



Elektro Eğirme Yöntemiyle Nano Boyutlu TiO₂ Parçacık katkılı PLA Nano Fiber Üretimi

Production of Nano Sized TiO₂ Blended PLA Nano Fiber with Electrospinning Method

Nilüfer Evcimen Duygulu* 

Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye

Öz

Bu çalışmada biyo-bozunabilir polimerlerden polilaktik asit (PLA) içerisine oksitleyici, foto aktivite ve biyo-uyumluluk gibi gelişmiş özelliklere sahip nano boyutlu titanyum oksit (TiO₂) katılarak biyo-analiz ve biyomedikal gibi uygulama alanlarında kullanılacak nano fiber üretimi elektro eğirme yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Nano boyutlu TiO₂ parçacıkların PLA nano fiber içerisinde dağılımına elektro eğirme yöntem parametrelerinin etkileri detaylı olarak incelenmiştir. Elde edilen fiberlerin çapları ve morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM) kullanılarak belirlenmiş, elementel analiz için enerji dağılım spektrometresi (EDS) kullanılmıştır. En iyi üretim koşulları; 0.63 mm iğne çapında, 10 kV güç değerinde ve 0.3 ml/sa akış hızı şeklinde belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektro eğirme, Poli laktik asit (PLA), Taramalı elektron mikroskobu (SEM), Titanyum dioksit (TiO₂), Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM)

Abstract

In this study, nano-fiber production, which can be used in bio-analysis and biomedical applications by adding nano-sized titanium oxide (TiO₂) with advanced properties such as oxidizing, photo activity and biocompatibility, from biodegradable polymers to poly lactic acid (PLA) was carried out by using electro spinning method. The effects of the electro spinning method parameters on the distribution of nano-sized TiO₂ particles in PLA nano fiber were investigated in detail. The diameters and morphological properties of the obtained fibers were determined using scanning electron microscopy (SEM) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), and energy dispersive spectrometry (EDS) was used for elemental analysis. Best production conditions were determined as; 0.63 mm needle diameter, 10 kV power and 0.3 ml / h flow rate.

Keywords: Electrospinning, Poly lactic acid (PLA), Scanning electron microscopy (SEM), Titanium dioxide (TiO₂), High resolution transmission electron microscopy (HRTEM)

1. Giriş

Son on yılda, mikrometre ile nanometre çap aralığına sahip nano fiberlerin elde edilmesinde basit ve çok yönlü bir teknik olan elektro eğirme tekniğine olan ilgi hızlı bir şekilde artmaktadır (Hu vd. 2014, Lee vd. 2018, Scaffaro ve Lopresti 2018). Elektro eğirme işlemi, polimer çözeltisini besleme ünitesine konulup, metal iğne ucu ile toplayıcı yüzey arasında bir elektriksel alan oluşturulması temeline dayanmaktadır (Huang vd. 2003, Bhardwaj ve Kundu 2010). Uygulanan elektriksel yükü çözelti içerisindeki negatif yükler, yüzey

gerilimine karşı bir kuvvet oluşturarak çözeltinin elektrik alanı yönüne akmasına neden olmaktadır. Elektriksel alan arttıkça küresel şekildeki damlacıklar Taylor konisi olarak da adlandırılan konik forma dönüşmektedir. Belirli bir kritik değer üzerinde voltaj uygulandığında elektrostatik kuvvetler Taylor konisi üzerindeki yüzey gerilimini aşarak bir polimer jet oluşturmaktadır. Elektriksel yük kuvvetleri, sıvı jetinin toplayıcı yönünde hareket etmesini sağlamaktadır. Jetin toplayıcı yüzeyine iletimi esnasında uygulanan dış elektrostatik çekim alanı ile jet içerisindeki yüzey yüklerinin itici kuvvetleri arasında meydana gelen etkileşimler jet içindeki polimer zincirlerinin gerilmelerini ve kaymalarını sağlayarak nano fiber olarak adlandırılan çok küçük çaplara sahip fiberlerin oluşturulmasını sağlamaktadır (Taylor 1964, Taylor 1969, Lee vd. 2018, Pillay vd. 2012, Haider vd. 2018).

*Sorumlu yazarın e-posta adresi: nevci@yildiz.edu.tr,
niluferduygulu@gmail.com

Elektro eğirme yöntemi kullanılarak elde edilen nano fiberlerin fiziksel, kimyasal ve morfolojik özelliklerini etkileyen faktörler; çözelti, ortam ve üretim parametreleri şeklinde gruplanmaktadır (Chong vd. 2007, Bhardwaj ve Kundu 2010, Herro vd. 2018). Çözelti parametreleri; viskozite, iletkenlik, moleküler ağırlık ve yüzey gerilimi başlıkları altında araştırılırken, ortam parametreleri; nem ve sıcak etkileri olarak ele alınmaktadır. Uygulanan elektriksel güç, akış hızı, iğne ucu-toplayıcı mesafesi, iğne çapı ve toplayıcı türü şeklindeki parametreler ise elektro eğirme yöntemi üretim parametreleri olarak incelenmektedir (Deitzel vd. 2001, Ramakrishna vd. 2005, Tan vd. 2005, Chong vd. 2007, Beachley ve Wen 2009, Bhardwaj ve Kundu 2010, Herrero vd. 2018). Elektro eğirme yöntemiyle uygulama alanına yönelik istenen özellik, morfoloji ve çaplara sahip nano fiber elde etmek için bu parametrelerin optimum koşullarının belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Elektro eğirme yöntemi kullanılarak üretilen nano fiberler; kimyasal ve biyolojik koruyucu malzemeler, gaz algılama malzemeleri, nem algılama, foto algılayıcı malzemeler, solar giysiler, yara örtüleri ve doku iskeleleri gibi birçok uygulama alanında kullanılmaktadır (Bhardwaj ve Kundu 2010, Song vd. 2017). Son zamanlarda biyo-bozunabilir polimerlerin biyo-uyumluluk, düşük maliyet, yüksek performans, hafiflik, gözenekli yapı gibi özelliklere sahip nano fiber olarak üretimi ve bu fiberlerin tıbbi protez, ilaç dağılımı, yara örtücü, doku şablonu, hücre iletimi gibi biyomedikal uygulamalara aktarımına yönelik çalışmalar yayımlanmaktadır (Chen vd. 2007, Bhardwaj ve Kundu 2010, Song vd. 2017, Scaffaro ve Lopresti 2018).

Biy-bozunabilir polimerler arasında, yenilenebilir kaynaklardan sentezlenebilen biyolojik olarak parçalanabilen, çevre dostu ve ekonomik açıdan uygunluk gibi özelliklere sahip olan poli laktik asitin (PLA) uygulama alanları gelişmektedir (Song vd. 2006, Chen vd. 2007, Casasola vd. 2014, Rong vd. 2015, Costa vd. 2016, Gong vd. 2017, Jahangir vd. 2017, Herrero vd. 2018, Scaffaro ve Lopresti 2018). PLA'nın kullanım alanlarından bazıları; damar içerisinde ilaç salınımı, ortopedik veya cerrahi implant uygulamaları, biyo-uyumlu ve biyo-emilebilir tıbbi cihazların üretimi şeklindedir (Chen vd. 2007, Barkoula vd. 2008, Yang vd. 2011). Bu geniş uygulama alanlarına sahip PLA içerisine nano boyutlu parçacık katılması ve bu katkıların etkisini belirlemeye yönelik araştırmalara olan ilgi hızla artmaktadır (Gupta vd. 2013, Ojijo ve Ray 2013, Rasouli vd. 2015, Rong vd. 2015, Gong vd. 2017). Tıp ve canlı bilimlerinde çok çeşitli uygulamalarda kullanılan nano partiküllerden biri olan nano titanyum dioksit (TiO₂), oksitleyici (Pan

vd. 1996, Diebold 2003), foto aktivite (Ding vd. 2019) ve biyo-uyumluluk gibi cezbedici özelliklere sahip olup poli laktik asitte katılarak; doku mühendisliği (Armentano vd. 2010, Gupta vd. 2013), ilaç taşınımı (Hu vd. 2014, Costa vd. 2016), yara örtü uygulamaları (Hong vd. 2009) gibi çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Özellikle, bazı kanser türlerinin tedavilerinde kullanılan foto dinamik analizlerde katkı maddesi olarak, ışık altında yükleri etkin şekilde ayırma kabiliyeti sayesinde kimyasal reaksiyonların ilerlemesine katkı sağlamak gibi biyomedikal ve biyo-analiz uygulamalarında kullanılmaktadır (Song vd. 2008, Gasmı vd. 2018).

TiO₂ katkılı PLA sistemlerine yönelik yapılan çalışmalarda; döndürmeli kaplama (Man vd. 2012), döküm (Buzarovska ve Grozdanov 2012, Buzarovska 2013), çözelti üfleme (Costa vd. 2016), elektro eğirme (Song vd. 2006, Gupta vd. 2013, Hu vd. 2014, Jahangir vd. 2017, Herrero-Herrero vd. 2018) gibi çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Bu yöntemler içinden, düşük maliyet, geniş yüzey alanı ve gözenekli yapı gibi özelliklerin kolaylıkla sağlandığı elektro eğirme yöntemi TiO₂ katkılı PLA fiber üretimi için yaygın olarak tercih edilmektedir (Song vd. 2006, Gupta vd. 2013, Hu vd. 2014, Jahangir vd. 2017, Herrero-Herrero vd. 2018).

Literatürde yer alan çalışmalarda (Song vd. 2006, Gupta vd. 2013, Hu vd. 2014, Jahangir vd. 2017, Herrero-Herrero vd. 2018), bir uygulama alanına yönelik TiO₂ katkılı PLA fiber üretimini gerçekleştirmek amaçlanmıştır. Ancak PLA nano fiber içerisinde TiO₂ parçacık dağılımı üretim parametrelerine bağlı olarak değişim göstermektedir.

Bu çalışmada ise temel olarak amaçlanan, elektro eğirme yöntemi üretim parametrelerinin; nano boyutlu TiO₂ parçacıkların PLA nano fiber içerisinde dağılımına etkilerinin morfolojik olarak incelenmesidir. Bu doğrultuda, üretim parametrelerinden; çözelti türü, iğne çapı, uygulanan güç, akış hızı iğne çapı değiştirilerek optimum fiber üretim koşulları belirlenmiştir. Elde edilen nano fiberlerin morfolojik ve yapısal özellikleri SEM, EDS ve HRTEM karakterizasyon teknikleri kullanılarak incelenmiş ve sonuçlar literatürle karşılatılmıştır.

2. Gereç ve Yöntem

2.1. Gereç

Çalışmada kullanılan polimer; granül poli laktik asit (PLA 4060D, Oo-kuma), titanyum dioksit (TiO₂, MA= 79.87g/mol, Merck) çözücüler ise; kloroform (CHCl₃, MA= 119.38 g/mol, Merck), N,N dimetil-formamid (DMF, MA= 73.09

g/mol, Merck) ve tetra hidro furan (THF, MA= 72.11 g/mol, Merck) dir. Yüzey aktifleştirici madde olarak sodyum tripolyfosfat (STTP, MA= 367.86 g/mol, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır.

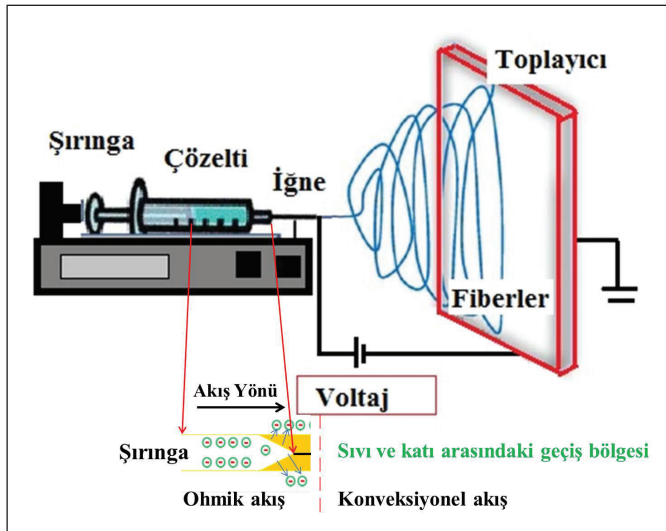
2.2. Çözeltilerin Hazırlanması

Elektro eğirme işlemi için ağırlıkça %8'lik PLA polimer çözeltisi hazırlamak için tekli ve üçlü çözücü sistemleri kullanılmıştır. PLA tekli sistemde çözücü; CHCl₃ ve üçlü sistemlerde ise çözücü olarak; CHCl₃, DMF ve THF (ağırlıkça çözücü oranları sırasıyla; 0.5:1:1) kullanılmış ve çözeltiler 90°C sıcaklıkta 4 saat süresince karıştırılarak hazırlanmıştır.

Nano TiO₂ parçacıklar çözelti içerisinde katılmadan önce, % 4 lük TiO₂ çözeltisi, DMF ve THF çözücüleri içerisinde (ağırlıkça çözücü oranları sırasıyla; 1:1) oda sıcaklığında yaklaşık olarak 1 saat süresince karıştırılarak hazırlanmıştır. Nano boyutlu TiO₂ parçacık içeren çözelti her iki PLA polimer çözelti sistemine parçacıkların çözelti içerisinde dağılımını iyileştirmek amacıyla yüzey aktifleştirici madde (STTP) ilave edilerek karıştırılmıştır.

2.2. Elektro Eğirme İşlemi

Elektro eğirme sistemi şematik görüntüsü Şekil 1'de yer almaktadır. Elektro eğirme işlemleri farklı iğne ucu çapı, güç ve akış hızlarında gerçekleştirilmiştir. Toplayıcı olarak alüminyum folyo kullanılmış, iğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe 15 cm olarak sabit tutulmuştur. İğne ucu çaplarının nano boyutlu TiO₂ katkılı fiber üzerinde etkilerini belirlemeye yönelik çalışmalar ağırlıkça % 8'lik PLA çözeltisi tek çözücülü polimer çözeltiler kullanılarak



Şekil 1. Elektro eğirme sistemi şematik görüntüsü.

yapılmıştır. 0.83 mm ve 0.63 mm çaplı iğne uçları kullanılarak ve farklı voltaj değişimlerinde fiber üretimleri gerçekleştirilmiştir. Fiber çapını optimize etmek amacıyla ağırlıkça % 8'lik PLA üçlü çözücü sistemi kullanılarak 0.63 mm çaplı iğne ucu kullanılarak farklı voltaj (10 kV ve 15 kV) ve akış hızlarında (0.2 ml/sa ve 0.5 ml/sa) elektro eğirme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonra PLA üçlü çözücülü çözeltiye nano boyutlu TiO₂ parçacık ve yüzey aktifleştirici madde ilavesi yapılarak farklı voltaj ve akış hızlarında TiO₂ nano parçacıkların fiber içerisinde dağılımına olan etkinin belirlenmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır.

2.3. Karakterizasyon

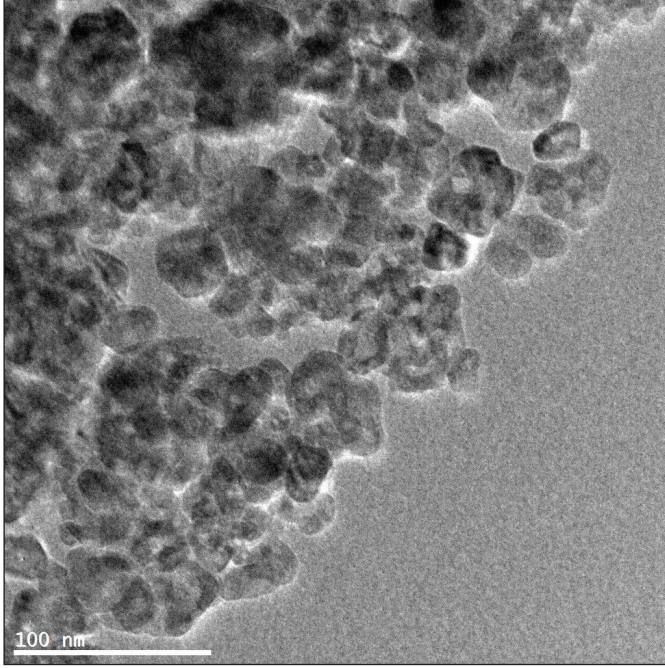
Üretilen fiberlerin morfolojik yapıları ve fiber çapları SEM (SEM, JSM 6335F – JEOL ve JSM 6510LV – JEOL) ve SEM'e bağlı EDS (Enerji dağılım spektrometresi) (X-MaxN 80-AZtec yazılımı- Oxford Instruments ve 7260-INCA yazılımı - Oxford Instruments) sistemi kullanılarak belirlenmiştir. Fiber çapı belirlemek amacıyla görüntü yazılımı (Image J) kullanılmıştır. Ortalama nano fiber çapını belirlemek için her bir örnek için 10'dan fazla SEM resmi üzerinde 200 ölçüm yapılmıştır. Daha detaylı morfolojik incelemeler yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM) (HRTEM, JEM 2100-JEOL, 833 Orius SC200D CCD Kamera-Gatan ve 794 Slow Scan CCD Kamera-Gatan, Gatan Microscopy Suite (GMS) 2 yazılımı) yardımı ile yapılmıştır. Başlangıç TiO₂ nano tozları ve fiber içindeki nano parçacıklar HRTEM ile görüntülenmiştir.

3. Bulgular

Tekli ve üçlü çözücü sistemlerine eklenen nano boyutlu titanyum dioksit parçacıklar ortalama 20 nm boyutundadır. Şekil 2'de TiO₂ nano parçacıkların HRTEM görüntüsü yer almaktadır. İğne ucu çaplarının nano boyutlu TiO₂ katkılı nano fiber oluşumuna olan etkisini incelemek için tek çözücülü sistemi için 0.83 mm ve 0.63 mm iğne çaplarında elektro eğirme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen fiberlerin SEM görüntüleri Şekil 3A-D' de gösterilmiştir.

Farklı iğne ucu çaplarında 10 kV voltaj uygulandığında elde edilen fiberlerin çaplarında değişim meydana gelmemiş ve fiber çapları yaklaşık 100 nm olarak ölçülmüştür. Ancak uygulanan voltaj 15 kV'ye artırıldığında elde edilen fiberlerin çapları azalarak, iğne ucu çapı 0.63 mm için elde edilen fiber çapı yaklaşık 90 nm ve 0.83 mm iğne ucu çapı için yaklaşık 80 nm olarak hesaplanmıştır. İğne ucu çap değişim sonuçları morfolojik olarak kıyaslandığında 0.63

mm iğne ucu çapının daha iyi fiber dağılımı elde etmek için uygun olduğu gözlenmiştir. Çalışmaların devamında iğne ucu çapı 0.63 mm olarak belirlenmiştir. Uygulanan voltaj

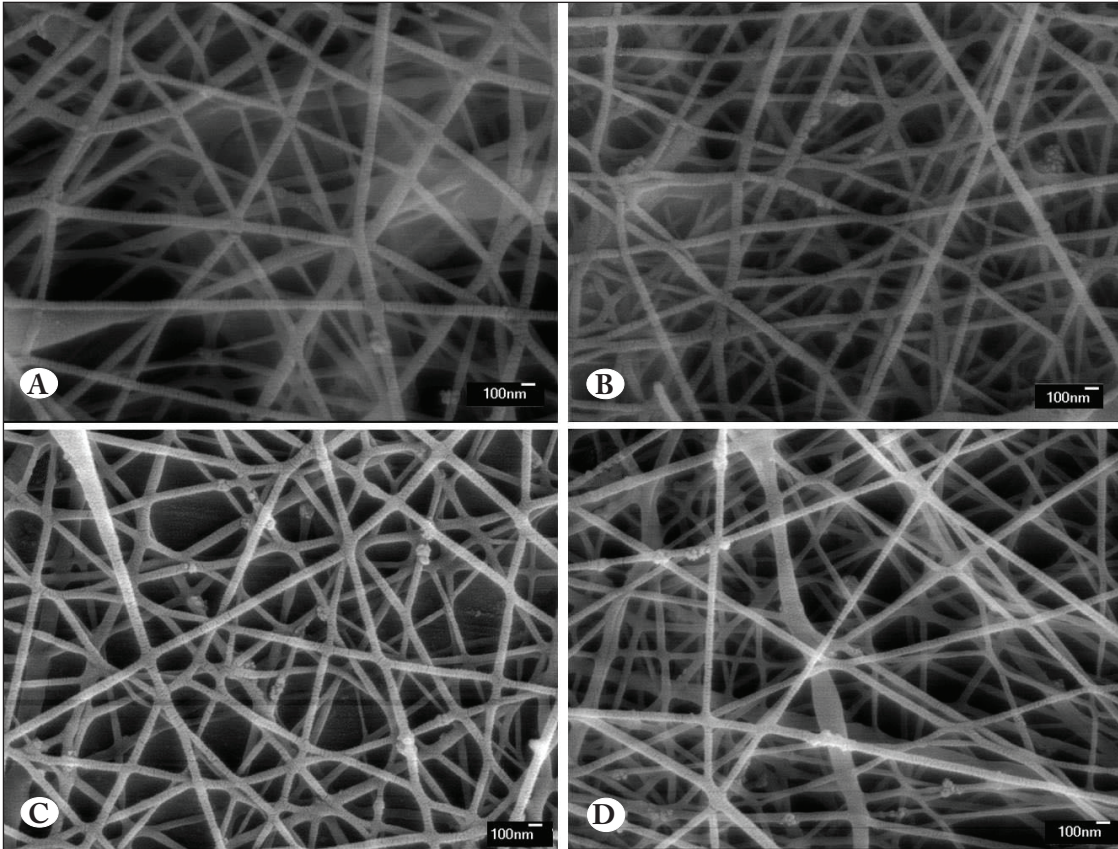


Şekil 2. TiO₂ parçacık HRTEM görüntüsü.

değerlerinde elde edilen fiberlerin morfolojik görüntüleri kıyaslandığında 10 kV gücünde fiber oluşumunun daha iyi olduğu görülmektedir.

Elektro eğirme akış hızının PLA fiber içerisinde TiO₂ nano parçacık dağılımına etkisini belirlemek amacıyla 0.63 mm iğne ucu çapında, 10 kV gücünde 0.2 ml/sa ve 0.5 ml/sa akış hızlarında fiberlere elektro eğirme işlemi uygulanmıştır. Elde edilen fiberlerin SEM görüntüsü Şekil 4A, B'de yer almaktadır ve TiO₂ nano parçacıkların bir kısmı oklarla belirtilmiştir. Farklı akış hızlarında üretilen PLA fiberler içerisindeki TiO₂ nano parçacık dağılımı morfolojik olarak benzerlik göstermektedir ve elde edilen fiberlerin çapları yaklaşık 100 nm olarak hesaplanmıştır.

Üçlü çözücü sistemi (kloroform, DMF ve THF) kullanılarak %8'lik PLA nano fiber üretimi farklı voltaj ve akış hızlarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen fiberlerin morfolojik görüntüleri ortalama fiber çaplarıyla Şekil 5A-C'de yer almaktadır. Şekil 5A-C'de yer alan görüntüleri göre üçlü çözücü sistemi kullanılarak üretilen PLA nano fiberlerde de tekli çözücü kullanılarak üretilen fiberler gibi boncuk oluşumu gözlenmemiştir.

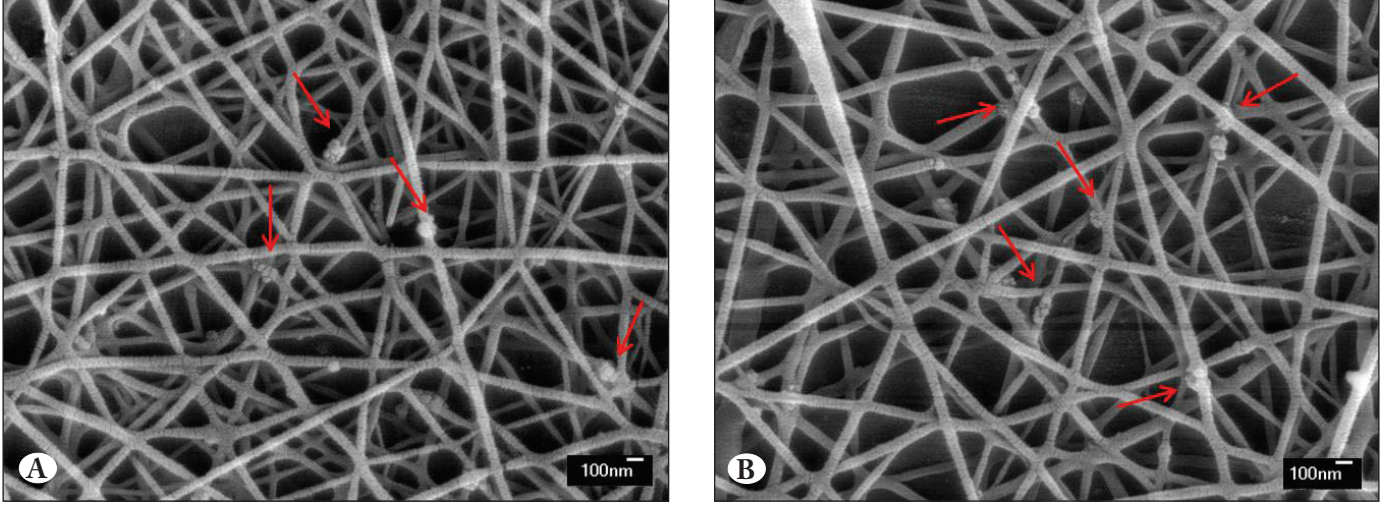


Şekil 3. Elektro eğirme yöntemi ile üretilmiş nano boyutlu TiO₂ katkılı PLA nano fiberlerin 0.5 ml/sa akış hızında, farklı şırınga çapı ve farklı voltaj değerlerinde; (A) 0.83 mm, 10 kV, (B) 0.83 mm, 15 kV, (C) 0.63 mm, 10 kV ve (D) 0.63 mm, 15 kV değişimi SEM görüntüsü.

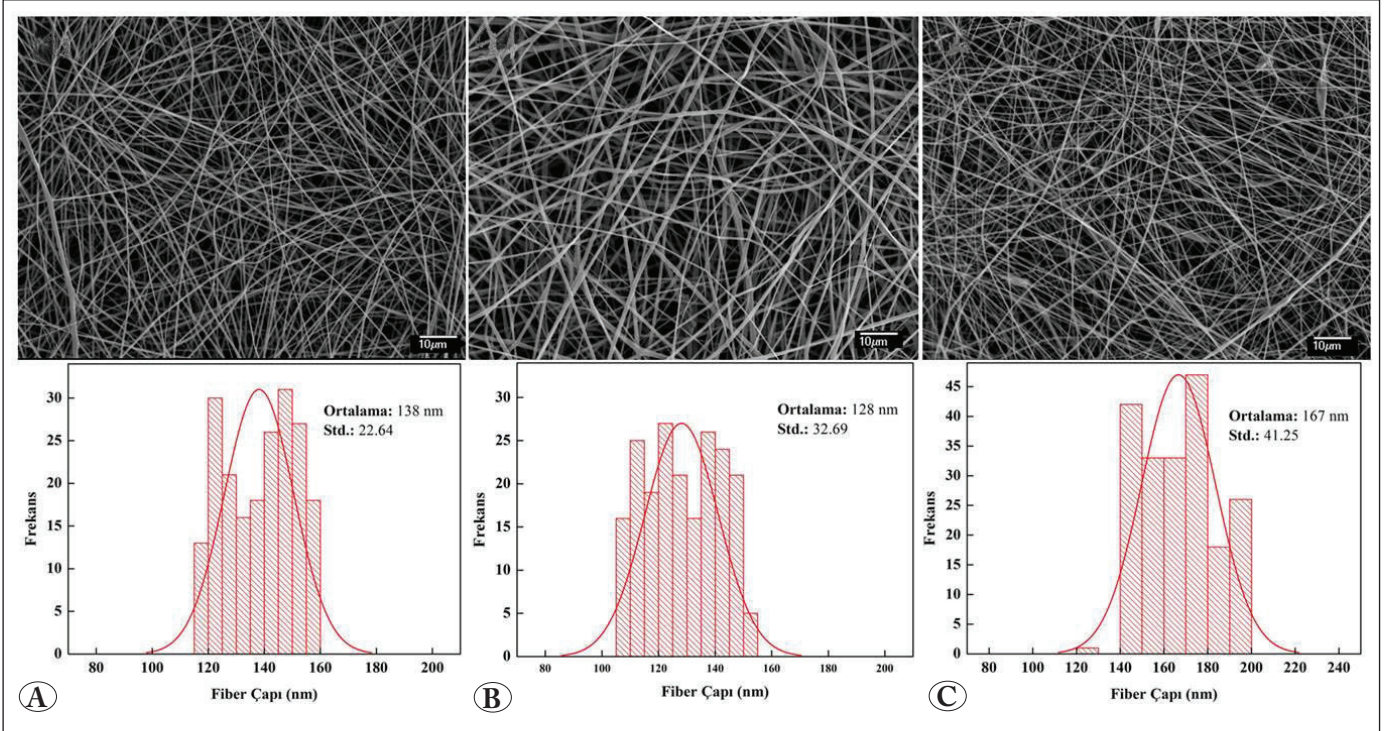
Üçlü çözücü sistemi kullanılarak üretilen PLA nano fiberlerde akış hızı sabit tutularak (0.2 ml/sa) uygulanan voltaj değiştirildiğinde ortalama fiber çapları sırasıyla 10 kV için 138 ± 22.64 nm, 15 kV için 128 ± 32.69 nm olarak hesaplanmıştır. Üçlü sistem kullanılarak aynı voltaj değerinde (10 kV), 0.2 ml/ sa akış hızında üretilen fiber çapı 138 ± 22.64 nm iken 0.5 ml/sa akış hızında üretilen fiberin

çapı 167 ± 41.25 nm olarak ölçülmüştür ve elde edilen fiberlerde boncuk oluşumu gözlenmemiştir. Şekil 6'da farklı akış hızı ve voltaj değişimlerinde elde edilen nano fiber çapları yer almaktadır.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda PLA fiber üretim gücü 10 kV olarak belirlenmiş ve çalışmalara PLA çözeltilisine



Şekil 4. Elektro eğirme yöntemi ile üretilmiş TiO₂ nano tanecik katkılı PLA nanofiberlerin 0.63 mm şırınga çapında, 10 kV voltaj uygulandığında, farklı akış hızlarında; (A) 0.2 ml/sa ve (B) 0.5 ml/sa SEM görüntüsü.



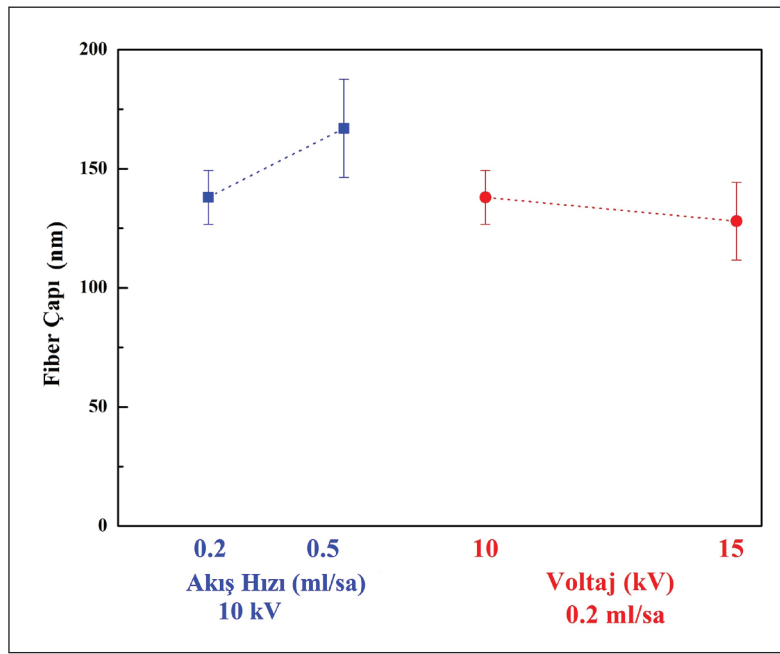
Şekil 5. Elektro eğirme yöntemi ile üretilmiş PLA nano fiberlerin 0.63 mm şırınga çapında, farklı voltaj ve farklı akış hızlarında; (A) 10 kV, 0.2ml/sa, (B) 15 kV, 0.2 ml/sa ve (C) 10 kV, 0.5 ml/sa SEM görüntüsü.

TiO₂ nano parçacık içeren çözelti katılarak devam edilmiştir. TiO₂ parçacıkların fiber içerisinde dağılımını belirlemek üzere 0.63 mm çaplı şırınga kullanılarak, 15 cm'lik iğne ucu - toplayıcı mesafesinde, 10 kV voltaj değerinde farklı akış hızlarında (0.2, 0.3 ve 0.5 ml/sa) elektro eğirme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Akış hızı 0.2 ml/sa olduğunda üretilen nano boyutlu TiO₂ katkılı PLA fiberlerin farklı büyütmelerdeki görüntüsü Şekil 7A, B'de yer almaktadır. Fiber çapı 130 ± 38.82 nm olarak hesaplanmıştır ve morfolojik değişimi incelendiğinde TiO₂ nano parçacıkların bir kısmının fiber içerisinde toplanarak yer aldığı Şekil 7A, B'de oklarla belirtilmiştir.

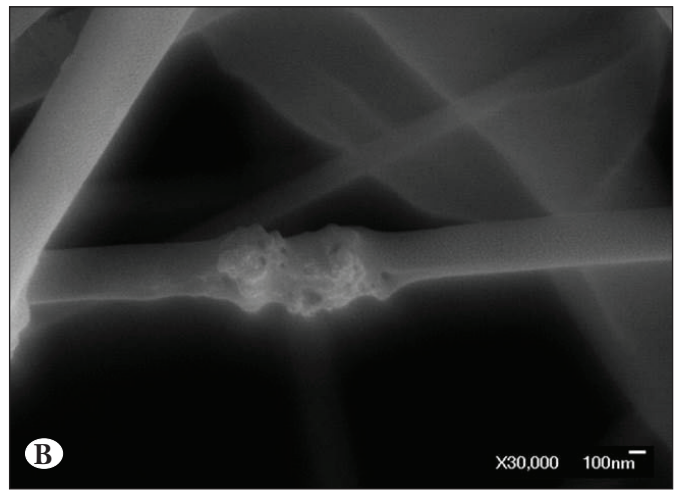
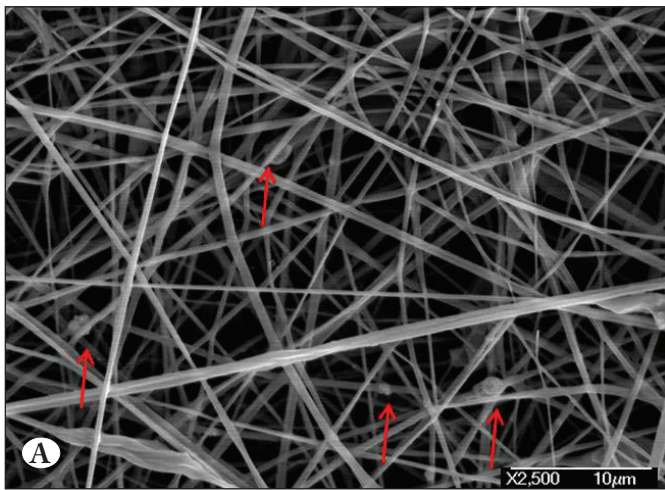
Akış hızının 0.5 ml/sa olduğunda TiO₂ nano parçacıkların dağılımı ise Şekil 8A, B'de yer almaktadır ve fiber çapı 163 ± 43.97 nm olarak ölçülmüştür. Farklı akış hızlarında elde edilen nano PLA fiberlerdeki TiO₂ dağılımını iyileştirmek amacıyla elektro eğirme prosesi akış hızı 0.3 ml/sa de fiber üretimi yapılmıştır.

Elde edilen fiberlerin farklı büyütmelerde ve farklı yerlerden alınan SEM görüntüleri Şekil 9A-C'de yer almaktadır. Fiber çapları yaklaşık 156 ± 28.81 nm olarak ölçülmüştür.

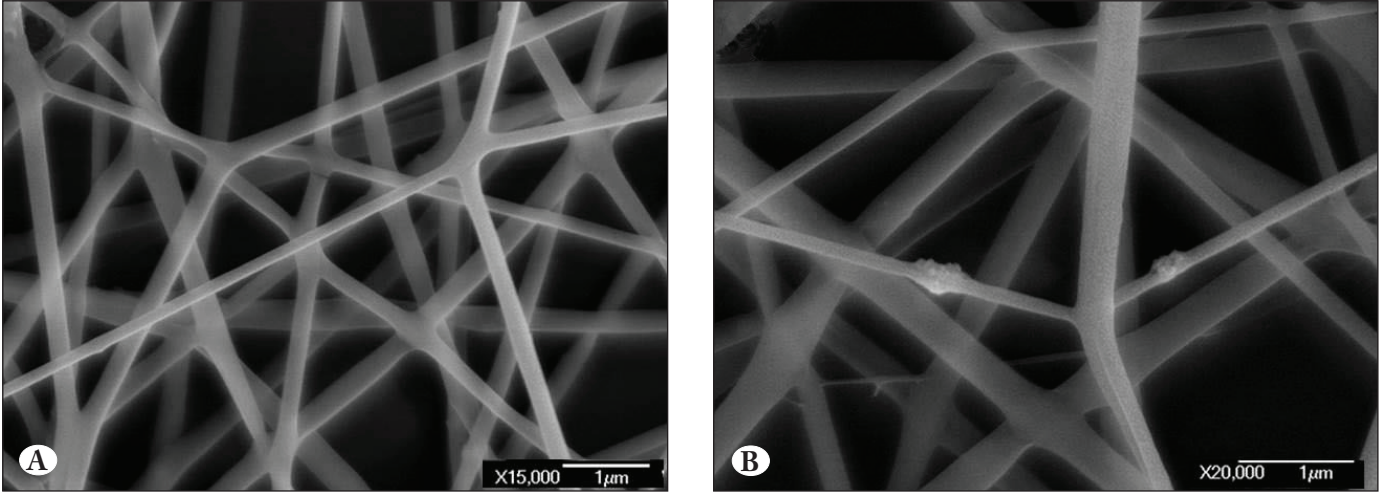
TiO₂ nano parçacık katkılı PLA fiberlerin farklı akış hızlarındaki üretiminde akış hızı artışıyla fiber çaplarında



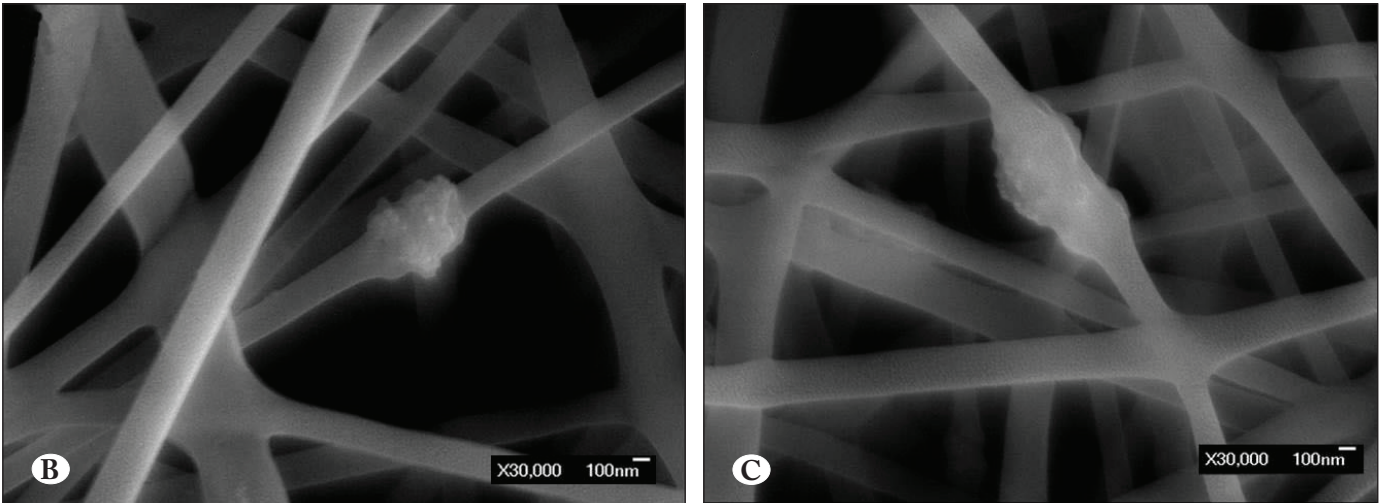
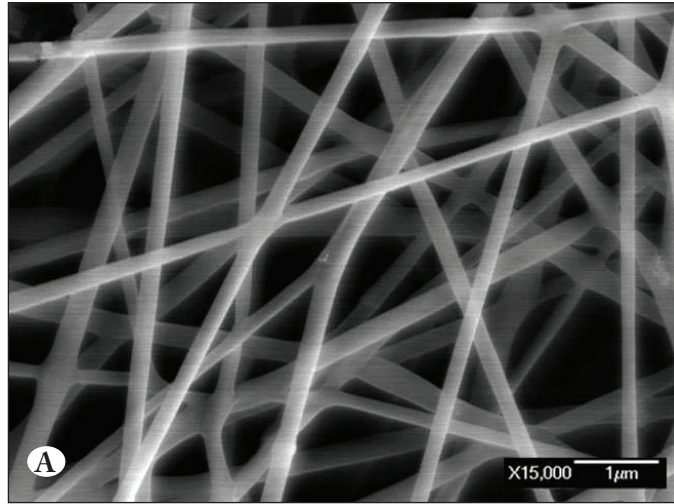
Şekil 6. Farklı akış hızlarında ve voltaj değerlerinde elde edilen PLA nano fiber çap değişimi görüntüsü.



Şekil 7. Elektro eğirme yöntemi ile 0.2 ml/sa akış hızında üretilmiş nano TiO₂ katkılı PLA fiberlerin farklı büyütme SEM görüntüleri; (A) 2.500X ve (B) 30.000X.



Şekil 8. Elektro eğirme yöntemi ile 0.5 ml/sa akış hızında üretilmiş nano TiO₂ katkılı PLA fiberlerin farklı büyütme SEM görüntüleri; (A) 15.000X ve (B) 20.000X.

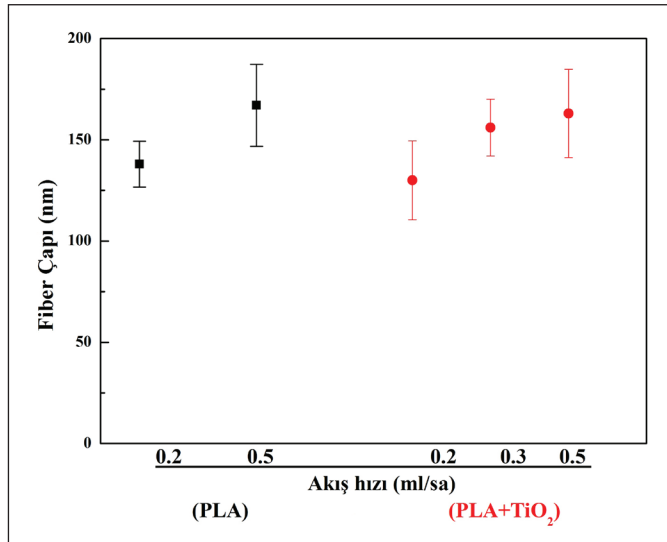


Şekil 9. Elektro eğirme yöntemi ile 0.3 ml/sa akış hızında üretilmiş nano TiO₂ katkılı PLA fiberlerin farklı büyütme ve farklı bölgelerden alınmış SEM görüntüleri; (A) 15.000X, (B) 30.000X ve (C) 30.000X farklı bölge.

artış meydana gelmiştir. Şekil 10'da TiO₂ katkılı ve katkısız PLA nano fiberlerin çapları yer almaktadır.

Alüminyum altlığın üzerine biriktirilmiş TiO₂ katkılı PLA nano fiberlerin noktasal EDS analizi yapılmıştır. Şekil 11'de de görüldüğü gibi EDS analizi sonucu başlangıç kimyasallarından gelen ve oluşmasını istediğimiz Ti ve O elementleri ve fiberden gelen C elementi pikleri görülmektedir. Ayrıca isimsiz pik toplayıcı altlıktan gelen alüminyuma ve kaplamadan gelen platine aittir.

PLA nano fiber içerisinde TiO₂ dağılımını daha detaylı olarak incelemek amacıyla HRTEM karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir (Şekil 12A, B). Yapılan inceleme sonucunda 0.3 ml/sa akış hızında 10 kV voltaj değerinde



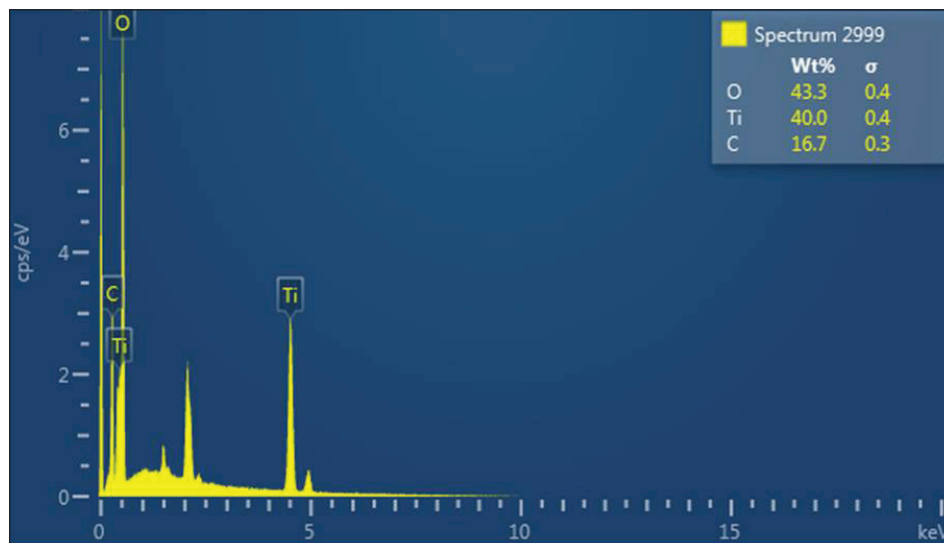
Şekil 10. PLA ve TiO₂ katkılı PLA farklı akış hızlarında fiber çap değişimi görüntüsü.

üretmiş nano TiO₂ katkılı tanecikler, PLA fiberlerin içerisinde daha iyi bir dağılım sergilemiştir.

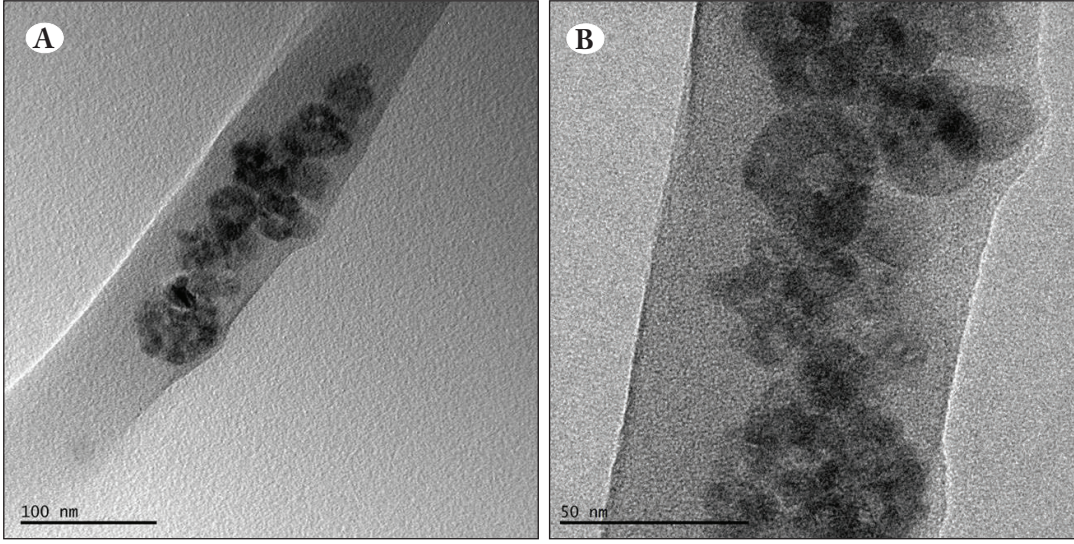
4. Tartışmalar

Yapılan çalışmada nano boyutlu TiO₂ parçacık katkılı PLA nano fiber üretiminde elektro eğirme yöntemi parametrelerinden çözelti ve üretim parametrelerinin fiber oluşumu üzerine etkisini detaylı olarak incelenmiştir. Üretim parametrelerinden iğne ucu çapının belirlenmesine yönelik yapılan çalışmalarda fiber üretimi 0.63 mm ve 0.83 mm çapa sahip iğne uçları kullanılarak tek çözücülü sistem için gerçekleştirilmiştir. İğne çapı azaldıkça daha ince fiber çapı elde etmek mümkün olsa da çözeltinin toplayıcı yüzeyine iletilmesi zorlaşarak, iğne ucunda tıkanma ve elde edilen nano fiber morfolojisinde boncuk oluşumu meydana gelmektedir (Zhao vd. 2004, Ramakrishna vd. 2005, Macossay vd. 2006, Haider vd. 2018). Elde edilen sonuçlara göre farklı iğne ucu çaplarında boncuk oluşumu görülmezken fiber çap değerleri benzerlik göstermiştir. Sonuçlar morfolojik olarak kıyaslandığında 0.63 mm iğne çapı ile daha iyi fiberler dağılımı elde edilmiştir. Ancak tek çözücü kullanılarak elde edilen PLA fiber içerisinde TiO₂ nano parçacıkların fiber içerisinde yer yer topaklanarak yer aldığı görülmüş (Şekil 3A-D) iyi bir tanecik dağılımı sağlanamamıştır.

PLA nano fiber çapı ve morfolojisi farklı çözücü sistemlerine bağlı olarak değişim göstermektedir. Çözücü türlerinin belirlenmesinde kullanılan temel parametreler; kaynama noktası, viskozite, elektriksel iletkenlik, dielektrik sabiti, yüzey gerilimi, çözünürlük parametresi şeklindedir. Jahangir vd. (2017) kaynama noktasının etkisini incelemek amacıyla tekli



Şekil 11. Elektro eğirme yöntemi ile 0.3 ml/sa akış hızında üretilmiş nano TiO₂ katkılı PLA fiberlerin üzerinden alınan noktasal EDS analizi.



Şekil 12. Elektro eğirme yöntemi ile 0.3 ml/sa akış hızında üretilmiş nano TiO₂ katkılı PLA fiberlerin farklı büyütmelerdeki HRTEM görüntüsü.

ve ikili çözücülü çözelti sistemleri kullanarak PLA nano fiber üretimi yapmışlardır. Deneysel çalışmalarında, tek çözücülü sistemlerinde çok çeşitli çözücülerle denemeler yapmalarına rağmen, PLA nano fiber oluşumunu çözücü olarak aseton kullandıklarında elde etmişlerdir. Diğer çözücülere aseton ilavesiyle ikili çözücü sistemlerine yönelik yaptıkları incelemelerde, ikinci çözücünün kaynama noktasının nano fiber çapını etkilediğini gözlemlemişlerdir. Asetonla birlikte düşük kaynama noktalarına sahip kloroform (61°C) ve THF (66°C), PLA nano fiberlerin çaplarını arttırırken, yüksek kaynama noktalarına sahip DMF (153°C) kullanıldığında fiber çapı azalma meydana gelmiştir. Gerçekleştirilen mevcut çalışmada Jahangir vd. (2017)'den farklı olarak kloroformun kullanıldığı tek çözücülü sistemde PLA nano fiber üretimi gerçekleştirilmiştir ve elde edilen fiberlerin çapları yaklaşık 100 nm olarak ölçülmüştür. Kloroform, THF ve yüksek kaynama noktalarına sahip DMF içeren üç çözücülü sistemde ise üretilen PLA nano fiber çaplarının, tek çözücülü sisteme kıyasla azalması beklenirken elde edilen sonuçlara fiber çaplarında artış meydana geldiğini göstermektedir. Bu durum yüksek kaynama noktasına sahip çözücü içeren polimer jetin kolektör yüzeyine ulaşmaya kadar kuruma süresinin artarak kolektör yüzeyinde daha geniş çaplı fiber elde edilmesine neden olmaktadır şeklinde açıklanabilir.

Çözelti türünü çözeltinin elektriksel özelliğine bağlı olarak değişimine yönelik yapılan çalışmalarda ise dielektrik özelliği fazla olan bir çözeltide boncuk oluşumunun azaldığı ve oluşan fiberlerin çapında değişim meydana geldiğini gözlemlenmiştir (Son vd. (2004). Lee vd. (2018) de yaptıkları çalışmada, DMF ve THF gibi çözücülerin, fiber

çözeltisine katıldığında dielektrik özelliği artırarak, fiber morfolojisinde boncuk oluşumunu azalttığı vurgulanmıştır. Gerçekleştirilen mevcut çalışmada da üçlü çözücü sistemi kullanılarak üretilen PLA nano fiberlerde, DMF in yüksek dielektrik katsayısına (36.70) sahip olması, fiber jetinin yüzey yükünün artırmış, boncuksuz, küçük standart sapma değerlerine sahip (138 ± 22.64), homojen fiber dağılımı (Şekil 5A-C) sağlanmıştır.

Elektro eğirme üretim parametrelerinden biri olan voltaj değişimi, fiberlerin dizilimlerini, fiziksel görünüşlerini ve kristal yapılarını önemli ölçüde etki etmektedir (Chong vd. 2007). Taylor (1964), elektro eğirme yöntemi sürecinde uygulanacak voltaj için 6 kV değerini kritik değer olarak belirlemiştir. Kritik değere yakın voltajlarda fiber oluşumu zorlaşırken, çok yüksek voltaj uygulamalarında ise jet küresel yapıya dönerek fiberlerde boncuk yapı oluşumuna neden olabilmektedir (Zhao vd. 2004, Ramakrishna vd. 2005). Deitzel vd. 2001 yapmış oldukları çalışmada, uygulanan voltaj değerinin yüksek olduğu durumlarda çözeltinin yüzey gerilimi ve yük yoğunluğu artarak kolektör yüzeyine ilerleyen polimer jetin kararlılığının bozulması boncuk oluşumu gözlemlenmiştir. Uygulanan voltajın kritik değeri polimer türü ve çözeltisine göre değişim göstermektedir. Optimum voltaj değerinin belirlenmesiyle birkaç mikrondan onlarca nanometre aralığında çaplara sahip fiberler elde etmek mümkündür (Sill ve Recum 2008, Haider vd. 2018).

Polimer çözelti akış hızı şırınga ucundan transfer edilen çözelti miktarının değişimiyle elde edilen fiber yapı ve çapının değişimi üzerinde etkilidir. Taylor konisini kararlı olduğu akışlardan fazla bir çözelti akışı olduğunda oluşan

jet ve jetin kuruması için gerekli olan zaman da artmaktadır. Böyle durumlarda gerek fiber çapında artış gerekse de boncuk oluşumu gözlenmektedir (Deitzel vd. 2001, Huang vd. 2003).

Akış hızının fiber çap değişimine etkisinin incelendiği literatür çalışmalarında polimer türü ve çözelti özelliklerine bağlı olarak farklı yaklaşımlar yer almaktadır. Yaygın olarak artan akış hızıyla fiber çapında artış gözlemlenirken, akış hızının boncuk oluşumunu önleyecek şekilde belirlenmesi gerekmektedir (Zong vd. 2002, Sill ve Recum 2008, Haider vd. 2018) Yapılan morfolojik incelemelere göre tek ve üçlü çözücü sistemler kullanılarak üretilen TiO₂ katkılı ve katkısız PLA nano fiberlerde boncuk oluşumu gözlenmemiştir. Ayrıca literatür çalışmalarına benzer şekilde akış hızına bağlı olarak fiber çaplarında artış meydana gelmiştir (Şekil 6).

PLA fiber üretimi optimizasyon çalışmaları sonucunda fiber üretim gücü 10 kV olarak belirlenmiş ve çalışmalara TiO₂ nano parçacık ilaveleriyle devam edilmiştir. Uygulanan voltaj sabit tutularak akış hızı 0.2 ml/sa ve 0.5 ml/sa olarak değiştirilmiştir. Artan akış hızına bağlı olarak fiberlerin çapında da artış meydana gelmiştir (Sill ve Recum 2008). Ayrıca akış hızı 0.2 ml/sa'den 0.5 ml/sa'e arttıkça TiO₂ tanecikler fiber içerisinde topaklanmalar mevcut olsa da 0.5 ml/sa akış hızında PLA nano fiber içerisinde daha iyi bir dağılım elde edilmiş ancak PLA nano fiber dağılımının homojen olmadığı görülmüştür. 0.3 ml/sa akış hızında üretilen fiberlerde ise daha homojen PLA nano fiber dağılımı ve daha az topaklama sorunu gözlenmiştir. Ayrıca üç farklı akış hızında üretilen TiO₂ parçacık katkılı PLA nano fiberlerde en küçük sapma değeri (156 ±28.81 nm) 0.3 ml/sa akış hızında elde edilmiştir.

Yapılan morfolojik incelemeler sonucunda TiO₂ dağılımının en iyi olduğu parametre değerleri voltaj 10 kV ve akış hızı 0.3 ml/sa olarak belirlenmiştir. Bu üretim parametrelerinde elde edilen PLA fiberlerin içerisindeki TiO₂ dağılımını detaylı olarak incelemek amacıyla HRTEM karakterizasyonu yapılmış ve tanelerin fiber içerisinde daha iyi bir dağılım sergilediği görülmüştür. Ancak yer yer TiO₂ parçacıklardan kaynaklı PLA fiberlerin morfolojisinde bozulmalar meydana gelmiştir.

5. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışma sonucunda, elektro eğirme yöntemi üretim parametrelerinin (iğne çapı, güç, akış hızı) PLA nano fiber üretimine ve nano boyutlu TiO₂ parçacıkların fiber içerisinde dağılımına etkisinin büyük olduğunu ortaya koymuştur. Bu

parametrelerin optimum koşullarının belirlenmesi, istenilen morfoloji ve çaplara sahip nano fiber elde edilmesine olanak sağlamıştır.

- Elektro eğirme yöntemi üretim parametrelerinden iğne çapının etkisini belirlemek için yapılan çalışmalarda tek çözücülü polimer çözeltisi kullanılarak %8'lik PLA çözeltisine nano boyutlu TiO₂ katkılanmış farklı güç ve akış hızlarında fiber üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen fiber çaplarında değişim görülmezken 0.63 mm'lik iğne ucunda daha iyi fiber dağılımı elde edilmiştir.
- PLA fiber içerisinde TiO₂ nano parçacık dağılımını iyileştirmek amacıyla üçlü çözücü sistemleri kullanılarak fiber üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen fiberlerin çapları tek çözücülü sistemle kıyaslandığında fiber çaplarında yaklaşık olarak %30'luk bir artış meydana gelmiştir.
- Farklı voltaj ve akış hızlarında gerçekleştirilen PLA nano fiber üretiminde üçlü çözücü sistemin kullanılmasıyla daha iyi fiber dağılımı elde edilmiştir. Akış hızı 0.2 ml/sa olarak sabit tutularak voltaj 10 kV'den 15 kV'ye arttırılmıştır. Elde edilen fiber çaplarında voltaj artışıyla yaklaşık olarak % 7 azalma gözlenmiştir. Bu azalmanın nedeni; uygulanan güç arttıkça polimer çözelti içerisindeki gerilimin artarak fiber çapını azaltması şeklinde açıklanabilir.
- Yapılan morfolojik incelemeler sonucunda PLA nano fiber üretimi için voltaj 10 kV olarak belirlenmiştir.
- PLA nano fiber içerisinde TiO₂ nano parçacık dağılımını akış hızının etkisini incelemek amacıyla farklı akış hızlarında fiber üretimi yapılmıştır. 0.2 ml/sa akış hızında üretilen fiberlerin çapı;130 ± 38.82 nm olarak hesaplanırken, 0.5 ml/sa akış hızında üretilen fiberlerin çapı 163 ± 43.97 nm olarak hesaplanmıştır. Akış hızı arttıkça fiber çaplarında artış meydana gelmiştir.
- PLA nano fiber içerisine TiO₂ nano parçacık katılmasıyla elde edilen fiberlerin morfolojik incelemeleri; 0.63 mm iğne çapı, 10 kV güç ve 0.3 ml/sa akış hızı değerlerinin en iyi üretim parametre değerleri olduğunu ortaya koymuştur. Bu üretim parametrelerinde yapılan HRTEM karakterizasyonu nano boyutlu TiO₂ tanelerin PLA nano fiber içerisinde homojen olarak dağıldığını ortaya koymuştur.
- Elde edilen sonuçlar doğrultusunda çok yönlü ve ucuz bir sistem olan elektro eğirme yöntemi kullanılarak nano boyutlu PLA fiber üretimi gerçekleştirilmiştir.

Elektro eğirme parametrelerinin optimizasyonu sonucunda nano boyutlu PLA çözeltilisine foto aktivite ve biyo-uyumluluk gibi gelişmiş özelliklere sahip nano boyutlu TiO₂ katkılanarak biyomedikal ve biyo-analiz gibi uygulama alanlarına kolaylıkla aktarılacak nano fiber üretimi parametreleri belirlenmiştir.

6. Kaynaklar

- Armentano, I., Dottori, M., Fortunati, E., Mattioli, S., Kenny, J.M., 2010.** Biodegradable polymer matrix nanocomposites for tissue engineering: A review. *Polym. Degrad. Stab.*, 95: 2126–2146. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.06.007>
- Barkoula, N. M., Alcock, B., Cabrera, N. O., Peijs T., 2008.** Fatigue properties of highly oriented polypropylene tapes and all-polypropylene composites. *Polym. Polym. Compos.*, 16 (2): 101–113. <https://doi.org/10.1177/096739110801600203>
- Beachley, V., Wen, X., 2009.** Effect of electrospinning parameters on the nanofiber diameter and length. *Mater. Sci. Eng. C*, 29(3): 663–668. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.10.037>
- Bhardwaj, N., and Kundu, S. C., 2010,** Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnol. Adv.*, 28 (3): 325–347. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.01.004>
- Buzarovska, A., Grozdanov, A., 2012.** Biodegradable Poly(L-lactic acid)/TiO₂ Nanocomposites: Thermal Properties and Degradation. *J. Appl. Polym. Sci.*, 123: 2187–2193. <https://doi.org/10.1002/app.34729>
- Buzarovska, A., 2013.** PLA Nanocomposites with Functionalized TiO₂ Nanoparticles. *Polym-Plast Technol*, 52: 280–286. <https://doi.org/10.1080/03602559.2012.751411>
- Casasola, R., Thomas, N.L., Trybala, A., Georgiadou, S., 2014.** Electrospun poly lactic acid (PLA) fibres: Effect of different solvent systems on fibre morphology and diameter. *Polym.*, 55:4728 – 4737. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.06.032>
- Chen, C., Lv, G., Pan, C., Song, M., Wu, C., Guo, D., Wang, X., Chen, B., Gu, Z., 2007.** Poly(lactic acid) (PLA) based nanocomposites-a novel way of drug-releasing. *Biomed. Mater.*, 2(4):L1–L4. <http://dx.doi.org/10.1088/1748-6041/2/4/L01>
- Chong, E.J., Phan, T.T., Lim, I.J., Zhang, Y.Z., Bay, B.H., Ramakrishna, S., Lim, C.T., 2007.** Evaluation of electrospun PCL/gelatin nanofibrous scaffold for wound healing and layered dermal reconstitution. *Acta Biomater.*, 3(3): 321–330. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2007.01.002>
- Costa, R. G. F., Brichi, G. S., Ribeiro, C., Mattoso, L. H. C., 2016.** Nanocomposite fibers of poly(lactic acid)/titanium dioxide prepared by solution blow spinning. *Polym. Bull.*, 73: 2973–2985. <https://doi.org/10.1007/s00289-016-1635-1>
- Deitzel, J. M., Kleinmayer, J., Harris, D., Beck Tan, N. C., 2001.** The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibres and textiles. *Polym.*, 42: 261–272. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00250-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00250-0)
- Diebold, U. , 2003.** The surface science of titanium dioxide. *Surf. Sci. Rep.*48(5–8): 53–229. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0)
- Ding, J., Zhang, J., Li, J., Li, D., Xiao, C., Xiao, H., Yang, H., Zhuang, X., Chen, X., 2019.** Electrospun polymer biomaterials. *Prog. Polym. Sci.*, 90:1–34. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.01.002>
- Gong, M., Zhao, Q., Dai, L., Li, Y., Jiang, T., 2017.** Fabrication of polylactic acid/hydroxyapatite/graphene oxide composite and their thermal stability, hydrophobic and mechanical properties. *J. Asian Ceram. Soc.*, 5: 160–168. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2017.04.001>
- Gasmi, S., Hassan, M. K., Luyt, A. S., 2018.** Crystallization and dielectric behaviour of PLA and PHBV in PLA/PHBV blends and PLA/PHBV/TiO₂ nanocomposites. *EXPRESS Polym. Lett.*, 13(2): 199–212. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2019.16>
- Gupta, K. K., Mishra, P. K., Srivastav, P., Gangwar, M., Nath, G., Maiti, P., 2013.** Hydrothermal in situ preparation of TiO₂ particles onto poly(lactic acid) electrospun nanofibres. *Appl. Surf. Sci.*, 264: 375– 382. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.10.029>
- Haider, A., Haider, S., Kang, I.K., 2018.** A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. *Arab. J. Chem.*, 11(8): 1165–1188. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.11.015>
- Herrero-Herrero, M., Gómez-Tejedor, J. A., Vallés-Lluch, A., 2018.** PLA/PCL electrospun membranes of tailored fibres diameter as drug delivery systems. *Eur. Polym. J.*, 99: 445–455. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.12.045>
- Hong, Y., Li, Y., Zhuang, X., Chen, X., Jing X., 2009.** Electrospinning of multicomponent ultrathin fibrous nonwovens for semi-occlusive wound dressings. *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, 89(2): 345–354. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.31968>
- Hu, X., Liu, S., Zhou, G., Huang, Y., Xie, Z., Jing, X. 2014.** Electrospinning of polymeric nanofibers for drug delivery applications. *J. Control. Release*, 185(1): 12–21. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2014.04.018>
- Huang, Z. M., Zhang, Y. Z., Kotaki, M., Ramakrishna, S., 2003.** A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.*, 63 (15): 2223–2253. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00178-7](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00178-7)

- Jahangir, M. A., Rumi, T. M., Wahab, A., Rahman, M. A., Bin Sayed, Z., 2017.** Poly Lactic Acid (PLA) Fibres: Different Solvent Systems and Their Effect on Fibre Morphology and Diameter. *Am. J. Chem.*, 7(6): 177–186. <https://doi.org/10.5923/j.chemistry.20170706.01>
- Lee, J. K. Y., Chen, N., Peng, S., Li, L., Tian, L., Thakor, N., Ramakrishna, S. 2018.** Polymer based composites by electrospinning: Preparation & functionalization with nanocarbons. *Prog. Polym. Sci.*, 86: 40–84. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.07.002>
- Macossay, J., Marruffo, A., Rincon, R., Eubanks, T., Kuang A., 2006.** Effect of needle diameter on nanofiber diameter and thermal properties of electrospun poly(methyl methacrylate). *Polym. Adv. Technol.*, 18: 180–183. <https://doi.org/10.1002/pat.844>
- Man, C., Zhang, C., Liu, Y., Wang, W., Ren, W., Jiang, L., Reisdorffer, F., Nguyen, T. P., Dan, Y., 2012.** Poly (lactic acid)/titanium dioxide composites: Preparation and performance under ultraviolet irradiation. *Polym. Degrad. Stab.*, 97 : 856–862. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.039>
- Ojjo, V., S. Ray, S., 2013.** Processing strategies in bionanocomposites. *Prog. Polym. Sci.*, 38: 1543–1589. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.011>
- Pan, J., Thierry, D., Leygraf, C., 1996.** Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application. *Electrochim. Acta*, 41(7–8): 1143–1153. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00465-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00465-3)
- Pillay, V., Dott, C., Choonara, Y. E., Tyagi, C., Tomar, L., Kumar, P., C. du Toit, L., Ndesendo, V. M. K., 2012.** A Review of the Effect of Processing Variables on the Fabrication of Electrospun Nanofibers for Drug Delivery Applications. *J. Nanomater.*, 2013: 1-22 <https://doi.org/10.1155/2013/789289>
- Ramakrishna, S. , Fujihara, K. , Teo, W.E., Lim, T.C., and MaIntroduction, Z. 2005.** An Introduction to Electrospinning and Nanofibers. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., ISBN 981-256-415-2. <https://doi.org/10.1142/5894>
- Rasouli, H.R., Golestani-fard, F., Mirhabibi, A.R., Nasab, G.M., Mackenzie, K.J.D., Shahraki, M.H 2015.** Fabrication and properties of microporous metakaolin-based geopolymer bodies with polylactic acid (PLA) fibers as pore generators. *Ceram. Int.*, 41(6): 7872–7880. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.125>
- Rong, Z., Zeng, W., Kuang, Y., Zhang, J., Liu, X., Lu, Y., Cheng, X., 2015.** Enhanced Bioactivity of Osteoblast-like Cells on Poly(lactic acid)/Poly(methyl methacrylate)/Nanohydroxyapatite Scaffolds for Bone Tissue Engineering. *Fiber Polym.*, 16 (2): 245–253. <https://doi.org/10.1007/s12221-015-0245-0>
- Scaffaro, R., Lopresti, F., 2018.** Processing, structure, property relationships and release kinetics of electrospun PLA/Carvacrol membranes. *Eur. Polym. J.*, 100: 165–171. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.01.035>
- Sill, T. J., Recum. H. A., 2008.** Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering. *Biomaterials*, 29: 1989–2006. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.01.011>
- Son, W. K., Youk, J. H., Lee, T. S., Park, W. H., 2004.** The effects of solution properties and polyelectrolyte on electrospinning of ultrafine poly(ethylene oxide) fibers. *Polym.*, 45(9): 2959–2966. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.03.006>
- Song, M., Pan, C., Li, J., Wang, X., Gu Z., 2006.** Electrochemical Study on Synergistic Effect of the Blending of Nano TiO₂ and PLA Polymer on the Interaction of Antitumor Drug with DNA. *Electroanalysis*, 18 (19-20): 1995 – 2000. <https://doi.org/10.1002/elan.200603613>
- Song, M., Pan, C., Chen, C., Li, J., Wang, X., Gu Z., 2008.** The application of new nanocomposites: Enhancement effect of polylactide nanofibers/nano-TiO₂ blends on biorecognition of anticancer drug daunorubicin. *Appl. Surf. Sci.*, 255: 610–612. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.06.131>
- Song, K., Wu, Q., Qi, Y., Kärki, T., 2017.** Electrospun nanofibers with antimicrobial properties. In: Afshari, M., Electrospun Nanofibers. Woodhead Publishing Series in Textiles, Elsevier Inc., p.p. 551–569.
- Tan, S-H., Inai, R., Kotaki, M., Ramakrishna, S., 2005.** Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process. *Poly.*, 46:6128–6134. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.05.068>
- Taylor, G., 1964.** Disintegration of Water Drops in an Electric Field,” *Proc. R. Soc. Lond. A Math. Phys. Eng. Sci.*, 280 (1382): 383–397. <https://doi.org/10.1098/rspa.1964.0151>
- Taylor, G., 1969.** Electrically Driven Jets. *Proc. R. Soc. Lond. A Math. Phys. Eng. Sci.*, 313(1515): 453–475. <https://doi.org/10.1098/rspa.1969.0205>
- Yang, T., Wu, D., Lu, L., Zhou, W., Zhang, 2011.** Electrospinning of Polylactide and Its Composites With Carbon Nanotubes. *Polym. Compos.*, 32(8): 1280–1288. <https://doi.org/10.1002/pc.21149>
- Zhao, S., Wu, X., Wang, L., Huang, Y., 2004.** Electrospinning of Ethyl–Cyanoethyl Cellulose/Tetrahydrofuran Solutions. *J. Appl. Polym.*, 91: 242–246. <https://doi.org/10.1002/app.13196>
- Zong, X., Kim, K., Fang, D., Ran, S., Hsiao, B. S., Chua, B., 2002.** Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *Polym.*, 43: 4403–4412. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00275-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00275-6)