

POLİ (VİNİL ALKOL)/SODYUM ALGİNAT KARIŞIMLARINDAN ELEKTRO ÇEKİM YÖNTEMİ İLE ELDE EDİLEN NANOLIFLİ YÜZEYLERİN İNCELENMESİ

Gökçe COŞKUN ÜSTÜNDAĞ*

Esra KARACA**

Özet: Kahverengi deniz yosunlarından elde edilen ve doğal bir biyopolimer olan alginatın elektro çekimindeki zorluklar henüz aşılamamıştır. Bu çalışmada, sodyum alginatın iki farklı konsantrasyondaki (%1 ve %2) sulu çözeltileri, biyouyumlu sentetik bir polimer olan poli (vinil alkol)'ün sulu çözeltisi ile karıştırılmıştır. Farklı hacim oranlarındaki poli (vinil alkol)/sodyum alginat karışım çözeltilerinden elektro çekim yöntemi ile nanolifli yüzeyler elde edilmiştir. Karışım çözeltilerine ait viskozite, yoğunluk, pH, elektrik iletkenliği ve yüzey gerilimi özellikleri tespit edildikten sonra elektro çekim yöntemi ile elde edilen yüzeyler, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile analiz edilmiş, ortalama lif çapları hesaplanmıştır. Böylece, çözelti parametreleri ile nanolif çaplarının ve yüzey özelliklerinin ilişkilendirilmesi hedeflenmiştir. Gerçekleştirilen deneysel çalışma ile, sodyum alginatın %1'lik konsantrasyonunda daha başarılı elektro çekim sonuçları alındığı görülmüştür. Ayrıca, yüksek viskozite ve pH, düşük elektrik iletkenliği ve yüzey gerilimi değerleri ile dikkat çeken 2/1 karışım oranındaki %9 poli (vinil alkol) / %1 sodyum alginat çözeltisinin elektro çekiminden optimum sonuçların alındığı boncuksuz, üniform ve ultra ince nanolifler elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektro çekim, Nanolif, Sodyum alginat, Poli (vinil alkol).

Investigation of Nanofibrous Mats Produced from Poly (vinyl alcohol)/Sodium Alginate Blends by Using Electrospinning Method

Abstract: Electrospinning of a natural biopolymer alginate which is produced from brown seaweeds is still a challenge. In this study, aqueous solutions of sodium alginate (with concentrations of 1% and 2%) were blended with aqueous solution of, a biocompatible, synthetic polymer, poly (vinyl alcohol) (with concentration of 9%). Nanofibrous mats from poly (vinyl alcohol)/sodium alginate solution blends were produced in different volume ratios. After the determination of solution properties such as viscosity, density, electrical conductivity, pH and surface tension, electrospun alginate nanofibers were analyzed by using Scanning Electron Microscope (SEM) and average fiber diameters were measured. So, relationship between solution properties and fiber diameters, surface properties were investigated. During experimental studies it was observed that solution blends which consisted of 1% sodium alginate solution could be electrospun more successfully. Also, beadless, uniform, smooth, ultrafine fibers from the 2/1 solution blends of 9% poly (vinyl alcohol) / 1% sodium alginate, which had high viscosity and pH, low electrical conductivity and surface tension values were produced.

Key Words: Electrospinning, Nanofiber, Sodium alginate, Poly (vinyl alcohol).

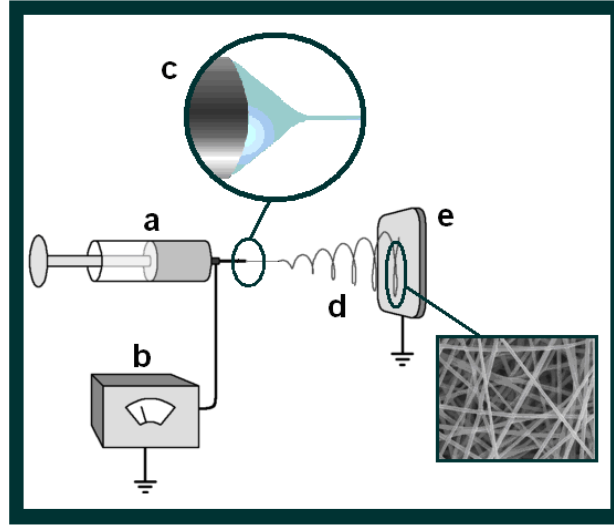
1. GİRİŞ

Elektro çekim, polimerler, kompozitler ve seramikler gibi çok çeşitli materyallerden ultra ince lifler oluşturmak için kullanılan basit ve etkili bir üretim tekniğidir. Bu teknik, elektriksel olarak yüklenmiş sıvı polimerin topraklanmış bir yüzey üzerinde sürekli lif formunda konumlanması esasına dayanır. Patent literatüründe ilk örnekleri 20. yüzyılın başlarında görülen ancak, özellikle 90'lı yılların ortalarından sonra akademik çevrelerin oldukça ilgisini çeken elektro çekim yöntemi, yeniden doğmuş eski bir teknolojidir (Kozanoğlu, 2006, Andrady, 2008, Chronakes, 2005). Bu yöntemle, çapları 3 nm'den 1 mikron ve üzerine kadar değişen kalınlıklarda nanoliflerin pekçok polimerden başarıyla elde edildiğinden söz edilmektedir (Huang ve diğ., 2003).

* Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 16059, Görükle, Bursa.

** Uludağ Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, 16059, Görükle, Bursa.

Bir elektro çekim düzeneğinde temel olarak yüksek voltaj güç kaynağı, besleme ünitesi (şırınga, düze, metal iğne vs), topraklanmış bir toplayıcı (plaka, silindir, disk vs) ve sıvı polimer olmak üzere 4 ana eleman bulunur (Şekil 1). Eriyik ya da çözelti halindeki sıvı polimer, kılcal bir borudan beslenir. Bir yüksek voltaj güç kaynağı vasıtasıyla polimer çözeltisine çok yüksek değerlerde voltaj uygulanır. Böylece iğnenin ucunda asılı kalan çözelti damlacığının yüzeyi elektriksel olarak yüklenir. Uygulanan voltaj arttıkça polimer damlacığı, koni formunu (Taylor konisi) alır. Voltaj kritik bir değere ulaşıp damlacıktaki yüklerin itme kuvvetleri, yüzey gerilimi kuvvetlerini yendiğinde Taylor konisinin ucundan ince bir jet baş gösterir. Bu polimer jeti, önce kararlı daha sonra kararsız (spiral) bir yol izleyerek karşısında bulunan topraklanmış toplayıcıya doğru akar. Bu esnada, içindeki çözücü buharlaşır ve ardında nano boyutta çaplara sahip yüklü bir polimerik lif bırakır. Oluşan bu sürekli nanolifler, toplayıcı plaka üzerinde rastgele konumlanır ve bir dokusuz yüzey oluşturur (Doshi ve Reneker, 1993, Kozanoğlu, 2006).



Şekil 1:

Elektro çekim prosesinin şematik gösterimi

(a) Sıvı polimer çözeltisi, (b) Yüksek voltaj güç kaynağı, (c) İğne ucunda damlacığın aldığı koni formu, (d) Jetin izlediği kararsızlık bölgesi, (e) Toplayıcı üzerinde oluşan nanolifli yüzey.

Elektro çekim prosesi ve bu proseden elde edilen nanoliflerin yapısı ve morfolojisi, çözelti özellikleri, proses koşulları ve ortam koşulları olmak üzere üç ana başlıkta toplanan parametrelerle doğrudan ilişkilidir. Bu başlıklar içerisinde nanoliflerin yapısı üzerinde en etkili olan parametreler, çözeltinin viskozitesi, yüzey gerilimi, elektrik iletkenliği gibi özelliklerini kapsayan çözelti parametreleridir. Elektro çekim prosesi, bu prosede oluşan polimer jeti ve elde edilen nanolifler üzerine doğrudan etkisi olan çok önemli diğer bir faktör de proses koşullarıdır. Proses koşulları; uygulanan voltaj değeri, çözelti besleme hızı, çözelti sıcaklığı, toplayıcı tipi, çözeltinin beslendiği kılcal borunun çapı ve kılcal boru ile toplayıcı arasındaki mesafe gibi çok önemli parametreleri ifade eder. Ayrıca elektro çekim prosesinde nem, basınç, atmosfer tipi gibi ortam parametreleri de etkilidir (Ramakrishna ve diğ., 2005).

Elektro çekim yöntemi ile elde edilen nanolifli yüzeyler, geleneksel tekstil yüzeylerine kıyasla son derece geniş spesifik yüzey alanına, liflerin rastgele konumlanması nedeniyle çok yüksek gözenekliliğe ve oldukça küçük gözenek boyutlarına sahiptir (Deitzel ve diğ., 2001). Bu eşsiz özellikleri ile nanolifli yüzeyler, filtre malzemeleri, sensörler, kompozitler için takviye elemanı gibi endüstriyel kullanım alanlarının yanı sıra, ilaç taşıyıcı sistemler, yapay organlar, yara örtüleri gibi biyomedikal uygulamalarda sağladığı avantajlar nedeniyle önemli bir potansiyele sahiptir (Lu ve diğ., 2006).

Alginat, kahverengi deniz yosunlarının hücre duvarlarında, alginik asidin kalsiyum, magnezyum ve sodyum tuzları olarak bulunur. Kimyasal olarak α -L-gluronic asit (G) ve β -D-mannuronic asit (M) olmak üzere iki monomer biriminden oluşan bir polimerik asittir (Qin, 2008). Gıda, ecza, medikal, tekstil ve kağıt endüstrisinde uzun yıllar kullanım alanı bulan alginatların yara iyileşmesini kolay-

laştıran spesifik özellikleri, yüksek nem emme ve iyon değişimi yetenekleri, mükemmel biyoyumluluğu ve kanamayı durdurucu özellikleri, alginat liflerinin özellikle yüksek absorptent yara örtülerinin üretiminde eşsiz bir hammadde olmasını sağlamaktadır (Coşkun ve Karaca, 2009, Mikołajczyk, 2005). Ancak rijit ve polielektrolid özelliklere sahip bir biyopolimer olan sodyum alginatın saf halde sulu çözeltisinden elektro çekim yöntemi ile nanolif üretimi mümkün değildir (Nie ve diğ., 2008). Bu sebeple, alginatın nanolif haline dönüştürülmesi için gerçekleştirilen çalışmalarda poli (vinil alkol) (Lee ve diğ., 2007, Safi ve diğ., 2007) ve poli (etilen oksit) (Bhattarai ve diğ., 2006, Lu ve diğ., 2006, Safi ve diğ., 2007) gibi suda çözünebilir sentetik polimerler ile karıştırılması gerekmektedir.

Biyoyumlu ve suda çözünebilir bir hidroksi polimer olan poli (vinil alkol), çok iyi kimyasal dayanım, esneklik, mekanik dayanım ve biyobozunurluk özelliklerine sahiptir. Oda sıcaklığındaki kimyasal stabilitesi, çok iyi fiziksel ve mekanik özellikleri ile tek başına veya diğer polimerlerle karıştırılarak çok iyi lifli malzeme oluşturma yeteneğine sahiptir (Lee ve diğ., 2007, Safi ve diğ., 2007).

Elektro çekim yöntemi ile ilgili yapılan bilimsel yayınların önemli bir bölümünü; prosesle, çözeltiyle ve çevreyle ilgili parametrelerin, jet oluşumu, lif çapı, ve/veya yüzey morfolojilerine etkileri üzerine yapılan çalışmalar oluşturmaktadır (Ashraf ve El-Hamid, 2006, Deitzel ve diğ., 2001, Kılıç ve diğ., 2007, Li ve Xia, 2004, Veleirinho ve diğ., 2008, Zong ve diğ., 2002). Elektro çekim yöntemi ile nanolif eldesi üzerine yapılan çalışmaların büyük bir kısmını da; pek çok polimerin çeşitli uygulamalara yönelik elektro çekim çalışmaları oluşturmaktadır. Bu çalışmalar, poliüretan (Demir ve diğ., 2002), kollajen (Matthews ve diğ., 2002), kitin (Noh ve diğ., 2006), kitosan/kollajen (Chen ve diğ., 2008, Chen ve diğ., 2006), selüloz (Kim ve diğ., 2006), polivinilalkol (Kenawy ve diğ., 2007), elastin (Buttafoco ve diğ., 2006), poliakrilik asit (Kim ve diğ., 2005), polimetilmetakrilat (Piperno ve diğ., 2006), polistiren (Zheng ve diğ., 2006), nylon 6 (Li ve diğ., 2006) gibi diğer nanolif üretim 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 (Barhate ve diğ., 2006, Barhate ve Ramakrishna, 2007, Jeong ve diğ., 2007, Shin ve diğ., 2006), kompozit (Duan ve diğ., 2006, Huang ve diğ., 2003, Li ve diğ., 2006) ve biyomedikal (Bhattarai ve diğ., 2005, Bhattarai ve diğ., 2006, Chen ve diğ., 2008, Fan ve diğ., 2006, Matthews ve diğ., 2002, Mo ve diğ., 2004, Noh ve diğ., 2006, Venugopal ve diğ., 2005) gibi uygulama alanlarında kullanımının mümkün ve avantajlı olduğunu göstermektedir. Yapılan literatür araştırmasında, özellikle biyomedikal alanda kullanım avantajları bilinen bir biyopolimer olan alginatın elektro çekimi ile ilgili az sayıda çalışma olduğu tespit edilmiştir (Lee ve diğ., 2007, Lu ve diğ., 2006, Nie ve diğ., 2008, Safi ve diğ., 2007).

Bu çalışmada, iki farklı konsantrasyonda hazırlanan sodyum alginat polimer çözeltileri ile poli (vinil alkol) polimer çözeltisi farklı hacimsel oranlarda karıştırılarak elektro çekim yöntemi ile nanolifli yüzeyler elde edilmiştir. Elektro çekime tabi tutulan çözeltilerin viskozite, yoğunluk, elektrik iletkenliği, pH ve yüzey gerilimi değerleri ölçülmüştür. Diğer tüm sistem ve ortam parametreleri sabit tutularak sadece karışım oranları değiştirilen poli (vinil alkol)/sodyum alginat çözeltilerinden elektro çekim yöntemi ile elde edilen nanolifli yüzeyler Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile analiz edilmiş ve ortalama lif çapları hesaplanmıştır. Böylece, çözelti parametreleri ile nanolif çapları ve yüzey görünümünün ilişkilenilmesi amaçlanmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

Bu çalışmada, nanolif üretmek için kullanılan sodyum alginat (NaAlg) polimeri, 700-900 cps viskoziteye sahip toz halinde Cecalgun® S1300 ticari markası ile Cargill'den; poli (vinil alkol) (PVA) polimeri ise, 31.000-50.000 g/mol molekül ağırlığı aralığında Sigma'dan temin edilmiştir. Polimerler için herhangi bir arıtma işlemi uygulanmamış ve çözücü olarak saf su kullanılmıştır. Sodyum alginat ve PVA'nın her ikisi de biyobozunur polimerlerdir ve çevre kirliliğine yol açmazlar.

2.2. Yöntem

2.2.1. Elektro Çekim Çözeltilerinin Hazırlanması

Polielektrolit ve rijit bir biyopolimer olan NaAlg'ın tek başına elektro çekimi mümkün olmadığından bu çalışmada, elektro çekilebilirliği geliştirmek amacı ile sulu NaAlg çözeltisi, sentetik bir polimer olan PVA'nın sulu çözeltisi ile karıştırılarak elektro çekime tabi tutulmuştur. Seçilen malzemenin PVA olmasının sebeplerinden biri, moleküler seviyedeki hidrojen bağlanması ile sodyum alginatla çok güçlü etkileşime girmesi; diğeri, PVA'nın sulu çözeltisinin uygun ortamda elektro çekim ile nanolif haline getirilebilmesidir (Safi ve diğ., 2007).

Farklı hacimsel oranlarda karışım çözeltileri hazırlamak amacı ile öncelikle PVA ve NaAlg ayrı ayrı saf suda çözündürülmüş, daha sonra belirli oranlarda karıştırılmıştır. Öncelikle PVA, saf su içerisinde 80°C sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda 6 saat karıştırılarak %9'luk konsantrasyonda homojen PVA çözeltisi elde edilmiştir. Ardından, NaAlg saf su içerisinde 50°C'de manyetik karıştırıcıda 6 saat karıştırılarak %1'lik ve %2'lik konsantrasyonlarda iki ayrı homojen NaAlg çözeltisi elde edilmiştir. %9 PVA ile %1 NaAlg çözeltileri ve %9 PVA ile %2 NaAlg çözeltilerinin 0/1, 1/2, 1/1, 2/1, 3/1 ve 1/0 hacim oranlarında karıştırılması ile elde edilen PVA/NaAlg karışım çözeltileri, oda sıcaklığında 3'er saat karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Hazırlanan çözeltiler oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiştir.

2.2.2. Elektro Çekim Çözeltilerinin Karakterizasyonu

Farklı hacim oranlarında hazırlanan %9 PVA / %1 NaAlg ve %9 PVA / %2 NaAlg karışım çözeltilerinin kinematik viskozite ölçümleri, Brookfield Viskozimetresi ile ISO 2555 standardına göre 100 d/d hızda gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin yoğunluğu, ISO 12185 standardına göre Anton Paar DMA cihazında tespit edilmiştir. Elektrik iletkenliği ve pH değerleri, HANNA HI 98129 kalem tipi İletkenlik ve pH Ölçüm Cihazında ölçülmüştür. PVA/NaAlg karışım çözeltilerinin yüzey gerilimi ölçümleri ise, Du Nouy Tansiyometresi ile gerçekleştirilmiştir. Tüm ölçümler, 25°C sıcaklıkta yapılmıştır.

2.2.3. Elektro Çekim

Bu çalışmada, nanolifli yüzeylerin üretimi için kullanılan elektro çekim düzeneği (Şekil 2), 0-50 kV aralığında elektrik alan oluşturabilecek Matsusada AU-50P 1.2 model yüksek voltaj güç kaynağı, çözeltinin çekim bölgesine kontrollü akışını sağlayan TOP 5300 model şırıngalı perfüzyon pompası ve oluşan nanoliflerin toplanacağı 20 cm çapında, topraklanmış, dairesel alüminyum plakadan oluşmaktadır.

%1 ve %2 konsantrasyonlardaki NaAlg çözeltilerinin %9 konsantrasyondaki PVA çözeltisi ile farklı hacim oranında karıştırılması ile elde edilen PVA/NaAlg çözeltilerinden elektro çekim yöntemi ile nanolifli yüzeyler elde edilirken; çözelti besleme hızı 2 ml/saat, çözeltinin beslendiği şırınga iğnesinin iç çapı 530 µm, iğne ucu ile toplayıcı plaka arasında uygulanan potansiyel fark 30 kV, iğne ucu ile toplayıcı plaka arasındaki mesafe 15 cm ve her bir numune için üretim süresi 3 saat olarak sabit tutulmuştur.



Şekil 2:
Üretimler esnasında kullanılan elektro çekim düzeneği

2.2.4. Nanolifli Yüzeylerin Karakterizasyonu

Diğer tüm parametreler sabit tutularak sadece hacimsel karışım oranları ve sodyum alginat konsantrasyonu değiştirilen PVA/NaAlg çözeltilerinin elektro çekimi ile elde edilen nanolifli yüzeylerin karakterizasyonu, JEOL 840 model Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Silikon plaka üzerine yerleştirilen nanolifli yüzey numuneleri altın kaplandıktan sonra 5000 ve 20.000 büyütmelemlerle SEM’de incelenmiş ve ortalama lif çapları hesaplanmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, elektro çekim esnasında diğer tüm parametreler sabit tutulmuş, sadece sodyum alginat konsantrasyonu ve karışım oranlarının nanolifli yüzeyler üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla öncelikle, optimum üretim parametrelerini belirlemek için üretim denemeleri yapılmıştır. Bu denemelerde; uygulanan voltaj azaldıkça oluşan nanolif çaplarının arttığı ve beslenen çözeltide damlamaların arttığı, voltaj arttıkça daha ince lifler oluştuğu ancak, artış fazla olursa liflerde kopuşların ve lif saçılmalarının oluşarak üretimin aksadığı gözlemlenmiştir. Çözelti besleme hızı çok düşük olduğunda zaman zaman jet oluşumunun durduğu, yüksek olduğunda ise çözelti damlamalarının arttığı görülmüştür. Yapılan denemeler, çözeltinin damladığı iğnenin ucu ile toplayıcı plaka arasındaki mesafe belli bir değer altındayken, sıvı halde çözeltinin plakaya atladığını ve oluşan nanolifli yüzeyin bozulduğunu göstermiştir. Gerçekleştirilen bu gözlemlerin sonucunda tespit edilen optimum üretim parametreleri; uygulanan voltaj 30 kV, çözelti besleme hızı 2 ml/saat, iğne ucu ile toplayıcı plaka arasındaki mesafe 15 cm olarak sabit tutulmuştur.

Yapılan elektro çekim çalışmalarında 0/1 hacim oranındaki PVA/NaAlg karışım çözeltilerinin yani sadece %1 ve %2 konsantrasyonlarda sulu sodyum alginat içeren çözeltilerin elektro çekiminde jet oluşumu gerçekleşmediği ve herhangi bir yüzey oluşmadığı görülmüştür. Bu durum, daha önce gerçekleştirilen benzer çalışmalarda (Lee ve diğ., 2007, Lu ve diğ., 2006, Nie ve diğ., 2008, Safi ve diğ., 2007) olduğu gibi soyum alginatın polielektrod karakteristiğine ve yetersiz zincir karmaşıklığına bağlanmaktadır. 1/0 hacim oranındaki PVA/NaAlg çözeltisinin yani sadece %9 konsantrasyonda PVA sulu çözeltisinin elektro çekiminde ise sürekli ve stabil bir jet oluşumu ve toplayıcı plaka üzerinde kısa zamanda yoğun bir lifli yüzey oluşumu gözlemlenmiştir. Karışım çözeltilerindeki sodyum alginat oranı arttıkça düzgün ve yoğun nanolifli yüzey oluşumunun azaldığı, daha zayıf jet oluştuğu, oluşan yüzeylerin ise daha pürüzlü olduğu görülmüştür.

3.1. Elektro Çekim Çözeltilerinin Karakterizasyonu

Elektro çekim prosesini ve elde edilen nanolif yapısını etkileyen önemli faktörlerden biri de çözelti parametreleridir. Bu çalışmada, elektro çekimde kullanılan farklı hacim oranlarındaki karışım çözeltilerine ait viskozite, yoğunluk, elektrik iletkenliği, pH ve yüzey gerilimi özellikleri ölçülmüş ve bu değerler sonuçların yorumlanmasında göz önüne alınmıştır. %1’lik NaAlg ve %9’luk PVA çözeltileri ile hazırlanan PVA/NaAlg karışım çözeltilerine ait değerler Tablo I’de; %2’lik NaAlg ve %9’luk PVA çözeltileri ile hazırlanan karışım çözeltilerine ait değerler ise Tablo II’de sunulmaktadır.

Tablo I ve Tablo II’deki çözelti yoğunlukları ile ilgili değerler incelendiğinde, sodyum alginat konsantrasyonunun %1’den %2’ye çıkması ile karışım çözeltilerinin yoğunluk değerlerinde önemli bir değişiklik olmadığı, en düşük yoğunluk değerlerinin sodyum alginatın sulu çözeltilerine (0/1 PVA/NaAlg), en yüksek yoğunluk değerlerinin ise PVA’nın sulu çözeltilerine (1/0 PVA/NaAlg) ait olduğu ve karışım çözeltilerindeki PVA oranı arttıkça çözelti yoğunluğunun da arttığı görülmektedir. Ancak, sulu çözeltilerde kullanılan PVA ve NaAlg konsantrasyonlarının küçük değerlerde olması nedeniyle, bütün karışım çözeltileri için yoğunluk suyun yoğunluğuna eşdeğer bir seviyede elde edilmiştir.

Tablo I.
%9 PVA / %1 NaAlg karışım çözeltilerine ait ölçüm sonuçları

PVA/NaAlg karışım oranı	Yoğunluk (g/cm ³)	Viskozite (cp)	İletkenlik (μs/cm)	pH	Yüzey Gerilimi (mN/m)
0/1	1.0042	474.0	3250	6.59	57.46
1/2	1.0082	156.0	2056	7.36	53.92
1/1	1.0122	357.6	1839	6.37	54.35
2/1	1.0155	476.4	1200	6.82	53.42
3/1	1.0169	478.2	990	6.82	53.01
1/0	1.0192	394.2	396	6.05	50.32

Tablo II.
%9 PVA / %2 NaAlg karışım çözeltilerine ait ölçüm sonuçları

PVA/NaAlg karışım oranı	Yoğunluk (g/cm ³)	Viskozite (cp)	İletkenlik (μs/cm)	pH	Yüzey Gerilimi (mN/m)
0/1	1.0088	6840*	>4000	6.80	55.77
1/2	1.0118	259.2	3800	7.16	55.72
1/1	1.0134	50.4	2964	6.87	55.28
2/1	1.0155	105.6	2083	6.41	54.82
3/1	1.0163	352.8	1489	6.96	50.32
1/0	1.0192	394.2	396	6.05	50.32

*Yüksek viskozite nedeniyle ölçüm 6 d/d hızda gerçekleştirilmiştir.

Verimli bir elektro çekim için polimer çözeltisi uygun bir viskoziteye sahip olmalıdır. Düşük viskozitelerde, düşük zincir karmaşıklığı vardır ve elektro çekim esnasında jet üzerinde yüzey gerilimi kuvvetlerinin baskın etkisi olur. Bu nedenle sürekli bir jetin oluşmaması veya boncuk oluşumları görülebilir. Viskozitedeki artış polimerin zincir karmaşıklığını artırarak elektro çekim prosesinde sürekli jet oluşumunu sağlar (Nie ve diğ., 2008). Tablo I'de görüldüğü gibi; %1 konsantrasyondaki sodyum alginat çözeltisinin (0/1 PVA/NaAlg) viskozitesi, %9 konsantrasyondaki PVA çözeltisinin (1/0 PVA/NaAlg) viskozitesinden daha yüksektir. Her iki çözelti eşit oranda karıştırıldığında viskozite, çözeltilerin kendi viskozite değerlerinin de altına düşmektedir. Ancak karışım çözeltisindeki PVA oranı arttığında viskozitede de artış olduğu gözlenmektedir. Tablo I ile Tablo II viskozite değerleri açısından kıyaslandığında; NaAlg konsantrasyonu %1'den %2'ye yükseldiğinde, sadece sodyum alginat içeren çözelti için viskozite değeri önemli ölçüde artış gösterirken, karışım çözeltilerindeki viskozite değerlerinde genel olarak bir miktar düşüş olduğu görülmektedir. Sodyum alginat konsantrasyonu %1'den %2'ye yükseldiğinde, çözeltinin iyon konsantrasyonundaki artışın da etkisi ile (%1'lik alginatın iyon konsantrasyonu yaklaşık 1620 ppm; %2'lik alginatın iyon konsantrasyonu 2000 ppm'in üzerinde ölçülmüştür) çözelti viskozitesinde önemli bir artış gerçekleşmiştir. Bu artış, %2 konsantrasyondaki sodyum alginatın viskozite ölçümünün 100 d/d hızda yapılmasına engel olmuştur. Böylece viskozite ölçüm hızı düşürülmüş olan bu çözeltinin, konsantrasyon artışına da bağlı olarak, %1 konsantrasyondaki sodyum alginat çözeltisine göre yaklaşık 14 kat fazla viskozite değeri verdiği görülmüştür. Tablo II'de, %2'lik sodyum alginat çözeltisinin (0/1 PVA/NaAlg) viskozitesi, %9'luk PVA çözeltisinin (1/0 PVA/NaAlg) viskozitesinden yaklaşık 17 kat daha yüksektir. Her iki çözelti eşit oranda karıştırıldığında viskozite en düşük değeri gösterirken karışım çözeltisindeki PVA oranı arttığında yine viskozitede artış olduğu gözlenmektedir. Her iki tabloda da PVA oranı arttıkça viskozitede gerçekleşen bu artış PVA'nın sodyum alginat molekül zincirlerinin karmaşıklığını artırması ile açıklanabilir. PVA'nın hidroksil grupları ile NaAlg'ın hidroksil grupları arasında gerçekleşen hidrojen bağlanmaları ile alginatın rijit zincir yapısının daha esnek ve karmaşık bir hal alarak sürekli ve stabil jet oluşumunu desteklediği böylece, elektro çekime daha uygun hale geldiği düşünülmektedir.

Polimer çözeltisinin elektro çekilebilmesi için mutlaka belirli bir iletkenlik değerine sahip olması gerekir. Aksi takdirde herhangi bir jet oluşumu gözlenmez. Çözeltinin elektrik iletkenliği arttıkça

daha çok yüklenen jetin gerilmesi de artar ve böylece boncuksuz ve daha ince lifler elde etmek mümkün olur. Ancak alginat gibi polielektrolitler, oldukça yüksek iletkenlik değerlerine sahiptir ve bu değerler çözelti konsantrasyonu ile bağlantılıdır. İletkenlik bu denli yüksek olduğunda elektro çekimde iğne ucunda bulunan damlacık yüzeyindeki yükleri muhafaza etmek oldukça güçleşir ve bu durum karakteristik koni oluşumunu etkiler. İletkenlik yükseldikçe klasik koni-jet modeli değişir ve multijet oluşumu görülebilir (Ramakrisna ve diğ., 2005). Bu nedenle, saf alginat gibi iletkenliğin çok yüksek olduğu çözeltilerde koni ve jet oluşumu görülmez. Yani sulu sodyum alginat çözeltisinin başarısız elektro çekiminin en önemli sebebi polianyonlar arasındaki itme kuvvetidir. Tablo I ve Tablo II kıyaslandığında NaAlg konsantrasyonu %1'den %2'ye yükseldiğinde iletkenlik değerlerinde artış olduğu görülmektedir. Her iki tabloda da sadece sodyum alginatın sulu çözeltisinden oluşan 0/1 PVA/NaAlg karışım çözeltilerinin elektrik iletkenliği en yüksek seviyede iken, sadece PVA çözeltisinden oluşan 1/0 PVA/NaAlg karışım çözeltisinin elektrik iletkenliği ise en düşük değere sahip olmuştur. Karışım çözeltilerindeki PVA, polianyonik sodyum alginat molekül zincirlerindeki polianyonlar arasındaki itme kuvvetini azaltarak çözeltinin elektrik iletkenliğini düşürmektedir. Sonuçlar incelendiğinde çözeltilerdeki PVA oranı arttıkça elektrik iletkenliğinin düştüğü görülmektedir.

Sodyum alginatın her iki konsantrasyonu için; en yüksek pH değeri, karışımdaki sodyum alginat oranının en fazla olduğu 1/2 PVA/NaAlg çözeltisinden elde edilirken, sadece PVA'nın yer aldığı 1/0 PVA/NaAlg çözeltisi en düşük pH değerine sahip olmuştur.

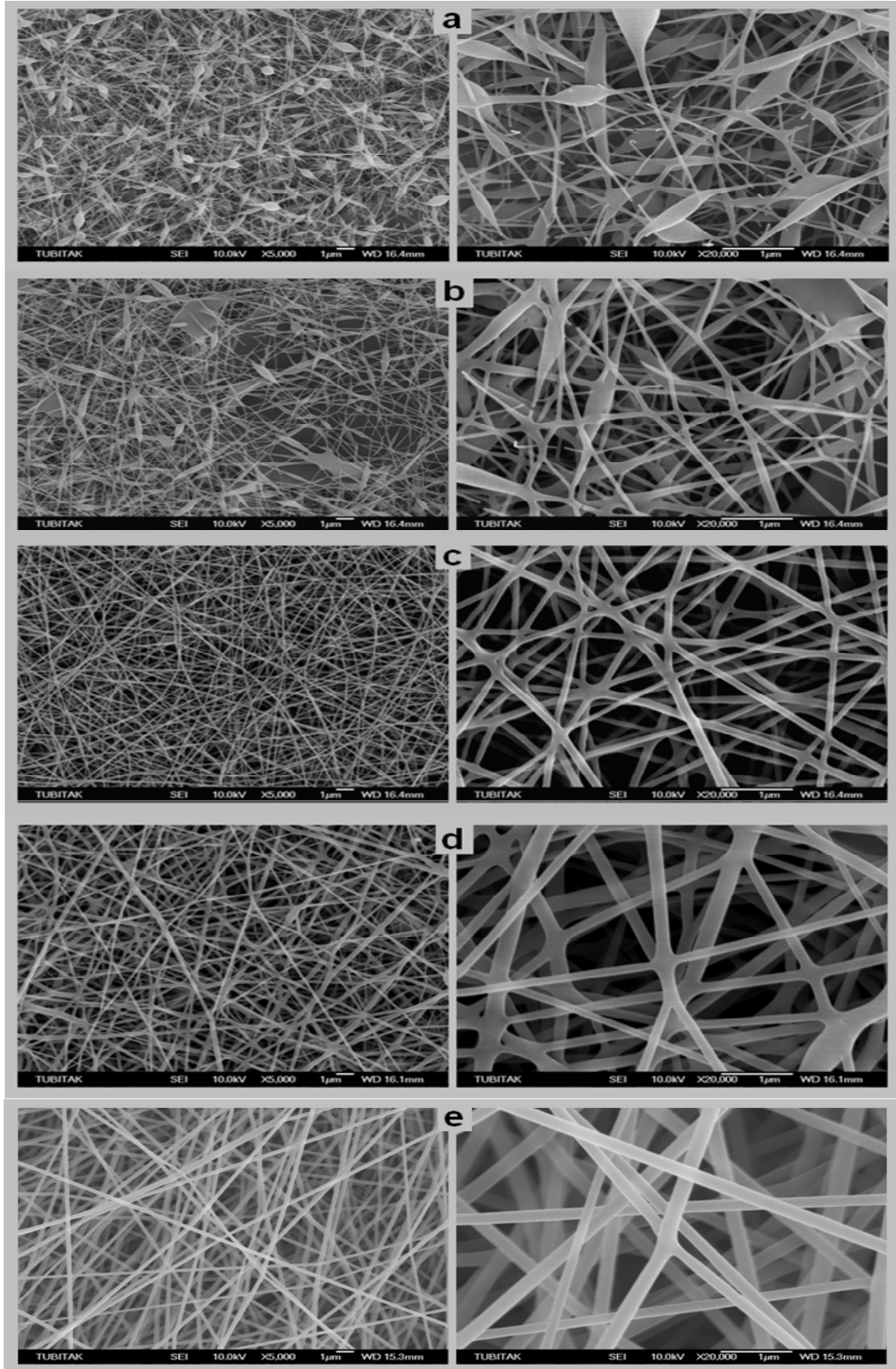
Elektro çekimin gerçekleşebilmesi için kılcal borudan beslenen yüklü polimer çözeltisinin yüzey gerilimi kuvvetlerini yenmesi gerekir. Bu nedenle yüksek yüzey gerilimi değerleri elektro çekimi zorlaştıran bir faktördür. Tablo I ve Tablo II'de verilen yüzey gerilimi değerleri incelendiğinde; en yüksek yüzey gerilimi değerlerinin sodyum alginatın sulu çözeltilerine (0/1 PVA/NaAlg), en düşük yüzey gerilimi değerinin ise PVA'nın sulu çözeltisine (1/0 PVA/NaAlg) ait olduğu görülmektedir. Karışım çözeltilerindeki PVA oranı arttıkça yüzey gerilimi düşmekte böylece alginatın elektro çekilebilirliği gelişmektedir. Ayrıca yine Tablo I ve II'deki değerler incelendiğinde, karışım çözeltilerindeki viskozite artışı ile yüzey gerilimi değerlerinde düşüş olduğu görülmektedir. Yani, zincir karmaşıklığı arttıkça çözeltinin birim kütledeki yüzey alanını azaltma eğilimi düşmektedir.

Sonuç olarak; yapılan üretim denemeleri, elektrik iletkenliği ve yüzey gerilimi değerleri düşük, viskozite ile pH değerleri nispeten yüksek olan çözeltilerin elektro çekiminin daha başarılı olduğunu göstermiştir. %1 konsantrasyondaki sodyum alginatın PVA ile karışım çözeltilerinin %2 konsantrasyondaki sodyum alginatın PVA ile karışım çözeltilerine göre daha yüksek viskozite ve daha düşük elektrik iletkenliği değerlerine sahip olması nedeni ile elektro çekimlerinden daha başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışmada gerçekleştirilen en başarılı elektro çekim çalışmaları sırasıyla, 1/0, 3/1 ve 2/1 hacim oranlarındaki %9 PVA / %1 NaAlg çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir.

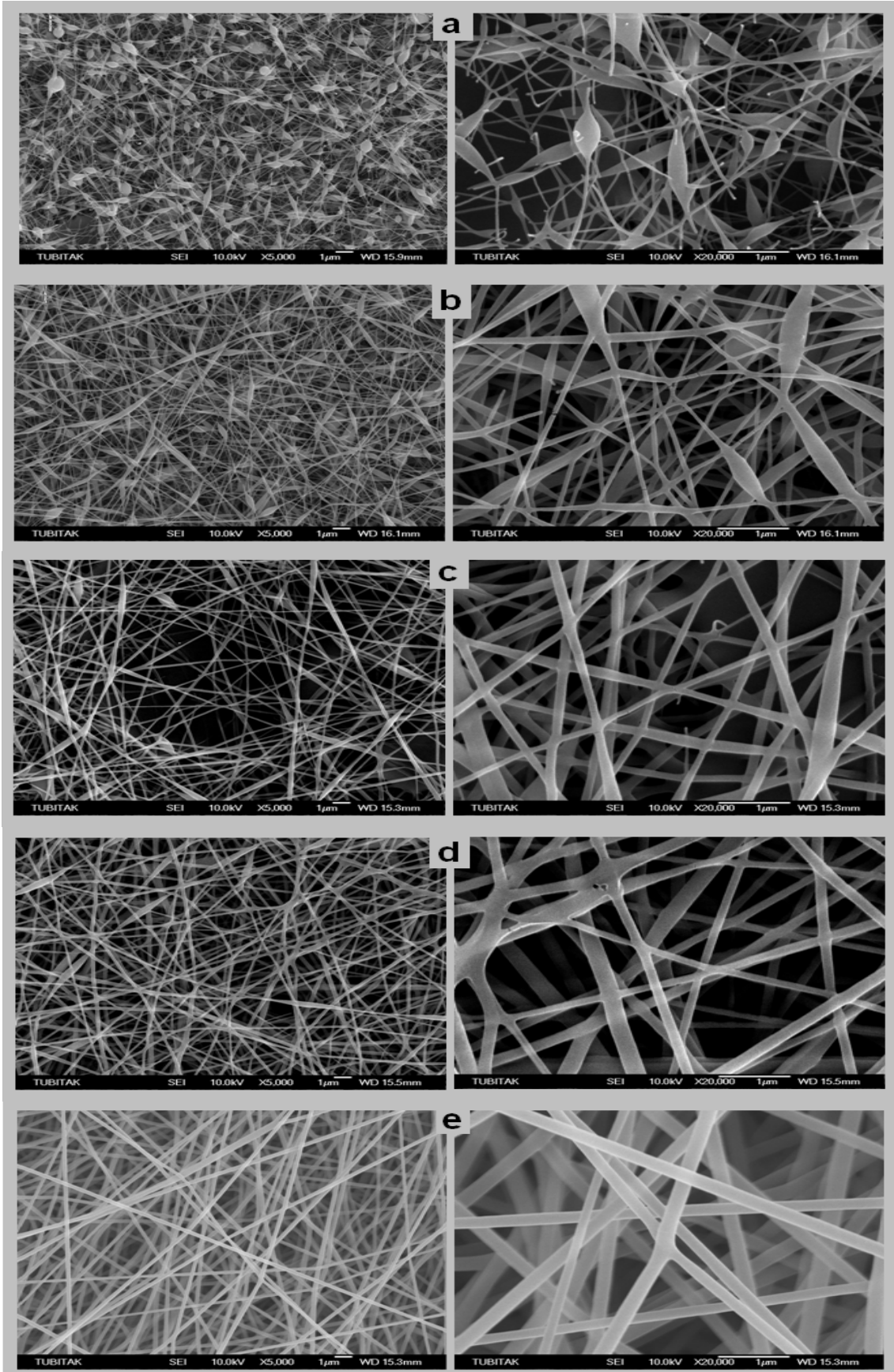
3.2. Nanolifli Yüzeylerin Karakterizasyonu

%1'lik ve %2'lik NaAlg'ın %9'luk PVA ile farklı oranlardaki karışım çözeltilerinin elektro çekiminden elde edilen nanolifli yüzeyleri karakterize edebilmek amacıyla alınan SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 3 ve 4'de, nanoliflerin çaplarına ait bilgiler ise Tablo III ve IV'de verilmektedir.

%1 ve %2 konsantrasyondaki sodyum alginatın sulu çözeltilerinden oluşan 0/1 PVA/NaAlg çözeltilerinden herhangi bir jet oluşumu sağlanamadığından elektro çekim gerçekleştirilememiş ve bunlara ait SEM görüntüsü alınamamıştır. Bu çözeltilerin özellikleri incelendiğinde yüzey gerilimi ve elektrik iletkenliğinin yüksek, yoğunluğunun ise düşük olduğu görülmektedir (Tablo I ve II). Elektro çekim prosesinde bu iki çözeltiliden herhangi bir jet oluşumu gerçekleşmemesi, ölçülen çözelti özellikleri ile ilişkilendirilmektedir.



Şekil 3:
%9 PVA / %1 NaAlg karışım çözeltilerinden üretilen nanolifli yüzeylere ait SEM görüntüleri
(a) 1/2 (b) 1/1 (c) 2/1 (d) 3/1 (e) 1/0



Şekil 4:
%9 PVA / %2 NaAlg karışım çözeltilerinden üretilen nanolifli yüzeylere ait SEM görüntüleri
1/2 (b) 1/1 (c) 2/1 (d) 3/1 (e) 1/0

Tablo III.
%9 PVA / %1 NaAlg karışım çözeltilerinden elde edilen nanoliflerin çap dağılımı

PVA/NaAlg karışım oranı	Minimum lif çapı (nm)	Maksimum lif çapı (nm)	Ortalama lif çapı \pm SS (nm)
0/1	-	-	-
1/2	57	147	77 \pm 35
1/1	57	103	67 \pm 18
2/1	85	122	91 \pm 16
3/1	143	185	161 \pm 17
1/0	143	252	201 \pm 40

Tablo IV.
%9 PVA / %2 NaAlg karışım çözeltilerinden elde edilen nanoliflerin çap dağılımı

PVA/NaAlg karışım oranı	Minimum lif çapı (nm)	Maksimum lif çapı (nm)	Ortalama lif çapı \pm SS (nm)
0/1	-	-	-
1/2	56	202	87 \pm 58
1/1	52	143	70 \pm 30
2/1	87	296	122 \pm 64
3/1	109	242	140 \pm 40
1/0	143	252	201 \pm 40

Şekil 3 incelendiğinde alginat oranının en yüksek olduğu 1/2 PVA/NaAlg çözeltisine ait nanolifli yüzeylerde (Şekil 3 (a)) oldukça yoğun boncuk hatası bulunduğu ve boncukların şeklinin küresel olduğu görülmektedir. Sürekli olmayan lif oluşumlarının gerçekleştiği bu yüzeyde, liflerde kopuşlar olduğu gözlenmektedir. Boncuklar arasında, ortalama lif çapı 77 nm olan oldukça ince nanoliflerin olduğu görülmüştür. Ancak, lif eksenini boyunca üniformite oldukça düşüktür (CV değeri yaklaşık %45). Bu durum, viskozitenin düşük, yüzey geriliminin yüksek olmasına bağlanabilir (Tablo I). Yüksek yüzey gerilimi ve iletkenlik, iğne ile toplayıcı plaka arasında ilerleyen jet boyunca boncuklar oluşmasına sebep olmaktadır. Düşük viskozite ise, jetin sürekli olarak çekilebilmesini zorlaştırdığından kopuşlara ve sürekli olmayan lif oluşumuna yol açarak nanolif çaplarının düşmesini sağlamaktadır.

Eşit hacim oranında %9'luk PVA ve %1'lik NaAlg'ın karıştırıldığı 1/1 PVA/NaAlg çözeltisinin elektro çekiminden elde edilen yüzeylere ait SEM görüntüleri, Şekil 3 (b)'de verilmiştir. Bu nanolifli yüzeyde yine yoğun boncuk hataları ve sürekli olmayan lif oluşumları gerçekleştiği görülmektedir. Ancak, düşen elektrik iletkenliği ve artan viskozitenin etkisi ile polimer moleküllerinin zincir karmaşıklığı sonucu olduğu düşünülen lif kopuşları ve boncuk oluşumunun azaldığı, boncukların küreselden iğ formuna dönüştüğü görülmektedir. Bu durum, çözeltideki NaAlg oranının azalmasıyla boncuk çaplarının küçüldüğü ve boncuklar arasındaki ortalama mesafelerin uzadığı anlamını taşımaktadır. 1/1 PVA/NaAlg karışımı nanolifli yüzeydeki ortalama lif çapı 67 nm olarak hesaplanmıştır. Ortalama lif çapında bir miktar düşüş görülmesinin yanı sıra, artan PVA'nın etkisi ile ortalama lif çapının CV değeri (yaklaşık %27) önemli miktarda düşmüş, çap dağılımında daha iyi üniformite sağlanmıştır (Tablo III).

%9'luk PVA ve %1'lik NaAlg'ın 2/1 hacim oranında karıştırıldığı PVA/NaAlg çözeltisinin elektro çekimi ile elde edilen nanolifli yüzeylere ait SEM görüntülerinde boncuk oluşumlarının azaldığı, daha üniform ve kesiksiz lif oluşumlarının gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 3 (c)). Ortalama lif çapları ise 91 nm'ye yükselmiştir. Bu çözeltide, PVA içeriğinin artmasına bağlı olarak viskozite değerinde artış, iletkenlik ve yüzey gerilimi değerlerinde düşüş görülmektedir (Tablo I). Bunun sonucunda ortalama lif çapları artan numunenin, lif çapındaki standart sapması da düşüktür (Tablo III).

3/1 hacim oranında %9 PVA / %1 NaAlg çözeltisinin elektro çekiminden elde edilen nanolifli yüzeyleri karakterize etmek amacıyla alınan SEM görüntüleri Şekil 3 (d)'de sunulmaktadır. Görüldüğü gibi; PVA oranı en yüksek olan bu numunede, artan viskozite ve yoğunluk, azalan yüzey gerilimi ve iletkenlik değerlerine bağlı olarak (Tablo I) boncuk oluşumu yok denecek kadar azalmış ve lifler üniform ve kesiksiz olarak konumlanmıştır. Ancak, ortalama lif çapı 2/1 %9 PVA / %1 NaAlg karışımından elde edilen nanolif çapına göre yaklaşık %77 artarak 161 nm'ye çıkmıştır.

Şekil 4'de yer alan %9 PVA / %2 NaAlg karışım çözeltilerinden elde edilen nanolifli yüzeylere ait SEM görüntülerinin Şekil 3'deki %9 PVA / %1 NaAlg çözeltilerinden elde edilen nanolifli yüzeylerin SEM görüntüleri ile paralellik gösterdiği dikkat çekicidir. En yüksek alginat oranına sahip 1/2 %9 PVA / %2 NaAlg nanolifli yüzeyde (Şekil 4 (a)) çok yoğun ve küresel formda boncuk hataları ve sürekli olmayan jet oluşumundan kaynaklanan lif kopuşları gözlenmektedir. Ortalama lif çapı 87 nm olan bu yüzeyde çap dağılımı üniformiteden oldukça uzaktır (CV değeri yaklaşık %67) (Tablo IV). Bu çözeltinin özellikleri incelendiğinde; karışım çözelti arasında en yüksek elektrik iletkenliği, pH ve yüzey gerilimi değerlerine sahip çözelti olduğu dikkati çekmektedir. Sürekli jet oluşumunun sağlanamaması ve dolayısıyla lif kopuşlarına bağlı olarak boncuklu bir yapı oluşması, çözeltinin bu çok yüksek iletkenlik değeri ile ilişkilendirilebilir.

1/1 %9 PVA / %2 NaAlg karışım çözeltisinin elektro çekiminden elde edilen nanolifli yüzeyin SEM görüntüleri Şekil 4 (b)'de verilmiştir. Bu çözeltiye ait özellikler (Tablo II) incelendiğinde karışım çözelti arasında en düşük viskozite değerine sahip olduğu, oldukça yüksek elektrik iletkenliği ve diğer karışımlara göre nispeten yüksek yüzey gerilimi değerleri gözlenmektedir. Bu özellikleri çözeltinin elektro çekimini oldukça olumsuz etkilemiş, üniform olmayan lif yapısı, lif kopuşları ve boncuk oluşumuna neden olmuştur. Ancak boncuklar küresel formdan iğ formuna dönmüştür. Boncuklar arasındaki ortalama lif çapı 70 nm'dir. Ortalama çapın diğerlerinden düşük olması, bu çözeltinin düşük viskozite değeri ile açıklanabilir.

2/1 %9 PVA / %2 NaAlg karışım çözeltisinin elektro çekiminden elde edilen nanolifli yüzeyin SEM görüntüleri Şekil 4 (c)'de verilmiştir. Artan viskozite ve düşen elektrik iletkenliği ve yüzey gerilimi nedeni ile (Tablo II) yapıdaki boncuk oluşumu kısmen azalmış, mevcut boncuklar ise iğ benzeri, uzun bir yapıda oluşmuştur. Alginat oranının daha yüksek olduğu 1/2 ve 1/1 %9 PVA / %2 NaAlg çözeltilerinden üretilen yüzeylere göre daha düzgün olmasına rağmen %1 konsantrasyondaki NaAlg içeren 2/1 karışım çözeltisinden elde edilen yüzeye göre (Şekil 3 (c)) lif kopuşlarının daha fazla, lif eksenini boyunca üniformitenin daha düşük olduğu görülmektedir. Ortalama lif çapı 122 nm olan bu yüzeyde, PVA oranının artışına bağlı ortalama lif çapının da arttığı tespit edilmiştir.

3/1 %9 PVA / %2 NaAlg karışım çözeltisinden elde edilen nanolifli yüzeyin SEM görüntüsü incelendiğinde; artan viskozite ve azalan elektrik iletkenliğinin kombine etkisi ile daha düzgün ve az boncuklu lif oluşumunun gerçekleştiği, lif kopuşlarının azaldığı (Şekil 4 (d)) ve ortalama lif çapının arttığı görülmektedir (140 nm).

Son olarak her iki konsantrasyondaki (%1 ve %2) NaAlg ile hazırlanan karışım çözeltilerinin elektro çekimi ile kıyaslamak amacı ile 1/0 hacim oranında PVA/NaAlg çözeltisi, yani %9 konsantrasyonda sulu PVA çözeltisi, elektro çekime tabi tutulmuş ve elde edilen yüzeye ait SEM görüntüsü Şekil 3 (e) ve 4 (e)'de sunulmuştur. Çok iyi lifli materyal oluşturma özelliğine sahip, suda çözünebilir, biyoyumlu bir polimer olan PVA'nın uygun konsantrasyondaki çözelti, uygun viskozite, iletkenlik, yüzey gerilimi gibi özellikleri sayesinde elektro çekime oldukça elverişlidir. Dolayısı ile %9 konsantrasyonda sulu PVA çözeltisinin alginatlı karışım çözeltilerine göre oldukça düşük elektrik iletkenliği, düşük yüzey gerilimi ve yeterli viskozitesi, sürekli ve düzgün nanolif oluşumunu desteklemiş, tamamen boncuksuz, düzgün ve üniform nanolifler elde edilmiştir. Ancak konsantrasyon ve viskozitenin etkisi ile ortalama lif çapı, diğerlerine göre artmış ve 201 nm olarak hesaplanmıştır.

Farklı hacimsel karışım oranlarındaki PVA/NaAlg çözeltilerinin elektro çekimi ile elde edilen nanolifli yüzey numunelerine ait SEM görüntülerinde (Şekil 3 ve 4) ayrıca, liflerin temas noktalarında yapışmaların olduğu dikkat çekicidir. Bu durum, elektro çekim esnasında tamamen buharlaşmayan çözücünün, nanolifler plaka üzerinde konumlanıp yüzey oluştuktan sonra uzaklaşmış olması ile açıklanabilir.

Bu çalışmada hem PVA ile NaAlg'in hacimsel karışım oranlarının (0/1, 1/2, 1/1, 2/1, 3/1, 1/0) hem de karışımlardaki NaAlg çözeltisinin konsantrasyonunun (%1 ve %2) karışım çözeltilerinin özel-

liklerine, dolayısı ile elektro çekimlerine ve elde edilen nanoliflerin yapısına ve ortalama çaplarına etkileri incelenmiştir. Gerçekleştirilen deneysel çalışma ile, sodyum alginatın %1'lik konsantrasyonunda daha başarılı elektro çekim sonuçları alındığı, ayrıca karışım çözeltilerindeki NaAlg oranı arttıkça elde edilen nanoliflerin ortalama çaplarının düştüğü sonucuna varılmıştır. Ancak lif eksenini boyunca üniform kesit dağılımından uzaklaştığı, lif kopuşlarının ve boncuk hatalarının arttığı ve bu oran arttıkça oluşan boncukların iç formundan küresel forma doğru değiştiği tespit edilmiştir.

Karışım çözeltilerinden elde edilen nanolifli yüzeylere ait ortalama lif çapı, lif kesitinin üniformluğu, yüzeydeki liflerin çap dağılımı ve boncuk oluşumu dikkate alındığında; bu özelliklerin optimum seviyede olduğu en başarılı üretim olarak nitelendirilebilecek yüzeyin 2/1 %9 PVA / %1 NaAlg karışımı olduğu tespit edilmiştir. Yüksek viskozite ve pH, nispeten düşük yüzey gerilimi ve iletkenlik özellikleri ile diğer karışım çözeltilerine göre daha başarılı elektro çekim sağlayan bu çözeltiden oldukça ince ortalama lif çapında (91 nm) üniform ve boncuk oluşumunun minimuma indiği nanolifli yüzeyler elde edildiği görülmüştür.

4. SONUÇ

Bu çalışmada, elektro çekim yöntemi kullanılarak iki farklı konsantrasyondaki sodyum alginat ve sabit konsantrasyondaki poli (vinil alkol) polimerlerinin sulu çözeltilerinin farklı hacimsel oranlarda karışımlarından nanolifli yüzeyler elde edilmiştir. Tek başına elektro çekimi mümkün olmayan bir biyopolimer olarak bilinen sodyum alginatın, nanolif oluşturma yeteneği ve mekanik özellikleri oldukça iyi olan poli (vinil alkol) biyopolimeri ile karıştırılmasıyla oluşturulan çözeltilerin elektro çekimi, diğer tüm üretim parametreleri sabit tutularak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan karışım çözeltilerinin viskozite, yoğunluk, elektrik iletkenliği, pH ve yüzey gerilimi özellikleri ölçülerek karışım oranlarının çözelti özelliklerine ve bu çözelti özelliklerinin nanolifli yüzeylerin yapısına etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Yapılan üretim çalışmalarında, sodyum alginatın sulu çözeltisinden oluşan 0/1 PVA/NaAlg çözeltisinden her iki sodyum alginat konsantrasyonunda da herhangi bir jet oluşumu sağlanamadığından elektro çekim gerçekleştirilememiştir. Bu çözeltilerin başarısız elektro çekimleri, yüksek elektrik iletkenliği ve yüzey gerilimi değerlerine bağlanmıştır. Diğer karışım çözeltilerinden elde edilen nanolifli yüzeylerin karakterizasyonu için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) çalışmaları yapılarak ortalama lif çapları hesaplanmıştır. Elde edilen çözelti özellikleri, ortalama lif çapları ve SEM görüntüleri bir arada değerlendirildiğinde; karışım çözeltilerindeki PVA oranı arttıkça iletkenlik ve yüzey gerilimi değerlerinin düştüğü, viskozite ve pH değerlerinin arttığı görülmüştür. Bununla birlikte, NaAlg oranı arttıkça elde edilen nanoliflerin ortalama çaplarının düştüğü sonucuna varılmıştır. Ancak lif eksenini boyunca üniform kesit dağılımından uzaklaştığı, lif kopuşlarının ve boncuk hatalarının arttığı ve bu oran arttıkça oluşan boncukların iç formundan küresel forma doğru değiştiği gözlemlenmiştir. SEM görüntüleri ve ortalama lif çapları dikkate alındığında, en başarılı üretim olarak nitelendirilebilecek yüzeyin 2/1 %9 PVA / %1 NaAlg karışımı olduğu tespit edilmiştir.

Bu çalışmanın sonuçlarının, alginat polimerinin elektro çekimi ile ilgili oldukça az sayıda çalışma bulunan literatüre katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Elektro çekimi oldukça problemlili bir polimer olarak bilinen alginatın polivinilalkol ile karışımlarından, ortalama çapları 67 nm ila 201 nm arasında değişen ultra ince nanoliflerin üretilmesi ve belli karışım oranlarında ise oldukça üniform ve düzgün yüzeylerin elde edilmesi başarılıdır.

Bu çalışmada kullanılan biyopolimerlerin her ikisinin de suda çözünbilme özelliğine sahip olması nedeniyle elde edilen nanolifli yüzeylerin suya dayanımı oldukça düşüktür. Bu problemin yüzeylere uygulanacak bir çapraz bağlama işlemi ile giderilmesinden sonra, elektro çekim yöntemi ile üretilen nanolifli yüzeylerin ve sodyum alginatın biyomedikal alandaki kullanım avantajları da göz önüne alındığında, alginat nanoliflerinin yara örtüsü olarak önemli bir kullanım potansiyeline sahip olacağı ve bu çalışmanın sonuçlarının *in vitro* ve *in vivo* çalışmalara temel oluşturacağı öngörülmektedir.

5. 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.

6. KAYNAKLAR

1. Andrady, A. L. (2008) *Science and Technology of Polymer Nanofibers*, Wiley Press, New Jersey.
2. Ashraf, A. A. and El-Hamid, M. A. (2006) Electro-spinning optimization for precursor carbon nanofibers, *Composites*, 37 (10), 1681-1687.
3. 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.
4. Barhate, R. S., Ramakrishna, S. (2007) Nanofibrous filtering media: Filtration problems and solutions from tiny materials, *Journal of Membrane Science*, 296 (1-2), 1-8.
5. Bhattarai, N., Edmondson, D., Veisoh, O., Matsen, F. A., Zhang, M. (2005) Electrospun chitosan-based nanofibers and their cellular compatibility, *Biomaterials*, 26 (31), 6176-6184.
6. Bhattarai, N., Li, Z., Edmondson, D., Zhang, M. (2006) Alginate-based nanofibrous scaffolds: Structural, mechanical, and biological properties, *Advanced Materials*, 18 (11), 1463-1467.
7. Buttafoco, L., Kolkman, N. G., Buijitenhuijs, P. E., Poot, A. A., Dijkstra, P. J., Vermes, I., Feije, J. (2006) Electrospinning of collagen and elastin for tissue engineering applications, *Biomaterials*, 27 (5), 724-734.
8. Chen, J. P., Chang, G. Y., Chen, J. K. (2008) Electrospun collagen/chitosan nanofibrous membrane as wound dressing, *Colloids and Surfaces*, 313, 183-188.
9. Chen, Z., Mo, X., Quing, F. (2006) Electrospinning of collagen-chitosan complex, *Materials Letters*, 61 (16), 3490-3494.
10. Chronakis, I. S. (2005) Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using electrospinning process—A review, *Journal of Materials Processing Technology*, 167 (2-3), 283-293.
11. Coşkun, G., Karaca, E. (2009) Alginatlar ve alginat liflerinin özellikleri ve kullanım alanları, *Tekstil & Teknik*, 25, 98-108.
12. Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J., Harris, D., Beck Tan, N. C., (2001) The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles, *Polymer*, 42 (1), 261-272.
13. Demir, M. M., Yilgor, I., Yilgor, E., Erman, B. (2002) Electrospinning of polyurethane fibers, *Polymer*, 43 (11), 3303-3309.
14. Doshi, J. and Reneker, D. H. (1995) Electrospinning process and applications of electrospun fibers, *Journal of Electrostatics*, 35 (2-3), 151-160.
15. 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.
16. Fan, L., Du, Y., Zhang, B., Yang, J., Zhou, J., Kennedy, J. F. (2006) Preparation and properties of alginate/carboxymethyl chitosan blend fibers, *Carbohydrate Polymers*, 65 (4), 447-452.
17. 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.
18. 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.
19. 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.
20. Kılıç, A., Oruç, F., Demir, A. (2008) Effects of polarity on electrospinning process, *Textile Research Journal*, 78 (6), 532-539.
21. Kim, B., Park, H., Lee, S. H., Sigmund, W. M. (2005) Poly (acrylic acid) nanofibers by electrospinning, *Materials Letters*, 59 (7), 829-832.
22. 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.

23. Kozanoglu, G. S. (2006) *Elektrospinning yöntemi ile nanolif üretim teknolojisi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
24. 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.
25. 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.
26. 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.
27. Matthews, J. A., Wnek, G. E., Simpson, D. G., Bowlin, G. L. (2002) Electrospinning of collagen nanofibers, *Biomacromolecules*, 3 (2), 232-238.
28. Mikołajczyk, T., Wołowska-Czapnik, D. (2005) Multifunctional alginate fibers with anti-bacterial properties, *Fibers and Textiles in Eastern Europe*, 13 (3), 35-40.
29. Mo, X. M., Xu, C. Y., Kotaki, M., Ramakrishna, S. (2004) Electrospun P (LLA-CL) nanofiber:A biomimetic extracellular matrix for smooth muscle cell and endothelial cell proliferation, *Biomaterials*, 25 (10), 1883-1890.
30. 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.
31. 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.
32. Piperno, S., Lozzi, L., Rastelli, R., Passacantando, M., Santucci, S. (2006) PMMA nanofibers production by electrospinning, *Applied Surface Science*, 252 (15), 5583-5586.
33. Qin, Y. (2008) Alginate fibres:An overview of the production processes and applications in wound management, *Polymer International*, 57 (2), 171-180.
34. Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W. E., Lim, T. C., Ma, Z. (2005) *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*, World Scientific Publishing Co., Singapore.
35. Safi, S., Morshed, M., Ravandi, H. S. A., Ghiaci, 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.
36. Shin, C., Chase, G.G., Reneker, D.H. (2006) Recycled expanded polystyrene nanofibers applied in filter media, *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*, 262 (1-3), 211-215.
37. Veleirinho, B., Rei, M. F., Lopes-Da-Silva, J. A. (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.
38. Venugopal, j., Zhang, Y. Z., Ramakrishna, S. (2005) Electrospun nanofibers:Biomedical applications, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, 218 (1), 35-45.
39. Zheng, J., He, A., Li, J., Xu, J., Han, C. C. (2006) Studies on the controlled morphology and wettability of polystyrene surfaces by electrospinning or electro spraying, *Polymer*, 47 (20), 7095-7102.
40. 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.