

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PLAZMA MUAMELE EDİLMİŞ KİTOSAN/İLETKEN POLİMER
KOMPOZİT NANOLİFLERİNİN ELEKTROEĞİRME YÖNTEMİ
İLE HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Melek KIRIŞTI

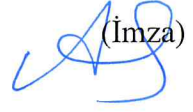
Danışman: Doç. Dr. Ayşegül UYGUN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ISPARTA – 2011**

TEZ ONAYI

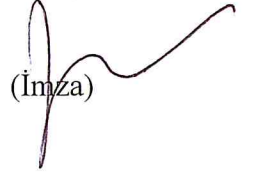
Melek Kırıştı tarafından hazırlanan “**Plazma Muamele Edilmiş Kitosan/İletken Polimer Kompozit Nanoliflerinin Elektroğirme Yöntemi İle Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç.Dr. Ayşegül UYGUN
Süleyman Demirel Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı

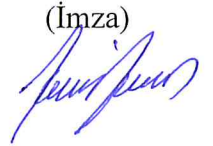
(İmza)


Jüri Üyeleri :

Doç.Dr. Lütfi ÖKSÜZ
Süleyman Demirel Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı

(İmza)


Doç.Dr. Nevin AYTEMİZ
Süleyman Demirel Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı

(İmza)


Doç.Dr. M. Cengiz KAYACAN
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	3
2.1. Nanolifler.....	3
2.2. Nanolif Üretim Teknikleri.....	9
2.2.1. Çekim prosesi.....	9
2.2.2. Şablon sentezi.....	10
2.2.3. Faz ayırma.....	11
2.2.4. Kendiliğinden düzenlenme.....	12
2.2.5. Diğer nanolif üretim yöntemleri.....	12
2.3. Elektroğirme Yöntemi.....	14
2.3.1. Elektroğirme sistemini etkileyen çeşitli parametreler.....	19
2.3.1.1. Çözelti parametreleri.....	19
2.3.1.2. Sistem parametreleri.....	24
2.4. Nanoliflerin Kullanım Alanları.....	26
2.4.1. Nanoliflerin biyomedikal uygulamaları.....	27
2.4.1.1. Doku mühendisliği uygulamaları.....	27
2.4.1.2. Yara örtüleri.....	30
2.4.1.3. Kontrollü ilaç salınım sistemleri.....	31
2.4.2. Nanoliflerin diğer uygulamaları.....	31
2.4.2.1. Filtrasyon.....	31
2.4.2.2. Koruyucu giysi uygulamaları.....	32
2.4.2.3 Sensörler.....	33

2.5. Kitosan/ İletken Polimer Nanolifleri.....	34
2.6. Poli(3,4- etilendioksitiyofen) PEDOT/ İletken Polimer Nanolifleri.....	42
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	47
3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler, Cihazlar ve Yöntemler.....	47
3.1.1. Kimyasal maddeler.....	47
3.1.2. Aletler ve cihazlar.....	48
3.2. Kitosanın Plazma Modifikasyonu.....	51
3.3. Floresans Etiketleme Tekniği.....	53
3.4. Kitosan (Ch) ve Plazma Modifiye Edilmiş Kitosan (PMCh) Moleküllerinin Antibakteriyel Özelliklerinin İncelenmesi.....	54
3.5. Kimyasal Yöntemle Poli(3,4 etilendioksitiyofen) Polimerleşmesi.....	54
3.6. Kitosan/Poli(vinil alkol) (Ch/PVA) ve Plazma Modifiye Edilmiş Kitosan/Poli(vinil alkol) (PMCh/PVA) Nanoliflerinin Elektroeğirme Yöntemi İle Hazırlanması.....	55
3.7. Kitosan/ Poli(vinil alkol)/ Poli(3,4 etilendioksitiyofen) (Ch/PVA/PEDOT) ve Plazma Modifiye Edilmiş Kitosan/ Poli(vinil alkol)/ Poli(3,4 etilendioksitiyofen) (PMCh/PVA/PEDOT) Nanoliflerinin Elektroeğirme Yöntemi İle Hazırlanması.....	56
3.8. Kitosan/ Poli(vinil alkol)/ Poli(3,4 etilendioksitiyofen) (Ch/PVA/PEDOT) ve Plazma Modifiye Edilmiş Kitosan/ Poli(vinil alkol)/ Poli(3,4 etilendioksitiyofen) (PMCh/PVA/PEDOT) Blend Sisteminin Antibakteriyel Özelliklerinin İncelenmesi.....	57
3.9. Kitosan/ Poli(vinil alkol)/ Poli(3,4 etilendioksitiyofen) (Ch/PVA/PEDOT) ve Plazma Modifiye Edilmiş Kitosan/ Poli(vinil alkol)/ Poli(3,4 etilendioksitiyofen) (PMCh/PVA/PEDOT) Nanoliflerinin Elektrokimyasal ve İletkenlik Özelliklerinin İncelenmesi.....	58
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	59
4.1. Kitosan (Ch) ve Plazma Muamele Edilmiş Kitosan (PMCh) Moleküllerinin Yapısal Olarak Karakterize Edilmesi.....	59
4.1.1. Floresans etiketleme ölçümü ve elementel analiz sonuçları.....	59
4.1.2. Kitosan (Ch) ve plazma muamele edilmiş kitosan (PMCh) moleküllerine ait FTIR sonuçları.....	60

4.1.3. Kitosan (Ch) ve plazma muamele edilmiş kitosan (PMCh) moleküllerine ait termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları.....	62
4.1.4. Kitosan (Ch) ve plazma muamele edilmiş kitosan (PMCh) moleküllerine ait taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X- ışını analiz sonucu.....	63
4.2. Kitosan (Ch) ve Plazma Muamele Edilmiş Kitosan (PMCh) Moleküllerinin Antibakteriyel Özelliklerinin Değerlendirilmesi.....	65
4.3. Kitosan/Poli Vinil Alkol (Ch/PVA) ve Plazma Muamele Edilmiş Kitosan/ Poli Vinil Alkol (PMCh/PVA) Nanoliflerinin SEM Sonuçları.....	66
4.4. Poli(3,4 Etilendioksitiyofen) Molekülünün Yapısal Analiz Sonuçları.....	70
4.4.1. Poli(3,4 Etilendioksitiyofen) molekülüne ait FTIR sonucu.....	70
4.4.2. Poli(3,4 Etilendioksitiyofen) molekülüne ait termogravimetrik analiz (TGA) sonucu.....	71
4.4.3. Poli(3,4 Etilendioksitiyofen) molekülüne ait X- ışını analiz sonucu.....	72
4.4.4. Poli(3,4 Etilendioksitiyofen) molekülüne ait SEM/EDS ve iletkenlik sonucu.....	72
4.5. Kitosan/Poli Vinil Alkol/ Poli(3,4 Etilendioksitiyofen) (Ch/PVA/PEDOT) ve Plazma Muamele Edilmiş Kitosan/ Poli Vinil Alkol/ Poli(3,4 Etilendioksitiyofen) (PMCh/PVA/PEDOT) Çözeltilerinin Antibakteriyel Özelliklerinin Değerlendirilmesi.....	74
4.6. Kitosan/Poli Vinil Alkol/ Poli(3,4 Etilendioksitiyofen) (Ch/PVA/PEDOT) ve Plazma Muamele Edilmiş Kitosan/ Poli Vinil Alkol/ Poli(3,4 Etilendioksitiyofen) (PMCh/PVA/PEDOT) Nanoliflerinin SEM ve Mapping (Haritalama) Sonuçları.....	75
4.7. Kitosan/Poli Vinil Alkol/ Poli(3,4 Etilendioksitiyofen) (Ch/PVA/PEDOT) ve Plazma Muamele Edilmiş Kitosan/ Poli Vinil Alkol/ Poli(3,4 Etilendioksitiyofen) (PMCh/PVA/PEDOT) Nanoliflerinin FTIR Sonuçları.....	86
4.8. Kitosan/Poli Vinil Alkol/ Poli(3,4 Etilendioksitiyofen) (Ch/PVA/PEDOT) ve Plazma Muamele Edilmiş Kitosan/ Poli Vinil Alkol/ Poli(3,4 Etilendioksitiyofen) (PMCh/PVA/PEDOT) Nanoliflerinin İletkenlik Sonuçları ve Elektrokimyasal Özellikleri.....	88
5. SONUÇLAR.....	92
6. KAYNAKLAR.....	94

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PLAZMA MUAMELE EDİLMİŞ KİTOSAN/İLETKEN POLİMER KOMPOZİT NANOLİFLERİNİN ELEKTROEĞİRME YÖNTEMİ İLE HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Melek KIRIŞTI

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ayşegül UYGUN

Yapılan tez çalışmasında kitosan molekülü 26,66 Pa düşük basınç, 13,56 MHz Rf frekansta, 100 watt güç sağlanarak 30 dakika süreyle Rf- hidrazin plazması ile muamele edilmiştir. Kitosanın plazma muamelesinden sonra yapıdaki amin gruplarının artışı floresans etiketleme tekniği, elementel analiz ile değerlendirilmiştir. Kitosan (Ch) ve plazma muamele edilmiş kitosan (PMCh) moleküllerinin yapısal özellikleri Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR) ile aydınlatılmış, spektrumlara göre Rf plazma etkisinin molekül üzerinde herhangi bir halka açılması ya da bağ kopmasına sebep olmadığı görülmüştür. Ch ve PMCh moleküllerinin ısı kararlılıkları termogravimetrik analiz (TGA) ile incelenmiş, PMCh yapısındaki nem absorpsiyonunun, fonksiyonel grup artışına bağlı olarak, yaklaşık üç kat fazla olduğu görülmüştür. Ch ve PMCh moleküllerinin, amonyum persülfat oksidantı ile kimyasal polimerleşme yöntemiyle sentezlenen poli(3,4 etilendioksitiyofen) (PEDOT) polimeri ile blendleri oluşturulmuş; polivinil alkol (PVA) desteği ile elektroegirme sisteminde nanolifleri elde edilmiştir. Farklı oranlarda ve iki elektrot arası farklı uzaklık mesafelerinden elde edilen nanoliflerin morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile aydınlatılmış; kimyasal yapıları FTIR ile incelenmiştir. Elektriksel iletkenlik değerleri dört nokta tekniği ile ölçülmüştür. Nanoliflerin elektrokimyasal davranışları ise dönüşümlü voltametri yöntemiyle incelenmiştir. Elektroegirme yöntemiyle elde edilen nanoliflerden PMCh/PVA/PEDOT moleküllerinin lif çapı 170- 200 nm arasında, Ch/PVA/PEDOT moleküllerinin lif çapının ise 190- 246 nm arasında olduğu görülmüştür. Ch/PVA/PEDOT ve PMCh/PVA/PEDOT blendlerinin gram pozitif bakterilere karşı etkinliği test edilmiştir. PMCh molekülünün bulunduğu blend yapısı daha yüksek antibakteriyel etkinlik göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Kitosan, plazma modifikasyonu, nanolif, elektroegirme, PEDOT, antibakteriyel, iletkenlik.

2011, 104 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

PREPARATION OF PLASMA MODIFIED CHITOSAN/CONDUCTING POLYMER COMPOSITES NANOFIBERS BY ELECTROSPINNING AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

Melek KIRIŞTI

**Süleyman Demirel University
Graduate School of Applied and Natural Sciences
Department of Chemistry**

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ayşegül UYGUN

In this study chitosan molecules were modified using RF hydrazine plasma produced at low pressure (26.66 Pa) with 13.56 MHz frequency at a power of 100W for 30 min. Increase of amine groups in the molecule structure after plasma treatment were evaluated via fluorescence and elemental analysis. Structural properties of Chitosan (Ch) and plasma modified chitosan (PMCh) molecules were compared using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), from FTIR results indicated no effect of Rf plasma on the molecule whether any cause was the breaking of a bond or ring opening. Thermal properties of the Ch and PMCh molecules were investigated by thermogravimetric analysis (TGA) and it was obtained from TGA results that the moisture absorption is three times higher than that of PMCh structure. 3,4 ethylenedioxythiophene (EDOT) polymerized chemical polymerization method using ammonium persulfate oxidant. The Ch/PVA/PEDOT and PMCh/PVA/PEDOT blend nanofibers were obtained via electrospinning system with the support of poly vinyl alcohol (PVA). Morphology of blend nanofibers obtained at various ratios and different distances between two electrodes was determined with the scanning electron microscopy (SEM). Chemical bonds of blend nanofibers were investigated with FTIR, and conductivity was measured using a four point probe. Electrochemical behaviours of blend nanofibers were investigated using Cyclic Voltammetry. It was shown that nanofibers obtained from the method of electrospinning, fiber diameter of PMCh/PVA/PEDOT ranging from 170 to 200 nm and of Ch/PVA/PEDOT ranging from 190 to 246 nm. Activity against gram-positive bacteria were tested for Ch/PVA/PEDOT and PMCh/PVA/PEDOT blends. Blends of PMCh molecules showed a higher antibacterial activity.

Key Words: Chitosan, plasma modification, nanofiber, electrospinning, PEDOT, antibacterial, conductivity.

2011, 104 sayfa

TEŞEKKÜR

Öğrencilerine danışmandan öte davranan, hiçbir koşulda desteğini, ilgisini esirgemeyen çok kıymetli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ayşegül Uygun'a, elektroğirme cihazının laboratuvara kurulum aşamasında önemli katkıları bulunan Sayın Doç. Dr. Lütfi Öksüz'e, yine katkılarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Seyhan Ulusoy'a, Ar. Gör. Ali Güleç'e teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca bana her daim güvenen ve beni destekleyen sevgili anne ve babama, bana şanslı olduğumu hissettiren Özgün Can'a, kıymetli arkadaşım Banu Türkaslan'a ve diğer çalışma arkadaşlarıma, beni bugünlere getiren saygıdeğer hocalarıma şükranlarımı sunarım.

Bu çalışma Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi (Proje no: 2333-YL-10) tarafından desteklenmiştir.

Melek KIRIŞTI
ISPARTA, 2011

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Nanometre boyutunu anlatan karşılaştırmalı fiziksel büyüklükler.....	4
Şekil 2.2. Nanolifler ile insan saçının karşılaştırılması.....	6
Şekil 2.3. Bazı lif çaplarının birbirleriyle görsel kıyaslaması.....	6
Şekil 2.4. Lif çapının yüzey alanına etkisi.....	7
Şekil 2.5. (a) Bir polen sporu, (b) bir alyuvar hücresi ve nanolif kıyaslaması.....	8
Şekil 2.6. CO ₂ lazer süpersonik çekim prosesinin şematik gösterimi.....	10
Şekil 2.7. Şablon sentezi tekniği kullanılarak üretilen PFA nanolifleri ve farklı kalınlıklardaki sandviç tipi PFA filmlerinin şematik gösterimi.....	11
Şekil 2.8. Faz ayırma metodunun şematik gösterimi.....	12
Şekil 2.9. Elektroğirme sistemlerinin şematik gösterimi.....	15
Şekil 2.10. Elektroğirme sistemine ait parametrelerin dengesi.....	16
Şekil 2.11. Taylor konisi oluşumunun şematik gösterimi.....	17
Şekil 2.12. Taylor konisinin hedefe ulaşma süreci.....	18
Şekil 2.13. Çözelti konsantrasyonunun lif morfolojisine etkisi.....	20
Şekil 2.14. Viskozitenin lif morfolojisine etkileri.....	21
Şekil 2.15. Yüzey geriliminin lif morfolojisine etkileri.....	22
Şekil 2.16. İletkenliğin lif morfolojisine etkileri.....	23
Şekil 2.17. İki elektrot arası mesafenin Nylon 6,6 nanoliflerine etkisi.....	24
Şekil 2.18. Elektroğirme parametrelerinin lif çapına etkileri.....	25
Şekil 2.19. Polimer nanoliflerinin uygulama alanları.....	26
Şekil 2.20. U.S. patentleri ile belirlenen, elektroğirme nanoliflerinin yaygın uygulama alanları.....	27
Şekil 2.21. Hücrelerin yayılması ve bağlanmasında iskele yapısının etkisi.....	28
Şekil 2.22. PLGA- kitosan/PVA kompozit membranının elektroğirme düzeneği.....	29
Şekil 2.23. Yara kaplama malzemesinin sahip olması gereken özelliklerin şematik gösterimi.....	30
Şekil 2.24. Bir filtrenin verimliliği ile lif çapı arasındaki ilişki.....	32
Şekil 2.25. Nanoliflerin tekstil uygulamaları.....	33
Şekil 2.26. Kitin, kitosan ve selüloza ait molekül yapıları.....	34
Şekil 2.27. Kitin (a) de-asetillenmiş kitin (kitosan) (b) nanolifleri.....	37

Şekil 2.28. Farklı derişimlerdeki asetik asit çözeltilerinden elde edilen kitosan nanolifleri.....	38
Şekil 2.29. Farklı moleköl ağırlıklarındaki kitosan moleküllerinin elektroğirme lifleri.....	39
Şekil 2.30. Kitosanın glisidil trimetilamonyum klorit ile reaksiyonu.....	41
Şekil 2.31. PEDOT'un moleköl yapısı.....	42
Şekil 2.32. PEDOT'un oksidatif polimerizasyon mekanizması.....	43
Şekil 2.33. Uygulanan voltajın fonksiyonu olan PEDOT:PSS/PVP nanolifleri.....	41
Şekil 2.34. PEDOT ile kaplanmış PET nanolifleri.....	45
Şekil 2.35. SEM görüntüleri (a) EDOT/PVA; (b) PEDOT/PVA lifleri.....	46
Şekil 3.1. Elektroğirme düzeneği.....	48
Şekil 3.2. Plazma modifikasyonunda kullanılan reaktör.....	51
Şekil 3.3. Plazma reaktörünün şematik gösterimi.....	52
Şekil 3.4. Rf hidrazin plazmasının optik emisyon spektrumu.....	53
Şekil 3.5. EDOT'un (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ tuzu ile polimerleşme mekanizması.....	55
Şekil 4.1. Primer amin gruplarının fluorecamine reaktifi ile etiketlenme mekanizması.....	59
Şekil 4.2. Ch (a) ve PMCh (b) moleküllerinin FTIR spektrumları.....	61
Şekil 4.3. Ch ve PMCh moleküllerinin TGA eğrileri	63
Şekil 4.4. Ch (a) ve PMCh (b) moleküllerinin SEM görüntüleri.....	64
Şekil 4.5. Ch (a) ve PMCh (b) moleküllerinin XRD örnekleri	64
Şekil 4.6. Ch ve PMCh moleküllerinin antibakteriyel etkisi	65
Şekil 4.7. Ch/PVA ve PMCh/PVA nanoliflerinin SEM görüntüleri.....	69
Şekil 4.8. Homopolimer PEDOT'un FTIR spektrumu.....	70
Şekil 4.9. PEDOT'un TGA eğrisi.....	71
Şekil 4.10. PEDOT molekölünün X-ışını kırınım sonucu.....	72
Şekil 4.11. PEDOT molekölünün SEM görüntüsü.....	73
Şekil 4.12. PEDOT molekölünün EDS grafiği.....	73
Şekil 4.13. Ch/PVA/PEDOT ve PMCh/PVA/PEDOT çözeltilerinin antibakteriyel etkisi.....	74
Şekil 4.14. (a) Ch/PVA/PEDOT: PSS, (b) PMCh/PVA/PEDOT: PSS blend nanoliflerinin SEM görüntüleri.....	75

Şekil 4.15. (a) Ch/PVA/PEDOT, (b) PMCh/PVA/PEDOT; 10 cm, (1:1:1) oranı.....	79
Şekil 4.16. (a) Ch/PVA/PEDOT, (b) PMCh/PVA/PEDOT; 15 cm, (1:1:1) oranı.....	80
Şekil 4.17. (a) Ch/PVA/PEDOT, (b) PMCh/PVA/PEDOT; 20 cm, (1:1:1) oranı.....	81
Şekil 4.18. (a) Ch/PVA/PEDOT, (b) PMCh/PVA/PEDOT, 10 cm, (2:1:1) oranı.....	82
Şekil 4.19. (a) Ch/PVA/PEDOT, (b) PMCh/PVA/PEDOT, 15 cm, (2:1:1) oranı.....	83
Şekil 4.20. (a) Ch/PVA/PEDOT, (b) PMCh/PVA/PEDOT, 10 cm, (3:1:1) oranı.....	84
Şekil 4.21. (a) Ch/PVA/PEDOT, (b) PMCh/PVA/PEDOT nanoliflerinin EDS haritası.....	85
Şekil 4.22. Ch/PVA/PEDOT ve PMCh/PVA/PEDOT nanoliflerinin FTIR spektrumları.....	87
Şekil 4.23. Ch/PVA/PEDOT nanoliflerinin 2000 ile 400 cm^{-1} aralığındaki FTIR spektrumu.....	87
Şekil 4.24. PMCh/PVA/PEDOT nanoliflerinin 2000 ile 400 cm^{-1} aralığındaki FTIR spektrumu.....	88
Şekil 4.25. Ch/PVA/PEDOT nanoliflerinin 50 mV/s tarama hızındaki voltamogramları.....	89
Şekil 4.26. PMCh/PVA/PEDOT nanoliflerinin 50 mV/s tarama hızındaki voltamogramları.....	90
Şekil 4.27. PMCh/PVA/PEDOT nanolifinin farklı tarama hızlarındaki maksimum akım değerleri.....	91

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Karşılaştırmalı nanometre boyutları.....	3
Çizelge 2.2. Nanolif üretim teknikleri.....	13
Çizelge 3.1. Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler.....	47
Çizelge 4.1. Ch ve PMCh Moleküllerinin Elementel Analiz Sonuçları.....	60
Çizelge 4.2. Ch/PVA/PEDOT ve PMCh/PVA/PEDOT nanoliflerine uygulanan parametreler.....	76
Çizelge 4.3. Nanoliflerin iletkenlik değeri.....	89

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Ch	Kitosan
PMCh	Plazma Muamele edilmiş Kitosan
PEDOT	Poli(3,4 Etilendioksitiyofen)
PVA	Polivinil alkol
OES	Optik Emisyon Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
FTIR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
TGA	Termogravimetrik Analiz
I	Akım
S	Siemens
A	Alan
V	Potansiyel
d	Pellet kalınlığı
σ	İletkenlik
ρ	Özdirenç
T	Mutlak sıcaklık
UV	Ultraviyole
ITO	İndiyum-kalay oksit

1. GİRİŞ

Nanolif teknolojisi, çok yönlülüğü ve birçok alandaki kullanımı ile üzerinde araştırmaların yoğun olarak devam ettiği bir alandır. Nano ölçekte çok ince (ultra-fine) ve sürekli lif üretiminde bilinen en uygun ve verimli yöntem elektroğirme yöntemidir. Elektroğirme yöntemi, iki elektrot arasında uygulanan elektrik alan etkisiyle sentetik ya da doğal polimerlerin çözeltilerini kullanarak, 50 nm çapından farklı mikrometre çaplarına kadar üretilen polimer liflerini kapsayan ve yaygın olarak kullanılan bir teknolojidir.

Elektroğirme yöntemiyle elde edilen doğal ve sentetik polimerlerin nanolifleri, başta doku mühendisliği, yara kaplama (örtme), kontrollü ilaç salınımı gibi biyomedikal alanda kullanılan bir malzeme olmakla birlikte, biyosensörlerde, akıllı tekstillerde ve filtrasyonda da çok önemli uygulamaları vardır (Bhardwaj vd., 2010).

Biyouyumlu ve biyobozunur özellikteki polimerler arasında kitosan molekülünün elektroğirme ile üretilen nanolifleri, biyomedikal uygulamalar için yüksek avantaj sağlamaktadır. Kitosan molekülü, hidrofilik etkiye sahip, toksik olmayan, anti-mantar, antibakteriyel özellikte katyonik bir polimerdir (Lee vd., 2010). Birçok olumlu özelliğinin yanı sıra, kitosanın genel çözücülerde çözünürlük problemi ve viskoz yapısı elektroğirme sisteminde kullanımını zorlaştırmaktadır. Kitosanın zincirlerarası güçlü etkileşimlerinden dolayı homojen ve tektip nanoliflerini elde edebilmek hala ilgi çekici konular arasındadır. Homojen kitosan nanoliflerini elde edebilmek için uygulanan yöntemler kitosanın modifikasyonu ile ya da farklı destek polimerlerle nanoliflerini üretmeye çalışmaktır. Literatüre bakıldığında, kitosanın fonksiyonelliğini artırma yönünde yapılan kimyasal ya da radyoaktif işlemler kitosanın çözünürlüğünü kolaylaştırmakla birlikte sahip olduğu biyoyararlı özelliklerini bozmakta ve biyomedikal alanda uygulamalarını sınırlandırmaktadır (Ohkawa vd., 2004). Kitosan molekülüne uygulanan plazma modifikasyonu ise molekülün kimyasal yapısını bozmadan işlevselliğini artırmaktadır (Ogino vd., 2008; Wanichapichart vd., 2009). Uygun vd. (2011) kitosan molekülünü Rf- hidrazin plazması ile muamele etmiş; molekülün kimyasal yapısı bozulmadan yapıdaki

serbest amin gruplarının arttığını göstermiştir. Plazma muamele edilmiş kitosan molekülünün polivinil alkol çözeltisi desteği ile (kitosan/polivinil alkol) elektroğirme sisteminde nanoliflerini üretmişlerdir.

Yapılan tez çalışmasında kitosanın Rf-plazma modifikasyonun ve özelliklerinin incelenmesinin yanında poli(3,4 etilendioksitiyofen) (PEDOT) ile kombine edilerek nanolifleri üretilmiş ve özellikleri karşılaştırılmıştır.

Farklı derişim oranlarında ve elektrotlar arası farklı uzaklık mesafesinden uygulanan Ch/PVA/PEDOT ve PMCh/PVA/PEDOT nanoliflerinin özellikleri lif çapları ve homojenlik açısından birbiri ile kıyaslanmıştır. PMCh/PVA/PEDOT nanoliflerinin Ch/PVA/PEDOT nanoliflerine göre daha homojen, düzgün yapıda lifler oluşturdukları ve antibakteriyel özelliklerinde belirgin olarak daha etkin olduğu belirlenmiştir. Modifiye edilerek elde edilen iletken nanolif yapılarının potansiyel olarak sensör uygulamalarında, enerji depolamada ve elektrokromik çalışmalarda uygulama bulabilecektir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Nanolifler

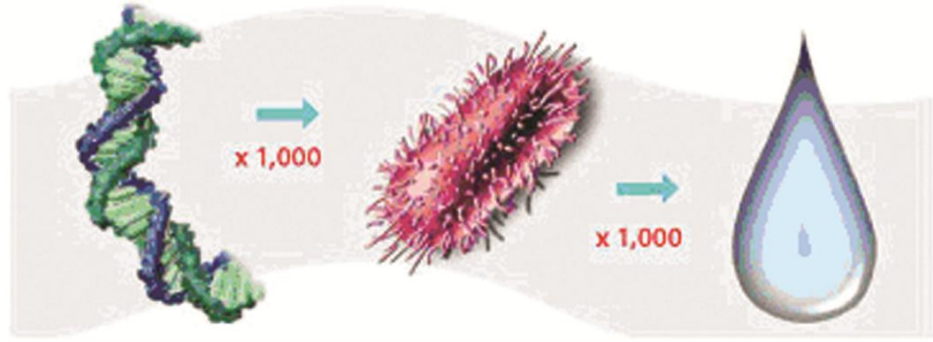
Nano sözcüğü fiziksel bir büyüklüğün milyarda biri anlamına gelir. Bir nanometre ise metrenin 10^{-9} da birine karşılık gelen uzunluktur. Örneğin, bir insan saç telinin çapı yaklaşık 30 bin nanometredir; on tane hidrojen atomu yanyana geldiklerinde bir nanometre uzunluğunda, bir DNA molekülü yaklaşık 2,5 nm genişliğindedir. Bir kırmızı kan hücresinin genişliği ise yaklaşık 5000 nm çapındadır (Daşdemir, 2006), (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1. Karşılaştırmalı nanometre boyutları

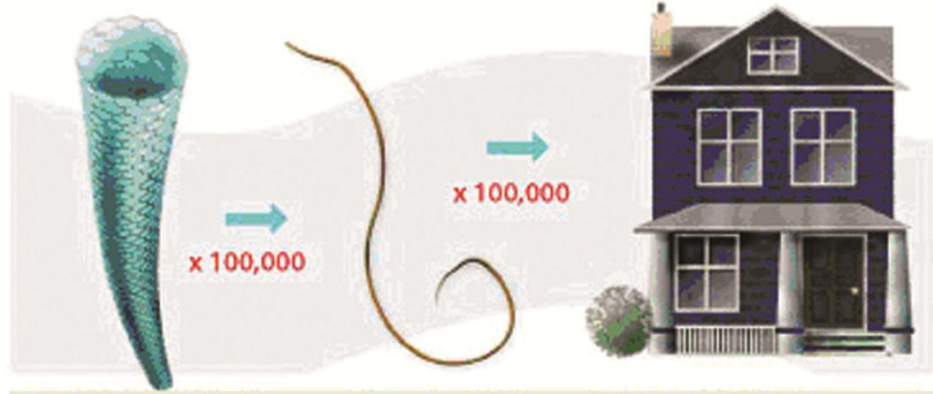
	Atom	Polimer Nanolifi	Kan Hücresi	İnsan Saçı
Çap (nanometre)	0,3	50-500	5000	20.000-30.000

Şekil 2.1.'de nanometre boyutunun diğer fiziksel niceliklerle karşılaştırılması şematize edilmiştir. Buna göre; mikrometre büyüklüğündeki bir bakteri, nanometre çaptaki bir DNA molekülünün yaklaşık 1000 katı; milimetre ölçüdeki bir su damlası ise bir DNA molekülünün yaklaşık 100 bin katı büyüklüğündedir.

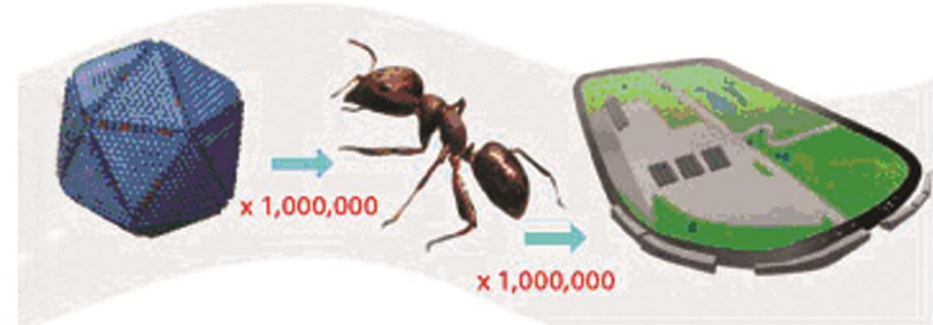
Nanoteknoloji maddeyi atomik ve moleküler seviyede kontrol etme bilimidir. Genel olarak 100 nm ve daha küçük boyutta malzeme ve aygıt geliştirmekle ilgilidir. Malzemelerin özellikleri nano seviyede, makroskopik ölçüğe kıyasla, tamamen farklı ve yeni özellikler sergilemektedir. Örneğin, yarı-iletken olarak bilinen silisyumdan yapılan bir telin çapı nanometreye yaklaştıkça iletken özellik kazanmaktadır (Cao, 2004).



DNA 2,5 nanometre çapında	Bakteri 2,5 mikrometre uzunluğunda	Yağmur Damlası 2,5 mm çapında
------------------------------	---------------------------------------	----------------------------------



Tek duvarlı Karbon Nanotüp 1 nanometre çapında	Saç Teli 100 mikrometre çapında	Ev 10 metre yüksekliğinde
--	------------------------------------	------------------------------



Nano Parçacık 4 nanometre çapında	Karınca 4 mm uzunluğunda	Yarış pisti 4 km uzunluğunda
--------------------------------------	-----------------------------	---------------------------------

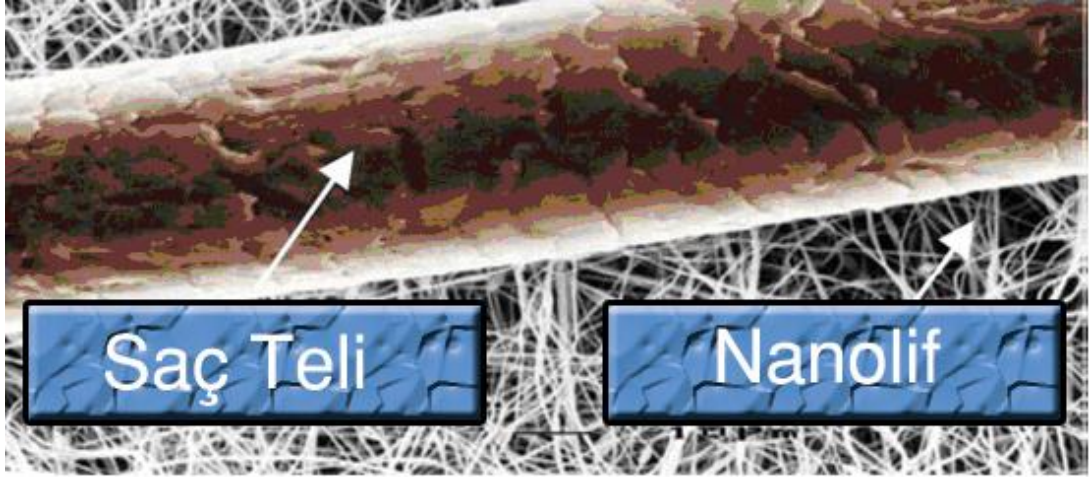
Şekil 2.1. Nanometre boyutunu anlatan karşılaştırmalı fiziksel büyüklükler

Nano ölçekteki malzemeler sahip oldukları üstün fiziksel özellikleri sayesinde bilişim, elektrik –elektronik, optik, biyoteknoloji, farmakoloji, tıp, savunma, kimya, tekstil, makine ve inşaat sanayileri vb. gibi çeşitli alanlara önemli yenilikler getirebilmektedir.

Nano materyaller bir, iki veya üç boyutlu olabilmektedirler. Tek boyutlu nano materyaller, çok ince yüzey filmleri veya kaplamaları alanında kullanılabilir. İki boyutlu nano materyaller, nanolif veya karbon nanotüpleri kapsamaktadır. Havacılık, uzay gemileri, otomobil endüstrisi ve balistik tekstillerde kullanımı için son derece yüksek mukavemete sahip nanokompozit üretiminde kullanılmaktadır. Üç boyutlu yapıdaki nano materyaller yumuşatma, antimikrobiyal, yağ ve kir iticilik bitim işlemleri, güç tutuşurluk gibi çok geniş bir yelpazede kullanılmaktadır. Ayrıca, polimer içinde mikrokapsül olarak da farklı uygulamalarda kullanılabilir (Özdoğan vd., 2006).

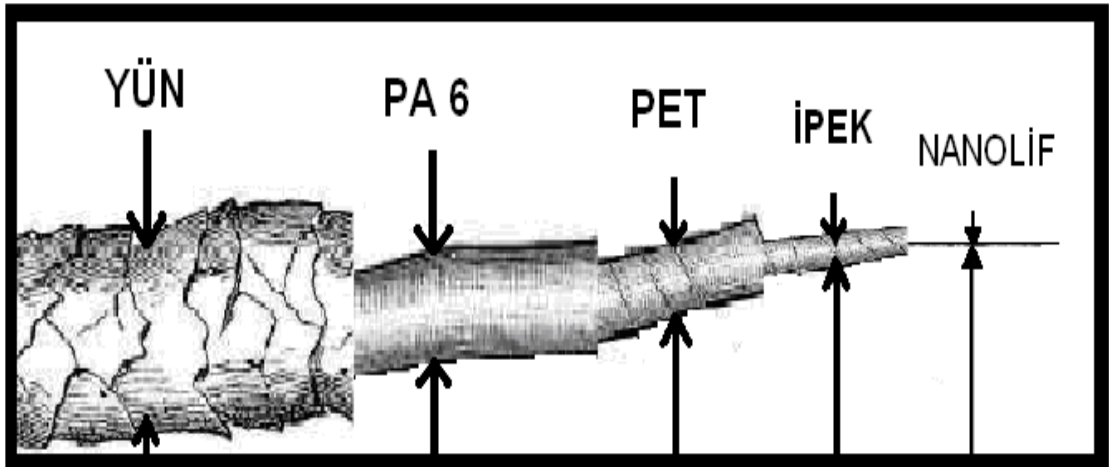
Nanoteknoloji uygulamaları, tekstil ürünlerinde performans artırma ve yeni fonksiyonlar kazandırmayı amaçlamaktadır. Ürüne istenilen özelliklerin kazandırılmasında en kalıcı ve etkili olanı lif ölçeğinde yapılan uygulamalardır. Bu bağlamda lifleri nano boyuta indirgeyerek son ürünlerde elde edilecek özelliklerin değiştirilmesi mümkün olmaktadır. Nanoteknoloji, sentetik ve yarı sentetik polimerlerde teorikteki mukavemet değerini yakalama fırsatı verir. Günümüzde üretilen konvansiyonel liflerde, lif/iplik formunda sağlanabilecek kristalinite yüzdesi için önemli sınırlamalar vardır. Örneğin bir C-C bağının gerçek kalınlığı yaklaşık olarak 1 nm civarındadır. Eğer 5 nm çapında bir lif üretilirse, molekül zincirleri çok yüksek kristalin davranış göstermeye zorlanacaktır. Bu durumda üretilen lifin mukavemeti ideal olarak, polimerin molekül zincirleri içerisinde bulunan karbon-karbon bağlarının mukavemeti ile ifade edilir (Daşdemir, 2006).

Nanoliflerin çapı 50-300 nanometre arasında değişmektedir. Genel olarak da lif çapı 1 mikronun altında olan lifler “nanolif” olarak ifade edilir. Bu liflerde en küçük ölçü yaklaşık 50 nanometredir (Özdoğan vd., 2006). Nanolifler bir saç telinin binde biri inceliğe sahip liflerdir; gözle görülemezler (Şekil 2.2.).



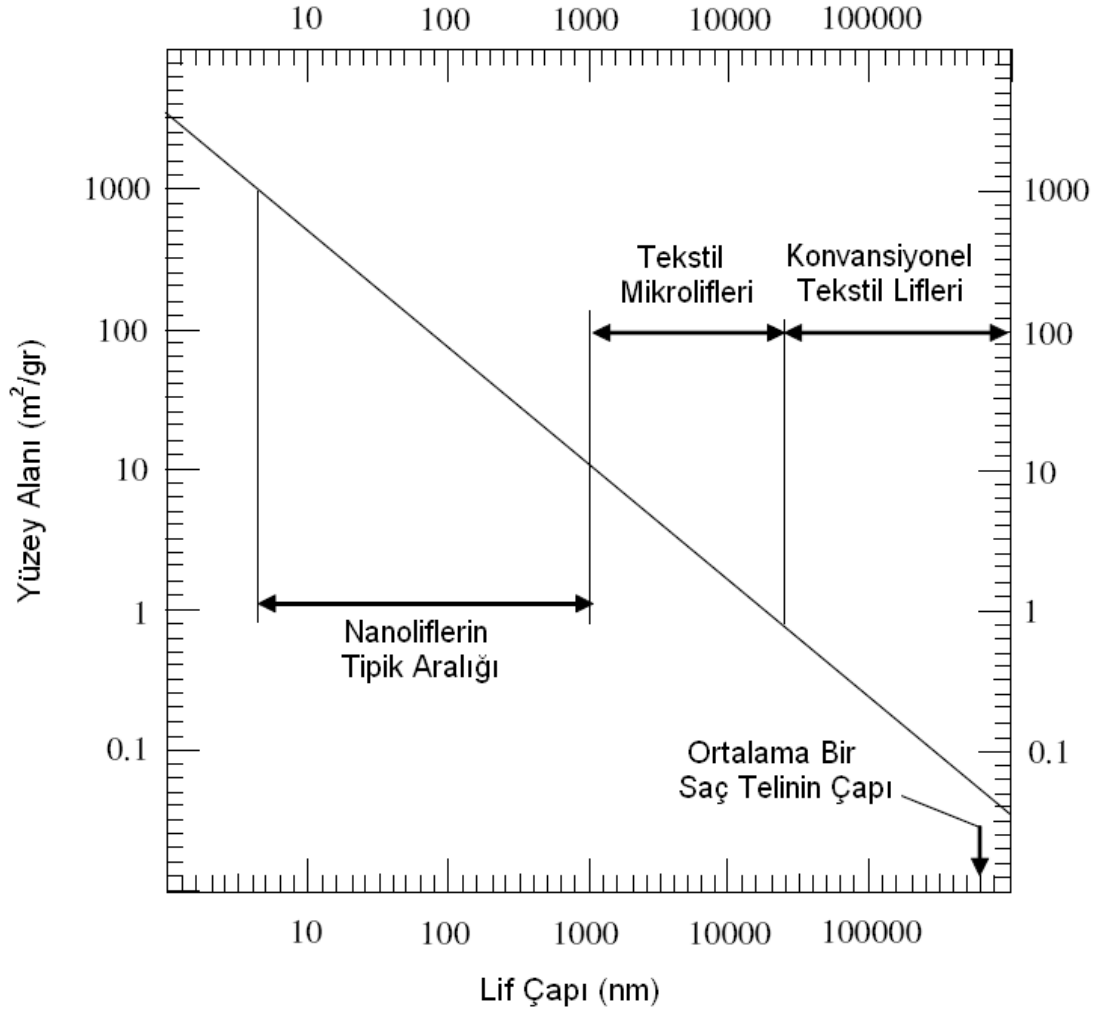
Şekil 2.2. Nanolifler ile insan saçının karşılaştırılması

Araştırmalara göre, nanolifler, diğer konvansiyonel malzemelere göre sağladığı yüksek yüzey alanı/hacim oranının yanı sıra; çok iyi mekanik dayanım, yüzey özelliklerinde ve diğer malzemelerle etkileşimlerinde yüksek performans göstermektedir. Şekil 2.3.'te sentetik ve doğal polimerlerin lif çaplarının birbiriyle kıyaslaması yapılmıştır.



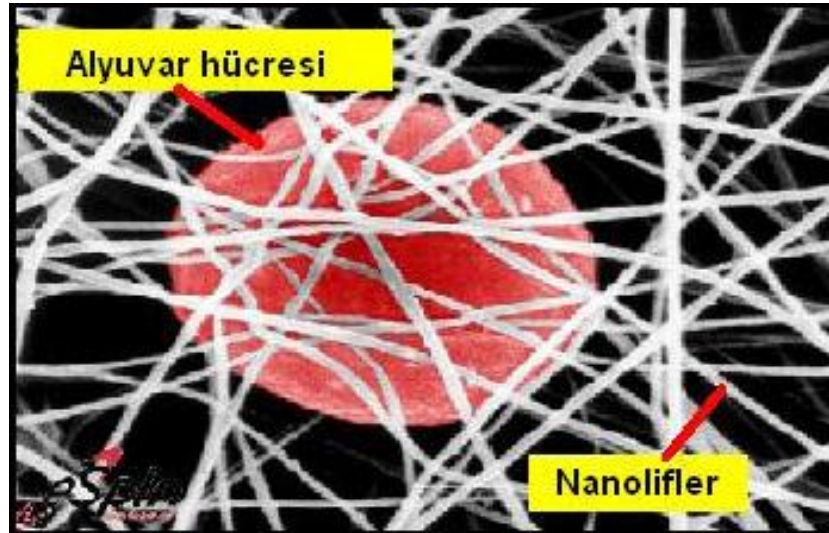
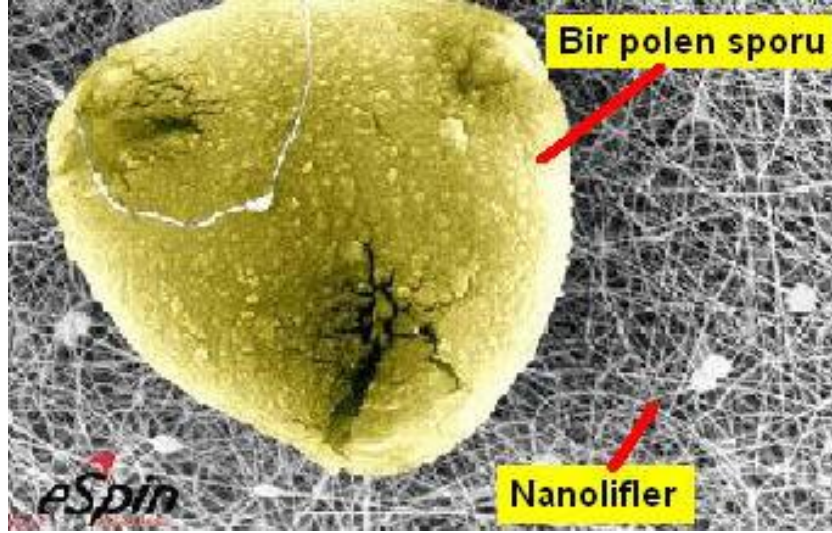
Şekil 2.3. Bazı lif çaplarının birbirleriyle görsel kıyaslaması

Nanolifler, nano seviyedeki lif çapları sayesinde, birim hacme göre yüzey alanları çok yüksektir. Şekil 2.4.'deki lif çapı ve yüzey alanı arasındaki ilişki verilmiştir. Buna göre lif çapı nano mertebelere ulaştıkça malzemelerin yüzeyi genişlemektedir.



Şekil 2.4. Lif çapının yüzey alanına etkisi (Daşdemir, 2006)

Nanoliflerin geniş yüzey alanına sahip yapılar oluşturmaları; fonksiyonel grupları, iyonları ve çok çeşitli nano seviyedeki partikülleri tutma veya yayma kapasitelerinin yüksek olmasını sağlamaktadır (Şekil 2.5. a, b), (Süpüren vd., 2007).



Şekil 2.5. (a) Bir polen sporu, (b) bir alyuvar hücresi ve nanolif kıyaslaması

2.2. Nanolif Üretim Teknikleri

Nanolif malzemeler, bir çok yeni araştırma ve uygulama alanı için sağladığı yüksek performans özellikleri sayesinde, son yıllarda araştırmacılar tarafından çok ilgi çekici konulardan biri olarak görülmektedir. Bu bakımdan, nanoliflerin hem yüksek verimde hem de “ultra fine” denilen çok ince çap ve tektip yapıda üretilebilmesi uygulamaları için önem kazanmaktadır.

Nanolif üretimi ile ilgili laboratuvar çapında ve endüstriyel çapta çeşitli yöntemler vardır. Laboratuvar ortamında ultra-fine kalitede; ancak düşük verimde nanolif eldesini mümkün kılan teknikler:

- i. Çekim prosesi (Drawing)
- ii. Şablon sentezi (Template Synthesis)
- iii. Faz ayırma (Phase Separation)
- iv. Kendiliğinden düzenleme (Selfassembly)
- v. Elektroğirme (Electrospinning).

Bu tekniklerin yanı sıra,

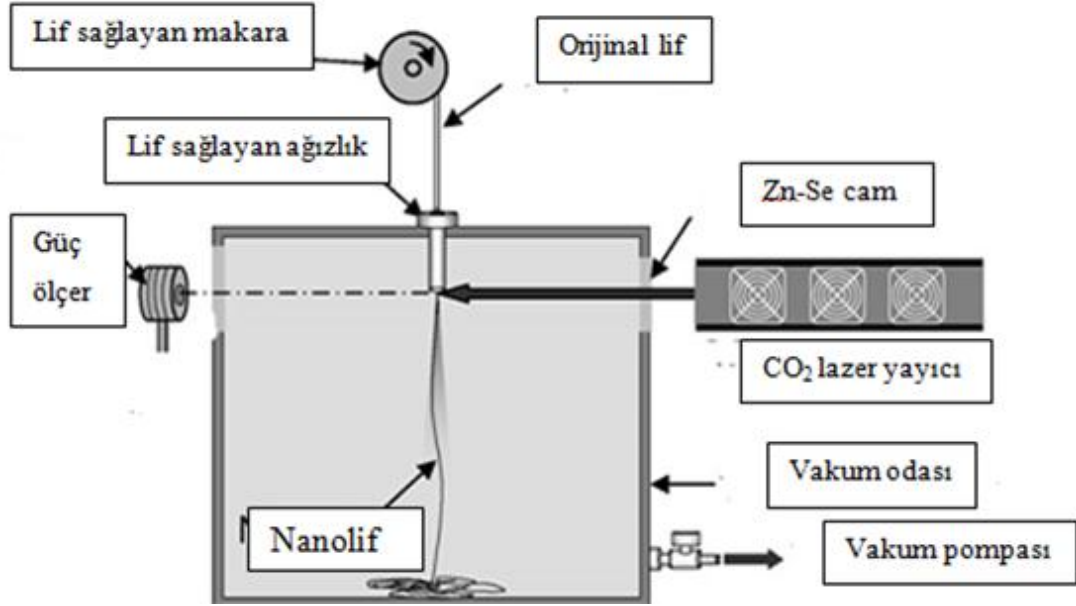
- i. Fibrilasyon
- ii. Meltblown tekniği
- iii. Bikomponent tekniği
- iv. Elektroğirme yöntemi gibi endüstriyel ölçekte nanolif üretimine olanak sağlayan yöntemler de vardır.

Bütün bu yöntemler arasında elektroğirme yöntemi hem laboratuvar koşullarında hem de endüstriyel kapasitede nanolif üretimi yapılabilecek en uygun yöntemdir.

2.2.1. Çekim prosesi

Çekim prosesi, tek tek ve uzun nanolifler sağlayan, tekstil endüstrisindeki kuru çekime benzeyen bir yöntemdir. Ancak çekim prosesi ile üretilecek nanolifler çekim esnasında oluşan gerilimlere ve güçlü deformasyonlara dayanıklı olabilecek viskoelastik bir malzemedен olmalıdır (Huang vd., 2003).

Suzuki vd. (2008) nanolif üretimi için çözücüsüz kullanılabilen, CO₂ lazer süpersonik çekim denilen yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Çözücüsüz ortamdaki poli(L-laktik asit) (PLLA) nanoliflerinin ortalama 132 nm çapta üretildiği çekim prosesinin düzeneği Şekil 2.6.'daki gibi şematize edilmiştir.

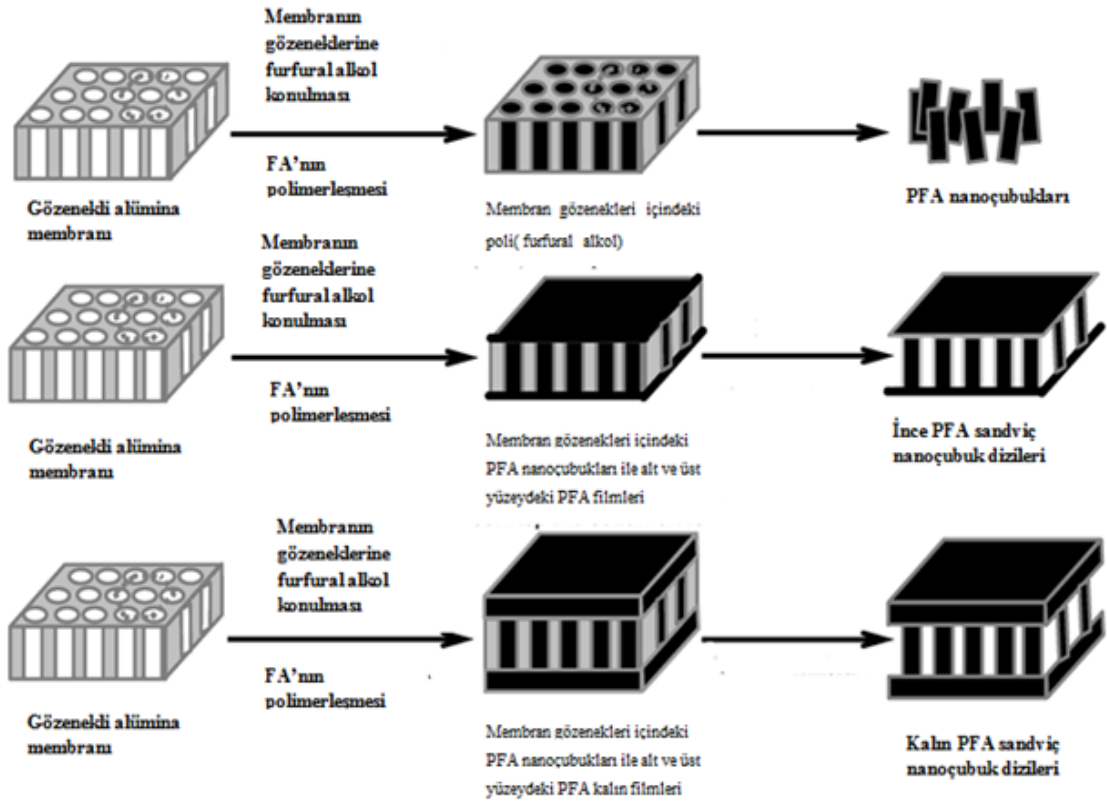


Şekil 2.6. CO₂ lazer süpersonik çekim prosesinin şematik gösterimi

2.2.2. Şablon sentezi

Şablon sentezi yönteminde, fibril ya da içi boş borucuk şeklinde nanolif üretmek için şablon olarak nanogözenekli bir membran kullanılır. Bu yöntem ile iletken polimerler, metaller, yarı-iletkenler ve karbon gibi çeşitli hammaddeler nano ölçüdeki borucuklar ve fibriller olarak üretilebilir. Ancak bu yöntemle ayrı ayrı sürekli nanolifler elde edilemez (Huang vd., 2003).

Şablon sentezi tekniği kullanılarak, nano gözenekli alümina membranları içinde furfural alkolün (FA) polimerleşmesi ile sandviç tipli nanolif yapısı üretilmiştir. Gözenekli alümina membranında, Şekil 2.7.'de şematize edildiği gibi, serbest PFA nanoçubukları ile ince ve kalın yapıdaki sandviç PFA nanoçubukları üretilmiştir (Gao vd., 2009).

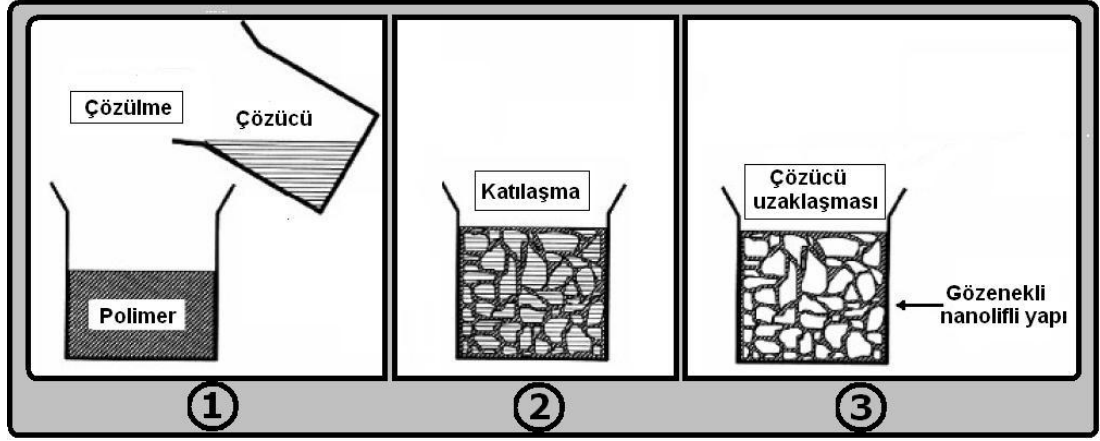


Şekil 2.7. Şablon sentezi tekniği kullanılarak üretilen PFA nanolifleri ve farklı kalınlıklardaki sandviç tipi PFA filmlerinin şematik gösterimi

2.2.3. Faz ayırma

Faz ayırma tekniği, nano ölçekteki gözenekli köpük oluşturan çözünme, jelleşme, farklı çözücüler kullanılarak ekstrakte etme, dondurma ve kurutma işlemlerinden oluşmaktadır. Bu yöntemde katı haldeki polimerin nano gözenekli köpük içine transferi uzun zaman almaktadır (Huang vd., 2003).

Şekil 2.8.'de gösterildiği gibi, faz ayırma tekniği ile nanolif üretiminde bir çözücü ile polimerden oluşan homojen bir çözeltinin termodinamik olarak iki faza ayrılması esasına dayanır. Bu ayırma işlemi, çözelti ile karışmayacak bir çözücü ilave edilmesiyle ya da çözeltinin çözünürlük kapasitesinin altında bir değere soğutulması ile sağlanır (Üstündağ, 2009).



Şekil 2.8. Faz ayırma metodunun şematik gösterimi

2.2.4. Kendiliğinden düzenlenme

Kendiliğinden düzenlenme önceden var olan bileşenlerin istenilen formda kendiliğinden organize olmasıdır. Ancak faz ayırmada da olduğu gibi polimer nanolifleri üretmede çok zaman alıcı ve karmaşık bir yöntemdir (Huang vd., 2003). Hartgerink vd., (2002) peptid- amfifil (PA) molekülünün kendiliğinden düzenlenme yöntemiyle nanolif olarak üretmişlerdir.

2.2.5. Diğer nanolif üretim yöntemleri

Fibrilasyon yönteminde, selüloz gibi lineer hücresel yapıya sahip lifler ayrıştırılarak nanolifçikler haline getirilmektedir. Elde edilen lifler orta derecede mukavemette olup, lif boyutu değişkenlik göstermektedir (Kozanoğlu vd., 2006).

Meltblowing tekniği, küçük çaplı lif üretiminde ve nonwoven kumaş üretiminde kullanılan yüksek verimli bir tekniktir. Bu yöntemle daha çok termoplastik polimerlerin lifleri üretilmektedir. Ancak, bu teknikle üretilen liflerin çapları genellikle 2 mikron veya daha fazla olup lif mukavemeti düşüktür (Kozanoğlu vd., 2006).

Bikomponent tekniğinde, iki polimerin aynı düzeden püskürtülmesi ile iki polimeri de içeren bir filament üretilmektedir. Nanolif üretiminde kullanılan bikomponent liflerin yapısında: polipropilen, poliester ve poliamid gibi lifler ile daha sonra eriyerek bikomponentten uzaklaşabilen bir polimer madde kullanılır. Lif komponentlerinden birinin uzaklaştırılmasında, ısı, çözücü, kimyasal ya da mekanik aletler kullanılabilir (Üstündağ, 2009; Hatiboğlu 2006).

Nanoliflerin üretimi için, diğer bir yöntem olarak, ayrıştırılabilen veya çözülebilen bikomponent lifleri kullanmak gösterilebilir. Nanoliflerin üretiminde bu teknolojinin kullanımı için bir çok yaklaşım ileri sürülmüştür. Üzerinde en çok çalışılan yaklaşım ise standart bir üretim-çekim işlemi ile deniz-adacık tipi bikomponent liflerin üretimidir (Üstündağ, 2009).

Çizelge 2.2.'de nanolif üretim tekniklerinin birbiriyle kıyaslaması yapılmıştır. Buna göre, nano ölçekteki en ince lifler elektroğirme yöntemiyle elde edilebilmektedir. Ayrıca elektroğirme yöntemi kullanım kolaylığı ve basit düzeneği sayesinde en işlevsel yöntemdir.

Çizelge 2.2. Nanolif üretim teknikleri

	Elektroğirme	Fibrilasyon	Meltblowing	Bikomponent
<u>Lif Çapı</u>	50 nm-300 nm	Değişken	2000 nm ve üstü	500 nm- 2000nm
<u>Akış/ Üretim Hızı</u>	0.005 g/delik /dak	0.5 g/delik/dak	0.5 g/delik/dak	0.5 g/delik/dak
<u>Lif mukavemeti</u>	Değişken	Orta	Zayıf	Orta

2.3. Elektroğirme Yöntemi

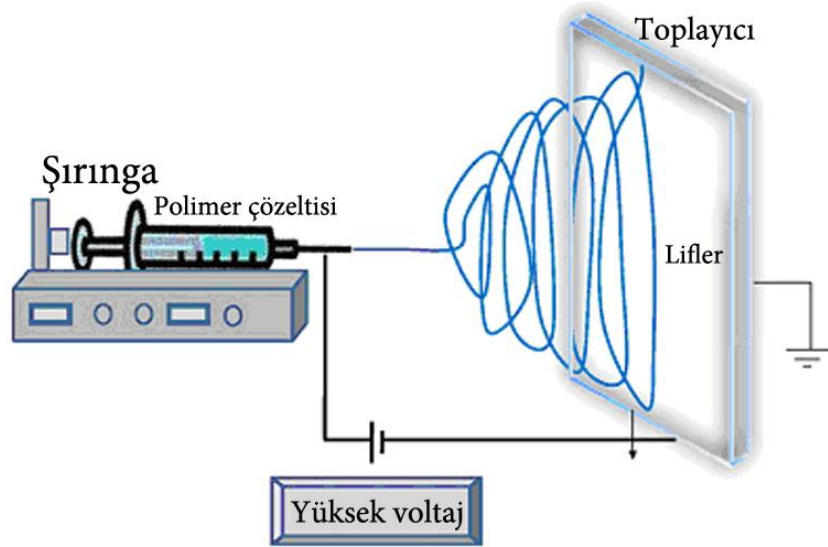
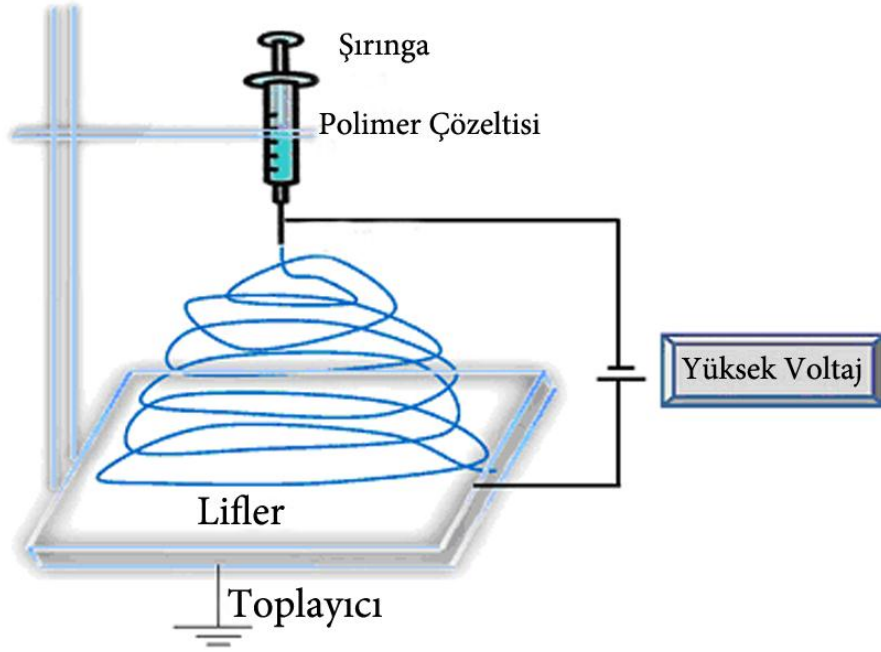
Elektroğirme (elektro-üretim, elektrospining) yöntemi nanolif üretiminde en etkin ve uygun yöntemdir. En genel ifadeyle, elektroğirme yöntemi, yüksek voltaj uygulanan eriyik ya da çözelti formdaki polimerik malzemenin elektrik alan etkisiyle nano çaplara sahip liflere ayrışmasıdır. Elektroğirme, polimer kimyası, akışkanlar dinamiği, temel fizik, elektrik fiziği, makine ve tekstil mühendisliği alanlarını içeren disiplinler arası bir yöntemdir (Kozanoğlu, 2006).

Literatüre bakıldığında, elektroğirme yöntemiyle polimerden lif üretimi son yıllarda çok yoğun çalışıldığından, yeni bir konu gibi görünse de tekstil endüstrisinde bu teknikle non-woven (dokumasız) kumaş üretimi 60 yıldır bilinmektedir (Bhardwaj vd., 2010). Elektro-üretimle polimerden lif eldesinin ilk patenti Formhals'a (1934) aittir (US Patent Number: 2116942). Son 60 yılda polimer eriyiği ve çözeltisinin elektro-üretimi ile ilgili 50 patent kaydedilmiştir (Li vd., 2004). Elektroğirme çalışmalarında bugüne dek 200 den fazla sentetik ve doğal polimer nanolifi çeşitli uygulamalarda kullanılmıştır. Bu sayı sürekli olarak artmaya devam etmektedir.

Elektroğirme sistemi temel olarak, elektrik yüklü polimer sıvısına ait zayıf yüzey geriliminin, elektriksel itici coulomb kuvvetlerine yenik düşmesi ilkesine dayanmaktadır. Taylor vd. (1969)'nin "elektrik yüklü jetler" çalışması elektroğirme sistemlerinde polimerden nanolife dönüşüm sürecinin aydınlatılmasında faydalı olmuştur.

Şekil 2.9'da görüldüğü gibi elektroğirme sisteminin yatay ve düşey olmak üzere iki tipi mevcuttur. Bir elektroğirme düzeneğinin temel bileşenleri şunlardır:

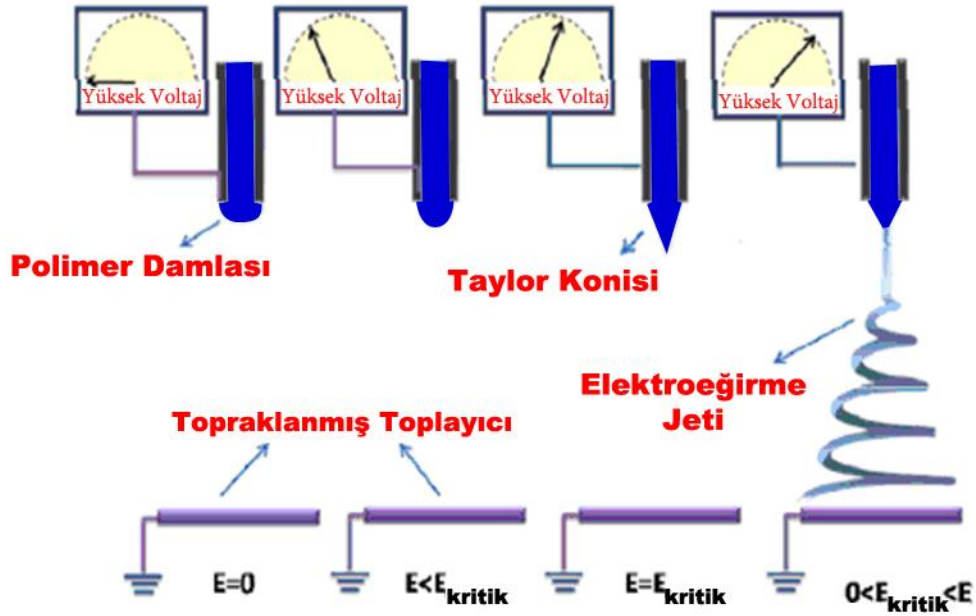
- i. Yüksek voltaj sağlayan güç kaynağı,
- ii. Topraklanmış toplama kabı (toplayıcı elektrot),
- iii. İletken uçlu enjektör (diğer elektrot),
- iv. Polimer çözeltisinin akış hızını kontrol eden şırınga pompası.



Şekil 2.9. Elektroğirme sistemlerinin şematik gösterimi (Bhardwaj vd., 2010)

Elektroğirme sisteminde metal uçlu enjektörde bulunan polimer çözeltilisi ya da eriyiği, beş tür kuvvetin etkisi altında kalır (Şekil 2.10.). Bu kuvvetler polimer damlasının metal toplayıcı elektroda nanolif olarak ulaşmasını sağlar. Bunlar;

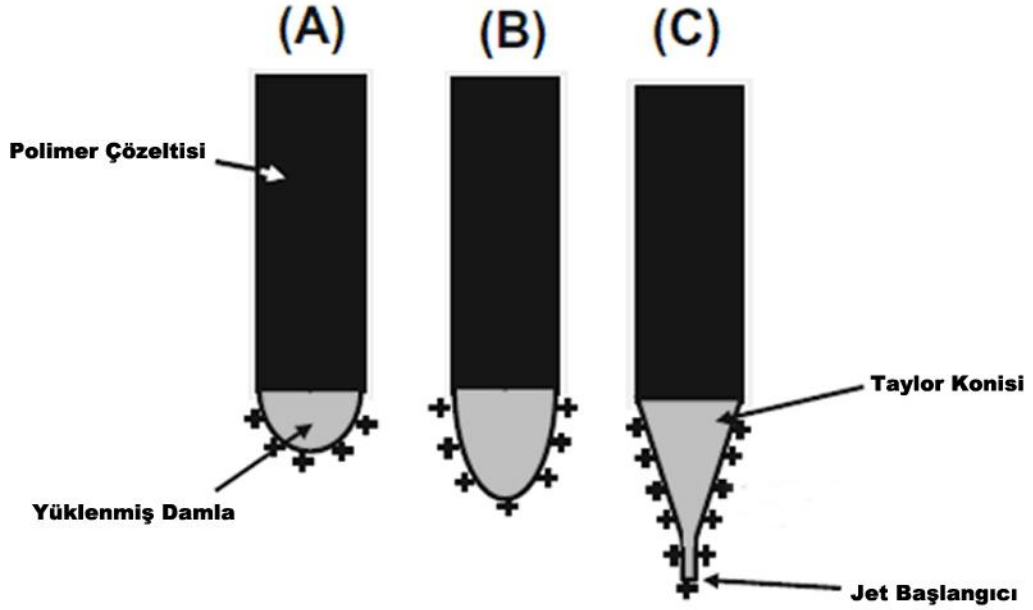
- i. Elektrik Alandan kaynaklanan elektrostatik güç,
- ii. Damla üzerine etkiyen itici coulomb kuvvetleri,
- iii. Polimer damlasının yüzey gerilimi,
- iv. Polimer zincirleri arasındaki sürtünme ve etkileşimden kaynaklanan viskoelastik güçler,
- v. Yerçekimi kuvvetleridir (Gümüş, 2009).



Şekil 2.10. Elektroğirme sistemine ait parametrelerin dengesi (Gümüş, 2009)

Elektroğirme sürecinde Taylor konisi (Şekil 2.11.C) olarak isimlendirilen form, karmaşık lif oluşumu olayının ilk aşamasıdır. Akışkan polimer enjektörünün ucunda yüzey gerilimi ile damla halinde tutunan polimer çözeltilisi, uygulanan elektrik alanla birlikte elektrik yüklenir (A). Enjektördeki polimere uygulanan elektrik alan kritik değere ulaştığında yüklenmiş polimer damlası metal toplayıcı elektroda doğru yönelir (B). Ancak yüzey gerilimi damlanın, enjektör ucundan ayrılmasını engeller.

Elektrik alan arttıkça itici elektriksel güç, karşıt yönde etkiyen yüzey gerilimi kuvvetine üstün gelir (C). Böylece Taylor konisi oluşur. İtici elektriksel gücün baskın gelmesiyle koniden polimer jeti formuna dönüşüm başlar. Yüklenmiş polimer jetinin çapı hızla azalmaya başlar.



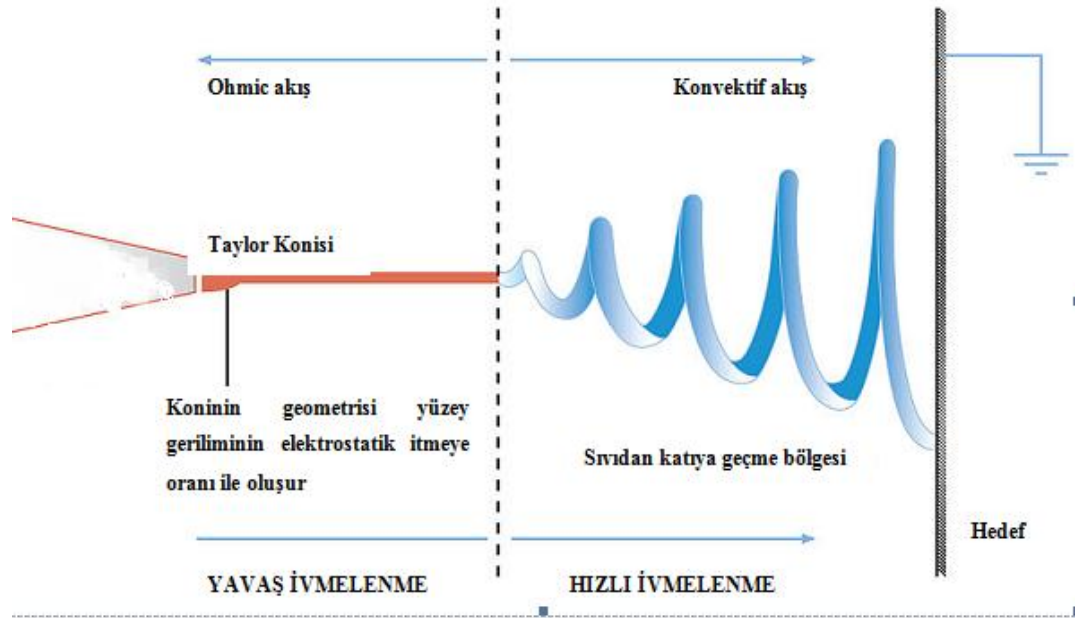
Şekil 2.11. Taylor konisi oluşumunun şematik gösterimi: (A) Polimer çözeltisinin yüzey gerilimi, elektrik alan etkisiyle yüklenir. (B) Enjektör ucuna asılı damlanın uzaması. (C) Elektrik yüklü damlanın itici (repulsion) güçle yapısının bozularak Taylor konisine dönüşmesi (Baji vd., 2010)

En sonunda, Taylor konisinin ucundan fırlatılan elektrik yüklü polimer jeti iki elektrot arasında (enjektör ucu ve toplayıcı kap), çözücünün buharlaşarak polimerden ayrıldığı kararsız bir yapı halinde belirir (Taylor, 1969; Yarin vd., 2001; Adomaviciute vd., 2007).

Elektroegirme sisteminde, elektrik alan etkisiyle yüzey gerilimini yenerek damla formundan Taylor konisine, oradan incelererek polimer jetine ve son olarak da nano boyutta lifler halinde metal toplayıcıya ulaşan polimer çözeltisi bu oluşumda üç tür

kararsızlık evresinden geçer (Reneker vd., 2000; Shin vd., 2001). Bu kararsızlık evreleri üretilen lif boyutunu ve geometrisini etkilemektedir (Bhardwaj vd., 2010).

Rayleigh kararsızlığı olarak da bilinen ilk kararsızlık, elektriksel alan değeri düşük olduğunda ya da çözelti viskozitesinin ideal değerlerinin altında olduğunda gerçekleşen kararsızlıktır. Çok düşük viskozitede çözelti kullanılması lifler üzerinde boncuk (bead) denilen yapının oluşmasına sebep olur. Rayleigh kararsızlığının sebep olduğu boncuk oluşumu yüksek elektrik alan ya da yüksek derişimde polimer çözeltisi kullanılarak baskılanabilir.



Şekil 2.12. Taylor konisinin hedefe ulaşma süreci

Polimer jetinin etkilendiği diğer iki durum ise, bükülme ve ayrışma (bending and whipping) kararsızlıkları denilen polimer jetinin toplayıcı elektroda doğru sarmal bir yapı halinde belirlediği durumdur (Şekil 2.12.). Bu kararsızlıklar, jeti incelten aşırı yük ile jetin uzamasını sağlayan yük arasındaki yük-yük itmesi sebebiyle ortaya çıkar (Baji vd., 2010). Yüksek elektrik alan ve jetteki yeterli yük yoğunluğunda Rayleigh kararsızlığı baskılanmakta, bükülme- ayrışma kararsızlığı artmaktadır. Bu kararsızlık sürecinde, çözücü buharlaşarak polimerden ayrılmakta ve lifler katılarak iletken metal toplayıcıya doğru hareket etmektedir.

Elektroeğirme işlemi sonunda toplayıcı kaptaki, gözle fark edilemeyecek incelikte, nanoboyutta lifler oluşmaktadır. Bu liflerin morfolojisi ve ortalama çap değerleri SEM (scanning electron microscope) ile aydınlatılmaktadır.

2.3.1. Elektroeğirme sistemini etkileyen çeşitli parametreler

Elektroeğirme yöntemi ile elde edilen liflerin morfolojisi çeşitli parametrelere bağlıdır. Bunlar; çözelti parametreleri, cihaz parametreleri ve çevresel faktörler olarak sınıflandırılabilir.

2.3.1.1. Çözelti parametreleri

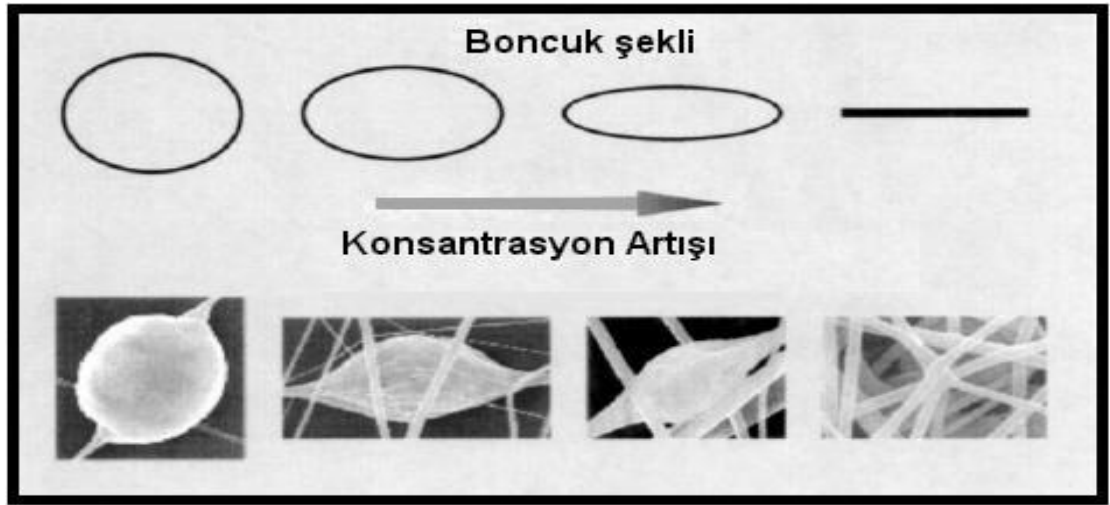
Lif morfolojisini doğrudan etkileyen çözelti parametreleri;

- (1) polimer çözeltisinin viskozite, derişim ve moleköl ağırlığı,
- (2) yüzey gerilimi,
- (3) çözeltinin iletkenliği ve
- (4) kullanılan çözücü tipidir.

Viskozite polimer çözeltisindeki moleküller arası (polimer zincirleri arası) etkileşim olarak bilinen ve elektroeğirme sisteminde lif morfolojisini en fazla etkileyen özelliktir. Viskozite, derişim ve moleköl ağırlığı birbiri ile ilişkili niceliklerdir. Polimerin moleköl ağırlığının viskozite, yüzey gerilimi, iletkenlik gibi reolojik ve elektriksel özellikler üzerinde belirleyici etkisi vardır (Haghi and Akbari, 2007). Elektroeğirme sisteminde istenilen viskozite değerlerini sağladığından genellikle yüksek moleköl ağırlığındaki polimerler kullanılır. Elektroeğirme çalışmalarında düşük moleköl ağırlığa sahip polimerlerin lif yapısından çok boncuk yapısına dönüştüğü görülmüştür.

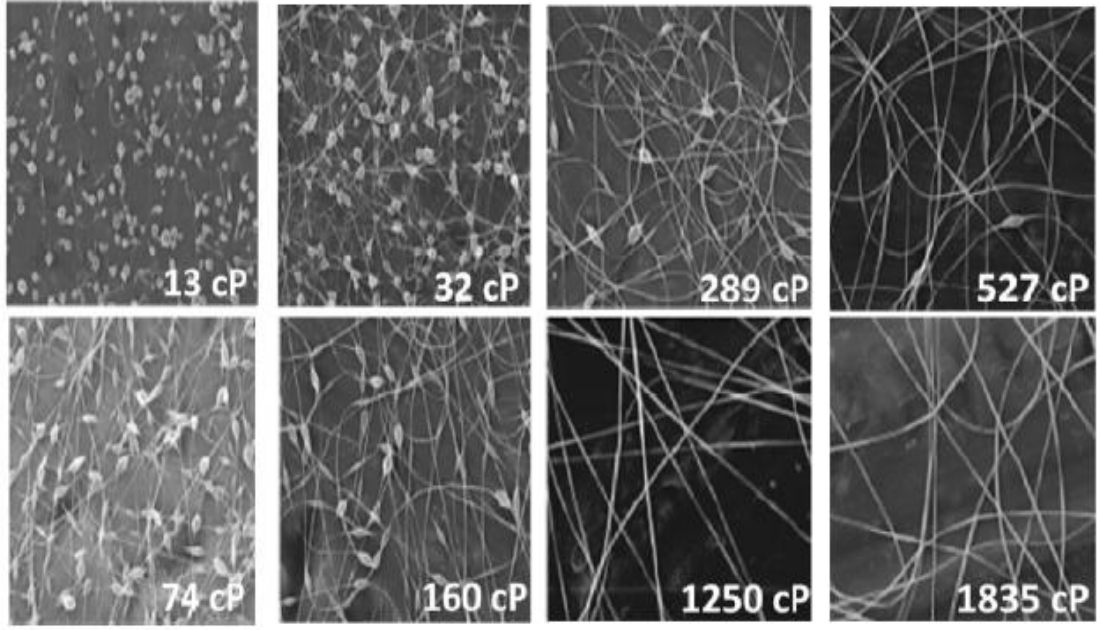
Bhardwaj (2010), derleme makalesine göre, düşük derişimli çözeltilerin elektroeğirme nanoliflerinde boncuk (bead) denilen yapılar ortaya çıkmıştır. Çözelti derişimi arttırıldığında boncuk yapısı, küresel biçimden iğsi yapıya dönüşmekte ve artan viskozite direnci ile tektip lifler oluşmaktadır (Şekil 2.13.). Elektroeğirme

sisteminde lif yapısını doğrudan etkileyen derişim ve viskozite değerleri en uygun aralıkta olmalıdır. Düşük derişimlerde uygulanan polimer çözeltilisinden lif yerine boncuk yapılar oluşmakta ancak çok yüksek derişimde ise enjektör ucunda daha büyük damlaların oluşması sonucu, çözeltinin akış hızı azaldığından sürekli liflerin oluşumu engellenmektedir (Sukigara vd., 2003). Bu bakımdan tektip, sürekli nanolifler elde edebilmek için uygun derişimlerde polimer çözeltisi kullanılarak viskoziteyi en uygun değerlerde tutmak gerekir.



Şekil 2.13. Çözelti konsantrasyonunun lif morfolojisine etkisi (Lee vd., 2003)

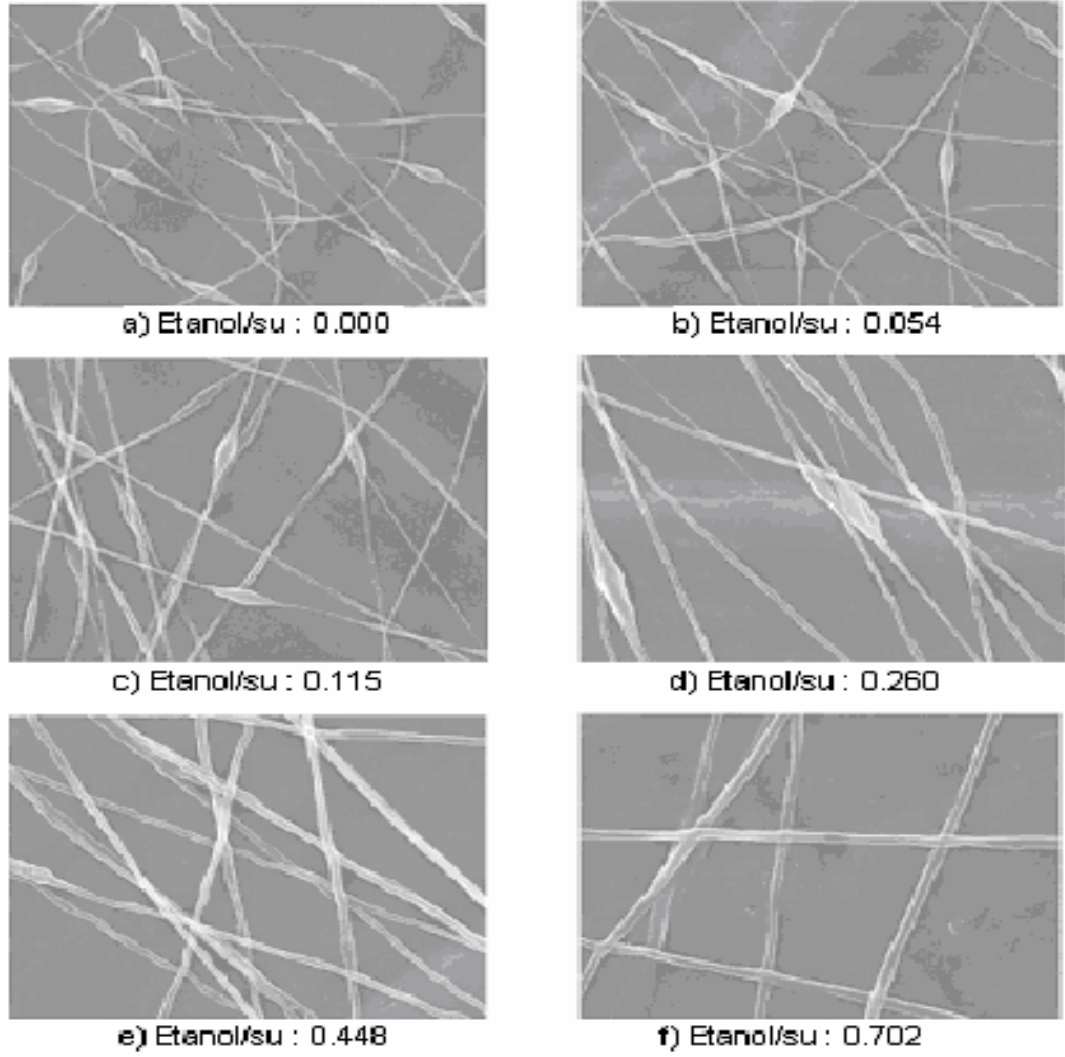
Örneğin, polietilen oksit (PEO) ile yapılan bir deneyde viskozite, yüzey gerilimi, net yük yoğunluğu değerlerinin lif morfolojisi üzerindeki etkileri incelenmiştir (Fong vd., 1999). Şekil 2.14.'de, 13 ile 1835 centipoise aralığında gözlemlenen lif oluşumları, yüksek viskozite değerlerinin boncuksuz tektip lif oluşumunu sağladığı gözlemlenmiştir.



Şekil 2.14. Viskozitenin lif morfolojisine etkileri (Fong vd., 1999)

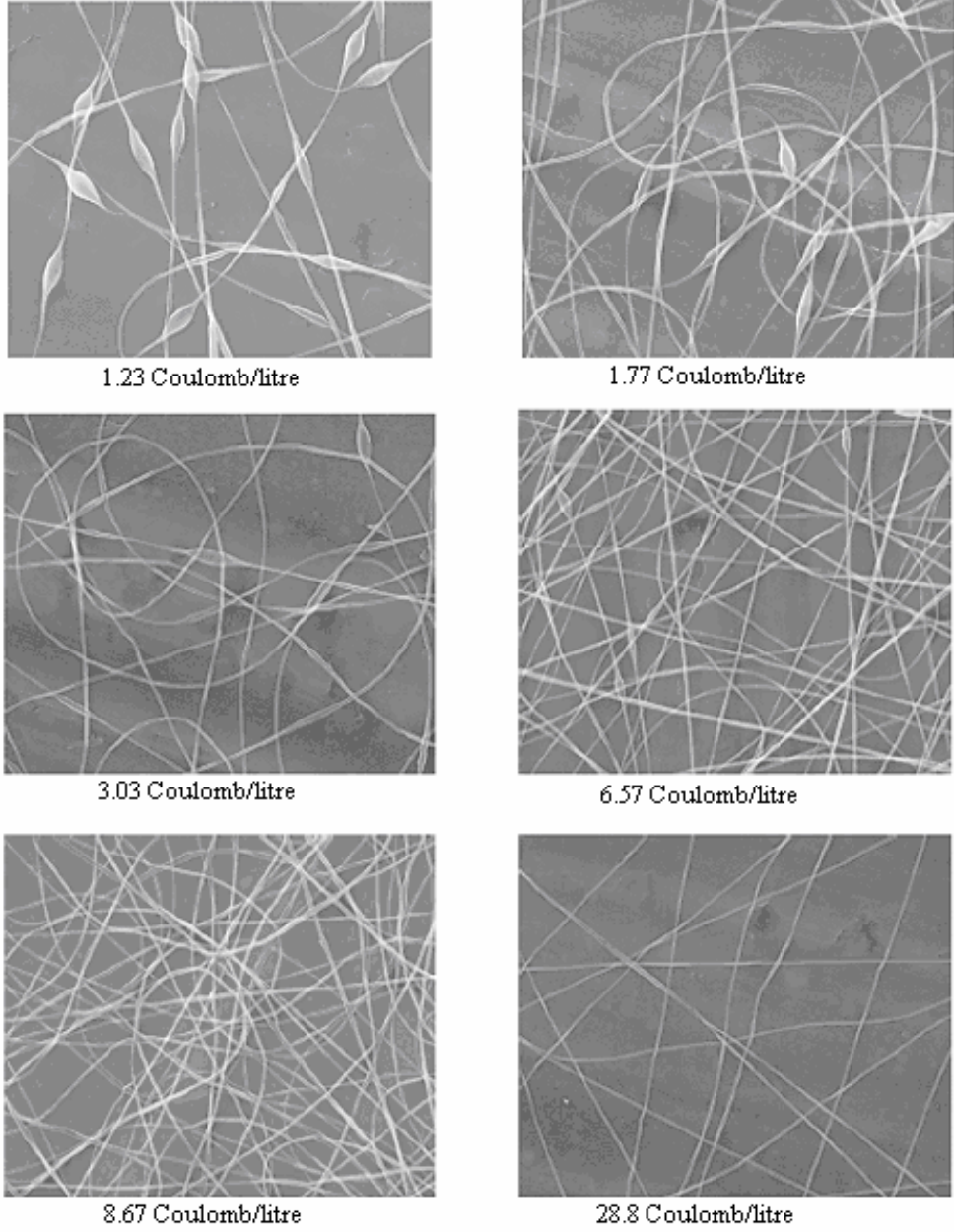
Yapılan başka bir çalışmaya göre (Doshi vd., 1995), bir elektroğirme çözeltisinin en uygun viskozite değerlerinin 800 ile 4000 cP arasında olması gerektiği ortaya konulmuştur. Bu değer aralığındaki polimer çözeltisi jet oluşumu ve jet incelmeleri olaylarında iyi performans gösterebilmektedir. 800 cP altındaki çözeltiler çok seyrek olduğundan polimer zincirleri etkileşimi azalmakta ve enjektör ucundaki damla Taylor konisine dönüşmeden hızla ayrılma eğilindedir. Diğer taraftan 4000 cP üstündeki çözeltilerde elektrik alan kuvvetlerinin yüzey gerilimini yenmesi zorlaşmaktadır. Bu bakımdan viskozite değerlerinin belirtilen sınırlar içinde olması önem kazanmaktadır.

Fong vd. (1999) yaptığı çalışmanın devamında yüzey gerilimi değişkeninin etkisi gözlemlemek için PEO çözeltisine farklı oranlarda etanol/distile su eklenmiş ve lif morfolojisi incelenmiştir (Şekil 2.15.). Deneyde etanol (yüzey aktif madde) oranı arttıkça, lifçapı, düzgün lif sayısı, viskozite artmış; yüzey gerilimi, boncuk sayısı azalmıştır. Bilindiği üzere, yüzey gerilimi birim kütleye düşen yüzey alanını azaltarak jet oluşumunu geciktirip küresel yapıların kararlı olmasını sağlar.



Şekil 2.15. Yüzey geriliminin lif morfolojisine etkileri (Fong vd., 1999)

Polimerler birkaç dielektrik madde dışında genellikle iletkenidir. Polimer çözeltisindeki yüklü iyonlar, jet oluşumunda yüksek akışkanlık sağlar. Çözelti iletkenliği; genellikle, polimerin çeşidi, kullanılan çözücü ve iyonlaşabilir tuzların mevcut olmasına göre belirlenir. Çözeltideki elektriksel iletkenliğin artması, elektrospin nanolif çaplarının önemli derecede azalmasına sebep olduğu; düşük iletken çözeltinin nanolifleri ise boncuk yapılarla birlikte olduğu gözlenmiştir. Yapılan aynı deneyin devamı olarak diğer parametreler sabit tutulup çözeltiliye NaCl eklenmiş ve iletkenliğin artırılmasıyla ne gibi sonuçlar ortaya çıkacağı gözlenmiştir (Şekil 2.16.). NaCl oranı arttıkça, çözelti iletkenliği artmış; boncuk sayısı ve lif çapı azalmıştır. Lifler tektip ve ideal yapıda elde edilmiştir.

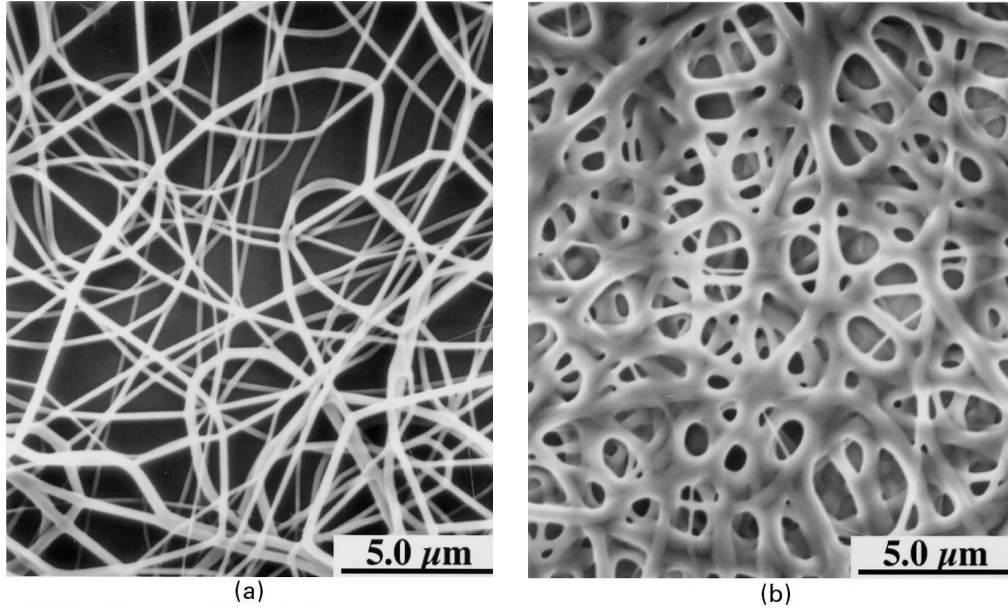


Şekil 2.16. İletkenliğin lif morfolojisine etkileri (Fong vd., 1999)

Polimer çözeltilerinde kullanılan çözücü tipi de ideal lif oluşumda etkilidir. Çözücünün hızlı buharlaşması nano seviyede ve tektip lif elde edilmesi bakımından çok önemlidir (Baji vd., 2010). Kaynama noktası yüksek olan çözücünün elektroğirme sürecinde toplayıcı kaba yönelen polimer jetinden uzaklaşması güç olur. Yapıda kalan çözücü, lif çapını kalınlaştırır. Bu bakımdan kaynama noktası düşük çözücüler elektroğirme polimerleri için daha uygundur.

2.3.1.2. Sistem parametreleri

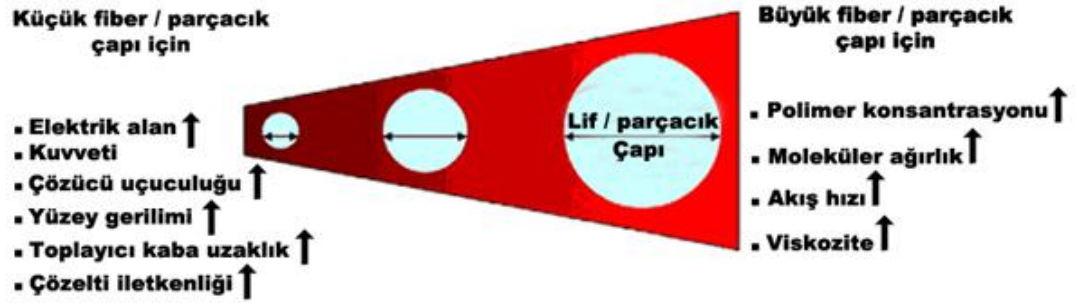
Elektroğirme sisteminde sağlanması gereken elektrik alan, g¼¼ kaynağından sağlanan gerilimin, elektrik alan oluşturacak mesafeye (enjekt¼¼r-toplayıcı uzaklığı) oranıdır. Genel olarak, çalışmalar, elektrik alan g¼¼c¼¼n¼¼n artmasıyla lif çapının azaldığı y¼¼n¼¼ndedir. Ancak, elektrik alan kuvvetinin limitinden fazla artmasıyla lif morfolojisinde istenmeyen durumlar ortaya çıkar. Elektroğirme sisteminde, Taylor konisi olarak açıkladığımız yapı, enjekt¼¼r¼¼n ucunda olma eğilimi g¼¼sterirken, artan voltaj değeri ile Taylor konisi iğne içinde oluşmaya başlar ve daha fazla polimer çekilir. Öte yandan lif çapı artarken, elektroğirmede hata olarak nitelendirilen boncuklu yapılar lif üzerinde oluşmaya başlar. İşleme etkiyen ve ilk elden ayarlanabilir olan en önemli işlem değişkenlerinden biri şırınga-toplayıcı uzaklığıdır. D¼¼ř¼¼k p¼¼sk¼¼rtme uzaklıkları, ıslak lif eldesine ve toplama kabına daha s¼¼ratlı çarpmaya sebep olmaktadır. şekil 2.17.a'da iki elektrot arası mesafe daha fazla ve lif morfolojisi daha d¼¼zg¼¼n; şekil 2.17.b'de ise iki elektrot arası mesafe daha az olduğundan, ¼¼z¼¼c¼¼ yapıdan ayrılamamış ve lifler daha kalın çapta ve yapışık formda elde edilmiştir.



şekil 2.17. İki elektrot arası mesafenin Nylon 6,6 nanoliflerine etkisi (a) 2 cm şırınga ucu- toplayıcı kap mesafesi; (b) 0.5 cm şırınga ucu- toplayıcı kap mesafesi (Ramakrishna vd., 2006)

İki elektrot arası uzaklığın, polimer çözücüsünün liflerden uzaklaşması için önemli olması gibi enjektör pompasının sağladığı akış hızı da aynı etki için asgari seviyede olması gerekir. Düşük akış hızı polimer çözücüsünün lif yapısından uzaklaşması için önemlidir.

Şekil 2.18.'de elektroğirme sistemine ait çözelti ve sistem parametrelerinin lif çapına etkisi şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.18. Elektroğirme parametrelerinin lif çapına etkileri, (↑: artış)
(Chakraborty vd., 2009)

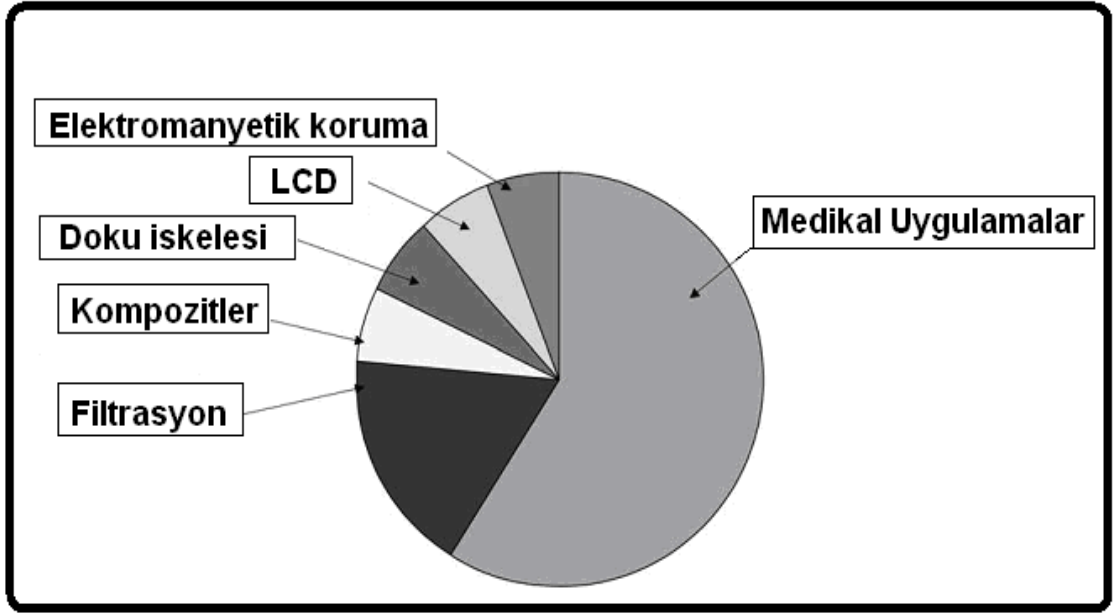
2.4. Nanoliflerin Kullanım Alanları

Elektroğirme yöntemi ile elde edilen nanolifler yüksek yüzey alanı, çok yüksek gözenekliliği ve zenginleşmiş fiziksel-mekanik özellikleri sayesinde filtrasyon, tarım, biyomedikal, teknik tekstiller, sensörler ve elektrik-elektronik gibi birçok alanda kullanımı yaygındır (Şekil 2.19.).



Şekil 2.19. Polimer nanoliflerinin uygulama alanları

Elektroğirme nanolifleri ile ilgili alınan patentlere bakıldığında (Şekil 2.20.) en yaygın uygulamaların doku mühendisliği, yara örtüleri, kontrollü ilaç salınımı, enzim tutuklama, medikal protezler, kozmetik gibi biyomedikal sahada olduğu anlaşılmaktadır. Bunların yanı sıra çevre mühendisliğinde filtrasyon amaçlı, tarımda bitki koruyucu ve gübre verici olarak, savunma sanayisinde koruyucu giysi kullanımında ve kompozitlerde, enerji üretimi ve depolamada kullanılabilir.

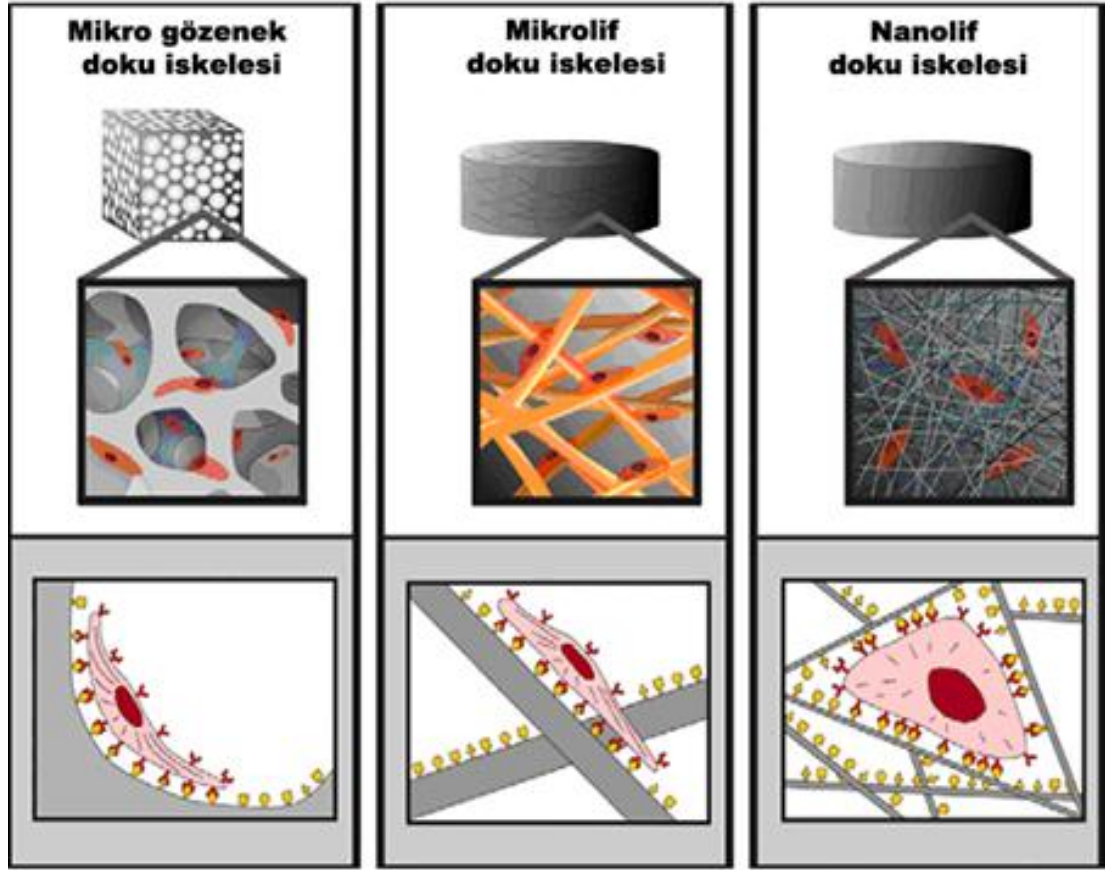


Şekil 2.20. U.S. patentleri ile belirlenen, elektroğirme nanoliflerinin yaygın uygulama alanları (Huang vd., 2003)

2.4.1. Nanoliflerin biyomedikal uygulamaları

2.4.1.1. Doku mühendisliği uygulamaları

Rejeneratif tıp olarak da bilinen doku mühendisliği biyoloji, tıp, malzeme bilimi ve mühendislik disiplinlerini kapsayan, gelişmekte olan bir alandır. Doku mühendisliği canlı hücrelerin çeşitli yollarla çoğaltılmasını, bunların teşhis ya da tedavi amaçlı uygulamalarda kullanılmasını kapsar. Doku mühendisliği çalışmalarında “iskele” (scaffold) olarak isimlendirilen yapılar hastalık, darbe vb etkenlerle hasar görmüş ve yenilenemeyen dokunun hücreleri için yeni hücrelerarası madde (matriks) oluşumunu destekler.

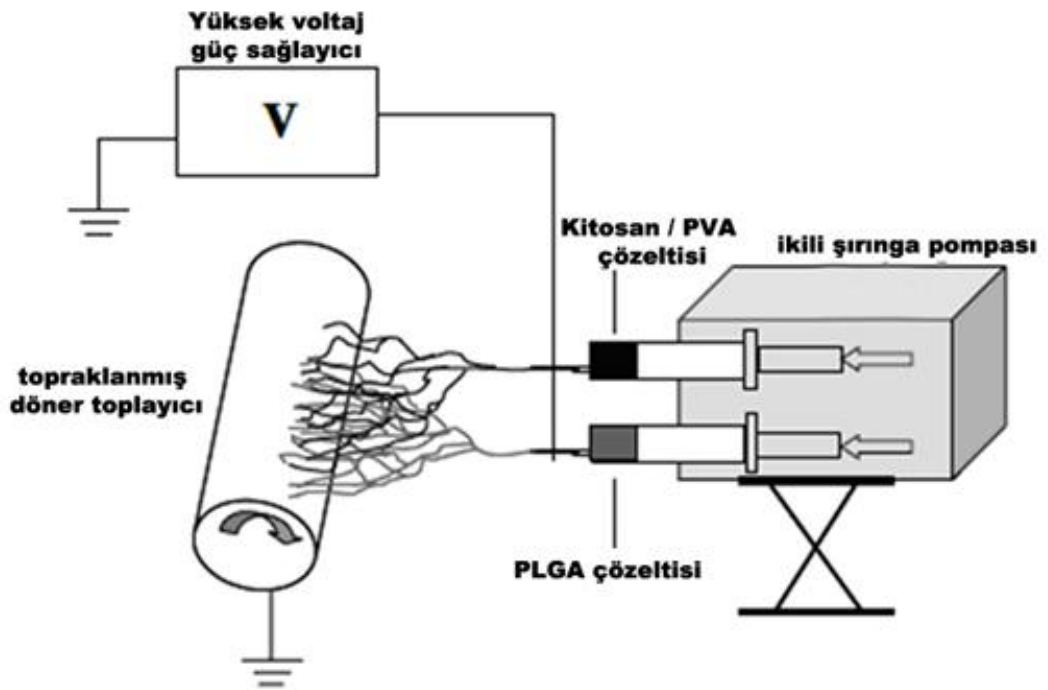


Şekil 2.21. Hücrelerin yayılması ve bağlanmasında iskele yapısının etkisi
(Stevens vd., 2005)

Doku mühendisliğinde kullanılan nanoliflerin oluşturduğu iskeletlerin hücre-matris ve hücre-hücre etkileşimlerini artırdığı rapor edilmiştir (Zhang vd., 2005a,b; Venugopal vd., 2008). Elektroçirme yöntemi ile üretilen nanolifler 3-boyutlu gözenekli ve ağısı yapısı sayesinde hücreler arası sıvı gibi davranmaktadır (Agarwal vd., 2008). Ayrıca kurulan iskele yapısı hücre bağlanması açısından büyük önem taşımaktadır (Şekil 2.21). Nano ölçekteki iskele yapısı yüksek yüzey alanı sayesinde protein absorplama ve hücre zarı reseptörlerine tutunmada kolaylık sağlar. Doku mühendisliğinde kullanılacak malzemenin, iskele ile yeni üretilen dokunun birbiri ile yer değiştirmesi bakımından, biyouyumlu ve biyobozunur özellikte olması gerekmektedir. Bu bakımdan sentetik polimerlerle blendleri halinde kitosan, kolajen alginat, fibrinojen, ipek proteini vb doğal polimer iskeleleri doku mühendisliği uygulamalarında sıkça kullanılmaktadır.

Chen vd. (2010) 1,1,1,3,3,3-hekzafloroizopropanol/trifloroasetik asit (v/v, 90/10) çözeltisinde kolajen-kitosan blendini hazırlamış ve elektroğirme yöntemiyle nanoliflerini üretmişlerdir. Elde edilen ürün nano yapıdaki iskele işlevi görmüş ve doku mühendisliği çalışmalarında kullanılmıştır.

Duan vd. (2006) doku mühendisliği çalışmalarında kullanılmak üzere poli(lactide-co-glycolide) (PLGA) ile kitosan/PVA aynı anda iki farklı enjektörden püskürtülerek döner elektrotta nanolif kompozit membran elde edilmiştir (Şekil 2.22.).

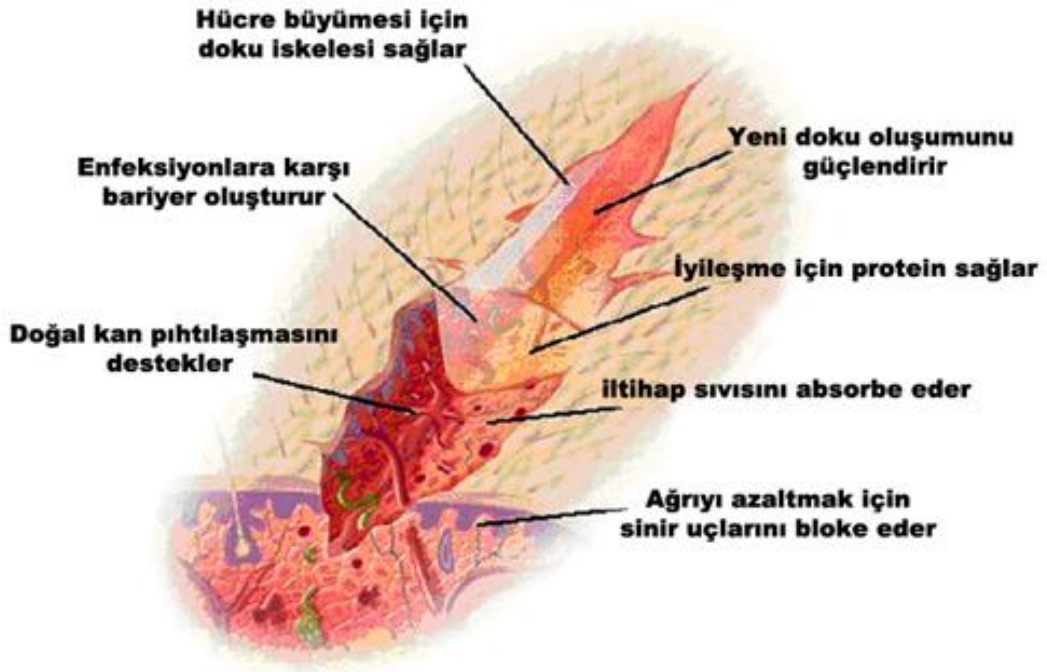


Şekil 2.22. PLGA- kitosan/PVA kompozit membranının elektroğirme düzeneği

Bu membranın ıslak durumdayken oluşan ilk lif morfolojisinin bozulmaması ve mekanik özelliklerinin sürdürülebilmesi için glutaraldehit buharı ile çapraz bağlanmıştır. Çapraz bağlanmış ve bağlanmamış membranlar fosfat tampon çözeltisi ile inkübe edilmiş sonrasında absorpsiyon ve diğer özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Kompozit membranın çapraz bağlanmış ya da bağlanmamış tiplerinin ikisinin de absorpsiyon özelliklerinin PLGA nanolif membranlarına kıyasla daha iyi performans gösterdiği gözlenmiştir.

2.4.1.2. Yara örtüleri

Yara örtüleri, öncelikle kanamanın durdurulması ve çevresel tahriş edici etmenlerin uzak tutulmasını amaçlar (Şekil 2.23.). Cilt, homeostaziyi sağlamak ve mikroorganizma istilasından korumak bakımından çok önemli bir rol oynamaktadır. Bu bakımdan hasar gören ciltin hızlı bir şekilde kaplanma ihtiyacı vardır. Uygun kaplamada, yara arayüzünde nemli ortam sağlanmalı, oksijen geçişi olmalı ve mikroorganizma istilası engellenmelidir (Jayakumar vd., 2011).



Şekil 2.23. Yara kaplama malzemesinin sahip olması gereken özelliklerin şematik gösterimi (Paul vd., 2004)

Elektroeğirme yöntemi ile üretilen nanolifler, cilt yüzeyindeki yara ve yanıkların sebep olduğu hasarların tedavisinde kullanılabilir. Biyobozunur, toksin olmayan doğal polimerlerin nanolifleri bu alanda çok büyük önem taşımaktadır. Zhou vd. (2008) kitosanın bir türevi olan karboksietil kitosan ile poli(vinil alkol), PVA, blendinin elektroeğirme yöntemi ile nanoliflerini üretmiş; yara örtüsü

malzemesi olarak fare fibroblastları üzerinde denemişlerdir. Sonuç olarak elde edilen nanoliflerin cilt dokusu yenilenmesinde başarılı olduğunu ortaya koymuşlardır.

Literatüre bakıldığında, antimikrobiyal yara örtüsü çalışmalarında kitosan/hyaluronik asit (Xu vd., 2007), kitosan/alginat (Rodrigues vd., 2008) gibi doğal polimerlerin nanoliflerinin yanı sıra; kitosan/Ag (Mi vd., 2003; Luo vd., 2005; Lu vd., 2008; Jing vd., 2010) ve kitosan/ ZnO (Li vd., 2010; Vicentini vd., 2010) nanomembranları da mevcuttur.

2.4.1.3. Kontrollü ilaç salınım sistemleri

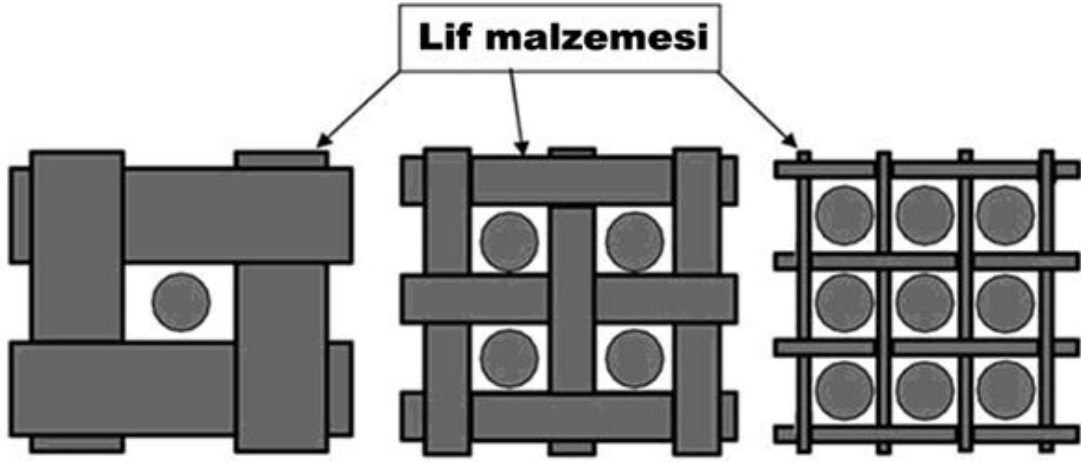
Elektroçirme nanolifleri, ilaç salınım ve ilaç taşıma sistemlerinde yüksek yüzey alanları sayesinde önemli avantaj sağlamaktadırlar. Biyobozunur polimer nanolifi içine entegre edilen ilaçların hastalıklı hedef bölgeye ulaşmaya çalışırken sağlıklı bölgelere etki etmeden, asgari miktarda salınımı ile ilaç yan etkilerinin azaltılması mümkün olabilmektedir. Kanawung vd. (2007) diklofenak sodyum (DS) ve tetracycline hidroklorit (TH) gibi ilaç modellerinin poli(kaprolakton) PCL ve poli(vinil alkol) PVA nanoliflerinden salınımını çalışmışlardır. Mefoksin ve tetracycline hidroklorit (TH) antibiyotiğinin salınımı poli(laktik asit) PLA ve poli(etilen-co-vinilasetat) nanolifleri üzerinde de çalışılmıştır (Kenawy vd., 2002; Zong vd., 2002).

2.4.2. Nanoliflerin diğer uygulamaları

2.4.2.1. Filtrasyon

Nanolif malzemeler, sağladıkları üstün özellikleri sayesinde filtrasyonda yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Lif inceliği ile ilişkili olan filtrasyon verimliliği, filtre performansı için en önemli sorunlardan biridir (Huang vd., 2003).

Nanoliflerden elde edilen nanofiltreler, yüksek yüzey alanı ve yüksek yüzey kohezyonu sayesinde hava, sıvı gibi akışkanlardaki mikron-altı parçacıkları tutmada çok etkilidir (Şekil 2.24.).



Şekil 2.24. Bir filtrenin verimliliği ile lif çapı arasındaki ilişki (Huang vd., 2003)

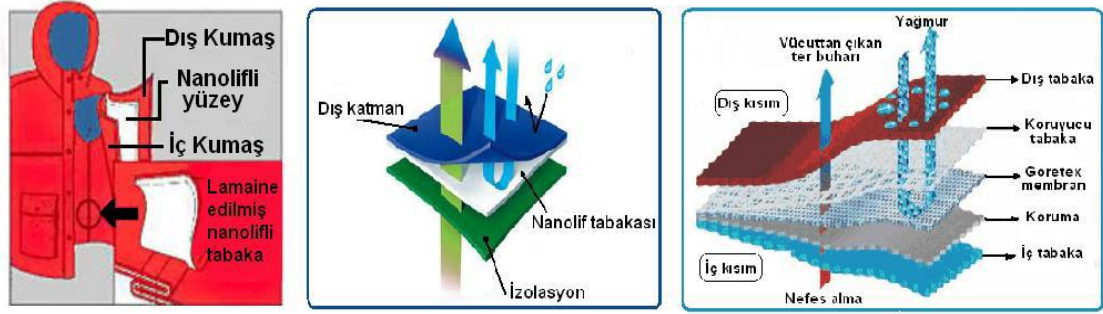
Ahn vd. (2006) 80–200 nm çaplarında elde edilen naylon 6 nanoliflerinin azalan basınç karşısında filtrasyon performansını değerlendirdiler. 5 cm/s lik hızdaki 0.3 µm lik deney partiküllerinin kullanıldığı deneyde naylon 6 nanofiltresinin yüksek etkili ticari bir ürün olan hava filtresinden %99,993 daha etkili olduğu görülmüştür.

Antimikrobiyal özellikteki nanofiltrasyon çalışmaları için kuarterner amonyum grupları içeren poliüretan katyonomerlerinin nanolifleri sentezlenmiş ve yapılan deneylerde elde edilen nanofiltrenin Staphylococcus aureus and Escherichia coli bakterilerine karşı güçlü etki gösterdiği ortaya konulmuştur (Burger vd., 2006; Jeong vd., 2007). Ayrıca protein, plazmit, DNA gibi büyük biyomoleküllerin uzaklaştırılmasıyla ilgili de nanofiltrasyon çalışmaları yapılmıştır (Endres vd., 2003; Teeters vd., 2003; Zhang vd., 2008).

2.4.2.2. Koruyucu giysi uygulamaları

Nanolifler yükte hafif olması, nefes alabilir kumaş yapısı, hava geçirgenliği, toksin kimyasallara direnç göstermesi sayesinde çalışma koşulları hayati tehlike içeren alanlarda kullanılabilir. Donaldson Company, nanolifli yüzeyin iki kumaş katmanı arasına ara yüzey olarak kullanıldığı yüksek performanslı kumaşlar

üretmişlerdir. Bu ürünler Şekil 2.25.'de şematize edildiği gibi nefes alabilen ve su geçirmeyen özelliktedir (Üstündağ, 2009).



Şekil 2.25. Nanoliflerin tekstil uygulamaları

2.4.2.3 Sensörler

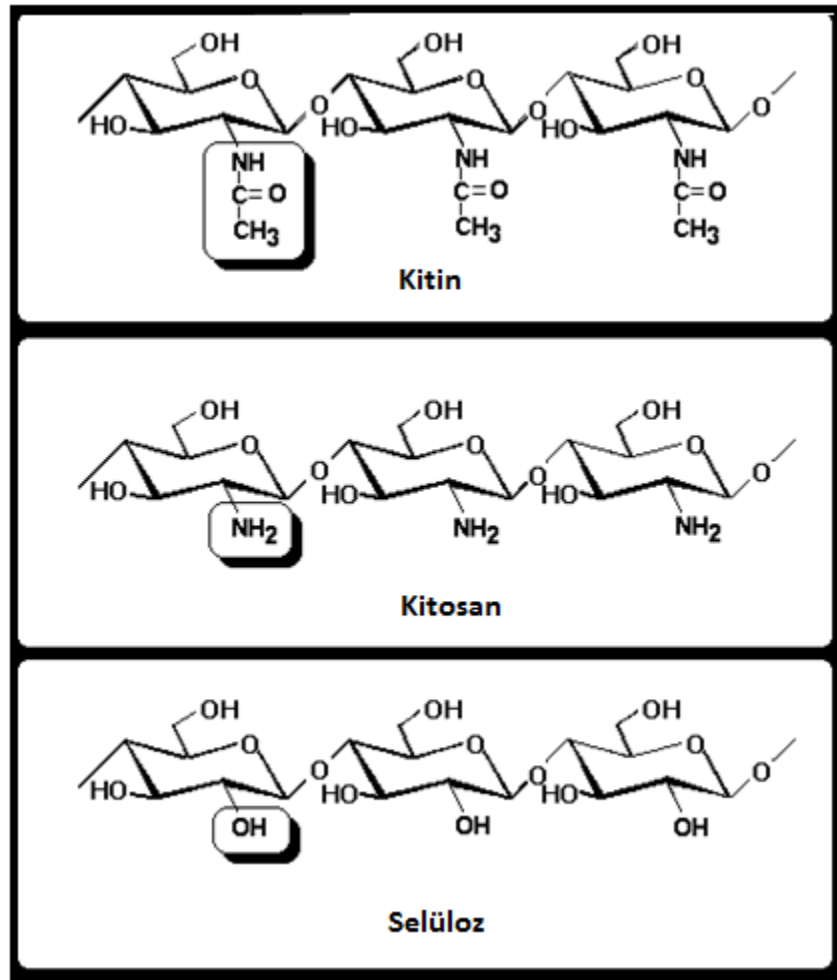
Nanolifler, yüksek hassasiyette yeni nesil kimyasal ve biyolojik sensör uygulamalarında önemli bir konuma sahiptir. Bu sensörler medikal teşhislerde, endüstriyel ve biyo-endüstriyel analizlerde kullanılmaktadır. Nanolifler yüksek yüzey alanları sayesinde daha fazla analit absorplayabilmekte ve sensörün iletkenliği değişerek etkisi artmaktadır. İpek protein membran temelli biyosensörler glukoz, hidrojen peroksit ve ürik asit gibi çeşitli maddelerin analizinde kullanılmaktadırlar (Liu vd., 1996; Zhang, 1998; Zhang vd., 1998).

Lim vd., (2010) poli(vinil alkol) (PVA)/indiyum asetat kompozit nanoliflerini CO gaz sensörü olarak kullanmışlar, metal oksitlerin (In_2O_3) sensör özelliklerini zenginleştirdiğini göstermişlerdir.

Baryum titanat ($BaTiO_3$) nanolifleri elektroegirme yöntemiyle sentezlenmiş ve nem sensörü özellikleri incelenmiştir. $BaTiO_3$ nanoliflerinin yüksek performansta nem sensörü özelliği olduğunu gösterilmiştir (He vd., 2010).

2.5. Kitosan/ İletken Polimer Nanolifleri

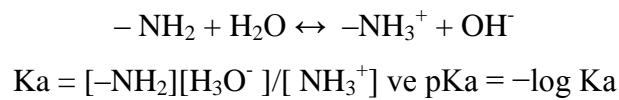
Kitosan doğada en yaygın bulunan biyopolimerlerden biri olan kitinin alkali ile deasetillenmiş formudur ve moleküler yapısı, serbest amin gruplarının kimyasal etkinliğinin avantajları sebebiyle kitine göre kullanım olanakları daha fazladır. Kitin ve kitosan biyopolimerleri moleküler yapı olarak selüloza benzemekle birlikte; selülozda ikinci karbon atomuna bağlı hidroksil (-OH) grubu bulunurken, kitinde asetamit (-NHCOCH₃), kitosanda ise amin (-NH₂) grubu bulunmaktadır (Şekil 2.26).



Şekil 2.26. Kitin, kitosan ve selüloza ait molekül yapıları

Kitosanın fiziksel özellikleri; molekül ağırlığı (10.000 den 1 milyon daltona kadar), deasetilasyon derecesi (%50–95 aralığında), amin ve asetamit gruplarının dizilimi ve ürünün saflığına bağlıdır (Pillai vd., 2009). Kitosana ait amin gruplarının fonksiyonelliği; asetilasyon, kuarternizasyon, aldehit ve ketonlarla etkileşimi ile Schiff bazı oluşturma, alkilleme, metallere kelatlaşma vb birçok kimyasal tepkimeye olanak verir. Bu tepkimeler neticesinde, antibakteriyel, anti-mantar, antiviral, anti-asit, anti-ülser, anti-alerjik, biyouyumlu, biyobozunur ve toksin olmayan özelliklere sahip ürünler elde edilebilir.

Fonksiyonel amin ve hidroksil gruplarına sahip kitosan molekülü, hem kitine göre daha çözünür hem de fiziksel ve kimyasal etkileşimlerde daha aktif bir malzemedir. Kitin, birçok organik çözücüde çözünmezken, kitosan pH değeri 6.0'nın altındaki seyreltik asitlerde çözünebilmektedir. Çünkü; kitosan pKa değeri 6.3'te primer amin gruplarına sahip olduğundan baz olarak düşünülebilir (Yi vd., 2005). Düşük pH değerinde aminler protonlanır ve pozitif yüklenir, böylece kitosan suda çözünebilen katyonik polielektrolit haline dönüşür. Diğer taraftan pH değeri 6'nın üstüne çıkarsa kitosana ait amin grupları deprotonlanır ve polimer yüklerini kaybederek çözünürlüğünü yitirir. Çözünürlük ve çözünmezlik geçişleri pH 6- 6.5 aralığındaki pKa değerlerinde gerçekleşir ve bu pKa değerleri, molekülün deasetilasyon derecesine bağlıdır. Amin gruplarının çözünme sabiti şu denklemden elde edilir:



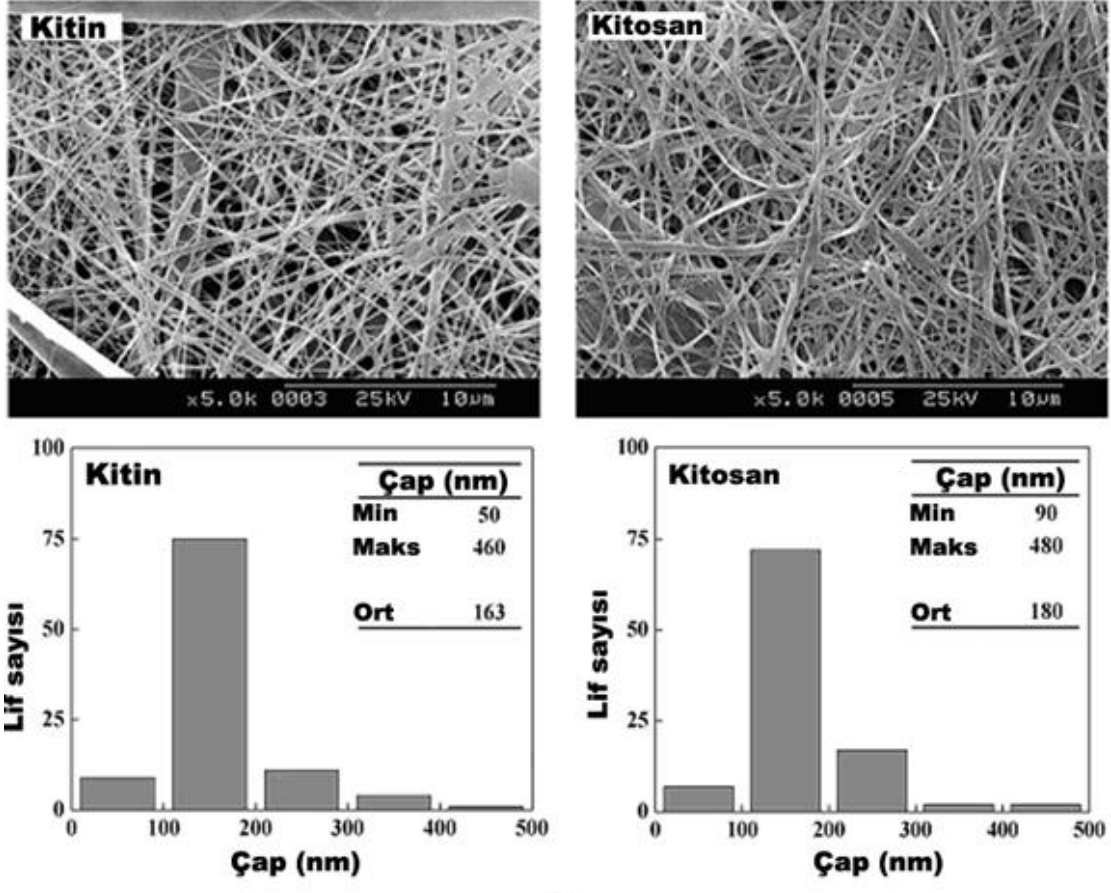
Kitosan düşük pH değerlerinde serbest amin grupları sayesinde, kolayca kuarterner amonyum tuzlarına dönüşmektedir. Böylece asetik, formik ve laktik gibi organik asitlerde çözünebilmektedir. Kitosan, formik asitin %0,2–100 sulu çözeltilerinde çok iyi çözünmektedir. Ancak, kitosan için en yaygın kullanılan çözücü, asetik asitin hacimce %1-2 lik, pH 4-5 aralığındaki sulu çözeltileridir. Dimetilformamit, dimetilsülfoksit gibi organik çözücüler kitosan için uygun çözücüler değildir (Kienzle-Sterzer vd., 1982).

Amin grupları sayesinde fonksiyonelliği artan kitosan molekülünün çözünürlüğü yine de oldukça sınırlıdır. Bu durum çok önemli özelliklere sahip bir biyopolimer olan kitosanın çeşitli uygulamalar için kullanımını zorlaştırmaktadır. Bu sebeple molekülün çözünürlüğünü zenginleştirmek amacıyla çeşitli modifikasyonlar uygulanmaktadır. Kitosan molekülüne uygulanan modifikasyonlar çok geniş spektrumda olup; genellikle amino gruplarını artırma yönündedir. Biyolojik özellikleri sebebiyle klinik ve biyomedikal alanlarda potansiyel uygulamaları olan kitosan molekülünün hedef canlı organizmalara zarar verici etkisinin olmaması için uygulanan modifiye edici yöntem önem kazanmaktadır. Bu bağlamda plazma muamelesi diğer kimyasal modifikasyonlara kıyasla temiz ve etkin bir yöntemdir.

Ogino vd. (2008) kitosan film yüzeyini düşük sıcaklıkta Ar, O₂, NH₃ ve NH₃/He karışık gaz plazmasıyla modifiye etmişler ve işlem sonrasında kitosanın kan pıhtılaştırma özelliğini araştırmışlardır. Çalışmaya göre art arda O₂ ve NH₃/He plazması uygulanan numune, işlem görmemiş numuneye kıyasla % 55,2 daha hızlı pıhtılaşmıştır. Plazma etkisi fonksiyonel grupları ve yüzey pürüzlülüğünü artırarak daha iyi adhezyon kuvveti sağlamıştır.

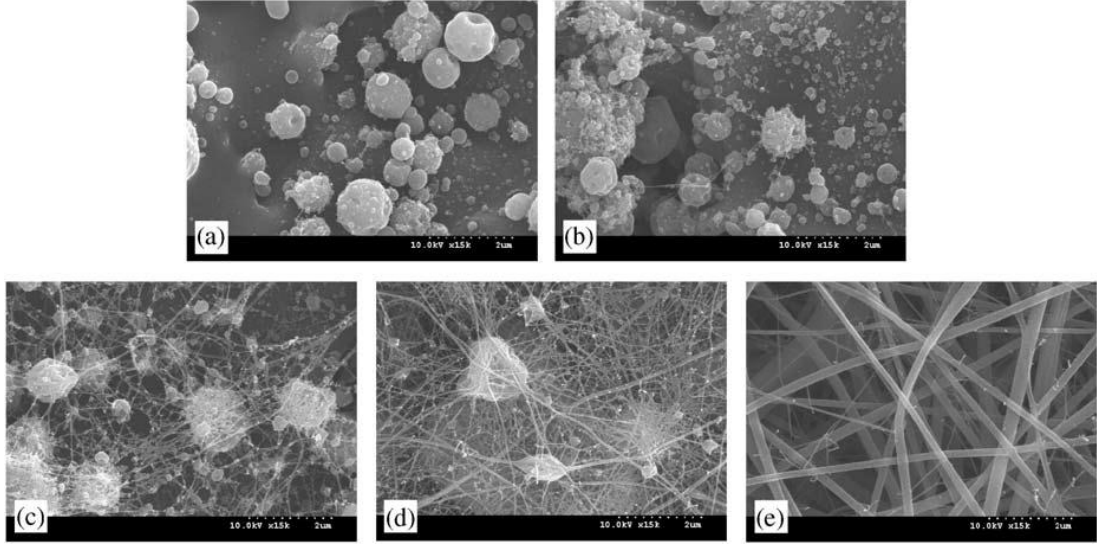
Başka bir çalışmada ise Wanichapichart vd. (2009) kitosan membranı Argon plazması ile muamele etmişler; Argon soğuk plazma etkisi ile kitosan membranının ıslanabilirlik, iyonik geçirgenlik ve hidrofilik özelliklerinin arttığını, ayrıca plazma muamelesinden sonra membranın etkin gözenek alanının ve su geçirgenliğinin azaldığını göstermişlerdir.

Min vd. (2004) yaptığı çalışmada, kitin molekülünün çözünürlüğünü artırmak amacıyla, molekülü gama ışınlarına maruz bırakılmış, sonrasında elektroçirime sistemi için 1,1,1,3,3,3-hekzafloro-2-propanol (HFIP) çözücüsünde çözeltisi hazırlanmıştır. Elde edilen kitin nanolifleri (Şekil 2.27.a), %40 lık NaOH çözeltisi ortamında de-asetillenmiş ve de-asetilasyon derecesi (DD) %85 olan kitosan nanoliflerine dönüştürülmüştür (Şekil 2.27.b).



Şekil 2.27. Kitin (a) de-asetillenmiş kitin (kitosan) (b) nanolifleri

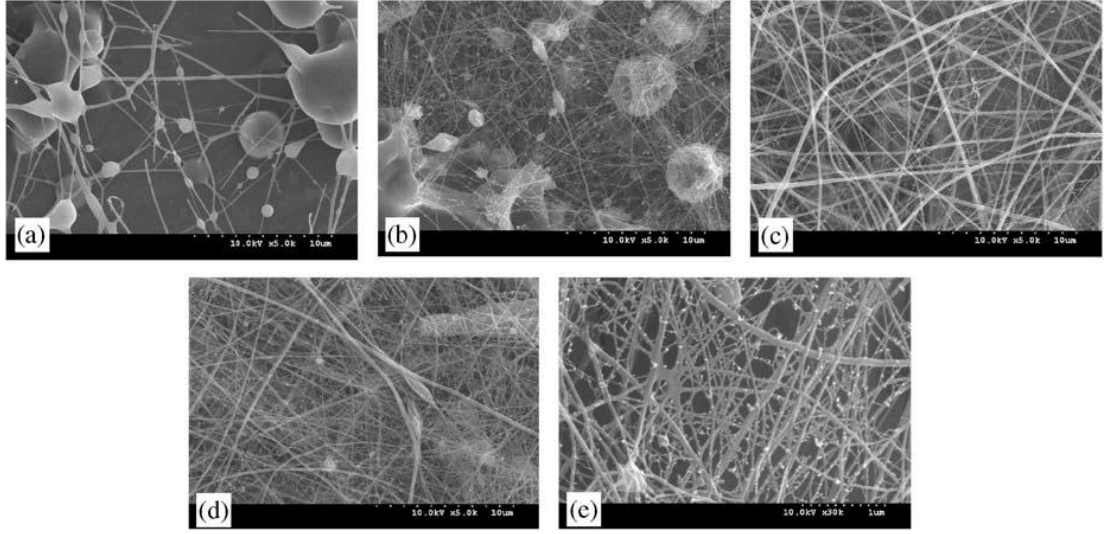
Geng vd. (2005) desteksiz kitosan nanolifleri oluşumunda derişik asetik asit çözeltisi kullanmıştır. Elektroğirme teorisinin açıklandığı kısımda yüzey geriliminin lif oluşumunu etkileyen önemli bir etken olduğundan bahsetmiştik. Buradaki çalışmada da %90 lık derişik asetik asit kullanılarak kitosan çözeltisinin yüzey gerilimi düşürülmeye çalışılmıştır. Orta moleköl ağırlıklı (106,000 g/mol) kitosan ile yapılan elektroğirme çalışmasında bir seri, farklı derişimlerde asetik asit çözeltisi denenmiştir. Şekil 2.28.'de görüldüğü gibi en uygun sonuç %90 asetik asit çözeltisinde (Şekil 2.28.e) elde edilebilmiştir.



Şekil 2.28. Farklı derişimlerdeki asetik asit çözeltilerinden elde edilen kitosan nanolifleri (wt%): (a) 10, (b) 30, (c) 50, (d) 70, (e) 90; 7wt% kitosan (106,000 g/mol)

Çözelti parametreleri arasında yüzey geriliminin yanı sıra viskozite de lif morfolojisini belirleyici bir unsurdur. Viskozite, molekül ağırlığı ve çözelti derişimi ile ilintilidir. Aynı çalışmanın devamında hacimce %90 lık asetik asit çözeltisi ile düşük (30,000 g/mol), orta (106,000 g/mol) ve yüksek (398,000 g/mol) molekül ağırlıklı kitosan moleküllerinin farklı derişimlerdeki nanolif oluşturma potansiyeli incelenmiştir.

Şekil 2.29.'daki SEM fotoğraflarında görüldüğü gibi düşük molekül ağırlıklı kitosan molekülünde (Şekil 2.29.a) lif oluşumundan daha çok iri boncuk yapılar meydana gelmiştir. Yüksel molekül ağırlıklı kitosan liflerinde (Şekil 2.29.e) ise boncuk çapları azalmış; lif çapları artmıştır. En uygun lif oluşumu orta molekül ağırlıklı, %7 wt lik derişimdeki kitosan molekülünde görülmüştür (Şekil 2.29.c).



Şekil 2.29. Farklı molekül ağırlıklarındaki kitosan moleküllerinin elektroğirme lifleri (a) 30,000 g/mol, %10; (b) 106,000 g/mol, %6; (c) 106,000 g/mol, %7; (d) 106,000 g/mol, %8; (e) 398,000 g/mol, %2,5; 4 kV/cm, %90 lık asetik asit çözeltisi

Homoyoni et al. (2009) kitosan molekülünün tek başına elektroğirme sisteminde nanolif oluşumunu engelleyen yüksek viskozite gibi özelliklerini alkali ortamda (NaOH %50) hidroliz reaksiyonları ile değiştirmeye çalışmışlardır. Reaksiyon sonucu molekül ağırlığı azalan kitosan molekülü % 70-90 wt lik derişimde asetik asit çözeltisinde çözümlenerek nanolifleri elde edilmiştir. Elektroğirme sisteminde kullanılan çözeltideki asetik asit oranı azaldıkça, lif çapının arttığı saptanmıştır.

Kitosan nanoliflerini desteksiz üretmeye yönelik bir başka çalışmada ise Ohkawa vd. (2004) 210,000 g/mol molekül ağırlıktaki kitosan molekülünü uçucu, toksin bir çözücü olan trifloro asetik asit'te (TFA) çözmüşler ve de lif kalitesini artırmak amacıyla başka bir toksin çözücü olan diklor metanı çözelti sistemine eklemiştir.

HFIP ve TFA gibi toksin etkideki çözücülerin kullanıldığı sistemlerde kitosan nanolifleri tek başına ve ideal morfolojide elde edilseler bile uygulamaları çözücünün toksin etkileri sebebiyle sınırlıdır.

Kitosana ilgili son yayınlanan bir derleme (Jayakumar vd., 2010) incelendiğinde, kitosan/iletken polimer kompozit nanoliflerinde en çok kullanılan destek polimerlerin polivinil alkol (PVA) (Li vd., 2006; Jia vd., 2007) ve polietilenoksit

(PEO) olduğu görülmüştür (Ojha vd., 2008; Bhattarai vd., 2005; Kriegel vd., 2009a,b).

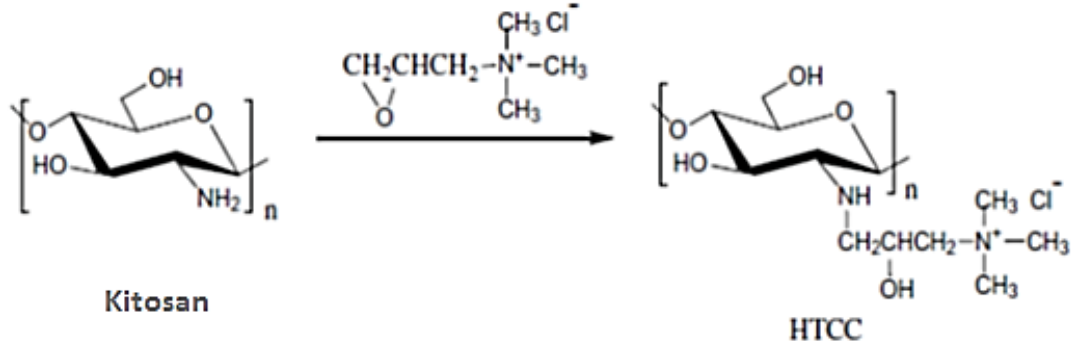
PVA, PEO gibi suda çözünür, iyonik olmayan sentetik polimerler başarılı eğrilme performansı göstermekte ve kitosan gibi polisakkaritlerin nanolif çalışmalarında yardımcı olarak kullanılmaktadır. Biyouyumlu özellikleriyle dikkat çeken kitosan molekülü gibi PVA ve PEO polimerleri de toksin etkisi olmadığından yapay doku, implantlar, doku mühendisliği vb. biyomedikal uygulamalar için kullanılmaktadır (Zhou vd., 2008; Aqil vd., 2008). PVA ve PEO polimerlerinin yanı sıra tekstil ve plastik endüstrisinde kullanılan antibakteriyel özellikteki poli etilenteraftalat (PET) da destek polimer olarak kitosan/PET nanolif üretiminde kullanılmaktadır (Torres-Giner vd., 2008a,b).

Huang vd. (2007) elektroğirme yöntemiyle kitosan/PVA nanolif membranlarını üretmiş ve lipaz enzimi tutuklayarak membranın özelliklerini incelemişlerdir.

Farklı özellikleriyle biyomedikal sahada kullanılan malzemelerden biri olan karbon nano tüpler de (KNT) Kitosan/ PVA eşliğinde elektroğirme yöntemiyle nanolif olarak üretilmiştir (Liao vd., 2011). Deneyde kitosan/PVA ve kitosan/PVA/KNT nanolifleri glutaraldehit buharı ile çapraz bağlanmıştır. Elde edilen malzemelerin protein adsorpsiyonu ve MTT tayini ile nanolifler üzerine ekilen canlı hücrelerin faaliyetleri incelenmiştir. Sonuç olarak karbon nano tüplerin yer aldığı nanoliflerin birçok açıdan doku mühendisliği uygulamaları için uygun olduğu ortaya konulmuştur.

Kriegel vd. (2009a) kritik misel konsantrasyonlarının (cmc) üzerinde farklı yüzey aktif maddeler eşliğinde kitosan/PEO elektroğirme nanoliflerini sentezlemişlerdir. Katyonik yüzey aktif madde olarak, Dodesiltrimetilamonyum Bromid (DTAB), Anyonik yüzey aktif madde olarak, Sodyum Dodesil Sülfat (SDS), Noniyonik yüzey aktif madde olarak, Polioksietilen Glikol kullanılmıştır. Yapıya katılan yüzey aktif maddeler, çözeltinin yüzey gerilimini düşürerek polimer jetinin oluşmasına yardımcı olmuş, lif morfolojisini idealleştirmiştir.

Alipour vd. (2009) kitosanın glisidil trimetilamonyum klorit ile reaksiyonu sonucu suda çözünür ve antimikrobiyal özellikteki bir türev olan N-[(2- hidroksi -3-trimetilamonyum) propil] kitosan klorid (HTCC) molekülü sentezlemiştir (Şekil 2.30.) ve elektroğirme sisteminde denemiştir.

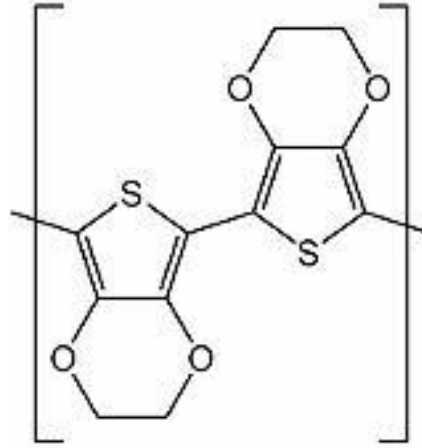


Şekil 2.30. Kitosanın glisidil trimetilamonyum klorit ile reaksiyonu

Ancak HTCC'nin düşük viskozitesi sebebiyle elektroğirme yöntemi ile nanolifleri üretilmemiştir. Bu sebeple destek olarak PVA kullanılmış ve farklı oranlardaki HTCC/ PVA karışımları elektroğirme sisteminde uygulanmıştır. İkili karışımdaki HTCC oranı arttıkça çözeltinin viskozitesi ve elde edilen liflerin çapları azalmıştır. Elektroğirme sisteminde üretilen kompozit nanoliflerin antibakteriyel özellikleri araştırılmıştır. HTCC/PVA nanoliflerinin gram-pozitif bakteri, *Staphylococcus aureus* ve gram-negatif bakteri *Escherichia coli*'ye karşı iyi derecede antibakteriyel etkinlik gösterdiği ortaya konulmuştur.

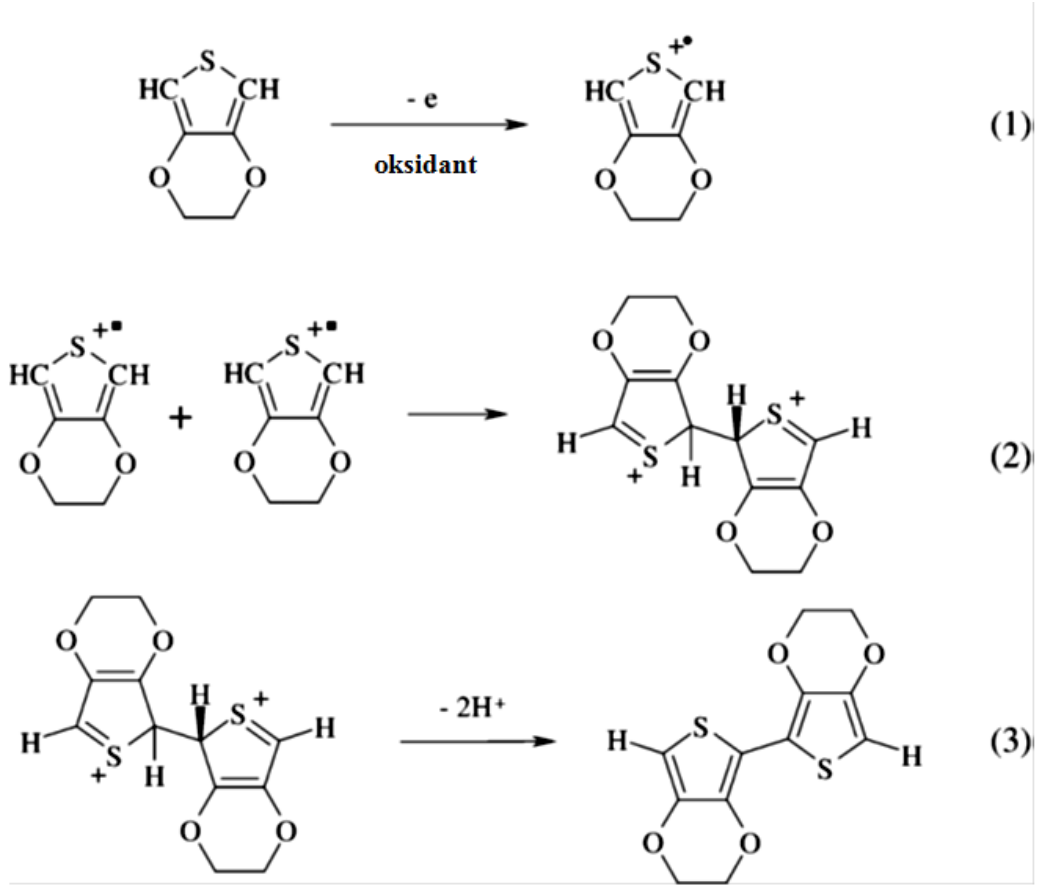
2.6. Poli(3,4- etilendioksitiyofen) PEDOT/ İletken Polimer Nanolifleri

PEDOT iletken bir polimerdir; 3,4 etilendioksitiyofen (EDOT) monomerinin kimyasal ya da elektrokimyasal polimerleşmesinden elde edilir. En fazla kullanılan π - konjuge iletken polimerlerden biri olan PEDOT molekülüne ait tiyofen halkasının 3 ve 4 pozisyonları oksijen tarafından bloke edildiğinden, bu iki β - karbon bölgesi kontrollü polimerleşme avantajı sağlamaktadır (Şekil 2.31.). Molekül, oksijen atomlarının karşı tarafında kararlı altılı halka oluşturacak şekilde etilen molekülü ile kapanmıştır (Im vd., 2007).



Şekil 2.31. PEDOT'un molekül yapısı

Şekil 2.32.'de EDOT'un elektrokimyasal ve kimyasal polimerleşmesine ait genel bir mekanizma görülmektedir. Birinci basamakta EDOT monomerinin oksidasyonu ile katyonik radikal formu; ikinci basamakta bu katyon radikalinin dimerizasyonu; üçüncü kısımda da deprotonlanması görülmektedir.



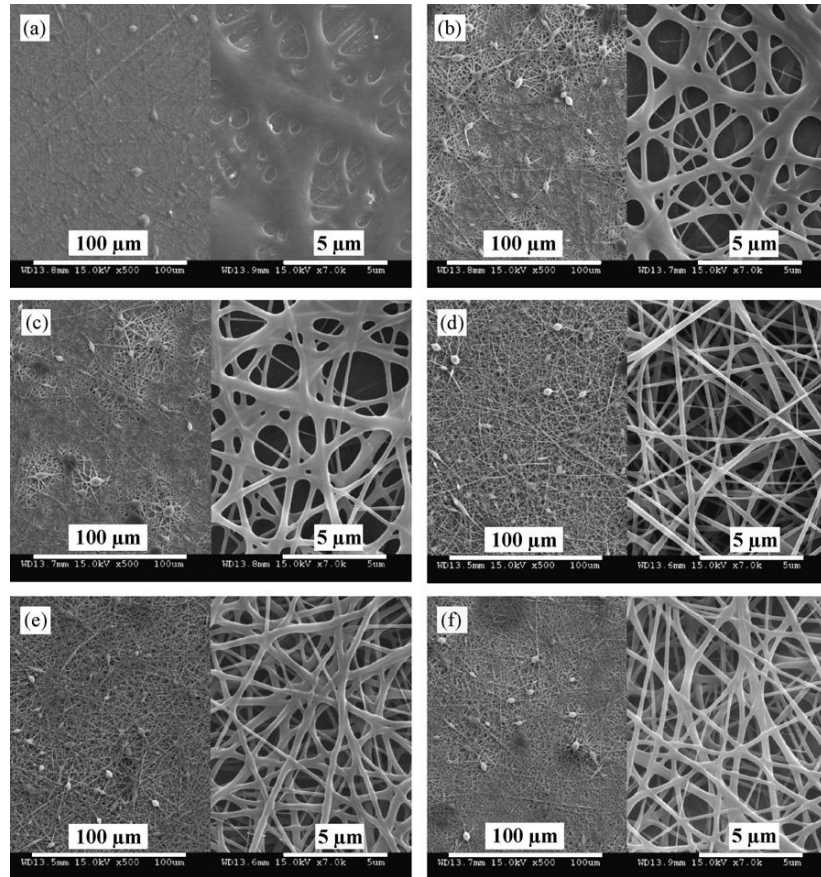
Şekil 2.32. PEDOT'un oksidatif polimerizasyon mekanizması

İlk olarak Heywang vd. (1992) tarafından sentezlenen PEDOT, düşük oksidasyon potansiyeli, düşük band aralıkları (yaklaşık 1,6–1,7 eV) ve yüksek elektriksel iletkenlik (102 S/cm'den yüksek) gibi birçok özellikleri sayesinde sensörlerde, kapasitörlerde, güneş pillerinde, nano elektronik aletlerde, elektrokromik camlarda, akıllı tekstiller gibi alanlarda uygulamaları vardır (Zhang vd., 2006). Ancak birçok iletken polimerde olduğu gibi, PEDOT'un çözünürlük problemi olduğundan; uygulamalarında genellikle poli(3,4-etilendioksitiyofen)- poli(stirensülfonat) (PEDOT–PSS) gibi sulu dispersiyonları kullanılmaktadır.

Literatüre bakıldığında PEDOT'un elektroçirme yöntemiyle elde edilen nanolifleri genel olarak iki şekilde üretilmiştir. Birincisi, PEDOT: PSS dispersiyonunun poli etilenteraftalat (PET), poli vinilalkol (PVA), poli vinilprolidon (PVP), poli etilenoksit (PEO) gibi “elektroçirilebilen” sentetik bir polimerle oluşturduğu ikili

homojen karışımları (blend) halinde uygulanmaktadır. İkincisi ise elektroğirme sisteminde elde edilen PET, PVA, PVP, PEO gibi “taşıyıcı” işlev gören nanoliflerin üzerinde buhar fazındaki EDOT monomerinin in-situ polimerleşmesi şeklindedir.

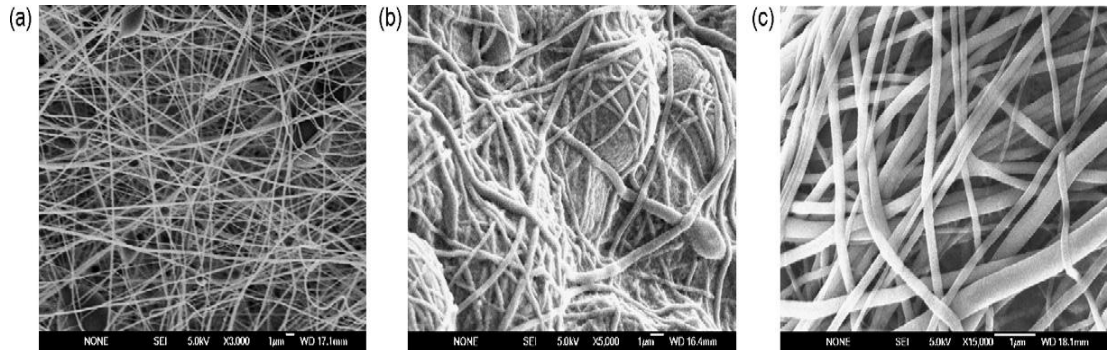
Choi vd. (2010) yaptığı çalışmada PEDOT: PSS dispersiyonuna destek polimer olarak PVP kullanılmış; bu iki malzemenin homojen karışımı elektroğirme sisteminde uygulanarak PEDOT: PSS/PVP nanolifleri üretilmiştir. Elde edilen nanolifler etanol, metanol, THF ve aseton gibi organik maddeler için buhar sensörü olarak kullanılıp davranışları incelenmiştir. Şekil 2.33.’te DMF çözeltisinde hazırlanan PEDOT: PSS/PVP nanoliflerinin değişen voltaj değerlerindeki SEM görüntüleri verilmiştir. Artan voltaj değerleri ile nanolif yapıları daha ideal morfolojide elde edilebilmiştir.



Şekil 2.33. Uygulanan voltajın fonksiyonu olan PEDOT: PSS/PVP nanolifleri: (a) 9, (b) 12, (c) 15, (d) 18, (e) 21 ve (f) 24 kV (akış hızı: 0.2 ml/h, enjektör-toplayıcı elektrot uzaklığı: 15 cm)

Pinto vd. (2011) gaz sensörü uygulamaları için dispers halde bulunan PEDOT: PSSA (3,4 etilendioksitiyofen: polistirensülfonik asit), %1 wt derişimdeki PEO çözeltisi ile birlikte elektroğirme sisteminde uygulanmış ve yaklaşık 50 nm çapta nanolifleri elde edilmiştir. Elde edilen nanolifler çeşitli alifatik alkollerin buharları ve su buharında gaz sensörü olarak test edilmiştir. Deney sonuçlarına göre PEDOT esaslı nanoliflerin yüksek verimde, hızlı cevap verebilen sensörler olduğu görülmüştür.

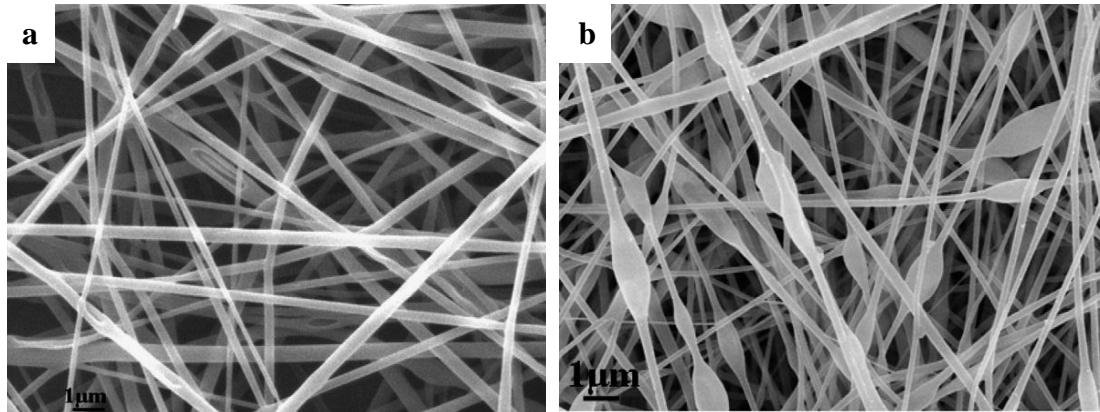
PEDOT nanoliflerini elde etmeye yönelik diğer bir yöntem olarak ifade edilen buhar fazı yöntemini kullanan Bolin ve çalışma grubu (2009) PET elektroğirme nanoliflerini EDOT monomeri için “taşıyıcı” olarak kullanmışlardır. Yapılan çalışmada PET nanolifleri üzerinde buhar fazı yöntemi ile in-situ polimerleşmesi gerçekleşen EDOT monomeri, kimyasal polimerleşme yöntemi kullanılarak da PEDOT/PET nanolifleri oluşturma aşamasında kullanılmıştır. Elde edilen kompozit nanoliflerin Şekil 2.34.’deki SEM görüntülerinde iki türlü polimerleşme yönteminde de nanolif oluşumunun mümkün olduğu; ancak Şekil 2.34.c’de görülen buhar faz polimerleşmesiyle elde edilen kompozit nanolifin diğerlerine göre daha düzgün ve tektip yapıda olduğu anlaşılmaktadır. Çalışmanın devamında PEDOT ile kaplanmış PET nanoliflerinin biyolojik sistemlerde kullanılan hücre tayini uygulamalarında üç boyutlu (3-D) elektrot olarak kullanılabilceğini gösterilmiştir.



Şekil 2.34. PEDOT ile kaplanmış PET nanolifleri; (a) kaplanmamış PET nanolifleri; (b) kimyasal polimerleşme nanolifleri ile kaplanmış PET nanolifleri; (c) buhar faz polimerleşmesiyle kaplanmış PET nanolifleri

Laforgue vd. (2011) PEDOT/PVP nanoliflerini tekstil-süperkapasitör uygulamaları için kullanmışlardır. Bunun için PVP çözeltisi FeTos oksidantıyla birlikte elektroğirme sisteminde nanolifleri üretilmiştir. Elektroğirilen PVP nanolifleri üzerinde EDOT monomerinin buhar faz yöntemiyle polimerleşmesi gerçekleştirilerek PEDOT/PVP kompozit nanolifleri elde edilmiştir. Çalışmada bu malzemenin tekstil süper kapasitör özellikleri araştırılmıştır.

Xu vd. (2010) farklı bir yaklaşım ile PVA çözeltisine EDOT monomerini ekleyerek çözelti içinde EDOT mikrokapsülleri oluşturmuşlar ve elektroğirme yöntemi ile EDOT/PVA liflerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.35.a). Sonraki aşamada, EDOT/PVA liflerine, oksidant ve dopand madde yardımıyla, in-situ polimerizasyon ortamı sağlanarak PEDOT/PVA kompozit lifleri elde edilmiştir. EDOT polimerleşmesinden dolayı lif çapları artmış, boncuk yapılar ortaya çıkmıştır (Şekil 2.35.b).



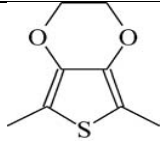
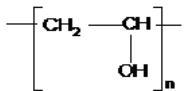
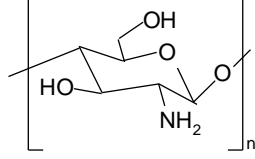
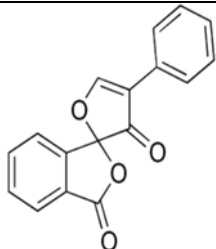
Şekil 2.35. SEM görüntüleri (a) EDOT/PVA (b) PEDOT/PVA lifleri

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler, Cihazlar ve Yöntemler

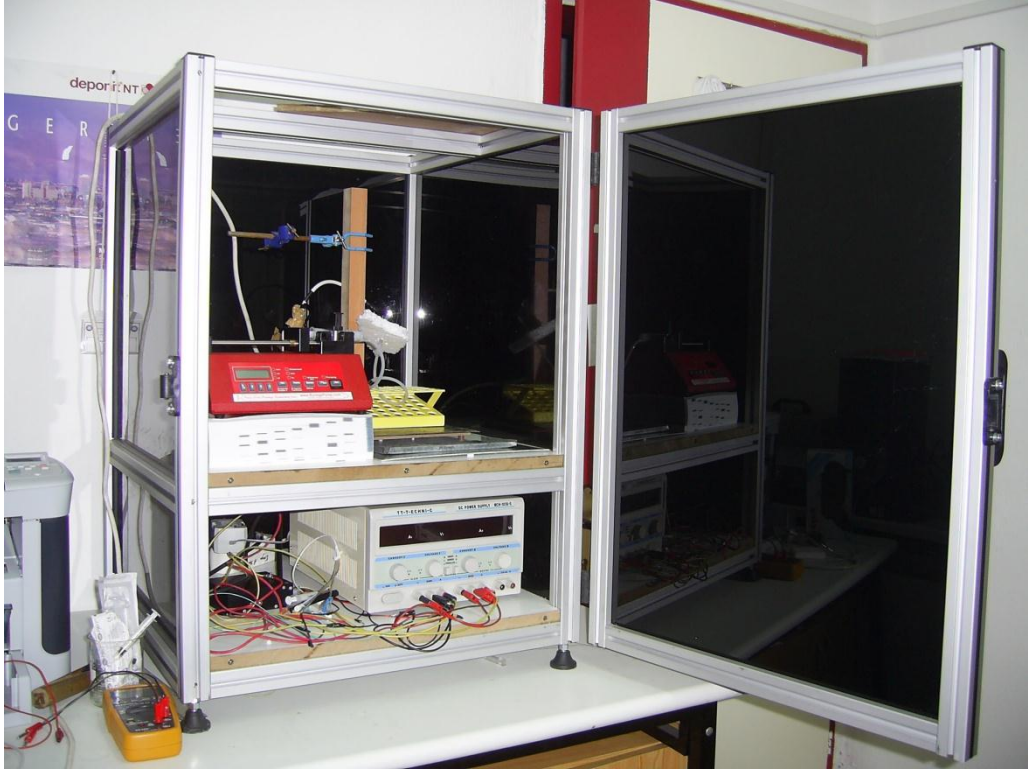
3.1.1. Kimyasal maddeler

Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Madde	Molekül Yapısı	Firma
3,4 Etilendioksitiyofen (%97; M: 142,18; d: 1,331 g/mL)		Aldrich
Poli(vinil alkol)		ZAG
Kitosan (orta mol kütleli, 110 kDa)		Aldrich
Asetik asit (%99,9, d: 1,049 g/mL)	CH ₃ COOH	Fluka
Amonyumpersülfat (M: 228,20 g/mol)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Fluka
N-metil-2-pirolidon (%99,5 d: 1,03 g/mL)	C ₅ H ₉ NO	Merck
Asetonitril (ACN) (%99,9)	C ₂ H ₃ N	Sigma
Lityum perklorat (M: 106,39 g/mol)	LiClO ₄	Aldrich
Fluorescamine (M: 278,26 g/mol) (4-fenilspiro[2-benzofuran-3,2-furan]-1,3-dion)		Aldrich

3.1.2. Aletler ve cihazlar

Elektroğirme sistemi: Nanoliflerin ¼retimi i¼in DC g¼¼ sağlayıcının y¼ksek voltaj DC d¼n¼řt¼r¼c¼ (EMCO 4300) ile birlikte modifiye edildiği laboratuvar ¼lçeęinde elektroğirme sistemi kullanıldı (şekil 3.1.).



şekil 3.1. Elektroğirme d¼zeneęi

şıringa pompası: Sisteme s¼rekli ve sabit miktarda polimer ¼zeltisi sağlamak i¼in New Era Pump System Inc., model şıringa pompası kullanıldı.

Taramalı elektron mikroskopu: Nanoliflerin y¼zey fotoğrafları değişik b¼y¼tmeler kullanılarak Philips XL-30S FEG model ve Tescan Vega LSU model taramalı elektron mikroskopunda alındı.

Fourier transform infrared spektroskopisi: Polimerlerin FTIR spektrumları KBr ile pellet hazırlanarak 4 cm^{-1} ¼öz¼n¼rl¼kte Perkin Elmer model spektrometre kullanılarak alındı. Nanoliflerin spektrumları ise ITO cam ¼zeriden alındı.

Termogravimetrik analiz cihazı (TGA/DTA): Isıl bozunma sıcaklıkları ve kütle kayıpları 30-900°C sıcaklık aralığında ve N₂ (20 mL/dk) atmosferinde, 10 °C/dk ısıtma hızında Perkin Elmer Diamond TG/DTA model ısı analiz cihazı ile izlendi.

X- ışını ölçüm cihazı: Numunelerin X-ışını ölçümü Bragg–Brentano geometrisinde çalışan (CuK α ışınım, grafit monokromatör, 40 kV ve 40 mA) $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ açısal aralığının üstünde bilgisayarlı Bruker AXS D8 gelişmiş difraktometresi ile yapılmıştır.

Görünür bölge spektroskopisi (UV-vis): Görünür bölge spektroskopisi ölçümleri UVX-300G sensörü kullanılarak, kuartz odaklanma lensi (3 mm ışık noktası) ve 450 nm lik filtre ile yapılmıştır (Edmund Optics Co., Barrington, NJ).

Optik emisyon spektroskopisi (OES): Optik emisyon discharge spektrumu Princeton Instrument Acton Series Monochromator kullanılarak alınmıştır.

Potansiyostat: Elektroğirme yöntemiyle elde edilen ve ITO cam elektrot üzerinde biriktirilen nanoliflerin elektrokimyasal etkinliğini görmek için Gamry 300 model (Gamry Instruments, US) potansiyostat /Galvanostat cihazı kullanıldı.

Elektronik dijital kalınlık ölçer: İletkenlik ölçümleri için hazırlanan pelletlerin kalınlıkları 0,001 mm hassasiyete sahip, 0-25 mm arasında kalınlık ölçebilen elektronik dijital kalınlık ölçer ile yapılmıştır.

Dört nokta iletkenlik ölçer (Four Point Probe) ve iletkenlik ölçümü: İletken polimerlerde elektriksel iletkenlik, dış akım yoğunluğunun ($J=A/cm^2$), elektrik alanına ($E=V/cm$) oranı şeklinde tanımlanmaktadır (3.1).

$$\sigma = J/E \quad (3.1)$$

İletken polimerlerde iletkenlik ölçümü dört nokta tekniği kullanılarak yapılmaktadır. Bu teknikte, ince film veya pellet halinde getirilen numuneye batırılan dört uçtan

ikisine belirli bir potansiyel uygulanırken diğer iki uçtan da akım ölçülür. Dört nokta tekniği ile ölçüm alınarak ve Van der Pauw denklemi kullanılarak iletken polimerlerin iletkenlikleri hesaplanmaktadır. Van der Pauw denklemi aşağıda verilmiştir (3.2).

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi \times d} \times \frac{I}{V} \quad (3.2)$$

σ : İletkenlik ($S\text{cm}^{-1}$)

V: Polimere uygulanan potansiyel (Volt)

I: Pellet içinden geçen akım (Amper)

d: Pellet kalınlığı (cm)

Belli kütledeki numuneler basınç altında sıkıştırılıp 1,3 cm çapında pelletleri hazırlanmıştır. Pelletlerin kalınlıkları 0,001-25 mm arası kalınlık ölçebilen elektronik dijital mikrometre ile ölçülerek dört nokta iletkenlik cihazı ile iletkenlikleri oda sıcaklığında ölçülmüştür.

Nanoliflerin iletkenlik ölçümleri ise ITO cam elektrot üzerinden sağlanmıştır. Bunun için kullanılan bağıntı aşağıda verilmiştir (3.3).

$$\rho = 2\pi S \times \frac{V}{I} \quad (3.3)$$

ρ : Özdirenç (Ohm cm)

S: Dört nokta iletkenlik ölçer cihazın dişleri arasındaki uzaklık (0,1 cm)

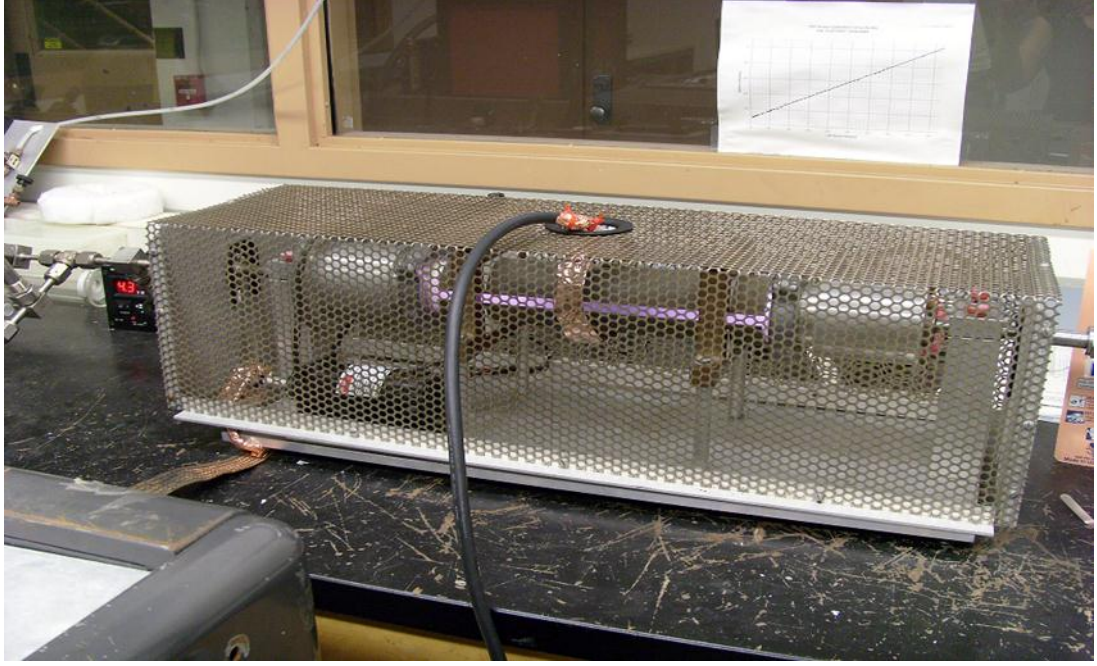
V: Polimere uygulanan potansiyel (Volt)

I: Pellet içinden geçen akım (Amper)

Bu işlemden sonra nanoliflerin S/cm türünden iletkenlik değerleri ($\sigma = 1/\rho$) oranı ile bulunmuştur.

3.2. Kitosanın Plazma Modifikasyonu

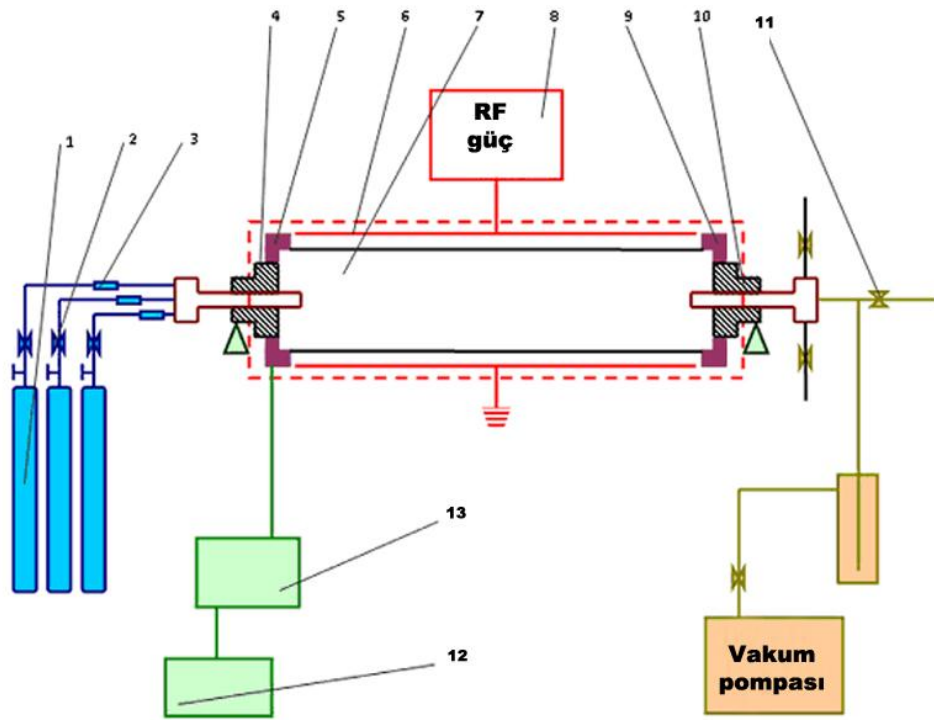
Kitosan moleküllerinin toz parçacıkları 26,66 Pa düşük basınç, 13,56 MHz RF frekansta, 100 watt güç sağlanarak; 30 dakika süreyle hidrazin plazmasına maruz bırakılmıştır. Şekil 3.2.'de modifikasyonun yapıldığı reaktör görülmektedir.



Şekil 3.2. Plazma modifikasyonunda kullanılan reaktör

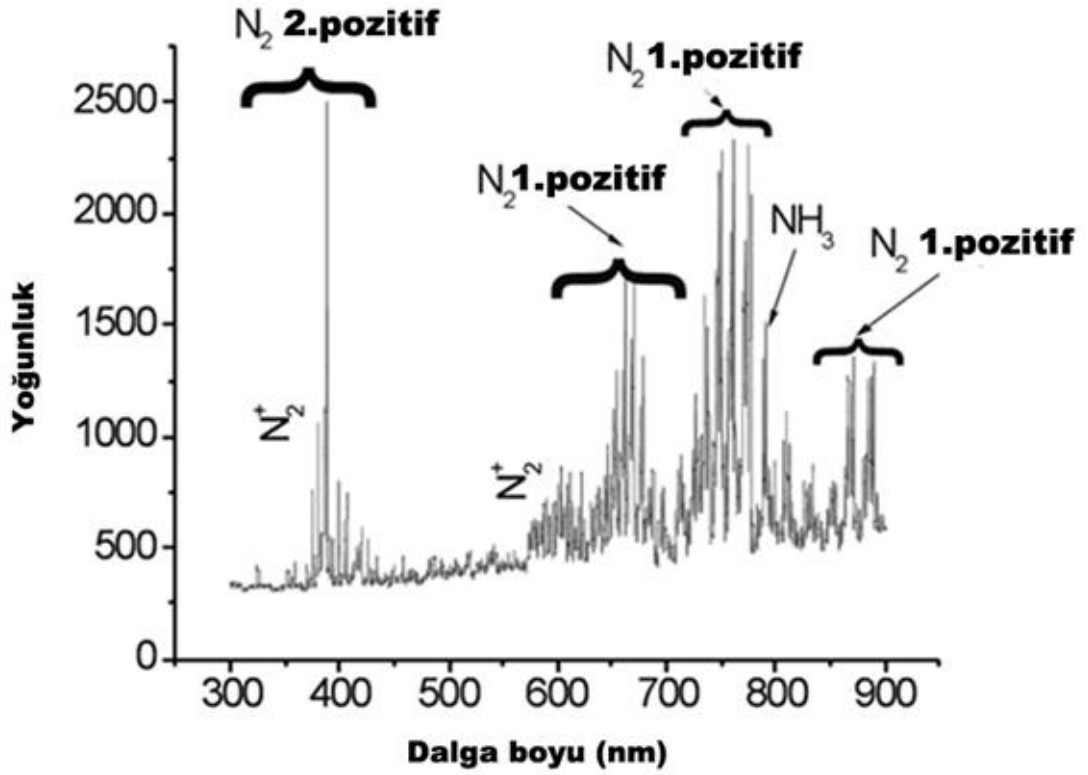
Kullanılan reaktör, Şekil 3.3.'te şematize edildiği gibi, Pyrex borudan (iç çap: 5 cm; uzunluk: 30 cm) oluşan cam kabine alınmıştır (göst. 7). Kabinin iki ucundaki, reaktörün kolayca dönmesini ve reaktördeki vakumlu ortamı sağlayan sızdırmazlık ünitesi vardır (göst. 4 ve 10). Plazma reaktörünün 0–50 rpm aralığındaki dönme hareketi elektrikli motordan oluşan sürücü ünitesi (göst. 13), kayış-bağlantı sistemi ve açısal hız kontrol sağlayıcı (göst.12) yardımıyla dijital olarak kontrol edilmiştir. Reaktöre plazma gaz ve buharları metalik kimyasal depolardan sağlanmış (göst.1); gaz akışı, akış ölçer (göst.3) ve ibreli vanalarla kontrol edilmiştir (göst.2). Reaktördeki vakumlu ortam, mekanik vakum pompası ve yüksek kapasiteli vakumlarla elde edilmiştir. Pompa ile reaktör arasına pompayı reaktif plazma türünden korumak için sıvı azot engeli eklenmiştir. 13,56 MHz RF gücü (göst.8),

reaktörün dışında yer alan yarı-silindirik bakır elektrotlar (göst.6) kullanılarak ortama aktarılır. Reaktörün döner hareketi sayesinde, toz haldeki kitosan numuneleri homojen bir şekilde plazma etkisine maruz kalmıştır. Kitosan molekülü, hidrazin modifikasyonundan önce vakum etüvü altında bekletilerek ortamdaki nem uzaklaştırılmıştır. Reaktöre gerekli olan hidrazin basıncı ve akış hızı sağlanıp, reaktörün dönme hareketi başlatılarak önceden seçilen reaksiyon süresi boyunca plazma uygulanmıştır.



Şekil 3.3. Plazma reaktörünün şematik gösterimi: (1) metalik kimyasal depo ya da sıkıştırılmış gaz silindirleri; (2) vanalar; (3) akış ölçer; (4 ve 10) sızdırmazlık ünitesi; (5 ve 9) kenarlıklar; (6) elektrotlar; (7) cam tüp; (8) güç sağlayıcı; (11) dış vana; (12) açılma hız kontrol sistemi; ve (13) motor

Deney boyunca gerçekleşen discharge kimyasını anlamak için Optik emisyon discharge spektrumları alınmıştır. Rf hidrazin plazmasının optik emisyon spektrumu (OES) Şekil 3.4.'deki gibi elde edilmiştir. Buna göre, N_2 birinci pozitif, N_2 ikinci pozitif, NH_3 , N_2^+ birinci negatif bölgede gözlenmiştir (Pearse vd., 1976).



Şekil 3.4. Rf hidrazin plazmasının optik emisyon spektrumu

3.3. Floresans Etiketleme Tekniği

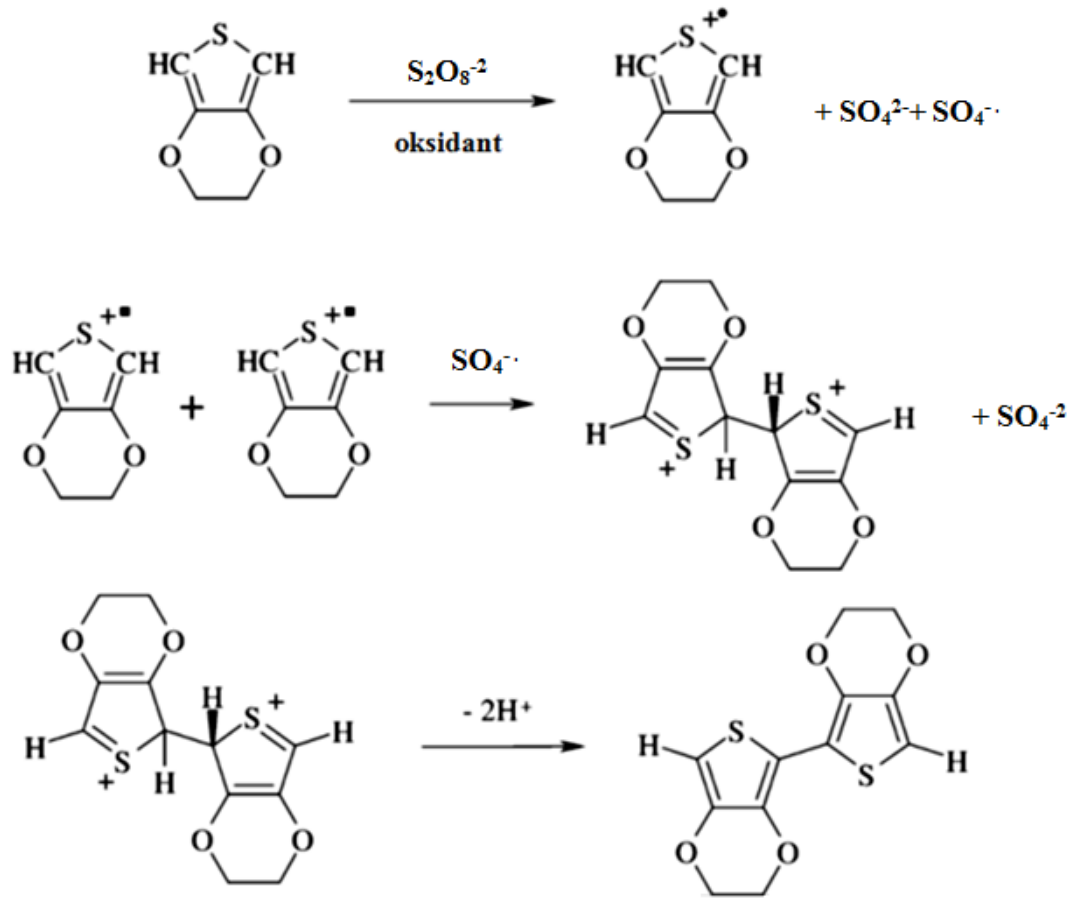
Kitosan molekülünün toz numunesine hidrazin plazması muamele edilerek yapıdaki serbest amin grupları artırılmaya çalışılmıştır. Plazma muamelesinden sonra kitosan yüzeyindeki amin gruplarının artışındaki değerlendirme floresans etiketleme tekniği ile yapılmıştır. Plazma muamele edilmiş ve edilmemiş numuneler kromatografik şırınga ile üç kez art arda 200 µL fluorescamine çözeltisi (100 mL asetonda 50 mg fluorescamine) ile tepkimeye sokulmuştur. Etiketlenen numuneler vakumda kurutulmuş, UV ışınımaları ölçülmüştür. Değerlendirmede, işlem görmemiş kitosan moleküllerinin primer amin grupları referans alınarak; plazma muamele edilmiş kitosan molekülündeki primer amin grupları ile kıyaslanmıştır.

3.4. Kitosan (Ch) ve Plazma Modifiye Edilmiş Kitosan (PMCh) Moleküllerinin Antibakteriyel Özelliklerinin İncelenmesi

Ch ve PMCh moleküllerinin antibakteriyel etkisi koloni oluşturan canlı hücrelerin sayımı ile ölçülmüştür. %2 (v/v) asetik asit çözeltisinde, kütlece %5 lik derişimde hazırlanan Ch ve PMCh çözeltileri, Müller Hinton sıvı besiyerine son derişimleri kütlece %0,06 olacak şekilde eklenmiştir. Karışımlar 15 dakika 121°C’de otoklavlanmıştır. Bu örneklerin içerisine hücre sayısı 10⁸ CFU/mL olacak şekilde ayarlanmış *Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Bacillus subtilis* ATCC 6633 ve *Staphylococcus aureus* ATCC 25923’e bakteri kültürlerinden eklenmiş ve 35°C’de, 24 saat boyunca 120 rpm’de çalkalanarak inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonunda seri seyreltmeler yapılarak koloni oluşturan birim mL de şeklinde canlı hücreler sayılmıştır. Deney üç kez tekrarlanmış ve sonuçların ortalaması alınarak kullanılmıştır.

3.5. Kimyasal Yöntemle Poli(3,4 etilendioksitiyofen) Polimerleşmesi

9,1x10⁻³ mol (1,29 g; 1,0 mL) 3,4 etilendioksitiyofen (EDOT) monomeri üç boyunlu balona alınarak üzerine 125 mL saf su eklendi ve 15 dk N₂ gazı ortamında manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Yükseltgeyici maddenin mol sayısının monomerin mol sayısına oranı ($n_{\text{yükseltgeyici}}/n_{\text{monomer}} = 2$) 2 olarak alındı. 125 mL saf su içinde 0,018 mol (4,1 g; 0,144 M) amonyum persülfat ((NH₄)₂S₂O₈) çözülerek damlatma hunisi yardımı ile reaksiyon ortamına yaklaşık 15 dakika süreyle damla damla ilave edildi. Aynı zamanda ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak için sürekli olarak azot gazı geçirildi. Sistem, manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldıktan sonra elde edilen polimer çözeltisi vakumda süzülerek elde edilen siyah renkli katı PEDOT saf su ile süzüntü berraklaşınca kadar yıkandı ve etüvde 60 °C’de kurutuldu. Şekil 3.5.’te kimyasal polimerleşme mekanizması görülmektedir.



Şekil 3.5. EDOT'un $(NH_4)_2S_2O_8$ tuzu ile polimerleşme mekanizması

3.6. Kitosan/Poli(vinil alkol) (Ch/PVA) ve Plazma Modifiye Edilmiş Kitosan/Poli(vinil alkol) (PMCh/PVA) Nanoliflerinin Elektroçürme Yöntemi İle Hazırlanması

Kitosan (Ch) ve plazma muamele edilmiş kitosan (PMCh) moleküllerinin asetik asit ortamında nanolifleri destek polimer kullanmadan üretilmeye çalışılmış; ancak başarılı olunamamıştır. Bu sebeple yapılan tüm nanolif sentezlerinde poli(vinil alkol) (PVA) destek polimer olarak kullanılmıştır.

Ch ve PMCh molekülleri her biri ayrı ayrı %2 lik (v/v) asetik asit çözeltisinde %2 (w/v) lik derişimde hazırlanmıştır. PVA molekülü ise %20 lik (w/v) derişimde saf suda hazırlanmıştır. Hazırlanan %2 lik Ch ve PMCh çözeltileri, %20 lik PVA

çözeltisi ile yine ayrı ayrı hacimce (4:1), (3:1), (2:1) ve (1:1) oranlarında magnetik karıştırıcı yardımıyla blendleri elde edilmiştir.

Hazırlanan blendler 5 mL lik plastik şırıngalara konulmuş; metalik iletken şırınga ucu (şırınga ucu 0,3 mm iç çapa sahiptir) 0-30 kV DC voltaj üreten DC yüksek voltaj dönüştürücünün elektrotuna bağlanmıştır. Sisteme laboratuvar koşullarında (22 °C) nanoliflerin eldesinde optimize edilmiş olan 21 kV elektriksel potansiyel ve 10 µL/saat lik akış hızı uygulanmıştır. Elektroğirme nanolifleri, alüminyum folyo ile kaplı topraklanmış karşıt elektrottaki; şırınga ucuna 15 cm uzaklıkta bulunan toplayıcı kaptaki biriktirilmiştir.

3.7. Kitosan/ Poli(vinil alkol)/ Poli(3,4 etilendioksitiyofen) (Ch/PVA/PEDOT) ve Plazma Modifiye Edilmiş Kitosan/ Poli(vinil alkol)/ Poli(3,4 etilendioksitiyofen) (PMCh/PVA/PEDOT) Nanoliflerinin Elektroğirme Yöntemi İle Hazırlanması

Kitosan/PEDOT (Ch/PEDOT) ve Plazma Modifiye Edilmiş Kitosan/PEDOT (PMCh/PEDOT) kompozitleri, elektroğirme yöntemiyle nanolif eldesi için, yerinde (in-situ) kimyasal polimerleşme yöntemiyle hazırlanmıştır. Ancak elde edilen kompozitler genel çözücülerde çözünemediği için, PEDOT çözeltisinin Ch ve PMCh'in uygun derişimlerdeki çözeltileri ile blendleri hazırlanarak nanoliflerinin üretilmesi yoluna gidilmiştir.

(NH₄)₂S₂O₈ başlatıcısı kullanılarak kimyasal polimerleşme ile elde edilen PEDOT polimeri için bir seri çözünürlük testleri sonucunda en uygun çözücü olarak N-metil-2-pirolidon (NMP) çözücüsüne karar verilmiştir. PEDOT'un NMP çözücüsünde %1 (w/v) derişimde çözeltisi hazırlanmıştır. Ch ve PMCh çözeltileri %2 (w/v) derişimde (%2 lik asetik asit çözeltisinde) hazırlanmıştır. Destek polimer olarak kullanılan PVA çözeltisi ise %10 (w/v) derişimde saf suda çözülerek hazırlanmıştır. Belli derişimlerde ayrı ayrı çözelti halinde bulunan Ch, PVA ve PEDOT polimerleri elektroğirme sisteminde blendleri halinde uygulanmıştır. Bunun için magnetik karıştırıcıda farklı oranlarda blendler hazırlanmıştır. Bu oranlar; Ch/PVA/PEDOT ve PMCh/PVA/PEDOT sistemleri için hacimce (3:1:1), (2:1:1), (1:1:1) şeklindedir.

Elektroegirme ile farklı oranlardaki Ch/PVA/PEDOT ve PMCh/PVA/PEDOT blendlerinin nanolif üretiminde her aşamada aynı üretim koşulları sağlanmıştır. Bu koşullar: 24 kV elektriksel potansiyel ve şırınga pompasından sağlanan 10 µL/saat lik akış hızı şeklindedir. Toplayıcı kap ile şırınga ucu arasındaki mesafe, her bir blend sistemi için 10 cm, 15 cm ve 20 cm olmak üzere, uzaklığın lif morfolojisine etkisini anlamak amacıyla, farklı uzaklıklardan uygulanmıştır.

Tez çalışmamızda hazırlanan blend nanoliflerin özelliklerini kıyaslamak için PEDOT'un çözünürlük problemine karşılık literatürde yer alan PEDOT:PSS dispers çözeltisinden nanolifleri hazırlamaya çalışılmıştır. Bunun için %2 wt lik Ch ve PMCh çözeltileri ile %10 wt lik PVA çözeltisi, Ch/PVA/PEDOT:PSS ve PMCh/PVA/PEDOT:PSS blend sistemlerine göre hacimce (1:1:1) oranlarında karıştırılmış; 24 kV elektriksel potansiyel, 10 µL/saat lik akış hızı ile toplayıcı kaba 15 cm mesafeden elektroegirme sisteminde nanolifleri elde edilmiştir.

3.8. Kitosan/ Poli(vinil alkol)/ Poli(3,4 etilendioksitiyofen) (Ch/PVA/PEDOT) ve Plazma Modifiye Edilmiş Kitosan/ Poli(vinil alkol)/ Poli(3,4 etilendioksitiyofen) (PMCh/PVA/PEDOT) Blend Sisteminin Antibakteriyel Özelliklerinin İncelenmesi

Ch/PVA/PEDOT (C₃) ve PMCh/PVA/PEDOT (P₃) karışımlarının antibakteriyel etkileri incelenmiştir. Bunun için örnekler %2 lik son derişimde olacak şekilde sıvı besiyerine ilave edilmiş ve *E. coli* ATCC 25922, *P. aeruginosa* ATCC 27853, *B. subtilis* ATCC 6633 ve *S. aureus* ATCC 25923 bakteri süspansiyonları ilave edildikten sonra 35°C'de 24 saat inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonucunda bir seri dilüsyon yapılmış ve koloni oluşturan birim/ mL şeklinde hücreler sayılmıştır. Deney üç kez tekrarlanmış ve sonuçlar ortalamaları alınarak kullanılmıştır.

3.9. Kitosan/ Poli(vinil alkol)/ Poli(3,4 etilendioksitiyofen) (Ch/PVA/PEDOT) ve Plazma Modifiye Edilmiş Kitosan/ Poli(vinil alkol)/ Poli(3,4 etilendioksitiyofen) (PMCh/PVA/PEDOT) Nanoliflerinin Elektrokimyasal ve İletkenlik Özelliklerinin İncelenmesi

Birbiri ile kıyaslamak amacıyla Ch/PVA/PEDOT (1:1:1) oranındaki nanolifler ve PMCh/PVA/PEDOT (1:1:1), (2:1:1), (3:1:1) oranındaki nanolifler elektroğirme sisteminde ITO cam elektrot üzerinde biriktirilmiştir. Nanolif filmlerinin elektriksel iletkenliği dört nokta iletkenlik ölçer cihazla tespit edilmiştir.

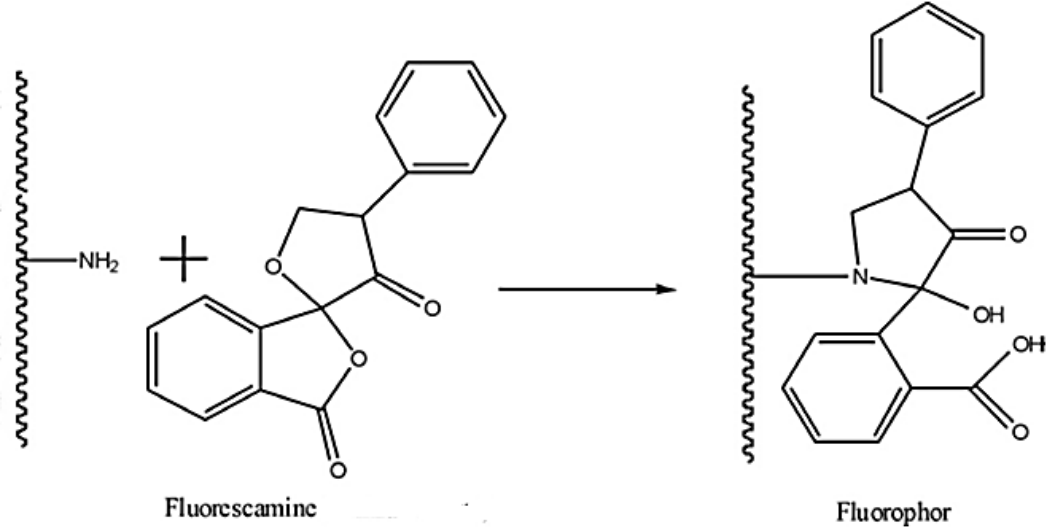
Ch/PVA/PEDOT ve PMCh/PVA/PEDOT nanoliflerinin elektrokimyasal özellikleri asetonitril çözücüsündeki 0,1 M LiClO₄ ortamında dönüşümlü voltametri kullanılarak incelenmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Kitosan (Ch) ve Plazma Muamele Edilmiş Kitosan (PMCh) Moleküllerinin Yapısal Olarak Karakterize Edilmesi

4.1.1. Floresans etiketleme ölçümü ve elementel analiz sonuçları

Kitosan molekülündeki serbest amin gruplarının Rf hidrazin muamelesi ile artırılması hedeflenmiştir. Plazma muamele edilmemiş kitosan molekülü referans alınarak yapılan Floresans Etiketleme Ölçümü; hidrazin plazması etkisiyle, yapıdaki primer amin gruplarının arttığını göstermiştir. Primer amin gruplarının fluorescamine reaktifi kullanılarak yapılan UV etiketleme mekanizması Şekil 4.1.'de görülmektedir. Ölçüm sonuçlarından, PMCh'daki (942 mV sensör sinyali) primer amin gruplarının Ch'a (671 mV sensör sinyali) kıyasla kantitatif olarak %61,31 oranında arttığı görülmüştür.



Şekil 4.1. Primer amin gruplarının fluorescamine reaktifi ile etiketlenme mekanizması

Ch ve PMCh moleküllerinin karbon, hidrojen ve azot elementlerinin analizi yapılarak Rf-hidrazin muamelesinin etkisi karşılaştırılmıştır. Elementel analiz sonuçları kütlece yüzdelik ifade ile Çizelge 4.1.'de görülmektedir.

Çizelge 4.1. Ch ve PMCh Moleküllerinin Elementel Analiz Sonuçları

	%C	%H	%N	%N/C
Ch	41,71	7,00	7,01	16,8
PMCh	41,69	7,09	8,11	19,5

Çizelge 4.1.'de görüleceği gibi elementel analiz sonucuna göre, plazma muamelesinden sonra kitosan molekülünün yapısındaki N/C oranının %16,8'den %19,5'e arttığı görülmektedir. Bu sonuçlardan plazmadaki aktif iyonların polimer yüzeyini modifiye ettiği; serbest amin gruplarının kitosan yüzeyine bağlanarak "aminlenmiş" bir yüzey oluşturduğu anlaşılmaktadır (Ogino vd., 2007).

Kitosan molekülü kuarterner amonyum gruplarının katyonik yapısı sayesinde neme oldukça duyarlıdır. PMCh molekülü ise Ch'a kıyasla daha yüksek nem duyarlılığı göstermiştir. Ayrıca artan %H oranı; azalış gösteren %C ile ilişkilidir (Klaykruayat vd., 2010).

4.1.2. Kitosan (Ch) ve plazma muamele edilmiş kitosan (PMCh) moleküllerine ait FTIR sonuçları

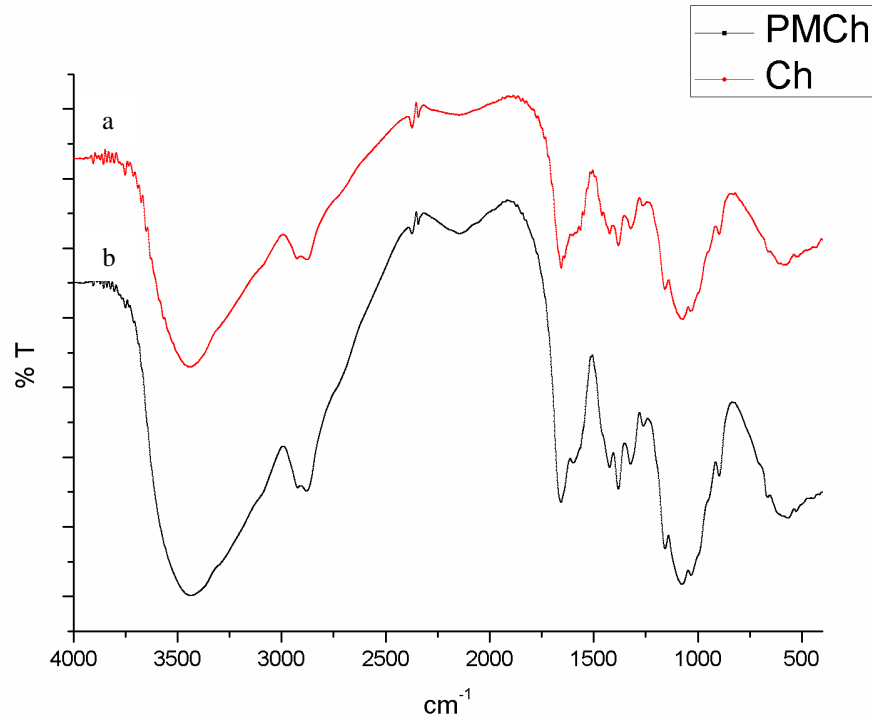
Şekil 4.2. Ch ve PMCh'a ait FTIR spektrumlarını göstermektedir. Ch'ın FTIR spektrumunda görülen karakteristik pikler; 3435 cm^{-1} 'deki band yapısında görülen O-H gerilmesi, 2943 cm^{-1} 'deki (C-H), 1654 cm^{-1} 'deki (karbonil grubunun C=O gerilmesi), 1380 cm^{-1} 'deki (metil grubunun C-H gerilmesi), 1150 cm^{-1} 'deki (köprü C-O-C gerilmesi) ve 1030 cm^{-1} 'deki (C-O gerilmesi) şeklindedir. Ayrıca Ch spektrumunda görülen 1597 cm^{-1} 'deki band, primer amin gruplarının N-H gerilmesine aittir (Tian vd., 2004).

PMCh'ın spektrumunda görülen 1597 cm^{-1} 'deki bandın şiddeti $-\text{NH}_2$ gruplarına bağlı olarak artmıştır. Bunun yanı sıra yoğunluğu artan; 3435 cm^{-1} 'deki geniş O-H

bandı ve 1656 cm^{-1} 'deki amit bandı kitosanın $-\text{NH}_2$ fonksiyonelliğinin arttığını göstermektedir.

PMCh'daki yayvanlaşmış O–H bandı molekül yüzeyinde yüksek miktarda nemin adsorbe edilmesi şeklinde yorumlanabilir. Molekülün hidrofilik etkisindeki bu artış TGA sonuçlarıyla da desteklenmiştir.

Ch ve PMCh'ın FTIR spektrumları karşılaştırıldığında PMCh piklerinde Ch'a göre kayma ve şiddetinde değişimler görülmekle birlikte, benzer pikler görülmüştür. Bu sonuç plazma muamelesinden sonra kitosan molekülün kimyasal yapısının bozulmadığını, Rf plazma etkisi ile herhangi bir halka açılması ya da bağ kopması olmadığını göstermektedir.



Şekil 4.2. Ch (a) ve PMCh (b) moleküllerinin FTIR spektrumları

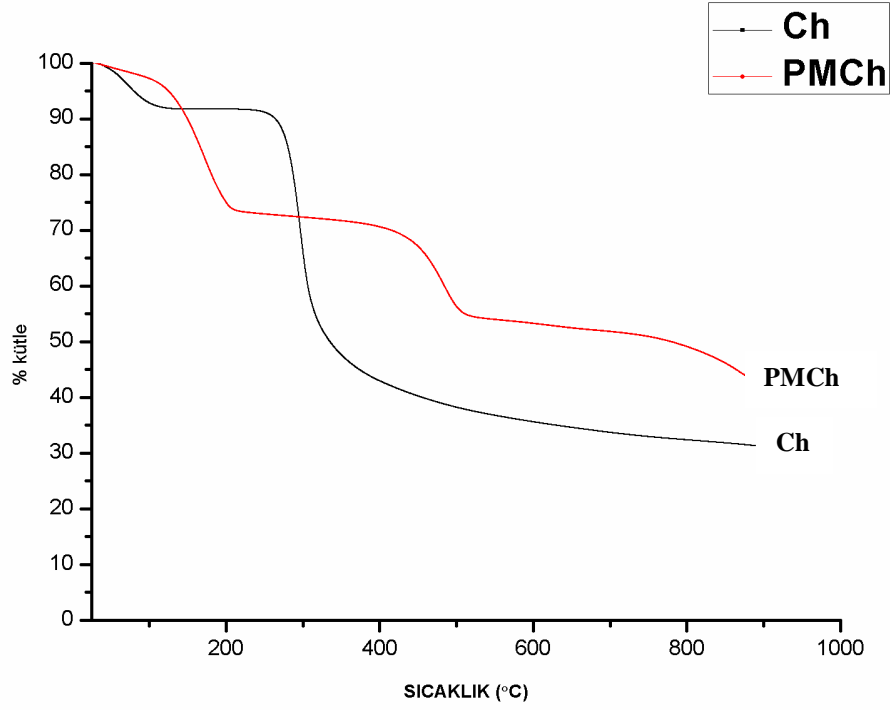
4.1.3. Kitosan (Ch) ve plazma muamele edilmiş kitosan (PMCh) moleküllerine ait termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları

Ch ve PMCh moleküllerinin TGA eğrileri Şekil 4.3.'te verilmektedir. Ch'ın TGA eğrisi incelendiğinde kütle kaybının iki basamaklı; PMCh'daki kütle kaybının ise üç basamaklı olduğu görülmektedir.

Ch'da 60° C dolaylarında oluşan %10'luk kütle kaybı, yapısında adsorbe edilen nemden kaynaklanmaktadır (Tian vd., 2004). Bu durum PMCh molekülünde 80° C civarında olup üç kat kütle artışı göstererek %30'luk kütle kaybı olarak görülmektedir.

Bilindiği gibi, kitosanda su molekülleri ile etkileşimi sağlayan, hidroksil ve amin olmak üzere iki tip polar grup vardır (Yavuz vd., 2008). FTIR sonuçlarında ifade edildiği gibi, PMCh spektrumundaki O-H bandının daha geniş görülmesi bu molekülün nem tutuculuğunun arttığını gösterir. Bu durum aynı zamanda Floresans Etiketleme Ölçüm sonuçlarıyla da uyumludur. PMCh'da artan amin gruplarının sayısı molekülün nem duyarlılığını arttığını göstermektedir.

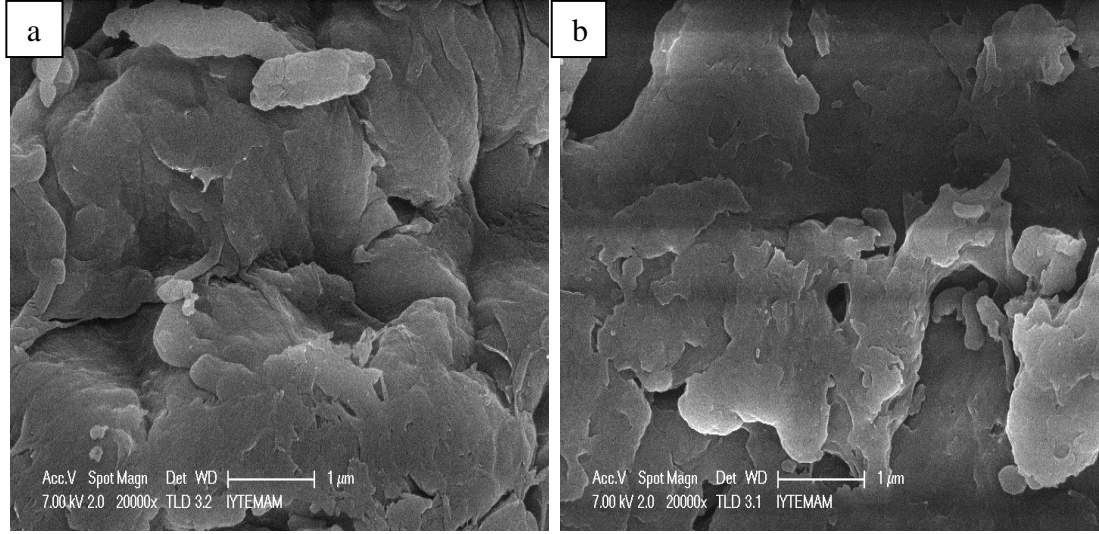
Ch molekülünün 300° C dolaylarında görülen ikinci büyük kütle kaybı kitosan ana zincir yapısının bozunduğunu göstermektedir. PMCh'da ise ikinci ve üçüncü bozunmalar yaklaşık olarak 250° C ve 450° C sıcaklıklarda görülmektedir. PMCh molekülünün bozunma sıcaklığının Ch'dan daha düşük olması, PMCh'ın daha düşük termal kararlılığa sahip olduğu anlamındadır. Artan fonksiyonel gruplar sebebiyle, moleküler seviyede, kitosan zincirleri arasındaki etkileşim azalmakta; böylece PMCh'daki zincir hareketliliği ve zincir kırılabilirliği artmaktadır (Klaykruayat vd., 2010).



Şekil 4.3. Ch ve PMCh moleküllerinin TGA eğrileri

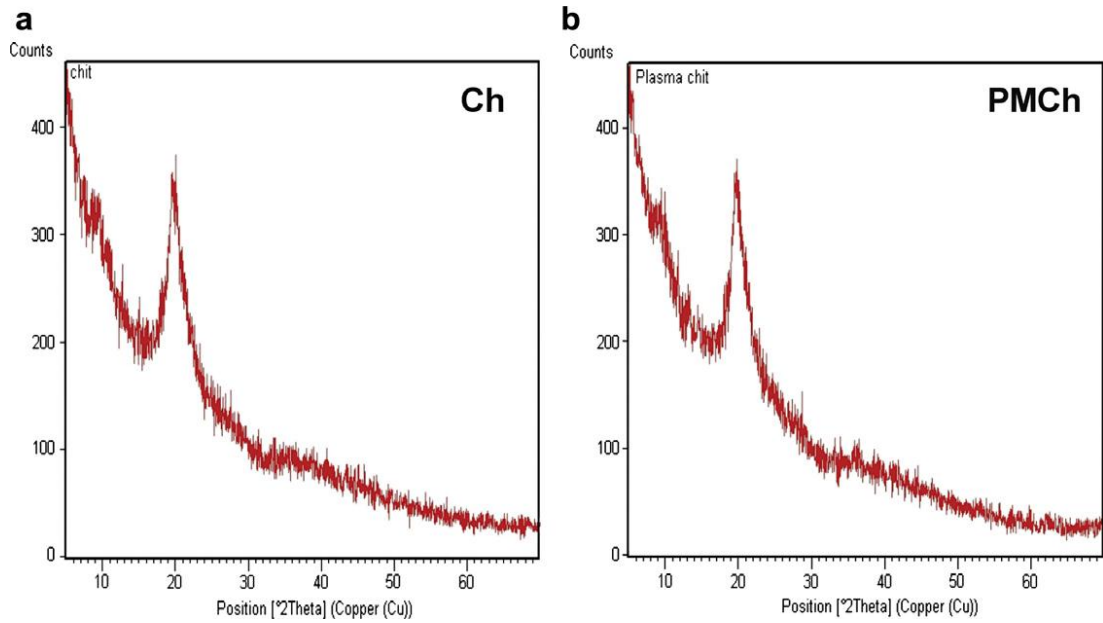
4.1.4. Kitosan (Ch) ve plazma muamele edilmiş kitosan (PMCh) moleküllerine ait taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X- ışını analiz sonuçları

Ch ve PMCh moleküllerinin yüzey yapıları SEM analizleri ile incelenmiş ve Şekil 4.4.'te verilmiştir. Ch yüzeyi (Şekil 4.4.a) katmanlı bir yapı halindeyken; PMCh'da yüzeyin (Şekil 4.4.b) daha pürüzlü ve daha yüksek yoğunlukta olduğu görülmektedir. Rf plazma muamelesinden sonra kitosan yüzeyinde düzensizliğin ve pürüzlülüğün arttığı gözlenmektedir. PMCh'daki artan yüzey pürüzlülüğü aynı zamanda, molekülün hidrofilik özelliğinin arttığını göstermektedir.



Şekil 4.4. Ch (a) ve PMCh (b) moleküllerinin SEM görüntüleri

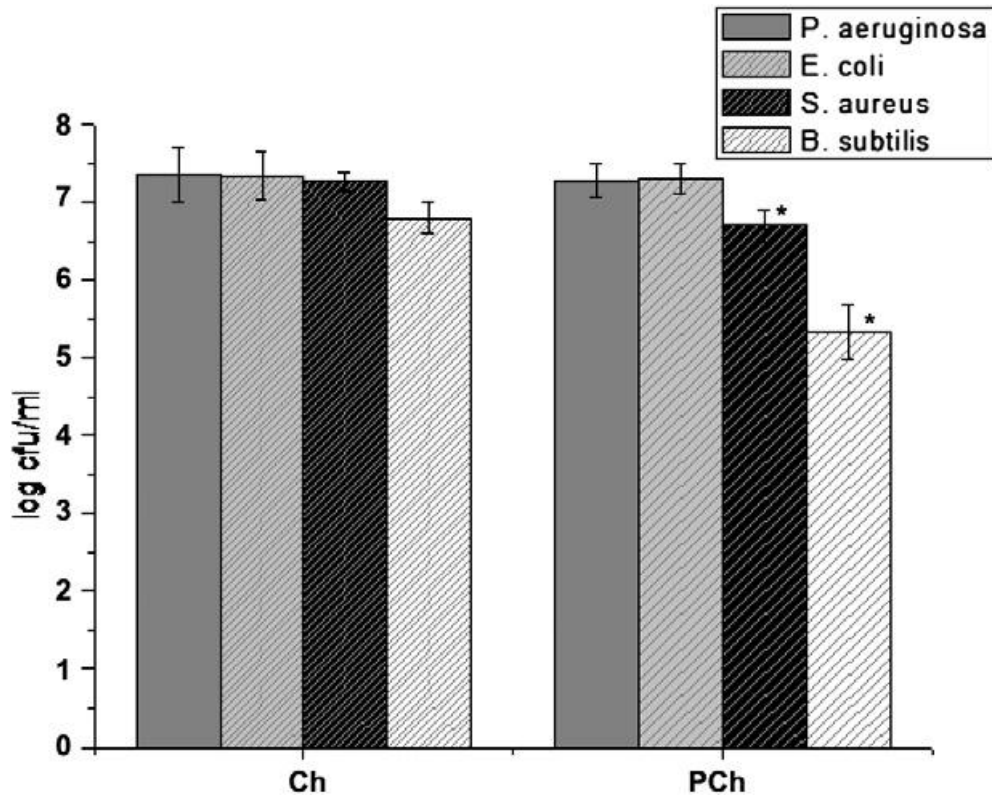
Ch ve PMCh toz moleküllerinin X- ışını kırınım görüntüleri Şekil 4.5.'de görülmektedir. 4,075 değerine karşılık gelen ve molekülün kristal kafes yapısını gösteren $2\theta = 20^\circ$ 'de görülen pik, kitosan için karakteristik piktir (Neto vd., 2005; Qi vd., 2004). Plazma muamelesinden sonra, Ch ve PMCh moleküllerine ait X-ray kırınım görüntülerinde belirgin bir farklılık ortaya çıkmamış; kitosanın karakteristik amorf polimer yapısı korunmuştur.



Şekil 4.5. Ch (a) ve PMCh (b) moleküllerinin XRD örnekleri

4.2. Kitosan (Ch) ve Plazma Muamele Edilmiş Kitosan (PMCh) Moleküllerinin Antibakteriyel Özelliklerinin Değerlendirilmesi

Kitosanın antibakteriyel etkisi, negatif yüklü bakteriyel hücre yüzeyi ile pozitif yüklü kitosan molekülü arasındaki etkileşimle ilgilidir (Nasir vd., 2005; Sudarshan vd., 1992). Bu çalışmada, örneklerin anti-bakteriyel etkileri, örnekler ile muamele edilen bakteri kültürlerindeki koloni oluşturan hücrelerin sayılmasıyla ölçülmüştür. Çalışmada PMCh'nin, Ch'a göre anti-bakteriyel özelliğinin daha etkili olduğu ve özellikle G+ bakterilerde hücre sayısını istatistiksel olarak anlamlı seviyede azalttığı; *E. coli* ATCC 25922 ve *P. aeruginosa* ATCC 27853, *B. subtilis* ATCC 6633 ve *S. aureus* ATCC 25923 suşları kullanılarak tespit edilmiştir (Şekil 4.6.). PMCh'nin daha yüksek anti-bakteriyel özellik göstermesinin nedeni, plazma muamelesinden sonra yapıda artış gösteren pozitif yüklerle ilgilidir. PMCh'daki artan pozitif yükler, Gram-pozitif bakterilerin hücre duvarında parçalanmaya ve daha güçlü bağlanmaya katkı sağlamıştır. Ancak, Ch molekülü test edilen bakterilere karşı, PMCh'da olduğu kadar, önemli bir etkinlik göstermemiştir.



Şekil 4.6. Ch ve PMCh moleküllerinin antibakteriyel etkisi

4.3. Kitosan/Poli Vinil Alkol (Ch/PVA) ve Plazma Muamele Edilmiş Kitosan/ Poli Vinil Alkol (PMCh/PVA) Nanoliflerinin SEM Sonuçları

Kitosan'ın asidik çözeltilerdeki amin gruplarına bağlı olarak ortaya çıkan polikasyonik karakteri sebebiyle, elektroğirme yöntemiyle lif yapısında elde etmek zordur. Kitosanın polikasyonik yapısı, aşırı biçimde çözeltinin yüzey gerilimini artırmakta ve elektroğirme sürecinde, toplayıcı elektrot üzerinde damlacık oluşumuna sebebiyet vermektedir (Lee vd., 2009).

Ch ve PMCh'in asetik asit içerisindeki çözeltileri kullanılarak hazırlanan farklı derişimlerdeki çözeltileri elektroğirme sisteminde denenmiş; ancak bu girişimlerde hedeflenen nanolif çekimi başarısız olmuştur. Bu sebeple, kitosan moleküllerinin zayıf reolojik özelliklerini geliştirmek ve elektroğirme sistemi için uygun duruma getirmek için PVA çözeltisi destek polimer olarak kullanılmıştır.

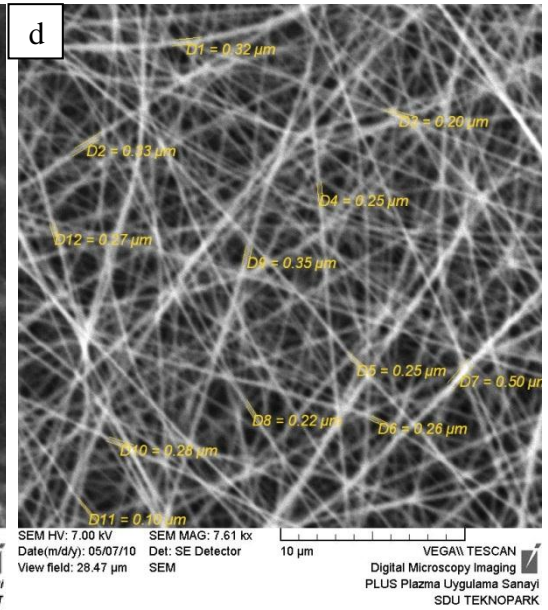
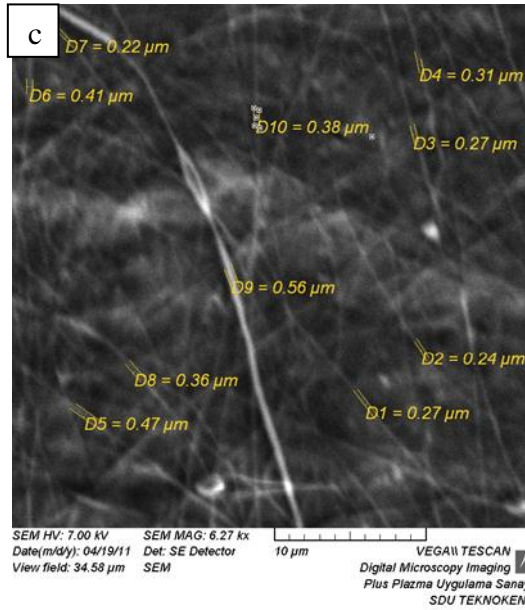
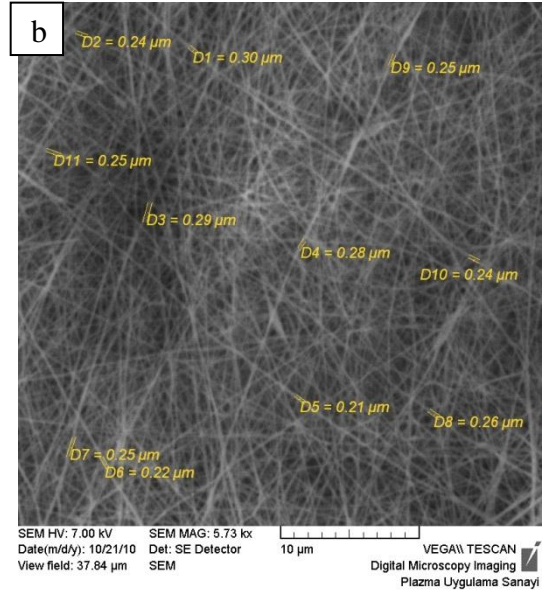
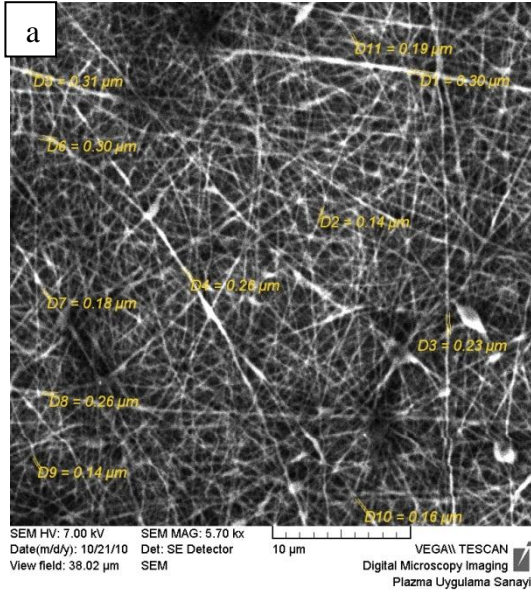
Literatür araştırması ve çeşitli deneyler sonunda lif çekimi için en uygun derişimler: kütlece %20 lik PVA, %2 lik Ch ve PMCh olarak belirlenmiştir. Farklı hacimsel oranlarda bir seri Ch/PVA ve PMCh/PVA blendi elektroğirme sisteminde sabit koşullarda (15 cm uzaklık, 21 kV voltaj, 10 µL/saat'lik akış hızı) çalışılmıştır. Bu oranlar her iki blend için (Ch/PVA ve PMCh/PVA); (1:1), (2:1) ve (3:1) şeklinde belirlenmiş ve çalışılmıştır.

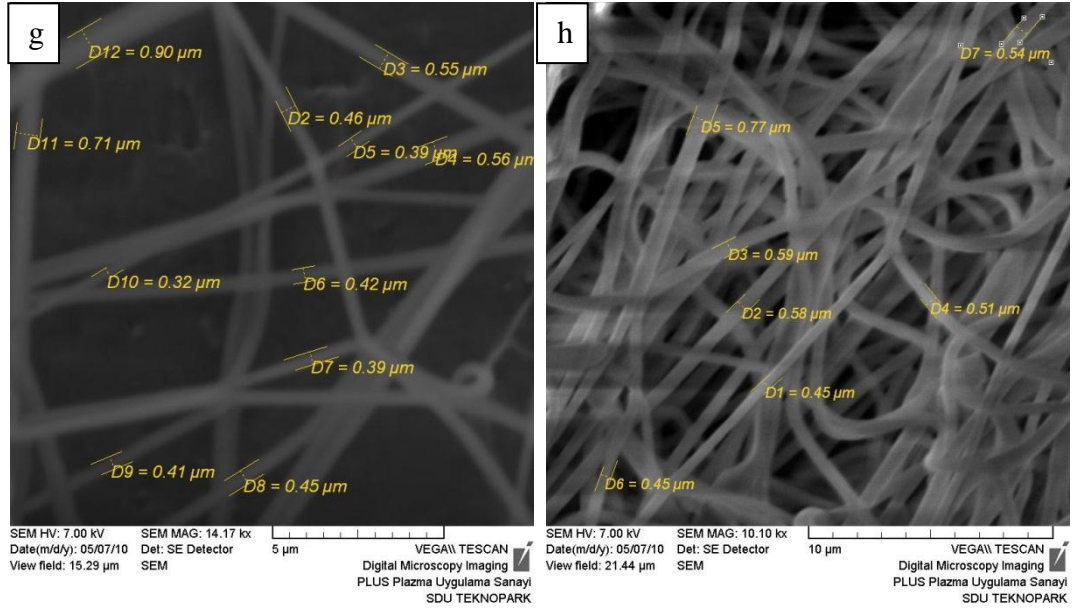
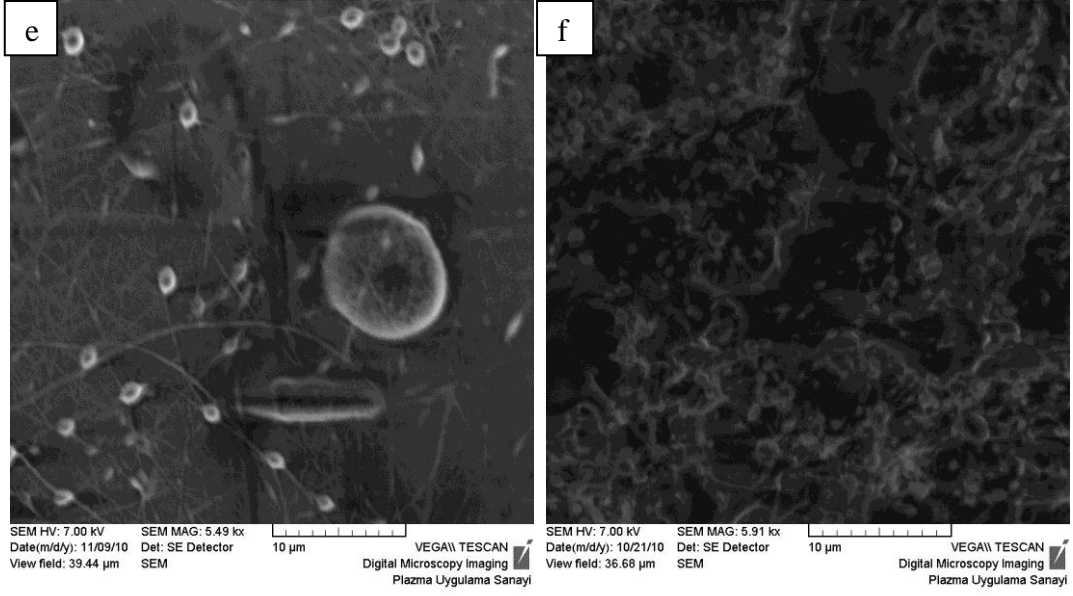
Şekil 4.7.'de PVA, Ch/PVA ve PMCh/PVA nanoliflerinin SEM fotoğrafları görülmektedir. Nanoliflerin SEM görüntülerine bakıldığında, Ch/PVA ve PMCh/PVA blendlerinin farklı hacimsel oranlarının lif çapını ve morfolojisini etkilediği görülmüştür. PMCh/PVA blendinin (Şekil 4.7.b) (1:1) oranındaki nanolifleri ortalama 240 nm çapta olup; "ultra-fine" olarak isimlendirilen tektip, homojen, ideal lif morfolojisine sahiptir. Aynı derişim ve orandaki Ch/PVA (Şekil 4.7.a) ortalama 220 nm çapta olup lif oluşumlarının aralarında boncuk (bead) denilen yapılar meydana gelmiştir. Ch/PVA blendinin (2:1) oranında, ortalama lif çapının arttığı ve lif oluşumunun düzensiz yapıda olduğu görülmektedir. Aynı orandaki

PMCh/ PVA blendinin nanoliflerinde ise ortalama lif çapı 250 nm olup, lifler tektip ve düzenli yapılarını korumaktadır.

Kitosan molekülü elektroçirme sürecinde, püskürtülen jet yüzeyinde yüksek yük yoğunluğuna sahip bir iyonik polielektrolittir. Polimer jetindeki yük yoğunluğu arttıkça elde edilen liflerin çapları da azalmaktadır (Zong vd., 2002). Lif çaplarındaki incelmeye, primer amin grupları plazma modifikasyonu ile artırılmış PMCh molekülünde artan yük yoğunluğuna bağlı olarak daha açık görülmektedir. Benzer etki, Şekil 4.7.g'de ortalama 550 nm çapındaki PVA polimerinin nanoliflerinde de görülmektedir. PVA lifleri, polimer jetindeki yük yoğunluğunu artıracak bir tuz ile desteklenmediğinden lif çapları mikron değerinde elde edilmiştir. Şekil 4.7.h'de ise PVA ile blend oluşturan hacimsel olarak %25 oranında yapıya katılan kitosan molekülü lif çapının azalmasına (ort. 450 nm) sebep olmuştur.

Şekil 4.7.e ve f'de görüldüğü gibi, blend içindeki Ch ve PMCh oranı %75 değerine ulaştıkça lif oluşumu zorlaşmıştır Ch/PVA ile PMCh/PVA blendlerinin (4:1) oranında ise lif oluşumu gözlenememiştir. Bu durumun, kitosan moleküllerinin ana zinciri ile iyonik amin grupları arasındaki itici elektriksel kuvvetlerin sürekli lif oluşumunu engellemesi sonucunda olduğu açıklanmıştır (Park vd., 2004).





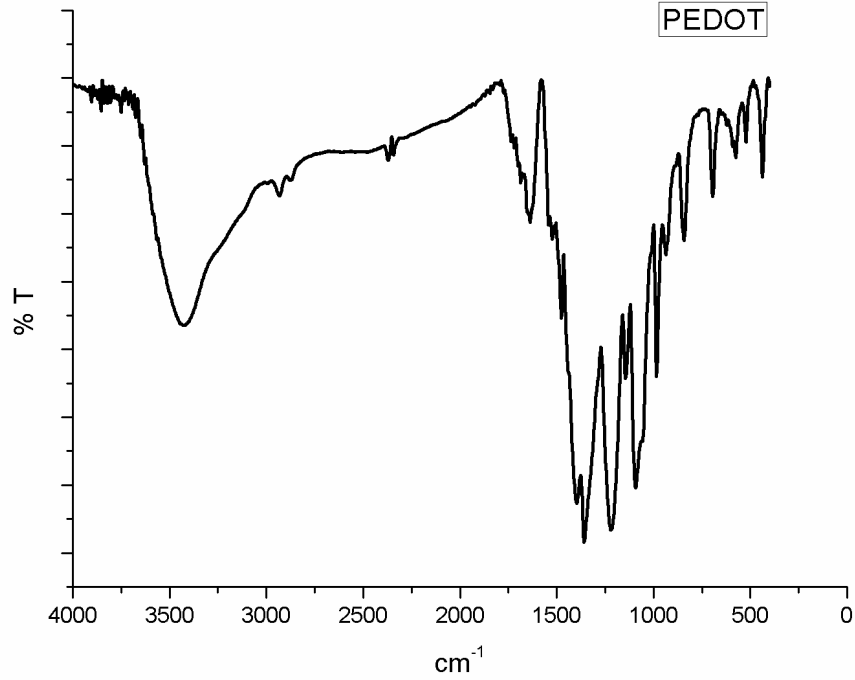
Şekil 4.7. Ch/PVA ve PMCh/PVA nanoliflerinin SEM görüntüleri: (a) Ch/PVA (1:1); (b) PMCh/PVA (1:1); (c) Ch/PVA (2:1); (d) PMCh/PVA (2:1); (e) Ch/PVA (3:1); (f) PMCh/PVA (3:1); (g) PVA; (h) Ch/PVA (1:3)

4.4. Poli(3,4 Etilendioksitiyofen) Molekülünün Yapısal Analiz Sonuçları

4.4.1. Poli(3,4 Etilendioksitiyofen) molekülüne ait FTIR sonucu

Şekil 4.8.'de amonyum persülfat (APS) tuzu ile sentezlenen toz haldeki PEDOT'un karakteristik pikleri görülmektedir.

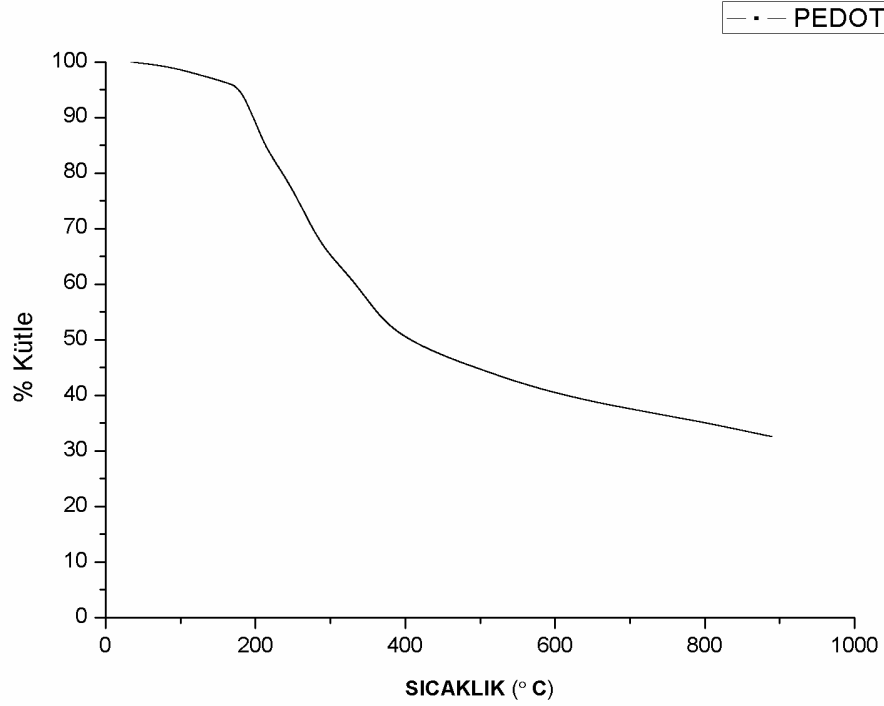
FTIR spektrumunda yaklaşık 1336 ve 1519 cm^{-1} 'de görülen titreşimler tiyofen halkasının kinonoid yapısının C-C ve C=C gerilmeleri ve halka gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca 977, 833 ve 682 cm^{-1} 'deki piklerde tiyofen halkasındaki C-S bağı görülmektedir. 1186, 1139 ve 1080 cm^{-1} 'de görülen titreşimler, etilen dioksi grubunun C-O-C bağlarını göstermektedir. 1681 cm^{-1} 'deki pik ise karbonil grubunu işaret etmektedir (Choi vd., 2004).



Şekil 4.8. Homopolimer PEDOT'un FTIR spektrumu

4.4.2. Poli(3,4 Etilendioksitiyofen) molekülüne ait termogravimetrik analiz (TGA) sonucu

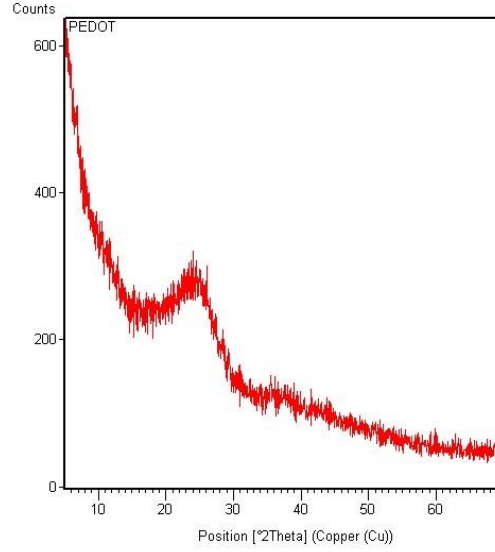
Şekil 4.9.'da PEDOT'a ait TGA eğrisi incelendiğinde molekül, %10'luk nem kaybı dışında yaklaşık 200 °C'ye kadar termal kararlılık göstermektedir. 200 °C'den sonra, ana zincirdeki maksimum ayrışmanın gerçekleştiği 300 ila 400 °C arasındaki bölgeye kadar oligomerlerin yapıdan uzaklaştığı sürekli bir bozunma vardır. 900 °C'de başlangıç miktarının yaklaşık %20 kalmıştır. PEDOT homopolimerine ait benzer TGA eğrileri literatürdeki çalışmalarla benzerdir (Choi vd., 2004; Zhan vd., 2008; Wen vd., 2009).



Şekil 4.9. PEDOT'un TGA eğrisi

4.4.3. Poli(3,4 Etilendioksitiyofen) molekülüne ait X- ışını analiz sonucu

Amonyum persülfat ile kimyasal polimerleşmesi gerçekleşen PEDOT toz moleküllerinin X-ışını analiz görüntüsü Şekil 4.10.'da görülmektedir. Molekülün X-ışını eğrisinde keskin bir pik görülmemekle birlikte, yaklaşık $2\theta = 25^\circ$ 'de görülen pik molekülün kristal yapısını gösteren karakteristik piktir (Choi vd., 2004).

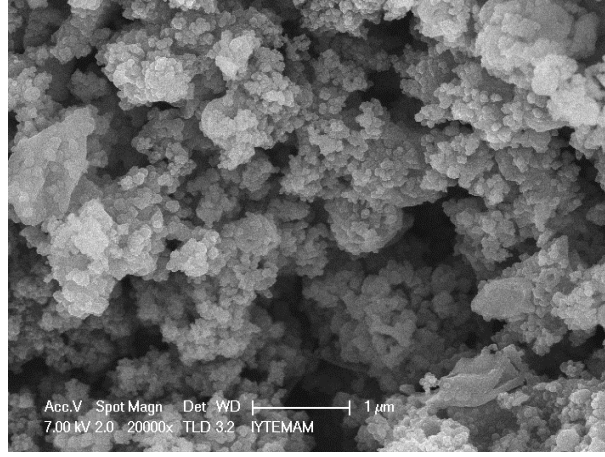


Şekil 4.10. PEDOT molekülünün X-ışını kırınım sonucu

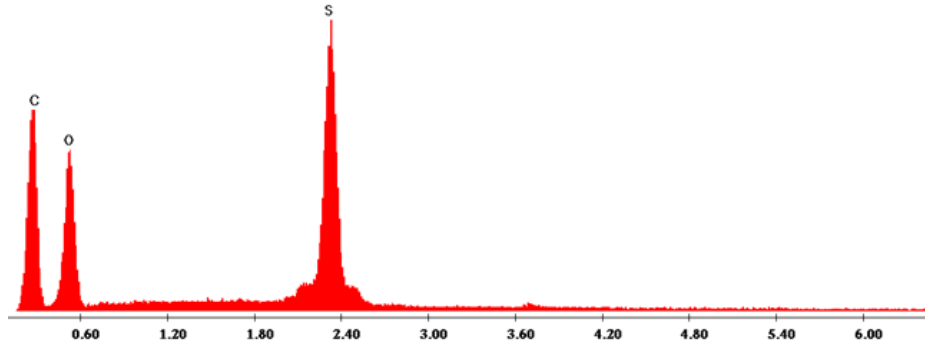
4.4.4. Poli(3,4 Etilendioksitiyofen) molekülüne ait SEM/EDS ve iletkenlik sonucu

Şekil 4.11.'de PEDOT molekülünün yüzey yapısını gösteren SEM analizi görülmektedir. SEM analizi PEDOT'un yüzey pürüzlülüğünün çok yüksek olduğunu ve nano-parçacıklardan oluştuğunu göstermektedir.

Şekil 4.12.'deki EDS analizi ise PEDOT yapısında bulunan C, O ve S elementlerinin oranını göstermektedir. Yapılan elementel analiz sonuçlarına göre PEDOT molekülünde kütlece %57,36 karbon; %23,68 oksijen; %18,96 sülfür elementi bulunmaktadır.



Şekil 4.11. PEDOT molekülünün SEM görüntüsü

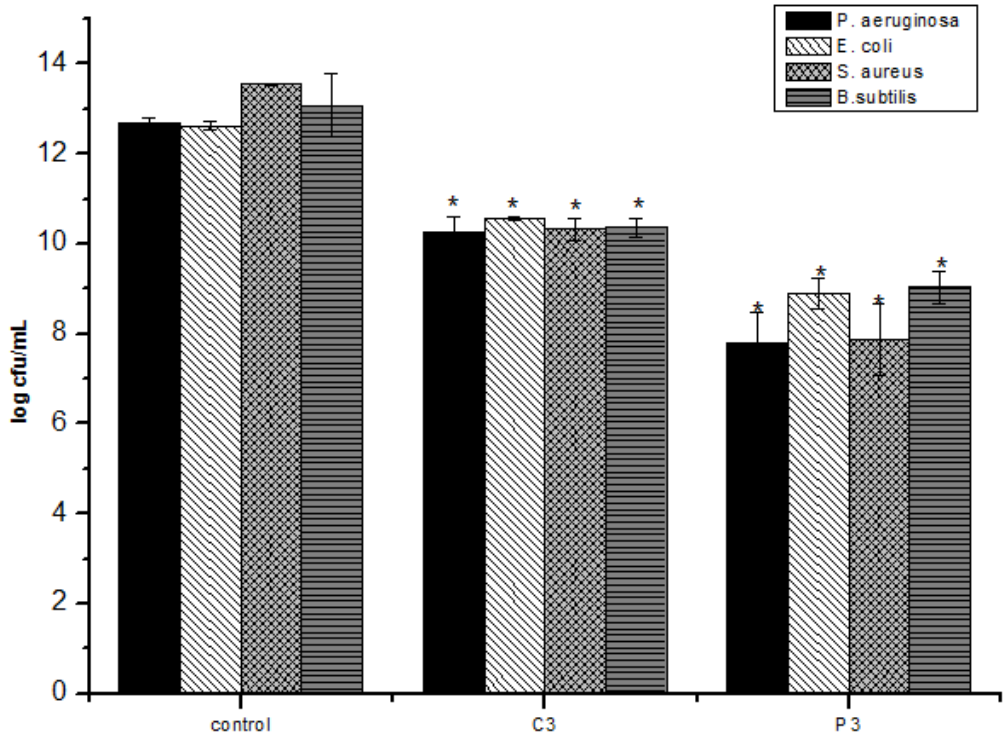


Şekil 4.12. PEDOT molekülünün EDS grafiği

Kimyasal polimerleşme ile sentezlenen PEDOT homopolimeri pellet haline getirilerek dört nokta iletkenlik ölçer cihazda iletkenliği ölçülmüştür. Dijital kalınlık ölçere göre, pelletin kalınlık değeri $d = 0,0737$ cm; dört nokta cihazına göre iletkenlik değeri $\sigma = 6,357 \times 10^{-4}$ S/cm olarak bulunmuştur.

4.5. Kitosan/Poli Vinil Alkol/ Poli(3,4 Etilendioksitiyofen) (Ch/PVA/PEDOT) ve Plazma Muamele Edilmiş Kitosan/ Poli Vinil Alkol/ Poli(3,4 Etilendioksitiyofen) (PMCh/PVA/PEDOT) Çözeltilerinin Antibakteriyel Özelliklerinin Değerlendirilmesi

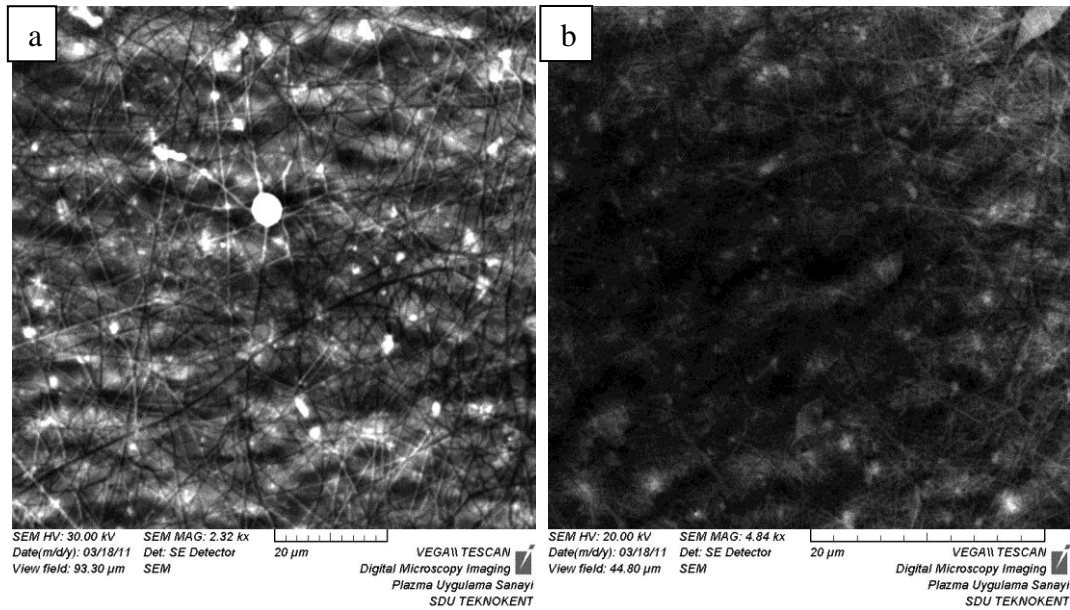
Kütlece %2 lik derişimdeki Ch/PVA/PEDOT (C₃) ve PMCh/PVA/PEDOT (P₃) varlığında 35°C'de 24 saat inkübe edilen bakteri örneklerinden seyreltmeler yapılarak koloniler sayılmıştır. Deneyler üç tekrarlı yapılarak koloni oluşturan birim mL de olarak sonuçlar değerlendirilmiştir. *E. coli* ATCC 25922 ve *P. aeruginosa* ATCC 27853, *B. subtilis* ATCC 6633 ve *S. aureus* ATCC 25923 suşları için P₃ örneğinin anti-bakteriyel özelliğinin, C₃ örneğine göre daha etkili olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.13.).



Şekil 4.13. Ch/PVA/PEDOT ve PMCh/PVA/PEDOT çözeltilerinin antibakteriyel etkisi

4.6. Kitosan/Poli Vinil Alkol/ Poli(3,4 Etilendioksitiyofen) (Ch/PVA/PEDOT) ve Plazma Muamele Edilmiş Kitosan/ Poli Vinil Alkol/ Poli(3,4 Etilendioksitiyofen) (PMCh/PVA/PEDOT) Nanoliflerinin SEM ve Mapping (Haritalama) Sonuçları

Literatüre bakıldığında, çoğu iletken polimeri, “elektroeğirilebilen” destek polimer olmaksızın ultra-fine lif olarak üretmek oldukça zordur. PEDOT gibi iletken polimerlerin genel olarak kullanılan çözücülerde çözünürlük problemi vardır (Xu vd., 2010). Bu sebeple literatürde PEDOT nanoliflerini elektroeğirme yöntemi ile elde etme çalışmalarında dispers halde ticari olarak bulunabilen Poli(3,4-etilendioksitiyofen)-poli(stirensülfonat) (PEDOT:PSS) kullanılmış ve bir destek polimer ile nanolifleri üretilmiştir (Choia vd., 2010). Bu nedenle çalışmamızda öncelikle Ch/PVA/PEDOT:PSS ve PMCh/PVA/PEDOT:PSS blendlerin nanolifleri çalışılmıştır. Şekil 4.11’de dispers halde bulunan PEDOT:PSS kullanılarak elde edilen Ch/PVA/PEDOT:PSS ve PMCh/PVA/PEDOT:PSS (Şekil 4.14.a,b) (1:1:1) oranlarındaki blendlerin nanolifleri görülmektedir. Ancak nanoliflerini üretmek için hazırlanan Ch/PVA/PEDOT:PSS ve PMCh/PVA/PEDOT:PSS blendleri homojen yapıda elde edilemediğinden çalışmalara kimyasal polimerleşme ile sentezlenen PEDOT çözeltisi ile devam edilmiştir.



Şekil 4.14. (a) Ch/PVA/PEDOT:PSS (b) PMCh/PVA/PEDOT:PSS blend nanoliflerinin SEM görüntüleri

PEDOT nanolifleriyle ilgili diğer araştırmalarda, çözünlük problemini aşmak için, “taşıyıcı” konumdaki PVA, PVP, PET gibi destek polimer nanoliflerinin üzerinde EDOT monomerinin in-situ polimerleşmesi ile PEDOT/destek polimer nanolifleri yer almaktadır (Xu vd., 2010; Laforgue, 2011; Bolina vd., 2009).

Yapılan tez çalışmamızda, EDOT monomeri kimyasal yöntemle polimerleştirilmiş ve sentezlenen polimer N- Metil-2- Prolidon (NMP) çözücüsünde kütlece %1 lik derişimde hazırlanıp; kütlece %10 luk PVA ve %2 lik Ch ve PMCh ile blendleri halinde elektroğirme sisteminde uygulanmıştır (Şekil 4.15.-4.20.). Çözelti derişimleri ve uzaklık dışındaki diğer sistem değışkenleri sabit tutulup (10µL/saat akış hızı; 24 kV voltaj); Ch/PVA/PEDOT ve PMCh/PVA/PEDOT blenleri (1:1:1), (2:1:1) ve (3:1:1) oranlarında, 10 cm; 15 cm; 20 cm uzaklık ölçüleri ile çalışılmıştır.

Çizelge 4.2. Ch/PVA/PEDOT ve PMCh/PVA/PEDOT nanoliflerine uygulanan parametreler (akış hızı: 10µL/saat, Voltaj: 24 kV)

Örnek	Oran (v:v:v)	Lif Çapı (nm)	Uzaklık (cm)
Ch/PVA/PEDOT	1:1:1	230	10
Ch/PVA/PEDOT	1:1:1	200	15
Ch/PVA/PEDOT	1:1:1	190	20
Ch/PVA/PEDOT	2:1:1	228	10
Ch/PVA/PEDOT	2:1:1	246	15
Ch/PVA/PEDOT	3:1:1	boncuk	10
PMCh/PVA/PEDOT	1:1:1	170	10
PMCh/PVA/PEDOT	1:1:1	180	15
PMCh/PVA/PEDOT	1:1:1	190	20
PMCh/PVA/PEDOT	2:1:1	197	10
PMCh/PVA/PEDOT	2:1:1	200	15
PMCh/PVA/PEDOT	3:1:1	boncuk	10

Elektroegirme hakkında teorik bilgilerin verildiği kısımda sistem ve çözeltilerinin etkisi daha detaylı biçimde aktarılmıştır. Elektroegirme sistemindeki çözeltiler parametrelerinden viskozite, iletkenlik gibi reolojik özelliklerinin yanı sıra, kullanılan çözücünün de lif morfolojisi üzerinde önemli etkisi vardır. Şırınga ucu ile toplayıcı kap arasındaki mesafe polimer jeti uçuş süresini ve elektrik alan değerini doğrudan etkilemektedir. İki elektrot arası mesafe azaldıkça jet uçuş zamanı ve çözücünün buharlaşma zamanı azaldığından ve elektrik alan değeri arttığından lif morfolojisinde daha çok boncuk oluşumuna sebep olmaktadır (Homayoni vd., 2009).

PEDOT polimerinin %1 wt lik derişimde çözeltilerini hazırlamak için kullanılan NMP çözücüsü, yaklaşık 202- 204°C’de kaynama noktasına sahiptir. NMP’nin uçuculuğu son derece düşük olduğundan elektroegirme sürecinde polimer çözeltilerinden uzaklaşması zorlaşmakta; böylece lifler arasında boncuk denilen yapılar ortaya çıkmaktadır.

Şekil 4.15. a ve b’de toplayıcı elektrotta 10 cm mesafeden uygulanan (1:1:1) oranındaki blendlerin nanoliflerinin, boncuk oluşumu çok yoğundur. Ch/PVA/PEDOT nanolifleri ortalama 230 nm çapta, PMCh/PVA/PEDOT nanoliflerinin ise ortalama 170 nm çapta olduğu görülmektedir.

Şekil 4.16.a ve b görüntülerinde ise 15 cm’lik mesafeden uygulanan aynı orandaki blend nanoliflerinin lif çapının azaldığı; ancak ortalama 200 nm lif çapına sahip Ch/PVA/PEDOT (Şekil 4.12.a) yapısında, aynı koşullardaki ortalama 180 nm lif çapına sahip PMCh/PVA/PEDOT yapısına göre boncuk (bead) oluşumlarının arttığı gözlenmektedir.

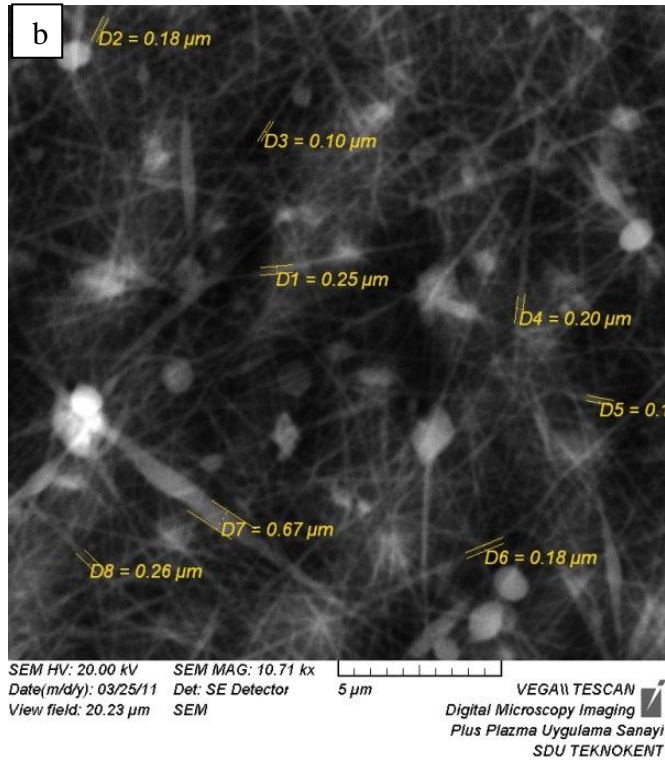
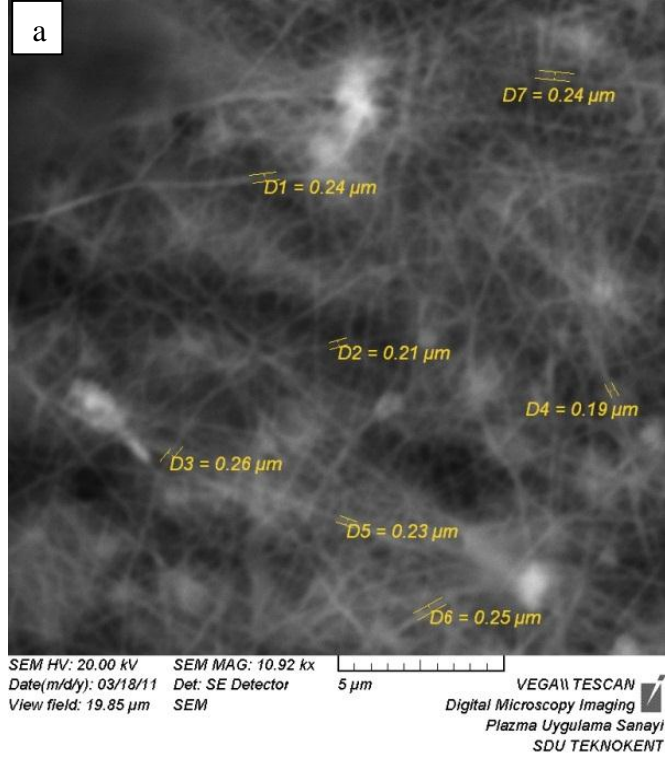
Şekil 4.17.a ve b’deki görüntülerde enjektör ile toplayıcı plaka arasındaki mesafe 20 cm olduğunda (1:1:1) oranındaki her iki blendin nanoliflerinin lif çaplarının azaldığı ve her iki türün de ortalama lif çapının 190 nm olduğu; ancak PMCh/PVA/PEDOT nanoliflerinin daha düzenli ve homojen bir yapıda olduğu görülmektedir.

Şekil 4.18. a ve b’de Ch/PVA/PEDOT ve PMCh/PVA/PEDOT blend oranları (2:1:1) olarak uygulanmıştır. (2:1:1)’lik birleşimde, toplam blend hacminde, Ch ve PMCh oranı %50; PEDOT oranı ise %25 olmaktadır. 10 cm’lik mesafede Ch/PVA/PEDOT’a ait SEM görüntüsünde (Şekil 4.18.a) ortalama 228 nm çapa sahip nanolifler arasında boncuk yapılar görülmektedir. Aynı oran ve koşullardaki PMCh/PVA/PEDOT (Şekil 4.18. b) nanoliflerinin ortalama 197 nm çapta, tektip ve düzenli bir morfolojide olduğu görülmektedir.

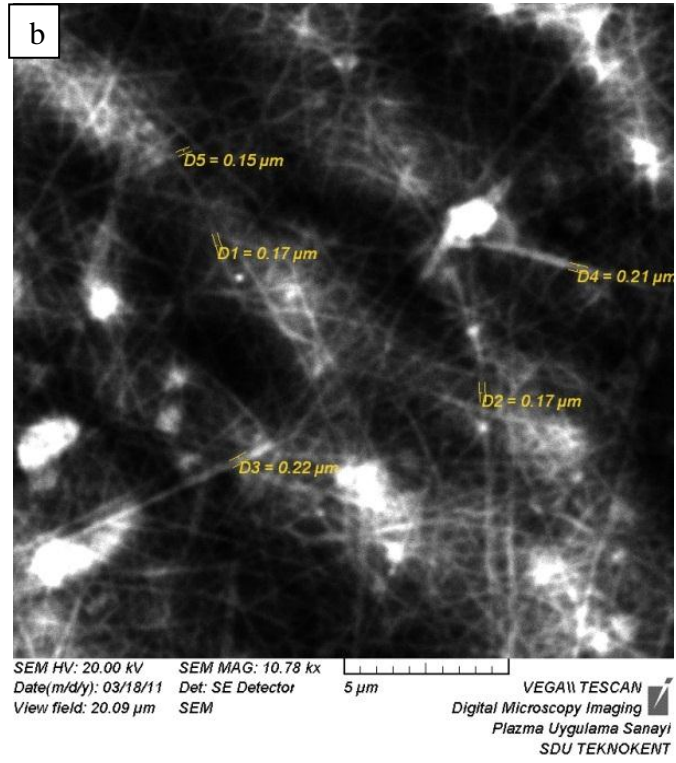
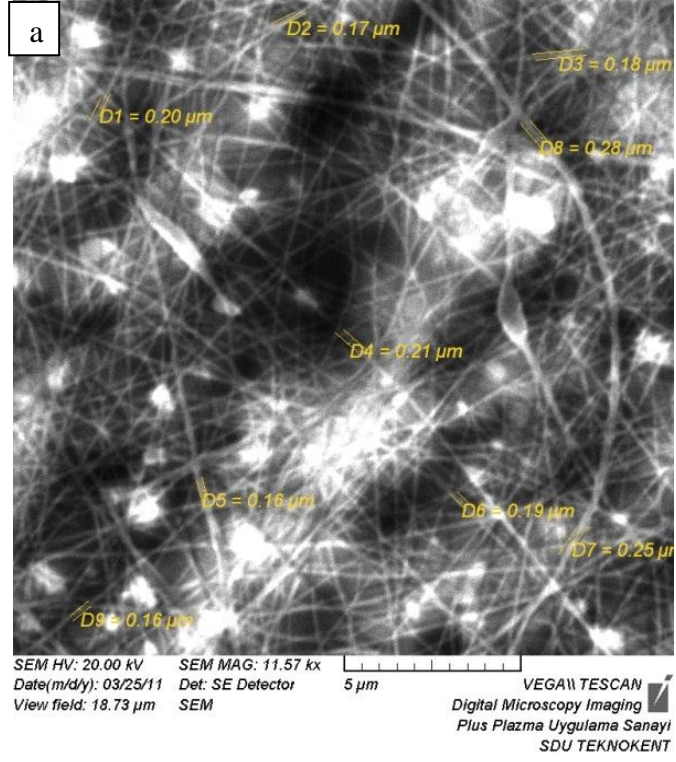
Şekil 4.19.a ve b’de aynı orandaki polimer karışımı 15 cm mesafeden uygulanmıştır. Ch/PVA/PEDOT (Şekil 4.19.a) nanolifleri ortalama 246 nm çapta ve lifler arasında boncuklu yapılar halinde görülmektedir. Aynı koşullardaki PMCh/PVA/PEDOT (Şekil 4.19.b) nanolifleri ortalama 200 nm çapta olup; boncuk oluşumlarının daha az olduğu görülmektedir.

Şekil 4.20.a ve b’deki 10 cm’lik mesafeden uygulanan (3:1:1) oranındaki Ch/PVA/PEDOT ve PMCh/PVA/PEDOT blendlerinde Ch ve PMCh oranları hacim olarak %60; PEDOT oranı ise %20’dir. SEM görüntüleri incelendiğinde, Ch/PVA/PEDOT (Şekil 4.20.a) yapısında boncuk oluşumu baskın özellik göstermektedir. PMCh/PVA/PEDOT (Şekil 4.20.b) yapısında ise boncuk oluşumu yoğun olmakla birlikte Ch/PVA/PEDOT yapısına göre daha az sıklıktadır.

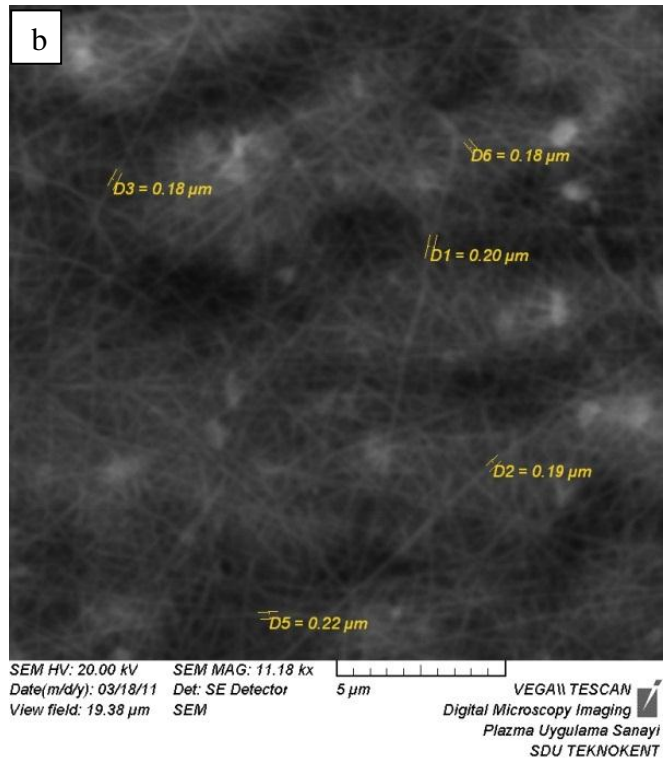
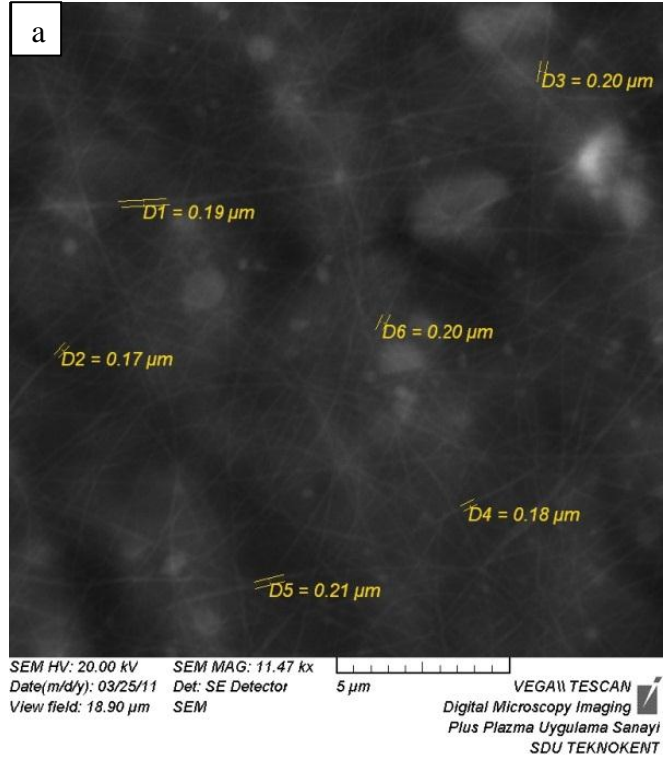
Genel olarak aynı parametrelere sahip iki farklı blend üzerinde yapılan çalışmada, iki elektrot arasındaki mesafe ile farklı hacimsel birleşimlerin lif morfolojisi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Buna göre, blend içindeki Ch ve PMCh’in hacimce yüzdesi arttıkça; lif çapı ve boncuk yapıların sıklığı artmıştır. Ancak PMCh/PVA/PEDOT serisinin Ch/PVA/PEDOT’a göre lif çapı ve lif morfolojisi olarak daha iyi özellikte olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca iki elektrot arası mesafe arttıkça lifler daha ince çapta ve daha düzgün yapıda görülmektedir.



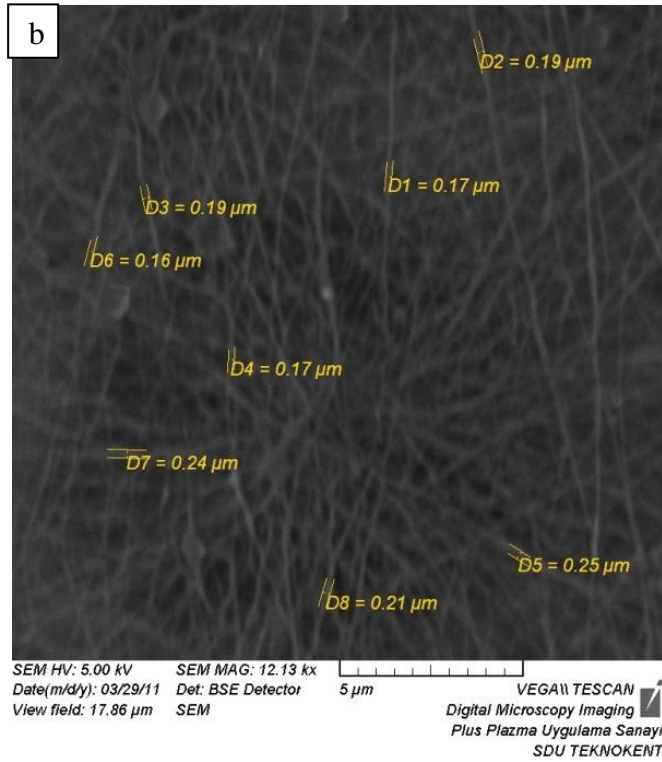
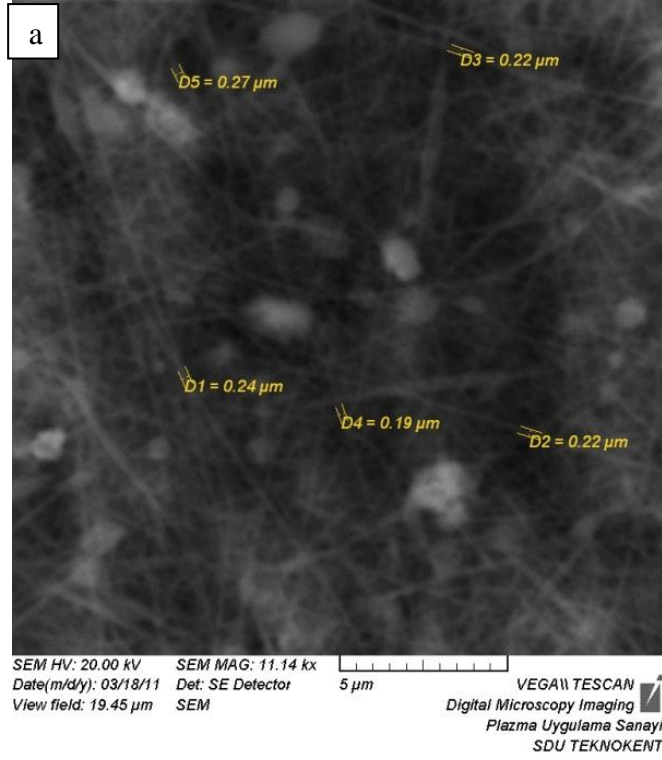
Şekil 4.15. (a) Ch/PVA/PEDOT, (b) PMCh/PVA/PEDOT; 10 cm, (1:1:1) oranı



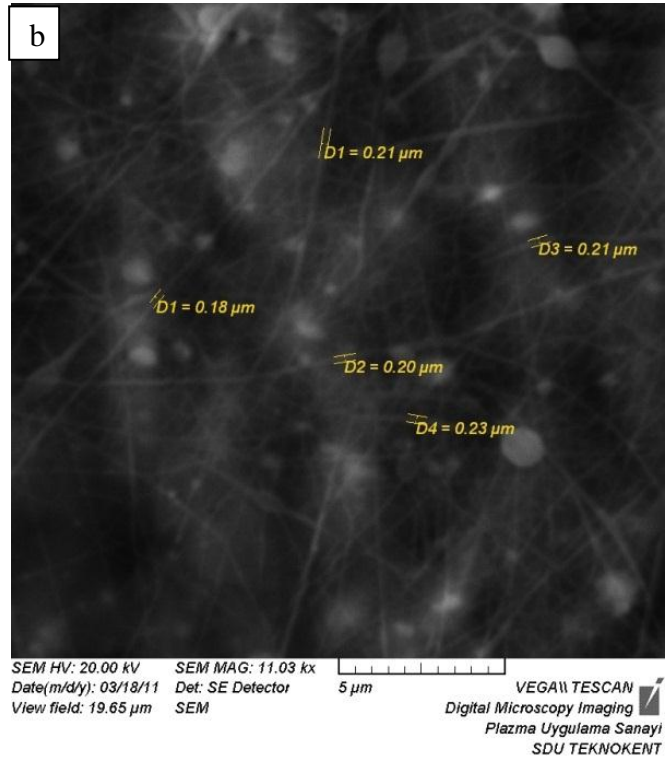
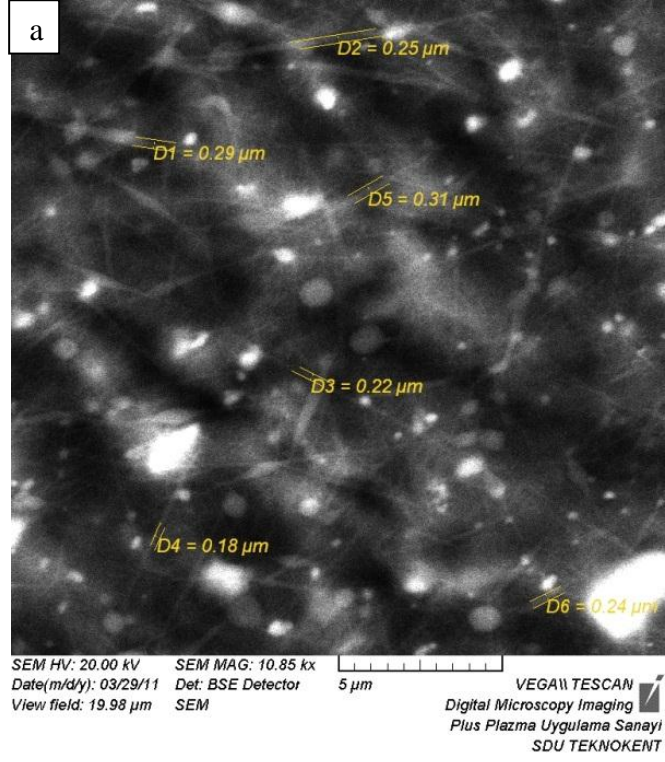
Şekil 4.16. (a) Ch/PVA/PEDOT, (b) PMCh/PVA/PEDOT; 15 cm, (1:1:1) oranı



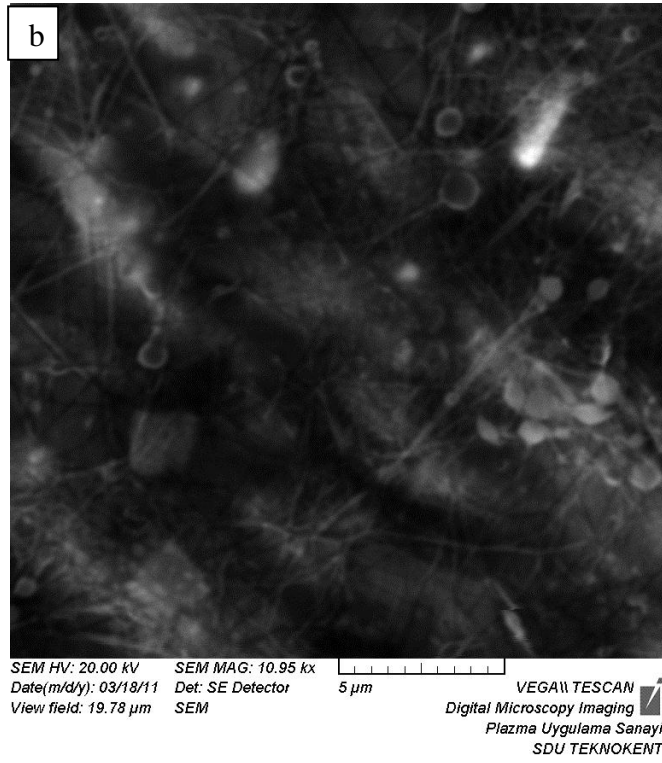
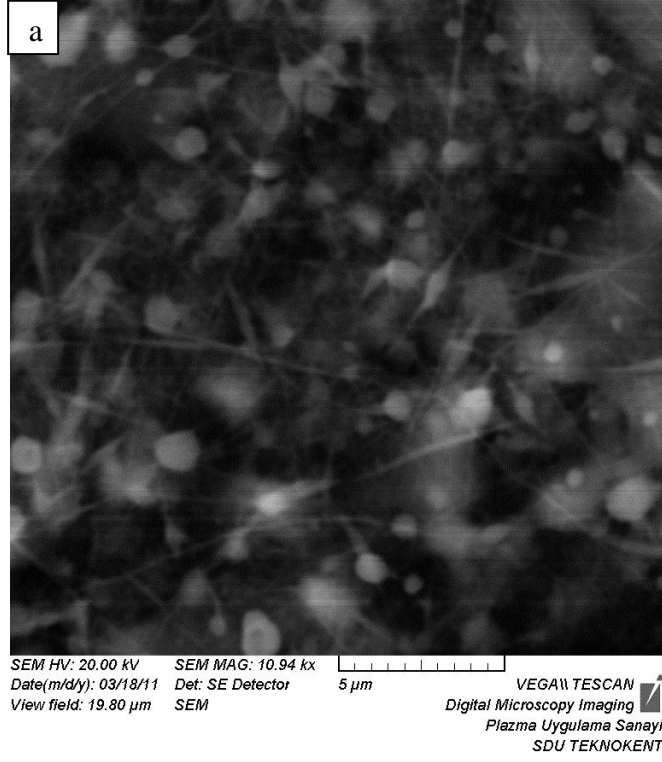
Şekil 4.17. (a) Ch/PVA/PEDOT, (b) PMCh/PVA/PEDOT; 20 cm, (1:1:1) oranı



Şekil 4.18. (a) Ch/PVA/PEDOT, (b) PMCh/PVA/PEDOT, 10 cm, (2:1:1) oranı

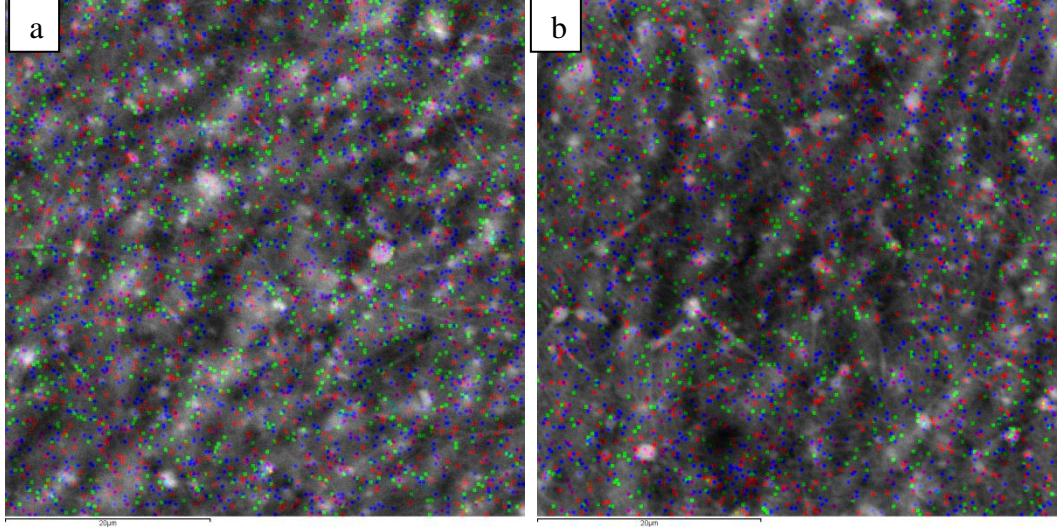


Şekil 4.19. (a) Ch/PVA/PEDOT, (b) PMCh/PVA/PEDOT, 15 cm, (2:1:1) oranı



Şekil 4.20. (a) Ch/PVA/PEDOT, (b) PMCh/PVA/PEDOT, 10 cm, (3:1:1) oranı

Ch/PVA/PEDOT ve PMCh/PVA/PEDOT nanoliflerinde PEDOT'un lif yapısı içinde homojen dağılımını göstermek amacıyla EDS-haritalama görüntüleri alındı (Şekil 4.18.). Şekillerden görüldüğü gibi S (kükürt) kaynaklı PEDOT'un nanolif oluşumuna katıldığı ve yapıya homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir.



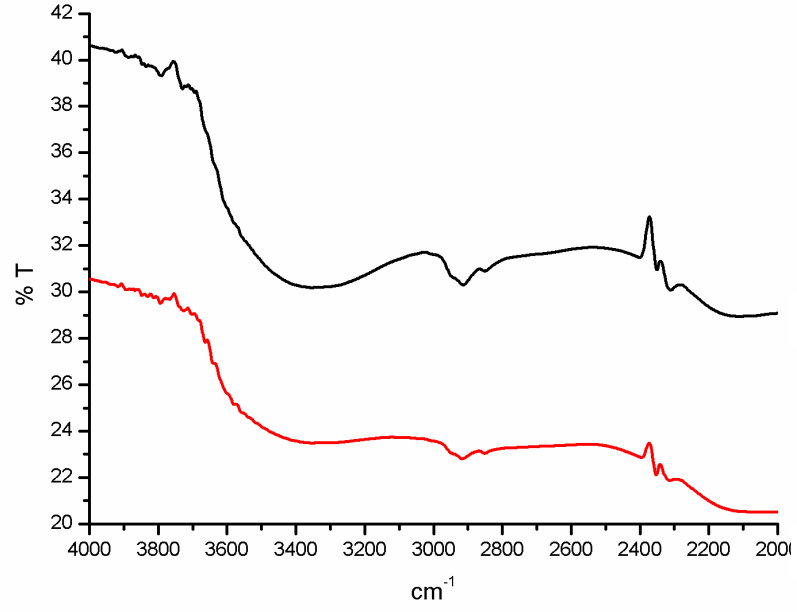
Şekil 4.21. (a) Ch/PVA/PEDOT, (b) PMCh/PVA/PEDOT nanoliflerinin EDS haritası (renk kodlaması, Kırmızı: N; Mavi: O; Yeşil: S)

4.7. Kitosan/Poli Vinil Alkol/ Poli(3,4 Etilendioksitiyofen) (Ch/PVA/PEDOT) ve Plazma Muamele Edilmiş Kitosan/ Poli Vinil Alkol/ Poli(3,4 Etilendioksitiyofen) (PMCh/PVA/PEDOT) Nanoliflerinin FTIR Sonuçları

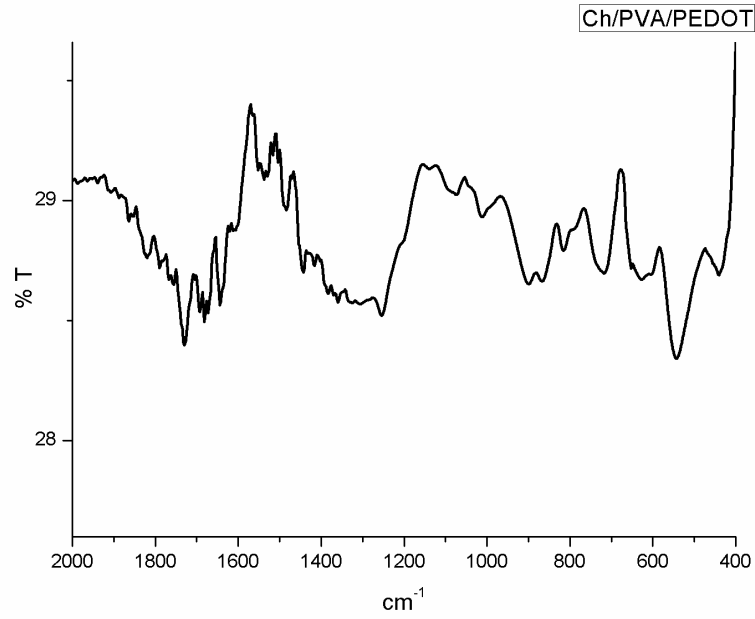
Şekil 4.17.'de ITO cam elektrot üzerinde biriktirilmiş Ch/PVA/PEDOT ve PMCh/PVA/PEDOT hacimce (1:1:1) oranındaki nanoliflerinin FTIR sonuçları görülmektedir. Buna göre, yapıdaki PVA, 2940, 1448, 1333, 1248, 1095 ve 847 cm^{-1} 'deki absorban pikleri sırasıyla (CH_2), (CH-OH), (CH), (C-O) ve (C-C) rezonansları ile ilgilidir (Zheng vd., 2001).

Yapıdaki kitosana ait sakarin yapısıyla ilgili absorban pikleri yaklaşık 898 ve 1151 cm^{-1} 'de; karakteristik amin grubu pikleri 1255 cm^{-1} 'de; (O-H) grubunun pikleri 1383 cm^{-1} 'de görülmektedir (Jia vd., 2007). Yaklaşık 3440 cm^{-1} 'de görülen absorpsiyon pikleri yapıdaki $-\text{OH}$ ve $-\text{NH}$ gerilme titreşimleriyle ilgilidir. PMCh/PVA/PEDOT blend nanolif yapısının FTIR spektrumundaki 3440 cm^{-1} 'de görülen pikin daha yayvan olması yapıdaki hidrofilik etkinin arttığını göstermektedir. Ayrıca 1600 ve 1651 cm^{-1} 'deki diğer bandlar primer amin gruplarına ve amit bandının karbonil gerilmesine aittir (Homayoni vd., 2009).

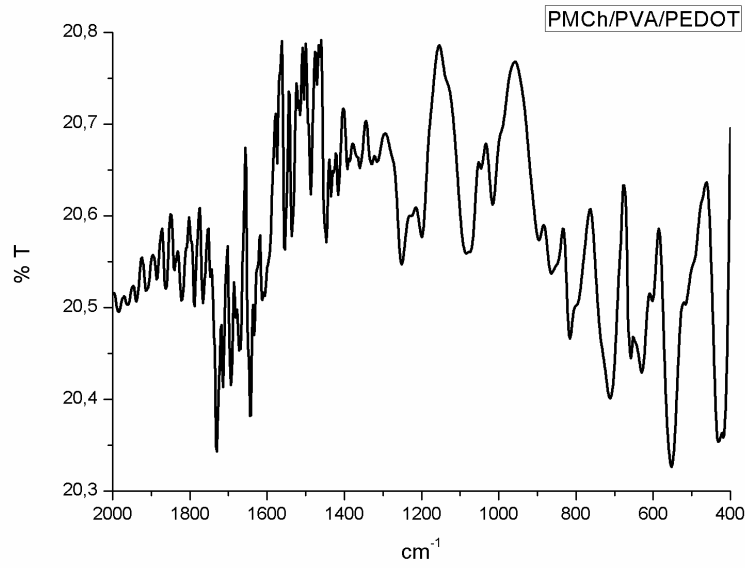
Şekil 4.18. ve 4.19.'da 2000-400 cm^{-1} aralığındaki hafif şiddetli pikler görülmektedir. Yapıdaki PEDOT'un varlığını gösteren yaklaşık 1500 cm^{-1} 'deki C=C gerilme piki polimerin kinon yapısıyla ilgilidir. Ayrıca 977, 833 ve 682 cm^{-1} 'deki piklerde tiyofen halkasındaki C-S bağı görülmektedir (Choi vd., 2004).



Şekil 4.22. Ch/PVA/PEDOT ve PMCh/PVA/PEDOT nanoliflerinin FTIR spektrumları



Şekil 4.23. Ch/PVA/PEDOT nanoliflerinin 2000 ile 400 cm^{-1} aralığındaki FTIR spektrumu



Şekil 4.24. PMCh/PVA/PEDOT nanoliflerinin 2000 ile 400 cm^{-1} aralığındaki FTIR spektrumu

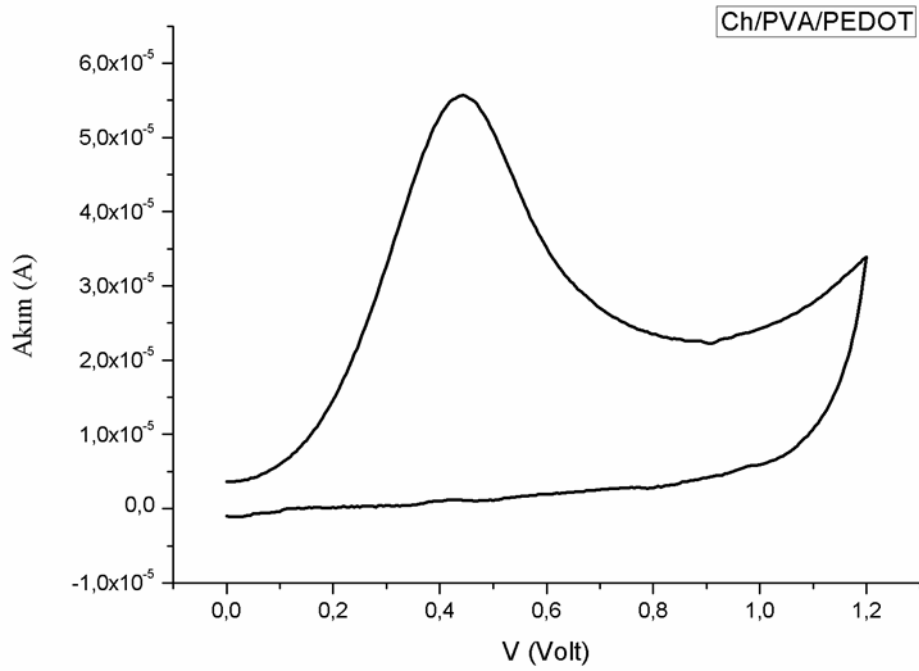
4.8. Kitosan/Poli Vinil Alkol/ Poli(3,4 Etilendioksitiyofen) (Ch/PVA/PEDOT) ve Plazma Muamele Edilmiş Kitosan/ Poli Vinil Alkol/ Poli(3,4 Etilendioksitiyofen) (PMCh/PVA/PEDOT) Nanoliflerinin İletkenlik Sonuçları ve Elektrokimyasal Özellikleri

Çizelge 4.3. (1:1:1) oranındaki Ch/PVA/PEDOT ve hacimce (1:1:1), (2:1:1) ve (3:1:1) oranındaki PMCh/PVA/PEDOT nanoliflerinin elektriksel iletkenliklerini göstermektedir. Ch ve PMCh'dan elde edilen nanoliflerin aynı oranlardaki PVA/PEDOT için yapılarının iletkenliklerini karşılaştırdığımızda PMCh yapısında daha yüksek iletkenlik elde edildiği görülmektedir. PMCh ile elde edilen nanoliflerde PEDOT oranı ile iletkenliğin değiştiği ve en yüksek değer olan 0,62 S/cm değerinin elde edildiği görülmüştür.

Çizelge 4.3. Nanoliflerin iletkenlik değerleri

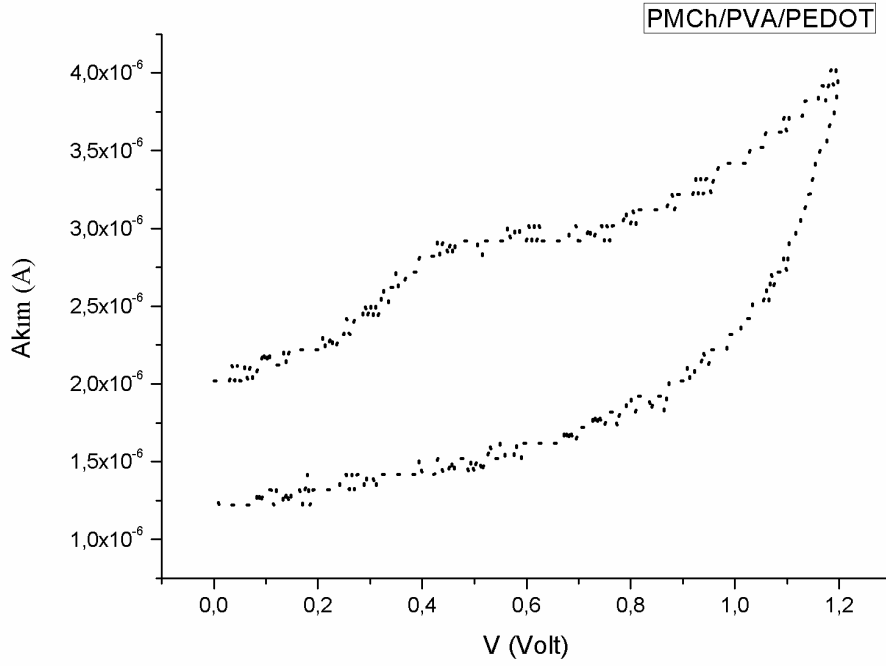
	İletkenlik değeri (S/cm)
Ch/PVA/PEDOT (1:1:1)	$1,99 \times 10^{-3}$
PMCh/PVA/PEDOT (1:1:1)	$3,26 \times 10^{-3}$
PMCh/PVA/PEDOT (2:1:1)	$1,39 \times 10^{-3}$
PMCh/PVA/PEDOT (3:1:1)	0,62

Şekil 4.25. ve Şekil 4.26.'da Ch/PVA/PEDOT ve PMCh/PVA/PEDOT nanoliflerinin 0- 1,14 V aralığındaki Akım- Potansiyel (I-V) davranışları görülmektedir. Ch/PVA/PEDOT'un (Şekil 4.25.) dönüşümlü voltamogramı 0,44 V'da yükseltgenme akımı göstermektedir. Doping olayına karşılık gelen yükseltgenme piki ITO elektrot üzerindeki nanolifin iletken yapıya sahip olduğunu göstermektedir.



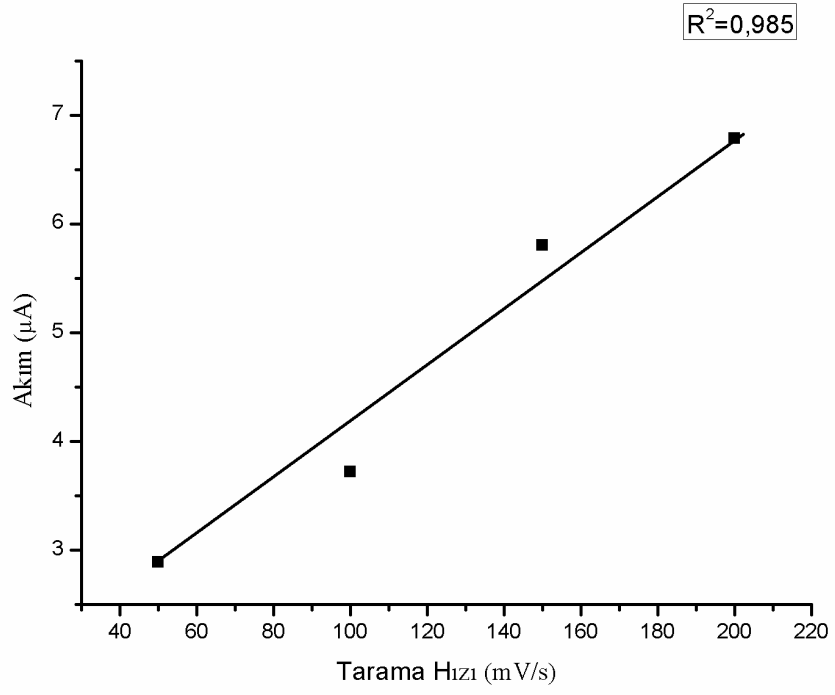
Şekil 4.25. Ch/PVA/PEDOT nanoliflerinin 50 mV/s tarama hızındaki voltamogramları (25 °C, 0,1 M LiClO₄, ACN)

PMCh/PVA/PEDOT sistemi ise (Şekil 4.26.), yine benzer elektroaktivite davranışı göstermektedir. Yükseltgenme potansiyeli 0,51 V'da gözlenmiştir. Ch ve PMCh'ın elektroaktivitelerini yükseltgenme akımları ile karşılaştırdığımızda akım değerlerinin sırasıyla $5,54 \times 10^{-5}$ ve $2,84 \times 10^{-6}$ olarak bulunmuştur. Her iki nanolif sisteminde Akım- Potansiyel çalışmalarında elektroaktivite göstermiştir.



Şekil 4.26. PMCh/PVA/PEDOT nanoliflerinin 50 mV/s tarama hızındaki voltamogramları (25 °C, 0,1 M LiClO₄, ACN)

Şekil 4.27.'de ITO cam elektrot üzerine kaplanan (1:1:1) oranındaki PMCh/PVA/PEDOT nanoliflerinin 0,1 M LiClO₄ çözeltisindeki tarama hızı- akım değişim grafikleri görülmektedir. Tarama hızının 50'den 200 mV/s değerine artması ile yükseltgenen akım değerlerinin arttığı ve nanolif elektrotun kararlı bir elektroaktiviteye sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.27. PMCh/PVA/PEDOT nanolifinin farklı tarama hızlarındaki maksimum akım değerleri

5. SONUÇLAR

1. Kitosan molekülü (Ch) Rf- hidrazin plazmasıyla muamele edildi. Yapıdaki serbest amin gruplarının arttığı floresans etiketleme, FTIR, TGA ve elementel analiz sonuçlarında görüldü.
2. SEM fotoğrafları ve X-ışını analizlerine göre plazma muamelesinden sonra Ch molekülünün morfolojisinin çok fazla bozulmadığı, sadece yüzey pürüzlülüğünün arttığı ve kristal yapısının aynı kaldığı görüldü.
3. Plazma muamelesinden sonra Ch molekülünün gram-pozitif bakterilere karşı antibakteriyel etkisinin arttığı görüldü.
4. Polivinil alkol (PVA) çözeltisinin desteği ile Ch/PVA ve PMCh/PVA blendlerinin farklı hacimsel oranlarda elektroegirme sisteminde nanolifleri elde edildi. Lif morfolojisleri karşılaştırıldı. PMCh/PVA nanoliflerinin daha ince çapta ve tek tip yapıda olduğu görüldü.
5. Amonyum persülfat (APS) tuzu kullanılarak kimyasal polimerleşme ile Poli(3,4 Etilendioksitiyofen) (PEDOT) sentezlendi. FTIR analizlerinden PEDOT polimerinin karakteristik kimyasal bağlarını görüldü. TGA analizi ile PEDOT'un ısıl kararlılığı incelendi. PEDOT'un iletkenliği $\sigma = 6,357 \times 10^{-4}$ S/cm değerinde ölçüldü.
6. PEDOT çözeltisinin PVA ve Ch çözeltileriyle blendi oluşturuldu. Hacimsel olarak (1:1:1) oranında elde edilen Ch/PVA/PEDOT ve PMCh/PVA/PEDOT blendlerinin gram-pozitif bakterilere karşı etkinliği incelendi. PMCh/PVA/PEDOT blend çözeltisinin daha yüksek antibakteriyel özellikte olduğu görüldü.
7. Elektroegirme sisteminde nanoliflerinin üretilmesi için sabit derişimlerdeki PEDOT çözeltisinin PVA ve Ch çözeltisi ile blendleri oluşturuldu. Farklı hacimsel oranlarda ve farklı uzaklık mesafelerinden elde edilen Ch/PVA/PEDOT ve PMCh/PVA/PEDOT nanoliflerinin morfolojileri birbiriyle kıyaslandı. Benzer koşullarda PMCh'in yapıya katıldığı nanoliflerin daha ince çapta ve daha düzgün morfolojide olduğu görüldü.
8. PEDOT iletken polimer yapısının Ch/PVA/PEDOT ve PMCh/PVA/PEDOT nanolif yapısı içinde homojen dağıldığı EDS-haritalama görüntülerinde görüldü.

9. Dispers halde bulunan PEDOT:PSS çözeltisinin elektroğirme sisteminde hacimsel olarak (1:1:1) oranında Ch/PVA/PEDOT: PSS ve PMCh/PVA/PEDOT:PSS blend nanolifleri üretildi.

10. PEDOT'un Ch/PVA/PEDOT ve PMCh/PVA/PEDOT nanolif yapılarındaki varlığı FTIR, CV ve iletkenlik ölçümleri sonuçları ile desteklenmiştir.

11. Yapılan tez çalışmasında geliştirilen PMCh/PVA/PEDOT nanolif yapılarının biyosensör, süper kapasitör, gaz sensörü, enerji depolama gibi alanlarda aktif malzemeler olarak kullanılabilirlerdir.

6. KAYNAKLAR

- Adomaviciute, E., Rimvydas, M., 2007. The influence of applied voltage on poly (vinyl alcohol) (PVA) nanofibre diameter. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 15, 64–5.
- Agarwal, S., Wendorff, J. H., Greiner, A., 2008. Use of electrospinning technique for biomedical applications. *Polymer*, 49, 5603–5621.
- Ahn, Y.C., Park, S.K., Kim, G.T., Hwang, Y.J., Lee, C.G., Shin, H.S., 2006. Development of high efficiency nanofilters made of nanofibers. *Current Applied Physics*, 6, 1030–5.
- Alipour, S.M., Nouri, M., Mokhtari, J., Bahrami, S. H., 2009. Electrospinning of poly(vinyl alcohol)–water-soluble quaternized chitosan derivative blend. *Carbohydrate Research*, 344, 2496–2501.
- Aqil, A., Vasseur, S., Duguet, E., Passirani, C., Benoît, J.P., Roch, A., Müller, R., Jérôme, R., Jérôme C., 2008. PEO coated magnetic nanoparticles for biomedical application. *European Polymer Journal*, 44, 10, 3191-3199.
- Baji, A., Mai, Y.W. Wong, S.C., Abtahia, M., Chen, P., 2010. Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties. *Composites Science and Technology*, 70, 703–718.
- Bhardwaj, N., Kundu, S.C., 2010. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 28, 325–347.
- Bhattacharai, N., Edmondson, D., Veiseh, O., Matsen, F.A., Zhang M. 2005. Electrospun chitosan-based nanofibers and their cellular compatibility. *Biomaterials*, 26, 6176–84.
- Bolin, M.H., Svennersten, K., Wang, X., Chronakis, I. S., Richter-Dahlfors, A., Jager, E. W.H., Berggren, M., 2009. Nano-fiber scaffold electrodes based on PEDOT for cell stimula. *Sensors and Actuators B*, 142, 451–456.
- Burger, C., Hsiao, B.S., Chu, B., 2006. Nanofibrous marterials and their applications. *Annual Review of Materials Research*, 36, 333–68.
- Cao, G., 2004. *Nanostructures and Nanomaterials Synthesis, Properties and Applications*. London, Imperial College Press, 1-86094-415-9, 419. London.
- Chakraborty, S., Liao, I.C., Adler, A., Leong, K.W., 2009. Electrohydrodynamics: A facile technique to fabricate drug delivery systems. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 61, 1043–1054.

- Chen, Z.G., Wang, P.W., Wei, B., Moa, X.M., Cui, F.Z., 2010. Electrospun collagen–chitosan nanofiber: A biomimetic extracellular matrix for endothelial cell and smooth muscle cell. *Acta Biomaterialia*, 6, 372–382.
- Choi, J., Lee, J., Choi, J., Jung, D., Shim, S.E., 2010. Electrospun PEDOT:PSS/PVP nanofibers as the chemiresistor in chemical vapour sensing. *Synthetic Metals*, 160, 1415–1421.
- Choi, J.W., Han, M. G., Oh S.G., Im, S. S., 2004. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanoparticles prepared in aqueous DBSA solutions. *Synthetic Metaterials*, 141, 293.
- Daşdemir, M., 2006. Electrospinning of Thermoplastic Polyurethane (TPU) For Producing Nanofibers. *Textile Engineering University of Gaziantep, Yüksek Lisans tezi*, 107, Gaziantep.
- Doshi, J., Reneker, D.H., 1995. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *Journal of Electrostatics*, 35, 151–160.
- Duan, B., Yuan, X., Zhu, Y., Zhang, Y., Li, X., Zhang, Y., 2006. A nanofibrous composite membrane of PLGA-chitosan/PVA prepared by electrospinning. *European Polymer Journal*, 42, 2013–22.
- Endres, H.N., Johnson, J.A.C., Ross, C.A., Welp, J.K., Etzel, M., 2003. Evaluation of anion-exchangemembrane for the purification of plasmid DNA. *Biotechnology and Applied Biochemistry*, 37, 259–66.
- Fong, H., Chun, I., Reneker, D.H., 1999. Beaded nanofibers formed during electrospinning, *Polymer*, 40, 16, 4585-4592.
- Formhals, A., 1934. Process and apparatus for preparing artificial threads. U.S. Patent No. 1, 975, 504.
- Gao, F., Lu, Q., Pang, H., Komarneni, S., 2009. Sandwich-Type Polymer Nanofiber Structure of Poly(furfuryl Alcohol): An Effective Template for Ordered Porous Films. *Journal of Physical Chemistry B*, 113, 12477–12481
- Geng, X., Kwon, O. H., Jang, J., 2005. Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution. *Biomaterials*, 26, 5427–5432.
- Gümüş, T., 2009. Design and manufacture of polimeric nanofiber membranes via electrospinning Method. *İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans tezi*, 157, İstanbul.
- Hartgerink, J.D., Beniash, E., Stupp, S.I., 2002. Peptide-amphiphile nanofibers: a versatile scaffold for the preparation of self-assembling materials. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99, 5133–5138.

- Hatiboğlu, B., 2006. Mechanical Properties of Individual Polymeric Micro and Nano Fibers Using Atomic Force Microscopy (AFM). Yüksek Lisans tezi, 128, North Carolina State University.
- He, Y., Zhang, T., Zheng, W., Wang, R., Liu, X., Xia, Y., Zhao, J., 2010. Humidity sensing properties of BaTiO₃ nanofiber prepared via electrospinning. *Sensors and Actuators B*, 146, 98–102.
- Heywang, G., Jonas, F., 1992. Poly(alkylenedioxythiophene)s - new, very stable conducting polymers. *Advanced Materials*, 4, 116–118.
- Homoyoni H, Ravandi SAH, Valizadeh M. Electrospinning of chitosan nanofibers: processing optimization. *Carbohydr Polym* 2009;77:656–61.
- Huang, X.J., Ge, D., Xu, Z.K., 2007. Preparation and characterization of stable chitosan nanofibrous membrane for lipase immobilization. *European Polymer Journal*, 43, 3710
- Huang, Z.M., Zhang, Y.Z., Kotaki, M., Ramakrishna, S., 2003. A Review on Polymer Nanofibers by Electrospinning and Their Applications in Nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 63, 15, 2223-2253.
- Im, S.G., Olivetti, E.A., Gleason, K.K., 2007. Systematic control of the electrical conductivity of poly (3,4-ethylenedioxythiophene) via oxidative chemical vapor deposition (oCVD). *Surface & Coatings Technology*, 201, 9406–9412.
- Jayakumar, R., Prabakaran, M., Kumar, P.T. S., Nair, S.V., Tamura, H., 2011. Biomaterials based on chitin and chitosan in wound dressing applications. *Biotechnology Advances*, 29, 322–337.
- Jeong, E.H., Yang, J., Youk, J.H., 2007. Preparation of polyurethane cationomer nanofiber mats for use in antimicrobial nanofilter applications. *Materials Letters*, 61, 3991–4.
- Jia, Y-T., Gong, J., Gu, X.H., Kim, H.Y., Dong, J., Shen, X-Y., 2007. Fabrication and characterization of poly (vinyl alcohol)/chitosan blend nanofibers produced by electrospinning method. *Carbohydrate Polymers*, 67, 403–409.
- Jing, A., Xiaoyan, Y., Qingzhi, L., Desong, W., 2010. Preparation of chitosan-graft-(methyl methacrylate)/Ag nanocomposite with antimicrobial activity. *Polymer International*, 59, 62–70.
- Kanawung, K., Panitchanapan, K., Puangmalee, S., Utok, W., Kreua, O.N., Rangkupan, R., 2007. *Polymer Journal*, 39, 4, 369–78.
- Kenawy, E.R., Bowlin, G.L., Mansfield, K., Layman, J., Simpson, D.G., Sanders, E.H., 2002. *Journal of Controlled Release*, 81, 57–64.

- Kienzle-Sterzer, C.A., Rodriguez-Sanchez, D., Ma, C., 1982. Dilute solution behavior of a cationic polyelectrolyte. *Applied Polymer Science*, 27, 4467–70.
- Klaykruayat, B., Siralermukul, K., Srikulkit, K., 2010. Chemical modification of chitosan with cationic hyperbranched dendritic polyamidoamine and its antimicrobial activity on cotton fabric. *Carbohydrate Polymers*, 80, 197–207.
- Kozanoğlu, G.S., 2006. Elektrosponing Yöntemi İle Nanolif Üretim Teknolojisi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans tezi, 161, İstanbul.
- Kriegel, C., Kit, K.M., McClements, D.J., Weiss, J., 2009a. Electrospinning of chitosan-poly(ethylene oxide) blend nanofibers in the presence of micellar surfactant solutions. *Polymer*, 50, 189–200.
- Kriegel, C., Kit, K.M., McClements, D.J., Weiss, J., 2009b. Influence of surfactant type and concentration of electrospinning of chitosan-poly(ethylene oxide) blend nanofibers. *Food Biophysics*, doi:10.1007/s11483-009-9119-6.
- Laforgue, A., 2011. All-textile flexible supercapacitors using electrospun poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanofibers. *Journal of Power Sources*, 196, 559–564.
- Lee, K.H., Kim, H.Y., Bang, H.J., Jung, Y.H. and Lee, S.G., 2003. The change of bead morphology formed on electrospun polystyrene fibers. *Polymer*, 44, 14, 4029-4034.
- Lee, K.Y., Jeong, L., Kang, Y.O., Lee, S.J., Park, W.H., 2009. Electrospinning of polysaccharides for regenerative medicine. *Advanced Drug Delivery Reviews* 61, 1020–1032.
- Li, D., Xia, Y., 2004. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel. *Advanced Materials*, 16, 1151–70.
- Li, L., Hsieh, Y.L., 2006. Chitosan bicomponent nanofibers and nanoporous fibers. *Carbohydrate Research*, 341, 374–81.
- Li, L.H., Deng, J.C., Deng, H.R., Liu, Z.L., Li, X.L., 2010. Preparation, characterization and antimicrobial activities of chitosan/Ag/ZnO blend films. *Chemical Engineering Journal*, 160, 378–82.
- Liao, H., Qi, R., Shen, M., Cao, X., Guo, R., Zhang, Y., Shi. *Colloids X*, 2011. Improved cellular response on multiwalled carbon nanotube-incorporated electrospun polyvinyl alcohol/chitosan nanofibrous scaffolds. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 84, 528–535.
- Lim, S.K., Hwang, S-H., Chang, D., Kim, S., 2010. Preparation of mesoporous In₂O₃ nanofibers by electrospinning and their application as a CO gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 149, 28–33.

- Liu, Y., Liu, H., Qian, J., Deng, J., Yu, T., 1996. Feature of an amperometric ferrocyanide-mediating H₂O₂ sensor for organic-phase assay based on regenerated silk fibroin as immobilization matrix for peroxidase. *Electrochimica Acta*, 41, 77–82.
- Lu, S.Y., Gao, W.J., Gu, H.Y., 2008. Construction, application and biosafety of silver nanocrystalline chitosan wound dressing. *Burns*, 34, 623–8.
- Luo, C., Zhang, Y., Zeng, X., Zeng, Y., Wang, Y., 2005. The role of poly(ethylene glycol) in the formation of silver nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 288, 444–8.
- Mi, F.L., Wu, Y.B., Shyu, S.S., Chao, A.C., Lai, J.Y., Su, C.C., 2003. Asymmetric chitosan membranes prepared by dry/wet phase separation: a new type of wound dressing for controlled antibacterial release. *Journal of Membrane Science*, 212, 237–54.
- Min, B.M., Lee, S.W., Lim, J.N., You, Y., Lee, T.S., Kang, P.H., Park, W.H., 2004. Chitin and chitosan nanofibers: electrospinning of chitin and deacetylation of chitin nanofibers. *Polymer*, 45, 7137–7142.
- Nasir, N. F. M., Zain, N. M., Raha, M. G., Kadri, N. A., 2005. Characterization of Chitosan-poly (Ethylene Oxide) Blends as Haemodialysis Membrane. *American Journal of Applied Sciences*, 1578–1583.
- Neto, C. G. T., Giacometti, J. A., Jobb, A. E., Ferreira, F. C., Fonseca, J. L. C., Pereira, M. R., 2005. Thermal Analysis of Chitosan Based Networks. *Carbohydrate Polymers*, 62, 97–103.
- Ogino, A., Král, M., Yamashita, M., Nagatsu, M., 2008. Effects of low-temperature surface-wave plasma treatment with various gases on surface modification of chitosan. *Applied Surface Science*, 255, 2347–2352.
- Ohkawa, K., Cha, D., Kim, H., Nishida, A., & Yamamoto, H. (2004). Electrospinning of chitosan. *Macromolecular Rapid Communications*, 25, 1600–1605.
- Ojha, S.S., Stevens, D.R., Hoffman, T.J., Stano, K., Klossner, R., Scott, M.C., 2008. Fabrication and characterization of electrospun chitosan nanofibers formed via templating with polyethylene oxide. *Biomacromolecules*, 9, 2523–9.
- Özdoğan, E., Demir, A., Seventekin, N., 2006. Nanoteknoloji ve tekstil uygulamaları. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 3, 159-168.
- Park, W. H., Jeong, L., Yoo, D. I., Hudson, S., 2004. Effect of chitosan on morphology and conformation of electrospun silk fibroin nanofibers. *Polymer*, 45, 21, 7151–7157.

- Paul, W., Sharma, C.P., 2004. Chitin and alginates wound dressings: a short review. *Trends in Biomaterials & Artificial Organs*, 18, 18–23.
- Pearse, R. W. B.; Gaydon, A. G., 1976. *The Identification of Molecular Spectra*, 4th ed.; Chapman and Hall: New York.
- Pillai, C.K.S., Paul, W., Sharma, C.P., 2009. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Progress in Polymer Science*, 34, 641–678.
- Pintoa, N. J., Riveraa, D., Melendez, A., Ramosa, I., Limb, J.H., Johnson, A.T. C., 2011. Electrical response of electrospun PEDOT-PSSA nanofibers to organic and inorganic gases. *Sensors and Actuators B Chem.* doi:10.1016/j.snb.2011.02.053.
- Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W.E., Yong, T., Ma, Z., Ramaseshan, R., 2006. Electrospun nanofibers: solving global issues. *Materials Today*, 9, 40–50.
- Reneker, D.H., Yarin, A.L., Fong, H., Sureeporn, K., 2000. Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning. *Journal of Applied Physics*, 87, 4531–47.
- Rodrigues, A.P., Sanchez, E.M.S., daCosta, A.C., Moraes, A.M., 2008. The influence of preparation conditions on the characteristics of chitosan-alginate dressings for skin lesions. *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 2703–10.
- Shin, Y.M., Hohman, M.M., Brenner, M.P., Rutledge, G.C., 2001. Experimental characterization of electrospinning: the electrically forced jet and instabilities. *Polymer*, 42, 9955–67.
- Stevens M. M., George J. H., 2005. Exploring and engineering the cell surface interface. *Science*, 310, 1135–1138.
- Sudarshan, N. R., Hoover, D. G., Knorr, D., 1992. Antibacterial action of chitosan. *Food Biotechnology*, 6, 257–272.
- Suzuki, A., Aoki, K., 2008. Biodegradable poly(L-lactic acid) nanofiber prepared by a carbon dioxide laser supersonic drawing. *European Polymer Journal*. 44, 2499–2505.
- Süprüren G., Kanat, E., Çay, A., Kırcı, T., Gülmser, T., Tarakçıoğlu, I., 2007. Nanolifler (Bölüm 2). *Tekstil ve Konfeksiyon*, 2, 83-89.
- Qi, L., Xu, Z., Jiang, X., Hu, C., Zou, X., 2004. Preparation and antibacterial activity of chitosan nanoparticles. *Carbohydrate Research*, 339, 2693–2700.

- Taylor, G.I., 1969. Electrically Driven Jets. *Journal of Mathematical Physics*, (1934–1990), 313, 453-75.
- Teeters, M.A., Conrardy, S.E., Thomas, B.L., Root, T.W., Lightfoot, E.N., 2003. Adsorptive membrane chromatography for purification of plasmid DNA. *Journal of Chromatography A*, 989, 165–73.
- Tian, F., Liu, Y., Hu, K., Zhao, B., 2004. Study of the depolymerization behavior of chitosan by hydrogen peroxide *Carbohydrate Polymers*, 57, 31–37.
- Torres-Giner, S., Gimenez, E., Lagaron, J.M., 2008. Characterization of the morphology and thermal properties of Zein Prolamine nanostructures obtained by electrospinning. *Food Hydrocoll*, 22, 601–14.
- Torres-Giner, S., Ocio, M.J., Lagaron, J.M., 2008. Development of active antimicrobial fiber based chitosan polysaccharide nanostructures by electrospinning. *Engineering in Life Sciences*, 8, 303–14.
- Uygun, A., Kiristi, M., Oksuz, L., Manolache, S., Ulusoy, S., 2011. RF hydrazine plasma modification of chitosan for antibacterial activity and nanofiber applications. *Carbohydrate Research*, 346, 259–265.
- Üstündağ, G.C., 2009. Elektrospining Yöntemi İle Biyomedikal Kullanıma Yönelik Nanolif Yüzey Üretimi ve Uygulaması. Uludağ Üniversitesi, Yüksek Lisans tezi, 195, Bursa.
- Wanichapichart, P., Sungkum, R., Taweepreda, W., Nisoa, M., 2009. Characteristics of chitosan membranes modified by argon plasmas. *Surface & Coatings Technology*, 203, 2531–2535.
- Wen, Y., Xu, J., He, H., Lu, B., Li, Y., DongWen, B., 2009. Electrochemical polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene in aqueous micellar solution containing biocompatible amino acid-based surfactant. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 634 (2009) 49–58.
- Xu, H., Ma, L., Shi, H., Gao, C., Han, C., 2007. Chitosan-hyaluronic acid hybrid film as a novel wound dressing: in vitro and in vivo studies. *Advances in Polymer Technology*, 18, 869–75.
- Xu, Q., Li, Y., Feng, W., Yuan, X., 2010. Fabrication and electrochemical properties of polyvinyl alcohol/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) ultrafine fibers via electrospinning of EDOT monomers with subsequent in situ polymerization. *Synthetic Metals*, 160, 88–93.
- Venugopal, J., Low, S., Choon, A.T., Ramakrishna, S., 2008. Interaction of cells and nanofiber scaffolds in tissue engineering. *Journal of Biomedical Materials Research Part B*, 84, 34–48.

- Vicentini, D.S., Smania Jr, A., Laranjeira, M.C.M., 2010. Chitosan/poly (vinyl alcohol) films containing ZnO nanoparticles and plasticizers. *Materials Science and Engineering C*, 30, 503–8.
- Yarin, A.L., Koombhongse, S., Reneker, D.H., 2001. Bending instability in electrospinning of nanofibers. *Journal of Applied Physics*, 89, 3018–26.
- Yavuz, A. G., Uygun, A., Bhethanabotla, V. R., 2008. Substituted polyaniline/chitosan composites: Synthesis and characterization. *Carbohydrate Polymers*, 75, 448–453.
- Yi, H., Wu, L-Q., Bentley, W.E., Ghodssi, R., Rubloff, G.W., Culver, J.N., 2005. Biofabrication with chitosan. *Biomacromolecules*, 6, 2881–94.
- Zhang, C., Yuan, X., Wu, L., Han, Y., Sheng, J., 2005a. Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats. *European Polymer Journal*, 2005a, 41, 423–32.
- Zhan, L., Song, Z., Zhang, J., Tang, J., Zhan, H., Zhou, Y., Zhan C., 2008. PEDOT: Cathode active material with high specific capacity in novel electrolyte system. *Electrochimica Acta* 53 (2008) 8319–8323.
- Zhang, L., Menkhaus, T.J., Fong, H., 2008. Fabrication and bioseparation studies of adsorptive membranes/felts made from electrospun cellulose acetate nanofibers. *Journal of Membrane Science*, 319, 176–84.
- Zhang, S., Hou, J., Zhang, R., Xu, J., Nie, G., Pu, S., 2006. Electrochemical polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene in aqueous solution containing N-dodecyl- β -D-maltoside. *European Polymer Journal*, 42, 149–160.
- Zhang, Y., Lim, C.T., Ramakrishna, S., Huang, Z.M., 2005b. Recent development of polymer nanofibers for biomedical and biotechnological applications. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 16, 933–46.
- Zhang, Y.Q., 1998. Natural silk fibroin as a support for enzyme immobilization. *Biotechnology Advances*, 16, 961–71.
- Zhang, Y.Q., Zhu, J., Gu, R.A., 1998. Improved biosensor for glucose based on glucose oxidase-immobilized silk fibroin membrane. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 75, 215–33.
- Zheng, H., Du, Y. M., Yu, J. H., Huang, R. H., Zhang, L. N., 2001. Preparation and characterization of chitosan/poly(vinyl alcohol) blend fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 80, 13, 2558–2565.

- Zhou, Y., Yang, D., Chen, X., Xu, Q., Lu, F., Nie, J., 2008. Electrospun water-soluble carboxyethyl chitosan/poly(vinyl alcohol) nanofibrous membrane as potential wound dressing for skin regeneration. *Biomacromolecules*, 9, 349–54.
- Zong, X. H., Kim, K. S., Fang, D. F., Ran, S. F., Hsiao, B. S., Chu, B. J., 2002. Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *Polymer*, 43, 16, 4403–4412.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Melek Kırıştı

Doğum Yeri ve Yılı: şişli/ İstanbul, 08.12.1985

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dili: İngilizce



Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Beşiktaş Lisesi (2000 - 2003)

Lisans : Suleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
(2005 – 2009)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl:

Isparta Devlet Hastanesi Biyokimya ve Patoloji Laboratuvarı 8 Haftalık yaz pratiği
(2006)

Gülbirlik- Rosense (Isparta) 2 Haftalık yaz pratiği (2008)

Internship student at Faculty of Chemistry University of Warsaw June- September
2010 Warsaw/Poland.

SDÜ Senirkent MYO, 2 dönem sözleşmeli Öğretim Görevlisi (2009-2010)

SDÜ Yalvaç MYO, 1 dönem (güz dönemi) sözleşmeli Öğretim Görevlisi (2010-
2011)

SDÜ Güzel Sanatlar Fakültesi, Tekstil ve Moda Tasarımı Bölümü 1 dönem (bahar
dönemi) sözleşmeli Öğretim Görevlisi (2011-2011)

Bilimsel Çalışmalar:

Kongre ve Sempozyumlar:

1. Kırıştı M. ,Uygun A. , Oksuz L. , Manolache S. , 2010, “Kitosanın Rf Plasma İle Modifikasyonu ve Elektrospin İle Nanofiberlerinin Hazırlanması” 3. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi ve Sergisi, 12-14 Mayıs 2010, Kocaeli Üniversitesi- Kocaeli.
2. Kırıştı M. , 2010, “Türkiye’de Üzüm üretimi ve Isparta (Senirkent) Örneği”, Isparta Değerleri ve Değer Yaratma Potansiyeli Sempozyumu (IDPS), 26 Nisan- 3 Mayıs 2010, SDÜ- Isparta.
3. Can, Ö., Karakan, G., Kırıştı , M. “Application Areas of Nanotechnology in Textile Industry; An Example of Nano-Filtration” 6th Nanoscience and Nanotechnology Conference (NanoTR-VI) 15-18 June 2010, Çeşme-İzmir.
4. Uygun, A.; Kiristi, M; Oksuz, L; Manolache, S; Ulusoy, S. “RF Hydrazine-Plasma Modification of Chitosan for Antibacterial and Nanofiber Applications” 20th Polymer Networks Group Meeting, 29 August- 2 Sept. 2010, Goslar, Germany.
5. Kiristi, M; Uygun, A.; Oksuz, L. “Nanofibers of Rf- Plasma Modified Chitosan/Conducting Polymer” Nanocomposite 2011 Conference and Training School 7 – 10 June 2011, Paris-Est, Creteil University, France.

Bilimsel Makaleler:

1. Uygun, A.; Kiristi, M; Oksuz, L; Manolache, S; Ulusoy, S. RF hydrazine plasma modification of chitosan for antibacterial activity and nanofiber application. Carbohydrate Research 346 (2011) 259–265.
2. Melek Kiristi, Aysegul Uygun, Edition of Book on Engineering Polymers- Volume 2, Book on Engineering and Specialty Thermoplastics: Nylons, Chapter 7, Polyanilines, Scrivener Publishing and John Wiley and Sons Ltd., 2011, in press.