

T.C.  
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ  
BİYOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI

**İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT VE KARBON KUANTUM NOKTA KATKILI  
POLİKAPROLAKTON NANOFİBER ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BÜŞRA BOZ

TEZ DANIŐMANI

DOÇ.DR. FERDA MİNDİVAN

BİLECİK, 2024

10634865

T.C.  
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ  
BİYOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI

**İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT VE KARBON KUANTUM NOKTA KATKILI  
POLİKAPROLAKTON NANOFİBER ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BÜŞRA BOZ

TEZ DANIŐMANI

DOÇ.DR. FERDA MİNDİVAN

BİLECİK, 2024

10634865

## BEYAN

“İndirgenmiş Grafen Oksit ve Karbon Kuantum Nokta Katkılı Polikaprolakton Nanofiber Üretimi ve Karakterizasyonu” adlı yüksek lisans tezi hazırlık ve yazımı sırasında bilimsel araştırma ve ahlak kurallarına uyduğumu, başkalarının eserlerinden yararlandığım bölümlerde bilimsel kurallara uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, tezin herhangi bir kısmının Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunulmadığımı aksinin tespit edileceği muhtemel durumlarda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Bu çalışmanın, Bilimsel Araştırmalar Projeleri (BAP), TÜBİTAK veya benzeri kuruluşlarca desteklenmesi durumunda; projenin ve destekleyen kurumun adı proje numarası ile birlikte, ETİK KURUL onayı alınması durumunda ise ETİK KURUL tarih karar ve sayı bilgilerinin beyan edilmesi gerekmektedir			
<b>DESTEK ALINMIŞTIR</b>	<b>X</b>	<b>DESTEK ALINMAMIŞTIR</b>	
Destek alındı ise;			
<b>Destekleyen Kurum: BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ</b>			
<b>Desteğin Türü</b>		<b>Proje Numarası</b>	
<b>1- BAP (Bilimsel Araştırma Projesi)</b>	<b>X</b>	<b>2023-01.BŞEÜ.01-04</b>	
<b>2- TÜBİTAK</b>			
<b>Diğer; .....</b>			
<b>ETİK KURUL onayı var</b>			
<b>İse;</b>			
<b>ETİK KURUL karar tarih/sayı:</b>		<b>...../...../.....</b>	

**Büşra BOZ**

**.../.../ 2024**

**İmza**

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve tecrübeleriyle her daim yanımda olup, sürekli destekleyen ve yol gösteren, birlikte çalışmaktan onur duyduğum değerli tez danışman hocam sayın Doç.Dr. Ferda MİNDİVAN'a

Bu çalışmayı yüksek lisans tez projesi olarak destekleyen Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne,

Bu çalışmada laboratuvar imkanlarını kullandığımız Makine Mühendisliği bölümü Yüzey Araştırmaları Laboratuvarı sorumlusu Prof.Dr.Harun MİNDİVAN'a

Yüksek lisans eğitimini almam için beni teşvik eden, bana güvenip destekleyen ve her daim yanımda olan değerli eşim Halil BOZ'a,

Bugünlere gelmemde büyük emek ve fedakârlık gösteren, desteklerini, eksik etmeyen kıymetli annem Şaziye UZUNÇAKMAK'a ve babam Yaşar UZUNÇAKMAK'a,

Son olarak, antibakteriyel test yorumlarında katkısından dolayı Semanur BAŞARAN'a teşekkürlerimi sunarım.

**Büşra BOZ**

**2024**

## ÖZET

### İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT VE KARBON KUANTUM NOKTA KATKILI POLİKAPROLAKTON NANOFİBER ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Bu tez kapsamında, hem indirgenmiş grafen oksit (RGO) hem de karbon kuantumu nokta (CQDs) dolgulu poli( $\epsilon$ -kaprolakton) (PCL) esaslı nanofiberlerin morfolojisi, termal, mekanik, elektriksel iletkenlik ve biyolojik özellikleri arasında karşılaştırmalı bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Katkısız PCL nanofiberi ile karşılaştırıldığında kristal boyutu değerleri, ağırlık %1,5 ve %2,0 RGO içeriğinde %50,6 ve ağırlık %1,5 CQDs içeriğinde %57,9 oranında arttığı tespit edilmiştir. Termal analiz sonuçları, hem RGO hem de CQDs dolgularının çekirdeklenme etkisi yarattığını ve termal kararlılığı arttırdığını göstermiştir. Elektron mikroskobu görüntülerinden RGO dolgu maddesi ilavesi ile ortalama nanofiber çapında artış, CQDs ilavesi ile ortalama nanofiber çapında azalma gözlenmiştir. PCL/RGO ve PCL/CQDs nanofiberlerin iletkenlik testi sonuçları yalıtkan özellikler sergilediklerini göstermiştir. Nanofiberlerin mekanik test sonuçları, PCL matriksinde RGO ve CQDs katkılarının homojen dağılımlarının yük aktarımını sağlayabilmelerine ve polimer-dolgu etkileşimi ile yapı içerisinde sıcaklık artarken bile boşluklar oluşmadan matrikste sertlik artışına sebep olduklarını göstermiştir. PCL/1.5CQDs nanofiberin katkısız PCL nanofiberi ile karşılaştırıldığında elastik modül %73 ve nanosertlik değerinde %160 artış, PCL/2CQDs nanofiberin depolama modülünde %210,79 ve kayıp modülünde %595,27 artışlar sergiledikleri tespit edilmiştir. Üretilen nanofiberlerin hidrofilik yapıları biyobozunurluğu arttırmıştır. 56 günün sonunda en yüksek % ağırlık kaybı değerleri ağırlık % 2,0 RGO ve CQDs içeren nanofiberlerde sırasıyla %3,66 ve %3,75 değerlerinde gözlenmiştir. 7 günlük biyoaktivite testi sonucunda apatit kristallerinin mikroskop görüntüleri, EDS analiz sonuçlarında Ca/P oranları (1,48) ve  $32,8^\circ$  (211) ve  $44,7^\circ$ (222) düzlemlerine ait keskin pikler hidroksiapatit oluşumunu kanıtlamıştır. RGO ve CQDs dolgu maddelerinin oksidatif stres oluşturmaması nedeniyle nanofiberlerin antibakteriyel özellik göstermedikleri de belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** İndirgenmiş Grafen Oksit, Karbon Kuantum Nokta, Polikaprolakton, Elektroçirgeme, Doku iskelesi

## ABSTRACT

### **PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF REDUCED GRAPHENE OXIDE AND CARBON QUANTUM DOTS FILLED POLYCAPROLACTONE NANOFIBERS**

In this thesis, a comparative study between the morphology, the thermal, the mechanical, the electrical conductivity, and the biological properties of poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL)-based electrospun nanofibers filled with both reduced graphene oxide (RGO) and carbon quantum dots (CQDs) is carried out. The crystal size value of the (200) plane increased by 50.6% at 1.5 and 2.0 wt% RGO contents and by 57.9% at 1.5 wt% CQDs content. Thermal analysis results showed that both RGO and CQDs fillers created a nucleation effect and increased thermal stability. From the Electron microscope images, an increase in the average nanofiber diameter with the addition of RGO filler and a decrease in the average nanofiber diameter with the addition of CQDs was observed. Conductivity test results of the PCL/RGO and PCL/CQDs nanofibers displayed insulating properties. Mechanical test results of nanofibers have shown that the homogeneous distribution of RGO and CQDs fillers in the PCL matrix could provide load transfer and that the polymer-filler interaction caused an increase in hardness in the matrix without the formation of voids even as the temperature increased in the structure. PCL/1.5CQDs nanofiber exhibited a 73% increase in elastic modulus and a 160% increase in nanohardness, while PCL/2CQDs nanofiber showed a 210.79% increase in storage modulus and a 595.27% increase in loss modulus compared to pure PCL nanofiber. The hydrophilic structure of the nanofibers increased biodegradability. At the end of 56 days, the highest % weight loss values were observed in nanofibers containing 2.0 wt% RGO and CQDs, at 3.66% and 3.75%, respectively. The formation of hydroxyapatite was revealed by the 7-day bioactivity test, electron microscope images of apatite crystals, Ca/P ratios (1.48) in the EDS analysis, and sharp peaks belonging to the  $32.8^\circ$  (211) –  $44.7^\circ$  (222) planes pattern results. The nanofibers did not show antibacterial properties due to the fact that RGO and CQDs fillers cannot create oxidative stress.

**Keywords:** Reduced Graphene Oxide, Carbon Quantum Dots, Polycaprolactone, Electrospinning, Tissue Scaffold

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
ÖZET .....	ii
ABSTRACT .....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
TABLolar LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. BİYOBOZUNUR POLİMERLER.....	3
2.1.Polikaprolakton (PCL).....	4
3. GRAFEN VE GRAFEN TÜREVLERİ.....	9
4. KARBON KUANTUM NOKTA (CQDs).....	12
5. ELEKTROEĞİRME .....	15
5.1. Elektroeğirme Yöntemi ve Süreci.....	16
6. LİTERATÜR ÖZETLERİ.....	18
7. MATERYAL VE METOD .....	23
7.1. Kullanılan Malzemeler .....	23
7.2. Elektroeğirme Çözeltilerinin Hazırlanması.....	23
7.3. Elektroeğirme Yöntemi ile PCL Nanofiberlerin Hazırlanması.....	24
7.4.Elektroeğirme Yöntemiyle Üretilen PCL Nanofiberlerin Karakterizasyon Çalışmaları.....	26
7.4.1. Fourier Dönüştürümlü İnfrared Spektroskopisi (FTIR).....	26
7.4.2. X-ışını Difraksiyonu (XRD).....	26
7.4.3. Termal Analiz (DSC) .....	26
7.4.4. Taramalı Elektron Mikroskopu (FE-SEM).....	26
7.4.5. İletkenlik Ölçümleri.....	27

7.4.6. Nanoindentasyon Testleri.....	27
7.4.7. Dinamik Mekanik Analiz (DMA).....	27
7.4.8. Biyobozunurluk Analizleri.....	27
7.4.9. Temas Açısı Ölçümleri.....	28
7.4.10. Biyoaktivite Analizleri.....	28
7.4.11. Disk Difüzyon Analiz Yöntemi ile Antibakteriyel Aktivite Testi.....	28
<b>8. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>30</b>
<b>8.1. PCL Nanofiberlerin FTIR Analiz Sonuçları.....</b>	<b>30</b>
8.2. PCL Nanofiberlerin XRD Analiz Sonuçları.....	36
8.3. PCL Nanofiberlerin Termal Analiz Sonuçları.....	40
8.4. PCL Nanofiberlerin FE-SEM ve İletkenlik Analiz Sonuçları.....	42
8.5. PCL Nanofiberlerin Nanoindentasyon Test Sonuçları.....	48
8.6. PCL Nanofiberlerin DMA Analiz Sonuçları.....	51
8.7. PCL Nanofiberlerin Biyobozunurluk Sonuçları.....	55
8.8. PCL Nanofiberlerin Temas Açısı Ölçüm Sonuçları.....	57
8.9. PCL Nanofiberlerin Biyoaktivite Sonuçları.....	61
8.10. PCL Nanofiberlerin Antibakteriyel Sonuçları.....	66
<b>9. SONUÇLAR.....</b>	<b>70</b>
<b>KAYNAKÇA.....</b>	<b>73</b>

## TABLULAR LİSTESİ

	Sayfa
<b>Tablo 2.1.</b> Biyobozunur Polimerlerin Sınıflandırılması .....	4
<b>Tablo 2.2.</b> PCL'nin Bazı Fiziksel ve Mekanik Özellikleri .....	7
<b>Tablo 5.1.</b> Elektroçirime Parametrelerinin Nanofiber Yapısı Üzerindeki Etkisi .....	17
<b>Tablo 7.1.</b> Polimer Çözeltilerinin İçerikleri ve Nanofiber Kodları .....	24
<b>Tablo 8.1.</b> PCL ve PCL/RGO Nanofiberlerine ait FTIR Analizinden Elde Edilen Temel Fonksiyonel Gruplara ait Dalga Sayısı Değerleri .....	31
<b>Tablo 8.2.</b> PCL ve PCL/CQDs Nanofiberlerine ait FTIR Analizinden Elde Edilen Temel Fonksiyonel Gruplara ait Dalga Sayısı Değerleri .....	34
<b>Tablo 8.3.</b> PCL ve PCL/RGO nanofiberlerin XRD analizinden elde edilen $2\theta$ , tabakalar arası mesafe ( $A^\circ$ ), kristal boyut ( $A^\circ$ ) ve mikro gerilme (%) değerleri. ....	37
<b>Tablo 8.4.</b> PCL ve PCL/CODs Nanofiberlerin XRD Analizinden Elde Edilen $2\theta^\circ$ , Tabakalar Arası Mesafe ( $A^\circ$ ), Kristal boyut ( $A^\circ$ ) ve Mikro Gerilme (%) Değerleri. ....	39
<b>Tablo 8.5.</b> DSC Analizinden Elde Edilen $T_m$ ve $\Delta H_m$ Değerleri ve % Kristallik Dereceleri ..	41
<b>Tablo 8.6.</b> PCL Nanofiberlerin Elektrik İletkenlik Ölçüm Sonuçları .....	45
<b>Tablo 8.7.</b> PCL Nanofiberlerin Camsı Geçiş Sıcaklıkları .....	55

## ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1. PCL'nin Ticari Uygulama Alanları .....	5
Şekil 2.2. ε-kaprolakton veya 6-hidroksiheksanoik Asitten Poli (ε-kaprolakton) Sentezi .....	6
Şekil 3.1. Grafenin Sentez Yöntemleri .....	10
Şekil 3.2. Grafen ve Türevleri: (a) Tek Tabakalı Grafen, (b) Çok Tabakalı Grafen, (c) GO, (d) RGO, (e) GOQD, (f) rGQD .....	10
Şekil 4.1. CQDs Sentez Yöntemleri .....	12
Şekil 4.2. Sentez Mekanizmalarına, Çekirdek Yapılarına ve Kuantum Mekanizmalarına Göre Ayırt Edilen CQD, GQD, CND ve CPD Olarak Sınıflandırılan Kuantum Noktaların Kullanım Alanları .....	13
Şekil 5.1. Elektroğirme Yöntemi ile Üretilmiş Nanofiberlerin Uygulama Alanları .....	16
Şekil 5.2. Elektroğirme Yönteminin Şematik Gösterimi .....	17
Şekil 7.1. PCL Polimer Çözeltilerinin ve Nanofiberlerin Hazırlanışını Gösteren Akış Şeması	25
Şekil 7.2. Karakterizasyon Yöntemleri .....	29
Şekil 8.1. (a) PCL ve PCL/RGO Nanofiberlerin Tüm Titreşim Piklerine Denk Gelen FTIR spektrumu, (b) PCL ve PCL/RGO Nanofiberlerin CH <sub>2</sub> Asimetrik ve Simetrik Titreşim Piklerine Denk Gelen FTIR Spektrumu ve (c) PCL ve PCL/RGO Nanofiberlerin C-O-C Epoksi ve CH <sub>2</sub> Bükülme Titreşim Piklerine Denk Gelen FTIR Spektrumu .....	32
Şekil 8.2. (a) PCL ve PCL/CQDs Nanofiberlerin Tüm Titreşim Piklerine Denk Gelen FTIR Spektrumu, (b) PCL ve PCL/CQDs Nanofiberlerin CH <sub>2</sub> Asimetrik ve Simetrik Titreşim Piklerine Denk Gelen FTIR Spektrumu ve (c) PCL ve PCL/CQDs Nanofiberlerin C-O-C Epoksi ve CH <sub>2</sub> Bükülme Titreşim Piklerine Denk Gelen FTIR Spektrumu .....	35
Şekil 8.3. (a) PCL ve (b) PCL/RGO Nanofiberlerin XRD Difraktogramları .....	38
Şekil 8.4. (a) PCL ve (b) PCL/CQDs Nanofiberlerin XRD Difraktogramı .....	40
Şekil 8.5. PCL ve PCL Nanofiberlerin DSC Termogramı .....	41
Şekil 8.6. PCL ve PCL/RGO Nanofiberlerin Aynı Büyütmeye Alınmış FE-SEM Görüntüleri (10.00Kx) .....	44

<b>Şekil 8.7.</b> PCL ve PCL/RGO Nanofiberlerin Aynı Büyütmede FE-SEM Görüntülerinden Elde Edilen Ortalama Nanofiber Çapları .....	<b>45</b>
<b>Şekil 8.8.</b> PCL ve PCL/CQDs Nanofiberlerin Aynı Büyütmede Alınmış FE-SEM Görüntüleri (10.00Kx) .....	<b>47</b>
<b>Şekil 8.9.</b> PCL ve PCL/CQDs Nanofiberlerin Aynı Büyütmede FE-SEM Görüntülerinden Elde Edilen Ortalama Nanofiber Çapları .....	<b>48</b>
<b>Şekil 8.10.</b> PCL Nanofiberlerin Elastik Modül Değerlerinin Derinlik ile Değişimi .....	<b>50</b>
<b>Şekil 8.11.</b> PCL Nanofiberlerin Nanosertlik Değerlerinin Derinlik ile Değişimi .....	<b>50</b>
<b>Şekil 8.12.</b> PCL Nanofiberlerin Elastik Modül ve Nanosertlik Değerleri .....	<b>51</b>
<b>Şekil 8.13.</b> PCL Nanofiberlerin (a) Depolama Modülü, (b) Kayıp Modülü ve (c) Sönümlenme Modülü .....	<b>54</b>
<b>Şekil 8.14.</b> PCL Nanofiberlerin PBS Çözeltisi İçerisinde 56 Günlük % Ağırlık Kaybı Değişimi .....	<b>56</b>
<b>Şekil 8.15.</b> PCL ve PCL/RGO Nanofiberlerin Temas Açısı Görüntüleri .....	<b>58</b>
<b>Şekil 8.16.</b> PCL ve PCL/CQDs Nanofiberlerin Temas Açısı Görüntüleri .....	<b>60</b>
<b>Şekil 8.17.</b> 1.Gün Sonunda PCL Nanofiberlerin FE-SEM Görüntüleri ve EDS Analizleri .....	<b>62</b>
<b>Şekil 8.18.</b> 7.Gün PCL Nanofiberlerin FE-SEM Görüntüleri ve EDS Analizleri .....	<b>64</b>
<b>Şekil 8.19.</b> 7.Gün Sonunda PCL Nanofiberlerin XRD Difraktogramları .....	<b>66</b>
<b>Şekil: 8.20.</b> PCL Nanofiberlerin Antibakteriyel Test Sonrası Görüntüleri .....	<b>69</b>

## KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

- ° : Derece
- °C : Celsius (Santigrat Derece)
- % : Yüzde
- ağ : Ağırlıkça
- $\pi$  : Pi
- g : Gram
- dk : Dakika
- sa : Saat
- mL : Mililitre
- $\mu$ g : Mikrogram
- rpm : Dakikadaki Devir Sayısı
- kV : Kilovolt
- nm : Nanometre
- kDa : Kilodalton
- MPa : Megapascal
- $M_n$  : Ortalama Moleküler Ağırlık
- $X_c$  : Kristallik Derecesi
- $\Delta H_m$  : Erime Entalpisini
- $T_m$  : Erime Derecesi
- J : Joule
- S : Siemens
- PCL : Polikaprolakton
- GO : Grafen Oksit
- RGO : İndirgenmiş Grafen Oksit
- CQDs : Karbon Kuantum Nokta
- GOQD : Grafen Oksit Kuantum Nokta
- rGQD : İndirgenmiş Grafen Kuantum Nokta
- GQD : Grafen KuantumNokta
- GNP : Grafen Nanoplatelet

**CND** : Karbon Nano Noktalar  
**CPD** : Karbonize Polimer Noktalar  
**SBF** : Yapay Vücut Sıvısı  
**PBS** : Fosfat Tamponlu Tuz Çözeltisi  
**CP** : Kaptopril  
**CL** : Kloroform  
**DMF** : Dimetilformamid  
**OM** : Optik Mikroskop  
**XRD** : X-Işını Difraktometre  
**FE-SEM** : Taramalı Elektron Mikroskobu  
**EDS** : Enerji Dağılım Spektrometresi  
**FTIR** : Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi  
**AC** : Alternatif Akım  
**DC** : Doğru Akım  
**DSC** : Diferansiyel taramalı kalorimetri  
**TGA** : Termogravimetrik analiz  
**TEM** : Geçirimli Elektron Mikroskobu

## 1. GİRİŞ

Ülkemizde ve dünyada kemik doku hasarı sebebiyle her yıl cerrahi operasyonlar ile doku nakilleri gerçekleştirilmektedir. Vücuda uyum sağlayamayan yapay dokular yüzünden sorunlar yaşanmaktadır. Gelişen teknoloji ile doku mühendisliğinde rol oynayan malzemeler, kemik ve kıkırdak dokuya alternatif bir yapay çözüm sunmaktadır. Hastalık, yaralanma veya doğuştan var olan kusurlar tarafından zarar gören hücre dışı matrisi yeniden oluşturmak ve hücrelere destek sağlamak için doku iskeleleri kullanılmaktadır. Doku iskeleleri hücre dışı matrisi taklit edebilecek şekilde tasarlanan, biyoyumuluk, biyobozunurluk ve mükemmel mekanik özellikler taşıyan ve çevre-doku etkileşimi sağlayacak şekilde üretilmektedir (Al-Shalawi vd., 2023: 1).

Biyobozunur malzeme üretimi için sıklıkla kullanılan elektroğirme tekniği, uygun mekanik ve biyolojik özelliklere sahip bir yöntemdir. Diğer nanofiber üretim yöntemlerine göre yüksek performansa sahip olması, çok daha ucuz ve kolay olması da tercih sebepleri arasındadır. Elektroğirme işleminde polimer fiberlerini üretmek için yüksek voltajlı elektrik alanlar kullanılır. Elektrik alanında kullanılan voltaj değeri nanofiber yapısını etkilemektedir. Ayrıca işlem değişkenlerinden; nanofiber yayıcının iğne ucu ve fiber toplayıcı arasındaki mesafe, nanofiber toplayıcının dönme hızı ve çözelti yayıcının yarıçapı, çözelti değişkenlerinden; çözeltinin akış hızı, konsantrasyonu ve viskozitesi gibi değişkenler de nanofiberlerin yapısını etkilemektedir (Joseph vd., 2023: 1).

Elektroğirme yöntemiyle üretilmiş nanofiberlerin üretimi için en yaygın kullanılan biyopolimerlerden biri olan polikaprolakton (PCL); sentetik, biyoyumlu ve biyolojik olarak parçalanabilir alifatik bir polyesterdir. Ayrıca PCL; üretim basitliği, kullanım kolaylığı ve düşük maliyet gibi özellikler de sunmaktadır (Kim vd., 2023: 1,2). Hidrofobik bir polyester olan PCL, biyomedikal uygulamalara yönelik doku iskelelerin imalatında yaygın olarak kullanılmaktadır. PCL, yüksek biyoyumluluğa sahip, diğer polimerlere göre yavaş bozunma hızından ve önemli mekanik özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir (Ghorghi vd., 2020: 2).

PCL'nin hidrofobiklik, biyobozunurluk süresinin uzunluğu ve düşük biyoaktivite (kemiğe bağlanma yeteneği) ve antibakteriyel özellikleri onun bir doku iskelesinden beklenen gereksinimleri karşılayamamasına sebep olmaktadır. PCL'nin bu dezavantajlı özelliklerini iyileştirmek için PCL ile farklı polimerlerin karıştırılmasıyla veya çeşitli katkı maddelerinin PCL matrisine ilave edilmesiyle arzu edilen özelliklere sahip doku iskeleleri üretilmektedir (Ghorghi vd., 2020: 2; Gautam vd., 2013: 1).

PCL'nin hidrofobik doğasını bozmak, çözeltiler içerisinde çözünürlüğünü artırmak, antibakteriyel özellik sağlamak ve bozunurluk süresini kısaltmak için PCL matriksine grafen türevleri katılmaktadır (Faraji vd., 2020: 1). PCL ve grafen türevleri etkileşimi, biyouyumluluk ve fizikokimyasal özelliklerinin sinerjik etkisinden dolayı yüksek mekanik mukavemet ve kontrol edilebilir bozunma oranı ile birlikte gelişmiş hücre yapışması ve çoğalması özellikleri göstermiştir (Aidun vd., 2019: 265). Bu amaçla, bu çalışmada, grafen türevleri içerisinden indirgenmiş grafen oksit (RGO) kullanılmıştır.

Oksijen içeren gruplara sahip grafen türevlerinden biri olan RGO, yüksek termal iletkenlik, yüksek elastik modül, yüksek mukavemet, geniş spesifik yüzey alanı gibi mükemmel özellikleri nedeniyle PCL bazlı kompozitlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerini iyileştiren potansiyel bir katkı maddesi olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Ishwarchand vd., 2021: 8438).

Günümüzde karbon türevi dolgular içerisinde popülerliği artan sıfır boyutlu karbon kuantum noktalar (CQDs), yarı küresel bir karbon allotropudur (Zhao vd., 2022: 2; Kumar vd., 2022: 2). Bir boyutlu karbon nano yapılarla kıyasla olağanüstü çözünürlük, kolay fonksiyonlaştırma, kimyasal kararlılık, düşük toksisite gibi özellikleri nedeniyle birçok çalışmanın odak noktası olmuştur. CQDs'ler; biyosensörlerde, ilaç salınım sistemlerinde optoelektronikte, beyaz ışık yayan diyotlarda ve güneş pillerinde kullanılmaktadırlar (Zhao vd., 2022: 2; Kumar vd., 2022: 2). Nano boyutlu CQDs'lerin polimer matrikslerde homojen dağılımı sayesinde elektroğirme yöntemi ile üretilen doku iskelelerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde önemli iyileşmelere yol açmaktadır (Gohari vd., 2021: 2).

Bu çalışmada biyobozunur bir polimer olan PCL matriksine, mikro boyutta RGO ve nano boyutta CQDs ilavesiyle iyileştirilmiş termal ve mekanik özelliklere sahip nanofiberler elektroğirme yöntemiyle üretilmiştir.

## 2. BİYOBOZUNUR POLİMERLER

Biyolojik bozunma, enzimlerin etkisi ve/veya ilgili kimyasal bozulma yoluyla olmak üzere iki adımda gerçekleşmektedir. Birincisi, abiyotik reaksiyonlar (oksidasyon, fotodegradasyon ya da hidroliz) veya biyotik reaksiyonlar (mikroorganizmalar tarafından parçalanma) yoluyla polimerlerin daha düşük molekül ağırlıklı türlere parçalanmasıdır. Bunu polimer parçacıklarının mikroorganizmalar tarafından anabolizma ve mineralizasyonu takip etmektedir. Biyobozunurluk, yalnızca polimerin kaynağına değil, aynı zamanda kimyasal yapısına ve çevresel bozulma koşullarına da bağlıdır (Vroman vd., 2009: 308).

Hijyen ürünleri, ambalaj, yapı malzemeleri ve ticari ürünler; petrol türevli plastikler olduğundan atık bertaraf sorunlarına yol açabilmektedir. Bu malzemeler biyolojik olarak kolayca parçalanamaz ve mikrobiyal bozunmaya karşı dirençleri nedeniyle de atık sorunu oluşturmaktadır. Ayrıca son zamanlarda petrol fiyatlarındaki artış biyobozunur polimerlere olan ilgiyi artırmıştır (Vroman vd., 2009: 307).

Biyobozunur polimerler, ilk kez 1960'lı yıllarda biyobozunur dikiş ipi üretimiyle başlayıp birçok alanda kullanılmıştır. Biyobozunur polimerler genel olarak doğal ve sentetik olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Sentetik polimerler, uygulama alanı çok geniş olmakla birlikte mekanik özellikleri ve bozunma hızındaki değişimler nedeniyle doğal polimerlere göre avantajlı özellikler sunmaktadır. Doğal polimerler ise, mükemmel biyoyumluluklarından dolayı ilgi görmektedir. Uygulama alanları çok geniş olup, ilaç salınımı, doku mühendisliği, gen tedavisi, doku yenilemeleri, implant cihazları ve kaplamaları gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Ayrıca kullanım yerine göre mekanik davranışı, toksik olmayan bozunma oranı, biyoyumluluğu, raf ömrü/kararlılığı, işlenebilirliği ve maliyeti de temel kriterler arasındadır. Biyobozunur polimerler üç ana kategoride sınıflandırılmaktadır. Tablo 2.1'de doğal, sentetik ve mikroorganizmalar tarafından üretilen biyobozunur polimerler verilmiştir (Doppalapudi vd., 2014: 427,428; Yang vd., 2007: 485).

Doğal polimerler yenilenebilir kaynaklarda bulunmaktadır. Sentetik biyobozunur polimerler petrol kaynaklarından (yenilenemeyen kaynaklar) ve mikroorganizmalar tarafından üretilen biyobozunur polimerler biyolojik kaynaklardan (yenilenebilir kaynaklar) elde edilmektedir (Vroman vd., 2009 :307).

Kemik dokusunun yenilenmesi için elektroegirme yöntemiyle üretilen birçok doğal ve sentetik polimerden yararlanılmıştır (Marrella vd., 2018: 1). Sentetik biyopolimerlerin, rejeneratif tıp uygulamalarında biyobozunur olmayan malzemelerle karşılaştırıldığında birçok

avantajı vardır. Tüm sentetik polimerlerde olduğu gibi, tekrarlanabilir yüksek kalite ve saflıkta üretilebilirler ve istenilen kütle/yüzey özelliklerine sahip çeşitli formlarda ele alınabilirler. Biyobozunur sentetik polimerler, doğal polimerlere kıyasla üstün mekanik özelliklere ve termal kararlılığa sahiptirler (Al-Shalawi vd., 2023: 542).

**Tablo 2.1.** Biyobozunur Polimerlerin Sınıflandırılması

<b>BİYOBOZUNUR POLİMERLER</b>		
<b>1)Doğal Polimerler</b>	<b>2)Sentetik Polimerler</b>	<b>3)Mikrobiyal Polimerler</b>
<p><b><i>Polisakkaritler</i></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Nişasta</li> <li>✓ Selüloz</li> <li>✓ Aljinik Asit</li> <li>✓ Hiyalüronik Asit</li> <li>✓ Kondroitin Sülfat</li> <li>✓ Kitosan</li> </ul> <p><b><i>Proteinler</i></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Kolajen</li> <li>✓ Jelatin</li> <li>✓ Albümin</li> </ul>	<p><b><i>Polyesterler</i></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Poli( a-Hidroksi Asitler)</li> <li>✓ Polikaprolakton (PCL)</li> <li>✓ Poliortoesterler(POE)</li> <li>✓ Pofiberosfoesterler(PPE)</li> <li>✓ Polikarbonatlar</li> <li>✓ Poli(Diol Sitratlara)(POC)</li> </ul> <p><b><i>Polianhidritler</i></b></p> <p><b><i>Poliüretanlar</i></b></p> <p><b><i>Pofiberosfazenler</i></b></p> <p><b><i>Poli alkil siyano akrilatlar</i></b></p> <p><b><i>Poli(Amino Asitler)</i></b></p> <p><b><i>Blok Kopolimerler (PEG)</i></b></p>	<p><b><i>Poli hidroksi Alkanoatlar</i></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Poli (Hidroksi Bütirat) [PHB]</li> <li>✓ Poli(HidroksiButirateko-Hidroksi Valerat) PHBV</li> </ul> <p><b><i>Poli-y-glutamik asit</i></b></p>

**Kaynak:** (Doppalapudi vd., 2014)

### **2.1.Polikaprolakton (PCL)**

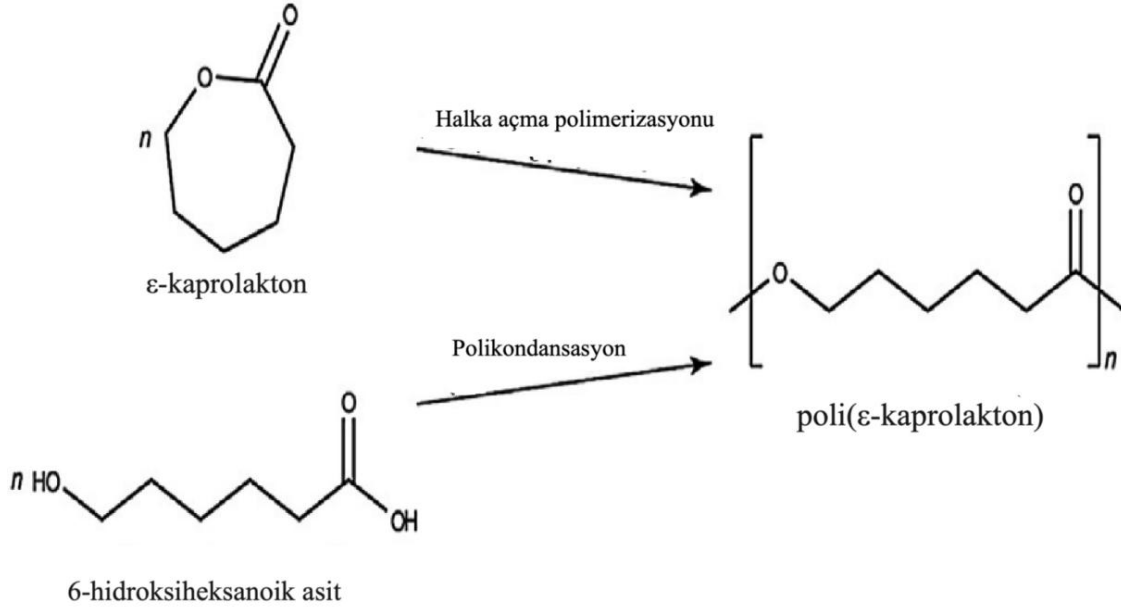
PCL, yavaş bozunan bir polyester olduğundan ambalajlama sektöründe, protezlerde, dikiş iplerinde, ilaç salınım sistemlerinde ve doku mühendisliği gibi çok sayıda uygulama alanı bulunmaktadır. PCL yavaş bozunan bir polimer olduğundan ambalajlama sektöründe öncelikli tercih sebeplerindedir. Doku iskele üretimi için yüksek biyoyumluluğa sahip gözenekli ağ benzeri bir yapıya ihtiyaç duyulmaktadır. Biyolojik olarak parçalanabilir bir polimer olan PCL, yüksek gözenekliliğe ve yüksek yüzey alanına sahip olduğundan doku iskelesi üretiminde kullanılmaktadır. PCL birçok ilaca karşı yüksek geçirgenliği, yüksek biyoyumluluğu ve biyolojik olarak parçalanma sonrası vücuttan tamamen atılma potansiyeline sahip, kontrollü ilaç salınımı için uygun bir malzemedir. Ayrıca PCL dikiş iplerinin yanı sıra doğum kontrolü, diş hekimliği ve yara pansuman cihazları gibi tıbbi cihazların yapımında da kullanılmaktadır. Şekil 2.1 de PCL'nin belli başlı ticari uygulama alanları verilmiştir (Thakur vd., 2021: 456,457).



**Şekil 2.1.** PCL'nin Ticari Uygulama Alanları

**Kaynak:** (Thakur vd., 2021)

PCL, yüksek sıcaklıklarda ( $>120$  °C) metal alkoksitler ve metal karboksilatlar tarafından katalize edilen bir halka açma polimerizasyonu yoluyla siklik ester  $\epsilon$ -kaprolaktondan (CL) sentezlenmektedir. Bir diğer sentez yöntemi, 6-hidroksiheksanoik asidin polikondansasyonudur. Ancak bu sentezden daha düşük kaliteli bir ürün elde edilmektedir. Polikondenzasyon yönteminin zorluğu, yüksek polimerizasyon derecelerinin ve 10 kDa'yı aşan molekül ağırlıklarının elde edilmesinden kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla halka açma polimerizasyon yöntemi büyük oranda tercih edilmektedir. Halka açma yönteminin polikondenizasyon yöntemine göre dezavantajı katalizör kullanımının mecburiyetidir. Metalik katalizörlerin çoğu toksik olduğundan ve saflaştırma sırasında uzaklaştırılmaları zor olduğundan problem yaratmaktadır. Kalsiyum ve magnezyum bazlı katalizörler, düşük toksisiteleri ve düşük dağılma oranı ile yüksek moleküler ağırlıklara sahip olduklarından tercih edilmektedir. Bu reaksiyonlar sonucu üretilen yarı kristal bir polimer olan PCL'nin kristallik derecesi, soğuma hızına, moleküler ağırlığına ve matrikste bulunan safsızlıkların varlığına bağlıdır (Bartnikowski vd., 2019: 2). Şekil 2.2  $\epsilon$ -kaprolakton veya 6-hidroksiheksanoik asitten poli( $\epsilon$ -kaprolakton) sentezini göstermektedir.



**Şekil 2.2.**  $\epsilon$ -kaprolakton veya 6-hidroksiheksanoik Asitten Poli ( $\epsilon$ -kaprolakton) Sentezi

**Kaynak:** (Bartnikowski vd., 2019)

PCL, biyoyumluluğu ve mukavemeti yüksek, yarı kristal ve toksik olmayan yapıya sahip alifatik bir polyester olup, düşük camsı geçiş sıcaklığı ( $-60^{\circ}\text{C}$ ) ve düşük erime sıcaklığıyla ( $59 - 64^{\circ}\text{C}$ ) karakterize edilmektedir ( Al-Shalawi vd., 2023: 544).

PCL'nin mekanik özellikleri yüksek kristallik ve molekül ağırlığına göre değişmektedir. PCL'nin sayısal olarak ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ) 42,5 - 64 kDa sentezlemek mümkün olsa da,  $M_n$ ; 25 – 90 kDa  $M_n$  aralığı, arzu edilen mekanik özelliklere sahip, kolayca işlenebilir bir polimer özellikleri sunmaktadır. Tablo 2.2'de PCL'nin bazı fiziksel ve mekanik özellikleri verilmektedir. PCL, düşük yük taşıyan sert dokularda başarıyla kullanılmış olmasına rağmen Tablo 2.2'de verilen mekanik özellikler incelendiğinde, insan kemiğinin mekanik özelliklerinden önemli ölçüde farklı olduğu görülmektedir. İnsan kemiği 17500 – 18900 MPa aralığında elastik modül, kırılma sırasında çok düşük %1,41 – 1,50 uzama ve yüksek çekme mukavemeti 124 – 174 MPa değerlerinde mekanik özelliklere sahiptir. PCL iskeleleri bu nedenle düşük yük taşıyan kemik dokusu mühendisliği uygulamaları veya bir iskelenin dahili veya harici mekanik olarak sağlam bir yapıyla birlikte kullanıldığı rejenerasyon işlemleri örneğin sabitleme malzemeleri için uygundur (Bartnikowski vd., 2019: 3).

**Tablo 2.2.** PCL'nin Bazı Fiziksel ve Mekanik Özellikleri

Cam Geçiş Sıcaklığı, (°C)	-60 °C – -65 °C
Erime Sıcaklığı, (°C )	58 °C – 65 °C
Ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ )	42,5-64 kDa
Elastik Modülü, ( $E_t$ )	251.9 – 440 MPa
Yoğunluk, (g/cm <sup>3</sup> )	1,11–1,14 g/cm <sup>3</sup>
Çekme Mukavemeti, ( $\sigma_m$ )	10,5-27,3 MPa

**Kaynak:** ( Al-Shalawi vd., 2023; Bartnikowski vd., 2019)

PCL oda sıcaklığında çok sayıda çözücüde çözünmektedir. Toluen, benzen, kloroform, sikloheksanon, karbon tetraklorür, tetrahidrofuran, dimetil karbonat, dioksan, 2-nitropropan ve diklorometan gibi çözücülerde kolaylıkla çözünmektedir. Aseton, etil asetat, dimetil formamid, 2-bütanon ve asetonitrilde çok az çözünürken su, alkoller, dietil eter ve petrol eteri içinde çözünmemektedir. Ayrıca farklı polimerlerle karışarak mekanik olarak uyumlu kompozitler oluşturmaktadır. Bu özellikleri sayesinde polimerlerin bozunma hızları, biyoaktivitesi ve mekanik özellikleri istenen şekilde kontrol edilebilmektedir (Bartnikowski vd., 2019: 3).

PCL, moleküler ağırlığa, kristallik derecesine ve bozunma koşullarına bağlı olarak birkaç aydan birkaç yıla kadar bozunma süreci uzamaktadır. PCL, uygun enzimlerin bulunmaması nedeniyle insan veya hayvan vücudundaki enzimler tarafından parçalanmaz, ancak polimer omurgasının hidrolize olabilen ester bağlarına sahip olması nedeniyle mikroorganizmalar (bakteri ve mantarlar) tarafından parçalanabilir.

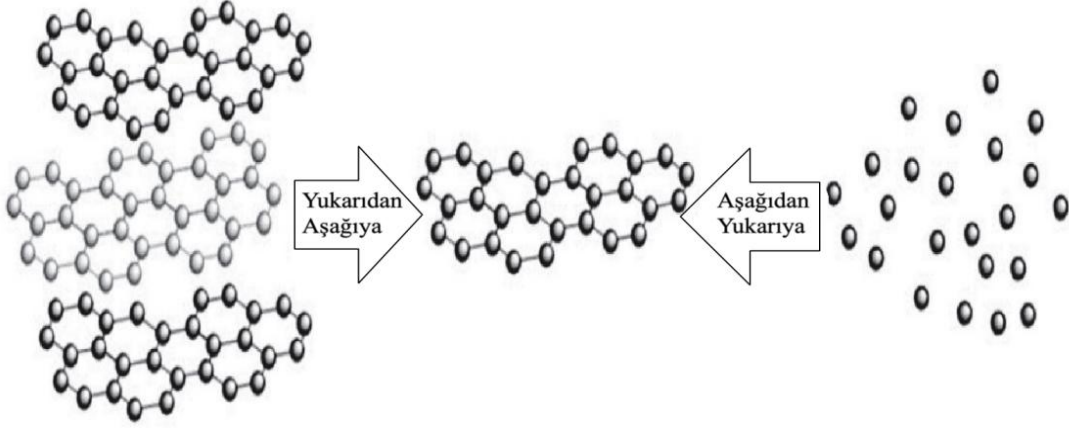
PCL'nin, sulu ortamda bozunması iki aşamada gerçekleşmektedir. İlki, suyun amorf bölgelere difüzyonu ile başlayıp, bunu amorf bölgedeki ester bağlarının hidrolitik olarak kesilmesini takip ederek kütle kaybına neden olmaktadır. İkinci adım, amorf bölgelerin çoğu bozunduktan sonra kristal alanların hidrolitik bozunması ile başlamaktadır. PCL, daha yüksek sıcaklıklarda uç zincirin kesilmesiyle bozunurken, daha düşük sıcaklıklarda rastgele zincirin kesilmesiyle bozunmaktadır.

Saf PCL'nin mekanik ve bozunma özellikleri, kemik dokusu mühendisliği gibi bazı doku mühendisliği uygulamalarının gereklilikleri için yeterli değildir. Dolayısıyla PCL, karışım malzemelerinin bileşenlerinden biri olarak veya bir kopolimer olarak kullanılmaktadır. Nanoyapılı dolgu malzemesinin PCL malzemesine dahil edilmesi, PCL bazlı malzemelerin mekanik ve bozunma özelliklerini iyileştirmek ve modüle etmek için önemli bir strateji sağlamaktadır. PCL, hidrofobikliği ve yetersiz ıslanabilirliği nedeniyle de zayıf hücre tutunması göstermektedir. Dolayısıyla yüzey modifikasyonu, PCL bazlı biyomateryallerin in vivo etkileşim mekanizmalarını etkili hale getirmektedir (Mondal vd., 2016: 256).

### 3. GRAFEN VE GRAFEN TÜREVLERİ

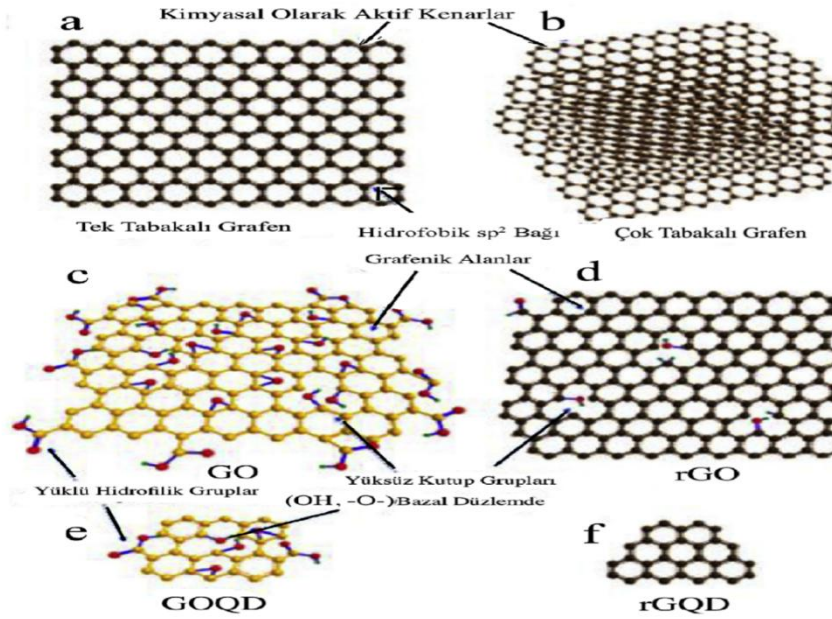
Grafen(G), iki boyutlu bir yapıda altıgen olarak düzenlenmiş  $sp^2$  hibritlenmiş karbon atomlarından oluşmaktadır (Seabra vd., 2014: 1). Grafen, ayırt edici mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip tek katmanlı aromatik bir karbondur (Gohari vd., 2021: 2). Grafen ve türevlerini (birkaç katmanlı grafen, GO, RGO, grafen nano tabakalar) içeren kompozit veya nanokompozitler, yüksek yüzey alanına sahip, daha iyi mekanik, elektriksel, optik ve termal özelliklere sahip malzemelerin elde edilmesine olanak sağlamıştır. Grafen ve türevleri; sensörler, yakıt hücreleri, piller, optik cihazlar, süper kapasitörler ve doku mühendisliğine yönelik malzemelerde kullanılmaktadır (Correa vd., 2019: 1; Seabra vd., 2014: 1). Grafen ve türevlerinin sentezi malzemenin sahip olduğu yüzey özellikleri, boyut özellikleri ve fonksiyonel grupları etkilemektedir (Smith vd., 2019: 32).

Grafenin sentezi temel olarak iki ana yaklaşımla gerçekleştirilmektedir. Saf grafen oluşturmak için basit karbon moleküllerinin kullanıldığı “aşağıdan yukarıya” ve saf grafen katmanlarının oluşturulduğu “yukarıdan aşağıya” yöntemlerdir. Grafen türevleri bir karbon kaynağından yani grafitten elde edilmektedir. Aşağıdan yukarıya üretim yöntemleri (kimyasal buhar biriktirme, silisyum karbür levhalar üzerinde epitaksiyel büyüme vb.) zaman alıcı olup, bazı dezavantajlara sahiptir (Lee vd., 2019: 167). Minimum kusurlu, tek atomlu tamamen  $sp^2$  hibritlenmiş karbon yapısından oluşan tek katmanlı grafen, grafenin türevlerinden olup aşağıdan yukarıya yöntemle üretilip, kullanımında endüstriyel uygulamalarda zorluklar yaşanmıştır. Yukarıdan aşağıya sentez yönteminde hem  $sp^2$  hem de  $sp^3$  karbonun bol miktarda oksijen içerdiği yüksek derecede oksitlenmiş grafen formu grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (RGO) üretmek daha kolay olmaktadır. Oksijen gruplarının çoğunu ve  $sp^3$  karbonu ortadan kaldırarak çok daha gelişmiş özelliklere sahip grafen benzeri bir malzeme üretebilen gruplarda mevcuttur. Hem GO hem de RGO kullanılarak, grafen oksit kuantum nokta (GOQD) ve indirgenmiş grafen kuantum nokta (rGQD) üretmek için yukarıdan aşağıya yöntemi kullanılmaktadır (Smith vd., 2019: 32). Bu nedenle, ilk önce GO ve/veya RGO üreten yukarıdan aşağıya yöntemlere odaklanmak, özellikle nanokompozit malzemelerde kullanım için popüler olduğu rapor edilmiştir (Smith vd., 2019: 32; Lee vd., 2019: 167). Şekil 3.1’de grafenin sentez yöntemleri verilmiştir (Lee vd., 2019: 167). Şekil 3.2’de Grafen ve türevlerinin yapıları gösterilmiştir: (a) tek tabakalı grafen, (b) çok tabakalı grafen, (c) GO, (d) RGO, (e) GOQD, (f) rGQD (Smith vd., 2019: 32).



**Şekil 3.1.** Grafenin Sentez Yöntemleri

**Kaynak:** (Lee vd., 2019)



**Şekil 3.2.** Grafen ve Türevleri: (a) Tek Tabakalı Grafen, (b) Çok Tabakalı Grafen, (c) GO, (d) RGO, (e) GOQD, (f) rGQD

**Kaynak:** (Smith vd., 2019)

GO, grafene benzer bir altıgen karbon yapısına sahip olup aynı zamanda hidroksil, alkoksi, karbonil, karboksilik asit ve diğer oksijen bazlı fonksiyonel grupları içermektedir. Sentez kolaylığının yanı sıra, bu oksijenli gruplar, grafene göre daha yüksek çözünürlük ve yüzey özellikleri dahil olmak üzere pek çok avantajlar sunmaktadır (Smith vd., 2019: 1).

GO sentezi için Brodie, Staudenmaier, Hofmann ve Hummers olmak üzere dört ana yöntemle üretilmektedir. Hummers yöntemi, nispeten hızlı ve güvenli bir işlem olduğundan GO'nun sentezi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Yıllar geçtikçe, Hummers yönteminin modifikasyonu GO üretimine daha yeşil bir yaklaşım getirmiştir. Örneğin, modifiye Hummers yöntemi, üretim maliyetini ve çevre koruma maliyetini azalttığı rapor edilmiştir (Lee vd., 2019: 168; Smith vd., 2019: 32).

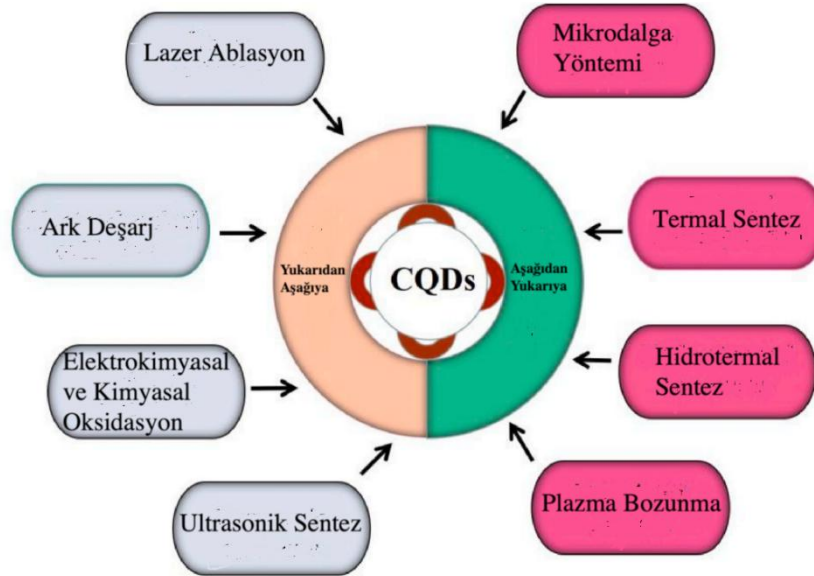
GO indirgemesindeki temel faktörleri arasında son ürünün C/O oranı, tek bir oksijen grubunun çıkarılmasında seçicilik (hidroksil vs karboksilik asit vs epoksi vb.), GO'nun oksidasyondan kaynaklanan yüzey kusurlarının iyileştirilmesi ve yeşil indirgeyici seçiminin yanı sıra istenen fiziksel (mekanik güç, iletkenlik, optik özellikler, çözünürlük/dağılılabirlik, vb.) ve kimyasal özelliklerin korunması veya iyileştirilmesi yer almaktadır. Termal indirgeme yoluyla GO'nun oksijen gruplarının yüksek sıcaklıklarda CO ve CO<sub>2</sub> gazlarına ayrışmasına dayanmaktadır. Aynı zamanda oksijensiz bir ortamda yüksek sıcaklıklarda veya GO tozlarının mikrodalgada ısıtılması veya flaş gibi geleneksel yöntemlerle termal bir indirgemedede yapılabilmektedir (Smith vd., 2019: 33,34).

Grafen türevlerinden biri olan RGO, oksijenli fonksiyonel grupları içeren, karbon atomu tabakasıdır (Correa vd., 2019: 1). RGO, yüksek termal iletkenlik, yüksek elastisite modülü, yüksek mukavemeti, yüksek yüzey alanı gibi mükemmel özellikleri nedeniyle polimer esaslı kompozitlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerini iyileştiren bir malzeme olarak kullanılmaktadır (Ishwarchand vd., 2021: 8438).

#### 4. KARBON KUANTUM NOKTA (CQDs)

Karbon kuantum noktalar (CQDs), 10 nm'den küçük çapta, yeni sıfır boyutlu karbon nanomalzeme sınıfıdır (Manikandan vd., 2022: 2). Karbon nano malzemeler içerisinde, biyouyumluluk, elektriksel iletkenlik, termal kararlılık, ışığa duyarlılık vb. özelliklere sahip olan CQDs'ler,  $sp^3$  ve  $sp^2$  karbon atomlarını içeren amorf veya yarı kristal nano yapılı karbon allotropudur (Kumar vd., 2022: 1). Bu malzemeler bilimsel ve endüstriyel açıdan ilgi çekmiştir ve floresan algılama, fotokataliz, elektrokataliz, optoelektrik cihazlar gibi uygulamalarda ilgi görmüştür (Manikandan vd., 2022: 2).

Şekil 4.1'de CQDs sentez yöntemleri verilmiştir. CQDs'lerin, sentez yöntemleri “yukarıdan aşağıya” ve “aşağıdan yukarıya” yöntemler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Yukarıdan aşağıya yöntemde genellikle grafit, aktif karbon ve karbon malzemeleri olarak kullanılır ve lazer ablasyon, ark deşarj, elektrokimyasal ve kimyasal oksidasyon ve ultrasonik sentez yöntemleri kullanılmaktadır (Lai vd., 2021: 2). Aşağıdan yukarıya yöntemde genellikle CQDs'leri mikrodalga yöntemi, termal ve plazma bozunma yöntemi, hidrotermal sentez ile sentezlemek için sitrik asit, sakkaroz, glikoz ve birçok farklı maddeler kullanılmaktadır (Lai vd., 2021: 2).

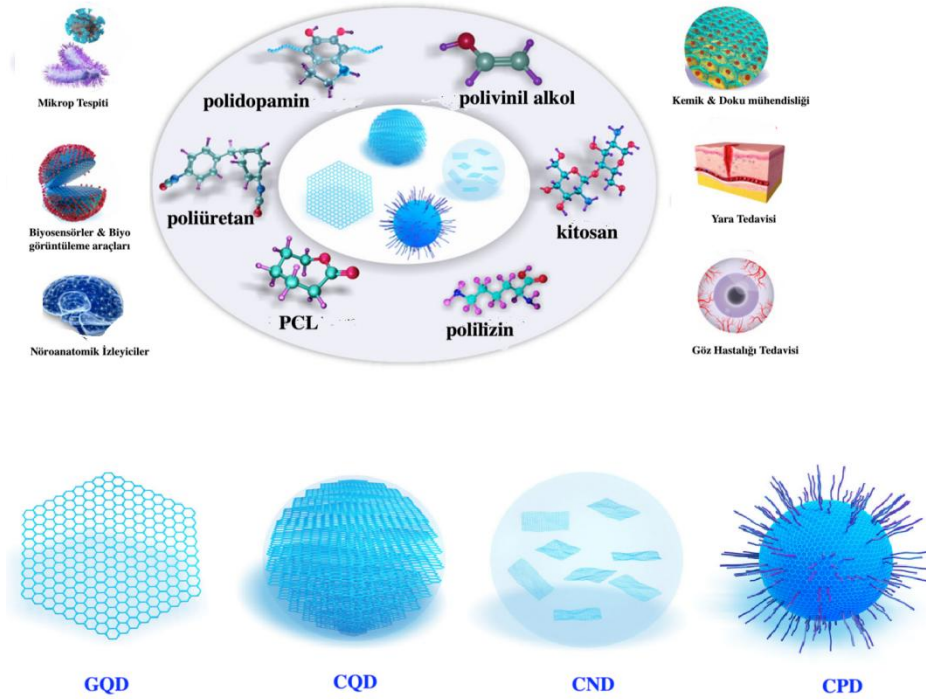


Şekil 4.1. CQDs Sentez Yöntemleri

Kaynak: (Lai vd., 2021)

İyi çözünürlükte ve farklı organik grupların fonksiyonel özellikleri, CQDs'lerin uygulama alanını genişletmektedir. İyi çözünürlük ve farklı organik gruplar tarafından işlevselleştirilme kolaylığının yanı sıra bahsedilen özellikler, CQDs'lerin biyomedikal mühendisliğinde uygulanmasına büyük ilgi çekmiştir (Rastegar vd., 2021: 2). Son yıllarda CQDs'ler biyosensörlerde, biyolojik yakalama ve ilaç salınım sistemlerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu uygulama alanlarına ek olarak doku iskelelerinde de CQDs'lerin kullanımı ile ilgili çalışmalar çok yeni ve sınırlı sayıdadır. CQDs'lerin benzersiz elektriksel özellikleri (iletkenlik) nedeniyle, bu nanopartiküller polimer matrisi içerisinde toplanmadan üretilen doku iskelelerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde iyileşmeler meydana gelmektedir (Gohari vd., 2021: 2).

Şekil 4.2'de sentez mekanizmalarına, çekirdek yapılarına ve kuantum mekanizmalarına göre ayırt edilen karbon kuantum noktalar (CQDs), grafen kuantum noktaları (GQD), karbon nano noktalar (CND) ve karbonize polimer noktalar (CPD) olarak sınıflandırılan kuantum noktaların kullanım alanları verilmiştir (Pathak vd., 2023: 6421).



**Şekil 4.2.** Sentez Mekanizmalarına, Çekirdek Yapılarına ve Kuantum Mekanizmalarına Göre Ayırt Edilen CQD, GQD, CND ve CPD Olarak Sınıflandırılan Kuantum Noktaların Kullanım Alanları

**Kaynak:** (Pathak vd., 2023)

Arzu edilen fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklere sahip gözenekli doku iskeleleri üretmek için bugüne kadar farklı yöntemler denenmiştir. Bu gözenekli yapıların tasarlanması ve üretilmesi için kullanılan yöntemlerden biri olan elektroegirme yöntemi ile doku iskelelerine yüksek yüzey alanı, istenen uygulamaya göre çeşitli morfolojik özellikler ve arzu edilen mekanik özellikler sağlandığı için tercih edilmektedir (Rastegar vd., 2021: 2).

## 5. ELEKTROEĞİRME

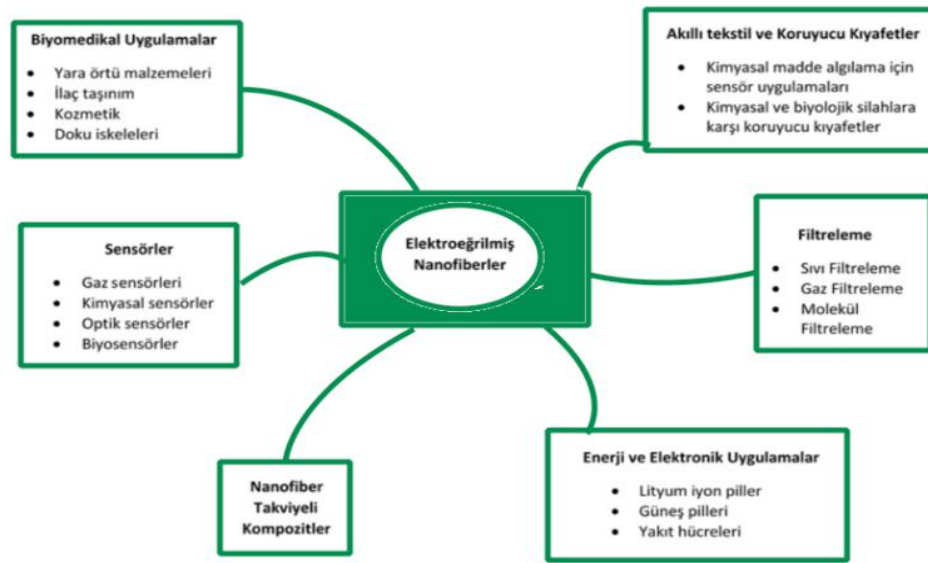
Elektroeğirme, nanofiber üretme yöntemi olarak 1930'lu yıllarda ortaya çıkmıştır (Subbiah vd., 2005: 557). 1960'lı yıllarda ise; Taylor tarafından, nanofiber şekillendirme süreci olarak çalışmalar yapılmıştır. Taylor ilerleyen yıllarda, elektroeğirme işlemi sırasında elektriksel yük uygulandığında iğnenin ucundan çıkan polimer damlası şeklinin bir koniye benzediğini göstermiştir. Oluşan bu konik şekil daha sonra araştırmacılar tarafından "Taylor Konisi" olarak adlandırılmıştır. Fiberin konik şekil oluşturması, nanofiber oluşma aşamasının başladığını göstermektedir. Elektroeğirme yöntemi ile üretilen nanofiberleri karakterize edilmesi için fiberlerin yapısal özellikleri ve süreci etkileyen parametreler arasında ilişki kurulmuştur (Subbiah vd., 2005: 558).

Elektroeğirme sırasında üretilen nanofiberlerin çapı, eğirme koşulları tarafından belirlenmektedir. Bu süreci etkileyen parametreler arasında çözelti özellikleri (viskozite, iletkenlik ve yüzey gerilimi), makinedeki çalışma koşulları (uygulanan voltaj, iğne çapı, iğne ile toplayıcı tabanı arasındaki mesafe) ve değiştirilebilen çevre koşulları (sıcaklık, nem ve statik elektrik) ile farklı amaçlar için nanofiberler üretilmektedir. Ayrıca nanofiberlerin özellikleri polimer tipi (doğal veya sentetik) seçilerek de değişebilmektedir (Kashani-Asadi-Jafari vd., 2023: 1). Bunlar arasında eğirme çözeltilisinin iletkenliği ve viskozitesi en belirleyici değişkenlerdendir. Çözelti iletkenliği düşükse, elektroeğirme sırasında oluşan fiber üzerinde düşük bir yüzey yük yoğunluğu oluşmaktadır. Bu da iyonların hareketliliğinde ve elektrik yüklerin itme kuvvetlerinde azalmaya neden olmaktadır (Kim vd., 2023:1). Nanofiber çapı viskoziteyle doğru orantılı olduğundan genellikle çözeltilinin viskozitesi yüksek olduğunda kalın fiberler elde edilmektedir. Ayrıca uygulanan voltaj iki katına çıktığında nanofiber çapının %50 küçülmesi, uygulanan voltajın nanofiber özellikleri üzerindeki önemini göstermektedir (Subbiah vd., 2005: 558).

Elektroeğirme yöntemi, doku mühendisliğinde kullanılan doku iskelelerin üretimi için mükemmel bir teknik olarak bilinmektedir. Bu teknik, yüksek yüzey alanına ve gözenekliliğe sahip iskeleler elde etmek için doğal veya sentetik polimerlerden mikro ve nanofiberler üretmek için kullanılmaktadır (Correa vd., 2019: 2).

## 5.1. Elektroğirme Yöntemi ve Süreci

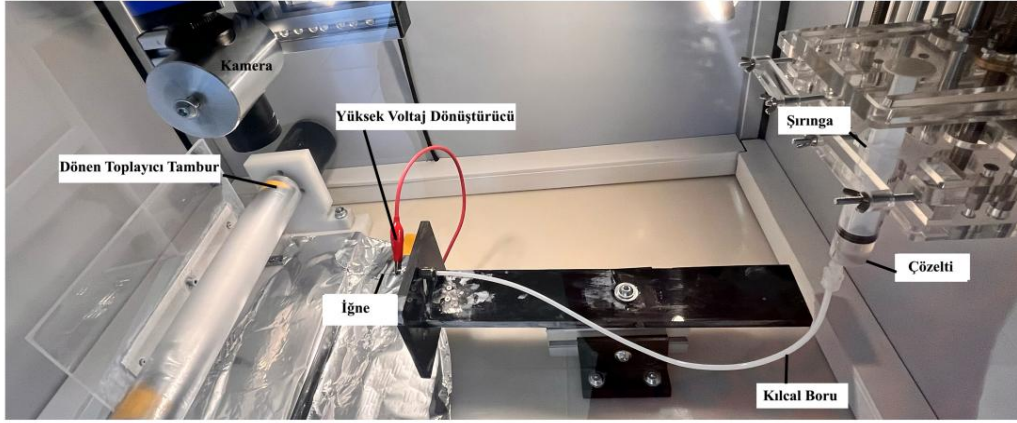
Elektroğirme, elektrostatik kuvvetlerle küçük çaplı nanofiberler üretmek için kullanılan bir yaklaşımdır. Nanofiberler küçük gözenek boyutuna ve yüksek yüzey alanına sahiptir. Literatüre göre, nanofiberlerin ortalama çapının 100 nm - 500 nm arasında değiştiği bilinmektedir. Elektroğirme işlemi teknik olarak basit ve kolay uygulanabilirliğinden dolayı tercih edilmektedir (Subbiah vd., 2005: 559). Şekil 5.1’de elektroğirme yöntemi ile üretilmiş nanofiberlerin kullanım alanları verilmiştir (Mohammadzadehmoghadam vd., 2015: 1174).



Şekil 5.1. Elektroğirme Yöntemi ile Üretilmiş Nanofiberlerin Uygulama Alanları

**Kaynak:** (Mohammadzadehmoghadam vd., 2015: 1174)

Elektroğirme, pozitif veya negatif polariteye sahip yüksek voltajlı bir elektrik kaynağını çözeltiyi kılcal damarlı veya tüplü bir şırınga pompası aracılığıyla alüminyum kaplı iletken bir toplayıcıya iletmek için kullanılan düzenekten oluşmaktadır. Nanofiber toplayıcı, gereksinimlere göre düz bir plaka veya dönen bir tambur şeklinde olabilmektedir. Elektroğirme işleminin bir şeması Şekil 5.2’de gösterilmektedir (Subbiah vd., 2005: 559).



**Şekil 5.2.** Elektroğirme Yönteminin Şematik Gösterimi

Elektroğirme yöntemiyle üretilen nanofiberler; yüksek yüzey hacim oranı, yüksek gözeneklilik ve yüksek esneklik gibi dikkat çekici özellikleriyle çok yönlü ve avantajlı malzemelerdir. Bu yöntemle üretilen nanofiberlerin özellikleri yöntemin değişen parametrelerine bağlı olarak değişmektedir. Tablo 5.1 nanofiberlerin yapısı üzerine elektroğirme yöntem parametrelerinin etkilerini göstermektedir (Golin, A. P. 2014: 20).

**Tablo 5.1.** Elektroğirme Parametrelerinin Nanofiber Yapısı Üzerindeki Etkisi

<b>Elektroğirme Parametreleri</b>	<b>Nanofiber Özellikleri</b>
❖ İğne ucu ile toplayıcı tabla arasındaki mesafe	Mesafe arttıkça daha küçük çaplı nanofiberler oluşur.
❖ Uygulanan Voltaj	Voltaj arttıkça daha küçük çaplı nanofiberler oluşur.
❖ Besleme Akış Hızı	Akış hızı azaldıkça nanofiber çapı küçülür, akış hızı arttıkça da boncuk oluşumu gözlenir.
❖ Çözelti Viskozitesi	Boncuksuz bir yapı için viskozite kritik bir değerdir. Viskozitenin artması fiber çapının artmasına neden olmaktadır.
❖ Çözelti İletkenliği	Elektroğirme için polimerin bir miktar iletken olması gerekmektedir. Yüksek iletkenlik nanofiber çapının azalmasına neden olmaktadır.
❖ Çözelti Konsantrasyonu	Malzemeye özgü bir konsantrasyon aralığı vardır. Elektroğirmede konsantrasyon artışı nanofiber çapının artmasına neden olmaktadır.
❖ Ortam Sıcaklığı	Sıcaklık arttıkça daha küçük çaplı nanofiberler oluşmaktadır.
❖ Ortam Nemi	Düşük nem oranı iğnenin tıkanmasına neden olurken, yüksek nem nanofiber çapında bir azalmaya neden olmaktadır.

**Kaynak:** (Golin, A. P. 2014)

## 6. LİTERATÜR ÖZETLERİ

Literatürde, PCL matriksine grafen türevleri ve CQDs katkıları ile oluşturulan polimer kompozit ve nanokompozit çözeltilerinden elektroğirme yöntemiyle elde edilen nanofiberlerin doku iskelelerinde kullanımı ile ilgili çalışmaların özeti aşağıda sunulmuştur.

Karapehlivan vd. (2024), elektroğirme yöntemiyle PCL, grafen oksit (GO) ve kolajen (COL) içeren nanofiberleri kalp doku iskelesi için üretmişlerdir. Taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) görüntüleri, nanofiberlerin homojen ve boncuksuz morfolojilerini göstermiştir. Yüksek miktarda (%3 ve %5) COL eklenmesi, %17 PCL/ %1,5 GO nanofiberin çekme mukavemetini azaltmıştır. Hücre canlılık MTT testi, COL ilavesinin üçüncü gündeki hücre canlılığının %17 PCL/ %1,5 GO nanofiberleriyle karşılaştırıldığında arttığını göstermiştir. Nanofiberlerin alternatif akım (AC) sinyaline tepkisi 40 ila 105 Hz frekansları arasında incelenmiştir. Nanofiberlerin doğru akım (DC) iletkenlik değerlerinin 25 °C'de  $1,10^{-10}$  ile  $6,10^{-10}$   $\text{Sm}^{-1}$  arasında olduğu belirlenmiştir. PCL/GO esaslı nanofiberler arasında %17 PCL/ %1,5 GO/ %5 COL nanofiberi, %17 PCL/ %1,5 GO nanofiberinden daha yüksek DC ve AC iletkenliği göstermiştir.

Loyo vd. (2023), elektroğirme yöntemiyle PCL/GO nanofiberleri ve bu nanofiberlerin jelatin (Gt) ile kaplanmasıyla kemik doku iskelesi üretilmiştir. Bu çalışma ağırlıkça %1 ve %2 GO içeren PCL nanofiber doku iskelelerinin bozunabilirliği ve özellikleri üzerinde Gt'nin etkisini araştırmak için yapılmıştır. Boncuksuz bir yapı ve pürüzlü bir yüzeye sahip, PCL/GO fiberleri elde edilmiştir. PCL/GO doku iskelelerinin kristalizasyon sıcaklıkları, çekirdeklenme etkisi yapan GO katkısından dolayı artmıştır. Elastik modül, saf PCL ile karşılaştırıldığında ağırlıkça %1 ve %2 GO eklenmesi ile sırasıyla %32 ve %63 artmıştır. Ağırlıkça %24,7 değerinde yüksek miktarda Gt kaplaması ile doku iskelelerinin hidrofiliği ve bozunabilirliği artmıştır. Biyoaktivite analizi, hidroksiapatit kristallerinin Gt kaplı iskeleler üzerinde biriktiğini göstermiştir. Tüm sonuçlar, PCL'nin işlevliliğini, özellikle de bozunabilirlik oranını, biyoaktivite ve mezenkimal kök hücrelerin (hGMSC) hücre yapışmasını ve çoğalmasını arttırmada Gt ve GO'nun sinerjik etkisini göstermiştir.

Ishwarchand vd. (2021), indirgenmiş grafen oksit/polikaprolakton (RGO-PCL) nanofiberleri elektroğirme yöntemi ile üretilmiştir. Nanofiberlerin morfolojik, kimyasal ve mikro yapısı çeşitli karakterizasyon teknikleriyle analiz edilmiştir. Ağırlıkça %1 ila 15 aralığında çeşitli RGO içeriğine sahip RGO-PCL nanokompozit nanofiberlerinin SEM

analizi, nanofiber çaplarının 107 nm ile 226 nm aralığında olduğunu göstermiştir. PCL-RGO nanokompozitlerinin mikro gerilme değerleri, RGO'nun PCL matrisinde ağırlıkça %1'den %15'e artmasıyla sırasıyla 0,00243 ile 0,0043 değerleri arasında değişmiştir. Kristal yapı ise RGO ilavesi ile değişmemiştir.

Rastegar vd. (2021), bu çalışmada kalp kası yenilenmesi için tasarlanmış poligliserol sebasat PGS/PCL/CQDs içeren nanokompozit doku iskelesi üretmişlerdir. Elektroğirme yöntemi kullanılarak ağı. 2:1 ve 1:1 oranlarında PGS/PCL katkılı ve ayrıca ağı. %0,5 ve %1 oranlarında CQDs, PGS/PCL nanofiberlerine katılarak PGS/PCL/CQDs doku iskeleleri üretmişlerdir. Doku iskelelerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini (morfoloji, kimyasal bağlar, mekanik özellikler, ıslanabilirlik ve elektriksel iletkenlik) karakterize etmenin yanı sıra sitotoksosite, hücre bağlanması, çoğalması ve bozunma hızı gibi biyolojik özellikler de incelenmiştir. Nanofiberlerde CQDs'lerin varlığının tespiti için TEM ve floresans analizleri yapılmıştır. PGS/PCL ve PGS/PCL/CQDs nanokompozit doku iskelesinin ortalama nanofiber çapları sırasıyla  $862 \pm 167$ 'den  $376.82 \pm 150$  nm olarak belirlenmiştir. CQDs'lerin eklenmesi doku iskelelerinin elektriksel iletkenliğini artırırken, ağırlıkça %1'e kadar CQDs'lerin eklenmesi hücre canlılığında azalmaya sebep olmuştur. PGS/PCL/CQDs doku iskelelerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri açısından ağırlık oranları optimizasyonlarına (2:1:0,5) göre elastik modülü, kopma uzaması ve gerilme mukavemeti sırasıyla  $11 \pm 1$  MPa,  $10 \pm 1$  mm ve  $5 \pm 1$  MPa olduğunu göstermişlerdir.

Gohari vd. (2021), bu çalışmada, elektroğirme yöntemi ile yeşil bir indirgeyici olan L-askorbik asit kullanılarak GO'dan RGO nanopartikülleri sentezlenmiş PCL ve PCL/RGO doku iskeleleri üretilmiştir. RGO'nun yapısı FTIR ile tespit edilmiştir. Elektroğirme yöntemi ile üretilen nanofiber çapının ve yüzey pürüzlülüğünün PCL matrisine RGO eklenmesi ile arttığı tespit edilmiştir. PCL/RGO nanofiberlerin mekanik özelliklerini belirlemek için çekme testi, nanofiberlerin PBS çözeltisiyle ıslatılarak ve ıslatılmadan gerçekleştirilmiştir. Kuru koşullarda elastik modül ve çekme mukavemeti azaldığı, kopma mukavemetinin ise arttığı, ıslak koşullarda ise tüm mekanik özelliklerin azaldığı tespit edilmiştir. Biyoaktivite analizi sonucunda hidroksi apatit birikiminin PCL/RGO doku iskelelerinde in vitro olarak oluşması için zaman gerektiğini, EDS kantitatif verilerinden Ca/P oranlarına göre belirlenmiştir. PCL'nin bozunma hızı RGO ilavesi ile artmıştır. Biyolojik özellikler, MG-63 hücre hatları kullanılarak hücre canlılığı, hücre bağlanması ve alkalın fosfataz aktivitesi üzerine değerlendirmeler yapılmıştır. Saf PCL'ye kıyasla ağı. %1 RGO içeren PCL iskelesinde hücre canlılığı ve alkalın fosfataz aktivitesinde önemli bir fark gözlenmiştir ( $P < 0.05$ ).

Ghorghi vd. (2020), elektroğirme yöntemi ile kemik doku yenilenmesi için kaptopril (CP) ilaveli PCL/CQDs nanofiberlerin mikroyapısı FE-SEM ile hidrofilik/hidrofobiklik oranı ise temas açısı ölçümü ile incelenmiştir. CQDs ve CP katkıları nanofiberlerin fiber çaplarını azaltmıştır ( $1180 \pm 281.5-345 \pm 110$  nm) ve ayrıca doku iskelelerine hidrofilik özellik ( $137^\circ$ ) kazandırmıştır. Doku iskelelerinin sahip olduğu fonksiyonel gruplar FTIR kullanılarak belirlenmiştir. Nanofiberlerin çekme mukavemeti  $6,86 \pm 0,00$  ile  $22,09 \pm 0,06$  MPa aralığında bulunmuştur. CQDs katkısının nanofiberler içerisindeki dağılımı, TEM ve floresans spektrometresi ile incelenmiştir. Doku iskelelerinin hücre canlılığı, bağlanması, çoğalması ve alkalın fosfataz (ALP) aktivitesi in vitro olarak değerlendirilmiştir. Tüm sonuçlar, CQDs ve CP katkılarının hücrelerin çoğalmasında ve ALP aktivitesinde önemli bir artışa yol açtığını göstermiştir. Bu nedenle üretilen PCL/CQDs/CP nanofiberlerin kemik doku yenilemesi için potansiyel bir nanokompozit doku iskelesi olduğu önerilmektedir.

Faraji vd. (2020), çalışmalarında ürettikleri PCL/GO nanofiberlerin karakterizasyonu, antimikrobiyal aktivitesi ve hücre canlılığı üzerine kuersetin (Q) ilavesinin etkileri araştırılmıştır. PCL matrisine Q/GO ilavesi ile üretilen nanofiberler, yara örtüsü ve doku mühendisliği uygulamalarında kullanılmak üzere üretilmişlerdir. Nanofiberlerin morfolojisi, çekme mukavemeti, hidrofilikliği ve in vitro biyolojik performansı gibi özellikleri araştırılmıştır. Nanofiberlerin FE-SEM görüntüleri, pürüzsüz ve boncuksuz nanofiberlerin elektroğirme yöntemiyle başarıyla üretildiğini göstermiştir. NIH/3 T3 fibroblast hücrelerinin doku iskeleleri üzerindeki hücre canlılığı genel ortalamasının %95 olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç, doku iskelelerinin hiçbir toksik etki yaratmayacağı anlamına gelmektedir. FE-SEM görüntüleri, hücrelerin doku iskelelerine bağlandığını ve çoğaldığını göstermiştir. Ayrıca, üretilen tüm doku iskelelerinin kuersetin salınımı karşılaştırıldığında, PCL/GO/Q 0,5 nanofiberi 15 gün sonra yaklaşık %70 kuersetin salınımı göstermiş ve aynı nanofiber örneği bakteri üremesini yaklaşık %50 oranında azaltmıştır.

Heidari vd. (2017), PCL/Jelatin/GO nanofiberlerini sinir doku mühendisliği uygulamalarında kullanılmak üzere elektroğirme yöntemiyle üretilmişlerdir. Üretilen nanofiberlerin istenen mekanik ve elektrik özelliklerine sahip olmaları için elektroğirme parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Ayrıca bu parametrelerin nanofiber çapına etkisi bir optimizasyon çalışması ile belirlenmiştir. PCL/jelatin oranının artmasıyla nanofiberlerin çapının arttığı, grafen konsantrasyonunun artması ile nanofiber çapını azaldığı tespit edilmiştir. PCL/jelatin matrisine ağ. %1,5 grafenin eklenmesiyle nanofiberin çekme mukavemeti ve elastik modülü sırasıyla %117 ve %128 oranlarında önemli ölçüde artmıştır.

Elektrik iletkenlik sonuçları, grafen konsantrasyonuna bağı olarak yaklaşık 11 kat daha yüksek ölçülmüştür. Temas açısı ölçümleri, grafen içeren nanofiberlerin, daha hidrofilik olduğunu doğrulamıştır. Nanofiberlerin hücresele toksisite sonuçları, PC12 sinir hücrelerine neredeyse hiç toksik etki göstermediğini doğrulamıştır. Nanofiberlerin morfolojisi FE-SEM ile incelenmiştir. FTIR ve DSC analizleri, grafen ile PCL/jelatin matrisi arasında oluşan etkileşimleri ortaya çıkarmıştır. XRD analizi, grafen içeren PCL/jelatin nanofiberlerin daha yüksek kristallik sergilediğini göstermiştir. Grafen nano tabakalarının nanofiber içindeki düzgün dağılımı Raman spektroskopisi ile doğrulanmıştır.

Ceretti vd. (2017), farklı miktarlarda grafen nanoplatelet (GNP) ilaveli PCL/GNP nanofiberlerinin karakterizasyon çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Nanofiberlerin morfolojik incelemeleri, optik mikroskop ve FE-SEM ile gerçekleştirilmiştir. Elektroğirme süresi ve biriktirme alanındaki artış grafen miktarına bağı olarak değişmiştir. Elektroğirme çözeltisinin viskozitesi ve iletkenliğinin grafen içeriğiyle artmıştır. GNP miktarı arttıkça nanofiber çapı azalmıştır. Nanofiberlerin mekanik özellikleri ilave edilen GNP miktarına bağı olarak değişmiştir. GNP ilavesi ile artan % uzama (%50) değeri nanofiberlerin daha sünek bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Nanofiberler üzerine yapılan biyolojik analizler ise, GNP içerikli nanofiberlerin belirli bir fenotipteki kök hücrelerin farklılaşmasına rehberlik edebileceğini göstermiştir.

Yapılan literatür taramasında PCL matrisine grafen türevlerinin ve CQDs ilavesiyle üretilen nanofiberlerin morfolojik, mekanik, termal, elektrik ve biyolojik test sonuçları, grafen türevlerinin ve CQDs'nin bir doku iskelesinden istenen özellikleri sağlamada etkili olduğunu göstermiştir. Özellikle GO ile yapılan çalışmaların sayısı fazladır. Bu zamana kadar yapılan literatür taramasında RGO ile yapılan yukarıda özetlenen iki çalışmaya rastlanmıştır. Ishwarchand vd. (2021) ve Gohari vd. (2021)'nin çalışmalarında kullandığı RGO sırasıyla hidrazin hidrat ve C vitamini kullanılarak GO'nun kimyasal indirgeme yoluyla üretilmiştir. Bu tez çalışmasında kullanılan RGO ise kuşburnun metanolle ekstraksiyonundan elde edilmiştir (Mindivan ve Göktaş (2020a)). PCL matrisine CQDs ilavesiyle üretilen nanofiber çalışmaları da oldukça sınırlı sayıda ve çok yenidir. Ayrıca bu çalışmada kullanılan CQDs kuşburnu meyvesinden hidrotermal yöntemle üretilmiştir (Mindivan ve Göktaş (2023)). Bu yüzden bu çalışmada nanofiber eldesi için PCL matrisine ilave edilen ve kuşburnundan üretilen hem RGO hem de CQDs katkıları ile ilgili literatürde herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

Bu çalışmanın amacı, biyobozunur bir polimer olan ve son yıllarda doku iskeleleri çalışmalarında oldukça popüler olan PCL'nin dezavantajlı özelliklerini (hidrofobik yapısı, uzun biyobozunurluk süresi, yalıtkanlığı, antibakteriyel olmaması) iyileştirmek için kuşburnu meyvesinden üretilen RGO ve CQDs katkılarını kullanarak elektroegirme yöntemiyle üretilen nanofiberlerin bir doku iskelesinden beklenen fiziksel, mekanik, termal ve biyolojik özellikleri sağlamasıdır.

## 7. MATERYAL VE METOD

### 7.1. Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada polimer matriks olarak PCL seçilmiştir. Seçilen PCL Acros Organics (Code:178305000, MW ~ 80,000 g/mol) firmasından temin edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan RGO (Mindivan ve Göktaş (2020a)) ve CQDs (Mindivan ve Göktaş (2023)) daha önce yapılan çalışmalardan elde edilmiştir. PCL çözeltileri hazırlamak için çözücü olarak % 99,9 saflıkta Dimetil formamid (DMF, UN 2265) ve Kloroform (CL, UN 1888) Carlo Erba Reagents firmasından temin edilmiştir. Biyobozunurluk testlerinde kullanılan fosfat tamponu (Phosphate Buffered Saline (PBS), pH=7,4(1X), REF:10010-015) gibco ürünlerinden temin edilmiştir. Biyoaktivite testlerinde kullanılan yapay vücut sıvısı (SBF), Biochemazone firmasından temin edilmiştir.

### 7.2. Elektroegirme Çözeltilerinin Hazırlanması

PCL nanofiberlerini üretmek için 4:1 CL ve DMF karışımı içinde ağ. %15 PCL'den oluşan katkısız PCL ve ağ.% 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 5,0 oranlarında RGO ve CQDs ilave edilecek 11 homojen PCL çözeltileri oda sıcaklığında 24 saat karıştırılarak hazırlanmıştır. Daha sonra bu çözeltilere farklı ağ.% değerlerinde RGO ve CQDs ilave edilerek ultrasonik banyoda içerdikleri dolgu maddelerinin ağ.% değerlerine göre örneğin ağ.% 0,5 ilave için 30 dk., ağ.% 1,0 için 60 dk. bekletilmiştir. RGO katı olduğu için tartılarak ağ.% değeri hesaplanmıştır. CQDs ise sıvı olduğu için sıvı kurutma metodu ile konsantrasyon tayini yapılmıştır (Xu vd., 2020: 3). Nanofiber üretimi için hazırlanan polimer çözeltilerinin içerikleri ve nanofiber kodları Tablo 7.1' de verilmiştir.

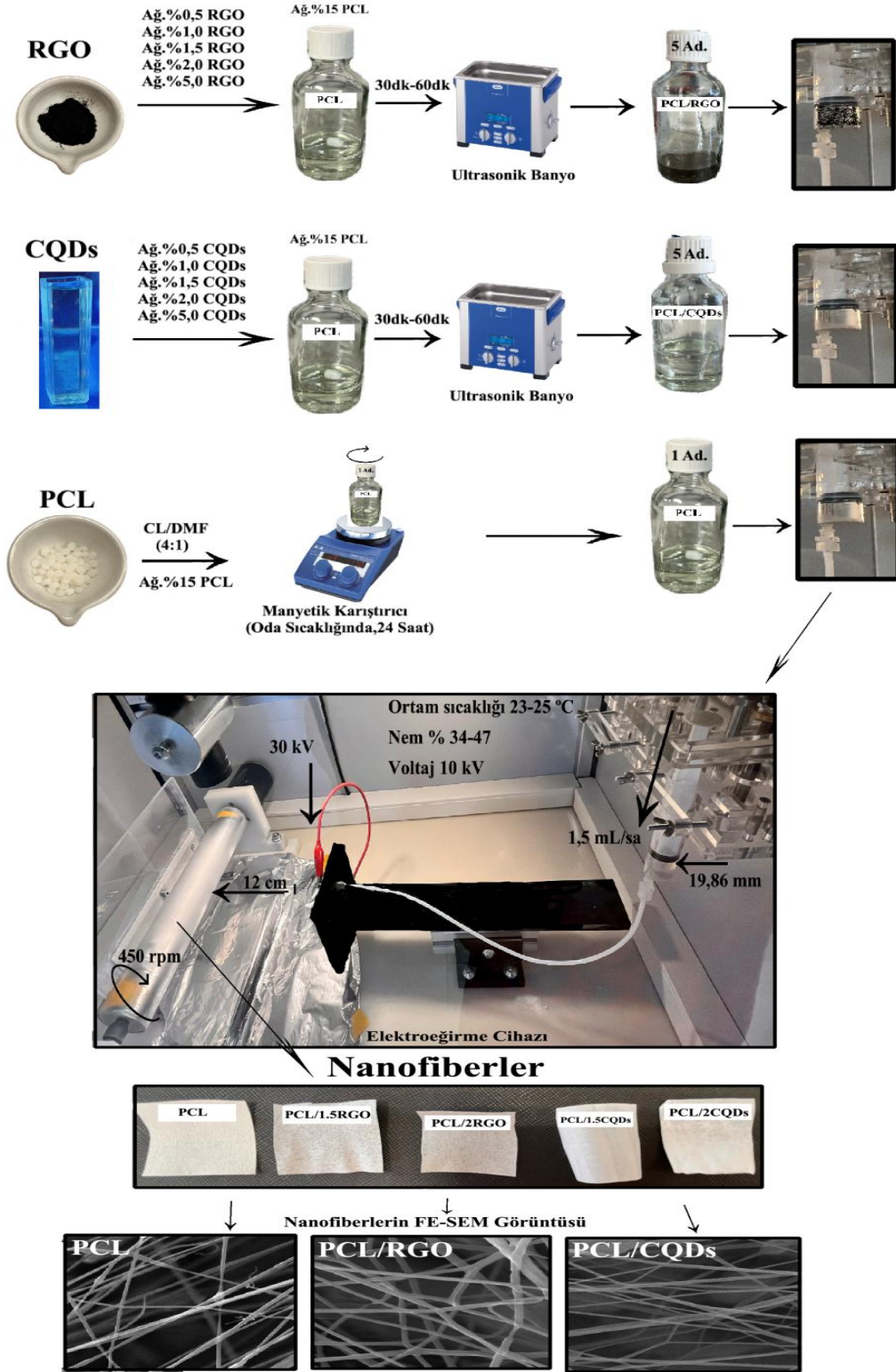
**Tablo 7.1.** Polimer Çözeltilerinin İçerikleri ve Nanofiber Kodları

Nanofiber Kodları	Ağ.%PCL	Ağ.%RGO	Ağ.%CQDs
PCL	15	-	-
PCL/0.5RGO	15	0,5	-
PCL/1RGO	15	1,0	-
PCL/1.5RGO	15	1,5	-
PCL/2RGO	15	2,0	-
PCL/5RGO	15	5,0	-
PCL/0.5CQDs	15	-	0,5
PCL/1CQDs	15	-	1,0
PCL/1.5CQDs	15	-	1,5
PCL/2CQDs	15	-	2,0
PCL/5CQDs	15	-	5,0

### 7.3. Elektroeğirme Yöntemi ile PCL Nanofiberlerin Hazırlanması

Bu çalışmada Fytronix ESP 9000 Electrospin system marka elektroeğirme cihazı kullanılmıştır. Hazırlanan 10 mL'lik polimer çözeltileri iç çapı 19,86 mm'lik plastik şırıngaya doldurulmuş ve metalik iletken şırınga ucu 30 kV DC (doğru akım) voltaj üreten DC yüksek voltaj dönüştürücünün elektrotuna bağlanmıştır. Sisteme laboratuvar koşullarında 10 kV elektriksel potansiyel ve 1,5 mL/sa arasında akış hızı uygulanmıştır. Nanofiberleri hazırlamak için alüminyum folyo ile kaplı toplayıcı ile şırınga ucu arasındaki uzaklık 12 cm, toplayıcı dönüş hızı da 450 rpm olarak ayarlanmıştır. Ortam sıcaklığı 23-25 °C, nem %34-47 arasında tutulmuştur. Elektroeğirme ile nanofiberlerin hazırlanması aşamasında çözeltiler için en uygun elektroeğirme proses parametreleri ön denemeler ile belirlenmiştir.

Şekil 7.1'de PCL polimer çözeltilerinin ve nanofiberlerin hazırlanışını gösteren akış şeması içerisinde uygun proses parametresi seçilen lifin örnek mikroskop görüntüsü ve en uygun parametreler seçilerek elektroeğirme yöntemiyle hazırlanan nanofiber örnekleri verilmiştir.



Şekil 7.1. PCL Polimer Çözeltilerinin ve Nanofiberlerin Hazırlanışını Gösteren Akış Şeması

## 7.4. Elektroğirme Yöntemiyle Üretilen PCL Nanofiberlerin Karakterizasyon Çalışmaları

### 7.4.1. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FTIR)

Tüm üretilen nanofiberler ile dolgu maddeleri arasındaki etkileşimler hakkında bilgi sahibi olmak için 400 ve 4000 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında Spectrum 100, Perkin Elmer model FTIR cihazı kullanılmıştır.

### 7.4.2. X-ışını Difraksiyonu (XRD)

PCL nanofiberlerin farklı dolgu ilaveleriyle değişen kristal yapılarını belirlemek, biyoaktivite testi sonrası hidroksiapatit oluşumunu göstermek için XRD analizi yapılmıştır. Üretilen nanofiberlerin 2θ°'ye denk gelen tabakalar arası mesafe, kristal boyut ve mikro gerilme değerleri de direkt XRD analiz sonuçlarıyla birlikte alınmıştır. Tüm nanofiberlerin XRD analizleri 2θ°= 5-30° açı aralığında ve 2°/dk.'lık tarama hızında yapılmıştır. Cu Kα (λ:1,5404) radyasyonlu PAN analitik, Empryan marka X-ışını difraktometresi kullanılmıştır.

### 7.4.3. Termal Analiz (DSC)

PCL nanofiberlerin termal analizleri Setaram – Labsys Evo marka simultane TGA-DSC analizi yapılmıştır. Azot atmosferinde 25-200 ° C aralığında 10 ° /dk hızda analizler yapılmıştır. Üretilen nanofiberlerin kristallik değerleri Denklem (7.1)'e göre hesaplanmıştır.

$$X_C = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0(1-w_{\text{fibre}})} \cdot 100 \quad (7.1)$$

Yukarıdaki denklemde X<sub>c</sub>: kristallik derecesi, ΔH<sub>m</sub> : örneğin deneysel erime entalpisini (J/g), ΔH<sub>m</sub><sup>0</sup> : %100 kristal PCL için erime entalpisini 139,5 J/g olarak alınmıştır (Hashemi vd., 2023: 2717; Loya vd., 2023: 5).

### 7.4.4. Taramalı Elektron Mikroskopu (FE-SEM)

Üretilen nanofiberleri görüntülemek, nanofiber çaplarını belirlemek ve biyoaktivite testi sonrası nanofiberler üzerinde oluşan hidroksiapatit kristallerini gözlemlemek için FE-SEM analizi yapılmıştır. FE-SEM ile birlikte Enerji Dağılım Spektrometre (EDS) analizi, biyoaktivite testi sonrası hidroksiapatit oluşumunu kanıtlayan Ca/P oranını belirlemek için yapılmıştır. Örnekler numune tutucuya uygun boyutlara getirilip, altın/paladyum karışımı ile kaplandıktan sonra Supra 40VP, Zeiss cihazı ile incelenmiştir.

#### 7.4.5. İletkenlik Ölçümleri

Oda sıcaklığında standart dört problu Fytronix 9200 source meter marka elektrik iletkenliği ölçme cihazıyla nanofiberlerin herbiri için beşer kez dirençleri ölçülüp, iletkenlikleri hesaplanmıştır.

#### 7.4.6. Nanoindentasyon Testleri

Üretilen PCL nanofiberlerin nanoindentasyon testleri KLA+ Instruments iNano cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Maksimum batma derinliği 500 nm olarak seçilmiştir. Nanosertlik ölçümleri sabit gerinim hızında ( $0,05 \text{ s}^{-1}$ ) gerçekleştirildi. Nano indenter ucu maksimum nüfuz derinliğine yaklaştığında, malzemedeki kaymayı dengelemek için yük 10 saniye boyunca sabit tutulmaktadır. Daha sonra aynı gerinim oranında numuneden çekilmektedir. Numune üzerindeki yük maksimumun %10'una ulaştığında 100 saniye boyunca sabit tutulmaktadır.

#### 7.4.7. Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

Dinamik mekanik analiz PCL nanofiberlerin mekanik özelliklerini belirlemek için kullanılmıştır. 10 mm uzunluğunda, 8 mm genişliğinde hazırlanmış örneklerin DMA analizleri, -90 ile 40°C arasında, 1 Hz sabit frekansta, 1,5 °C/dakika ısıtma hızıyla ve 0,05 N ön yük kullanılarak 0,1 N/mm yükleme hızında gerçekleştirilmiştir.

#### 7.4.8. Biyobozunurluk Analizleri

Nanofiberler bozunma deneyleri için 10x40 mm boyutunda dikdörtgen şeklinde kesilmiştir. Kesilen nanofiber örnekleri tartılmıştır. İlk ağırlıkları kaydedilmiştir. 10 mL'lik PBS çözeltisi içerisinde, 37°C'de, 100 rpm çalkalama hızında bir su banyolu çalkalayıcıda 56 gün boyunca bekletilmiştir. Nanofiberler 3.; 7.; 14.; 21.; 28.; 42.; 49. ve 56. günlerde ağırlık kayıplarının belirlenmesi için PBS çözeltisi içerisinde çıkarılıp, saf suyla yıkanıp, kurutulup tartılmıştır. Nanofiberlerin ağırlık kayıpları Denklem (7.2)'ye göre hesaplanmıştır. İlk ağırlık ( $W_0$ ) ve tamamen kurutulduktan sonra aynı örneğin ağırlığı ( $W_d$ ) olarak alınmıştır (Dias vd., 2022: 3).

$$\text{Ağırlık Kaybı}(\%) = \frac{W_0 - W_d}{W_0} \cdot 100 \quad (7.2)$$

#### **7.4.9. Temas Açısı Ölçümleri**

Nanofiberlerin temas açıları Fytronix 9000 Contact Angle Analyzer cihazıyla ölçülmüştür.

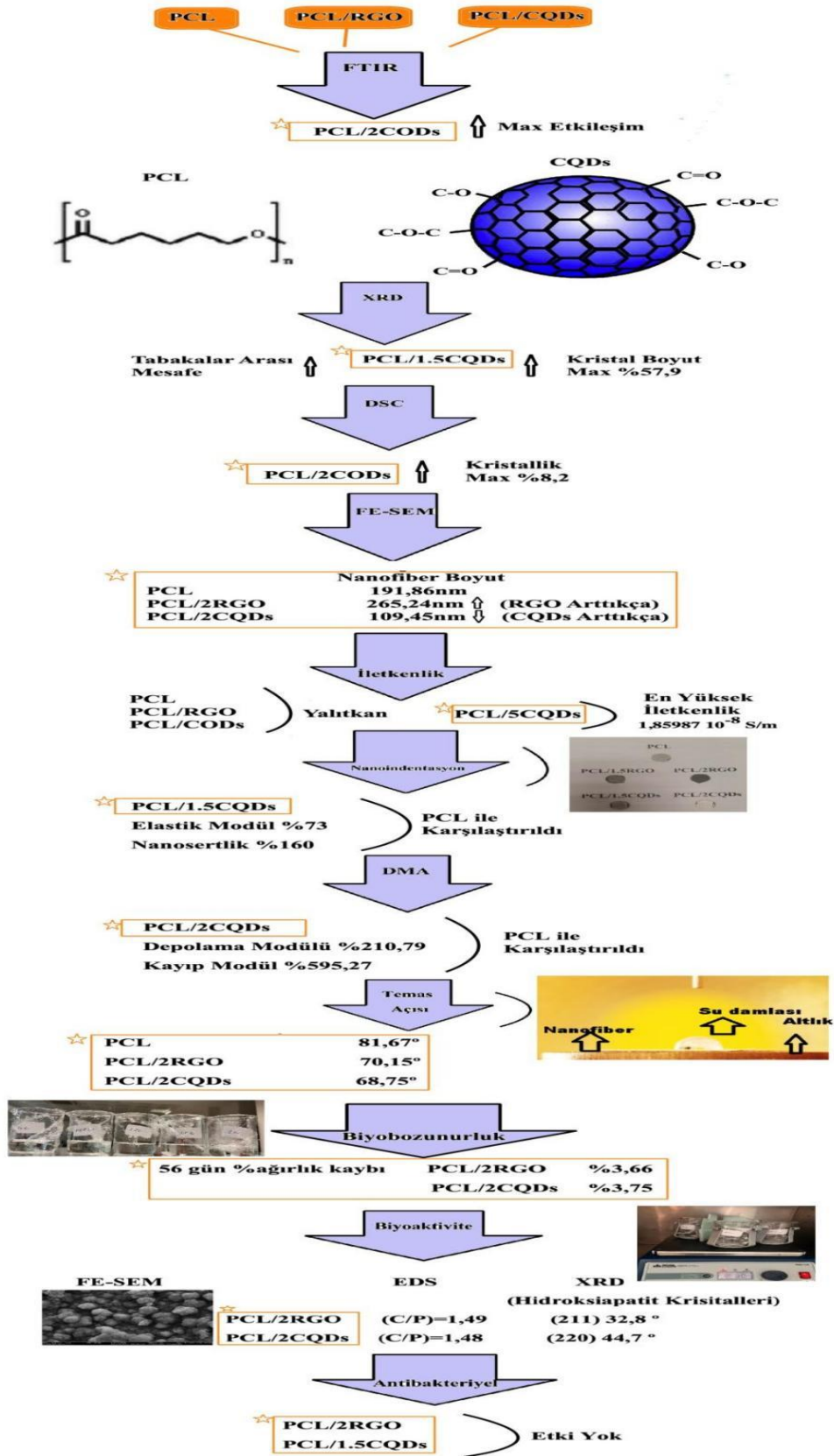
#### **7.4.10. Biyoaktivite Analizleri**

Üretilen biyomalzemelerin Ca ve P gibi mineralleri kullanıldıkları ortama salarak, doğal biomineralizasyon sağlayarak doku ve biyomalzeme ara yüzeyini güçlendirmektedir. Bu yüzden nanofiberlerin hidroksiapatit oluşturma potansiyelleri, 1 x 1 cm<sup>2</sup> kare numunelerin 10 mL SBF çözeltisine daldırılmasıyla elde edilmiştir (Kokubo ve Takadama 2006: 2913). SBF çözeltisine daldırılan nanofiber örnekleri 37 °C'de, 1. ve 7. günler sonunda SBF'den çıkarılıp kurutulmuştur. 1. ve 7. günler sonunda nanofiberlerin yüzeyinde hidroksiapatit kristallerinin birikimi XRD ve FE-SEM/EDS analizleriyle tespit edilmiştir. 7 günün hidroksiapatit kristallerinin oluşumu için yeterli olduğu daha önce yapılan çalışmalarla belirlendiği için bu çalışmada biyoaktivite analizi 7 gün ile sınırlandırılmıştır (Yu vd., 2009: 752).

#### **7.4.11. Disk Difüzyon Analiz Yöntemi ile Antibakteriyel Aktivite Testi**

Üretilen PCL nanofiberlerin antibakteriyel testleri bir gram negatif bakteri (*Escherichia coli* Kod: ATCC 25922) ve bir gram pozitif bakteri (*Staphylococcus aureus* Kod: ATCC 25923) kullanılarak disk difüzyon analiz yöntemiyle Ege Üniversitesi MATAL tarafından yapılmıştır. Mueller Hinton Agar ortamına çizgi ekimi yapıldıktan sonra 16-24 saat 37 °C'de inkübasyona bırakılmıştır. 0,5 McFarland standardına ayarlanmıştır (0,5 McFarland: 1-2.10<sup>8</sup> bakteriye karşılık gelmektedir). Petri kaplarına steril eküvyon çubukla tüm yüzeyi kaplayacak şekilde her bakteri için farklı petri kaplarına bakteri yayılmıştır. Nanofiberler çift yönlü UV ışık altında 1 saat steril edildikten sonra petri kabına yerleştirilip 37 °C'de 16 - 24 saat inkübe edilmiştir. İnkübasyon ardından numunenin oluşturduğu zonlar gözlenmiştir. Pozitif kontrol olarak kullanılan antibiyotiğinin zon oluşturması ile yöntem doğrulanmıştır (Ofloksasin antibiyotiği (OXOID) 5µg disk).

Üretilen nanofiberleri üzerine yapılan tüm karakterizasyon işlemleri Şekil 7.2'de gösterilmiştir.



Şekil 7.2. Karakterizasyon Yöntemleri

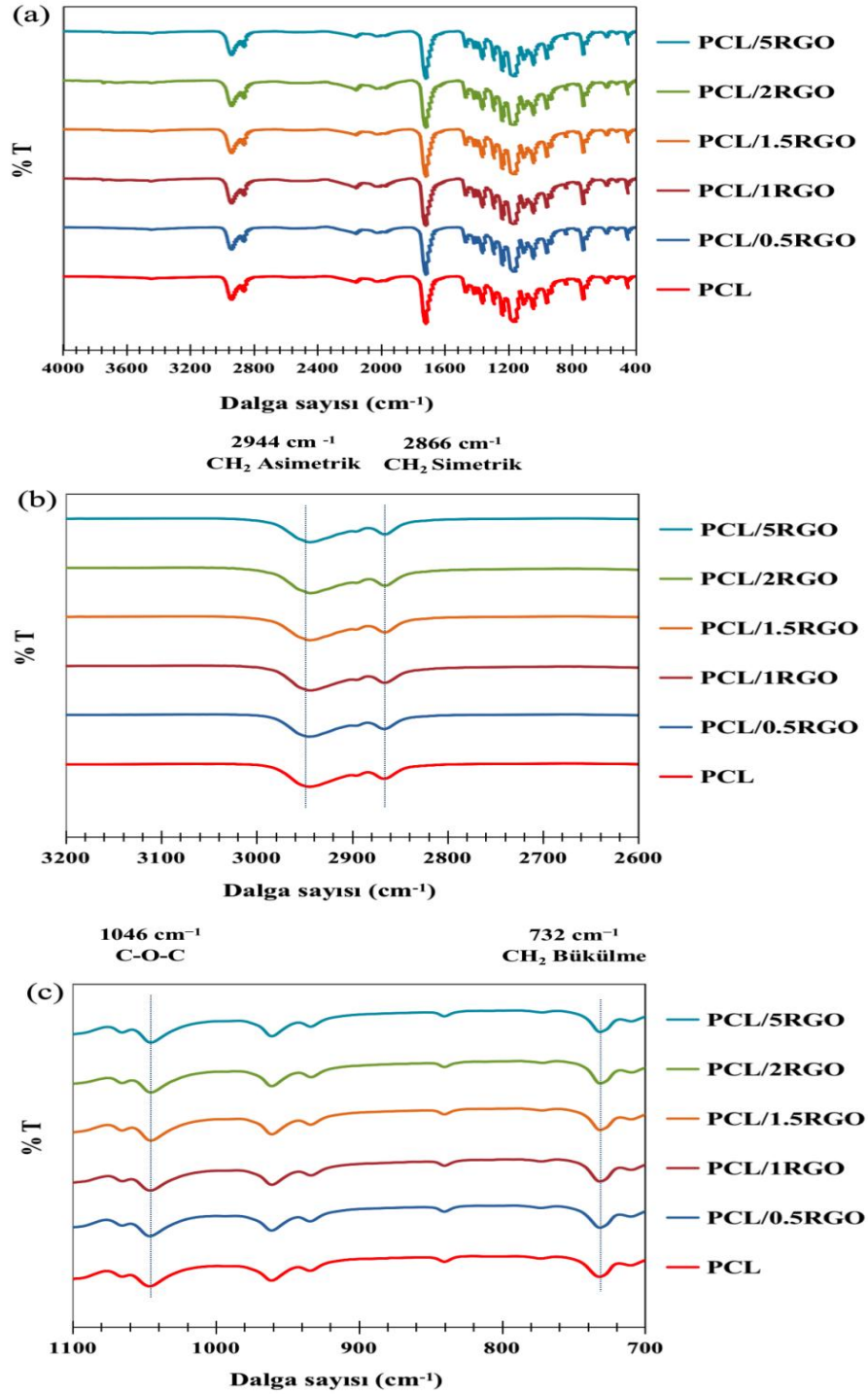
## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 8.1. PCL Nanofiberlerin FTIR Analiz Sonuçları

Tablo 8.1’de polikaprolakton (PCL) ve PCL/(indirgenmiş grafen oksit (RGO) nanofiberlerin FTIR analizinden elde edilen temel fonksiyonel gruplara ait dalga sayısı değerlerini, Şekil 8.1(a-c) PCL ve PCL/RGO nanofiberlerin FTIR spektrumlarını göstermektedir. Tablo 8.1 ve Şekil 8.1(a)’da görüldüğü gibi katkısız PCL’ye ait titreşim bantları PCL’nin yapısında bulunan fonksiyonel grupları içermektedir. Literatürde PCL için rapor edilen dalga sayısı değerleriyle Tablo 8.1’de verilen değerlerin uyumlu olduğu belirlenmiştir (Singh vd., 2022: 927,928; Ishwarchand vd., 2021: 8444; Barros vd., 2020: 3,4; Elzein vd., 2004: 382,384). Tablo 8.1’de koyu renkle vurgulanmış, Şekil 8.1(b-c)’de dar aralıklı dalga sayısı değerlerinde gösterilmiş PCL/RGO nanofiberlerin FTIR analiz sonuçları ile katkısız PCL nanofiberinin dalga sayısı değerleri karşılaştırıldığında; 2944,66  $\text{cm}^{-1}$  ve 2866,36  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarında sırasıyla  $-\text{CH}_2$  grubunun asimetric ve simetric gerilme titreşimi, 1046,34  $\text{cm}^{-1}$ ’de C-O-C epoksi, 732,13  $\text{cm}^{-1}$ ’de  $\text{CH}_2$  bükülme ve 710,23  $\text{cm}^{-1}$ ’de ise C-C sallanma titreşimlerine ait bantlarda daha düşük dalga sayısı değerlerine kaymalar tespit edilmiştir. Bu kaymalar literatürde RGO’nun PCL matriksine girişine ve matriks-dolgu etkileşimlerine atfedilmektedir (Ishwarchand vd., 2021: 8444). Ayrıca 1720  $\text{cm}^{-1}$ ’de karbonil grubuna ait C=O gerilme titreşimi ve 710,23  $\text{cm}^{-1}$  C-C sallanma titreşim bantları RGO içeren nanofiberler de PCL’nin varlığına atfedilmektedir (Ishwarchand vd., 2021: 8445,8446). PCL/RGO nanofiberlerin Şekil 8.1(a)’da gösterilen FTIR spektrumunda 3444,89  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı değerinde -OH (hidroksil), 1470,95  $\text{cm}^{-1}$ ’de C-H bükülme, 1365,16  $\text{cm}^{-1}$ ’de C-H makaslama, 1293,64  $\text{cm}^{-1}$ ’de C-C gerilme, 1238,80  $\text{cm}^{-1}$ ’de C-O-C asimetric gerilme ve 1164,09  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı değerlerinde ise C-O-C simetric gerilme titreşimlerine ait bantlar da tespit edilmiştir. FTIR spektrumunda gözlenen fonksiyonel grup bantları literatürde çeşitli grafen türevlerinin (grafen oksit (GO), RGO) PCL matriksine ilavesi ile gerçekleştirilen diğer nanofiber çalışmalarında da rapor edilmiştir (Gohari vd., 2021: 5; Faraji vd., 2020: 3,4; Rostami vd., 2020: 4,6; Marrella vd., 2018: 1048; Wan vd., 2011: 4).

**Tablo 8.1.** PCL ve PCL/RGO Nanofiberlerine ait FTIR Analizinden Elde Edilen Temel Fonksiyonel Gruplara ait Dalga Sayısı Değerleri

<b>Fonksiyonel Gruplar</b>	<b>PCL</b>	<b>PCL/ 0.5RGO</b>	<b>PCL/ 1RGO</b>	<b>PCL/ 1.5RGO</b>	<b>PCL/ 2RGO</b>	<b>PCL/ 5RGO</b>
<b>C-C</b> Sallanma	710,23	710,08	709,09	710,09	709,47	709,09
<b>CH<sub>2</sub></b> Bükülme	732,13	731,78	731,66	731,76	731,5	731,64
<b>C-O-C</b> Epoksi Gerilme	1046,34	1046,21	1045,83	1045,58	1045,37	1045,39
<b>C-O-C</b> Simetrik Gerilme	1164,09	1164,68	1167,17	1164,34	1167,54	1163,64
<b>C-O-C</b> Asimetrik Gerilme	1238,80	1238,72	1239,32	1238,86	1239,70	1239,19
<b>C-C</b> Gerilme	1293,64	1293,61	1293,64	1293,56	-	1293,61
<b>C-H</b> Makaslama	1365,16	1365,27	1365,43	1365,34	1365,74	1365,59
<b>C-H</b> Bükülme	1470,95	1470,90	1471,02	1470,89	1470,93	1470,87
<b>C=O</b> Gerilme	1720,00	1720,00	1720,00	1720,00	1720,00	1720,00
<b>CH<sub>2</sub></b> Simetrik Gerilme	2866,36	2866,43	2865,91	2865,91	2865,52	2865,53
<b>CH<sub>2</sub></b> Asimetrik Gerilme	2944,66	2945,33	2944,06	2944,8	2943,8	2944,32
<b>O-H</b> Gerilme	3444,89	3442,97	3444,39	3442,49	3749,47 3444,72	3442,03

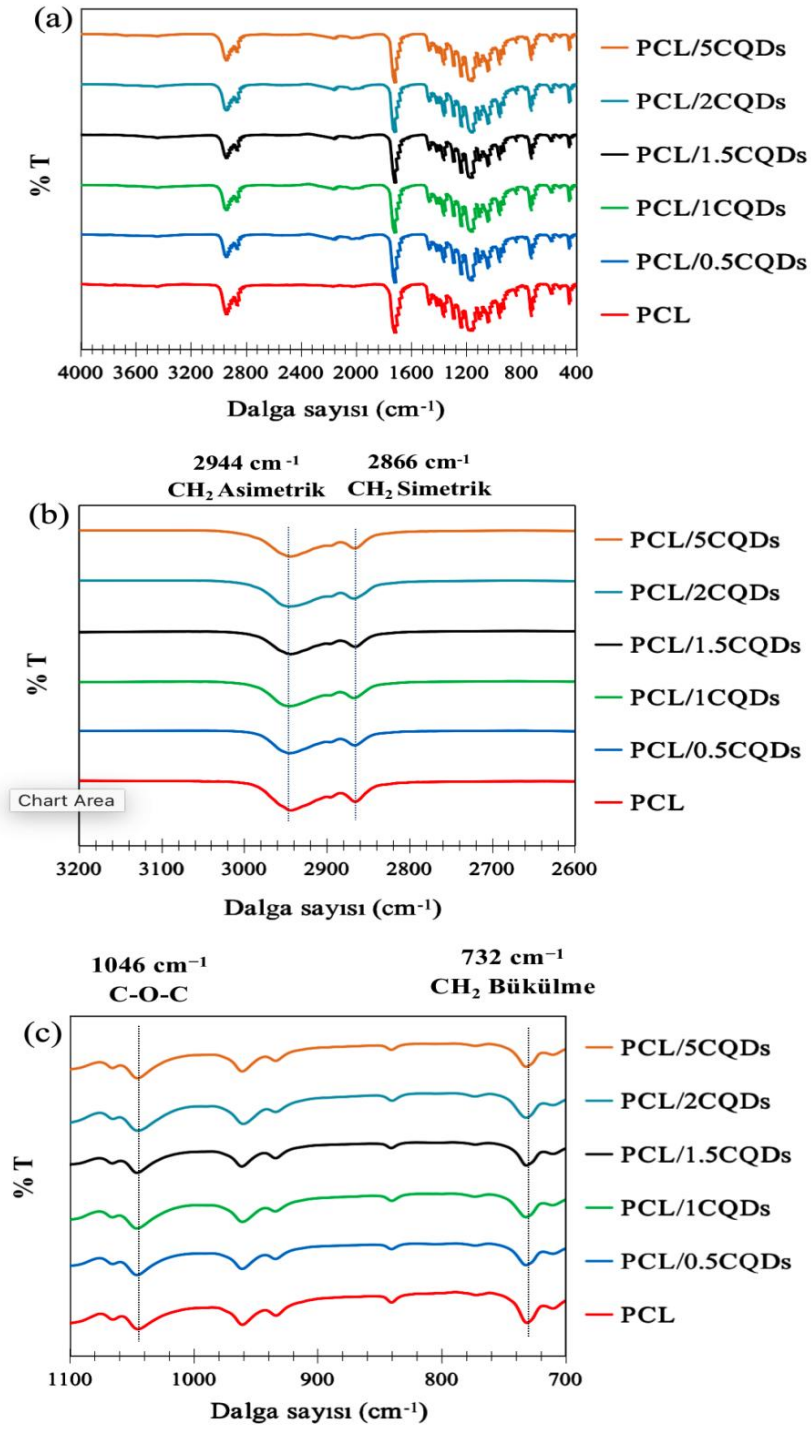


**Şekil 8.1.** (a) PCL ve PCL/RGO Nanofiberlerin Tüm Titreşim Piklerine Denk Gelen FTIR spektrumu, (b) PCL ve PCL/RGO Nanofiberlerin CH<sub>2</sub> Asimetrik ve Simetrik Titreşim Piklerine Denk Gelen FTIR Spektrumu ve (c) PCL ve PCL/RGO Nanofiberlerin C-O-C Epoksi ve CH<sub>2</sub> Bükülme Titreşim Piklerine Denk Gelen FTIR Spektrumu

Tablo 8.2 PCL ve PCL/CQDs nanofiberlerinin FTIR analizinden elde edilen temel fonksiyonel gruplarına ait dalga sayısı değerleri, Şekil 8.2(a) katkısız PCL ve PCL/CQDs nanofiberlerin FTIR spektrumunu göstermektedir. PCL/RGO fiberlerin FTIR analiz bölümünde katkısız PCL nanofiberine ait FTIR analizi açıklandığı için bu bölümde tekrar bahsedilmemiştir. Tablo 8.2’de koyu renkle işaretlenmiş şekilde ve Şekil 8.2(c)’de de görülen  $732,13 \text{ cm}^{-1}$  değerinde  $\text{CH}_2$  bükülme titreşimi tüm nanofiberlerde hem bant şiddetinde azalma hem de daha küçük dalga sayısına doğru kaymalar gözlenmiştir. Pebdeni vd. (2022)’nin o-fenilendiaminden ürettikleri CQDs esaslı, PCL/CQDs nanofiberlerin FTIR analizinde fonksiyonel grup bantlarının şiddetlerindeki azalmayı PCL-CQDs arasında gerçekleşen etkileşimlere atfetmişlerdir. Bu çalışmada üretilen tüm nanofiberlerde PCL ile CQDs arasında gerçekleşen etkileşim,  $\text{CH}_2$  bantlarında gözlemlenen hem şiddet azalmaları hem de daha düşük dalga sayısına kaymalar ile ortaya çıkmıştır.  $1046,34 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenen C-O-C epoksi grubuna ait bantların tüm nanofiberlerde daha düşük dalga sayısına kaydığı Tablo 8.2’de koyu renkle işaretlenmiş şekilde ve Şekil 8.2(b)’de dar aralıklı dalga sayısında çizilen FTIR spektrumunda görülmektedir. RGO ile üretilen PCL/RGO nanofiberlerin Tablo 8.1 ve Şekil 8.1(b-c)’de gösterilen  $1046,34 \text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenen C-O-C epoksi ve  $732,13 \text{ cm}^{-1}$ ’de  $\text{CH}_2$  bükülme gruplarına ait bantlarda da dalga sayısı değerlerinde de azalmalar tespit edilmişti. Bu sonuç hem RGO dolgusunun hem de CQDs dolgusunun PCL’nin  $\text{CH}_2$  ve C-O-C gruplarıyla etkileşiminin daha fazla olduğunu göstermektedir. Ayrıca Tablo 8.2’de PCL/2CQDs nanofiberin  $1160 \text{ cm}^{-1}$ ’de C-O-C simetrik gerilme,  $1292,92 \text{ cm}^{-1}$ ’de C-C gerilme,  $1363,81 \text{ cm}^{-1}$ ’de C-H makaslama ve  $3443,21 \text{ cm}^{-1}$ ’de C-H gerilme titreşimlerine ait bantlarda PCL ve diğer nanofiberlerin aynı fonksiyonel gruplara ait dalga sayısı değerleriyle karşılaştırıldığında daha düşük dalga sayılarına kaydığı belirlenmiştir. Bu sonuç özellikle ağ. % 2,0 CQDs ilavesinin diğer ilave miktarlarına göre PCL ile daha fazla etkileşim sağladığını göstermektedir. Şekil 8.1(a) ve Şekil 8.2(a)’da sırasıyla RGO ve CQDs katkılı PCL nanofiberlerin FTIR spektrumlarında açıkça belirgin olmayan değişimler nanofiberlerin içerdiği PCL, RGO ve CQDs bantlarının üst üste binmelerine atfedilmiştir (Rastegar vd., 2021: 7,8; Ghorghi vd., 2020: 5,6).

**Tablo 8.2.** PCL ve PCL/CQDs Nanofiberlerine ait FTIR Analizinden Elde Edilen Temel Fonksiyonel Gruplara ait Dalga Sayısı Değerleri

Fonksiyonel Gruplar	PCL	PCL/0.5 CQDs	PCL/1 CQDs	PCL/1.5 CQDs	PCL/2 CQDs	PCL/5 CQDs
<b>C-C</b> Sallanma	710,23	710,20	710,43	710,19	710,25	710,25
<b>CH<sub>2</sub></b> Bükülme	732,13	731,85	731,88	731,57	731,75	731,83
<b>C-O-C</b> Epoksi Gerilme	1046,34	1045,79	1045,84	1045,77	1044,98	1045,45
<b>C-O-C</b> Simetrik Gerilme	1164,09	1164,12	1163,36	1166,63	1160	1164,13
<b>C-O-C</b> Asimetrik Gerilme	1238,80	1238,70	1237,97	1239,39	-	1238,89
<b>C-C</b> Gerilme	1293,64	1293,54	1293,32	1293,77	1292,92	1293,54
<b>C-H</b> Makaslama	1365,16	1365,17	1364,80	1365,72	1363,81	1365,36
<b>C-H</b> Bükülme	1470,95	1470,95	1470,98	1470,84	1471,32	1470,95
<b>C=O</b> Gerilme	1720,00	1720,00	1720,00	1720,00	1722,49	1720,00
<b>CH<sub>2</sub></b> Simetrik Gerilme	2866,36	2866,05	2866,99	2865,50	2867,31	2866,07
<b>CH<sub>2</sub></b> Asimetrik Gerilme	2944,66	2944,70	2944,55	2944,23	2944,84	2944,33
<b>O-H</b> Gerilme	3444,89	3442,01	3441,39	3442,11	3443,21	3442,17



**Şekil 8.2.** (a) PCL ve PCL/CQDs Nanofiberlerin Tüm Titreşim Piklerine Denk Gelen FTIR Spektrumu, (b) PCL ve PCL/CQDs Nanofiberlerin CH<sub>2</sub> Asimetrik ve Simetrik Titreşim Piklerine Denk Gelen FTIR Spektrumu ve (c) PCL ve PCL/CQDs Nanofiberlerin C-O-C Epoksi ve CH<sub>2</sub> Bükülme Titreşim Piklerine Denk Gelen FTIR Spektrumu

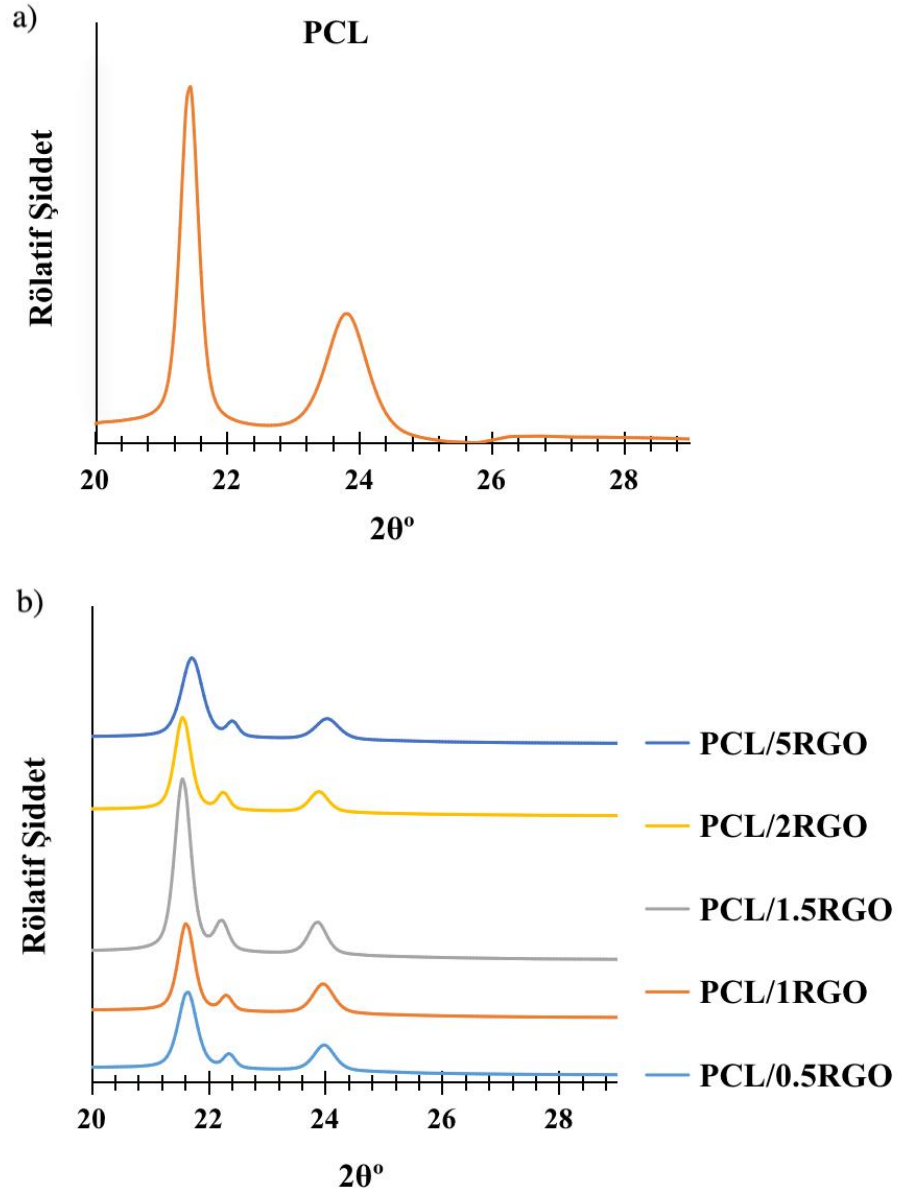
## 8.2. PCL Nanofiberlerin XRD Analiz Sonuçları

PCL ve PCL/RGO nanofiberlerin XRD analizinden elde edilen sonuçlar Tablo 8.3'te, XRD difraktogramları ise Şekil 8.3 (a-b)'te verilmiştir. PCL'nin yarı kristal yapısını yansıtan  $2\theta = 21,4^\circ$  ve  $23,8^\circ$ 'de (110) ve (200) düzlemlerine ait piklerin varlığı Tablo 8.3 ve Şekil 8.3(a)'ten görülmektedir. Bu iki karakteristik pikin PCL'nin ortorombik yapısına ait olduğu daha önce yapılan çalışmalarda da gösterilmiştir (El Fawal vd., 2021: 6; Bagheri ve Mahmodzade 2020: 1574). Değişen ağırlık % RGO ilaveleriyle elde edilen PCL nanofiberlerin XRD difraktogramında görülen PCL'nin kristal yapısını yansıtan (110) ve (200) düzlemlerine ait piklerin şiddetlerinde artış-azalışlar ve  $2\theta$  değerlerinde kaymalar Şekil 8.3(b)'te gözlenmektedir. PCL/1.5RGO nanofiberinin (110) düzlemine ait pik şiddetinde diğer grafen içeren nanofiberlere nazaran şiddet artışı Şekil 8.3(b)'den açıkça görülmektedir. Literatürde PCL matriksine grafen türevlerinin eklenmesiyle elde edilen nanofiber çalışmalarında pik şiddetinin artışı yapının kristalliliği ile birçok defa doğru orantılı olarak ilişkilendirilmiştir (Kheiri vd., 2021: 12). Fakhrali vd. (2021), PCL matriksine grafen ilavesiyle ürettikleri nanofiberlerin XRD analizinde (110) düzlemine ait pik şiddetinde gözlemledikleri azalmayı yapının kristalliliğindeki azalmaya atfetmişlerdir. Tablo 8.3'ten PCL nanofiberi ile tüm RGO içeren nanofiberlerin  $2\theta$  değerleri karşılaştırıldığında daha büyük derecelere kaymalar gözlenmektedir. Hem şiddet artışında hem de  $2\theta$  değerlerinde gözlenen kaymalar RGO katkısının PCL'nin kristalliliğini etkilediğini göstermektedir. Güngördü Er vd. (2022), grafen türevlerinden ürettikleri PCL nanofiberlerin XRD analizi sonucunda ortaya çıkan piklerde dikkate değer bir kaymalar gözlemlemedikleri için ürettikleri nanofiberlerin kristallik derecelerinin benzer olduğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca bu çalışmada Tablo 8.3'de her bir dereceye denk gelen kristal boyut değerlerine bakıldığında da, katkısız PCL'ye nazaran koyu renkte gösterilen  $2\theta = 21,4^\circ$  pik için ağırlık % 1,0; 1,5 ve 2,0 RGO katkılı nanofiberlerde, koyu renkte gösterilen  $2\theta = 23,8^\circ$  pik için tüm ağırlık % RGO katkılı nanofiberlerde artış tespit edilmiştir. Katkısız PCL'ye nazaran özellikle ağırlık % 1,5 ve 2,0 RGO içeriğinde %50,6 oranında kristal boyut değerinde artış sağlanmıştır. Literatürde RGO'nun XRD difraktogramında amorf yapısını yansıtan (002) düzlemine ait  $2\theta = 24^\circ$  civarındaki geniş bir difraksiyon piki göstermektedir (Singh vd., 2022: 927). Bu çalışmada PCL matriksine ilave edilen RGO'nun amorf yapısını yansıtan geniş difraksiyon piki Şekil 8.3(b)'te tüm nanofiberlerin XRD difraktogramında tespit edilememiştir. Bu sonuç grafenin PCL matriksinde homojen dağılımına atfedilmektedir (Fakhrali vd., 2021: 6). Heidari vd. (2017)'nin rapor ettikleri PCL/Jelatin/Grafen nanofiberler üretimi ve karakterizasyonu çalışmalarında, grafenin

karakteristik pikini nanofiberlerin XRD difraktogramlarında gözlenmemiştir. Bu sonucu grafenin polimer matrikste homojen dağılımıyla birlikte grafen-polimer matriks arasındaki etkileşimin varlığına atfetmişlerdir. Tabakalar arası mesafe değerlerinde dikkate değer bir değişim gözlenmezken, mikro gerilme değerlerinde ise kristal boyuttaki artışla beklenildiği gibi azalmalar gözlenmiştir.

**Tablo 8.3.** PCL ve PCL/RGO nanofiberlerin XRD analizinden elde edilen  $2\theta$ , tabakalar arası mesafe ( $A^\circ$ ), kristal boyut ( $A^\circ$ ) ve mikro gerilme (%) değerleri.

Nanofiberler	$2\theta^\circ$	Tabakalar arası mesafe( $A^\circ$ )	Kristal boyut ( $A^\circ$ )	Mikro gerilme (%)
PCL/0.5RGO	21,677	4,09983	253,7201	0,807943
	24,0168	3,70545	222,0705	0,834296
PCL/1RGO	21,6031	4,11369	297,7017	0,690908
	23,9447	3,71643	222,0414	0,836878
PCL/1.5RGO	21,5974	4,11476	297,699	0,691094
	23,9008	3,72316	254,6873	0,730928
PCL/2RGO	21,5455	4,12456	297,6744	0,692797
	23,8718	3,72762	254,674	0,731841
PCL/5RGO	21,7013	4,09529	221,1837	0,925766
	24,0131	3,70601	196,8951	0,941114
PCL	21,414	4,14958	297,6124	0,697145
	23,7906	3,74016	125,8231	1,486279



**Şekil 8.3. (a) PCL ve (b) PCL/RGO Nanofiberlerin XRD Difraktogramları**

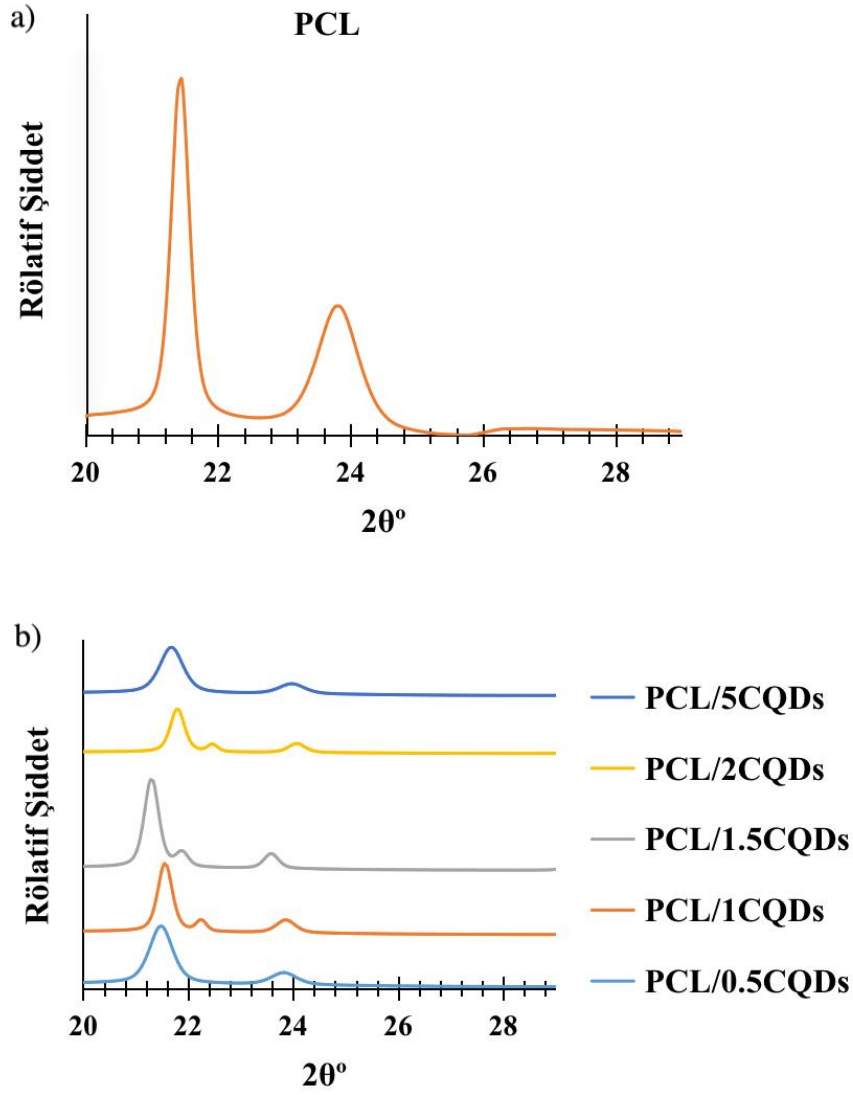
PCL ve PCL/CQDs nanofiberlerin XRD analizinden elde edilen sonuçlar Tablo 8.4’de, XRD difraktogramı ise Şekil 8.4(a-b)’de verilmiştir. Şekil 8.4(a)’da katkısız PCL’ye ait XRD difraktogramı PCL/RGO nanofiberlerinin XRD analizi bölümünde açıklanmıştır. Şekil 8.4(b) CQDs katkılı nanofiberlerin XRD difraktogramı incelendiğinde, pik şiddetlerinde ve derecelerinde gözlenen değişimler yapının kristallüğünde değişimler olduğunu göstermektedir. Tablo 8.4 incelendiğinde katkısız PCL’nin  $2\theta^\circ = 21,4^\circ$  de (110) düzlemine ait kristal pikine ait tabakalar arası mesafe değerinin ağırlık %1,5 CQDs içeriğinde arttığı görülmektedir. Tablo 8.3’de

mikro boyutta PCL matriksine ilave edilen RGO'nun tüm miktarlarında tabakalar arası mesafe değişmezken, nano boyutta PCL matriksine ilave edilen yalnızca ağ. %1,5 oranında CQDs katkısının tabakalar arası mesafeyi artırdığı yani PCL'nin kristal yapısı içerisine dahil olduğu anlaşılmaktadır. Sonuç olarak ağ.%1,5 CQDs içeriği PCL'nin kristal yapısı üzerinde en etkili katkı miktarı olmuştur (Rajaura vd., 2016: 9458). Tablo 8.3'den görüldüğü gibi (110) düzlemine ait pikin kristal boyut değeri katkısız PCL ile karşılaştırıldığında ağ.%1,0 CQDs ilavesinde artmaya başlayıp maksimum değerine ağ.%2,0 CQDs içeriğinde sahip olmuştur. Ağ. %5,0 CQDs içeriğinde ise düşmüştür.  $2\theta=23,8^\circ$ 'de (200) düzlemine ait pikin kristal boyut değeri ağ. %0,5 CQDs içeriğiyle artmaya başlamış, maksimum değerine ağ.%1,5 CQDs içeriğinde %57,9 oranında bir artışla sahip olmuştur. Şekil 8.3(b)'ten görüldüğü gibi tüm nanofiberler içerisinde PCL/1.5CQDs nanofiberinin her iki düzlemde de en yüksek pik şiddetine sahip olması kristal boyutta gözlenen artışı desteklemektedir (Mohseni vd., 2022: 823). Mikro gerilme değerleri de kristal boyuttaki artışla beklenildiği gibi azalmıştır.

Üretilen PCL nanofiberlerin XRD ve FTIR analizleri sonucunda nanofiberler içerisinde kristal yapı, kristal boyut ve polimer-dolgu etkileşimleri dikkate alındığında ağ.% 1,5 ve 2,0 RGO ve CQDs içeren nanofiber örnekleri seçilerek diğer analizler yapılmıştır.

**Tablo 8.4.** PCL ve PCL/CODs Nanofiberlerin XRD Analizinden Elde Edilen  $2\theta^\circ$ , Tabakalar Arası Mesafe ( $A^\circ$ ), Kristal boyut ( $A^\circ$ ) ve Mikro Gerilme (%) Değerleri.

Nanofiberler	$2\theta^\circ$	Tabakalar arası mesafe ( $\text{Å}$ )	Kristal boyut ( $\text{Å}$ )	Mikro gerilme (%)
PCL/0.5CQDs	21,4651	4,13983	176,1072	1,175371
	23,8028	3,73828	160,5297	1,164356
PCL/1CQDs	21,5421	4,12519	297,6728	0,692906
	23,8399	3,73255	221,9992	0,840666
PCL/1.5CQDs	21,2849	4,17445	297,552	0,701466
	23,562	3,77593	298,6806	0,632102
PCL/2CQDs	21,7775	4,08114	297,7849	0,685249
	24,0469	3,70088	254,7546	0,726362
PCL/5CQDs	21,6629	4,10246	176,1643	1,164385
	23,9544	3,71496	160,5742	1,156774
PCL	21,414	4,14958	297,6124	0,697145
	23,7906	3,74016	125,8231	1,486279

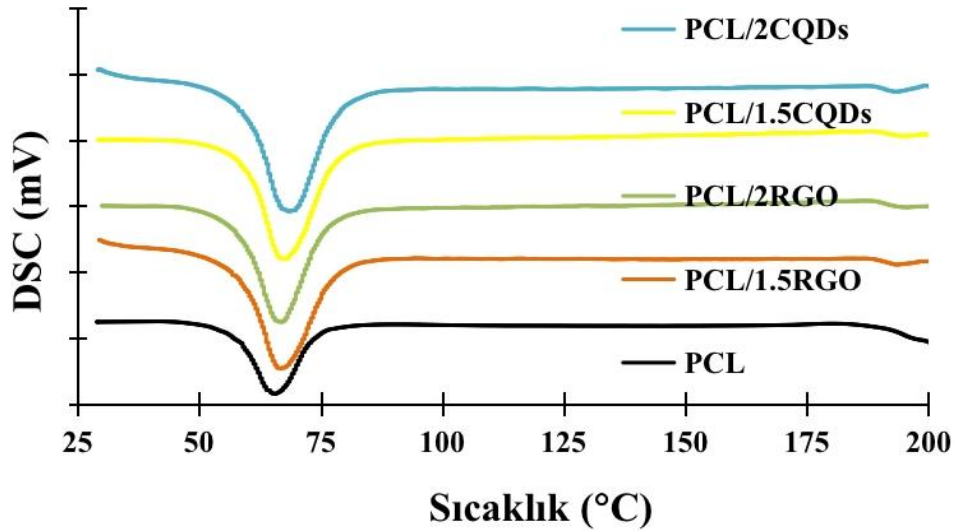


**Şekil 8.4. (a) PCL ve (b) PCL/CQDs Nanofiberlerin XRD Difraktogramı**

### 8.3. PCL Nanofiberlerin Termal Analiz Sonuçları

Şekil 8.5 PCL nanofiberlerin DSC analiz sonuçlarını göstermektedir. Şekil 8.5'ten görüldüğü gibi PCL'nin kristal yapısını yansıtan 66,05 °C'de keskin bir endotermik pik ve Tablo 8.5'te PCL'nin % kristallik değeri literatürde daha önce elektroğirme yöntemiyle elde edilen PCL nanofiberlerin DSC sonuçları ile uyumludur (Sehrawat vd., 2023: 7; Mi vd., 2014: 2738). RGO ve CQDs ilavesi ile erime sıcaklık değerlerinin ve erime entalpisi değerlerinin arttığı Tablo 8.5'ten ve erime piklerindeki kaymalarda Şekil 8.5'ten görülmektedir. Ayrıca RGO ve CQDs katkıları ile kristallik derecelerinin de arttığı belirlenmiştir. Bu sonuç hem RGO hem de CQDs katkılarının çekirdekleşme etkisi yarattığını göstermiştir. Correa vd. (2019)'da farklı voltaj değerlerinde RGO katkısı ile ürettikleri PCL nanofiberler üzerine yaptıkları çalışmada, nanofiberlerin DSC analizlerinde erime entalpilerinde ve kristallik

derecelerinde gözlenen azalmayı RGO nano tabakalarının polimer zincirlerinin hareketliliğinin azalmasına ve amorf bir yapı elde edilmesine atfetmişlerdir. Bu çalışmada ise aynı nanofiberlerin XRD analizinde kristal yapı elde edildiği ve kristal boyut değerlerinin arttığı tespit edilmişti (Şekil 8.3(b)-8.4(b); Tablo 8.3-8.4). Bu yüzden bu çalışmada RGO ve CQDs katkıları yapıda kristallığı artırıcı bir etki yaratmıştır. Bu sonucu XRD ve DSC analiz sonuçları desteklemiştir. PCL matriksine katılan RGO ve CQDs katkılarının termal kararlılığı artırdığı ve tüm içerik miktarlarında polimer-dolgu etkileşimlerinin sağlandığı belirlenmiştir. PCL'ye nazaran %8,2 artışla en yüksek % kristallik derecesi gösteren PCL/2CQDs nanofiberin FTIR analiz sonuçlarında da en yüksek polimer-dolgu etkileşimine sahip olan nanofiber olduğu tespit edilmişti (Şekil 8.2(a-b-c)). DSC analizinden elde edilen kristallik derecelerinde gözlenen artışlar daha yüksek mekanik özelliklere atfedilmektedir (Taghavi vd.,2019: 349). Bu çalışmanın mekanik özellikler bölümünde, üretilen nanofiberlerin katkısız PCL'ye göre gözlenen yüksek elastik modül, nanosertlik sonuçları bölümünde rapor edilmiştir.



Şekil 8.5. PCL ve PCL Nanofiberlerin DSC Termogramı

Tablo 8.5. DSC Analizinden Elde Edilen  $T_m$  ve  $\Delta H_m$  Değerleri ve % Kristallik Dereceleri

Nanofiberler	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	%Kristallik
PCL	66,05	58,56	41,97
PCL/1.5RGO	68,92	60,12	43,75
PCL/2RGO	67,16	60,89	44,54
PCL/1.5CQDs	67,91	61,97	45,09
PCL/2CQDs	69,53	62,14	45,45

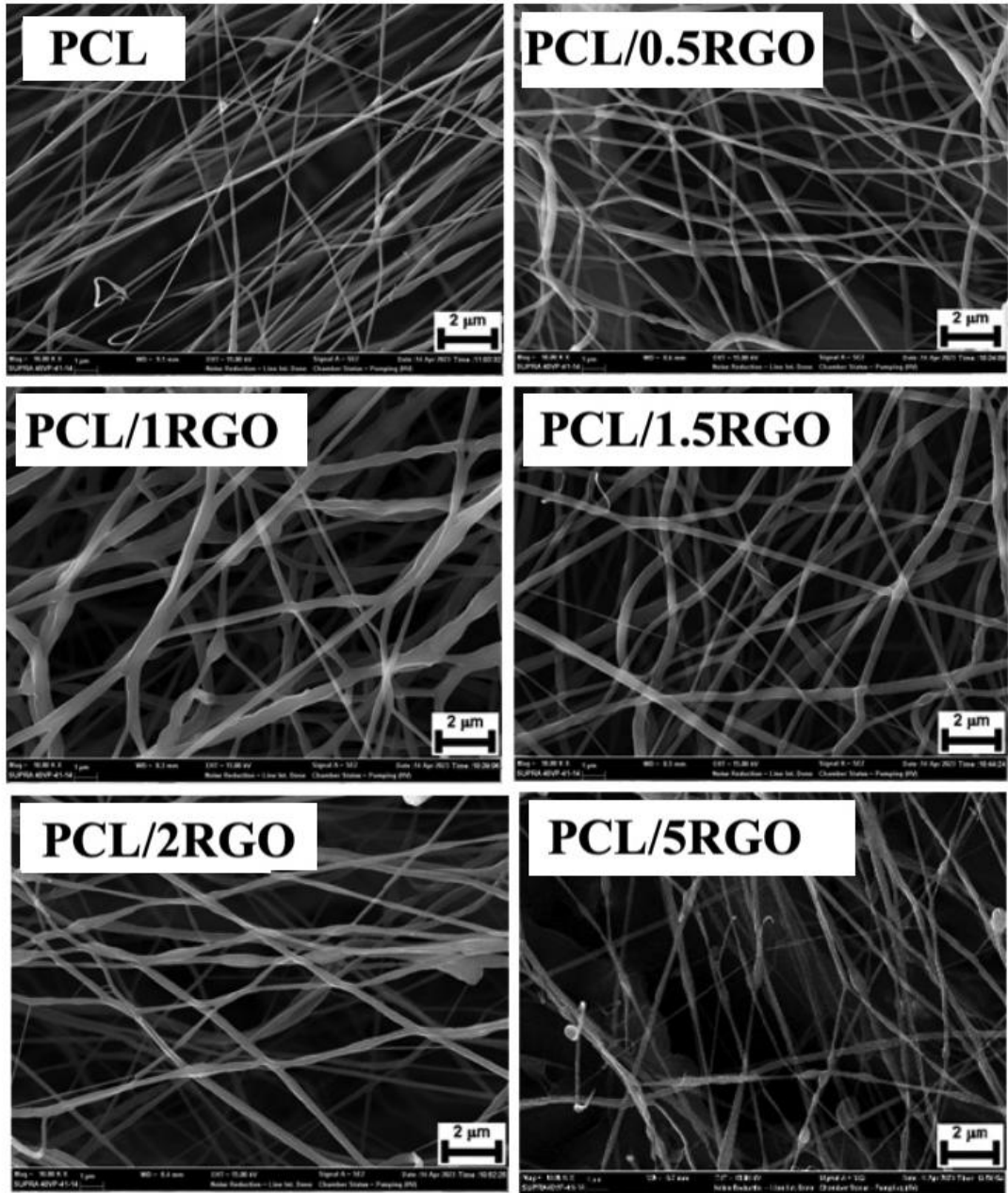
#### 8.4. PCL Nanofiberlerin FE-SEM ve İletkenlik Analiz Sonuçları

PCL ve PCL/RGO nanofiberlerin aynı büyütmeye alınmış FE-SEM görüntüleri Şekil 8.6'da verilmiştir. Şekil 8.6'da görüldüğü gibi her bir nanofiber için homojen büyüklükte ve boncuksuz yapıların elektroğirme yöntemiyle başarıyla üretildiği belirlenmiştir. Elektroğirme yöntemiyle üretilen doku iskeleleri üzerinde boncukların bulunması, doku iskelelerinin yüzey/hacim oranını büyük ölçüde azalttığı için arzu edilmemektedir (Golin, A. P. 2014: 11).

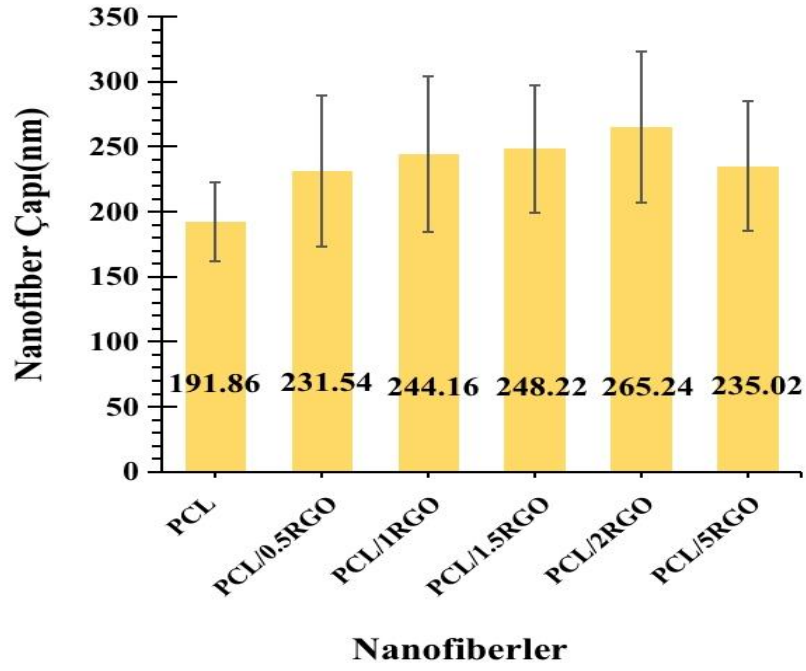
Şekil 8.7'de PCL ve PCL/RGO nanofiberlerin FE-SEM görüntülerinden elde edilen ortalama nanofiber çap değerleri verilmiştir. RGO ilavesini ağırlık %5,0 içeriğine kadar nanofiber çaplarının arttığı Şekil 8.7'den görülmektedir. Katkısız PCL nanofiberlerinin ortalama nanofiber çapı 191.86 nm değerinden ağırlık %2,0 RGO içeren nanofiberin çapı 265.24 nm'ye kadar artmıştır. RGO ilavesinin PCL matriksindeki artışıyla nanofiber çapının arttığı daha önce Gohari vd. (2021), tarafından yapılan bir çalışmada da rapor edilmiştir. Gohari vd. (2021) bu artışı RGO tabakalarının arasındaki mesafenin azalmasıyla  $\pi$ - $\pi$  etkileşimlerinin güçlenmesiyle açıklamışlardır. Ağırlık %5,0 RGO içeriğinde ise nanofiber çapının azaldığı Şekil 8.7'dan görülmektedir. Faraji vd.(2020) yaptığı çalışmada PCL matriksine ilave edilen GO konsantrasyonu arttıkça nanofiber çapının azaldığı rapor edilmiştir. Nanofiber çapındaki azalmayı elektrik iletkenliğindeki artışla açıklamışlardır. Ayrıca Correa vd.(2019)' nin RGO ve PCL ile yaptıkları doku iskelesi çalışmalarında, nanofiber çapında gözlenen azalma ile elektrik iletkenliğinde gözlenen artış değerlendirilmiştir. İletkenlikteki artışın RGO tabakalarından kaynaklandığını, daha yüksek RGO içeriklerinde tabakalar arasında daha fazla sayıda temas elde edileceği, bu şekilde daha iyi bir iç ağırlık ile elektronların ve iyonların hareketliliğine izin vereceği rapor edilmiştir. Ayrıca aynı çalışmada en yüksek RGO içeren kompozitlerin elektrik iletkenliğinde bir azalma belirlemiş ve bu azalmayı topaklanma sonucu iç ağırlık bozulmasıyla ilişkilendirmişlerdir. Nanofiber çaplarında gözlenen bu artış ve azalmalar elektrik iletkenliği testi yapılarak bu çalışmada da açıklanmaya çalışılmıştır. Tablo 8.6'da PCL nanofiberlerin elektrik iletkenlik ölçüm sonuçları verilmiştir. Tablo 8.6'dan da görüldüğü gibi katkısız PCL nanofiberi  $1,20318 \cdot 10^{-9}$  S/cm değeri ile düşük bir iletkenlik değeri sergilemiştir. Bu sonuç literatürde PCL nanofiberin iletkenlik sonuçlarıyla uyumludur (Behtaj vd., 2021: 6). Ağırlık %1,5 RGO içeren nanofiberin  $9,49045 \cdot 10^{-10}$  S/cm ölçülen iletkenlik değeri katkısız PCL nanofiberinden daha düşük bulunmuştur. Bu sonuç literatürde nanofiber çapı artışıyla azalan iletkenlik sonuçlarıyla uyumludur (Sadeghi vd., 2019: 629). Ancak

ağ.%2,0 RGO içeren nanofiberin fiber çapının artmasına rağmen  $1,43312 \cdot 10^{-8}$  S/cm iletkenlik değeriyle katkısız PCL ve PCL/1.5RGO nanofiberinden daha iletken olduğu tespit edilmiştir. Ağ.%5,0 RGO içeren nanofiberin ise  $1,75159 \cdot 10^{-8}$  S/cm iletkenlik değeriyle RGO içeren nanofiberler içerisinde en yüksek iletkenliğe sahip nanofiber olduğu belirlenmiştir. PCL/5RGO nanofiberin çapı azalmasına rağmen iletkenliğinde gözlenen artış iyi bir iç ağ elde edildiğini ve en yüksek RGO içeriğinde dahi bir topaklanma gözlenmediğini ortaya çıkarmıştır.

Yine de ölçülen tüm bu değerler incelendiğinde tüm katkılı nanofiberlerin yalıtkan özellikte oldukları belirlenmiştir. Shabankhah vd. (2024), 3D yazıcı ile PCL/GO doku iskelelerinin iletkenlik değerlerinin GO ilavesi ile  $1,07 \pm 0,09 \cdot 10^{-8}$  S/m' den  $2,75 \pm 0,094 \cdot 10^{-4}$  S/m değerine yükseldiğini tespit etmişlerdir. Ve ölçülen bu değişimin esas olarak jelatin ilavesi ile ( $1,49 \pm 0,2 \cdot 10^{-2}$  S/ m) daha da artırıldığını tespit etmişlerdir. Ancak bu değerlerin bile düşük olduğu rapor edilmiştir. Jaymand vd. (2016), PCL'nin yalıtkan özelliğinden dolayı PCL içeriği fazla olan malzemelerde  $10^{-5}$  S/cm değerine bile zor ulaşılabileceğini rapor etmişlerdir.



**Şekil 8.6.** PCL ve PCL/RGO Nanofiberlerin Aynı Büyütmde Alınmış FE-SEM Görüntüleri (10.00Kx)



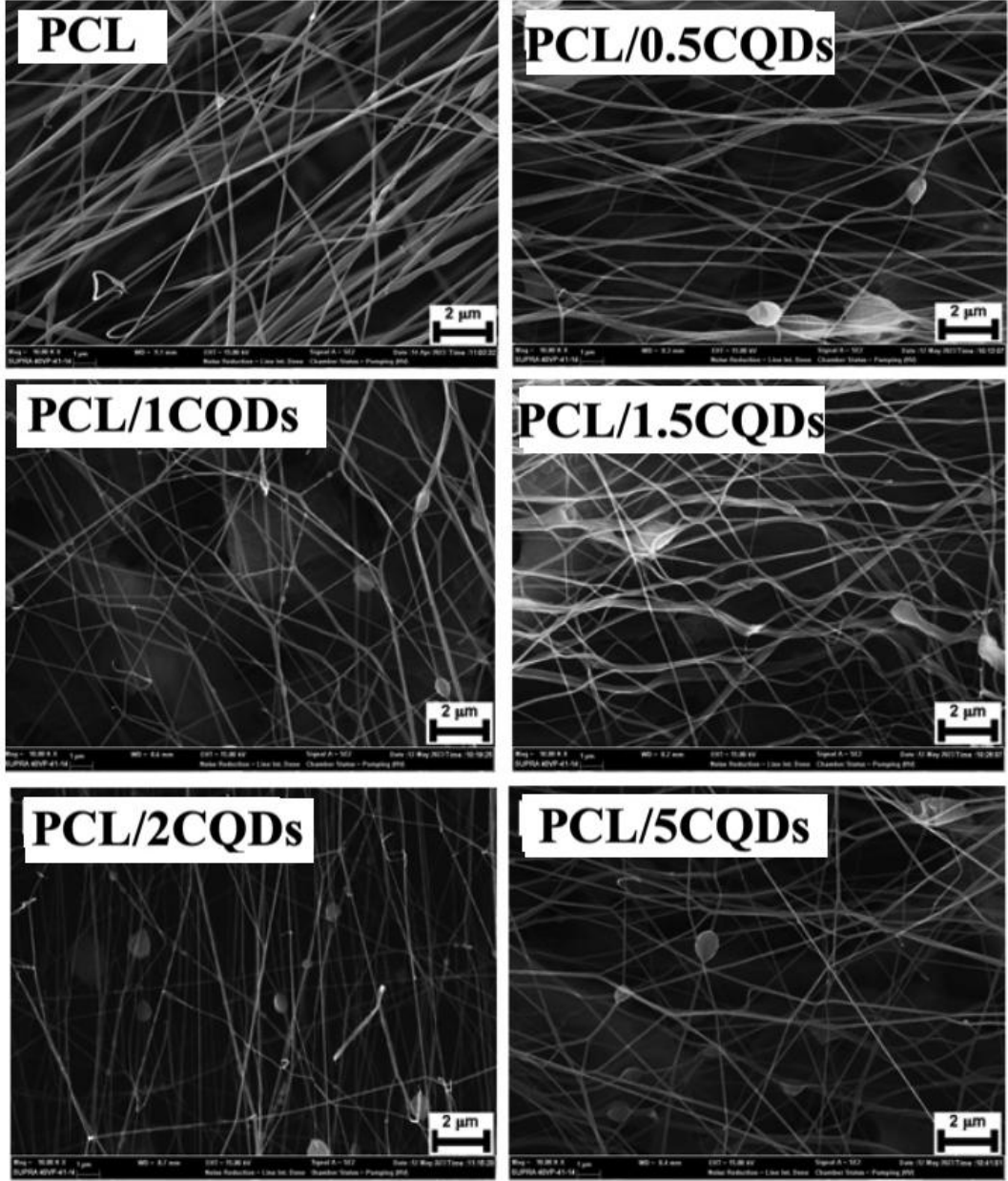
**Şekil 8.7.** PCL ve PCL/RGO Nanofiberlerin Aynı Büyütmelerde FE-SEM Görüntülerinden Elde Edilen Ortalama Nanofiber Çapları

**Tablo 8.6.** PCL Nanofiberlerin Elektrik İletkenlik Ölçüm Sonuçları

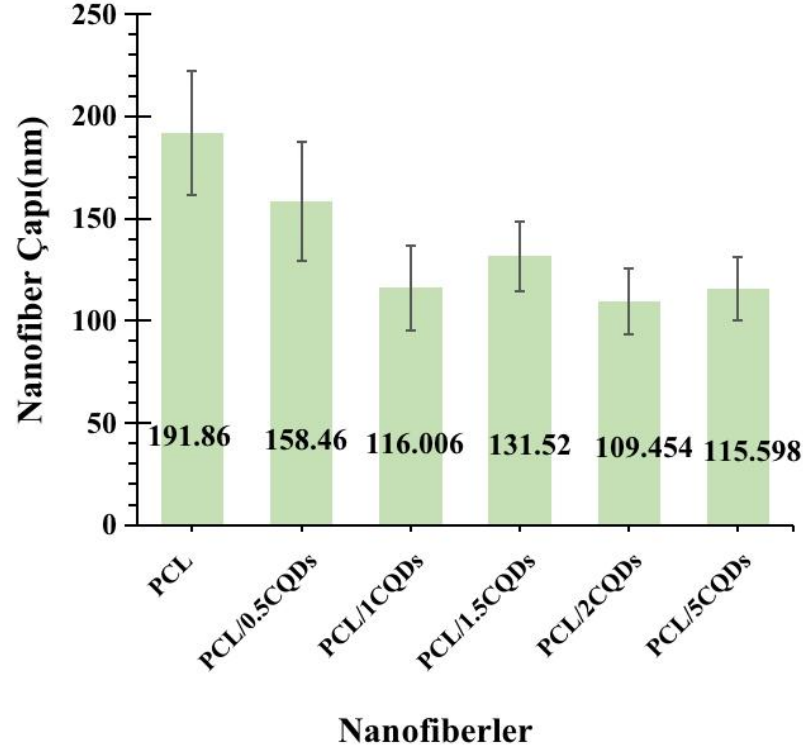
Nanofiber Örnekleri	Elektrik İletkenlik Sigma (S/cm)
PCL	$1,20318 \cdot 10^{-9}$
PCL/1.5RGO	$9,49045 \cdot 10^{-10}$
PCL/2RGO	$1,43312 \cdot 10^{-8}$
PCL/5RGO	$1,75159 \cdot 10^{-8}$
PCL/1.5CQDs	$4,80255 \cdot 10^{-9}$
PCL/2CQDs	$1,77707 \cdot 10^{-8}$
PCL/5CQDs	$1,85987 \cdot 10^{-8}$

Şekil 8.8’de PCL ve PCL/CQDs nanofiberlerin aynı büyütmelerde alınmış FE-SEM görüntüleri, Şekil 8.9’de aynı nanofiberlerin FE-SEM görüntülerinden elde edilen ortalama nanofiber çapları verilmiştir. Şekil 8.8 incelendiğinde homojen boyutta ve nisbeten boncuksuz nanofiberlerin oluştuğu görülmektedir.

Ghosal vd.'nin hidrofobik CQDs içeren nanokompozitlerin antibakteriyel özelliklerini inceledikleri çalışmalarında nanofiber görüntülerinde önemsiz miktarda boncuk oluşumunu tespit etmişlerdir (Ghosal vd., 2021: 3,4). Şekil 8.9'de ise ağ.% CODs içeriğinin PCL matriksinde artışıyla nanofiber çaplarının azalma eğiliminde olduğu belirlenmiştir. CQDs içeriğinin artışıyla nanofiber çaplarında azalmalar Ghorghi vd.'nin yaptıkları nanokompozit doku iskelesi çalışmalarında da rapor edilmiştir. Ayrıca aynı çalışmada nanofiber çapındaki azalmanın hücre davranışını etkileyen parametrelerden biri olduğu, hücre büyümesi ve yapışmasında artış sağladığı rapor edilmiştir (Ghorghi vd., 2020: 4). İskelenin elektriksel iletkenliği, hücre davranışının kontrolünde önemli bir rol oynamakta, dolayısıyla doku mühendisliği iskelesinin performansı, hücreler arasındaki elektriksel iletişimin artırılması yoluyla geliştirilebilmektedir. Jaymand vd. (2016), RGO katkılı nanofiberlerde ki gibi CQDs içeren nanofiber örneklerinde de elektrik iletkenlik ölçümleri yapılmış, Tablo 8.6'da iletkenlik ölçüm sonuçları verilmiştir. Tablo 8.6'da görüldüğü gibi PCL/1.5CQDs nanofiberi  $4,80255 \cdot 10^{-8}$  S/cm iletkenlik değeri ile katkısız PCL nanofiberinden daha iletken olduğu tespit edilmiş ve bu sonuç aynı nanofiberin fiber çapında görülen azalmayı da açıklamaktadır. PCL/2CQDs nanofiberinde de iletkenlik ( $1,77707 \cdot 10^{-8}$  S/cm) artmaya devam etmiş ve bu artış ile paralel olarak nanofiber çapı azalmıştır. En yüksek CQDs içeren PCL/5CQDs nanofiberinin iletkenlik değeri artmaya devam etmesine rağmen nanofiber çapı bir miktar azalmıştır. Sonuç olarak PCL matriksine CQDs ilavesinin nanofiber çapının azalmasıyla birlikte elektrik iletkenliğini artırdığı tespit edilmiştir. Bu sonuç literatürde CQDs içeren nanofiber örneklerinde de gözlenmiştir (Rastegar vd., 2021: 9).



**Şekil 8.8.** PCL ve PCL/CQDs Nanofiberlerin Aynı Büyütmde Alınmış FE-SEM Görüntüleri  
(10.00Kx)



**Şekil 8.9.** PCL ve PCL/CQDs Nanofiberlerin Aynı Büyütmeye FE-SEM Görüntülerinden Elde Edilen Ortalama Nanofiber Çapları

### 8.5. PCL Nanofiberlerin Nanoindentasyon Test Sonuçları

Nanoindentasyon testi; çok küçük bir alan üzerinde, yükü nano Newton düzeyinde ve yer değiştirmeyi nanometre seviyesinde ölçebilme ve özellikle doku iskelelerinin mekanik özellikleri belirlemek için kullanılmaktadır. Bölgesel nanomekanik özellikler iskelet ile temas halinde bulunan doku iskelelerinin hücre farklılaşması ve rejeneratif fonksiyonlar için önemli etkileri olduğu bilinmektedir. Çünkü doku hücreleri doku iskelelerinin lokal rijitliğini/sertliğini hissedip, yanıt vermektedirler (Thomas vd., 2006: 980). Bu çalışmada üretilen nanofiber örnekleri çok ince olduğundan mekanik özellikleri belirlemek için nanoindentasyon testinden faydalanılmıştır.

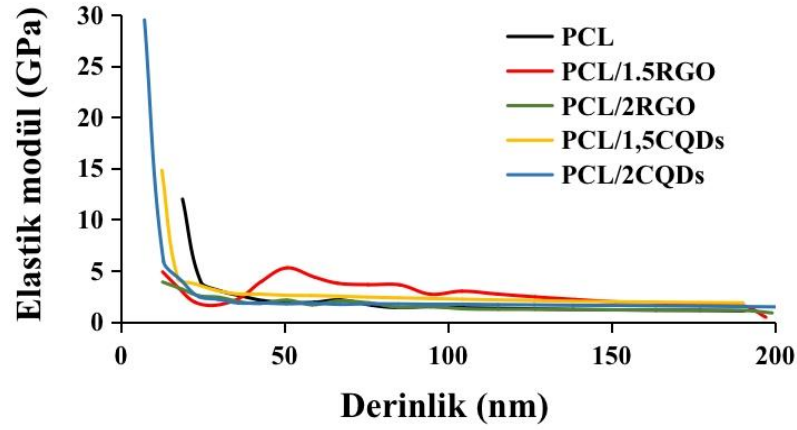
PCL ve PCL nanofiberlerin nanoindentasyon analizinden elde edilen elastik modül ve nanosertlik değerlerinin derinlik ile değişimi Şekil 8.10 ve 8.11’de sırasıyla verilmiştir. Şekil 8.12’ de ise aynı nanofiberlerin elastik modül ve nanosertlik değerleri birlikte gösterilmiştir. Şekil 8.10 incelendiğinde elastik modül değerlerinin nanosertlik ölçümünün başlangıcından itibaren katkısız PCL nanofiberine kıyasla CQDs içeren nanofiberlerde daha yüksek olduğu görülmektedir. Derinlik arttıkça PCL/1.5RGO nanofiber örneğinin elastik modül değerlerinde

görülen dalgalanma hariç, diğer nanofiberlerin derinlik artışı ile dalgalanma olmaksızın farklı elastik modül değerleri sergiledikleri Şekil 8.10'dan görülmektedir. Şekil 8.11'de PCL ve PCL nanofiberlerin derinlik arttıkça nanosertlik değerlerinde gözlenen değişim incelendiğinde başlangıçtan itibaren CQDs içeren nanofiberlerin elastik modül değişimindeki gibi yüksek nanosertlik değerleri sergilediği görülmektedir. Özellikle RGO içeren nanofiberlerde ilk 110 nm' lik kısımda CQDs içeren nanofiberlere göre derinlik artışıyla nanosertlik değerlerinde de dalgalanmalar gözlenmiştir. Bu gözlemin iki farklı sebebinin olacağı düşünülmektedir. Birincisi nanofiberlerde RGO dağılımının CQDs dağılımına nazaran daha az homojen bir dağılım sergilemeleri, ikincisi ise PCL matriksine katılan RGO'nun nano boyutta olmamasıdır.

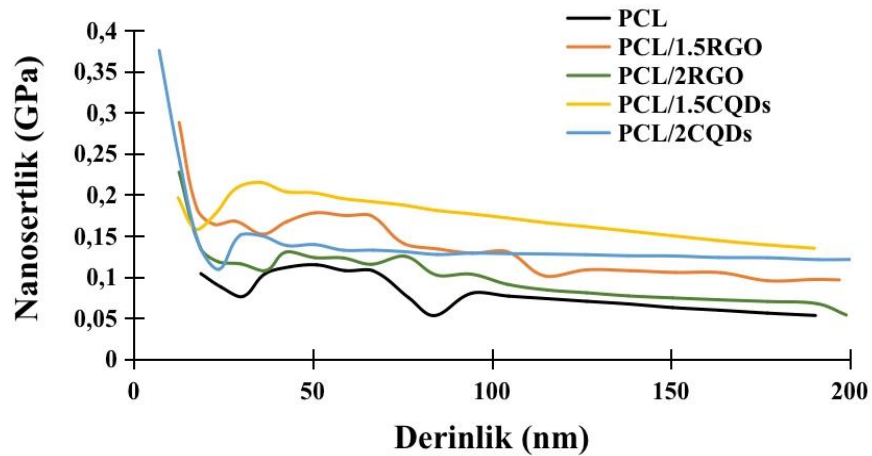
Tyagi vd. (2009), elektroegirme yöntemiyle ürettikleri PCL/Hidroksiapatit (HA) nanofiberlerin nanomekanik özelliklerini inceledikleri çalışmada gerçekleştirdikleri nanoindentasyon testi sonucunda; belli miktarda HA ilavesinin elastik modülü ani şekilde yükseltmesini, partikül dağılımındaki artan düzensizlikle batıcı ucun HA partiküllerince zengin veya HA partiküllerince fakir bölgelerine denk gelmesi sonucu olduğuna atfetmişlerdir. Bu çalışmada ise yapılan analizlerde (XRD, FTIR, SEM, elektrik iletkenlik, DSC) RGO'nun polimer matrikste homojen dağıldığına dair sonuçlar gözlenmiştir. Bu yüzden bu test sırasında RGO içeren nanofiberlerde gözlenen bu değişimler RGO'nun PCL matriksinde homojen dağılmamasından kaynaklanmamaktadır. Nanosertlik verilerinin normalde nanofiber yüzeyindeki çok küçük alanlardan toplandığını bilinmektedir ve bu incelenen alanların amorf ve kristal bölgeler açısından heterojen olması muhtemeldir, dolayısıyla RGO içeren nanofiberlerde elde edilen sonuçlar açısından makro-mekanik özelliklerini temsil etmeyebilecek sonuçlar sağlandığı düşünülmektedir. Benzer bir sonuç Gloria vd. (2019)'nin PCL ile ürettikleri doku iskelesi örnekleri çalışmasında da rapor edilmiştir.

Şekil 8.12'de görüldüğü gibi katkısız PCL nanofiberinin elastik modül değeri ile karşılaştırıldığında PCL/1.5CQDs nanofiberinde %73, PCL/2CQDs nanofiberinde %36 büyüklüğünde artış belirlenmiştir. RGO içeren nanofiber örneklerinde ise PCL/1.5RGO nanofiberinde %16 azalma, PCL/2RGO nanofiberinde ise %1,9 artış tespit edilmiştir. Şekil 8.12'de görülen nanosertlik değerleri incelendiğinde katkısız PCL nanofiberine göre tüm nanofiberlerin yüksek nanosertlik değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. En yüksek artış %160 oranında PCL/1.5CQDs nanofiberinde, daha sonra %140 artışla PCL/2CQDs nanofiber örneğinde, PCL/1.5RGO ve PCL/2RGO nanofiberlerinde %40 artış gözlenmiştir. Katkısız PCL nanofiberi için bu çalışmada bulunan değerler literatürde yapılan PCL nanofiber çalışmalarının sonuçlarıyla uyumlu olduğu tespit edilmiştir (Thomas vd., 2006: 981; Petretta

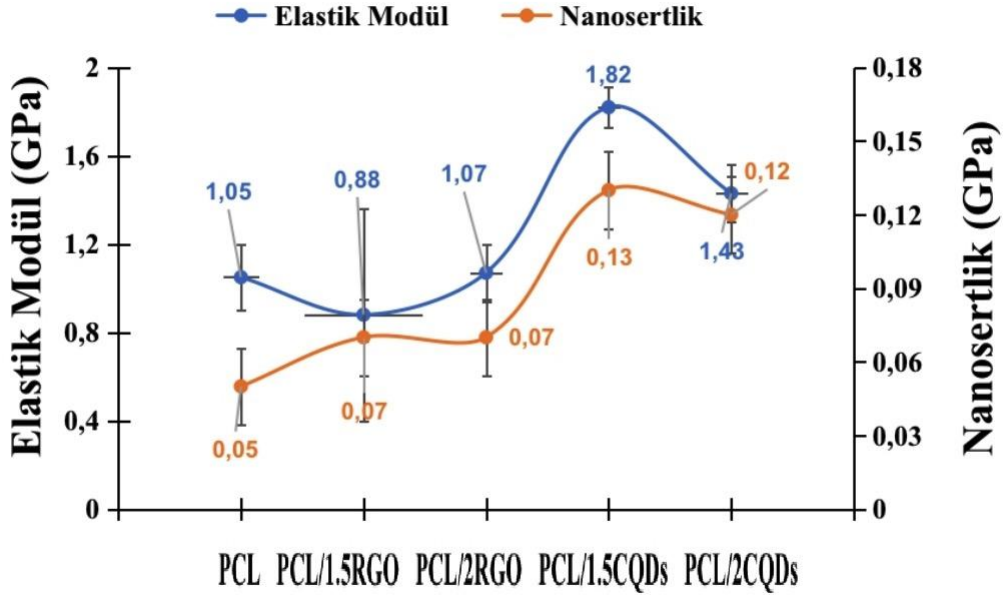
vd., 2021: 11). Genel olarak nanomekanik özelliklerde gözlenen iyileşmeler; PCL matrisinde homojen dağılan dolgu maddelerinin yük aktarımını sağlayabilmelerine ve artan kristallik derecesiyle dolgu maddelerinin çekirdekleşme merkezleri olarak davranmalarına atfedilmiştir (Salehi vd., 2014: 16952). Özellikle RGO katkısına karşı CQDs katkılı PCL nanofiberlerin DSC ve XRD analizlerinden elde edilen kristallik derecelerinde ki artışın (Tablo 8.3-8.4-8.5), mekanik özelliklerde RGO katkılı nanofiberlere kıyasla gözlenen yüksek artış desteklemektedir. Özellikle en yüksek nanosertlik ve elastik modül değerine sahip olan PCL/1.5CQDs'nin XRD analizinde PCL'nin kristal yapısına dahil olan tek nanofiber örneği olduğu tabakalar arası mesafe değerinde ki artış ile de açıklanmıştır (Tablo 8.3).



Şekil 8.10. PCL Nanofiberlerin Elastik Modül Değerlerinin Derinlik ile Değişimi



Şekil 8.11. PCL Nanofiberlerin Nanosertlik Değerlerinin Derinlik ile Değişimi



Şekil 8.12. PCL Nanofiberlerin Elastik Modül ve Nanosertlik Değerleri

### 8.6. PCL Nanofiberlerin DMA Analiz Sonuçları

DMA analizi, mekanik davranışın, moleküler gevşemenin yanı sıra sıcaklık değişimi üzerine bir polimer veya nanokompozitte meydana gelen etkileşimlerin daha derin araştırılmasına olanak tanımaktadır (Frone vd., 2019:2396).

Üretilen PCL nanofiberlerin sıcaklığa bağlı olarak değişen depolama, kayıp ve sönümlenme modülleri Şekil 8.13(a-c)'de verilmiştir. Şekil 8.13(a)'da PCL ve PCL nanofiberlerin depolama modülünün sıcaklıkla değişimi görülmektedir. Depolama modülü, numunede sabit frekansta depolanan enerjiyi temsil etmektedir. Sıcaklık arttıkça azalmakta ve sıcaklık camı geçiş sıcaklığının üzerine çıktığında ise ani bir şekilde düşmektedir (Mi vd., 2014: 2736). Depolama modülü elastisite modülü ve sertlik ile ilişkilidir (Frone vd., 2019: 2396).

PCL nanofiberinin depolama modülü eğrisinde -90 C ile -30 C arasında keskin bir azalma eğilimi göstermiştir. Bu sıcaklık aralığı ana gevşeme süreci olup, PCL'nin camı geçişiyle ilişkili amorf PCL bölgelerine karşılık gelmektedir. -30 ile 40 °C arasında ise, PCL matrisinin giderek yumuşamasına bağlı olarak depolama modülü daha da azalmıştır. Burada amorf ve kristal bölgeler bir arada bulunmaktadır (Şekil 8.13(a)).

45°C ve 70°C arasındaki daha yüksek sıcaklıklarda, PCL'nin DSC termogramından (Şekil 8.5) gözlemlendiği gibi, PCL kristal alanlarının tamamen erimesi nedeniyle depolama modülünün keskin bir şekilde azalışı beklenmektedir.

Şekil 8.13(a)'da depolama modülü grafiğinde hem camsı bölgede hem de kauçuk bölgede RGO ve CQDs katkılı nanofiberlerin depolama modülü değerleri katkısız PCL'den yüksek çıktığı görülmektedir. Bu sonuç tüm nanofiberlerde, RGO ve CQDs katkılarının topaklanma olmadan matrikste dağıldığını ve polimer-dolgu etkileşiminin sağlanarak yapı içerisinde sıcaklık artarken bile boşluklar oluşmadığının ve matrikste sertlik artışına sebep olduklarına atfedilmektedir (Sonseca vd. 2012;2058, de Oliveira Aguiar ve de Fatima Vieira Marques 2016;110, Mi vd. 2014;2736). Frone vd. (2019) çalışmalarında kullandıkları DMA analizi sonucunda artan depolama modülü değerini, selüloz nanokristal ilaveli nanofiberlerin daha iyi bir stres aktarımı ve polimer matriks ile daha iyi bir etkileşim sağlamalarına bağlanmıştır. Ayrıca aynı nanofiberlerin polimer matriksin sertliğinde meydana getirdiği artışı, çekme test sonuçlarıyla da uyum içinde olduğunu rapor etmişlerdir. Bu çalışmanın da nanoindentasyon test sonuçları DMA analizi ile uyumlu sonuçlar göstermiştir.

Depolama modülü malzemenin elastikliğini gösterirken, kayıp modülü malzemenin viskozitesiyle ilişkilidir. Şekil 8.13(a) ve 8.13 (b)'ye göre, PCL'nin hem depolama modülü hem de kayıp modülü, RGO ve CQDs içerikleri ile artmıştır. Mi vd. (2014), PCL matriksine selüloz nanokristal ilavesi (CNC) ile ürettikleri nanofiberlerin depolama modüllerinde ki iyileşmenin kayıp modülünden daha fazla olmasını CNC katkılarının PCL' nin elastik kısmını daha fazla etkilediğini rapor etmişlerdir.

Bu çalışmada tüm nanofiberlerin depolama modüllerinde gözlenen artış değerlerinin kayıp modülünde gözlenen artış değerlerinden az olduğu, örneğin en yüksek depolama ve kayıp modüle değerlerine sahip olan PCL/2CQDs nanofiberinin katkısız PCL'ye göre depolama modülünde %210,79, kayıp modülünde ise %595,27 artış sağladığı tespit edilmiştir. Bu yüzden bu çalışmada kullanılan RGO ve CQDs katkılarının PCL'nin elastik kısmından çok kristal bölge üzerinde etkili olduğu düşünülmektedir. Bu sonucu nanofiberlerin XRD (Tablo 8.3 ve 8.4) ve DSC analiz sonuçları da desteklemektedir (Tablo 8.5). XRD ve DSC analiz sonuçlarında kristallığın arttığı, RGO ve CQDs katkılarının çekirdekleşme etkisi yarattığı tespit edilmiştir. Ayrıca literatürde polimerin amorf bölgelerine dağılan nano dolguların düşük kristallığe sebep olduğu rapor edilmiştir (Uflyand vd., 2019: 182, Mindivan vd., 2020: 3711).

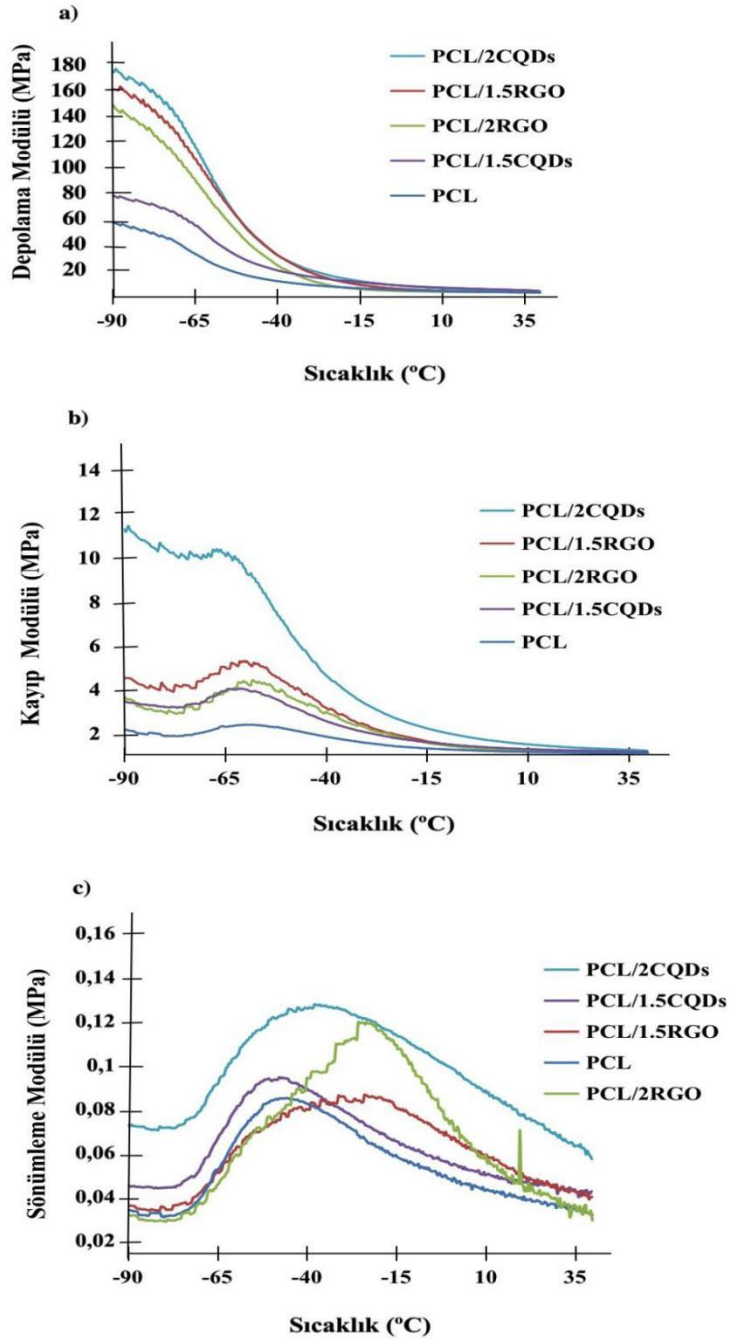
Salgado vd. (2012), PCL/sebasik asit ile ürettikleri jellerin DMA analizinde depolama modülünde gözlemedikleri azalmayı, katkısız PCL ile karşılaştırıldığında jellerin kristal fazındaki azalma ve bu polimerin daha elastomerik özelliklere sahip olması ile ilişkilendirmişlerdir. Bu çalışmada kristalliğin artışı ile depolama modülünde gözlenen artışlar birbirlerini destekleyen sonuçlar olmuştur. Ayrıca PCL/sebasik asit çalışmasında biyobozunurluk davranışlarını da inceledikleri jellerin daha fazla bozunmaya uğrayan örneğin aynı zamanda daha yüksek depolama modülü değeri sunduğunu da rapor etmişlerdir. Bu çalışmanın biyobozunurluk test sonuçlarında en yüksek bozunma gösteren örneğin depolama modülü değerinin de en yüksek olduğu PCL/2CQDs nanofiberi olduğu tespit edilmiştir (Şekil 8.14).

Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak PCL nanofiber kayıp modülü,  $-61,05$  °C'de maksimum bir zirve göstermiş ve bu maksimum sıcaklık PCL'nin camsı geçiş sıcaklığı olarak tanımlanmıştır. Srinivasa vd. (2014) tarafından yapılan PCL nanofiber çalışmasında kayıp modülleri eğrisinin maksimum noktasının camsı geçiş noktası olarak belirlendiği rapor edilmiştir. RGO ve CQDs katkılı PCL nanofiberlerin sıcaklığın fonksiyonu olarak kayıp modülleri eğrisinden belirlenen camsı geçiş sıcaklıkları Tablo 8.7 de verilmiştir. Tablo 8.7 de gösterildiği gibi katkısız PCL'ye nazaran RGO içeren nanofiberlerin camsı geçiş sıcaklıkları  $2-4$ °C kadar arttığı, CQDs içeren nanofiberlerin ise camsı geçiş sıcaklıklarının PCL ile aynı olduğu belirlenmiştir. Camsı geçiş sıcaklığının artışı özellikle RGO katkısının CQDs katkısına göre polimer matriks ile daha iyi bir ara yüzey yapışması sağlamasına atfedilmiştir (Frone vd., 2019: 2395)

Şekil 8.13(c)'de sönümlenme modülü grafiği matrikste ana bileşen olan PCL'nin amorf bileşeninin gevşemesine karşılık gelen,  $-50$  °C civarında iyi tanımlanmış tek bir gevşeme zirvesi sunmaktadır. Nanofiberlerin sönümlenme modül değerlerinin katkısız PCL nanofiberinden daha yüksek değerler göstermesi polimer-dolgu arayüzey etkileşimlerinin varlığına atfedilmektedir (Frone vd., 2019: 2397). Ayrıca PCL nanofiberleri dışında diğer tüm nanofiberlerin Tan delta tepe noktaları şekillerinin genişlediği görülmektedir. Literatürde Tan delta zirvesinin genişlemesi polimer-dolgu bileşenleri arasındaki etkileşimin sağlam bir göstergesi olarak rapor edilmiştir (Malheiro vd., 2010:427).

Şekil 8.13(c)'de nanofiberlerin sönümlenme modülü grafiğinde oda sıcaklığında ( $25$ °C) tüm nanofiberlerin hem yumuşak hem elastik davranış sergiledikleri de söylenebilir. Çünkü oda sıcaklığında tüm nanofiberlerin oldukça düşük Tan Delta değerlerine sahip oldukları belirlenmiştir. En düşükten en yükseğe doğru Tan Delta değerleri PCL'nin ( $0,029$ ),

PCL/2RGO'nun (0,035), PCL/1.5CQDs'nin (0,040), PCL/1.5RGO'nun (0,042), PCL/2CQDs (0,076) olarak tespit edilmiştir. Luo ve Mater (2009), şekil hafızalı elastomerik kompozitler üzerine yaptıkları çalışmada ürettikleri PCL kompozitin 0,067 olarak belirledikleri Tan Delta değerinin çok düşük olduğunu ve bu sonuca dayanarak, malzemenin oda sıcaklığında hem yumuşak hem elastik davrandığını rapor etmişlerdir.



**Şekil 8.13.** PCL Nanofiberlerin (a) Depolama Modülü, (b) Kayıp Modülü ve (c) Sönümlene Modül

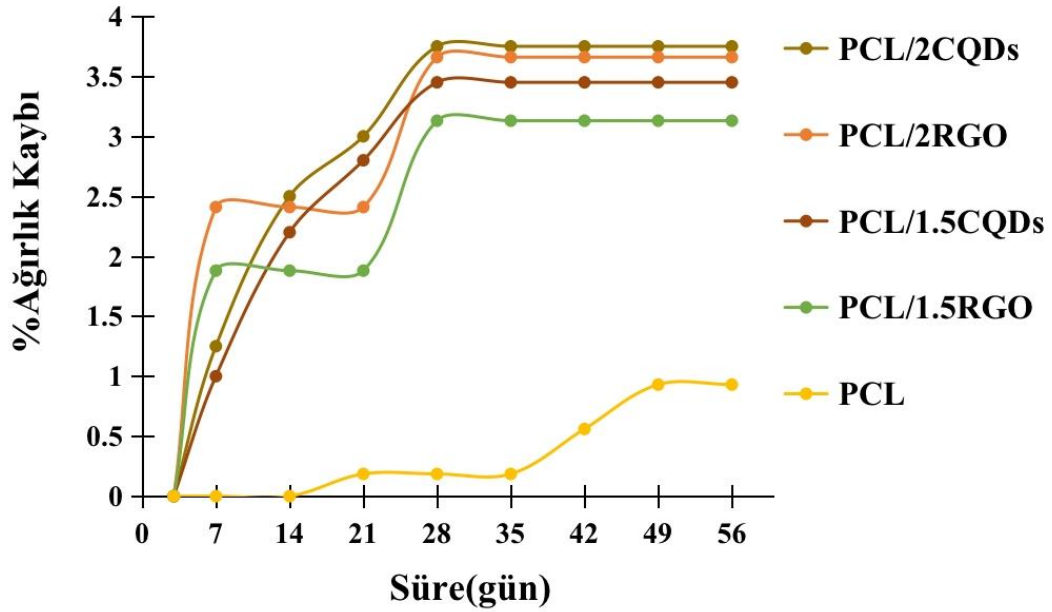
**Tablo 8.7.** PCL Nanofiberlerin Camsı Geçiş Sıcaklıkları

Nanofiber Örnekleri	Camsı Geçiş Sıcaklıkları (°C)
PCL	-61,05
PCL/1.5RGO	-60,02
PCL/2RGO	-60,55
PCL/1.5CQDs	-61,87
PCL/2CQDs	-62,15

### 8.7. PCL Nanofiberlerin Biyobozunurluk Sonuçları

PCL, PCL/RGO ve PCL/CQDs nanofiberlerin bozunma davranışları yapılan çalışmada 37°C’de fosfat tamponlu çözeltide (PBS) 56 gün boyunca incelenmiştir. Ölçüm yapılan günlere göre % ağırlık kayıplarındaki değişimler Şekil 8.14’de verilmiştir. Saf PCL’nin hidrofobik yapısından dolayı vücut sıvısında bozunması iki yılı bulmaktadır (Gohari vd., 2021: 8,9). PCL’nin bozunma mekanizması hidrolizle gerçekleşmektedir. Diğer biyouyumlu ve biyobozunur polimerlerle karşılaştırıldığında ise hidrofilik grupların bulunmaması ve yarı kristal yapısı nedeniyle daha düşük bir bozunma oranına sahiptir. Bu yüzden doku iskelesinin bütünlüğünü korumada yüksek potansiyele sahip bir polimer olarak da bilinmektedir (Heidari vd., 2019: 6). Şekil 8.14’ de görüldüğü gibi PCL çok düşük % ağırlık kaybı değerleriyle 56 günün sonunda %0,93 ağırlık kaybı değeri göstermiştir. Literatürde PCL’ye farklı dolgu maddelerinin ilavesiyle üretilen PCL kompozitlerinin biyolojik bozunma hızı ilave edilen dolgu maddesinin hidrofilikliğine bağlı olarak artmaktadır (Gohari vd., 2021: 8,9). Şekil 8.14 incelendiğinde katkısız PCL ile karşılaştırıldığında, PCL içerisine ağ.% 1,5 ve 2,0 oranlarında katılan hidrofilik RGO ve CQDs dolgu maddelerinin biyobozunurluğu artırdığı görülmektedir. Şekil 8.14’ de görüldüğü gibi 56 günün sonunda en yüksek % ağırlık kaybı değerleri ağ.% 2,0 RGO ve ağ.% 2,0 CQDs içeren nanofiberlerde sırasıyla %3,66 ve %3,75 değerlerinde bozunma gözlenmiştir. Şekil 8.14’ de görüldüğü gibi CQDs ve RGO içeren nanofiberlerin PCL’nin bozunurluğunu önemli ölçüde artırdığı belirlenmiştir. Özellikle CQDs içeren nanofiberlerin RGO içeren nanofiberlere göre 14. ve 21. günlerde daha hızlı bozunma gösterdiği Şekil 8.14’ den görülmektedir. Bu çalışmada

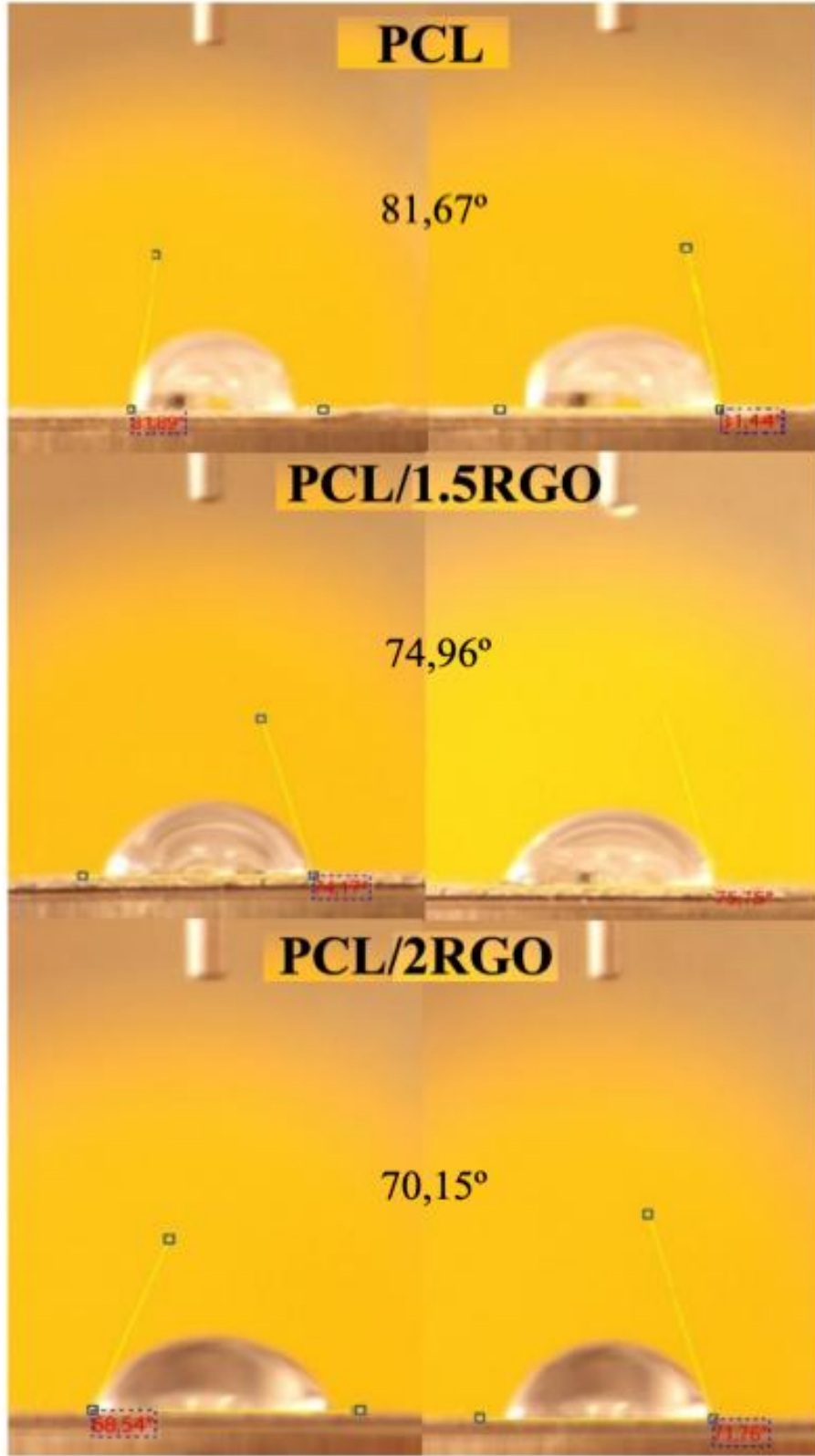
kullanılan RGO ve CQDs' nin içerdikleri fonksiyonel gruplar daha önce yapılan çalışmalarda rapor edilmiştir (Mindivan ve Göktaş, 2020a: 8981; Mindivan ve Göktaş, 2023: 6). Bu sonuç Audin vd (2019)' nin GO/kitosan/kolojen/PCL nanofiber çalışmasında ikinci haftaya kadar, kimyasal ve mekanik özellikleri nedeniyle GO içeren doku iskelesinde çok fazla biyolojik bozunma olmadığı, ancak üçüncü haftadan sonra sıvının nüfuz etmesi ile biyolojik bozunmanın hızlandığı rapor edilmiştir. Ghorghi vd. (2020)'nin yaptıkları çalışmada PCL/CQDs nanofiberlerin biyobozunurluk test sonuçlarında en yavaş bozunma hızına hidrofobik yapısından dolayı saf PCL'nin sahip olduğu, CQDs katkılı nanofiberlerin ise daha yüksek ağırlık kayıplarının yüzeyinin ıslanabilirliğinin bir sonucu olduğunu rapor etmişlerdir (Ghorghi vd., 2020: 7,8). Bu çalışmada da üretilen nanofiberlerin biyobozunurluk davranışlarını daha iyi açıklamak için nanofiberlere temas açısı ölçümleri de yapılmıştır.



Şekil 8.14. PCL Nanofiberlerin PBS Çözeltisi İçerisinde 56 Günlük % Ağırlık Kaybı Değişimi

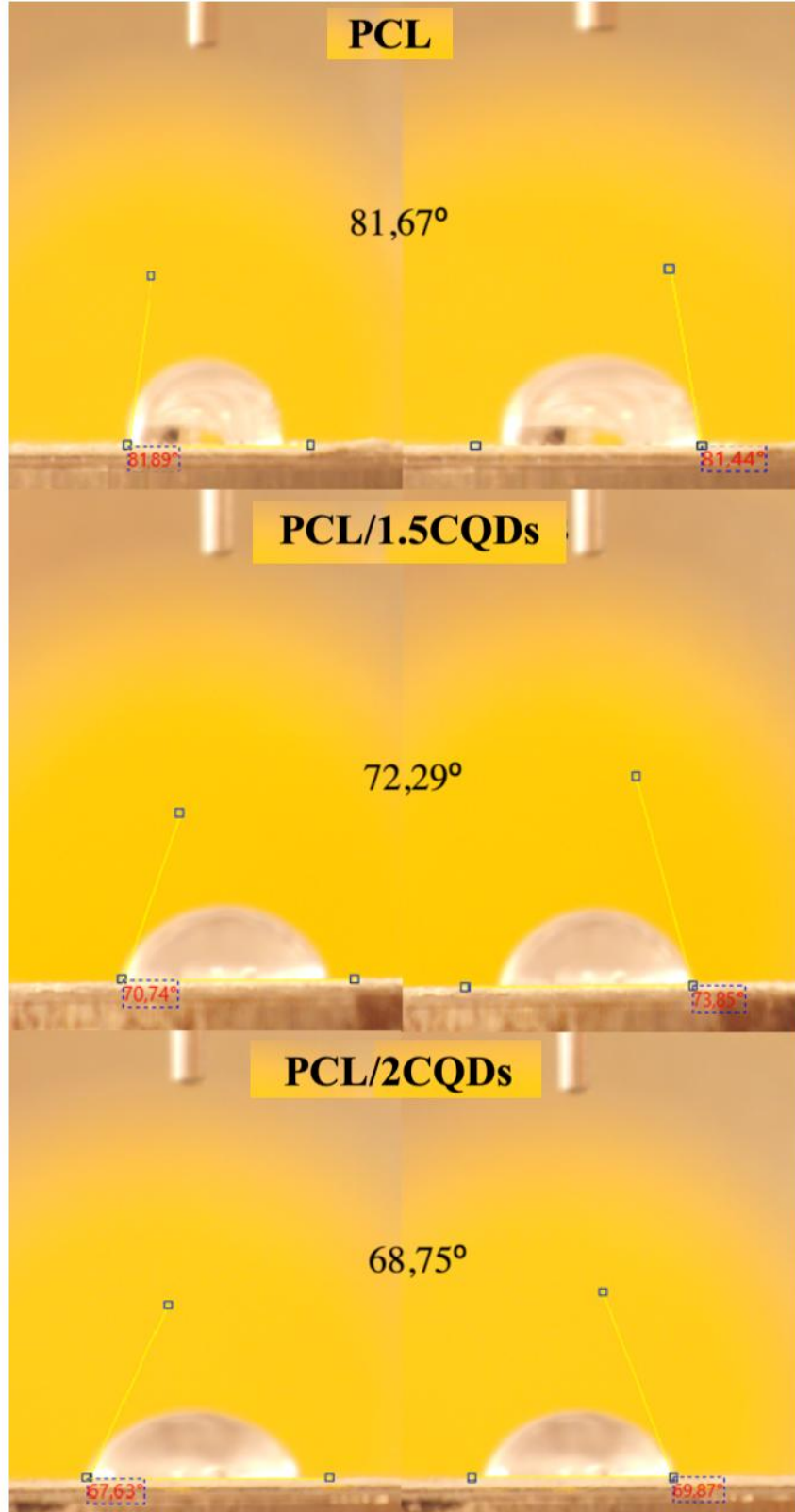
## 8.8. PCL Nanofiberlerin Temas Açısı Ölçüm Sonuçları

PCL nanofiberlerin biyobozunurluk davranışlarını daha iyi açıklamak için üretilen nanofiberlere temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Elektroğirme ile üretilen doku iskelelerinin hidrofilik/hidrofobiklik özellikleri, nanofiberlerin doku mühendisliğindeki nihai uygulamaları üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Hidrofilik nanofiberler, hücrelerle etkileşime girecek yeterli yüzey alanlarına sahip olmayan hidrofobik nanofiberlerle karşılaştırıldığında hücre yapışmasını ve çoğalmasını arttırdığı bilinmektedir (Heidari vd., 2017: 227). Şekil 8.15'de PCL/RGO nanofiberlerin temas açısı ölçüm görüntüleri katkısız PCL nanofiberi ile karşılaştırılarak verilmiştir. PCL nanofiberi 81,67°'lik temas açısı değeri ile diğer nanofiberlere göre hidrofobik doğasını yansıtan en yüksek değere sahip olmuştur. Literatürde elektroğirme yöntemiyle üretilmiş PCL nanofiberin temas açısı sonucu 85,00° olarak ölçülmüştür (Joseph vd., 2023: 4). PCL'nin literatürde hidrofobik özellikte olduğu, temas açısının ise 74-78° arasında tespit edildiği de rapor edilmiştir (Gümüşderelioğlu vd., 2011: 448). Şekil 8.15'de görüldüğü gibi RGO içeren nanofiberlerde ise, PCL/2RGO nanofiberin 70,15° ile en düşük temas açısı değeri verdiği tespit edilmiştir. Bu sonuç PCL'nin hidrofobik yapısını RGO'nun oksijen içeren fonksiyonel grupları sayesinde hidrofilik hale dönüştürmesine atfedilmektedir. Rostami vd. (2020)'nin PCL/GO nanofiberlerin temas açısı ölçüm sonuçlarında katkısız PCL'ye göre daha düşük temas açısı derecesine sahip oldukları rapor edilmiştir. Ayrıca aynı çalışmada PCL'nin hidrofobikliğinin GO içeriğiyle azaltılmasının nanofiberin çeşitli bağlanma yeteneklerinin artırılmasıyla doku mühendisliği uygulamalarında PCL'nin biyoaktivitesini geliştirmek için uygun bir yol olduğu da ifade edilmiştir (Rostami vd., 2020: 6). Haideri vd. (2017)'nin PCL nanofiberlerine GO katkılı olarak ürettikleri nanofiberlerin hidrofilik karakterlerinin artmasını GO'nun oksijen içeren fonksiyonel gruplara sahip olmasıyla, yüzey polaritesinin iyileştirilmesi ve aynı zamanda hidrojen bağı oluşturma olasılığına atfetmişlerdir.



Şekil 8.15. PCL ve PCL/RGO Nanofiberlerin Temas Açısı Görüntüleri

Şekil 8.16'da PCL ve PCL/CQDs nanofiberlerin temas açısı ölçüm görüntüleri verilmiştir. CQDs içeriği arttıkça temas açısı değeri azalmıştır. En düşük temas açısı değeri ağ.%2,0 CQDs içeriğinde 68,75° olarak tespit edilmiştir. CQDs dolgusu da tıpkı RGO gibi oksijen içeren fonksiyonel gruplara sahip olduğundan PCL'nin temas açısıyla karşılaştırıldığında temas açısının azaldığı yapının hidrofilik olduğu anlaşılmaktadır. Ghorghi vd.(2020)'nin yaptığı çalışmada PCL matriksine sitrik asit ve etilendiamin karışımından elde ettikleri CQDs ilavesi ile ürettikleri nanofiberlerin temas açısı ölçüm sonuçlarında, CQDs'nin hidrofilik doğasından dolayı doku iskelelerinin hidrofilikliğini önemli ölçüde arttırdığını rapor etmişlerdir. Ayrıca iskelelerin hidrofilik yüzeyinin, kemik hücrelerinin yapışmasına, çoğalmasına ve göçüne uygun bir ortam sağladığı belirtilmiştir (Ghorghi vd., 2020: 6). Şekil 8.15'de RGO içeren nanofiberlerin temas açısı sonuçları CQDs içeren nanofiberlerle karşılaştırıldığında, Şekil 8.16'da görüldüğü gibi CQDs içeren nanofiberlerin daha hidrofilik bir yapı sergilediği belirlenmiştir. Bu sonuç Şekil 8.14'de verilen nanofiberlerin biyobozunurluk test sonuçlarına da yansımıştır. CQDs içeren nanofiberlerin RGO içeren nanofiberlere göre daha hızlı bozunduğu belirlenmiştir. Biyobozunurluk ve temas açısı sonuçları PCL'nin hidrofobik doğasını bozulduğunu, RGO ve CQDs ilavesiyle nanofiber yapısının hidrofilik hale geldiğini ve PCL'nin bozunma hızını artırdığını göstermiştir.

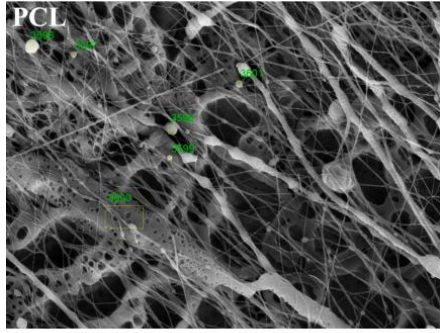


**Şekil 8.16.** PCL ve PCL/CQDs Nanofiberlerin Temas Açısı Görüntüleri

## 8.9. PCL Nanofiberlerin Biyoaktivite Sonuçları

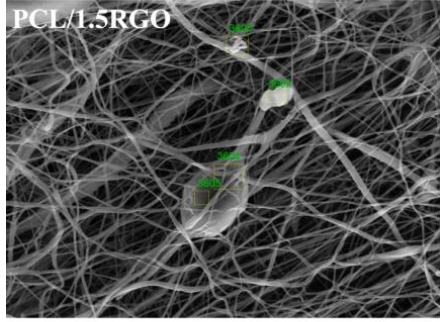
Nanofiberlerin hidroksiapatit oluşturma yeteneğini belirlemek için yapay vücut sıvısı (SBF) içerisinde 7 günlük analiz gerçekleştirilmiştir. Şekil 8.17’de 1. günün sonunda çözüldüğü çıkarılan nanofiberlerin FE-SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları verilmiştir. Şekil 8.17’de FE-SEM görüntüleri üzerinde yeşil noktalarla gösterilen birden fazla noktasal bölgelerden alınan EDS sonuçlarının ortalaması alınarak Ca/P oranları belirlenmiştir. Şekil 8.17’de görüldüğü gibi 1.günün sonunda hidroksiapatit oluşumunun gerçekleşmediği hem FE-SEM görüntülerinden hem de EDS analizinde Ca ve P at.% miktarlarından anlaşılmıştır. 1. günün sonunda Ca/P oranları için PCL % 0,074, PCL/1.5RGO %0,12, PCL/2RGO %0,049, PCL/1.5CQDs %0,35, PCL/2CQDs % 0,14 değerleri belirlenmiştir. Bu sonuçlar 1 günün hidroksiapatit oluşumu için yeterli olmadığını göstermiştir. Gohari vd. (2021), RGO kullanarak ürettikleri PCL nanofiberlerin biyoaktivite test sonuçlarında ilk günün sonunda RGO miktarı arttıkça Ca/P oranının azaldığını ve hidroksiapatit oluşumu için daha fazla süreye ihtiyaç olduğunu belirlemişlerdir. Yu vd.(2009) tarafından, 7 günün nanofiberler üzerinde hidroksiapatit oluşumu için yeterli olduğunu, kısa daldırma süresinde (1-2 gün) amorf yapı oluştuğunu, daha sonra kristalin hidroksiapatite dönüştüğü rapor edilmiştir.

Bu çalışmada EDS analiz sonucundan belirlenen değerlere bakıldığında en yüksek Ca/P biriktirme oranının PCL/1.5CQDs nanofiberinde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu sonuç ilk günün sonunda hidrofilik karakterdeki CQDs’nin hidroksiapatit oluşumunu RGO’ya nazaran daha fazla artırdığı anlaşılmıştır.



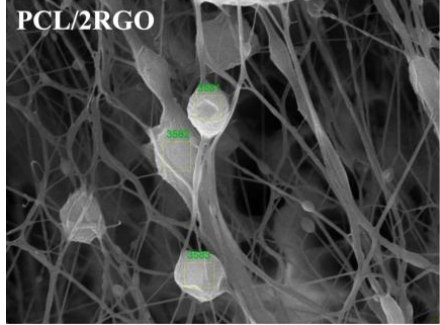
Spectrum: 3600

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Chlorine	K-series	0.07	3.35	2.96	0.04
Phosphorus	K-series	1.87	87.04	87.94	0.13
Calcium	K-series	0.14	6.46	5.04	0.05
Magnesium	K-series	0.07	3.16	4.06	0.04
Sodium	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Total:		2.15	100.00	100.00	



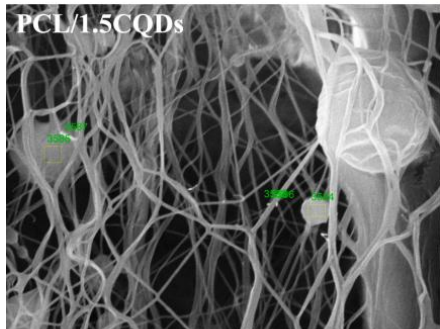
Spectrum: 3602

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Phosphorus	K-series	2.48	81.19	82.88	0.15
Chlorine	K-series	0.20	6.52	5.82	0.05
Calcium	K-series	0.29	9.54	7.53	0.06
Magnesium	K-series	0.00	0.10	0.13	0.03
Sodium	K-series	0.08	2.65	3.65	0.04
Total:		3.05	100.00	100.00	



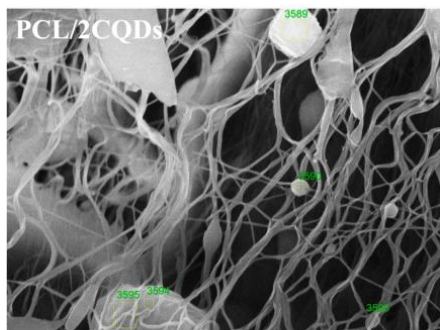
Spectrum: 3583

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Phosphorus	K-series	2.76	94.36	95.10	0.16
Chlorine	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Calcium	K-series	0.14	4.69	3.65	0.05
Magnesium	K-series	0.02	0.58	0.74	0.03
Sodium	K-series	0.01	0.38	0.51	0.03
Total:		2.92	100.00	100.00	



Spectrum: 3588

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Calcium	K-series	0.09	25.68	21.07	0.05
Magnesium	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Sodium	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Phosphorus	K-series	0.27	74.32	78.93	0.06
Chlorine	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Total:		0.36	100.00	100.00	

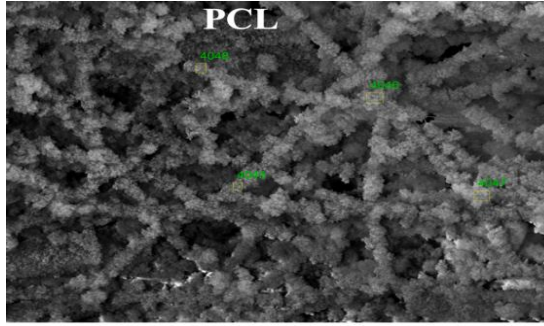


Spectrum: 3594

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Chlorine	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Phosphorus	K-series	0.23	87.65	90.18	0.06
Calcium	K-series	0.03	12.35	9.82	0.04
Magnesium	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Sodium	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Total:		0.27	100.00	100.00	

Şekil 8.17. 1.Gün Sonunda PCL Nanofiberlerin FE-SEM Görüntüleri ve EDS Analizleri

Şekil 8.18'de 7.günün sonunda nanofiberlerin FE-SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları verilmiştir. 7.günün sonunda PCL dahil tüm nanofiberlerin hidroksiapatit oluşumunu sağladığı belirlenmiştir. Şekil 8.18'de nanofiberlerin yüzey görüntüleri incelendiğinde literatürde hidroksiapatit oluşumunu gösteren apatit kristalleri ile birebir benzer görüntü elde edilmiştir (Gohari vd., 2021: 8). Gohari vd. (2021), biyoaktivite testinin SBF'deki kalsiyum ve fosfat tuzları ile etkileşime giren negatif yüke sahip karboksilik asit gruplarını (COOH) ürettiğini, bu nedenle PCL nanofiberleri üzerinde apatit kristallerinin görüldüğünü rapor etmişlerdir. Ayrıca hidroksiapatit oluşumunu kanıtlamak için Şekil 8.18'de gösterilen EDS analiz sonuçlarında birden fazla noktanın ortalaması alınarak Ca/P oranları belirlenmiştir. PCL için % 1,60, PCL/1.5RGO %0,49, PCL/2RGO %1,49, PCL/1.5CQDs %1,48 ve PCL/2CQDs için % 1,48 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre en düşük hidroksiapatit oluşumunu sağlayan nanofiberin ağ.% 1,5RGO içeren nanofiber olduğu diğer nanofiberlerin ise birbirlerine yakın değerler verdiği en yüksek hidroksiapatit oluşumu ise PCL'de gerçekleştiği belirlenmiştir. Bulunan bu değerler insan kemiğindeki Ca/P oranına yani literatürde verilen 1,68 değerine yakındır (Audin vd., 2019: 275). Literatürde GO kullanılarak üretilen PCL nanofiberlerde kalsiyum fosfatların çekirdeklenmesini sağlayan durumun GO'nun yapısındaki anyonik fonksiyonel gruplarına atfedilmiştir (Wan ve Chen, 2011: 7). Bu çalışmada da CQDs ve RGO'nun oksijen içeren fonksiyonel gruplara sahip olmaları kemiğin kalsiyum fosfor oranına yakın değerde hidroksiapatit oluşumunu sağlamasına destek olduğu anlaşılmıştır. Afza vd. (2023), PCL nanofiberin biyoaktivite test sonuçlarını, daldırma süresi arttıkça hem Ca hem de P elementlerinin miktarının arttığını ve 7 gün boyunca daha düşük  $Ca^{2+}$  çekirdeklenmesi ve daha yüksek  $PO_3^{4-}$  adsorpsiyonunun gerçekleştiği ve dolayısıyla Ca/P atom oranının azaldığını rapor etmişlerdir. Bu çalışmada da ağ.% 1,5RGO içeriğinde benzer durumun ortaya çıktığı bu yüzden diğer nanofiberlere göre oldukça düşük Ca/P oranının ortaya çıktığı belirlenmiştir. Bu sonuç aynı nanofiberin FE-SEM görüntüsünde de açıkça görülen görüntü farklılıklarıyla açıklanabilir. Ağ.%1,5 RGO içeren nanofiberin yüksek derecede boşluklu görüntüsü bu farklılığı ortaya çıkarmaktadır.



Spectrum: 4045

Element	Series	unn. [wt.%]	norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	C Error (1 Sigma) [wt.%]
Calcium	K-series	27.05	67.47	61.58	1.09
Phosphorus	K-series	13.04	32.53	38.42	0.59
Total:		40.09	100.00	100.00	

Spectrum: 4046

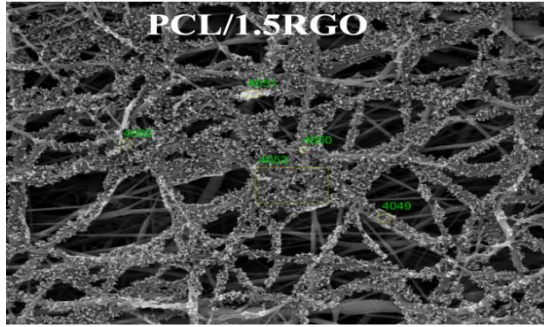
Element	Series	unn. [wt.%]	norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	C Error (1 Sigma) [wt.%]
Calcium	K-series	25.61	65.21	59.16	1.01
Phosphorus	K-series	13.66	34.79	40.84	0.60
Total:		39.27	100.00	100.00	

Spectrum: 4047

Element	Series	unn. [wt.%]	norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	C Error (1 Sigma) [wt.%]
Calcium	K-series	25.42	66.15	60.17	0.99
Phosphorus	K-series	13.00	33.85	39.83	0.57
Total:		38.42	100.00	100.00	

Spectrum: 4048

Element	Series	unn. [wt.%]	norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	C Error (1 Sigma) [wt.%]
Phosphorus	K-series	14.11	29.41	35.02	0.66
Calcium	K-series	33.87	70.59	64.98	1.40
Total:		47.98	100.00	100.00	



Spectrum: 4049

Element	Series	unn. [wt.%]	norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	C Error (1 Sigma) [wt.%]
Calcium	K-series	1.86	27.33	22.52	0.21
Phosphorus	K-series	4.94	72.67	77.48	0.30
Total:		6.80	100.00	100.00	

Spectrum: 4050

Element	Series	unn. [wt.%]	norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	C Error (1 Sigma) [wt.%]
Calcium	K-series	3.43	37.14	31.35	0.28
Phosphorus	K-series	5.80	62.86	68.65	0.32
Total:		9.22	100.00	100.00	

Spectrum: 4051

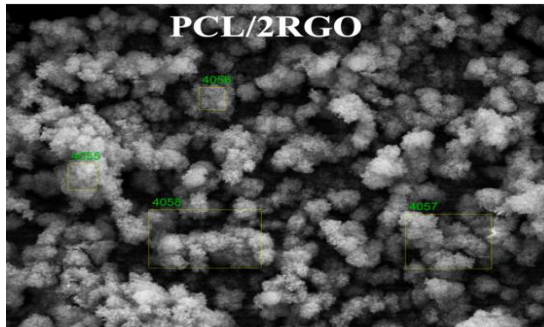
Element	Series	unn. [wt.%]	norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	C Error (1 Sigma) [wt.%]
Calcium	K-series	5.30	45.19	38.92	0.33
Phosphorus	K-series	6.43	54.81	61.08	0.33
Total:		11.73	100.00	100.00	

Spectrum: 4052

Element	Series	unn. [wt.%]	norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	C Error (1 Sigma) [wt.%]
Calcium	K-series	3.90	43.48	37.28	0.30
Phosphorus	K-series	5.07	56.52	62.72	0.30
Total:		8.96	100.00	100.00	

Spectrum: 4053

Element	Series	unn. [wt.%]	norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	C Error (1 Sigma) [wt.%]
Calcium	K-series	3.43	38.97	33.04	0.28
Phosphorus	K-series	5.37	61.03	66.96	0.31
Total:		8.79	100.00	100.00	



Spectrum: 4054

Element	Series	unn. [wt.%]	norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	C Error (1 Sigma) [wt.%]
Calcium	K-series	27.85	65.07	59.01	1.07
Phosphorus	K-series	14.95	34.93	40.99	0.64
Total:		42.81	100.00	100.00	

Spectrum: 4056

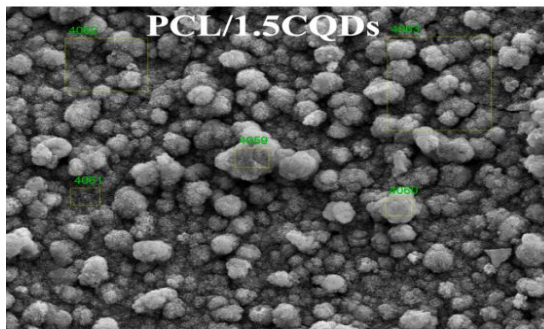
Element	Series	unn. [wt.%]	norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	C Error (1 Sigma) [wt.%]
Calcium	K-series	30.49	65.35	59.30	1.16
Phosphorus	K-series	16.17	34.65	40.70	0.69
Total:		46.66	100.00	100.00	

Spectrum: 4057

Element	Series	unn. [wt.%]	norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	C Error (1 Sigma) [wt.%]
Calcium	K-series	32.58	66.80	60.86	1.25
Phosphorus	K-series	16.19	33.20	39.14	0.69
Total:		48.77	100.00	100.00	

Spectrum: 4058

Element	Series	unn. [wt.%]	norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	C Error (1 Sigma) [wt.%]
Calcium	K-series	32.32	66.90	60.97	1.24
Phosphorus	K-series	15.99	33.10	39.03	0.65
Total:		48.31	100.00	100.00	



Spectrum: 4059

Element	Series	unn. [wt.%]	norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	C Error (1 Sigma) [wt.%]
Calcium	K-series	25.71	64.76	58.68	0.99
Phosphorus	K-series	13.99	35.24	41.32	0.60
Total:		39.70	100.00	100.00	

Spectrum: 4060

Element	Series	unn. [wt.%]	norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	C Error (1 Sigma) [wt.%]
Calcium	K-series	26.57	64.71	58.63	1.02
Phosphorus	K-series	14.49	35.29	41.37	0.62
Total:		41.06	100.00	100.00	

Spectrum: 4061

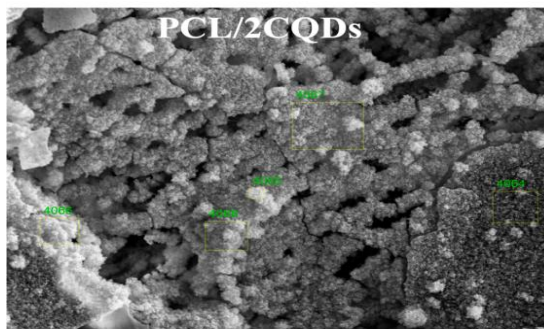
Element	Series	unn. [wt.%]	norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	C Error (1 Sigma) [wt.%]
Calcium	K-series	21.77	67.12	61.21	1.22
Phosphorus	K-series	15.56	32.88	38.79	0.67
Total:		47.33	100.00	100.00	

Spectrum: 4062

Element	Series	unn. [wt.%]	norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	C Error (1 Sigma) [wt.%]
Calcium	K-series	29.13	66.24	60.26	1.12
Phosphorus	K-series	14.84	33.76	39.74	0.64
Total:		43.97	100.00	100.00	

Spectrum: 4063

Element	Series	unn. [wt.%]	norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	C Error (1 Sigma) [wt.%]
Calcium	K-series	30.13	66.38	60.41	1.15
Phosphorus	K-series	15.26	33.62	39.59	0.65
Total:		45.39	100.00	100.00	



Spectrum: 4064

Element	Series	unn. [wt.%]	norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	C Error (1 Sigma) [wt.%]
Calcium	K-series	17.81	64.26	58.15	0.78
Phosphorus	K-series	9.90	35.74	41.85	0.47
Total:		27.71	100.00	100.00	

Spectrum: 4065

Element	Series	unn. [wt.%]	norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	C Error (1 Sigma) [wt.%]
Calcium	K-series	24.14	64.94	58.87	0.96
Phosphorus	K-series	13.03	35.06	41.13	0.57
Total:		37.17	100.00	100.00	

Spectrum: 4066

Element	Series	unn. [wt.%]	norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	C Error (1 Sigma) [wt.%]
Calcium	K-series	27.91	66.73	60.79	1.08
Phosphorus	K-series	13.91	33.27	39.21	0.60
Total:		41.83	100.00	100.00	

Spectrum: 4067

Element	Series	unn. [wt.%]	norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	C Error (1 Sigma) [wt.%]
Calcium	K-series	28.30	66.94	61.01	1.10
Phosphorus	K-series	13.98	33.06	38.99	0.61
Total:		42.28	100.00	100.00	

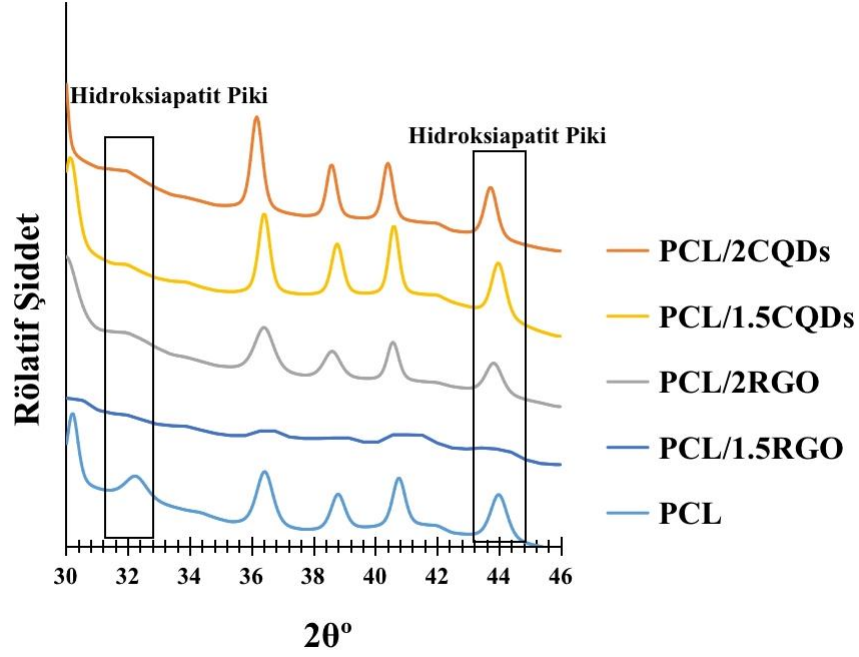
Spectrum: 4068

Element	Series	unn. [wt.%]	norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	C Error (1 Sigma) [wt.%]
Calcium	K-series	27.56	66.34	60.37	1.08
Phosphorus	K-series	13.98	33.66	39.63	0.61
Total:		41.54	100.00	100.00	

Şekil 8.18. 7.Gün PCL Nanofiberlerin FE-SEM Görüntüleri ve EDS Analizleri

Biyoaktivite testinin 1. günün sonunda SBF çözeltisinden çıkarılıp kurutulan nanofiberlerin FE-SEM/EDS analizinden yeterince hidroksiapatit oluşumu gözlenemediği için XRD analizi yapılmamıştır. 7.gün sonunda nanofiberler üzerinde hidroksiapatit oluşumunu kanıtlamak için yapılan XRD analiz sonuçları Şekil 8.19'da verilmiştir. Şekil 8.19'da görüldüğü gibi hidroksiapatite ait  $2\theta=32,8^\circ$  ve  $44,7^\circ$ 'de görülen (211) ve (222) düzlemlerine ait keskin pikler ağ.%1,5RGO içeren nanofiber hariç diğer tüm nanofiberlerde gözlenmiştir. Özellikle PCL nanofiberde her iki düzleme ait hidroksiapatit pikleri açıkça görülürken ağ.%2,0RGO ve ağ.%1,5 ve ağ.% 2,0 CQDs içeren nanofiberlerde yalnızca (222) düzlemine ait hidroksiapatit pikinin keskin şekilde ortaya çıktığı belirlenmiştir. Literatürde PCL nanofiberlerle ilgili yapılan biyoaktivite test sonuçlarında hidroksiapatit oluşumunu kanıtlayan XRD pikleri bu çalışmayla uyumludur (Audin vd., 2019: 275). Şekil 8.19'da nanofiberlerin yüzeylerinde oluşan hidroksiapatit FE-SEM görüntüleri ve EDS analizi sonucunda elde edilen Ca/P oranlarıyla aynı nanofiberlerin XRD analiz sonuçlarının uyumlu olduğu görülmektedir. Ağ.%1,5 RGO içeren nanofiberin EDS analizinde çok düşük Ca/P oranına sahip olması ve XRD analizinde hidroksiapatit piklerinin çok düşük şiddette gözlenmesi, bu nanofiberde hidroksiapatit oluşumunun çok az olduğunu göstermiştir.

Audin vd. (2019) GO ile yaptıkları PCL nanofiber çalışmasında hidroksiapatit oluşumunu GO'nun yapısında bulunan hidroksil gruplarına  $Ca^{+2}$  iyonlarının yönelimi ile sağlandığını rapor etmişlerdir. Bu çalışmada kullanılan RGO ve CQDs dolgularının FTIR analiz sonuçlarında CQDs'nin RGO'ya göre daha fazla hidroksil iyonu grubuna sahip olduğu daha önce yapılan çalışmalarda gösterilmiştir (Mindivan ve Göktaş 2023: 5; Mindivan ve Göktaş 2020a: 8981). Bu yüzden her iki CQDs içeren nanofiberin XRD difraktogramında hidroksiapatit piklerinin görüldüğü, RGO içeren nanofiberlerde ise ağ.% 2 RGO içeren nanofiberde net piklerin varlığı tespit edilmiştir. Gohari vd. (2021) ise apatit birikiminin yüzey pürüzlülüğüne de bağlı olduğunu rapor etmişlerdir. Bu çalışmada ağ.%1,5 RGO içeren nanofiberin FE-SEM görüntüsünde gözlenen boşluklu yapı apatit oluşumunun bu nanofiberde daha düşük olmasına sebep olmuştur. PCL iskelesinin yüzeyinde kemik benzeri apatitin kristalizasyonu için olası ana mekanizma, SBF çözeltisine batırılmanın ilk saatlerinde PCL'nin karboksil grubunun ( $COO^-$ ) anyonuna dönüştürülmesiyle başlatılır ve bu anyon kalsiyum ve fosfat iyonlarının bağlanmasını destekler ve ardından kemik benzeri hidroksiapatit oluşumuna neden olmaktadır (Afza vd., 2023: 7,8; Yu vd., 2009: 752).



Şekil 8.19. 7.Gün Sonunda PCL Nanofiberlerin XRD Difraktogramları

### 8.10. PCL Nanofiberlerin Antibakteriyel Sonuçları

PCL nanofiberlerin mekanik ve termal analiz sonuçlarına göre PCL nanofiberinin yanında seçilen PCL/2RGO ve PCL/1.5CQDs nanofiberlerin antibakteriyel etkinliğe sahip olup olmadıkları disk difüzyon antibakteriyel analiz yöntemiyle test edilmiştir. Antibakteriyel test sonuçları Şekil 8.20’de verilmiştir. Şekil 8.20’den görüldüğü gibi PCL ve nanofiber örneklerinin antibakteriyel özellik göstermedikleri belirlenmiştir. Antibakteriyel test için kullanılan gram negatif bakteri (*Escherichia coli* Kod: ATCC 25922) ve bir gram pozitif bakteri (*Staphylococcus aureus* Kod: ATCC 25923) daha önce yapılan PCL doku iskelesi çalışmalarında sıklıkla kullanılmıştır (Radisavljevic vd., 2018: 28). PCL’nin antibakteriyel özelliğe sahip olmadığı bilinmektedir (Sivakumar vd., 2024: 10). Bu yüzden PCL’ ye farklı antibakteriyel özellikli katkı maddeleri katılarak antibakteriyel özellik kazandırılmaya çalışılmaktadır. Örneğin Aidun vd. (2019), PCL matriksine GO ve kitosan ilave ederek elde ettikleri nanofiberlerin antibakteriyel aktivitesini inceledikleri çalışmada GO’nun antibakteriyel özellik göstermediğini, kitosanın antibakteriyel özellik sağladığını rapor etmişlerdir. Kimyasal yapı, bakterilerin yüzeylerle etkileşim şekli açısından büyük önem taşımaktadır. Grafen, GO, RGO ve bunların kompozitlerinin antibakteriyel ve bakteriyostatik özelliklerine ilişkin geçmiş ve yeni çalışmalar, farklı yüzey işlemleri yani kimyasal fonksiyonel grupların veya moleküllerin yüzeye dahil edilmesi yoluyla bakterilerle etkileşimin ayarlanması gibi avantajlara sahip oldukları rapor edilmiştir.

RGO ve GO üretim yöntemleri, onların iletkenlik ve elektronik özelliklerini, aynı zamanda genel fiziko-kimyasal özelliklerini büyük ölçüde değiştirmektedir. Sınırlı oksijen grubuna sahip veya hiç oksijen grubu barındırmayan saf grafenin aksine GO, bazal düzlemlerde ve tabaka kenarlarında oksijenli fonksiyonel gruplara sahiptir. Sentetik prosedüre bağlı olarak, oksitlenmiş tabakalar arasına yerleştirilmiş belirli sayıda su molekülü ve hidroksil, eter ve karboksilik asit fonksiyonel grupları gibi değişken oksijen içeren gruplara sahiptirler. Oksijen içeriği genellikle oldukça yüksektir ve tipik olarak <2,5 C/O oranıyla karakterize edilmektedir. GO'nun RGO'ya indirgenmesi, saf grafene benzeyen, ancak grafenin mükemmel kristal yapısından yoksun olan bir grafen türevidir malzemeyle sonuçlanmaktadır. Bu yüzden RGO GO'ya nazaran daha az hidrofildir ve daha fazla topaklanma eğilimine sahiptir. Tabakaların topaklanma eğilimi yüzünden bakterilerin topaklanmış bölgelere yerleşmesi ile tabakalarda sıkışıp kalan bakterilerin biyolojik olarak çevreleriyle bağlantısının kesildiğini ve çoğalmadığını rapor etmişlerdir (Szunerits ve Boukherroub 2016; 6895).

Ancak bu çalışmada PCL/2RGO nanofiberinde grafenin topaklanmadan matrikste dağıldığı daha önce nanofiberler üzerine yapılan XRD, FTIR ve FE-SEM analizleri bölümlerinde açıklanmıştır. Bu yüzden bu çalışmada PCL/2RGO nanofiberinin antibakteriyel özellik sergilememesinin nedenlerinden biri olabileceği düşünülmektedir.

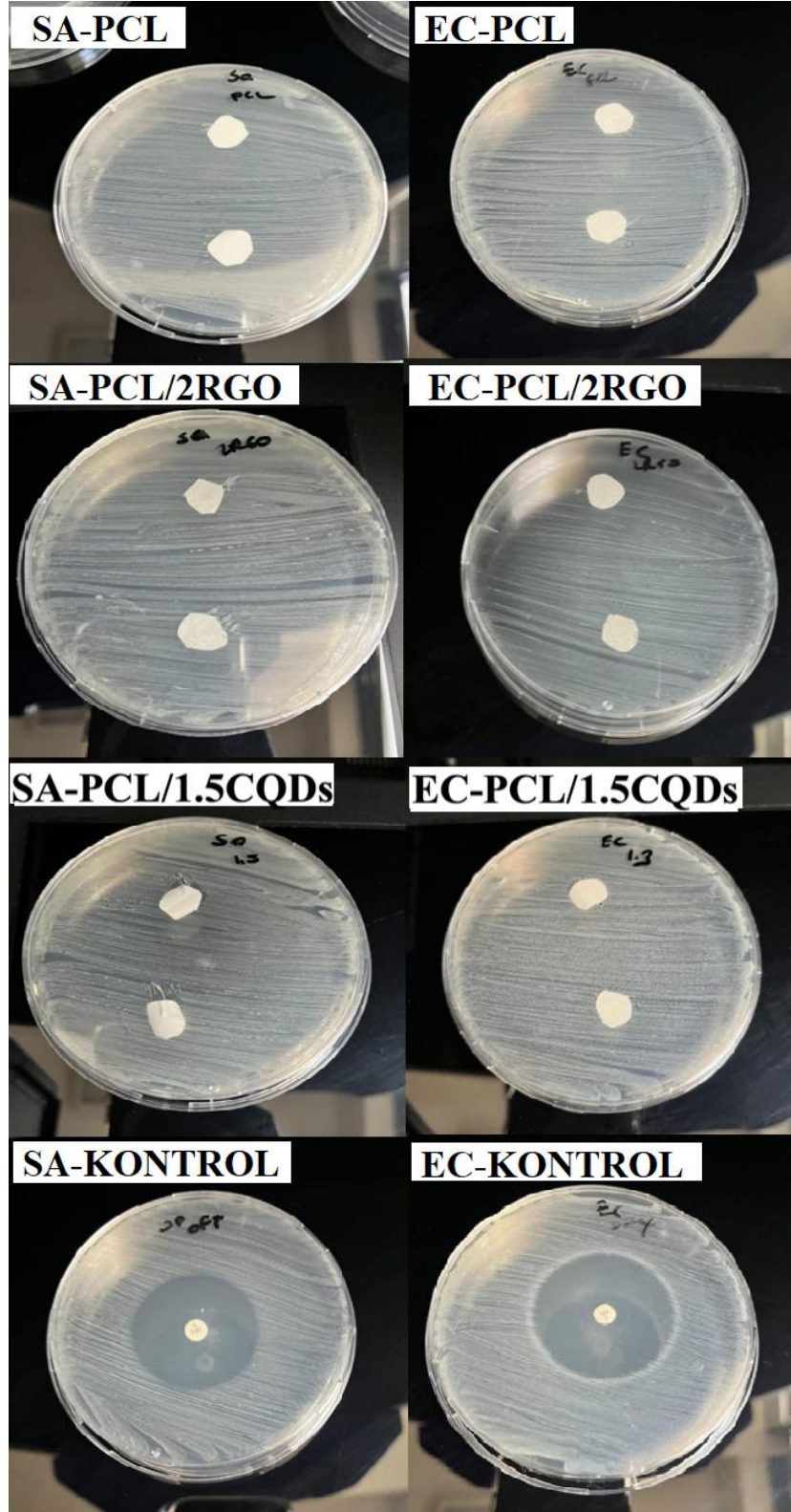
Bakterilerin grafen ile etkileşimi ayrıca yüzeyin bakterilere göre yönüne bağlı olduğundan, grafenin yüzeylere birikme şekli antimikrobiyal karakteri önemli ölçüde etkileyen bir başka mekanizmadır. Grafenin antibakteriyel etkisini açıklamak için reaktif oksijen türlerinin üretimi, oksidatif stres veya söz konusu bakterinin zarından büyük miktarlarda fosfolipitlerin güçlü bir şekilde ekstraksiyonu gibi birkaç mekanizma daha önerilmiştir. Bu mekanizmada ana itici güç, GO nano tabakaları ve bakteri hücre zarı ile arasındaki güçlü Van der Waals etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Hücre zarının hidrofobik kuyrukları GO'nun oksitlenmemiş hidrofobik bölgelerine yayılırken hidrofilik baş grupları ile de GO'nun oksijen içeren fonksiyonel grupları elektrostatik etkileşimler yoluyla temas kurmayı tercih etmektedir. Bu temasla ortaya çıkan yıkıcı lipid ekstraksiyonunun, ciddi anlamda hücre zarında oksidatif strese neden olduğu ve hücre canlılığını önemli ölçüde azalttığı sonucuna varılmıştır (Szunerits ve Boukherroub 2016; 6900). Hidroksil, süperoksit ve hidrojen peroksit radikalleriyle meydana gelen hücresel metabolizma ile oluşmuş reaktif oksijen türlerinin (ROS) artmasıyla detoksifiye olan ve antioksidanların yetersiz gelmesi sonucunda oksidatif dengenin bozulması olayıyla oksidatif stres meydana gelmektedir.

Reaktif oksijen türleri hücre içerisindeki lipit ve protein yapılarındaki çift bağ bulunduran grupları ile DNA'daki bazlarda bulunan çift bağlara saldırarak bir hidrojen atomunu koparır ve zincirleme oksidasyon reaksiyonlarının başlamasına sebep olup, hücre içerisindeki DNA, protein, lipit gibi makromolekülleri hasara uğratarak hücre bozunmasına ve ölümüne yol açmaktadır (Özcan vd., 2015; 331).

Bu çalışmada kullanılan RGO örneğinin daha önce rapor edildiği gibi GO kadar oksijen grupları içermemesinden dolayı (RGO at.% 18,76; GO at.% 46,78 (Mindivan ve Göktaş 2020a; 8984; Mindivan ve Göktaş 2020b; 1937)), bakteri hücre zarının hem hidrofobik hem de hidrofilik kısımlarından RGO ile etkileşim sağlamadığı bu yüzden yıkıcı bir ekstraksiyon sağlayamadığı, reaktif oksijen türlerini üretmediği dolayısıyla herhangi bir oksidatif stres oluşturmadığı antibakteriyel özellik göstermemesinden anlaşılmaktadır .

Ghosal vd. (2021), sentetik bir kimyasaldan ürettikleri CQDs örneğini PCL matrisine ilave edilerek üretilen nanofiberlerin antibakteriyel özellik gösterdiğini rapor etmişlerdir. Li vd. (2024), sentetik kimyasal maddelerin karışımından hidrotermal yöntemle ürettikleri CQDs'lerin sırasıyla *E. coli* ve *S. aureus*'a karşı antibakteriyel etkinliklerini %99,9 ve %96,54 olarak tespit etmişlerdir. Saud vd. (2015), CQD/TiO<sub>2</sub> kompozit nanofiberlerin *E. coli*'ye karşı antibakteriyel aktivite sergilediğini rapor etmişlerdir. Nie vd. (2020), sentetik kimyasallardan ürettikleri CQDs örneklerinin antibakteriyel aktivitesini inceledikleri çalışmada *E. coli* ile *S. aureus* arasında gözlemlenen antibakteriyel özellik farkını bakteriyel hücre duvarına zarar veren kuantum noktalardan reaktif oksijen türlerinin üretilmesi nedeniyle bakteriyel ölümün meydana gelmesine atfedilmiştir.

Bu çalışmada yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda seçilen PCL/1.5CQDs örneğinin antibakteriyel özellik göstermemesi RGO örneğinde olduğu gibi bakteri ile etkileşime girmemesinden dolayı yıkıcı bir lipit ekstraksiyonu gösterememesinden kaynaklanmıştır. Ayrıca hem RGO hem de CQDs katkıları ile yarı iletken özelliğe sahip olmayan PCL gibi yalıtkan olan RGO ve CQDs katkılı nanofiberlerin antibakteriyel özelliğe sahip olmasına engel olduğu da düşünülmektedir. Daha önce birçok doku iskelesi çalışmasında elektriksel iletkenliğin hücre davranışının kontrolünde önemli bir etkiye sahip olduğu rapor edilmiştir (Jaymand vd., 2016; 2681, Nguyen vd., 2016; 10). Yarı iletken olan ve yüzey yükü pozitif olan nanofiberler daha antibakteriyel özellik sergiledikleri rapor edilmiştir (Bhattacharya vd., 2020; 6).



Şekil: 8.20. PCL Nanofiberlerin Antibakteriyel Test Sonrası Görüntüleri

## 9. SONUÇLAR

Bu çalışmada biyobozunur bir polimer olan PCL matriksine, RGO ve CQDs ilavesiyle doku iskelesi olarak kullanılabilen nanofiberler elektroçirme yöntemiyle üretilmiştir. PCL, PCL/RGO ve PCL/CQDs nanofiberlerin yapısal, termal, mekanik ve biyolojik özellikleri karakterize edilip, aşağıda sıralanan sonuçlar elde edilmiştir.

FTIR analiz sonuçları nanofiberlerin sahip olduğu fonksiyonel gruplara ait bantlarda kaymalar ile birlikte gözlenen şiddet azalmalarının polimer-dolgu arasında gerçekleşen etkileşimlere atfedilmiştir. PCL'nin -CH<sub>2</sub> ve C-O-C gruplarıyla RGO ve CQDs dolguları arasında ki etkileşimlerin diğer fonksiyonel gruplara nazaran daha fazla olduğu ve özellikle ağ. % 2,0 CQDs ilavesinin diğer ilave miktarlarına göre PCL ile olan etkileşiminin daha güçlü olduğu belirlenmiştir.

PCL/RGO ve PCL/CQDs nanofiberlerin XRD analiz sonuçlarına göre, PCL matriksine aynı miktarlarda ilave edilen RGO ve CQDs dolguları PCL'nin kristal yapısını değiştirmiştir. Ağ.% 1,5 ve 2,0 RGO içeriğinde %50,6 oranında, ağ.%1,5 CQDs içeriğinde %57,9 oranında (200) düzlemine ait kristal boyut değerinde artış gözlenmiştir. PCL matriksine ilave edilen ağ. %1,5 oranında CQDs katkısının tabakalar arası mesafeyi artıran tek dolgu miktarı olduğu tespit edilmiş ve bu sonuç ağ. %1,5 CQDs ilavesinin, PCL'nin kristal yapısı üzerinde en etkili katkı maddesi ve katkı miktarı olduğunu göstermiştir.

Nanofiberlerin DSC analiz sonucu, RGO ve CQDs ilavesi ile erime sıcaklık ve erime entalpisi değerlerinin, bu değerlere bağlı olarak hesaplanan kristallik derecelerinin katkısız PCL nanofiberine göre arttığını göstermiştir. Bu sonuç hem RGO hem de CQDs katkılarının çekirdeklenme etkisi yarattığını ve termal kararlılığı artırdığını göstermiştir. Üretilen nanofiberler içerisinden 69.53 ° C erime sıcaklık, 62,14 J/g erime entalpisi ve % 45,45 kristallik değeri ile PCL/2CQDs nanofiberinin en yüksek değerlere sahip olduğu belirlenmiştir.

Nanofiberlerin FE-SEM görüntüleri her bir nanofiber örneğinin kendi içinde homojen büyüklükte elektroçirme yöntemiyle başarıyla üretildiğini göstermiştir. PCL matriksine RGO ilavesiyle nanofiber çaplarının arttığı, CQDs ilavesi ile nanofiber çaplarının azaldığı tespit edilmiştir. Fiber çaplarında gözlenen değişimleri açıklamak için yapılan iletkenlik testinde ise yalıtkan özellikte olan PCL'ye farklı ağ.% değerlerinde ilave edilen RGO ve CQDs katkılarının iletkenliği bir miktar artırmasına rağmen nanofiberlerin yalıtkan özellikte

oldukları,  $1,85987 \cdot 10^{-8}$  S/m değeri ile en yüksek iletkenlik değeri gösteren PCL/5CQDs nanofiber örneği olduğu tespit edilmiştir.

Nanofiberlerin nanoindentasyon test sonuçlarından elastik modül ve nanosertlik sonuçlarında gözlenen iyileşmeler; PCL matriksinde homojen dağılan dolgu maddelerinin yük aktarımını sağlayabilmelerine ve artan kristallik derecesiyle dolgu maddelerinin çekirdekleşme merkezleri olarak davranmalarına atfedilmiştir. En yüksek elastik modül ve nanosertlik artışı, katkısız PCL nanofiberinin değerleri ile karşılaştırıldığında PCL/1.5CQDs nanofiberinde sırasıyla, %73 ve %160 değerlerinde iyileşmeler göstermiştir. RGO içeren nanofiber örneklerinde ise elastik modül değerlerinin içinden PCL/2RGO nanofiberinde %1,9, nanosertlik değerinde ise %40 artış tespit edilmiştir. CQDs içeren nanofiberlerin RGO içeren nanofiberlere göre daha yüksek miktarlarda gözlenen artışlar ise CQDs' nin nano yapısına atfedilmiştir.

Nanofiberlerin DMA analiz sonucunda tüm nanofiberlerin depolama, kayıp ve sönümleme modül değerlerinin katkısız PCL nanofiberinden yüksek çıkmıştır. En yüksek depolama ve kayıp modüle değerlerine sahip olan PCL/2CQDs nanofiberinin katkısız PCL' ye göre depolama modülünde %210,79, kayıp modülünde ise %595,27 artış sağladığı tespit edilmiştir. Ayrıca RGO içeren nanofiberlerin camsı geçiş sıcaklıklarının katkısız PCL' den 2-4°C kadar yükseldiği, CQDs içeren nanofiberlerin ise camsı geçiş sıcaklıklarının PCL ile aynı kaldığı tespit edilmiştir. Tüm sonuçlar, RGO ve CQDs katkılarının topaklanma olmadan matrikste dağıldığını ve polimer-dolgu etkileşiminin sağlanarak yapı içerisinde sıcaklık artarken bile boşluklar oluşmadığının ve matrikste sertlik artışına sebep olduklarına atfedilmiştir.

Üretilen nanofiberlerin biyobozunurluk ve temas açısı sonuçları nanofiberlerin hidrofilik yapısının biyobozunurluğu arttırdığını göstermiştir. PBS çözeltisi içerisinde biyobozunurluk test sonuçları daha düşük temas açılı CQDs içeren nanofiberler (72,29° - 68,75°) RGO içeren nanofiberlere göre (74,96°-70,15°) daha fazla bozunduğu belirlenmiştir. En yüksek ağırlık kayıpları ise ağırlık kaybı %2,0 RGO ve CQDs içeren nanofiber örneklerinde 56 gün sonunda sırasıyla %3,66 ve %3,75 olarak belirlenmiştir.

Nanofiberlerin hidroksiapatit oluşturma yeteneğini belirlemek için SBF içerisinde 7 günlük biyoaktivite testi sonucunda PCL dahil tüm nanofiberlerin hidroksiapatit oluşumunu sağladığı nanofiberlerin yüzey görüntülerinde apatit kristalleri ile, EDS analiz sonuçlarında Ca/P oranlarından ve XRD analizi ile hidroksiapatit piklerinden tespit edilmiştir.

Üretilen nanofiberlerin antibakteriyel özellik göstermemeleri; PCL matriksi içerisinde homojen dağılan RGO tabakalarının arasına bakterilerin yerleşememesi, RGO ve CQDs dolgulu nanofiberlere bakteri teması sonucunda reaktif oksijen türlerinin üretilmemesi ile oksidatif stres oluşturmaması ve nanofiberlerin yalıtkan olmalarına atfedilmiştir.

Tüm karakterizasyon sonuçları değerlendirildiğinde RGO katkısı yerine CQDs katkısının PCL' nin yapısal, termal, mekanik ve biyolojik özellikler üzerinde daha fazla etkisi olduğu anlaşılmıştır.

## KAYNAKÇA

**Afza, S., Esfahani, H., Nourian, A., & Ghaani, M. R.** (2023). A novel approach to biomineralization of electrospun PCL scaffolds by protein and hydroxyapatite nanoparticles; molecular dynamics simulation and in-vitro evaluation. *European Polymer Journal*, 182, 111739.

**Aidun, A., Safaei Firoozabady, A., Moharrami, M., Ahmadi, A., Haghhighipour, N., Bonakdar, S., & Faghihi, S.** (2019). Graphene oxide incorporated polycaprolactone/chitosan/collagen electrospun scaffold: Enhanced osteogenic properties for bone tissue engineering. *Artificial organs*, 43(10), E264-E281.

**Al-Shalawi, F. D., Hanim, M. A., Ariffin, M. K. A., Kim, C. L. S., Brabazon, D., Calin, R., & Al-Osaimi, M. O.** (2023). Biodegradable synthetic polymer in orthopaedic application: A review. *Materials Today: Proceedings*, 74, 540-546.

**Augustine, R., Kalarikkal, N., & Thomas, S.** (2016). Electrospun PCL membranes incorporated with biosynthesized silver nanoparticles as antibacterial wound dressings. *Applied Nanoscience*, 6, 337-344.

**Bagheri, M., & Mahmoodzadeh, A.** (2020). Polycaprolactone/graphene nanocomposites: synthesis, characterization and mechanical properties of electrospun nanofibers. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30(5), 1566-1577.

**Barros, J. J. P., dos Santos Silva, I. D., Jaques, N. G., Fook, M. V. L., & Wellen, R. M. R.** (2020). Influence of PCL on the epoxy workability, insights from thermal and spectroscopic analyses. *Polymer Testing*, 89, 106679.

**Bartnikowski, M., Dargaville, T. R., Ivanovski, S., & Hutmacher, D. W.** (2019). Degradation mechanisms of polycaprolactone in the context of chemistry, geometry and environment. *Progress in Polymer Science*, 96, 1-20.

**Behtaj, S., Karamali, F., Masaeli, E., Anissimov, Y. G., & Rybachuk, M.** (2021). Electrospun PGS/PCL, PLLA/PCL, PLGA/PCL and pure PCL scaffolds for retinal progenitor cell cultivation. *Biochemical Engineering Journal*, *166*, 107846.

**Bhattacharya, S., Kim, D., Gopal, S., Tice, A., Lang, K., Dordick, J. S., ... & Linhardt, R. J.** (2020). Antimicrobial effects of positively charged, conductive electrospun polymer fibers. *Materials Science and Engineering: C*, *116*, 111247.

**Ceretti, E., Ginestra, P. S., Ghazinejad, M., Fiorentino, A., & Madou, M.** (2017). Electrospinning and characterization of polymer–graphene powder scaffolds. *Cirp Annals*, *66*(1), 233-236.

**Chaudhuri, B., Mondal, B., Kumar, S., & Sarkar, S. C.** (2016). Myoblast differentiation and protein expression in electrospun graphene oxide (GO)-poly ( $\epsilon$ -caprolactone, PCL) composite meshes. *Materials Letters*, *182*, 194-197.

**Correa, E., Moncada, M. E., Gutiérrez, O. D., Vargas, C. A., & Zapata, V. H.** (2019). Characterization of polycaprolactone/rGO nanocomposite scaffolds obtained by electrospinning. *Materials Science and Engineering: C*, *103*, 109773.

**Dasari, B. L., Nouri, J. M., Brabazon, D., & Naher, S.** (2017). Graphene and derivatives–Synthesis techniques, properties and their energy applications. *Energy*, *140*, 766-778.

**De Oliveira Aguiar, V., & de Fatima Vieira Marques, M.** (2016, September). Composites of polycaprolactone with cellulose fibers: morphological and mechanical evaluation. In *Macromolecular Symposia* (Vol. 367, No. 1, pp. 101-112).

**Dias, J. R., Sousa, A., Augusto, A., Bártolo, P. J., & Granja, P. L.** (2022). Electrospun polycaprolactone (PCL) degradation: An in vitro and in vivo study. *Polymers*, *14*(16), 3397.

**Díaz, E., Sandonis, I., & Valle, M. B.** (2014). In vitro degradation of poly (caprolactone)/nHA composites. *Journal of Nanomaterials*, *2014*, 185-185.

**Doppalapudi, S., Jain, A., Khan, W., & Domb, A. J.** (2014). Biodegradable polymers—an overview. *Polymers for Advanced Technologies*, 25(5), 427-435.

**El Fawal, G., Hong, H., Mo, X., & Wang, H.** (2021). Fabrication of scaffold based on gelatin and polycaprolactone (PCL) for wound dressing application. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 63, 102501.

**Elzein, T., Nasser-Eddine, M., Delaite, C., Bistac, S., & Dumas, P.** (2004). FTIR study of polycaprolactone chain organization at interfaces. *Journal of colloid and interface science*, 273(2), 381-387.

**Fakhrali, A., Nasari, M., Poursharifi, N., Semnani, D., Salehi, H., Ghane, M., & Mohammadi, S.** (2021). Biocompatible graphene-embedded PCL/PGS-based nanofibrous scaffolds: A potential application for cardiac tissue regeneration. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(40), 51177.

**Faraji, S., Nowroozi, N., Nouralishahi, A., & Shayeh, J. S.** (2020). Electrospun polycaprolactone/graphene oxide/quercetin nanofibrous scaffold for wound dressing: Evaluation of biological and structural properties. *Life Sciences*, 257, 118062.

**Frone, A. N., Panaitescu, D. M., Chiulan, I., Gabor, A. R., Nicolae, C. A., Oprea, M., ... & Puitel, A. C.** (2019). Thermal and mechanical behavior of biodegradable polyester films containing cellulose nanofibers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 138, 2387-2398.

**Gautam, S., Dinda, A. K., & Mishra, N. C.** (2013). Fabrication and characterization of PCL/gelatin composite nanofibrous scaffold for tissue engineering applications by electrospinning method. *Materials Science and Engineering: C*, 33(3), 1228-1235.

**Ghomi, E. R., Chellappan, V., Neisiany, R. E., Dubey, N., Amuthavalli, K., Verma, N. K., ... & Ramakrishna, S.** (2024). An innovative tunable bimodal porous PCL/gelatin dressing fabricated by electrospinning and 3D printing for efficient wound healing and scalable production. *Composites Science and Technology*, 247, 110402.

**Ghorghi, M., Rafienia, M., Nasirian, V., Bitaraf, F. S., Gharravi, A. M., & Zarrabi, A.** (2020). Electrospun captopril-loaded PCL-carbon quantum dots nanocomposite scaffold: Fabrication, characterization, and in vitro studies. *Polymers for Advanced Technologies*, 31(12), 3302-3315.

**Ghosal, K., Kováčová, M., Humpolíček, P., Vajd'ák, J., Bodík, M., & Špitalský, Z.** (2021). Antibacterial photodynamic activity of hydrophobic carbon quantum dots and polycaprolactone based nanocomposite processed via both electrospinning and solvent casting method. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 35, 102455.

**Gloria, A., Frydman, B., Lamas, M. L., Serra, A. C., Martorelli, M., Coelho, J. F., ... & Domingos, M.** (2019). The influence of poly (ester amide) on the structural and functional features of 3D additive manufactured poly ( $\epsilon$ -caprolactone) scaffolds. *Materials Science and Engineering: C*, 98, 994-1004.

**Gohari, P. H. M., Nazarpak, M. H., & Solati-Hashjin, M.** (2021). The effect of adding reduced graphene oxide to electrospun polycaprolactone scaffolds on MG-63 cells activity. *Materials Today Communications*, 27, 102287.

**Golin, A. P.** (2014). *Humidity effect on the structure of electrospun core-shell PCL-PEG fibers for tissue regeneration applications*. The University of Western Ontario (Canada).

**Gümüşderelioğlu, M., Kaya, F. B., & Beşkardeş, I. G.** (2011). Comparison of epithelial and fibroblastic cell behavior on nano/micro-topographic PCL membranes produced by crystallinity control. *Journal of colloid and interface science*, 358(2), 444-453.

**Gungordu Er, S., Tabish, T. A., Edirisinghe, M., & Matharu, R. K.** (2022). Antiviral properties of porous graphene, graphene oxide and graphene foam ultrafine fibers against Phi6 bacteriophage. *Frontiers in Medicine*, 9, 1032899.

**Hashemi, M., Rostami, A., Ghasemi, I., & Omrani, A.** (2023). Incorporation of modified graphene nanoplatelets for development of bio-based shape memory polymer of polypropylene carbonate (PPC)/Polycaprolactone (PCL). *Journal of Polymers and the Environment*, 31(6), 2715-2726.

**Heidari, M., Bahrami, H., & Ranjbar-Mohammadi, M.** (2017). Fabrication, optimization and characterization of electrospun poly (caprolactone)/gelatin/graphene nanofibrous mats. *Materials Science and Engineering: C*, 78, 218-229.

**Heidari, M., Bahrami, S. H., Ranjbar-Mohammadi, M., & Milan, P. B.** (2019). Smart electrospun nanofibers containing PCL/gelatin/graphene oxide for application in nerve tissue engineering. *Materials science and engineering: C*, 103, 109768.

**Ishwarchand, W., Sarakar, G., & Swain, B. P.** (2021). Investigation of optical properties, chemical network and electronic environments of polycaprolactone/reduced graphene oxide fiber nanocomposites. *Polymer Bulletin*, 1-17.

**Jaymand, M., Sarvari, R., Abbaszadeh, P., Massoumi, B., Eskandani, M., & Beygi-Khosrowshahi, Y.** (2016). Development of novel electrically conductive scaffold based on hyperbranched polyester and polythiophene for tissue engineering applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 104(11), 2673-2684.

**Joseph, B., John, A. J., Glamočlija, J., Stojković, D., Soković, M., Lazović, S., ... & Thomas, S.** (2023). Processing and evaluation of the structure-properties of electrospun PCL/zirconium nanoparticle scaffolds. *Materials Today Communications*, 34, 104961.

**Karapehlivan, S. S., Danisik, M. N., Akdag, Z., Yildiz, E. N., Okoro, O. V., Nie, L., ... & Gunduz, O.** (2024). Fabrication and In Vitro Characterization of Polycaprolactone/Graphene Oxide/Collagen Nanofibers for Myocardial Repair. *Macromolecular Materials and Engineering*, 309(1), 2300189.

**Karizmeh, M. S., Poursamar, S. A., Kefayat, A., Farahbakhsh, Z., & Rafienia, M.** (2022). An in vitro and in vivo study of PCL/chitosan electrospun mat on polyurethane/propolis foam as a bilayer wound dressing. *Biomaterials Advances*, 135, 112667.

**Kashani-Asadi-Jafari, F., Parhizgar, A., & Hadjizadeh, A.** (2023). Magnetic-Field-Assisted Emulsion Electrospinning System: Designing, Assembly, and Testing for the Production of PCL/Gelatin Core–Shell Nanofibers. *Fibers and Polymers*, 24(2), 515-523.

**Kheiri Mollaqaem, V., Asefnejad, A., Nourani, M. R., Goodarzi, V., & Kalae, M. R.** (2021). Incorporation of graphene oxide and calcium phosphate in the PCL/PHBV core-shell nanofibers as bone tissue scaffold. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(6), 49797.

**Kim, J. W., Park, S., Park, K., & Kim, B. K.** (2023). Non-Toxic Natural Additives to Improve the Electrical Conductivity and Viscosity of Polycaprolactone for Melt Electrospinning. *Applied Sciences*, 13(3), 1844.

**Kokubo, T., & Takadama, H.** (2006). How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?. *Biomaterials*, 27(15), 2907-2915.

**Kumar, K., Kumar, A., Devi, S., Tyagi, S., & Kaur, D.** (2022). Relevant photovoltaic effect in N-doped CQDs/MoS<sub>2</sub> (0D/2D) quantum dimensional heterostructure. *Ceramics International*, 48(10), 14107-14116.

**Lai, C., Lin, S., Huang, X., & Jin, Y.** (2021). Synthesis and properties of carbon quantum dots and their research progress in cancer treatment. *Dyes and Pigments*, 196, 109766.

**Lee, X. J., Hiew, B. Y. Z., Lai, K. C., Lee, L. Y., Gan, S., Thangalazhy-Gopakumar, S., & Rigby, S.** (2019). Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 98, 163-180.

**Li, Z., Ai, J., Wu, D., Yu, Y., Xie, L., Ke, H., ... & Wei, Q.** (2024). Robust integration of light-driven carbon quantum dots with bacterial cellulose enables excellent mechanical and antibacterial biodegradable yarn. *International Journal of Biological Macromolecules*, 257, 128741.

- Loyo, C., Cordoba, A., Palza, H., Canales, D., Melo, F., Vivanco, J. F., ... & Zapata, P. A.** (2023). Effect of Gelatin Coating and GO Incorporation on the Properties and Degradability of Electrospun PCL Scaffolds for Bone Tissue Regeneration. *Polymers*, 16(1), 129.
- Luo, X., & Mather, P. T.** (2009). Preparation and characterization of shape memory elastomeric composites. *Macromolecules*, 42(19), 7251-7253.
- Mindivan, F., & Göktaş, M.** (2020a). Rosehip-extract-assisted green synthesis and characterization of reduced graphene oxide. *ChemistrySelect*, 5(29), 8980-8985.
- Mindivan, F., & Göktaş, M.** (2020b). Preparation of new PVC composite using green reduced graphene oxide and its effects in thermal and mechanical properties. *Polymer Bulletin*, 77(4), 1929-1949.
- Mindivan, F., & Göktaş, M.** (2023). The green synthesis of carbon quantum dots (CQDs) and characterization of polycaprolactone (PCL/CQDs) films. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 677, 132446.
- Mindivan, F., Göktaş, M., & Dike, A. S.** (2020). Mechanical, thermal, and micro-and nanostructural properties of polyvinyl chloride/graphene nanoplatelets nanocomposites. *Polymer Composites*, 41(9), 3707-3716.
- Malheiro, V. N., Caridade, S. G., Alves, N. M., & Mano, J. F.** (2010). New poly ( $\epsilon$ -caprolactone)/chitosan blend fibers for tissue engineering applications. *Acta Biomaterialia*, 6(2), 418-428.
- Manikandan, V., & Lee, N. Y.** (2022). Green synthesis of carbon quantum dots and their environmental applications. *Environmental Research*, 212, 113283.
- Marrella, A., Tedeschi, G., Giannoni, P., Lagazzo, A., Sbrana, F., Barberis, F., ... & Scaglione, S.** (2018). "Green-reduced" graphene oxide induces in vitro an enhanced biomimetic mineralization of polycaprolactone electrospun meshes. *Materials Science and Engineering: C*, 93, 1044-1053.

**Mi, H. Y., Jing, X., Peng, J., Salick, M. R., Peng, X. F., & Turng, L. S.** (2014). Poly ( $\epsilon$ -caprolactone)(PCL)/cellulose nano-crystal (CNC) nanocomposites and foams. *Cellulose*, *21*, 2727-2741.

**Mohammadzadehmoghadam, S., Dong, Y., & Jeffery Davies, I.** (2015). Recent progress in electrospun nanofibers: Reinforcement effect and mechanical performance. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, *53*(17), 1171-1212.

**Mohseni, M., Toloee, P., & Nademi, N.** (2022). Rheological and electrical behavior of core-shell conduit comprising PCL-chitosan-gelatin/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofibers and gellan-agar/poly aniline-graphene. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, *59*(12), 818-827.

**Mondal, D., Griffith, M., & Venkatraman, S. S.** (2016). Polycaprolactone-based biomaterials for tissue engineering and drug delivery: Current scenario and challenges. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, *65*(5), 255-265.

**Nguyen, H. L., Jo, Y. K., Cha, M., Cha, Y. J., Yoon, D. K., Sanandiya, N. D., ... & Hwang, D. S.** (2016). Mussel-inspired anisotropic nanocellulose and silver nanoparticle composite with improved mechanical properties, electrical conductivity and antibacterial activity. *Polymers*, *8*(3), 102.

**Nie, X., Wu, S., Mensah, A., Lu, K., & Wei, Q.** (2020). Carbon quantum dots embedded electrospun nanofibers for efficient antibacterial photodynamic inactivation. *Materials Science and Engineering: C*, *108*, 110377.

**Özcan, O., Erdal, H., Çakırca, G., & Yönden, Z.** (2015). Oksidatif stres ve hücre içi lipid, protein ve DNA yapıları üzerine etkileri. *Journal of Clinical and Experimental Investigations*, *6*(3), 331-336.

**Pathak, R., Punetha, V. D., Bhatt, S., & Punetha, M.** (2023). Multifunctional role of carbon dot-based polymer nanocomposites in biomedical applications: a review. *Journal of Materials Science*, 58(15), 6419-6443.

**Pebdeni, A. B., Hosseini, M., & Barkhordari, A.** (2022). Smart fluorescence aptasensor using nanofiber functionalized with carbon quantum dot for specific detection of pathogenic bacteria in the wound. *Talanta*, 246, 123454.

**Petretta, M., Gambardella, A., Boi, M., Berni, M., Cavallo, C., Marchiori, G., ... & Cannillo, V.** (2021). Composite scaffolds for bone tissue regeneration based on PCL and Mg-containing bioactive glasses. *Biology*, 10(5), 398.

**Radisavljevic, A., Stojanovic, D. B., Perisic, S., Djokic, V., Radojevic, V., Rajilic-Stojanovic, M., & Uskokovic, P. S.** (2018). Cefazolin-loaded polycaprolactone fibers produced via different electrospinning methods: Characterization, drug release and antibacterial effect. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 124, 26-36.

**Rajaura, R. S., Srivastava, S., Sharma, V., Sharma, P. K., Lal, C., Singh, M., ... & Vijay, Y. K.** (2016). Role of interlayer spacing and functional group on the hydrogen storage properties of graphene oxide and reduced graphene oxide. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(22), 9454-9461.

**Rastegar, S., Mehdikhani, M., Bigham, A., Poorazizi, E., & Rafienia, M.** (2021). Poly glycerol sebacate/polycaprolactone/carbon quantum dots fibrous scaffold as a multifunctional platform for cardiac tissue engineering. *Materials Chemistry and Physics*, 266, 124543.

**Rooholghodos, S. H., Pourmadadi, M., Yazdian, F., & Rashedi, H.** (2023). Optimization of electrospun CQDs-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-RE loaded PVA-cellulose nanofibrils via central composite design for wound dressing applications: Kinetics and in vitro release study. *International Journal of Biological Macromolecules*, 237, 124067.

**Rostami, F., Tamjid, E., & Behmanesh, M.** (2020). Drug-eluting PCL/graphene oxide nanocomposite scaffolds for enhanced osteogenic differentiation of mesenchymal stem cells. *Materials Science and Engineering: C*, 115, 111102.

**Sadeghi, A., Moztarzadeh, F., & Mohandesi, J. A.** (2019). Investigating the effect of chitosan on hydrophilicity and bioactivity of conductive electrospun composite scaffold for neural tissue engineering. *International journal of biological macromolecules*, 121, 625-632.

**Salaris, V., Leonés, A., López, D., Kenny, J. M., & Peponi, L.** (2023). A Comparative Study on the Addition of MgO and Mg (OH) 2 Nanoparticles into PCL Electrospun Fibers. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 224(1), 2200215.

**Salehi, S., Bahners, T., Gutmann, J. S., Gao, S. L., Mäder, E., & Fuchsluger, T. A.** (2014). Characterization of structural, mechanical and nano-mechanical properties of electrospun PGS/PCL fibers. *Rsc Advances*, 4(33), 16951-16957.

**Salgado, C. L., Sanchez, E. M., Zavaglia, C. A., & Granja, P. L.** (2012). Biocompatibility and biodegradation of polycaprolactone-sebacic acid blended gels. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 100(1), 243-251.

**Saud, P. S., Pant, B., Alam, A. M., Ghouri, Z. K., Park, M., & Kim, H. Y.** (2015). Carbon quantum dots anchored TiO<sub>2</sub> nanofibers: Effective photocatalyst for waste water treatment. *Ceramics International*, 41(9), 11953-11959.

**Seabra, A. B., Paula, A. J., de Lima, R., Alves, O. L., & Durán, N.** (2014). Nanotoxicity of graphene and graphene oxide. *Chemical research in toxicology*, 27(2), 159-168.

**Sehrawat, P., Parveen, S., & Hashmi, S. A.** (2023). High-performance sodium ion conducting gel polymer electrolyte based on a biodegradable polymer polycaprolactone. *Energy Storage*, 5(2), e375.

**Shabankhah, M., Moghaddaszadeh, A., & Najmoddin, N.** (2024). 3D printed conductive PCL/GO scaffold immobilized with gelatin/CuO accelerates H9C2 cells attachment and proliferation. *Progress in Organic Coatings*, 186, 108013.

**Singh, W. I., Sinha, S., Devi, N. A., Nongthombam, S., Laha, S., & Swain, B. P.** (2022). Fabrication and Characterization of Reduced Graphene Oxide/Polyaniline/Poly (Caprolactone) Electrospun Nanofiber. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 47(1), 925-934.

**Sivakumar, S., Sadaiyandi, V., Swaminathan, S., & Ramalingam, R.** (2024). Biocompatibility, anti-hemolytic, and antibacterial assessments of electrospun PCL/collagen composite nanofibers loaded with *Acanthophora spicifera* extracts mediated copper oxide nanoparticles. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, *55*, 102983.

**Smith, A. T., LaChance, A. M., Zeng, S., Liu, B., & Sun, L.** (2019). Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. *Nano Materials Science*, *1*(1), 31-47.

**Sonseca, A., Peponi, L., Sahuquillo, O., Kenny, J. M., & Giménez, E.** (2012). Electrospinning of biodegradable polylactide/hydroxyapatite nanofibers: Study on the morphology, crystallinity structure and thermal stability. *Polymer degradation and stability*, *97*(10), 2052-2059.

**Srinivasa Reddy, C., Reddy Venugopal, J., Ramakrishna, S., & Zussman, E.** (2014). Polycaprolactone/oligomer compound scaffolds for cardiac tissue engineering. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, *102*(10), 3713-3725.

**Subbiah, T., Bhat, G. S., Tock, R. W., Parameswaran, S., & Ramkumar, S. S.** (2005). Electrospinning of nanofibers. *Journal of applied polymer science*, *96*(2), 557-569.

**Szunerits, S., & Boukherroub, R.** (2016). Antibacterial activity of graphene-based materials. *Journal of Materials Chemistry B*, *4*(43), 6892-6912.

**Taghavi, M. A., Rabiee, S. M., Jahanshahi, M., & Nasiri, F.** (2019). Electrospun poly-ε-caprolactone (PCL)/dicalcium phosphate dihydrate (DCPD) composite scaffold for tissue engineering application. *Molecular biotechnology*, *61*, 345-354.

**Thakur, M., Majid, I., Hussain, S., & Nanda, V.** (2021). Poly ( $\epsilon$ -caprolactone): A potential polymer for biodegradable food packaging applications. *Packaging Technology and Science*, 34(8), 449-461.

**Thomas, V., Jose, M. V., Chowdhury, S., Sullivan, J. F., Dean, D. R., & Vohra, Y. K.** (2006). Mechano-morphological studies of aligned nanofibrous scaffolds of polycaprolactone fabricated by electrospinning. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 17(9), 969-984.

**Tyagi, P., Catledge, S. A., Stanishevsky, A., Thomas, V., & Vohra, Y. K.** (2009). Nanomechanical properties of electrospun composite scaffolds based on polycaprolactone and hydroxyapatite. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 9(8), 4839-4845.

**Uflyand, I. E., Drogan, E. G., Burlakova, V. E., Kydralieva, K. A., Shershneva, I. N., & Dzhardimalieva, G. I.** (2019). Testing the mechanical and tribological properties of new metal-polymer nanocomposite materials based on linear low-density polyethylene and Al<sub>65</sub>Cu<sub>22</sub>Fe<sub>13</sub> quasicrystals. *Polymer Testing*, 74, 178-186.

**Vishwakarma, G. S., Gautam, N., Babu, J. N., Mittal, S., & Jaitak, V.** (2016). Polymeric encapsulates of essential oils and their constituents: A review of preparation techniques, characterization, and sustainable release mechanisms. *Polymer reviews*, 56(4), 668-701.

**Vroman, I., & Tighzert, L.** (2009). Biodegradable polymers. *Materials*, 2(2), 307-344.

**Wan, C., & Chen, B.** (2011). Poly ( $\epsilon$ -caprolactone)/graphene oxide biocomposites: mechanical properties and bioactivity. *Biomedical Materials*, 6(5), 055010.

**Wang, Y., Wang, Y., Li, L., Zhang, Y., & Ren, X.** (2021). Preparation of antibacterial biocompatible polycaprolactone/keratin nanofibrous mats by electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(7), 49862.

**Xu, L., Li, Y., Gao, S., Niu, Y., Liu, H., Mei, C., ... & Xu, C.** (2020). Preparation and properties of cyanobacteria-based carbon quantum dots/polyvinyl alcohol/nanocellulose composite. *Polymers*, 12(5), 1143.

**Yang, K. K., Wang, X. L., & Wang, Y. Z.** (2007). Progress in nanocomposite of biodegradable polymer. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 13(4), 485-500.

**Yu, H. S., Jang, J. H., Kim, T. I., Lee, H. H., & Kim, H. W.** (2009). Apatite-mineralized polycaprolactone nanofibrous web as a bone tissue regeneration substrate. *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 88(3), 747-754.

**Zhao, P., Song, X., Dong, M., Sun, H., Wu, W., Zhang, R., ... & Zhao, X.** (2022). Preparation and characterization of CQDs/SBS composites and its application performance as asphalt modifier. *Construction and Building Materials*, 320, 126312.

**Zhao, Y., & He, J.** (2021). Superfast microwave synthesis of hierarchically porous RGO by graphite ignited reduction propagation. *Carbon*, 178, 734-742.