

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTROEĞİRME YÖNTEMİYLE
FİBROİN NANOLİF ÜRETİMİ**

DERYA SALTİK



YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tekstil Mühendisliği
Anabilim Dalı Tekstil
Mühendisliği Programı

DANIŞMAN

Doç. Dr. Metin YÜKSEK

İSTANBUL, 2017

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTROEĞİRME YÖNTEMİYLE
FİBROİN NANOLİF ÜRETİMİ**

DERYA SALTİK

523415003

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tekstil Mühendisliği
Anabilim Dalı Tekstil
Mühendisliği Programı

DANIŞMAN

Doç. Dr. Metin YÜKSEK

İSTANBUL, 2017

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Öğrencisi Derya SALTİK'ın "Elektroelirne Yöntemiyle Fibroin Nanolif Üretimi" başlıklı tez çalışması, 26 Aralık 2017 tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Metin YÜKSEK (Danışman)

Marmara Üniversitesi(İMZA).....

Doç.Dr. Banu Yeşim BÜYÜKAKINCI (Üye)

Marmara Üniversitesi(İMZA).....

Doç.Dr. Erhan SANCAK (Üye)

Marmara Üniversitesi(İMZA).....

ONAY

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 08.01.2018 tarih ve 2017/01:02 Sayılı kararı ile Derya SALTİK'ın Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Bilent KİÇİ



ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim ve tez süresince beni yönlendiren, tecrübeli, bu çalışmanın olmasını sağlayan ve her türlü olanağı her zaman sağlayan, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen saygıdeğer hocam Sayın Doç. Dr. Metin YÜKSEK' e, laboratuvar çalışmalarında yardımını ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen hocam Sayın Arş. Gör. Onur ATAĞ' a, tez aşamasında yardımlarını esirgemeyen hocalarım Sayın Doç. Dr. Erhan SANCAK, Öğr. Gör. Dr. Ramazan ERDEM, Arş. Gör. Nergis Demirel GÜLTEKİN ve Arş. Gör. Dr. Zehra YILDIZ' a, fiziksel laboratuvardaki test aşamalarında yardımcı olan hocam Sayın Arş. Gör. Oğuz ERYILMAZ' a, FTIR ölçümlerinde yardımcı olan Ozan Gazi DEHMEN' e, SEM çekimlerinde yardımcı olan Uzman Akay NEVCANOĞLU' na, hayatım boyunca attığım her adımda bana güvenen, destek olan canım aileme ve bu süreçte sabır ve sevgisi ile beni yalnız bırakmayan Ahmet ÇİRKİN' e teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Koordinasyon Merkezinin (BAPKO) FEN-C-YLP-070317-0112 nolu projesi kapsamında desteklenmiştir.

Aralık, 2017

Derya SALTİK

İÇİNDEKİLER

	SAYFA NO
ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
SEMBOLLER	viii
KISALTMALAR	ix
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ	xii
GRAFİK LİSTESİ	xiii
BÖLÜM 1	1
1.GİRİŞ VE AMAÇ	1
2.TEORİK	2
2.1.İpek	2
2.1.1.İpeğin tarihi	3
2.1.1.1.Ülkemizde ipeğin tarihi	4
2.1.2.İpeğin yapısı	6
2.1.2.1.İpeğin kimyasal yapısı	6
2.1.2.2.İpeğin fiziksel yapısı	9
2.1.3.İpek lifinin özellikleri	10
2.2.Elektroeğirme Yöntemi	11
2.2.1.Tarihçe	11
2.2.2.Elektroeğirme işlemi	15
2.2.3. Elektroeğirme yönteminde nanolif özelliklerini etkileyen parametreler	19
2.3.Literatür Özetleri	20
3.MATERYAL VE METOT	24
3.1.Materyal	24
3.1.1.Kullanılan malzemeler	24
3.1.2.Kullanılan cihazlar	24
3.2.Metot	25

3.2.1.İpek fibroinini çözündürme işlemi	25
3.2.2.Diyaliz ve santrifüj işlemi	25
3.2.3.Katı madde (fibroin) elde etme	26
3.2.4.Elektroeğirme için çözeltiyi hazırlama	26
3.2.5.Elektroeğirme işlemi	27
3.2.6.Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	29
3.2.7.Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometrisi (FT-IR).....	30
3.2.8.Mukavemet testi	30
4.SONUÇLAR.....	31
4.1.Mukavemet Sonuçları.....	31
4.1.1.Konsantrasyonun mukavemet değerlerine etkileri.....	31
4.1.2.Çekim mesafesinin mukavemet değerlerine etkileri	34
4.1.3.Çekim geriliminin mukavemet değerlerine etkileri	37
4.2.Yapı Kalınlığı Sonuçları	41
4.2.1.Konsantrasyonun yapı kalınlığı değerlerine etkileri	41
4.2.2.Çekim mesafesinin yapı kalınlığı değerlerine etkileri	42
4.2.3.Çekim geriliminin yapı kalınlığı değerlerine etkileri.....	44
4.3.FTIR Sonuçları.....	45
4.4.SEM Sonuçları	47
4.4.1.SEM görüntüleri.....	47
4.4.2.Konsantrasyonun lif çapı değerlerine etkileri	50
4.4.3.Çekim mesafesinin lif çapı değerlerine etkileri	51
4.4.4.Çekim geriliminin lif çapı değerlerine etkileri.....	53
5.YORUM VE TARTIŞMA.....	56
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	64

ÖZET

ELEKTROEĞİRME YÖNTEMİYLE FİBROİN NANOLİF ÜRETİMİ

İpek lifi, insanoğlunun bildiği en eski ve kullanışlı lif olması ile birlikte 4000 yıldan fazla süredir tekstil lifi olarak kullanılmaktadır. İpek lifi, ipek böceklerinin ve örümceklerin salgı bezlerinden salgıladıkları fibroin proteininden oluşan lif formlarından kendi etraflarına kesintisiz şekilde ağ çekmesi ve kendilerine ait koza oluşturmalarıyla üretilen bir hayvansal liftir.

İpek fibroini, biyouyumlu, biyobozunur, düşük iltihap reaksiyonu, esneklik, iyi anti-trombojenik ve muhteşem mekanik özelliklere sahip doğal bir biyopolimer olması nedeniyle biyomedikal uygulamalar için umut veren bir adaydır. Özellikle yüksek yüzey alanına sahip, çok gözenekli, nanolif boyutunda lif üretimi sağlayan basit bir yöntem olan elektroegirme yöntemi kullanılarak biyomedikal, filtrasyon, enerji depolama ve koruyucu malzeme üretimleri yapılabilmesi mümkündür.

Tez kapsamında, elektroegirme yöntemi ile ipek fibroini nanolifli yapı üretilmesi ve düzgün, devamlı nano boyutta fibroin liflerinin elde edilmesine yönelik parametrelerin belirlenmesi çalışılmıştır. Çalışmamız; serisinin ayrıştırılması, fibroinin derişik tuz çözeltisinde çözülmesi ve bu çözeltiden tuzun diyaliz ile ayrıştırılması, sulu çözeltideki tortuların santrifüj ile dibe çöktürülmesi, suyun düşük sıcaklıkta buharlaştırılarak uzaklaştırılması ile partikül halinde fibroin elde edilmesi, elde edilen fibroinin elektroegirme işlemine uygun bir çözücüde çözülmesi ve yeni çözeltiden elektroegirme yöntemi ile fibroin nanolifli yüzey elde etmesi aşamalarından oluşmuştur.

Değişik konsantrasyonlarda çözeltilerden, uygulanan gerilim değeri ve düze ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe değerlerinin değiştirilmesi ile nanolifli yüzey üretilmiştir. Fibroin/formik asit çözeltisi kütlece (%wt) %10, %12.5 ve %15 konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Voltaj değerleri 35kV, 37kV ve 40kV, mesafe 15cm, 20cm ve 25cm olarak belirlenmiş ve elektroegirme işlemi yapılmıştır. Fibroinin kimyasal ve yapısal değişiklikler infrared spektroskopisi (FTIR) ile kontrol edilmiştir. Farklı parametrelerin

boncuk oluşumu ve lif çapı üzerindeki etkileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile araştırılmıştır. Farklı parametrelerin yapı üzerindeki etkileri kalınlık ve mukavemet cihazları ile ölçülmüştür.

Bu çalışmanın sonucunda, mukavemet, yapı kalınlığı, yapı yüzeyi ve lif çapı inceliğine, konsantrasyon, mesafe ve çekim gerilimi parametrelerinin neden olduğu değişimler incelenmiştir. Konsantrasyonun artmasıyla, mukavemet, kalınlık ve lif çapı değerlerinin arttığı, yapı yüzeyinde iyileşmeler olduğu tespit edilmiştir. Mesafenin artmasıyla, lif çaplarında azalma, mukavemet değerlerinde düşüş, yapı kalınlıklarında ve yapı yüzey görünümünde konsantrasyona bağlı olarak mesafenin etkisinin değiştiği saptanmıştır. Çekim geriliminin artmasıyla, mukavemet değerlerinde konsantrasyona bağlı olarak düşük ve yüksek olabileceğine, yapı kalınlığı değerlerinde artış ve lif çapı değerlerinde azalmaya etkili olduğu tespit edilmiştir.

ABSTRACT

FIBROIN NANOFIBERS PRODUCTION BY ELECTROSPINNING METHOD

Silk fiber is used as textile fiber for more than 4000 years together with the oldest and useful fiber known to people. Silk is an animal fiber produced by *bombyx mori* and spiders webbing on their own without interruption and forming their own cocoon.

Silk fibroin is a promising candidate for biomedical applications because it has a natural biopolymer, biocompatibility, biodegradation, low inflammation reaction, flexibility, good anti-thrombogenic properties and excellent mechanical properties. Electrospinning provides high surface area, very porous, nanofiber size fiber production which is a simple method. It is possible to produce biomedical, filtration, energy storage and protective materials by using electrospinning method.

In this study, an operate was made to produce nanofiber structure from silk fibroin by electrospinning and to optimize the electrospinning parameters for the spinning of uniform, continuous and nanoscale silk fibroin fibers. The study involved the steps of, degumming; forming a silk fibroin solution including silk fibroin in an aqueous salt solution and removing the salt by dialysis; centrifugation of the aqueous solution; evaporation of water at low temperature to produce particulate fibroin; forming an electrospinnable solution by redissolution of the resulting silk fibroin in favorable solvent; and to obtain fibroin nanofiber surface by electrospinnig method.

Nanofiber structures were electrospinning from solution of different concentrations, varying the applied voltage, tip-to-collector distance. Fibroin/formic acid solutions were prepared %10wt, %12.5wt and %15wt. The applied voltage values were determined 35kV, 37.5kV and 40kV. Tip-to-collector distance were determined 15cm, 20cm and 25cm. Fourier transform infrared (FTIR) spectrum was observed the structural and constructional changes in silk fibroin caused by electrospinning.

The effects of the varying parameters on bead formation and fiber diameter were investigated by scanning electron microscopy (SEM). The effects of the varying parameters on nanofiber structure were measured by thickness and strength devices.

As a result of this study, the parameters of concentration, distance and applied voltage were investigated the changes in strength, structure thickness, structure surface and fiber diameter. The strength, structure thickness and fiber diameter were increased with increasing concentration. The structure surface was recover with increasing concentration. The fiber diameter and strength values were decreased with increasing distance. It was determined that the effect of distance varies depending on the concentration in the structure thicknesses and structure surface appearance. The strength values were down and up with increasing applied voltage due to dependent on concentration. The structure thicknesses were increased with increasing applied voltage. The fiber diameter values were decreased with increasing applied voltage.

SEMBOLLER

mm : milimetre

cm : Santimetre

m : Metre

L : Litre

mL : mililitre

g : Gram

°C : Santigrat derece

% : Yüzde

%w/v : kütle/hacim yüzdesi

%wt : kütlece yüzde

%w/w : kütle/kütle yüzdesi

µm : mikrometre

nm : nanometre

µS/cm : mikrosimens/santimetre

kDa : kilodalton

kV : kilovolt

ml/h : mililitre/saat

cP : santipus

MPa : Mega paskal

Å : angström

KISALTMALAR

SEM	: Taramalı elektron mikroskopisi (Scanning Elektron Microcopy)
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
CaCl₂	: kalsiyum klorür
Na₂CO₃	: sodyum karbonat
SF	: ipek fibroini
LiBr	: lityum bromür
PEO	: polietilen oksit
PCL	: polikaprolakton
PLGA	: poli(laktit-ko-glikolit)
HFIP	: hekzafloroisopropanol
G	: jelatin
C	: kitosan
MWNTs	: çok katmanlı karbon nanotüp kompozit
PLLA	: poli(L-laktit asit)
C₂H₅OH	: etanol
H₂O	: su

ŞEKİL LİSTESİ

SAYFA NO

Şekil 2.1: a. İpek güvesinin kendi etrafında koza oluşturmaları, b. İpek kozaları, c. İpek.	2
Şekil 2.2: İpekböceğinin hayat döngüsü	3
Şekil 2.3: Doğal proteinler yapısı	6
Şekil 2.4: İpek fibroininin ana yapısı	6
Şekil 2.5: Fibroin makromoleküllerinde α -sarmal yapısı	8
Şekil 2.6: Fibroindeki β -tabaka yapısı	8
Şekil 2.7: İpek lifinin yapısı ve SEM görüntüleri	9
Şekil 2.8: Elektroeğirme çalışma prensibi	15
Şekil 2.9: Uygulanan voltajın artmasıyla Taylor konisi ve jet oluşumu	16
Şekil 2.10: Su içerisinde %2'lik PEO (polietilen oksit) ile hazırlanan çözeltinin elektriksel alanda oluşturdıkları jet halleri.	17
Şekil 2.11: Whipping kararsızlığı (helezonik görüntü)	18
Şekil 3.1: İpek fibroininin çözündürülmesi.....	25
Şekil 3.2: Diyaliz ve santrifüj işlemi.....	26
Şekil 3.3: Kurutma işlemi ve saf fibroin katı maddesi.....	26
Şekil 3.4: Fibroini formik asitte çözündürme	27
Şekil 3.5: Elektroeğirme cihazında üretim.....	29
Şekil 3.6: FEI Sirion XL-30 Marka SEM Cihazı.....	29
Şekil 3.7: Thermo Scientific nicolet is10 FT-IR ATR cihazı	30
Şekil 3.8: Instron marka mukavemet cihazı ve Mitutoyo marka kalınlık cihazı	30
Şekil 4.1: Serisini ayrıştırılmış ipek fibroini FTIR spektrumu	46
Şekil 4.2: Elektroeğirme yöntemi ile elde edilen fibroin nanolifli yapının FTIR spektrumu.....	46

Şekil 4.3: %10 konsantrasyonda 40kV çekim geriliminde elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri. Sırasıyla 15cm, 20cm ve 25cm mesafe. (x50000).....	47
Şekil 4.4: %10 konsantrasyonda 37kV çekim geriliminde elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri. Sırasıyla 15cm, 20cm ve 25cm mesafe. (x50000).....	47
Şekil 4.5: %10 konsantrasyonda 35kV çekim geriliminde elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri. Sırasıyla 15cm, 20cm ve 25cm mesafe. (x50000).....	48
Şekil 4.6: %12.5 konsantrasyonda 40kV çekim geriliminde elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri. Sırasıyla 15cm, 20cm ve 25cm mesafe. (x20000)	48
Şekil 4.7: %12.5 konsantrasyonda 37kV çekim geriliminde elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri. Sırasıyla 15cm, 20cm ve 25cm mesafe. (x20000)	48
Şekil 4.8: %12.5 konsantrasyonda 35kV çekim geriliminde elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri. Sırasıyla 15cm, 20cm ve 25cm mesafe. (x20000)	49
Şekil 4.9: %15 konsantrasyonda 40kV çekim geriliminde elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri. Sırasıyla 15cm, 20cm ve 25cm mesafe. (x10000).....	49
Şekil 4.10: %15 konsantrasyonda 37kV çekim geriliminde elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri. Sırasıyla 15cm, 20cm ve 25cm mesafe. (x10000).....	49
Şekil 4.11: %15 konsantrasyonda 35kV çekim geriliminde elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri. Sırasıyla 15cm, 20cm ve 25cm mesafe. (x10000).....	50

TABLO LİSTESİ

	SAYFA NO
Tablo 2.1: Elektroğirme parametrelerinin lif özelliğine etkisi.....	19
Tablo 3.1: Kullanılan madde ve malzemeler, üretici firmaları.....	24
Tablo 3.2: Kullanılan cihazlar ve üretici firmaları	24
Tablo 3.3: Çözeltilerin viskozite ve iletkenlik değerleri	27
Tablo 3.4: Elektroğirme parametreleri.....	28
Tablo 5.1: Elektroğirme yöntemiyle üretilmiş fibroin nanolifli yapıların test sonuçları	56

GRAFİK LİSTESİ

Grafik 4.1: 15cm mesafede fibroin çözelti konsantrasyonun dikey mukavemete etkisi.....	31
Grafik 4.2: 15cm mesafede fibroin çözelti konsantrasyonun yatay mukavemete etkisi.....	31
Grafik 4.3: 20 cm mesafede fibroin çözelti konsantrasyonun dikey mukavemete etkisi.....	32
Grafik 4.4: 20cm mesafede fibroin çözelti konsantrasyonun yatay mukavemete etkisi.....	32
Grafik 4.5: 25cm mesafede fibroin çözelti konsantrasyonun dikey mukavemete etkisi.....	33
Grafik 4.6: 25cm mesafede fibroin çözelti konsantrasyonun yatay mukavemete etkisi.....	33
Grafik 4.7: %10 konsantrasyonda mesafenin dikey mukavemete etkisi.....	34
Grafik 4.8: %10 konsantrasyonda mesafenin yatay mukavemete etkisi.....	35
Grafik 4.9: %12.5 konsantrasyonda mesafenin dikey mukavemete etkisi.....	35
Grafik 4.10: %12.5 konsantrasyonda mesafenin yatay mukavemete etkisi.....	36
Grafik 4.11: %15 konsantrasyonda mesafenin dikey mukavemete etkisi.....	36
Grafik 4.12: %15 konsantrasyonda mesafenin yatay mukavemete etkisi.....	37
Grafik 4.13: %10 konsantrasyonda voltajın dikey mukavemete etkisi.....	38
Grafik 4.14: %10 konsantrasyonda voltajın yatay mukavemete etkisi	38
Grafik 4.15: %12.5 konsantrasyonda voltajın dikey mukavemete etkisi.....	39
Grafik 4.16: %12.5 konsantrasyonda voltajın yatay mukavemete etkisi	39
Grafik 4.17: %15 konsantrasyonda voltajın dikey mukavemete etkisi.....	40
Grafik 4.18: %15 konsantrasyonda voltajın yatay mukavemete etkisi	40
Grafik 4.19: 15cm mesafede fibroin konsantrasyonun yapı kalınlığına etkisi.....	41
Grafik 4.20: 20cm mesafede fibroin konsantrasyonun yapı kalınlığına etkisi.....	41
Grafik 4.21: 25cm mesafede fibroin konsantrasyonun yapı kalınlığına etkisi.....	42
Grafik 4.22: %10 fibroin konsantrasyonunda mesafenin yapı kalınlığına etkisi	42

Grafik 4.23: %12.5 fibroin konsantrasyonunda mesafenin yapı kalınlığına etkisi	43
Grafik 4.24: %15 fibroin konsantrasyonunda mesafenin yapı kalınlığına etkisi	43
Grafik 4.25: %10 fibroin konsantrasyonunda voltajın yapı kalınlığına etkisi	44
Grafik 4.26: %12.5 fibroin konsantrasyonunda voltajın yapı kalınlığına etkisi	44
Grafik 4.27: %15 fibroin konsantrasyonunda voltajın yapı kalınlığına etkisi	45
Grafik 4.28: 15cm mesafede fibroin konsantrasyonunun lif çapına etkisi.....	50
Grafik 4.29: 20cm mesafede fibroin konsantrasyonunun lif çapına etkisi.....	51
Grafik 4.30: 25cm mesafede fibroin konsantrasyonunun lif çapına etkisi.....	51
Grafik 4.31: %10 fibroin konsantrasyonunda mesafenin lif çapına etkisi	52
Grafik 4.32: %12.5 fibroin konsantrasyonunda mesafenin lif çapına etkisi	52
Grafik 4.33: %15 fibroin konsantrasyonunda mesafenin lif çapına etkisi	53
Grafik 4.34: %10 fibroin konsantrasyonda çekim geriliminin lif çapına etkisi	53
Grafik 4.35: %12.5 fibroin konsantrasyonda çekim geriliminin lif çapına etkisi	54
Grafik 4.36: %15 fibroin konsantrasyonda çekim geriliminin lif çapına etkisi	54

BÖLÜM 1

1.GİRİŞ VE AMAÇ

İpek insanoğlunun bildiği en eski ve en kullanışlı liflerden biridir [1, 2]. İpek lifleri iç katmanda fibroin ve dış katmanda serisin olmak üzere iki protein yapıdan oluşur [1]. Fibroin, ipek böceğinin ipek filamentlerini oluşturan ve ipeğe eşsiz fiziksel ve kimyasal özellikler veren proteindir. Serisin ise fibroin filamentlerini birbirine bağlayan zamksı proteinler grubudur [3].

Doğal ipek lifleri, ıslanma derecesi $69^{\circ} \pm 3^{\circ}$ olan spesifik fizikokimyasal özellikleri, yüksek kristalinite, moleküliçi ve moleküllerarası hidrojen bağlarının büyük miktarının fibroinde bulunmasından dolayı sınırlı sayıda çözücüler ile çözünürler [3]. Fibroin asitlerin konsantre sulu çözeltilerinde (fosforik, formik, sülfürik ve hidroklorik asit) ve yüksek iyonik sertlikte sıvı tuzlarda (lityum bromür, kalsiyum klorür, çinko klorür, magnezyum klorür) çözünür [4].

İpek, biyoyumlu ve biyobozunur olmasının yanı sıra düşük iltihap reaksiyonu, esneklik, iyi anti-trombojenik ve muhteşem mekanik özelliklere sahip doğal bir biyopolimerdir [5, 6]. İpek fibroini ile oluşturulan gözenekli yapı, kemik ve kırıkta, deri dokusu, damar nakli, sinir onarımı, bağ dokusu, tendonlar, kornea onarımı, yara örtüsü ve ilaç salınımında kullanılabilir [7].

Elektroeğirme yöntemi, elektriksel ve hidrodinamik kuvvetler altında malzemeyi küçülterek şekil verme yöntemi olarak tanımlanır [8]. Elektroeğirme işlemini etkileyen birçok parametre vardır. Çözeltiye ait parametreler (konsantrasyon, polimerin moleküler ağırlığı, çözeltinin viskozitesi, çözeltinin iletkenliği, yüzey gerilimi), işleme ait parametreler (uygulanan voltaj, besleme oranı/ besleme miktarı, düze ucu ve toplayıcı arasındaki mesafe, toplayıcının biçimi ve hareketi) ve çevresel parametreler (sıcaklık (çözelti sıcaklığı, çevre sıcaklığı, bağıl nem) [8, 9, 10].

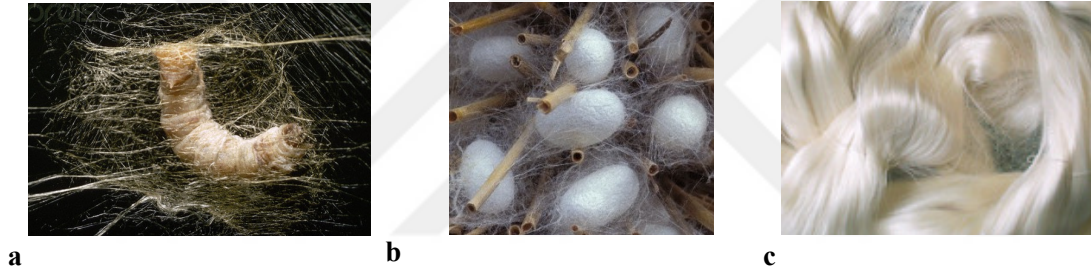
Bu tez çalışmasında, elektroeğirme yöntemiyle fibroin nanolif üretiminde farklı konsantrasyon, çekim gerilimi ve mesafe parametrelerinin yapıda gösterdiği değişimlerin incelenmesi ve mukavemet, yapı kalınlığı, yapı yüzeyi ve lif çapı açısından en iyi değerlerin elde edilmesi amaçlanmıştır.

2.TEORİK

2.1.İPEK

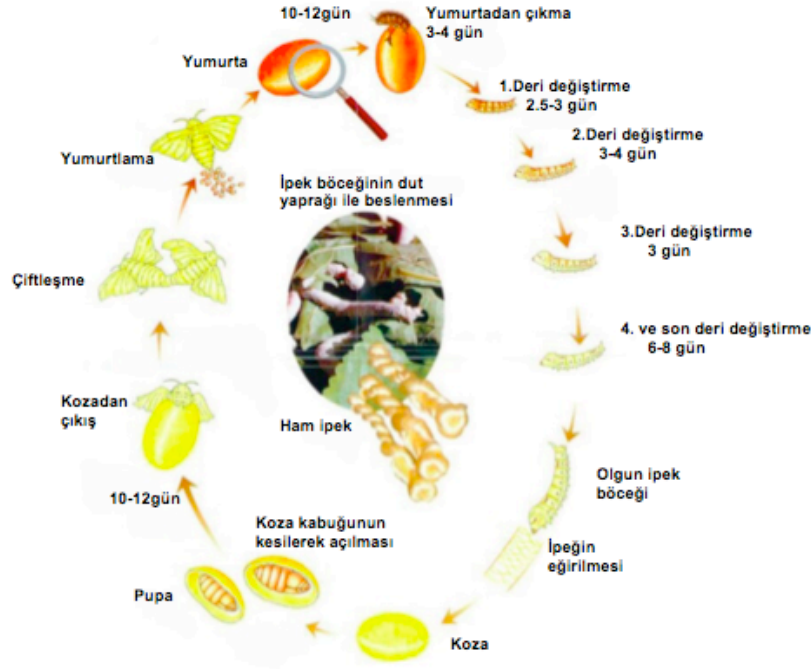
İpek insanoğlunun bildiği en eski liflerinden biridir [1]. İpeğin kullanımı 380 milyon yıldan fazla evrim tarihi ile dünyadaki doğal liflerden en eskisi ve en kullanışlısı olması nedeniyle yaygındır [2]. 4000 yıldan fazla tekstil lifi olarak kullanılmaktadır [1].

İpek belirli böceklerin kendi etraflarına ağ çekmek ve kendilerine ait kozalarını oluşturmalarıyla üretilen hayvan lifidir [1]. İpek, örümceklerin bilinen 30000 den fazla türü ve ‘Pul kanatlılar’ olarak bilinen böceklerin 110000 den fazla türü tarafından üretilir. İpek çoğu böcekten üretilmesine rağmen sadece has ipek güvesi (Bombyx Mori) tarafından filament halinde üretileni ticari ipek endüstrisinde kullanılmaktadır [11].



Şekil 2.1: a. İpek güvesinin kendi etrafında koza oluşturması, b. İpek kozaları, c. İpek

Bir ipek güvesinin hayat döngüsü 50-55 gündür. Yumurta, larva, koza ve güve olarak dört dönemden oluşur. Bir dişi ipek güvesi tek bir seferde yaklaşık 400 yumurta yapar. 10-14 gün sonra kabuk kırılır ve tırtıllar dışarı doğru sürünürler. İpek böceği larva dönemi boyunca dört kere deri değiştirir. Tırtıllar dut yapraklarını yiyerek 20-25 gün içerisinde yaklaşık 30 kat daha fazla uzar ve hızlı bir şekilde büyür. Olgunluk dönemi tamamlandığında yemeyi bırakır ve filament ipeğini koza formunda etrafında sarmaya başlar. Tırtıllar üç günde kozayı yapmayı bitirirler. İpek böceğinin kozayı yırtarak dışarı çıkması yaklaşık 14 günü bulur [11]. Şekil 2.2’ de ipekböceğinin hayat döngüsü gösterilmiştir.



Şekil 2.2: İpekböceğinin hayat döngüsü [11]

İpek lifinin filament halinde olması istendiğinden dolayı güvenin kozayı yırtıp çıkması istenmez. Damızlık olarak kullanılacakların dışında kalanlar koza delinmeden önce içindeki ipek böceği öldürülür. Kozalar -20°C de bekletilerek, 5 atm basınç altında tutularak, $70-80^{\circ}\text{C}$ buharda 20 dakika veya 90°C lik kuru havada 15 dakika bekletilerek ve 110°C den daha fazla sıcak suda kaynatılarak böceklerin ölmesi sağlanır [11, 12]. Kozalar kurutulur ve kullanılmaya hazır hale gelir.

İpek yüzyıllardan beri tekstil lifleri arasında çok yüksek bir değere sahiptir. Yüksek mukavemet, elastikiyet, yumuşaklık, absorblama, boyanabilirliği ve filament halde olması nedeniyle tercih edilmektedir [1]. Genel olarak bayan üst giysi ve çamaşırlarında, eşarp ve şallarda, erkek gömlek ve kravatlarında kullanılmaktadır. Son zamanlarda ise ipek tekstil endüstrisi, doku mühendisliği, biyomedikal endüstride dikiş ipliği olarak kullanılmaktadır [13].

2.1.1.İpeğin tarihi

İpeğin üretimi Neolitik çağda Çin' de başlamaktadır (M.Ö. 4000 yılı). Shanxi, Xia kentindeki Yangshao kültürünün olduğu yerde ilk ipek kalıntıları bulunmuştur. Bu türler

evcilleştirilmiş olan ipek böceği Bombyx Mori olarak adlandırılmıştır. İlk ipek kumaş örneği M.Ö. 3630’ da bir çocuğun vücudunu sarmak için kullanılmıştır. İpeğin artıkları M.Ö. 2700 yılında Zhejiang, Huzhou, Qianshanyang şehrinde Liangzhu kültürünün olduğu alanda bulunmuştur [14]. Giyilebilir lif olarak ipek M.Ö. 2640’ lı yıllarda Çin’ de Xi Ling Shi imparatorluğunda keşfedilmiştir. Buradaki ipeğin kültürü ve dokuması 2500’ lü yıllardan daha fazlası için sırrını korumaktadır [1]. M.Ö. 1600-1046 yılları arasında Shang Hanedanlığı kraliyet mezarlarında da ipek parçaları çıkarılmıştır [14].

İpeğin kullanımı M.Ö. bininci yüzyılın ikinci yarısında İpek Yolu açılınca kadar Çin ile sınırlı kalmıştır [14]. İpeğin büyük çoğunluğu Shanxi’ den doğu Akdenizin Fenike bölgesine kadar İpek Yolu ile taşınır ve oradan batının bütün başlıca şehirlerine gemi ile nakledilirdi [3]. İpek Çin’ de karlı bir ticaret ürünüydü [1].

İpek yetiştiriciliği M.S. 300 ile M.S. 552 yılları arasında Japonya’ ya yayılmıştır. Bizanslılar ipek böceği yumurtası elde etmeyi başarmış ve ipek böceği yetiştiriciliğine başlamışlardır. Aynı zamanlarda Araplar da ipek üretimine başlamışlardı. İpek yetiştiriciliğinin yayılmasıyla Çin ipeği ticareti daha az önemli hale gelse de hala lüks ipek ticaretine hakimdi. Haçlı Seferleri özellikle İtalya bölgesi olmak üzere Batı Avrupa’ ya ipek üretimini getirmişlerdir. Bu bölgelerden Avrupa’ nın geri kalanına yapılan ihracatta ekonomik patlama görülmüştür. 16. yüzyıl sıralarında Fransa da İtalya’ ya katılarak başarılı bir ipek ticareti geliştirirken diğer ülkelerin çoğu kendi ipek endüstrilerini geliştirmede başarısız oldular. Sanayi Devrimi, Avrupa’ nın ipek endüstrisinin çoğunu değiştirdi. Pamuk iplikçiliğindeki gelişmelerden dolayı pamuğun üretimi daha ucuz hale gelmiş ve bu yüzden daha az yaygın olan ipek üretiminin çok daha pahalı olmasını neden olmuştur. 20. yüzyıl’ da Japonya ve Çin ipek üretimindeki önceki rolünü geri kazandı ve Çin artık dünyanın bir numaralı ipek üreticisi haline geldi. Naylon gibi yeni kumaşların yükselişi dünya çapında ipeğin yaygınlaşmasını azalttı. İpek artık altın çağından çok daha az önemli ve nadir lüks bir ürün oldu [14].

2.1.1.1. Ülkemizde ipeğin tarihi

İpekçiliğin dünyaya yayılmasında büyük rol oynayan Türk devletleri M.S. 419’ da Türkistan’ ın Hotan Eyaleti hakanının Çin prensesi ile evlenmesi ve prensesin saçları arasına sakladığı ipek böceği ve dut tohumları sayesinde Hotan’ da ipek böceği yetiştiriciliğine başlamıştır. İpek böceğinin Anadolu’ ya gelişi M.S. 552 yılında Bizans

İmparatorluğu döneminde papazların bostanlarına sakladığı dut ve ipek böceği tohumlarını İstanbul' a getirmesi ile olmuştur. 15. ve 16. yüzyılda Bursa, Bilecik, Eskişehir, Alaşehir, Alanya, Diyarbakır, Tokat çevrelerinde ipekböcekçiliği ve ipek işlemeciliği yapıldığına rastlanmıştır. Anadolu ikliminin dut ağacı ve ipek böceği yetiştirmeye elverişli olması 19. yüzyılda Türkiye' de ipekçiliği yaygınlaştırmış fakat 19. yüzyıl sonlarına doğru ucuz Çin ve Japon ipekleri nedeniyle ülkemizde ipekböcekçiliği gerilemek zorunda kalmıştır. 20. yüzyıl başlarında çoğu Bursa ve Bilecik olmak üzere Gemlik, Geyve, Adapazarı, İzmit, Mudanya ve Bandırma' da 161 ipek ipliği fabrikası bulunması önemli bir ekonomik faaliyeti göstermektedir [15].

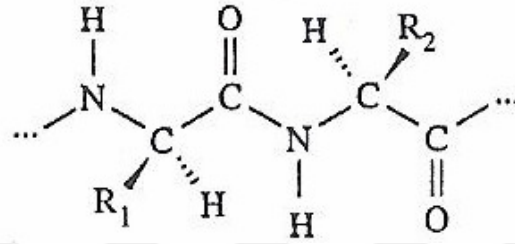
Artarda savaşların yaşanması, Avrupa pazarlarının kaybolması ipekböcekçiliğini etkilemiştir. Cumhuriyet dönemi başlarında alınan tedbirle ve yeni işletmelerde beklenen düzeyde gelişme sağlayamamış ve o yıllarda salgın hale gelen dut hastalığı da ipek böceği üretimini azaltmıştır. 1940' ta koza üretimini korumak ve arttırmak amacıyla kooperatifler kurulmuştur [15].

1935-1943 yılları arasında bir canlanma görülse de Floş adı verilen suni ipeğin daha ucuz ve daha dayanıklı olması doğal ipeğe olan rekabeti azaltmış ve tüm dünyada ipekböcekçiliği önemini kaybetmeye başlamıştır. 20. yüzyılın ortalarında polihibrit tohumların çıkması ile Türkiye' de 1972' den itibaren tamamen polihibrit ipekböcekçiliği beslenmesine geçilmiştir. 1990' lı yıllardan itibaren ipekböcekçiliği ülkemizde gerilemeye başlamıştır. 1990lar da 2171 ton ipek kozası ve 290 ton ham ipek üretimleri 1995' te ipek koza üretimi 271 tona, ham ipek üretimi 50 tona kadar gerilemiştir. 2000 yılına gelindiğinde ipek koza üretimi 60 tona, ham ipek üretimi 10 tona düşmüştür. 2005' te ipek kozası üretimi 157 tona, ham ipek üretimi 27 tona yükselse de bu yükseliş çok fazla sürmemiş 2010 yılında ipek koza üretimi 126 tona, ham ipek üretimi 22 tona düşmüştür [15]. 2011 ve 2012' de de 22 ton ham ipek üretimi, 2013 yılında 25 ton, 2014 yılında 32 ton, 2015 yılında 30 ton ham ipek üretimi olmuştur [16].

2.1.2.İpeğin yapısı

2.1.2.1.İpeğin kimyasal yapısı

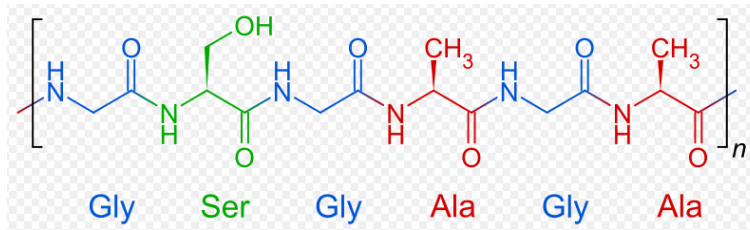
Lifler farklı hayvan çeşitlerinden gelmesine rağmen bütün hayvansal lifler aynı temel kimyasal yapıdan oluşmaktadır. Temel yapısı aynı olan yün lifi koyundan, ipek lifi ipek böceği ve örümcekten elde edilir. Şekil 2.3’de görülen R1 ve R2 grupları aminoasit kalıntılarıdır [3].



Şekil 2.3: Doğal proteinler yapısı [3]

İpek lifleri iç katmanda fibroin ve dış katmanda serisin olmak üzere iki protein yapıdan oluşur [1]. Fibroin, ipek böceğinin ipek filamentlerini oluşturan ve ipeğe eşsiz fiziksel ve kimyasal özellikler veren proteindir. Serisin ise fibroin filamentlerini birbirine bağlayan zamlı proteinler grubudur [3]. Genel olarak ipeğin kimyasal bileşimi %72-83 fibroin, %17-28 serisin, %0.8-1.0 yağ ve vaks ve %1.0-1.4 boyarmadde ve kül, %7-11 sudan oluşur [1, 12, 17].

İpek fibroininin aminoasit yapısı başta polar olmayan iki aminoasit olan glisin (%43) ve alanin (%30) den oluşur [18, 19]. Daha sonra %12 serin ve düşük miktarlarda sistin, asidik ve temel aminoasitlerden oluşur [3, 18]. İpek serisinin aminoasit yapısı tam tersidir [19]. Başta polar aminoasitlerden serin (%30), aspartik asit ve polar olmayan aminoasitlerden glisin ve alanin birlikte sadece %22 kadar bulunur [3, 19]. Şekil 2.4’ te ipek fibroininin ana yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.4: İpek fibroininin ana yapısı [3]

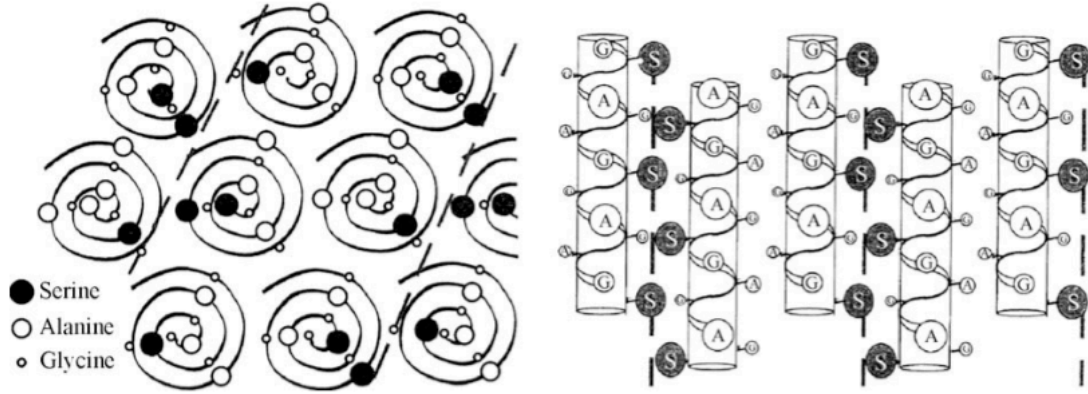
İpek küçük hidrofilik gruplar tarafından engellenen hacimli tekrarlanan modüler hidrofobik alanlar ile büyük bir moleküler ağırlığa (200-350kDa ya da daha fazla) sahiptir [5].

İpek fibroini H-zincirinin C-sınırında bir tekil disülfid bağı aracılığıyla bağlanmış bir ağır (H) zincir polipeptit ve bir hafif (L) zincir polipeptitten oluşur [20]. Ağır zincir polipeptiti yaklaşık olarak 390kDa, hafif zincir polipeptiti yaklaşık olarak 26kDa dır ve hidrofobik etkileşim aracılığıyla H-L karışık şekilde bağlantılıdır [7].

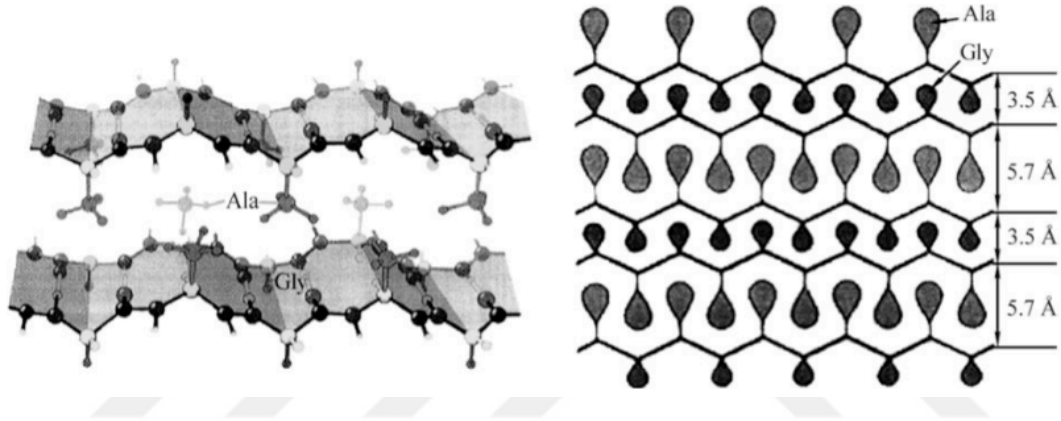
Fibroinin ikincil yapısı etkileşimlerin çeşitli türleri tarafından dengede tutulur. Hidrojen bağları peptit makrozincirlerinin fonksiyonel grupları arasında ve makromoleküllerin yan kısımları arasında oluşur [21].

Fibroinde polar karboksi ve amino gruplar iki kutuplu etkileşimler ve ayrıca elektrostatik etkileşimlerde proton transferi durumunu içerebilir. Fibroindeki asit ve temel grupların içeriği düşük olduğundan dolayı elektrostatik faktör ikincil yapının değişiminde belirleyici değildir fakat fibroinin ayrışmasında belirleyici olabilir [21].

Doğal ipek fibroininin ikincil yapısı ilk önce grandüler yapıyı içeren kristalin alan (ipek I), β -tabaka ikincil yapıdan oluşan eğrilmiş ipek alanı (ipek II) ve hava/su ile bir araya getirilmiş ara yüzey ipeği (ipek III, α -sarmal yapı) ile üçe ayrılır [18, 21]. α -şekli, H-köprüleri aynı protein zinciri içerisinde oluştuğunda, zincirin düşey bir eksen etrafında helezon şeklinde kıvrılmasına neden olduğu yapıya denir ve H-köprüleri dört amino-asit biriminde tekrarlanır. β -şekli, H- köprüleri değişik protein zincirleri arasında meydana geldiğinde zincirin zikzak şeklinde dizildiği bu şekilde R yan grupları aynı veya zıt yönde sıralanabilir. Aynı yönde sıralananlar paralel, zıt yönde sıralananlar antiparalel yapı olarak görülür [12]. Doğal fibroin lifleri β -tabakada 56 ± 5 makromolekül ve α -sarmalda 13 ± 5 makromolekül içerir. Kristalin alan ise $60-70$ ' e ulaşır [21].



Şekil 2.5: Fibroin makromoleküllerinde α -sarmal yapısı [21]



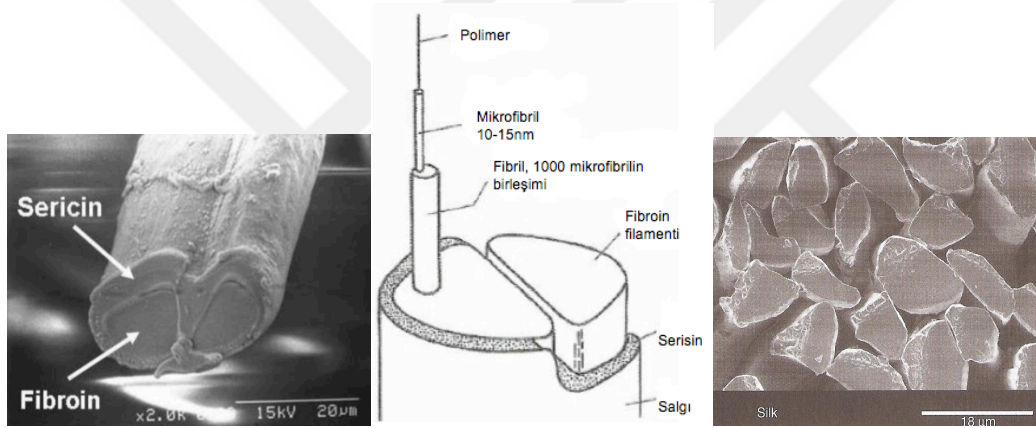
Şekil 2.6: Fibroindeki β -tabaka yapısı [21]

α -sarmalın yapısı dış kenara yerleşemeyen hidrofobik kısım ile moleküler içi hidrojen bağlarından oluşur [21]. Kristalin alan yapısı deney ortamında sulu koşullar içinde, metanol veya potasyum klorüre maruz bırakıldığında, bir β -tabaka yapısına dönüştüğü gözlemlenir. β -tabaka yapıları hidrofobik alanları yerleştiren alanin ve glisinden oluşur [18]. β -tabaka yapısı makromoleküllerin paralel ya da paralel olmayan moda ayrılması ile tabaka ya da katman formundadır [21]. β -tabakalar karşıt tabakaların metil ve hidrojen gruplarının kristaller içinde yığılmasıyla etkileşime girmesi için düzenlenirler [18]. Paralel olmayan β -tabakalar yüz-yüze ve arka-arkaya modda yığılanırlar. Bunlar çift katlı glisin kalıntıları (düzlemlerarası aralığı 3.5Å), çift katlı alanin/serin kalıntıları (düzlemlerarası aralığı 5.7Å). Şekil 2.5 ve 2.6' da α -sarmal ve β -tabaka yapıları gösterilmiştir. Makromoleküllerin hidrofobik kısımlarından dolayı bu yapı enerjik olarak çok fazla uyumludur [21]. Güçlü hidrojen bağları ve Van Der Waals kuvvetleri termodinamik olarak kararlı bir yapı oluşturur. Zincirler arası ve zincir içi

hidrojen bağları lifler ve zincirlerin ekseninde dik olan aminoasitler arasında oluşur. β -tabaka yapısı su içermez ve hafif asit ve alkalın koşullar ve birkaç kaotrop içeren çeşitli çözücülerde çözünmez [18].

2.1.2.2. İpeğin fiziksel yapısı

İpeğin enine kesiti incelendiğinde iç kısımda fibroin ve dış kısımda serisin olmak üzere iki ayrı yapı olarak görülür [12]. Mikrofibrillerden oluşan paralel olmayan β -tabaka yapısı ipek lifinin kristalin yapısından sorumludur. Mikrofibriller bir tek ipek ipliğine neden olan birçok yığıntı ile birlikte fibril yığınlarından oluşur. Fibroin filamenti fibril, mikrofibril ve polimer molekülleri olarak aşamalandırılabilir [3]. Şekil 2.7' de ipek lifinin yapısı ve SEM görüntüleri gösterilmiştir.



Şekil 2.7: İpek lifinin yapısı ve SEM görüntüleri [3]

İpek lifleri pürüzsüz bir yüzeye sahiptir. Enine kesitinde köşeleri serisin ile kaplanmış fibroin üçgensel bir yapı şeklinde görülür [11].

İpek böceğinin ağzından iki filament halinde çıkan ham ipeğin inceliği 1.8-3 denye, serisin uzaklaştırılmış tek filamentin inceliği ise 1-1.5 denyedir [12, 22]. İpek filamentleri doğal liflerin en uzun olanıdır. Bir kozadaki filament 1000-3000m arasındadır [12]. Kozadan kesiksiz olarak 500-1200m arasında filament çekilebilir [22]. Ham ipeğin çapı 12µm ile 30µm arasındadır. Kozanın dışından çekilen lifler çok daha kalın; içinden çekilen lifler yani daha sonra salgılananlar ise daha ince ve uniformdur [12].

2.1.3.İpek lifinin özellikleri

Doğal ipek lifleri ıslanma derecesi $69^{\circ} \pm 3^{\circ}$ olan spesifik fizikokimyasal özellikler, yüksek kristalinite, molekülü ve moleküllerarası hidrojen bağlarını büyük miktarının fibroinde bulunmasından dolayı sınırlı sayıda çözücüler ile çözünürler [3]. Fibroin suda ve organik çözücülerin çoğunda çözünmez. Fibroin asitlerin konsantre sulu çözeltilerinde (fosforik, formik, sülfürik ve hidroklorik) ve yüksek iyonik sertlikte sıvı tuzlarda (lityum bromür (LiBr), kalsiyum klorür (CaCl_2), zink klorür (ZnCl_2), magnezyum klorür (MgCl_2)) çözünür [4]. Fakat ipek fibroin proteini direkt olarak formik asit içerisinde çözünmez. İpek fibroini rejenere edildikten sonra formik asit içerisinde kolay bir şekilde çözülür [23]. Fibroin sıvı tuz çözeltide çözündürülüp, diyaliz ve kurutma işlemi ile katı madde elde edilerek hekzafloroisopropanol (HFIP) ve hekzafloroaseton (HFA) organik çözücülerinde çözünebilirler [3].

İpek soğuk ve seyreltik alkalilere karşı hassastır ve hemen bünyesine bağlar [22].

Yükseltgen maddenin karakteri, yoğunluğu, ortamın sıcaklığı ipeğe etkisini değiştirir. Klor ve hipoklorit seyrek çözeltisi ipeği sarı renge dönüştürebilir [22].

İpek 140°C ' de sıcaklıktan etkilenmez ve uzun süre bozunmayabilir. 150°C ve 175°C ' den sonra termal dekompoze meydana gelir [3, 22].

Kristalin bölgelerin fazla olmasına karşın ipek filamentlerinin yüzeyi düzgün ve pürüzsüz olduğundan tuşesi yumuşaktır [12].

İpeğin yoğunluğu $1.3-1.8\text{g/cm}^3$ tür. İpeğin kopma mukavemeti 650-750MPa ve young modülü 16GPa' dır [13]. Standart şartlar altında elastikiyet %17-25 arasındadır [3].

İpek higroskopik bir liflidir. %100 bağıl nemde ağırlığının %30-35' i kadar nem çekebilir [12, 24]. Enine kesit alanında bu duruma bağlı olarak %64 büyür [24]. Normal şartlar altında da ağırlığının %10-11' i kadar nem çeker [12, 3].

Işık etkisi altında hava oksijeni ile bir fotokimyasal oksidasyon reaksiyonu meydana gelir ve buda ipeğin ışıktan hızlı bir şekilde etkilenmesine neden olur [12].

İpek muhteşem mekanik özelliklere sahip doğal bir biyopolimerdir [5]. Biyoyumlu, biyobozunur, su bazlı işlemler, düşük iltihaplı tepki, esneklik, iyi anti-trombojenik özellikler ve fonksiyonel değişiklikler için kolay erişilebilir kimyasal gruplara sahiptir

[6]. İpek yüzyıllardır biyomedikal alanda dikiş ipliği olarak kullanılmaktadır [18]. İpek fibroininin gözenekli olarak elde edilmesi sonucunda kemik ve kırıkta, deri dokusu, damar nakli, sinir onarımı, bağ doku ve tendonlarda biyomedikal materyal olarak ve bunlara ek olarak korneanın onarımı, yara örtüsü, ilaç salınımı ve sensörlerde kullanılır [7].

2.2.ELEKTROEĞİRME YÖNTEMİ

2.2.1.Tarihçe

Elektroeğirme yöntemi yeni bir teknoloji değildir. 1500’lü yılların sonlarında William Gilbert manyetik ve elektrostatik olayların davranışını tanımlamıştır. Onun çalışması modern bilimsel yöntem haline gelen ilk örnektir [25]. Elektro-manyatizmanın sıvılar üzerine etkisini gözlemlemiştir. Bir su damlasını elektriksel olarak kuru bir yüzeyden belli bir mesafede koni şeklinde çekildiğini gözlemlemiş ve bu şekilde elektroeğirme işleminin tarihinin başlangıcı olmuştur [26].

1745’ te Bose cam kılcal bir tüpün ucundaki sıvının yüksek voltaj uygulanarak elektrohidrokinamik püskürtme yaptığını ortaya çıkarmıştır [27, 28].

1882 yılında ise Lord Rayleigh, belli bir elektrik yüküne sahip damlaların elektroeğirme esnasında oluşturdukları davranışlar üzerinden çalışmıştır. Elektriksel alanda yüklü bir damlacığa iki farklı kuvvetin etki ettiğini iddia etmiştir. Kuvvetlerden biri damlacığın sahip olduğu yüzey gerilimi, diğer kuvvet ise yüzey gerilimine zıt yönde olan ve elektriksel alandan kaynaklanan elektrik kuvvetidir. Elektrik kuvvet yükünün damla yüzey gerilimden daha fazla bir değer almasıyla damlacığın kararsız bir hal alacağını ve parçalama meydana geleceğini ortaya atmıştır. Bu nedenle, damla ince jetlere ayrılıp akarak hareket etmeye başlamaktadır [9]. Bu şekilde Rayleigh, elektriksel gücün damlanın yüzey gerilimini aşması için bir damla sıvının tutabileceği maksimum yük miktarını hesaplamıştır [28].

1902 yılında J. F. Cooley “elyafların elektrikle dağıtılması için aparat” başlıklı bir patent hazırladı. Bu elektroeğirme olarak tanımlanabilen bir prosesin ilk tanımıdır. İplik üretebilmek için yüksek voltaj yük kaynağını kullanarak bir metot tanımlamıştır [25].

Zeleny, 1914-1915 yıllarında damla ucundaki elektrik yükü yoğunluğunu, damladan jete geçiş durumunu ve damla ucunda meydana gelen şekil bozuklukları üzerinde çalışmalar yapmıştır. Elde edilen sonuçlarda Rayleigh' in bulgularının tutarlılık gösterdiğini ortaya çıkarmıştır. Zeleny, basınçlı sıvı kolonu tekniğini kullanarak, elektrik yüklü damlacığın mekanik etkiler sonucunda kolon içindeki sıvı seviyesini arttırdığını gözlemlemiştir [9]. Alkol ve su ile yaptığı çalışmalarda suyun damladan jete geçiş yapması için alkole göre daha yüksek bir gerilime ihtiyaç duyduğu sonucunu elde etmiştir. 1917' de ise ilk kez elektriklenmiş sıvı yüzeylerin hızlı elektrodinamik çarpmasını incelemiştir [10].

Elektroegirme ile lif üretimi hakkında ilk patent 1934 yılında Anton Formhals (US Patent, 1-975-504) tarafından alınmıştır. Formhals sıvılar üzerindeki alan kullanımıyla sentetik ve suni sonsuz lif üretimini tasarlamıştır. Selüloz asetatı etilenglikol içerisinde çözerek zıt kutuplara sahip elektrotlar arasında oluşan elektrik alana maruz bırakmıştır. Lifler hareketli bir toplayıcıda toplanmış ve gerilim yükü 5-10kV olarak uygulanmıştır. Formhals gerekli olan gerilim yükünün çözelti yapısına ve bu yapının polimer molekül ağırlığına ve viskozitesine dayandığını dile getirmiştir [26]. Formhals düzeneği geliştirmek için 1938 (US Patent, 21169421), 1939 (US Patent, 2160962) ve 1940 (US Patent, 2187306) senelerinde patentler almıştır [9]. 1939 yılında toplayıcı ve şırınga arasında mesafenin ayarlanabileceği bir düzenek kurmuştur. Bu düzeneğin sebebi ise aradaki mesafe kısa olduğunda çözücünün tam olarak buharlaşamamasından dolayı liflerin birbirlerine ve toplayıcıya yapışmasıydı. Bu şekilde mesafeyi ayarlama, lif oluşturabilmek için çözücüye buharlaşma için gerekli zamanı sağlanabiliyordu. 1940' ta ise hareketli olan bir toplayıcıya elektrik alan aracılığıyla polimer lifleri ve çoklu polimerden meydana gelen kompozit lif tülbenti oluşturan bir sistem yapmıştır [26].

Gladding elektrik alan arasında devamlı lif üretimini sağlayabilmek için taşıyıcı bir bant ile sistemi ileri taşımıştır [9].

1941 yılında Childs elektrik alan ile ince lif üretim tekniğini “elektrostatik üretim” olarak tanımlamıştır [9].

Vonnegut ve Neubauer 1952 yılında püskürtme yapabilecek bir aparat ile 1 mikron çapında düzenli damlacıklar elde etmişlerdir [9].

1955 yılında Drozin çeşitli sıvılar kullanarak farklı gerilimlerde (10-12kV) uygulamalar yapmıştır. Yüksek gerilim yükünde damlalar uzamış ve sonunda kararlı jet oluşmuştur. Gerilim daha fazla arttırıldığında jetler çok fazla incelmış daha sonra kaybolarak bir damlacık bulutu oluşmuştur. [9, 26].

Taylor 1960' lı yıllarda elektrik ile yüklenmiş sıvıların temel teorik prensiplerine açıklama getirmiştir. Sıvı yüzeyinin elektrik ile yüklenmesi ve bu karşılıklı yüklerin birbirlerini itmesi ile bir dış kuvvet oluşur. Eşik değerini geçen elektriksel kuvvet ile sıvı damlacık koni şeklini alır ve fazla olan yükler koninin ucunda oluşan yüklenmiş jetten dışarı çıkar. Elektriksel kuvvet ile yüzey geriliminin eşit olduğu bu noktada koni meydana geldiğini açıklamıştır. Taylor çözeltiye ait viskozite, dielektrik katsayısı, iletkenlik ve uçuculuk özelliklerinin elektroegirme yönteminin temel parametreleri olduğunu ifade etmiştir [10].

1964 yılında Doyle, uyguladığı elektrik yükünün belli bir sınır değere geldiğinde çözücü damlacıktan buharlaşarak uzaklaşır ve küçük damlacıklara ayrıştığını gözlemlemiştir [9].

Simons, 1966 yılında iki elektrottan pozitif yüklü olanı çözeltinin içine diğerini de toplayıcı plakaya bağlayarak çok hafif, ince ve nonwoven bir yapı elde etmiştir. Bu şekilde elektroegirme yöntemine yeni bir sistem getirmiştir [10].

1968 yılında Erin ve arkadaşları 90 ile 150 μ m çapları arasında değişen düzenli yapıda sodyum nitrit parçacıkları elde etmişlerdir [9].

Baumgarten 1972 yılında dimetil formamid (DMF) içerisinde akrilik polimerini çözerek 0.05-1.1 μ m çaplarında lifler elde edilmiştir. Deneyinde lif çapı, çözelti viskozitesi, debi ve ortam nemi arasındaki bağları incelemiştir. Deney sonucunda, lif çapının çözelti viskozitesi ile doğru orantılı, debinin etkisinin ise daha az ve elektrik alan gücünün artmasıyla lif inceliğinin azaldığını açıklamıştır [9, 10]. Ortam nemi fazla olduğunda toplayıcı plakada liflerin ıslak şekilde toplandığını, yapıştığını gözlemlemiştir [10].

1977' de Martin ve ekibi elektroegirme yönteminde politetrafloroetilen (PTFE), poliüretan, polivinilalkol, polivinilpirolidon ve polietilenoksit gibi organik malzemeleri kullandılar. Bu malzemeler ile tıbbi malzemelerde kullanılmak üzere lif ağı üretmişlerdir. Kullanılan taşıyıcı kayışlar ile metal iğne arasını 5-35cm, uygulanan

gerilimi 20kV olarak kullanmışlardır. Üretilen ağ, çok ince ve küçük lifli, boşluklu ve yüksek yüzey alanına sahipti ve sargı bezi olarak kullanılabilirdi. Bu sargı bezi yara ile atmosfer arasında gerekli olabilecek oksijen ve su buharı geçişini sağlar ve altına veya üzerine antiseptik ya da yara iyileştirici malzeme konulabilir [10, 26].

1978’ de Simm ve ekibi elektroğirme ile elde ettikleri lifleri hava filtresinde kullanmışlardır. Deneylerde, polistren-metilenklorit, polikarbonat-metilenklorit ve poliakrilonitril-dimetilformamid çözeltilerini kullanarak oluşturdukları lif yapılarını hav olarak filtrasyon deneylerinde 0.5 mikron boyutunda parçacıkları filtre edebilmişlerdir [10, 26].

1981’ de Lorrard ve Manley, polietilen ve polipropilen gibi çabuk kristalleşebilen termoplastik polimerlerin elektrik alan kuvvetleri altında çekimini yapmayı amaçlamışlardır. Genellikle eriyik ile elde edilen nanoliflerin parafin kullanılarak çözelti haline getirilen ve elektroğirmede üretilen nanoliflere göre daha kalın lif çapına sahip olduğu ortaya çıkmıştır. Elektrik alan kuvvetinin artması ile lif çapları incelmeye göstermiştir [9, 10].

1982’ de Bornat, elektroğirme sistemine bir silindir üzerine takılıp çıkarılabilen bir tabaka ilave etmiştir. Bu sistemde poliüretan kullanarak hazırlanan çözeltiler tüp şeklinde elde edilmiştir. Üretilen bu yapıların yapay kan damarları ve idrar kanalları olarak kullanılabileceğini öne sürmüştür [9].

1985 yılında How, poliüretan kullanarak sentetik damar üretimi için bir sistem belirlemiş ve patentini almıştır. Sistem önceki çalışmaların çalışma prensibi ile benzeşmektedir. Buradaki farklılık negatif 12kV bir gerilim ile 2000-20000rpm dönme hızıyla dönen bir toplayıcı silindir olmasıdır. Bu şekilde damara tek yönde kuvvet taşıma özelliği kazandırılmaktadır [26].

1986 yılında Hayati, ortam koşulları ve elektriksel alanın damla, kararlı jet oluşumu ve püskürtme işlevi üzerindeki etkisine bakmıştır. Çalışmalarda, sıvının iletkenlik derecesinin sıvı yüzeyindeki elektrostatik form bozukluklarının en büyük nedeni olduğunu açıklamıştır [9].

1990’lı yılların ortalarına doğru Reneker ve grubu diğer nanolif üretim yöntemlerine göre elektroğirme yöntemi kullanılarak yapılan nanoliflerin daha ince olduğunu ve devamlı üretim yapılabileceğine dikkat çekmişlerdir. 1996 yılında elektroğirme

teknikini kullanarak birçok polimer türünden nanolif elde edilebileceğini ispat etmişlerdir. Bu çalışmalardan sonra birçok araştırmacı bu konu üzerine yoğunlaşmıştır [10].

2003 yılında Fridrikh, elektroğirme yöntemi ile üretilen liflerin nihai çap inceliklerini tahmini olarak hesaplamak için yeni bir matematiksel denklem geliştirmiştir [9].

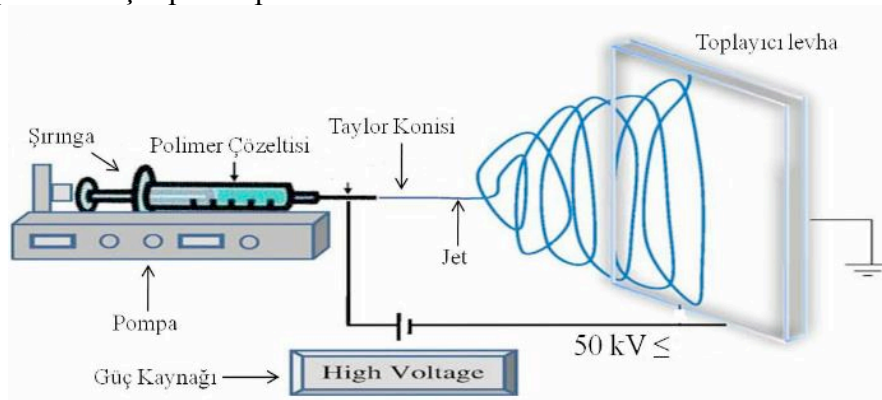
Son zamanlarda özellikle nanoteknolojiye olan ilgi artmış ve elektroğirme teknolojisinde çalışmalar hız kazanmıştır. Birçok firma elektroğirme üzerine yatırımlar ve çalışmalar yapmaktadır [9].

2.2.2.Elektroğirme işlemi

Elektroğirme yöntemi, elektriksel ve hidrodinamik kuvvetler altında akışkan haldeki malzemeyi küçülterek şekil verme yöntemi olarak tanımlanır [8]. İşlem; uygun çözücüde çözülmüş polimer şırıngaya alınır. Şırınga besleme hızını verecek pompaya yerleştirilir. Belirli bir hızla şırınga ucuna gelen polimer damlacığı yüksek voltaj (5-50kV) sayesinde elektrostatik kuvvetlerinde etkisiyle koni (taylor cone) oluşturur ve zıt yüklü toplayıcı alana doğru uzar. Bu elektrik alan içerisinde voltaj, polimer çözeltisinin yük değerini aşar ve koni içinden çıkan uzantılar (jet) zıt yükle yüklenmiş olan karşı elektroda doğru yol alır. Bu sırada çözücü buharlaşır ve toplayıcıda katı lifler düzensiz şekilde toplanır. Bu şekilde çapları nanometreden makrometreye kadar lifler oluşturulabilir [8, 9]. Şekil 2.8’ de elektroğirme çalışma prensibi gösterilmiştir.

Elektroğirme sisteminde 3 ana bileşen vardır [29].

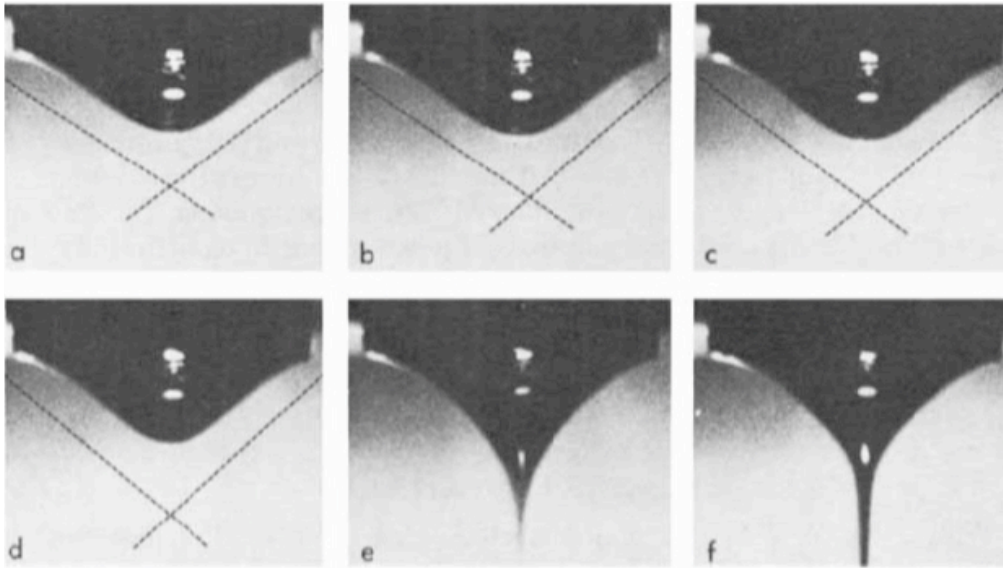
- Yüksek voltajlı güç kaynağı
- Düze
- Topraklanmış toplama plakası



Şekil 2.8: Elektroğirme çalışma prensibi

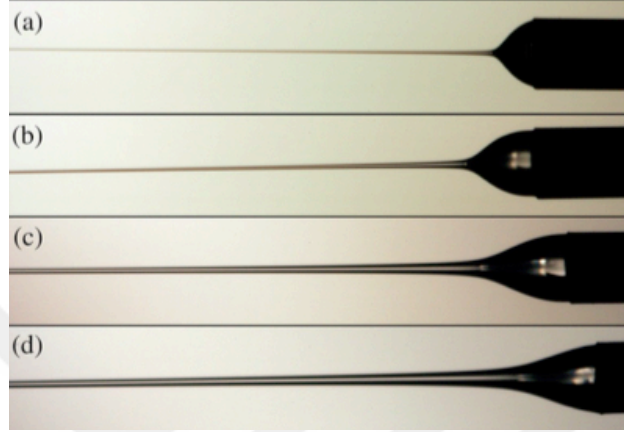
Elektroegirme işlemi için polimerlerin çoğu, proses koşullarını basit ve doğru şekilde olmasını sağlamak için bazı çözücülerde çözünürler. Belli miktar çözücüde tamamen çözünen polimer ‘polimer çözeltisi’ olarak adlandırılır. Çözündürme ve elektroegirme işleminin her ikisi de atmosfer koşullarında, oda sıcaklığında yapılabilir. Fakat bazı polimerler rahatsız edici ya da zararlı koku yayabilirler. Bu nedenle işlemler vantilatör sistemi olan odalarda yapılmalıdır. Elektroegirme işlemi esnasında çözücünün buharlaşması ile oluşan kokudan korunmak amacıyla işlem, vakum sistemi olan cam kabin içerisinde gerçekleşmelidir. Elektroegirmeyi yapabilmek için birkaç kilovolttan onlarca kilovolta çıkabilecek bir güç kaynağına ihtiyaç duyulduğundan jet oluşumu sırasında alana dokunmamak gerekmektedir [30].

Elektroegirme işleminin ilk aşamasında pompa yardımıyla belirli bir besleme hızında şiringa ucuna gelen polimer damlası, çevresindeki elektriksel kuvvetlerin sıfır yada sıfıra yakın olmasından dolayı küresel biçimde durur. Bütün sıvılar iyonik iletkenliklere maruz kaldıklarında, uygulanan potansiyel farkın etkisi altında artı ve eksi kutuplar sıvı yüzeyinde düzgün olmayan şekilde dağılır. Kritik voltaj değerine gelindiğinde, elektrostatik kuvvetler polimer damlası üzerine etki eden kuvvetleri (yüzey gerilimi ve viskoelastik kuvvet) aşmaya başladığında koni şeklini alır. Bu koniye ‘Taylor konisi’ denir [9, 31]. şekil 2.9’ da uygulanan voltajın artmasıyla Taylor konisi ve jet oluşumu gösterilmiştir.



şekil 2.9: Uygulanan voltajın artmasıyla Taylor konisi ve jet oluşumu (a)110°, (b) 107°, (c) 104°, (d) 100° [9]

Voltajın artış göstermesiyle koni ucundan çıkan jetler, elektriksel alan içerisinde yüklenerek artan hızda ve sürekli sıvı filament şeklinde toplayıcı tabakaya doğru akış başlar. Şekil 2.10' da farklı besleme hızında (Q) ve uygulanan voltaj (E) altında hareketlenen jetlerin koni şeklinden jet haline geçmelerindeki ilk an gösterilmektedir [32].

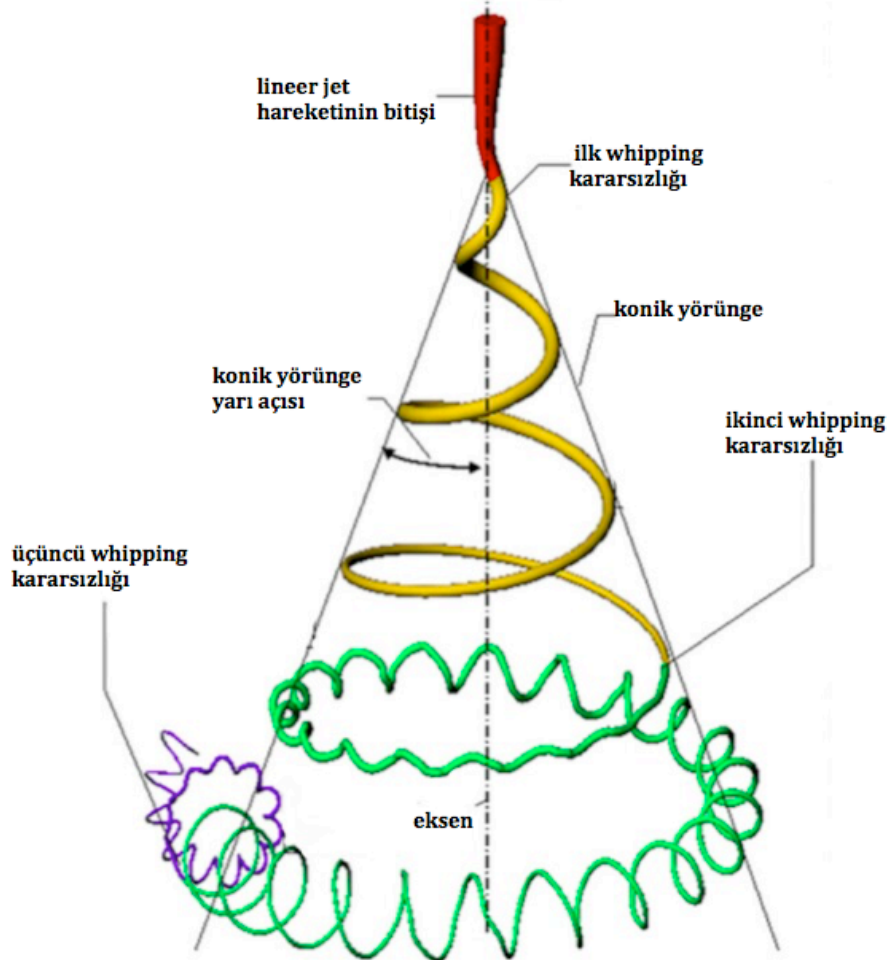


Şekil 2.10: Su içerisinde %2'lik PEO (polietilen oksit) [molekül ağırlığı 920kg/mol] ile hazırlanan çözeltinin elektriksel alanda oluşturdukları jet halleri. (a) $Q=0,02\text{mL/dk}$, $E=0,282\text{kV/cm}$; (b) $Q=0,10\text{mL/dk}$, $E=0,344\text{kV/cm}$; (c) $Q=0,50\text{mL/dk}$, $E=0,553\text{kV/cm}$; (d) $Q=1,00\text{mL/dk}$, $E=0,716\text{kV/cm}$ [32]

Polimer damlası Taylor konisi halinden sonra artan voltaj ile jet halini alır. Jet, toplayıcı tabaka ile şırınga ucu arasında farklı yollar izleyerek ilerlemesine devam eder. Yüklenen jet belli bir yol boyunca kararlı şekilde davranır. Fakat daha sonra kararsızlık haline geçer. Kullanılan polimer çözeltisi ve sistem değişkenliklerine göre değişen üç kararsızlık hali vardır. Bu kararsızlıklar; (i)Rayleigh kararsızlığı, (ii)Asimetrik kararsızlık, (iii) Whipping kararsızlığıdır. Elektroeğirme işleminde en çok Whipping kararsızlığı görülür [26].

Whipping kararsızlığı, Taylor konisinden çıkan jetin toplayıcı tabakaya doğru düz şekilde hareket etmesi ile birlikte jetin elektriksel yüklerinin kendi dengelerini sağlamak amacıyla oluşturdukları düzensizliklerden meydana gelmektedir. Toplayıcı tabakaya yaklaşırken jet bükülmeye, uzayarak incelmeye ve geniş bir alana yayılmaya başlar. Helezonik halka bükülmeye oluşur ve eksenel doğrultuya dik bir şekilde hareketine devam eder. Elektroeğirme işlemi sırasında jet oluşumu devam ettikçe whipping kararsızlığı sonucu oluşan halka sayısı ve çapları artış göstererek devam eder. Bu

kararsızlıklar, ikincil ve üçüncül derecede çok daha küçük whipping kararsızlıklarıdır. Bu kararsız hareketler sonucunda çözücü buharlaşır. Burada çözücünün uçuculuk özelliği lif çapını kontrol etmede önemlidir. Buharlaştan jet sert hale gelerek toplayıcı tabaka üzerinde rastgele yerleşen nanolifli, gözenekli bir yapı oluşturur [9, 33].



Şekil 2.11: Whipping kararsızlığı (helezonik görüntü) [34]

Şekil 2.11’ de kırmızı renkle lineer jet hareketi, sarı renkle ilk whipping kararsızlığı oluşan halka hareketi, yeşil renkle ikinci whipping kararsızlığı oluşan buklelenme ve mavi renkle üçüncü whipping kararsızlığı oluşan buklelenmeler gösterilmiştir.

Elektroeğirme işleminde birçok polimer ile çözelti hazırlanarak çalışılabilir. Elektroeğirme yönteminde nanolif üretimi, basit bir işlem olması, yüksek yüzey alanı, çok ince ve filament halinde lif elde edilmesi ve az miktarda ham maddeye ihtiyaç duyulması avantaj olarak görülmekte ve bu avantajlar sayesinde biyomedikal alanda,

filtrasyon, enerji depolama ve koruyucu malzeme üretilmesinde elektroğirme yöntemi gelecek vaat etmektedir [9].

2.2.3.Elektroğirme yönteminde nanolif özelliklerini etkileyen parametreler

Elektroğirme yöntemi birçok faktörün etki ettiği bir işlemdir. Genel olarak, çözeltiye ait parametreler, işleme ait parametreler ve çevresel parametreler olarak üç gruba ayrılırlar. Bu parametreler nanolif kalitesini büyük ölçüde etkiler. Bu parametrelerden herhangi birindeki değişim diğerlerinin etkisinin ve nanolif yapısının değişimine ya da işlemde aksaklıklara neden olmaktadır [35]. Tablo 2.1’ de elektroğirme parametrelerinin lif özelliğine etkileri verilmiştir.

Tablo 2.1: Elektroğirme parametrelerinin lif özelliğine etkisi

	Parametreler	Lif özelliğine etkisi
Çözeltiye Ait Parametreler	Çözelti konsantrasyonu	Konsantrasyon azaldığında lif ve boncuk karışımı bir yüzey oluşur, arttığında lif çapları artar [36].
	Polimerin molekül ağırlığı	Molekül ağırlığı viskoziteyi etkiler ve jet devamlılığını sağlar. Düşük molekül ağırlığı boncuklu yapı oluşur, molekül ağırlığı arttıkça lif çapı artar [36, 37].
	Çözeltinin viskozitesi	Lif çapına ve özelliklerine etki eder. Polimer ve çözücüye göre düşük viskozitede boncuk ve kesintili üretim, viskozite yükseldikçe artan lif çapı görülür [9, 10].
	Çözeltinin iletkenliği	Çözelti iletkenliği arttıkça lif çapı önemli derecede düşer [6].
	Yüzey gerilimi	Yüzey geriliminin artmasıyla uygulanan voltaj değeri de artar. Düşük yüzey geriliminde daha ince ve boncuksuz nanolifler oluşur [10].
	Çözücü	Lif oluşumu için uçuculuk, buhar basıncı, kaynama noktası, polimer ile uyumluluk önemlidir [9].
İşleme Ait Parametreler	Uygulanan voltaj	Voltaj lif çapında belirli bir noktaya kadar azalma sağlarken, çok yüksek voltajlarda boncuklu lif yapısı görülebilir [6].
	Besleme oranı	Besleme oranı materyal transfer oranı ve jet hızını etkilemede önemlidir. Besleme oranı arttığında lif çapı ya da taneciklerin boyutu artar [37, 38].
	Düze ucu ve toplayıcı arasındaki mesafe	Lif oluşumu için düzeden toplayıcıya kadar çözücünün buharlaşması gerekmektedir. Malzemeye bağlı olarak mesafenin az ya da çok olması boncuk ve lif oluşumunda etkilidir. Mesafe arttıkça lif çapı azalır [9, 37].

Çevresel Parametreler	Sıcaklık	Sıcaklık artmasıyla çözücünün buharlaşması daha hızlı olur ve lif çapı azalır [9, 27].
	Nem	Yüksek nem özellikle uçucu çözücülerde çözündürülen polimerlerin lif yapısını etkiler. Lif yapısında yuvarlak boşluklar görülebilir [37].

2.3.LİTERATÜR ÖZETLERİ

Sukigara ve arkadaşları, ipek fibroini formik asitte çözmüşlerdir. Farklı konsantrasyonlarda farklı toplama plakası uzaklıkları ve farklı voltajlarda elektroegirmede üretimini araştırmışlardır. Elektroegirme koşullarına bağlı olarak 12-1500nm aralığında lifler üretilmiştir. %12-15w/w konsantrasyonda 3-4kV/cm ile 100nm den daha az çapta düzenli lifler elde etmişlerdir [39].

Wang ve arkadaşları, sıvı ipek fibroini çözeltisinden elektroegirme yöntemi ile üretim yapmışlardır. Farklı egirme koşullarında ipek fibroini lifleri elde etmeye çalışmışlardır. %28wt konsantrasyonda 2kV güç ve 12cm mesafe ile ortalama 700nm çapında lifler oluşmuştur fakat %17w/v konsantrasyonunda lif oluşmamıştır [40].

Zhou ve arkadaşları, elektroegirme yönteminin parametrelerinin ipek fibroini üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Silindir toplayıcı bir elektroegirme kullanarak, farklı konsantrasyonlarda, farklı toplayıcı ve düze mesafesi, farklı voltajlarda, farklı pompalama hızlarını kullanmışlardır. İpek fibroini silindirik yapı iskelesini 18kV voltaj, 18cm mesafe, %37wt sıvı fibroin konsantrasyonu ve 0.15mL/dk besleme hızında elde etmişlerdir. Voltaj ve konsantrasyonun lif çapı ortalamasına, mesafe aralığının pompa hızının özellikle lif biçimliliğine etki ettiğini gözlemlemişlerdir. Kopma mukavemeti 3.57MPa ve gözenekliliğinin %80.85 olması ile küçük çaptaki vasküler graft uygulamalarında bu tür silindirik yapıların kullanılabileceğini göstermişlerdir [41].

Kumar ve arkadaşları, ipek fibroini trifloroasetik asit ile çözerek farklı voltaj, besleme hızı ve konsantrasyonlarda elektroegirme yönteminde üretilen fibroin liflerini karşılaştırmışlardır. %24wt konsantrasyon, 2kV/cm güç, 0.05mL/h besleme hızı ve 10cm mesafe ile 234nm çapında lifleri görmüşlerdir. Daha düşük çözelti besleme hızı, Taylor konisinin elde edilmesinde, daha iyi lifler ve çözücü buharlaşmasında yeterli zaman için idealdir [42].

Kamalha ve arkadaşları, ipek fibroinini CaCl_2 :metanol:su ve LiBr' de çözülmüşlerdir. İpek fibroinini film olarak elde edip formik asitte çözerek konsantrasyondaki etkiyi incelemişlerdir. Elektroğirme yöntemiyle elde edilen liflerde düşük konsantrasyonlarda devamlı olmayan lifler oluşmuş, yüksek konsantrasyon düşük konsantrasyon ile karşılaştırıldığında daha düzenli lifler oluştuğunu gözlemlemişlerdir. LiBr kullanılarak elde edilen nanolifler daha az oranda çözücülerde CaCl_2 kullanımından daha iyi çap ve dağılım gösterdiğini bulmuşlardır [43].

Zhou ve arkadaşları, ipek fibroini ve poli(laktit-ko-glikolit) (PLGA) elektroğirme yapı iskelesinde endotel hücre büyümesini incelemişlerdir. Farklı konsantrasyonlarda ipek fibroini tozu ve PLGA hekzafloroisopropanol (HFIP) da çözmüşlerdir. Etanol uygulaması yapı iskelesinin suda çözünürlüğünü düşürmüş, ıslak koşullar altında iyi mekanik özellik göstermiştir. İpek fibroini elektroğirme yapı iskelesinin hidrofilitesi geliştirilmiş ve ayrıca insan umbilikal damar endotel hücreleri başarılı bir şekilde üreme ve tutunma sağlamıştır. Etanol uygulanmış ipek fibroini/PLGA nanolifli yapı iskeleleri endotel hücre büyümesinde iyi bir aday olacağı beklenmektedir [44].

Thamrongananskul ve arkadaşları, ipek fibroin (SF), jelatin (G) ve kitosan (C) karışımını formik asit içerisinde farklı oranlarda çözerek elektroğirme işlemi yapmışlardır. Karışımlı çözelti içindeki kitosan arttıkça lif boyut dağılımı yakın ve liflerin çaplarında 245nm den 100nm ye kadar azalma görülmüştür. SF:G:C çözücü oranları 10:20:1 olan karışım yüksek elektrik alan ve uzun mesafede eğirme yapıldığında devamlı ve düzenli lifler elde edilmiştir. Formik asit, elektroğirebilmeye ve liflerin morfolojisini etkilememiştir. Sonuç olarak SF:G:C karışımından elde edilen nanoliflerin membran uygulamalarında hazırlanabileceğini ve uygulanabileceğini belirtmişlerdir [45].

Yuan ve arkadaşları, elektroğirme yöntemi ile ipek fibroin (SF)-polikaprolakton (PCL) yapı iskelelerinin hizalanmış liflerle mekanik özellik ve biyolojik performansını araştırmışlardır. Hizalanmış lifleri silindir hızı 2000rpm, düzensiz dizilimdeki lifleri 500rpm hız dönüşlerinde görmüşlerdir. Taramalı elektron mikroskobu görüntülerinde liflerin %91 hizalanmış olduğunu görmüşlerdir. Silindirik dönme hızı yavaş olan yapının daha kırılkan olduğu ve hizalanmış olan yapıların kopma mukavemetinin 2-4.4MPa olduğu sonucuna varmışlardır. Hizalanmış SF-PCL lifli yapı iskelesi, düzensiz

SF-PCL lifli yapı iskelesi ve kontrol yüzeyinde hücre göçü oranları sırasıyla 7.17, 7.16 ve $6.90\mu\text{m/h}$ tır. X-doğrultusunda hücre hareketi oranı sırasıyla 6.66, 4.63 ve $4.34\mu\text{m/h}$ tır. Biyomekanik yapının tamamlanması ve biyobozunur doğal polimer dokunun yeniden oluşturulması işleminde yeni bir yol açmaktadır [46].

Pramanik ve arkadaşları, yüksek mukavemette sıvı ipek fibroin nanolifleri üretimi için yeni bir uygulama çalışmışlardır. Sıvı ipek fibroin üretimini önceki çalışmalar gibi yapmışlardır. Silindirik bir eğirme elektrodu kullanarak, elektroeğirme makinesinin bir kısmını nemsiz bırakarak (110 CFM), silindiriğin dönme hızını 4, 8 ve 12rpm ve ortam sıcaklığını 20°C olarak ayarlamışlardır. %17wt sıvı fibroin çözeltisinde oluşan yapının lif çapı $183\pm 55\text{nm}$, kopma mukavemeti $17.57\pm 1.13\text{MPa}$ ve kopma anındaki gerilme direnci ise $12.48\pm 1.46\%$ dır. Mekanizma, β -tabaka içerisinde daha fazla modülasyon yapılmasına, mekanik direnci katlamak ve yük taşıyıcı uygulamalar için yapı iskelelerini geliştirmek şeklinde açıklanmıştır. Çeşitli doku mühendisliği, ilaç salınımı ve yara örtüsü uygulamaları için daha da değiştirilebilir [47].

Ju ve arkadaşları, yanıkta elektroeğirme ipek fibroin nanoyapının yara iyileştirmede etkisini incelemişlerdir. İpek fibroini ve polietilenoksit karıştırılarak elektroeğirme yöntemi ile üretim yapmışlardır. Hayvan modeli üzerinde yapılan deneyde ipek fibroini kullanılan yanık yarada 21 gün sonunda iyileşme görmüşlerdir. Medikal sargı bezinde ise 28 gün sonunda hala yaranın açık olduğunu gözlemlemişlerdir. İpek fibroin nanoyapının yeniden epitel dokuyu örtmeyi ve yanık yaradaki yarayı kapanmayı hızlandırmıştır [48].

Yas ve arkadaşları, göğüs dokularına odaklanarak üç boyutlu doku modellemesinde biyoteknolojik ipek yapı iskelelerini incelemişlerdir. Elektroeğirme yöntemi kullanılarak göğüs formunda bir doku oluşturmuşlardır. Oluşturulan ipek fibroini yapı iskelesi moleküler ve yapısal özellikler olarak göğüs dokusuna yakın şekilde benzetilmiş, biyouyumlu ve göğüs kanseri gelişiminin muhtemelliği ve göğüs dokusunu anlama ve modellenmesi geliştirilebilir bulunmuştur. Ayrıca, ipek fibroini fonksiyonel göğüs dokusunun yenilenmesi potansiyeline sahip olabilir [49].

Sajjadi ve arkadaşları, çok katmanlı karbon nanotüp kompozit (MWNTs) ve ipek fibroini (SF) karıştırarak yapı iskelesinin lif morfolojisi ve karakteristiğinde çok katmanlı karbon nanotüplerin etkisini araştırmışlardır. MWNTs/SF/formik asit

çözeltisini 10cm mesafede, 0.04mL/h besleme hızı ve 22kV gerilim uygulayarak lifler elde etmişlerdir. İpek fibroininin ortalama lif çapı 46.20nm ve %2.5, %5, %7.5w/v MWNTs eklenerek oluşturulan lifler sırasıyla 78.10nm, 85nm ve 98.3nm' dir. MWNTs miktarı karışımda arttıkça liflerin çapları artmıştır. MWNTs artışı nanolifli kompozit yüzeylere az miktarda etki etmiş, konsantrasyon artışında elektriksel iletkenliği ve kristalizasyonu artmıştır. İpek fibroini ve çok katmanlı karbon nanotüp kompozit arasında kimyasal bir etkileşim olmamıştır [50].

Yang ve arkadaşları, ipek fibroini/Manuka balı karışımını kullanarak yara örtüsü olarak kullanımını incelemişlerdir. İpek fibroininin mükemmel deri yatkınlığı, iyi hava ve su geçirgenliği nedeniyle tercih edilir. Manuka balı ise yara iyileştirmede deri gelişimini desteklemek ve hastalardaki ağrıyı azaltmanın yanı sıra iltihaplanma önleyici ve antibakteriyel olma gibi eşsiz özelliklere sahiptir. İpek fibroinini polietilenoksitte çözerek içine Manuka balı eklenmiş ve 6 saat karıştırılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda Manuka balı eklenerek yara iyileştirme süreçleri takip edilmiştir. Sonuç olarak, sadece ipek fibroini olan yara iyileşmesi 12 günde azalma göstermiş, %70wt Manuka balı/ipek fibroini karışımında yara iyileşmesi 12 günde iyileşme göstermiştir [51].

Taddei ve arkadaşları, elektroegirme nanolifli kompozit yapı iskelesinde ipek fibroini ve poli(L-laktit asit) (PLLA) arasındaki moleküller arası etkileşimi incelemişlerdir. Fibroin tozunu ve PLLA taneciklerini trifloroasetik asitte çözmüşlerdir. Elektroegirme yöntemi ile bir yapı iskelesi üretmişlerdir. 580 ± 220 nm çapında lifler üretmiş, bu iki bileşimin termodinamik olarak uyumlu ve moleküller arası etkileşim oluşumunu günümüzdeki çalışmalarda ilk kez göstermişlerdir. Hücre kültürü sonuçları lif yüzeyi keratinosid bağlanması ve üremesi için uyumlu olmuştur. İpek fibroininin biyomateryal özellikleri modife edilerek başarılı bir şekilde kullanılabileceği ortaya çıkmıştır [52].

3.MATERYAL VE METOT

3.1.MATERYAL

3.1.1.Kullanılan malzemeler

Araştırmada kullanılan madde ve malzemeler satınalma yöntemiyle temin edilmişlerdir. Satın alınan malzemelerin temin edildiği üretici firmalar Tablo 3.1’ de gösterilmektedir.

Tablo 3.1: Kullanılan madde ve malzemeler, üretici firmaları

Kullanılan madde ve malzemeler	Üretici firma
İpek kozaları	Kozabirlik, Bursa
Sodyum karbonat (Na_2CO_3)	Merck
Kalsiyum klorür (CaCl_2)	Merck
Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)	Merck
Formik asit (HCOOH , %98-100)	Merck
Selüloz membran diyaliz tüpü (12-14kDa, çapı 21mm, düz genişliği 33mm)	Sigma-Aldrich

3.1.2.Kullanılan cihazlar

Araştırmada kullanılan cihazlar ve üretici firmaları ile Tablo 3.2’ de gösterilmektedir.

Tablo 3.2: Kullanılan cihazlar ve üretici firmaları

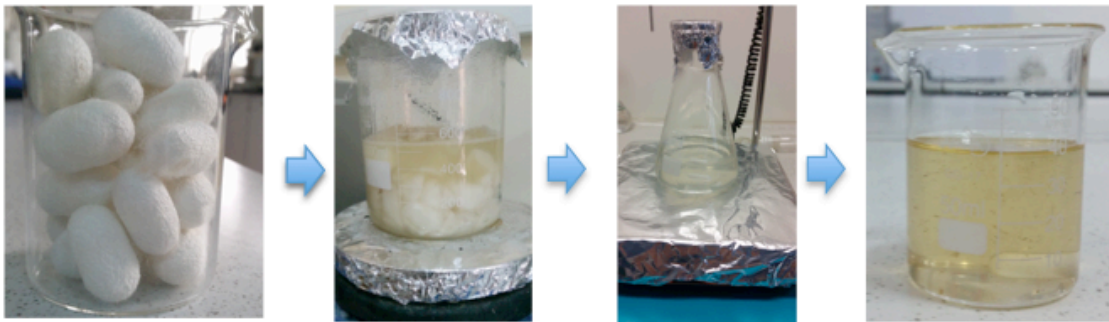
Kullanılan cihazlar	Üretici firma
Terazi	Kern
Isıticılı karıştırıcı	Isolab
Etüv	Nel F-400
Destile su cihazı	Nüve ND 8
Santrifüj	NF800R, Nüve
Viskozimetre	Brookfield(DV-E Viscometer)

İletkenlik cihazı	WTW (Cond 3110)
Elektroeğirme cihazı	NE300 Nanospinner, Inovenso
Dijital kalınlık ölçüm komparatörü	Mitutoyo
Mukavemet test cihazı	Instron 4411
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	FEI Sirion XL-30
Frouier dönüşümlü infrared spektrumu (FTIR)	Nicolet is10, Thermo Scientific

3.2.METOT

3.2.1.İpek fibroinini çözündürme işlemi

İpek kozaları kesilerek içleri temizlenmiştir. İpek fibroininden serisini ayırtırmak için temizlenen kozalar 0.02M Na_2CO_3 çözeltisinde 100°C ' de 40 dakika kaynatılmıştır. Kaynatıldıktan sonra 3 kez ılık suda durulama yapılmıştır. Fibroin lifleri 80°C ' de 6 saat etüvde kurutulmuş ve nem çekmemesi için desikatöre konulmuştur. Desikatörde 24 saat duran fibroin lifleri üçlü çözelti olan $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ çözeltide (mol değeri 1:8:2) %15w/v oranı ile 1 saat 78°C ' de çözündürülmüştür. Şekil 3.1' de ipek fibroininin çözündürülmesi gösterilmiştir.

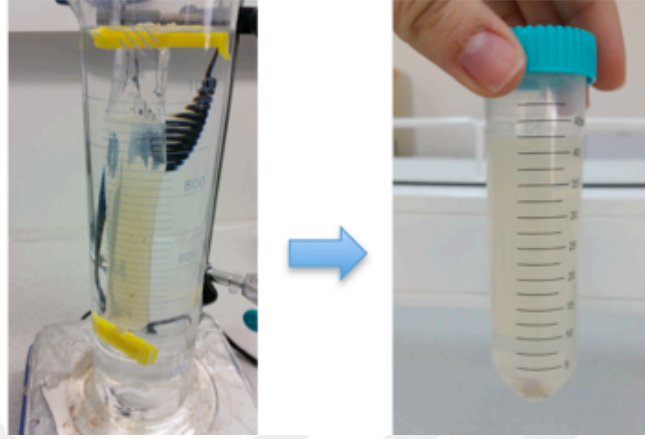


Şekil 3.1: İpek fibroininin çözündürülmesi

3.2.2.Diyaliz ve santrifüj işlemi

Tamamen çözünen fibroin selüloz diyaliz tüpünde ilk 4 saat her saat başı destile su değiştirilerek 3 gün boyunca destile suda diyaliz edilmiştir. Diyaliz işlemi elde edilen çözeltiden tuzu uzaklaştırmak için yapılmaktadır. Diyaliz edilen çözelti 9000rpm, 5°C '

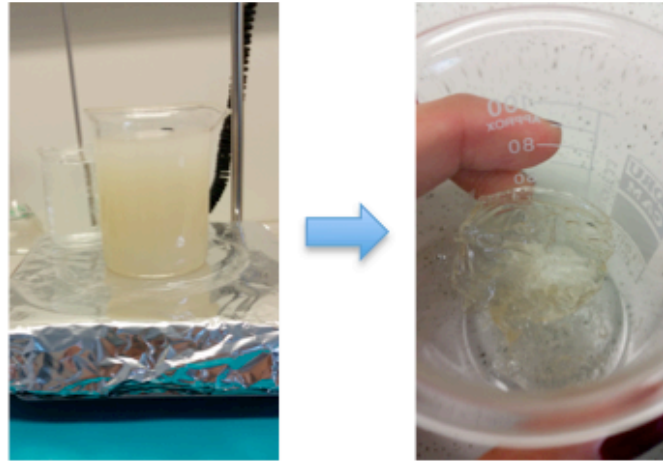
de, 20 dakika santrifüj yaptırılarak çözelti içindeki tortular dibe çöktürülmüştür. Şekil 3.2’ de diyaliz ve santrifüj işlemi gösterilmiştir.



Şekil 3.2: Diyaliz ve santrifüj işlemi

3.2.3.Katı madde (fibroin) elde etme

Saf fibroin çözeltisi bir behere alınarak yavaş karıştırmada 45°C-55°C arasında sıcaklıklarda kontrollü bir şekilde su uzaklaştırma işlemi yapılmıştır. Sıvı üzerinde oluşan katı madde (fibroin) alınarak kurutulmuştur. Şekil 3.3’ te kurutma işlemi ve saf fibroin katı maddesi elde etme gösterilmiştir.

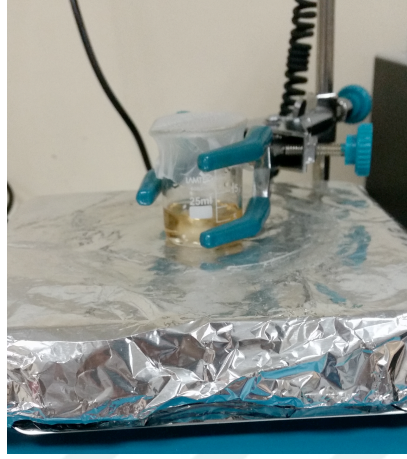


Şekil 3.3: Kurutma işlemi ve saf fibroin katı maddesi

3.2.4.Elektroeğirme için çözeltiyi hazırlama

Fibroin, kütlece (wt) %10, %12.5 ve %15 oranlarında formik asit içerisinde çözündürülmüştür. Çözeltinin viskozitesi Brookfield (DV-E Viscometer) viskometre

cihazı ile (s21 tipi mil, 100rpm), iletkenliği WTW (Cond 3110) iletkenlik cihazı ile ölçülmüştür. Şekil 3.4’ te fibroinin formik asit çözündürülmesi gösterilmiştir. Çözeltilerin viskozite ve iletkenlik değerleri Tablo 3.3’te gösterilmiştir.



Şekil 3.4: Fibroini formik asitte çözündürme

Tablo 3.3: Çözeltilerin viskozite ve iletkenlik değerleri

Çözelti konsantrasyonu (%wt)	Viskozite değeri (cP)	İletkenlik değeri ($\mu\text{S/cm}$)
10	46 $\pm$ 2	1447 $\pm$ 15
12.5	130 $\pm$ 27	1575 $\pm$ 20
15	239 $\pm$ 40	1764 $\pm$ 30

3.2.5. Elektroegirme işlemi

Çözelti 10ml şırıngaya alınmıştır. Elektroegirme cihazının silindirik yüzeyi üretilecek yapının yüzeyden ayrılabilmesi için yağlı kağıt ile kaplanmıştır. Deneyler, 26-28°C aralığında değişen sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Elektroegirme parametreleri Tablo 3.4’ te verilmiştir.

Tablo 3.4: Elektroelirne parametreleri

Konsantrasyon (%wt)	Voltaj (kV)	Mesafe (cm)	Besleme hızı (mL/h)	Silindir hızı (rpm)	Çekim süresi/saat (h)
10	35	15	0.30	500	6
		20			
		25			
	37	15			
		20			
		25			
	40	15			
		20			
		25			
12.5	35	15	0.30	500	6
		20			
		25			
	37	15			
		20			
		25			
	40	15			
		20			
		25			
15	35	15	0.30	500	6
		20			
		25			
	37	15			
		20			
		25			
	40	15			
		20			
		25			

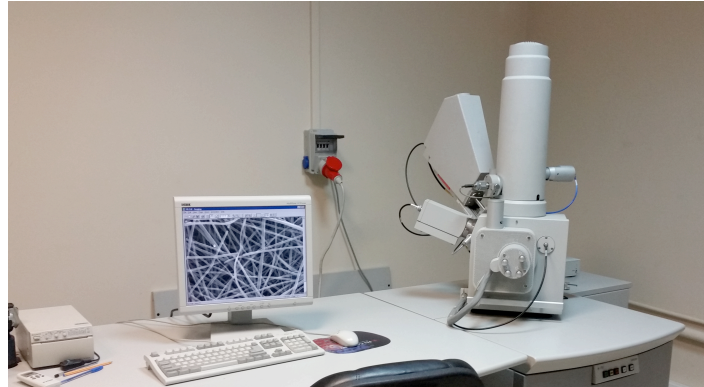
Elektroeğirme cihazı verilen parametrelere göre ayarlanmış ve fibroin nanolifli yüzeylerin üretimleri yapılmıştır. Şekil 3.5’ te elektroegirme cihazında üretim gösterilmiştir.



Şekil 3.5: Elektroegirme cihazında üretim

3.2.6.Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Üretilen kompozit numunelerinin yüzey görünümlerinin incelenmesi Marmara Üniversitesi Malzeme ve Metalurji Mühendisliği bölümünde bulunan Taramalı Elektron Mikroskobunda gerçekleştirilmiştir. Çalışmamızda FEI Sirion XL-30 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Numunelerin yüzeyleri altın ile kaplanmıştır. Şekil 3.6’ da SEM cihazı gösterilmiştir.



Şekil 3.6: FEI Sirion XL-30 Marka SEM Cihazı

3.2.7. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometrisi (FT-IR)

Üretilmiş kompozitlerin FT-IR ATR incelemelerinde İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesinde bulunan Perkin Elmer-120 marka cihaz kullanılmıştır. Şekil 3.7’ de FT-IR ATR cihazı gösterilmiştir.



Şekil 3.7: Thermo Scientific nicolet is10 FT-IR ATR cihazı

3.2.8. Mukavemet testi

Fibroin nanolifli yapıların mekanik özelliklerini incelemek için Instron 4411 marka universal test cihazı ile yapılmıştır. Testler, yağlı kağıttan ayrılabilen yapının 50x10mm (boy x en) ölçülerinde kesilmesi ile yapılmıştır.

Numuneleri koparmak için 50N (Newton)’luk kuvvet uygulanmıştır. Piston hızı 3mm/dk olarak ayarlanmıştır. Sonuçlar MPa (megapaskal) olarak okunmuştur.

Numunelerin kalınlıkları, Mitutoyo marka dijital kalınlık ölçüm komparatörü (0-12/0,01/0,001mm) ile ölçülmüştür. Şekil 3.8’ de kalınlık ölçüm komparatörü ve mukavemet cihazı gösterilmiştir.



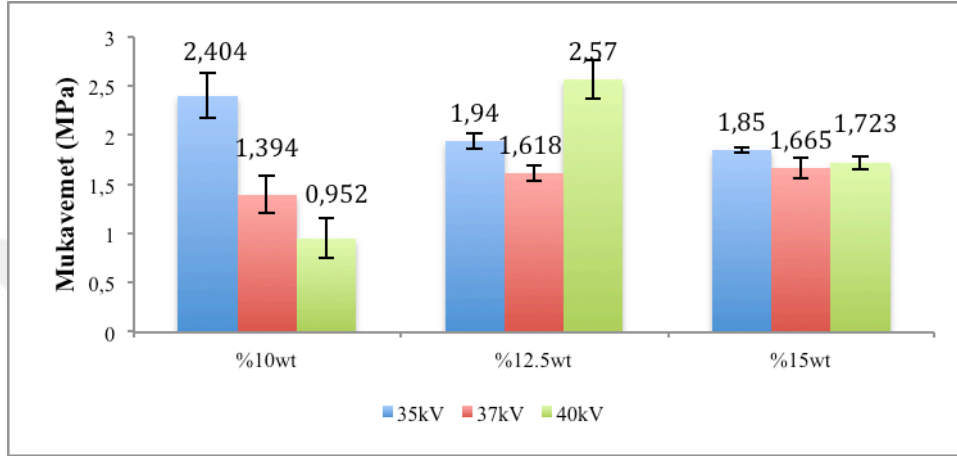
Şekil 3.8: Mitutoyo marka kalınlık ölçüm komparatörü ve Instron marka mukavemet cihazı

4. SONUÇLAR

4.1.MUKAVEMET SONUÇLARI

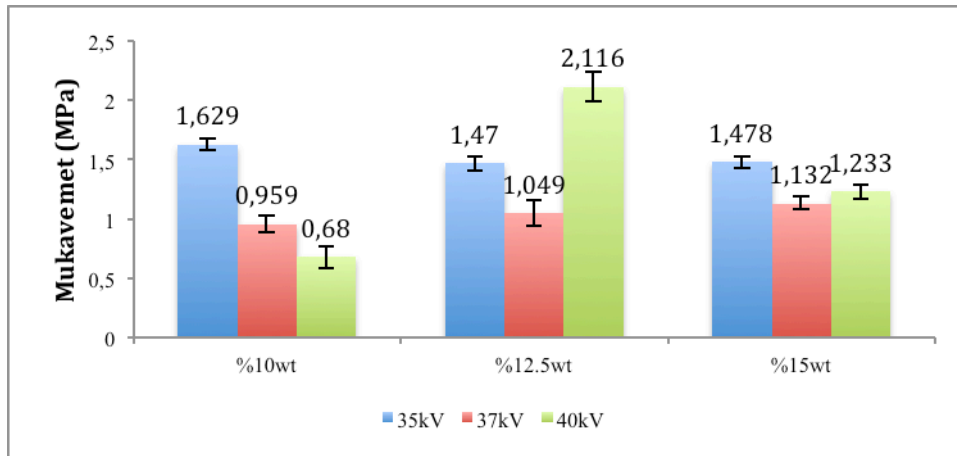
4.1.1.Konsantrasyonun mukavemet değerlerine etkileri

Kütlece %10, %12.5 ve %15 olarak hazırlanan fibroin/formik asit çözeltisinin mukavemet değerlerine etkileri açıklanmıştır.



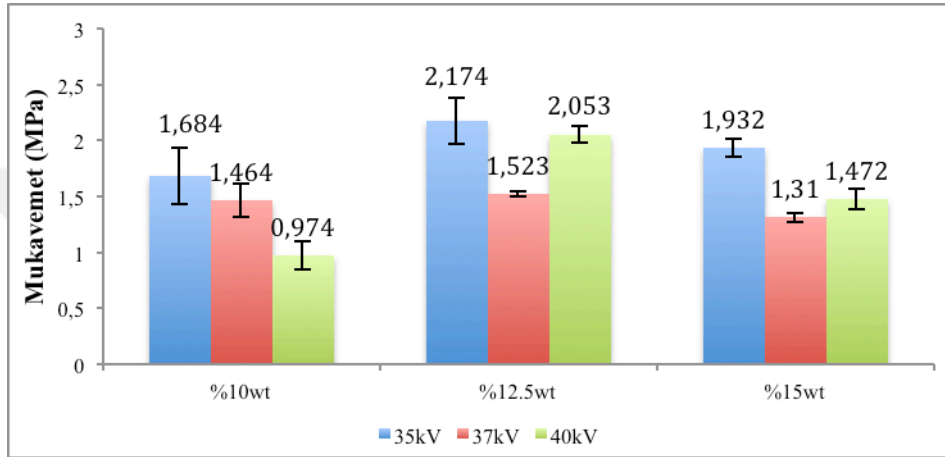
Grafik 4.1: 15cm mesafede fibroin çözelti konsantrasyonunun dikey mukavemete etkisi

Grafik 4.1’ de 15cm mesafede, konsantrasyon değişiminin üç farklı çekim geriliminde dikey mukavemet sonuçlarına etkisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde, 35kV çekim geriliminde konsantrasyonun artışına ters oranda belirgin bir şekilde mukavemet değerlerinde düşüş olduğu görülmüştür. 37kV çekim geriliminde konsantrasyon artışına paralel olarak mukavemet değerlerinde artış olduğu gözlemlenmiştir. 40kV çekim geriliminde ise ilk konsantrasyon artışında paralel bir artış, ikinci konsantrasyon artışında ters oranda belirgin bir şekilde mukavemet değerinin düştüğü gözlemlenmiştir.



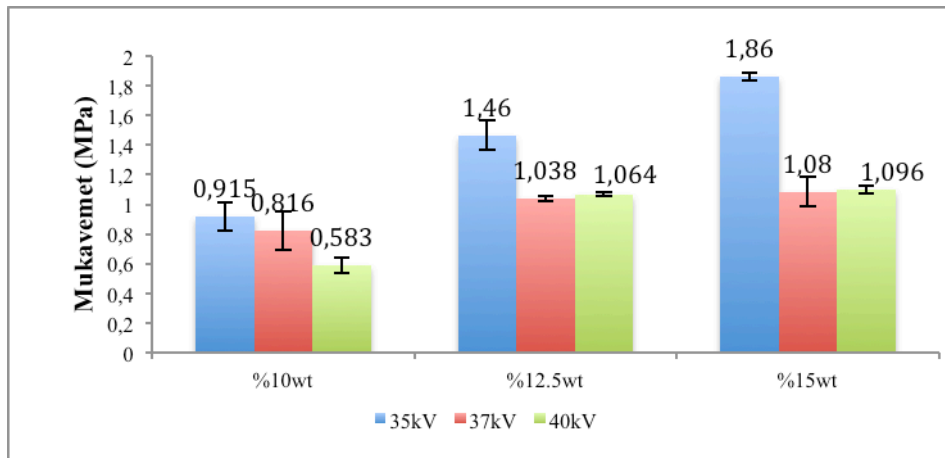
Grafik 4.2: 15cm mesafede fibroin çözelti konsantrasyonunun yatay mukavemete etkisi

Grafik 4.2' de 15cm mesafede, konsantrasyon değişiminin üç farklı çekim geriliminde yatay mukavemet sonuçlarına etkisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde, 35kV çekim geriliminde konsantrasyonun artışına ters oranda mukavemet değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir. 37kV çekim geriliminde konsantrasyon artışına paralel olarak mukavemet değerlerinde artış görülmüştür. 40kV çekim geriliminde ise ilk konsantrasyon artışında mukavemet değerinde paralel bir artış, ikinci konsantrasyon artışında ters oranda belirgin bir şekilde mukavemet değerinin düştüğü saptanmıştır.



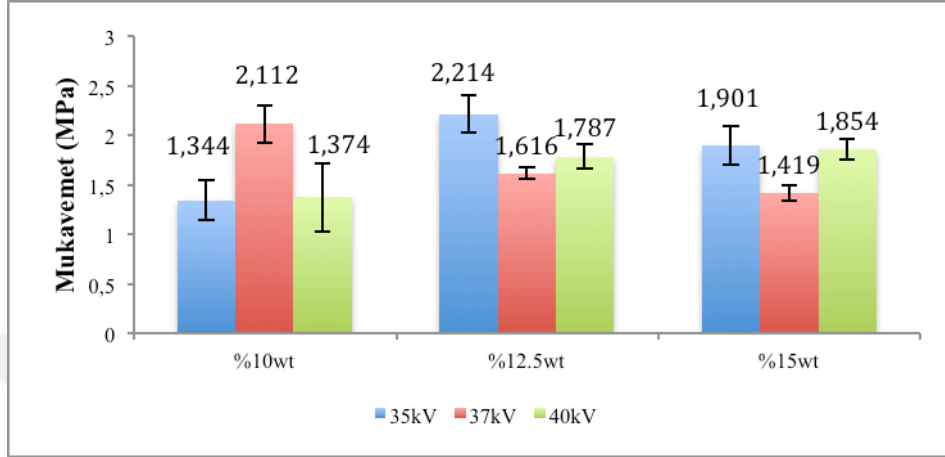
Grafik 4.3: 20 cm mesafede fibroin çözelti konsantrasyonun dikey mukavemete etkisi

Grafik 4.3' te 20cm mesafede, konsantrasyon değişiminin üç farklı çekim geriliminde dikey mukavemet sonuçlarına etkisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde, 35, 37 ve 40kV çekim gerilimlerinde ilk konsantrasyon artışında mukavemet değerlerinde paralel bir artış, ikinci konsantrasyon artışında ters oranda mukavemet değerinin düştüğü gözlemlenmiştir.



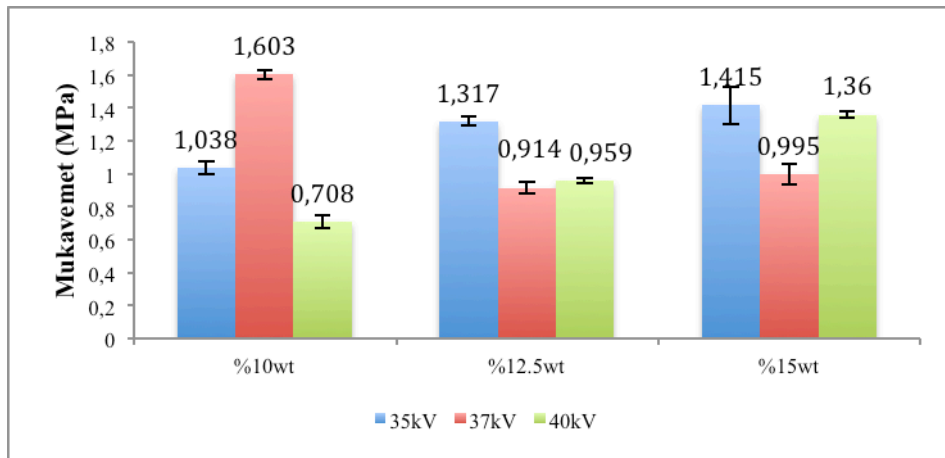
Grafik 4.4: 20cm mesafede fibroin çözelti konsantrasyonun yatay mukavemete etkisi

Grafik 4.4’ te 20cm mesafede, konsantrasyon değişiminin üç farklı çekim geriliminde yatay mukavemet sonuçlarına etkisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde, 35, 37 ve 40kV çekim gerilimlerinde konsantrasyon artışına paralel olarak mukavemet değerlerinde artış görölmüştür.



Grafik 4.5: 25cm mesafede fibroin çözelti konsantrasyonunun dikey mukavemete etkisi

Grafik 4.5’ te 25cm mesafede, konsantrasyon değişiminin üç farklı çekim geriliminde dikey mukavemet sonuçlarına etkisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde, 35kV çekim geriliminde ilk konsantrasyon artışına paralel olarak mukavemet değeri arttığı, ikinci konsantrasyon artışına ters oranda mukavemet değerinin azaldığı gözlemlenmiştir. 37kV çekim geriliminde konsantrasyon artışına ters oranda belirgin bir şekilde mukavemet değerlerinde düşüş olduğu görölmüştür. 40kV çekim geriliminde ise konsantrasyon artışına paralel olarak mukavemet değerlerinde artış olduğu gözlemlenmiştir.

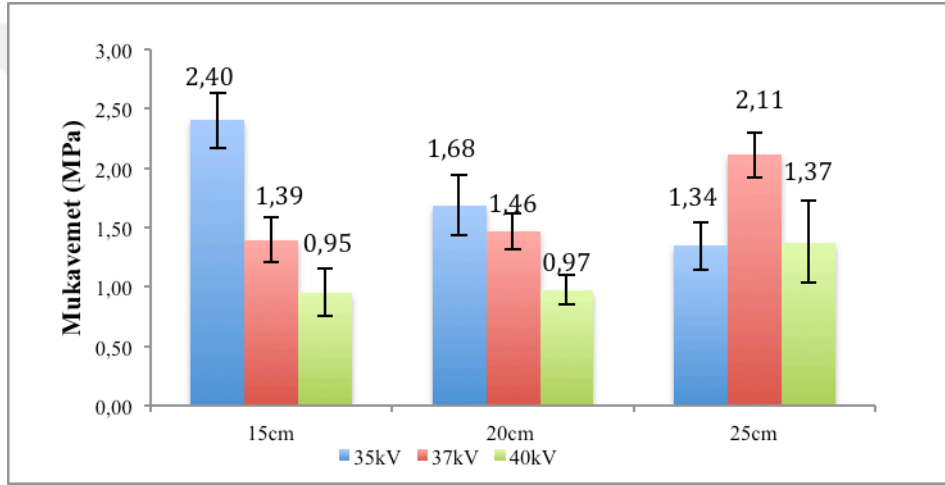


Grafik 4.6: 25cm mesafede fibroin çözelti konsantrasyonunun yatay mukavemete etkisi

Grafik 4.6’ da 25cm mesafede, konsantrasyon değişiminin üç farklı çekim geriliminde yatay mukavemet sonuçlarına etkisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde, 35 ve 40kV çekim gerilimlerinde konsantrasyon artışına paralel olarak mukavemet değerlerinde artış olduğu görölmüştür. 37kV çekim geriliminde ise ilk konsantrasyon artışına ters oranda mukavemet değerinin belirgin bir şekilde azaldığı, ikinci konsantrasyon artışına paralel olarak mukavemet değerinde artış gözlemlenmiştir.

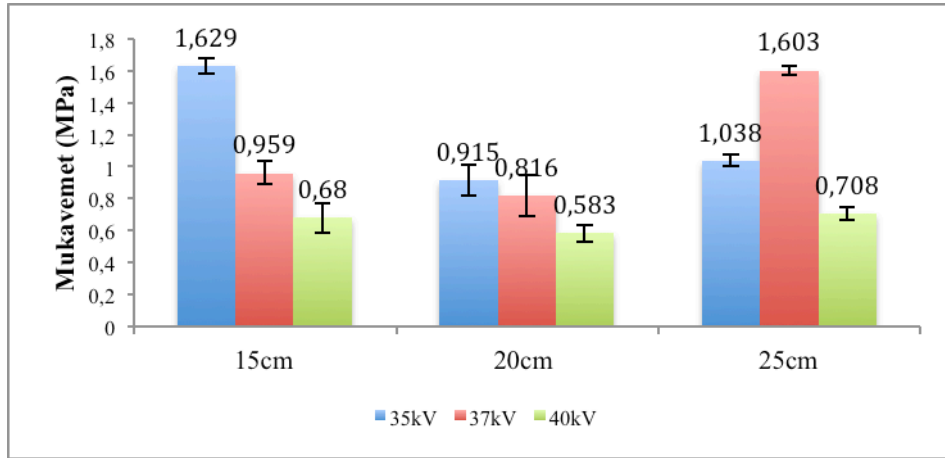
4.1.2.Çekim mesafesinin mukavemet değerlerine etkileri

15cm, 20cm ve 25cm olarak belirlenen düze ve toplayıcı arasındaki mesafelerin mukavemet değerlerine etkileri açıklanmıştır.



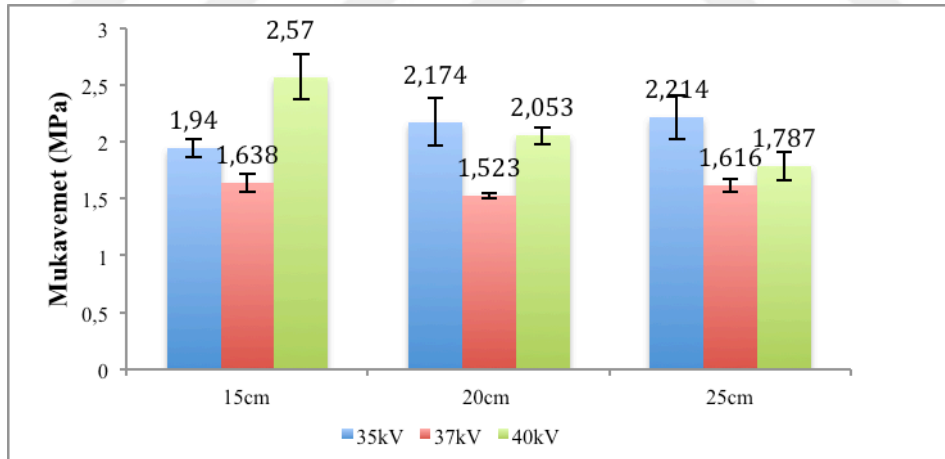
Grafik 4.7: %10 konsantrasyonda mesafenin dikey mukavemete etkisi

Grafik 4.7’ de %10wt fibroin/formik asit çözeltisinde, çekim mesafesinin değişiminin üç farklı çekim geriliminde dikey mukavemet sonuçlarına etkisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde, 35kV çekim geriliminde mesafenin artışına ters oranda belirgin bir şekilde mukavemet değerlerinde düşüş olduğu görölmüştür. 37 ve 40kV çekim gerilimlerinde ise mesafe artışına paralel olarak mukavemet değerlerinin artış gösterdiği saptanmıştır.



Grafik 4.8: %10 konsantrasyonda mesafenin yatay mukavemete etkisi

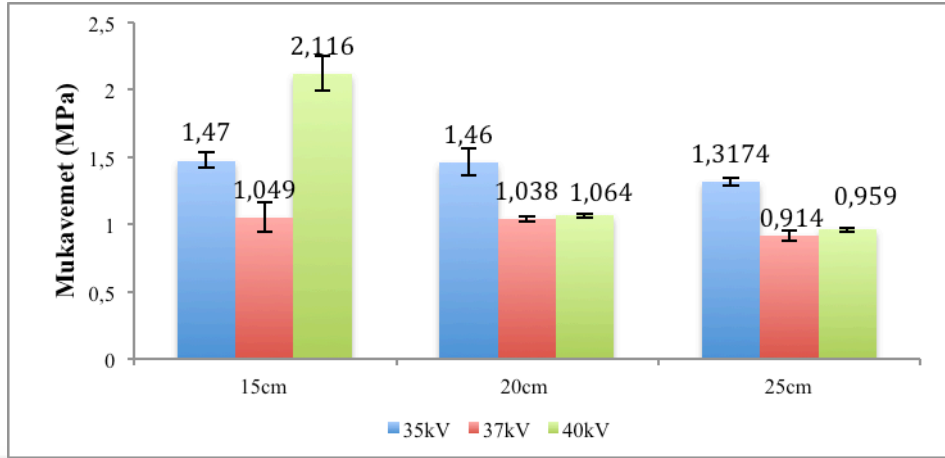
Grafik 4.8’ de %10wt fibroin/formik asit çözeltisinde, çekim mesafesinin değişiminin üç farklı çekim geriliminde yatay mukavemet sonuçlarına etkisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde, 35, 37 ve 40kV çekim gerilimlerinde ilk mesafe artışına ters oranda mukavemet değerlerinde belirgin bir düşüş olduğu, ikinci mesafe artışında ise mesafe artışına paralel olarak mukavemet değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir.



Grafik 4.9: %12.5 konsantrasyonda mesafenin dikey mukavemete etkisi

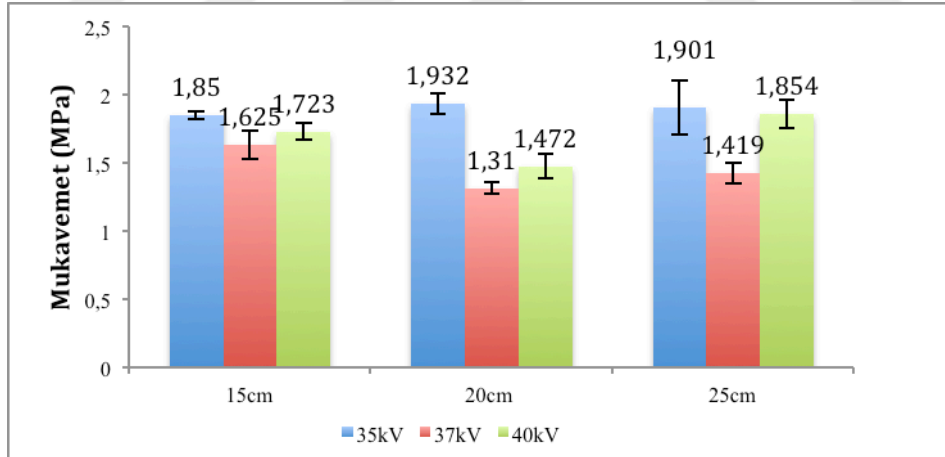
Grafik 4.9’ da %12.5wt fibroin/formik asit çözeltisinde, çekim mesafesinin değişiminin üç farklı çekim geriliminde dikey mukavemet sonuçlarına etkisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde, 35kV çekim geriliminde mesafe artışına paralel olarak mukavemet değerleri artış göstermiştir. 37kV çekim geriliminde ilk mesafe artışına ters oranda mukavemet değerinin azaldığı, ikinci mesafe artışına paralel olarak mukavemet

değerinde artış olduğu saptanmıştır. 40kV çekim geriliminde ise mesafe artışına ters oranda mukavemet değerlerinde düşüş olduğu gözlemlenmiştir.



Grafik 4.10: %12.5 konsantrasyonda mesafenin yatay mukavemete etkisi

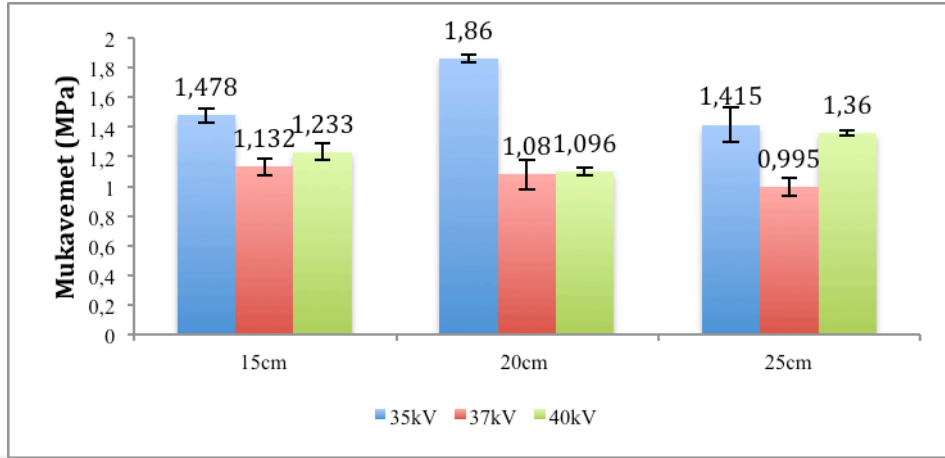
Grafik 4.10' da %12.5wt fibroin/formik asit çözeltisinde, çekim mesafesinin değişiminin üç farklı çekim geriliminde yatay mukavemet sonuçlarına etkisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde, 35, 37 ve 40kV çekim gerilimlerinde mesafe artışına ters oranda mukavemet değerlerinde düşüş olduğu gözlemlenmiştir.



Grafik 4.11: %15 konsantrasyonda mesafenin dikey mukavemete etkisi

Grafik 4.11' de %15wt fibroin/formik asit çözeltisinde, çekim mesafesinin değişiminin üç farklı çekim geriliminde dikey mukavemet sonuçlarına etkisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde, 35kV çekim geriliminde ilk mesafe artışına paralel olarak mukavemet değerinde artış, ikinci mesafe artışına ters oranda mukavemet değerinde düşüş gözlemlenmiştir. 37 ve 40kV çekim gerilimlerinde ilk mesafe artışına ters oranda

mukavemet değeriinde düşüş olduğu, ikinci mesafe artışına paralel olarak mukavemet değeriinde artış olduğu saptanmıştır.

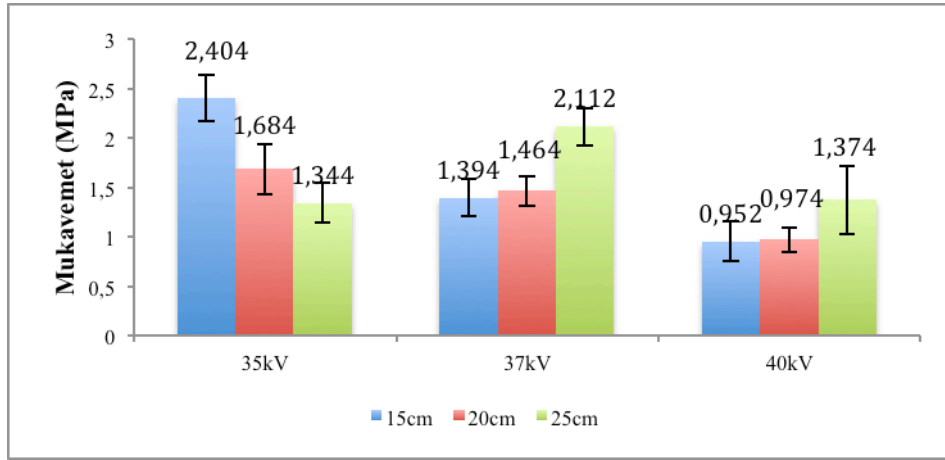


Grafik 4.12: %15 konsantrasyonda mesafenin yatay mukavemete etkisi

Grafik 4.12’ de %15wt fibroin/formik asit çözeltisinde, çekim mesafesinin değişiminin üç farklı çekim geriliminde yatay mukavemet sonuçlarına etkisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde, 35kV çekim geriliminde ilk mesafe artışına paralel olarak mukavemet değeriinde artış, ikinci mesafe artışına ters oranda mukavemet değeriinde düşüş gözlemlenmiştir. 37kV çekim geriliminde mesafe artışına ters oranda mukavemet değeriinde düşüş görülmüştür. 40kV çekim geriliminde mesafe artışına ters oranda mukavemet değeriinde düşüş olduğu, ikinci mesafe artışına paralel olarak mukavemet değeriinde artış olduğu gözlemlenmiştir.

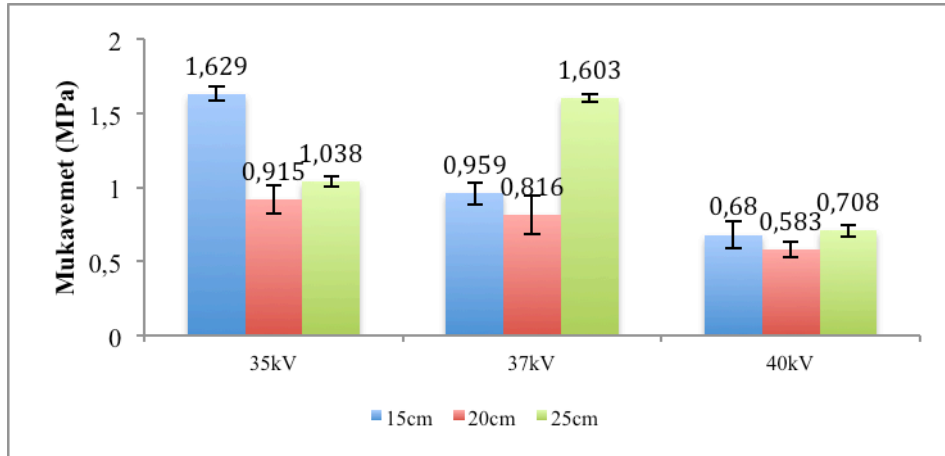
4.1.3.Çekim geriliminin mukavemet değeriilerine etkileri

35kV, 37kV ve 40kV olarak belirlenen çekim gerilimlerinin mukavemet değeriilerine etkileri açıklanmıştır.



Grafik 4.13: %10 konsantrasyonda voltajın dikey mukavemete etkisi

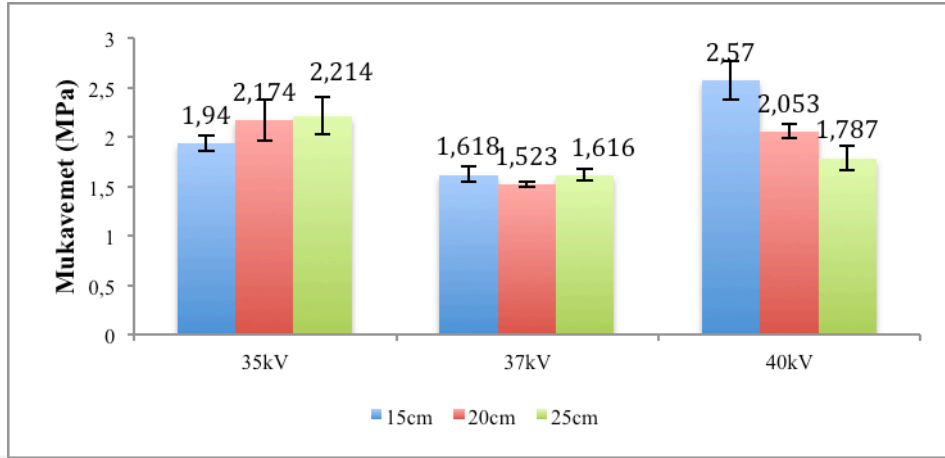
Grafik 4.13’ te %10wt fibroin/formik asit çözeltisinde, çekim geriliminin değişiminin üç farklı mesafede dikey mukavemet sonuçlarına etkisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde, 15 ve 20cm mesafede çekim geriliminin artışına ters oranda mukavemet değerlerinde düşüş olduğu görülmüştür. 25cm mesafede ilk çekim gerilimi artışına paralel olarak mukavemet değeri artış, ikinci çekim gerilimi artışına ters oranda mukavemet değeri düşüş göstermiştir.



Grafik 4.14: %10 konsantrasyonda voltajın yatay mukavemete etkisi

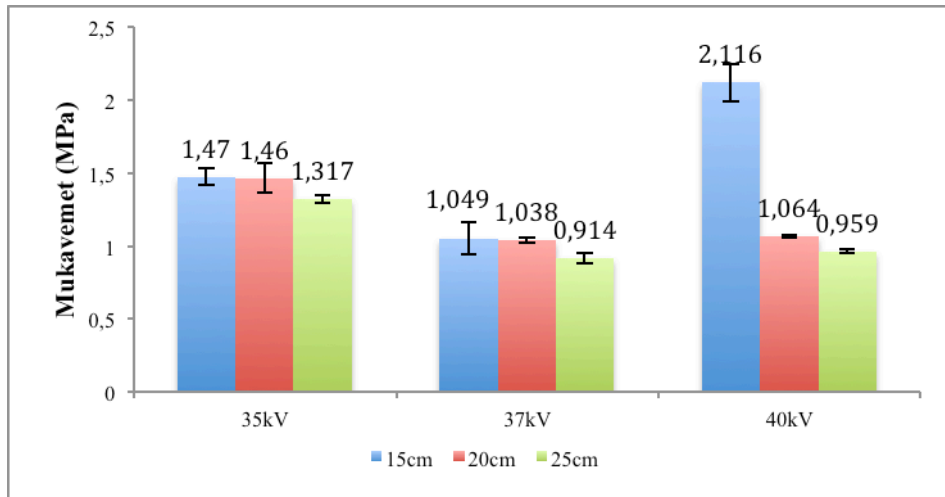
Grafik 4.14’ te %10wt fibroin/formik asit çözeltisinde, çekim geriliminin değişiminin üç farklı mesafede yatay mukavemet sonuçlarına etkisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde, 15 ve 20cm mesafede çekim geriliminin artışına ters oranda mukavemet değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir. 25cm mesafede ilk çekim gerilimi artışına paralel

olarak mukavemet değeri artışı, ikinci çekim gerilimi artışına ters oranda mukavemet değeri düşüşü saptanmıştır.



Grafik 4.15: %12.5 konsantrasyonda voltajın dikey mukavemete etkisi

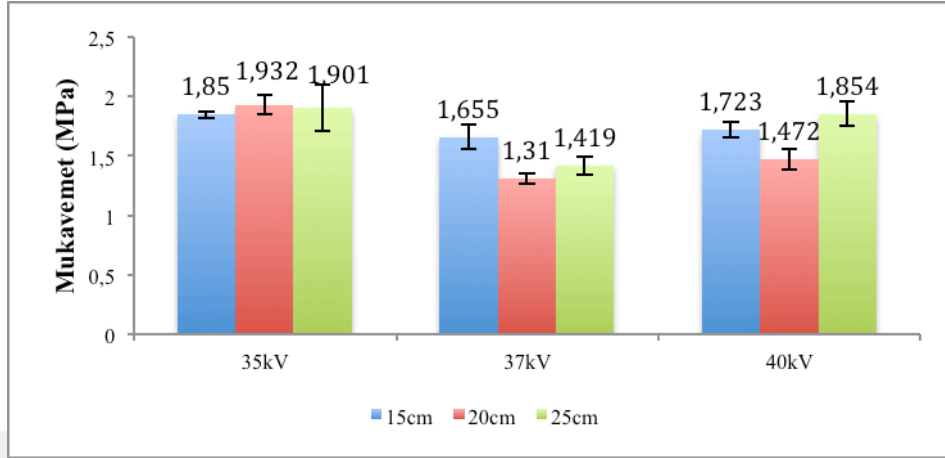
Grafik 4.15’ te %12.5wt fibroin/formik asit çözeltisinde, çekim geriliminin değişiminin üç farklı mesafede dikey mukavemet sonuçlarına etkisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde, 15, 20 ve 25cm mesafede ilk çekim geriliminin artışına ters oranda mukavemet değeri düşüşü, ikinci çekim geriliminin artışına paralel olarak mukavemet değeri artışı gözlemlenmiştir.



Grafik 4.16: %12.5 konsantrasyonda voltajın yatay mukavemete etkisi

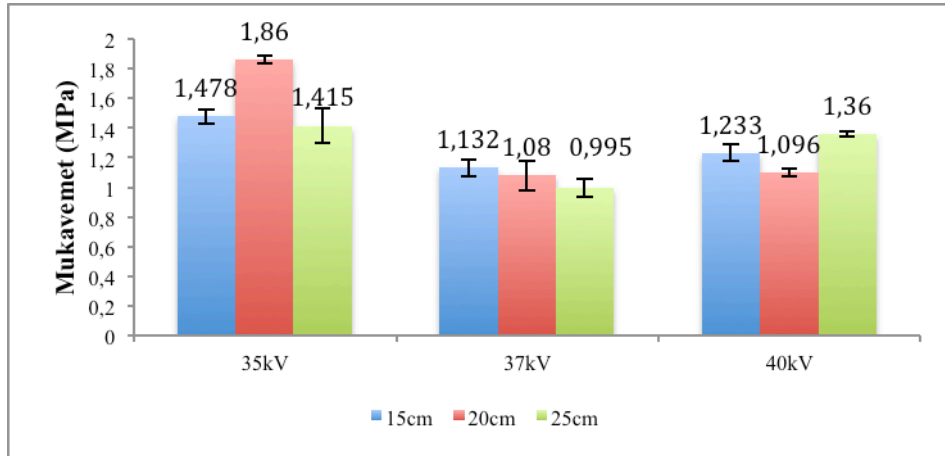
Grafik 4.16’ da %12.5wt fibroin/formik asit çözeltisinde, çekim geriliminin değişiminin üç farklı mesafede yatay mukavemet sonuçlarına etkisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde, 15, 20 ve 25cm mesafede ilk çekim geriliminin artışına ters oranda

mukavemet değeri düşüş, ikinci çekim geriliminin artışına paralel olarak mukavemet değeri artış göstermiştir.



Grafik 4.17: %15 konsantrasyonda voltajın dikey mukavemete etkisi

Grafik 4.17’ de %15wt fibroin/formik asit çözeltisinde, çekim geriliminin değişiminin üç farklı mesafede dikey mukavemet sonuçlarına etkisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde, 15, 20 ve 25cm mesafede ilk çekim geriliminin artışına ters oranda mukavemet değerinde düşüş olduğu, ikinci çekim geriliminin artışına paralel olarak mukavemet değerinde artış olduğu gözlemlenmiştir.



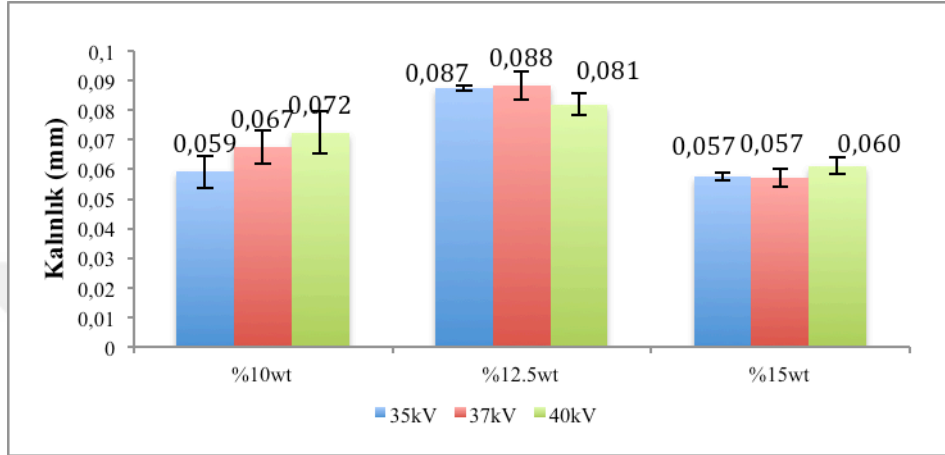
Grafik 4.18: %15 konsantrasyonda voltajın yatay mukavemete etkisi

Grafik 4.18’ de %15wt fibroin/formik asit çözeltisinde, çekim geriliminin değişiminin üç farklı mesafede yatay mukavemet sonuçlarına etkisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde, 15, 20 ve 25cm mesafede ilk çekim geriliminin artışına ters oranda mukavemet değerinde düşüş, ikinci çekim geriliminin artışına paralel olarak mukavemet değerinde artış olduğu saptanmıştır.

4.2.YAPI KALINLIĞI SONUÇLARI

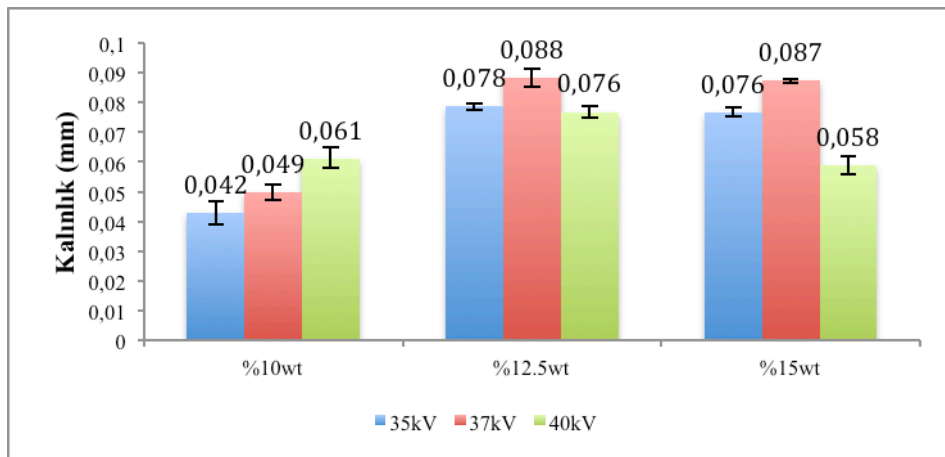
4.2.1.Konsantrasyonun yapı kalınlığı değerlerine etkileri

Kütlece %10, %12.5 ve %15 olarak hazırlanan fibroin/formik asit çözeltisinin kalınlık değerlerine etkileri açıklanmıştır.



Grafik 4.19: 15cm mesafede fibroin konsantrasyonun yapı kalınlığına etkisi

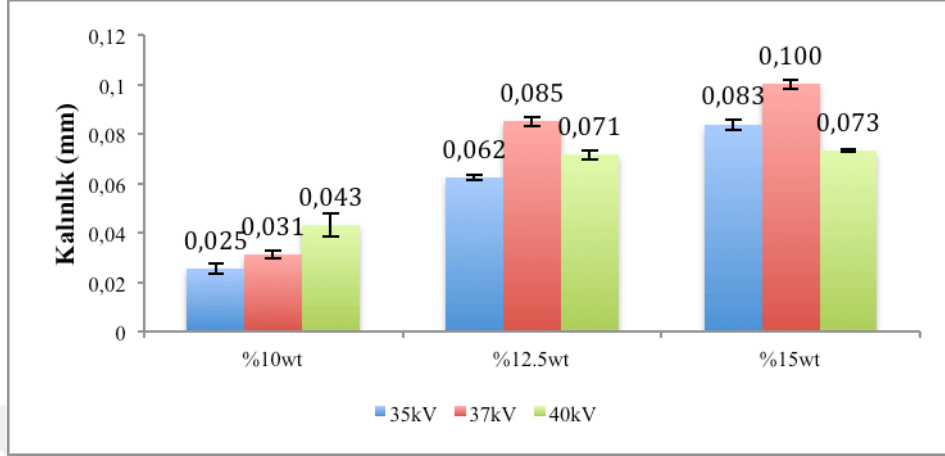
Grafik 4.19’ da 15cm mesafede, konsantrasyon değişiminin üç farklı çekim geriliminde kalınlık sonuçlarına etkisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde, 35, 37 ve 40kV çekim gerilimlerinde ilk konsantrasyon artışına paralel olarak yapı kalınlıklarında artış, ikinci konsantrasyon artışına ters oranda belirgin bir şekilde yapı kalınlıklarında düşüş tespit edilmiştir.



Grafik 4.20: 20cm mesafede fibroin konsantrasyonun yapı kalınlığına etkisi

Grafik 4.20’ de 20cm mesafede, konsantrasyon değişiminin üç farklı çekim geriliminde kalınlık sonuçlarına etkisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde, 35, 37 ve 40kV çekim

gerilimlerinde ilk konsantrasyon artışına paralel olarak yapı kalınlıklarında artış olduğu, ikinci konsantrasyon artışına ters oranda belirgin bir şekilde yapı kalınlıklarında düşüş olduğu gözlemlenmiştir.

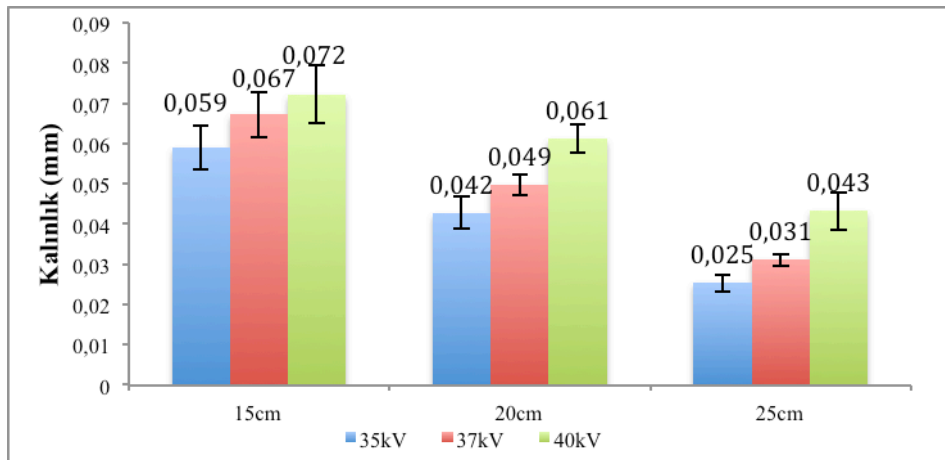


Grafik 4.21: 25cm mesafede fibroin konsantrasyonun yapı kalınlığına etkisi

Grafik 4.21’ de 25cm mesafede, konsantrasyon değişiminin üç farklı çekim geriliminde kalınlık sonuçlarına etkisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde, 35, 37 ve 40kV çekim gerilimlerinde konsantrasyon artışına paralel olarak yapı kalınlığının arttığı görülmüştür.

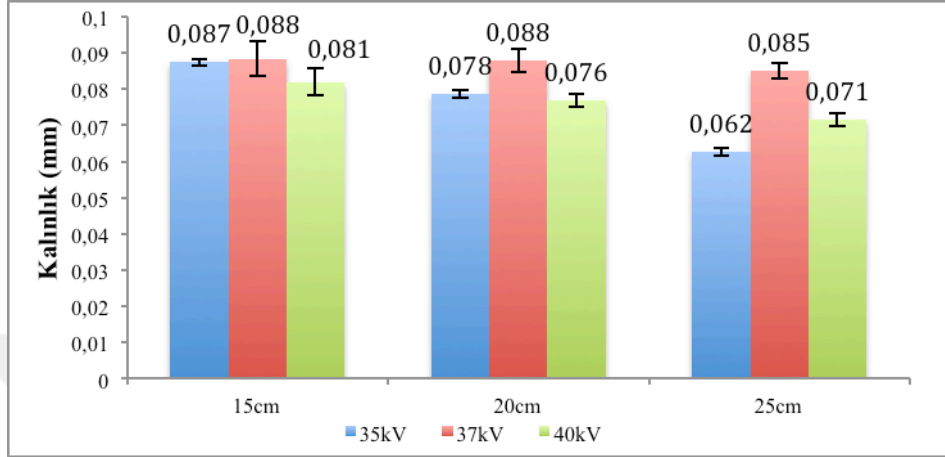
4.2.2.Çekim mesafesinin yapı kalınlığı değerlerine etkileri

15cm, 20cm ve 25cm olarak belirlenen düze ve toplayıcı arasındaki mesafelerin kalınlığa etkileri açıklanmıştır.



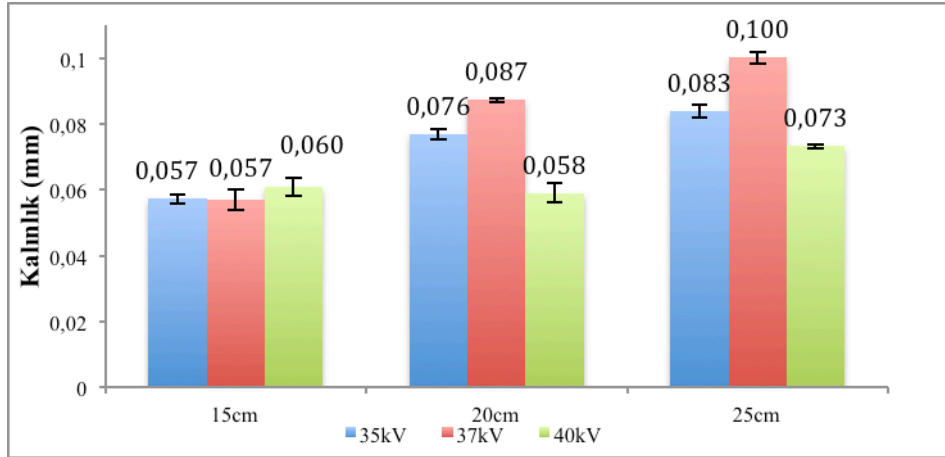
Grafik 4.22: %10 fibroin konsantrasyonunda mesafenin yapı kalınlığına etkisi

Grafik 4.22’ te %10wt fibroin/formik asit çözeltisinde, çekim geriliminin değişiminin üç farklı mesafede kalınlık sonuçlarına etkisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde, 35, 37 ve 40kV çekim gerilimlerinde mesafe artışına ters oranda yapı kalınlıklarında belirgin bir şekilde düşüşler olduğu gözlemlenmiştir.



Grafik 4.23: %12.5 fibroin konsantrasyonunda mesafenin yapı kalınlığına etkisi

Grafik 4.23’ te %12.5wt fibroin/formik asit çözeltisinde, çekim geriliminin değişiminin üç farklı mesafede kalınlık sonuçlarına etkisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde, 35, 37 ve 40kV çekim gerilimlerinde mesafe artışına ters oranda yapı kalınlıklarında düşüş olduğu tespit edilmiştir.



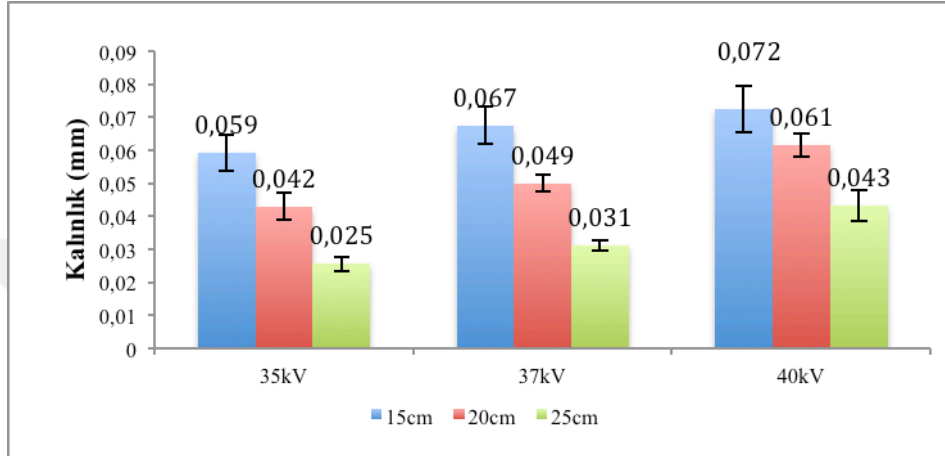
Grafik 4.24: %15 fibroin konsantrasyonunda mesafenin yapı kalınlığına etkisi

Grafik 4.24’ te %15wt fibroin/formik asit çözeltisinde, çekim geriliminin değişiminin üç farklı mesafede kalınlık sonuçlarına etkisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde, 35 ve 37kV çekim gerilimlerinde mesafe artışına paralel olarak yapı kalınlığı artış göstermiştir. 40kV çekim geriliminde ise ilk mesafe artışına ters oranda yapı

kalınlığında düşüş, ikinci mesafe artışına paralel olarak yapı kalınlığında artış gözlemlenmiştir.

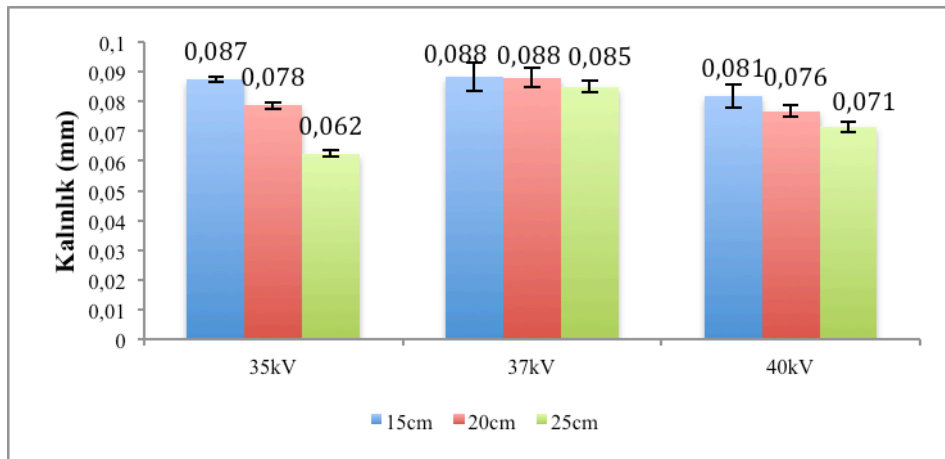
4.2.3.Çekim geriliminin yapı kalınlığı değerlerine etkileri

35kV, 37kV ve 40kV olarak belirlenen çekim gerilimlerinin kalınlığa etkileri açıklanmıştır.



Grafik 4.25: %10 fibroin konsantrasyonunda voltajın yapı kalınlığına etkisi

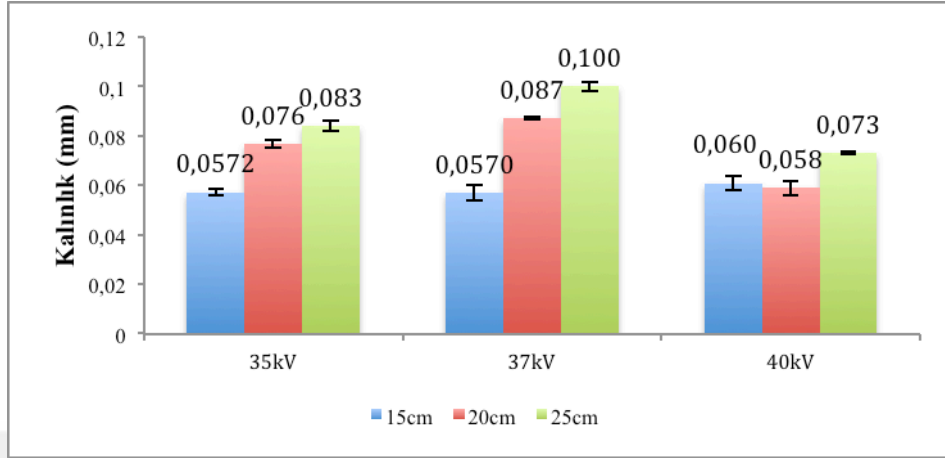
Grafik 4.25’ te %10wt fibroin/formik asit çözeltisinde, çekim geriliminin değişiminin üç farklı mesafede kalınlık sonuçlarına etkisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde, 15, 20 ve 25cm mesafede çekim gerilimlerinin artışına paralel olarak yapı kalınlıklarında artış görülmüştür.



Grafik 4.26: %12.5 fibroin konsantrasyonunda voltajın yapı kalınlığına etkisi

Grafik 4.26’ da %12.5wt fibroin/formik asit çözeltisinde, çekim geriliminin değişiminin üç farklı mesafede kalınlık sonuçlarına etkisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde, 15, 20 ve 25cm mesafede çekim gerilimlerinin ilk artışına paralel olarak yapı kalınlıklarında

artış olduğu, ikinci çekim gerilimi artışına ters oranda yapı kalınlıklarında düşüş olduğu tespit edilmiştir.



Grafik 4.27: %15 fibroin konsantrasyonunda voltajın yapı kalınlığına etkisi

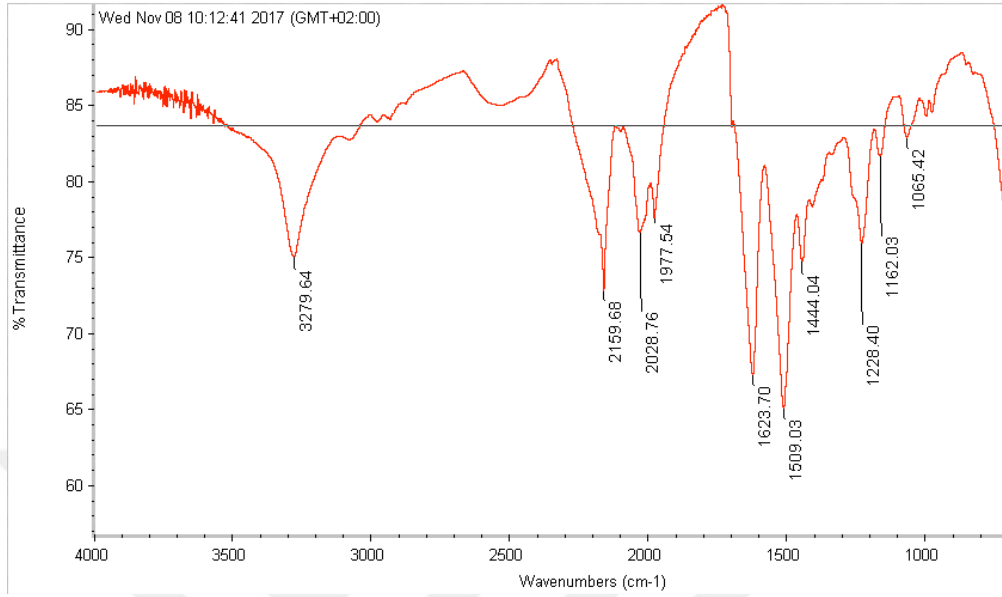
Grafik 4.27’ de %15wt fibroin/formik asit çözeltisinde, çekim geriliminin değişiminin üç farklı mesafede kalınlık sonuçlarına etkisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde, 15cm mesafede ilk çekim gerilimi artışına ters oranda yapı kalınlığında az miktarda düşüş, ikinci çekim gerilimi artışına paralel olarak yapı kalınlığında artış görülmüştür. 20 ve 25cm mesafede ilk çekim gerilimi artışına paralel olarak artış, ikinci çekim gerilimi artışına ters oranda yapı kalınlığında düşüş olduğu tespit edilmiştir.

4.3.FTIR SONUÇLARI

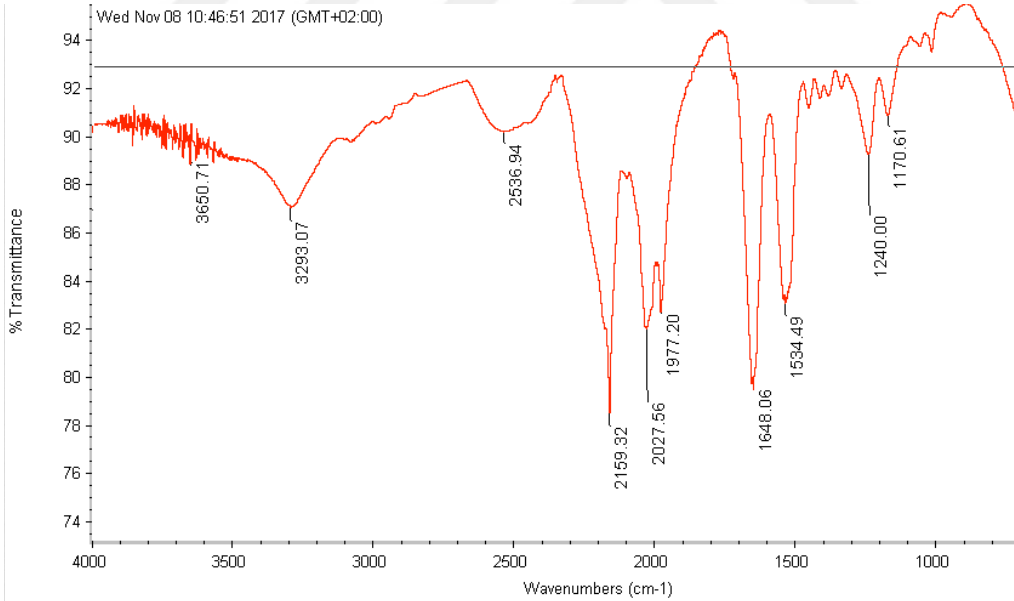
Serisini ayrıştırılmış ipek fibroini ve elektroegirme yöntemi ile elde edilmiş fibroin nanolifli yapının FTIR spektrumları, Şekil 4.1 ve 4.2’ de gösterilmiştir.

İpek proteininde amid gruplarının bulunmasından dolayı, 1620cm^{-1} etrafındaki karakteristik titreşim bantları amid I’ in ($\text{C}=\text{O}$ bağı) peptid karakter kuvvetinin absorpsiyon piki, 1513cm^{-1} etrafındaki bantlar amid II (N-H bağı), 1230 ve 1444cm^{-1} etrafındaki bantlar amid III (C-N bağı) olarak bulunur. Bütün karakteristik absorpsiyon pikleri NH grubunda hidrojen bağlarının var olduğunu belirtmektedir. İpek fibroininin moleküler yapısında bulunan β -tabaka 1630 , 1530 ve 1250cm^{-1} etrafındaki absorpsiyon piklerinde, 1650 ya da 1645 , 1550 ve 1230cm^{-1} absorpsiyon pikleri düzensiz halka yapısını ve 1655cm^{-1} etrafındaki absorpsiyon pikleri α -sarmal’ ı karakterize etmektedir.

3300cm⁻¹ etrafındaki yoğun pikler hidrojen bağlarına karşılık gelmekte ve yükselip alçalmaktadır [53].



Şekil 4.1: Serisini ayrıştırılmış ipek fibroini FTIR spektrumu



Şekil 4.2: Elektroeğirme yöntemi ile elde edilen fibroin nanolifli yapının FTIR spektrumu

FTIR sonuçlarına göre, serisini ayrıştırılmış ipek fibroini β -tabaka yapısını oluşturan 1623cm⁻¹ (amid I), 1509cm⁻¹ (amid II), 1228-1444cm⁻¹ (amid III) absorpsiyon piklerini göstermiştir. Elektroeğirme yöntemi ile üretilen fibroin nanolifli yapıda ise düzensiz

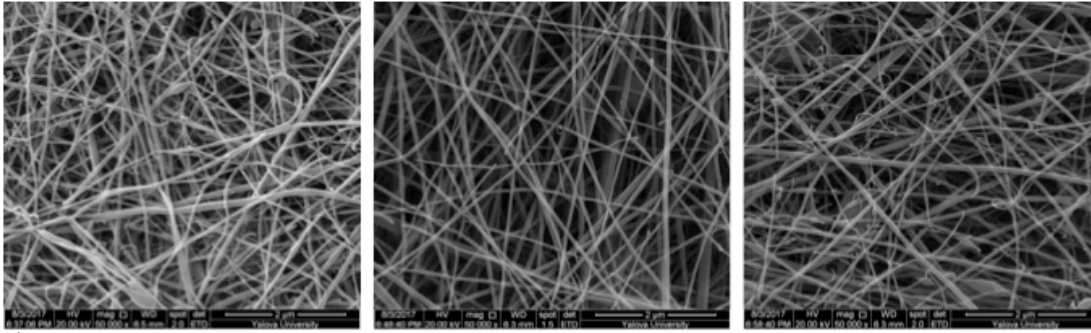
halka ve α -sarmal yapısını oluşturan 1648cm^{-1} (amid I), 1534cm^{-1} (amid II) ve 1240cm^{-1} (amid III) absorpsiyon pikleri karakterize edilmiştir.

Bu bant değişkenlikleri, protein zincirleri tarafından benimsenmiş farklı yapılar tarafından üretilen farklı hidrojen bağlanma durumlarından dolayı meydana gelmiştir [54].

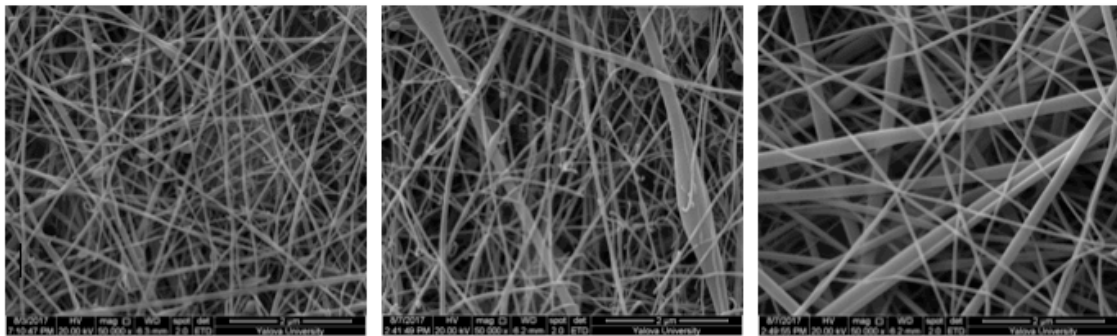
4.4.SEM SONUÇLARI

%10, %15 ve %20wt konsantrasyonlarda, 15, 20 ve 25cm mesafelerde ve 35, 37 ve 40kV çekim gerilimlerinde elektroegirme yöntemiyle üretilen fibroin nanolifli yapıların SEM görüntüleri kullanılarak yapı yüzeyi yorumlanmıştır ve Image J programı ile lif çapları ölçülmüştür.

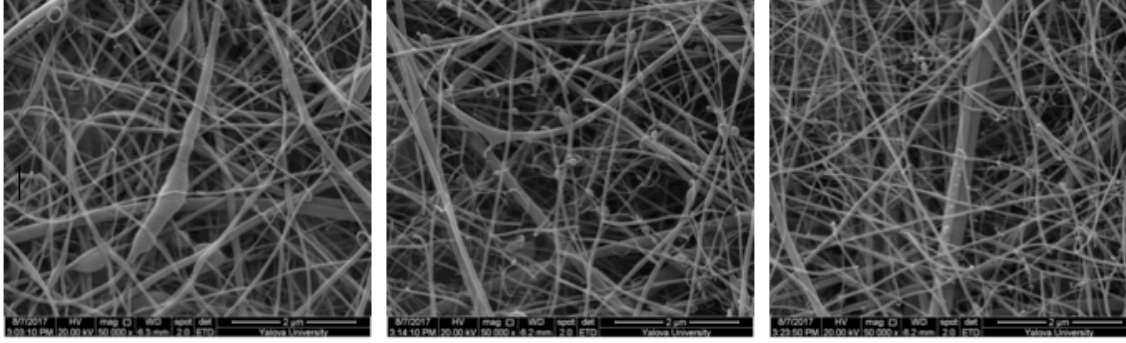
4.4.1.SEM görüntüleri



Şekil 4.3: %10 konsantrasyonda 40kV çekim geriliminde elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri. Sırasıyla 15cm, 20cm ve 25cm mesafe. (x50000)

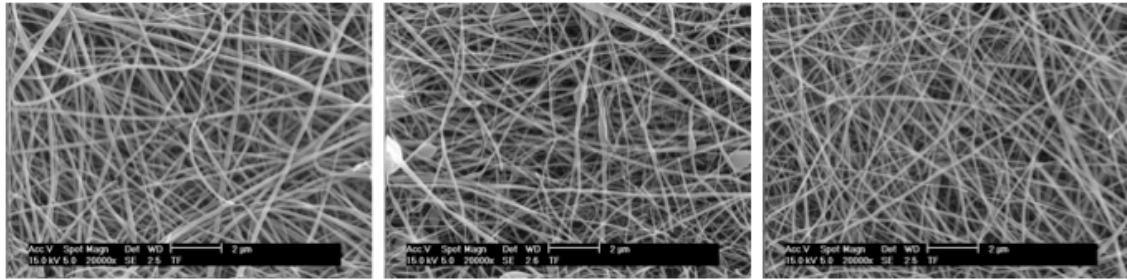


Şekil 4.4: %10 konsantrasyonda 37kV çekim geriliminde elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri. Sırasıyla 15cm, 20cm ve 25cm mesafe. (x50000)

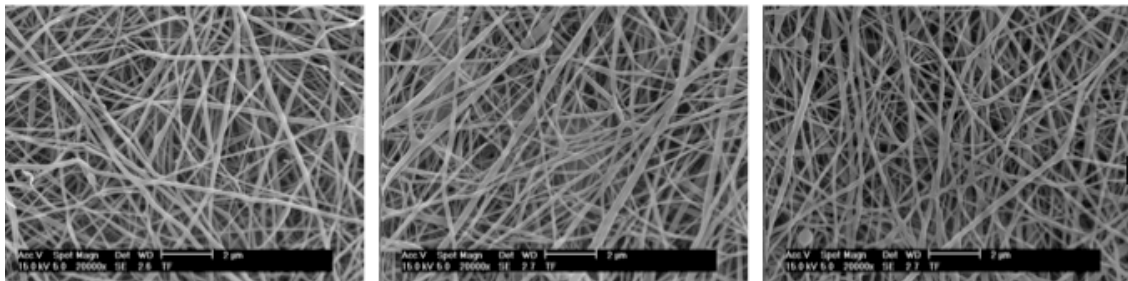


Şekil 4.5: %10 konsantrasyonda 35kV çekim geriliminde elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri. Sırasıyla 15cm, 20cm ve 25cm mesafe. (x50000)

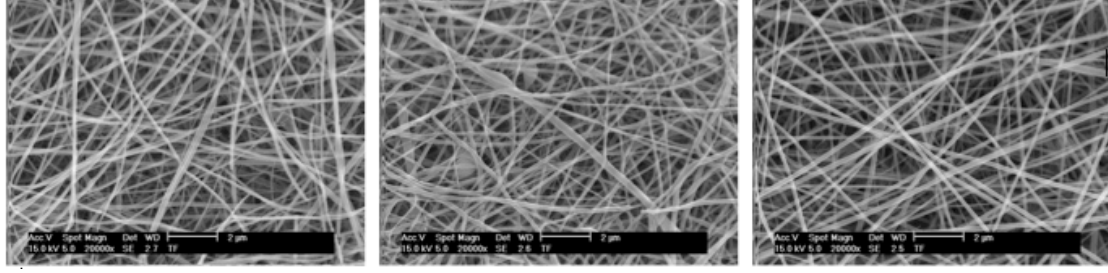
Şekil 4.3, 4.4 ve 4.5’ te gösterilen, elektroegirme yöntemiyle %10wt fibroin/formik asit çözeltisinden elde edilen nanoliflerde, en ince lif çapı 33 ± 2 nm (40kV çekim gerilimi ve 25cm mesafede), en kalın lif çapı 62 ± 6 nm (37kV çekim gerilimi ve 15cm mesafede) olarak ölçülmüştür. Kesintisiz lif üretimi elde edilmiş ise de bazı yüzeylerde lif kopmaları olduğu görülmüştür.



Şekil 4.6: %12.5 konsantrasyonda 40kV çekim geriliminde elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri. Sırasıyla 15cm, 20cm ve 25cm mesafe. (x20000)

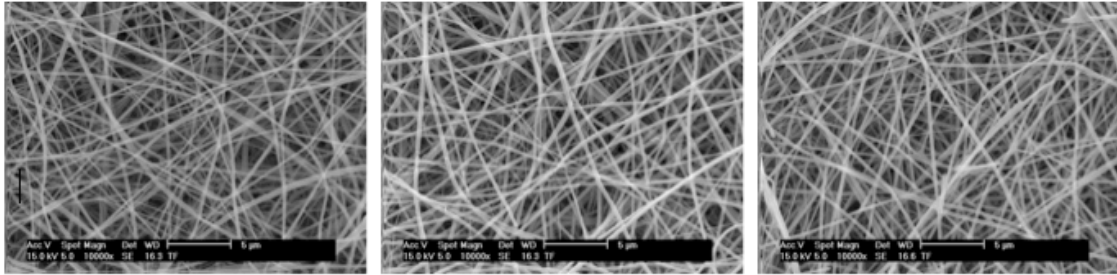


Şekil 4.7: %12.5 konsantrasyonda 37kV çekim geriliminde elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri. Sırasıyla 15cm, 20cm ve 25cm mesafe. (x20000)

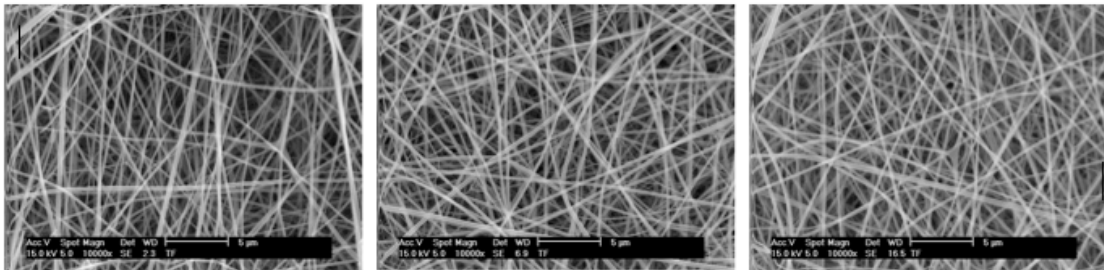


Şekil 4.8: %12.5 konsantrasyonda 35kV çekim geriliminde elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri. Sırasıyla 15cm, 20cm ve 25cm mesafe. (x20000)

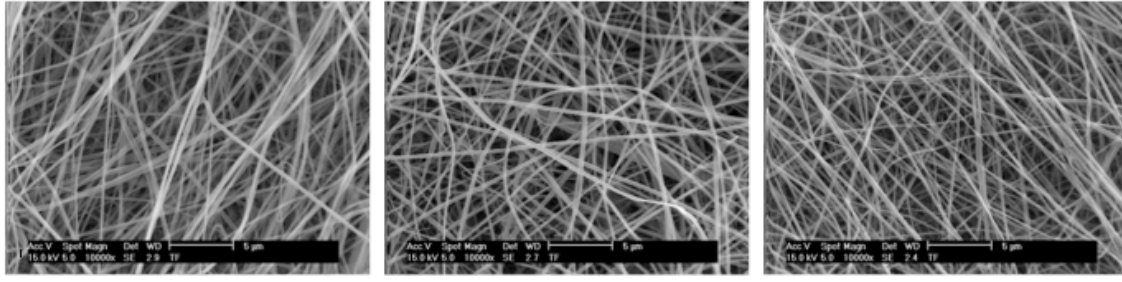
Şekil 4.6, 4.7 ve 4.8’ de gösterilen, elektroğirme yöntemiyle %12.5wt fibroin/formik asit çözeltisinden elde edilen nanoliflerde, en ince lif çapı 55 ± 8 nm (40kV çekim gerilimi ve 25cm mesafede), en kalın lif çapı 111 ± 14 nm (37kV çekim gerilimi ve 15cm mesafede) olarak ölçülmüştür. Yüzey yoğunluğu fazla olan bir yapı ve kesintisiz lif üretimi elde edilmiştir.



Şekil 4.9: %15 konsantrasyonda 40kV çekim geriliminde elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri. Sırasıyla 15cm, 20cm ve 25cm mesafe. (x10000)



Şekil 4.10: %15 konsantrasyonda 37kV çekim geriliminde elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri. Sırasıyla 15cm, 20cm ve 25cm mesafe. (x10000)

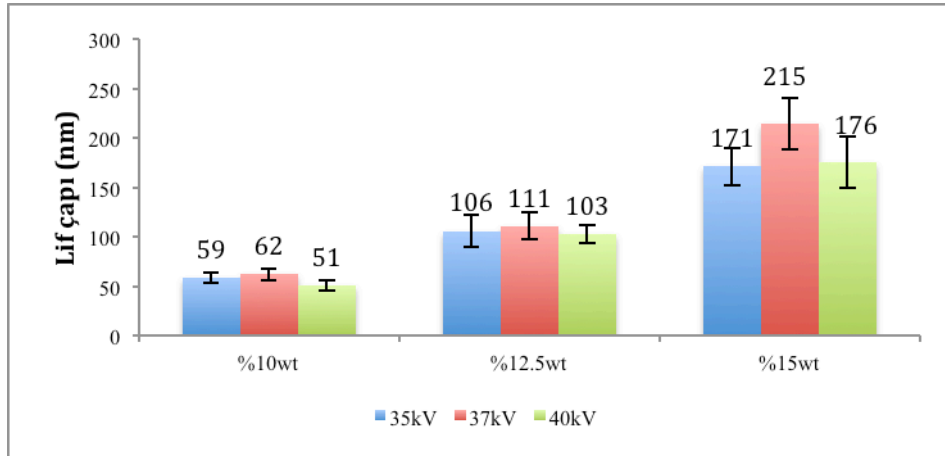


Şekil 4.11: %15 konsantrasyonda 35kV çekim geriliminde elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri. Sırasıyla 15cm, 20cm ve 25cm mesafe. (x10000)

Şekil 4.9, 4.10 ve 4.11’ de gösterilen, elektroegirme yöntemiyle %15wt fibroin/formik asit çözeltisinden elde edilen nanoliflerde, en ince lif çapı 147 ± 22 nm (40kV çekim gerilimi ve 25cm mesafede), en kalın lif çapı 215 ± 26 nm (37kV çekim gerilimi ve 15cm mesafede) olarak ölçülmüştür. Yüzey yoğunluğu fazla olan bir yapı ve kesintisiz lif üretimi elde edilmiştir.

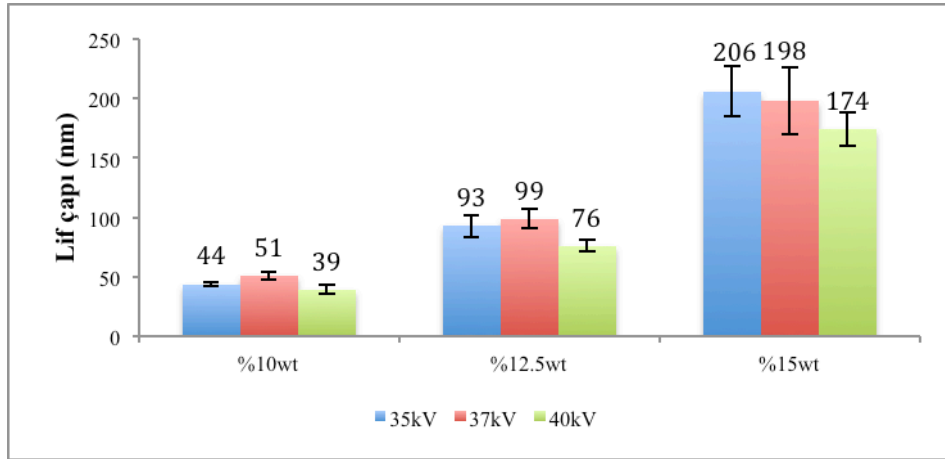
4.4.2.Konsantrasyonun lif çapı değerlerine etkileri

Kütlece %10, %12.5 ve %15 olarak hazırlanan fibroin/formik asit çözeltisinin lif incelik değerlerine etkileri açıklanmıştır.



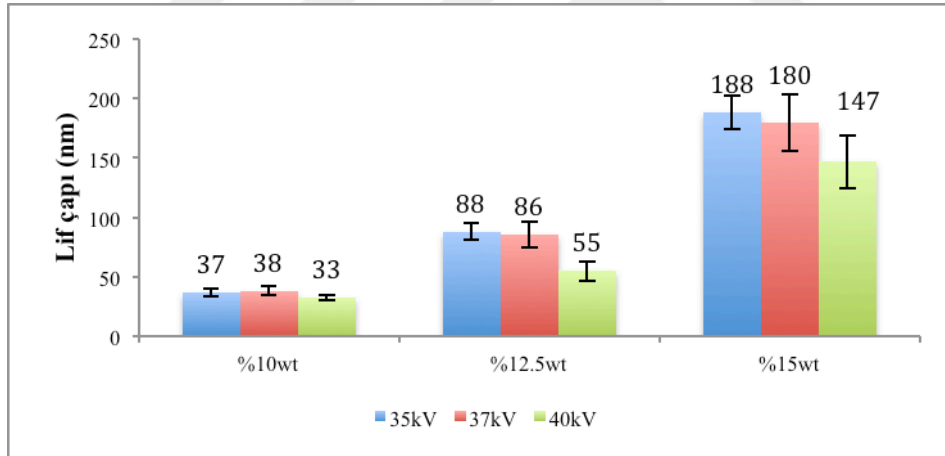
Grafik 4.28: 15cm mesafede fibroin konsantrasyonunun lif çapına etkisi

Grafik 4.28’ de 15cm mesafede, konsantrasyon değişiminin üç farklı çekim geriliminde lif inceliği sonuçlarına etkisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde, 35, 37 ve 40kV çekim gerilimlerinde konsantrasyon artışına paralel olarak lif çaplarında artış görülmektedir.



Grafik 4.29: 20cm mesafede fibroin konsantrasyonunun lif çapına etkisi

Grafik 4.29’ da 20cm mesafede, konsantrasyon değişiminin üç farklı çekim geriliminde lif inceliği sonuçlarına etkisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde, 35, 37 ve 40kV çekim gerilimlerinde konsantrasyon artışına paralel olarak lif çaplarında artış olduğu gözlemlenmiştir.

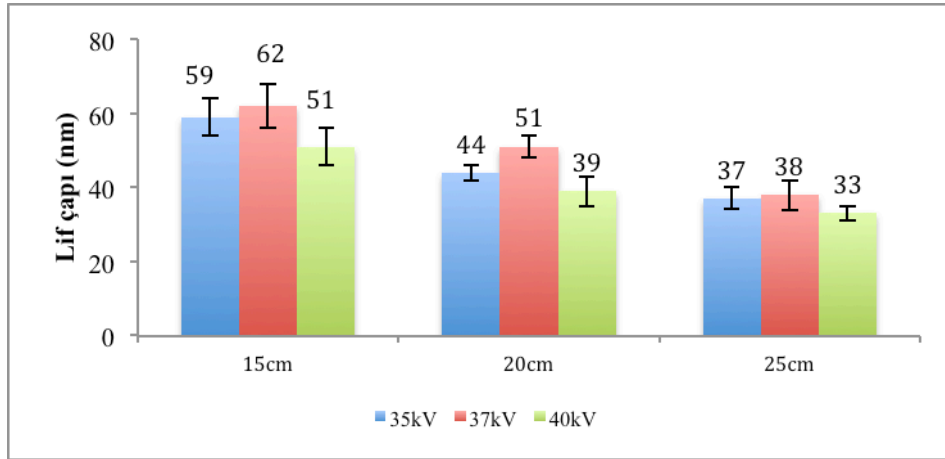


Grafik 4.30: 25cm mesafede fibroin konsantrasyonunun lif çapına etkisi

Grafik 4.30’ da 25cm mesafede, konsantrasyon değişiminin üç farklı çekim geriliminde lif inceliği sonuçlarına etkisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde, 35, 37 ve 40kV çekim gerilimlerinde konsantrasyon artışına paralel olarak lif çaplarında artış tespit edilmiştir.

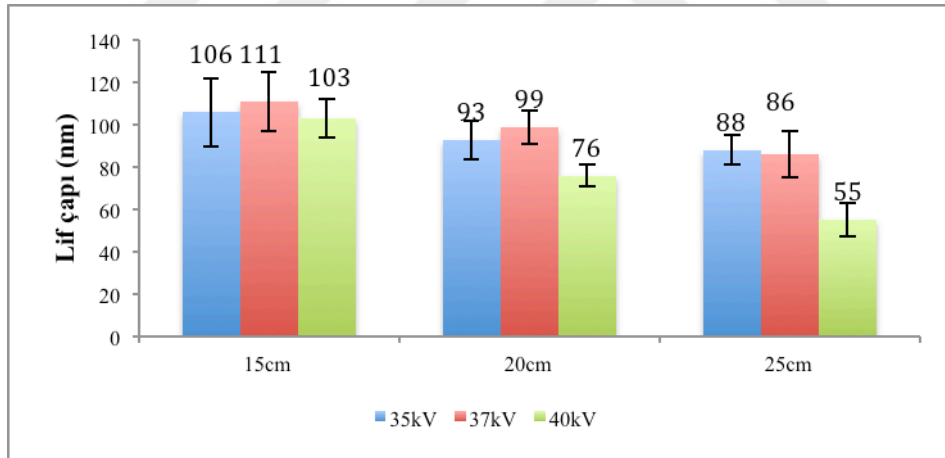
4.4.3.Çekim mesafesinin lif çapı değerlerine etkileri

15cm, 20cm ve 25cm olarak belirlenen düze ve toplayıcı arasındaki mesafelerin lif çapı değerlerine etkileri açıklanmıştır.



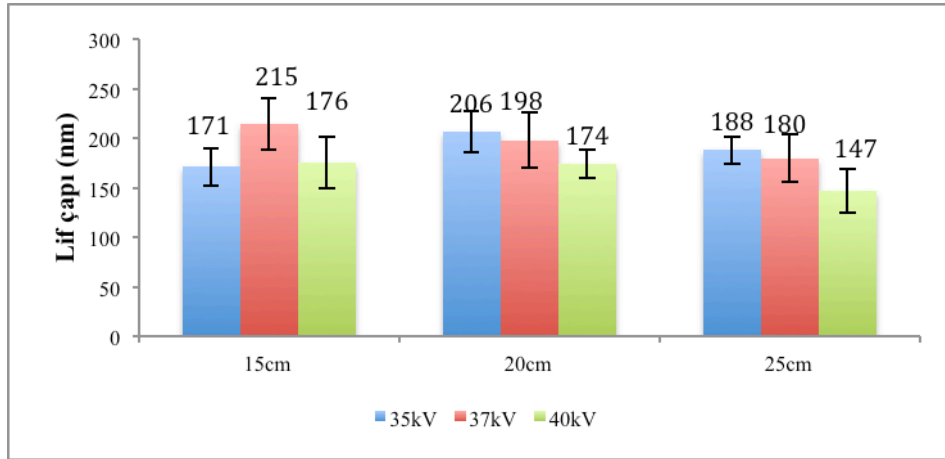
Grafik 4.31: %10 fibroin konsantrasyonunda mesafenin lif çapına etkisi

Grafik 4.31’ de %10wt fibroin/formik asit çözeltisinde, çekim geriliminin değişiminin üç farklı mesafede lif çapları sonuçlarına etkisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde, 35, 37 ve 40kV çekim gerilimlerinde mesafe artışına ters oranda lif çaplarında belirgin bir şekilde düşüşler olduğu gözlemlenmiştir.



Grafik 4.32: %12.5 fibroin konsantrasyonunda mesafenin lif çapına etkisi

Grafik 4.32’ de %12.5wt fibroin/formik asit çözeltisinde, çekim geriliminin değişiminin üç farklı mesafede lif çapları sonuçlarına etkisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde, 35, 37 ve 40kV çekim gerilimlerinde mesafe artışına ters oranda lif çaplarında düşüş olduğu tespit edilmiştir.

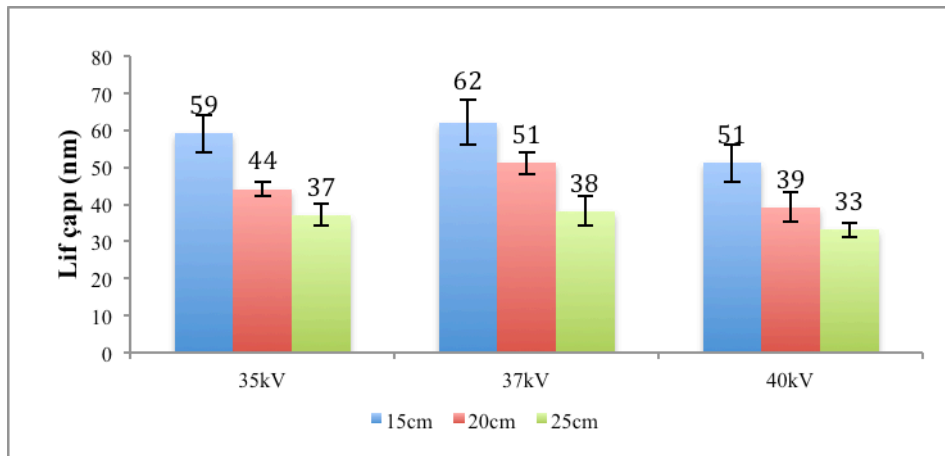


Grafik 4.33: %15 fibroin konsantrasyonunda mesafenin lif çapına etkisi

Grafik 4.33’ te %15wt fibroin/formik asit çözeltisinde, çekim geriliminin değişiminin üç farklı mesafede lif çapları sonuçlarına etkisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde, 35kV çekim geriliminde ilk mesafe artışına paralel olarak lif çapı artış, ikinci mesafe artışına ters oranda lif çapında düşüş olduğu gözlemlenmiştir. 37 ve 40kV çekim gerilimlerinde mesafe artışına ters oranda lif çaplarında düşüş olduğu tespit edilmiştir.

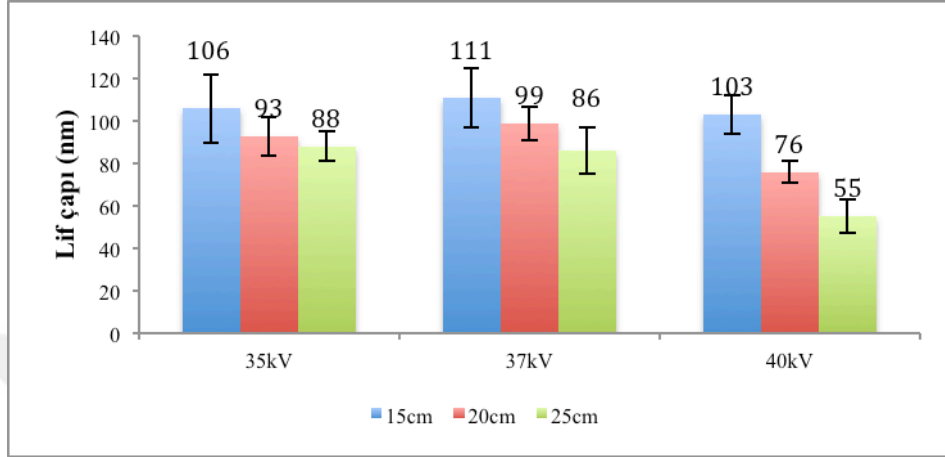
4.2.4.Çekim geriliminin lif çapı değerlerine etkileri

35kV, 37kV ve 40kV olarak belirlenen çekim gerilimlerinin lif çapına etkileri açıklanmıştır.



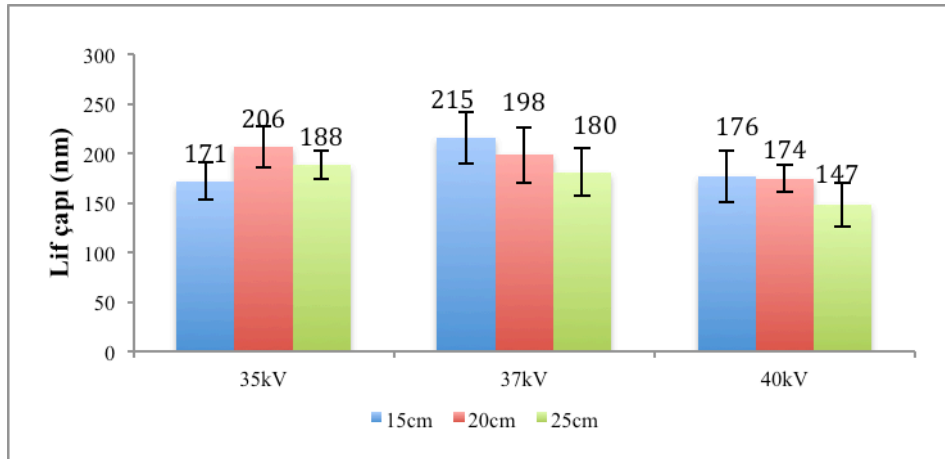
Grafik 4.34: %10 fibroin konsantrasyonda çekim geriliminin lif çapına etkisi

Grafik 4.34’ te %10wt fibroin/formik asit çözeltisinde, çekim geriliminin değişiminin üç farklı mesafede lif çapı sonuçlarına etkisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde, 15, 20 ve 25cm mesafede ilk çekim geriliminin artışına paralel olarak lif çaplarında artış, ikinci çekim geriliminin artışına ters oranda lif çaplarında düşüş görülmüştür.



Grafik 4.35: %12.5 fibroin konsantrasyonda çekim geriliminin lif çapına etkisi

Grafik 4.35’ te %12.5wt fibroin/formik asit çözeltisinde, çekim geriliminin değişiminin üç farklı mesafede lif çapı sonuçlarına etkisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde, 15 ve 20cm mesafede ilk çekim geriliminin artışına paralel olarak lif çaplarında artış olduğu, ikinci çekim geriliminin artışına ters oranda lif çaplarında düşüş olduğu görülmüştür. 25cm mesafede çekim geriliminin artışına ters oranda lif çaplarında düşüş tespit edilmiştir.



Grafik 4.36: %15 fibroin konsantrasyonda çekim geriliminin lif çapına etkisi

Grafik 4.36’ da %15wt fibroin/formik asit çözeltisinde, çekim geriliminin değişiminin üç farklı mesafede lif çapı sonuçlarına etkisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde, 15cm

mesafede ilk çekim geriliminin artışına paralel olarak lif çaplarında artış olduğu, ikinci çekim geriliminin artışına ters oranda lif çapında düşüş olduğu görülmüştür. 20 ve 25cm mesafede çekim geriliminin artışına ters oranda lif çaplarında düşüş olduğu saptanmıştır.



5.YORUM VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, ipek lifinden serisin ayrıştırılmış, elde edilen fibroin çözündürülmüş, diyaliz edilmiş ve kurutulduktan sonra formik asitte çözündürülmüştür. Elde edilen çözelti elektroğirme yönteminde farklı konsantrasyon, çekim gerilimi ve mesafe parametreleri kullanılarak üretimler yapılmıştır. Üretilen nanolifli yapılar, mukavemet ve kalınlık değerleri ve SEM görüntüleri bakımından incelenmiştir. Elektroğirme yöntemiyle üretilmiş bütün fibroin nanolifli yapılara ait test sonuçları Tablo 5.1’ de verilmiştir.

Tablo 5.1:Elektroğirme yöntemiyle üretilmiş fibroin nanolifli yapıların test sonuçları

Konsantrasyon (%wt)	Çekim gerilimi (kV)	Çekim mesafesi (cm)	Lif çapı (nm)	Yapı kalınlığı (mm)	Mukavemet (MPa)
10	35	15	59	0,059	2,404
		20	44	0,042	1,684
		25	37	0,025	1,334
	37	15	62	0,067	1,394
		20	51	0,049	1,464
		25	38	0,031	2,112
	40	15	51	0,072	0,952
		20	39	0,061	0,974
		25	33	0,043	1,374
12.5	35	15	106	0,087	1,94
		20	93	0,078	2,174
		25	88	0,062	2,214
	37	15	111	0,088	1,618
		20	99	0,088	1,523
		25	86	0,085	1,616
	40	15	103	0,081	2,57
		20	76	0,076	2,053
		25	55	0,071	1,787
15	35	15	171	0,057	1,85
		20	206	0,076	1,932
		25	188	0,083	1,901
	37	15	215	0,057	1,665
		20	198	0,087	1,31
		25	180	0,100	1,419
	40	15	176	0,060	1,723
		20	174	0,058	1,472
		25	147	0,073	1,854

Mesafenin artışına bağlı olarak tüm çekim gerilimlerinde lif çapları azalmış ve daha ince lifler üretilmiştir. Bu durum üç konsantrasyonda da aynı şekilde gözlemlenmiştir. Ayrıca konsantrasyonun artışına bağlı olarak lif çapları doğru orantılı olarak artış göstermiştir. Dolayısıyla ince lif üretimi için düşük, kalın lif üretimi için yüksek konsantrasyon kullanımının gerekliliği tespit edilmiştir.

Mesafenin artışına bağlı olarak %10 ve %12.5wt konsantrasyonlardaki üretim setlerinde yapı kalınlığı azalmıştır. Burada çözelti konsantrasyonun artmasıyla yapı kalınlığının arttığı, yakın mesafenin yapı kalınlığında etkili olduğu saptanmıştır. Yapı kalınlığı fazla olması hedefleniyorsa en optimum kalınlık %12.5wt konsantrasyonda ve 37 kV, 25 cm mesafede gözlemlenmiştir. %15wt konsantrasyondaki üretimlerde ise çevresel parametrelerin etkisi nedeniyle mesafenin artışına bağlı olarak yapı kalınlığında artış olduğu tespit edilmiştir.

Mukavemet açısından incelenecek olursa, en mukavemetli yapının %12.5wt konsantrasyonda ve 40kV çekim geriliminde 15cm mesafede elde edildiği gözlemlenmiştir. Konsantrasyonun artışı ile yapıların mukavemetinde artışlar görülmesine rağmen %15wt konsantrasyonda elde edilen yapıların mukavemet değerleri düşük çıkmıştır. Bunun sebebi, %15wt konsantrasyondaki üretimler esnasında elektroegirme cihazı içerisindeki nemin yükselerek yapıyı etkilediği düşünülmektedir.

SEM görüntüleri incelendiğinde, %10wt konsantrasyonda çekim gerilimlerinin azaltılmasıyla yapıda oluşan kopuk liflerin oranının arttığı, en muntazam liflerin 37kV çekim gerilimi ve 25cm mesafede olduğu görülmüştür. %12.5wt konsantrasyonda çekim gerilimlerinin azalmasıyla yapıdaki liflerin daha düzenli ve boncuklanmanın azaldığı, en iyi liflerin 35kV çekim gerilimi ve 25cm mesafede elde edildiği gözlemlenmiştir. %15wt konsantrasyonda, diğer konsantrasyonlarda oluşan lif yoğunluğundan daha fazla lif yoğunluğu olduğu görülmüştür. Bu konsantrasyonda elde edilen bütün yapılardaki liflerin kesintisiz ve muntazam bir şekilde olduğu gözlemlenmiştir. Burada çözelti konsantrasyon ve viskozitesinin artmasıyla boncuklanma ve lif kopmalarının azaldığı tespit edilmiştir.

Elde edilen bütün veriler sonucunda, mukavemet, yapı kalınlığı, yapı yüzeyi ve lif çapı değerlerine konsantrasyon, çekim mesafesi ve çekim gerilimi parametrelerinin etkili olduğu görülmüştür. Sonuç olarak çalışma şartları kapsamında yapılan ürünlerin test

sonuçları incelendiğinde lif inceliği bakımından en ince liflerin üretilmesi için %10wt konsantrasyon, 40kV çekim gerilimi ve 25cm mesafe olduğu tespit edilmiştir. Buradan yola çıkararak eğer ince lif üretimi hedefleniyorsa düşük konsantrasyona ek olarak yüksek çekim gerilimi ve mesafesi oldukça etkilidir. Yapı kalınlığı fazla olması hedefleniyorsa en optimum kalın yapının üretilmesi için %12.5wt konsantrasyon, 37kV çekim gerilimi ve 15-20cm mesafe olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlar mukavemet açısından incelendiğinde, en mukavemetli yapı için %12.5wt konsantrasyon, 40kV çekim gerilimi ve 15cm mesafe olduğu tespit edilmiştir.



KAYNAKLAR

- [1] Kozłowski, R.M., (2012), Handbook of natural fibres Volume 1: Types, properties and factors affecting breeding and cultivation, Woodhead Publishing Limited, United Kingdom
- [2] Kundu, S.C., (2014), Silk Biomaterials for Tissue Engineering and Regenerative Medicine, Woodhead Publishing Limited, United Kingdom
- [3] Kızıldağ, N., (2011), Improvement of the properties of electrospun silk fibroin nanoweb, Postgraduate Thesis, Istanbul Technical University Institute of Science and Technology, Istanbul, Turkey, 11-20
- [4] Sasithorn, N., Martinova, L., (2012), Effect of calcium chloride on electrospinning of silk fibroin nanofibres, RMUTP International Conference: Textile & Fashion 2012, July 3-4 2012, Bangkok Thailand
- [5] Kundu, B., Rajkova, R., Kundu, S. C., Wang, X., (2013), Silk fibroin biomaterials for tissue regenerations, Advanced Drug Delivery Reviews 65, 457-470
- [6] Wade, L. E., (2015), Wound Healing Cellular Mechanisms, Alternative Therapies and Clinical Outcomes, Nova Science Publishers, New York
- [7] Zhang, Q., Yan, S., Li, M., (2010), Porous materials based on Bombyx mori silk fibroin, Journal of Fiber Bioengineering and Informatics, Vol. 3, No. 1
- [8] Can, N., Ersoy, M. S., (2014), Nanolif Yapılı Polimerik Doku İskeleleri, Tekstil ve Mühendis, 21:95, 38-50
- [9] Erdem, R., (2013), Nanolif Bazlı Yara Örtüsü Yüzeyi Geliştirilmesi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, Türkiye, 36-40, 53
- [10] Okutan, N., (2013), Elektrodöndürme Yöntemiyle Elde Edilen Jelatin Nanoliflerinin Emülsiyonlarda Stabilize Edici Olarak Kullanılması, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, Türkiye, 7-18
- [11] Shamey, R., Swatwarakul, W., (2014), Innovative critical solutions in the dyeing of protein textile materials, Textile Progress, 46:4, 323-450

- [12] Başer, İ., (2002), Elyaf Bilgisi, Marmara Üniversitesi Döner Sermaye İşletmesi Teknik Eğitim Fakültesi Matbaa Birimi, İstanbul
- [13] Ude, A.U., Eshkoo, R.A., Zulkifili, R., Ariffin, A.K., Dzuraidah, A.W., Azhari, C.H., (2014), Bombyx mori silk fibre and its composite: A review of contemporary developments, *Materials and Design*, 57, 298-305
- [14] https://en.wikipedia.org/wiki/History_of_silk (son erişim: 02.10.2017)
- [15] Başkaya, Z., (2013), Gelişimi ve dağılışı bakımından Türkiye ipekböcekçiliğinde Bilecik ilinin yeri, sorunları ve çözüm önerileri, *Doğu Coğrafya Dergisi*, cilt 18, sayı 30
- [16] T.C. Gümrük ve Ticaret Bakanlığı, Kooperatifçilik Genel Müdürlüğü, 2016 yılı ipekböceği raporu, Mart 2017
- [17] Kozłowski, R.M., (2012), *Handbook of natural fibres Volume 2: Processing and applications*, Woodhead Publishing Limited, United Kingdom
- [18] Vepari, C., Kaplan, D.L., (2007), Silk as a biomaterial, *Progress in Polymer Science*, 32(8-9), 991-1007
- [19] Cao, T., Zhang, Y., (2016), Processing and characterization of silk sericin from Bombyx mori and its application in biomaterials and biomedicines, *Materials Science and Engineering*, C 61, 940- 952
- [20] Koh, L., Cheng, Y., Teng, C., Khin, Y., Loh, X., Tee, S., Low, M., Ye, E., Yu, H., Zhang, Y., Han, M., (2015), Structures, mechanical properties and applications of silk fibroin materials, *Progress in Polymer Science*, 46, 86-110
- [21] Sashina, E.S., Bochek, A.M., Novoselov, N.P., Kirichenko, D.A., (2006), Structure and solubility of natural silk fibroin, *Russian Journal of Applied Chemistry*, Vol. 79, No. 6, 869-876
- [22] Akbaş, E., (2011), İpek lifinin open end rotor iplikçiliğinde eğirilmesi üzerine bir çalışma, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, Türkiye, 5-7
- [23] Zuo, B., Ming, J., Liu, Z., Bie, S., Zhang, F., (2014), Novel silk fibroin films prepared by formic acid/hydroxyapatite dissolution method, *Materials Science and Engineering*, C 37, 48-53
- [24] Üzümcü, M.B., (2011), İpek/pamuk karışımli ring ve sirospun ipliklerinin özelliklerinin incelenmesi üzerine bir araştırma, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, Türkiye, 8

- [25] Stanger, J., Tucker, N., Staiger, M., (2005), Electrospinning, Rapra Review Reports, Vol. 16, No. 10
- [26] Kozanoğlu, G.S., (2006), Electrospinning yöntemiyle nanolif üretim teknolojisi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 18-37
- [27] Srinivasan, A., Bandyopadhyay, S., (2017), Advances in polymer materials and technology, Taylor & Francis Group
- [28] Reneker, D.H., Chun, I., (1996), Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning, Nanotechnology, Vol. 7, No. 3
- [29] Bhardwaj, N., Kundu, S.C., (2010), Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique, Biotechnology Advances, 28, 325-347
- [30] Huang, Z. M., Zhang, Y. Z., Kotaki, M., Ramakrishna, S., (2003), A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, Composites Science and Technology, 63, 2223-2253
- [31] Yarin, A. L., Koombhongse, S., Reneker, D. H., (2001), Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers, Journal of Applied Physics, vol.90, no.9
- [32] Rutledge, G. C., Fridrikh, S. V., (2007), Formation of fibers by electrospinning, Advanced Drug Delivery Reviews, 59, 1384-1391
- [33] Söylemez, E., (2016), Polivinil alkol-Polietilenimin (PVA-PEI) kompozit nanoliflerin elektrospindleme yöntemi ile üretimi, karakterizasyonu ve çeşitli kullanım alanlarına uygulanması, Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Çorum, Türkiye, 19-26
- [34] Garg, K., Bowlin, G. L., (2011), Electrospinning jets and nanofibrous structures, Biomicrofluidics, 5, 013403
- [35] Chang, W.N., (2009), Nanofibers: fabrication, performance, and applications, Nova Science Publisher, New York
- [36] Haghi, A.K., (2009), Electrospun nanofibers research, Nova Science Publisher, New York
- [37] Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W., Lim, T., Ma, Z., (2005), An introduction to electrospinning and nanofibers, World Scientific Printers, Singapore
- [38] Subbiah, T., Bhat, G.S., Tock, R.W., Parameswaran, S., Ramkumar, S.S., (2005), Electrospinning of nanofibers, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 96, 557-569

- [39] Sukigara, S., Gandhi, M., Ayutsede, J., Micklus, M., Ko, F., (2003), Regeneration of *Bombyx mori* silk by electrospinning-part 1: processing parameters and geometric properties, *Polymer*, 44, 5721-5727
- [40] Wang, H., Zhang, Y., Shao, H., Hu, X., (2005), Electrospun ultra-fine silk fibroin fibers from aqueous solutions, *Journal of Materials Science*, 40, 5359-5363
- [41] Zhou, J., Cao, C., Ma, X., (2009), A novel three-dimensional tubular scaffold prepared from silk fibroin by electrospinning, *International Journal of Biological Macromolecules*, 45, 504-510
- [42] Kumar, D.S., Dhandayuthapani, B., Yoshina, Y., Maekawa, T., (2011), Fabrication and characterization of nanofibrous scaffold developed by electrospinning, *Materials Research*, 14(3), 317-325
- [43] Kamalha, E., Zheng, Y.S., Zeng, Y.C., Mwasiagi, J.I., (2014), Effect of solvent concentration on morphology of electrospun *Bombyx mori* silk, *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, Vol. 39, 201-203
- [44] Zhou, W., Feng, Y., Yang, J., Fan, J., Lv, J., Zhang, L., Guo, J., Ren, X., Zhang, W., (2015), Electrospun scaffolds of silk fibroin and poly(lactide-co-glycolide) for endothelial cell growth, *Journal of Materials Science: Materials and Medicine*, 26:56
- [45] Siridamrong, P., Swasdison, S., Thamrongananskul, N., (2015), Preparation and characterization of polymer blends from Nang noi Srisaket 1 silk fibroin, gelatin, and chitosan nanofiber mats using formic acid solution, *Key Engineering Materials*, vol. 659, pp 28-34
- [46] Yuan, H., Shi, H., Qiu, X., Chen, Y., (2016), Mechanical property and biological performance of electrospun silk fibroin-polycaprolactone scaffolds with aligned fibers, *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, vol.27, no.3, 263-275
- [47] Singh, B.N., Panda, N.N., Pramanik, K., (2016), A novel electrospinning approach to fabricate high strength aqueous silk fibroin nanofibers, *International Journal of Biological Macromolecules*, 87, 201-207
- [48] Ju, H.W., Lee, O.J., Lee, J.M., Moon, B.M., Park, H.J., Park, Y.R., Lee, M.C., Kim, S.H., Chao, J.R., Ki, C.S., Park, C.H., (2016), Wound healing effect of electrospun silk fibroin nanomatrix in burn-model, *International Journal of Biological Macromolecules*, 85, 29-39
- [49] Yas, M.W., Bowlin, G.L., Lemmon, C.A., Dreau, D., (2016), Bioengineered silk scaffolds in 3D tissue modeling with focus on mammary tissues, *Materials Science and Engineering, C* 59, 1168-1180

- [50] Shayannia, M., Sajjadi, H., Motaghitalab, V., Haghi, A. K., (2017), Effect of multi wall carbon nanotubes on characteristics and morphology of nanofibers scaffolds composited of MWNTs/silk fibroin, *Advanced Powder Technology*, 28, 775-784
- [51] Yang, X., Fan, L., Ma, L., Wang, Y., Lin, S., Yu, F., Pan, X., Luo, G., Zhang, D., Wang H., (2017), Green electropun Manuka honey/silk fibroin fibrouz matrices as potential wound dressing, *Materials and Design*, 119, 76-84
- [52] Taddei, P., Tozzi, S., Zuccheri, G., Martinotti, S., Ranzato, E., Chiono, V., Carmagnola, I., Tsukada, M., (2017), Intermolecular interactions between B. Mori silk fibroin and poly(L-lactic acid) in electrospun composite nanofibrous scaffolds, *Materials Science and Engineering, C* 70, 777-787
- [53] Zhang, H., Li, L.L., Dai, F.Y., Zhang, H.H., Ni, B., Zhou, W., Yang, X., Wu, Y.Z., (2012), Preparation and characterization of silk fibroin as a biomaterial with potential for drug delivery, *Journal of Translational Medicine*, 10:117
- [54] İridağ, Y., Kazancı, M., (2006), Preparation and characterization of Bombyx mori silk fibroin and wool keratin, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.100, 4260-4264

ÖZGEÇMİŞ

Derya Saltık 1989 yılında İstanbul Bakırköy’ de doğdu. İlk ve ortaokulu Yeşilyuva İlköğretim Okulu’ nda tamamladı. Liseyi İTO Anadolu Meslek ve Terzilik Meslek Lisesi’ nde 2008 yılında okul 3.lüğü ile tamamladı. Aynı yıl kazandığı Marmara Üniversitesi TBMYO Tekstil Bölümü’ nden ön lisans 1.si olarak 2010 yılında mezun oldu. 2011 yılında dikey geçiş sınavı ile İstanbul Aydın Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölümünü %100 burslu kazandı ve 2013 yılında bölüm 6.sı olarak mezun oldu. 2015 yılında Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Tekstil Mühendisliği Programı’ nda Yüksek Lisans’ a başladı. Halen bu programda Yüksek Lisans’ ı devam etmektedir.