

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYASAL BUHAR ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ İLE BİYOSİLİKA TABANLIKTA
KARBON NANOTÜP ÜRETİMİ VE KOMPOZİTLERİNİN DOKU
MÜHENDİSLİĞİNDE KULLANIMI**

HATİCE KÖSE

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
BİYOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI
BİYOMÜHENDİSLİK PROGRAMI**

**DANIŞMANI
DOÇ. DR. SEVİL YÜCEL**

İSTANBUL, 2014

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KİMYASAL BUHAR ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ İLE BİYOSİLİKA TABANLIKTA KARBON
NANOTÜP ÜRETİMİ VE KOMPOZİTLERİNİN DOKU MÜHENDİSLİĞİNDE
KULLANIMI**

Hatice KÖSE tarafından hazırlanan tez çalışması 08.03.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyomühendislik Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Sevil YÜCEL

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Sevil YÜCEL

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr.

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr.

Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tezi çalışmasında karbon nanotüplerin üretim yöntemleri incelenerek, kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile silika jel oluşturmada karbon nanotüp üretimi yapılarak üretilen karbon nanotüplerin mekanik dayanımı ve hücre etkileşimi incelenmiştir.

Bu tez çalışması süresince bilgi birikimi deneyimleri ve yaratıcı düşünceleriyle bana yol gösteren ve her daim yardımcı olan değerli hocam Doç. Dr. Sevil YÜCEL'e ve laboratuvar ekibine beni kabul ederek çalışmalarında yardımcı olan hocam Dr.Ying YANG'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarındaki yardım ve desteklerinden dolayı Anthony DEEGAN'a teşekkür ederim.

Ayrıca tüm eğitim sürecimde yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen aileme ve biyomühendislik bölüm arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Eylül, 2014

Hatice KÖSE

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ.....	vi
KISALTMA LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ÖZET	xi
ABSTRACT.....	xiii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
GENEL BİLGİLER	4
2.1 Karbon	4
2.2 Karbon Allotropları.....	6
2.3 Elmas	7
2.4 Grafit	8
2.5 Fullerenler.....	8
2.6 Karbon Nanotüpler.....	9
KARBON NANOTÜPLER	10
3.1 Karbon Nanotüplerin Yapısı, Simetrisi ve Sınıflandırılması.....	11
3.1.1 Yapısına Göre Karbon Nanotüpler.....	12
3.1.2 Tek Duvarlı Karbon Nanotüpler	13
3.1.3 Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler	14
3.2 Karbon Nanotüplerin Özellikleri.....	16
3.2.1 Karbon Nanotüplerin Mekanik Özellikleri	17
3.2.2 Karbon Nanotüplerin Sertliği	19
3.2.2 Karbon Nanotüplerin Isıl Özellikleri.....	20

3.2.3 Karbon Nanotüplerin Elektriksel Özellikleri	20
3.2.4 Karbon Nanotüplerin Dalga Emilim Özellikleri.....	21
3.3 Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları.....	21
3.3.1 Radar Emilimi	23
3.3.2 Ultrakapasitör	24
3.3.3 Elektronik Devreler.....	24
3.3.4 Elektrik Kablosu ve Hattı Olarak.....	24
3.3.5 Medikal Alanda	24
KARBON NANOTÜPLERİN ÜRETİM YÖNTEMLERİ	26
4.1 Ark Buharlaştırma Yöntemi.....	27
4.2 Lazerle Buharlaştırma Yöntemi.....	29
4.3 Kimyasal Buhar Çöktürme Yöntemi	30
4.3.1 KNT Büyüme Mekanizması	34
4.3.2 Kimyasal Buhar Çöktürme Yönteminin Diğer Yöntemlere Göre Üstünlükleri	37
KARBON NANOTÜPLERİN SAFLAŞTIRILMASI	39
5.1 Isıl İşlem ile Saflaştırma	39
5.2 Kromatografi ile Saflaştırma	40
5.3 Oksitlenme ile Saflaştırma	40
5.4 Asitle Muamele Ederek Saflaştırma	41
5.5 Mikrofiltrasyon ile Saflaştırma.....	41
5.6 Ultrasonikasyon ile Saflaştırma.....	42
5.7 Santrifüj ile Saflaştırma	43
5.8 Manyetik Saflaştırma.....	43
5.9 Fonksiyonelleştirme ile Saflaştırma.....	43
KARBON NANOTÜPLERLE YAPILAN HÜCRE ÇALIŞMALARI	44
DENEYSEL YÖNTEM.....	57
7.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler	57
7.2 Sodyum Silikat Çözeltisi Hazırlanması	57
7.3 Katalizör Hazırlama	60
7.4 Kimyasal Buhar Çöktürme Süreci	60
7.5 Üretilen Karbon Nanotüplerin Saflaştırılması	61
7.6 Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu	62
7.7 Karbon Nanotüplerin PLA ile Kompozit Filminin Hazırlanması	62
7.8 Karbon Nano Tüplerin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi.....	63

7.8.1 Film Örneklerinin Çekme Dayanım Testi İçin Hazırlanması	64
7.8.2 Karbon Nano Tüplerin Mekanik Özellikleri	64
7.8.3 Karbon Nano Tüplerin Mekanik Özelliklerinin Değerlendirilmesi	65
7.9 Hücre Kültürü Deneyi İçin Doku İskelelerinin Hazırlanışı ve Hücre Kültürü.....	65
7.9.1 PLA-Karbon Nano Tüp Film Doku İskelelerinin Hazırlanması.....	66
7.9.2 PLA-Karbon Nano Tüp Doku İskelesi ile Hücre Kültürü	66
7.9.2.1 Hücrelerin Pasajlanması	66
7.9.2.2 MTT Analizi.....	67
DENEYSEL SONUÇLAR	69
8.1 Üretilen Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu.....	69
8.1 Karbon Nanotüpler ve Grafen ile PLA kompozit filmlerin hazırlanması	73
8.2 Üretilen Karbon Nano Tüplerin Mekanik Özelliklerinin Değerlendirilmesi	74
8.3 Hücre Kültürü Sonuçlarının İncelenmesi	82
8.4 MTT Analiz Sonuçları	85
SONUÇLAR VE YORUMLAR	88
9.1 Sonuçlar	90
9.2 Öneriler.....	92
KAYNAKLAR	93

SİMGE LİSTESİ

C	Karbon
°C	Santigrat Derece
Ni	Nikel
Co	Kobalt
Pt	Platin
H	Hidrojen
Si	Silisyum
SiO ₂	Silisyum Oksit
Al ₂ O ₃	Alüminyum Oksit
Fe	Demir
Mo	Molibden
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
H ₂ SO ₄	Sülfirik Asit
CS ₂	Karbon Disülfid
Ca	Kalsiyum
NaOH	Sodyum Hidroksit
Fe(NO ₃) ₃	Demir(III)Nitratt
HNO ₃	Nitrik Asit
C ₂ H ₅ OH	Etanol
Na ₂ SiO ₃	Sodyum Silikat
HCl	Hidroklorik Asit
PBS	Fosfat Tamponlu Tuz
DMSO	Dimethyl Sulfoxide

KISALTMA LİSTESİ

1B	Bir Boyutlu
2B	İki Boyutlu
0B	Sıfır Boyutlu
3B	Üç Boyutlu
HIV	İnsan Bağışıklık Yetmezlik Virüsü
KNT	Karbon Nanotüp
TDKNT	Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
ÇDKNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
nm	Nanometre
HA	Hidroksi Apatit
PMMA	Polimetil Metakrilat
PLA	Polilaktik Asit
f-ÇDKNT	Fonksiyonelleştirilmiş Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
PLGA	Polilaktik-Glikolik Asit
BMSC	Kemik İliğinden Elde Edilen Mezenkimal Kök Hücreleri
PPF	Polipropilen Fumarat
TEOS	Tetraetil Ortosilikat
MG-63	Kemik Kanseri Hücresi
Sa	Saat
µl	Mikrolitre
ml	Mililitre
dk	Dakika
g	Gram

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1	Karbon atomunun enerji seviyeleri.....	4
Şekil 2. 2	Karbon allotroplarının moleküler görünümü	7
Şekil 3. 1	Grafite ve grafen yapıları.....	11
Şekil 3.2	Kiral vektöre göre karbon nanotüpler.....	11
Şekil 3.3	Tek duvarlı karbon nanotüp yapısı.....	12
Şekil 3.4	Zigzag, armchair ve chiral TDKNTler	14
Şekil 3.5	Çok duvarlı karbon nanotüp yapısı	15
Şekil 3. 6	Çekme-Gerilme grafiği.....	19
Şekil 3. 7	Karbon nanotüplerin (KNT) uygulama alanları	23
Şekil 4. 1	KNT üretimi için yaygın kullanılan yöntemler	27
Şekil 4. 2	KNT üretimi için ark buharlaştırma sistemi	28
Şekil 4. 3	Ark buharlaştırma sistemi ile KNT üretimi.....	28
Şekil 4. 4	KNT üretimi için lazerle buharlaştırma sistemi.....	29
Şekil 4. 5	Kimyasal buhar çöktürme yöntemi tepkimeleri	32
Şekil 4. 6	Saflaştırılmamış KNT içinde olası bileşenler	34
Şekil 4. 7	Uç ve tabandan büyüyen nanotüp modeli	35
Şekil 4. 8	KNT büyüme mekanizmaları.....	36
Şekil 5. 1	Mikrofiltreleme düzeneği	42
Şekil 5. 2	Manyetik saflaştırma düzeneği.....	43
Şekil 6. 1	ÇDKNT üzerinde büyüyen osteoblast görüntüsü	48
Şekil 6. 2	Doku iskelesi üzerindeki hücre morfolojileri	55
Şekil 7. 1	Sodyum silikat çözeltisi hazırlanışının akım şeması	59
Şekil 7. 2	Yakma deneylerinde kullanılan kül fırını	59
Şekil 7. 3	Elde edilen sodyum silikat çözeltisi.....	59
Şekil 7. 4	Kimyasal buhar çöktürme sisteminin görünümü.....	61
Şekil 7. 5	Kimyasal buhar çöktürme prosesi akım şeması.....	61
Şekil 7. 6	Karbon nanotüp saflaştırma sürecinin akım şeması	62
Şekil 7. 7	PLA filmlerin hazırlanışının akış şeması.....	63
Şekil 7. 8	Çekme dayanım testi örneklerinin hazırlanması	64
Şekil 7. 9	Çekme-dayanım test cihazı.....	65
Şekil 7. 10	Doku iskelelerinin hazırlanış şeması.....	66
Şekil 8.1	Birinci katalizör ile elde edilen KNTlerin SEM görüntüsü	69
Şekil 8.2	İkinci katalizör ile elde edilen KNTlerin SEM görüntüsü.....	70
Şekil 8.3	Üçüncü katalizör ile elde edilen KNTlerin SEM görüntüsü	71
Şekil 8.4	Birinci katalizör ile elde edilen KNTlerin TEM görüntüsü	72
Şekil 8.5	Birinci katalizör ile elde edilen KNTlerin ikinci TEM görüntüsü	72
Şekil 8. 6	Hazırlanan filmlerin görüntüleri.....	74
Şekil 8.7	PLA filmin Gerilim-Gerinim grafiği	76

Şekil 8.8	KNT-PLA filmin Gerilim-Gerinim grafiği.....	77
Şekil 8.9	Grafen A-PLA filmin Gerilim-Gerinim grafiği	78
Şekil 8.10	Grafen B-PLA filmin Gerilim-Gerinim grafikği.....	79
Şekil 8.11	KNT-PLA, Grafen-PLA ve PLA Çekme-Gerinim grafikleri	80
Şekil 8.12	Hücre ekiminden 12 saat sonra alınan görüntüler	82
Şekil 8.13	On günlük hücre kültürü görüntüleri	83
Şekil 8.14	KNT üzerinde oluşan nodülün SEM görüntüsü	84
Şekil 8.15	KNT üzerinde oluşan nodülün SEM-EDX sonuçları	85
Şekil 8.16	MTT analizi sonuçları.....	86

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2. 1	Karbonun farklı formlarının sınıflandırılması	5
Çizelge 3. 1	TDKNT ve ÇDKNT arasındaki temel farklılıklar	16
Çizelge 3. 2	Karbon nanotüplerin mekanik özellikleri	19
Çizelge 3. 3	Çeşitli malzemelerin ısı iletkenlikleri	20
Çizelge 4. 1	KNT üretim yöntemlerin karşılaştırılması	38
Çizelge 6. 1	KNT'lerin biyomedikal alanda uygulamaları	45
Çizelge 8. 1	KNT-PLA, grafen-PLA ve PLA filmlerin young modülleri	79
Çizelge 8. 1	Çeşitli kemiklerin young modülleri	80

**KİMYASAL BUHAR ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ İLE BİYOSİLİKA TABANLIKTAKİ
KARBON NANOTÜP ÜRETİMİ VE KOMPOZİTLERİNİN DOKU
MÜHENDİSLİĞİNDE KULLANIMI**

Hatice KÖSE

Biyomühendislik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Sevil YÜCEL

Karbon nanotüpler (KNT) nanoteknolojide öne çıkan en önemli malzemelerden biridir. Üstün mekanik ve yüzey özellikleri karbon nanotüplerin doku mühendisliğinde kullanımını mümkün kılmaktadır. Kemik doku mühendisliğinde doku iskelesi yapımında güçlendirici ve ek malzeme olarak kullanın yanı sıra KNT'lerin hücre büyümesini ve farklılaşmayı arttırıcı etkileri de görülmüştür.

Bu yüksek lisans tezi kapsamında karbon nanotüplerin kimyasal buhar çöktürme yöntemiyle üretimi ve doku mühendisliğinde kullanımı araştırılmıştır. Deneyisel olarak kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile 700°C'de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ katalizörü ve metan gazı ile karbon nanotüp üretilmiştir. Katalizör işlevi gören demir(III)nitrat ile pirinç kabuğu külünden elde edilen biyo kaynaklı sodyum silikat çözeltisi kullanılarak iki tip üretim yapılmıştır. Ayrıca Silika başlatıcısı olarak TEOS'ta kullanılarak karbon nanotüp üretilmiştir. Üretilen karbon nanotüplerin SEM ve TEM cihazı ile karakterizasyonu yapılmıştır. Katalizörün sodyum silikat çözeltisiyle kullanıldığı yöntem ile üretilen karbon nanotüplerin poli laktik asit (PLA) ile doku iskelesi olarak kompozit filmleri hazırlanmış ve mekanik dayanım testlerinden çekme gerilme dayanım testi yapılmıştır. Üretilen KNT-PLA filmlerin mekanik dayanımları dört kat artmıştır. Ayrıca karbon allotroplarından grafen ile karşılaştırma yapılmıştır. Grafen ile KNT'ler ile oluşturulan kompozit filmlerin mekanik dayanıklılıklarının yaklaşık olarak aynı olduğu tespit edilmiştir. Üretilen KNT ve grafen filmler doku iskelesi olarak kullanımı için kemik kanser hücreleri seçilmiştir. Hücre kültürü yapılarak hücre çoğalması üzerine etkileri incelenmiştir. PLA doku iskelesinde hücreler sadece çoğalırken KNT kompozit doku iskelelerindeki hücrelerin aynı anda hem çoğaldığı hemde farklılaştığı görülmüştür.

Grafen ile kıyaslandığında KNT içeren doku iskeleleri ile daha fazla kemik hücresi elde edilebilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Karbon nanotüp, kimyasal buhar çöktürme yöntemi, kemik, hücre kültürü, kompozitler, doku iskelesi.

**CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF CARBON NANOTUBES ON THE
BIOSİLİCA SUBSTRAT AND USING THE COMPOSITES OF CARBON
NANOTUBES IN TISSUE ENGINEERING**

Hatice KOSE

Department of Bioengineering

MSc. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Dr. Sevil YÜCEL

Carbon nanotubes (CNT) are one of the most important materials in nanotechnology. Its superior mechanic and surface properties are making the use of carbon nanotubes in tissue engineering possible. In addition to be used in bone tissue engineerin and as a strengthening material in scaffold production, it has been seen that carbon nanotubes have affect on cell proliferation and differentiation.

In scope of this master thesis, production of carbon nanotubes by chemical vapor deposition method and using of carbon naotubes in tissue engineering have been researched. Experimentally, carbon nanotubes are produced by chemical vapor deposition in 700 C with $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ catalyst and methane gas. Two types of catalyst were produced by bio-silica. Bio-silica was extracted from rice hysh ash. Other catalyst was produced by using TEOS as silicate starter. Characterization of carbon nanotubes were made by SEM and TEM devices. Composite films were produced with Poly lactic acid (PLA), CNT and graphene as a scaffold and tensile tests were made with the CNT (composite films), which are produced with the method that sodium silicate solution was used as a catalyst. Mechanical resistance of PLA were increased 4 times with CNTs. It has been seen that graphene-PLA films and CNT-PLA films had almost same strength. For scaffold experiment, bone cancer cells (MG63s) were chosen. Affects of cell proliferation were researched by cell culturing. Despite the cells in PLA scaffolds were only proliferated, the cells in carbon nanotube scaffolds were both proliferated and differentiated. Compared to graphen, more bone cells can be produced with the CNTs scaffolds.

Key Words: Carbon nanotubes, chemical vapor deposition, bone, cell culture, composites, scaffolds

GİRİŞ

Teknolojinin çok hızla gelişmekte olduğu günümüz bilim dünyasında teknolojinin gelişmesiyle yeni tasarımlarda boyutların küçüldüğünü görmekteyiz. Dolayısıyla daha az hacim kaplayan, daha az enerji harcayarak daha verimli çalışabilecek malzemeler üzerine olan çalışmalar günden güne artmaktadır. Atomik boyutlarla ifade edilen bu malzemeler nano malzemeler adını almaktadır. Nanoyapılarda atomun yapısının geometrisi ve atom sayısının değişmesi malzemenin özelliklerini değiştirebilmektedir.

Nanoteknolojinin gelişmesiyle ortaya çıkan en ilginç malzemelerden birisi karbon nanotüpleridir. Karbon nanotüpler sentezlendikleri ilk yıllardan itibaren birçok araştırmaya konu olmuş ve birçok farklı işlev kazandırılabilceği görülmüştür. Karbon nano tüplerin kullanım alanları askeri teknoloji, medikal teknoloji, ilaç sektörü, sensör teknolojisi, elektronik devre elemanları üretimi, tekstil, çevre ve yakıt teknolojileridir.

Karbon nanotüpler, karbon atomlarının altıgen bal peteği şeklinde birbirlerine tutunmasıyla oluşan tek sıra atom düzleminin silindirik yapı oluşturmuş şekli olarak düşünülmektedir. Karbon nanotüplerin eksenleri boyunca çelikten daha güçlü olması, radyal yönde elastik özelliğinin yüksek olması ve yüzey/hacim oranının yüksek olması nanoteknoloji mühendisliğinde karbon nanotüplerin kullanılmasını önemli kılmıştır. Ayrıca dış ya da iç çeperlerine atom ya da moleküllerin soğurulmasıyla işlevsel hale getirilebilmeleri daha da geniş kullanım alanına sahip olmalarını sağlamıştır[1].

Karbon nanotüplerin üstün mekanik özellikleri ve hücre büyümesine ve farklılaşmasına kazandırabildiği pozitif etkilerden dolayı karbon nanotüplerin doku mühendisliğinde hücre doku iskelesi olarak kullanımı ile ilgili araştırmalar yaygındır.

Yapılan alışmalar incelendiğinde karbon nanotüplerin polimerlerle birlikte kullanılması durumunda, karbon nanotüplerin kompozit yapılar da mekanik dayanımı arttırdığı görülmüştür.

Karbon nanotüpler keşfedilmelerinden itibaren sahip olukları üstün elektronik, mekanik ve elektriksel özellikler nedeni ile araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Ancak gelecek vaat eden özelliklerine karşın özellikle yığın üretim yapılması konusunda karşılaşılan sorunlar nedeni ile karbon nanotüplerin pratik uygulamalarında beklenen sonuçlara ulaşılamamaktadır. Bu sorunların aşılıp karbon nanotüplerin gerçek potansiyellerini gösterebilmeleri için karbon nanotüp üretim mekanizmasının tam olarak anlaşılabilmesi gerekmektedir. Bu nedenle bu yüksek lisans tezinde karbon nanotüplerin üretim yöntemleri araştırılmış ve diğer yöntemlere göre özellikle yığın üretiminde üstün olan kimyasal buhar çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde çoğunlukla tabanlık üretiminde kullanılan silika eldesi için, atık bir malzeme olan pirinç kabuğu külü kullanılmış ve pirinç kabuğu külünden elde edilen silika ile hazırlanan biyosilika çözeltisi tabanlık olarak kullanılmıştır.

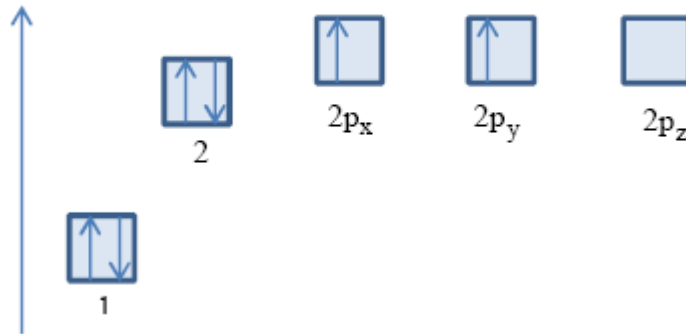
şu ana kadar çoğunlukla endüstriyel alanda kullanılan karbon nanotüplerin sahip olduğu üstün özelliklerin fark edilmesiyle biyomedikal, doku mühendisliği ve rejeneratif tıpta kullanımları artmaktadır. Özellikle stn mekanik özellikleri karbon nanotüplerin kemik doku mühendisliğinde kullanımını arttırmaktadır. Nanotüpler mekanik sağlamlıkları ile şu ana kadar kullanılan kemik iyileştirici metodlardan çok daha üstün olabileceği tahmin edilmektedir. Bu nedenle bu yüksek lisans tezinde üretilen karbon nanotüplerin mekanik dayanımları incelenmiştir. Karbon nanotüplerin mekanik sağlamlığı çok yüksek olmayan bir doku iskelesi malzemesi ile kompozit oluşturması sonucu, doku iskelesinin mekanik dayanımı arttırıp arttırmadığı incelenmek üzere karbon nanotüplerin, polilaktik asit (PLA) ile kompozit filmleri hazırlanarak young modülü incelenmiştir.

Mekanik dayanımının yanı sıra karbon nanotüplerin kemik doku mühendisliğinde kullanımının bir diğer nedenide karbon nanotüplerin üstün yüzey ve elektriksel özellikleridir. Karbon nanotüplerin yüzey/hacim oranının yüksek oluşu ve elektriksel olarak yüklü oluşları karbon nanotüp yüzeyinin protein ve ya hücredeki orgnaik

moleküllerin bağlanması için uygun bir ortam olmasını sağlamaktadır. Kemiklerin yenilenmesi üzerine yoğunlaşan çalışmanın ana fikri, kemiklerin inorganik kısmını oluşturan kalsiyum kristallerini saran organik yapıdaki kollojen proteinlerin yerine nanotüplerin kullanılması ve kırılan ya da osteoporoz (kemik erimesi) gibi hastalıklarla hasar gören kemiklerin yenilenmesini sağlamaktır. Bu yüksek lisans tezinde ise üretilecek doku iskelesine karbon nanotüplerin katılmasıyla karbon nanotüplerin mekanik dayanımı, ve hiçbir kemik farklılaşmasını sağlayacak kimyasal kullanılmadan sadece doku iskelesinde kullanılan karbon nanotüplerin kemik hücresi çoğalmasına, farklılaşmasına etkileri bakılmıştır. Diğer çalışmalarda karbon nanotüplerin hasarlı bölgeye sıvı olarak enjekte edilmesi gerekmektedir ve doğru bölgeye enjeksiyonun kontrolünün nasıl yapılacağı konusunda kesin bir cevap yoktur. Bu uygulamada karbon nanotüplerin yanlış bölgelere gidip fazladan kemik oluşturması, uygun olmayan yerlerde kemik parçaları oluşması ya da kemik büyüdüktan sonra gereğinden çok daha fazla sert ve kalın olması riski bulunmaktadır. Bu nedenle karbon nanotüplerin doku iskelesi olarak kullanımı bu sorunlara çözüm olabileceği düşünülmüştür.

2.1 Karbon

Canlıların yapıtaşı karbon elementidir ve yapısında karbon içermeyen hiçbir canlı varlık bulunmamaktadır. Karbon atomu 6 elektronu ile ($1s^2 2s^2 2p^2$) periyodik tabloda IV. Grup elementlerinin ilk elemanıdır [2]. İlk iki elektron çekirdeğe yakın olan 1s orbitalinde, sonraki ikisi ise 2s orbitalinde yer alır. Geriye kalan iki elektron 2p orbitalinde ayrı yerleri işgal ederler. Bu p orbitallerinin aynı enerjiye sahip olmasından ve elektronların ayrı orbitallerde olmayı tercih etmesinden kaynaklanmaktadır. Şekilde 2.1’de karbon atomunun enerji seviyeleri verilmiştir.



Şekil 2.1. Karbon atomunun enerji seviyeleri [3]

Elektronik hibritleşme kovalent bağlanmanın pek çok türüne izin vermektedir. Çizelge 2.1’de karbonun farklı formlarının ($1s^2$, $2s^2$, $2p^2$ elektronları)sınıflandırılmasının şematik gösterimi yer almaktadır [3].

Çizelge 2.1. Karbonun farklı formlarının sınıflandırılması [3]

Kristal Yapı Özelliği	ELMAS	GRAFEN	CARBYNES	NANOTÜP
HİBRİTLEŞME	sp^3	sp^2	sp^1	sp^2
Z KORDİNATI	4	3	2	3
BAĞ UZUNLUĞU (Å)	1.54	1.42	1.21	1.33-1.40
BAĞ ENERJİSİ (eV/mol)	15	25	35	>25

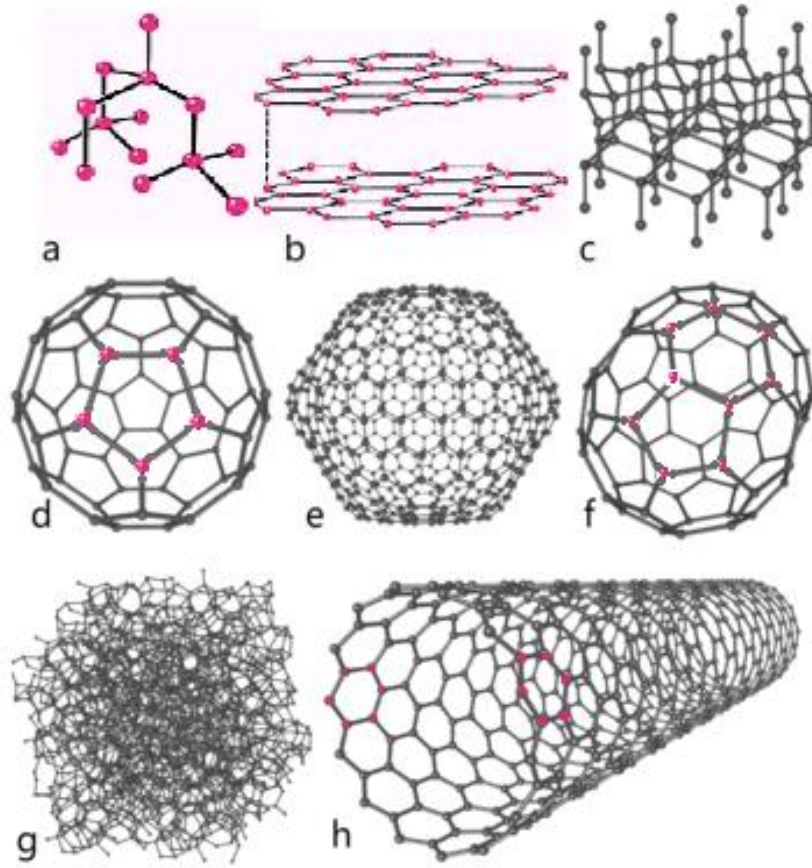
Karbon elementinin simgesi C, atom sayısı 6 ve atom ağırlığı 12,011'dir. Periyodik çizelgede silisyum, germanyum, kalay ve kurşun elementleriyle birlikte yer almaktadır. Bu elementlerin en hafifi ve en az metalik olanı karbondur. Karbon ametal bir elementtir. Hem doğal halde, hem de başka elementlerle bileşik halinde bulunabilmektedir. Karbon, bilinen elementlerin en çok yönlü olanıdır. Yaşamın dayandığı temel işlevleri yerine getirmek için yeterli çeşitlilikte ve karmaşıklıkta düzenlemeler oluşturarak başka elementlerle birleşme yeteneği, yalnızca karbonda vardır. Belirli karbon bileşikler, canlılardaki maddenin yaklaşık %18'ini oluşturur. Bu bileşikler, canlı varlıklarda hücre yapımında kullanılan yapı taşları olarak işlev görmektedirler [4]. Karbon, üç boyutlu(3B) yarıiletken elmas yapıdan, iki boyutlu (2B) yarı metalik grafitte, bir boyutlu (1B) iletken ve yarıiletken nanotüplere ve sıfır boyutlu (0B) nanotoplara kadar farklı kararlı yapılara ve birçok ilginç özelliğe sahip eşsiz bir elementtir. Karbon atomları kendi aralarında, bağlanmaya karışan elektronların sayısına göre sp^3 , sp^2 ve sp^1 gösterimleriyle ifade edilen üç farklı bağlanma (etkileşim) göstermektedirler. Bu etkileşimler aynı zamanda bağlanma geometrisini de temsil etmektedir. Karbon elementi, her üç bağlanma geometrisini gösterebilen tek element olması bakımından istisnai bir özellik taşımaktadır. Karbonun bu kadar farklı yapı oluşturma nedeni, karbon atomunun çok farklı çeşitlerde değerlik bağı oluşturabilmesidir.

Karbon atomlarından oluşan malzemeler karbon atomlarının kendi aralarındaki etkileşim (bağlanma) geometrisine göre, çok farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterebilmektedirler. Karbon atomunun bu özeliği, 6 adet elektronu olmasından

kaynaklanmaktadır. Bu elektronlardan ikisinin ($1s^2$) bağlanmaya hiç etkisi bulunmamaktadır; ayrıca $1s^2$ elektronlarıyla geri kalan (bağlanmaya karışan) elektronların enerjileri arasında da büyük fark vardır. Bu özelliklerin başka hiçbir elementte bulunmayışı, karbon elementini rakipsiz yapmaktadır [2].

2.2 Karbon Allotropları

Aynı maddenin değişik kristal biçimlerine allotrop adı verilmektedir. En çok bilinen karbon allotropları elmas ve grafittir. Elmas karbon atomunun dört başka karbon atomuna bağlanarak üç boyutlu yapı oluşturması, grafit ise karbon atomlarının üst üste yığılıp geniş, yassı levhalar oluşturarak, iki boyutlu düzlemde birbirlerine bağlanmasıyla oluşmaktadır. Bu levhalar birbirlerinin üzerinden kolayca kayar. Grafitin iyi bir yağlayıcı olma özelliği bu özelliğinden kaynaklanmaktadır. Grafitin kâğıt üzerinde iz bırakmasının nedeni de, bu ince atom levhalarının grafitten ayrılarak kâğıdın üzerinde birikmesidir. Elmas ve grafit dışında karbonun ayrıca altıgen elmas gibi doğal, camsı karbon, fullerenler, kümelenmiş elmas nano çubukları ve karbon nanotüpler gibi yapay allotropları da bulunmaktadır. Karbonun belirgin, kendilerine özgü bir yapısı ya da biçimi olmayan allotropuna amorf karbon denilmektedir. Karbon allotropları Şekil 2.2’de gösterilmiştir[5].



Şekil 2.2 Bazı karbon allotroplarının moleküler görünümü a) elmas, b) grafit, c) altıgen elmas, d) C60 fullerene e) C540 fullerene f) C70 fullerene g) amorf karbon h) karbon nanotüp [5]

2.3 Elmas

Elmas, karbonun doğal bir allotropudur. Kimyasal olarak eylemsizdir; ama yüksek sıcaklıklarda havada yanması sağlanabilmektedir. Elmasın özellikleri, bütünüyle birbirine kenetlenmiş dört yüzlü karbon atomlarının oluşturduğu kristal yapısından kaynaklanmaktadır; bu atomların her biri, en yakın dört komşusuna ortaklaşa bağlanmıştır. Karbon-karbon bağının olağanüstü dayanıklılığı ve ortaklaşa bağlarla kenetlenmiş yapısı, elmasın sert ve eylemsiz olmasını sağlayan nedenlerdir [4]. Bilinen en sert doğal maddelerden birisidir. Başka minerallerle saflığı bozulduğu zaman, sarı, kahverengi gibi pastel renklerden mat siyaha kadar uzanan çeşitli renklerde bulunabilir. Elmas, mükemmel bir elektrik izolatörüdür ve ısı iletkenliği en yüksek maddedir. Bu özelliğinden dolayı zarar görmeden kesilebilir. 850 °C sıcaklıkta yanma gösterir [6].

2.4 Grafit

Grafit, karbonun en yaygın bulunan kristal bir allotropudur. Yumuşak, yağlı, kâğıtta iz bırakan, siyah renkli bir katı maddedir [4]. Grafitin kristal yapısı karbon atomlarının altıgen şeklinde dizilmesiyle meydana gelen tabakalardan oluşmaktadır. Her bir karbon atomu kendisine komşu diğer üç karbon atomu ile güçlü kovalent bağlar oluşturur. Dördüncü elektron ise bir diğer katmandaki karbon atomu ile zayıf Van der Waals bağı oluşturmaktadır. Bu zayıf bağlar nedeniyle grafit yüzeyler birbirlerinden kolaylıkla ayrılabilir. Bu özellik de grafitte kaygan bir özellik kazandırmaktadır. Grafitin elektriksel iletkenliği bu hegzagonal yüzeylerin birbirlerine paralel olarak kristal yönelimlerine bağlıdır. Dayanıklılık, yüksek sıcaklıkta kimyasal dengenin iyi olması, yüksek ısı iletkenliği, düşük ısı genleşme, yüksek gaz adsorpsiyonu grafitin diğer özellikleridir [7]. Yüksek ısı iletkenliği sebebiyle demir-çelik sanayinde, metal ergitme işlemlerinde kullanılmaktadır. Son dönemlerde, uzay kapsüllerinin ısı kalkanlarının yapımında da grafitten faydalanılmaktadır [6].

2.5 Fullerenler

Fullerenler, karbon nanotoplar olarak da adlandırılmaktadır. Karbonun yapay allotropları olan fullerenler, grafit benzeri yapılara sahiptir. Fullerenler grafit gibi saf altıgen kristaller değil beşgen veya yedigen kristaller de içermektedirler. Bu yapı, altıgen kristallerden oluşan ana düzlemin kıvrılarak küreler ve elipsoidler oluşturmaya yol açmaktadır. Buckyball olarak adlandırılan yapılar, üçgen karbon yapılarının küresel biçimlerde kapanmasından oluşan oldukça büyük küresel moleküllerdir. En çok bilinen ve en basit buckyball molekül, futbol topu benzeri yapısıyla C₆₀ fullerenidir [4]. Karbon nano yapıların temelini nanotoplar ve nanotüpler oluşturmaktadır. Nanotop ve nanotüplerin elektronikten biyolojiye, ileri malzemelerden tıba kadar pek çok uygulama alanı bulunmaktadır. Oksitlenmeye karşı iyi bir koruyucu olmaları, karbon nanotopların yüzey kaplama malzemesi olarak kullanılmalarına neden olmuştur. Suda çözülebilen karbon topu türevlerinden oluşturulan bir maddenin insan bağışıklık yetmezlik virüsünün (HIV) faaliyetlerini sınırladığı tespit edilmiş bulunmaktadır. Karbon nanotoplar hidrojen depolamada ve yüksek enerjili pil yapımında, ayrıca iki ayrı malzeme arasında sürtünmeyi azaltıcı madde olarak da (küre şeklinde olmaları ve

simetrik yapılarına bağı olarak net dipol momentleri bulunmamasından) kullanılmaktadır [2].

2.6 Karbon Nanotüpler

Karbon nanotüpler(KNT), karbonun bir allotropudur ve grafen tabakalarının silindirik bir biçimde katlanması sonucu oluşan ve dış çapları nanometre mertebesinde olan tüp şekilli yapılardır [8]. Karbon nanotüpler ile ilgili konulara 3. Bölümde detaylı olarak değinilecektir.

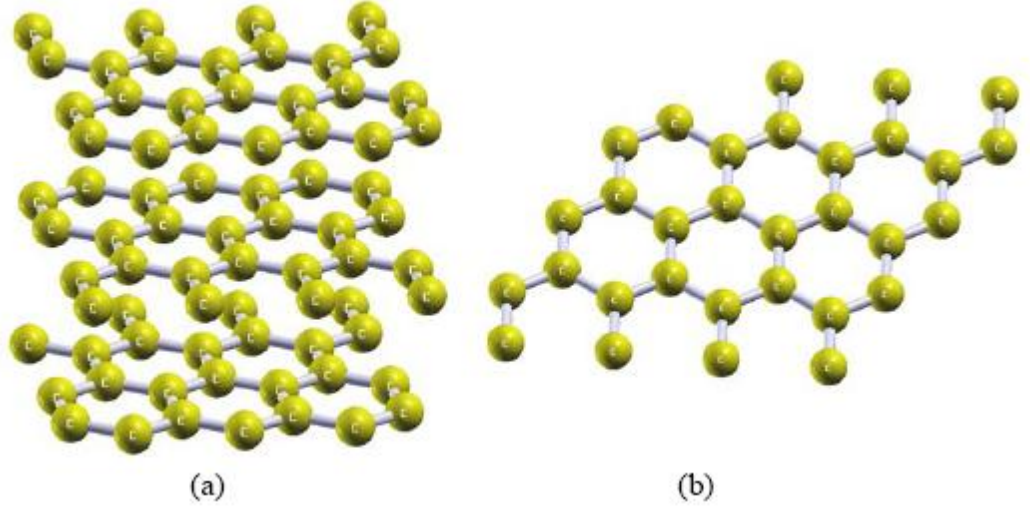
BÖLÜM 3

KARBON NANOTÜPLER

Karbon nanotüplerin fiziği, 1991 yılında Japonya'daki NEC laboratuvarlarında Sumio Iijima tarafından çok duvarlı ve iki yıl sonra da tek duvarlı karbon nanotüplerin (TDKNT) keşfedilmesinden bu yana bir araştırma alanı olarak hızlı bir şekilde gelişmektedir. Elektron mikroskobu uzmanı olan Sumia Iijima, ark boşalmasıyla elde edilen fulleren yapının Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM) görüntüsünde, Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (ÇDKNT) olarak isimlendirilen tüp şeklinde bir yapı gözlemlemiştir [9]. Karbon nanotüpler duvarları tek ya da iç içe geçmiş silindirler halinde çok duvarlı olabilmektedir. Grafit plakasının kıvrılma yönüne göre nanotüpler değişik mekanik ve elektronik özellikler göstermektedirler. Nanotüp yapıda, grafit plakalarında olduğu gibi sadece altıgen şekiller bulunmaktadır. Düzgün karbon nanotüp yapılarda atomlar birbirleri ile sp^2 şeklinde (grafit plakada olduğu gibi) bağlanmakta, atomlar sadece altıgen geometri oluşturmakta ve her atomun sadece üç komşusu bulunmaktadır [2]. 1996'da Rice Üniversitesi Araştırma Grubunun TDKNT oluşturmada daha etkin bir yöntem bulmasıyla, çok sayıda karbon nanotüp deneylerinin önü açılmış oldu. Arzu edilen nanotüpler 1200 °C fırında karbonun lazer-buharlaştırılmasıyla elde edilmektedir. Daha sonra Montpellier Üniversitesinden Catherine Journet, Patrick Bernier ve çalışma arkadaşlarının karbon ark-buharlaştırma metoduyla iyonlaşmış karbon plazmasından TDKNT elde etmişlerdir. ÇDKNT'lerin büyütülmesi için katalizör gerekmezken, TDKNT'ler ancak katalizör ile büyütülebilmektedir [10].

3.1 Karbon Nanotüplerin Yapısı, Simetrisi ve Sınıflandırılması

Grafitin tek bir katmanı grafen olarak isimlendirilmektedir. Grafen 6 tane karbon atomundan oluşan bal peteği şeklindeki yapılardır. Şekil 3.1 (a)'de grafit ve şekil 3.1 (b)'de grafen yapıları görülmektedir.



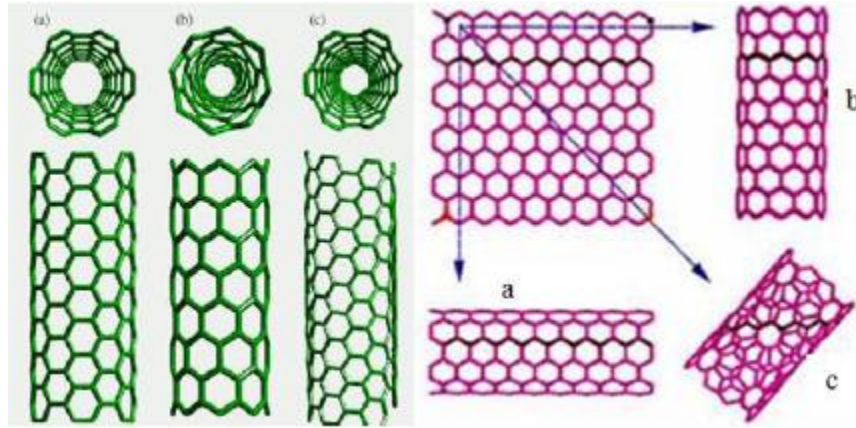
Şekil 3.1 Grafit ve Grafen Yapıları [11]

Grafen katmanı bir levhanın çevresine sarıldığı zaman tek duvarlı karbon nanotüp (TDKNT) elde edilir. TDKNT'ler yaklaşık olarak 0,7-10 nm çapındadırlar. TDKNT'lerin düzenli olarak iç içe geçmesiyle oluşan yapı çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) olarak isimlendirilir. Bu KNT'lerin duvar sayısına göre sınıflandırılmasıdır. ÇDKNT'ler TDKNT'ler ile benzer uzunluğa sahipken, çapları dikkate alındığında ÇDKNT'lerin daha büyük bir çapa sahip olduğu görülür. ÇDKNT'lerin iç ve dış çapı 5 ile 100 nm arasında değişmektedir ve iç içe geçen TDKNT'lerin birbirleri arasındaki mesafe yaklaşık olarak 0,35 nm civarındadır. Bu ise grafitin katmanları arasındaki mesafeye yakın bir değerdir. Bu bakımdan ÇDKNT'ler grafit ile benzer özellikler göstermektedir [11].

Karbon nanotüpler simetrisine göre ise koltuk, zigzag ve kiral karbon nanotüpler olmak üzere üçe ayrılmaktadırlar.

3.1.1 Simetrisine Göre Karbon Nanotüpler

Tek duvarlı karbon nanotüpler bir grafit yüzeyinin bir eksene göre simetrik şekilde yuvarlanarak silindir yapısını alması ile oluşmaktadır. Bu eksene göre spiral dağılımlarına kiralite denmektedir. Kiral vektörü nanotüpün etrafında döndüğü eksen üzerindeki birim vektördür. Tek duvarlı karbon nanotüpleri sınıflandırılırken bu kiral vektöründen yararlanılmaktadır. Bu grafit yüzeyin hangi yönde döndürüldüğüne bağlı olarak nanotüpler üç tür altında sınıflandırılırlar. Bunlar koltuk, zigzag ve kiral nanotüplerdir. Genelde uçları yarım küre şeklinde fullerenele kapatılmıştır fakat ucu açık yapılar da bulunmaktadır. Görüntüleri altıgen birim hücrelerden oluşan bal peteği şeklindedir(Yüce, 2009). Koltuk yapısındaki nanotüplerde karbon örgüleri dikeydir ve bu nanotüpler yarı iletken özellik göstermektedirler. Zigzag yapıdaki karbon nanotüpler, metallere daha iyi elektrik iletmektedirler. Kiral yapıdaki nanotüpler yarı metal gibi davranmakta ve elektriği yeterince iletmektedirler [12]. Kiral vektöre göre karbon nanotüpler Şekil 3.2’te gösterilmiştir.



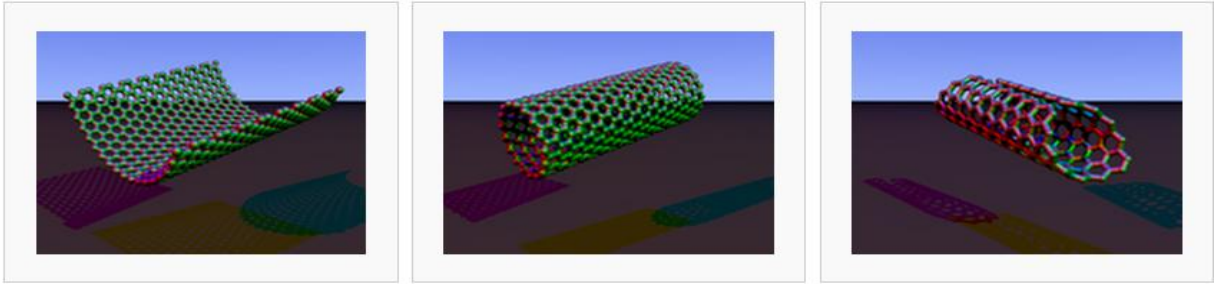
Şekil 3.2 Kiral vektöre göre karbon nanotüpler a) koltuk b) zigzag ve c) kiral [4]

“n ve m” tamsayıları grafen arasında petek kristal kafes iki yönleri boyunca birimi vektörlerin miktarını göstermektedir. Eğer $m=0$ olursa nano tüpler zigzag olarak adlandırılır, eğer $n=m$ olursa koltuk karbon nano tüp olarak adlandırılır. İdeal bir karbon nanotüp çapı aşağıdaki formülle hesaplanır [13],[14],[15].

$$d = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad a=0.246 \text{ nm}$$

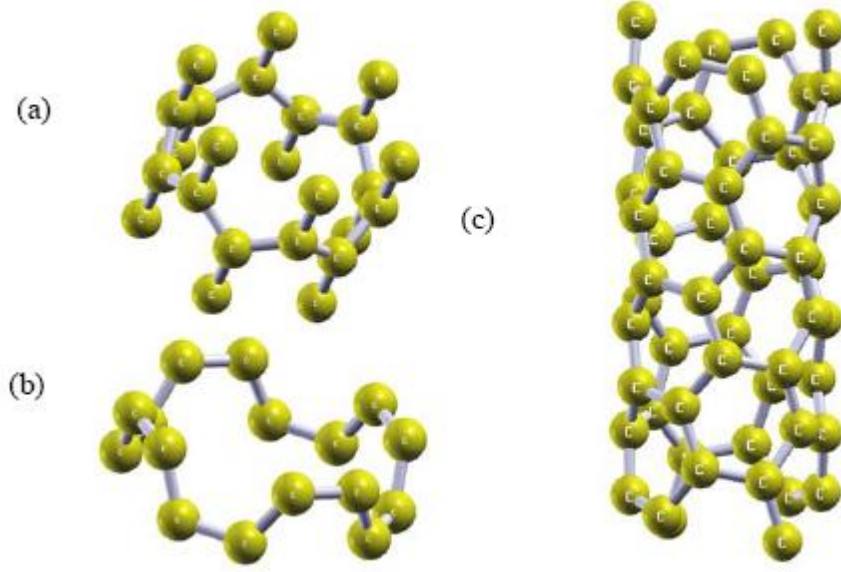
3.1.2 Tek Duvarlı Karbon Nanotüpler

Tek bir grafit levhanın silindir oluşturacak şekilde sarılmasıyla oluşan tüpler, tek duvarlı karbon nanotüp (TDKNT) olarak adlandırılmaktadır. TDKNT'ler çoğu kez altıgen paketlenmiş kristalli demetler halinde bulunmaktadır. Bu demetler birbirlerine Van der Waals kuvvetleri ile tutunmaktadırlar. Çok duvarlı tiplerine göre daha esnek özellik gösterirler ve TDKNT'ler bükülebilir, düzleştirilebilir veya kırılmadan küçük daireler haline getirilebilirler [16]. Teorik çapı en az 0,4 nanometre ve ortalama 1,2 nm'dir [17]. Tek duvarlı karbon nanotüp yapısı Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3 Tek duvarlı karbon nanotüp yapısı[4]

Bu oryantasyona göre TDKNT'lerin 3 temel yapısı şekil 3.4'de görülmektedir. Şekil 3.4'den bal peteği örgüsündeki altıgen yapının doğrultusunun, nanotüpün sarılmasından dolayı oluşan bozulmalar dışında başka herhangi bir bozulma oluşmaksızın keyfi olarak seçilebileceği görülmektedir. KNT duvarının temel yapısının bir silindir olduğu gerçeği, farklı özelliklerde pek çok nanotüpün oluşturulmasına olanak tanımaktadır.



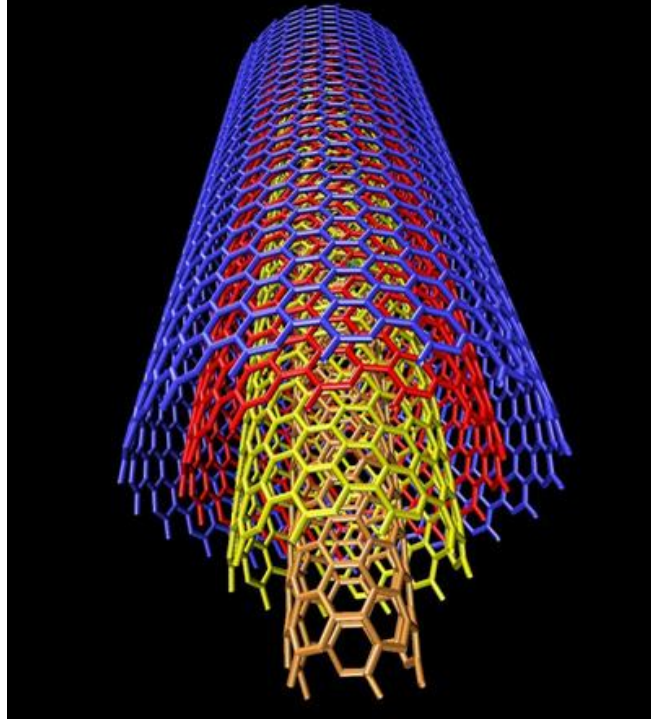
Şekil 3.4. (a) Zigzag, (b) Armchair ve (c) Chiral TDKNT [11]

TDKNT'ler temel simetri sınıflandırmasına göre achiral ve chiral olmak üzere iki grupta ele alınmaktadır. Achiral nanotüp ayna görüntüsü kendisiyle aynı yapıya sahip olan bir KNT olarak tanımlanır. Achiral yapının armchair ve zigzag olmak üzere iki durumu söz konusudur (şekil 3.4(a) ve (b)). Chiral nanotüp sarmal simetriye sahiptir ve ayna görüntüsü kendisiyle anti-simetriktir. Bu tür yapılar kimyasal terminolojide chiral olarak nitelendirildiği için, nanotüpler bu isimleri almıştır.

TDKNT'ler karbon nanotüplerin en önemli olanıdır. Nedeni n ve m değerlerinin değişmesiyle önemli ölçüde özelliklerinin değişmesidir. Özellikle, kendi bant aralığı sıfırdan yaklaşık 2 eV değişebilir ve elektriksel iletkenliği metal veya yarı iletken davranışı gösterebilir [13],[14],[15].

3.1.3 Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler

Çok duvarlı karbon nanotüpler farklı çaplardaki tek duvarlı karbon nanotüplerin iç içe geçerek oluşturdukları yapılardır ve tek duvarlı karbon nanotüplerden farklı özellikler göstermektedirler. ÇDKNT'lerin iç çapları 0,4 nm-5 nm civarında ve dış çapları ise yaklaşık 15 nm civarındadır. Çok duvarlı karbon nanotüplerin her iki katmanı arasındaki uzaklık yaklaşık olarak 0,34 nm'dir. ÇDKNT'lerde komşu duvarlar arası etkileşimlerin az olduğundan duvarların birbirlerinden bağımsız dönme ve öteleme hareketleri yapılabilmesi beklenmektedir [16]. Çok duvarlı karbon nanotüp yapısı Şekil 3.5'de görülmektedir.



Şekil 3.5 Çok duvarlı karbon nanotüp yapısı [4]

Bal peteği dizilişi ile oluşan hegzagonal yapılı levhaların sarmal yapılarında, iç içe geçmiş silindirik tüp yüzeylerinde yer alan atomların yapılandırma durumlarına göre bu tüplerin elektriksel özellikleri yarı iletken veya metalik olarak değişmektedir [18]. Büyük çaplı çok duvarlı karbon nanotüplerin grafitle aynı özelliklere sahip olması beklenmektedir [7]. ÇDKNT'ler büyük yarıçaplarından dolayı tek duvarlı karbon nanotüplere kıyasla daha az eğilebilmektedir. ÇDKNT'lerin en büyük avantajı üretiminin ucuz olmasıdır [16]. TDKNT ve ÇDKNT arasındaki temel farklılıklar Çizelge 3.1'de görülmektedir.

Çizelge 3.1 TDKNT ve ÇDKNT arasındaki temel farklılıklar [16]

Tek Duvarlı Karbon Nano Tüpler	Çok Duvarlı Karbon Nano Tüpler
Tanecikli, yumuşak siyah toz. Parlak ve metalik bir görünüm olabilir	Çoğunlukla tanecikli siyah, yumuşak toz
Raman spektroskopisinde karakteristik pik verir	Raman spektroskopisinde gözlemlenen karakteristik pikleri yoktur
Kümelenmiş yığınlar	Kümelenmiş yığınlar
Suda ve etanolde çözünür ve sonikasyondan sonra kısa zamanda topaklanma oluşur	Suda oldukça iyi çözünür fakat yarı saydam bir dağılım oluşturur.
Elektriksel özelliği iyidir	Elektriksel iletkenliği iyi değildir

3.2 Karbon Nanotüplerin Özellikleri

Karbon nanotüpler basit bir yapıya sahip olmalarına rağmen, çok karmaşık maddelerdir. Çap ve uzunluk değerine göre fiziksel ve kimyasal özellikleri çok farklı yönde değişebilmektedir. Kendilerine has elektriksel özelliklere sahiptirler. Isıyı iyi iletirler. Karbon nanotüplerin uzunluk/çap oranı yaklaşık 10⁶'dır. Karbon nanotüpler çelikten daha sert ve plastik kadar esnektir [19]. Çok sağlam ve esnek olmaları sebebiyle, tüp eksen yönünde çekilmeye karşı hasar görmeksizin direnç göstermeleri, karbon nanotüplerin başka bir özelliğidir. Karbon nanotüp fiberler gerilmeye karşı en sağlam malzemelerdir. Plastiklere karbon nanotüp katmak, malzemelerde yapısal olarak değişikliğe neden olmaktadır. Plastiklere karbon nanotüp eklenmesi esneklik ve dayanıklılık katsayısının yüksek oranda artmasına yol açmaktadır [20]. Karbon nanotüpler, geometrilerine bağlı olarak yarı iletken ve metalik özellik göstermektedirler. Nanotüpün geometrik parametrelerinin (çapı ve tüp yüzeyinin yönü gibi) değiştirilmesi nedeniyle elektronik özelliklerinin de değiştirebilmektedir. Nanotüplerin içlerini uygun başka atomlarla katılandırarak düşük boyutlu (genellikle 1B) yeni malzemelerin üretilmesi mümkündür. Karbon nanotüpler, bilinen en sağlam malzemedir. Hatasız bir karbon nanotüp, kendi ağırlığının 300milyon katı bir ağırlığa dayanabilecek sağlamlıktadır ve bu sağlamlığa sahip başka bir malzeme yoktur. Tüp eksen yönünde çekilmeye karşı, zarar görmeden direnç göstermeleri başka bir önemli

özellikleridir [2]. Karbon nanotüpler elmastan 2 kat fazla ısı iletkenliğe sahiptir. Tek duvarlı karbon nanotüpler nadir rastlanan mekanik ve elektromekanik özelliklere sahip malzemelerdir. Karbon nanotüplerin, makroskopik büyüklüklerde oluşmaları mümkündür fakat bu makroskopik yapılar çok kırılgandır. Nanometre düzeyindeki boyutlara sahip tüpler ise çok esnek ve sağlam özellik göstermektedir. Farklı çaplarda nanotüpler birbirine eklenebilmekte ve bunun sonucunda eklem, bükülme veya kıvrılma yerlerinde farklı geometrik şekiller (beşgen, yedigen gibi) oluşmaktadır. Karbon nanotüplerin çapları nanometre, boyları mikrometre düzeyinde olabilmektedir. Çok geniş yüzey alanına sahip karbon nanotüplerin kütlesiyle alanı arasındaki oran, normal malzemelere göre çok büyüktür. Bir karbon nanotüpün alanı 300 metrekareyi bulabilmektedir [2]. KNT'ler kolaylıkla kırılabilen karbon fiberlerin aksine, düğüm haline getirilip tekrar orijinal şekillerini alabilmektedirler [21]. Karbon nanotüpler üstün ısı ve elektriksel özellikler göstermektedir. Elektrik akımı taşıma kapasiteleri bakır tellerden 1000 kat daha fazladır ve vakum altında 2800°C'ye kadar kararlılıklarını koruyabilirler [22]. ÇDKNT'ler yarıçaplarının büyüklüğü nedeniyle tek duvarlı karbon nanotüplere (TDKNT) oranla daha az eğilebilmektedir. ÇDKNT'lerin avantajı dışarı kaynaklarda üretiminin ucuz olması, sentez ekipmanlarının basitliği ve ulaşılabilirliğinin kolay oluşudur. Karbon nanotüpler boyutuna ve kiral özelliğine bağlı olarak yarı iletken veya metalik olabilmektedir. Karbon nanotüpler çeliğin 100 katı çekme gerilimine ve altıda biri yoğunluğa sahiptir [17].

3.2.1 Karbon Nanotüplerin Mekanik Özellikleri

Karbon nanotüpler sırasıyla çekme dayanımı ve elastik modülü açısından keşfedilen güçlü malzemelerdir. Bu mukavemet karbon atomları arasında bir kovalent bağdan kaynaklanır. 2000 yılında, çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) 63 gigapascals (GPa) bir gerilme gücü tespit edilmiştir. 2008 yılında yapılan ilave çalışmalar, karbon nanotüp kabukları kuantum / atomistik modelleri ile iyi bir uyum içinde ~ 100 GPa, kadar güçlü olduğunu göstermiştir [23]. Karbon nanotüpler $1,3\text{g/cm}^3$ olan yoğunluğu, katılar için düşük olduğundan, karbon nanotüplerin kendine özgü gücü $48,000\text{kN}\cdot\text{m}\cdot\text{kg}^{-1}$ olarak bilinen en iyi malzemedir. Karbon nanotüpler sıkıştırma altında güçlü değildirler. İçi boş ve çapına göre uzunluğunun yüksek oranda olması nedeniyle, basınç ve ya stres altında çökme gösterirler [24]. Dış kuvvete maruz kalma bir

parça, gerilim ve gerinim (strain) altındadır. Gerilim direkt ölçümez. Fakat etkisi ölçülebilir. Ve de gerilim ile strain arasındaki ilişki bilinirse gerilme hesaplanabilir.

Karbon nanotüplerin Young Modülü (Elastisite modülü)aşağıdaki formülle hesaplanır,

$$young\ mod\ E = \frac{\frac{ÇekmeDayanımı}{KopmaUzaması}}{\frac{\Delta L}{L_0}} = \frac{\frac{F}{A_0}}{\frac{\Delta L}{L_0}} = \frac{FL_0}{A_0\Delta L}$$

Burada;

F :Malzemeye uygulanan kuvvet

A₀ :Kuvvetin uygulandığı dik kesit alanı

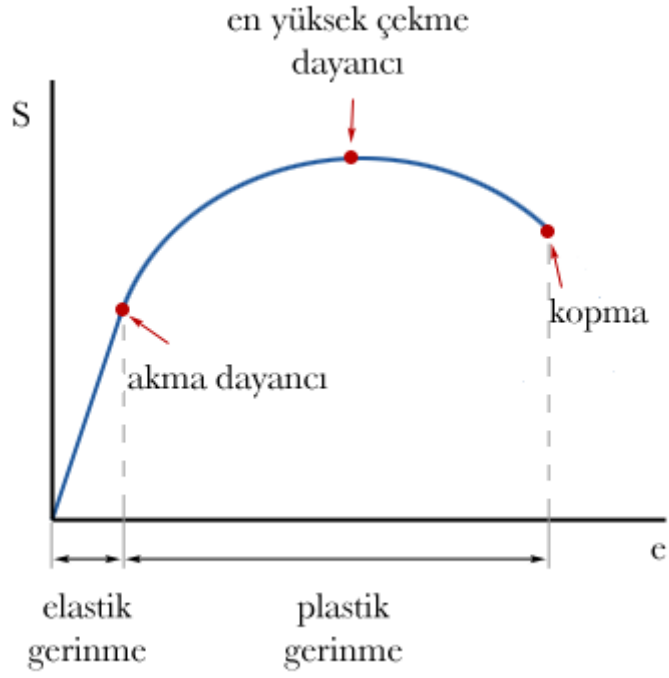
Malzemeye uygulanan kuvvetin, kuvvetin uygulandığı dik kesit alanına bölümü çekme dayanımı yani gerilimi (s) vermektedir.

L₀ :Malzemenin kuvvet uygulanmadan önceki uzunluğu

ΔL :Malzemedeki uzunluk değişimini vermektedir

Malzemedeki uzunluk değişiminin malzemenin ilk uzunluğuna bölümü ise kopma uzaması yani gerinimi vermektedir (e).

Mekanik özellikler, nanotüplerin yapısına bağlı olarak değişim göstermektedir [25].



Şekil 3.6 Malzemenin mekanik dayanımı için Çekme-Gerilme grafiği [25]

Çizelge 3.2 Karbon nanotüplerin mekanik özellikleri: Karşılaştırmalı [24]

	YOUNG MODÜLÜ (GPa)	GERİLME KUVVETİ (GPa)	YOĞUNLUK (g/cm ³)
ÇDKNT	1200	~150	2.6
TDKNT	1054	75	1.3
TDKNT yığın	563	~150	1.3
GRAFİT	350	2.5	2.6
ÇELİK	205	0.4	7.8

3.2.2 Karbon Nanotüplerin Sertliği

Standart tek duvarlı karbon nanotüplerin deformasyon olmadan 24 GPa basınca kadar dayanabilir. Mevcut deneysel teknikler kullanılarak ölçülen maksimum basınçları yaklaşık 55 GPa kadardır.

3.2.2 Karbon Nanotüplerin Isıl Özellikleri

KNT'ler bilinen en yüksek ısı iletkenliğe sahip maddelerdir. Tablo 3.3 karbon nanotüplerin malzeme çeşitlerini ve ısı iletkenliklerini göstermektedir [26].

Çizelge 3.3 Çeşitli malzemelerin ısı iletkenlikleri [26]

MADDE	ISIL İLETKENLİK (W/mK)
Altın	314-318
Bakır	353-386
Gümüş	406-429
Elmas	2000-2500
Grafit, Grafen (katmanına paralel)	0.0131
Grafit, Grafen (katmanına dik yönde)	1900
TDKNT	6600

3.2.3 Karbon Nanotüplerin Elektriksel Özellikleri

Grafenin eşsiz elektron yapısından dolayı, nanotüplerin yapısı kuvvetli elektriksel özelliklerini etkilemektedir. Karbon nanotüp için ("n ve m" tamsayıları grafen arasında petek kristal kafes iki yönleri boyunca birimi vektörlerin miktarını göstermektedir [13],[14],[15].) eğer $n=m$ ise metal, eğer $n-m$ 3 ün katıysa, nanotüp düşük bant aralıklı bir yarı iletken özellik göstermektedir. Değilse ortalama bir yarı iletken özellik göstermektedir.

Fakat bu kuralın istisnai durumları vardır. Örneğin çok küçük çaplı karbon nanotüplerde eğrilikler elektriksel özelliklerin değişmesine sebep olmaktadır. Böylece TDKNT yarı iletken olması gerekirken metalik olmaktadır. Teoride metalik karbon nanotüpler, normal metallerden 1000 kat daha ($4 \times 10^9 \text{ A/cm}^2$) fazla elektrik akımı taşıyabilmektedir [26].

3.2.4 Karbon Nanotüplerin Dalga Emilim Özellikleri

Son zamanlardaki araştırma alanlarından bir diğeri de karbon nanotüp yapılarının dalga emilimi olup özellikle mikrodalga alanında çalışanların ilgisini çekmektedir. Özellikle askeri alanda hayalet uçaklarda dalga emilimi için ciddi çalışmalar yapılmaktadır. ÇDKNT'lerin demir, nikel ve kobalt gibi metallerle doldurularak mikrodalga emilimini artırmak için çalışmalar yapılmıştır. Yapılan bu çalışmalar sonucunda şimdiye kadar hem emilim hem de bant genişliğinde önemli artışlar gözlemlenmiştir. Radar Cross Section (RCS) çalışmaların da gittikçe önem kazanan nano partikül boyalarda altın partikül ve karbon nanotüpler kullanılarak stealth (gizlilik) teknolojisinde önemli ölçüde gelişmeler sağlanmıştır.

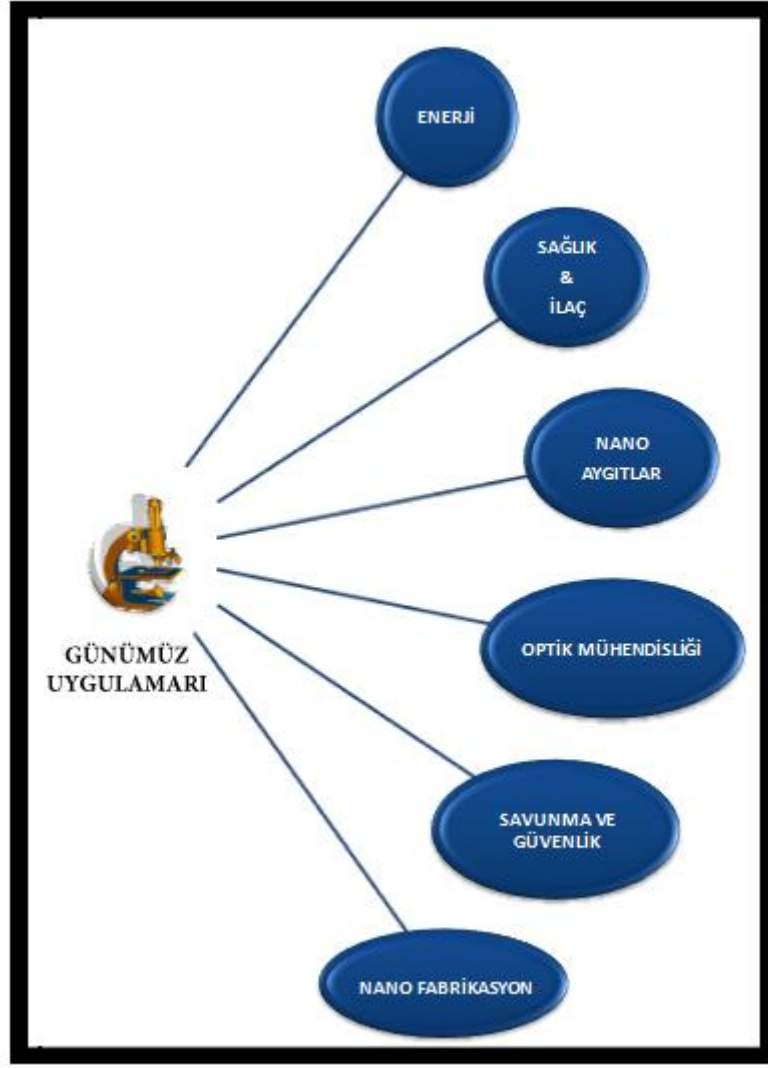
3.3 Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları

Karbon nanotüpler endüstride birçok alanda kullanılmaktadır ve potansiyel olarak daha birçok alanda kullanılabileceği öngörülmektedir. Bu nedenle karbon nanotüpler ile ilgili yapılan çalışmalar günden güne artmaktadır. Karbon nanotüplerin uygulama alanları:

- Kurşun geçirmeyen kumaşlar, leke ve bakteri tutmayan kumaşların üretimi, spor malzemelerin yapımı,
- Hidrojen depolama ve yakıt hücresi uygulamaları,
- Nanomiknatis, yüksek yoğunluklu bilgi depolayan küçük ölçekli sabit disk ve deformasyon ölçmeye yönelik ölçü aletlerin yapımında kullanılması,
- Birleşik devre üretiminde, kalıcı bilgisayar belleği yapımında, karbon nanotüp düz ekran televizyonların üretimi,
- Ortamda bulunan zehirli gazları algılayabilen gaz detektörü üretimi,
- Tıpta dış yüzeyinin işlevselleştirilmesi sonucu, karbon nanotüplerin tıbbi uygulamalarda kullanılması, ilaç taşıma sistemlerinde kullanılması [19],
- Çevre temizliği, karbon nanotüplerin yüksek yüzey alanı, mekanik kuvvet gibi özelliklerinden dolayı su, hava ve diğer malzemeleri temizlemede kullanılan filtrelerde kullanılması,
- Sensör teknolojisi, karbon nanotüpler çevredeki değişime çok kuvvetli bir elektronik tepki verdiği için, KNT'ler ile sensör üretilmesi,

- Medikal uygulamalar, eğer KNT belli bir antijenle birleşecek yapıda işlevselleştirilirse, mekanik rezonansındaki değişime göre antijenin KNT'ye bağlanıp bağlanmadığının tespit edilmesi [27].

ÇDKNT'ler, biyosensörlerin geliştirilmesinde kullanılmaya başlanmıştır. Karbon nanotüplü elektrotlar, karbon nanotüp duvarlarında ve içinde enzimleri ve diğer redoks proteinlerini tespit etmek için kullanılmaktadırlar. TDKNT'ler, iletkenlikleri sebebiyle, taramalı tünelleme mikroskobu, atomik kuvvet mikroskobu ve elektrostatik kuvvet mikroskobu gibi mikroskop uçlarında tarama sondası olarak kullanılabilirler. KNT uçlar ayrıca, yüzey işlemede ve yüksek çözünürlüklü görüntülemelerde kullanılmaktadırlar. Daha önce yapılan bazı deneylerle, küçük proteinlerin basit bir yöntemle karbon nanotüplerin içine yüklenebileceği ve nanotüp yüzeyine bağlanabileceği belirlenmiştir[20]. KNT'ler ile malzeme üretiminde bazı sorunlar ile karşılaşmaktadır. Bu sorunlar karbon nanotüplerin yüzeyine, yüzey modifikasyon işlemi yapılmadan atom bağlanamadığı için kompozit malzeme yapımının zor olması; KNT'lerin çok güzel bir biçimde dizilememesi; KNT'lerin günümüzde çok pahalı olması şeklinde sıralanmaktadır[27]. Karbon nanotüp uygulama alanları Şekil 3.6'te görülmektedir.



Şekil 3.6 Karbon nanotüplerin uygulama alanları [27]

3.3.1 Radar Emilimi

Radarlar ÇDKNT'ler tarafından emilebilen yüksek frekans mertebesinde çalışmaktadır. ÇDKNT kullanılan hava araçlarında radarda gözlemlenen görüntü daha da küçülmektedir. Örneğin ÇDKNNT uygulamalarından biri uçağın üzerine boya olarak bu malzemenin uygulanmasıdır. Son dönemlerde ÇDKNT yapısının hava araçları üzerinde uygulanması sonucu gizlenme hakkında önemli sonuçlara ulaşılmıştır. Bu, radar soğurma özelliklerinin olduğu keşfedilmiş ve karbon nanotüplerin ne yansıtma nede görünür düzeyde bir ışınım yapmadığı görülmüştür. Üretimde sıkıntılar yaşanmakta ve şuan için karbon nanotüp kaplı hava aracı üretimi mümkün gözükmemektedir. Bu zorluğun önüne geçebilmek için karbon nanotüp yapısına uygun boya hazırlanmalı,

boyanın içine nano partiküller yerleştirilerek, hava araçlarının uygun yerleri boyanmalıdır [28].

3.3.2 Ultrakapasitör

MIT laboratuvarlarında ultra kapasitörleri geliştirebilmek için karbon nanotüpler kullanıldı. Aktif kömür kullanılan ultra kapasitörler üzerinde elektrik yükü depolamak için bir sürü nano boyutta delikler mevcuttur [29].

3.3.3 Elektronik Devreler

Karbon Nanotüp temelli alan etkili transistörler oda sıcaklığında çalışabilen ve sadece tek bir elektron kullanarak dijital anahtarlama yapabilecek şekilde tasarlanmışlardır. Fakat bu teknolojinin üretilmesi için önemli eksiklikler mevcuttur. 2001 yılında araştırmacılar yarı iletken teknolojisini yarıda bırakarak metalik transistörler kullanarak, metalik karbon nanotüp teknolojisini nasıl tahrip edilebildiğini gözler önüne sermiştir. Büyük yapılar olarak üretilen karbon nanotüpler elektronik devrelerde soğutmada ciddi oranda yüksek performans sergilemişlerdir. Aynı ebatlarda kullanılan karbon nanotüp ve saf bakır ile karbon nanotüpün 2 kat daha fazla soğutma performansı sergilediği ve 20 kat daha düşük yoğunlukta olduğu tespit edilmiştir [30].

3.3.4 Elektrik Kablosu ve Hattı Olarak

Elektrik akımı taşıyan telleri saf nanotüpler ve nanotüp-polimer kompozitler ile imal edilebilmektedir. Son zamanlarda küçük teller, belirli bir iletkenlik değeri olan bakır ve alüminyum malzeme ile imal edilmiştir; bu kablolarda iletkenlik değeri iyi olmasına karşılık taşınan akım cm^2 'de karbon nanotüp malzemenin taşıdığı akımdan 1000 kat daha küçüktür [31].

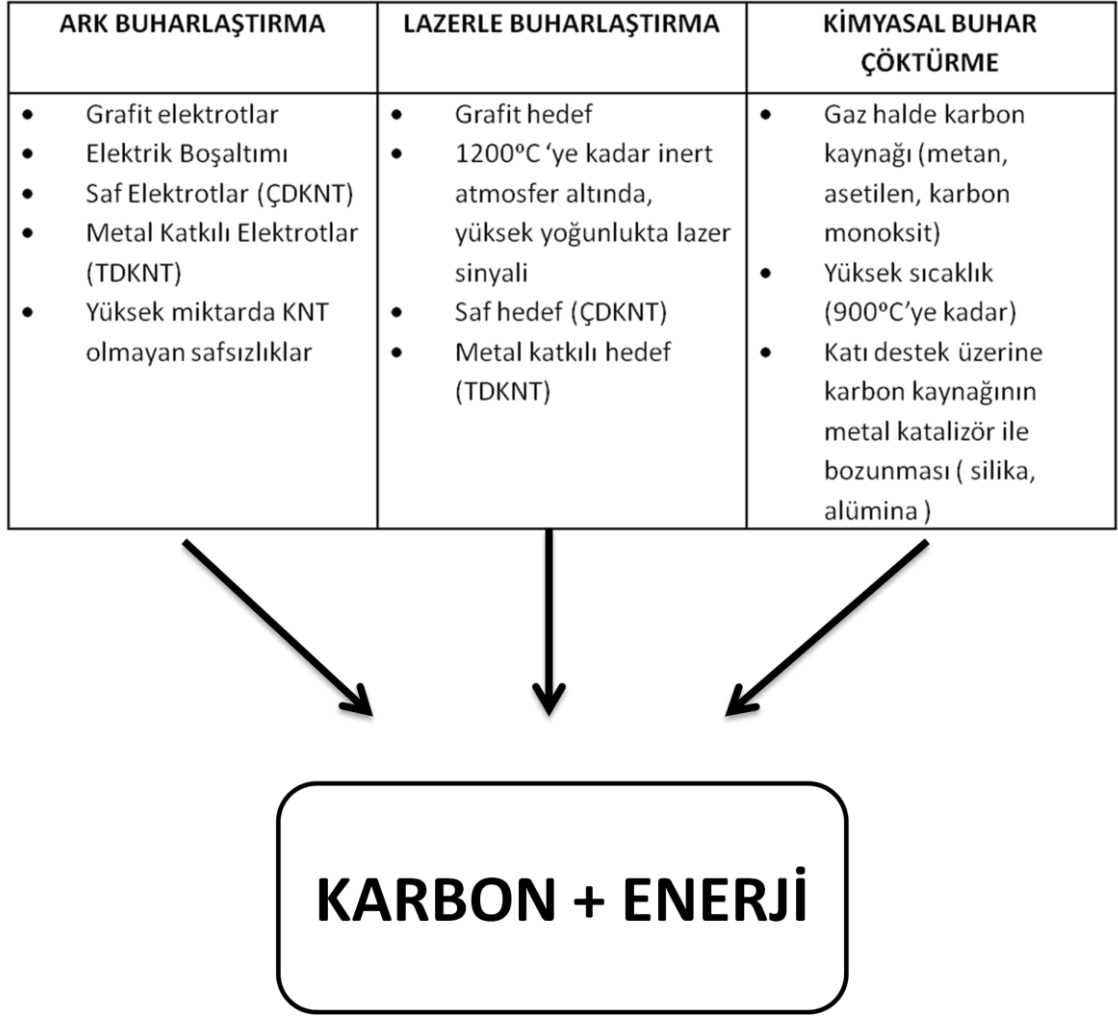
3.3.5 Medikal Alanda

“Kanzius Cancer Theory” tedavi yönteminde TDKNT’ler kanserli dokunun çevresine yerleştirilmesiyle ve bunlara RF alanın uygulanması sonucu ısı meydana gelerek tümörü yok etmede yararlanılmaktadır. Rice University, Radboud University Nijmegen Medical Centre and University of California araştırmacıları karbon nanotüp ve bunların polimer

kompozitlerinin kemik düzeltilmesi ve üretilmesi için kullanılabileceğini ortaya koymuştur [27].

KARBON NANOTÜPLERİN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Karbon nanotüpler çok farklı yöntemlerle üretilmektedir. Nanotüplerin oluşumunda çok farklı mekanizmaların yer aldığı düşünülmektedir. KNT'ler 3 temel yöntemle üretilmektedirler. Bunlar ark buharlaştırma yöntemi, lazer buharlaştırma yöntemi ve kimyasal buhar çöktürme yöntemidir. KNT üretimi için yaygın kullanılan yöntemler Şekil 4.1'de gösterilmektedir [7].

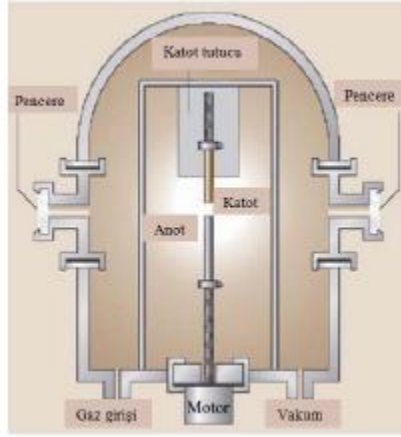


Şekil 4.1 KNT üretimi için yaygın kullanılan yöntemler [7]

4.1 Ark Buharlaştırma Yöntemi

Ark buharlaştırma yöntemin, karşılıklı grafit elektrotlar arasında yüksek akım sağlanarak oluşturulan plazma içinde karbon atomlarının buharlaştırılması temeline dayanmaktadır [21]. Aslında fulleren üretimi için geliştirilmiş olan bu yöntem KNT üretimi için de yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemle elde edilen numune içinde fulleren, amorf karbon ve karbonlu diğer yapılar ve metal katalizörü gibi safsızlıklar bulunmakta ve bunlar uzaklaştırılmalıdır [8]. Bu yöntemde inert gaz (helyum, argon vb.) ortamında grafit elektrotları yüksek arklama esnasında temas halinde değil, birbirine değmeyecek kadar yakın mesafede (yaklaşık 1 mm) tutulmaktadır [7]. Plazmanın her noktada eşit olarak dağılımı ve sıcaklığı, metal katalizör yoğunluğu

nanotüplerin çap dağılımını etkilemektedir. Ark buharlaştırma yöntemi yüksek saflıkta TDKNT ve ÇDKNT  retiminde oldukça başarılı bir yöntemdir. İnert gaz basıncı ve elektrik akımı gibi parametrelerin değiştirilmesiyle ÇDKNT  retimi gerçekleştirilebilmektedir. Bu yöntemde sadece metal katalizörü kullanıldığında TDKNT  retimi gerçekleşmektedir [21]. KNT  retimi için ark buharlaştırma sistemi şekil 4.2’de gösterilmiştir.



şekil 4.2 KNT  retimi için ark buharlaştırma sistemi [21]

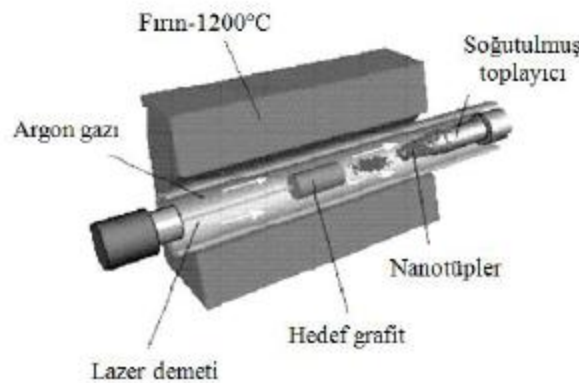
Argon ve helyum gazı ortamında üretilen tek duvarlı karbon nanotüplerin çaplarının farklı olduğu belirlenmiştir [7]. Ark buharlaştırma yöntemi mevcut sistemi ile sürekli KNT  retimi için uygun değildir. Grafit elektrot tükendiğinde üretim tamamlandığı için kesikli bir üretim yöntemidir [32]. Ark buharlaştırma sonucu oluşan grafit silindir yapısı şekil 4.3’te görülmektedir.



şekil 4.3 Ark buharlaştırma sonucunda oluşmuş grafit silindir; silindirin ortasındaki kısmın merkezinde KNT’ler yoğunlaşmış halde bulunmaktadır[33]

4.2 Lazerle Buharlaştırma Yöntemi

Lazerle buharlaştırma yönteminde, farklı gaz ortamında, yüksek sıcaklık fırınında (1200°C) kuartz tüp içerisindeki grafit ve metal katalizör parçacıkları üzerine lazer sinyali gönderilmekte ve grafit buharlaştırılmaktadır. İlk defa 1996 yılında Smalley ve arkadaşları lazerle buharlaştırma fırını kullanılmış ve 1-10 g yüksek kalitede TDKNT sentezlemeyi başarmışlardır [34]. Lazerle grafit hedefin buharlaştırılması dar çaplı TDKNT üretimi için etkin bir yoldur. Hareketsiz lazer pulsunun ardından, ikinci bir lazer pulsu hedefi buharlaştırmak üzere gönderilir. İki tane birbirini izleyen lazer pulsunun gönderilmesi, karbon kiri birikintisini azaltmaktadır. İkinci lazer pulsu ilkinden gelen daha büyük parçacıkları durdurmakta ve onları büyüyen nanotüp yapısına eklemektedir. Bu şekilde üretilen malzemenin çapı katalizör bileşenlerine ve diğer parametrelere bağlı olarak değişmektedir [18]. Buharlaştıran maddeler soğudukça küçük karbon atomları ve molekülleri daha büyük kümeler oluşturmaya başlamakta ve bu sırada katalizör daha yavaş yoğunlaşmaktadır [35]. Fırın sıcaklığı 1200°C iken, kusur bulundurmeyen kapalı uçlu nanotüpler oluşmaktadır. Eğer fırın sıcaklığı 900°C'ye inerse hatalar artmakta ve 200 °C'nin altında nanotüp oluşmamaktadır. Lazer buharlaştırma yöntemi ile % 90'a varan saflıkta KNT'ler üretilebilmektedir [36]. KNT üretimi için lazerle buharlaştırma sistemi Şekil 4.4'te gösterimiştir.



Şekil 4.4 KNT üretimi için lazerle buharlaştırma sistemi [37]

Lazerle buharlaştırma yönteminde, üç çeşit ürün elde edilmektedir:

1. Asıl ürün, su soğutmalı toplayıcı ve ona yakın kuartz boru çeperlerinde oluşan kalın ve kauçuğa benzer yapı; bu kauçuğumsu yapı yüksek oranda TDKNT içermektedir.

2. İkinci ürün, hedef ve kuvarz boru çeperleri arasında uzanan, az miktarda bulunan ağsı üründür. Bu ürün de yüksek oranda TDKNT içermektedir.

3. Bunlara ek olarak kuvarz boru tabanında gevşek yapılı çöktürmeler oluşmaktadır.

Kullanılan metal katalizörün tipi, nanotüp verimini önemli ölçüde değiştirmektedir [36]. Mesela, Ni/Co katalizör ikilisi, tek tip metal katalizör kullanımına göre 10-100 kat yüksek verim sağlar. Ayrıca Co/Pt ve Ni/Pt katalizörleri yüksek TDKNT verimi sağlarken Pt tek başına yeterli etkinlik gösterememektedir [36]. Elektrik ark yönteminde olduğu gibi, lazerle buharlaştırma yöntemi ile sürekli KNTüretimi gerçekleştirilememektedir. Grafit/metal katalizör kütlesi tükendiğinde üretim sona ermektedir [8].

4.3 Kimyasal Buhar Çöktürme Yöntemi

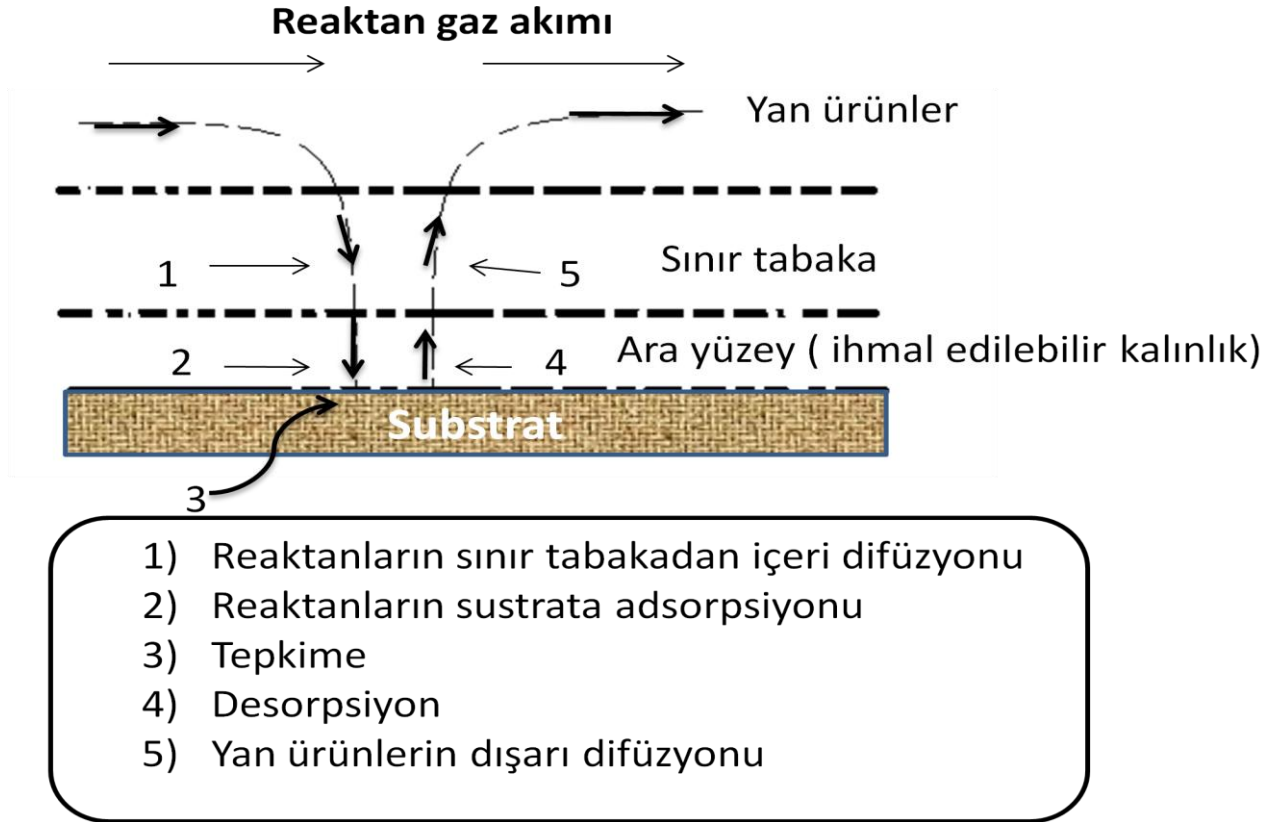
İlk kez 1998 yılında Z.F.Ren karbon nanotüp üretimi için kimyasal buhar çöktürme yöntemini geliştirmiştir. Kimyasal buhar çöktürme yönteminde genellikle hidrokarbon gazı ya da karbon monoksit ile 550-900°C sıcaklık aralığında reaksiyona giren metal katalizör parçacıklar kullanılmaktadır. Bu yöntemde hidrokarbon gazı kullanıldığında katalizör, C ve H elde etmek üzere hidrokarbon gazını ayrıştırmaktadır [38]. Besleme gazı yüksek kararlılığından dolayı düşük sıcaklıklarda bozunmamasına rağmen katalizör yüzeyinde bozunmakta ve katalizörün nanoparçacıkları üzerinde toplanarak farklı özellikte karbon nanotüpler oluşturmaktadır [16].

Karbon, katalizör nanoparçacıklar içine dağılmakta ve karbon nanotüp oluşturmak üzere çökelmektedir. Bu nedenle katalizör, karbon nanotüp oluşumu için kilit rol oynamaktadır. Katalizör boyutu veya reaksiyon zamanı, karbon nanotüpün çapını ve boyunu belirleyebilmektedir. Kimyasal buhar çöktürme yöntemiyle karbon nanotüp oluşumunda, hidrokarbon gaz, katalizör ve büyüme sıcaklığı kilit parametrelerdir [38]. Kimyasal buhar çöktürme yöntemi katalizör hazırlama ve tepkime olmak üzere iki aşamadan oluşmaktadır. Katalizör olarak demir, nikel, kobalt gibi geçiş metalleri kullanılmaktadır; fakat yığın haldeki katalizör karbon nanotüp üretimi için karbon kaynağının ayrıştırılmasını katalizleyemez. Bu nedenle metal öncelikle dağıtılmalıdır [39].

Katalizör parçacıklar genelde büyüme işlemi süresince büyüyen nanotüplerin ucunda veya tabanında kalmakta, katalizör ve yüzey arasına yapışmaktadır. Diğer yöntemlerden farklı olarak kimyasal buhar çöktürme yönteminde, istenen substrat üzerinde nanotüp büyütmek mümkündür [38].

Kimyasal buhar çöktürme yönteminde kütle aktarım mekanizması tepkimeye girecek olan maddelerin substrata nasıl ulaşacağını bilmesine yardımcı olmaktadır. Akışkan substrata ulaşmadan önce borulardan ve vanalardan geçtiği için sıcaklığı ve basıncı değişmektedir. Meydana gelen tepkime gaz fazdan katı faza geçişin olmasıyla gerçekleştiği için heterojendir [40].

Kimyasal buhar çöktürme yönteminde genelde hız kısıtlayan basamak genellikle yüzey tepkimesi ya da kütle aktarımı olmaktadır. Kısıtlayıcı basamak yüzey tepkimesiyken, tepkime hızı var olan reaktant gaz miktarına bağlıdır. Bir kimyasal buhar çöktürme sisteminde düşük sıcaklık ve basınçta çalışılıyorsa, tepkime yavaş gerçekleşmektedir. Sıcaklık azaldıkça tepkime hızı azalmaktadır. Basınç azaldıkça sınır tabaka kalınlığı da azalmakta ve difüzyon katsayıları büyük olmaktadır. Bu nedenle reaktantlar yüzeye kolaylıkla ulaşmaktadır [40]. Kimyasal buhar çöktürme yönteminde tepkime esnasında meydana gelen olaylar Şekil 4.5'te belirtilmektedir.



Şekil 4.5 Kimyasal buhar çöktürme yönteminde tepkime esnasında meydana gelen olaylar [40]

Kısıtlayıcı basamak kütle aktarımıyken, tepkimeye girecek olan maddelerin sınır tabakaya difüzyonu ve oluşan yan ürünlerin sınır tabakadan dışarı difüzyonu kontrol edici parametreleri oluşturmaktadır. Bu durum, genellikle basınç ve sıcaklık yüksek olduğunda gerçekleşmektedir. Sonuç olarak gaz akış hızı düşük ve sınır tabaka kalınlığı büyüktür. Bu da tepkimeye girecek maddelerin sınır tabakaya difüzyonunu zorlaştırmaktadır. Bununla birlikte, sıcaklık yüksek olduğunda parçalanma hızı yüksektir ve yüzeye ulaşan moleküller çok hızlı bir şekilde tepkimeye girmektedir [40].

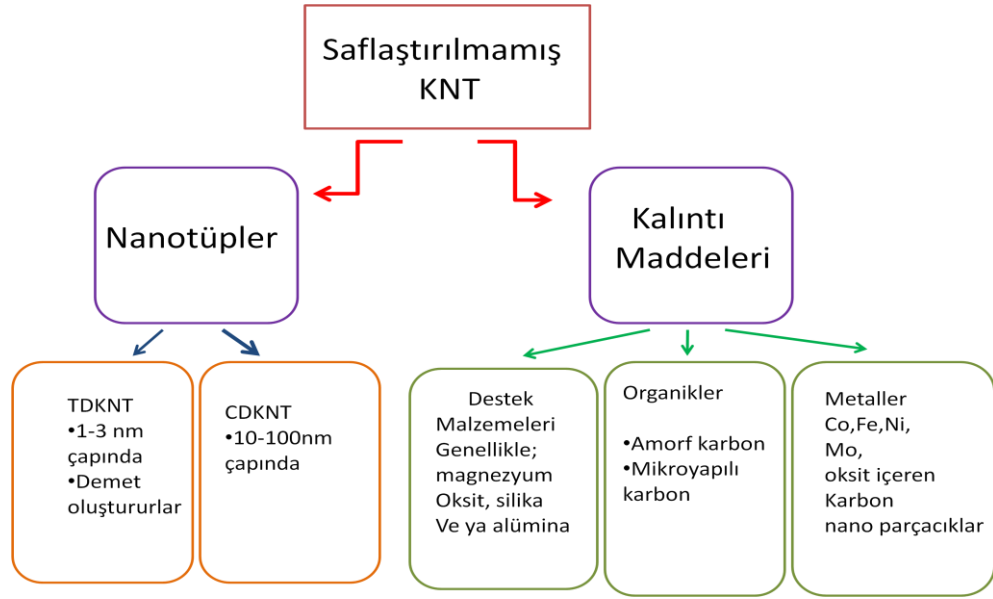
Kimyasal buhar çöktürme yönteminde karbon nanotüplerin oluşumu daha yavaştır. Bu yöntem hem tek duvarlı hem çok duvarlı karbon nanotüplerin üretiminde seçici özellikler göstermektedir [7]. Kimyasal buhar çöktürme prosesinin temeli, karbonca zengin gazların yüksek sıcaklıklarda metal katalizörleri ile pirolizi ve açığa çıkan parçalanma ürünlerinin karbon nanotüpe dönüştürülmesidir. Kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile sentez, heterojen katı-katalitik tepkimelerle ya da homojen gaz evre tepkimeleriyle gerçekleştirilebilmektedir [36].

Katı-katalitik üretimde, bir destek malzeme üzerine yüklenen katalizörler fırın içindeki borusal reaktöre yerleştirilmektedir. Yüksek sıcaklıkta ve genellikle atmosferik basınçta ortama karbonlu gazlar beslenmekte ve gaz moleküllerinin katalizör üzerinde parçalanmasıyla karbon nanotüpler oluşmaktadır. Katı-katalitik yöntemde, en çok kullanılan destek malzemeleri metalik Si, Si, SiO₂ ve Al₂O₃ temelli çeşitli malzemelerdir. Ayrıca, grafit ve çeşitli metalik ince filmler de kullanılabilmektedir.

Kimyasal buhar çöktürme prosesinde en yüksek verimi sağlayan katalizör demirdir. Katı-katalitik yöntemin sakıncası, tepkime süresince katalizörün kontrolsüz piroliz tepkimeleri içermesi ve oluşan hidrokarbon ürünleri ile kaplanıp etkinliğini kaybetmesidir [36]. TDKNT'lerin başarı ile üretildiği gaz evre tepkime yaklaşımında ise, katı-katalitik sürece benzer koşullar altında bulunan ortama katalizör ve karbon kaynağı eş zamanlı olarak sisteme, buhar/gaz veya aerosol biçiminde beslenmektedir. Tüm tepkime ya gaz evrede gerçekleşir ya da bileşenlerin kendi kendine çökelmelerini takip ederek meydana gelmektedir.

Kimyasal buhar çöktürme yönteminde, katalizör tanecik çapı ürün özelliklerini doğrudan etkiler. Katalizör boyutu birkaç nm iken TDKNT; birkaç 10 nm iken ise ÇDKNT üretilmektedir. Dolayısıyla, katalizör tanecik boyutu üzerinden nanotüplerin çaplarını seçimli ve kontrollü üretmek mümkündür [41].

Nanotüp uygulamalarındaki en büyük sıkıntılardan biri yüksek oranda üretimden sonra safsızlıkların uzaklaştırılmasıdır. Çeşitli yöntemlerle üretilen nanotüpler birçok safsızlık içermektedir. Saflaştırılmamış KNT içinde olası bileşenler Şekil 4.6'da açıklanmıştır.

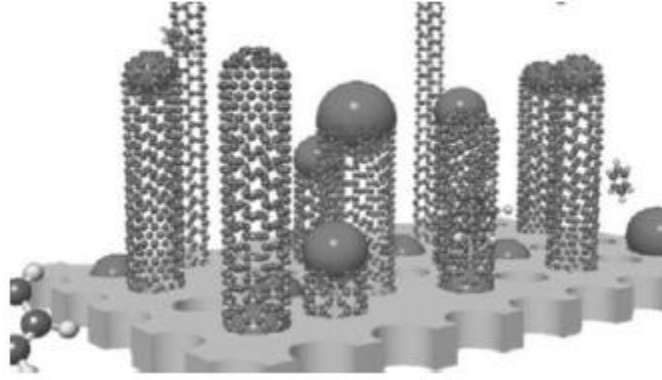


Şekil 4.6 Saflaştirılmamış KNT içinde olası bileşenler [42]

Saflaştırma için asit işlemleri, oksidasyon, tavlama ve ultrasonik kromatografi gibi teknikler kullanılmaktadır. Bu teknikler yardımıyla KNT yapısının çok daha saf biçimde elde edilmesi mümkündür. Bu durum KNT'nin potansiyel uygulama alanlarının artmasını sağlamaktadır [17].

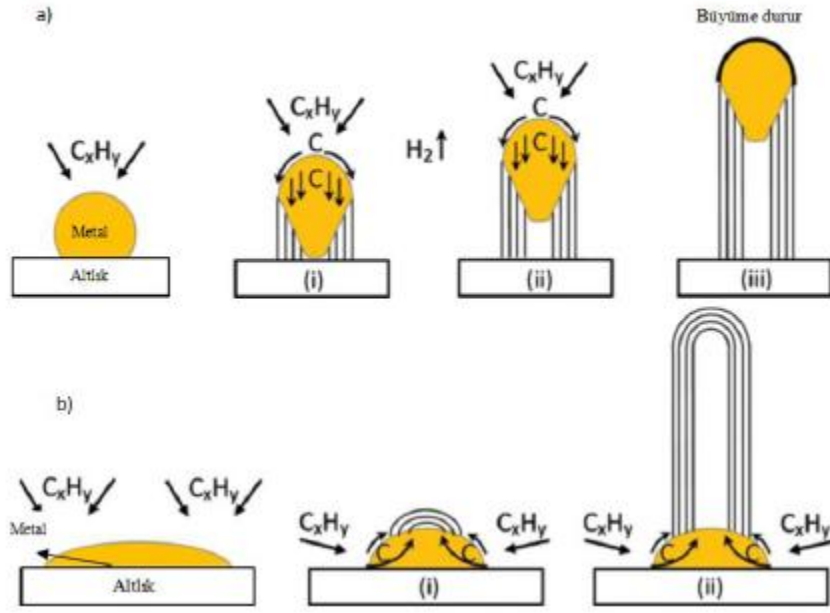
4.3.1 KNT Büyüme Mekanizması

Kimyasal buhar çöktürme yönteminde büyüme mekanizmasını altık/substrat-metal etkileşimi belirlemektedir. Altık-metal etkileşimi zayıf ise, metal nanoparçacığı büyüyen KNT tarafından altlıktan ayrılmakta ve KNT büyümesine nanotüpün ucundan devam ederek yardımcı olmaktadır (uç büyüme mekanizması). Eğer altık-katalizör etkileşimi kuvvetli ise katalizör altlıktan ayrılamamaktadır (tabandan büyüme mekanizması). Uç ve tabandan büyüyen nanotüp modeli Şekil 4.7'de tanımlanmıştır.



Şekil 4.7 Uç ve tabandan büyüyen nanotüp modelinin grafiksel tanımı, koyu gri büyük küreler katalizör parçacıklarını, koyu gri küçük küreler nanotüp oluşturan karbon atomlarını ve en alttaki açık gri gözenekli tabaka zeolit yüzeyi oluşturmaktadır [12].

Nanoparçacıklar çok yüksek yüzey enerjisine sahiptirler. Kimyasal buhar çöktürme sürecinde fazla karbon, metal nanoparçacığı üzerinde kenarları metale çok kuvvetli bir şekilde kimyasal olarak bağlanan bir grafen yarıküresini oluşturmaktadır. Grafenin bazal düzlemlerinin yüzey enerjisi çok düşük olduğundan, toplam yüzey enerjisi azalır. Kısmen karbon kaplıolan parçacık üzerinde oluşan yarı-fulleren yüzeyden ayrılmakta ve kenarlarına karbon atomları ilave ederek devam etmektedir. Böylece, içi boş nanotüpler oluşmaktadır. KNT için yaygın kabul gören büyüme mekanizmaları Şekil 4.8’de gösterilmiştir.



Şekil 4.8 KNT için yaygın kabul gören büyüme mekanizmaları a)uç büyüme mekanizması b)tabandan büyüme mekanizması [43].

Tabandan büyüme mekanizması ile çok duvarlı KNT oluşumunda ilk oluşan duvar dış duvardır. Bundan dolayı, dış duvarın çapı katalizör nanoparçacığının çapı kadardır. Başlangıçta grafitik tabakaların hepsi nanoparçacık üzerinde istiflenmektedir. Nanopartikül içindeki karbon derişimi kritik değeri aştığında bütün duvarlar eş zamanlı olarak büyümektedir. Burada, katalizör parçacığının çapı çok önemli rol oynamaktadır. Çünkü daha büyük bir parçacığın aşırı doygunluğa ulaşması için daha fazla karbona gerek duyulmaktadır. Bu da, öncelikle KNT büyümesini geciktirmekte, ikinci olarak da daha fazla duvar sayısına sahip KNT oluşmasına neden olmaktadır.

KNT büyütme prosesinde soğutma esnasında azalan sıcaklıkla beraber karbonun çözünürlüğü azalmakta ve metal nanoparçacığın dışına çıkmaktadır. Bu nedenle, doygunluğa ulaşmamış olan bir parçacığın etrafı soğuma esnasında grafitik bir tabaka ile kaplanmaktadır [44].

4.3.2 Kimyasal Buhar Çöktürme Yönteminin Diğer Yöntemlere Göre Üstünlükleri

Ark buharlaştırma ve lazerle buharlaştırma yöntemleri, çok duvarlı ve tek duvarlı KNT üretmek için etkin yöntemler olmalarına karşın, birçok dezavantajları vardır. Üretim sonucunda oluşan karmaşık ipler ve yığınlar, hammadde ile beraber grafitik parçacıklar, metaller ve safsızlıklar içermektedir. Kimyasal olarak yoğun saflaştırma aşaması ve tavlama zordur ve zaman almaktadır. Kimyasal buhar çöktürme yönteminde hem katalizörün büyük kısmında hem de doğrudan altlık üzerinde KNT sentezlemek mümkündür. Sentez genel olarak; katalizör parçacıklar arasındaki etkileşime, karbon kaynağının ayrışmasına ve nanotüplerin büyüme sıcaklığına bağlıdır. Bu yöntemin birçok avantajı vardır:

- Nanotüplerin altlık üzerinde doğrudan üretimi,
- Katalizör deseni ile içten kontrollü büyümenin sağlanabilmesi,
- Ölçeklenebilir olması,
- Kullanılan katalizör nanoparçacıklarının boyutunu ayarlanamsı ile KNT çap kontrolünün sağlanması,
- Sıcaklık, basınç, katalizör, altlık ve karbon kaynağı gaz seçiminin çok yönlü olması ile geniş kullanım alanı,
- Elektromanyetik alan yardımı ile büyüme yönü kontrolü [20].

Kimyasal buhar çöktürme yönteminde daha çok miktarda KNT üretilirken, daha düşük sıcaklık kullanılmakta ve daha düzgün KNT'ler elde edilmektedir. Katalizör seçimi ile KNT'lerin tasarımı ve büyümesi kontrol edilebilmektedir. Bunun yanı sıra katalizörler nanotüplerde kalarak safsızlık oluşturmakta ve nanotüp kusurları gözlenebilmektedir [16]. Ark buharlaştırma ve lazerle buharlaştırma yöntemleri temel olarak kesiklidir ve üretim kapasiteleri sınırlıdır. Sürekli işletim ve kontrollü üretim için kimyasal buhar çöktürme yönteminin kullanılması daha uygundur. Kimyasal buhar çöktürme yöntemi diğer yöntemlerden daha basit ve daha az maliyetlidir [41]. KNT üretim yöntemlerinin karşılaştırılması Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 KNT üretim yöntemlerin karşılaştırılması [45]

PROSES / ÖZELLİK	ARK BUHARLAŞTIRMA	LAZERLE BUHARLAŞTIRMA	KİMYASAL BUHAR ÇÖKTÜRME
HAM MADDE BULUNABİLİRLİĞİ	Zor	Zor	Kolay
ENERJİ GEREKSİNİMİ	Yüksek	Yüksek	Orta
PROSES KONTROLÜ	Zor	Zor	Kolay
REAKTÖR TASARIMI	Zor	Zor	Kolay
ÜRETİM HIZI	Düşük	Düşük	Yüksek
ÜRETİM SAFLIĞI	Yüksek	Yüksek	Yüksek
PROSES VERİMİ	Orta (%70)	Yüksek (%80-85)	Yüksek (%95-99)
ÜRETİM SONRASI GEREKSİNİMLER	Saflaştırma gerekli	Saflaştırma gerekli	Kapsamlı saflaştırma gerekmemektedir
PROSES NİTELİĞİ	Kesik	Kesik	Sürekli
ÜRETİM MALİYETİ	Yüksek	Yüksek	Düşük
AVANTAJLARI	Yüksek Young modülü En az hata	TDKNT ve ÇDKNT üretmek mümkün	En ekonomik yöntem
DEZAVANTAJLARI	Tek tip KNT üretimi Uzun üretim zamanı	Çapı dar KNTler Safsızlıklar fazla	Önemli bir dezavantajı yoktur
SEÇİM YÖNTEMİ	Endüstriyel ölçeğe uygun değil	Genellikle laboratuar ölçeği	Endüstriyel ölçek

KARBON NANOTÜPLERİN SAFLAŞTIRILMASI

Saflaştırma işlemi, karbon nanotüp üretiminde istenilen ürün eldesinde önemli bir basamaktır. Çeşitli yöntemlerle üretilen KNT'ler metal katalizör kalıntıları, karbon kalıntıları ya da destek malzeme kalıntıları gibi çok çeşitli safsızlıklar içerebilmektedir. Bu safsızlıklar, karbon nanotüplerin eşsiz özelliklerini etkilemektedir. Bu nedenle, özellikle biyomedikal alanda kullanılacak KNT'lerin çok saf olması istenmektedir [16].

Nanotüp uygulamalarında problemlerden biri de saflaştırmadır. Grafit tabakaları, amorf karbon, metal katalizör ve daha küçük fullerenler gibi safsızlıklar TDNT'lerin özelliklerini olumsuz bir şekilde etkilemektedir. TDNT'lerin mümkün olduğu kadar homojen olması istenmektedir [46]. Karbon nanotüpler, ısıtma işlemi, kromatografi, oksidasyon, asitle muamele, mikrofiltrasyon, ultrasonikasyon, santrifüj, manyetik işlem ve fonksiyonelleştirme ile saflaştırılabilmektedir.

5.1 Isıl İşlem ile Saflaştırma

Karbon nanotüplere 600-1600°C sıcaklık aralığında ısıtma işlemi uygulanarak, KNT'lerin yeniden düzenlenmesi ve kusurlarının kaybolması sağlanmaktadır. Ayrıca yüksek sıcaklıkta (yaklaşık 1600°C) vakum uygulanmasıyla metal eritilerek metalin yüzeyden kaldırılması mümkün olmaktadır [47]. Biyomalzeme olarak KNT'lerin kullanılabilmesi için, metal safsızlıkların tamamen uzaklaştırılması gerekmektedir. Metal parçacıkların büyük bir kısmı karbonla çevrelendiği için saflaştırma işlemi asitle yaparak gerçekleştirmek zordur. Yüksek sıcaklık ve inert atmosfer ya da vakum altında metal ve karbon farklı fiziksel özellik sergilemektedir. Bu farklılıktan yararlanarak metalin etkin

şekilde uzaklaştırılması sağlanabilir. Ayrıca yüksek sıcaklık ayrıca grafitik karbon ve kısa fullerenlerin de yok olmasına yol açar.

Bu yöntem metal parçacıkların uzaklaştırılması için en etkin yöntemdir. Ayrıca karbon nanotüplerin elektronik taşıma özelliğini etkilemekte, ısı kararlılığını ve mekanik direncini arttırmaktadır. Isıl işlem ile saflaştırmanın dezavantajı karbon kaynaklı safsızlıkların tamamen uzaklaştırılamamasıdır. Bu yüzden bu yöntem, karbon safsızlıklarının giderildiği ya da önemsinmediği ürünlerde kullanılabilir [48].

5.2 Kromatografi ile Saflaştırma

Kromatografi ile saflaştırma yöntemi, genelde az miktardaki TDKNT'leri küçük çap uzunluklara dağıtmak için kullanılmaktadır. Bu işlemin temel prensibi, kolon içerisinde karbon nanotüplerin geçirgen bir malzeme yardımıyla hareket ettirilmesidir.

TDKNT'lerin üzerinde hareket ettiği malzemenin gözenek boyutu, TDKNT'lerin dağılımını etkilemektedir. Bu yöntemde yüksek performans sıvı kromatografisi, jel geçirgenlik kromatografisi ve boyut dışlama kromatografisi kullanılmaktadır [47].

5.3 Oksitlenme ile Saflaştırma

Oksitlenme ile saflaştırma yöntemi, tek duvarlı karbon nanotüplerin karbon kökenli safsızlıklarının giderilmesinde en verimli yöntemdir. Karbonlu safsızlıkların oksitlenme eğilimi yapısal hataları ve asılı bağları nedeniyle karbon nanotüplere göre daha fazladır. Bu sebeple, oksitlenme işlemi ile saflaştırmada karbonlu safsızlıkların KNT'lerden daha hızlı oksitlendiği oksidasyon ajanı seçimi çok önemlidir [48]. Bu işlemin safsızlıklara verdiği zarar KNT'lere verdiği zarardan çok daha fazladır.

Metal katalizör kaynaklı safsızlıklar oksitlenme yöntemi ile giderilebilmektedir. Oksitlenme işleminin verimi ve etkisi ortama, oksitlenme sıcaklığına, oksitlenme zamanına ve metal içeriğine bağlı olarak değişmektedir. Mesela, TDKNT'ler sıcaklık 600°C'nin üzerindeyken oksitlenmektedir. H₂O₂ veya H₂SO₄ gibi çözünebilir oksitleme ajanlarının kullanılmasıyla sadece hatalar ve safsızlıklar oksitlenmekte, metal yüzeyi bu şekilde temizlenmektedir. Metal katalizörler genelde bu süreç esnasında oksitlenmeden kalmaktadır. Eğer nemli ortamda oksijen kullanılırsa metalin dış

yüzeyinde de oksitlenme gerçekleşmektedir. Böylece yüzeyin yoğunluğu artmakta ve karbon tabakasını kaplayan yüzey kırılmaktadır.

Oksitlenme yönteminde farklı bir yaklaşım ise mikrodalga ile ısıtmadır. Bu yaklaşımda, metaller mikrodalga yolu ile ısıtılmakta ve metale bağlı olan karbon katalitik olarak oksitlenmektedir [16].

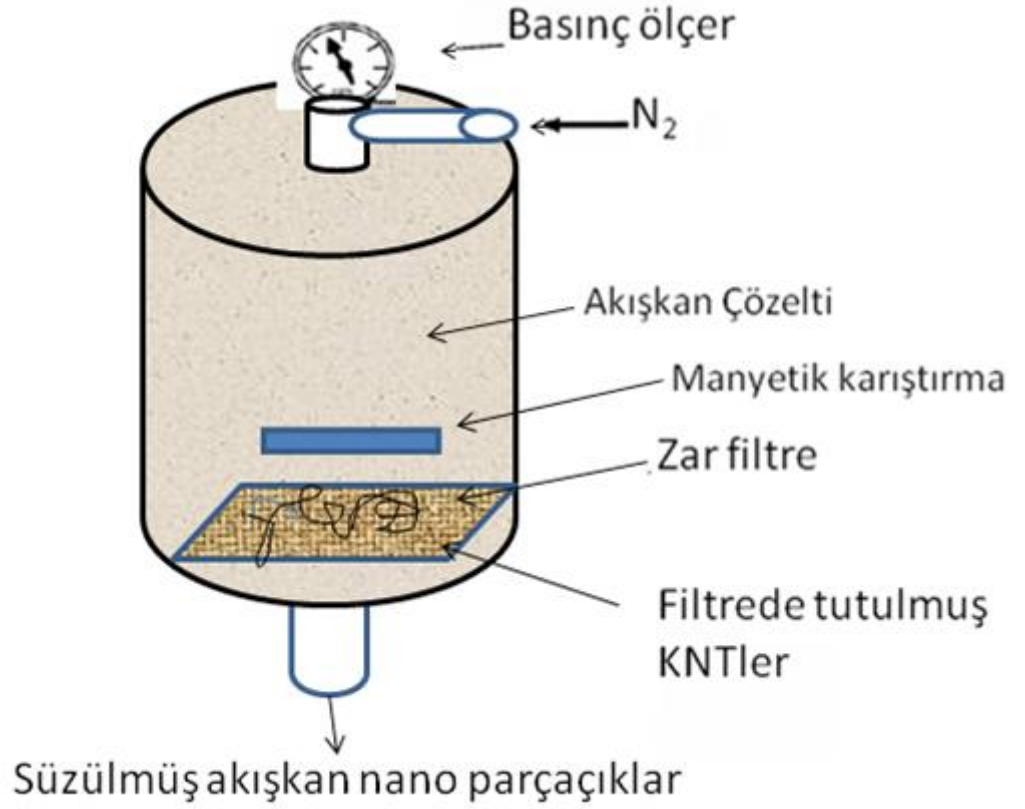
Bu yöntemin KNT'lerde okside olmuş fonksiyonel grup oluşturma, kesme, uçlarda açıklık oluşturma ve yüzey yapılarına hasar verme gibi dezavantajları vardır [48].

5.4 Asitle Muamele Ederek Saflaştırma

Metal katalizörü kaldırmak için bu yöntem sıklıkla kullanılmaktadır. Metal katalizörü kaldırmak için öncelikle metal yüzeyi oksitlenmelidir. Daha sonra metal yüzeyi asitle muamele edilmeli ve çözündürülmelidir. Çözünme işleminden sonra metal safsızlıklar giderilmekte ve geriye sadece KNT'ler kalmaktadır. Örneğin, nitrik asit çözeltisi kullanılarak saflaştırma yapıldığında, asit TDKNT ve diğer karbon parçacıklarına etki etmeden sadece metal katalizör üzerine etki etmektedir. Saflaştırma işlemi için hidroklorik asit çözeltisi kullanıldığında, asit TDKNT ve diğer karbon parçacıkları üzerine az miktarda etki etmektedir [16].

5.5 Mikrofiltrasyon ile Saflaştırma

Mikrofiltrasyon işlemi boyut ve tanecik ayırma temeline dayanmaktadır. TDKNT ve az miktarda karbon nanoyapıları filtrelerde tutulmaktadır. Metal katalizörler, fullerenler ve bazı karbon nanoparçacıkları filtreden geçebilmektedir. Fullerenler ve TDKNT'ler CS₂ çözeltisi ile ayrılabilir. TDKNT'ler CS₂ çözeltisi ile muamele edilir ve safsızlık oluşturan fullerenler CS₂ çözeltisinde çözünür. TDKNT'ler CS₂ çözeltisi içinde çözünmediği için, çözünen fullerenler filtreden geçer, TDKNT'ler kalır. Şekil 5.1'de mikrofiltrasyon düzeneği gösterilmektedir [49].



Şekil 5.1 Mikrofiltrleme düzeneği [46]

5.6 Ultrasonikasyon ile Saflaştırma

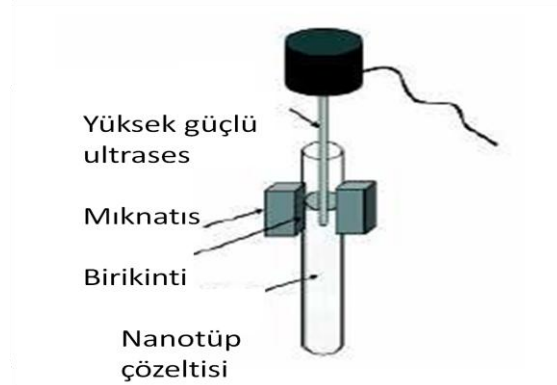
Bu yöntemde tanecikler ultrasonik titreşimler yardımıyla saflaştırılmaktadır. Değişik boyuttaki nanoyapılar bir araya gelerek titreşimi zorlaştırmaktadır. Tanecikler çözücü ve ajanlara bağlı olarak ayrılmaktadır. Sistemdeki tüplerin kararlılığını çözücüler etkilemektedir. Düşük etkili çözücülerde, TDKNT'ler eğer metallerle bağlıysa daha kararlı; alkol gibi daha etkili çözücülerde ise dağınık tanecikler daha kararlı halde bulunmaktadır. Çözücü olarak asit kullanıldığında, karbon nanotüplerin saflığı asite maruz kalma süresine bağlıdır. KNT'ler eğer asite kısa bir süre maruz kalırsa sadece metaller çözünmektedir. KNT'ler uzun süre asite maruz bırakılırsa safsızlıkların çözünmesinin yanı sıra nanotüpler de kimyasal olarak kesime uğramaktadır[46].

5.7 Santrifüj ile Saflaştırma

Santrifüj işlemi, belirli bir merkezkaç kuvveti altında farklı kütlelerdeki parçacıkların ağırlıklarına bağlı olarak tüpte farklı katmanlara yerleşmeleri sebebiyle ayrılması işlemidir. Böylelikle santrifüj, sıvı ortamdaki amorf karbon, nanotüp ve nanoparçacık çözeltisinin kararlılık farkını temel alarak ayırmayı gerçekleştirebilmektedir. Düşük hızlı santrifüj, amorf karbon, KNT ve karbon nanoparçacıkların çökeltiden ayrılmasında etkiliyken; yüksek hızlı santrifüj sıvı ortamdan nanotüplerin ayrılmasını ve nanoparçacıkların çökmesini sağlamaktadır. Yüzeyde fonksiyonel gruplara neden olan nitrik asitle işlem gerektirmesi bu yöntemin dezavantajıdır [48].

5.8 Manyetik Saflaştırma

Bu yöntemde, ferromanyetik (katalizör) parçacıklar diğer grafit tabakalardan mekanik olarak kaldırılır. Ferromanyetik parçacıkları kaldırmak için TDNT süspansiyonu ultrasonik banyo içinde inorganik parçacıklarla (ZrO_2 veya $CaCO_3$) karıştırılır. Şekil 5.2’de manyetik saflaştırma düzeneği gösterilmektedir. [46].



Şekil 5.2 Manyetik saflaştırma için kullanılan düzenek [46]

5.9 Fonksiyonelleştirme ile Saflaştırma

Fonksiyonelleştirme ile saflaştırma yöntemi, karbon nanotüplerin yüzeyine fonksiyonel grupların bağlanması ve bu şekilde KNT’lerin çözünür hale getirilmesi temeline dayanmaktadır. Fonksiyonelleştirme işlemi, filtrasyon ve kromatografi ile ilgili saflaştırma yöntemlerinin kullanımını kolaylaştırmaktadır [48].

KARBON NANOTÜPLERLE YAPILAN HÜCRE ÇALIŞMALARI

Karbon nanotüplerin biyomedikal alanında kullanımı araştırmacılar tarafından yoğun ilgi görmektedir. Son zamanlarda özellikle doku mühendisliği araştırmalarında sıkça kullanılmaktadır. Mekanik gücü ve rejeneratif etkisi sebebiyle kemik doku mühendisliği ve yapay kas üretimi gibi alanlarda nanotüplerin kullanımı yoğunlaşmıştır. KNT'lerin biyomedikal uygulamalarda kullanımının avantajları ve dezavantajları Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Kemiklerin yenilenmesi üzerine yoğunlaşan çalışmaların temel fikri, kemiklerin inorganik kısmını oluşturan kalsiyum kristallerini saran organik yapıdaki kollojen proteinlerinin yerine karbon nanotüplerin kullanılması ve kırılan ya da osteoporoz (kemik erimesi) gibi hastalıklarla hasar gören kemiklerin yenilenmesini sağlamaktır. Robert Haddon ve ekibi, yaptığı kimyasal deney çalışmalarında karbon nanotüp ile ilgili yöntemi uygulayarak başarılı sonuç almıştır.

Çizelge 6.1 KNT'lerin biyomedikal uygulamalarda kullanımının avantajları ve dezavantajları [50].

AVANTAJLARI	DEZAVANTAJLARI
• Hücre içi kararlıdırlar • Nano ölçekte büyük boyutta olması • Biyolojik bariyerleri geçebilme özelliği • Özgün ilaç taşıma sistemine sahiptir • Elektriksel özellikleri sayesinde hücre içi çalışmalarda bileşen tespitinde kullanılabilir • İçi boş lifsi yapıda oluşu hücre içi taşınım kinetiğinde avantajdır • Yığın üretimi mümkündür • Düşük maliyetli üretimi mümkündür • İlaç mühendisliği ve doku mühendisliğinde kullanım alanları geniştir	• Biyobozunur değildir • Protein opsonizasyonunun gerçekleşebilceği geniş yüzey alanına sahiptir • Üretildiği hali ile birçok çözücüde çözünmez • Yüzey modifikasyonu gerektirmektedir. • Demetler oluşturmaktadır ve demet halinde biyolojik olarak daha düşük özellikler göstermektedir • Çeşitli KNT yapılarının olması karakterizasyonunu zorlaştırmaktadır

Haddon, çalışmalarının en önemli sonucunun karbon nanotüplerin kristal kalsiyum büyümesini sağlaması olduğunu ifade etmiştir. Haddon, daha önceden karbon nanotüplerin kalsiyum kristallerine etki etmekte çok zayıf kaldığını, dolayısıyla karbon nanotüpleri mineral çoğaltılabilmesi için uygun hale getirerek kemik iyileşmesini saptadıklarını belirtmiştir. KNT'lerin kimyasal olarak işlevse hale getirildiğinde birçok alanda kullanılabileceğini vurgulamıştır.

Kimyasal olarak işleme uygun hale getirilen KNT'lerin ilgili bölgeye enjekte edilmesi gerektiğini düşünen Haddon, enjeksiyon işleminin hangi yöntemle yapılacağı ve doğru

bölgeye nasıl enjekte edileceğinin belirsiz olduğunu; bilim insanlarının bu konuda hem fikir olmadığını açıklamıştır. Sonuçlar başarılı olsa da KNT'lerin yanlış bölgelere gidip fazladan kemik oluşturmaması, uygun olmayan yerlerde kemik parçaları oluşması ya da kemik büyüdüktan sonra gereğinden çok daha fazla sert ve kalın kemik oluşumu ihtimali bulunduğunu belirtmiştir.

Güler, karbon nanotüplerin biyomedikal alanında kullanılmaya başlandığını vurgulayarak kemik tedavisinde karbon nanotüplerin ölçeğı ve mekanik gücünden faydalandığını belirtmiştir. Güler, hücrelerin içinde bulunduğı ortamı oluşturan kollajen maddenin bir iskelet görevi gördüğünü ve hücrelerin bu ortama bağlanıp hayati görevlerini yerine getirdiklerini belirtmiş, karbon nanotüplerin buna benzer ölçekte mekanik olarak daha güçlü bir iskelet oluşturmak için kullanılabileceğini ifade etmiştir.

Yapılan çalışmalarda karbon nanotüplerin biyouyumlu olduğuna ve hücrelere zarar vermediğine kanaat getirildiğini vurgulayan Güler, bu tedavi yönteminin bir yan tesir oluşturmayacağını düşünmektedir. Güler ve arkadaşları, biyoaktif karbon nanotüpleri kalp tedavisinde kullanmayı amaçlamaktadır. Laboratuvar ortamında kalp hücrelerinin eş zamanlı olarak atmasını sağlayacak yapay bir kalp dokusu oluşturmak için çalışmalarını sürdüren ekipte yer almaktadır. Güler, karbon nanotüplerin yarı iletken özelliğinden yararlanarak kalp hücreleri arasındaki iletişimin başarıyla sağlanması durumunda; kalp krizleri nedeniyle oluşan yaraların tedavisi için KNT'lerin kullanılabileceğini belirtmektedir[51].

Bilim insanları uzun bir süredir kırıkta zedelenmesine tedavi geliştirmek için uğraşmaktadır. Yapılan çalışmalarda başarılı olacağı düşünülen bir yöntem, kırıkta şok emme görevini taklit eden yapay bir jel enjekte etmektir. Bu yöntemin dezavantajı, jelin belli zaman aralıkları ile tekrar enjekte edilmesi gerekmesidir. Bu nedenle kısa vadeli bir çözüm olduğu düşünülmektedir. Nanoteknoloji uzmanı olan Webster, kırıkta hücrelerini kendisine çeken karbon nanotüplerden yapılmış bir yüzey geliştirerek kırıkta yenilemeyi başarmıştır.

Webster ve çalışma arkadaşları, karbon nanotüplerin kondrositleri(kırıkta hücrelerini) kendilerine çektiğini fark etmişlerdir. Karbon nanotüplerin yüzeyinin engebeli olması

nedeniyle, doku yüzeyini andırdığını ve hücrelerin nanotüp yüzeyini üremek için uygun bir ortam olarak gördüğünü ifade eden Webster, KNT'lerin bu şekilde kısmen vücudu kandırdığını ve hücrelere elektrik sinyali verilmesiyle hücrelerin daha sık büyüdüğünü belirtmiştir. Çalışmanın önce hayvanlarda daha sonra da insanlarda kullanımının araştırılacağı düşünülmektedir [52].

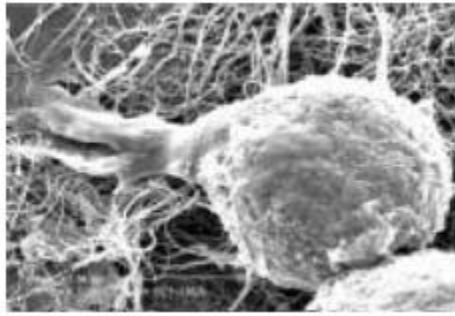
Tektaş Üniversitesi'nden araştırmacılar, çok düşük ve yüksek sıcaklıklarda (-196°C ve 1538°C) kullanılabilecek yeni yapay bir kas tipi geliştirdiklerini belirtmiştir. Bu yapay kasların karbon nanotüp düzlemlerden elde edildiğini ve herhangi bir bölgede yoğunlaştıklarında doğal kaslardan 3 kat daha kuvvetli, 10 kat daha uzatılabilir olduğunu açıklamışlardır. Karbon nanotüpler yardımıyla geliştirilen yeni yapay kas tipinin bir diğer şaşırtıcı özelliği ise doğal kaslar saniyede 20 kere kasılabilirken, yeni yapay kasların saniyede 30.000 kere kasılabilmesidir [53].

Ayrıca kimyasal olarak işlevselleştirilmiş KNT'ler başarılı bir şekilde nöronların büyümesi için substrat olarak kullanılmaktadır [54]. Osteoblastlar, yani kemik oluşturan hücreler, kemik yüzeyinde çoğalır ve kemik matriks proteinlerini üretir ve salgılarlar. Osteoblastlar hormonal kontrol altında hücre farklılaşma aşamalarında ilerledikçe, hidroksiapatit kristali üretimi vasıtasıyla matriksi mineralize ederler. Farklı doku iskelesi malzemeleri, in vitro kemik oluşumunu sağlamak ve osteoblast büyümesi için substrat oluşturmak üzere kullanılmaktadırlar. Sentetik doku iskelesi ya da ekstraselüler matriks içinde hücreler tarafından gerçekleştirilen kemik rejenerasyonu biyomühendislikteki yeni bir yaklaşımdır ve kemik transplantasyonunda allograft ve otograftların kullanımın yerini alması amaçlanmaktadır.

Zanillo ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada karbon nanotüplerin osteoblastların büyümesi ve çoğalması ve sonrasında kemik oluşumu için doku iskelesi malzemesi olarak kullanımın yeterli olduğunu keşfetmişlerdir. KNT'ler eşsiz kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikleri nedeniyle biyolojik uygulamalarda kullanımı açısından yüksek potansiyele sahiptir. KNT'lerin yoğunluğu grafit benzerdir, titanyum ve çeliği de kapsayan kemik doku iskelesi malzemesi olarak kullanılan diğer metallerden çok daha hafiftir. Ayrıca, karbon nanotüpler yeryüzündeki en güçlü malzemelerdir ve kemiğe implante edilmeleri hasar görmüş kemiğin mekanik özelliklerini iyileştirebilmektedir.

Bu bakış açısından yola çıkarak, KNT'ler sadece kemik rejenerasyonunu uyarmak için değil aynı zamanda kalıcı bir mekanik işlev sergilemek için de kullanılmaktadır [54]. Zanello ve arkadaşları, kemik büyümesi için doku iskelesi olarak tek duvarlı KNT'lerin potansiyel kullanımı hakkındaki ilk çalışmaları yapmış ve Hidroksiapatit (HA) ile kimyasal olarak işlevselleştirilmiş TDKNT'lerin mineralizasyonunu açıklamışlardır.

Osteoblastların, ekzositik aktivitelerini sürdürmeleri ve bu nedenle kemik oluşumunu gerçekleştirebilmeleri için normal plazma membranının elektriksel işlevlerine ihtiyaçları vardır. Zanello ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada nötr KNT üzerinde büyüyen hücrelerde Ca^{+2} kanal işlevlerinin arttığını ve osteoblast membran aktivitesinin sürdüğünü kanıtlamışlardır. Çok duvarlı karbon nanotüp üzerinde büyüyen osteoblast görüntüsü Şekil 6.1'de verilmiştir.



Şekil 6.1 Çok duvarlı karbon nanotüp üzerinde büyüyen osteoblast [54]

Tümörlerin, travmanın ve normal olmayan kemik gelişiminin uzaklaştırılması ile bağlantılı olarak, insanlarda oluşan kemik hasarlarının tedavisinde önemli kısıtlamalarla karşılaşılmaktadır.

Otograft, allograft ve metal protezleri gibi son zamanlarda uygulanan tedaviler genelde kendi kemik rejenerasyonunu desteklemezler. Aksine, kayıp kemik yerine sentetik bir malzeme yerleştirmektedirler. Zanello ve arkadaşlarının yaptığı çalışma, karbon nanotüplerin kemik rejenerasyonunda kullanımının umut vaat edici olduğunu göstermiştir. Bu çalışmaları sonucunda nötr yüklenmiş KNT'ler ile osteoblast çoğalması ve kemik oluşturma işlevlerinin sürdürülebildiğini; hücre şeklinin ve hücre farklılaşmasının ÇDKNT yada TDKNT kullanımı ile kontrol edilebileceğini göstermişlerdir. Karbon nanotüplerin kemik kaybına neden olan kemik kusurlarının

tedavisi ve normal kemiğin yeniden büyütülmesi ve geliştirilmesi için alternatif malzeme olarak kullanılabileceğini ortaya koymuşlardır. Elektriksel olarak nötr KNT üzerinde osteoblastlar kültürlendiğinde mineralize kemiğin oluştuğu ve osteoblastların büyüdüğünü; kemik malzemelerinin yeterli derecede salgılanması için elektriksel özelliklerinin korunması gerektiğini bulmuşlardır. Bu sonuçlar, elektriksel olarak nötr KNT'lerin zarar görmüş kemiklerin tedavisi/iyileştirilmesi için potansiyel dolgu malzemesi olarak düşünülebileceğini öne sürmektedir. Fakat biyobozunur olmayan karbon nanotüplerin vücut ile nasıl etkileştiği ve daha belirgin olarak immün sistemin nasıl tepki verdiği konusunda yorum yapılabilmesi için daha fazla çalışmaya ihtiyaç vardır [54].

Kemik doku mühendisliği uygulamaları için birçok doğal ve sentetik polimerler kullanılabilmektedir fakat bunlar mekanik sağlamlıktan yoksun olabilmektedir. Son yıllarda kemik gelişiminin ve büyümesinin desteklenmesinde KNT'lerin önemini vurgulayan yayınlar ve açıklamalar bulunmaktadır. KNT'ler, malzemelerin özelliklerini iyileştirebilmek için çok çeşitli malzemelere güçlendirici ya da katılma ürünü olarak kullanımına olanak tanıyan olağanüstü mekanik, ısı ve elektriksel özelliklere sahiptir. Polimer içeren biyomalzemeler genellikle kemiğe bitişik yerleştirilirler. KNT'lerin kullanımının kemiğe uygulanan bu malzemelerde esas olarak mekanik özellikleri bütünüyle iyileştireceği öngörülmekte ve yönlendirilmiş kemik doku rejenerasyonunu arttıran doku iskelesi gibi davranması beklenmektedir. KNT'ler doku iskelesi üretimi, biyolojik maddelerin elektrokimyasal olarak saptanması, moleküler taşıyım ve biyosensörler gibi birçok alanda kullanılabilmektedir. KNT'lerin hücre çoğalmasını destekleyen inert matriks gibi davrandığı bilinmesine rağmen, diğer doğal ya da sentetik malzemelerle birlikte biyokompozit olarak etkilerinin kemik doku mühendisliği uygulamalarında daha etkili olacağı düşünülmektedir [55].

KNT'ler geliştirilmiş polimer bazlı nanokompozit malzemeler geniş çaplı mühendislik uygulamalarında rağbet görmektedir. Geçtiğimiz birkaç yılda, biyolojik uygulamalar için nanoyapılı reçinelerin uygulanması araştırmalarda in vivo ve in vitro ortamlarda yürütülmüştür. Yapılan değerlendirmeler, bu reçinelerin yara iyileşmesi için çok çeşitli dokulara, dolgu olarak dişe ve kırılmadan sonra onarım için kemiğe biyoyumlu olarak bağlanma yollarını kapsamaktadır. Doğal ve sentetik polimerler doku mühendisliği

uygulamaları için uygun bulunmuştur. Bu polimerlerin içinde kitin ve kitosan kemik doku mühendisliği ve ilaç taşımada yaygın olarak kullanılmaktadır. Birçok araştırmacı, doku iskelesi yapımında ve yapay eklemler için kullanılan biyouyumlu polimerlerin ısı kararlılığını ve mekanik özelliklerini geliştirmek için nanoapatit ve nanofiber(polimer bazlı yada karbon nanotüp) gibi nanoyapılı malzemelerin güçlendirme için kullanılabileceğini göstermişlerdir.

Kemik doku mühendisliği, var olan kemik doku yapısının korunması ya da kemik doku büyümesinin etkin hale getirilmesi için hem mühendislik hem de yaşam bilimlerinden yararlanan bir alandır. Ortopedik implant olarak kullanılan malzemeler, titanyum ve alaşımları gibi, yaklaşık 10-15 yıl işlevlerini yerine getirebilmektedirler.

Kemik gelişimini desteklemek için implant metale yüzey modifikasyonu yapılması gerekebilmektedir. Ortopedik implantlardaki başarısızlığın önemli bir nedeni implant malzemenin bitişindeki kemik içerisinde yeterli derecede bütünleşememesidir. Ortopedik implantın çevre kemik içerisine birleşmesinin zayıf olması, implant-doku ara yüzeyinde çekme ve gerilme dengesizliklerine neden olmakta, gevşemeye ve implantın başarısızlığına öncülük etmektedir. Bu sorunlar nedeniyle, ortopedik alanda kemik gelişimini uyaran ve destekleyen daha iyi biyomalzeme geliştirilmesine olan ilgi artmaktadır. Son dönemde yapılan çalışmalarda kemik doku mühendisliği uygulamalarında KNT içeren polimerik kompozit malzemelerden faydalanılabileceği gösterilmektedir.

Biyomedikal araştırmaların merkezindeki asıl çaba, hücre çoğalmasının sürdürülmesi ve kontrolü için yeni malzemelerin geliştirmesidir. Yakın zamanda araştırmacıların elde ettiği sonuçlar KNT'lerin ortopedik uygulamaları geliştirme yönünde kullanılabileceğini göstermiştir. Bunun temel sebebi, karbon nanotüplerin hafif, güçlü ve hidroksiapatit ve kollajen gibi kemik bileşenlerinin nanometre düzeyindeki öncül yapılarını taklit edecek şekilde formüle edilebilecek olmasıdır. Olgunlaşmış hidroksiapatitler dikdörtgen kristaller şeklinde bulunmasına rağmen, bu kristaller kompozit nanofiberler oluşturmak üzere kolajene bağlanmaktadır. Ayrıca, kemik hücrelerinin işlevleri elektrik akımı altında uyarılabilmekte ve dahası KNT gibi nanoyapılı iletken malzemeler osteoblast (kemik oluşturan hücreler) aktivitesinin düzenlenmesinde rol oynamaktadır.

KNT bazlı substratların osteoblastik hücrelerin gelişimini desteklediği kanıtlanmıştır. Karbon nanotüpler biyobozunur olmadığından, hücrelerin üzerinde çoğalabileceği ve yeni yaşamsal maddelerini depolayabileceği inert matriks gibi davranmakta ve işlevsel hale gelerek normal kemiği oluşturmaktadır. Aşırı derecede kısa tek duvarlı karbon nanotüp kompozitlerin, kemik doku mühendisliği uygulamaları için enjekte edilebilen doku iskelesi olarak değerlendirilmesinin uygun olacağı gösterilmiştir [55].

Kemik oluşumu ve osteoblastların çoğalması için uygun doku iskelesi malzemesi olarak KNT'lerin kullanımı osteoblastik osteosarkoma hücre hatlarıyla belirlenmiştir. Hücreler kimyasal olarak modifiye edilmiş TDKNT ve ÇDKNT'ler üzerinde kültürlenmiştir. Hücre çoğalması ve levha şekilli kristallerin oluşumu en fazla nötr elektrik yükü taşıyan KNT'ler ile elde edilmiştir [54].

KNT'ler yüksek derecede işlevsel malzemelerin geliştirilmesi için kompozit olarak çok çeşitli alanlarda kullanılmıştır. KNT'ler özellikle kemik rejenerasyonu için doku iskelesi yapımında, kırıkların sabitlenmesinde vida ve plakalarda, ilaç taşıyıcı sistemlerde kullanılabilecek, artroplasti için kemikle temas halinde yerleştirilebilecek biyomalzemeler konusunda büyük ilgi çekmektedir. KNT'lerin kemik doku uyumluluğu ve KNT'lerin kemik oluşumundaki etkisi önemli konulardır. Polilaktik asit (PLA) ve karbon nanotüp karışımını içeren yeni kompozitler hücreleri elektriksel uyarıma maruz bırakmak için etkin bir şekilde kullanılabilmektedir. Osteoblastlar günün çeşitli saatlerinde günde 6 sa olacak şekilde elektriksel uyarıma maruz bırakılan nanokompozit yüzeyinde kültürlendiğinde; 2 gün sonra hücre çoğalmasında %46 artış, 21 gün sonra ekstraselüler kalsiyum miktarında 3 kat artış ve hem 1 hem de 21 gün sonra tip 1 kolajenin mRNA ekspresyonunun düzenlenmesinde artış görülmektedir. Bu sonuçlar elektriksel uyarım sağlanmış bu yeni nanokompozitlerin kemiğin inorganik ve organik fazlarının kimyasal bileşiminden sorumlu olan osteoblast işlevlerini arttırdığını kanıtlamıştır. Narita ve arkadaşları, ÇDKNT'lerin in vivo osteoklastik kemik resorpsiyonunu inhibe ettiğini bildirmiş ve biyomalzeme olarak kullanıldığında kemik üzerinde yararlı etkileri olacağını önermiştir.

Kitin, kitosan ve jelatin gibi doğal polimerler kemik hücrelerinin artışını benzer şekilde desteklemektedir; kemik hücrelerinin büyümesi/çoğalması için doğal polimer ve KNT

içeren biyokompozit üzerine yapılan çalışmalar kemik doku mühendisliği alanındaki bilgilerimizi daha ileri götürecektir [55].

KNT'ler hidroksiapatitin dayanımını ve sertliğini arttırmak ve sonuç olarak kırılma direncini azaltmak için kullanılmıştır. KNT, hidroksi apatit(HA) ve polimetil metakrilatın (PMMA) birleşimi doku mühendisliğinde doku iskelesi oluşturmak için kullanılan geleneksel HA/PMMA karışımının mekanik özelliklerini üstün hale getirerek yeni bir kompozit malzeme oluşumuna öncülük etmiştir. Tek duvarlı karbon nanotüp, çapraz bağlayıcı ajan propilen fumarat-diakrilat ve biyobozunur polipropilen fumarattan yapılan enjekte edilebilen nanokompozitler, kemik doku mühendisliği uygulamalarında doku iskelesi olarak potansiyel kullanımı için kabul edilebilir düzeyde hücresel uyumluluğa sahiptir.

Karbon nanotüpler, osteoblast hücrelerin çoğalmasını ve farklılaşmasını desteklemek ve biyomalzemelerin özelliklerinin iyileştirilmesi için çok farklı malzemelerde kullanılmasına neden olan istisnai özelliklere sahiptir; bu nedenle KNT'lerden kitin, kitosan, jelatin ve rekombinant proteinler (kemik morfojenik proteinleri) gibi biyolojik makromoleküllerle birlikte faydalanılması için talep vardır. Bu doğal protein ve/veya polimer-KNT kompozisyonu KNT'lerin kemik doku mühendisliği uygulamalarındaki kullanım alanını daha da genişletecektir.

Venkatesan ve arkadaşları, gözenekli, biyouyumlu ve biyobozunur kitosan ile doğal hidroksiapatit ve hidroksiapatite ek olarak KNT ile graftlanmış kitosanı dondurarak kurutma yöntemi ile hazırlamış ve kemik graft substitute olarak karakterize etmişlerdir. Kompozit doku iskelesi üzerinde hücre çoğalmasının saf kitosan doku iskelesi üzerinde hücre çoğalmasının 2 katı olduğunu gözlemlemişlerdir [56]. Ototraft ve allograftlar, osteokondüktif ve osteoindüktif büyüme faktörlerini sağlayan kemik greftlama yöntemi için temel kaynak olarak düşünülmektedir. Fakat donör alanındaki kısıtlamalar, ek cerrahi işlem, hastalık transferi ve harcamalar alternatif otograft ve allograft geliştirilmesi için yeni bir ihtiyaç ortaya çıkarmaktadır.

Kitosan, kitinin kısmi deasetilasyonu ile türetilen doğrusal bir polisakkarittir. Yaygın olarak midye kabuklarında, mantarların hücre duvarlarında ve böceklerde bulunan; yüksek biyouyumluluğu, biyobozunurluğu, gözenekli yapıda ve hücre büyümesi için uygun olması, osteokondüktivitesi ve içsel antibiyotik doğası nedeniyle ortopedik

uygulamalarda sıkça kullanılmaktadır. Bozunur polimerik implantların avantajı ikinci bir operasyona ihtiyaç duyulmaması ve yeni kemik oluşumunu hızlandırmasıdır. Hücre tutunması için birbiriyle düşük bağlantılı gözenekler ve kitosan bazlı kompozit biyomalzemenin dayanımı iyileştirilmelidir. Ayrıca, tek bileşenli sistemler kemiğin tüm özelliklerinin oluşumuna yardım edemez ve tüm özelliklerini taklit edemez ve sonuç olarak kemik onarımı için çok bileşenli sistemlerin alternatif olarak geliştirilmesi zorunlu hale gelmiştir.

Hidroksiapatit(kalsiyum fosfat minerali), kemik kusurları, kırık tedavisi, total eklem değişimi ve yüz ve çene ile ilgili kemiklerin yeniden yapılandırılmasını kapsayan çeşitli alanlarda çok önemli rol oynamaktadır [56]. Bazı araştırmacılar, karbonatlaştırılmış hidroksiapatitin sentetik hidroksiapatit ile karşılaştırıldığında daha yüksek osteokondüksiyon, biyoemilim ve biyouyumluluğa sahip olduğunu açıklamıştır [57], [58].

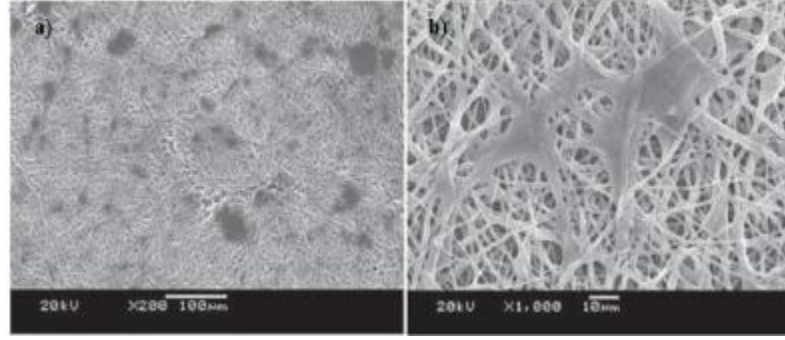
Doğal HA ile karşılaştırıldığında, sentetik hidroksiapatit-kitosan kompoziti kemik graft malzemesi olarak daha yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Son zamanlarda kitosan doku iskelesi ile karşılaştırıldığında, kompozit doku iskelesi üzerinde hücre sayısının artışı iyileştiren üç bileşenli sistemler geliştirmiştir. Birkaç araştırmacı kitosan-HA ile birlikte polikaprolakton, polilaktik asit, kolajen, jelatin veya metil metakrilatı içeren üç bileşenli sistemlerin doku mühendisliği uygulamalarında kullanılabileceğini bildirmiştir[56].

Venkatesan ve arkadaşları, çalışmalarında fonksiyonelleştirilmiş çok duvarlı karbon nanotüp(f-ÇDKNT) ve karbonatlaştırılmış doğal HA ile kitosan matriksi bir araya getirmeyi amaçlamışlardır. Bu matriksin gözenekler arası bağlantılarını ve ısıl kararlılığını iyileştirmek, hücre çoğalmasını ve kontrol edilebilir bir bozunma hızını arttırmak için kullanımını araştırmışlardır. Bu araştırmaları sonucunda dondurarak kurutma yöntemi ile elde ettikleri f-ÇDKNT-kitosan/HA kompoziti ile kemiğin ekstraselüler matriksinin istenilen özelliklerine benzer özelliklere sahip kompozit elde etmeyi başarmış ve bu kompozitin iyi ısıl kararlılık, gözenekler arası bağlantı, kontrol edilebilen in vitro bozunma hızı ve hücre artışı gibi özellikleri sebebiyle kemik doku mühendisliği uygulamalarında potansiyel olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir [56].

Zhang 2011’de yaptığı çalışmada, polilaktik-glikolik asit kopolimeri(PLGA) ile ÇDKNT’ler kullanarak kompozit oluşturmuş ve bu kompozit üzerinde çeşitli analizler yaparak ÇDKNT’nin doku iskelesine nasıl bir katkı sağladığını araştırmıştır. KNT’ler kan, kemik, kıkırdak ve yumuşak doku ile temas halinde iyi biyouyumluluk göstermektedirler. Buna ek olarak, KNT’ler osteoblastların çoğalmasını, farklılaşmasını ve yüzeye tutunmalarını arttırmaktadırlar. Uygun matrislere KNT’lerin eklenmesiyle, sonuçta oluşacak kompozitlere güçlendirilmiş özellikler kazandırılmaktadır [59].

Biyouyumlu ve biyoemilebilir polimerler arasında olan PLGA, poliglikolik asit ve polilaktik asitin bir araya getirilerek kopolimer oluşturmasıyla meydana gelmektedir. PLGA’nın klinik kullanımı yaygındır ve son zamanlarda yumuşak doku mühendisliği, kemik doku mühendisliği, sinir rejenerasyonu ve ilaç taşıyıcı sistemlerin uygulamaları için önemli derecede dikkat çekmektedir.

Zhang çalışmasında(2011), bir dizi polilaktik-glikolik asit kopolimeri(PLGA)/çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) kompozit doku iskeleleri elektro lif çekim yöntemi (elektrospinning) ile doku mühendisliği uygulamaları için hazırlamış ve bu doku iskelesinin yüzey morfolojilerini, fiber çap dağılımını, ısısal ve mekanik özelliklerini, biyouyumluğunu ve kompozit içindeki KNT’lerin bunlara etkisini değerlendirmiştir. Yaptığı termal karakterizasyonla, PLGA matris içine ÇDKNT’lerin eklenmesinin kompozit doku iskelelerinin ısısal kararlılığını arttırdığını göstermiştir. Mekanik özelliklerle ilgili yaptığı analiz sonucunda, PLGA/ÇDKNT kompozitlerin mekanik özelliklerinin saf PLGA doku iskelelerine göre büyük bir iyileşme gösterdiğini ortaya koymuştur. Zhang, araştırmasında kemik iliğinden elde edilen mezenkimal kök hücreleri (BMSC) ile çalışmış; PLGA/ÇDKNT doku iskelesi ile saf PLGA kontrol doku iskelesi karşılaştırdığında kompozit doku iskelesi üzerinde kullanılan kök hücrelerin çoğalma ve tutunma düzeylerinde belirgin bir artış gözlemlemiştir. Bu nedenle elektro lif çekme yöntemi ile hazırlanan PLGA/ÇDKNT kompozit doku iskelelerin doku mühendisliği uygulamalarında özellikle de kemik doku rejenerasyonunda kullanımının yararlı olabileceğini öne sürmüştür [59].



Şekil 6.2 Doku iskelesi üzerindeki hücre morfolojileri a) PLGA/%1.0 ÇDKNT b) PLGA/%1.25 ÇDKNT doku iskelesi [59]

Zhang, PLGA/ÇDKNT kompozit doku iskeleleri elektro lif çekme yöntemi ile başarılı bir şekilde üretmiş ve doğal ekstraselüler matriks yapısını taklit eden oldukça iyi ve ağsı lif yapısını oluşturmayı başarmıştır. Kompozitteki ÇDKNT içeriği arttıkça, ortalama lif çapının ve kompozitin ısısal kararlılığının arttığını belirlemiştir. Bu çalışmasıyla, ÇDKNT'lerin çoğunun lifler içinde eşit olarak dağıldığını, saf PLGA doku iskelesine göre mekanik özelliklerin iyileştirildiğini, BMSC'lerin büyümesi ve yüzeye tutunması için kompozitin iyi bir destek oluşturduğunu kanıtlamış ve PLGA/ÇDKNT kompozit doku iskelesinin doku rejenerasyonunda potansiyel olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur [59].

Tek duvarlı karbon nanotüplerin, özellikle de aşırı kısa tek duvarlı karbon nanotüplerin sentetik polimerik doku iskelesi malzemelerini güçlendirmek için kullanışlı olduğu kanıtlanmıştır. Sithamaran ve arkadaşları, tavşan modelinde aşırı kısa tek duvarlı karbon nanotüpler ile güçlendirilmiş gözenekli biyobozunur doku iskelesinin biyouyumluluğunu araştırmışlardır. Aşırı kısa karbon nanotüp kompozit doku iskeleler ve kontrol polimerlerini tavşanın kalça kemiği kondillerine ve deri altına yerleştirmiş, gözenekli nanokompozit doku iskelesinin implantasyondan hem 4 hem de 12 hafta sonra uygun sert ve yumuşak doku cevapları gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca 12.haftada kontrol polimerleri ile karşılaştırıldığında kompozit doku iskelesi içeren kusurlarda 3 kat daha fazla kemik doku büyümesi gözlemlenmiştir. Buna ek olarak, 12 haftalık örneklerde iltihaplı hücre yoğunluğunun azaldığı ve bağ doku organizasyonunun arttığını tespit etmişlerdir[55].

Sithamaran ve arkadaşları, çeşitli nanokompozit doku iskelelerin kemik doku mühendisliği için uygunluğunu incelemişlerdir. Tek duvarlı nanotüplerin özellikle de kısa olanların, düşük mekanik özellikleri nedeniyle yük taşıma uygulamalarında sınırlı kullanımı olan polipropilen fumaratı (PPF) belirgin derecede güçlendirdiğini ve bu nedenle TDKNT ve PPF kompozitlerin kemik doku uygulamalarında potansiyel bir kullanıma sahip olduğunu açıklamıştır. TDKNT/polimer nanokompozitler kolaylıkla enjekte edilebilir, ısısal olarak çapraz bağlanabilir ve in vitro hücresel olarak uyumludur.

Nanokompozitler, hem kemik doku mühendisliği doku iskelelerinin biyoaktivitelerini hem de mekanik özelliklerini kayda değer şekilde iyileştirmesine rağmen, in vivo biyoyumlulukları konusunda çok az çalışma bulunmaktadır. Bu nedenle Sithamaran ve arkadaşları, tavşan modelinde sert ve yumuşak doku cevabı yönünden aşırı kısa KNT ile güçlendirilmiş gözenekli PPF nanokompozitlerin in vivo biyoyumluluğunu incelemiş ve bildirmiştir. Elde ettikleri sonuçlara göre, gözenekli KNT/PPF doku iskelesi sadece osteokondüktif özellik değil, aynı zamanda kemik oluşumunu destekleyen biyoaktif özellik göstermekte ve KNT'lerin eklenmesiyle PPF doku iskelesinin osteokondüktivitesi üzerinde olumlu etkiler oluşmaktadır. KNT ile güçlendirilmiş PPF nanokompozitlerin önemli bir özelliği birçok amaç için uygun olan yüzey kimyalarıdır [55].

TDKNT'lerin iç kısımları farklı atom ya da moleküllerle doldurulabilirken, dış duvar yüzeyi çok çeşitli kimyasal gruplarla fonksiyonelleştirilmektedir. Bu gibi modifikasyonlar TDKNT/polimer nanokompozitlerin sadece mekanik ve reolojik özellikleri ile biyoaktivitesini arttırmakla kalmaz, aynı zamanda in vivo biyodağılıma ve biyobozunmaya göre polimerden KNT salınımının invazif olmayan şekilde denetlenmesine olanak tanımaktadır. Gelecekte, KNT'lerin dış karbon kılıflarına peptid gibi biyoaktif moleküllerin bağlandığı daha karmaşık nanokompozitlerin geliştirilmesi beklenmektedir. Bu nanokompozit doku iskeleler, işlevsel dokunun rejenerasyonunu teşvik etmek için çeşitli hücre içi ve hücre dışı proseslerin uyarılması ve düzenlenmesini içeren yüksek derecede karmaşık hücre-doku iskelesi etkileşimlerini gerçekleştirebilecek yeterliliğe sahip olacaktır [60] .

BÖLÜM 7

DENEYSEL YÖNTEM

Bu yüksek lisans tezi çalışmasında kimyasal buhar çöktürme yöntemiyle karbon nanotüp üretimi yapılarak, üretilen karbon nanotüplerin mekanik çekme dayanımı ve hücre çoğalması üzerine etkileri incelenmiştir. Deneysel çalışma, katalizör hazırlama, kimyasal buhar çöktürme reaksiyonu, polilaktik asit (PLA)- karbon nanotüplü doku iskelesi kompozit film hazırlama, çekme dayanımı testi ve hücre kültürü olmak üzere beş aşama içermektedir.

7.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler

Bu yüksek lisans tezi çalışmasında karbon nanotüp üretim basamağında azot ve metan gazı, Trakya bölgesindeki Yetiş Gıda Sanayii ve Ticaret A.Ş.' den alınan pirinç kabuğu külü, Merck marka NaOH, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, HCl(%37) ve $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\%96)$ kullanılmıştır.

Karbon nanotüpler ile yapılan çalışmada ise granül PLA (China) kullanılmıştır. Hücre kültürü için insan osteosarkoma hücreleri (MG 63) ile çalışılmıştır. Hücre kültür ve deneysel basamaklarda Gibco® MEM α , Fetal Bovin Serum (FBS), antibiyotik ve antimayotik (a&a), l-glutamin (lg), tripsin, fosfat tamponlu tuz (PBS), Grafen (A ve B) (China), Sigma-Aldrich Metiltiazol difenil tetrazolyum (MTT), Sigma-Aldrich dimethyl sulfoxide (DMSO), Sigma-Aldrich kloroform ve denatüre alkol (IMS) kullanılmıştır.

7.2 Sodyum Silikat Çözeltisi Hazırlanması

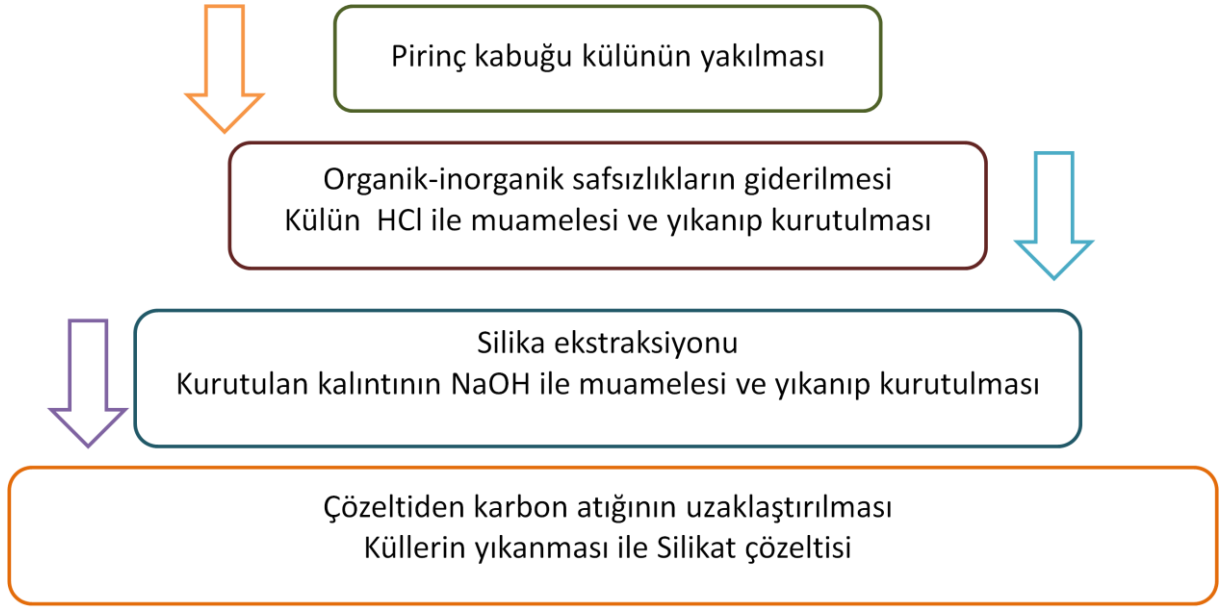
Silikat çözeltisi elde etmek için pirinç kabuğu külünden yararlanılmıştır [61], [62]. Pirinç kabuğu külünden Na_2SiO_3 çözeltisinin üretimi için pirinç kabuğundan ön yakma ile elde

edilmiş külü, fırında 600°C'de 5 saat süre ile yakılmıştır. Pirinç külünden silikanın ekstraksiyonu için NaOH çözeltisi kullanılmıştır.

NaOH ile işleme tabi tutulmadan önce, organik ve inorganik safsızlıkların giderilmesi için pirinç kabuğu külü 6M HCl ile muamele edilir. 1 gram kül için 6 gram distile su kullanılarak karışım hazırlanır ve karışımın pH'ı 1 olana kadar 6M HCl ilave edilir. Çeker ocakta, manyetik karıştırıcı üzerinde karışmakta olan karışım içerisine (kül + distile su) derişik HCl asit çözeltisi pastör pip etiyle yavaş yavaş eklenir. pH'ın 1'den büyük bir değeri olmamasına dikkat edilir. Çözelti 2 saat süre ile manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Çözelti (kül + distile su + HCl asit) vakum altında süzülür. Süzgeçteki kalıntı distile su yıkanır. Bu arada süzütünün pH'ı kontrol edilir ve pH 7 olana kadar yıkamaya devam edilir. Kalıntı saat camına yayılır ve kuruması için bir süre beklenir.

Silika ekstraksiyonu için 1:6 ağırlık oranında kül:NaOH çözeltisi kullanılır. Asit ile muamele edilen ve yıkanıp kurutulan pirinç kabuğu külüne 1 N NaOH çözeltisi ilave edilerek, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerinde karışım 120°C'de 1 saat boyunca kaynatılarak ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilir. Karışım soğumaya bırakılır, vakum altında süzülür ve distile su ile yıkanır. Bu sayede çözeltiden karbon atığı uzaklaştırılmış olur. Elde edilen silikat çözeltisi kapaklı plastik kaplarda saklanır.

Sodyum silikat çözeltisi eldesinin akış şeması Şekil 7.1'de, yakma deneyinde kullanılan fırın Şekil 7.2'de ve elde edilen sodyum silikat çözeltisi Şekil 7.3'de verilmiştir.



Şekil 7.1 Sodyum silikat çözeltisi hazırlanışının akım şeması



Şekil 7.2 Yakma deneylerinde kullanılan kül fırını(Protherm, Türkiye)



Şekil 7.3 Elde edilen sodyum silikat çözeltisi

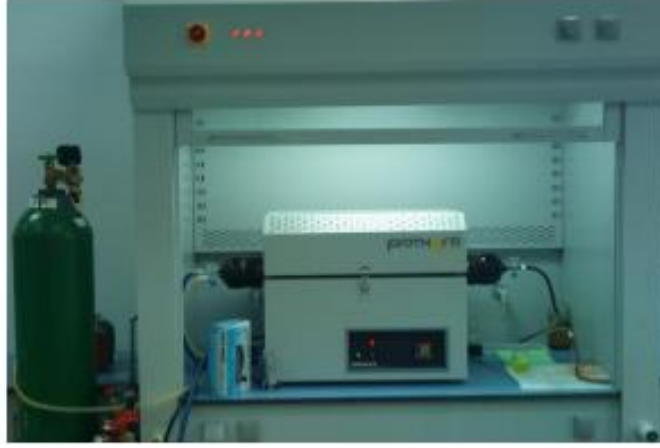
7.3 Katalizör Hazırlama

Bu çalışmada katalizör üç farklı şekilde hazırlanmıştır. Katalizör olarak Demir(III)Nitrat Nan-ahidrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Pirinç kabuğu külünden elde edilen silika, katalizör için substrat yüzeyi oluşturmaktadır.

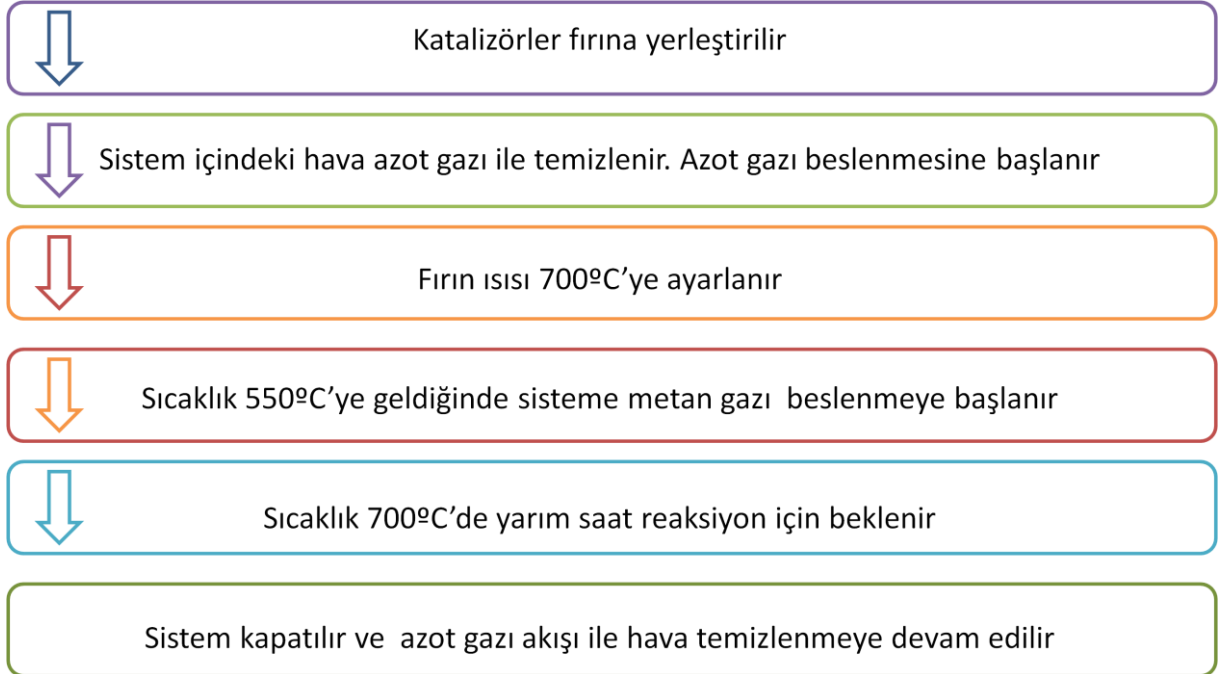
Birinci katalizörün hazırlanmasında 2 ml sodyum silikat çözeltisi 1 M HNO_3 jel oluşturulmuştur. Jelin üzerine 1, gram ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) eklenmiştir. İkinci katalizör hazırlanmasında 2 ml sodyum silikat çözeltisi ve 0,5 gram ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) karıştırılarak kullanılmıştır. Üçüncü katalizör ise 1 gram ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 240 ml TEOS, 350 ml su ve 240 ml %96'lık etanol kullanılarak hazırlanmıştır.

7.4 Kimyasal Buhar Çöktürme Süreci

Karbon nanotüpler Protherm marka boru fırında üretilmiştir. Kimyasal buhar çöktürme süreci şu şekilde ilerlemektedir; Katalizörler etüvden alındıktan sonra fırın içerisine dengeli duracak şekilde kaplara yerleştirilir. Çalışmaya başlamadan önce ortam havasını temizlemek için yaklaşık 20 dakika boyunca 300ml/dk akış hızı sisteme azot gönderilir. Daha sonra fırın 700°C'ye ayarlanır ve ısınması beklenir. Sıcaklık 550°C'ye gelince sisteme metan gazı beslenir. Metan gazı sisteme 70ml/dk akış hızı ile beslenmekte ve sistem 700°C'ye gelene kadar besleme devam etmektedir. Sıcaklık 700°C'ye gelince, sisteme metan ve azot gazı beslenmeye devam edilir ve reaksiyonun gerçekleşmesi için yarım saat beklenir. Yarım saatin sonunda sistem kapatılarak ısıtma durdurulur, metan gazı kapatılır. 15 dk boyunca reaktör ortamının havasının temizlenmesi için 300ml/dk akış hızı ile sisteme azot gazı beslenmeye devam edilir. Daha sonra azot beslemesi durdurulur ve sistemin soğuması beklenir. Kimyasal buhar çöktürme sistemi Şekil7.5'de verilmiştir.



Şekil 7.4 Kimyasal buhar çöktürme sisteminin görünümü

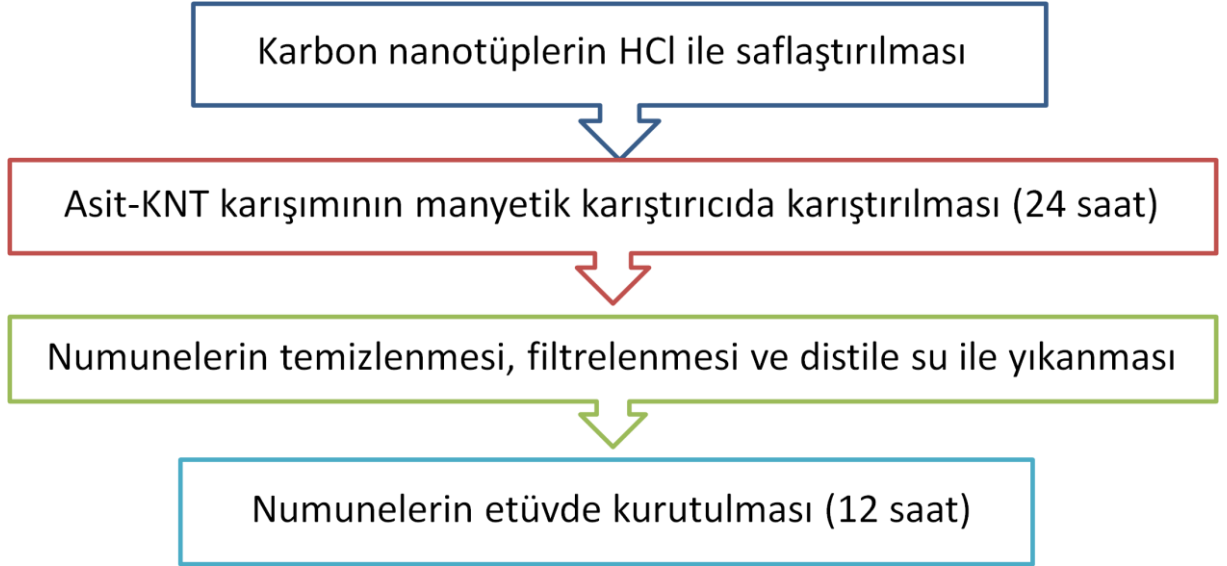


Şekil 7.5 Kimyasal buhar çöktürme prosesi akım şeması

7.5 Üretilen Karbon Nanotüplerin Saflaştırılması

Deney sonucunda elde edilen KNT örneklerinin karakterizasyonunun yapılabilmesi için saflaştırılması gerekmektedir. Saflaştırma işlemi için, her 1 g KNT ürünü için 100 ml %10'luk HCl çözeltisi kullanılmıştır. Birinci numuneden 0,5 gram alınmış ve 50 ml HCl çözeltisi kullanılmış; ikinci numuneden 0,4 gram alınmış ve 40 ml HCl çözeltisi kullanılmış ve son olarak üçüncü numuneden (TEOS ile hazırlanan) 0,06 gram alınmış

ve 6 ml HCl çözeltisi kullanılmıştır. Daha sonra numuneler 75°C'de 24 saat boyunca manyetik karıştırma işlemine maruz bırakılmıştır. Numuneler temizlenip filtre edilmiş ve pH 5.5 oluncaya kadar distile su ile yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra numuneler 105 °C'de 12 saat boyunca etüvde bekletilmiştir.



Şekil 7.6 Karbon nanotüp saflaştırma sürecinin akım şeması

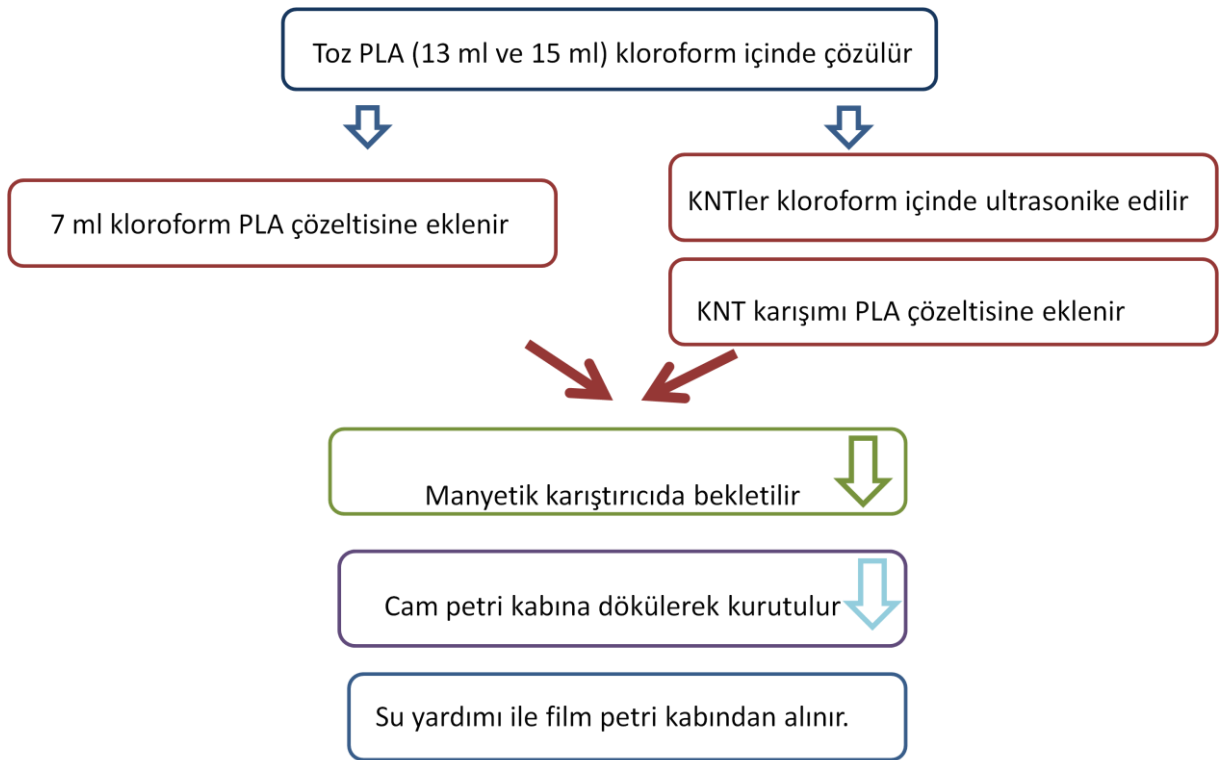
7.6 Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu

Kimyasal buhar çöktürme yöntemiyle yapılan deneyin sonucunda elde edilen elde edilen ürünlerin SEM(Taramalı elektron mikroskobu) ve hücre deneylerinde kullanılan birinci örneğin TEM (geçirimli elektron mikroskobu) ile yapısal özellikleri incelenmiştir.

7.7 Karbon Nanotüplerin PLA ile Kompozit Filminin Hazırlanması

PLA film hazırlamada toz PLA kullanılmıştır. PLA film, PLA-Karbon Nanotüp kompozit film ve KNTler ile kıyaslanmak üzere PLA-Grafen kompozit filmler hazırlanmıştır. Bu çalışmada üretim şekilleri farklı olan iki grafen kullanılmıştır ve bunlar grafen A ve grafen B olarak adlandırılmıştır. 0.4 gram PLA tozu 13 ml kloroformda çözdürülerek bir gün boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Kloroformun içinde çözdürülen PLA çözeltisine 7 ml kloroform eklenerek bir gün daha manyetik karıştırıcıda bekletilmiştir. PLA-KNT (grafen A ve B) kompozit film için ise 0,4gram PLA kloroformda çözülerek bir gün boyunca manyetik karıştırıcıda bekletilmiş, 0.004 gram KNT (grafen A ve B) ile kloroform karıştırılarak 6 saat boyunca ultrasonik karıştırıcıda bekletilmiştir. Daha

sonrasında 15ml PLA-kloroform çözeltisi ile 5ml kloroform-KNT (garfen A ve B) karışımı karıştırılmış ve bir gün daha manyetik karıştırıcıda bekletilmiştir. Hazırlanan iki çözelti (PLA- kloroform ve PLA-KNT (grafen)-kloroform) cam petri kaplarına dökülmüştür. İlk gün petri kabı kapalı olarak, ikinci gün petri kabı açık bir şekilde çeker ocak çalıştırılmadan çeker ocağın içinde kurutulmuştur. Hazırlanan filmler su yardımı ile petri kaplarından çıkarılmıştır. Hazırlanan film örneklerinin görüntüleri kompakt fotoğraf makinesi ile alınmıştır. Filmler kesilerek hücre kültürü ve gerilim dayanım testleri için örnekler hazırlanmıştır.



Şekil 7.7 PLA-KNT ve PLA filmlerin hazırlanış akış şeması

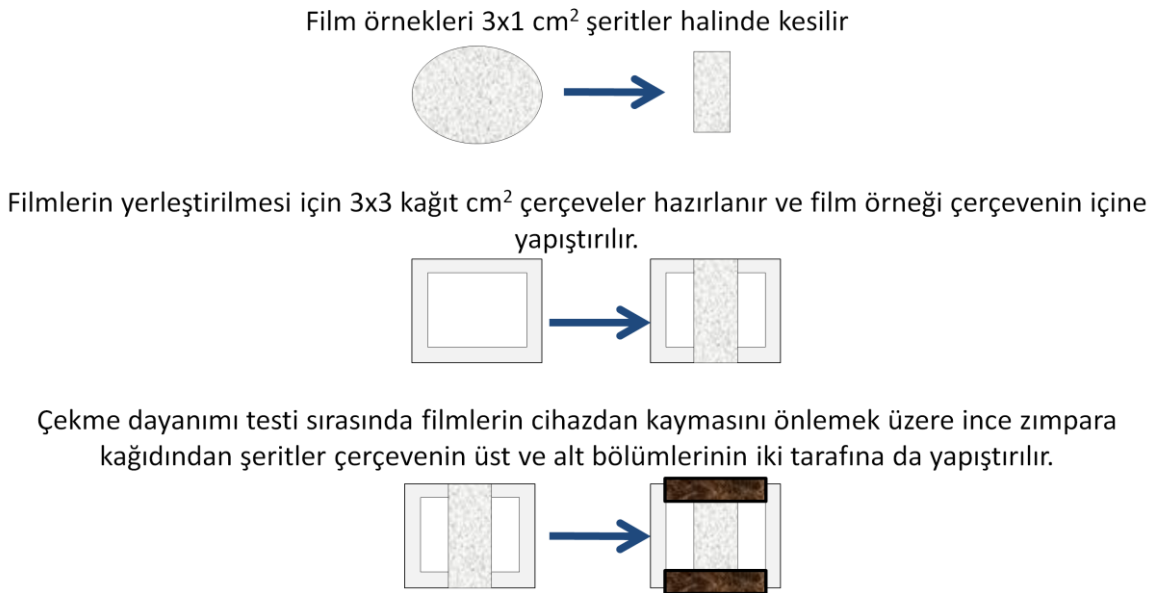
7.8 Karbon Nano Tüplerin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi

Karbon Nanotüpler mekanik dayanımları ve yüzey özelliklerinin çok iyi olması nedeniyle birçok alanda kullanım yeri bulmuştur. Bu yüksek lisans tezinde üretilen KNT'lerin mekanik dayanımının hücre doku iskelelerine katkısının incelenmesi için PLA ile film örnekleri hazırlanmış ve bu filmler iki boyutlu doku iskelesi olarak düşünülmüştür. KNTlerin mekanik dayanımının ölçülmesi için çekme testi BOSE marka çekme gerilme

testi cihazı ile yapılmış ve Young Modülü grafikleri oluşturularak PLA filmin Young modülü ile kıyaslanmıştır.

7.8.1 Film Örneklerinin Çekme Dayanım Testi İçin Hazırlanması

Çekme Dayanım testlerinde $3 \times 1 \text{ cm}^2$ film örnekleri kullanılmıştır. Filmlerin kalınlığı mikrometre ölçer ile ölçülmüş ve kalınlık 0,03-0,05 mm arasında gözlenmiştir. Filmler $3 \times 1 \text{ cm}^2$ şeritler halinde kesildikten sonra örnekleri yerleştirmek üzere $3 \times 3 \text{ cm}^2$ ve duvar genişliği 0,5cm olan kağıt çerçeveler hazırlanmıştır. Film şeritler bu çerçeveye yerleştirilerek üst ve alt kısımlara ince zımpara kağıdı şeritlere kesilerek yapıştırılmış ve böylece filmlerin cihazdan kayması önlenmiştir. Şekil 7.16'te çekme dayanım test örneklerinin hazırlanması gösterilmiştir.



Şekil 7.8 Çekme dayanım testi örneklerinin hazırlanması

7.8.2 Karbon Nano Tüplerin Mekanik Özelliklerinin Ölçülmesi

Karbon nano tüplerin mekanik özelliklerinin ölçülmesinde Bose marka çekme dayanım cihazı ile kullanılmıştır. Kağıt çerçeve içinde hazırlanan film örnekleri cihaza yerleştirilmiştir. Çerçevenin üstte ve alttaki ince zımpara kağıdı bulunan kısımları cihaza tutturulmuş ve film gergin ve düz olacak şekilde yerleştirilmiştir. Cihazda maksimum kuvvet 22 N, cihazın hareket hızı 0,005mm/sn olarak ayarlanmıştır. Cihazın alt ve üst

tutacağıın arasındaki ilk mesafe film boyu kadar, yani 2 cm olarak ayarlanmıştır. Cihaz çalıştırılmadan önce kağıt çerçevenin sağ ve sol kısımları kesilmiş ve böylece çekme gerilme testinin değerlerini etkilemesi önlenmiştir. Film kopana kadar test uygulanmış ve kuvvet ve kopmada uzama değerleri alınmıştır. Deneyde kullanılan cihazın görüntüsü şekil 7.17’te verilmiştir(BOSE).



Şekil 7.9 Çekme-dayanım test cihazı

7.8.3 Karbon Nano Tüplerin Mekanik Özelliklerinin Değerlendirilmesi

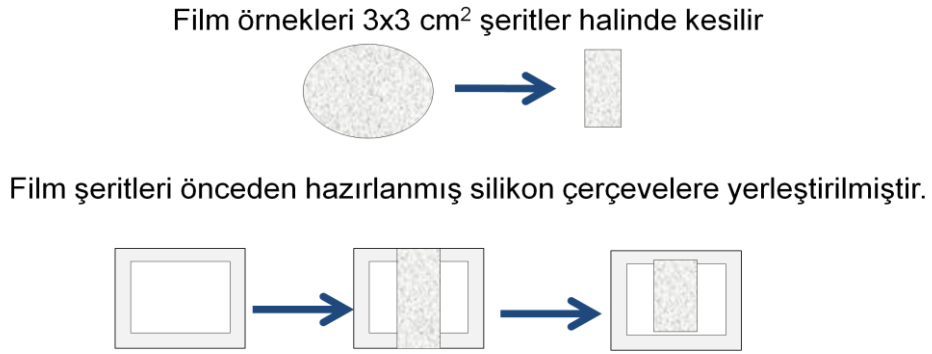
Çekme dayanım testi sonucu PLA Grafen A-PLA, Grafen B-PLA ve KNT-PLA kompozit filmlerin Young modülü grafiği oluşturularak mekanik dayanım kıyaslanmıştır.

7.9 Hücre Kültürü Deneyi İçin Doku İskelelerinin Hazırlanışı ve Hücre Kültürü

Karbon nanotüplerin yüzey özellikleri KNTlerin doku mühendisliğinde doku iskelesi üretiminde kullanılabilmesini sağlamaktadır. Bu çalışmada üretilen KNT’lerin hücre büyümesi üzerindeki etkisi incelenmek üzere, hazırlanan KNT-PLA kompozit filmler iki boyutlu doku iskelesi olarak kullanılmıştır. Sonuçların kıyaslanması için diğer bir karbon bazlı nanomateryal olan grafen kullanılmıştır. Hücre kültürü MTT testi ile KNTlerin ve grafenin hücre çoğalması üzerine etkileri incelenmiştir.

7.9.1 PLA-Karbon Nano Tüp Film Doku İskelelerinin Hazırlanması

Kücre kültüründe kullanmak üzere $2 \times 1 \text{ cm}^2$ film şeritler kesilmiştir. Film şeritler $3 \times 3 \text{ cm}^2$ genişlik ve enindeki ve duvar kalınlı 0,9 cm olan önceden hazırlanmış silikon çerçevelere yerleştirilmiştir. İki silikon çerçeve arasına yerleştirilen filmler silikon yapışkan ile yapıştırılmış ve kuruması için bir gün boyunca bekletilmiştir. Hazırlanan silikon çerçeve içerisindeki filmler iki boyutlu doku iskelesi olarak hücre kültüründe kullanılmıştır.



Şekil 7.10 Doku iskelesinin hazırlanış şeması

7.9.2 PLA-Karbon Nano Tüp Doku İskeleleri İle Hücre Kültürü

Hücre kültüründe insan kemik kanser hücreleri (MG63) ile çalışılmıştır. Bu yüksek lisans çalışmasının amacı hazırlanan KNTlerin hücre çoğalmasına etkilerinin incelenmesi ve diğer bir karbon nanomateryal olan grafen ile kıyaslanmasıdır. Hücrelerin kemik hücresine farklılaşmasında KNTlerin pozitif etkisi olduğu düşünüldüğünden bu çalışmada MG63 hücreleri kullanılmıştır. Hazırlanan doku iskeleleri hücre kültüründe kullanılmadan önce steril edilmiştir. Sterilizasyon için doku iskeleler petri kaplarına konulmuş ve laminar akış kabini içinde IMS içinde 2 saat bekletilmiştir. Doku iskeleleri IMSten alındıktan sonra kuruması için yaklaşık 30 dakika laminar akış kabini içinde bekletilmiştir. Sterilizasyon işlemleri sırasında daha önceden kültürü yapılmış ve çoğaltılmış hücrelerin pasajı yapılmıştır.

7.9.2.1 Hücrelerin Pasajlanması

Hücreler T 25 flaklarda çoğaltılmıştır ve tüm hücre çalışmaları steril akış kabini içerisinde yapılmıştır. Confluent (sıkışık) olan hücrelerin bulunduğu flakdan besiyeri

alınmış ve hücreler PBS ile yıkanmıştır. PBS'in alınmasından sonra 2ml tripsin eklenerek inkübatörde 5 dakika tripsin aktivasyonu için beklenmiştir (%5 CO₂, 37 °C). Tripsin ile flask yüzeyinden kaldırılan hücrelere 3 ml besiyeri eklenmiş ve tripsin ile karıştırılmıştır. Besiyeri-Tripsin karışımı santrifüj tüpüne alınarak 1200 rpm de 3 dakika döndürülerek hücrelerin tüpte çökmeleri sağlanmıştır. Santrifüj işleminden sonra süpernatant atılarak hücrelerin üzerine 2ml besiyeri eklenerek hücre sayımı yapılmıştır. Hücre sayımı için hemosaytometer kullanılmıştır. Her bir doku iskelesinde (yüzey alanı yaklaşık 1 cm²) 20.000 hücre kullanılacağı düşünülere doku iskelesi sayısına göre ihtiyaç duyulan hücre miktarı hesaplanmış ve başka bir santrifüj tüpüne ayrılmıştır. Hücre ekimi her doku iskelesine 50 µl besiyeri yapılacağı göz önüne alınarak toplam hücre miktarının gerekli miktarda besiyerinde olması sağlanmıştır. Santrifüj ile hücreler çöktürülmüş ve süpernatant atılarak gerekli besiyeri eklenmiştir. Elde edilen hücre miktarı gereğinden az besiyeri içinde ise gerekli besiyeri miktarı doğrudan eklenmiştir. Hazırlanan hücre-besiyeri karışımı sterilize edilmiş ve kurutulmuş doku iskelelerine ekilmiştir. 50µl ile ekilen hücreler doku iskelelerine tutunması için iki saat bekletilmiş ve iki saat sonunda her bir örneğe 2ml besiyeri eklenmiştir. Hücreler 37°C ve %5 CO₂ ile inkübatörde on gün inkübe edilmiştir.

7.9.2.2 MTT Analizi

MTT, hücrelere aktif olarak absorbe olan ve mitokondriye bağlı bir reaksiyon ile renkli, suda çözünmeyen formazana indirgenen bir maddedir. Hücrelerin MTT indirgeme özelliği hücre canlılığının ölçütü olarak alınır ve MTT analizi sonucunda elde edilen boya yoğunluğu canlı hücre sayısı ile korelasyon gösterir [63], [64].

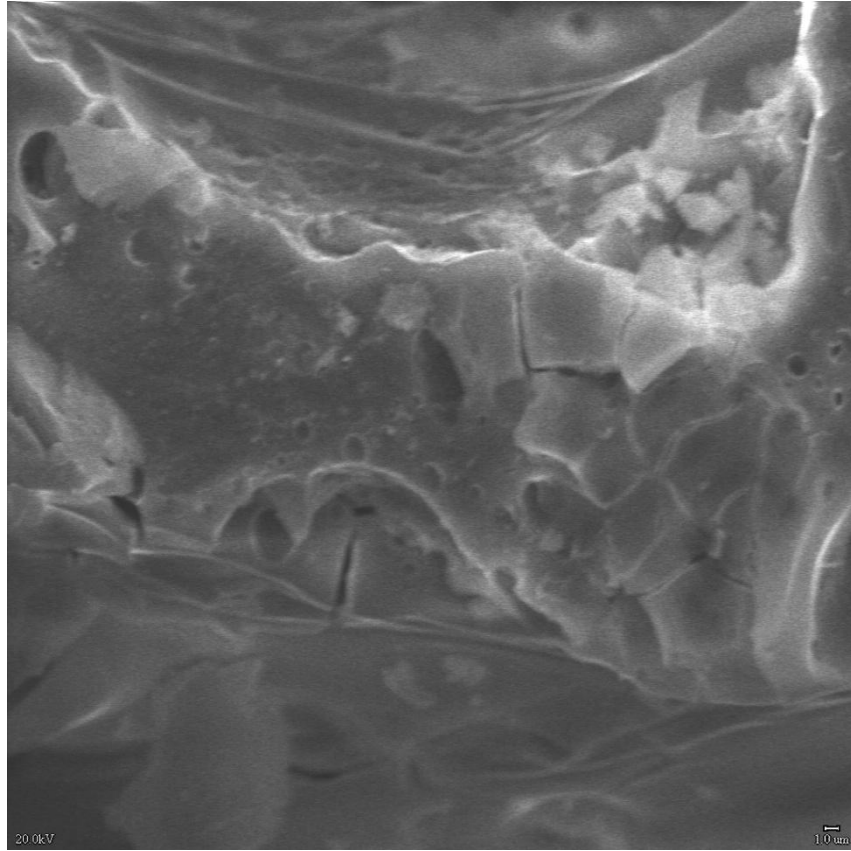
MTT deneyinde %5'lik hazır MTT çözeltisi kullanılmıştır. MTT çözeltisi ışığa duyarlı olduğundan bütün işlemler karanlık ortamda gerçekleştirilmiştir. Hücrelerin içinde bulunduğu besiyeri alınarak 1ml MTT çözeltisi eklenmiştir. Hücreler MTT çözeltisi içinde 3 saat inkübatörde inkübe edilmiştir (%5 CO₂, 37 °C). 3 saatin sonunda MTT çözeltisi alınmış ve 1ml DMSO eklenmiştir. Hücreler DMSO içinde 1 saat inkübatörde inkübe edilmiştir (%5 CO₂, 37 °C). Bir saatin sonunda hücrelerin içinde bulundu DMSO'dan 0,1ml alınarak 96 kuyucuklu kültür kabına konulmuştur. 96 kuyucuklu kültür kabına her bir hücre kültürü örneğinden üç defa örnek alınarak üç kuyucuk

hazırlanmıştır ve alınan DMSO çözeltilerinin 430-560nm dalga aralığında UV değerlerine bakılmıştır.

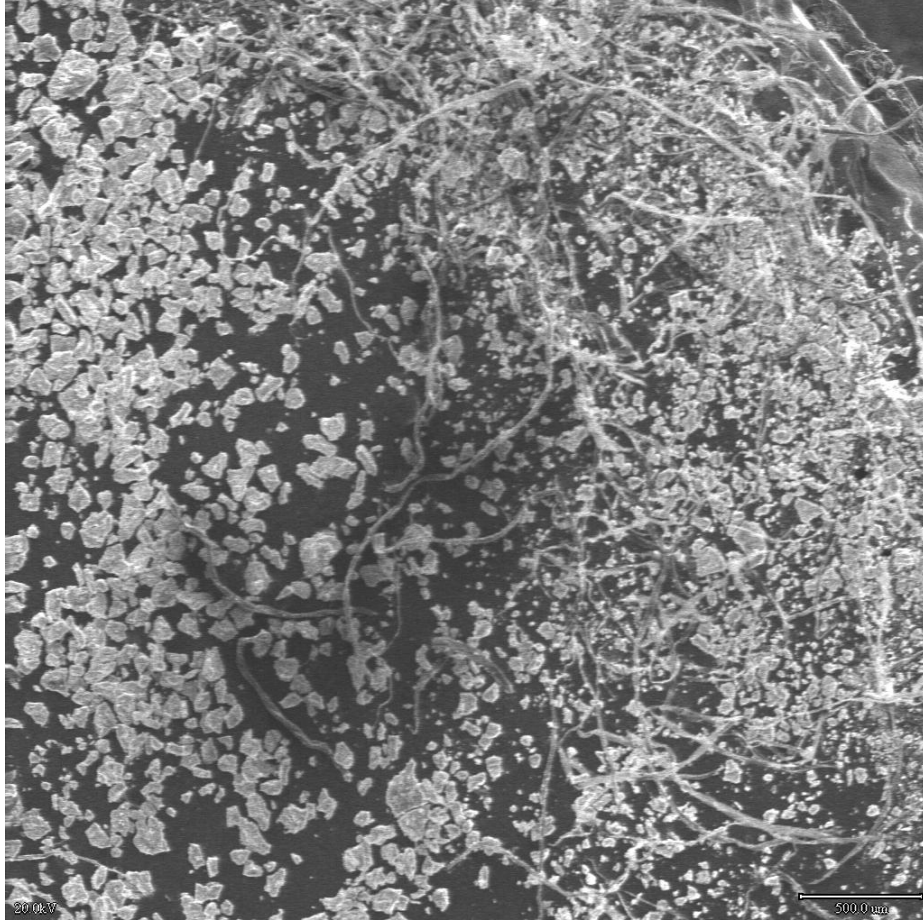
DENEYSEL SONUÇLAR

8.1 Üretilen Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu

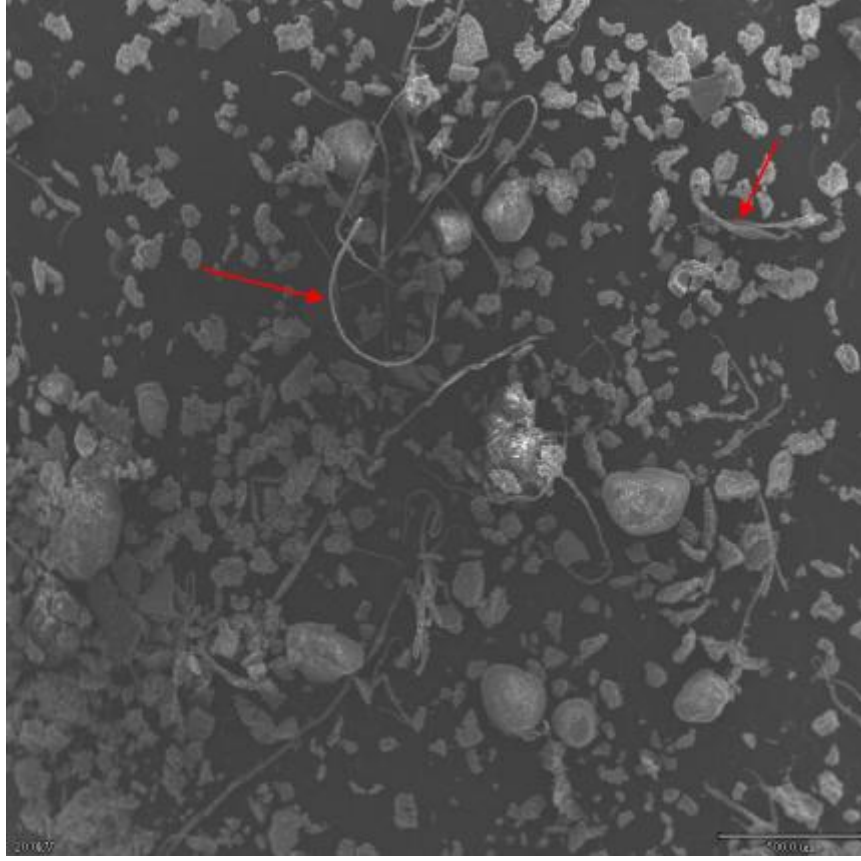
Bu yüksek lisans tezinde karbon nanotüp üretimi, kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile karbon nanotüp üretilmiştir. Üretilen karbon nanotüplerin saflaştırılmasından sonra ürünlerin karakterizasyonu SEM cihazı ile yapılmıştır. Şekil 8.1, Şekil 8.2, Şekil 8.3, Şekil 8.4'te SEM analizi, Şekil 8.5 ve Şekil 8.6'da TEM analizi yapılan saflaştırılmış örneklerin görüntüleri verilmiştir.



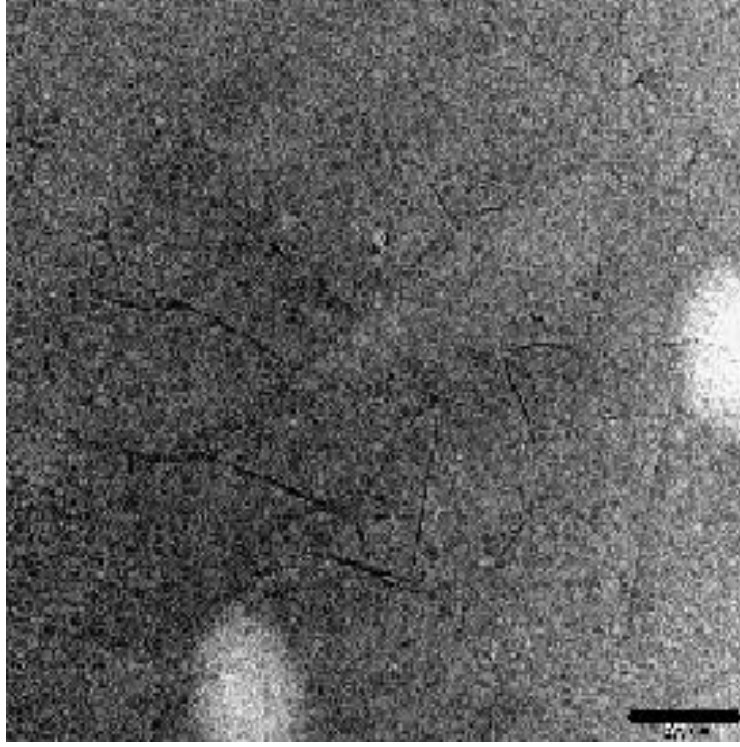
Şekil 8.1 Birinci katalizörün SEM görüntüsü



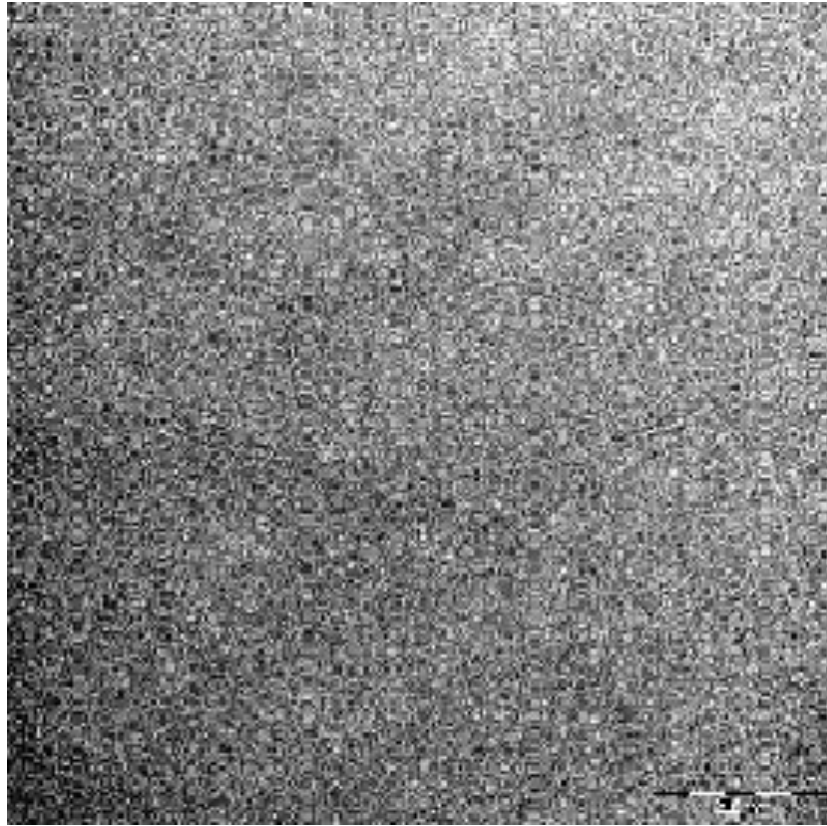
Şekil 8.2 İkinci katalizörün SEM görüntüsü



Şekil 8.3 Üçüncü katalizörün SEM görüntüsü



Şekil 8.4 İkinci katalizör kullanılarak elde edilen ürünün TEM görüntüsü



Şekil 8.5 İkinci katalizör kullanılarak elde edilen ürünün ikinci TEM görüntüsü

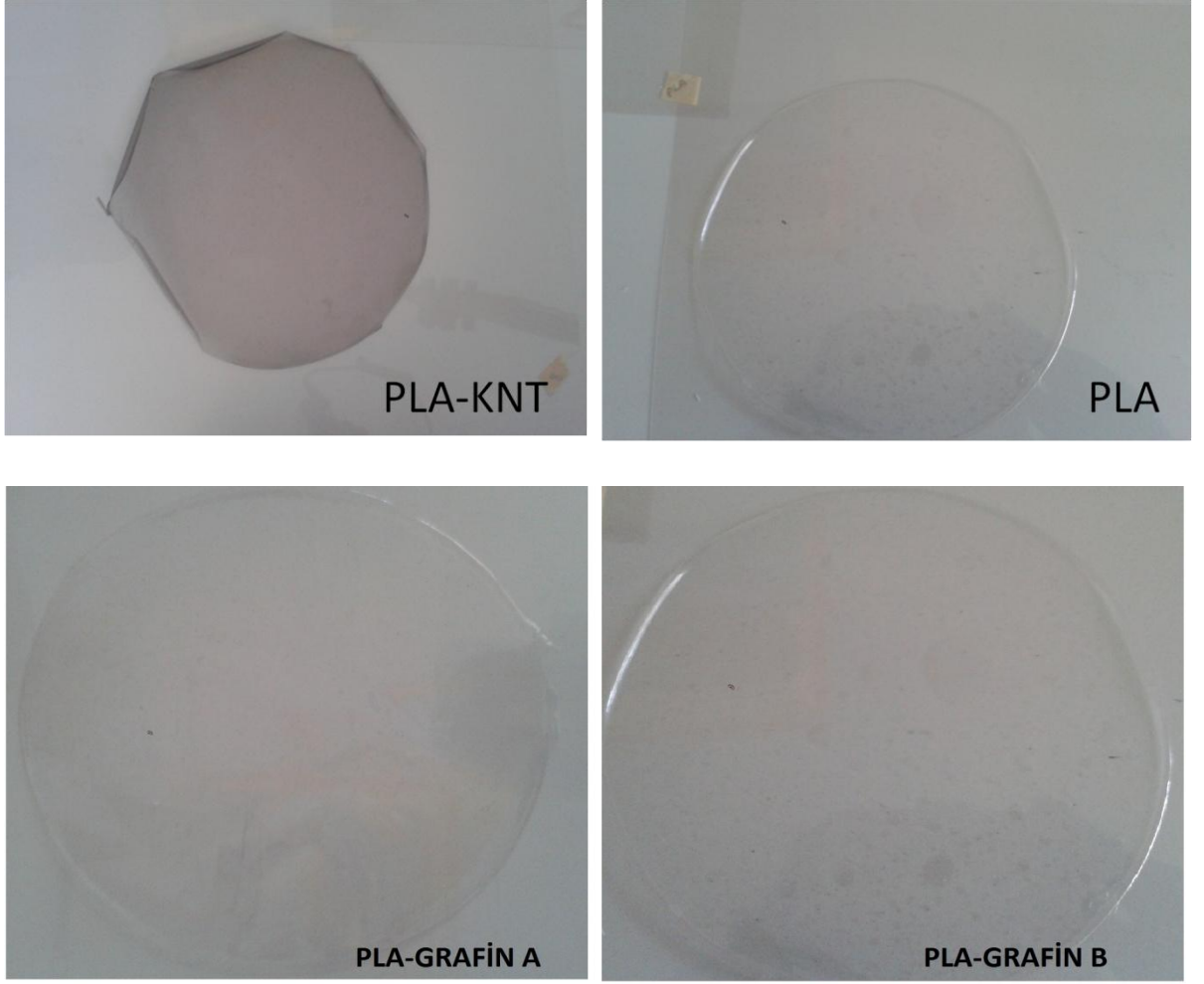
Şekil 8.1’de birinci katalizör üretilen karbon nanotüplerin SEM görüntüsü verilmiştir. Birinci katalizörde jel bir yapı oluştuğundan SEM sonucunda lifsi yapıda bulunan karbon nanotüplere rastlanmamıştır. Bunun nedeni oluşan jel yapının demir katalizörünü hapsederek kimyasal etkileşimin gerçekleşmesini engellemiştir.

Şekil 8.2’de ikinci katalizör ile üretilen karbon nanotüplerin SEM görüntüsü verilmiştir. Bu görüntüde yoğun karbon nanotüpe (lifsli yapılar) rastlanmıştır. ikinci katalizör ile elde edilen lifsi yapı miktarının daha fazla olması nedeniyle, mekanik dayanım ve hücre kültürü testlerinde birinci katalizör ile üretilen karbon nanotüpler kullanılmıştır.

Şekil 8.3’te TEOS ile üretilen KNT’lerin SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntülerinde lifsi yapıdaki karbon nanotüplere rastlanmıştır fakat bu katalizör ile düşük miktarda karbon nanotüp üretilmiştir. Bunun nedeni kullanılan katalizör miktarının az oluşu olarak düşünülmektedir.

8.1 Karbon Nanotüpler ve Grafen ile PLA Kompozit Filmlerin Hazırlanması

Üretilen karbon nanotüpler PLA ile kompozit filmleri üretilmiştir. Ayrıca karbon nanotüplerin özelliklerinin kıyaslanması için bir başka karbon allotrobu olan grafen ile de kompozit filmler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu filmlerin alınan görüntüsü şekil 8.6’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi ağırlık olarak aynı miktarda grafen kullanılmasına rağmen karbon nanotüpler filmin rengini değiştirmiştir. Bu da içi boş silindirik bir yapı olmalarından dolayı hacimlerinin daha fazla olması ve yoğunluklarının grafenden daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır.



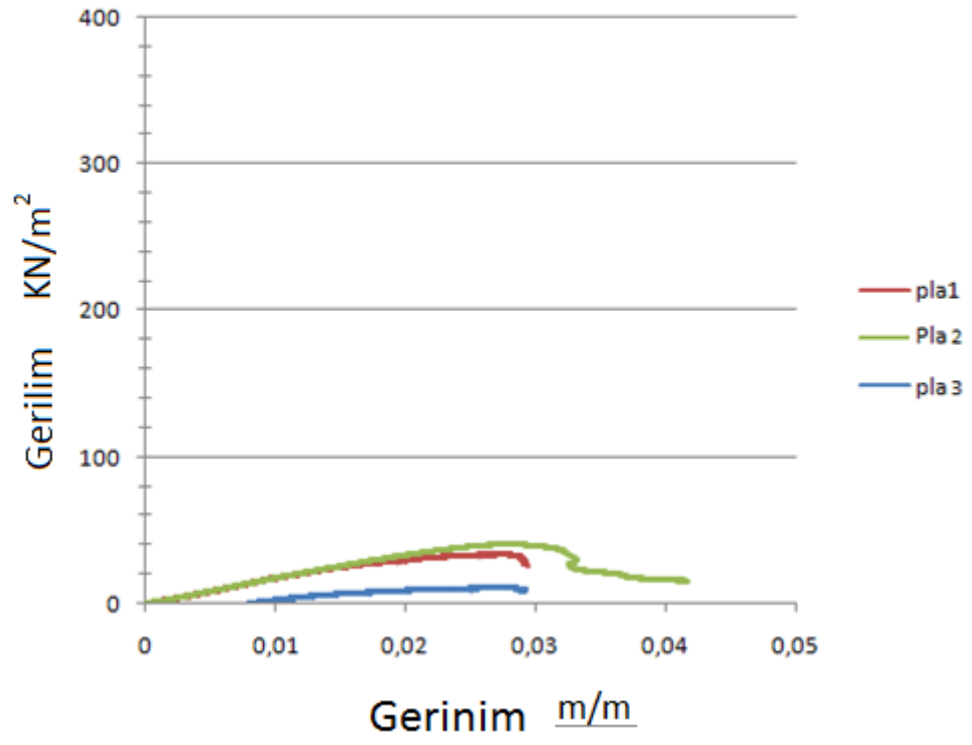
Şekil 8.6 Hazırlanan PLA-KNT ve PLA filmlerin kurutma sonrası görüntüleri

8.2 Üretilen Karbon Nano Tüplerin Mekanik Özelliklerinin Değerlendirilmesi

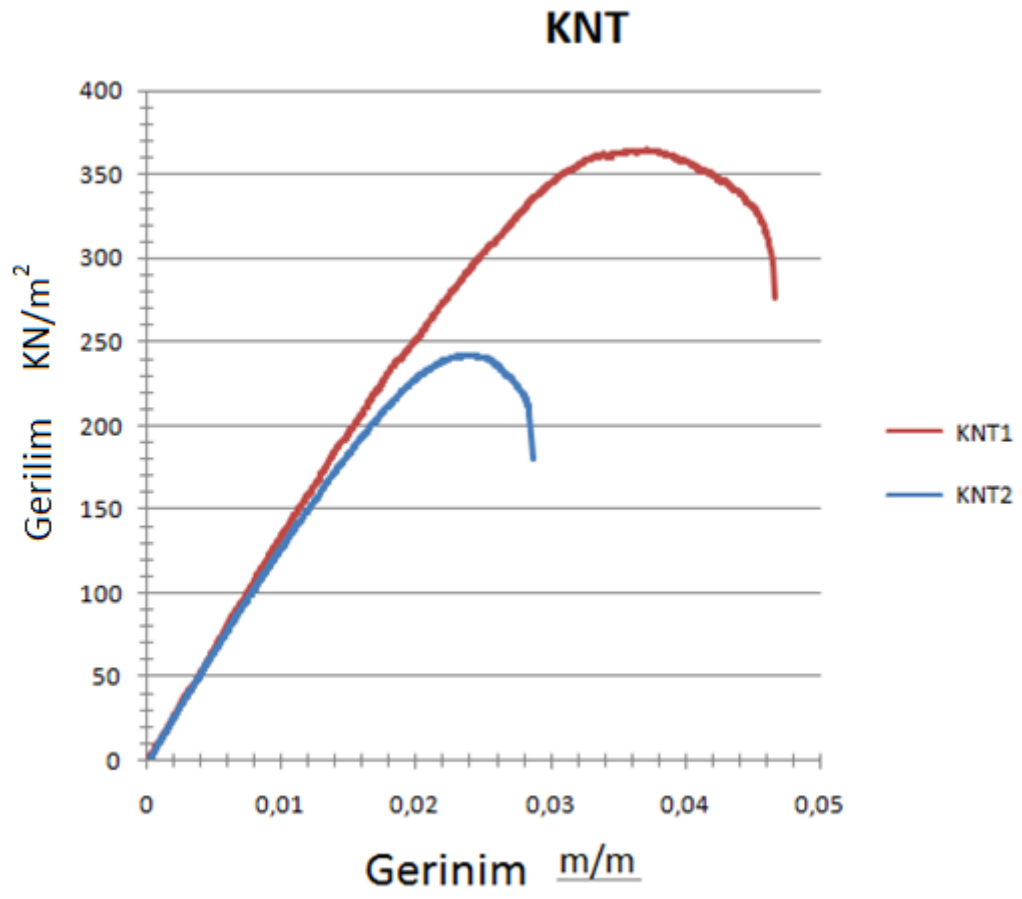
Karbon nanotüplerin en önemli özelliklerinden birisi mekanik dayanımıdır. Karbon nanotüpler bilinen en dayanıklı ve esnek malzemelerdir. Bu nedenle birçok araştırmanın konusu haline gelen karbon nanotüpler özellikle kemik doku mühendisliğinde ilgi görmektedir. Yapılan çalışmalarda karbon nanotüpler mekanik özelliği düşük olan polimerlerle kompozit oluşturduğunda, yapıya mekanik dayanım verdiği görülmüştür. Bu nedenle bu yüksek lisans tezinde, mekanik dayanımı güçlü olmayan polilaktik asit ile karbon nanotüp kompozit filmleri hazırlanarak çekme dayanımı testi yapılmıştır. Ayrıca bir diğer karbon allotrobu olan grafen de karbon nanotüp ile kıyaslanmak üzere kullanılmıştır. Çekme dayanım testi sonucu PLA Grafen A-PLA, Grafen B-PLA ve KNT-PLA kompozit filmlerin Young modülü grafiği oluşturularak mekanik dayanım kıyaslanmıştır. Young modülü çekme dayanımının kopma uzamasına oranıdır ve mekanik dayanımı göstermektedir. Çekme dayanımı ve kopma uzaması formülünden hesaplanmıştır.

Test sonuçlarında zamana bağılı F ve ΔL değerleri alınmıştır. L_0 değeri 2 cm'dir ve teste başlanmadan önce ölçülmüştür. Ayrıca kesilen kağıt çerçevenin uzunluğu ile aynıdır. A_0 kuvvetin uygulandığı dik kesit alanıdır ve bu kalınlığın en ile çarpımından bulunmuştur. Alınan sonuçlar doğrultusunda çekme dayanımı (stres)- kopma uzaması (gerinim / strain) grafiği çizilmiştir ve bu grafiğin eğimi malzemenin mekanik dayanıklılığını göstermektedir. Mekanik dayanım grafikleri Şekil 8.7, 8.8, 8.9, 8.10 ve 8.11'de verilmiştir. Grafikler de görüldüğü üzere PLA filme %1 ağırlık oranında KNT veya Grafen eklenmesi ile mekanik dayanım arttırmıştır.

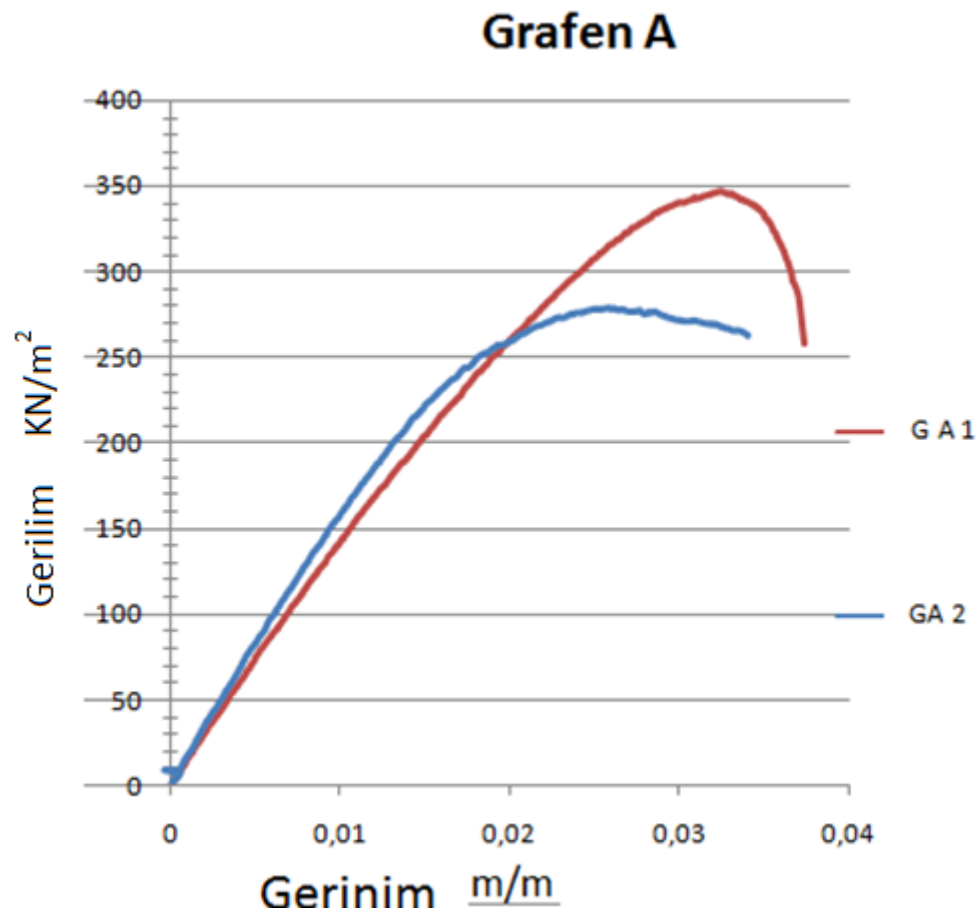
pla



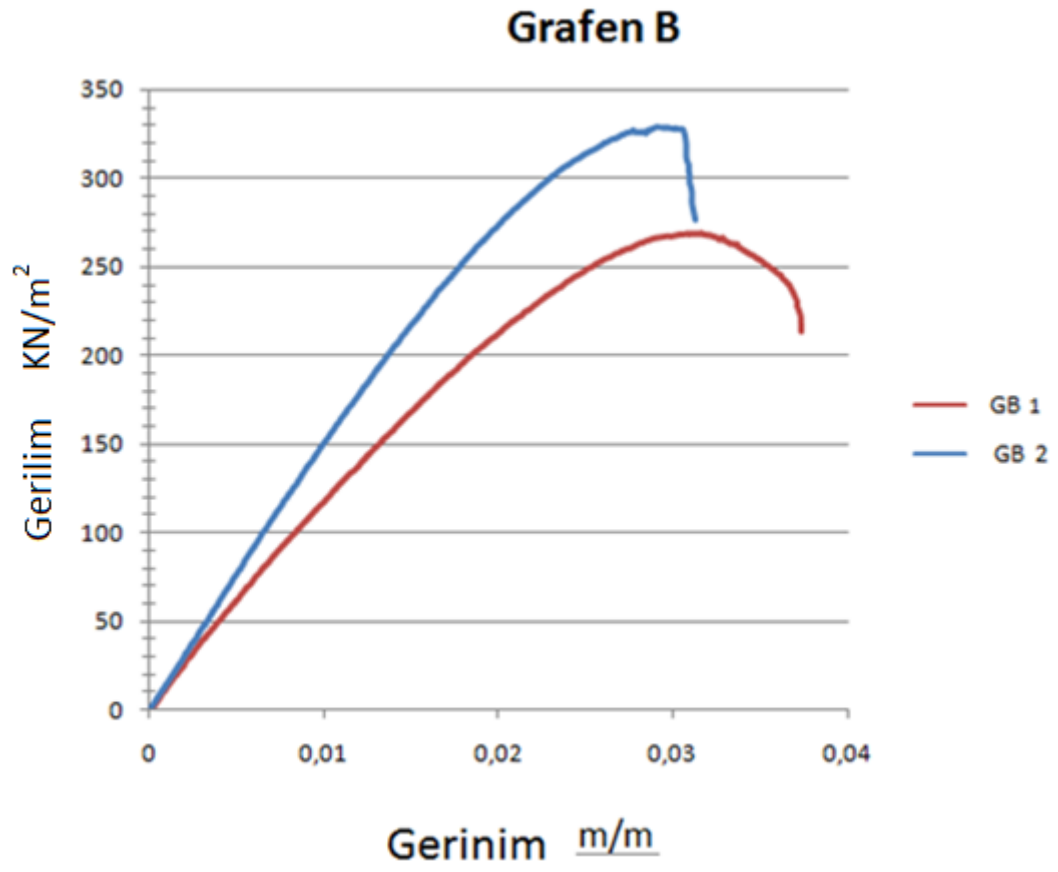
Şekil 8.7 PLA Gerinim-Gerinim grafikleri



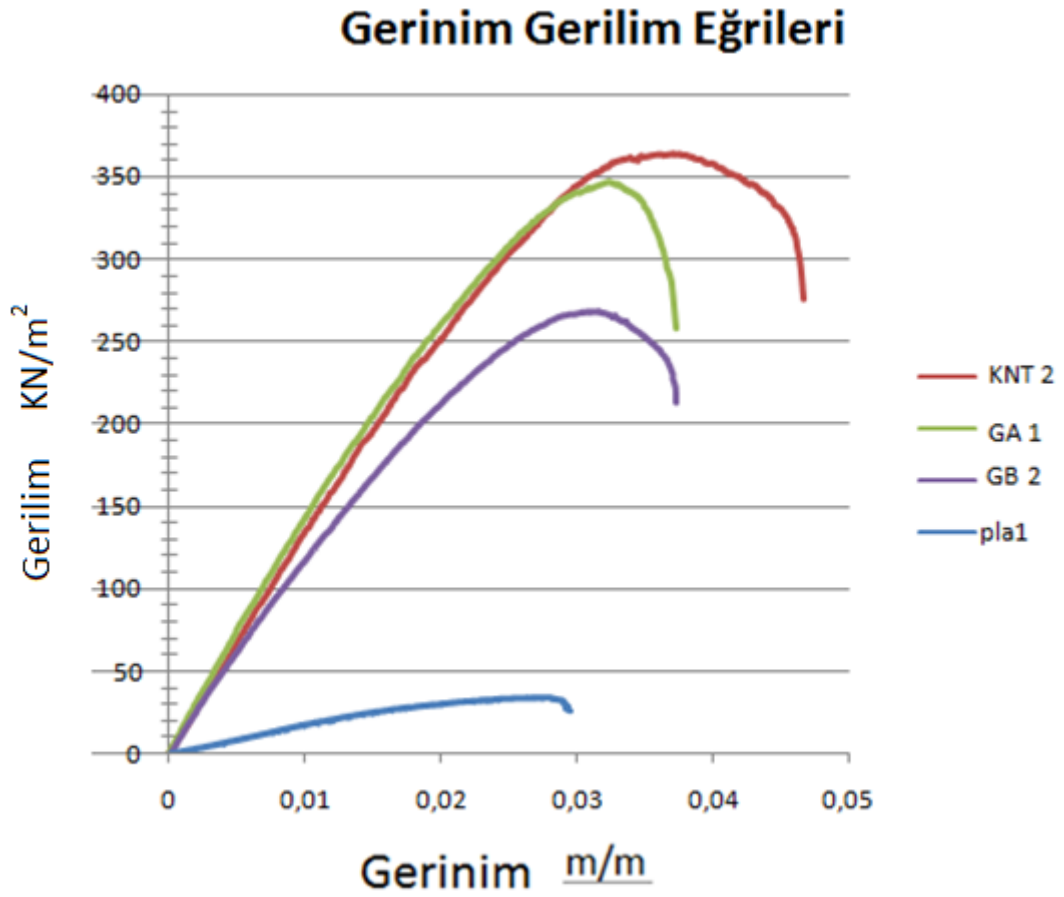
Şekil 8.8 KNT Gerinim-Gerinim grafikleri



Şekil 8.9 Grafen A Gerinim-Gerinim grafikleri



Şekil 8.10 Grafen B Gerinim-Gerinim grafikleri



Şekil 8.11 KNT, PLA, grafen-PLA ve KNT-PLA Gerinim-Gerinim grafikleri

Gerilim gerinim grafiği ile malzemenin Young Modülü hesaplanabilmektedir. Young Modülünün büyük olması malzemenin dayanıklılığının yüksek olduğunu gösterir. Karbon nanotüp, grafen ve PLA ile yapılan bu çalışmada kompozit filmlerin mekanik dayanımı PLA'nın mekanik dayanımı ile kıyaslanmıştır. Hesaplanan Young modülleri çizelge 8.1 'de, kemiklerin young modülleri çizelge 8.2'de verilmiştir.

Çizelge 8.1: KNT, PLA, grafen-PLA ve KNT-PLA filmlerin young modülleri

	PLA	KNT	Grafen A	Grafen B
Young Modülü (GPa)	3,11 ±2,85	13,34±3,1	12,94±2,67	10,49±5,36

Çizelge 8.1: Çeşitli kemiklerin young modülleri [65]

	Ayak Kemikleri	Kol Kemikleri	Yumuşak kemikler
Young Modülü (GPa)	18.6 – 17.2	18.6 – 17.2	0.23 – 0.09

Şekil 8.7’de verilen grafikte iki boyutlu film hücre iskelesi olarak kullanılmak üzere hazırlanmış PLA filmin gerilim gerinim grafiği verilmiştir. Grafikten hesaplanan Young modülü $3,11 \pm 2,85$ ’dir ve bu değerde PLA’in mekanik dayanımının oldukça düşük olduğunu göstermektedir. Biyouyumlu bir malzeme olan PLA’in kullanımı doku mühendisliğinde yaygın olmasına rağmen mekanik dayanımının zayıf oluşu kemik doku uygulamalarında sorun teşkil etmektedir. Bu nedenle mekanik dayanımının artırılması önem taşımaktadır.

Şekil 8.8’de ağırlıkça %1 KNT ile hazırlanan PLA kompozit filmin grafiği verilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi %1’lik karbon nanotüp ilavesi, PLA’in mekanik dayanımında oldukça büyük bir değişim yapmıştır. Karbon nanotüplerin ilavesi PLA’in mekanik dayanımını yaklaşık 4 kat arttırmıştır ve young modülü $13.34 \pm 3,1$ GPa değerine ulaşmıştır. Bu artış PLA tabanlı doku iskelelerinin kemik doku mühendisliğinde kullanımını daha etkili bir hale getirebilir. Karbon nanotüplerin mekanik dayanıklı oluşu ve bu mekanik dayanımlarını kompozit halinde de koruyabilmesi, karbon nanotüplerin kemik doku mühendisliğinde kullanımını sağlar.

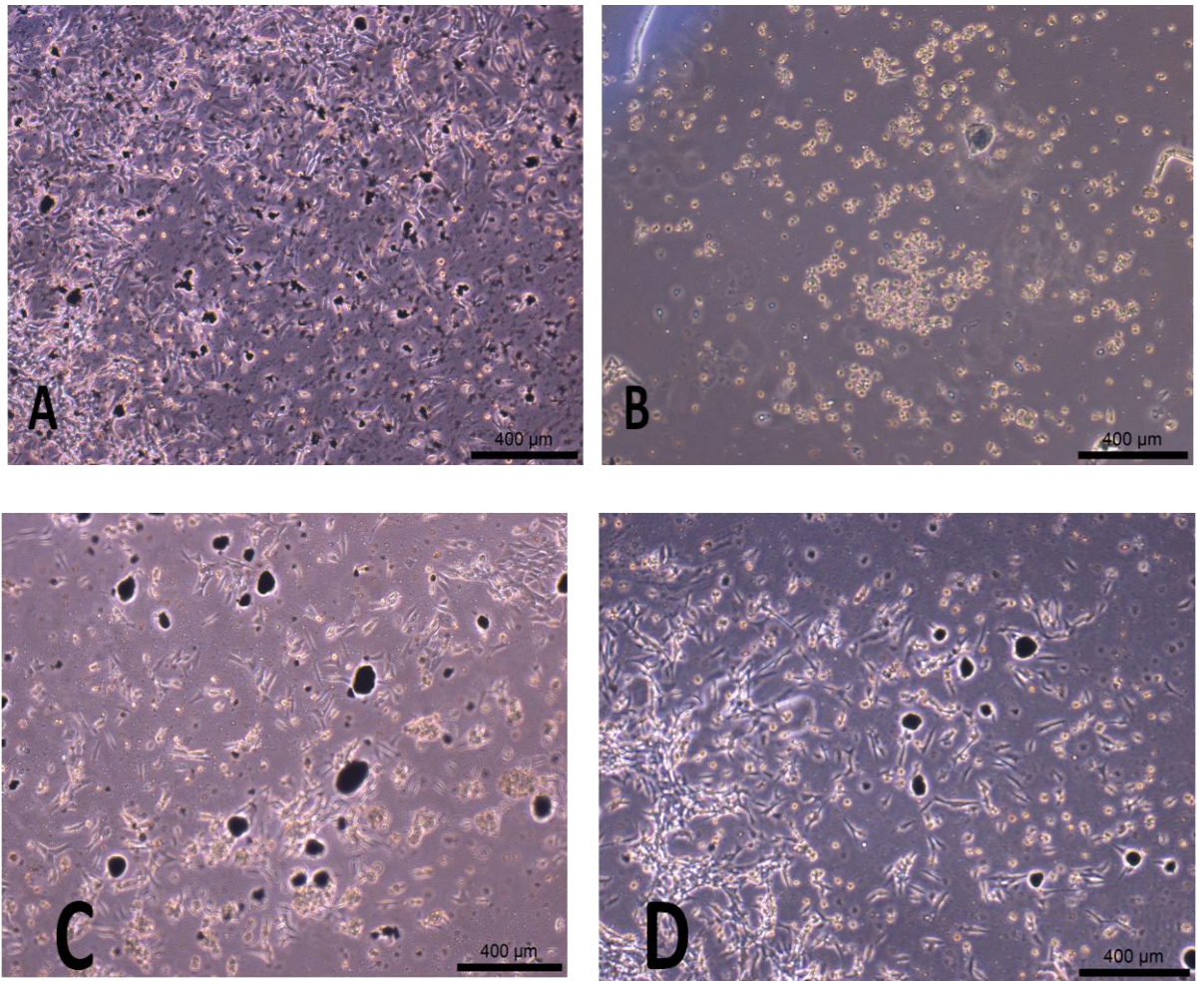
Bu çalışmada ayrıca bir diğer karbon allotrobu olan ve karbon nanotüplerin tüp halini almadan önceki şekilleri sayılabilen grafen ile çalışma yapılmıştır. Farklı karbon kaynağı ile üretilen grafenler GA ve GB olarak isimlendirilmiştir. Şekil 8.9 ve 8.10’da ağırlıkça %1 grafen ilavesi ile hazırlanmış PLA kompozit filmlerin gerilim-gerinim grafikleri verilmiştir. Bu grafiklerde görüldüğü gibi grafen ilavesi ile PLA filmler mekanik olarak daha dayanıklı hale gelmişlerdir. Young modülleri grafen A için $12,94 \pm 2,67$ GPa ve grafen B için $10,49 \pm 5,36$ GPa olarak bulunmuştur.

Karbon nanotüpler ile hazırlanan filmler grafen ile hazırlanan filmlerle karşılaştırıldığında, her iki malzemenin ilavesinde PLA filme mekanik dayanım verdiği görülmektedir. Fakat aralarında ki fark az da olsa KNT ile oluşturulan kompozit filmlerin mekanik olarak grafen kompozit filmlerden daha dayanıklı olduğu görülmektedir.

Karbon nanotüplerin mekanik dayanımı grafenlerden yüksektir ve kompozit oluşturulduğunda mekanik dayanımını yitirmediği görülmüştür.

8.3 Hücre Kültürü Sonuçlarının İncelenmesi

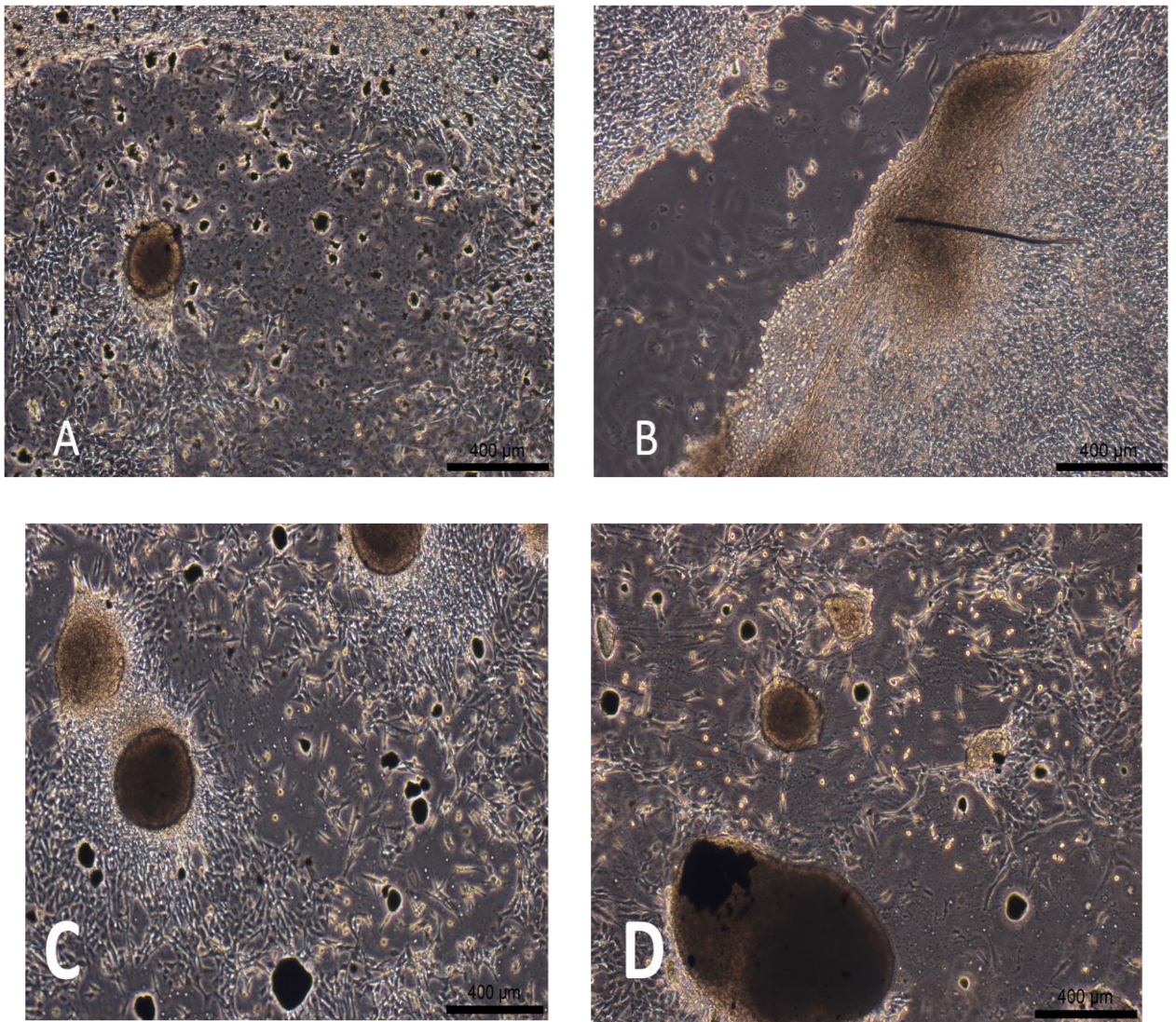
Hazırlanan hücre kültürleri 37°C ve %5 CO₂ inkübatörde on gün inkübe edilmiştir. Hücre kültürünün besiyeri her üç günde değiştirilmiştir. Hücre ekiminden 12 saat sonra alınan görüntüler şekil 8.12’de verilmiştir. Hücre kültürünün 10 gün sonunda alınan görüntüleri şekil 8.13’de, KNT-PLA doku iskelesindeki hücrelerin SEM-EDX analizi şekil 8.14 ve şekil 8.15’te verilmiştir.



Şekil 8.12 A; PLA-KNT kompozit film, B; PLA film, C; PLA-Grafen A kompozit film, D; PLA-Grafen B kompozit film, hücre ekiminden 12 saat sonra alınan görüntüler.

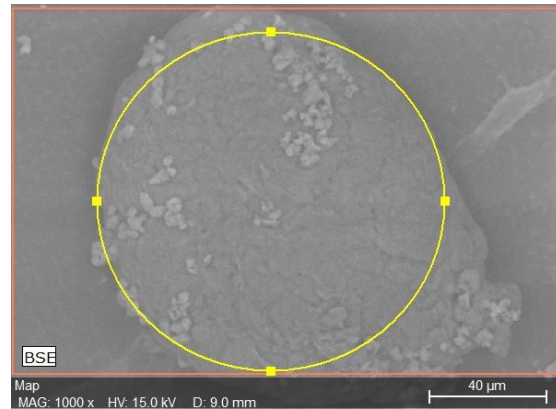
Hücre ekimindeki ilk saatlerde hücrelerin doku iskelesi yüzeyine tutunması gerçekleşir. Tutunan hücreler daha sonra çoğalmaya başlar. Tutunamayan hücreler ise doku

iskelesinin altına gidebilir veya hücre ölümü gerçekleşebilir. Hücre ekiminden 12 saat sonra alınan görüntülerde hücrelerin PLA ve kompozit doku iskelesine tutunduğu görülmektedir. Grafen doku iskelesi üzerindeki hücreler diğer doku iskelelerine göre uzamış şekildeyken, KNT doku iskelesindeki hücrelerin daha yuvarlak şekilde oldukları görülmektedir. Bu nedenle tutunma hızı olarak hücrelerin en hızlı grafen doku iskelesine daha sonra PLA doku iskelesine ve en yavaş KNT doku iskelesine tutunduğu görülmektedir.

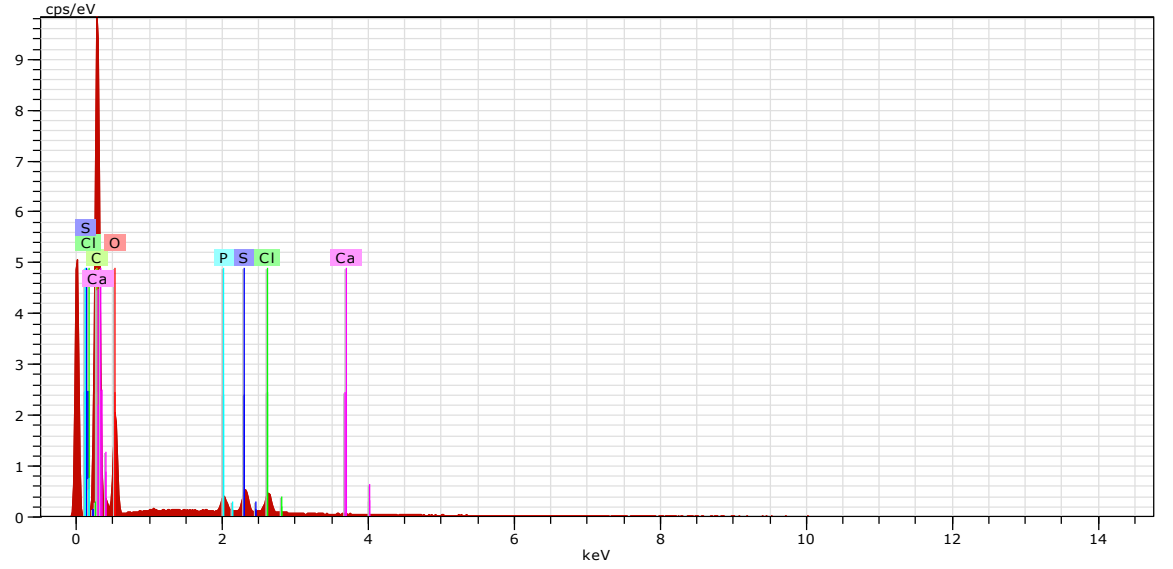


Şekil 8.13 A; PLA-KNT kompozit film B; PLA film, C; PLA-Grafen A kompozit film, D; PLA-Grafen B kompozit film, 10 günlük hücre kültürü görüntüleri

Onuncu günün sonunda alınan görüntülerde, doku iskeleleri üzerinde nodül oluşumunun başlamış olduğu görülmektedir. Normal şartlarda hücrelerin değişiminin başlaması için hücre çoğalmasının artması ve birbiri ile bitişik hale gelen hücrelerin etkileşimi gerekmektedir. PLA doku iskelesinde görüldüğü gibi hücreler çoğalmakta ve sıkı bir yapı oluşturmaktadır. Aynı zamanda doku iskelesine tutunamayan hücrelerin katlanması söz konusudur ve bu da agregatımsı görüntü oluşturmaktadır. Fakat oluşan bı agregat diğer doku iskeleleri ile karşılaştırıldığında düzgün bir yapıda olmadığı görülmektedir. Karbon nanotüp doku iskelesine bakıldığında hücreler bazı kısımlarda çoğalarak sıkışık bir yapı oluştururken bazı yerlerde ise sıkışık yapı oluşturmada farklılaşmaya başlamıştır. Deneyde hücre farklılaşması için herhangi bir faktör kullanılmadığı halde sadece karbon nanotüp varlığıyla hücrelerin farklılaşmaya yönlendirilebileceği görülmüştür. Ayrıca bu farklılaşmada hücrelerin çoğalarak kompakt yapı oluşturmada gerekmediğinden normal farklılaşma basamaklarına göre daha hızlı bir kemik oluşumunun elde edilebileceği düşünülmektedir. Hücrelerin bu farklılaşmasının nedeni karbon nanotüplerin yüzey ve elektriksel özelliğinin olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 8.14 PLA-KNT kompozit film hücre kültürü onuncu gün SEM görüntüsü

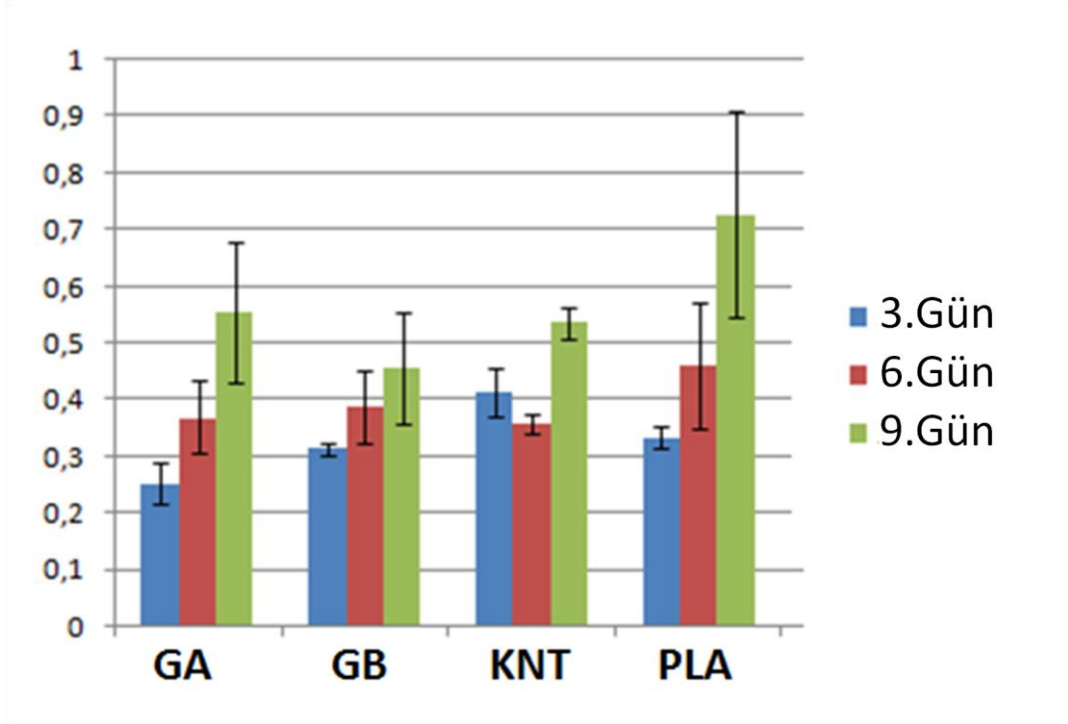


Şekil 8.15 PLA-KNT kompozit film hücre kültürü onuncu gün SEM-EDX analizi

Onuncu gün sonunda karbon nanotüp doku iskelesinde oluşan nodülün SEM fotoğrafı ve EDX analizi şekilde verilmiştir. Nodül oluşumu hücrelerin kemik hücrelerinin ilk basamağıdır ve mineral birikmesi başlaması ile oluşur. EDX analizinde kalsiyum minerali karbon elementi ile aynı piki vermiştir. Bunun nedeni canlının yapıtaşı olan karbonun yanı sıra ortamdaki carbon nanotüplerinde varlığı, kalsiyumun karbona bağlı görünmesine neden olmuş olabilir. Aynı zamanda analiz sonucunda görülen fosfat piki, kalsiyum fosfat oluşumunun başladığını göstermektedir. Bu da kemik doku oluşumunun basamaklarının başında yer almaktadır.

8.4 MTT Analiz Sonuçları

İnkübe edilen hücrelerin hücre çoğalmasının ölçümü için sırasıyla üçüncü altıncı ve dokuzuncu günlerinde MTT analizi yapılmıştır. UV sonuçlarından her bir örnek için ortalama alınarak grafik hazırlanmıştır. Hazırlanan MTT grafiği şekil8.11'te verilmiştir.



Şekil 8.16 MTT analiz sonucu

MTT analizi hücre canlılığını belirlemek amacı ile yapılan bir analizdir. On gün boyunca inkübe edilen hücrelere üçüncü, altıncı ve dokuzuncu günlerinde MTT analizi uygulanarak hücre çoğalması izlenmiştir. PLA örneklerinin grafiğinde görüldüğü üzere hücre çoğalması artmaktadır. Bu doku iskelesinde hücre dönüşümü olmadığından dolayı hücreler kompakt bir yapı oluşturmak için sadece çoğalmaktadır. Karbon nanotüp grafiğinde hücre çoğalması ilk üç gün hızlı daha sonrasında bu hız azalarak artmaktadır. İlk üç gün hücrelerin çoğalması hızlı iken daha sonrasında bu hızın yavaşlaması bazı hücrelerin çoğalmak yerine dönüşüme uğramaya başlamasından kaynaklanmaktadır. Dönüşüme uğrayan hücrelerin yanı sıra diğer hücreler çoğalmaya devam ettiğinde hücre miktarının arttığını görebilmekteyiz. Grafen örneklerinde ise hücre çoğalmasının daha yavaş olduğu görülmektedir. Grafen örneklerinin on gün inkübasyon sonrası görüntülerinde de görüldüğü üzere daha fazla nodül elde edilmiştir. Bu nedenle MTT analizi sonucunda hücre çoğalmasının yavaş olması, bu doku iskelesindeki hücrelerin diğer doku iskelelerine göre daha erken kemikleşmeye başlamıştır. Ayrıca daha fazla sayıda nodülün oluşmuş olması daha fazla hücrenin kemikleşmeye başladığını göstermektedir. Bu da çoğalan hücre sayısını azalttığından MTT analizi sonucu daha düşük bir grafik elde edilmiştir. Grafen ile daha erken

kemikleme başlamış olması her ne kadar kemik doku mühendisliğinde kullanımı açısından yararlı olsada daha erken kemikleşmenin başlaması oluşacak kemik miktarını kısıtlamaktadır. Karbon nanotüplerde hem kemik dönüşümü hemde çoğalma birlikte devam ettiğinden kemik oluşumunu sağlayabilecek daha fazla hücre oluşmaktadır. Bu da karbon nanotüplerin grafene göre üstün olmasını sağlayabilecek bir özelliktir.

SONUÇLAR VE YORUMLAR

Teknolojinin ilerlemesi ile çalışmalar nano ölçeklerde ilerlemektedir. Nano ölçekteki malzemelerin farklı özelliklerinin keşfedilmesiyle, bilim dünyasında nanoyapılı malzeme çalışmaları artmıştır. Karbon nano tüpler nano teknolojide en önemli malzemelerden birisidir.

Karbon nanotüpler, karbonun allotropudur ve grafit tabakalarının silindirik bir biçimde katlanması sonucu oluşan ve dış çapları nanometre uzunlukları nano-makro boyutlarda olan tüp şekilli yapılardır. Tek bir grafit levhanın silindir şeklinde sarılması ile oluşan tüpler tek duvarlı karbon nanotüp ve farklı çaplardaki tek duvarlı karbon nanotüplerin iç içe geçerek oluşturdukları yapılar da çok duvarlı karbon nanotüp olarak adlandırılmaktadır.

Karbon nanotüpler, kendilerine has elektriksel, ısı, mekanik ve yüzey özelliklerine sahiptir. Plastik kadar esnek, çelikten daha sert, ve çok sağlam olmaları, yüzey/hacim oranlarının yüksek olması, tüp eksen yönünde çekilmeye karşı direnç göstermeleri, moleküllerin depolanması için ideal olması, dış ya da iç çeperlerine atom ya da moleküllerin soğurulabilmesi ve işlevsel hale getirilebilmeleri gibi özellikleri nedeniyle çok geniş kullanım alanına sahiptirler. Tekstil, tıp ve ilaç sektörü, sensör teknolojileri, askeri uygulamalar, elektrik-elektronik, malzeme geliştirme, çevre ve yakıt teknolojileri karbon nanotüplerin yaygın olarak kullanıldıkları alanlardır.

Karbon nano tüp üretim yöntemlerinin başlıcaları; ark buharlaştırma, lazerle buharlaştırma ve kimyasal buhar çöktürme yöntemidir. Bu çalışmada karbon nano tüpler kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile üretilmiştir. Kimyasal buhar çöktürme yönteminde sıcaklık, basınç, katalizör, altlık ve karbon kaynağı gaz seçimi çok yönlüdür.

Bu yöntemde katalizör parçacıklarının boyutunun kontrolü ile nanotüplerin çapı kontrol edilebilmektedir ve ölçeklendirilebilir. Arıca bu yöntem diğer yöntemlere göre daha düşük sıcaklıkta, daha düzgün ve daha çok miktarda karbon nanotüp üretilmektedir. Karbon nanotüpler ilk üretildiklerinde metal katalizör kalıntıları, karbon kalıntıları ya da destek malzeme kalıntıları gibi çok çeşitli safsızlıklar içermektedir. Bu safsızlıklar KNTlerin özelliklerini etkilemektedir. Özellikle biyomedikal alanda kullanılacak karbon nanotüplerin saflaştırılması önemlidir.

Karbon nanotüplere farklı fonksiyonel grupların eklenmesi, inorganik yapılarla modifiye edilmesi veya çözünebilir hale getirilmesi farklı alanlarda kullanılabilmelerini sağlamaktadır. Literatür taraması kapsamında incelenen çalışmalarda, karbon nanotüplerin kristal kalsiyum büyümesini ve kemik iyileşmesini sağladığı, kondrositleri(kıkırdak hücrelerini) kendilerine çekerek hücrelerin nanotüp yüzeyini çoğalmak için uygun bir ortam olarak algıladığı ve elektrik sinyali verildiğinde hücrelerin daha sık büyüdüğü görülmüştür.

Özellikle kemik doku mühendisliğinde karbon nanotüplerin mekanik dayanımından faydalanılabileceği düşünülmektedir. Karbon nanotüplerin hasarlı kemiğe yerleştirilmesi durumunda, kemiğin mekanik özelliklerini iyileştirdiği görülmüştür. KNT'ler hem kemik rejenerasyonunu uyarmak hem de kalıcı bir mekanik işlev sergilemek için kullanılmaktadır. Ayrıca kimyasal olarak işlevselleştirilmiş KNT'lerin nöronların büyümesini desteklediği görülmüştür.

Karbon nanotüplerin kemik kaybına neden olan kemik kusurlarının tedavisi ve normal kemiğin yeniden büyütülmesi ve geliştirilmesi için alternatif malzeme olarak kullanılabileceğini tespit etmişlerdir. KNT'ler kitin, kitosan, jelatin gibi doğal polimerlerle ya da PLGA, PPF gibi sentetik polimerlerle bir arada doku iskelesi yapımında kullanmışlardır. Doğal ve sentetik polimerlerle KNT'lerin bir arada kullanılmasıyla elde edilen kompozitlerin, kemik hücrelerinin artışı desteklediğini ve kemik doku mühendisliğinde kullanılabileceğini belirlemişlerdir.

9.1 Sonuçlar

Bu yüksek lisans tezinin amacı, kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile KNT üretiminin gerçekleştirilmesi, mekanik özelliklerinin ve hücre büyümesi üzerindeki etkilerinin incelenmesidir. Bu çalışmada, karbon nanotüp üretim basamağında katalizör işlevi gören demir(III)nitrat ile pirinç kabuğu külünden elde edilen biyo kaynaklı sodyum silikat çözeltisi kullanılarak iki tip üretim yapılmıştır. Ayrıca Silika başlatıcısı olarak TEOS'ta kullanılarak karbon nanotüp üretilmiştir. Sodyum silikat çözeltisi eldesinde pirinç kabuğu yakılmış; pirinç kabuğu külü sodyum hidroksit ile muamele edilmiştir. Katalizörler fırın içine yerleştirilmiş ve ortam havası azot gazı ile temizlenmiş, 700°C'de 300ml/dk debi ile azot ve 70ml/dk debi ile metan gazı sisteme beslenmiş ve daha sonra reaksiyon için yarım saat beklenmiştir. Elde edilen ürünler asitle saflaştırma işlemine tabi tutulmuş ve saflaştırılan numunelerin SEM ve TEM cihazı ile karakterizasyonu yapılmıştır. Analiz sonucunda elde edilen görüntülerde iki numaralı (sodyum silikat çözeltisi ve demir nitrat) katalizör kullanılarak üretilen karbon nanotüplerde yoğun lifsi yapılar rastlanmıştır. Bu nedenle doku iskelesi üretiminde bu karbon nanotüpler ile çalışılmıştır.

İki numaralı (sodyum silikat çözeltisi ve demir nitrat) katalizör kullanılarak üretilen karbon nanotüpler mekanik çekme dayanım testinde ve hücre kültüründe kullanılmıştır. Bunun için toz PLA kloroform içinde çözülmüş ve karbon nanotüplerle karıştırılarak film örnekleri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu film örnekleri mekanik çekme dayanım testlerinde ve hücre kültürü testlerinde kullanılmıştır. Karbon nanotüplerle kıyaslanmak üzere iki farklı karbon kaynağından üretilen grafen kullanılmıştır. Bu grafinler kullanılarak deneyler için hazırlanacak örneklerle karbon nanotüp örnekleriyle aynı prosedür uygulanmıştır.

Mekanik dayanım testi için, hazırlanan filmler kesilerek kağıt çerçevelere konulmuştur. Çekme testi sırasında filmlerin kayması önlenmek için zımpara kağıdı filmlerin cihaza tutturulduğu kısımlarına yapıştırılmıştır. Saniyede 0.005mm uzama hızı ayarlanarak karbon nanotüp ve grafen içeren PLA filmlerin çekmede uzamaları incelenerek mekanik dayanıklılıkları izlenmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda gerilim gerinim grafikleri hazırlanmış ve karbon nanotüp ve grafen içeren ve sadece PLA'dan oluşan filmlerin grafikleri kıyaslanmıştır. Analiz sonuçlarında görüldüğü üzere karbon nanotüp ve grafen

kullanılarak hazırlanan filmlerde mekanik dayanım artmıştır. Karbon nanotüpler ve diğer karbon nanomateryal olan grafinler başka malzemelerle karıştırıldığına, malzemenin mekanik özelliklerini iyileştirmektedir. Özellikle mekanik dayanım gerektiren vücut implanlarında ve doku iskelesinde karbon nanotüpler yaygın kullanım alanı bulabilirler.

Karbon nanotüplerin hücre büyümesini desteklediği yapılan çalışmalarda görülmüştür. Bu deneyde kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile üretilen karbon nanotüplerin hücre büyümesine etkileri incelenmiştir. Bu amaçla üretilen karbon nanotüp-PLA filmler kesilerek silikon çerçevelere yerleştirilerek karbon nanotüp doku iskelesi hazırlanmıştır. Hücre kültüründe kullanılmak üzere, grafin örnekleri de aynı şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan doku iskeleleri alkol ile steril edilmiştir. Hücre kültüründe MG63 kemik kanser hücreleri kullanılmıştır. 20.000 hücre / doku iskelesi kullanılarak hücre ekimi yapılmış, hücrelerin doku iskelesine tutunması için iki saat bekletildikten sonra besiyeri eklenmiştir. Hücre kültüründe herhangi bir kemik farklılaşmasını destekleyici besiyeri kullanılmamıştır. Hazırlanan hücre kültürleri 10 gün %5 CO₂ ve 37°C'de inkübe edilerek her üç günde bir besiyeri değiştirilmiştir. Üçüncü, altıncı ve dokuzuncu günlerde hücrelere MTT analizi yapılarak hücre büyüme hızı ölçülmüştür. MTT analiz sonucunda elde edilen grafikler karbon nanotüp bazlı doku iskelelerinde hücre büyümesinin hızlı olduğu görülmektedir. Karbon nanotüplerin yüzey özellikleri (yüksek yüzey/hacim oranı, protein adsorbsiyon kapasitesi) hücrelerin daha kolay büyümelerini sağlamaktadır. Ayrıca bu çalışmada hiçbir kemik farklılaşmasına yardımcı besiyeri kullanılmamasına rağmen karbon nanotüp doku iskelesinde ve grafin bazlı doku iskelelerinde hücrelerin bir araya toplanarak kemik farklılaşmasının başlangıç basamağı kabul edilen nodül oluşturdıkları görülmüştür. PLA filmlerdeki hücrelerde ise nodül oluşumu çok az miktarda veya hiç yoktur. Ayrıca on gün inkübasyon sonunda SEM-EDX analizi yapılan karbon nanotüp bazlı doku iskelesindeki nodüllerde fosfat birikmesi görülmüştür. Bu analizler kimyasal buhar çöktürme yolu ile ürettiğimiz karbon nanotüplerin hücre çoğalmasını arttırdığını ve farklılaşmayı başlatabildiğini göstermektedir. Bu yüksek lisans tezi deneylerinden elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir;

- Kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile elde edilen karbon nanotüplerin mekanik dayanımlarının yüksek olduğu görülmüştür. Karbon nanotüpler mekanik özelliği zayıf olan polimerler ile kompozit oluşturmasıyla, mekanik olarak sağlam malzemeler üretilebilmektedir.
- Karbon nanotüpler vücut içerisinde inert olduklarından, karbon nanotüpler ile oluşturulan kompozit doku iskeleleri doku mühendisliğinde kullanımı uygundur.
- Yapılan hücre kültürü çalışmaları sonucu, karbon nanotüplerin hücre çoğalmasını ve kemik farklılaşmasını desteklediği görülmüştür. Yapılan bu deneylerde hücre kültüründe normal besiyeri kullanılmıştır ve kemik doku farklılaşmasını sağlayacak herhangi bir kimyasal kullanılmamıştır. Bu da osteojenik besiyeri kullanmayarak sadece doku iskelesi yapısındaki karbon nanotüplerin kemik farklılaşmasına yardım ettiğini göstermektedir. Böylece karbon nanotüp içeren doku iskelelerinin hazırlanması ile doku iskelesine mekanik dayanım verilmesinin yanı sıra ekstra bir kimyasal (osteojenik besiyeri gibi) bileşene ihtiyaç kalmayacaktır.
- Elde edilen biyosilikat çözeltisi direkt kullanılarak karbon nanotüp üretimi yapıldığından, kullanılan kimyasal madde ihtiyacı ve substratın hazırlanma süresi azaltılmıştır.
- Silika çözeltisi pirinç kabuğu gibi atık malzemelerden üretilebildiğinden atık bir malzemenin bu şekilde değerlendirilmesi sağlanmıştır.

9.2 Öneriler

- Yapılan çalışmada kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile üretilmiş olan karbon nanotüplerin karakterizasyonu Raman spektroskopisi ile incelenebilir.
- Kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile üretilmiş karbon nanotüplerin mekanik özellikleri, diğer yöntemler ile üretilmiş karbon nanotüpler ile kıyaslanabilir.
- Kompozit doku iskelesi oluşturmak için hazırlanan karbon nanotüplerin ağırlıkça farklı oranları kullanılarak mekanik dayanıma katkıda maksimum değer (ağırlıkça oran aralığı) incelenebilir.

- Kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile üretilen karbon nanotüplerin kemik hücreleri üzerindeki etkisi, diğer yöntemlerle üretilmiş karbon nanotüplerle kıyaslanabilir. Aynı zamanda ticari karbon nanotüplerle de kıyaslama yapılabilir.
- Karbon nanotüp doku iskeleleri ile yapılan hücre kültüründe oluşan nodüllerin yapısı Raman spektroskopisiyle incelenebilir ve ayrıca hücre dönüşümünün incelenmesi için genetik testler yapılabilir.
- Karbon nanotüplerin kemik hücresi üzerindeki etkilerinin yanı sıra, kök hücreler üzerindeki etkisi incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Çıracı, S., (2005). "Metrenin Miyarda Birinde Bilim ve Teknoloji", Bilim ve Teknik, Yeni Ufuklara, 8:6-10.
- [2] Erkoç, Ş., (2001). "Karbon Nanoyapılar", Bilim ve Teknik Dergisi, 01, 46-51.
- [3] FERMI, E., (1928). "A Statistical Method for The Determining of Some Properties of The Atoms", II. Application to The Periodic System of The Elements. 48: 73-79.
- [4] Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl R. F., ve Smalley, R. E., (1985). "C⁶⁰: Buckminsterfullerene", *Nature*, 318: 162-163.)
- [5] Balasubramanian K. ve Burghard, M., (2005). "Chemically Functionalized Carbon Nanotubes", *Small*, 1, 180-192.
- [6] Vlasov, L. ve Trifonov, D., (2005). 107 Kimya Öyküsü, TÜBİTAK Yayınları, Ankara.
- [7] Yüce, G., (2009). Karbon Nanotüplerin Üretilmesi ve Gaz Algılama Özelliklerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- [8] Soysal, F., (2009). Kimyasal Buhar Çökeltimi ve Buhar Fazı Sentezi Yöntemleri ile Karbon Nanotüp Üretiminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [9] Iijima, S. ve Ichihashi, T., (1993), "Single-Shell Carbon Nanotubes of 1-Nm Diameter", *Nature*, 363, 603-605.
- [10] Charles, P., ve FRANK, J., (2003). Introduction of Nanotechnology. A-Wiley Interscience Publication, United States of America.
- [11] Tans, S. J., Devoret, M. H., Dai, H., Thess, A., Smalley, R. E., Geerligs, L. J., ve Dekker, C., (1997). "Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires", *Nature* 386: 474-477.
- [12] Endo, M., Iijima, S. ve Dresselhaus, M.S., (1996). Carbon Nanotubes, Pergamon Publication, Oxford.
- [13] Mintmire, J. W., Dunlap, B. I. ve White, C. T., (1992). "Are Fullerene Tubules Metallic?". *Phys. Rev. Lett.* 68 (5): 631-634.
- [14] Dekker, C., (1999). "Carbon Nanotubes as Molecular Quantum Wires", *Physics Today* 52 (5): 22-28. DOI:10.1063/1.882658.

- [15] Martel, R., Derycke, V., Lavoie, C., Appenzeller, J., Chan, K., Tersoff, J., Avouris, Ph. 2001. Ambipolar Electrical Transport in Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes". Phys. Rev. Lett. 87 (25): 256805.
- [16] Örs, A., (2009). Karbon Nanotüplerin Polimerler ile Fonksiyonlaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü, İstanbul.
- [17] Kocabaş, S., (2006). Karbon Nanotüpler Üzerinde Hidrojen Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Doktora Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak.
- [18] Yetim, A., (2011). Karbon Nano Tüpler, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [19] Uzun, B., (2009). Karbon Nano Tüpler ve Uygulama Alanları, Bitirme Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Sakarya.
- [20] Özgür, I., (2008). Nanotüp ve Nanotel Yapılarının XRD ile Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [21] Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G. ve Eklund, P.C., (1996). Science Of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Academic Press, San Diego.
- [22] Yu, M.F., Lourie, O., Dyer, M.J., Moloni, K., Kelley, T.F. ve Ruoff, R., (2000). "Strength and Breaking Mechanisms Of Multi-Walled Carbon Nanotubes Under Tensile Load", Science, 287, 637-640.
- [23] Peng, B., Locascio, M., Zapol, P., Li, S., Mielke, S. L., Schatz, G. C. ve Espinosa, H. D., (2008). "Measurements of Near-ultimate Strength for Multiwalled Carbon Nanotubes and Irradiation-Induced Crosslinking Improvements", Nature Nanotechnology, 10: 626-631.
- [24] Jensen, K., Mickelson, W., Kis, A., Zettl, A., (2007). "Buckling and Kinking Force Measurements on Individual Multiwalled Carbon Nanotubes", Physical Review B 76 19: 195436.
- [25] Salvétat, J.P., Bonard, J.M., Thomson, N.H., Kulik, A.J., Forro, L., Benoit, W. ve Zuppiroli, L., (1999). Mechanical properties of carbon nanotubes, Applied Physics A Material Science&Processing, Springer-Verlag Newyork.
- [26] Hong, S., Myung, S., (2007). "Nanotube Electronics: A Flexible Approach to Mobility", Nature Nanotechnology 2 4: 207-208.
- [27] Nano Türkiye, Karbon Nanotüplerin Kulalnım Alanları, <http://nanoturkiye.blogspot.com/2008/05/nano-101-karbon-nanotpler-6.html>, 3 Haziran 2014.
- [28] Bourzac, K., (2011). "Nano Paint Could Make Airplanes Invisible to Radar", Technology Review, MIT.
- [29] Halber, D. (2012). "MIT LEES on Batteries", Lees.mit.edu. Retrieved on 2012-06-06.
- [30] Kordás K., Tóth G., Moilanen, P., Kumpumäki, M., Vähäkangas, J., Uusimäki, A., Vajtai, R. and Ajayan, P. M., (2007). Appl. Phys. Lett. 90123105 [AIP Scitation].

- [31] Zhao, Y., Wei, J., Vajtai, R., Ajayan, P. M., Barrera, E. V., (2011). "Iodine Doped Carbon Nanotube Cables Exceeding Specific Electrical Conductivity of Metals", Scientific Reports, Nature 1.
- [32] Çiçek, B.,(2010). "Nanotüp Oluşum Kinetiğinin İncelenmesi, Bilimsel Araştırma Projesi Kesin Raporu", Ankara Üniversitesi, Ankara.
- [33] Ark Buharlaştırma Yöntemi, vnitmvd.50webs.com, 26 Eylül 2013
- [34] Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Jerome, R., Xu, C., Lee, Y.H., Kim, S.G., Rinzler, A.G., Colbert, D.T., Scuseria, G.E., Tomanek, D., Fischer, J.E. ve Smalley, R.E., (1996). "Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes", Science, 273, 483-487.
- [35] Scott, C.D., Arepalli, S., Nikolaev, P. ve Smalley, R.E., (2001). "Growth Mechanisms for Single-Wall Carbon Nanotubes in a Laser-Ablation Process", Applied Physics A. Materials Science & Processing, 72, 573-580.
- [36] Journet, C. ve Bernier, P., (1998). "Production of Carbon Nanotubes", Applied Physics Kingston, C.T. ve Simard, B., (2003). "Fabrication of Carbon Nanotubes", Analytical Letters, 36 15, 3119-3145.
- [37] Karbon Nanotüp Üretim Teknikleri, Lazerle Üretim Tekniği, <http://ipn2.epfl.ch/CHBU/NTproduction1.htm>, 28 Eylül 2013.
- [38] Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G. ve Avouris, Ph., (2001). "Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties And Applications", Springer-Verlag, 452, Almanya.
- [39] Ermakova, M.A., Ermakov, D.Y., Chuvilin, A.L. ve Kuvshinov, G.G., (2001). " New Nickel Catalysts For The Formation Of Filamentous Carbon In The Reaction Of Methene Decomposition", J. Catal. 201 183
- [40] Pierson, H.O., (1999), Handbook Of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Applications, New Jersey.
- [41] Ando, Y., Zhao, X., Sugai, T. ve Kumar, M., (2004). "Growing Carbon Nanotubes", Materials Today, October, ,22-29.
- [42] Donaldson, K., Aitken, R., Tran, L., Stone, V., Duffin, R., Forrest, G. ve Alexander, A., (2006), "Carbon Nanotubes: A Review of Their Properties in Relation To Pulmonary Toxicology and Workplace Safety", Toxicological Sciences, 92(1), 5-22.
- [43] Kumar, M. ve Ando, Y., (2010). "Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes:A Review on Growth Mechanism And Mass Production", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 10, 3739-3758.
- [44] Bozkaya, Y., (2008). Karbon Nanotüp Sentezinde Kullanılmak Üzere Fe-Katkılı Al₂O₃ Seramik Tozlarının ve Altlıkların Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [45] Rafique, M.A. ve Iqbal, J., (2011). "Production of Carbon Nanotubes by Different Routes-A Review", Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences, 1, 29-34.
- [46] Daenen, M., Fouw, R.D., Hamers, B., Janssen, P.G.A., Schouteden, K. and Veld, (2003) "The wondrous world of carbon nanotubes" M.A.J.

- [47] Terrones, M., (2003). "Science and Technology of The Twenty-First Century: Synthesis, Properties and Applications of Carbon Nanotubes", *Annu. Rev. Mater. Res.*, Mater. Res., 33:419-501.
- [48] Yuca, N., (2010). Karbon Nanotüplerin Çeşitli Yöntemlerle Saflaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü, İstanbul.
- [49] Bando, S., Rao, A., Williams, A.K., Thess, A., Smalley, R. E. ve Eklund, P.C., (1997). "Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Microfiltration", *Journal of Physical Chemistry B*, 101(44), 8839-8842.
- [50] Lacerda, L., Raffa, S., Pratoc, M., Bianco, A., ve Kostarelos, K., (2007). "Cell-Penetrating Cnts for delivery of Therapeutics", *Nanotoday*, 2, 6, ISSN:1748 0132.
- [51] Tıpta Teknoloji, Tıpta Nano Teknoloji Devrimleri <http://ertugrultasci.blogcu.com/tipta-nanoteknoloji-devrimi/20991>, 16 Kasım 2013.
- [52] Metalurji Genç, Karbon Nanotüpler Kırıkdak Yenilenmesinde Kullanılıyor, <http://www.metalurjigenc.org/archives/773>, 17 Kasım 2013.
- [53] Teknolojiği Bloğu, Karbon Nanotüp Yapay Kaslar, <http://www.teknoloji.kuark.org/2009/03/22/karbon-nanotup-yapay-kaslar/>, 17 Kasım 2013.
- [54] Zanello, L.P., Zhao, B. Hu, H., ve Haddon, R.C, (2006). "Bone Cell Proliferation on Carbon Nanotubes", *NANO LETTERS*, 6, 3 562-567.
- [55] Sitharaman, B., Shi, X., Walboomers, F., Liao, H., Cuijpers, V., Wilson, L., Mikos, A. ve Jansen, J., (2008). "In Vivo Biocompatibility of Ultra-Short Single-Walled Carbon Nanotube/Biodegradable Polymer Nanocomposites for Bone Tissue Engineering", *Bone*, 43 362–370.
- [56] Venkatesan, J., Qian, Z., Ryu, B., Kumar, N. ve Kim, S., (2011). "Preparation and Characterization of Carbon Nanotube-Grafted-Chitosan – Natural Hydroxyapatite Composite for Bone Tissue Engineering", *Carbohydrate Polymers*, 83 569–577.
- [57] Landi, E., Celotti, G., Logroscino, G. ve Tampieri, A., (2003). "Carbonated Hydroxyapatite As Bone Substitute", *Journal of The European Ceramic Society*, 23(15), 2931–2937.
- [58] Orr, T. E., Villars, P. A., Mitchell, S. L., Hsu, H. P. ve Spector, M., (2001). "Compressive Properties of Cancellous Bone Defects in A Rabbit Model Treated With Particles Of Natural Bone Mineral and Synthetic Hydroxyapatite", *Biomaterials*, 22(14), 1953–1959.
- [59] Zhang, H., (2011). "Electrospun Poly (Lactic-Co-Glycolic Acid)/ Multiwalled Carbon Nanotubes Composite Scaffolds for Guided Bone Tissue Regeneration", *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 26(4) 347–362.
- [60] Endo, M., Hayashi, T. Ve Kim, Y., (2006). "Large-Scale Production Of Carbon Nanotubes and Their Applications", *Pure and Applied Chemistry*, 78, 9, 1703–1713.
- [61] Özgül-Yücel, S., Tolay, M., Erdağ, S., Türkay, S., "Magnesium Silicate Synthesis from Rice Hull ash", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 81, 619-620, 2004.

[62] Sayan, P., Titiz-Sargut, S., Özgül-Yücel, S., Kiran, B., "Physical and Adsorptive Characterization of Precipitated Magnesium Silicate from Rice Hull Ash Silica", Chemical Engineering & Technology, Issue 9, Vol. 34, 1497-1506, 2011

[63] Alley MC, Scudiero DA, Monks A, Hursey ML, Czerwinski MJ, Fine DL, Abbott BJ, Mayo JG, Shoemaker RH, Boyd MR. Feasibility of drug screening with panels of human tumor cell lines using a microculture tetrazolium assay. Cancer Res 1988; 48:589-601.

[64] Abe K, Matsuki N. Measurement of cellular 3-(4,5- dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide (MTT) reduction activity and lactate dehydrogenase release using MTT. Neurosci Res 2000; 38:325-329.

[65] Park J. B., (2007), Biomaterials an introduction thirdh edit, Plenium press, Newyork.