

ORAL PRESENTATION

Elektroęirme ve Solvent Döküm Yöntemleri ile Üretilen Polikaprolakton (PCL) Fiber ve Filmlerin Özellikleri

Büşra Boz¹(<https://orcid.org/0009-0004-3923-7539>), Ferda Mindivan^{1*}(<https://orcid.org/0000-0002-6046-2456>)

^{*1} Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Biyomühendislik Bölümü, Bilecik, Türkiye
*ferda.mindivan@bilecik.edu.tr

Özet

Bu çalışmada polikaprolakton (PCL) filmler ve fiberler sırasıyla solvent döküm (D-PCL) ve elektrospinning (E-PCL) yöntemleriyle üretilmiştir. E-PCL ve D-PCL örneklerinin morfolojisini ve moleküler etkileşimlerini karakterize etmek için X-ışını kırınımı (XRD), optik mikroskop (OM), Taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Solvent döküm yöntemiyle üretilen D-PCL'nin moleküller arası etkileşimleri elektroçirme yöntemiyle üretilen E-PCL örneğinden daha fazla, kristal boyut değerleri ise daha büyük olduğu FTIR ve XRD analiz sonuçlarından tespit edilmiştir. D-PCL örneğinin OM yüzey görüntüsü PCL'nin karakteristik tane yapısını, E-PCL örneğinin SEM yüzey görüntüsü ise homojen boyutta üretilen nanofiberleri göstermiştir. D-PCL ve E-PCL örneklerinin temas açısı sonuçları PCL'nin hidrofobik yapısını yansıtmıştır. Bu çalışma PCL esaslı kompozit veya nanokompozit çalışmalarında solvent döküm yönteminin elektroçirme yöntemine göre tercih edilebilir olduğunu önermektedir.

Anahtar Kelimeler: Polikaprolakton, Solvent Döküm, Elektroęirme, yapısal karakterizasyon

Properties of Polycaprolactone (PCL) Fiber and Film Product by Electrospinning and Solvent Casting Process

Abstract

In this study, the polycaprolactone(PCL) films and fibers were fabricated by solvent casting (D-PCL) and electrospinning (E-PCL), respectively. X-ray diffraction (XRD), optical microscope (OM), Scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and water contact angle measurements were performed to characterize the morphology and molecular interactions of the E-PCL and D-PCL samples. It was determined from the results of XRD and FTIR analyses that the intermolecular interactions of the D-PCL sample produced by the solvent casting method were higher than the E-PCL sample produced by the electrospinning method, and the crystal size values were larger. The OM surface image of the D-PCL sample showed the characteristic grain structure of PCL, and the SEM surface image of the E-PCL sample showed the nanofibers produced in homogeneous size. The contact angle results of the D-PCL and E-PCL samples reflected the hydrophobic structure of PCL. This study suggests that the solvent casting method is preferable to the electrospinning method in PCL-based composite or nanocomposite studies.

Keywords: Polycaprolactone, Solvent Casting, Electrospinning, structural characterization

GİRİŞ

Nanomalzemelerin geniş bir uygulama alanına sahip olması son yıllarda kullanım alanlarını artırmıştır. Bunun bir sonucu olarak nanomalzemelerin üretilmesi için çeşitli teknikler ve yöntemler geliştirilmiştir. Bu teknikler arasında, basitliği ve çeşitli malzemelerden mikro/nano ölçekli fiberler üretebilme yeteneğine sahip elektroçirme yöntemi kullanılmaktadır (Alharbi ve ark., 2023). Elektroçirme, polimerik bir çözeltiliye yüksek voltaj uygulanarak, hedef bir levha üzerinde toplanabilen nanolif üretim tekniğidir (Armentano ve ark., 2009). Nanolifler yüksek yüzey/hacim oranı, yüksek gözeneklilik ve ayarlanabilir mekanik özellikleri sayesinde çok sayıda biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır (Alharbi ve ark., 2023). Aktif ve yenilebilir filmler için kullanılan basit ve özel ekipman gerektirmeyen bir diğer nanomalzeme üretim yöntemi de solvent döküm yöntemidir. Aktif bileşiklerin film oluşturucu bir çözeltiliye doğrudan dahil edilmesinin ardından çözeltilinin düz

bir plaka üzerine yayılması ve ardından kontrollü koşullar altında kurutulmuş, çözücünün uzaklaştırılıp film oluşumunun sağlanmasını içermektedir (Salević ve ark., 2022). Yeni araştırmaların bu tekniğe ilgi duyması zaman ve enerji tüketimi bakımından avantaj sunmasından kaynaklanmaktadır (Salević ve ark., 2022). Nanomalzeme olarak en çok tercih edilen Polikaprolakton (PCL); polyester grubundan, sentetik ve biyolojik olarak parçalanabilen bir polimerdir (Ghosal ve ark., 2021). Ayrıca PCL, yüksek mekanik özelliğinin yanında zayıf hücre yapışma özellikleri sergileyen, biyolojik olarak uyumlu ve hidrofobik bir polimerdir (Gautam ve ark., 2023). PCL' nin mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerin değiştirilmesi, kontrol edilebilirliğinin de kolay olmasından dolayı fiber üretiminde kullanılmaktadır (Alharbi ve ark., 2023). Literatürde PCL' ye farklı dolgu maddelerinin ilavesiyle hem solvent döküm hem de elektroçirime yöntemiyle üretilen fiber ve filmler üzerine yapılan birkaç çalışma mevcuttur. Ghosal ve ark., (2021), hem elektroçirime hem de solvent döküm yöntemiyle ürettikleri PCL bazlı, karbon kuantum nokta (hCQDs) katkılı hidrofobik nanokompozitin film ve fiberleri karakterize etmişlerdir. Filmlerin daha düşük temas açısına sahip oldukları ve ürettikleri bu filmlerin yara örtüsü olarak etkin bir şekilde kullanılabileceğini önermişlerdir. Del Gaudio ve ark., (2011) PCL ve poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat) (PHBV) fiber ve filmler solvent döküm ve elektroçirime yöntemleriyle üretilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda elektroçirime yöntemiyle üretilen fiberlerin daha homojen yapıda olduğu, solvent döküm yöntemiyle üretilen filmlerin ise mekanik dayanımının daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Armentano ve ark., (2009) PCL matrisi içerisine karbon nanolif (CNF'ler) katkılı kompozit malzemeleri solvent döküm ve elektroçirime yöntemleriyle üretmişlerdir. Kompozit filmler, saf PCL fiberine göre artan bir kristalizasyon sıcaklığı ortaya çıkarmıştır. Filmlerin ve fiberlerin mekanik özellikleri CNF içeriğine bağlı olarak iyileşirken, fiberlerin mekanik özellikleri CNF'nin eklenmesinden daha az etkilendiğini rapor etmişlerdir. Literatürde yer alan çalışmalar solvent döküm yöntemiyle elektroçirime yönteminin üretilen örneklerin birçok özelliği üzerinde etkisi olduğunu göstermiştir. Bu çalışmada da elektroçirime ve solvent döküm yöntemleriyle PCL fiber ve filmleri üretilmiştir. Üretilen PCL fiber ve filmlerin yapısal özellikleri karşılaştırılmıştır.

MATERYAL VE METOT

80.000 molekül ağırlıklı PCL kullanılarak, PCL filmleri solvent döküm, PCL fiberleri ise elektroçirime yöntemleriyle üretilmiştir. Bu çalışmada elektroçirime ve solvent döküm için kullanılacak polimer çözeltisi DMF/Kloroform (1/4) (v/v) çözücülerinde PCL konsantrasyonu %15 (w/v) olacak şekilde 3 saat karıştırılarak hazırlanmıştır. Çözünme sırasında sıcaklık 25-35°C arasında tutulmuştur. Üretilen polimer çözeltisi solvent döküm yöntemine göre üretilen PCL film için bir kalıba dökülüp etüvde 35-40°C arasında 1 saat kurutulmuştur. Elektroçirime işlemi ile polimer çözeltisinin 19,86 mm çapındaki iğne içerisine doldurularak, elektroçirime cihazının pompa haznesine yerleştirilip, akış hızı 1,5 mL/saat, voltaj 10 kV, şırınga ucu ile toplayıcı levha arasındaki uzaklık 12 cm, oda sıcaklığı ve nem %34-47 arasında tutularak nanofiber üretimi gerçekleştirilmiştir. Solvent döküm yöntemiyle üretilen PCL film D-PCL ve elektroçirime yöntemiyle üretilen PCL nanofiber E-PCL şeklinde kodlanmıştır. Şekil 1'de D-PCL ve E-PCL örneklerinin görüntüleri verilmiştir.



Şekil 1. E-PCL ve D-PCL örneklerinin görüntüleri

KARAKTERİZASYON

İki farklı yöntem ile üretilen PCL fiber ve filmlerin yapısal özelliklerini belirlemek için Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) analizleri Perkin Elmer spektrum 100 FTIR ile yapılmıştır. PCL fiberlerin

görüntüleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ZEISS SUPRA 40 VP cihazı kullanılarak alınmıştır. Filmlerin ise optik mikroskopla (OM) yüzey görüntüsü alınmıştır. Kullanılan optik mikroskop Nikon marka ECLIPSE LV 150 modeldir. Örneklerin temas açısı ölçümleri Biolin Scientific, Theta Lite temas açısı ölçüm cihazı ile oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Fiber ve filmlerin XRD analizleri $2\theta^\circ = 5-50^\circ$ açı aralığında ve $2^\circ/\text{dk.}$ 'lık tarama hızında yapılmıştır. Cu $K\alpha$ ($\lambda:1,5404$) radyasyon kaynaklı PAN analitik, Empyrean marka XRD cihazı kullanılmıştır. Filmlerin ve fiberlerin kristalit boyut değerleri, Denklem 1 Scherrer Denklemi ile (Danilchenko ve ark., 2002), Mikro gerilme değerleri (ϵ) ise Denklem 2 (Monshi ve ark., 2012) kullanılarak hesaplanmıştır. Denklem 1'de yer alan L kristal boyut, k kristal şekille ilgili bir sabit, β analiz cihazı tarafından verilen FWHM değeri, λ dalga boyu ve θ Bragg açısıdır.

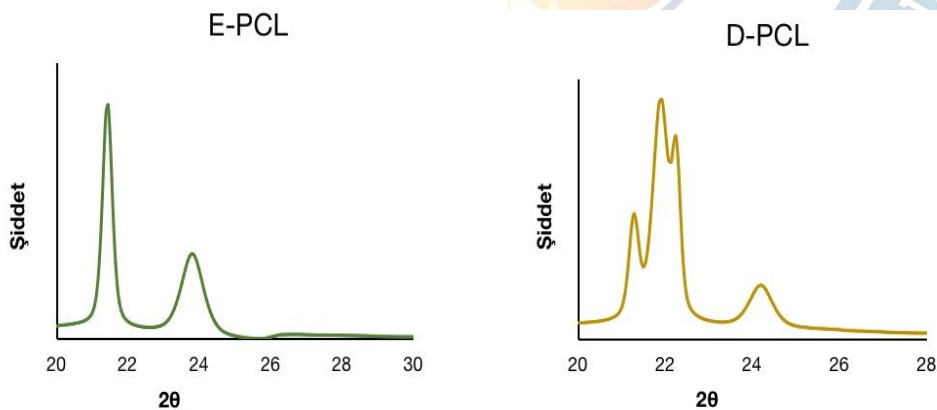
$$L = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

$$\epsilon = \frac{\beta}{4 \cdot \tan \theta} \quad (2)$$

BULGULAR VE TARTIŞMA

E-PCL ve D-PCL Örneklerinin XRD Analizi

PCL örneklerinin XRD analizinden elde edilen $2\theta^\circ$, kristal boyut (Å°), mikro gerilme (%) ve tabakalar arası mesafe (Å°) değerleri Tablo 1'de, XRD difraktogramları ise Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 2'de D-PCL'ye ait XRD difraktogramına bakıldığında $2\theta^\circ = 21,27^\circ$, $21,88^\circ$ ve $24,17^\circ$ karşılık gelen PCL'nin karakteristik ortorombik kristal yapısını yansıtan (110), (111) ve (200) düzlemlerine ait pikler tespit edilmiştir. Bu sonuç literatürde daha önce yapılan PCL çalışma sonuçlarıyla uyumludur (Del Gaudio ve ark., 2011). Yine Şekil 2'den görüldüğü gibi E-PCL'nin yarı kristal yapısını yansıtan $2\theta^\circ = 21.41^\circ$ ve 23.79° 'de (110) ve (200) düzlemlerine ait pikler tespit edilmiştir (Gautam ve ark., 2023). Tablo 1 incelendiğinde E-PCL ve D-PCL örneklerinin (110) düzlemine denk gelen değerleri karşılaştırıldığında D-PCL'nin tabakalar arası mesafe ve kristal boyut değerlerinin E-PCL'den daha yüksek olduğu görülmektedir. (200) düzlemine ait değerler karşılaştırıldığında ise tabakalar arası mesafe değerlerinin hemen hemen yakın ancak kristal boyut değerinin yine D-PCL'de yüksek olduğu, kristal boyut değerine bağlı olarak mikro gerilme değerinin de düşük olduğu belirlenmiştir. Tablo 1'den tespit edilen yüksek kristal boyut sonuçları solvent döküm yönteminin çekirdekleştirici etkisine atfedilmiştir (Uflyand ve ark., 2019).



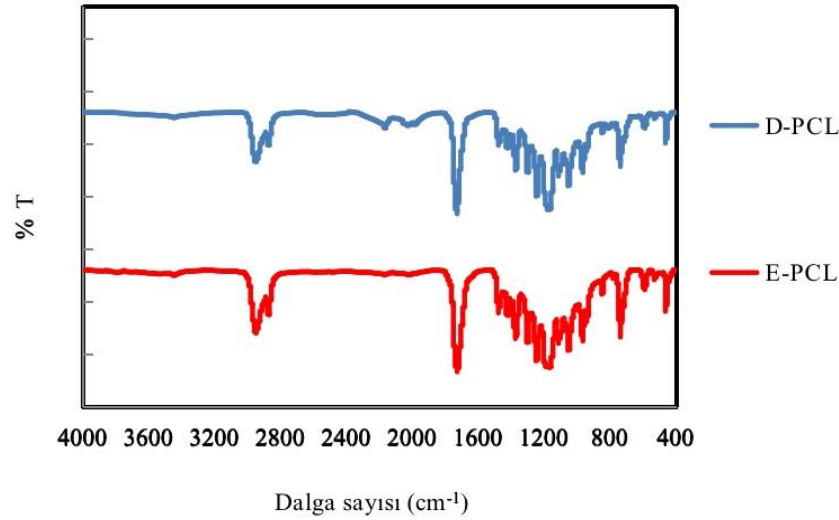
Şekil 2.E-PCL ve D-PCL örneklerinin XRD difraktogramları

Tablo 1. E-PCL ve D-PCL örneklerinin XRD analizinden elde edilen $2\theta^\circ$, kristal boyut (A°), mikro gerilme (%) ve tabakalar arası mesafe (A°) değerleri.

ÖRNEKLER	$2\theta^\circ$	Tabakalar arası mesafe (A°)	Kristal boyut (A°)	Mikro gerilme (%)
E-PCL	21,4140	4,14958	297,6124	0,697145
	23,7906	3,74016	125,8231	1,486279
D-PCL	21,2701	4,17733	360,5816	0,579249
	21,8816	4,06195	221,2491	0,917958
	24,1790	3,68096	147,1053	1,251132

E-PCL ve D-PCL Örneklerinin FTIR Analizi

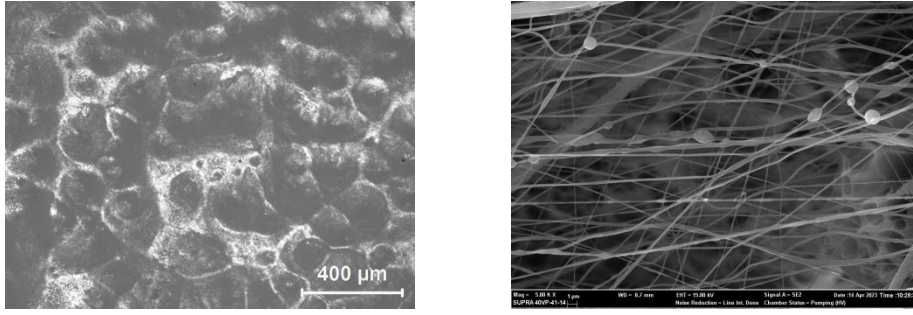
Şekil 3 E-PCL ve D-PCL örneklerinin FTIR spektrumunu göstermektedir. Şekil 3'ten görüldüğü gibi E-PCL ve D-PCL örneklerinin; $2934,41\text{ cm}^{-1}$ ve $2841,83\text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında sırasıyla $-\text{CH}_2$ grubunun asimetrik ve simetrik gerilme titreşimi, $1045,94\text{ cm}^{-1}$ 'de C-O-C epoksi, $731,83\text{ cm}^{-1}$ 'de CH_2 bükülme ve $711,23\text{ cm}^{-1}$ 'de ise C-C sallanma titreşimlerine ait bantlar tespit edilmiştir. Bu bantlar literatürde PCL'nin sahip olduğu fonksiyonel gruplara atfedilmektedir (Ishwarchand ve ark., 2021). Şekil 3 incelendiğinde D-PCL'nin fonksiyonel gruplarına denk gelen bantların E-PCL'nin sahip olduğu bant şiddetlerinden daha düşük olduğu görülmektedir. Literatürde bant şiddetinin düşüklüğü moleküler etkileşimin büyüklüğüne atfedilmiştir (Deng ve ark., 2018). Bu yüzden solvent döküm yöntemiyle üretilen D-PCL filminde tüm fonksiyonel gruplara ait moleküler etkileşimlerin E-PCL fiberine göre daha fazla olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 3. E-PCL ve D-PCL örneklerinin FTIR spektrumları

E-PCL ve D-PCL Örneklerinin OM ve SEM Analizi

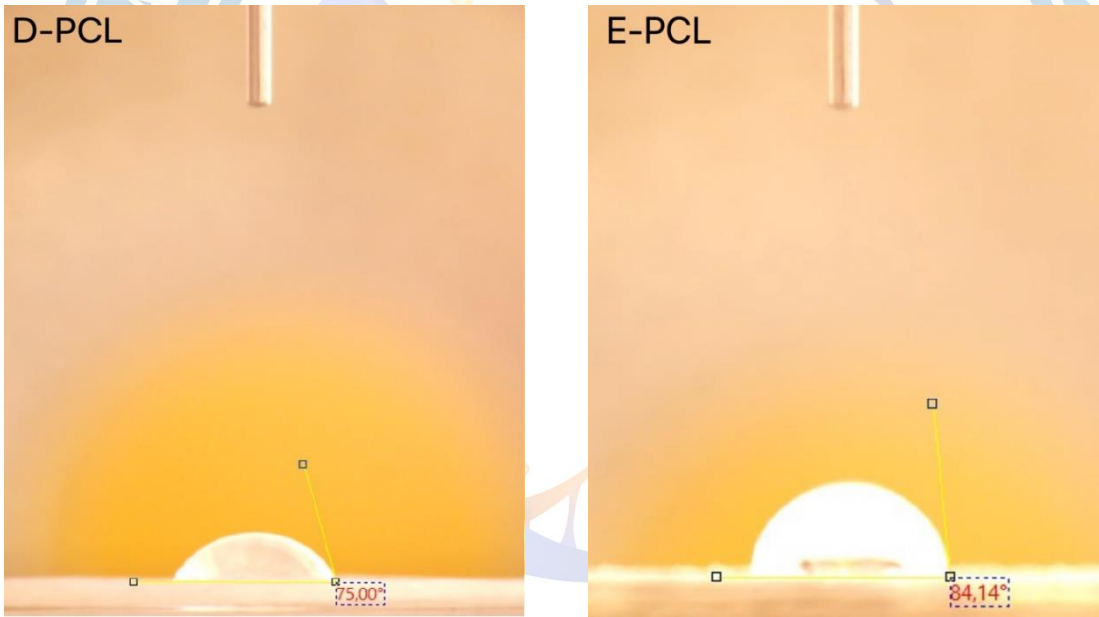
PCL örneğinin OM ve E-PCL örneğinin SEM görüntüsü Şekil 4'te verilmiştir. Şekil 4'te D-PCL örneğinin OM görüntüsünde çekirdeklenme noktaları ve PCL'nin karakteristik tane yapısı görülmektedir. Literatürde PCL'nin yüzey görüntüsü Şekil 4'te verilen görüntüyle benzer şekildedir (Castilla-Cortázar ve ark., 2019). E-PCL örneğinin SEM görüntüsünden ortalama fiber çapı $191,86\text{ nm}$ değerinde olduğu tespit edilmiştir. E-PCL örneğinin SEM görüntüsünde homojen boyutta nanofiberler ve bu nanofiberler üzerinde kısmen boncuk oluşumu görülmüştür. Fiberler üzerinde görülen boncuk oluşumu literatürde PCL'nin elektroçirme çözeltisi içerisindeki Ağ.% miktarına atfedilmektedir (Fujihara ve ark., 2005).



Şekil 4. E-PCL ve D-PCL örneklerinin yüzey görüntüleri

E-PCL ve D-PCL Örneklerinin Temas Açısı Ölçüm Sonuçları

D-PCL ve E-PCL örneklerinin temas açısı ölçüm sonuçları Şekil 5'te verilmiştir. Şekil 5'te görüldüğü gibi D-PCL örneğinin temas açısı $75,00^\circ$ ve E-PCL örneğinin temas açısı $84,14^\circ$ olarak ölçülmüştür. Temas açısı ölçüm sonuçlarına göre solvent döküm ve elektroçirime yöntemleriyle üretilen film ve nanofiber örneklerinin temas açıları birbirine yakın sonuçlar vermiştir. Literatürde elektroçirime yöntemiyle üretilmiş PCL nanofiberin temas açısı sonucu $85,00^\circ$ olarak ölçülmüştür (Joseph ve ark., 2023). PCL filmlerin literatürde hidrofobik özellikte olduğu, temas açısının ise $74-78^\circ$ arasında tespit edildiği rapor edilmiştir (Gümüşderelioğlu ve ark., 2011). Bu çalışmada hem E-PCL hem de D-PCL için bulunan temas açısı sonuçları literatürle birebir benzer olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5. D-PCL ve E-PCL örneklerinin temas açısı ölçümleri

SONUÇ

Bu çalışmada solvent döküm ve elektroçirime yöntemleriyle üretilen PCL film ve nanofiberlerin yapısal özellikleri karşılaştırılmıştır. XRD analiz sonuçlarına göre her iki yöntemle de üretilen E-PCL ve D-PCL'nin kristal yapılarının benzer olduğu ancak D-PCL'nin kristal boyut değerlerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç solvent döküm yönteminin çekirdeklenme etkisi üzerinde daha etkin olduğunu ortaya çıkarmıştır. FTIR analiz sonuçları da D-PCL'nin moleküler arası etkileşimlerinin daha fazla olduğunu göstermiştir. D-PCL ve E-PCL örneklerinin yüzey görüntülerinde D-PCL örneğinin karakteristik tane yapısı, E-PCL örneğinin ise homojen boyutta nanofiberleri görüntülenmiştir. Temas açısı ölçüm sonuçları D-PCL ve E-PCL örneklerinin hidrofobik özellik sergilediklerini göstermiştir.

KAYNAKLAR

- Alharbi N, Daraei A, Lee H, Guthold M 2023. The effect of molecular weight and fiber diameter on the mechanical properties of single, electrospun PCL nanofibers. *Materials Today Communications*, 35: 105773.
- Armentano I, Del Gaudio C, Bianco A, Dottori M, Nanni F, Fortunati E, Kenny JM 2009. Processing and properties of poly (ϵ -caprolactone)/carbon nanofibre composite mats and films obtained by electrospinning and solvent casting. *Journal of materials science*, 44: 4789-4795.
- Castilla-Cortázar I, Vidaurre A, Marí B, Campillo-Fernández AJ 2019. Morphology, crystallinity, and molecular weight of poly (ϵ -caprolactone)/graphene oxide hybrids. *Polymers*, 11(7): 1099.
- Danilchenko SN, Kukharenko OG, Moseke C, Protsenko IY, Sukhodub LF, Sulkio-Cleff B 2002. Determination of the Bone Mineral Crystallite Size and Lattice Strain from Diffraction Line Broadening. *Crystal Research Technology*, 37(11): 1234-1240
- Del Gaudio C, Ercolani E, Nanni F, Bianco A 2011. Assessment of poly (ϵ -caprolactone)/poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) blends processed by solvent casting and electrospinning. *Materials Science and Engineering: A*, 528(3):1764-1772.
- Deng L, Kang X, Liu Y, Feng F, Zhang H 2018. Characterization of gelatin/zein films fabricated by electrospinning vs solvent casting. *Food Hydrocolloids*, 74: 324-332.
- Fujihara K, Kotaki M, Ramakrishna S 2005. Guided bone regeneration membrane made of polycaprolactone/calcium carbonate composite nano-fibers. *Biomaterials*, 26(19): 4139-4147.
- Gautam S, Purohit SD, Singh H, Dinda AK, Potdar PD, Sharma C, Mishra NC 2023. Surface modification of PCL-gelatin-chitosan electrospun scaffold by nano-hydroxyapatite for bone tissue engineering. *Materials Today Communications*, 34: 105237.
- Ghosal K, Kováčová M, Humpolíček P, Vajdák 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.
- Gümüşderelioglu M, Kaya FB, Beşkardeş IG 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.
- Ishwarchand W, Sarakar G, Swain BP 2021. Investigation of optical properties, chemical network and electronic environments of polycaprolactone/reduced graphene oxide fiber nanocomposites. *Polymer Bulletin*, 1:17.
- Joseph B, John AJ, 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.
- Monshi A, Foroughi MR, Monshi MR 2012. Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2: 154-160.
- Salević A, Stojanović D, Lević S, Pantić M, Đorđević V, Pešić R, Nedović V 2022. The structuring of sage (*Salvia officinalis* L.) extract-incorporating edible zein-based materials with antioxidant and antibacterial functionality by solvent casting versus electrospinning. *Foods*, 11(3): 390.
- Uflyand IE, Drogan EG, Burlakova VE, Kydralieva KA, Shershneva IN, Dzhardimalieva GI 2019. Testing the mechanical and tribological properties of new metal-polymer nanocomposite materials based on linear low-density polyethylene and Al₆₅Cu₂₂Fe₁₃ quasicrystals. *Polymer Testing*, 74: 178-186.