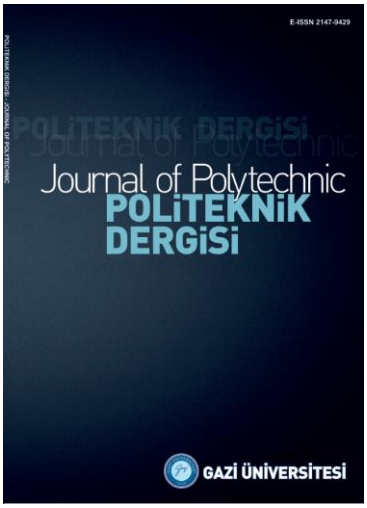


POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)
URL: http://dergipark.org.tr/politeknik

İndirgenmiş grafen oksit dolgulu PCL kompozit filmlerin üretimi ve karakterizasyonu

Production and characterization of PCL composite films filled with reduced graphene oxide

***Yazar(lar) (Author(s))**: Meryem GÖKTAŞ[1], Ferda Mindivan[2],*

ORCID[1]: 0000-0003-1583-8300

ORCID[2]: 0000-0002-6046-2456

To cite to this article: Göktaş M. and Mindivan F., "İndirgenmiş Grafen Oksit Dolgulu PCL Kompozit Filmlerin Üretimi ve Karakterizasyonu", ***Journal of Polytechnic***, 28(3): 745-751, (2025).

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz: Göktaş M. ve Mindivan F., "İndirgenmiş Grafen Oksit Dolgulu PCL Kompozit Filmlerin Üretimi ve Karakterizasyonu", ***Politeknik Dergisi***, 28(3): 745-751, (2025).

Erişim linki (To link to this article): http://dergipark.org.tr/politeknik/archive

DOI: 10.2339/politeknik.1337136

İndirgenmiş Grafen Oksit Dolgulu PCL Kompozit Filmlerin Üretimi ve Karakterizasyonu

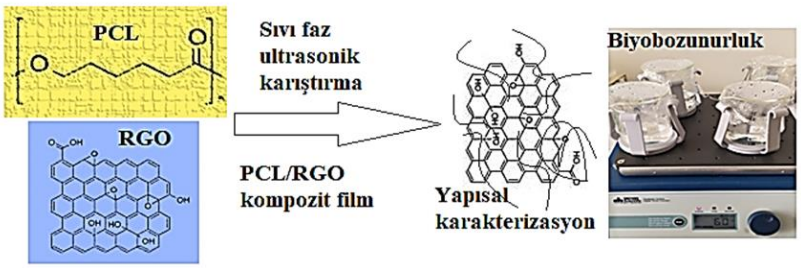
Production and Characterization of PCL Composite Films Filled with Reduced Graphene Oxide

Önemli noktalar (Highlights)

- Polikaprolakton (PCL) matriksine farklı ağırlıkça % miktarlarında indirgenmiş grafen oksit (RGO) ilave edilerek PCL/RGO kompozit filmler üretilmiştir. /PCL/RGO composite films were produced by adding different wt% of reduced graphene oxide (RGO) to the polycaprolactone (PCL) matrix.
- Yapısal analiz ve biyobozunurluk test sonuçları PCL/RGO-1.0 filminin biyomalzeme uygulamaları için tercih edilebileceğini göstermiştir. / Structural analysis and biodegradability results showed that PCL/RGO-1.0 film can be preferred for biomaterial applications.

Grafik Özet (Graphical Abstract)

Polikaprolakton (PCL) kompozit filmlerin yapısal özellikleri ve biyobozunurluk davranışı üzerine indirgenmiş grafen oksit (RGO) dolgu maddesi ilave miktarının araştırılması. / Investigation of the effect of reduced graphene oxide (RGO) filler addition amount on the structural properties and biodegradability behavior of polycaprolactone (PCL) composite films.



Şekil. Deneysel çalışma özeti /Figure. Summary of experimental study

Amaç (Aim)

Biyomalzeme uygulamaları için, üretilen PCL/RGO kompozit filmler içerisinde kontrollü biyobozunurluk davranışı sergileyen filmi tespit etmektir. / For biomaterials applications, it is to detect the film that exhibits controlled biodegradation behavior within the produced PCL/RGO composite films.

Tasarım ve Yöntem (Design & Methodology)

Sıvı faz ultrasonik karıştırma metodu ile üretilen PCL/RGO kompozit filmlerin yapısal karakterizasyon analizleri ve yapay vücut sıvısı içerisinde biyobozunurluk testleri yapılmıştır. / Structural characterization analyses and biodegradability tests in simulated body fluid of PCL/RGO composite films produced by liquid phase ultrasonic mixing method were performed.

Özgünlük (Originality)

İlk defa düşük moleküler ağırlıklı PCL kullanılarak üretilen PCL/RGO filmlerin karakterizasyon çalışması yapılmıştır./ For the first time, a characterization study of PCL/RGO films produced using low-molecular-weight PCL was carried out.

Bulgular (Findings)

PCL/RGO filmlerin XRD ve FTIR analiz sonuçları ile polimer-dolgu etkileşimleri, optik mikroskop ile yüzey incelemeleri ve biyobozunurluk test sonuçları ile kontrollü bozunurluk davranışı sergileyen kompozit filmi tespit edilmiştir./ Polymer-filler interactions of PCL/RGO films were determined with XRD and FTIR analysis, surface examinations with an optical microscope, and composite film exhibiting controlled degradability behavior.

Sonuç (Conclusion)

En düşük gözeneklilik (%26,84) ve yüzey pürüzlülük değerine (Rq 2,23) sahip olduğu belirlenen PCL/RGO-1.0 filmi, katkısız PCL' den daha fazla ağırlık kaybına uğrayarak biyomalzeme uygulamaları için önerilebilecek kompozit filmi olduğu tespit edilmiştir./ PCL/RGO-1.0 film had the lowest porosity (26.84%) and surface roughness value (Rq 2.23) of other composite films and the highest weight loss of PCL and PCL films.

Etik Standartların Beyanı (Declaration of Ethical Standards)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler. / The author(s) of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethical committee permission and/or legal-special permission.

İndirgenmiş Grafen Oksit Dolgulu PCL Kompozit Filmlerin Üretimi ve Karakterizasyonu

Araştırma Makalesi / Research Article

Meryem GÖKTAŞ[1*], Ferda MİNDİVAN[2]

[1] Meslek Yüksekokulu, Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, Metalurji Programı, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik, Türkiye

[2]Mühendislik Fakültesi, Biyomühendislik Bölümü, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik, Türkiye

(Geliş/Received : 03.08.2023 ; Kabul/Accepted : 14.02.2024 ; Erken Görünüm/Early View : 24.09.2024)

ÖZ

Bu çalışmada, polikaprolakton (PCL) kompozit filmlerin yapısal özelliklerini ve biyobozunurluk davranışlarını incelemek için indirgenmiş grafen oksit (RGO) dolgu maddesi olarak seçilmiştir. RGO dolgusu farklı miktarlarda (ağ.% 0,1, 0,5 ve 1,0) sıvı faz ultrasonik karıştırma metodu ile PCL matriksine ilave edilerek PCL/RGO kompozit filmler hazırlanmıştır. Tüm filmlerde polimer-dolgu etkileşiminin sağlandığı, (110) ve (200) düzlemlerine ait piklerin kristal boyut değerlerinde en yüksek artışın PCL/RGO-1.0 filmine ait olduğu ve aynı filmde düzensiz, kaba yüzey görüntüsü ile birlikte diğer filmlere göre daha az boşluklu bir yüzey görüntüsü sergilediği tespit edilmiştir. Bu çalışma, kontrollü biyobozunurluk davranışı ile biyomalzeme uygulamaları için en düşük gözeneklilik (%26,84) ve yüzey pürüzlülük değerine (Rq 2,23) sahip olduğu belirlenen PCL/RGO-1.0 filmini önermektedir.

Anahtar Kelimeler: İndirgenmiş grafen oksit (RGO), polikaprolakton (PCL) kompozit filmler, karakterizasyon.

Production and Characterization of PCL Composite Films Filled with Reduced Graphene Oxide

ABSTRACT

In this study, reduced graphene oxide (RGO) was chosen as a filler to examine the structural properties of polycaprolactone (PCL) composite films. PCL/RGO composite films were prepared by using the liquid phase ultrasonic mixing method by using different amounts of RGO filler (0.1, 0.5 and 1.0 wt%). Polymer-filler interaction was achieved in all films; the highest crystal size values of the peaks belonged to the (110) and (200) planes of the PCL/RGO-1.0 film, and an irregular, rough surface image and fewer voids were seen in the same film. This study recommended PCL/RGO-1.0 film, which had the lowest porosity (26.84%) and surface roughness value (Rq 2.23) for biomaterial applications with its controlled biodegradability behavior.

Keywords: Reduced graphene oxide (RGO), polycaprolactone (PCL) composite films, characterization.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Polikaprolakton (PCL), uygun mekanik özelliklere, mükemmel biyouyumluluğa ve biyobozunurluğa, 2 yıla kadar bozunma süresine ve minimum asidik yan ürünlere sahip çevre dostu, toksik olmayan bir malzeme olarak kabul edilmektedir [1]. PCL' nin yavaş bozunurluğu onu biyomalzeme uygulamaları için yaygın olarak kullanılan polimerlerden biri haline getirmiştir. PCL' nin biyomalzeme olarak kullanımının sağlanması için vücut sıvıları içerisinde uzun vadeli bozunması hakkında çok sayıda çalışma yapılmıştır ve bu çalışmalar bozunurluğun polimer yapısına (kimyasal bileşim, moleküler ağırlık ve moleküler ağırlık dağılımı, kristallik, morfoloji, vb.), makroskopik özelliklere (örn. implant şekli veya boyutları, gözeneklilik, vb.) ve çevre koşullarına (yani sıcaklık, ortamın pH' sı, enzimlerin veya hücrelerin ve dokuların varlığı) bağlı olduğunu göstermiştir [2].

Biyomalzemelerin iyon salınımı, şişmesini ve biyobozunma oranlarını, korozyon direncini, kemik bağlama davranışını, kalsiyum fosfat birikimini ve son olarak, incelenen malzemelerin biyoaktivitesini ve hücre uyumluluğunu değerlendirmek için 30 yılı aşkın bir süredir çeşitli simüle edilmiş vücut sıvıları formülasyonları kullanılmaktadır. Bunlar içerisinden en sık kullanılanlardan biri Tadashi Kokubo ve Hiroaki Takadama tarafından önerilen simüle edilmiş vücut sıvısıdır (SBF). SBF, orjinal araştırma makalelerinde en çok kullanılanlar arasındadır (Web of Science Core Collection, 27 Temmuz 2021 verilerine göre 5600' den fazla atıf yapılmıştır). Simüle edilmiş vücut sıvıları genellikle, insan kan plazmasının bileşimine neredeyse eşit iyonik bileşimlere sahip, fizyolojik koşullarda (pH = 7,4 ve 36,5 °C) tampon çözeltilerdir [3]. Chouzouri ve Xanthos 2007 [4], biyoaktif cam (BG45S5), Küçükgöksel ve Cesur 2014 [5], Hidroksi apatit, Gopinathan vd., 2015[6] biyotin ve galaktoz ve Elkhouly vd., 2021 [7] jelatin katkılı PCL kompozitlerinin SBF çözeltisi içerisinde farklı sürelerde biyobozunurluk davranışları incelemişlerdir. Grafen ve türevlerinin üstün özellikleri onları son zamanlarda ileri teknoloji malzeme çalışmalarında kullanımını artırmıştır [8-11]. Grafen türevlerinden biri olan indirgenmiş grafen oksit (RGO) katkısı ile PCL kullanılarak yapılan son çalışmalardan

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)
e-posta : meryem.goktas@bilecik.edu.tr

Cabral vd., 2024 [12] kemik rejenerasyonunda uygulamaları için RGO ile güçlendirilmiş trikalsiyum fosfat/jelatin/kitosan doku iskeleleri çalışmalarında, RGO' nun iskelelerin hidrofilikliğini ve mekanik direncini geliştirmesinin yanında, hücre çoğalmasını ve yaşayabilirliğini etkilemeden antibakteriyel etki sağladığı rapor edilmiştir. Hou vd., 2024 [13] kemik kanseri uygulamaları için grafen ve grafen oksit kaynaklı reaktif oksijen türlerinin polikaprolakton iskeleleri üzerindeki etkisini rapor etmişlerdir. Shabankhah vd., 2024 [14] PCL/GO nanokompozitten oluşan doku iskelesi, uygun maliyetli 3D yazıcı ile basılmıştır. Doku iskelelerinin ıslanabilirlik, iletkenlik ve mekanik özellikleri, hücre bağlanması ve çoğalması özellikleri incelenmiştir. Meng vd., 2024 [15] üç boyutlu yazıcı ile grafen ve grafen kuatum nokta katkılı PCL fiberlerin kemik-doku etkileşimi için termal, mekanik ve biyolojik özellikleri incelenmiştir. Joy vd., 2023 [16] biyomedikal uygulamalara yönelik hibrit altın/grafen oksitle güçlendirilmiş polikaprolakton nanokompozitler üretip, biyobozunurluk davranışlarını incelemişlerdir.

Bu çalışmada, RGO farklı ağ.% oranlarda PCL matriksine sıvı faz ultrasonik karıştırma yöntemiyle ilave edilerek PCL/RGO kompozit filmler hazırlanmıştır. RGO' nun farklı miktarlarının, bu filmlerin yapısal özellikleri ve biyobozunurluk özellikleri üzerine etkileri incelenmiş, iç yapı-biyobozunurluk ilişkisi tartışılmıştır. Özellikle biyobozunur polimerlere grafen ve türevlerinin ilavesi ile ilgili yapılan çalışmalar yeni ve az sayıdadır. PCL' ye grafen ilavesinin mekanik, elektriksel özellikler gibi birçok özelliği iyileştirdiği rapor edilmiştir [17, 18]. Aynı zamanda, grafen türevleri olarak bilinen grafen oksit (GO) ve RGO' nun PCL matriksine ilave edilmesi ile üretilen kompozitlerin mekanik, kimyasal ve biyolojik özelliklerini de etkilediği rapor edilmiştir [19].

2. MATERYAL ve METOD (MATERIAL and METHOD)

2.1. Malzeme (Material)

PCL Kompozit filmlerin üretiminde kullanılan 10.000 moleküler ağırlığa sahip PCL Acros Organics, Tetrahidrofuran (THF) ise Sigma Aldrich' den temin edilmiştir. Çalışmada öncelikle GO Hummers yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir [20, 21]. Dolgu maddesi olarak kullanılan RGO ise C vitamini kullanılarak Hummers yöntemi ile sentezlenen GO' dan kimyasal indirgeme yöntemiyle elde edilmiştir [21].

2.2. Kompozit Film Hazırlanması (Composite Film Preparation)

Farklı ağ.% oranlarında RGO dolgu maddesinden PCL filmler üretmek için kolloidal karıştırma yöntemi kullanılmıştır. 20 g PCL, THF içerisinde 50°C' de 30 dk. süre ile manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözünmüştür. Ardından farklı (0,1, 0,5 ve 1,0) ağırlıkça % (ağ.%) RGO tozları, çözünen PCL çözeltisi içerisine ilave edilmiştir. 1 saat ultrasonik prob yardımı ile RGO matrikse dağıtılmıştır. 50°C' de 30 dk. manyetik karıştırıcıda tekrar karıştırılan homojen çözeltiler kalıplara dökülerek 70°C' de etüvde 24 saat süreyle, THF yavaş buharlaştırılarak kurutulmuştur. Kurutulan filmler kalıptan çıkarılarak karakterizasyon işlemleri için saklanmıştır. Farklı ağ.% oranlarında hazırlanan PCL kompozit filmler PCL/RGO-0,1, PCL/RGO-0,5, PCL/RGO-1,0 olarak adlandırılmıştır.

2.3. Karakterizasyon (Characterization)

X-Işını Kırınımı Analizi (XRD, PAN analitik) ile 1°/dk' lık tarama hızında PCL filmlerin yapıları karakterize edilmiştir. XRD analizi yardımı ile PCL filmlerin Denklem (1)' de verilen kristal boyut [22] ve Denklem (2)' de verilen mikro gerilme [23] değerleri belirlenmiş ve Tablo 1' de verilmiştir.

$$L = \frac{K_{n\lambda}^{\text{Å}}}{\beta_n^{\text{Å}} \cos\theta} \quad \textbf{(1)}$$

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4.\tan\theta} \quad \textbf{(2)}$$

Denklem 1 ve 2' de; L: kristal boyut, K: kristal şekil ile ilgili bir sabit, β: x-ışını kırınımı sonucunda elde edilen pikin yarı yükseklikteki genişliği, λ: kullanılan x-ışınının dalga boyu ve θ: düzlemin gözlendiği Bragg açısı değerlerini temsil etmektedir [24].

Optik mikroskop (OM) analizi, Nikon-ECLIPSE LV150 marka optik mikroskop ile gerçekleştirilmiştir. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopi analizi (FTIR) ise, oda sıcaklığında 400-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında Spectrum 100, Perkin Elmer model FTIR cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretilen kompozit filmlerin 50 ml yapay vücut sıvısı (SBF-pH=7,40) içerisinde 37°C' de 60 rpm hızda çalışan çalkalamalı su banyosunda 20 gün H_2O_2 ilave etmeden (1., 2., 6. ve 20. günlerde tartım yapılmıştır), 20 ile 49 gün aralığında 5 mM-10mM hidrojen peroksit (H_2O_2) katılarak hızlandırılmış biyobozunurluk testleri ile bozunma davranışları incelenmiştir. 5mM H_2O_2 ilave edilerek 27. ve 36. günlerde, 10mM H_2O_2 ilave edilerek 43. ve 49. günlerde filmler çözeltilerin içinden çıkarılıp 37°C' de etüvde 5 saat kurutulduktan sonra Denklem (3)' den 49. güne kadar tüm süreçte yapılan tartımlardan % ağırlık kayıpları hesaplanmıştır.

Bozunma miktarı katı kütlesindeki zamanla yüzde değişim- ağırlık kaybı (%) Denklem (3) ile hesaplanmıştır [25]:

$$\text{Ağırlık Kaybı (\%)} = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100 \quad \textbf{(3)}$$

W_0: örneklerin başlangıç ağırlığı, Wt: kurutulmuş örneklerin ağırlığını temsil etmektedir. Filmlerin % gözeneklilik oranı aşağıdaki Denklem (4) kullanılarak hesaplanmıştır [26]:

$$\text{Gözeneklilik (\%)} = \left(1 - \frac{\text{Görünür Yoğunluk (gr/cm}^3\text{)}}{\text{Kütle Yoğunluğu(gr/cm}^3\text{)}}\right) \times 100\% \quad \textbf{(4)}$$

Filmlerin yüzey pürüzlülüğü Mitutoyo Surtest SJ-400 profilometre cihazı ile ölçülmüştür. Profillerden elde edilen Ra: ortalama pürüzlülük, Rq: ortalama karekök pürüzlülüğü, Ry: değerlendirme uzunluğundaki en yüksek tepe-çukur parametresi ve Rz: on noktalı yükseklik (µm) değerlerini temsil etmektedir.

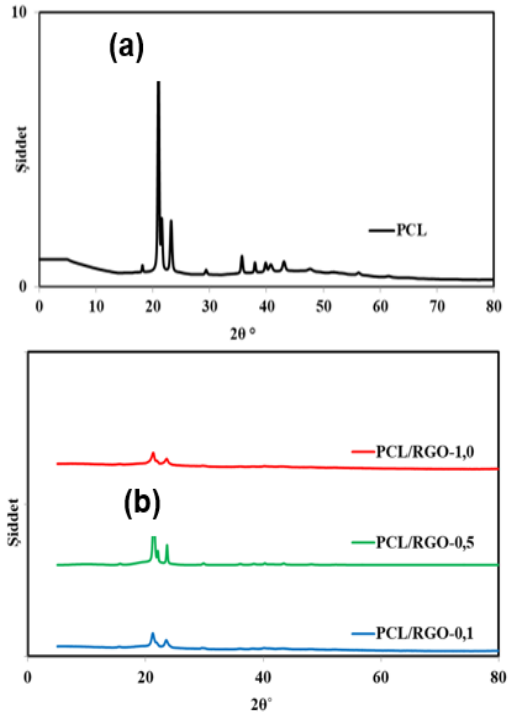
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

3.1. XRD Analizi (XRD Analysis)

Farklı ağ.% RGO içerikli tüm PCL filmlerin morfolojileri ve matriskte dağılımlarını incelemek için XRD analizi yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 1' de verilmiştir. Şekil 1(a-b) incelendiğinde tüm filmlerin XRD paternlerinde PCL' ye ait karakteristik (110), (111) ve (200) düzlemlere karşılık gelen pikler [27] bu çalışmada üretilen filmlerin XRD difraktogramlarında farklı şiddetlerde gözlenmiştir. Çizelge 1' de bu piklerin tabakalar arası mesafe (d), kristal boyut ve mikro gerilme değerleri verilmiştir. Çizelge 1' den görüldüğü gibi tüm düzlemlere ait piklerin d değerlerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Ancak (110) ve (200) düzlemlerine ait piklerin kristal boyut değerlerinde en yüksek artış ağ.%1,0 RGO içeriğinde gözlenmiştir. (111) düzlemine ait pikte ise ağ.%0,1 RGO içeriğinde en yüksek kristal boyut değeri tespit edilmiştir. Şekil 1(b)' de en düşük pik şiddetinin gözlendiği PCL/RGO-1,0 filminin, her iki düzlemde de en yüksek kristal boyut değeri göstermesi, en fazla polimer-dolgu etkileşimin sağlandığı film olduğunu doğrulamaktadır. Uflyand vd., 2019 [28] polimer malzemelerin kristalizasyon prosesi üzerine dolgu malzemelerinin etkisini araştırdıkları çalışmalarında bazı faktörlerin katkısız polimer ve dolgu arasındaki etkileşim derecesinin partikül boyutu, kristal boyut gibi faktörlere bağlı olduğunu rapor etmişlerdir.

3.2.FTIR Analizi (FTIR Analysis)

PCL/RGO kompozit filmlerinin FTIR spektrumları Şekil 2'de verilmiştir. Tüm filmlerin FTIR spektrumlarında hemen hemen birbirine yakın 3481 cm^{-1} dalga sayısı değerinde -OH, 2949-2871 cm^{-1} -CH_2 grubuna ait sırasıyla asimetrik ve simetrik gerilme titreşim, 1724 cm^{-1}' de C=O gerilme titreşim, 1366 cm^{-1} C-H makaslama gerilme titreşim bantlarında dikkate değer bir değişim gözlenmemiştir. Ancak tüm filmlerde yakın dalga sayısı değerlerinde gözlenen 1472 cm^{-1} C-H bükülme, 1295 cm^{-1} C-C gerilme, 1241 cm^{-1} ve 1166 cm^{-1}' de asimetrik ve simetrik C-O-C gerilme titreşim bantları PCL/RGO-0,5 kompozit filminde şiddetleri azalmış ve bantlarda genişlemeler gözlenmiştir.



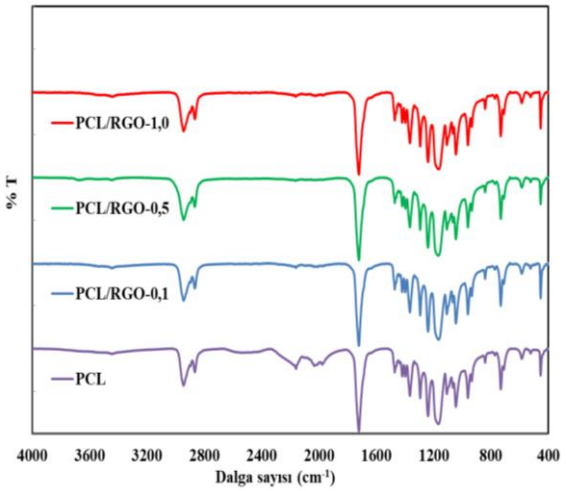
Şekil 1. (a) PCL ve (b) PCL/RGO kompozit filmlerin XRD difraktogramı (XRD diffractogram of PCL and PCL/RGO composite films)

Daha önce yapılan çalışmalarda katkısız PCL' ye ait FTIR spektrumunda rapor edilen karakteristik bantlar, bu çalışmada gözlenen dalga sayısı değerleriyle benzer sonuçlar vermesi kompozit film yapısı içerisinde PCL'

Çizelge 1. PCL kompozit filmlerin tabakalar arası mesafe (d), kristal boyut ve mikro gerilme değerleri (Interlayer distance (d), crystal size and micro strain values of the PCL composite films)

Kompozit Filmler	2θ° tepe noktalarına denk gelen pikler	d- aralığı (Å)	Kristal Boyut (nm)	Mikro Gerilme (%)
PCL/RGO-1,0	21,2919	4,1731	**367,9927**	**0,567008**
PCL/RGO-0,5	21,3696	4,15811	240,8726	0,863135
PCL/RGO-0,1	21,2227	4,18655	332,5557	0,629451
PCL/RGO-1,0	21,8338	4,07074	332,8751	0,611451
PCL /RGO-0,5	22,0648	4,02864	469,5471	0,428992
PCL/RGO-0,1	21,8914	4,06015	**545,7244**	**0,371996**
PCL/RGO-1,0	23,575	3,77388	**826,7071**	**0,228247**
PCL /RGO-0,5	23,6188	3,76698	413,7062	0,455273
PCL/RGO-0,1	23,5008	3,78563	369,3158	0,512519

nin varlığını doğrulamaktadır [29, 30]. Bagheri ve Mahmoodzadeh, 2020 [27] elektroeğirme yöntemiyle üretilmiş PCL/grafen nanokompozitlerin FTIR analizinde 1729 cm^{-1} dalga sayısı değerlerinde karbonil grubuna ait bandın hemen sağında 1710 cm^{-1}'de gözlenen bir yükseltiyi, PCL zincirlerine ait C=O grupları ile grafenin -OH veya -COOH grupları arasında moleküller arası hidrojen bağından kaynaklanan hidrojen bağlı karbonil titreşimine atfedilmiştir [27]. Bu çalışmada da aynı yükselti bir omuz şeklinde tüm filmlerin FTIR spektrumunda gözlenmektedir. Bu sonuç PCL ile RGO arasında tüm ağ.% oranlarında etkileşimin sağlandığını ortaya çıkarmıştır.



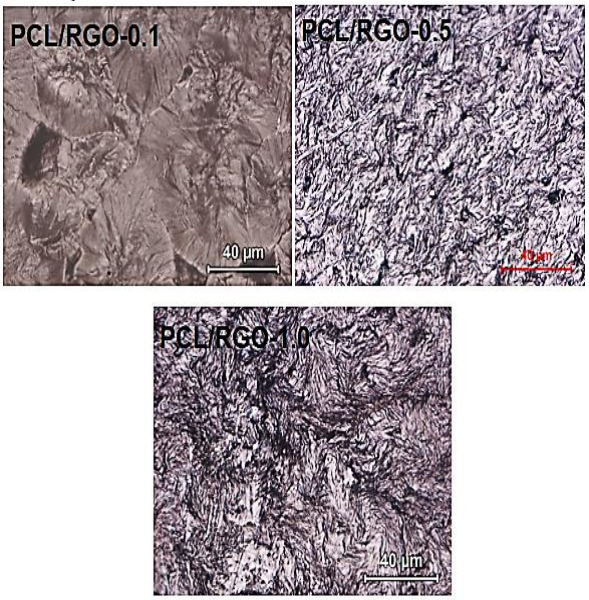
Şekil 2. PCL ve PCL/RGO kompozit filmlerin FTIR spektrumları (FTIR spectra of PCL and PCL/RGO composite films)

3.3.Optik Mikroskop Analizi (Optical Microscope Analysis)

Farklı ağ.% RGO katkısının PCL' nin yapısı üzerindeki etkisini incelemek için kompozit filmlerin optik mikroskop görüntüleri Şekil 3' de gösterilmiştir. Şekil 3'de PCL/RGO-0,1 filminde literatürde katkısız PCL' görüntülerine göre tane yapısının bozulduğu, belli belirsiz bir tane yapısı gözlenmiştir. PCL/RGO-0,5 ve PCL/RGO-1,0 filmlerde ise tane görüntülerinin tamamen bozulduğu, özellikle PCL/RGO-0,5 filminde siyah renkte görünen boşlukların varlığının fazla olduğu ve daha küçük çaplı düzensiz yapılar belirlenmiştir. En yüksek RGO ilavesinde ise bu düzensiz, kaba yüzey görüntüsünde daha az boşluklu ve daha büyük düzensiz yapıların kıvrımlı görüntüsü ortaya çıkmıştır.

3.4.Biyobozunurluk Analizi (Biodegradability Analysis)

Şekil 4 katkısız PCL ve filmlerin 49 günlük SBF çözeltisi içerisinde % ağırlık kaybı değişimini göstermektedir. SBF çözeltisi içerisinde H_2O_2 ilave edilmeden önce katkısız PCL ve filmlerin 20 günlük bozunma davranışı karşılaştırıldığında, PCL/RGO-0,1 ve PCL/RGO-1,0 filmlerinin sırasıyla %4,72 ve %3,31' lik miktarıyla en yüksek ağırlık kayıplarına uğradığı Şekil 4' den görülmektedir. PCL %0,59 ile en düşük yüzde ağırlık kaybı değeri sergilerken, RGO içeren filmler içerisinden PCL/RGO-0,5 filminin %0,94 değeriyle filmler içerisinde en düşük ağırlık kaybı sergilediği tespit edilmiştir.



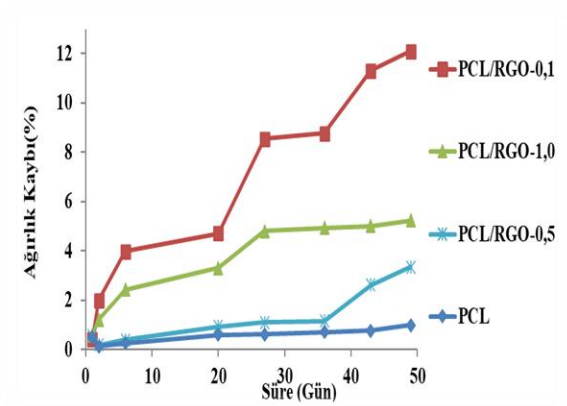
Şekil 3. PCL/RGO kompozit filmlerin OM görüntüleri (OM images of PCL/RGO composite films)

Bu sonuç PCL' nin uygulama kısıtlılığı, hidrofobikliği ve yavaş bozunma hızından kaynaklanmaktadır. PCL' nin bozunması, rasgele zincir kesilmelerine neden olan ester gruplarının hidrolitik bölünmesi yoluyla gerçekleşmektedir [31]. Bu çalışmada oksijen içeren fonksiyonel gruplara sahip RGO' nun polimer matrikse ilave edilmesi ile kompozit film yapıların hidrofobikliği azaldığı için ağırlık kayıpları artmıştır. Ancak en yüksek ağırlık kaybının ilave miktarına bağlı olarak en yüksek RGO içeren filmde olması beklenirken, en düşük RGO içeren filmde gözlenmiş olması oluşan film yapısının gözenekliliği ile ilgili olduğunu düşündürtmüştür. Filmlerin gözeneklilik analizi sonucunda bulunan değerler Çizelge 2'de verilmiştir. Çizelge 2' de görüldüğü gibi en yüksek % gözeneklilik değeri PCL/RGO-0,1 filminde gözlenmiş ve bu durum ağırlık kaybı sonucunu desteklemiştir. Şekil 4' de 5 mM H_2O_2 ilave edilerek 27. ve 36. günlerde gözlenen ağırlık kaybı değişimleri incelendiğinde PCL ve PCL/RGO-0,5 filmlerinde önemli bir değişim gözlenmezken, PCL/RGO-0,1 ve PCL/RGO-1,0 filmlerinin ilk eklendiği

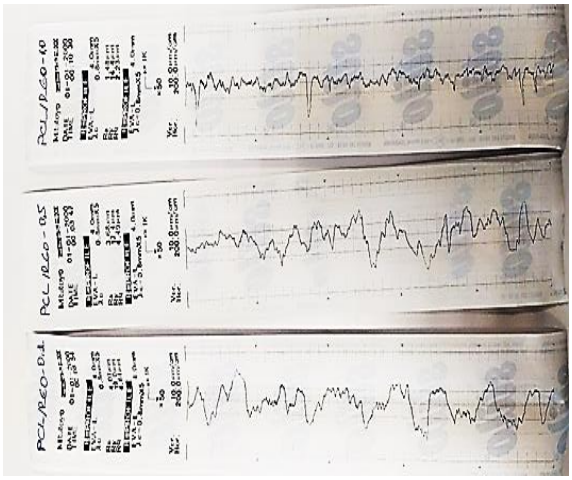
Çizelge 2. PCL/RGO filmlerin % gözeneklilik ve ortalama karekök pürüzlülüğü (Rq) değerleri (% porosity and root mean square roughness (Rq) values of PCL/RGO films)

Örnekler	% Gözeneklilik	Rq
PCL/RGO-0,1	43,95	4,84
PCL/RGO-0,5	39,86	4,49
PCL/RGO-1,0	26,84	2,23

anda yüksek bir ağırlık kaybı gözlendiği daha sonra ise sabitlendiği tespit edilmiştir. 10 mM H_2O_2 ilave edildiğinde ise PCL/RGO-0,1 ve PCL/RGO-0,5 filmlerinde sürekli ağırlık kaybı artışı, PCL ve PCL/RGO-1,0 filmlerinde hemen hemen aynı kalan ağırlık değişimi gözlenmiştir. Bu sonuçlar; Çizelge 2' de verilen % gözeneklilik değerleriyle karşılaştırıldığında artan H_2O_2 ilavesiyle PCL/RGO-0,5 filminde artışlar gözlenmesi, PCL/RGO-1,0 filmine göre daha fazla gözenek içermesinden kaynaklanmıştır. Ayrıca gözeneklilik değerlerinin desteklenmesi için yapılan yüzey pürüzlülüğü deney sonuçları Çizelge 2' de, profil görüntüleri ise Şekil 5 de verilmiştir. Çizelge 2 ve Şekil 5' den görüldüğü gibi filmlerin % gözeneklilik değerleri azaldıkça yüzey pürüzlülüğünün de azaldığı belirlenmiştir.



Şekil 4. PCL ve PCL/RGO kompozit filmlerin 49 günlük SBF çözeltisi içerisinde ağırlık kayıpları (Weight loss of PCL and PCL/RGO composite films in SBF solution for 49 days)



Şekil 5. PCL/RGO filmlerinin yüzey pürüzlülük profilleri (Surface roughness profiles of PCL/RGO films)

6. SONUÇ (CONCLUSION)

Bu çalışmada ağ.% 0,1, 0,5 ve 1,0 RGO dolgulu PCL filmler sıvı faz ultrasonik karıştırma yöntemiyle üretilmiştir. Bu filmlerin XRD analizi ile kristal yapı, FTIR analizi ile polimer-dolgu etkileşimi ve OM ile üretilen filmlerin yüzey morfolojileri ile açıkça gözlemlenen yapısal özellikleri ve biyobozunurluk davranışları üzerine RGO miktarının etkisi incelenmiş ve aşağıda sıralanan sonuçlar elde edilmiştir.

•XRD analizinde (110), (111) ve (200) düzlemlerine ait düşük şiddette elde edilen pikler ve (110) ve (200) düzlemlerine ait piklerin kristal boyut değerlerinde en yüksek artış PCL/RGO-1,0 filminde gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre polimer-dolgu etkileşimi PCL/RGO-1,0 filminde diğer filmlere göre daha fazla sağlandığı anlaşılmıştır.

•Filmlerin FTIR analizinden, tüm filmlerde PCL' nin karakteristik yapısını doğrulandığı, polimer-dolgu etkileşiminin sağlandığını ve ikincil bağların kurulduğu tespit edilmiştir.

•Filmlerin OM görüntüleri RGO içeriğinin artışıyla PCL tane yapısının bozulduğu, PCL/RGO-1,0 filminin düzensiz, kaba yüzey görüntüsü ile birlikte diğer filmlere göre daha az boşluklu bir görüntü sunduğu belirlenmiştir.

•En yüksek % gözeneklilik ve yüzey pürüzlülüğüne sahip PCL/RGO-0,1filmi 49 günün sonunda % 12,09 değeri ile en fazla ağırlık kaybı sergilemiştir. Başlangıçta PCL/RGO-0,5 filmine nazaran daha düşük gözeneklilik oranına sahip olan PCL/RGO-1,0 filmi daha yüksek ağırlık kaybı gösterirken, 49 günün sonunda PCL/RGO-0,5 filmi %3,34, PCL/RGO-1,0 filmi ise %5,23 oranında ağırlık kaybı sergilemişlerdir.

•PCL/RGO-1,0 filminin yapısal değişimleriyle birlikte kontrollü ve PCL' den daha fazla ağırlık kaybı göstermesiyle bu çalışmanın tüm sonuçlarına göre önerilebilecek kompozit filmi olduğu belirlenmiştir.

•Yapısal özellikleri belirlenen PCL/RGO-1,0 filmi termal, mekanik ve biyolojik özelliklerinin de belirlenmesiyle biyomalzeme olarak kullanılabilirliği kesinleştirilebilir.

ETİK STANDARTLARIN BEYANI (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler.

YAZARLARIN KATKILARI (AUTHORS' CONTRIBUTIONS)

Meryem GÖKTAŞ: Deneyleri yapmış ve sonuçlarını analiz etmiştir. Makalenin yazım işlemini gerçekleştirmiştir.

Ferda MİNDİVAN: Deneylerin sonuçlarını analiz etmiştir. Makalenin yazımına yardım etmiştir.

ÇIKAR ÇATIŞMASI (CONFLICT OF INTEREST)

Bu çalışmada herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

[1] Alberto, L., Kalluri, L., Qu, J., Zhao, Y., Duan, Y., "Influence of Polycaprolactone Concentration and Solvent Type on the Dimensions and Morphology of Electrosprayed Particles.", ***Materials,*** 16(5):2122, (2023).

[2] Domingos, M. F., Chiellini, S., Cometa, E., De Giglio, E., Grillo-Fernandes, P., Bártolo, Chiellini, E., "Evaluation of *in vitro* degradation of PCL scaffolds fabricated via BioExtrusion. Part 1: Influence of the degradation environment.", ***Virtual and Physical Prototyping***, 5(2): 65-73, (2010).

[3] Suchý, T., Bartoš, M., Sedláček, R., Šupová, M., Žaloudková, M., Martynková, G.S., Foltán, R. "Various Simulated Body Fluids Lead to Significant Differences in Collagen Tissue Engineering Scaffolds.", ***Materials***, 14(16):4388, (2021).

[4] Chouzouri, G., Xanthos, M., "In vitro bioactivity and degradation of polycaprolactone composites containing silicate fillers.", ***Acta Biomaterialia***, *3*(5): 745–756, (2007).

[5] Küçükgöksel, Y., Cesur, S., "The investigation of desired product properties of polycaprolactone-hydroxy apatite composites for tissue engineering applications.", ***Usak University Journal of Material Sciences***, 3(1): 107-119 (2014).

[6] Gopinathan, J., Mano, S., Elakkiya, V., Pillai, M. M., Sahanand, K. S., Dinakar Rai, B. K., Selvakumar, R., Bhattacharyya, A., "Biomolecule incorporated poly-ε-caprolactone nanofibrous scaffolds for enhanced human meniscal cell attachment and proliferation.", ***RSC Advances***, 5(90): 73552-73561, (2015).

[7] Elkhouly, H., Mamdouh, W., El-Korashy, D.I., "Electrospun nano-fibrous bilayer scaffold prepared from polycaprolactone/gelatin and bioactive glass for bone tissue engineering", ***Journal of Material Science: Materials in Medicine***, 32(111):1-15, (2021).

[8] Karacif, K., Candemir, D. , "Grafen oksit kaplanmış alüminyum alaşımının korozyon davranışına ortam sıcaklığının etkileri.", ***Politenik Dergisi,*** 1-1., 787-789, (2023).

[9] Yurddaşkal, M., Kartal, U., Doluel, E.C., "Titanyum dioksit/indirgenmiş grafen oksit kompozitlerin üretimi ve fotokatalitik özelliklerinin incelenmesi." ***Politeknik Dergisi,*** *23*(1), 249-255, (2019).

[10] Zan, R., Altuntepe, A., Erkan, S., Seyhan A., "Nitrojen Katkılı Grafen Film Sentezi ve Karakterizasyonu." ***Politeknik Dergisi***, 25(2):667-673, (2022).

[11] Yılmaz Dogan, H., Altın Y., Çelik Bedeloğlu A., "Grafen takviyeli epoksi nanokompozitlerin özelliklerinin incelenmesi", ***Politeknik Dergisi,*** 24(4): 1719-1727, (2021).

[12] Cabral, C.S.D., Melo-Diogo, D., Ferreira, P., Moreira, A. F., Correia, I.J., "Reduced graphene oxide–reinforced tricalcium phosphate/gelatin/chitosan light-responsive scaffolds for application in bone regeneration." ***International Journal of Biological Macromolecules***, 259, 2: 129210 (2024).

[13] Hou, Y., Wang, W., Bartolo, P., "The effect of graphene and graphene oxide induced reactive oxygen species on polycaprolactone scaffolds for bone cancer applications", ***Materials Today Bio,*** 24: 100886 (2024).

[14] Shabankhah, M., Moghaddaszadeh, A., Najmoddin, N. "3D printed conductive PCL/GO scaffold immobilized with gelatin/CuO accelerates H_9C_2 cells attachment and proliferation." ***Progress in Organic Coatings,*** 186: 108013 (2024).

[15] Meng, D., Hou, Y., Kurniawan, D., Weng, R.-J., Chiang, W.-H., Wang,W., "3D-Printed Graphene and Graphene Quantum Dot-Reinforced Polycaprolactone Scaffolds for Bone-Tissue Engineering", ***ACS Applied Nano Materials***, 7(1):1245–1256, (2024).

[16] Joy, A., Unnikrishnan, G., Megha, M., Haris, M., Thomas, J., Kolanthai, E., Senthilkumar, M. "Hybrid gold/graphene oxide reinforced polycaprolactone nanocomposite for biomedical applications." ***Surfaces and Interfaces,*** *40*, 103000, (2023).

[17] Gracia, Lux, C., Joshi-Barr, S., Nguyen, T., Mahmoud, E., Schopf, E., Fomina, N., Almutairi, A. "Biocompatible Polymeric Nanoparticles Degrade and Release Cargo in Response to Biologically Relevant Levels of Hydrogen Peroxide", ***Journal of the American Chemical Society***, 134: 15758−15764, (2012).

[18] Ma, H.L., Zhang, H.B., Hu, Q.H., Li, W.J., Jiang, Z.G., Yu, Z.Z., Dasari, A., "Functionalization and reduction of graphene oxide with p-phenylene diamine for electrically conductive and thermally stable polystyrene composites", ***ACS Applied Materials & Interfaces***, 4 (4): 1948-1953, (2012).

[19] Maleki-Ghaleh, H., Hossein Siadati, M., Fallah, A., Zarrabi, A., Afghah, F., Koc, B., Dalir Abdolahinia, E., Omidi, Y., Barar, J., Akbari-Fakhrabadi, A., Beygi-Khosrowshahi, Y., Adibkia, K., "Effect of zinc-doped hydroxyapatite/graphene nanocomposite on the physicochemical properties and osteogenesis differentiation of 3D-printed polycaprolactone scaffolds for bone tissue engineering" ,***Chemical Engineering Journal***, 426 (131321):1385-8947, (2021).

[20] Hummers, W.S. and Offeman, R.E., "Preparation of Graphitic Oxide.", ***Journal of the American Chemical Society***, 80:1339-1339, (1958).

[21] Mindivan, F., Göktaş, M., "Preparation of new PVC composite using green reduced graphene oxide and

its effects in thermal and mechanical properties", ***Polymer Bulletin***, 77(4): 1929-1949, (2020).

[22] Monshi, A., Foroughi, M. R., Monshi, M. R., "Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD", ***World Journal of Nano Science and Engineering***, 2: 154-160, (2012).

[23] Danilchenko, S.N., Kukharenko, O.G., Moseke, C., Protsenko, I.Y., Sukhodub, L.F., Sulkio-Cleff, B., "Determination of the bone mineral crystallite size and lattice strain from diffraction line broadening." ***Crystal Research Technology***, 37(11): 1234–1240, (2002).

[24] Mindivan, F., Göktaş¸ M., Dike, A.S., "Mechanical, thermal, and micro- and nanostructural properties of polyvinyl chloride/ graphene nanoplatelets nanocomposites.", ***Polymer Composites***, 41(9):3707-3716, (2020).

[25] Ghorghi, M., Rafienia, M., Nasirian, V., Bitaraf, F. S., Gharravi, A. M., Zarrabi, A., "Electrospun captopril-loaded PCL-carbon quantum dots nanocomposite scaffold: Fabrication, characterization, and in vitro studies", ***Polymers Advanced Technologies***, 31: 3302–3315, (2020).

[26] Gupta, D., Venugopal, J., Prabhakaran, M.P., Dev, V.G., Low, S., Choon, A.T., Ramakrishna, S., "Aligned and random nanofibrous substrate for the in vitro culture of Schwann cells for neural tissue engineering", ***Acta Biomaterialia***, 5(7): 2560-2569, (2009).

[27] Bagheri, M., Mahmoodzadeh, A., "Polycaprolactone/Graphene Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Mechanical Properties of Electrospun Nanofibers", **The *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials,*** 30: 1566–1577 (2020).

[28] Uflyand, I.E., Drogan, E.G., Burlakova, V.E., Kydralieva, K.A., Shershneva, I.N., Dzhardimalieva, G.I., "Testing the mechanical and tribological properties of new metal-polymer nanocomposite materials based on linear low-density polyethylene and $Al_{65}Cu_{22}Fe_{13}$ quasicrystals.", ***Polymer Testing,*** 74:178–186, (2019).

[29] Huang, H.-Y., Fan, F.-Y., Shen, Y.-K., Wang, C.-H., Huang, Y.-T., Chern, M.-J., Wang, Y.-H., Wang, L., "3D poly-ε-caprolactone/graphene porous scaffolds for bone tissue engineering.", ***Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects***, 606: 125393, 0927-7757, (2020).

[30] Janarthanan, G., Kim, I.G., Chung, E.J., Noh, I., "Comparative studies on thin polycaprolactone-tricalcium phosphate composite scaffolds and its interaction with mesenchymal stem cells.", ***Biomaterials Research,*** 23 (1):1-12, (2019).

[31] Díaz, E., Sandonis, I., Valle, M.B., "In vitro degradation of poly (caprolactone)/nHA composites". ***Journal of Nanomaterials***, (3): 185, (2014).