

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YEŞİL SENTEZLE KUŞBURNUNDAN KARBON KUANTUM NOKTALARIN (K-CQDs) ELDESİ, K-CQDs KATKILI POLİKAPROLAKTON FİMLERİN (PCL/K-CQDs) HAZIRLANMASI, MEKANİK VE BİYOBOZUNURLUK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SÜMEYYE MAKTA

TEZ DANIŞMANI
DOÇ. DR. FERDA MİNDİVAN

BİLECİK, 2023

10535351

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YEŞİL SENTEZLE KUŞBURNUNDAN KARBON KUANTUM NOKTALARIN (K-CQDs) ELDESİ, K-CQDs KATKILI POLİKAPROLAKTON FİMLERİN (PCL/K-CQDs) HAZIRLANMASI, MEKANİK VE BİYOBOZUNURLUK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SÜMEYYE MAKTA

TEZ DANIŞMANI
DOÇ. DR. FERDA MİNDİVAN

BİLECİK, 2023

10535351

BEYAN

Yeşil Sentezle Karbon Kuantum Noktaların (K-CQDs) Eldesi, K-CQDs Katkılı Polikaprolakton Filmlerin (PCL/K-CQDs) Hazırlanması, Mekanik ve Biyobozunurluk Özelliklerinin İncelenmesi adlı yüksek lisans tezi hazırlık ve yazımı sırasında bilimsel ahlak kurallarına uyduğumu, başkalarının eserlerinden yararlandığım bölümlerde bilimsel kurallara uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, tezin herhangi bir kısmının Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Bu çalışmanın, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP), TÜBİTAK veya benzeri kuruluşlarca desteklenmesi durumunda; projenin ve destekleyen kurumun adı proje numarası ile birlikte, ETİK KURUL onayı alınması durumunda ise ETİK KURUL tarih karar ve sayı bilgilerinin beyan edilmesi gerekmektedir.			
DESTEK ALINMIŞTIR	☒	DESTEK ALINMAMIŞTIR	☐
Destek alındı ise;			
Destekleyen kurum;			
Desteğin Türü		Proje Numarası	
1- BAP (Bilimsel Araştırma Projesi)		☒	2021-02.BŞEÜ.01-03
2- TÜBİTAK		☒	120M872
Diğer;.....			
ETİK KURUL onayı var ise;			
ETİK KURUL karar tarih/sayı:		/.....	

Sümeyye MAKTA

... / ... / 2023

İmza

ÖN SÖZ

Bu çalışmada kuşburnu meyvesi ile K-CQDs sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen K-CQDs örnekleri biyobozunur bir polimer olan PCL matriksine farklı ağırlıkça % miktarlarında ilave edilerek PCL/K-CQDs nanokompozit filmleri üretilmiştir. K-CQDs ve PCL/K-CQDs filmleri karakterize edilmiştir.

Yüksek lisans eğitimimin her aşamasında büyük özveriyle bana destek olan, bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ferda MİNDİVAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasında kuantum verim analizlerinin yapılmasında yardımlarını esirgemeyen Necmettin Erbakan Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (BİTAM) müdürü sayın Prof. Dr. Haluk BİNGÖL ve doktora öğrencisi sayın Funda ÇOPUR' a teşekkür ederim.

Biyobozunurluk deneylerinde desteklerini sunan Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Hücresel Tedavi ve Kök Hücre Üretimi Uygulama ve Araştırma Merkezi (ESTEM) müdürü sayın Doç. Dr. Ayla Eker SARIBOYACI ve doktora öğrencisi sayın Bahar DEMİR CEVİZLİDERE' ye teşekkür ederim.

Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı-1002 kapsamında projemizi destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK'a) teşekkür ederim.

Tez çalışmalarında kullanmış olduğum malzemeler ve analizler için finansal destek sağlayan Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi' ne (BAP) (2021-02.BŞEÜ.01-03) teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan Sayın Prof. Dr. Harun MİNDİVAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak bugünlere gelmemde büyük emek ve fedakârlık göstermiş olan, beni her konuda ve her daim destekleyen annem Hediye MAKTA'ya ve babam Ekrem MAKTA'ya teşekkür ederim.

Sümeyye MAKTA

2023

ÖZET

YEŞİL SENTEZLE KUŞBURNUNDAN KARBON KUANTUM NOKTALARIN (K-CQDs) ELDESİ, K-CQDs KATKILI POLİKAPROLAKTON FİMLERİN (PCL/K-CQDs) HAZIRLANMASI, MEKANİK VE BİYOBOZUNURLUK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Biyobozunur olmayan plastiklerin kullanımını azaltmak ve atık sorununu çözmek için biyobozunur polimerlere yönelik büyük çabalar ve araştırmalar devam etmektedir. Son yıllarda, biyolojik olarak parçalanabilen malzemeler, sentetik çok yönlülüğü ve esneklik özellikleri nedeniyle popülerlik kazanmıştır. PCL, iyi esnekliği, toksik olmaması, işlenme kolaylığı ve diğer polimerlerle uyumluluğu ile bilinen sentetik ve hidrolitik olarak parçalanabilir bir polyester grubu polimeridir. PCL' nin mekanik özelliklerinin yetersiz olması nedeniyle kullanımı sınırlıdır. Mekanik özelliklerini iyileştirmek için dolgu maddeleri ile PCL bazlı kompozitler veya nanokompozitler üretilmektedir. Özellikle karbon nano yapılar, mükemmel fizikokimyasal, mekanik ve elektriksel özelliklerinden dolayı dolgu maddesi olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Üstün özellikli karbon nano yapılardan biri olan karbon kuantum nano noktalar (CQDs) son yıllarda birçok çalışmanın odak noktası haline gelmiştir. Bu çalışmada, K-CQDs örnekleri kuşburnu meyvesi (*RoseCanina L.*) kullanılarak hidrotermal yöntemle sentezlenmiş ve gelişmiş mekanik, biyobozunur özelliklere sahip PCL film nanokompozitleri üretmek için dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. K-CQDs örneklerinin farklı miktarları (ağırlıkça %0,3-, 0,5-, 1,2-, 2,0 ve 4,0) ilave edilerek PCL/K-CQDs film nanokompozitleri, sıvı faz ultrasonik karıştırma yöntemiyle üretilmiştir. K-CQDs örneklerinin karakterizasyon sonuçları, kuantum verimlerinin %23,8 olduğunu, yüzeylerinin oksijen içeren gruplarla zenginleştiğini ve grafit faz yapısı sergilediğini göstermiştir. Yapısal analiz sonuçları, K-CQDs ve PCL matriks arasındaki arayüzey etkileşimlerinin yanı sıra PCL/K-CQDs filmlerinin amorf yapılarını doğrulamıştır. Üretilen filmlerin mekanik özellikleri PCL ile karşılaştırıldığında, PCL/K-CQDs-2.0 filmi %27,7 artışla en yüksek çekme mukavemeti değerine (17,65 MPa), PCL/K-CQDs-4.0 filmi en yüksek akma mukavemeti (9,02 MPa; %40,9 artış) ve en yüksek mikrosertlik (4,80 HV_{0,025}; %14,8 artış) değerlerine sahip olmuştur. Biyobozunurluk testi sonuçları, PCL/K-CQDs filmlerinin, polimer-dolgu ara yüzey etkileşimi ve amorf yapı nedeniyle PCL' den daha düşük ağırlık kaybı sergilediklerini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Karbon kuantum nokta, Kuşburnu, Polikaprolakton Film, Biyobozunurluk, Mekanik Özellikler

ABSTRACT

GREEN SYNTHESIS OF CARBON QUANTUM DOTS FROM ROSA CANINA L. (K-CQDs), PREPARATION OF K-CQDs FILLED POLYCAPROLACTON FILMS (PCL/K-CQDs), INVESTIGATION OF THEIR MECHANICAL AND BIODEGRADABILITY PROPERTIES

Great efforts and investigations into biodegradable polymers are on going to decrease the use of non-biodegradable plastics and solve their waste problem. In recent years, biodegradable materials have gained popularity due to their synthetic versatility and flexible features. PCL is a synthetic and hydrolytically degradable polyester group polymer known for its good flexibility, non-toxicity, ease of processing, and compatibility with other polymers. Due to the insufficient mechanical properties of PCL, its use is limited. To improve their mechanical properties, PCL-based composites or nanocomposites have been produced with fillers. Carbon nanostructures have been widely used as fillers due to their excellent physicochemical, mechanical, and electrical properties. Carbon quantum nanodots (CQDs) are one of the carbon nano structures with superior properties that have become the focus of many studies in recent years. In this study, K-CQDs samples were synthesized through a hydrothermal method using rosehip fruit (*Rosa Canina L.*) and used as filler to produce PCL film nanocomposites with improved mechanical and biodegradable properties. The PCL/K-CQDs film nanocomposites filled with different contents (0.3-, 0.5-, 1.2-, 2.0-, and 4.0 wt.%) of K-CQDs were produced via liquid phase ultra sonic mixing. The characterization results of K-CQDs samples showed that their quantum yields were 23.8%, their surfaces were enriched with oxygen-containing groups, and they exhibited a graphite phase structure. The results of the structural analysis confirmed the interfacial interactions between the K-CQDs and the PCL matrix, as well as the amorphous structures of the PCL/K-CQDs films. PCL/K-CQDs-2.0 film had the highest tensile strength value (17.65 MPa) with a 27.7% increase, and PCL/K-CQDs-4.0 film had the highest yield strength (9.02 MPa; a 40.9% increase) and the highest microhardness (4.80 HV_{0.025}; a 14.8% increase) compared to PCL. Biodegradability test results showed that PCL/K-CQDs films exhibited lower weight loss than PCL due to polymer-filler interfacial interaction and amorphous structure.

Keywords: Carbon Quantum Dot, *Rosa Canina L.*, Polycaprolacton Film, Biodegradability, Mechanical Properties.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
TABLolar LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. BİYOBOZUNUR POLİMERLER	2
3. Polikaprolakton (PCL)	6
4. Karbon kuantum noktalar (CQDs)	8
4.1. CQDs Üretim Yöntemleri.....	9
5. LİTERATÜR ÖZETLERİ	13
6. MATERYAL VE METOT	21
6.1. K-CQDs ve K-CQDs Nanokompozit Filmlerin Hazırlanması	21
6.2. Sentezlenen K-CQDs ve PCL/K-CQDs Nanokompozit Filmlerin Karakterizasyonu	22
7. BULGULAR VE TARTIŞMA	26
7.1. K-CQDs Örneğinin Karakterizasyonu	26
7.2 PCL/K-CQDs Nanokompozit Filmlerin Yapısal Karakterizasyonu	30
7.3 PCL ve PCL/K-CQDs Nanokompozit Filmlerin Mekanik Karakterizasyonu....	33
7.4 PCL ve PCL/K-CQDs Nanokompozit Filmlerin Biyobozunurluk Test Sonuçları	43
8. SONUÇLAR	46
KAYNAKÇA	48

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması I.....	4
Tablo 2.2. Biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması II	5
Tablo 7.1. Hidrotermal yöntem kullanılarak yeşil sentezlenen karbon kuantum noktalar için kullanılan bazı karbon kaynakları ve kuantum verimleri.....	27
Tablo 7.2. PCL ve PCL/K-CQDs nanokompozit filmlerin aşınma hacimleri ve aşınma hızları	39



ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 3.1. Polikaprolakton yapısı	7
Şekil 4.1. Karbon kuantum noktaların özellikleri ve kullanım alanları.	8
Şekil 4.2. Karbon kuantum noktaların sentez çeşitlerinin şematik gösterimi	9
Şekil 5.1. Hidrotermal yöntemle muz kabuğu atıklarından floresans CQD üretimi.....	13
Şekil 5.2. Elma suyundan CQD örneklerinin hazırlanması ve Hg ²⁺ tespiti.	14
Şekil 5.3. N-CD örneklerinin sentezi için şematik gösterim.....	14
Şekil 5.4. Hedef p53 proteinine yönelik sandwich tipi üretilen fotolüminesans (PL) immünolojik testinin şematik gösterimi	15
Şekil 5.5. Pervane çiçeğinin beyaz yapraklarından CQD sentezinin şematik gösterimi	16
Şekil 5.6. Muz suyundan NS-CQD sentezinin şematik gösterimi	16
Şekil 5.7. Kahve telvesinden CQD'lerin hazırlanma süreci	17
Şekil 5.8. N-CD örneklerinin hazırlanması için şematik gösterim.	18
Şekil 5.9. CQD yüklü SF/PLA nanolifli biyoaktif doku iskelelerinin şematik diyagramı	18
Şekil 6.1. K-CQDs üretim şeması	21
Şekil 6.2. PCL/K-CQDs nanokompozit filmler	22
Şekil 6.3. 0,1M H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde bulunan referans kinin sülfatın fotolüminesans spektrumu.	23
Şekil 6.4. (a) PCL/K-CQDs nanokompozit ve (b) PCL filmlerin çekme testi	24
Şekil 7.1. K-CQDs örneğinin farklı dalga boylarına ait uyarma-ışınma fotolüminesans spektrumu.	26
Şekil 7.2. K-CQDs örneğinin farklı dalga boylarına ait absorban spektrumu.....	27
Şekil 7.3. Bu çalışmada kullanılan kuşburnu meyvesinin XRF analiz sonucu	28
Şekil 7.4. K-CQDs örneğine ait FTIR spektrumu.....	29
Şekil 7.5. K-CQDs örneğine ait XRD paterni.	30
Şekil 7.6. K-CQDs örneğine ait RTEM görüntüsü	30

Şekil 7.7. PCL ve PCL/K-CQDs nanokompozit filmlerin XRD paterni	31
Şekil 7.8. PCL ve PCL/K-CQDs nanokompozit filmlerin FTIR spektrumu.	33
Şekil 7.9. PCL ve PCL/K-CQDs nanokompozit filmlerin çekme testi sonucu elde edilen sonuçlar ve gerilme-% uzama grafikleri.	35
Şekil 7.10. PCL, PCL/K-CQDs-0,3 ve PCL/K-CQDs-2,0 filmlerin kırık yüzeylerinin SEM görüntüleri	36
Şekil 7.11. PCL/K-CQDs-0,3 ve PCL/K-CQDs-2,0 filmlerin kırık yüzeylerinin EDS analizi	37
Şekil 7.12. PCL ve K-CQDs nanokompozit filmlerin mikrosertlik test sonuçları	38
Şekil 7.13. PCL ve PCL/K-CQDs nanokompozit filmlerin sürtünme katsayısı değişimleri ..	39
Şekil 7.14. PCL ve PCL/K-CQDs nanokompozit filmlerin 3D profilleri.....	40
Şekil 7.15. PCL ve PCL/K-CQDs nanokompozit filmlerin aşınma yüzeyleri.....	42
Şekil 7.16. PCL ve K-CQDs nanokompozit filmlerin aşınma testleri sonrası Al_2O_3 toparların yüzey görüntüsü	43
Şekil 7.17. PCL, PCL/K-CQD-0,3 ve PCL/CQD-2,0 filmlerin PBS çözeltisi içerisinde 57 günlük % ağırlık kaybı değişimi	44
Şekil 7.18. PCL, PCL/K-CQD-0,3 ve PCL/CQD-2,0 filmlerin NaCl çözeltisi içerisinde 57 günlük % ağırlık kaybı değişimi	45

KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

%: Yüzde

°C: Celsius (Santigrat Derece)

µm: Mikrometre

nm: Nanometre

mm: Milimetre

g: Gram

ağ. %: Ağırlıkça %

PCL: Polikaprolakton

CQDs: Karbon kuantum noktalar

K-CQDs: Kuşburnu katkılı Karbon Kuantum Nokta

TEM: Geçirimli Elektron Mikroskop

SEM: Taramalı Elektron Mikroskop

XRD: X-Işını Difraktometre

FTIR: Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi

1. GİRİŞ:

Polikaprolakton (PCL) ve polilaktik asit (PLA) gibi biyobozunur ve biyolojik olarak uyumlu alifatik polyesterlerin özelliklerinin geliştirilmesi ile uygulanabilir yeşil teknolojilerin geliştirilmesi son yıllarda üzerinde en çok çalışılan konulardan biri olmuştur. PCL, ϵ -kaprolaktonun halka açma polimerizasyonu yoluyla veya 2-metilen-1-3-dioksepanın serbest radikal halka açma polimerizasyonu yoluyla üretilen yarı kristal yapılı bir termoplastiktir. PCL ticari olarak kolay temin edilebilir, yüksek esnekliğe sahip olduğundan geleneksel polimer işleme ekipmanları kullanılarak işlenebilmektedir. Bu özellikler, PCL' nin biyobozunurluğu ve biyoyumluluğu ile birlikte, tarımsal filmlerin üretimi, biyobozunur gıda paketleri ve sağlık endüstrisinde kullanılan ürünler gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmasına neden olmuştur. Ancak PCL' nin geniş kullanımı, düşük mekanik özellikler, sertlik, mukavemet ve düşük gaz geçirgenliği özellikleri gibi önemli dezavantajları nedeniyle sınırlandırılmıştır. Örneğin, PCL' nin elastik modülü, sert ama aynı zamanda kırılğan olan PLA' nın elastik modülünden neredeyse bir kat daha düşüktür. Sonuç olarak, PCL' nin biyobozunur ve biyoyumlu doğasını korurken zayıf özelliklerini iyileştirmek gerekmektedir. PCL' nin istenen uygulama alanlarında kullanımlarının artırılması için yetersiz özelliklerinin iyileştirilmesinde çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler içerisinde nanokompozit üretimi ve diğer biyobozunur polimerlerle ekstrüde etmek en sık kullanılanlardır. Hidroksiapatit, nanokil, mikrofibril selüloz ve karbon nanotüpler gibi çeşitli nanoparçacık türlerinin dahil edilmesi ile, geliştirilmiş özellikli PCL esaslı nanokompozitler üzerine çalışmalar devam etmektedir (Kakroodi vd., 2018: 977). Karbon kuantum noktalar (CQDs), 10 nm' den küçük boyutta ve benzersiz flüoresan özelliklerine sahip yeni, sıfır boyutlu bir karbon nanomalzeme türüdür. Diğer nanomalzeme türleriyle karşılaştırıldığında, CQDs' lerin, yüzeylerinde çok sayıda karboksil ve hidroksil grubu barındırmalarından dolayı belirli bir asitlik değerine ve yüzey aktivitesine sahiptirler. Bu sayede, CQDs' ler ile polimerler arasında bazı fiziksel veya kimyasal etkileşimler meydana gelmesi, CQDs örneklerini nanomalzemeler için tercih edilir kılmıştır (Zhao vd., 2022: 2). Bu çalışmada doğal bir kaynaktan hidrotermal yöntemle sentezlenen K-CQDs örnekleri farklı ağırlıkça % (ağ.%) değerlerinde PCL matriksine sıvı faz ultrasonik karıştırma yöntemiyle ilave edilerek PCL nanokompozit filmler üretilmiştir. Bu filmlerin K-CQDs ilave miktarına bağlı olarak mekanik özellikler ve bozunma süreci üzerine etkileri incelenmiştir.

2. BİYOBOZUNUR POLİMERLER

Polimerler modern yaşamda yaygın olarak kullanılan çok yönlü malzemelerdir. Ticari polimer üretiminde kullanılan monomerlerin çoğu petrol bazlı kimyasal kaynaklıdır. Petrol türevi monomerlerden polimer üretiminin yılda 180 milyon ton olduğu tahmin ediliyor ve bu miktarın Hindistan ve Çin gibi yoğun nüfuslu ülkelerde yılda %5,0-6,0 büyümesi beklenmektedir. Küresel ısınma ve iklim değişikliği gibi çevre sorunlarına yönelik endişeler, yenilenebilir kaynaklardan biyopolimer sentezi için yeni araştırmaları teşvik etmektedir (Júnior vd., 2021: 1). Doğal enzimatik bozunabilen polimerlerin biyomedikal uygulamaları binlerce yıl öncesine dayansa da, sentetik biyobozunur polimerlerin uygulaması ancak 1960' lı yılların ikinci yarısında başlamıştır (Song vd., 2018: 3117). O zamandan bu yana geçen yaklaşık 50 yılda çok fazla başarı elde edilmiştir. Biyobozunur biyomalzemelerin tasarımında; sürekli bir iltihaplanma tepkisi vermemesi, işlevleriyle örtüşen bir bozunma süresine sahip, amaçlanan kullanımları için uygun mekanik özelliklere sahip, kolayca absorplanabilen veya uzaklaşabilen toksik olmayan bozunma ürünleri üretmesi ve tasarlanmış uygulama için uygun geçirgenliği ve işlenebilirliği içermesi gibi birçok önemli özellik dikkate alınmalıdır. Bu özellikler, bunlarla sınırlı olmamak üzere, biyobozunur polimerik biyomalzemelerin malzeme kimyası, moleküler ağırlık, hidrofobiklik, yüzey yükü, su adsorpsiyonu, bozunma ve erozyon mekanizması gibi bir dizi özelliğinden büyük ölçüde etkilenmektedir. Polimerik biyomalzemelerin geniş kapsamlı kullanımı nedeniyle, tek bir ideal polimer veya polimerik aile mevcut değildir. Bunun yerine, malzemenin istenen biyomedikal işlevinin özelliklerine en iyi şekilde uyacak şekilde sentezlenebilecek ve tasarlanabilecek bir malzeme kütüphanesi araştırmacıların kullanımına sunulmuştur. (Ulery vd., 2011: 832). Biyobozunur polimer sentezindeki mevcut çabalar, özel uygulamalar için uygun özelliklere sahip polimerlerin özel olarak tasarlanması ve sentezlenmesi üzerine odaklanmıştır. Bu amaçla;

- Polimer yapısının çeşitliliğini artırmak için benzersiz kimyalara sahip yeni sentetik polimerler geliştirmek,
- Gelişen biyosentetik süreçlerle biyomimetik polimer yapıları oluşturmak,
- Yeni emilebilir polimerlerin keşfini hızlandırmak için biyomalzeme tasarımında karşılaştırmalı ve hesaplamalı yaklaşımları benimsemek gerekmektedir.

Özellikle, son yirmi yılda, biyomedikal uygulamalar için özel olarak geliştirilmiş bir dizi yeni nesil sentetik biyobozunur polimerler geliştirilmiştir. Bu gelişimin itici gücünü doku mühendisliği, rejeneratif tıp, gen terapisi, kontrollü ilaç salınımı ve biyonanoteknoloji gibi yeni biyomedikal teknolojilerin ortaya çıkmasından almıştır. Biyobozunur polimerik malzemelerin kemik vidaları, kemik plakaları ve doğum kontrol aletleri gibi büyük implantlar, zımbalar,

dikişler ve nano veya mikro boyutlu ilaç salınım araçları gibi küçük implantlar, doku rejenerasyonu için zarlar ve doku mühendisliği için gözenekli yapılar gibi mevcut biyomedikal uygulamaları mevcuttur (Nair ve Laurencin, 2007: 764).

Biyobozunur biyomalzemeler, kaynaklarına ve doğal olarak oluşan hücre dışı matristen oluşup oluşmadığına bağlı olarak doğal ve sentetik olarak iki kategoriye ayrılırlar (Tablo 2.1). Doğal biyolojik olarak parçalanabilen polimerik biyomalzemeler genellikle proteinleri (kolojen, fibrin, ipek, vb.) ve polisakkaritleri (nişasta, aljinat, kitin/kitosan, hyaluronik asit türevleri, vb.) içermektedir. Ayrıca, bir doğal polyester ailesi- polihidroksialkanoatlar (PHA) doğal biyobozunur biyomalzemeler olarak kabul edilmiştir ve son zamanlarda doğal polisakkarit bazlı hidrojel yapıştırıcılar ve nano küreselarabinogalaktan proteinlerinin makromoleküler bileşimleri sırasıyla etkili nanokompozit yapıştırıcılar yaratma yetenekleri ve ilaç salınımında nano taşıyıcılar olarak potansiyel kullanımları nedeniyle daha fazla dikkat çekmişlerdir (Song vd., 2018: 3118).

Doğal polimerler, hücre işlevini ve kuvvetli yapıştırma özelliği sayesinde avantajlı görünselerde, kullanımlarına ilişkin sınırlamalar mevcuttur. Örneğin, doğal polimerlerin mekanik özelliklerini ve bozunma oranlarını kontrol etmek zordur ve doğal bir polimerin mikropları veya virüsleri taşıma potansiyeli de yüksektir. Sentetik polimerler ise doğal polimerlerden çok daha geniş bir mekanik ve kimyasal özelliklere sahip olacak şekilde modifiye edilebilir. Ancak sentetik polimerler, bağışıklık ile ilgili sorunları önleyebilmelerine rağmen, biyouyumluluk açısından zayıf kalmaktadırlar. Bu nedenle, biyobozunur sentetik polimerler, yara izi ve iltihaplanma gibi belirtilerin etkilerinden kaçınmak için kapsamlı bir şekilde incelenmektedir. Bu arada, sentetik polimerler kontrollü koşullar altında üretilebildiğinden çekme mukavemeti, elastisitemodülü ve bozunma hızı gibi öngörülebilir ve tekrarlanabilir mekanik ve fiziksel özellikler sergilemektedirler. Ayrıca basit yapılara sahip ve en çok bilinen saf sentetik polimerlerin, toksisite, bağışıklık ve enfeksiyonlar açısından çok düşük olası risklere sahip oldukları da bilinmektedir (Song vd., 2018: 3134).

Tablo 2.1.Biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması I

Biyobozunur Polimerler		
Doğal Biyobozunur Polimerler	Sentetik Biyobozunur Polimerler	
-Kolojen	-Doymuş alifatik polyesterler	-Polyanhidritler
-Aljinat		-Poliüretan
-Jelatin		-Polifosfazen
-İpek	-Poliglikolid asit (PGA)	
-Fibrin	-Polilaktik asit (PLA)	
-Polihidroksialkanoat	-Polilaktik-ko-glikolik asit (PLGA)	
-Hyaluronik asit	-Polikaprolakton (PCL)	
-Polisakkarit bazlı hidrojeller		
-Kitin/Kitosan		
-Arabinogalaktan		
-Nişasta		

Biyobozunur polimerler Tablo 2.2’ de görüldüğü gibi bazı kaynaklarda da hidrolitik olarak parçalanabilen ve enzimatik olarak parçalanabilen olarak iki ayrı grupta da incelenmektedir (Nair ve Laurencin, 2007:765; Ulery vd., 2011: 833). Bu çalışmada kullanılan PCL her iki sınıflandırmaya göre sentetik ve hidrolitik olarak parçalanabilen polyester grubunda bulunmaktadır. Poli(α -esterler), omurgalarında bir alifatik ester bağı içeren bir polimer sınıfıdır ve ticari olarak mevcuttur. Bu tür polimerler genellikle hafif derecede hidrofobik olmalarına rağmen, ester bağının kararlılığı tüm yapının birlikte bozunmaya uğramasına neden olmaktadır. Ayrıca sentez kolaylıkları (halka açma veya kondenzasyon polimerizasyonu) ve ticari olarak bulunabilirlikleri nedeniyle, polyesterler bugüne kadar en çok araştırılan biyobozunur malzemeler olmuşlardır (Ulery vd., 2011: 835).

Biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılan biyobozunur sentetik polimerler PLA, PLGA ve PCL gibi alifatik polyesterleri ve bunların kopolimerlerini bu sınıfa dahildirler.

Bu polimer sınıfı potansiyel ilaç ve aşı çalışmalarında taşıyıcı olarak kullanılmaktadırlar. Sentetik polyesterler mükemmelbiyoyumluluk ve güvenlik profilleri ile ABD Gıda ve İlaç İdaresi (USFDA) ve Avrupa İlaç Ajansı tarafından biyomedikal uygulamalar için onaylanmışlardır (Bose vd., 2019: 15-16).

Tablo 2.2.Biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması II

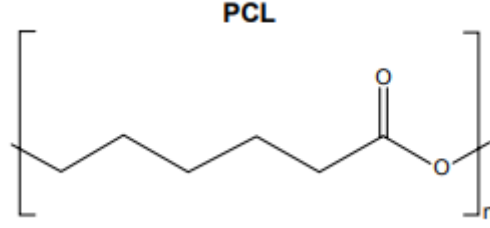
Biyobozunur Polimerler			
Hidrolitik Parçalanabilen		Enzimatik Parçalanabilen	
Polyesterler	Poliüretan	Protein-poliamino asitler	Polisakkaritler
-Poliglikolid asit (PGA) -Polilaktik asit (PLA) -Polilaktik-ko-glikolik (PLGA) -Polihidroksialkanoatlar (PHA) -Polidioksanon (PDO/PDS) - Polikaprolakton (PCL) -Politrimetilen karbonat (PTMC) -Bakteriyel polyesterler	Polyesteramit	-Kolajen	İnsan kaynaklı polisakkaritler -Hyaluronik asit -Kondroitin sülfat
	Polyorthoester	-Doğal-poliamino asit	
	Polianhidrit	(Siyanofisin, poli ϵ -L-lizin,	
	Polianhidrit-ko-imid	Poli- γ -glutamik asit (γ -PGA))	
	Çapraz bağlı polianhidrit	Sentetik-poliamino asit (Poli-L-glutamik asit (L-PGA), Poliaspartik asit (PAA))	
	Polipropilen fumarat	-Elastin	İnsan kaynaklı olmayan polisakkaritler -Kitin/Kitosan -Aljinat
	Yalancı poliamino asit	-Elastin benzeri peptitler	
	Polialkil-siyonoakrilat	-Albümin	
	Polifosfazen	-Fibrin	
	Polifosfoester		

3. POLİKAPROLAKTON (PCL)

Polikaprolakton (PCL), ticari olarak bulunabilirliği, biyolojik olarak parçalanabilirliği ve farklı atık bertaraf yöntemleriyle uyumluluğu ve mükemmel fiziko-mekanik özellikleri nedeniyle sentetik biyobozunur polimerler içindedikkat çekmektedir. Kaprolaktonun halka açma polimerizasyonu ile sentezlenen yarı kristal, lineer, alifatik termoplastik bir polyester olan PCL, iyi esneklik, toksik olmama, hidrofobiklik, düşük erime noktası (58-60°C) ve camsı geçiş sıcaklığı (-60°C) ile işleme kolaylığı ve bir dizi başka polimerle uyumluluk sergilemektedir (Cobos vd., 2018: 1).

PCL, düşük çekme mukavemetine (~23MPa) sahip olup, kopma uzaması (>%700) oldukça yüksektir (Nair ve Laurencin, 2007:770). Bu özellik ona çok iyi bir elastik biyomalzeme özelliği katmaktadır. Ayrıca PCL ve PCL kompozitleri, kemik, bağ, kırık, deri, sinir ve damar dokularının rejenerasyonu için doku mühendisliği uygulamalarında doku iskeleleri olarak kullanılmaktadır (Ulery vd., 2011: 837). Doku rejenerasyonu teşvik edilirken aynı zamanda bölgesel inflamasyonu azaltmak için geliştirilenler veya hücre büyümesini teşvik etmek için implant işlemlerinden önce kontrollü ilaç salınımı için PCL doku iskeleleri de tasarlanmıştır (Espinoza vd., 2020: 2).

Şekil 3.1' de PCL' nin kimyasal yapısı verilmiştir. Polipropilen ve polietilen gibi geleneksel plastiklerin tamamen bozunması yüzlerce hatta binlerce yıl gerektirir. Öte yandan, PCL birkaç yıl içinde bozunmaktadır (Jha vd., 2018: 134). PCL, Şekil 3.1' de görülen ester bağlarının hidrolizi ile bozunmaktadır (Alghamdi, 2021: 1). Genel olarak, polimerin bozunma hızları, yapıları, moleküler ağırlıkları ve diğer yapısal özelliklerinden etkilenmektedir. PCL hidrofobik olduğundan, hızlı su penetrasyonuna izin vermediğinden hidroliz ile bozunması sınırlıdır. PCL, öncelikle amorf faz indirgemesine, daha sonrakütle kaybetmeden önce moleküler boyutta ve kristal fazda daha fazla indirgemeye uğrama eğilimindedir. Zincir bozulması başladığında ise, polimer yapıyı değiştirmeden korumaya çalışmaktadır, yani bozunma gerçekleştiğinde, zincirlerin toplu halde kesilmesiyle ilerlemektedir (Salgado vd., 2012:247).



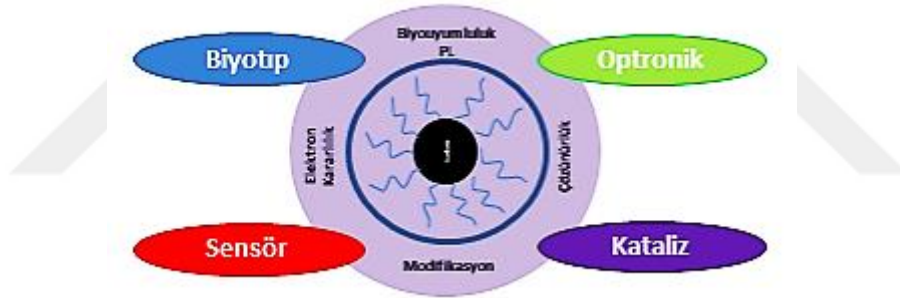
Şekil 3.1.Polikaprolakton yapısı

Kaynak :(Song vd., 2018: 3136)

Diğer birçok biyopolimer gibi, PCL’ de yüksek yük taşıyan uygulamalara uygun mekanik özelliklere sahip değildir ve bu durum farklı alanlarda kullanımlarını sınırlamaktadır. Yine de biyobozunur polimer muadillerinin çoğuna göre üstün reolojik ve viskoelastik özelliklere sahiptir. Çeşitli araştırma grupları, çok çeşitli uygulamalar için istenen özellikler gösteren çeşitli PCL nanokompozit türlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu çalışmalarına başlamıştır. Farklı tipte dolgu maddeleri ile takviyelendirilerek elde edilen PCL esaslı nanokompozit malzemeler biyobozunurluğu koruyarak, iyileştirilmiş sonuçlar elde edilmesini sağlamıştır. Biyonanokompozitlerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan üç farklı nano dolgu maddesi selüloz bazlı nano dolgular, karbon nanotüpler ve fonksiyonel nano dolgulardır. Fulleren, karbon nanotüpler (tek duvarlı ve çok duvarlı), karbon nanolifler, karbon nanoparçacıklar ve grafen nanotabakalar dahil olmak üzere karbon nanoyapılar, mükemmel fizikokimyasal, mekanik ve elektriksel özellikleri nedeniyle geniş çapta araştırılmıştır (Mohammed vd., 2017: 1). Bahsedilen karbon nano yapılar kıyasla kendine özgü üstün özelliklere sahip olan ve son yıllarda artan çalışma sayısı ile bir karbon allotropu olan karbon kuantum nano noktalar (CQDs) birçok çalışmanın odak noktası haline gelmiştir.

4. KARBON KUANTUM NOKTALAR (CQDs)

Karbon kuantum noktalar (CQDs), 2004 yılında tek duvarlı bir karbon nanotüpün saflaştırma işlemi sırasında keşfedilen yarı iletken özelliklere sahip nanomalzemelerdir. Küresel, 10 nm' den küçük boyutlu ve amorf ile kristal arasında değişebilen bir yapıya sahiptirler. Hem amorf hem de kristal yapılar, fotoluminesans ve dalga boyuna bağlı emisyon, yüksek çözünürlük, düşük toksisite, işlevselleştirme kolaylığı ve biyouyumluluk gibi önemli özelliklere sahiptir (De Oliveira ve Abreu, 2021: 1). CQDs sahip oldukları bu özellikler sayesinde kısa sürede araştırmacıların ilgi odağı haline gelmiştir. Biyosensörler, biyogörüntüleme, fotokataliz, ilaç salınım sistemi gibi biyo-medikal uygulamalarının dışında, CQDs' ler güneş pilleri ve ışık yayan diyot dahil olmak üzere diğer endüstrilerde uygulanabilmektedir (Farsbaf vd., 2018: 1) (Şekil 4.1). Düşük ışık saçılımı ve düşük doku absorpsiyonu gibi benzersiz özellikleri araştırmacıları CQDs' ler üzerine yönlendirmişolsada, geleneksel CQDs' lerin sentezlenmesi için kullanılan ağır metallerin sitotoksitesisi tıptaki uygulamalarını kısıtlamıştır (Ardestani vd., 2021: 2).



Şekil 4.1.Karbon kuantum noktaların özellikleri ve kullanım alanları

Kaynak :(Wang ve Hu, 2014: 6922)

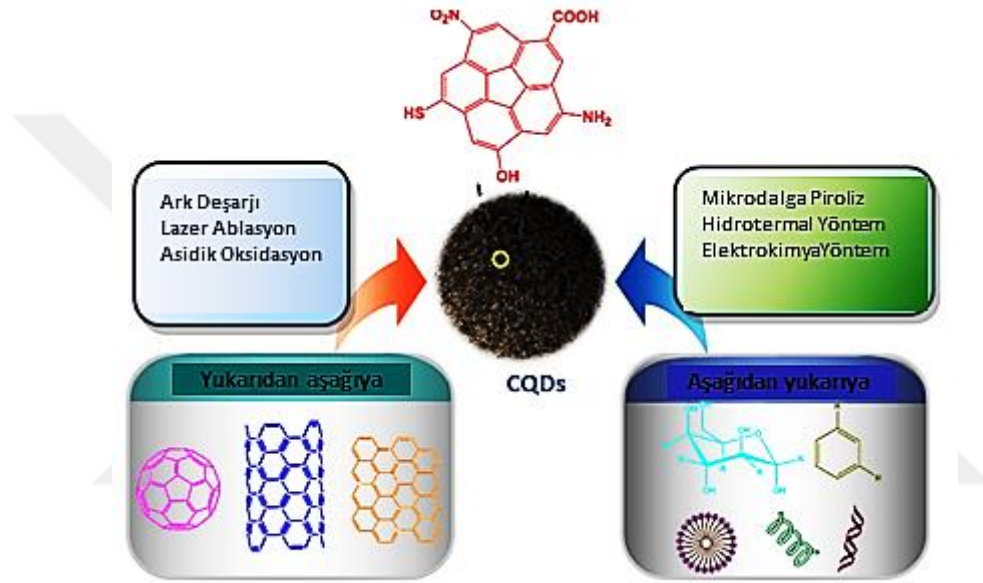
CQDs' ler farklı karbon kaynakları kullanılarak çeşitli yöntemler ile üretilmiştir. Sentetik karbon kaynaklarına kıyasla, doğal karbon kaynaklarının ilgi görmesinin sebebi bol bulunmaları, düşük maliyetleri ve çevre dostu özellikleri olmasıdır (Wongso vd., 2021: 2641).

Son zamanlarda, yeşil sentez yöntemlerinin geliştirilmesi ile doğal maddelerin CQDs sentezinde kullanımı önemli hale gelmiştir. Yeşil CQDs' ler, muz suyu, soğan, yengeç kabukları, gliserol, mantar gibi rapor edilen daha birçok kaynaktan bazılarıdır. Ticari olarak temin edilebilen biyobazlı ham maddelerin doğal kaynakları veya türevlerinden yeşil karbon kaynakları kullanılmasıyla ilgili yapılan çalışmalar devam etmektedir. Kimyasal maddelerden sentezlenen CQDs' ler gibi, yeşil CQDs' ler de genellikle azot, kükürt ve fosfor katkıları

ile karbon, hidrojen ve oksijen elementlerinin değişen konsantrasyonlarından oluşur ve bu da sırasıyla uyarma dalga boyunu ve ışıma rengini belirlemektedir (Irmanian vd., 2020: 1616-1617).

4.1. CQDs Üretim Yöntemleri

CQDs'lerin hazırlanması için yukarıdan-aşağıya yaklaşımı (top-down): lazer ablasyon, ark deşarjı, elektrokimyasal ve kimyasal oksidasyon, ultrasonik sentezleri içermekte olup, aşağıdan-yukarıya yaklaşımı (bottom-up): mikrodalga ile sentez, termal-plazma ile bozunma ve hidrotermal yöntem olarak bilinen sentez teknikleri kullanılmaktadır (Şekil 4.2) (Du vd., 2021: 1; Wang vd., 2019: 2).



Şekil 4.2. Karbon kuantum noktalarının sentez çeşitlerinin şematik gösterimi

Kaynak : (Wang vd., 2019: 2)

Lazer ablasyon tekniği organik çözücüler içinde dağıtılan karbon kaynaklarının lazer ışınlaması yoluyla CQDs' leri sentezlemek için kullanılmaktadır. Hızlı bir teknik olmasından dolayı zamandan tasarruf sağlamaktadır. Ayrıca dar boyut dağılımı, suda iyi çözünürlük ve ayarlanabilir floresans özellikleri ile CQDs örnekleri hazırlamak için etkili bir yöntemdir. Ancak bu yöntem ekonomik olarak tercih edilmemekte ve karmaşık bir işlem olarak bilinmektedir (Wang vd., 2019:3).

Ark deşarj tekniği, kapalı bir reaktörde üretilen gaz plazması tarafından tahrik edilen anodik elektrottaki karbon kaynaklarından ayrışan karbon atomlarını yeniden düzenlemek için kullanılan bir tekniktir. Reaktördeki sıcaklık, yüksek enerjili bir plazma üretmek için elektrik akımı altında 4.000 °K' ye kadar çıkabilmektedir. Bu yöntemle elde edilen CQDs' ler suda iyi çözünürlüğe sahiptir ancak genel olarak büyük bir parçacık boyutu dağılımına sahiptirler. Büyük parçacık boyutu, elektrokatalitik işlem sırasında aktif reaksiyon bölgelerini sınırlayabilen CQDs' lerin spesifik yüzey alanını büyük ölçüde azaltmaktadır (Wang vd., 2019:3).

Elektrokimyasal ve kimyasal oksidasyon teknikleri düşük maliyetli, işlem sonrası kolay modifikasyonları, yüksek verim, tekrar üretilebilirlik ve kolay boyut kontrolü gibi avantajlara sahiptir. Elektrokimyasal oksidasyonda grafit çubuk, karbon nanotüp, karbon fiber, pilatin levhalar gibi farklı elektrot malzemeleri, HNO₃/H₂SO₄ ve HNO₃ise oksidasyon için yaygın kullanılan kimyasallardır (Liu vd., 2013:1; Çağlayan vd., 2022:830).

Ultrasonik yöntem, CQDs' lerin hazırlanmasında düşük maliyet ve basit işlem gibi avantajlarına sahiptir. Ultrason işleminde alternatif yüksek basınç dalgaları ve düşük basınç sıvıda küçük kabarcıkların oluşmasına ve yok olmasına neden olmaktadır. Böylece, makroskobik karbon malzemeleri, küçük baloncukların kavitasyonundan ortaya çıkan güçlü hidrodinamik kesme kuvvetleriyle nano ölçekli CQDs' ler sentezlenmektedir. Ultrasonik yöntemle ultrasonikasyon gücü, reaksiyon süresi ve başlangıç karbon kaynakları ile çözücü oranını gibi değişkenleri ayarlayarak farklı özelliklerdeki CQDs' ler hazırlanmıştır (Cui vd., 2021:5).

Mikrodalga yöntemde kullanılan mikrodalga elektrik ve manyetik alanların senkronize dikey salınımlarından oluşmaktadır. Karbon malzemeler tarafından emilen ve ısı şeklinde dönüştürülen bu mikrodalga enerjisine dielektrik ısıtma denmektedir. Bu ısıtma, termal enerjinin radyan veya konveksiyon ısıtma yoluyla malzeme yüzeyine iletiği ve iletim yoluyla malzemenin kütlesine aktarıldığı geleneksel ısıtmadan farklıdır. Mikrodalga ile ısıtma, yaygın

olarak kullanılan basit, hızlı ve ucuz bir süreçtir. Endüstride ve akademide CQDs' ler de dahil olmak üzere çeşitli malzeme sınıflarının sentezi için kullanılmaktadır. Bu dalgalar ısıtılmış malzemeye nüfuz eder ve malzemenin hacmi boyunca moleküler/atomik düzeyde ısı üretilir ve bu da hızlı ve tekdüze hacimsel ısıtma ile sonuçlanır. Böylece, yerel olarak kontrol edilen bu ısıtma, yeşil sentez yaklaşımlarının tüm alanlarında çok önemli bir araç haline gelmiştir. Mikrodalga destekli senteze daha fazla çaba harcanarak, endüstriyel uygulamalar için daha geniş bir yelpazede yenilikçi karbonla ilgili ve yarı iletken malzemeler için CQDs' lerin hazırlanabileceği öngörülmektedir (Singh vd., 2019: 283).

Termal bozunma yöntemi nano yapılı malzemelerin sentezlenmesinde oldukça başarılıdır. Nanopartikülün şekli, boyutu ve dağılımı kısa bir reaksiyon süresi içerisinde kontrol edilebilmektedir. Bu yöntem, organik çözücüler içerisinde yüksek sıcaklıklarda yüzey aktif maddelerin yardımıyla karbon kaynaklarının çözülmesini içermektedir. Trifloro asetat bileşikleri çoğunlukla karbon kaynağı olarak kullanılmaktadır. Oleik asit (OA), omeilamin (OM) ve 1-oktadesen (ODE) gibi kullanılan yüzey aktif maddeler polar baş gruplarına ve uzun hidrokarbon zincirlerine sahiptirler. Bu yöntemin dezavantajları yüksek reaksiyon sıcaklığı (250-330°C) ve inert gaz korumalı oksijensiz organik çözücüler içermeleridir (Thangaraj vd. 2019:1459).

Plazma teknikleri, benzersiz özellikler sunan yeni malzemelerin sentezinde uzun süredir kullanılmaktadır. Plazma teknolojisi, günümüzde metal kaynaklarında, nanomalzemelerin sentezinde ve atık su arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Nanomalzemelerin sentezinde kullanılan plazma teknikleri, yüksek sıcaklık plazması ve düşük sıcaklık plazması olarak sınıflandırılır. Yüksek sıcaklıkta, basıncın 5 kPa veya daha fazla olduğu şartlar altında uzun süre elektrik gücü uygulanarak plazma üretilir. Atomların ve moleküllerin iyonlaşma enerjisi yüksek elektron voltlar (eV) gerektirdiğinden, bazı elektronlar ve iyonlar yüksek enerjili parçacıklar haline gelir. Genel olarak, yüksek sıcaklıktaki plazmadaki malzemenin sıcaklığı birkaç bin santigrat dereceye kadar ulaşır. Bu plazma kaynağında ve ayrıca lambalarda ısı ve ışık kaynağı olarak kullanılır. Ancak düşük sıcaklıktaki plazmada elektron sıcaklığı gaz sıcaklığından daha yüksektir. Yüksek sıcaklık plazmaları genellikle nükleer uygulamalarda kullanılır. Termal ve termal olmayan plazmalar dahil olmak üzere düşük sıcaklıklı plazmalar, malzemelerin sentezi ve işlenmesi için son derece önemlidir. Termal plazma, termal denge özelliklerinden dolayı katalizör uygulamasına yönelik malzemeler dahil olmak üzere inorganik malzemelerin sentezi ve işlenmesi için uygulanabilir. Düşük sıcaklıklı plazma, organik materyalleri işlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır ve ayrıca katalizör modifikasyonu için

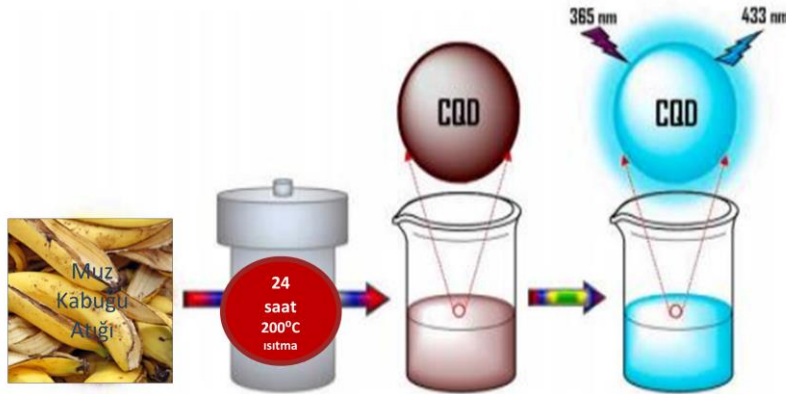
umut verici kabul edilmektedir. Mavi lüminesans karbon kuantum noktalar mikrop plazma yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen karbon kuantum noktalar, yaklaşık 2,4 nm ve homojen boyut dağılımına sahip oldukları belirlenmiştir. CQDs'lerin ışıma aralığı 360-410 nm, uyarma ise 443-456 nm arasında olduğu belirlenmiştir. Raman spektroskopisi, CQDs'lerin çoğunun grafit yapısında olduğunu göstermiştir. Ayrıca bu yöntem, kimyasal yöntemlerde olduğu gibi nanopartiküllerin çekirdeklenmesi, oluşumu ve büyümesi için metal iyonlarını indirgemek için herhangi bir kimyasal maddeye ihtiyaç duymamaktadır. Yüksek saflık, hızlı saflaştırma ve büyük ölçekte kolay üretim gibi kimyasal yöntemlere göre birçok avantaja sahiptir (Thangaraj vd. 2019:1460).

Hidrotermal yöntem, CQDs sentezinde en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Çalışma şartları basit ve kolay temin edilebilir özelliktedir. Sentezlenen nihai parçacık, yüksek kuantum verimi ile homojen boyut dağılımına sahiptir. Genel olarak proses, su veya herhangi bir organik çözücü içinde çözülen karbon kaynağının teflon kaplı paslanmaz çelik otoklava aktarılması ile başlamaktadır. Belirlenen basınç ve sıcaklık şartları altında bekletilmektedir. Bekletilen süre boyunca organik moleküller nispeten yüksek sıcaklıkta karbon çekirdeklerini oluşturup, parçacık boyutu 10 nm' den küçük olan CQDs' lere dönüşmektedir. Ayrıca, zengin karbon ve azot kaynaklı biyomoleküllerin, hidrotermal şartlar altında CQDs' lerin iç yapılarını hassas bir şekilde kontrol etmek için kullanılabileceği de bilinmektedir (Wang vd., 2019: 4).

5. LİTERATÜR ÖZETLERİ

Bu çalışmada hidrotermal yöntemle kuşburnu meyvesinden üretilen K-CQDs örneğinin farklı ağırlık miktarlarında PCL matrisine ilave edilerek üretilen nanokompozit filmlerin yapısal, mekanik ve biyobozunurluk özellikleri üzerine nanodolgu miktarının etkisi incelenmiştir. Aşağıda hidrotermal yöntemle doğal ürünlerden K-CQDs sentezi, karakterizasyonu ve K-CQDs katkılı biyobozunur polimerlerden elde edilen nanokompozitlerin karakterizasyonlarını içeren çalışmalar özetlenmiştir.

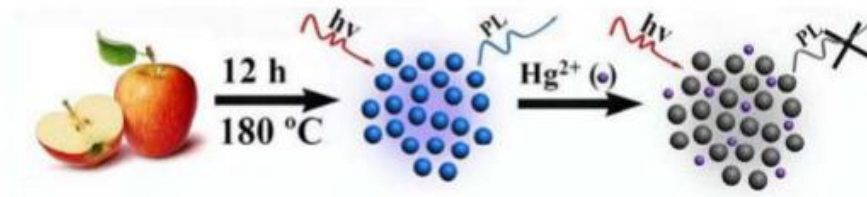
Atchudan vd. (2021) çalışmalarında hidrotermal yöntemle muz kabuğu atığından karbon kuantum noktalarının (CQD) sentezini rapor etmişlerdir. Sentezlenen CQD' ler dar bir aralıkta boyut dağılımına sahip olup, ortalama tane boyutu 5 nm, kuantum verimi %20 olarak tespit edilmiştir. Karbon yapısının yüzeyinde azot ve oksijen içeren gruplar belirlenmiştir. Ayrıca, muz kabuğu atığından türetilen CQD örneklerinin uzun süre UV ışığı altında neredeyse hiç ağarma göstermemiş olmasından dolayı yüksek ışık direncine sahip oldukları belirlenmiştir. Muz kabuğu atığından CQD üretimi Şekil 5.1'de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Hidrotermal yöntemle muz kabuğu atıklarından floresans CQD üretimi

Kaynak :(Atchudan vd., 2021: 2)

Yue vd. (2014) hidrotermal yöntemle elma suyundan sentezledikleri CQD, fosfatçözeltilerinde Hg^{2+} tespiti için seçici ve hassas bir sensör üretimi için kullanılmıştır. 5,0 ile 100,0 nM ve 1,0 ile 50,0 μM arasında değişen Hg^{2+} konsantrasyonu ve saptama sınırı 2,3 nM (S/N=3) belirleme sınırı göstermiştir. Şekil 5.2'de elma suyundan CQD sentezi gösterilmiştir.



Şekil 5.2. Elma suyundan CQD örneklerinin hazırlanması ve Hg^{2+} tespiti

Kaynak : (Yue vd., 2014: 1253)

Atchudan vd. (2019) çalışmalarında karbon kaynağı olarak Japon elması özütü ve azot kaynağı olarak amonyak kullanılarak hidrotermal yöntemle azot katkılı karbon noktalar (N-CD) sentezlemişlerdir. N-CD örnekleri, 0,21 nm tabakalar arası mesafe değerine sahip grafit yapısını göstermiştir. N-CD örneklerinin uyarma dalga boyu 300 nm' den 460 nm' ye, floresans emisyonu 390 nm' den 501 nm' ye kayarak bu emisyon aralığında kullanılabilir özelliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen N-CD' ler, hücre içi nematodları (*Caenorhabditis elegans*) görüntülemek için bir floresans sensör olarak kullanılmıştır. Elde edilen floresans kuantum verimi, (%19) düşük sitotoksikite ve sensör olarak dikkat çekici performans göstermiştir. Elde edilen N-CD örneklerinin biyotıp ile ilgili çalışmalarda potansiyel adaylar olarak önerilmiştir. Şekil 5.3'te N-CD örneklerinin sentezi gösterilmiştir.

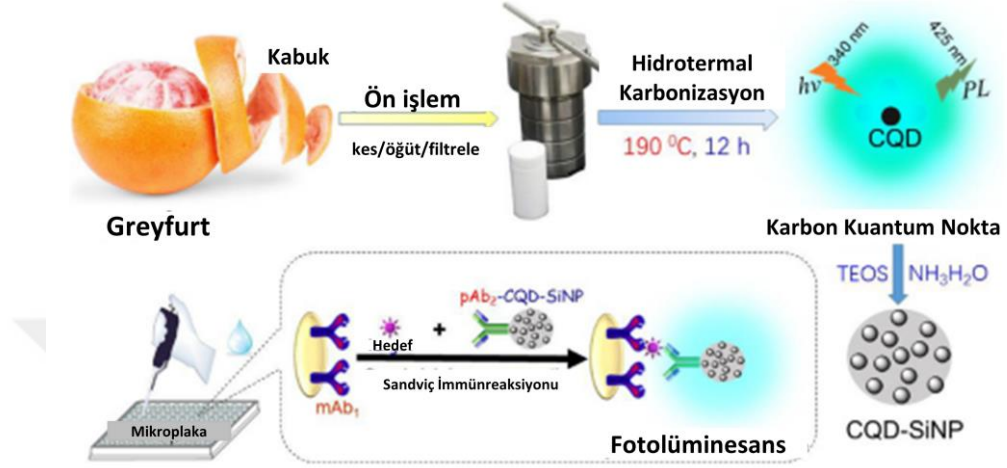


Şekil 5.3. N-CD örneklerinin sentezi için şematik gösterim

Kaynak : (Atchudan vd., 2020: 2)

Xiao vd. (2018) çalışmalarında karbon kaynağı olarak greyfurt kabuğu kullanılarak hidrotermal yöntemle CQD örnekleri Şekil 5.4' deki gibi sentezlemişlerdir. Sentezlenen CQD örnekleri silika nanopartiküller (CQD-SiNP) içine kapsülленerek, biyolojik sıvıda p53 proteininin tespiti için kullanılmıştır. CQD örneklerine göre, CQD-SiNP örneklerinin sinyalin algılanmasını kolaylaştırdığı belirlenmiştir. Optimum koşullar altında, CQD-

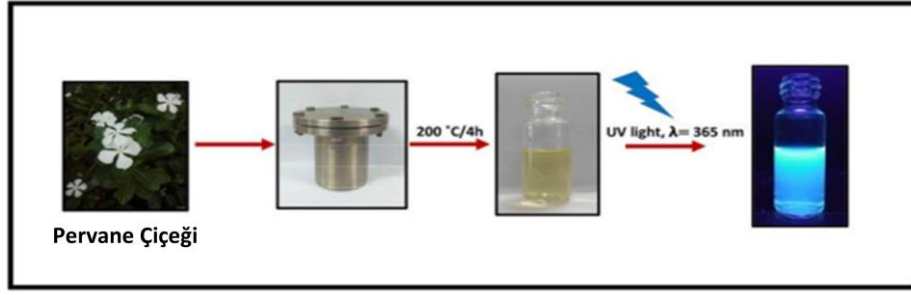
SiNP'nin fotolüminesans yoğunluğunun yüksek hassasiyet sergilediği ve p53' ün $2,7 \text{ pg mL}^{-1}$ kadar düşük bir konsantrasyonda bile tespit edildiği belirlenmiştir. İnsan serumundaki biyobelirteçler veya enzimler dahil olmak üzere hedef olmayan analitlere yönelik hiçbir enterferans sinyali alınmamıştır. Tüm durumlarda p53 analitinin tespiti için bağıl standart sapmaların (RSD'ler) %15' in altında elde edilmiştir.



Şekil 5.4. Hedef p53 proteinine yönelik sandwich tipi üretilen fotolüminesans (PL) immünolojik testinin şematik gösterimi

Kaynak : (Xiao vd., 2018: 110)

Arumugham vd. (2019) çalışmalarında, karbon kaynağı olarak pervane çiçeğinin beyaz yaprakları kullanılarak çoklu iyon algılama ve biyo görüntüleme uygulaması için hidrotermal yöntemle CQD örnekleri sentezlenmiştir. Sentezlenen CQD örneklerinin, yüksek floresan emisyonu, yüksek suda çözünürlük, kararlılık vb. gibi önemli avantajlara sahip olduğu tespit edilmiştir. Yapılan analizler CQD örneklerinin oksijenle zenginleştirilmiş yüzeylerini ve azot bileşimini doğrulamıştır. TEM analizi ile, CQD örneklerinin ortalama tane boyutunun 5 nm olduğu, maksimum kuantum veriminin de 330 nm uyarılma dalga boyunda %28,2 olduğu tespit edilmiştir. CQD örneğinin, antioksidan aktivitesi ve MCF-7 hücrelerine karşı biyolojik görüntülemeye kullanılmak için potansiyel bir aday olduğu belirlenmiş ve biyoyumluluk sonuçları göstermiştir. Elde edilen CQD, kanser teşhisi ve tedavisi için algılama sensörü ve ayrıca su analizinde çoklu iyonları (Al^{3+} ve Fe^{3+}) belirlemek için kullanılabilirliği gösterilmiştir. Pervane çiçeğinin beyaz yapraklarından CQD sentezinin şematik gösterimi Şekil 5.5' de gösterilmiştir.

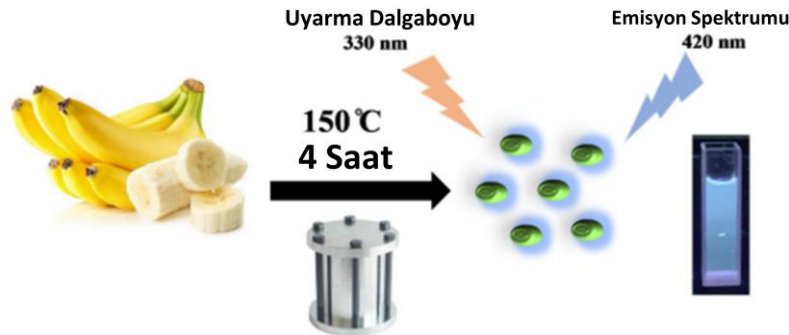


Şekil 5.5. Pervane çiçeğinin beyaz yapraklarından CQD sentezinin şematik gösterimi

Kaynak :(Arumugham vd., 2020: 2)

Athika vd. (2019) atık süt kullanarak hidrotermal yöntemle CQD üretmek için çalışmalar yapmışlardır. CQD örneklerinin foto fiziksel özellikleri ve yüksek hassasiyeti nedeniyle 14 μM kadar düşük krom iyon konsantrasyonları (Cr^{6+}) için hassas floresans sensör olarak kullanılmıştır. CQD elektrotunun, 1000 döngü üzerinde güçlü bir kararlılıkla 95 F g^{-1} 'lik bir kapasite sağladığı da tespit edilmiştir.

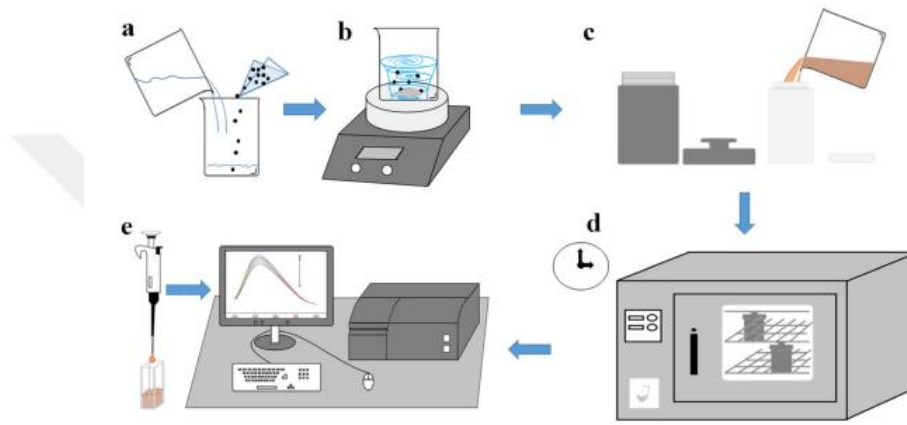
Chaudhary vd. (2020) çalışmalarında, yüksek düzeyde floresans özelliğe sahip azot(N) ve kükürt(S) katkılı CQD üretimi muz suyu kullanılarak hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. TEM analizi sonucu elde edilen görüntüler ve X-ışını spektroskopisi, sentezlenen NS-CQD örneğinin küresel şekilli, ortalama tane boyutu 1,27 nm olan örneklerini göstermiştir. Maksimum kuantum veriminin, 330 nm uyarma dalga boyunda %32 olduğu tespit edilmiştir. Sentezlenmiş NS-CQD örnekleri, su numunesinde Cu (II) tespiti için bir floresans sensör olarak kullanılmıştır. Yeşil sentezlenmiş NS-CQD örneklerinin, düşük sitotoksikite, mükemmel sıvı faz içerisinde dağıtılabilirlik ve ayarlanabilir optik özellikleri nedeniyle biyolojik uygulamalarda kullanılabileceği önerilmiştir. Muz suyundan NS-CQD sentezinin şematik gösterimi Şekil 5.6' da gösterilmiştir.



Şekil 5.6. Muz suyundan NS-CQD sentezinin şematik gösterimi

Kaynak :(Chaudhary vd., 2020: 2)

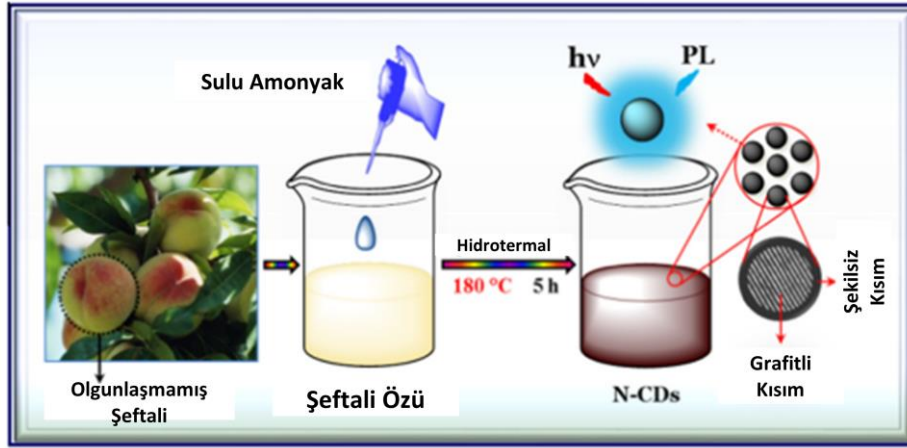
Chen vd. (2021) çalışmalarında karbon kaynağı olarak kahve telvesi kullanılarak hidrotermal yöntemle CQD örnekleri sentezlenmiştir. Elde edilen CQD örnekleri, 460 nm uyarma dalga boyunda güçlü bir emisyon göstermiştir. TEM analizi ile, sentezlenen CQD örneklerinin 1,9 ile 5,9 nm arasında boyut dağılımına sahip olup, ortalama tane boyutunun 4,0 nm olduğu tespit edilmiştir. Kahve telvesinden elde edilen CQD örnekleri sodyum siklamatin hızlı ve seçici tespiti için kullanılabilirliği ve gıda güvenliği denetimi ve tespiti için bir referans görevi görebileceği rapor edilmiştir. Bu çalışmaya ait CQD' lerin hazırlanma süreci için şematik gösterim Şekil 5.7' de verilmiştir.



Şekil 5.7. Kahve telvesinden CQD' lerin hazırlanma süreci

Kaynak :(Chen vd., 2021: 13583)

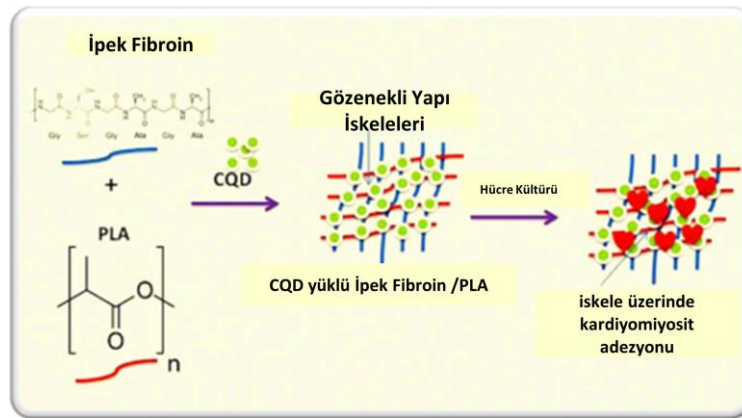
Atchudan vd. (2016) çalışmalarında, karbon kaynağı olarak olgunlaşmamış şeftali meyve özütü ve azot kaynağı olarak sulu amonyak kullanılarak hidrotermal yöntemle azot katkılı karbon noktalar (N-CD) sentezlenmiştir. Sentezlenen N-CD örnekleri, UV lamba ile uyarıldığında mavi ışık yaydığı görülmüştür. HRTEM analiziyle N-CD örneklerinin ortalama tane boyutunun yaklaşık 8 nm ve tabakalar arası mesafe değerinin 0,21 nm olduğu tespit edilmiştir. Maksimum kuantum verimi %15 olup, sentezlenen N-CD örneklerinin düşük sitotoksiste sergilediği de belirlenmiştir. Bu sonuçlar olgunlaşmamış şeftali meyve özütünün N-CD örneklerinin hazırlanması için ideal bir aday olduğunu göstermiş ve floresans görüntüleme sensörleri olarak kullanılması önerilmiştir. Bu çalışmada N-CD örneklerinin hazırlanma şeması Şekil 5.8' de verilmiştir.



Şekil 5.8. N-CD örneklerinin hazırlanması için şematik gösterim

Kaynak :(Atchudan vd., 2016: 10)

Yan vd. (2020) çalışmalarında kardiyomiyositlerin fonksiyonel aktivitesini geliştirmek için üstün bir malzeme olarak CQD içeren İpek Fibroin (SF) /Polilaktik Asit (PLA)nanolifli biyoaktif doku iskeleleri oluşturulmuştur. İlave edilen CQD, SF/PLA tahminen doku iskelelerinin dışına çapraz bağlanmış olup homojen şekilde dağılmıştır. Sentezlenen biyoaktif doku iskeleleri, CQD içermeyen SF/PLA doku iskeleleriyle karşılaştırıldığında iyileşmişelastisitemodülü ve pozitif şişme değerleri göstermiştir. İskeleler sıçan kardiyomiyositleri ile hazırlanmış ve elektriksel etkiolmadan 7 güne kadar kültürlenmiştir.7 günlük kültürden sonra, iskele gözeneklerinin her yerinin kardiyomiyositlerle kaplandığı belirlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ile iyi biyouyumluluğa sahip CQD içeren SF/PLA doku iskelelerinin kardiyak doku mühendisliği uygulamaları için uygun bir malzeme olduğu önerilmiştir. Şekil 5.9’ daCQD yüklü SF/PLA nanolifli biyoaktif doku iskelelerinin şematik diyagramı gösterilmiştir.



Şekil 5.9. CQD yüklü SF/PLA nanolifli biyoaktif doku iskelelerinin şematik diyagramı

Kaynak :(Yan vd., 2020: 3)

Ghorghi vd. (2020) kemik dokusu rejenerasyonu içinelektro-eğirme yöntemi ile kaptopril (CP) ilaveli polikaprolakton (PCL)/karbon kuantum nokta (CQD) nanokompozit doku iskeleleri üretmişlerdir. SEM ve temas açısı testi ile iskelelerin mikro yapısı ve hidrofilik/hidrofobiklik oranı değerlendirilmiştir. İskelelerde CQD ve CP' nin varlığının lif çapını ($1180 \pm 281,5-345 \pm 110$ nm) azalttığı ve iskelelerin yüzeyi daha hidrofilik ($137^\circ -0^\circ$) olduğu belirlenmiştir. İskelelerin nihai çekme mukavemeti $6,86 \pm 0,00$ ile $22,09 \pm 0,06$ MPa aralığında ölçülmüştür. İskele liflerinde bulunan CQD örneklerinin dağılımı, TEM ve floresans spektrometre ile gözlemlenmiştir. İskelelerin hücre canlılığı, bağlanması, çoğalması ve alkaline fosfataz (ALP) aktivitesi laboratuvar ortamında oluşmuştur. CQD örneklerini ve CP' yi içeren iskele, hücrelerin çoğalmasında ve ALP aktivitesinde önemli bir artışa yol açmış olup PCL/CQDs/CP, kemik dokusu rejenerasyonu için potansiyel bir nanokompozit doku iskelesi olarak önerilmiştir.

Rastegar vd. (2021) çalışmalarında, kalp kası yenilenmesi için poligliserolsebakat/polikaprolakton/karbon kuantum noktaları (PGS/PCL/CQD) içeren yeni bir nanokompozit iskele tasarlamış ve üretmişlerdir. PGS/PCL lifli doku iskeleleri, farklı ağırlık oranlarında (2:1 ve 1:1) elektro eğirme yöntemiyle üretilmiştir. PGS/PCL fiberlerine farklı miktarlarda CQD (ağ. %0,5 ve %1) dahiledilerek üçlü bir nanokompozit doku iskelesi oluşturulmuştur. İskelelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini (morfoloji, kimyasal bağlar, mekanik özellikler, ıslanabilirlik ve elektriksel iletkenlik) karakterize etmenin yanı sıra sitotoksite, hücre bağlanması ve çoğalması ve bozunma hızı dahil biyolojik özellikler in vitro olarak değerlendirilmiştir. Fiberlere CQD örneklerinin dahil edildiğinin tespiti için TEM ve floresans spektrometresi kullanılmıştır. PCL fiberlerine hem PGS hem de CQD örneklerinin eklenmesi, üçlü nanokompozit iskelenin ortalama fiber çapında 862 ± 167 nm' den $376,82 \pm 150$ nm' ye kadar önemli bir azalma ile kendini göstermiştir. CQD örneklerinin dahil edilmesiyle iskelelerin elektriksel iletkenliği artmış olup, ağ. %1' e kadar CQD örneklerinin eklenmesinin ise hücre canlılığında bir azalmaya yol açtığı gözlemlenmiştir. Ağırlık oranı optimizasyonuna göre, PGS/PCL/CQD' ler iskelesi (2:1:0.5) fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler bakımından diğerlerinden daha iyi performans göstermiştir. Optimize edilmiş PGS/PCL/CQDs nanokompozit iskelesi, kalp kası doku mühendisliği için uygun bir malzeme olarak önerilmiştir.

Yukarıda özetlenen çalışmalardan farklı olarak, bu çalışmada kuşburnu meyvesi ile ilk defa K-CQDs ürünleri hazırlamak için bir optimizasyon işlemi kullanılmıştır ve en yüksek kuantum verim elde edilen şartlarda sentezlenen K-CQDs örnekleri PCL matriksine farklı ağ.

% miktarlarında dahil edilerek nanokompozit filmler üretilmiştir. K-CQDs içeren PCL filmler yapısal olarak karakterize edilerek, mekanik ve biyobozunurluk özellikleri incelenmiştir.



6. MATERYAL VE METOT

6.1. K-CQDs ve K-CQDs Nanokompozit Filmlerin Hazırlanması

Çalışmada doğal karbon kaynağı olarak seçilen kuşburnu (*Rosa canina L.*) yerel bir marketten temin edilip, metal bıçaklı rondo yardımıyla öğütülmüştür. Bu çalışmada floresans emisyon verebilen, yüksek verimlikarbon kuantum nokta sentezi amaçlandığından hidrotermal yöntemle en yüksek verimin elde edileceği sıcaklık, süre ve otoklavın doluluk miktarının tespit edilmesi için Design Expert 6.0.8 (deneme sürümü) programı kullanılarak bir optimizasyon çalışması yapılmıştır. Programın analiz sonucunun sunduğu çözümlerden 150,03°C’ de, 11,36 saat süreyle, %74,45 otoklav doluluk oranı ile K-CQDs sentezlenmesine karar verilmiştir (Mindivan vd., 2021: 431). Öğütülmüş kuşburnu kaynatılmış saf su ile 15dk. demlendirilip, 1-2 µm’ lik süzgeç kâğıdı ile süzölmüştür. Süzöntü 200 ml hacme sahip teflon otoklavın %74,45’ ini dolduracak şekilde konularak etöü içerisinde 150,03°C’ de, 11,36 saat süreyle bekletilmiştir. Reaksiyon süresi dolduktan sonra otoklav etöü içerisinde oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutulmuştur. Elde edilen koyu renkli çözeltili 30 dk. Boyunca 6000 rpm’ de iki kez santriföjlenmiştir. Oluşan süspansiyonda partiköl boyutunu kontrol etmek için 0,22 µm’ lik selöloz ester membran kullanılmıştır. Elde edilen son süzöntü (K-CQDs) +4°C’ de karakterizasyon ve PCL film üretimi için saklanmıştır. Şekil 6.1’ de K-CQDs örneğinin kuşburnundan üretim aşamaları gösterilmiştir.



Şekil 6.1. K-CQDs üretim şeması

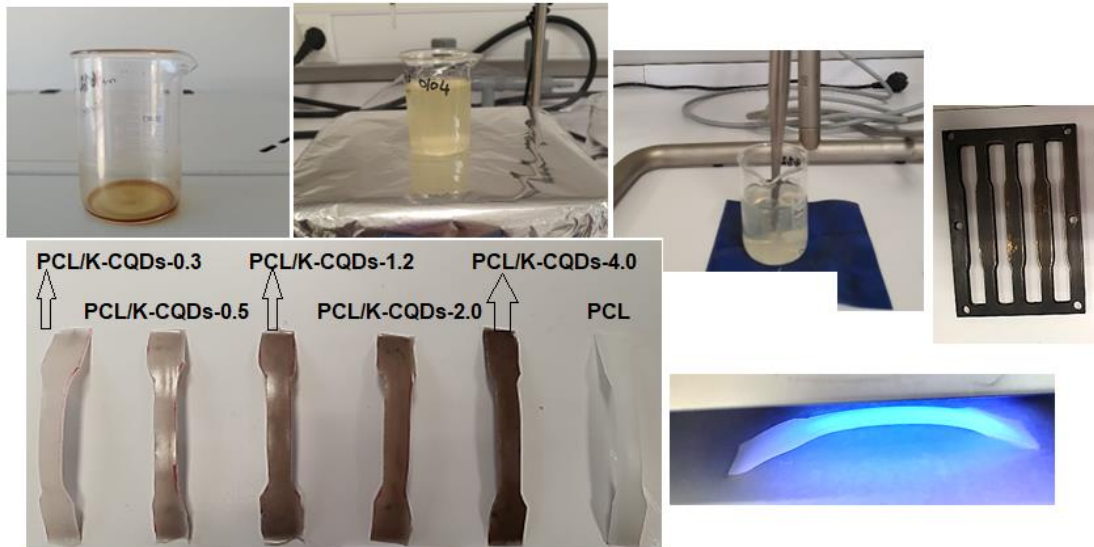
Sentezlenen K-CQDs örneğinden PCL nanokompozit filmleri üretmek için koloidal karıştırma yöntemi kullanılmıştır. 80.000 molekül ağırlıklı PCL ACROS ORGANICS (Code: 178305000) marka temin edilmiştir. Sıvı halde saklanan K-CQDs örneğinin ağırlık oranları %0,3-, 0,5-, 1,2-, 2,0 ve 4,0 oranlarında PCL matriksine ilave edilmesi için sıvı kurutma metodu ile konsantrasyon tayini yapılmıştır. Denklem 6.1 ile konsantrasyon hesaplanmıştır (Xu vd., 2020: 3).

Denklemden C: konsantrasyon, M_1 : boş kabın ağırlığı, M_2 : içerisinde K-CQDs kurutulan kabın ağırlığı, V: K-CQDs hacmini göstermektedir.

$$C=(M_2-M_1)/V \quad (6.1)$$

Belirlenen ağırlık % değerlerine göre K-CQDs içeriği 5 g PCL' ye göre hesaplanmış ve PCL nanokompozit filmleri üretilmiş, içerdikleri ağırlık % K-CQDs içeriklerine göre PCL/K-CQDs-0.3; PCL/K-CQDs-0.5; PCL/K-CQDs-1.2; PCL/K-CQDs-2.0; PCL/K-CQDs-4.0 şeklinde kodlanmıştır. Katkısız PCL ise PCL şeklinde gösterilmiştir.

Filmlerin üretimi için çözücü olarak VWR Chemical markatetrahidrofuran (THF) kullanılmıştır. THF içerisinde 50°C' de PCL (5g, 40 mL) çözülmüştür. Nanokompozit filmlerle karşılaştırılacak PCL bu işlemten sonra kalıplara dökülerek 50°C' de etüvde 4 saat kurutulmuştur. Nanokompozit filmleri hazırlamak için ise PCL çözeltisi içerisine her bir ağırlık % değeri için belirlenen miktarlarda alınan K-CQDs içeren çözeltilerden ilave edilerek 30 dk. ultrasonik homojenizatör ile ardından yine 30 dk. ve 50°C' de manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Hazırlanan nanokompozit film çözeltileri kalıplara dökülerek 50°C' de etüvde 4 saat kurutulmuştur. Kurutulan PCL ve nanokompozit filmler kalıptan çıkarılarak karakterizasyon işlemleri için saklanmıştır (Şekil 6.2).



Şekil 6.2. PCL/K-CQDs nanokompozit filmler

6.2. Sentezlenen K-CQDs ve PCL/K-CQDs Nanokompozit Filmleri

Karakterizasyonu

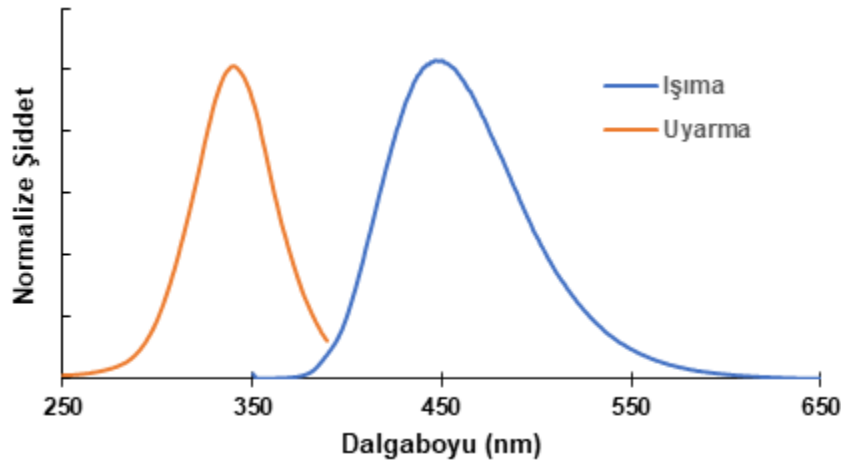
Öğütülen kuşburnu tozu Axios model, Panalytical marka X-Işını Floresans Spektrometresi (WD-XRF) ile analiz edilmiştir.

Sentezlenen K-CQDs örneğinin kuantum verim hesaplamaları için Floresans Spektrofotometresi (Agilent Cary Eclipse) ve UV-Vis-NIR Spektrofotometresi (Shimadzu UV-3600 Plus) kullanılmıştır.

K-CQDs örneğinin floresan kuantum veriminin belirlenmesi için referans yöntem kullanılmıştır. Bu çalışmada K-CQDs örneği ile uyarma ve ışıma aralıklarının (270-400 nm (max. 351) uyarma aralığında ve 380-590 nm ışıma aralığına (max. 450)) kinin sülfat ile örtüşmesinden dolayı referans standardı olarak seçilmiştir (Şekil 6.3). Kinin sülfatın 0,1 M H₂SO₄ içerisinde hazırlanan çözeltisinin standart kuantum verimi (Q_Y) 0,54 olarak alınmaktadır. K-CQDs örneğiyle kinin sülfat çözeltisinin floresan integral alanı ve absorbans değeri (A), aynı uyarma dalga boyunda ölçülmüştür. K-CQDs örneğinin floresan kuantum verimi, aşağıda verilen Denklem 6.2' ye göre hesaplanmıştır (Yang vd., 2021: 2111):

$$QY_{CQD} = QY_{QS} * \frac{I_{CQD}}{I_{QS}} * \frac{A_{QS}}{A_{CQD}} * \left(\frac{n_{CQD}}{n_{QS}} \right)^2 * 100\% \quad (6.2)$$

Burada, QY_{CQD} ya da QY_{QS} kuantum verimini, ölçülen ışıma spektrumuna ait alanı, A uyarma dalga boyundaki absorbans değerini, n ise çözücünün kırılma katsayısını ve alt indis olarak eşitlikte yer alan QS kullanılacak olan standart maddeyi, CQD ise kuantum verimi hesaplanacak olan maddeyi ifade etmektedir.



Şekil 6.3. 0,1M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde bulunan referans kinin sülfatın fotoluminesans spektrumu

K-CQDs ve nanokompozit filmlerin fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) analizleri Perkin Elmer spektrum 100 FTIR, taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ZEISS SUPRA 40 VP, geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri Jeol 2100F 200kV RTEM cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Filmlerin kristal yapıları X-ışını Difraksiyonu

(XRD), çekme testleri Shimadzu AG-IC 100kN çekme-basma test cihazı (Şekil 6.4 (a-b)), mikrosertlik ölçümleri için Shimadzu HMV-2E mikro sertlik ölçüm cihazı kullanılmıştır. Tüm filmlerin mikrosertlik değerleri 25g yük altında ölçülmüştür.



Şekil 6.4. (a) PCL/KCQDs nanokompozit ve (b) PCL filmlerin çekme testi

PCL ve filmlerin aşınma testleri 0,154M NaCl izotonik tuz çözeltisi içerisinde, 2,5 N’lik normal yük altında, 1,7 cm/s hızda, 2880 s süre ile 50 m mesafede doğrusal zıt yönlü düzlem-bilye aşınma (reciprocatingball-on-flat) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karşı malzeme olarak 2 mm çaplı alümina (Al_2O_3) bilye kullanılmıştır. Aşınma cihazındaki yük hücresi ile sürtünme kuvveti bilgisayar tarafından sürekli kaydedilmiştir. Aşınma deneyi sonrasında aşınma izlerinin 2D profilleri MitutoyoSurtest SJ-400 profilometre cihazı ile ve 3 D profilleri ise Nikon imaging software NIS-Elements ile ölçülmüştür. Aşınma yüzeyleri ve Al_2O_3 bilyelerin yüzey görüntüleri Nikon marka Eclipse LV150 model optik metal mikroskobu (OM) kullanılarak incelenmiştir. Aşınma hızı ise aşağıdaki Denklem 6.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$A = \frac{\pi.W.D.\zeta}{4.S.F} \quad (6.3)$$

A: Aşınma hızı, mm³/Nm

W: Aşınma izinin genişliği, mm

D: Aşınma izinin derinliği, mm

Ç: Aşınma izinin uzunluğu, mm

S: Toplam kayma mesafesi, m

F: Deney yükü, N olarak tanımlanmıştır.

Hem PCL hem de diğer farklı ağ. % K-CQDs içeren nanokompozit filmlerle mekanik özelliklerine göre seçilen nanokompozit filmler fosfat tamponu (PBS- pH = 7,2-@-37 ± 1 °C) ve 0,154M NaCl izotonik tuz çözeltileri (pH = 7,4-@-37 ± 1°C) içerisinde hızlandırılmış bozunma testleri ile 1 mM-10 mM H₂O₂' ye maruz bırakarak bozunma davranışları incelenmiştir.

Bozunma miktarı katı kütlesindeki zamanla yüzde değişim- ağırlık kaybı (%) Denklem 6.4 ile hesaplanmıştır (Ghorghi vd., 2020: 3304):

$$\text{Ağırlık Kaybı (\%)} = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100 \quad (6.4)$$

W₀: örneklerin başlangıç ağırlığı

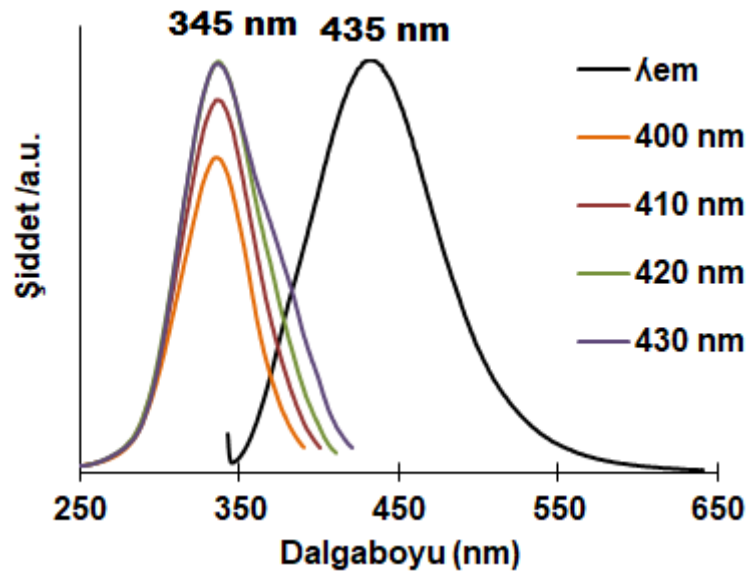
W_t: çözeltilerde farklı zaman aralıklarında bekletilip, kurutulmuş örneklerin ağırlığını temsil etmektedir.

Seçilen film örneklerinin çözeltilere konulmadan önceki kütleleri (W₀) ölçülmüştür ve 41 gün H₂O₂ ilave etmeden bozunma davranışları 0.gün (1, 2, 3, 4. saat), 1, 4, 9, 14, 19 ve 41 gün sürecek şekilde incelenmiştir. 42. gün aynı çözeltilere 1mM H₂O₂ ilave edilerek 42.gün (1, 3, 6. saat), 43, 45, 47, 51. günlerde çözeltilerden çıkarılan örnekler kurutulduktan sonraki kütleleri (W_t) belirlenmiştir. Ağırlık kaybının çok olmamasından dolayı 52. gün aynı çözeltinin üzerine 10mM daha H₂O₂ ilave edilerek 52.gün (1, 3, 6. saat), 53, 54 ve 57. gün çözeltilerin içinden çıkarılıp kurutulan filmlerin kütleleri ile çözeltilere konulmadan önceki kütleleri arasındaki fark alınıp degradasyon miktarı hesaplanmıştır. Literatürde PCL' nin gözenekli yapısının su tutmaya elverişli olması, ağırlık ölçüsü değerlerinde değişmelere sebep olduğu rapor edilmiştir (Salgado vd., 2012: 247). Bu çalışmada çözeltiden çıkarılan filmler her ağırlık ölçümü öncesi 37°C' de etüvde 5 saat kurutulduktan sonra tartılmıştır.

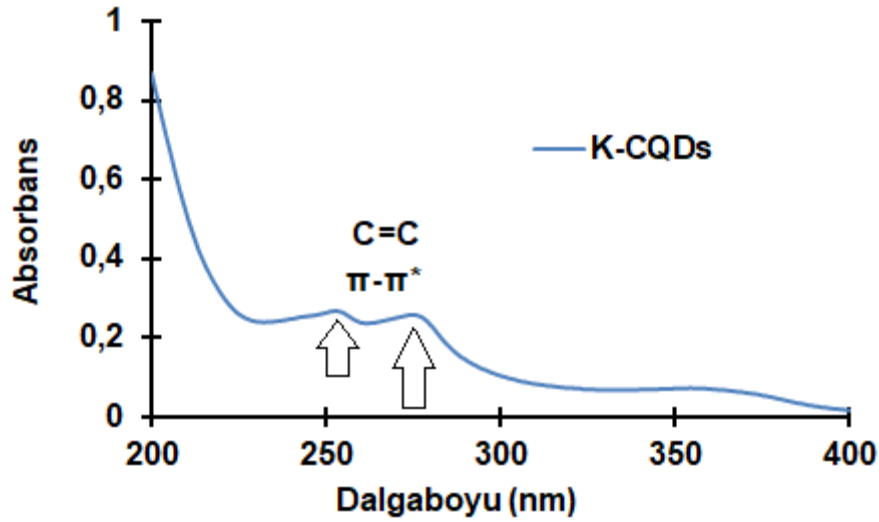
7. BULGULAR VE TARTIŞMA

7.1. K-CQDs Örneğinin Karakterizasyonu

Şekil 7.1 ve Şekil 7.2 K-CQDs örneğine ait farklı dalga boylarında sırasıyla uyarma-ışık fotolüminesans ve absorbanans spektrumlarını göstermektedir. Şekil 7.1’ de K-CQDs’ ye ait floresans spektrumunda 345 nm’ de farklı uyarma dalga boyları üzerine maksimum floresan emisyonu 435 nm olarak tespit edilmiştir. K-CQDs örneği için hesaplanan floresan kuantum verimi %23,8 olarak tespit edilmiştir. UV spektrumunda ise 260 ve 280 nm değerlerinde iki tepe noktası gözlenmiştir. Bu değerler konjuge C=C bandının $\pi-\pi^*$ geçişine aittir. Farklı doğal karbon kaynaklarından hidrotermal yöntemle sentezlenen karbon kuantum noktalardan kaynaklanan bu uyarmaya bağlı emisyon ve UV dalga boyu değerleri bu çalışma ile benzer şekilde, karbon kuantum noktaların karakteristik özellikleri birçok çalışmada rapor edilmiştir (Hoan vd., 2019: 2; Zhao vd., 2017: 5; Borna vd.,2021).



Şekil 7.1. K-CQDs örneğinin farklı dalga boylarına ait uyarma-ışık fotolüminesans spektrumu



Şekil 7.2. K-CQDs örneğinin farklı dalga boylarına ait absorbans spektrumu

Yüksek kuantum verimine sahip karbon kuantum noktaların sentezi için genellikle dışarıdan katılan hetero atomların katılanması yerine, doğal kaynakların içerisinde bulunan fosfor (P), azot (N), kükürt (S) gibi elementlerin varlığı bu katkıyı kendiliğinden sağlamaktadır (Lu vd., 2013: 2). Tablo 7.1’ de hidrotermal yöntem kullanılarak yeşil sentezlenmiş karbon kuantum noktalar ile ilgili son dört yıla ait kısa bir literatür geçmişi listelenmiştir. Tablo 7.1’ den bu çalışmada elde edilen kuantum verim sonucunun uyumlu olduğu görülmektedir.

Tablo 7.1. Hidrotermal yöntem kullanılarak yeşil sentezlenen karbon kuantum noktalar için kullanılan bazı karbon kaynakları ve kuantum verimleri

Karbon Kaynağı	Kuantum Verim (%Qy)	Referans
Pirinç Kabuğu	15	Wongso vd., 2021
Çarkıfelek meyvesi	1,8	Yang vd., 2021
Catharanthusroseus (beyaz) yaprakları	28,2	Arumugham vd., 2020
Yeşil Çay Atığı	12	Irmania vd., 2020
Limon Suyu	31	Tadesse vd. 2020
Muz suyu	32	Chaudhary vd., 2020
Portakal Kabukları	11,4	Surendran vd., 2020
Armut, avokado ve kivi	20, 35 ve 23	Dias vd., 2019
Şeker mısır	15	Rajendran vd., 2019
Ceviz yağı	15	Arkan vd., 2018
Kırmızı biber, zerdeçal ve karabiber	27, 38, 44	Vasimalai vd., 2018
Kuşburnu (Rosecanina L.)	23,8	Bu çalışma...

Kuşburnu meyvesinin mezokarpve çekirdeğinin birlikte çekilmesi ile elde edilen tozun, ortalama yüzde elementel ve oksit içeriklerinin belirlendiği XRF analiz sonucu Şekil 7.3’ de verilmiştir. Kalsiyum ve potasyum ağırlıklı içerikte diğer elementlere nazaran S ve P’ nin daha yüksek miktarda olduğu Şekil 7.3’ den görülmektedir. Hem çekirdek hem de mezokarp içerisinde yüksek miktarda bulunan S ve P gibi diğer elementler, hidrotermal yöntem ile üretilen karbon kuantum noktaların hetero atom katkılanmasını kendiliğinden sağlayacağından bu çalışmada yeşil sentez için karbon kaynağı olarak tercih edilme sebebini açıklamaktadır.

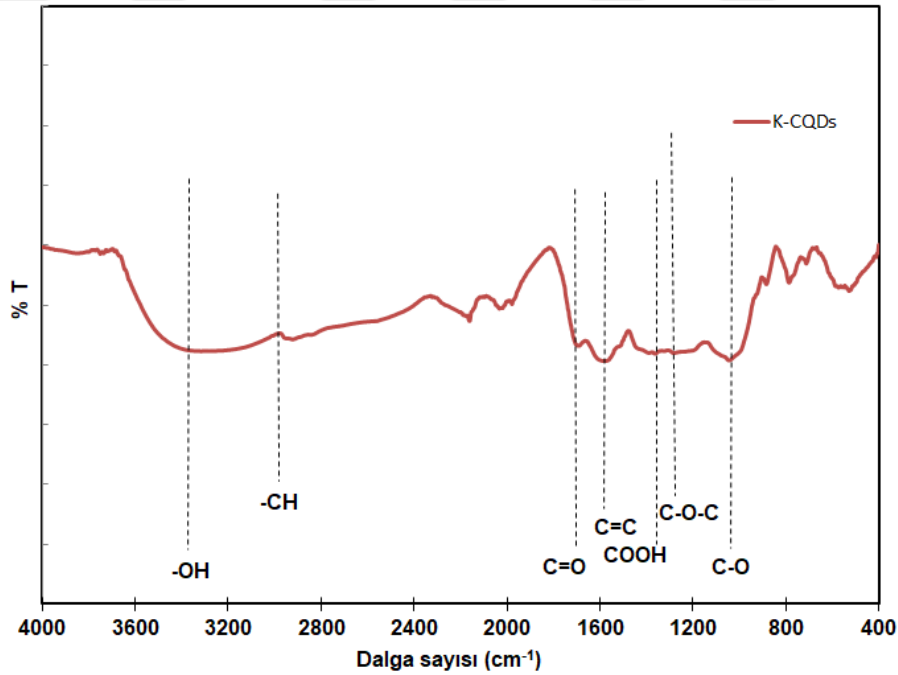
Analyte	Calibration status	Compound formula	Concentration	Unit	Calculation method	Status
Mg	Calibrated	Mg	0.347	%	Calculate	BgC;
Al	Calibrated	Al	0.036	%	Calculate	BgC;
Si	Calibrated	Si	0.122	%	Calculate	BgC;
P	Calibrated	P	2.878	%	Calculate	BgC;
S	Calibrated	S	1.235	%	Calculate	BgC;
Cl	Calibrated	Cl	1.434	%	Calculate	BgC;
K	Calibrated	K	50.149	%	Calculate	BgC;
Ca	Calibrated	Ca	41.996	%	Calculate	BgC;
Mn	Calibrated	Mn	0.588	%	Calculate	BgC;
Fe	Calibrated	Fe	0.390	%	Calculate	BgC;
Ni	Calibrated	Ni	0.220	%	Calculate	BgC;
Zn	Calibrated	Zn	0.129	%	Calculate	BgC;
Rb	Calibrated	Rb	0.123	%	Calculate	BgC;
Sr	Calibrated	Sr	0.354	%	Calculate	BgC;

Analyte	Calibration status	Compound formula	Concentration	Unit	Calculation method	Status
Mg	Calibrated	MgO	0.511	%	Calculate	BgC;
Al	Calibrated	Al ₂ O ₃	0.060	%	Calculate	BgC;
Si	Calibrated	SiO ₂	0.230	%	Calculate	BgC;
P	Calibrated	P ₂ O ₅	5.741	%	Calculate	BgC;
S	Calibrated	SO ₃	2.630	%	Calculate	BgC;
Cl	Calibrated	Cl	1.200	%	Calculate	BgC;
K	Calibrated	K ₂ O	46.249	%	Calculate	BgC;
Ca	Calibrated	CaO	41.802	%	Calculate	BgC;
Mn	Calibrated	MnO	0.520	%	Calculate	BgC;
Fe	Calibrated	Fe ₂ O ₃	0.382	%	Calculate	BgC;
Ni	Calibrated	NiO	0.191	%	Calculate	BgC;
Zn	Calibrated	ZnO	0.109	%	Calculate	BgC;
Rb	Calibrated	Rb ₂ O	0.092	%	Calculate	BgC;
Sr	Calibrated	SrO	0.284	%	Calculate	BgC;

Şekil 7.3.Bu çalışmada kullanılan kuşburnu meyvesinin XRF analiz sonucu

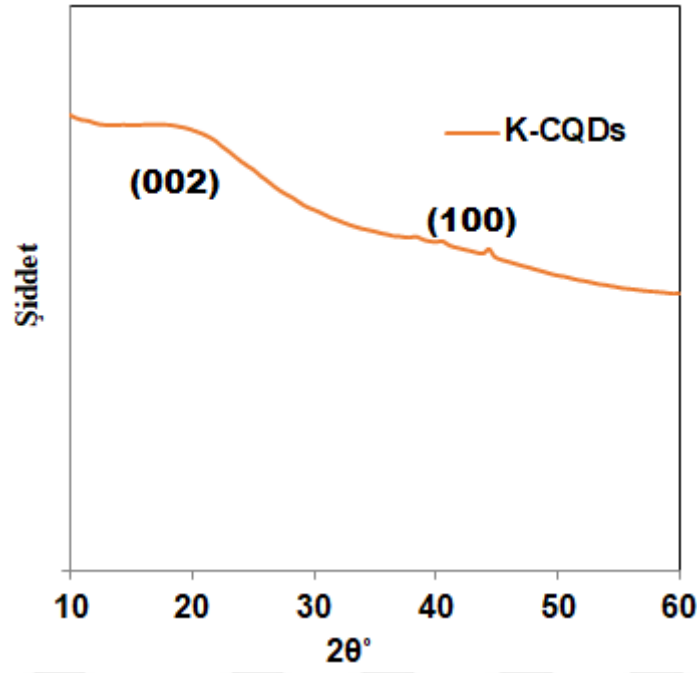
Bu çalışmada elde edilen K-CQDs örneğinin yüzey fonksiyonel gruplarının tanımlanması için FTIR analizi yapılmıştır. K-CQDs örneğine ait FTIR spektrumu Şekil 7.4’de verilmiştir. Şekil 7.4’de K-CQDs örneğinin FTIR spektrumunda O-H gerilme titreşimine ait 3853, 3752 ve 3317 cm⁻¹ dalga sayısı değerlerinde yer alan geniş bantlar tespit edilmiştir. 2922-2836 cm⁻¹ dalga sayısı değerlerinde ise -CH₂ grubunun sırasıyla simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinin varlığını gösteren bantların varlığı da belirlenmiştir. -OH ve -CH₂ gruplarına ait bu bantlar, Kumar vd.’nin 2014 yılında portakal suyundan sentezledikleri karbon kuantum nokta sentezi çalışmalarında yakın dalga sayısı değerlerinde aynı gruplara ait titreşim

bantlarının gözlemlendiği rapor edilmiştir (276. Sayfa). Țucureanu vd' nin 2016' da yaptıkları çalışmada karbon kuantum noktaları karakterize eden 1700 cm^{-1} , $1650\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ ve 1370 cm^{-1} dalga sayısı değerlerinde sırasıyla karbonil grupların C=O, polisiklik aromatik hidrokarbonlara ait C=C ve karboksilik gruplarına ait COOH karakteristik gerilme titreşim bantları, bu çalışmada sırasıyla 1690 cm^{-1} , 1579 cm^{-1} ve 1363 cm^{-1} dalga sayısı değerinde elde edilmiş olup, sentezlenen K-CQDs' yiyapısal olarak doğrulamıştır (517. Sayfa). 1281 cm^{-1} dalga sayısında görülen bant K-CQDsörneğinin kompleks yapısından kaynaklanan C–O–C titreşimlerine atfedilmiştir (Fan vd.,2015: 5). 1044 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen karboksilik asit grubuna ait C–O gerilme titreşim bandının varlığı da belirlenmiştir (Architha vd.,2021: 2). FTIR analizinden elde edilen bu sonuçlar, karbon kuantum noktaların yapısal karakterizasyonunu literatürde farklı karbon kaynaklarından elde edilen karbon kuantum nokta yapıları ile benzer olduğunu göstermiştir (Ramezani vd., 2018: 63; Kumar vd., 2014: 276).



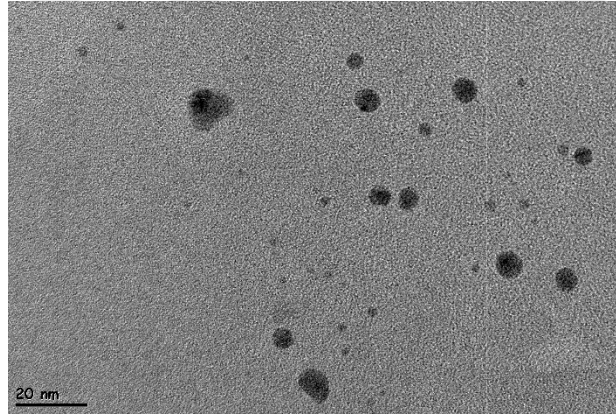
Şekil 7.4. K-CQDs örneğine ait FTIR spektrumu

K-CQDs örneğinin kristal yapısının belirlenmesi için yapılan XRD analizi sonucu elde edilen XRD paterni Şekil 7.5' de verilmiştir. Şekil 7.5' de amorf karbon fazı ve kısmi grafitasyonu gösteren $2\theta = 20,9^\circ$ de (002) ($d_{002} = 0,23\text{ nm}$) ve $44,3^\circ$ de (100) ($d_{100} = 0,20\text{ nm}$) düzlemlerine ait piklerin varlığı tespit edilmiştir. Literatürde Wu vd., 2017 ve Yashwanth vd., 2020 tarafından yapılan çalışmalarda bu çalışma ile yakın 2θ değerlerinde elde ettikleri XRD pikleri ile, ürettikleri karbon kuantum noktaların karbon çekirdeğinde grafit yapısının mevcut olduğunu doğrulamışlardır.



Şekil 7.5. K-CQDs örneğine ait XRD paterni

K-CQDs örneğinin RTM görüntüsü Şekil 7.6’ da gösterilmiştir. Şekil 7.6’ da sentezlenen K-CQDs örneğinin dairesel homojen şekilde görüntüleri ve yaklaşık 10 nm’ den daha küçük partikül boyutlu görüntüleri elde edilmiştir.

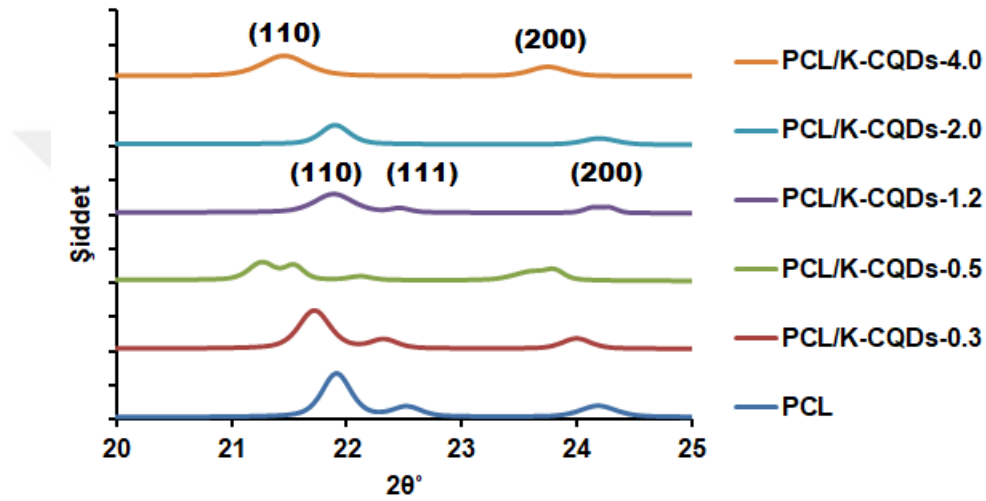


Şekil 7.6.K-CQDs örneğine ait RTM görüntüsü

7.2 PCL/K-CQDs Nanokompozit Filmlerin Yapısal Karakterizasyonu

PCL ve PCL/K-CQDs filmlerin XRD paternleri Şekil 7.7’ de verilmiştir. XRD paternleri incelendiğinde PCL’nin yarı-kristal yapısını yansıtan (110), (111) ve (200) düzlemlerine karşılık gelen $2\theta^\circ = 21,90^\circ$, $22,44^\circ$ ve $24,00^\circ$ da belirgin üç karakteristik pik Şekil 7.7’ den açıkça görülmektedir. Bu pikler literatürde katkısız PCL’ nin ortorombik kristal yapısını temsil etmektedir (Woo vd., 2013: 106; Abdelrazek vd., 2016: 10; El Fawal vd., 2021: 6). PCL/K-CQDs filmlerin XRD paternlerinde PCL’ de gözlenen üç karakteristik pikte kaymalar ve şiddet

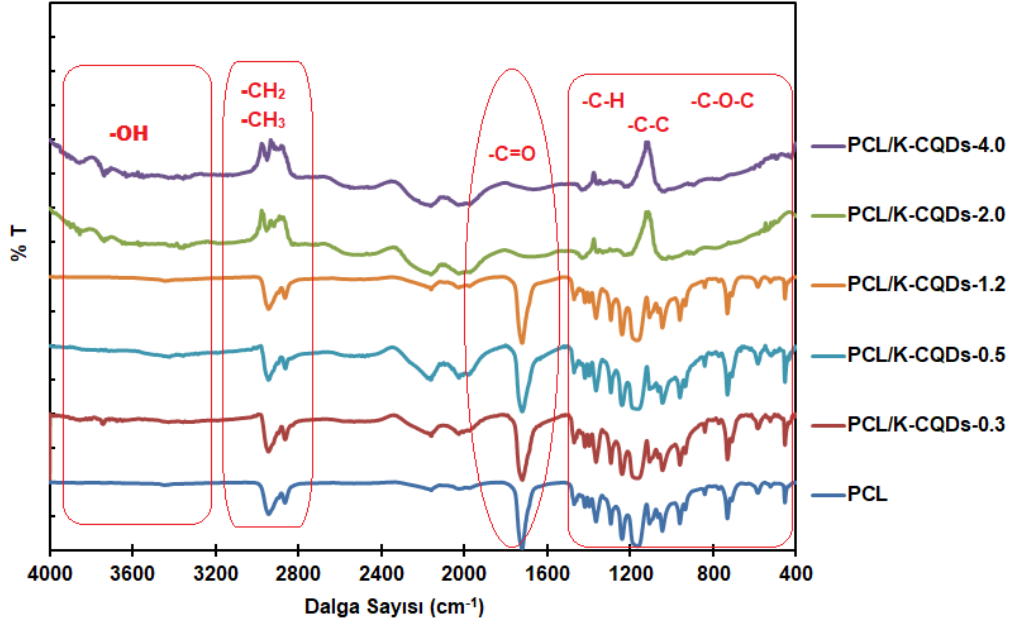
azalmaları meydana geldiği Şekil 7.7’den görülmektedir. PCL/K-CQDs-2.0 ve PCL/K-CQDs-4.0 filmlerin XRD paternlerinde (111) düzlemine ait pikin kaybolduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar en yüksek içeriklerde K-CQDs ilavesinin yarı-kristal yapının bozulmasına sebep olarak oluşturulan film yapısının amorf hale geldiği belirlenmiştir. Bu sonuç K-CQDs ilavesinin polimerin kristal bölgeleri ile etkileşim sağladığını göstermiştir. Benzer sonuç PCL matriksine farklı dolgu malzemelerinin ilave edildiği çalışmalarda PCL’nin kristal yapısında gözlenen değişim rapor edilmiştir (Ekambaram vd., 2022: 14; Bayan ve Karak, 2020: 4).



Şekil 7.7. PCL ve PCL/K-CQDs nanokompozit filmlerin XRD paterni

PCL ve PCL/K-CQDs nanokompozit filmlerinin FTIR spektrumları Şekil 7.8’de gösterilmiştir. Şekil 7.8’ de 3800-3300 cm^{-1} arasında yer alan bantların PCL ve filmlerin yapısında bulunan -OH gruplarına atfedilmiştir (Singh vd., 2022:7). Bu bantların PCL matriksine K-CQDs ilavesinin artmasıyla şiddetlerinin arttığı, özellikle PCL/K-CQDs-2.0 ve PCL/K-CQDs-4.0 filmlerde genişlemiş şekilde görülmesi, ağı. %2,0 ve ağı. %4,0 K-CQDs içeriklerde K-CQDs ile PCL arasında hidrojen bağı kurulmuş olabileceğini göstermektedir. Literatürde Zhou vd., 2015 polipropilen/grafen karbon kuantum nokta hibritlerinin FTIR spektrumlarında -OH gruplarına ait piklerin genişlemesini dolgu matriks arasında oluşan hidrojen bağı etkileşimlerine atfetmişlerdir. PCL’ nin FTIR spektrumunda 2944 cm^{-1} ’ de CH_2 asimetrik gerilme, 2867 cm^{-1} ’ de CH_3 gerilme ve 2865 cm^{-1} ’ de CH_2 simetrik gerilme titreşimlerine atfedilen (Barros vd.,2020: 4) bantların K-CQDs ilavesi ile tüm filmlerde yaklaşık 10-50 dalga sayısı değerleri arasında büyük dalga boyuna kaydıkları ve özellikle PCL/K-CQDs-2.0 ve PCL/K-CQDs-4.0 filmlerde kaymaların yanında aynı gruplara ait bant şiddetlerinde de ciddi bir azalmanın gerçekleştiği tespit edilmiştir. Literatürde FTIR spektrumunda gözlenen

kaymalar ve şiddet azalmaları, mevcut bağların bozulması, yeni bağların oluşması ve matris-dolgu arasındaki etkileşimler nedeniyle polimer zincirlerinin hareketliliğine atfedilmektedir (Kandhol vd.,2019:388).1721 cm^{-1} 'dalga sayısında gözlenen bant PCL' nin karakteristik yapısını gösteren karbonil grubuna ait C=O gerilme titreşimine atfedilmektedir(Elzein vd., 2004: 383).PCL' ye ait bu titreşim bandının FTIR spektrumu filmler ile karşılaştırıldığında, PCL/K-CQDs-0.3, PCL/K-CQDs-0.5 ve PCL/K-CQDs-1.2 filmlerdeC=O gerilme titreşimine ait bantların daha büyük dalga sayılarına kaydığı, PCL/K-CQDs-2.0 ve PCL/K-CQDs-4.0 filmlerde ise büyük dalga sayılarına kaymaların yanında önemli büyüklükte şiddet azalmasına uğradıkları belirlenmiştir. Bu bantta gözlenen kaymalar ve şiddet azalmaları K-CQDs' nin tüm filmlerde K-CQDs ile polimer etkileşimlerinin sağlandığını göstermektedir. Literatürde polipropilen matrisine ilave edilen karbon kuantum noktalar ile üretilen nanokompozitlerin FTIR spektrumunda C=O gerilme titreşimine karşılık gelen bantlarda gözlenen kaymalar, karbon kuantum noktalarile polimer arasındaki etkileşimlere atfedilmiştir (Jian vd., 2017: 487). Barros vd., 2020' de epoksi/PCL kompozitlerin FTIR spektrumunda 1721 cm^{-1} ' de gözlenen bandın, kompozitlerde yaklaşık 9 cm^{-1} değerinden daha uzun dalga sayısına kaymasının, PCL' nin karbonil, epoksinin ise hidroksil grupları arasında oluşan ikincil bağlardan kaynaklandığını rapor etmişlerdir. Bu çalışmada da PCL yapısında bulunan C=O grubu ile K-CQDs yapısında bulunan C-H grubu ile aralarında hidrojen bağı oluşumu meydana geldiği, hem C-H hem de C=O grubu bantlarına ait yukarıda bahsedilen şiddet azalmaları, dalga sayısı değerlerinde gözlenen değişimler ile doğrulanmaktadır. 1470,1365, 1293, 1239, 1163 ve 731 cm^{-1} dalga sayılarına karşılık gelen PCL' ye ait sırasıyla, (C-H bükülme, C-H makaslama, C-C gerilme, asimetrik-simetrik C-O-C gerilme ve CH₂ bükülme) fonksiyonel grup bantlarının dalga sayılarında görülen kaymalar ve özellikle en yüksek oranlarda (ağ.%2,0 ve 4,0) K-CQDs ilave edilen filmlerin aynı gruplarına denk gelen bant şiddetlerinde ciddi azalmalar Şekil 7.8' den görülmektedir. Bu çalışmada tüm fonksiyonel gruplara ait FTIR bantları PCL yapısını doğrulamıştır. Tüm filmlerin FTIR sonuçları tüm ağ.% K-CQDs içeriklerinde yapının değiştiğini yani matris-dolgu etkileşiminin sağlandığını göstermiştir. Ancak özellikle ağ.%2,0 ve 4,0 K-CQDs içeriklerinde daha fazla etkileşimin sağlandığı bu filmlerin FTIR spektrumlarında tüm fonksiyonel grup bantlarında gözlenen ciddi azalmalardan anlaşılmaktadır. Özellikle bu filmlerin XRD ve FTIR analiz sonuçlarında gözlenen ciddi değişimlerinin, bu filmlerin mekanik özellikleri üzerinde önemli etkiler göstermesi beklenmektedir.

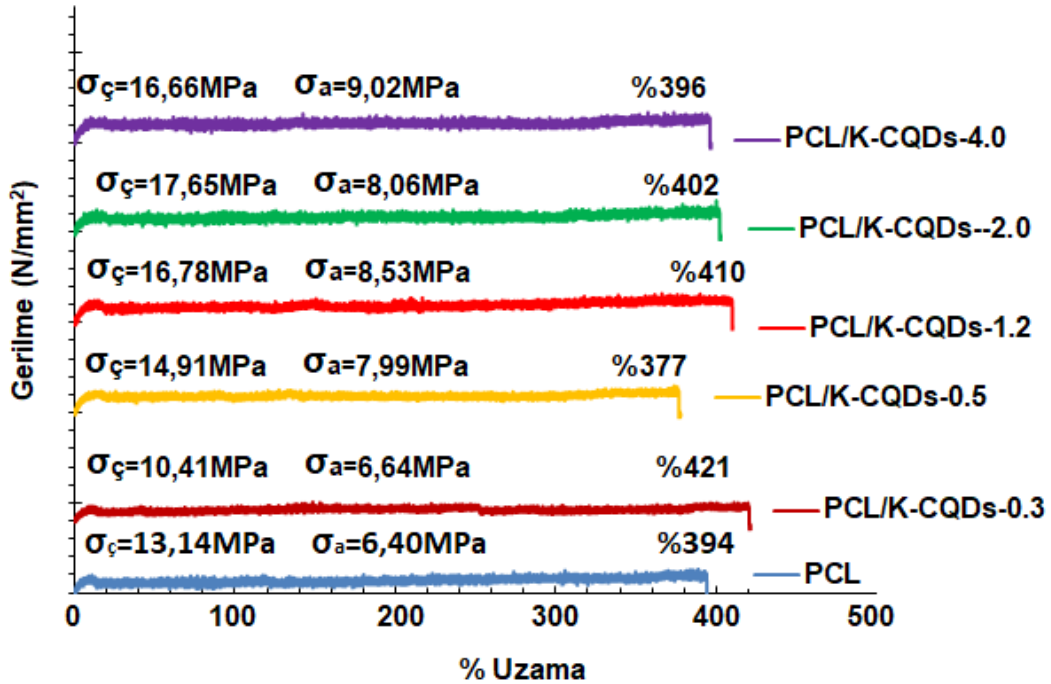


Şekil 7.8. PCL ve PCL/K-CQDs nanokompozit filmlerin FTIR spektrumları

7.3 PCL ve PCL/K-CQDs Nanokompozit Filmlerin Mekanik Karakterizasyonu

PCL ve PCL/K-CQDs nanokompozit filmlerin çekme testi sonucu elde edilen sonuçlar ve gerilme-% uzama grafikleri Şekil 7.9’ da verilmiştir. Aynı molekül ağırlığına sahip PCL için, Cottam vd., 2009 akma mukavemetini $9,6 \pm 2,1$ MPa, Dhakal vd., 2018 çekme mukavemetini $19,00 \pm 1,70$ MPa, % uzama değeri $418.00 \pm 60,0$ olarak rapor edilmiştir. Literatürde sunulan bu sonuçların, Şekil 7.9 içerisinde yer alan ve bu çalışmada elde edilen değerlerle yakın olduğu görülmektedir. K-CQDs ilavesi ile hazırlanan filmlerin çekme mukavemetleri PCL ile karşılaştırıldığında; ağ. %0,5 K-CQDs ilavesinden itibaren çekme mukavemeti değeri artmaya başlamış, ağ. %2,0 K-CQDs içeren filmde maksimum değerine ulaştığı tespit edilmiştir. PCL/K-CQDs-2.0 filmde katkısız polimere göre %27,7 oranında çekme mukavemeti değerinde iyileşme sağlanmıştır. Aynı filmlerin akma mukavemeti değerleri incelendiğinde, K-CQDs ilave artışı ile akma mukavemeti değerleri PCL/K-CQDs-2.0 filminde görülen bir miktar azalış dışında sürekli bir artış göstermiştir. Maksimum değere %40,9 oranı ile PCL/K-CQDs-4.0 filminde ulaşılmıştır. Şekil 7.9’da % uzama sonuçları incelendiğinde, tüm filmlerin % uzama değerlerinin yakın olduğu tespit edilmiştir. K-CQDs ilavesi ile PCL’ nin sünekliğinin bozulmadan mukavemet değerlerinin artması arzu edilen bir sonucun elde edildiğini göstermiştir. Özellikle ağ. %1,2-; 2,0 ve 4,0 K-CQDs içeriklerinde çekme mukavemeti, % uzama ve akma mukavemetlerinde görülen yakın sonuçlar, bu ağ. % içeriklerinin PCL’ nin mekanik özelliklerini iyileştirdikleri sonucuna varılmıştır. Çekme mukavemeti değerlerine bakıldığında maksimum değer ağ. %2,0 K-CQDs içeren filmde,

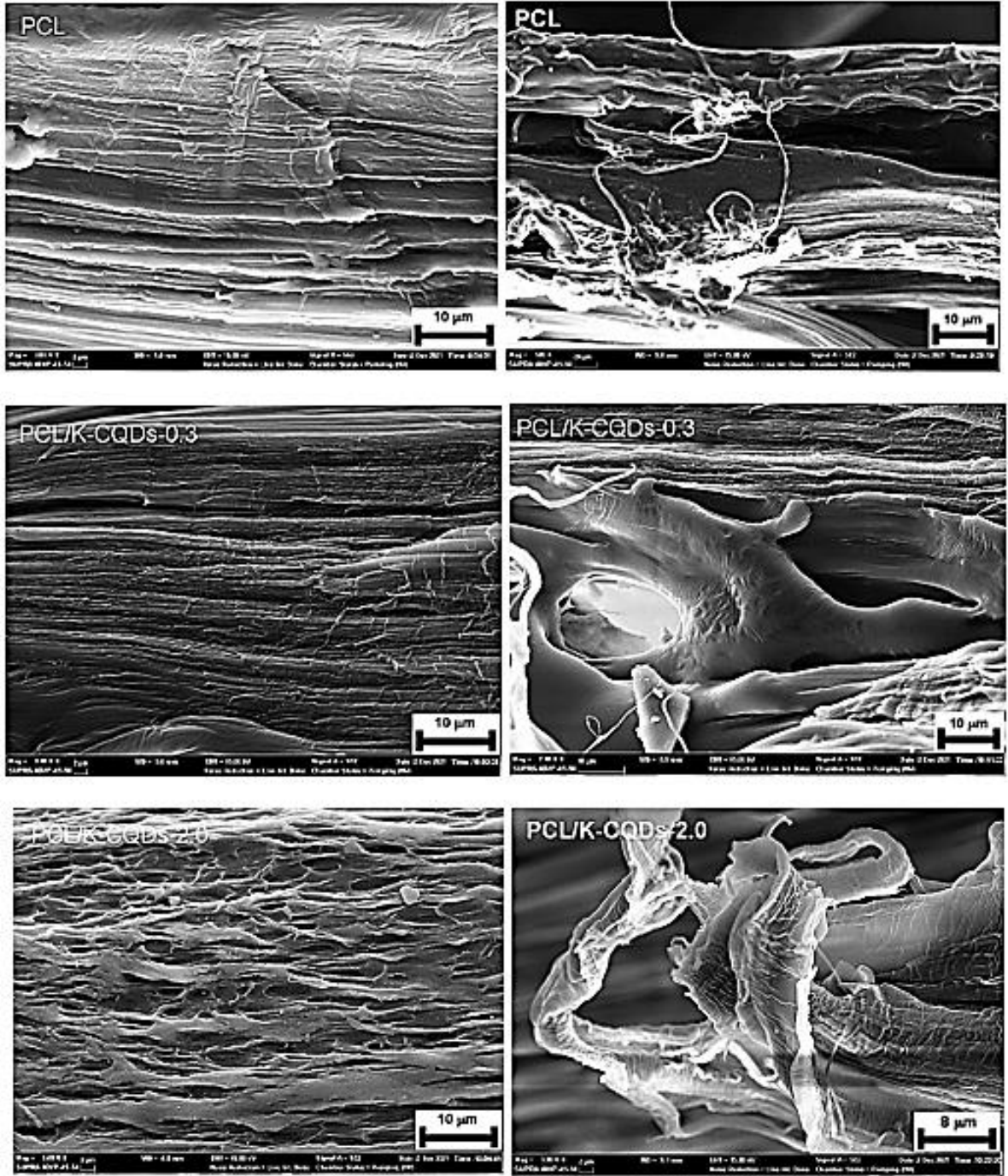
%uzama değerlerine göre ağ. %1,2 K-CQDs içeren filmde, akma mukavemeti değerlerine bakıldığında ise ağ. %4,0 K-CQDs içeren filmde gözlenmesi, bu içerik miktarlarının filmlerin mekanik özellikleri üzerinde etkili olan kritik değerler olduğunu göstermiştir. Dhakal vd., 2018' nin farklı ağ. % oranlarında hurma liflerini PCL matrisine ekstrüzyon yöntemi ile ilave ederek oluşturdukları biyokompozit örneklerinin mekanik özelliklerini inceledikleri çalışmada çekme mukavemetinde ki artışı matris-dolgu arayüz etkileşimine ve dolgunun mukavemet artırıcı özellik göstermesine atfetmişlerdir. Ancak biyokompozitlerde % uzama değerlerinde gözlenen azalma, PCL' nin sünek davranışının kırılma sırasında baskın olmamasına ve ilave edilen dolgunun yapıyı gevreklettiğine bağlayan raporlar mevcuttur. Jha vd., 2018 yılında yaptıkları PCL matrisine çam kozalağı parçalarını ilave ettikleri çalışmada üretilen biyobozunur kompozitlerin gevrekleşen yapısını zayıf matris-dolgu etkileşiminin yanında, ilave edilen dolgunun polimer zincir hareketlerini kısıtlamasından kaynaklanmasına bağlamışlardır. Bu çalışmada ise K-CQDs ilavesinin yapının mukavemetini artırmasına rağmen sünekliliğini değiştirmemesi sonucu nano film yapısının arzu edilen şekilde oluşturulduğu ve FTIR analizi kısmında da bahsedildiği gibi PCL-K-CQDs etkileşiminin de sağlandığı belirlenmiştir. Özellikle bu çalışmanın FTIR analizi sonuçlarından PCL yapısında bulunan C=O grubu ile K-CQDs yapısında bulunan C-H grubu arasında oluşan hidrojen bağı oluşumu mekanik mukavemette ortaya çıkan iyileşmeyi desteklemektedir (Parameswaranpillai vd., 2020: 5).



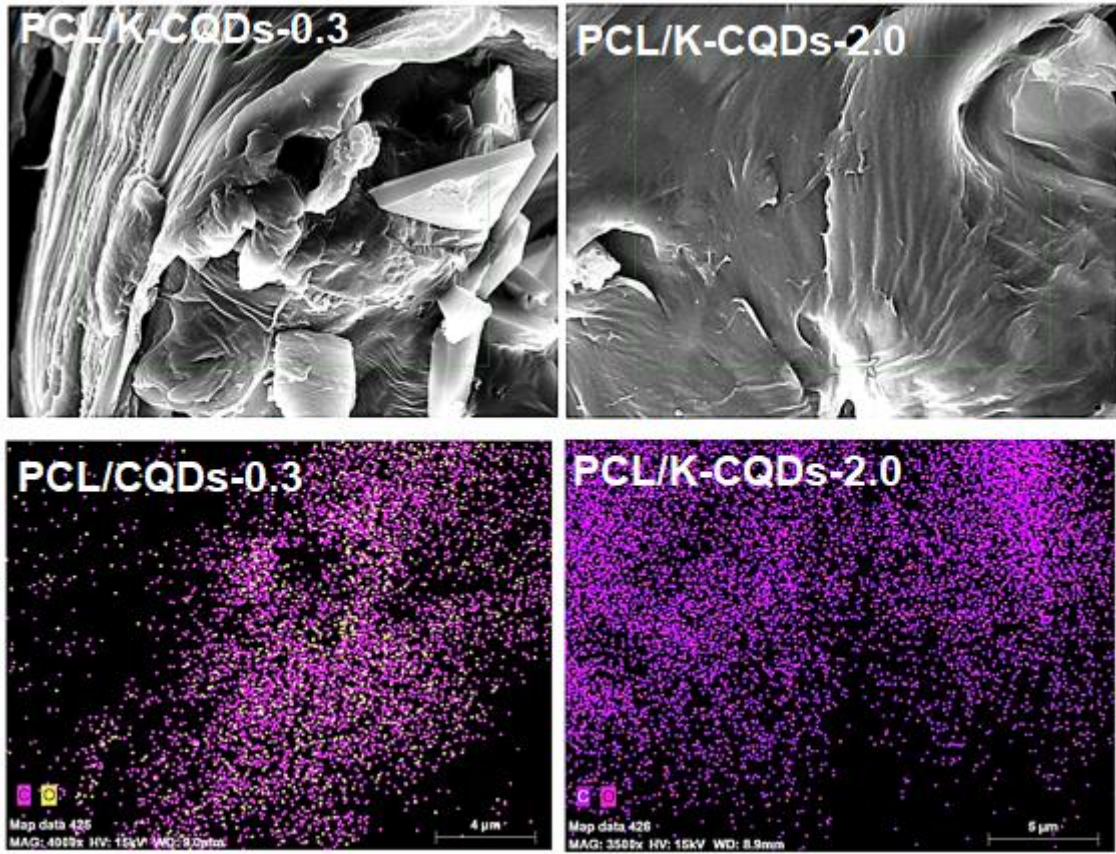
Şekil 7.9.PCLve PCL/K-CQDs nanokompozit filmlerin çekme testi sonucu elde edilen sonuçlar ve gerilme-% uzama grafikleri

PCL matriksinde K-CQDs nanopartiküllerin dağılımları ile ilgili inceleme yapmak için kırık yüzeylerin SEM analizi yapılmıştır (Fu vd., 2019: 11). PCL ve PCL/K-CQDs nanokompozit filmler içerisinde en düşük ve en yüksek çekme mukavemeti değerlerine sahip olan PCL/K-CQDs-0.3 ve PCL/K-CQDs-2.0 filmlerin çekme testi sonucu elde edilen kırık yüzeylerinin aynı büyütmede elde edilen SEM görüntüleri Şekil 7.10’ daverilmiştir. Şekil 7.10 incelendiğinde PCL matriksine CQDs ilavesi arttıkça yüzeyde buruşuk görüntü izlerinin arttığı görülmüştür. Bu buruşuk görüntü çekme kuvveti etkisiyle nano film mukavemetinin bir göstergesi olduğu düşünülmektedir. Filmlerin çekme testi sonrası uç görüntülerinde bile buruşuk görüntüler dikkat çekmektedir. PCL’ de ise ince ipliksi şekilde kopan parçalar gözlenmiştir.

PCL/K-CQDs-0.3 ve PCL/K-CQDs-2.0 filmlerin kırık yüzeylerinin EDS haritalama analizi ile karbon ve oksijen elementel dağılımlarını Şekil 7.11’ de gösterilmiştir. Özellikle kırışık bölgelerde daha fazla oksijen gruplarının birlikteliği, matrikse ilave edilen K-CQDs’ nin varlığını doğrulamıştır.



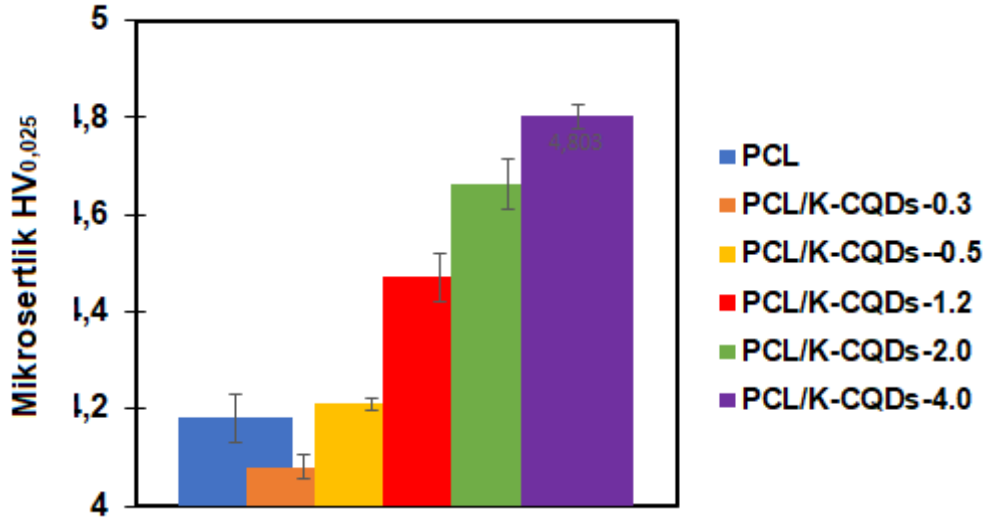
Şekil 7.10.PCL,PCL/K-CQDs-0.3 ve PCL/K-CQDs-2.0 filmlerin kırık yüzeylerinin SEM görüntüleri



Şekil 7.11.PCL/K-CQDs-0.3 ve PCL/K-CQDs-2.0 filmlerin kırık yüzeylerinin EDS analizi

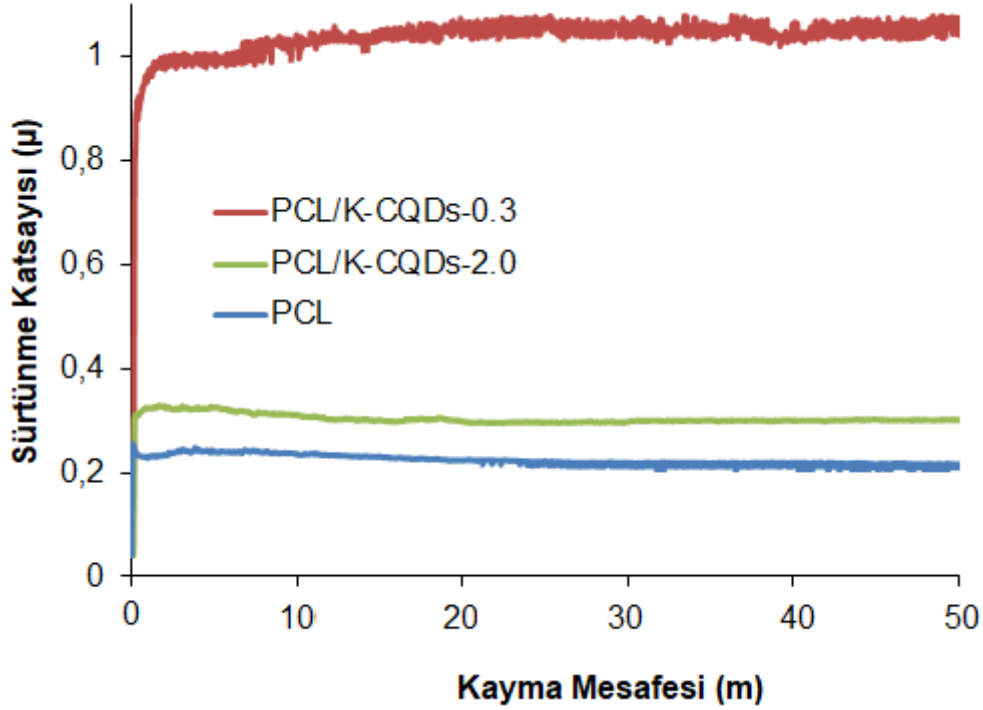
PCL ve PCL/K-CQDs filmlerin 25 g yük altında ölçülen mikrosertlik sonuçları Şekil 7.12’de gösterilmiştir. Yapılan mikrosertlik testi sonucu katkısız polimerin mikrosertlik değeri 4,18 HV_{0,025} olarak tespit edilmiştir. Şekil 7.12’ de görüldüğü gibi K-CQDs içeriği arttıkça filmlerin mikrosertlik değerlerinin de arttığı tespit edilmiştir. Çekme testi sonucunda birbirine yakın değerler sergileyen PCL/K-CQDs-1.2, PCL/K-CQDs-2.0 ve PCL/K-CQDs-4.0 filmlerin mikrosertlik değerleri de sırasıyla 4,47-; 4,66 ve 4,80 HV_{0,025} değerleri ile yakın sonuçlar verdikleri belirlenmiştir. En yüksek mikrosertlik değeri gösteren PCL/K-CQDs-4.0 filmi, PCL’ ye göre %14,8 oranında sertlik değerinde iyileşme sağlamıştır. Bu sonuçlar ile çekme testi sonuçlarının birbiri ile uyumlu olduğunu anlaşılmaktadır (Şekil 7.9). Kim vd., 2021 yılında poliüretan matriksine karbon kuantum nokta ilave ederek ürettikleri malzemelerin sertlik değerlerinde gözlenen artışı matriks-CQD arasında sağlanan hidrojen bağı oluşumu gibi fizikokimyasal etkileşimlere atfetmişlerdir. Bu çalışmada da K-CQDs içeren filmlerin FTIR analizlerinde polimer-dolgu etkileşimlerinin sağlandığı ve özellikle PCL/K-CQDs-2.0 ve PCL/K-CQDs-4.0 kodlu filmlerin FTIR spektrumlarında tüm fonksiyonel grup bant

şiddetlerinde gözlenen ciddi azalmalardan mevcut bağların bozulduğu, hidrojen bağının oluşabileceği rapor edilmiştir (Şekil 7.8).



Şekil 7.12. PCL ve PCL/K-CQDs nanokompozit filmlerin Mikrosertlik test sonuçları

PCL/K-CQDs nanokompozit filmlerden çekme testi ve sertlik testleri sonucunda minimum ve maksimum değerlere göre seçilen PCL/K-CQDs-0.3 ve PCL/K-CQDs-2.0 filmleri ve karşılaştırma için kullanılan PCL örneğinin 0,154 M NaCl çözeltisi içerisinde yapılan aşınma testleri sonrası elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinin mesafeye göre değişimi Şekil 7.13’ de verilmiştir. Şekil 7.13’ den görüldüğü gibi PCL, PCL/K-CQDs-0.3 ve PCL/K-CQDs-2.0 filmlerinin sürtünme katsayısı değerleri sırasıyla 0,224, 1,04 ve 0,304 olarak tespit edilmiştir. PCL ile karşılaştırıldığında her iki filmin sürtünme katsayısı değerleri daha yüksek bulunmuştur. Ancak çekme mukavemeti en yüksek olan PCL/K-CQDs-2.0 filminin sürtünme katsayısı değeri PCL’ ye yakın seyretmiş, PCL ve PCL/K-CQDs-0.3’ de görülen salınlı sürtünme katsayısı değişimi PCL/K-CQDs-2.0 filminde daha az salınlı seyretmiştir. Hendrikson vd. 2016 ‘nin doku iskelesi için ürettikleri PCL örneğinin 1N yükte yaptıkları aşınma testi sonucunda sürtünme katsayısını 0,529 olarak rapor etmişlerdir. Bu çalışmada sıvı ortamın yağlayıcı etkisi ve 2,5N’ da aşınma testi sonucunda daha düşük sürtünme katsayısı değeri bulunması literatürle uyumludur. Kuru ortamda yapılan aşınma testlerinde elde edilen sürtünme katsayısı değerleri her türlü sıvı ortamında yapılan aşınma testlerinde belirlenen sürtünme katsayısı değerlerine göre daha yüksek bulunmasının nedeni, sıvı ortamlarda temas halinde olan yüzeylerin doğrudan temasının engellenmesi (Chen vd., 2011: 19) ve sürtünmeden dolayı oluşan ısının sıvıya transfer olmasıyla sürtünme katsayısının sıvı ortamda daha kararlı bir değişim gösterdiği rapor edilmiştir (Dangsheng, 2005: 177; Meng vd., 2009: 606).

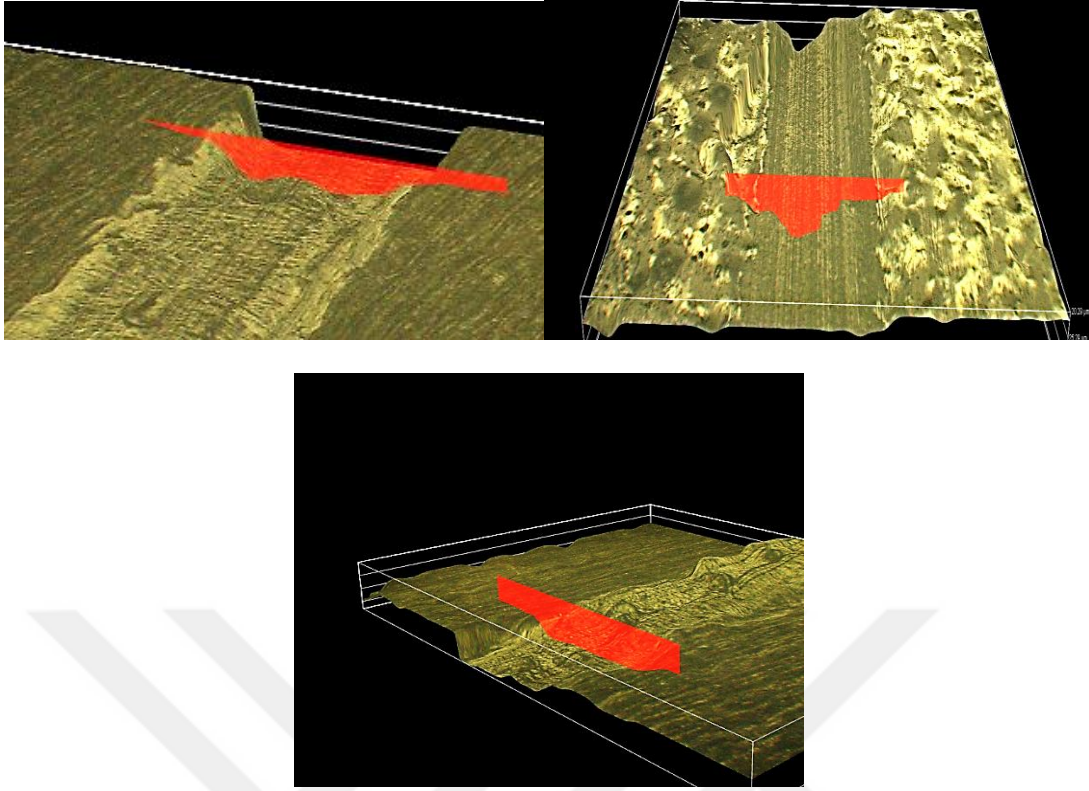


Şekil 7.13. PCL ve PCL/K-CQDs nanokompozit filmlerin sürtünme katsayısı değişimleri

PCL ve PCL/K-CQDs nanokompozit filmlerin Tablo 7.2’ de hesaplanan aşınma hacimleri ve aşınma hızları, Şekil 7.14’ de filmlerin 3D aşınma iz profilleri verilmiştir. Tablo 7.2’den görüldüğü gibi mekanik özellikleri düşük olan PCL/K-CQDs-0.3 filminin aşınma hacmi ve aşınma hızı değerleri de PCL ve PCL/K-CQDs-2.0 filmine göre yüksek olduğu tespit edilmiştir. Şekil 7.14’ de görülen iz derinliği görüntülerinden en fazla iz derinliğine sahip olan filmin PCL/K-CQDs-0.3 olduğu görülmektedir. PCL/K-CQDs-2.0 filminin aşınma hacmi %57 ve aşınma hızı %59 oranlarında PCL’ den daha yüksek bulunmuştur.

Tablo 7.2. PCL ve PCL/K-CQDs nanokompozit filmlerinin aşınma hacimleri ve aşınma hızları

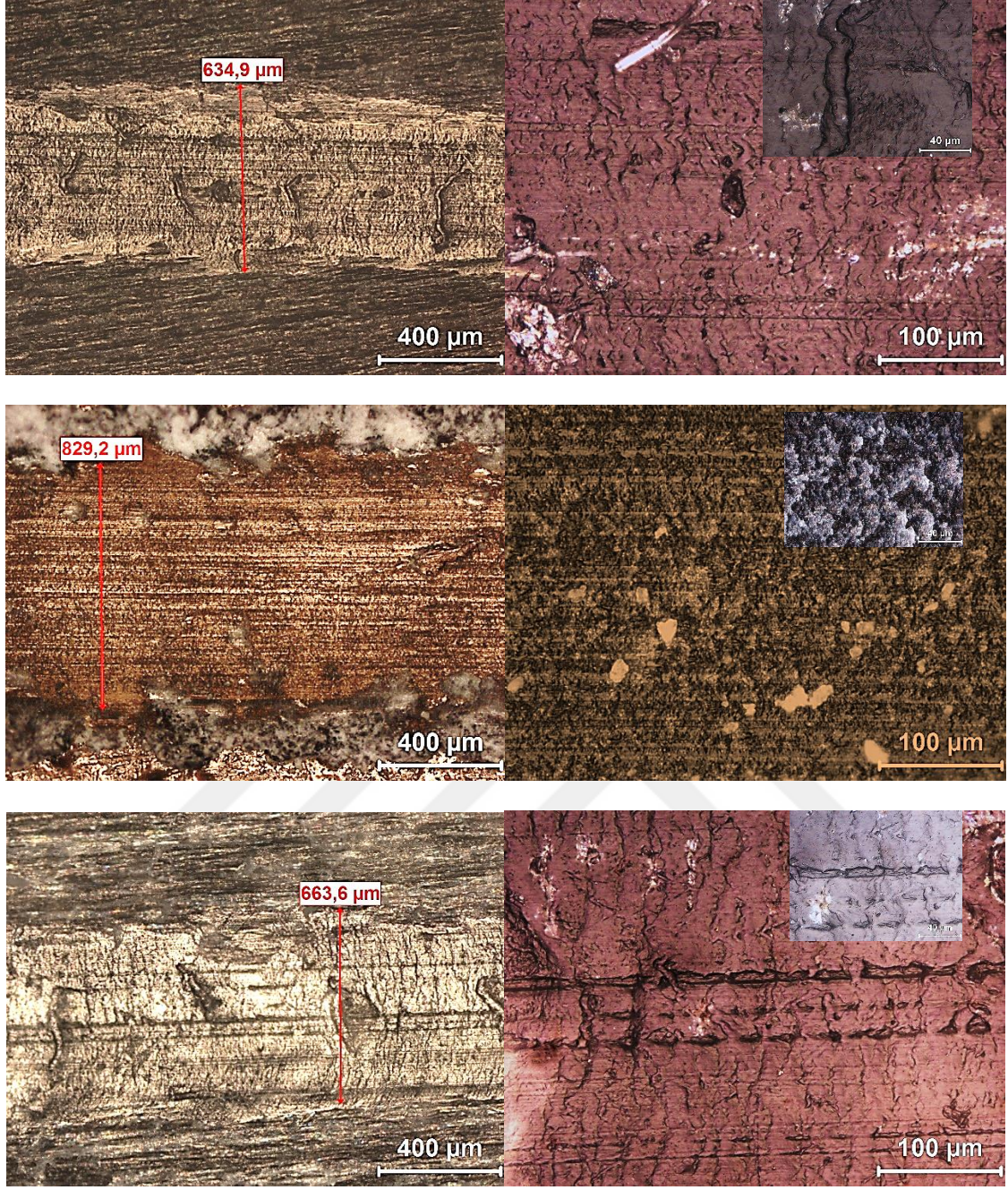
	Aşınma Hacmi (mm ³)	Aşınma Hızı (mm ³ /Nm)
PCL	0,04656	0,00032
PCL/K-CQDs-0.3	0,21079	0,00147
PCL/K-CQDs-2.0	0,07349	0,00051



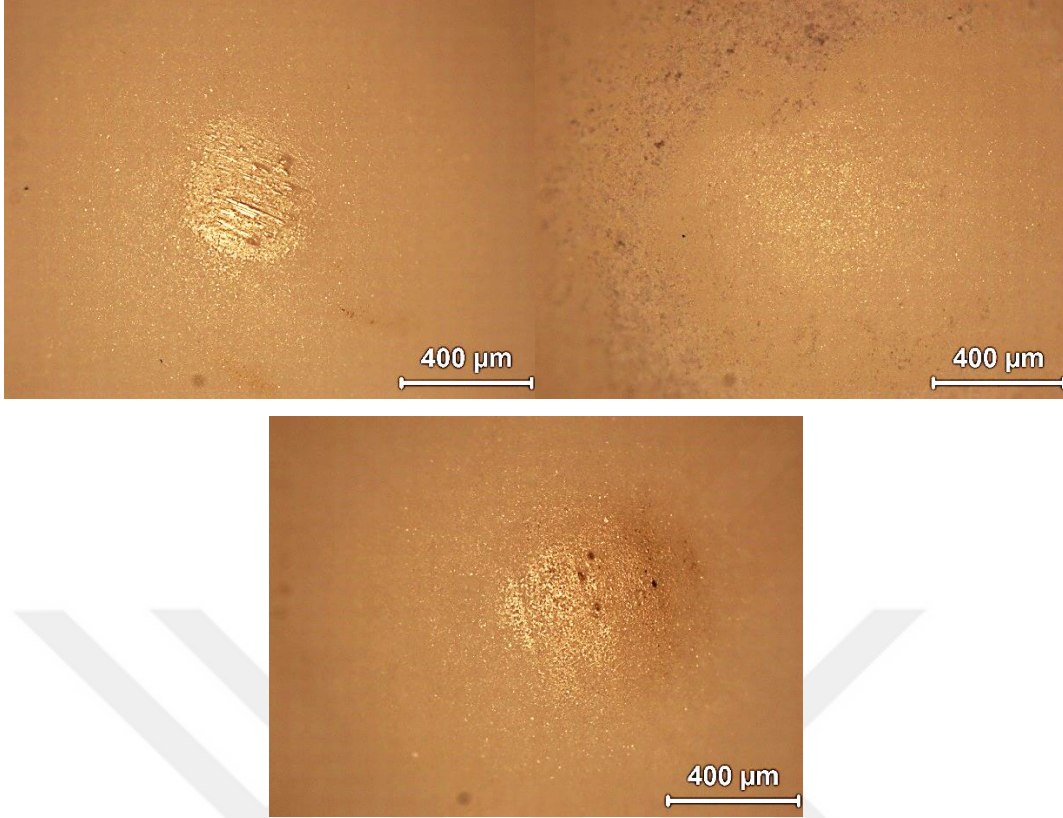
Şekil 7.14.PCL ve PCL/K-CQDs nanokompozit filmlerin 3D profilleri

PCL ve PCL/K-CQDs nanokompozit filmlerin aşınma testi sonrası OM yüzey görüntüleri Şekil 7.15’ de verilmiştir. Şekil 7.15’den PCL ve PCL/K-CQDs nanokompozit filmlerin aşınma izi genişliklerine bakıldığında tüm filmlerin aşınma izi genişlikleri tıpkı aşınma hacimlerinde görülen değişim gibi, en yüksek PCL/K-CQDs-0.3 kodlu filmin (829,2 μm) sahip olduğu, en düşük aşınma izi genişliğine sahip PCL (634,9 μm) örneği ile yakın bir genişlik değeri PCL/K-CQDs-2.0 kodlu filmde (663,6 μm) gözlenmiştir. PCL ve filmlerin yüksek büyütme yüzey görüntüleri adhezif aşınmanın baskın bir mekanizma olduğunu göstermektedir. Bustillosvd’ nin grafen takviyeli PLA kompozitlerini ürettikleri bir çalışmada aşınma yüzeyinde oluşan ısının polimeri yumuşatarak adhezif aşınmaya sebep olduğu rapor edilmiştir. Bu çalışma sıvı ortamda yapıldığı için aşınma sırasında ortaya çıkacak sürtünme ısı büyük ölçüde önlenmiş olsada, adhezif aşınma tüm filmlerde baskın mekanizma olmuştur. Adhezif aşınmanın yanında yüzeylerden büyüklü küçüklü kopan parçalara ait izler bulunmaktadır. Özellikle PCL ve PCL/K-CQDs-0.3 filmlerinde yüzeyin farklı bölgelerinden, PCL/K-CQDs-2.0 kodlu filmde ise derin oluklar şeklinde delaminasyon aşınmasına uğradıkları Şekil 7.16’ dan anlaşılmaktadır. Şekil 7.16’ da yüksek büyütme aşınmış yüzey görüntülerinin içerisinde 100X büyütmede alınmış görüntülerde yüzeylerde çatlak gibi görülebilecek izlerin adhezif aşınma izleri olduklarını tekrar doğrulamıştır. Bu çalışmanın sonuçlarına benzer olarak,

Min vd., 2022, PCL gibi biyobozunur bir polimer olan PVA ve grafen oksit (GO)/PVA kompozit kaplamalara yapılan aşınma testi sonrası PVA ve GO/PVA kaplamalarının benzer aşınma mekanizması gösterdiği (adhezif) rapor edilmiştir. Aynı çalışma sürtünme katsayısında gözlenen artışı kompozit kaplamaların kısmi delaminasyon göstermelerine atfetmiştir. Yüzeyde çatlakların görülmemesini ise plastik deformasyona karşı dirençli olmalarına bağlamışlardır. Bu çalışmada sıvı ortamda aşınma testi yapıldığı için aşınma partiküllerinin sürtünme katsayısını artırıcı bir etki gösterdiği düşünülmemektedir. Çünkü Şekil 7.17’ de karşı malzeme yüzeyleri incelendiğinde en yüksek sürtünme katsayısı değerine sahip olan PCL/K-CQDs-0.3 filminin top yüzeyinde aşınma partiküllerinin çok az olduğu belirlenmiştir. PCL/K-CQDs-0.3 filminden daha yüksek aşınma direnci gösteren PCL ve PCL/K-CQDs-2.0 filmlerine ait topların yüzeylerinde ise daha fazla aşınma partikülü gözlenmektedir. Literatürde aşınma partiküllerinin aşındırıcı top yüzeyi ile aşınma yüzeyi arasında bir yağlayıcı film oluşturduğu ve bu yağlayıcı filmin, kompozit yüzeyin aşınmaya karşı korunmasına katkıda bulunduğu ve böylece aşınma özelliklerinde iyileşmelere yol açtığı rapor edilmiştir (Jeon, 2020: 7). Bu çalışmada PCL/K-CQDs-0.3 filminin karşı malzemesi üzerinde aşınma partiküllerinin çok az bulunması, bu filmin yüksek aşınma hacmi değerini açıklayabilir. Ancak bu çalışmada aşınma testi bir sıvı ortamda gerçekleştiği için ortaya çıkan aşınma partiküllerinin sıvı tarafından uzaklaşmış olma ihtimali de vardır. Bu yüzden mekanik özellikleri de zayıf olan bu filmde ağ.% 0,3 K-CQDs ilavesinin yeterli yük transferi sağlayamadığından dolayı aşınma direncinin de zayıf olması beklenen bir sonuç olmuştur.



Şekil 7.15. PCL ve PCL/K-CQDs nanokompozit filmlerin aşınma yüzeyleri

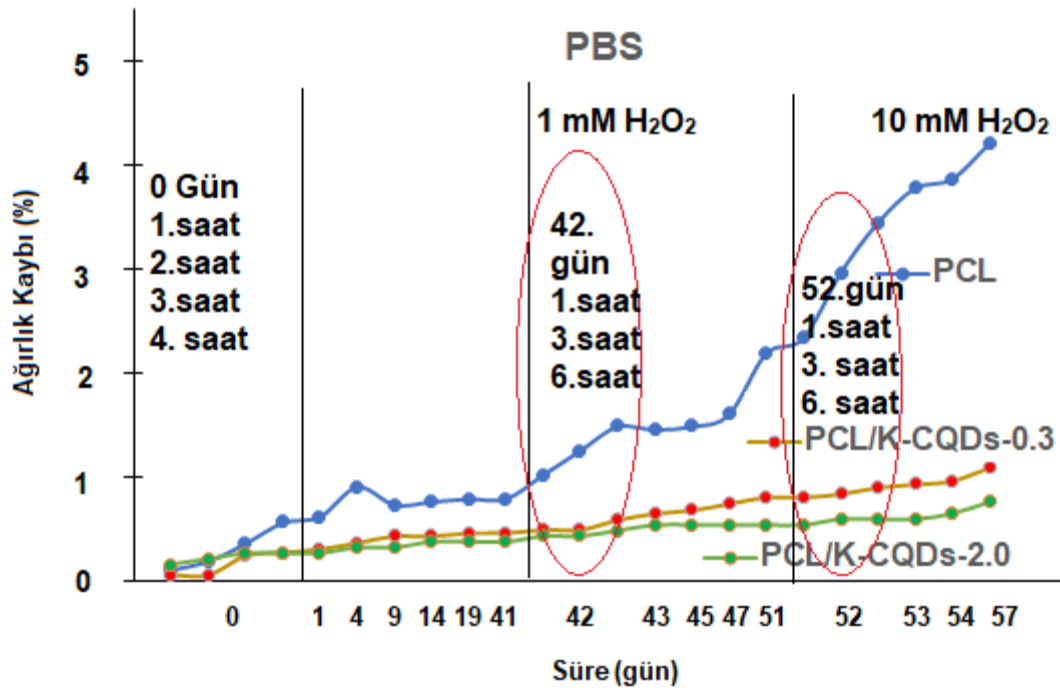


Şekil 7.16. PCL ve PCL/K-CQDs nanokompozit filmlerin aşınma testleri sonrası Al_2O_3 toparların yüzey görüntüsü

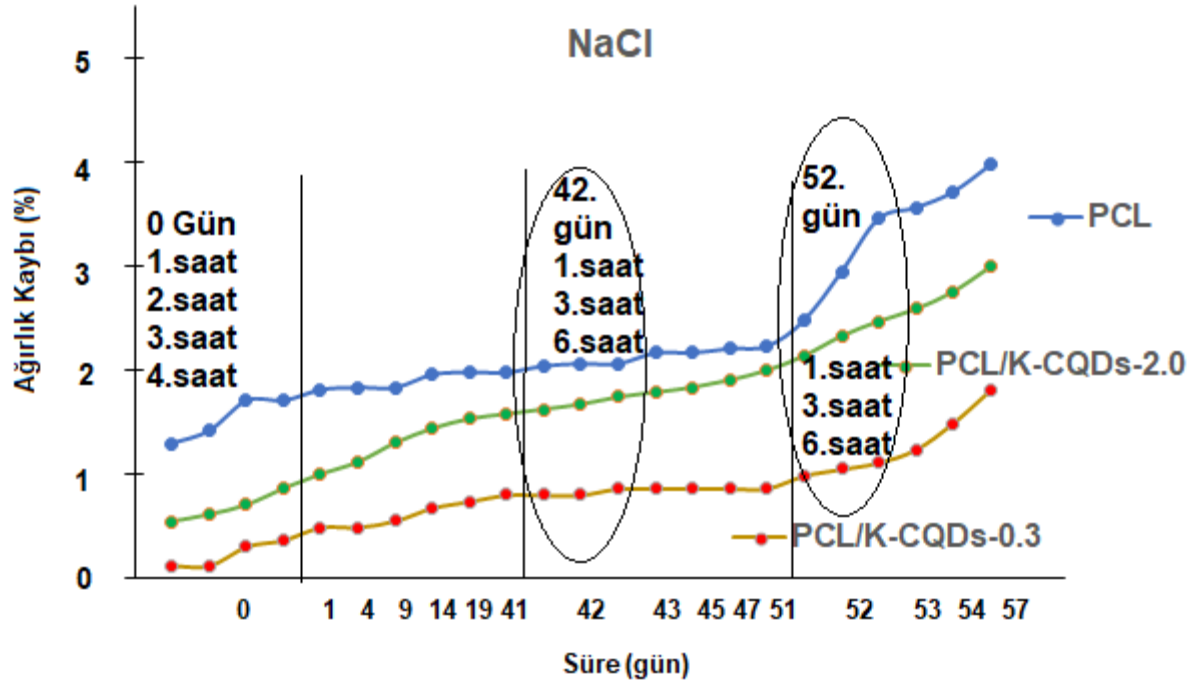
7.4 PCL ve PCL/K-CQDs Nanokompozit Filmlerin Biyobozunurluk Test Sonuçları

PCL ve mekanik özelliklerine göre K-CQDs içeren filmlerden seçilen PCL/K-CQDs-0.3 ve PCL/K-CQDs-2.0 biyobozunurluk testleri PBS ve 0,154M NaCl çözeltileri içerisinde gerçekleştirilmiştir. PCL ve filmlerin PBS (pH = 7,2- 37°C), aynı örneklerin NaCl çözeltisi içerisinde 57 günlük bozunma süresince % ağırlık kaybı değişimleri sırasıyla Şekil 7.17 ve Şekil 7.18’ deverilmiştir. Şekil 7.17’ de görüldüğü gibi PBS çözeltisi içerisinde ilk 41 günlük süreçte PCL, PCL/K-CQDs-0.3 ve PCL/K-CQDs-2.0 filmlerin sırasıyla %0,7, %0,4 ve %0,3 oranlarında ağırlık kayıpları gözlenmiştir. Şekil 7.18’ de ise NaCl çözeltileri içerisinde aynı sürede PCL, PCL/K-CQDs-0.3 ve PCL/K-CQDs-2.0 filmlerinin sırasıyla %1,9, %0,8 ve %1,5 oranlarında ağırlık kayıplarına uğradığı tespit edilmiştir. Her iki çözelti içerisinde filmlerin H_2O_2 ilave edilmeden önce 41 günlük bozunma davranışları PCL ile karşılaştırıldığında, tüm filmlerin daha az ağırlık kaybına uğradıkları görülmektedir. Bu sonuçlar K-CQDs ilavesi ile elde edilen filmlerin amorf yapılarının bir sonucu olarak PCL’ ye kıyasla daha az bozunmanın gerçekleştiğini göstermektedir. PCL’ nin öncelikle amorf faz indirgemesine, daha sonra kütle kaybetmeden önce moleküler boyutta ve kristal fazda daha fazla indirgemeye uğrama

eğiliminde olduğu Salgado vd., 2012' nin çalışmalarında rapor edilmiştir. 42. gün ilave edilen 1mM H₂O₂ PBS çözeltisi içerisinde PCL, PCL/K-CQDs-0.3 ve PCL/K-CQDs-2.0 filmlerin ağırlık kayıpları sırasıyla %2,2, %0,8 ve %0,5 olduğu tespit edilmiştir. Aynı sürede NaCl çözeltisi içerisinde PCL, PCL/K-CQDs-0.3 ve PCL/K-CQDs-2.0 filmlerin ağırlık kayıpları %2,2, %0,8 ve %1,9 olarak belirlenmiştir. 52. günden sonra artan H₂O₂ miktarının tüm filmlerin bozunma davranışlarını önemli oranda etkilediği ve ağırlık kayıplarının arttığı belirlenmiştir. PBS çözeltisi içerisinde PCL, PCL/K-CQDs-0.3 ve PCL/K-CQDs-2.0 filmlerin ağırlık kayıpları sırasıyla %4,2, %1,1 ve %0,7, NaCl çözeltisi içerisinde ise sırasıyla %3,9, %2,9 ve %1,8 bulunmuştur. Literatürde PCL matriksine ilave edilen hidroksiapatit katkısı ile üretilen kompozitin katkısız PCL' den daha az bozunması, daha iyi polimer-katkı ara yüzey etkileşimi ve hidrolik olarak daha kararlı bir kompozit yapı oluşturulmasına atfedilmiştir (Azevedo vd., 2003: 105). Bu çalışmada da PCL/K-CQDs-2.0 filmin FTIR analizinde polimer-dolgu etkileşiminin sağlanması, XRD analizi ile yapının amorflaşması ve mekanik testlerde gözlenen önemli iyileşmelerin bozunma sürecine etkisi anlaşılmıştır.



Şekil 7.17. PCL, PCL/CQD-0.3 ve PCL/CQD-2.0 filmlerin PBS çözeltisi içerisinde 57 günlük % ağırlık kaybı değişimi



Şekil 7.18. PCL, PCL/CQD-0.3 ve PCL/CQD-2.0 filmlerin NaCl çözeltisi içerisinde 57 günlük % ağırlık kaybı değişimi

8. SONUÇLAR

Bu çalışmada kuşburnu meyvesinden hidrotermal yöntemle K-CQDs örneği sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Ayrıca K-CQDs örneğinin farklı ağ. % miktarları PCL matriksine kolloidal karıştırma yöntemi ile ilave edilerek PCL/K-CQDs nanokompozit filmleri üretilmiştir. Bu filmlerin yapısal, mekanik ve biyobozunurluk testlerden elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır.

1. Kuşburnu meyvesinden hidrotermal yöntemle sentezlenen K-CQDs örneğinin maksimum floresan emisyonu 435 nm ve floresan kuantum verimi %23,8 olarak belirlenmiştir. K-CQDs örneğinin UV spektrumunda 260 ve 280 nm değerlerinde konjuge C=C bandının $\pi-\pi^*$ geçişine ait tepe noktaları karbon kuantum noktaların karakteristik özelliklerini yansıtmıştır.
2. K-CQDs örneğinin FTIR analizi bu örneğin yüzeyinde hidroksil, karbonil ve karboksilik asit gruplarının varlığını göstermiştir. Aynı örneğin XRD analiz sonucu (002) ($d_{002}= 0,23$ nm) ve (100) ($d_{100}= 0,20$ nm) düzlemlerine ait piklerin varlığı ile amorf karbon fazı ve kısmi grafitasyonu göstermiştir. RTEM analizi 10nm' den küçük, homojen ve dairesel K-CQDs partikül görüntülerini sunmuştur.
3. PCL'nin XRD analizi (110), (111) ve (200) düzlemlerine karşılık gelen pikler ile PCL'nin ortorombik yarı kristal yapısını doğrulamıştır. PCL/K-CQDs filmlerde ise artan K-CQDs miktarıyla kristal piklerinde gözlenen kaymalar ve şiddet azalmaları ile yarı kristal yapının bozulduğu, nanokompozit filmlerin amorf yapıya sahip oldukları, özellikle ağ. %2,0 ve 4,0 K-CQDs içeren filmlerin XRD paternlerinde beliren piklerde gözlenen kaymalar ve şiddet azalmalarının yanında, (111) düzlemine ait pikin de kaybolması amorf yapının bu iki filmde daha baskın hale geldiğini göstermiştir.
4. Farklı dalga sayısı değerlerinde PCL'nin yapısını doğrulayan tüm fonksiyonel grup bantları FTIR spektrumunda gözlenmiştir. PCL filmlerin fonksiyonel grup bantlarında gözlenen kaymalar ve şiddet azalmaları K-CQDs ilavesinin tüm filmlerde K-CQDs ile polimer etkileşimlerinin sağlandığını göstermiştir. Özellikle ağ. %2,0 ve %4,0 K-CQDs içeren filmlerin FTIR spektrumlarında gözlenen kaymalar ve şiddet azalmalarının diğer filmler ve PCL ile karşılaştırıldığında büyük farklılık göstermeleri, bu iki filmde etkileşimlerin daha şiddetli olduğunu, mevcut bağların bozulduğunu ve yeni bağların (ikincil bağlar) oluştuğunu doğrulamıştır.
5. PCL filmlerin çekme test sonuçları PCL ile karşılaştırıldığında, ağ. %2,0 K-CQDs ilaveli filmin çekme mukavemetinde %27,7-; ağ. %4,0 K-CQDs ilaveli filmde akma

mukavemetinde %40,9 oranlarında iyileşme sağlandığı belirlenmiştir. Tüm PCL filmlerin %uzama değerlerinin PCL' nin uzama değeri ile benzer sonuçlar vermesi, PCL yapısının K-CQDs ilavesi ile sünekliğinin bozulmadan mukavemet artışının sağlanmış olması bu çalışmayı mekanik özellikler açısından önemli kılmıştır.

6. Filmlerin kırık yüzey görüntüleri ve EDS analizleri, filmlerin buruşuk görüntüleri ve bu bölgelerde daha fazla oksijen gruplarının birlikteliği, matrikse ilave edilen K-CQDs örneğinin varlığını ve yapının PCL' ye benzer sünek kırılmanın gerçekleştiğini doğrulamıştır.
7. Filmlerin mikrosertlik sonuçları çekme testi ve diğer yapısal karakterizasyon çalışmalarını doğrulayan şekilde, matrikse K-CQDs ilavesinin artışıyla filmlerin mikrosertlik değerlerinin de arttığını göstermiştir. En yüksek akma mukavemeti gösteren ağ. %4,0 K-CQDs içeren filmin, PCL' ye göre mikrosertlik değerinde de %14,8 oranında maksimum artış sergilediği tespit edilmiştir.
8. Mekanik test sonuçlarına göre seçilen PCL/K-CQDs-0.3 ve PCL/K-CQDs-2.0 filmleri ve karşılaştırma için kullanılan PCL örneğinin 0,154 M NaCl çözeltisi içerisinde aşınma testleri yapılmıştır. Filmlerin sürtünme katsayısı ve aşınma hızı değerlerine bakıldığında PCL' ye göre K-CQDs içeren filmlerin aşınmaya karşı direnç gösteremedikleri belirlenmiştir. Filmlerin aşınmış yüzey görüntüleri aşınma mekanizmasının baskın olarak adhezif aşınma olduğunu, ancak adhezif aşınmanın yanında delaminasyon aşınmasının da gözlemlendiği tespit edilmiştir. Ancak yüzeylerde çatlakların görülmemesi plastik deformasyona karşı dirençli olduklarını göstermiştir.
9. PBS ve NaCl çözeltileri içerisinde 57 günlük süreçte H₂O₂ ilavesinden önce ve sonra K-CQDs ilaveli filmlerin sahip olduğu amorf yapıların bir sonucu olarak PCL' ye kıyasla daha az bozunmanın gerçekleştiği tespit edilmiştir.

KAYNAKÇA

- Abdelrazek, E. M., Hezma, A. M., El-Khodary, A., & Elzayat, A. M.** (2016). Spectroscopic studies and thermal properties of PCL/PMMA biopolymer blend. *Egyptian Journal of basic and applied sciences*, 3(1), 10-15.
- Alhusaiki-Alghamdi, H. M.** (2021). The spectroscopic and physical properties of PMMA/PCL blend incorporated with graphene oxide. *Results in Physics*, 24, 104125.
- Architha, N., Ragupathi, M., Shobana, C., Selvankumar, T., Kumar, P., Lee, Y. S., & Selvan, R. K.** (2021). Microwave-assisted green synthesis of fluorescent carbon quantum dots from Mexican Mint extract for Fe³⁺ detection and bio-imaging applications. *Environmental Research*, 199, 111263.
- Ardestani, M. S., Zaheri, Z., Mohammadzadeh, P., Bitarafan-Rajabi, A., & Ghoreishi, S. M.** (2021). Novel manganese carbon quantum dots as a nano-probe: Facile synthesis, characterization and their application in naproxen delivery (Mn/CQD/SiO₂@naproxen). *Bioorganic Chemistry*, 115, 105211.
- Arumugham, T., Alagumuthu, M., Amimodu, R. G., Munusamy, S., & Iyer, S. K.** (2020). A sustainable synthesis of green carbon quantum dot (CQD) from *Catharanthus roseus* (white flowering plant) leaves and investigation of its dual fluorescence responsive behavior in multi-ion detection and biological applications. *Sustainable Materials and Technologies*, 23, e00138.
- Atchudan, R., Edison, T. N. J. I., & Lee, Y. R.** (2016). Nitrogen-doped carbon dots originating from unripe peach for fluorescent bioimaging and electrocatalytic oxygen reduction reaction. *Journal of colloid and interface science*, 482, 8-18.
- Atchudan, R., Edison, T. N. J. I., Shanmugam, M., Perumal, S., Somanathan, T., & Lee, Y. R.** (2021). Sustainable synthesis of carbon quantum dots from banana peel waste using hydrothermal process for in vivo bioimaging. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 126, 114417.
- Atchudan, R., Edison, T. N. J. I., Perumal, S., Vinodh, R., & Lee, Y. R.** (2020). Multicolor-emitting carbon dots from *Malus floribunda* and their interaction with *Caenorhabditis elegans*. *Materials Letters*, 261, 127153.
- Athika, M., Prasath, A., Duraisamy, E., Devi, V. S., Sharma, A. S., & Elumalai, P.** (2019). Carbon-quantum dots derived from denatured milk for efficient chromium-ion sensing and supercapacitor applications. *Materials Letters*, 241, 156-159.

- Azevedo, M. C., Reis, R. L., Claase, M. B., Grijpma, D. W., & Feijen, J.** (2003). Development and properties of polycaprolactone/hydroxyapatite composite biomaterials. *Journal of materials science: Materials in medicine*, 14, 103-107.
- Barros, J. J. P., dos Santos Silva, I. D., Jaques, N. G., Fook, M. V. L., & Wellen, R. M. R.** (2020). Influence of PCL on the epoxy workability, insights from thermal and spectroscopic analyses. *Polymer Testing*, 89, 106679.
- Bayan, R., & Karak, N.** (2020). Bio-based hyperbranched polymer-supported oxygeneous graphitic-carbon nitride dot as heterogeneous metal-free solar light photocatalyst for oxidation and reduction reactions. *Applied Surface Science*, 514, 145909.
- Borna, S., Sabzi, R. E., & Pirs, S.** (2021). Synthesis of carbon quantum dots from apple juice and graphite: investigation of fluorescence and structural properties and use as an electrochemical sensor for measuring Letrozole. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32, 10866-10879.
- Bose, R. J., Kim, M., Chang, J. H., Paulmurugan, R., Moon, J. J., Koh, W. G., ... & Park, H.** (2019). Biodegradable polymers for modern vaccine development. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 77, 12-24.
- Chaudhary, N., Gupta, P. K., Eremin, S., & Solanki, P. R.** (2020). One-step green approach to synthesize highly fluorescent carbon quantum dots from banana juice for selective detection of copper ions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(3), 103720.
- Chen, B., Wang, J., & Yan, F.** (2011). Friction and wear behaviors of several polymers sliding against GCr15 and 316 steel under the lubrication of sea water. *Tribology letters*, 42, 17-25.
- Chen, J., Du, H., Xu, Y., Ma, B., Zheng, Z., Li, P., & Jiang, Y.** (2021). A turn-on fluorescent sensor based on coffee-ground carbon dots for the detection of sodium cyclamate. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(10), 13581-13587.
- Cobos, M., Ramos, J. R., Guzmán, D. J., Fernández, M. D., & Fernández, M. J.** (2018). PCL/POSS nanocomposites: Effect of POSS derivative and preparation method on morphology and properties. *Polymers*, 11(1), 33.
- Cottam, E., Hukins, D. W., Lee, K., Hewitt, C., & Jenkins, M. J.** (2009). Effect of sterilisation by gamma irradiation on the ability of polycaprolactone (PCL) to act as a scaffold material. *Medical Engineering & Physics*, 31(2), 221-226.

Cui, L., Ren, X., Sun, M., Liu, H., & Xia, L. (2021). Carbon dots: Synthesis, properties and applications. *Nanomaterials*, 11(12), 3419.

Çaglayan, M. O., Mindivan, F., & Şahin, S. (2022). Sensor and bioimaging studies based on carbon quantum dots: the green chemistry approach. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 52(4), 814-847.

Dangsheng, X. (2005). Friction and wear properties of UHMWPE composites reinforced with carbon fiber. *Materials letters*, 59(2-3), 175-179.

De Oliveira, B. P., & da Silva Abreu, F. O. M. (2021). Carbon quantum dots synthesis from waste and by-products: Perspectives and challenges. *Materials Letters*, 282, 128764.

Dhakal, H., Bourmaud, A., Berzin, F., Almansour, F., Zhang, Z., Shah, D. U., & Beaugrand, J. (2018). Mechanical properties of leaf sheath date palm fibre waste biomass reinforced polycaprolactone (PCL) biocomposites. *Industrial crops and products*, 126, 394-402.

Du, X. Y., Wang, C. F., Wu, G., & Chen, S. (2021). The rapid and large-scale production of carbon quantum dots and their integration with polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 60(16), 8585-8595.

Ekambaram, R., Saravanan, S., Babu, V. P. S., & Dharmalingam, S. (2022). Fabrication and evaluation of Docetaxel doped ZnO nanoparticles incorporated PCL nanofibers for its hemocompatibility, cytotoxicity and apoptotic effects against A549. *Materialia*, 21, 101278.

El Fawal, G., Hong, H., Mo, X., & Wang, H. (2021). Fabrication of scaffold based on gelatin and polycaprolactone (PCL) for wound dressing application. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 63, 102501.

Elzein, T., Nasser-Eddine, M., Delaite, C., Bistac, S., & Dumas, P. (2004). FTIR study of polycaprolactone chain organization at interfaces. *Journal of colloid and interface science*, 273(2), 381-387.

Espinoza, S. M., Patil, H. I., San Martin Martinez, E., Casañas Pimentel, R., & Ige, P. P. (2020). Poly-ε-caprolactone (PCL), a promising polymer for pharmaceutical and biomedical applications: Focus on nanomedicine in cancer. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 69(2), 85-126.

- Fan, T., Zeng, W., Tang, W., Yuan, C., Tong, S., Cai, K., ... & Epstein, A. J.** (2015). Controllable size-selective method to prepare graphene quantum dots from graphene oxide. *Nanoscale research letters*, 10, 1-8.
- Farshbaf, M., Davaran, S., Rahimi, F., Annabi, N., Salehi, R., & Akbarzadeh, A.** (2018). Carbon quantum dots: recent progresses on synthesis, surface modification and applications. *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*, 46(7), 1331-1348.
- Fu, S., Sun, Z., Huang, P., Li, Y., & Hu, N.** (2019). Some basic aspects of polymer nanocomposites: A critical review. *Nano Materials Science*, 1(1), 2-30.
- Ghorghi, M., Rafienia, M., Nasirian, V., Bitaraf, F. S., Gharravi, A. M., & Zarrabi, A.** (2020). Electrospun captopril-loaded PCL-carbon quantum dots nanocomposite scaffold: Fabrication, characterization, and in vitro studies. *Polymers for Advanced Technologies*, 31(12), 3302-3315.
- Hendrikson, W. J., Zeng, X., Rouwkema, J., van Blitterswijk, C. A., van der Heide, E., & Moroni, L.** (2016). Biological and Tribological assessment of poly (ethylene oxide terephthalate)/poly (butylene terephthalate), polycaprolactone, and poly (L/DL) lactic acid plotted scaffolds for skeletal tissue regeneration. *Advanced healthcare materials*, 5(2), 232-243.
- Hoan, B. T., Tam, P. D., & Pham, V. H.** (2019). Green synthesis of highly luminescent carbon quantum dots from lemon juice. *Journal of Nanotechnology*, 2019.
- Irmania, N., Dehvari, K., Gedda, G., Tseng, P. J., & Chang, J. Y.** (2020). Manganese-doped green tea-derived carbon quantum dots as a targeted dual imaging and photodynamic therapy platform. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 108(4), 1616-1625.
- Jeon, H., Kim, Y., Yu, W. R., & Lee, J. U.** (2020). Exfoliated graphene/thermoplastic elastomer nanocomposites with improved wear properties for 3D printing. *Composites Part B: Engineering*, 189, 107912.
- Jha, K., Tyagi, Y. K., & Singh Yadav, A.** (2018). Mechanical and thermal behaviour of biodegradable composites based on polycaprolactone with pine cone particle. *Sādhanā*, 43, 1-5.

- Jian, X., Yang, H. M., Li, J. G., Zhang, E. H., & Liang, Z. H.** (2017). Flexible all-solid-state high-performance supercapacitor based on electrochemically synthesized carbon quantum dots/polypyrrole composite electrode. *Electrochimica Acta*, 228, 483-493.
- Júnior, E. O. M., Silva, V. H. R., Leão, M., Cabral-Albuquerque, E., Cunha, S., & Fialho, R. L. L.** (2021). Clean polycondensation through mechanochemistry: Catalyst-free production of new urea-citric acid copolymer. *Journal of Cleaner Production*, 311, 127569.
- Kakroodi, A. R., Kazemi, Y., Rodrigue, D., & Park, C. B.** (2018). Facile production of biodegradable PCL/PLA in situ nanofibrillar composites with unprecedented compatibility between the blend components. *Chemical Engineering Journal*, 351, 976-984.
- Kandhol, G., Wadhwa, H., Chand, S., Mahendia, S., & Kumar, S.** (2019). Study of dielectric relaxation behavior of composites of Poly (vinyl alcohol) (PVA) and Reduced graphene oxide (RGO). *Vacuum*, 160, 384-393.
- Kim, S., Kim, J., Kim, M., Cho, M., & Lee, Y.** (2021). Aqua-processable carbon quantum dot-assisted resilient polymer binder for advanced lithium-sulfur batteries. *International Journal of Energy Research*, 45(15), 21050-21057.
- Kumar, D., Singh, K., Verma, V., & Bhatti, H. S.** (2014). Synthesis and characterization of carbon quantum dots from orange juice. *Journal of Bionanoscience*, 8(4), 274-279.
- Liu, M., Xu, Y., Niu, F., Gooding, J. J., & Liu, J.** (2013). Carbon quantum dots directly generated from electrochemical oxidation of graphite electrodes in alkaline alcohols and the applications for specific ferric ion detection and cell imaging. *Analyst*, 141(9), 2657-2664.
- Lu, W., Qin, X., Asiri, A. M., Al-Youbi, A. O., & Sun, X.** (2013). Green synthesis of carbon nanodots as an effective fluorescent probe for sensitive and selective detection of mercury (II) ions. *Journal of Nanoparticle Research*, 15, 1-7.
- Meng, H., Sui, G. X., Xie, G. Y., & Yang, R.** (2009). Friction and wear behavior of carbon nanotubes reinforced polyamide 6 composites under dry sliding and water lubricated condition. *Composites Science and Technology*, 69(5), 606-611.
- Mindivan F., Makta S., Çağlayan M. O.** (2021). Statistical Optimization of Experimental Parameters For Synthesis of Carbon Nanodots By Response Surface Methodology, *6th International Conference on Material Science and Technology Proceedings book*, s.428-432.

- Min, Y., Kim, C. L., & Kim, D. E.** (2022). Tribological properties of the hierarchically structured graphene oxide composite coatings reinforced with polyvinyl alcohol. *Wear*, 490, 204212.
- Mohammed, A. S., Ali, A. B., & Nesar, M.** (2017). Evaluation of tribological properties of organoclay reinforced UHMWPE nanocomposites. *Journal of Tribology*, 139(1), 012001.
- Nair, L. S., & Laurencin, C. T.** (2007). Biodegradable polymers as biomaterials. *Progress in polymer science*, 32(8-9), 762-798.
- De Oliveira, B. P., & da Silva Abreu, F. O. M.** (2021). Carbon quantum dots synthesis from waste and by-products: Perspectives and challenges. *Materials Letters*, 282, 128764.
- Parameswaranpillai, J., Sanjay, M. R., Siengchin, S., Sidhardhan, S. K., Jose, S., Salim, N. V., & Hameed, N.** (2020). Intermolecular hydrogen bonding in developing nanostructured epoxy shape memory thermosets: Effects on morphology, thermo-mechanical properties and surface wetting. *Polymer Testing*, 81, 106279.
- Ramezani, Z., Qorbanpour, M., & Rahbar, N.** (2018). Green synthesis of carbon quantum dots using quince fruit (*Cydonia oblonga*) powder as carbon precursor: application in cell imaging and As³⁺ determination. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 549, 58-66.
- Rastegar, S., Mehdikhani, M., Bigham, A., Poorazizi, E., & Rafienia, M.** (2021). Poly glycerol sebacate/polycaprolactone/carbon quantum dots fibrous scaffold as a multifunctional platform for cardiac tissue engineering. *Materials Chemistry and Physics*, 266, 124543.
- Salgado, C. L., Sanchez, E. M., Zavaglia, C. A., & Granja, P. L.** (2012). Biocompatibility and biodegradation of polycaprolactone-sebacic acid blended gels. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 100(1), 243-251.
- Singh, R. K., Kumar, R., Singh, D. P., Savu, R., & Moshkalev, S. A.** (2019). Progress in microwave-assisted synthesis of quantum dots (graphene/carbon/semiconducting) for bioapplications: a review. *Materials today chemistry*, 12, 282-314.
- Singh, N., Batra, U., Kumar, K., & Mahapatro, A.** (2022). Evaluation of corrosion resistance, mechanical integrity loss and biocompatibility of PCL/HA/TiO₂ hybrid coated biodegradable ZM21 Mg alloy. *Journal of Magnesium and Alloys*, 10(11), 3179-3204.

- Song, R., Murphy, M., Li, C., Ting, K., Soo, C., & Zheng, Z.** (2018). Current development of biodegradable polymeric materials for biomedical applications. *Drug design, development and therapy*, 12, 3117-3145.
- Thangaraj, B., Solomon, P. R., & Ranganathan, S.** (2019). Synthesis of carbon quantum dots with special reference to biomass as a source-a review. *Current Pharmaceutical Design*, 25(13), 1455-1476.
- Tucureanu, V., Matei, A., & Avram, A. M.** (2016). FTIR spectroscopy for carbon family study. *Critical reviews in analytical chemistry*, 46(6), 502-520.
- Ulery, B. D., Nair, L. S., & Laurencin, C. T.** (2011). Biomedical applications of biodegradable polymers. *Journal of polymer science Part B: polymer physics*, 49(12), 832-864.
- Wang, Y., & Hu, A.** (2014). Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(34), 6921-6939.
- Wang, X., Feng, Y., Dong, P., & Huang, J.** (2019). A mini review on carbon quantum dots: preparation, properties, and electrocatalytic application. *Frontiers in Chemistry*, 7, 671.
- Wongso, V., Sambudi, N. S., & Sufian, S.** (2021). The effect of hydrothermal conditions on photoluminescence properties of rice husk-derived silica-carbon quantum dots for methylene blue degradation. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 11, 2641-2654.
- Woo, H. J., Majid, S. R., & Arof, A. K.** (2013). Effect of ethylene carbonate on proton conducting polymer electrolyte based on poly (ϵ -caprolactone)(PCL). *Solid State Ionics*, 252, 102-108.
- Wu, P., Li, W., Wu, Q., Liu, Y., & Liu, S.** (2017). Hydrothermal synthesis of nitrogen-doped carbon quantum dots from microcrystalline cellulose for the detection of Fe 3^{+} ions in an acidic environment. *RSC advances*, 7(70), 44144-44153.
- Yan, C., Ren, Y., Sun, X., Jin, L., Liu, X., Chen, H., ... & Zhao, Y.** (2020). Photoluminescent functionalized carbon quantum dots loaded electroactive Silk fibroin/PLA nanofibrous bioactive scaffolds for cardiac tissue engineering. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 202, 111680.
- Yang, H., Zhou, B., Zhang, Y., Liu, H., Liu, Y., He, Y., & Xia, S.** (2021). Valorization of expired passion fruit shell by hydrothermal conversion into carbon quantum dot: physical and optical properties. *Waste and Biomass Valorization*, 12, 2109-2117.

- Yashwanth, H. J., Rondiya, S. R., Dzade, N. Y., Dhole, S. D., Phase, D. M., & Hareesh, K.** (2020). Enhanced photocatalytic activity of N, P, co-doped carbon quantum dots: An insight from experimental and computational approach. *Vacuum*, 180, 109589.
- Yue, X. U., Chun-Jing, T., Huang, H., Chao-Qun, S., Zhang, Y. K., Qun-Feng, Y. E., & Ai-Jun, W. A. N. G.** (2014). Green synthesis of fluorescent carbon quantum dots for detection of Hg²⁺. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 42(9), 1252-1258.
- Xiao, P., Ke, Y., Lu, J., Huang, Z., Zhu, X., Wei, B., & Huang, L.** (2018). Photoluminescence immunoassay based on grapefruit peel-extracted carbon quantum dots encapsulated into silica nanospheres for p53 protein. *Biochemical Engineering Journal*, 139, 109-116.
- Xu, L., Li, Y., Gao, S., Niu, Y., Liu, H., Mei, C., ... & Xu, C.** (2020). Preparation and properties of cyanobacteria-based carbon quantum dots/polyvinyl alcohol/nanocellulose composite. *Polymers*, 12(5), 1143.
- Zhao, Y., Zhang, Y., Liu, X., Kong, H., Wang, Y., Qin, G., ... & Qu, H.** (2017). Novel carbon quantum dots from egg yolk oil and their haemostatic effects. *Scientific reports*, 7(1), 4452.
- Zhao, P., Song, X., Dong, M., Sun, H., Wu, W., Zhang, R., ... & Zhao, X.** (2022). Preparation and characterization of CQDs/SBS composites and its application performance as asphalt modifier. *Construction and Building Materials*, 320, 126312.
- Zhou, X., Ma, P., Wang, A., Yu, C., Qian, T., Wu, S., & Shen, J.** (2015). Dopamine fluorescent sensors based on polypyrrole/graphene quantum dots core/shell hybrids. *Biosensors and Bioelectronics*, 64, 404-410.