



İSTANBUL MEDENİYET ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

NANOBİLİM VE NANOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI

HALKALI FOSFAZENLERİN POLİMERLERLE OLUŞTURDUĞU NANOFİBER YAPILAR

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

MERYEM BERK

ŞUBAT 2020



İSTANBUL MEDENİYET ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

NANOBİLİM VE NANOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI

HALKALI FOSFAZENLERİN POLİMERLERLE OLUŞTURDUĞU NANOFİBER YAPILAR

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

MERYEM BERK

DANIŞMAN

DOÇ. DR. MURAT KAZANCI

ŞUBAT 2020

BİLDİRİM

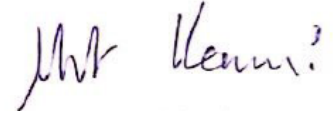
Hazırladığım tezin tamamen kendi çalışmam olduğunu, akademik ve etik kuralları gözeterek çalıştığımı ve her alıntıya kaynak gösterdiğimi taahhüt ederim.

Meryem BERK



Danışmanlığını yaptığım işbu tezin tamamen öğrencinin çalışması olduğunu, akademik ve etik kuralları gözeterek çalıştığını taahhüt ederim.

Doç. Dr. Murat KAZANCI



İMZA SAYFASI

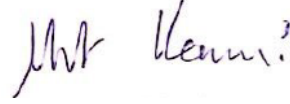
Meryem BERK tarafından hazırlanan ‘HALKALI FOSFAZENLERİN POLİMERLERLE OLUŞTURDUĞU NANOFİBER YAPILAR’ başlıklı bu yüksek lisans tezi, NanoBilim ve NanoMühendislik Anabilim Dalında hazırlanmış ve jürimiz tarafından kabul edilmiştir.

JÜRİ ÜYELERİ

İMZA

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Murat KAZANCI
İstanbul Medeniyet Üniversitesi



Üyeler:

Prof. Dr. Sevda AVCI
İstanbul Medeniyet Üniversitesi



Doç. Dr. Bünyemin ÇOŞUT
Gebze Teknik Üniversitesi



Tez Savunma Tarihi: 07/02/2020

ÖZET

HALKALI FOSFAZENLERİN POLİMERLERLE OLUŞTURDUĞU NANOFİBER YAPILAR

Meryem BERK

Yüksek Lisans Tezi, NanoBilim ve NanoMühendislik Anabilim Dalı, NanoBilim ve
NanoMühendislik Programı

Danışman: Doç. Dr. Murat KAZANCI

Şubat, 2020. 100 sayfa.

Fosfonitrilik bileşikler; molekül yapılarında azot ile fosfor atomu bulunduran ve bu atomların birbirlerine sırayla tekli ve çiftli bağlarla bağlı olduğu bileşikler olup organik çözücülerde rahatça çözünmeleri ile organik nitelik, molekül yapılarındaki $N=P$ çift bağından ötürü de anorganik nitelik gösterirler. Yapısındaki fosfor atomlarına bağlı flor, klor ve brom gibi halojen atomlarının çeşitli yan gruplarla değiştirilerek bağlanan gruplara göre, bu bileşiklerin sahip olduğu spesifik kimyasal ve fiziksel niteliklerden farklı özellikler sergilemesi fosfazen kimyasının en değerli özelliğidir. Fosfazenlerdeki mevcut niteliklere dayanarak; endüstri ve tıbbi uygulama alanlarında kullanılabilecek birçok özelliğe sahip halkalı fosfazen bileşiklerinin, elektro-eğirme yöntemi kullanılarak nanofiber yapılar haline getirilebilmesi ve karakterizasyon işlemlerinin yapılabilmesi hedeflenmektedir.

Bunun üzerine gerçekleştirilen çalışmanın özgünlüğünü belirtmek gerekirse; birbirinden farklı 5 adet halkalı fosfazen türevlerinden, ilk dört numune için literatürde benzer nanofiber çekim denemeleri yapılmış olup 5. numune için böyle bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle ilk dört numune için yapılmış olan nanofiber çekim denemeleri, 5. numune için de mümkün olabilir mi sorusunu gündeme getirmiştir.

Son dönemlerin kayda değer çalışma alanlarından olan nanobilim ve nanoteknoloji sayesinde her geçen gün yeni ve farklı nanomalzemelerin üretimi gerçekleştirilmektedir. Gerçekleştirilen bu tez çalışması kapsamında da; poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) katkısı ile dimetilformamid (DMF) çözücüsünde çözünen birbirinden farklı 5 adet halkalı fosfazen türevleri içeren bileşiklerden, uygun üretim koşullarının sağlanmasıyla dikey elektro-eğirme tekniği kullanılarak polimerik kompozit özellikli nanofiber yapılar üretilmiş ve Optik Mikroskop, SEM, FTIR, DSC, DTA-TGA cihazları aracılığıyla karakterizasyon işlemleri başarıyla tamamlanıp özgün bir çalışma gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Halkalı Fosfazen, Poli(ϵ -kaprolakton), Dimetilformamid,
Nanofiber, Elektro-eğirme, Nanoteknoloji

ABSTRACT

FORMATION OF RINGED PHOSHAZENES – POLYMER NANOFIBER STRUCTURES

Meryem BERK

Master Thesis, NanoScience and NanoEngineering Department, NanoScience and
NanoEngineering Program

Advisor: Assoc. Prof. Murat KAZANCI

February, 2020. 100 pages.

Phosphonitrylic compounds contain nitrogen and phosphorus atoms in their molecular structures. These atoms are connected to each other by single and double bonds. They have organic characteristics due to their easily dissolution in organic solvents and inorganic characteristics due to N=P double bonds in their molecular structure. Halogen atoms such as fluorine, chlorine and bromine bound to phosphorus atoms in the structure and can be replaced with various side groups. According to the bound side groups, it is the most versatile feature of phosphazene chemistry that exhibit completely different chemical and physical properties than those of the original compounds. It is aimed to produce ringed phosphazene nanofiber structures by using the electro-spinning method and perform characterization tests. In this way, it is expected to mobilize the ringed phosphazene compounds' versatile properties to be used in industrial and medical applications.

Similar nanofibers have been produced in the literature for the first four samples of cyclic phosphazene derivatives and there is no such study for the 5th sample. Therefore; successfully nanofiber production the first four samples raised the question whether it is possible for the 5th sample.

Thanks to nanoscience and nanotechnology, which is one of the most important fields of study in recent years, new and different nanomaterials are produced in daily base. In this thesis; poly (ϵ -caprolactone) (PCL) in the formation of nanofibers and dimethylformamide (DMF) as a solvent are used. Vertical electro-spinning technique is employed as a nanofiber production method. Compounds containing 5 different cyclic phosphazene derivatives are the materials to produce nanofibers. Optical Microscope, SEM, FTIR, DSC, DTA-TGA methods are employed to characterize the end products.

Key Words: Cyclic Phosphazene, Poly(ϵ -caprolactone), Dimethylformamide,
Nanofiber, Electro-spinning, Nanotechnology

İÇİNDEKİLER

ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ.....	viii
KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Fosfazenler	1
1.2. Fosfazenlerin Sınıflandırılması	2
1.2.1. Düz zincirli fosfazenler	2
1.2.2. Halkalı fosfazenler	2
1.2.3. Polifosfazenler.....	3
1.3. Dendrimerler	3
1.4. Fosfazen Bileşiklerinin Fiziksel ve Spektroskopik Özellikleri.....	4
1.5. Fosfazenlerin Uygulama Alanları	7
1.6. Sentetik Biyobozunur Polimer: Poli(ε-Kaprolakton)	8
1.7. Nanomalzeme, Nanobilim ve Nanoteknoloji ‘nin Önemi.....	9
1.8. Nano Boyut	10
1.9. Nanomalzeme Üretimi	11
1.9.1. Yukarıdan Aşağıya Doğru (Top Down).....	11
1.9.2. Aşağıdan Yukarıya Doğru (Bottom Up)	11
1.10. Nanomalzemelerde Fizik, Kimya ve Yüzey Özellikleri	12
1.11. Nanofiberlerin Kullanım Alanları	13
1.12. Elektro-eğirme Tekniği ve Elektro-eğirme İşlemine Etki Eden Faktörler....	14
2. YÖNTEM.....	16
2.1. Köprülü Antrasen Bileşiğinin Sentezi ve Yapı Analizi	16
2.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	19
2.3. İdeal Çözücülerin Belirlenmesi.....	22
2.4. Solüsyonların Hazırlanması	24
2.5. Polimerik Kompozit Yapılı Nanofiberlerin Üretimi İçin Kullanılan Yöntem	27
2.6. Tıkanan Kanül İğne Uçlarını Temizleme İşlemi.....	28
2.7. Elektro-eğirme Sistemindeki Toplama Ünitesine Biriken Nanofiber Yapıları Toplama ve Muhafaza Süreci.....	30
2.8. Elde Edilen Nanofiberlerin Karakterizasyonu İçin Kullanılan Cihazlar.....	32
3. SONUÇ	35
3.1. Çalışmadaki Kimyasal Malzemelerin Kullanım Sebebine Bağlı Sonuçlar	35
3.2. İdeal Çözücünün Tespiti	36
3.3. Hazırlanan Solüsyonlar	37
3.4. Karakterizasyon İşlemlerinin Sonuçları.....	38
4. TARTIŞMA	71
4.1. Elektro-eğirme Sistemi Parametrelerinin Optimizasyonu	72
4.2. Optik Mikroskop, SEM, FTIR, DSC ve DTA-TGA Analiz Sonuçlarının Yorumu.....	74
KAYNAKLAR	78
EK 1 - BİOMED2018-TR / Poster Sunum	83
ÖZGEÇMİŞ	84

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. a) Halkalı trimer b) Halkalı tetramer c) Polifosfazen	2
Şekil 2. Dendrimerlerin genel yapısına ait görsel	4
Şekil 3. PCL sentezinin genel gösterimine ait görsel	8
Şekil 4. Farklı yapıların boyut skalasında gösterimi.....	10
Şekil 5. Nanofiberlerin çeşitli alanlardaki uygulamalarına dair görüntüler.....	13
Şekil 6. Elektro-eğirme düzeneğinin şematik gösterimi	14
Şekil 7. 5. numune 'ye ait sentez şemasının görseli	16
Şekil 8. 5. numune 'ye ait ³¹ P NMR spektrumunun görseli.....	17
Şekil 9. 5. numune 'ye ait ¹ H NMR spektrumunun görseli	18
Şekil 10. 5. numune 'ye ait ¹³ C NMR spektrumunun görseli	18
Şekil 11. 5. numune 'ye ait Kütle Spektrumunun görseli	19
Şekil 12. PCL tanelerine ait görsel	19
Şekil 13. DMF çözücüsüne ait görsel	19
Şekil 14. 1. numune: Hekzaklorosiklotrifosfazatrien	20
Şekil 15. 2. numune: 2,2,4,4,6,6-hexakis(4-iodophenoxy)siklotrifosfaza-trienin	20
Şekil 16. 3. numune: 2,2,4,4,6,6-hexakis(Methyl 4-hydroxybenzoate)siklotrifosfaza-trienin	20
Şekil 17. 4. numune: Pentafenoksi-siklofosfazen-süstitüe PVA	21
Şekil 18. 5. numune: Köprülü Antrasen bileşiği.....	21
Şekil 19. İdeal çözücü belirleme işlemine ait deneyde bahsi geçen maddeler için kullanılan ekipmanlar.....	23
Şekil 20. Nanofiber çekimi yapılacak solüsyonların görüntüsü	26
Şekil 21. Dikey Elektro-eğirme Sisteminin Görüntüsü	27
Şekil 22. a) a ₁ ve a ₂ 'deki görselde enjektör ile içerisinde donmuş solüsyon gözlemi, b) Kanül iğne ucu ve içerisinde donmuş solüsyonun çıkarıldıktan sonraki görüntüsü	29
Şekil 23. a) a ₁ 'deki görselde elektro-eğirme işlemi sırasında toplama ünitesine biriken nanofiber yapının görüntüsü, a ₂ 'deki görselde ise a ₁ görselindeki dallanmış sürekli nanofiber yapının daha yakından görüntüsü, b) Plastik cımbız ile toplama ünitesine biriken dallanmış sürekli nanofiber yapının hassas bir şekilde toplanmasına dair bir görsel, c) c ₁ ile c ₂ 'deki görselde toplama ünitesine biriken nanofiber yapının petri kabında muhafaza edilmesine dair görüntüler	31

Şekil 24. Optik Mikroskop - Görüntü Analiz Sistemi	32
Şekil 25. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	33
Şekil 26. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)	33
Şekil 27. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ve Termogravimetrik Analiz Cihazı... 33	
Şekil 28. Çözünürlük deneylerine ait görsel	36
Şekil 29. a) Eriyik 0. solüsyon b) Donmuş 0. solüsyon.....	37
Şekil 30. a) Eriyik 1. solüsyon b) Donmuş 1. solüsyon.....	37
Şekil 31. a) Eriyik 2. solüsyon b) Donmuş 2. solüsyon.....	37
Şekil 32. a) Eriyik 3. solüsyon b) Donmuş 3. solüsyon.....	38
Şekil 33. a) Eriyik 4. solüsyon b) Donmuş 4. solüsyon.....	38
Şekil 34. a) Eriyik 5. solüsyon b) Donmuş 5. solüsyon.....	38
Şekil 35. 0. solüsyon ‘a ait nanofiberlerin Optik Mikroskop görüntüleri.....	39
Şekil 36. 1. solüsyon ‘a ait nanofiberlerin Optik Mikroskop görüntüleri.....	40
Şekil 37. 2. solüsyon ‘a ait nanofiberlerin Optik Mikroskop görüntüleri.....	41
Şekil 38. 3. solüsyon ‘a ait nanofiberlerin Optik Mikroskop görüntüleri.....	42
Şekil 39. 4. solüsyon ‘a ait nanofiberlerin Optik Mikroskop görüntüleri.....	43
Şekil 40. 5. solüsyon ‘a ait nanofiberlerin Optik Mikroskop görüntüleri.....	44
Şekil 41. 1. solüsyon ‘a ait nanofiberlerin SEM görüntüleri	45
Şekil 42. 2. solüsyon ‘a ait nanofiberlerin SEM görüntüleri	46
Şekil 43. 3. solüsyon ‘a ait nanofiberlerin SEM görüntüleri	47
Şekil 44. 4. solüsyon ‘a ait nanofiberlerin SEM görüntüleri	48
Şekil 45. 5. solüsyon ‘a ait nanofiberlerin SEM görüntüleri	49
Şekil 46. PCL ‘ye ait FTIR görüntüsü	51
Şekil 47. PCL ‘ye, 1. numune ‘ye ve 1. fiber yapıya ait FTIR görüntüsü	52
Şekil 48. PCL ‘ye, 2. numune ‘ye ve 2. fiber yapıya ait FTIR görüntüsü	53
Şekil 49. PCL ‘ye, 3. numune ‘ye ve 3. fiber yapıya ait FTIR görüntüsü	54
Şekil 50. PCL ‘ye, 4. numune ‘ye ve 4. fiber yapıya ait FTIR görüntüsü	55
Şekil 51. PCL ‘ye, 5. numune ‘ye ve 5. fiber yapıya ait FTIR görüntüsü	56
Şekil 52. PCL ‘ye ait DSC grafiği	58
Şekil 53. PCL ‘ye, 1. numune ‘ye ve 1. fiber yapıya ait DSC grafiği	59
Şekil 54. PCL ‘ye, 2. numune ‘ye ve 2. fiber yapıya ait DSC grafiği	59
Şekil 55. PCL ‘ye, 3. numune ‘ye ve 3. fiber yapıya ait DSC grafiği	60

Şekil 56. PCL ‘ye, 4. numune ‘ye ve 4. fiber yapıya ait DSC grafiği	60
Şekil 57. PCL ‘ye, 5. numune ‘ye ve 5. fiber yapıya ait DSC grafiği	61
Şekil 58. PCL ‘ye ait DTA-TGA Termogramı	64
Şekil 59. PCL ‘ye, 1. numune ‘ye ve 1. fiber yapıya ait DTA-TGA Termogramları	65
Şekil 60. PCL ‘ye, 2. numune ‘ye ve 2. fiber yapıya ait DTA-TGA Termogramları	65
Şekil 61. PCL ‘ye, 3. numune ‘ye ve 3. fiber yapıya ait DTA-TGA Termogramları	66
Şekil 62. PCL ‘ye, 4. numune ‘ye ve 4. fiber yapıya ait DTA-TGA Termogramları	66
Şekil 63. PCL ‘ye, 5. numune ‘ye ve 5. fiber yapıya ait DTA-TGA Termogramları	67

TABLO LİSTESİ

Tablo 1. Farklı fosfazen türevlerinin FTIR titreşim frekansları	6
Tablo 2. Elektro-eğirme prosesinde nanofiber üretimine etki eden parametreler	15
Tablo 3. Polimerik kompozit yapılı nanofiberlerin üretilmesi için kullanılan kimyasal maddelerin oranları	24
Tablo 4. Dikey elektro-eğirme yöntemine ait değerler	28
Tablo 5. Çalışmada kullanılan PCL ‘ye ait FTIR titreşim frekansları	51
Tablo 6. Çalışmada kullanılan halkalı fosfazen türlerine ait ham maddelerin FTIR titreşim frekansları	57
Tablo 7. Ham maddelerin DSC spektrumlarına bağlı termal özellikleri.....	61
Tablo 8. Nanofiberlerin DSC spektrumlarına bağlı termal özellikleri.....	62
Tablo 9. Ham maddelerin DTA - TGA termogramlarına bağlı termal özellikleri	67
Tablo 10. Nanofiberlerin DTA - TGA termogramlarına bağlı termal özellikleri	68

KISALTMALAR

DCM : Diklorometan

dH₂O : Distile su

DMF : Dimetilformamid

DMSO : Dimetilsülfoksit

DSC : Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

DTA-TGA : Diferansiyel Termal Analiz ve Termogravimetrik Analiz

FTIR : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

kV : Kilovolt

L-PCL : Düşük Molekül Ağırlıklı Poli(ε-kaprolakton)

mL : mililitre

μL/min : Debi (mikrolitre/dakika)

mL/min : Debi (mililitre/dakika)

nm : nanometre

PCL : Poli(ε-kaprolakton)

R : Alkil Grubu

SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

TFE : Trifloroethanol

THF : Tetrahidrofuran

1. numune : Hekzaklorosiklotrifosfazatrien

2. numune : 2,2,4,4,6,6-hexakis(4-iodophenoxy)siklotrifosfaza-trienin

3. numune : 2,2,4,4,6,6-hexakis(Methyl 4-hydroxybenzoate)siklotrifosfaza-trienin

4. numune : Pentafenoksi-siklofosfazen-süstitüe PVA

5. numune : Köprülü Antrasen

0. solüsyon : Poli(ε-kaprolakton) - Dimetilformamid

1. solüsyon : Hekzaklorosiklotrifosfazatrien - Poli(ε-kaprolakton) - Dimetilformamid

2. solüsyon : 2,2,4,4,6,6-hexakis(4-iodophenoxy)siklotrifosfaza-trienin -
Poli(ε-kaprolakton) - Dimetilformamid

3. solüsyon : 2,2,4,4,6,6-hexakis(Methyl 4-hydroxybenzoate)siklotrifosfaza-trienin -
Poli(ε-kaprolakton) - Dimetilformamid

4. solüsyon : Pentafenoksi-siklofosfazen-süstitüe PVA - Poli(ε-kaprolakton) -
Dimetilformamid

5. solüsyon : Köprülü Antrasen - Poli(ε-kaprolakton) - Dimetilformamid

1. GİRİŞ

1.1. Fosfazenler

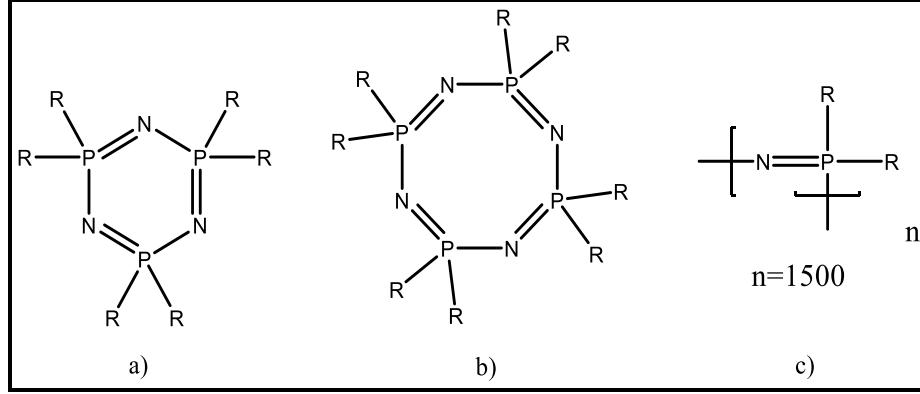
Fosfazenler; molekül yapılarında azot ile fosfor elementi bulunduran ve bu atomların birbirlerine tekli ve çiftli bağlarla ardışık şekilde bağlı olduğu bileşikler olup, yapılarındaki $-N=PR_2-$ (R: alkil grubu) grubunun molekül içinde tekrar etme sayısına bağlı olarak makromoleküler sınıfının en kapsamlısını temsil eden anorganik bileşiklerdir (Stewart, 2013; Bickley vd., 2003; De Jaeger ve Gleria, 1998).

Fosfonitrilik bileşikleri ekseriyetle kristal ve katı yapılı formda olup molekül yapılarındaki $N=P$ çifte bağından ötürü anorganik nitelik, organik çözücülerde rahatça çözünmeleri ile de organik nitelik göstermektedirler (Stewart, 2013; Gleria ve De Jaeger, 2001; Shaw vd., 1962). Sahip oldukları eşsiz özellikleri nedeni ile düz zincirli polimerik fosfazenler, bilinen organik polimerlere göre daha özel bir yere sahip olmasıyla malzeme biliminde ve polimer kimyasında muazzam bir yer edinmiştir. Hangi yönden üstünlük sağladığının sebebi araştırıldığında ise fosfor-klor bağlarının organik polimerlerdeki C-H veya C-Cl bağlarına göre nükleofilik ataklar gösterdiği, daha reaktif olduğu ve bu polimerlerin değerini arttırdığı sonucuna ulaşılmıştır.

Fosfazen kimyasında ki en kıymetli nitelik; fosfonitrilik bileşiklerinin sahip olduğu kimyasal ve fiziksel nitelikleri, yapı içinde yer alan fosfor atomlarına bağlı halojen atomlarının çeşitli yan gruplarla [R, X: halojen (flor, klor, brom), amino, alkil, alkoksi, aril, organik, inorganik veya organometalik] değiştirilerek bağlanan bu gruplar vesilesiyle bileşiklerin farklı kimyasal ve fiziksel özellikler göstermesidir (Rothmund ve Teasdale, 2016; Silva Nykanen vd., 2013; Lin vd., 2010).

1.2. Fosfazenlerin Sınıflandırılması

Genel olarak üç grupta incelenen fosfonitrilik bileşikler; düz zincirli (doğrusal), halkalı (siklo) ve polimerik (poli) fosfazenler olarak ifade edilirler (Şekil 1).



Şekil 1. a) Halkalı trimer

b) Halkalı tetramer

c) Polifosfazen

1.2.1. Düz zincirli fosfazenler

Doğrusal fosfazenler $[-N=PR_2-]$ biriminin tekrar etme sayısına bağlı olmasıyla birlikte açık ortamlarda çok çabuk bozunmalarından ötürü kısıtlı sayıda çalışması yapılan bir fosfazen çeşitidir (Allen, 1994).

1.2.2. Halkalı fosfazenler

Halkalı fosfazenlerin en çok talep gören ve kullanılan türevleri, her bir fosfor atomunda iki sübstitüent bulunduran $-N=P-$ biriminin sırasıyla üç kere tekrar ettiği $[(NPCl_2)_3]$ trimer ve $-N=P-$ biriminin ardışık bir sırayla dört kere tekrar ettiği $[(NPCl_2)_4]$ tetramer yapılarıdır (Allcock vd., 1975; Brockway ve Bright, 1943).

1.2.3. Polifosfazenler

Poli(organo)fosfazenler; $(-N=P-)_n$ biriminin ardışık bir sırayla tekrarlarını kapsayan ve her tekrarda, her bir fosfor atomunda iki yan grup barındıran ısıya ve suda çözünmeye karşı dayanıklı, ehemmiyetli bir fosfazen türüdür (Rothmund ve Teasdale, 2016; Lin vd., 2010; Carampin vd., 2007). Düz zincirli polimerik fosfazenler ve hibrit sistemler olarak fosfazen polimerleri iki grupta incelemek mümkündür (Potin ve De Jaeger, 1991).

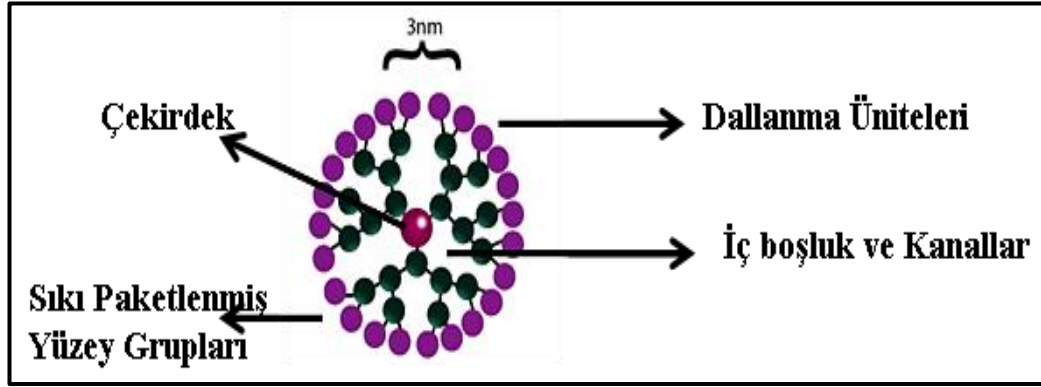
Hibrit sistemler; küçük moleküllü siklofosfazen halkalarının düz zincirli polimerlere süstitüe grup olarak bağlandığı sistemler olup bu şekilde organik-inorganik polimerlerin elde edilebildiği sistemlerdir (Huang vd., 2018; Selvi vd., 2014).

Düz zincirli polimerik fosfazenlerin $d\pi-p\pi$ etkileşimleri sebebiyle yapılarındaki fosfor ve azot biriminin arasında bulunan çiftli bağ yapıları çok kuvvetlidir (Craig ve Paddock, 1962; Dewar vd., 1960). Düz zincirli fosfazenler, fosfazen polimerlerinin sentezinde kullanılmakta olup halkalı fosfazenler ideal şartlarda 250 °C 'ye kadar ısıtıldığında halkalı fosfazenin halkalı yapısı açılır ve düz zincirli yapıya dönüştür böylece fosfazen polimerleri elde edilir (Potin ve De Jaeger, 1991).

1.3. Dendrimerler

Makromoleküler polimer sınıfının bir çeşiti olan dendrimerlerin boyutları 1-10 nanometre arasında olup çevrelerinde fazla sayıda fonksiyonel grup taşıyabilmeleri sayesinde birçok alanda kullanılmaktadırlar (Svenson ve Tomalia, 2012; Klajnert ve Bryszewska, 2001; Webster, 1995).

Dendrimer yapılar bir çekirdek ile bahsi geçen bu çekirdek etrafında dallanan birimler ve fonksiyonel gruplar içeren yapılardır (Şekil 2) (Klajnert ve Bryszewska, 2001; Bosman vd., 1999).



Şekil 2. Dendrimerlerin genel yapısına ait görsel

Dendrimer yapılar dışarıdan eklenecek molekülleri çekirdek etrafında bulunan boşluklar sayesinde tutabilme niteliğine sahip olup bu özelliğiyle nano ölçekte bottom up sentez yöntemi ile yani aşağıdan yukarıya doğru sentez yöntemiyle dendrimerlerin sentez işlemleri gerçekleştirilir ve sentezlenen yeni dendrimerik yapılarla farklı kimyasal, biyolojik, fiziksel ve katalitik özelliklerde malzemeler elde edilebilir (Lee vd., 2005; Froehling, 2001; Klajnert ve Bryszewska, 2001; Shchepinov vd., 1999).

Sentezlenebilecek farklı dendrimerik yapılara dendrimerik fosfazenler örnek olarak verilebilir. Fosfazen dendrimerleri çekirdek kısmında yahut dallanan birimlerinde fosfazen grupları içeren yapılardır ve literatürde halkalı fosfazen çekirdekli dendrimerler ve dendrimerlerin nanoteknoloji ile alakalı çalışmaları da mevcuttur (Sudhakar ve Sellinger, 2006; Caminade ve Majoral, 2005; Schneider vd., 1999; Sournies vd., 1995).

1.4. Fosfazen Bileşiklerinin Fiziksel ve Spektroskopik Özellikleri

Biyolojik olarak aktif malzemelerin sentezlenmesi ve fosfazen polimerlerinin üretimi için 1890 yılında gerçekleştirilen hidroliz tepkimeleri büyük bir değer kazanmıştır (Huang vd., 2018; Selvi vd., 2014; Stokes, 1899).

Gerçekleştirilen bu tez çalışması kapsamında kullanılan fosfazen bileşikleri; halkalı fosfazen, polifosfazen ve dendrimerik fosfazen türlerindendir. Buna göre halkalı fosfazenlerdeki ve polimerik fosfazenlerdeki azot ile fosfor bağları, suda çözünmeye karşı dayanıklı olmasıyla birlikte moleküle bağlanan yan gruplarla hidrolitik kararlılıkları fazlasıyla artar (Allcock ve Fuller, 1981; Andrianov ve Marin, 2006; Fitzsimmons vd., 1967). Siklofosfazen bileşiklerinin fiziksel özellikleri incelendiğinde trimerin erime sıcaklığı 114 °C olup beyaz kristal formda bir katı olmasıyla birlikte açık havada bozunmamakta ve organik çözücülerde rahatlıkla çözünabilmektedirler. Tetramerin erime noktası ise 124°C olup trimer yapısıyla benzer özellikler taşıdığı ve bunun yanı sıra düz zincirli fosfazen bileşikleri araştırılıp incelendiğinde ise halkalı yapılara göre hidrolitik kararlılıklarının daha yüksek olduğu bilgisine ulaşılmıştır (Lin vd., 2010; Allen, 1994; Allcock vd., 1975).

Fosfazenlerin spektroskopik özelliklerinin incelenmesi; halkalı ve polimerik fosfazenler için genellikle simetrik gerilmeye ait bant yaklaşık olarak trimer’de $[(\text{NPCl}_2)_3]$ 885 cm^{-1} , tetramer’de $[(\text{NPCl}_2)_4]$ 895 cm^{-1} ve polimerlerde 750 cm^{-1} bölgesindeyken asimetrik gerilme titreşimine ait bant yaklaşık olarak trimer yapıda 1218 cm^{-1} , tetramer yapıda ise 1315 cm^{-1} bölgesinde gözlenir. Ayrıca 700 cm^{-1} ile 950 cm^{-1} aralığındaki bölgede P-N-P simetrik gerilmesine ait bir bant, 1200 cm^{-1} ile 1400 cm^{-1} aralığındaki bölgede ise P-N-P asimetrik titreşimine ait kuvvetli bir bant göstermektedir (Silva Nykanen vd., 2013; Elmas vd., 2012; Liu vd., 2012; Zhang vd., 2005; Chen-Yang vd., 2000; Menendez vd., 1999).

Yukarıdaki belirtilen bilgilere göre fosfazenlerin karakteristik bağ frekanslarında, trimer yapılardan tetramer yapılara doğru gidildiğinde artma meydana geldiği çıkarımı yapılabilir. Sübstitüentlerin elektronegatifliklerinin artması ile $(\text{P}=\text{N})_n$ biriminin sayısı arttığı için fosfazenlere bağlanan yan gruplara göre oluşan çeşitli fosfazen türevlerine ait FTIR titreşim frekansları tablo 1’de verilmiştir (n: polimerizasyon derecesini ifade etmektedir) (Silva Nykanen vd., 2013; Liu vd., 2012; Liu ve Wang, 2009; Chen-Yang vd., 2000; Menendez vd., 1999).

Tablo 1. Farklı fosfazen türevlerinin FTIR titreşim frekansları

Bileşik Çeşitleri	n				
	3	4	5	6	~15,000
$(\text{NPF}_2)_n$	1300	1436	-	-	-
$(\text{NPCI}_2)_n$	1218	1315	1298	1325	1230 - 1275
$(\text{NPBr}_2)_n$	1175	1275	-	-	-
$(\text{NPPH}_2)_n$	1190	1213	-	-	1200
$[(\text{NP}(\text{OMe})_2)_n]$	1275	1337	1340	1335	1250
$(\text{NPM}_2)_n$	1180	1180	-	-	1160
$(\text{NPEt}_2)_n$	1225	1320	-	-	-
$(\text{NPClPh})_n$	1180	-	-	-	1290
$[(\text{NP}(\text{OEt})_2)_n]$	1225	1320	-	-	1240
$[(\text{NP}(\text{NHMe})_2)_n]$	1180	-	-	-	-
$[(\text{NP}(\text{NHMe})(\text{Ph}))_n]$	-	-	-	-	1180 - 1220

1.5. Fosfazenlerin Uygulama Alanları

Fosfonitrilik bileşiklerin değişik nükleofillerle reaksiyonlarından elde edilen ürünlerin sentezi ve pek çok alanda önem taşıyan bu maddelerin kullanım alanları ile alakalı literatürde birçok çalışma yer almaktadır. Özellikle son dönemlerde talep edilen hedefe yönelik, kullanım alanına uygun polifosfazen sentezi üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır ve bu durumun sebebi şöyle açıklanmaktadır; mevcut kullanılan sentetik plastiklerin ve elastomerlerin ana zincir yapılarında karbon atomu içeren organik temelli bu polimerlerin ham maddesi petroldür fakat az miktarda bitkilerden ve hayvanlardan da üretilebilmektedir. Ekonomik, işlenmesi kolay, üretim kapasitesi yüksek ve oldukça hafif olan bu polimerler; organik çözücülere ve ısıya olan dayanıksızlıkları, oksijen ve azot varlığında bozulmaları gibi özelliklerinden ötürü bu malzemelerin kullanımında sorunlar oluşmaktadır. Organik polimerlerde mevcut olan bu negatif özellikler neticesi ile anorganik polimerler gündeme gelmiştir.

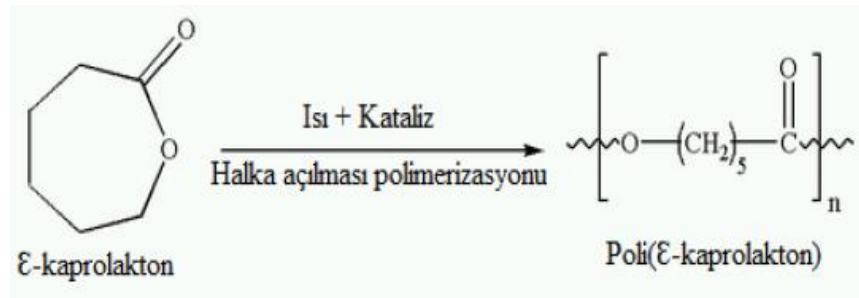
Ana zinciri azot ve fosfor atomlarından oluşan fosfazen molekülündeki fosfor atomuna bağlı halojenler kolaylıkla nükleofilik yerdeğiştirme (süstitüsyon) reaksiyonu vererek modifiye edilebildiklerinden temel ve uygulamalı bilimlerde oldukça ilgi çeken değerli anorganik bileşiklerin kullanım alanları aşağıdaki gibidir.

Endüstrideki uygulamaları: Sahip olduğu nitelikleri sayesinde fosfazenler; kimyasal ve biyosensörlerde, gazın seçimli ayrılması için membranlarda, ışığa duyarlı substratlarda, ısıya dayanıklı fiberlerde, elektrolit özellikleriyle şarj edilebilir lityum pillerinde ve katalizör destek malzemelerinde kullanımı gibi çok çeşitli alanlarda uygulamaları mevcuttur (Selvi vd., 2014; Ucan vd., 2014; Khatri ve Jain, 2012; Xu vd., 2006; Orme ve Stewart, 2005; Allcock vd., 1991). Bunun yanı sıra elastomerik olarak uyumluluğuyla, suda çözünmeye, alev geciktirici ve sıcaklığa karşı dayanıklılığıyla; hidrolik ve yağlayıcı sistemlerde rol alırlar (Selvi vd., 2014; Liu ve Wang, 2009; Zhu vd., 2007).

Tıbbi uygulamada kullanımı: Fosfazen bileşikleri yüzey kaplama malzemesi olarak, antikanser ve tümör önleyici ajan olarak, doku mühendisliği alanında doku iskelesi olarak, bakteri ve mikroorganizmalara karşı etkili böcek ilacı olarak, oksidatif reaksiyonlara karşı dayanıklılığıyla ilaç taşıyıcı sistemlerde ve ilaç formülasyonlarında kullanılmaktadır (Huang vd., 2018; Akbaş vd., 2013; Teasdale ve Brüggemann, 2013; Cho vd., 2012; Deng vd., 2010; Jun vd., 2005; Brandt vd. 2001; Allcock vd., 1992). Ek olarak biyomedikal uygulamalar için arzu edilen hedefe yönelik üretilen poli(organo)fosfazen nanofiberler popüler bir kullanıma sahiptir (Silva Nykanen vd., 2013; Lin vd., 2010; Carampin vd., 2007).

1.6. Sentetik Biyobozunur Polimer: Poli(ε-Kaprolakton)

Sentetik bir polimer olan poli(ε-kaprolakton) (PCL); ham petrolden elde edilen bir polimer olup çözücülere ve suya karşı dayanıklı, biyolojik olarak uyumlu alifatik poliester polimeridir (Şekil 3) (Labet ve Thielemans, 2009; Mohanty vd., 2005; Gunatillake ve Adhikari, 2003). Erime sıcaklığı 60-65°C civarı olan PCL; yarı-kristalin ve hidrofobik özelliğe sahip olmasıyla birlikte bozunma süresi oldukça yavaştır (Gunatillake ve Adhikari, 2003).



Şekil 3. PCL sentezinin genel gösterimine ait görsel

PCL ‘nin spektroskopik özellikleri araştırıldığında genellikle 2942 cm⁻¹ bölgesinde asimetric CH₂ gerilmesi, 2865 cm⁻¹ bölgesinde simetrik CH₂ gerilmesi, 1720 cm⁻¹ bölgesinde –C=O karbonil grubu gerilmesi, 1240 cm⁻¹ bölgesinde ise asimetric C-O-C gerilmesi ve 1170 cm⁻¹ bölgesinde simetrik C-O-C gerilmesi gözlenmektedir. Ayrıca PCL ‘ye ait kristal fazda C-O veya C-C gerilmesi 1293 cm⁻¹ bölgesinde gözlenir (Elzein vd., 2004).

PCL; ekonomik, ideal mekanik özellikler, kolay işlenebilirliği, yüksek kimyasal direnci, biyouyumluluk ve toksik etki yaratmadan yavaşça bozulması gibi literatürde belirtilen birçok avantaja sahip olmasından ötürü son dönemlerde ilaç sanayisinde ve biyomedikal uygulamalarda daha çok kullanılmaya başlamıştır (Ghasemi-Mobarakeh vd., 2010; Schiffman ve Schauer, 2008). Ek olarak pek çok araştırmada PCL 'nin dokuların oluşumlarını olumlu yönde etkileyerek, desteklediğine dair bilgiler mevcut olup elektro-eğirme yöntemi ile mikro veya nano ölçeklerde üretilbildikten sonra sağlık alanında kullanımı artmıştır (Aguirre-Chagala vd., 2017; Entekhabi vd., 2016; Norman ve Desai, 2006).

1.7. Nanomalzeme, Nanobilim ve Nanoteknoloji 'nin Önemi

Günümüzde mevcut kullanılan çoğu malzemeler büyük boyutlu yapılara sahip olup bu yapılardan farklı ve daha üstün özellikler gösteren nano yapıları malzemeler nanomalzeme olarak nitelendirilmektedir (Boverhof vd., 2015).

Nanobilim; atomik ve makro moleküler yapılar arasındaki düzeyde, disiplinlerarası yapılan çalışmalar ve yapılan bu çalışmaların hayata geçirilmesi olarak ifade edilebilir (Dowling, 2004).

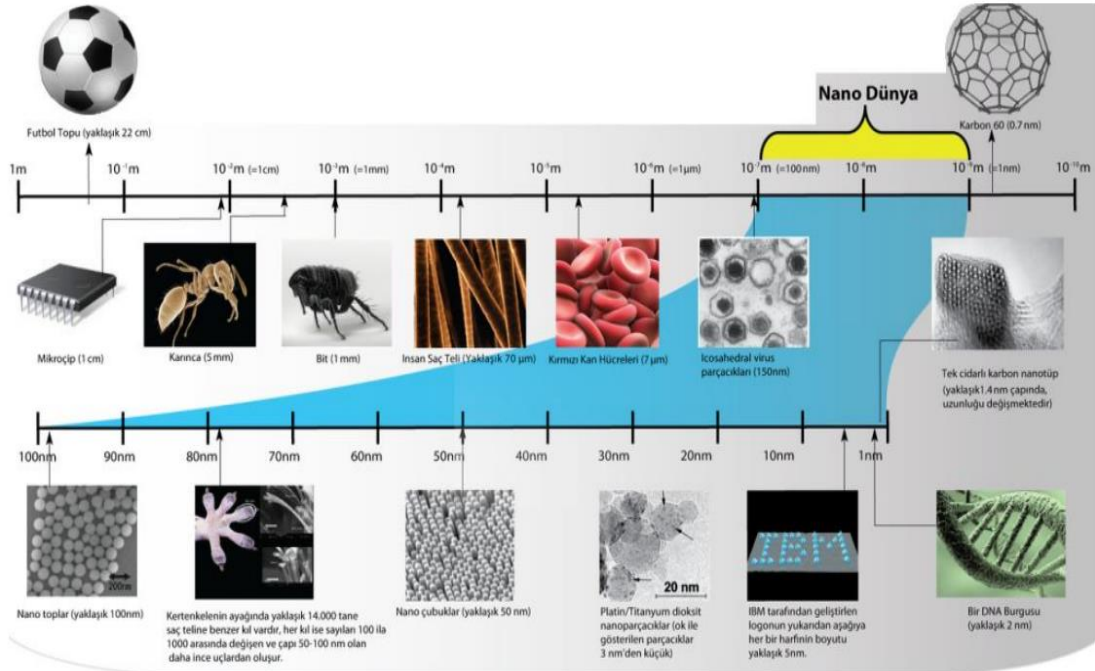
Nanoteknoloji nanobilimin uygulama alanlarını kapsamıyla birlikte; atomsal ve moleküler düzeydeki parçacıkları bir araya getirerek yeni malzemeler, sistemler oluşturma teknik ve yöntemine denir (Di Sia, 2017; Poline, 2017).

Nanobilim ve nanoteknoloji oldukça yeni gelişen bir bilim dalı olmakla birlikte son dönemlerin önemli bir çalışma alanı olması sebebiyle nanomalzemeler ile ilgili yapılan çalışmalar hızlı bir gelişme göstermektedir. Bu gelişmelere bağlı olarak pek çok yeni malzemelerin üretilmesi ve geliştirilmesi mümkün olup nano ölçekte elde edilen malzemeler; fiziksel, kimyasal, ve biyolojik olarak farklı nitelikler kazanırlar. Böylece daha dayanıklı, hafif, ekonomik, uzun ömürlü ve boyutları küçük ürünler elde edilebilmektedir.

1.8. Nano Boyut

Nanoteknolojide çalışılan boyut aralığı ekseriyetle 1–100 nanometre (nm) [10^{-9} – 10^{-6} metre (m)] aralığındadır (Rasmussen vd., 2018; Boverhof vd., 2015). Belirtilen bu ölçüm aralığında alt sınırın 1 nm olmasının sebebi; atomlar arası etkileşim olabilmesi için 1 nanometreye en az 3-4 atom sığmaktadır ve bundan dolayı boyut aralığında 1 nm ‘nin altına inilmemektedir. Üst sınırın 100 nm olmasının sebebi ise; 100 nm ‘nin altında ve üzerinde malzeme farklı fiziksel ve kimyasal özellikler göstermektedir. Bu sebepten ötürü 100 nm ‘nin altında elektromanyetik kuvvetler başka bir deyişle kuantum mekaniği devreye girerek nanomalzeme özelliği gösterirken, 100 nm ‘nin üzerinde newton fiziği devreye girerek bulk (büyük boyutlu) malzeme özelliği göstermektedir.

Şekil 4 ‘deki boyut skalası incelendiğinde nanometre ölçüsü daha net anlaşılabilir.



Şekil 4. Farklı yapıların boyut skalasında gösterimi

1.9. Nanomalzeme Üretimi

Atom boyutunda bulunan nano ölçekteki yapılar, nano üretimde kullanılan malzemelerin farklı farklı şekillerde düzenlenmesi sonucu ortaya çıkmaktadır. Malzemelerin atom ve molekül yapıları farklı şekillerde düzenlenebilir ve düzenlenen bu farklı yapılar işlevsel hale getirilerek nano malzeme eldesi gerçekleştirilebilir. Nanomalzeme üretimi iki farklı üretim yöntemiyle gerçekleştirilir, bu yöntemler; yukarıdan aşağıya doğru (top down) sentez ve aşağıdan yukarıya doğru (bottom up) sentez 'dir (Iqbal vd., 2012; Fritzsche ve Köhler, 2007).

1.9.1. Yukarıdan Aşağıya Doğru (Top Down)

Yukarıdan aşağıya doğru üretim yönteminin kullanılmasıyla büyük boyutlu malzemeler nano ölçeklere getirilerek nano yapıya sahip malzemeler olarak üretilebilir. Böyle bir işlem için dışarıdan enerji uygulanmalı ya da kimyasal ve mekanik işlemlerden geçirmek gerekmektedir. Yukarıdan aşağıya (büyükten küçüğe) doğru üretim yönteminde ekonomik bir şekilde nanomalzeme üretilemez ve nanomalzeme üretim aşaması esnasında uzun bir zamana gereksinim duyulur.

1.9.2. Aşağıdan Yukarıya Doğru (Bottom Up)

Aşağıdan yukarıya (küçükten büyüğe) doğru üretim yöntemi; organik ya da anorganik nano yapıların, atom atom, molekül molekül inşa edilebilme prosesini ifade eder. Nano boyutlu yapıların atom ve molekül yapıları, kimyasal reaksiyona tabi tutularak yeni nanomalzeme üretimi gerçekleştirilir ve bu üretim yöntemindeki nanomalzemeler diğer üretim yöntemine göre, laboratuvar ortamından üretim ortamına yönlendirilerek çok daha kolay ve ekonomik olarak üretilebilir.

1.10. Nanomalzemelerde Fizik, Kimya ve Yüzey Özellikleri

Nanomalzemelerin boyutları, yüzey özellikleri, fiziksel ve kimyasal özellikleri mevcut malzemelerin geliştirilmesinde ya da yeni malzemelerin oluşturulmasında büyük bir etkiye sahiptir (Rasmussen vd., 2018; Navya ve Daima, 2016). Nanomalzeme ile büyük ölçekli malzeme arasındaki farklar; enerji, elektriksel özellikler, yüzey/hacim ilişkisi ve bottom-up özelliklerinden kaynaklanır.

Nano ölçekte fizik; nanomalzemelerin kütleleri son derece küçük olduğu için yer çekimi kuvveti gözardı yani ihmal ediliyor ve elektromanyetik kuvvetler devreye girerek elektronların dalgalar halinde hareket ettiği kabul ediliyor. Bundan dolayı nano ölçekte bulunan maddeler newton fiziğini değil, kuantum mekaniğini takip etmektedir (Filipponi ve Sutherland, 2013).

Nano ölçekte kimya; tek bir bağ için kimyasal bağlar yani molekül içi bağlanma kuvvetliken fiziksel bağlar yani moleküller arası bağlanma zayıftır. Fakat fizyolojik olarak fiziksel bağlar daha kuvvetlidir çünkü bir çok bağ bir araya geliyor ve bu bağları hidrojen bağları tutuyor. Dolayısıyla çok büyük alanlara çok küçük kuvvetler uygulanabiliyor. Bundan dolayı nanomalzemelerde fiziksel bağlar yani moleküller arası bağlanma daha etkilidir (Filipponi ve Sutherland, 2013).

Nanomalzemelerin yüzey özellikleri; nanomalzemede hacime göre yüzey alanı daha büyük olduğu için elektronlar ve atomlar yüzey alanında bulunur. Yüzeyde bulunan atomlar ise oldukça kararsızdırlar ve kendi yapılarıyla ya da kendi yapılarına benzer yapılarla beraber bir araya gelerek enerjilerini düşürüp daha kararlı oldukları hale geçmek isterler. Ayrıca elektron ve atomların yüzeyde bulunmasından dolayı nanomalzemelerden atom koparma işlemi de büyük boyutlu malzemeye göre kolaydır (Filipponi ve Sutherland, 2013).

1.11. Nanofiberlerin Kullanım Alanları

Ekseriyetle çapları bir mikron ve altındaki nano ölçeği temsil eden ipliksi görünümdeki yapılar nanofiberler (nanolifler) olarak nitelendirilip günümüzde çeşitli üretim yöntemleri kullanılarak polimer ve çeşitli malzemelerden nanofiber eldesi mümkündür (Singh vd., 2005). Gerçekleştirilen bu tez çalışması kapsamında elektro-eğirme tekniği kullanılarak nanofiberler elde edilmiştir.

Üretilen nanofiberlerin uygulama alanları incelendiğinde; kompozit malzemelerin kullanımını gerektiren uygulamalarda nano ölçekli, hafif ve yüksek mukavemete sahip ürünler oluşturularak havacılıkta, araçlarda, elektrik ürünlerinde ve spor eşyalarında olmak üzere çeşitli endüstri uygulamalarında kullanılmaktadır (Mordkovich, 2003; Bergshoef ve Vansco, 1999). Bunun yanı sıra nanolifler; filtrasyon tekniğinde, biyomedikal malzeme ve cihazlarda, tıbbi protezlerde, doku mühendisliği ile alakalı alanlarda, savunma sanayisinde, tekstilde, tarımda, sensör olarak farklı alanlarda, elektriksel ve optik ile ilgili çeşitli endüstri ve tıbbi uygulamalarda kullanımları mevcuttur (Şekil 5) (Krishnamoorthy ve Rajiv, 2017; Mercante vd., 2017; Navya ve Daima, 2016; Silva Nykanen vd., 2013; Gorji vd., 2012; Lin vd., 2010; Carampin vd., 2007; Singh vd., 2005; Choi vd., 2003).



Şekil 5. Nanofiberlerin çeşitli alanlardaki uygulamalarına dair görüntüler

ekseriyetle 1 ile 30 kilovolt (kV) arasında uygun bir gerilim belirlenip uygulanarak kanül iğne ucundaki polimer solüsyon damlası elektriklenir. Meydana gelen elektrostatik kuvvetler polimer solüsyonunun yüzey gerilimini aştığında lif şeklinde bir akış gözlenir ve bu sırada çözücü buharlaşır. Oluşan fiber yapılar kanül iğne ucundan belli bir mesafe uzaklıktaki toplayıcı görevi gören iletken yüzey üzerinde yani alüminyum folyo üzerinde, sürekli ve gelişigüzel bir şekilde toplanıp nanofiber yüzeyi oluşturur (Lin vd., 2012; Lin vd., 2010; Singh vd., 2005).

• **Elektro-eğirme İşlemine Etki Eden Faktörler**

Elektro-eğirme sürecini etkileyen faktörler doğru analiz edilerek kontrollü fiber çekim süreci gerçekleştirilebilir ve çeşitli farklı yapılarda büyük yüzey alanlı, küçük gözenekli, düzgün ve ultra ince nanofiberler elde edilebilir (Lin vd., 2012; Lin vd., 2010; Carampin vd., 2007). Bu teknikle elde edilen nanofiberlerin morfolojisini etkileyen parametreler tablo 2 'de belirtilmiştir. Belirtilen bu parametrelere göre fiber çekim işlemi sonucu elde edilen nanofiberlerin; damlacıklı ya da damlacıksız, çapı büyük ya da küçük, kesikli ya da sürekli nanofiberler olarak üretilmesi gibi fiberlerin morfolojisi üzerine olası etkilere sebep olmaktadır.

Tablo 2. Elektro-eğirme prosesinde nanofiber üretimine etki eden parametreler

Çözelti Parametreleri	İşlem Parametreleri	Ortam Parametreleri
- Polimer yapısı - Viskozite - Konsantrasyon - Molekül ağırlığı - Çözücünün uçuculuğu - Dielektrik sabiti - Yüzey gerilimi - İletkenlik ve pH	- Voltaj - Akış hızı - İğne çapı - Toplayıcı tipi - İğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe	- Nem - Sıcaklık - Basınç - Atmosfer cinsi

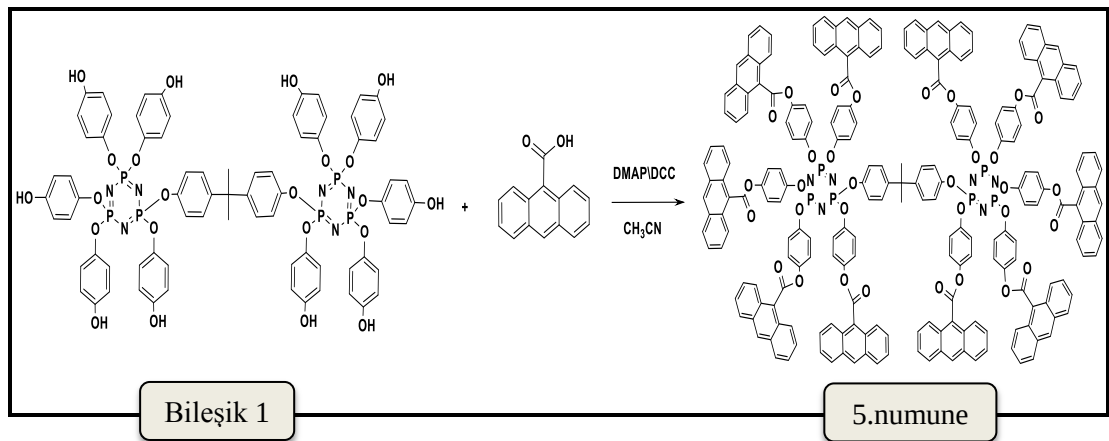
2. YÖNTEM

Gerçekleştirilen bu tez çalışmasının amacı; birbirinden farklı 5 adet halkalı fosfazen türlerine ait maddelerin, düşük molekül ağırlıklı poli(ε-kaprolakton) (L-PCL) ile belirli bir oranda karıştırılarak elektro-eğirme yöntemiyle polimerik kompozit yapıları nanofiberlerin elde edilmesi ve üretilen bu nanofiberlerin karakterize edilmesidir.

Bu amaçla deneylerde kullanılan kimyasal malzemeler, ideal çözücülerin belirlenmesi, ilgili solüsyonların hazırlanması, polimerik kompozit özellikli nanofiber yapıların üretimi için kullanılan yöntem ve elde edilen bu nanofiberlerin karakterizasyonu için kullanılan cihazlar sırasıyla aşağıda belirtilmiştir.

2.1. Köprülü Antrasen Bileşiğinin Sentezi ve Yapı Analizi

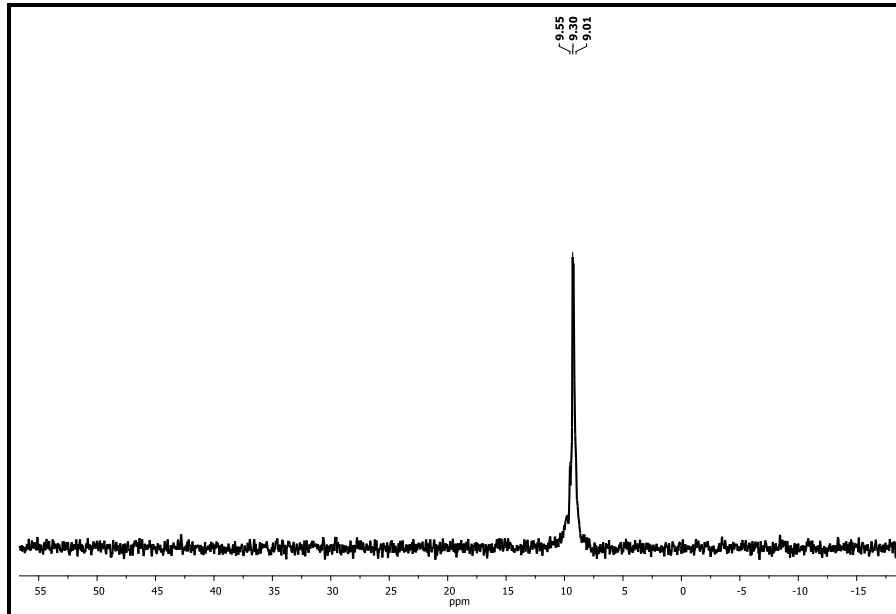
5. numune 'nin sentezi ile ^{31}P NMR (fosfor nükleer manyetik rezonans), ^1H NMR (proton nükleer manyetik rezonans), ^{13}C NMR (karbon nükleer manyetik rezonans) ve Kütle Spektrum karakterizasyon analizleri; 2017 yılında yayınlanan “*Dendrimerik fosfazen çekirdekli TNT tayinine duyarlı floresans sensörlerin geliştirilmesi ve özelliklerinin incelenmesi*” başlıklı yüksek lisans tezinin 62. ve 63. sayfalarında gösterildiği gibi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7. 5. numune 'ye ait sentez şemasının görseli

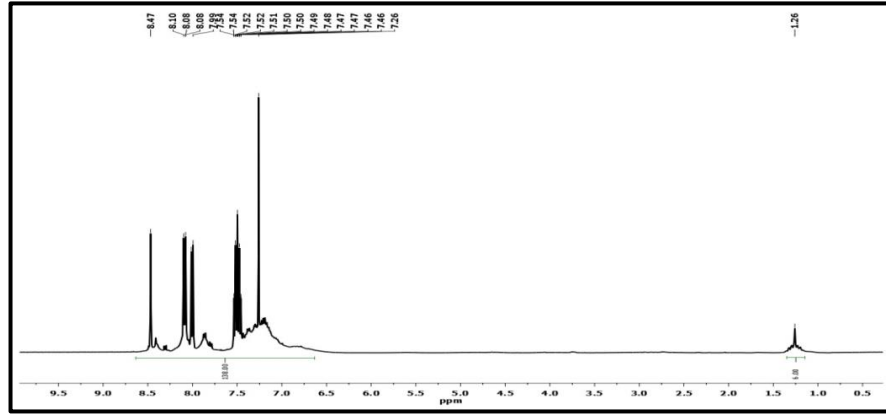
Köprülü Antrasen (5. numune) 'in sentezi: 100 mililitrelik üç boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonu ve argon atmosferindeki 15 mililitrelik asetonitril içinde çözülmüş olan Bileşik 1 (0.1 g, 0.063 mmol) üzerine (0.168 g, 0.75 mmol) 9-antrasenkarboksilik asit, (0.1 g, 0.819 mmol) DMAP (4-Dimetilaminopiridin) ve (0.15 g, 0.72 mmol) DCC (N,N'-Disikloheksilkarbodimid) sırayla eklenir. Bu reaksiyon karışımı TLC (ince tabaka kromatografisi) ile kontrol edilir ve geri soğutucu altında, 36 saat kadar çözücünün kaynama noktasında, Bileşik 1 yani başlangıç maddesi bitene kadar manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılır. Bu reaksiyon karışımını tuzlarından ayırmak için filtreden süzülür. Süzüntüdeki asetonitril çözücüsü, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırılır. Kalan reaksiyon karışımına n-hekzan:diklorometan (1:3) çözücü sisteminin hareketli faz olarak kullanıldığı, (70-230 mesh, 110 g) silikajel ile doldurulmuş kolonda ayırma işlemi uygulanır. Böylece 0.152 g, verim %66 ile katı ve sarımsı renkte 5. numune izole edilir (Şekil 7).

5. numune 'nin Yapı Analizi: 298 kelvinde, $CDCl_3$ (döterokloroform) çözücüsünde ^{31}P NMR (fosfor nükleer manyetik rezonans) spektrumu; proton ile eşleşmemiş ve AB_2 spin sisteminde olup kimyasal kayma değerleri (δ) 9.55 - 9.01 ppm aralığında bozulmuştur (Şekil 8).



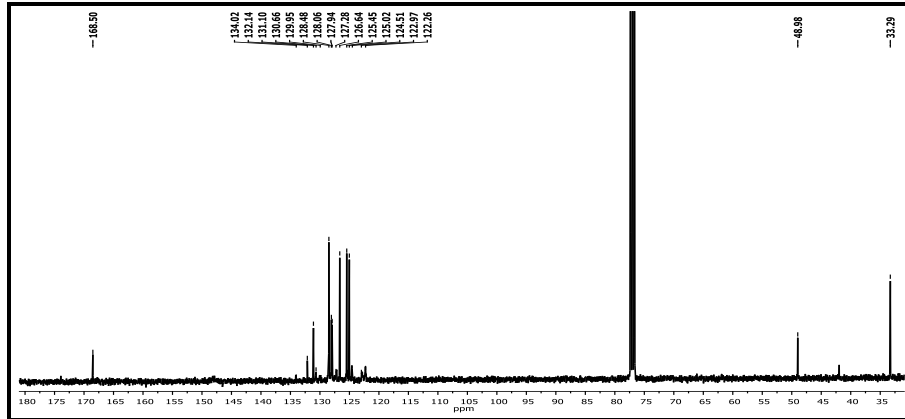
Şekil 8. 5. numune 'ye ait ^{31}P NMR spektrumunun görseli

İç referansın TMS (tetrametilsilan) olarak kullanıldığı CDCl_3 (döterokloroform) çözücüsünde ve 298 kelvinde, 5. numune 'nin ^1H -NMR (proton nükleer manyetik rezonans) spektrumu incelendiğinde; aromatik protonlara ait piklerin varlığı 8.88 - 6.75 ppm arasında olduğu tespit edilmiştir (Şekil 9). 1.26 ppm 'de meydana gelen pikin alifatik $-\text{CH}_3$ protonlarına ait olduğu gözlenmiştir. Bu spektrumdaki yaklaşık 1:23 olan integral değerleri tahmin edilen alifatik / aromatik proton oranıyla örtüşmektedir.



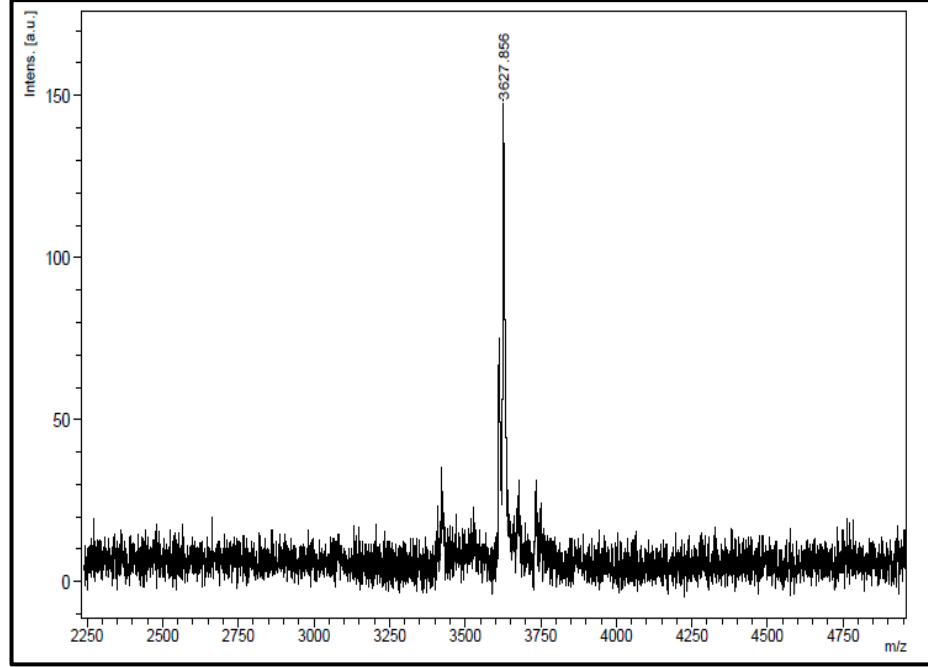
Şekil 9. 5. numune 'ye ait ^1H NMR spektrumunun görseli

5. numune 'nin ^{13}C NMR (karbon nükleer manyetik rezonans) spektrumu; CDCl_3 (döterokloroform) çözücüsündeki kimyasal kayma değerleri (δ) sırası ile 33.29 (CH_3), 48.98 (C), 125.02 (ArCH), 122.26 (ArCH), 125.45 (ArCH), 126.64 (ArCH), 128.48 (ArC), 131.10 (ArCH), 132.14 (ArC), 168.5 ($\text{C}=\text{O}$) gruplarından meydana gelen pikler gözlenerek bileşiğin yapısındaki C sayısı desteklenmiştir (Şekil 10).



Şekil 10. 5. numune 'ye ait ^{13}C NMR spektrumunun görseli

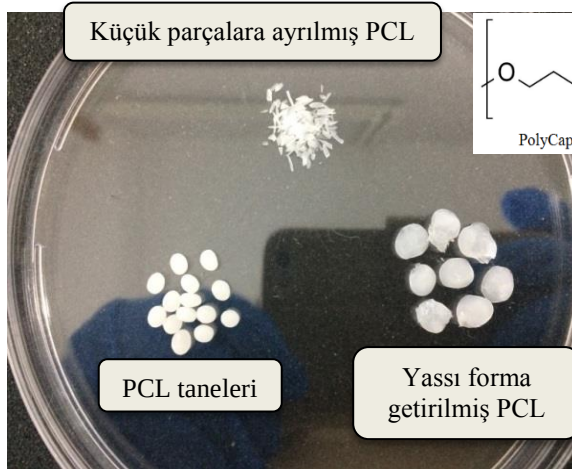
MALDI-MS (Matrix-assisted laser desorption/ionization) yöntemiyle elde edilen şekil 11 'deki kütle spektrumunda, $[M+H]^+$ 3627 m/z 'de moleküler iyon piki gözlenmiştir.



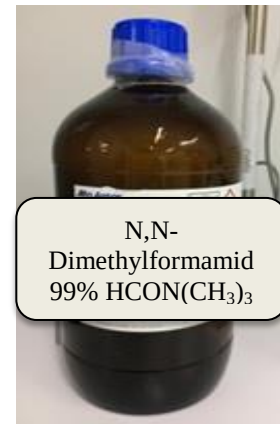
Şekil 11. 5. numune 'ye ait Kütle Spektrumunun görseli

2.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Deneysel aşamalarda kullanılan kimyasal malzemeler aşağıda yer almaktadır.

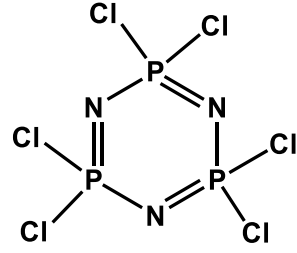


Şekil 12. PCL tanelerine ait görsel

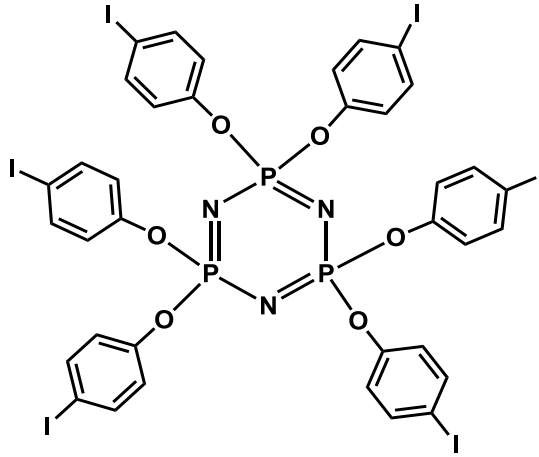


Şekil 13. DMF çözücüsüne ait görsel

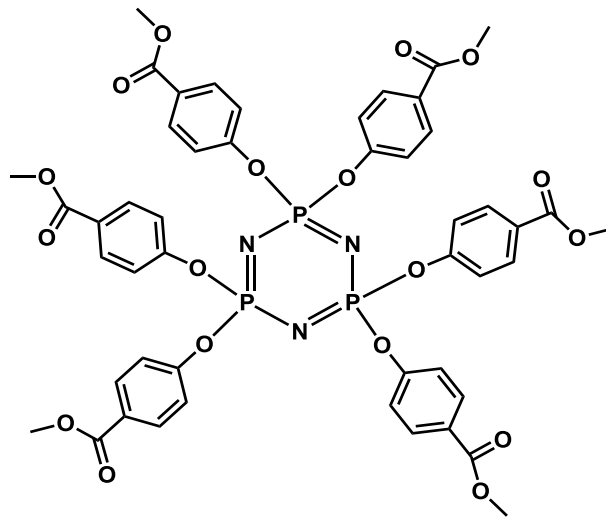
Birbirinden farklı 5 adet halkalı fosfazen türlerine ait maddeler:



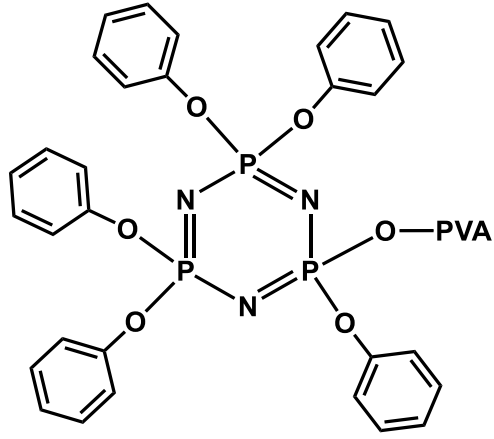
Şekil 14. 1. numune: Hekzaklorosiklotrifosfazatrien



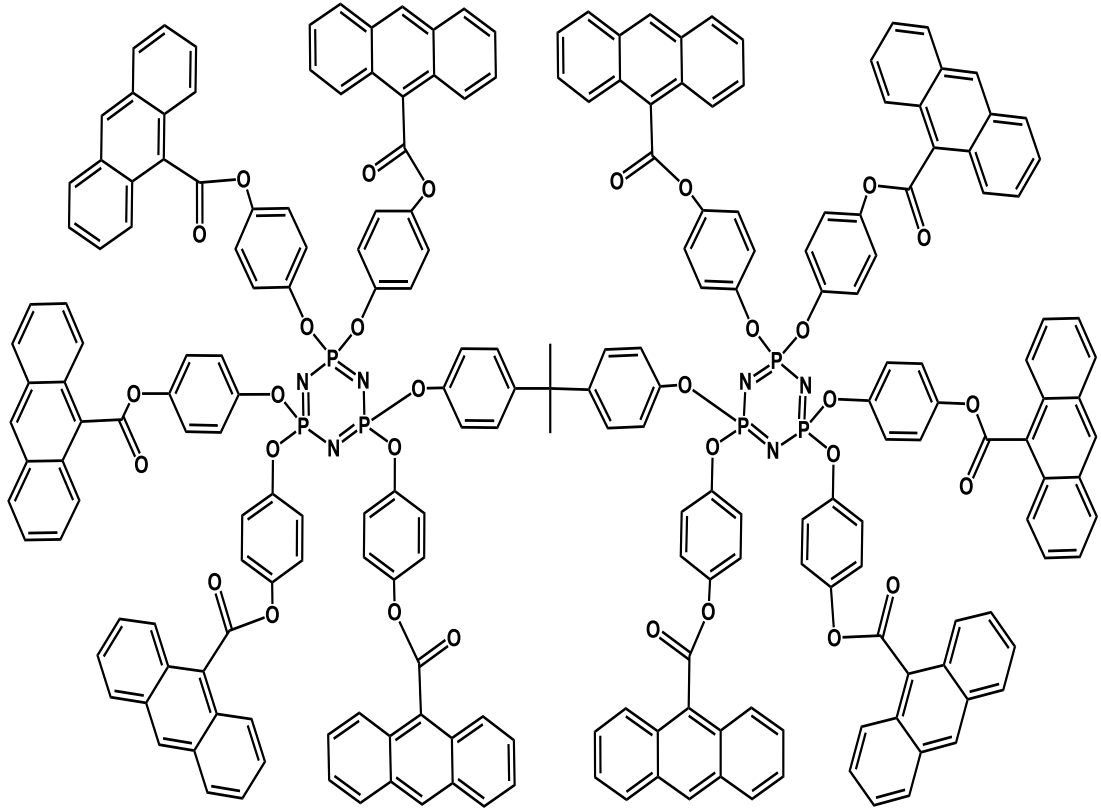
Şekil 15. 2. numune: 2,2,4,4,6,6-hexakis(4-iodophenoxy)siklotrifosfaza-trienin



Şekil 16. 3. numune: 2,2,4,4,6,6-hexakis(Methyl 4-hydroxybenzoate)siklotrifosfaza-trienin



Şekil 17. 4. numune: Pentafenoksi-siklofosfazen-süstitüe PVA



Şekil 18. 5. numune: Köprülü Antrasen bileşiği

2.3. İdeal Çözücülerin Belirlenmesi

PCL ve halkalı fosfazen türlerinin tamamen çözülüp homojenize bir solüsyon elde edilebilmesi için denenmiş olan çözücüler:

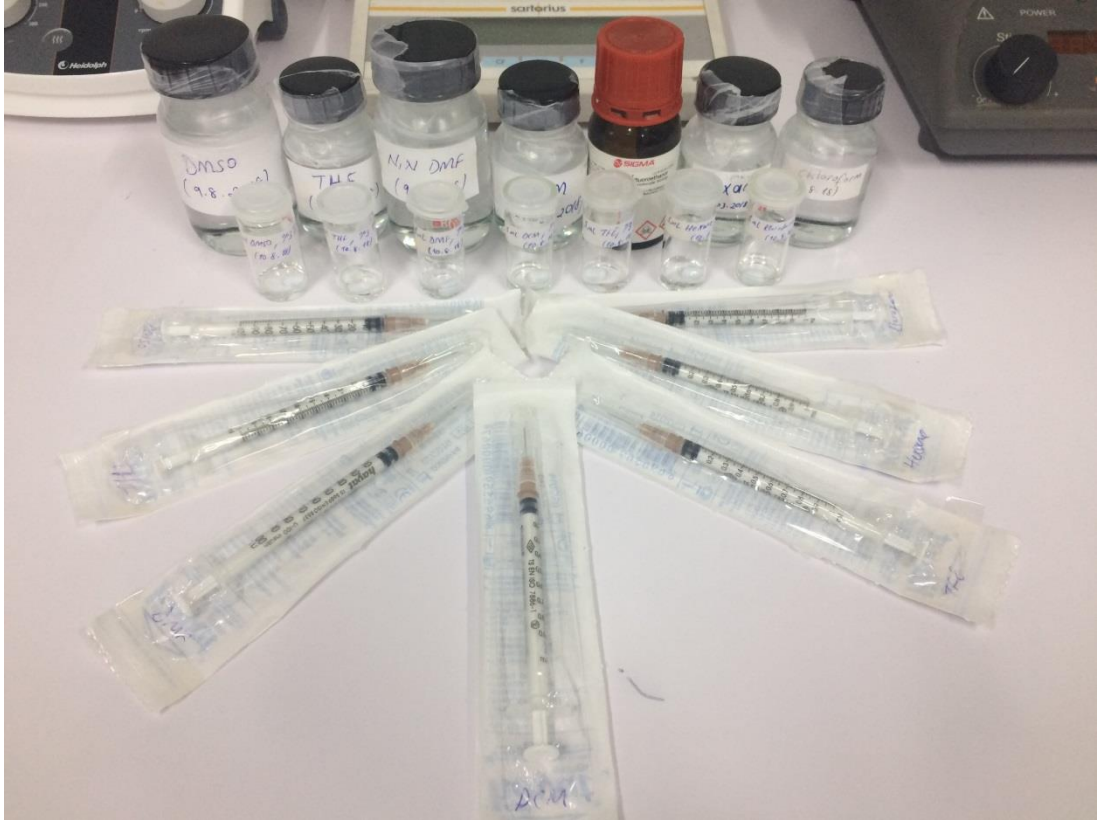
DMF (dimetilformamid), THF (tetrahidrofuran), Hexane, TFE (trifloroetanol), DCM (diklorometan), DMSO (dimetilsülfoksit), Kloroform, dH₂O (distile su) olmak üzere sekiz adet çözücü denemesi her bir madde için ayrı ayrı yapılmıştır.

Şöyle ki; öncelikle sekiz adet küçük boş numune şişelerine sırasıyla (her bir çözücü ayrı numune şişesi içerisinde olacak şekilde) 1mL DMF, THF, Hexane, TFE, DCM, DMSO, Kloroform, dH₂O koyulur. Daha sonra farklı çözücülerin bulunduğu sekiz adet küçük numune şişesi içerisine 0,3 gr PCL eklenir. Tam bir çözünme var mı gözlemlenir. Eğer çözünme yok ise rpm fonksiyonu olan bir ısıtıcı 0°C 'de 100 rpm'e ayarlanıp 10 dakika kadar bir süre PCL tanelerinin bu farklı çözücüler içerisinde çözünmesi beklenir. Tam bir çözünme var mı tekrar kontrol edilir. Fakat hala bir çözünme yok ise bu kez rpm fonksiyonu olan bir ısıtıcı 60°C 'de 100 rpm 'e ayarlanıp 10 dakika kadar bir süre PCL tanelerinin bu farklı çözücüler içerisinde çözünmesi beklenir. Tekrar tam bir çözünme durumu mevcut mu gözlemlenip PCL maddesi için en uygun çözücü ya da çözücüler belirlenir.

Yapılan bu işlemler itibariyle 5 adet birbirinden farklı halkalı fosfazen türlerine ait maddeler için en uygun çözücü ya da çözücülerini belirlemek adına da; sekiz adet küçük boş numune şişesi içerisine sırasıyla (her bir çözücü ayrı numune şişesi içerisinde olacak şekilde) 1mL DMF, THF, Hexane, TFE, DCM, DMSO, Kloroform, dH₂O koyulur. Daha sonra farklı çözücülerin bulunduğu sekiz adet küçük numune şişesi içerisine ilk olarak 0,01 gr 1. numune halkalı fosfazen türü olan madde eklenir. Tam bir çözünme var mı gözlemlenir. Eğer çözünme yok ise rpm fonksiyonu olan bir ısıtıcı 0°C 'de 100 rpm 'e ayarlanıp 10 dakika kadar bir süre 1. numune bu farklı çözücüler içerisinde çözünmesi beklenir. Tam bir çözünme var mı tekrar kontrol edilir. Fakat hala bir çözünme yok ise bu kez rpm fonksiyonu olan bir ısıtıcı 60°C 'de 100 rpm 'e ayarlanıp 10 dakika kadar bir süre 1. numune 'nin bu farklı çözücüler içerisinde çözünmesi beklenir. Tekrar tam bir çözünme durumunun mevcut olup

olmadığı gözlemlenip 1. numune için en uygun çözücü ya da çözücüler belirlenir. Akabinde 1. numune için uygulanan ideal çözücü belirleme adımları diğer dört adet numune içinde sırasıyla uygulanıp bu maddeler içinde en uygun çözücü ya da çözücüler belirlenir.

Şekil 19'da ideal çözücü belirleme işlemine ait deneyde bahsi geçen maddeler için kullanılan çözücülere ait ekipmanlar yer almaktadır. Görselde dH_2O çözücüsü yer almamakta fakat deneyde bahsi geçen maddeler için saf su çözücü denemesi de yapılmıştır.



Şekil 19. İdeal çözücü belirleme işlemine ait deneyde bahsi geçen maddeler için kullanılan ekipmanlar

2.4. Solüsyonların Hazırlanması

İdeal çözücü belirleme işlemine ait deneyde bahsi geçen tüm maddeler için belirlenen en uygun çözücü DMF ile ticari olarak temin edilen L-PCL ($M_w=60000$) polimeri kullanılarak 0. solüsyon (1mL DMF - %30 PCL çözeltisi) hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan bu 0. solüsyon 'un haricinde beş tane daha 0. solüsyon ayrı ayrı küçük numune şişelerinde hazırlanarak sırasıyla bu çözeltilerin içerisine 1. numune, 2. numune, 3. numune, 4. numune, 5. numune belirli oranlarda eklenip, beş adet farklı solüsyon belirlenen optimum parametrelerle hazırlanmıştır (Tablo 3 ve Tablo 4). Hazırlanan bu solüsyonlar, tablo 2 'deki elektro-eğirme tekniğinde nanofiber üretimine etki eden parametreler dikkate alınarak üretilmiştir.

Tablo 3. Polimerik kompozit yapıları nanofiberlerin üretilmesi için kullanılan kimyasal maddelerin oranları

SOLÜSYON NUMARASI	DMF ÇÖZÜCÜ HACMİ	PCL MİKTARI	HALKALI FOSFAZEN TÜREVİ	HALKALI FOSFAZEN TÜREVİ MİKTARI
0.Solüsyon (1mL DMF - %30 PCL)	1 mL	0.3 gr	-	-
1.Solüsyon (1mL DMF - %30 PCL - %3 1.numune)	1 mL	0.3 gr	1. numune	0.03 gr
2.Solüsyon (1mL DMF - %30 PCL - %3 2.numune)	1 mL	0.3 gr	2. numune	0.03 gr
3.Solüsyon (1mL DMF - %30 PCL - %3 3.numune)	1 mL	0.3 gr	3. numune	0.03 gr
4.Solüsyon (1mL DMF - %30 PCL - %3 4.numune)	1 mL	0.3 gr	4. numune	0.03 gr
5.Solüsyon (1mL DMF - %30 PCL - %1 5.numune)	1 mL	0.3 gr	5. numune	0.01 gr

1 mL DMF ile %30 PCL içeriğine sahip 0. solüsyonun hazırlanması;

- Küçük bir numune şişesi içerisine 1 mL DMF çözücüsü mikropipet yardımıyla alınır.
- Daha sonra 0,3 gr PCL hassas terazide tartılır. Bu polimer taneleri 1 mL'lik DMF çözücüsü içerisine yavaşça eklenir.
- Kapağı kapalı olacak ve küçük numune şişesi içerisinde bir adet manyetik balık bulunacak şekilde manyetik karıştırıcıya yerleştirilir.
- Manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda sıcaklık 60°C 'ye, karıştırma hızı da 100 rpm 'e ayarlanarak 10 dakikada PCL taneciklerinin DMF çözücüsü içerisinde çözünmesi sağlanır.
- PCL taneciklerinin DMF çözücüsü içerisinde tamamen çözünerek homojen bir çözelti elde edilmesi için manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda sıcaklık 60°C 'ye, karıştırma hızı da 200 rpm 'e ayarlanır ve 1 saat bu ayarda bekletilir. Böylece 0. solüsyon hazırlanmış olur.

1 mL DMF, %30 PCL ile %3 1. numune içeriğine sahip kompozit özellikli 1. solüsyonun hazırlanması;

- Küçük bir numune şişesi içerisine 1 mL DMF çözücüsü mikropipet yardımıyla alınır.
- Sonra 0,3 gr PCL hassas terazide tartılır. Bu polimer taneleri 1 mL'lik DMF çözücüsü içerisine yavaşça eklenir.
- Kapağı kapalı olacak ve küçük numune şişesi içerisinde bir adet manyetik balık bulunacak şekilde manyetik karıştırıcıya yerleştirilir.
- Manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda sıcaklık 60°C 'ye, karıştırma hızı da 100 rpm 'e ayarlanarak 10 dakikada PCL taneciklerinin DMF çözücüsü içerisinde çözünmesi sağlanır.
- Hazırlanan 0. solüsyon manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda sıcaklık 60°C'ye, karıştırma hızı da 200 rpm 'e ayarlanmış şekilde 1 saat boyunca sürekli karıştırılmaya bırakılır.
- Daha sonra hassas terazide 0,03 gr 1. numune tartılıp 1 saatlik karıştırılma süresi tamamlanan 0. solüsyon içerisine yavaşça eklenir.

- Kompozit özellikli çözeltinin tamamen homojenize olması yani homojen bir çözelti elde edilmesi için manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda sıcaklık 60°C 'ye, karıştırma hızı da 300 rpm 'e ayarlanıp 1 gün boyunca bekletilir. Böylece 1. solüsyon hazırlanmış olur.

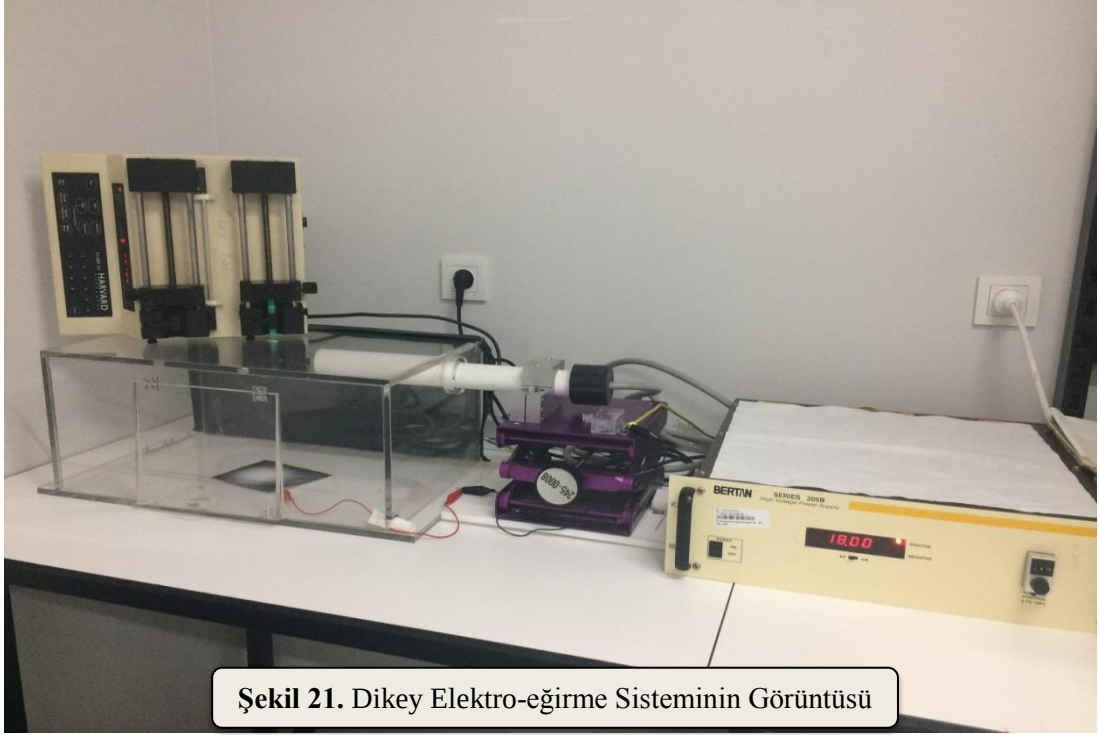
2., 3., 4., ve 5. solüsyon; 1. solüsyon 'un hazırlandığı gibi hazırlanır. Diğer numunelerden farklı olarak sadece 5. numune 0,01 gr kullanılır.

Şekil 20 'deki görselde nanofiber çekim işlemi için hazırlanan solüsyonların karıştırma işlemi görülmektedir. Elektro-eğirme metodu, hangi solüsyon için uygulanacaksa o solüsyon hazırlanıp öyle işleme tabi tutulur.



Şekil 20. Nanofiber çekimi yapılacak solüsyonların görüntüsü

2.5. Polimerik Kompozit Yapılı Nanofiberlerin Üretimi İçin Kullanılan Yöntem
Hazırlanan solüsyonlardan, şekil 21 'deki dikey elektro-eğirme tekniği kullanılarak polimerik kompozit yapılı nanofiberler üretilmiştir.



Şekil 21. Dikey Elektro-eğirme Sisteminin Görüntüsü

Elektro-eğirme sisteminin çalışma prensibi;

- Öncelikle uygun konsantrasyonlarda, 5 adet birbirinden farklı halkalı fosfazen türlerine ait maddelerin solüsyonları numaralandırılarak ayrı ayrı küçük numune şişelerinde hazırlanır.
- Daha sonra hazırlanan bu polimerik kompozit özellikli çözeltiler numaralandırılmış solüsyon sırasına göre ayrı ayrı işleme alınacak şekilde sırasıyla kanül iğne uçlu şırınga içine alınır.
- Üçüncü işlem olarak dikey elektro-eğirme sisteminde bulunan şırınga pompası bölümü manuel olarak uygun hız ve orana göre ayarlanıp şırınga içindeki polimerik kompozit özellikli çözeltinin kanül iğne ucuna sevki sağlanarak yüksek voltajlı güç kaynağı aracılığıyla elektrik akımı uygulanır.
- Ve son olarak ayrı ayrı her bir numune için sırasıyla toplama ünitesine biriken nanofiber yapılar plastik cımbız yardımıyla ependorflara alınıp karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilir.

Tablo 4 ‘de ilgili solüsyona ait kanül iğne ucu ile toplayıcı levha arasındaki mesafe, dikey elektro-eğirme ‘deki güç kaynağının voltaj ve debi (akış hızı) değerleri paylaşılmıştır.

Tablo 4. Dikey elektro-eğirme yöntemine ait değerler

SOLÜSYON	MESAFE	kV	DEBİ
0.Solüsyon (1mL DMF - %30 PCL)	18cm	15-18kV	0.01mL/min
1.Solüsyon (1mL DMF - %30 PCL - %3 1.numune)	18cm	15-18kV	0.3µL/min
2.Solüsyon (1mL DMF - %30 PCL - %3 2.numune)	18cm	15-18kV	0.01mL/min
3.Solüsyon (1mL DMF - %30 PCL - %3 3.numune)	18cm	15-18kV	0.01mL/min
4.Solüsyon (1mL DMF - %30 PCL - %3 4.numune)	18cm	15-18kV	0.01mL/min
5.Solüsyon (1mL DMF - %30 PCL - %1 5.numune)	18cm	15-18kV	0.01mL/min

2.6. Tıkanan Kanül İğne Uçlarını Temizleme İşlemi

Sentetik biyobozunur bir polimer olan PCL; tek başına ısıtıldığında sadece 80 °C ‘de eriyik forma geçiyor ve bu şekilde kalıyor fakat DMF çözücüsü eklendiğinde 60 °C ‘de homojen bir solüsyon elde ediliyor. Deneyerek öğrenilen bu bilgiye istinaden PCL maddesi içeren çözeltiler uygun derecede ısıtıldığında solüsyon formdayken ısıtma işlemi durdurulduğunda hemen donmaya eğilimlidir. PCL maddesinden kaynaklanan bu özellikten ötürü elektro-eğirme işleminde kullanılan 2 ml ‘lik enjektör ve kanül iğne ucunda yani küt uçlu iğne ucunda tıkanmalar söz konusu olabiliyor (Şekil 22).



Şekil 22. a) a₁ ve a₂ 'deki görselde enjektör ile içerisinde donmuş solüsyon gözlemi,
b) Kanül iğne ucu ve içerisinde donmuş solüsyonun çıkarıldıktan sonraki görüntüsü

Elektro-eğirme işlemi sırasında ya da işlem tamamlandıktan sonra çalışılan malzemelere göre kullanılan kanül iğne ucu tıkanmış ise iki yöntemle tıkanan kanül iğne uçlarının tıkanıklığı açılıp temizlenir.

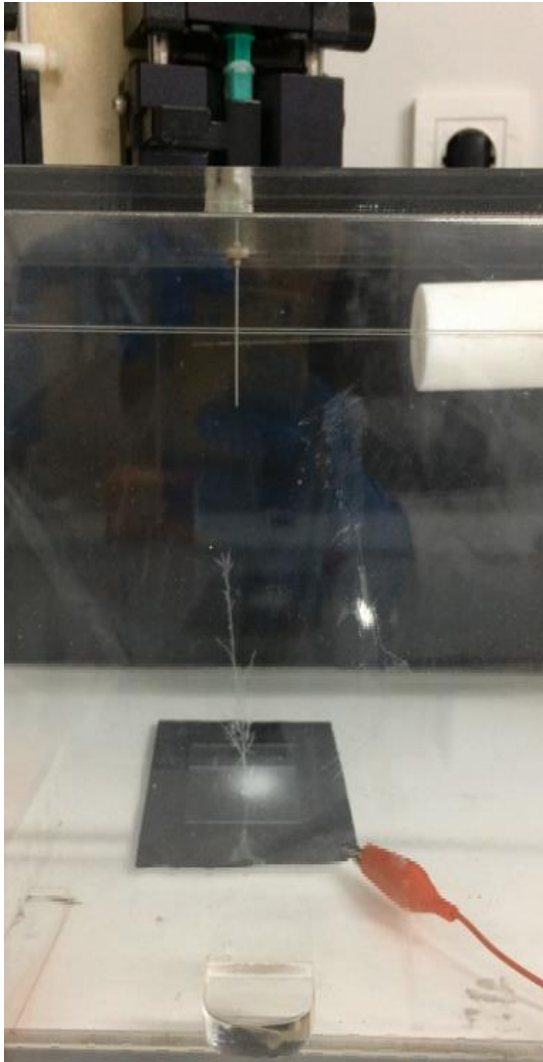
1.yöntem: Küçük boş bir behere parça parça koyulmuş tıkanan kanül iğne ucunun ve enjektörün üzerini kapsayacak miktarda saf su koyulur ve ısıtıcı 100 °C 'ye ayarlanır. Bu sıcak su ile dolu olan küçük boş beherin içerisine tıkanan kanül iğne ucu ve enjektörü koyulur. Böylece tıkalı olan enjektör ve kanül iğne ucu içerisindeki tıkanmaya sebep olan maddeler kısa bir süre sonra eriyik forma geçecektir. Daha sonra beher içerisindeki sıcak su soğumadan enjektöre kanül iğne ucu takılıp şırınga basıncı uygulandığında tıkanıklık açılıp temizlenir. Son olarak malzemeler kullanıma hazır hale gelir.

Dipnot: Bu yöntemle tıkanmış olan kanül iğne ucu ve enjektörü sadece tıkanıldığı gün, hemen sıcak saf su içerisinde bekletildiğinde aynı gün tıkanıklık açılıp temizlenir aksi takdirde tıkanmış olan kanül iğne ucu ve enjektörü tıkanıldığı gün sıcak su içerisinde bekletilmezse, tıkanıklığın açılıp temizlenmesi mümkün olmayacaktır. Böyle bir durumda 2.yöntem uygulanır.

2.yöntem: Küçük boş bir behere tıkanmış olan kanül iğne ucu ve enjektör parça parça koyulur. Daha sonra bu tıkanan kanül iğne ucunun ve enjektörün üzerini kapsayacak miktarda deneysel çalışma için kullanılan uygun çözücü eklenir. Böylece tıkalı olan enjektör ve kanül iğne ucu içerisindeki tıkanmaya sebep olan maddeler bir süre sonra çözücü sayesinde çözüneceğinden, enjektöre kanül iğne ucu takılıp şırınga basıncı uygulandığında tıkanıklık açılır. Tıkanıklığı açılan kanül iğne ucu ve enjektör önce etanolden sonra saf sudan geçirilip temizlenir. Son olarak malzemeler kullanıma hazır hale gelir.

2.7. Elektro-eğirme Sistemindeki Toplama Ünitesine Biriken Nanofiber Yapıları Toplama ve Muhafaza Süreci

Prensip olarak, kullanılacak maddeden uygun bir solüsyon elde edildikten sonra bu solüsyonu nanofiber olarak çekmek mümkündür. Şekil 23 'deki görsellerde de görüldüğü üzere hazırlanan solüsyondan şırınga vasıtasıyla kanül iğne ucunda damla oluşturulur. Bu şırınganın kanül iğne ucuna yüksek voltaj uygulayıp aşağıya da elektrik alan farkı yaratacak şekilde topraklanmış bir metal yerleştirildiğinde, kanül iğne ucu ile metal arasında elektriksel alan oluşturulur. Oluşturulan bu elektriksel alan aracılığıyla kanül iğne ucundaki damlacıktan fiber çekimi gerçekleştirilerek elde edilen nanofiberler toplama ünitesine birikir. Paylaşılan bu bilgilere istinaden toplama ünitesine biriken fiber yapıları toplama ve muhafaza işlem adımları şu şekildedir; elektro-eğirme yöntemiyle gerçekleştirilen fiber çekim prosesi tamamlandıktan sonra toplama ünitesine biriken fiberler, şekil 23 'de a_1 ve a_2 görsel verisindeki gibi ise prosesin tamamlandığı an b görselindeki gibi plastik cımbız aracılığıyla dikkatli bir şekilde toplanarak c_1 görüntüsünde yer alan 1,5 mL'lik ependorfa yerleştirilip kapağı kapatılır. Ependorfun başlık kısmı parafilm ile iyice sarılıp korumaya alınır. Alüminyum folyo üzerindeki lamel üstüne biriken fiberler de tercihen c_1 ile c_2 görsellerindeki gibi petri kabında muhafaza edilip toplama işlemi daha sonra yapılabilir ya da prosesin tamamlandığı an plastik cımbız aracılığıyla hassas bir şekilde toplanıp ependorfa yerleştirilebilir.



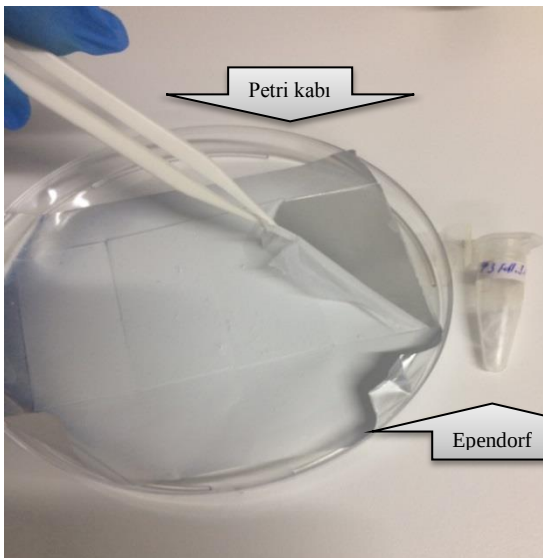
a₁



a₂



b



c₁

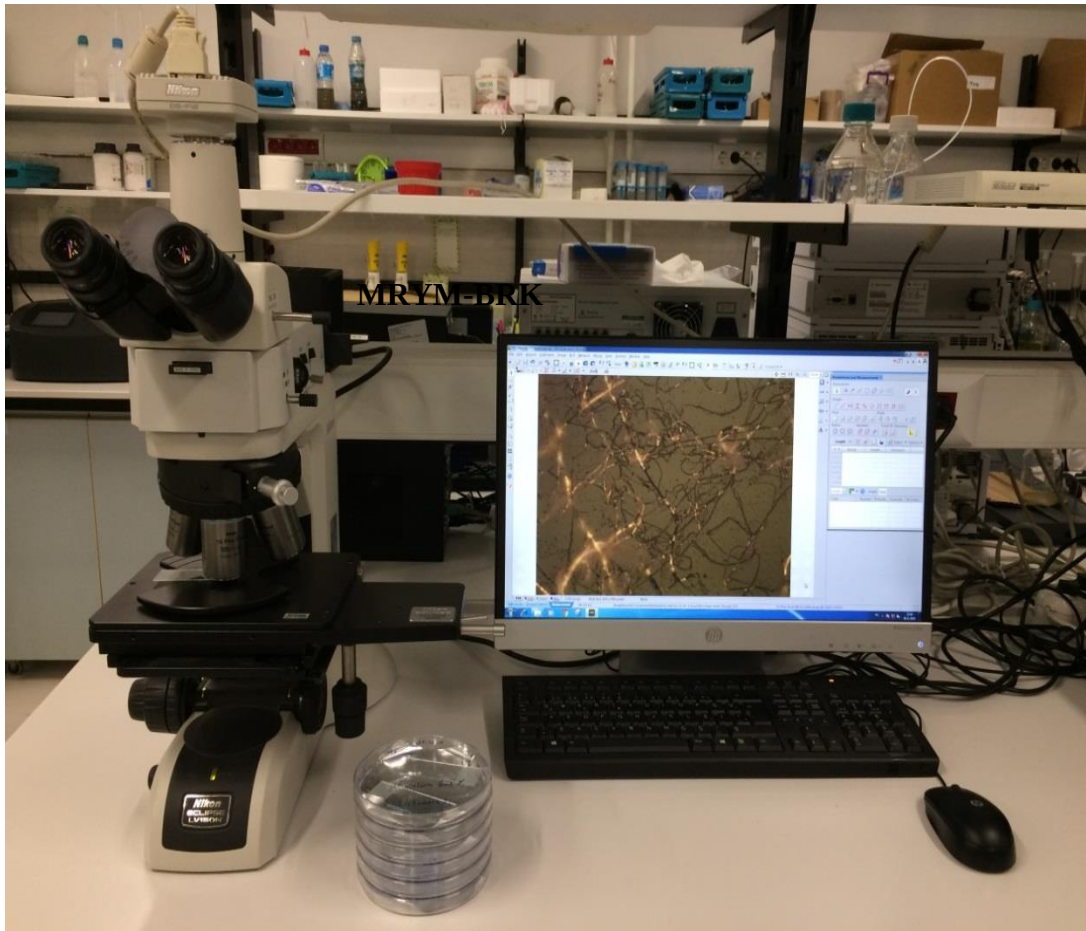


c₂

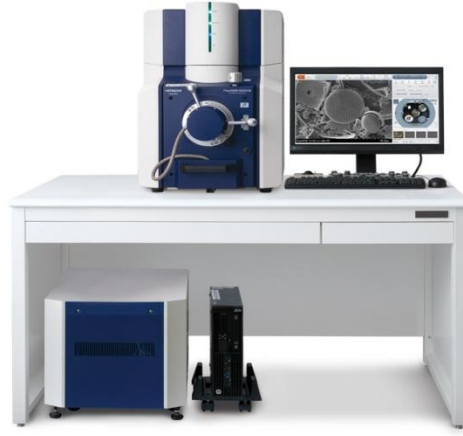
Şekil 23. a) a_1 'deki görselde elektro-eğirme işlemi sırasında toplama ünitesine biriken nanofiber yapının görüntüsü, a_2 'deki görselde ise a_1 görselindeki dallanmış sürekli nanofiber yapının daha yakından görüntüsü,
b) Plastik cımbız ile toplama ünitesine biriken dallanmış sürekli nanofiber yapının hassas bir şekilde toplanmasına dair bir görsel,
c) c_1 ile c_2 'deki görselde toplama ünitesine biriken nanofiber yapının petri kabında muhafaza edilmesine dair görüntüler

2.8. Elde Edilen Nanofiberlerin Karakterizasyonu İçin Kullanılan Cihazlar

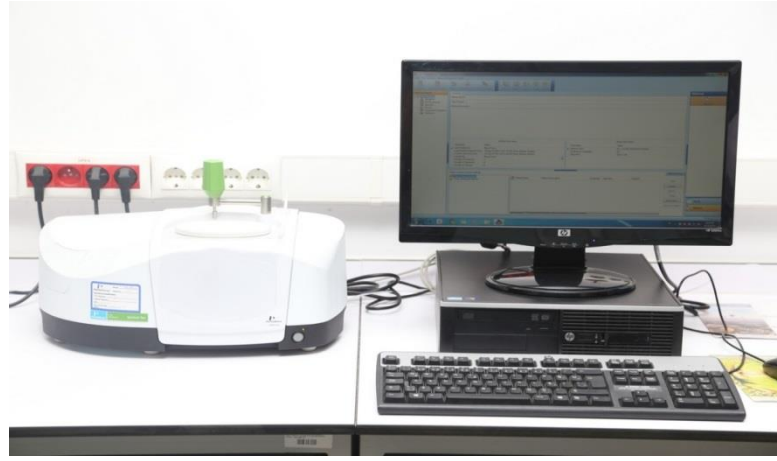
Üretilip ependorfta muhafaza edilen polimerik kompozit özellikli nanofiber yapıların karakterizasyonu için kullanılan cihazlar sırasıyla; İstanbul Medeniyet Üniversitesi 'nde bulunan Optik Mikroskop - Görüntü Analiz Sistemi ile Gebze Teknik Üniversitesi 'nde bulunan SEM, FTIR, DSC ve DTA-TGA cihazları kullanılmıştır.



Şekil 24. Optik Mikroskop - Görüntü Analiz Sistemi [NIKON ECLIPSE LV150N]



Şekil 25. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)



Şekil 26. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)
[PERKIN ELMER SPECTRUM 2]



Şekil 27. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ve Termogravimetrik Analiz Cihazı
[(PERKIN ELMER DSC 8500) & (PERKIN ELMER STA 6000 DTA-TGA)]

Optik Mikroskop - Görüntü analiz sistemi; polimerik kompozit özellikli nanofiber yapıların elde edilip edilemediğini hızlı ve kolayca tespit edebilmek amacıyla kullanılmıştır.

Dipnot: Şekil 24 ‘deki Optik Mikroskoba ait bilgisayarın ekran görüntüsünde bu deneysel çalışma için hazırlanan solüsyonlardan birine ait elektro-eğirme işlemi sonunda alüminyum folyo üzerindeki lamel üstüne toplanmış polimerik kompozit özellikli nanofiber yapının görseli mevcuttur.

SEM analiz sistemi; üretilen polimerik kompozit özellikli nanofiber yapıların yüzey morfolojisini incelemek amacıyla kullanılmıştır.

FTIR analiz sistemi; çalışmada kullanılan ham maddeler ile üretilen polimerik kompozit özellikli nanofiber yapıların sahip olduğu fonksiyonel grupları analiz etmek ve elde edilen nanofiberlerde hem halkalı fosfazen türlerinin, hem de PCL ‘nin var olup olmadığını tespit edebilmek amacıyla kullanılmıştır.

DSC analiz sistemi; referans olarak birbirinden farklı beş adet halkalı fosfazen türevleri ile üretilen polimerik kompozit özellikli nanofiber yapıların ısıtılırken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken, salınan ya da soğurulan enerji miktarları arasındaki fark ile referans ve üretilen nanofiberlerin sıcaklıklarını aynı tutmak için uygulanan ısı farkını sıcaklığın bir fonksiyonu olarak elde edebilmek amacıyla kullanılmıştır. Kısaca PCL ‘nin, halkalı fosfazen türlerinin ve üretilen nanofiberlerin termodinamik özelliklerini araştırmak için DSC analiz sistemi kullanılmıştır.

DTA-TGA analiz sistemi; hem deneylerde kullanılan ham maddelerde hemde üretilen polimerik kompozit özellikli nanofiber yapılarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak meydana gelen ağırlık kaybı ve buna bağlı olarak kalıntı oranlarını, termal dayanımlarını tespit edebilmek amacıyla kullanılmıştır.

3. SONUÇ

3.1. Çalışmadaki Kimyasal Malzemelerin Kullanım Sebebine Bağlı Sonuçlar

Deneysel aşamalarda hangi kimyasal malzemelerin ne amaçla kullanıldığına dair bilgiler aşağıda paylaşılmıştır.

PCL; yapılan bu deneyde kullanılma sebebi: Literatürde belirtilen birçok avantajları dolayısıyla sentetik biyobozunur bir polimer olan PCL ile birbirinden farklı beş adet halkalı fosfazen türlerine ait bileşiklerden polimerik kompozit özellikli nanofiber yapılar elde edebilmek için kullanılmıştır.

DMF; yapılan bu deneyde kullanılma sebebi: Birkaç farklı çözücü denemesinden sonra, birbirinden farklı beş adet halkalı fosfazen türlerine ait bileşikler ve sentetik biyobozunur bir polimer olan PCL için dielektrik özelliği yüksek DMF çözücüsü, en ideal çözücü olarak saptanmıştır.

Bahsi geçen bu beş adet farklı numune için en ideal çözücü DMF olarak belirlendikten sonra hazırlanan solüsyonlar numaralandırılarak her biri sırayla elektro-eğirme işlemine tabi tutulmuştur. Fakat nanofiber yapılar elde edilememiştir yani çalışmada kullanılan halkalı fosfazenlere PCL polimeri eklenmeden nanofiber yapılar elde edilememiştir. Bu duruma istinaden nanofiber yapılar elde edebilmek için biyobozunur bir polimer olan PCL katkısı ile yeniden solüsyonlar hazırlanıp numaralandırıldı ve her biri sırayla elektro-eğirme işlemine tabi tutuldu. Bu deneysel süreç sonunda sürekli, küçük çaplı ve düzgün formda nanofiber yapılar elde edilebilmiştir.

Böylece literatürde daha önce nanofiber çekim denemesi yapılmamış olan 5. numune 'de dahil, halkalı fosfazen türevleri içeren polimerik kompozit özellikli nanofiberlerin eldesi ve karakterizasyonu başarıyla tamamlanarak özgün bir çalışma gerçekleştirilmiştir.

3.2. İdeal Çözücünün Tespiti

PCL ve birbirinden farklı beş adet halkalı fosfazen türlerine ait maddelerin tamamen çözünüp homojenize bir solüsyon elde edilebilmesi için denenmiş olan DMF, THF, Hexane, TFE, DCM, DMSO, Kloroform ve dH₂O çözücülerinden tam anlamıyla işe yarayanı sadece DMF çözücüsü olduğu çözünürlük deneyleri sonucunda tespit edilmiştir.

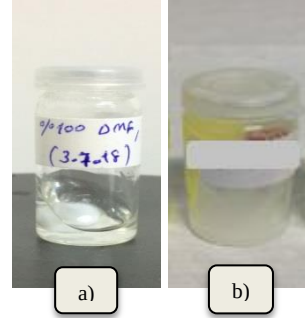


Dipnot: Birbirinden farklı beş adet halkalı fosfazen türlerine ait maddeler için ayrı ayrı bu çözünürlük deneyleri yapılmıştır. Şekil 28 ‘deki çözünürlük deneyleri sonucunda elde edilen referans görüntüde dH₂O çözücüsü yer almamakta fakat deneyde bahsi geçen maddeler için saf su çözücü denemesi de yapılmış olup çalışmada kullanılan beş adet numune ve PCL polimeri saf suda çözünmemiştir.

3.3. Hazırlanan Solüsyonlar

1 mL DMF ile %30 PCL içeriğine sahip 0. solüsyon;

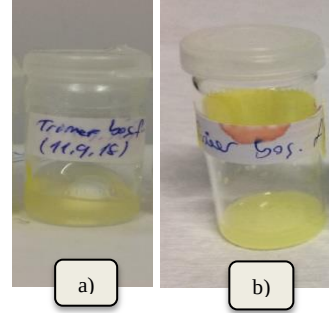
(Hazırlanan 0. solüsyon rengi şeffaf, kıvamı yoğundur.)



Şekil 29. a) Eriyik 0. solüsyon b) Donmuş 0. solüsyon

1 mL DMF, %30 PCL ile %3 1. numune içeriğine sahip kompozit özellikli 1. solüsyon;

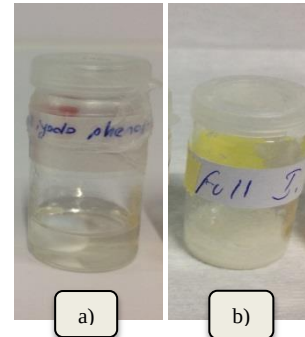
(Hazırlanan 1. solüsyon rengi çok açık sarı, kıvamı yoğundur.)



Şekil 30. a) Eriyik 1. solüsyon b) Donmuş 1. solüsyon

1 mL DMF, %30 PCL ile %3 2. numune içeriğine sahip kompozit özellikli 2. solüsyon;

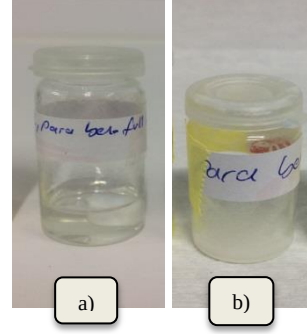
(Hazırlanan 2. solüsyon rengi bulanık şeffaf, kıvamı yoğundur.)



Şekil 31. a) Eriyik 2. solüsyon b) Donmuş 2. solüsyon

**1 mL DMF, %30 PCL ile %3
3. numune içeriğine sahip kompozit
özellikli 3. solüsyon;**

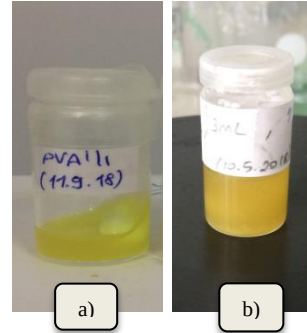
(Hazırlanan 3. solüsyon rengi şeffaf,
kıvamı yoğundur.)



Şekil 32. a) Eriyik 3. solüsyon b) Donmuş 3. solüsyon

**1 mL DMF, %30 PCL ile %3
4. numune içeriğine sahip kompozit
özellikli 4. solüsyon;**

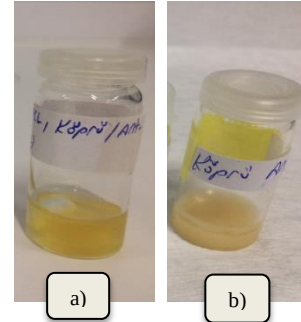
(Hazırlanan 4. solüsyon rengi sarı,
kıvamı yoğundur.)



Şekil 33. a) Eriyik 4. solüsyon b) Donmuş 4. solüsyon

**1 mL DMF, %30 PCL ile %1
5. numune içeriğine sahip kompozit
özellikli 5. solüsyon;**

(Hazırlanan 5. solüsyon rengi çok açık
turuncu, kıvamı yoğundur.)



Şekil 34. a) Eriyik 5. solüsyon b) Donmuş 5. solüsyon

3.4. Karakterizasyon İşlemlerinin Sonuçları

Üretilen polimerik kompozit özellikli nanofiber yapıların karakterizasyon sonuçları sırasıyla Optik Mikroskop, SEM, FTIR, DSC, DTA-TGA cihazları aracılığıyla elde edilmiştir.

Optik Mikroskop Analiz Sonucu: Polimerik kompozit özellikli nanofiber yapıların elde edilip edilemediğini hızlı ve kolayca tespit edebilmek için kullanılmış olup 0. solüsyonun (Şekil 35), 1. solüsyonun (Şekil 36), 2. solüsyonun (Şekil 37), 3. solüsyonun (Şekil 38), 4. solüsyonun (Şekil 39) ve 5. solüsyonun (Şekil 40) optik mikroskop altında farklı büyütme değerlerine ait görüntüleri aşağıda paylaşılmıştır.

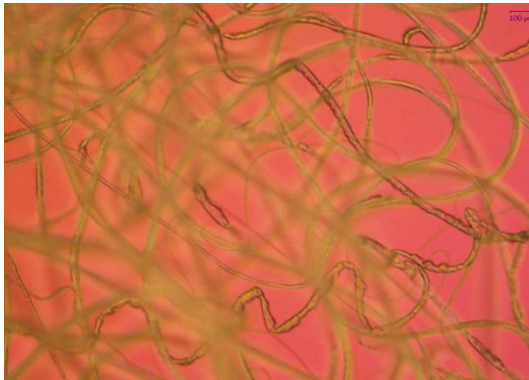
a) lamel-5x görüntüsü



b) lamel-10x görüntüsü



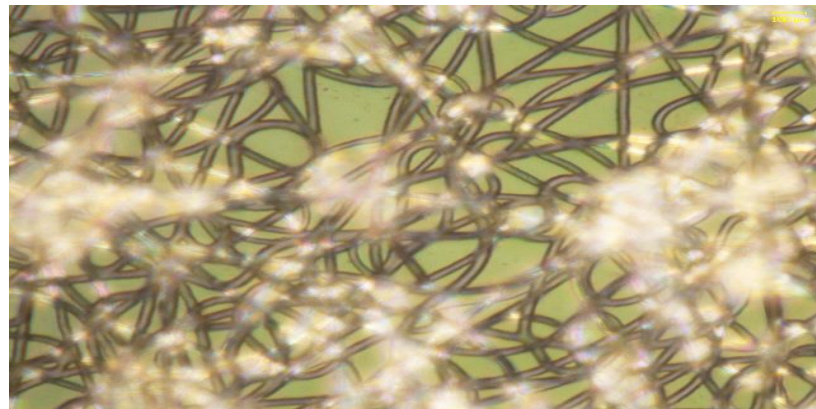
c) lamel-20x görüntüsü



d) lamel-50x görüntüsü

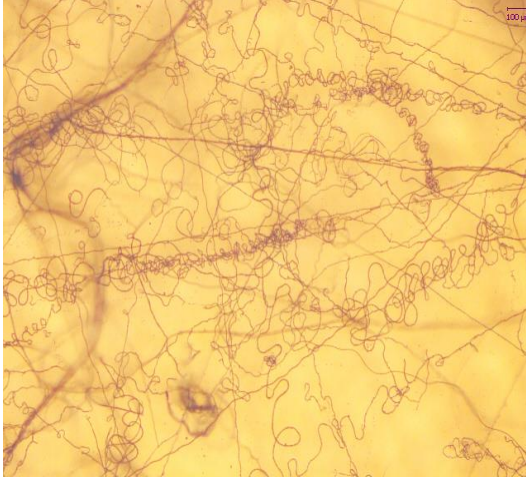


e) lamel-100x görüntüsü

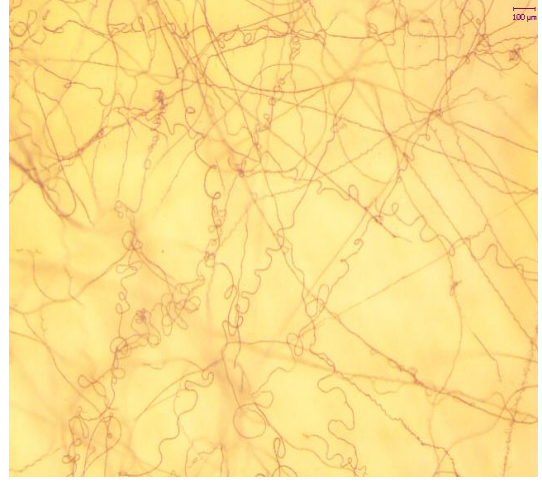


Şekil 35. 0. solüsyon 'a ait nanofiberlerin Optik Mikroskop görüntüleri

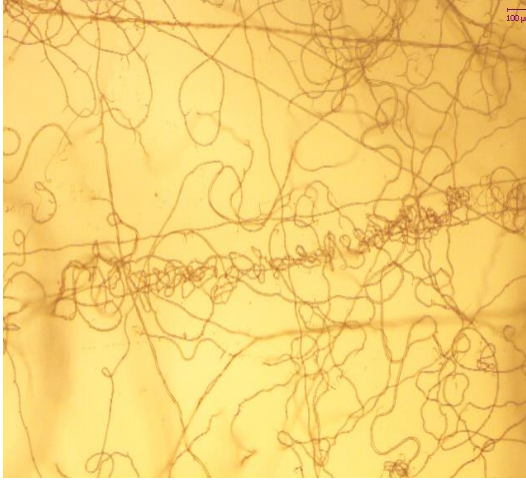
a) lamel-5x görüntüsü



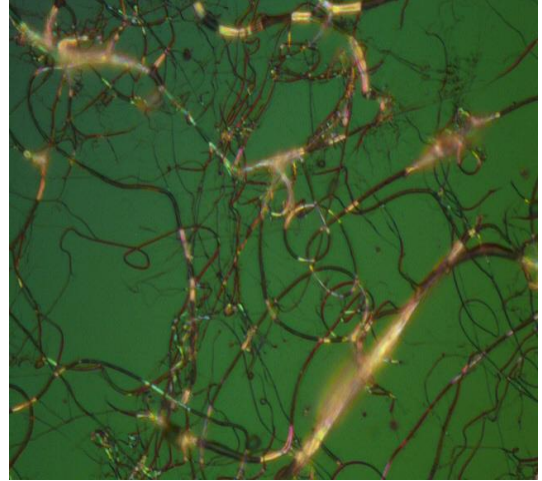
b) lamel-10x görüntüsü



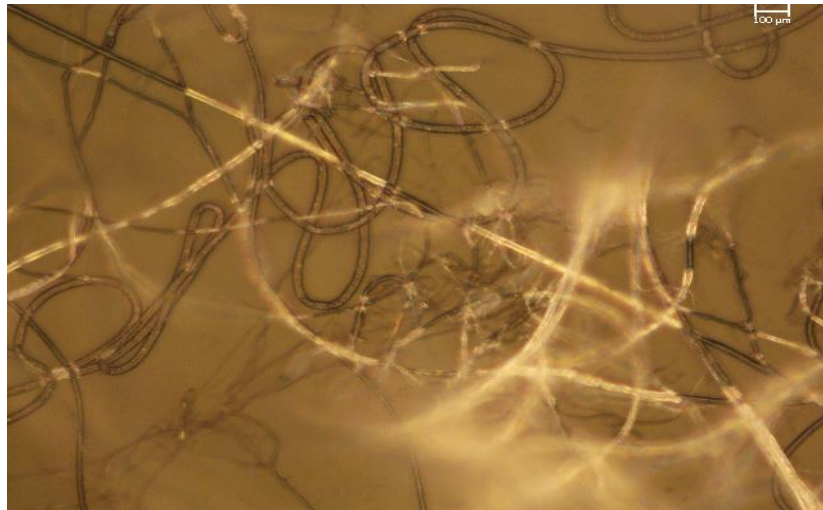
c) lamel-20x görüntüsü



d) lamel-50x görüntüsü

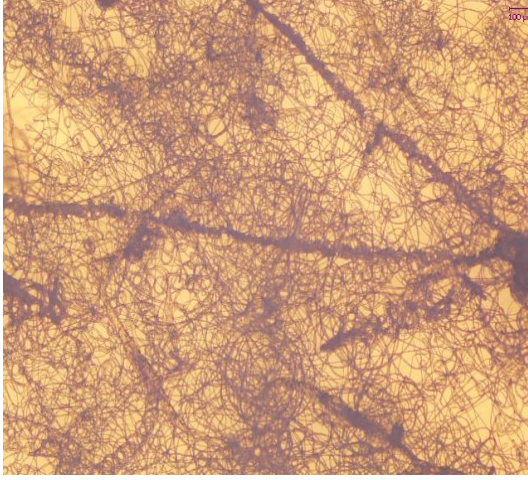


e) lamel-100x görüntüsü

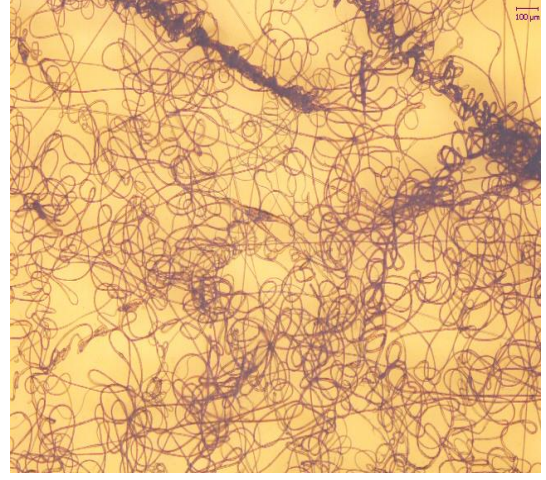


Şekil 36. 1. solüsyon 'a ait nanofiberlerin Optik Mikroskop görüntüleri

a) lamel-5x görüntüsü



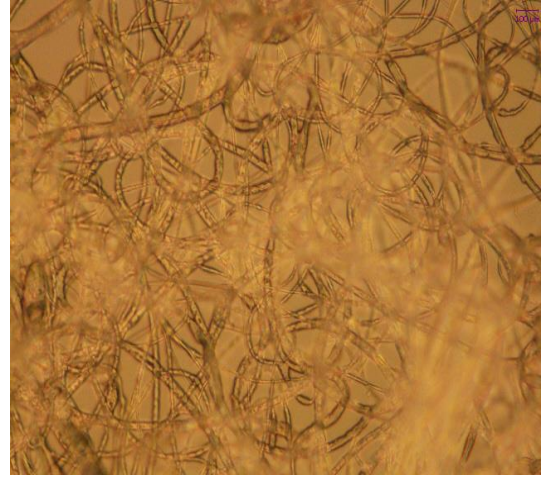
b) lamel-10x görüntüsü



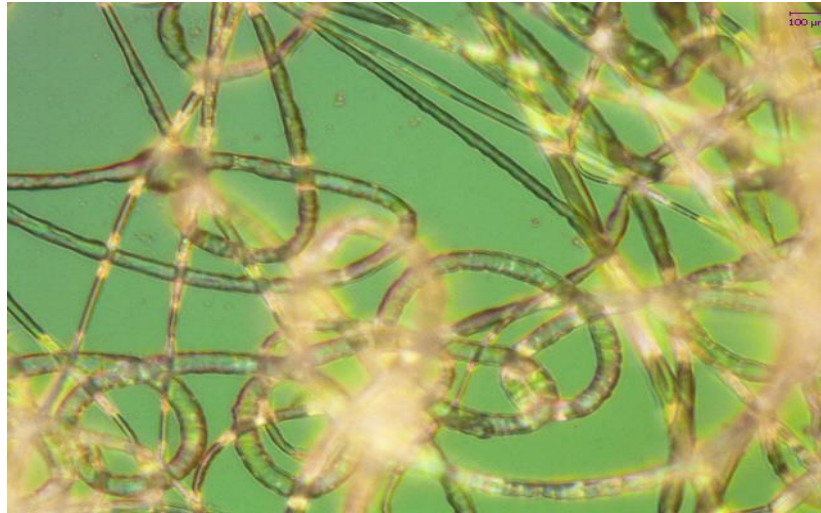
c) lamel-20x görüntüsü



d) lamel-50x görüntüsü

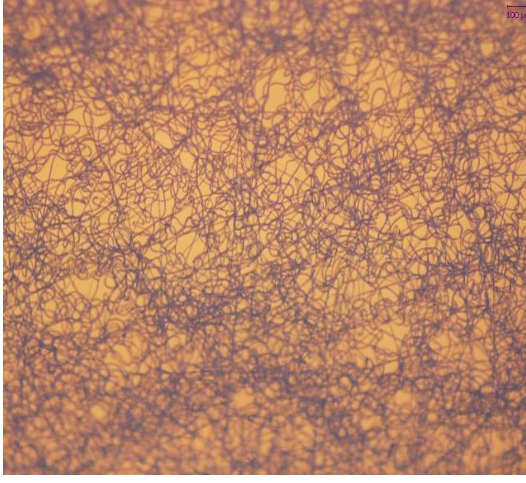


e) lamel-100x görüntüsü

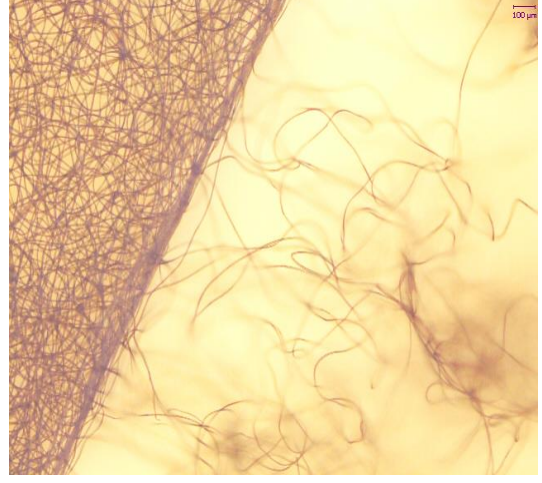


Şekil 37. 2. solüsyon 'a ait nanofiberlerin Optik Mikroskop görüntüleri

a) lamel-5x görüntüsü



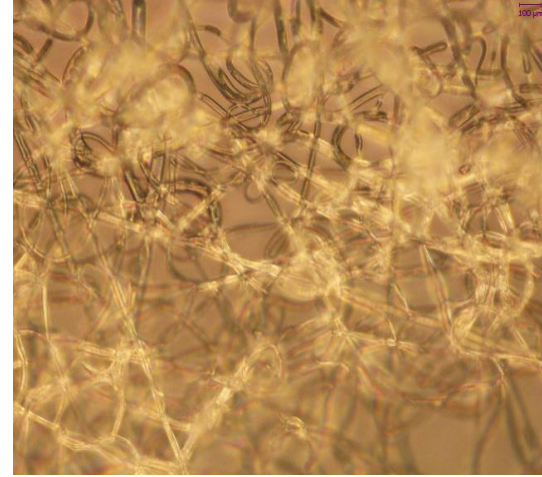
b) lamel/folyo-10x görüntüsü



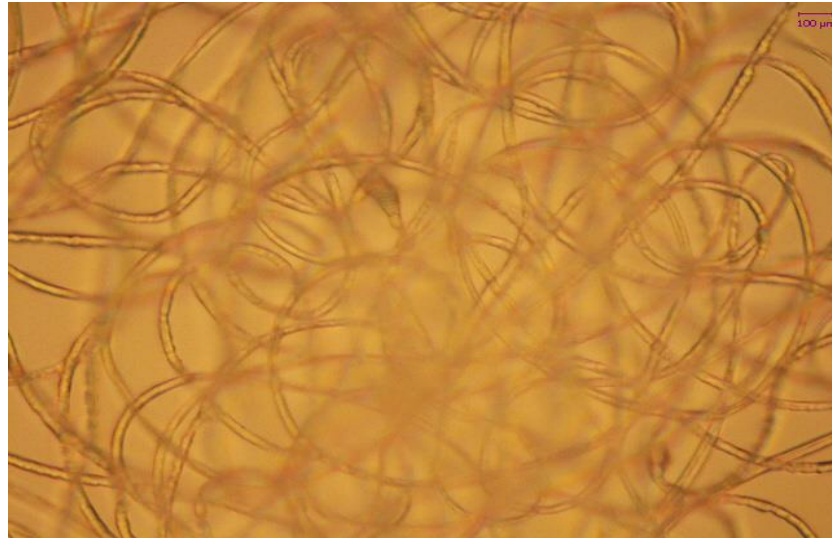
c) lamel-20x görüntüsü



d) lamel-50x görüntüsü



e) lamel-100x görüntüsü

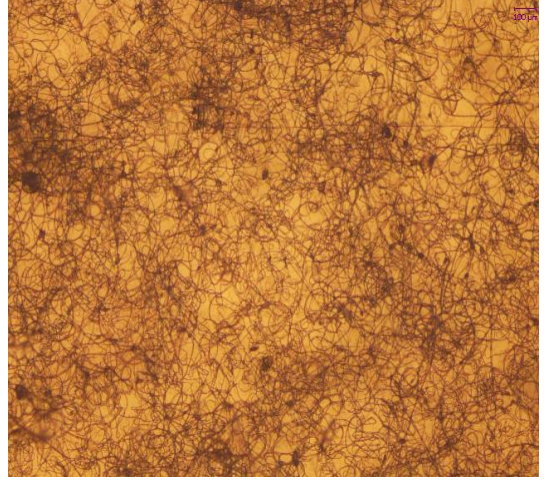


Şekil 38. 3. solüsyon 'a' ait nanofiberlerin Optik Mikroskop görüntüleri

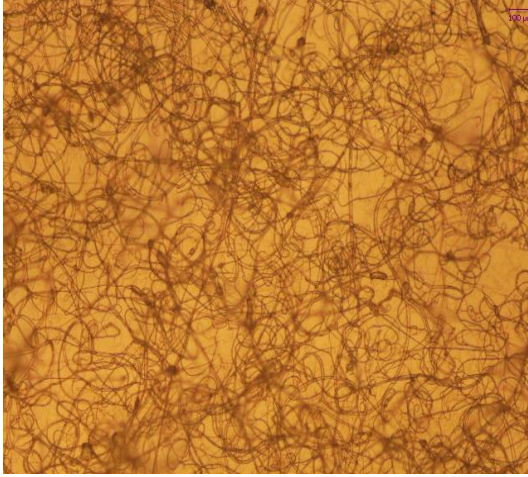
a) folyo/lamel-5x görüntüsü



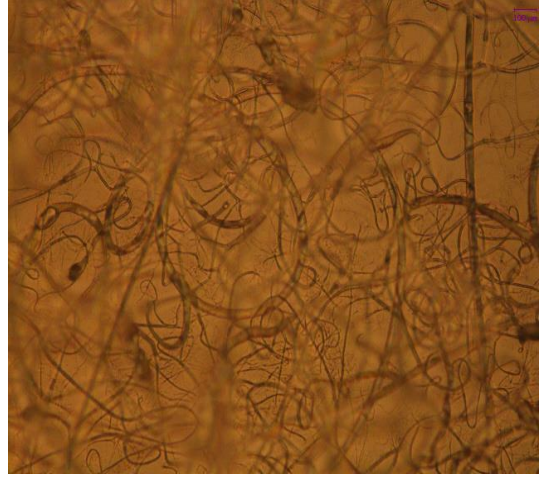
b) lamel-10x görüntüsü



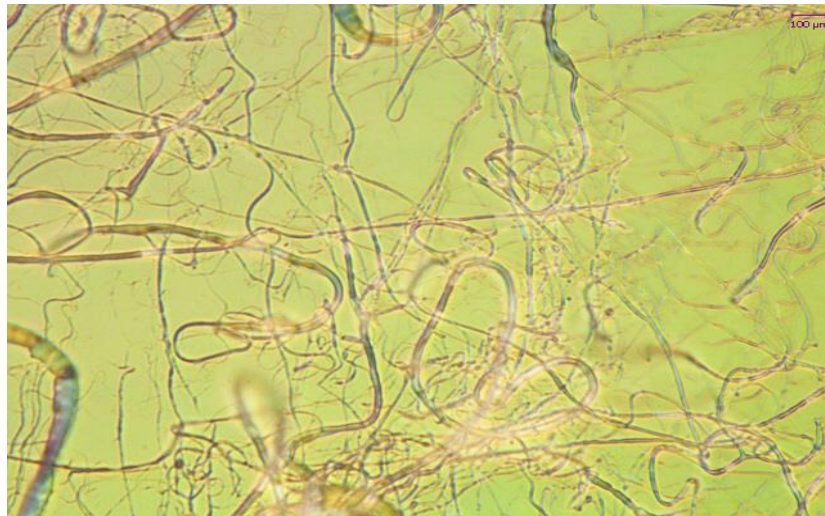
c) lamel-20x görüntüsü



d) lamel-50x görüntüsü



e) lamel-100x görüntüsü

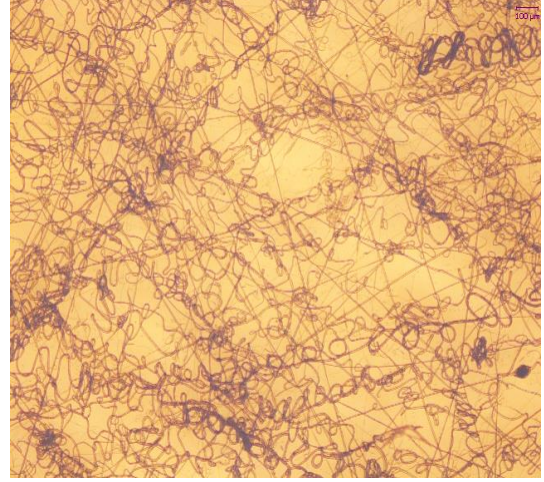


Şekil 39. 4. solüsyon 'a ait nanofiberlerin Optik Mikroskop görüntüleri

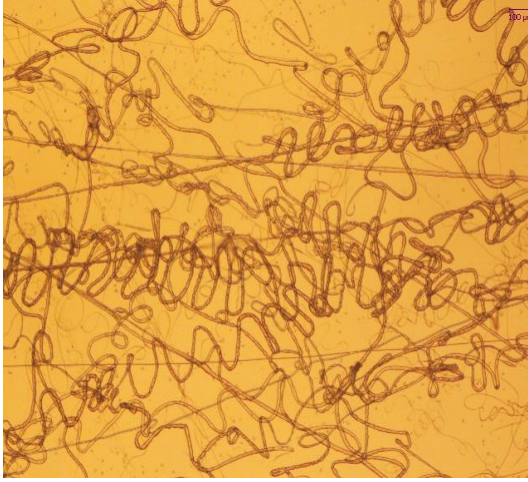
a) lamel-5x görüntüsü



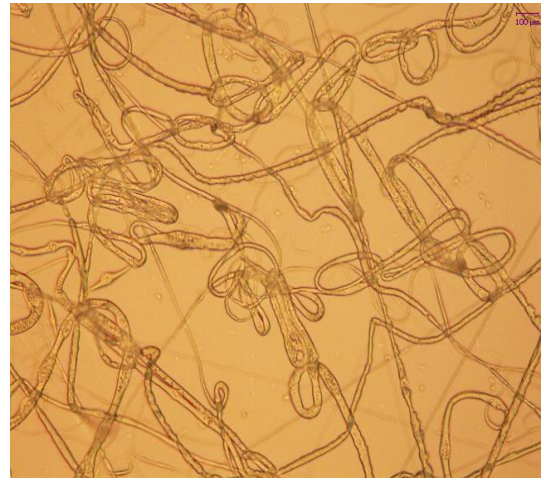
b) lamel-10x görüntüsü



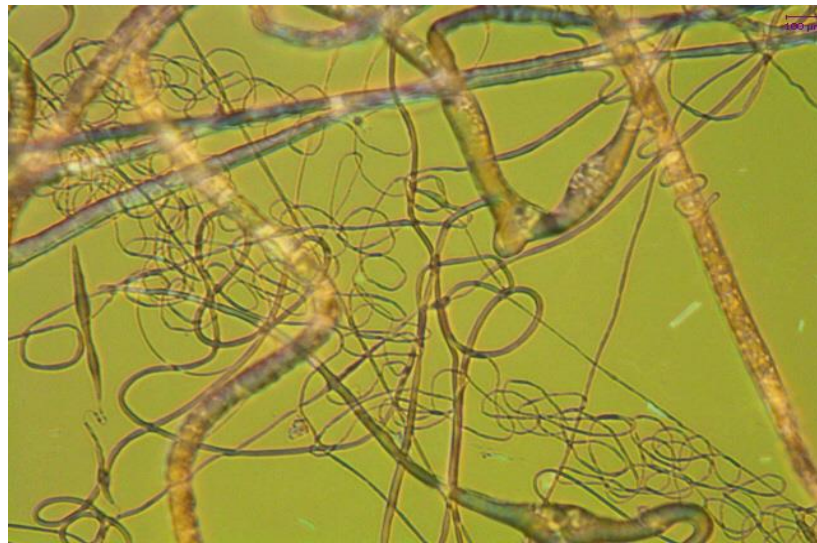
c) lamel-20x görüntüsü



d) lamel-50x görüntüsü

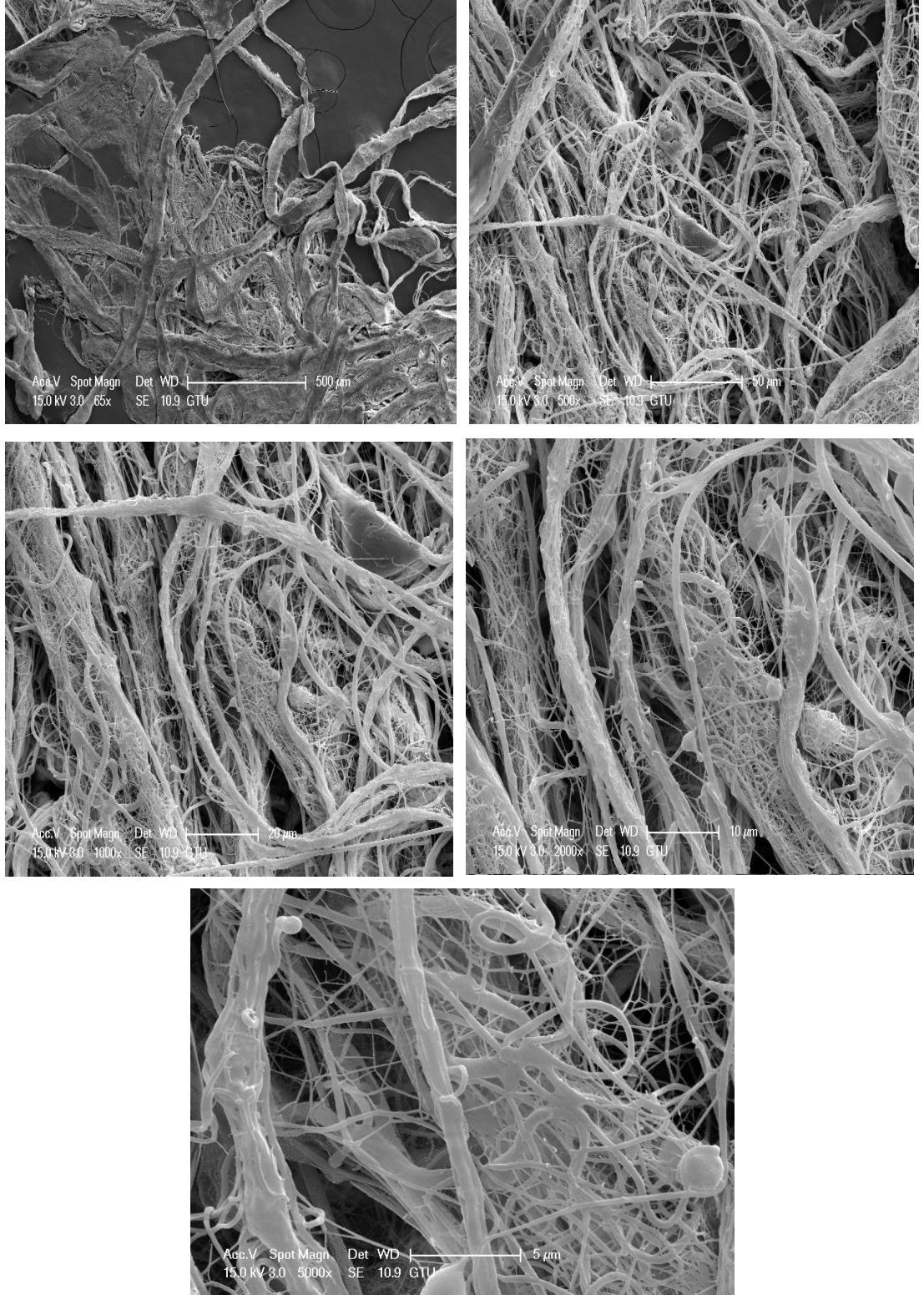


e) lamel-100x görüntüsü

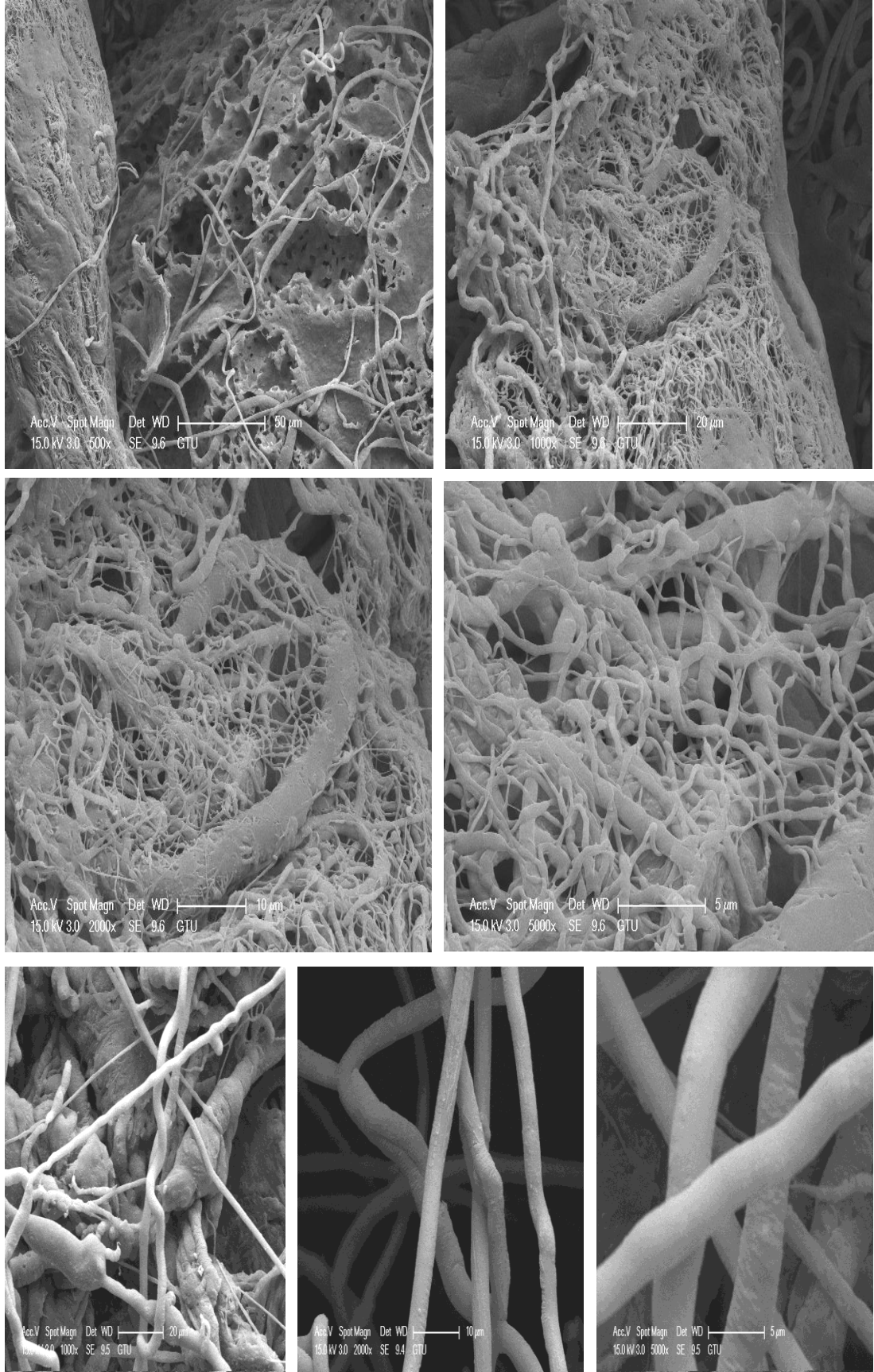


Şekil 40. 5. solüsyon 'a ait nanofiberlerin Optik Mikroskop görüntüleri

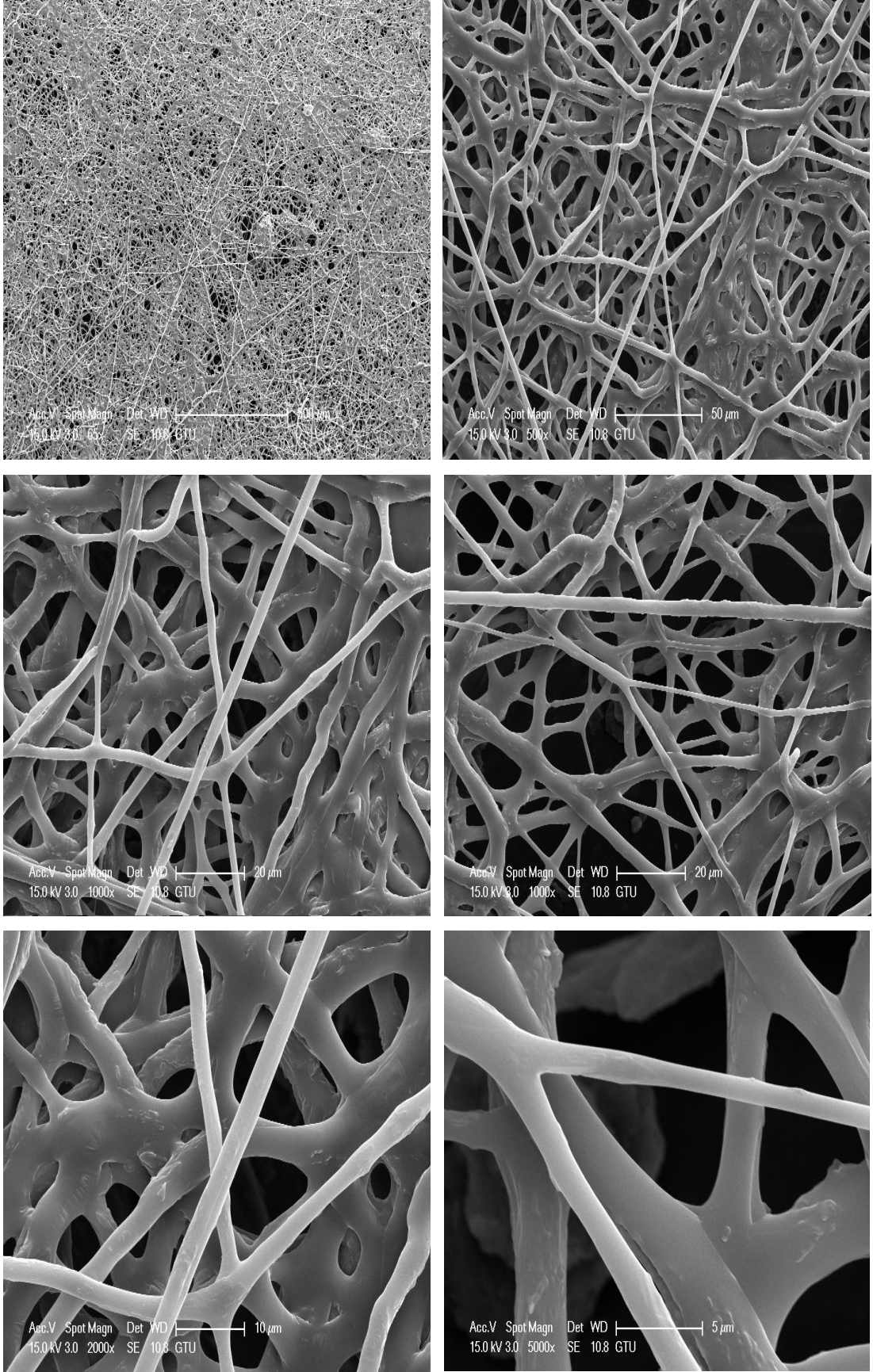
SEM Analiz Sonucu: Üretilen polimerik kompozit özellikli nanofiber yapıların yüzey morfolojisini incelemek için kullanılmış olup elde edilen görüntüler üzerinde çalışılan boyut aralığı ile aşağıda paylaşılmıştır.



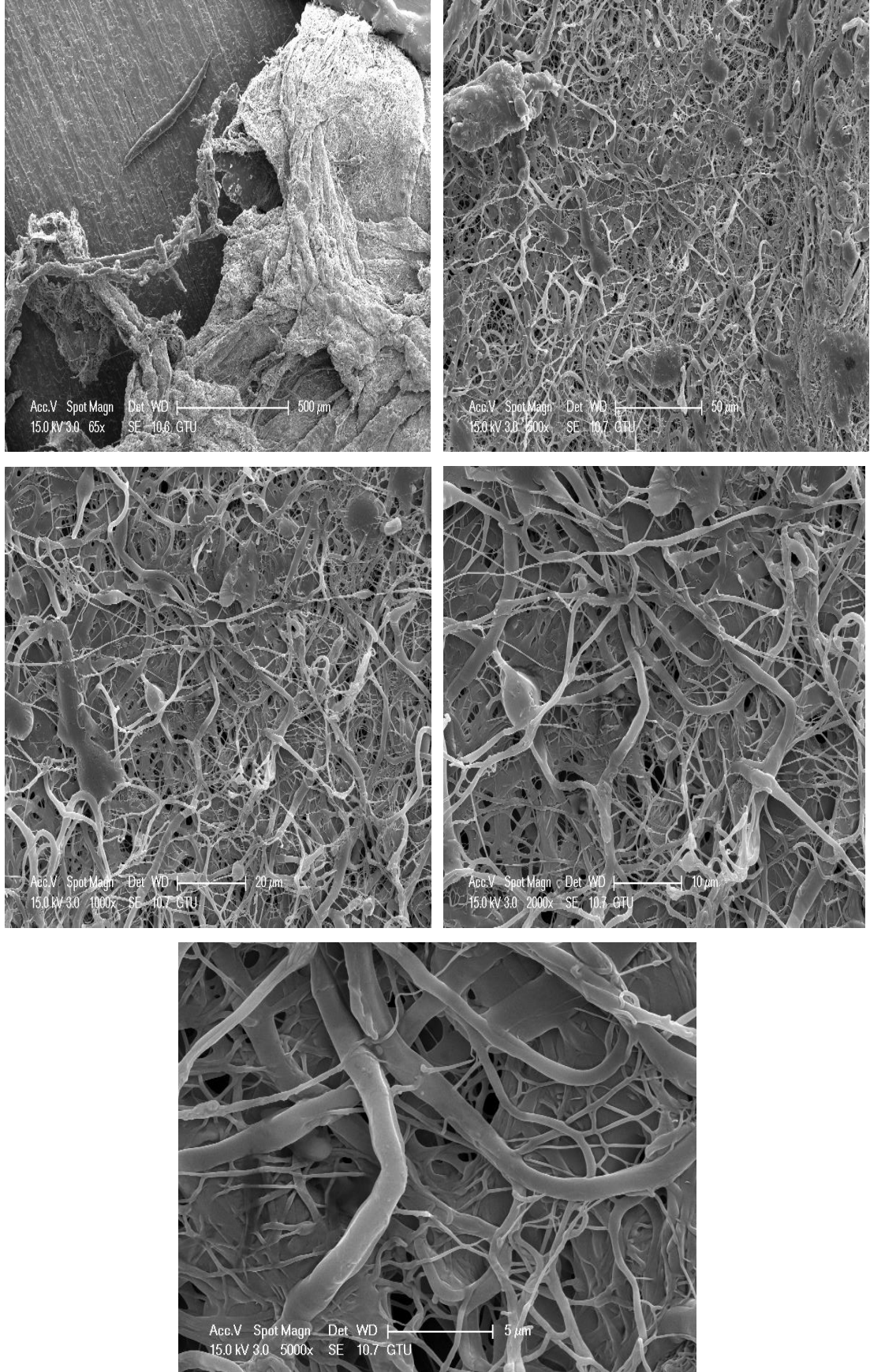
Şekil 41. 1. solüsyon 'a ait nanofiberlerin SEM görüntüleri



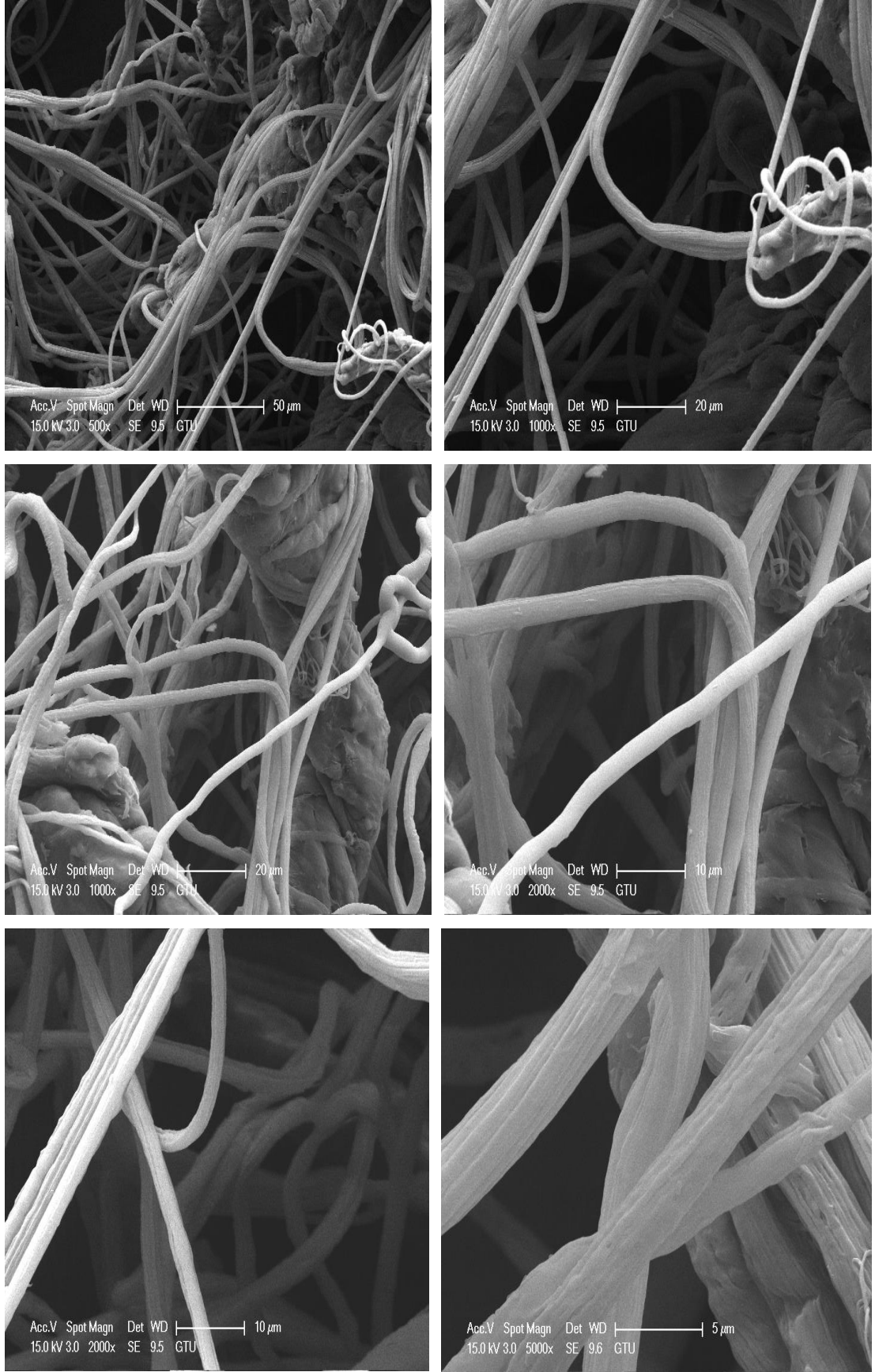
Şekil 42. 2. solüsyon 'a ait nanofiberlerin SEM görüntüleri



Şekil 43. 3. solüsyon 'a ait nanofiberlerin SEM görüntüleri



Şekil 44. 4. solüsyon 'a ait nanofiberlerin SEM görüntüleri



Şekil 45. 5. solüsyon 'a ait nanofiberlerin SEM görüntüleri

Her bir solüsyon için nanofiber çekim işlem süresi 30 dakika ile 3 saat arasında gerçekleştirilmiştir. Buna göre 1. solüsyon 'dan elde edilen fiber yüzeylerinin SEM görüntüleri incelendiğinde, soldan sağa sırasıyla; 500 μm , 50 μm , 20 μm , 10 μm ve 5 μm ölçekli görüntülerin morfolojik yapısının düzgün olduğu, damlacıksız ve kesiksiz lif oluşumları gerçekleştiği gözlenmiştir (Şekil 41). Bahsi geçen 1. solüsyon 'dan, iki ile iki buçuk saat arası fiber çekimi yapıldığında yüzeyin fiberlerle kaplandığı yani yüzey kaplama durumunun gerçekleştiği tespit edilmiştir.

2. solüsyon 'dan elde edilen fiber yüzeylerinin SEM görüntüleri incelendiğinde, soldan sağa sırasıyla; 50 μm , 20 μm , 10 μm , 5 μm , 20 μm , 10 μm ve 5 μm ölçekli görüntülerin morfolojik yapısının düzgün olduğu, damlacıksız ve sürekli lif oluşumları gerçekleştiği gözlenmiştir (Şekil 42). Bahsi geçen 2. solüsyon 'dan, 30 dakika ile 1 saat arası fiber çekimi yapıldığında membran yapıların oluşturulabildiği ve elde edilen membran yapıların fiber formda olduğu tespit edilmiştir.

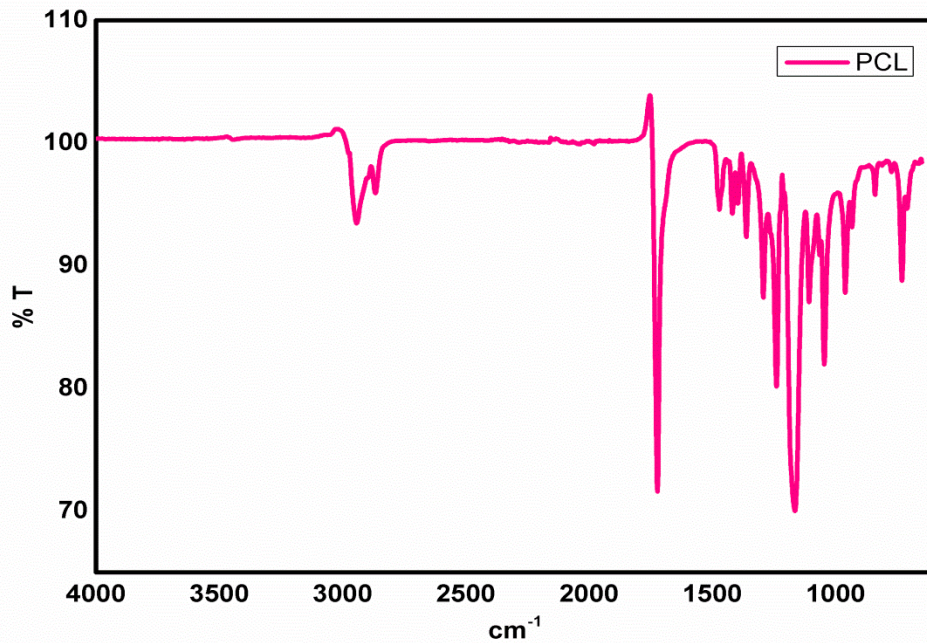
3. solüsyon 'dan elde edilen fiber yüzeylerinin SEM görüntüleri incelendiğinde, soldan sağa sırasıyla; 500 μm , 50 μm , 20 μm , 20 μm , 10 μm ve 5 μm ölçekli görüntülerin morfolojik yapısının düzgün formda olduğu, damlacıksız ve sürekli lif oluşumları gerçekleştiği gözlenmiştir (Şekil 43). Bahsi geçen 3. solüsyon 'dan da, 30 dakika ile 1 saat arası fiber çekimi yapıldığında membran yapıların oluşturulabildiği ve bu membran yapıların fiber formda olduğu tespit edilmiştir.

4. solüsyon 'dan elde edilen fiber yüzeylerinin SEM görüntüleri incelendiğinde, soldan sağa sırasıyla; 500 μm , 50 μm , 20 μm , 10 μm ve 5 μm ölçekli görüntülerin morfolojik yapısının diğer numunelere göre pek düzgün olmadığı, çok az da olsa damlacıklı yapı oluşumuna eğilimli olduğu ve sürekli lif oluşumlarının gerçekleştiği gözlenmiştir (Şekil 44). Bahsi geçen 4. solüsyon 'dan, iki ile iki buçuk saat arası fiber çekimi yapıldığında membran yapı oluşturmaya eğilimli olduğu tespit edilmiştir.

5. solüsyon 'dan elde edilen fiber yüzeylerinin SEM görüntüleri incelendiğinde, soldan sağa sırasıyla; 50 μm , 20 μm , 20 μm , 10 μm , 10 μm ve 5 μm ölçekli görüntülerin morfolojik yapısının çok net düzgün formda olduğu, damlacıksız ve sürekli lif oluşumları gerçekleştiği gözlenmiştir (Şekil 45). Bahsi geçen 5. solüsyon 'dan da, iki ile iki buçuk saat arası fiber çekimi yapıldığında membran yapı oluşturmaya eğilimli olduğu tespit edilmiştir.

FTIR Analiz Sonucu: Çalışmada kullanılan ham maddeler ile üretilen polimerik kompozit özellikli nanofiber yapıların sahip olduğu fonksiyonel grupları analiz etmek ve elde edilen nanofiberlerde hem halkalı fosfazen türlerinin, hem de PCL ‘nin var olup olmadığını tespit etmek için kullanılmış olup elde edilen veriler aşağıda paylaşılmıştır.

PCL ‘ye ait FTIR görüntüsü şekil 46 ‘da, FTIR titreşim frekansları ise tablo 5 ‘de verilmiştir.

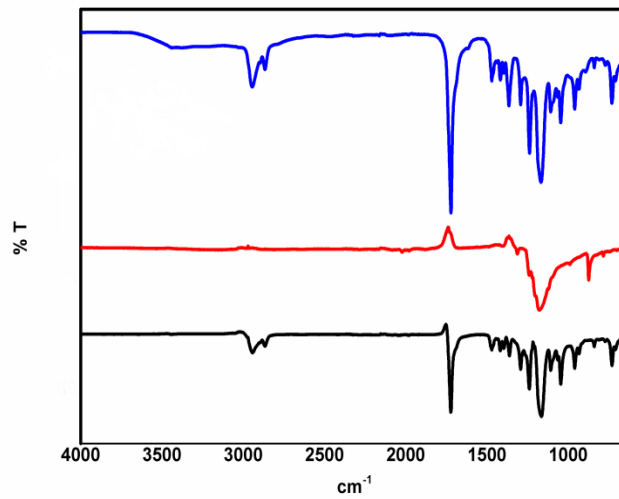
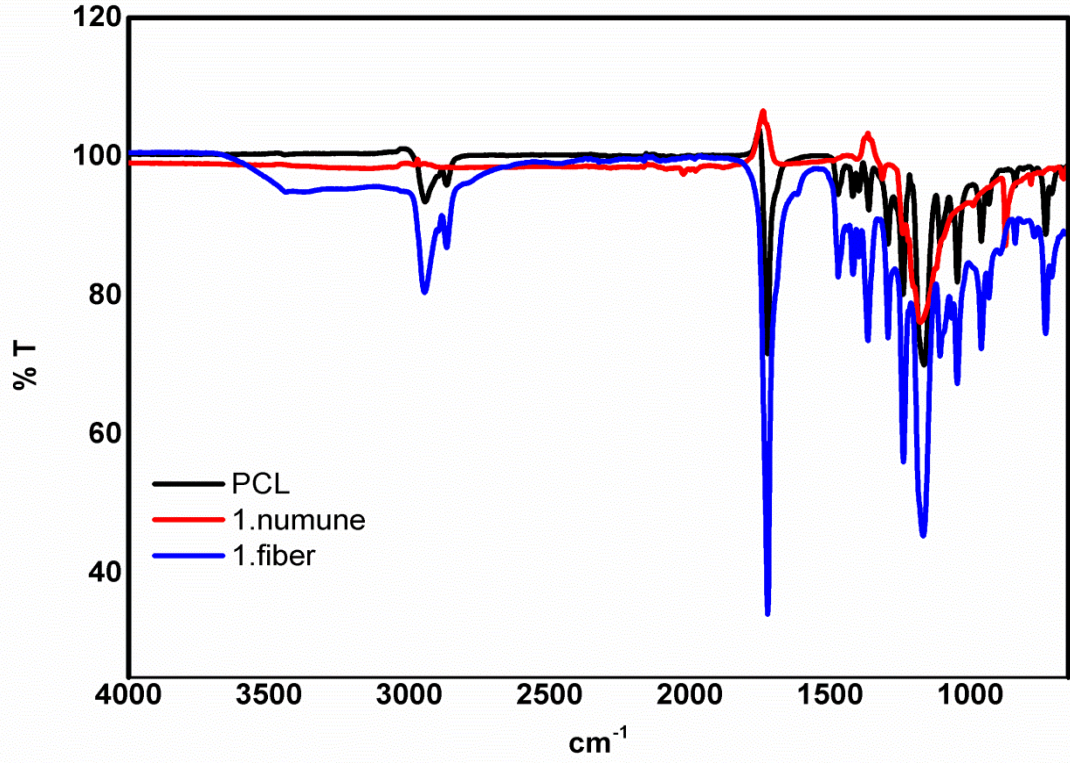


Şekil 46. PCL ‘ye ait FTIR görüntüsü

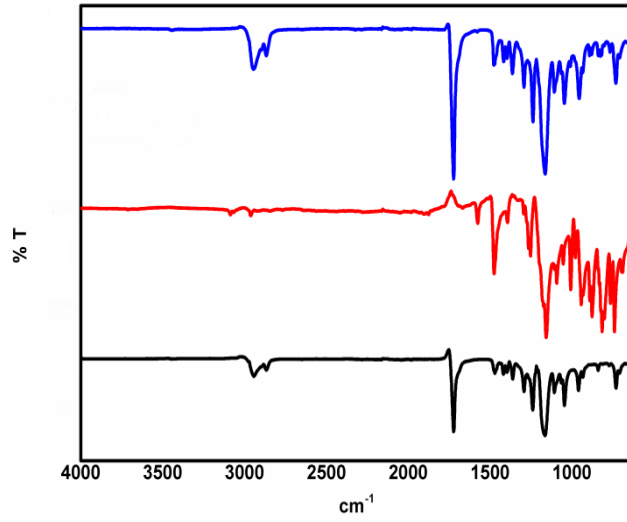
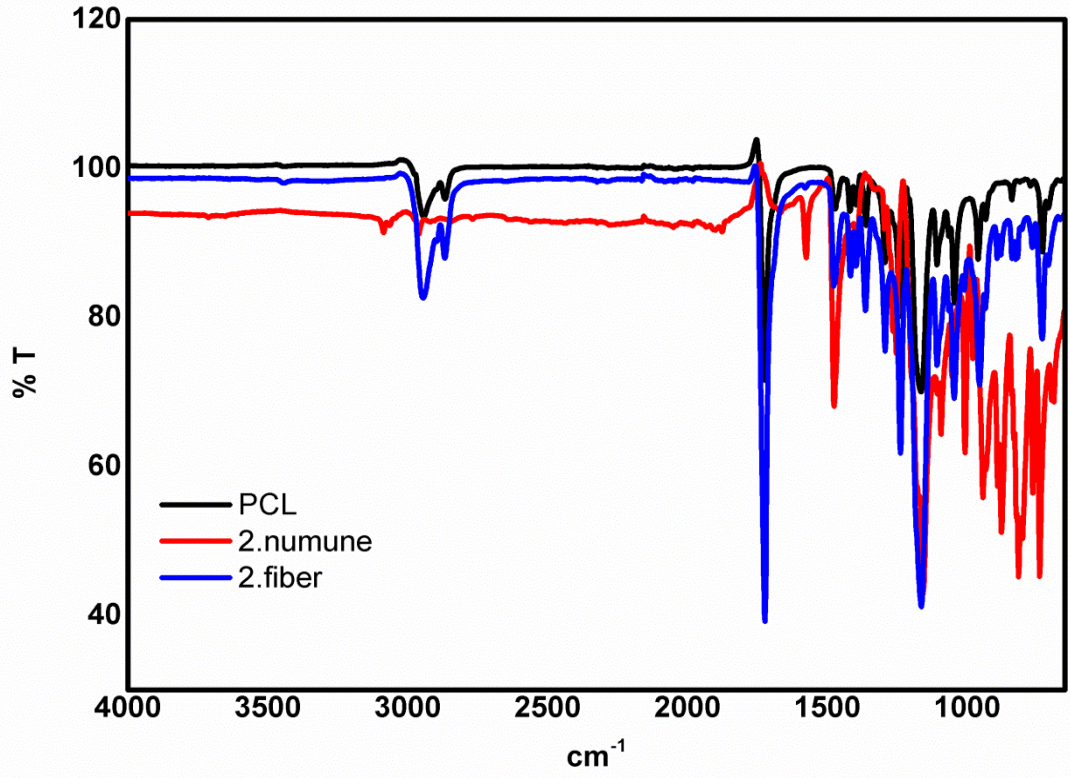
Tablo 5. Çalışmada kullanılan PCL ‘ye ait FTIR titreşim frekansları (Elzein vd., 2004)

FTIR Pik Bölgeleri (cm ⁻¹)	Açıklama
2943 cm ⁻¹ bölgesinde	Asimetrik CH ₂ gerilmesi
2866 cm ⁻¹ bölgesinde	Simetrik CH ₂ gerilmesi
1722 cm ⁻¹ bölgesinde	-C=O karbonil grubu gerilmesi
1293 cm ⁻¹ bölgesinde	Kristal fazda C-O veya C-C gerilmesi
1239 cm ⁻¹ bölgesinde	Asimetrik C-O-C gerilmesi
1164 cm ⁻¹ bölgesinde	Simetrik C-O-C gerilmesi

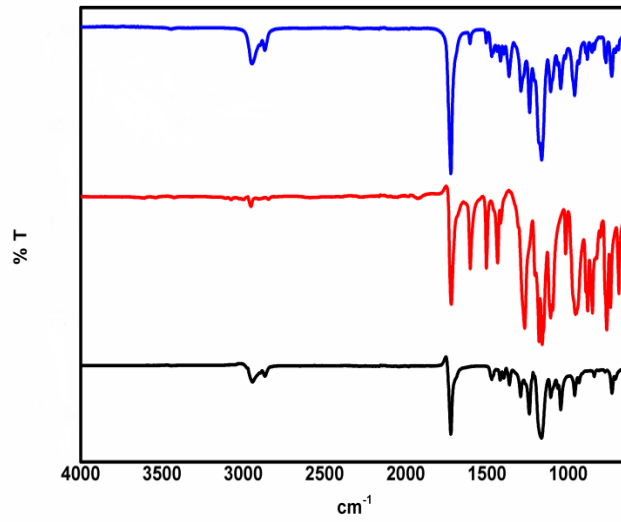
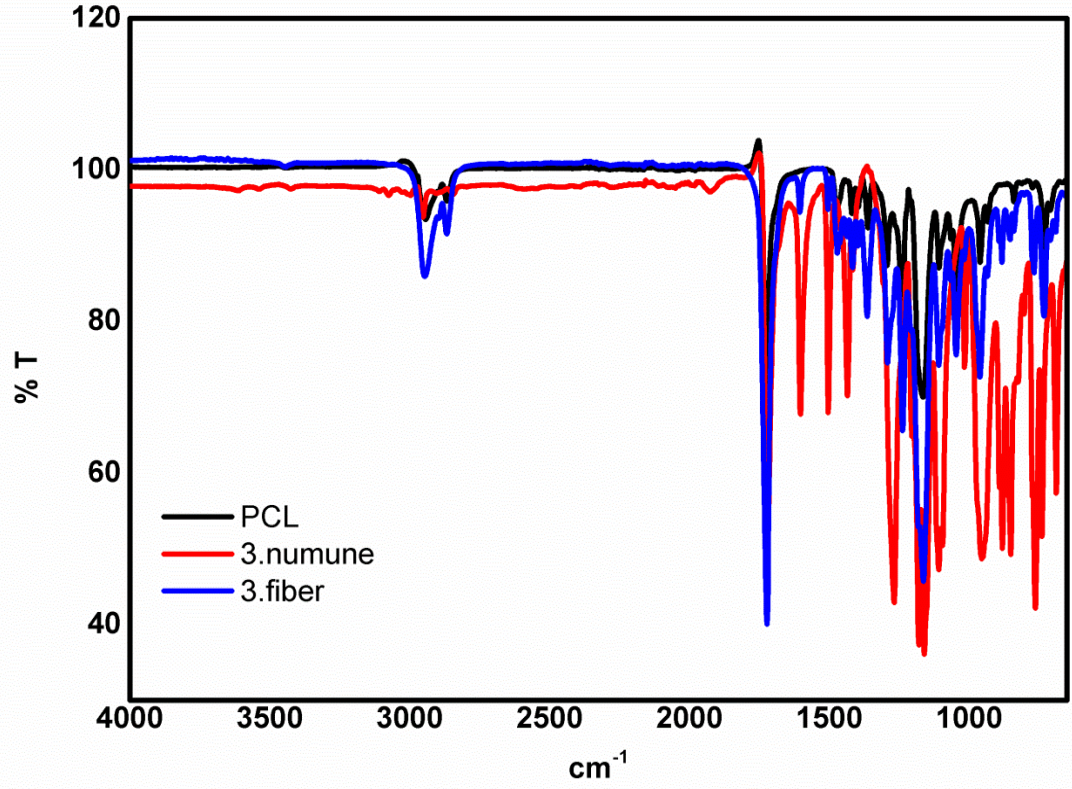
PCL 'ye , ham maddelere ve fiberlere ait FTIR görüntüleri sırasıyla şekil 47, şekil 48, şekil 49, şekil 50 ve şekil 51'de; ham maddelerin FTIR titreşim frekansları ise tablo 6 'da verilmiştir.



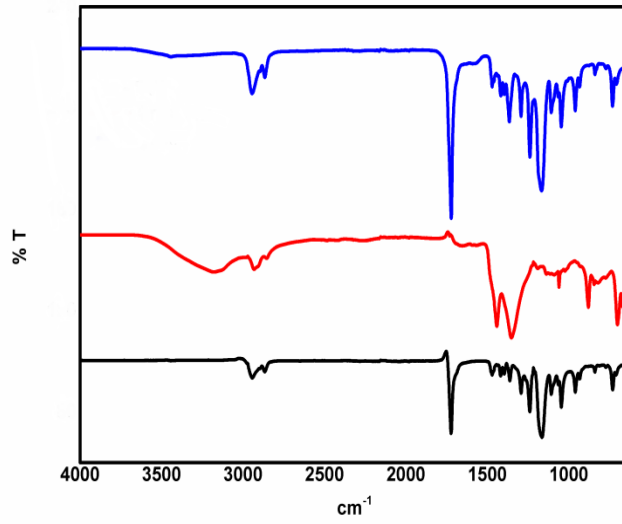
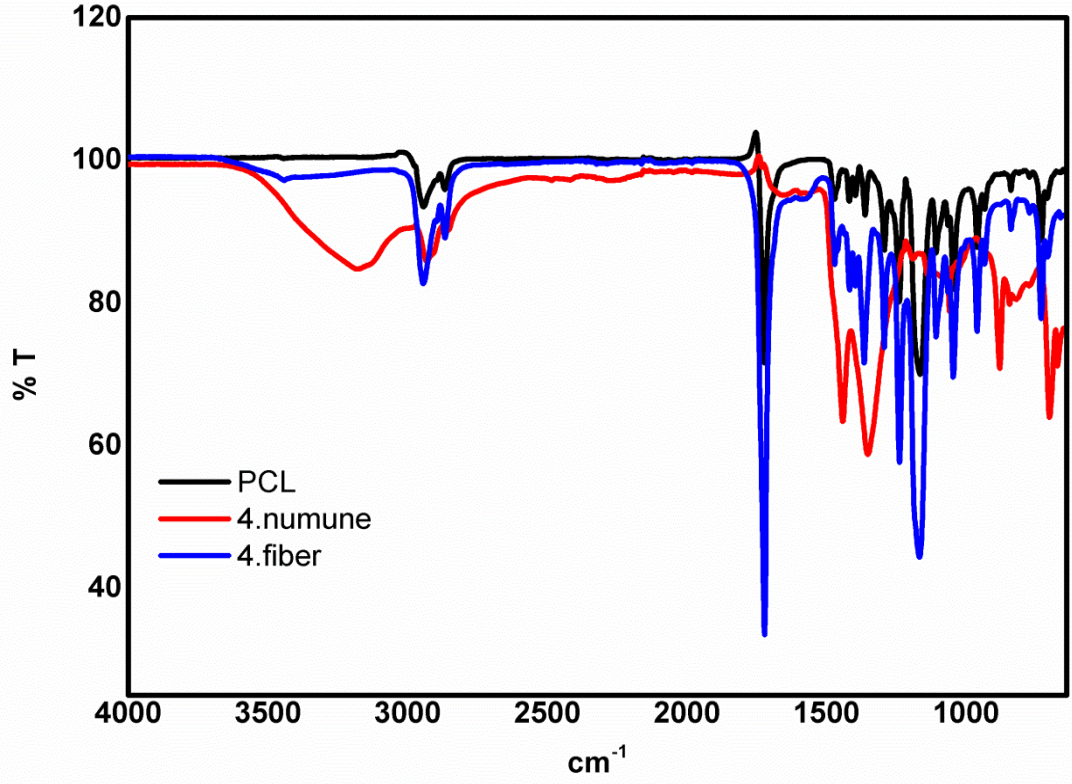
Şekil 47. PCL 'ye, 1. numune 'ye ve 1. fiber yapıya ait FTIR görüntüsü



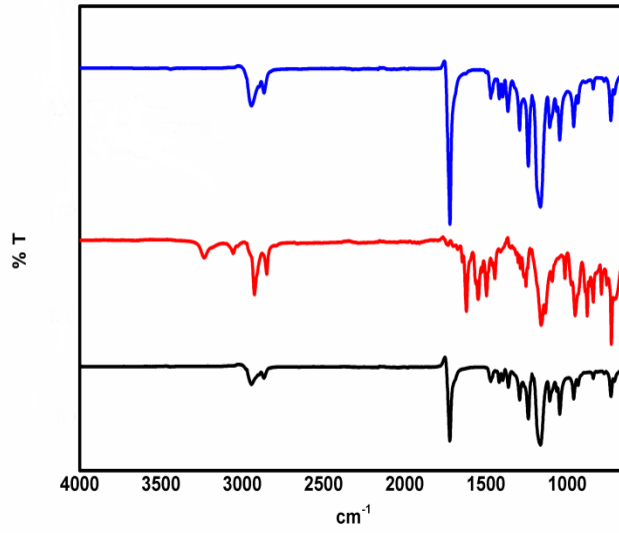
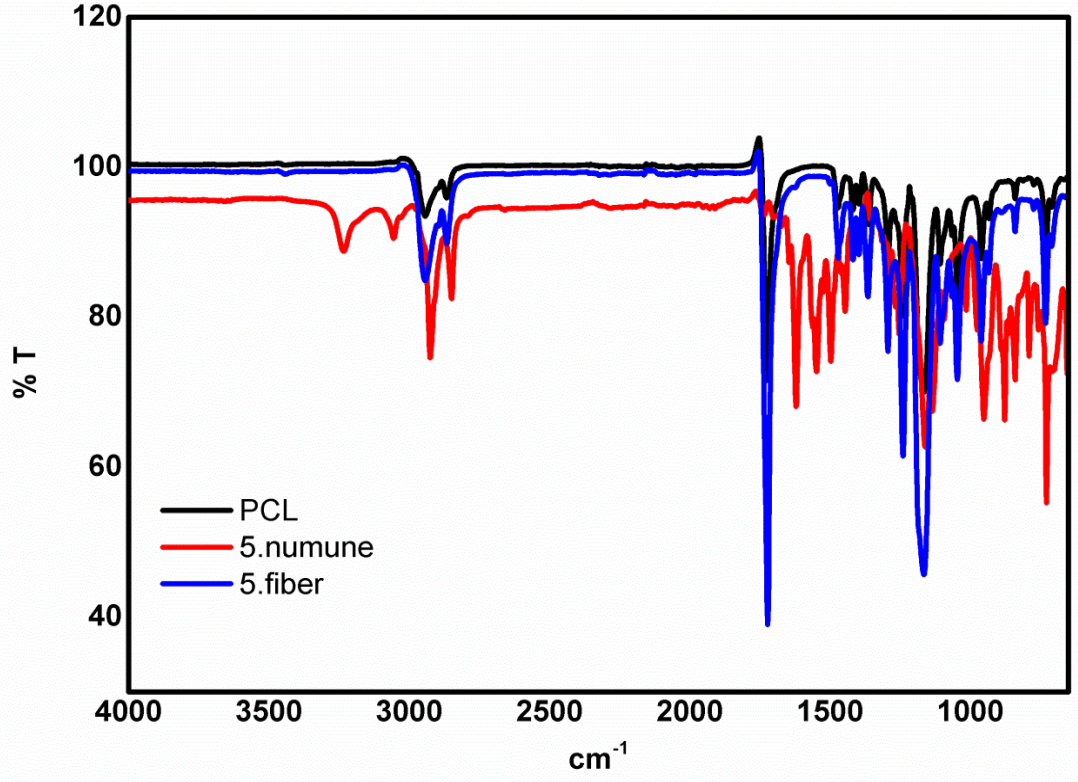
Şekil 48. PCL 'ye, 2. numune 'ye ve 2. fiber yapıya ait FTIR görüntüsü



Şekil 49. PCL 'ye, 3. numune 'ye ve 3. fiber yapıya ait FTIR görüntüsü



Şekil 50. PCL 'ye, 4. numune 'ye ve 4. fiber yapıya ait FTIR görüntüsü



Şekil 51. PCL 'ye, 5. numune 'ye ve 5. fiber yapıya ait FTIR görüntüsü

Tablo 6. Çalışmada kullanılan halkalı fosfazen türlerine ait ham maddelerin FTIR titreşim frekansları

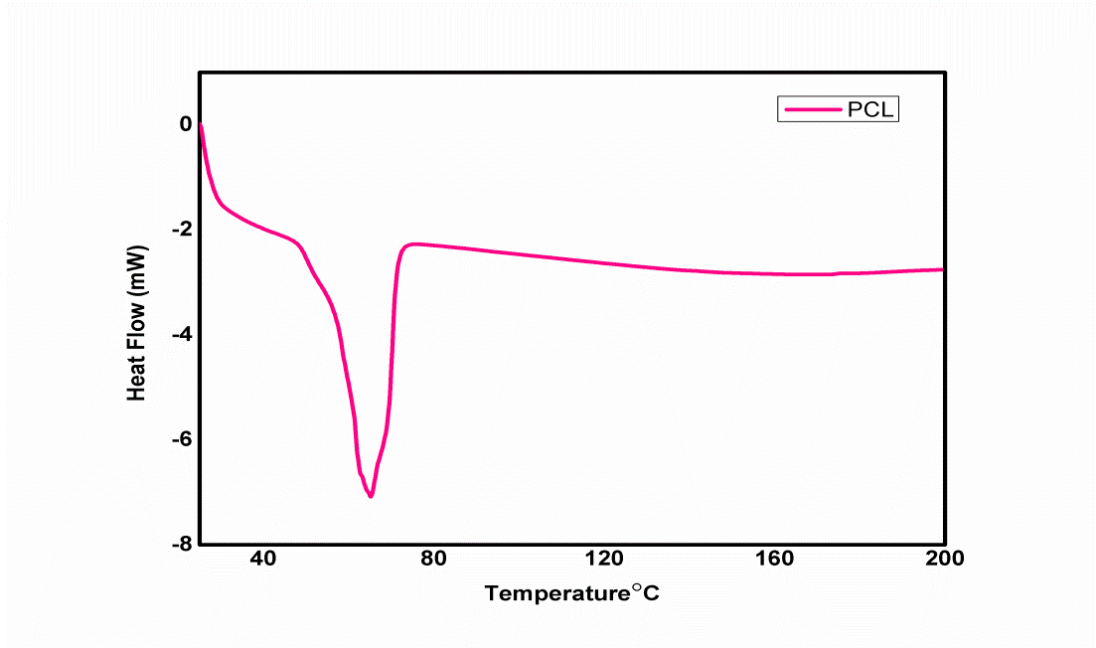
FTIR Pik Bölgeleri (cm ⁻¹)	Açıklama
1157-1415 cm ⁻¹ bölgesinde	P-N-P asimetric titreşimine karşılık gelen bant
654-955 cm ⁻¹ bölgesinde	P-N-P simetric gerilmesine karşılık gelen bant
~ 1178 cm ⁻¹ bölgesinde	Asimetric gerilme titreşimine karşılık gelen bir bant [trimerde (NPCl ₂) ₃]
~ 874 cm ⁻¹ bölgesinde	Simetric gerilmesine karşılık gelen bant [trimerde (NPCl ₂) ₃]
~ 701 cm ⁻¹ bölgesinde	Simetric gerilmesine karşılık gelen bant [polimerlerde]
1178 cm ⁻¹ 'in üzerindeki bölgede	OR gibi elektronegativitesi yüksek bir grup trimere bağlandığında gerilme titreşimi

FTIR analiz sonucu: Şekil 46 'daki veriden yararlanılarak tablo 5 oluşturulmuş olup literatürde belirtilen PCL 'nin karakterize pikleriyle örtüştüğü gözlenmiştir. Şekil 47, şekil 48, şekil 49, şekil 50 ve şekil 51 'deki verilerden yararlanılarak tablo 6 oluşturulmuştur. Çalışmada kullanılan halkalı fosfazen türlerine ait ham maddelerin tamamı için 1157 ile 1415 cm⁻¹ aralığındaki bir bölgede P-N-P asimetric titreşimine ait bant, 654 ile 955 cm⁻¹ aralığındaki bir bölgede P-N-P simetric gerilmesine ait bant, yaklaşık olarak 874 cm⁻¹ bölgesinde simetric gerilmesine ait bant ve 1178 cm⁻¹ 'in üzerindeki bölgede OR gibi elektronegativitesi yüksek bir grup trimer yapıya bağlandığında meydana gelen gerilme titreşimlerinin varlığına rastlanmıştır. Ayrıca 1. numune hariç diğer dört numunede aromatik benzen halkasına ve aromatik C-H asimetric gerilmesine ait pikler yaklaşık olarak 3000 cm⁻¹ bölgesinde meydana gelmiş olup, 2., 3. ve 5. numuneler için yaklaşık olarak 1160 cm⁻¹ civarı bir bölgede asimetric gerilme titreşiminden kaynaklı bir bant, 4. numune için de yaklaşık olarak 701 cm⁻¹ bölgesinde simetric gerilme titreşiminden kaynaklı bir bant varlığıyla halkalı fosfazen türlerine ait numunelerin FTIR titreşim frekanslarına rastlanmıştır (Tablo 6) (Silva Nykanen vd., 2013; Elmas vd., 2012; Liu vd., 2012; Liu ve Wang, 2009; Zhang vd., 2005; Chen-Yang vd., 2000; Menendez vd., 1999).

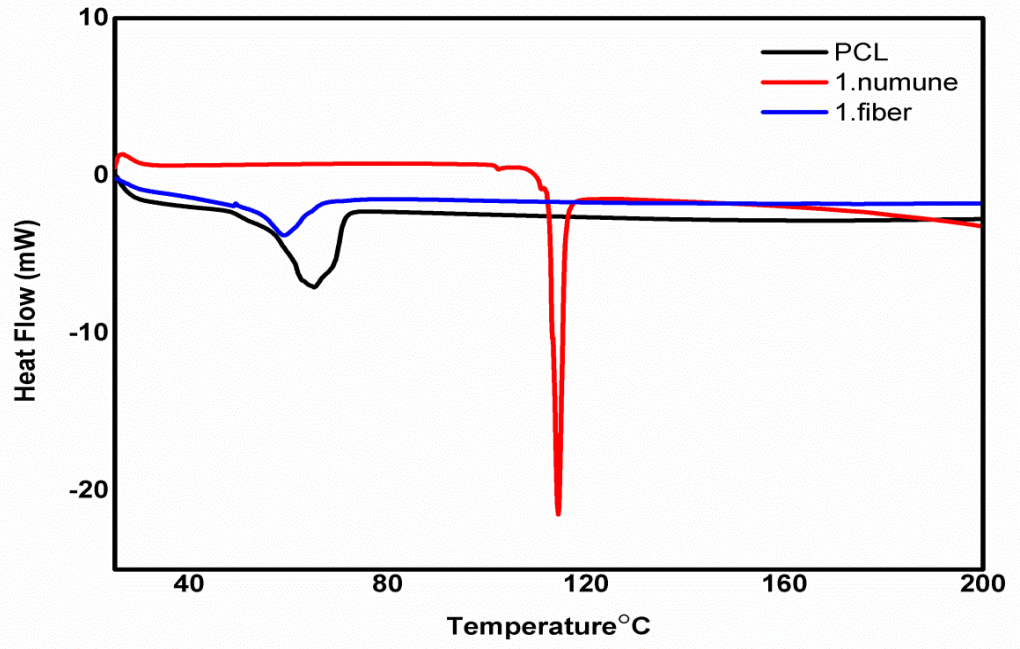
Şekil 47, şekil 48, şekil 49, şekil 50 ve şekil 51 ‘de fiber yapılara ait spektrumlar mevcut olup, üretilen nanofiberlere ait piklerin yaklaşık olarak tablo 5 ve tablo 6 ‘da belirtilen verilerle uyduğu gözlenmiştir.

Ek olarak PCL ‘ye, ham maddelere ve nanofiberlere ait pikler detaylı olarak incelendiğinde; genel olarak çalışmada kullanılan birbirinden farklı beş adet halkalı fosfazen türlerine ait ham maddelerin karakterize pikleriyle gösterdiği benzerliğe kıyasla PCL polimerinin karakterize pikleriyle daha çok benzerlik gösterdiği gözlenmiştir.

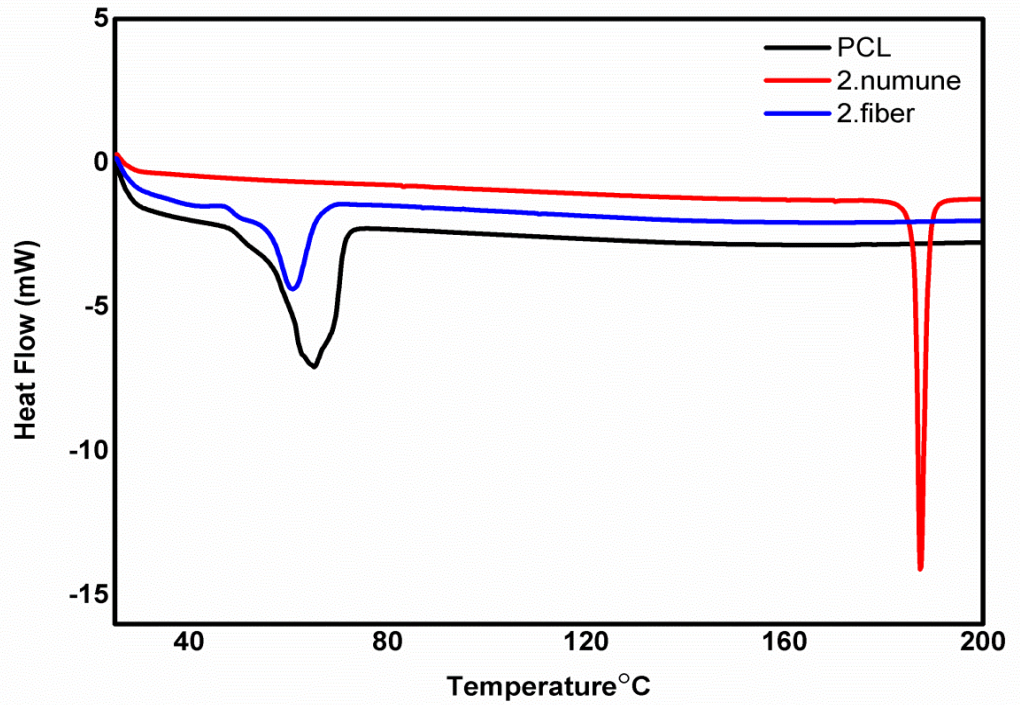
DSC Analiz Sonucu: Birbirinden farklı beş adet halkalı fosfazen türevleri ile üretilen polimerik kompozit özellikli nanofiber yapıların ısıtılırken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken, salınan ya da soğurulan enerji miktarları arasındaki fark ile referans olarak kullanılan ham maddelerin ve üretilen nanofiberlerin sıcaklıklarını aynı tutmak için uygulanan ısı farkı, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak aşağıda paylaşılmıştır.



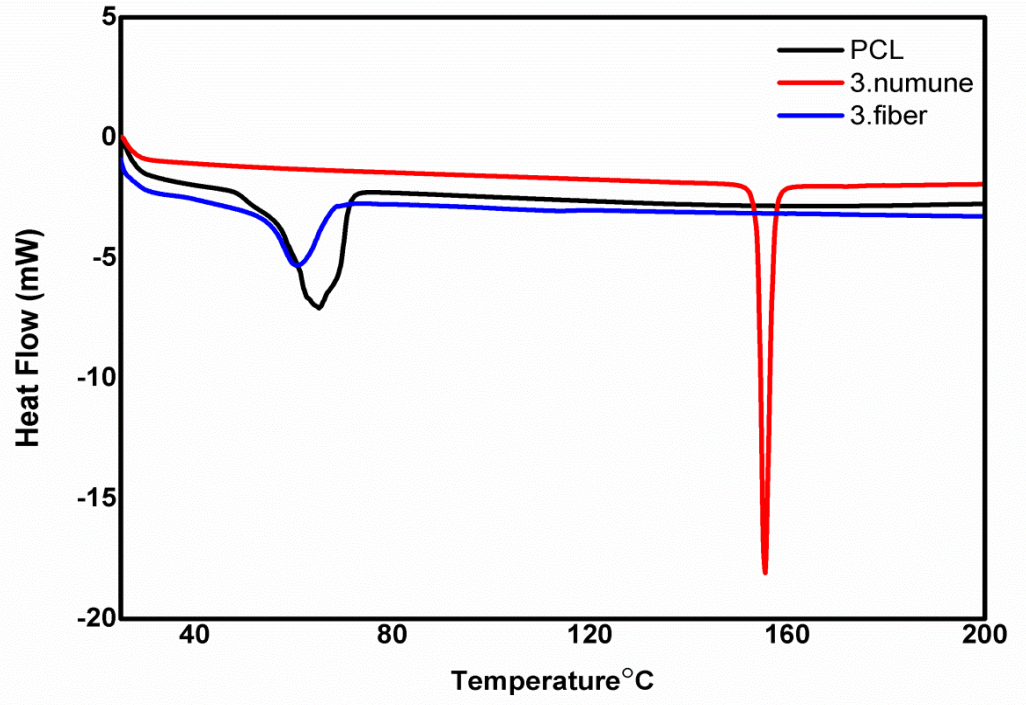
Şekil 52. PCL ‘ye ait DSC grafiği



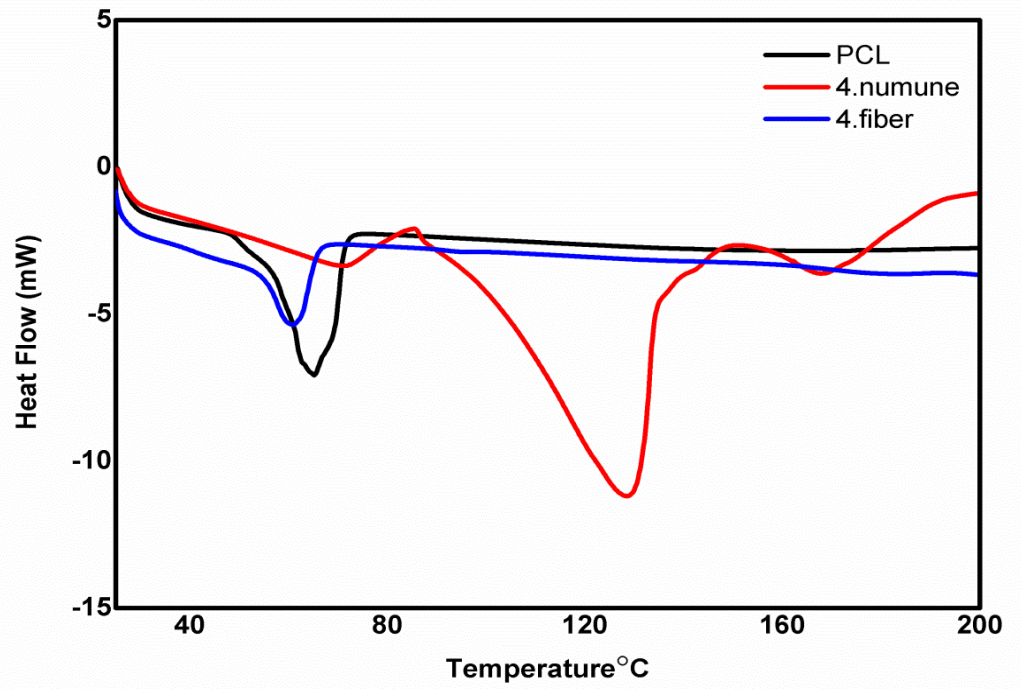
Şekil 53. PCL 'ye, 1. numune 'ye ve 1. fiber yapıya ait DSC grafiği



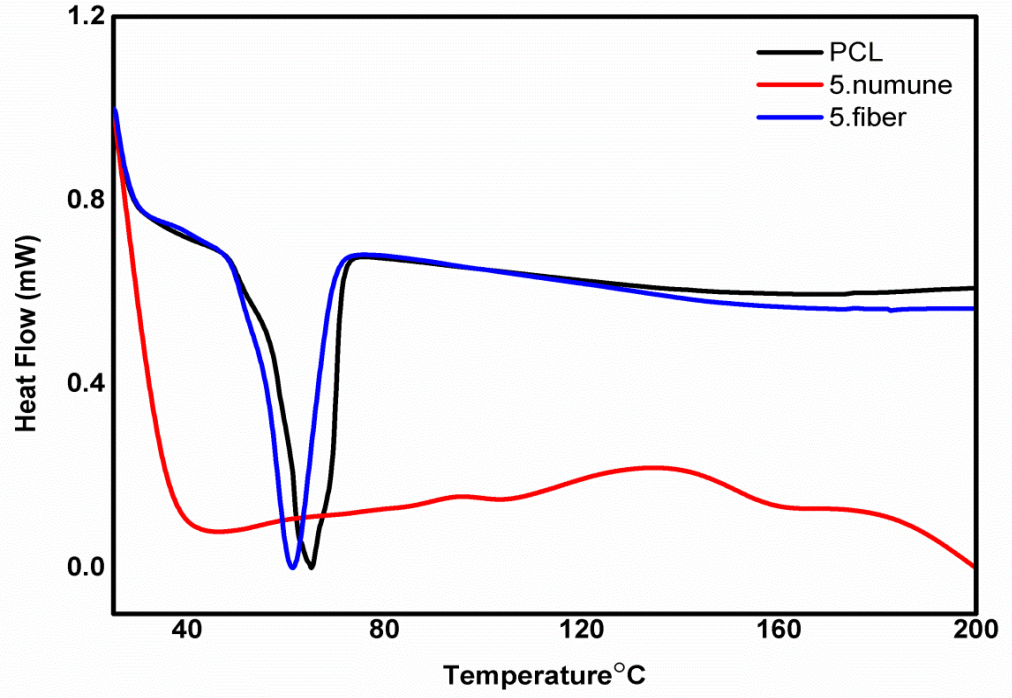
Şekil 54. PCL 'ye, 2. numune 'ye ve 2. fiber yapıya ait DSC grafiği



Şekil 55. PCL 'ye, 3. numune 'ye ve 3. fiber yapıya ait DSC grafiği



Şekil 56. PCL 'ye, 4. numune 'ye ve 4. fiber yapıya ait DSC grafiği



Şekil 57. PCL 'ye, 5. numune 'ye ve 5. fiber yapıya ait DSC grafiği

Şekil 53, şekil 54, şekil 55, şekil 56 ve şekil 57 'deki DSC grafiklerine ait verilerden yararlanılarak aşağıda yer alan tablo 7 ve tablo 8 oluşturulmuştur.

Tablo 7. Ham maddelerin DSC spektrumlarına bağlı termal özellikleri

Referans	Termal Bozunma			Enerji Değişimi (j.g^{-1})
	Başlangıç	Pik	Bitiş	
1.numune	112.23 °C	113.48 °C	115.77 °C	-98.19 j.g^{-1}
2.numune	185.88 °C	186.64 °C	188.92 °C	-40.50 j.g^{-1}
3.numune	153.64 °C	154.68 °C	157.11 °C	-68.08 j.g^{-1}
4.numune	55.42 °C	71.39 °C	79.84 °C	-18.05 j.g^{-1}
	99.05 °C	128.03 °C	134.62 °C	-277.40 j.g^{-1}
	160.90 °C	168.50 °C	179.54 °C	-13.27 j.g^{-1}
5.numune	86.16 °C	-	-	-

Tablo 8. Nanofiberlerin DSC spektrumlarına bağlı termal özellikleri

Üretilen Nanofiber	Termal Bozunma			Enerji Değişimi (j.g ⁻¹)
	Başlangıç	Pik	Bitiş	
1.solüsyondan elde edilen nanofiber yapı	52.21 °C	58.88 °C	65.77 °C	-87.25 j.g ⁻¹
2.solüsyondan elde edilen nanofiber yapı	55.10 °C	60.69 °C	65.88 °C	-58.83 j.g ⁻¹
3.solüsyondan elde edilen nanofiber yapı	53.85 °C	60.50 °C	67.48 °C	-60.73 j.g ⁻¹
4.solüsyondan elde edilen nanofiber yapı	53.71 °C	60.66 °C	65.61 °C	-56.10 j.g ⁻¹
5.solüsyondan elde edilen nanofiber yapı	53.24 °C	61.12 °C	69.44 °C	-68.29 j.g ⁻¹

DSC analiz sonucu: PCL ‘nin, halkalı fosfazen türlerinin ve üretilen nanofiberlerin termodinamik özelliklerini araştırmak için DSC yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen fiberlerin DSC ölçümleri dakikada 10°C ısıtılmasıyla 25°C – 200°C arasında gerçekleştirilmiştir. Tablo 7 ile tablo 8 ‘deki enerji değişimi çalışmada kullanılan ham maddelerin ve üretilen nanofiberlerin dışarıya verdiği enerjiyi yani açığa çıkan ısıyı ifade eder.

Şekil 52 ‘de meydana gelen spektrumda PCL için tek aşamalı bir bozunum gerçekleşip bir adet ekzotermik pik gözlenmiştir ve 57.40 °C – 71.28 °C arasında termal bozunmaya uğramıştır. Erime sıcaklığı 64.94 °C olup meydana gelen enerji değişimi -79.50 j.g⁻¹ ‘dır. Bu analiz sonucunda şekil 53, şekil 54, şekil 55, şekil 56 ve şekil 57 ‘deki DSC grafiklerinde meydana gelen spektrumlar detaylı olarak incelendiğinde, deneylerde kullanılan ham maddeler ile üretilen polimerik kompozit özellikli nanofiber yapılar için bir adet ekzotermik pik gözlenmiştir. Sadece 4. numune ham maddesi için üç adet ekzotermik pik meydana gelmiş olup, 5. numune ham maddesi için de camsı geçiş sıcaklığı gözlenmiştir.

Tablo 7 ve tablo 8'deki ham maddeler ile nanofiber yapılar için DSC spektrumuna bağlı termal özelliklerinin incelenmesi;

1. numune 112.23 °C - 115.77 °C arasında termal bozunmaya uğramıştır. Erime sıcaklığı 113.48 °C olup meydana gelen enerji değişimi -98.19 j.g⁻¹ 'dır.

1. solüsyondan elde edilen nanofiber yapı 52.21 °C - 65.77 °C arasında termal bozunmaya uğramıştır. Erime sıcaklığı 58.88 °C olup meydana gelen enerji değişimi -87.25 j.g⁻¹ 'dır.

2. numune 185.88 °C - 188. 92 °C arasında termal bozunmaya uğramıştır. Erime sıcaklığı 186.64 °C olup meydana gelen enerji değişimi -40.50 j.g⁻¹ 'dır.

2. solüsyondan elde edilen nanofiber yapı 55.10 °C - 65.88 °C arasında termal bozunmaya uğramıştır. Erime sıcaklığı 60.69 °C olup meydana gelen enerji değişimi -58.83 j.g⁻¹ 'dır.

3. numune 153.64 °C - 157.11 °C arasında termal bozunmaya uğramıştır. Erime sıcaklığı 154.68 °C olup meydana gelen enerji değişimi -68.08 j.g⁻¹ 'dır.

3. solüsyondan elde edilen nanofiber yapı 53.85 °C - 67.48 °C arasında termal bozunmaya uğramıştır. Erime sıcaklığı 60.50 °C olup meydana gelen enerji değişimi -60.73 j.g⁻¹ 'dır.

4. numune 'nin spektrumunda meydana gelen birinci ekzotermik pikdeki camsı geçiş sıcaklığı 71.39 °C , ikinci ekzotermik pikdeki kristallenme sıcaklığı 128.03 °C , üçüncü ekzotermik pikde ise 160.90 °C - 179.54 °C arasında termal bozunma meydana gelip erime sıcaklığı 168.50 °C , enerji değişimi -13.27 j.g⁻¹ 'dır.

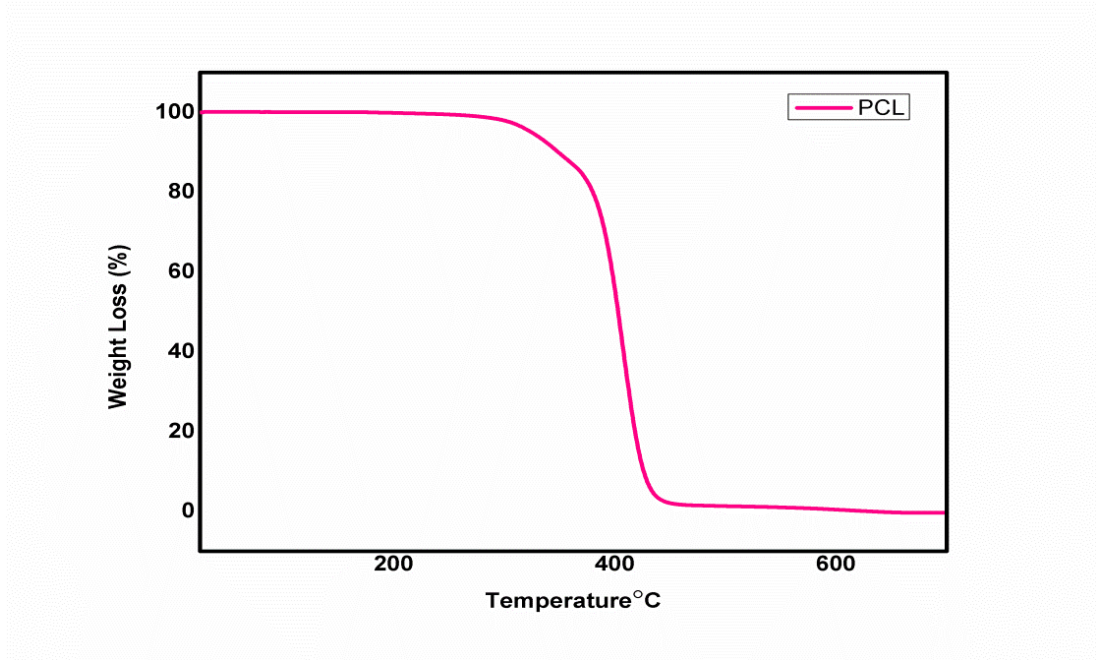
4. solüsyondan elde edilen nanofiber yapı 53.71 °C - 65.61 °C arasında termal bozunmaya uğramıştır. Erime sıcaklığı 60.66 °C olup meydana gelen enerji değişimi -56.10 j.g⁻¹ 'dır.

5. numune 86.16 °C 'de termal olarak bozunmaya başlayıp camsı geçiş sıcaklığı 91.31 °C 'dir.

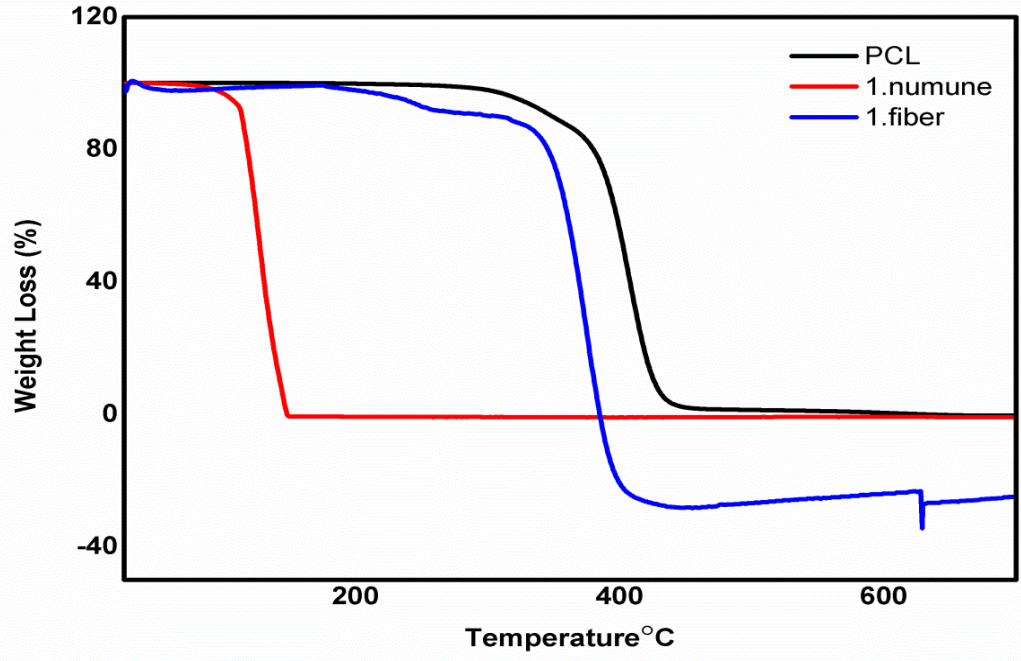
5. solüsyondan elde edilen nanofiber yapı 53.24 °C - 69.44 °C arasında termal bozunmaya uğramıştır. Erime sıcaklığı 61.12 °C olup meydana gelen enerji değişimi -68.29 j.g⁻¹ 'dır.

Sonuç itibariyle incelenen bu veriler karşılaştırıldığında; birbirinden farklı beş adet halkalı fosfazen türüne ait bileşiklerin ve polimerik kompozit özellikli nanofiberlerin kendi aralarında enerji değişimi en düşük olan bileşik 4. numune 'dir. Camsı geçiş sıcaklığı; çalışmada kullanılan ham maddelerin ve nanofiberlerin yapısında camsı özellikler varsa bu özelliklerini kaybedip viskoz nitelikler edinmeye başladığı sıcaklık sınırını ifade edip 4. ve 5. numunelerde meydana gelmiştir. Camsı geçiş sıcaklığının en yüksek olduğu bileşik ise 5. numune 'dir.

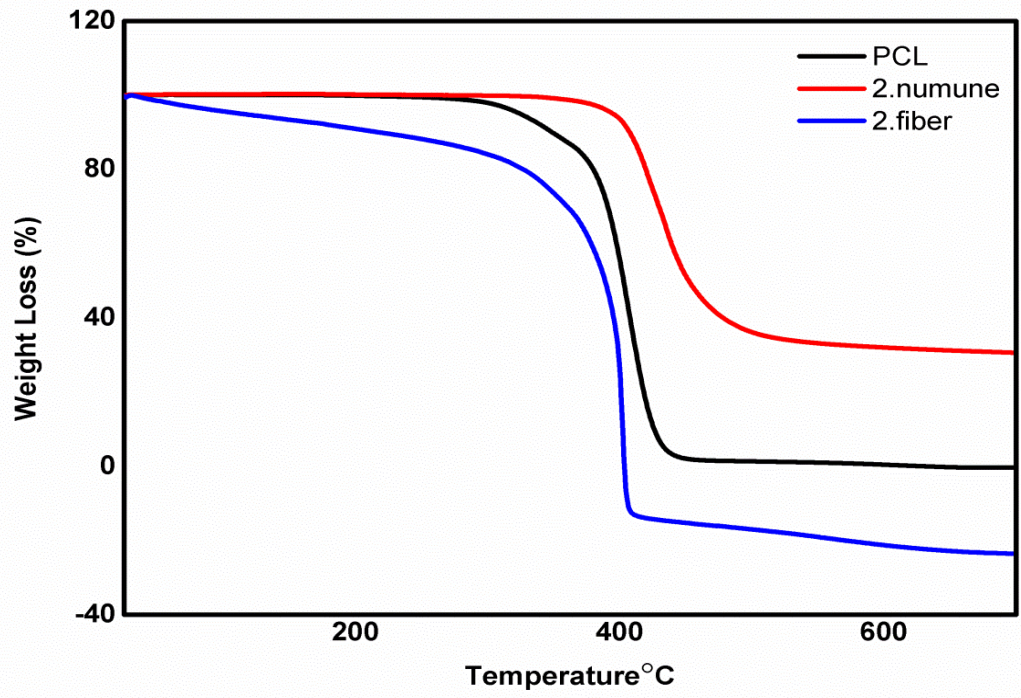
DTA – TGA Analiz Sonucu: Hem deneylerde kullanılan ham maddelerde hemde üretilen polimerik kompozit özellikli nanofiber yapılarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak meydana gelen ağırlık kaybı ve buna bağlı olarak kalıntı oranlarını, termal dayanımlarını tespit edebilmek amacıyla kullanılmış olup elde edilen görüntüler aşağıda paylaşılmıştır.



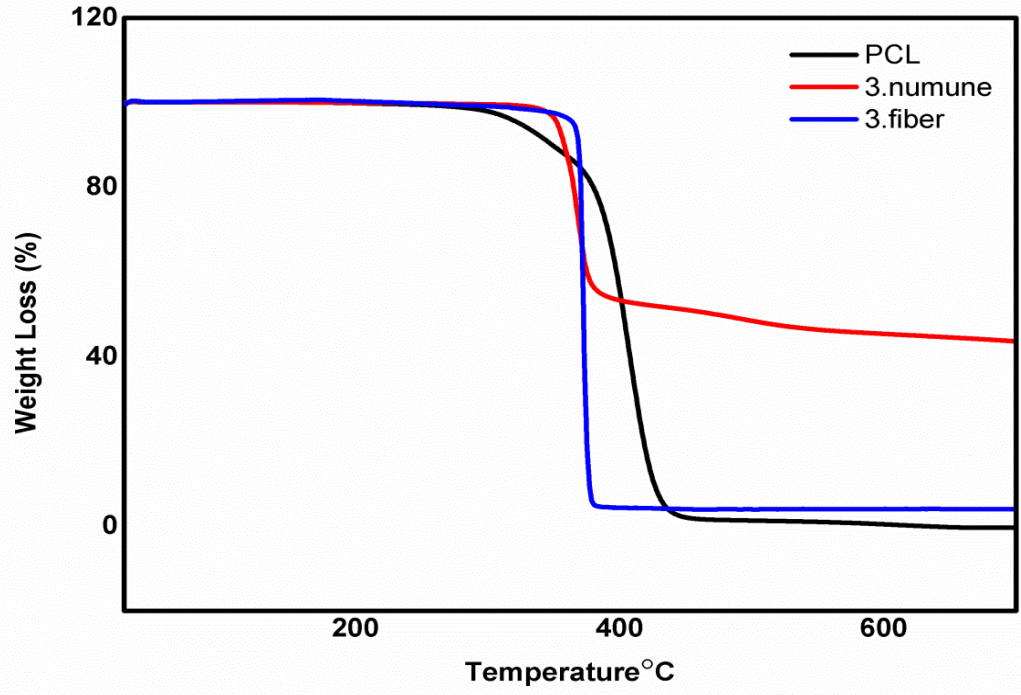
Şekil 58. PCL 'ye ait DTA-TGA Termogramı



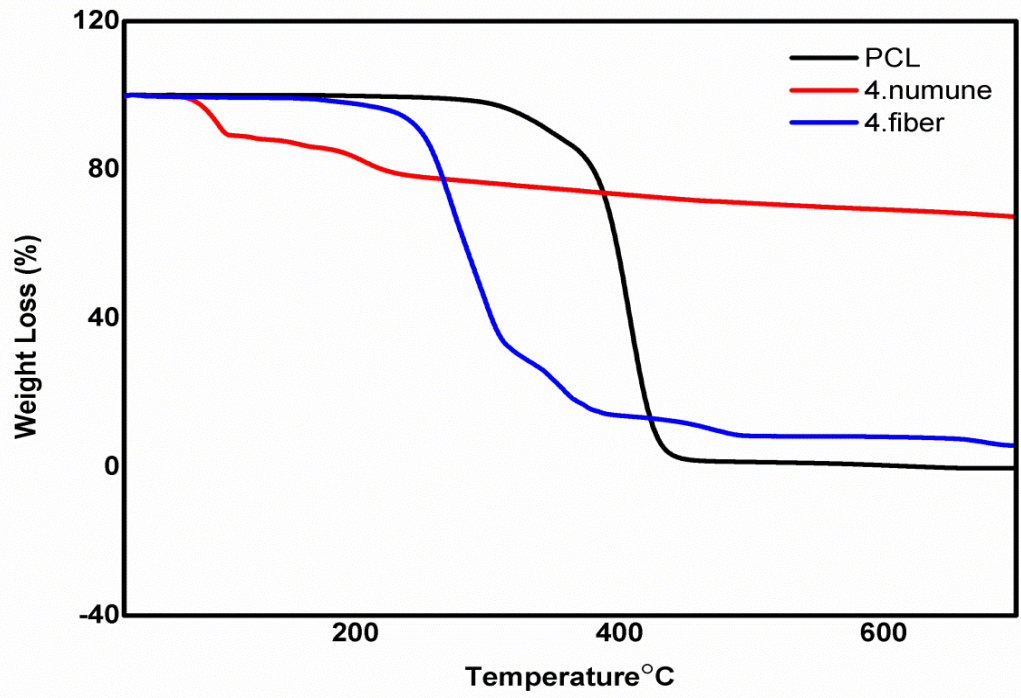
Şekil 59. PCL 'ye, 1. numune 'ye ve 1. fiber yapıya ait DTA-TGA Termogramları



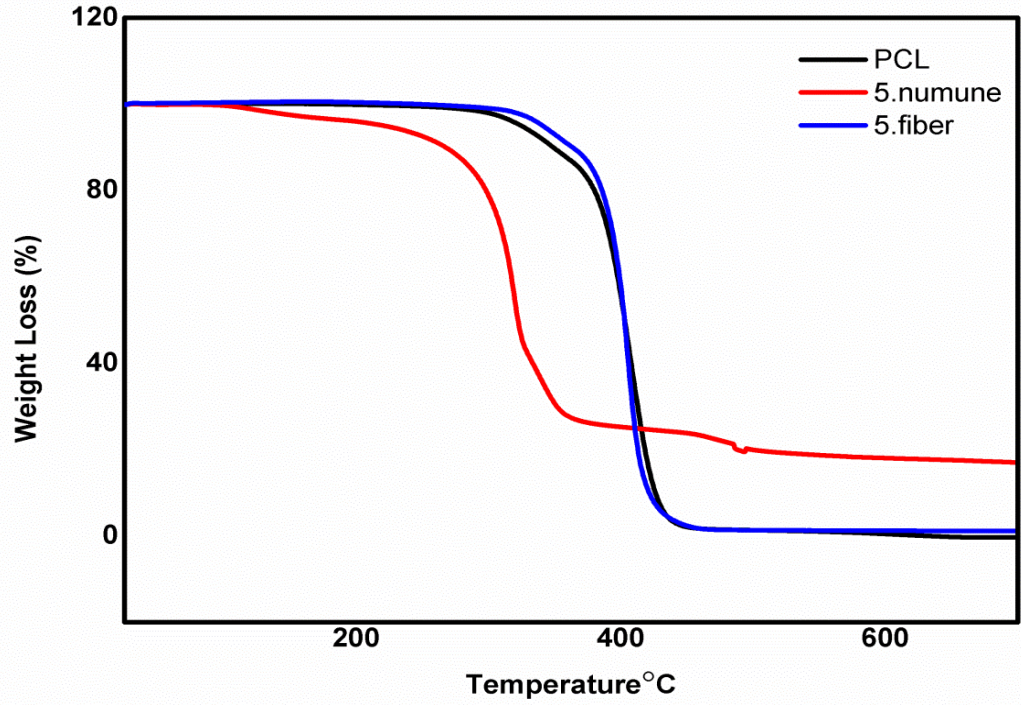
Şekil 60. PCL 'ye, 2. numune 'ye ve 2. fiber yapıya ait DTA-TGA Termogramları



Şekil 61. PCL 'ye, 3. numune 'ye ve 3. fiber yapıya ait DTA-TGA Termogramları



Şekil 62. PCL 'ye, 4. numune 'ye ve 4. fiber yapıya ait DTA-TGA Termogramları



Şekil 63. PCL 'ye, 5. numune 'ye ve 5. fiber yapıya ait DTA-TGA Termogramları

Şekil 59, şekil 60, şekil 61, şekil 62 ve şekil 63 'de meydana gelen termal bozunma eğrilerine ait verilerden aşağıda yer alan tablo 9 ve tablo 10 oluşturulmuştur.

Tablo 9. Ham maddelerin DTA - TGA termogramlarına bağlı termal özellikleri

Referans	DTA - TGA			
	Termal Bozunma			
Referans	Başlangıç	Pik	Bitiş	Kalıntı Oranı
1.numune	109.27 °C	127.99 °C	151.62 °C	% 0.8756
2.numune	387.97 °C	435.21 °C	463.06 °C	% 30.7126
3.numune	354.50 °C	369.72 °C	380.99 °C	% 43.8303
4.numune	71.81 °C	94.74 °C	104.28 °C	% 86.7812
	184.98 °C	205.80 °C	229.39 °C	% 67.5949
5.numune	303.23 °C	319.58 °C	331.67 °C	% 17.1749

Tablo 10. Nanofiberlerin DTA - TGA termogramlarına bağılı termal özellikleri

	<u>DTA - TGA</u> Termal Bozunma			
Üretilen Nanofiber	Başlangıç	Pik	Bitiş	Kalıntı Oranı
1.solüsyondan elde edilen nanofiber yapı	337.59 °C	374.28 °C	403.05 °C	% 0.2038
2.solüsyondan elde edilen nanofiber yapı	394.14 °C	401.55 °C	408.23 °C	% 3.5485
3.solüsyondan elde edilen nanofiber yapı	366.62 °C	372.37 °C	378.71 °C	% 4.0451
4.solüsyondan elde edilen nanofiber yapı	217.56 °C	273.80 °C	327.29 °C	% 7.8200
5.solüsyondan elde edilen nanofiber yapı	387.15 °C	405.40 °C	420.61 °C	% 1.1385

DTA-TGA analiz sonucu: PCL ‘nin, halkalı fosfazen türlerinin ve üretilen nanofiberlerin termal kararlılıklarını yani sıcaklığa karşı dayanımlarını araştırmak için DTA-TGA yöntemi kullanılmıştır. Tablo 9 ile tablo 10 ‘daki kalıntı oranı; çalışmada kullanılan ham maddelerden ve üretilen nanofiberlerden bozunan, kül olan madde oranını ifade eder.

Şekil 58 ‘de meydana gelen termal bozunma eğri (termogram) ‘sinde PCL için tek aşamalı bir bozunum gerçekleşip bir adet endotermik pik gözlenmiştir ve 372.97 °C – 436.35 °C arasında termal bozunmaya uğramıştır. Maksimum bozunma sıcaklığı yani erime sıcaklığı 407.73 °C olup kalıntı oranı % 0.3271 ‘dir. Bu analiz sonucunda şekil 59, şekil 60, şekil 61, şekil 62 ve şekil 63 ‘de meydana gelen termal bozunma eğrileri detaylı olarak incelendiğinde, deneylerde kullanılan ham maddeler ile üretilen polimerik kompozit özellikli nanofiber yapılar için tek aşamalı bir bozunum gerçekleşip bir adet endotermik pik gözlenmiştir. Sadece 4. numune ham maddesi için iki aşamalı bir bozunma ve iki adet endotermik pik meydana gelmiştir.

Tablo 9 ve tablo 10 ‘daki ham maddeler ile nanofiber yapılar için DTA - TGA spektrumuna bağlı termal özelliklerinin incelenmesi;

1. numune 109.27 °C - 151.62 °C arasında termal bozunmaya uğramıştır. Maksimum bozunma sıcaklığı 127.99 °C olup kalıntı oranı % 0.8756 ‘dır.

1. solüsyondan elde edilen nanofiber yapı 337.59 °C - 403.05 °C arasında termal bozunmaya uğramıştır. Maksimum bozunma sıcaklığı 374.28 °C olup kalıntı oranı % 0.2038 ‘dir.

2. numune 387.97 °C - 463.06 °C arasında termal bozunmaya uğramıştır. Maksimum bozunma sıcaklığı 435.21 °C olup kalıntı oranı % 30.7126 ‘dır.

2. solüsyondan elde edilen nanofiber yapı 394.14 °C - 408.23 °C arasında termal bozunmaya uğramıştır. Maksimum bozunma sıcaklığı 401.55 °C olup kalıntı oranı % 3.5485 ‘dir.

3. numune 354.50 °C - 380.99 °C arasında termal bozunmaya uğramıştır. Maksimum bozunma sıcaklığı 369.72 °C olup kalıntı oranı % 43.8303 ‘dür.

3. solüsyondan elde edilen nanofiber yapı 366.62 °C - 378.71 °C arasında termal bozunmaya uğramıştır. Maksimum bozunma sıcaklığı 372.37 °C olup kalıntı oranı % 4.0451 ‘dir.

4. numune ‘nin termogramında birinci endotermik pik için 71.81 °C - 104.28 °C arasında termal bozunma meydana gelip kalıntı oranı % 86.7812 ‘dir. İkinci endotermik pik için 184.98 °C - 229.39 °C arasında termal bozunma meydana gelip maksimum bozunma sıcaklığı 205.80 °C , kalıntı oranı ise % 67.5949 ‘dur.

4. solüsyondan elde edilen nanofiber yapı 217.56 °C - 327.29 °C arasında termal bozunmaya uğramıştır. Maksimum bozunma sıcaklığı 273.80 °C olup kalıntı oranı % 7.8200 ‘dür.

5. numune 303.23 °C - 331.67 °C arasında termal bozunmaya uğramıştır. Maksimum bozunma sıcaklığı 319.58 °C olup kalıntı oranı % 17.1749 ‘dur.

5. solüsyondan elde edilen nanofiber yapı 387.15 °C - 420.61 °C arasında termal bozunmaya uğramıştır. Maksimum bozunma sıcaklığı 405.40 °C olup kalıntı oranı % 1.1385 ‘dir.

Sonuç itibariyle incelenen bu veriler karşılaştırıldığında; birbirinden farklı beş adet halkalı fosfazen türüne ait bileşiklerin kendi aralarında termal kararlılığı en yüksek olan bileşik 2. numune 'dir. Polimerik kompozit özellikli nanofiberlerin kendi aralarında termal kararlılığı en yüksek olan bileşik ise 5. numune 'dir.

Bu bilgilere ek olarak ham maddelerin DTA-TGA analiz ölçümlerindeki %5 'lik bozunumlarının gerçekleştiği sıcaklıklar yaklaşık olarak sırasıyla şu şekilde belirtilebilir; 1. numune için 111 °C , 2. numune için 394 °C , 3. numune için 356 °C , 4. numune için 77 °C , 5. numune için 305 °C 'dir. Fiber yapıların DTA-TGA analiz ölçümlerindeki %5 'lik bozunumlarının gerçekleştiği sıcaklıklar ise yaklaşık olarak sırasıyla şu şekilde belirtilebilir; 1. fiber yapı için 339 °C , 2. fiber yapı için 395 °C , 3. fiber yapı için 367 °C , 4. fiber yapı için 220 °C , 5. fiber yapı için 390 °C 'dir.

4. TARTIŞMA

Son dönemlerin kayda değer çalışma alanlarından olan nanobilim ve nanoteknoloji sayesinde her geçen gün yeni ve farklı nanomalzemelerin üretimi gerçekleştirilmektedir. Bunun üzerine yapılan çalışmanın temel özgünlüğünü belirtmek gerekirse; 5. numune 'nin sentezi ilk kez ortak çalışma yaptığımız laboratuvarında gerçekleştirilmiş olup çalışmada kullanılan birbirinden farklı beş adet halkalı fosfazen türevlerinden ilk dört numune için uygulanan nanofiber çekim denemeleri daha önce nanofiber çekim denemesi yapılmamış olan 5. numune için de uygulanmıştır. Bu bilgilere istinaden birbirinden farklı beş adet halkalı fosfazen türüne ait maddelerden, dikey elektro-eğirme tekniği kullanılarak birçok alanda üstün niteliklere sahip multifonksiyonlu nanofiberlerin üretilebilmesi ve karakterizasyon işlemlerinin yapılabilmesi hedeflenmiştir. Belirtilen hedefe yönelik; iki veya daha fazla malzemenin uygun olan özelliklerini tek malzemede toplayarak ya da yeni bir özellik ortaya çıkartmaya yönelik birleştirilerek geliştirilen malzemeler olarak ifade edilen kompozitlerin bu tanımı esas alınıp polimerik kompozit yapılı nanofiberlerin eldesi için deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Yapılan bu tez çalışmasıyla; sentetik biyobozunur bir polimer olan PCL katkısı ile her bir bileşen için ideal çözücü olarak belirlenmiş DMF içinde çözünen halkalı fosfazen türevleri içeren bileşiklerden, dikey elektro-eğirme tekniği ile polimerik kompozit özellikli nanofiber yapılar üretilmiştir. Elde edilen nanofiberlerin karakterizasyon işlemleri ise Optik Mikroskop, SEM, FTIR, DSC ve DTA-TGA cihazları aracılığıyla yapılmıştır. Dolayısıyla belirlenen hedef başarıyla gerçekleştirilmiştir yani literatürde daha önce nanofiber çekim denemesi yapılmamış olan 5. numune 'de dahil olmak üzere halkalı fosfazen türevleri ihtiva eden polimerik kompozit özellikli nanofiberlerin eldesi ve karakterizasyon işlemleri başarıyla tamamlanmıştır.

4.1. Elektro-eğirme Sistemi Parametrelerinin Optimizasyonu

Nanofiber yapıların üretimi için kullanılan dikey elektro-eğirme sistemi parametrelerinin optimizasyon denemeleri neticesinde tespit edilen veriler, yöntem bölümündeki tablo 3 ve tablo 4 'de belirtilmiş olup bu değerleri etkileyen faktörler aşağıdaki gibidir.

- Viskozite ve Konsantrasyon faktörü: Elektro-eğirme prosesini etkileyen en önemli faktörlerden biri olmakla birlikte dolaylı olarak viskozite faktörünü de etkiler. Fiber yapıları elde etme sürecinde kanül iğne ucuna çözelti akışının sürekli olarak sağlanamaması ve bundan dolayı iğne ucunda kurumaların ve tıkanmaların oluşması hazırlanan polimer solüsyonunun çok yüksek derişimli olmasından kaynaklanmıştır. Bunun yanı sıra fiber yapı elde etme denemelerinde zaman zaman damlacıklı fiberlerin meydana gelme durumu ise hazırlanan polimer çözelti derişiminin düşük olmasından ötürü kaynaklandığı ifade edilebilir. Böyle durumlarda elektro-eğirme işlemine uygun olacak şekilde çözelti derişiminin yavaş yavaş artırılmasıyla, optimum polimer solüsyon derişim aralığı belirlenerek damlacıksız, sürekli fiber yapılar oluşturulabilir.

- Polimer yapısı faktörü: Yapılan bu çalışmada kullanılan FDA onaylı sentetik biyobozunur bir polimer olan PCL 'den başka farklı polimerlerden oluşturulan polimer solüsyonları da kullanılarak düzenli, düzensiz, damlacıklı, damlacıksız, gözenekli ya da gözeneksiz gibi birbirinden farklı özelliklere sahip nanofiber yüzeyler elde edilebilir.

- Uygulanan voltaj faktörü: Elde edilen damlacıklı ve büyük çaplı fiberler, voltajın çok düşük değerde uygulanmasıyla oluşmuştur. Bu duruma istinaden uygulanan voltajın kontrollü bir şekilde yavaşça artırılarak en uygun değerler arasında voltaj uygulandığında damlacıksız ve küçük çaplı fiberler üretilir.

- Çözelti akış hızı faktörü: Üretilecek fiberlerin çekim denemelerinde büyük çaplı ve damlacıklı fiberlerin elde edilmesi çözelti akış hızının yüksek olmasından, kanül iğne ucuna polimer solüsyonunun ulaşamamasıyla fiber yapıların üretilmemesi durumu ise çözelti akış hızının gereğinden daha düşük olmasından kaynaklanmıştır.

- İğne çapı faktörü: Gerçekleştirilen bu çalışma süresince nanofiber çekim denemelerinde damlacıklı fiberlerin oluşumuna sivri uçlu iğne kullanımının da etki ettiği söylenebilir. Öte yandan küçük çaplı kanül iğne ucu kullanımıyla damlacıksız, küçük çaplı fiberler elde edilebilir.

- Kanül iğne ucu ile Toplama levhası arasındaki mesafe faktörü: Fiberlerin tam olarak kurumadan toplanmasıyla damlacıklı fiber yapıların oluşması, kanül iğne ucu ile toplama levhası arasındaki mesafenin kısa olmasından kaynaklanmıştır. Böyle bir durumda uzaklığın kontrollü olarak arttırılmasıyla fiber çapı düşürülerek damlacık oluşumlarının önüne geçilebilir.

Polimerik kompozit yapıları nanofiberlerin elde edilmesinde kullanılan bileşenlere ait, optimizasyon denemeleri sonucunda belirlenen değerler kullanılarak damlacıklı yapı oluşmadan küçük çaplı, sürekli ve düzgün formda nanofiber üretiminin başarıyla gerçekleştiğine dair neticeler sonuç bölümünde detaylı olarak Optik Mikroskop ve SEM görüntüleriyle desteklenmiştir.

4.2. Optik Mikroskop, SEM, FTIR, DSC ve DTA-TGA Analiz Sonuçlarının Yorumu

- **Optik Mikroskop Analiz Sonuç Yorumu:** Gerçekleştirilen bu tez çalışması kapsamında; sentetik biyobozunur bir polimer olan PCL ile beş adet birbirinden farklı halkalı fosfazen türüne ait maddelerden, dielektrik sabiti yüksek DMF çözücü katkısıyla 6 tane solüsyon (0., 1., 2., 3., 4., ve 5. solüsyon olmak üzere) ayrı ayrı hazırlanmıştır. Hazırlanan bu solüsyonlar için dikey elektro-eğirme tekniği kullanılarak nanofiberler üretilmiştir. Polimerik kompozit özellikli nanofiber yapıların başarıyla elde edildiğine dair veriler ise sonuç bölümünde sunulan Optik Mikroskop görüntülerine dayanılarak kanıtlanmıştır.
- **SEM Analiz Sonuç Yorumu:** Halkalı fosfazen türevlerine ait bileşikler ile PCL için en ideal çözücü olarak DMF belirlendikten sonra nanofiber çekim işlemi için hazırlanan solüsyonlardan, elektro-eğirme yöntemiyle sürekli, damlacıksız, küçük çaplı ve düzgün formda polimerik kompozit özellikli nanofiberler elde edilmiş ve yüzey morfolojileri SEM cihazı ile incelenmiştir. Bu incelemelerin sonunda; yöntem bölümünde sunulan, şekil 23 'de yer alan, a₁ ile b görsel verisindeki gibi nanofiber yapıların elde edilebildiği, c₁ ile c₂ görsel verisinde ise elektro-eğirme işleminin tamamlanmasıyla alüminyum folyo üzerindeki lamel üstüne biriken nanofiberleri toplama işlemi sırasında fiber yapılarla yüzey kaplama işlemlerinin gerçekleştirilebildiği ve membran yapıların oluşturulabildiği sonuç bölümünde paylaşılan SEM görüntülerine dayanılarak kanıtlanmıştır.
- **FTIR Analiz Sonuç Yorumu:** Elde edilen nanofiberlerin FTIR spektrumlarının kapsamlı olarak incelemesinde; üretilen nanofiberlere ait piklerde, halkalı fosfazenlerin karakteristik bandlarına göre bir miktar kaymanın gözlendiği, daha şiddetli piklerle meydana geldiği ve şekil 46 'daki PCL 'nin karakteristik bandlarıyla daha çok uyduğu sonuç bölümünde yer alan şekil 47, şekil 48, şekil 49, şekil 50 ve şekil 51 'deki FTIR grafiklerine dayanılarak tespit edilmiştir. Bunun sebebi olarak nanofiber çekimi için hazırlanan solüsyonlarda düşük yüzde oranına sahip halkalı fosfazen türlerinin, yüzde oranı daha yüksek olan PCL 'ye katkılандırıldığı yani halkalı fosfazen numunelerinin PCL 'de

gömülü olarak bulunduğunun ve böylece çalışmada kullanılan maddelerin yapılarını koruduğunun kanıtı olduğu söylenebilir. Aynı zamanda analiz sonucunda elde edilen şekil 47, şekil 48, şekil 49, şekil 50 ve şekil 51 ‘deki üretilen nanofiberlere ait piklerin yaklaşık olarak, sonuç bölümünde, tablo 5 ve tablo 6 ‘daki belirtilen verilerle uyduğu gözlenmiştir. Bu bilgiye istinaden elde edilen bu verilerin, literatürde açıkça ifade edilen, halkalı fosfazenlere ve PCL ‘ye ait karakterize pikleriyle örtüşmesi sonucunda elde edilen polimerik kompozit özellikli nanofiber yapılarda hem halkalı fosfazen türlerinin, hem de PCL ‘nin varlığı kanıtlanmıştır.

- **DSC Analiz Sonuç Yorumu:** Ham maddelere ait DSC spektrumları şekil 53, şekil 54, şekil 55, şekil 56 ve şekil 57 ‘de verilmiştir. DSC analizinde meydana gelen aşağı yönlü piklerin ekzotermik pikleri ifade etmesiyle birlikte grafiklerdeki veriler incelendiğinde diğer numunelerden farklı olarak 4. numune ‘de üç adet ekzotermik pik meydana gelmiştir. Bu piklerin meydana gelme sebebi araştırıldığında; 4. numune ‘nin yapısında polivinilalkol polimeri mevcut olduğundan dolayı birinci ekzotermik pikin camsı geçiş sıcaklığından, ikinci ekzotermik pikin kristallenme sıcaklığından yani DSC analizi sırasında sıcaklıktan dolayı ham madde içerisinde kalmış kristallenebilir molekül zincirlerinin kristalin bölgeye dönüşümünü gösteren pik olarak meydana geldiği, üçüncü ekzotermik pikin ise erime sıcaklığından meydana geldiği ifade edilebilir.

Akabinde şekil 53, şekil 54, şekil 55, şekil 56 ve şekil 57 ‘deki DSC grafiklerine ait verilerden yararlanılarak ham maddelere ve nanofiberlere ait oluşturulmuş tablo 7 ve 8 ‘den aşağıdaki çıkarımlar yapılmıştır.

- Çalışmada kullanılan 1., 2. ve 3. ham maddeler kristal yapıya sahip oldukları için bu numunelerde camsı geçiş sıcaklığı yerine erime sıcaklığı gözlenmiştir. Bu bilgiye istinaden ham maddelerin termal bozunmaya uğradığı sıcaklıklar yüksek iken nanofiber formda termal bozunmaya uğradığı sıcaklıklar düşüktür. Bu durumun sebebi ise; PCL ‘nin yapıya kattığı esneklikten kaynaklanmaktadır. Öte yandan çalışmada kullanılan ham maddelerin genel olarak enerji değişimleri düşük iken nanofiber formdaki yapıların enerji değişimleri yüksektir.

- **DTA-TGA Analiz Sonuç Yorumu:** Ham maddelere ait DTA-TGA termogramları şekil 59, şekil 60, şekil 61, şekil 62 ve şekil 63 ‘de verilmiştir. DTA-TGA analizinde meydana gelen aşağı yönlü piklerin endotermik pikleri ifade etmesiyle birlikte termogramlardaki veriler incelendiğinde diğer numunelerden farklı olarak 4. numune ‘de iki aşamalı bir bozunma meydana gelmiştir. Bu bileşiğin termogramındaki birinci endotermik pikin meydana gelme sebebi; 4. numune‘nin yapısında bulunan polivinilalkol polimerinin ana yapısında yer alan gruplardaki uçucu bileşenlerin yapıdan uzaklaşması, ikinci endotermik pikin meydana gelme sebebi ise; polivinilalkol yapısındaki ana ve yan zincirlerin bozunması olduğu söylenebilir.

Akabinde şekil 59, şekil 60, şekil 61, şekil 62 ve şekil 63 ‘deki DTA-TGA termal bozunma eğrilerine ait verilerden yararlanılarak ham maddelere ve nanofiberlere ait oluşturulmuş tablo 9 ve 10 ‘dan aşağıdaki çıkarımlar yapılmıştır.

- Çalışmada kullanılan ham maddelerin ekseriyetle termal dayanımları düşük iken nanofiber formda termal dayanımları yüksektir.
- Çalışmada kullanılan ham maddelerde genel olarak ağırlık kaybı az iken nanofiber formda ağırlık kaybı çoktur.
- Çalışmada kullanılan ham maddelerin genel olarak kalıntı oranı yüksek iken nanofiber formda kalıntı oranı düşüktür.

Yapılan bu çıkarımlardan termal dayanımı yüksek olan polimerik kompozit özellikli nanofiber yapıların ısıtılırken ağırlık kaybının çok olması ve kalıntı oranının düşük olması durumunun sebebi şu şekilde açıklanabilir; DTA-TGA analiz yöntemi malzemenin ağırlık kaybına uğradığı sıcaklığı saptar. Buna göre elde edilen fiberlerin termal dayanımlarının halkalı fosfazen türlerine kıyasla daha yüksek olması yapıdaki PCL ‘nin varlığından kaynaklanmaktadır. Meydana gelen ağırlık kaybı ise, malzemenin bozunduğunu ve buharlaştığını gösterir. Dolayısıyla elde edilen polimerik kompozit özellikli nanofiberlerin ağırlık kaybının çok, kalıntı oranının düşük olarak tespit edilmesi; bozunan nanofiber yapısındaki ham maddeler ile yüksek oranda kullanılan PCL ‘den kaynaklanmaktadır.

Yapılan bu çalışma ileride yapılması planlanan çalışmalar için bir ön çalışma niteliği taşımaktadır. Akabinde ileride yapılması planlanan çalışmaları belirtmek gerekirse; bu çalışmada kullanılan halkalı fosfazen türlerini içeren bileşiklere, farklı oranlarda farklı polimer ve çözücü ilave edilerek nanofiber formlar üretilip karakterize edilebilir. Daha sonra elde edilen nanofiber yapılarla yüzey kaplama işlemleri gerçekleştirilebilir ya da sentetik membran yapılar oluşturulabilir. Öte yandan bu bileşiklerden daha farklı halkalı fosfazen temelli başka madde türleriyle çalışılarak fosfazen esaslı ameliyat iplikleri, doku iskeleleri, biyomedikal implantlar, yapay biyo yapılar (yapay doku ve organlar) vs. gibi tıbbi yahut endüstri uygulama alanları için arzu edilen hedefe yönelik nanofiber yapıların üretilmesini, geliştirilmesini ve karakterize edilmesini amaçlayan in vitro veya in vivo çalışmalar gerçekleştirilebilir. Böylece canlılara birçok açıdan fayda sağlayabileceği gibi ülkemizi de farklı işletmelerde temsil edecek yeni nesil multifonksiyonlu nanomalzemelerin ihracatı gerçekleştirilerek ekonomiye katkı sağlanabilir.

KAYNAKLAR

- Aguirre-Chagala, Y. E., Altuzar, V., Leon-Sarabia, E., Tinoco-Magana, J. C., Yanez-Limon, J. M., Mendoza-Barrera, C. (2017). Physicochemical properties of polycaprolactone/collagen/elastin nanofibers fabricated by electrospinning. *Materials Science and Engineering: C*, 76, 897-907.
- Akbaş, H., Okumuş, A., Kılıç, Z., Hökelek, T., Süzen, Y., Koç, L. Y., Açık, L., Çelik, Z. B. (2013). Phosphorus-nitrogen compounds part 27. Synthesis, structural characterizations, antimicrobial and cytotoxic activities and DNA interactions of new phosphazenes bearing secondary amino and pendant (4-fluorobenzyl)spiro groups. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 70, 294-307.
- Allcock, H. R., Pucher, S. R., Fitzpatrick, R. J., Rashid, K. (1992). Antibacterial activity and mutagenicity studies of water-soluble phosphazene high polymers. *Biomaterials*, 13 (12), 857–862.
- Allcock, H. R., Dembek, A. A., Kim, C., Devine, R. L. S., Shi, Y., Steier, W. H., Spangler, C. W. (1991). Second-order nonlinear optical poly (organophosphazenes): Synthesis and nonlinear optical characterization. *Macromolecules*, 24 (5), 1000-1010.
- Allcock, H. R., ve Fuller, T. J. (1981). Synthesis and hydrolysis of hexakis(imidazolyl)-cyclo-triphosphazene. *Journal American Chemical Society*, 103 (9), 2250-2256.
- Allcock, H., Gardner, J., Smeltz, K. M. (1975). Polymerization of hexachlorocyclotriphosphazene. The role of phosphorus pentachloride, water, and hydrogen chloride. *Macromolecules*, 8 (1), 36-42.
- Allen, C.W. (1994). Linear cyclic and polymeric phosphazenes. *Coordination Chemical Reviews*, 130 (1-2), 137-173.
- Andrianov, A. K., ve Marin, A. (2006). Degradation of polyaminophosphazenes: Effects of hydrolytic environment and polymer processing. *Biomacromolecules*, 7(5), 1581-1586.
- Bergshoef, M. M., ve Vansco, G. J. (1999). Transparent nanocomposites with ultrathin, electrospun nylon-4,6 fiber reinforcement. *Advanced Materials*, 11 (16), 1362-1365.
- Bickley, J. F., Bonar-Law, R., Lawson, G. T., Richards, P. I., Rivals, F., Steiner, A., Zacchini, S. (2003). Supramolecular variations on a molecular theme: the structural diversity of phosphazenes (RNH)₆P₃N₃ in the solid state. *Dalton Transactions*, (7), 1235-1244.
- Bosman, A., Janssen, H., Meijer, E. (1999). About dendrimers: structure, physical properties, and applications. *Chemical Reviews*, 99 (7), 1665-1688.
- Boverhof, D. R., Bramente, C. M., Butala, J. H., Clancy, S. F., Lafranconi, M., West, J., Gordon, S. C. (2015). Comparative assessment of nanomaterial definitions and safety evaluation considerations. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 73 (1), 137-150.
- Brandt, K., Kruszynski, R., Bartzak, T. J., Czomperlik, I. P. (2001). AIDS – related lymphoma screen results and molecular structure determination of a new crown ether bearing aziridinylcyclophosphazene, potentially capable of ion-regulated DNA cleavage action. *Inorganica Chimica Acta*, 322 (1-2), 138-144.

- Brockway, L., ve Bright, W. M. (1943). The Structure of the Trimer of Phosphonitrile Chloride, $P_3N_3Cl_6$. *Journal of the American Chemical Society*, 65 (8), 1551-1554.
- Caminade, A.-M., ve Majoral, J.-P. (2005). Water-soluble phosphorus-containing dendrimers. *Progress in polymer science*, 30 (3-4), 491-505.
- Carampin, P., Conconi, M. T., Lora, S., Menti, A. M., Baiguera, S., Bellini, S., Grandi, C., ve Parnigotto, P. P. (2007). Electrospun polyphosphazene nanofibers for in vitro rat endothelial cells proliferation. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 80A (3), 661-668.
- Chen-Yang, W. Y., Hwang, J. J., ve Huang, A. Y. (2000). Polyphosphazene Electrolytes. 2. Synthesis and Properties of New Polymer Electrolytes Based on Poly((amino)[(2-methoxyethoxy)ethoxy])phosphazenes. *Macromolecules*, 33 (4), 1237-1244.
- Cho, J. K., Chun, C., Kuh, H. J., Song, S. C. (2012). Injectable poly(organophosphazene) – camptothecin conjugate hydrogels: Synthesis, characterization, and antitumor activities. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 81 (3), 582-590.
- Choi, S. W., Jo, S. M., Lee, W. S., Kim, Y. R. (2003). An electrospun poly(vinylidene fluoride) nanofibrous membrane and its battery applications. *Advanced Materials*, 15 (23), 2027-2032.
- Craig, D., ve Paddock, N. (1962). 801. Electron distribution in cyclic $p\pi$ - $d\pi$ systems. *Journal of the Chemical Society*, 0 (0), 4118-4133.
- De Jaeger, R., ve Gleria, M. (1998). Poly(organophosphazene)s and related compounds: Synthesis, properties and applications. *Progress in Polymer Science*, 23 (2), 179-276.
- Deng, M., Kumbar, S. G., Wan, Y., Toti, U. S., Allcock, H. R., Laurencin, C. T. (2010). Polyphosphazene polymers for tissue engineering: an analysis of material synthesis, characterization and applications. *Soft Matter*, 6 (14), 3119-3132.
- Dewar, M. J. S., Lucken, E. A. C., Whitehead, M. A. (1960). 490. The structure of the phosphonitrilic halides. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 2423-2429.
- Di Sia, P. (2017). Nanotechnology among innovation, health and risks. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 237, 1076-1080.
- Dowling, A. P. (2004). Development of nanotechnologies. *Materials Today*, 7 (12), 30-35.
- Elmas, G., Okumuş, A., Kılıç, Z., Hökelek, T., Açık, L., Dal, H., Ramazanoğlu, N., Koç, L. Y. (2012). Phosphorus–Nitrogen compounds. Part 24. Syntheses, crystal structures, spectroscopic and stereogenic properties, biological activities, and DNA interactions of novel spiro-ansa-spiro- and ansa-spiro-ansa-cyclotetraphosphazenes. *Inorganic Chemistry*, 51 (23), 12841-12856.
- Elzein, T., Nasser-Eddine, M., Delaite, C., Bistac, S., ve Dumas, P. (2004). FTIR study of polycaprolactone chain organization at interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 273 (2), 381-387.
- Entekhabi, E., Haghbin Nazarpak, M., Moztarzadeh, F., ve Sadeghi, A. (2016). Design and manufacture of neural tissue engineering scaffolds using hyaluronic acid and polycaprolactone nanofibers with controlled porosity. *Materials Science and Engineering: C*, 69, 380-387.

- Filipponi, L., ve Sutherland, D. (2013). Module 1 - Chapter 4 - NANOTECHNOLOGIES: Principles, Applications, Implications and Hands-on Activities (pp. 64-69): European Commission.
- Fitzsimmons, B., Hewlett, C., Hills, K., Shaw, R. (1967). Phosphorus–nitrogen compounds. Part XXIV. Studies on the alcoholysis and hydrolysis of geminal phenylchlorocyclotriphosphazatrienes. Some “cyclotriphosphazadienes” and a “cyclotriphosphazene. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 0 (0), 679-683.
- Froehling, P. E. (2001). Dendrimers and dyes - a review. *Dyes and Pigments*, 48 (3), 187-195.
- Ghasemi-Mobarakeh, L., Prabhakaran, M. P., Morshed, M., Nasr-Esfahani, M. H., ve Ramakrishna, S. (2010). Bio-functionalized PCL nanofibrous scaffolds for nerve tissue engineering. *Materials Science and Engineering: C*, 30 (8), 1129-1136.
- Gleria, M., ve De Jaeger, R. (2001). Aspects of phosphazene research. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 11(1), 1-45.
- Gorji, M., Jeddi, A. A. A., ve Gharehaghaji, A. A. (2012). Fabrication and characterization of polyurethane electrospun nanofiber membranes for protective clothing applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 125 (5), 4135-4141.
- Gunatillake, P. A., ve Adhikari, R. (2003). Biodegradable synthetic polymers for tissue engineering. *European Cells and Materials*, 5, 1-16.
- Huang, Z., Gao, C., Huang, Y., Zhang, X., Deng, X., Cai, Q., ve Yang, X. (2018). Injectable polyphosphazene/gelatin hybrid hydrogel for biomedical applications. *Materials and Design*, 160, 1137–1147.
- Iqbal, P., Preece, J. A., ve Mendes, P. M. (2012). Nanotechnology: The “Top-Down” and “Bottom-Up” approaches. *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterial*, 1-14.
- Jun, Y. J., Kim, J. I., Jun, M. J., ve Sohn, Y. S. (2005). Selective tumor targeting by enhanced permeability and retention effect. Synthesis and antitumor activity of polyphosphazene-platinum (II) conjugates. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99 (8), 1593-1601.
- Khatri, P. K., ve Jain, S. L. (2012). Multiple Oxo-Vanadium Schiff Base Containing Cyclotriphosphazene as a Robust Heterogeneous Catalyst for Regioselective Oxidation of Naphthols and Phenols to Quinones. *Catalysis Letters*, 142 (8), 1020–1025.
- Klajnert, B., ve Bryszewska, M. (2001). Dendrimers: properties and applications. *Journal of Polish Biochemical Society*, 48 (1), 199-208.
- Krishnamoorthy, V., ve Rajiv, S. (2017). Potential Seed Coatings Fabricated from Electrospinning Hexaaminocyclotriphosphazene and Cobalt Nanoparticles Incorporated Polyvinylpyrrolidone for Sustainable Agriculture. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5 (1), 146-152.
- Labet, M., ve Thielemans, W. (2009). Synthesis of polycaprolactone: a review. *Chemical Society Reviews*, 38 (12), 3484-3504.
- Lee, C. C., Mackay, J. A., Frechet, J. M. J., ve Szoka, F. C. (2005). Designing dendrimers for biological applications. *Nature Biotechnology*, 23 (12), 1517 – 1526.

- Lin, Y., Deng, Q., ve Jin, R. (2012). Effects of Processing Variables on the Morphology and Diameter of Electrospun Poly(amino acid ester)phosphazene Nanofibers. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 27 (2), 207-211.
- Lin, Y. -J., Cai, Q., Li, Q. -F., Xue, L. -W., Jin, R. -G., ve Yang, X. -P. (2010). Effect of Solvent on Surface Wettability of Electrospun Polyphosphazene Nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 115 (6), 3393-3400.
- Liu, J., Tang, J., Wang, X., ve Wu, D. (2012). Synthesis, characterization and curing properties of a novel cycloliner phosphazene-based epoxy resin for halogen-free flame retardancy and high performance. *Royal Society of Chemistry*, 2 (13), 5789-5799.
- Liu, R., ve Wang, X. (2009). Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardancy of a novel nonflammable phosphazene-based epoxy resin. *Polymer Degradation and Stability*, 94 (4), 617-624.
- Menendez, J. R., Carriedo, G. A., Garcia-Alonso, F. J., Clavijo, E., Nazri, M., ve Aroca, R. (1999). Vibrational spectra of cyclic phosphazenes. *Journal of Raman Spectroscopy*, 30 (12), 1121-1125.
- Mercante, L. A., Scagion, V. P., Migliorini, F. L., Mattoso, L. H. C., ve Correa, D. S. (2017). Electrospinning-based (bio)sensors for food and agricultural applications: A review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 91, 91-103.
- Mohanty, A. M., Misra, M., Drzal, L. T. (2005). Natural fibers, biopolymers and biocomposites. *CRC Press Taylor & Francis Group*, Chapter 2, 37–108.
- Mordkovich, V. Z. (2003). Carbon nanofibers: A new ultrahigh-strength material for chemical technology. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 37 (5), 429-438.
- Navya, P. N., ve Daima, H. K. (2016). Rational engineering of physicochemical properties of nanomaterials for biomedical applications with nanotoxicological perspectives. *Nano Convergence*, 3 (1), 1-14.
- Norman, J. J., ve Desai, T. A. (2006). Methods for fabrication of nanoscale topography for tissue engineering scaffolds. *Annals of Biomedical Engineering*, 34 (1), 89-101.
- Orme, C. J., ve Stewart, F. F. (2005). Mixed gas hydrogen sulfide permeability and separation using supported polyphosphazene membranes. *Journal of Membrane Science*, 253 (1-2), 243-249.
- Özcan, E. (2017). *Dendrimerik fosfazen çekirdekli TNT tayinine duyarlı floresans sensörlerin geliştirilmesi ve özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek lisans tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Poline, M. E. (2017). Nanotechnology – Applied in medicine and biological process. *MVM Journal of Research*, 3, 64-71.
- Potin, P., ve De Jaeger, R. (1991). Poly phosphazenes: Synthesis, structures, properties, applications. *European Polymer Journal*, 27 (4-5), 341-348.
- Rasmussen, K., Rauscher, H., Mech, A., Sintes, J. R., Gilliland, D., Gonzalez, M., Keams, P., Moss, K., Visser M., Groenewold, M., Bleeker, E. A. J. (2018). Physico-chemical properties of manufactured nanomaterials - Characterisation and relevant methods. An outlook based on the OECD Testing Programme. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 92, 8-28.
- Rothmund, S., ve Teasdale, I. (2016). Preparation of polyphosphazenes: a tutorial review. *Chemical Society Reviews*, 45 (19), 5200-5215.

- Schiffman, J. D., ve Schauer, C. L. (2008). A Review: Electrospinning of biopolymer nanofibers and their applications. *Polymer Reviews*, 48 (2), 317-352.
- Schneider, R., Köllner, C., Weber, I., Togni, A. (1999). Dendrimers based on cyclophosphazene units and containing chiral ferrocenyl ligands for asymmetric catalysis. *Chemical Communications*, (23), 2415-2416.
- Selvi, M., Devaraju, S., Sethuraman, K., Revathi, R., ve Alagar, M. (2014). Cyclotriphosphazene fibre reinforced poly(benzoxazine-co-ε-caprolactam) nanocomposites for flame retardant applications. *Chinese Journal of Polymer Science*, 32 (8), 1086-1098.
- Shaw, R. A., Fitzsimmons, B. W., Smith, B. C. (1962). The Phosphazenes (Phosphonitrilic Compounds). *Chemical Reviews*, 62 (3), 247-281.
- Shchepinov, M. S., Mir, K. U., Elder, J. K., Frank-Kamenetskii, M. D., ve Southern, E. M. (1999). Oligonucleotide dendrimers: stable nano-structures. *Nucleic Acids Research*, 27 (15), 3035–3041.
- Silva Nykanen, V. P., Puska, M. A., Nykanen, A., ve Ruokolainen, J. (2013). Synthesis and biomimetic mineralization of L-Proline substituted polyphosphazenes as bulk and nanofiber. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 51 (17), 1318-1327.
- Singh, A., Steely, L., ve Allcock, H. R. (2005). Poly[bis(2,2,2-trifluoroethoxy)phosphazene] Superhydrophobic Nanofibers. *Langmuir*, 21 (25), 11604-11607.
- Sournies, F., Crasnier, F., Graffeuil, M., Faucher, J. -P., Lahana, R., Labarre, M. -C, ve Labarre, J. -F. (1995). Spherical Cyclophosphazene Dendrimers to the Fifth Generation. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 34 (5), 578-581.
- Stewart, F. F. (2013). Phosphazenes. *Organophosphorus Chemistry*, 42, 216-262.
- Stokes, H. N. (1899). The revival of inorganic chemistry. *Science*, 9 (226), 601-615.
- Sudhakar, S., ve Sellinger, A. (2006). Nanocomposite Dendrimers Based on Cyclic Phosphazene Cores: Amorphous Materials for Electroluminescent Devices. *Macromolecular Rapid Communications*, 27 (4), 247-254.
- Svenson, S., ve Tomalia, D. A. (2012). Dendrimers in biomedical applications-reflections on the field. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64, 102-115.
- Teasdale, I., ve Brüggemann, O. (2013). Polyphosphazenes: multifunctional, biodegradable vehicles for drug and gene delivery. *Polymers*, 5 (1), 161-187.
- Ucan, D., Kanik, F. E., Karatas, Y., Toppare, L. (2014). Synthesis and characterization of a novel polyphosphazene and its application to biosensor in combination with a conducting polymer. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 201, 545-554.
- Webster, O. W. (1995). Macromolecular architecture for the twenty first century-new products from old monomers. *Macromolecular Symposia*, 98 (1), 1361-1372.
- Xu, G. -X., Lu, Q., Yu, B. -T., ve Wen, L. (2006). Inorganic polymer phosphazene disulfide as cathode material for rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics*, 177 (3-4), 305-309.
- Zhang, T., Cai, Q., Wu, D., ve Jin, R. (2005). Phosphazene cyclomatrix network polymers: Some aspects of the synthesis, characterization, and flame-retardant mechanisms of polymer. *Journal of Applied Polymer Science*, 95 (4), 880-889.
- Zhu, J., Liu, W., Chu, R., ve Meng, X. (2007). Tribological properties of linear phosphazene oligomers as lubricants. *Tribology International*, 40 (1), 10-14.

EK 1. BIOMED2018-TR / POSTER SUNUM

Biyomalzeme ve Doku Mühendisliği Derneği tarafından, Acıbadem Mehmet Ali Aydınlar Üniversitesi ve ODTÜ Biyomalzeme ve Doku Mühendisliği Mükemmeliyet Merkezi'nin katkıları ile düzenlenen "23. Biyomedikal Bilim ve Teknoloji Sempozyumu" na deneysel çalışmalarını gerçekleştirdiğim bir proje ile poster sunumuna katıldım.

<https://www.biomed2018-tr.org/program>

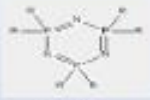
HALKALI FOSFAZEN TÜREVLERİ İÇEREN KOMPOZİT YAPILI NANOFİBERLERİN ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU

Meryem BERK¹, Emrah ÖZCAN², Bünyemin ÇOŞUT², Murat KAZANCI^{1,3}
¹Nanobilim ve Nanomühendislik, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Medeniyet Üniversitesi, 34700 İstanbul Türkiye
²Kimya Bölümü, Gebze Teknik Üniversitesi, 41400 Kocaeli Türkiye
³Biyomedikal Mühendisliği, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, İstanbul Medeniyet Üniversitesi, 34700 İstanbul Türkiye
Email: muratkazanci@gmail.com
meryem_brk@hotmail.com




GİRİŞ

Şekil 1 'de fosfazenlerin; halkalı trimer, halkalı tetramer ve polimer formu verilmektedir. Fosfazen kimyasalındaki en önemli özellik; yapısındaki fosfor atomlarına bağlı halojen atomlarının nükleofilik yer değiştirme tepkimeleriyle çeşitli organik, inorganik ve organometalik gibi yan gruplarla değiştirilebilmesi ve bağlanan gruplara göre bu bileşiklerin farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterilebilmesidir. İla gibi durumlar sübstitüe olan grubun özelliklerine bağlı olarak fosfazenlerin; dâhik tokaminye sahip olduğu için antikanser, antistres ve antimikrobiyal özellik, DNA ile etkileşim özelliği, biyolojik uyumlu materyallerin üretilmesine özelliği gibi geniş çaplı kullanımlarına sahip olmasına sebep oluyup ve fosfazenlerin özermini son zamanlarda daha da artırmıştır [1-3]. İla literatür bilgileri ışığında; halkalı fosfazen türevlerinin, biyo-bonazur polimer olan polikaprolaktin (PCL) anaokıyla uygun özelliği ve derijonlarda solüsyonları hazırlanarak elektro-öğirme yöntemiyle kompozit yapı nanofiberlerinin üretilmesi ve karakterizasyonu hedeflenmiştir.





Şekil 1: a) Halkalı trimer, b) Halkalı tetramer, c) Polimer

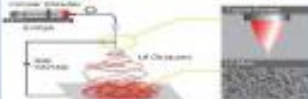
YÖNTEM

Solüsyonların Hazırlanması
 Elektro-öğirme işlemi için; 1 ml dimetilformamid (DMF) özelliği içinde %30 PCL ve %3 farklı halkalı fosfazen tleri iğeriğine sahip aynı ayn beş adet PCL-halkalı fosfazen tleri ile kompozit özellikli solüsyonlar hazırlanmıştır (Şekil 2).



Şekil 2: Aynı ayn beş adet PCL-halkalı fosfazen tleri ile farklı kompozit özellikli solüsyonların görüntüsü

Elektro-öğirme Tekniği
 Şekil 3 'de gösterildiği üzere çeşitli polimerlerden nanofiberlerin üretilmesine olarak kullanılarak son yıllarda çok dilat çekim, kullanımı kolay, ucuz, kısa zamanda ve çeşitli formlarda sürekli nanofiber üretimi için uygun olan bir yöntemdir [4].

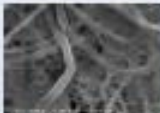


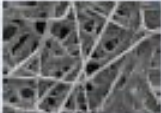
Şekil 3: Elektro-öğirme tekniği ile üretilen polimer ve nanofiberler

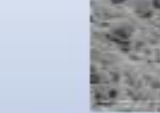
Karakterizasyon Yöntemi
 Elektro-öğirme tekniği ile üretilen kompozit yapı nanofiberler Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) yöntemiyle karakterizasyon edilmiştir [4].

TARTIŞMA

Gerçekleştirilen bu çalışmada kullanılan karakterizasyon metodları, halkalı fosfazenlerin PCL ile birlikte nanofiber formunda elde edilebildiğini göstermiştir. Şekil 4 'de elde edilen nanofiber yapı ile yüzey kaplama işlemi kolayca gerçekleştirilebileceğini; Şekil 5 'de ise halkalı fosfazenin farklı türevleri ile farklı kaplamalar, topak oluşumunu engelleyerek kompozit yapı nanofiber formunda olmasının mümkün olduğunu kanıtlamıştır.








Şekil 4: Halkalı fosfazen türevlerinin PCL ile birlikte nanofiber formunda elde edilmesi ve karakterizasyonu

Şekil 5: Halkalı fosfazen türevlerinin PCL ile birlikte nanofiber formunda elde edilmesi ve karakterizasyonu

SÖNÜC

Sentezlenen halkalı fosfazen türevleri, destekleyici bir polimer kullanılarak elektro-öğirme tekniği anaokıyla kompozit yapı nanofiber formunda bağan bir şekilde elde edilip karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. İla elde edilen nanofiberler geniş yüzey hacmine sahip olup, hücre proliferasyonu için uygun bir ortam sağladıklarından doku mühendisliği ve biyoteknoloji alanlarında başarıyla kullanılabilecek yeni nesil çok fonksiyonlu yapıların üretilmesi mümkündür.

KAYNAKÇA

1. Greenwood, N. N., Earnshaw, A., "Chemistry of the Elements, Second Edition", Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997, p. (469-546).
2. Jaque, R. D., Ollata, M., "Poly(organophosphazene)s and Related Compounds: Synthesis, Properties and Applications", Progress in Polymer Science, 1998, p. (179-276).
3. Alazab, M., et al., "Sustainable electrospinning of nanoscale fibers", Procedia Manufacturing, 2017, p. (67).
4. Pawak, M. S., et al., "Design and Optimization of Polyphosphazene Functionalized Fiber Matrices for Soft Tissue Regeneration", Journal of Biomedical Nanotechnology, 2012, p. (110).

ÖZGEÇMİŞ

Meryem BERK

E-mail: meryem_brk@hotmail.com

mrym.berk@gmail.com

LinkedIn: [linkedin.com/in/meryemberk](https://www.linkedin.com/in/meryemberk)

EĞİTİM BİLGİLERİ

- İstanbul Medeniyet Üniversitesi/Lisansüstü Eğitim Enstitüsü/NanoBilim-NanoMühendislik
(AGNO: 3.81 / 4) 02.2017 – 01.2020
- Marmara Üniversitesi/Atatürk Eğitim Fakültesi-Pedagojik Formasyon Eğitimi
07.2014 – 01.2015
- Karabük Üniversitesi/Fen Fakültesi – Kimya 09.2009 – 06.2014
(1 yıl İngilizce hazırlık eğitimi aldım ve Farabi Öğrenci Değişim Programı kapsamında
lisans eğitimimin 3. yılını KYK bursu kazanarak **Kocaeli Üniversitesi** 'nde okudum.)
- Çamlıca Kız Anadolu Lisesi 09.2004 – 06.2007

YABANCI DİL

Türkçe: İleri düzey

English: Intermediate

DENEYİMLER

- Bilge Adam Bilgi Teknolojileri Akademisi – Business Analyst 02.2019 – 07.2019
- Üsküdar Necmiye Güniz İlköğretim Okulu – Okul Öncesi Öğretmeni
04.2015 – 06.2015
- Ümraniye Fen Bilimleri Dershanesi – Kimya Öğretmeni & Sınav Gözetmeni
01.2015 – 03.2015
- Hüseyin Avni Sözen Anadolu Lisesi – Kimya Öğretmeni 11.2014 – 12.2014
(Stajyer Kimya Öğretmeni olarak çalıştım.)
- Selosel Haberleşme İletişim Sistemleri Paz. Tic. – Ön Muhasebe Görevlisi
06.2013 – 08.2013
06.2012 – 08.2012
- AN-TEL Haberleşme İletişim Sistemleri Paz. Tic. Ltd. Şti. – Ön Muhasebe Görevlisi
06.2011 – 08.2011

Gönüllü Deneyimler

- İstanbul Medeniyet Üniversitesi - Araştırma Geliştirme / AR-GE Analisti 02.2017 – 02.2020
- Kocaeli Üniversitesi - Araştırma Geliştirme / AR-GE Asistanı 09.2012 – 06.2013
- Karabük Üniversitesi - Araştırma Geliştirme / AR-GE Asistanı 09.2013 – 06.2014
09.2011 – 06.2012

YETKİNLİKLER

-Bilgisayar Bilgileri:

Microsoft Office Uygulamaları (Excel, Word, Outlook, PowerPoint) ; Ishikawa Diagram ; E-R Diagram ; RACI Matrisi ; Data Dictionary ; Use Case ; Trello Kullanımı ; MS Project ; TFS ; JIRA ; Workflow ; Agile ; Kanban ; Scrum ;

Microsoft SQL Server (TSQL) ; İleri Excel VBA (Makro) ; Visual Studio[Windows Form Uygulamaları ; WebForm ve Console uygulamaları ; Ado.NET ; Entity Framework ; C# programlama – Başlangıç düzeyinde ; Javascript ; Python ;

HTML ; CSS ; Bootstrap ; Selenium ; Unit Test ; Balsamique ; Wireframe Sketcher ; UI / UX (Arayüz tasarımı, Kullanıcı deneyimi) ; Microsoft Visio ; StarUML ; Power BI ; Tableau ; QlikSense ; Draw.io

-Projeler:

--> Bilge Adam Akademi' de Nitelikli Bilişim Uzmanı Yetiştirme Programı (NBUY) kapsamında gerçekleştirdiğim projeler;

- HOTCAT Cafe Restaurant otomasyon sistemi
Projeye bağlı dokümantasyon baz alınıp, MSSQL Server'da normalizasyon kurallarına uyularak TSQL komutları ile veritabanı tabloları ve bu tablolar arasındaki ilişkiler oluşturulup, veritabanı tasarımı yapılarak hazırlanmıştır.
- Üniversite otomasyon sistemi
Müşteri taleplerinin analiz edilip raporlanması; Toplantı tutanaklarının hazırlanması; Ishikawa diagramı, RACI Matrisi, E-R diagramı, Veri sözlüğü ve Use Case'lerin oluşturulması; Vizyon-Kapsam, Detaylı Analiz ve Teknik Dokümanları hazırlanarak ilgili projeye ait ERP dosyası hazırlanmıştır.
- Rent A Car (Araç Kiralama) otomasyon sistemi
Müşteri taleplerinin analiz edilip raporlanması; Toplantı tutanaklarının hazırlanması; Ishikawa diagramı, RACI Matrisi, E-R diagramı, Veri sözlüğü ve Use Case'lerin oluşturulması; Vizyon-Kapsam, Detaylı Analiz ve Teknik Dokümanları hazırlanarak ilgili projeye ait ERP dosyası hazırlanmıştır.
- Pharmacy Warehouse (Ezca Deposu) yönetimi otomasyon sistemi
Gerçekleştirilecek projenin iş birimliği yapılmıştır.
- Bilge Adam Akademi yazılım grubu öğrencileri tarafından hazırlanan Bilge Adam CV Havuzu web sitesi; tarafımda incelenip test edilerek hata tespitleri yapılmış ve bulunan hataların rapor dokümanı hazırlanıp sorumlulara bildirilmiştir.

--> **Tezden Üretilmiş Poster Sunumu İle Katılınan Toplantı:** BIOMED2018-TR / Poster Sunum Biyomalzeme ve Doku Mühendisliği Derneği tarafından, Acıbadem Mehmet Ali Aydınlar Üniversitesi ve ODTÜ Biyomalzeme ve Doku Mühendisliği Mükemmeliyet Merkezi'nin katkıları ile 15-16 aralık 2018 tarihleri arasında düzenlenen "23. Biyomedikal Bilim ve Teknoloji Sempozyumu" na katılarak; İstanbul Medeniyet Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim dalı master programı kapsamında "Halkalı Fosfazen Türevleri İçeren Kompozit Yapılı Nanofiberlerin Eldesi Ve Karakterizasyonu" başlıklı, deneysel çalışmalarını gerçekleştirdiğim bir projeyi sundum.

--> İstanbul Medeniyet Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı master programı kapsamında yürütülen projelerde; Nanofiberlerin üretimlerini ve karakterizasyon işlemlerini gerçekleştirdim.

--> Karabük Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Laboratuvarında; Kimya araştırma projesi adı altında madde sentezi ve karakterizasyon işlemlerinin gerçekleştirildiği bir projede görev aldım.

-Sertifika Bilgileri:

Sertifika Adı: BİOMED2018-TR **Sertifika Tarihi :** 12.2018
Alındığı Kurum: Acıbadem Mehmet Ali Aydınlar Üniversitesi

Sertifika Adı: BUSINESS TALKS'18 **Sertifika Tarihi :** 04.2018
Alındığı Kurum: İstanbul Medeniyet Üniversitesi

Sertifika Adı: İngilizce A2 Seviyesi **Sertifika Tarihi :** 04.2018
Alındığı Kurum: İSMEK

Sertifika Adı: İngilizce A1 Seviyesi **Sertifika Tarihi :** 12.2017
Alındığı Kurum: İSMEK

Sertifika Adı: Adli Bilimlerde Kimya Semineri **Sertifika Tarihi :** 02.2017
Alındığı Kurum: Marmara Üniversitesi Kimya Ve Sektör Kulübü

Sertifika Adı: PAGEV (Türk Plastik Sanayicileri Araştırma , Geliştirme ve Eğitim Vakfı)
Alındığı Kurum: Karabük Üniversitesi **Sertifika Tarihi :** 05.2014

Sertifika Adı: ISO 14001 ENVIRONMENTAL MANAGEMENT SYSTEM ; OHSAS 18001
OCCUPATIONAL HEALTH AND SAFETY ; ISO 22000 FODD SAFETY MANAGEMENT
SYSTEM ; ISO 9001:2008 INTERNAL ASSESSOR ; ISO 9001:2008 QUALITY
MANAGEMENT SYSTEM ; STRATEGIC MANAGEMENT
Alındığı Kurum: CPA Danışmanlık Hizmetleri (sertifikalı eğitim kurumu)
Sertifika Tarihi : 10.2011

Sertifika Adı: ISO 14001 ÇEVRE YÖNETİM SİSTEMİ ; OHSAS 18001 İŞ SAĞLIĞI VE
GÜVENLİĞİ ; ISO 22000 GIDA GÜVENLİĞİ YÖNETİM SİSTEMİ ; ISO 9001:2008 İÇ
TETKİKÇİ ; ISO 9001:2008 KALİTE YÖNETİM ; STRATEJİK YÖNETİM ; ENTEGRE
YÖNETİM SİSTEMİ
Alındığı Kurum: CPA Danışmanlık Hizmetleri (sertifikalı eğitim kurumu)
Sertifika Tarihi : 10.2011

Sertifika Adı: Bilgisayar Kullanımı (Bilgisayar İşletmenliği – Operatör)
Alındığı Kurum: Karabük / Safranbolu / Halk eğitimi merkezi
Sertifika Tarihi : 05.2010

-Seminerler ve Kurslar:

Eğitim Adı:YDS **Eğitim Tarihi:** 04.06.2016 - 03.09.2016
Eğitim Kurumu: Akın Dil Eğitim

Eğitim Adı: ALES **Eğitim Tarihi:** 01.08.2015 - 21.11.2015
Eğitim Kurumu: Beyaz Kalem Akademi

Eğitim Adı: Konferanslar **Eğitim Tarihi:** 05.05.2014 - 08.05.2014
Eğitim Kurumu: Karabük Üniversitesi (Bilim Günleri)

Eğitim Adı: Proje Eğitimi Alma ve İnovasyon Eğitimi
Eğitim Kurumu: Karabük Üniversitesi **Eğitim Tarihi:** 10.04.2014 - 17.04.2014

Eğitim Adı: CPA Danışmanlık Hizmetleri **Eğitim Tarihi:** 26.10.2011 - 28.10.2011
Eğitim Kurumu: Sertifikalı Eğitim Kurumu

-Üye Olunan Topluluklar

Yeşilay, Kimyagerler Derneği

-Yetenekler:

Elektro-Eğirme Cihazı, Nanoteknoloji, Spektrofotometre, Fourier Dönüşümü Infrared Spektroskopisi (FTIR), Renk Spektroskopisi, Optik Mikroskopisi, OriginLab Pro Programı, ChemDraw Pro Programı, Polimer Kimyası, Polimer Malzemeler, Laboratuvar Yetenekleri

Veri Analizi, Veri görselleştirme, Algoritma ve Akış Diagramları, Ishikawa Tekniği (Karar Verme, Sorun Çözme), Zaman Yönetimi, TSQL programında sorgu okuma, yazma ve yorumlama, Bilgisayar Programları, Microsoft Ofis Programları, Ön ve Genel Muhasebe, Lehim yapabilme, Stok takibi sayımı kontrolü ve planlaması

Özgün araştırma yapabilecek bilgi, beceri ve yetkinlik sahibi, etik değerlere bağlı, yaşamboyu öğrenmeyi ilke edinmiş, edindiği bilgi ve becerileri etkin olarak kullanabilen, Yeniliklere açık, Sorumluluk sahibi, Uyumlu, Bireysel ve Ekip çalışmasına yatkın, Başladığı işi bitiren, Mesai saatlerini verimli kullanan, İletişim becerisi yüksek, Araştırmayı ve çalışmayı seven, Araştırma yapıp dokümanite edebilme, Analitik beceriler, Rapor Yazma, Yüzme, Voleybol, Balık Tutmak, Amatör Fotoğrafçılık, Trekking

REFERANSLAR

Talep edildiği takdirde paylaşılacaktır.

Kişisel Bilgiler

Doğum Tarihi: 25.08.1990

Medeni Durumu: Bekar

Ehliyet: B Sınıfı

Uyruk: Türkiye Cumhuriyeti

Adres: Üsküdar / İSTANBUL / 34700