HNT-GPTMS (0,6) ve PCL/HNT-GPTMS (1,2) nanofiberlerinin ortalama çap değerleri

Biyokompozit	Ortalama Çap (nm)
Saf PCL	1466 ± 408
PCL/HNT-GPTMS (0,3)	1346 ± 157
PCL/HNT-GPTMS (0,6)	1236 ± 245
PCL/HNT-GPTMS (1,2)	1170 ± 94

Sırasıyla Resim 9.24, Resim 9.25, Resim 9.26 ve Resim 9.27’de Saf PCL, kütlece %0,3, %0,6 ve %1,2 takviye oranlarında GPTMS ile modifiye edilmiş HNT takviyeli birer AFM örnek çap hesaplama görüntüsü verilmiştir. Çizelge 9.16 ve Çizelge 9.17’de ise biyokompozitlerin tarama görüntüsü üzerinden rastgele seçilen üç bölgede görüntülenen fiber çaplarının ortalama değerleri verilmektedir.

Çizelge 9.18’deki verilen AFM kullanılarak hesaplanan sonuçlar, GPTMS ile modifiye edilmiş halloysit nanotüp takviyesiyle saf PCL nanofiberinin ortalama çap değerinin 1466 ± 408 nm’den 1170 ± 94 nm’ye azaldığını göstermektedir. Genel itibariyle takviye oranına bağlı olarak ortalama çap değerleri de kendi içinde azalma göstermektedir. %0,3, %0,6 ve %1,2 takviye oranlarında GPTMS ile modifiye edilmiş HNT takviyeli nanofiberlerin ortalama çapları sırasıyla 1346 ± 157 nm, 1236 ± 245 nm ve 1170 ± 94 nm olarak hesaplanmıştır.

Takviyesiz nanofiber çapına kıyasla, GPTMS takviyeli durumdaki ortalama fiber çapındaki azalma HNT modifikasyonunun polimer çözeltisindeki elektriksel iletkenliği artırmış olma ihtimalini ortaya çıkarmaktadır. Literatürel bilgiler ışığında bu ihtimalden yola çıkarak elektriksel iletkenliği artırmış olması düşünülürse, buna bağlı olarak polimer damlacıklarının gerilimi üzerinde bir artış yaşanmış ve fiber çapı azalması söz konusu olmuştur. Ayrıca Dong ve arkadaşlarının yaptığı çalışma da HNT modifikasyonunun nanofiber çapının azalması yönünde bir etki yarattığını kanıtlamaktadır (Dong ve diğerleri, 2015). Yapılan çalışmada, hem APTES hem de GPTMS modifikasyonlu HNT takviyesinin ortalama fiber çapında azalmaya sebep olduğu ve GPTMS modifikasyonunun ortalama çap değerinde daha fazla azalmaya sebep olduğu görülmektedir.

9.3. Nano-mekanik Karakterizasyon

Elektro eğirme ile üretilen biyokompozit nanofiberlerin mekanik karakterizasyonları AFM nanoindentasyon test ve çekme gerilimi testi ile yapılmıştır.

9.3.1. AFM nanoindentasyon test kuvvet eğrileri ve Young modül değerleri

Biyomedikal uygulamalarda sıklıkla kullanılan PCL polimerinin mekanik dayanımı güçlendirmek için yapılan karbon nanotüp ve halloysit nanotüp katkılarının, üretilen nanokompozit malzemenin mukavemet değerini ne oranda artırdığını görmek adına nanoindentasyon testleri yapılmıştır.

Nanokompozit malzemelerin Young modül değerleri AFM-Nanoindentasyon testleriyle hesaplanmıştır. Nanoindentasyon testleriyle hesaplanan Young modül, bir miktar elastik gerinim yaratabilmek için malzemeye uygulanması gereken gerilim miktarını ifade etmektedir. Elastik malzemelerde, gerilim ve gerinim arasındaki ilişkinin doğrusallığını gösteren eşitliğe, *Hooke kanunu* adını verilmektedir. Young modül (E), Hooke kanununa göre malzemede oluşan gerilim ile gerinim arasındaki oranı vermektedir. Young modül malzemenin elastik esnemeye karşı gösterdiği direncin bir ölçüsü olarak da değerlendirilebilmektedir. Bir malzemenin yüksek bir Young modülüne sahip olması, elastik olarak esnemesinin zor olduğunu, düşük bir değere sahip olması ise nispeten kolayca, elastik biçimde esneyebileceğini göstermektedir.

Yapılan çalışmada hidroksil ve karboksil ile fonksiyonelleştirilmiş MWCNT takviyesinin ve HNT, APTES, GPTMS modifikasyonlu HNT takviyesinin mekanik mukavemete etkisi değerlendirilmiştir. Takviye miktarı ve takviye elemanı değiştirilerek üretilen örneklerle yapılan nanoindentasyon sonucunda kuvvet eğrileri oluşturulmuştur. Kuvvet eğrileri üzerinden Hertz matematiksel model kullanılarak nanokompozitlerin Young modül değerleri hesaplanmıştır.

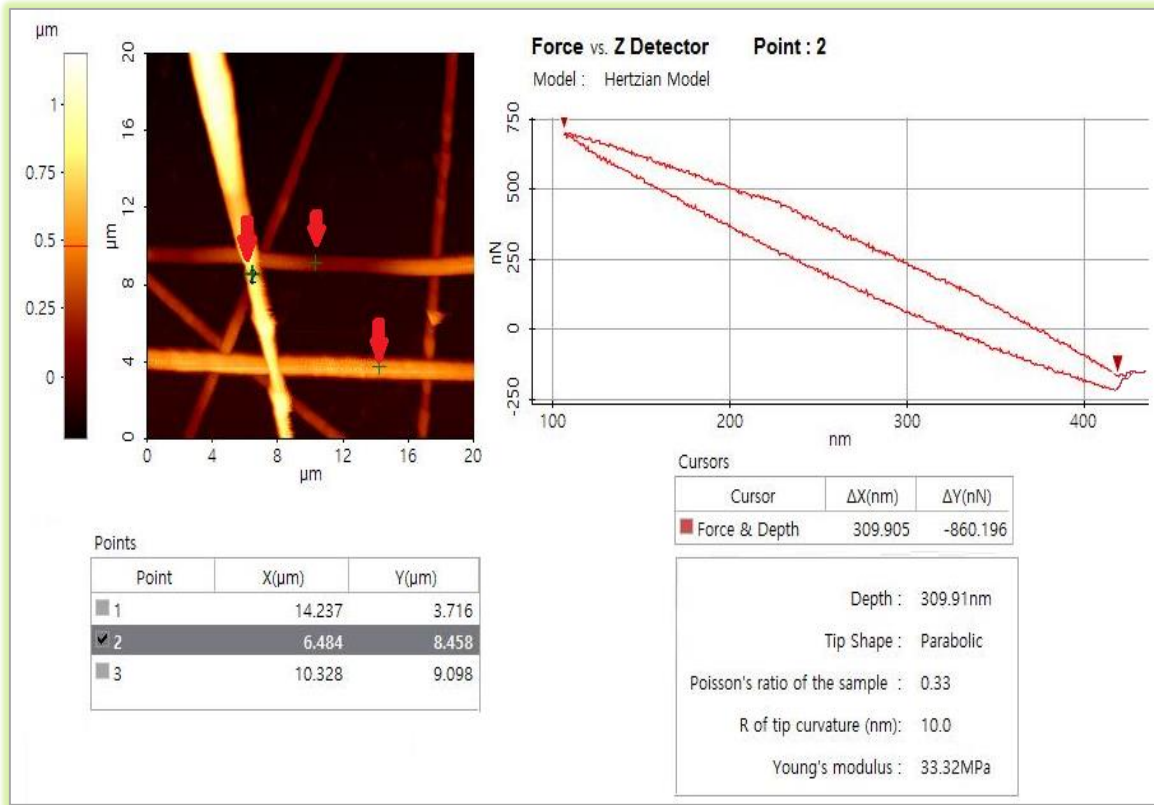
Saf PCL için yapılan nanoindentasyon test sonuçları

Takviye elemanları eklenmeden önce, matris malzemesi olarak seçilen PCL polimerinin mekanik mukavemetini bulmak için saf PCL polimerine üç farklı tarama bölgesinde en az üç indentasyon yapılmıştır. Taranan bölgedeki fiber yoğunluğuna göre indentasyon sayısı 8

ila 10'a kadar artırılmıştır. Takviye elemanları eklendikten sonra da aynı basamaklar tüm numuler için tekrarlanmıştır.

Yapılan tüm nanoindentasyon çalışmalarında eğrilik yarıçapı 10,0 nm olan non-contact parabolik şekilli tip kullanılmıştır. Polimerik yapıdaki malzemelerin Young modül değerini hesaplarken daha az hata oluşumuna sebep olduğu için, bu çalışmadaki tüm indentasyon işlemlerinde polikaprolakton içerikli polimerik yapıdaki tekli fiberler için, Hertz matematiksel model kullanılarak Young modül değerleri hesaplanmıştır (Griepentrog ve diğerleri, 2013; Wu ve diğerleri, 2009). Young modül hesaplanırken bütün numuneler için nanokompozit içerisindeki derişimi, takviye elemanına nazaran çok daha fazla olan polimerin (PCL) Poisson oranı kullanılmıştır. Hesaplamalarda kullanılan örneğin poisson oranı 0,33 olarak alınmıştır.

Resim 9.28'e elektro eğirme ile üretilen takviye elemanı eklenmeden önce saf haldeki PCL örneğinin AFM'de tapping modda tarama sonrası yapılmış indentasyon sonuçlarından biri gösterilmektedir. Resimde Saf PCL örneğine yapılan üç girintinin koordinatları 'Points' tablosunda verilmiştir ve indentasyon yapılan yerler tarama görüntüsü üzerinde oklarla gösterilmiştir. Saf PCL dahil olmak üzere diğer tüm örneklerin nanoindentasyon testleri 0,3µm/s girintileme hızında, hiç gecikme olmadan ve maksimum 2,813 µN (≈ 3 µN) yükleme yapılarak gerçekleştirilmiştir. Resim 9.28'de Saf PCL'nin ikinci girintileme kordinatlarındaki yükleme miktarına bağlı girinti derinliği 309,91 nm olarak kaydedilmiştir. Burada, örneğin birinci tarama bölgesinde yapılan ikinci girintisinin Young Modül değeri, Hertz matematiksel model tabanında 33,32 MPa olarak kuvvet eğrisinden hesaplanmıştır.



Resim 9.28. Saf PCL için AFM kullanılarak nanoindentasyon kuvvet eğrisinin oluşturulması ve Hertz model tabanlı Young modül hesabı

Resim 9.28’de indentasyon sonucunda oluşan Young modül değerini hesapladığımız tipik bir kuvvet eğrisi oluşturulmuştur. Verilen kuvvet eğrisine bakarak tipin numuneye ne oranda yaklaştığını görmek mümkündür. Kuvvet eğrisine göre, girintileme yapılmadan önce piezo örneğin yüzeyine doğru hareket ederken ve tip ucu yüzey ile temas edene kadar uygulanan kuvvet sabit kalmıştır. Tip ile örneğin teması yapılmadan hemen önce tip ucunun çekme kuvvetleri ile yüzeye çekilmesi, kuvvette ufak bir azalmaya neden olmuştur. Piezo yüksekliğinin azaltılması, manivelanın bükülmesine neden olmuş ve bu da artan bir kuvvet sinyali ile sonuçlanmıştır. Boşaltma (tahliye) esnasında ise piezo geri çekilerek tipin örnek yüzeyinden ayrılana kadar manivela sapmasını azaltmış ve örneğe yüklenen kuvvet azalma göstermiştir. Resim 9.28’deki kuvvet eğrisine benzer şekilde indentasyon işleminin yapıldığı bütün numunelerde aynı basamakların görülebileceği tipik kuvvet eğrileri oluşmuştur.

Saf PCL için üç tarama bölgesinde çok sayıda yapılan indentasyon sonucunda örneğin Young modül değeri 29 MPa olarak bulunmuştur (Çizelge 9.19). Ve bulunan bu değer literatürdeki Hosseinabadi ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, saf PCL

nanofiberleri için bulunan Young modül değeriyle örtüşmektedir (Jahanmard-Hosseiniabadi ve diğerleri, 2018).

Çizelge 9.19. Saf PCL örneğinin tarama bölgelerindeki indentasyon ortalamaları ve örneğin Young modül değeri

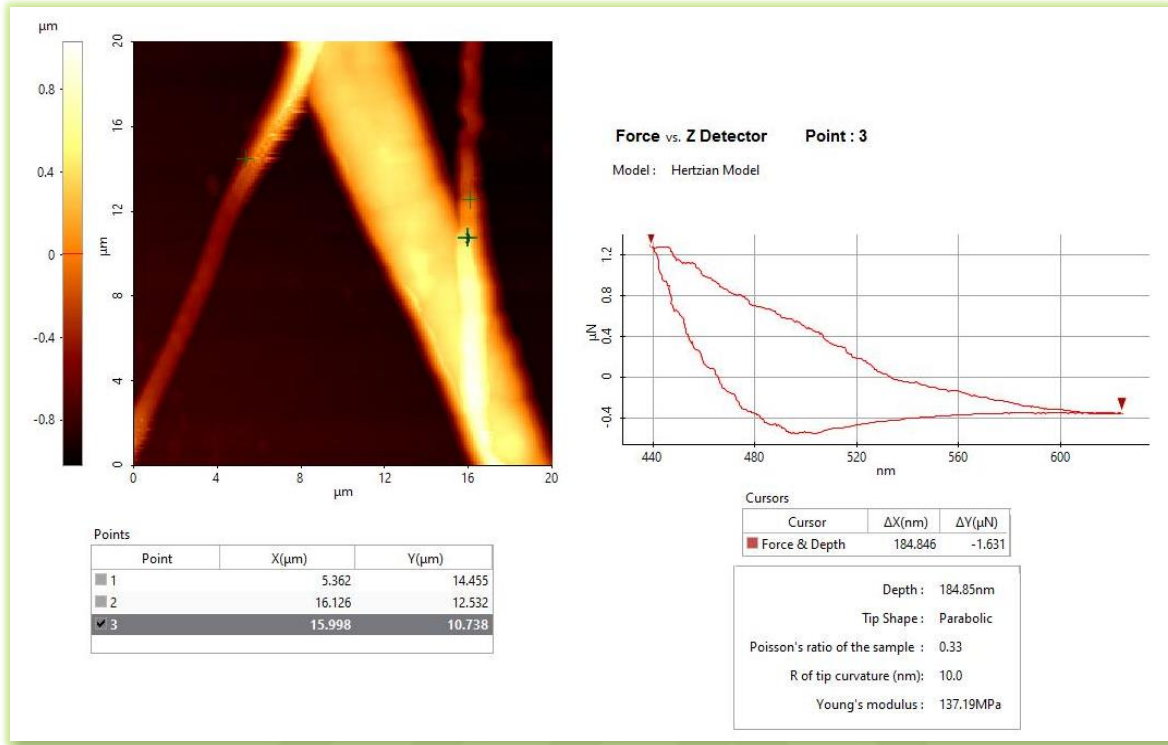
Bölge İndentasyonlarının Ortalamaları	Young Modül (MPa)
1. Bölge İndentasyonlarının ortalaması	34
2. Bölge İndentasyonlarının ortalaması	6
3. Bölge İndentasyonlarının ortalaması	48
Örneğin Young Modülü	29

Bu değer her ne kadar literatürdeki değerlerle örtüşse de biyomedikal uygulamalar ve yapay kemik doku uygulamaları için düşük bir mukavemet değeridir. Saf PCL biyomedikal uygulamalar için sıklıkla tercih edilen ancak mekanik dayanımı zayıf olması sebebiyle yetersiz kalan bir polimerdir. Bu çalışmada modifikasyonlarla ve fonksiyonel gruplarla zenginleştirilmiş takviyeler PCL polimer matrisine eklenerek mukavemet değerinin artması beklenmektedir.

PCL polimer matrisine MWCNT–COOH takviyesi sonrasında yapılan nanoindentasyon test sonuçları

PCL polimer matrisine kütlece %0,3, %0,6 ve %1,2 takviye oranlarında karboksil ile fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüp (MWCNT–COOH) takviyesi yapılmıştır. Aşağıda her üç takviye oranı için PCL/MWCNT–COOH nanokompozitinin AFM’de tapping modda tarama sonrası yapılmış indentasyon sonuçlarından biri gösterilmektedir.

■ PCL/MWCNT–COOH (0,3) örneğinin nanoindentasyon test sonuçları



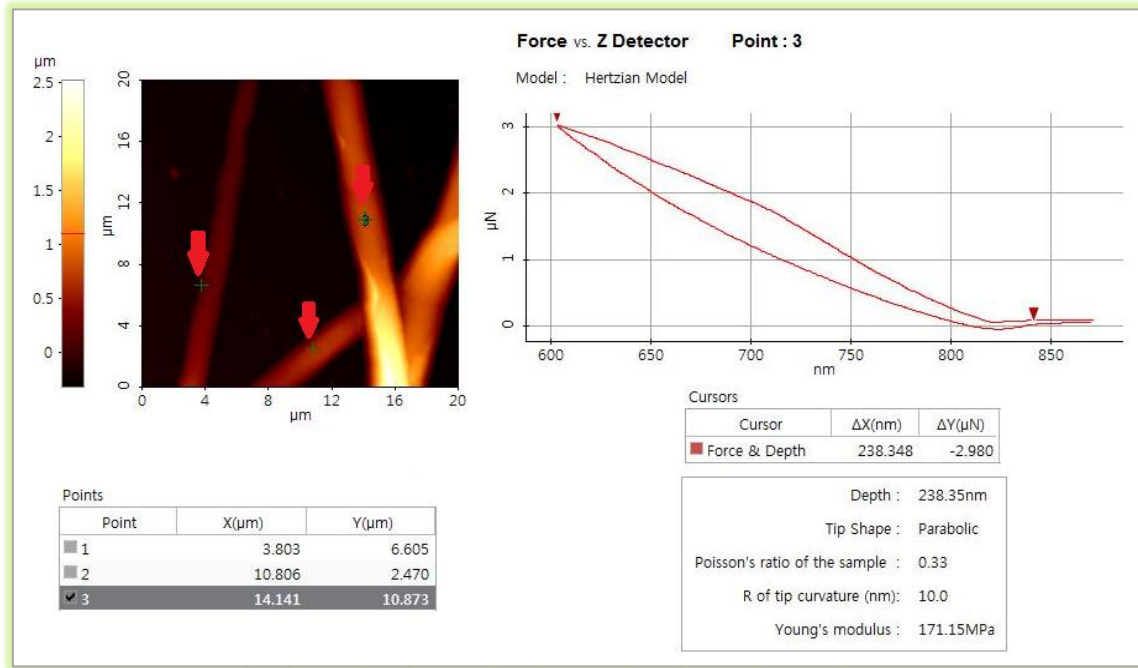
Resim 9.29. Kütlece %0,3 takviye oranında PCL/MWCNT–COOH için nanoindentasyon kuvvet eğrisinin oluşturulması ve Young modül hesabı

Resim 9.29’da kütlece %0,3 takviye oranındaki PCL/MWCNT–COOH örneğinin ikinci tarama bölgesinde yapılan üçüncü girintisinin Young Modül değeri, Hertz matematiksel model tabanında 137,19 MPa olarak kuvvet eğrisinden hesaplanmıştır. Yapılan üçüncü girintileme kordinatlarındaki bu yükleme miktarına bağlı girinti derinliği 184,85 nm olarak kaydedilmiştir. Taranan bölgedeki indentasyon ortalamaları ise Çizelge 9.20’de verilmiştir.

Çizelge 9.20. PCL/MWCNT–COOH (0,3) örneğinin tarama bölgelerindeki indentasyon ortalamaları ve örneğin Young modül değeri

Bölge İndentasyonlarının ortalamaları	Young Modül (MPa)
1. Bölge İndentasyonlarının ortalaması	87
2. Bölge İndentasyonlarının ortalaması	53
3. Bölge İndentasyonlarının ortalaması	122
Örneğin Young Modülü	87

■ PCL/MWCNT–COOH (0,6)örneğinin nanoindentasyon test sonuçları



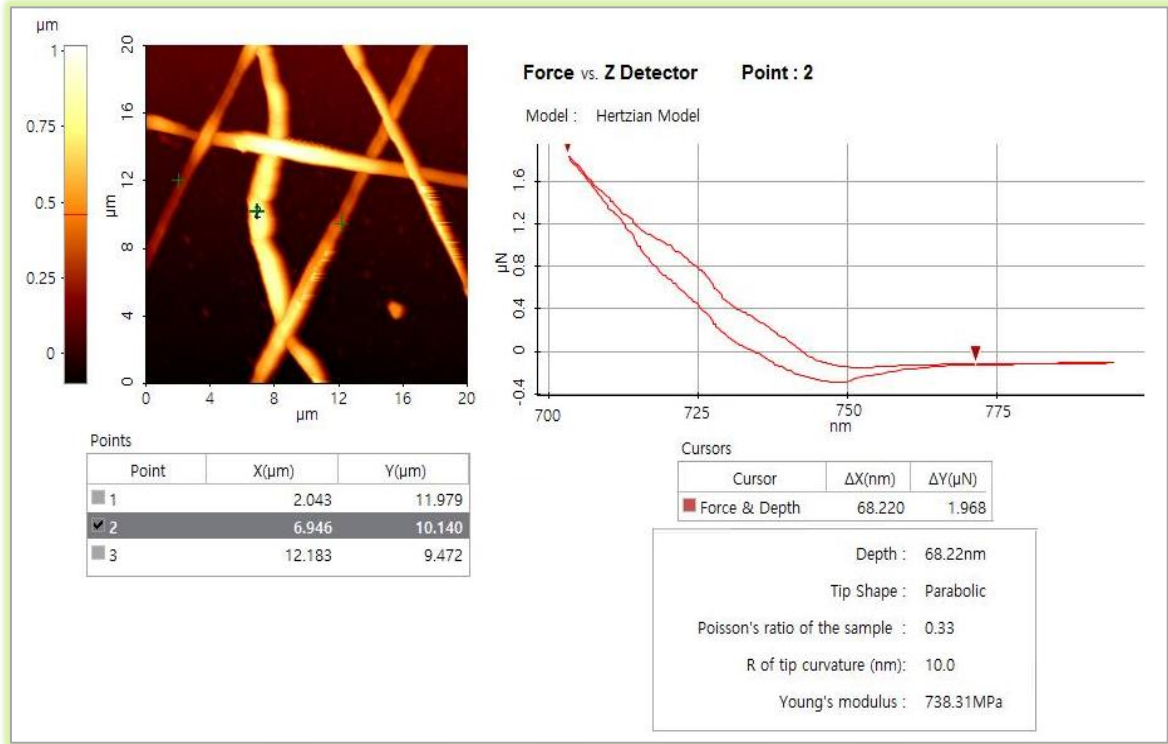
Resim 9.30. Kütlece %0,6 takviye oranında PCL/MWCNT–COOH için nanoindentasyon kuvvet eğrisinin oluşturulması ve Young modül hesabı

Resim 9.30'da kütlece %0,6 takviye oranındaki PCL/MWCNT–COOH örneğin ikinci tarama bölgesinde yapılan üçüncü girintisinden kuvvet eğrisi oluşturulmuş ve bu eğri üzerinden Young modül değeri, Hertz matematiksel model kullanılarak 171,15 MPa olarak hesaplanmıştır. Üçüncü girintileme kordinatlarındaki yükleme miktarına bağlı girinti derinliği 238,35 nm olarak kaydedilmiştir. Resim 9.30'da verilen kuvvet eğrisi diğer örneklerin kuvvet eğrilerine benzemektedir ve literatüre uygun şekilde elde edilmiştir. Taranan bölgedeki indentasyon değerlerinin ortalamaları ve örneğin ortalama Young modülü Çizelge 9.21'de verilmiştir.

Çizelge 9.21. PCL/MWCNT–COOH (0,6) örneğinin tarama bölgelerindeki indentasyon ortalamaları ve örneğin Young modül değeri

Bölge İndentasyonlarının ortalamaları	Young Modül (MPa)
1. Bölge İndentasyonlarının ortalaması	52
2. Bölge İndentasyonlarının ortalaması	129
3. Bölge İndentasyonlarının ortalaması	105
Örneğin Young Modülü	95

■ PCL/MWCNT–COOH (1,2) örneğinin nanoindentasyon test sonuçları



Resim 9.31. Kütlece %1,2 takviye oranında PCL/MWCNT–COOH için nanoindentasyon kuvvet eğrisinin oluşturulması ve Young modül hesabı

Resim 9.31’de kütlece %1,2 takviye oranında PCL/MWCNT–COOH örneğinin ikinci tarama bölgesinde yapılan ikinci girintisinin oluşturulmuş kuvvet eğrisiyle hesaplanan Young Modül değeri 738,31 MPa’dır. 3 μN yükleme yapılarak gerçekleştirilen nanoindentasyon testinde, ikinci girintileme kordinatlarındaki yüklemeye bağlı girinti derinliği 68,22 nm olarak kaydedilmiştir. Taranan bölgelerdeki indentasyon değerlerinin ortalamaları ise Çizelge 9.22’de verilmiştir.

Çizelge 9.22. PCL/MWCNT–COOH (1,2) örneğinin tarama bölgelerindeki indentasyon ortalamaları ve örneğin Young modül değeri

Bölge İndentasyonlarının ortalamaları	Young Modül (MPa)
1. Bölge İndentasyonlarının ortalaması	645
2. Bölge İndentasyonlarının ortalaması	563
3. Bölge İndentasyonlarının ortalaması	643
Örneğin Young Modülü	617

%0,3 takviye oranındaki PCL/MWCNT–COOH için üç tarama bölgesinde defalarca yapılan indentasyonlar sonucunda örneğin Young modül değeri 87 MPa olarak bulunmuştur. Wang ve arkadaşları MWCNT ilavesiyle PCL'nin mekanik mukavemetinin %182,4 arttığını raporlamışlardır (Wang ve diğerleri, 2017). Saf PCL ile karşılaştırıldığında 29 MPa olan mekanik mukavemet değeri literatürdeki sonuçları karşılar nitelikte %0,3 karbon nanotüp takviyesiyle yaklaşık üç kat artış göstererek 87 MPa'a yükseltmiştir.

Takviye oranı artırılıp %0,6 olduğu durumda ise PCL/MWCNT–COOH için üç tarama bölgesinde yapılan indentasyonlar sonucunda örneğin Young modül değeri 95 MPa olarak bulunmuştur. Saf PCL ile karşılaştırıldığında 29 MPa olan Young modül değeri karbon nanotüp takviyesiyle 95 MPa'a üç kattan fazla artış göstermektedir. Karbon nanotüp takviyesi mekanik dayanımı artırmakla beraber eklenen takviye oranındaki artışa bağlı olarak mekanik dayanım 87 MPa'dan 95 MPa'a artış göstermiştir.

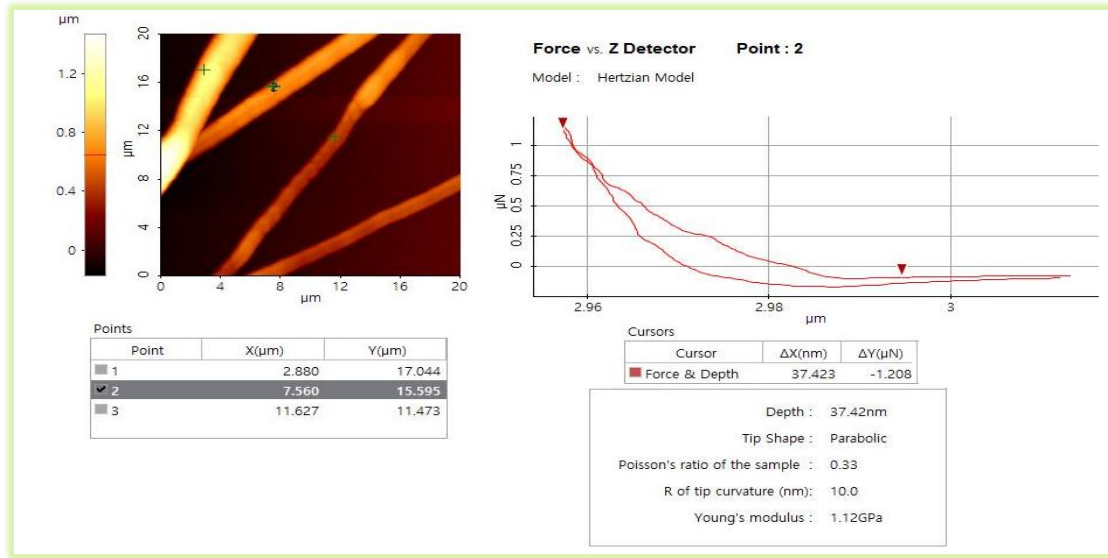
%1,2 takviye oranındaki PCL/MWCNT–COOH için üç tarama bölgesinde yapılan indentasyonlarla ise örneğin Young modül değeri 617 MPa'a yükselmiştir. Bu değer PCL nanokompozitini yapay kemik doku iskelesi çalışmalarında kullanılabileceği mekanik dayanıma ulaştırmıştır. Saf PCL ile karşılaştırıldığında Young modül değeri kütlegece %1,2 karbon nanotüp takviyesiyle yaklaşık 21 kat artırarak 617 MPa olmuş ve mekanik dayanım gerektiren biyomedikal uygulamalarda PCL polimerine kullanım imkanı doğurmuştur.

Saf PCL polimerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla sırasıyla kütlegece %0,3, %0,6 ve %1,2 takviye oranlarında karboksil gruplarıyla fonksiyonelleştirilmiş karbonnanotüp takviyeleri yapılmıştır. Mekanik dayanımı artırma konusunda elektro eğrilmiş kompozit nanofiberlerin tasarımında en umut verici adaylardan biri olan karbon nanotüp, polimer matrisine artan takviye oranlarında eklendiğinde beklendiği gibi Young modül değerlerinde artışa sebep olmuştur (Gholizadeh ve diğerleri, 2017).

PCL matrisine MWCNT–OH takviyesi sonrasında yapılan nanoindentasyon test sonuçları

PCL polimer matrisine kütlece %0,3, %0,6 ve %1,2 takviye oranlarında hidroksil ile fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüp takviyesi yapıldığı durumda Hidroksil fonksiyonel grubunun mekanik dayanıma etkisini gözlemlemek adına indentasyonlar yapılmış ve üç takviye oranı için örnek tapping modda alınan indentasyon sonuçları aşağıda verilmiştir.

■ PCL/MWCNT–OH (0,3) örneğinin nanoindentasyon test sonuçları



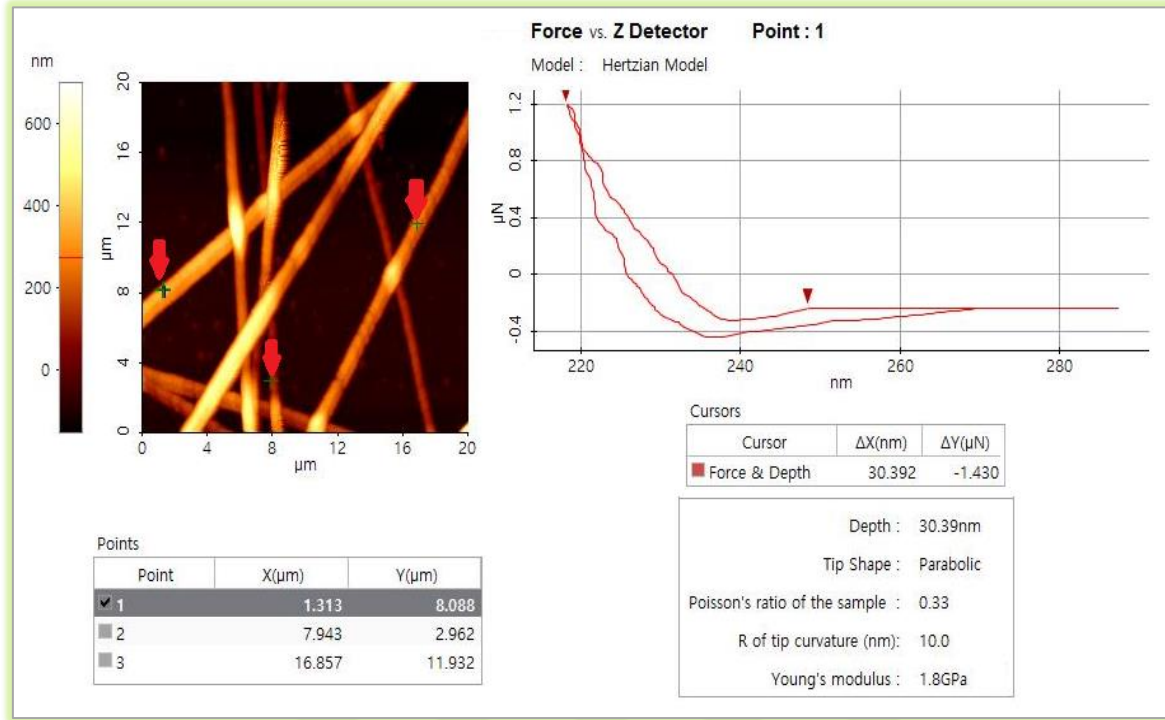
Resim 9.32. Kütlece %0,3 takviye oranında PCL/ MWCNT–OH nanoindentasyon kuvvet eğrisinin oluşturulması ve Young modül hesabı

Resim 9.32’de kütlece %0,3 hidroksil ile fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüp içeren (MWCNT–OH), PCL nanokompozitinin ikinci tarama bölgesinde yapılan ikinci girintisinin Young Modül değeri, Hertz matematiksel model tabanında 1120 MPa olarak kuvvet eğrisinden hesaplanmıştır. Yapılan nanoindentasyon testinde, ikinci girintileme koordinatlarındaki yüklemeye bağlı girinti derinliği 37,42 nm olarak kaydedilmiştir. Tarama bölgelerindeki indentasyon değerlerinin ortalamaları Çizelge 9.23’te verilmiştir.

Çizelge 9.23. PCL/MWCNT–OH (0,3) örneğinin tarama bölgelerindeki indentasyon ortalamaları ve örneğin Young modül değeri

Bölge İndentasyonlarının Ortalamaları	Young Modül (MPa)
1. Bölge İndentasyonlarının ortalaması	1035
2. Bölge İndentasyonlarının ortalaması	1908
3. Bölge İndentasyonlarının ortalaması	1018
Örneğin Young Modülü	1320

■ PCL/MWCNT–OH (0,6)örneğinin nanoindentasyon test sonuçları



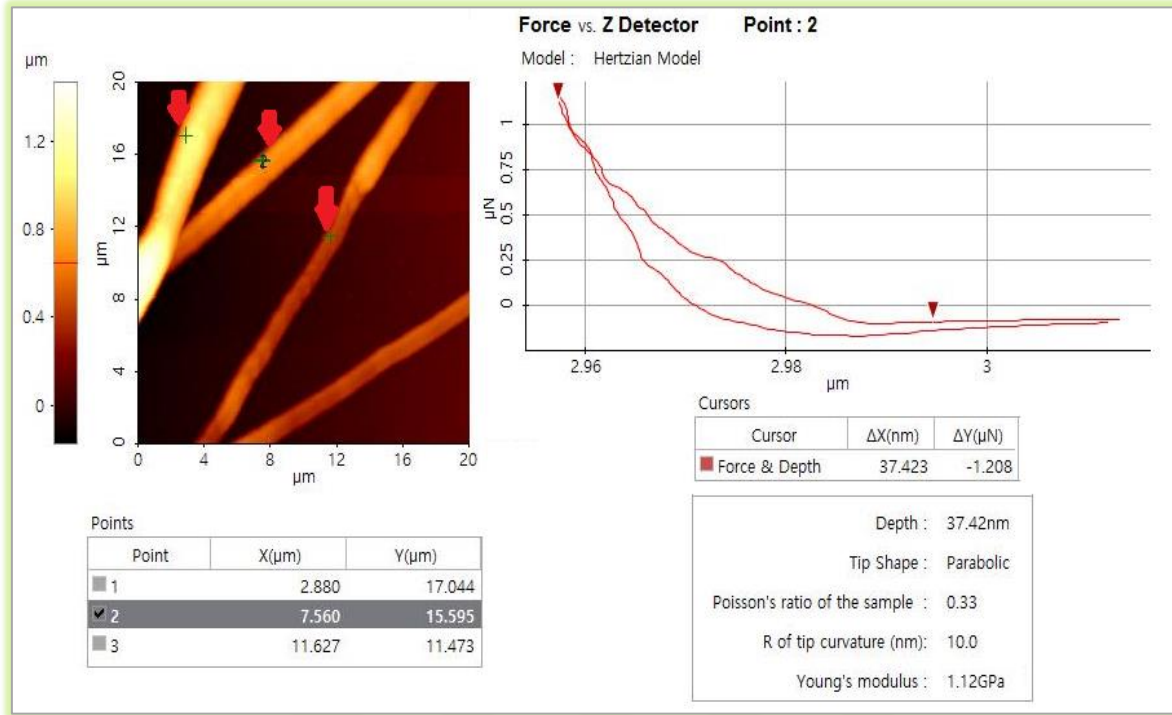
Resim 9.33. Kütlece %0,6 takviye oranında PCL/ MWCNT–OH nanoindentasyon kuvvet eğrisinin oluşturulması ve Young modül hesabı

Resim 9.33'te kütlece %0,6 hidroksil ile fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüp içeren (MWCNT–OH) örneğinin birinci tarama bölgesinde yapılan birinci girintisinin sonucu oluşturulan kuvvet eğrisiyle Hertz metodu kullanılarak hesaplanan Young Modül değeri 1800,0 MPa olarak kaydedilmiştir. Nanoindentasyon işlemi ile birinci girintileme kordinatlarındaki yüklemeye bağlı girinti derinliği 30,39 nm olarak hesaplanmıştır. Taranan bölgedeki indentasyon değerlerinin ortalamaları ise Çizelge 9.24'de verilmiştir.

Çizelge 9.24. PCL/MWCNT–OH (0,6) örneğinin tarama bölgelerindeki indentasyon ortalamaları ve örneğin Young modül değeri

Bölge İndantasyonlarının ortalamaları	Young Modül (MPa)
1. Bölge İndantasyonlarının ortalaması	1964
2. Bölge İndantasyonlarının ortalaması	1888
3. Bölge İndantasyonlarının ortalaması	1516
Örneğin Young Modülü	1790

■ PCL/MWCNT–OH (1,2) örneğinin nanoindentasyon test sonuçları



Resim 9.34. Kütlece %1,2 takviye oranında PCL/ MWCNT–OH nanoindentasyon kuvvet eğrisinin oluşturulması ve Young modül hesabı

Resim 9.34'te kütlece %1,2 takviye oranında hidroksil ile fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüp içeren (MWCNT–OH), örneğin ikinci tarama bölgesinde yapılan indentasyonunun ikinci girintisinin Young Modül değeri, Hertz matematiksel model tabanında 1120,0 MPa olarak kuvvet eğrisinden hesaplanmıştır. Nanoindentasyon testiyle, ikinci girintileme kordinatlarındaki yüklemeye bağlı girinti derinliği 37,42 nm olarak kaydedilmiştir. taranan bölgedeki indentasyon değerlerinin ortalamaları ise Çizelge 9.25'te verilmiştir.

Çizelge 9.25. PCL/MWCNT–OH (1,2) örneğinin tarama bölgelerindeki indentasyon ortalamaları ve örneğin Young modül değeri

Bölge İndantasyonlarının ortalamaları	Young Modül (MPa)
1. Bölge İndantasyonlarının ortalaması	1194
2. Bölge İndantasyonlarının ortalaması	2679
3. Bölge İndantasyonlarının ortalaması	3571
Örneğin Young Modülü	2481

%0,3 takviye oranında PCL/MWCNT–OH için üç tarama bölgesinde yapılan bir çok indentasyon sonucu örneğin Young modül değeri 1320 MPa olarak bulunmuştur. Saf PCL ile karşılaştırıldığında 29 MPa olan Young modül değeri kütlece %0,3 hidroksil ile fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüp takviyesiyle yaklaşık 45 kat artarak 1320 MPa olmuştur. Ayrıca bu sonuçlar aynı orandaki hidroksilik karbon nanotüpün karboksilik nanotüpe kıyasla çok daha fazla mekanik dayanım sağladığını göstermektedir.

Kütlece %0,6 takviye oranındaki PCL/MWCNT– OH için üç tarama bölgesinde yapılan indentasyon sonucunda ise örneğin Young modül değeri 1789 MPa olarak bulunmuştur. Saf PCL ile karşılaştırıldığında 29 MPa olan Young modül değeri kütlece %0,6 hidroksil ile fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüp takviyesiyle yaklaşık 61 kat artmıştır. Karboksil ile fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüpte olduğu gibi artan takviye miktarına bağlı olarak Young modül değeri, hidroksil ile fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüp takviyesinde de artış göstermiştir.

Kütlece %1,2 takviye oranında hidroksil ile fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüp takviyeli PCL nanokompozitinin indentasyon test sonuçları saf PCL'nin 29 MPa olan Young modül değerini yaklaşık 85 kat artırarak 2481 MPa'a taşıdığını göstermektedir. Saf PCL örneğine kıyasla muazzam yüksek mukavemet değerlerine ulaşılmıştır. Ayrıca bu sonuçlar aynı orandaki karboksilik nanotüp takviyesiyle 617 MPa olan Young modül değerini hidroksilik karbon nanotüp takviyesiyle yaklaşık 4 kat artırarak 2481 MPa'a ulaştığını, karboksilik nanotüpe kıyasla çok daha fazla mekanik dayanım sağladığını göstermektedir. Sonuçlar, hidroksilik karbon nanotüp takviyesinin (MWCNT-OH) fonksiyonelleşmeden kaynaklanan daha iyi dispersiyon (dağılma) ve daha güçlü MWCNT/PCL matris yapışması ile ilişkili olarak daha yüksek Young Modül değerlerine ulaşıldığını göstermiştir (Ma ve diğerleri, 2010)

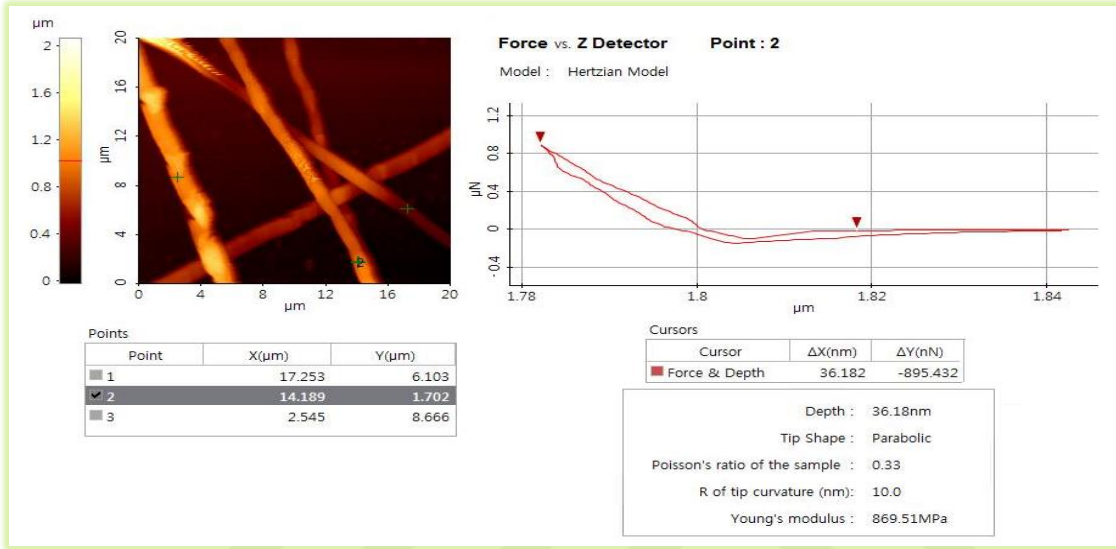
Çizelge 9.26. Karboksil ve hidroksil ile fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüp takviyeli PCL biyokompozit nanofiberlerinin Young modül değerleri

Biyokompozit	Young Modül (MPa)
Saf PCL	29
PCL/MWCNT–COOH (0,3)	87
PCL/MWCNT–COOH (0,6)	95
PCL/MWCNT–COOH (1,2)	617
PCL/MWCNT–OH (0,3)	1320
PCL/MWCNT–OH (0,6)	1789
PCL/MWCNT–OH (1,2)	2481

PCL matrisine Halloysit (HNT) takviyesi sonrası yapılan nanoindentasyon test sonuçları

PCL matrisine kütlece %0,3, %0,6 ve %1,2 HNT takviyesiyle mekanik mukavemeti güçlendirilmeye çalışılmış, HNT katkısının etkisi nanoindentasyon testiyle belirlenmiştir.

■ PCL/ HNT (0,3) örneğinin nanoindentasyon test sonuçları



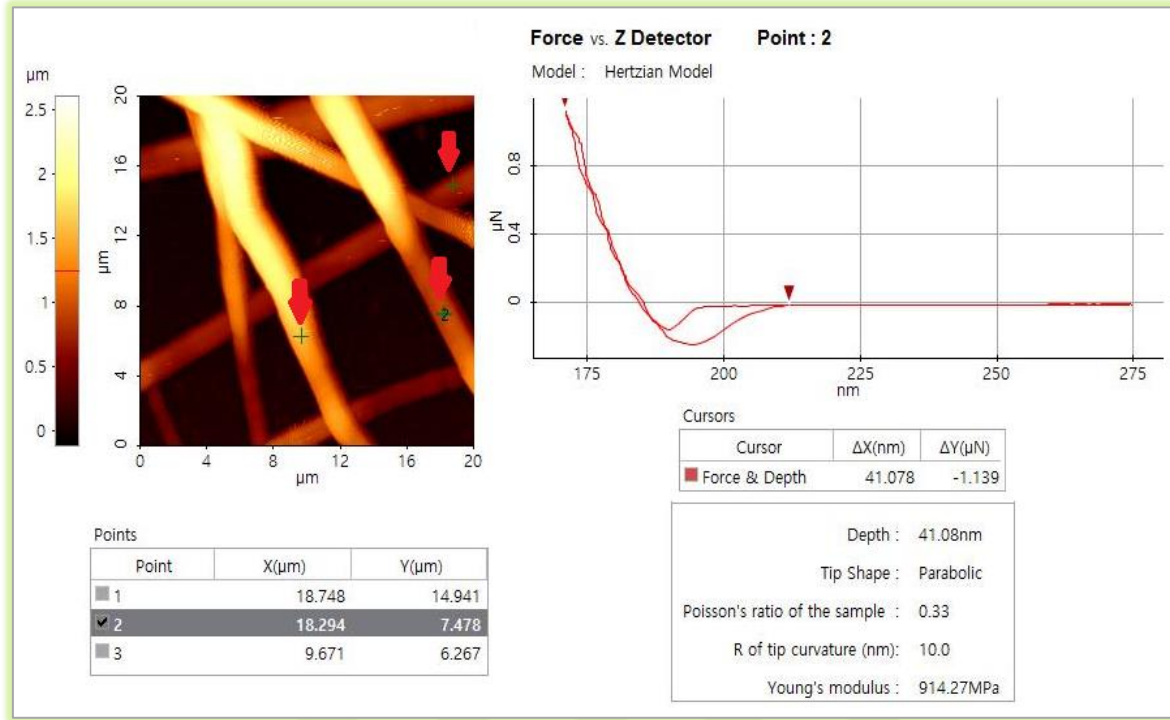
Resim 9.35. Kütlece %0,3 takviye oranında PCL/HNT için nanoindentasyon kuvvet eğrisinin oluşturulması ve Young modül hesabı

Resim 9.35'te kütlece %0,3 takviye oranındaki halloysit nanotüp (HNT) içeren PCL nanokompozitinin birinci tarama bölgesinde yapılan ikinci girintisinin Young Modül değeri, Hertz matematiksel model kullanarak 869,51 MPa olarak kuvvet eğrisinden hesaplanmıştır. Yapılan nanoindentasyon testinde, ikinci girintileme kordinatlarındaki yüklemeye bağlı girinti derinliği 36,18 nm olarak kaydedilmiştir. Karbon nanotüp içeren numularda olduğu gibi aynı şekilde taranan her bölge için üç girintileme ve her tarama bölgesi için ise en az üç indentasyon işlemi yapılmıştır. Taranan bölgedeki indentasyon değerlerinin ortalamaları Çizelge 9.27'de verilmiştir.

Çizelge 9.27. PCL/HNT (0,3) örneğinin tarama bölgelerindeki indentasyon ortalamaları ve örneğin Young modül değeri

Bölge İndantasyonlarının ortalamaları	Young Modül (MPa)
1. Bölge İndantasyonlarının ortalaması	703
2. Bölge İndantasyonlarının ortalaması	206
3. Bölge İndantasyonlarının ortalaması	692
Örneğin Young Modülü	534

■ PCL/HNT (0,6) örneğinin nanoindentasyon test sonuçları



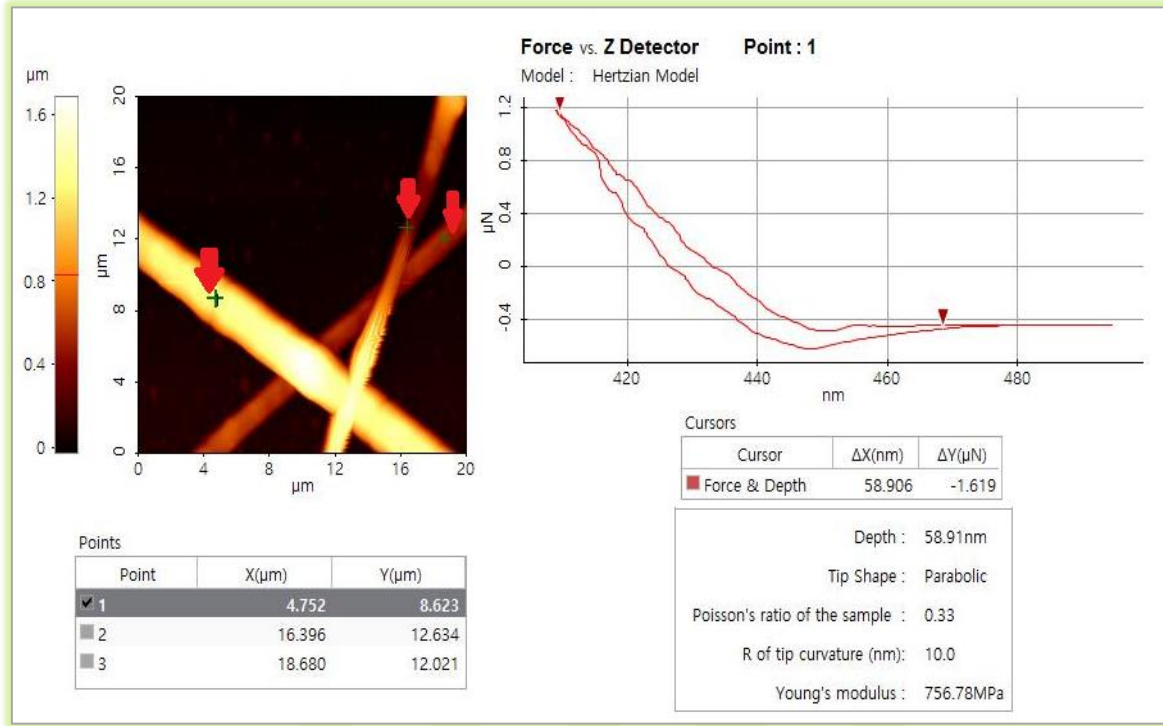
Resim 9.36. Kütlece %0,6 takviye oranında PCL/HNT için nanoindentasyon kuvvet eğrisinin oluşturulması ve Young modül hesabı

Resim 9.36’da elektro eğirme ile üretilen kütlece %0,6 oranında halloysit nanotüp (HNT) içeren PCL nanokompozitinin üçüncü tarama bölgesinde yapılan ikinci girintisinin Young Modül değeri, kuvvet eğrisi kullanılarak Hertz matematiksel model tabanında 914,27 MPa olarak hesaplanmıştır. Gerçekleştirilen nanoindentasyon testiyle, ikinci girintileme kordinatlarındaki yüklemeye bağlı girinti derinliği 41,08 nm olarak kaydedilmiştir. Taranan bölgedeki indentasyon değerlerinin ortalamaları ve örneğin ortalama Young modül değeri Çizelge 9.28’de verilmiştir.

Çizelge 9.28. PCL/HNT (0,6) örneğinin tarama bölgelerindeki indentasyon ortalamaları ve örneğin Young modül değeri

Bölge İndantasyonlarının ortalamaları	Young Modül (MPa)
1. Bölge İndantasyonlarının ortalaması	1046
2. Bölge İndantasyonlarının ortalaması	860
3. Bölge İndantasyonlarının ortalaması	618
Örneğin Young Modülü	841

■ PCL/HNT (1,2) örneğinin nanoindentasyon test sonuçları



Resim 9.37. Kütlece %1,2 takviye oranında PCL/HNT için nanoindentasyon kuvvet eğrisinin oluşturulması ve Young modül hesabı

Resim 9.37’de kütlece %1,2 takviye oranında haloysit nanotüp (HNT) içeren örneğin birinci tarama bölgesinde yapılan indentasyonlardan birinin görüntüsü verilmektedir. Örneğin birinci tarama bölgesindeki birinci girintisinin Young Modül değeri, 756,78 MPa olarak kuvvet eğrisinden hesaplanmıştır. Nanoindentasyon testinde, birinci girintileme kordinatlarındaki yüklemeye bağlı girinti derinliği 58,91 nm olarak kaydedilmiştir. Taranan bölgedeki indentasyon değerlerinin ortalamaları ise Çizelge 9.29’da verilmiştir.

Çizelge 9.29. PCL/HNT (1,2) örneğinin tarama bölgelerindeki indentasyon ortalamaları ve örneğin Young modül değeri

Bölge İndantasyonlarının ortalamaları	Young Modül (MPa)
1. Bölge İndantasyonlarının ortalaması	1221
2. Bölge İndantasyonlarının ortalaması	1325
3. Bölge İndantasyonlarının ortalaması	938
Örneğin Young Modülü	1161

Kütlece %0,3 takviye oranındaki PCL/HNT için üç tarama bölgesinde yapılan indentasyonlar sonucunda örneğin Young modül değeri 534 MPa olarak bulunmuştur. Bu değer Saf PCL ile karşılaştırıldığında 29 MPa olan Young modül değeri kütlece %0,3 halloysit nanotüp (HNT) takviyesiyle yaklaşık 18 kat artarak 534 MPa olmuştur. Halloysit nanotüp takviyesi literatürde bildirildiği gibi polimer matrisine eklendiğinde daha iyi mukavemet değerlerine sahip biyonano kompozitlerin üretilmesini sağlamıştır (Saif & Asif, 2015). HNT katkısıyla aynı orandaki hidroksilik karbon nanotüp takviyesine kıyasla daha az mukavemet değerlerine ulaşılmıştır ancak HNT bazı biyomedikal uygulamalarda toksik olmama özelliği sayesinde, takviye miktarı artırılarak veya modifikasyonlarla dayanımları artırılıp karbon nanotüpe tercih edilebilmektedir.

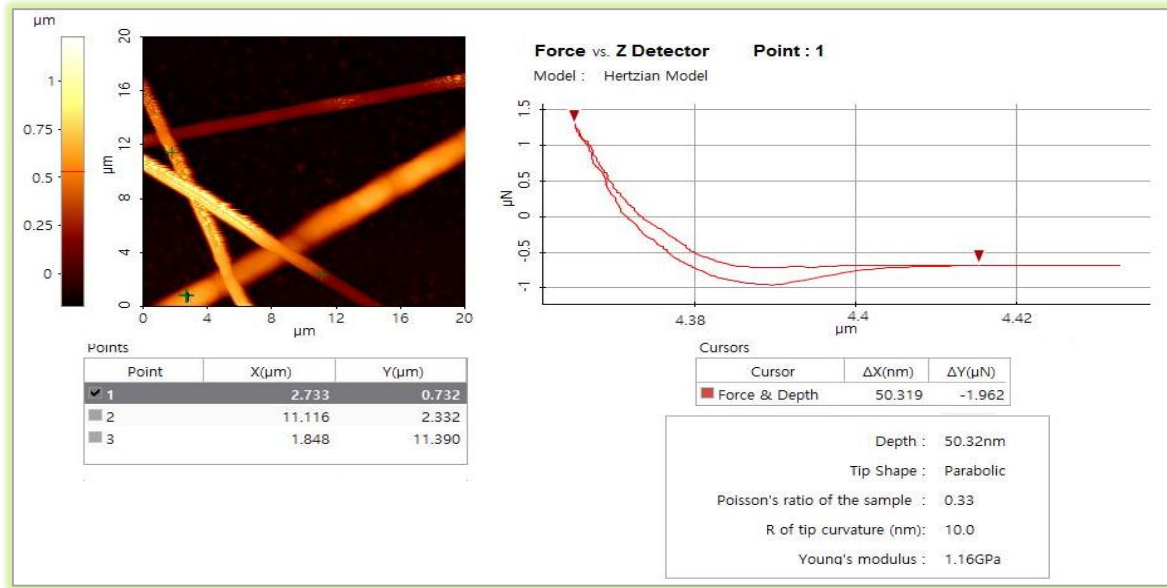
Takviye oranı kütlece %0,6 olduğu durumda PCL/HNT örneğinin Young modül değeri 841 MPa olarak hesaplanmıştır. Halloysit nanotüp takviyesi başlangıçtaki saf PCL'ye göre mekanik dayanımı artırmakla beraber eklenen takviye oranındaki artışa bağlı olarak da mekanik dayanım 534 MPa'dan 841 MPa'a artış göstermiştir. Bu da Liu ve arkadaşlarının raporladığı gibi HNT içeriği arttıkça modül ve mekanik dayanımın arttığı bilgisini doğrulamaktadır (Liu ve diğerleri, 2014).

%1,2 oranına artırılan HNT katkısının nanokompozit malzemenin Young modülüne etkisi nanoindentasyon test ile belirlenmiş yapılan indentasyonlar sonucunda örneğin Young modül değeri 1161 MPa olarak bulunmuştur. Saf PCL ile karşılaştırıldığında Young modül değeri kütlece %1,2 halloysit nanotüp (HNT) takviyesiyle yaklaşık 40 kat artarak 1161 MPa olmuştur. HNT içeriği arttıkça takviye miktarına bağlı olarak mekanik dayanım değeri de beklendiği gibi artış göstermiştir.

PCL matrisine APTES Modifiyeli Haloysit takviyesi sonrası yapılan indentasyon sonuçları

PCL matrisine modifikasyonsuz HNT takviyesi yapılmış mekanik mukavemet değeri 40 kata kadar artırılmıştır. HNT takviyesine APTES modifikasyonunun etkisi indentasyonlarla belirlenmiştir.

■ PCL/HNT-APTES (0,3) örneğinin nanoindentasyon test sonuçları



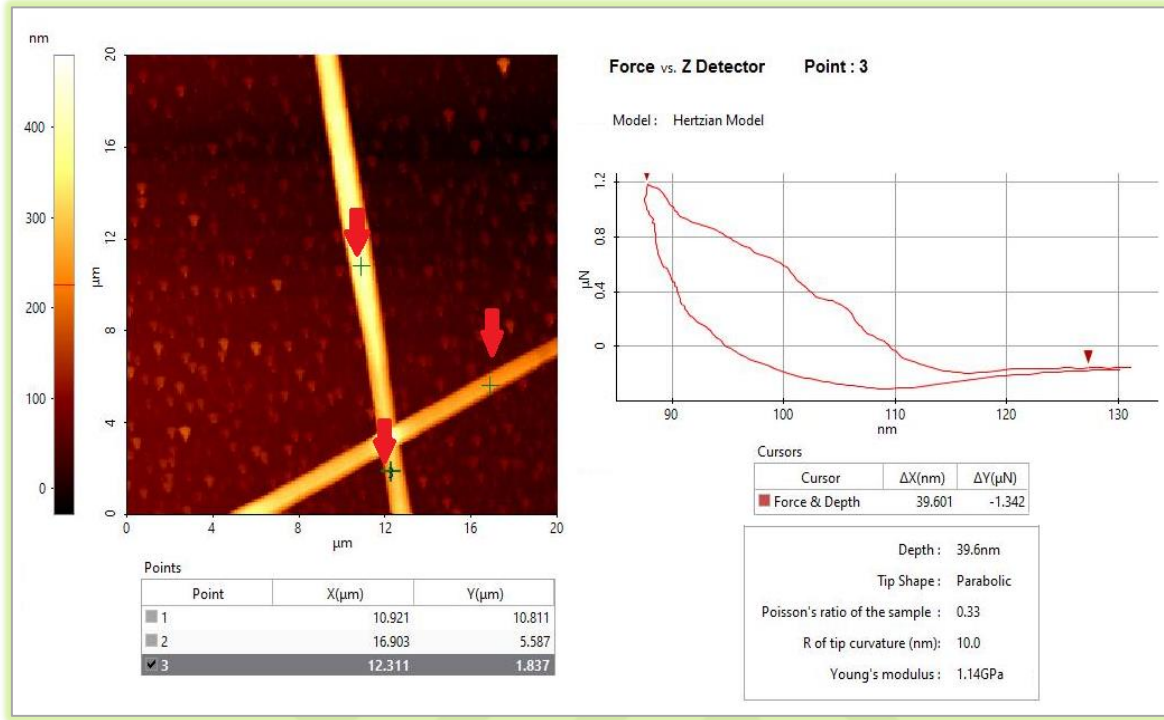
Resim 9.38. Kütlece %0,3 takviye oranında PCL/HNT-APTES için nanoindentasyon kuvvet eğrisinin oluşturulması ve Young modül hesabı

Resim 9.38’de elektro eğirme ile üretilen kütlece %0,3 APTES ile modifiye edilmiş haloysit nanotüp (HNT) içeren PCL nanokompozitinin üçüncü tarama bölgesinde yapılan indentasyonlardan birinin görüntüsü verilmektedir. Örneğin üçüncü tarama bölgesindeki birinci girintisinin Young modül değeri, Hertz matematiksel model kullanarak 1160 MPa olarak kuvvet eğrisinden hesaplanmıştır. Nanoindentasyon testiyle, birinci girintileme kordinatlarındaki yüklemeye bağlı girinti derinliği 50,32 nm olarak kaydedilmiştir. Taranan bölgedeki indentasyon değerlerinin ortalamaları ise Çizelge 9.30’da verilmiştir.

Çizelge 9.30. PCL/HNT-APTES (0,3) örneğinin tarama bölgelerindeki indentasyon ortalamaları ve örneğin Young modül değeri

Bölge İndentasyonlarının ortalamaları	Young Modül (MPa)
1. Bölge İndentasyonlarının ortalaması	516
2. Bölge İndentasyonlarının ortalaması	1090
3. Bölge İndentasyonlarının ortalaması	799
Örneğin Young Modülü	802

■ PCL/HNT-APTES (0,6) örneğinin nanoindentasyon test sonuçları



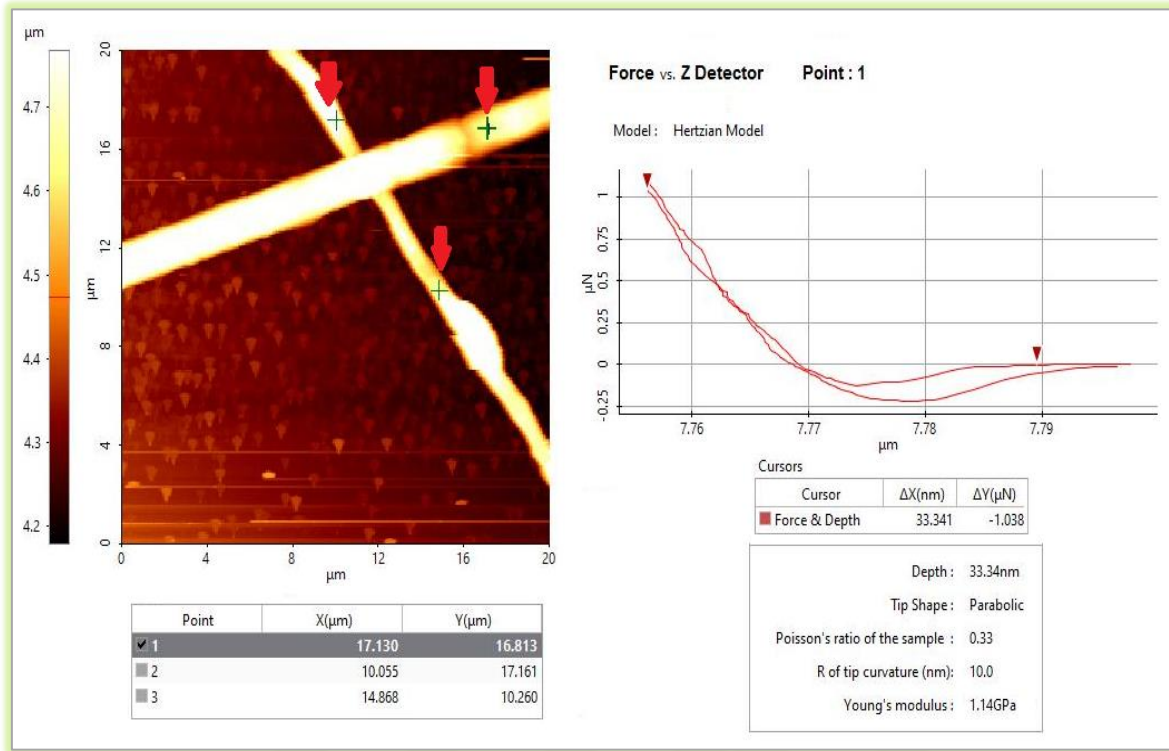
Resim 9.39. Kütlece %0,6 takviye oranında PCL/HNT-APTES için nanoindentasyon kuvvet eğrisinin oluşturulması ve Young modül hesabı

Resim 9.39’da kütlece %0,6 takviye oranlarında APTES ile modifiye edilmiş halloysit nanotüp (HNT) içeren PCL nanokompozitinin ikinci tarama bölgesinde yapılan indentasyonlarından birinin görüntüsü verilmektedir. Örneğin ikinci tarama bölgesindeki üçüncü girintisinin Young Modül değeri 1140 MPa olarak kuvvet eğrisinden hesaplanmıştır. 3 μN yükleme yapılarak gerçekleştirilen nanoindentasyon testinde, üçüncü girintileme kordinatlarındaki yüklemeye bağlı girinti derinliği 39,6 nm olarak kaydedilmiştir. Taranan bölgedeki indentasyon değerlerinin ve örneğin ortalama değerleri Çizelge 9.31’de verilmiştir.

Çizelge 9.31. PCL/HNT-APTES (0,6) örneğinin tarama bölgelerindeki indentasyon ortalamaları ve örneğin Young modül değeri

Bölge İndentasyonlarının ortalamaları	Young Modül (MPa)
1. Bölge İndentasyonlarının ortalaması	1334
2. Bölge İndentasyonlarının ortalaması	1351
3. Bölge İndentasyonlarının ortalaması	1327
Örneğin Young Modülü	1338

■ PCL/HNT-APTES (1,2) örneğinin nanoindentasyon test sonuçları



Resim 9.40. Kütlece %1,2 takviye oranında PCL/HNT-APTES için nanoindentasyon kuvvet eğrisinin oluşturulması ve Young modül hesabı

Resim 9.40'da kütlece %1,2 takviye oranındaki APTES ile modifiye edilmiş halloysit nanotüp (HNT) örneğinin birinci tarama bölgesinde yapılan birinci girintisinin Young Modül değeri 1140 MPa olarak hesaplanmıştır. Birinci girintileme kordinatlarındaki yüklemeye bağlı girinti derinliği 33,34 nm olarak kaydedilmiştir. Taranan bölgedeki indentasyon değerlerinin ortalamaları Çizelge 9.32'de verilmiştir.

Çizelge 9.32. PCL/HNT-APTES (1,2) örneğinin tarama bölgelerindeki indentasyon ortalamaları ve örneğin Young modül değeri

Bölge İndentasyonlarının ortalamaları	Young Modül (MPa)
1. Bölge İndentasyonlarının ortalaması	941
2. Bölge İndentasyonlarının ortalaması	1875
3. Bölge İndentasyonlarının ortalaması	1553
Örneğin Young Modülü	1456

PCL/HNT-APTES (0,3) için üç tarama bölgesinde yapılan indentasyonlarla örneğin Young modül değeri 802 MPa olarak bulunmuştur. Saf PCL ile karşılaştırıldığında 29 MPa olan Young modül değeri %0,3 APTES ile modifiye edilmiş halloysit nanotüp (HNT) takviyesiyle artarak 802 MPa olmuştur. Halloysit nanotüp takviyesi literatürde bildirildiği gibi polimer matrisine eklendiğinde daha iyi mukavemet değerlerine sahip biyomano kompozitlerin üretilmesini sağlamıştır (Liu ve diğerleri, 2014; Saif & Asif, 2015). Ayrıca modifikasyon etkisine bakılacak olunursa modifiye edilmemiş HNT takviyesiyle 534 MPa olan Young modül değeri APTES modifikasyonu sayesinde 802 MPa'a kadar artış göstermiştir.

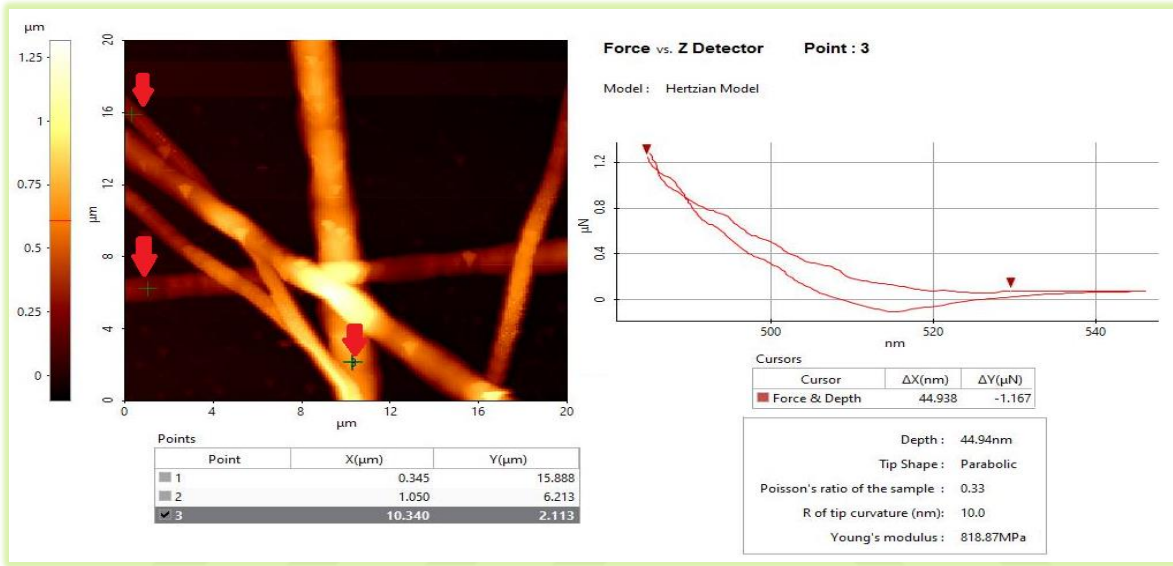
Kütlece %0,6 takviye oranındaki APTES ile modifiye edilmiş PCL/HNT nanokompozitinin indentasyon sonucu Young modül değeri 1338 MPa olarak hesaplanmıştır. Bu da modifiye edilmemiş 841 MPa olan mukavemet değerinin APTES modifikasyonu ile bir hayli arttığını göstermektedir. Saf PCL ile karşılaştırıldığında 29 MPa olan Young modül değeri %0,6 APTES ile modifiye edilmiş halloysit nanotüp (HNT) takviyesiyle yaklaşık 46 kat artarak 1338 MPa olmuştur. Halloysit nanotüp takviyesi başlangıçtaki saf PCL'ye göre mekanik dayanımı artırmakla beraber eklenen takviye oranındaki artışa bağlı olarak da mekanik dayanım 802 MPa'dan 1338 MPa'a artış göstermiştir. Bu da Liu ve arkadaşlarının raporladığı gibi HNT içeriği arttıkça modül ve mekanik dayanımın arttığı bilgisini doğrulamaktadır (Liu ve diğerleri, 2014).

APTES modifikasyonlu HNT takviye oranı %1,2 yapıldığı durumda PCL/HNT örneğinin Young modül değeri 1456 MPa olarak hesaplanmıştır. Dong ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada HNT modifikasyon etkisini gözlemleyerek, modifiye edilmiş HNT'lerin, modifiyesiz HNT'lere kıyasla çok daha fazla mekanik dayanımını artırdığını tespit etmişlerdir (Dong ve diğerleri, 2015). Literatür bilgisiyle uyumlu olarak modifikasyonlu HNT'nin nanokompozit malzemenin mekanik özelliklerini daha çok geliştirdiği ve modifikasyonsuz sırasıyla % 0,3, % 0,6 ve %1,2 oranlardaki Young modül değeri 534 MPa, 841 MPa ve 1161 MPa olan örneğin APTES modifikasyonu ile mekanik mukavemetini sırasıyla 802 MPa, 1338 MPa ve 1456 MPa'a artırdığı görülmektedir. Elde edilen sonuçlar hücre canlılığının önemsendiği ve mekanik mukavemetin de önemli olduğu biyomedikal uygulamalar için karbon nanotüpe nazaran APTES modifikasyonlu HNT nanokompozitlerinin tercih edilebileceğini göstermektedir.

PCL matrisine GPTMS Modifiyeli Halloysit takviyesiyle yapılan indentasyon sonuçları

PCL polimer matrisine GPTMS modifikasyonlu HNT takviyesi yapıldığı durumdaki mekanik mukavemet değerlerindeki değişim yapılan nanoindentasyon testleriyle belirlenmiştir.

■ PCL/HNT-GPTMS (0,3) örneğinin nanoindentasyon test sonuçları



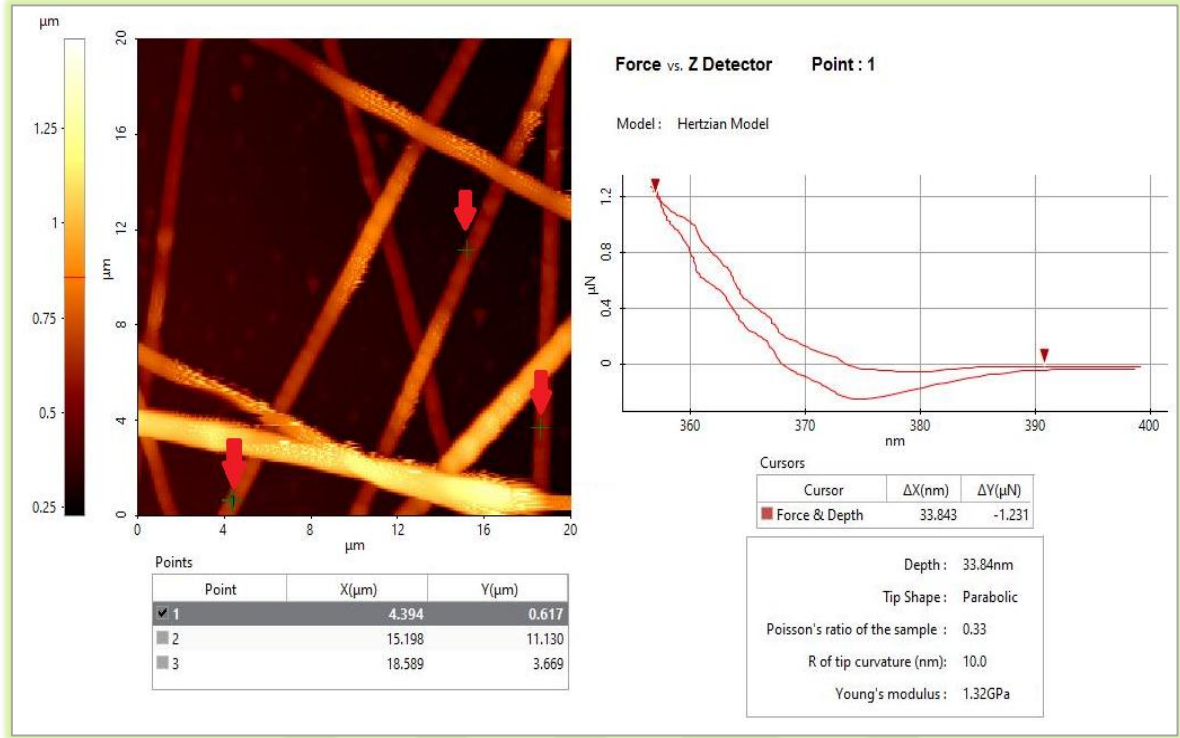
Resim 9.41. Kütlece %0,3 takviye oranında PCL/HNT-GPTMS için nanoindentasyon kuvvet eğrisinin oluşturulması ve Young modül hesabı

Resim 9.41'de elektro eğirme ile üretilen kütlece %0,3 GPTMS ile modifiye edilmiş halloysit nanotüp (HNT) içeren PCL nanokompozitinin üçüncü tarama bölgesinde yapılan üçüncü girintisinin Young Modül değeri, Hertz matematiksel model kullanılarak 818,87 MPa olarak kuvvet eğrisinden hesaplanmıştır. Yapılan indentasyon işlemiyle üçüncü girintileme kordinatlarındaki yüklemeye bağlı girinti derinliği 44,94 nm olarak kaydedilmiştir. İndentasyon sonucu beklendiği gibi tipik bir kuvvet eğrisi oluşmuştur. Taranan bölgedeki indentasyon değerlerinin ortalamaları Çizelge 9.33'te verilmiştir.

Çizelge 9.33. PCL/HNT-GPTMS (0,3) örneğinin tarama bölgelerindeki indentasyon ortalamaları ve örneğin Young modül değeri

Bölge İndentasyonlarının ortalamaları	Young Modül (MPa)
1. Bölge İndentasyonlarının ortalaması	877
2. Bölge İndentasyonlarının ortalaması	852
3. Bölge İndentasyonlarının ortalaması	953
Örneğin Young Modülü	894

■ PCL/HNT-GPTMS (0,6) örneğinin nanoindentasyon test sonuçları



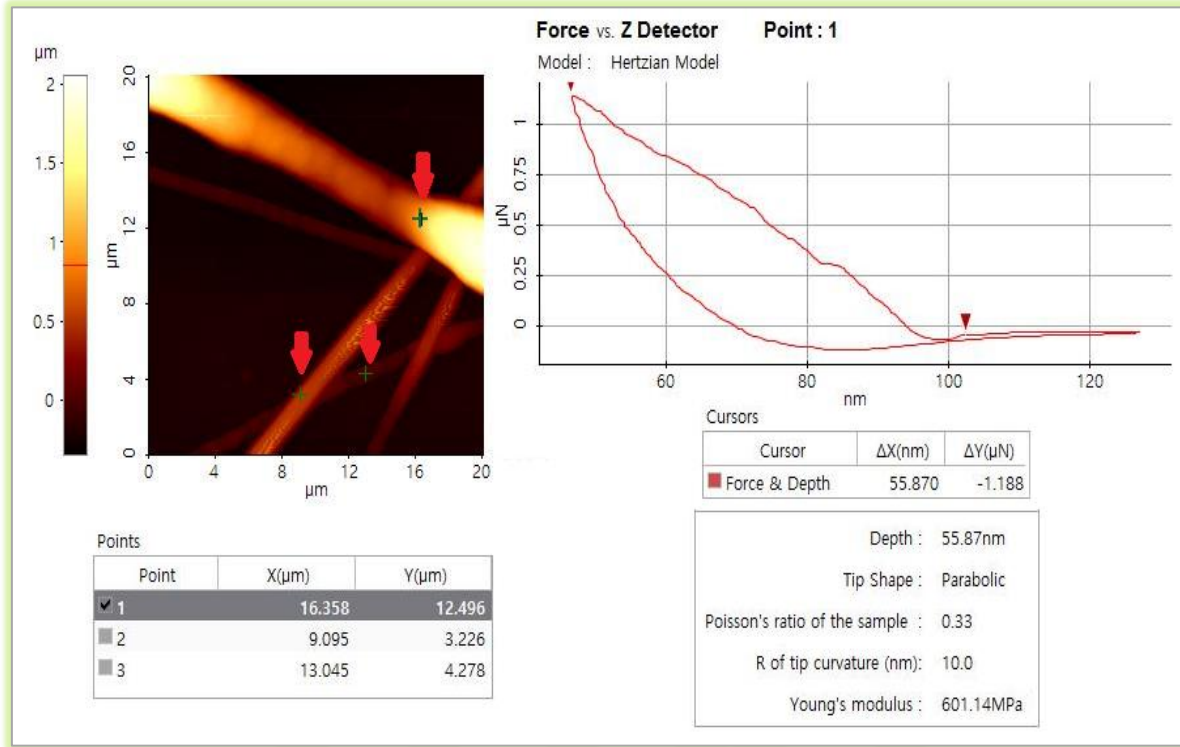
Resim 9.42. Kütlece %0,6 takviye oranında PCL/HNT-GPTMS için nanoindentasyon kuvvet eğrisinin oluşturulması ve Young modül hesabı

Resim 9.42’de kütlece %0,6 takviye oranında üretilen GPTMS ile modifiye edilmiş halloysit nanotüp (HNT) içeren örneğin ikinci tarama bölgesinde yapılan birinci girintisinin Young Modül değeri, Hertz matematiksel model ile 1320 MPa olarak kuvvet eğrisinden hesaplanmıştır. Yapılan nanoindentasyon testinde, birinci girintileme kordinatlarındaki yüklemeye bağlı girinti derinliği 33,84 nm olarak kaydedilmiştir. Taranan bölgedeki indentasyon değerlerinin ortalamaları ise Çizelge 9.34’te verilmiştir.

Çizelge 9.34. PCL/HNT-GPTMS (0,6) örneğinin tarama bölgelerindeki indentasyon ortalamaları ve örneğin Young modül değeri

Bölge İndantasyonlarının ortalamaları	Young Modül (MPa)
1. Bölge İndantasyonlarının ortalaması	1499
2. Bölge İndantasyonlarının ortalaması	1348
3. Bölge İndantasyonlarının ortalaması	1350
Örneğin Young Modülü	1399

■ PCL/HNT-GPTMS (1,2) örneğinin nanoindentasyon test sonuçları



Resim 9.43. Kütlece %1,2 takviye oranında PCL/HNT-GPTMS için nanoindentasyon kuvvet eğrisinin oluşturulması ve Young modül hesabı

Resim 9.43'te kütlece %1,2 GPTMS ile modifiye edilmiş halloysit nanotüp (HNT) içeren PCL nanokompozitinin birinci tarama bölgesindeki birinci girintisinin Young Modül değeri, Hertz matematiksel model kullanılarak 601,14 MPa olarak kuvvet eğrisinden hesaplanmıştır. İndentasyon sonucu birinci girintileme kordinatlarındaki yüklemeye bağlı girinti derinliği 55,87 nm olarak kaydedilmiştir. Tarama bölgelerindeki indentasyon değerlerinin ortalamaları ise Çizelge 9.35'te verilmiştir.

Çizelge 9.35. PCL/HNT-GPTMS (1,2) örneğinin tarama bölgelerindeki indentasyon ortalamaları ve örneğin Young modül değeri

Bölge İndentasyonlarının ortalamaları	Young Modül (MPa)
1. Bölge İndentasyonlarının ortalaması	1274
2. Bölge İndentasyonlarının ortalaması	2202
3. Bölge İndentasyonlarının ortalaması	2530
Örneğin Young Modülü	2002

%0,3 takviye oranındaki PCL/HNT-GPTMS nanokompoziti için üç tarama bölgesinde çok sayıda indentasyon yapılmış ve indentasyonlar sonucunda örneğin Young modül değeri 894 MPa olarak bulunmuştur. Saf PCL ile karşılaştırıldığında 29 MPa olan Young modül değeri %0,3 GPTMS ile modifiye edilmiş halloysit nanotüp (HNT) takviyesiyle artarak 894 MPa olmuştur. Modifiyeli Halloysit nanotüp takviyesi literatürde bildirildiği gibi polimer matrisine eklendiğinde daha iyi mukavemet değerlerine sahip biyokompozitlerin üretilmesini sağlamıştır (Dong ve diğerleri, 2015). Aynı orandaki APTES modifikasyonlu HNT takviyeli nanokompozitlerle karşılaştırıldığında ise çok büyük oranlarda olmasa da 802 MPa'dan 894 MPa'a bir artış söz konusudur.

GPTMS Modifiyeli HNT takviye oranı %0,6 olduğu durumda örneğin Young modül değeri 1399 MPa'a artış göstermiştir. Saf PCL ile karşılaştırıldığında 29 MPa olan Young modül değeri %0,6 GPTMS ile modifiye edilmiş halloysit nanotüp (HNT) takviyesiyle yaklaşık 50 kat artarak 1399 MPa olmuştur.

%1,2 takviye oranındaki PCL/HNT-GPTMS örneğinin Young modül değeri 2002 MPa olarak bulunmuştur. Bu değer aynı orandaki APTES modifikasyonlu HNT'ye kıyasla bir hayli fazladır. Elde edilen sonuçlar mekanik dayanım gerektiren biyomedikal uygulamalarda karbon nanotüpe alternatif olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Çizelge 9.36. HNT takviyeli biyokompozit nanofiberlerin naoindentasyon test sonuçları

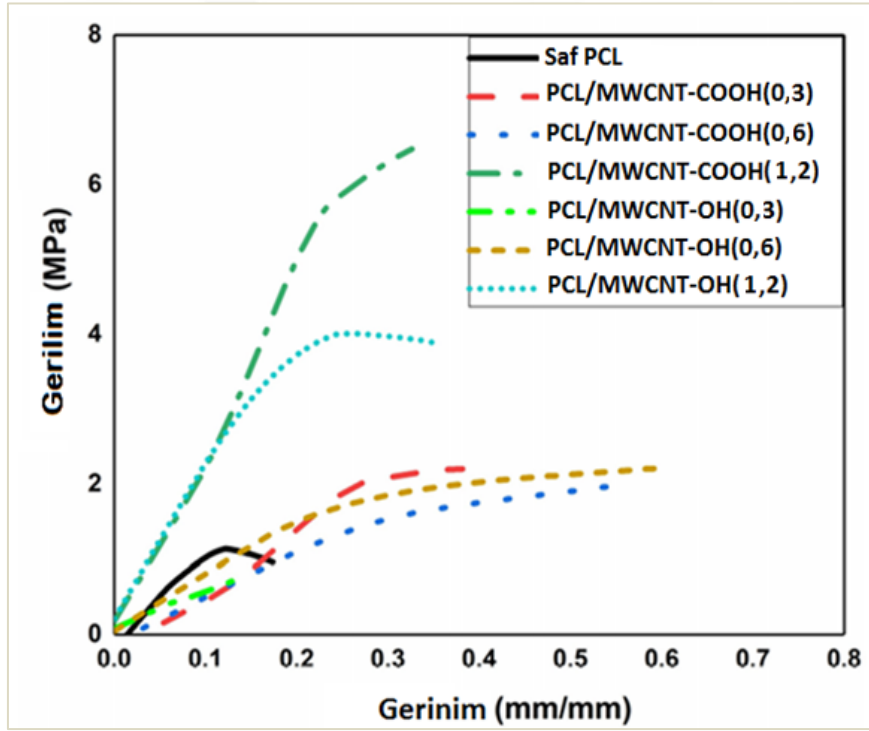
Biyokompozit	Young Modül (MPa)
Saf PCL	29
PCL/ HNT (0,3)	534
PCL/ HNT (0,6)	841
PCL/ HNT (1,2)	1161
PCL/ HNT-APTES (0,3)	802
PCL/ HNT-APTES (0,6)	1338
PCL/ HNT-APTES (1,2)	1456
PCL/ HNT-GPTMS (0,3)	894
PCL/ HNT-GPTMS (0,6)	1399
PCL/ HNT-GPTMS (1,2)	2002

Burada eklenen takviye elemanının modifikasyonuna bakılmaksızın bir artış söz konusudur. Ancak aynı oranlardaki APTES ve GPTMS modifikasyonlu halloysit nanotüp takviyesiyle, modifiye edilmemiş HNT katkısı değerlendirildiğinde, modifiyesiz 1161 MPa olan değer APTES ve GPTMS modifikasyonu ile sırasıyla 1456 MPa ve 2002 MPa'a kadar artış göstermiştir. Bu artış Dong ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmayla desteklenebilmektedir. Dong ve arkadaşları saf PLA örneğine kıyasla, HNT (halloysit) katkılı hazırlanan nanokompozitlerin mukavemetlerinde önemli ölçüde artışlar meydana geldiğini, modifiye edilmiş HNT'lerin, modifiyesiz HNT'lere kıyasla mekanik dayanımı çok daha fazla artırdığını raporlamışlardır (Dong ve diğerleri, 2015). Yine benzer şekilde Garcia ve arkadaşları PHB/PCL nanokompozitinin Young modül değerini silan modifiyeli HNT katkısıyla 1282 MPa' a, kafeik asitle modifiye edilmiş HNT katkısıyla ise 1224 MPa'a artırdığını raporlamışlardır. Liu ve arkadaşları ile Alberton ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmalarda ise HNT içeriği arttıkça modül ve mekanik dayanımın arttığı tespit edilmiştir. Bu bilgiyi destekler nitelikte, modifiyeli ve modifiyesiz halloysit katkılı tüm üretilen biyokompozit örnekleri kendi içinde değerlendirildiğinde, artan HNT oranına bağlı olarak mekanik dayanımda sürekli bir artış söz konusudur (Alberton ve diğerleri, 2014; Liu ve diğerleri, 2014).

9.3.2. Çekme gerilimi testi ile mekanik karakterizasyon

Çözücü metoduyla hazırlanan nanokompozit çözeltilerin elektro eğirme metoduyla elde edilmiş matları, sırasıyla karbon nanotüp ve halloysit nanotüp takviyelerinin dayanımı nasıl değiştirdiğini belirlemek adına çekme testine tabii tutulmuştur. Statik ve yavaşça uygulanan yüke karşı her numunenin mekanik dayanımı ideal kopmalar sağlanarak ölçülmüş ve Gerinim-Gerilim grafikleri oluşturulmuştur.

- MWCNT-COOH ve MWCNT-OH takviyeli nanokompozit numunelerin çekme test sonuçları



Şekil 9.4. Karboksil ve hidroksil ile fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüp takviyeli elektro eğrilmiş biyo-kompozit nanofiberler için tipik gerilim-gerinim eğrileri

Nanoindentasyon ve çekme gerilimi testlerinin her ikisiyle de PCL/MWCNT-OH ve PCL/MWCNT-COOH elektro eğrilmiş biyo-kompozit nanofiberlerin saf PCL nanofiberi ile karşılaştırıldığında daha yüksek mekanik özellik sergilediği doğrulanmıştır.

Şekil 9.4'te karbon nanotüp katkılı elektro eğrilmiş biyo-kompozit nanofiberler için tipik gerilim-gerinim eğrileri bir arada gösterilmektedir. Buradaki gerilim birim alana etki eden kuvvet miktarını gösterirken, gerinim ise yük altındaki bir malzemenin, yük uygulanmadan

önceki duruma kıyasla şeklini ne oranda değiştirdiğini ifade etmektedir. Elde edilen sonuçlar saf PCL nanofiberinin çekme geriliminin 1,13 MPa olduğunu ve mekanik dayanımının zayıf olduğunu göstermektedir. Çizelge 9.37’de görülebileceği gibi, PCL/MWCNT elektro eğrilmiş biyo-kompozit nanofiberlerinin çekme gerilimi, hem hidroksil hem de karboksil ile fonksiyonelleştirilmiş MWCNT’ler için artan MWCNT takviye içeriği (%0,3, %0,6 ve %1,2) ile büyük ölçüde artış göstermiştir.

Çizelge 9.37. Üretilen karbon nanotüp katkılı nanofiberlerin çekme gerilimi değerleri

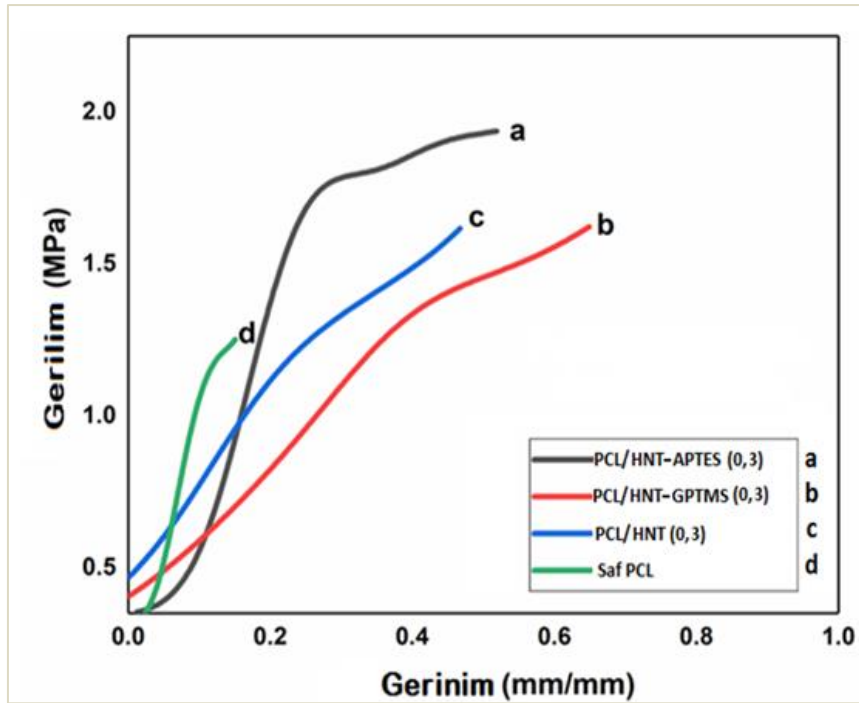
Biyokompozit Numune	Çekme Gerilimi (MPa)
Saf PCL	1,13
PCL/MWCNT-OH (0,3)	0,77
PCL/MWCNT-OH (0,6)	2,21
PCL/MWCNT-OH (1,2)	4,00
PCL/MWCNT-COOH (0,3)	2,20
PCL/MWCNT-COOH (0,6)	1,97
PCL/MWCNT-COOH (1,2)	6,59

Saf PCL nanofiberinin 1,13 MPa olan mukavemet değeri, kütlece %1,2 MWCNT-OH ve %1,2 MWCNT-COOH takviyesiyle sırasıyla 4 MPa ve 6,59 MPa’a yükselmiştir. Elektro eğrilmiş nanofiberlerin çekme gerilimlerini arttırmak için MWCNT’nin dahil edilmesi, farklı hazırlama yöntemleri de dahil olmak üzere önceki çalışmalarla karşılaştırılmış ve benzer sonuçlara ulaşılmıştır. Bu bağlamda Hou ve arkadaşları elektro eğirme ile MWCNT içeren poliakrilonitril elektro eğrilmiş nanofiberlerini üretmiş ve yaptıkları çalışmada kütlece %5’lik MWCNT katkısının, çekme gerilimini %75 oranında artırdığını tespit etmişlerdir (Hou ve diğerleri, 2005).

Wang ve arkadaşları ise kütlece %2 lik asit ile işlem görmüş MWCNT takviyesiyle PCL’nin mekanik mukavemetinin %182,4 arttığını raporlamışlardır (Wang ve diğerleri, 2017). Nitekim Meng ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, elektro eğirme ile ürettikleri PCL iskelelerine %0,5 MWCNT’lerin eklenmesi durumunda, saf PCL nanofiberlerinkine kıyasla kompozit nanofiberlerin çekme geriliminin %46 oranında artırdığını bildirmişlerdir (Meng ve diğerleri, 2010). Bu çalışmada da benzer şekilde, PCL

biyopolimer matrisine dahil edilen MWCNT-OH ve MWCNT-COOH takviyeleriyle sırasıyla dört ve altı kat çekme gerilim değerlerine ulaşılmıştır. Ve bu da Ma ve arkadaşları yapmış olduğu çalışmayla raporlanan, MWCNT-COOH ve MWCNT-OH takviyeleriyle çekme geriliminde ve Young'ın modülünde meydana gelen artışın, fonksiyonelleşmeden kaynaklanan iyi dispersiyon ve daha güçlü MWCNT-PCL matris yapışmasının kombinasyonu ile ilişkili olduğunu göstermektedir (Ma ve diğerleri, 2010).

- HNT, APTES ve GPTMS Modifiyeli HNT takviyeli nanokompozit numunelerin çekme test sonuçları



Şekil 9.5. HNT, HNT-APTES ve HNT-GPTMS takviyeli elektro eğrilmiş biyo-kompozit nanofiberler için tipik gerilim-gerinim eğrileri

Nanoindentasyon ve çekme gerilimi testlerinin her ikisiyle de APTES ve GPTMS ile modifiye edilmiş halloysit nanotüp takviyeli elektro eğrilmiş biyo-kompozit nanofiberlerin saf PCL nanofiberine kıyasla daha iyi mekanik dayanım gösterdikleri doğrulanmıştır. Şekil 9.5'te halloysit nanotüp katkılı elektro eğrilmiş biyo-kompozit nanofiberler kütlece %0,3 örnekleri için tipik gerilim-gerinim eğrileri bir arada gösterilmektedir. Çekme gerilimi testinin kütlece tüm takviye oranlarındaki sonuçları ise Çizelge 9.38'de verilmiştir. Karakterizasyon sonuçları saf PCL nanofiberinin çekme geriliminin 1,13 MPa olduğunu ve mekanik dayanımının iyi olmadığını göstermektedir. Saf PCL'nin mekanik

dayanımını iyileştirmek amacıyla kütlece %0,3, %0,6 ve %1,2 oranlarında eklenen modifikasyonsuz halloysit nanotüp, çekme gerilim değerini literatürdeki bulguları destekler nitelikte 1,13 MPa'dan 1,43 MPa'a artırmıştır (Saif & Asif, 2015). Ancak bu artış oranını daha iyi seviyelere çıkarmak ve mekanik özelliklerin daha da iyileştirilmesi amacıyla polimer matrise eklenen halloysit takviyesine APTES ve GPTMS ile modifikasyonlar yapılmış ve %0,3, %0,6 ve %1,2 takviye oranlarında çekme gerilimleri yeniden hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar maksimum modifiyesiz halloysit takviye oranında (kütlece %1,2) 1,43 MPa olan çekme gerilimi değerinin, APTES modifikasyonu ile 2,02 MPa'a, GPTMS modifikasyonu ile ise 3,39 MPa'a taşındığını göstermektedir. Çizelge 9.54'te görülebileceği gibi, PCL/HNT elektro eğrilmiş biyokompozit nanofiberlerinin çekme gerilimi, hem modifiyesiz hem de modifiyeli HNT takviyeleri için artan HNT takviye oranına bağlı olarak büyük ölçüde artış göstermiştir (Dong ve diğerleri, 2015). PCL/HNT ve PCL/HNT-APTES'de (%0,6' dan %1,2'ye) takviye miktarı artışı olmasına rağmen meydana gelen çekme gerilimindeki azalma homojenliğin iyi sağlanamamasına bağlı olarak takviye elemanın polimer matrisinde iyi disperse olamamasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 9.38. Üretilen halloysit nanotüp katkılı nanofiberlerin çekme gerilimi değerleri

Biyokompozit Numune	Çekme Gerilimi (MPa)
Saf PCL	1,13
PCL/HNT (0,3)	1,57
PCL/HNT (0,6)	1,88
PCL/HNT (1,2)	1,43
PCL/HNT-APTES (0,3)	1,93
PCL/HNT-APTES (0,6)	2,21
PCL/HNT-APTES (1,2)	2,02
PCL/HNT-GPTMS (0,3)	1,69
PCL/HNT-GPTMS (0,6)	1,99
PCL/HNT-GPTMS (1,2)	3,39

Bu çalışmada saf PCL elektro eğrilmiş nanofiberlerin mekanik özelliklerinin iyileştirilip, çekme gerilimlerini arttırmak için HNT takviyesi yapılmış, önceki çalışmalarla HNT takviyesiyle elde edilen değerler karşılaştırılmış ve literatürle örtüşen sonuçlara

ulaşılmıştır. Liu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada nanokompozitin çekme geriliminin HNT takviyesiyle artış gösterdiği, kopma uzamasının HNT eklendikten sonra geliştiği ve HNT içeriği arttıkça mekanik dayanımın arttığı tespit edilmiştir (Liu ve diğerleri, 2014).

Pavliňáková ve arkadaşları PCL/Jel nanoelyaf nanokompozitine HNT takviyesi ile PCL/Jel nanofiberlerin mekanik özelliklerini önemli ölçüde etkilediğini, %0,5 HNT katkısıyla çekme gerilimi miktarını iki ,uzama miktarını ise dört kat artırdığı raporlanmıştır (Pavliňáková ve diğerleri, 2018). Benzer şekilde bu çalışmada da PCL biyopolimer matrisine dahil edilen APTES ve GPTMS modifikasyonlu halloysit nanotüp takviyesiyle biyokompozit nanofiberlerin çekme gerilimi sırasıyla %79 oranında (1,13 MPa-2,02 MPa) ve %200 oranında (1,13 MPa-3,39 MPa) artış göstermiştir.

10. SONUÇ VE ÖNERİLER

Mekanik özellik biyomedikal uygulamalarda dikkate alınması gereken en önemli faktörlerden biridir. Polikaprolakton (PCL) polimeri bir çok biyomedikal uygulama için kullanım alanı bulan ancak mekanik özellikleri açısından yetersiz olması sebebiyle kullanım yelpazesi daralan bir polimerdir.

PCL'nin eksikliklerinin üstesinden gelmek ve yüksek performans özelliklerini geliştirmek için bu çalışmada takviye elamanları olarak; mükemmel mekanik, elektriksel ve termal özellikler gibi üstün özelliklere sahip çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) ile biyo-uyumlulukları, toksik olmama özellikleri, yüksek mekanik dayanımları, termal kararlılık gibi üstün özelliklere sahip halloysit nanotüpler kullanılmıştır.

Toksik etki yaratmayacak şekilde, eser miktarlarda karboksil (-COOH) ve hidroksil (-OH) ile fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüp takviyeli PCL nanofiberleri ile modifiyesiz, APTES, GPTMS modifiyeli halloysit nanotüp takviyeli PCL elektro eğrilmiş biyokompozit nanofiberleri, elektro eğirme teknolojisi kullanılarak hazırlanmıştır.

Kütlece % 0,3, %0,6 ve %1,2 oranlarında karboksilik, hidroksilik yapıdaki MWCNT ve modifiyesiz, modifiyeli HNT takviyelerinin, PCL matrisine eklenmesiyle oluşturulmuş biyo-kompozit nanofiberlerinin, fizikokimyasal özelliği ve takviye elemanlarının malzemenin morfolojik ve mekanik özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır.

MWCNT takviye oranı ile fonksiyonel gruplarının biyo-kompozit nanofiber özellikleri üzerindeki etkisi ve HNT takviye oranı ile modifikasyonun elektro eğrilmiş biyo-kompozit nanofiber özellikleri üzerindeki etkisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), FT-IR spektroskopisi ve çekme gerilimi testleriyle incelenmiştir.

SEM ve AFM cihazları kullanılarak yapılan morfolojik karakterizasyonlar, üretilen karbon nanotüp ve halloysit nanotüp takviyeli biyokompozit nanofiber morfolojilerinin, saf PCL kadar iyi özellikte olduğunu ortaya koymaktadır. Bununla beraber biyokompozit nanofiberlerinin ortalama çap değerleri MWCNT ve HNT takviye oranlarının artışıyla azalma göstermiştir. Saf PCL için 1466 ± 408 nm olan ortalama fiber çap değeri, MWCNT

takviyesiyle 1282 ± 190 nm'ye, HNT takviyesiyle ise 1170 ± 94 nm'ye azalmıştır. Nanofiberlerin yüzey pürüzlülük değerleri ise atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak tespit edilmiş ve artan takviye oranlarına bağlı olarak $79 \pm 31,9$ nm'den MWCNT ve HNT takviyeleriyle sırasıyla $396 \pm 36,06$ nm'ye ve $220 \pm 1,7$ nm'ye artış göstermiştir.

Üretilen nanofiberlerin AFM teknolojisi kullanılarak, topografya analizleri, yüzey pürüzlülük ve ortalama çap değerlerinin hesaplanmasının yanı sıra, üç tarama bölgesinde tekli nanofiberlerin üzerine en az üç indentasyon yapılarak nanofibere ait kuvvet eğrileri oluşturulmuştur. Polimer malzemeler için literatürel bilgiler ışığında en uygun yöntemlerden biri olan Hertz matematiksel model tabanında, nanomalzemenin Young modül değerleri XEI yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır.

AFM ile yapılan nanomekanik karakterizasyon sonuçları polimer matrisine yapılan karbon nanotüp takviyesiyle en yüksek mukavemet değerlerine ulaşıldığını göstermiştir. Polimer matrisine takviye edilen karbon nanotüp, karboksil ve hidroksil gruplarıyla fonksiyonelleştirildiğinde saf polimerin 29 MPa olan Young modül değerini sırasıyla 617 MPa'a ve 2481 MPa'a artırmıştır.

Karbon nanotüpe alternatif olarak çalışılan modifiyeli ve modifiyesiz halloysit nanotüp takviyeleriyle de biyokompozit nanofiberlerin mekanik dayanımı büyük oranda iyileştirilmiştir. Modifiyesiz, APTES ve GPTMS modifiyeli halloysit nanotüp takviyesiyle nanokompozitin Young modül değerleri sırasıyla 1161 MPa, 1456 MPa ve 2002 MPa'a artış göstermiştir.

Çekme gerilimi testleri AFM sonuçlarını destekler nitelikte MWCNT ve HNT takviyeleriyle malzemenin mekanik özelliklerinin geliştirildiğini doğrulamaktadır. Çekme gerilimi değerleri MWCNT-OH ve MWCNT-COOH için sırasıyla % 256,6 oranında (1,13 MPa'dan 4,00 MPa'a) ve % 472,6 oranında (1,13 MPa'dan 6,59 MPa'a) artmıştır. Yine benzer şekilde çekme geriliminde modifiyesiz HNT takviyesiyle %26,5 oranında, APTES ve GPTMS modifiyeli halloysit takviyesiyle ise sırasıyla %78,8 ve %200 oranlarında bir artış söz konusudur.

Mekanik özelliklerin artması, PCL biyopolimer matrisindeki MWCNT ve HNT takviye elemanlarının homojen dağılımına, organik PCL ile fonksiyonelleştirilmiş MWCNT ve

modifiye edilmiş HNT arasındaki etkileşimlere bağlanmıştır.

Deneysel çalışmalar ve karakterizasyon sonuçlarından yola çıkarak, fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüp ve modifiye edilmiş halloysit nanotüp içeren PCL nanofiberlerinin, mekanik özelliklerinin iyileştirildiğini ve mekanik dayanımı daha güçlü biyouyumlu nanokompozitler üretildiğini, dolayısıyla doku iskelesi çalışmalarında ve kemik doku mühendisliği gibi mekanik dayanımın önemli olduğu biyomedikal uygulamalar için potansiyel adaylar olduğunu söylemek mümkündür.

Biyomedikal uygulamalarda kullanılmak üzere PCL matrisli nanokompozit malzemelerin büyük ölçeklerde üretiminin yapılması planlanırsa, büyük bir bölümü çözücülerden oluşan nanokompozit çözeltisinin, nanofiber yapıdan uzaklaştırılan çözücüsü, yoğurusturucu (condenser) kullanılarak yoğrulturularak distilasyon kolonu yardımıyla yoğrulturulan çözücünün bileşenlerine ayrılıp geri kazanılması önerilebilir.

Yapılan çalışmadan elde edilen sonuçlara göre eser miktarda kullanımında toksik etki yaratmayan MWCNT ve doğal bir nanomalzeme olan HNT takviyeleriyle fizikokimyasal ve mekanik özellikleri iyileştirilmiş PCL polimerinin, daha geniş yelpazelerde biyomedikal uygulamalarda kullanımına imkan tanımıştır.



KAYNAKLAR

- Abedalwafa, M., Wang, F., Wang, L., & Li, C. (2013). Biodegradable poly-epsilon-caprolactone (PCL) for tissue engineering applications: A review. *Reviews on Advanced Materials Science*. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.02.003>
- Alberton, J., Martelli, S. M., Fakhouri, F. M., & Soldi, V. (2014). Mechanical and moisture barrier properties of titanium dioxide nanoparticles and halloysite nanotubes reinforced polylactic acid (PLA). *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 64(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/64/1/012010>
- Anaraki, N. A., Rad, L. R., Irani, M., & Haririan, I. (2015). Fabrication of PLA/PEG/MWCNT electrospun nanofibrous scaffolds for anticancer drug delivery. *Journal of Applied Polymer Science*. <https://doi.org/10.1002/app.41286>
- Azimi, B., Nourpanah, P., Rabiee, M., & Arbab, S. (2014). Poly (lactide -co- glycolide) Fiber: An Overview. *Journal of Enginered Fibers and Fabrics*, 9(3), 74–90. <https://doi.org/10.1785/0120080034>
- Andrews, R., Jacques, D., Qian, D., Rantell, T. (2002) Multiwall Carbon Nanotubes: Synthesis and Application. *Accounts of Chemical Research* 35 (12), 1008-1017 <https://doi.org/10.1021/ar010151m>
- Bhardwaj, N., & Kundu, S. C. (2010). Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.01.004>
- Bicy, K., Geethamma, V. G., Kalarikkal, N., Rouxel, D., & Thomas, S. (2018). Poly(ε-caprolactone)/Functionalized-Carbon Nanotube Electrospun Nanocomposites: Crystallization and Thermal Properties. *Macromolecular Symposia*. <https://doi.org/10.1002/masy.201800140>
- Cheng, Q., Rutledge, K., & Jabbarzadeh, E. (2013). Carbon nanotube-poly(lactide-co-glycolide) composite scaffolds for bone tissue engineering applications. *Annals of Biomedical Engineering*. <https://doi.org/10.1007/s10439-012-0728-8>
- Coates, J. (2006). Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a5606>
- Çaydamli, Y. (2012). *Elektroatning Yöntemi İle Biyopolimer Esaslı Nanoyapıların Hazırlanması Ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 18-23.
- Deepika, M. (2015). An Overview on Nanoparticles. *Research & Reviews: Journal of Pharmaceuics and Nanotechnology*, 3(1), 9–13.
- Dong, Y., Marshall, J., Haroosh, H. J., Mohammadzadehmoghadam, S., Liu, D., Qi, X., & Lau, K. T. (2015). Polylactic acid (PLA)/halloysite nanotube (HNT) composite mats: Influence of HNT content and modification. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 76, 28–36. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.05.011>
- Erem, A. D., & Özcan, G. (2013). Polimer Esaslı Nanokompozitler ve Tekstil Uygulamaları. *Tekstil ve Mühendis*, 20(April), 36–47. <https://doi.org/10.7216/130075992013208905>

- Eskitoros-Togay, M., Bulbul, Y. E., & Dilsiz, N. (2018). Quercetin-loaded and unloaded electrospun membranes: Synthesis, characterization and in vitro release study. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*.
<https://doi.org/10.1016/j.jddst.2018.06.017>
- Fadaie, M., Mirzaei, E., Geramizadeh, B., & Asvar, Z. (2018). Incorporation of nanofibrillated chitosan into electrospun PCL nanofibers makes scaffolds with enhanced mechanical and biological properties. *Carbohydrate Polymers*.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.07.061>
- Fang, T. H., Chang, W. J., & Tsai, S. L. (2005). Nanomechanical characterization of polymer using atomic force microscopy and nanoindentation. *Microelectronics Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.mejo.2004.10.003>
- Fuhrhop, C., Kikuchihara, A., & Georgiadis, A. (2010). Nanoindentation of Poly (ethylene oxide) Nanofibers by Atomic Force Microscope (AFM), 16(8).
- Ferrari, P. C., Araujo, F. F., & Pianaro, S. A. (2017). Halloysite nanotubes-polymeric nanocomposites: characteristics, modifications and controlled drug delivery approaches TT - Nanocompósitos poliméricos com nanotubos de haloisita: características, modificações e atuação como sistemas de liberação controlad. *Cerâmica*, 63(368), 423–431.
- Garcia-Garcia, D., Garcia-Sanoguera, D., Fombuena, V., Lopez-Martinez, J., & Balart, R. (2018). Improvement of mechanical and thermal properties of poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) blends with surface-modified halloysite nanotubes (HNT). *Applied Clay Science*, 162(February), 487–498.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.06.042>
- Gholizadeh, S., Moztaezadeh, F., Haghighipour, N., Ghazizadeh, L., Baghbani, F., Shokrgozar, M. A., & Allahyari, Z. (2017). Preparation and characterization of novel functionalized multiwalled carbon nanotubes/chitosan/ β -Glycerophosphate scaffolds for bone tissue engineering. *International Journal of Biological Macromolecules*.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.12.086>
- Griepentrog, M., Krämer, G., & Cappella, B. (2013). Comparison of nanoindentation and AFM methods for the determination of mechanical properties of polymers. *Polymer Testing*, 32(3), 155–160. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.01.011>
- Han, F., Zhang, P., Sun, Y., Lin, C., Zhao, P., & Chen, J. (2015). Hydroxyapatite-doped polycaprolactone nanofiber membrane improves tendon–bone interface healing for anterior cruciate ligament reconstruction. *International Journal of Nanomedicine*.
<https://doi.org/10.2147/IJN.S92099>
- Haroosh, H. J., Dong, Y., Chaudhary, D. S., Ingram, G. D., & Yusa, S. I. (2013a). Electrospun PLA: PCL composites embedded with unmodified and 3-aminopropyltriethoxysilane (ASP) modified halloysite nanotubes (HNT). *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 110(2), 433–442.
<https://doi.org/10.1007/s00339-012-7233-7>
- Haroosh, H. J., Dong, Y., Chaudhary, D. S., Ingram, G. D., & Yusa, S. I. (2013b). Electrospun PLA: PCL composites embedded with unmodified and 3-aminopropyltriethoxysilane (ASP) modified halloysite nanotubes (HNT). *Applied*

- Physics A: Materials Science and Processing*. <https://doi.org/10.1007/s00339-012-7233-7>
- Hayta, E. N. (2014). *Polikaprolakton - Polietilen Glikol - Kitosan Bazlı Mikrokürecik Üretimi Ve Kontrollü İlaç Salınımında Kullanılması İçin Ön Çalışma*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 5-11.
- Hou, H., Ge, J. J., Zeng, J., Li, Q., Reneker, D. H., Greiner, A., & Cheng, S. Z. D. (2005). Electrospun polyacrylonitrile nanofibers containing a high concentration of well-aligned multiwall carbon nanotubes. *Chemistry of Materials*. <https://doi.org/10.1021/cm0484955>
- Huang, Z. M., Zhang, Y. Z., Kotaki, M., & Ramakrishna, S. (2003). A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00178-7](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00178-7)
- İnternet: brukerafmprobes.(2018). application-selector-guide-large.png (1845×1409), URL: <https://www.brukerafmprobes.com/Images/application-selector-guide-large.png>, Son Erişim Tarihi: 06.12.2018
- İnternet: Dearmitt, C. (2018). Halloysite_nanotube_structure - Phantom Plastics, URL: http://phantomplastics.com/functionalfillers/halloysite/halloysite_nanotube_structure/, Son Erişim Tarihi : 06.12.2018
- İnternet: Karanfil, T. (2015). Kompozit malzemeler, sınıflandırılması ve üretimi URL:<https://tolgakaranfil.webnode.com.tr/products/kompozit-malzemeler,-sınıflandırılması-ve-uretimi>, Son Erişim Tarihi: 04.12.2018
- İnternet: USLU, İ. (2018). Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM) ve Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), URL: https://www.academia.edu/1748220/Taramalı_Tünelleme_Mikroskobu_STM_ve_Atomik_Kuvvet_Mikroskobu_AFM_, Son Erişim Tarihi: 06.12.2018
- İnternet: Mutlay, İ. (2014). Karbon Nanotüpler: Özellikler ve Uygulamalar, URL: <http://grafen.com.tr/pdf/1459186118.pdf>, Son Erişim Tarihi: 12.12.2018
- İnternet: Onat, A. (2015). Kompozit malzemeler ders notu, URL:http://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/Uploads/78375/31395/kompozit_malzemeler_ders_notu.pdf, Son Erişim Tarihi: 06.12.2018
- Jennings, H., Thomas, J., Gevrenov, J., Constantinides, G., Ulm, F. (2005). Nanostructure of C-S-H gel in cement paste as a function of curing conditions and relative humidity. *Conference Paper*.
- Jahanmard-Hosseiniabadi, F., Amani-Tehran, M., & Eslaminejad, M. B. (2018). Mathematical Modeling and Experimental Evaluation for the predication of single nanofiber modulus. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.12.012>
- JPK Instruments. (2008). *Determining the elastic modulus of biological samples using atomic force microscopy*. JPK Instruments Application Note (pp. 1–9). URL: <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Determining+the+e>

- lastic + modulus + of + biological + samples + using + atomic + force + microscopy #1
<https://www.jpik.com/app-technotes-img/AFM/pdf/jpk-app-elastic-modulus.14-1.pdf>
- Kamble, R., Ghag, M., Gaikawad, S., & Panda, B. (2012). Halloysite Nanotubes and Applications: A Review. *Journal of Advanced Scientific Research*, 3(January 2012), 25–29. <https://doi.org/10.1021/es304511z>
- Karaca, E., & Coşkun, G. (2016). Elektro Çekim Yöntemi İle Alginat İçeren Nanolifli Yüzey Üretimi Ve Çapraz Bağlama İşlemi İle Suya Dayanıklı Hale Getirilmesi. *The Journal Of Textiles and Engineers*, 3(2), 75–76.
- Karuppuswamy, P., Reddy Venugopal, J., Navaneethan, B., Luwang Laiva, A., & Ramakrishna, S. (2015). Polycaprolactone nanofibers for the controlled release of tetracycline hydrochloride. *Materials Letters*.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.11.044>
- Kim, S.-O., Kim, J., Okajima, T., & Cho, N.-J. (2017). Mechanical properties of paraformaldehyde-treated individual cells investigated by atomic force microscopy and scanning ion conductance microscopy. *Nano Convergence*.
<https://doi.org/10.1186/s40580-017-0099-9>
- Kim, Y. J., Son, K., Choi, I. C., Choi, I. S., Park, W. Il, & Jang, J. Il. (2011). Exploring nanomechanical behavior of silicon nanowires: AFM bending versus nanoindentation. *Advanced Functional Materials*, 21(2), 279–286.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201001471>
- Kolodiazhnyi, T., & Pumera, M. (2008). Towards an ultrasensitive method for the determination of metal impurities in carbon nanotubes. *Small*.
<https://doi.org/10.1002/sml.200800125>
- Kozanoğlu, G. Sazak. (2006). *Elektrospinning yöntemiyle nanolif üretim Teknolojisi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 35-37.
- Küçükıldırım, B. O., & Akdoğan Eker, A. (2012). Karbon nanotüpler, sentezleme yöntemleri ve kullanım alanları. *TMMOB MMO Mühendis ve Makina Dergisi*, cilt 53, sayı 630, s. 34-44.
- Kumar, S., Bose, S., & Chatterjee, K. (2014). Amine-functionalized multiwall carbon nanotubes impart osteoinductive and bactericidal properties in poly(ε-caprolactone) composites. *RSC Advances*. <https://doi.org/10.1039/c4ra00875h>
- Kurland, N. E., Drira, Z., & Yadavalli, V. K. (2012). Measurement of nanomechanical properties of biomolecules using atomic force microscopy. *Micron*.
<https://doi.org/10.1016/j.micron.2011.07.017>
- Kyung Kim, D. Nanoindentation Lecture 1 - Basic Principle. Ders Sunumu, Department of Materials Science and Engineering, KAIST, Güney Kore, (2007).
- Lahiri, D., Rouzaud, F., Namin, S., Keshri, A. K., Valdés, J. J., Kos, L., ... Agarwal, A. (2009). Carbon nanotube reinforced polylactide-caprolactone copolymer: Mechanical strengthening and interaction with human osteoblasts in vitro. *ACS Applied Materials and Interfaces*. <https://doi.org/10.1021/am900423q>

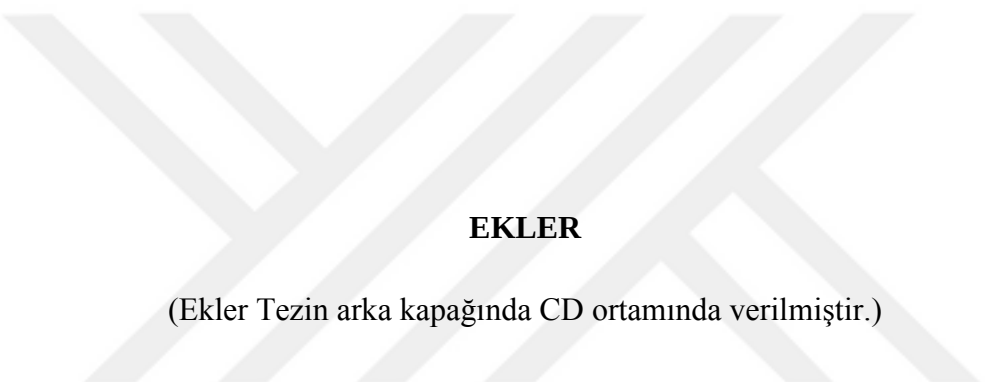
- Liu, M., Jia, Z., Jia, D., & Zhou, C. (2014). Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite. *Progress in Polymer Science*. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.04.004>
- Ma, P. C., Mo, S. Y., Tang, B. Z., & Kim, J. K. (2010). Dispersion, interfacial interaction and re-agglomeration of functionalized carbon nanotubes in epoxy composites. *Carbon*. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.01.028>
- Mai, Y. W., & Yu, Z. Z. (2006). *Polymer Nanocomposites*. *Polymer Nanocomposites*. <https://doi.org/10.1533/9781845691127>
- Mehrasa, M., Asadollahi, M. A., Nasri-Nasrabadi, B., Ghaedi, K., Salehi, H., Dolatshahi-Pirouz, A., & Arpanaei, A. (2016). Incorporation of mesoporous silica nanoparticles into random electrospun PLGA and PLGA/gelatin nanofibrous scaffolds enhances mechanical and cell proliferation properties. *Materials Science and Engineering C*. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.04.031>
- Meng, Z. X., Zheng, W., Li, L., & Zheng, Y. F. (2010). Fabrication and characterization of three-dimensional nanofiber membrane of PCL-MWCNTs by electrospinning. *Materials Science and Engineering C*. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2010.05.003>
- Mikael, P. E., Amini, A. R., Basu, J., Arellano-Jimenez, M. J., Laurencin, C. T., Sanders, M. M., ... Nukavarapu, S. P. (2014). Functionalized carbon nanotube reinforced scaffolds for bone regenerative engineering: Fabrication, in vitro and in vivo evaluation. *Biomedical Materials (Bristol)*. <https://doi.org/10.1088/1748-6041/9/3/035001>
- Oliver, W. C., & Pharr, G. M. (2011). Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research*. <https://doi.org/10.1557/jmr.2004.19.1.3>
- Oktay, B., Kayaman-Apohan, N., Erdem-Kuruca, S. (2014). Fabrication of nanofiber mats from electrospinning of functionalized polymers. *Materials Science and Engineering*. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/64/1/012011>
- Pavličáková, V., Fohlerová, Z., Pavličák, D., Khunová, V., & Vojtová, L. (2018). Effect of halloysite nanotube structure on physical, chemical, structural and biological properties of elastic polycaprolactone/gelatin nanofibers for wound healing applications. *Materials Science and Engineering C*, 91(February), 94–102. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.05.033>
- Poon, B; Rittel, D; Ravichandran, G. (2008). An analysis of nanoindentation in linearly elastic solids. *International Journal of Solids and Structures* 45 (24): 6018. doi:10.1016/j.ijsolstr.2008.07.021.
- Raghavan, M. L., & Vorp, D. A. (2000). Toward a biomechanical tool to evaluate rupture potential of abdominal aortic aneurysm: Identification of a finite strain constitutive model and evaluation of its applicability. *Journal of Biomechanics*. [https://doi.org/10.1016/S0021-9290\(99\)00201-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9290(99)00201-8)
- Ramírez-Agudelo, R., Scheuermann, K., Gala-García, A., Monteiro, A. P. F., Pinzón-García, A. D., Cortés, M. E., & Sinisterra, R. D. (2018). Hybrid nanofibers based on poly-caprolactone/gelatin/hydroxyapatite nanoparticles-loaded Doxycycline: Effective anti-tumoral and antibacterial activity. *Materials Science and Engineering* .

<https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.08.012>

- Ribeiro, N., Sousa, S., Blitterswijk, C., Moroni, L., Monteiro, F. (2014). A biocomposite of collagen nanofibers and nanohydroxyapatite for bone regeneration. *Biofabrication*. <https://doi.org/10.1088/1758-5082/6/3/035015>
- Rodrigues, B. V. M., Silva, A. S., Melo, G. F. S., Vasconcellos, L. M. R., Marciano, F. R., & Lobo, A. O. (2016). Influence of low contents of superhydrophilic MWCNT on the properties and cell viability of electrospun poly (butylene adipate-co-terephthalate) fibers. *Materials Science and Engineering C*. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.10.075>
- Shuman, David (2005). "Computerized Image Analysis Software for Measuring Indents by AFM". *Microscopy and Analysis* 107: 21.
- Saif, M. J., & Asif, H. M. (2015). Escalating applications of halloysite nanotubes. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 60(2), 2949–2953. <https://doi.org/10.4067/S0717-97072015000200019>
- Shao, S., Li, L., Yang, G., Li, J., Luo, C., Gong, T., & Zhou, S. (2011). Controlled green tea polyphenols release from electrospun PCL/MWCNTs composite nanofibers. *International Journal of Pharmaceutics*. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2011.09.033>
- Sill, T. J., & von Recum, H. A. (2008). Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering. *Biomaterials*. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.01.011>
- Song, J., Gao, H., Zhu, G., Cao, X., Shi, X., & Wang, Y. (2015). The preparation and characterization of polycaprolactone/graphene oxide biocomposite nanofiber scaffolds and their application for directing cell behaviors. *Carbon*. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.09.011>
- Subbiah, T., Bhat, G. S., Tock, R. W., Parameswaran, S., Ramkumar, S. S., Parameswaran, S., & Ramkumar, S. S. (2005). Electrospinning of nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*. <https://doi.org/10.1002/app.21481>
- Suriano, R., Credi, C., Levi, M., & Turri, S. (2014). AFM nanoscale indentation in air of polymeric and hybrid materials with highly different stiffness. *Applied Surface Science*, 311, 558–566. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.108>
- Şahin, Y., Kompozit Malzemelere Giriş 2. Baskı, *Seçkin Yayıncılık*, Ankara, 27-40, 87-108, 312-330 (2006).
- Uzal, N., Ates, N., Saki, S., Bulbul, Y. E., & Chen, Y. (2017). Enhanced hydrophilicity and mechanical robustness of polysulfone nanofiber membranes by addition of polyethyleneimine and Al₂O₃ nanoparticles. *Separation and Purification Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.06.047>
- Vanlandingham, M. R., McKnight, S. H., Palmese, G. R., Elings, J. R., Huang, X., Bogetti, T. A., ... Gillespie, J. W. (1997). Nanoscale indentation of polymer systems using the atomic force microscope. *Journal of Adhesion*. <https://doi.org/10.1080/00218469708010531>
- Vanlandingham, M. R., McKnight, S. H., Palmese, G. R., Elings, J. R., Huang, X., Bogetti,

- T. A., ... Gillespie, J. W. (1997). Nanoscale Indentation of Polymer Systems Using the Atomic Force Microscope. *The Journal of Adhesion*, 64(1–4), 31–59. <https://doi.org/10.1080/00218469708010531>
- Wang, S., Li, Y., Zhao, R., Jin, T., Zhang, L., & Li, X. (2017). Chitosan surface modified electrospun poly(ϵ -caprolactone)/carbon nanotube composite fibers with enhanced mechanical, cell proliferation and antibacterial properties. *International Journal of Biological Macromolecules*. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.06.044>
- Wu, M., Kleiner, L., Tang, F. W., Hossainy, S., Davies, M. C., & Roberts, C. J. (2009). Nanoscale mechanical measurement determination of the glass transition temperature of poly(lactic acid)/everolimus coated stents in air and dissolution media. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2008.12.001>
- Xiang, P., Wang, S. S., He, M., Han, Y. H., Zhou, Z. H., Chen, D. L., ... Ma, L. Q. (2018). The in vitro and in vivo biocompatibility evaluation of electrospun recombinant spider silk protein/PCL/gelatin for small caliber vascular tissue engineering scaffolds. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.12.020>
- Yetim, A. (2011). *Karbon Nanotüpler*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 34(2), 281–293 <https://doi.org/10.1080/01402390.2011.569130>
- Yuan, P., Tan, D., & Annabi-Bergaya, F. (2015). Properties and applications of halloysite nanotubes: Recent research advances and future prospects. *Applied Clay Science*, 112–113, 75–93. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.001>
- Zhang, M., Wang, X., Li, C., Bai, Y., Cheng, B., & Li, Z. (2016). Effects of hydrogen bonding between MWCNT and PPS on the properties of PPS/MWCNT composites. *RSC Advances*. <https://doi.org/10.1039/c6ra19119c>





EKLER

(Ekler Tezin arka kapağında CD ortamında verilmiştir.)

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : TANIDIR Tevhide
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 03.05.1992, Ankara
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (506) 872 47 80
 e-mail : tvhd_uzunoglu@hotmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	Devam ediyor
Lisans	Hacettepe Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2016
Lise	İskenderun Cumhuriyet Anadolu Lisesi	2010

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2015	Tübitak-SAGE	Stajyer

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

Bülbül Y. E., **Uzunoğlu T.**, Dilsiz N., “Polikaprolakton/ Karbon Nanotüp Biyokompozit Nanofiber Doku İskelelerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu” III. Yaşam Bilimleri Kongresi, KAYSERİ, TÜRKİYE, 23-24 Şubat 2018.

Uzunoğlu T., Dilsiz N., “Farklı Fonksiyonel Gruplara Sahip Karbonnanotüp Katkılı Biyokompozit Nanofiberlerin AFM ile Morfolojik ve Nanomekanik Karakterizasyonu”13. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-13), VAN, TÜRKİYE, 3-6 Eylül 2018.

Hobiler

Yüzme, Saz, Ahşap boyama, Karakalem



GAZİ GELECEKTİR..