

Elektroçirime Yöntemiyle Bor Katkılı Hidroksiapatit Nanoliflerin Üretimi ve Karakterizasyonu

Abdullah KÜÇÜK, Atilla EVCİN

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar
e-posta: evcin@aku.edu.tr

Geliş Tarihi:22.10.2012; Kabul Tarihi:11.11.2013

Özet

İlk olarak sol-jel yöntemiyle katkısız ve borik asit katkılı HA çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra elektroçirime yöntemi kullanılarak alüminyum folyo ve yüzey modifikasyon işlemi uygulanmış saf titanyum üzerine nanolif üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada aynı zamanda akış hızı, elektrik alanı, uç ile levha arasındaki mesafe gibi farklı üretim parametreleri incelenerek; 15 kV voltaj, 6 cm mesafe ve 0,5 ml/sa akış hızında en iyi üretim sonuçları alınmıştır. Üretim sonrası lifler hava ortamında 500 °C 'de ısıtılma işlemine tabi tutularak gerekli dönüşümler sağlanmıştır. Isıl işlem sonrası yapı korunarak 300 nm altında lifler elde edilmiştir. Borik asit katkısının 0,0033 mol olduğu numunelerde, katkısız numunelere göre daha yoğun ve homojen lifler elde edilmiş olup, yüzey alanının ve yüzey enerjisinin artması ile malzemenin adhezyon özelliği geliştirilmiştir.

Anahtar kelimeler

Nanolif; Elektroçirime;
Hidroksiapatit; Borik
asit

Production and Characterization of Boron Doped Hydroxyapatite Nanofibers via Electrospinning Method

Abstract

Firstly, pure and boric acid doped HA solutions have been prepared with the sol-gel method. Afterwards, nanofibers were produced on aluminum foil and pure titanium with a modified surface by using the electrospinning method. The best production conditions were determined as 15 kV electric voltage, 6 cm tip to sheet distance and 0,5 ml/h flow rate via examining different production parameters such as flow rate, electric field, and the distance between tip and sheet. Post production the necessary transformations have been assured via exposing the fibers to heat treatment 500 °C at the air atmospheric environment. After heat treatment, by conserving the structure, nanofibers below 300 nm have been obtained. In the samples that boric acid is 0,0033 mole, more dense and homogenous fibers as per pure samples have been obtained and together with the increase in the surface energy and surface field adhesion properties of the material have been improved.

Keywords

Nanofiber;
Electrospinning;
Hydroxyapatite;
Boric acid

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Polimerik nanofiberler çekme, faz ayrışması, kendiliğinden toplanma, kalıp sentezi ve elektroçirime gibi çok farklı tekniklerle üretilebilir (Ramakrishna *et al.* 2005). Elektroçirime; viskoelastik polimer çözeltisi damlasının elektrostatik alan etkisiyle, mikron altı incelikte polimer ve seramik nanoliflerinin üretildiği prosesdir (GargandBowlin 2011). Nanolifler yüksek moleküler oryantasyona sahiplerdir, küçük boyutları sayesinde daha az yapısal kusur taşırlar, bu sayede oldukça iyi mekanik özellikleri vardır. Küçük çaplarından ötürü yüzey/hacim oranları veya yüzey/kütle oranları yüksektir, dolayısıyla yüksek spesifik yüzey alanlarına sahiplerdir. Nanoliflerin

geniş yüzey alanına sahip yapılar oluşturmaları, fonksiyonel grupları, iyonları ve çok çeşitli nano seviyedeki partikülleri tutma veya yayma kapasitelerinin yüksek olmasını sağlamaktadır (Celep 2007).

Klinik olarak kullanılan sentetik kemiklerin çoğunluğu hidroksiapatit gibi kalsiyum fosfat seramiklerdir. Hidroksiapatit partikülleri ideal kemik yenilenmesi ve oluşumu için kontrollü protein salınımı için oldukça yararlıdır. Ve bu özelliğinin geliştirilmesi için hidroksiapatit kafesindeki $[Ca]^{2+}$, $[PO_4]^{3-}$ veya $[OH]^-$ iyonlarla birçok değişik anyon ve katyon yer değiştirilmektedir. Ternaneve ark. (2002), HA yapısının tetrahedral PO_4 gruplarından oluştuğu,

bor eklendiğinde ise borat grupları tarafından fosfat ve OH grupları yer değiştirerek yeni kalsiyum bor katkılı HA oluşturduğunu gözlemlemiştirlerdir. HA kafesindeki negatif yüklü $[PO_4]^{3-}$ anyonların yer değiştirmesi, temel proteinler ve HA arasındaki kimyasal bağlanma ve elektrostatik etkileşimi kontrol etmek için önemlidir.

Yapılan bu çalışmada; insan vücudunda zarar gören organların onarımı, yeniden yapılandırılması veya yerini alması için elektroegirme yöntemiyle saf titanyum yüzeyine bor içeren HA kaplanarak, malzemenin bağlanma kabiliyetini arttırmak amaçlanmıştır. Bu amaca yönelik bor içeren hidroksiapatit nanolifler üretilerek; DTA/TGA, SEM, EDS, AFM, XRD ile yapısal karakterizasyonu, temas açısı ve serbest yüzey enerjileri ölçülerek de yüzey karakterizasyonu yapılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Deneysel çalışmalarda başlangıç solüsyonu için Ca ve P kaynağı olarak kalsiyum nitrat tetra hidrat $[Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$ (Merck) ve diamonyum hidrojen fosfat $[(NH_4)_2HPO_4]$ (Merck), solüsyonda pH ayarı için amonyum hidroksit $[NH_4OH]$ (J.T. Baker) ve bor katkısı için de borik asit $[H_3BO_3]$ (Fluka) kullanılmıştır. Bağlayıcı olarak çözelti içerisine PVP $(C_6H_9NO)_n$ (Sigma-Aldrich) ethanol içerisinde çözülerek eklenmiştir. İmplant malzemesi olarak da titanyum grade I kullanılmıştır.

Teorik olarak hidroksiapatitin Ca/P mol oranı 1,67 olduğundan dolayı bu değer baz alınarak sollar hazırlanmıştır. 3,9 g (0,0165 mol) kalsiyum nitrat tetra hidrat 10 mL etanolde ve 1,3 g (0,0099 mol) diamonyum hidrojen fosfat 10 mL saf suda çözülmüştür. Hazırlanan bu solüsyonlar 24 saat yaşlandırılması yapılarak hidrolize olması sağlanmıştır. Daha sonra diamonyum hidrojen fosfat solüsyonu diğer solüsyona ilave edilerek 70 °C 'de 4 saat daha karıştırılmak suretiyle jelleşmesi sağlanmıştır. Solüsyona amonyum hidroksit (NH_4OH) eklenerek, pH 6,5-7,6 ayarlanmak suretiyle, karışım solüsyonu 24 saat daha bekletilmiştir. Bor katkılı çözeltilerin hazırlanmasında ise; 0,0033 mol (0,62 g) ve 0,0066 mol (1,24 g) borik asit $[H_3BO_3]$ ilavesi yapılarak 1 saat daha karıştırılmıştır. Hazırlanan çözeltilerden

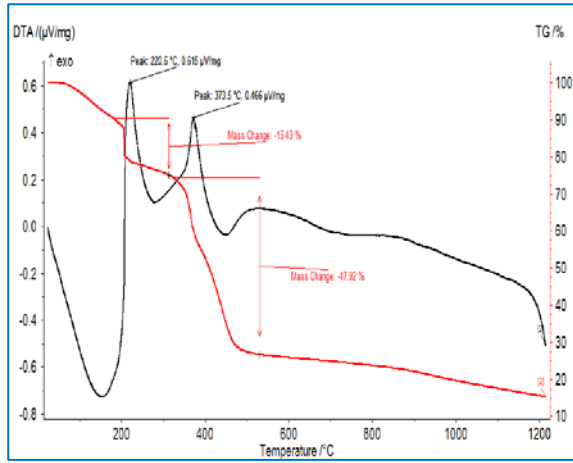
lif oluşturabilmek için bağlayıcı olarak kütlece 1:1 oranında PVP kullanılmıştır.

Elektroegirme için katkısız ve borik asit katkılı HA çözeltileri hazırlandıktan sonraki aşama bu çözeltilere fiber formunun kazandırılmasıdır. Hazırlanan çözeltilerden yaklaşık 3–4 ml alınarak 10 ml şırınga içerisine çekildikten sonra şırınga pompasına yerleştirilmiştir. İç çapı 152 µm dış çapı ise 305 µm olan iğne ucu ile altlık arasına yaklaşık 1–30 kV arasında yüksek gerilim uygulanarak fiber üretimi gerçekleştirilmiştir. Akış hızı, elektrik alanı, uç ile levha arasındaki mesafe gibi farklı üretim parametreleri denenerek optimum şartlar belirlenmiştir. Altlık olarak denemeler için alüminyum folyo kullanılmıştır. Belirlenen optimum şartlarda ise altlık olarak asit pasivizasyonu yapılmış olan titanyum grade I kullanılmıştır. Son olarak fiberler hava ortamında 5 °C/da ısıtma hızıyla 500 °C sıcaklıkta 1 saat bekletilerek ısıl işleme tabi tutulmuştur. Üretilen lifler SEM, XRD, AFM, EDS, DTA-TGA ile yapısal karakterizasyonu, temas açısı ve yüzey enerjileri ölçülerek de adhezyon davranışı incelenmiştir.

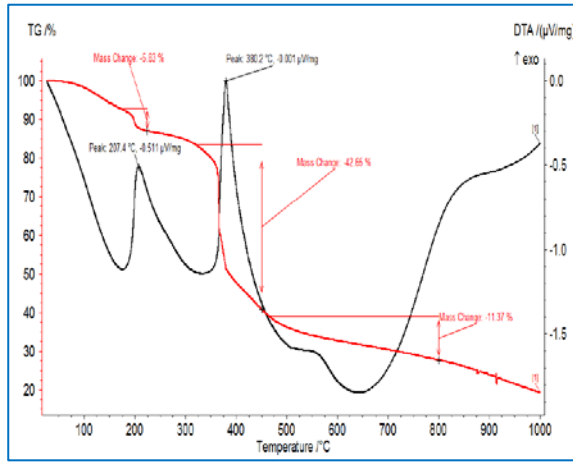
3. Bulgular

Liflere uygulanacak ısıl işlem sıcaklığını tespit etmek için DTA-TGA analizi yapılmıştır. Şekil1 ve Şekil2 'de katkısız ve borik asit katkılı örneklerinin katı halinin DTA-TGA analizi görülmektedir.

Şekil1 'deki TG eğrisinde hava ortamında sıcaklığa bağlı iki aşamalı bir eğri elde edilmiştir. Katkısız örnekte birinci aşama 180-360 °C sıcaklık aralığında yaklaşık % 15 ağırlık kaybının, ikinci aşama 360-520 °C sıcaklık aralığında % 48 ağırlık kaybının gerçekleştiği yerdir. Şekil 6 'daki borik asit katkılı örnekte ise üç aşamalı bir ağırlık kaybı tespit edilmiştir. Birinci aşama 185-220 °C sıcaklık aralığında olup % 6 ağırlık kaybının, ikinci aşama 320-450 °C sıcaklık aralığında % 43 ağırlık kaybının, üçüncü aşama ise 450-800 °C sıcaklık aralığında % 11 ağırlık kaybının olduğu yerdir.

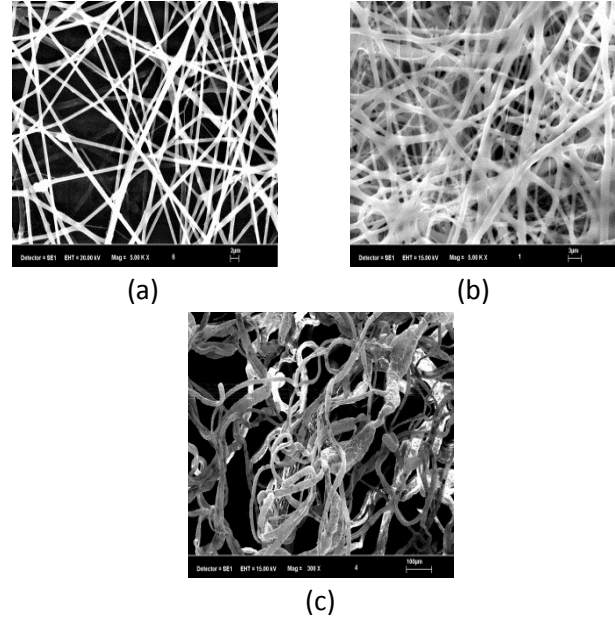


Şekil 1. HA çözeltisinin DTA-TGA grafiği



Şekil 2. Borik asit katkılı HA çözeltisinin DTA-TGA grafiği

DTA grafiklerinde katkısız HA 'da yaklaşık 221 °C 'de ve 374 °C 'de, borik asit katkılı HA 'da yaklaşık 207 °C 'de ve 380 °C 'de iki ekzotermik pik verdiği görülmektedir. Bunlardan birincisi amorf fazdan hidroksiapatitin kristallenmeye başlamasıdır (Araujo *et al.* 2010). Katkısız örnekte bu kristallenmenin beklendiği gibi daha yüksek olduğunu ve buna paralel olarak da kütle kaybının borik asit katkılı örneğe göre daha fazla olduğu görülmektedir. İkinci ekzotermik pik ise PVP polimer zincirlerinin dekompozisyonu ile meydana gelmekte olup, TGA 'daki kesin düşüş de bunu desteklemektedir. Literatürdeki araştırmalarda saf PVP 'nin DTA-TGA analizinde dekompozisyonunun 380 °C 'de başladığı belirtilmekte ve bizim çalışmamızla da örtüşmektedir (Du *et al.* 2006, Mendes *et al.* 2010).



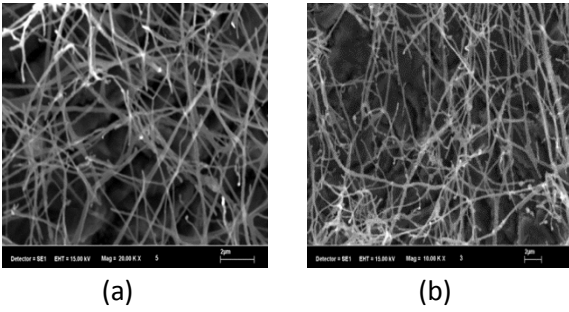
Şekil 3. Isıl işlem öncesi fiberlerin SEM görüntüleri (a) Katkısız (b) 0,0033 mol borik asit katkılı (c) 0,0066 mol borik asit katkılı

Hazırlanan çözeltilerden elektroçirme yöntemi ile üretilen fiberlerin ısı işlem öncesi ve sonrası yapısal özelliklerini belirlemek üzere SEM analizi yapılmıştır. Nanoliflerin ısı işlem öncesi SEM görüntüleri Şekil 3 'de verilmiştir. Bu çalışmada üretim parametrelerinden akış hızı, uygulanan voltaj ve besleme ünitesi ile toplayıcı plaka arasındaki mesafenin fiber çapına ve elektroçirme işleminde önemli bir sorun teşkil eden boncuk oluşumu üzerine etkisi incelenmiştir. Lif oluşumunu sağlayacak şartları belirlemek için çalışmaya denemeler yapılarak başlanılmıştır. En iyi üretim sonuçları 15 kV voltaj, 6 cm mesafe ve 0,5 ml/sa akış hızında alınmıştır.

SEM görüntülerinden bor katkısının lif çaplarında büyümeye yol açtığı görülmektedir. Özellikle borik asit katkısının 0,0066 mol olduğu denemelerde lif çaplarının voltajın da etkisiyle 23-24 mikron seviyelerine çıktığı tespit edilmiştir. Fakat borik asit katkısının 0,0033 mol ve 15 kV olduğu denemede lif çaplarının 1 mikron ve altında olduğu ve katkısız hidroksiapatit liflerine göre çok daha yoğun, homojen ve ağısı lifler elde edildiği görülmüştür.

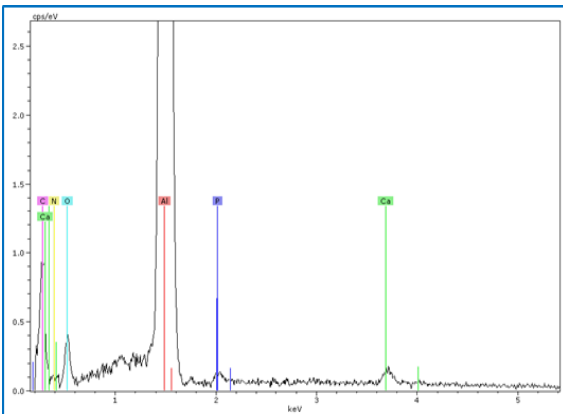
Isıl işlem görmüş liflerin SEM görüntüleri Şekil 4 'de verilmiştir. Isıl işlem sonrası liflerin yapılarının biraz değiştiği görülmektedir. PVP 'nin dekompoze olması sonucu yapıdan ayrılan polimerin liflerin

önceki yapısında değişikliğe neden olacağı beklenen bir durumdu. Ancak PVP 'nin uzaklaşması sonucu liflerde kırılma ya da yüzeyde pul halinde oluşma görülmemiştir. Sadece katkısız numunelerde liflerin üzerinde noktaların meydana geldiği tespit edilmiştir. Isıl işlem sonucunda fiberlerin çaplarında azalma gözlenmiş olup ortalama çapları 200 nm altındadır. Katkısız ve borik asit katkılı fiberlerde ısıl işlem sonrası en büyük çap 300 nm altında olup fiberlerin nano boyutta üretildiğini söyleyebiliriz (Süpüren *et al.* 2007). Özellikle katkısız fiberlerin çapları 100 nm altına kadar düşmüştür. Çaplarda meydana gelen bu azalma liflere ısıl işlem uygulanması sonucu safsızlıkların lif yapısından uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Isıl işlem görmüş bor katkılı fiberlerin ısıl işlem görmüş katkısız fiberlere göre de lif yapısını daha iyi koruduğu da görülmüştür.



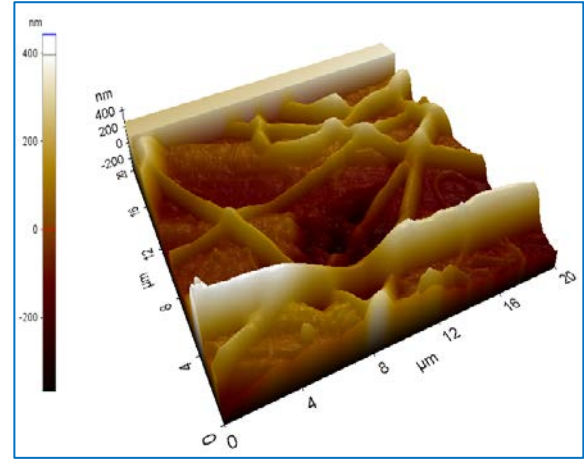
Şekil 4. Isıl işlem sonrası fiberlerin SEM görüntüleri (a) Katkısız (b) 0,0033 mol borik asit katkılı

Alüminyum altlığın üzerinde oluşturulmuş nanoliflerin noktasal EDS analizi yapılmıştır. Şekil 5 'de de görüldüğü gibi EDS analizi sonucu başlangıç kimyasallarından gelen ve oluşmasını istediğimiz Ca, P, N ve O elementleri ile toplayıcı altlıktan gelen Al ve kaplamadan gelen C elementi pikleri görülmektedir.



Şekil 5. Nanofiber üzerinden alınan noktasal EDS analizi

Şekil 6 'da elektroçirme sonucu elde edilen liflerin AFM görüntüsü vardır. Görüntü incelendiğinde lifli yapı oluştuğu görülmektedir. AFM analizinde, oluşan liflerin düzgün, pürüzsüz silindirik yapılar olduğu tespit edilmiştir.

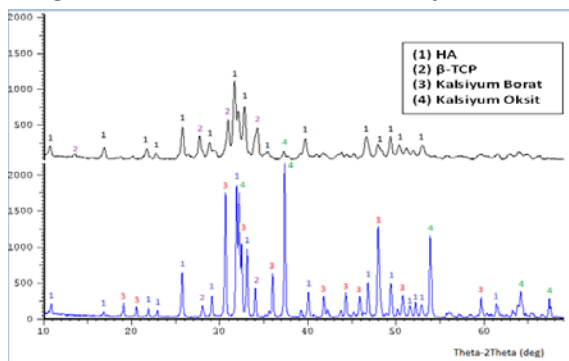


Şekil 6. Nanoliflerin AFM görüntüsü

Sol-jel yöntemiyle üretilen katkısız ve borik asit katkılı hidroksiapatit tozlarının sinterlenmesi sonucu oluşan fazlar XRD analizi ile karakterize edilmiştir. Titanyum ve alaşımlarında 880-960 °C sıcaklık aralığında α - β dönüşüm sırasında önemli hacim değişikliğinden dolayı sinterleme sıcaklıkları 900 °C ve altında yapılmalıdır (Büyüksağış 2010). Şekil 7 'de 900 °C 'de sinterlenmiş katkısız ve borik asit katkılı HA örneklerinden elde edilen piklerin görüntüsü verilmiştir. Sentezlenen HA paternindeki piklerle standart hidroksiapatit pikleri karşılaştırıldığında çok az sapma göstermiştir. Standart hidroksiapatitten farklı olarak da β -TCP fazı tespit edilmiştir. β -TCP biyoyumluluk açısından hiçbir dezavantaj oluşturmamaktadır. Aksine omurga kemiği ve diş mineralinin inorganik bileşimiyle çok yakın kimyasal benzerliğinden dolayı ortopedik ve diş uygulamalarında potansiyel biyoseramik olarak geniş ölçüde kullanıldığını tespit etmişlerdir (Shing-Bowet *al.* 2004). HA ve β -TCP karışımı ihtiva eden bileşikler, tek fazlı HA ve β -TCP ile karşılaştırıldığında çok daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. İmplant bölgesinde yeni kemiklerin oluşmasında ve ilerlemesinde tek fazlı olanların çözünme karakteristiklerinden dolayı, implant bölgesinde iki fazlı karışımın daha iyi sonuç verdiğini ortaya koymuşlardır (Kannanet *al.* 2008, Legeroset *al.* 2003). Borik asit katkılı HA numunesinin XRD paterninde katkısız numunedan

farklı olarak $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ ve CaO fazları ortaya çıkmıştır. P/B oranını 7.22 olması durumunda tam bir apatitik yapı, P/B oranı 7.22'den küçük olması halinde $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ yapısının oluştuğunu, P/B oranının 11 ve üzerinde olduğu durumlarda ise iki fazlı bor hidroksiapatit yapısının elde edileceğini tespit etmişlerdir (Ternane *et al.* 2002). CaO fazın varlığı HA yapısında doğal hidroksil bölgesinde kararlı hale gelmiş karbonat grupların OH ile yer değiştirmesiyle oluşmuş olduğunu belirtmişlerdir (Manso Silvan *et al.* 2003). Elde edilen XRD sonuçlarına göre bor katkılı hidroksiapatit kompoziti üretilmiş olup; fazların standart faza çok yakın olması ve literatürdeki Ternaneve ark. (2002), yapmış olduğu çalışmadan farklı olarak istenmeyen fazların bulunmaması, pik şiddetlerinin çok güçlü olması ile kristallenme derecesinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Fakat CaO fazının varlığı biyoyoumluluk açısından zararlıdır. Bunu gidermek için de yaşlandırma zamanı ve sinterleme sıcaklığını artırmak gerektiği vurgulanmıştır (Ergün 2010).

Yüzey enerji karakteristikleri temas açısı ölçümlerinin geliştirilmesiyle elde edilmiştir. İlk olarak titanyum altlık asit pasivizasyonuna tabi tutulmuş daha sonra elektroegirme yöntemiyle kaplanmıştır. Kaplanan numuneler 500 °C 'de hava ortamında ısıl işleme tabi tutulmuş ve oda sıcaklığında temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Temas açısı ölçümünde etilenglikol, formamit ve su kullanılmıştır.



Şekil 7. Katkısız ve borik asit katkılı HA tozunun XRD paterni

Bazı çalışmalarda, polimerlerin yüzey serbest enerjisi ve yüzey alanı artırılarak, metal ve polimerik kaplama işlemi sırasında materyalin adhezyon özelliği geliştirebileceği belirtilmektedir (Oh *et al.* 2001). Yüzeyin aşınmasını ve enerjisini artırmak için polar ve fonksiyonel gruplar meydana

getirerek kaplama materyali ve yüzey arasındaki adhezyon artırılmakta ve kaplamanın yüzeye daha iyi bir şekilde yapışması sağlanmaktadır (Lennon *et al.* 1999).

Tablo1 'de numunelerin serbest yüzey enerjileri verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, kaplamalı numunelerin kaplamasız numunelere göre daha yüksek yüzey enerjisine sahip olduğu görülmüştür. Katkısız HA 'nın 0,0033 mol katkılı HA 'ya göre daha düşük, 0,0066 mol katkılı HA 'ya göre daha yüksek yüzey enerjisine sahip olduğu ve bunun da SEM analizinden de anlaşılacağı gibi yüzey alanıyla doğru orantılı olduğu görülmektedir. Bor katkısının artması ile yüzey enerjisinin azalması, yüzeyde oluşan lif miktarında azalma ve lif çapında artmadan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu da yüzey alanının azalmasına sebep olmuştur. 0,0033 mol katkılı HA 'da diğer örneklere göre daha homojen, yoğun ve ince liflerin oluşmasıyla, yüzey alanının artması sağlanmış ve en yüksek serbest yüzey enerjisi bu numunede görülmüştür. Borik asit katkılı nanofiber üretimi literatürde hiç çalışılmamış olup, elde edilen sonuçlar daha önce yapılan benzer çalışmalarla örtüşmektedir (Lee *et al.* 2009).

Tablo 1. Numunelerin serbest yüzey enerjileri

ÖRNEKLER	Su – EG – FM(mN/m)
Kaplamasız Titanyum	28,74
Katkısız HA	38,10
0,0033 mol katkılı HA	45,74
0,0066 mol katkılı HA	32,71

4. Tartışma ve Sonuç

Akış hızı, elektrik alanı, uç ile levha arasındaki mesafe gibi farklı üretim parametreleri incelenerek; 15 kV voltaj, 6 cm mesafe ve 0,5 ml/sa akış hızında en iyi üretim sonuçları alınmıştır.

Borik asit katkısının lif çaplarında büyümeye yol açtığı fakat borik asit katkısının 0,0033 mol ve 15 kV olduğu denemede lif çaplarının 1 mikron ve altında olduğu ve katkısız hidroksiapatit liflerine göre çok daha yoğun, homojen ve ağısı lifler elde edildiği görülmüştür. Bu da 0,0033 mol katkılı hidroksiapatit nanoliflerin katkısız hidroksiapatit nanoliflerine göre daha fazla yüzey alanına sahip olması demektir.

Nanolif üretiminde karşılaşılan en büyük sorunlardan birisi ısıtma işlem sonrası liflerin kaybolmasıdır. Üretilen katkılı ve katkısız hidroksiapatit nanolifler ısıtma işlem sonrası kaybolmamakla birlikte lif çaplarında bir azalma meydana gelmiştir. Isıtma işlem sonrası üretilen liflerin ortalama çapları 200 nm altında, en büyük çaplarının da 300 nm altında olduğu görülmüştür ki bu da üretilen liflerin nanolif olduğunu göstermektedir.

Yapılan bu çalışmada, elektroçirime yöntemiyle bor katkılı hidroksiapatit nanolif kompoziti üretilmiştir. Bor katkısı ile kaplamanın yüzey alanı ve serbest yüzey enerjisi artırılarak malzemenin adhezyon özelliği geliştirilmiştir.

Bundan sonra yapılacak olan çalışmalar için; geliştirilen kaplamanın canlı dokulara uygulayarak biyoyumluluğunun tespit edilmesi, farklı altlık ve toplayıcılarla optimum şartların araştırılması, farklı bileşenler ekleyerek kaplamanın özelliklerinin iyileşmesini sağlayarak in vivo ve in vitro yöntemleriyle biyoyumluluğunun araştırılması gibi öneriler sunulabilir.

Teşekkür

Bu tez çalışması 11.FENBİL.29 numaralı proje ile AKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Araujo, T.S., Souza, S.O., Souza, E.M.B., Araujo, M.S., 2010. Production and thermal stability of pure and Cr³⁺ doped Hydroxyapatite. *Journal of Physics*, **249** : 1-7.
- Büyüksağış, A., 2010. 316L Paslanmaz Çelik ve Ti6Al4V Alaşımı Üzerine Sol Jel Yöntemi ile Hidroksiapatit (HAP) Kaplanması. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, **7** : 1-11.
- Celep, Ş. (2007). Nanoteknoloji ve Tekstilde Uygulama Alanları. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 171.
- Du, Y.K., Yang, P., Mou, Z.G., Hua, N.P., Jiang, L., 2006. Thermal decomposition behaviors of PVP coated on platinum nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science*, **99**: 23-26.
- Ergün, Y. (2010). Titanyum Yüzeyine Sol-jel ve Biyomimetik Yöntemleriyle İnce Film Şeklinde Hidroksiapatitin Kaplanması ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen

Bilimleri Enstitüsü, Afyon, 178.

- Garg, K., Bowlin, G.L., 2011. Electrospinning jets and nanofibrous structures. *Biomicrofluidics*, **5**: 1-19.
- Kannan, S., Ventura, J.M.G., Lemos, A.F., Barba, A. and Ferreira, J.M.F., 2008. Effect of sodium addition on the preparation of hydroxyapatites and biphasic ceramics. *Ceramics International*, **34** : 7-13.
- Lee, H.U., Jeong, Y.S., Park, S.Y., Jeong, S.Y., Kim, H.G., Cho, C.R., 2009. Surface properties and cell response of fluoridated hydroxyapatite/TiO₂ coated on Ti substrate. *Current Applied Physics*, **9** : 528-533.
- Legeros, R. Z., Lin, S., Rohanizadeh, R., Mijares, D., Legeros, J. P., 2003. Biphasic calcium phosphate bioceramics: preparation, properties and applications. *Journal Materials Science Materials Medicine*, **14**: 201-209.
- Lennon P., Espuche E., Sautereau H., Sage D., 1999. Influence of microwave plasma treatment on the wettability and adhesive properties of polyamides films with an epoxy resin. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, **19** : 273-279.
- Manso-Silva, M., Langlet, M., Jimenez, C., Fernandez, M., Marti nez-Duarte, J. M., 2003. Calcium phosphate coatings prepared by aerosol-gel. *Journal of the European Ceramic Society*, **23**: 243-246.
- Mendes, L.C., Rodrigues, R.C., Silva, E.P., 2010. Thermal, structural and morphological assessment of PVP/HA composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **101** : 899-905.
- Oh, K.W., Kim, S.H., Kim, E.A., 2001. Improved Surface Characteristic and the Conductivity of Polyaniline-Nylon 6 Fabrics by Plasma Treatment. *Journal of Applied Polymer Science*, **81** : 684-694.
- Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W., Lim, T. Ma, Z., 2005. An introduction to electrospinning and nanofibers. World Scientific, Singapore.
- Shing. Bow, J., Liou, Sz. C., Chen, S. Y., 2004. Structural characterization of room-temperature synthesized nano-sized β -tricalcium phosphate. *Biomaterials*, **25** : 3155-3161.
- Süpüren, G., Kanat, Z.E., Çay, A., Kırıcı, T., Gülümser, T. ve Tarakçioğlu, I., 2007. Nano Lifler. *Tekstil ve Konfeksiyon*, **2** : 83-89.
- Ternane, R., Cohen-Adad, M.Th., Panczer, G., Goutaudier, C., Massiot, D., Trabelsi-Ayedi, M., Kbir-Arighi, N., Florian, P., 2002. Introduction of boron in hydroxyapatite: synthesis and structural characterization. *Journal of Alloys and Compounds*, **333**: 62-71.