



Obtaining liquid absorbent hollow nanofiber from hydrophobic Poly(lactic acid) with optimum Poly(butylene succinate) additive ratio

Ecem Özdilek*^{ORCID}, Sema Samatya Yılmaz^{ORCID}, Ayşe Aytac^{ORCID}

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kocaeli University, 41001, Umuttepe, Kocaeli, Türkiye

Highlights:

- The optimum mixing ratio of PLA and PBS was determined
- Mechanical properties of nanofibers have been improved
- A structure with high liquid absorbency was obtained by preserving the almost super hydrophobic character nanostructure

Keywords:

- PLA
- PBS
- Hollow
- Nanofiber
- Double-feed electrospinning method

Article Info:

Research Article

Received: 17.06.2024

Accepted: 07.03.2025

DOI:

10.17341/gazimmfd.1502130

Correspondence:

Author: Ayşe Aytac

e-mail: aaytac@gmail.com

phone: +90 262 303 35 32

Graphical/Tabular Abstract

In this study, Poly (lactic acid) (PLA) matrix was mixed with Polybutylene Succinate (PBS) in certain ratios (3%, 5%, 7%, and 10% by weight) to improve its mechanical properties, and nanofibers were produced by single-feed electrospinning method. The optimum mixing ratio of PLA with PBS was determined as 7%. The % elongation of PLA-7PBS nanofiber (15.05%) increased approximately 3 times compared to that of pure PLA (5.46%). Moreover, PLA-7PBS nanofiber was obtained as the material closest to the superhydrophobic character with a contact angle value of 147° (Figure A). Then, hollow nanofibers were produced using the double-feed electrospinning method from the optimum PLA/PBS mixture ratio. While the tensile strength of PLA-7PBS nanofiber was 0.31 MPa, the tensile strength of PLA-7PBS-hollow nanofiber increased to 0.61 MPa. In addition, PLA-7PBS structure with superhydrophobic character, after being produced as hollow, it was obtained with a high liquid absorption capacity of 611.90% (Figure A). PLA-7PBS-hollow nanofiber exhibited 122% and 118% fibroblast cell viability at 24 and 48 hours, respectively. Biocompatible and biodegradable environmentally friendly PLA-7PBS-hollow nanomaterial has been presented as a potential wound dressing candidate.

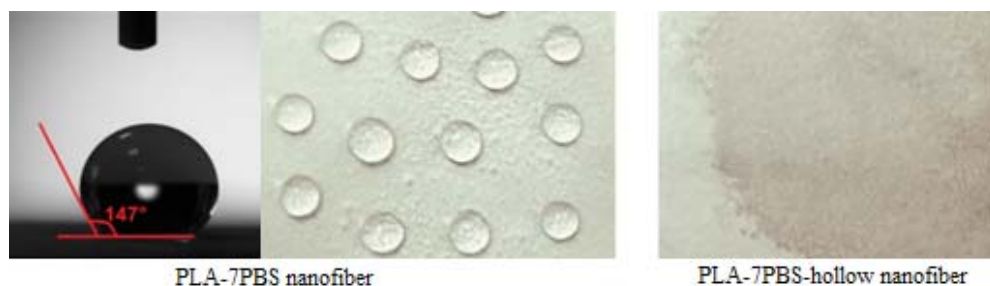


Figure A. Difference in wettability properties of PLA-7PBS and PLA-7PBS-hollow nanomaterials

Purpose: To improve the low elongation behavior of PLA, it was aimed to determine the optimum mixing ratio by mixing it with PBS, at different rates and then to obtain hollow nanofibers. Thus, it was purposed for the nanofiber, which exhibits almost superhydrophobic behavior, to gain high liquid absorption ability.

Theory and Methods: Processing of PLA and PBS different ratios mixtures was carried out by single-feed electrospinning method. According to the characterization results, it was reported that the 7% PBS-doped PLA nanofiber, which exhibited the highest elongation value and the highest hydrophobic behavior, had the optimum PLA/PBS mixing ratio. Then, the solution prepared with the optimum PLA/PBS mixture ratio was processed by the double-fed electrospinning method and hollow nanofibers were produced.

Results: The % elongation behaviors of the biodegradable and biocompatible PLA-7PBS-hollow nanofiber improved sharply. The average diameters of the hollow nanofiber decreased. The nanofiber, which showed almost superhydrophobic behavior, turned into a material with high liquid absorption. PLA-7PBS-hollow nanofiber showed extremely high fibroblast cell viability.

Conclusion: The hollow nanofiber produced from the optimum PLA/PBS mixture will be able to absorb the exudate fluid of the wound due to its high liquid absorbent capacity, thus ensuring rapid healing by keeping the wound environment moist. Moreover, PLA-7PBS-hollow nanofiber will also contribute to rapid wound healing by supporting cell proliferation, owing to its high fibroblast cell viability, and because nanofiber natural structure has high volume/surface area and high porosity properties. Owing to all these features PLA-7PBS-hollow nanofiber has the potential to be used as a modern wound dressing.



Optimum Poli(bütülen süksinat) katkı oranıyla hidrofobik Poli(laktik asit)'den sıvı emici içi boş nanolif elde edilmesi

Ecem Özdilek*, Sema Samatya Yılmaz, Ayşe Aytac

Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 41001, Umuttepe, Kocaeli, Türkiye

ÖNEÇIKANLAR

- PLA ve PBS'nin optimum karışım oranı belirlendi
- Nanoliflerin mekanik özellikleri iyileştirildi
- Neredeyse süper hidrofobik karakterli olan nanoyapı korunarak sıvı emiciliği yüksek bir yapı elde edilmiştir

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 17.06.2024

Kabul: 07.03.2025

DOI:

10.17341/gazimmfd.1502130

Anahtar Kelimeler:

PLA,
PBS,
içi boş,
nanolif,
çift beslemeli elektroçekim
yöntemi

ÖZ

Bu çalışmada, Poli (laktik asit) (PLA) matrisi, mekanik özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla belirli oranlarda (ağırlıkça %3, %5, %7 ve %10) Poli(bütülen süksinat) (PBS) ile karıştırıldı ve tek beslemeli elektroçekim yöntemiyle nanolifler üretildi. PBS'nin PLA üzerindeki etkisi Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Fourier Dönüşümü Kızılötesi (FTIR), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), mekanik analiz ve temas açısı testleriyle incelenmiştir. PLA'nın PBS ile optimum karışım oranı %7 olarak belirlenmiştir. PLA-7PBS nanolifinin % uzaması (%15,05), saf PLA'ninkine (%5,46) göre yaklaşık 3 kat artmıştır. Dahası, PLA-7PBS nanolifi 147° temas açısı değeriyle süperhidrofobik karaktere en yakın malzeme olarak elde edilmiştir. Ardından optimum PLA/PBS karışım oranından çift beslemeli elektroçekim yöntemiyle içi boş nanolif üretilmiştir. Yapının iç boşluğu SEM, FTIR ve DSC analizleriyle kanıtlanmıştır. PLA-7PBS nanolifinin çekme dayanımı 0.31 MPa iken, PLA-7PBS-içi boş nanolifininki 0.61 MPa değerine yükselmiştir. PLA-7PBS-içi boş nanolifin fibroblast hücre hattına karşı 24. ve 48. saatteki sitotoksitesi incelenmiştir. PLA-7PBS-içi boş nanolife temas açısı testi yerine sıvı emme kapasitesi ve kuruma süresi testleri yapılmıştır. Yüksek hidrofobik PLA-7PBS yapısı, içi boş olarak üretildiğinde %611,90 değeriyle yüksek sıvı emme kapasitesine sahip olmuştur. PLA-7PBS-içi boş nanolif 24. ve 48. saatte sırasıyla %122 ve %118 fibroblast hücre canlılığı sergilemiştir. Biyouyumlu ve biyobozunur PLA-7PBS-içi boş nanomalzemesi potansiyel bir yara örtüsü adayı olarak sunulmuştur.

Obtaining liquid absorbent hollow nanofiber from hydrophobic Poly(lactic acid) with optimum Poly(butylene succinate) additive ratio

HIGHLIGHTS

- The optimum mixing ratio of PLA and PBS was determined
- Mechanical properties of nanofibers have been improved
- A structure with high liquid absorbency was obtained by preserving the almost super hydrophobic character nanostructure

Article Info

Research Article

Received: 17.06.2024

Accepted: 07.03.2025

DOI:

10.17341/gazimmfd.1502130

Keywords:

PLA,
PBS,
hollow,
nanofiber,
double-feed electrospinning
method

ABSTRACT

In this study, Poly (lactic acid) (PLA) matrix was mixed with Poly(butylene succinate) (PBS) in certain ratios (3%, 5%, 7%, and 10% by weight) to improve its mechanical properties, and nanofibers were produced by single-feed electrospinning method. The plasticizing effect of PBS on PLA was investigated by Scanning Electron Microscope (SEM), Fourier Transform Infrared (FTIR), Differential Scanning Calorimetry (DSC), mechanical analysis, and contact angle tests. The optimum mixing ratio of PLA with PBS was determined as 7%. The % elongation of PLA-7PBS nanofiber (15.05%) increased approximately 3 times compared to that of pure PLA (5.46%). Moreover, PLA-7PBS nanofiber was obtained as the material closest to the superhydrophobic character with a contact angle value of 147°. Then, hollow nanofiber was produced using the double-feed electrospinning method from the optimum PLA/PBS mixture ratio. The hollow of nanofiber was proven by SEM, FTIR, and DSC analyses. While the tensile strength of PLA-7PBS nanofiber was 0.31 MPa, that of PLA-7PBS-hollow nanofiber increased to 0.61 MPa. The cytotoxicity of PLA-7PBS-hollow nanofiber against fibroblast cell line was examined at 24th and 48th hours. Additionally, liquid absorption capacity and drying time tests were performed instead of PLA-7PBS-hollow nanolife contact angle testing. The highly hydrophobic PLA-7PBS structure had a high liquid absorption capacity of 611.90% when hollow. PLA-7PBS-hollow nanofiber exhibited 122% and 118% fibroblast cell viability at 24 and 48 hours, respectively. The biocompatible and biodegradable PLA-7PBS-hollow nanomaterial has been presented as a potential wound-dressing candidate.

1. Giriş (Introduction)

Günümüzde petrol bazlı monomerlerden üretilen polimerler, atık ve çevre sorunlarına yol açmaktadır [1]. Bu sebeple biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerin geliştirilmesi için çok çeşitli çalışmalar sürdürülmektedir. Alifatik polyesterler, yüksek performanslı, çevre dostu, biyolojik olarak parçalanabilen plastikler olarak en umut verici malzemeler arasındadır [2-4]. Biyobozunur ve biyouyumlu olmaları sayesinde özellikle biyomedikal uygulamalardaki kullanımı yoğun olarak tercih edilmektedir [5-7]. Poli (laktik asit) (PLA) ve Poli (bütilen süksinat) (PBS) biyomedikal uygulamalarda sıklıkla kullanılan polimerlerdir. Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen PLA biyobozunur, biyouyumlu, hidrofobik yapıya sahip alifatik termoplastik bir polyesterdir [6, 7]. Oda sıcaklığında gevrek, kırılgan ve düşük uzama oranına sahip olması PLA'nın kullanım alanlarını sınırlamaktadır. PLA'nın dezavantajlarının ortadan kaldırılması için biyobozunur, hidrofobik, toksik olmayan ve gelişmiş mekanik özelliklere sahip yine alifatik termoplastik bir polyester olan PBS ile karışımları hazırlanabilir [8, 9]. Plastikleştirici gibi görev yapan PBS, esnekliği sayesinde PLA'nın mekanik özelliklerini iyileştirebilmektedir [10].

Bu çalışmada PLA matrisine ağırlıkça %3, %5, %7 ve %10 oranlarında PBS plastikleştirici etki sağlamak amacıyla eklenmiştir. Hazırlanan çözeltiler tek beslemeli elektroçekim yöntemiyle işlenerek nanolif üretimi gerçekleştirilmiştir. Nanolifler yüksek yüzey hacim oranı, yüksek gözeneklilik, yüksek hava geçirgenliği gibi üstün özelliklere sahiptir. Nanolifler doğası gereği modern bir yara örtüsünün tüm gereksinimlerini karşılayabilmektedir. Eksuda sıvısını emebilen, hava geçirgenliği ve gözenekliliği yüksek, ortamı nemli tutabilen bir yara örtüsü yarının iyileşmesini hızlandırmaktadır [11]. Elde edilen nanoliflerin karakterizasyon çalışmaları Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), Fourier Dönüşümü Kızılötesi (FTIR), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), mekanik analiz ve temas açısı testi ile gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçlarına göre belirlenen optimum PLA/PBS karışım çözeltisinden, yazarların bildiği kadarıyla literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanmayan, çift bileşenli elektroçekim yöntemiyle içi boş PLA/PBS nanolif üretimi de gerçekleştirilmiştir. Bunun için çift beslemeli elektroçekim yönteminde diaksiyel düze başlığı kullanılarak çalışılmıştır. Dış kabuk kısmına PLA/PBS çözelti beslenmiş, iç çekirdek kısmına da saf PVP polimer çözeltisi beslenmiştir. Polivinilpirolidon (PVP)biyoaktif maddelerle biyouyumlu ve yüksek viskoziteli hidrojen bağları oluşturabilen hidrofilik bir polimerdir. Yapısındaki hidrofobik ve hidrofilik fonksiyonel grupları sayesinde pek çok çözücüde (CF, DMF, DMSO, saf su vb.) çözünmektedir [12]. Bu çalışmada, hidrofobik karakterli PBS ve PLA'nın karışımından içi boş nanofiber hazırlayarak yüksek sıvı emici bir yapı eldesi amaçlanmıştır. Bu sayede eksuda sıvısını emebilecek karakterde modern bir yara örtüsü nanomalzemesi olabileceği hedeflenmiştir.

Belirlenen PLA/PBS karışım oranlarına literatür taraması ile karar verilmiştir. Choi ve arkadaşları PLA/PBS karışımlarını ağırlıkça %3-10 aralığında eriyik harmanlama ve eğirme yöntemleri kullanılarak hazırlamıştır [13]. PLA/PBS liflerinin düzgün morfolojileri, faz ayrımının meydana geldiği %10 PBS içeriği hariç, PBS'nin PLA ile uyumlu olduğunu göstermiştir. %7 PBS katkılı lifin çekme dayanımının saf PLA'ninkine en benzer olduğu belirtilmiştir. Üretim yöntemlerinin farklılığı polimerlerin tüm özelliklerini değiştirmektedir [9, 14, 15]. Phiriyawirut ve arkadaşları ise, PLA/PBS oranı ağırlıkça 95/5, 90/10, 85/15 ve 80/20 olan karışımları, diklorometan (DCM) ile N, N-dimetilformamid (DMF) solvent karışımı içinde hacimce 3/1 oranında çözerek hazırladı ve elektroçekim yöntemiyle işledi. PLA/PBS nanoliflerinin en iyi çekme özellikleri 95/5 karışım oranında elde edildi ve Young modülü, saf elektroçekim liflere kıyasla artırıldığını bildirdiler [15]. Bu çalışmada

ise PLA/PBS elektroçekim lifleri hem tek beslemeli hem de çift beslemeli içi boş olarak üretilmiş ve bu iki farklı yöntemin etkileri kıyaslanmıştır. Ayrıca, Phiriyawirut ve arkadaşlarının çalışmasından farklı çözücüler kullanılarak PLA/PBS çözeltileri hazırlamış ve elektroçekim işlemi gerçekleştirmiştir. Elektroçekim işleminde çözücünün etkisi önemli bir kriterdir ve proses esnasında tüm nanolifin özelliklerini etkileyebilmektedir [16]. Bunların dışında, Somsunan ve arkadaşları, ağırlıkça 100:0 (saf PLA), 90:10, 80:20, 70:30, ve 0/100 (saf PBS) oranlarında PLA/PBS karışımı hazırlamışlardır. Karışımlarda çekme dayanımının düştüğü ancak % uzama davranışının arttığı raporlanmıştır. PBS konsantrasyonu düşük olduğunda (80:20 ve 90:10) PLA ve PBS fazları arasında bir miktar uyumluluğun mümkün olduğunu ifade etmişlerdir [5]. Bu sebeple, bu çalışmada %10 PBS katkı miktarının üzerine çıkılmaması uygun görülmüştür. Abdullah ve arkadaşları, PLA ve PBS karışımlarını ağırlıkça 100/0, 75/25, 60/40, 50/50, 40/60, 35/65, 25/75 ve 0/100 olarak kloroform ve asetonda hacimce 3:1 oranında hazırlamıştır. Ağırlıkça 50/50 oranlı PLA/PBS karışımlarından elektroçekim yöntemiyle elde edilen nanoliflerin en iyi karakterizasyon özelliklerine ve bir doku iskelesinin gereksinimlerini en iyi karşılayan yapıya sahip olduğunu raporlamıştır. Geliştirilen PLA/PBS kompozit doku iskelelerin, vasküler doku mühendisliği uygulamaları için potansiyel olduğunu belirtmiştir [17]. Bu bilgiler, bu çalışmada elde edilen içi boş PLA/PBS nanoliflerin, ileri testler yapılarak değerlendirildiği taktirde, medikal alanda yara örtüsü olarak kullanım potansiyeli olduğunu göstermektedir.

2. Deneysel Metot (Experimental Method)

2.1 Malzemeler (Materials)

Ticari ismi 4043D olan Poli (laktik asit) (PLA) NatureWorks firmasından ve BioPBS FZ71PM adlı Poli(bütilen süksinat) (PBS) PTT MCC Biochem CO. Ltd. şirketinden satın alınmıştır. 4043D PLA'nın moleküler ağırlığı 120.000 g/mol iken [18], BioPBS'in moleküler ağırlığı ise 104.000 g/mol [19] olarak bildirilmiştir. Polivinilpirolidon (PVP), Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Çözücülerden dimetilformamid (DMF) ve kloroform (CF) Merck firmasından, dimetil sülfoksit (DMSO) Carlo Erba firmasından tedarik edilmiştir.

2.2 Teknikler (Techniques)

2.2.1. Tek beslemeli elektroçekim için çözelti hazırlama (Solution preparation for single-feed electrospinning)

Saf PLA'nın mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla farklı PBS oranları kullanılarak PLA/PBS karışımları hazırlanmıştır. PBS, PLA yapısının içerisine plastikleştirici ajan görevi görmesi amacıyla katıldığından ve çok küçük miktarlarda eklendiğinden saf PBS nanolifi çalışmamıştır. PBS'in eklenme oranlarına literatürden elde edilen bilgiler ile karar verilmiştir. [5, 13, 15]. Bu çalışmada PLA/PBS karışım çözeltilerinin hazırlanması için toplam katı miktarına göre ağırlıkça (w/w) 97/3, 95/5, 93/7 ve 90/10 oranları belirlenmiştir. Polimerlerin üzerinde nem olması çözünürlüklerini ve elektroçekim işleminin stabilitesini olumsuz etkileyebilmektedir. PLA ve PBS hidrofobik karakterde polimerler olmasına rağmen ortamdaki nemden bir miktarda olsa etkilenebileceği göz önüne alındığından polimerler işlenmeden önce kurutma işlemine tabii tutulmuştur. PLA ve PBS granülleri 80 °C'de 24 saat etüvde kurutulduktan sonra çözelti hazırlama işlemine alınmıştır [13, 18, 20].

Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılacak DMF/CF/DMSO (1,5/7/1,5, v/v/v) çözücü karışım oranları ve saf PLA ve PLA/PBS çözeltilerinin elektroçekim işlemi için uygun konsantrasyonu

deneyisel ön denemelerle belirlenmiştir. %10 konsantrasyonlu saf PLA çözeltisi hazırlamak için PLA polimeri, DMF/CF/DMSO (1,5/7/1,5, v/v/v) çözücü karışımı içerisinde beherin ağzı önce alüminyum folyo ardından parafilm ile sıkıca örtülerek 10 dk. oda sıcaklığında, 10 dk. 30°C’de, 10 dk. 40°C’de, 60 dk. 50°C’de ve 90 dk. 60 °C’de olmak üzere toplam 3 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözülmüştür. PLA/PBS (w/w) karışımları da DMF/CF/DMSO (1,5/7/1,5, v/v/v) çözücü karışımıyla %10 konsantrasyonda hazırlanmışlardır. Tüm PLA/PBS çözeltileri önce saf PLA çözelti hazırlama adımlarına göre 3 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Ardından 80 °C’de 30 saat daha manyetik karıştırıcıda karıştırılarak 3,5 saatin sonunda homojen çözeltilerin elde edilmesi sağlanmıştır.

Hazırlanan çözeltiler Tablo 1’de kodlarıyla birlikte gösterilmişlerdir. Bu çözeltiden elde edilen nanolifler de aynı kodla isimlendirilmişlerdir. Hazırlanan tüm çözeltiler bekletilmeden elektroçekim işlemine alınarak nanolif haline getirilmişlerdir.

2.2.2. Tek beslemeli elektroçekim işlemi (Single-feed electrospinning process)

Çalışmanın bu bölümünde Inovenso şirketinden temin edilen tek beslemeli elektroçekim cihazı kullanılmıştır. Elektroçekim işlemi, 24 °C (±2) ortam sıcaklığı ve %65 (±5) bağıl nem de gerçekleştirilmiştir. Ayrıca elektroçekim işleminde 22G (gauge/inç) çapa sahip küt uçlu iğne kullanılmıştır. Saf PLA çözeltisinin elektroçekim işlemi 2 saat süreyle durmaksızın, 1,5 mL/sa besleme hızında, 18cm mesafede ve 19 kV gerilimde gerçekleştirilmiştir. PLA/PBS karışımı çözeltilerinden nanolif elde edilmesinde de aynı proses koşulları kullanılmıştır. Elektroçekim koşulları değiştirildiğinde nanoliflerin oluşumuna etki ederek fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinde oluşacak değişimlerin önlenmesi amacıyla elektroçekim parametreleri sabit tutulmuştur.

2.2.3. Çift beslemeli elektroçekim için çözelti hazırlama (Solution for double-feed electrospinning)

Yüzey görüntüleri ve çekme testi sonuçlarına göre seçilen ağırlıkça %93 PLA ve %7 PBS karışımı, hacimce DMF/CF/DMSO (1,5/7/1,5, v/v/v) çözücü karışımıyla %10 konsantrasyonda PLA/PBS çözelti karışımlarının homojen çözünme adımlarına göre hazırlandı. Hazırlanan çözelti ve bu çözeltiden elde edilen nanolif “PLA-7PBS-*içi boş*” olarak kodlandı. Saf PVP polimeri de %20 konsantrasyonda, ağırlıkça 2 g PVP polimerinin 10 mL DMF/CF/DMSO (1,5/7/1,5, v/v/v) çözücü karışımı içerisinde, 60 °C sıcaklıkta, beherin ağzı önce alüminyum folyo, üzerine parafilm ve tekrar üzerine alüminyum folyo kapatılıp, manyetik karıştırıcıda 3 sa. boyunca karıştırılarak çözüldürülmesiyle hazırlanmıştır. PLA-7PBS-*içi boş* çözeltisi çift bileşenli nanolifin kabuk kısmına beslenmek üzere hazırlanırken, çekirdek kısmına beslenmek üzere saf PVP çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler bekletilmeden çift bileşenli elektroçekim işlemine alınmıştır.

2.2.4. Çift beslemeli elektroçekim işlemi (Double-feed electrospinning process)

Çalışmanın bu bölümünde de *içi boş* nanolif üretmek üzere çift bileşenli (bikomponent) nanolif eldesi için Inovenso marka çift beslemeli elektroçekim cihazı kullanılmıştır. Elektroçekim ile kapalı ortamda, 24 °C (±2) ortam sıcaklığında ve %65 (±5) bağıl nemde çalışılmıştır. Her iki polimer çözeltisi de 1.5 mL/sa olarak aynı besleme hızında, 18 cm mesafede ve 19 kV gerilimde elektroçekim işlemine tabi tutulmuştur. PLA/PBS karışımı polimer çözeltileri nanolifin kabuk kısmına beslenirken; nanolifin çekirdek kısmına saf PVP polimer çözeltisi beslenmiştir. Çift beslemeli üniteden gelen iki şırıngadan beslenen polimer çözeltilerinin elektroçekim işlemi, *içi içe* geçmiş (kabuk-çekirdek) tek bir iğneden eş zamanlı olarak çıkışını sağlayan, dış çapı 1,6 mm (14G) ve iç çapı 0,64 mm (22G) olan çift eksenli (diaksiyel) küt uçlu metal düze başlığı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektroçekim işlemi 2 sa. sürmüştür.

2.2.4.1. İçi boş PLA/PBS nanoliflerin oluşum süreci (The formation process of hollow PLA/PBS nanofibers)

Elektroçekim prosesi sonrasında *içi boş* nanolif elde edilmesi için çift bileşenli nanolif yapısından çekirdekteki PVP nanolifini uzaklaştırma işlemi yapılmıştır. PLA/PBS karışımı nanolifin (PLA-7PBS-*içi boş*) *içini boşaltma* işlemi çekirdekteki polimerik nanolifin çözüldüğü ancak kabuktaki polimerik nanolifin çözülmediği çözücü kullanılarak; iç kısmın yapıdan uzaklaştırılması ile sağlanmıştır. Saf PVP bu konuda önemli bir polimer yapısına sahiptir [12, 20]. Elektroçekim işleminin durmaksızın devamı için saf PVP polimeri de DMF/CF/DMSO (1,5/7/1,5, v/v/v) çözücü karışımı içerisinde çözülmüştür. Çünkü saf PVP polimer çözeltisi, PLA/PBS karışımı çözeltisi ile düze çıkışında eş zamanlı olarak karşılaştığında birbiri ile uyum sağlamıştır. Böylece çözeltilerin düze ucu damlama yapması, DMF ve saf su gibi çözücülerin düze çıkışında karşılaştığında kristal yapı oluşturmaları, polimer yapılarının donarak düze çıkışını tıkaması gibi sorunlara oluşmadığından elektroçekim işlemi kesintisiz sürdürülmüştür.

PVP nanoliflerinin çözülmesi için, nanolifler ortam sıcaklığında 20 dk boyunca saf su ile muamele edilmiştir. Ardından çift bileşenli nanolifler 10 dk daha 40°C’de saf suda bekletilmiştir. Toplam 30 dakikanın sonunda çekirdekindeki PVP yapısı çözünen nanolif oda sıcaklığında, hava alabilen, karanlık bir ortamda kurumaya bırakılmıştır ve geriye sadece *içi boş* saf PLA/PBS nanolifi kalmıştır.

2.2.3. Malzemelerin karakterizasyonu (Characterization of materials)

Üretilen nanofiberlerin yüzey görüntüleri ve lif çapı ölçümleri QUANTA 400F Field Emission marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı ile yapıldı. Nanoliflerin lif ölçümü aynı nanolifin iki farklı görüntüsünden toplam 30 tel lifin çap ölçümünün ortalaması alınarak belirlendi. Nanolif üzerindeki boncuk sayısı (n), aynı

Tablo 1. Hazırlanan çözeltilerin ve nanoliflerin kodları (Codes of prepared solutions and nanofibers)

Numune Kodu	PLA Polimeri (ağırlıkça, %)	PBS Polimeri (ağırlıkça, %)	PLA (g) / PBS (g)	Çözücü (hacimce, v)
Saf PLA	100	-	1 / 0	
PLA-3PBS	97	3	0,97 / 0,03	10 ml
PLA-5PBS	95	5	0,95 / 0,05	
PLA-7PBS	93	7	0,93 / 0,07	
PLA-10PBS	90	10	0,90 / 0,10	

numunenin 3 farklı görüntüsü üzerinde sayılan boncuk sayısının ortalamaları alınarak hesaplanmıştır.

650–4000 cm^{-1} aralığındaki IR spektrumlarına ait elektroçekim matların kimyasal yapı analizi, ATR birim spektrometrik özellikli Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR cihazı ile yapıldı.

Nanoliflerin ısı özelliklerini incelemek için Mettler Toledo DSC 1 cihazı ile diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi, 25-300 °C sıcaklık aralığında ve 10 °C/min ısıtma hızında tek adımda gerçekleştirildi. DSC analizi sırasında sisteme 30 ml/min akış hızında yüksek saflıkta nitrojen gazı beslendi. Nanoliflerin yüzde kristalinitesi (% X_c) PLA'nın %100 erime entalpi değerine (93,7 J/g) göre Eş. 1'deki denkleme göre hesaplandı [18].

$$\% \text{ Kristalinite} = \frac{|\Delta H_m - \Delta H_c|}{\Delta H_m^0 \times \varphi} \times 100 \quad (1)$$

Bu denklemde ΔH_m erime entalpisini (J/g), ΔH_c kristalizasyon entalpisini (J/g), ΔH_m^0 %100 kristalin yapıdaki polimerin literatürdeki erime entalpisini ve φ ise polimerin kütle fraksiyonunu ifade etmektedir.

Elektroçekim matların mekanik özellikleri, ASTM D882 standardına göre Instron marka çekme cihazı ile 5kN yükte ve 1:10 mm/dk. çekme hızında belirlendi. Çekme testi için her nanoliften 50 mm×15 mm boyutlarında 5 adet numune hazırlanarak test edildi. Sonuçların ortalaması alındı.

Nanoliflerin hidrofobik/hidrofilik doğasını belirlemek için damıtılmış su ile temas açısı ölçüm testi yapıldı. Islanabilirlik özelliklerini incelemek amacıyla oda sıcaklığında (24°C ± 2°C) Attension Teta Lite cihazı ile asılı damlacık yöntemi kullanılarak temas açısı değerleri ölçüldü. Aynı nanolifin iki farklı bölgesinden 5 cm x 2 cm boyutlarında numune hazırlandı. Hazırlanan numuneler lam üzerine kenarlarından yapıştırıldı. Böylece düz ve sabit bir yüzey alanı elde edildikten sonra nanoliflerden toplam 10 ölçüm alındı ve nanoliflerin temas açısı ortalaması belirlendi.

2.2.3.1. Sıvı emicilik kapasitesi (SEK, %) ve kuruma süresi (min) (Liquid absorbency capacity (SEK, %) and drying time (min))

Malzeme yapısının içerisine sıvı alma yeteneği emicilik (hidrofilite) olarak ifade edilmektedir. Malzemenin belli bir zamanda ve belirli koşullarda emdiği sıvı miktarının kuru kütlelerine oranlanması, yüzde sıvı emicilik kapasitesi (SEK, %) olarak tanımlanmaktadır. PLA-7PBS-İçi boş nanolifin yüzeyi tamamen ıslandığından temas açısı testi uygulanamamıştır. İçi boş nanolif olarak üretilen PLA-7PBS-İçi boş malzemenin sıvı emicilik kapasitesinin belirlenmesi amacıyla damıtılmış su ile SEK testi uygulanmıştır. Diğer nanoliflere bu test uygulanmamıştır. Çünkü, diğer nanolifler hidrofobik karakterde olduğu için sıvı emme davranışı gözlemlenmemiş ve test sonlandırılmıştır.

İçi boş nanolifin sıvı emme kapasitesi EDANA 10.3.99 standardına göre gerçekleştirildi. Standart atmosfer şartlarında 1 cm x 1 cm boyutlarında içi boş nano elyaflar hazırlandı ve başlangıçtaki kuru ağırlıkları hassas terazide tartılarak (N_k) not edildi. Daha sonra nanolifler 50 mL saf su içeren behere atılarak 1 dakika boyunca saf suya batırıldı. Ardından sudan çıkarılan içi boş nanolif filtre kağıdı yardımıyla üzerindeki fazla sıvı hızlıca alınarak ıslak olarak (N_s) tartılmıştır. Bu işlemler PLA-7PBS-İçi boş elektroçekim mat numunesi için 5 kez tekrarlandı ve elde edilen değerlerin ortalaması alındı. Eş. 2'de gösterilen denkleme göre nanolifin sıvı emicilik kapasitesi hesaplandı [12].

$$\text{Sıvı emicilik kapasitesi (SEK)}(\%) = \frac{N_s - N_k}{N_k} \times 100 \quad (2)$$

Kuruma süresi testi için ilk olarak malzemenin kuru ağırlığı tartıldı. Sonrasında 1 dk. boyunca saf su içerisinde bekletilen malzeme üzerindeki fazla su filtre kağıdı üzerinde hızlıca alınarak tekrar tartıldı. Birer dakikalık aralıklarla ıslanmış malzemenin ağırlığı ölçüldü. Islanmış malzemenin kuru haldeki ağırlığına geri döndüğü kuruma süresi (dk.) olarak belirlenmiştir. PLA-7PBS-İçi boş nanolif için 3 kez tekrar edildi ve sonuçların ortalaması alındı [12].

2.2.3.2. Sitotoksisite testi (Cytotoxicity test)

PLA-7PBS-İçi boş nanolifin biyomedikal uygulamalarda dermal doku iskelesi veya yara örtüsü olarak kullanımın değerlendirilebilmesi için sitotoksisite testi gerçekleştirilmiştir. Bir malzemenin yara örtüsü olarak kullanılabilmesi için ISO 10993-5 standardına göre %70 ve üzerinde hücre canlılığı göstermesi gerekmektedir.

Sitotoksisite testi (hücre canlılığı testi), 24. ve 48. saat için direkt kontakt test yöntemiyle kolorimetrik olarak WST-1 tetrazolyum tuz bileşikleriyle gerçekleştirilmiştir. Nanoliflerin toksik özelliklerinin araştırılması için fare fibroblast hücre hattı (L929, ATCC, CCL-1) kullanılmıştır. Her bir nanoliflere ait 3 farklı ölçümün ortalaması alınarak hücre canlılığı oranı elde edilmiştir. Hücre canlılığı oranı Eş. 3'te gösterilen denkleme göre hesaplanmıştır [12].

$$\text{Hücre Canlılığı}(\%) = \frac{A_{b \text{ numune}} - A_{b \text{ blank}}}{A_{b \text{ kontrol}} - A_{b \text{ blank}}} \times 100 \quad (3)$$

$A_{b \text{ numunesi}}$ numunenin absorbanısı, $A_{b \text{ blank}}$ boş kuyucuğun absorbanısı ve $A_{b \text{ kontrol}}$ negatif kontrolün absorbanısıdır.

2.2.4. Hata çubukları (Error bars)

Test sonuçlarında kullanılan hata çubukları elde edilen verilerin yüzde değişkenliğini ifade etmektedir.

3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

3.1. Tek Beslemeli Elektroçekim ile Üretilen PLA/PBS Karışımı Nanoliflerin Analiz Sonuçları

(Analysis Results of PLA/PBS Blended Nanofibers Produced by Single-Feed Electrospinning)

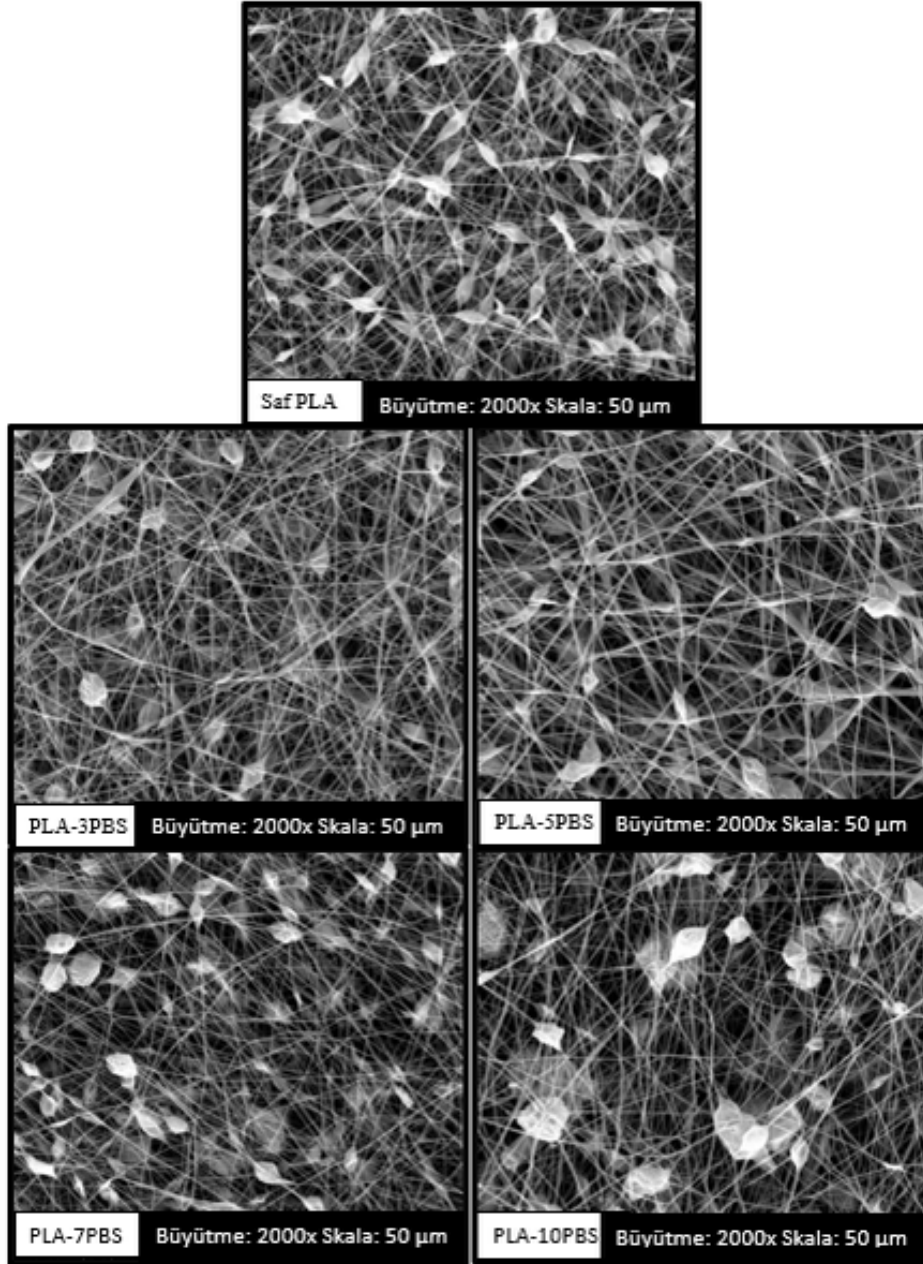
3.1.1. Saf PLA ve PLA/PBS Karışımı Nanoliflerin SEM Yüzey Görüntüleri ve Lif Çapı Ölçümleri

(SEM Surface Images and Fiber Diameter Measurements of Pure PLA and PLA/PBS Blended Nanofibers)

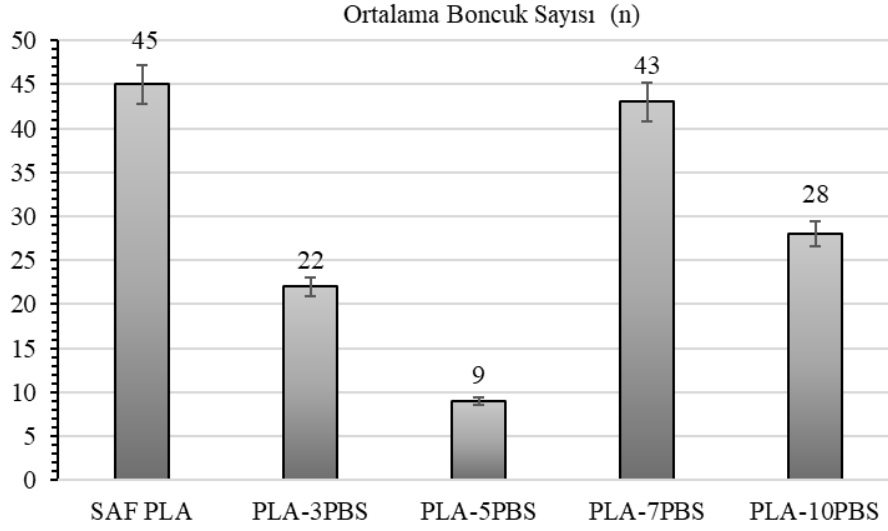
Saf PLA ve PLA/PBS karışımı nanoliflerin SEM yüzey görüntüleri Şekil 1'de gösterilmiştir. Elektroçekim işleminin gerçekleştirilebilmesi için uygun çözelti parametrelerinin sağlanmış olması gerekmektedir. Çözücü karışımı, çözelti iletkenliği ve pH'ı, çözelti viskozitesi ve konsantrasyonu, çözelti viskozitesi ve konsantrasyonunu doğrudan etkileyecek polimerin moleküler ağırlığı gibi özellikler dikkate alınarak elektroçekim üretim parametrelerine karar verilmektedir. Bu çalışmada da üretim esnasında polimer çözeltisi sıçrama veya damlama yapmayacak, whipping kararsızlığı dengesizliği yaşanmayacak, jet ayırımına sebep olmayacak ve benzeri sorunlar oluşturmayacak şekilde polimer çözeltisi parametreleri ve üretim parametreleri ön deneme çalışmalarıyla belirlenmiştir. Ancak tüm nanoliflerin yüzey görüntülerinde boncuklu yapılar göze çarpmaktadır. Özellikle Saf PLA nanolifinde görülen boncukların sebebi kullanılan DMSO çözeltisine ve değişen elektroçekim üretim parametrelerine atfedilmiştir. Çünkü literatürde kullanılan 4043D PLA polimerinin CF ve DMF çözücülerıyla hazırlanan %10

konsantrasyonlu çözeltisinden elde edilen nanolifler pürüzsüz olarak raporlanmıştır [18]. Ancak bu çalışmada, çözelti ortamında DMSO gibi farklı bir çözücü de bulunduğundan çözelti özelliklerine (çözücü pH'ı, çözücü iletkenliği, çözücü kaynama noktası, çözücü türü, çözücü karışım oranları vb.) uygun elektroçekim üretim parametreleri ayrıca belirlenerek üretim yapılmıştır. Saf PLA ve PLA/PBS karışımı nanoliflerinin aynı elektroçekim işlem parametreleri kullanılarak üretilmesi, bu parametrelerin liflerin özelliklerine etki ederek yapısını değiştirmemesi açısından önemlidir. Böylece, PLA ve PBS'in karışım olarak bir arada *elektroçekimlenebilmesi* için en uygun çözelti ve üretim parametreleri sağlanmıştır. PLA'ya %3 PBS eklenmesiyle birim alanına düşen boncuk miktarı azalsa da boncuk şekli elipsten daha dairesel bir form kazanmış ve boncuk çapları artmıştır. Bu boncuk görseli, DMF çözücüsü varlığından kaynaklı PBS nanolif oluşumunun karakteristik yapısı ile açıklanmıştır [16].

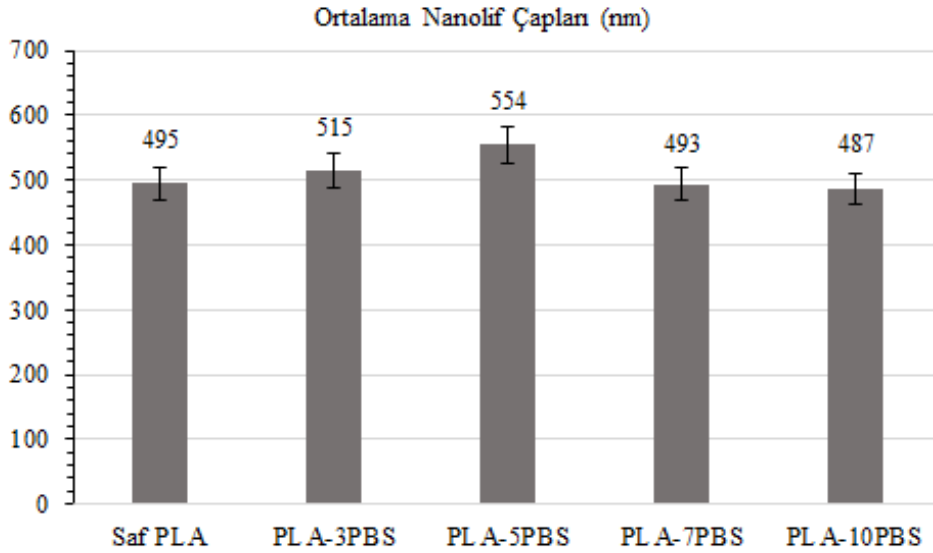
PBS'nin moleküler ağırlığı PLA'dan daha düşük olarak belirtildiğinden, Saf PLA'ya eklenecek PBS katkısının PLA/PBS karışımı çözelti konsantrasyonunu aynı tutarken viskozitesini düşürmesi beklenmiştir. Beklendiği gibi çözelti viskozitesi düşmüş ve düşen viskozite karşısında üretim parametreleri değiştirilmediği için nanoliflerdeki boncuk sayılarının daha da artacağı düşünülmüştür. Uygulamaya bağlı olarak, azalan viskozite karşısında, özellikle uygulanan voltaj yüksek ve mesafe fazla gelebilmektedir. Ancak, Saf PLA'ya göre %3 ve %5 PBS katkılı nanoliflerin boncuk sayıları sırasıyla %51,11 ve %80 olarak azalmıştır. Özellikle PLA-5PBS nanolifi yüzeyinde birim alana düşen boncuk sayısı önemli derecede azalmıştır. Nanoliflerin yüzeyi üzerindeki ortalama boncuk sayısını (n) ifade eden sütun grafikleri Şekil 2'de verilmiştir. Tüm olasılıklar göz önüne alındığında, eklenen %3 ve %5 oranındaki PBS'nin, PLA yapısı ile yüksek uyumluluk göstererek, polimer zincir uzunluğunu



Şekil 1. Saf PLA ve PLA/PBS karışımı nanoliflerin SEM yüzey görüntüleri (skala: 50µm, büyütm:2000x)
(SEM surface images of pure PLA and PLA/PBS blended nanofibers) (scale: 50µm, magnification:2000x)



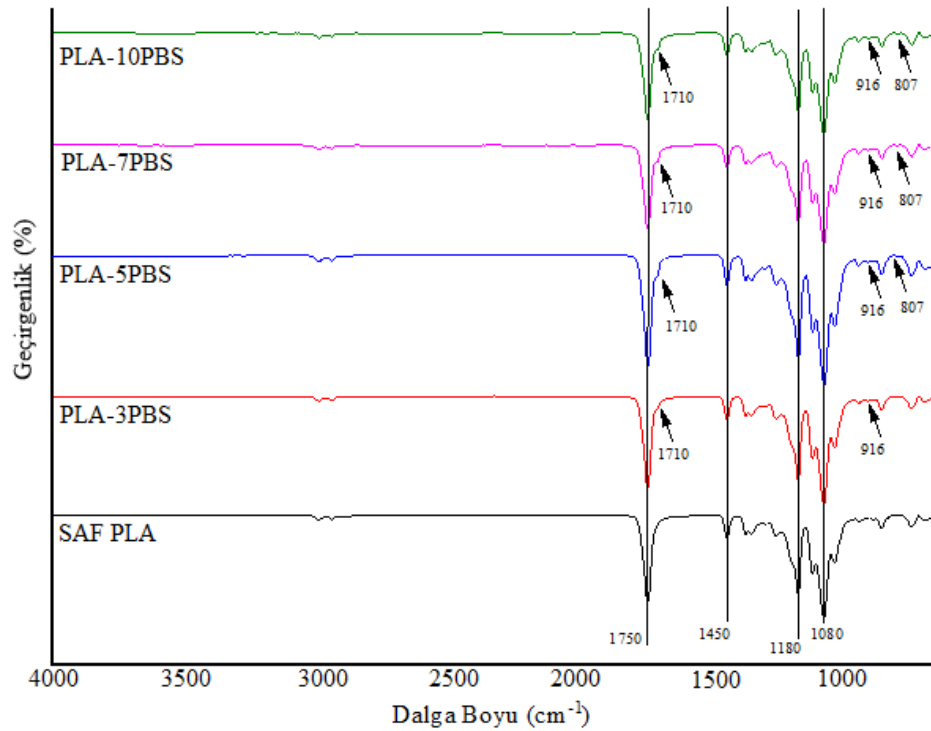
Şekil 2. Nanoliflerin yüzeyi üzerindeki ortalama boncuk sayısı (n) (Average number of beads on the surface of nanofibers (n))



Şekil 3. Saf PLA ve PLA/PBS karışımli nanoliflerin çap ortalamaları (nm)
(Average diameters of pure PLA and PLA/PBS blended nanofibers (nm))

arttırmış olabileceği bildirilmiştir. Yapıdaki PBS miktarı arttıkça literatürde belirtildiği gibi DMF varlığında boncuk sayısı artmıştır. Ancak, literatürde PBS için DMSO varlığında da boncukların azaldığı da vurgulanmaktadır [16]. Bu çalışmada DMF ve DMSO eşit olarak çözücü karışımında yer almaktadır. Bu nedenle, boncuk sayılarının benzer kalması gerekir. Ancak SEM görüntülerindeki farklılığın bir nedeni çözücülerin farklı yüzey gerilimi ve dielektrik sabitine sahip olması ile açıklanmıştır. Bir diğer nedeni ise, PLA ve PBS uyumluluğundaki azalmaya bağlı olarak polimer zincirinin uzamaması ve yapıdaki düşük moleküler ağırlıktaki yüksek PBS miktarı dolayısıyla çözeltinin viskozitesinin düşmesi ile ilişkilendirilmiştir. Bu durumda, %7 ve %10 PBS katkısı ile PLA arasındaki uyumun %5 PBS'e göre azalmış olacağı belirtilmiştir. Hatta artan boncuk sayısı göz önüne alındığında PLA ile %7 PBS katkısının 10% PBS katkısından daha fazla uyum göstereceği bildirilmiştir. Ayrıca Saf PLA'nın yüzey görüntüsüne en çok benzerlik PLA-7PBS nanolif yüzey görüntüsünde rastlanmıştır.

Elektroçekim matların ortalama nanolif çapı (nm) ölçümleri Şekil 3'de verilmiştir. Saf PLA nanolifleri 495 nm ortalama çap değeri göstermiştir. Yapıya PBS eklendikten sonra, PLA-3PBS nanolifinin çap değeri 515 nm'ye artmıştır hatta PLA-5PBS nanolifinde 554 nm değeri ile çap ortalamasında keskin bir artış gözlemlenmiştir. Bu artışların sebebi, %3 ve %5 PBS katkısının PLA ile uyumluluğuna atfedilmiştir. PLA ve PBS'in birbiri ile etkileşimi sayesinde uzayan polimer zinciri sayesinde artan moleküler ağırlığı karşısında değişmeyen elektroçekim üretim parametreleri dolayısıyla lif çaplarında artış görülmüştür [12]. Ancak %7 ve %10 PBS katkısı sonrası ortalama nanolif çaplarında düşüş fark edilmiştir. Phiriyawirut ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada %5-10-15-20 oranlarında PBS katkısı ve ağırlıkça %17 derişimde çözeltilerin kullanılması ile sırasıyla 1350, 1290, 1210 ve 1170 nm şeklinde azalan lif çapı değerleri elde edilmiştir [15]. Bu çalışmada ise, PLA-7PBS ve PLA-10PBS nanoliflerinin sırasıyla 493 nm ve 488 nm ortalama çap değerleriyle Saf PLA nanolifine oldukça yakın olarak



Şekil 4. Saf PLA ve PLA/PBS karışımli nanoliflerinin FTIR spektrumları (FTIR spectra of pure PLA and PLA/PBS blended nanofibers)

bulunmuştur. Bu durum, PLA-7PBS ve PLA-10PBS nanoliflerinde artan polimer zincir uzunluğunun, PLA-5PBS nanolifinin birbiri ile uyumundan bir miktar daha düşük olması ve değişmeyen aynı kalan elektroçekim üretim parametreleri karşısında düşük moleküler ağırlıktaki yüksek PBS miktarı sebebiyle çözeltinin viskozitesinin düşerek daha ince nanoliflerin elde edilmesi sağlanmıştır. Çünkü düşük viskoziteli çözeltiler için değişmeyen voltaj ve mesafe değeri yüksek geldiğinden daha boncuklu ve daha ince liflerin oluştuğu gözlemlenmiştir. Ancak, PLA-7PBS ve PLA-10PBS nanoliflerinin ortalama çaplarının saf PLA nanolifine oldukça benzer incelikle olduğu fark edilmiştir. PLA-7PBS matının PLA-10PBS matına göre daha yüksek ortalama nanolif çap değerine sahip olduğu belirtilmiştir. PLA ve PBS karışımı dolayısıyla değişen polimer zinciri uzunluğu ve moleküler ağırlığı göz önüne alındığında %10 PBS katkısına göre, PLA ve %7 PBS katkısı arasında daha fazla uyumdan bahsedilebilir.

3.1.2. Saf PLA ve PLA/PBS karışımli nanoliflerinin FTIR spektrumları (FTIR spectra of Pure PLA and PLA/PBS blended nanofibers)

Saf PLA ve PLA/PBS karışımli nanoliflerinin FTIR spektrumları Şekil 4'te gösterilmiştir. PLA'nın karakteristik tepe noktası, 1750 cm^{-1} 'de C=O stres titreşimidir. Saf PLA ve tüm PLA/PBS nanoliflerinde 1080 cm^{-1} 'de görülen pik (C-O-C) grubuna ve 1180 cm^{-1} 'de oluşan pik (-OH) grubuna ait olarak bulunmuştur. 1450 cm^{-1} 'de görülen pik CH_2 'ye ait pik hem saf PLA hem de PLA/PBS nanoliflerinde görülmüştür [18].

PLA'nın içine PBS eklenmesiyle oluşan ve PLA/PBS karışımli nanoliflerde 807 cm^{-1} , 916 cm^{-1} ve 1710 cm^{-1} 'de görülen pikler PBS'in karakteristik pikleridir. Bu pikler Saf PLA nanolifinde gözlemlenmemiştir. C=O ester karbonil gruplarının esneme titreşimini ifade eden 1710 cm^{-1} 'de görülen pik, %5, %7 ve %10 oranında PBS içeren PLA/PBS nanoliflerinde oldukça belirgindir. Karışımın içine eklenen PBS miktarı arttıkça bu pikin belirginliği

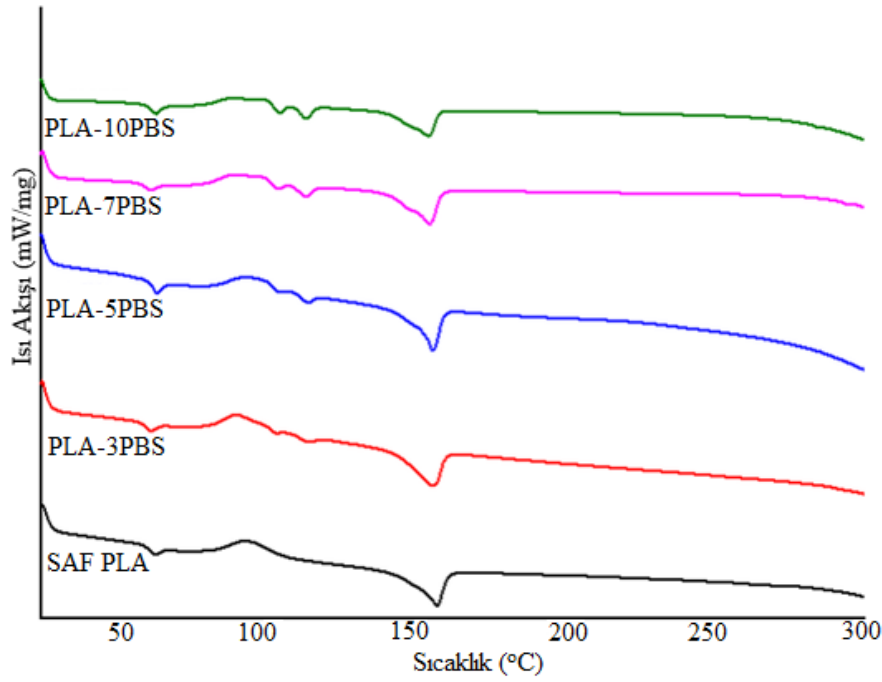
artmaktadır. 916 cm^{-1} 'de görülen pik, -C-OH bağındaki karboksil gruplarının bükülmesine atfedilmiştir. 807 cm^{-1} 'de görülen pik, $\text{OC}(\text{CH}_2)_2\text{CO}$ bileşiğindeki CH_2 'nin düzlem içi bükülmesini ifade etmektedir [21]. Bu pik PLA-3PBS nanolifin yapısındaki PBS miktarı oldukça az olduğundan gözlemlenememiştir.

3.1.3. Saf PLA ve PLA/PBS karışımli nanoliflerinin DSC ısı özellikleri (DSC thermal properties of Pure PLA and PLA/PBS blended nanofibers)

Saf PLA ve PLA/PBS karışımli nanoliflerin DSC eğrileri Şekil 5'te gösterilmiştir. Ayrıca, PLA/PBS elektroçekim matların camı geçiş sıcaklığı (T_g), kristalizasyon sıcaklığı (T_c), erime sıcaklığı (T_m) ve kristalinite yüzdesi (X_c , %) ısı özelliklerine ait sayısal değerlerde Tablo 2'de verilmiştir.

DSC eğrileri incelendiğinde, Saf PLA nanolifinin T_g değeri $61,51\text{ }^\circ\text{C}$, T_c değeri $93,75\text{ }^\circ\text{C}$ ve T_m sıcaklığı $156,77\text{ }^\circ\text{C}$ olarak bulunmuştur. Saf PBS polimerinin T_g değerini gözlemleyebilmek için PLA/PBS karışımli nanolifler için $(-80)\text{ }^\circ\text{C}$ 'den başlayan $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ sıcaklık artışı ile bir DSC test çalışması yapılmıştır fakat T_g değeri gözlenememiştir. Bundan dolayı bu çalışmada DSC analizi $25\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında gerçekleştirilmiştir. Literatürde Saf PBS polimerinin T_g değeri $(-37)\text{ }^\circ\text{C}$, T_c değeri $85,9\text{ }^\circ\text{C}$ ve T_m değeri $115\text{ }^\circ\text{C}$ olarak bildirilmiştir [22].

PLA-3PBS, PLA-5PBS, PLA-7PBS ve PLA-10PBS nanolifleri sırasıyla $60,55\text{ }^\circ\text{C}$, $62,15\text{ }^\circ\text{C}$, $61,95\text{ }^\circ\text{C}$ ve $62,03\text{ }^\circ\text{C}$ camı geçiş sıcaklığı (T_g) değerlerini sergilemiştir. Polimer karışımlarının uyumu, karışımı oluşturan bileşenlerin T_g değerlerinin sapması, birbirine yaklaşması veya tek bir değer alması ile açıklanmaktadır [18]. Bu çalışmada da DSC analizinde tek bir T_g değeri gözlemlenmesi sayesinde PLA ve PBS polimerlerinin birbiri ile uyumlu olduğu değerlendirilmiştir. Saf PLA'nın T_c sıcaklığı $93,75\text{ }^\circ\text{C}$ olarak gözlenirken tüm PLA/PBS karışımli nanoliflerdeki T_c sıcaklığı



Şekil 5. Saf PLA ve PLA/PBS nanoliflerin DSC eğrileri (DSC curves of pure PLA and PLA/PBS nanofibers)

Tablo 2. Saf PLA ve PLA/PBS nanoliflerin DSC ısı özelliklerine ait sayısal değerleri
(Numerical values of DSC thermal properties of pure PLA and PLA/PBS nanofibers)

Numune Adı	T _g (°C)	T _c PLA (°C)	ΔH _c PLA (Jg ⁻¹)	T _{m1} (°C)	ΔH _{m1} (Jg ⁻¹)	T _{m2} (°C)	ΔH _{m2} (Jg ⁻¹)	Kristalinite (%, PLA)
Saf PLA	61,51	93,75	12,49	-	-	156,77	22,63	10,82
PLA-3PBS	60,55	90,91	10,98	114,30	2,70	155,24	24,00	13,89
PLA-5PBS	62,16	95,20	10,22	113,92	2,57	155,51	25,10	15,88
PLA-7PBS	61,95	91,18	13,82	114,28	3,48	155,87	23,68	10,52
PLA-10PBS	62,03	99,10	17,87	113,69	4,39	154,26	23,33	5,83

birbirine yakın değerler sergilemiştir. Ancak T_c entalpi değerleri tüm PLA/PBS karışımli nanoliflerde keskin değişimler göstermiştir. PLA/PBS karışımli nanoliflerin erime sıcaklığı ise, iki ayrı pik olarak gözlemlenmiştir. PBS katkılı tüm PLA elektroçekim matlarda PBS'nin karakteristik T_{m1} piki 113-114 °C aralığında ve PLA'ya ait karakteristik T_{m2} piki de 154-156 °C aralığında görülmüştür. Tüm karışımli nanoliflerde T_{m1} ve T_{m2} sıcaklıkları benzer olarak kaydedilirken, erime entalpi değerleri incelendiğinde farklılıklar göze çarpmıştır [13].

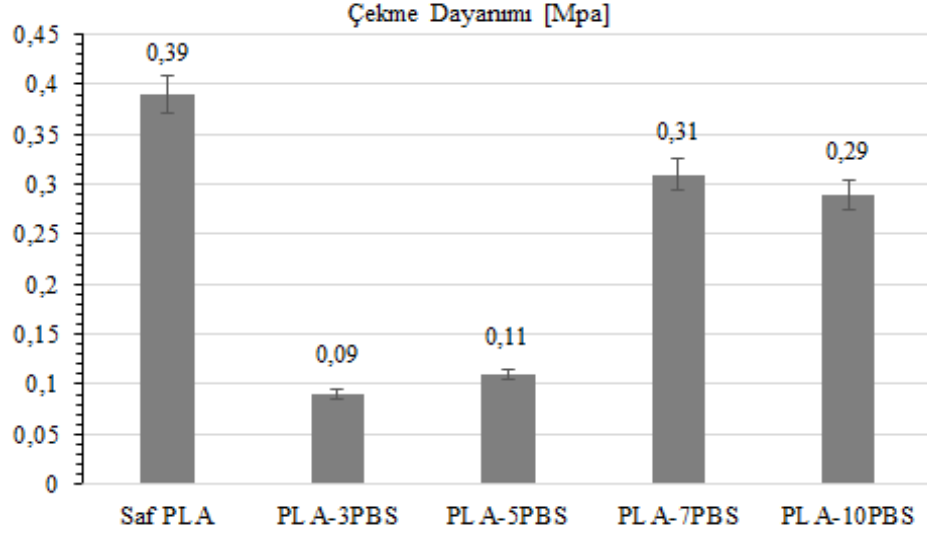
Değişen entalpi değerleri dolayısıyla farklı (%) kristalinite değerleri hesaplanmıştır. Saf PLA nanolifinin kristalinite değeri %10,82 olarak bulunmuştur. Özellikle sadece %10 PBS katkısı hariç, Saf PLA içerisine PBS eklenmesiyle kristalinite değerlerinde artış görülmüştür. Birbiri ile uyumlu olan yapıları sayesinde, PBS ilavesi PLA'nın polimer zincir paketlenmesini artırıcı etki sağlamıştır. PLA-3PBS, PLA-5PBS ve PLA-7PBS elektroçekim matlarının (%) kristaliniteleri sırasıyla %13,89, %15,88 ve %10,52 olarak bulunmuştur. PLA/PBS karışımlardaki kristalinite artışı PBS'nin yarı kristalin olan PLA için çekirdekletirici bir ajan olarak görev almasına atfedilmiştir [13, 15]. Ancak PLA-10PBS nanolifinin (%) kristalinitesinde %5,83 değeri ile keskin bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu düşüş, PLA ve PBS arasındaki faz ayrımına ve diğer katkı oranlarındaki uyumluluğa göre %10 PBS katkısının PLA ile olan daha az uyumluluğa atfedilmiştir. PBS yapısının PLA matrisi içerisinde yüksek miktarının (%) kristaliniteyi düşürücü etki yaptığı literatür ile uyumlu bulunmuştur [15]. Ayrıca,

saf PLA nanolifinin kristalinite değerine en yakın kristaliniteyi %10,52 değeri ile PLA-7PBS nanolifinin sergilediği bildirilmiştir.

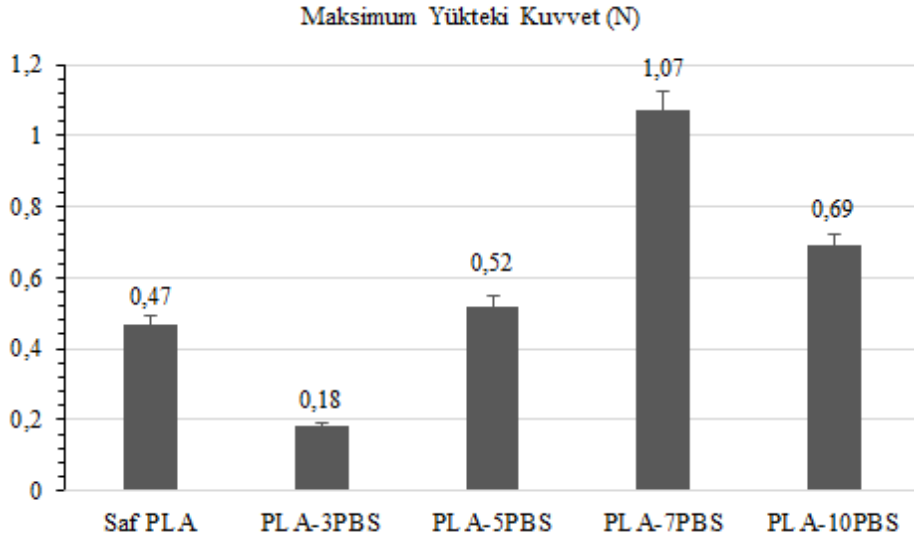
3.1.4. Saf PLA ve PLA/PBS karışımli nanoliflerinin çekme testi ile mekanik özellikleri (Mechanical properties of Pure PLA and PLA/PBS blended nanofibers by tensile test)

Nanoliflerin çekme test sonuçlarına göre çekme dayanımı değerleri Şekil 6'da sütun grafiği olarak verilmiştir. Bu test sonuçlarına göre saf PLA nanolifinin 0,39 MPa çekme dayanımına sahip olduğu bulunmuştur. PLA'ya PBS eklenmesiyle ilk olarak çekme dayanımlarında düşüş gözlenmiştir [5, 10, 15, 23]. %3 ve %5 oranlarında PBS eklenen nanolifler saf PLA'ya göre düşük çekme dayanımı sergilemiştir. PLA-3PBS ve PLA-5PBS elektroçekim matların sırasıyla 0,09 ve 0,11 MPa çekme dayanımlarına sahip olduğu görülmüştür. %7 ve %10 PBS katkısı nanoliflerin çekme dayanımlarında keskin bir artış sağlamıştır. PLA-7PBS nanolifi, diğer PBS katkılı nanoliflere göre 0,31 MPa ile en yüksek gerilme dayanımı sergileyerek Saf PLA'ninkine en yakın değeri göstermiştir. Ayrıca %10 PBS katkısı, 0,29 MPa değeri ile PLA-10PBS nanolifinin çekme dayanımını PLA-7PBS nanolifine göre bir miktar düşürse de bu nanolifin çekme dayanımına en yakın değer olduğu belirlenmiştir.

Nanoliflerin maksimum yükteki kuvvet (N) değerleri ise Şekil 7'de sütun grafiği şeklinde gösterilmiştir. Beklendiği şekilde çekme dayanımı davranışı ile orantılı değerler sergilemiştir. En yüksek kuvvet 1,07 N değeri ile PLA-7PBS nanolifi için kaydedilmiştir.



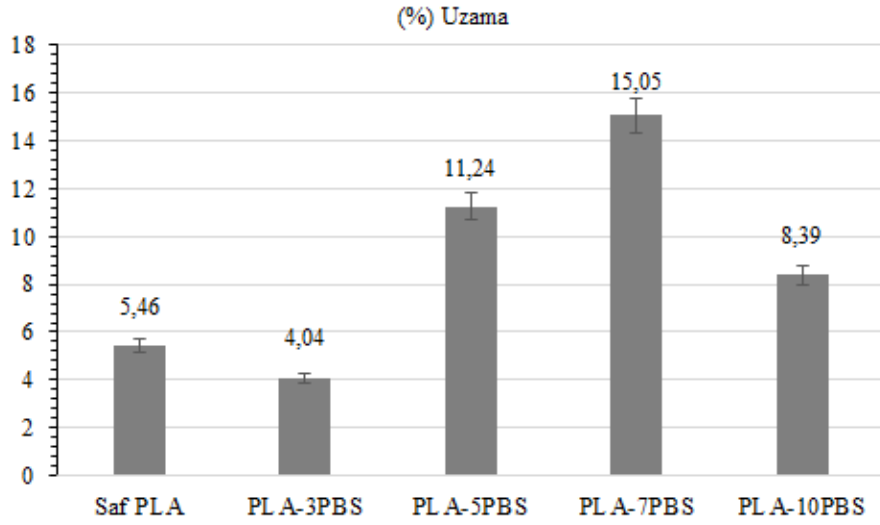
Şekil 6. Saf PLA ve PLA/PBS nanoliflerinin çekme dayanımı [MPa] (Tensile strength of Pure PLA and PLA/PBS nanofibers [MPa])



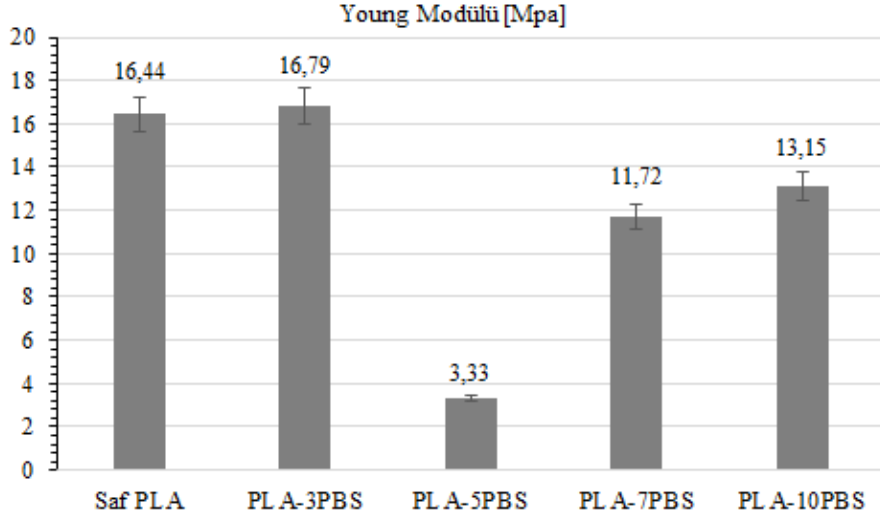
Şekil 7. Saf PLA ve PLA/PBS nanoliflerinin maksimum yükteki kuvvet (N) değerleri (Force (N) at maximum load values of Pure PLA and PLA/PBS nanofibers)

Nanoliflerin (%) uzama değerleri Şekil 8’de sütun grafiği olarak verilmiştir. Saf PLA nanolifinin uzama değeri %5,46 olarak bulunmuştur. PLA-3PBS nanolifinin uzama değeri ise %4,04 ile saf PLA’nın % uzama değerinin altında kalmıştır. Ancak %5 ve %7 PBS katkılı PLA nanoliflerinin % uzama değerlerinde keskin bir artış görülmüştür. PLA-5PBS ve PLA-7PBS nanoliflerinin uzama değerleri sırasıyla %11,24 ve %15,05 olarak bulunmuştur. PLA-10PBS nanolifinde ise %8,39 uzama değeriyle %5 ve %7 PBS katkılı PLA nanoliflerinkine göre düşüş, ancak saf PLA ve PLA-3PBS nanoliflerinkine göre artış gözlemlenmiştir. PLA-3PBS nanolifi hariç diğer tüm PBS katkılı nanoliflerin % uzama değerleri Saf PLA’ninkine göre artmıştır [23]. Böylece PBS katkısının PLA/PBS nanoliflerinin uzama değerlerini iyileştirdiği vurgulanmıştır [5, 10, 15]. En yüksek % uzamaya sahip nanolifin PLA-7PBS olduğu görülmüştür. Çekme dayanımında da en yüksek dayanımı gösteren bu nanolif sayesinde PLA içerisinde %7 PBS katkı oranının doygunluk noktası olduğu yorumu yapılabilir.

Nanoliflerin Young modülü değerlerine ait grafikler Şekil 9’da verilmiştir. Elastisite modülü malzemenin dayanımının göstergesidir. Modül büyüklüğü malzemenin ne kadar dayanıma sahip olduğunu gösterir. Birim uzama başına gerilme miktarı olarak da tanımlanabilen bu değer malzemenin şekil değiştirme direnci hakkında yorum yapmamıza yardımcı olur. Saf PLA’nın modül değeri 16,44 MPa olarak bulunmuştur. 16,79 MPa değeri ile saf PLA nanolifinin modül değerine en yakın olan nanolifin PLA-3PBS olduğu bildirilmiştir. Çok düşük PBS katkısının PLA/PBS yapısının Young modül değerini artırıcı etki yaparken, artan PBS katkısının ise Young Modülünü düşürücü etki yapacağı literatürde doğrulanmıştır [15]. PLA-5PBS nanolifinin modül değerinin 3,33 MPa gözlenmesi en düşük şekil değiştirme direncine sahip olduğunu göstermektedir. PLA-7PBS ve PLA-10PBS nanoliflerinin modül değerlerinin sırasıyla 11,72 MPa ve 13,15 MPa olarak gözlenmesi ise, PLA-5PBS nanolifine göre %7 ve %10 PBS katkısının nanoliflerin modül değerlerini iyileştirdiğini göstermiştir.



Şekil 8. Saf PLA ve PLA/PBS nanoliflerinin (%) uzama değerleri (Elongation (%) values of Pure PLA and PLA/PBS nanofibers)



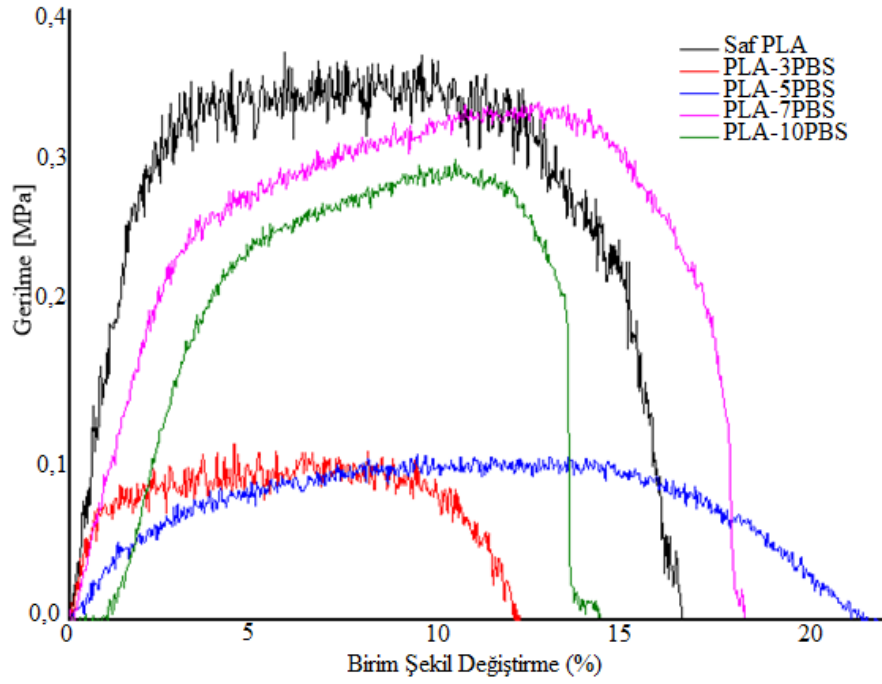
Şekil 9. Saf PLA ve PLA/PBS nanoliflerinin Young modülü [MPa] değerleri (Young's modulus [MPa] values of Pure PLA and PLA/PBS nanofibers)

PLA/PBS nanoliflerinin gerinim-gerilme eğrileri Şekil 10'da paylaşılmıştır. Gerinim-gerilme eğrisinin altında kalan alan malzemenin kopana dek absorbe ettiği enerjiyi göstermektedir. Bu enerji malzemenin tokluğu hakkında bilgi vermektedir. Tokluğu en düşük malzemelerin %3 ve %5 katkılı PBS olan PLA nanolifleri olduğu görülmektedir. Kristalinite düşüğe kırılma azalacağından PLA-7PBS ve PLA-10PBS nanoliflerinin tokluğu artmıştır. Tokluğu en yüksek malzemenin ise %7 PBS katkılı PLA-7PBS nanolifin olduğu bildirilmiştir. %10 PBS katkılı nanolifin tokluğunun ise, PLA-7PBS nanolifinin altında ve PLA-3PBS ve PLA-5PBS nanoliflerin üstünde kalmıştır. Saf PLA'nın çekme dayanımına en yakın ancak, uzama değerinden yaklaşık 3 kat daha fazla uzama gösteren ve tokluğu da yüksek olan nanolifin PLA-7PBS olduğu raporlanmıştır.

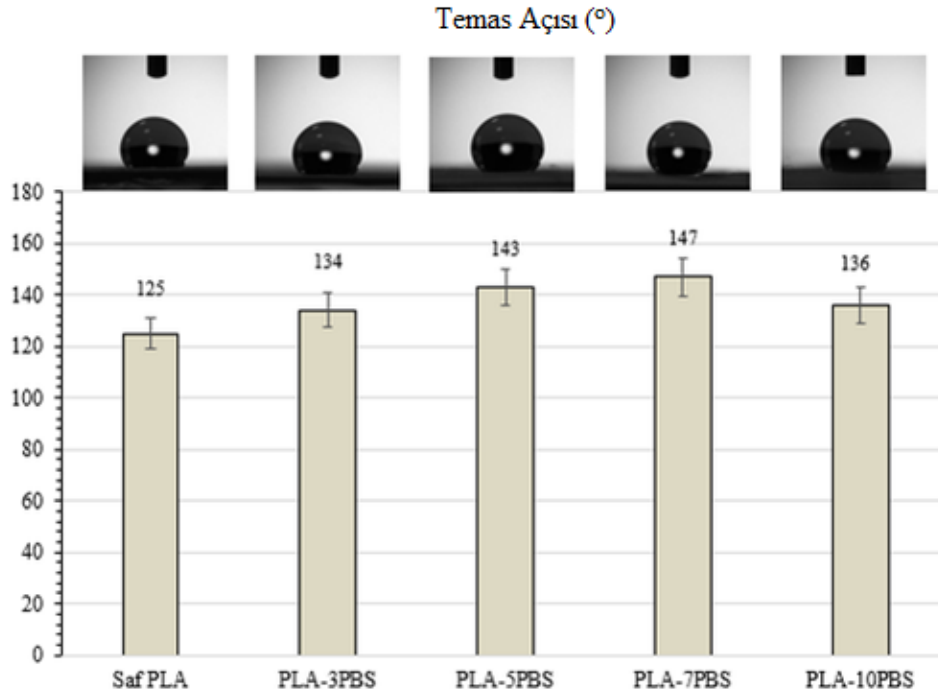
Mekanik test sonuçlarına göre, PBS eklenmesinin PLA nanoliflerinin mekanik özelliklerini iyileştirdiği vurgulanmıştır. Elde edilen değerler çalışmanın diğer kısmında kullanılmak üzere PLA-7PBS nanolifinin seçilmesi gerektiğini göstermiştir.

3.1.5. Saf PLA ve PLA/PBS karışımli nanoliflerinin temas açısı ölçümü ile ıslanabilirlik özellikleri (Wettability properties of pure PLA and PLA/PBS blended nanofibers by contact angle measurement)

Nanoliflerin su ıticilik ve buna bağlı olarak ıslanabilirlik özellikleri temas açısı ölçümü ile değerlendirilmiştir. Nanoliflerin temas açısı değerleri Şekil 11'de sütun grafiğinde paylaşılmıştır. Genellikle malzeme yüzeyinin temas açısı değeri 90'dan büyükse hidrofobik karakterde olduğu belirtilmektedir [24]. Süperhidrofobik karakter için temas açısı değeri 150°-180° arasındadır; burada sıvı katı yüzey üzerinde neredeyse tamamen küreseldir ve sıvı yüzeyi ıslatmaz [24, 25]. Saf PLA nanolifi 125° açıyla yüksek hidrofobik özellik sergilemiştir. PLA'nın hidrofobik davranışı literatür ile uyumlu bulunmuştur [18]. Yapıya PBS eklendikçe nanoliflerin su ıticilik özellikleri daha da gelişmiştir. Özellikle PLA-7PBS nanolifi 147° temas açısı değeri ile neredeyse süper hidrofobik özellikli bir malzeme olarak üstün bir su ıticilik davranışı göstermiştir. Bu sonuç PLA ve PBS'in karıştırılabilir uyumluluğuna bağlı olarak kimyasal etkileşimi ile ilişkilendirilmiştir.



Şekil 10. Saf PLA ve PLA/PBS nanoliflerinin gerinim-gerilim eğrileri (Strain-stress curves of Pure PLA and PLA/PBS nanofibers)



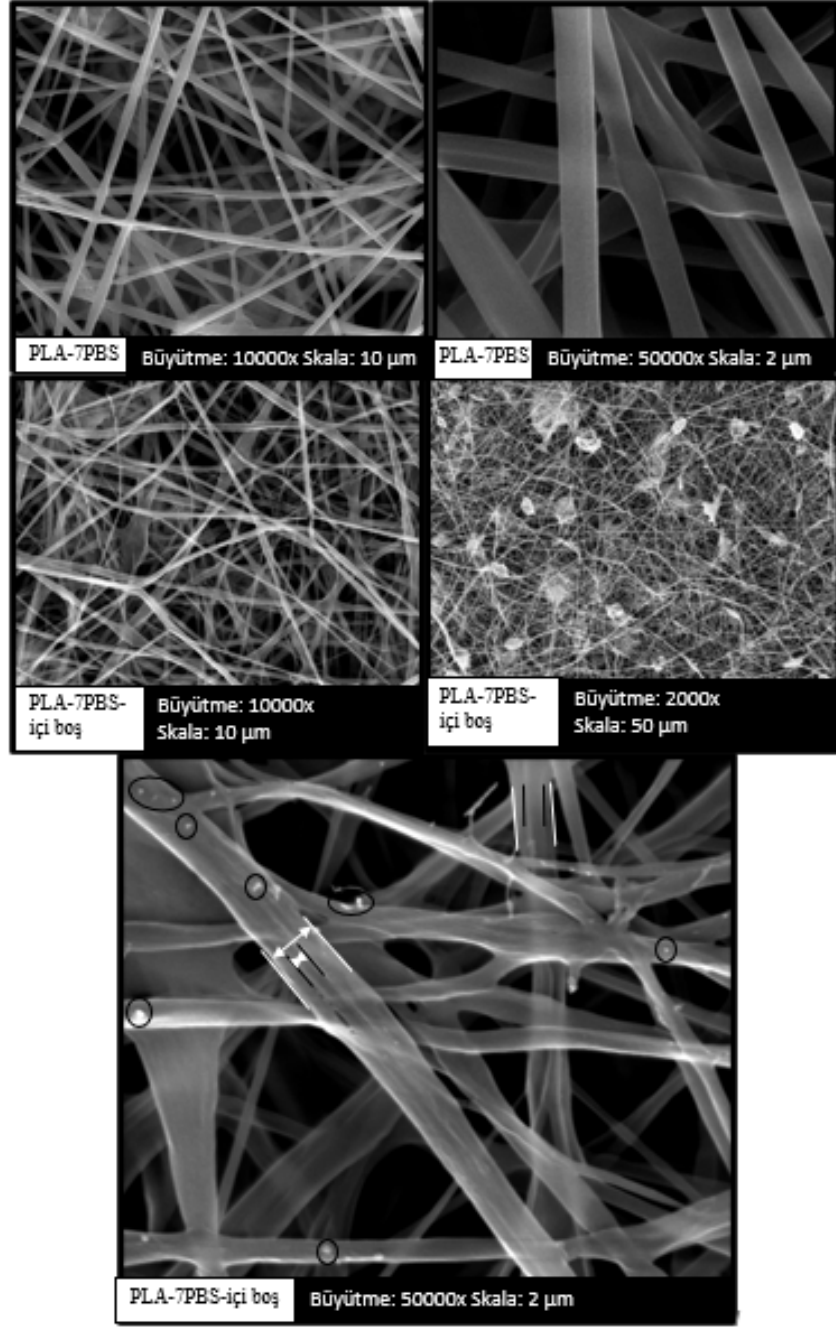
Şekil 11. Saf PLA ve PLA/PBS nanoliflerinin temas açısı değerleri (Contact angle values of pure PLA and PLA/PBS nanofibers)

Ancak PLA matrisine PBS'in katkı miktarının doygunluk noktasına ulaşmasıyla PLA-10PBS nanolifinin temas açısı değerinde düşüş gözlemlenmiştir.

3.2. Çift Beslemeli Elektroçekim ile Üretilen PLA-7PBS-içi boş Nanolifin Analiz Sonuçları
(Analysis Results of PLA-7PBS-hollow Nanofiber Produced by Double-Feed Electrospinning)
1914

3.2.1. PLA-7PBS-içi boş nanolifin SEM yüzey görüntüsü ve lif çapı ölçümü
(SEM surface image and fiber diameter measurement of PLA-7PBS-hollow nanofiber)

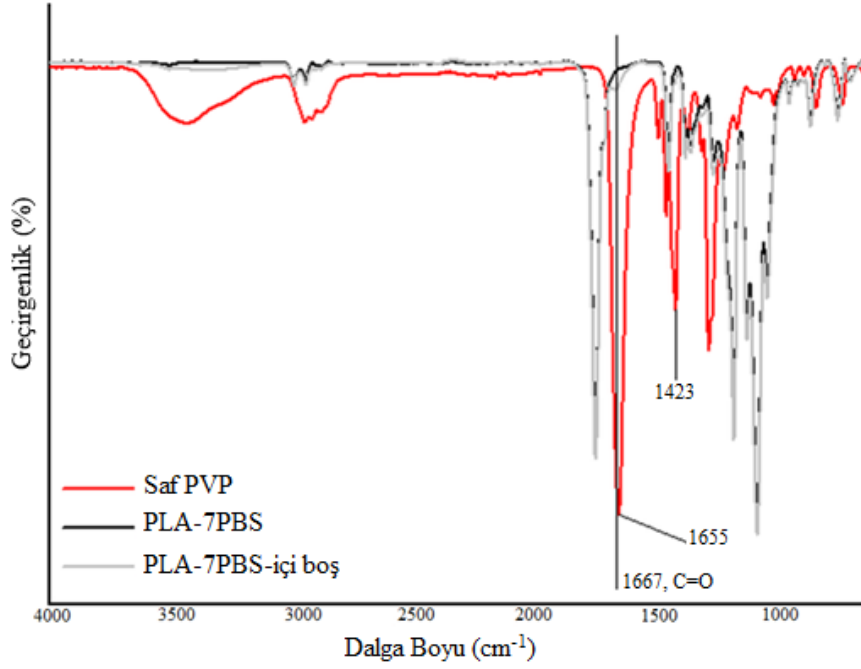
PLA-7PBS-içi boş nanolifinin 2000x SEM görüntüsü ve PLA-7PBS-içi boş ile PLA-7PBS nanoliflerinin 10000x ve 50000x büyütme oranlarında karşılaştırmalı yüzey görüntüleri Şekil 12'de verilmiştir.



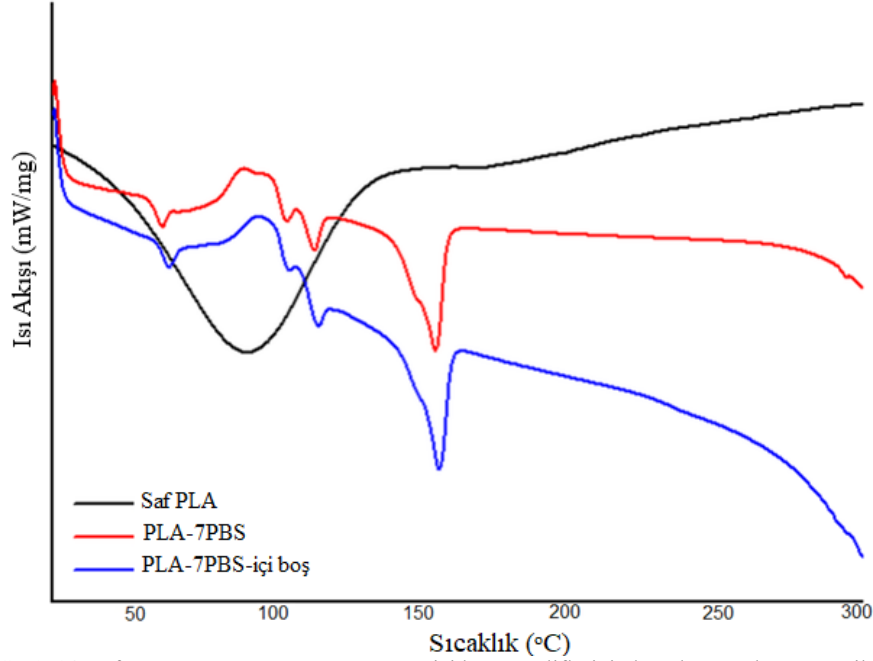
Şekil 12. PLA-7PBS-içi boş ve PLA-7PBS nanoliflerinin SEM yüzey görüntüleri (skala: 50μm, 10μm, 2μm; büyütme: 2000x, 10000x, 50000x) (SEM surface images of PLA-7PBS-hollow and PLA-7PBS nanofibers) (scale: 50μm, 10μm, 2μm, magnification: 2000x, 10000x, 50000x)

PLA-7PBS-içi boş nanolifinin 2000x SEM yüzey görüntüsü incelendiğinde PLA-7PBS nanolifine benzer şekilde boncuklu yapılar göze çarpmıştır. Boncuk sayısının benzer olduğu gözlemlense de boncukların şekil ve boyutunda farklılıkların olduğu görülmüştür. Bunların çözünmüş polimer parçacıkları olduğu belirtilmiştir. Çünkü yüksek temas açısına sahip hidrofobik yapıyla PLA/PBS nanoliflerinin sudan etkilenmediği belirlenmiştir. Ancak PVP nanolifi çözünerek yapıdan uzaklaşırken bir kısmının çözündüğünde PLA/PBS nanolifleri üzerine yapıştığı düşünülmüştür. Özellikle bu sonuç, 50000x büyütmede PLA-7PBS nanolifinde gözlemlenmeyen ancak PLA-7PBS-içi boş nanolifinin yüzey görüntülerinde görülen noktasal parçacıkların varlığını açıklamaktadır.

Çünkü PLA/PBS nanolifi katkısız çalışılmış saf bir malzemedir. İfade edilen PVP varlığı, FTIR analizinde de fark edilmiştir. Ayrıca, PLA-PBS-içi boş nanolifinin 50000x büyütmedeki görüntülerinde liflerin içinin boş olduğu çift yapılu görünen nanoliflerin varlığı ve şeffaf görüntüleri ile kanıtlanmıştır [12]. PLA-7PBS-içi boş ile PLA-7PBS nanoliflerinin 10000x görüntüleri kıyaslandığında ise, nanoliflerin lif uzunluğu boyunca genel açıdan belirgin bir değişim görünmemektedir. Böylece çift bileşenli nanolifin içini boşaltma işleminin liflerin yüzey yapısına herhangi bir olumsuz etkiye bulunmadığı, liflerin formunu değiştirmediği, lifleri kırmadığı veya lif yapışıklıklarına sebep olmadığı raporlanmıştır.



Şekil 13. Saf PVP, PLA-7PBS ve PLA-7PBS-içi boş nanoliflerinin karşılaştırmalı FTIR spektrumları
(Comparative FTIR spectra of pure PVP, PLA-7PBS and PLA-7PBS-hollow nanofibers)

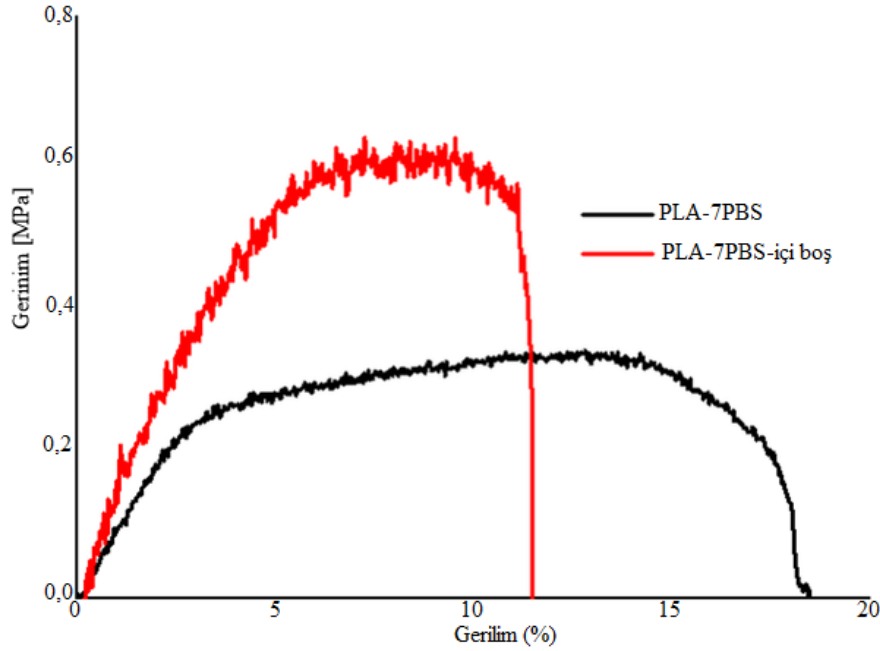


Şekil 14. Saf PVP, PLA-7PBS ve PLA-7PBS-içi boş nanoliflerinin karşılaştırmalı DSC eğrileri
(Comparative DSC curves of pure PVP, PLA-7PBS and PLA-7PBS-hollow nanofibers)

50000x büyütmede PLA-7PBS-içi boş nanolifin iç boşluk (siyah çizgi) ve dış kabuk (beyaz çizgi) çap ölçümleri sırasıyla, 99 nm (std. sp: 9,90) ve 288 nm (std. sp: 63,92) olarak ölçülmüştür. PLA-7PBS-içi boş nanolifin dış çapı ile PLA-7PBS nanolifin ortalama lif çapı ölçümü kıyaslandığında yaklaşık 2 kat bir azalışın olduğu bildirilmiştir. Çift bileşenli elektroçekim matın içinin boşaltılması işleminin nanoliflerin incelmelerini sağlamıştır. İcini boşaltma işlemi sonrası nanoliflerin boş çekirdeği dolayısıyla içe doğru büzüşme eğilimi gösterdiği ve böylece nanoliflerin incelendiği belirtilmiştir.

3.2.2. PLA-7PBS-içi boş nanolifin FTIR spektrumu (FTIR spectrum of PLA-7PBS-hollow nanofiber)

Saf PVP, PLA-7PBS ve PLA-7PBS-içi boş nanoliflerinin karşılaştırmalı FTIR spektrumları Şekil 13’de verilmiştir. Çalışmanın bu bölümünde FTIR analizi sadece kimyasal bağların analizi için değil aynı zamanda PLA-7PBS-içi boş nanolifin içinin boşaldığını kanıtlayan analizlerden biri olarak değerlendirilmiştir. PLA-7PBS nanolifi, içi boşaltılmadan önceki katı olan nanolifi ifade ederken,



Şekil 15. PLA-7PBS ve PLA-7PBS-içi boş nanoliflerinin karşılaştırmalı gerinim-gerilim eğrisi
(Comparative strain-stress curve of PLA-7PBS and PLA-7PBS-hollow nanofibers)

PLA-7PBS-içi boş nanolif de aynı numunenin içi boşaltıldıktan sonraki nanolif yapısını açıklamaktadır.

Saf PVP nanolifinde 3434 cm^{-1} 'de görülen (O-H) gerilmesine ve 1423 cm^{-1} 'de görülen (O-H) bükülmesine ait olan karakteristik pikler [26] PLA-7PBS-içi boş elektroçekim matında görülmemiştir. 1655 cm^{-1} 'de görülen C=C karbonil grubuna ait olan pik de saf PVP nanolifinin karakteristik pikidir. Fakat bu pikin PLA-7PBS-içi boş nanolifinde 1667 cm^{-1} 'ye kayarak çok küçük bir yoğunluğa sahip olarak ortaya çıktığı görülmüştür. Bu sonuç, SEM görüntülerinde de noktacıklar olarak görünen çözünmüş PVP polimer kalıntılarının lif üzerine tutunan varlığından kaynaklanmıştır. PLA-7PBS-içi boş ve PLA-7PBS nanoliflerinin FTIR spektrumları incelendiğinde, bu elektroçekim matların sahip olduğu diğer tüm piklerin birbiri ile çakıştığı görülmüştür. Bu çakışma, PLA-7PBS-içi boş nanolifinin çekirdeğini oluşturan PVP'nin başarılı bir şekilde yapıdan uzaklaştırıldığını da göstermektedir.

3.2.3. PLA-7PBS-içi boş nanolifin DSC ısı özellikleri (DSC Thermal properties of PLA-7PBS-hollow nanofiber)

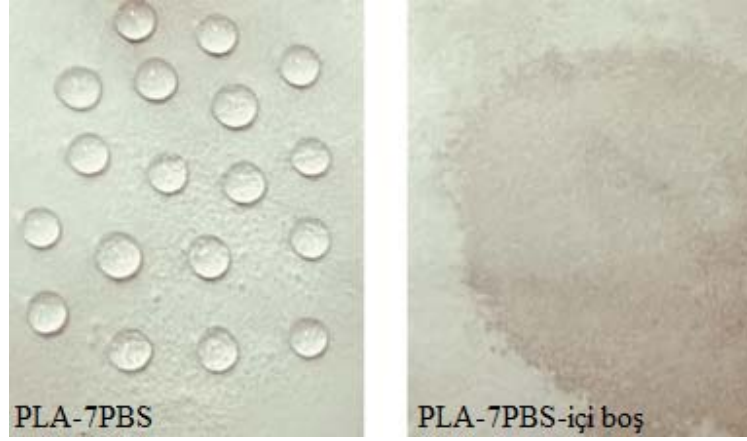
Çalışmanın bu kısmında DSC testi sonuçları, PLA-7PBS-içi boş nanolifinin içinin boşaltılması işleminin, lifin hem ısı özelliklerindeki değişimini inceleyen hem de içinin boşaltılmasını kanıtlayan bir analiz olarak verilmiştir. Saf PVP, PLA-7PBS ve PLA-7PBS-içi boş nanoliflerinin karşılaştırmalı DSC eğrileri Şekil 14'de paylaşılmıştır. Saf PVP nanolifinin DSC eğrisi incelendiğinde, nanolifinin ortamdan üzerine aldığı nemin buharlaşmasıyla, orta noktası 90°C olan geniş bir endotermik bir pik görülmüştür. Bu sonuç, PVP polimerinin karakteristiği olan higroskopik yapısı ile ilişkilendirilmiştir [27].

PLA-7PBS-içi boş nanolifte saf PVP'ye ait karakteristik ısı özellik değerleri gözlemlenmemiştir. Bu sonuç PLA-7PBS-içi boş elektroçekim matının içinin boşaldığını ve PVP'nin yapıdan uzaklaştığını bildirmektedir. PLA-7PBS nanolifte görülen T_g değeri $61,95^\circ\text{C}$ ve PLA-7PBS-içi boş nanolifte görülen T_g değeri $62,71^\circ\text{C}$ 'dir. Liflerin içinin boşaltılması T_g değerlerinde çarpıcı bir değişikliğe sebep olmamıştır. PLA-7PBS nanolifte T_c değeri $91,18^\circ\text{C}$ olarak gözlemlenmişken, PLA-7PBS-içi boş nanolifte $96,24^\circ\text{C}$

olduğu belirtilmiştir. Nanolifin içinin boşaltılması T_c sıcaklık değerini arttırmışken, T_c entalpi değerinde düşüş görülmüştür. İçi boşalan nanolifin dış çeper yapısı, boru şeklini alarak polimer zincirinin düzenli yerleşimini sağlayıp T_c sıcaklığını arttırmıştır. PLA-7PBS nanolifte PBS için görülen erime noktası $114,28^\circ\text{C}$ ve PLA için görülen erime noktası da $155,87^\circ\text{C}$ olarak bildirilmiştir. PLA-7PBS-içi boş nanolifte ise, PBS için görülen erime noktası $114,62^\circ\text{C}$ ve PLA için görülen erime noktası $155,58^\circ\text{C}$ olarak raporlanmıştır. Nanolifin içinin boşaltılması işleminin, PLA ve PBS kaynaklı T_m değerlerinde herhangi bir değişikliğe sebep olmadığı belirtilmiştir. PLA-7PBS nanolifin (%) kristalinite değeri $11,32$ olarak belirlenmişken, PLA-7PBS-içi boş nanolifin (%) kristalinite değeri $12,10$ olarak kaydedilmiştir. Liflerin içinin bir tüp şeklinde boşaltılması polimer zincirlerinin daha düzenli yerleşimini sağlayarak kristallenme eğilimini arttırdığı ile ilişkilendirilmiştir.

3.2.4. PLA-7PBS-içi boş nanolifin çekme testi ile mekanik özellikleri (Mechanical properties of PLA-7PBS-hollow nanofiber by tensile test)

Çalışmanın ilk kısmında üretilen PLA-7PBS nanolifinin çekme dayanımı $0,31\text{ MPa}$ olarak bulunmuştur. PLA-7PBS-içi boş nanolifinin çekme dayanımı ise $0,61\text{ MPa}$ olarak raporlanmıştır. Elde edilen bu sonuca göre nanolifin içinin boşaltılmasının çekme dayanımını 2 kat arttırdığı bildirilmiştir. Nanolifin içinin tüp şeklinde boş bir yapıya dönüşmesi, polimer zincir yapılarının da belirli bir düzene girmesini sağlayarak dayanıklılığı arttırmıştır. Aynı zamanda PLA-7PBS-içi boş nanolifin çap değerinin PLA-7PBS nanolifinkinden daha düşük olması da daha ince liflerin daha dayanıklı olmasıyla ilişkilendirilmiştir. PLA-7PBS nanolifinin uzama (%) değeri $15,05$ olarak kaydedilmişken, PLA-7PBS-içi boş nanolifinin uzama (%) değerinin $8,40$ olduğu bildirilmiştir. Nanolifin içinin boşaltılması işleminin uzama değerlerinde azalmaya sebep olduğu belirtilmiştir. Nanolifin çekirdeğinin olmayışı esnekliğini yaklaşık 44 azaltıcı etki göstermiştir. Bu durum, nanoliflerin içinin boşaltılmasıyla daha yüksek şekil değiştirme direncine sahip olabileceğini kanıtlar niteliktedir. Çünkü, PLA-7PBS-içi boş nanolifi $16,68\text{ MPa}$ modül değeri ile $11,72\text{ MPa}$ modül değerine sahip PLA-7PBS nanolifinden daha fazla dayanımlı olarak göze çarpmaktadır.



Şekil 16. PLA-7PBS ve PLA-7PBS-ıçı boş nanomalzemelerin ıslanabilirlik özelliklerindeki fark
(Difference in wettability properties of PLA-7PBS and PLA-7PBS-hollow nanomaterials)

Şekil 15’de PLA-7PBS ve PLA-7PBS-ıçı boş nanoliflerinin karşılaştırmalı gerinim-gerilim eğrisi gösterilmiştir. Bu grafiklerin altında aklan alan incelendiğinde, daha yüksek tokluğa sahip nanolifin PLA-7PBS-ıçı boş olduğu raporlanmıştır. Yapının içinin boş olması nanomalzemenin çekme dayanımını ve modül değerini artırırken tokluğunu da gözle görülür şekilde iyileştirmiştir.

3.2.5. PLA-7PBS-ıçı boş nanolifin sıvı emicilik kapasitesi (%) ve kuruma süresi (min) testi sonuçları (Liquid absorbency capacity (%) and drying time (min) test results of PLA-7PBS-hollow nanofiber)

Çalışmanın ilk bölümünde PLA ile PBS karışımıyla üretilen nanolifler suyu iten ve hidrofobik özellik gösteren nanomalzemelerdir. PLA-PBS ve PLA-PBS-ıçı boş nanomalzemelerin ıslanabilirlik özelliklerindeki farkı gösteren görüntü Şekil 16’da paylaşılmıştır. Neredeyse süper-hidrofobik özellikteki PLA-7PBS nanolifi çift bileşenli elektroçekim yöntemi kullanılarak içi boş şekilde üretildiğinde oldukça yüksek sıvı emicilik kapasitesine sahip bir malzemeye dönüşmüştür. PLA-7PBS-ıçı boş nanolifin %611,90 değeriyle oldukça yüksek sıvı emicilik kapasitesine sahip olduğu rapor edilmiştir. Literatürde malzemenin sıvı emicilik kapasitesinin, liflerin iç boşluğu, nanoliflerin pürüzlü yüzey özellikleri ve yapıya eklenen katkılar ile ilgili olduğu belirtilmiştir [12, 20]. PLA-7PBS-ıçı boş nanolifin kuruma süresinin ise 4,75 dk. olduğu bildirilmiştir. Bu nanomalzemenin, oda sıcaklığı ortamında düşük olarak değerlendirilebilecek bir sürede hızlıca kuruduğu söylenebilir. Çalışmada belirtilen üretim proses adımları ile elde edilemeye uygun olan tüm hidrofobik malzemelerin herhangi bir fiziksel, mekanik veya kimyasal işlem görmeden sıvı emici özelliğe sahip bir yapıda üretililebileceği önerilmektedir.

3.2.6. PLA-7PBS-ıçı boş nanolifin sitotoksikite testinin hücre canlılığı sonuçları (The cell viability results of cytotoxicity test of PLA-7PBS-hollow nanofiber)

Deri üzerindeki yarayı dış etkilere gelebilecek tehlikelere karşı korumak için geleneksel yara örtüleri bulunmaktadır. Uygun fiyatlı ancak sınırlı işlevselliği vardır. Yaranın yüzeyine yapışarak ayrıca bir hasara ya da ağrıya neden olarak yara iyileşmesini geciktirebilirler [28]. Geleneksel yara örtülerinin bu olumsuz özellikleri dolayısıyla modern yara örtülerine olan ilgi artmıştır. Özellikle yaralarının eksuda sıvısını emmek, yarayı nemli tutarak hücre çoğalmasını destekleyerek yara iyileşmesini hızlandırmak bir yara örtüsünden beklenen modern ihtiyaçlar olarak karşımıza çıkmaktadır [29]. Elektroçekim yöntemi ile üretilen nanolifler modern yara örtülerinden beklenen tüm

özellikleri karşılayabilmektedir. Nanolifler doğası gereği yüksek gözenekliliğe, geniş yüzey alanlarına ve üstün mekanik özelliklere sahip olmalarının yanı sıra doğal bir dış matris yapısı oluşturma yetenekleri dolayısıyla hücre yapışmasını ve çoğalmasını da destekleyerek dermis ve epidermisin yenilenmesini sağlayabilirler [30]. Tüm bu özellikleri sayesinde nanolifler, doku mühendisliği, ilaç dağıtımı ve kanser tedavisi dahil olmak üzere çeşitli tıbbi ve biyomedikal uygulamalarda kullanılırlar [31].

PLA-7PBS-ıçı boş nanolifin biyomedikal uygulama alanlarından olan deri doku iskelesi veya cilt yara örtüsü olarak kullanımın araştırılabilmesi için fare fibroblast hücre hattı üzerinde toksik etkisi 24. ve 48. saatte değerlendirilmiştir. 24. saatte %122 (std sp: 0,33) ve 48. saatte %118 (std sp: 0,56) olmak üzere yara iyileşmesine katkı sağlayacak şekilde yüksek hücre canlılığı gözlemlenmiştir. Tay ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları çalışmadaki sitotoksikite sonuçlarını 1992 ISO 10993-5 standardına göre değerlendirmiştir. Literatürdeki bu bilgilere göre sonuçlar değerlendirilmiş ve %75’ten fazla hücre canlılığı sitotoksik olmayan, %50-75 hafif sitotoksik, %25-50 orta derecede sitotoksik ve %25’ten azı yüksek derecede sitotoksik olarak sınıflandırılmıştır [32]. 2014’te Lopez-Garcia ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada elde edilen sitotoksikite sonuçları 2009 ISO 10993-5 standardına göre değerlendirilmiştir. %80’in üzerindeki hücre canlılığı yüzdeleri sitotoksik olmayan, %80-%60 arası zayıf, %60-%40 orta ve %40’ın altı sırasıyla güçlü sitotoksikite olarak kabul edilmiştir [33]. Alipilakkotte ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları çalışmada ise, ISO 10993-5 standardına göre hücre canlılığında %30’dan fazla bir azalmanın yara pansuman malzemesi için sitotoksikiteye yol açabileceği bildirilmiştir [34]. Literatürden elde edilen bilgiler değerlendirildiğinde, ISO 10993-5 standardına göre PLA-7PBS-ıçı boş nanolifin yara örtüsü olarak kullanılabileceği bildirilmiştir.

4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada mekanik özelliklerin geliştirilmesi amacıyla PLA matrisi farklı oranlarda PBS ile karıştırılarak tek beslemeli elektroçekim yöntemiyle nanolifler üretilmiş ve optimum PLA/PBS karışım oranının belirlenmesi hedeflenmiştir. PLA yapısına %7 PBS katkısının nanolifin (%) uzama özelliğini artırarak mekanik esnekliği iyileştirdiği bildirilmiştir. Ardından çift bileşenli elektroçekim yöntemiyle %7 PBS katkılı PLA içi boş nanoliflerinin üretilmesi amaçlanmıştır. Yüksek hidrofobik özellikli PLA-7PBS nanolifi, herhangi bir kimyasal bir işlem uygulanmaksızın çift bileşenli elektroçekim üretim yöntemi kullanılarak çekirdeğin uzaklaştırılması

sayesinde içi boş nanolif olarak elde edilmesi sonucu yüksek sıvı emici özellikli yapıya dönüşmüştür. PLA/PBS karışımı bir nanolif ilk kez başarıyla içi boş olarak üretilmiştir. Modern bir yara örtüsünden beklenen özellikleri karşılayabilen PLA-7PBS-İçi boş nanolifinin eksuda sıvısını emebilecek, bu sayede yarayı nemli tutarak yara iyileşmesini hızlandırabilecek, fibroblast hücrelerin çoğalmasını destekleyebilecek ve sahip olduğu mekanik özellikler dolayısıyla hastayı konforlu hissettirebilecek yetkinlikte olabileceği bildirilmiştir. Elde edilen PLA-7PBS-İçi boş nanomalzemesinin özellikle eksudalı yaralar için modern yara örtüsü olarak kullanımın yanı sıra tıbbi alanlarda ilaç emdirilmiş nanolif olarak, çocuk bezi yapısında bir katman olarak, kuru/ıslak cep mendili yapılarının nanoteknolojik olarak geliştirilmesi gibi pek çok farklı alanda kullanım alanı bulabileceği düşünülmektedir. Özellikle gelecek çalışmalara öncülük edebilecek nitelikte bir nanomalzeme olduğu bildirilmiştir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma TÜBİTAK 2209-A Üniversite Öğrencileri Araştırma Projelerini Destekleme Programı (2023/2 Dönemi) tarafından "Elektroçekim Yöntemiyle PLA/PBS Kapsüllü Propolis Yara Örtüsü Üretimi" isimli proje ile desteklenmiştir.

Kaynaklar (References)

- Calabrò P.S., Grosso M., Bioplastics and waste management, Waste Manage, 78, (800–801), 2018.
- Çoban M., Aytac A., Investigation of the different nanoparticles effects on the improved flame retardancy properties and plasticized of poly (lactic acid), Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 32 (4), 1109-1120, 2017.
- Lim S.T., Hyun Y.H., Choi H.J., Jhon M.S., Synthetic biodegradable aliphatic polyester/montmorillonite nanocomposites, J. Chem. Mater., 14, 1839-1846, 2002.
- Mani R., Bhattacharya M., Properties of injection moulded blends of starch and modified biodegradable polyesters, Eur. Polym., 37 (3), 515–526, 2001.
- Pivsa-ArT W., Kazunori Fujii K., Nomura K., Aso Y., Ohara H., Yamane H., The effect of poly(ethylene glycol) as plasticizer in blends of poly(lactic acid) and poly(butylene succinate), J. Appl. Polym. Sci., 133 (8), 43044-43054, 2016.
- Mohanty A.K., Misra M., Drzal. L.T., Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites, CRC Press, Florida, 2005.
- Tsuiji H., Poly(lactide) stereo complexes formation, structure, properties, radiation, and applications, Macromol. Biosci., 5, 569-597, 2005.
- Liu X., Dever M., Fair N., Benson R.S., Thermal and mechanical properties of poly(lactic acid) and poly(ethylene/butylene succinate) blends, J. Polym. Environ., 5, 225–235, 1997.
- Su S., Kopitzky R., Tolga Ş., Kabasci S., Polylactide (PLA) and its blends with poly(butylene succinate) (PBS): a brief review, Polymers, 11, 1193, 1-21, 2019.
- Somsunan R., Noppakoon S., Punyodom W., Effect of G40 plasticizer on the properties of ternary blends of biodegradable PLA/PBS/G40, J. Polym. Re., 26, 92, 2019.
- Kurtoglu A.H., Karataş A., Current approaches to wound therapy: modern wound dressings, J. Fac. Pharm. Ankara Uni., 38 (3), 211-232, 2009.
- Samatya Yılmaz S., Aytac A., The highly absorbent polyurethane/poly(lactic acid) blend electrospun tissue scaffold for dermal wound dressing, Polym. Bull., 80, 12787–12813, 2023.
- Choi I.S., Kim Y.K., Hong S.H., Seo H.J., Hwang S.H., Kim J., Lim S.K., Effects of polybutylene succinate content on the rheological properties of poly(lactic acid)/polybutylene succinate blends and the characteristics of their fibers, Materials, 17, 662, 2024.
- Zhang X., Liu Q., Shi J., Ye H., Zhou Q., Distinctive tensile properties of the blends of Poly(L-lactic acid) (PLLA) and Poly(butylene succinate) (PBS), J. Polym. Environ., 26, 1737–1744, 2019.
- Phiriyawirut M., Sarapat K., Sirima S., Prasertchol A., Porous electrospun nanofiber from biomass-based polyester blends of polylactic acid and polybutylene succinate, Open J. Polym. Chem., 9, 1-15, 2019.
- Cooper C.J., Mohanty A.K., Misra M., Electrospinning process and structure relationship of biobased poly(butylene succinate) for nanoporous fibers, ACS Omega, 3, 5547–5557, 2018.
- Abdullah T., Saeed U., Memic A., Gauthaman K., Hussain M.A., Turaif H.A., Electrospun cellulose nano fibril reinforced PLA/PBS composite scaffold for vascular tissue engineering, J. Polym. Res., 26 (110), 2019.
- Samatya Yılmaz S., Aytac A., Poly(lactic acid)/polyurethane blend electrospun fibers: structural, thermal, mechanical and surface properties, Iranian Polym. J., 30, 873–883, 2021.
- İşgen H.B., Samatya Yılmaz S., Aytac A., The production of hollow nanofibers from pbs / tpu blends by coaxial electrospinning method. Gazi Uni. J. Sci., 37 (1), 64-73, 2024.
- Samatya Yılmaz S., Aytac A., Fabrication and characterization as antibacterial effective wound dressing of hollow polylactic acid/polyurethane/silver nanoparticle nanofiber. J. Polym. Res., 29, 473, 2022.
- Rodriguez-Urbe A., Harder N., Misra M., Mohanty A., Biocomposites from poly (butylene succinate-co-butylene adipate) biodegradable plastic and hop natural fiber: studies on the effect of compatibilizer on performance of the composites, Compo. Part C: OA, 12, 100408, 2023.
- Phua Y.J., Chow W.S., Mohd Ishak Z.A., Reactive processing of maleic anhydride-grafted poly(butylene succinate) and the compatibilizing effect on poly(butylene succinate) nanocomposites. Expr. Polym. Lett., 7 (4), 340–354, 2013.
- Rasheed M., Jawaid M., Parveez B., Hussain Bhat A., Alamery S., Morphology, structural, thermal, and tensile properties of bamboo microcrystalline cellulose/poly(lactic acid)/poly(butylene succinate) composites. Polymers, 13 (3), 465-478, 2021.
- Salam A., Khan, M.Q., Hassan, T., Hassan N., Nazir A., Hussain T., Azeem M., Kim I.O., In-vitro assessment of appropriate hydrophilic scaffolds by co-electrospinning of poly(1,4 cyclohexane isosorbide terephthalate)/poly(vinyl alcohol, Sci Rep., 10, 19751-19763, 2020.
- Samatya Yılmaz S., Aytac A., The effect of different compatibilizers on the properties of prepared poly(lactic acid)/polyurethane nanofibers by electrospinning, J. Ind. Text., 51 (5), 8428S-8451S, 2022.
- Chougule R.B., Masti S.P., Kasai D.R., Muddegowda B.S., Influence of Gum Ghatti on Morphological and Mechanical Properties of Poly(vinyl alcohol)/Poly(vinyl pyrrolidone) Blend Films, Der Pharm. Chem., 10 (1), 1-6, 2018.
- Akhgari A., Ghalambor Dezfali A., Rezaei M., Kiarsi M., Abbaspour M., The design and evaluation of a fast-dissolving drug delivery system for loratadine using the electrospinning method. Jundishapur J. Nat. Pharm. Prod., 11 (2), 33613-33623, 2016.
- Chen K., Hu, H., Zeng Y., Pan H., Wang S., Zhang Y., Shi L., Tan G., Pan W., Liu H., Recent advances in electrospun nanofibers for wound dressing, Eur. Polym. J., 178, 111490, 2022.
- Obagi Z., Damiani, G., Grada, A., Falanga V., Principles of Wound Dressings: A Review, Surg. Technol. Int., 35, 50-57, 2019.
- Kumar G., Khan F.G., Abro M.I., Aftab U., Jatoti A.W., Development of cellulose acetate/CuO/AgNP nanofibers based effective antimicrobial wound dressing. Compos. Commun., 39, 101550, 2023.
- Yang Y., Du Y., Zhang J., Zhang H., Guo B., Structural and Functional Design of Electrospun Nanofibers for Hemostasis and Wound Healing. Adv. Fiber Mater., 4, 1027–1057, 2022.
- Tay L.Y., Herrera D.R., Quishida C.C.C., Carlos I.Z., Jorge J.H., Effect of water storage and heat treatment on the cytotoxicity of soft liners, Gerodontology., 29 (2), 275-280, 2012.
- Lopez-Garcia J., Lehocký H., Humpolíček P., Saha P., HaCaT Keratinocytes Response on Antimicrobial Atelocollagen Substrates: Extent of Cytotoxicity, Cell Viability and Proliferation, J. Funct. Biomater., 5 (2), 43-57, 2014.
- Alippilakkotte S., Kumar S., Sreejith L., Fabrication of PLA/Ag nanofibers by green synthesis method using Momordica charantia fruit extract for wound dressing applications, Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects., 529, 771-782, 2017.

