

Atık Liflerden Hazırlanan Biyokompozitlerin Karakterizasyonu ve
İlaç Difüzyon Davranışının Belirlenmesi

Sedef Filiz

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Mayıs 2018

Characterization and Determination of Drug Diffusion Behaviors of Biocomposites

Prepared by Using Waste Fibers

Sedef Filiz

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

May 2018

Atık Doğal Liflerden Hazırlanan Biyokompozitlerin Karakterizasyonu ve
İlaç Difüzyon Davranışının Belirlenmesi

Sedef Filiz

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Demet Topaloğlu Yazıcı

Bu tez ESOGÜ BAP tarafından 2016-880 no'lu proje çerçevesinde desteklenmiştir.

Mayıs 2018

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Sedef Filiz'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Atık Liflerden Hazırlanan Biyokompozitlerin Karakterizasyonu ve İlaç Difüzyonu Davranışının Belirlenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Demet Topaloğlu Yazıcı

İkinci Danışman : —

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Doç. Dr. Demet Topaloğlu Yazıcı

Üye : Doç. Dr. Musa Şölener

Üye : Dr. Öğr. Üyesi H. Levent Hoşgün

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ÖZET

Doğal liflerin doğada bol miktarda bulunmaları, yenilenebilir kaynaklar olmaları, biyobozunur ve çevreye zararsız olmaları, düşük maliyetli ve düşük yoğunluklu olmaları nedeniyle yapı sektöründen otomotiv sektörüne, tekstilden biyomalzemeye çok değişik uygulamalarda değerlendirilmek istenmektedir. Bu amaçla doğal liflerin destek malzemesi olarak kullanıldığı kompozit malzeme teknolojileri dikkati çekmektedir. Daha çok polimer kompozitlerin tercih edildiği bu uygulamalarda lif ve polimer arasındaki uyumu artırmak temel problemi oluşturmaktadır. Bu çalışmada, bu problemi çözmek amacıyla atık doğal liflere farklı kimyasallarla ön işlemler uygulanmıştır. Daha sonra ön işlem uygulanmış atık lifler destek malzemesi olarak, kitosan doğal polimerinin de matris malzemesi olarak kullanıldığı polimer kompozitler hazırlanmıştır. Polimer kompozit hazırlanırken iki ayrı katkı malzemesi konularak iki ayrı reçete elde edilmiştir. Hazırlanan kompozitlerin yapısal ve morfolojik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla X ışınları dağılımı kırınım desenleri, taramalı elektron mikroskop görüntüleri ve Fourier transform infrared spektrumları alınmıştır. Ayrıca biyomalzeme olarak değerlendirilmesi amacıyla malzemelerin su ve nem tutma davranışları belirlenmiş, seçilen bir model ilaç için de biyokompozit-ilâç sistemlerinin difüzyon katsayıları hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler : Doğal lif, Polimer Kompozitler, Kompozit Karakterizasyonu, Yara Örtüsü, Difüzyon Katsayısı

SUMMARY

Due to the fact that the abundance of the natural fibers, being renewable sources, harmless for the environment, biodegradable and having low cost and low density, they are being evaluated in various applications from the construction sector to the automotive sector, textile to biomaterials. For this purpose, composite material technologies in which natural fibers are used as reinforcement materials attract attention. Improving the compatibility between fiber and polymer is a major problem in applications where polymer composites are preferred. In this work, waste natural fibers have been pre-treated with different chemicals to solve this problem. Later, polymer composites were prepared by using these pretreated waste natural fibers as reinforcement material and a natural polymer, chitosan as matrix material. Two different recipes were obtained by using two additives while preparing the polymer composites. In order to determine the structural and morphological properties of the prepared composites, X-ray diffraction patterns, scanning electron microscope images and Fourier transform infrared spectra were obtained. In addition, water and moisture uptake behaviors of the materials were determined for the purpose of being evaluated as biomaterial and diffusion coefficients of biocomposite-drug systems were calculated for a selected model drug.

Keywords : Natural Fiber, Polymer Composites, Composite Characterization, Wound Dressing, Diffusion Coefficient

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgilerini benimle paylaşan, tecrübesini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, gösterdiği büyük sabır, emek ve destekten dolayı saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Demet TOPALOĞLU YAZICI' ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca, laboratuvarını ve cihazlarını kullandığım Prof. Dr. Hakan DEMİRAL'a, Dr. Öğr. Üyesi İbrahim ÇELİKYÜREK'e ve eğitim hayatımda bu seviyeye gelmeme katkısı olan ESOGÜ Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'ndaki bütün hocalarıma teşekkürü borç bilirim.

Bu çalışma, 2016-880 no'lu Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi'nin bir parçasıdır. Desteklerinden dolayı, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Komisyonuna teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her evresinde bana destek olan, hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan, her zaman yanımda olan, bütün zorlukları benimle göğüsleyen değerli Halama en derin şükranlarımı sunarım.

Sedef FİLİZ

Mayıs 2018

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. KOMPOZİT MALZEMELER	4
2.1. Matris Malzemesine Göre Sınıflandırma.....	5
2.2. Destek Malzemesine Göre Sınıflandırma.....	6
2.3. Destek Malzemelerinden Doğal Liflerin Kullanım Alanları.....	8
2.4. Destek Malzemesi: Çay Lif ve Tozları.....	9
2.5. Matris Malzemesi: Kitosan.....	10
2.6. Kompozitlerde Difüzyon Katsayısının Belirlenmesi.....	11
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	14
4. MATERYAL VE YÖNTEM	16
4.1. Deneylerde Kullanılan Malzemeler	16
4.2. Doğal Lifte Ham Selüloz, Lignin ve Ekstraktif Madde Miktarının Belirlenmesi.16	
4.2.1. Ham selüloz miktarının belirlenmesi.....	16
4.2.2. Lignin miktarının belirlenmesi.....	17
4.2.3. Ekstraktif madde miktarının belirlenmesi.....	17
4.3. Destek Malzemelerinin Hazırlanması.....	18
4.4. Biyokompozitlerin Hazırlanması.....	19
4.5. Su Tutma Deneyleri.....	21
4.6. Nem Tutma Deneyleri.....	21

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.7. İnfrared Spektroskopi Analizleri.....	21
4.8. Taramalı Elektron Mikroskop Analizleri	21.
4.9. X Işını Dağılım Cihazı ile Analizler	22
4.10. Difüzyon Katsayısının Belirlenmesi Deneyleri.....	22
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	23
5.1. Doğal Lifte Belirlenen Ham Selüloz, Lignin ve Ekstraktif Madde Miktarları...23	
5.2. FTIR Spektrumları.....	24
5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri.....	27
5.4. X-Işını Dağılımı Kırınım Desenleri.....	30
5.5. Su Tutma Deneyi Bulguları.....	35
5.6. Nem Tutma Deneyi Bulguları.....	38
5.7. Difüzyon Deneyi Bulguları.....	41
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	53
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	54

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Kitosan molekül yapısı.....	10
2.2. Difüzyon deney düzeneğinin temsili gösterimi.....	13
5.1. Alkali ile ön işlem yapılmış destek malzemesi katılarak birinci ve ikinci reçeteden hazırlanan biyokompozitlerin spektrumları.....	25
5.2. Peroksit ve alkali+peroksit ile ön işlem yapılmış destek malzemesi katılarak birinci ve ikinci reçeteden hazırlanan biyokompozitlerin spektrumları.....	26
5.3. Silan ve alkali+silan ile ön işlem yapılmış destek malzemesi katılarak birinci ve ikinci reçeteden hazırlanan biyokompozitlerin spektrumları.....	27
5.4. A1(1) ve A1(2)'in 1000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	28
5.5. P11(1) ve P11(2)'nin 50 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	28
5.6. P12(1) ve P12(2)'in 300 ve 500 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	29
5.7. S11(1) ve S11(2)'in 500 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	29
5.8. S12(1) ve S12(2) 'nin 500 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	30
5.9. A1(1)'in XRD kırınım deseni.....	31
5.10. P11(1)'in XRD kırınım deseni	31
5.11. P12(1)'nin XRD kırınım deseni	32
5.12. S11(1)'in XRD kırınım deseni	32
5.13. S12(1)'in XRD kırınım deseni	33
5.14. A1(2)'nin XRD kırınım deseni	33
5.15. P11(2)'nin XRD kırınım deseni	34
5.16. P12(2)'nin XRD kırınım deseni	34

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.17. S11(2)'in XRD kırınım deseni	35
5.18. S12(2)'in XRD Deseni.....	35
5.19. Birinci reçete biyokompozitlerinin % su tutma miktarlarının zamanla değişimi.....	37
5.20. İkinci reçete biyokompozitlerinin % su tutma miktarlarının zamanla değişimi.....	38
5.21. Birinci reçete biyokompozitlerinin % nem tutma miktarlarının zamanla değişim....	39
5.22. İkinci reçete biyokompozitlerinin % nem tutma miktarlarının zamanla değişim.....	40
5.23. Verici hücre için çalışma doğrusu.....	42
5.24. Alıcı hücre için çalışma doğrusu.....	42
5.25. A1(1) biyokompoziti için hücrelerdeki ilaç miktarının zamanla değişimi.....	45
5.26. P11(1) biyokompoziti için hücrelerdeki ilaç miktarının zamanla değişimi.....	45
5.27. P12(1) biyokompoziti için hücrelerdeki ilaç miktarının zamanla değişimi.....	46
5.28. S11(1) biyokompoziti için hücrelerdeki ilaç miktarının zamanla değişimi.....	46
5.29. S12(1) biyokompoziti için hücrelerdeki ilaç miktarının zamanla değişimi.....	47
5.30. S13(1) biyokompoziti için hücrelerdeki ilaç miktarının zamanla değişimi.....	47
5.31. A1(2) biyokompoziti için hücrelerdeki ilaç miktarının zamanla değişimi.....	48
5.32. P11(2) biyokompoziti için hücrelerdeki ilaç miktarının zamanla değişimi.....	48
5.33. P12(2) biyokompoziti için hücrelerdeki ilaç miktarının zamanla değişimi.....	49
5.34. S11(2) biyokompoziti için hücrelerdeki ilaç miktarının zamanla değişimi.....	49
5.35. S12(2) biyokompoziti için hücrelerdeki ilaç miktarının zamanla değişimi.....	50
5.36. S13(2) biyokompoziti için hücrelerdeki ilaç miktarının zamanla değişimi.....	50
5.37. Zamana karşı $-\ln X$ değerlerinin değişimine bir örnek (A1(1) biyokompoziti)	51

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Kitosanın bazı fiziksel özellikleri.....	10
4.1. Katkı malzemesine göre kompozit malzeme reçeteleri.....	19
4.2. Destek malzemesine göre kompozitlerin isimlendirme ve açıklamaları.....	19
4.3. Malzemelerin karışma hızları.....	20
5.1. Doğal lif bileşimi belirlenmesi analizleri sonucunda elde edilen değerlerin ortalaması.....	23
5.2. Çay atığındaki ham selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstraktif madde miktarları	24
5.3. Birinci reçete biyokompozitlerinin su tutma miktarlarının zamanla değişim değerleri.....	35
5.4. İkinci reçete biyokompozitlerinin su tutma miktarlarının zamanla değişim değerleri.....	37
5.5. Birinci reçete biyokompozitlerinin nem tutma miktarlarının zamanla değişim değerleri.....	39
5.6. İkinci reçete biyokompozitlerinin nem tutma miktarlarının zamanla değişim değerleri.....	40
5.7. Birinci reçete biyokompoziti-ilaç sistemlerinde iki hücre için hesaplanan derişim değerleri.....	43
5.8. İkinci reçete biyokompoziti-ilaç sistemlerinde iki hücre için hesaplanan derişim değerleri.....	44
5.9. Birinci ve ikinci reçete biyokompoziti-ilaç sistemleri için hesaplanan difüzyon katsayıları.....	51

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

$C_V(0)$	Verici hücrelerdeki başlangıç derişimleri (mg/L)
$C_V(t)$	Verici hücrelerde t anındaki değişim (mg/L)
$C_A(0)$	Alıcı hücrelerdeki başlangıç derişimleri (mg/L)
$C_A(t)$	Alıcı hücrelerde t anındaki değişim (mg/L)
m	Madde miktarı (g)
V	Çözelti hacmi (L)

Acıklama

Kısaltmalar

ÇA	Çay Atığı
D	Difüzyon Katsayısı
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopi
GL	Gliserin
KTS	Kitosan
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
T80	Tween80
XRD	X-ışını Dağ

Acıklama

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Çevre dostu kompozit malzemeler kara ekolojisinin katı bileşenleri veya doğal lifler kullanılarak oluşturulmaktadır. Bu malzemeler, yenilenebilir ve sürdürülebilir teknolojik malzemelere kaynak olmaktadır. Lifli kompozit malzemeler sentetik veya doğal lifler kullanılarak oluşturulurlar. Doğal lifler; bitkilerin kök, meyve, gövde, tohum vb. gibi yerlerinden alınarak tamamen organik, kanserojen madde içermeyen, ekonomik ve biyolojik olarak uygun malzemelerdir. Ayrıca doğal lifler hafif ve ucuzdur. Polimerlerin mekanik dayanımlarının doğal lifler ile birleştirildiğinde iyileşme gösterdiği bilinmektedir (Bledzki, 1999; Halliwell, 2015). Günümüzde polimer kompozit malzemelerde kullanılan pek çok pahalı sentetik lifin yerini doğal lifler almaya başlamıştır. Sentetik liflerden düşük maliyetli, bol bulunur, çevre dostu, biyoçözünür ve düşük yoğunluğa sahip olmaları, işleme sırasında daha az aşınmaları gibi avantajlarından dolayı doğal lifler, polimer kompozitlerin çeşitli alanlardaki alternatif destek malzemelerini oluştururlar (Wambua, 2003).

İpek, hayvan tüyü, kenevir, sisal, ananas yaprağı, ahşap ve bambu gibi doğal lifler kullanılarak yapılan araştırmalar malzeme bilimi ve mühendislik disiplininin ilgi odağı haline gelmiştir. Biyodönüşümlü ve biyoçözünür polimerler ile bu liflerin birleştirilmesi sonucu medikal uygulamalar için verimli olacak yeni ürünler geliştirilebilir. Ancak bu uygulamalarda büyük miktarlarda üretim gerektiğinden lif destekli kompozitlerin üretimine geçilmeden önce, malzemelerin özelliklerinin tekrarlanabilirliğini sağlamak için hazırlama koşulları ve parametreleri derinlemesine incelenmelidir.

Son zamanlarda doğal lifleri işleme teknolojilerindeki gelişmeler ile yenilenebilir kaynaklardan üretilen malzemeler, genetik mühendisliği ve kompozit biliminde küresel sürdürülebilirlik için önemli fırsatlar sunmaktadır (Cheung vd., 2009). Doğal liflerin geliştirilerek yara örtüsü uygulamalarında kullanılması da oldukça ilgi çekmektedir.

Yara örtüleri genellikle yarayı daha iyi koşullarda iyileştirebilmek amacıyla hazırlanmaktadır. Yaranın daha hızlı iyileşmesi için yara yüzeyi, yara örtüleri ile kaplanmaktadır. Yaraların iyileşme oranı, yara örtüsü malzemesine bağlıdır. Seçilen doğru yara örtüsü malzemesi ile yaralar kısa sürede iyileşebilmektedir. Günümüzde, yara iyileştirmede bitki özleri kullanılmaya başlanmıştır. Doğal lifler kullanılarak yapılan yara tedavileri daha ucuz olmakla birlikte daha kolaydır. Bu da alternatif tıp biliminde birçok yeni gelişmeye neden olmuştur (Lin vd., 2001). Doğal liflerden başka polimerlerin moleküler yapılarında yapılan küçük değişiklikler ile ilaç bileşenlerinde ve dokularda büyük değişiklikler oluşturulabilir. Polimerlerin çok yönlü olması, biyo soğurulabilirliğinin çok yüksek olması ve aynı zamanda hücreleri zehirlenme özelliğinin olmayışıyla özellikle yara örtülerinde polimerler tercih edilmektedir.

İyi bir yara örtüsünde beklenen özellikler; çevreden nem alabilmeli ve çevreye karşı yarayı korumalı, yara sıvısını ve salgılarını absorbe edebilmeli, yara yüzeyindeki nekrozları azaltabilmeli, yaranın kurummasını önlemeli, büyüme faktörlerini aktifleştirebilmeli, elastik, anti alerjik ve biyouyumlu olmalarıdır (Lin vd., 2001).

Yara iyileşmesi, epidermal ve dermal hücreler arasındaki karmaşık bir etkileşimle gerçekleşmektedir. Bu dinamik süreç biraz klasik ve biraz da yapaydır. Yapay olarak; inflamasyon, proliferasyon ve yeniden şekillendirme olarak üç temel adımda gerçekleşmektedir. Bunlar için biyolojik kısmını oluşturmaktır. (Yamada ve Clark, 1996).

Yaralar sağlık ekonomisi üzerinde büyük etkiye sahiptir ve yara iyileşmesini geliştirmek için yapılan yoğun araştırmalar hala önemli bir amaçtır. Gelişmiş ülkelerde akut yaralamalar çoğunlukla sistematik dezenfeksiyon ve cerrahi girişim ile tedavi edilirken, az gelişmiş ülkelerde yara iyileşmesinde bitki özleri ya da doğal bileşiklerle yapılan bitkisel uygulamalara güvenilmektedir (Harding vd., 2002). Diğer yandan gelişmiş veya az gelişmiş ülkelerde kronik yaralar hala önemli bir sorun olmakta ve sağlık hizmetlerinin artırılması gerekmektedir (Mah'e vd., 2005). Doğal lifler kullanılarak hazırlanan kompozit yara örtüleri ile piyasada yer alan yara bantları, bandajlar, jeller gibi ürünlere ek olarak yeni alternatif ürünler hazırlanmaya çalışılmaktadır.

Bu ürünlerin avantajları; yara iyileşmesini kısa sürede gerçekleştirmek, yaranın nem dengesini sağlamak, ideal gaz geçirgenliği de sağlayarak ile yarayı enfeksiyondan korumak üzerine tasarlanmıştır.

Biyolojik uyumlulukları, biyolojik bozunabilirlikleri ve insan vücuduna benzerliğinden dolayı polisakaritler (aljinatlar, kitin, kitosan, kondroitin), proteinler (kolajen, jelatin, fibrin, keratin, ipek fibroin, yumurta kabuğu) yara ve yanıkların tedavisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Mogosanu ve Grumezescu, 2014).

Kitinden elde edilen ve tamamen doğal bir malzeme olan kitosan, doku yenilenmesini teşvik etmekte ve yara iyileşmesini hızlandırmaktadır. Ayrıca antibakteriyel etkinliğe sahip olan kitosan ile geliştirilecek olan fonksiyonel, biyoaktif doğal yara örtüleri aynı zamanda hijyenik bir ortam sağlamaktadır (Cho vd.,1999). Sadece yara iyileşmesinde değil kontrollü ilaç salımında, kontakt lenslerin üretiminde, cerrahi uygulamalarda kullanılan dikiş ipliklerinde, medikal alanda yapay deri üretiminde, sargı bezlerinde, tümör inhibitörü olarak ve de kolesterol kontrolünde de (yağ bağlayıcı) kullanılabilir (Montazer ve Afjeh, 2007).

Bu çalışmada doğal lif ve doğal polimer kullanılarak biyokompozit malzemeler hazırlanmıştır. Kompozit bileşeni, destek malzemesi olarak doğal bir lif olan çay atığı, matris malzemesi olarak ta doğal bir polimer olan kitosan kullanılmıştır. Kompozit katkı malzemesi olarak, gliserin ve Tween80 eklenmiştir. Polar organik bir alkol olan gliserinin nemlendirme özelliği ve yüksek su absorplama kapasitesi olduğu bilinmektedir. Tween80 ise kıvam arttırıcı olduğu için kullanılmıştır.

Atık doğal lifler kullanılarak hazırlanan biyokompozit malzemelerin, yara örtüsü olarak kullanımı amaçlanmıştır. Bu amaçla seçilen bir ilaç kullanılarak, tasarlanan özel bir deney düzeneği yardımıyla ilaç-biyokompozit sistemlerinin difüzyon katsayısı hesaplanmıştır. Katkı malzemeleri ve destek malzemesine yapılan ön işlemler ile çeşitlendirilerek hazırlanan biyokompozitlerin su ve nem tutma davranışları belirlenmiştir. Bununla birlikte biyokompozitlerin yapılarının değerlendirilmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM), X ışını dağılımı (XRD) ve Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) yöntemleri kullanılmıştır.

2. KOMPOZİT MALZEMELER

Kompozit malzemeler; kimyasal bileşimleri ve biçimsel olarak birbirinden farklı, iki veya daha çok makro, mikro veya nano boyuttaki bileşenin birbiri içinde çözünmeden hazırlanan malzemelerdir (Smith, 2009). Polimer kompozitler yüksek mukavemet, boyut ve ısıl kararlılık, sertlik, aşınmaya karşı dayanıklılık gibi özellikleriyle pek çok avantajlar sağlar (Aricasoy, 2006).

Bir kompozit malzeme genelde düşük modül ve dayanıma sahip reçine veya metalik matris ana fazı ile bunun içinde dağılmış daha az oranda kullanılan tali fazı olan destek malzemesinden oluşmaktadır (Pişkin, 1987). Fazlar birbiri içinde çözünmeden bir araya gelmesi gerektiğinden aralarındaki ara yüzeyle fiziksel olarak belirlenebilir (Aricasoy, 2006). Matris fazı ve destek fazı ve birbirleri içerisinde çözünmeden inert bir davranış sergilerler ve atomsal boyutlarda birleşmeyen özellik gösterirler (Vinas ve Mancini, 2004).

Destek malzemeleri; kompozit malzemede yükü taşımak, dayanımı artırmak gibi bir özelliği geliştirme veya yeniden düzenleme amacıyla malzemeye eklenirler. Matris bileşeni ise; destek malzemesine dengeli yük ve gerilim aktarımı sağlayabilmek için onları bir arada tutmak, destek malzemelerini dış ve çevresel etkilere karşı korumak amacıyla kullanılmaktadır.

Kompozit malzemeler destek malzemesine göre ve matris malzemesine göre sınıflandırılırlar. Destek malzemesine göre parçacık destekli ve lif destekli kompozitler olarak sınıflandırma yapılır. Matris malzemesine göre sınıflandırma ise seramik, metal ve polimer kompozit malzemeler olarak üçe ayrılır.

2.1. Matris Malzemesine Göre Sınıflandırma

Polimer kompozitler, termoset ve termoplastik matrisli kompozitler olarak ikiye ayrılmıştır. Kompozit üretiminde kullanılacak termoset polimer genelde, içine sertleştirici, katkı ve dolgu maddeleri karıştırılmış düşük viskoziteli ve düşük mol kütleli sıvı halindedir (Saçak, 2005). Isı kullanılarak eritilen ve de şekilleri değiştirilerek yeniden oluşturulan polimerlere termoplastik denilmektedir. Kullanıldıktan sonra ısıtılıp tekrardan şekillendirilebildikleri için geri dönüştürülebilir kompozit malzemelerdir. Bu da en önemli özelliğidir (Evstatiev vd., 2002). Kompozitlerden en çok termoplastik reçineler (polipropilen, polietersülfon, polieterimid, poliamid, polifenilensülfid, polieterketon) kullanılır. Termoset olarakta (polyester, melaminler, silikon, poliürethan, epoksi) kullanılmaktadır (Gay vd., 2003). Bir polimer matrise organik veya inorganik dolgu malzemelerinin eklenmesi, kompozitlerin geliştirilmesine ve aynı zamanda yeni kompozit malzemeler üretilmesine olanak sağlamıştır. Polimer kompozitler; birim kütle başına yük taşıma özellikleri yüksek olan, korozyona karşı dirençli davranan, işlenmesinde kolaylıkları olan, karmaşık olarak şekillendirilebilir, uzun süre kullanılabilir hafif malzemelerdir (Vasiliev ve Morozov, 2001). Polimer kompozitlerin özellikleri sadece destek malzemesinin tipine, hacimsel oranına ve dağılımına bağlı olmayıp polimer matris tipine, destek malzemesi ve matris ara yüzey yapışmasına da bağlıdır (Tanoglu vd., 2001).

Bir metalik malzemeye bazı destek malzemeleri eklenerek ve eritme, vakum emdirme, sıcak presleme ve difizyon kaynağı gibi ileri teknikler uygulanarak metal matrisli kompozit malzemeler elde edilirler (Klemm vd., 2005).

Seramikler sert ve gevrek malzemelerdir. Seramik matrisli kompozitlerde bağlayıcı malzeme kullanılmayabilir ya da metal, seramik ve diğer kimyasal bağlayıcılar kullanılabilir. Destek malzemesi olarak ise metal, plastik, seramik ve ağaç tozu kullanılabilir (Şahin, 2000).

2.2. Destek Malzemesine Göre Sınıflandırma

Matris içinde bir başka malzemenin parçacıklar halinde bulunması ile parçacık destekli kompozitler elde edilirler (Broutman vd., 2000). Destek malzemesi, genelde uzun boyutlara sahip olmayan yapılardan oluşur (Agarwall ve Broutman, 1980). Parçacık destekli kompozitlerde en çok kullanılan destek malzemeleri olarak karbonatlar, kil, mika, silikatlar, tarımsal atıklar, metal tozları veya parçaları sayılabilir ve bu kompozitlerin yapımı da daha kolaydır (Broutman ve Krock, 2000).

Lif destekli kompozitler, kompozit malzemelerin yapısına lif eklenerek sertlik, ısı kararlılık, kullanılan elyafın türüne bağlı olarak elektriksel iletkenlik veya yalıtkanlık gibi fiziksel özellikleri geliştirmek amacıyla üretilen malzemelerdir (Freilich ve Karmaker, 1998; Mazlumdar, 2002). Lif destekli kompozit malzemeler, mekanik dayanım açısından kıyaslanabildiği metal malzemelere göre işlenebilme ve estetik olarak daha iyi görünme gibi avantajlara sahiptir (Freilich ve Meiers, 2000).

Sentetik lif destekli kompozitler ve doğal lif destekli kompozitler olarak lifli kompozit malzemeler olarak ayrılmaktadır. Yapay lifler, insanlar tarafından üretilen, özellikleri belli amaç için geliştirilen malzemelerdir. Doğal olarak elde edilen mineral, bitki ve hayvanlardaki hammaddeler ise doğal liflerdir (Acun, 2000). Doğada bulunan doğal lifler, hayvansal lifler ve bitkisel lifler olarak ikiye ayrılmaktadır (Harmancıoğlu ve Yazıcıoğlu, 1979).

Doğal liflerin polimerler ile birleştirilerek hazırlanan kompozitlerinin çevre dostu olmaları ve yenilenebilir destek malzemesi içermelerinden dolayı kullanımları giderek artmaktadır (Troitzsch, 1990). Kompozit malzeme üretiminde yaprak, meyve ve sapı lifleri selüloz yapılı bitkisel lifler grubunda yer almaktadır (Doan vd., 2006). Kompozit malzemelerde ayrıca zirai esaslı bitkisel lifler (pirinç kapsülleri, pirinç ve buğday sapsarı gibi) de destek malzemesi olarak kullanılmaktadır (Ardanuy vd., 2010).

Doğal lifler doğada çok fazla bulunabildikleri için, maliyeti düşük, çevreye zararı olmayan, biyobozunabilir, yenilenebilir kaynaklardan oluştuğundan, dayanıklılığı yüksek, çekme mukavemeti iyi olan, aşınması az olduğu için sentetik liflere göre ve özellikle sentetik lifler arasında çok kullanılan cam elyaflara göre çok daha avantajlı hale gelmiştir (Jayamol vd., 2001). Doğal lifler, polimer kompozitlerin yaygın olarak kullanıldığı otomotiv ve içyapı gibi alanlarda sentetik liflerin yerini almaya başlamıştır (Corrales vd., 2007). Kenevir, jüt, pirinç samanı, ahşap, bambu gibi doğal lifler maliyeti azaltarak, verimliliği arttırarak ve ürünün mekanik özelliklerini geliştirerek plastik dolgu maddesi veya destek malzemesi olarak kullanılan sentetik liflere alternatif olarak dikkat çekmektedir (Bledzki ve Gassan, 1999; Keener ve Stuart, 2004).

Doğal lifler hafiftir. Polimerlerin sertliğinin ve mukavemetinin, doğal liflerin ilave edilmesiyle geliştiği gözlenmiştir. Bu nedenle doğal lifler ve atık plastiklerden yapılmış kompozit malzemeler plastik atıkların azaltılmasını ve yenilenebilir kaynaklardan liflerin kullanılmasını sağlamaktadır (Jayamol, 2009).

Kompozit malzemelere destek malzemesi olarak kullanılan doğal liflerin ara yüzey yapışma özelliklerinin yeterli olmaması, nem emme direncinin ve aynı zamanda boyutsal kararlılığının düşük olması gibi dezavantajları vardır. (Bogoeva vd., 2007). Doğal liflerin hidrofilik yapısı, hidrofobik özellikteki polimer matris ile aralarında uyumsuzluğa neden olabilmekte ve aynı zamanda düşük sıcaklıklarda bozunabilmeleri nedeniyle kompozit malzeme üretiminde sınırlayıcı olabilmektedir (Mohanty, 2000).

Doğal lif destekli bozunabilen polimer kompozitler, geri dönüşüm açısından çevresel kirlilik yükünün azaltılması ile biyolojik olarak parçalanmayan petrol esaslı polimerik malzemelerin oluşturduğu sorunlara çözüm sağlayan malzemelerdir (Pandey vd., 2005).

2.3. Destek Malzemelerinden Doğal Liflerin Kullanım Alanları

Polimer kompozit malzemelerde destek malzemesi olarak doğal liflerin kullanımı çok çeşitli alanlara yayılmaktadır.

Doğal liflerin yapı malzemesi olarak kullanımı ve otomotiv sektöründeki uygulamaları en çok kullanıldığı alanlardır (http1). Peyzaj malzemeleri yapımında olduğu gibi otomotiv endüstrisi için malzeme yapımında da değişik reçine-doğal lif katkılarıyla oluşturulan kompozit malzemeler, hem mekanik ve hem ısıl özellikleri ile olumlu gelişmeler göstermiştir (Jashi vd., 2004). Doğal liflerin inşaat mühendisliği alanında bina yapımında kapsamlı kullanımı söz konusudur. Sentetik esaslı lif kompozitler ile karşılaştırıldığında daha kullanışlı ve tasarım ömrü sonrasında geri dönüştürülmesi daha kolaydır (Li vd., 2007).

Doğal lif destekli polimer kompozitlerin otomotiv alanında ticari olarak kullanıldığı da bilinmektedir (Wambua vd., 2003; Bledzki vd.,1999). Doğal lifler ile hazırlanan kompozit malzemeler otomobillerde kullanılarak hem yakıt tüketimini hem de hava kirliliğini azaltmaya yardımcı olmayı sağlamıştır ve bu sayede çevre korumaya olumlu etkileri de gözlenmeye başlamıştır (http2). Doğal lifler kullanılarak hazırlanan giysiler hem çevre dostu hem de rahat olduklarından dolayı sıcak ve soğuk havalarda giyinilebilirler ve kullanımı kolay ürünlerdir (Wright, 2008).

Son yıllarda sağlık alanında; diş dokusu kaybı olan hastalara diş köprüsü yapımında doğal lif destekli kompozit malzemeler kullanılarak alternatif bir tedavi yöntemi ortaya çıkmıştır (Ellakwa vd., 2002; Miller, 1993).

Lifler kendilerine özgü yapılarından dolayı diğer birçok ürüne göre emicilik, yumuşaklık, üretim kolaylığı ve yüzey alanının genişliğinden dolayı yara örtüsü uygulamalarında da yaygın olarak kullanılmaktadır (Kennedy vd., 2001). Lifli ürünler, hidrojel ürünler ve alginat bazlı ürünler geleneksel pamuk ve viskoz gazlı bezlere kıyasla çok daha avantajlı olduklarından günümüzde yara tedavisinde kullanılmaktadır (Horncastle, 1995; Qin ve Gilding, 1996).

Yara örtüleri yarayı yenileyebilmekte ve yaraların iyileşmelerinde çok hızlı rol oynamaktadır. Modern teknolojiye iyileşme sürecinde aktif rol oynadıklarından dolayı gelecekte daha da geliştirilmesi beklenmektedir (http3). Doğal kaynaklardan oluşan lifler, özellikle polisakkaritler, yara yüzeyinde ve ötesinde mükemmel biyouyumluluk, toksit giderici ve potansiyel biyoaktif olmaları nedeniyle en umut verici malzemeler olarak kabul edilmektedirler. Birçok yara örtüsü ürünü olan yara bantları, destek ve sıkıştırma bandajları, gazlı bezler, tül sargılar ve selülozik elyaftan (pamuk ve viskoz) üretilen yara pansuman ürünleri doğal polimerlerden ve bunların türevlerinden oluşmaktadır (Kennedy vd., 2001). Doğal polimerler (aljinat, kitosan) antibakteriyel oldukları ve yüksek biyouyumluluklarından dolayı iyileşmeyen yaralar için oldukça uygundur (Sukhodub vd., 2014).

2.4. Destek Malzemesi: Çay Lif ve Tozları

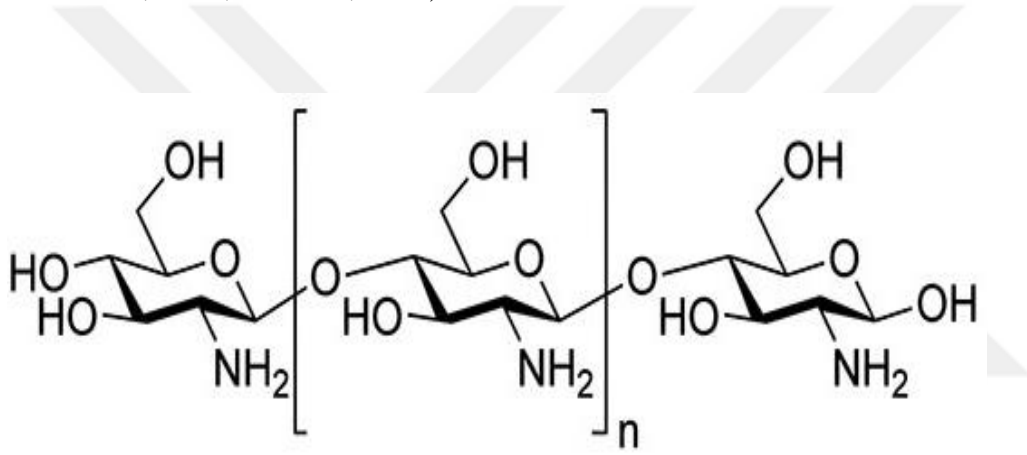
Çay, el ile toplanan daha sonrasında birtakım işlemlerden geçirilerek mayalanan, kavrulmuş ve kurutulmuş demlenen ve de dünyada çok fazla tüketilen bir içecektir (http4). Çayda tein, uçucu yağ, teobromin alkaloidleri, az miktarda B vitamini, tanen, kafein ve teofilin bulunmaktadır (http5). Çayda bulunan polifenoller antioksidan zengin doğal kimyasallardır. Aynı zamanda çay, az miktarda da olsa karbonhidrat, sodyum ve proteine sahip bir içecektir. Çaydaki rahatlatıcı maddelerden dolayı stresi azalttığı ve rahatlatma özelliğinin bulunduğu belirtilmektedir (http6). Yüksek miktarda antioksidan içeren çayın yaşlanmayı geciktirdiği, hücrelerin onarılmasına ve yenilenmesine yardımcı olduğu öne sürülmektedir (http7).

Siyah ve yeşil çayda bulunan flavanoller çayın antioksidan özelliğini kanıtlamaktadır (Tosun ve Karadeniz, 2003). Çay, antioksidan etkiye sahip olduğundan LDL kolesterolünün oksitlenmesini önlemektedir (Vinson ve Dabbagh, 1998). Yapılan çalışmalarda çaydaki fenolik maddelerin miktarı ve bileşiminden dolayı antioksidanların aktivitesinde de değişimlerin olduğu gözlenmiştir. Hollanda'daki bir araştırmada siyah çay tüketmeyen kişilerin %70 oranında siyah çayı tüketen kişilere göre daha fazla kalp krizi geçirdikleri öne sürülmektedir (http8).

Kafein miktarı yüksek olan içeceklere bakıldığında siyah çayın kafein miktarının daha düşük olduğu, beyin çalışmasını etkilediği ve kan akışını hızlandırdığı belirtilmektedir (http9). Siyah çaydaki bileşimlerin, asit oluşumunu önlediği, diş çürümelerini azalttığı ve asit oluşturabilen bakterileri ortadan kaldırdığı bir araştırmada belirtilmektedir (http10).

2.5. Matris Malzemesi: Kitosan

Kitosan, deniz kabuklularından ve bazı mantarların hücre duvarlarında bulunan kitinden elde edilen bir biyopolimerdir (Şekil 2.1) (Tikhonov vd., 2006; Peter, 1996; Rao ve Sharma, 1994; Rinaudo, 2006).



Şekil 2.1. Kitosan molekül yapısı

Kitosanın bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Kitosanın bazı fiziksel özellikleri (Qia, 2004a)

Özellik	Değer
Molekül ağırlığı	50-2000 kDa
DD	% 40-100
Viskozite	< 2000 mPaS
Su bağlama kapasitesi	% 450-1150
Yag bağlama kapasitesi	% 314-535
Yığın yoğunluğu	0.06-0.39 g/cm ³
Renk Donuk	sarı-beyaz
Çözünürlük (suda)	pH<6.5

Kitosan günümüzde tıptan gıdaya, ziraatten kozmetiğe, eczacılıktan atık su arıtımına ve tekstil sektörüne kadar sayısız alanda kullanılabilir. Kitosan günümüzde tıptan gıdaya, ziraatten kozmetiğe, eczacılıktan atık su arıtımına ve tekstil sektörüne kadar sayısız alanda kullanılabilir.

Ayrıca kitosanın antibakteriyel olması ve hemostatik etki göstermesi gibi özellikleri sebebiyle kontrollü ilaç salımı, kontakt lens yapımı, yara bandı, sargı bezi, medikal yapay deri, yapay kan damarları, cerrahi dikiş iplikleri, kolesterol kontrolü (yağ bağlayıcı), tümör inhibitörü gibi alanlarda tercih edilmektedir (Montazer ve Afjeh, 2007).

Kitosan, biyouyumlu ve biyoparçalanabilir olduğu için dokuların yenilenmesinde hızlandırıcı etkide olması nedeniyle kırık ve kemik iyileşmesinde de kullanılmaktadır (Kawakami vd., 1992).

Kanın pıhtılaşmasını engelleyen heparin ile birlikte hücre büyüme faktörünü artırarak doku gelişimini sağladığından özellikle şeker hastalarında yaraların iyileşmesinde oldukça önemli rol oynamaktadır (Cho vd., 1999). Kitosan hayvanlarda yapılan çalışmalarda onarıcı hücreleri aktive etmesi sebebiyle büyük açık yaraların iyileştirilmesinde oldukça etkili olduğu gözlenmiştir (Usami vd., 1998).

2.6. Kompozitlerde Difüzyon Katsayısının Belirlenmesi

Difüzyon, tanım olarak bir itici güç etkisiyle yüksek derişimden düşük derişime doğru moleküllerin gelişigüzel hareketleridir. Difüzyon katsayısı ise difüzlenenin, özel bir malzemedan ne kadar kolay geçtiğinin bir ölçüsüdür ve difüzlenen-özel malzeme sistemlerinin bir özelliğidir (Truskey vd., 2009). Bu nedenle difüzyon katsayısı, katılardan kütle aktarımının kullanıldığı yerlerde özel önem taşır. Polimerden ilaç salımının difüzyon kontrollü olduğu bir çalışmada polimere antibiyotik olarak gentamisin yüklenmiş ve 28 günden fazla süreyle sistem incelenmiştir. Sonuçta bu uzun zaman boyunca antibiyotığın sabit salımının gerçekleştiği bulunmuştur (Krasko vd., 2007).

Kontrollü salım teknolojileri ilaçları, pestisitleri veya kokuları belirlenen oranlarda güvenli, etkili ve kolayca aktarmak için kullanılmaktadır.

Kontrollü ilaç salımı; mekanik pompalar, ozmotik pompalar, rezervuarlar veya matrix sistemler içeren difüzyon kontrollü sistemler, biyobozunur veya biyobozunur olmayan polimerlerden oluşan kimyasal olarak kontrol edilen sistemler, şişme kontrollü sistemler ve manyetik olarak kontrol edilen sistemler gibi çeşitli aygıtlar kullanılarak yapılmaktadır. Kontrol edilen herhangi bir sistemin temel gereksinimi salım profilinin ve hızının kontrol edilebiliyor olmasıdır. İlaç moleküllerinin hazırlanan sistemlerden salımı, ilacın polimer matristeki difüzyon katsayısı değerine bağlıdır. Bu da matrisin polarlığı, ilaç molekülünün şekli ve büyüklüğü gibi parametrelere bağlıdır (Romero-Cano ve Vincent, 2002).

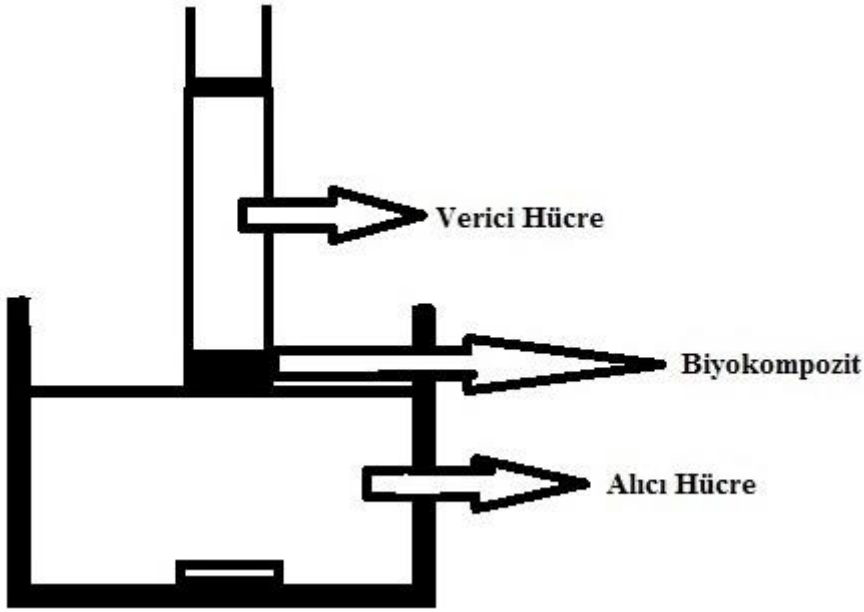
Difüzyon çalışmalarında laboratuvarımızda tasarlanmış olan özel düzenek (Şekil 2.2) kullanılmıştır. Bu düzenek, biyokompozit ile ayrılmış iki hücreden ibarettir. Birinci hücre ilaç çözeltisini, ikinci hücre de diğer sıvıyı bulundurmaktadır. Birinci hücre verici, ikinci hücre alıcı olarak adlandırılmaktadır. Bu düzenekteki iki ayrı hücreden belirli zamanlarda örnekler alınır ve UV spektroskopisi yardımıyla derişimler bulunur. Bulunan derişim değerleri ve biyomalzemenin bazı özellikleri kullanılarak çalışılan ilaç ve biyokompozit sistemine ait difüzyon katsayısı aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanabilmektedir.

$$D = \frac{1}{\beta t} \ln \left[\frac{C_V(t) - C_A(t)}{C_V(0) - C_A(0)} \right] \quad (2.1)$$

$$\beta = \frac{A_H}{W_H} \left[\left(\frac{1}{V_V} \right) + \left(\frac{1}{V_A} \right) \right] \quad (2.2)$$

Burada; $C_V(0)$ ve $C_A(0)$ sırasıyla ilacın ilacın verici ve alıcı hücredeki başlangıç derişimi, $C_V(t)$ ve $C_A(t)$ sırasıyla ilacın verici ve alıcı hücredeki t zaman sonraki derişimi, A_H biyokompozitin difüzyon için etkin kesit alanı, W_H biyokompozitin kalınlığı, V_V ve V_A ise sırasıyla verici ve alıcı hücre sıvısının hacmidir.

Denklemler 2.1'e göre $-\ln\left[\frac{C_D(t) - C_R(t)}{C_D(0) - C_R(0)}\right]$ ifadesinin (Bu ifade $-\ln X$ ile temsil edilecektir.) zamana karşı grafiğe yerleştirilmesiyle elde edilen düzgün doğrunun eğimi difüzyon katsayısının hesaplanması için kullanılabilir.



Şekil 2.2. Difüzyon deneyleri düzeneğinin temsili gösterimi

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Polimer malzemeler biyomedikal alanda oldukça fazla kullanılmaktadır. Doğal lifler ve doğal polimerler kullanılarak hazırlanan polimer kompozit malzemelerin yara örtü malzemesi olarak kullanımı ile ilgili akademik ve endüstriyel alanda yapılan bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Ferhat vd. (2006), yara örtü malzemesi olarak yağ asidi temelli doğal kaynaklardan elde edilen poliüretan filmler hazırlamıştır. Bu işlemi iki aşamada gerçekleştirmişlerdir. Birinci aşamada keten yağı ve gliserinden hidroksil grubu içeren gliserid üretilmiştir. İkinci aşamada, gliserid ile diizosiyanat bileşiklerinin reaksiyonu sonucu poliüretanlar elde edilmiştir.

Thawatchai vd. (2007) tarafından acetobacter xylinum (strain TISTR 975) ile bakteriyel selüloz üretilmiş ve antimikrobik yara pansumanı hazırlamak için üretilen bakteri selülozuna gümüş nanoparçacıklar emdirilmiştir. Yaraya nemli bir ortam sunduğu ve yaranın iyileşmesine katkı sağladığı için bakteriyel selülozun bir yara pansuman ürünü olarak kullanılabilmesi belirtilmiştir. Çalışmada X-ışını kırınımı analizi yapılarak, gümüş nanoparçacıkların varlığı kanıtlanmış ve gümüş nanoparçacıklar ilave edilen bakteriyel selülozunun antimikrobiyel özelliği incelenmiştir.

Polipirol ve poli (3,4-etilendiotiyofen) gibi iletken polimerlere ilave edilen kitosanın antioksidan ve antimikrobiyel etkisi Rudolf vd. (2014) tarafından incelenmiştir. Bu çalışmada, doğal bir biyopolimer olan kitosanın antibakteriyel ve biyoyumlu olmasından dolayı yara iyileşmesinde kullanımının uygun olduğu vurgulanmıştır. Poli (3,4-etilendiotiyofen) ve kitosan etkileşimi Staphylococcus aureus'a karşı antibakteriyel etki gösterdiği bulunmuştur. Hazırlanan malzemelerin sadece yara örtüsü değil, gıda ambalajları veya iyon seçici membranlarda da kullanılabilmesi belirtilmiştir.

Bindu vd. (2010) tarafından yaranın iyileştirilmesi için kitosan ve jelatin kompozit filmleri hazırlanmıştır. Kitosan ve jelatinin ayrı ayrı yara iyileştirme özelliklerinin olduğu belirtilmiştir. Çalışmada, her iki polimerden hazırlanan kombinasyonların yara iyileştirme aktivitesini saptamak için çeşitli in vitro ve in vivo testler yapılmış ve yara iyileşmesinde etkili oldukları kanıtlanmıştır.

Jayakumar vd. (2011) tarafından, kitin ve kitosanın yapışkan yapısı ve oksijen geçirgenliği özellikleri nedeniyle yara ve yanıkların tedavisinde umut verici malzemelerden oldukları belirtilmiştir. Bu amaçla kitin ve kitosanın hidrojel, lif, membran ve sünger biçiminde farklı türevleri hazırlanarak yara örtüsü malzemesi olarak kullanılıp kullanılmayacağı araştırılmıştır.

Wen vd. (2014) tarafından hazırlanan belirli miktardaki kitosan solüsyonları buharlaştırılmış ve daha sonra dondurarak kurutma işlemi ile farklı formlarda kitosan elde edilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu ile görüntüleri alınmış, şişme oranı testi ve antibakteriyel testler yapılmıştır. Elde edilen malzemelerin, yaraların klinik tedavilerinde yara bandajı olarak kullanımı için bakteriyel enfeksiyonlarda iyi olduğu ve yara iyileşmesini hızlandığı belirtilmiştir.

Kitosanın yara örtüsü olarak kullanımı, Achana vd. (2013) tarafından in vitro ve in vivo çalışmalar yapılarak değerlendirilmiştir. Yara örtüsünün hazırlanması için titanyum dioksit, kitosan ve pektin kullanılmıştır. Malzemenin yapısal, morfolojik ve ısıl analizleri yapılmıştır. Kitosanın yara iyileştirme uygulamalarında zar, jel, nanolif, nanopartikül ve sünger biçimlerinde kolayca hazırlanabildiği, pektinin ise zehirlenmelere karşı doğal iyileştirici bir özelliği olduğu belirtilmiştir.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Deneyleerde Kullanılan Malzemeler

Deneyleerde kullanılan kimyasal malzemeler; kitosan (KTS; Sigma-Aldrich, orta viskozlukta), % 100 saflıkta asetik asit, %100 saflıkta gliserin (GL), %98'lik sülfirik asit, % 100 saflıkta etil alkol, benzen, aseton, dikünil peroksit (DCP) ve polyethylene glycol sorbitan monooleate (T80) Merck kimyasallarından, NaOH, NaCl, KCl, CaCl₂, NaHCO₃, 3-aminopropiltrioksilan, ciprofloksacin Sigma-Aldrich kimyasallarından temin edilmiştir. Ayrıca çalışmalarda doğal lif olarak kullanılan fabrika çay atığı (ÇA), Doğu Karadeniz bölgesinden getirilmiştir.

4.2. Doğal Lifte Ham Selüloz, Lignin ve Ekstraktif Madde Miktarının Belirlenmesi

4.2.1. Ham selüloz miktarının belirlenmesi

Doğu Karadeniz bölgesinden getirilen çay atığının nemi giderilmiş ve daha sonra 0,2 - 0,4 mm eleklerde elenmiştir. Elenmiş örneklerden 0,001 g duyarlılıkta 3'er g alınarak 200 mL 0,255 N H₂SO₄ çözeltisi ile kaynatılmış ve daha sonra süzölmüştür. Süzgeç kağıdı saf suyla yıkanmıştır. Yıkanan örnek, 200 mL 0,313 N NaOH çözeltisi ile kaynatıldıktan sonra tekrar süzölmüştür. Saf suyla yıkandıktan sonra bir kez daha 0,255 N H₂SO₄ ile yıkanarak etanol ile susuzlaştırılmıştır. Süzgeç kağıdında kalan kısım, daha önce sabit tartıma getirilmiş kapsüle alınarak 103± 2⁰C sıcaklıkta etüvde iki tartım arasındaki fark 0,001 g oluncaya kadar kurutulmuştur. Etüvde kurutma işleminden sonra 550⁰C'de kapsül, sabit tartıma gelinceye kadar yakma işlemine devam edilmiştir. Ham selüloz miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanarak belirlenmiştir (TS 324)

$$\text{Ham Selüloz (\%)} = [(m_1 - m_2) / m_0] \times 100 \quad (4.1)$$

m_0 = Örneğin miktarı, (g)

m_1 = Kurutma işleminden sonra kapsül ve içindekinin toplam miktarı (g)

m_2 = Yakma işleminden sonra kapsül ve içindekinin toplam miktarı (g)

Hemiselüloz miktarı da, hemiselüloz, selüloz, lignin ve ekstraktif madde miktarı toplamı 100 kabul edilerek hesaplanmıştır (Demiral, 2004)

4.2.2. Lignin miktarının belirlenmesi

Nem miktarı belirlenmiş olan örneklerden 1'er g tartılarak Soxhlet ekstraksiyon düzeneğine yerleştirilmiştir. Önce % 95'lik etil alkol ile 4 saat, daha sonra etil alkol – benzen karışımı (1 hacim alkol- 2hacim benzen) ile 6- 8 saat özütlenmiştir. 50 mL etil alkol ile yıkanarak benzen uzaklaştırılmıştır. Örnekler, 400 mL sıcak su bulunan kaba aktarılarak 3 saat süre ile yaklaşık 100⁰C'deki su banyosu içinde bekletilmiş, süzölmüş ve önce 100 mL sıcak su sonra 50 mL etil alkol ile yıkanarak kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan örnekler kapalı bir kaba alınmış, 15 mL %72'lik H₂SO₄ çözeltisi ilave edilerek asit derişimi %3'e düşürölmüş ve 4 saat boyunca geri soğutucuda kaynatılmıştır. 105⁰C'de kurutulup tartılmış olan filtre kağıdında süzölerek, 500 mL saf su ile yıkanmış ve örneklerdeki asit giderilmiştir. 105⁰C'deki etüvde 2 saat kurutularak tartılmıştır. Lignin miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanarak belirlenmiştir (ASTM D 1106-56).

$$\text{Lignin Miktarı (\%)} = [m_2 / m_1] \times 100 \quad (4.2)$$

m_1 = Kuru örneğin miktarı (g)

m_2 = İşlemler sonucunda kalan madde miktarı (g)

4.2.3. Ekstraktif madde miktarının belirlenmesi

Öğütölmüş örneklerden 1'er g tartılarak Soxhlet ekstraksiyon düzeneğine yerleştirilmiştir. Alkol – benzen karışımı (1 hacim alkol-2 hacim benzen) ile 4 saat süre ile özütlenmiştir. Etil alkol ile yıkanarak benzen uzaklaştırılmış ve % 95'lik etil alkol ile 4 saat tekrar özütlenmiştir. Örnekler 1 litrelik kaba aktarılarak yaklaşık 100⁰C'de su banyosunda 1 saat süre ile birer litrelik distile su kullanılarak üç kez arka arkaya özütlenmiştir.

Üçüncü özütlemeyen sonra örnek bir huniye alınarak süzölmüştür ve 500 mL sıcak su ile yıkanmıştır. Örnek havada kurumaya bırakılmış ve ekstraktif madde miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır (ASTM D 1105- 56)

$$\text{Ekstraktif Madde Miktarı (\%)} = [(m_1 - m_2) / m_1] \times 100 \quad (4.3)$$

m_1 = Kuru örneğin miktarı (g)

m_2 = Özütme işleminden sonra kalan madde miktarı (g)

4.3. Destek Malzemelerinin Hazırlanması

Destek malzemeleri aşağıda açıklanan ön işlemlerden sonra kompozit hazırlamada kullanılmıştır.

Alkali ile ön işlem; lifler, yaklaşık 80°C'te %10'luk NaOH çözeltisinde 2 saat ısıtılmıştır. Süzölen lifler, saf su ile 3 kez 15'er dk yıkanmıştır. Son yıkama, saf suya 3-4 damla asetik asit damlatılarak yapılmıştır. Lifler süzölmüş ve önce açık havada 1 gün sonra havalandırılabilen bir etüvde 80 °C'te yaklaşık 3 saat kurutulmuştur.

Peroksit ile ön işlem; lifler, aseton ile DCP karışımında 30 dk, 70 °C'te bekletilmiş sonra dekante edilmiş ve etüvde 70 °C'te kurutulmuştur.

Alkali ve peroksit ile ön işlem; alkali muamelesi yapılmış lifler, aseton ile DCP karışımında 30 dk, 70 °C'te bekletildi sonra dekante edilmiş ve etüvde 70 °C'te kurutulmuştur.

Silan ile ön işlem; silan ajanı içeren etil alkol ve su karışımının pH'sı ölçölmüş; seyreltik asetik asit veya NaOH'in damla damla ilavesi ile pH 3,5-4'e ayarlanmış ve lifler bu karışımında 2,5 saat bekletildikten sonra süzölmüştür. Lifler, saf su ile durulanıp etüvde 70 °C'te kurutulmuştur.

Alkali ve silan ile ön işlem; alkali muamelesi yapılmış lifler, silan ajanı içeren etil alkol ve su karışımının pH'sı ölçölmüş; seyreltik asetik asit veya NaOH'in damla damla ilavesi ile pH 3,5-4'e ayarlanmış ve alkali muamelesi yapılmış lifler bu karışımında 2,5 saat bekletildikten sonra süzölmüştür. Lifler, saf su ile durulanıp etüvde 70 °C'te kurutulmuştur.

4.4. Biyokompozitlerin Hazırlanması

Polimer kompozit malzemelerin hazırlanmasında bileşen oranlarının etkisi, pH, karışma sıcaklığı, süresi ve karışma hızı gibi parametreler üzerinde optimizasyon çalışmaları yapıldı. Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi kullanılarak hazırlanan kompozit malzemelere gliserin ve T80 katkı maddeleri de eklendi. İkinci katkı malzemesinin eklenmediği 6 adet ve eklendiği 6 adet olmak üzere toplamda 12 adet kompozit hazırlandı. Bu kompozitlerin içindekiler ve miktarları Çizelge 4.1'de, kompozitlerin isimlendirmeleri ve açıklamaları da Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Katkı malzemesine göre kompozit malzeme reçeteleri

Malzeme No	Destek Malz. (Kuru temelde kütlece oran)	Katkı Maddesi (Polimer miktarı/5 oranında)	Matris Malz. (Kuru temelde kütlece oran)
(1)	% 10 ÇA	GL	% 90 KTS
(2)	% 10 ÇA	GL+T80	% 90 KTS

Çizelge 4.2. Destek malzemesine göre kompozitlerin isimlendirme ve açıklamaları

Malzeme ismi	Açıklaması
A1 (1)	Alkali ile ön işlem yapılmış destek malzemesi ve 1. Reçeteden hazırlanan kompozit
P11 (1)	Peroksit ile ön işlem yapılmış destek malzemesi ve 1. Reçeteden hazırlanan kompozit
P12 (1)	Alkali+Peroksit ile ön işlem yapılmış destek malzemesi ve 1. Reçeteden hazırlanan komp.
S11 (1)	Silan ile ön işlem yapılmış destek malzemesi ve 1. Reçeteden hazırlanan kompozit
S12 (1)	Alkali+Silan ile ön işlem yapılmış destek malzemesi ve 1. Reçeteden hazırlanan kompozit
S13 (1)	Alkali+Silan ile ön işlem yapılmış destek malzemesi ve 1. R. haz. kompozit (boyut farklı)
A1 (2)	Alkali ile ön işlem yapılmış destek malzemesi ve 2. Reçeteden hazırlanan kompozit
P11 (2)	Peroksit ile ön işlem yapılmış destek malzemesi ve 2. Reçeteden hazırlanan kompozit
P12 (2)	Alkali+Peroksit ile ön işlem yapılmış destek malzemesi ve 2. Reçeteden hazırlanan komp.
S11 (2)	Silan ile ön işlem yapılmış destek malzemesi ve 2. Reçeteden hazırlanan kompozit
S12 (2)	Alkali+Silan ile ön işlem yapılmış destek malzemesi ve 2. Reçeteden hazırlanan kompozit
S13 (2)	Alkali+Silan ile ön işlem yapılmış destek malzemesi ile 2. R. haz. kompozit (boyut farklı)

Belirlenen reçetelerde destek malzemesi ve matris malzemesi oranları sabit tutuldu ve katkı malzemesinin etkisi, pH, karışma sıcaklığı, süresi ve karışma hızı incelendi.

Matris çözeltisinin pH'ı 3,5-4 değerleri arasında olacak kadar çözücü eklemesi yapıldığında matrisin daha iyi çözüldüğü gözlemlendi. Çözücü olarak %1'lik asetik asit kullanıldı. Karışma sıcaklığı için oda sıcaklığından başlanmış ve 10'ar derece artışlar ile 60°C'in karışma işlemini olumlu desteklediği gözlenerek kompozit hazırlama sıcaklığı olarak belirlendi.

Daha önce yapılan çalışmalarda benzer bileşimde hazırlanan kompozitlerin camı geçiş sıcaklığı 75-80°C civarında bulunduğu için; 60°C'ten daha yüksek sıcaklıklara çıkılmamıştır. Bu sıcaklıkta karışımdaki destek malzemesinin iyice dağıldığı gözlenene kadar karıştırıcıda önce 2 saat karıştırıldı daha sonra ultrasonik banyoda 1 saat bekletildi ve daha sonra tekrar karıştırıcıya alındı. Her biri için karıştırıcıda geçen toplam süre yaklaşık 3-4 saat olmuştur. Karışma hızı her malzeme için farklılık göstermiştir, kaydedilen değerler Çizelge 4.3'te verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi katkı maddesi eklendiğinde karıştırma işlemi güçleşmiş ve daha yüksek hızda çalışmak gerekmiştir.

Karıştırma işlemi sonrasında karışım kurutma havuzlarına alınarak oda sıcaklığında kurutulmuş ve film şeklinde kompozitler elde edilmiştir.

Çizelge 4.3. Malzemelerin karışma hızları

Malzeme No	devir/dk	Malzeme No	devir/dk
A1 (1)	1000	A1 (2)	1500
P11 (1)	1400	P11 (2)	1500
P12 (1)	1500	P12 (2)	1500
S11 (1)	1000	S11 (2)	1500
S12 (1)	1500	S12 (2)	1500
S13 (1)	1000	S13 (2)	1500

4.5. Su Tutma Deneyleri

Su tutma analizlerinde, her bir örnek için birer behere 10'ar mL saf su konuldu. İçlerine, 1cm x1cm boyutlarında kesilmiş (kalınlıkları dijital kumpas ile ölçüldü ve birbirine yakın kalınlıktaki filmler tercih edildi.), tartımı alınmış film kompozit malzemelerden konuldu. 30 dakikada bir, beherden çıkarılan filmlerin fazla suyu dikkatlice alındı ve tartıldı. Laboratuvar ortamının nemi % 49 olarak ölçüldü. Kompozit malzemeler için % su tutma miktarı aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

m_0 : kuru ağırlık (g), m_t : t anındaki ağırlık (g) olmak üzere;

$$\% \text{ su tutma} = (m_t - m_0) / m_0 \times 100 \quad (4.4)$$

4.6. Nem Tutma Analizleri

Kompozit malzemelerin ve bileşenlerinin nem tutma miktarlarının belirlenmesi için; kompozitlerden 1cmx1cm boyutlarında kesilmiş her bir film (kalınlıkları dijital kumpas ile ölçüldü ve birbirine yakın kalınlıktaki filmler tercih edildi.) ve kompozit bileşenlerinden de yaklaşık 1'er g toz örnek krozelere konuldu, toplam tartımları alındı. Malzemeler, içinde beherde saf su olan oda sıcaklığındaki bir desikatöre yerleştirildi. Malzemelerin belirlenen sürelerde tartımları alındı. Kompozit malzemeler ve bileşenleri için % nem tutma miktarı Eşitlik 4.4 kullanılarak hesaplandı.

4.7. Infrared Spektroskopi Analizleri

FTIR spektrumları, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında Bruker IFS 66/S marka cihazda 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında, zayıflatılmış toplam yansıma (ATR; Attenuated total reflectance) hücresi kullanılarak spektrumları alınmıştır.

4.8. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizleri

Polimer kompozit malzemelerin SEM görüntüleri, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinde kullanılan JEOL JSM 5600 marka SEM cihazında altın kaplanarak alınmıştır.

4.9. XRD Cihazı ile Analizler

Polimer kompozit malzemelerin XRD analizleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinde kullanılan Panalytical EMPYREAN marka XRD cihazında yapılmıştır. Sıcaklık aralığı oda sıcaklığı ile maksimum 55⁰C arasında ayarlanarak, 20 kV'de monokromatik CuK α radyasyon kaynağı kullanılarak yapılmıştır ($\lambda=1,541874 \text{ \AA}$). Her bir malzeme için $2\theta = 4-30^\circ$ aralığında çalışılmıştır.

4.10. Difüzyon Katsayısının Belirlenmesi Deneyleri

İlaç-biyokompozit sisteminin difüzyon katsayısının belirlenmesi için hazırlanan düzeneğe iki hücreden oluşmaktadır. İki hücre birbiri ile temas edecek şekilde ayarlanmıştır. Verici (donor) olarak adlandırılan hücrenin bir ucu çalışmada hazırlanan biyokompozit film ile kaplanır ve içine ilaç çözeltisi (ciprofloksacin ve distile su) konuldu. Diğer hücre alıcı (reseptör) olarak adlandırılır ve yara sıvısına benzer içerikte hazırlanmış bir çözelti içermektedir. Sürekli karışması için içine balık atıldı. Bu hücre sabit sıcaklıktaki (37⁰C) su banyosuna konuldu ve manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Belirlenen zaman aralıklarında iki hücreden ayrı pipetlerle örnekler çekildi. Alınan örneklerin absorbanları spektrofotometre (maximum absorban 285 nm'de) yardımıyla okundu ve kaydedildi.

Difüzyon deneylerine başlanmadan önce çalışma doğrusu hazırlandı. Bunun için ilaç (ciprofloksacin) ve distile su kullanılarak 200ppm'lik stok çözelti hazırlandı. UV spektroskopide bu stok çözülden alınarak 200-400 nm dalga boyları arasında tarama yapıldı ve maximum absorban yaptığı dalga boyu bulundu. Daha sonra spektroskopi bu maximum absorbanı ayarlandı. Hazırlanan stok çözülden farklı derişimlerde (50ppm, 25ppm, 12,5ppm ve 6,25ppm) olacak şekilde seyreltmeler yapıldı. Bu çözümler için absorban değerleri okundu. Kör çözelti olarak distile su kullanıldı. Her bir derişime karşı okunan absorbanlar grafiğe yerleştirilerek çalışma doğrusu çizildi. Bu çalışma doğrusu kullanılarak ilaç-biyokompozit sistemi için difüzyon katsayısı belirleme düzeneğinden belirli aralıklarla alınan örneklerin absorbanlarına karşılık gelen derişimler belirlendi.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada öncelikle işlem görmemiş atık doğal lifin ham selüloz, lignin ve ekstraktif madde içerikleri belirlenmiştir. Daha sonra alkali, peroksit ve silan ile işlem görmüş atık doğal lifler kullanılarak hazırlanan kompozit malzemelerin FTIR spektrumları, SEM görüntüleri ve XRD kırınım desenleri verilmiş ve incelenmiştir. Devamında malzemelerin su absorplama ve nem tutma davranışları belirlenmiştir. Daha sonra seçilen model ilacın biyokompozitlerden yayılımı incelenerek biyokompozit-ilac sistemleri için difüzyon katsayıları hesaplanmıştır.

5.1. Doğal Lifte Belirlenen Ham Selüloz, Lignin ve Ekstraktif Madde Miktarları

Karadeniz Bölgesi'nden getirilen çay atığının ham selüloz, lignin ve ekstraktif madde analizleri yapılmıştır. Analizler sonucunda elde edilen değerlerin ortalaması Çizelge 5.1'de verilmiştir. Bu değerler ve 4.1-4.3 eşitlikleri kullanılarak hesaplanan çay atığındaki ham selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstraktif madde miktarları Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Ham selüloz, lignin, ekstraktif madde analizlerinden elde edilen değerlerinin ortalaması

	Ham Selüloz Analizi	Lignin Analizi	Ekstraktif Madde A.
m₀ (g)	3,0115	-	-
m₁ (g)	55,799	1,04	1,0330
m₂ (g)	55,324	0,39312	0,9865

Çizelge 5.2. Çay atığındaki ham selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstraktif madde miktarları

% Ham Selüloz	14,31
% Hemiselüloz	43,39
% Lignin	37,8
% Ekstraktif Madde	4,5

Çizelge 5.2'deki bulgulara göre fabrikadan alınan çay atığında en çok lignin olduğu belirlenmiştir. Daha önceki bir çalışmada çayda % 30,2 oranında ham selüloz, % 40,0 oranında lignin olduğu görülmüştür (Demirbaş, 2002).

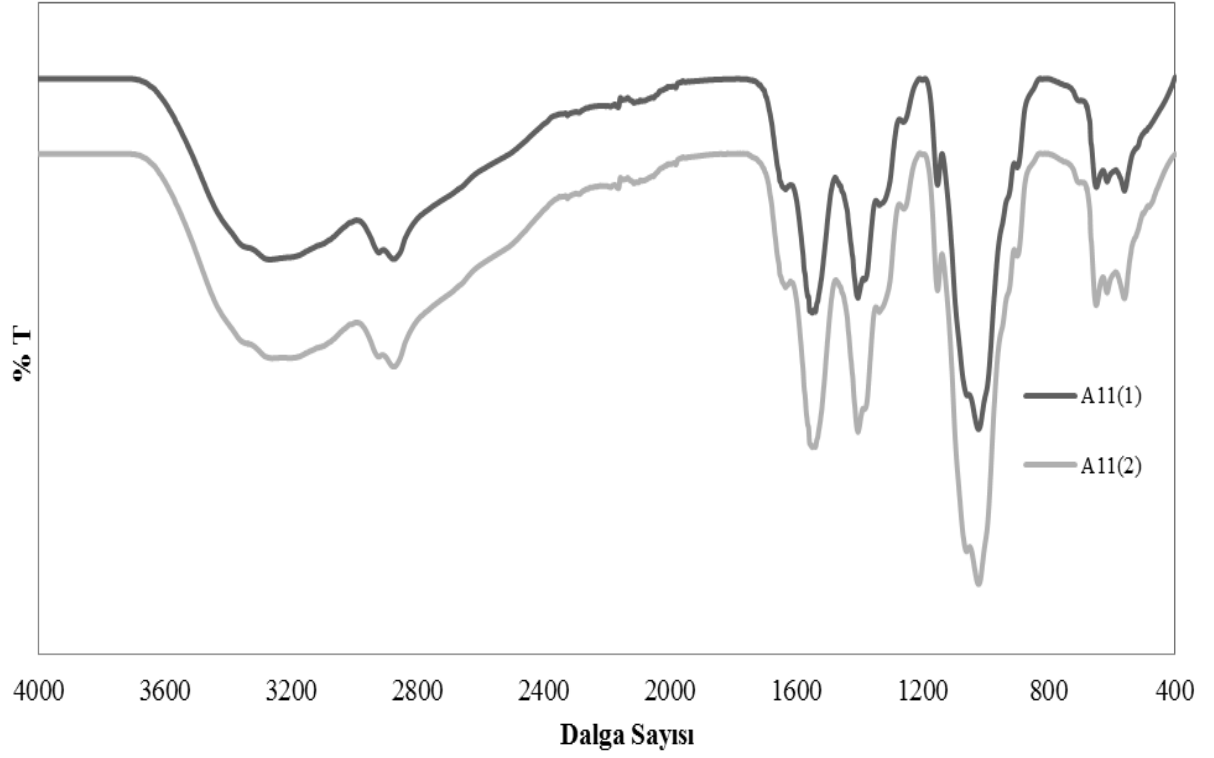
5.2. FTIR Spektrumları

Destek malzemesine yapılan ön işleme göre, hazırlanan biyokompozitlerin FTIR spektrumları düzenlenmiştir. Alkali ile ön işlem yapılmış destek malzemesi katılarak 1. ve 2. Reçeteden hazırlanan biyokompozitlerin spektrumları Şekil 5.1'de, peroksit ve alkali+peroksit ile ön işlem yapılmış destek malzemesi katılarak 1. ve 2. Reçeteden hazırlanan biyokompozitlerin spektrumları Şekil 5.2'de, silan ve alkali+silan ile ön işlem yapılmış destek malzemesi katılarak 1. ve 2. Reçeteden hazırlanan biyokompozitlerin spektrumları Şekil 5.3'te verilmiştir.

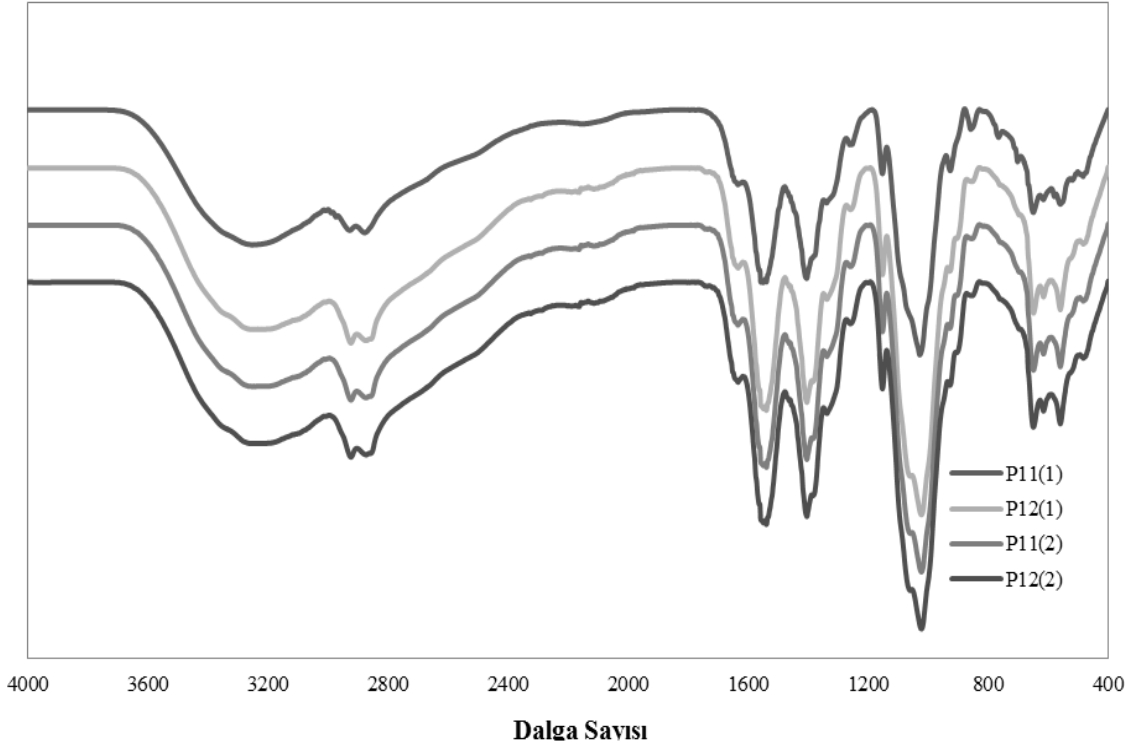
Spektrumlarda 3440 cm^{-1} 'de gözlenen geniş pik, kompozite adsorplanan serbest sudaki -OH gerilmesinden kaynaklanmaktadır (Mandalia ve Bergaya, 2006). Bu pik 3075 cm^{-1} civarında kitosana ait N-H düzlem içi eğilmesini büyük ölçüde perdelemektedir. 2850 cm^{-1} ve 2920 cm^{-1} 'de (-CH_2 gerilme titreşimleri), 1638 cm^{-1} 'de (C=O gerilme), 1605 cm^{-1} (-NH_2 gerilme) ve 1393 cm^{-1} 'de (amid III) kitosanın karakteristik bandları görülmektedir (Nirmala vd., 2010; Peniche vd., 1999). $1025\text{-}1005\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen pik ise polimerin sakkarit yapısına aittir (Boonsongrit vd., 2008).

Çay atığındaki alifatik asitlerden kaynaklanan -CH_2 gerilme titreşimleri 2850 cm^{-1} ve 2920 cm^{-1} 'de görülmektedir. 1148 , 1044 ve 827 cm^{-1} 'de gözlenen pikler sırasıyla çay atığından gelen C-O , C=O ve -C-C- gerilmelerine aittir.

1250 cm^{-1} civarındaki pikin N–H amid ve karboksil gruplarının O–H bozunması ve C–H gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 1000-600 cm^{-1} aralığında görülen pikler ise lifin yapısındaki alkenlerin =C–H bağları, birincil ve ikincil amin ve amid grupları ile ilişkilendirilebilir (Pirbazari vd., 2015, Madeja vd., 2013).

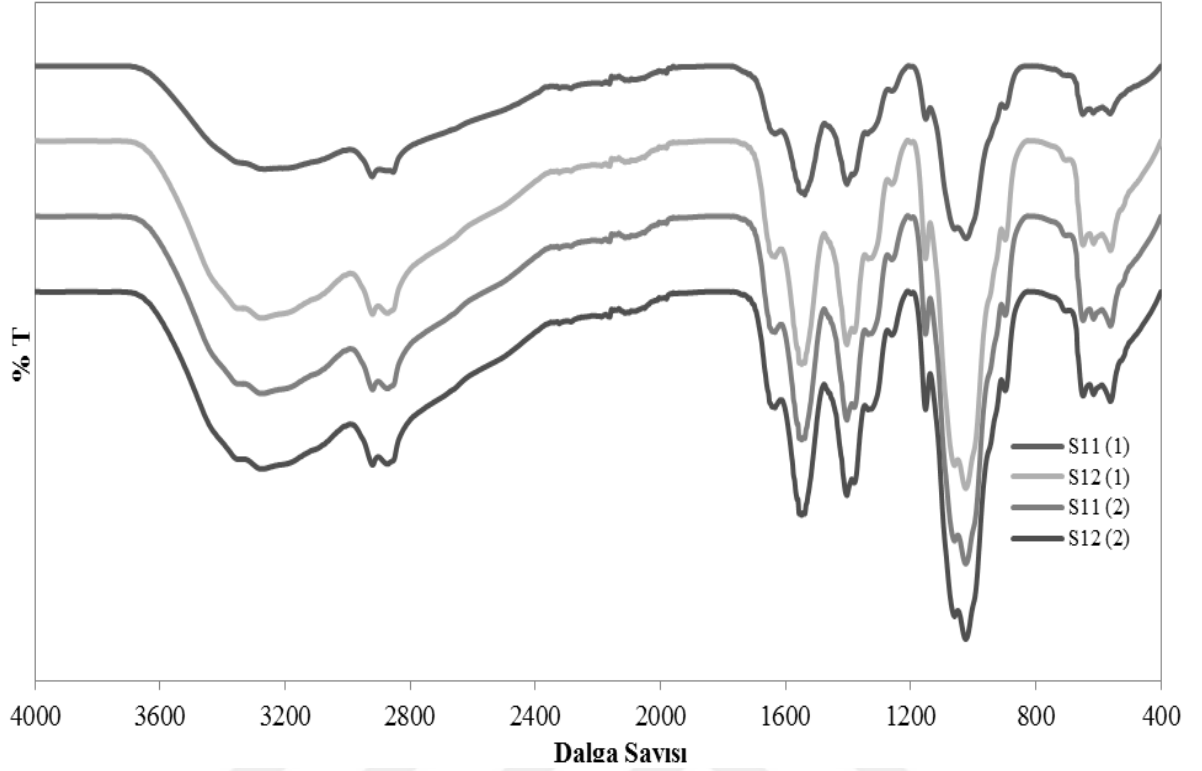


Şekil 5.1. Alkali ile ön işlem yapılmış destek malzemesi katılarak birinci ve ikinci reçeteden hazırlanan biyokompozitlerin spektrumları



Şekil 5.2. Peroksit ve alkali+peroksit ile ön işlem yapılmış destek malzemesi katılarak birinci ve ikinci reçeteden hazırlanan biyokompozitlerin spektrumları

Peroksit ile ön işlem yapılmış destek malzemesi ve 1. reçeteden hazırlanan biyokompozitin (P11(1)) spektrumundaki piklerin şiddetleri diğer kompozitlere göre daha düşüktür. Bununla birlikte 800-600 cm^{-1} aralığında diğer kompozitlerde net olmayan iki pik bu biyokompozitte daha belirgindir. Ayrıca Şekil 5.2'deki biyokompozitlerin (P11(1) haricinde) spektrumlarında 2940-2920 cm^{-1} aralığındaki pikin şiddetinin Şekil 5.1'deki sadece alkali ile işlem yapılmış biyokompozitlere göre peroksit ile yapılan işlem sonucu arttığı görülmektedir. Bunun sebebi, alkali uygulamasının sonucunda kristalliğin artması ve buna bağlı olarak da lifin sorpsiyon kapasitesindeki azalmadır (Augustine vd., 1997).



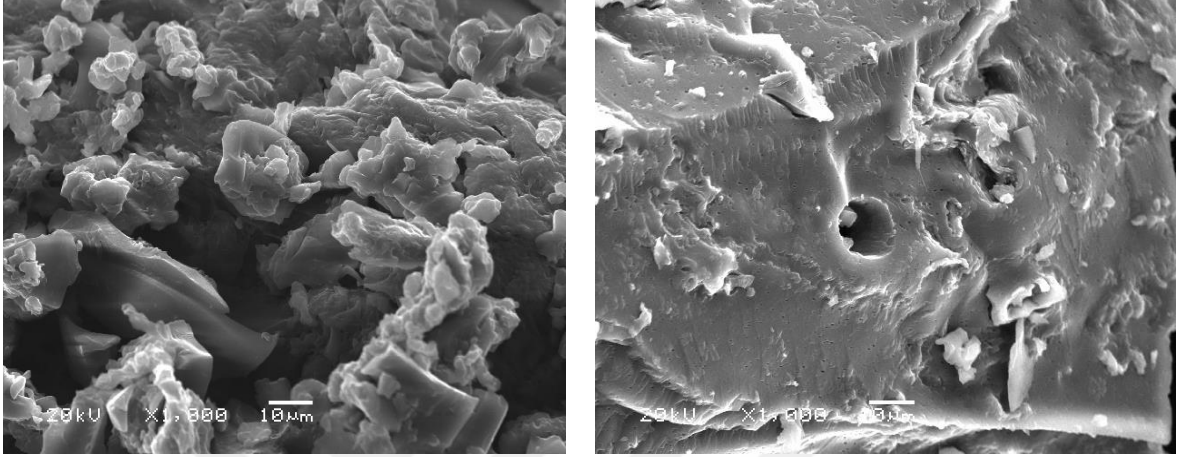
Şekil 5.3. Silan ve alkali+silan ile ön işlem yapılmış destek malzemesi katılarak birinci ve ikinci reçeteden hazırlanan biyokompozitlerin spektrumları

Şekil 5.2 ve 5.3'te gözlenen bir benzerlik, alkali ile ön işlem yapılmış lifler ile hazırlanan kompozitlerin spektrumlarında 3400 cm^{-1} civarındaki $-\text{OH}$ pikinin alkali ile işlem görmemiş kompozitlere oranla daha geniş olmasıdır. Bu durum, alkali uygulamasının selülozik hidroksil gruplarındaki hidrojen bağlarını azaltması ve bu sebeple OH derişiminin artması sonucunda gerçekleşmektedir (Sreekala vd., 1997).

5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri

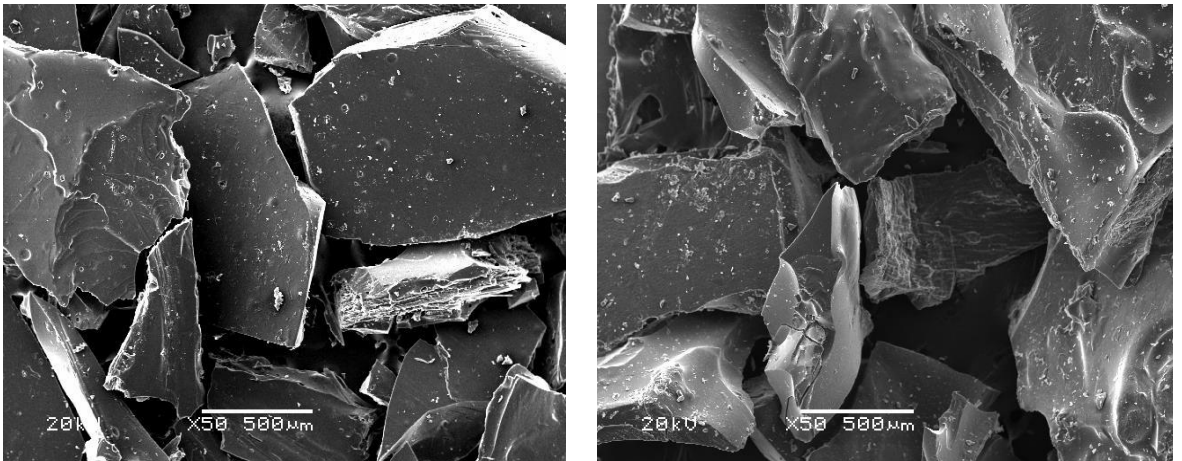
Kompozit malzemelerdeki destek ve katkı malzemelerinin dağılımını veya topaklaşmasını, malzemeler arasındaki ilişkiyi ve malzemenin yüzey pürüzlülüğünü incelemek amacıyla SEM görüntüleri kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, destek malzemesine uygulanan ön işlemin aynı olduğu kompozitlerden T80 katkı malzemesinin eklendiği ve eklenmediği biyokompozitlerin SEM görüntüleri yan yana Şekil 5.4-5.8’de verilmiştir.



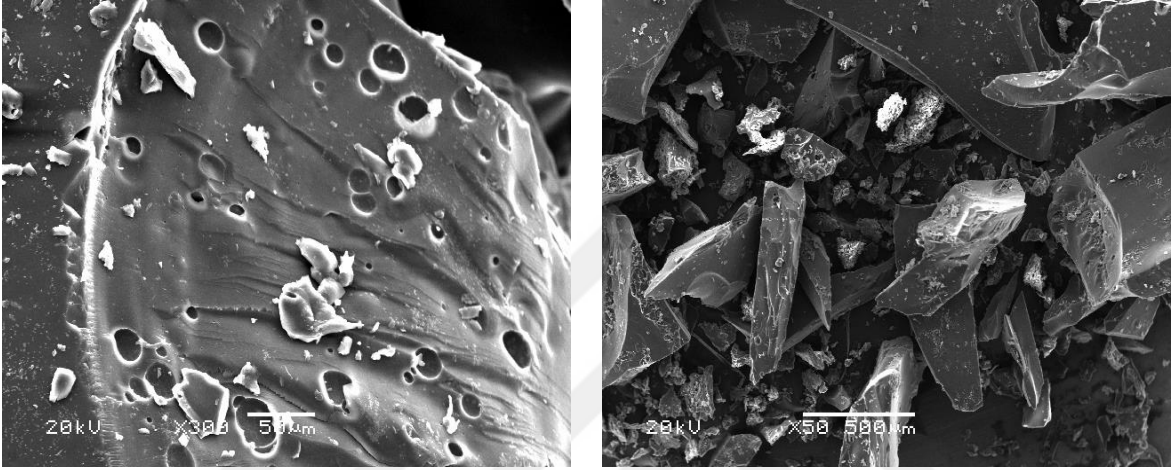
Şekil 5.4. A1(1) ve A1(2)’in 1000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri

Şekil 5.4’te verilen alkali ile ön işlem yapılmış destek malzemesi katılarak birinci ve ikinci reçeteden hazırlanan biyokompozitlerin görüntülerinde A1(1)’in pul pul katmanlı bir yapıya sahip olduğu ve içlere doğru açılan galerilerin olduğu gözlenmekte, A1(2)’de ise katmanlı yapıdan daha çok yüzeydeki girinti ve çıkıntılar dikkat çekmektedir. Gliserine ek olarak T80 katkı malzemesi eklenerek hazırlanan 2. reçete biyokompozitinde polimerin destek malzemesinin etrafını bir zarf gibi kapladığı görülmektedir.



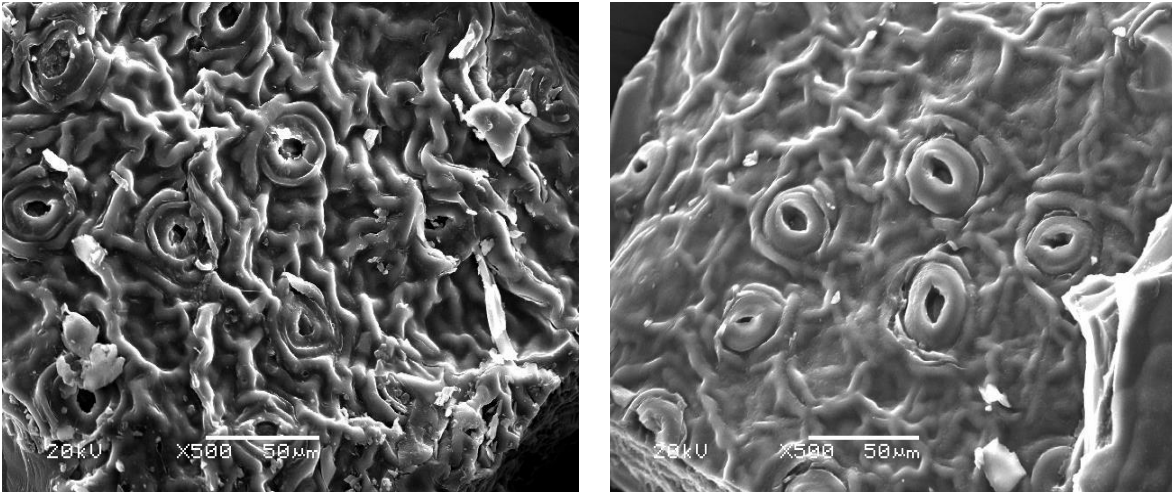
Şekil 5.5. P11(1) ve P11(2)’nin 50 kat büyütülmüş SEM görüntüleri

Şekil 5.5'te peroksit ile ön işlem yapılmış destek malzemesi katılarak birinci ve ikinci reçeteden hazırlanan biyokompozitlerin görüntülerinden P11(2)'de destek malzemesinin polimer içine daha çok gömüldüğü gözlenmektedir. Bundan başka; her iki biyokompozitte destek malzemesinin granüler biçimde görünmesinin sebebinin, destek malzemesine aynı ön işlemin uygulanmasının sonucu olduğu düşünülmektedir.



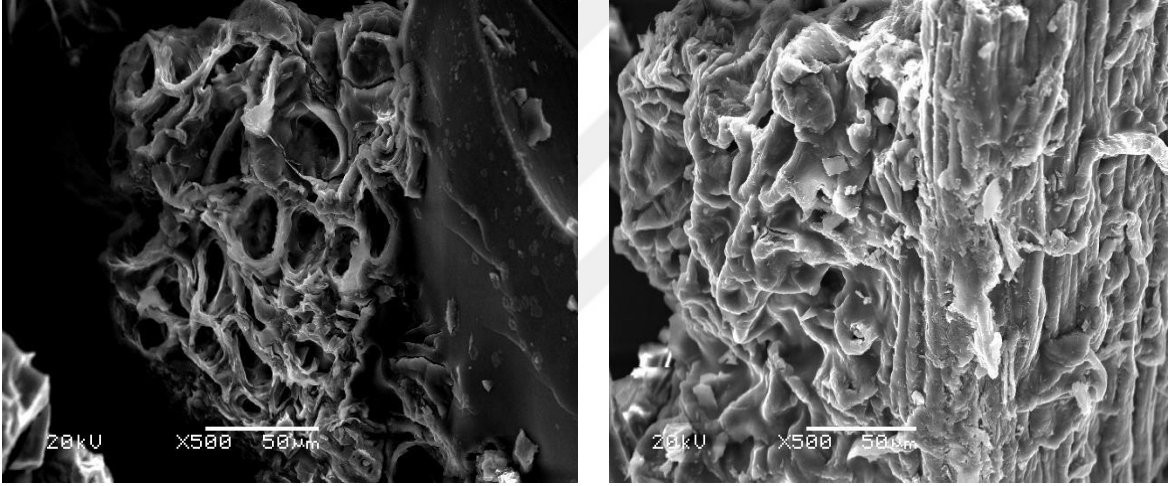
Şekil 5.6. P12(1) ve P12(2)'in 300 ve 50 kat büyütülmüş SEM görüntüleri

Şekil 5.6'daki SEM görüntüleri incelendiğinde P12(1)'de sık sığ çukur yapıların varlığı göze çarpmaktadır.



Şekil 5.7. S11(1) ve S11(2)'in 500 kat büyütülmüş SEM görüntüleri

Şekil 5.7 incelendiğinde S11(1) ve S11(2)'nin gözenekli yapıda oldukları görülmektedir. Her iki numuneye kompozit malzemeler hazırlanırken aynı temel işlem olan silan muamelesi uygulanmış ancak T80 katkı malzemesi ile farklılaştırılmıştır. Lif yapısının benzediği, silan ile işlem görmüş bu kompozitler; Şekil 5.4 ve 5.5'te olduğu gibi T80 eklenen S11(2)'de liflerin polimer içine daha çok gömüldüğü ve yüzeyin daha az girintili çıkıntılı olduğu görülmektedir. Kompozit malzemelerin gözenekli yapısı sayesinde gaz geçirgenliği veya kimyasal madde geçirgenliği artar. Özellikle bu gözeneklerin türdeş ve yakın boyutta olması, yara örtüsü için hazırlanan biyokompozit malzemeye önemli avantajlar sağlayacaktır.



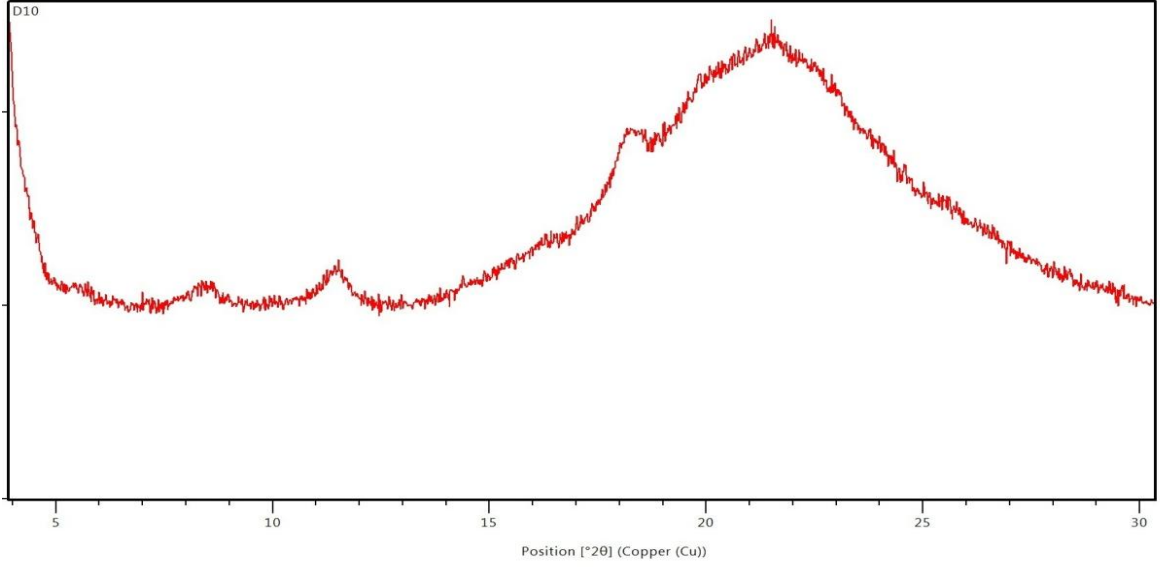
Şekil 5.8. S12(1) ve S12(2) 'nin 500 kat büyütülmüş SEM görüntüleri

Şekil 5.8 incelendiğinde S12(1) ve S12(2) için gözenekli yapıdan çok gözenekler içeren galeriler dikkati çekmektedir. T80 eklenen S12(2) kompozitinin yine polimer tarafından daha çok sarıldığı söylenebilir. Şekildeki kıvrımlar maddelerin saklanıp tutunabilmesi için elverişli görünmekte, ayrıca bir o kadar da yavaş ve kontrollü salımından sorumlu olabilecek yerleşkeler olarak durmaktadırlar.

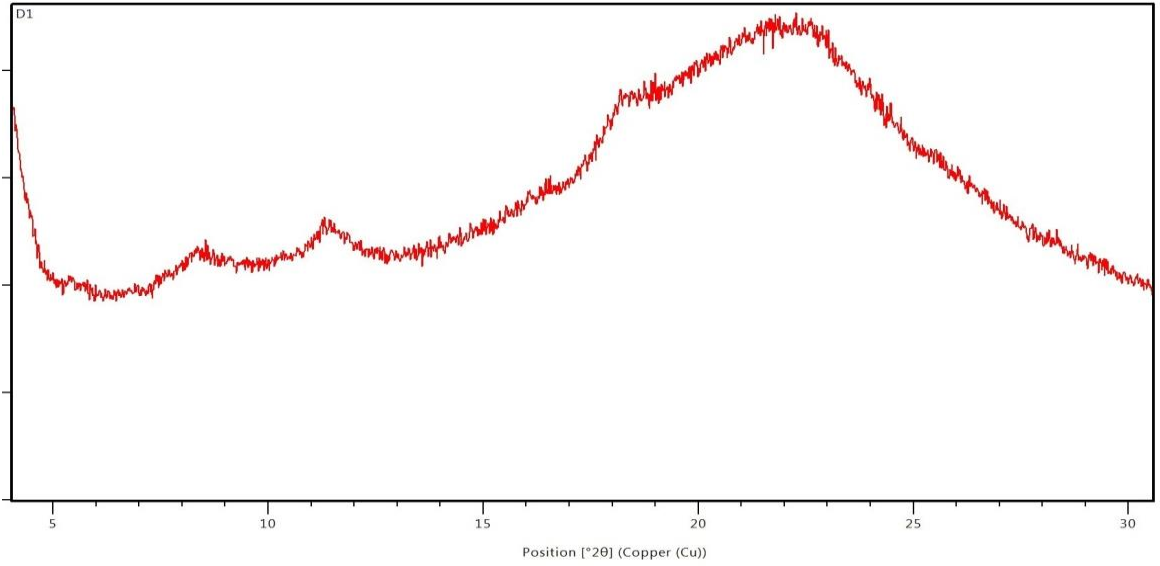
5.4. X-Işını Dağılımı Kırınım Desenleri

Hazırlanan biyokompozitlerin $2\theta = 4-30^\circ$ aralığındaki XRD analizleri sonucunda elde edilen kırınım desenleri 1. reçete için Şekil 5.9 - 5.13'te; 2. reçete için Şekil 5.14- 5.18'te verilmiştir.

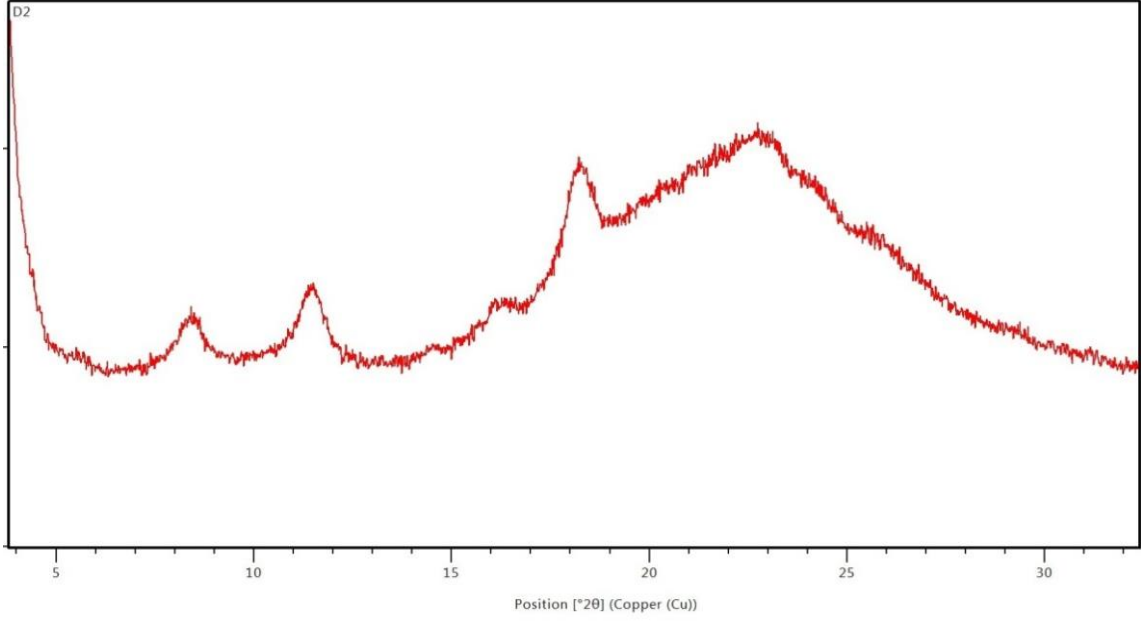
Şekillerde ortak olan $2\theta = 22^\circ$ civarında görülen pikin selülozik yapılı destek malzemesi life ait olduğu bilinmektedir. Ayrıca, $2\theta = 11^\circ$ ve 18° civarında görülen pikler de kitosana atfedilmektedir (Hsu, 2012).



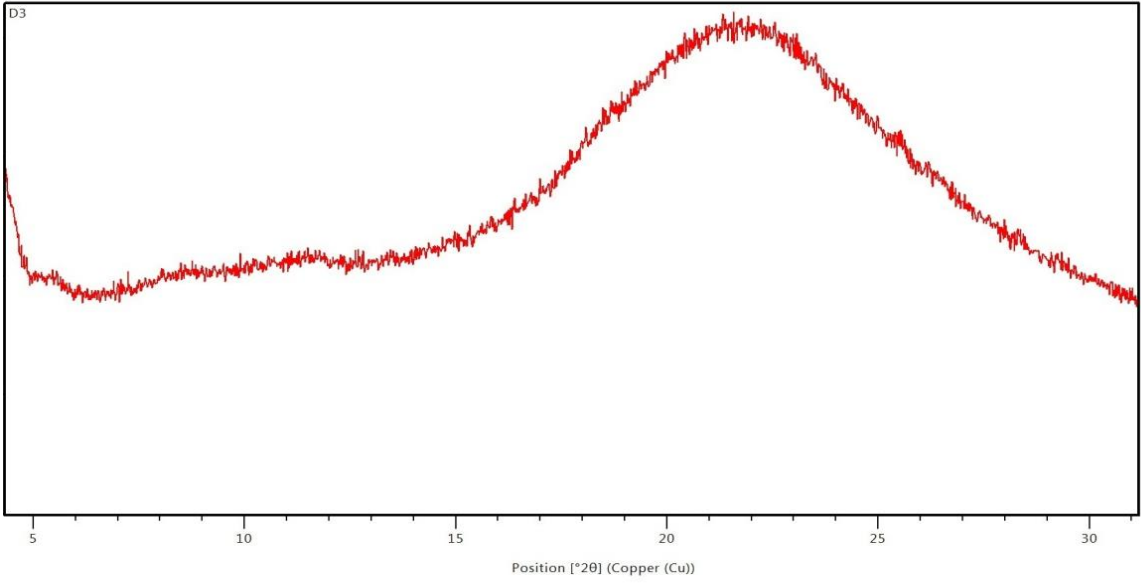
Şekil 5.9. A1(1)'in XRD kırınım deseni



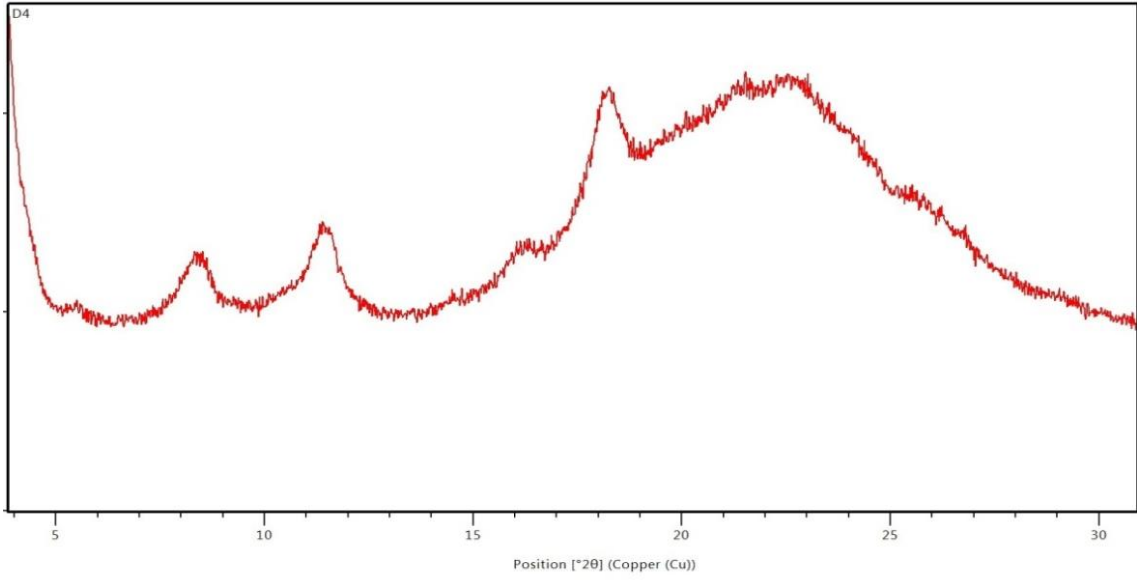
Şekil 5.10. P11(1)'in XRD kırınım deseni



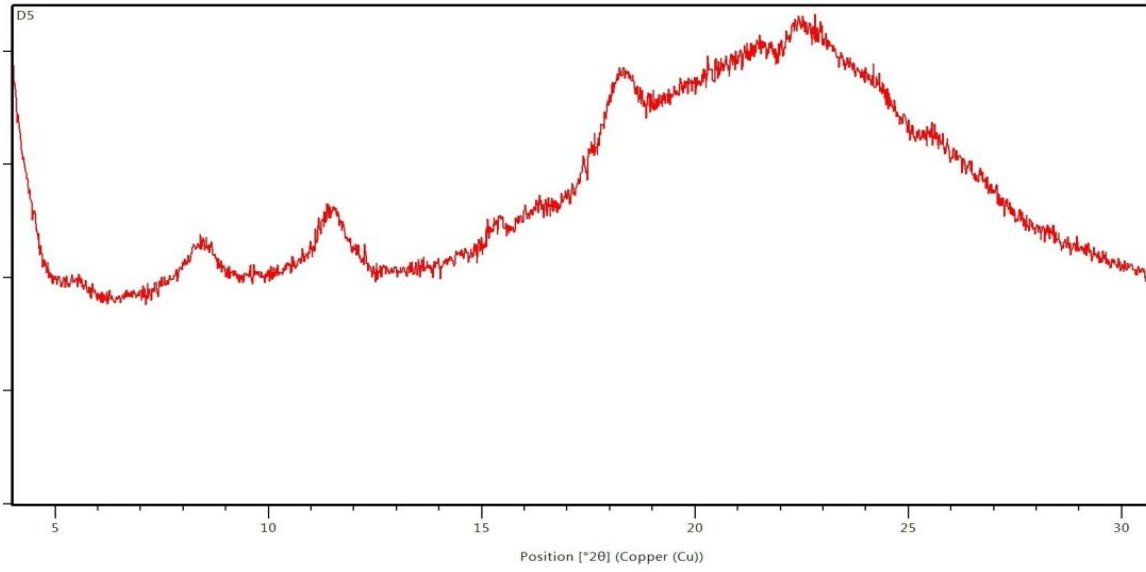
Şekil 5.11. P12(1)'nin XRD kırınım deseni



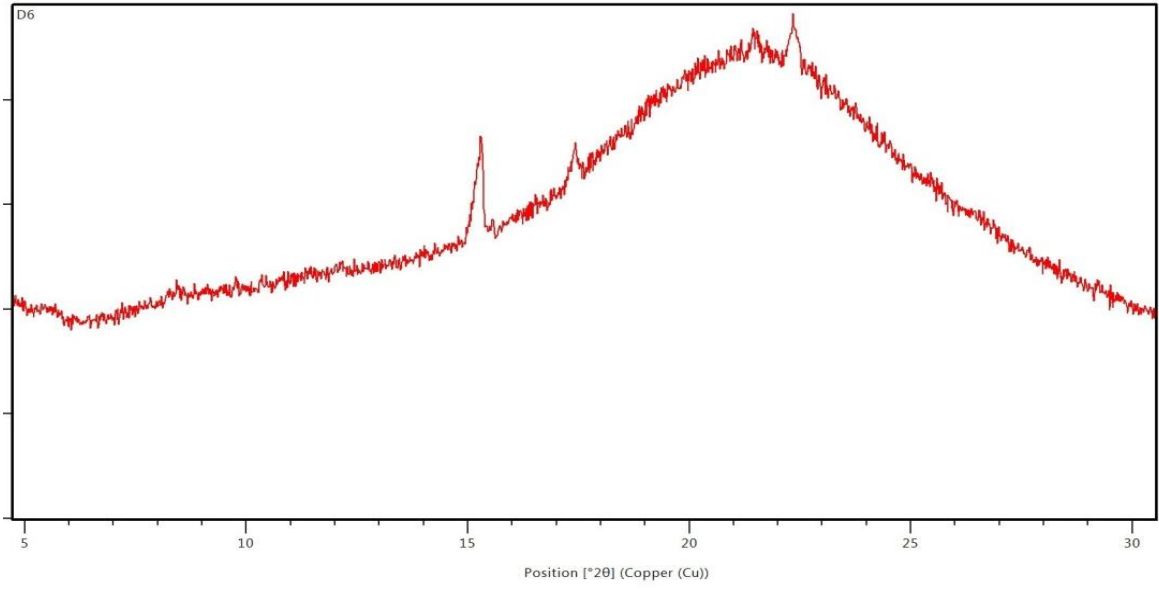
Şekil 5.12. S11(1)'in XRD kırınım deseni



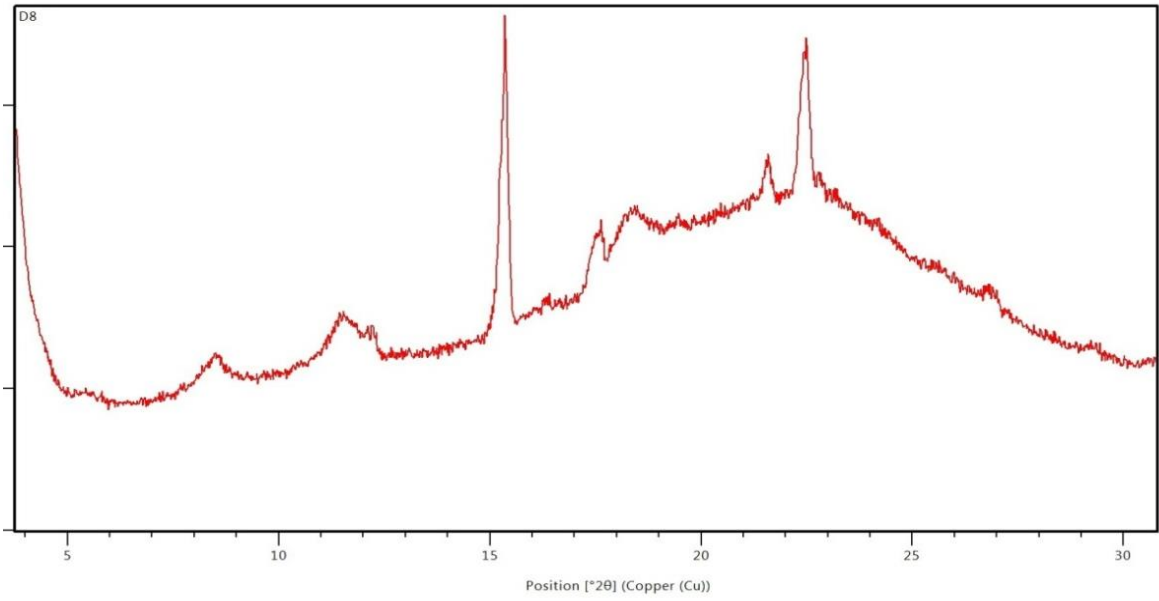
Şekil 5.13. S12(1)'in XRD kırınım deseni



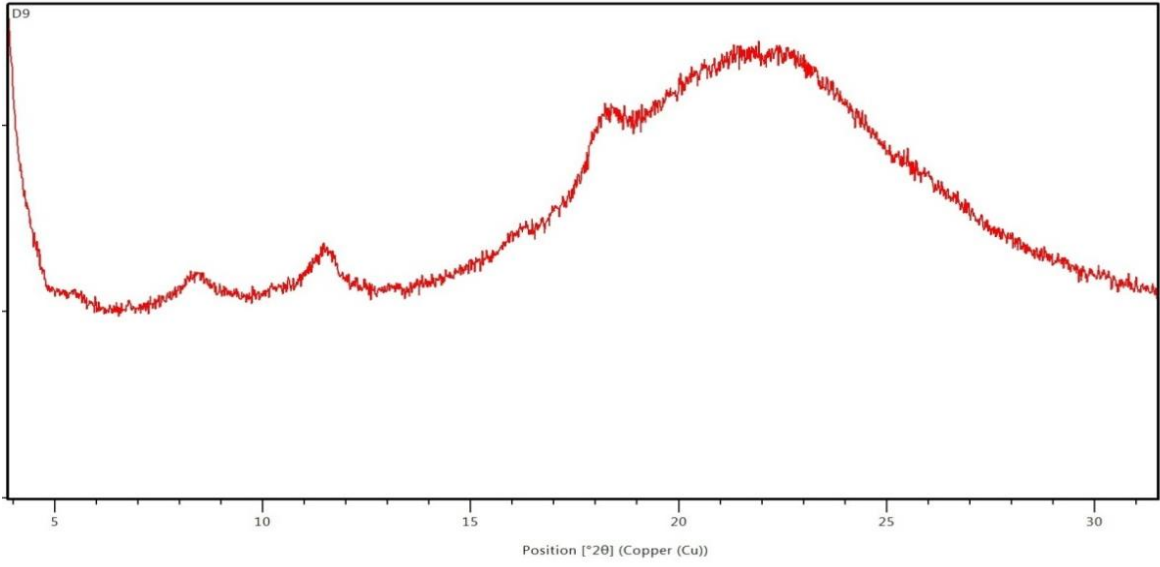
Şekil 5.14. A1(2)'nin XRD kırınım deseni



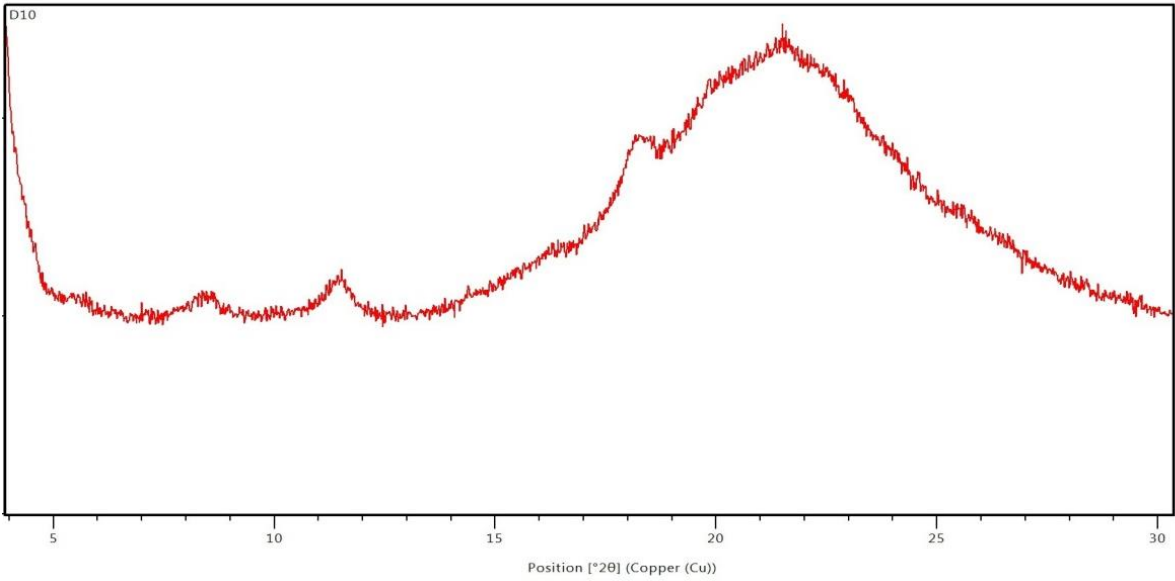
Şekil 5.15. P11(2)'nin XRD kırınım deseni



Şekil 5.16. P12(2)'nin XRD kırınım deseni



Şekil 5.17. S11(2)'in XRD kırınım deseni



Şekil 5.18. S12(2)'in XRD kırınım deseni

5.5. Su Tutma Deneyi Bulguları

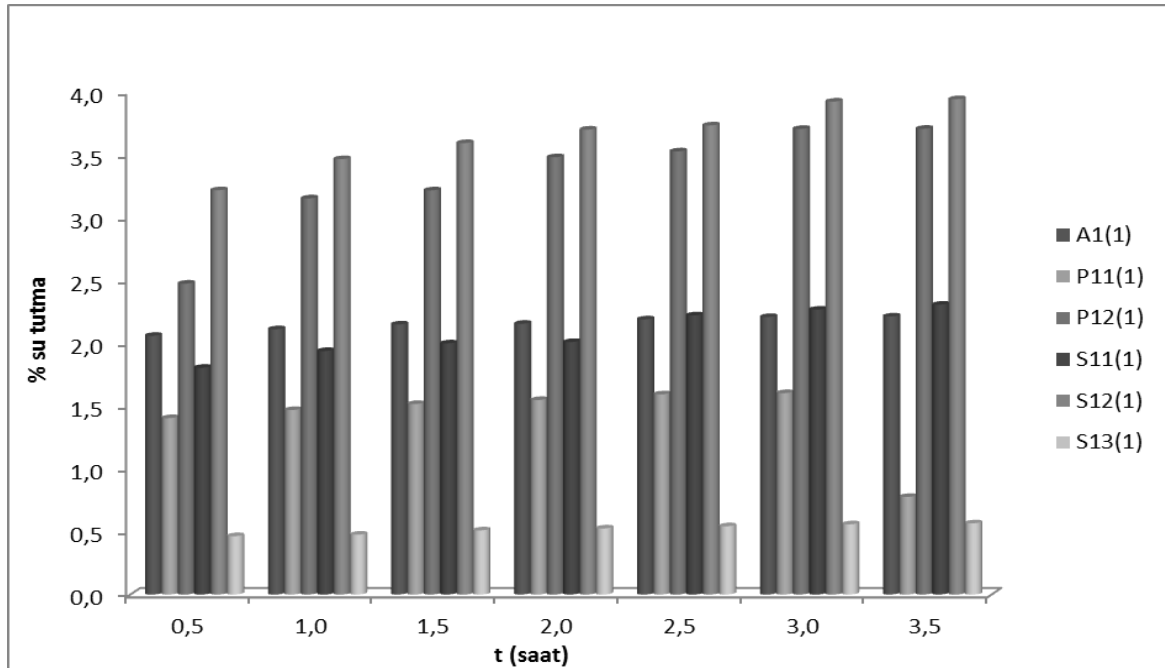
Biyokompozitlerde ihtiyaç duyulan besin maddeleri ve kimyasallar, matriks suyu içerisinde çözünür ve taşınır. Matriks yapısındaki su miktarı oldukça az olmasına rağmen matriks içindeki moleküller suyu tutarak doku içerisinde gerekli ozmotik basıncı dengelemeye çalışırlar.

Bu çalışmada, biyokompozitlerin su tutma özellikleri gravimetrik yöntem kullanılarak belirlenmiştir. Biyokompozitlerin miktarlarının zamanla değişim değerleri Çizelge 5.3 ve 5.4'te verilmiştir. Eşitlik 4.4'e göre hesaplanan, biyokompozitlerin % su tutma miktarlarının zamanla değişimi Şekil 5.19 ve 5.20'de verilmiştir.

Çizelge 5.3'ten A1(1), P11(1), P12(1), S11(1), S12(1), S13(1) biyokompozitlerinin belirli zaman dilimlerinde ölçülen kütlelerindeki değişim gözlenmektedir. Bu sonuçlardan; özellikle ilk bir saate kadar biyokompozitlerin su tutma miktarlarının hızla arttığı daha sonra artışın daha yavaşladığı ve 3-3,5 saat arasında da değişimin oldukça azaldığı görülmektedir.

Çizelge 5.3. Birinci reçete biyokompozitlerinin su tutma miktarlarının zamanla değişim değerleri

t (saat)	Biyokompozitlerin kütlesi (g)					
	A1(1)	P11(1)	P12(1)	S11(1)	S12(1)	S13(1)
0,5	0,0388	0,0194	0,1213	0,07035	0,095825	0,083088
1,0	0,1189	0,05945	0,3925	0,225975	0,309238	0,267606
1,5	0,1209	0,06045	0,45195	0,2562	0,354075	0,305138
2,0	0,1224	0,0612	0,46215	0,261675	0,361913	0,311794
2,5	0,1226	0,0613	0,49615	0,278725	0,387438	0,333081
3,0	0,12395	0,061975	0,52745	0,294713	0,411081	0,352897
3,5	0,1247	0,06235	0,52755	0,29495	0,41125	0,3531



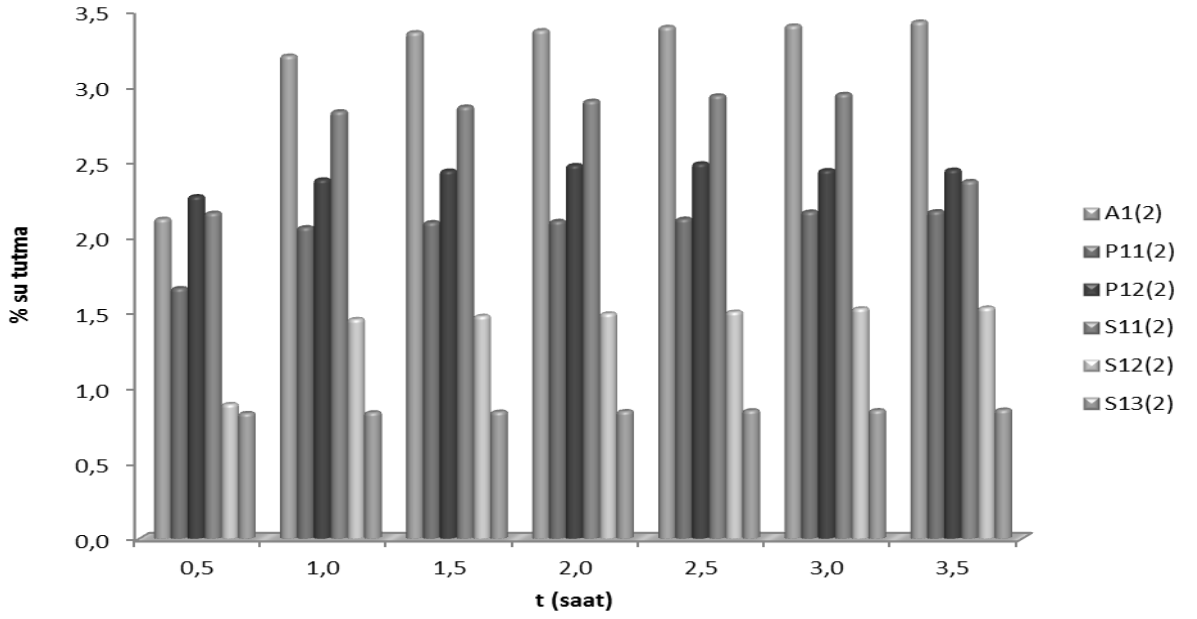
Şekil 5.19. Birinci reçete biyokompozitlerinin % su tutma miktarlarının zamanla değişimi

Silan ile işlem görmüş S12(1) ve P12(1) kompozit malzemelerinin su tutma miktarının en fazla olduğu gözlenmektedir. Buna karşılık en az artış S13(1) kompozit malzemesindedir, bu malzeme hazırlanırken destek malzemesi olarak 0,2 mm altı çay atığı kullanılmıştır. Destek malzemesinin tanecik boyutunun su tutma özelliğinde etkili olmuştur.

Çizelge 5.4. İkinci reçete biyokompozitlerinin su tutma miktarlarının zamanla değişim değerleri

t (saat)	Biyokompozitlerin kütlesi (g)					
	A1(2)	P11(2)	P12(2)	S11(2)	S12(2)	S13(2)
0,5	0,07475	0,0788	0,0562	0,1014	0,0546	0,0513
1,0	0,3093	0,23925	0,17695	0,32955	0,14045	0,13345
1,5	0,35925	0,2743	0,1799	0,33665	0,1625	0,134
2,0	0,3682	0,2774	0,183	0,3378	0,164	0,1344
2,5	0,369	0,2782	0,18495	0,3422	0,1653	0,13475
3,0	0,3712	0,27955	0,18555	0,34475	0,16595	0,1353
3,5	0,3717	0,2841	0,1862	0,34515	0,1684	0,13535

Çizelge 5.4'ten A1(2), P11(2), P12(2), S11(2), S12(2), S13(2) biyokompozitlerinin belirli zaman dilimlerinde ölçülen kütlelerindeki değişim gözlenmektedir. Bu sonuçlara göre; yine ilk bir saate kadar biyokompozitlerin su tutma miktarlarının hızla arttığı daha sonra artışın daha yavaşladığı ve 3-3,5 saat arasında da değişimin oldukça azaldığı görülmektedir.



Şekil 5.20. İkinci reçete biyokompozitlerinin % su tutma miktarlarının zamanla değişimi

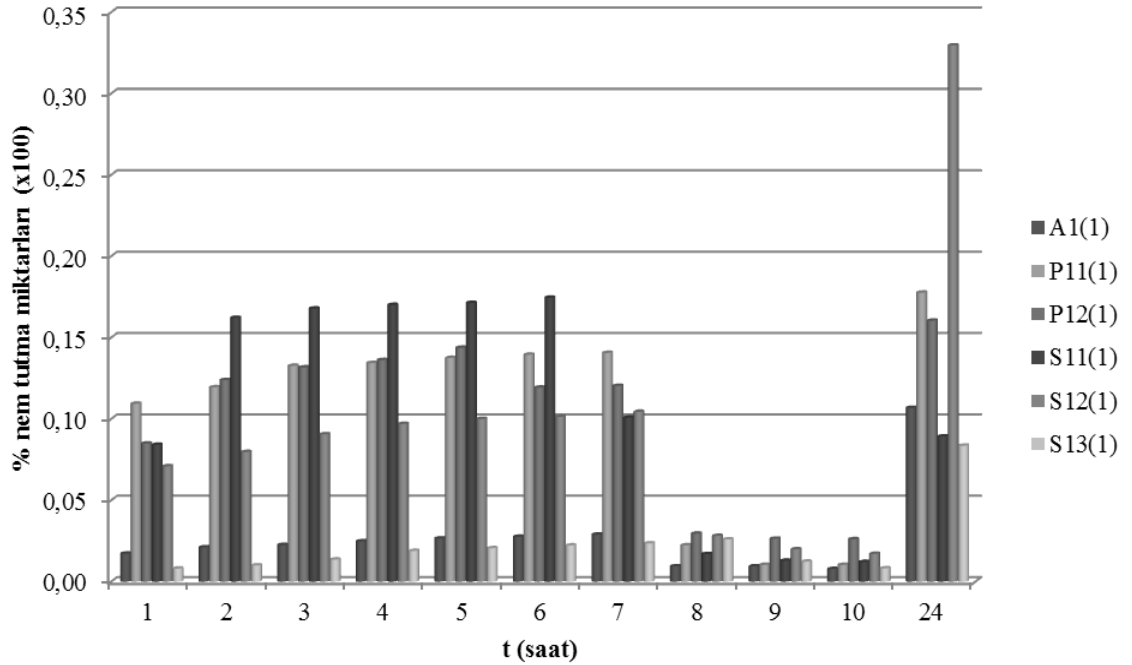
Birinci reçetede olduğu gibi silan ile ön işlem gören farklı boyutlu destek malzemesi ile hazırlanmış kompozit malzemenin en az su tutma oranına sahip olduğu görülmektedir. İkinci reçete ile hazırlanan biyokompozitlerde en yüksek % su tutma A1(2)'de görülmektedir. Bunu takiben S11(2) ve P12(2) gelmektedir.

5.6. Nem Tutma Deneyi Bulguları

Biyokompozitlerin nem tutma özellikleri gravimetrik yöntem kullanılarak belirlenmiştir. Biyokompozitlerin miktarlarının zamanla değişim değerleri Çizelge 5.5 ve 5.6'da verilmiştir. Eşitlik 4.4'e göre hesaplanan, biyokompozitlerin % nem tutma miktarlarının zamanla değişimi Şekil 5.21 ve 5.22'de verilmiştir.

Çizelge 5.5. Birinci reçete biyokompozitlerinin nem tutma miktarlarının zamanla değişim değerleri

t (saat)	Biyokompozitlerin kütlesi (g)					
	A1(1)	P11(1)	P12(1)	S11(1)	S12(1)	S13(1)
1	37,668	10,674	27,936	26,171	29,019	26,836
2	37,675	25,682	27,942	26,173	29,027	26,838
3	37,676	25,670	27,945	26,174	29,027	24,839
4	37,677	25,684	27,946	26,175	29,028	26,840
5	37,677	25,684	27,946	26,175	29,028	26,841
6	37,678	25,685	27,947	26,176	29,028	26,841
7	37,679	25,686	27,948	26,177	29,029	26,842
8	37,679	25,687	27,949	26,177	29,029	26,843
9	37,680	25,689	27,949	26,178	29,029	26,843
10	37,680	25,690	27,950	26,178	29,030	26,844
24	37,680	25,691	27,950	26,179	29,030	26,845

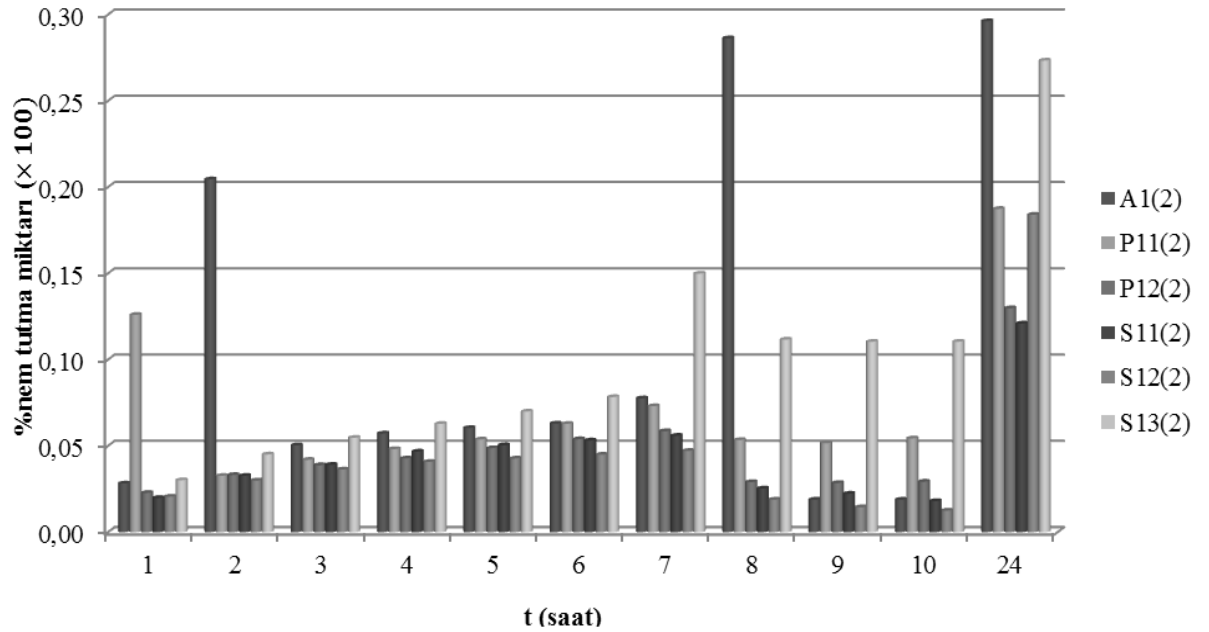


Şekil 5.21. Birinci reçete biyokompozitlerinin % nem tutma miktarlarının zamanla değişimi

24 saat sonunda en yüksek nem tutma yüzdesinin S12(1)'e ait olduğu görülmektedir. Su tutmada olduğu gibi S13(1) yine en az nem tutan malzemedir.

Çizelge 5.6. İkinci reçete biyokompozitlerinin nem tutma miktarlarının zamanla değişim değerleri

t (saat)	Biyokompozitlerin kütlesi (g)					
	A1(2)	P11(2)	P12(2)	S11(2)	S12(2)	S13(2)
1	20,366	16,086	19,290	16,359	19,645	18,002
2	20,372	16,106	19,295	16,362	19,650	18,006
3	20,325	16,091	19,297	16,365	19,652	18,008
4	20,377	16,092	19,298	16,366	19,653	18,009
5	20,378	16,093	19,298	16,367	19,654	18,010
6	20,379	16,094	19,300	16,367	19,654	18,011
7	20,330	16,096	19,301	16,368	19,655	18,011
8	20,382	16,097	19,302	16,368	19,655	18,012
9	20,383	16,099	19,302	16,369	19,655	18,012
10	20,381	16,101	19,303	16,369	19,656	18,012
24	20,382	16,102	19,304	16,370	19,656	18,013



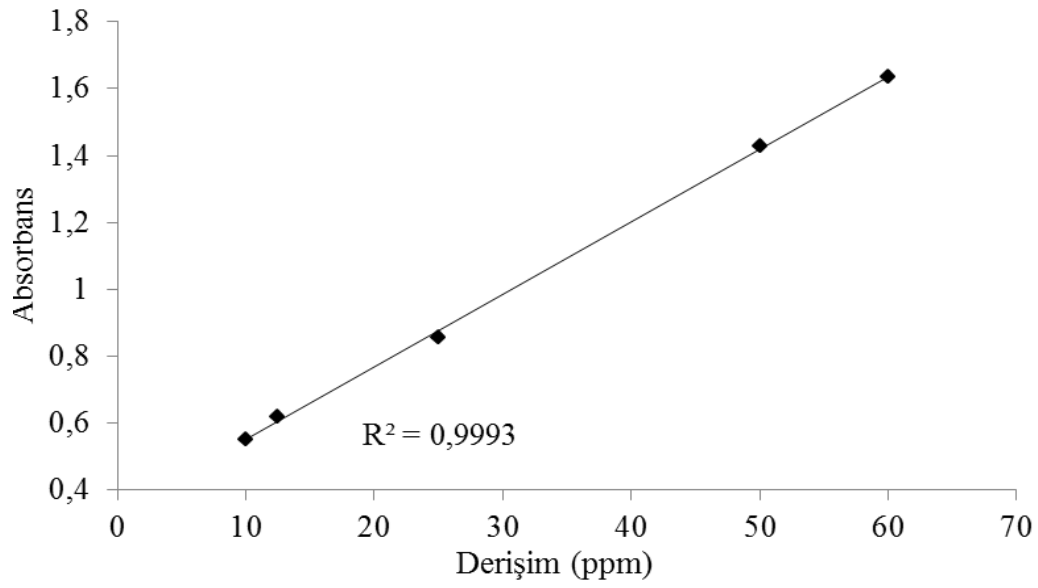
Şekil 5.22. İkinci reçete biyokompozitlerinin % nem tutma miktarlarının zamanla değişimi

24 saat sonunda hesaplanan % nem tutma miktarındaki değişimin en fazla A1(2)'de olduğu gözlenmiştir. T80 destek malzemesi eklenmeden hazırlanan kompozit malzemelerin nem tutma miktarları daha yüksek çıkmıştır. Bu durum, T80 katkı malzemesinin eklenmesinin nem tutma miktarını azalttığını göstermiştir.

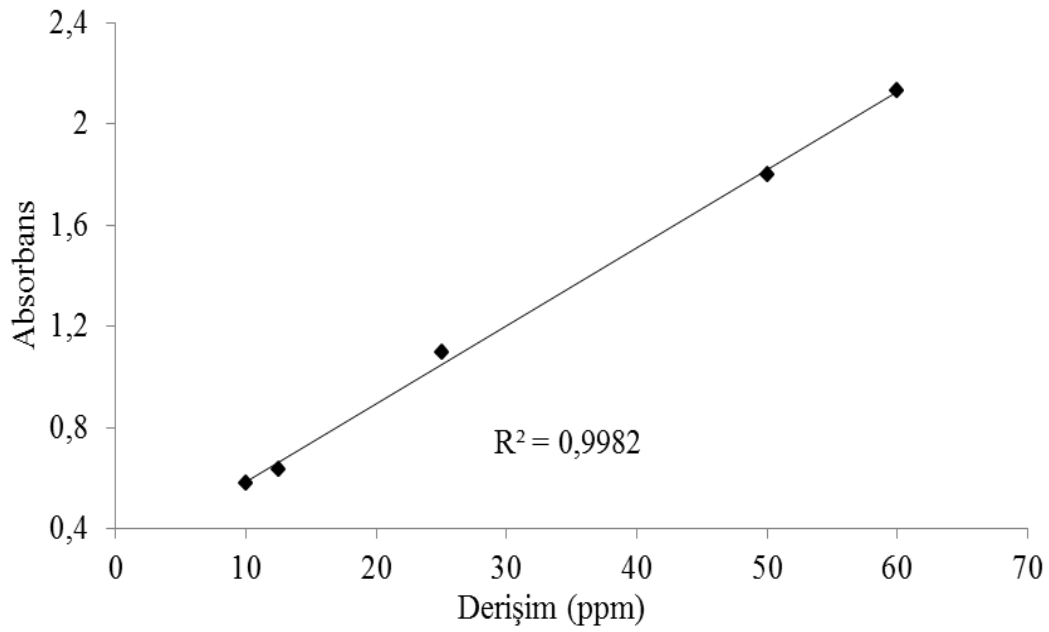
5.7. Difüzyon Deneyi Bulguları

Difüzyon deneylerinde denge durumunun oluşabilmesi için alıcı hücrenin madde moleküllerine doyması gerekmektedir. Doyma işlemi gerçekleşinceye kadar zardan maddenin difüzyon işlemi devam eder. Denge durumuna gelmeden önce, zamanla madde miktarında değişim gözlenir. Denge durumu sağlandıktan sonra ise akı değeri sabitlenir ve difüzyon hızı sabit değere ulaşır.

Destek malzemelerinin hazırlanma yöntemlerinin ve kompozit katkı maddelerinin değiştii biyokompozit malzemelerden model ilaç olarak seçilen ciprofloxacın ilacının difüzyonu incelenmiştir. Bu biyokompozit-ilacı sistemleri için difüzyon katsayıları, belirli zaman aralıklarında iki hücreden alınan örneklerin derişimlerinin değişiminden hesaplanmıştır. Derişimlere geçebilmek için UV spektroskopiden okunan absorban değerlerinin ortalaması ve çalışma doğruları kullanılmıştır. Çalışma doğruları, stok çözeltilerden belirli oranlarda seyreltmeler yapılarak hazırlanan çözeltilerin derişimlerine karşı absorbanları çizilerek elde edilmiştir (Şekil 5.23 ve 5.24).



Şekil 5.23. Verici hücre için çalışma doğrusu



Şekil 5.24. Alıcı hücre için çalışma doğrusu

Birinci ve ikinci reçeteden hazırlanan biyokompozit-ilaç sistemlerinde iki hücre için hesaplanan derişim değerleri sırasıyla Çizelge 5.7 ve 5.8'de verilmiştir.

Çizelge 5.7. Birinci reçete biyokompozit-ilaç sistemlerinde iki hücre için hesaplanan derişim değerleri

t (dk)	A1(1)		P11(1)		P12(1)		S11(1)		S12(1)		S13(1)	
	V* (ppm)	A* (ppm)	V (ppm)	A (ppm)	V (ppm)	A (ppm)	V (ppm)	A (ppm)	V (ppm)	A (ppm)	V (ppm)	A (ppm)
20	52,94	38,42	38,83	26,22	36,25	20,84	32,15	13,43	36,21	11,91	25,65	20,97
40	52,01	38,97	38,70	26,64	23,76	20,97	25,56	13,79	30,91	14,24	24,69	21,14
60	51,92	39,13	38,14	26,77	24,41	21,52	21,09	15,57	30,49	14,92	24,04	21,27
80	51,74	39,36	35,56	27,54	23,35	22,40	21,23	16,12	26,94	16,28	23,26	21,94
100	51,60	39,71	33,17	27,71	20,49	23,08	20,59	16,38	26,21	16,64	23,03	22,50
120	50,91	39,32	32,84	27,96	18,74	23,14	20,26	16,83				
140	50,82	39,36	32,38	28,58	18,37	23,08	19,99	16,99				
160	50,45	39,39	29,29	29,03	17,59	23,14	19,66	17,35				
180	50,12	39,42	28,88	31,43	16,94	23,30	19,48	20,42				
200	49,48	39,45	24,73	32,27	16,71	24,11	18,79	21,39				
220	49,39	39,49	24,00	32,69	15,98	27,45	18,42	21,98				
240	48,74	39,52	21,74	32,85	15,01	27,67	13,76	26,86				
260	48,60	39,55	21,28	33,40	14,46	27,74	14,46	27,74				
280	48,28	39,58	21,65	33,69	13,72	28,22	13,72	28,22				
300	47,87	39,61	21,88	33,95	13,30	28,32	13,30	28,32				
320					13,12	28,74	13,12	28,74				
340					12,80	29,23	12,80	29,23				
380							12,57	30,10				
400							11,83	30,55				
420							11,46	30,88				
440							11,18	30,91				

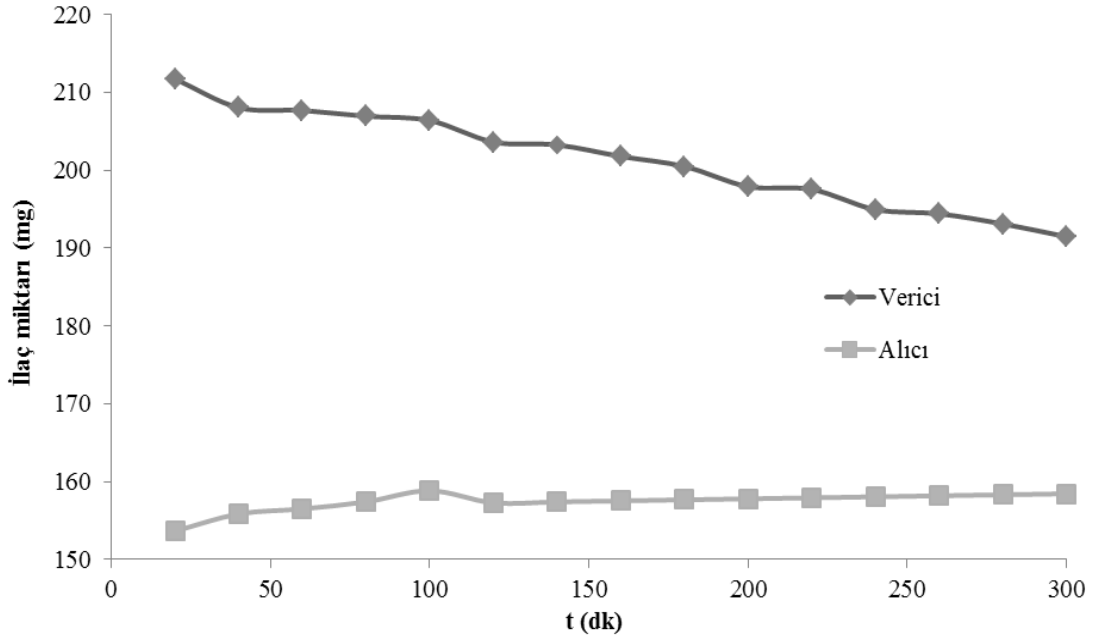
*: V ve A sırasıyla verici ve alıcı hücrelerden alınan örneklerin derişimlerini temsil etmektedir.

Çizelge 5.8. İkinci reçete biyokompozit-ilaç sistemlerinde iki hücre için hesaplanan derişim değerleri

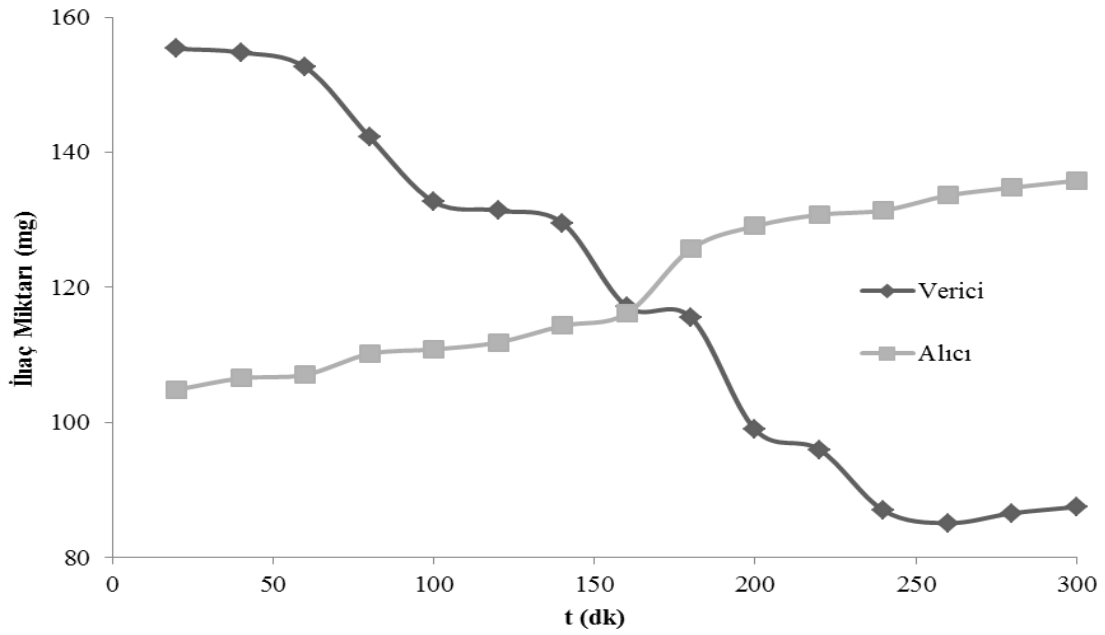
t(dk)	A1(2)		P11(2)		P12(2)		S11(2)		S12(2)		S13(2)	
	V* (ppm)	A* (ppm)	V (ppm)	A (ppm)	V (ppm)	A (ppm)	V (ppm)	A (ppm)	V (ppm)	A (ppm)	V (ppm)	A (ppm)
60	36,99	15,70	42,38	16,54	36,12	16,31	42,98	20,97	36,44	24,89	35,42	24,37
120	32,98	16,64	41,14	18,39	25,52	17,38	40,08	23,53	34,13	23,95	32,71	24,40
180	29,34	16,73	39,94	20,91	21,41	18,71	39,20	24,73	34,09	24,02	30,49	24,44
240	27,64	17,03	39,20	21,39	21,37	18,81	35,19	24,79	31,74	23,05		
300	27,08	17,38	37,68	21,69	20,63	19,00	33,72	24,95	30,68	23,11		
360			36,99	21,75			33,86	25,18	30,12	23,21		
420			36,30	21,62			31,97	25,34	28,83	23,43		
480			36,12	22,14			31,41	25,44	25,06	23,63		
540			35,56	22,33			31,05	25,73	24,32	23,85		
600							31,28	25,83	24,13	24,24		

*: V ve A sırasıyla verici ve alıcı hücrelerden alınan örneklerin derişimlerini temsil etmektedir.

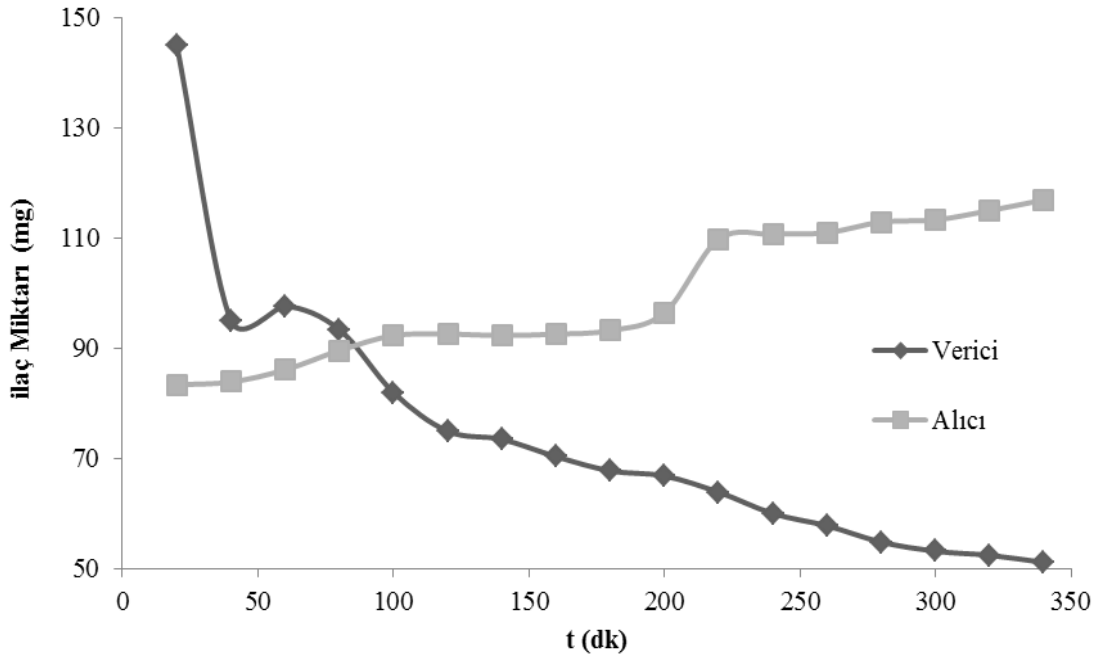
İlaç derişiminin ilerleyen zamanla verici hücrede azalması ve alıcı hücrede artması, beklenen ve bu çalışmada da gözlenen bir davranıştır. Çalışılan her biyokompozit için hücrelerdeki ilaç miktarının zamanla değişimi Şekil 5.25-36'da verilmiştir. P11(1), P12(1) ve S11(1) biyokompozitlerinin verici ve alıcı hücre profillerinden vericideki miktara alıcıda yaklaşıldığı gözlenmektedir. Diğerlerinde ise deney başlatıldıktan sonraki verici hücrenin ilk ölçümü ve alıcı hücrenin son ölçüm miktarı eşlenmeden örneklerde yırtılma meydana gelmiştir. 2. reçetedeki biyokompozitlerin dayanım süresi daha fazla olmakla birlikte bu eşlenmenin yakalanamaması, ilacın biyokompozit üzerinde tutulma eğiliminin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.



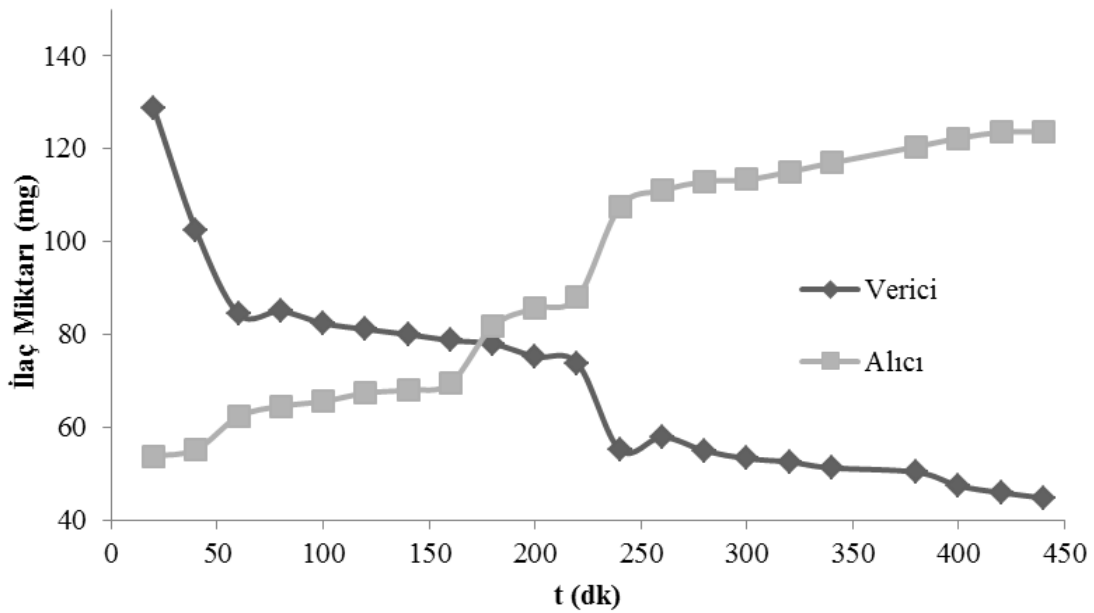
Şekil 5.25. A1(1) Biyokompoziti için hücrelerdeki ilaç miktarının zamanla değişimi



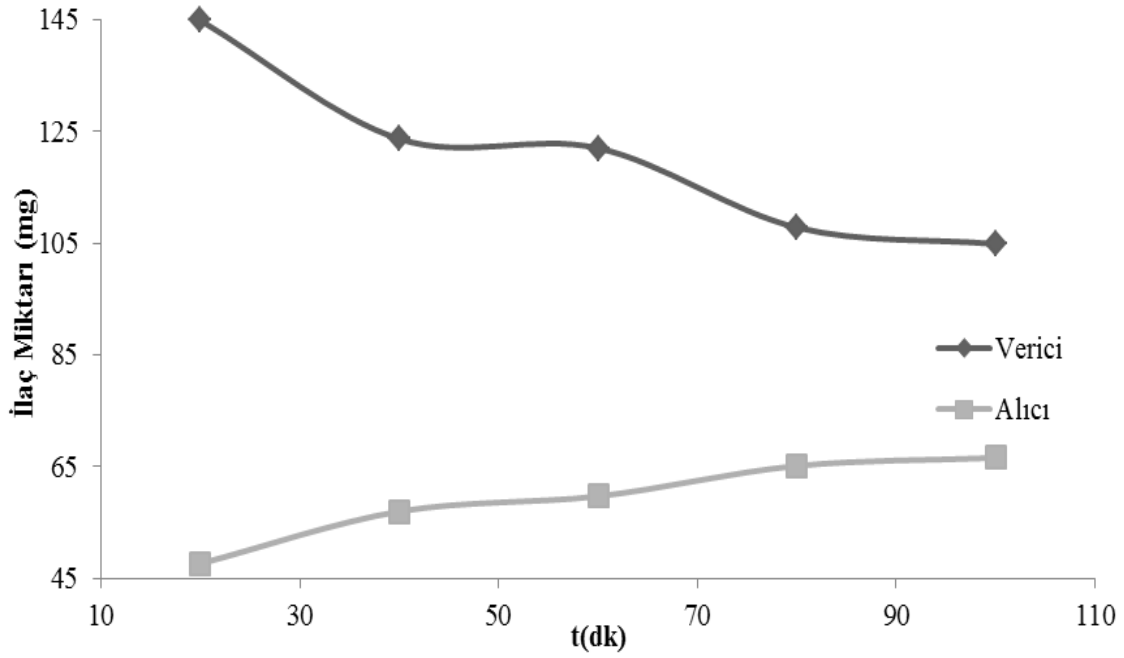
Şekil 5.26. P11(1) Biyokompoziti için hücrelerdeki ilaç miktarının zamanla değişimi



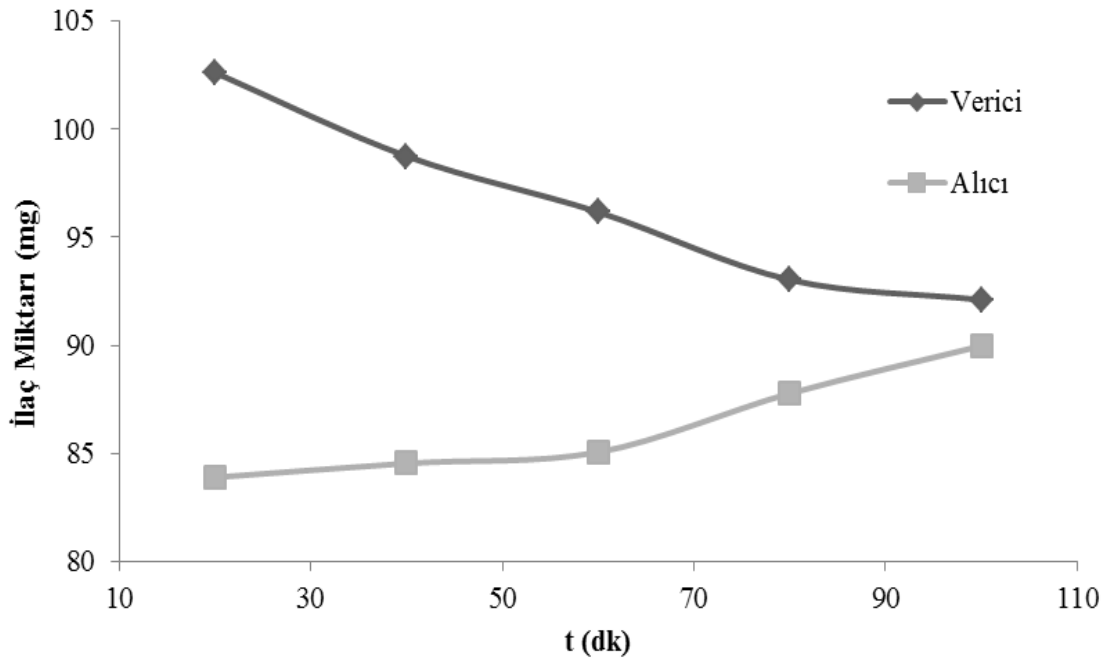
Şekil 5.27. P12(1) Biyokompoziti için hücrelerdeki ilaç miktarının zamanla değişimi



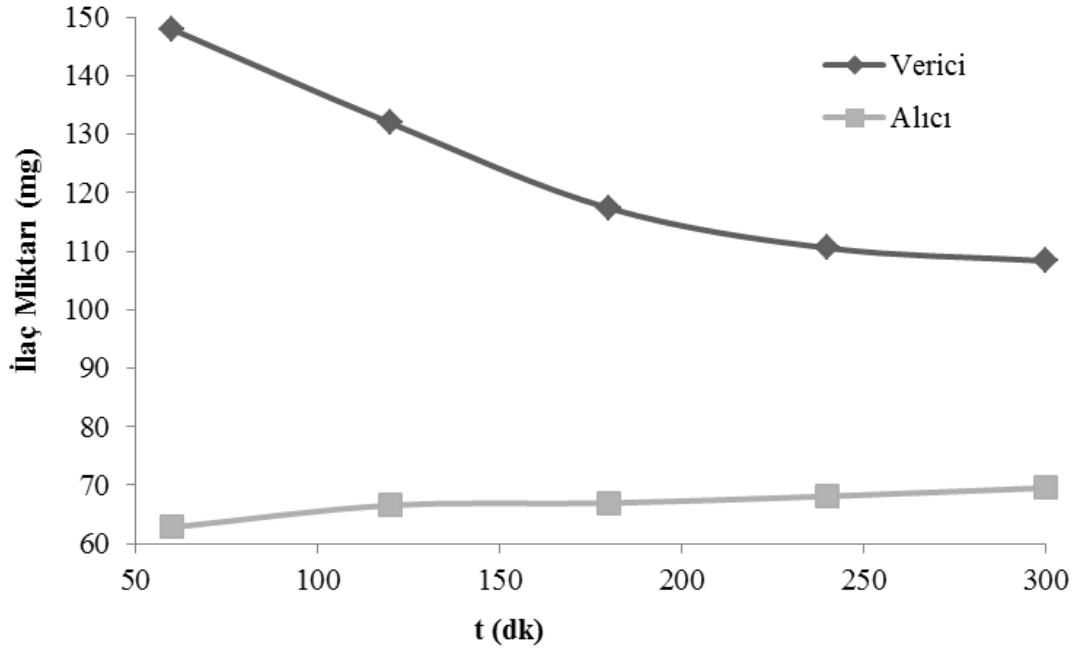
Şekil 5.28. S11(1) Biyokompoziti için hücrelerdeki ilaç miktarının zamanla değişimi



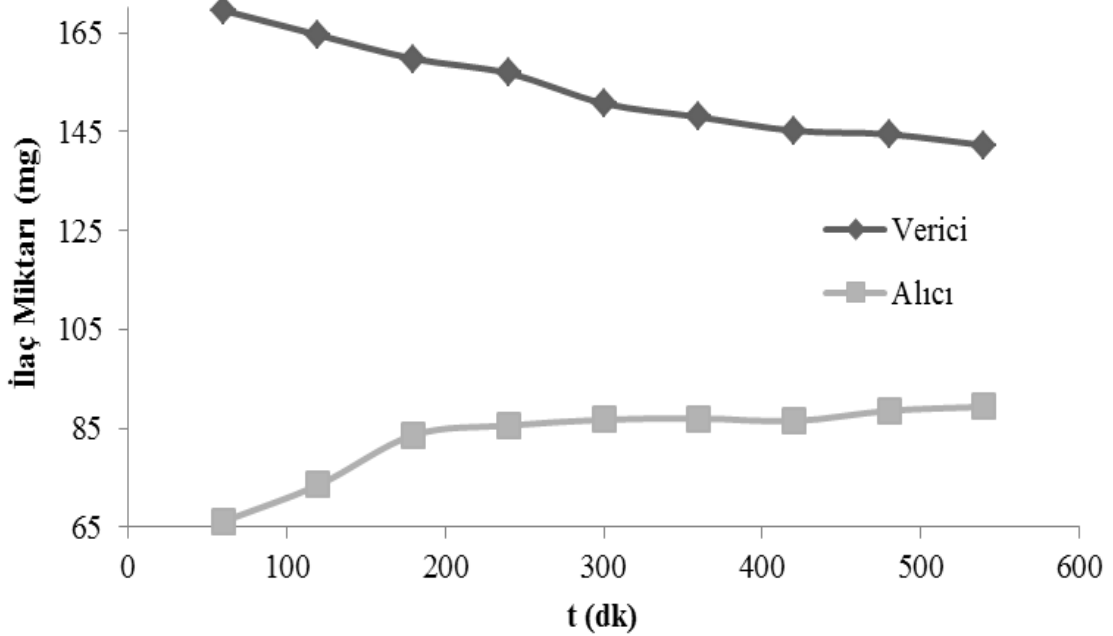
Şekil 5.29. S12(1) Biyokompoziti için hücrelerdeki ilaç miktarının zamanla değişimi



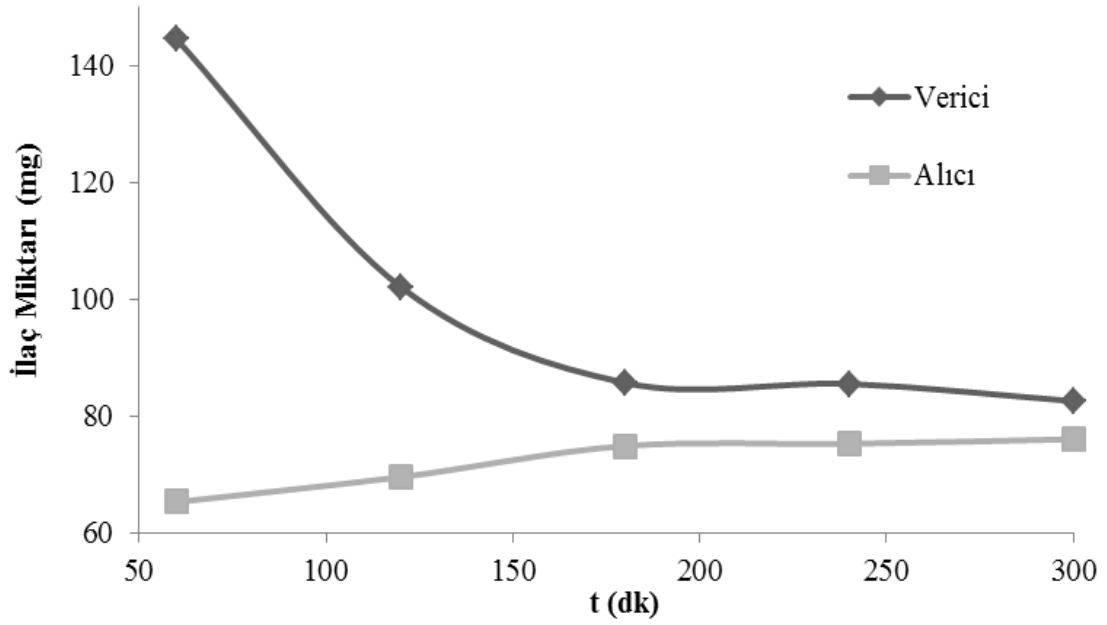
Şekil 5.30. S13(1) biyokompoziti için hücrelerdeki ilaç miktarının zamanla değişimi



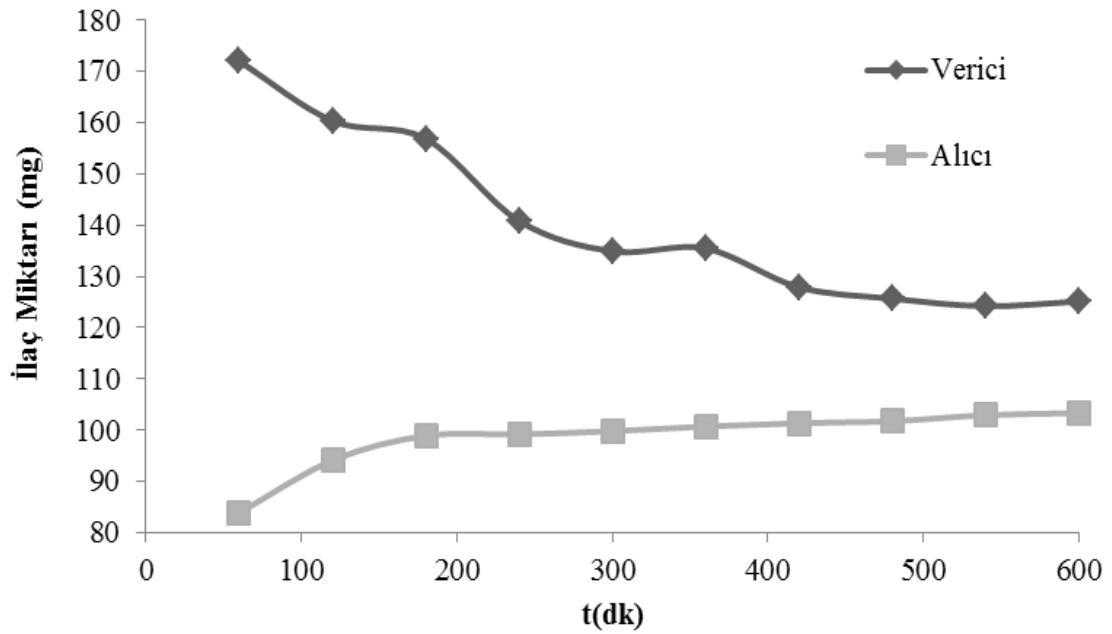
Şekil 5.31. A1(2) Biyokompoziti için hücrelerdeki ilaç miktarının zamanla değişimi



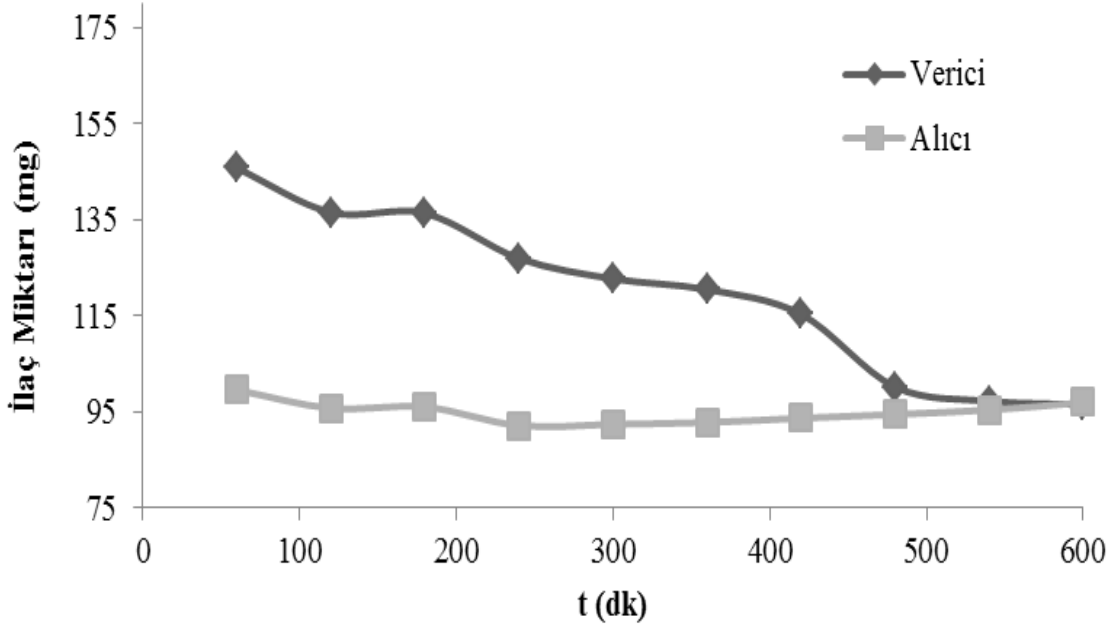
Şekil 5.32. P11(2) Biyokompoziti için hücrelerdeki ilaç miktarının zamanla değişimi



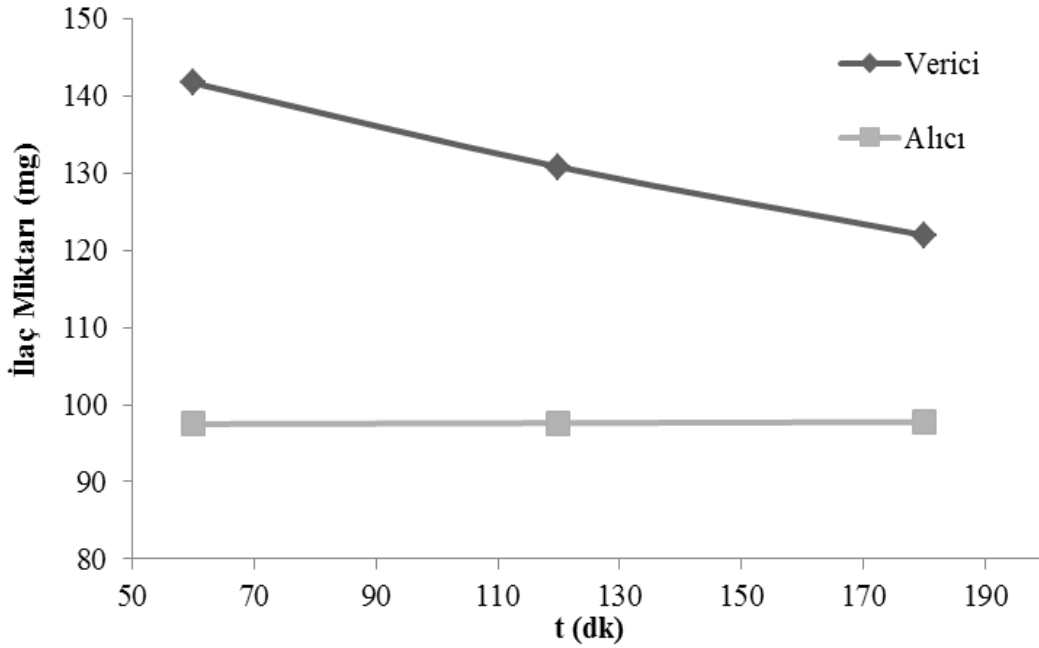
Şekil 5.33. P12(2) Biyokompoziti için hücrelerdeki ilaç miktarının zamanla değişimi



Şekil 5.34. S11(2) Biyokompoziti için hücrelerdeki ilaç miktarının zamanla değişimi

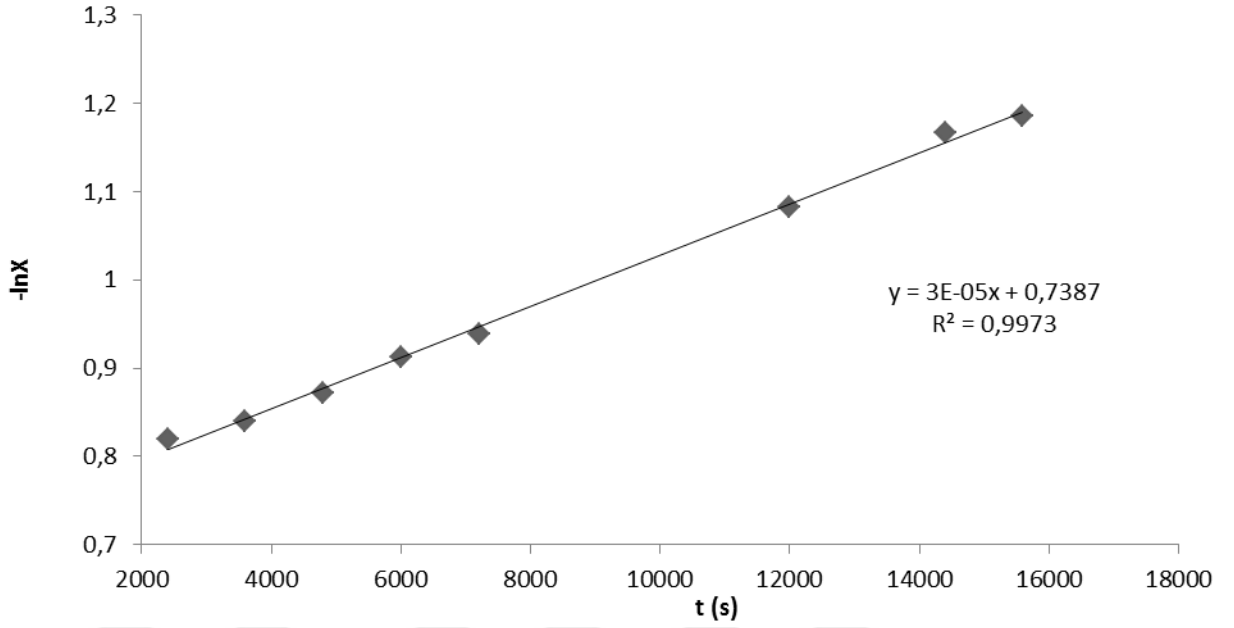


Şekil 5.35. S12(2) Biyokompoziti için hücrelerdeki ilaç miktarının zamanla değişimi



Şekil 5.36. S13(2) Biyokompoziti için hücrelerdeki ilaç miktarının zamanla değişimi

Ciproflaxacin ilacının biyokompozitlerden yara sıvısına benzer hazırlanan ortama yayılması sürecinde difüzyon katsayılarının belirlenmesi için kullanılacak olan eğim zamana karşı $-\ln X$ değerlerinin grafiğe yerleştirilmesi ile bulunabilmektedir. Bu grafik için örnek Şekil 5.37'de verilmiştir.



Şekil 5.37. Zamana karşı $-\ln X$ değerlerinin değişimine bir örnek (A1(1) biyokompoziti)

Birinci ve ikinci reçete biyokompozitleri-ilaç sistemleri için hesaplanan difüzyon katsayıları Çizelge 5.9'da verilmiştir.

Çizelge 5.9. Birinci ve ikinci reçete biyokompozit-ilaç sistemleri için hesaplanan difüzyon katsayıları

1. reçete biyokompozitleri	A1(1)	P11(1)	P12(1)	S11(1)	S12(1)	S13(1)
Difüzyon katsayısı (cm^2/s)	$4,68 \cdot 10^{-7}$	$1,14 \cdot 10^{-5}$	$5,62 \cdot 10^{-5}$	$6,31 \cdot 10^{-7}$	$9,44 \cdot 10^{-7}$	$4,36 \cdot 10^{-6}$
2. reçete biyokompozitleri	A1(2)	P11(2)	P12(2)	S11(2)	S12(2)	S13(2)
Difüzyon katsayısı (cm^2/s)	$4,18 \cdot 10^{-7}$	$6,22 \cdot 10^{-7}$	$1,21 \cdot 10^{-6}$	$1,99 \cdot 10^{-6}$	$2,72 \cdot 10^{-7}$	$1,52 \cdot 10^{-6}$

Çizelge 5.9'daki 1. ve 2. reçete biyokompozitleri-ilaç sistemleri için hesaplanan difüzyon katsayılarının çoğunluğunun $10^{-6} - 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ aralığında oldukları görülmektedir.

Yalnızca 1. reçete biyokompozitlerinden peroksit ve alkali+peroksit ile ön işlem yapılmış destek malzemesi ile hazırlanan malzemeler-ilaç sistemleri için elde edilen difüzyon katsayıları 10^{-5} cm²/s düzeyindedir. Bu sonuca göre çalışılan ilacın P11(1) ve P12(1) biyokompozitlerinden yayınlığının diğer malzemeler arasında en yüksek değere sahip olduğu belirlenmiştir. Bunun yanında alkali+diğer madde ile ön işlem yapılmış destek malzemeleri ile hazırlanan kompozitler (P12(1), S12(1), P12(2)) için elde edilen difüzyon katsayısı değerleri de alkali ile ön işlem yapılmamışlara (P11(1), S11(1), P11(2)) oranla daha yüksektir. Sonuçlar arasında dikkat çeken başka bir bulgu; alkali+silan ile ön işlem yapılmış ve daha küçük boyuttaki destek malzemesi ile hazırlanan biyokompozitler (S13(1) ve S13(2)), aynı işlem yapılmış büyük boyutlu destek malzemesinden elde edilen biyokompozitlere (S12(1) ve S12(2)) oranla daha yüksek değerler sergilemekte olduğudur. Bu sonuçla, destek malzemesinin boyutunun kompozitin özelliklerini etkilediği ve kompozit hazırlamada önemli bir parametre olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca çizelgede 1. reçete ve 2. reçete biyokompozitleri-ilaç sistemleri için difüzyon katsayıları karşılaştırıldığında; ilacın 2. reçete biyokompozitlerinden (S11(2) hariç) yayınlığının biraz daha düşük olduğu gözlenmektedir. Bu sonucun, 2. reçeteye eklenen katkı maddesinden kaynaklandığı söylenebilir.

Sonuç olarak; bu katkı maddesi, difüzyon katsayısı değerleri açısından reçeteler arasında çok büyük bir fark oluşturmasa da difüzyon katsayısı belirleme deneyleri boyunca 2. reçete kompozitleri ile yapılan çalışmalarda elde edilen verilerin daha uzun süre (Çizelge 5.7 ve 8'de süreler incelenebilir.) kararlı ve kompozitlerin daha dayanıklı olduğu görülmüştür. Daha uzun süre güvenli kullanım ortamı sunduğu düşünüldüğünde iki reçete için elde edilen difüzyon katsayıları arasındaki fark göz ardı edilebilir düzeydedir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, atık doğal liflerden polimer biyokompozit malzemeler hazırlanmıştır. Atık doğal lif olarak üretim sonrası çay atığı destek malzemesi olarak, doğal bir polimer olan kitosan ise matris malzemesi olarak seçilmiştir. Daha sonra alkali, peroksit ve silan ile işlem görmüş atık doğal lif destek malzemeleri hazırlanmıştır. Kompozit hazırlamada katkı malzemesi olarak, gliserin ve Tween80 eklenmiştir. Kompozit hazırlamada iki ayrı reçete uygulanmıştır. Birinci reçetede kompozitlere sadece gliserin katkı malzemesi eklenirken, ikinci reçetede kompozitlere gliserin ve Tween80 katkı malzemeleri eklenip oniki ayrı polimer kompozit malzeme hazırlanmıştır.

Öncelikle çay atığının ham selüloz, lignin ve ekstraktif madde içerikleri belirlenmiş, ham selüloz ve lignin miktarının yüksek olduğu görülmüştür. Hazırlanan kompozit malzemelerin FTIR spektrumları, SEM görüntüleri ve XRD desenleri incelenmiştir. FTIR spektrumlarında alkali, peroksit, alkali+peroksit, silan ve alkali+silan ile ön işlem yapılmış destek malzemesi katılarak 1. ve 2. reçeteden hazırlanan biyokompozitlerde kitosanın ve çay atığının karakteristik bandları görülmüştür. Biyokompozitlerin yapısında destek malzemesi ve matris malzemesinin olduğu kanıtlanmıştır. Biyokompozitlerin XRD kırınım desenleri ve SEM görüntülerinde; destek ve katkı malzemelerinin dağılımları, biyokompozit yüzey pürüzlülüğü üzerine etkileri incelenmiştir. 2. reçete kompozit malzemelerinde gözenekli yapının biraz daha azaldığı görülmüştür. Su tutma analizlerinde, 2. reçete kompozit malzemelerinde su ve nem tutma miktarlarında daha az miktarda artış olduğu göze çarpmıştır. 2. reçete katkı malzemesi varlığı, kompozitlerin su ve nem tutma miktarını azaltmıştır.

Atık doğal lifler kullanılarak hazırlanan biyokompozit malzemelerin yara örtüsü olarak kullanılabilirliğinin araştırılması için biyokompozit-ilaç sistemleri için difüzyon katsayıları da hesaplanmıştır.

Biyokompozit-ilaç sistemleri için hesaplanan difüzyon katsayılarından peroksit ve alkali+peroksit ön işleme yapılmış 1. reçeteden hazırlanan kompozitlerin en yüksek değere sahip olduğu belirlenmiştir. Parçacık boyutunun difüzyon katsayısına etkisi ise küçük boyutta hazırlanan biyokompozitlerin, büyük boyutlu biyokompozitlere oranla daha yüksek değerlere sahip olduğu gözlenmiştir. Biyokompozit-ilaç sistemleri için hesaplanan difüzyon katsayılarından 1. ve 2. reçete biyokompozitlerin ilaç yayınlılığı karşılaştırıldığında 2. reçetede ki değerlerin, 1. reçeteye göre biraz daha düşük olduğu görülmüştür. Katkı maddesinden dolayı difüzyon katsayısı azalmıştır fakat çok büyük farklar oluşturmamıştır. Sonuç olarak, 1. ve 2. reçetede hazırlanan biyokompozitlerin difüzyon katsayıları arasındaki fark göz ardı edilebilirdir ancak, difüzyon deneylerinde 2. reçetede ki biyokompozitlerin 1. reçetede ki biyokompozitlere göre daha kararlı oldukları ve daha uzun süre dayandıkları görülmüştür. Ayrıca, biyokompozit-ilaç sistemleri için difüzyon katsayıları hesaplanmasıyla ilacın biyokompozitlerden yayıldığı belirlenmiş ve bu biyokompozitlerin yara örtüsü olarak kullanımının önerilebileceği düşünülmüştür.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Acun S., 2000, Yüksek Dayanımlı Beton Üretiminde Dizayn Parametresi Olarak Lifsel İrdelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul,s. 9.
- Agarwall B.D., Broutman L.J.. 1980, Analysis and Performance of Fiber Composites. John Wiley & Sons, New York, s. 355.
- Ardanuy, M., Algaba, I., Garcia-Hortal, J.A., Lopez-Gil, A., Rodriguez-Perez, M.A., 2010, Morphology and Mechanical Properties of Biocomposites Based on Thermoplastic Starch and Cellulosic Fibers from Agricultural Residues, IV. International Technical Textiles Congress.
- Aricasoy, O., 2006, Kompozit Sektör Raporu, İstanbul Ticaret Odası,s. 4.
- Augustine, P., Kuruvilla J., Sabu, T., 1997, Effect of Surface Treatments on the Electrical Properties of Low-density Polyethylene Composites Reinforced with Short Sisal Fibers, Composites Science and Technology, 51, s. 67-79.
- Bledzki, A.K., Gassan, J., 1999, Composites reinforced with cellulose based fibres. Prog Polym Sci, 24, s. 221–74.
- Bogoeva, G.G., Avella, M., Malinconico, M., Buzarovska, A., Groydanov, A., Gentile, G., Errico, M.E., 2007, Natural Fiber Eco- Composites, Polymer Composites, 28, s. 98-107.
- Boonsongrit, Y., Mueller, W. B., Mitrevej, A., 2008, Characterization of drug-chitosan interaction by H NMR, FTIR and isothermal titration calorimetry, European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 69, s. 388-395.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Broutman, L.J., Krock, R.H., 2000, Modern Composite Materials, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts
- Cheung, H., Ho M., Lau K., Cardona, F., Hui D., 2009, Natural fibre-reinforced composites for bioengineering and environmental engineering applications, Composites Part B: Engineering, 40, s. 655-663.
- Cho Y.W., Chung S.H., Yoo G., Ko S. W., 1999, Water soluble chitin as a wound healing accelerator, Biomaterials, 20, s. 2139-2145.
- Demiral, İ., 2004, Gıda sanayi atıklarından biyoyakıt eldesi, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 160
- Demirbaş, A., 2002, Biyokütleden piroliz ve gazlaştırma ile oluşan gaz ürünleri: etkileri hidrojen verimi üzerinde katalizör. Enerji Convers. Yntm. 43,s. 897-909.
- Ellakwa A.E., Shortall A.C., Marquis P.M., 2002, Influence of fiber type and wetting agent on the flexural properties of an indirect fiber reinforced composite. J Prosthet Dent 88, s. 485-90.
- Evstatiev, M., Fakirov, S., Kirasteva, B., Cunha, A.M., 2002, Recycling of poly(ethylene terephthalate) as polymer-polymer composites, Polymer Engineering and Science, 10, s. 105-114.
- Freilich M.A., Karmaker A.C., Burstone C.J,1998, Goldberg AJ. Development and clinical applications of a light polymerized fiber-reinforced composite. J ProsthetDent 80,s. 311.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Freilich M.A., Meiers J.C., Duncan J.P., Goldberg A.J., 2000, Fiber Reinforced Composites In Clinical Dentistry. First Edition, Quintessence Publishing Co Inc, Hong Kong, 1-7.

Gay, D., Hoa, V.S., Tsai, W.S., 2003, Composite Materials, Crc Press, New York. s. 26-75.

Halliwell R., 2015, Harakeke (phormium tenax) fibre–waste plastics blend composites processed by screwless extrusion, University of Auckland, s. 645–649.

Harding, K.G., Morris, H.L., Patel G.K., 2002, Science, medicine and the future: healing chronic wounds, 324, s. 160.

Harmancıoğlu, M., Yazıcıoğlu, 1979, G., Bitkisel Lifler, Ege Üniversitesi, Tekstil Fakültesi Yayınları, No:3.

Horncastle, J., 1995, Wound dressings: Past, present, and future. Medical Device Technology, s. 30–36.

Hsu, S., Wang, M., Lin, J., 2012, Biocompatibility and antimicrobial evaluation of montmorillonite/chitosan nanocomposites, Applied Clay Science, 56, s. 53-62.

http1: <http://www.turkchemonline.com/Haber/Dogal-Fiber-ve-Biyoplastik-Kullanarak-Cevreci-Cozu.html> (15.04.2016)

http2: <http://www.naturalfibres2009.org/en/iynf/sustainable.html> (17.04.2016)

http3: <https://www.saglikaktuel.com/bitki-ansiklopedisi-cay-nedir-faydalari-nelerdir-1502.htm> (21.06.2017)

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

http4:<https://www.sabah.com.tr/cay-nedir-faydalari-nelerdir> (21.06.2017)

http5: <https://www.gelgez.net/saglik-sac-cilt-icin-siyah-cayin-faydalari/> (18.01.2018)

http6: <https://morbilgi.com/cayin-faydalari/> (20.01.2018)

http7: <https://www.faydalarizararlari.com/cayin-faydalari/> (20.01.2018)

http8:<https://www.medikalakademi.com.tr/12-maddede-siyah-cayin-faydalari/>
(18.01.2018)

http9:<https://www.haber61.net/saglik/cayin-saglik-acisindan-onemi-h50153.html>
(25.03.2018)

http10:<https://www.antioksidan.info/antioksidanicecekler/antioksidanbitkicaylari/siyah-cay>
(25.03.2018)

Jashi, S.V., Drzal, L.T., Mohanty, A.K., Arora, S., 2004, Are Natural Fiber Composites Enviromentally Superior to Glass Fiber Reinforced Composites, Composites Part A , 35, s. 371-376.

Jayamol G., Sreekala, M.S., Thomas, S., 2001, A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites,Article in Polymer Engineering and Science, 41, s.1471 – 1485.

Kawakami, T., Antoh, M., Hasegawa, H., Yamagishi, T., Ito, M., Eda, S., 1992, Experimental study on osteoconductive properties of a chitosan-bonded hydroxyapatite self-hardening paste, Biomaterials, 13, s.759-763.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Keener T.J., Stuart R.K., 2004, Brown TK. Maleated coupling agents for natural fibre composites. *Composites: Part A*, 35, s.57–62.
- Kennedy, J.F., Knill, C.J., Thorley, M., , F. Kennedy, G. O. Phillips, P. A. Williams, H. Hatakeyama, 2001, Natural polymers for healing wounds, *Recent advances in environmentally compatible polymers*, Cambridge: Woodhead Publishing Limited, s.97–104.
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H-P.,Bohn, A., 2005, Cellulose:Fascinating Biopolymer and sustainable raw material, *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 3358-3393.
- Krasko, M.Y., Golenser J., Nyska A., Nyska,M., Brin Y.S., Domb, A.J., 2007, Gentamicin extended release from an injectable polymeric implant *Journal of Controlled Release*, 117, s. 90–96.
- Lin, S.Y., Chen, K.S., Run-Chu L., Purna, S.K., Babu, M., Burns, Kannon, G.A., Garrett A.B., 2001, Moist wound healing with occlusive dressings, *A Clinical Review, Dermatol Surg* , *Biometarials* 21, s. 583–590.
- Li, X., Tabil, L.G., Panigrahi, S., 2007, Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: a review, *J Polym Environ.*, 15, s.25-33.
- Madeja, A.S., Welna, M., Zyrnicki, W., 2013, Multi-Element Analysis, Bioavailability and Fractionation of Herbal Tea Products, *J. Braz. Chem. Soc.*, 24, s.777-787.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Mah'e, A., Faye, O., Thiam N. H., Ly, F., Konar'e, S.H., K'eita, A.K., Traor'eb, R.H., 2005, Definition of an algorithm for the management of common skin diseases at primary health care level in sub-Saharan Africa., *Trans R Soc Trop Med Hyg*, 99, s. 39–47.
- Mandalia, T., Bergaya, F., 2006, Organoclay mineral-melted polyolefin nanocomposites effect of surfactant/CEC ratio, *J. Phys. Chem. Solids*, 67, s. 836–845.
- Mazlumdar, S.K., 2002, *Composites Manufacturing: Material, Product and Process Engineering*. CRC Pres, Boca Raton London New York Washington.
- Miller T.E., 1993, A new material for periodontal splinting and orthodontic retention. *Compend Cond Educ Dent*, 14, s. 800-12.
- Mogosanu, GD., Grumezescu, A.M., 2014, Natural and synthetic polymers for wounds and burns dressing, *Int J Pharm.*, 463, s.127-36.
- Mohanty, A.K., Misra, M., Hinrichsen, G., 2000, Biofibres, Biodegradable Polymers and Biocomposites: An Overview”, *Macromolecular Materials and Engineering*, 276-277,s. 1-24.
- Montazer, M., Afjeh, G., 2007, Simultaneous X-Linking and Antimicrobial Finishing of Cotton Fabric, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 103, s. 178-185.
- Pandey J.K., Misra M., Mohanty A.K., Drzal L.T., 2005, Recent advances in biodegradable nanocomposites, *J Nanosci Nanotechnol* , 5, s. 497–526.
- Pirbazari, A.E, Pargami, N.R., Ashja, N., Emami, M.S., 2015, Surfactant-coated Tea Waste: Preparation, Characterization and its Application for Methylene Blue Adsorption from Aqueous Solution, *J Environ Anal Toxicol*, 5, s. 1-11.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Pişkin, E., 1987, Polimer Teknolojisine Giriş, İnkılap Kitabevi, İstanbul, s. 45- 55.
- Romero-Cano, M.S., Vincent, B., 2002, Controlled release of 4-nitroanisole from poly(lactic acid) nanoparticles, Journal of Controlled Release, 82, s.127–135.
- Qin, Y., Gilding, D. K., 1996, Alginate fibres and wound dressings, Medical Device Technology, 7, s. 32–40.
- Saçak, M., 2005. Polimer Teknolojisi. Gazi Kitabevi, Ankara, s. 221-224.
- Smith, W.F., 2009, Foundations of Materials Science and Engineering, McGraw-Hill, s.15-88.
- Sreekala, M.S., Kuraman, M.G., Thomas, S., 1997, Oil Palm Fibers: Morphology, Chemical Composition, Surface Modification and Mechanic Properties, Journal of Applied Polymer Science, 66, s. 821–835.
- Sukhodub, L.F., Yanovska, G. O., Sukhodub, L.B., Kuznetsov, V.M., Stanislavov. O.S., 2014, Nanocomposite Apatite-Biopolymer Materials and Coatings for Biomedical Applications, Journal of Nano and Electronic Physics, 58 ,s. 1.
- Şahin, Y. 2000, Kompozit Malzemelere Giriş”, Gazi Kitabevi, Ankara, s. 1-88.
- Tanoglu, M., McKnight, S.H., Palmese G.R., Gillespie, J.W., 2001, Dynamic Stress/Strain Response of the Interphase in Polymer Matrix Composites, Polymer Composites, 22,s., 621-635.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Tikhonov, V.E., Stepnova, E.A., Babak, V.G., Yamskov, I.A., Palma-Guerrero, J., Jansson, H.B., Lopez-Llorca, L.V., Salinas, J., Gerasimenko, D.V., Avdienko, I.D., Varlamov V.P., 2006, Bactericidal and antifungal activities of a low molecular weight chitosan and its N-2(3)-(dodec-2-enyl)succinoyl/-derivatives, Carbohydrate Polymers, 64, s. 66–72.
- Tosun ve Karadeniz, 2003, Çay ve Çay Fenoliklerinin Antioksiden Aktivitesi, O.M.Ü. Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, OMÜ Zir. Fak. Dergisi, 2005,20(1):s.78-83.
- Troitzsch J., 1990, International plastics flammability handbook. New York: Hanser Publishers, s. 6–62.
- Truskey G. A., Yuan F., Katz, D.F., 2009, Transport Phenomena in Biological Systems, Edition Second, Pearson Prentice hall, s. 888.
- Vasiliev, V.V., Morozov, E.V., 2001, Mechanics and Analysis of Composite Materials, Elsevier Science Ltd., s. 9.
- Vinas, W.G., Mancini, H.L., 2004, An Introduction to Materials Science, Princeton University Press, s.5-60.
- Vinson ve Dabbagh, 1998, Effect of green and black tea supplementation on lipids, lipid oxidation and fibrinogen in the hamster: mechanisms for the epidemiological benefits of tea drinking, FEBS Lett, s. 433.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Wambua, P., Ivens, J., 2003, 1. Natural fibers: Can they replace glass in fiber reinforced plastics, Compos. Sci. Technol, 63, s. 1259-1264.

Wright, S., 2008, Revised by Constance Kratzer, Clothing Hints for Young Children, New Mexico State University Guide C- 401, 3/ 08, s. 1.

Yamada, K.M., Clark, R.A.F., 1996, Provisional matrix,, The molecular and cellular biology of wound repair., 2nd ed. London: Plenum Press, s. 51-94.