



İSTANBUL MEDENİYET ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
NANOBİLİM VE NANOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI

**Biyopolimer Fiberlerin Üretilmesinde Kullanılabilecek
Farklı Yöntemlerin ve Karakterizasyon Metotlarının
Araştırılması**

Doktora Tezi

Enes Ataş

Ocak 2026



İSTANBUL MEDENİYET ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
NANOBİLİM VE NANOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI

**Biyopolimer Fiberlerin Üretilmesinde Kullanılabilecek
Farklı Yöntemlerin ve Karakterizasyon Metotlarının
Araştırılması**

Doktora Tezi

Enes Ataş

Danışman

Prof. Dr. Murat Kazancı

Ocak 2026

TEZ JÜRİSİ ONAYI

Enes Ataş tarafından hazırlanan "Biyopolimer Fiberlerin Üretiminde Kullanılabilecek Farklı Yöntemlerin ve Karakterizasyon Metotlarının Araştırılması" başlıklı bu Doktora Tezi, Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı'nda hazırlanmış ve jürimiz tarafından kabul edilmiştir.

JÜRİ ÜYELERİ

İMZA

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Murat Kazancı

İstanbul Medeniyet Üniversitesi

Üyeler:

Prof. Dr. Ömer Berk Berkalp

İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Ali Kılıç

İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Nurullah Çalık

İstanbul Medeniyet Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Melike Güney Akkurt

İstanbul Medeniyet Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 21/01/2026

BEYANLAR

Yazım ve Kaynak Gösterme Kılavuzu Beyanı

Danışmanlığımda yazılan bu tezin Elsevier – Vancouver yazım ve kaynak gösterme kılavuzunda belirtilen kurallara uygun olarak yapılandırıldığı ve bu kılavuzun metin içi kaynak gösterme standartlarının bu tezde tutarlı olarak uygulandığı tarafımdan incelenerek teyit edilmiştir.

İmza

Prof. Dr. Murat Kazancı

Etik İlkeler Sadakat Beyanı

Hazırladığım bu tezin tamamen kendi çalışmam olduğunu, akademik ve etik kuralları gözeterek çalıştığımı ve her alıntıya kaynak gösterdiğimi beyan ederim.

İmza

Enes Ataş

ÖZET

Biyopolimer Fiberlerin Üretilmesinde Kullanılabilecek Farklı Yöntemlerin ve Karakterizasyon Metotlarının Araştırılması

Ataş, Enes

Doktora Tezi, Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Murat Kazancı

Ocak 2026

Bu tez çalışmasında biyopolimer nanolif üretim sistemlerinin ve bu malzemelerin mekanik ve optik karakterizasyonuna yönelik cihazların tasarımı, imalatı ve optimizasyonunu başarıyla gerçekleştirmiştir. Çalışma, özellikle biyomedikal uygulamalar için nanolif üretim yöntemleri geliştirmeye ve biyomalzemelerin hassas nicel analizine odaklanmıştır.

Çalışma kapsamında, merkezkaç kuvvetine dayalı Santrifüj Eğirme Sistemi tasarlanmış ve üretilmiştir. %20 'lik Polivinil Alkol (PVA) konsantrasyonu ve 12.000 RPM dönüş hızı altında, 362 ± 38 nm ortalama çapı olan düzgün morfolojili nanolifler üretilmiştir. Sistemin jelatin gibi farklı biyopolimerlerle uyumluluğu da kanıtlanmıştır.

Malzeme karakterizasyonu alanında, ince biyolojik filmlerin mekanik özelliklerini belirlemek için 0,01 N kuvvet ve 0,48 μm yer değiştirim çözünürlüğüne sahip bir Mikro Çekme Test Cihazı ve gözenekli iskelelerin basma kuvveti altındaki davranışını analiz etmek üzere bir Mikro Basma Test Düzeneği geliştirilmiştir. Bu sistemler, kollajen iskelelerin elastik, plato ve yoğunlaşma bölgelerini hassasiyetle ölçerek mekanik modifikasyonların etkilerini doğrulamıştır. Optik analizler için ise, Mueller Matris Polimetri sistemine entegre edilebilen, 4°C ile 55°C ile arasında kontrol sağlayan bir Sıcaklık Kontrol Sistemi tasarlanmış ve biyomalzemelerin sıcaklığa bağlı optik değişimlerini inceleme olanağı sunulmuştur.

Ayrıca, Santrifüj Eğirme yöntemi kullanılarak Karboksimetil Selüloz (CMC) takviyeli PVA kompozit nanolif membranlar üretilmiştir. Karakterizasyon sonuçları, CMC nanokristal kümelerinin varlığının, kompozit nanoliflerin

morfolojik, mekanik ve optik özellikleri üzerinde kritik bir role sahip olduğunu ortaya koymuştur.

Sonuç olarak, bu çalışma, yüksek voltaj gerektirmeyen, ölçeklenebilir nanolif üretim platformlarının geliştirilmesinde önemli bir ilerleme kaydetmiş ve biyomalzemelerin mekanik ve optik performansını hassasiyetle karakterize etmeye yarayan test cihazlarını başarıyla imal etmiştir. Elde edilen bulgular, bu tekniklerin doku mühendisliği, ilaç salım sistemleri ve ileri filtrasyon uygulamaları için nanolif üretimine yönelik güçlü alternatifler olduğunu kanıtlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Biyopolimer, Nanolif, Santrifüj Eğirme, Karboksimetil Selüloz, Polivinil Alkol, Mikro Mekanik Test

ABSTRACT

Research on Different Methods and Characterization Techniques for the Production of Biopolymer Fibers

Ataş, Enes

Ph. D. Thesis, Department of Nanoscience and Nanoengineering

Supervisor: Prof. Dr. Murat Kazancı

January 2026

In this thesis, the design, manufacturing, and optimization of biopolymer nanofiber production systems and devices for the mechanical and optical characterization of these materials were successfully achieved. The study primarily focused on developing nanofiber production methods for biomedical applications and the precise quantitative analysis of biomaterials.

Within the scope of the study, a Centrifugal Spinning System based on centrifugal force was designed and produced. As a result of optimization, uniform morphology nanofibers with an average diameter of 362 ± 38 nm were produced under a 20% Polyvinyl Alcohol (PVA) concentration and a rotation speed of 12,000 RPM. The system's compatibility with different biopolymers such as gelatin was also proven.

In the field of material characterization, a Micro Tensile Testing Device with 0.01 N force and 0,48 μ m displacement resolution was developed to determine the mechanical properties of thin biological films, and a Micro Compression Testing Setup was developed to analyze the behavior of porous scaffolds under compression force. These systems precisely measured the elastic, plateau, and densification regions of collagen scaffolds, validating the effects of mechanical modifications. For optical analyses, a Temperature Control System that can be integrated into the Mueller Matrix Polarimetry system, providing control between 4°C and 55°C, was designed, offering the opportunity to examine temperature-dependent optical changes of biomaterials.

Additionally, PVA composite nanofiber membranes reinforced with Carboxymethyl Cellulose (CMC) were produced using the Centrifugal Spinning method. Characterization results revealed that the presence of CMC nanocrystal clusters played a critical role in the morphological, mechanical, and optical properties of the composite nanofibers.

In conclusion, this study has made significant progress in the development of scalable nanofiber production platforms that do not require high voltage and has successfully manufactured testing devices for precisely characterizing the mechanical and optical performance of biomaterials. The obtained findings demonstrate that these techniques are strong alternatives for nanofiber production in tissue engineering, drug delivery systems, and advanced filtration applications.

Keywords: Biopolymer, Nanofiber, Centrifugal Spinning, Carboxymethyl Cellulose, Polyvinyl Alcohol, Micro Mechanical Testing

ÖNSÖZ

Tez çalışmam sırasında kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici ve destek olan saygıdeğer danışman hocam sayın Prof. Dr. Murat Kazancı ve her zaman yanımda olan sevgili aileme sonsuz teşekkür ederim.

Enes Ataş

Ocak 2026

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
KISALTMALAR	ix
ŞEKİL LİSTESİ	x
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Biyopolimerler	3
2.1.1. Polivinil Alkol (PVA)	4
2.1.2. Karboksimetil Selüloz (CMC)	5
2.1.3. Jelatin.....	7
2.1.4. Kitosan.....	8
2.1.5. İpek fibroin	9
2.2. Nanolifler	10
2.3. Nanolif Üretim Yöntemleri	13
2.3.1. Elektro Eğirme	13
2.3.2. Santrifüj Eğirme	16
2.3.3. Islak Eğirme.....	18
2.4. Karakterizasyon Teknikleri.....	20
2.4.1. Çekme testi	20
2.4.2. Basma testi	21
2.4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu	22

2.4.4.	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	23
2.4.5.	Raman Spektroskopisi	24
2.4.6.	Yüzey Geliştirilmiş Raman Spektroskopisi (SERS)	26
2.4.7.	Mueller Matris Polarimetri.....	27
3.	SANTRİFÜJ SPİNNİNG SİSTEMİ TASARIMI VE ÜRETİMİ	28
3.1.	Metot.....	28
3.1.1.	Cihaz Tasarımı ve İmalatı.....	28
3.1.2.	Nanolif Üretimi	37
3.1.3.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri.....	38
3.2.	Sonuçlar	40
4.	MİKRO ÇEKME TESTİ TASARIMI VE İMALATI	41
4.1.	Metot.....	42
4.1.1.	Cihaz Tasarımı ve İmalatı.....	42
4.1.2.	Test çalışmaları.....	45
4.2.	Sonuçlar	45
5.	MİKRO BASMA TESTİ TASARIMI VE İMALATI	48
5.1.	Metot.....	48
5.1.1.	Cihaz Tasarımı ve İmalatı.....	48
5.1.2.	Test çalışmaları.....	51
5.2.	Sonuçlar	52
6.	MUELLER MATRİS POLİMETRİ İÇİN SICAKLIK KONTROL SİSTEMİ	
	53	
6.1.	Metot.....	54
6.1.1.	Cihaz Tasarımı ve İmalatı.....	54
6.1.2.	Test çalışmaları.....	57
6.2.	Sonuçlar	59

7. Karboksimetil Selüloz (CMC) Takviyeli Polivinil Alkol (PVA) Lifli Kompozit Membranlar: Santrifüjlü İplik Eğirme ve Karakterizasyon ile Üretim ..	59
7.1. Metot.....	60
7.1.1. Biyolanolif Üretimi.....	60
7.1.2. Kayma Viskozitesi	61
7.1.3. Raman Spektroskopi, SERS ve FTIR	62
7.1.4. SEM/TEM Analizleri	65
7.1.5. Çekme Testleri.....	69
7.1.6. Mueller Polarimetri Deneyleri.....	72
7.2. Sonuçlar	75
8. Genel Sonuçlar, Tartışma ve Öneriler.....	76
8.1. Genel Sonuçlar	76
8.1.1. Nanolif Üretim Sistemi Geliştirilmesi.....	76
8.1.2. Karakterizasyon Cihazlarının İmalatı ve Fonksiyonelliği	77
8.1.3. CMC/PVA Kompozit Nanolifler	78
8.2. Tartışma	79
8.2.1. Santrifüj Eğirme ve Elektro Eğirme	79
8.2.2. Proses Parametrelerinin Kritik Rolü	80
8.2.3. Mekanik Karakterizasyonun Önemi.....	81
8.3. Öneriler	81
REFERANSLAR.....	83

KISALTMALAR

CAD	Bilgisayar Destekli Tasarım
CMC	Karboksimetil Selüloz
CNC	Bilgisayarlı Sayısal Kontrol
CNF	Karbon Nanolif
CNT	Karbon Nanotüp
FTIR	Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi
MDF	Orta Yoğunluklu Lifli Levha
MWCNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskobu
PAN	Poliakrilonitril
PCL	Polikaprolakton
PDMS	Polidimetilsiloksan
PEG	Polietilen Glikol
PEO	Polietilen Oksit
PGA	Poliglikolik Asit
PLA	Polilaktik Asit
PLGA	Polilaktik Asit-Ko-Glikolik Asit
PS	Polistiren
PVA	Polivinil Alkol
PVDF	Poliviniliden Florür
PVP	Polivinilpirolidon
PWM	Darbe Genişlik Modülasyonu
SERS	Yüzey Güçlendirilmiş Raman Saçılımı
TPU	Termoplastik Poliüretan

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2-1 Biyopolimerlerin kaynaklarına göre sınıflandırılması.....	4
Şekil 2-2 PVA' nın moleküler yapısı	5
Şekil 2-3 CMC' nin moleküler yapısı	6
Şekil 2-4 Jelatinin yapısal formülü[52]	7
Şekil 2-5 Tamamen deasetillenmiş kitosanın kimyasal yapısı[65]	8
Şekil 2-6 Elektro eğirmenin temelleri a) Elektro eğirme şematik gösterimi b) Taylor konisi oluşumunu özetleyen yüksek hızlı fotoğraf c) Üç ardışık bükülme kararsızlığından geçen jetin anlık konumu[116].....	14
Şekil 2-7 (A) Temel santrifüjlü eğirme düzeneğinin şeması, (B) Sıvının yolu[3]	16
Şekil 2-8 Islak eğirme Şematik Çizimi[155]	18
Şekil 2-9 Raman spektrumlarının toplanma sürecinin şeması[184].....	25
Şekil 3-1 Santrifüj Eğirme Sistemi	28
Şekil 3-2 Santrifüjlü Eğirme işleminin şematik gösterimi	29
Şekil 3-3 Santrifüj Eğirme Mekanik Tahrik Sistemi.....	31
Şekil 3-4 Santrifüj Eğirme Kontrol Kartı	31
Şekil 3-5 Santrifüj Eğirme Başlığı	33
Şekil 3-6 2x1,6 mm aralıklı file.....	34
Şekil 3-7 Santrifüj Eğirme Lif Üretim Alanı	35
Şekil 3-8 Santrifüj Eğirme Döner Toplayıcı	36
Şekil 3-9 0,2 nozul ile üretilmiş PVA nanolifleri.....	39
Şekil 3-10 0,4 nozul ile üretilmiş PVA nanolifleri.....	39
Şekil 3-11 0,4 nozul ile üretilmiş Jelatin nanolifleri	40
Şekil 4-1 Mikro Çekme Test Cihazının Şematik Gösterimi	42
Şekil 4-2 Mikro Çekme Testi	43
Şekil 4-3 Mikro Çekme Testi Numune Tutucu	44
Şekil 4-4 PVA-CMC filmlerinin Çekme Gerilme-Uzama Grafiği[219]	46
Şekil 4-5 PVA-CMC filmlerinin Elastisite modülü[219]	47
Şekil 4-6 PVA-CMC filmlerinin Çekme Mukavemeti[219]	47
Şekil 5-1 Mikro Basma Test Cihazının Şematik Gösterimi.....	48

Şekil 5-2 Mikro Basma Testi	49
Şekil 5-3 Basma Alanı	50
Şekil 5-4 Kolajen iskelelerinin basma testi gerilme-birim şekil değiştirme eğrileri[220].....	53
Şekil 6-1 Mueller Matris Polarimetri Sistemi	54
Şekil 6-2 Mueller Matris Polimetri için Sıcaklık Kontrol Sistemi Şematik Gösterimi.....	54
Şekil 6-3 Mueller Matris Polarimetri Isıtma- Soğutma Ünitesi ve Numune Tutucu	56
Şekil 6-4 İkinci Peltier Elemanı.....	57
Şekil 6-5 Kollajenin sıcaklığa bağlı dikroizm optik parametre sonuçları[221]58	
Şekil 6-6 Kolajenin sıcaklığa bağlı çift kırılma optik parametre sonuçları[221]	58
Şekil 6-7 Kollajen ısıtıldıktan sonra tekrar sıcaklığa bağlı olarak optik parametre[221]	59
Şekil 7-1 Kayma Viskozitesi Test Sonuçları.....	61
Şekil 7-2 Saf PVA, saf CMC ve farklı oranlardaki karışımlarının Raman spektrumları. CMC: Karboksimetil Selüloz, PVA: Polivinil Alkol.....	63
Şekil 7-3 Saf CMC ve PVA ile %20 PVA ve %2 CMC karışımının SERS spektrumları. CMC, karboksimetil selüloz; PVA, polivinil alkol; SERS, yüzey geliştirilmiş Raman spektroskopisi.	64
Şekil 7-4 PVA ve CMC/PVA kompozit membranların FTIR sonuçları.....	65
Şekil 7-5 PVA nanoliflerinin ve PVA/CMC karışımlarının SEM görüntüleri: (a) %40 PVA, (b) %30 PVA/ %1 CMC, (c) %20 PVA/ %2 CMC ve (d) %10 PVA/ %3 CMC.....	66
Şekil 7-6 PVA nanoliflerinin ve PVA/CMC karışımlarının ortalama lif çapları	67
Şekil 7-7 CMC nanokristallerinin ve nanoliflerinin TEM görüntüleri	68
Şekil 7-8 CMC nanokristallerinin ve nanoliflerinin TEM görüntüleri.	68
Şekil 7-9 PVA ve PVA/CMC kompozit membranların mekanik özellikleri: (a) Çekme gerilime-şekil değiştirme eğrileri.....	70

Şekil 7-10 PVA ve PVA/CMC kompozit membranların mekanik özellikleri: (b)	
Young modülü	70
Şekil 7-11 PVA ve PVA/CMC kompozit membranların mekanik özellikleri:	
Nihai çekme dayanımı	71
Şekil 7-12 PVA ve PVA/CMC kompozit membranların mekanik özellikleri:	
Çekme Dayanımı - Elastisite Modülü İlişkisi	71
Şekil 7-13 Mueller polarimetre düzeneği.....	72
Şekil 7-14 Çözeltideki CMC konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak:	
Mueller parametreleri: doğrusal dikroizm açısı ve dönüş parametreleri	74
Şekil 7-15 Çözeltideki CMC konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak:	
Mueller parametreleri: çift kırılma ve dönüş parametreleri.....	74
Şekil 7-16 CMC çözeltisindeki kristal parçacıklarının ışık mikroskobu görüntüsü.....	75

1. GİRİŞ

Nanoteknolojinin hızla gelişimi özellikle nanoliflerin biyomedikal ve ileri mühendislik uygulamalarındaki potansiyelini önemli ölçüde artırır[1]. Nanolifler, yüksek yüzey alanı/hacim oranı, üstün mekanik özellikleri ve gözenekli ağ yapıları sayesinde; doku mühendisliği iskeleleri, ilaç salım sistemleri, filtrasyon membranları, sensörler ve koruyucu giysiler gibi çok çeşitli alanlarda stratejik bir öneme sahiptir[1]. Tezin temelini oluşturan çalışmalar, nanolif üretim teknolojilerine ve mikro malzemelerin hassas karakterizasyonuna odaklanarak, ilgili alandaki uygulamalı bilgi birikimine katkıda bulunmayı amaçlamıştır.

Yaygın olarak kullanılan elektro eğirme yöntemi, nanolif üretimi için yüksek voltaj uygulamasına bağımlıdır ve endüstriyel ölçeklenebilirlik açısından zorluklara sahiptir[2]. Bu durum daha düşük maliyetli, enerji verimli ve endüstriyel ölçekte uygulanabilir alternatif üretim yöntemlerinin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Buna karşılık merkezkaç kuvvetini kullanarak nanolif üreten santrifüj eğirme yöntemi, yüksek üretim hızı ve güvenli çalışma koşulları sunmasıyla ön plana çıkmaktadır[3].

Ayrıca malzemelerin mekanik performansını değerlendirmek, malzeme geliştirme sürecinin kritik bir aşamasıdır. Geleneksel mekanik test cihazları mikro ölçekli biyolojik ince filmlerin veya gözenekli biyolojik iskelelerin düşük kuvvet ve küçük yer değiştirme aralıklarındaki davranışlarını hassasiyetle ölçmekte yetersiz kalmaktadır[4]. Benzer şekilde, biyomalzemelerin yapısal bütünlüğünü ve moleküler düzenini tahribatsız bir şekilde incelemek için optik karakterizasyon yöntemlerine ve bu yöntemleri destekleyen çevresel koşulları kontrol eden sistemlere ihtiyaç duyulmaktadır[5].

Sürdürülebilir ve çevre dostu malzeme arayışı, araştırmacıları yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyopolimerlere yönlendirmiştir. Bu kapsamda bitki hücre duvarının temel bileşeni olan selüloz ve onun türevleri biyoyuymululuk, biyobozunurluk ve yenilenebilirlik gibi üstün özellikleri nedeniyle önemli bir potansiyel taşımaktadır[6]. Karboksimetil selüloz (CMC), selülozun

eterleştirilmesiyle elde edilen, suda çözünebilen ve film oluşturma kabiliyeti yüksek bir türevidir. Gıda, ilaç, kozmetik ve ambalaj endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan CMC, yüksek viskozite, su tutma kapasitesi ve emülsiy e edici özellikler sergilemektedir[7]. Bununla birlikte, saf CMC'nin zayıf mekanik özellikleri ve elektro e ğirme ile nanolif üretimindeki zorlukları, onun polivinil alkol (PVA) gibi sentetik polimerlerle kompozit oluşturularak kullanılmasını gerekli kılmaktadır[8].

PVA suda çözünebilen, toksik olmayan, biyouyumlu ve mükemmel mekanik özelliklere sahip yarı sentetik bir polimerdir. CMC ile PVA'nın kombinasyonu, hidrojen bağları yoluyla güçlü moleküler etkileşimler oluşturabilmektedir ve bu da mekanik dayanımı iyileştirerek nanolif üretim sürecini kolaylaştırmaktadır. CMC/PVA kompozit nanolifler, özellikle antimikrobiyal ambalaj, kontrollü ilaç salımı ve akıllı tekstil uygulamaları için büyük potansiyel taşımaktadır[9].

Biyopolimer nanoliflerin morfolojik, mekanik ve fonksiyonel özellikleri üretim parametreleri ve polimer karışım oranlarından doğrudan etkilenmektedir. Bu nedenle üretim sürecinin optimizasyonu ve malzeme karakterizasyonu kritik önem taşımaktadır. Raman spektroskopisi, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) gibi geleneksel karakterizasyon yöntemlerine ek olarak Mueller polarimetresi gibi ileri optik analiz teknikleri malzemelerin yapısal anizotropi ve moleküler düzenlenmesi hakkında bilgiler sağlayabilmektedir[10].

Bu tez çalışmasının temel amacı biyopolimer nanolif üretim teknolojileri ile mikro malzemelerin hassas karakterizasyonuna yönelik çözümler geliştirmektir. Bu kapsamda yüksek hızlı Laboratuvar Ölçekli Santrifüj E ğirme Sistemi tasarlanmış ve imal edilmiştir. Jelatin gibi biyopolimerler ve PVA ile nanolif üretimi gerçekleştirilmiştir. Biyolojik filmlerin mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla 1 µm çözünürlü ğ e sahip Mikro Çekme Test Cihazı ve gözenekli iskelelerin basma altındaki davranışını karakterize etmek üzere Mikro Basma Test Düzen e ğ i tasarlanmış ve imal edilmiştir. Ayrıca, kolajen gibi biyomalzemelerin optik özelliklerinin sıcaklı ğ a bağlı de ğ işimini incelemek ve ileri optik analizleri desteklemek için 4°C ile 55°C aralı ğ ında kontrol sa ğ layan bir Sıcaklık Kontrol

Sistemi tasarlanmıştır. Son olarak, santrifüj eğirme yöntemi kullanılarak CMC takviyeli PVA kompozit nanolif membranlar üretilmiş ve CMC nanokristallerinin morfolojik, mekanik ve optik özellikler üzerindeki belirleyici rolü detaylı karakterizasyon yöntemleri ile incelenmiştir. Bu hedefler doğrultusunda geliştirilen tüm cihaz ve yöntemler biyomedikal uygulamalar için nanolif üretim ve karakterizasyon süreçlerinde yeni platformlar oluşturmayı amaçlamaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Biyopolimerler

Biyopolimerler canlı organizmalarda bulunan ve yaşamsal süreçlerin devamlılığı için gerekli olan yüksek moleküler ağırlığına sahip doğal polimerik yapılardır[11]. Biyopolimerler, yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilen ve biyobozunur olan, tekrarlayan monomerlerin kovalent bağlarla birbirine bağlanması sonucu oluşan uzun zincirli, dallanmış ya da ağ yapılı kompleks mimariler sergilemektedir[12]. Biyomalzemelerin kullanımı yenilenemeyen kaynakların kullanımını ve sentetik malzemelerin sebep olduğu çevre kirliliğini azaltmanın bir yolu olarak görülmektedir[12]. Petrol kökenli ve çevresel kalıcılık gösteren sentetik polimerlerin aksine, biyopolimerler yenilenebilir kaynaklardan elde edilmekte, biyolojik olarak parçalanabilirlik ve ekolojik sistemlerle biyoyumluluk sergilemektedir[13]. Bu temel özellikler, biyopolimerlerin karbon nötr döngüsü, düşük toksisite çevresel sürdürülebilirlik konularında öne çıkmasını sağlamaktadır[13]. Sürdürülebilir, biyobozunur, biyoyumlu ve ucuz olmaları gibi özellikleri nedeniyle biyopolimerler birçok uygulamada geleneksel polimerlerin yerine kullanılmaya başlanmıştır[14]. Küresel ısınma ve çevre kirliliği problemlerinin çözümünde biyopolimerlerin sahip olduğu bu çevre dostu özellikler sürdürülebilir malzeme bilimi ve yeşil kimya çalışmalarında bu polimerleri stratejik bir araştırma ve endüstriyel uygulama alanı haline getirmektedir[15]. Biyopolimerlerin mekanik, termal, biyoyumluluk, optik, fonksiyonel özellik kazandırılabilirlik, yenilenebilir kaynaklardan üretilibilmeleri, biyobozunur gibi özellikleri nedeniyle malzeme mühendisliği, nanoteknoloji, biyomedikal ve çevre teknolojileri gibi alanlarda yapılan çalışmalarda tercih

edilmelerine neden olmaktadır[12]. Bu özellikleri nedeniyle gıda ambalajları, doku mühendisliği, ilaç taşıma sistemleri, biyolojik implantlar, kontrollü gübre salım sistemleri, bitki kök örtüleri, tohum kaplamaları, akıllı tekstiller, ısı yalıtımı, yeşil elektronikler, batarya ve süperkapasitör bileşenleri, biyokompozitler, mikro kapsüller gibi birçok alanda araştırmalara konu olmaktadır[12,16,17]. Biyopolimerler, elde edildiği kaynağa göre doğal biyopolimerler, yapısal tekrarlayan birimlere sahip biyopolimerler ve sentetik biyopolimerler olmak üzere üç ana grupta sınıflandırılmaktadır[18]. Doğal biyopolimerler arasında selüloz, nişasta ve jelatin gibi doğrudan doğadan elde edilen polimerler bulunur. Yapısal tekrarlayan birimlere sahip biyopolimerler ise proteinler, nükleik asitler ve keratin gibi belirli monomerlerin düzenli olarak tekrarlandığı biyopolimerlerdir. Sentetik biyopolimerler ise laboratuvar ortamında sentezlenen polilaktik asit (PLA), poliglikolik asit (PGA) ve polikaprolakton (PCL) gibi polimerleri içerir.[18].

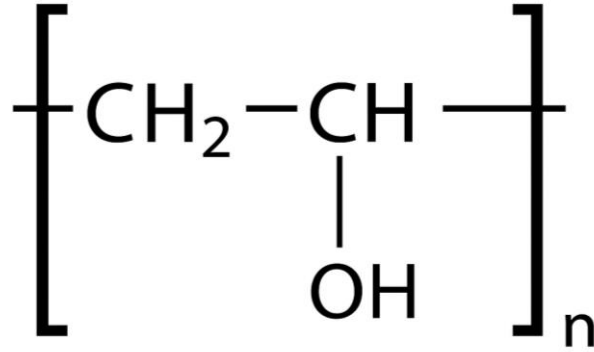


Şekil 2-1 Biyopolimerlerin kaynaklarına göre sınıflandırılması

2.1.1. Polivinil Alkol (PVA)

Polivinil alkol (PVA), suda çözünen, sentetik ve yarı kristal bir polimerdir[19]. PVA, polivinil asetatın hidrolizi yoluyla üretilir[20]. PVA, polimer yapısında, hidrofilikliğı ve hidrojen bağı oluşturma özelliklerine sahip olmasına neden olan çok sayıda hidroksil (-OH) grubu bulundurur[21]. PVA, hidroksil grupları sayesinde çeşitli fonksiyonel bileşenlerle etkileşime girebilir, böylece esnek tasarımlar yapılması mümkün olur[22]. PVA yüksek hidrofobiklik, biyoyuymululuk,

mekanik dayanım, termal kararlılık, düşük toksisite, esneklik, modifiye edilebilirlik, filmlenebilirlik, suda çözünürlük gibi özellikleri nedeniyle doku mühendisliği, ilaç taşıyıcı sistemler, yara örtüleri, gıda ambalajları, kozmetik, tarımsal filmler, su arıtma ve yapıştırıcı sistemleri gibi alanlarda kullanılabilme potansiyeline sahiptir[23,24]. Ayrıca biyobozunur olması sayesinde sürdürülebilir bir polimer olarak kabul edilmektedir[25].



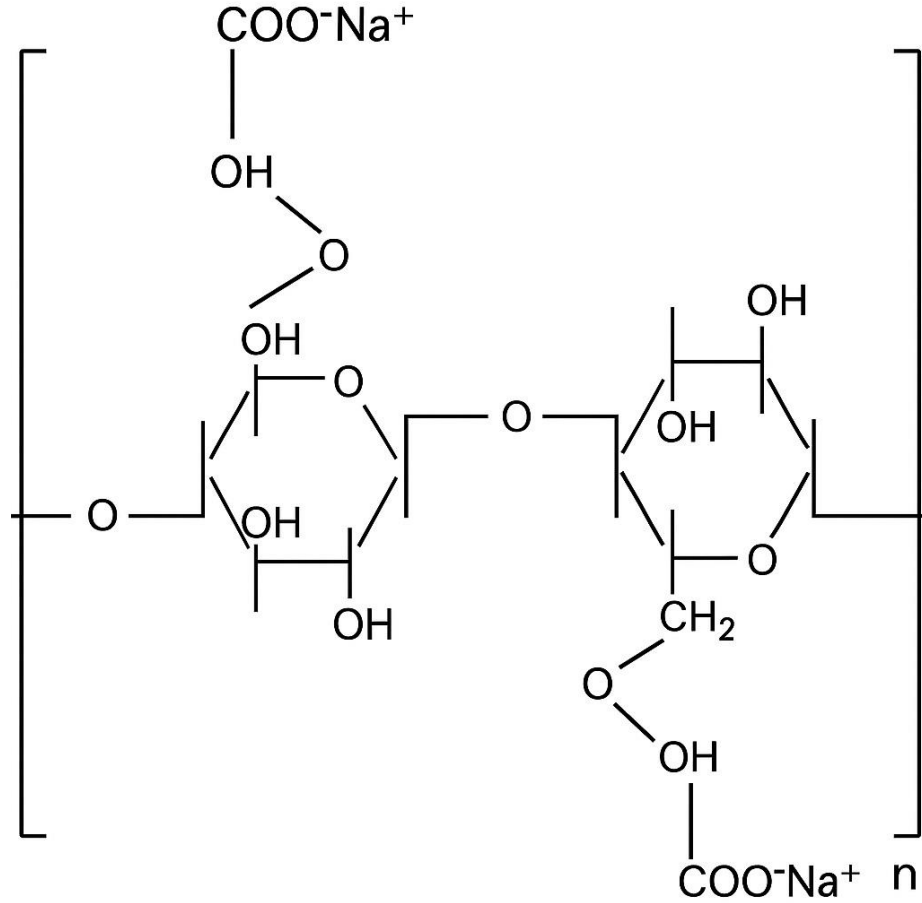
Şekil 2-2 PVA' nın moleküler yapısı

PVA'nın molekül yapısında bulunan hidroksil grupları, hidrojen bağı oluşturabilmesine olanak tanır[26]. Bu sayede suda çözünürlük ve diğer biyopolimerlerle güçlü etkileşimler kurulmasını sağlar[26]. PVA selüloz, hiyalüronik asit, kitosan, jelatin ve nişasta gibi doğal polimerlerle kompozit yapılar oluşturmada sıklıkla kullanılır[27]. Sadece PVA kullanarak hem elektro eğirme hem de santrifüj eğirme ile nanolif üretilmektedir[28,29]. PVA kullanılarak üretilen nanolif çalışmalarında, PVA'nın çeşitli malzemelerle hibrit yapılar oluşturabildiği bilinmektedir. Bu hibrit sistemlere PVA/hidrolize kollajen, PVA/Hypericum perforatum, PVA/PCL, PVA/Kitosan, grafen oksit/Kitosan/PVA, PVA/Polietilen glikol (PEG), PVA/hidroksiapatit/ipek fibroin çalışmaları örnek verilebilir[30].

2.1.2. Karboksimetil Selüloz (CMC)

Karboksimetil selüloz (CMC), hidroksil gruplarının karboksil grupları ile değiştirilmesi sonucu elde edilen bir polisakkarit türevidir[31]. Yüksek oranda selüloz lifleri içeren odun ve benzer bitki bazlı kaynaklardan üretilmektedir[32]. Son yıllarda yapılan çalışmalarda mısır koçanı, mısır sapı, mısır kabuğu, şeker kamışı bagası, portakal kabuğu, muz yalancı sapı, kakao kabuğu ve ananas kabuğu

gibi tarımsal atıkların da CMC için selüloz kaynağı olduğu görülmektedir[33]. CMC suda çözünürlük, toksik olmaması, biyobozunur, düşük maliyetli olması, viskozitesi, reolojik özellikleri ve karakteristik yüzey özellikleri gibi özellikleri nedeniyle birçok uygulama alanında kullanılmaktadır[34]. Bunlara yara örtüsü, ilaç taşıma sistemleri, doku mühendisliği, biyoyumlu implantlar ve hücre dışı polimerik matris yapılar örnek verilebilir[35].



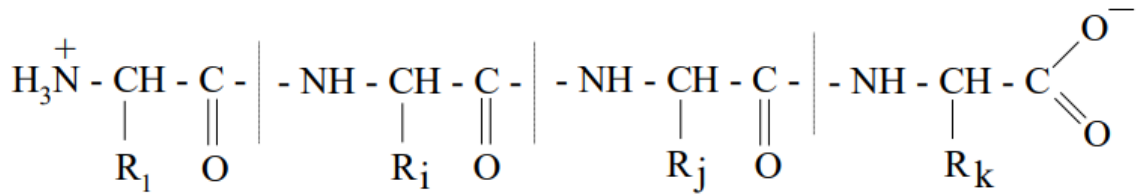
Şekil 2-3 CMC' nin moleküler yapısı

CMC, yüksek viskozitesi ve düşük iletkenliği nedeniyle tek başına elektro eğirme ile nanolif üretimi için uygun değildir[36]. CMC' yi matris polimerlerle karıştırmak elektro eğirme ile nanolif üretilmesine izin verir[37]. CMC' ye PVA eklenmesi elektro eğirme metoduyla nanolif üretilmesini kolaylaştırır[37]. CMC/PVA nanolif çalışmalarına sürdürülebilir gıda ambalajı[9], yara örtüsü[38] ve ilaç taşıma sistemleri[39] örnek verilebilir. Kompozit yapılarda CMC' nin varlığı, nanoyapıların dağılımını iyileştirir[40]. CMC mukoza zarına ve cilde kolayca yapışabilme özelliğine sahiptir ve bu özellik yara iyileşmesi ve cilt yenilenmesi

uygulamalarında faydalı olduğu görülmesi sebebiyle biyomedikal uygulamalarda tercih edilmektedir[41]. CMC anyonik bir polimerdir ve çeşitli katyonik moleküllerle, metal iyonlarıyla veya çeşitli polimerlerle etkileşime girebilir. Bu sayede, nanolif yüzeylerinin fonksiyonelleştirilmesini veya hedeflenen biyolojik etkileşimler için modifikasyon yapılmasını mümkün kılar[42]. Yüklü ilaç moleküllerinin kontrollü bir şekilde salımını sağlamak amacıyla CMC' nin şişme ve çözünme özellikleri kullanılabilir[43]. Literatürde in vivo uygulamalarda biyobozunur CMC iskelenin zamanla bozularak yerini yeni dokuya bıraktığı çalışmalar mevcuttur[44].

2.1.3. Jelatin

Jelatin, hayvan dokularında bulunan kolajenin hidrolizi ile elde edilen bir biyopolimerdir[45]. Jelatinin temel yapısını α -zinciri, β (α - zincirinin dimeri) ve γ (α - zincirinin trimeri) polipeptitlerinin karışımı oluşturur[46]. Biyouyumluluk, biyobozunurluk, filmlenebilirlik, emülgatör ve stabilizatör olarak işlev görebilme, düşük maliyet ve yenilenebilirlik gibi özellikleri olan jelatin gıda endüstrisi, farmakoloji, kozmetik, biyomedikal gibi pek çok alanda kullanılmaktadır[47-49]. Yapılan çalışmalarda sığır derisi ve kemikleri, balık derisi, kemikleri ve pulları, tavuk derisi ve kemikleri gibi hayvansal kaynaklardan üretilbildiği görülmektedir[50]. Jelatin, protein kökenli olması nedeniyle hücresel etkileşimleri destekler[51]. Jelatin ile gıda ambalajı, doku mühendisliği, ilaç taşıma sistemleri, biyomürekkep, yara örtüsü gibi konularda çalışmalar mevcuttur[49].



Şekil 2-4 Jelatinin yapısal formülü[52]

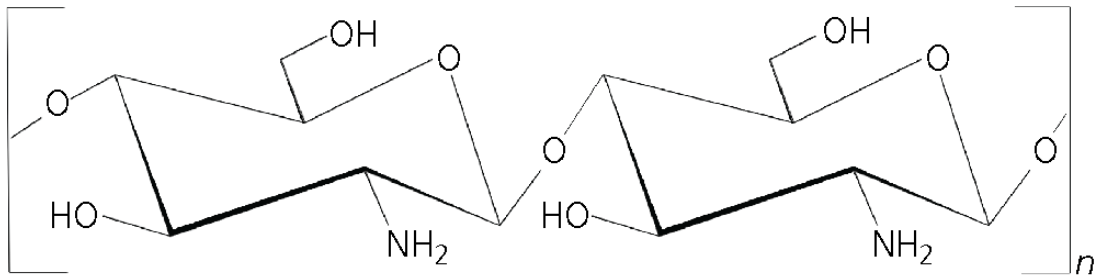
Jelatin güçlü hidrojen bağı nedeniyle genellikle tek başına zayıf elektro eğerme kabiliyetine sahiptir ve elektro eğerme ile düşük kalitede nanolifler üretilir[53]. Elektro eğerme jelatin nanoliflerin mekanik özellikleri ve yapısal kararlılığı zayıftır[54]. Jelatinin çeşitli doğal ya da sentetik biyopolimerlerle hibrid

kompozisyonları, elektro eğirme yapılabilmesini geliştirmekte ve elde edilen nanoliflerin mekanik dayanım, fizikokimyasal karakteristikleri ile biyolojik özelliklerini iyileştirebilmektedir[55,56].

Jelatin hücre yapışmasını destekler. Bu sayede jelatin bazlı veya jelatin içeren iskeleler, hücrelerin büyümesi, çoğalması ve farklılaşması için doğal bir ortam oluşmasına imkân tanır[57]. Biyobozunurluk özelliği sayesinde in vivo uygulamalarda, iskelenin zamanla bozunarak yerini yeni oluşan dokuya bırakmasını sağlar[58,59]. Glutaraldehit, genipin gibi çapraz bağlama ajanları kullanılarak jelatin iskelelerin stabilitesi ve mekanik dayanımı artar, bu sayede kemik veya kıkırdak gibi yük taşıyan doku mühendisliği uygulamalarında kullanılabilir[60].

2.1.4. Kitosan

Kitosan, kitinin deasetilasyonu sonucu elde edilen, β -1,4-glikozidik bağlarla birbirine bağlı 2-amino-2-deoksi-D-glukoz ve N-asetil-2-amino-2-deoksi-D-glukoz' dan oluşan lineer bir polisakkarittir[61]. Kitin, karides, yengeç, ıstakoz gibi kabuklu deniz ürünlerinin kabuklarında, böceklerin kutikulasında ve bazı mantar türlerinin hücre duvarlarında bulunur[62]. Biyobozunurluk, biyouyumluluk, toksik olmama, hidrofili, antimikrobiyal ve metal iyonlarını bağlama yeteneği gibi özellikleri sayesinde kitosan gıda, ilaç, kozmetik, tarım, atık su arıtma ve biyomedikal gibi alanlarda kullanılan bir malzemedir[63]. Kitosanın yapısal özellikleri, deasetilasyon derecesi ve molekül ağırlığı ile ilişkilidir[64].



Şekil 2-5 Tamamen deasetillenmiş kitosanın kimyasal yapısı[65]

Kitosanda bulunan pozitif yüklü amino grupları, bakteri ve mantarların negatif yüklü hücre zarlarıyla elektrostatik etkileşime girerek hücre bütünlüğünü bozar ve antimikrobiyal etki gösterir[66]. Bu sayede gıda ambalajı, yara örtüsü ve

antimikrobiyal kaplamalarda kullanılır[67]. Kitosan ile esnek ve şeffaf filmler oluşturulabilir[68]. Pozitif yüklü olması sebebiyle DNA, proteinler ve diğer negatif yüklü biyoaktif moleküllerle kolayca elektrostatik etkileşimler kurabilir, bu sayede gen ve ilaç taşıma sistemlerinde tercih edilir[69,70]. Kitosan ilaç taşıma sistemleri, yara örtüleri, doku mühendisliği iskeleleri, gıda ambalajı, su arıtma, kontrollü gübre salımı ve biyopestisit gibi uygulamalarda kullanılır[71].

Saf kitosan ile elektro eğirme işlemiyle nanolif üretimi mümkündür ayrıca PVA, polietilen oksit (PEO), jelatin veya PCL gibi polimerlerle kullanılarak da homojen nanolifler üretilir[72-74]. Hidroksiapatit gibi biyoseramiklerle kompozit kitosan nanolif iskeleleri, osteoblastların yapışmasına, çoğalmasına ve farklılaşmasına olanak sağlayarak kemik rejenerasyonunu artırır[75]. Özellikle pH'a duyarlı salım sistemleri üzerine çokça çalışma mevcuttur[76-78]. Kitosan, nanolif membranlar ile su ve hava filtrelemesinde ağır metal iyonlarının ve mikrobiyal kirleticilerin uzaklaştırılmasında yüksek verimli sonuçlar göstermektedir[79,80]. Antimikrobiyal özelliklere sahip gıda ambalaj filmleri uygulamalarıyla gıdaların raf ömrü uzar ve gıda kaynaklı patojenlerin çoğalması engellenir[81].

2.1.5. İpek fibroin

İpek fibroin, genellikle ipek böceğinin bombyx mori türü tarafından üretilen doğal bir protein polimeridir[82]. Yapısı glisin, alanin, serin, tirozin ve valin amino asitlerinden oluşur[83]. Kimyasal yapısı, çoğunlukla tekrarlayan glisin-alanin ve glisin-serin dipeptit dizilerinden oluşan, β -kırık tabaka yapılarının ön planda olduğu kristal ve amorf bölgelerden meydana gelir[83]. Yüksek kristallilik, biyobozunurluk, biyouyumluluk, üstün mekanik özellikler ve fonksiyonel modifikasyon gibi özellikleri nedeniyle biyomalzeme araştırmalarında büyük ilgi görmektedir. Son yıllarda doku mühendisliği, ilaç taşıma sistemleri, yara örtüsü, filtreleme ve biyosensör gibi çeşitli uygulama alanlarında çalışmalar yapıldığı görülmektedir[84]

İpek fibroin sulu çözeltilerde veya organik çözücülerde çözünebildiği için kolaylıkla elektro eğirme ile nanolif üretilir. İpek fibroin nanolifleri,

konvansiyonel malzemelere göre üstün mekanik performans gösterir[85]. Sitotoksosite testleri ipek fibroin nanoliflerinin fibroblast ve osteoblast gibi hücre tiplerinde minimal toksisite gösterdiğini ortaya koymaktadır[86,87]. İpek fibroin nanoliflerinin fonksiyonel özelliklerini geliştirmek amacıyla çeşitli yüzey modifikasyon teknikleri uygulanmaktadır. UV/ozon uygulaması yüzey hidrofilitelerini ve hücre etkileşimlerini geliştirir[88].

Hidroksiapatit kaplı ipek fibroin nanoliflerinden yapılmış doku iskelesinin biyouyumluğunun, hücre yapışmasının ve hücre canlılığının daha iyidir ve kemik doku mühendisliği için daha uygundur[89]. Doksorubisin yüklü ipek fibroin-folik asit nanopartikülleri, tümör mikroçevresinin asidik yapısından yararlanarak pH-duyarlı ve hedeflenmiş bir ilaç salımı sağlar. Bu taşıyıcı sistemler, folat reseptörü pozitif tümör hücrelerini etkin bir biçimde hedefler ve sitotoksik ajanın (doksorubisin) hücre içinde kontrollü bir şekilde serbest kalmasına olanak tanır[90]. Literatürde yapılan çalışmalarda, kolajen kaplı ipek fibroin ve kaempferol hidrat içeren nanoliflerin antioksidan etkinlik gösterdiği ve fibroblast aktivitesini artırarak doku rejenerasyonuna katkı sağladığı rapor edilmiştir[91]. Metakrilat jelatin ve metakrilatlanmış ipek fibroin bazlı, adipoz kaynaklı kök hücreler ve trombositler zengin plazma yüklü hidrojeller; fare modellerinde bası yaralarının tedavisi için önemli bir potansiyel oluşturur. Geliştirilen bu biyoaktif yapılar, adipoz kaynaklı kök hücrelerin proliferasyonunu ve migrasyonunu belirgin şekilde artırır. Ayrıca in vivo uygulamalarda yara iyileşmesini hızlandırarak; enflamatuvar hücre infiltrasyonunu azaltır, kollajen birikimini teşvik eder, anjiyogenez ve sinir rejenerasyonunu etkili bir biçimde destekler[92].

2.2. Nanolifler

Nanolifler iki boyutu nanometre aralığında ve birbirine benzer büyüklükte olan, fakat üçüncü boyutu bunlardan çok daha uzun olan malzemeler olarak tanımlanır. Genellikle çapları 50–1000 nm arasında değişmekle birlikte, geniş yüzey alanları, gözenekli yapıları ve ayarlanabilir gözenek boyutları sayesinde, toplu malzemelere göre önemli avantajlara sahiptirler. Lifsi yapılar hem doğada hem de mühendislik alanlarında rastlanan en eski morfolojik düzenlerden biridir; bitki selülozu,

örümcek ipeği ve insan hücre dışı matriksi gibi doğal sistemler lifli mimarinin önemini göstermek için örnek verilebilir[93].

Nanoliflerin en dikkat çekici özellikleri geniş yüzey alanı, yüksek en-boy oranı ve üstün yüzey özelliklerine sahip olmalarıdır. Yüksek yüzey alanına sahip olması kataliz, adsorpsiyon, sensör performansı ve hücre-malzeme etkileşimleri gibi yüzeyle ilişki olan olayların verimliliklerini önemli ölçüde etkiler[94]. Nanolif matlarda yüksek oranda birbirlerine bağlı gözenekler bulunur. Bu gözenekli yapı sıvı ve gazların kolayca geçişine izin verir ancak partiküllerin tutulmasını ve hücre penetrasyonunu mümkün kılar[95,96]. Nanolifler toplu malzemelere göre genellikle daha yüksek çekme mukavemetine ve elastisite modülüne sahip olurlar. Bu özellikleri ile biyomedikal implantlar veya yüksek performanslı kompozit malzemelerde tercih edilirler[97]. Nanolif yapılarda lif çapı görünür ışık dalga boyundan küçük olduğu zaman rayleigh saçılması baskın hale gelir ve malzemenin optik şeffaflığı azalır[98].

Nanolifler polimer türü, üretim parametreleri ve yüzey modifikasyonları değiştirilerek farklı fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerde üretilebilmesi mümkündür. Biyomoleküller, nanopartiküller veya ilaçlar gibi çeşitli aktif maddeler lif matrisine eklenerek hedeflenen özellikler kazandırılabilir[99-101]. Kolajen ve jelatin gibi biyopolimerlerden üretilen nanolifler, doğal hücre dışı matrisin lifli ve gözenekli yapısını taklit edebilir ve hücre yapışması, çoğalması, farklılaşması ve doku rejenerasyonu için uygun bir ortam oluşturulabilir[102]. Kolajen, jelatin, ipek fibroin, kitosan, PLA ve bunların kompozitlerinden üretilen nanolif yapılar kemik, kıkırdak, sinir, kas ve kalp dokusu gibi çeşitli dokuların rejenerasyonunda kullanılmaktadır[103,104]. Son yıllarda, nanolif iskeleleri 3 boyutlu biyobaskı ile entegre ederek karmaşık doku yapıları oluşturulmuş ve spesifik hücre tipleri için biyoaktif moleküllerle fonksiyonelleştirilmiştir[105]. Nanolifler yüksek yükleme kapasiteleri, kontrollü salım mekanizmaları ve hedeflenmiş dağıtım özellikleri sayesinde antikanser ilaçları, antibiyotikler ve protein bazlı ilaçlar için taşıyıcı olarak kullanılabilir[106]. PH, sıcaklık veya ışık gibi çevresel faktörlerden etkilenen nanolif kullanılan ilaç taşıma sistemleri üzerine

alışmalar bulunmaktadır[107]. Antimikrobiyal, kuru-ıslak ortam sağlayabilme ve hücre gücünü teşvik etme gibi özellikleri nedeniyle nanolif yara örtüleri geliştirmektedir. Bu yara örtülerinin enfeksiyonu nleme, iyileşme sürecini hızlandırma ve yara izini azaltma gibi özellikleri de bulunabilir[108,109]. Clematis hirsuta yüklü polivinilpirolidon (PVP)/PVA nanolif yara örtüleri, kronik yara tedavisinde başarılı sonuçlar sunar. Bu kompozit yapılar, bitkisel içeriğin terapötik etkisini nanoliflerin yapısal avantajlarıyla birleştirek iyileşme sürecini destekler[110]. Literatürde yüksek yüzey alanı sayesinde nanolifler ile DNA/RNA sensörleri, immünosensörleri ve kanser biyobelirteçlerinin tespiti biyosensörleri konularında çalışmalar mevcuttur[111]. Nanolif membranlar geleneksel filtrelele göre daha küçük gözenek boyutlarına ve yüksek yüzey alanına sahip olmalarından dolayı ince partikül, bakteri, virüs ve alerjenlerin yüksek verimlilikle filtre edilmesinde kullanılır[112]. Suda bulunan ağır metal iyonlar, mikroplastikler ve mikroorganizmaların ayrıştırılması için adsorban veya membran şeklinde kullanılırlar. Kitosan ile üretilmiş nanolifler su kirliliğinin giderilmesinde etkili çözümler sunar[113]. Nefes alabilen, su geçirmez, kendi kendini temizleyebilen veya antibakteriyel özelliklere sahip koruyucu giysiler, tıbbi giysiler ve askeri ürünlerde uygulama potansiyeli olan nanolif yapılar üzerine çalışmalar bulunmaktadır[114].

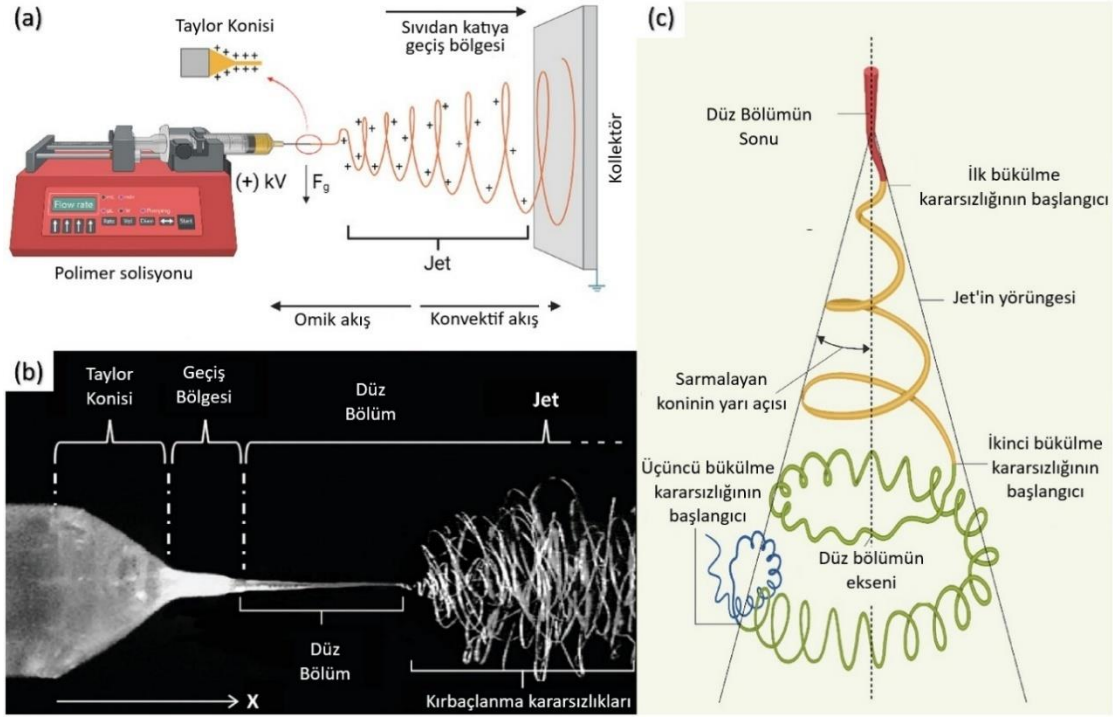
Nanolif teknolojisi, lifli yapıların boyutunu nanometre lğine düşürerek malzemelerin temel özelliklerini değiştirmiş ve malzeme biliminde devrim niteliğinde gelişmelerin ortaya çıkmasını sağlamıştır. Nanolif teknolojisinde çok fonksiyonlu hibrit nanoliflerin geliştirilmesi, nanoliflerin üretim verimliliğini artırılması ve endüstriyel ölçekte sürdürülebilir üretim yöntemleri geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar, nanolif bazlı ürünlerin pratik uygulamalarda daha yaygın kullanılabilmesine ve nanolif teknolojisinin ulaşılabirliğini hızlandırmasına destek olmaktadır.

2.3. Nanolif Üretim Yöntemleri

2.3.1. Elektro Eğirme

Elektro eğirme hem doğal hem de sentetik polimerlerin polimer çözeltilerinden nanolif üretmek için elektrostatik kuvvetlerin etkisini kullanan etkili bir üretim teknolojisidir[115]. Bu yöntem, nanometre ile mikrometre arasında değişen çaplarda sürekli lifler üretme kabiliyetine sahiptir[115].

Elektro eğirme sistemi yüksek voltaj güç kaynağı, şırınga pompası, nozul ve topraklanmış toplayıcıdan oluşan üç ana bileşenden oluşur[116]. İğne ucundaki polimer çözeltisine yüksek voltaj uygulandığı zaman, çözeltinin yüzeyinde elektrostatik kuvvetler meydana gelir. Yüzey gerilimi, iğne ucundaki çözeltiyi küresel bir damla şeklinde tutmaya çalışırken, yüksek voltajın oluşturduğu elektrostatik kuvvetler çözeltiyi konik bir şekle sokmaya çalışır. Yüzey gerilimi ve elektrostatik kuvvetler arasında bir denge oluştuğunda iğne ucunda ki çözelti Taylor konisi olarak adlandırılan konik bir şekil alır. Elektrostatik kuvvetler, yüzey gerilimini yendiği zaman Taylor konisinin ucunda bir polimer jeti oluşur ve sürekli çok ince polimer çözeltisi akışı başlar. Polimer jeti, elektrik alanında hareket ederken çözeltide ki çözücü buharlaşır. Bu süreçte, jet yüzeyinde bulunan elektrostatik yüklerin karşılıklı itme kuvvetleri jetin uzamasına ve incelmesine neden olur[115,117]. Jet uzama esnasında kırbaçlama kararsızlığı olarak isimlendirilen bir fenomen yüzünden spiral şeklinde hareket eder. Bu fenomen, lif çapının nanometre seviyesinde oluşmasında önemli bir rol oynar. Jet toplayıcıya ulaşana kadar tamamen kurur ve katılaşır. Nanolifler, topraklanmış toplayıcı üzerinde düzensiz bir ağ şeklinde veya özel tasarlanmış çeşitli toplayıcılar yardımıyla hizalanmış bir yapıda toplanır[118,119]. Toplayıcı genellikle düz bir metal plaka şeklinde olur, ancak dönen tamburlar, paralel plakalar gibi farklı şekillerde toplayıcılar tasarlanarak lif hizalaması kontrol edilebilir[120].



Şekil 2-6 Elektro eğirmenin temelleri a) Elektro eğirme şematik gösterimi b) Taylor konisi oluşumunu özetleyen yüksek hızlı fotoğraf c) Üç ardışık bükülme kararsızlığından geçen jetin anlık konumu[116]

Elektro eğirme ile üretilen nanoliflerin morfolojisi, çapı ve genel özellikleri, polimer çözeltisi ve uygulama parametreleri kullanılarak optimize edilebilir[121]. Lif oluşumu için minimum kritik bir değerde polimer çözeltisinin konsantrasyonu gerekmektedir yoksa rayleigh kararsızlığı nedeniyle elektro püskürtme veya boncuk oluşumu meydana gelir. Konsantrasyon arttıkça boncuksuz ve düzgün lif oluşumu gerçekleşir. Fakat konsantrasyonun aşırı yüksek olması jet oluşumunu zorlaştırır ve düzgün lif oluşmamasına sebep olabilir[122]. Polimerin molekül ağırlığı polimer zincirlerinin iç içe geçmesinde önemli bir etkidir bu sebeple yüksek molekül ağırlığı olan polimer çözeltilerinde daha fazla zincir dolanması ve daha stabil jet oluşumu meydana gelir[123]. Nanoliflerin düzgün ve sürekli olması için polimer çözeltisinin viskozitesinin optimum bir aralıkta olması gereklidir yoksa boncuk oluşumu veya jetin kopması meydana gelebilir[124]. Yüzey aktif maddelerle çözeltinin yüzey gerilimi kontrol edilebilir bu sayede düşük yüzey gerilimi ile Taylor konisinin oluşumunun daha kolay oluşmasını sağlanır[125]. İğne ve toplayıcı arasındaki mesafe jetin kurummasına ve liflerin çapını etkiler, mesafe çok kısa olması liflerin tam olarak kurumadan toplayıcıya ulaşmasına, mesafenin çok

fazla olması ise jetin dağılmasına veya liflerin toplayıcıya ulaşmadan yere düşmesine sebep olur[126]. Polimer çözeltisinin akış hızının optimum bir aralıkta olması gereklidir çünkü daha yüksek akış hızı boncuklu veya düzensiz liflerin oluşumuna, daha düşük akış hızı ise jetin kopmasına veya lif oluşum verimliliğinin düşük olmasına sebep olur[127].

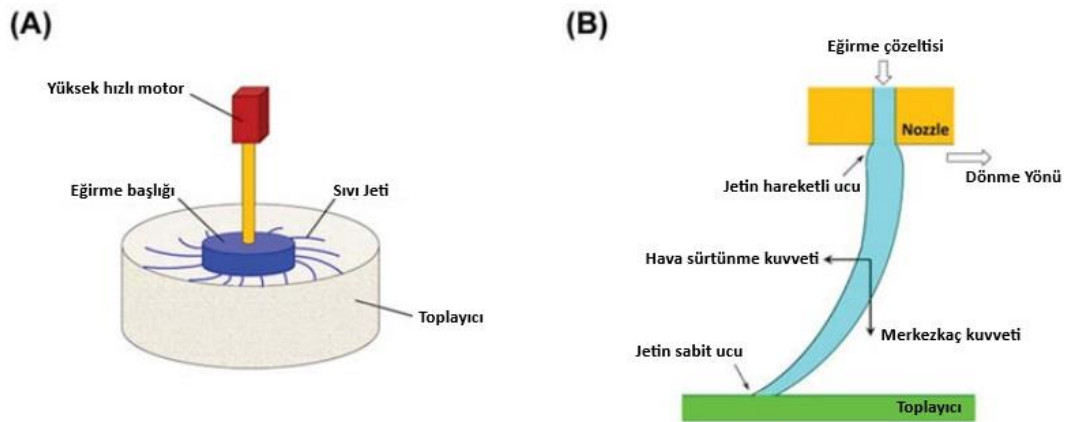
Elektro eğirme yöntemi sentetik polimerler, doğal polimerler, seramikler ve kompozitler gibi çok çeşitli çözeltilerden nanolif üretimine olanak tanır[128]. Bu yöntemle lif çapı, gözenek boyutu, gözeneklilik, lif hizalanması ve lif içi gözeneklilik gibi morfolojik özellikler kontrol edilebilir[128]. Ayrıca temel elektro eğirme sisteminin yapısı nispeten basit ve pahalı ekipman gerektirmemesi, yöntemin önemli avantajlarından biridir[128]. Ancak elektro eğirme yöntemi, düşük üretim hızının yanı sıra, çözelti hazırlama gerekliliği nedeniyle toksik organik çözücülere ihtiyaç duymaktadır[129]. Üretilen liflerin rastgele yerleşmesi ise geniş yüzeylerde homojen lif dağılımı elde etmeyi zorlaştırmakta, hizalı lif üretimi için ise sistemde ek modifikasyonlar yapılmasını gerektirmektedir[130].

Doku mühendisliği uygulamalarında, elektro eğirme yöntemiyle üretilen poli(laktik asit-ko-glikolik asit) (PLGA) ve kolajen kompozit nanolifler, doğal hücre dışı matrisi taklit eden ideal bir mikro çevre oluşturur. Elde edilen bu nanolif yapılar hücre adhezyonunu, proliferasyonunu ve farklılaşmasını destekler[131]. İlaç salım sistemleri için geliştirilen antibiyotik yüklü PCL nanolifler, yara örtüsü uygulamalarında etkin bir strateji sunar. Bu yapılar, enfeksiyon riskini minimize ederek yara iyileşme sürecini destekler[132]. Filtrasyon alanında geliştirilen Poli(viniliden florür) (PVDF) nanolif membranlar, ince partikülleri yüksek verimlilikle tutma kapasitesine sahiptir. Gözenekli yapıları sayesinde, hassas filtrasyon işlemlerinde etkin çözümler sunar[133]. Enerji depolama cihazlarında kullanılmak üzere karbon/ CuFe_2O_4 kompozit nanolif elektrotlar, sahip oldukları geniş yüzey alanı ve üstün elektriksel iletkenlik özellikleri sayesinde yüksek kapasite değerleri sunar[134].

2.3.2. Santrifüj Eğirme

Santrifüj eğirme, polimer çözeltisinden veya eriyiğinden yüksek hızlı dönme hareketinin oluşturduğu merkezkaç kuvvetlerini kullanan nanolif üretim yöntemidir[135]. Elektro eğirme gibi geleneksel yöntemlere alternatif olarak yüksek üretim hızı ve düşük maliyet gibi avantajları ile öne çıkmaktadır[3]. Endüstriyel kapasitede nanolif üretimi konusunda önemli bir potansiyeli olan bu yöntem ile filtrasyon, doku mühendisliği, enerji depolama ve biyomedikal alanlarında araştırmalar yapılmaktadır[136].

Santrifüj eğirme sistemi polimer çözeltisinin doldurulduğu ve üzerinde nozullar olan bir hazne, bu hazneyi yüksek hızlarda döndüren bir motor ve liflerin toplandığı bir toplayıcıdan oluşur. Polimer çözeltisi nozulları olan rotordaki hazneye doldurulur. Rotor bir motor kullanılarak 20000rpm' e kadar yüksek hızlarda döndürülür[137]. Bu yüksek hızlı dönme hareketi rotorda bulunan polimer çözeltisi üzerinde yüksek merkezkaç kuvveti oluşmasına neden olur. Oluşan merkezkaç kuvveti, polimer çözeltisinin yüzey gerilimini ve viskozitesini yendiği zaman çözelti rotorda bulunan nozullardan ince polimer jeti olarak dışarıya doğru akmaya başlar[138]. Polimer jetleri uzar ve toplayıcıya ulaşana kadar çözücü buharlaşır[139]. Nozul geometrisi, dönüş hızı ve polimer çözeltisi nanoliflerin morfolojisini ve gözenekliliğini etkiler. Ayrıca, yüksek dönme hızı nanolif üretimini kolaylaştırır ve verimliliği artırır[140].



Şekil 2-7 (A) Temel santrifüjlü eğirme düzeneğinin şeması, (B) Sıvının yolu[3]

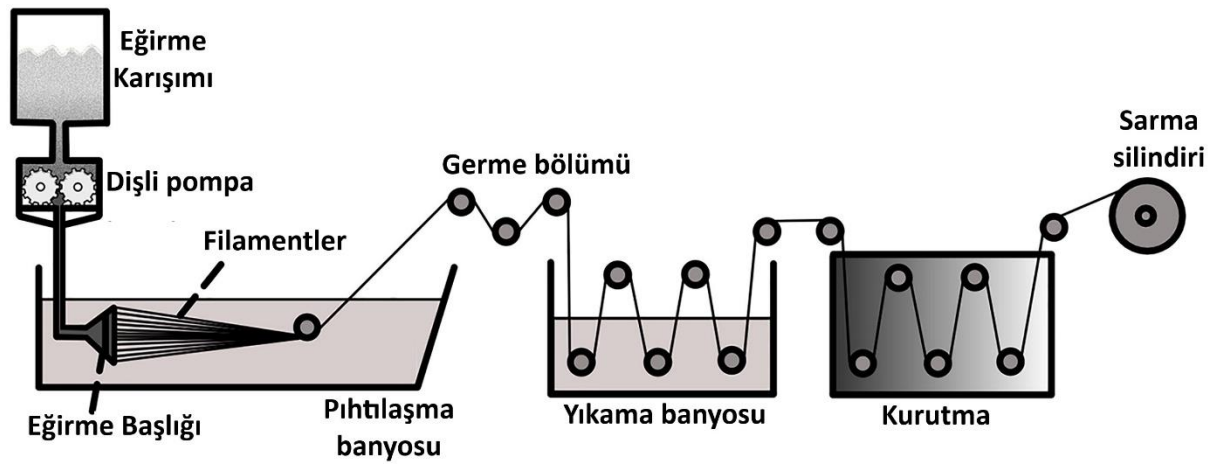
Santrifüj eğirme yöntemiyle üretilen nanoliflerin çapı, morfolojisi ve genel özellikleri polimer çözeltisi, uygulama parametreleri ve düzenek özellikleri ile kontrol edilebilir[141]. Polimer çözeltisinin konsantrasyonunun düşük olması jetlerin kolayca parçalanmasına ve lif yerine damlacıklar oluşmasına, yüksek olması ise çözelti viskozitesini aşırı artırarak jet oluşumunu zorlaştırabilir veya daha kalın lifler üretilmesine sebep olabilir[142]. Polimerin molekül ağırlığının yüksek olması daha kalın lifler oluşmasına sebep olabilir[143]. Çözücünü buharlaşma hızı jet fırlatıldıktan sonra nanoliflerin katılma süresinde belirleyici rol oynar. Çok hızlı buharlaşan çözücüler için düşük hızlarda lif oluşumu gerçekleşirken yavaş buharlaşan çözücüler için daha yüksek hızlara çıkılmasına gerek duyulur. Ayrıca çözücüler lif morfolojisini de etkiler[143]. Polimer çözeltisinin viskozitesi yüksek olduğu zaman jet oluşmazken, düşük viskozite ise liflerde damlacık oluşumuna sebep olur[144]. Rotorun dönme hızı arttıkça merkezkaç kuvveti artar, bu durum jetlerin daha fazla uzamasına ve nanoliflerin çaplarının incelmeye sebep olur ancak aşırı yüksek hızlarda lif morfolojisi olumsuz etkilenebilir[145]. Nozul çapları polimer jetinin başlangıç kalınlığını belirler ve nozul çapının küçülmesi daha ince nanolif üretilmesini destekler[146]. Nozul sayısı artırılarak üretim hızı artırılabilir. Liflerin toplayıcıya ulaşmadan önce tamamen kurumaması için yeterli süreye ihtiyacı vardır ve kuruyan liflerin kırılmadan önce toplanması gerekir bu sebeple toplayıcı ve nozullar arasında optimum bir mesafe olmalıdır[145].

Biyouyumlu protein bazlı PCL/ jelatin hizalanmış nanolif matrisleri santrifüj eğirme yöntemi kullanılarak üretilir ve yara örtüsü olarak kullanılabilir[147]. PCL nanolifleri kullanılarak sinir hücrelerini yönlendirme ve hassas doku rejenerasyonu potansiyeline sahip enjekte edilebilir anizotropik hidrojel üretilir[148]. Literatürde yapılan çalışmalarda, çekirdek/kabuk yapısına sahip, ilaç yüklü üç boyutlu pluronic F-68 bazlı/ PCL nanolifler üretilmiş ve bu yapının, fibroblast ve osteoblast hücrelerinin metabolik aktivitesini ile çoğalmasını artırdığı görülmüştür[149]. Polistiren (PS) nanolif bazlı filtrelerle yaklaşık %97'ye varan yüksek yakalama verimliliği elde edilebilir[150]. Kontrollü gözenekliliğe sahip poliakrilonitril (PAN) lif matları üzerinde tungsten oksit büyütülerek elde edilen süper kapasitör elektrotları, üstün döngüsel kararlılık sergiler. Bu elektrotlar, uzun

sürekli kullanımda performans kaybı yaşamamanın ötesinde; 20.000 döngü sonunda başlangıç kapasitesinin %104,1'ini koruma potansiyeli taşır[151]. Karbon nanotüpler (CNT)/ karbon nanolifler (CNF)/ polidimetilsiloksan (PDMS)/ Termoplastik poliüretan (TPU) nanolif film üretilerek hızlı ve hassas tepki veren giyilebilir gerinim sensörleri yapılabilir[152]. Hidrofobik ve süperoleofilik özelliklere sahip gözenekli PS lif membranları santrifüj eğirme yöntemiyle üretilabilir ve bu lif membranlar petrol sızıntısı temizliği için gerekli mekanik dayanıma ve yüksek yağ tutma kapasitesi sahip olur[153].

2.3.3. Islak Eğirme

Islak eğirme, viskoz bir polimer çözeltisinin koagülasyon banyosu adı verilen bir ortama ekstrüde edilmesi sonucu sertleşerek lif oluşması prensibine dayanır. Sentetik polimerler, biyopolimerler ve kompozitler gibi geniş bir malzeme yelpazesi ile üretim yapılabilir. Bu yöntem selüloz, karbon nanotüp, kitin ve protein bazlı nanolif üretiminde sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca termal olarak bozulabilen biyopolimerlerden lif üretimi için ideal bir yöntemdir[154].



Şekil 2-8 Islak eğirme Şematik Çizimi[155]

İlk önce polimer uygun bir çözeltide çözülür ve bir pompa ile çok sayıda küçük deliğe sahip olan bir eğirme başlığı vasıtasıyla pıhtılaşma banyosuna doğru ekstrüde edilir. Eğirme başlığından çıkan polimer jetleri, polimer çözücüsünün liften uzaklaştırıldığı ve polimerin katıldığı bir pıhtılaşma banyosuna daldırılır[155]. Lif özellikleri pıhtılaşma banyosu ile lif arasındaki reaksiyondan etkilenir, bu nedenle pıhtılaşma ve rejenerasyon hızını kontrol etmek için katkı

maddeleri kullanılabilir[155]. Hidrolik sürtünme lifleri banyoda gerer ayrıca silindirler tarafından pıhtılaşma banyosunda çekilir[155]. Sonrasında lifler pıhtılaşma banyosundan çıktıktan sonra farklı dönüş hızlarında çalışan bir dizi silindir tarafından daha fazla çekilir. Lif çekimi sayesinde lif eksenine paralel olarak lif içindeki polimer moleküllerinin yönelimini artar ve bu sayede mekanik özellikleri iyileşir[155]. Liflerin kopma mukavemeti veya uzama modülü gibi özellikleri, eğirme koşullarından, eğirme banyosunun bileşiminden ve potansiyel katkı maddelerinden etkilenir[155]. Pıhtılaşmış lifler, çözücü ve pıhtılaşma banyosu kalıntılarından temizlenmek için yıkanır ve kontrollü bir şekilde kurutulur. Pıhtılaşma çözeltisinin konsantrasyonun yüksek olması liflerin alt katman yapılarının daha homojen olmasına sebep olur. Ancak Pıhtılaşma çözeltisinin konsantrasyonu çok yüksek olduğunda polimer jeti şişebilir ve bu durum lif oluşumunu zorlaştırabilir. Çekme oranındaki artış liflerin çekme mukavemetinde artmasına sebep olur. Pıhtılaşma banyosunun özellikleri veya koşulları ayarlanarak liflerin gözeneklilik, yoğunluk ve kristal yapısı gibi özellikleri kontrol edilebilmektedir[156].

Yüzeyinde Si-OH fonksiyonel grupları barındıran nişasta/PCL esaslı 3 boyutlu lif ağları, gözenek boyutu, şekli ve yönelimi kontrol edilebilir bir mimari sunar. Bu özelleştirilebilir yapılar, kemik iliği stromal hücrelerinin proliferasyonunu ve osteojenik hücrelere farklılaşmasını etkin bir şekilde destekler[157]. Çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ve yüzey aktif madde içeren dispersiyonların kullanılmasıyla, su bazlı ortamlarda ıslak eğirme yöntemiyle MWCNT lifleri üretilebilir[158]. Kitosan ve bölgesel olarak oksitlenmiş selüloz nanokristalleri ile hazırlanan eş-eksenli lifler, ıslak eğirme yöntemiyle başarıyla elde edilir. Elde edilen bu kompozit yapılar, sergiledikleri yüksek mekanik performans ve yapısal bütünlük ile dikkat çeker[159]. Akıllı, giyilebilir ve taşınabilir elektrokimyasal enerji depolama cihazları için esnek lif biçimli çinko metal pilleri yüksek kapasite koruma oranına, iyi esnekliğe ve yapısal kararlılığa sahip şekilde yüksek verimlilikle üretimi yapılabilir[160]. Torba kurdu ipeği proteini ve örümcek ipeği proteinleri kullanılarak üstün mekanik özelliklere sahip protein lifleri üretilebilir ve yara iyileştirmeyi desteklemek için kullanılabilir[161].

2.4. Karakterizasyon Teknikleri

2.4.1. Çekme testi

Çekme testi, bir malzemenin mekanik özelliklerini belirlemek için kullanılan en temel ve yaygın mekanik test yöntemlerinden biridir. Çekme testinde numuneye tek eksenli çekme kuvveti uygulayarak, numunenin uzayarak kopması sağlanır. Bu sırada uzama ve gerilme değerleri kayıt edilerek gerilme uzama eğrisi oluşturulur. Elde edilen gerilme-uzama eğrisi kullanılarak malzemenin akma mukavemeti, çekme mukavemeti, elastisite modülü, uzama yüzdesi ve tokluk gibi mekanik özellikleri belirlenir[162].

Bir malzemenin çekme testinde verdiği tepki genellikle elastik bölge, plastik bölge, boyun verme ve kırılma bölgesi ile ifade edilir. Elastik bölge eğrinin başlangıcındaki doğrusal bölgedir ve gerilme ile şekil değiştirme arasında orantılı bir ilişki vardır. Bu bölgedeki şekil değiştirme elastik şekil değiştirme olarak adlandırılır ve numune üzerine uygulanan kuvvet kaldırıldığı zaman numune orijinal şekline geri döner. Bu bölgenin eğimi elastisite modülü veya Young modülü olarak adlandırılır. Elastik şekil değiştirme anında malzeme uzarken kesiti daralır, enine şekil değişiminin boyuna uzamaya oranına poisson oranı olarak adlandırılır. Elastik şekil değiştirme bittiğinde uygulanan kuvvet kaldırıldığı zaman malzemede meydana gelen şekil değiştirmenin kalıcı olarak kaldığı bölge plastik bölge olarak adlandırılır. Plastik şekil değiştirmenin belirgin bir şekilde görülmeye başladığı noktaya akma noktası denir ancak bazı malzemelerde bu belirgin plastik şekil değiştirme meydana gelmediği için %0,2 plastik şekil değiştirmenin gerçekleştiği nokta akma noktası olarak kabul edilir. Malzemede akma noktasından sonra deformasyonla birlikte malzemenin iç yapısındaki değişikliklerden kaynaklı malzemenin mukavemetinin arttığı görülür ve pekleşme bölgesi olarak adlandırılır. Malzemenin çekme testine gördüğü en yüksek gerilme değeri çekme mukavemeti olarak adlandırılır ve bu noktadan sonra malzemenin kesit alanında küçülme yani boyun verme başlar. Boyun verme bir süre devam ettikten sonra kopma noktası olarak isimlendirilen gerilme değerinde malzemede kopma gerçekleşir. Gerilme şekil değiştirme eğrisinin altında kalan alan malzemenin kırılmadan önce ne kadar

enerjiyi soğurabildiğini gösterir ve tokluk olarak isimlendirilir. Malzemenin elastik şekil değiştirme esnasında soğurabileceği enerji miktarı rezilyans olarak isimlendirilir ve gerilme şekil değiştirme eğrisinde elastik bölgenin altında kalan alanla ifade edilir[163].

Malzeme karakterizasyonunda kritik bir rol oynayan çekme testi; kristal yapı, moleküler oryantasyon, polimerizasyon derecesi ve mikroyapı gibi özelliklerin mekanik performans üzerindeki etkilerinin anlaşılmasına yardımcı olur[164]. Polimerlerin çekme davranışı viskoelastik özellikleri, moleküler ağırlık dağılımı, kristallik derecesi ve çapraz bağlanma yoğunluğu gibi faktörlerin bir yansımasıdır[164]. Ayrıca kompozitler ve kopolimerler gibi karmaşık sistemlerde, farklı fazlar arası etkileşimler ve sinerjik etkiler çekme testi ile incelenebilmektedir[165,166]. Biyobozunur polimerler, akıllı polimerler ve fonksiyonel kopolimerlerde çekme testi sonuçları hem performans değerlendirmesi hem de uygulama potansiyeli açısından önem taşımaktadır[167–169]. Elektro eğirme nanolif matlar, karbon nanotüp kompozit filmler ve kolajen/polimer bazlı doku mühendisliği iskelelerinde çekme testi hem mekanik performans hem de biyomedikal uygulama potansiyeli açısından temel bir karakterizasyon yöntemidir. Bu alanda çok sayıda güncel ve kapsamlı çalışma bulunmaktadır[170–172].

2.4.2. Basma testi

Basma testi, malzemelerin basma kuvvetleri altındaki davranışlarını ve mekanik özelliklerini belirlemek için numuneye basma kuvveti uygulayarak, numunenin kısılmasını, kırılmasını veya akmasını inceler. Basma gerilmesi-şekil değiştirme eğrileri incelenerek malzemenin basma mukavemeti, basma elastisite modülü ve akma davranışı gibi mekanik özellikleri belirlenir[173].

Malzemelerin çekme ve basma özelliklerinin genellikle aynı olduğu varsayılsa da bu durum sadece elastisite modülü için geçerlidir, akma dayanımı gibi diğer mekanik özellikler çekme ve basma altında farklılık gösterebilir. Özellikle basma yükü taşıyan malzemelerde, malzemenin mekanik özelliklerinin basma testiyle ölçülmesi gereklidir. Test sırasında numunenin uygulanan yüke verdiği tepki ölçülerek basma gerilme-şekil değiştirme eğrisi çizilir. Bu eğri elastisite modülü

aynı olduğundan çekme eğrisinin tersine benzer. Ancak şekil değiştirme arttıkça eğriler arasındaki fark belirginleşir. Basma sırasında numune kısalıp genişlediği için şekil değişikliğini sürdürebilmek için gerekli yük artar. Çekme testindeki gibi boyun verme oluşmaz, bunun yerine malzeme çatlama gibi kararsızlıklarla kırılabilir[174].

Doku mühendisliğinde kullanılan nanolif iskeleler, hücrel büyüme desteklerken, aynı zamanda vücuttaki mekanik yüklere dayanabilmelidir. Basma testi, bu iskelelerin basma mukavemetini, elastisite modülünü ve deformasyon davranışını, hedef dokunun mekanik özelliklerini ne kadar iyi taklit ettiklerini değerlendirmek için kullanılır[175]. Kompozitlerin basma kuvvetleri altındaki tepkileri çekme kuvvetlerine göre genellikle farklıdır, bu sebeple basma testleri sıklıkla kullanılmaktadır[176]. Darbe emici veya enerji sönümleyici amaçla kullanılabilen gözenekli malzemelerin göçme mekanizması basma testi ile izlenerek değerlendirilir[177]. Kırılgan malzemelerin çekmeye karşı toklukları düşük olduğu için seramik, cam, beton gibi kırılgan malzemelerin gerçek mühendislik dayanımını görmek için basma testleri tercih edilir[178].

2.4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), malzeme biliminden biyolojiye, nanoteknolojiden jeolojiye kadar geniş bir yelpazede yüzey morfolojisi, topografisi ve kimyasal bileşim hakkında yüksek çözünürlüklü görüntüleme ve nano ölçekte analiz sağlayan gelişmiş bir karakterizasyon tekniğidir. SEM, mikro ve nanoyapıların boyut, şekil, yüzey pürüzlülüğü, gözeneklilik gibi morfolojik özelliklerinin karakterizasyonunda en çok kullanılan tekniklerden biridir. Nanolif üretimi çalışmalarında elde edilen liflerin çap dağılımı, yüzey düzgünlüğü ve lif yapısının analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır[179].

SEM' in çalışma prensibi, odaklanmış bir elektron demetinin numune yüzeyini taraması ve bu tarama sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanarak görüntüye dönüştürülmesi sürecine dayanır. Tungsten filament, Lantan hekzaborür katot veya alan emisyonu gibi elektron kaynakları kullanan bir elektron tabancası ile yüksek enerjili elektron demeti üretilir. Üretilen elektron demeti

elektromanyetik lensler yardımıyla numune yüzeyine odaklanır. Lensler, demetin çapını ve yoğunluğunu kontrol ederek numune üzerinde çok küçük bir nokta üzerine odaklanmasını sağlayabilirler. Odaklanmış elektron demeti numunenin yüzeyini ızgara deseni şeklinde tarar. Elektron demeti numunenin yüzeyine çarptığı zaman yüzeydeki atomlarla etkileşime girmesi sonucu numune yüzeyinden ikincil elektronlar, geri saçılan elektronlar ve x-ışını sinyalleri yayılır. İkincil elektronlar numunenin yüzeyine yakın bölgeden çıkan düşük enerjili elektronlardır. Numune yüzeyinin topografik detayları hakkında yüksek çözünürlüklü görüntüsünün oluşturulmasını sağlarlar. Geri saçılan elektronlar birincil elektronların numune atomlarının çekirdekleri tarafından elastik saçılım sonucu saçılan yüksek enerjili elektronlardır. Atom numarası yüksek olan elementler daha fazla geri saçılan elektron saçılımı meydana geldiği için, numunenin elementel bileşimi veya atom numarası kontrastı hakkında bilgi veren görüntüler oluşturulabilir. Atom numarası büyük olan elementler daha parlak görünür. Elektron demetinin numune atomlarının iç kabuk elektronlarını uyarması sonucu x ışını ışıması meydana gelir. Bu ışıma her elemente özgü olarak farklı enerjilerde oluşur, bu sayede numunenin elementel bileşimi hakkında nitel ve nicel analiz yapılabilir[180].

SEM kullanılarak metallerin kırılma yüzeyleri, seramiklerin tane sınırları, polimerlerin morfolojisi, kompozit malzemelerin arayüzeyleri, hücrelerin yüzey morfolojisi, bakteri ve virüslerin yapısı, doku örneklerinin mikro anatomisi, biyomedikal implantların yüzey özellikleri, nanopartiküllerin, nanotellerin, nanotüplerin ve nanoliflerin morfolojik ve yapısal karakterizasyonu gibi incelemeler yapılabilir[180].

2.4.4. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), kızılötesi ışınının moleküler titreşim ile etkileşimine dayanan ve moleküler yapıların kimyasal karakterizasyonunda kullanılan gelişmiş bir analitik tekniktir. Bu yöntem ile malzemelerin fonksiyonel grupları, kimyasal bağları ve yapısal özellikleri belirlenebilmektedir[181].

FTIR spektroskopisi, moleküllerin kızılötesi ışıını soğurması sayesinde moleküler titreşim enerjilerinin belirlenmesini mümkün kılar. Bir molekülde bulunan atomlar arasındaki kimyasal bağlar karakteristik frekanslarda titreşim hareketleri meydana getirirler ve bu titreşimler molekül üzerine düşen kızılötesi ışıının belirli bir frekansta soğurmasına sebep olur, bu frekansların tespit edilmesiyle molekülün kimyasal yapısı karakterize edilebilir. Geniş bantlı bir kızılötesi radyasyon kaynağı vasıtasıyla geniş bir dalga boyu aralığında IR ışıını elde edilir. Kızılötesi ışıını, yarı geçirgen bir ayna ile ikiye ayrılır ve biri sabit aynaya, diğeri hareketli aynaya gönderilir. Yansıyan ışıınlar tekrar birleşerek bir interferogram oluşturulur. İnterferogram numunenin içinden geçirilerek veya numunenin yüzeyinden yansıtılarak kızılötesi ışıının şiddetindeki değişiklikleri ölçebilen bir dedektörde toplanır. Dedektörün topladığı interferogram, fourier dönüşümü algoritması kullanılarak frekans alanına dönüştürülür ve her bir frekanstaki soğurma şiddetini gösteren bir kızılötesi spektrumu elde edilir. Bu spektrum yorumlanarak numunedeki farklı fonksiyonel gruplar hakkında bilgi edinilebilir[181].

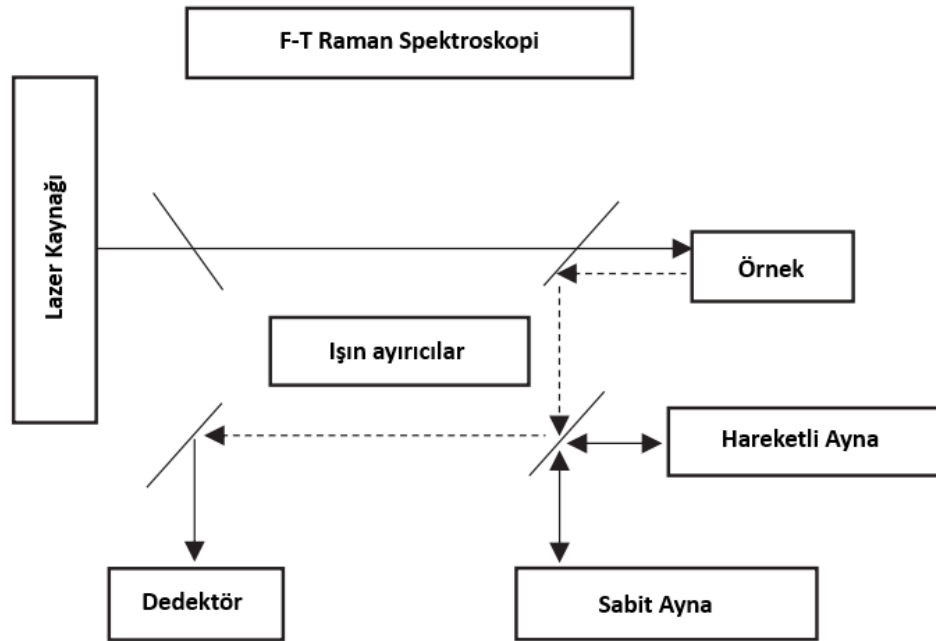
FTIR spektroskopisi, çeşitli disiplinlerde geniş uygulamalara sahip olan çok yönlü bir moleküler analiz ve malzeme karakterizasyonu aracıdır. Kimyasal analiz alanında karmaşık karışımlardaki fonksiyonel grupların tanımlanmasına ve bileşenlerin miktarının belirlenmesine yardımcı olur. Malzeme biliminde polimer analizi, moleküler yapı, zincir konformasyonu ve kimyasal bileşim hakkında bilgi sağlar. Ayrıca, yüzey kimyası çalışmalarında yüzey fonksiyonelleştirmesi, adsorpsiyon süreçleri ve katalitik reaksiyonlar hakkında bilgiler sunar. Farmasötik analizde, FTIR spektroskopisi ilaç tanımlama, formülasyon analizi ve kalite kontrolünde kritik bir rol oynar[182].

2.4.5.Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi, fotonların kuantize moleküler sistemler üzerindeki inelastik saçılmasını tanımlar. Çoğunlukla moleküllerin titreşim durumları saçılma sistemi olarak kullanıldığından, Raman spektroskopisi titreşimsel spektroskopi tekniği olarak kabul edilir. Her molekülün kendine özgü titreşimleri olduğu için

spektrumlar inorganik, organik veya biyolojik moleküllerin ya da daha karmaşık sistemlerin karakteristik "moleküler parmak izi" olarak yorumlanabilir[183].

Yüksek yoğunluklu monokromatik bir lazer ışını numunedeki moleküllerle etkileşime girmesi için numune yüzeyine gönderilir. Fotonlar numuneye çarptığı zaman fotonların çoğu Rayleigh saçılması olarak adlandırılan elastik şekilde saçılır ve bu saçılan fotonların enerjisi lazerin enerjisiyle aynı olduğu için Raman analizinde kullanılamazlar. Ancak, çok küçük bir kısmı moleküllerle enerji alışverişine girerek Raman saçılması olarak adlandırılan inelastik şekilde saçılır. Saçılan bu ışığın frekansı ile lazer ışığının frekansı arasındaki farktan molekülün titreşim enerjisi hakkında bilgi edinilebilir. Her kimyasal bağın ve moleküler yapının karakteristik bir Raman spektrumu vardır[184].



Şekil 2-9 Raman spektrumlarının toplanma sürecinin şeması[184]

Raman spektroskopisi ile polimer yapısı, polimerizasyon süreçleri, polimer matris kompozitler, atık sularındaki kirletici organik bileşiklerin tespit edilmesi, egzoz dumanlarında uçucu madde türlerinin takibi, müzelerdeki eserler üzerinde tahribatsız analiz, tarım ürünlerinde kalite kontrolü ve yapısal analiz, kanser teşhisi ve derecelendirme gibi uygulama alanlarında kullanılmaktadır[185]. Ayrıca

polimerlerin kimyasal yapısının doğrulanması, kopolimerlerin bileşimi, kristallenme derecesinin ve moleküler oryantasyonun belirlenmesi, polimer karışımlarının faz ayrımı, bozunma mekanizmaları, karbon bazlı nanomalzemelerin yapısal özelliklerinin analizi, ilaç stabilitesi, hücrelerin, dokuların ve biyomoleküllerin kimyasal bileşiminin ve yapısal değişikliklerinin incelenmesi gibi analizler için Raman spektroskopisi kullanılmaktadır[185].

2.4.6. Yüzey Geliştirilmiş Raman Spektroskopisi (SERS)

Yüzey Geliştirilmiş Raman Spektroskopisi (SERS), konvansiyonel Raman spektroskopisinin düşük sinyal şiddeti sınırlamasını aşmak amacıyla geliştirilmiş ileri bir analitik tekniktir. Bu yöntemde, analiz edilecek moleküller gümüş veya altın nanopartikülleri gibi nanoyapılı metal yüzeylere adsorbe edilerek Raman saçılma sinyalinde önemli ölçüde artış sağlanmakta ve böylece ultra hassas moleküler analizler gerçekleştirilmektedir[186]. Bu sayede eser miktardaki analitlerin tespiti, tek molekül algılama, kimyasal sensörler ve malzeme karakterizasyonu gibi alanlarda hassas şekilde analiz için kullanılmaktadır[187,188].

SERS teknolojisi Raman saçılmasını 10^{14} veya daha büyük değerlerde güçlendirebilir ve bu sayede bazı durumlarda tek molekül SERS analizinin yapılabilmesini mümkün kılabilir[189]. SERS uygulamalarında kullanılan plazmonik yüzeylerin hazırlanmasında; genellikle altın veya gümüş gibi soy metallerin nanometre boyutundaki pürüzlü veya nanoyapılı formları tercih edilmektedir. Lazer frekansı metal nanoyapının plazmon rezonans frekansına yakın olduğunda, nanoyapının yüzeyinde elektromanyetik alan şiddetinde muazzam bir artış meydana gelir bu yüzden hem gelen lazer ışınını hem de molekülden saçılan Raman sinyali güçlenir. Ayrıca numune ile plasmonik metal yüzey arasında elektron transferleri gerçekleşebilir ve bu durum moleküler polarizabiliteyi artırarak Raman verimliliğinin artmasına sebep olur[190]. Floresans ışıması genellikle Raman sinyalinden çok daha güçlü olduğu için Raman sinyaline parazit oluşturabilir ancak SERS' te, sinyal oluşma mekanizması yüzeye yakın moleküllerle sınırlı olduğu ve floresans ışıma genellikle yüzeyden daha derinde meydana geldiği

için floresans ışıma etkisi önemli ölçüde azalır[191]. Sudan SERS spektrumunda zayıf sinyal alınır ve bu sayede sulu örnekler doğrudan analiz edilebilir.[192].

SERS biyosensörlerde patojen tespiti, çevre analizlerinde ağır metal veya pestisit ölçümü, gıda güvenliği, ilaç analizi ve nano-malzemelerin karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır[193].

2.4.7. Mueller Matris Polarimetri

Mueller matris polarimetrisi ile ışığın polarizasyon durumundaki değişimleri ölçülerek bir malzemenin optik özellikleri kapsamlı bir şekilde karakterize edilebilir. Işığın numuneyle etkileşimi sonucunda meydana gelen saçılma karakteristikleri 4x4'lük bir Mueller matrisi kullanılarak tanımlanır[194].

Mueller matris polarimetride temel prensip, ışığın elektromanyetik dalga formunun bir polarizasyon haline sahip olduğu ve doğrusal, dairesel ve eliptik gibi farklı polarizasyon halleri, ışığın maddeyle etkileşiminden farklı şekillerde etkilemesi prensibine dayanır. Numuneye gönderilen ışık çeşitli polarizasyon durumlarında üretilir ve numuneden geçtikten veya yansıdıktan sonra toplanan ışığın polarizasyon durumu analiz edilerek Stokes vektörleri elde edilir. Elde edilen vektörler numuneden kaynaklanan değişimleri gösteren Mueller matris elemanlarına dönüştürülür[195].

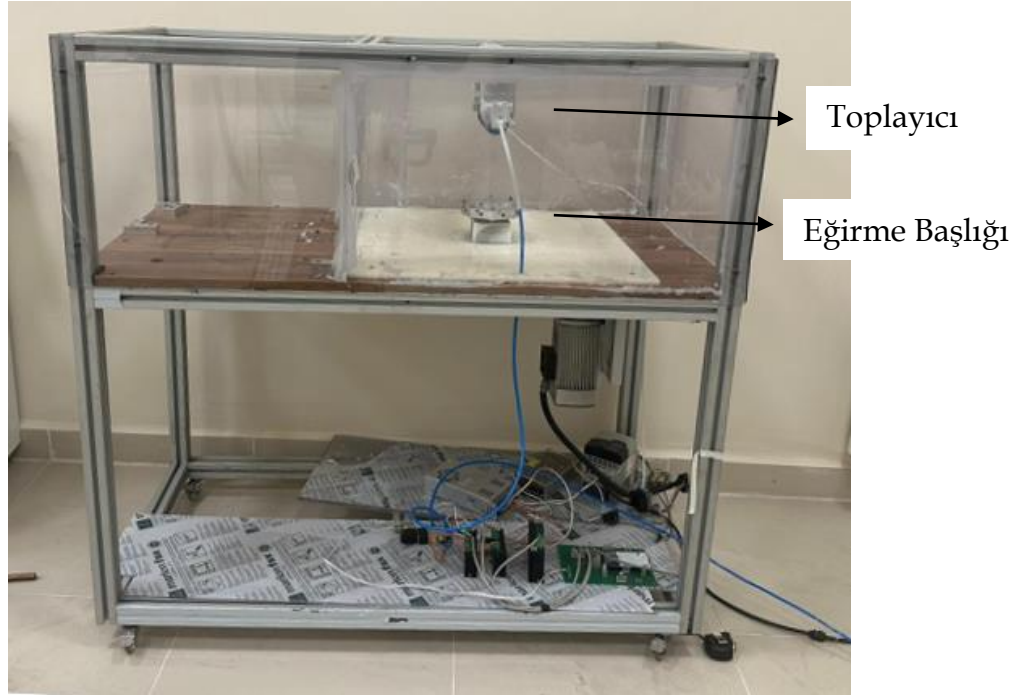
Mueller matris polarimetri ile lif yönelimi, doku karakterizasyonu ve mikroyapısal karakterizasyonu hakkında bilgiler elde edilebilmektedir. Mueller matris polarimetri pankreas dokuları, kas dokuları, yağ dokuları, bağ dokuları, deri örnekleri, kollajen lifler, kanser dokuları, tek hücreler ve histopatolojik kesitlerinde ölçümler yapılmaktadır. Kanser tanısı ve evrelemesi doku mühendisliği, dermatolojik hastalık karakterizasyonu ve malzeme bilimi çalışmaları gibi uygulamalarda kullanılmaktadır[194,196,197].

3. SANTRİFÜJ SPİNNİNG SİSTEMİ TASARIMI VE ÜRETİMİ

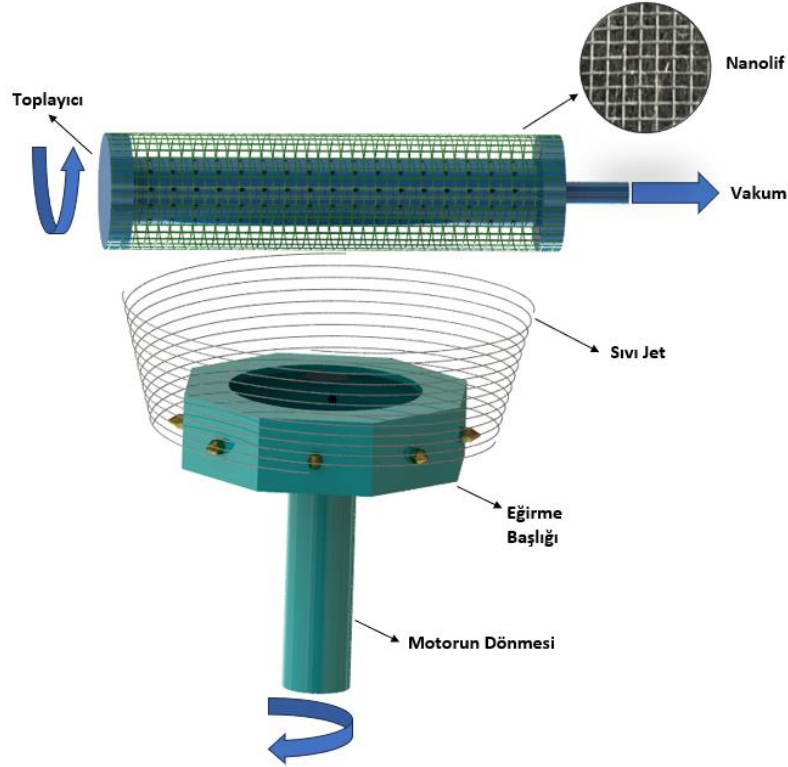
3.1. Metot

3.1.1. Cihaz Tasarımı ve İmalatı

Bu çalışmada, nanolif üretimi için özel olarak tasarlanmış bir santrifüj eğirme cihazının tasarımı ve imalatı gerçekleştirilmiştir. Santrifüj eğirme sistemi, temel olarak yüksek hızda dönen bir rotor vasıtasıyla polimer çözeltisine yüksek merkezkaç kuvveti uygulayarak, çözeltinin nozullardan jetler halinde fırlatılması ve bu jetlerin çözücünün buharlaşmasıyla katı nanoliflere dönüşmesi prensibine dayanmaktadır. Bu çalışma kapsamında tasarlanan ve imal edilen sistem dört ana alt birimden oluşmaktadır: Mekanik Tahrik ve Kontrol Ünitesi, Eğirme Başlığı, Toplayıcı Sistemi ve Cihaz Gövdesi. Tasarım sürecinde, Bilgisayar Destekli Tasarım (CAD) yazılımları kullanılarak 3D modelleme yapılmıştır.



Şekil 3-1 Santrifüj Eğirme Sistemi



Şekil 3-2 Santrifüjlü Eğirme işleminin şematik gösterimi

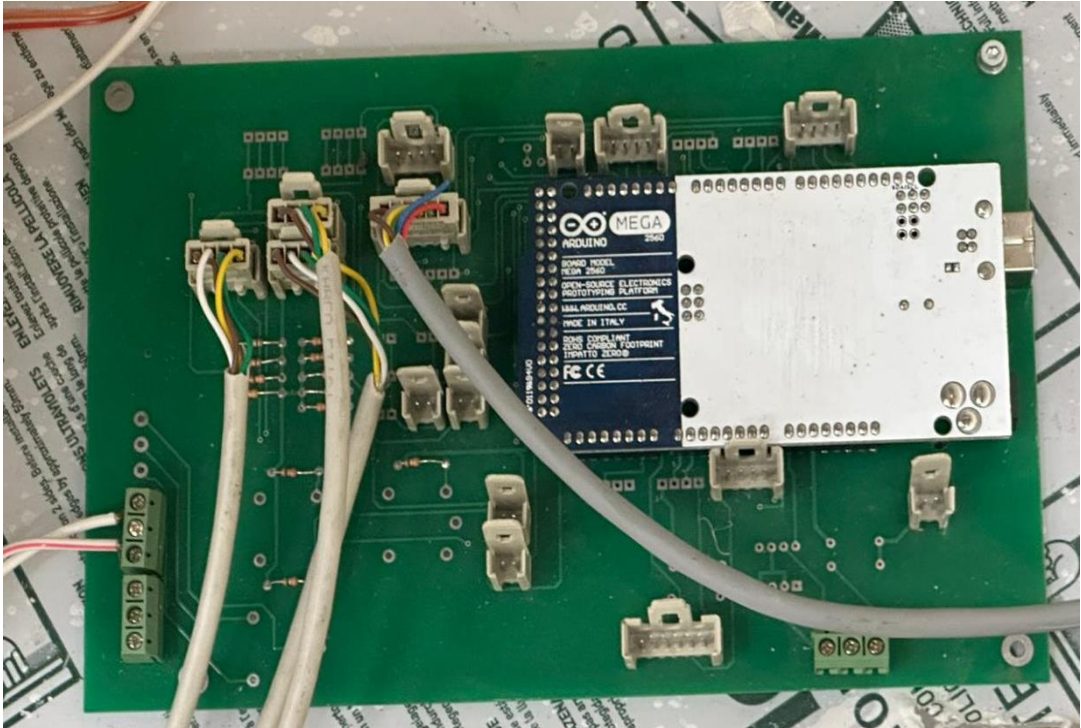
3.1.1.1.Mekanik Tahrik ve Kontrol Ünitesi

Sistemin tahriki, yüksek tork ve geniş devir aralığı sunan bir 3 kW güç çıkışına sahip ve 18000 rpm maksimum dönme hızına ulaşabilen hava soğutmalı bir iş mili motoru ile sağlanmıştır. Bu motor, tipik olarak Bilgisayarlı Sayısal Kontrol (CNC) freze tezgahlarında kullanılan bir motor olup, 220V AC gerilimle çalışır. Motor kaynaklı titreşimleri önlemek için, motor ile eğirme başlığı arasında kayış kasnak sistemi kullanılmış olup, bu mekanizma doğrudan bağlantıya kıyasla titreşimleri sönmüleyerek sistemin uzun ömürlü olmasını sağlamıştır[198]. Eğirme başlığının dönme hareketi daha dengeli olması için, eğirme başlığı 20 mm çapında ve 180 mm uzunluğunda bir AISI 4140 alaşımlı çelik mil vasıtasıyla çift rulman kullanılarak yataklanmıştır. AISI 4140 çeliği, yaklaşık 750-950 MPa aralığında yüksek yorulma dayanımı, iyi düşük sıcaklık darbe tokluğu ve temper kırılganlığının düşük olması nedeniyle tercih edilmiştir[199]. Bu özellikler özellikle dinamik yük altındaki mil uygulamalarında kritik öneme sahiptir. Tahrik sisteminde HTD 5M serisi kayış ve kasnak sistemi kullanılmıştır. Bu sistem yuvarlak diş profili sayesinde klasik trapez dişli kayışlara göre daha yüksek tork aktarımı, düşük gürültü seviyesi ve yüksek

hızlarda verimli güç iletimi sağlamaktadır. HTD kayışlar genellikle neopren esaslı malzemeden üretilip cam elyafı veya çelik lif takviyeleri ile güçlendirilmektedir. Bu özellikleri sayesinde HTD 5M kayışlar özellikle yüksek tork ve hassas senkronizasyon gerektiren mekanik sistemlerde yaygın olarak tercih edilmektedir[200]. Rulman yatakları dayanıklılığı artırmak ve sistemi hafifletmek amacıyla 7075 serisi alüminyum alaşımdan üretilmiştir. 7075 serisi alüminyum yaklaşık 570 MPa değerinde yüksek çekme mukavemeti, iyi yorulma direnci ve aşınma dayanımı ile bilinir ayrıca yüksek sıcaklık etkilerine karşı üstün performans göstererek sistem ağırlığını CK45 çeliğine kıyasla yaklaşık %64'e varan oranda azaltır[201]. Rulman olarak yüksek hız uygulamalarına uygun açılmalı tip 7000 serisi yüksek hız rulmanları tercih edilmiştir. 7000 serisi rulmanlar 18000 rpm gibi yüksek hızlarda düşük sürtünme ile uzun ömürlü olur[202]. Dönme hareketindeki salınımı minimize etmek amacıyla bütün parçalar CNC tezgahlarında ± 0.01 mm tolerans değerinde yüksek hassasiyetle işlenmiştir. Bu işlem yüzey pürüzlülüğünü azaltarak dengesizlik kaynaklı titreşimleri önemli ölçüde azaltmıştır[203]. Motorun sürülmesi 3 kW'lık bir frekans sürücüsü ile yapılmıştır. Sürücü motorun akımını ve voltajını optimize ederek enerji verimliliğini artırır. Motorun hız kontrolü sürücü vasıtasıyla entegre edilmiş bir mikrodenetleyici kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihazın kullanıcı arayüzü bilgisayarda çalışacak şekilde C# programlama dili ile geliştirilmiştir.



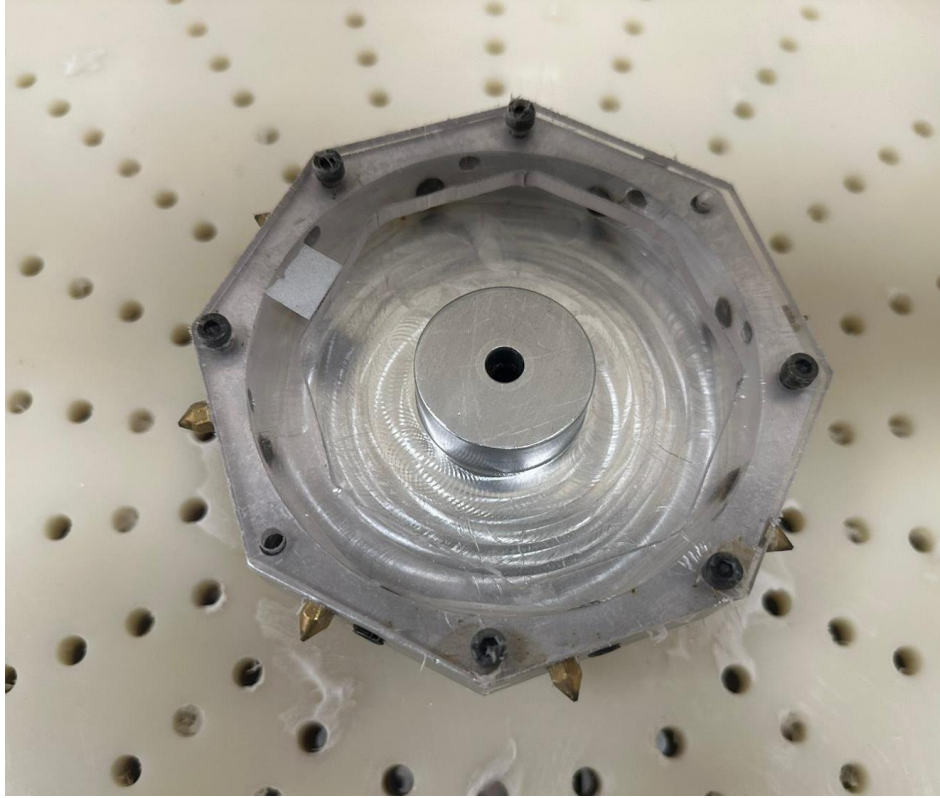
Şekil 3-3 Santrifüj Eğirme Mekanik Tahrik Sistemi



Şekil 3-4 Santrifüj Eğirme Kontrol Kartı

3.1.1.2.Eğirme Başlığı

Sistemin en kritik bileşeni olan eğirme başlığı merkezkaç kuvvetinin uygulandığı ve lif oluşumunun başladığı noktadır. Burada polimer solüsyonu yüksek hızda döndürülerek jetler halinde dışarı atılmasıyla hava direnci ve buharlaşma etkisiyle nanolifler oluşur. Bu bileşen mekanik mukavemet, dengesizlik toleransı ve korozyon direnci göz önünde bulundurularak 6061 alüminyum alaşımından CNC tezgahında tek parça halinde yüksek hassasiyetle işlenmiştir. 6061 alaşımı yaklaşık 274–294 MPa çekme mukavemeti ve 68 GPa elastik modülü gibi mekanik özelliklere sahiptir[204]. Ayrıca bu alaşım yüksek işlenebilirlik, iyi korozyon direnci ve termal iletkenlik gibi avantajlara sahiptir[205]. Bu da eğirme başlığının uzun ömürlü olmasını ve üretim maliyetlerinin düşük olmasını sağlamıştır. Eğirme başlığı merkezde bir çözelti rezervuarı ve bu rezervuardan radyal olarak eşit aralıklarla her 45 derecede bir çıkan 8 adet kanaldan oluşmaktadır. 8 kanal sayesinde simetrik kuvvet dağılımı sağlanarak dengesizlik minimize edilmiş ve üretim verimliliği artmıştır. Kanallara 3D yazıcılarda kullanılan iç çapı 0,2 mm'den 1 mm'ye kadar olan nozullar takılabilmektedir. Çözeltinin viskozite ve yüzey gerilimine bağlı olarak lif oluşumunu kolaylaştıracak şekilde nozul çapları modüler olarak değiştirilebilmektedir. Modülerlik lif çapının optimize edilmesine yardımcı olur. Böylece aynı eğirme başlığı üzerinden farklı polimer türleri ve konsantrasyonları için deneysel esneklik sağlanmıştır. Eğirme başlığı rezervuarı çapı 155 mm ve derinliği 15 mm olarak üretilmiştir.



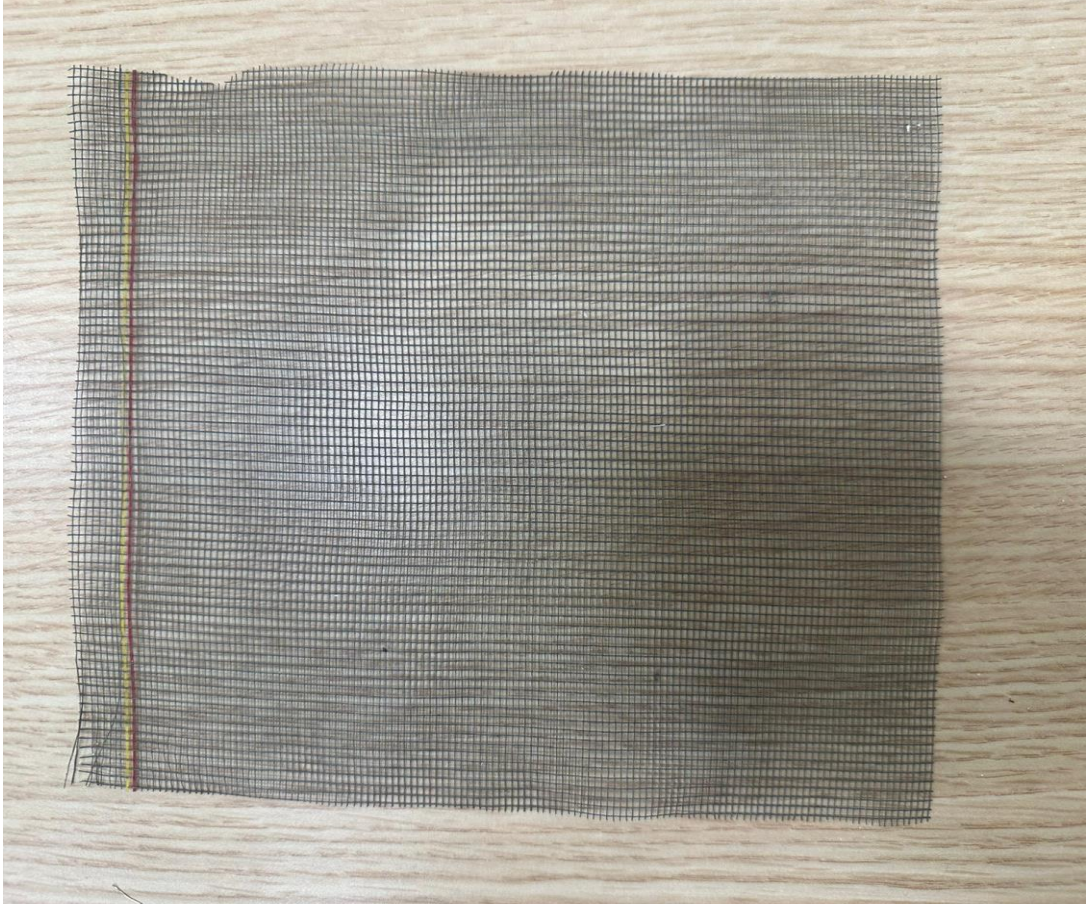
Şekil 3-5 Santrifüj Eğirme Başlığı

Nozullar paslanmaz çelik veya pirinç malzemeden yapılmış olarak tercih edilebilir. Nozulların iç çap toleransı ± 0.05 mm, uzunluğu 10-20 mm arasında değişebilir. Korozyon direnci için kaplamalı versiyonları bulunmaktadır. Eğirme başlığı dönen mile anahtarlı mil yapısına benzeyen özel bir tasarımla bağlanmıştır. Bu bağlantı mil ve göbek arasında yerleştirilen dikdörtgen kesitli bir parça ile tork aktarımını sağlamıştır. Bu sayede yüksek hızlarda kayma veya gevşeme önlenmiştir ve mekanik tasarımlarda yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir.

3.1.1.3. Toplayıcı Sistemi

Üretilen nanoliflerin toplanması için sistemin verimliliğini artırmak ve lif oryantasyonunu optimize etmek amacıyla sabit ve döner toplayıcı olarak iki farklı toplayıcı sistemi tasarlanmıştır. Bu sistemler ile nanoliflerin homojen dağılımını sağlayarak üretim kalitesini yükseltmek amaçlanmıştır. Sabit toplayıcı sisteminde 155 mm uzunluğunda ve 10 mm çapında 6061 alüminyum alaşımından üretilmiş çubuklar kullanılmıştır. Çubuklar rotor etrafına eşit aralıklarla 22 adet yerleştirilebilmekte ve toplayıcı mesafesi 1 cm- 21 cm aralığında 1 cm aralıklarla ayarlanabilmektedir. Çubukların arasında, lif oluşumunu desteklemek ve gözenekli

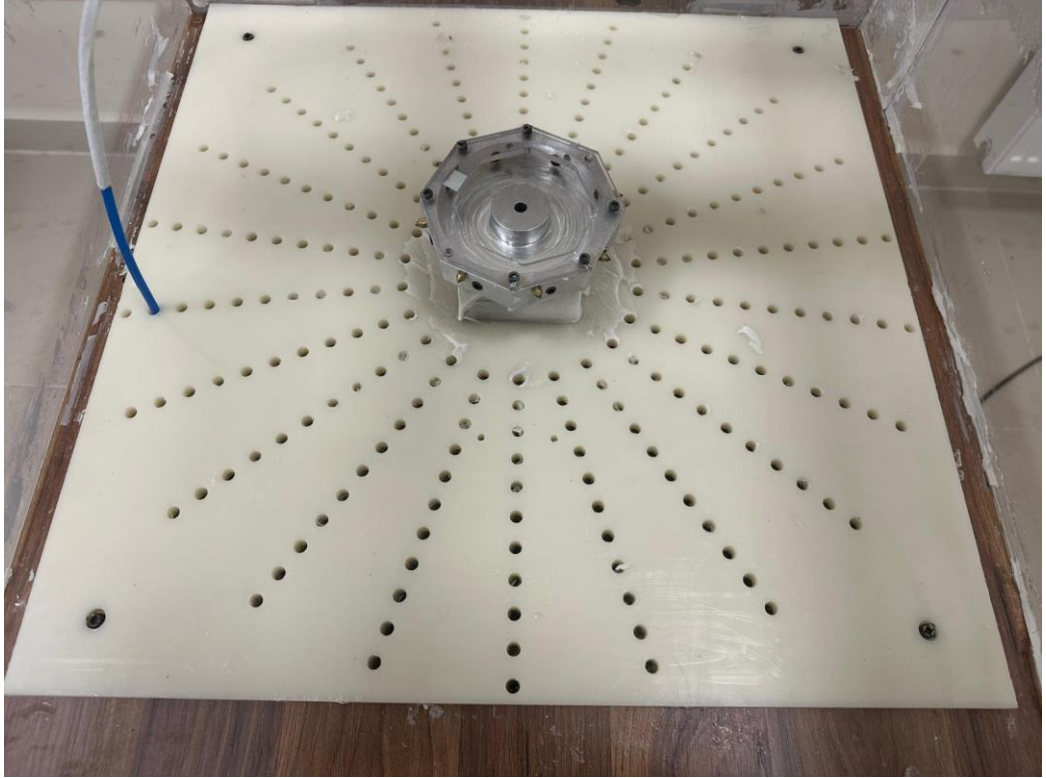
bir yapı sağlamak amacıyla üzerinde 2x1,6 mm 'lik delikler olan file takılmaktadır. Bu file sayesinde hava akışını iyileştirmek ve çözücünün buharlaşma hızını artırmak hedeflenmiştir.



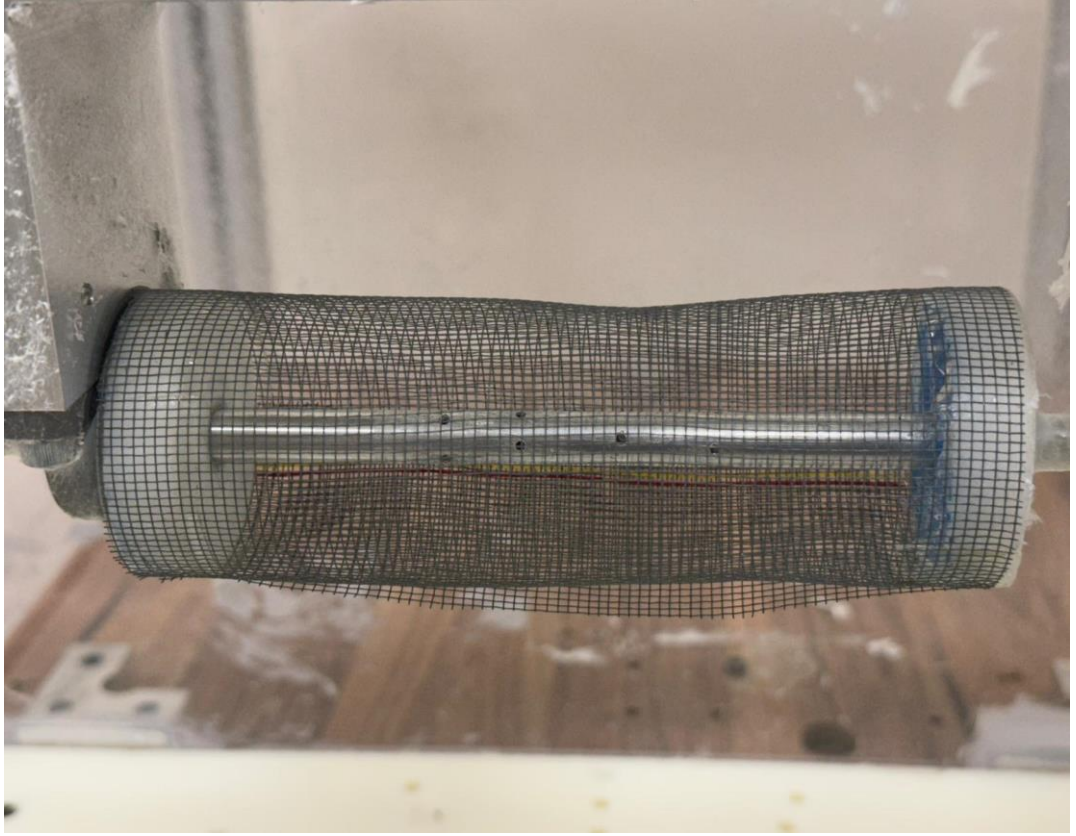
Şekil 3-6 2x1,6 mm aralıklı file

Ayrıca nanoliflerin yönlendirilmesi için döner bir toplayıcı sistemi tasarlanmış ve imal edilmiştir. Döner toplayıcı liflerin lineer hizalanmasına yardımcı olarak mekanik özelliklerini artırır ve doku mühendisliği gibi uygulamalarda avantaj sağlar[206]. Döner toplayıcı sistemi 24V DC motor ile 3000 rpm'e kadar direkt tahrik edilmektedir. Motor 0,23 Nm torkta ve 3000 rpm hızında çalışabilmektedir. Motorun hız kontrolü BTS7960B sürücü kullanılarak bir mikrodenetleyici yardımıyla yapılmaktadır. BTS7960B yüksek akımlı yarı köprü sürücü olup, maksimum 43A sürekli akım ve 25 kHz'e kadar PWM desteğine sahiptir. Döner toplayıcının dönen kısmı iki katmandan oluşmaktadır. En dış katman lifin toplanmasını sağlamak için file takılan katmandır ve bu katmana file takıldığı zaman 60 mm çapında içi boş bir silindir oluşur, bu silindirik yapı liflerin periferik

hızıyla eşleşerek hizalanmış ağlar üretilmesine destek olmaktadır. İç katmanda ise dönme kuvvetini aktaran 10 mm çapında içi boş alüminyum boru vardır. Vakum pompası kullanarak döner toplayıcıda vakum oluşturabilmek için alüminyum borunun üzerinde 1 mm çapında delikler açılmıştır. Bu delikler vasıtasıyla vakum akışı homojenleştirilerek lif yapışmasının ve gözeneklilik oranının iyileşmesi hedeflenmiştir. Döner toplayıcı eğirme başlığının tam üzerine konumlanmıştır ve eğirme başlığı ile arasındaki mesafe 5 cm-20 cm arasında ayarlanabilmektedir. Ayarlanabilir mesafe jet uzama mesafesini optimize ederek lif morfolojisini doğrudan etkilemiştir[3]. Döner toplayıcının hızı, bilgisayardan C# programlama dili ile yapılmış bir arayüz programı vasıtasıyla ayarlanabilmektedir.



Şekil 3-7 Santrifüj Eğirme Lif Üretim Alanı



Şekil 3-8 Santrifüj Eğirme Döner Toplayıcı

3.1.1.4.Cihaz Gövdesi

Santrifüj eğirme işlemi yüksek kinetik enerjiye sahip dönen bir rotor içerdiğinden dolayı operatör ve çevre güvenliğinin sağlanması ile prosesin hava akımı, toz veya nem gibi dış etkenlerden izole edilmesi son derece kritik öneme sahiptir. Rotorun yüksek hızı nedeniyle potansiyel olarak parçalanma riski taşıdığından dolayı güvenlik gereklilikleri doğrultusunda tasarlanmış bir muhafaza zorunludur. Bu amaçla santrifüj eğirme için proses odasını tamamen çevreleyen bir cihaz gövdesi tasarlanmış ve imal edilmiştir. Gövde modüler bir yapıya sahip olup, toplam boyutları 65 cm x 127 cm x 120 cm olarak üretilmiştir. Cihazın iskeleti 30x30 sigma profil kullanılarak oluşturulmuştur. Sigma profil olarak 6063 alüminyum alaşımından ekstrüde edilmiş olanları tercih edilmiştir. Sigma profil yaklaşık 70 GPa elastik modülü ve 0,86 kg/m ağırlık gibi özelliklere sahip olup, T-slot tasarımı sayesinde konektörler ve aksesuarlarla hızlı montaj imkânı sunmaktadır. Ayrıca eloksallı kaplaması korozyon direncini artırarak sistemin uzun ömürlü olmasını sağlamıştır[207-209]. Eğirme başlığı ve rotor

titreşimlerin sönümlenmesi amaçlanarak 28 mm kalınlığında orta yoğunluklu lifli levha (MDF) kullanılarak iskelete bağlanmıştır. MDF levha yüksek sönümleme oranı ve dinamik elastik modülü sayesinde titreşim enerjisini sönümleyerek sistem gürültüsünü etkin şekilde azaltmıştır[210]. Proses odasının izolasyonu olası bir rotor kırılması veya parça kopması durumunda parçaların gövdeyi delip geçmesini engellemek için 5 mm kalınlığında şeffaf kompakt polikarbonat levha kullanılmıştır. Deney düzeneğinde kullanılan polikarbonat levhalar; sahip oldukları yüksek darbe mukavemeti ve enerji sönümleme kapasiteleri nedeniyle tercih edilmiştir. Bu malzeme seçimi, olası yüksek enerjili darbelere karşı yapısal bütünlüğü koruyarak iş güvenliğini sağlamak amacıyla yapılmıştır[211]. Polikarbon levhanın şeffaf olması sayesinde bütün üretim süreci izlenebilmektedir. Ayrıca polikarbonatın; çeşitli asitlere, bazlara ve organik çözücülere karşı sergilediği kimyasal direnç[212], nanolif üretim sürecinde kullanılan kimyasal maddelerin cihaz gövdesinde oluşturabileceği korozyon ve deformasyonu engellemek amacıyla önemli bir avantaj sağlamaktadır.

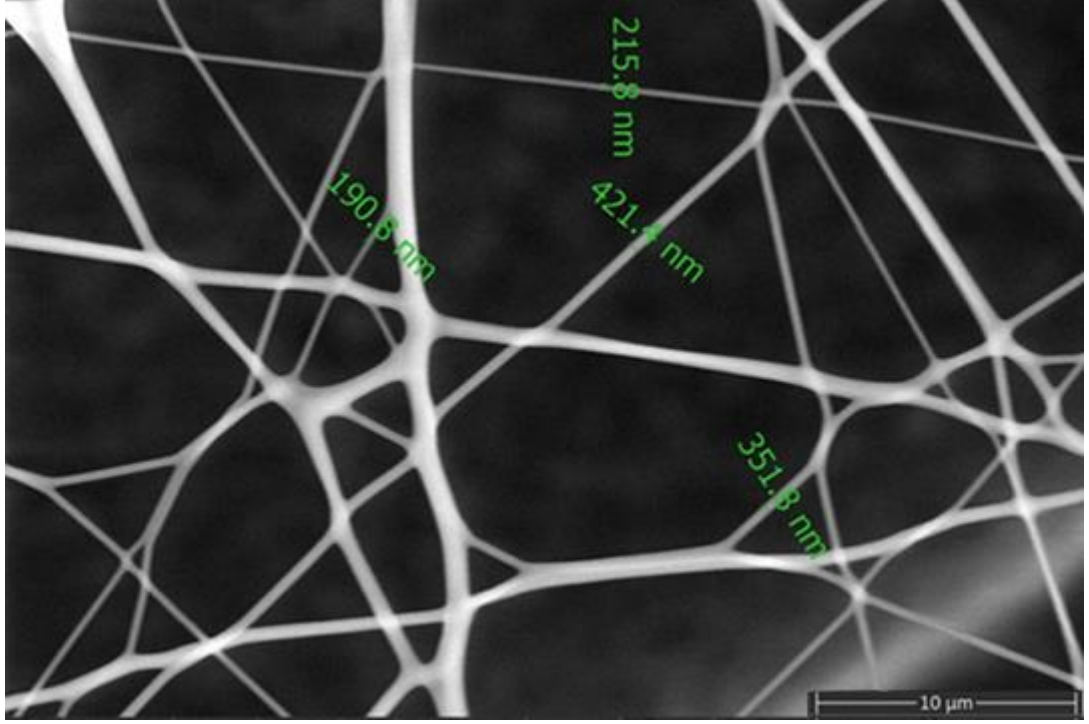
3.1.2. Nanolif Üretimi

Santrifüj eğirme yöntemiyle nanolif üretiminde başarı, büyük ölçüde kullanılan polimer çözeltilerinin doğru hazırlanmasına bağlıdır. Polimerin moleküler ağırlığı, viskozitesi, yüzey gerilimi ve çözücü uyumluluğu gibi parametreler lif morfolojisini doğrudan etkiler[136,213], bu da nanoliflerin mekanik dayanımını, gözenekliliğini ve uygulama potansiyelini belirler. Polimer olarak PVA ve jelatin seçilmiştir. PVA, sentetik bir polimer olarak yüksek biyoyumluluk, su çözünürlüğü ve mekanik esneklik sunarken, jelatin doğal bir protein bazlı polimer olarak hücre yapışmasını teşvik eden özelliklere sahip olup, her ikisi de biyomedikal ve doku mühendisliği uygulamaları için idealdir[214,215]. PVA ile santrifüj eğirme yapmak için %20 PVA solüsyonu hazırlanmıştır. Bu konsantrasyon, PVA'nın viskozitesini optimum seviyede tutarak jet uzamasını kolaylaştırır ve literatürde PVA nanolif üretimi için önerilen aralıkta yer alır, böylece boncuk oluşumunu minimize etmiş ve mikron altı lifler elde etmeyi sağlamıştır[216]. PVA Akbel Kimya'dan teknik kalite olarak satın alınmıştır. Çözücü olarak saf su kullanılmıştır. Solüsyon hazırlığı, PVA'nın 60°C sıcaklıkta

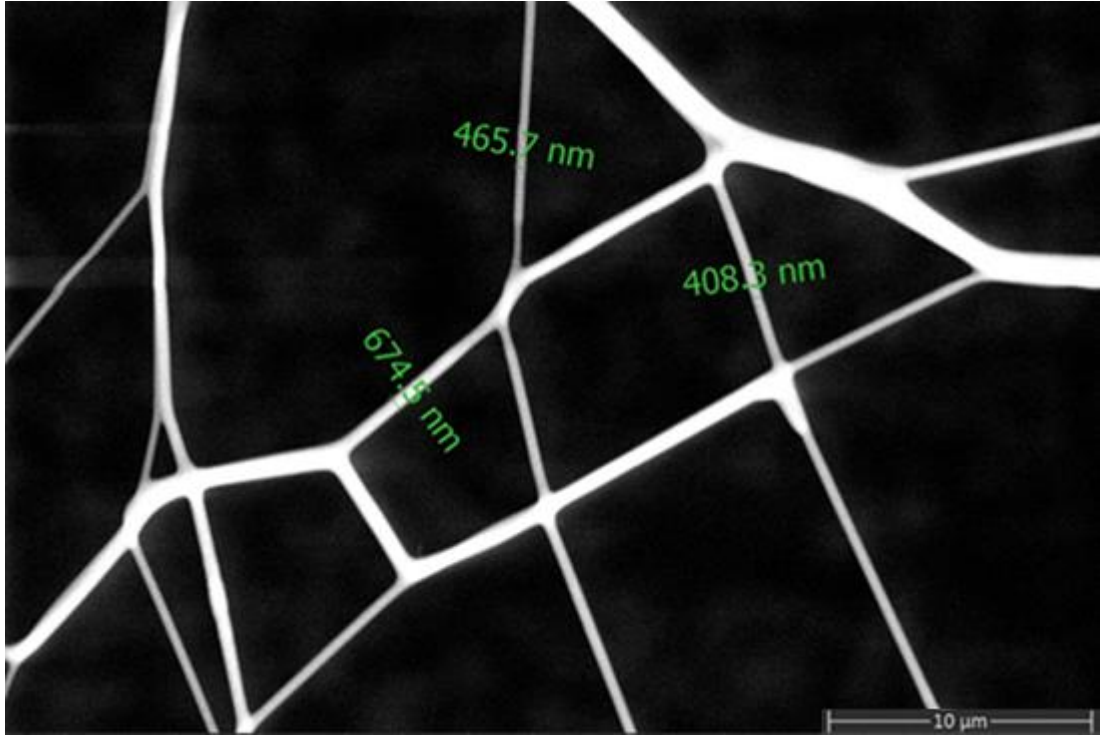
manyetik karıştırıcıda 4-6 saat süreyle çözülmesiyle gerçekleştirilmiş olup, homojenlik için 30 dakika ultrasonik banyo uygulanmıştır. Santrifüj eğirme, 12000 devir/dk ile yapılmıştır. 0,2-0,4 mm arası çıkışlı nozullarda başarılı şekilde nanolif üretimi gerçekleştirilmiştir. Nozul çapları düşük çaplıların daha ince lifler ürettiği ancak tıkanma riskini artırdığı, daha genişlerin ise hızlı üretim sağladığı göz önünde bulundurularak seçilmiştir. Jelatin de Ataman Kimya'dan teknik kalite olarak satın alınmıştır. Jelatin ile santrifüj eğirme yapmak için %45'lik jelatin solüsyonu hazırlanmıştır. Bu yüksek konsantrasyon, jelatinin viskozitesini artırarak lif oluşumunu desteklemiş ve literatürde jelatin nanolifler için önerilen aralıktadır[217,218]. Su olarak saf su kullanılmıştır. Jelatinin 40°C sıcaklıkta 3 saat karıştırılmasıyla solüsyon hazırlanırken, köpük oluşumunu önlemek için yavaş karıştırma tercih edilmiştir. Santrifüj eğirme 15000 devir/dk ile yapılmıştır. 0,4 mm çıkışlı nozullarda başarılı şekilde nanolif üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu çap seçimi jelatinin yüksek viskozitesi nedeniyle tıkanmayı önleyerek homojen lifler üretmeyi amaçlamıştır.

3.1.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

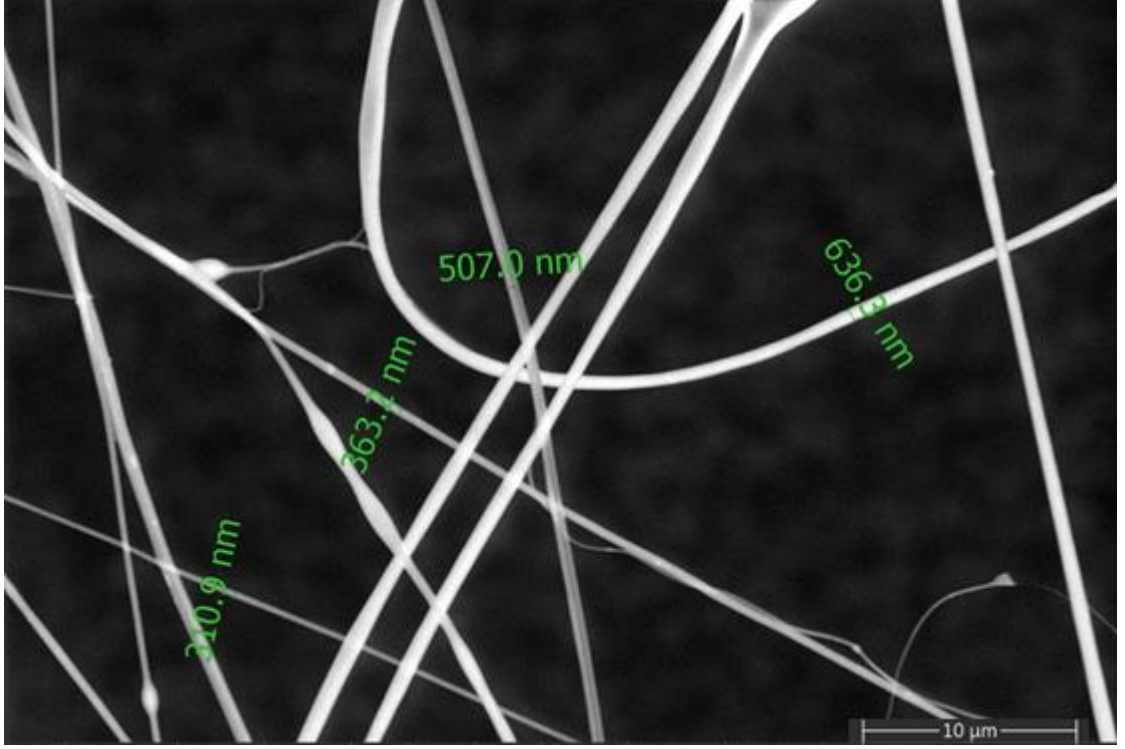
Santrifüj yöntemiyle üretilen PVA nanoliflerinin morfolojik karakterizasyonu Thermo Scientific Quattro S marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiş olup, elde edilen görüntüler incelendiğinde; 12.000 RPM ve %20 konsantrasyon parametrelerinde üretilen PVA lif numunelerde düzgün yüzeyli nanolif yapının olduğu gözlemlenmiştir. Ortalama lif çapı 362 ± 38 nm aralığında dağılım göstermektedir. Benzer şekilde, jelatin nanoliflerinin SEM analizleri, 15.000 RPM ve %45 konsantrasyonda üretilen jelatin lif numunelerde sürekli ve düzgün yüzeyli nanolif yapıların başarıyla oluşturulduğunu göstermiş olup, ortalama lif çapı 524 ± 62 nm olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak; SEM analizleri, tasarlanan santrifüj eğirme sisteminin hem sentetik (PVA) hem de doğal (jelatin) polimerleri başarıyla işleyerek nano boyutlu liflere dönüştürebildiğini kanıtlamaktadır. Sistemin sunduğu bu yapısal çok yönlülük, biyomedikal uygulamalar açısından önemli bir avantaj teşkil etmektedir.



Şekil 3-9 0,2 nozul ile üretilmiş PVA nanolişleri



Şekil 3-10 0,4 nozul ile üretilmiş PVA nanolişleri



Şekil 3-11 0,4 nozul ile üretilmiş Jelatin nanolifleri

3.2. Sonuçlar

Bu çalışma kapsamında, laboratuvar ölçekli santrifüj eğirme sistemi başarıyla tasarlanmış, imal edilmiş ve PVA nanoliflerinin üretiminde kullanılmak üzere optimize edilmiştir. Sistemin performansı ayrıca jelatin polimeri ile de test edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda aşağıdaki temel sonuçlara ulaşılmıştır:

Tasarlanan sistem 0-16.000 RPM aralığında hız kontrolü yapabilme kapasitesine sahiptir.

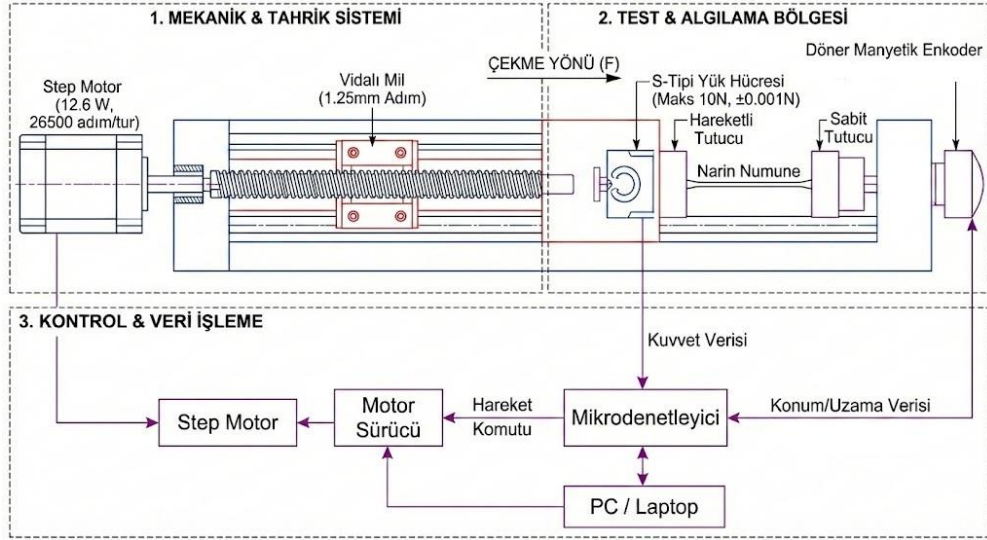
%20'lik PVA konsantrasyonu ile 12.000 RPM dönüş hızında düzgün yüzeyli ve birbirine yapışık olmayan nanolifler üretilmiştir. Ayrıca sistemin jelatin gibi farklı polimerlerle uyumluluğunu değerlendirmek amacıyla yapılan çalışmalarda %45'lik jelatin çözeltisi ile 15.000 RPM parametrelerinde de nanolif üretiminin mümkün olduğu gözlemlenmiştir.

PVA nanoliflerin ortalama çapı 362 ± 38 nm olarak ölçülmüş olup, bu sonuç santrifüj eğirme yönteminin nanometrik boyutlarda lif üretimi için etkili bir yöntem olduğunu kanıtlamıştır.

Sonuç olarak; bu çalışmada geliştirilen santrifüj eğirme sistemi, yüksek voltaj ihtiyacını ortadan kaldırması ve ölçeklenebilir üretim imkânı sunmasıyla, nanolif teknolojisi için güvenli ve verimli bir platform olarak öne çıkmaktadır. Sistemin PVA yanı sıra jelatin gibi farklı polimerlerle de çalışabildiği yapılan çalışmalarla gösterilmiştir. Elde edilen bulgular bu tekniğin, doku iskelesi üretimi, ilaç salım sistemleri ve filtrasyon membranları gibi ileri teknoloji uygulamalarda kullanılmak üzere nanolif üretmek için elektro-eğirmeye alternatif olduğunu göstermektedir. İleriki çalışmalar farklı polimer sistemleri ve farklı nozullu tasarımlarla üretim verimliliğinin ve nanolif özelliklerinin daha da iyileştirilmesi üzerine odaklanacaktır.

4. MİKRO ÇEKME TESTİ TASARIMI VE İMALATI

İnce filmler, membranlar ve nano/mikro ölçekli yapılar gibi narin ve düşük kalınlıklı malzemelerin mekanik özelliklerinin karakterizasyonunda standart makro ölçekli test yöntemleri genellikle zor ve yetersiz kalmaktadır. Numunelerin tutulması sırasında oluşabilecek hasarlar ve yüksek çözünürlüklü kuvvet ve yer değiştirme ölçümlerine duyulan ihtiyaç, bu tür malzemelerin mekanik davranışlarını incelemek için özel olarak tasarlanmış test düzeneklerinin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Mikro çekme testi cihazı çeşitli ince ve narin malzemelerin tek eksenli çekme testlerini gerçekleştirmek amacıyla tasarlanmış ve imal edilmiştir.

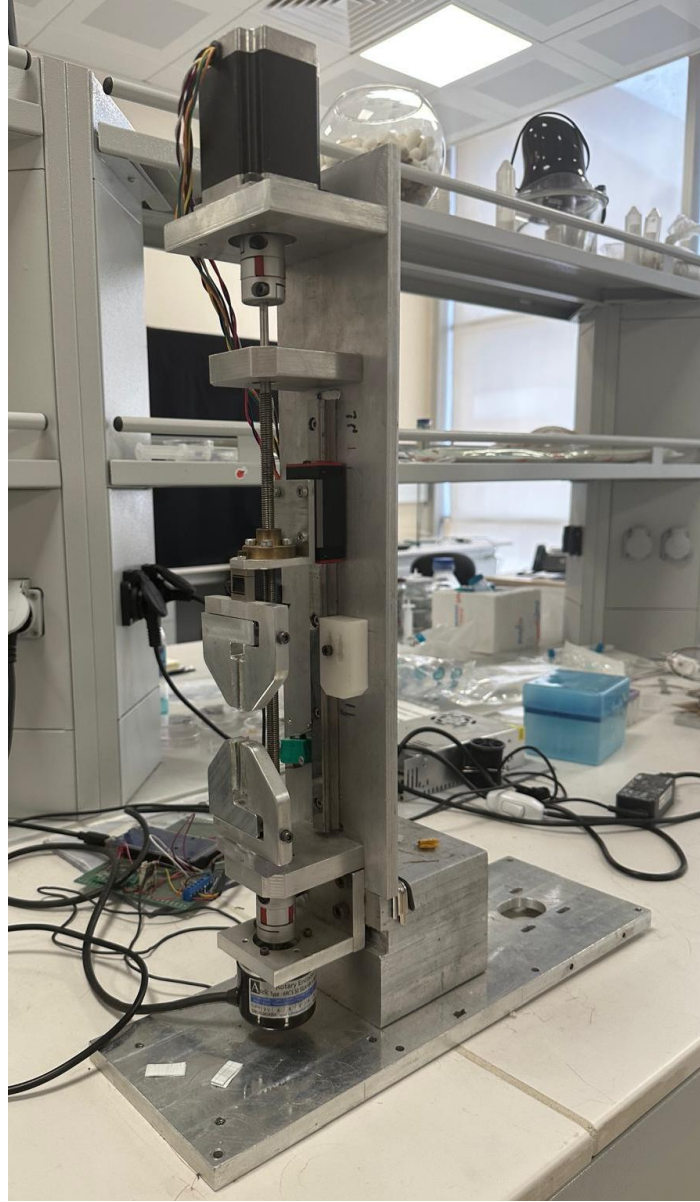


Şekil 4-1 Mikro Çekme Test Cihazının Şematik Gösterimi

4.1. Metot

4.1.1. Cihaz Tasarımı ve İmalatı

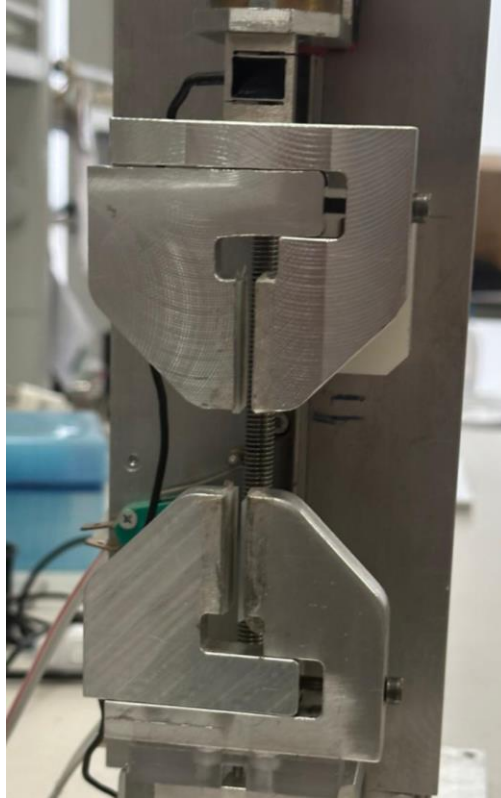
Mikro çekme test cihazının tasarımı ince filmler, membranlar ve nano/mikro ölçekli yapılar gibi narin ve düşük kalınlıklı malzemelerin hassas yapısına uygun olarak yüksek hassasiyet, kararlılık ve kullanım kolaylığı prensipleri göz önünde bulundurularak yapılmıştır. Cihaz temel olarak dört ana bileşenden oluşmaktadır: hassas yük uygulama ve ölçüm sistemi, tutucu, yer değiştirim ölçüm sistemi ve veri toplama ve kontrol sistemi. Tasarım sürecinde CAD yazılımları kullanılarak 3 boyutlu modelleme yapılmıştır.



Şekil 4-2 Mikro Çekme Testi

Hassas yük uygulama sistemi, lineer ray üzerine monte lineer araba ile oluşturulan tek yönlü lineer eksene entegre edilmiş step motor kullanılarak 0,73-7,04 mm/dakika aralığında çok düşük hızlarda hareket sağlayacak şekilde tasarlanmıştır. Step motor 12,6 W tork kapasiteli ve 1,8° adım acısı ile 1,25 mm ilerleme adımı olan vidalı mil vasıtasıyla sistemi tahrik etmiştir. Step motor 1 turu 26500 uyarımda tamamlayacak şekilde sürülmektedir. Bu konfigürasyon 0,00625 mm gibi yüksek adım çözünürlüğü sağlayarak narin numunelerin kontrollü gerilmesini mümkün kılmıştır. Uygulanan kuvvet 10 N maksimum kapasiteli ve ± 0.001 N hassasiyetindeki mini S-tipi yük hücresi ile ölçülmektedir. Yük hücresi

hareketli tutucuya doğrudan bağlandığı için gerçek zamanlı kuvvet ölçümü sağlamıştır. Yük hücresi seçimi; literatürdeki mikro çekme testlerinde esas alınan hassasiyet kriterleri ve teknik gereksinimler ile paralellik göstermektedir. Numunenin kenarında gerilme konsantrasyonu önlemek ve kaymasını veya kenarlardan yırtılmasını engellemek için özel tutucu tasarlanmıştır. Tutucu vida ile açılıp kapanabilen silikon yüzeyli mini pensler olarak imal edilmiştir. Tutucular arasındaki mesafe ayarlanabilir olup, ölçümlerde 30 mm olarak kullanılmıştır.



Şekil 4-3 Mikro Çekme Testi Numune Tutucu

Yer değiştirme ölçüm sistemine; gerçek numune uzamasını hassas bir şekilde belirlemek amacıyla, sabit ve hareketli çeneler arasındaki mesafe değişimini izleyen bir enkoder sensörü entegre edilmiştir. Bu sensör manyetik tipte artırılmış enkoderdir ve yüksek hassasiyetle ölçüm alabilmektedir. Sistemde 0,3 μm çözünürlükte mesafelerin değişimi ölçülebilmektedir. Enkoderin kullanımı teorik hesaplamalardaki hataları minimize ederek elastisite modülü ve uzama oranı gibi parametrelerin doğruluğunu artırmıştır.

Veri toplama ve kontrol ünitesi, bir mikrodenetleyici aracılığıyla step motorun hareketini kontrol etmektedir. Sisteme entegre edilen C# tabanlı arayüz yazılımı; yük hücresi ve yer değiştirme sensörlerinden alınan verileri eş zamanlı olarak işler. Yazılım, gerilme-uzama eğrisini otomatik olarak oluşturur ve elde edilen sayısal verileri, ileri analizler için Excel formatında dışa aktarır. Cihazın mekanik aksamaları, rijitliği yüksek olan alüminyum alaşım 7075'ten CNC tezgahında işlenerek üretilmiştir.

4.1.2. Test çalışmaları

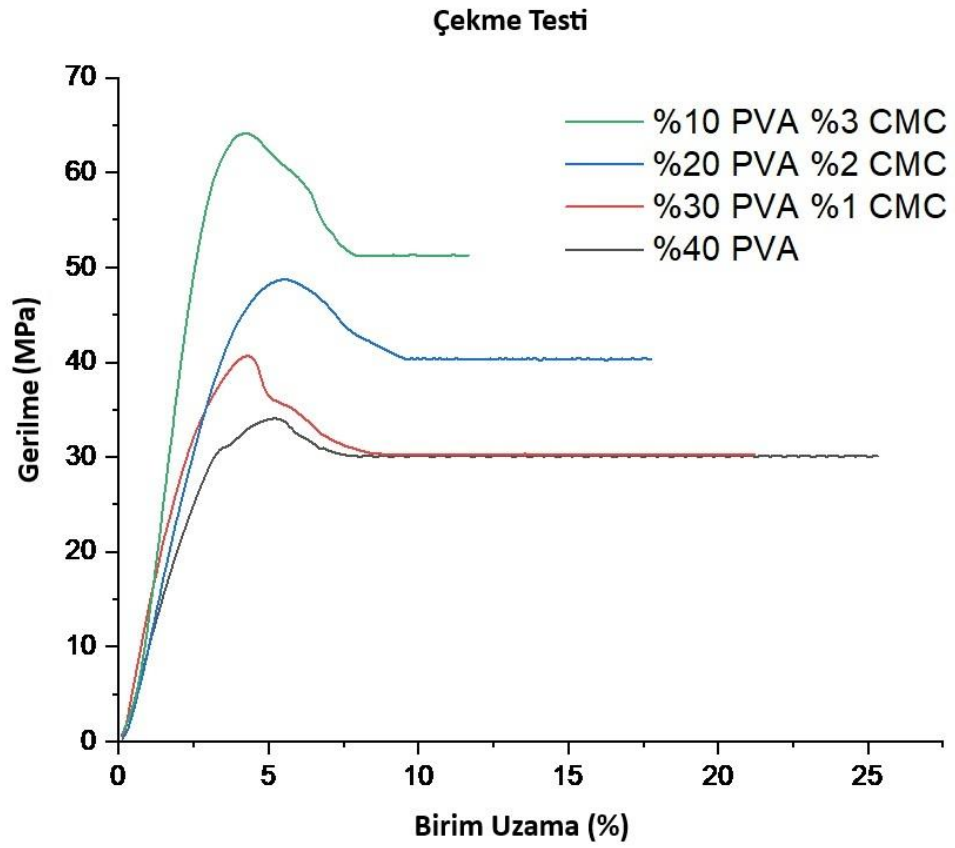
Mikro çekme test cihazının performansının değerlendirilmesi "Production and Characterization of Carboxymethyl Cellulose Crystals Reinforced Polyvinyl Alcohol Fibrillar Composite Membranes by Centrifugal Spinning"[219] isimli makale çalışmasında yapılmıştır. Makale çalışmasında %40PVA, %30PVA-%1CMC, %20PVA-%2CMC ve %10PVA-%3CMC oranlarında PVA-CMC karışımları ile kompozit filmler hazırlanmıştır. Filmler çekme testi için ortalama 50µm kalınlıkta, 10 mm genişlikte ve 30 mm uzunlukta hazırlanmıştır. Test başlamadan önce numunelere herhangi bir ön yük uygulanmadan dikkatlice tutuculara yerleştirilmiştir. Numuneler çenelere bağlandıktan sonra ilk uzunlukları dijital bir kumpas ile ölçülmüştür. Tüm testler 2,33 mm/dakika çekme hızında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Her bir numune için testler en az beş kez tekrarlanmış ve sonuçlar ortalaması alınarak raporlanmıştır.

4.2. Sonuçlar

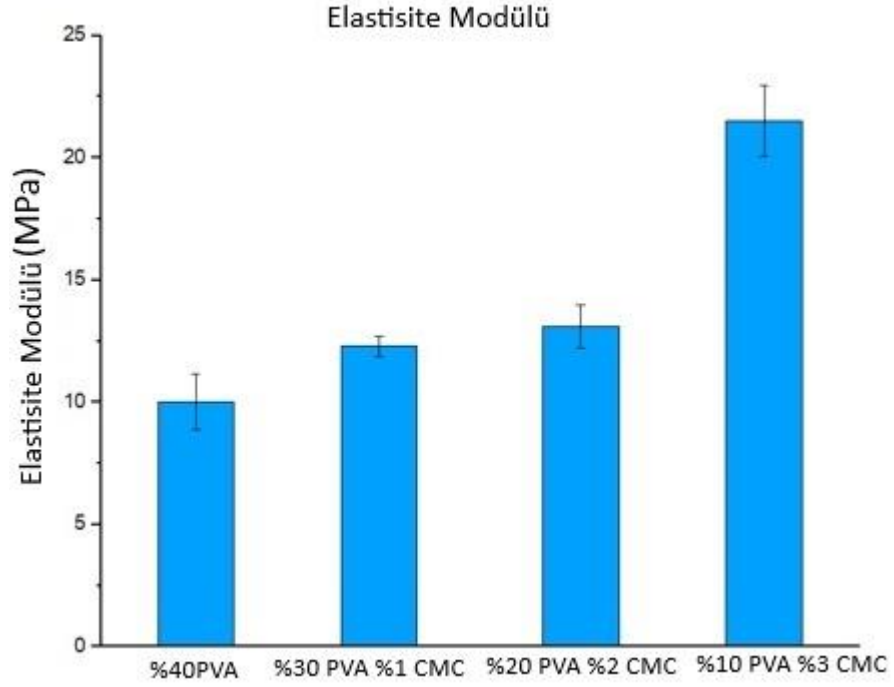
Tasarlanan ve imal edilen mikro çekme test cihazı 50 mikron kalınlıktaki biyolojik filmlerin testi için gerekli olan hassasiyet ve kararlılığı sağlamıştır. Sistem, 0,01 N çözünürlükte kuvvet ve 1 µm çözünürlükte yer değiştirme ölçümü yapabilmektedir.

Elde edilen kuvvet yer değiştirme verileri gerilme birim şekil değiştirme eğrilerine program tarafından dönüştürülmüştür. Gerilim (σ), uygulanan kuvvetin (F), numunenin ilk kesit alanına ($A = \text{genişlik} \times \text{kalınlık}$) bölünmesiyle; birim şekil değiştirme (ϵ) ise, uzamanın (ΔL), numunenin ilk ölçüm boyuna (L_0) bölünmesiyle hesaplanmaktadır.

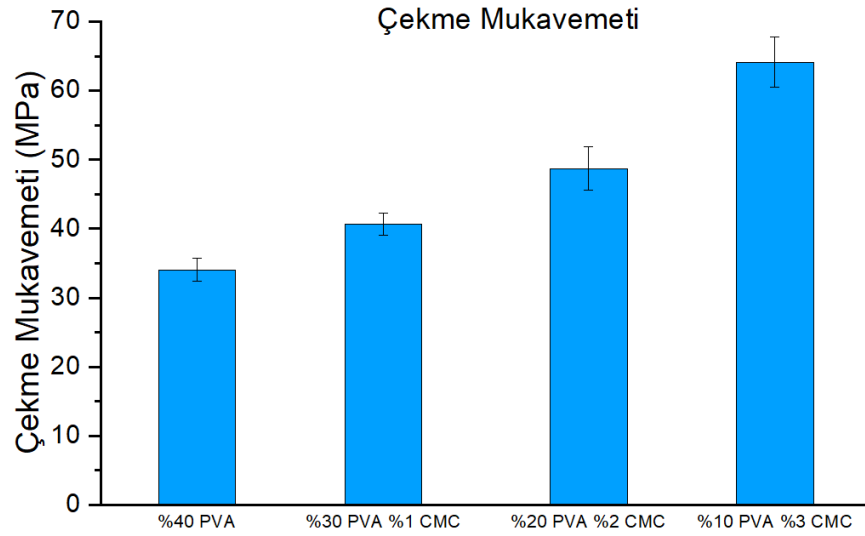
Testler sonucunda filmlere ait çekme mukavemeti, kopma uzaması ve elastisite modülü hesaplanmış ve aşağıdaki grafiklerde özetlenmiştir. Sonuçlar her bir film tipinin karakteristik mekanik davranışını açıkça ortaya koymaktadır.



Şekil 4-4 PVA-CMC filmlerinin Çekme Gerilme-Uzama Grafiği[219]



Şekil 4-5 PVA-CMC filmlerinin Elastisite modülü[219]

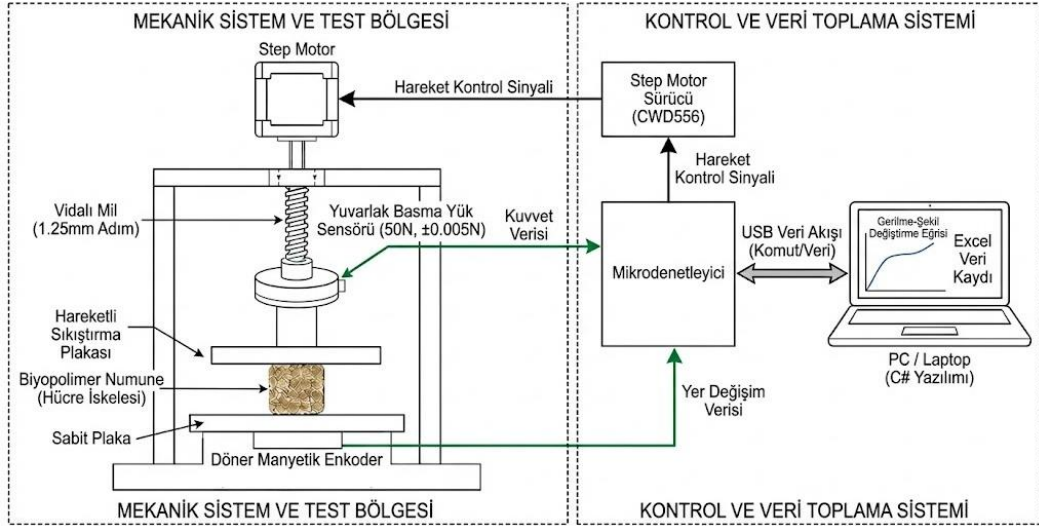


Şekil 4-6 PVA-CMC filmlerinin Çekme Mukavemeti[219]

Bu sonuçlar, tasarlanan ve üretilen mikro çekme test sisteminin mikro ölçekli malzemelerin mekanik karakterizasyonu için güvenilir ve etkili bir araç olduğunu kanıtlamıştır.

5. MİKRO BASMA TESTİ TASARIMI VE İMALATI

Biyopolimer temelli yapılar hücre iskelesi üretimi ve doku rejenerasyonu uygulamalarının yanı sıra, kontrollü ilaç salım sistemleri, hedeflenmiş tedavi yaklaşımları ve biyomedikal tanı kitleri gibi ileri biyoteknoloji alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür malzemelerin fonksiyonel performanslarının anlaşılabilmesi için mekanik özelliklerinin doğru şekilde belirlenmesi kritik öneme sahiptir. Bu nedenle, biyopolimer temelli yapıların fizyolojik ortamlarda ve hücre proliferasyonu sırasında karşılaştıkları mekanik yükler altındaki davranışlarını değerlendirmek için basma testleri vazgeçilmez bir karakterizasyon yöntemi olarak öne çıkmaktadır. Bu nedenle mikro ölçekte hassas kuvvet ve deplasman değerlerini kaydedebilen özel test sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır.

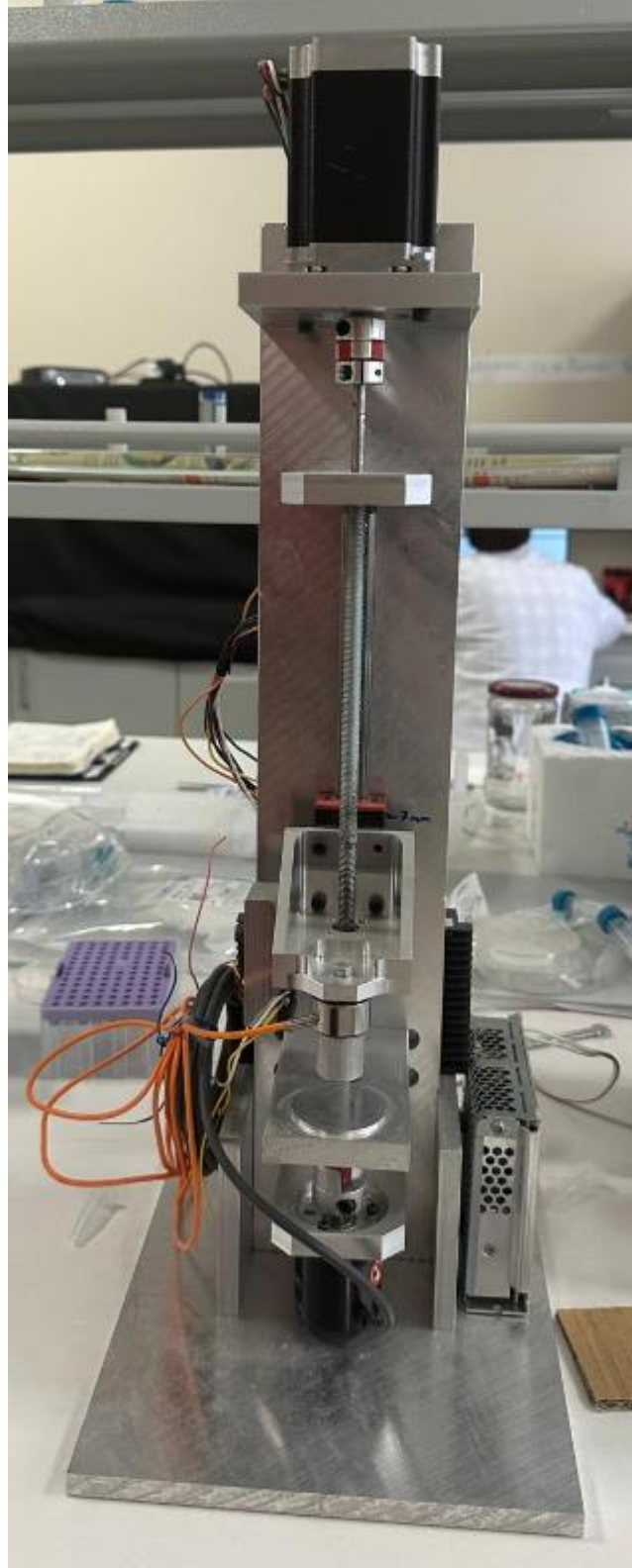


Şekil 5-1 Mikro Basma Test Cihazının Şematik Gösterimi

5.1. Metot

5.1.1. Cihaz Tasarımı ve İmalatı

Mikro basma test cihazı, gözenekli yapıların düşük mukavemetli ve yüksek sıkıştırılabilirlik özelliklerine sahip olması nedeniyle, mikro ölçekte küçük kuvvetleri ve minimal yer değiştirmeleri yüksek hassasiyetle ölçebilecek şekilde tasarlanmıştır. Cihaz dört ana bileşenden oluşmaktadır: hassas yük uygulama sistemi, kuvvet ölçüm sistemi, yer değişim ölçüm sistemi ve veri toplama ile kontrol ünitesi.



Şekil 5-2 Mikro Basma Testi

Hassas yük uygulama sistemi numunelere kontrollü ve düşük hızlarda basma kuvveti uygulamak için tasarlanmıştır. Sistem $0,48 \mu\text{m}/\text{adım}$ çözünürlüğe sahip olacak şekilde step motor ile vidalı mil mekanizmasına hareket verilmektedir.

Vidalı mil lineer kızak üzerine monte edilmiş olan sıkıştırma plakasının 1mm/dk hızında düzgün ve kontrollü bir şekilde hareket etmesini sağlamıştır. Bu düşük hız aralığı gözenekli yapıların hassas doğası göz önünde bulundurularak seçilmiştir. Böylece numunelerin ani yüklenmelerden kaynaklanan yapısal hasar riski en aza indirilmiştir. Motorun kontrolü bir mikrodenetleyici kullanılarak CWD556 step motor sürücü ile sağlanmış ve hareket parametreleri test gereksinimlerine göre ayarlanabilir şekilde yapılmıştır. Vidalı mil mekanizması 1,25 mm ilerleme adımı olacak şekilde tasarlanmıştır. Bu tasarım özellikle mikro ölçekte çalışan gözenekli yapıların elastik ve plastik deformasyonlarının doğru bir şekilde ölçülmesini sağlamaktadır.



Şekil 5-3 Basma Alanı

Kuvvet ölçüm sistemi numunelere uygulanan basma kuvvetini yüksek hassasiyetle ölçmek için tasarlanmıştır. Bu amaçla 50 N kapasiteli ve $\pm 0,005$ N hassasiyete sahip kompakt bir yük hücresi kullanılmıştır. Yük hücresi hareketli sıkıştırma plakasının hemen üzerine monte edilerek, sistemdeki sürtünme

kayıplarının veya mekanik aksamdan kaynaklanan hataların ölçüme etkisini ortadan kaldırmak için optimize edilmiştir. Yük hücresinin seçimi gözenekli yapıların düşük mukavemetli doğası 0,1-10 N aralığında kuvvetler dikkate alınarak yapılmıştır. Yük hücresi ile test sırasında uygulanan kuvvetin anlık değişimleri doğru bir şekilde kaydedilmiştir. Hücrenin kalibrasyonu standart ağırlıklar kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Yer değişim ölçüm sistemi numunenin basma testi sırasında maruz kaldığı elastik ve plastik deformasyonları hassas bir şekilde ölçmek için tasarlanmıştır. Bu sistem sabit ve hareketli plakalar arasındaki mesafenin değişimini takip eden bir manyetik enkoder sensöründen oluşmaktadır. Enkoder 12 bit çözünürlüğe ve yüksek hassasiyete sahiptir ve böylece numunenin mikro ölçekteki deformasyonlarını gerçek zamanlı olarak kaydedilmesine olanak sağlamıştır.

Veri toplama ve kontrol ünitesi cihazın tüm bileşenlerini kontrol etmek ve test verilerini dijital ortama aktarmak için tasarlanmıştır. Bu ünite bir mikrodenetleyici ve C# ile geliştirilmiş bir bilgisayar yazılımından oluşmaktadır. Mikrodenetleyici step motorun hareketini kontrol ederken yük hücresi ve yer değiştirim sensöründen gelen verileri anlık olarak toplayıp ve bilgisayar yazılımına aktarmıştır. Yazılım test parametrelerinin ayarlanmasını sağlamış ve verileri Excel formatında kaydetmiştir. Yazılım ayrıca gerilme şekil değiştirme eğrileri oluşturarak test sonuçlarının görselleştirmiştir. Bu grafikler numunenin elastik modülünü, maksimum basma dayanımını ve enerji sönümleme kapasitesini analiz etmek için kullanılmıştır.

5.1.2. Test çalışmaları

Mikro basma test cihazının performansının değerlendirilmesi “Development and Characterization of Crosslinked Collagen Biomaterial Inks for 3D Bioprinting Applications”[220] isimli makale çalışmasında yapılmıştır. Basma testinde çapraz bağlı olmayan kollajen iskele, genipin çapraz bağlı kollajen iskele ve riboflavin çapraz bağlı kollajen iskele numuneleri kullanılmıştır. Numuneler 8 mm çapında ve 5 mm kalınlığında silindirik formda hazırlanmıştır. Numunelerin ilk yükseklikleri dijital bir kumpas ile ölçülmüştür.

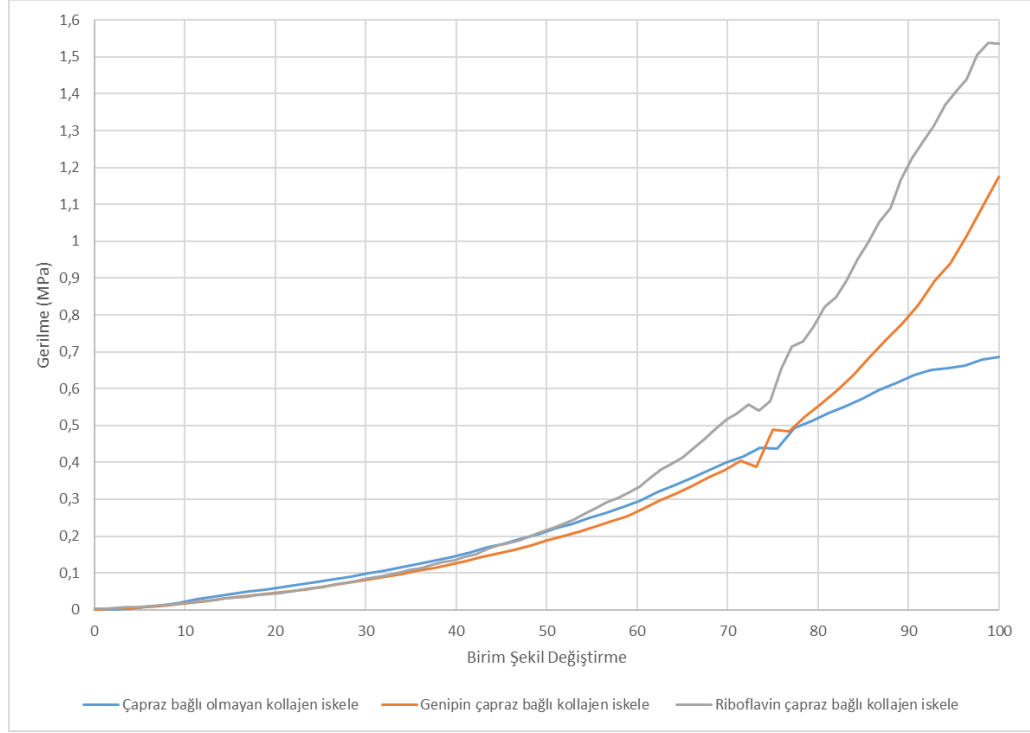
Numuneler alt sabit plakanın tam merkezine yerleştirilmiştir. Üst plaka numune yüzeyine yaklaşıp kadar indirilmiş ve ardından temas noktası başlangıç noktası olarak kabul edilmiştir. Tüm testler 1 mm/dakika gibi bir deformasyon hızında oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Testler numune yüksekliğinin %80'i oranında bir sıkıştırma veya numunenin tamamen katılaştığı noktaya kadar devam ettirilmiştir. Her bir numune tipi için testler en az beş kez tekrarlanmış ve sonuçların ortalaması alınmıştır.

5.2. Sonuçlar

Tasarlanan mikro basma test düzeneği numunelerin sıkıştırılması sırasında ortaya çıkan düşük kuvvetleri ve küçük boyut değişimlerini ölçebilmiştir.

Elde edilen kuvvet-yer değiştirme verileri gerilim-birim şekil değiştirme eğrilerine yapılan program tarafından dönüştürülmüştür. Burada gerilme (σ), uygulanan kuvvetin (F) numunenin ilk kesit alanına (A) bölünmesiyle; birim şekil değiştirim (ϵ) ise, plakaların yaklaşma miktarının (ΔH), numunenin ilk yüksekliğine (H_0) bölünmesiyle hesaplanmıştır.

Kollajen iskele numunelerin basma altındaki davranışları tipik gözenekli malzeme eğrisi sergilemiştir: ilk doğrusal elastik bölge, ardından plato bölgesi ve son olarak yoğunlaşma bölgesi.



Şekil 5-4 Kollajen iskelelerinin basma testi gerilme-birim şekil değişirme eğrileri[220]

Numune Tipi	Maksimum Basma Dayanımı
Çapraz bağlı olmayan kollajen iskele	0.66 ± 0.03 MPa
Genipin çapraz bağlı kollajen iskele	1.19 ± 0.12 MPa
Riboflavin çapraz bağlı kollajen iskele	1.5 ± 0.08 MPa

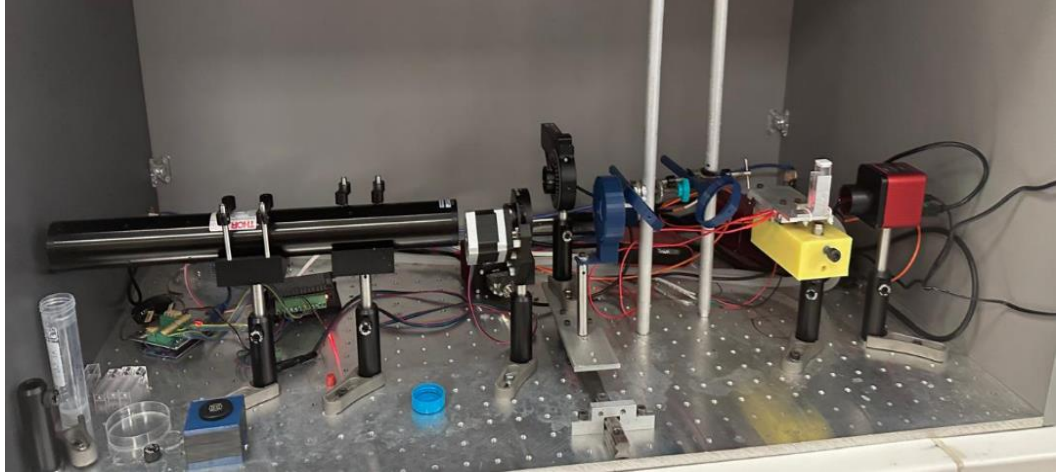
Riboflavin çapraz bağlı kollajen iskele en iyi mekanik özelliklere sahip çıkmıştır. Çapraz bağlamanın mekanik özelliklere olumlu yönde etkilediği görülmüştür. Gözeneklerden dolayı oluşan plato bölgeleri 3 numunede de tespit edilebilmiştir.

Bu sonuçlar, geliştirilen mikro basma test sisteminin, gözenekli yapıların basma altındaki mekanik performansını karakterize etmek için uygun ve güvenilir bir yöntem olduğunu doğrulamaktadır.

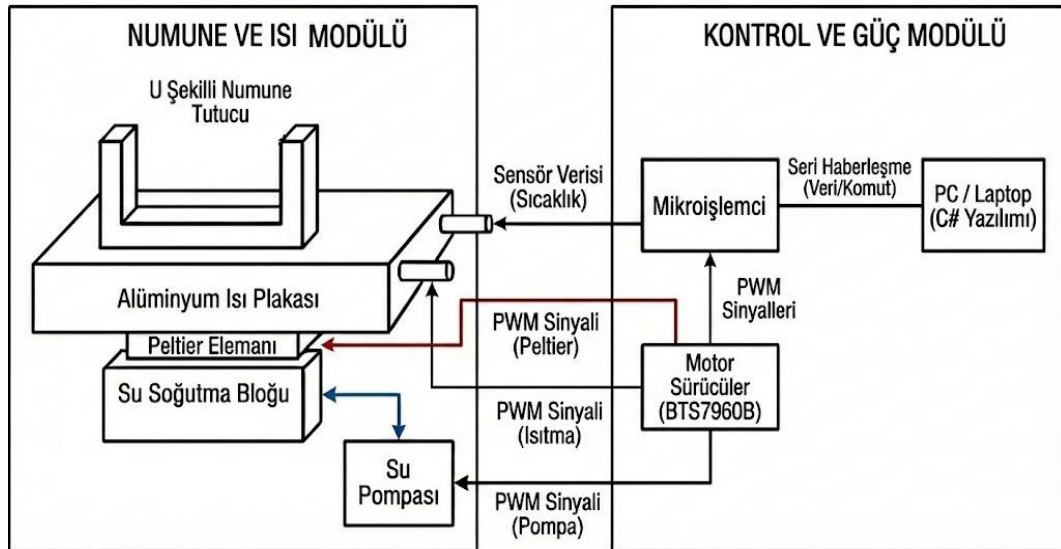
6. MUELLER MATRİS POLİMETRİ İÇİN SICAKLIK KONTROL SİSTEMİ

Mueller matris polarimetri bir malzemenin optik özelliklerini kapsamlı bir şekilde karakterize edebilen ileri düzey bir tekniktir. Özellikle biyopolimer tabanlı

malzemelerin optik özellikleri ortam sıcaklığındaki değişimlere karşı yüksek hassasiyet göstermektedir. Malzemenin termo-optik davranışlarını sistematik olarak incelemek amacıyla numune sıcaklığının hassas bir şekilde kontrol edilebildiği bir entegre sistemin geliştirilmesi zorunlu bir gerekliliktir.



Şekil 6-1 Mueller Matris Polarimetri Sistemi



Şekil 6-2 Mueller Matris Polimetri için Sıcaklık Kontrol Sistemi Şematik Gösterimi

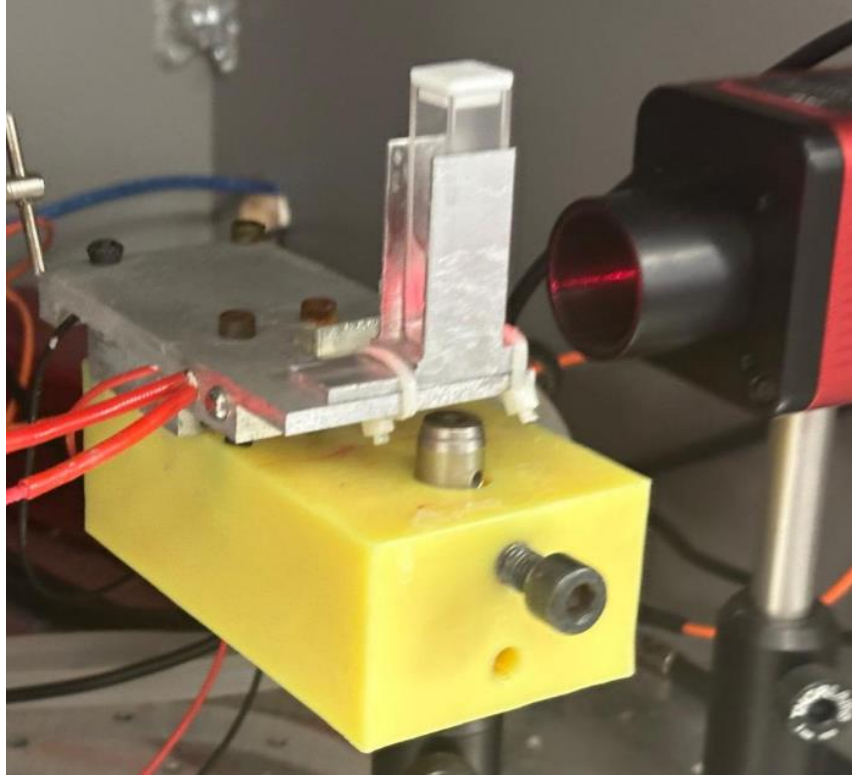
6.1. Metot

6.1.1. Cihaz Tasarımı ve İmalatı

Sıcaklık kontrol sistemi mueller matris polarimetri ölçüm platformuna sorunsuz bir şekilde entegre olabilecek modüler bir yapıda tasarlanmıştır. Sistem üç temel alt bileşenden oluşmaktadır: ısıtma ve soğutma ünitesi, kontrol ünitesi ve numune tutucu. Bu bileşenlerin tasarımı yüksek termal iletkenlik, sıcaklık

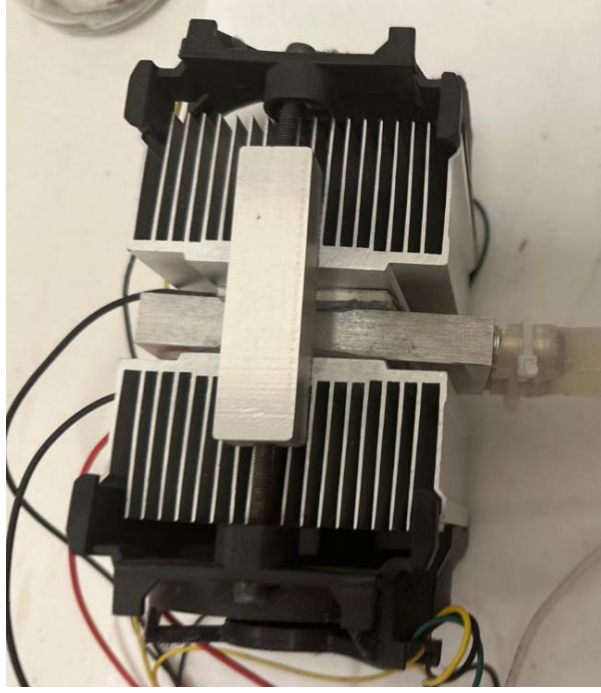
regölasyonu ve optik ölçümlerin bozulmasını önleme kriterleri göz önünde bulundurularak gerçekleştirilmiştir.

Isıtma ve soğutma ünitesi numunenin termal ortamını kontrol etmek için geliştirilmiştir. Bu ünitenin temel unsuru numune tutucunun monte edildiği ısı iletme plakasıdır. Plaka yüksek termal iletkenlik ve mekanik dayanıklılık özellikleri nedeniyle 6061 alüminyum alaşımından imal edilmiştir. Bu malzeme ısı transferini maksimize ederken, düşük ağırlık ve korozyon direnci sağlamaktadır. Üniteye soğutma elemanı olarak peltier ve ısıtma elemanı olarak da fişek tipi ısıtıcı kullanılmıştır. Peltier elemanının soğuk yüzeyi ısı iletme plakasına termal macun kullanılarak monte edilmiştir. Bu montaj termal arayüz direncini minimize ederek enerji transfer verimliliğini artırmaktadır. Peltier elemanının sıcak yüzeyine ise sıvı soğutma bloğu bağlanmıştır. Bu blok alüminyumdan üretilmiş olup, soğutma işlemi sırasında oluşan atık ısıyı etkili bir şekilde uzaklaştırmak için kullanılmıştır. Soğutma bloğunda dolaşan soğutma suyu ayrı bir peltier tarafından soğutulmakta ve bu ikinci peltier elemanının sıcak yüzeyinde oluşan atık ısı soğutucu fan ile uzaklaştırılmaktadır. Soğutma suyunun sirkülasyonu 24V DC beslemeli bir su pompası ile sağlanmıştır. Numune tutucunun ve soğutma suyunun sıcaklıklarını izlemek amacıyla DS18B20 tipi dijital sıcaklık sensörleri entegre edilmiştir. Bu sensörler -55°C ila +125°C aralığında çalışma kapasitesine sahiptirler. Bu sayede gerçek zamanlı termal geri bildirim sağlanmıştır. Isı kayıplarını önlemek ve sistem verimliliğini artırmak için ısı iletme plakası kestamit malzemeden üretilmiş bir yalıtım parçası ile sisteme bağlanmıştır. Kestamit düşük termal iletkenlik ve yüksek mekanik dayanıklılık özellikleri nedeniyle seçilmiştir. İmalat süreci CNC freze makineleri ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6-3 Mueller Matris Polarimetri Isıtma- Soğutma Ünitesi ve Numune Tutucu

Kontrol ve güç ünitesi sistemin regülasyonunu yönetmek amacıyla tasarlanmıştır. Numunenin doğrudan sıcaklık ölçümü kontaminasyon riski nedeniyle tercih edilmemiş olup, bunun yerine numune tutucunun sıcaklığı baz alınarak dolaylı bir kontrol stratejisi benimsenmiştir. Üniteye peltier elemanları, ısıtıcı rezistanslar ve su pompası Darbe Genişlik Modülasyonu (PWM) tekniği kullanılarak BTS7960B tipi yüksek akım motor sürücü modülleri ile kontrol edilmektedir. BTS7960B yüksek güç kapasitesi ve düşük ısı üretimi özellikleri ile seçilmiş olup, PWM sinyalleri aracılığıyla bileşenlerin güç seviyelerini hassas bir şekilde ayarlamıştır. Sistem C# programlama dili ile geliştirilmiş kullanıcı arayüzü yazılımı üzerinden yönetilmiştir. Tüm aktüatörlerin ve sensörlerin koordinasyonu bir mikroişlemci tarafından gerçekleştirilmekte olup, bu işlemci bilgisayar ile seri iletişim yoluyla haberleşmektedir. Sistem 4°C ile 55°C arasında güvenilir bir şekilde çalışmıştır.



Şekil 6-4 İkinci Peltier Elemanı

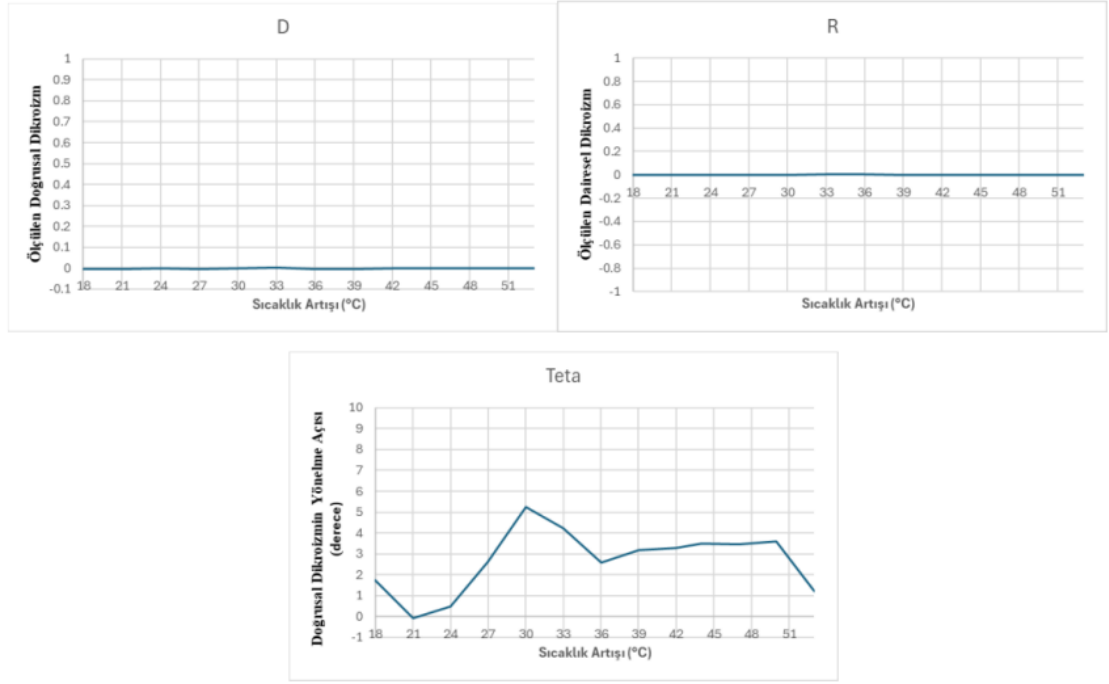
Numune tutucu optik ölçümlerin engellenmeden gerçekleştirilmesini sağlamak amacıyla özel olarak tasarlanmıştır. Yüksek termal iletkenlik ve düşük optik absorpsiyon özellikleri nedeniyle 6061 alüminyum alaşımından CNC freze yöntemiyle üretilmiştir. Numune kuvars spektrofotometre küvetinde sıvı formda tutulmakta olup, tutucu tasarımı ışığın geçiş yolunun bozulmaması için “U” şeklinde bir geometri benimsenmiştir. Bu konfigürasyon küvetin iki yan yüzeyine homojen termal temas sağlayarak, numunenin eşit sıcaklık dağılımını sağlamayı amaçlamıştır. Tutucunun boyutları standart kuvars küvetlere uyumlu olacak şekilde optimize edilmiştir. Tasarım süreci CAD yazılımları kullanılarak gerçekleştirilmiş ve prototip üretimi hassas işleme teknikleri ile gerçekleştirilmiştir.

6.1.2. Test çalışmaları

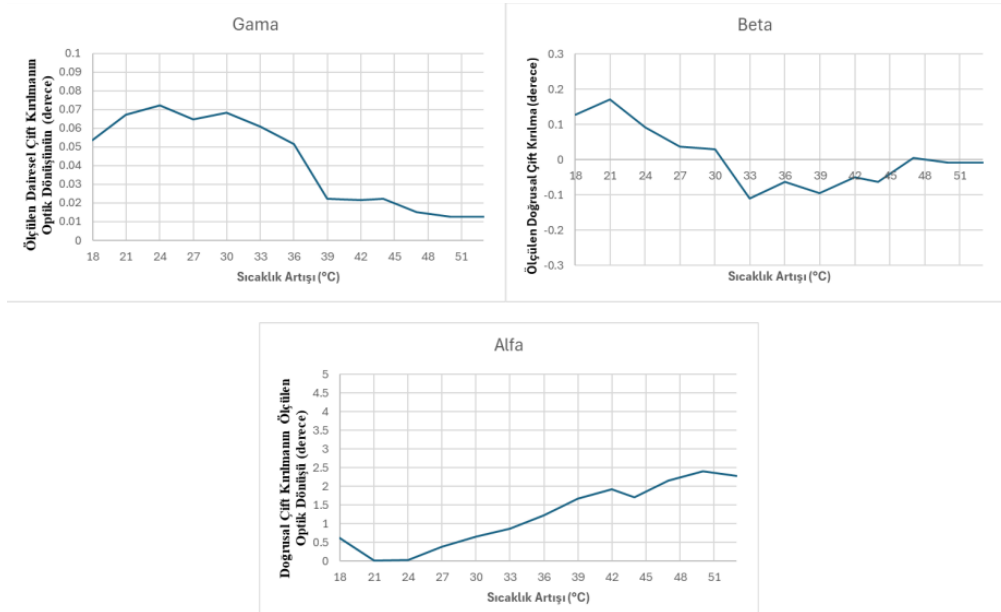
Mueller matris polarimetri ölçümlerinde sıcaklık kontrol sisteminin performansını değerlendirmesi “Ekstrakte Edilen Doğal Atıklardan Biyoink Hazırlanması ve Mueller Polarimetri Yardımıyla Karakterizasyonu”[221] isimli yüksek lisans tez çalışmasında yapılmıştır. Bu çalışmada kolajenin sıcaklıkla yapısal değişimi mueller matris polarimetri ile analiz edilmiştir.

Numune hazırlığı için toz halindeki kollajen 0,05 M asetik asit içerisinde %0,2 konsantrasyonda buz içerisinde çözdürülerek kuvars küvete koyulmuştur. Numunelerden 17°C'den başlayarak 50°C'ye kadar 3°C aralıklarla mueller matris polarimetri ölçümü yapılmıştır[221].

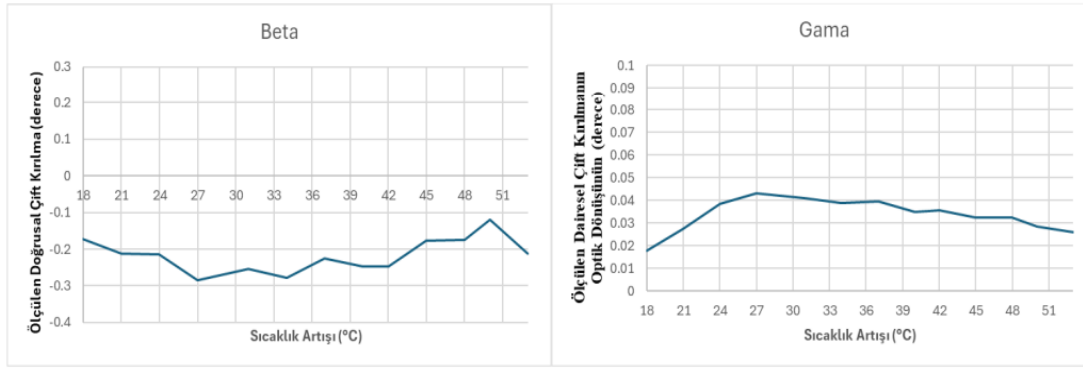
Yapılan çalışma sonucu elde edilen sonuçlar:



Şekil 6-5 Kollajenin sıcaklığa bağlı dikroizm optik parametre sonuçları[221]



Şekil 6-6 Kollajenin sıcaklığa bağlı çift kırılma optik parametre sonuçları[221]



Şekil 6-7 Kollajen ısıtıldıktan sonra tekrar sıcaklığa bağlı olarak optik parametre[221]

6.2. Sonuçlar

Tasarlanan ve imal edilen sıcaklık kontrol sistemi tasarım hedeflerine büyük ölçüde ulaşmıştır. Sistem 4°C ile 55°C arasında çalışabilmektedir. Kolajenin sıcaklığa bağlı yapısının değişmesi sonucu özellikle doğrusal çift kırılma ve dairesel çift kırılma değerleri 30° civarında değişmeye başlamıştır. Bu sayede kolajen ile yapılan çalışmada yapının optik özelliklerinin sıcaklığa bağlı olarak değiştiği net bir şekilde görülmüştür.

7. Karboksimetil Selüloz (CMC) Takviyeli Polivinil Alkol (PVA) Lifli Kompozit Membranlar: Santrifüjlü İplik Eğirme ve Karakterizasyon ile Üretim

Nanolifler esneklik, yüksek yüzey alanı, üstün mekanik özellikler ve karmaşık gözenek yapısı gibi özellikleri nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Elektro eğirme, yaygın olarak kullanılan bir nanolif üretim tekniği olmasına rağmen, düşük üretim hızı ve yüksek voltaj gereksinimi gibi dezavantajlara sahiptir. Santrifüj ile döndürme tekniği ise yüksek üretim hızı, büyük ölçekli üretim kapasitesi ve yüksek voltaj gerektirmemesi gibi avantajları nedeniyle umut verici bir alternatiftir.

Organik kaynaklardan elde edilen malzemelerin önem kazanması nedeniyle, bir polisakkarit türevi olan Karboksimetil Selüloz (CMC) ve Polivinil Alkol (PVA) karışımları kullanılarak santrifüj eğirme yöntemiyle nanolif üretilmiştir. Farklı CMC/PVA karışım oranlarının nanolif özelliklerine etkisi araştırılmıştır.

7.1. Metot

7.1.1. Biyolanolif Üretimi

Nanolif üretim amacıyla PVA – CMC çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltilerde kullanılan CMC ve PVA teknik sınıf olup, nanolif üretimine uygun kimyasal saflıkta seçilmiştir. Çözücü olarak iyonize saf su kullanılmıştır. CMC ve PVA' nın farklı ağırlık yüzdelere sahip çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltiler nanolif üretiminde CMC' nin takviye malzemesi olarak etkisini incelemek amacıyla aşağıdaki konsantrasyonlarda tasarlanmıştır.

%40 PVA

%30 PVA – %1 CMC

%20 PVA – %2 CMC

%10 PVA – %3 CMC

%4 CMC

CMC ve PVA belirlenen ağırlık yüzdelere göre saf suya aynı anda eklenmiştir. Çözelti bir mekanik karıştırıcı kullanılarak 2000 rpm hızda 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra, çözelti etüvde 60°C sıcaklıkta 12 saat boyunca bekletilmiştir. Bekletme süresinin ardından, çözelti tekrar mekanik karıştırıcı ile 1000 rpm hızda 1 saat daha karıştırılmıştır. Çözelti bir kez daha 60°C sıcaklıkta etüvde 12 saat bekletilmiştir. Bu karıştırma ve bekletme döngüsü toplamda üç kez tekrarlanmıştır.

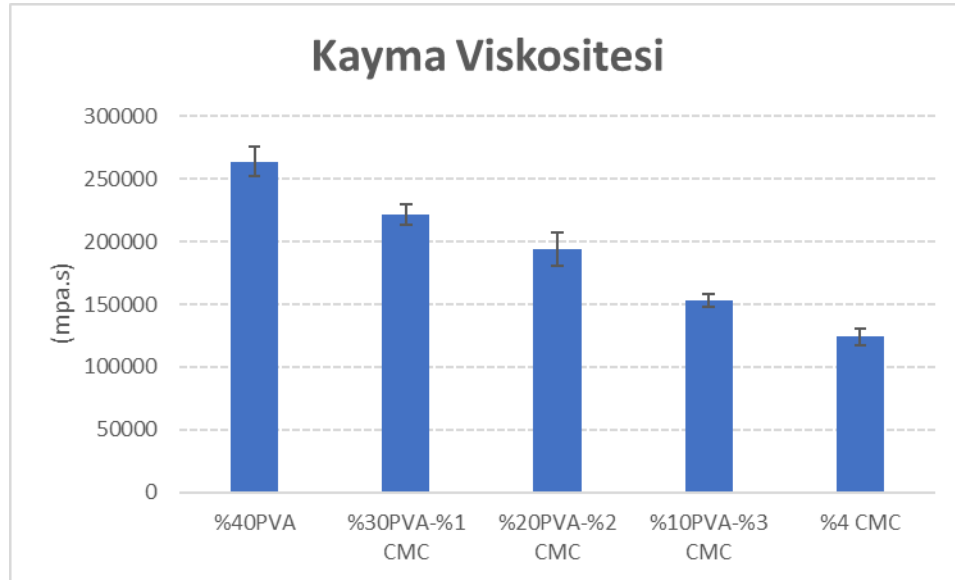
Nanolif üretimi bu tez çalışmasında tasarlanmış ve üretilmiş santrifüj eğirme cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Nanolif üretimi esnasında 12 cm çapında ve sekiz nozul çıkışına sahip eğirme başlığı kullanılmıştır. Eğirme başlığının yaklaşık 20 cm yukarısına, 3000 rpm hızda dönen bir toplayıcı modül kullanılmıştır. Toplayıcı modüle nanoliflerin yüzeyde birikmesini kolaylaştırmak için bir vakum sistemi eklenmiştir. Bu sistem, nanoliflerin toplayıcı yüzeyine homojen bir şekilde yerleşmesini sağlamıştır. Eğirme başlığı 11.500 rpm hızda döndürülmüştür. Eğirme başlığındaki nozulların çapı 0,2 mm olarak seçilmiştir. CMC takviyeli PVA

nanolifler yukarıda belirtilen farklı CMC/PVA konsantrasyonlarında santrifüj eğirme yöntemiyle üretilmiştir.

7.1.2. Kayma Viskozitesi

Hazırlanan çözeltilerin kayma viskozitesi analog döner viskozimetre kullanılarak karakterize edilmiştir.

Nanolif üretiminde çözeltilerin reolojik özellikleri, lif oluşum sürecini doğrudan etkileyen kritik bir faktördür. Kayma viskozitesi ölçümleri %40 PVA çözeltisinde en yüksek değeri olan 264.000 mPa.s olarak kaydedilmiş, en düşük değeri ise %4 CMC çözeltisinde 124.000 mPa.s olarak ölçülmüştür. Sonuçlar PVA oranının artmasıyla kayma gerilmesinde belirgin bir artış olduğunu ortaya koymuştur. Bu artış çözeltinin viskozitesinin yükselmesiyle ilişkilendirilmiş ve nanolif oluşumunu olumlu yönde etkileyen bir faktör olarak değerlendirilmiştir. Daha yüksek kayma viskozitesi santrifüj eğirme sürecinde çözeltinin nozullardan daha düzgün ve kontrollü bir şekilde atılmasını sağlayarak, nanoliflerin morfolojik homojenliğini ve üretim verimliliğini artırmıştır.



Şekil 7-1 Kayma Viskozitesi Test Sonuçları

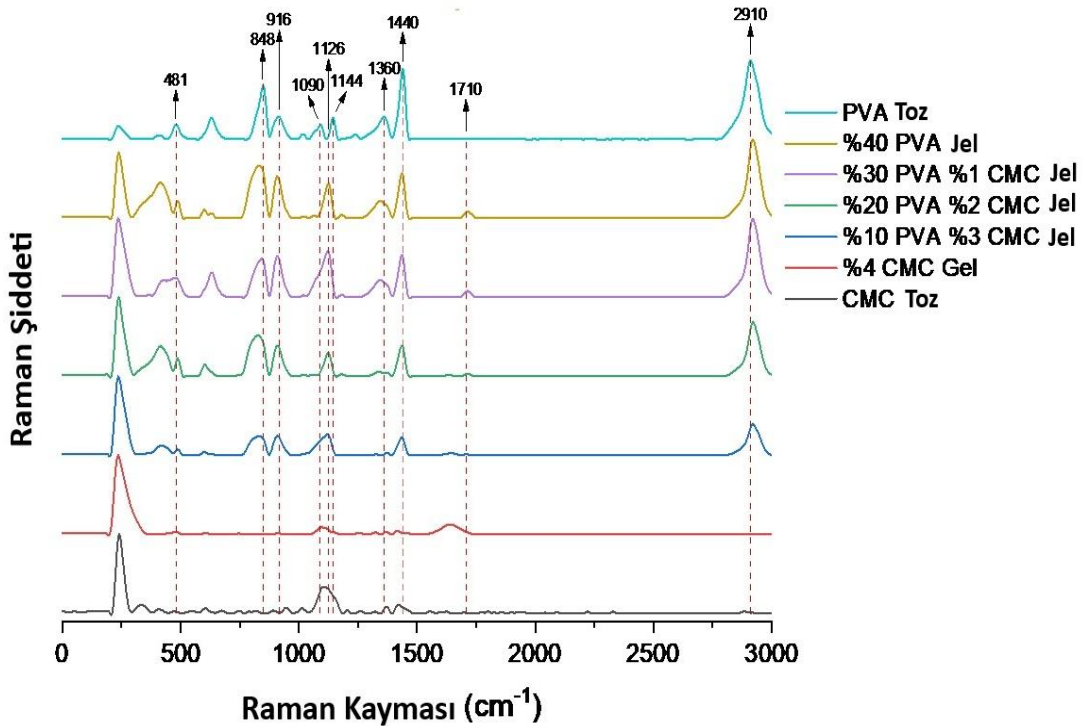
7.1.3. Raman Spektroskopisi, SERS ve FTIR

Raman geri saçılım spektroskopisi analizleri numunelerin kimyasal yapısını ve moleküler özelliklerini karakterize etmek amacıyla yüksek hassasiyetli bir sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sistemde 400 mW gücünde ve 785 nm dalga boyuna sahip bir lazer kaynağı bulunmaktadır. Geri saçılan ışığın toplanması için yüksek performanslı bir ayna kullanılmış ve elastik saçılan ışığın spektrometreye ulaşmasını engellemek amacıyla bir optik filtre entegre edilmiştir. Spektral verilerin kaydedilmesi yüksek çözünürlüklü QEPro marka spektrometre ile sağlanmıştır. Işığın numuneye iletilmesi ve geri saçılan ışığın toplanması için ise bir lif optik sistem kullanılmıştır. Bu sistem hem çözelti hem de toz formundaki numunelerin analizine olanak tanımış ve ölçüm hassasiyetini artırmıştır.

Sistem Raman spektroskopisi ve SERS analizlerinin doğruluğunu ve tekrarlanabilirliğini sağlamak amacıyla standardize edilmiştir. Raman ölçümleri 785 nm dalga boyundaki lazer kullanılarak 200–3000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gerçekleştirilmiştir. SERS analizleri için cam lamalar 40 μm kalınlığında altın kaplama ile modifiye edilmiştir. Numuneler bu altın kaplı cam lamaların üzerine yerleştirilmiş ve altın yüzeyin plazmonik etkisiyle sinyal güçlendirmesi sağlanmıştır. Ölçümler hem lif formundaki nanolif membranlardan hem de toz formundaki numunelerden alınmıştır. Tüm ölçümler, çevresel gürültüyü en aza indirmek için laboratuvar koşullarında (25°C sıcaklık ve %50 bağıl nem) gerçekleştirilmiştir.

Raman spektroskopisi ölçümleri saf ve CMC takviyeli PVA kompozit numunelerin kimyasal yapılarını ve moleküler etkileşimlerini karakterize etmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Şekil 7-2 bu numunelerin Raman kaymalarını detaylı bir şekilde göstermektedir. Saf PVA'ya ait 2910 cm^{-1} 'de gözlenen CH gerilme titreşim bandının şiddeti, CMC ilavesiyle belirgin bir şekilde azalmıştır. Benzer şekilde saf PVA çözeltisinin Raman spektrumunda 1710 cm^{-1} 'de zayıf bir şekilde görülen asetat karbonil grubunun gerilme titreşim bandı, CMC ile karıştırıldığında daha düşük bir pik şiddeti sergilemiştir. Ayrıca saf PVA'da 1440 ve 1360 cm^{-1} 'de tespit edilen CH ve OH eğilme ile CH_2 sallanma bantları, CMC ilavesiyle sırasıyla

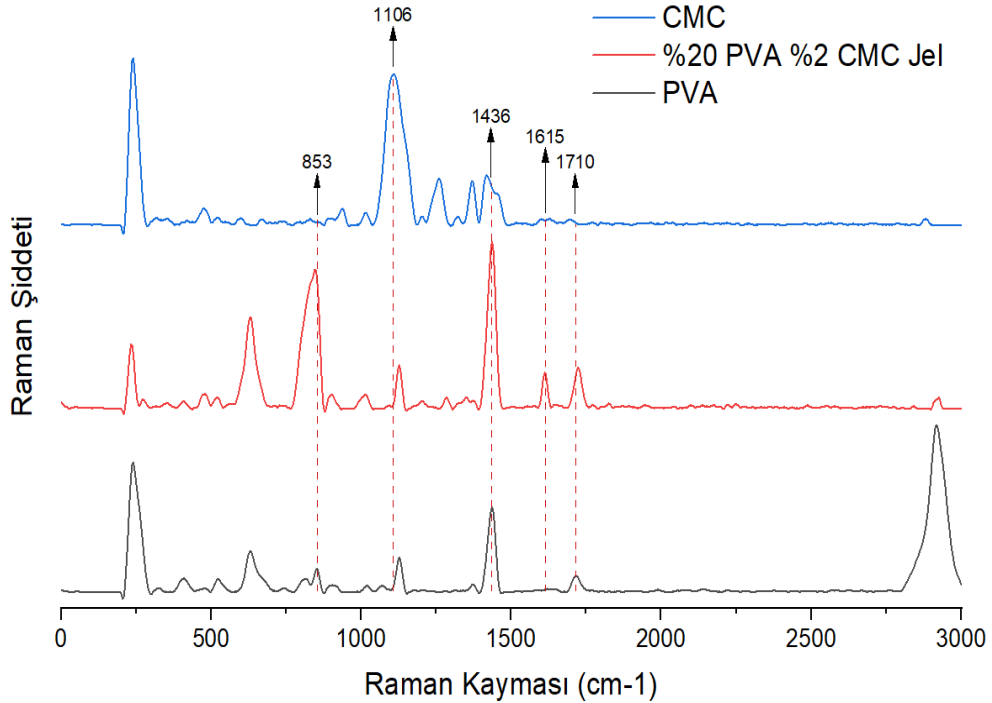
1437 ve 1324 cm^{-1} 'ye ötelenmiş ve şiddetlerinde azalma gözlemlenmiştir. Saf PVA spektrumunda 1144 ve 1090 cm^{-1} 'de gözlenen karakteristik bantlar; sırasıyla C-C gerilme titreşimlerine ve O-H eğilmesi ile eşleşen C-O gerilme titreşimlerine atfedilmektedir [222,223]. Bu bantlar %40'lık sulu PVA karışımında örtüşerek 1126 cm^{-1} 'de tek bir pik olarak gözlenmiş, CMC ilavesiyle ise 1120 cm^{-1} 'ye ötelenmiştir. Katı haldeki saf PVA'nın Raman spektrumunda 916 ve 848 cm^{-1} frekanslarında ayırt edilen karakteristik C-C gerilme titreşim bantları; yapıya CMC ilave edilmesiyle birlikte sırasıyla 910 ve 827 cm^{-1} değerlerine ötelenmiştir[222,223]. Ayrıca C-O eğilme ve düzlem dışı C-H eğilme titreşimlerine atfedilen 481 cm^{-1} 'deki Raman pikinin, kompozit numunelerde şiddetinin azaldığı tespit edilmiştir. Bu bulgular CMC'nin PVA ile kurduğu moleküler etkileşimlerin kompozit malzemelerin kimyasal yapısında ve titreşim modlarında belirgin değişikliklere yol açtığını göstermektedir.



Şekil 7-2 Saf PVA, saf CMC ve farklı oranlardaki karışımlarının Raman spektrumları.
CMC: Karboksimetil Selüloz, PVA: Polivinil Alkol

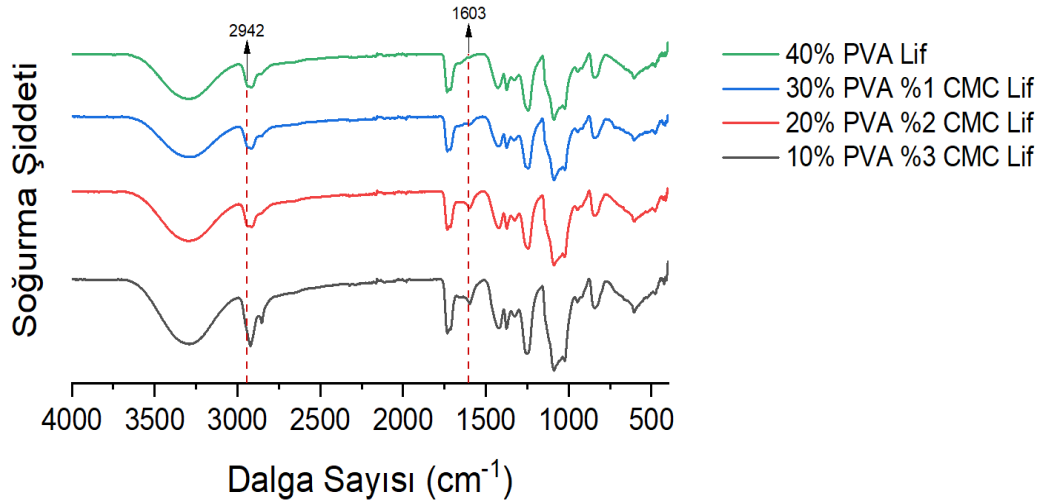
Yüzey-Güçlendirilmiş Raman Saçılımı (SERS) ölçümleri saf PVA, saf CMC ve %20 PVA- %2 CMC karışımının kimyasal yapılarını ve moleküler etkileşimlerini

incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Şekil 7-3' de bu numunelerin SERS sonuçlarını detaylı bir şekilde görülmektedir. Katı PVA'nın Raman spektrumunda asetat karbonil grubuna ait karakteristik gerilme titreşim bandı 1710 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Nanokompozit spektrumunda 1615 cm^{-1} 'de ortaya çıkan yeni bant PVA ve CMC arasındaki hidrojen bağı etkileşimlerinin sonucunda C=O grubunun oluşumuna işaret etmektedir[224]. Ayrıca saf PVA'ya ait CH ve OH eğilme bandı, CMC ilavesiyle 1436 cm^{-1} 'den 1417 cm^{-1} 'ye ötelenmiştir. CMC yapısındaki karboksimetil grubuna atfedilen karakteristik pik, şiddetinde bir azalma ile birlikte 1106 cm^{-1} 'den 1127 cm^{-1} 'ye ötelenmiştir. Gözlenen bu spektral kayma, PVA ve CMC zincirleri arasındaki moleküler etkileşimlerin varlığını doğrulamaktadır. Katı PVA'da 853 cm^{-1} 'de gözlenen C—C gerilme titreşim bandı, PVA/CMC karışımında şiddet artışı sergileyerek 845 cm^{-1} 'ye ötelenmiştir. Bu spektral kaymalar PVA ve CMC arasında güçlü moleküler etkileşimlerin meydana geldiğini ve bu etkileşimlerin nanokompozit malzemenin kimyasal yapısını etkilediğini göstermektedir[225].



Şekil 7-3 Saf CMC ve PVA ile %20 PVA ve %2 CMC karışımının SERS spektrumları. CMC, karboksimetil selüloz; PVA, polivinil alkol; SERS, yüzey geliştirilmiş Raman spektroskopisi.

Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FTIR) sonuçları Şekil 7-4'de sunulmuş olup, önceki titreşim spektroskopisi bulgularını doğrulamaktadır[226]. %40 PVA, %30 PVA/%1 CMC, %20 PVA/%2 CMC ve %10 PVA/%3 CMC karışımlarının soğurma bantları incelendiğinde bu bantların saf PVA ve CMC spektrumlarına kıyasla, tüm kompozit yapılarda belirgin bir bathokromik bir kayma meydana geldiği gözlemlenmiştir[227]. Örneğin saf PVA'ya spektrumunda 2942 cm^{-1} 'de yer alan C-H gerilme bandı, %3 CMC katkılı nanokompozit yapıda 2930 cm^{-1} 'ye ötelenmiştir. Pik şiddetinde gözlenen bu düşüş karışım içerisindeki PVA konsantrasyonunun azalmasına atfedilmiştir[228]. PVA/CMC karışımlarında —CH gerilme bandının daha düşük şiddete kayması, Pratinthong ve ark. tarafından bildirilen bulgularla tutarlılık göstermektedir[228]. Ayrıca CMC'ye özgü 1603 cm^{-1} 'deki karakteristik —COO asimetrik gerilme bandının şiddeti, karışımdaki CMC oranı arttıkça belirgin bir artış göstermiştir. —COO fonksiyonel grubuna atfedilen bu spektral bölgedeki değişiklikler PVA ve CMC arasında moleküller arası hidrojen bağı oluşumuna işaret etmektedir[223].



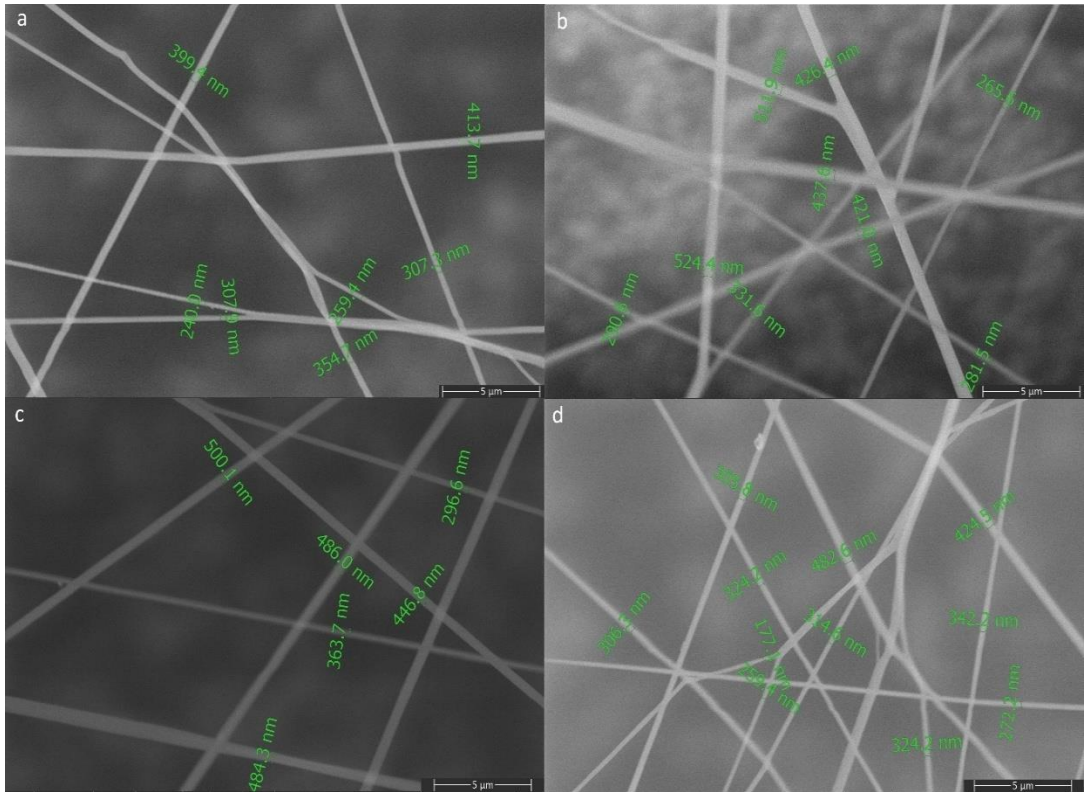
Şekil 7-4 PVA ve CMC/PVA kompozit membranların FTIR sonuçları

7.1.4. SEM/TEM Analizleri

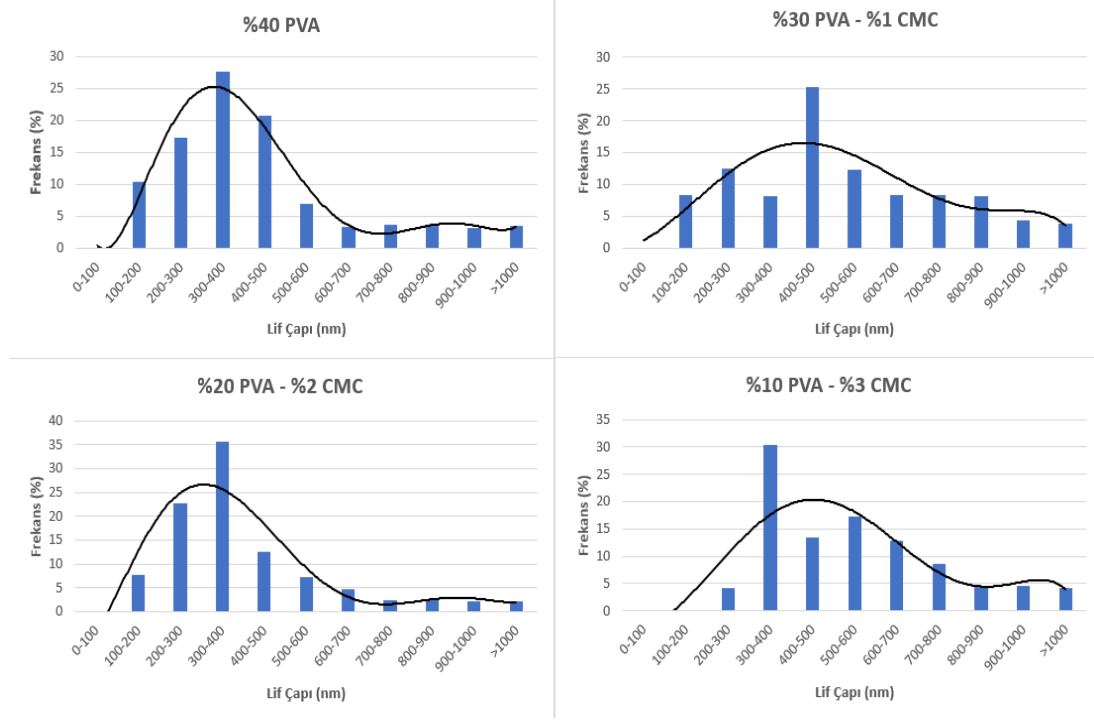
Lif morfolojisi 5000x büyütme ve 30 kV'da Çevresel Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak analiz edilmiştir. CMC' nin suda çözünmüş haldeki

morfolojisi %0,1'lik sulu CMC çözeltisiyle 30 kV'da Taramalı Transmisyon Elektron Mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. Lif çapları SEM yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır.

Şekil 7-5'te sunulan SEM görüntüleri incelendiğinde; tüm CMC ve PVA karışım oranlarında nanolif oluşumunun başarıyla gerçekleştiği görülmektedir. Analizler CMC oranının nanoliflerin çapları üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığını göstermiştir. Tüm karışımlarda nanolif çapları ağırlıklı olarak 300-500 nm aralığında dağılım göstermiştir (Şekil 7-6). Bununla birlikte CMC oranının artması nanolif oluşum sürecini olumsuz yönde etkilemiştir. Özellikle yalnızca saf CMC içeren çözeltide nanolif oluşumu gözlenmemiştir. Bu durum, CMC'nin yüksek konsantrasyonlarda çözelti viskozitesini ve santrifüj eğirme sürecindeki lif oluşum dinamiklerini olumsuz etkilediğini göstermektedir. SEM analizleri nanoliflerin morfolojik özelliklerinin karışım oranlarına bağlı olarak değiştiğini ve PVA'nın lif oluşumunda kritik bir rol oynadığını doğrulamaktadır.

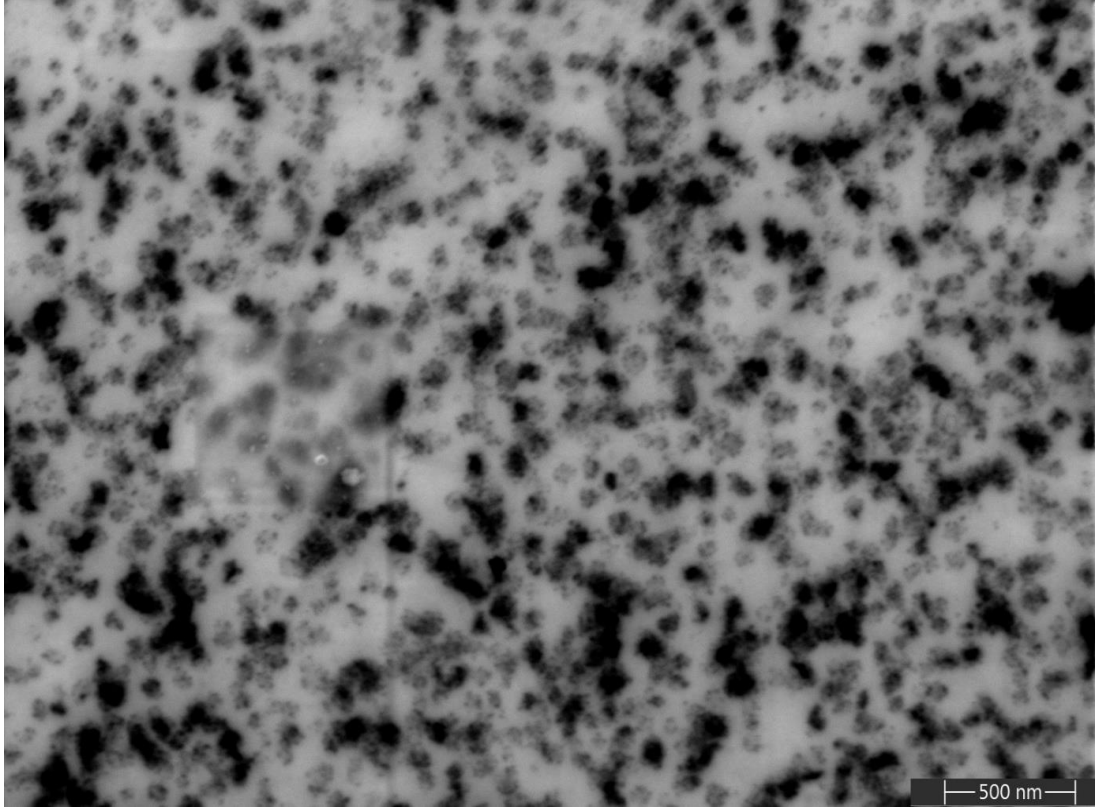


Şekil 7-5 PVA nanoliflerinin ve PVA/CMC karışımlarının SEM görüntüleri: (a) %40 PVA, (b) %30 PVA/%1 CMC, (c) %20 PVA/%2 CMC ve (d) %10 PVA/%3 CMC

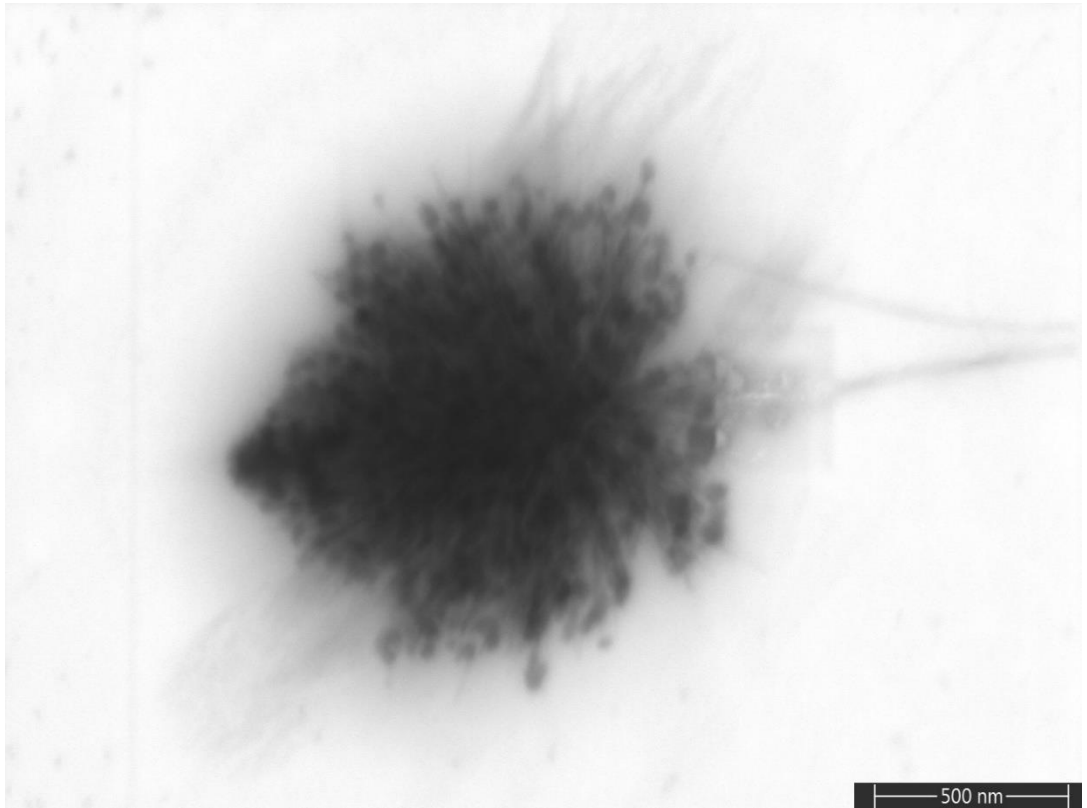


Şekil 7-6 PVA nanoliflerinin ve PVA/CMC karışımlarının ortalama lif çapları

Transmisyon elektron mikroskobu (TEM) görüntülerinin incelenmesi, suda çözünme işleminden sonra CMC nanokristallerinin ve nanoliflerinin varlığını net bir şekilde doğrulamıştır (Şekil 7-7, 7-8). Görüntülerde nanokristallerin baskın bir şekilde bulunduğu gözlemlenmiş ancak bazı bölgelerde topaklanmış nanokristallerle çevrili nanolif yapılarının mevcut olduğu tespit edilmiştir. Çözeltide selüloz nanokristallerinin bulunması artan CMC oranlarıyla birlikte gözlemlenen gelişmiş mekanik özelliklerin altında yatan temel bir faktör olarak değerlendirilmiştir. Bu nanokristaller CMC/PVA kompozit nanoliflerin mekanik dayanımını artıran takviye elemanları olarak işlev görmüş ve özellikle yüksek CMC konsantrasyonlarında gözlenen iyileştirilmiş mekanik özelliklere katkıda bulunmuştur. TEM analizleri CMC'nin nanokristal formunun nanolif matrisi içindeki dağılımını ve bu yapıların malzeme özelliklerine olan etkisini anlamada önemli bir katkı sağlamıştır.



Şekil 7-7 CMC nanokristallerinin ve nanoliflerinin TEM görüntüleri



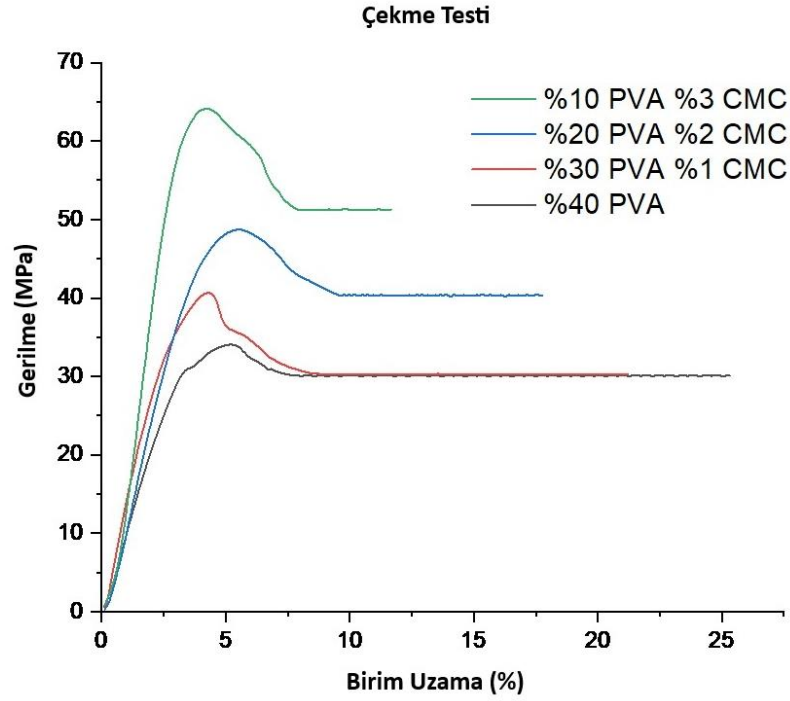
Şekil 7-8 CMC nanokristallerinin ve nanoliflerinin TEM görüntüleri.

7.1.5. Çekme Testleri

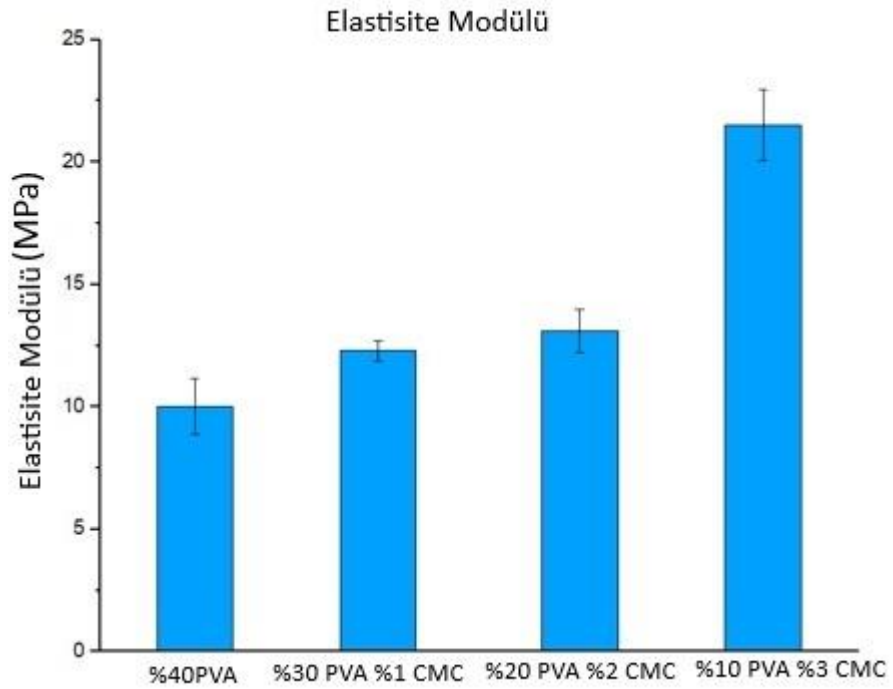
Çekme testleri CMC ve PVA kompozit nanolif membranların mekanik özelliklerini karakterize etmek amacıyla bu tez çalışması kapsamında yapılan mikro çekme test cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Testlerde CMC ve PVA karışım oranlarının membranların mekanik davranışları üzerindeki etkisini gözlemlemek için aynı karışım oranları kullanılarak 10 mm genişlik $\times$ 30 mm uzunluk $\times$ 0,05 mm kalınlık ölçülerinde membranlar hazırlanmıştır. Çekme testleri 2,33 mm/dakika sabit çekme hızında yapılmıştır. Ölçümlerin tekrarlanabilirliğini ve istatistiksel güvenilirliğini sağlamak amacıyla her karışım oranı için en az beş ayrı numune üzerinde testler gerçekleştirilmiş ve raporlanan sonuçlar, bu ölçümlerin ortalama değerleri olarak sunulmuştur. Testler laboratuvar koşullarında (25°C sıcaklık ve %50 bağıl nem) yapılmış, böylece çevresel faktörlerin mekanik özellikler üzerindeki etkisi en aza indirilmiştir. Elde edilen veriler, CMC ve PVA oranlarının membranların çekme dayanımı, elastisite modülü ve kopma uzaması gibi mekanik özellikler üzerindeki etkisini ortaya koymak için analiz edilmiştir.

CMC/PVA kompozit membranların mekanik özellikleri, artan CMC katkı oranlarına paralel olarak iyileşme göstermiş ve teorik beklentilerle uyumlu bir davranış sergilemiştir. Ancak belirli bir CMC karışım oranı üzerinde nanolif veya ince film oluşumu gerçekleşmemiştir. Mekanik özelliklerin değerlendirilmesi için daha önce belirtilen CMC/PVA oranlarında membranlar üretilmiş ve çekme testleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 7-9, 7-10, 7-11 ve 7-12 bu kompozit membranların mekanik özelliklerini detaylı bir şekilde gösterilmektedir. Çekme testi sonuçlarına göre saf PVA membranlar 34,05 MPa maksimum çekme gerilmesi, 9,99 MPa elastisite modülü ve %25,31 kopma uzaması sergilemiş olup, bu değerler literatürdeki bulgularla uyumludur[229]. Artan CMC katkı oranlarıyla birlikte maksimum çekme mukavemeti ve elastisite modülünde belirgin bir artış gözlenirken, kopma uzamasında azalma kaydedilmiştir. En yüksek mekanik performansı gösteren %3/%10 CMC/PVA kompozisyonu, 64,13 MPa çekme gerilmesi ve 21,51 MPa elastisite modülüne ulaşmış, ancak kopma uzaması %11,66'ya düşmüştür. Bu sonuçlar CMC'nin kompozit yapıya eklenmesiyle mekanik dayanımın arttığını ancak esnekliğin azaldığını göstermektedir. Bu durum CMC'nin takviye malzemesi

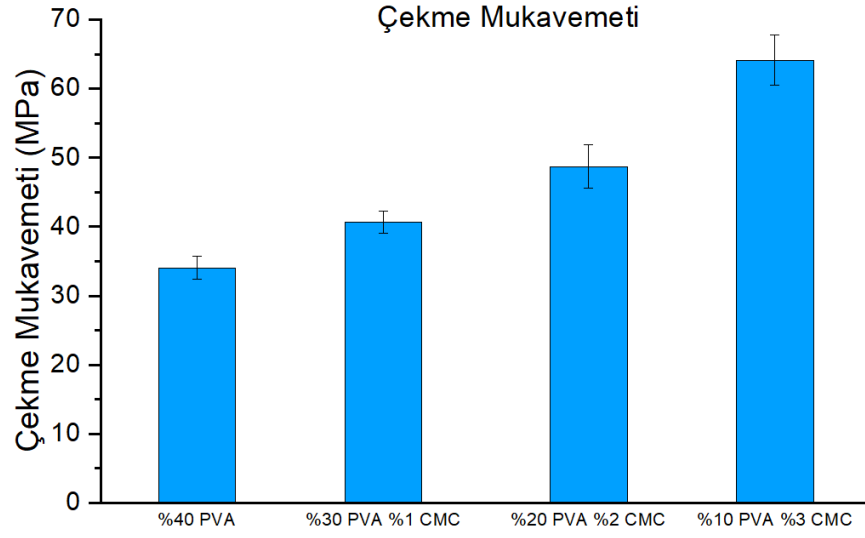
olarak nanolif membranların sertliğini ve mukavemetini artırdığını ortaya koymaktadır.



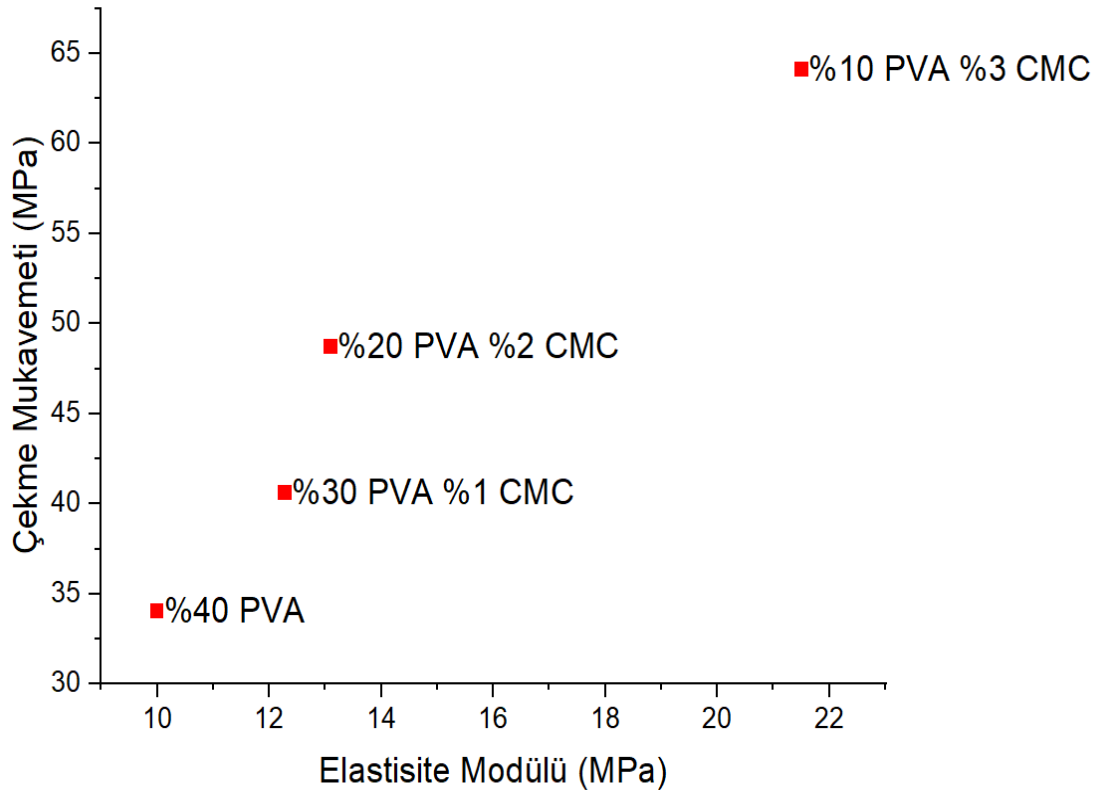
Şekil 7-9 PVA ve PVA/CMC kompozit membranların mekanik özellikleri: (a) Çekme gerilime-şekil değiştirme eğrileri



Şekil 7-10 PVA ve PVA/CMC kompozit membranların mekanik özellikleri: (b) Young modülü



Şekil 7-11 PVA ve PVA/CMC kompozit membranların mekanik özellikleri: Nihai çekme dayanımı

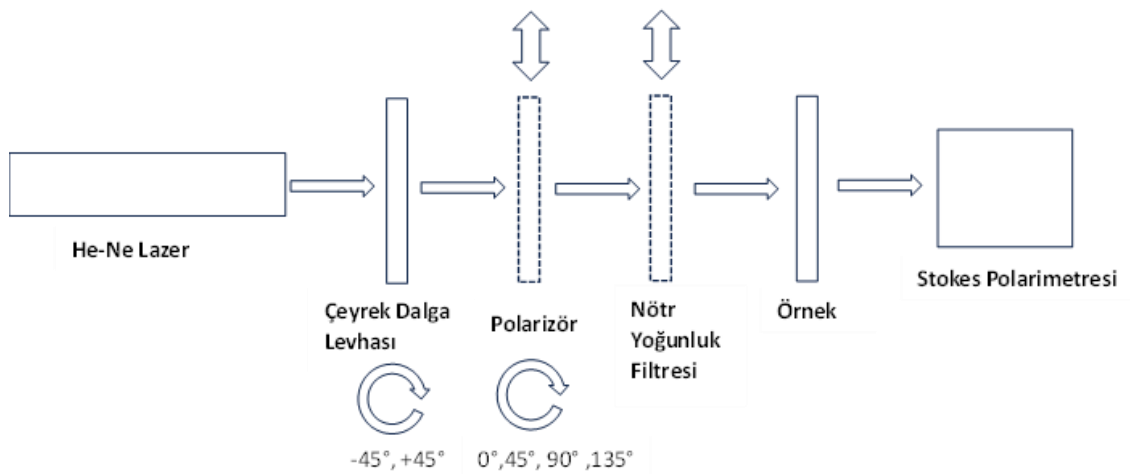


Şekil 7-12 PVA ve PVA/CMC kompozit membranların mekanik özellikleri: Çekme Dayanımı - Elastisite Modülü İlişkisi

Çekme testi sonuçları CMC katkı oranının artmasıyla CMC/PVA kompozit membranların mekanik özelliklerinde belirgin bir iyileşme olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Bu bulgular Tongdeesoontorn ve ark. [230] ile Ghanbarzadeh ve ark. [231] tarafından yapılan çalışmalarla tutarlılık göstermektedir. Mekanik özelliklerdeki bu iyileşme, büyük olasılıkla CMC ve PVA arasındaki moleküler etkileşimlerden kaynaklanmaktadır ve bu etkileşimler FTIR ve Raman spektroskopisi analizleriyle desteklenmiştir [232]. Özellikle CMC'nin PVA matrisine eklenmesi hidrojen bağı oluşumları ve moleküler düzeydeki diğer etkileşimler aracılığıyla kompozit membranların çekme mukavemetini ve elastisite modülünü artırmış ancak kopma uzamasını azaltmıştır. Sonuç olarak CMC, takviye malzemesi olarak kullanıldığında nanolif membranların mekanik dayanıklılığını iyileştirmiş; biyomedikal ve endüstriyel kullanıma uygun, optimize edilmiş kompozitlerin geliştirilmesinde önemli bir faktör olduğunu kanıtlamıştır.

7.1.6. Mueller Polarimetri Deneyleri

Nanoliflerin farklı polarizasyon durumları ile etkileşimini incelemek amacıyla, Mueller matris polarimetrisi yöntemiyle optik karakterizasyon gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneği temel olarak; bir He-Ne lazer kaynağı, çeyrek dalga plakası (QWP), lineer polarizör, nötr yoğunluk filtresi ve bir Stokes polarimetresinden meydana gelmektedir.



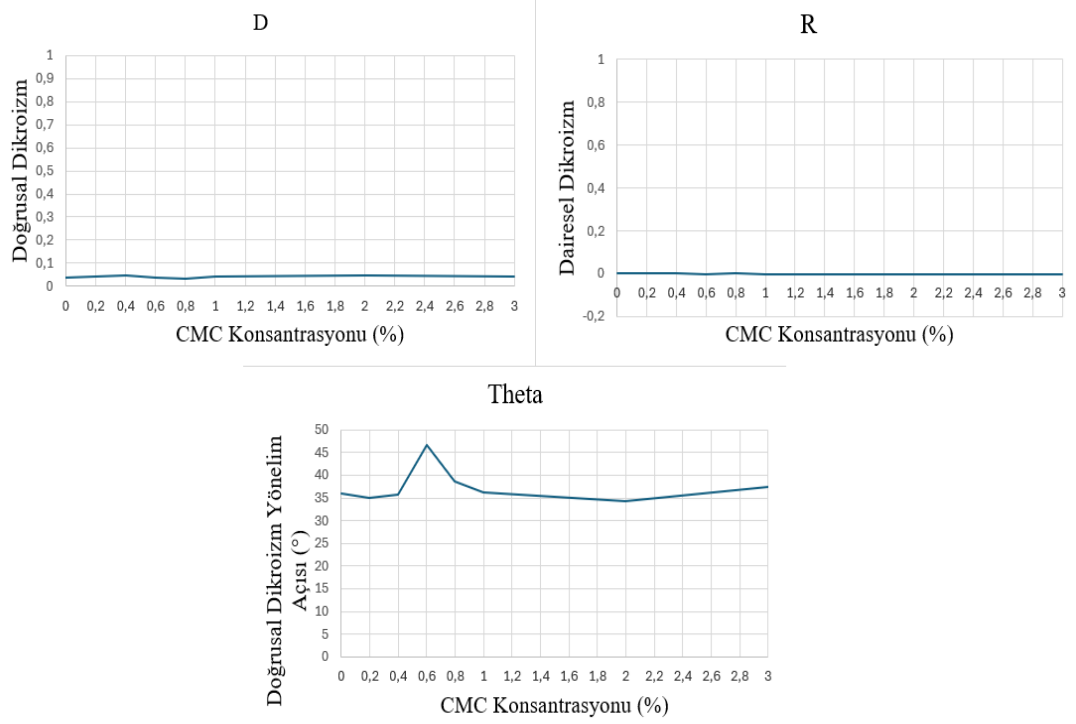
Şekil 7-13 Mueller polarimetre düzeneği

Mueller matris polarimetrisi ölçümlerinde; gerekli olan farklı polarizasyon durumlarını oluşturmak amacıyla, bir çeyrek dalga levhası (+45°) ve lineer

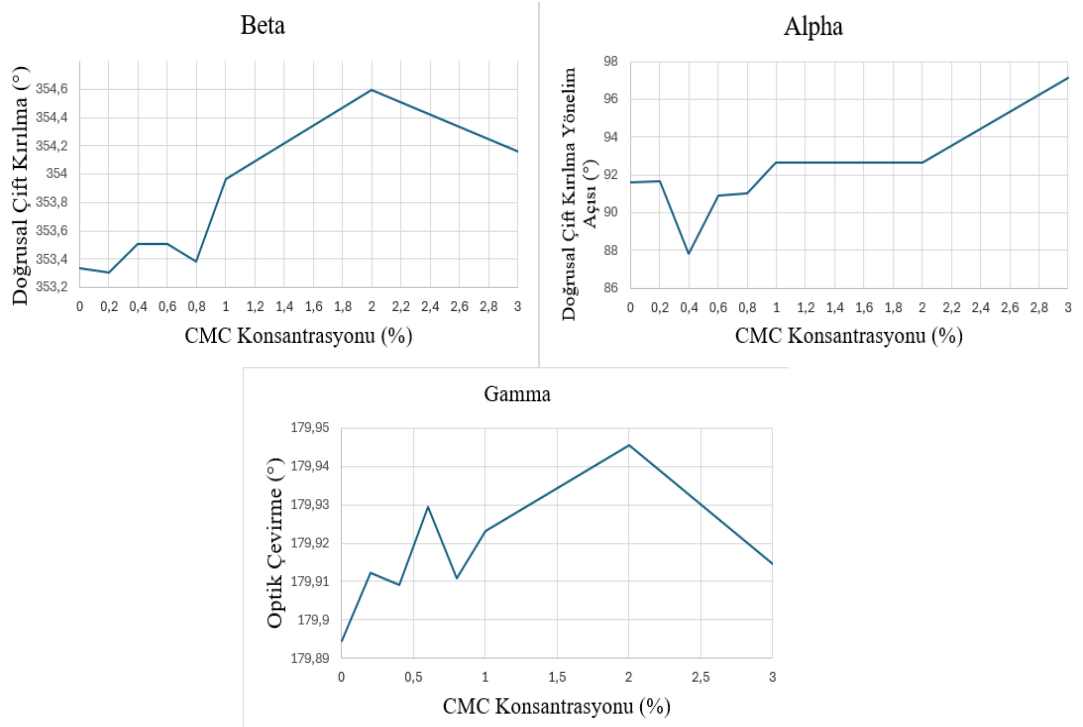
polarizör kullanılmıştır. Sistem tarafından 0° , 45° , 90° ve 135° polarizasyon açılarında üretilen doğrusal polarize ışık demetleri, sırasıyla numune üzerine yönlendirilmiştir. Ardından, çeyrek dalga levhasının hızlı eksen, gelen ışın doğrultusuna göre $+45^\circ$ ve -45° açılara ayarlanarak sağ ve sol dairesel polarize ışık durumları elde edilmiştir. Numuneler üzerine düşen optik gücün kontrolü, bir nötr yoğunluk filtresi aracılığıyla sağlanmış ve lazer çıkış gücü 1 mW seviyesinde sabitlenmiştir. Numuneden geçen polarize ışık, polarimetre sistemi tarafından analiz edilmiş ve ticari bir yazılım kullanılarak; S_0 , S_1 , S_2 ve S_3 Stokes parametrelerini içeren Stokes vektörü elde edilmiştir. Elde edilen Stokes verileri, MATLAB yazılımı kullanılarak işlenmiş; numunelere ait dairesel/doğrusal çift kırılma ve dikroizm gibi temel optik anizotropi parametreleri hesaplanmıştır.

Mueller matris ölçümleri için numune hazırlığı, PVA'nın optik özellikler üzerinde belirgin bir etki göstermemesi nedeniyle, yalnızca CMC çözeltilerine odaklanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla %0,2 ile %3 aralığında ve %0,2'lik artışlarla CMC çözeltileri hazırlanmıştır. Homojen bir yapı elde etmek amacıyla saf su içerisinde hazırlanan çözeltiler, ölçüm için kuvars küvetlere aktarılmıştır.

CMC'nin optik parametreleri, konsantrasyona bağlı olarak Mueller matris polarimetresi ile detaylı bir şekilde analiz edilmiştir (Şekil 7-14, 7-15). Elde edilen sonuçlar, CMC'nin ne dairesel dikroizm (R) ne de doğrusal dikroizm (D) özelliği sergilediğini göstermiştir. Dikroizm değerlerinin sıfır olması nedeniyle, lineer dikroizmin optik açı değeri (θ), hemen hemen doğrusal bir ilişki göstermektedir (Şekil 7-14). Bu durum, CMC moleküllerinin polarizasyon durumuna bağlı seçici bir soğurma (dikroizm) yapmadığını, ancak kiral yapısı gereği konsantrasyonla orantılı bir optik aktivite sergilediğini doğrulamaktadır.



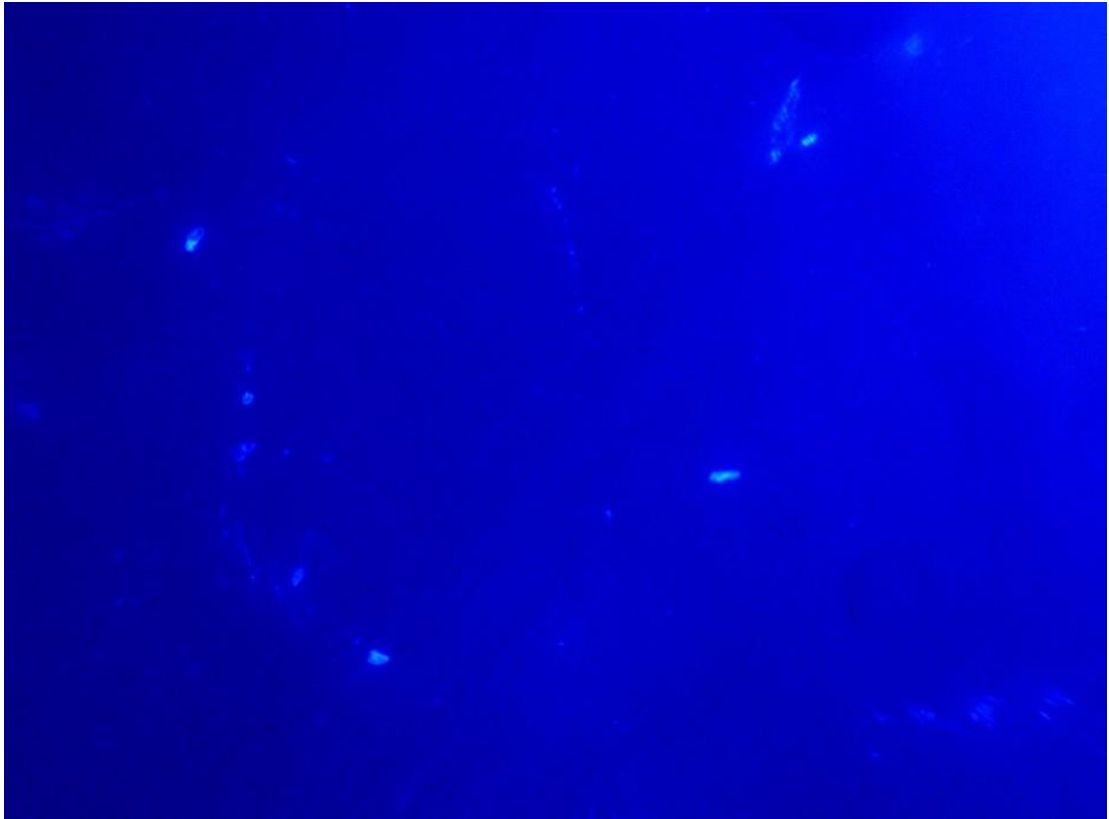
Şekil 7-14 Çözeltideki CMC konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak Mueller parametreleri: doğrusal dikroizm açısı ve dönüş parametreleri



Şekil 7-15 Çözeltideki CMC konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak Mueller parametreleri: çift kırılma ve dönüş parametreleri

Mueller matris polarimetresi ölçümleri, CMC konsantrasyonuna bağlı olarak, optik çift kırılma değerlerinde ve açılarında belirgin bir artış olduğunu ortaya

koymuştur. Ancak Şekil 7-15'te görüldüğü üzere, çözeltide bulunan ve heterojen dağılım gösteren rastgele kristal yapılar nedeniyle, bu değişim ne doğrusal ne de parabolik bir davranış sergilemiştir. CMC'nin moleküler yapısı gelen polarize ışığı hem çift kırma hem de optik çevirme yeteneğine sahiptir. Bu özellik, konsantrasyona bağlı olarak doğrusal çift kırılımı temsil eden β ve dairesel çift kırılımı ifade eden γ parametreleri üzerinden gözlemlenmiştir (Şekil 7-15). Bununla birlikte çözelti içerisinde rastgele kümelenmiş CMC kristalleri ve liflerinin varlığı, çift kırılım ve optik çevirme etkilerinin numune içindeki yoluna bağlı olarak değişimler göstermesine neden olmuştur. Bu heterojen yapı, optik parametrelerin konsantrasyonla olan ilişkisinin doğrusallıktan sapmasına neden olmuş ve CMC'nin optik davranışının, çözeltinin mikro yapısal özelliklerinden önemli ölçüde etkilendiğini ortaya koymuştur.



Şekil 7-16 CMC çözeltisindeki kristal parçacıklarının ışık mikroskobu görüntüsü

7.2. Sonuçlar

Bu çalışmada biyopolimer nanolifler santrifüj eğirme yöntemi kullanılarak başarılı bir şekilde üretilmiştir. Saf CMC çözeltisinin tek başına nanolif

oluşturamaması nedeniyle, CMC çözeltisine PVA eklenerek nanolif oluşumu geliştirilmiş ve optimize edilmiştir. CMC/PVA kompozit nanoliflerin üretim sürecinde daha iyi kontrol sağlamak amacıyla, çözelti hazırlığından nanolif üretimine kadar her aşamada detaylı analizler gerçekleştirilmiştir. Çözelti viskozitesindeki artışın, nanolif oluşumunu olumlu yönde etkilediği gözlemlenmiştir. Ancak CMC konsantrasyonunun artmasıyla, kompozit membranların mekanik mukavemetinde önemli bir artış sağlanırken, nanolif oluşturma yeteneği azalmıştır. Ayrıca, çözeltilerde bulunan CMC nanokristal kümelerinin, kompozit membranların optik özellikleri üzerinde belirgin bir etkisi olduğu tespit edilmiştir. Raman, SERS, FTIR, SEM, TEM ve Mueller matris polarimetri gibi karakterizasyon yöntemleriyle elde edilen sonuçlar CMC kristallerinin karışım oranının kompozit nanolif membranların morfolojik, mekanik ve optik özellikleri üzerinde önemli bir rol oynadığını açıkça ortaya koymuştur.

8. Genel Sonuçlar, Tartışma ve Öneriler

Bu tez çalışması, kritik öneme sahip olan nanolif üretim sistemlerinin ve üretilen malzemelerin mekanik ve optik karakterizasyon cihazlarının tasarımı, imalatı ve optimizasyonunu kapsamlı bir şekilde ele almıştır. Elde edilen bulgular hem yeni teknolojik platformların geliştirilmesi hem de bu platformlar aracılığıyla üretilen ileri malzemelerin temel özelliklerinin belirlenmesi açısından bilimsel ve uygulamalı değere sahiptir.

8.1. Genel Sonuçlar

8.1.1. Nanolif Üretim Sistemi Geliştirilmesi

Bu tez çalışmasının önemli çıktılarından biri; geleneksel yöntemlere alternatif, yüksek verimli ve maliyet etkin bir üretim tekniği olan santrifüj eğirme prensibine dayalı, laboratuvar ölçekli bir cihazın özgün tasarımı, imalatı ve optimizasyonunun başarıyla tamamlanmasıdır.

Geliştirilen santrifüj eğirme sistemi 0 ile 16.000 rpm arasında hız kontrolü sağlayan gelişmiş bir tahrik mekanizmasına sahiptir. Bu hız aralığı polimer jetinin

oluşumu için gereken kritik eşik kuvvetinin, polimerin viskoelastik özelliklerine göre optimize edilmesine olanak tanımıştır. Bu sayede çözelti özelliklerinden ayrı olarak sürekli bir jet akışı sağlanmış ve lif morfolojisi üzerindeki kontrol artırılmıştır.

Üretilen numuneler üzerinde gerçekleştirilen Taramalı Elektron Mikroskobu analizleri sistemin 100 nm ile 1000 nm gibi geniş bir aralıkta nanolifler üretme yeteneğini doğrulamıştır. Yapılan optimizasyon çalışmaları, dönüş hızındaki artışın lif çaplarında belirgin bir azalma sağladığını ve sistemin mikron altı seviyesinde lif üretiminde yüksek etkinlik gösterdiğini ortaya koymuştur.

Sistemin malzeme uygunluğu denemelerinde sadece sentetik polimerlerle değil, işlenmesi zor olan doğal polimerlerle de başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Özellikle jelatin gibi biyouyumlu polimerlerin, elektro eğirme yöntemindeki yüksek voltaj kaynaklı denatürasyon riskleri olmaksızın başarıyla lif haline getirilmesi, geliştirilen cihazın doku mühendisliği ve yara örtüsü gibi hassas biyomedikal uygulamalar için taşıdığı stratejik avantajı ortaya koymuştur.

8.1.2. Karakterizasyon Cihazlarının İmalatı ve Fonksiyonelliği

Tez kapsamında, ticari cihazların sınırlı kaldığı ve maliyet açısından erişilebilir olmadığı özel ölçüm ihtiyaçlarını karşılamak amacıyla tasarlanan ve imal edilen karakterizasyon sistemleri hedeflenen performans kriterlerini başarıyla karşılamıştır. Yapılan kalibrasyon ve doğrulama testleri, bu sistemlerin nanomalzemelerin hassas analizi için güvenilir araçlar olduğunu kanıtlamıştır.

Mikro Mekanik Test Sistemleri: Membranların ve gözenekli iskelelerin mekanik özelliklerini belirlemek üzere geliştirilen mikro basma ve mikro çekme sistemleri, malzemelerin yük altındaki davranışlarını mikron düzeyinde hassasiyetle karakterize etmeye olanak tanımıştır.

Kollajen iskeleler üzerinde gerçekleştirilen basma testlerinde elde edilen gerilme-birim şekil değiştirme eğrileri; hücresel katıların karakteristik davranışları olan lineer elastik bölge, plato bölgesi ve yoğunlaşma bölgesini net bir şekilde ayırt

etmiştir. Sistemin bu bölgeleri hatasız tespit edebilmesi, gözenekli yapıların enerji yutma kapasitesi ve yapısal bütünlüğünün doğru analiz edildiğini göstermektedir.

Benzer şekilde, farklı polimerik kompozisyonlara sahip membranların mikro-çekme testleri geliştirilen sistemin, malzeme formülasyonundaki küçük değişikliklerin mekanik mukavemet ve elastikiyet üzerindeki etkilerini tespit edebilecek yüksek yük hassasiyetine sahip olduğunu doğrulamıştır.

Mueller Matris Polimetri İçin Sıcaklık Kontrol Sistemi: Mueller matris polimetri optik karakterizasyon ünitesine entegre edilen sıcaklık kontrol modülü, malzemelerin optik özelliklerinin sıcaklığa bağlı değişiminin eş zamanlı olarak incelenmesine olanak tanımıştır. Kollajen numuneler üzerinde yapılan çalışmalar, sistemin biyopolimerlerdeki termal denatürasyon süreçlerini ve buna bağlı yapısal bozulmaları izleme potansiyelini göstermiştir. Sıcaklık artışıyla birlikte kolajenin optik anizotropisinde meydana gelen değişimlerin anlık olarak kaydedilmesi, sistemin biyomalzemelerin termal stabilitesini ve faz geçişlerini analiz etmede güçlü bir araç olduğunu kanıtlamıştır

8.1.3. CMC/PVA Kompozit Nanolifler

Santrifüj eğirme tekniği yüksek voltaj gerektirmeyen güvenli çalışma prensibi, yüksek üretim hızı ve enerji verimliliği gibi üstün özellikleri sayesinde, endüstriyel ölçekli üretim potansiyeli açısından elektro eğirmeye güçlü bir alternatif olarak öne çıkmaktadır. Bu çalışma kapsamında, biyobozunur ve biyouyumlu sentetik polimer olan PVA ile yenilenebilir kaynaklardan elde edilen doğal bir polimer olan CMC karışımlarının, santrifüj eğirme yöntemiyle nanolif üretim potansiyeli ve elde edilen kompozit yapıların özellikleri kapsamlı bir şekilde incelenmiştir.

Saf CMC çözeltisinin tek başına nanolif oluşturma yeteneğinin sınırlı olmasına karşın, PVA matrisi ile belirli oranlarda harmanlanması mekanik özellikleri önemli ölçüde iyileştirilmiş, kompozit nanoliflerin başarılı bir şekilde üretilmesini sağlamıştır. CMC konsantrasyonundaki artış, kompozit membranların çekme mukavemeti ve elastisite modülünde belirgin bir artışa neden olmuştur. Özellikle %3 CMC / %10 PVA kompozisyonu, saf PVA membranlara kıyasla çekme mukavemetini yaklaşık iki katına çıkararak optimum mekanik performans

sergilemiştir. Bu dramatik iyileşme Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi ve Raman spektroskopisi analizleriyle desteklenmiştir. Bulgular, PVA zincirlerindeki hidroksil (-OH) grupları ile CMC yapısındaki karboksil (-COO-) ve hidroksil grupları arasında güçlü intermoleküler hidrojen bağlarının oluştuğunu doğrulamıştır. Bu güçlü etkileşim, yük aktarımını kolaylaştırarak kompozit yapının dayanımını artırmıştır. Ancak, CMC oranının optimum değerin üzerine çıkarılması, çözeltinin viskoelastik özelliklerini aşırı değiştirerek nanolif üretim verimliliğini düşürmüş ve kopma uzamasında azalmaya yol açmıştır. Bu sonuç, malzeme tasarımında mekanik mukavemet ile proses işlenebilirliği arasında hassas bir denge kurulması gerektiğini ortaya koymaktadır.

Mikroskobik incelemeler, polimer karışım oranlarının ve nano yapısal düzenin lif kalitesi üzerindeki etkisini gözler önüne sermiştir. SEM analizleri optimize edilmiş karışım oranlarında ortalama 300-500 nm çap aralığında, düzgün morfolojiye sahip nanoliflerin üretilbildiği görülmüştür. TEM incelemeleri CMC içerisinde nano boyutlu kristal kümelerin varlığını ortaya çıkarmıştır. Bu CMC nanokristallerinin, polimer matris içerisinde bir takviye elemanı gibi davranarak kompozitin mekanik dayanımına katkıda bulunduğu, ancak aşırı miktarlarının jet kararlılığını bozarak lif oluşumunu engellediği sonucuna varılmıştır.

Mueller polarimetri ölçümleri CMC çözeltilerinin konsantrasyonla değişen lineer ve dairesel çift kırılım sergilediğini ancak dikroizm göstermediğini ortaya koymuştur. Ölçülen optik parametrelerdeki doğrusal olmayan değişimler çözelti içindeki heterojen nanokristal dağılımına bağlanmıştır. Bu bulgu kompozit malzemelerin optik özelliklerinin sadece kimyasal bileşime değil aynı zamanda nano yapısal düzene de bağlı olduğunu vurgulamaktadır.

8.2. Tartışma

8.2.1. Santrifüj Eğirme ve Elektro Eğirme

Literatür verileri ve deneysel gözlemler, santrifüj eğirme üretim hızı açısından elektro eğirmeye kıyasla ezici bir üstünlüğe sahip olduğunu göstermektedir. Elektro eğirme yönteminde üretim hızı genellikle mL/saat mertebesindeyken, santrifüj eğirmede bu hız mL/dakika seviyelerine çıkabilmektedir. Tezin sonuçları

santrifüj eğirmenin özellikle maske filtrasyonu veya geniş yüzeyli yara örtüleri gibi yüksek hacimli üretim gerektiren endüstriyel uygulamalarda, elektro eğirmenin ölçeklenebilirlik sınırlamalarını aşmak için en güçlü aday olduğunu doğrulamaktadır.

Elektro eğirme yöntemi, sürecin doğası gereği polimer çözeltisinin elektriksel iletkenliğine ve dielektrik sabitine sıkı sıkıya bağlıdır. Bu durum, iletken olmayan veya uygun çözücüsü bulunamayan polimerlerin işlenmesini sınırlar. Buna karşın, bu çalışmada kullanılan santrifüj eğirme sistemi, lif oluşumu için elektriksel kuvvetler yerine tamamen merkezkaç ve viskoelastik kuvvetlere dayandığından, çözeltinin elektriksel özelliklerinden bağımsızdır. Bu durum, dielektrik sabiti düşük çözücülerle veya iletken olmayan polimerlerle çalışmayı mümkün kılarak malzeme yelpazesini genişletmektedir.

Elektro eğirme sistemleri tipik olarak 10-30kV aralığında yüksek voltaj güç kaynaklarına ihtiyaç duyar. Bu durum, hem operatör güvenliği açısından risk oluşturmakta hem de endüstriyel tesislerde patlamaya dayanıklı maliyetli altyapılar gerektirmektedir. Tezde geliştirilen santrifüj sistemi ise sadece mekanik enerjiye ihtiyaç duymakta olup, yüksek voltaj risklerini elimine etmekte ve enerji verimliliği açısından daha sürdürülebilir bir "yeşil üretim" profili çizmektedir.

Bu tez çalışmasından elde edilen bulgular optimize edilmiş proses parametreleri altında santrifüj eğirmenin de son derece ince lifler üretebileceğini kanıtlamıştır. Elde edilen 245 ± 45 nm ortalama lif çapı, santrifüj eğirmenin rekabetçi bir nanometrik çözünürlüğe sahip olduğunu göstermektedir. Bu değer, santrifüj eğirmenin yalnızca hızlı olmakla kalmayıp, aynı zamanda yüksek kaliteli nano yapılar üretme açısından da elektro eğirme ile karşılaştırılabilir düzeyde olduğunu istatistiksel olarak kanıtlamaktadır.

8.2.2. Proses Parametrelerinin Kritik Rolü

Çalışmalar nanolif üretiminde polimer konsantrasyonu ve dönüş hızı gibi proses parametrelerinin nanolif morfolojisi üzerindeki belirleyici rolünü açıkça ortaya koymuştur. Santrifüj eğirmede düşük konsantrasyon/hızda boncuk oluşumu ve yüksek konsantrasyon/hızda lif yapışması, prosesin polimerin

viskoelastik özellikleri ile uygulanan merkezkaç kuvveti arasındaki hassas dengeye bağımlılığını teyit etmektedir. Bu durum, lif kalitesini maksimize etmek için her yeni polimer sistemi için kapsamlı bir optimizasyon çalışmasının gerekliliğini vurgulamaktadır.

8.2.3. Mekanik Karakterizasyonun Önemi

Geliştirilen mikro çekme ve basma test cihazları biyomalzemelerin son uygulamadaki performansını tahmin etmek için hayati öneme sahiptir. Standart makro ölçekli test cihazlarının, ince membranlar veya hassas hidrojel iskeleler gibi düşük kuvvet dayanımına sahip numunelerde yetersiz kaldığı çözünürlük sorunları, bu sistemler sayesinde aşılmıştır.

Özellikle kollajen iskelelerin basma testlerinden elde edilen veriler, Hücresel Katılar Teorisi ile tam bir uyum sergilemiştir. Geliştirilen cihaz, gözenekli yapıların karakteristik deformasyon aşamaları olan; gözenek duvarlarının büküldüğü lineer elastik bölge, gözeneklerin çöktüğü plato bölgesi ve karşılıklı duvarların birbirine değdiği yoğunlaşma bölgelerini kaydetmiştir. Cihazın sunduğu bu hassasiyet, çapraz bağlama gibi modifikasyonların, malzemenin rijitliği ve enerji yutma kapasitesi üzerindeki etkilerinin nicel olarak belirlenmesinde sistemin güvenilirliğini ortaya koymuştur.

Özellikle kollajen iskelelerin basma testi sonuçları gözenekli yapıların mekanik bütünlüğünün ve çapraz bağlama gibi modifikasyonların etkilerinin nicel olarak belirlenmesinde cihazların güvenilirliğini kanıtlamıştır. Bu cihazlar sadece üretimin sonucunu değerlendirmekle kalmaz aynı zamanda malzeme tasarımını ve optimizasyonunu yönlendiren geri bildirim mekanizması olarak işlev görür.

8.3. Öneriler

Bu tezin sonuçları temel alınarak, ileriye dönük çalışmalar için aşağıdaki öneriler sunulmaktadır:

Santrifüj Eğirme Verimliliğinin ve Esnekliğinin Artırılması

Üretim verimliliğini artırmak ve farklı morfolojileri elde etmek için alternatif nozul geometrileri tasarlanmalı ve test edilmelidir.

Nanolif oluşumunu etkileyen nem ve sıcaklık gibi çevresel faktörleri kontrol etmek için santrifüj eğirme sistemine kontrol mekanizmaları entegre edilmelidir.

Geliştirilen Sistemlerin Klinik Ön Uygulamaları

Üretilen PVA, jelatin ve kompozit nanoliflerin doku iskelesi uygulamaları için biyouyumluluğu, hücre adezyonu, çoğalması ve farklılaşması üzerindeki etkileri detaylı in vitro testlerle incelenmelidir.

Nanolif membranlar üzerine ilaç yüklemesi yapılarak kontrollü ve hedeflendirilmiş ilaç salım kinetikleri araştırılmalıdır.

Karakterizasyon Sistemlerinin Otomasyonu ve Standartlaştırılması

Mikro çekme ve basma test cihazlarının örnek hazırlama, yükleme ve ölçüm süreçlerinin daha da otomatikleştirilmesi, deneysel hata payını azaltarak yüksek verimli malzeme testlerine olanak sağlayacaktır.

Mueller Matris Polarimetri ile sıcaklık kontrol sistemi entegrasyonu kullanılarak, nanoliflerin ve biyolojik filmlerin gerilme altındaki optik anizotropi değişimleri incelenmeli ve bu yolla yapı-özellik ilişkisi daha derinlemesine anlaşılmalıdır.

Kompozit Nanolif Araştırmalarının Genişletilmesi

CMC nanokristallerine ek olarak selüloz nanokristalleri, grafen oksit veya metalik nanopartiküller gibi farklı nanogüçlendiricilerin kompozit nanoliflerin mekanik, antimikrobiyal ve iletkenlik özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmalıdır.

Proses optimizasyonunu hızlandırmak için polimer çözeltilerinin viskoelastik özellikleri ile nihai lif morfolojisi arasındaki ilişkiyi öngören teorik ve ampirik modeller geliştirilmelidir.

Bu çalışma, nanolif üretim ve karakterizasyon teknolojilerinin geliştirilmesi ve biyomalzeme alanındaki uygulamalar için sağlam bir temel oluşturmuştur. Önerilen ileri çalışmalar, geliştirilen platformların tam potansiyelini ortaya çıkarmaya ve nanolif teknolojisini endüstriyel ve klinik uygulamalara bir adım daha yaklaştırmaya hizmet edecektir.

REFERANSLAR

- [1] Anbazhagan Madhan Kumar, Mahalingam Shalini. Advancements in nanofibers and nanocomposites: Cutting-edge innovations for tissue engineering and drug delivery – A review. *Sci Prog* 2025;108:00368504241300842.
<https://doi.org/10.1177/00368504241300842>.
- [2] Fadil F, Affandi NDN, Misnon MI, Bonnia NN, Harun AM, Alam MK. Review on Electrospun Nanofiber-Applied Products. *Polymers (Basel)* 2021;13.
<https://doi.org/10.3390/polym13132087>.
- [3] Zhang X, Lu Y. Centrifugal spinning: An alternative approach to fabricate nanofibers at high speed and low cost. *Polymer Reviews* 2014;54:677–701.
<https://doi.org/10.1080/15583724.2014.935858>.
- [4] Vazquez OR, Avila IO, Díaz JCS, Hernandez E. An Overview of Mechanical Tests for Polymeric Biomaterial Scaffolds Used in Tissue Engineering. *Journal of Research Updates in Polymer Science* 2016;4:168–78.
<https://doi.org/10.6000/1929-5995.2015.04.04.1>.
- [5] Lombardo D, Calandra P, Kiselev MA. Structural Characterization of Biomaterials by Means of Small Angle X-rays and Neutron Scattering (SAXS and SANS), and Light Scattering Experiments. *Molecules* 2020;25.
<https://doi.org/10.3390/molecules25235624>.
- [6] Shaghaleh H, Xu X, Wang S. Current progress in production of biopolymeric materials based on cellulose, cellulose nanofibers, and cellulose derivatives. *RSC Adv* 2018;8:825–42. <https://doi.org/10.1039/c7ra11157f>.
- [7] Rahman M, Hasan M, Nitai AS, Nam S, Karmakar AK, Ahsan MdS, et al. Recent Developments of Carboxymethyl Cellulose. *Polymers (Basel)* 2021;13.
<https://doi.org/10.3390/polym13081345>.
- [8] Hashmi M, Ullah S, Ullah A, Akmal M, Saito Y, Hussain N, et al. Optimized Loading of Carboxymethyl Cellulose (CMC) in Tri-component Electrospun

Nanofibers Having Uniform Morphology. *Polymers (Basel)* 2020;12.

<https://doi.org/10.3390/polym12112524>.

- [9] Hashmi M, Ullah S, Ullah A, Saito Y, Haider MK, Bie X, et al. Carboxymethyl cellulose (Cmc) based electrospun composite nanofiber mats for food packaging. *Polymers (Basel)* 2021;13:1–12. <https://doi.org/10.3390/polym13020302>.
- [10] Chen B, Li W, He H, He C, Guo J, Shen Y, et al. Analysis and calibration of linear birefringence orientation parameters derived from Mueller matrix for multi-layered tissues. *Opt Lasers Eng* 2021;146:106690. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2021.106690>.
- [11] Baranwal J, Barse B, Fais A, Delogu GL, Kumar A. Biopolymer: A Sustainable Material for Food and Medical Applications. *Polymers (Basel)* 2022;14. <https://doi.org/10.3390/polym14050983>.
- [12] Das A, Ringu T, Ghosh S, Pramanik N. A comprehensive review on recent advances in preparation, physicochemical characterization, and bioengineering applications of biopolymers. *Polymer Bulletin* 2023;80:7247–312. <https://doi.org/10.1007/s00289-022-04443-4>.
- [13] Mohan S, Oluwafemi OS, Kalarikkal N, Thomas S, Songca SP. Biopolymers – Application in Nanoscience and Nanotechnology. *Recent Advances in Biopolymers, InTech*; 2016. <https://doi.org/10.5772/62225>.
- [14] Babu RP, O'Connor K, Seeram R. Current progress on bio-based polymers and their future trends. *Prog Biomater* 2013;2:8. <https://doi.org/10.1186/2194-0517-2-8>.
- [15] Fasciotti M. Perspectives for the use of biotechnology in green chemistry applied to biopolymers, fuels and organic synthesis: from concepts to a critical point of view. *Sustain Chem Pharm* 2017;6:82–9. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2017.09.002>.
- [16] Wypij M, Trzcińska-Wencel J, Golińska P, Avila-Quezada GD, Ingle AP, Rai M. The strategic applications of natural polymer nanocomposites in food packaging

and agriculture: Chances, challenges, and consumers' perception. *Front Chem* 2023;Volume 10-2022. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.1106230>.

- [17] Dalwadi S, Goel A, Kapetanakis C, la Cruz D, Hu X. The Integration of Biopolymer-Based Materials for Energy Storage Applications: A Review. *Int J Mol Sci* 2023;24. <https://doi.org/10.3390/ijms24043975>.
- [18] Singh R, Gautam S, Sharma B, Jain P, Chauhan KD. Chapter 2 - Biopolymers and their classifications. In: Thomas S, Gopi S, Amalraj A, editors. *Biopolymers and their Industrial Applications*, Elsevier; 2021, p. 21–44. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819240-5.00002-X>.
- [19] Dennis JO, Shukur MF, Aldaghri OA, Ibnaouf KH, Adam AA, Usman F, et al. A Review of Current Trends on Polyvinyl Alcohol (PVA)-Based Solid Polymer Electrolytes. *Molecules* 2023;28. <https://doi.org/10.3390/molecules28041781>.
- [20] Kumar A, Han SS. PVA-based hydrogels for tissue engineering: A review. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials* 2017;66:159–82. <https://doi.org/10.1080/00914037.2016.1190930>.
- [21] Mitani E, Ozaki Y, Sato H. Two types of C[dbnd]O...HO hydrogen bonds and OH...OH (dimer, trimer, oligomer) hydrogen bonds in PVA with 88% saponification/PMMA and PVA with 99% saponification/PMMA blends and their thermal behavior studied by infrared spectroscopy. *Polymer (Guildf)* 2022;246. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.124725>.
- [22] Kaiwang M, Xiang W, Yingping D, Shaoxi C. Primary study on the assay of superficial hydroxyl group content upon the solid polyvinyl alcohol. *Colloids Surf B Biointerfaces* 2006;50:72–5. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2006.03.019>.
- [23] Liang X, Zhong H-J, Ding H, Yu B, Ma X, Liu X, et al. Polyvinyl Alcohol (PVA)-Based Hydrogels: Recent Progress in Fabrication, Properties, and Multifunctional Applications. *Polymers (Basel)* 2024;16. <https://doi.org/10.3390/polym16192755>.

- [24] Oun AA, Shin GH, Rhim J-W, Kim JT. Recent advances in polyvinyl alcohol-based composite films and their applications in food packaging. *Food Packag Shelf Life* 2022;34:100991. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.100991>.
- [25] Saini T, Meena J, Verma V, Saini S, Malik R. Polyvinyl Alcohol: Recent Advances and Applications in Sustainable Materials. *Polymer-Plastics Technology and Materials* 2025;64:794–825. <https://doi.org/10.1080/25740881.2024.2438046>.
- [26] Li L, Xu X, Liu L, Song P, Cao Q, Xu Z, et al. Water governs the mechanical properties of poly(vinyl alcohol). *Polymer (Guildf)* 2021;213. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123330>.
- [27] Liu Y, Zhang J, Wang D. Preparation schemes and applications of multifunctional PVA composite hydrogels. *Chemical Engineering Journal* 2025;508. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.160946>.
- [28] Rihova M, Azpeitia S, Cihalova K, Michalicka J, Chennam PK, Kolibalova E, et al. Centrifugally spun and ZnO-infiltrated PVA fibers with antibacterial activity for treatment of Acne vulgaris. *Journal of Controlled Release* 2025;383. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2025.113777>.
- [29] Mirzaei R, Tangestaninejad S, Marandi A, Moghadam M, Mohammadpoor-Baltork I, Kardanpour R, et al. Innovative cross-linked electrospun PVA/MOF nanocomposites for removal of cefixime antibiotic. *Sci Rep* 2025;15. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-84818-x>.
- [30] Zahra FT, Quick Q, Mu R. Electrospun PVA Fibers for Drug Delivery: A Review. *Polymers (Basel)* 2023;15. <https://doi.org/10.3390/polym15183837>.
- [31] Yildirim-Yalcin M, Tornuk F, Toker OS. Recent advances in the improvement of carboxymethyl cellulose-based edible films. *Trends Food Sci Technol* 2022;129:179–93. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2022.09.022>.
- [32] Golbaghi L, Khamforoush M, Hatami T. Carboxymethyl cellulose production from sugarcane bagasse with steam explosion pulping: Experimental, modeling, and

optimization. *Carbohydr Polym* 2017;174:780–8.

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.123>.

- [33] Riseh RS, Vazvani MG, Hassanisaadi M, Thakur VK. Agricultural wastes: A practical and potential source for the isolation and preparation of cellulose and application in agriculture and different industries. *Ind Crops Prod* 2024;208:117904. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117904>.
- [34] Tyagi V, Thakur A. Applications of biodegradable carboxymethyl cellulose-based composites. *Results in Materials* 2023;20:100481. <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2023.100481>.
- [35] Kurhade RR, Shaikh MS, Nagulwar V, Kale MA. Advancements in carboxymethyl cellulose (CMC) modifications and their diverse biomedical applications: a comprehensive review. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials* 2025;74:1043–67. <https://doi.org/10.1080/00914037.2024.2391973>.
- [36] Chen J, Duan H, Pan H, Yang X, Pan W. Two types of core/shell fibers based on carboxymethyl chitosan and Sodium carboxymethyl cellulose with self-assembled liposome for buccal delivery of carvedilol across TR146 cell culture and porcine buccal mucosa. *Int J Biol Macromol* 2019;128:700–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.01.143>.
- [37] El-Newehy MH, El-Naggar ME, Alotaiby S, El-Hamshary H, Moydeen M, Al-Deyab S. Preparation of biocompatible system based on electrospun CMC/PVA nanofibers as controlled release carrier of diclofenac sodium. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* 2016;53:566–73. <https://doi.org/10.1080/10601325.2016.1201752>.
- [38] Kazeminava F, Javanbakht S, Nouri M, Adibkia K, Ganbarov K, Yousefi M, et al. Electrospun nanofibers based on carboxymethyl cellulose/polyvinyl alcohol as a potential antimicrobial wound dressing. *Int J Biol Macromol* 2022;214:111–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.05.175>.

- [39] Abdul Hameed MM, Mohamed Khan SAP, Thamer BM, Al-Enizi A, Aldalbahi A, El-Hamshary H, et al. Core-shell nanofibers from poly(vinyl alcohol) based biopolymers using emulsion electrospinning as drug delivery system for cephalexin drug. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* 2020;58:130–44. <https://doi.org/10.1080/10601325.2020.1832517>.
- [40] Zhang DW, Chia L, Huang Y. Effect of Carboxymethyl Cellulose (CMC) Functionalization on Dispersion, Mechanical, and Corrosion Properties of CNT/Epoxy Nanocomposites. *Chinese Journal of Polymer Science (English Edition)* 2023;41:1277–86. <https://doi.org/10.1007/s10118-023-2928-0>.
- [41] Huang WH, Hung CY, Chiang PC, Lee H, Lin IT, Lai PC, et al. Physicochemical Characterization, Biocompatibility, and Antibacterial Properties of CMC/PVA/Calendula officinalis Films for Biomedical Applications. *Polymers (Basel)* 2023;15. <https://doi.org/10.3390/polym15061454>.
- [42] Golizadeh M, Karimi A, Gandomi-Ravandi S, Vossoughi M, Khafaji M, Joghataei MT, et al. Evaluation of cellular attachment and proliferation on different surface charged functional cellulose electrospun nanofibers. *Carbohydr Polym* 2019;207:796–805. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.12.028>.
- [43] Lü S, Liu M, Ni B, Gao C. A novel pH-and thermo-sensitive PVP/CMC semi-IPN hydrogel: Swelling, phase behavior, and drug release study. *J Polym Sci B Polym Phys* 2010;48:1749–56. <https://doi.org/10.1002/polb.22040>.
- [44] Tao L, Zhonglong L, Ming X, Zezheng Y, Zhiyuan L, Xiaojun Z, et al. In vitro and in vivo studies of a gelatin/carboxymethyl chitosan/LAPONITE® composite scaffold for bone tissue engineering. *RSC Adv* 2017;7:54100–10. <https://doi.org/10.1039/c7ra06913h>.
- [45] Karim AA, Bhat R. Gelatin alternatives for the food industry: recent developments, challenges and prospects. *Trends Food Sci Technol* 2008;19:644–56. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2008.08.001>.
- [46] Mariod A, Fadul H. Review: Gelatin, source, extraction and industrial applications. *ACTA Scientiarum Polonorum Technol Aliment* 2013;12:135–47.

- [47] Gómez-Guillén MC, Pérez-Mateos M, Gómez-Estaca J, López-Caballero E, Giménez B, Montero P. Fish gelatin: a renewable material for developing active biodegradable films. *Trends Food Sci Technol* 2009;20:3–16.
<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2008.10.002>.
- [48] Milano F, Masi A, Madaghiele M, Sannino A, Salvatore L, Gallo N. Current Trends in Gelatin-Based Drug Delivery Systems. *Pharmaceutics* 2023;15.
<https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15051499>.
- [49] Al-Nimry S, Dayah AA, Hasan I, Daghmash R. Cosmetic, Biomedical and Pharmaceutical Applications of Fish Gelatin/Hydrolysates. *Mar Drugs* 2021;19.
<https://doi.org/10.3390/MD19030145>.
- [50] Usman M, Ishaq A, Regenstein J Mac, Sahar A, Aadil RM, Sameen A, et al. Valorization of animal by-products for gelatin extraction using conventional and green technologies: a comprehensive review. *Biomass Convers Biorefin* 2023.
<https://doi.org/10.1007/s13399-023-04547-5>.
- [51] Sachar A, Strom TA, San Miguel S, Serrano MJ, Svoboda KKH, Liu X. Cell-matrix and cell-cell interactions of human gingival fibroblasts on three-dimensional nanofibrous gelatin scaffolds. *J Tissue Eng Regen Med* 2014;8:862–73.
<https://doi.org/10.1002/term.1588>.
- [52] Mikhailov O V. Gelatin as It Is: History and Modernity. *Int J Mol Sci* 2023;24.
<https://doi.org/10.3390/ijms24043583>.
- [53] Duconseille A, Astruc T, Quintana N, Meersman F, Sante-Lhoutellier V. Gelatin structure and composition linked to hard capsule dissolution: A review. *Food Hydrocoll* 2015;43:360–76. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.06.006>.
- [54] Gomes SR, Rodrigues G, Martins GG, Roberto MA, Mafra M, Henriques CMR, et al. In vitro and in vivo evaluation of electrospun nanofibers of PCL, chitosan and gelatin: A comparative study. *Materials Science and Engineering C* 2015;46:348–58.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.10.051>.

- [55] Zandi N, Lotfi R, Tamjid E, Shokrgozar MA, Simchi A. Core-sheath gelatin based electrospun nanofibers for dual delivery release of biomolecules and therapeutics. *Materials Science and Engineering C* 2020;108. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110432>.
- [56] Akolpoğlu Başaran DD, Gündüz U, Tezcaner A, Keskin D. Topical delivery of heparin from PLGA nanoparticles entrapped in nanofibers of sericin/ gelatin scaffolds for wound healing. *Int J Pharm* 2021;597. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2021.120207>.
- [57] Hong S-J, Kim D-H, Ryoo J-H, Park S-M, Kwon H-C, Keum D-H, et al. Influence of Gelatin on Adhesion, Proliferation, and Adipogenic Differentiation of Adipose Tissue-Derived Stem Cells Cultured on Soy Protein–Agarose Scaffolds. *Foods* 2024;13. <https://doi.org/10.3390/foods13142247>.
- [58] Yang B, Yin Z, Cao J, Shi Z, Zhang Z, Song H, et al. In vitro cartilage tissue engineering using cancellous bone matrix gelatin as a biodegradable scaffold. *Biomedical Materials* 2010;5. <https://doi.org/10.1088/1748-6041/5/4/045003>.
- [59] Wang M, Li Y, Wu J, Xu F, Zuo Y, Jansen JA. In vitro and in vivo study to the biocompatibility and biodegradation of hydroxyapatite/poly(vinyl alcohol)/gelatin composite. *J Biomed Mater Res A* 2008;85:418–26. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.31585>.
- [60] Poursamar SA, Lehner AN, Azami M, Ebrahimi-Barough S, Samadikuchaksaraei A, Antunes APM. The effects of crosslinkers on physical, mechanical, and cytotoxic properties of gelatin sponge prepared via in-situ gas foaming method as a tissue engineering scaffold. *Materials Science and Engineering: C* 2016;63:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.02.034>.
- [61] Aranaz I, Alcántara AR, Civera MC, Arias C, Elorza B, Caballero AH, et al. Chitosan: An overview of its properties and applications. *Polymers (Basel)* 2021;13. <https://doi.org/10.3390/polym13193256>.

- [62] Rinaudo M. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science* (Oxford) 2006;31:603–32.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001>.
- [63] Morin-Crini N, Lichtfouse E, Torri G, Crini G. Applications of chitosan in food, pharmaceuticals, medicine, cosmetics, agriculture, textiles, pulp and paper, biotechnology, and environmental chemistry. *Environ Chem Lett* 2019;17:1667–92.
<https://doi.org/10.1007/s10311-019-00904-x>.
- [64] Fong D, Hoemann CD. Chitosan immunomodulatory properties: Perspectives on the impact of structural properties and dosage. *Future Sci OA* 2018;4.
<https://doi.org/10.4155/fsoa-2017-0064>.
- [65] Madera-Santana TJ, Herrera-Méndez CH, Rodríguez-Núñez JR. An overview of the chemical modifications of chitosan and their advantages. *Green Mater* 2018;6:131–42. <https://doi.org/10.1680/jgrma.18.00053>.
- [66] Kong M, Chen XG, Xing K, Park HJ. Antimicrobial properties of chitosan and mode of action: A state of the art review. *Int J Food Microbiol* 2010;144:51–63.
<https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2010.09.012>.
- [67] Khubiev OM, Egorov AR, Kirichuk AA, Khrustalev VN, Tskhovrebov AG, Kritchenkov AS. Chitosan-Based Antibacterial Films for Biomedical and Food Applications. *Int J Mol Sci* 2023;24. <https://doi.org/10.3390/ijms241310738>.
- [68] Leceta I, Guerrero P, De La Caba K. Functional properties of chitosan-based films. *Carbohydr Polym*, vol. 93, 2013, p. 339–46.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.04.031>.
- [69] Antoniou V, Mourelatou EA, Galatou E, Avgoustakis K, Hatziantoniou S. Gene Therapy with Chitosan Nanoparticles: Modern Formulation Strategies for Enhancing Cancer Cell Transfection. *Pharmaceutics* 2024;16.
<https://doi.org/10.3390/pharmaceutics16070868>.

- [70] Caprifico AE, Foot PJS, Polycarpou E, Calabrese G. Advances in Chitosan-Based CRISPR/Cas9 Delivery Systems. *Pharmaceutics* 2022;14.
<https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14091840>.
- [71] Thambiliyagodage C, Jayanetti M, Mendis A, Ekanayake G, Liyanaarachchi H, Vigneswaran S. Recent Advances in Chitosan-Based Applications – A Review. *Materials* 2023;16. <https://doi.org/10.3390/ma16052073>.
- [72] AlJbour ND, Beg MDH, Gimbun J, Zahari MAK. Fabrication of blended chitosan nanofibers by the free surface wire electrospinning. *Pharmacia* 2023;70:465–73.
<https://doi.org/10.3897/pharmacia.70.e98122>.
- [73] Taokaew S, Chuenkaek T. Developments of Core/Shell Chitosan-Based Nanofibers by Electrospinning Techniques: A Review. *Fibers* 2024;12.
<https://doi.org/10.3390/fib12030026>.
- [74] Mengistu Lemma S, Bossard F, Rinaudo M. Preparation of Pure and Stable Chitosan Nanofibers by Electrospinning in the Presence of Poly(ethylene oxide). *Int J Mol Sci* 2016;17. <https://doi.org/10.3390/ijms17111790>.
- [75] Chesnutt BM, Yuan Y, Buddington K, Haggard WO, Bumgardner JD. Composite Chitosan/Nano-Hydroxyapatite Scaffolds Induce Osteocalcin Production by Osteoblasts In Vitro and Support Bone Formation In Vivo. *Tissue Eng Part A* 2009;15:2571–9. <https://doi.org/10.1089/ten.tea.2008.0054>.
- [76] Du H, Liu M, Yang X, Zhai G. The design of pH-sensitive chitosan-based formulations for gastrointestinal delivery. *Drug Discov Today* 2015;20:1004–11.
<https://doi.org/10.1016/j.drudis.2015.03.002>.
- [77] Heras-Mozos R, Gavara R, Hernández-Muñoz P. Chitosan films as pH-responsive sustained release systems of naturally occurring antifungal volatile compounds. *Carbohydr Polym* 2022;283. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119137>.
- [78] Shariatnia Z, Ziba M. Smart pH-responsive drug release systems based on functionalized chitosan nanocomposite hydrogels. *Surfaces and Interfaces* 2022;29.
<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.101739>.

- [79] Li H, Wang Z, Zhang H, Pan Z. Nanoporous PLA/(Chitosan Nanoparticle) composite fibrous membranes with excellent air filtration and antibacterial performance. *Polymers (Basel)* 2018;10. <https://doi.org/10.3390/polym10101085>.
- [80] Makaremi M, Lim CX, Pasbakhsh P, Lee SM, Goh KL, Chang H, et al. Electrospun functionalized polyacrylonitrile-chitosan Bi-layer membranes for water filtration applications. *RSC Adv* 2016;6:53882–93. <https://doi.org/10.1039/c6ra05942b>.
- [81] Tripathi S, Mehrotra GK, Dutta PK. Chitosan based antimicrobial films for food packaging applications. *e-Polymers* 2008;8:1-093. <https://doi.org/10.1515/epoly.2008.8.1.1082>
- [82] Rockwood DN, Preda RC, Yücel T, Wang X, Lovett ML, Kaplan DL. Materials fabrication from *Bombyx mori* silk fibroin. *Nat Protoc* 2011;6:1612–31. <https://doi.org/10.1038/nprot.2011.379>.
- [83] Zhou C-Z, Confalonieri F, Jacquet M, Perasso R, Li Z-G, Janin J. Silk fibroin: Structural implications of a remarkable amino acid sequence. *Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics* 2001;44:119–22. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/prot.1078>.
- [84] Nguyen TP, Nguyen QV, Nguyen V-H, Le T-H, Huynh VQN, Vo D-VN, et al. Silk Fibroin-Based Biomaterials for Biomedical Applications: A Review. *Polymers (Basel)* 2019;11. <https://doi.org/10.3390/polym11121933>.
- [85] Singh BN, Panda NN, Pramanik K. A novel electrospinning approach to fabricate high strength aqueous silk fibroin nanofibers. *Int J Biol Macromol* 2016;87:201–7. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.01.120>.
- [86] Liu TL, Miao JC, Sheng WH, Xie YF, Huang Q, Shan YB, et al. Cytocompatibility of regenerated silk fibroin film: A medical biomaterial applicable to wound healing. *J Zhejiang Univ Sci B* 2010;11:10–6. <https://doi.org/10.1631/jzus.B0900163>.
- [87] Varkey A, Venugopal E, Sugumaran P, Janarthanan G, Pillai MM, Rajendran S, et al. Impact of silk fibroin-based scaffold structures on human osteoblast MG63 cell

attachment and proliferation. *Int J Nanomedicine* 2015;10:43–51.

<https://doi.org/10.2147/IJN.S82209>.

- [88] Khosravi A, Ghasemi-Mobarakeh L, Mollahosseini H, Ajalloueian F, Masoudi Rad M, Norouzi M-R, et al. Immobilization of silk fibroin on the surface of PCL nanofibrous scaffolds for tissue engineering applications. *J Appl Polym Sci* 2018;135:46684. <https://doi.org/10.1002/app.46684>.
- [89] Andiappan M, Sundaramoorthy S, Panda N, Meiyazhaban G, Winfred SB, Venkataraman G, et al. Electrospun eri silk fibroin scaffold coated with hydroxyapatite for bone tissue engineering applications. *Prog Biomater* 2013;2. <https://doi.org/10.1186/2194-0517-2-6>.
- [90] Sun N, Lei R, Xu J, Kundu SC, Cai Y, Yao J, et al. Fabricated porous silk fibroin particles for pH-responsive drug delivery and targeting of tumor cells. *J Mater Sci* 2019;54:3319–30. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-3022-9>.
- [91] Selvaraj S, Inbasekar C, Pandurangan S, Nishter NF. Collagen-coated silk fibroin nanofibers with antioxidants for enhanced wound healing. *J Biomater Sci Polym Ed* 2023;34:35–52. <https://doi.org/10.1080/09205063.2022.2106707>.
- [92] Lu K, Li K, Zhang M, Fang Z, Wu P, Feng L, et al. Adipose-derived stem cells (ADSCs) and platelet-rich plasma (PRP) loaded gelatin/silk fibroin hydrogels for improving healing in a murine pressure ulcer model. *Chemical Engineering Journal* 2021;424. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130429>.
- [93] Keshvardoostchokami M, Majidi SS, Huo P, Ramachandran R, Chen M, Liu B. Electrospun nanofibers of natural and synthetic polymers as artificial extracellular matrix for tissue engineering. *Nanomaterials* 2021;11:1–23. <https://doi.org/10.3390/nano11010021>.
- [94] Feeney SG, LaFreniere JMJ, Halpern JM. Perspective on Nanofiber Electrochemical Sensors: Design of Relative Selectivity Experiments. *Polymers (Basel)* 2021;13. <https://doi.org/10.3390/polym13213706>.

- [95] Sarma Sreedhara S, Rao Tata N. A Novel Method for Measurement of Porosity in Nanofiber Mat using Pycnometer in Filtration 2013;8. <https://doi.org/DOI:10.1177/155892501300800408>.
- [96] Mahjour SB, Sefat F, Polunin Y, Wang L, Wang H. Improved cell infiltration of electrospun nanofiber mats for layered tissue constructs. J Biomed Mater Res A 2016;104:1479–88. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.35676>.
- [97] Baker SR, Banerjee S, Bonin K, Guthold M. Determining the mechanical properties of electrospun poly-ε-caprolactone (PCL) nanofibers using AFM and a novel fiber anchoring technique. Materials Science and Engineering: C 2016;59:203–12. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.09.102>.
- [98] Liu K, Zhu B, Duan T, Du C, Tan Y, Sheng S. Transparency of chrysotile nanofiber-reinforced nanocomposite films: Effect of Rayleigh scattering. Compos Sci Technol 2015;119:68–74. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2015.10.001>.
- [99] Shabanloo R, Montazer M, Farahani A, Karimi N. A review on surface modification of nanofibrous textiles for diverse applications: Focus on medical uses. Heliyon 2025;11. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2025.e41863>.
- [100] Nirwan VP, Kowalczyk T, Bar J, Buzgo M, Filová E, Fahmi A. Advances in Electrospun Hybrid Nanofibers for Biomedical Applications. Nanomaterials 2022;12. <https://doi.org/10.3390/nano12111829>.
- [101] Hiwrale A, Bharati S, Pingale P, Rajput A. Nanofibers: A current era in drug delivery system. Heliyon 2023;9. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e18917>.
- [102] Larue L, Michely L, Grande D, Belbekhouche S. Design of Collagen and Gelatin-based Electrospun Fibers for Biomedical Purposes: An Overview. ACS Biomater Sci Eng 2024;10:5537–49. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.4c00948>.
- [103] Murugapandian R, Mohan SG, T M S, Nambi Raj NA, Uthirapathy V. Comparative Analysis of Electrospun Silk Fibroin/Chitosan Sandwich-Structured Scaffolds for Osteo Regeneration: Evaluating Mechanical Properties, Biological

Performance, and Drug Release. ACS Omega 2024;9:28072–92.

<https://doi.org/10.1021/acsomega.4c01069>.

- [104] Wu J, Wang S, Zheng Z, Li J. Fabrication of Biologically Inspired Electrospun Collagen/Silk fibroin/bioactive glass composited nanofibrous scaffold to accelerate the treatment efficiency of bone repair. Regen Ther 2022;21:122–38. <https://doi.org/10.1016/j.reth.2022.05.006>.
- [105] Di Marzio N, Eglin D, Serra T, Moroni L. Bio-Fabrication: Convergence of 3D Bioprinting and Nano-Biomaterials in Tissue Engineering and Regenerative Medicine. Front Bioeng Biotechnol 2020;Volume 8-2020. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.00326>.
- [106] Yadav S, Sharma A, Kurmi B Das, Kaur K, Sandhu NK, Thakur S, et al. Nanofiber Drug Delivery Systems: Recent Advances in Nanofabrication and Their Role in Targeted Therapy in Cancer, Neurodegenerative, and Cardiovascular Diseases. Polym Adv Technol 2025;36:e70198. <https://doi.org/10.1002/pat.70198>.
- [107] Chen K, Li Y, Li Y, Tan Y, Liu Y, Pan W, et al. Stimuli-responsive electrospun nanofibers for drug delivery, cancer therapy, wound dressing, and tissue engineering. J Nanobiotechnology 2023;21:237. <https://doi.org/10.1186/s12951-023-01987-z>.
- [108] Fu J, Wang D, Tang Z, Xu Y, Xie J, Chen R, et al. NIR-responsive electrospun nanofiber dressing promotes diabetic-infected wound healing with programmed combined temperature-coordinated photothermal therapy. J Nanobiotechnology 2024;22:384. <https://doi.org/10.1186/s12951-024-02621-2>.
- [109] Jia J, Lin Z, Zhu J, Liu Y, Hu Y, Fang K. Anti-adhesive and antibacterial chitosan/PEO nanofiber dressings with high breathability for promoting wound healing. Int J Biol Macromol 2024;261:129668. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.129668>.
- [110] Ejegu H, Xu M, Kumah C, Fentahun B, Gebeyehu EK, Qingshuai Y, et al. Bioactive composite nanofiber mat of PVP/PVA incorporating Clematis hirsuta for

regenerative wound healing: In vitro and in vivo evaluation. *Mater Today Commun* 2025;48. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2025.113329>.

- [111] Zhou J, Zheng J, Wang C, Zhang G, Yang H, Xiong F, et al. Electrospun biosensors for biomarker detection. *Colloid Interface Sci Commun* 2024;59:100767. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2024.100767>.
- [112] Le B, Omran N, Elnabawy E, Hassanin AH, Mahmoud K, Shehata N, et al. Exploring advances in nanofiber-based face masks: a comprehensive review of mechanical, electrostatic, and antimicrobial functionality filtration for the removal of airborne particulate matter and pathogens. *Emergent Mater* 2024;7:765–800. <https://doi.org/10.1007/s42247-023-00622-9>.
- [113] Vo TS, Hossain MM, Jeong HM, Kim K. Heavy metal removal applications using adsorptive membranes. *Nano Converg* 2020;7:36. <https://doi.org/10.1186/s40580-020-00245-4>.
- [114] Zhao J, Wang X, Xu Y, He P, Si Y, Liu L, et al. Multifunctional, Waterproof, and Breathable Nanofibrous Textiles Based on Fluorine-Free, All-Water-Based Coatings. *ACS Appl Mater Interfaces* 2020;12:15911–8. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c00846>.
- [115] Bhardwaj N, Kundu SC. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnol Adv* 2010;28:325–47. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.01.004>.
- [116] Keirouz A, Wang Z, Reddy VS, Nagy ZK, Vass P, Buzgo M, et al. The History of Electrospinning: Past, Present, and Future Developments. *Adv Mater Technol* 2023;8. <https://doi.org/10.1002/admt.202201723>.
- [117] Hu X, Liu S, Zhou G, Huang Y, Xie Z, Jing X. Electrospinning of polymeric nanofibers for drug delivery applications. *Journal of Controlled Release* 2014;185:12–21. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2014.04.018>.
- [118] Lei T, Peng Q, Chen Q, Xiong J, zhang F, Sun D. Alignment of electrospun fibers using the whipping instability. *Mater Lett* 2017;193:248–50. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.01.138>.

- [119] Robinson AJ, Pérez-Nava A, Ali SC, González-Campos JB, Holloway JL, Cosgriff-Hernandez EM. Comparative analysis of fiber alignment methods in electrospinning. *Matter* 2021;4:821–44. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.12.022>.
- [120] Alfaro De Prá MA, Ribeiro-do-Valle RM, Maraschin M, Veleirinho B. Effect of collector design on the morphological properties of polycaprolactone electrospun fibers. *Mater Lett* 2017;193:154–7. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.01.102>.
- [121] Chinnappan BA, Krishnaswamy M, Xu H, Hoque ME. Electrospinning of Biomedical Nanofibers/Nanomembranes: Effects of Process Parameters. *Polymers (Basel)* 2022;14. <https://doi.org/10.3390/polym14183719>.
- [122] Shenoy SL, Bates WD, Frisch HL, Wnek GE. Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: Good solvent, non-specific polymer-polymer interaction limit. *Polymer (Guildf)* 2005;46:3372–84. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.03.011>.
- [123] Koski A, Yim K, Shivkumar S. Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning. *Mater Lett* 2004;58:493–7. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00532-9](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00532-9).
- [124] Hajieghrary F, Ghanbarzadeh B, Pezeshki A, Dadashi S, Falcone PM. Development of Hybrid Electrospun Nanofibers: Improving Effects of Cellulose Nanofibers (CNFs) on Electrospinnability of Gelatin. *Foods* 2024;13. <https://doi.org/10.3390/foods13132114>.
- [125] Jia L, Qin XH. The effect of different surfactants on the electrospinning poly(vinyl alcohol) (PVA) nanofibers. *J Therm Anal Calorim*, vol. 112, 2013, p. 595–605. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2607-9>.
- [126] Li Z, Wang C. Effects of Working Parameters on Electrospinning. *SpringerBriefs in Materials*, Springer; 2013, p. 15–28. https://doi.org/10.1007/978-3-642-36427-3_2.
- [127] Zargham Shamim, Bazgir Saeed, Tavakoli Amir, Rashidi Abo Saied, Damarchely Rogheih. The Effect of Flow Rate on Morphology and Deposition

Area of Electrospun Nylon 6 Nanofiber. J Eng Fiber Fabr 2012;7:155892501200700400. <https://doi.org/10.1177/155892501200700414>.

- [128] Li Y, Zhu J, Cheng H, Li G, Cho H, Jiang M, et al. Developments of Advanced Electrospinning Techniques: A Critical Review. Adv Mater Technol 2021;6. <https://doi.org/10.1002/admt.202100410>.
- [129] Yu M, Dong RH, Yan X, Yu GF, You MH, Ning X, et al. Recent Advances in Needleless Electrospinning of Ultrathin Fibers: From Academia to Industrial Production. Macromol Mater Eng 2017;302. <https://doi.org/10.1002/mame.201700002>.
- [130] Yuan H, Zhou Q, Zhang Y. Improving fiber alignment during electrospinning. Electrospun Nanofibers, Elsevier Inc.; 2017, p. 125–47. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100907-9.00006-4>.
- [131] Kwak S, Haider A, Gupta KC, Kim S, Kang IK. Micro/Nano Multilayered Scaffolds of PLGA and Collagen by Alternately Electrospinning for Bone Tissue Engineering. Nanoscale Res Lett 2016;11. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1532-4>.
- [132] Bölgen N, Vargel I, Korkusuz P, Menceloğlu YZ, Pişkin E. In vivo performance of antibiotic embedded electrospun PCL membranes for prevention of abdominal adhesions. J Biomed Mater Res B Appl Biomater 2007;81:530–43. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.30694>.
- [133] Valencia-Osorio LM, Aguiar ML, Álvarez-Láinez ML. Electrospinnability and Air Filtration Efficiency of PVDF Nanofibers: The Role of Electrospinning Solution Properties. J Appl Polym Sci 2025;142. <https://doi.org/10.1002/app.56613>.
- [134] Nilmoung S, Sinprachim T, Kotutha I, Kidkhunthod P, Yimnirun R, Rujirawat S, et al. Electrospun carbon/CuFe₂O₄ composite nanofibers with improved electrochemical energy storage performance. J Alloys Compd 2016;688:1131–40. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.251>.

- [135] Zannini Luz H, Loureiro dos Santos LA. Centrifugal spinning for biomedical use: a review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 2023;48:519–34. <https://doi.org/10.1080/10408436.2022.2080640>.
- [136] Li Z, Mei S, Dong Y, She F, Kong L. High Efficiency Fabrication of Chitosan Composite Nanofibers with Uniform Morphology via Centrifugal Spinning. *Polymers (Basel)* 2019;11. <https://doi.org/10.3390/polym11101550>.
- [137] Atıcı B, Ünlü CH, Yanilmaz M. A Review on Centrifugally Spun Fibers and Their Applications. *Polymer Reviews* 2022;62:1–64. <https://doi.org/10.1080/15583724.2021.1901115>.
- [138] Mellado P, McIlwee HA, Badrossamay MR, Goss JA, Mahadevan L, Kit Parker K. A simple model for nanofiber formation by rotary jet-spinning. *Appl Phys Lett* 2011;99. <https://doi.org/10.1063/1.3662015>.
- [139] Stojanovska E, Canbay E, Pampal ES, Calisir MD, Agma O, Polat Y, et al. A review on non-electro nanofibre spinning techniques. *RSC Adv* 2016;6:83783–801. <https://doi.org/10.1039/c6ra16986d>.
- [140] Ye P, Guo Q, Zhang Z, Xu Q. High-Speed Centrifugal Spinning Polymer Slip Mechanism and PEO/PVA Composite Fiber Preparation. *Nanomaterials* 2023;13. <https://doi.org/10.3390/nano13071277>.
- [141] Atıcı B, Ünlü CH, Yanilmaz M. A statistical analysis on the influence of process and solution properties on centrifugally spun nanofiber morphology. *Journal of Industrial Textiles* 2022;51:613S–639S. <https://doi.org/10.1177/15280837211029355>.
- [142] Lu Y, Li Y, Zhang S, Xu G, Fu K, Lee H, et al. Parameter study and characterization for polyacrylonitrile nanofibers fabricated via centrifugal spinning process. *Eur Polym J* 2013;49:3834–45. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.09.017>.
- [143] Abir SSH, Hasan MT, Alcoutlabi M, Lozano K. The Effect of Solvent and Molecular Weight on the Morphology of Centrifugally Spun

Poly(vinylpyrrolidone) Nanofibers. *Fibers and Polymers* 2021;22:2394–403.

<https://doi.org/10.1007/s12221-021-1059-x>.

- [144] Zhang Z, Sun J. Research on the development of the centrifugal spinning. *MATEC Web Conf* 2017;95. <https://doi.org/10.1051/mateconf/20179507003>.
- [145] Chen B, Wang J, Lai Z, Zhang Z, Wu Z. Modeling of spinning jet behavior and evaluation on fiber morphology for centrifugal spinning. *Journal of the Textile Institute* 2022;113:1438–49. <https://doi.org/10.1080/00405000.2021.1930735>.
- [146] Zhang Z, Liu K, Li W, Ji Q, Xu Q, Lai Z, et al. Orthogonal Optimization Research on Various Nozzles of High-Speed Centrifugal Spinning. *Front Bioeng Biotechnol* 2022;10. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.884316>.
- [147] Loordhuswamy AM, Krishnaswamy VR, Korrapati PS, Thinakaran S, Rengaswami GDV. Fabrication of highly aligned fibrous scaffolds for tissue regeneration by centrifugal spinning technology. *Materials Science and Engineering C* 2014;42:799–807. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.06.011>.
- [148] Ghaderinejad P, Najmoddin N, Bagher Z, Saeed M, Karimi S, Simorgh S, et al. An injectable anisotropic alginate hydrogel containing oriented fibers for nerve tissue engineering. *Chemical Engineering Journal* 2021;420. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130465>.
- [149] Buzgo M, Rampichova M, Vocetkova K, Sovkova V, Lukasova V, Doupnik M, et al. Emulsion centrifugal spinning for production of 3D drug releasing nanofibres with core/shell structure. *RSC Adv* 2017;7:1215–28. <https://doi.org/10.1039/c6ra26606a>.
- [150] Kwak BE, Yoo HJ, Lee E, Kim DH. Large-Scale Centrifugal Multispinning Production of Polymer Micro- And Nanofibers for Mask Filter Application with a Potential of Cospinning Mixed Multicomponent Fibers. *ACS Macro Lett* 2021;10:382–8. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.0c00829>.

- [151] Ji B, Wu Z, Hu J, Huang C, Lyu P, Pan H, et al. High-Performance Supercapacitor Electrodes Based on Porosity-Controllable Carbon Paper by Centrifugal Spinning. *Batter Supercaps* 2025;8. <https://doi.org/10.1002/batt.202400559>.
- [152] Mei S, Xu B, Wan J, Chen J. Preparation of CNT/CNF/PDMS/TPU Nanofiber-Based Conductive Films Based on Centrifugal Spinning Method for Strain Sensors. *Sensors* 2024;24. <https://doi.org/10.3390/s24124026>.
- [153] Doan HN, Nguyen DK, Vo PP, Hayashi K, Kinashi K, Sakai W, et al. Facile and Scalable Fabrication of Porous Polystyrene Fibers for Oil Removal by Centrifugal Spinning. *ACS Omega* 2019;4:15992–6000. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02091>.
- [154] Samanta A, Nechyporchuk O, Bordes R. Wet spinning of strong cellulosic fibres with incorporation of phase change material capsules stabilized by cellulose nanocrystals. *Carbohydr Polym* 2023;312:120734. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.120734>.
- [155] Kopf S, Åkesson D, Skrifvars M. Textile Fiber Production of Biopolymers—A Review of Spinning Techniques for Polyhydroxyalkanoates in Biomedical Applications. *Polymer Reviews* 2023;63:200–45. <https://doi.org/10.1080/15583724.2022.2076693>.
- [156] Ji BH. Effect of Coagulation Bath Concentration on the Structure and Properties of Polyacrylonitrile as-Spun Fibers during Wet-Spinning. *Adv Mat Res* 2011;287–290:1832–6. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.287-290.1832>.
- [157] Leonor IB, Rodrigues MT, Gomes ME, Reis RL. In situ functionalization of wet-spun fibre meshes for bone tissue engineering. *J Tissue Eng Regen Med* 2011;5:104–11. <https://doi.org/10.1002/term.294>.
- [158] Im J, Jeong YH, Kim MC, Oh D, Son J, Hyun K, et al. Wet spinning of multi-walled carbon nanotube fibers. *Carbon N Y* 2024;216. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2023.118532>.

- [159] Gao Q, Wang J, Liu J, Wang Y, Guo J, Zhong Z, et al. High mechanical performance based on the alignment of cellulose nanocrystal/chitosan composite filaments through continuous coaxial wet spinning. *Cellulose* 2021;28:7995–8008. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04009-z>.
- [160] Gao T, Yan G, Yang X, Yan Q, Tian Y, Song J, et al. Wet spinning of fiber-shaped flexible Zn-ion batteries toward wearable energy storage. *Journal of Energy Chemistry* 2022;71:192–200. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.02.040>.
- [161] Zhang P, Jia B, Wang M, Qin D, Cheng W, Wei Z, et al. Bagworm Silk-Mimetic Protein Fibers with Extraordinary Stiffness via In Vivo Polymerization and Hierarchical Self-Assembly. *Adv Funct Mater* 2025;35. <https://doi.org/10.1002/adfm.202416526>.
- [162] Saba N, Jawaaid M, Sultan MTH. An overview of mechanical and physical testing of composite materials. *Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*, Elsevier; 2018, p. 1–12. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102292-4.00001-1>.
- [163] Davis JR. Tensile testing. ASM International; 2004.
- [164] Swallowe GM. Crystallinity. In: Swallowe, G.M. (eds) *Mechanical Properties and Testing of Polymers*. Polymer Science and Technology Series 1999;3:34–39. https://doi.org/10.1007/978-94-015-9231-4_10.
- [165] Zhu Y, Burgaz E, Gido SP, Staudinger U, Weidisch R, Uhrig D, et al. Morphology and tensile properties of multigraft copolymers with regularly spaced tri-, tetra-, and hexafunctional junction points. *Macromolecules* 2006;39:4428–36. <https://doi.org/10.1021/ma060067s>.
- [166] Bax B, Müssig J. Impact and tensile properties of PLA/Cordenka and PLA/flax composites. *Compos Sci Technol* 2008;68:1601–7. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.01.004>.

- [167] Honeker CC, Thomas EL. Impact of Morphological Orientation in Determining Mechanical Properties in Triblock Copolymer Systems. *Chemistry of Materials* 1996;8:1702–14. <https://doi.org/10.1021/cm960146q>.
- [168] Dayyoub T, Maksimkin A V., Filippova O V., Tcherdyntsev V V., Telyshev D V. Shape Memory Polymers as Smart Materials: A Review. *Polymers (Basel)* 2022;14. <https://doi.org/10.3390/polym14173511>.
- [169] Vroman I, Tighzert L. Biodegradable polymers. *Materials* 2009;2:307–44. <https://doi.org/10.3390/ma2020307>.
- [170] Tan H-L, Kai D, Pasbakhsh P, Teow S-Y, Lim Y-Y, Pushpamalar J. Electrospun cellulose acetate butyrate/polyethylene glycol (CAB/PEG) composite nanofibers: A potential scaffold for tissue engineering. *Colloids Surf B Biointerfaces* 2020;188:110713. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.110713>.
- [171] Fernández J, Auzmendi O, Amestoy H, Diez-Torre A, Sarasua J-R. Mechanical properties and fatigue analysis on poly(ϵ -caprolactone)-polydopamine-coated nanofibers and poly(ϵ -caprolactone)-carbon nanotube composite scaffolds. *Eur Polym J* 2017;94:208–21. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.07.013>.
- [172] Zhijiang C, Cong Z, Jie G, Qing Z, Kongyin Z. Electrospun carboxyl multi-walled carbon nanotubes grafted polyhydroxybutyrate composite nanofibers membrane scaffolds: Preparation, characterization and cytocompatibility. *Materials Science and Engineering: C* 2018;82:29–40. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.08.005>.
- [173] Aydemir B. Malzeme Basma Testlerin Detayları ve Sonuçlarının Yorumlanması- Material Compression Tests, details, and Interpretation of Results. 2022.
- [174] Mouritz AP, editor. 5 - Mechanical and durability testing of aerospace materials. *Introduction to Aerospace Materials*, Woodhead Publishing; 2012, p. 91–127. <https://doi.org/10.1533/9780857095152.91>.
- [175] Ramay HRR, Zhang M. Biphasic calcium phosphate nanocomposite porous scaffolds for load-bearing bone tissue engineering. *Biomaterials* 2004;25:5171–80. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.12.023>.

- [176] Stanciu MD, Drăghicescu HT, Roșca IC. Mechanical Properties of GFRPs Exposed to Tensile, Compression and Tensile-Tensile Cyclic Tests. *Polymers* (Basel) 2021;13. <https://doi.org/10.3390/polym13060898>.
- [177] Deng J, Chen L, Liu T, Pan X, Zheng S, Yun Z, et al. Crushing responses and energy absorption characteristics of the dynamic stiffening porous material subjected to different strain rates. *Int J Impact Eng* 2025;195:105117. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2024.105117>.
- [178] Jankowiak T, Rusinek A, Voyiadjis GZ. Modeling and Design of SHPB to Characterize Brittle Materials under Compression for High Strain Rates. *Materials* 2020;13. <https://doi.org/10.3390/ma13092191>.
- [179] Wortmann M, Westphal M, Kaltschmidt B, Klöcker M, Layland AS, Brockhagen B, et al. Nanofibers are a matter of perspective: effects of methodology and subjectivity on diameter measurements. *Nanoscale Adv* 2023;5:5900–6. <https://doi.org/10.1039/D3NA00528C>.
- [180] Akhtar K, Khan SA, Khan SB, Asiri AM. Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization. In: Sharma SK, editor. *Handbook of Materials Characterization*, Cham: Springer International Publishing; 2018, p. 113–45. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_4.
- [181] Dutta A. Chapter 4 - Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In: Thomas S, Thomas R, Zachariah AK, Mishra RK, editors. *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, Elsevier; 2017, p. 73–93. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46140-5.00004-2>.
- [182] Siddique I. Exploring Functional Groups and Molecular Structures: A Comprehensive Analysis using FTIR Spectroscopy. *SSRN Electronic Journal* 2024. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4886526>.
- [183] Cialla-May D, Schmitt M, Popp J. Theoretical principles of Raman spectroscopy. *Physical Sciences Reviews* 2019;4. <https://doi.org/10.1515/psr-2017-0040>.

- [184] Goh PS, Ismail AF, Ng BC. Raman Spectroscopy. Membrane Characterization, Elsevier Inc.; 2017, p. 31–46. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00002-4>.
- [185] Orlando A, Franceschini F, Muscas C, Pidkova S, Bartoli M, Rovere M, et al. A Comprehensive Review on Raman Spectroscopy Applications. Chemosensors 2021;9. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9090262>.
- [186] Langer J, Jimenez de Aberasturi D, Aizpurua J, Alvarez-Puebla RA, Augu   B, Baumberg JJ, et al. Present and Future of Surface-Enhanced Raman Scattering. ACS Nano 2020;14:28–117. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b04224>.
- [187] Qiu Y, Kuang C, Liu X, Tang L. Single-Molecule Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. Sensors 2022;22. <https://doi.org/10.3390/s22134889>.
- [188] Goel R, Chakraborty S, Awasthi V, Bhardwaj V, Kumar Dubey S. Exploring the various aspects of Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) with focus on the recent progress: SERS-active substrate, SERS-instrumentation, SERS-application. Sens Actuators A Phys 2024;376:115555. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.sna.2024.115555>.
- [189] Yang D, Ying Y. Applications of raman spectroscopy in agricultural products and food analysis: A review. Appl Spectrosc Rev 2011;46:539–60. <https://doi.org/10.1080/05704928.2011.593216>.
- [190] Pilot R, Signorini R, Durante C, Orian L, Bhamidipati M, Fabris L. A review on surface-enhanced Raman scattering. Biosensors (Basel) 2019;9. <https://doi.org/10.3390/bios9020057>.
- [191] Dendisov   M, Paloun  k D,   vecov   M, Prokopec V. SERS study of fluorescent and non-fluorescent flavonoids: what is the role of excitation wavelength on SERS optical response? Chemical Papers 2019;73:2945–53. <https://doi.org/10.1007/s11696-019-00757-2>.
- [192] Hong KY, de Albuquerque CDL, Poppi RJ, Brolo AG. Determination of aqueous antibiotic solutions using SERS nanogratings. Anal Chim Acta 2017;982:148–55. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.05.025>.

- [193] Bahloul HS, Li J, Deng J, Foda MF, Han H. Recent Progress in Nanomaterial-Based Surface-Enhanced Raman Spectroscopy for Food Safety Detection. *Nanomaterials* 2024;14. <https://doi.org/10.3390/nano14211750>.
- [194] He H, Liao R, Zeng N, Li P, Chen Z, Liu X, et al. Mueller matrix polarimetry-An emerging new tool for characterizing the microstructural feature of complex biological specimen. *Journal of Lightwave Technology* 2019;37:2534–48. <https://doi.org/10.1109/JLT.2018.2868845>.
- [195] Ignatenko D, Shkirin A V., Lobachevsky Y, Gudkov S. Applications of Mueller Matrix Polarimetry to Biological and Agricultural Diagnostics: A Review. *Applied Sciences (Switzerland)* 2022;12. <https://doi.org/10.3390/app12105258>.
- [196] Sdobnov A, Ushenko VA, Trifonyuk L, Bakun O, Garazdyuk M, Soltys I V, et al. Mueller-matrix imaging polarimetry elevated by wavelet decomposition and polarization-singular processing for analysis of specific cancerous tissue pathology. *J Biomed Opt* 2023;28:102903. <https://doi.org/10.1117/1.JBO.28.10.102903>.
- [197] Li P, Lee HR, Chandel S, Lotz C, Groeber-Becker FK, Dembski S, et al. Analysis of tissue microstructure with Mueller microscopy: logarithmic decomposition and Monte Carlo modeling. *J Biomed Opt* 2020;25:015002. <https://doi.org/10.1117/1.JBO.25.1.015002>.
- [198] Zhu H, Zhu WD, Fan W. Dynamic modeling, simulation and experiment of power transmission belt drives: A systematic review. *J Sound Vib* 2021;491. <https://doi.org/10.1016/j.jsv.2020.115759>.
- [199] Scorza D, Carpinteri A, Ronchei C, Vantadori S, Zanichelli A. Effect of non-metallic inclusions on AISI 4140 fatigue strength. *Int J Fatigue* 2022;163:107031. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2022.107031>.
- [200] Corporation G. PowerGrip HTD Timing Belts 2025. <https://www.gates.com/us/en/power-transmission/synchronous-belts/rubber-synchronous-belts.p.9293-0000000-0000000.html>.

- [201] Benedetti M, Menapace C, Fontanari V, Santus C. On the variability in static and cyclic mechanical properties of extruded 7075-T6 aluminum alloy. *Fatigue Fract Eng Mater Struct* 2021;44:2975–89. <https://doi.org/10.1111/ffe.13530>.
- [202] Gärtner M, Brecher C, Neus S, Eckel H-M, Bartelt A, Hoppert M, et al. The Friction of Radially Loaded Hybrid Spindle Bearings under High Speeds. *Machines* 2023;11. <https://doi.org/10.3390/machines11060649>.
- [203] García Plaza E, Núñez López PJ, Beamud González EM. Efficiency of vibration signal feature extraction for surface finish monitoring in CNC machining. *J Manuf Process* 2019;44:145–57. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2019.05.046>.
- [204] Hong T, Ding F, Chen F, Zhang H, Zeng Q, Wang J. Mechanical Properties of 6061 Aluminum Alloy under Cyclic Tensile Loading. *Crystals (Basel)* 2023;13. <https://doi.org/10.3390/cryst13081171>.
- [205] Luo D, Li F, Xing G. Corrosion resistance of 6061-T6 aluminium alloy and its feasibility of near-surface reinforcements in concrete structure. *Reviews On Advanced Materials Science* 2022;61:638–53. <https://doi.org/doi:10.1515/rams-2022-0048>.
- [206] Loordhuswamy AM, Krishnaswamy VR, Korrapati PS, Thinakaran S, Rengaswami GDV. Fabrication of highly aligned fibrous scaffolds for tissue regeneration by centrifugal spinning technology. *Materials Science and Engineering: C* 2014;42:799–807. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.06.011>.
- [207] Doguskalip. Sigma Profiller 2025. <https://www.doguskalip.com.tr/Urunler/9/aluminyum-sigma-profiller>.
- [208] Doguskalip. 30x30 Sigma Profil 2025. <https://www.doguskalip.com.tr/Urun/1082/30x30-sigma-profil>.
- [209] Lee S, Cho YJ. Phosphoric Acid Anodizing Effect on Morphology and Corrosion Resistance of Nanostructured Anodic Oxide Layers on 6061 Aluminum Alloy. *Metals and Materials International* 2025;31:2598–608. <https://doi.org/10.1007/s12540-025-01898-8>.

- [210] Fayzulla BJ. Effect of medium-density fiberboard sawdust content on the dynamic and mechanical properties of epoxy-based composite. *J Mech Behav Mater* 2025;34. <https://doi.org/doi:10.1515/jmbm-2025-0060>.
- [211] Ghavanini N, Caporale AM, Astori P, Airoidi A, Panichelli P. Impact Response of Monolithic and Laminated Polycarbonate Panels: An Experimental and Numerical Investigation. *Polymers (Basel)* 2023;15. <https://doi.org/10.3390/polym15244677>.
- [212] Hermanson NJ, Crittenden PA, Novak LR, Woods RA. - Chemical Resistance of Polycarbonate. In: Portnoy RC, editor. *Medical Plastics*, Norwich, NY: William Andrew Publishing; 1998, p. 117–22. <https://doi.org/10.1016/B978-188420760-0.50018-1>.
- [213] Stojanovska E, Kurtuluş M, Abdelgawad A, Candan Z, Kiliç A. Developing lignin-based bio-nanofibers by centrifugal spinning technique. *Int J Biol Macromol* 2018;113:98–105. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.02.047>.
- [214] Jaipan P, Nguyen A, Narayan RJ. Gelatin-based hydrogels for biomedical applications. *MRS Commun* 2017;7:416–26. <https://doi.org/DOI:10.1557/mrc.2017.92>.
- [215] Rahman Khan MM, Rumon MdMH. Synthesis of PVA-Based Hydrogels for Biomedical Applications: Recent Trends and Advances. *Gels* 2025;11. <https://doi.org/10.3390/gels11020088>.
- [216] Skrivanek J, Holec P, Batka O, Bilek M, Pokorný P. Optimization of the Spinneret Rotation Speed and Airflow Parameters for the Nozzleless Forcespinning of a Polymer Solution. *Polymers (Basel)* 2022;14. <https://doi.org/10.3390/polym14051042>.
- [217] Xia L, Lu L, Liang Y, Cheng B. Fabrication of centrifugally spun prepared poly(lactic acid)/gelatin/ciprofloxacin nanofibers for antimicrobial wound dressing. *RSC Adv* 2019;9:35328–35. <https://doi.org/10.1039/c9ra07826f>.

- [218] Siimon K, Aung Y. Microwave-Assisted Centrifugal Spinning of Gelatin Microfibers. *Jurnal Sains Materi Indonesia* 2020;21:76–83.
<https://doi.org/10.17146/jsmi.2020.21.2.5834>.
- [219] Atas E, Belet A, Kazanci M. Carboxymethyl Cellulose (CMC)-Reinforced Polyvinyl Alcohol (PVA) Fibrillar Composite Membranes: Production by Centrifugal Spinning and Characterization. *Advances in Polymer Technology* 2025;2025:2382763. <https://doi.org/10.1155/adv/2382763>.
- [220] Belet A, Kaan Hacısmanoğlu S, Atas E, Demir U, Kamel G, Kazanci M. Development and Characterization of Crosslinked Collagen Biomaterial Inks for 3D Bioprinting Applications. Submitted n.d.
- [221] Belet A. Ekstrakte Edilen Doğal Atıklardan Biyoink Hazırlanması ve Mueller Polarimetri Yardımıyla Karakterizasyonu. İstanbul Medeniyet Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Entitüsü, 2024.
- [222] Martínez-Rodríguez MA, Garza-Navarro MA, Moreno-Cortez IE, Lucio-Porto R, González-González VA. Silver/polysaccharide-based nanofibrous materials synthesized from green chemistry approach. *Carbohydr Polym* 2016;136:46–53.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.09.014>.
- [223] Tangthuam P, Pimoei J, Mohamad AA, Mahlendorf F, Somwangthanaroj A, Kheawhom S. Carboxymethyl cellulose-based polyelectrolyte as cationic exchange membrane for zinc-iodine batteries. *Heliyon* 2020;6.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05391>.
- [224] Mahmoud A, Fahmy A, Naser A, Saied MA. Novel sulfonated poly (vinyl alcohol)/carboxy methyl cellulose/acrylamide-based hybrid polyelectrolyte membranes. *Sci Rep* 2022;12. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-26489-0>.
- [225] Ghorbel N, Kallel A, Boufi S. Molecular dynamics of poly(vinyl alcohol)/cellulose nanofibrils nanocomposites highlighted by dielectric relaxation spectroscopy. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2019;124.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.05.033>.

- [226] Badr Y, Mahmoud MA. Enhancement of the optical properties of poly vinyl alcohol by doping with silver nanoparticles. *J Appl Polym Sci* 2006;99:3608–14. <https://doi.org/10.1002/app.22948>.
- [227] Martínez-Rodríguez MA, Garza-Navarro MA, Moreno-Cortez IE, Lucio-Porto R, González-González VA. Silver/polysaccharide-based nanofibrous materials synthesized from green chemistry approach. *Carbohydr Polym* 2016;136:46–53. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.09.014>.
- [228] Pratinthong K, Punyodom W, Jantrawut P, Jantanasakulwong K, Tongdeesoontorn W, Sriyai M, et al. Modification of a Carboxymethyl Cellulose/Poly(vinyl alcohol) Hydrogel Film with Citric Acid and Glutaraldehyde Crosslink Agents to Enhance the Anti-Inflammatory Effectiveness of Triamcinolone Acetonide in Wound Healing. *Polymers (Basel)* 2024;16. <https://doi.org/10.3390/polym16131798>.
- [229] Yang D, Liu Q, Gao Y, Wan S, Meng F, Weng W, et al. Characterization of silver nanoparticles loaded chitosan/polyvinyl alcohol antibacterial films for food packaging. *Food Hydrocoll* 2023;136. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.108305>.
- [230] Tongdeesoontorn W, Mauer LJ, Wongruong S, Sriburi P, Rachtanapun P. Effect of carboxymethyl cellulose concentration on physical properties of biodegradable cassava starch-based films. *Chem Cent J* 2011;5:6. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-5-6>.
- [231] Ghanbarzadeh B, Almasi H, Entezami AA. Physical properties of edible modified starch/carboxymethyl cellulose films. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 2010;11:697–702. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ifset.2010.06.001>.
- [232] Li Y, Shoemaker CF, Ma J, Shen X, Zhong F. Paste viscosity of rice starches of different amylose content and carboxymethylcellulose formed by dry heating and the physical properties of their films. *Food Chem* 2008;109:616–23. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.01.023>.