T.C.
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
BİYOMEDİKAL MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

POLİKAPROLAKTON İLE KONTROLLÜ İLAÇ SALIMINDA BAZI ISATİN TİYOSEMİKARBAZON TÜREVLERİNİN KULLANIMI

ALPEREN TİNGİROĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PROF. DR. FATMA KANDEMİRLİ

EYLÜL - 2022
KASTAMONU

TEZ ONAYI

Alperen TİNGİROĞLU tarafından hazırlanan "**Polikaprolakton ile Kontrollü İlaç Salınımında Bazı Isatin Tiyosemikarbazon Türevlerinin Kullanımı**" adlı tez çalışmasının savunma sınavı **28.09.2022** tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Biyomedikal Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman	Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ Kastamonu Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	Doç. Dr. Muhammed Serdar ÇAVUŞ Kastamonu Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	Dr. Öğr. Üyesi Fatma GENÇ Yeni Yüzyıl Üniversitesi	.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Enstitü Müdürü V. Doç. Dr. Osman ÇİÇEK .....

TAAHHÜTNAME

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu; ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını, bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini bildirir ve taahhüt ederim.

Alperen TİNGİROĞLU

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİKAPROLAKTON İLE KONTROLLÜ İLAÇ SALIMINDA BAZI ISATİN TİYOSEMİKARBAZON TÜREVLERİNİN KULLANIMI

ALPEREN TİNGİROĞLU

KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
BİYOMEDİKAL MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI
DANIŞMAN: PROF. DR. FATMA KANDEMİRLİ

Polikaprolaktonun biyouyumluluğu ve biyolojik olarak bozunabilirliğinin karakteri, çoğu ilaca önemli ölçüde nüfuz etmesi ile ilaç dağıtım yaklaşımını yürütmek için uygun olmasına neden olur. Bu çalışmada önce tiyosemikarbazid etanolde çözüldü ve ardından karışıma 3-metoksifenil izotiyokainat damlatıldı. Geri yıkama yoluyla elde edilen katı süzüldü ve etanol ile kristallendirilmesi için hazırlandı. İkinci olarak, PCL çözeltisine 4-(3-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazid (3MoPhTSC) eklenerek elektro eğirme cihazı ile 3MoPhTSC katkılı PCL nanolifleri elde edilmiş. Elde edilen bu nanolifler UV-VIS ve FT-IR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Ağırlık kaybı yöntemi ile bu nanolifin 3MoPhTSC'yi salınım miktarı belirlenmiştir. Fosfat tamponlu tuz çözeltisinde ve yapay vücut sıvısı içerisinde korozyon davranışları incelenmiştir. Ayrıca 3MoPhTSC ve 4-(4-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazid (4MoPhTSC)'nin PCL ile etkileşimi Gibbs serbest enerjisi, reaksiyon entalpisi, entropi, sıfır noktasının termodinamik özelliklerini elde etmek için teorik hesaplamalar yapılmıştır. Elektronik enerji, IR spektroskopisinin frekansı ve yoğunluğu, doğal bağ orbital teorisi (NBO) ile PCL, 3MoPhTSC, 4MoPhTSC bileşiklerinin ve PCL nanoliflerine katkılandırılmış komplekslerinin optimize edilmiş yapıları üzerinde yük transferi IR spektroskopisinin sonuçları, PCL'ye 3MoPhTSC ve 4MoPhTSC eklenmesiyle 3MoPhTSC ve 4MoPhTSC'nin sıklığının arttığını göstermiştir. 3MoPhTSC-5PCL, 3MoPhTSC-9PCL ve $(3MoPhTSC)_2$-5PCL'nin frekansları sırasıyla 3840,6234; 3841,0571 ve 3839,7990 1/cm ile en yüksek miktarlarda elde edilmiştir. Ayrıca, 4MoPhTSC-5PCL ve $(4MoPhTSC)_2$-5PCL kompleksleri için spektrum frekansının sırasıyla 3840,1116 ve 3840,6142 1/cm olduğu belirlenmiştir. Son olarak, 3MoPhTSC için 3MoPhTSC-5PCL, 3MoPHTSC-9PCL ve $(3MoPhTSC)_2$-5PCL; 4MoPhTSC için 4MoPhTSC-5PCL ve $(4MoPhTSC)_2$-5PCL için doğal bağ orbitali (NBO) hesaplamalarından kaynaklanan bağ uzunluğunun ve atomik yükün fiziksel ve elektronik özellikleri gösterilmiştir. 3MoPhTSC ve 4MoPhTSC katkılı PCL kompleksleri için C, H ve O'nun ana atomları, elektron yükü transferi için önemli bir işlev sağlayan moleküllerin aktif bölgeleri olarak araştırılmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Polikaprolakton, UV-VIS, FT-IR, DFT, IR 4-(3-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazid, 4-(4-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazid,

Eylül 2022, 66 Sayfa

ABSTRACT

MSC THESIS

THE USE OF SOME ISATİN THIOSEMICARBAZONE DERIVATIVES IN CONTROLLED DRUG RELEASE WITH POLYCAPROLACTONE

ALPEREN TİNGİROĞLU

KASTAMONU UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
DEPARTMENT OF BIOMEDICAL ENGINEERING
SUPERVISOR:PROF. DR. FATMA KANDEMİRLİ

The biocompatibility and biodegradability character of PCL make it suitable for conducting a drug delivery approach through its significant penetration into most drugs. In this study, first thiosemicarbazide was dissolved in ethanol and then 3-methoxyphenyl isothiocainate was dropped into the mixture. The solid obtained by reflux was filtered and prepared for crystallization with ethanol. Secondly, by adding 4-(3-methoxyphenyl)-3-thiosemicarbazide (3MoPhTSC) to the PCL solution, 3MoPhTSC doped PCL nanofibers were obtained by electrospinning. These obtained nanofibers were characterized by UV-VIS and FT-IR spectroscopy. The amount of 3MoPhTSC release of this nanofiber was determined by the weight loss method. Corrosion behavior in phosphate buffered saline and artificial body fluid was investigated. In addition, the interaction of 3MoPhTSC and 4MoPhTSC with PCL, gibbs free energy, reaction enthalpy, entropy, thermodynamic properties of zero point were measured theoretically. Electronic energy, frequency and intensity of IR spectroscopy, natural bond orbital theory (NBO) and charge transfer IR spectroscopy results on optimized structures of PCL, 3MoPhTSC, 4MoPhTSC and their complexes coupled to PCL nanofibers the results of IR spectroscopy have indicated that by adding 3MoPhTSC and 4MoPhTSC to the PCL, the frequency of 3MoPhTSC, 4MoPhTSC enhances. The frequencies of 3MoPhTSC-5PCL 3MoPhTSC-9PCL and $(3MoPhTSC)_2$-5PCL were obtained in the highest amounts with 3840,6234; 3841,0571 and 3839,7990 1/cm, respectively. In addition, the spectrum frequency for 4MoPhTSC-5PCL and $(4MoPhTSC)_2$-5PCL complexes was determined to be 3840,1116 and 3840,6142 1/cm, respectively. Finally the physical and electronic properties of the bond length and the atomic charge resulted of natural bond orbital (NBO) calculations have been illustrated for 3MoPhTSC-5PCL, 3MoPhTSC-9PCL and $(3MoPhTSC)_2$-5PCL of 3MoPhTSC and 4MoPhTSC-5PCL and $(4MoPhTSC)_2$-5PCL of 4MoPhTSC. The principal atoms of C, H and O for 3MoPhTSC and 4MoPhTSC complexes doped to PCL have been explored as the active sites of the molecules which introduce an important function for the electron charge transfer.

KEYWORDS: Polycaprolactone, UV-VIS, FT-IR, DFT, IR, 4-(3-methoxyphenyl)-3-Thiosemicarbazide, 4-(4-methoxyphenyl)-3-Thiosemicarbazide

September 2022, 66 Page

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca her türlü desteği ve imkanı sağlayarak değerli bilgilerinden yararlandığım, danışman hocam Sayın Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ'ye teşekkür ediyorum. Bu çalışmamda çokça emeği geçen Sayın Arş. Gör. Ersin KAMBERLİ'ye teşekkür ediyorum. Çalışmamda bana yardımcı olan Sayın Mothana Ghazi Kadhim ALFALAH'a teşekkür ediyorum. Bütün eğitim hayatım boyunca yanımda olan maddi ve manevi desteklerini hiç esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ediyorum.

ALPEREN TİNGİROĞLU
Kastamonu, 2022

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEZ ONAYI ..... **ii**
TAAHHÜTNAME ..... **iii**
ÖZET ..... **iv**
ABSTRACT ..... **v**
TEŞEKKÜR ..... **vi**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **ix**
TABLOLAR DİZİNİ ..... **xii**
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ..... **xiii**
1. GİRİŞ **1**
1.1 Poli (ε-kaprolakton) (PCL) 2
1.2 Poli (ε-kaprolakton) Uygulama Alanları 4
1.3 Tiyosemikarbazid (TSC) 5
1.4 Biyobozunur Polimerler 7
1.5 Nanofiberler 7
1.6 Elektro-eğirme Tekniği 9
1.7 İlaç Salınım Özelliği 10
1.8 Korozyon 10
1.8.1 Korozyon Çalışmalarının Önemi 11
1.8.2 Korozyon Çeşitleri 11
1.8.3 Korozyonu Etkileyen Faktörler 12
1.8.4 Korozyon Koruma Yöntemleri 12
1.9 Lineer Polarizasyon Direnci (LPR) 12
1.10 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) 13
1.11 Hesaplamalı Kuantum Kimyası 17
1.11.1 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi 17
1.11.2 Dalga Fonksiyonu Teorisi 18
2. YÖNTEM **20**
2.1 3MoPhTSC'nin Hazırlanması 20
2.2 3MoPhTSC-PCL'nin Hazırlanması 20
2.3 UV-VIS Yöntemi 20
2.4 FT-IR Analizi 21
2.5 Ağırlık Kaybı Ölçümü 21
2.6 Korozyon Deneyi 21
2.7 Hesaplama Yöntemi 22
3. SONUÇLAR **23**
3.1 3MoPhTSC-PCL Kompleksinin deneysel incelenmesi 23
3.1.1 3MoPhTSC'nin Hazırlanması 23
3.1.2 3MoPhTSC-PCL'nin Hazırlanması 23
3.1.3 Ağırlık kaybı 23
3.1.4 FT-IR analizi 26
3.1.5 UV-VIS Yöntemi 27
3.1.6 Korozyon Deneyi 29
3.1.6.1 Yapay vücut sıvısında (BF) yapılan deney 29

3.1.6.2 Fosfat tamponlu tuz (PBS) çözeltisinde yapılan deney 40
3.2 3MoPhTSC, 4MoPhTSC ve Bunların PCL ile Komplekslerinin Teorik İncelenmesi 50
4. TARTIŞMA VE ÖNERİLER 58
KAYNAKLAR 60
ÖZGEÇMİŞ 66

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1 Polikaprolakton Yapısı..... 4
Şekil 1.2 Polikaprolakton..... 4
Şekil 1.3 Tiyosemikarbazid..... 6
Şekil 1.4 Elektro-eğirme şeması 9
Şekil 1.5 Polarizasyon direncini tespit etmek için polarizasyon eğrisi..... 12
Şekil 1.6 Empedans Nyquist grafiği..... 14
Şekil 1.7 Eşdeğer devre modeli..... 14
Şekil 3.1 4-(3-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazid (3MoPhTSC) oluşum mekanizması..... 23
Şekil 3.2 30 gün boyunca saf su içinde PCL nanoliflerine katkılı 0,01 g 3MoPhTSC ağırlık kaybı (gram-gün) 24
Şekil 3.3 30 gün boyunca saf su içinde PCL nanoliflerine katkılı 0,05 g 3MoPhTSC ağırlık kaybı (gram-gün) 25
Şekil 3.4 30 gün boyunca saf su içinde PCL nanoliflerine katkılı 0,1 g 3MoPhTSC ağırlık kaybı (gram-gün) 25
Şekil 3.5 0,01 g 3MoPhTSC-PCL için FT-IR spektrumu..... 26
Şekil 3.6 0,05 g 3MoPhTSC-PCL için FT-IR spektrumu..... 27
Şekil 3.7 0,1 g 3MoPhTSC-PCL için FT-IR spektrumu..... 27
Şekil 3.8 0,01g 3MoPhTSC içeren PCL çözeltisinde UV-VIS spektrumu..... 28
Şekil 3.9 0,05g 3MoPhTSC içeren PCL çözeltisinde UV-VIS spektrumu..... 29
Şekil 3.10 0,1g 3MoPhTSC içeren PCL çözeltisinde UV-VIS spektrumu..... 29
Şekil 3.11 Yapay vücut sıvısında inhibitörsüz durumda paslanmaz çeliğin empedans grafiği 30
Şekil 3.12 İnhibitörlü(3MoPhTSC-PCL) yapay vücut sıvısında paslanmaz çeliğin empedans grafiği 30
Şekil 3.13 İnhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz yapay vücut sıvısında 1 saatlik daldırma sonunda elde edilen paslanmaz çeliğin empedans grafiği 31
Şekil 3.14 İnhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz yapay vücut sıvısında 2 saatlik daldırma sonunda elde edilen paslanmaz çeliğin empedans grafiği 31
Şekil 3.15 İnhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz yapay vücut sıvısında 3 saatlik daldırma sonunda elde edilen paslanmaz çeliğin empedans grafiği 32
Şekil 3.16 İnhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz yapay vücut sıvısında 1 günlük daldırma sonunda elde edilen paslanmaz çeliğin empedans grafiği 32
Şekil 3.17 İnhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz yapay vücut sıvısında 2 günlük daldırma sonunda elde edilen paslanmaz çeliğin empedans grafiği 33
Şekil 3.18 İnhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz yapay vücut sıvısında 3 günlük daldırma sonunda elde edilen paslanmaz çeliğin empedans grafiği 33

Şekil 3.19 İnhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz yapay vücut sıvısında 4 günlük daldırma sonunda elde edilen paslanmaz çeliğin empedans grafiği 34
Şekil 3.20 İnhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz yapay vücut sıvısında 8 günlük daldırma sonunda elde edilen paslanmaz çeliğin empedans grafiği 34
Şekil 3.21 Eş değere devre modeli 35
Şekil 3.22 Yapay vücut sıvısı çözeltisinde inhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz ortamda paslanmaz çeliğin 1 saat sonunda elde edilen Bode diyagramı 38
Şekil 3.23 Yapay vücut sıvısı çözeltisinde inhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz ortamda paslanmaz çeliğin 2 saat sonunda elde edilen Bode diyagramı 38
Şekil 3.24 Yapay vücut sıvısı çözeltisinde inhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz ortamda paslanmaz çeliğin 3 saat sonunda elde edilen Bode diyagramı 38
Şekil 3.25 Yapay vücut sıvısı çözeltisinde inhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz ortamda paslanmaz çeliğin 1 gün sonunda elde edilen Bode diyagramı 39
Şekil 3.26 Yapay vücut sıvısı çözeltisinde inhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz ortamda paslanmaz çeliğin 2 gün sonunda elde edilen Bode diyagramı 39
Şekil 3.27 Yapay vücut sıvısı çözeltisinde inhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz ortamda paslanmaz çeliğin 3 gün sonunda elde edilen Bode diyagramı 39
Şekil 3.28 Yapay vücut sıvısı çözeltisinde inhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz ortamda paslanmaz çeliğin 4 gün sonunda elde edilen Bode diyagramı 40
Şekil 3.29 Yapay vücut sıvısı çözeltisinde inhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz ortamda paslanmaz çeliğin 8 gün sonunda elde edilen Bode diyagramı 40
Şekil 3.30 Fosfat tamponlu tuz çözeltisinde inhibitörsüz durumda yumuşak çeliğin empedans grafiği 41
Şekil 3.31 3MoPhTSC-PCL katkılı fosfat tamponlu tuz çözeltisinde yumuşak çeliğin empedans grafiği 42
Şekil 3.32 İnhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz fosfat tamponlu tuz çözeltisinde 2 saatlik daldırma sonunda elde edilen yumuşak çeliğin empedans grafiği 42
Şekil 3.33 İnhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz fosfat tamponlu tuz çözeltisinde 1 günlük daldırma sonunda elde edilen yumuşak çeliğin empedans grafiği 43
Şekil 3.34 İnhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz fosfat tamponlu tuz çözeltisinde 2 günlük daldırma sonunda elde edilen yumuşak çeliğin empedans grafiği 43
Şekil 3.35 İnhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz fosfat tamponlu tuz çözeltisinde 3 günlük daldırma sonunda elde edilen yumuşak çeliğin empedans grafiği 44

Şekil 3.36 İnhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz fosfat tamponlu tuz çözeltisinde 4 günlük daldırma sonunda elde edilen yumuşak çeliğin empedans grafiği 44
Şekil 3.37 İnhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz fosfat tamponlu tuz çözeltisinde 8 günlük daldırma sonunda elde edilen yumuşak çeliğin empedans grafiği 45
Şekil 3.38 Eş değere devre modeli 45
Şekil 3.39 PBS çözeltisinde inhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz ortamda yumuşak çeliğin 2 saat sonunda elde edilen Bode diyagramı 48
Şekil 3.40 PBS çözeltisinde inhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz ortamda yumuşak çeliğin 1 gün sonunda elde edilen Bode diyagramı 48
Şekil 3.41 PBS çözeltisinde inhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz ortamda yumuşak çeliğin 2 gün sonunda elde edilen Bode diyagramı 48
Şekil 3.42 PBS çözeltisinde inhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz ortamda yumuşak çeliğin 3 gün sonunda elde edilen Bode diyagramı 49
Şekil 3.43 PBS çözeltisinde inhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz ortamda yumuşak çeliğin 4 gün sonunda elde edilen Bode diyagramı 49
Şekil 3.44 PBS çözeltisinde inhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz ortamda yumuşak çeliğin 8 gün sonunda elde edilen Bode diyagramı 49
Şekil 3.45 3MoPhTSC, 3MoPhTSC-5PCL, $(3MoPhTSC)_2$, $(3MoPhTSC)_2$-5PCL ve 5PCL için DFT yönteminin b3lyp/6-311g (d,p) ile hesaplanan gibbs serbest enerjileri 51
Şekil 3.46 b3lyp/6-311g(d,p) teorisi ile hesaplanan 3MoPhTSC, $(3MoPhTSC)_2$, 3MoPhTSC-5PCL, $(3MoPhTSC)_2$-5PCL, 3MoPhTSC-9PCL, 5PCLve 9PCL için entalpi değerleri..... 52
Şekil 3.47 b3lyp/6-311g(d,p) ile hesaplanan 4MoPhTSC, 4MoPhTSC-5PCL, $(4MoPhTSC)_2$ ve $(4MoPhTSC)_2$-5PCL için entalpi değerleri..... 52
Şekil 3.48 $(3MoPhTSC)_2$-5PCL kompleksi 54
Şekil 3.49 3MoPhTSC-9PCL kompleksi 54
Şekil 3.50 $(4MoPhTSC)_2$-5PCL kompleksi 54
Şekil 3.51 (1-9) PCL oligomerlerinin IR spektrumu 54
Şekil 3.52 b3lyp/6-311g(d,p) teorisi ile hesaplanan PCL katkılı 3MoPhTSC ve 4MoPhTSC komplekslerinin O-H gerilme değerleri..... 55
Şekil 3.53 3MoPhTSC-5PCL, $(3MoPhTSC-5PCL)_2$ ve 3MoPhTSC-9PCL komplekslerine ait C, H ve O atomlarının yük değişimleri 57
Şekil 3.54 4MoPhTSC-5PCL ve$(4MoPhTSC)_2$-5PCL komplekslerine ait C, H ve O atomlarının yük değişimleri 57

TABLOLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 1.1 PCL'nin çözünürlüğü 2
Tablo 1.2 PCL ve bazı bozunabilir polimer özelliklerinin karşılaştırılması 3
Tablo 3.1 0-8 gün aralığında yapay vücut sıvısı çözeltisinde inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda paslanmaz çeliğin empedans grafikleri için eşdeğer devre parametreleri..... 36
Tablo 3.2 BF için Rct değerleri 36
Tablo 3.3 BF için Qdl değerleri 37
Tablo 3.4 0-8 gün aralığında PBS çözeltisinde inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda yumuşak çeliğin empedans spektraları için eşdeğer devre parametreleri..... 46
Tablo 3.5 PBS için Rct değerleri 46
Tablo 3.6 PBS için Qdl değerleri..... 47
Tablo 3.7 (1-9) PCL, 3MoPhTSC-PCL ve 4MoPhTSC-PCL komplekslerinin termodinamik özellikleri 50
Tablo 3.8 b3lyp/6-311g(d,p) teorisi ile (1-9) PCL, 3MoPhTSC-PCL ve 4MoPhTSC-PCL'nin IR spektrumunun termodinamik özellikleri..... 53
Tablo 3.9 DFT yönteminin b3lyp/6-311g (d,p) yöntemi ile 3MoPhTSC-5PCL, $(3MoPhTSC)_2$-5PCL ve 3MoPhTSC-9PCL'un NBO değerleri..... 55
Tablo 3.10 DFT yönteminin b3lyp/6-311g (d,p) yöntemi ile 4MoPhTSC-5PCL ve $(4MoPhTSC)_2$-5PCL'un NBO değerleri 56

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

$-(CH_2)_5-CO-O$	**:** Polikaprolakton
$-(O-CH_3)$	**:** Metoksi Grubu
C	**:** Karbon
cm	**:** Santimetre
ε	**:** Epsilon
G	**:** Gibbs Serbest Enerjisi
g	**:** Gram
H	**:** Entalpi
$H_2NC(S)NHNH_2$	**:** Tiyosemikarbazid
mm	**:** Milimetre
mL	**:** Mililitre
NH	**:** Azot ve Hidrojen Grubu
nm	**:** Nanometre
O	**:** Oksijen
S	**:** Entropi
T_g	**:** Camsı geçiş sıcaklığı
V	**:** Hacim
W	**:** Watt
°C	**:** Santigrat derece
Å	**:** Angström

Kısaltmalar

3MoPhTSC	**:** 4-(3-Metoksifenil)-3-tiyosemikarbazid
3MoPhTSC-5PCL	**:** 4-(3-Metoksifenil)-3-tiyosemikarbazid-5-Polikaprolakton Kompleksi
3MoPhTSC-9PCL	**:** 4-(3-Metoksifenil)-3-tiyosemikarbazid-9-Polikaprolakton Kompleksi
4MoPhTSC	**:** 4-(3-Metoksifenil)-3-tiyosemikarbazid
4MoPhTSC-5PCL	**:** 4-(3-Metoksifenil)-3-tiyosemikarbazid-5-Polikaprolakton Kompleksi
BF	**:** Vücut Sıvısı
DCM	**:** Diklormetan
DFT	**:** Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
dk	**:** Dakika
FDA	**:** Gıda ve İlaç Dairesi
FT-IR	**:** Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
IR	**:** Infrared (Kızılötesi Spektroskopisi)
LPR	**:** Lineer Polarizasyon Direnci
NaCl	**:** Tuz

NBO	**:** Doğal Bağ Orbitali
PA6	**:** Poliamid 6
PB-1	**:** Poli (1-Büten)
PBS	**:** Fosfat Tamponlu Tuz Çözeltisi
PCL	**:** Polikaprolakton
PET	**:** Poli (Etilen Tereftalat)
PGA	**:** Poli (glikolid)
PLA	**:** Poli (laktit)
TSC	**:** Tiyosemikarbazid
UV-VIS	**:** Ultraviolet-Visible (Mor Ötesi Görünür Bölge)
WFT	**:** Dalga fonksiyonu teorisi

1. GİRİŞ

Alifatik polyesterler biyolojik olarak parçalanabilen ve hatta biyolojik olarak özümsenebilen polimerler ailesine aittir. Bunların bozunma ürünleri uyumludur ve vücut tarafından metabolize edilir. Bu polimerlerin uygulama alanları son otuz yılda oldukça gelişmiştir. Dikişler, plakalar, vidalar vb. gibi geçici kullanıma yönelik cerrahi malzemeler olarak kullanılmalarının yanı sıra insan vücudunda aktif bileşenlerin kapsüllenmesine ve salınmasına izin veren matrisler olarak da yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Coulembier vd., 2006).

Son 40 yılda, deforme olan polimerlerin kristal dokusunun evrimini esas olarak X-ışını saçılımı ve kırınım izlemiştir (Kocharova vd., 2008).

Polietilen gibi yüksek kristalli polimerler söz konusu olduğunda, bu yöntemler homojen ve heterojen kristalli slaytların aktivasyonunun yanı sıra yüksek gerinim oranlarında fibrilasyonu ortaya çıkarmıştır (Barba vd., 2020).

Son zamanlarda, poliamid 6 (PA6), poli (etilen tereftalat) (PET) ve poli (1-büten) (PB-1) gibi daha az kristalli polimerlerin atomik kuvvet mikroskopisi ile yapılan çalışmalarda, yüksek derecede kristalin plastik verim noktasından çok önce lamel parçalanması ve fibrilasyonu olduğu görülmüştür. (Huang ve Liao, 2021).

Poli (ε-kaprolakton) (PCL)'nin büyük numuneler biçimindeki deformasyonu incelenmiş ve hasarı hacim değişikliği ölçümleriyle karakterize edilmiştir. (Avella vd., 2000).

En büyük sferülitlere ve daha homojen lamel kalınlık dağılımına sahip PCL-10 malzemesinin PCL-05'e göre daha yüksek akma dayanımına ve akışa sahip olduğu görülmüştür. Ek olarak, atomik kuvvet mikroskobu görüntüleri ile birleştirilmiş şarj-deşarj döngüleri sırasında Young modülünün ölçümü, tersinmez deformasyondan tek sorumlunun kristal kayması olmadığını göstermektedir. Bu mekanizmaları karakterize etmek için ilgili parametreler, kristallerin kalınlığı ve bu kalınlıkların dağılımının yanı sıra küreciklerin boyutu gibi görünmektedir (Agarwal ve Speyerer, 2010).

1.1 Poli (ε-kaprolakton) (PCL)

Polikaprolakton (PCL), yapısal bir malzeme olarak yaygın olarak kullanılmamaktadır. Bununla birlikte, birçok ortamda biyolojik olarak parçalanabilirlik özellikleri, onu çevre dostu ambalajların geliştirilmesi için potansiyel bir aday haline getirmektedir. Ayrıca insan dokuları ile biyouyumluluğu tıp alanında uygulama alanları açmaktadır.

PCL, canlı sistemler için önemli biyomakromolekül sınıfı olan polyester ailesindendir. Polyesterler, polisakkaritler ve proteinler gibi biyomakromoleküller canlı hücrelerde enzimler tarafından sentezlenir. Enzimlerle biyopolimer üretiminde PCL kullanılması çevre dostu teknik olduğu için son yıllarda talep görmektedir.

PCL, 1930'lu yıllarda Carothers Group tarafından sentezlenmiştir. PCL, organometalik katalizörler veya enzimler kullanılarak halka açma polimerizasyonuyla sentezlenebilir. PCL, hidrofobik ve yarı kristal lineer alifatik polyesterdir. PCL'nin kristalliği, moleküler ağırlığı ile ters orantılıdır. PCL ile ilgili araştırmalar, iyi çözünürlüğü, düşük erime noktası (59-64 °C) ve diğer polimerlerle harmanlanma kapasitesi nedeniyle biyomedikal alana odaklanmaktadır (Tuba vd., 2009). PCL'nin bazı çözücülerdeki çözünürlük davranışı Tablo 1.1'de verilmiştir. Aynı zamanda iyi mekanik özelliklerin yanı sıra, biyolojik olarak parçalanabilmektedir. Biyolojik olarak uyumlu bir yapıya sahip olan PCL'nun camsı geçiş sıcaklığı (Tg) -60 °C ve moleküler ağırlığı 3.000-80.000 g/mol'dür. PCL'nin viskoelastik, reolojik ve düşük sıcaklıklarda kolay şekillendirilebilirliği üretimi kolaylaştıran özelliklerdir. Bu özellikler biyomedikal alanda PCL'yi kullanılan diğer polimerlerden avantajlı kılmaktadır. Bu nedenle implantlar ve biyomedikal cihazlar için PCL büyük ölçeklerde üretilmektedir.

Tablo 1.1 PCL'nin çözünürlüğü

Çözücü	PCL'nin Çözünürlük Davranışı
Kloroform, Diklorometan, Benzen	Oda sıcaklığında çözünür
Karbon Tetraklorür, Toluen	Oda sıcaklığında çözünür
Aseton, Etil Asetat, Asetonitril	Düşük çözünürlük
2-bütanon, Dimetilformamid	Düşük çözünürlük
Alkol, petrol eteri, dietil eter	Çözünmez

PCL'nin önemli özelliklerinden biri, polimerin biyolojik olarak parçalanabilir doğasıdır. PCL'nin bakteri ve mantar gibi açık havada yaşayan organizmalar tarafından parçalanabilmesine rağmen, insan ve hayvan vücudunda parçalanma sürecinin daha yavaş olduğu söylenebilir. Literatürdeki bozunma çalışmaları, bozunma sürecinin iki aşamadan oluştuğunu göstermektedir: birinci aşamada; ester bağları, enzimatik olmayan hidroliz ile bölünür. İkinci aşamada; moleküler ağırlık 3000 g/mol'ün altına düştüğünde hücre içi bozunma görülür. Bu aşamada, PCL, makrofajların ve dev hücrelerin aktif bölgelerinden tamamen emilir. Biyo-çözünürlük özelliği, biyomedikal bir cihaz olarak veya ilaç dağıtım sistemlerinde kullanıldığında PCL için bir başka önemli özellik olarak karşımıza çıkmaktadır. İnsanlarda uzun süreli biyolojik olarak parçalanabilen davranış, ilaç dağıtım sistemlerinde kullanım için PCL'ye avantaj sağlar. Tablo 1.2'de gösterildiği gibi, PCL'nin bozunması poli (laktit) (PLA), Poli (glikolid) (PGA) ve bunların kopolimerlerinin bozunmasından daha hızlıdır (Yang vd., 2001). Ayrıca bu polimerlerin erime noktası ve camsı geçiş sıcaklığı gibi diğer özellikleri de Tablo 1.2'de görülmektedir. PCL'nin diğer önemli özelliği, polimerin biyouyumlu doğasıdır. Biyouyumluluk, insan ya da hayvan bedenine uygulandığında ilaç, yapay implant gibi tıbbi cihazların çevre dokular ve tüm organizma tarafından bağışıklık yanıtı, zehirlilik, kanserojenlik gibi olumsuz doku veya hücresel tepkilere neden olmaması hali anlamına gelir. Polimerin tıbbi cihaz olarak veya ilaç taşıyıcı sistemlerde kullanılabilmesi için polimerin biyouyumlu olması gerekir. PCL, bu önemli özellikleri ile biyomedikal mühendisliği uygulamaları için önemli hali gelir.

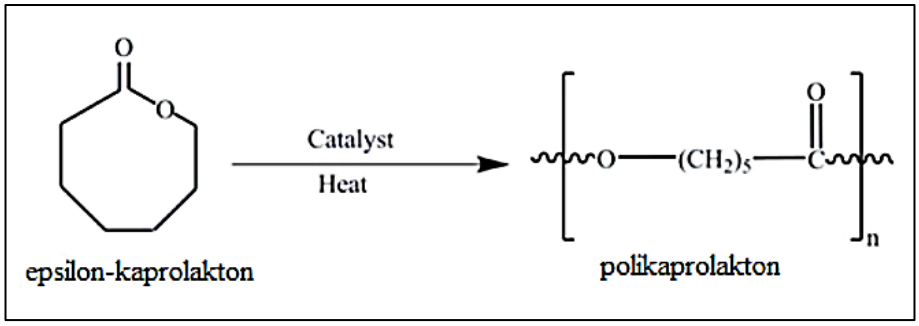
Tablo 1.2 PCL ve bazı bozunabilir polimer özelliklerinin karşılaştırılması

Polimer Tipi	Erime Noktası (°C)	Camsı Geçiş Noktası (°C)	Bozunma Süresi (Ay)
PLA	173-178	60-65	6-12
PGA	225-230	35-40	>24
PCL	65-60	-65-60	>24
Poli (D, L-laktid ko-glikolid)	Amorf	50-55	5-6
Poli (L-laktid ko-glikolid)	Amorf	50-55	5-6
Poli (L-laktid ko-D, L-laktid)	Amorf	55-60	12-16

Son yıllarda, kontrollü moleküler ağırlığa sahip alifatik polyesterlerin sentezi için yaygın olarak kullanılan kaprolaktonun halka açma polimerizasyonu için etkili katalizörler geliştirme yönünde çalışmalar yapılmaktadır. Şimdiye kadar, alüminyum,

titanyum, çinko, kalay ve nadir toprak metali gibi çeşitli metallere dayanan bu katalizörler bildirilmiştir (Dumklang vd., 2009; Holešová vd.,2021; Kouparitsas vd., 2019).

ε-kaprolakton monomerinin halka açma polimerizasyonu ile elde edilen yarı kristal, toksik olmayan bir polimerdir (Şekil 1.1 ve Şekil 1.2) (Saez-Fernandez vd., 2009).



Şekil 1.1 Polikaprolakton Yapısı



Şekil 1.2 Polikaprolakton

1.2 Poli (ε-kaprolakton) Uygulama Alanları

PCL, özellikle biyomedikal alanında ve gıda endüstrisinde ambalaj malzemesi olarak geniş uygulama alanlarına sahiptir. Üretim kolaylığı, biyobozunurluğu ve biyouyumlu yapısı gibi sayısız avantajı vardır. PCL'nin uygulama alanlarına yönelik araştırmalar, bozunma ürünleri toksik olmadığından ve FDA (Gıda ve İlaç İdaresi) onayına sahip

olduğundan, ilaç dağıtım sistemleri, tıbbi cihazlar ve doku mühendisliğine odaklanmaktadır.

PCL ayrıca birçok ilaca karşı yüksek geçirgenliğe sahiptir. Bu nedenle son yıllarda ilaç dağıtım sistemlerinde kullanımı artmaktadır.

PCL, diğer ilaçlara kıyasla fizikokimyasal özelliklere sahip olan peptit veya protein ilaçlarının salınımı için de ilgi çekici olmuştur. PCL, ilaç dağıtım sistemleri için terapötik etkinliği artırmak için nanoküreler veya mikroküreler olarak hazırlanabilir.

PCL, tıbbi cihazlar için dikişler, yara örtüleri, doğum kontrol cihazları, fiksasyon cihazları ve diş hekimliği alanlarında yoğunlaşmıştır. PCL'nin glikolidli bir blok kopolimerinden elde edilen sütürler farklı polimerlerle elde edilen sütürlere kıyasla daha düşük sertlik sağlar. Öte yandan, PCL'nin biyomedikal endüstrisinin önemli alanlarından biriside doku mühendisliği uygulamalarıdır. Örneğin, doku mühendisliği uygulamalarında PCL kemik onarımında kullanılır. PCL ağları doku mühendisliği için bir yapı iskelesi olarak PCL diolün akriloil klorür ile reaksiyonu ile elde edilmiştir.

PCL, ilaç salınım sistemlerinde kırılan kemiğin iyileşme sürecine katkı maddesi olarak ve dental baskı tepsileri gibi uygulama alanları vardır. Lakton ve Laktid segmentleri biyokimyasal bozunabilirliği nedeniyle rağbet görmektedir. Medikal sektörde geniş bir kullanım alanı vardır (Barakat vd., 1999).

1.3 Tiyosemikarbazid (TSC)

Tiyosemikarbazid metalik substratlar için korozyon inhibitörleri olarak kullanılır. Korozyon inhibitörleri, yapıları bozulmaya karşı korumak için kullanılan kimyasal bileşiklerdir. Çelik yüzeyinde koruyucu bir film oluşturarak ve agresif iyonların beton matrikse girmesini azaltarak koruma sağlar.

Tiyosemikarbazid (NH_2-NH-$CSNH_2$), tiyokarbamik asidin en basit hidrazin türevidir (Şekil 1.3). Tiyosemikarbazidin kimyasal davranışı, karşılık gelen semikarbazid ile aynıdır, ancak keton grubuna kıyasla tiyon grubunun kimyasal uyarlanabilirliği daha iyidir ve tiyosemikarbazidin daha çeşitli davranışlarından sorumludur. Bu türevlerin

organik sentezde kullanılması, çok çeşitli heterosiklik bileşiklerin hazırlanması için geleneksel bir yaklaşım haline gelmiştir. Birkaç reaktif merkezin varlığından dolayı, bu bileşikler pirazoller, tiazoller, tiadiazoller, tiadiazinler, triazoller, pirimidinler, triazinler, pirazolotriazinler ve tiazolotriazinler gibi azot ve kükürt içeren heterosiklik bileşiklerin sentezi için uygun öncülerdir. Tiyosemikarbazidin çinko, demir, nikel, bakır ve diğer metal katyonları ile kompleks oluşturma özelliğinden dolayı, biyolojik işlemlerde önemli rol oynamaktadır. Tiyosemikarbazitler, tıbbi kimyada hayati diyebileceğimiz bir konuma sahiptir. Tiyosemikarbazidler ve türevleri, anti-kanser, anti-mikrobiyal, anti-HIV, anti-viral, insektisidal, anti-sklerotik, antioksidan ve anti-parazitik aktiviteler gibi ilginç biyolojik aktiviteler sergiler. Bitki büyümesinin düzenlenmesinde önemli bir rol oynarlar. Bu kükürt ve azot donör ligandları ve koordinasyon kompleksleri, çiçek hastalığı virüsüne ve protozoa influenzaya karşı aktivitelerinden dolayı büyük ilgi görmüştür. Bu türevler için korozyon önleyici ve kirlenme önleyici etkiler gibi bazı endüstriyel açıdan önemli uygulamalar da bildirilmiştir. Son birkaç on yıl boyunca, dikkat çekici biyolojik aktivitelerinden dolayı tiyosemikarbazid türevlerinin kimyasına olan ilgi hızla artmaktadır (Singhal vd., 2013).



Şekil 1.3 Tiyosemikarbazid

1.4 Biyobozunur Polimerler

Biyobozunum organik bileşiklerin doğa bırakılması ardından düşük molekül ağırlığa sahip bileşiklere dönüştüğü, sonrasında ise kükürt, karbon ve azot dönüşümüne katıldığı doğal bir süreçtir. Belirli çevre şartlarına bırakılması durumunda standart test metotlarıyla fiziksel özelliklerinde gözlemlenebilen değişiklikler gösteren polimerlere biyobozunur polimerler denir. Biyobozunur polimerler kimyasal yapısında gerçekleşen değişiklikler florada doğal olarak bulunan mikroorganizmalardan kaynaklanır. Biyobozunur polimerler için doğal şartlarda bırakılması halinde çeşitli mikroorganizmalar tarafından düşük molekül ağırlıklı bileşenlere dönüşen ve parçalandıklarında toksik etki göstermeyen yan ürünler açığa çıkaran polimerlerdir tanımı genel olarak tüm standartları kapsayan bir tanım olarak yapılabilir (Chandra ve Rustgi, 1997).

Biyobozunur polimerler ikiye sınıflandırılır. Bu sınıflar doğal ve yapay biyobozunur polimerlerdir. Proteinler, mikrobiyal poliesterler ve polisakkaritler doğal polimer örneğidir. Sentetik polimerlere ise poli (a-amino asitler), poli (a-hidroksi asitler), poli (ortoesterler), poli (hidroksibütirat) ve kopolimerleri, polianhidritler, poli (kaprolakton) ve kopolimerleri örnek verilebilir. Sentetik polimerler, doğada istenilen hızda degradasyonu ve kontrollü sağlamak amacıyla tercih edilmektedir.

Sentetik polimerler, doğal polimerlere göre daha pahalıdır. Fakat kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikler bakımından doğal polimerler yetersiz ve işlenmesi çok daha zordur. Doğal polimerlerdeki bu dezavantajları kaldırmak için biyobozunur yapay polimerlerle karıştırılmaktadır. Örneğin, biyobozunur PCL/nişasta karışımının özellikleri üzerine çalışmalar yapılmıştır. (Avérous vd., 2000; Dubois vd., 1999).

1.5 Nanofiberler

Fiber malzemeler nanometreler boyunda (10^{-9}-$100x10^{-9}$ nm) yüzey işlevselliklerinde esneklikler, sertlik ve çekme dayanımları gibi mekanik performanslar gösterir. Bu özellikleri nanofiberlerin birçok uygulamada en uygun malzeme olarak seçilmesini sağlamaktadır (Ondarçuhu ve Joachim, 1998).

Polimer nanofiberlerin kullanım alanları;

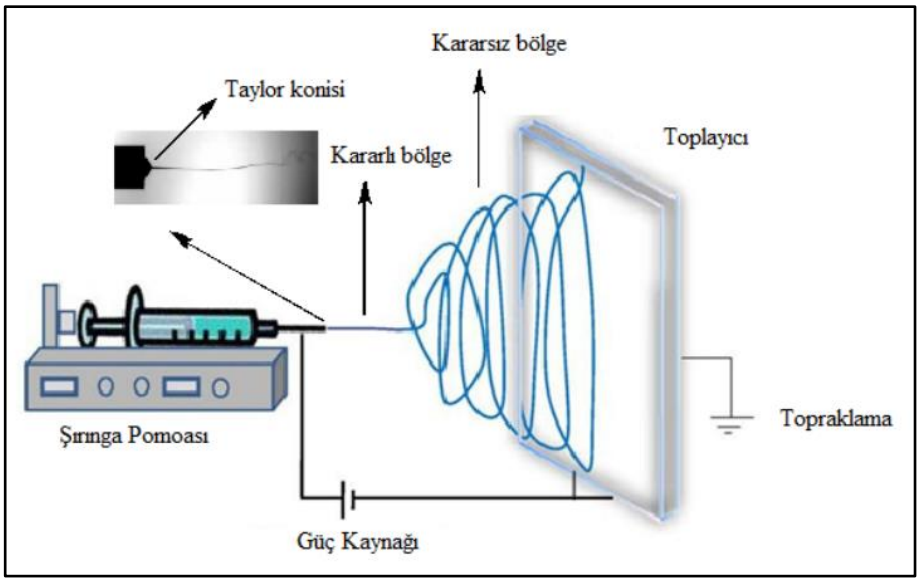
1. Yaşam Bilimi
    a. İlaç taşıyıcı
    b. Hemostatik cihazlar
    c. Yara pansumanı
2. Doku Mühendisliği
    a. Deri membranları
    b. Kan tüpleri
    c. 3D iskeletler (kemik, kıkırdak için)
3. Filtrasyon Ortamı
    a. Sıvı filtrasyon
    b. Gaz filtrasyon
    c. Moleküler filtrasyon
4. Kozmetik Deri Maskeleri
    a. Deri temizleme
    b. Deri iyileştirme
    c. Deri terapi
5. Askeri Koruma Giysileri
    a. Havaya minimum direnç
    b. Aerosolleri tutma
    c. Anti-biyo/kimyasal gazlar
6. Nano sensörler
    a. Termal sensör
    b. Piezoelektrik sensör
    c. Biyokimyasal sensör
    d. Flüoresans kimyasal sensör
7. Endüstriyel Uygulamalar (Elektronik/Optik)
    a. Mikro/nano elektronik cihazlar
    b. Elektrostatik dağıtma
    c. Elektromagnetik girişim kalkanı
    d. Fotovoltaik cihazlar
    e. LCD cihazlar
    f. Yüksek verimli katalist taşıyıcı

1.6 Elektro-eğirme Tekniği

Elektro-eğirme tekniği, polimer nanoliflerin üretilmesi için kullanılır. Elektro-eğirme tekniği kurulum maliyeti açısından diğer nanolif üretim işlemlerine daha uygundur. Elektro-eğirme tekniği için kullanılacak bileşenler ayrı olarak toplanıp monte edilebilir. Bu bileşenleri, toplayıcı, güç kaynağı, şırınga pompası ve şırıngadan oluşmaktadır. (Wang vd., 2008). Nanolifler elektro-eğirme tekniği ile metal, cam membran ve mikrofiber yüzeylere başarıyla toplanmıştır (Li vd., 2004).

Elektro-eğirme, elde edilen bir polimer çözeltisini şırınga pompası yardımıyla iğne ucundan toplayıcı tabakaya doğru püskürtme işlemidir. Elektro-eğirme tekniğinde polimer çözeltisi, güç kaynağının oluşturduğu elektrik alan şiddetiyle toplayıcı tabaka üzerinde nanolifler üretmeye başlar. Polimer yüzdesi yüksek olan çözeltilerde kesintisiz liflerin elde edilmesi daha yüksektir.

Elektro-eğirme cihazı 4 bileşenden oluşmaktadır (Zhu ve Chen, 2013). Bu bileşenler, yüksek voltajlı güç kaynağı, toplayıcı tabaka, şırınga pompası ve şırıngadır (Şekil 1.4).



Şekil 1.4 Elektro-eğirme şeması

1.7 İlaç Salınım Özelliği

Kontrollü ilaç salınımı, bir organizma için salınım hızını kontrol ederek gerekli olan etkin maddenin hedef hücreye ulaştıran sistemdir.

Biyoaktif madde salınımı, çevresel etkenler tarafından tetiklenebilir ve uzun sürede sabit veya döngüsel olabilir. İlaç salınımını kontrol etmek, etkili tedaviler elde etmek için aşırı doz veya düşük doz alınımını ortadan kaldırmaktadır. Kontrollü ilaç salınım sistemlerinin diğer avantajları, daha az uygulamaya ihtiyaç duyulması, ilaç seviyelerinin istenen aralıkta tutulması, ilacın optimum kullanımı ve hasta ile uyumu bulunmaktadır (Park, 1997). Geleneksel olarak oral ya da enjekte edilebilecek ilaç kullanılamadığı durumlarda ilaç üzerinde kontrol sağlanması önemli faktör olabilir.

İdeal bir ilaç salınım sistemi, biyouyumlu, inert, mekanik olarak güçlü, yüksek ilaç yüklemesi sağlayabilen, hasta için rahat, kazara serbest bırakılmaya karşı güvenli, çıkarması ve uygulaması kolay, sterilizasyonu ve üretimi kolay olmalıdır (Peppas ve Brannon-Peppas, 2001).

1.8 Korozyon

Korozyon farklı şekillerde tanımlanabilir. Literatürde (Fouda, 1992) en fazla kabul gören tanım, çevre etkisi ile kimyasal ya da elektrokimyasal tepkimenin sonucunda materyallerin yararlı özelliklerinin kaybıdır. Metallerin, oksidanlar ile tepkimesi sonucu açığa çıkan elektrokimyasal oksidasyonuna korozyon denir. Bu tepkimeler sonucu metal yapısında oksitler veya tuzlar meydana gelir. Polimer gibi malzemeler için bozulma, diğer malzemeler için korozyon terimi kullanımı daha doğrudur. Korozyon, yapılarda ve malzemelerde kullanışlı özelliklerin zamanla azalmasına neden olur. Birçok metal doğal hallerine dönme isteği içerisindedir. Bu da korozyon oluşumuna neden olur. Kimyasal maddelerin metaller ile direkt teması da korozyon oluşumuna sebep olabilir.

Korozyon, sıklıkla diffüzyon kontrolünde meydana gelen homojen olmayan bir tepkimedir. Tepkimenin elektrokimyasal olarak ilerleyebilmesi için eş zamanlı olarak gerçekleşmesi gereken üç şart vardır. Potansiyel fark, elektrolitik ve mevcut elektronik

ile yük aktarım mekanizmaları arasında sürekli bir yol olmalıdır. Korozyon hücresi katot, anot ve elektrolitten oluşmaktadır. Bu parametrelerden bir tanesinin yokluğu korozyonu önler. Tanecikler arası, çatlak, galvanik, çukur ve gerilme korozyonları en yaygın korozyon çeşitleridir.

Korozyon hızını ölçmek ve katkı maddelerinin ile inhibisyon etkisini araştırmak için kullanılan birçok yöntem vardır. Bunlar arasında hidrojen oluşumu, ağırlık kaybı, termometrik (Mylius, 1992), elektrot potansiyel ölçümleri (Hancock ve Mayne, 1957), elektro-kılcal eğrilerin (Khalaf-Alla vd., 1959) oluşturulması, polarografik maksima (Gatos, 1954), elektrot reaksiyon parametrelerinin (Kaesche ve Hackerman, 1958) belirlenmesi, doğrusal polarizasyon ölçümleri (Stern ve Hackerman, 1957) ve lineer polarizasyon direnci, empedans tekniği ve siklik voltametri dahil gelişmiş elektrokimyasal yöntemler sayılabilir (Younıs, 2019).

1.8.1 Korozyon Çalışmalarının Önemi

Korozyon çalışmaları, hem malzemenin dayanım/kullanım süresinin arttırılması hem de buna bağlı olarak ekonomik zararların önüne geçilmesi açısından oldukça önem arzetmektedir (Revie ve Uhlig, 2008). Makinelerin metal parçalarının, gemilerin gövde yapılarının, tankların, boruların korozyona uğrayarak israfın da yol açacağı maddi kayıpların azaltılması korozyon çalışmalarının ekonomik tarafıdır. Ayrıca malzemenin korunması ile dünyada sınırlı kaynağı olan metal yapıların imalatında kayıplara yol açacak su ve enerji kaynaklarının muhafaza edilmesi de sağlanır.

1.8.2 Korozyon Çeşitleri

Doğada birçok korozyon çeşidi vardır. Korozyon çeşidi, kullanılan metale, büyüklüğüne ve şekline, özel fonksiyonuna, atmosferik koşullara ve mevcut korozyon üretici maddelere bağlıdır (Fontana ve Greene, 1967). Tektip korozyon, galvanik korozyon veya iki metalli korozyon, çatlak korozyonu, filiform korozyonu, taneler arası korozyon, oyuk korozyonu, pul pul dökülme, gerilme korozyonu, stress korozyonu, aşındırma korozyonu, biyolojik korozyon, erozyon korozyonu, kavitasyon korozyonu ve alaşımsızlaştırma (De-alloying) korozyon çeşitleridir.

1.8.3 Korozyonu Etkileyen Faktörler

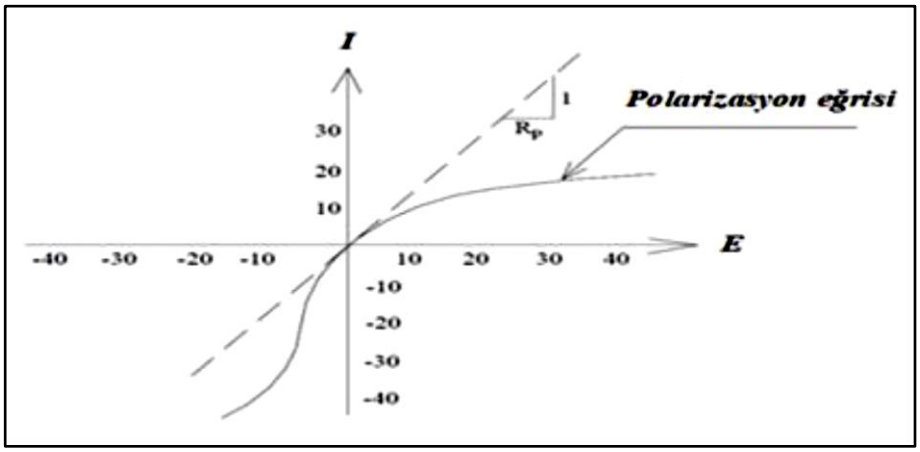
Korozyonun niteliği ve kapsamı birçok faktörlerden etkilenebilir. Korozyon sürecini etkileyen faktörler; ortam, sıcaklık, metalin doğası, elektrolit konsantrasyonu, korozyon ürününün yapısı, elektrot potansiyeli, havalandırma, çalkalama, hidrojen aşırı gerilimi ve elektrolitin pH'ıdır.

1.8.4 Korozyon Koruma Yöntemleri

Korozyonla mücadele için farklı önlemler geliştirilmiştir. Bu önlemler; malzeme seçimi ve tasarımı, ortamın değiştirilmesi, metalin değiştirilmesi, koruyucu kaplama ve rlektrokimyaya dayalı korumadır (Bardal, 2004).

1.9 Lineer Polarizasyon Direnci (LPR)

LPR korozyon hızını hızlı bir şekilde ölçmek için ve sanayide etkin olarak kullanılan elektrokimyasal yöntemdir. Elektrotlara küçük potansiyel uygulanır ve akım ölçülür. Bu uygulanan potansiyel korozyon sürecini etkilemez. Bu yüzden, LPR yöntemiyle korozyon hızı tespit edilirken metal yüzeyine zarar verilmez. Bu test ile bir metalin oksidasyon direncini belirten polarizasyon direnci (R_p) ölçülmektedir. Polarizasyon direnci Stern-Geary denklemiyle belirlenir. Şekil 1.5'te polarizasyon direncini tespit etmek için akım-potansiyel (polarizasyon) eğrisi verilmiştir.



Şekil 1.5 Polarizasyon direncini tespit etmek için polarizasyon eğrisi

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2{,}3\ (i_{coor})(\beta_a + \beta_a)} \quad (1.1)$$

R_p: Polarizasyon direnci, i_{coor}: korozyon akımı, β_a ve β_c: anodik ve katodik Tafel eğimleridir. LPR testi -10 mV ile +10 mV aralığında gerçekleştirilir. LPR verileri kullanılarak inhibasyon etkinliği 1.2 denklemi kullanılarak belirlenir.

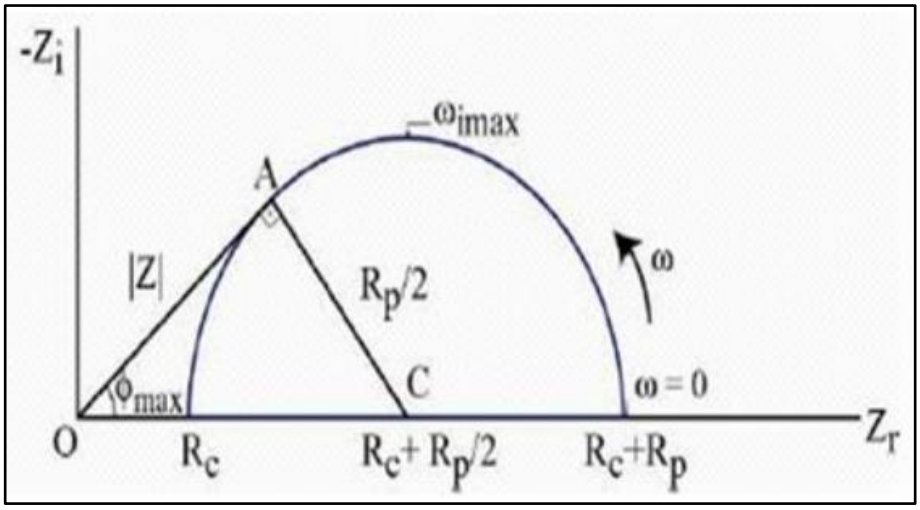
$$\%I_E = \frac{LPR_i - LPR_{blank}}{LPR_i} x100 \quad (1.2)$$

LPR_i , inhibitör bulunan ortamdaki lineer polarizasyon direnci ve LPR_{blank} ise inhibitörsüz durumdaki lineer polarizasyon direnç değeridir.

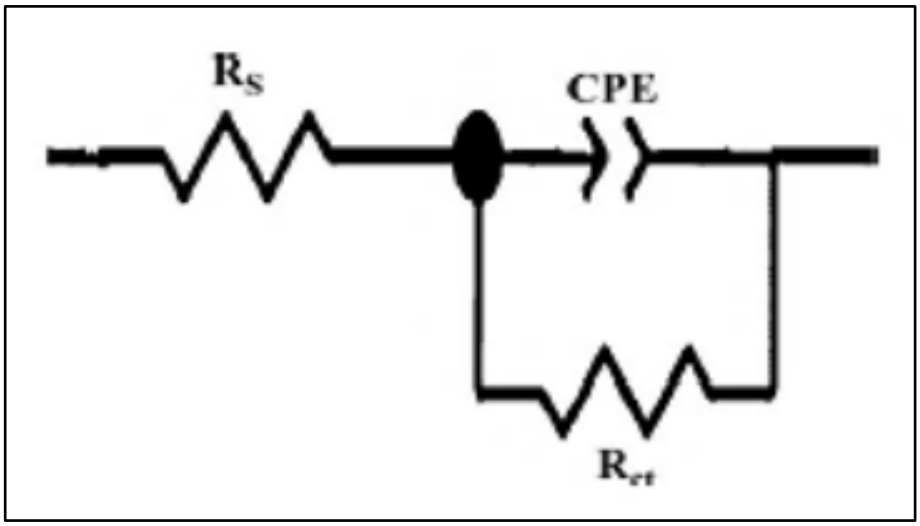
1.10 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Empedans tekniği, elektrod yüzeyini bozmayandan korozyon hızını belirleyen elektrokimyasal bir tekniktir. Yüksek direnç değerlerinin olduğu ortamlarda ölçme yapılabilmesi başka yöntemlerden daha kullanışlı hale gelmesini sağlamaktır. Empedans tekniğinde uygulanan alternatif akım ile metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakanın empedansı ölçülür. Elektrot yüzeyine değişik frekans aralıklarında alternatif akım uygulanmaktadır. Alternatif akım uygulanan empedans tekniğinde polarizasyon direnci (R_p) toplam dirence eşittir. Polarizasyon direnci; yük transfer direnci (R_{ct}), çift tabakanın kapasitif direnci (R_c) gibi dirençleri içermektedir. Alternatif akım uygulanan empedans tekniğiyle elde edilen kompleks diyagramlara bakıldığında yarım daireden sapmış konik şekilleri elde edilir. Sapmalar genelde düşey eksende gösterilen kompleks empedansın üzerinde olmaktadır. Metal/çözelti ara yüzeyinde, elektronlar metal kısmı iyonlar ise çözelti kısmını denetlemektedir. İyonların ve elektronların büyüklük ve hareketlilik farklılıkları, beklenen değerin sapmasına neden olur. Nyquist grafikleri, birbirine paralel bağlı C_{dl} kapasitörü ve R_{ct} direncinin seri olarak R_c direncine bağlanmasıyla oluşturulan devreye benzetilebilir. R_c çözelti direnci olup C_{dl} çift tabaka kapasitansını ve R_{ct} yük transfer direncini ifade eder. Z_r gerçek empedans ve Z_i imajiner empedansı gösterir (Şekil 1.6).

$$Z = Z_r + iZ_i \quad (1.3)$$



Şekil 1.6 Empedans Nyquist grafiği



Şekil 1.7 Eşdeğer devre modeli

Şekil 1.7 eşdeğer devre modelidir. CPE, pürüzlü, gözenekli yüzey veya homojen olmayan sistem çift katmanlı kapasitansı ifade eder. Böylece CPE, elde edilen verilere doğru uyması için kullanılabilir. Bu amaçla aşağıdaki eşitlikler kullanılarak belirlenir (Quraishi ve Sardar, 2003).

$$Y_{CPE} = Y_0(J_\omega)^n \tag{1.4}$$

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0}[(J_\omega)^n]^{-1} \tag{1.5}$$

Çift katmanlı kapasitans (C_{dl}) değeri aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanır.

$$C_{dl} = \frac{Y\omega^{n-1}}{\sin(n(\frac{\pi}{2}))} \quad (1.6)$$

C_{dl} değerinin, metal yüzeyi üzerindeki inhibitör moleküllerinin lokal dielektrik sabiti veya elektriksel çift tabakanın kalınlığının artmasına bağlı inhibitörlerin varlığında azaldığı görülür. C_{dl}, Helmholtz modelinin ifadesine göre yüzey alanı ile de ilişkilidir.

$$C_{dl} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{d}S \quad (1.7)$$

Burada ε_0, boş alan ($8{,}854 \times 10^{-12}$ F/m) geçirgenliği, ε, ortamın yerel dielektrik sabiti ve S, elektrotun yüzey alanıdır. Denklem (1.7), C_{dl}'nin koruyucu tabakanın kalınlığı ile ters orantılı olduğunu göstermektedir.

Devrenin empedansı:

$$Z = Z_r + iZ_i = R_c + \frac{R_p}{1+i\omega R_p C_{dl}} \quad (1.8)$$

$$\omega = 2\pi f, i = \sqrt{-1} \quad (1.9)$$

Denklem (1.8)'in son değeri pay $1 - i\omega R_p C_{dl}$ değeri ile çarpıldığında;

$$Z = R_c + \frac{R_p}{1+\omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} - \frac{1\omega R_p^2 C_{dl}}{1+\omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} \quad (1.10)$$

Eğer (1.11) ve (1.12) denklemleri karşılaştırılırsa,

$$Z = R_c + \frac{R_p}{1+\omega^2 R_p^2 C_{di}^2} \quad (1.11)$$

$$Z = R_c - \frac{I\omega R_p^2 C_{di}}{1+\omega^2 R_p^2 C_{di}^2} \quad (1.12)$$

Z_r ve Z_i'nin eşit olduğu görülür.

Bu denklem, merkezi $R_c + (R_p/2)$ ve yarıçapı $R_p/2$ olan dairesel bir denklemdir.

Eğer Z_r yatay eksen alınarak grafik çizilirse Şekil 1.6 devrenin empedans Nyquist grafiği ve Şekil 1.7 eşdeğer devre grafiği elde edilir.

$$[Z_r - [R_c + \frac{R_p}{2}]]^2 + Z_i^2 = (\frac{R_p}{2})^2 \quad (1.13)$$

$$\omega_{imax} = \sqrt{\frac{1}{R_p C_{di}}} \quad (1.14)$$

$$\emptyset = \arctan(\frac{Z_i}{Z_r}) \quad (1.15)$$

$$sin\emptyset_{max} = \frac{{}^{R_p}/_2}{R_c + ({}^{R_p}/_2)} \quad (1.16)$$

Büyük yük transfer direnci sistemin daha yavaş paslandığını gösterir. İnhibitör molekülleri, metalin yüzeyine bir bariyer oluşturarak adsorbe olur. Elektrolit ve metal yüzey arasındaki çift katman, elektriksel kapasitör olarak kabul edilir.

İnhibitör molekülleri, metal yüzeyinde adsorbe edilen su moleküllerini ve diğer iyonları uzaklaştırır, böylece elektrik kapasitesini azaltır.

İnhibitör molekülleri, daha yüksek bir dielektrik sabiti olan su moleküllerini yerinden çıkarabilmek için daha düşük bir dielektrik sabitine sahip olmalıdır.

R_{ct}, yumuşak çeliğin korozyon hızını etkiler ve bu nedenle inhibisyon etkinliği şu şekilde hesaplanır:

$$\%IE = \frac{R_{cti} - R_{ctblank}}{R_{cti}} \; x \; 100 \quad (1.17)$$

Burada R_{cti}, seçilen inhibitör konsantrasyonuna karşılık gelen değerdir ve $R_{ctblank}$ inhibitörsüz durumda elde edilen değerdir.

1.11 Hesaplamalı Kuantum Kimyası

Hesaplamalı kuantum kimyası, kimyasal problemleri anlamak için hesaplamanın gücünü ve fiziğin temellerini birleştirir.

Günümüz hesaplamaları, tipik olarak bir kuantum kimyasal yazılım paketi aracılığıyla yürütülen büyük miktarda veriyi işlemek üzerine kurulur. Kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri, orta ila küçük moleküller üzerine yapılan çoğu teorik çalışmanın temelini oluşturur.

Bu yaklaşımda iki teori vardır, dalga fonksiyonu teorisi (WFT) ve yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT). Yoğunluk fonksiyonel teorisi kimyasal özellikleri açıklamak için toplam elektron yoğunluğunu incelerken, dalga fonksiyonu teknikleri her bir elektrona inceler. Her biri deneysel sonuçlarla uyumlu makul çözümler sunar, ancak teori her zaman deneyle eşleşmez. Güvenilirlik ve güvene ulaşılabilmesi için elektronların hareketini doğru bir şekilde tanımlamak için yıllar içinde yeni ve daha iyi yöntemlerin elde edilmesi gerekiyordu. Çok cisim sorunu giderek daha zorlayıcı durumlar için çok daha karmaşık hale geldiğinden, bugün hala yöntem geliştirmenin hedefi budur.

1.11.1 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

DFT, Hohenberg ve Kohn'un 1964 tarihli makalelerinde homojen olmayan bir elektron gazı üzerine teoremler üzerine kurulmuştur (Hohenberg ve Kohn, 1964). İlk teorem, temel durum elektron yoğunluğunun, $p(r)$, dış potansiyeli, $v(r)$ benzersiz şekilde belirlediğini belirtir. Bu, dejenere olmayan bir temel durum, Ψ için, başka bir potansiyelin, $v'(r)$'nin temel duruma karşılık gelen aynı elektron yoğunluğuna, $\rho(r)$ eşit olabileceği varsayılarak 'reductio ad absurdum' kullanılarak kanıtlanmıştır (Hohenberg ve Kohn, 1964).

Ψ için aşağıdaki bağıntı geçerlidir:

$$E = (\Psi|\mathrm{H}|\Psi) = \int v(r)p(r)dr + (\Psi|\mathrm{T} + V_{ee}|\Psi) \tag{1.18}$$

Burada T ve Vee kinetik enerji ve elektron-elektron itme operatörleridir. Benzer şekilde Ψ' için;

$$E' = (\Psi'|\mathrm{H}'|\Psi') = \int v'(r)p(r)dr + (\Psi'|\mathrm{T} + V_{ee}|\Psi') \quad (1.19)$$

$v'(r)$, $v(r)$ artı bir sabite eşit olmadıkça, Ψ ve Ψ' eşit olmamalıdır ve bu nedenle, temel durumlar enerji minimumları olduğundan,

$$E < (\Psi'|H|\Psi') \quad (1.20a)$$

$$= \int v(r)p(r)dr + (\Psi'|\mathrm{T} + V_{ee}|\Psi') \quad (1.20b)$$

$$= E' + \int [v(r) - v'(r)]n(r)\, dr \quad (1.20c)$$

ve,

$$E' \leq (\Psi|H'|\Psi) \quad (1.21a)$$

$$= \int v'(r)p(r)dr + (\Psi|\mathrm{T} + V_{ee}|\Psi) \quad (1.21b)$$

$$= E + \int [v'(r) - v(r)]n(r)\, dr \quad (1.21c)$$

elde dilir. Bu durumda aşağıda verilen bir çelişkiyle karşılaşılır:

$$E + E' < E + E' \quad (1.22)$$

Bu nedenle, ilk teorem, dejenere olmayan bir temel durum için kanıtlanmıştır. Ayrıca, dejenere temel durumları olanları içerecek şekilde genişletilebilir (Kohn, 1999).

1.11.2 Dalga Fonksiyonu Teorisi

Tüm dalga fonksiyonu teorisinin temeli Hartree-Fock'tur (HF). HF, Douglas Hartree ve Vladimir Fock tarafından oluşturulmuştur. Atomik ve moleküler özellikleri hesaplamak için yaklaşık bir yöntemdir. Yaklaşım, hidrojen atomu gibi yalnızca tek

elektronlu sistemlerin analitik olarak çözülebileceği gerçeğinden gelir (McQuarrie ve Simon, 1997).

2. YÖNTEM

2.1 3MoPhTSC'nin Hazırlanması

Kimyasal yapısı $H_2NC(S)NHNH_2$ formülü ile verilen tiyosemikarbazidin (TSC) beyaz ve kokusuz bir katıdır. Hidrojenlerin metoksifenil gruplarıyla yer değiştirmesi ile 4-metil-3-tiyosemikarbazid, 4-(3-metoksilfenil)-3-tiyosemikarbazid (3MoPhTSC), 4-(4-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazid (4MoPhTSC) vb. şekilde olabilir (Imrich vd., 2010; Kadagathur vd., 2021; Li vd., 2019; Zhang vd., 2020).

Tiyosemikarbazid molekülünün merkezinde tiyokarbon grubuna yakın üç hidrojen atomu vardır ki bu X-ışını kristalografisi ile açıkça görülmektedir (Acharya vd., 2021; Bhatt vd., 2019; Popovici vd., 2021).

2.2 3MoPhTSC-PCL'nin Hazırlanması

Ortalama moleküler ağırlığı 80.000 g/mol olan PCL, Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. Çözeltinin iletkenliğini arttırmak için, %10 w/v PCL çözeltisine 0,02 g tuz (NaCl) ilave edilip DCM/Metanol (7:3, v:v) çözücü sisteminde çözelti hazırlanmıştır. Daha sonra PCL çözeltisine 3MoPhTSC (0,01; 0,05 ve 0,1 g) eklenip üç farklı çözelti elde edilmiştir. Elektro-eğirme işlemi ile üç çözelti için 3MoPhTSC-PCL nanolifleri elde edilmiştir. Elektro-eğirme cihazı için sisteme 18 kV elektrik potansiyeli uygulanarak dikey lif toplama sistemi kullanılmıştır. Nozzle-toplayıcı mesafesi 12 cm, akış hızı 0,01 ml/dk, nozzle çapı 21G (1 mm) olarak ayarlanmıştır. Alüminyum folyo, lifleri toplayıcı plaka üzerinde toplamak için kullanılmıştır.

2.3 UV-VIS Yöntemi

UV-VIS spektroskopisinde ışık geçirgenliği, tüm nanoliflerdeki dolgu maddelerinin dağılını ölçmek için uygulanmıştır. UV-VIS spektroskopisi ile 200-700 nm aralığında %1, %5 ve %10 4-(3-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazid (3MoPhTSC) içeren PCL nanoliflerinin UV-VIS spektral çalışması yapılmıştır.

2.4 FT-IR Analizi

Bu çalışmada, polikaprolakton (PCL) nanoliflerinin hücre iskeletine eklenen 4-(3-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazid (3MoPhTSC) ana gruplarını belirlemek için Fourier dönüşümü kızılötesi yöntemi (FT-IR) kullanılmıştır. İskeletlerdeki polimerlerin ana gruplarını ölçmek için 400-4000 cm^{-1}'de FT-IR spektroskopisi yapılmıştır. %1, %5 ve %10 4-(3-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazid (3MoPhTSC) içeren PCL nanoliflerinin FT-IR geçirgenlik spektrumları çizilmiştir.

2.5 Ağırlık Kaybı Ölçümü

0,01 g, 0,05g ve 0,1 g 3MoPhTSC-PCL lifleri üzerinde su absorpsiyon deneyi yapılmıştır. Tüm numuneler daldırma işleminden önce tartılmıştır. Daha sonra 30 gün boyunca 25°C'de saf su kabına yerleştirilip gün gün ölçümler yapılmıştır. Ölçümlerden önce numuneler tamamen kurutulmuştur.

Zamanın bir fonksiyonu olarak su absropsiyon yüzdesi aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır:

$$W_t(\%)(t) = 100 \times \frac{w_t - w_0}{w_0} \tag{2.1}$$

$\%\ W_t(t)$, t zamanındaki ağırlık değişimi, w_t, t zamanında (sıvıya daldırıldıktan sonra) numunenin ağırlığı ve w_0, kuru polimerin (daldırılmadan önce) ağırlığıdır.

2.6 Korozyon Deneyi

İki aşamada gerçekleştirilen korozyon deneyinde ilk olarak, PBS (Phosphate buffered saline) (Fosfat tamponlu tuz çözeltisi) çözeltisi içerisinde sırasıyla, sadece yumuşak çeliğin (MS) ve çözelti içerisine 0,002 g 3MoPhTSC-PCL nanolifi koyulmuş yumuşak çeliğin Potansiyostat cihazı ve IVIUM yazılımı yardımı ile ölçümleri yapılmıştır. Cihazda kullanılan çalışma elektrotu yumuşak çeliktir (MS). Yumuşak çelik için silindirik numuneler, boyutları (1 cm çapında ve 3 cm uzunluğunda) ve kimyasal bileşimi (ağırlıkça %) 0,18 C; 1,018 Si; 0,0556 Cr; 0,699 Mn; 0,0853 Ni; 0,0939 Cu ve Fe dengesine sahip yumuşak çelik bir çubuktan hazırlanmıştır (Alfalah vd., 2020;

Mobin vd., 2019). Numuneler arkadan bakır tel ile birleştirilmiştir ve ardından 0,785 cm^2 açık alana sahip bir epoksi reçinesine konulmuştur. Numuneler 2400 Grid'e kadar silikon karbür ile parlatılmıştır. Ölçümler 8 gün sürmüştür.

İkinci olarak kullanılan çözelti yapay vücut sıvısıdır (BF). Bu çözelti içerisine sırasıyla, sadece paslanmaz çeliğin ve çözelti içerisine 0,007 g 3MoPhTSC-PCL nanolifi koyulmuş yumuşak çeliğin ölçümleri yapılmıştır. Kullanılan çalışma elektrodu paslanmaz çeliktir (SS). Paslanmaz çelik için silindirik numuneler, boyutları (1 cm çapında ve 3 cm uzunluğunda) ve kimyasal bileşimi (ağırlıkça %) 0,030 C; 2 Mn; 0,045 P; 0,03 S; 1 Si; 16-18 Cr; 10-14 Ni; 2-3 Mo ve Fe dengesine sahip paslanmaz çelik bir çubuktan hazırlanmıştır. Numuneler arkadan bakır tel ile birleştirilmiştir ve ardından 0,785 cm^2 açık alana sahip bir epoksi reçinesine konulmuştur. Numuneler 2400 Grid'e kadar silikon karbür ile parlatılmıştır. Ölçümler 8 gün sürmüştür.

2.7 Hesaplama Yöntemi

Bu araştırmada Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), b3lyp fonksiyoneli 6-311g(d,p) baz kümesi ile Gaussian09 paketi kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır (Frisch vd., 2009).

DFT ve Hartree-Fock 'self consistent field (kendinden tutarlı alan)' yaklaşımı en uygulanabilir yaklaşım yöntemleridir. Hohenberg, Kohn ve Shan'ın DFT teorisi, malzeme özelliklerinin teorik çalışmasına izin verir. Bu yöntem, kimyasal organizasyonları tahmin etmek içim avantajlı bir teknik olduğunu kanıtlamış ve sonuçların benzerlik ve farklılıklarını bulmak için deneysel yöntemlerle karşılaştırma için uygulanmıştır (Koch ve Holthausen, 2000).

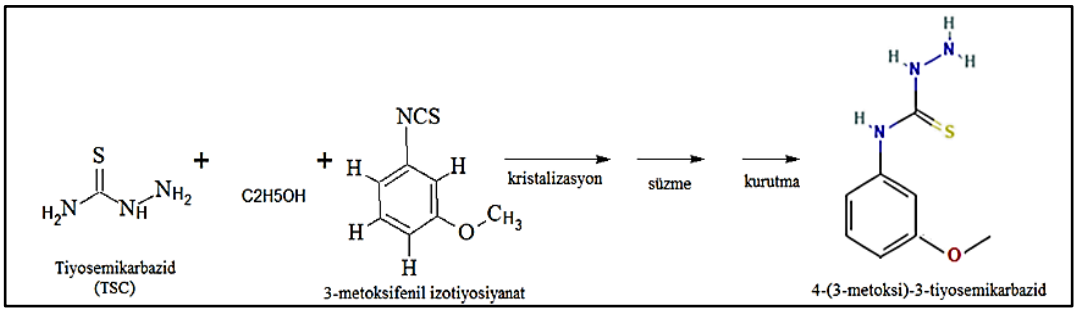
Bu çalışmada, geometriler, teorik yöntemin b3lyp olarak bilinen üç parametreli Becke değişimi ve Lee-Yang-Parr'ın yerel olmayan fonksiyonel korelasyonu kullanılarak DFT fonksiyoneli ve 6-311g(d,p) baz kümesi ile optimize edilmiştir. Bu yaklaşım, Gaussian09 yazılımı ortamında IR ölçümleri kullanılarak PCL'nin (5,9) monomerlerine eklenen 3MoPhTSC ve 4MoPhTSC'nin elektronik yapısının tamamlanması için uygulanmıştır (Becke, 1992; Lee vd., 1988).

3. SONUÇLAR

3.1 3MoPhTSC-PCL Kompleksinin deneysel incelenmesi

3.1.1 3MoPhTSC'nin Hazırlanması

Önce tiyosemikarbazid (30 mM, 2,73 g), 30 mL etanol ile çözülmüştür. Daha sonra 3-metoksi izotiyosiyanat (30 mM, 0,459 g) yavaşça karışıma damlatılmıştır. Bu sırada, karışım dört saat boyunca reflux işlemi yapılmıştır. Ortaya çıkan katı süzülerek etanol ile kristallendirilmiştir. Daha sonra desikatörde kurutulmak üzere saklanmıştır. Şekil 3.1'de 3 MoPhTSC'nin, oluşum mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 3.1 4-(3-metoksifenil)-3-tiyosemikarbazid (3MoPhTSC) oluşum mekanizması

3.1.2 3MoPhTSC-PCL'nin Hazırlanması

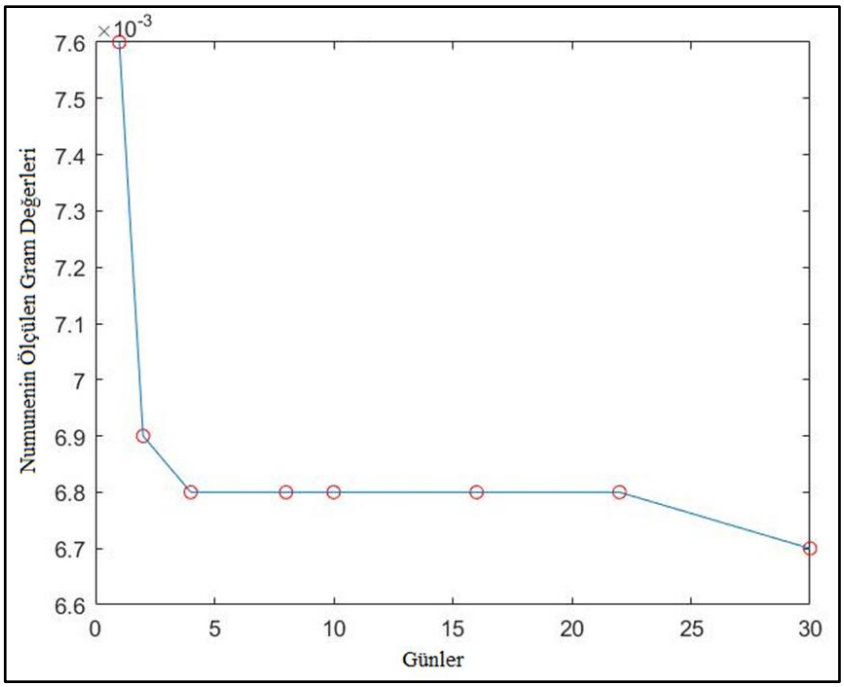
Hazırlanan 3MoPhTSC-PCL çözeltisinden alınan numuneler ile UV-VIS ve FT-IR analizleri yapılmıştır. Elektro-eğirme tekniği ile elde edilen 3MoPhTSC-PCL nanoliflerinden de küçük parçalar alınarak ağırlık kaybı ve korozyon deneyleri yapılmıştır.

3.1.3 Ağırlık kaybı

0,01 g, 0,05 g ve 0,1 g 3MoPhTSC-PCL lifleri üzerinde su absorpsiyon deneyi yapılmıştır. Tüm numuneler daldırma işleminden önce tartılmıştır. Daha sonra 30 gün boyunca 25°C'de yapılan ölçümlerde 3MoPhTSC-PCL'den kontrollü ilaç salınımı, saf suda incelendi ve salınma verileri şekilde gösterildi. İlaç salınım profili 3MoPhTSC-

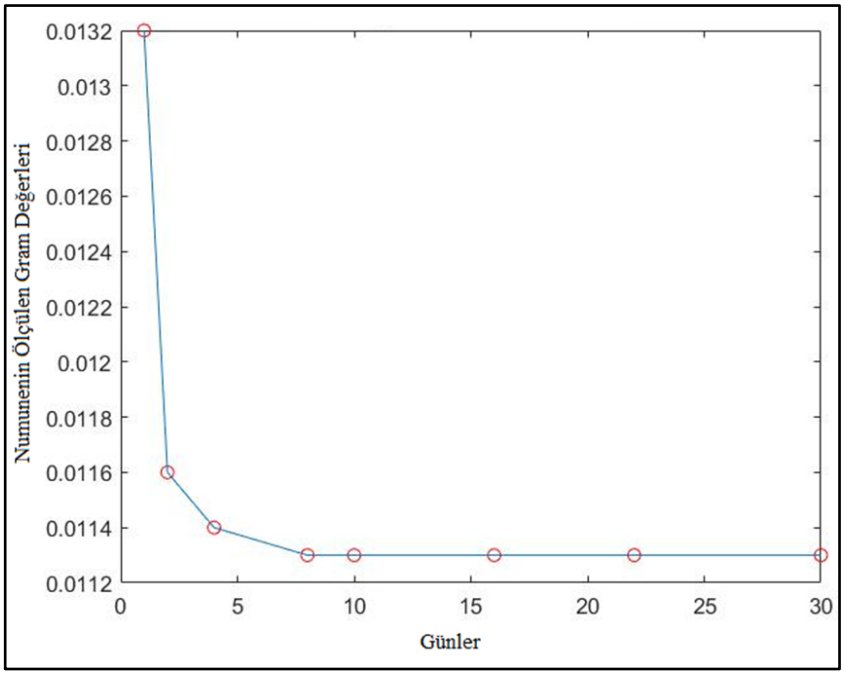
PCL'den kademeli olarak salındığını ve salma davranışının yaklaşık 5 gün boyunca devam ettiğini göstermektedir. 5 günden sonra stabil bir hal almaktadır.

Üç farklı ağırlıktaki polimerler benzer kontrollü salınım sergilemiştir. PCL nanoliflerine katkılı 0,01 g 3MoPhTSC, ilk gün salınımın 0,0007 g ve sonraki iki günde 0,0001 g kaybı olmuştur (Şekil 3.2).



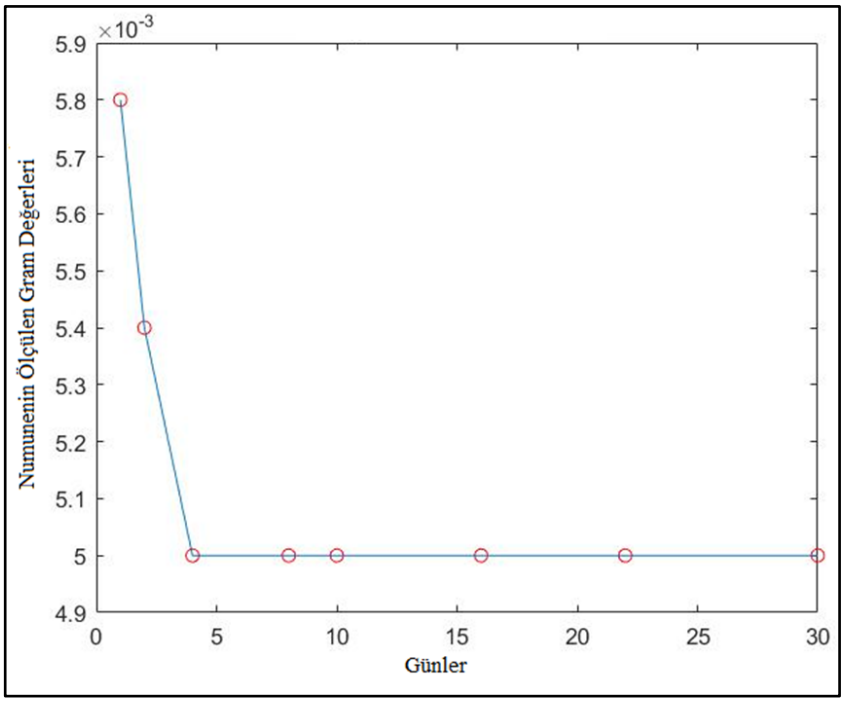
Şekil 3.2 30 gün boyunca saf su içinde PCL nanoliflerine katkılı 0,01 g 3MoPhTSC ağırlık kaybı (gram-gün)

Üç farklı ağırlıktaki polimerler benzer kontrollü salınım sergilemiştir. PCL nanoliflerine katkılı 0,05 g 3MoPhTSC, ilk gün salınımın 0,0016 g ve sonraki iki günde 0,0002 g kaybı olmuştur (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 30 gün boyunca saf su içinde PCL nanoliflerine katkılı 0,05 g 3MoPhTSC ağırlık kaybı (gram-gün)

Üç farklı ağırlıktaki polimerler benzer kontrollü salınım sergilemiştir. PCL nanoliflerine katkılı 0,1 g 3MoPhTSC, ilk gün salınımın 0,0004 g ve sonraki iki günde 0,0004 g kaybı olmuştur (Şekil 3.4).

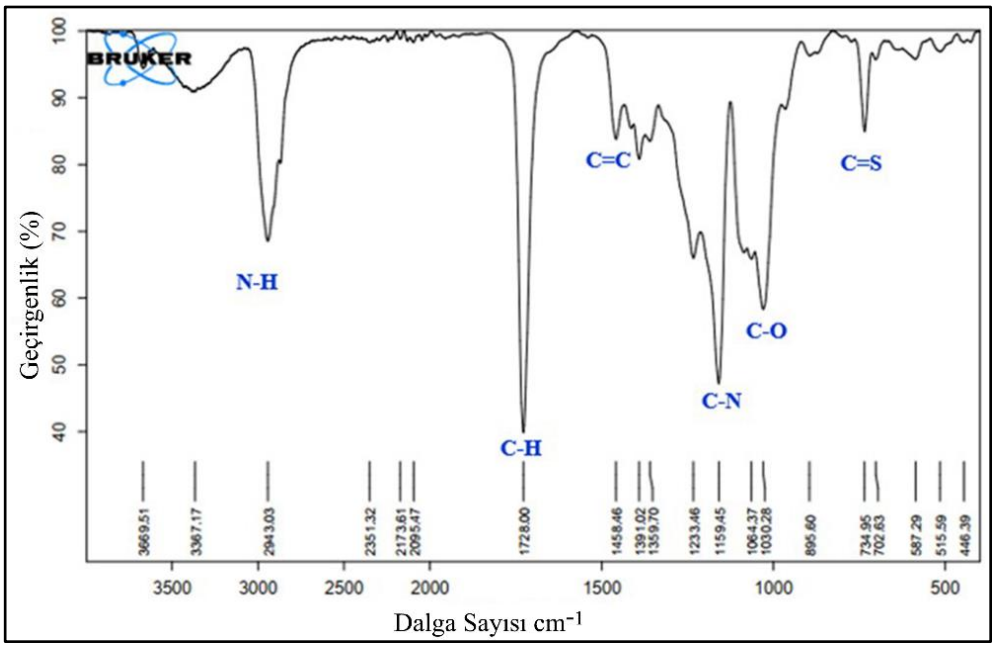


Şekil 3.4 30 gün boyunca saf su içinde PCL nanoliflerine katkılı 0,1 g 3MoPhTSC ağırlık kaybı (gram-gün)

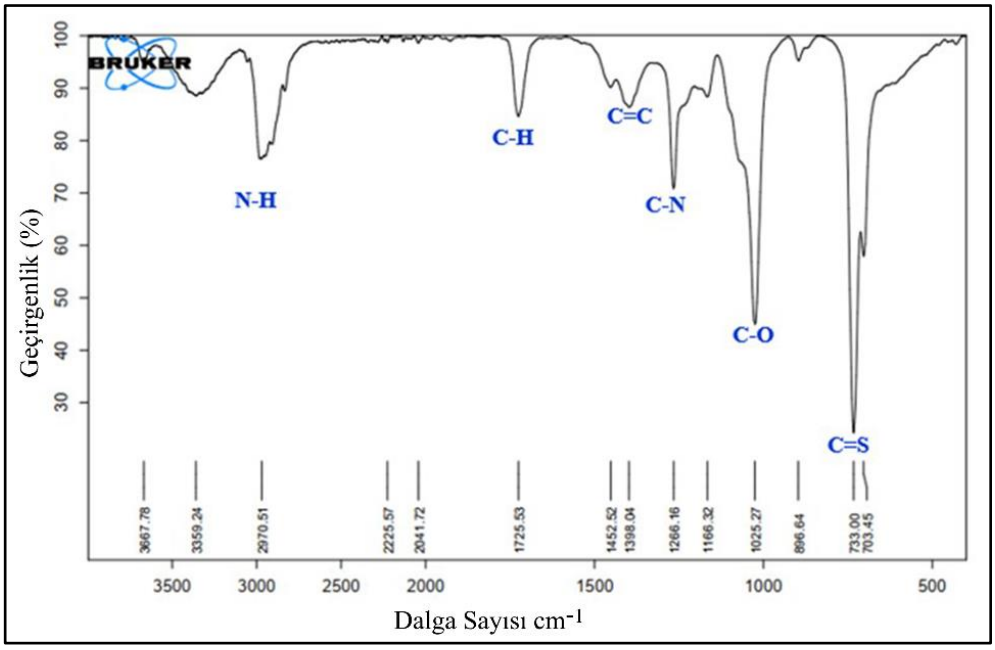
3.1.4 FT-IR analizi

İskeletlerdeki polimerlerin ana gruplarını ölçmek için 400-4000 cm^{-1}'de FT-IR spektroskopisi yapılmıştır. %1, %5 ve %10 3MoPhTSC katkılı PCL nanoliflerinin FT-IR spektrumları çizilmiştir (Şekil 3.5- Şekil 3.7).

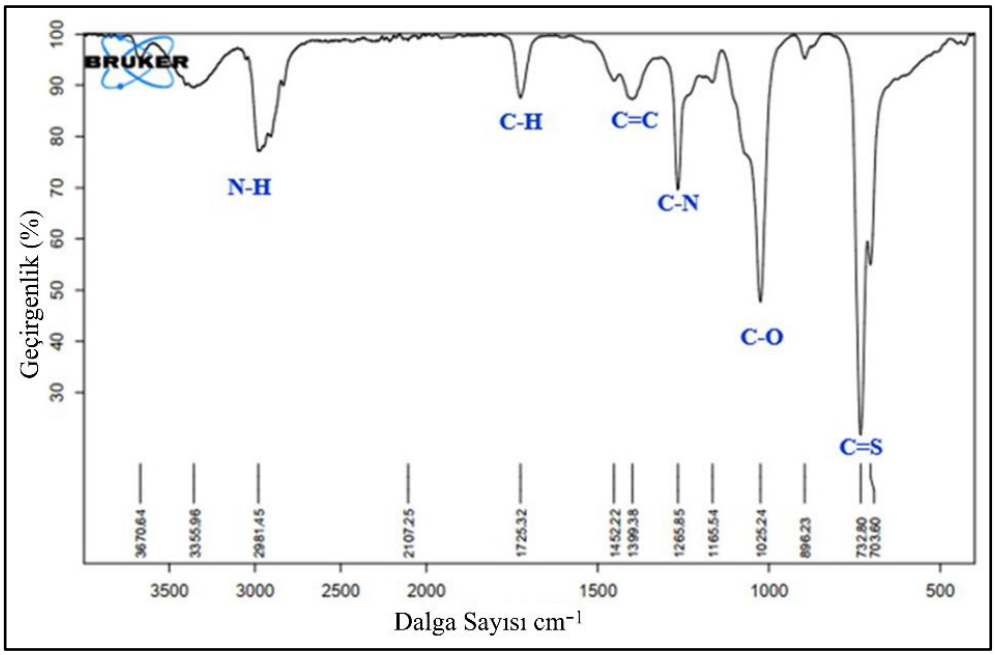
400-4000 cm^{-1} aralığında belirtilen çoklu karakteristik pikler, modifiye edilmiş numunelerde 3MoPhTSC molekülünün varlığını göstermiştir. Numunelerin FT-IR spektrumu 3MoPhTSC bileşiğindeki C-H (1650-2000 cm^{-1}, zayıf), N-H (3300-3400 cm^{-1}, orta), C=S (1990-2140 cm^{-1}, kuvvetli), C=C (1566-1650 cm^{-1}, kuvvetli), C-O (1050-1150 cm^{-1}, kuvvetli), C-N (1020-1250 cm^{-1}, kuvvetli) ve C=S (700-850 cm^{-1}, kuvvetli) ile ilgili 400-1600 cm^{-1} ve 2000-3500 cm^{-1} arasındaki pikleri gösterir (Aničić vd., 2021; Perez-Puyana vd., 2021; Rajalingam vd., 2010; Steiner vd., 2006).



Şekil 3.5 0,01 g 3MoPhTSC-PCL için FT-IR spektrumu



Şekil 3.6 0,05 g 3MoPhTSC-PCL için FT-IR spektrumu

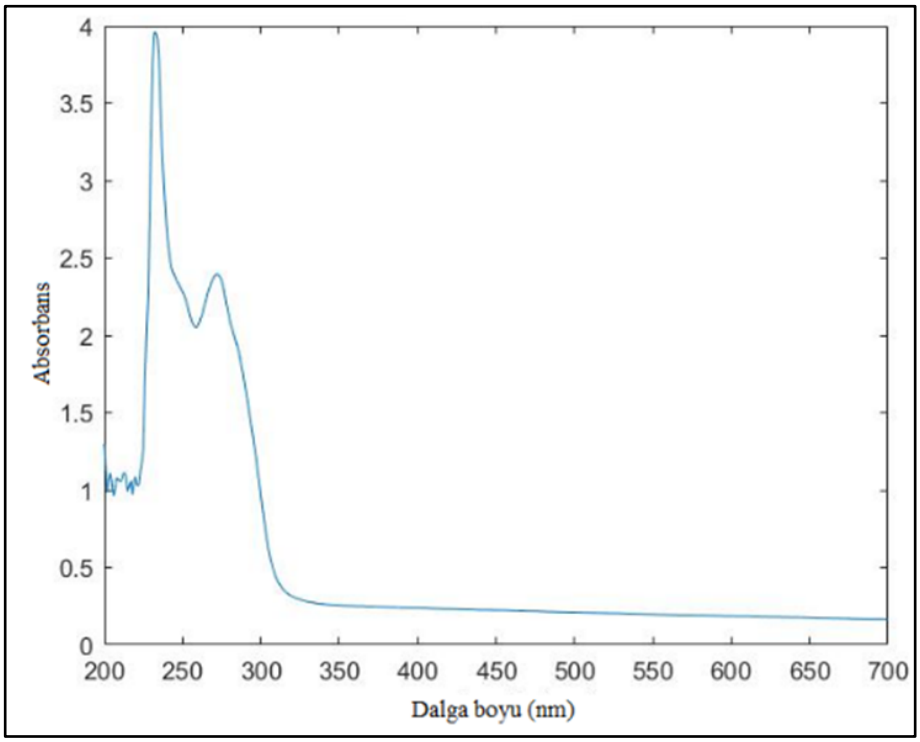


Şekil 3.7 0,1 g 3MoPhTSC-PCL için FT-IR spektrumu

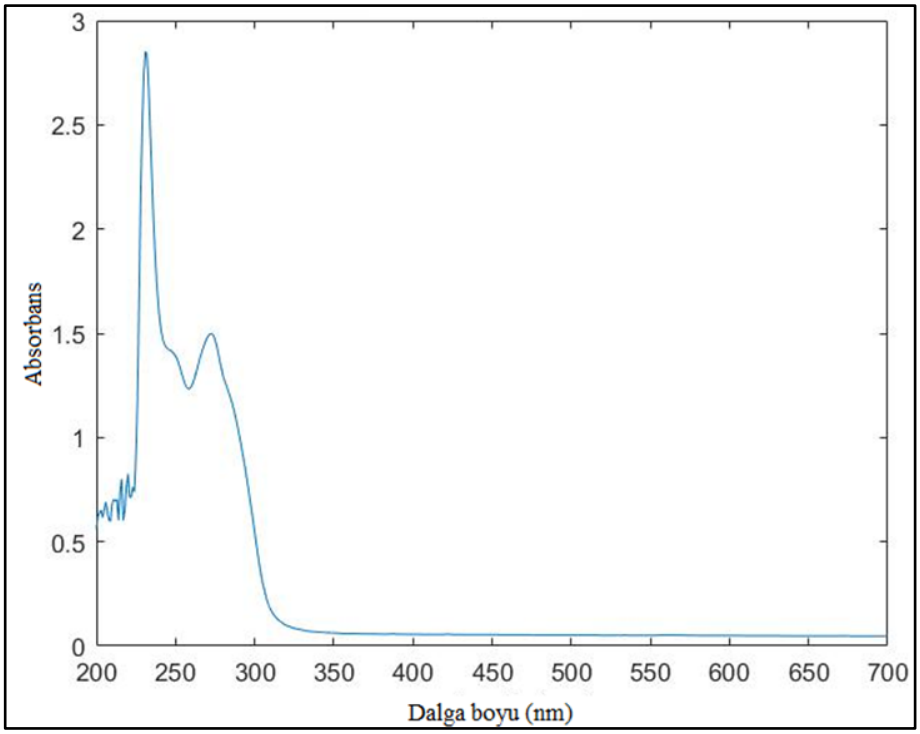
3.1.5 UV-VIS Yöntemi

UV-VIS spektroskopisinde ışık geçirgenliği, tüm nanoliflerdeki dolgu maddelerinin dağılımını ölçmek için uygulanmıştır. 3MoPhTSC-PCL çözeltilerinin UV-Visible spektrofotometrisinde absorbantları ölçülmüştür. 0,01; 0,05 ve 0,1 g 3MoPhTSC içeren PCL çözeltilerinin absorbantları ölçülmüştür (Şekil 3.8- Şekil 3.10).

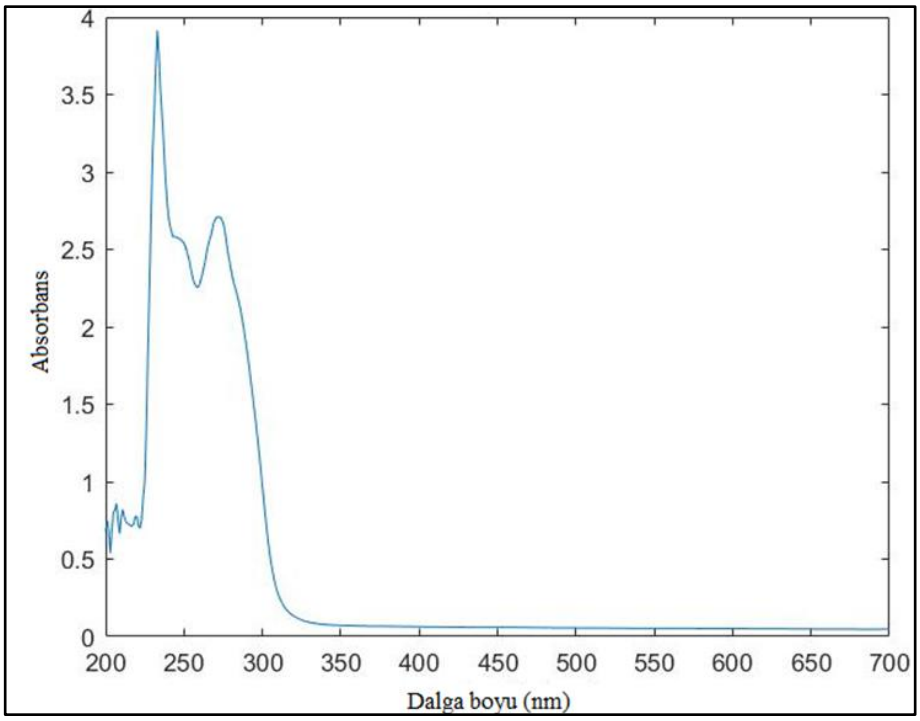
Su absorpsiyonunun bu polyester/ nanokompozitlerin mekanik davranışı üzerindeki etkileri için suya yerleştirildikten sonra formüle edildi. Ayrıca komplekslerin teorik hesaplamaları yapılmıştır.



Şekil 3.8 0,01g 3MoPhTSC içeren PCL çözeltisinde UV-VIS spektrumu



Şekil 3.9 0,05g 3MoPhTSC içeren PCL çözeltisinde UV-VIS spektrumu



Şekil 3.10 0,1g 3MoPhTSC içeren PCL çözeltisinde UV-VIS spektrumu

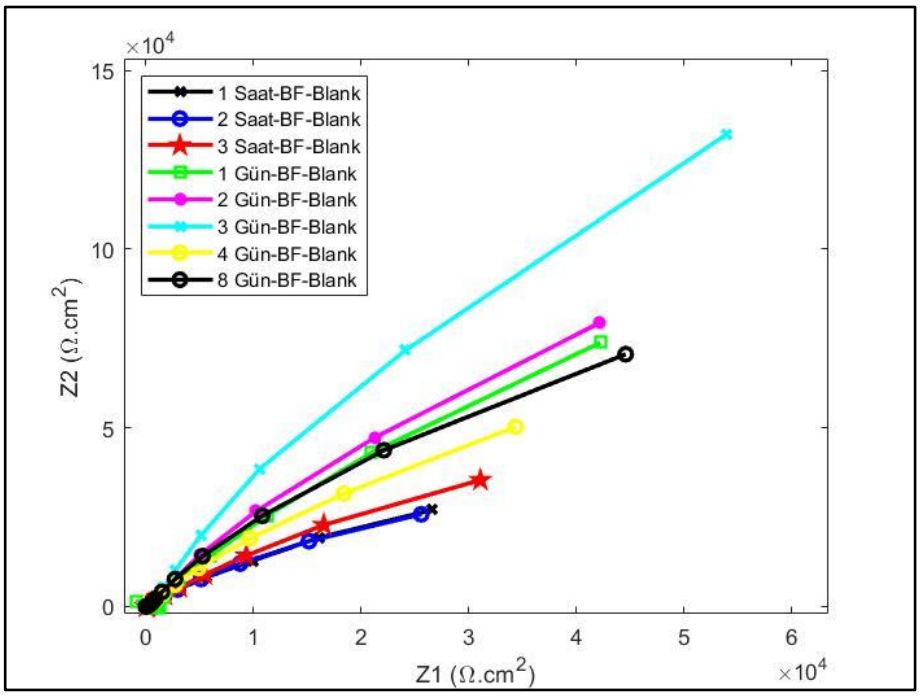
3.1.6 Korozyon Deneyi

Elektrokimyasal testleri yapmak için elektrot tekniği kullanılmıştır. Çalışma elektrotu olarak paslanmaz çelik (SS) ve yumuşak çelik (MS), karşı elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak da Ag/AgCl elektrotu kullanılmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri, oda sıcaklığında (25°C), 1 $^{mV}/_{S}$ tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Korozyon parametreleri; korozyon akımı (I_{corr}), korozyon potansiyeli (E_{corr}) ve korozyon hızı (CR) polarizasyon eğrileri analizinden IVIUM yazılım programı kullanılarak hesaplanmıştır. IVIUM yazılım programından elde edilen verilerle empedans, Bode diyagramı ve Tafel eğrileri MatLab yazılımı programında çizilmiştir.

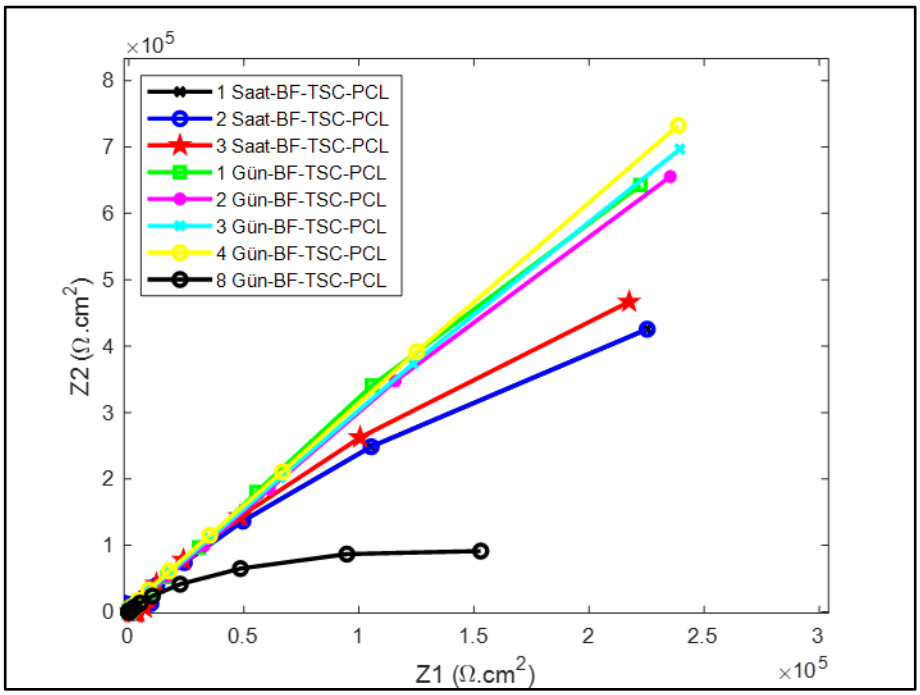
3.1.6.1 Yapay vücut sıvısında (BF) yapılan deney

EIS, sistemi bozmadığı ve zaman içindeki davranışının izlenmesini sağladığı için uzun vadeli testler için kullanışlı bir tekniktir. Daldırma süresi ile inhibitörlü (3MoPhTSC-

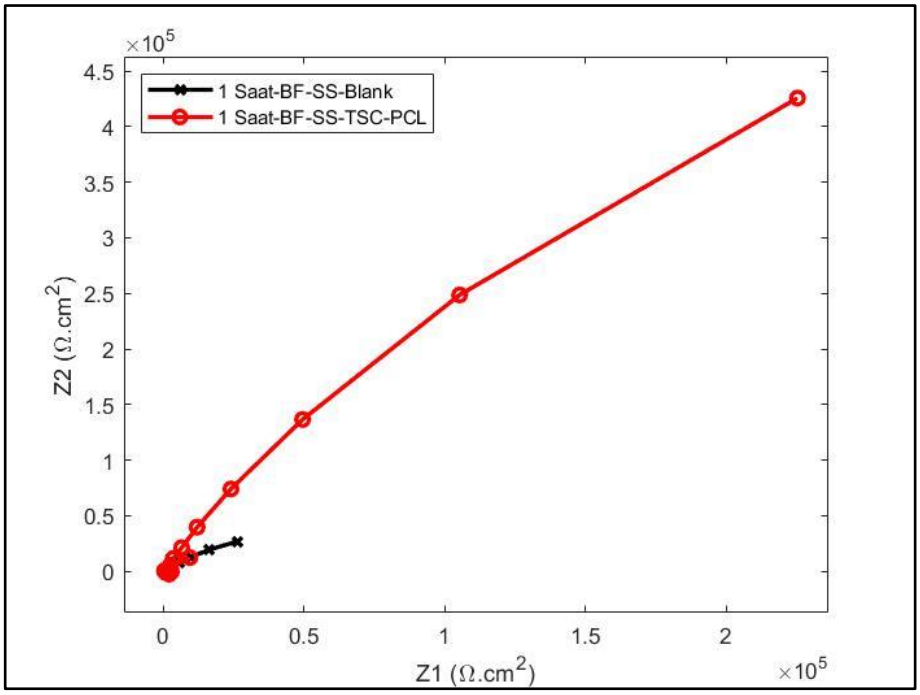
PCL) ve inhibitörsüz yapay vücut sıvısında paslanmaz çelik için Nyquist grafikleri verilmiştir (Şekil 3.11-Şekil 3.20).



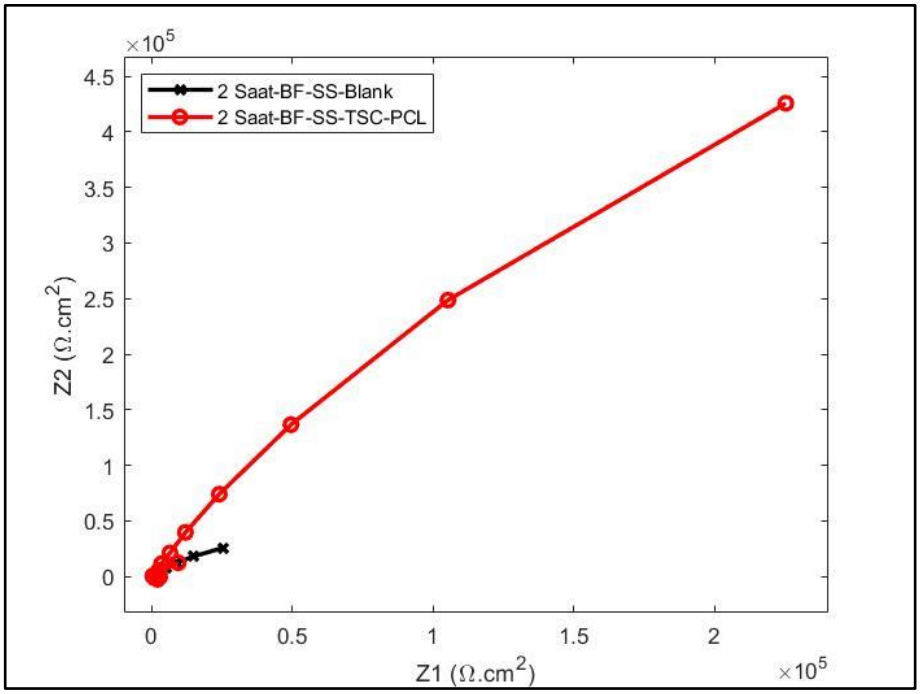
Şekil 3.11 Yapay vücut sıvısında inhibitörsüz durumda paslanmaz çeliğin empedans grafiği



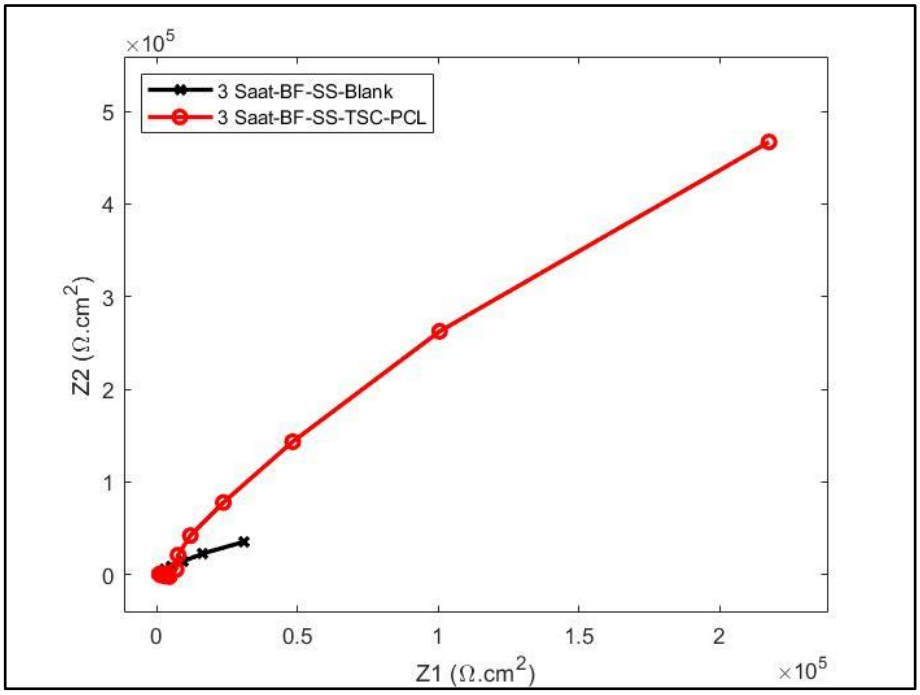
Şekil 3.12 İnhibitörlü(3MoPhTSC-PCL) yapay vücut sıvısında paslanmaz çeliğin empedans grafiği



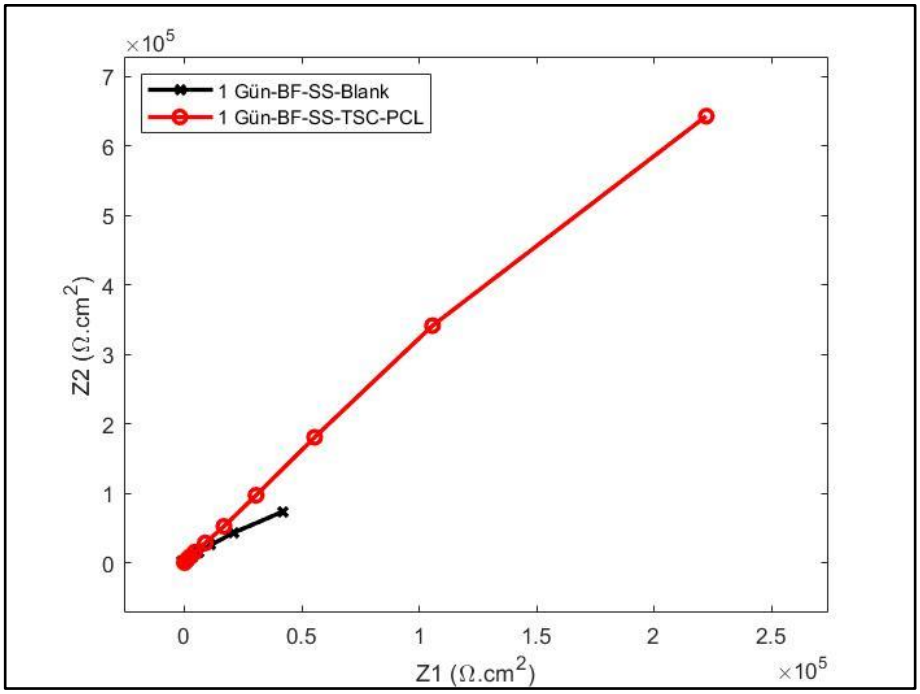
Şekil 3.13 İnhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz yapay vücut sıvısında 1 saatlik daldırma sonunda elde edilen paslanmaz çeliğin empedans grafiği



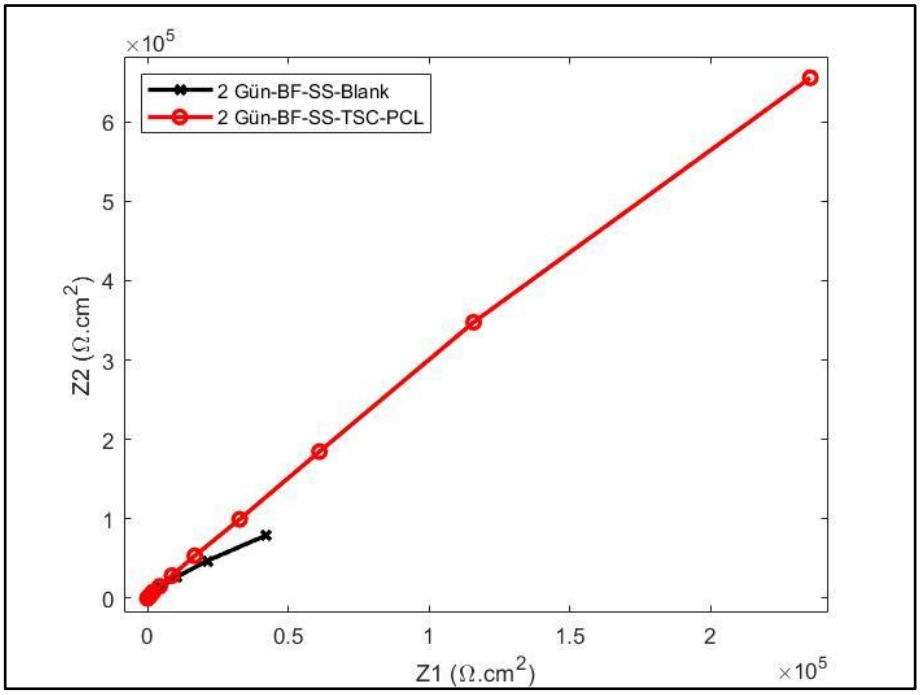
Şekil 3.14 İnhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz yapay vücut sıvısında 2 saatlik daldırma sonunda elde edilen paslanmaz çeliğin empedans grafiği



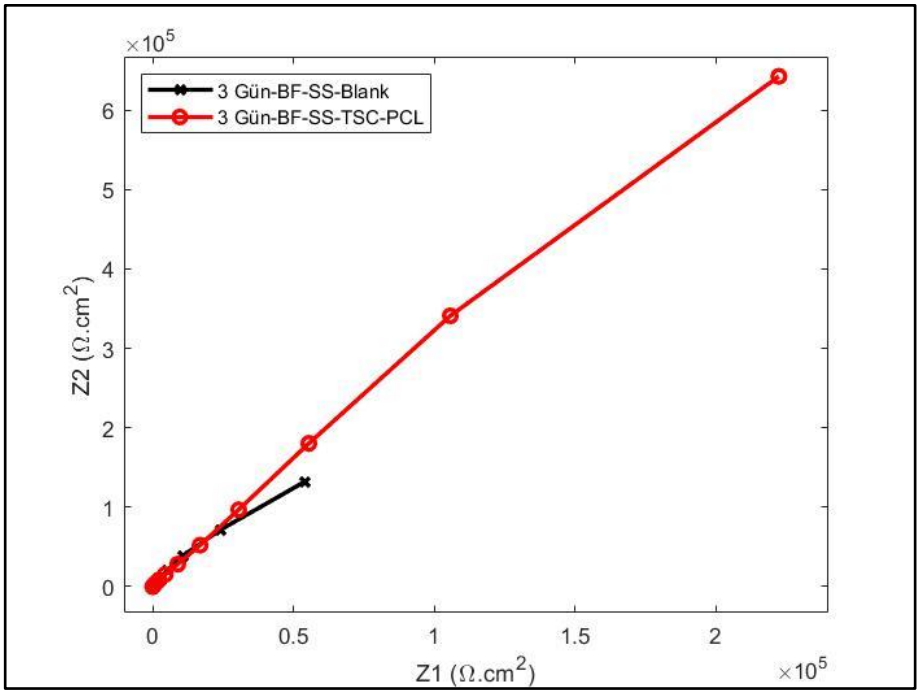
Şekil 3.15 İnhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz yapay vücut sıvısında 3 saatlik daldırma sonunda elde edilen paslanmaz çeliğin empedans grafiği



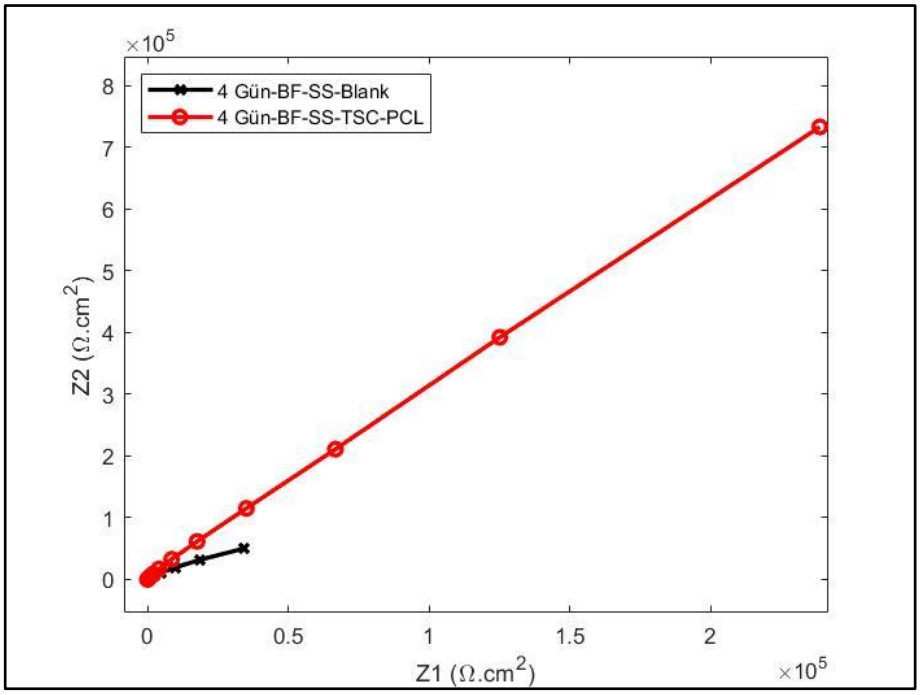
Şekil 3.16 İnhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz yapay vücut sıvısında 1 günlük daldırma sonunda elde edilen paslanmaz çeliğin empedans grafiği



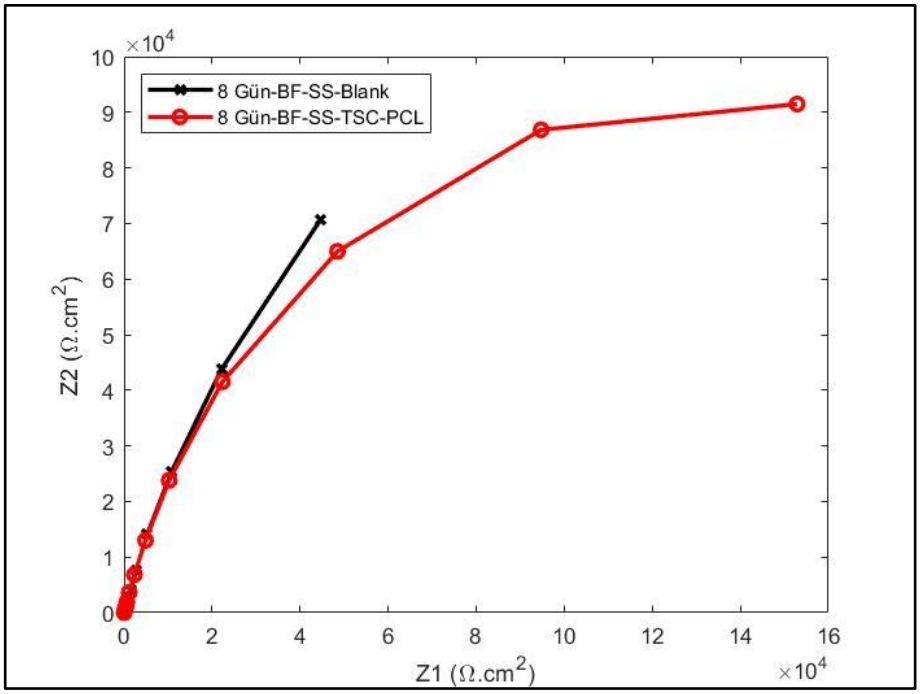
Şekil 3.17 İnhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz yapay vücut sıvısında 2 günlük daldırma sonunda elde edilen paslanmaz çeliğin empedans grafiği



Şekil 3.18 İnhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz yapay vücut sıvısında 3 günlük daldırma sonunda elde edilen paslanmaz çeliğin empedans grafiği



Şekil 3.19 İnhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz yapay vücut sıvısında 4 günlük daldırma sonunda elde edilen paslanmaz çeliğin empedans grafiği

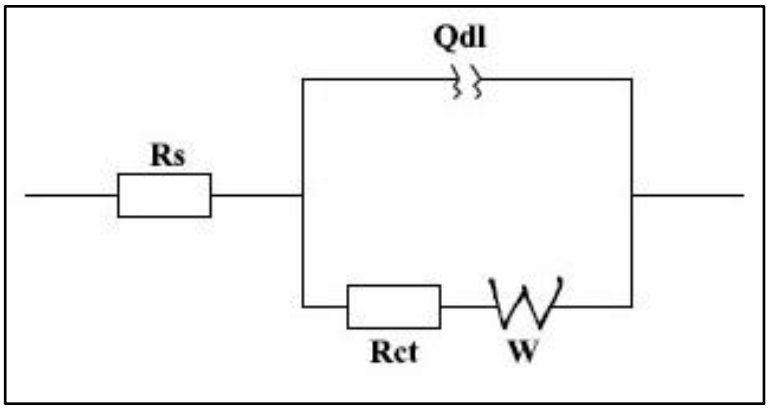


Şekil 3.20 İnhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz yapay vücut sıvısında 8 günlük daldırma sonunda elde edilen paslanmaz çeliğin empedans grafiği

Bir saatlik daldırma süresinde inhibitörsüz çözeltinin Nyquist spektrumlarında tek bir yarım daire kapasitif döngü görülmüştür. Ek olarak, daldırma süresi arttıkça Nyquist grafiklerinin çapı şekilde de gösterildiği gibi inhibitörsüz ortamda daha büyük hale

gelmiştir, bu da paslanmaz çelik yüzeyinde pasif bir tabakanın agresif iyonların metal yüzeye saldırmasını önlemesinden kaynaklanır. Paslanmaz çeliğin 3MoPhTSC-PCL tarafından inhibe edilmesi durumunda ilginç sonuçlar görülebilir. Paslanmaz çelik yüzeyindeki adsorptif 3MoPhTSC-PCL'nin yüzey kaplamasındaki artış nedeniyle Nyquist çapının inhibitörsüz durumdan daha büyük olduğu açıkça görülebilir.

İnhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz yapay vücut sıvısında paslanmaz çeliğin empedans grafiklerinden elde edilen eş değer devre modeli Şekil 3.21'de gösterilmiştir.



Şekil 3.21 Eş değere devre modeli

Diğer bir deyişle, inhibitörsüz ortamda paslanmaz çelik için direnç, 1 saatlik daldırma süresinde 282,1 ohm.cm^2'den 4 günlük daldırma süresinde 201700 ohm.cm^2'ye yükselirken, 3MoPhTSC-PCL'nin varlığında direnç 1 saatlik daldırma süresinde 226000 ohm.cm^2'den 4 günlük daldırma süresinde 37680000 ohm.cm^2'ye yükselmiştir. Bunun nedeni, paslanmaz çelik yüzeyinde 3MoPhTSC-PCL'nin zamanla daha fazla adsorbe edilmesi ile daha kalın bir tabaka oluşturması ile ilgili olabilir.

Tablo 3.1 0-8 gün aralığında yapay vücut sıvısı çözeltisinde inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda paslanmaz çeliğin empedans grafikleri için eşdeğer devre parametrelerini göstermektedir.

Tablo 3.1 0-8 gün aralığında yapay vücut sıvısı çözeltisinde inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda paslanmaz çeliğin empedans grafikleri için eşdeğer devre parametreleri

Zaman	Örnek	$R_s(ohm)$	$R_{ct}(ohm)$	W_1 (1 /$(Ohm\ sqrt(Hz))$)	$Q_{dl}\ (Farad)$	n
1 Saat	Blank	186,2	282,1	0,0001024	0,00003849	1,097
	3MoPhTSC-PCL	0,0001	2262000	0,00005354	0,00001826	0,817
2 Saat	Blank	182,6	284,1	0,0001073	0,00004469	1,096
	3MoPhTSC-PCL	0,0001	2265000	0,00005527	0,00001826	0,8169
3 Saat	Blank	113,4	163000	147,2	0,0001293	0,7088
	3MoPhTSC-PCL	0,0001	3065000	0,00005007	0,00001782	0,8231
1 Gün	Blank	443,8	521700	7,239	0,0000931	0,7714
	3MoPhTSC-PCL	582,3	8934000	3,383	0,00001456	0,8349
2 Gün	Blank	142,3	257800	0,00002824	0,0000921	0,8219
	3MoPhTSC-PCL	540	9265000	4,073	0,00001389	0,8261
3 Gün	Blank	183,8	874200	235,9	0,00007108	0,8548
	3MoPhTSC-PCL	0,0001	19990000	0,4433	0,0000127	0,8113
4 Gün	Blank	71,32	201700	0,00008305	0,0001145	0,7609
	3MoPhTSC-PCL	0,0001	37680000	0,4469	0,00001222	0,8119
8 Gün	Blank	104,2	236400	0,00006036	0,00009414	0,8096
	3MoPhTSC-PCL	47,11	254700	154100	0,00002792	0,8019

Yük transfer direnci (R_{ct}) inhibitörsüz ortamda inhibitörlü ortama göre artmıştır (Tablo 3.2).

Tablo 3.2 BF için R_{ct} değerleri

R_{ct}	Blank	3MoPhTSC-PCL
1 Saat	282,1	2,262000
2 Saat	284,1	2,265000
3 Saat	163000	3065000
1 Gün	521700	8934000
2 Gün	257800	9265000
3 Gün	874200	19990000
4 Gün	201700	37680000
8 Gün	236400	254700

Veriler yük transfer direncinin arttığını çift katman kapasitansının azaldığını göstermektedir (Tablo 3.3).

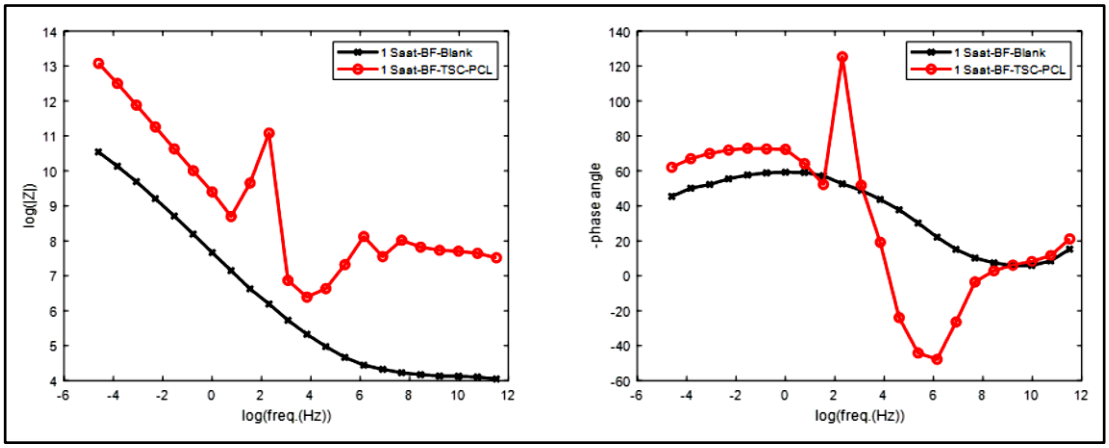
Tablo 3.3 BF için Q_{dl} değerleri

Q_{dl}	$Blank$	3MoPhTSC-PCL
1 Saat	0,00003849	0,00001826
2 Saat	0,00004469	0,00001826
3 Saat	0,0001293	0,00001782
1 Gün	0,0000931	0,00001456
2 Gün	0,0000921	0,00001389
3 Gün	0,00007108	0,0000127
4 Gün	0,0001145	0,00001222
8 Gün	0,00009414	0,00002792

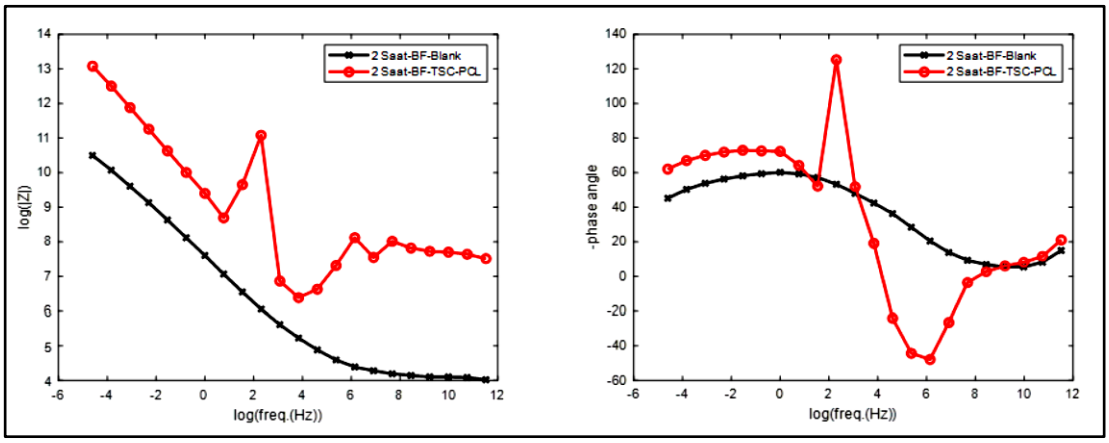
İnhibitörün absorpsiyonundan dolayı korozyona maruz kalan yüzey alanı azalmaktadır. Bu yüzden Q_{dl} değerlerinde düşüş gözlenmektedir (Tablo3.3). Yerel dielektrik sabitindeki azalmadan ve/veya elektriksel çift tabakanın kalınlığındaki artıştan kaynaklanabilen Q_{dl}'deki azalma, inhibitörün metal-çözelti ara yüzeyinde adsorpsiyon ve elektrod yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturduğunu göstermektedir.

İnhibitörün ilavesiyle R_{ct} değerlerindeki artış ve Q_{dl} değerlerindeki azalma, inhibitörün birincil arayüz inhibitörü olarak hareket ettiğini ve yük transferinin açık devre koşullarında paslanmaz çeliğin korozyonunu kontrol ettiğini göstermektedir.

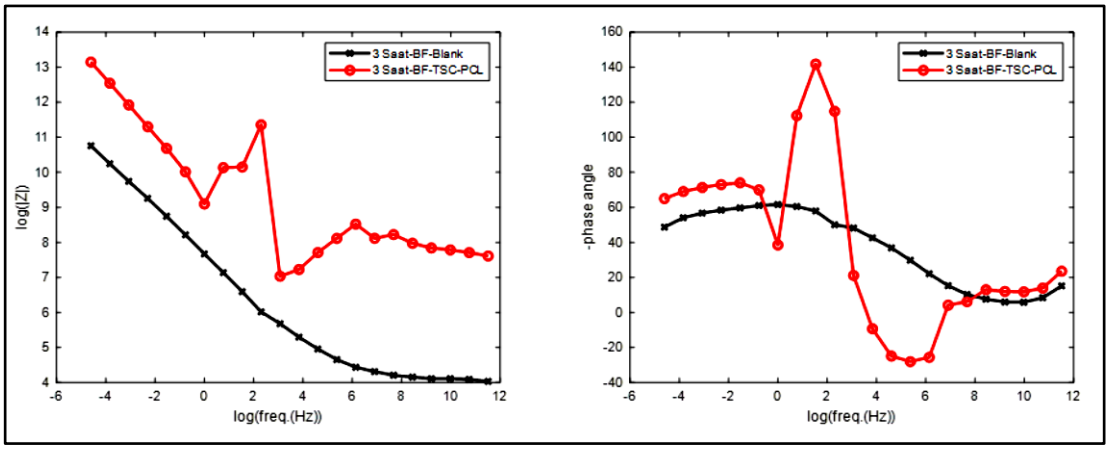
Yüksek frekans bölgesindeki kapasitif döngü, arayüzdeki yük transfer direnci (R_{ct}) ve çift elektrik katmanı kapasitansı ile ilişkilidir. Orta frekans alanındaki ikinci kapasitif döngü, metal yüzeyindeki korozyon ürünleri boyunca elektrolitin direncine ve kapasitansına karşılık gelir. Düşük frekans bölgesindeki endüktif empedans döngüsü, arayüzdeki korozyon ürünlerinin adsorpsiyonu ve bozulması ile bağlantılıdır.



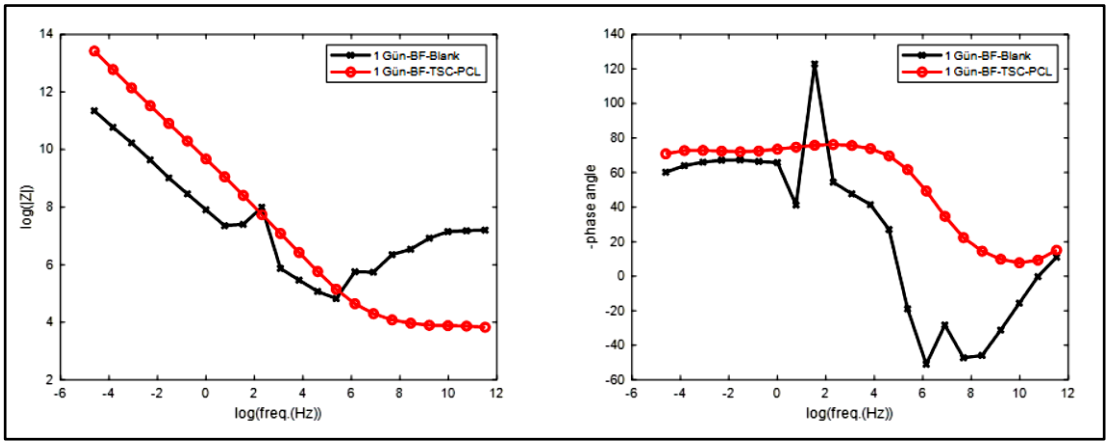
Şekil 3.22 Yapay vücut sıvısı çözeltisinde inhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz ortamda paslanmaz çeliğin 1 saat sonunda elde edilen Bode diyagramı



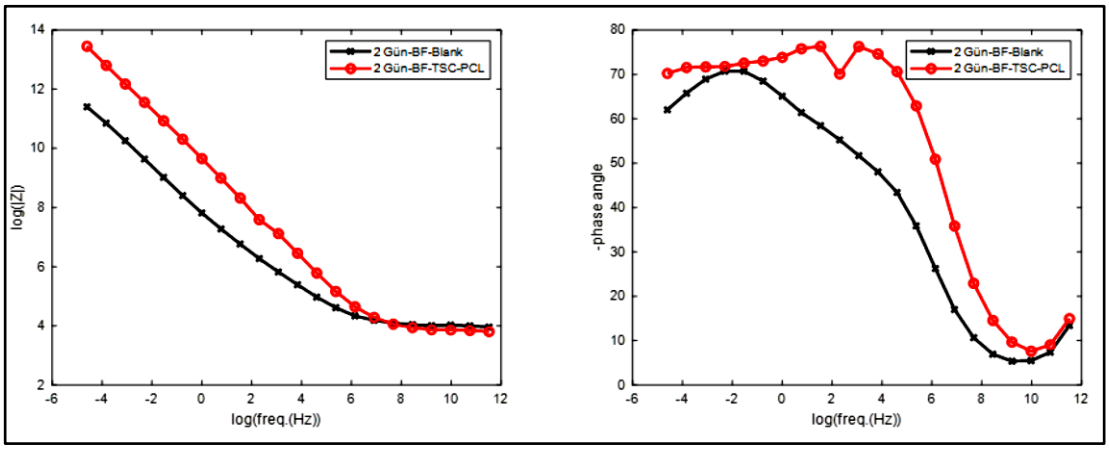
Şekil 3.23 Yapay vücut sıvısı çözeltisinde inhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz ortamda paslanmaz çeliğin 2 saat sonunda elde edilen Bode diyagramı



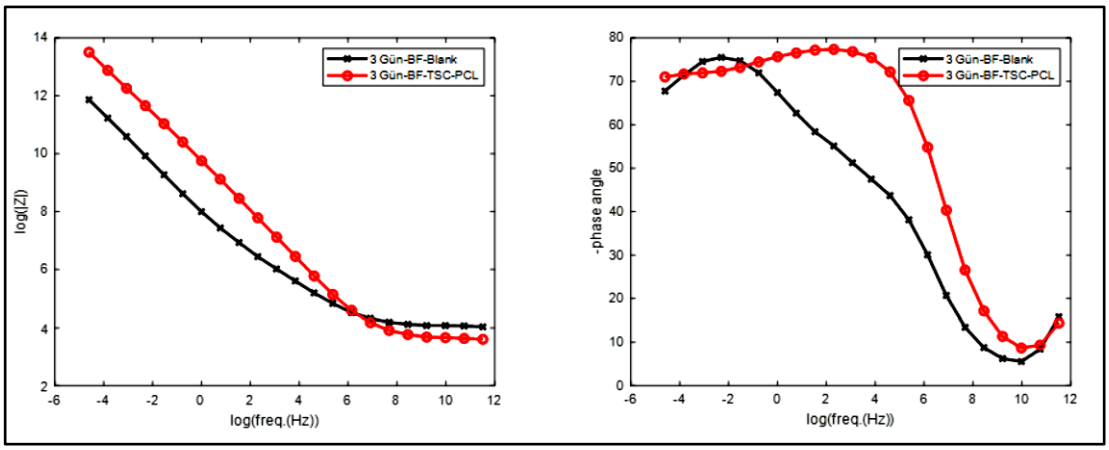
Şekil 3.24 Yapay vücut sıvısı çözeltisinde inhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz ortamda paslanmaz çeliğin 3 saat sonunda elde edilen Bode diyagramı



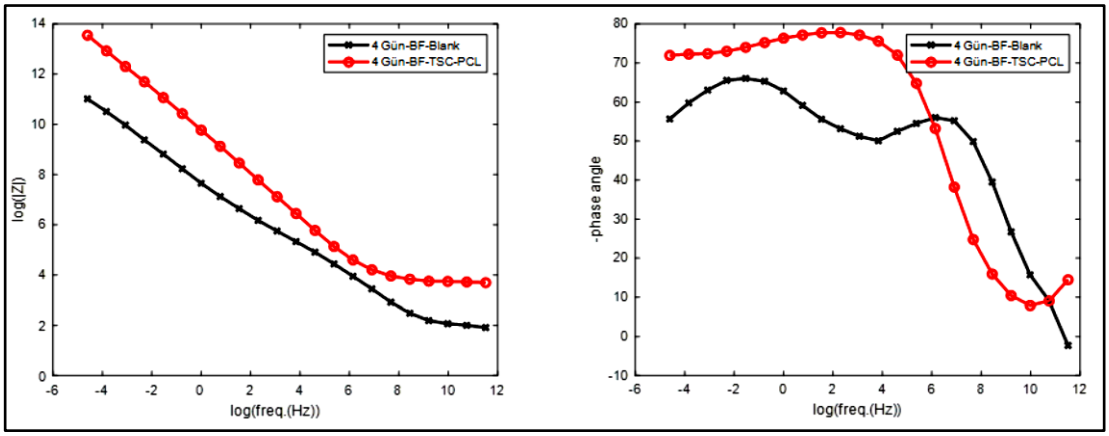
Şekil 3.25 Yapay vücut sıvısı çözeltisinde inhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz ortamda paslanmaz çeliğin 1 gün sonunda elde edilen Bode diyagramı



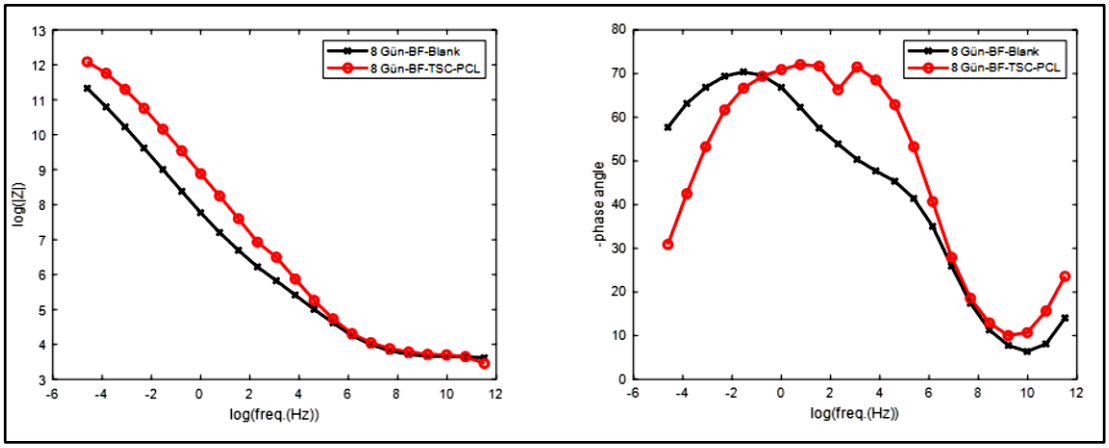
Şekil 3.26 Yapay vücut sıvısı çözeltisinde inhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz ortamda paslanmaz çeliğin 2 gün sonunda elde edilen Bode diyagramı



Şekil 3.27 Yapay vücut sıvısı çözeltisinde inhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz ortamda paslanmaz çeliğin 3 gün sonunda elde edilen Bode diyagramı



Şekil 3.28 Yapay vücut sıvısı çözeltisinde inhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz ortamda paslanmaz çeliğin 4 gün sonunda elde edilen Bode diyagramı



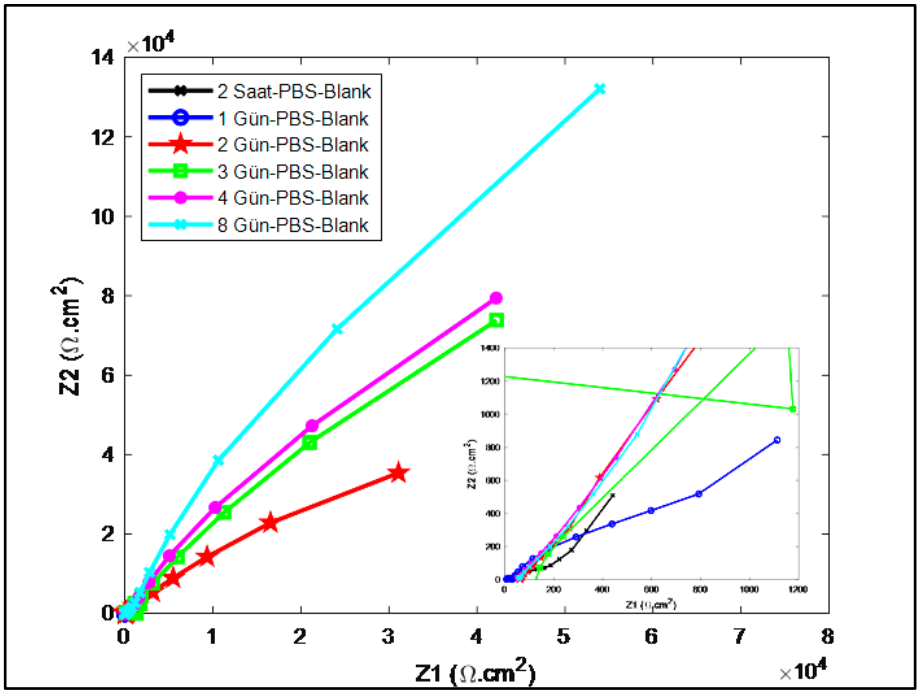
Şekil 3.29 Yapay vücut sıvısı çözeltisinde inhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz ortamda paslanmaz çeliğin 8 gün sonunda elde edilen Bode diyagramı

Şekil 3.22-Şekil 3.29 $|Z|$ ve Bode faz açısı grafikleri inhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz ortamda paslanmaz çeliğin değerlerini göstermektedir. İnhibitörlü ortamda düşük frekans bölgelerinde |Z| değerlerinin ve faz açısının yüksek olması korozyon direncinin yüksek olduğunu gösterir (Sherif vd., 2016). İnhibitörlü ortamda paslanmaz çeliğin direnci, inhibitörsüz ortamda paslanmaz çelikten daha fazladır, bu da inhibitör moleküllerinin (3MoPhTSC-PCL) aşındırıcı ortam difüzyonuna karşı olağanüstü bir etkinliği olduğunu gösterir.

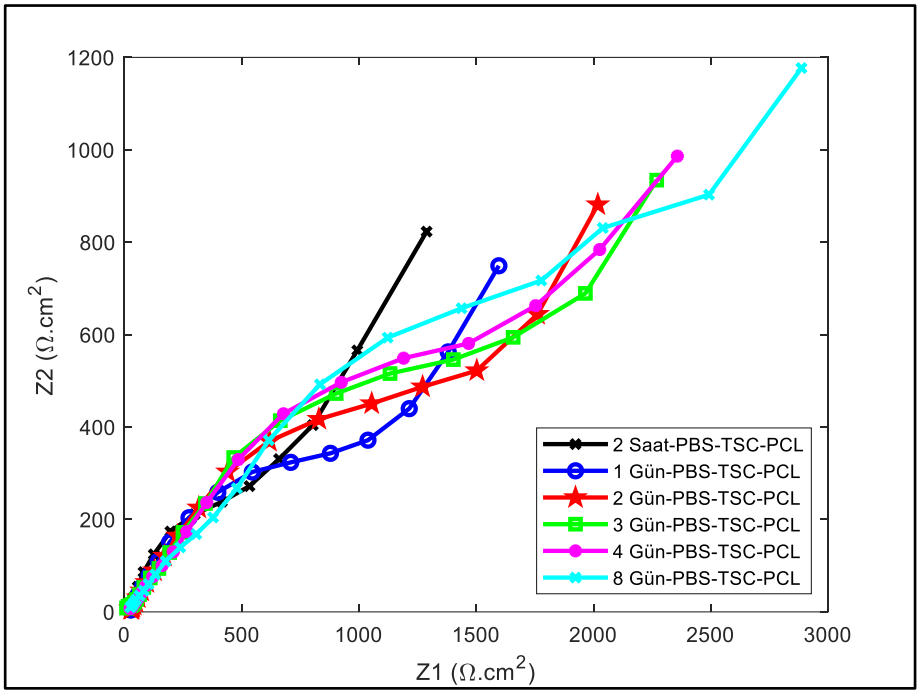
3.1.6.2 Fosfat tamponlu tuz (PBS) çözeltisinde yapılan deney

Daldırma süresi ile inhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz fosfat tamponlu tuz (PBS) çözeltisinde yumuşak çelik için Nyquist grafikleri verilmiştir (Şekil 3.30-Şekil 3.37).

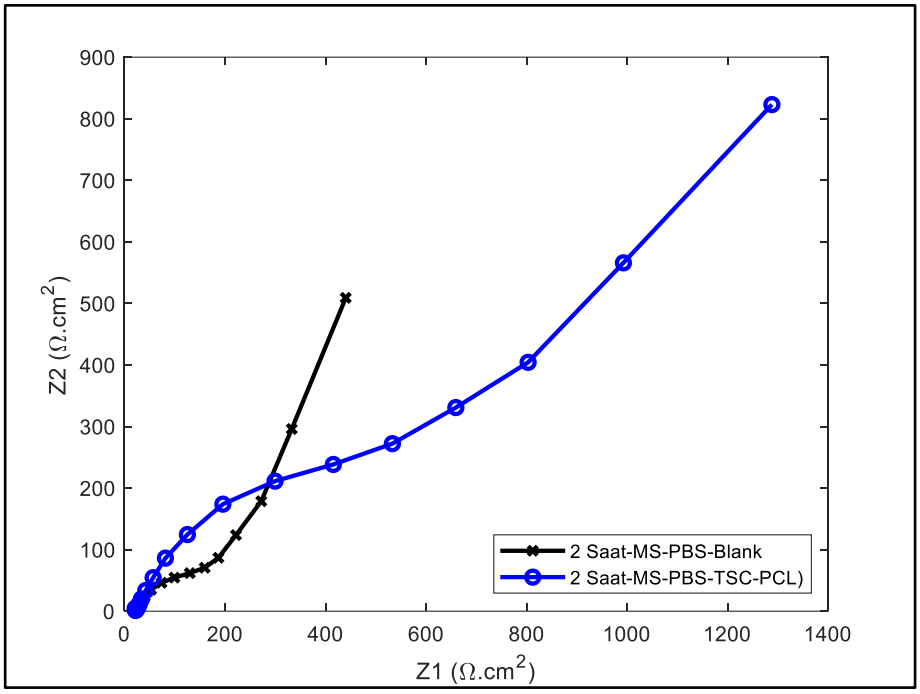
Bir saatlik daldırma süresinde inhibitörsüz çözeltinin Nyquist spektrumunda tek bir yarım daire kapasitif döngü görülmüştür. Daldırma süresi arttıkça, Nyquist grafiklerinin çapı şekilde de gösterildiği gibi inhibitörsüz otramda daha büyük hale gelmiştir, bu da yumuşak çelik yüzeyinde pasif bir tabakanın agrasif iyonların metal yüzeye saldırmasını önlemesinden kaynaklanabilir. Yumuşak çeliğin 3MoPhTSC-PCL tarafından inhibe edilmesi durumunda ilginç sonuçlar görülebilir. Yumuşak çelik yüzeyindeki adsorptif 3MoPhTSC-PCL'nin yüzey kaplamasındaki artış nedeniyle Nyquist çapının inhibitörsüz durumdan daha büyük olduğu açıkça görülebilir.



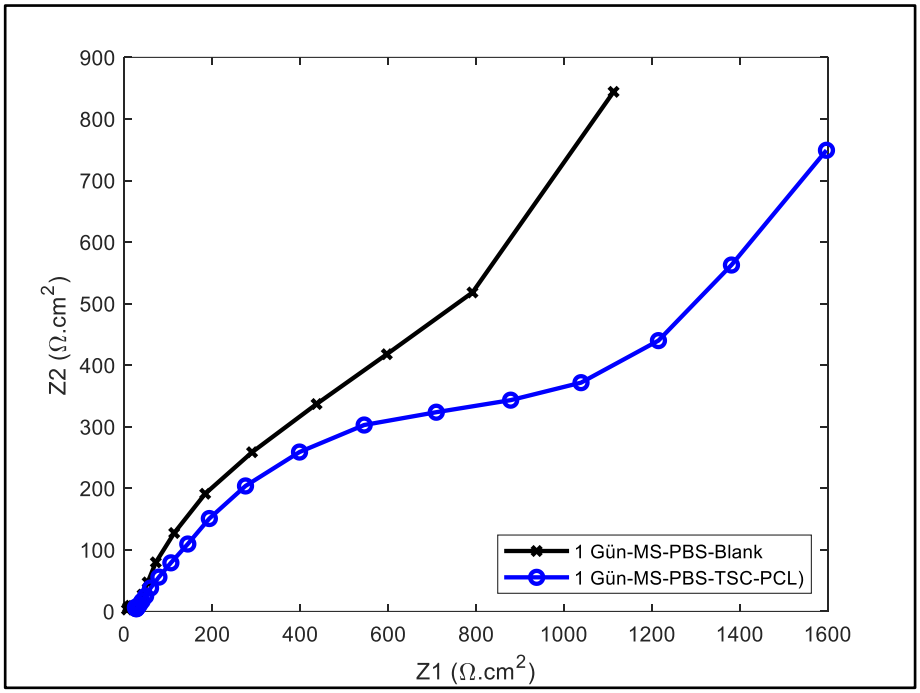
Şekil 3.30 Fosfat tamponlu tuz çözeltisinde inhibitörsüz durumda yumuşak çeliğin empedans grafiği



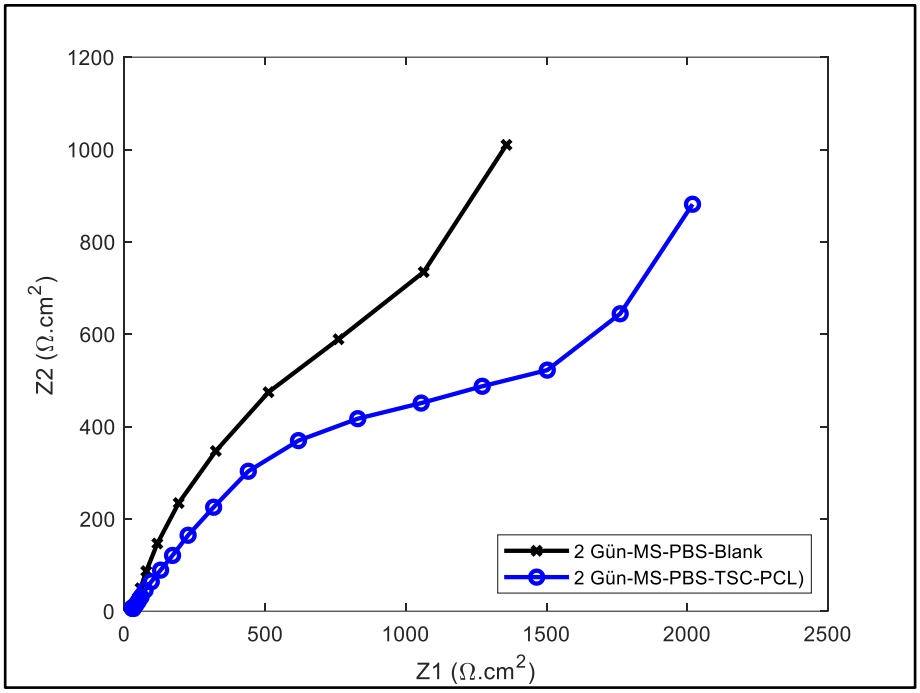
Şekil 3.31 3MoPhTSC-PCL katkılı fosfat tamponlu tuz çözeltisinde yumuşak çeliğin empedans grafiği



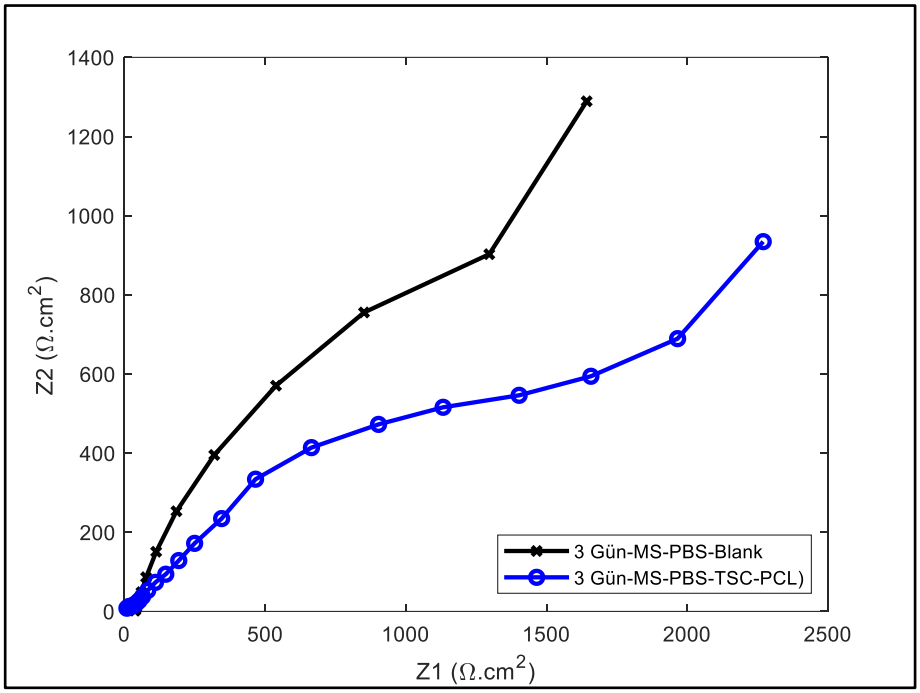
Şekil 3.32 İnhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz fosfat tamponlu tuz çözeltisinde 2 saatlik daldırma sonunda elde edilen yumuşak çeliğin empedans grafiği



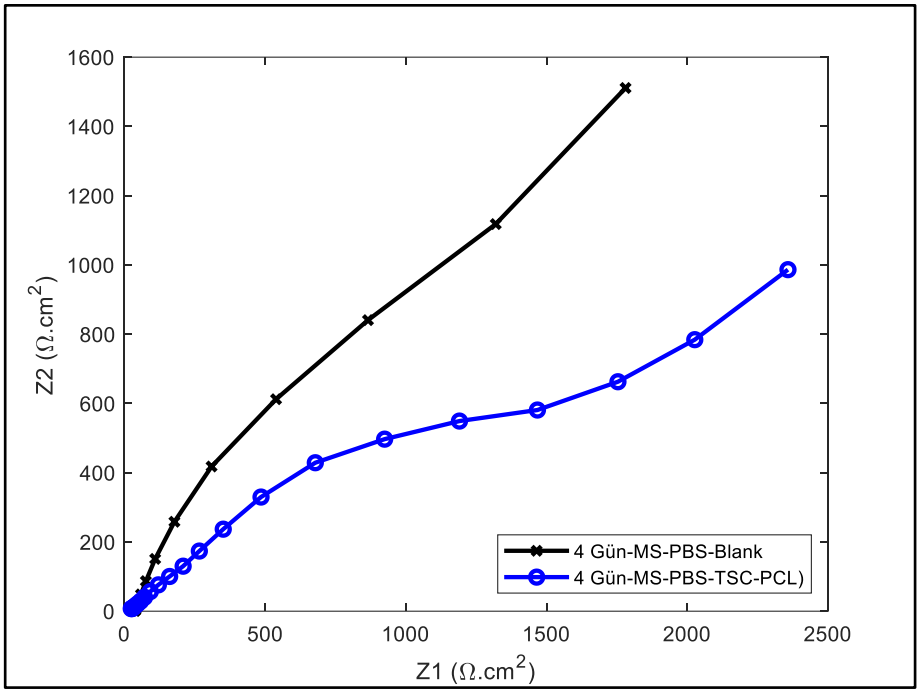
Şekil 3.33 İnhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz fosfat tamponlu tuz çözeltisinde 1 günlük daldırma sonunda elde edilen yumuşak çeliğin empedans grafiği



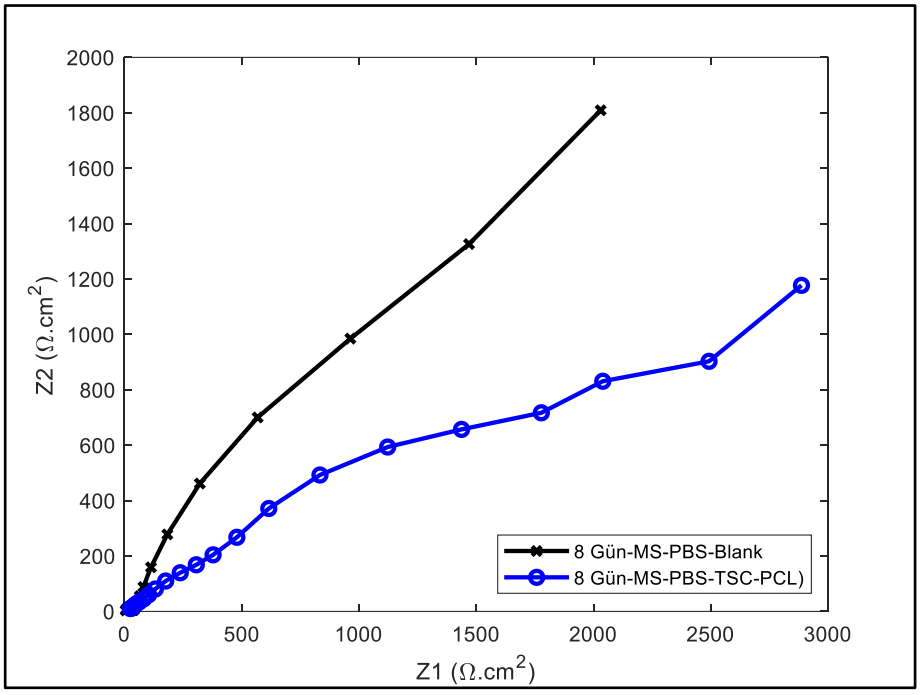
Şekil 3.34 İnhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz fosfat tamponlu tuz çözeltisinde 2 günlük daldırma sonunda elde edilen yumuşak çeliğin empedans grafiği



Şekil 3.35 İnhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz fosfat tamponlu tuz çözeltisinde 3 günlük daldırma sonunda elde edilen yumuşak çeliğin empedans grafiği

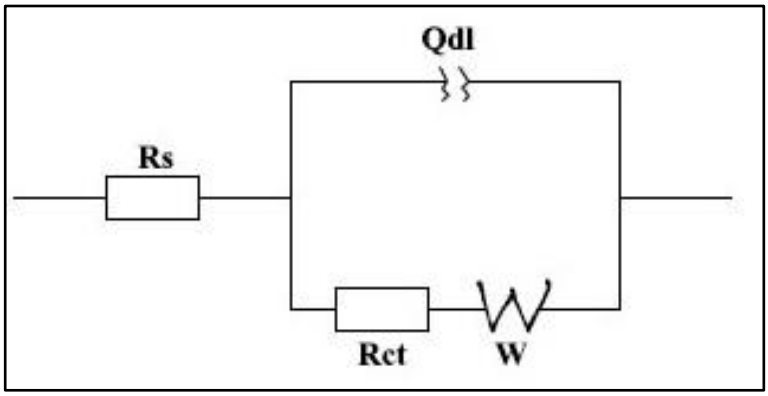


Şekil 3.36 İnhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz fosfat tamponlu tuz çözeltisinde 4 günlük daldırma sonunda elde edilen yumuşak çeliğin empedans grafiği



Şekil 3.37 İnhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz fosfat tamponlu tuz çözeltisinde 8 günlük daldırma sonunda elde edilen yumuşak çeliğin empedans grafiği

İnhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz fosfat tamponlu tuz çözeltisinde yumuşak çeliğin empedans grafiklerinden elde edilen eş değer devre modeli Şekil 3.38'de gösterilmiştir.



Şekil 3.38 Eş değere devre modeli

Tablo 3.4'te 0-8 gün aralığında PBS çözeltisinde inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda yumuşak çeliğin empedans grafikleri için eşdeğer devre parametrelerini göstermektedir.

Tablo 3.4 0-8 gün aralığında PBS çözeltisinde inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda yumuşak çeliğin empedans spektraları için eşdeğer devre parametreleri

Zaman	Örnek	$R_s\ ohm$	$R_{ct}\ (ohm)$	W_1 (1 /$(Ohm\ sqrt(Hz))$	$Q_{dl}(Farad)$	n
2 Saat	Blank	24,69	73,32	0,006240	0,0008191	0,7
	3MoPhTSC-PCL	0,0001	591	0,003429	0,0004270	0,7
1 Gün	Blank	22,7	587,6	0,003449	0,001314	0,747
	3MoPhTSC-PCL	0,0001	952,8	0,003721	0,0002112	0,7
2 Gün	Blank	33,2	915,1	0,003019	0,001278	0,7837
	3MoPhTSC-PCL	0,0001	1269	0,003202	0,000207	0,7
3 Gün	Blank	35,28	1230	0,002465	0,001254	0,7992
	3MoPhTSC-PCL	0,0001	1449	0,002995	0,0002017	0,7
4 Gün	Blank	37,2	1364	0,001975	0,001285	0,7984
	3MoPhTSC-PCL	0,0001	1526	0,002822	0,0002012	0,7
8 Gün	Blank	32,1	1675	0,001623	0,001194	0,7922
	3MoPhTSC-PCL	0,0001	1740	0,002216	0,0001496	0,7

Diğer bir deyişle, inhibitörsüz ortamda yumuşak çelik için direnç, 2 saatlik daldırma süresinde 73,32 ohm.cm^2'den 8 günlük daldırma süresinde 1675 ohm.cm^2'ye yükselirken, 3MoPhTSC-PCL'nin varlığında direnç 2 saatlik daldırma süresinde 591 ohm.cm^2'den 8 günlük daldırma süresinde 1740 ohm.cm^2'ye yükselmiştir. Bunun nedeni, yumuşak çelik yüzeyinde 3MoPhTSC-PCL'nin zamanla fazla adsorbe edilmesi daha kalın bir tabaka oluşturması ile ilgili olabilir (AlFalah ve Kandemirli, 2022; Ferigita vd., 2022).

Tablo 3.5 PBS için R_{ct} değerleri

$R_{ct}(ohm)$	Blank	3MoPhTSC-PCL
2 Saat	73,32	591
1 Gün	587,6	952,8
2 Gün	915,1	1269
3 Gün	1230	1449
4 Gün	1364	1526
8 Gün	1675	1740

Yük transfer direnci (R_{ct}) inhibitörsüz ortamda inhibitörlü ortama göre artmıştır (Tablo 3.5).

Tablo 3.6 PBS için Q_{dl} değerleri

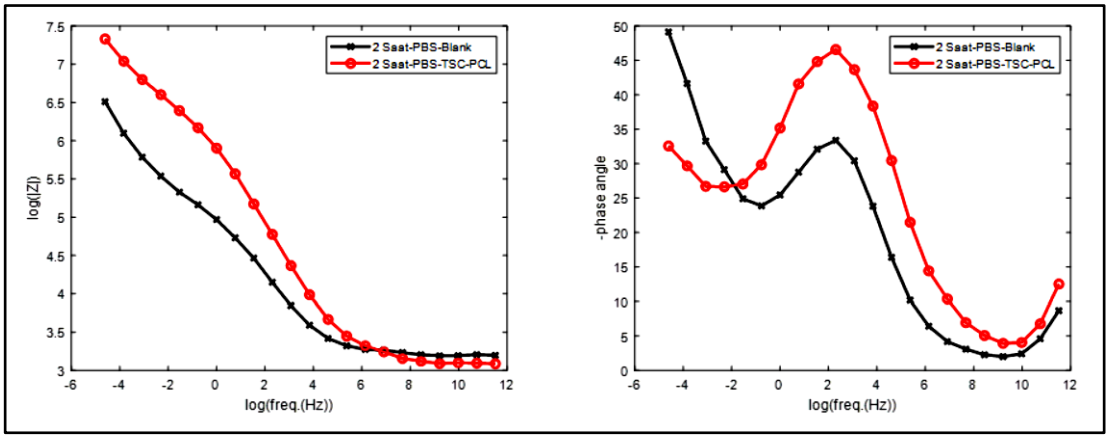
Q_{dl}	Blank	3MoPhTSC-PCL
2 Saat	0,0008191	0,0004270
1 Gün	0,001314	0,0002112
2 Gün	0,001278	0,000207
3 Gün	0,001254	0,0002017
4 Gün	0,001285	0,0002012
8 Gün	0,001194	0,0001496

Veriler yük transfer direncinin artığını çift katman kapasitansının azaldığını göstermektedir (Tablo 3.6).

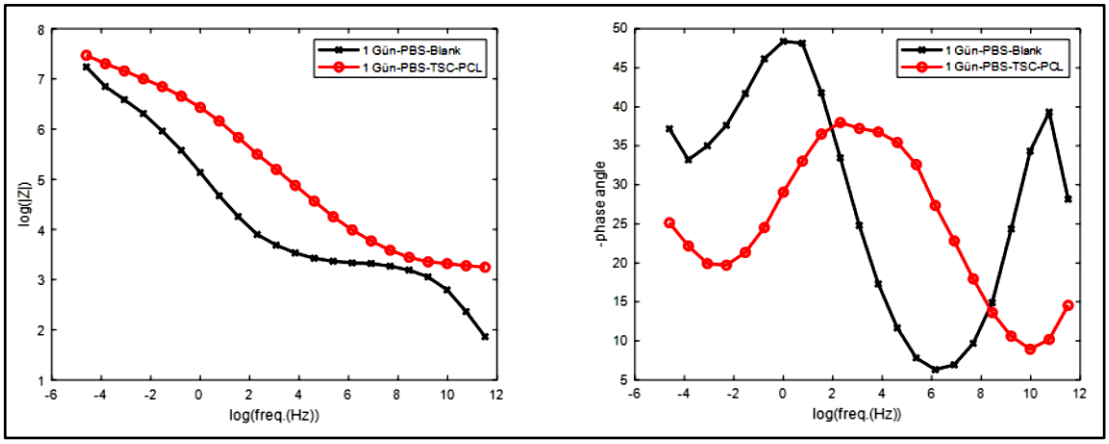
İnhibitörün absorpsiyonundan dolayı korozyona maruz kalan yüzey alanı azalmaktadır. Bu yüzden Q_{dl} değerinde düşüş gözlenmektedir (Tablo 3.6). Yerel dielektrik sabitindeki azalmadan ve/veya elektriksel çift tabakanın kalınlığındaki artıştan kaynaklanabilen Q_{dl}'deki azalma, inhibitörün metal-çözelti ara yüzeyinde adsorpsiyon ve elektrot yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturduğunu göstermektedir.

İnhibitörün ilavesiyle R_{ct} değerlerindeki artış ve Q_{dl} değerlerindeki azalma, inhibitörün birincil arayüz inhibitörü olarak hareket ettiğini ve yük transferinin açık devre koşullarında yumuşak çeliğin korozyonunu kontrol ettiğini göstermektedir.

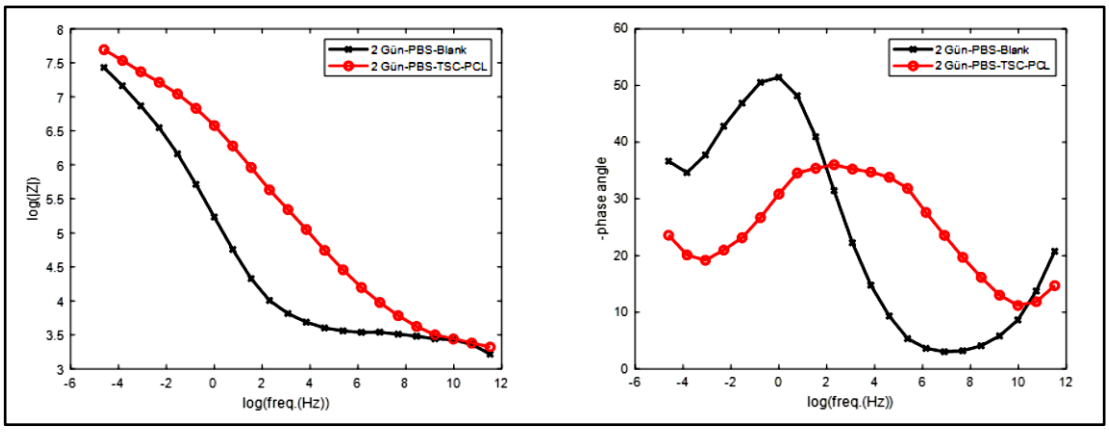
Yüksek frekans bölgesindeki kapasitif döngü, arayüzdeki yük transfer direnci R_{ct} ve çift elektrik katmanı kapasitansı ile ilişkilidir. Orta frekans alanındaki ikinci kapasitif döngü, metal yüzeyindeki korozyon ürünleri boyunca elektrolitin direncine ve kapasitansına karşılık gelir. Düşük frekans bölgesindeki endüktif empedans döngüsü, arayüzdeki korozyon ürünlerinin adsorpsiyonu ve bozulması ile bağlantılıdır.



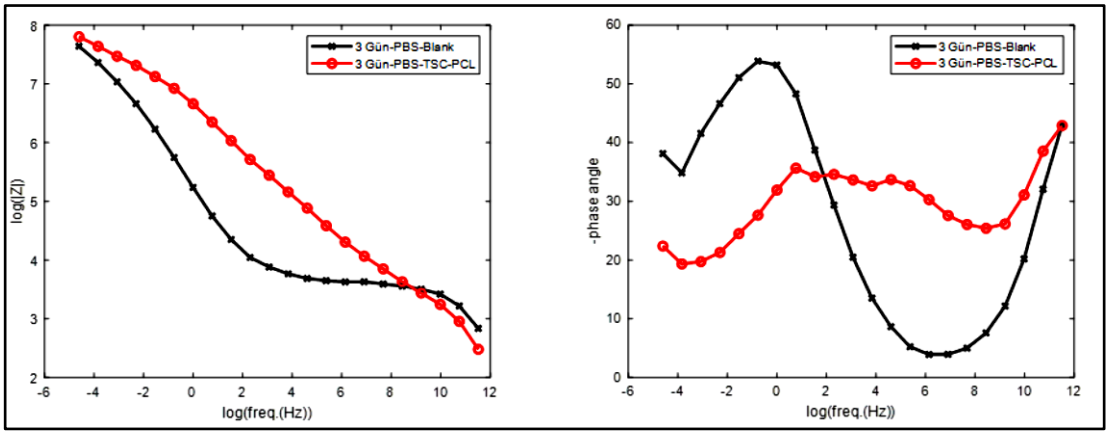
Şekil 3.39 PBS çözeltisinde inhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz ortamda yumuşak çeliğin 2 saat sonunda elde edilen Bode diyagramı



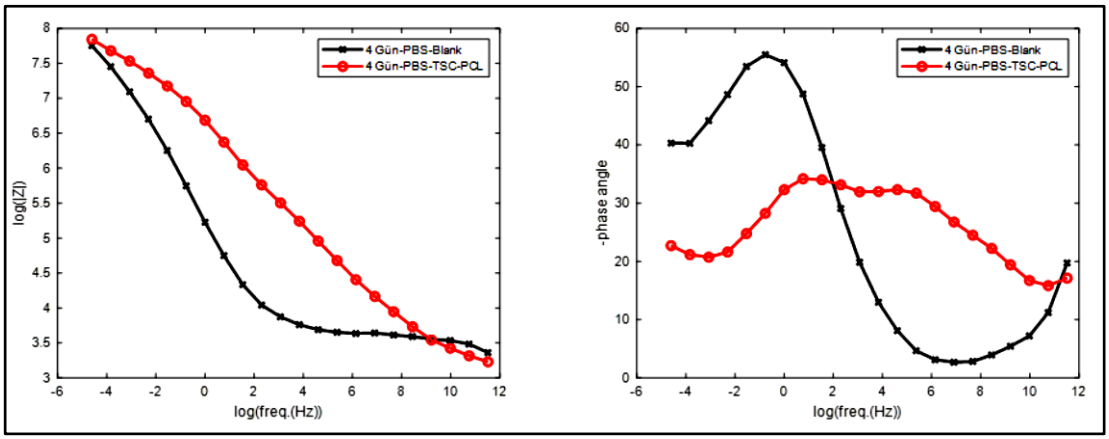
Şekil 3.40 PBS çözeltisinde inhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz ortamda yumuşak çeliğin 1 gün sonunda elde edilen Bode diyagramı



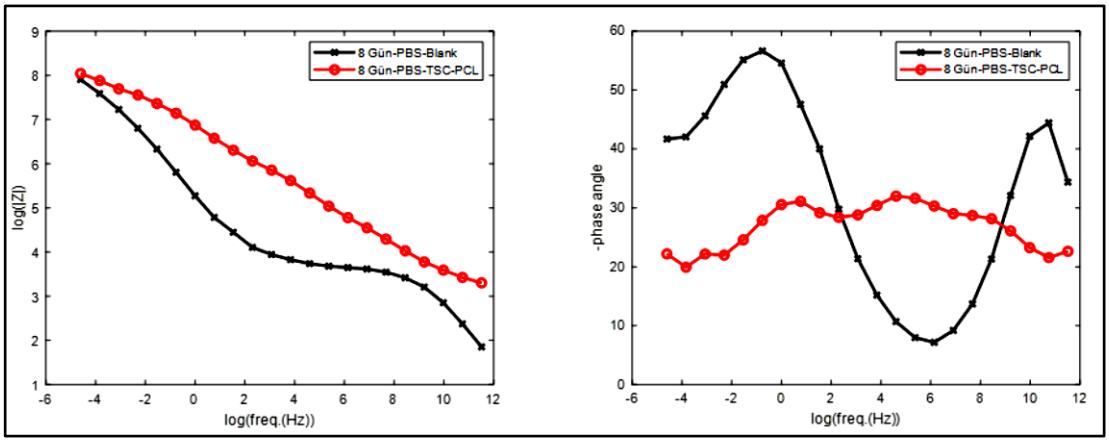
Şekil 3.41 PBS çözeltisinde inhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz ortamda yumuşak çeliğin 2 gün sonunda elde edilen Bode diyagramı



Şekil 3.42 PBS çözeltisinde inhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz ortamda yumuşak çeliğin 3 gün sonunda elde edilen Bode diyagramı



Şekil 3.43 PBS çözeltisinde inhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz ortamda yumuşak çeliğin 4 gün sonunda elde edilen Bode diyagramı



Şekil 3.44 PBS çözeltisinde inhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz ortamda yumuşak çeliğin 8 gün sonunda elde edilen Bode diyagramı

Şekil 3.39-Şekil 3.44 $|Z|$ ve Bode faz açısı grafikleri inhibitörlü (3MoPhTSC-PCL) ve inhibitörsüz ortamda yumuşak çeliğin değerlerini göstermektedir. İnhibitörlü ortamda

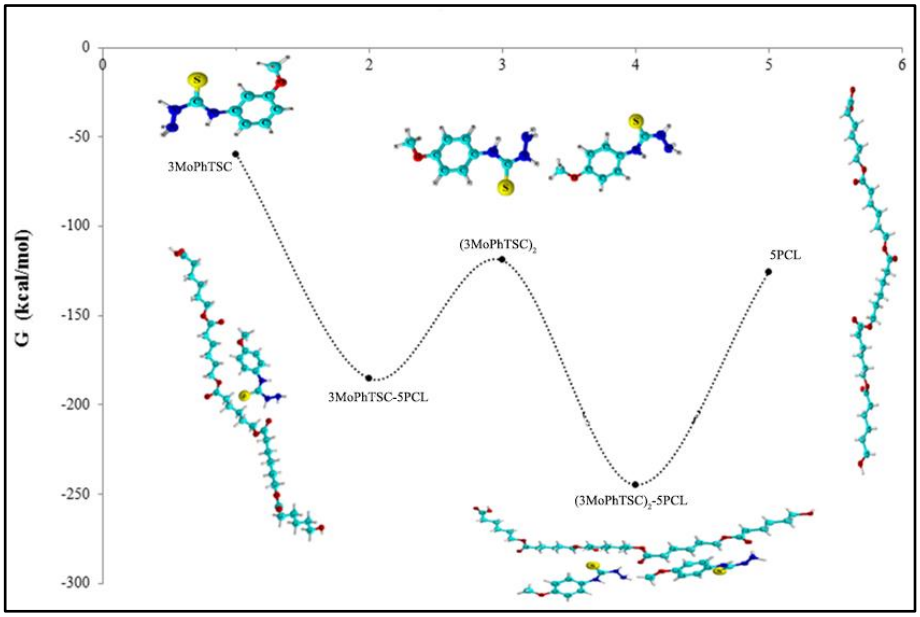
düşük frekans bölgelerinde |Z| değerlerinin ve faz açısının yüksek olması korozyon direncinin yüksek olduğunu gösterir (Sherif vd., 2016). İnhibitörlü ortamda yumuşak çeliğin direnci, inhibitörsüz ortamda yumuşak çelikten daha fazladır, bu da inhibitör moleküllerinin (3MoPhTSC-PCL) aşındırıcı ortam difüzyonuna karşı olağanüstü bir etkinliği olduğunu gösterir.

3.2 3MoPhTSC, 4MoPhTSC ve Bunların PCL ile Komplekslerinin Teorik İncelenmesi

(1-9) PCL, 3MoPhTSC-PCL ve 4MoPhTSC-PCL komplekslerinin termodinamik parametreleri ölçüldü. Bu özellikler b3lyp fonksiyoneli 6-311g(d,p) baz kümesi ile Gibbs serbest enerjisi (G), ısı oluşumu, entropi (S), elektronik/sıfır noktası enerjisi, entalpi (H), denge sabiti, spektrum frekansı ve farklı normal modlardaki yoğunluğu hesaplanmıştır. (Tablo 3.7).

Tablo 3.7 (1-9) PCL, 3MoPhTSC-PCL ve 4MoPhTSC-PCL komplekslerinin termodinamik özellikleri

PCL							
Örnek	E $(kcal/mol \times 10^{-4})$	H $(kcal/mol \times 10^{-4})$	G $(kcal/mol \times 10^{-4})$	CV $(kcal /K.mol)$	S $(cal/ K.mol)$	$E_{\text{elektronik/sıfır noktası}}$ $(kcal/mol \times 10^{-4})$	$lnK_{eq} \times 10^{-4}$
1PCL	-28,9587	-28,9586	-28,9618	37,139	105,866	-28,9594	48,8379
2 PCL	-53,1218	-53,1218	-53,1266	70,891	162,914	-53,1231	89,5867
3 PCL	-77,2850	-77,2849	-77,2914	104,590	218,323	-77,2869	130,3354
4 PCL	-101,4481	-101,4481	-101,4562	138,362	273,655	-101,4506	171,0842
5 PCL	-125,6115	-125,6114	-125,6205	166,345	303,749	-125,6145	211,8322
6 PCL	-149,7745	-149,7744	-149,7858	205,970	380,944	-149,7782	252,5818
7 PCL	-173,9376	-173,9376	-173,9507	239,754	438,784	-173,9420	293,3308
8 PCL	-198,1008	-198,1007	-198,1155	273,523	496,374	-198,1058	334,0795
9 PCL	-222,2645	-222,2645	-222,2799	298,247	517,615	-222,2699	374,8276
3MoPhTSC-PCL							
3MoPhTSC	-59,5548	-59,5547	-59,5581	47,652	114,674	-59,5556	100,4320
3MoPhTSC-5PCL	-185,1668	-185,1668	-185,1788	225,286	403,341	-185,1709	312,2646
3MoPhTSC-9PCL	-281,8193	-281,8192	-281,8382	361,282	637,469	-281,8259	475,2600
$(3MoPhTSC)_2$	-119,1096	-119,1096	-119,1150	93,300	181,792	-119,1112	181,792
$(3MoPhTSC)_2$-5PCL	-244,7224	-244,7223	-244,7369	278,638	489,289	-244,7274	412,6966
4MoPhTSC-PCL							
4MoPhTSC	-59,5546	-59,5545	-59,5578	45,672	107,617	-59,5553	103,5575
4MoPhTSC-5PCL	-185,1668	-185,1667	-185,1787	225,349	399,653	-185,1709	310,0233
$(4MoPhTSC)_2$	-119,1093	-119,1093	-119,1147	93,436	184,053	-119,1109	200,8615
$(4MoPhTSC)_2$-5PCL	-244,7216	-244,7215	-244,7354	271,171	464,845	-244,7264	412,6941



Şekil 3.45 3MoPhTSC, 3MoPhTSC-5PCL, $(3MoPhTSC)_2$, $(3MoPhTSC)_2$-5PCL ve 5PCL için DFT yönteminin b3lyp/6-311g (d,p) ile hesaplanan gibbs serbest enerjileri

3MoPhTSC-5PCL, (3MoPhTSC)2-5PCL ve 3MoPhTSC-9PCL için optimize edilmiş oluşum ısısı sırasıyla denklem 3.1-denklem 3.3 ile hesaplanmıştır.

$$\Delta H1 = H_{[3MoPhTSC-5PCL]} - (H_{(5PCL)} + H_{[3MoPhTSC]}) \quad (3.1)$$

$$\Delta H2 = H_{[(3MoPhTSC)_2-5PCL]} - (H_{(5PCL)} + H_{(3MoPhTSC)_2}) \quad (3.2)$$

$$\Delta H3 = H_{[3MoPhTSC-9PCL]} - (H_{(9PCL)} + H_{[3MoPhTSC]}) \quad (3.3)$$

3MoPhTSC-5PCL, $(3MoPhTSC)_2$-5PCL ve 3MoPhTSC-9PCL için adsorbsiyon entalpisi sırasıyla -32,16; -60,83 ve -12,24 $kcal/mol \times 10^{-4}$'dür.

4MoPhTSC-5PCL ve $(4MoPhTSC)_2$-5PCL için optimize edilmiş oluşum ısısı sırasıyla denklem 3.4 ve denklem 3.5 ile hesaplanmıştır.

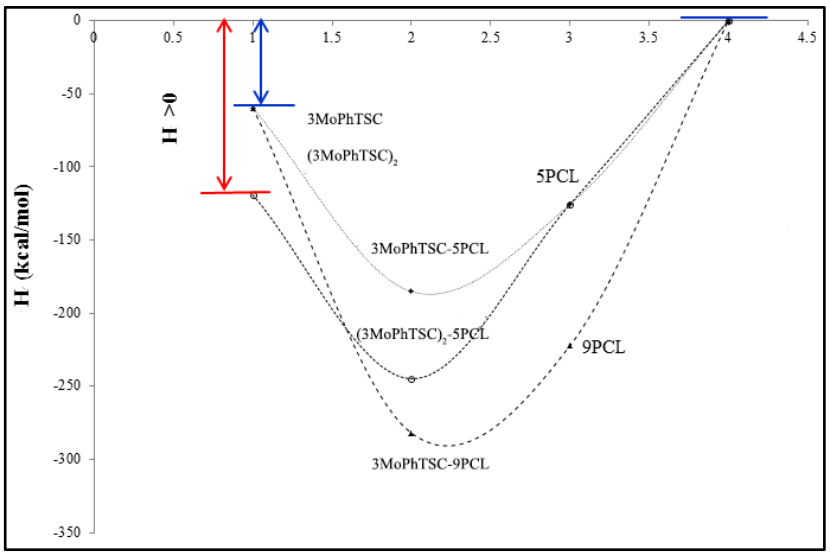
$$\Delta H4 = H_{[4MoPhTSC-5PCL]} - (H_{(5PCL)} + H_{[4MoPhTSC]}) \quad (3.4)$$

$$\Delta H5 = H_{[(4MoPhTSC)_2-5PCL]} - (H_{(5PCL)} + H_{(4MoPhTSC)_2}) \quad (3.5)$$

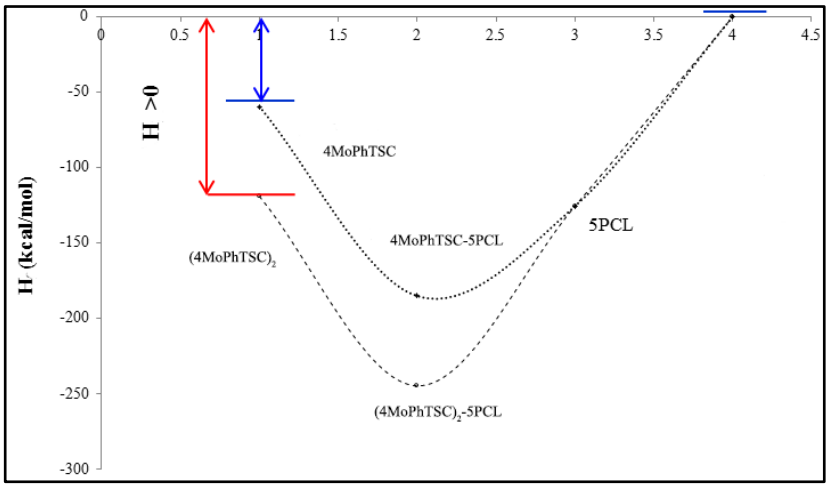
4MoPhTSC-5PCL ve $(4MoPhTSC)_2$-5PCL için adsorbsiyon entalpisi sırasıyla -39,13 ve -46,4 $kcal/mol \times 10^{-4}$'dür.

Şekil 3.46 b3lyp/6-311g(d,p) teorisi ile hesaplanan 3MoPhTSC, $(3MoPhTSC)_2$, 3MoPhTSC-5PCL, $(3MoPhTSC)_2$-5PCL, 3MoPhTSC-9PCL, 5PCLve 9PCL için entalpi değerlerini göstermektedir.

Şekil 3.47 b3lyp/6-311g(d,p) ile hesaplanan 4MoPhTSC, 4MoPhTSC-5PCL, $(4MoPhTSC)_2$ ve $(4MoPhTSC)_2$-5PCL için entalpi değerlerini göstermektedir.



Şekil 3.46 b3lyp/6-311g(d,p) teorisi ile hesaplanan 3MoPhTSC, $(3MoPhTSC)_2$, 3MoPhTSC-5PCL, $(3MoPhTSC)_2$-5PCL, 3MoPhTSC-9PCL, 5PCLve 9PCL için entalpi değerleri



Şekil 3.47 b3lyp/6-311g(d,p) ile hesaplanan 4MoPhTSC, 4MoPhTSC-5PCL, $(4MoPhTSC)_2$ ve $(4MoPhTSC)_2$-5PCL için entalpi değerleri

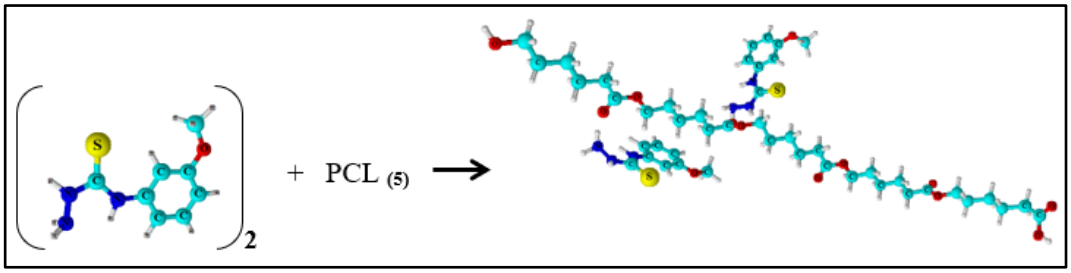
3MoPhTSC, 3MoPhTSC-5PCL, 3MoPhTSC-9PCL, $(3MoPhTSC)_2$ ve $(3MoPhTSC)_2$-5PCL spektrumları ile 4MoPhTSC, 4MoPhTSC-5PCL, $(4MoPhTSC)_2$ ve $(4MoPhTSC)_2$-5PCL spektrumları için normal mod, frekans, IR yoğunluğu ve dipol momenti hesaplanmıştır.

Tablo 3.8'de b3lyp/6-311g(d,p) teorisi ile (1-9) PCL, 3MoPhTSC, 3MoPhTSC-5PCL, 3MoPhTSC-9PCL, $(3MoPhTSC)_2$, $(3MoPhTSC)_2$-5PCL, 4MoPhTSC, 4MoPhTSC-5PCL, $(4MoPhTSC)_2$ ve $(4MoPhTSC)_2$-5PCL'nin IR spektrumunun termodinamik özellikleri hesaplanmıştır.

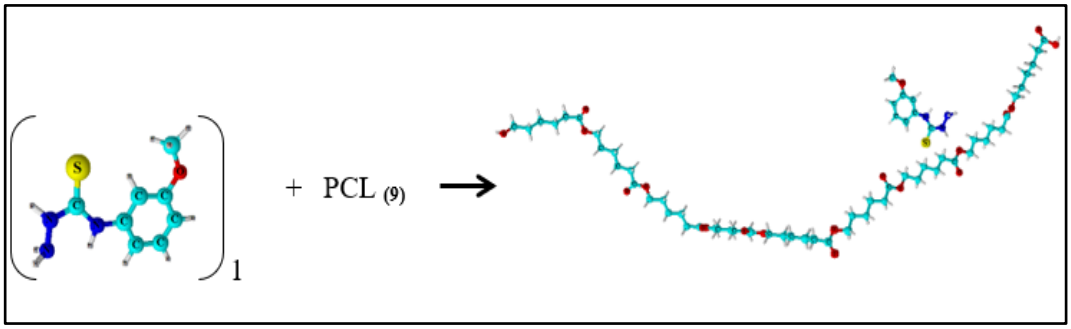
Tablo 3.8 b3lyp/6-311g(d,p) teorisi ile (1-9) PCL, 3MoPhTSC-PCL ve 4MoPhTSC-PCL'nin IR spektrumunun termodinamik özellikleri

PCL					
Yapı	E_{opt} $(kcal/mol \times 10^{-4})$	Normal mod	Frekans $(1/cm)$	IR Yoğunluğu (km/mol)	Dipol momenti (Debye)
1 PCL	-28,9707	57	3840,0648	24,5205	2,3548
2 PCL	-53,1443	111	3840,1736	24,8375	3,3109
3 PCL	-77,3179	165	3841,0757	24,9685	2,4121
4 PCL	-101,4915	219	3840,6800	24,9720	1,9842
5 PCL	-125,6651	273	3840,8363	24,9862	2,9927
6 PCL	-149,8387	327	3840,9143	24,8333	1,8596
7 PCL	-174,0124	381	3840,8234	24,8957	2,6348
8 PCL	-198,1860	435	3840,9474	24,8659	3,3408
9 PCL	-222,3597	489	3841,0326	24,9511	3,1048
3MoPhTSC-PCL					
3MoPhTSC	-59,5676	66	3550,1976	54,7283	5,2974
3MoPhTSC-5PCL	-185,2337	345	3840,6234	25,5382	6,0405
3MoPhTSC-9PCL	-281,9278	561	3841,0571	24,9626	7,0616
$(3MoPhTSC)_2$	-119,1666	138	3576,2532	52,4596	8,9076
$(3MoPhTSC)_2$-5PCL	-244,8022	417	3839,7990	26,9255	8,6792
4MoPhTSC-PCL					
4MoPhTSC	-59,5674	66	3562,5476	47,5341	6,5289
4MoPhTSC-5PCL	-185,2337	345	3840,1116	25,4517	6,9090
$(4MoPhTSC)_2$	-1191350	135	3525,8420	68,2456	6,6275
$(4MoPhTSC)_2$-5PCL	-244,8013	417	3840,6142	26,8091	7,8883

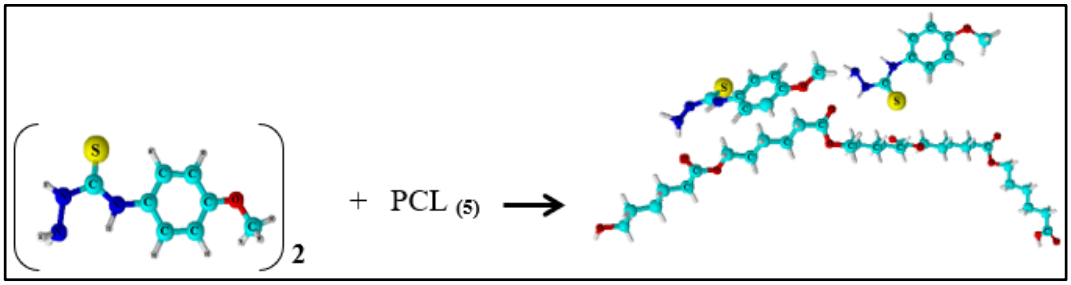
IR spektrumu verilerine göre (1-9) PCL'ye 3MoPhTSC ve 4MoPhTSC doplanmasıyla elde edilen 3MoPhTSC-PCL ve 4MoPhTSC-PCL komplekslerinin frekans sıklığının arttığı görülmektedir. (Şekil 3.48-Şekil 3.50).



Şekil 3.48 $(3MoPhTSC)_2$-5PCL kompleksi

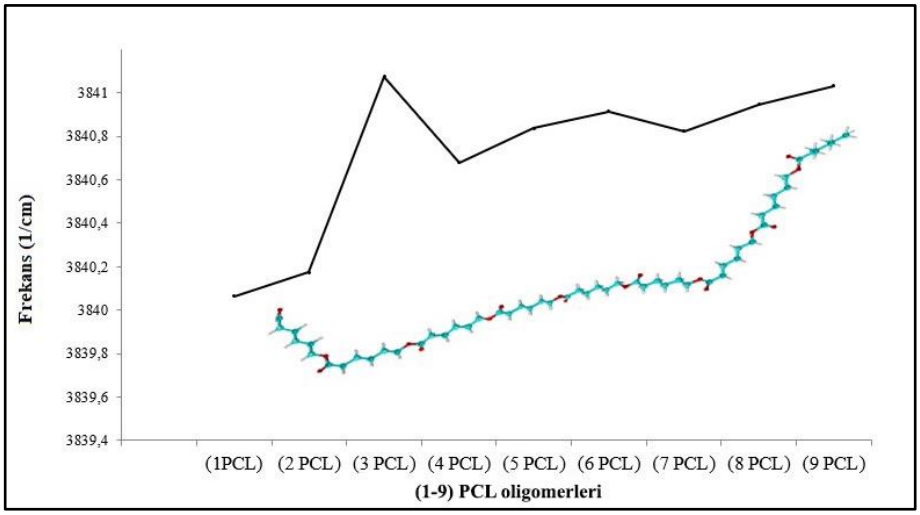


Şekil 3.49 3MoPhTSC-9PCL kompleksi



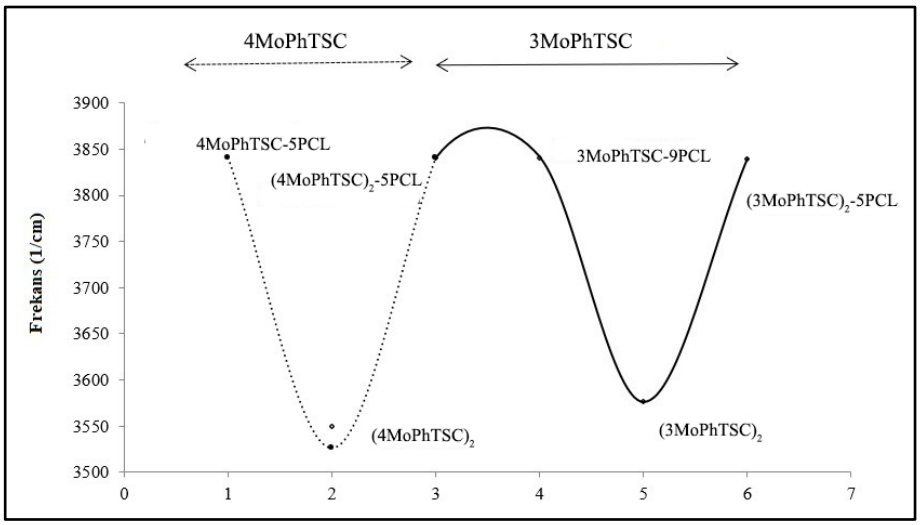
Şekil 3.50 $(4MoPhTSC)_2$-5PCL kompleksi

Şekil 3.51, (1-9) PCL oligomerlerinin frekans eğrisini göstermektedir.



Şekil 3.51 (1-9) PCL oligomerlerinin IR spektrumu

(1-9) PCL'nin, 3MoPhTSC ve 4MoPhTSC komplekslerinin O-H gerilme değerleri gösterilmiştir (Şekil 3.52).



Şekil 3.52 b3lyp/6-311g(d,p) teorisi ile hesaplanan PCL katkılı 3MoPhTSC ve 4MoPhTSC komplekslerinin O-H gerilme değerleri.

Tüm normal modlarda, 3MoPhTSC-PCL ve 4MoPhTSC-PCL'nin ortalama frekansları fenil grubuna metoksi gruplarının farklı konumlarda bağlanmasından dolayıdır. Normal modu 561 olan 3MoPhTSC-9PCL için frekans değeri 3841,0571 1/cm ve normal modu 417 olan $(3MoPhTSC)_2$-5PCL için frekans değeri 3839,7990 1/cm'dir. Ayrıca normal modu 345 olan 4MoPhTSC-5PCL için frekans değeri 3840,1116 1/cm ve 417 normal modlu $(4MoPhTSC)_2$-5PCL için frekans değeri 3840,6142 1/cm'dir. (Şekil 3.52).

Tablo 3.9'da 3MoPhTSC-5PCL, $(3MoPhTSC)_2$-5PCL ve 3MoPhTSC-9PCL'un doğal bağ orbitali (NBO) hesaplamalarıyla elde edilen bağ uzunlukları ve atomik yükleri verilmiştir.

Tablo 3.9 DFT yönteminin b3lyp/6-311g (d,p) yöntemi ile 3MoPhTSC-5PCL, $(3MoPhTSC)_2$-5PCL ve 3MoPhTSC-9PCL'un NBO değerleri

Bağ Uzunluğu	(Å)	Doğal Yük (microcoulomb)		BD (1)
3MoPhTSC-5PCL				
C 104 - C 107	1,396	C 104	-0,3377	0,7095 C 104 ($sp^{1,85}$)+ 0,7047 C 107 ($sp^{1,61}$)
C 104 - H 108	1,077	C 107	0,3419	0,7936 C 104 ($sp^{2,34}$)+ 0,6084 H 108 (σ)
C 107 - O 112	1,368	H 108	0,2497	0,5668 C 107 ($sp^{3,09}d^{0,01}$)+ 0,8239 O 112 ($sp^{1,93}$)
O 112 - C 113	1,424	O 112	-0,5378	0,8259 O 112 ($sp^{2,59}$)+ 0,5638 C 113 ($sp^{3,44}d^{0,01}$)
C 113 - H114	1,095	C 113	-0,1989	0,7688 C 113 ($sp^{2,80}$)+ 0,6395 H 114 (σ)
		H 114	0,1706	

Tablo 3.9'un devamı

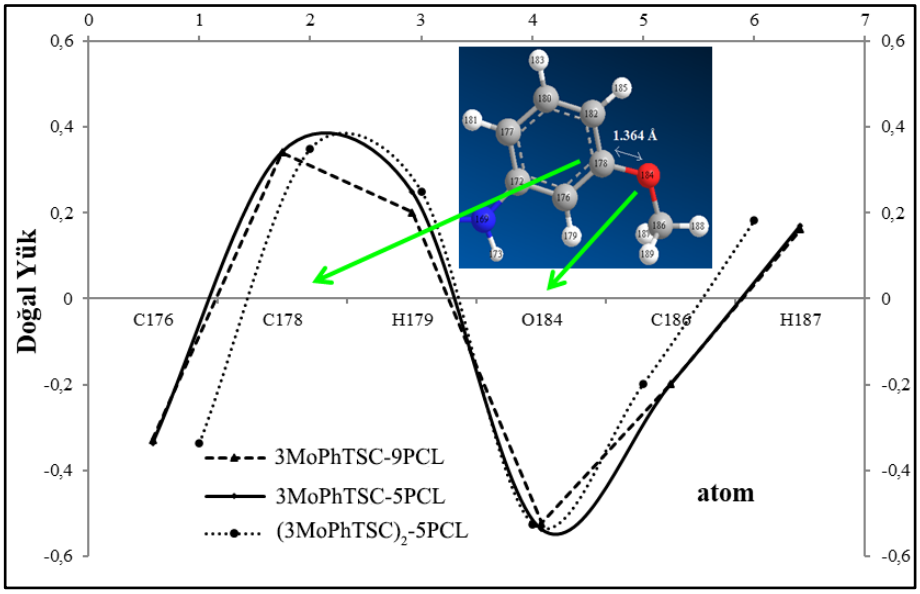
			$(3MoPhTSC)_2$-5PCL	
C 104 - C 107	1,397	C 104	-0,3373	0,7096 C 104 ($sp^{1,85}$) + 0,7046 C 107 ($s\ p^{1,61}$)
C 104 - H 108	1,077	C 107	0,3489	0,7935 C 104 ($sp^{2,34}$) + 0,6086 H 108 (σ)
C 107 - O 137	1,362	H 108	0,2492	0,5688 C 107 ($sp^{3,05}d^{0,01}$) + 0,8225 O 137 ($sp^{1,93}$)
O 137 - C 138	1,423	O 137	-0,5255	0,8257 O 137 ($sp^{2,58}$) + 0,5641 C 138 ($sp^{3,44}d^{0,01}$)
C 138 - H139	1,089	C 138	-0,1992	0,7695 C 138 ($sp^{2,94}$) + 0,7684 C 138 ($sp^{2,81}$)
		H 139	0,1816	
			3MoPhTSC-9PCL	
C 176 - C 178	1,392	C176	-0,3288	0,7108 C 176 ($sp^{1,78}$) + 0,7034 C 178 ($sp^{1,62}$)
C 176 - H 179	1,083	C178	0,3410	0,7757 C 176 ($sp^{2,58}$) + 0,6311 H 179 (σ)
C 178 - O 184	1,364	H179	0,2016	0,5688 C 178 ($sp^{3,05}d^{0,01}$)+ 0,8225 O 184 ($sp^{1,95}$)
O 184 - C 186	1,419	O184	-0,5231	0,8242 O 184 ($sp^{2,57}$) + 0,5663 C 186 ($sp^{3,39}d^{0,01}$)
C 186 - H 187	1,096	C186	-0,1977	0,7663 C 186 ($sp^{2,84}$) + 0,6425* H 187 (σ)
		H187	0,1621	

Tablo 3.10'da 4MoPhTSC-5PCL ve $(4MoPhTSC)_2$-5PCL'un doğal bağ orbitali (NBO) hesaplamalarıyla elde edilen bağ uzunlukları ve atomik yükleri verilmiştir.

Tablo 3.10 DFT yönteminin b3lyp/6-311g (d,p) yöntemi ile 4MoPhTSC-5PCL ve $(4MoPhTSC)_2$-5PCL'un NBO değerleri

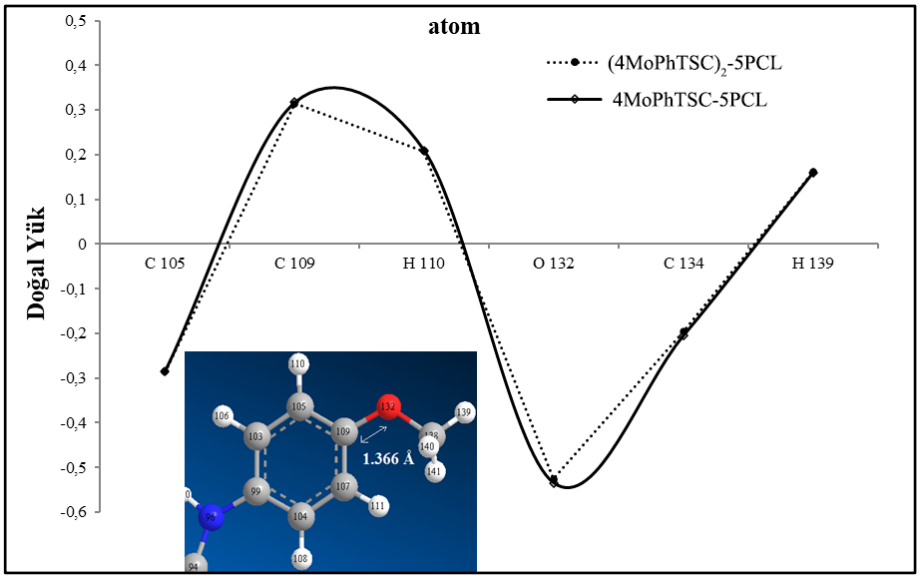
Bağ Uzunluğu	(Å)	Doğal Yük (microcoulomb)		BD (1)
			4MoPhTSC-5PCL	
C 105 - C 109	1,397	C 105	-0,2845	0,7083 C 105 ($sp^{1,83}$) + 0,7059 C 109 ($sp^{1,62}$)
C 105 - H 110	1,081	C 109	0,3171	0,7782 C 105 ($sp^{2,55}$) + 0,6280 H 110 (σ)
C 109 - O 113	1,365	H 110	0,2096	0,5692 C 109 ($sp^{3,01}d^{0,01}$) + 0,8222 O 113 ($sp^{1,95}$)
O 113 - C 114	1,424	O 113	-0,5349	0,8273 O 113 ($sp^{2,55}$) + 0,5617 C 114 ($sp^{3,50}d^{0,01}$)
C 114 - H 115	1,096	C 114	-0,2053	0,7652 C 114 ($sp^{2,88}$) + 0,6438 H 115 s(σ)
		H 115	0,1594	
			$(4MoPhTSC)_2$-5PCL	
C 105 - C 109	1,396	C 105	-0,2861	0,7085 C 105 ($sp^{1,83}$) + 0,7057 C 109 ($sp^{1,62}$)
C 105 - H 110	1,082	C 109	0,3146	0,7777 C 105 ($sp^{2,56}$) + 0,6287 H 110 (σ)
C 109 - O 132	1,366	H 110	0,2081	0,5691 C 109 ($s^{3,02}d^{0,01}$) + 0,8223 O 132 ($sp^{1,96}$)
O 132 - C 134	1,419	O 132	-0,5253	0,8241 O 132 ($sp^{2,58}$) + 0,5665 C 134 ($sp^{3,39}d^{0,01}$)
C 134 - H 139	1,096	C 134	-0,1967	0,7662 C 134 ($sp^{2,84}$)+0,6426 H 139 s(σ)
		H 139	0,1616	

B3lyp/6-311g (d,p) yöntemi ile hesaplanan 3MoPhTSC-5PCL, $(3MoPhTSC)_2$-5PCL ve 3MoPhTSC-9PCL komplekslerine ait C, H ve O atomlarının yük değişimleri Şekil 3.53'te çizilmiştir.



Şekil 3.53 3MoPhTSC-5PCL, $(3MoPhTSC-5PCL)_2$ ve 3MoPhTSC-9PCL komplekslerine ait C, H ve O atomlarının yük değişimleri

B3lyp/6-311g (d,p) yöntemi ile hesaplanan 4MoPhTSC-5PCL ve $(4MoPhTSC)_2$-5PCL komplekslerine ait C, H ve O atomlarının yük değişimleri Şekil 3.54'te çizilmiştir.



Şekil 3.54 4MoPhTSC-5PCL ve$(4MoPhTSC)_2$-5PCL komplekslerine ait C, H ve O atomlarının yük değişimleri

3MoPhTSC-5PCL, (3MoPhTSC)2-5PCL, 3MoPhTSC-9PCL, 4MoPhTSC-5PCL ve (4MoPhTSC)2-5PCL için farklı sonuçların gözlemlenmesinin nedeni metoksi gruplarının aromatik fenil grubuna farklı konumlarda bağlanmasından dolayıdır.

4. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

4-(3-metoksilfenil)-3-tiyosemikarbazid (3MoPhTSC) sentezlendi, elektro-eğirme tekniği ile 3MoPhTSC katkılı 3MoPhTSC-PCL nanolifleri hazırlanmıştır.

Elde edilen nanolifler, UV-VIS, FT-IR spektroskopisi, IR spektroskopisi ile karakterize edildi. 3MoPhTSC katkısıyla elde edilmiş olan polikaprolakton nanoliflerinin IR spektrumu alınarak fonksiyonel grupların varlığı gözlendi.

Ağırlık kaybı yöntemiyle ilaç salınımı özelliği incelendi. İlaç salınımı 3MoPhTSC-PCL'den kademeli olarak salındığını ve salma davranışının yaklaşık 5 gün boyunca devam etmiştir.

Bu çalışmada paslanmaz çeliğin yapay vücut sıvısı ortamındaki ve yumuşak çeliğin fosfat tamponlu tuz çözeltisindeki korozyon davranışına 3MoPhTSC-PCL'nin inhibitör etkisi araştırıldı. İnhibitörsüz ortamda paslanmaz çelik için direnç, 1 saatlik daldırma süresinde 282,1 ohm.cm^2'den 4 günlük daldırma süresinde 201700 ohm.cm^2'ye yükselirken, 3MoPhTSC-PCL'nin varlığında direnç 1 saatlik daldırma süresinde 226000 ohm.cm^2'den 4 günlük daldırma süresinde 37680000 ohm.cm^2'ye yükselmesi inhibisyon etkinliğini göstermektedir. İnhibitörsüz ortamda yumuşak çelik için ise direnç, 2 saatlik daldırma süresinde 73,32 ohm.cm^2'den 8 günlük daldırma süresinde 1675 ohm.cm^2'ye yükselirken, 3MoPhTSC-PCL'nin varlığında direnç 2 saatlik daldırma süresinde 591 ohm.cm^2'den 8 günlük daldırma süresinde 1740 ohm.cm^2'ye yükselmesi inhibisyon etkinliğini göstermektedir.

B3lyp/6-311g(d,p) teorisi ile hesaplanan (1-9) PCL, 3MoPhTSC-PCL ve 4MoPhTSC-PCL komplekslerinin termodinamik parametreleri ölçüldü. 3MoPhTSC-5PCL, $(3MoPhTSC)_2$-5PCL, 3MoPhTSC-9PCL, 4MoPhTSC-5PCL ve $(4MoPhTSC)_2$-5PCL için adsorbsiyon entalpisi sırasıyla -32,16; -60,83; -12,24; -39,13 ve -46,4 $kcal/mol \times 10^{-4}$ olarak hesaplanmıştır. IR spekturumunun termodinamik özelliklerinden elde edilen verilere göre 3MoPhTSC-9PCL, $(3MoPhTSC)_2$-5PCL, 4MoPhTSC-5PCL ve $(4MoPhTSC)_2$-5PCL'nin sırasıyla frekans değerleri, 3841,0571; 3839,7990; 3840,1116 ve 3840,6142 1/cm olarak görülmüştür.

Korozyon deneyinde inhibitör olarak kullanılan 3MoPhTSC-PCL'nin ortama direk atılması yerine çeliğin yüzeyine kaplama yapılması ve deney süresinin uzatılması gibi iyileştirmeler yapılabilir.

KAYNAKLAR

Acharya, P. T., Bhavsar, Z. A., Jethava, D. J., Patel, D. B., & Patel, H. D. (2021). A review on development of bio-active thiosemicarbazide derivatives: Recent advances. *Journal of Molecular Structure, 1226*, 129268. doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129268.

Agarwal, S., & Speyerer, C. (2010). Degradable blends of semi-crystalline and amorphous branched poly (caprolactone): Effect of microstructure on blend properties. *Polymer*, *51*(5), 1024-1032. doi:10.1016/j.polymer.2010.01.020.

AlFalah, M. G. K., & Kandemirli, F. (2022). Corrosion inhibition potential of dithiohydrazodicarbonamide derivatives for mild steel in acid media: synthesis, experimental, DFT, and Monte Carlo studies. *Arabian Journal for Science and Engineering*, *47*(5), 6395-6424. doi.org/10.1007/s13369-021-06368-y.

AlFalah, M. G. K., Kamberli, E., Abbar, A. H., Kandemirli, F., & Saracoglu, M. (2020). Corrosion performance of electrospinning nanofiber ZnO-NiO-CuO/polycaprolactone coated on mild steel in acid solution. *Surfaces and Interfaces*, *21*, 100760. doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100760.

Aničić, N., Kurtjak, M., Jeverica, S., Suvorov, D., & Vukomanović, M. (2021). Antimicrobial polymeric composites with embedded nanotextured magnesium oxide. *Polymers*, *13*(13), 2183. doi.org/10.3390/polym13132183.

Avella, M., Errico, M. E., Laurienzo, P., Martuscelli, E., Raimo, M., & Rimedio, R. (2000). Preparation and characterisation of compatibilised polycaprolactone/starch composites. *Polymer, 41*(10), 3875-3881. doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00663-1.

Avérous, L., Moro, L., Dole, P., & Fringant, C. (2000). Properties of thermoplastic blends: starch–polycaprolactone. *Polymer, 41*(11), 4157-4167. doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00636-9.

Barakat, I., Dubois, P., Grandfils, C., & Jérôme, R. (1999). Macromolecular engineering of polylactones and polylactides. XXV. Synthesis and characterization of bioerodible amphiphilic networks and their use as controlled drug delivery systems. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 37*(14), 2401-2411. doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19990715)37:14<2401::AID-POLA14>3.0.CO;2-9.

Barba, D., Arias, A., & Garcia-Gonzalez, D. (2020). Temperature and strain rate dependences on hardening and softening behaviours in semi-crystalline

polymers: Application to PEEK. *International Journal of Solids and Structures, 182*, 205-217.
doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2019.08.021.

Bardal, E. (Eds.). (2004). *Corrosion and protection*. London: Springer London.
doi.org/10.1007/978-1-85233-845-9_7.

Becke, A. D. (1992). Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction. *The Journal of chemical physics*, *96*(3), 2155-2160.
doi.org/10.1063/1.464913.

Bhatt, A., Singh, R. K., & Kant, R. (2019). Trichloroisocyanuric acid mediated one-pot synthesis of 3, 5-diarylisoxazoles from α, β-unsaturated ketones. *Synthetic Communications*, *49*(8), 1083-1091.
doi.org/10.1080/00397911.2019.1590848.

Chandra, R., & Rustgi, R. (1997). Biodegradation of maleated linear low-density polyethylene and starch blends. *Polymer Degradation and Stability*, *56*(2), 185-202.
doi.org/10.1016/S0141-3910(96)00212-1.

Coulembier, O., Degée, P., Hedrick, J. L., & Dubois, P. (2006). From controlled ring-opening polymerization to biodegradable aliphatic polyester: Especially poly (β-malic acid) derivatives. *Progress in Polymer Science*, *31*(8), 723-747.
doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.08.004.

Dubois, P., Krishnan, M., & Narayan, R. (1999). Aliphatic polyester-grafted starch-like polysaccharides by ring-opening polymerization. *Polymer*, *40*(11), 3091-3100.
doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00110-4.

Dumklang, M., Pattawong, N., Punyodom, W., Meepowpan, P., Molloy, R., & Hoffman, M. (2009). Novel tin (II) butoxides for use as initiators in the ring-opening polymerisation of ε-caprolactone. *Chiang Mai J. Sci*, *36*, 136-148.

Ferigita, K. S. M., AlFalah, M. G. K., Saracoglu, M., Kokbudak, Z., Kaya, S., Alaghani, M. O. A., & Kandemirli, F. (2022). Corrosion behaviour of new oxo-pyrimidine derivatives on mild steel in acidic media: Experimental, surface characterization, theoretical, and Monte Carlo studies. *Applied Surface Science Advances*, *7*, 100200.
doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100200.

Fontana, M. G., & Greene, N. D. (1967). Corrosion Engineering. *2nd ed. M Graw-Hill*, Inc.

Fouda, A. S. (1992). Workshop on Corrosion and its Prevention. *University of Qatar, Faculty of Science.*

Frisch, M., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., … & Petersson, G. (2009). *Gaussian 09, Revision d. 01, Gaussian. Inc.*, Wallingford CT, 201.

Gatos, H. C. (1954). Corrosion Inhibitors and Polarographic Maxima. *Journal of The Electrochemical Society*, *101*(9), 433. doi.org/10.1149/1.2781296.

Hancock, P., & Mayne, J. E. O. (1957). Anodic polarization as a possible rapid method of deciding whether a given solution is corrosive or inhibitive. *Journal of Applied Chemistry*, *7*(12), 700-708. doi.org/10.1002/jctb.5010071209.

Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, *136*(3B), B864. doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864.

Holešová, S., Čech Barabaszová, K., Hundáková, M., Ščuková, M., Hrabovská, K., Joszko, K., ... & Gzik-Zroska, B. (2021). Development of Novel Thin Polycaprolactone (PCL)/Clay Nanocomposite Films with Antimicrobial Activity Promoted by the Study of Mechanical, Thermal, and Surface Properties. *Polymers*, *13*(18), 3193. doi.org/10.3390/polym13183193.

Huang, T. C., & Liao, K. C. (2021). Applications of a Semi-Crystalline Thermoplastic Constitutive Model to Mechanical Responses of Electronic Connector Structures. *Materials*, *14*(19), 5812. doi.org/10.3390/ma14195812.

Imrich, J., Tomascikova, J., & Danihel, I. (2010). Selective formation of 5-or 6-membered rings, 1, 3-thiazolidin-4-one vs. 1, 3-thiazin-4-one, from acridine thiosemicarbazides by the use of ethyne acid esters. *Heterocycles*, *80*(1), 489-503. doi.org/10.3987/COM-09-S(S)56.

Kadagathur, M., Shaikh, A. S., Jadhav, G. S., Sigalapalli, D. K., Shankaraiah, N., & Tangellamudi, N. D. (2021). Cyclodesulfurization: An Enabling Protocol for Synthesis of Various Heterocycles. *ChemistrySelect*, *6*(10), 2621-2640. doi.org/10.1002/slct.202100201.

Kaesche, H., & Hackerman, N. (1958). Corrosion inhibition by organic amines. *Journal of the electrochemical society*, *105*(4), 191. doi.org/10.1149/1.2428796.

Khalaf-Alla, S. F., Shams El-Din, A. M., & Marei, S. A. (1959). Studies on polarographic maxima. Part I. Concentration of the maximum suppressor in relation to its lowering of the interfacial tension. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, *78*, 518-523. doi.org/10.1002/recl.19590780706.

Kohn, W. (1999). Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics, 71*(5), 1253. doi.org/10.1103/RevModPhys.71.1253.

Koch, W., & Holthausen, M. C. (2000). A Chemist's Guide to Density Functional Theory. *2nd edition, Wiley-VCH, Weinheim, Federal Republic of Germany, 3-64,* 93-104.

Kocharova, N., Leiro, J., Lukkari, J., Heinonen, M., Skala, T., Sutara, F., … & Vondracek, M. (2008). Self-assembled carbon nanotubes on gold: polarization-modulated infrared reflection-absorption spectroscopy, high-resolution X-ray photoemission spectroscopy, and near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy study. *Langmuir*, *24*(7), 3235-43. doi.org/10.1021/la7030768.

Kouparitsas, I. K., Mele, E., & Ronca, S. (2019). Synthesis and Electrospinning of Polycaprolactone from an Aluminium-Based Catalyst: Influence of the Ancillary Ligand and Initiators on Catalytic Efficiency and Fibre Structure. *Polymers, 11*(4), 677. doi.org/10.3390/polym11040677.

Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev., B, 37* (2), 785-789. doi.org/10.1103/physrevb.37.785.

Li, D., Wang, Y., & Xia, Y. (2004). Electrospinning nanofibers as uniaxially aligned arrays and layer-by-layer stacked films. *Advanced materials, 16*(4), 361-366. doi.org/10.1002/adma.200306226.

Li, W., Kang, J., Zhou, X., Liu, D., Sun, H., Xu, F., & Wang, T. (2019). Facile Synthesis of [1, 2, 4] Triazolo [4, 3-a] pyrazin-3-amines via Oxidative Cyclization of 1-(Pyrazin-2-yl) guanidine Derivatives. *Transactions of Tianjin University*, *25*(2), 185-194. doi.org/10.1007/s12209-018-0158-2.

McQuarrie, D. A., & Simon, J. D. (1997). Physical Chemistry: A Molecular Approach. *University Science Books: Sausalito, Calif.*

Mobin, M., Basik, M., & Aslam, J. (2019). Pineapple stem extract (Bromelain) as an environmental friendly novel corrosion inhibitor for low carbon steel in 1 M HCl. *Measurement, 134*, 595-605. doi.org/10.1016/j.measurement.2018.11.003.

Mylius, F. Z. (1992). Der Aufbau der Zweistofflegierungen. *Einekritische Zusammenfassung Metallkunde*, *14*, 233-237.

Ondarçuhu, T., & Joachim, C. (1998). Drawing a single nanofibre over hundreds of microns. *EPL (Europhysics Letters), 42*(2), 215. doi.org/10.1209/epl/i1998-00233-9.

Park, K. (1997). Controlled Release: Challenges and Strategies. *American Chemical Society*. ABD: Washington DC.

Perez-Puyana, V., Villanueva, P., Jiménez-Rosado, M., de la Portilla, F., & Romero, A. (2021). Incorporation of Elastin to Improve Polycaprolactone-Based Scaffolds for Skeletal Muscle via Electrospinning. *Polymers, 13*(9), 1501. doi.org/10.3390/polym13091501.

Peppas, N. A., & Brannon-Peppas, L. (2001). Drug Delivery Biomaterials. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2351–2355, Elsevier.

Popovici, C., Pavel, C. M., Sunel, V., Cheptea, C., Dimitriu, D. G., Dorohoi, D.O., … & Popa, M. (2021). Optimized Synthesis of New Thiosemicarbazide Derivatives with Tuberculostatic Activity. *Int J Mol Sci*, *22*(22), 12139. doi.org/10.3390/ijms222212139.

Quraishi, M. A., & Sardar, R. (2003). Hector bases – a new class of heterocyclic corrosion inhibitors for mild steel in acid solutions. *Journal of Applied Electrochemistry, 33*, 1163-1168. doi.org/10.1023/B:JACH.0000003865.08986.FB

Rajalingam K., Hallmann L., Strunskus T., Bashir A., Wöll C., & Tuczek F. (2010). Self-assembled monolayers of benzylmercaptan and para-cyanobenzylmercaptan on gold: surface infrared spectroscopic characterization. *Phys Chem Chem Phys.*, *12*(17), 4390-9. doi.org/10.1039/b923628g.

Revie W., & Uhlig H. H. (2008). Corrosion and corrosion control. *4th ed. John Wiley and Sons*. Inc. doi.org/10.1002/9780470277270.

Saez-Fernandez, E., Ruiz Martínez, M. A., & Arias Mediano, J. L. (2009). Drug delivery systems based on poly (e-caprolactone) for cancer treatment. *Ars Pharm, 50*(2), 83-96. doi.org/10.30827/ARS.V50I2.5748.

Sherif, E. S. M., Mohammed, J. A., Abdo, H. S., & Almajid, A. A. (2016). Corrosion behavior in highly concentrated sodium chloride solutions of nanocrystalline aluminum processed by high energy ball mill. *International Journal of Electrochemical Science, 11*(2), 1355-1369.

Singhal, S., Arora, S., Agarwal, S., Sharma, R., & Singhal, N. (2013). Review on potential biological activities of thiosemicarbazides. *World J. Pharm. Pharm. Sci. 2*, 4661–4681.

Steiner G., Sablinskas V., Kitsche M., & Salzer R. (2006). Polarization modulation-infrared reflection absorption spectroscopic mapping. *Anal Chem., 78*(8), 2487-93. doi.org/10.1021/ac050481a.

Stern, M., & Hackerman, N.J. (1957). Anodic Behavior of Iron in Acid Solutions. *Electrochemical Society, 104*, 390-392. doi.org/10.1149/1.2428588.

Tuba, F., Borbás, L., Nagy, P., & Oláh, L. (2009). Hydrolysis induced deterioration of compressive properties of poly-ε-caprolactone. *FME Transactions, 37*(1), 33-37.

Wang, N., Zhao, Y., & Jiang, L. (2008). Low-cost, thermoresponsive wettability of surfaces: Poly (N-isopropylacrylamide)/Polystyrene composite films prepared by electrospinning. *Macromolecular Rapid Communications, 29*(6), 485-489. doi.org/10.1002/marc.200700785.

Yang, S., Leong, K. F., Du, Z., & Chua, C. K. (2001). The design of scaffolds for use in tissue engineering. Part I. Traditional factors. *Tissue engineering, 7*(6), 679-689. doi.org/10.1089/107632701753337645.

Younıs, A., K. (2019). Tiyosemikarbazid ve Tetrazol Türevlerinin Klorürlü Ortamdaki Bakırın Korozyonuna İnhibitör Etkisi. Doktora Tezi, *Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Kastamonu.

Zhang, S., Zhao, Q., Zhao, Y., Wenquan Yu, W., & Chang. J. (2020) Synthesis of 2-Amino Substituted Oxazoles from α-Amino Ketones and Isothiocyanates via Sequential Addition and I 2 -Mediated Desulfurative Cyclization. *Advanced Synthesis & Catalysis, 362* (10), 1993-1997. doi.org/10.1002/adsc.202000171.

Zhu, N., & Chen, X. (2013). Biofabrication of tissue scaffolds. *Advances in biomaterials science and biomedical applications, 12*, 315-328. doi.org/10.5772/54125.