

ELEKTRO ÇEKİM YÖNTEMİ İLE ALGİNAT İÇEREN NANOLIFLİ YÜZEY ÜRETİMİ VE ÇAPRAZ BAĞLAMA İŞLEMİ İLE SUYA DAYANIKLI HALE GETİRİLMESİ

Gökçe COŞKUN ÜSTÜNDAĞ
Esra KARACA

Uludağ Üniversitesi Müh.–Mim. Fak. Tekstil Müh. Bölümü

ÖZET

Alginatın benzersiz özellikleri nanolifli yüzeylerin fonksiyonel özellikleri ile birleştiğinde, özellikle biyomedikal alanda gelişmiş ürünlerin üretilmesi mümkündür. Bu çalışmada, rijit bir polimer olan sodyum alginatın esnek poli(vinil alkol) polimeri ile karışımından elektro çekim* yöntemi ile nanolifli yüzey elde edilmiştir. Yapılarındaki hidroksil grupları nedeni ile karışımı oluşturan her iki polimer için de su, çözücü özelliği gösterdiğinden, elde edilen nanolifli yüzeyin suya dayanımı oldukça düşük olmuştur. Nanolifli yüzeyin pratik uygulamalarını kolaylaştırmak amacıyla suya dayanım özelliğini geliştirmek için, gluteraldehit/hidroklorik asit/aseton karışımı içerisinde çapraz bağlama işlemi uygulanmıştır. Çapraz bağlama işlemi öncesi ve sonrasında, nanolifli yüzey taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizine tabi tutulmuş ve ortalama lif çapları hesaplanmıştır. Ayrıca, yüzeye su emicilik ve suya dayanım testleri uygulanmıştır. Sonuçlar; çapraz bağlama işlemi ile yüzeyin su emicilik özelliğinin azaldığını ancak, lifli yapının deformasyona uğramadan nanolifli yüzeyin suya dayanıklı hale geldiğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektro çekim, nanolif, alginat, çapraz bağlama

PRODUCTION OF ELECTROSPUN NANOFIBROUS MAT CONTAINING ALGINATE AND PROVIDING OF WATER RESISTANCE WITH CROSSLINKING

ABSTRACT

It is possible that improved products for biomedical applications can be produced by combining unique properties of alginate with functional properties of electrospun nanofibers. In this study, nanofibrous mat was produced from blend of rigid sodium alginate polymer and flexible poly(vinyl alcohol) polymer via electrospinning. Water has a solvent effect on both polymers because of hydroxyl groups in their structure. So, the water resistance of the nanofibrous mat produced from these polymers was fairly low. In gluteraldehyd/hydrochloric acid/acetone solution, a crosslinking was applied to improve water resistance of nanofibrous mat for its facilitating practical usage. Before and after the crosslinking process, nanofibrous mat was analyzed using Scanning Electron Microscope (SEM) and then average fiber diameter was determined. Also, water absorbency and water resistance properties of the mat were tested. The results indicated that water absorbency property of the mat was decreased with the crosslinking application. However, the nanofibrous mat was become resistant to water without any deformation of nanofibrous structure.

Keywords: Electrospinning, nanofiber, alginate, crosslinking

*yazarlar tarafından “electrospinning” ifadesinin karşılığı olarak tercih edilmiştir.

1. GİRİŞ

Tekstilde nanoteknoloji uygulamaları, tekstil ürünlerinde performans artırma ve yeni fonksiyonlar kazandırmayı amaçlamaktadır. Ürüne istenen özelliklerin kazandırılmasında en kalıcı ve etkili olanı lif ölçeğinde yapılan uygulamalardır.

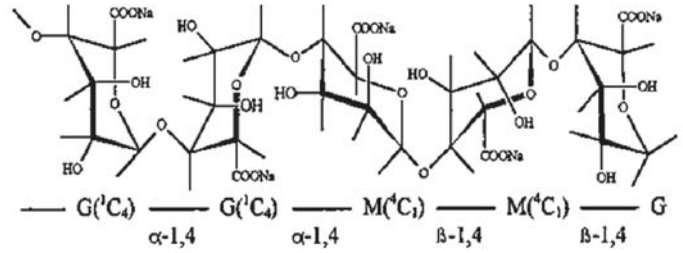
Nanolifler, su geçirmezlik, buruşmazlık ve leke tutmazlık gibi performans özelliklerinde artış, yüksek gözeneklilik, gözenek boyutlarının kontrol imkanı, yumuşak ve iyi bir tutum, çok yüksek spesifik yüzey alanı ve düşük özgül ağırlık göstermesi nedeni ile pek çok uygulama alanında avantaj sağlamaktadır. Bu özellikleri sayesinde, doku mühendisliği, kontrollü ilaç salınımı, medikal protezler, kanamayı durduran ürünler gibi biyomedikal uygulamaların yanı sıra, filtrasyon, kompozit, elektrik ve optik, koruyucu giysi, kozmetik ve tarım uygulamalarında kullanım alanı bulmaktadır [1-3].

Sıvı polimerin elektriksel olarak yüklenmesi ve topraklanmış bir toplayıcı üzerinde dağılık halde nanoliflerin konumlanması esasına dayanan elektro çekim yöntemi, bilinen en yeni ve en etkin nanolif üretim tekniğidir. Bu yöntemle, pek çok polimerden çapları 3 nm'den 1 mikron ve üzerine kadar değişen kalınlıklarda sürekli nanoliflerin başarıyla elde edilmesi mümkündür [4-7]. Hemen hemen bütün çözünebilir veya eriyebilen doğal ve sentetik polimere, polimer alaşımlarına, metal ve seramiklere başarıyla uygulanabilen elektro çekim yöntemi, ucuz ve basit bir nanolif üretim tekniği olarak avantaj sağlamasına karşın kontrol edilebilirliği oldukça güç bir süreçtir. Çünkü prosese etki eden pek çok teknik parametre bulunmaktadır. Elektro çekim prosesi ve bu prosesten elde edilen nanoliflerin yapısı ve morfolojisi; çözelti özellikleri, proses koşulları ve ortam koşulları olmak üzere üç ana başlıkta toplanan bu parametrelerle doğrudan ilişkilidir [8-10].

Elektro çekim yöntemi ile ilgili yapılan bilimsel yayınların önemli bir bölümünü, prosesle, çözeltiyle ve çevreyle ilgili parametrelerin jet oluşumu, lif çapı ve yüzey özelliklerine etkileri üzerine yapılan çalışmalar oluşturmaktadır [8, 11-15]. Pek çok çalışma ise, poliüretan [16], kollajen [17], kitin [18], kitosan/kollajen [19], selüloz [20], poli(vinil alkol) [21], poli(metil metakrilat) [22], poliamid 6 [23] ve diğer nanolif üretme tekniklerinde kullanılabilen tüm polimerlerin elektro çekim için uygun olduğunu göstermiştir. Literatürde elektro çekim yöntemi ile nanolif üretimi ve bunların uygulama alanları hakkında genel çalışmalar olduğu gibi, spesifik uygulama alanlarına yönelik ayrıntılı çalışmalar da mevcuttur. Yapılan çalışmalar, nanoliflerin filtrasyon [24-25], kompozit [7, 26] ve biyomedikal [19, 27-29] gibi uygulama alanlarında kullanımının mümkün ve avantajlı olduğunu göstermektedir.

Alginat, kahverengi deniz yosunlarından elde edilen doğal bir polisakkarittir ve bu yosunların hücre duvarlarında,

alginik asidin kalsiyum, magnezyum ve sodyum tuzları olarak bulunmaktadır. Alginatın kalsiyum ve magnezyum tuzları suda çözünmezken, sodyum tuzu suda çözünmektedir [30]. Polimerik yapısının -L-guluronic asit (G) ve -D-mannuronic asit (M) olmak üzere iki tip monomer asitten oluşması dolayısıyla ile sodyum alginatın yapısı, blok kopolimer olarak tanımlanmaktadır (Şekil 1) [31].

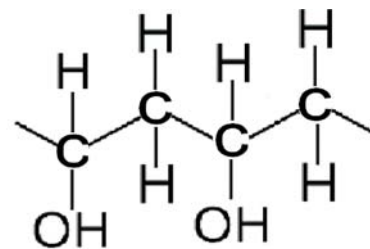


Şekil 1. Sodyum alginatın kimyasal formülü

Suda çözünmesi yanında mükemmel jelleşme özelliğine sahip olan sodyum alginat, 1881 yılında Stanford tarafından keşfedildiğinden beri, endüstride çok geniş kullanım alanı bulmuştur. Bu alanlara örnek olarak; gıda, tekstil baskıcılığı, kâğıt, eczacılık ve diğer pek çok yeni kullanım alanı gösterilebilir [31-32].

Alginatın benzersiz özellikleri elektro çekim yöntemiyle elde edilen nanolifli yüzeylerin fonksiyonel özellikleri ile birleştiğinde, özellikle biyomedikal alanda, gelişmiş ürünlerin üretilmesi mümkündür. Ancak rijit ve polielektrolit özellikleri nedeniyle, sodyum alginatın saf halde elektro çekimi mümkün değildir. Bu sebeple, alginatın nanolif haline dönüştürülmesi için poli(vinil alkol) ve poli(etilen oksit) gibi suda çözünebilir sentetik polimerler ile karıştırılması gerekmektedir [33-35].

Poli(vinil alkol) (PVA), biyoyumlu ve biyobozunur bir yarı kristalin polimerdir ve çok iyi lifli materyal oluşturabilme yeteneği gösterir. Suda çözünebilir bir hidroksi polimer olan PVA (Şekil 2), çok iyi kimyasal dayanıma, fiziksel ve mekanik özelliklere ve esnekliğe sahiptir. Sulu ortamda mükemmel elektro çekilebilirlik gösterir ve moleküler seviyedeki hidrojen bağlanması sayesinde sodyum alginat ile çok güçlü etkileşime girer [3, 33].



Şekil 2. Poli(vinil alkol) polimerinin kimyasal formülü

Yapılan literatür araştırmasında, alginatın elektro çekimi ile ilgili oldukça az sayıda çalışma olduğu tespit edilmiştir. Lu ve arkadaşları [2]; sodyum alginat (NaAlg) çözeltisini polietilen oksit (PEO) ile farklı oranlarda karıştırarak elde ettikleri nanolifli yüzeylerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizlerini ve çekme mukavemeti testlerini gerçekleştirmiştir. Safi ve arkadaşları [33]; farklı konsantrasyonlarda ve karışım oranlarındaki NaAlg/PVA ve NaAlg/PEO çözeltilerini elektro çekime tabi tuttukları çalışmalarında; elde ettikleri yüzeylerin SEM ve FTIR analizlerini gerçekleştirerek konsantrasyon ve karışım oranının etkilerini incelemişlerdir. Benzer bir çalışmada Lee ve arkadaşları [3]; farklı karışım oranlarında NaAlg/PVA çözeltilerinin elektro çekiminden elde ettikleri yüzeylerin SEM ve FTIR analizlerini ve çekme mukavemeti testlerini gerçekleştirmişlerdir. Nie ve arkadaşlarının [34] alginatın saf halde elektro çekimi üzerine yaptıkları çalışmada; sodyum alginatın sulu çözeltisi hazırlanırken kosolvent olarak gliserol kullanılmış ve elde edilen çözelti, sabit proses şartlarında elektro çekime tabi tutulmuştur.

Alginat gibi polielektrolitler (iyonik polimerler) ve poli(vinil alkol) gibi iyonik olmayan diğer hidrofilik polimerlerin su içerisinde yüksek derecede şişme ve çözünme özellikleri, sulu uygulamalarda kullanımlarını sınırlamaktadır. Bu polimerlerin suya karşı dirençleri, kimyasal çapraz bağlama işlemi ile önemli ölçüde geliştirilebilir. Bu polimerlerde yer alan hidroksil ve karboksil grupları, suda çözünmeyen hidrofilik bir polimer elde etmek için çapraz bağlanabilir. Böylece, polimerin kimyasal ve termal stabilitesinin artması ve özellikle biyomedikal uygulamalarda kullanımları mümkün kılınabilir. Çapraz bağlanmış hidrofilik polimerin çapraz bağlama derecesi arttığında su içindeki şişmesi ve suyu absorbe etme özelliği azalmaktadır [36-38].

Bu çalışmada; sodyum alginat polimerinin sulu çözeltisi poli(vinil alkol) polimerinin sulu çözeltisi ile karıştırılarak, elektro çekim yöntemi ile nanolifli yüzey elde edilmiştir. Ardından, nanolifli yüzeyin pratik uygulamalarını kolaylaştırmak amacıyla suya dayanım özelliğini geliştirmek için uygun bir çapraz bağlama işlemi uygulanmıştır. Çapraz bağlama işleminin yüzey üzerindeki etkisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM), su

emcilik ve suya dayanım testleri ile analiz edilmiştir.

2.MATERYAL VE METOD

2.1.Materyal

Elektro çekim metodu ile alginat nanolifli yüzey elde edilmesi için gerçekleştirilen bu çalışmada, sodyum alginat (NaAlg) polimeri ($\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6$)_n, 700-900 cps viskoziteye sahip toz halde Cevalgum S1300 ticari markası ile Cargill'den temin edilmiştir. Ayrıca, elektro çekilebilirliği geliştirmek amacıyla NaAlg ile karıştırılmak üzere, 31.000-50.000 g/mol molekül ağırlığına sahip, suda çözünabilir poli(vinil alkol) (PVA) (CH_2CHOH)_n polimeri Sigma'dan temin edilmiştir.

2.2.Metod

2.2.1.Polimer Çözeltilerinin Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan polimerlerin konsantrasyonları ve her iki polimerin hacimsel karışım oranı daha önce gerçekleştirilen bir çalışmanın sonuçları [39] dikkate alınarak belirlenmiştir. Buna göre; toz haldeki NaAlg polimeri, saf su içerisinde 50°C sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda 6 saat karıştırılarak %1'lik konsantrasyonda homojen NaAlg çözeltisi elde edilmiştir. Elde edilen çözelti oda sıcaklığında bir gece boyunca bekletilmiştir. Toz PVA polimeri, saf su içerisinde 80°C sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda 6 saat karıştırılarak %9 konsantrasyonda homojen bir PVA çözeltisi elde edilmiş ve hazırlanan çözelti oda sıcaklığında bir gece dinlendirilmiştir.

%9 PVA ile %1 NaAlg çözeltilerinin 2/1 hacim oranında karıştırılması ile elde edilen PVA/NaAlg karışım çözeltisi, oda sıcaklığında 3 saat karıştırılarak homojen hale getirilmiş, ardından oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiştir.

Hazırlanan çözeltilere ait özellikler Tablo 1'de verilmiştir. Bu çözeltilerde, PVA içeriğine bağlı olarak, saf alginat çözeltisine göre daha yüksek viskozite, daha düşük iletkenlik ve yüzey gerilimi değerleri tespit edilmiştir. Bu değerler, çözeltinin elektro çekilebilirliği üzerinde önemli ölçüde etkilidir.

Tablo 1. Elektro çekim çözeltisinin özellikleri

Çözelti özelliği	2/1 %9 PVA / %1 NaAlg	%1 NaAlg
Yoğunluk (g/cm^3)	1.0155	1.0042
Viskozite (cp)	476.4	474.0
İletkenlik ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	1200	3250
pH	6.82	6.59
Yüzey gerilimi (mN/m)	53.42	57.46

2.2.2. Elektro Çekim İşlemi

Bu çalışmadaki nanolif üretimi, Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Laboratuvarı'nda kurulmuş olan elektro çekim ünitesi (Şekil 3) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Polimer çözeltisinden doğrudan nanolifli yüzey elde etmek için gerekli olan elektrik alan, MATSUSADA AU-50*1.2 DC yüksek voltaj güç kaynağı ile sağlanmıştır. Elektro çekim işlemi esnasında polimer çözeltisinin çekim bölgesine yeterince yavaş ve kontrollü beslenmesini sağlamak için besleme ünitesi olarak TOP-5300 model şırıngalı perfüzyon pompası kullanılmıştır. Nanoliflerin rastgele konumlanması amacıyla toplayıcı olarak 20 cm çapında dairesel alüminyum plaka tercih edilmiştir. Çözeltiyi çekim bölgesine besleyen bir düze vazifesini görmek üzere pirinç bir uç kullanılmıştır. Oluşacak yüzey üzerine olası çözelti damlamalarını önlemek için düze ile toplayıcı plaka karşılıklı konumlandırılmıştır. Üretimler, oda sıcaklığında ve normal atmosfer basıncı altında gerçekleştirilmiştir.

%1 konsantrasyonda NaAlg çözeltisinin %9 konsantrasyondaki PVA çözeltisi ile 2/1 hacim oranında karıştırılması ile elde edilen PVA/NaAlg çözeltisinden elektro çekim yöntemi ile nanolifli yüzey elde edilirken, bir dizi deneme sonrasında sabit tutulan parametreler ve değerleri Tablo 2'de verilmiştir.



Şekil 3. Üretim esnasında kullanılan elektro çekim ünitesi

Tablo 2. Alginat nanolifli yüzeyin üretim parametreleri

Uygulanan voltaj değeri	20 kV
Çözelti besleme hızı	1.2 ml/saat
Toplayıcı ile düze arasındaki mesafe	17 cm
Düze nin iç çapı	830 µm
Çekim çözeltisi miktarı	60 mL

2.2.3. Çapraz Bağlama İşlemi

Elektro çekim yöntemi ile nanolif haline getirilen PVA ve NaAlg polimerlerinin her ikisi de yapılarındaki hidroksil grupları nedeni ile oldukça hidrofilik özellik sergilerler. Su, her iki polimer için de çözücü etki göstermektedir. Dolayısı ile bu polimerlerden elde edilen nanolifli yüzeylerin suya dayanımı oldukça düşüktür. Bu nedenle, pratik uygulamalar için bu yüzeylerin suya dayanım özelliğinin geliştirilmesi gerekir. Yapılan literatür araştırmaları doğrultusunda [38-40-42], PVA ve NaAlg için ortak bir çapraz bağlayıcı olarak glüteraldehit (GA) belirlenmiştir. Ancak glüteraldehitin sulu çözeltileri, içerdiği su molekülleri nedeniyle, PVA ve sodyum alginat polimerlerinin çözünmesine sebep olacağından glüteraldehitin farklı bir çözücü içinde çözündürülmesi ihtiyacı doğmuştur. Bu amaçla, çapraz bağlama çözeltisinin PVA ve NaAlg'ı çözmeyen bir çözücü olan aseton ile hazırlanması yoluna gidilmiştir. Bu yöntemde, uygun pH değerini sağlamak için 0.05 M, %37'lik teknik hidroklorik asit (HCl) (Merck), çapraz bağlanmayı sağlayacak 0.15 M, %50'lik GA (OHC-C₃H₆-CHO) (EMS) ile karıştırılarak 58,08 g/mol molekül ağırlığına sahip aseton (CH₃COCH₃) (Merck) içerisinde çözündürülmüştür. Nanolifli yüzey, hazırlanan bu çözelti içerisine daldırılıp 24 saat süreyle oda sıcaklığında bekletilmiştir. Bu süre sonunda herhangi bir yapısal bozunmaya, jelleşmeye ya da çözünmeye uğramaksızın çapraz bağlanan nanolifli yüzey, GA artıklarının uzaklaştırılması ve nötralize edilmesi için, bir seri yıkama işleminden geçirilmiştir. Önce 5 dakika boyunca %99,5'lük etil alkol (C₂H₅OH) (Merck) ile muamele edilen yüzey daha sonra üç aşamalı olarak, 10,2 gramlık toz halde fosfat tamponunun 1 litre saf suya karıştırılarak hazırlandığı fosfat tamponu çözeltisinde çalkalanmış ve folyo üzerine alınarak 50°C sıcaklıkta Nüve FN-500 model etüvde 1 saat kurumaya bırakılmıştır.

2.2.4. Nanolifli Yüzeylerin Karakterizasyonu

Elektro çekim metodu ile elde edilen PVA/NaAlg nanolifli yüzeylerin incelenmesi, nanolif çaplarının tespit edilmesi ve uygulanan çapraz bağlama işlemi sonrası nanolifli yapıların görüntülenebilmesi için JEOL 840 model Taramalı Elektron Mikroskopu kullanılmıştır. Küçük parçalar halinde silikon plaka üzerine yerleştirilen nanolifli yüzey numuneleri 30 mA akımda 150 saniye boyunca altın paladyum kaplama işleminin ardından taramalı elektron mikroskopunda görüntülenmiş ve 10 adet lifin çapları ölçülerek, ortalama lif çapları ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır.

Nanolifli yüzeyler, TS866'ya göre [43] su damlası metodu ile su emicilik testine tabi tutulmuş, 1 cm mesafeden yüzeye damlatılan su damlasının yüzey tarafından tamamen emilme süresi tespit edilmiştir.

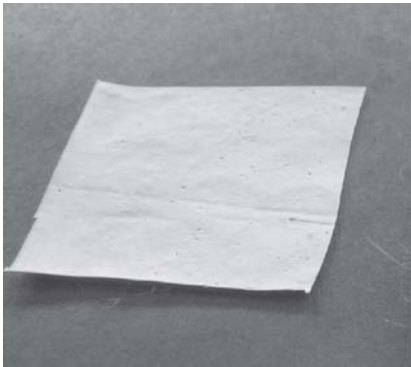
Her bir numune için testler 3'er tekrarlar gerçekleştirilmiş, sonuçların aritmetik ortalaması alınmıştır.

Nanolifli yüzeylere uygulanan suya dayanım testinde, 3x3 cm² boyutlarında nanolifli yüzeyler oda sıcaklığında saf su içerisine daldırılmıştır. Çapraz bağlama yapılmamış numunelerin suya atıldığı andan çözünmenin tamamlandığı ana kadar geçen süre tespit edilmiştir. Çapraz bağlama işleminden geçen nanolifli yüzey ise, suda çözünmediği için 24 saat saf su içerisinde bekletilmiş, ardından lifli yapının bozulup bozulmadığını tespit edebilmek için taramalı elektron mikroskobunda incelenerek fotoğraflanmıştır.

Analizler, çapraz bağlama işleminden önce ve sonra gerçekleştirilmiş, böylece bu işlemin yüzey özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir.

3.ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

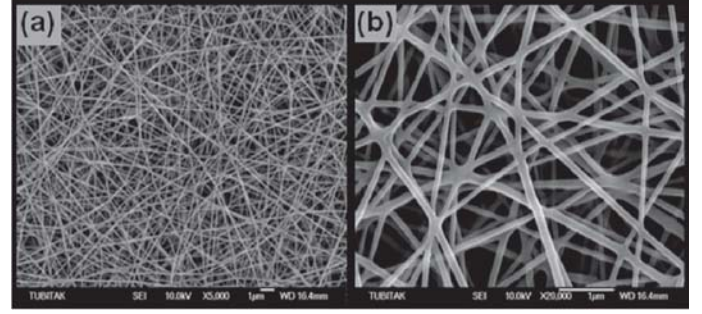
Doğal bir biyopolimer olan sodyum alginatın %1 konsantrasyonda hazırlanan sulu çözeltisi elektro çekime tabi tutulmuş ancak herhangi bir jet oluşumu gerçekleşmemiş, dolayısı ile nanolif üretimi mümkün olmamıştır. Bu durum, daha önce gerçekleştirilen benzer çalışmalarda [2-3, 33-34] olduğu gibi soyum alginatın polielektrod karakteristiğine ve yetersiz zincir karmaşıklığına bağlanmaktadır. Bu sorunun üstesinden gelebilmek için %1'lik sulu sodyum alginat çözeltisi, elektro çekimde başarılı sonuçlar veren PVA'nın %9'luk sulu çözeltisi ile 2/1 hacimsel oranında karıştırılmış ve bu karışımın elektro çekiminden nanolifli yüzey elde etmek mümkün olmuştur (Şekil 4).



Şekil 4. Üretilen nanolifli yüzey

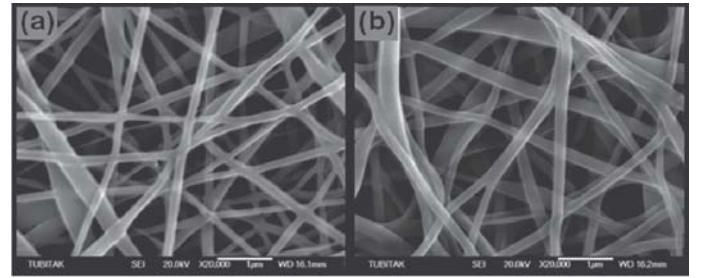
3.1.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları

%1'lik NaAlg'ın %9'luk PVA ile 2/1 karışım çözeltisinin elektro çekiminden elde edilen nanolifli yüzeyi karakterize edebilmek amacıyla SEM fotoğrafları (Şekil 5) alınmıştır. Üretilen yüzeyde, eski çalışmalardan [11] beri polimerlerin elektro çekim denemelerinde yaşanan en önemli sıkıntılardan biri olan ve nanolifli yüzeylerde en sık karşılaşılan boncuk hatalarının oluşmadığı gözlenmektedir. Ayrıca, üniform ve kesiksiz lif oluşumları gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5. Üretilen nanolifli yüzeye ait SEM fotoğrafları (a) X5000 (b) X20.000

Çapraz bağlama işleminin PVA/NaAlg nanolifli yüzeyin yapısı üzerindeki etkilerini gözlemlemek amacıyla, işlem öncesi ve sonrasında yüzeyin SEM fotoğrafları alınmıştır (Şekil 6), ortalama lif çapları ve standart sapmaları hesaplanmıştır (Tablo 3). Şekil 6 incelendiğinde; çapraz bağlanma sonrasında yüzeyin lifli yapısını kaybetmediği ve nanoliflerde herhangi bir deformasyonun gerçekleşmediği görülmektedir. Ayrıca, çapraz bağlama işleminin ortalama lif çapı üzerinde etkisi olmamıştır.



Şekil 6. PVA/NaAlg nanolifli yüzeyin SEM fotoğrafları (X20.000) (a) Çapraz bağlama işleminden önce (b) Çapraz bağlama işleminden sonra

Tablo 3. Nanoliflere ait ortalama lif çapları ve standart sapmaları

Malzeme	Ortalama lif çapı ± SS (nm)
Çapraz bağlama işleminden önce nanolifli yüzey	102.73 ± 9.96
Çapraz bağlama işleminden sonra nanolifli yüzey	100.35 ± 12.79

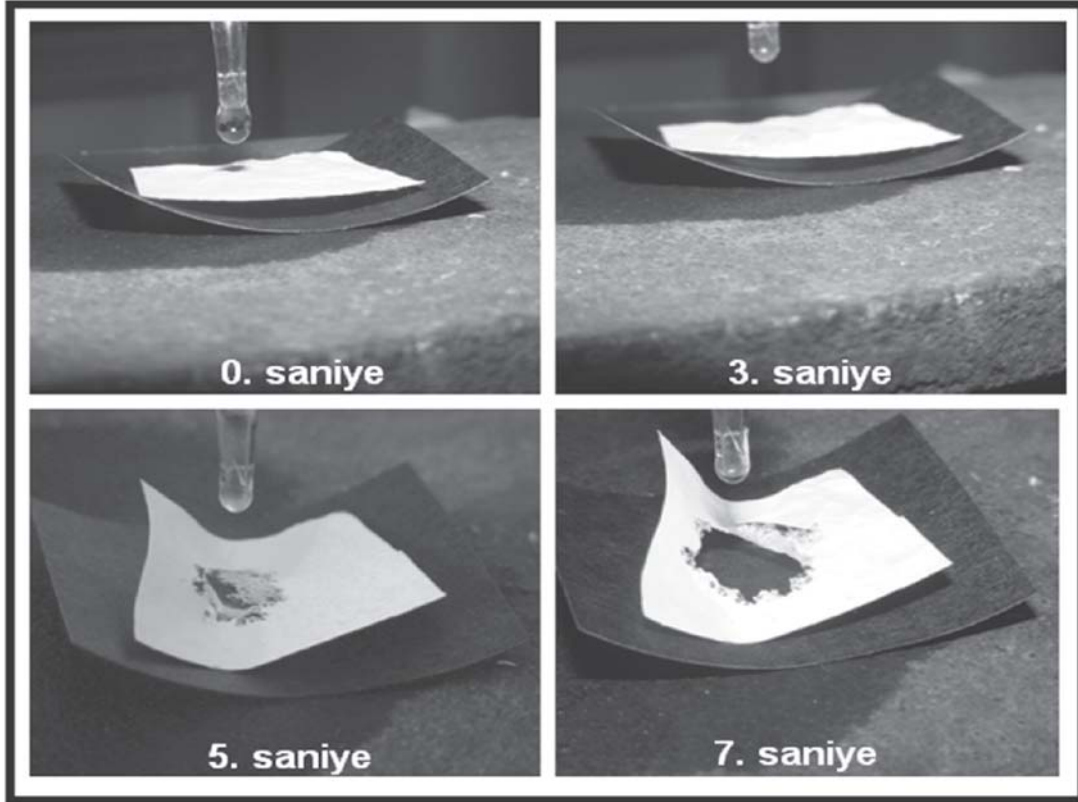
3.2.Su Emicilik Test Sonuçları

Çapraz bağlama işlemi uygulanmamış nanolifli yüzeyin su emicilik testi esnasında çekilen fotoğraflar Şekil 7'de verilmiştir. Su damlasının yüzey üzerine düştüğü anı takip eden 4. saniyeden itibaren, suya dayanımının oldukça düşük olduğu bilinen PVA/NaAlg nanolifli yüzey hızla çözünmüştür. Bu sebeple, bu yüzey için bir su emme özelliğinden söz etmek mümkün değildir.

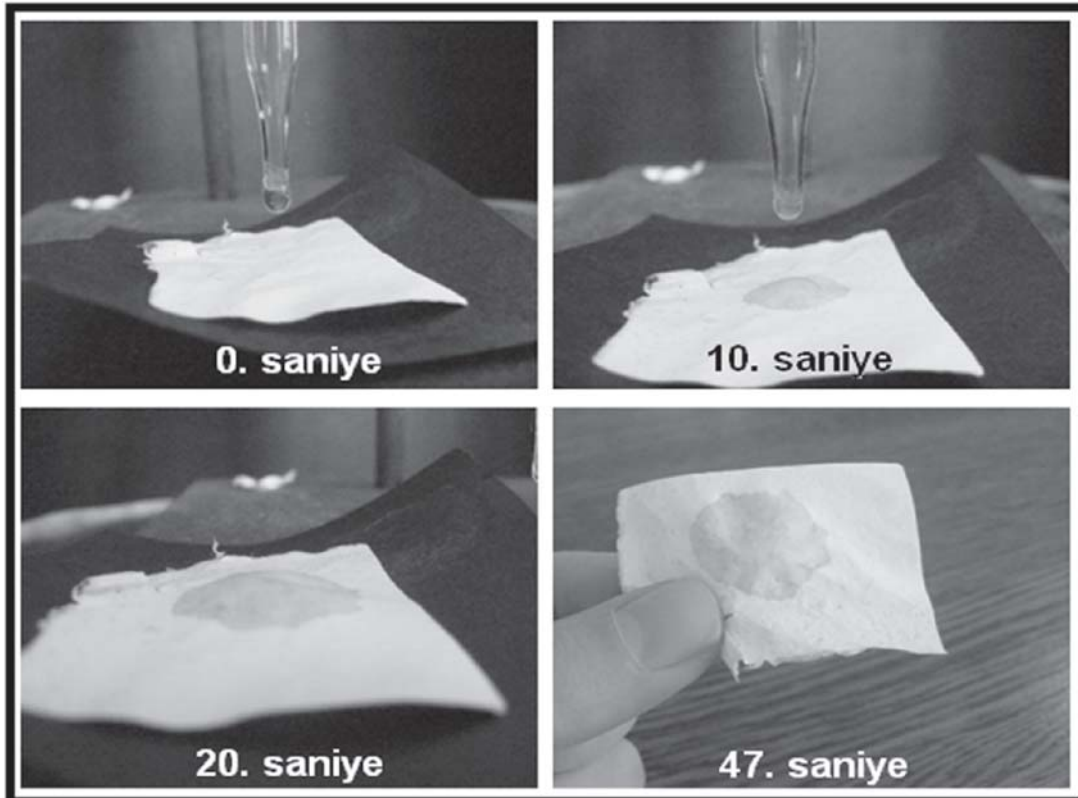
Çapraz bağlama işlemi sonrasında nanolifli yüzeye uygulanan su emicilik testi esnasında çekilen fotoğraflar Şekil 8'de verilmiştir. Su damlasının yüzeye temas ettikten sonra 47±3 saniyede su damlası emilmiş, yüzeyde herhangi bir çözünme ya da jelleşme görülmemiştir.

PVA/NaAlg nanolifli yüzey, yapısında bol miktarda bulunan hidroksil (OH) grupları nedeni ile hidrofilitesi oldukça yüksek malzemelerdir. Ancak, suya dayanımının

artırıldığı çapraz bağlama işleminden dolayı bu yüzeyin yapısındaki OH gruplarının çoğunun bloke olması nedeniyle su emicilik özelliği azalmıştır.



Şekil 7. Su emicilik testinde işlem görmemiş PVA/NaAlg nanolifli yüzeyin durumu

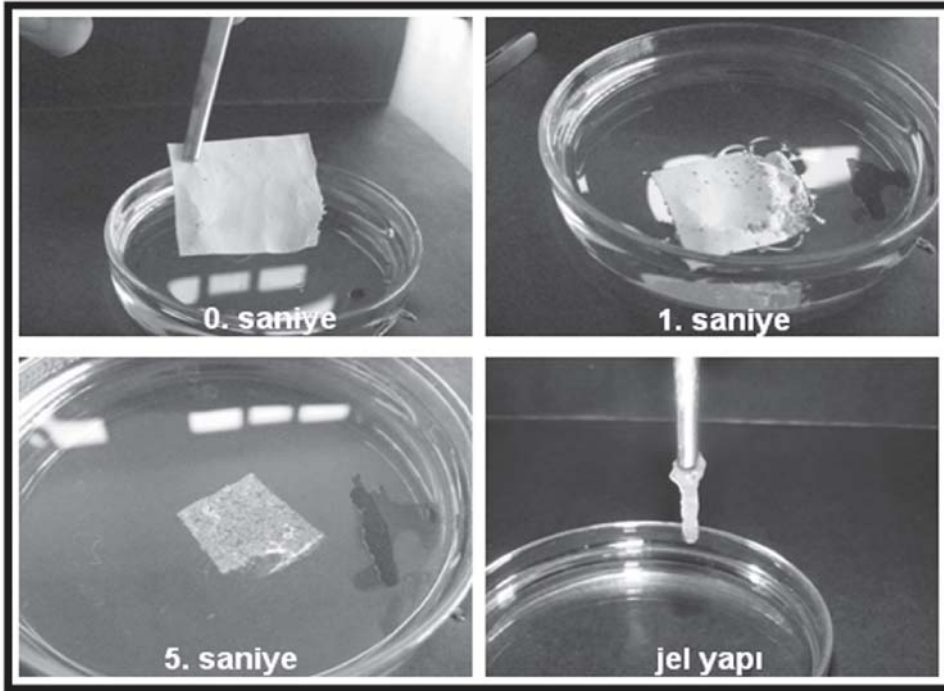


Şekil 8. Su emicilik testinde çapraz bağlı PVA/NaAlg nanolifli yüzeyin durumu

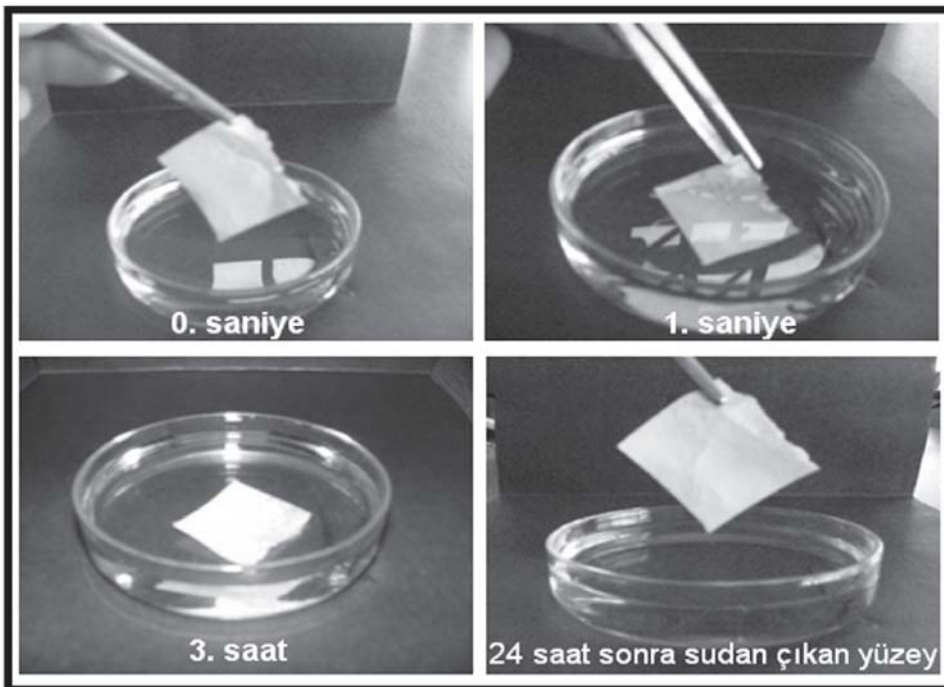
3.3.Suya Dayanım Test Sonuçları

Her ikisi de suda çözünme özelliğine sahip poli(vinil alkol) ve sodyum alginat polimerlerinin karışımından elektro çekim metodu ile elde edilen nanolifli yüzeyin suya dayanımını geliştirmek için yapılan çapraz bağlama işleminden önce ve sonra yüzeylere suya dayanım testi uygulanmıştır. Çapraz bağlama yapılmamış yüzey, suya atıldığında hızla jelleşerek küçülmeye başlamıştır. Suya atıldığı anı takip eden 3. saniyede küçülme sona ermiş ve su içerisinde jel halinde bir yapı kalmıştır (Şekil 9)

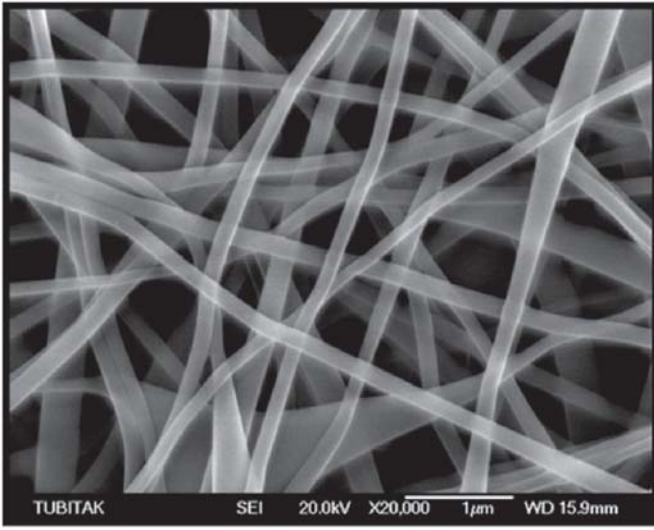
Çapraz bağlı PVA/NaAlg nanolifli yüzey, suya atıldığında hiçbir jelleşme, küçülme ya da deformasyon göstermemiştir (Şekil 10). Suda çözünmediği tespit edilen bu yüzeyin, 24 saat suda bekletilip serbest halde kurutulduktan sonra SEM analizi yapılarak lifli yapıda bir deformasyon olup olmadığı araştırılmıştır. Alınan SEM görüntüsü (Şekil 11), çapraz bağlama işleminden sonra nanolifli yüzeyin tamamen suya dayanıklı hale geldiğini ve 24 saat suda kaldığında bile lifli yapıda hiçbir değişiklik ve bozulma olmadığını kanıtlamıştır.



Şekil 9. Çapraz bağlama öncesinde nanolifli yüzeye uygulanan suya dayanım testi

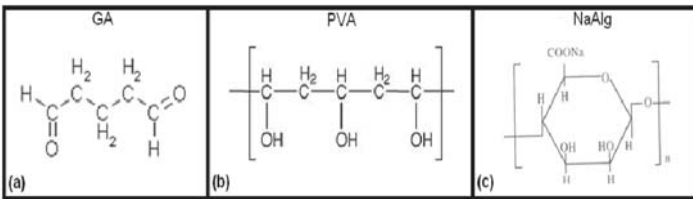


Şekil 10. Çapraz bağlı nanolifli yüzeye uygulanan suya dayanım testi

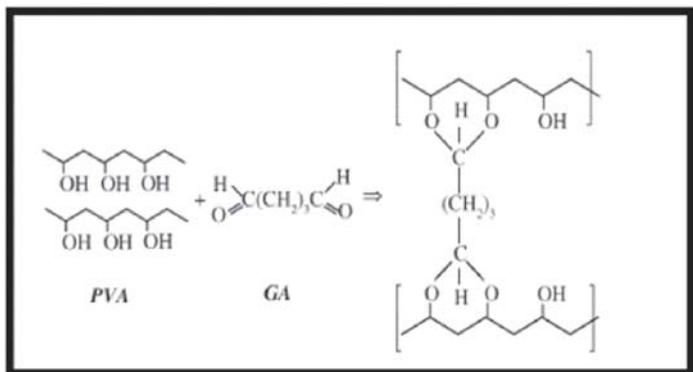


Şekil 11. Çapraz bağlama işleminden sonra 24 saat suda bekletilen PVA/NaAlg nanolifli yüzey (X20.000)

Sonuçlar, çapraz bağlama işlemi ile nanolifli yüzeyin suya dayanım özelliğinin sağlandığını göstermektedir. Gerçekleştirilen bu çapraz bağlama işleminde, çapraz bağlayıcı olarak kullanılan GA'nın (Şekil 12a) aldedit (CHO) grupları ile PVA (Şekil 12b) ve NaAlg'in (Şekil 12c) yapısında bulunan hidroksil (OH) grupları arasında asetal bağları oluşmakta ve su (H₂O) açığa çıkmaktadır. Böylece PVA ve NaAlg'in yapısında hidrofiliteyi sağlayan OH gruplarının bloke edilmesi sağlanmıştır. Ancak nanolifli yüzeyin suya dayanımı artarken (suda çözünürlüğü azalırken), hidrofilite ve jelleşme gibi özelliklerini kaybettiği tespit edilmiştir. Bu durumun çapraz bağlama süresine bağlı olarak çapraz bağlanma yoğunluğunun çok artması ve dolayısıyla daha çok OH grubunun bloke olmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. GA ile PVA arasında gerçekleşen reaksiyon Şekil 13'de görülmektedir.



Şekil 12. (a) GA'nın kimyasal formülü, (b) PVA'nın kimyasal formülü, (c) NaAlg'in kimyasal formülü



Şekil 13. PVA ile GA arasında gerçekleşen çapraz bağlanma reaksiyonu [44]

4.SONUÇ

Bu çalışmada; tek başına elektro çekimi mümkün olmayan sodyum alginat polimerinin %1'lik sulu çözeltisinin, nanolif oluşturma yeteneği ve mekanik özellikleri oldukça iyi olan poli(vinil alkol) polimerinin %9'luk sulu çözeltisi ile 2/1 hacimsel oranda karışımından elektro çekim yöntemi kullanılarak nanolifli yüzey elde edilmiştir. Elde edilen nanolifli yüzeyin görüntüsü taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiş ve ortalama lif çapı tespit edilmiştir. Buna göre, 2/1 %9 PVA / %1 NaAlg karışımından boncuk oluşumunun görülmediği, üniform ve kesiksiz, 102 nm çapında nanoliflere sahip başarılı bir yüzeyin eldesi mümkün olmuştur.

Her ikisi de suda çözünen polimerler olan PVA ve NaAlg'in karışımından elde edilen nanolifli yüzeyin, çeşitli uygulama alanlarında kullanımı için suya dayanımı oldukça düşüktür. Bu nedenle, nanolifli yüzeyin suya dayanımının geliştirilmesini amaçlayan çapraz bağlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Hem PVA, hem de NaAlg için uygun bir çapraz bağlayıcı olduğu bilinen gluteraldehitin (GA) hidroklorik asit (HCl) ile karışımı, aseton içerisinde çözündürülerek bir çapraz bağlama çözeltisi hazırlanmış, nanolifli yüzey bu çözeltiyle 24 saat muamele edilmiştir. GA'nın aldehit (CHO) grupları ile PVA ve NaAlg'in hidroksil (OH) grupları arasında asetal bağlarının oluştuğu reaksiyon sayesinde yüzey kimyasal olarak çapraz bağlanmıştır.

Nanolifli yüzeyin SEM görüntüleri ve hesaplanan ortalama lif çapları, çapraz bağlanma sonrasında yüzeyin lifli yapısını kaybetmediğini ve nanoliflerde herhangi bir deformasyonun ve çap değişiminin gerçekleşmediğini göstermiştir.

Çapraz bağlama işleminin başarısını değerlendirmek amacıyla, üretilen yüzeye (çapraz bağlama işlemi öncesi ve sonrasında) su emicilik ve suya dayanım testleri uygulanmıştır. Su emicilik testlerinin sonuçları değerlendirildiğinde, çapraz bağlama yapılmamış yüzey su damlatıldığında çözündüğünden bu yüzeye ait bir emicilik özelliğinden söz etmek mümkün olmamıştır. Çapraz bağlama işlemi esnasında polimerlerin yapısındaki OH gruplarının çoğu bloke olduğundan, hidrofil yapısını önemli ölçüde kaybeden nanolifli yüzeyin su emicilik özelliğinin düşük olduğu görülmüştür. Nanolifli yüzeye uygulanan suya dayanım testinin sonuçları, çapraz bağlama işlemi ile yüzeyin suya dayanım özelliğinin sağlandığını göstermiştir. Ayrıca alınan SEM görüntüsü, 24 saat suda kaldığında bile lifli yapıda hiçbir değişiklik ve bozulma olmadığını kanıtlamıştır.

Elde edilen sonuçlar, çapraz bağlanmış PVA/NaAlg nanolifli yüzeylerin biyomedikal uygulamalarda, özellikle yara örtüsü olarak performansının değerlendirilmesi amacıyla gerçekleştirdiğimiz sonraki çalışmalar için bir temel oluşturmuştur.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde gerekli olan elektro çekim ünitesinin kurulması için maddi destek sağlayan Uludağ İhracatçı Birlikleri'ne (UİB) ve 108M396 No'lu Proje ile destek veren TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

1. Kozanoğlu, G.S., (2006), “Elektrospinning Yöntemiyle Nanolif Üretim Teknolojisi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 148 s.
2. Lu, J.W., Zhu, Y.L., Guo, Z.X., Hu, P., Yu, J., (2006), *Electrospinning of Sodium Alginate With Poly(Ethylene Oxide)*, *Polymer*, 47, 23, 8026-8031.
3. Lee, Y. J., Shin, D.S., Kwon, O.W., Park, W.H., Choi, H.G., Lee, Y.R., Han, S.S., Noh, S.K., Lyoo, W.S., (2007), *Preparation of Atactic Poly(Vinyl Alcohol)/Sodium Alginate Blend Nanowebs by Electrospinning*, *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 2, 1337-1342.
4. Süpüren, G., Kanat, Z.E., Çay, A., Kırıcı, T., Gülümser, T., Tarakçıoğlu, I., (2007), *Nano Lifler (Bölüm 2)*, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 2, 83-89.
5. Doshi, J., Reneker, D.H., (1995), *Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers*, *Journal of Electrostatics*, 35, 2-3, 151-160.
6. Andradı, A.L., (2008), *Science and Technology of Polymer Nanofibers*, Wiley Pres., New Jersey, USA.
7. 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.
8. Cengiz, F., Krucinska, I., Göktepe, F., Glinscinska, E., Chrzanowski, M., (2006), *Elektro Lif Çekim (Electrospinning) Yönteminde Proses Parametrelerinin Nano Lif Özellikleri Üzerindeki Etkilerinin İncelenmesi*, *Tekstil Maraton*, 4, 20-25.
9. Üstündağ, G.C., Karaca E., (2009), *Poli(Vinil Alkol)/Sodyum Alginat Karışımlarından Elektro Çekim Yöntemi İle Elde Edilen Nanolifli Yüzeylerin İncelenmesi*, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 14, 1, 159-172.
10. Düzyer, S., Hockenberger, A., (2008), *Elektro Çekim (Electrospinning) Yöntemi İle Üretilen Polyester Nanoliflerin Karakterizasyonu*, *Tekstil Maraton*, 6, 57-66.
11. Deitzel, J.M., Kleinmeyer, J., Harris, D., Becktan, N.C., (2001), *The Effect of Processing Variables on The Morphology of Electrospun Nanofibers and Textiles*, *Polymer*, 42, 261-272.
12. Kılıç, A., Oruç, F., Demir, A., (2008), *Effects of Polarity on Electrospinning Process*, *Textile Research Journal*, 78, 6, 532-539.
13. Veleirinho, B., Rei, M.F., Lopes-Da-Silva, J., (2008),

Solvent and Concentration Effects on The Properties of Electrospun Poly(Ethylene Terephthalate) Nanofiber Mats, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 46, 5, 460-471.

14. Zong, X., Kim, K. Fang, D., Ran, S., Hsiao, B.S., Chu, B., (2002), *Structure and Process Relationship of Electrospun Bioabsorbable Nanofiber Membranes*, *Polymer*, 43, 16, 4403-4412.

15. Cengiz, F., Jirsak, O., Dayık, M., (2009), *Ortam Rutubetinin Silindirik Elektro Lif Çekim Yöntemi ile Nano Lif Üretimi Üzerine Etkilerinin İncelenmesi*, *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 3, 3, 24-32.

16. Demir, M.M., Yılığör, İ., Yılığör, E., Erman, B., (2002), *Electrospinning of Polyurethane Fibers*, *Polymer*, 43, 11, 3303-3309.

17. Matthews, J.A., Wnek, G.E., Simpson, D.G., Bowlin G.L., (2002), *Electrospinning of Collagen Nanofibers*, *Biomacromolecules*, 3, 2, 232-238.

18. Noh, H.K., Lee, S.W., Kim, J.M., Oh, J.E., Kim, K.H., Chung, C.P., Choi, S.C., Park, W.H., Min, B.M., (2006), *Electrospinning of Chitin Nanofibers: Degradation Behavior and*

Cellular Response to Normal Human Keratinocytes and Fibroblasts, *Biomaterials*, 27, 21, 3934-3944.

19. Chen, J.P., Chang, G.Y., Chen, J.K., (2008), *Electrospun Collagen/Chitosan Nanofibrous Membrane as Wound Dressing*, *Colloids and Surfaces*, 313, 183-188.

20. Kim, C.W., Kim, D.S., Kang, S.Y., Marquez, M., Joo, Y.L., (2006), *Structural Studies of Electrospun Cellulose Nanofibers*, *Polymer*, 47, 14, 5097-5107.

21. Kenawy, E.R., Abdel-Hay, F.I., El-Newehy, M.H., Wnek, G.E., (2007), *Controlled Release of Ketoprofen From Electrospun Poly(Vinyl Alcohol) Nanofibers*, *Materials Science and Engineering*, 459, 1-2, 390-396.

22. Piperno, S., Lozzi, L., Rastelli, R., Passacantando, M., Santucci, S., (2006), *Pmma Nanofibers Production by Electrospinning*, *Applied Surface Science*, 252, 15, 5583-5586.

23. Li, L., Belan, L.M., Craighead, H.G., Frey, M.W., (2006), *Formation and Properties of Nylon-6 and Nylon-6/Montmorillonite Composite Nanofibers*, *Polymer*, 47, 17, 6208-6217.

24. Barhate, R.S., Loong, C.K., Ramakrishna, S., (2006), *Preparation and Characterization of Nanofibrous Filtering Media*, *Journal of Membrane Science*, 283, 1-2, 209-218.

25. Jeong, E.H., Yang, J., Youk, J.H., (2007), *Preparation of Polyurethane Cationomer Nanofiber Mats for Use in Antimicrobial Nanofilter Applications*, *Materials Letters*, 61, 18, 3991-3994.

26. Duan, B., Yuan, X., Zhu, Y., Zhang, Y., Li, X., Zhang, Y., Yao, K., (2006), *A Nanofibrous Composite Membrane of Plga-Chitosan/Pva Prepared by Electrospinning*, *European Polymer Journal*, 42, 9, 2013-2022.

27. Venugopal, J., Zhang, Y.Z., Ramakrishna, S., (2005), *Electrospun Nanofibers: Biomedical Applications*, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, 218, 1, 35-45.

28. Bhattarai, N., Li, Z., Edmondson, D., Zhang, M., (2006), *Alginate Based Nanofibrous Scaffolds: Structural, Mechanical and Biological Properties*, *Advanced Materials*, 18, 1463-1467.
29. Ignatova, M., Manolova, N., Rashkov, I., (2007), *Electrospinning of Poly(Vinyl Pyrrolidone)-Iodine Complex and Poly(Ethylene Oxide)/Poly(Vinyl Pyrrolidone)-Iodine Complex—A Prospective Route To Antimicrobial Wound Dressing Materials*, *European Polymer Journal*, 4, 5, 1609-1623.
30. Coşkun, G., Karaca, E., (2009), *Alginatlar ve Alginat Liflerinin Özellikleri ve Kullanım Alanları*, *Tekstil&Teknik*, 25, 98-108.
31. Qin, Y., (2008), *Alginate Fibres: An Overview of the Production Processes and Applications in Wound Management*, *Polymer International*, 57, 171-180.
32. Mikolajczyk, T., Wolowska-Czapnik, D., (2005), *Multifunctional Alginate Fibres With Antibacterial Properties*, *Fibres&Textiles in Eastern Europe*, 13, 3(51), 35-40.
33. Safi, S., Morshed, M., Ravandi, H.S.A., Ghiachi, M., (2007), *Study of Electrospinning of Sodium Alginate, Blended Solutions of Sodium Alginate/Poly(Vinyl Alcohol) and Sodium Alginate/Poly(Ethylene Oxide)*, *Journal of Applied Polymer Science*, 104, 5, 3245-3255.
34. Nie, H., He, A., Zheng, J., Xu, S., Li, J., Han, C.C., (2008), *Effects of Chain Conformation and Entanglement on the Electrospinning of Pure Alginate*, *Biomacromolecules*, 9, 5, 1362-1365.
35. Schiffmann, J.D., Schauer, C.L., (2008), *A review: Electrospinning of Biopolymer Nanofibers and Their Applications*, *Polymer Reviews*, 48, 2, 317-352.
36. Krumova, M., Lopez, D., Benavente, R., Mijangos, C., Perena, J.M., (2000), *Effect of Crosslinking on the Mechanical and Thermal Properties of Poly(vinyl alcohol)*, *Polymer*, 41, 9265-9272
37. Bolto, B., Tran, T., Hoang, M., Xie, Z., (2009), *Crosslinked Poly(vinyl alcohol) Membranes*, *Progress in Polymer Science*, 34, 9, 969-981.
38. Kim, Y., Yoon, K., Ko, S., (2000), *Preparation and Properties of Alginate Superabsorbent Filament Fibers Crosslinked With Glutaraldehyde*, *Journal of Applied Polymer Science*, 78, 1797-1804.
39. Üstündağ, G.C., (2009), "Elektrospinning Yöntemi İle Biyomedikal Kullanıma Yönelik Nanolif Yüzey Üretimi ve Uygulaması", Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, 181 s.
40. Wang, X., Fang, D., Yoon, K., Hsiao, B.S., Chu, B., (2006), *High Performance Ultrafiltration Composite Membranes Based on Poly(vinyl alcohol) Hydrogel Coating on Crosslinked Nanofibrous Poly(vinyl alcohol) Scaffold*, *Journal of Membrane Science*, 278, 261-268.
41. Yeom, C.K., Lee, K.H., (1997), *Vapor Permeation of Ethanol-Water Mixtures Using Sodium Alginate Membranes With Crosslinking Gradient Structure*, *Journal of Membrane Science*, 135, 2, 225-235.
42. Tang, Z., Wei, J., Yung, L., Ji, B., Ma, H., Qiu, C., Yoon, K., Wan, F., Fang, D., Hsiao, B.S., Chu, B., (2009), *UV-Cured Poly(vinyl alcohol) Ultrafiltration Nanofibrous Membrane Based on Electrospun Nanofiber Scaffolds*, *Journal of Membrane Science*, 328, 1-2, 1-5.
43. TS 866, (1985), *Kasarlı Pamuklu Tekstil Mamullerinin Su Emme Özelliğinin Tayini*, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 6s.
44. http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392006000200014&lng=t&nrm=iso&tlng=pt, Erişim tarihi:05.05.2009.