KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

BİYOMEDİKAL UYGULAMALAR İÇİN POLİBÜTİLEN SÜKSİNAT / TERMOPLASTİK POLİÜRETAN KARIŞIMLARINDAN İÇİ BOŞ, ÇİFT BİLEŞENLİ NANOLİFLERİN ÜRETİMİ

HATİCE BİLGE İŞGEN

KOCAELİ 2024

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ
ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

BİYOMEDİKAL UYGULAMALAR İÇİN POLİBÜTİLEN SÜKSİNAT / TERMOPLASTİK POLİÜRETAN KARIŞIMLARINDAN İÇİ BOŞ, ÇİFT BİLEŞENLİ NANOLİFLERİN ÜRETİMİ

HATİCE BİLGE İŞGEN

Prof.Dr. Ayşe AYTAÇ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi .....
Prof.Dr. Halime KENAR
Jüri Üyesi, Acıbadem Üniversitesi .....
Doç.Dr. Erdinç DOĞANCI
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi .....
Doç.Dr. Başar UYAR
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi .....
Doç.Dr. Filiz UĞUR NİGİZ
Jüri Üyesi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 25.06.2024

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ

Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında,

- Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu,
- Çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı,
- Bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi,
- Bu çalışmanın Kocaeli Üniversitesi'nin abone olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun olduğunu,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı,

beyan ederim.

☐ Bu tez çalışmasının herhangi bir aşaması hiçbir kurum/kuruluş tarafından maddi/alt yapı desteği ile desteklenmemiştir.

☒ Bu tez çalışması kapsamında üretilen veri ve bilgiler TÜBİTAK tarafından 122M880 no'lu proje maddi desteği alınarak gerçekleştirilmiştir.

Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Hatice Bilge İŞGEN

YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI

Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda belirtilen koşullarla kullanıma açma izninin Kocaeli Üniversitesi'ne verdiğimi beyan ederim. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin/projemin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanımı bana ait olacaktır. Tezin/projenin kendi özgün çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin/projenin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim kurulu tarafından yayınlanan "***Lisanüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge***" kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi/ Kocaeli Üniversitesi Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

☐ Enstitü yönetim kurulu kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 2 yıl ertelenmiştir

☒ Enstitü yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 6 ay ertelenmiştir.

☐ Tezim ile ilgili gizlilik kararı verilmemiştir.

Hatice Bilge İŞGEN

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Biyobozunur ve biyobazlı polibütilen süksinat (PBS) ile oldukça esnek yapıda olup aynı zamanda biyolojik açıdan uyumlu termoplastik poliüretan (TPU) karışımından elde edilen içi boş nanolif matlar (dokusuz tekstil yüzeyleri, membranlar), sürdürülebilir bir çevre için petrol türevli polimerler ile üretilen alternatiflerine karşı rekabet edebilir özelliklere sahiptir. PBS/TPU nanoliflerin tüp şeklinde içi boşluklu bir yapıda üretilmesi sayesinde özelliklerinin daha da geliştirilmesi, karışıma antibakteriyel nitelik kazandırılması ve böylece bu biyo-bazlı karışıma yeni kullanım alanları oluşturulması düşüncesi ile bu çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu doktora tezini özgün kılan en önemli farklılık, içi boş PBS/TPU nanolif eldesi için literatürde yazarın bildiği kadarıyla bir çalışmanın olmamasıdır. Nanoteknoloji ve elektroçekim yöntemi sayesinde elde edilen dokusuz (nonwoven) elektrospunlar; nanoliflerin yapısından dolayı yüksek yüzey alanı/hacim özelliğinin yanı sıra oluşumu sırasında doğal olarak lifler arasında gözeneklerin ortaya çıktığı mükemmel malzemelerdir. Nanolif yapısının avantajlarının yanında polimerlerin çeşitli karakteristik özellikleri de bu nanomalzemelerin kullanım alanlarını arttırmaktadır. PBS ve TPU'nun tek bir lif yapısında birleştirilmesiyle, her iki polimerin avantajlı özelliklerinden faydalanılması sağlanmıştır. Tez kapsamında nanogümüş ve nano grafenoksit takviyeli içi boş PBS/TPU karışımlı nanoliflerin üretimi çift beslemeli eş-eksenel elektroçekim yöntemi ile gerçekleştirilmiş, üretilen örneklerin yapısal, morfolojik, fiziksel, mekanik, ısıl, sitotoksik ve antibakteriyel özellikleri incelenmiştir. İki farklı nano boyutlu katkının içi boş PBS/TPU polimer karışımlı nanoliflerinin özelliklerine etkileri hem ayrı ayrı hem de hibrit katkı sistemi olarak detaylı ve karşılaştırılmalı şekilde incelenmiştir. Bu çalışma ile biyomedikal alanda gelecek vaad eden, biyobozunur içi boş PBS/TPU nanolifleri üretilmiş ve aynı zamanda ticarileşebilir anti-bakteriyel yara örtüsü olarak kullanımı araştırılmıştır. Doktora çalışması ile elde edilen sonuçlar çeşitli bilimsel platformlarda sunulmuş, bilim dünyasıyla paylaşılmış ve paylaşılmaya devam edilmektedir.

Kendisini tanıdığım günden bugüne beni her konuda yüreklendiren; daima benim için en iyisini isteyen; dinleyen, önem veren, vakit ayıran, öğreten, eğiten; kıymetli bilgileriyle yolumu aydınlatan; kişiliğini daima takdir ettiğim; ilgisini, desteğini ve motivasyonunu her zaman hissettiğim; kalbimdeki yerini sözlerle ifade edemeyecek kadar sevdiğim ve sonsuz saygı duyduğum çok kıymetli danışmanım Prof. Dr. Ayşe AYTAÇ'a; üzerimdeki emeği sayesinde bana kattığı ve akademik kariyerime kazandırdığı her şey için sonsuz şükran ve teşekkürlerimi sunarım.

"Mikro ve Nano Teknoloji" öncelikli alanında tamamlamış olduğum doktora tezim süresince maddi destek sağlayan 100/2000 YÖK Doktora Burs Programı'na ve doktora tez çalışmalarım için gerekli olan malzeme temini, gerekli analizler ve kongre ile konferans katılımları için maddi destek sağlayan "Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu" TÜBİTAK 1002-A Hızlı Destek Programı'na teşekkür ederim.

Doktora tez izleme komite üyelerimden saygı değer hocalarım Prof. Dr. Halime KENAR'a ve Doç. Dr. Erdinç DOĞANCI'ya, tez sınavıma katılan Doç. Dr. Filiz Uğur Nigiz ve Doç. Dr. Başar Uyar'a tüm değerli fikir, katkı, destek ve yönlendirmeleri için çok teşekkür ederim.

Antibakteriyel ve sitotoksisite analizlerinin gerçekleştirilmesi için Kocaeli Üniversitesi Tıp Fakültesi Mikrobiyoloji Anabilim Dalı laboratuvarlarını kullanmamı sağlayan sayın Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin UZUNER'e analizler sırasında gösterdiği sabır, özen ve titizlik ile bana gösterdikleri arkadaşlık, bilgi aktarımı, tüm destek ve yardımlar için çok teşekkür ederim.

Kocaeli Üniversitesi'nde doktoraya başlamama vesile olan, bana bilgi ve tecrübeleriyle her zaman destek veren Dr. Tolga Gökkurt'a çok teşekkür ederim.

Doktora süresince Kimya Mühendisliği bölümü laboratuvarlarında keyifle birlikte çalıştığım, verdikleri destek ve motivasyonun yanı sıra nice güzel paylaşımlarda bulunduğum, dostluğunu daima hissettiğim değerli arkadaşlarım Sema SAMATYA YILMAZ, Bedriye ÜÇPINAR DURMAZ, Tuba ÜNÜGÜL, Necla ALTIN, Seda HAZER, Güler HASIRCI, Nazlı YENİHAN YÜZER, Gülşen KURT DEMİR, Merve ERCAN KALKAN, Orhan ÖZCAN, Şehriban ÖNCEL, Gizem UZAN KAR, Nilay TÜCCAR KILIÇ, Hülya Sema KÖKER, Bedriye Nur YEŞİL, Cansın TUTUŞ, Ayşegül UZUNER DEMİR, Merve ÜN, Yonca KARTAL, Merve ERGÜN, Özgenur İNAN COŞKUN, Bahar DURAK AKKOYUN, Selda AYDOĞDU, Mert Emre ÖZTOKSOY, Efe Berkay ÇENELİ ve İlayda DURAN, Nilüfer ÜZÜLMEZ, Selin AŞAN olmak üzere adını sayamadığım tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Güzel Ailem…

Sonsuz desteğiniz ve varlığınızla beni güçlendiren ve bugünlere getiren canım ANNEM, BABAM ve ABİM başta olmak üzere tüm aileme, akrabalarıma en içten teşekkürlerimi sunarım, bana verdiğiniz sayamayacağım kadar çok olan her şey için sizlere sonsuz minnettarım. İyi ki varsınız. Hakkınız ödenmez.

Yoğun doktora çalışma sürecimi benimle paylaşan, benim akıllı kızım Bahar Cansın İŞGEN ve fırtına oğlum Arden Deniz İŞGEN ve hayatın her anını birlikte paylaştığımız ve varlığıyla desteğini yanımda hissettiren sevgili EŞİM; sevginizle beni güçlendirdiğiniz için size minnettarım. İyi ki varsınız.

Doktora tez çalışmamı, bilimin ışığında ilerlemeleri için çocuklarım Arden ve Bahar'a ithaf ediyorum.

Mayıs - 2024 Hatice Bilge İŞGEN

İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ i
YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR iii
İÇİNDEKİLER v
ŞEKİLLER DİZİNİ ix
TABLOLAR DİZİNİ xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xiv
ÖZET xvii
ABSTRACT xviii
1. GİRİŞ 1
2. GENEL BİLGİLER 9
2.1. Bilimde Nanoteknoloji 9
2.2. Biyobozunur Polimerler 12
2.3. Polimer Nanolifler 16
2.4. Polimer Nanolif Üretim Çeşitleri 19
2.5. Elektroçekim Üretim Yöntemiyle Polimer Nanolif Üretimi 21
2.6. Elektroçekim Üretim Yöntemi Değişkenleri 26
2.6.1. Çözelti 27
2.6.2. Süreç 31
2.6.3. Çevre 33
2.7. Polimer Nanolif Üretim Teknikleri 34
2.7.1. Tek Bileşenli Nanolif Üretimi 35
2.7.2. Çift Bileşenli (Bikomponent) Nanolif Üretimi 36
2.7.3. İçi Boş (Hollow) Polimer Nanolif Üretimi 40
2.8. Elektroçekim Tekniği Uygulamaları 44
2.8.1. Yara Örtüsü 44
2.8.2. Biyomedikal 52
2.9. Elektroçekim Üretim Yöntemi Uygulanan Biyouyumlu Polimerler ve Katkılar 54
2.9.1. Polibütilen Süksinat (PBS) 54
2.9.2. Termoplastik Poliüretan (TPU) 62
2.9.3. Polivinilpirolidon (PVP) 72
2.9.4. Gümüş Nano Kürecikler (AgNK) 74
2.9.5. Grafen Oksit (GO) 77
2.10. Hibrit Nano Katkılar 81
2.11. Karakterizasyon Testleri 81
2.11.1. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) 81
2.11.2. Geçirimli Elektron Mikroskop (TEM) 83
2.11.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) 84
2.11.4. Termal Gravimetrik Analiz (TGA) 85
2.11.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) 86
2.11.6. Mekanik Analiz 87
2.12. Diğer Fiziksel Analizler 90
2.12.1. Sıvı Elektriksel İletkenlik Ölçümü 90
2.12.2. Ubbelohde ile Viskozite Ölçümü 91
2.12.3. Hava Geçirgenlik Testi 92

2.12.4. Sıvı Emicilik (Absorbsiyon) Kapasitesi (%) ve Kuruma Süresi 93
2.13. *In-Vitro* Antibakteriyel Test 94
2.14. Sitotoksisite (Biyouyumluluk) Testi 95
2.15. Literatür Araştırması 96
2.15.1. PBS, TPU, PVP ve PBS/TPU Karışımlı Yapılar ve Lifleri Konu Alan Çalışmalar 96
2.15.2. İçi boş Nanolifleri Konu Alan Çalışmalar 100
2.15.3. AgNK Katkılı Nanolifleri Konu Alan Çalışmalar 106
2.15.4. GO Katkılı Nanolifleri Konu Alan Çalışmalar 108
2.15.5. Hibrit Katkılı Nanolifleri Konu Alan Çalışmalar 109
3. MALZEME VE YÖNTEM 111
3.1. Kullanılan Malzemeler 111
3.2. İçi Boş Polimer Nanoliflerin Üretimi 112
3.2.1. İçi Boş Polimer Nanoliflerin Üretimi İçin Çözeltilerin Hazırlanması 113
3.2.1.1. PBS, TPU, PVP ve PBS/TPU Çözeltileri 113
3.2.1.2. AgNK Katkılı PBS/TPU Çözeltileri 117
3.2.1.3. GO Katkılı PBS/TPU Çözeltileri 117
3.2.1.4. Hibrit Katkılı PBS/TPU Çözeltileri 118
3.3. Kullanılan Üretim Yöntemleri 119
3.3.1. Tek Beslemeli Çalışan Elektroçekim Cihazı 119
3.3.2. Çift Beslemeli Çalışan Elektroçekim Cihazı 121
3.3.2.1. Çift Bileşenli Polimer Nanolif Üretimi 122
3.3.2.2. İçi Boş Nanotüp Şeklinde Polimer Nanolif Üretimi 122
3.4. Kullanılan Karakterizasyon Testleri 124
3.4.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Enerji Dağıtıcı X-ışını Spektroskopisi (EDX) 124
3.4.2. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) 124
3.4.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) 125
3.4.4. Termal Gravimetrik Analiz (TGA) 126
3.4.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) 126
3.4.6. Mekanik Analiz 127
3.5. Kullanılan Diğer Fiziksel Analizler 129
3.5.1. Sıvı Elektriksel İletkenlik Ölçümü 129
3.5.2. Ubbelohde ile Viskozite Ölçümü 129
3.5.3. Hava Geçirgenlik Testi 130
3.5.4. Sıvı Emicilik (Absorbsiyon) Kapasitesi (%) ve Kuruma Süresi 131
3.6. Yara Örtüsü Uygulamaları için In-vitro Antibakteriyel Test 132
3.7. Biyomedikal ve Yara Örtüsü Uygulamaları için Sitotoksisite (Biyouyumluluk) Testi 135
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 137
4.1. PBS, TPU, PVP ve PBS/TPU Karışımlı Polimer Çözeltilerinin Analizi 137
4.1.1 Tek ve Çift Bileşenli "PBS, TPU ve PBS/TPU (60:40)" Katı Nanolifleri 140
4.2. İç Yapısı "Saf Su" ile Çözülmüş, İçi Boş Polimer Nanoliflerin Analizi 144
4.2.1. İçi Boş PBS, TPU ve PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanolif Yüzeylerinin SEM, TEM ile Analiz Sonuçları 145

4.2.2. İçi Boş PBS, TPU ve PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerin FTIR-ATR ile Analiz Sonuçları 148
4.2.3. İçi Boş PBS, TPU ve PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerinin Mekanik Özellikleri 152
4.2.4. İçi Boş PBS, TPU ve PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerin (%) SEK & Kuruma Süreleri 156
4.3. İçyapısı "Teknik Etanol" ile Çözülmüş, İçi Boş Polimer Nanoliflerin Analizi 158
4.3.1. İçi Boş PBS, TPU ve PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanolif Yüzeylerinin SEM, TEM ile Analizi Sonuçları 159
4.3.2. İçi Boş PBS, TPU ve PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerin FTIR-ATR ile Analiz Sonuçları 165
4.3.3. İçi Boş PBS, TPU ve PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerin TGA ile Analiz Sonuçları 170
4.3.4. İçi Boş PBS, TPU ve PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerin DSC ile Analiz Sonuçları 172
4.3.5. İçi Boş PBS, TPU ve PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerinin Mekanik Özellikleri 176
4.3.6. İçi Boş PBS, TPU ve PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerin (%) SEK & Kuruma Süreleri 180
4.3.7. İçi Boş PBS, TPU ve PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerinin Hücre Canlılığı (Sitotoksisite) Testi 182
4.4. AgNK Katkılı İçi Boş Polimer Nanoliflerin Analizi 184
4.4.1. AgNK Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanolif Yüzeylerinin SEM, TEM ile Analiz Sonuçları 184
4.4.2. AgNK Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerin FTIR-ATR ile Analiz Sonuçları 187
4.4.3. AgNK Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerin TGA ile Analiz Sonuçları 188
4.4.4. AgNK Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerin DSC ile Analiz Sonuçları 190
4.4.5. AgNK Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerinin Mekanik Özellikleri 191
4.4.6. AgNK Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerin (%) SEK & Kuruma Süreleri 192
4.4.7. AgNK Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerinin Sitotoksisite Analizi 193
4.4.8. AgNK Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerinin Antibakteriyel Analizi 194
4.5. GO Katkılı İçi Boş Polimer Nanoliflerin Analizi 195
4.5.1. GO Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanolif Yüzeylerinin SEM, TEM ile Analiz Sonuçları 195
4.5.2. GO Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerin FTIR-ATR ile Analiz Sonuçları 198
4.5.3. GO Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerin TGA ile Analiz Sonuçları 199
4.5.4. GO Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerin DSC ile Analiz Sonuçları 201

4.5.5. GO Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerinin Mekanik Özellikleri 203
4.5.6. GO Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerin (%) SEK & Kuruma Süreleri 205
4.5.7. GO Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerinin Sitotoksisite Analizi 205
4.5.8. GO Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerinin Antibakteriyel Analizi 206
4.6. Hibrit Katkılı (AgNK + GO) İçi Boş Polimer Nanoliflerin Analizi 206
4.6.1. Hibrit Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanolif Yüzeylerinin SEM, TEM ile Analiz Sonuçları 208
4.6.2. Hibrit Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerin FTIR-ATR ile Analiz Sonuçları 210
4.6.3. Hibrit Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerin TGA ile Analiz Sonuçları 211
4.6.4. Hibrit Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerin DSC ile Analiz Sonuçları 212
4.6.5. Hibrit Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerinin Mekanik Özellikleri 212
4.6.6. Hibrit Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerin (%) SEK & Kuruma Süreleri 214
4.6.7. Hibrit Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerinin Sitotoksisite Analizi 215
4.6.8. Hibrit Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerinin Antibakteriyel Analizi 216
4.6.9. Hibrit Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerinin Hava Geçirgenlik Analizi 218
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 221
KAYNAKLAR 233
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 265
ÖZGEÇMİŞ 266

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Nano ve mikro boyutlarda örnek büyüklükler 9
Şekil 2.2. Biyobozunur plastiklerin ve biyobazlı plastiklerin sınıflandırılması 14
Şekil 2.3. Biyobozunma özellikleri 15
Şekil 2.4. Nanoliflerin uygulama alanları 16
Şekil 2.5. Nanolifleri üretmek için kullanılan farklı tekniklerin sınıflandırılması 20
Şekil 2.6. Nanoliflerin üretimi için kullanılan düzeneklerin resimli gösterimi 20
Şekil 2.7. Elektroçekimin temelleri a) Elektroçekim konseptinin şematik gösterimi; b) Taylor konisi oluşumunun ana hatlarını çizen, polimer jetin doğrusal bölümünü ve ardından whipping jet bölgesini gösteren yüksek hızlı fotoğraf 23
Şekil 2.8. Geleneksel elektroçekim cihazı düzenleri 24
Şekil 2.9. Elektroçekim jetinin A) yörüngesel eğrisinin gösterimi B) anlık görüntüsü 25
Şekil 2.10. (a) %43-34 nem, (b) %33-28 nem ve (c) %27-23 nemde, elektroçekilmiş çekirdek-kılıf liflerinin homojenliğine nemin etkisi 34
Şekil 2.11. Biyoaktif ve/veya terapötik ajanların elektroçekim nanoliflere dahil edilmesine yönelik çeşitli yaklaşımlar 35
Şekil 2.12. Koaksiyel elektroçekim liflerin üretilmesi 37
Şekil 2.13. Çekirdek-kabuk lif SEM görüntüsü 38
Şekil 2.14. Bazı çift bileşenli liflere ait besleme durumu ve enine kesit görüntüleri 39
Şekil 2.15. Üfleme destekli setin şematik diyagramı A) iç kılcal, B) orta kılcal, C) hava üfleme için dış giriş 40
Şekil 2.16. US20060226580A1 patentindeki elektroçekim cihazının şematik olarak gösterimi 42
Şekil 2.17. İçi-boş elektroçekim nanoliflerin SEM görüntüleri: i) çekirdek/kabuk 43
Şekil 2.18. Lifli/katmanlı yara örtülerinin üretimi için farklı yaklaşımlar 49
Şekil 2.19. "Elektroçekim" ile ilgili yıllara göre yayınlanan makale sayısı 52
Şekil 2.20. Çok modlu CNT@PU-NF tekstil sensörünün üretim aşamaları 53
Şekil 2.21. Çeşitli PBS kullanım alanları 55
Şekil 2.22. Yüksek moleküler ağırlıklı PBS polimerinin sentezi 56
Şekil 2.23. PBS sentezinin basamaklı genel şeması: (a) Esterleşme, (b) Transesterifikasyon, (c) Polimerizasyon sırasındaki bozunmalar 57
Şekil 2.24. Denizde biyobozunma testi (OWS, ASTM D6691) 61
Şekil 2.25. Ester veya eter bazlı TPU'ların tekrarlanan yapıları 62
Şekil 2.26. TPU moleküler yapısında sert ve yumuşak bölgelerin gösterimi 65
Şekil 2.27. Poliüretanın oluşum reaksiyonu ve üreten grubunun gösterimi 65
Şekil 2.28. Poliüretan üretimi 66
Şekil 2.29. TPU çeşitli uygulama alanları 71
Şekil 2.30. Polivinilpirolidon (PVP) kimyasal yapısı 72
Şekil 2.31. AgNK'lerin tekstil substratlarına çeşitli fonksiyonel özellikler kazandırması 75
Şekil 2.32. Gümüş nanokümeciklerinin antibakteriyel etkisi 76

Şekil 2.33. Yüzeylerde ve kenarlarda çeşitli fonksiyonel gruplar içeren GO yapısı 78
Şekil 2.34. Biyomedikalin farklı araştırma alanlarında GO'nun çok işlevli uygulamalarının şeması 79
Şekil 2.35. PLA-GO-Ag hibrit nanokompozit lifinin TEM mikrografı "PLA-1%GO-1%Ag" 81
Şekil 2.36. SEM cihazı parçaları 82
Şekil 2.37. TEM cihazı parçaları 83
Şekil 2.38. FTIR analizi adımları 84
Şekil 2.39. TGA cihazı işleyişi 85
Şekil 2.40. DSC cihazı işleyişi 86
Şekil 2.41. DSC termodiyagramı 87
Şekil 2.42. Çekme cihazı 88
Şekil 2.43. Gerilme-gerinim eğrisine örnek 89
Şekil 2.44. Ubbelohde viskozimetresi 91
Şekil 2.45. Sitotoksisite testi için hazırlanan nanolif numunelerinin görüntüsü 95
Şekil 2.46. Gözenekli liflerin ve gözeneksiz liflerin oluşumunun şematik diyagramları 101
Şekil 3.1. Doktora tez çalışmasının kısaltılmış şeması 112
Şekil 3.2. a) Saf PBS çözeltisi, b) Saf TPU çözeltisi c) Saf PVP çözeltisi 115
Şekil 3.3. AgNK katkılı PBS/TPU karışım çözeltisi 117
Şekil 3.4. GO katkılı PBS/TPU karışım çözeltisi 118
Şekil 3.5. Hibrit "AgNK/GO" katkılı PBS/TPU karışım çözeltisi 118
Şekil 3.6. Inovenso markalı tek beslemeli elektroçekim cihazının bileşenleri 119
Şekil 3.7. Tek beslemeli elektroçekim işleminde kullanılan yeşil iğne 120
Şekil 3.8. Tek beslemeli elektroçekim sistemi ile nanolif eldesi 120
Şekil 3.9. Çift beslemeli elektroçekim ekipmanları ile nanolif üretimi 121
Şekil 3.10. Diaksiyel metal düze başlık 121
Şekil 3.11. a) İki farklı polimer çözeltisi tek düze çıkışından fışkırmasıyla jet oluşumu, b) Üretilen çift-bileşenli PBS/TPU nanolif örneği 122
Şekil 3.12. Etanol ile içi boş nanolif yapısının oluşumu 123
Şekil 3.13. Kuruyan içi-boş nanolif örnekleri 123
Şekil 3.14. QUANTA 400F FieldEmission markalı SEM cihaz sistemi 124
Şekil 3.15. FEI-120kV HCTEM markalı TEM cihaz sistemi 125
Şekil 3.16. Grid üzerindeki nanolifler 125
Şekil 3.17. FTIR cihazı 126
Şekil 3.18. TGA cihazı 126
Şekil 3.19. DSC cihazı 127
Şekil 3.20. Lloyd-Instruments LRX-Plus mekanik çekme cihazı 127
Şekil 3.21. Çekme testi içi-boş nanolif numuneleri 128
Şekil 3.22. Çekme testinde ölçülen nanolif örnekleri 128
Şekil 3.23. Nanolif kalınlık ölçer 128
Şekil 3.24. Mettler Toledo cihazı 129
Şekil 3.25. Koehler Ubbelohde ile viskozite ölçümü 130
Şekil 3.26. Hava geçirgenliği test cihazı 131
Şekil 3.27. Saf su içerisine atılan içi boş nanolifli membranlar 132
Şekil 3.28. Hassas terazi 132
Şekil 3.29. Sterilizasyon amacıyla uygulanan ultraviole ışın görüntüsü 133

Şekil 3.30. Numuneler üzerine bırakılmış bakteri solüsyonları görüntüsü 133
Şekil 3.31. Bakteri solüsyonunun sıvı alınıp drigalski spatülü ile NA besiyeri yüzeyine ekim işlemi 134
Şekil 3.32. Numunelerin ve petrilerin 37 °C'lik etüv içerisinde inkübasyon görüntüsü 134
Şekil 3.33. Üzerlerine hücre solüsyonu eklenmiş içi boş nanolif numunelerinin 24-kuyulu plakalardaki görüntüsü 135
Şekil 4.1. Elektroçekim sırasında jeti oluşturan polimer molekülleri ve çözücüye çözelti viskozitesinin etkisi 140
Şekil 4.2. Çeşitli nanoliflerin 2µ boyutundaki SEM yüzey görüntüleri: a) "Saf PBS TC" b) "PBS/PVP" c) "Saf TPU TC" d) "TPU/PVP" e) "PBS/TPU (60:40) TC" f) "PBS/TPU (60:40) + PVP" 141
Şekil 4.3. Çeşitli nanoliflerin çap dağılım histogram grafiği 142
Şekil 4.4. Çeşitli nanoliflerin 10µ boyutundaki SEM yüzey görüntüleri: a)"Saf PBS TC" b) "PBS/PVP" c) "Saf TPU TC" d) "TPU/PVP" e) "PBS/TPU (60:40) TC" f) "PBS/TPU (60:40) + PVP" 143
Şekil 4.5. İçi boş PBS/TPU karışımlı membranların büzüşmesine ait görüntü 145
Şekil 4.6. Saf PBS, saf TPU ve PBS/TPU karışımlı içi boş (saf suyla) nanoliflerin 10µ boyutundaki SEM yüzey görüntüleri: 1) "Saf PBS ib" 2) "Saf TPU ib" 3) "PBS/TPU (80/20) ib" 4) "PBS/TPU (60/40) ib" 5) "PBS/TPU (50/50) ib" 6) "PBS/TPU (40/60) ib" 7) "PBS/TPU (20/80) ib" 146
Şekil 4.7. FTIR spektrumları: a) Saf PBS polimer granülü ile elektroçekim saf PBS katı nanoliflerinin karşılaştırılması b) Elektroçekim membranlar: saf PBS içi boş nanolifleri, saf PVP katı nanolifleri ve saf PBS katı nanoliflerinin karşılaştırılması 148
Şekil 4.8. Elektroçekim membranların FTIR spektrumları: Saf TPU içi boş nanolifleri, saf PVP katı nanolifleri ve saf TPU katı nanolifleri 150
Şekil 4.9. Tüm PBS/TPU karışımlı içi boş (saf suyla) nanoliflerin FTIR spektrumları 151
Şekil 4.10. "PBS/TPU (60/40) ib" içi boş nanolifleri ve "saf PVP TC" katı nanoliflerin örtüştürülen FTIR spektrumları 152
Şekil 4.11. İçi boş saf PBS, saf TPU ve PBS/TPU karışımlı nanoliflerin gerilme - gerinim eğrisi 153
Şekil 4.12. Saf PBS, saf TPU ve PBS/TPU karışımlı içi boş nanoliflerin çekme dayanımı grafiği 154
Şekil 4.13. Saf PBS, saf TPU ve PBS/TPU karışımlı içi boş nanoliflerin yüzde uzama grafiği 155
Şekil 4.14. İçi boş PBS/TPU karışımlı nanoliflerde baloncuklu membran oluşumuna ait görüntü 159
Şekil 4.15. İçi boş (etanol ile) saf PBS, saf TPU ve PBS/TPU nanoliflerin SEM yüzey görüntülerinin karşılaştırılması 161
Şekil 4.16. İçi boş (etanol ile) saf PBS, saf TPU ve PBS/TPU nanoliflerin çap dağılım histogramları 162
Şekil 4.17. İçi boş (etanol ile) saf PBS, saf TPU ve PBS/TPU nanoliflerin ortalama nanolif çap değerleri 163
Şekil 4.18. Sırayla, "saf PBS Y12 ib Etl", "saf TPU Y7 ib Etl" ve "PBS/TPU (60/40) Y8 ib Etl" nanoliflerinin TEM yüzey görüntüleri 164

Şekil 4.19. Saf PBS TC, saf PBS ib ve saf PVP nanoliflerinin örtüştürülen FTIR Spektrumları 166
Şekil 4.20. Saf TPU TC, saf TPU ib ve saf PVP nanoliflerinin örtüştürülen FTIR spektrumları 167
Şekil 4.21. İçi boş saf TPU (mavi) ve saf PBS (yeşil) nanoliflerin FTIR spektrumları 168
Şekil 4.22. İçi boş PBS/TPU karışımlı nanoliflerin FTIR spektrumları 169
Şekil 4.23. TGA ve DTGA eğrilerinin grafikleri 171
Şekil 4.24 Saf PVP katı nanolifinin DSC termogramı 172
Şekil 4.25. Nanoliflerinin DSC termogramları 173
Şekil 4.26. İçi boş nanoliflerin DSC termogramları 175
Şekil 4.27. Saf PBS, saf TPU ve PBS/TPU karışımlı içi boş nanoliflerin çekme dayanımı ve yüzde uzama grafiği 177
Şekil 4.28. Bir filtrenin verimliliğinin lif çapının azalmasıyla artması 182
Şekil 4.29. İçi boş saf ve PBS/TPU karışımlı nanoliflerin hücre canlılığı (%) 183
Şekil 4.30. AgNK katkılı (sırasıyla % 2, 4, 6, 8) içi boş nanoliflerin SEM yüzey görüntülerinin karşılaştırılması 185
Şekil 4.31. İçi boş AgNK katkılı PBS/TPU nanoliflerin çap dağılım histogramları 186
Şekil 4.32. İçi boş AgNK katkılı PBS/TPU nanoliflerin ortalama nanolif çap değerleri 186
Şekil 4.33. Sırayla, %1 AgNK içerikli içi boş “PBS/TPU/AgNK (60:40:1) Y8 ib Etl” nanolifi, %2 AgNK içerikli içi boş “PBS/TPU/AgNK (60:40:2) Y8 ib Etl” nanoliflerinin TEM yüzey görüntüleri 187
Şekil 4.34. AgNK katkılı “PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl” içi boş nanoliflerinin FTIR spektrumları 188
Şekil 4.35. TGA ve DTGA eğrilerinin grafikleri 189
Şekil 4.36. AgNK katkılı içi boş PBS/TPU nanoliflerin DSC termogramları 191
Şekil 4.37. PBS/TPU/AgNK nanoliflerinin çekme testi sonuçları 192
Şekil 4.38. AgNK katkılı içi boş “PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl” nanoliflerin hücre canlılığı (%): 194
Şekil 4.39. Ağırlıkça “%0,5 ve %1” AgNK katkılı içi boş “PBS/TPU (60/40)” elektroçekim membranlarının sırasıyla 12., 24., 36., 48. saat sonundaki besiyerindeki üreme görüntüleri 195
Şekil 4.40. GO katkılı (sırasıyla % 0,5, 1, 5, 10) içi boş nanoliflerin SEM yüzey görüntülerinin karşılaştırılması 196
Şekil 4.41. İçi boş GO katkılı PBS/TPU nanoliflerin çap dağılım histogramları 197
Şekil 4.42. %1 GO içerikli içi boş “PBS/TPU/GO (60:40:1) Y8 ib Etl” nanolifinin TEM yüzey görüntüsü 197
Şekil 4.43. Saf rGO ve GO’ya ait FTIR spektrumu 198
Şekil 4.44. GO katkılı “PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl” içi boş nanoliflerin FTIR spektrumları 199
Şekil 4.45. TGA ve DTGA eğrilerinin grafikleri 200
Şekil 4.46. GO katkılı içi boş nanoliflerin DSC termogramları 202
Şekil 4.47. PBS/TPU/GO nanoliflerinin çekme testi sonuçları 204
Şekil 4.48. GO katkılı içi boş “PBS/TPU (60/40) Y8 ib Etl” nanoliflerin hücre canlılığı (%): 206

Şekil 4.49. Hibrit "AgNK+GO" katkılı (sırasıyla "%0,1+%0,9", "%0,2+%0,8", "%0,3+%0,7") içi boş "PBS/TPU/AgNK/GO" nanoliflerinin SEM yüzey görüntüleri 208
Şekil 4.50. İçi boş "AgNK+GO" katkılı PBS/TPU nanoliflerin çap dağılım histogramları 209
Şekil 4.51. Hibrit katkılı içi boş "PBS/TPU/AgNK/GO (60:40:0,3:0,7) Y8 ib Etl" nanolifinin TEM yüzey görüntüleri 209
Şekil 4.52. Tüm hibrit katkılı içi boş PBS/TPU nanoliflerin FTIR spektrumları 210
Şekil 4.53. TGA ve DTGA eğrilerinin grafikleri 211
Şekil 4.54. Hibrit katkılı içi boş PBS/TPU nanoliflerin DSC eğrileri 212
Şekil 4.55. Hibrit katkılı içi boş PBS/TPU nanoliflerinin mekanik özellikleri 213
Şekil 4.56. Hibrit "AgNK+GO" katkılı içi boş PBS/TPU nanoliflerin hücre canlılığı (%) grafikleri: 1) "%0,1+%0,9", 2) "%0,2+%0,8", 3) "%0,3+%0,7" 215
Şekil 4.57. Hibrit katkılı içi boş PBS/TPU nanoliflerin antibakteriyel analiz grafikleri 217
Şekil 4.58. "Kontrol" ve "PBS/TPU/AgNK/GO (60:40:0,3:0,7) Y8 ib Etl" membranlarının 12., 24., 36. ve 48. saatlerde *S.aureus* ve *E.coli* bakterilerine karşı antibakteriyel analiz görüntüleri 218

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. 2023 yılı Dünya çapındaki en büyük biyoplastik ve biyopolimer üreticileri 14
Tablo 2.2. Biyobozunur plastiklerin ve biyokütle plastiklerinin özellikleri 16
Tablo 2.3. Elektroçekim yöntemlerinin geliştirilmesindeki kilometre taşları 22
Tablo 2.4. Elektroçekim yönteminde, uygun aralıktaki çeşitli değişkenlerin lif morfolojisine etkisi 26
Tablo 2.5. Bakteriyel bariyer olarak kullanılabilecek bazı ticari ürünler 46
Tablo 2.6. Ticari olarak mevcut yara örtüsü malzemeleri örnekleri 47
Tablo 2.7. Antimikrobiyal etki için farklı NP'ler kullanılarak modifiye edilmiş tekstiller 50
Tablo 2.8. Yara iyileşmesi için şu anda mevcut olan ticari nanolif membranları 51
Tablo 2.9. Farklı kopolimerlere harmanlanmış PBS ve özellikleri 58
Tablo 2.10. Dünya çapındaki en büyük PBS üreticileri 59
Tablo 2.11. PBS'nin gaz iletim hızı 60
Tablo 2.12. Dünya çapındaki en büyük TPU üreticileri 68
Tablo 2.13. PVP'nin farklı molekül ağırlıkları ve camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) 73
Tablo 3.1. Deneysel çalışma malzemeleri ve genel özellikleri 111
Tablo 3.2. Doktora tez çalışmasında hazırlanan çözeltiler ve kodları 116
Tablo 4.1. Elektroçekim sürecinde kullanılan çözücülerin özellikleri 137
Tablo 4.2. Ön denemeler için hazırlanan çözeltiler ve kodları 138
Tablo 4.3. "%1" Derişimli sıvı çözeltilerin ve çözücü sisteminin akış süresi ve relatif viskozitesi ölçüm değerleri 139
Tablo 4.4. İçi boş (saf suyla) nanoliflerin "Sıvı Emicilik ve Kuruma Süresi Testi" sonuçları 156
Tablo 4.5. İçi boş saf TPU, saf PBS ve PBS/TPU karışımlı nanoliflerin TGA verileri 170
Tablo 4.6. İçi boş saf PBS, saf TPU ve PBS/TPU karışımlı nanoliflerinin DSC verileri 172
Tablo 4.7. Camsı geçiş sıcaklığını (T_g) etkileyen faktörler 174
Tablo 4.8. İçi boş (etanol ile) nanoliflerin "Sıvı Emicilik ve Kuruma Süresi Testi" sonuçları 181
Tablo 4.9. AgNK katkılı içi boş nanoliflerin TGA analizinden elde edilen ısıl bozunma verileri 189
Tablo 4.10. AgNK katkılı içi boş PBS/TPU nanoliflerinin DSC verileri 190
Tablo 4.11. AgNK katkılı içi boş (etanol ile) nanoliflerin "Sıvı Emicilik ve Kuruma Süresi Testi" sonuçları 193
Tablo 4.12. GO katkılı içi boş nanoliflerin TGA analizinden elde edilen termal bozunma verileri 200
Tablo 4.13. GO katkılı içi boş PBS/TPU nanoliflerinin DSC verileri 201
Tablo 4.14. GO katkılı içi boş (etanol ile) nanoliflerin "Sıvı Emicilik ve Kuruma Süresi Testi" sonuçları 205
Tablo 4.15. Hibrit katkılı içi boş PBS/TPU nanoliflerin TGA analizinden elde edilen ısıl bozunma verileri 211
Tablo 4.16. Hibrit katkılı içi boş PBS/TPU nanoliflerin "Sıvı Emicilik ve Kuruma Süresi Testi" sonuçları 215

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A : İşlenmemiş nanolif kontrol numunesinin ortalama koloni sayısı
A : Amorf bölge alanı
B : Belirlenen saat dışında en az koloni sayısına sahip saat başına ortalama koloni sayısı
Ab : Absorbans değeri
C_p : Kapasitans
d : Numunenin kalınlığı
d : Mesafe
d_p : Kapiler tüpün iki ucu arasındaki basınç farkı
E : Elastisite modülü
f : Frekans
IS : Malzeme ışını yoğunluk
IR : Referans ışını yoğunluk
K : Kristalin bölge alanını
L : Uzama sırası oluşan uzunluk
L_0 : İlk haldeki boyu, (mm)
LV : Sıvı-buhar ara yüzey gerilimi
M_1 : Numunenin askı üzerinde havadaki ağırlığı, (g)
M_2 : Numunenin sıvı (su, alkol gibi v.b.) içerisindeki ağırlığı, (g)
n : Dalga boyu sayısı
N : F uygulanan kuvveti
N_s : Sıvı emmiş nanolif ağırlığını
N_k : Nanolifin test öncesindeki kuru ağırlığını
Q : Sıvının (su, alkol gibi v.b.) yoğunluğu
r : Kapiler tüpün yarıçapı
SL : Katı/sıvı arayüzey gerilim kuvveti
SV : Katı/buhar arayüzey gerilim kuvveti
t : Çözeltinin akış süresi
t_0 : Çözücünün akış süresi
tanδ : Dielektrik kayıp faktörü
Tg : Camsı geçiş sıcaklığı, (˚C)
Tc : Kristallenme sıcaklığı, (˚C)
Tm : Erime sıcaklığı
V : Sıvı hacmi
X_c : Kristalinite, (%)
ω : Açısal frekans
$\Delta S_{karışım}$: Polimer karışımının entropisi
$\Delta H_{karışım}$: Polimer karışımının entalpisi
ΔH_m : Erime entalpisi, (J/g)
ΔH_c : Kristalizasyon entalpisini, (J/g)
ΔH_m^* : %100 kristalin yapıdaki polimerin bilinen erime entalpisi
φ : Kütle fraksiyonu
θ : Temas açısı
σ : Gerilme, (MPa)
ε : Gerinim
θ : Gelen X-ışını ile kristal düzlemi arasındaki açı

λ : Dalga boyu
ηr : Relatif viskozitesi
η : Çözelti viskozitesi
η_0 : Çözücünün viskozitesi
σ : İletkenlik

Kısaltmalar

AI : Artificial Intelligence (Yapay Zeka)
AgNK : Gümüş Nano Kürecikler
BD : 1,4 bütandiol
B.O. : Büyütme Oranı (SEM görüntülerinde)
BYBH : (ing:CAGR) Bileşik Yıllık Büyüme Hızı
CF : Chloroform Kloroform
DSC : Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyell Taramalı Kalorimetri)
DMF : Dimethyl formamide (Dimetil formamit)
DMSO : Dimethyl sulfoxide (Dimetil sülfoksit)
E. coli : Escherichia coli
EDAX : Energy Dispersiv X-RayAnalysis (Enerji Dağıtıcı X- Işını Spektroskopik Analizi)
Etl : Etanol
FTIR : Fourier Transform Infrared (IR) Spectroscopy (Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi)
ib : İçi boş
NP : Nanopartikül
PBS : Polybutylene succinate (Polibütilen süksinat)
PU : Polyurethane (Poliüretan)
PVP : Polyvinylpyrrolidone (Polivinil pirolidon)
Ö. : Ölçek (SEM veya TEM görüntülerinde)
SA : Süksinik asit
S. aureus : Staphylococcus aureus
SEK : (ing:LAC) Sıvı Emicilik Kapasitesi
SEM : Scaning Electron Microscopy (Taramalıı Elektron Mikroskop)
MNP : Metal nanopartikül
TEM : Transmision Electron Microscope (Geçirmli Elektron Mikroskop)
TGA : Thermal Gravimetric Analysis (Isıl Gravimetrik Analiz)
TPU : Thermoplastic polyurethane (Termoplastik poliüretan)
ve diğ. : ve diğerleri

BİYOMEDİKAL UYGULAMALAR İÇİN POLİBÜTİLEN SÜKSİNAT / TERMOPLASTİK POLİÜRETAN KARIŞIMLARINDAN İÇİ BOŞ, ÇİFT BİLEŞENLİ NANOLİFLERİN ÜRETİMİ

ÖZET

Doktora tezi çalışmasında, biyobazlı Polibütilen Süksinat (PBS) biyopolimeri ile Termoplastik Poliüretan (TPU) polimeri karıştırılarak katma değeri yüksek, çevre dostu, geri dönüştürülebilir, biyouyumlu nano biyomalzemeler elde edilmiştir. Bu çalışmanın amacı, biyomedikal alanda gelecek vaad eden biyobozunur içi boş PBS/TPU nanoliflerin üretilmesi ve eksudalı yaş yaralar için deri üzerinde uygulanabilecek antibakteriyel etkili yara örtüsü olarak kullanımının araştırılmasıdır. Nanolif üretimi için uygulanan en etkili üretim şekli elektroçekim yöntemidir. Önceki araştırmalarda, PBS/TPU karışımları farklı üretim yöntemleriyle (dahili bir karıştırıcıda eriyikten karıştırma, daldırma çöktürme) hazırlanmıştır. Fakat PBS/TPU karışımlarından içi-boş nanolif oluşturulması üzerine literatürde herhangi bir çalışma bulunmamıştır.

Nanoliflerin oluşturulmasında, katkılı veya katkısız PBS/TPU çözeltisi (kabuk) ve saf Polivinilpirolidon (PVP) çözeltisi (çekirdek) hazırlanmış ve eş eksenli elektroçekim yöntemiyle çift bileşenli nanolif üretimi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, teknik etanol ile çekirdekteki saf PVP nanolifi çözülerek yapıdan uzaklaştırılmıştır. Böylece, içi boş PBS/TPU nanolifleri elde edilmiştir.

Çalışmada, ilk önce farklı bileşim oranlarında (ağırlıkça 20/80, 40/60, 50/50, 60/40, 80/20) içi boş PBS/TPU nanolifleri elektroçekim yöntemi ile elde edilmiş ve karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Doktora çalışmasının devamında, bu bileşimlerden seçilen "60:40" karışım oranındaki PBS/TPU çözeltilerine, çeşitli oranlarda toz formda gümüş nano kürecikler (AgNK) (ağırlıkça %2, %4, %6, %8) veya nano grafenoksit (GO) (ağırlıkça %0,5, %1, %5, %10) katkıları eklenmiştir. Ayrıca, hedeflenen özelliklerde, hibrit "GO ve AgNK" katkılı PBS/TPU antibakteriyel etkili yara örtüleri de elde edilmiştir. AgNK varlığında GO yapıda daha homojen dağılmış ve çok düşük katkı oranlarında bile (%0,3 AgNK ile %0,7 GO) antibakteriyel etkili, mekanik ve yüzey özellikleri gelişmiş içi boş nanolif membranı üretimi sağlanmıştır. Üretilen numunelerin; Taramalı Elektron Mikroskop ve Geçirimli Elektron Mikroskop analizleri ile morfolojileri, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi ile kimyasal etkileşimleri, Çekme testi ile çekme dayanımı ve kopmada uzama değerleri, Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ile camsı geçiş sıcaklıkları (T_g), erime sıcaklıkları (T_m) ve % kristalinite değerleri, Termogravimetrik Analiz ile bozunma sıcaklıkları ve kül miktarları, Sıvı Emicilik ve Kuruma Süresi testleriyle sıvı emme ve kuruma kabiliyetleri, Hava Geçirgenlik testiyle nefes alabilirlik özelliği, Antibakteriyel Analiz ile antibakteriyel etkinliği, Sitotoksite testiyle biyouyumluluk, hücre canlılığı belirlenmiştir.

Doktora çalışmasıyla başarıyla elde edilen içi boş nanolif yüzeylerin; esnekliği, nefes alabilmesi ve antibakteriyel özelliği kazandırılmış yara örtüsü malzemelerinin doğrudan endüstriyel kuruluşlar tarafından üretimi yapılabilir niteliktedir. Ülkemizde tıp ve medikal alanlarında faaliyet gösteren kurumlar açısından yol göstericidir.

Anahtar Kelimeler: Antibakteriyel Yara Örtüsü, Çift Bileşenli, Elektroçekim, İçi Boş PBS-TPU Nanolif, Polimer.

PRODUCTION OF HOLLOW, BICOMPONENT NANOFIBERS FROM POLYBUTYLEN SUCCINATE / THERMOPLASTIC POLYURETHANE BLENDS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

ABSTRACT

In this doctoral thesis study, high value-added, environmentally friendly, recyclable, biocompatible nano biomaterials were obtained by mixing bio-based Polybutylene Succinate (PBS) biopolymer with Thermoplastic Polyurethane (TPU) polymer. The aim of this study is to produce biodegradable hollow PBS/TPU nanofibers, which are promising in the biomedical field, and to investigate their use as an antibacterial effective wound dressing that can be applied on the skin for exuding wet wounds. The most effective production method for nanofiber formation is the electrospinning method. In previous research, PBS/TPU blends were served by different production methods (melt mixing in an internal mixer, immersion precipitation). However, there is no study in the literature as the author knows on creating hollow nanofibers from PBS/TPU blends. In this thesis work, during the formation of nanofibers, PBS/TPU solution (shell) with or without additives and pure PVP solution (core) were prepared, and bi-component nanofiber production was carried out by coaxial electrospinning method. Then, the pure PVP nanofiber in the core was dissolved with technical ethanol and removed from the structure. Thus, hollow PBS/TPU nanofibers were obtained. In the study, first, hollow PBS/TPU nanofibers with different composition ratios (20/80, 40/60, 50/50, 60/40, 80/20 by weight) were obtained by electrospinning method and characterization studies were carried out. During the continuation of this dissertation, silver nanospheres (AgNK) (2%, 4%, 6%, 8% by weight) or nano grapheneoxide (GO) (0.5%, 1%, 5%, 10% by weight) were added to PBS/TPU solutions in the "60:40" mixing ratio selected from these compositions in various ratios. In addition, a hybrid "GO and AgNK" added PBS/TPU antibacterial effective wound dressing candidate with the targeted properties was obtained. In presence of AgNK, GO was distributed more homogeneously in the structure, even at low additive rates (0.3% AgNK and 0.7% GO) hollow nanofiber mat with an antibacterial effect and improved mechanical and surface properties was produced. The samples produced; morphology with Scanning Electron Microscope and Transmission Electron Microscope analyses, chemical interactions determination with Fourier Transform Infrared Spectroscopy, tensile strengths and elongation at break values by Tensile Test, temperatures of glass transition (T_g), melting temperatures (T_m) and % crystallinity values with Differential Scanning Calorimetry, decomposition temperatures and ash amounts with Thermogravimetric Analysis, liquid absorption and drying capabilities with Liquid Absorbency Capacity and Drying Time tests, breathability with Air Permeability test, antibacterial efficiency with Antibacterial Analysis and, as biocompatibility cell viability with Cytotoxicity Assay were determined. With the hollow nanofiber surfaces successfully obtained through doctoral study; Wound dressing materials with flexibility, breathability and antibacterial properties can be produced directly by industrial organizations. It is a guide for institutions operating in medicine and medical fields in our country.

Keywords: Antibacterial Wound Dressing, Bicomponent Electrospun, Electrospinning, PBS-TPU Hollow Nanofiber, Polymer.

1. GİRİŞ

Yüzyıllar boyunca insanlık, kendisini çevresel olumsuzluklara karşı koruyan örtüler yapmak amacıyla liflerin ve tekstil ürünlerinin gelişimine hakim olmuştur. İnsanoğlunun engin yaratıcılığı, doğanın biyosentetik makinesini en ileri biyoteknolojik yaklaşımlarla taklit ederek, yeniden üreterek ve büyüterek tekstil ürünlerini geliştirmiştir (Fuentes ve diğ., 2022). Aynı zamanda, giderek artan nüfus toprak ve su gibi doğal kaynakların kullanım öncelliğini gıda ihtiyaçlarının karşılanması için kısıtladığından, bu durum tekstil endüstrisinin sürdürülebilirliğini sınırlandırmaktadır fakat tekstil üretim süreçleri sonucunda ürünlerin yenilenebilir enerji tüketimi, biyoüretimi, kullanım ömrü, biyolojik olarak parçalanabilirliği, geri dönüştürülebilirliği ve yeniden kullanımı sürdürülebilirliğe yön vermektedir (Lee, 2017; URL-1). Biyoteknolojik yaklaşımlarla yapı iskelesi oluşumu, elektroçekim, 3B biyobaskı ve diğer katmanlı üretim stratejileri gibi yeni ilerlemeler kullanılarak iplikler, dokunmuş veya dokunmamış teknolojik kumaşlar üretilebilir (Antinori ve diğ., 2021; Smith ve Mele, 2021; Muskan ve Negi, 2022). Biyomedikal tekstiller nanoteknoloji, biyoteknoloji, sentetik biyoloji, polimer ve malzeme bilimleri, tekstil teknolojisi, tasarım destekli üretim ve robotik, yapay zeka, biyomedikal mühendisliği ve genetik mühendisliği gibi bazı disiplinler arası ve çapraz disiplinlerin birleşiminde ortaya çıkar (King ve diğ., 2013).

Malzemelerin nano boyutlarda farklı özellikler sergilediğinin keşfedilmesiyle birlikte nanoteknoloji bilimi ilgi çekici hale gelmiştir. Kuantum noktaları, nanoteller, nanoçubuklar, nanotüpler ve nanotabakalar gibi çeşitli nanomalzemeler arasında nanolifler büyük ilgi görmüştür. Bu “bir-boyutlu nanomateryaller” (uzunluğunun diğer boyutlarına kıyasla çok daha büyük olmasından) olağanüstü fiziko-kimyasal özellikler ve karakteristik nitelikler sergileyerek, nanolifleri hem araştırma alanlarında hem de endüstride ön plana çıkarmaktadır (Kenry ve Lim, 2017). Nanoliflerin en etkileyici özelliklerinden biri olağanüstü yüksek “yüzey alanı / hacim” oranlarıdır. Ayrıca, gözenekleri arasında güçlü bağlantılara sahip içsel gözenekli ağlar da oluşturabilirler. Ek olarak nanolifler, yüzey özelliklerini ve işlevselliklerini uyarlamanın yanı sıra mekanik özellikleri geliştirme esnekliği de sunar. Bu özelliklerin hepsi dikkate alındığında, nanolifler çok çeşitli gelişmiş uygulamalar için çok yönlü malzemeler

haline gelmiştir. Nanolif teknolojisinin büyük etkisi, nanoliflerin üretimi için kullanılabilecek temel malzemelerin çeşitli seçimlerini göz önünde bulundurduğumuzda açıkça ortaya çıkmaktadır. Bunlara örnekler; doğal polimerler, sentetik polimerler, karbon bazlı maddeler, yarı iletkenler ve kompozit malzemelerdir. Nanoliflerin biyomedikal, filtrasyon, membran, elektronik ve enerji depolama gibi farklı alanlardaki potansiyel fonksiyonel kullanımlarının ortaya çıkarılmasına büyük önem verilmiştir (Kenry ve Lim, 2017; Srivastava, 2017). Araştırmacılar çekme, şablon sentezi, faz ayırma, kendi-kendine birleştirme, eriyik üfleme/şişirme ve elektroçekim olmak üzere çeşitli nanolif üretim tekniklerini keşfetmişlerdir. Bununla birlikte, sonuncusu sürekli dokunmamış nanolif membranlar üretmek için en yaygın olarak kullanılan tekniktir (Barhoum ve diğ., 2018; Srivastava, 2017).

Elektroçekim, nanometreden mikrometreye kadar değişen çaplarda lifler oluşturmak için elektrik kuvvetlerini kullanan ve çözücünün buharlaşması prensibine dayanan (Xue ve diğ., 2019) kolay ve uygun maliyetli bir yöntemdir. Dolayısıyla, yüzey geriliminin üstesinden gelmek için, sisteme beslenen çözeltilere oldukça yüksek elektrik gerilimi uygulanır. Çeşitli malzemelerle çalışılabilirliği, yüksek yüzey alanı ve gözeneklilik gibi çeşitli özelliklere sahip liflerin üretilebilirliği, bu yöntemi ön plana çıkarmaktadır. Aynı zamanda kompozit malzemelerin eldesi için katkı maddeleri de içerebilmektedir. Ayrıca, üretim parametrelerinin değiştirilmesi ve ayarlanmasıyla farklı lif yapıları oluşturmak da mümkündür (Ahmadi Bonakdar ve Rodrigue, 2024).

Bir alifatik polyester olan poli(1,4-bütilen süksinat) (PBS), esnekliği, yüksek derecede kristalliği ve hücre dostu yüzey özellikleri nedeniyle son zamanlarda biyomedikal alanda ilgi görmüştür. Yenilenebilir bir biyokütle hammaddesi olan PBS, biyouyumlu ve biyolojik olarak parçalanabilen bir polimerdir, bu da çevresel açıdan daha sürdürülebilir ve çevre dostu bir seçenek sunar. Ticari olarak kullanımı artan biyobozunur PBS'in petrol türevli polimerlerin artan oranlarda yerini alması beklenmektedir. PBS polimeri, süksinik asit (SA) ile 1,4-butandiol (BD)'un polikondensasyonu yoluyla sentezlenen yarı kristalin bir termoplastik polyesterdir. Her iki yapı bloğu (SA ve BD) da fermantasyon yoluyla glikoz ve sakaroz gibi yenilenebilir doğal hammaddelerden üretilebilir. PBS oligomer oluşumundan sonra, vakum altında uygun bir katalizör ile trans-esterleşme reaksiyonu sonucu yüksek moleküler ağırlıklı

PBS polimerinin eldesi gerçekleşir (URL-7). Bununla birlikte, bu yeni biyopolimer mekanik güç, performans ve dayanıklılıktan yoksundur ve çoğu zaman nihai ürünlerin istenen özelliklerini elde etmek için bazı son işlemlere gereksinim vardır. Nanoteknoloji, biyotekstillere yeni özellikler katabilecek ve geliştirebilecek malzeme özelliklerini iyileştirmek ve ayarlamak için idealdir. Aynı zamanda, biyopolimerin özelliklerini geliştirmek için çeşitli polimerlerle karışım da yapılmaktadır.

Günümüzde plastik ürünlerin kullanımındaki büyük artış çevre kirliliğine yol açmaktadır. Durumu daha da kötüleştiren durum, biyolojik olarak parçalanabilen hammaddelerin, endüstrilerin ihtiyaç duyduğu bazı özellikleri tek başına karşılamamasıdır. Bu nedenle, bu araştırmada, gelişmiş özelliklere sahip biyobozunur bir nanolif malzemesi elde etmek amacıyla biyolojik olarak parçalanabilecek PBS/termoplastik poliüretan (TPU) polimer karışımları geliştirilmiştir. TPU'yu ikinci bileşen olarak seçme fikri esas olarak dayanıklılığı arttırmaktır. Aynı zamanda iyi aşınma direnci, kauçuğa benzer elastikiyete sahip iyi mekanik özellikler ve iyi yırtılma direnci gibi sunduğu avantajlardan da yararlanılmaktadır. Bu çalışmanın öncelikli amacı, karışım oranlarının mekanik ve morfolojik özellikler üzerindeki etkisini göstermek ve PBS/TPU için optimum karışım ağırlık oranını belirlemektir. Bu amaç doğrultusunda, ilk önce elektroçekim yöntemi ile farklı bileşim oranlarında (ağırlıkça 20/80, 40/60, 50/50, 60/40, 80/20) elde edilen içi boş PBS/TPU nanoliflerinin karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. PBS/TPU karışımının en uygun ağırlık oranını belirlemek için çekme testi, karışımların uyumluluğunu ve karışabilirliğini incelemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) kullanılmıştır. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, PBS'nin yüksek ağırlık oranının karışımın yüksek mekanik özelliklerini etkileyeceğini göstermektedir. "PBS/TPU (60:40) içiboş (ib) Etl", düşük PBS konsantrasyonuyla karşılaştırıldığında en yüksek çekme modülüne ve dayanıklılığa sahip bulunmuştur. SEM ve DSC sonuçlarının çekme modülü ve dayanımını desteklediği gösterilmiştir.

Poliüretanlar (PU'lar) genellikle bir di- veya poli- izosiyanatın polioller ve zincir genişleticilerle reaksiyona girmesi yoluyla basmaklı büyüme polimerizasyonu yoluyla sentezlenir (Behera ve diğ., 2024). TPU'lar esnek ve dayanıklıdır, iyi darbe direnci gösterir ve ayrıca çeşitli koşullara uyum (kan ve dokuya uyumu gibi) sağlayabilirler,

oksijen geçirgenliği idealdir. Kristalinitesi düşük olmasına rağmen, genellikle yüksek dayanım özelliklerine sahip olmaları nedeniyle, dayanıklı ve güvenilir malzemelerdir. Ayrıca, kimyasal maddelere karşı dirençli olmaları, çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmalarını sağlar. Birçok TPU malzeme, geniş bir sıcaklık aralığında istikrarlı kalabilir, yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılabilir ve esneklikleri sayesinde çeşitli şekillerde kalıplanabilirler, bu da farklı uygulamalara uygunluk sağlar. TPU'nun ana zinciri yumuşak ve sert bölümlerden oluşur. Sert ve yumuşak bölümler arasındaki termodinamik uyumsuzluk nedeniyle PU'nun performansı, yumuşak ve sert bölümlerin kimyasal yapısı ve oranıyla ilişkilidir ve bu da PU yara örtüsü malzemelerinin performansını daha da etkiler. Geleneksel tekstil elyaflı yara örtülerinden genellikle yara salgıları sızar ve yeni yumuşak doku oluşur. Yara salgılarının ve yeni oluşan yumuşak doku sızıntısının giderilmesi zordur ve sıklıkla ikincil cilt hasarına neden olur.

Gümüş, yüzyıllardır antimikrobiyal özelliğiyle biliniyor ve AgNK nanotoz formunun yüksek yüzey alanı, antimikrobiyal bir madde olarak etkinliğini artırıyor. Gümüş nanopartiküllerin (NP'lerin) kullanımı sadece bazı alanlarla sınırlı olmayıp, birçok alanda da kullanılmaktadır. Örneğin tıp alanında çeşitli uygulamalarda zararlı bakterilerin büyümesini engellemek için kullanılıyor. Yanık tedavisi, diş hekimliği ve biyomedikal aparatlar gümüş NP'lerin büyük önem taşıdığı alanlardır. Gümüş NP'lerin optik özelliklerinin avantajları, bu NP'lerin farklı boyut ve şekillerde kullanılmasıyla elde edilebilir. Elektriksel ve ısıl iletkenliği arttırmak için gümüş NP'ler kullanılarak iletken mürekkepler hazırlanmaktadır (URL-13). Gümüş NP'leri antimikrobiyal özellikleriyle iyi bilinmektedir. Antibakteriyel ve dezenfektan olarak kullanılabilir, hatta bazı durumlarda AIDS ilaçlarında da kullanım alanı bulur. Yüzyıllardan bugüne gümüş, yanık ile yaraların tedavisinde sıklıkla kullanılmıştır (Rai ve diğ., 2009) dolayısıyla AgNK yara örtüleri için en uygun katkı adayıdır.

GO, oksijen fonksiyonel grupları ile güçlendirilmiş, grafenin oksitlenmiş formunu oluşturan tek atomik katmanlı bir malzemedir. Hidrofobik olan grafenin aksine, GO hidrofilik bir yapıya sahiptir ve bu yapısı sulu çözeltilerde dağılmasına olanak tanır. Bu özellik, birkaç nanometreden milimetreye kadar değişen ayarlanabilir tanecik boyutuyla birleştiğinde, grafen oksidi bilim ve teknolojinin çeşitli alanlarında dönüştürücü bir malzeme olarak konumlandırmaktadır. Oksijen fonksiyonel gruplarının varlığı, ona

yalnızca suda dağılabilirlik kazandırmakla kalmaz, aynı zamanda onu floresan hale getirerek spesifik biyoalgılama ve biyomedikal uygulamalarda kullanım sağlar. GO, biyomedikal hedefli görüntüleme ve ilaç dağıtımını mümkün kılmak için hedefleme ligandları ile geliştirilebilir (Ostrikov ve diğ., 2013). GO, yüksek, yakın kızılötesi (NIR) absorbansı sayesinde artırılmış terapötik sonuçlarla kanser tedavisinde fototermal ajan olarak kullanılmaktadır (Gai ve diğ., 2019; Robinson ve diğ., 2011). Hedefli ilaç dağıtımında, GO, hedef moleküllere doğru kesin bir yanıtın iletilmesi konusunda yeterlidir (Bae ve Park, 2012). Yüksek yüzey/hacim oranı ve erişilebilir π elektronları, grafeni kanser tedavisinde uygulanan ilaç dağıtım sisteminin geliştirilmesi için uygun malzeme olarak idealleştirir.

Yara örtüsünün yara çevresini nemli tutması beklenir, yara eksüdalarını (dokulardan çıkan kanın bileşeni) sızdırmaması ve doku yenilemesini desteklemesi de beklenir. Yara örtüleri biyouyumlu ve antibakteriyel olmalıdır (Singla ve diğ., 2017). Yara örtüsünün ekolojik olarak parçalanabilmesi ayrıca bir avantaj olmaktadır (Movahedi ve diğ., 2020). Elektroçekim ile nanoteknolojinin birlikte kullanılması, bahsedilen yara örtülerinin eldesini sağlamaktadır (Dehcheshmeh ve Fathi, 2019). Sürekli gelişen teknolojinin ihtiyaçlarını karşılayabilecek yeni malzemelerin üretimi için, bileşenlerinin çeşitli özelliklerini aynı anda barındırabilen (Alharbi ve diğ., 2018) eş-eksenel (koaksiyel, diaksiyel, eş zamanlı vb.) elektroçekim yöntemiyle de içi boş (hollow) olan veya çekirdek-kılıf (kabuk) yapısındaki nano/mikro lifleri üretilebilir (Li ve diğ., 2020; Nguyen ve diğ., 2011; Zhang ve diğ., 2012). Günümüzde, polimerlerin harmanlanmasının en temel amacı; mekanik performanslarını iyileştirmek için farklı polimerlerle aynı anda tek bir yapısal bütün olarak üretilebilmesidir (Wang ve Zhu, 2011).

Doktora tezi 6 bölümden oluşmaktadır.

1.Bölüm: Çözeltilerin hazırlanması ve özelliklerinin incelenmesi ile elektroçekim üretim koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

Doktora tez çalışmalarına başlarken elektroçekim yöntemiyle lif oluşturma amacı ön planda tutularak ve her üç polimerin (PBS, TPU, PVP) çözünme özellikleri dikkate alınarak çözeltilerin derişim, çözgen sistemi, polimerin çözünme sıcaklığı ve süresi

ayarlamaları yapılmıştır. Deneysel çalışmalardan, "PBS/TPU" karışımları için aynı sıcaklık ve süre koşullarında ortak çözgen sistemi arayışında, dimetil sülfoksit (DMSO) çözgeninin kloroform (CF)/ Dimetil formamit (DMF) çözgen sistemine eklenmesi çözüm olmuştur (orantısal bileşimi "CF / DMF / DMSO" (hacimce 8,5:1:0,5)). Ayrıca, DMSO'nun PBS liflerinin hazırlanmasında kullanılmasıyla boncuksuz lif eldesini desteklediği deneysel bir çalışma literatürde raporlanmıştır (Cooper ve diğ., 2018).

Deneysel çalışmalar sonucunda %12'lik saf PBS, %7'lik saf TPU, %20'lik saf PVP, %8'lik PBS/TPU (ağırlıkça 20/80, 40/60, 50/50, 60/40, 80/20) çözelti karışımları hazırlanmıştır. Elektroçekim işleminde elektrik alan etkisindeki çözeltilerin akış özellikleri önemli olduğu için çözeltilerin relatif viskozite değerleri de bulunmuştur.

Tek beslemeli olan "saf PBS", "saf TPU", "saf PVP" ve "PBS/TPU (60:40)" karışımlı katı nanoliflerinin ve çift beslemeli olan "PBS/PVP", "TPU/PVP" ve "PBS/TPU (60:40) +PVP" katı nanoliflerinin elektroçekim yöntemiyle üretilebilirliği sağlanmış ve nanolif yapılarını görüntülemek için SEM analizleri uygulanmıştır. Elektroçekim üretim koşulları; "besleme hızı (1,5 ml/saat), düze/iğne çıkışı ile toplayıcı arasındaki uzaklık (20 cm), uygulanan gerilim (16 kV), çözelti derişimi (%8), üretim süresi (3 saat), ortam sıcaklık değeri ve bağıl nem (24 ^{o}C (±2), %65(±5))" saptanarak belirlenmiştir.

2. ve 3. Bölüm: İçyapısı "saf su" veya "etanol" ile çözülmüş içi boş polimer nanoliflerin üretimi ve özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Eş-eksenel elektroçekim yöntemiyle: i) kabuk yapısı; "saf TPU", "saf PBS" ve ağırlıkça "20/80, 40/60, 50/50, 60/40, 80/20" oranlarında harmanlanmış "PBS/TPU", ii) çekirdek yapısı; "saf PVP", çift bileşenli katı nanolifleri üretilmiştir.

Bu liflerin içyapısı ikinci bölümde "saf su" ile çözülmüş ve elde edilen içi boş tüp benzeri nanoliflere SEM, FTIR, Çekme Testi, SEK (%) ve Kuruma Süresi (dk) ölçümleri uygulanmıştır.

Aynı şekilde eş-eksenel elektroçekim yöntemiyle üretilen çift bileşenli katı nanoliflerin içyapısı bu sefer üçüncü bölümde "etanol" ile çözülmüş ve elde edilen içi boş tüp benzeri nanoliflere SEM, FTIR, TGA, DSC, Çekme Testi, SEK (%) ve Kuruma Süresi (dk), sitotoksisite ölçümleri uygulanmıştır.

Çeşitli karışım oranlarındaki içi boş PBS/TPU nanoliflerinin SEM görüntüleri ve mekanik özelliklerinden, biyobozunurluk oranı yüksek olan, "PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl" karışımı ilerleyen bölümlerde çeşitli katkıların eklenmesi için tercih edilmiştir.

4. ve 5. Bölüm: AgNK veya GO'lu içi boş polimer nanolifler ve yara örtülerinin üretimi amaçlanmıştır.

Seçilen "PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl" karışımına çeşitli oranlarda toz formda gümüş nano kürecikler (AgNK) (ağırlıkça %2, %4, %6, %8) veya nano grafenoksit (GO) (ağırlıkça %0,5, %1, %5, %10) katkıları eklenmiş ve gelişmiş özellikleriyle içi boş nanolif membranların üretimi sağlanmıştır. Yara örtüsü malzemesi geliştirilirken, GO içi boş nanoliflerin mekanik özelliklerini iyileştirirken, AgNK da içi boş nanoliflere antibakteriyel etkinlik kazandırmıştır. Elde edilen içi boş tüp benzeri nanoliflere SEM, FTIR, TGA, DSC, Çekme Testi, SEK (%) ve Kuruma Süresi (dk), sitotoksisite, Antibakteriyel Analiz ölçümleri uygulanmıştır.

6.Bölüm: Hibrit katkılı içi boş polimer nanolifler ve yara örtülerinin üretimi amaçlanmıştır. Hibrit "GO/AgNK" katkılı PBS/TPU karışım çözeltileri için; üçüncü bölümde yapılan testler sonucunda seçilmiş olan "PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl" karışımına çeşitli oranlarda (çözeltideki toplam katı miktarına göre ağırlıkça yüzde "0,9/0,1", "0,8/0,2" "0,7/0,3") "GO/AgNK" katkıları eklenmiş ve gelişmiş özellikleriyle içi boş nanolif membranların üretimi sağlanmıştır.

Hedeflenen özelliklerde, hibrit "GO ve AgNK" katkılı PBS/TPU antibakteriyel etkili yara örtüsü adayı da elde edilmiştir. AgNK varlığında GO yapıda daha homojen dağılmış ve çok düşük katkı oranlarında bile (%0,3 AgNK ile %0,7 GO) antibakteriyel etkili, mekanik ve yüzey özellikleri gelişmiş içi boş nanolif membranın üretimi sağlanmıştır. Elde edilen içi boş tüp benzeri nanoliflere SEM, FTIR, TGA, DSC, Çekme Testi, SEK (%) ve Kuruma Süresi (dk), sitotoksisite, Hava Geçirgenlik, Antibakteriyel Analiz ölçümleri uygulanmıştır.

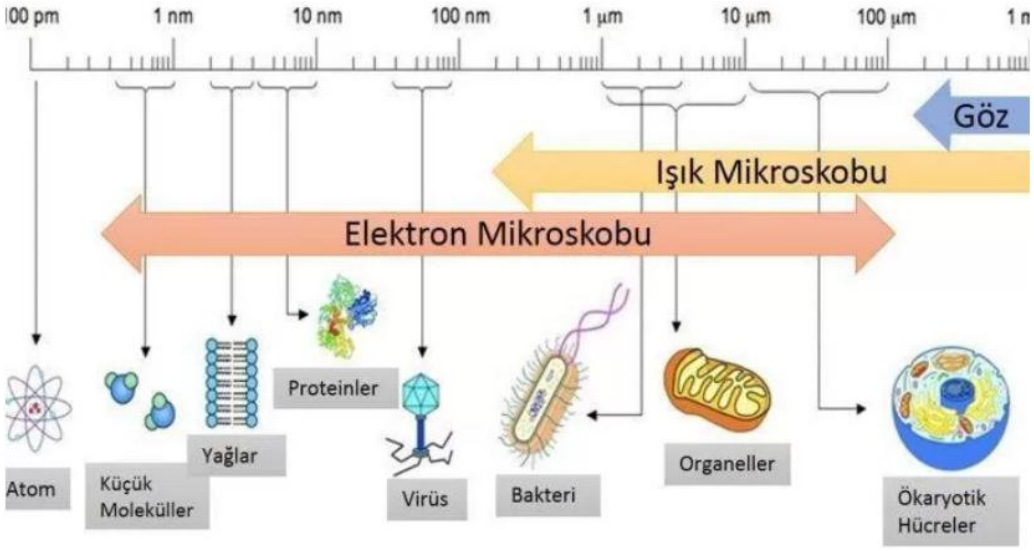
Literatürde, çeşitli bileşimlerdeki PBS/TPU karışımlarından elektroçekim ile içi boş nanolif eldesi ve de bu liflerin AgNK, GO veya hibrit katkılı versiyonları da bulunmamaktadır. Doktora çalışmasında, çeşitli oranlarda harmanlanmış "PBS/TPU"

karışım çözeltilerinden eş-eksenel elektroçekim yöntemiyle hedeflenen içi boş nanolif yapısındaki ince ve esnek dokusuz (nonwoven) biyomedikal amaçlı tekstillerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Biyouyumlu, hücre büyümesine imkân veren, yara eksüdasını bünyesine aldıktan sonra çabuk kuruyabilen, antibakteriyel, nanogözenekli yapısıyla geçirgenliği yüksek yara örtüsü nanomalzemesi geliştirilmesi sağlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Bilimde Nanoteknoloji

Nanoteknoloji, işlevi nano ölçekteki yapılara bağlı olan şeylerin yaratılması ve yapılması için kullanılan geniş bir terimdir (URL-2). Nanoteknoloji, biyotekstillere yeni özellikler katabilecek ve geliştirilebilecek malzeme özelliklerini iyileştirmek ve ayarlamak amacıyla bilimde yerini almıştır. Bu nano teknolojik yaklaşımlar, yeni nanobileşimler oluşturularak veya üretim sürecinin farklı aşamalarında benzersiz nanomateryaller eklenerek tasarlanabilir. Nanoteknoloji alanında kullanılabilecek çok çeşitli nanoyapılar arasında nanolifler, nanobıyıklar, NP'ler, nanoteller, nanogözenekli malzemeler, nanokemerler, nanoakışkanlar, nanoşeritler (nanoribbon), nanoyaylar, nanokapsüller, nanotabakalar, nanojeller, nanotüpler ve nanokaplamalar yer alır (Fuentes ve diğ., 2022). Tekstil kullanımı için ise kullanılan çeşitli nanomalzemeler çoğunlukla şunlardır: (1) grafen, karbon nanolifler ve karbon nanotüpler gibi karbon bazlı nanomalzemeler; (2) metal oksit, metal ve nanokil gibi inorganik NP'ler; (3) çekirdek-kabuk NP'leri; (4) kompozit nanomalzemeler; (5) hibrit nanomalzemeler; (6) polimerik nanomalzemeler (Saleem ve Zaidi, 2020). Nanomalzemeler, boyutlarından en az birinde 1-100 nm boyutunda olan malzemelerdir (1 nm, 10^{-9} m'ye karşılık gelir). Çeşitli nano ve mikro boyutlara örnek büyüklükler Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Nano ve mikro boyutlarda örnek büyüklükler (URL-3)

Maddeyi bu kadar küçük ölçekte işleyebilmek için fizik, kimya, malzeme bilimi, biyobilimler ve diğerleri gibi çeşitli disiplinleri birleştirmek gerekir. Bu multidisipliner yaklaşımlar sayesinde nanomalzemelerin fizikokimyasal özellikleri, makro ölçekteki dökme malzemelerden çok farklı olabilmektedir (Kolahalam ve diğ., 2019). Makro ölçekten nano ölçeğe geçişte değişen özelliklere örnekler: opak (mat, ışığı geçirmeyen) maddeler şeffaf hale gelebilir (bakır); kararlı maddeler yanıcı hale gelebilir (alüminyum); çözünmeyen maddeler çözünür hale gelebilir (altın). Altın gibi normal ölçeklerde kimyasal olarak inert (aktif olmayan) olan bir madde, nano-ölçekte potansiyel kimyasal katalizör işlevi görebilir. "Demir-oksit nanotanecikleri", diğer demir-oksit materyallerinde bulunmayan "süperparamanyetik" özelliklere sahiptir. Harici bir manyetik kaynak varlığında, demir-oksit nanotanecikleri düşük dozlarda bile paramanyetik sinyaller sağlayabilir ki bu özellik demir-oksit nanotaneciklerini manyetik rezonans (MR) görüntülemede mükemmel bir kontrast madde yapmaktadır (URL-3).

Günümüzde nanoteknoloji uygulamaları sonucu tekstil ürünlerine; yara iyileştirrme, koku gidericilik, karanlıkta optik görünürlük, buruşmazlık, aşınmazlık veya alev geciktiricilik (nanokil veya nano alüminyumoksit ilavesiyle), üstün dayanıklılık, antistatik özellik, kendi kendini temizleme veya onarabilme (nano çinkooksit veya nano titanyumdioksit ilavesiyle), kir ve/veya su iticiliği (nano silikondioksit ilavesiyle), UV koruması (nano çinkooksit ilavesiyle), antibakteriyel özellik veya elektrik iletkenliği (nanogümüş ilavesiyle), sensör veya çip uygulamalarıyla bilgi iletişiminin sağlanması gibi yüksek performanslı farklı işlevler kazandırılabilmektedir (Noorian ve diğ., 2020; Verbič ve diğ., 2019; Almeida ve diğ., 2017; Gocek ve diğ., 2019; Brown ve diğ., 2007; Korkmaz ve diğ., 2016; Radetic ve diğ., 2013; Ibrahim ve diğ., 2015; Sundarrajan ve diğ., 2010; Dogan ve diğ., 2017; Afzali, A. ve diğ., 2016; Sharon ve diğ., 2019; El-Naggar ve diğ., 2018; Xu ve diğ., 2017; Xue ve diğ., 2020; Abbas ve diğ., 2018; Gadkari ve diğ., 2020; Elsayed ve diğ., 2020; Mejia ve diğ., 2017).

Nanomalzemeler kökenlerine (doğal veya antropojenik), boyutlarına (0D, 1D, 2D veya 3D), kristalliklerine (amorf, monokristalin, polikristalin) veya kimyasal yapılarına (inorganik, organik, hibrit, karbon-bazlı) göre sınıflandırılabilir. Bu özellikler, çeşitli uygulamalarda kullanılabilen belirlenmiş özellikler sağlar (Joudeh ve Linke, 2022). Bu nanomalzemeleri elde etmek için iki ana yaklaşım kullanılabilir: fiziksel, kimyasal veya

biyolojik yaklaşımları içeren yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya. Yukarıdan aşağıya yaklaşımlarda, dökme malzemeler nanoyapılı malzemeler üretmek için bölünür; bunların çoğu fiziksel yaklaşımlar olan lazer ablasyon, mekanik frezeleme, elektro-patlatma, püskürtme ve dağlamayı içermektedir (Baig ve diğ., 2021). Aşağıdan yukarıya tekniklerin kullanıldığı yaklaşımlarda ise, atomlar tek tek üst üste yığılarak moleküller oluşturulur. Bu moleküller, gerekli nanoyapıları elde etmek için kendilerini istenen biçimde düzenlerler; bu kendi kendine moleküler birleşme, maddenin organizasyonel yeteneğinden yararlanmaktadır (Khanna, 2016). Islak kimya sentez yöntemleri (örneğin sol-jel, solvotermal ve hidrotermal, mikro emülsiyon ve birlikte çökeltme) aşağıdan yukarıya yaklaşımların örnekleridir (Barhoum ve diğ., 2022). NP'ler aynı zamanda, üretim ve uygulamalarının zararlı etkilerini azaltmak için "yeşil sentez" adı altında biyolojik olarak üretilebilir (Rajiv ve diğ., 2017). Yu ve arkadaşları, siyah pirinç ekstraktından yapılan gümüş NP'lere sahip işlevselleştirilmiş pamuklu tekstillerden *E. coli* ve *S. aureus* için anti-mikrobiyal aktivite, UV koruması ve daha yüksek hidrofobik performans elde etmiştir (Yu ve diğ., 2021). Diğer taraftan, polisakkarit bazlı nanolifler için geleneksel boyama stratejileri, boyaların yüksek derişimi ve zorlu boyama koşulları nedeniyle verimli değildir. Bu bağlamda nanopigmentler de daha az agresif boyama stratejisi sağlayabilmektedir (Chavarriaga ve diğ., 2022). Ayrıca yaşadığımız dünyada negatif karbon emisyonlarını dengelemek için, güçlü bir sera gazı olan karbondioksitin (CO_2), çimentoyu güçlendirmek için de kullanılabilecek uzun ömürlü katı karbon nanolif malzemesine dönüştürülmesini (demir-kobalt (FeCo) alaşımı ve ekstra metalik Co'nun sinerjik etkisinden katalizör olarak faydalanarak yaklaşık 400 ˚C'de) sağlayarak yenilenebilir enerjiden yararlanmanın yolunu bulmuşlardır (Xie ve diğ., 2024).

Nanoteknoloji, nanomalzemenin morfolojisi ve boyutları ile özellikleri arasındaki ilişkide temel bir rol oynamaktadır. Yüksek adsorpsiyon kapasiteleri, ilaç yükleme ve antibakteriyel yetenekleri ile NP'ler son yıllarda yara iyileştirme endüstrisinde yaygın kullanım alanı bulmuştur (Bhadauria ve Malviya, 2022; Chakrabarti ve diğ., 2018; Nqakala ve diğ., 2021; Ingle ve diğ., 2017; Salehi ve diğ., 2021). Bu tez çalışması, yaş yaraların iyileşmesine yönelik elde edilmiş yara örtüsü nanoformülasyonların nasıl etki gösterdiğinin ve son zamanlarda ne tür ilerlemelerin gerçekleştiğinin ayrıntılı bir şekilde anlaşılmasını sağlayarak, geleneksel yara iyileştirici formülasyonların ötesinde bilgiler sunacaktır. Son birkaç yılda, nano-tıp ve nanobilim, hedefe yönelik hastalık

tedavilerinin algılanması nedeniyle giderek artan bir önem kazanmıştır (R. Kumar ve diğ., 2020). Nano-malzemelerin uygulanması, hedeflenen ilaç dağıtım ve tedavi yolunu etkili bir şekilde zenginleştirmiştir (D. Khiev ve diğ., 2021). Nano yapıların tipik bir kategorisi olan nano-formülasyonlar genel olarak metalik NP'ler (A. Tiwari, 2020), inorganik ve organik nano-partiküller (R. Kumar ve diğ., 2020), nano-kompozitler (A. Mohan ve diğ., 2021), doğal nano-taşıyıcılar (J. Machhi ve diğ., 2021) ve diğer bazı nano-ilaçlar (R. Kumar ve diğ., 2022) olarak sınıflandırılır.

Yara iyileşmesi olarak bilinen yaralı dokuların onarımı ve yeniden şekillenmesi çok yönlü bir süreçtir. Farklı mekanizmalar yoluyla doğru türde hareketliliği teşvik ederek yaraların iyileşme sürecini hızlandırmak için nanoteknolojinin kullanılması birçok umut vaat etmektedir. Son yıllarda, her biri yara iyileşme süreçleriyle ilgili farklı bir konuyu hedef alan, yeni özelliklere sahip çeşitli nanoteknolojiler ortaya çıkmıştır. Antibakteriyel, antiinflamatuar ve anjiyojenik etkileri sayesinde nanomateryaller, yaranın mikro ortamını iyileşmeyen bir durumdan iyileşme durumuna değiştirebilir. Hidrojeller, jelatin süngerler, filmler ve bandajlar dahil olmak üzere yara örtülerinin tümü, zararlı mikropları dışarıda tutmak için NP'lerin kullanımından faydalanabilir (Chopra ve diğ., 2023). Bununla birlikte gelişen teknoloji ile, yapay zeka (AI) araçlarını ve nano formülasyonları kullanan bilgisayar hesaplamalı medikal bilim dalı, geleneksel yöntemlerle oluşturulan mevcut terapötik (tedavi edici) stratejiyi daha da yükseltebilmektedir (S. Kour ve diğ., 2023). Nanoteknoloji ürünleri biyomedikal, tıp, tekstil, polimer, kimya, doku mühendisliği, farmakoloji, fizik, gıda, filtre, savunma, bilişim-iletişim, makine, uzay, matematik, inşaat ve elektronik sanayileri gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadır.

2.2. Biyobozunur Polimerler

Selüloz, protein, polisakkarit ve doğal kauçuk gibi doğal polimerler çok eskilerden beri insanoğlu tarafından kullanılmışken, sentetik polimerler yaklaşık yüz yıl önce 1920'de H. Staudinger tarafından önerilmiştir. O zamandan bu yana, yirminci yüzyılda çeşitli polimer malzemeler üretilmiş ve pratik kullanıma sunulmuştur ve bunların neredeyse tamamı petrolden türetilen hammaddelerden yapılmış, bozunmayan polimerlerdir (Kato ve diğ., 2023). Son veriler, evsel ve endüstriyel sektörlerde artan plastik malzeme kullanımının küresel üretiminin 400 Mt/yıl'a kadar aştığını ortaya koymuştur; bu

durum, esas olarak bunların imhası, çevre kirliliği, ekosistem ve insan sağlığı açısından toksik olduğu için ciddi endişeler yaratmaktadır (Saratale ve diğ., 2021).

Üretilen sentetik plastikler, biyobozunur olmadığı için doğada taşınan kirleticiler olarak değerlendirilmekte ve su altı atıklarını oluşturmaktadır (Rafiqah ve diğ., 2021). Su ekosisteminde mikro plastikler olmak üzere plastik kirliliğine dair önemli kanıtlar bulunmaktadır (Sohn ve diğ., 2020). Küresel olarak okyanuslara salınan mikroplastiklerin yaklaşık %16-35'i sentetik tekstillerden elde edilmektedir. Her yıl 200.000-500.000 ton arasında mikroplastik küresel deniz ortamına girmektedir (Avrupa Çevre Ajansı, 2022, URL-4).

İklim değişikliğine karşı önlem olarak karbon nötrlüğüne yönelik tüm dünyada hedefler oluşturulmuş ve bunlara ilişkin politikalar kamuoyuna açıklanmıştır. Avrupa'da, Paris Anlaşması'nın karbon nötr toplumun gerçekleştirilmesine yönelik hedeflerine ulaşabilmesi için, 2050 yılında karbondioksit emisyon miktarının büyük ölçüde sıfırlanması hedefi belirlenmiş ve 2030 yılında karbondioksit emisyonunun 1990 yılı seviyesinden %55 daha az olması gerektiğine karar verilmiştir. Japonya'da ise 2030 yılında 2013 yılına kıyasla CO_2 azaltım miktarı hedeflerini %26'dan %46'ya yükseltmiştir. ABD'de 2050'de, Çin'de 2060 yılında karbondioksit emisyon miktarının büyük ölçüde sıfıra indirilmesine yönelik hedefler oluşturulmuştur (Kato ve diğ., 2023).

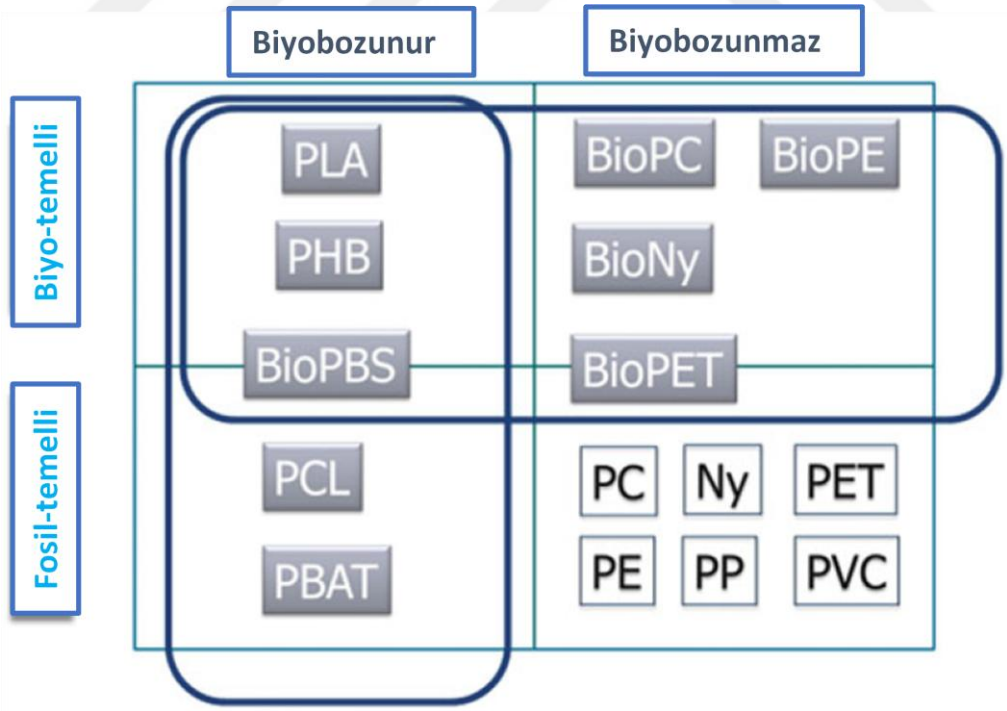
2022 yılında toplam kurulu kapasitesi 4,9 milyon ton olan biyo-bazlı polimerlerin toplam fiili üretimi 4,5 milyon ton olmuştur; bu, fosil-bazlı polimerlerin toplam üretim hacminin %1'ine denk gelmektedir. Biyobazlı polimerlerin bileşik yıllık büyüme hızı (BYBH) %14 ile polimerlerin genel büyümesinden (%3-4) önemli ölçüde daha yüksektir; bunun 2027'ye kadar devam etmesi beklenmektedir (Skoczinski ve diğ., 2023).

2022 yılında 11,5 milyar USD olan küresel biyopolimer ve biyoplastik pazarı, 2022-2027 döneminde pazarının tahmini %18,9'luk BYBH ile artacağının ve 2027 yılına kadar 27,3 milyar USD değerine ulaşmasının beklendiği bildirilmektedir. 2023 yılı verilerine göre dünya geneline yayılan biyoplastik ve biyopolimer üretim teknolojileri üzerinde çalışan işletmeler Tablo 2.1'de sunulmuştur (URL-5).

Tablo 2.1. 2023 yılı Dünya çapındaki en büyük biyoplastik ve biyopolimer üreticileri (URL-5)

#	**Şirket Ünvanı**
1	NatureWorks LLC (USA)
2	Braskem (Brezilya)
3	BASF SE (Almanya)
4	TotalEnergies Corbion (Hollanda)
5	Novamont S.P.A. (İtalya)
6	Biome Bioplastics Ltd. (UK)
7	Mitsubishi Chemical Group Corporation (Japonya)
8	Biotec Biologische Naturverpackungen GmbH & Co. (Almanya)
9	Plantic Technologies Ltd. (Avustralya)
10	Toray Industries, Inc. (Japonya)

Şekil 2.2'de biyobozunur plastiklerin ve biyobazlı plastiklerin sınıflandırılması gösterilmiştir (Kato ve diğ., 2023). PBS, biyolojik olarak parçalanamayan ve kirletici petrol bazlı polimerlerin yerini almasıyla büyük ilgi gören biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerden biri olarak karşımıza çıkmıştır (Medellín-Banda vd, 2023).



Şekil 2.2. Biyobozunur plastiklerin ve biyobazlı plastiklerin sınıflandırılması (Kato ve diğ., 2023)

Biyokütle malzemeleri geniş kaynak, bol hammadde, toksik olmama ve iyi biyouyumluluk avantajlarına sahiptir ve bu da yara örtüleri alanında büyük bir gelişme alanı göstereceğinin kanıtıdır. Dezavantajı ise malzeme özelliklerinin nispeten tek olmasıdır, dolayısıyla doğal polimerler ile sentetik polimerlerin birleştirilmesi biyomedikal araştırmanın gereksinimlerini daha iyi karşılayabilir, ilgili avantajlarından yararlanmayı kolaylaştırabilir ve sinerjistik iyileştirme etkileri elde edebilir (Liang ve diğ., 2023).

Çok değişkenli biyolojik bozunma özellikleri bulunmaktadır (Şekil 2.3). Mikrop-çevre-polimer ilişkisi abiyotik ve biyotik faktörlerin etkileşimine bağlıdır.



Şekil 2.3. Biyobozunma özellikleri (Ghosh ve Jones, 2021)

Doğal ortamda, biyotik ve abiyotik faktörler, karmaşık bir süreç ve kimya etkileşimi içinde biyolojik olarak parçalanabilen polimerleri sinerjik olarak etkilemektedir (Min ve diğ., 2020). Kavramsal olarak, tüm bu yönler polimerlerin mikro ortamını (pH, redoks potansiyeli), arayüzey kimyasını ve doğal kimyasını ve fiziğini (kimyasal bileşim, kristallik, çoklu dağılım (polidispersite) etkileyebilir. Bu nedenle, kimyasal, biyolojik veya mekanik ön işlemler (bozulmaya ve parçalanmaya yol açan) şeklindeki çoklu ortamlar, mikrobiyal metabolizma için en ideal yolun seçimine uygun ilgi çekici yöntemlerdir.

Bazı biyobozunur plastiklerin ve biyokütle (biomass) plastiklerinin fiziksel ve mekanik özellikleri Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Biyobozunur plastiklerin ve biyokütle plastiklerinin özellikleri (Kato ve diğ., 2023)

	Birim	PHB	PHB/V	PLA	PVA	PCL	PBS	PBSA	PES	PBAT	LLDPE
Camsı geçiş sıcaklığı	°C	4		59	74	-60	-22	-36	-11	-30	<-70
Erime noktası	°C	180	151	179	210	60	115	84	100	115	108
Eğilme modülü	MPa	2600	1800	3500	–	280	640	250	750	–	150
Çekme dayanımı	MPa	26	28	55	1	61	36	24	25	25	18
Kopmada uzama	%	1	16	2	2	730	210	380	500	620	700
Izod darbe dayanımı	kJ/m^2	12	161	3	13	NB	10	47	186	45	50

2.3. Polimer Nanolifler

Nanolifler, nanometre aralığında lif benzeri tek boyutlu yapılardır ve çeşitli fiziksel özelliklere ve genişletilmiş uygulama potansiyellerine sahip polimerler gibi çok sayıda biyouyumlu ve biyolojik olarak parçalanabilen malzemelerden üretilir. Nanolifler, geleneksel lifli yapılara kıyasla küçük çapları, kontrol edilebilir gözenek yapıları ve yüksek yüzey/hacim oranıyla hafiftir (Banciu, 2018; Kenry ve Lim, 2017).

Nanolifin bu özellikleri, doku mühendisliği (Malik ve diğ., 2021) ve rejenerasyon, filtrasyon, tıbbi tekstiller, yara iyileşmesi, ilaç salımı, biyosensörler vb. olmak üzere pek çok biyomedikal uygulamalarda ideal bir nanomalzeme olmasını sağlar. Polimer nanolifler ayrıca hemostatik ürünler, medikal protez, kompozit, elektrik ve optik, sensör, koruyucu giysi, tarım ve kozmetik uygulamalarında kullanılmaktadır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Nanoliflerin uygulama alanları (Coşkun Üstündağ, 2009)

Yüksek en-boy oranları ve geniş yüzey alanları sayesinde, hücresel ve moleküler aktivitelerde önemli bir rol oynarlar ve ayrıca doğal hücresel mikro-ortama yapısal benzerlikleri avantajına sahiptirler. (Applications, 2019; Mohammadian ve diğ., 2017; Banciu, 2018; Nemati ve diğ., 2019).

Yukarıda belirtilen benzersiz özelliklerin ve nanolifin kendine özgü işlevselliğinin bir kombinasyonu, biyomedikal ve sağlık hizmetleri alanında sınırsız potansiyel uygulamaya olanak tanır (Deshmukh ve diğ., 2023).

Nanolifin geniş yüzey alanı ve arzu edilen gözenekliliği, hücrelerin yapışma kabiliyetini artırmasının yanı sıra çeşitli proteinler ve ilaç moleküllerini de aynı malzemelerden oluşan mikro ve makro muadillerine göre üstün adaylar haline getiren temel özelliklerdir (Xue ve ark., 2019; Loretta, 2020). Nano elyaf için iyi bilinen üretim süreci, olağan dokunmamış elyaf üretim teknikleriyle tahmin edilebilecek onlarca nanometreden mikrona kadar değişen ölçekte dokunmamış ve ultra ince nano boyutlu elyaflar üretebilen elektroçekimdir. Doku mühendisliği biyomedikal uygulamaların en önemli yönlerinden biridir. Elektroçekim, nanolif yapı iskelesi üretiminin çok verimli bir yöntemi olarak bilinmektedir (Xue ve diğ., 2019; Fatema ve diğ., 2011).

Deri, kemik, kıkırdak, kollajen, dentin ve karaciğer için doku mühendisliği, organ yenilenmesi üzerine üretilen pek çok iskele türü bulunmaktadır (Pina ve ark., 2019). Nanolifler, doğal ve sentetik polimerlerin elektroçekimi ile yapı iskelelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu iskeleler, dokuların yenilenmesi, değiştirilmesi ve onarılmasında büyük bir potansiyel gösterir ve dolayısıyla iyi tasarlanmaları gerekir (Bhattarai ve diğ., 2018).

Nanoliflerin büyük avantajları olmasına rağmen bazı biyomedikal uygulamalar, monofazik nanoliflerde karşılanamayan gereksinimler nedeniyle nanolif kompozitlerin kullanımını talep etmektedir (Korniejenko ve diğ., 2018). Nanolif kompozitlerin benzersiz ve çok yönlü özellikleri, monofazik nanolif tutumuyla karşılaştırıldığında hücre bağlanmasını ve hücresel fonksiyonları önemli ölçüde geliştirir (Xing ve diğ., 2011). Kollajen ve glikozaminoglikanlar gibi hücre dışı matriks (ekstrasellüler matris, ECM) proteinlerine benzer nanolif kompozitler, hücrenin işlevlerini sürdürmesini ve de

hücre-ECM ya da hücre-hücre bağlanmasını destekleyebilir, geliştirebilir (Nemati ve diğ., 2019).

Nanolifler, eksudaları ustaca emebilen ve yara nemini kontrol edebilen yüksek yüzeyleri nedeniyle yara iyileşmesinde büyük potansiyel göstermektedir (Khil ve ark., 2003). Nanoliflerin gözenekliliği, hücre solunumu için gerekli oksijenin geçmesine izin veren hava geçirgenliği nedeniyle yara pansumanını doğrudan etkiler. Bununla birlikte, küçük gözeneklilik aynı zamanda yaranın bakteriyel toksisitelerden korunmasını da sağlar (Ali ve diğ., 2014).

Özetle, bir yara örtüsü kaynağı olan sentetik polimerlerin avantajları düşük maliyetleri, tanımlanmış yapıları, ayarlanabilir özellikleri, iyi mekanik özellikleri, yüksek kimyasal kararlılıkları ve iyi antibakteriyel yetenekleridir. Dezavantajları ise sentetik polimer sentezinin karmaşıklığı, tek performans ve çevre dostu olmamasıdır.

İçi-boş nanoliflerin de birçok avantajı vardır:

- Hafiflik: İçi boş nanolifler, yoğunluğu azaltmak için iç kısmının boş bırakılması nedeniyle hafiftir, bu da taşınabilir cihazlar ve hafif malzemeler için ideal bir seçenek olmasını sağlar.
- Yüksek yüzey alanı oranı: İçi boş nanoliflerin yüksek yüzey alanı oranı, çeşitli uygulamalarda yüzey etkileşimlerini artırır ve kataliz, adsorpsiyon veya filtreleme gibi işlemlerde daha etkili olmalarını sağlar.
- Esneklik ve dayanıklılık: Nanoliflerin genellikle esnek bir yapıya sahip olması, içi boş nanoliflerin de esnek ve dayanıklı olmasını sağlar, bu da çeşitli uygulamalarda kullanılmalarını destekler.
- İyi iletkenlik: İçi boş nanolifler, elektriksel veya termal iletkenlik gerektiren uygulamalarda iyi performans gösterebilirler, bu da elektronik, enerji depolama veya sensör uygulamalarında tercih edilmelerini sağlar.
- İyi dağılım özellikleri: İçi boş nanolifler, çözelti veya matris içinde homojen olarak dağılabilir, bu da çeşitli kompozit malzemelerin üretiminde kullanılmalarını sağlar.
- Katalitik etkiler: İçi boş nanolifler, iç kısımlarında katalitik veya reaktif maddelerin bulunması durumunda katalitik etkiler sağlayabilir, bu da kimyasal reaksiyonlarda veya katalizörlü uygulamalarda kullanılmalarını sağlar.

Bu avantajlar, içi boş nanoliflerin pek çok farklı uygulama alanında kullanılmasını sağlar, örneğin nanoteknoloji, malzeme bilimi, biyoteknoloji ve çevre teknolojisi gibi alanlarda yaygın olarak kullanılırlar.

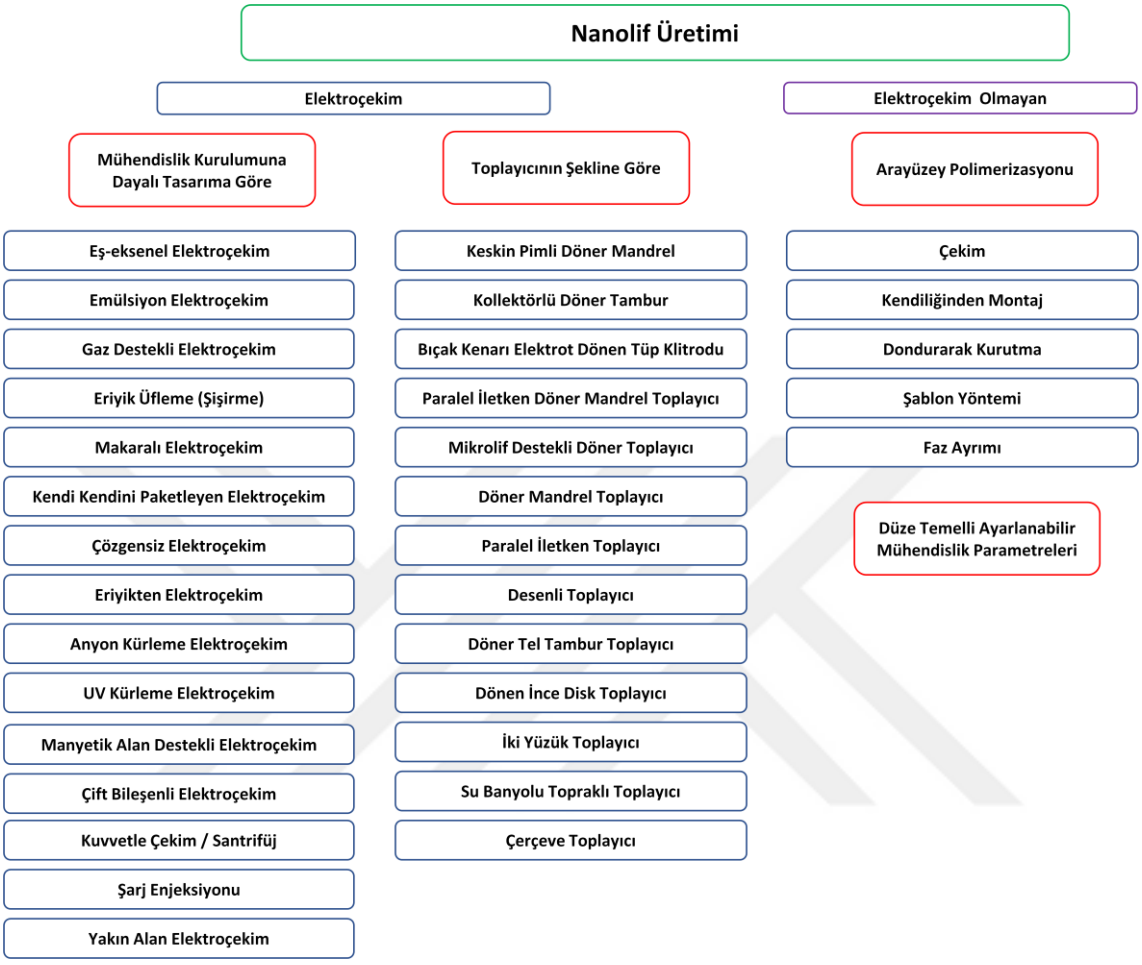
Biyomimikri, doğadaki organizmaların optimize edilmiş yapılarını ve süreçlerini taklit ederek, insan yapımı tasarımlarda ve malzemelerde inovasyon sağlar. İçi-boş nanoliflerin tasarımında doğadan ilham alınan biyomimikri örnekleri şu şekildedir:

- Örümcek İpliği: İçi boş nanoliflerin biyomimikri örneği, örümcek ipliği yapısından gelir. Örümcek ipliği, hafif, esnek ve dayanıklı bir yapıya sahiptir, bu da içi boş nanoliflerin tasarımında ilham kaynağı olabilir.
- Kuş Tüyleri: Kuş tüyleri, içi boş ve hafif bir yapıya sahiptir. Bu yapı, uçuş esnasında havayı yakalayarak izolasyon sağlar. İçi boş nanoliflerin tasarımında kuş tüylerinin yapısından esinlenmek, hafiflik ve izolasyon gibi özelliklerin elde edilmesini sağlayabilir.
- Denizanası Dokusu: Denizanalarının dokusundaki içi boş yapı, hafiflik, esneklik ve direnç gibi özellikler sunar. Bu özellikler, içi boş nanoliflerin tasarımında aranabilir, özellikle biyomedikal ve su arıtma uygulamalarında kullanılabilir.
- Arı Petekleri: Arılar tarafından yapılan peteklerdeki içi boş yapı, malzeme hafifliğini artırır ve aynı zamanda dayanıklılığı sağlar. Arı peteklerinin içi boş yapısı, içi boş nanoliflerin tasarımında ilham kaynağı olabilir, özellikle biyomedikal ve mimari uygulamalarda kullanılabilir.

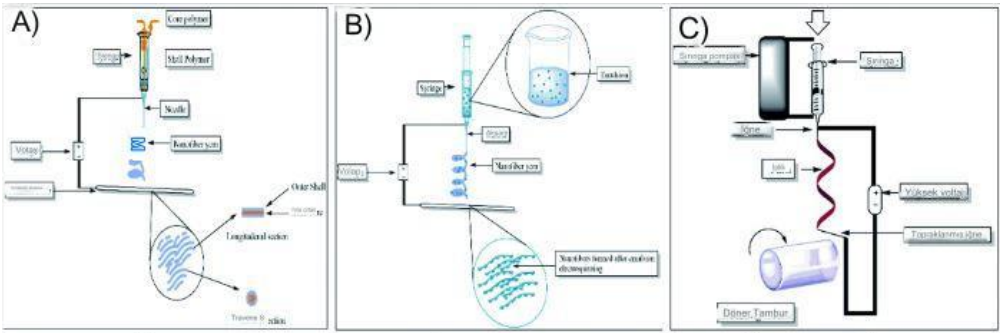
2.4. Polimer Nanolif Üretim Çeşitleri

Nanoliflerin üretimi için elektroçekim, çift-bileşenli (çekirdek-kılıf, yan yana, denizde-ada) elektroçekim, kendiliğinden tutunma (moleküllerin kendiliğinden birleşmesi, kümelenmesi), kuvvetle eğirme, santrifüj eğirme, eğirmeli bağlama, fibrilasyon, mekanik defibrilasyon, eriyik üfleme (püskürtme), faz ayrımı ve kalıp sentez gibi farklı teknikler kullanılır (Almetwally ve diğ., 2017; Nayak ve diğ., 2019; Naeem ve diğ., 2019). Bu teknikler arasında elektroçekim tekniği düşük maliyeti, daha yüksek üretim hızı, daha yüksek gözeneklilik oluşturması, nanolif morfolojisi ve çapını kontrol edebilme olanağı ile en uygun üretim yöntemi olarak kabul edilmektedir. Nanolifleri

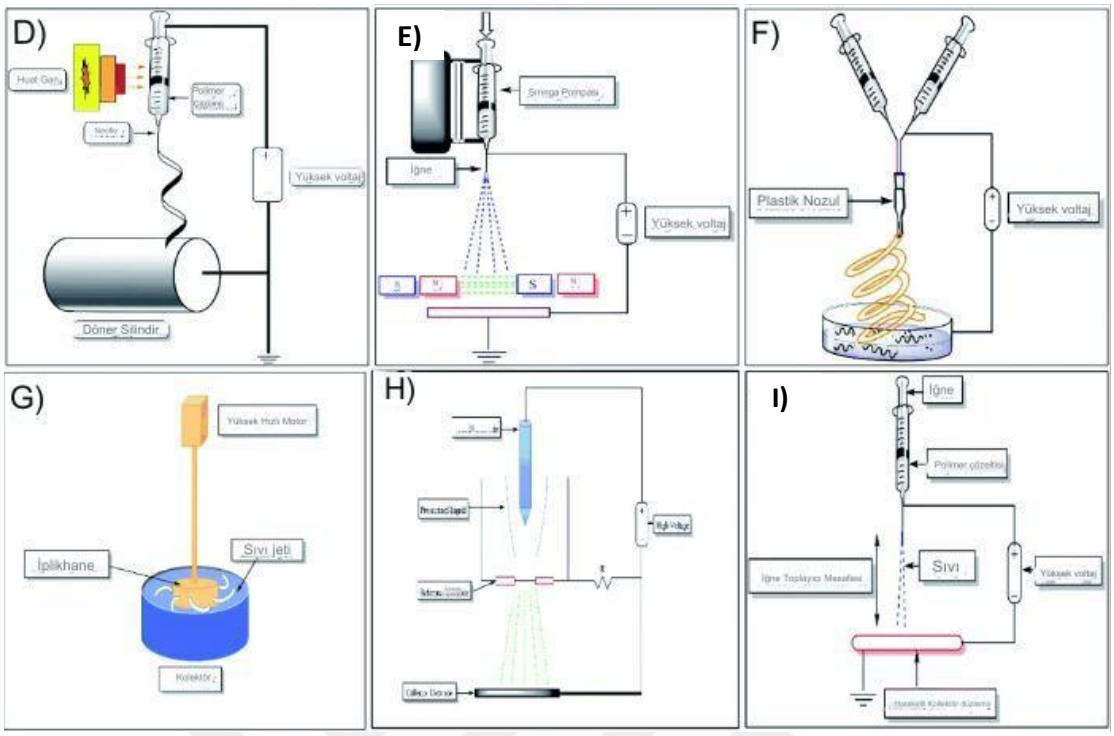
üretmek için kullanılan farklı tekniklerin sınıflandırılması Şekil 2.5'te ve çeşitli nanolif üretim sistemleri Şekil 2.6'da sunulmuştur.



Şekil 2.5. Nanolifleri üretmek için kullanılan farklı tekniklerin sınıflandırılması (Nadaf ve diğ., 2022)



Şekil 2.6. Nanoliflerin üretimi için kullanılan düzeneklerin resimli gösterimi: (a) emülsiyon elektroçekim, (b) koaksiyel elektroçekim, (c) silindirli elektroçekim (d) eriyikten elektroçekim, (e) iki paralel kalıcı mıknatısla manyetik alanla kolaylaştırılmış elektroçekim, (f) iki bileşenli elektroçekim, (g) kuvvetle eğirme, (h) yük enjeksiyon yöntemi ve (ı) yakın alan elektroçekim (Nadaf ve diğ., 2022)



Şekil 2.6. (Devam) Nanoliflerin üretimi için kullanılan düzeneklerin resimli gösterimi: (d) eriyikten elektroçekim, (e) iki paralel kalıcı mıknatısla manyetik alanla kolaylaştırılmış elektroçekim, (f) iki bileşenli elektroçekim, (g) kuvvetle eğirme, (h) yük enjeksiyon yöntemi ve (ı) yakın alan elektroçekim (Nadaf ve diğ., 2022)

2.5. Elektroçekim Üretim Yöntemiyle Polimer Nanolif Üretimi

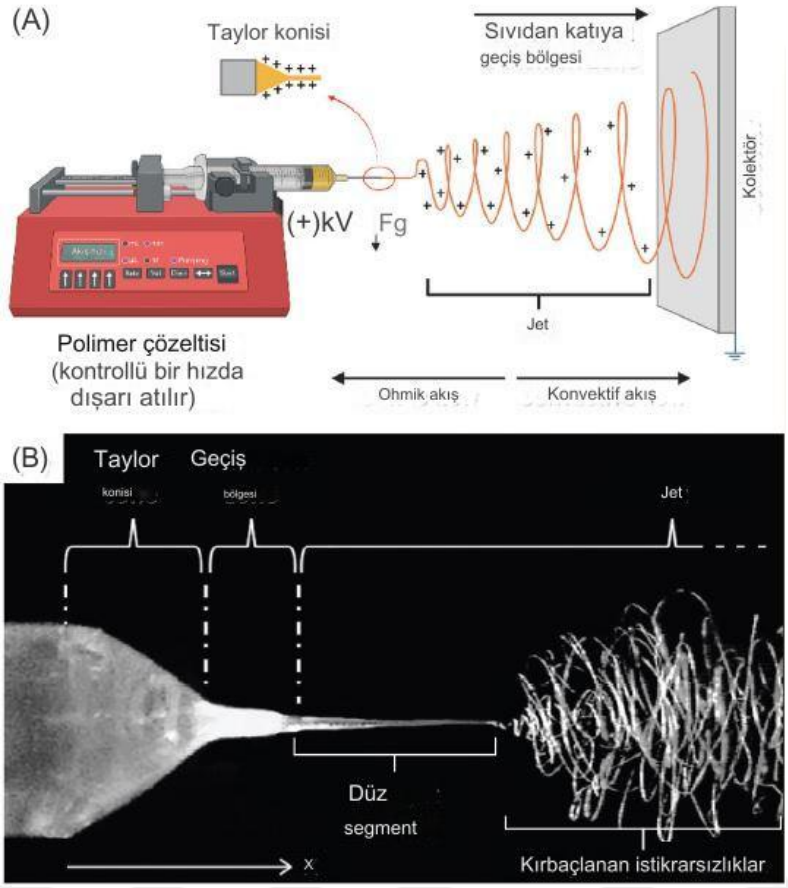
Elektroçekim (elektrostatik spinning, elektrospinning) teknolojisi oldukça eskiye dayanmaktadır. 1600'lü yıllarda William Gilbert sıvıların elektrostatik hareketini keşfetmiştir. 1887'de Charles Vernon ve ekibi, uygulanan bir elektrik alanı altında sıvıdan lif elde edildiğini bildirmiştir. W. J. Morton ve J. F. Cooley, 1902'de elektroçekim teknolojisine ilişkin ilk patentleri almışlardır. 1914'te J. Zeleny, metal kılcal boruların ucundaki sıvı damlacıklarının davranışı üzerine çalışma yayınlamıştır. A. Formhals, 1934-1944 yılları arasında nanoliflerin deneysel üretimini açıklayan ilk patenti almıştır. Taylor, 1964 yılında matematiksel modelleme kullanarak akımın çözelti damlacıklarının konik oluşumu üzerindeki etkisini ortaya koymuştur. Klasik elektroçekim yönteminin bir çeşidi olan eş-eksenel elektroçekim yöntemi Sun ve diğ. tarafından 2003 yılında üretilmiştir. Süreç çeşitlenerek günümüze kadar gelmiştir (Yang ve Xu, 2023; URL-14). Elektroçekim yöntemlerinin geliştirilmesindeki kilometre taşları Tablo 2.3'te verilmiştir.

Tablo 2.3. Elektroçekim yöntemlerinin geliştirilmesindeki kilometre taşları (Yang ve Xu, 2023)

Elektroçekim yöntemleri	**Yıl**	**Mucit**
Tek-eksenli	1902	Cooley ve Morton
Eş-eksenel (Ko-aksiyel)	2003	Sun ve ark.
Çok jetli	2004	Ding ve diğerleri.
Manyetik sıvı	2004	Yarin ve ark.
Rulman	2005	Jirsak ve ark.
Merkezkaç	2006	Andrady ve ark.
Gözenekli tüp	2006	Dosunmu ve ark.
Kabarcık	2008	Liu ve diğerleri.
Üç eksenli	2009	Kalra ve ark.
Konik tel bobin	2009	Wang ve diğerleri.
Top	2009	Miloh ve ark.
Disk	2009	Niu ve diğerleri.
Islak (3D)	2009	Yokoyama ve ark.
Koni	2010	Lu ve ark.
Spiral bobin	2012	Wang ve ark.
Korona	2012	Molnár ve diğ.
Basamaklı piramit	2013	Jiang ve diğerleri.
Boncuklu zincir	2014	Liu ve diğ.
Yüksek hız	2015	Nagy ve ark.
Soğuk plaka (3D)	2015	Şeyh ve ark.
Üç boyutlu (3D)	2018	Vong ve ark.

Elektroçekim, elektrohidrodinamiğe dayalı polimerik çözeltilerden mikro ölçekten nano ölçeğe kadar malzemeler üretmek için kullanılır. Malzeme modifikasyonları, geleneksel ve yeni ortaya çıkan uygulamalar için laboratuvardan endüstriyel ölçeklere kadar çeşitli malzeme mimarileri üreten fiziksel ve kimyasal işlemlerle gerçekleştirilmektedir (Ji ve diğ., 2024).

Polimer kimyası, temel fizik, akışkanlar dinamiği, iletkenlik ve elektrik fiziği konularını içeren elektroçekim yöntemi; malzeme, tekstil, kimya, elektrik ve makine mühendisliği disiplinlerini birleştiren çok disiplinli polimerik nanoliflerin üretim tekniğidir. Elektroçekim, bir elektrik alan kuvvetinin etkisi altında sıvı damlacıklarının gerilmesi ve lif şeklinde uzamasıdır. Elektroçekimin temellerinin şematik görüntüsü Şekil 2.7'de verilmiştir.



Şekil 2.7. Elektroçekimin temelleri. a) Elektroçekim konseptinin şematik gösterimi (Biorender ile oluşturulmuştur); b) Taylor konisi oluşumunun ana hatlarını çizen, polimer jetin doğrusal bölümünü ve ardından whipping jet bölgesini gösteren yüksek hızlı fotoğraf (Han ve diğ., 2007; Khalil ve diğ., 2013; Keirouz ve diğ., 2023)

Tam bir elektroçekim cihazının bileşenleri şu şekildedir:

Güç kaynağı olarak yüksek voltajlı bir elektrostatik jeneratör, besleme ünitesini oluşturan şırınga pompası ve iğneli bir şırınga, elektrik iletken malzemeden oluşan bir toplayıcı (Waqas ve diğ., 2021).

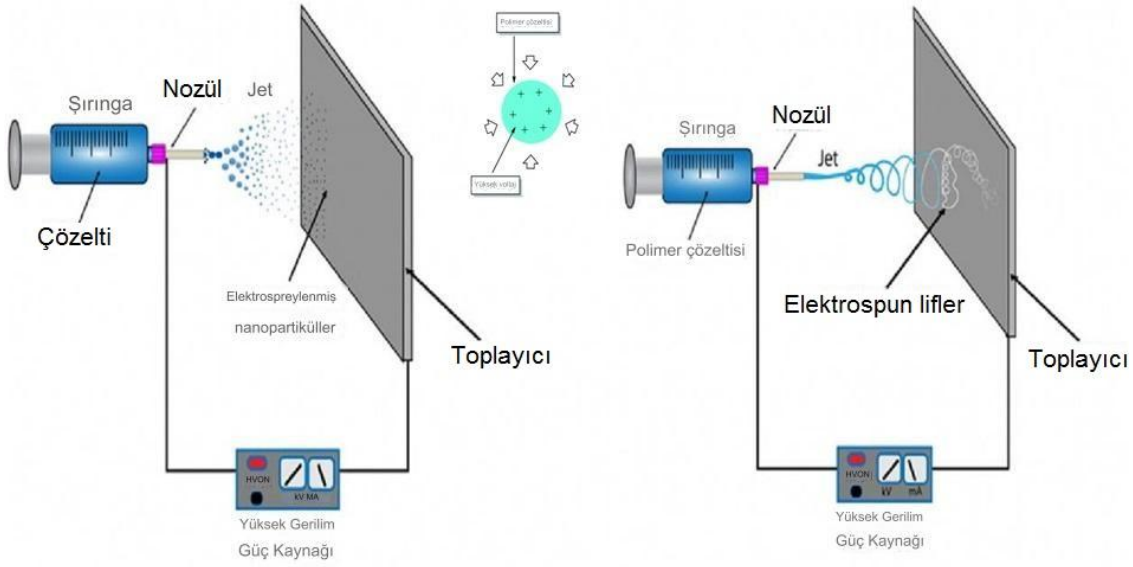
Elektroçekim cihazının temel çalışma prensibi ise şu şekilde özetlenebilir:

İğne/düze ucundaki damlacık çıkışı ile karşısındaki toplayıcı arasında 50 kV'a kadar gerilim uygulanır. Yüksek voltajlı elektrik alanda, iğnenin ucunda küre şeklinde asılı konumdaki polimer eriyiği veya çözeltisi gibi viskoelastik sıvı damlacıkları Taylor konisini (koni açısı genellikle 49,3 derecedir) oluşturmak için yüzey gerilimlerini ve viskoelastisitelerini yenerler ve böylece eşit kalınlıkta homojen polimer liflerinin eldesi

için elektrostatik kuvvetin etkisi altında hızlı jet gerdirme, kırbaçla inceltme (whipping kararsızlığı), çözücünün buharlaşması ve katılaşma aşamaları gerçekleşir.

Son olarak, yüklü jetin bükülme kararsızlığından dolayı lifler topraklanmış toplayıcı üzerinde spiral şeklinde birikir.

Aynı cihazda, polimer viskozitesi yetersiz olduğunda veya voltaj yetersiz olduğunda lifler oluşturulamaz. Bu durumda toplayıcı polimer parçacıklarını alır ve bu tekniğe da elektrostatik spreyleme adı verilir. Geleneksel elektroçekim cihazının çeşitli düzenleri Şekil 2.8'de sunulmuştur (Mao ve diğ., 2023).

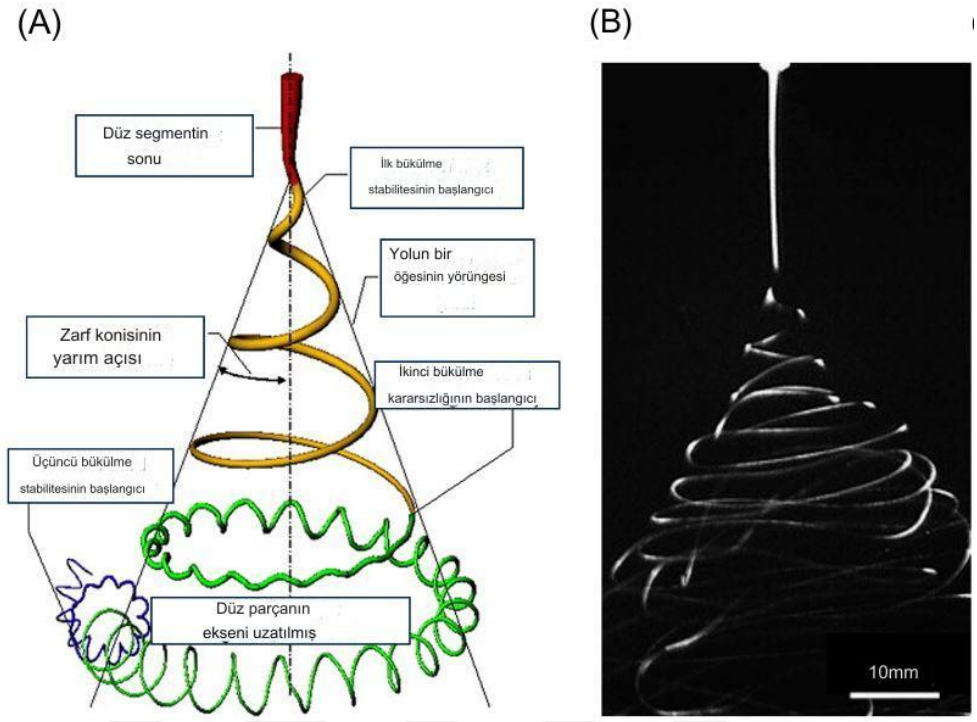


Şekil 2.8. Geleneksel elektroçekim cihazı düzenleri (Moreira ve diğ., 2021)

Elektroçekim sürecinde oluşan artı yüklü jet, Taylor konisinden ayrıldıktan sonra belli bir mesafeye kadar kararlı durumda ilerler.

Polimer çözeltisi veya eriyiğinin özelliklerine ve elektroçekim değişkenlerine bağlı olarak jette değişiklik gösteren kararsızlık şekilleri oluşur.

Bu durumda "Rayleigh Kararsızlığı", "Eksende Simetrik Elektrik Alanı Akımı Oluşumu" ve "Whipping Kararsızlığı" olarak adlandırılan üç çeşit kararsızlık hali ortaya çıkmaktadır. Elektroçekim prosesinde, polimer jetinde en çok whipping kararsızlığı ve ikinci whipping kararsızlığı oluşmaktadır (Reneker ve diğ., 2000) (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Elektroçekim jetinin A) yörüngesel eğrisinin gösterimi (Reneker ve Yarin, 2008) B) anlık görüntüsü (Han ve diğ., 2007)

Elektroçekim, damlacıkların bir jet üretmek üzere yüklendiği elektrohidrodinamik süreçleri içerir (Xue ve diğ., 2017). Çözelti üzerindeki elektrik alan kuvveti, görünen gerilimi yenecek kritik bir değere ulaştığında, Taylor konisi, yüklü jetleri koni başlığı boyunca doğru fırlatır ve ardından nanolifler oluşturmak üzere bir elektrik alanı altında gerilir. Bu süreçte kritik gerilim "V", Denklem (2.1)'e göre hesaplanır;

$$V = (4H^2 / L^2)\,[\ln(2L/R) - 1{,}5](1{,}3\pi R\gamma)(0{,}09) \qquad (2.1)$$

L jetin uzunluğu, H elektrotlar arasındaki mesafe, R şırınga ağzının yarıçapı ve γ polimer çözeltisinin görünür gerilimidir (apparent tension). Taylor konisi başlangıçta doğrudan bir çizgide hareket eden yüklü bir jeti fırlatır ve doğrudan çizginin uzunluğu Denklem (2.2)'den hesaplanabilir;

$$L = 4kQ^2 / \pi\rho^2 I^2 \{ [\ (2\sigma Q / \pi k\rho E)^{1/3}\ ]^2 - r_0^2 \} \qquad (2.2)$$

burada k çözeltinin elektrik iletkenliği, Q itici pompanın itme hızı, I jet boyunca akan elektrik akımı, ρ çözelti yoğunluğu, r_0 jetin orijinal yarıçapı, σ jetin yüzey yükü ve E elektrik alanının gücüdür. Farklı deneysel parametreler veya çekim çözümleri, jeti

oluşturmak için farklı kritik voltajlar gerektirir ve jetin doğrusal hareket uzunluğu, nozül ile toplayıcı arasındaki mesafeyi ayarlamak için önemli bir kılavuzdur (Chen ve diğ., 2023).

2.6. Elektroçekim Üretim Yöntemi Değişkenleri

Elektroçekim işlemini etkileyen ana değişkenler arasında; polimer çözeltisinin özellikleri (Liu ve diğ., 2017), çevresel faktörler (Pelipenko ve diğ., 2013) ve cihaz ve süreç değişkenleri (Pérez-González, 2019) yer almaktadır. Lif morfolojisi üzerindeki belirli etkileri Tablo 2.4'te gösterilmektedir.

Tablo 2.4. Elektroçekim yönteminde, uygun aralıktaki çeşitli değişkenlerin lif morfolojisine etkisi (↑: artış, ↓: azalma) (Mao ve diğ., 2023)

	Değişkenler	Etkileri
Çözelti	Polimerlerin moleküler ağırlığı↑	Çap↑ Boncuklu lif eldesi↑
	Polimerlerin derişimi↑	Çap↑ Boncuklu lif eldesi↑ İğne tıkanma sıklığı↑
	Viskozite↑	Çap↑ Boncuklu lif eldesi↑ İğne tıkanma sıklığı↑
	Elektriksel iletkenlik↑	Çap↓ Homojenlik↑
	pH	
	Yüzey gerilimi↑	Çap↑
	Dielektrik sabiti↑	Çap↓ Homojenlik↑
	Çözücü bileşimi	Çap Homojenlik Özel şekiller üretebilir
Çevre	Sıcaklık↑	Çap↓ Homojenlik↑
	Nem↑	Çap↓ Homojenlik↑
	Atmosfer tipi	
	Basınç↑	Homojenlik↑ Özel şekiller üretebilir

Tablo 2.4. (Devam) Elektroçekim yönteminde, uygun aralıktaki çeşitli değişkenlerin lif morfolojisine etkisi (↑: artış, ↓: azalma) (Mao ve diğ., 2023)

	Değişkenler	Etkileri
Cihaz ve Proses	Gerilim (Voltaj)↑	Çap↓ Homojenlik↑ Boncuklu lif eldesi↑
	Çözelti sıcaklığı	
	Besleme hızı↑	Boncuklu lif eldesi↑
	İğne	Çap Homojenlik Gözeneklilik
	Alma yönü	Gözeneklilik
	Mesafe↑	Çap↑ Aralıklı lif eldesi↑
	Elektrik alan dağılımı	Homojenlik
	Toplayıcı	Özel şekiller üretebilir Gözeneklilik Oryantasyon

2.6.1. Çözelti

Elektroçekim işlemi sırasında uygulanan işlem parametreleri üretilen nano liflerin yapısını, şeklini ve özelliklerini doğrudan etkiler. Elektroçekim çözeltisinin özellikleri polimerin/polimerlerin moleküler ağırlığı ve moleküler ağırlığı dağılımı tarafından yönetilmektedir. Öte yandan bu durum polimer çözeltisinin viskozitesi, iletkenliği ve yüzey geriliminin yanı sıra çözücünün uçuculuğu ve iletkenliği ile de yakından ilgilidir. Ayrıca katkı maddelerinin ve inorganik tuzların polimer karışımı çözeltisine eklenmesinin etkisi de dikkate alınmalıdır. Elektroçekim için uygun bir polimer çözeltisinin oluşumunun anahtarı, uygun bir çözücünün çözünürlük parametrelerinde yatmaktadır (Peng ve diğ., 2016). Ancak yüksek çözünürlük parametresinin yanı sıra çözücünün uçuculuğu da spreyin kürlenme hızını etkiler ve lif yüzey yapısının oluşumuna etki eder. Çözücünün uçuculuğu hızlı olduğunda, yüksek uçuculuk jetten sonra hemen katılaşmaya yol açabileceğinden lifler pürüzsüz bir yüzey oluşturur. Aksine, uçuculuk düşük olduğunda lif yüzeyinde mikro gözeneklerin oluşması zorlaşır ve bu da daha pürüzlü bir lif yüzeyine yol açar. Çok düşük bir uçuculuk, elyafların

toplama plakası üzerinde biriktirildiğinde sıvı halde kalması nedeniyle çekim hatasına yol açabilir.

Ek olarak, eğer çözücünün deşarj sabiti (discharge constant) çok büyükse, jetin yüzeyindeki yükler arasında daha büyük bir elektrostatik redde yol açacaktır ve jeti kararlı hale getirebilmek için daha büyük voltaj gerekli olacaktır; bu da elektroçekim için elverişli değildir (Chen ve diğ., 2023). Elektroçekim için yaygın olarak kullanılan çözücüler arasında metilen klorür, halojenlenmiş solventler (örn., kloroform, trifloroetanol), tetrahidrofuran (THF), aprotik çözücüler (örneğin, dimetilformamid (DMF), dimetilasetamid (DMAc), dimetil sülfoksit (DMSO)) ve protik çözücüler (örn., etanol, aseton, su vb.) yer alır (Avossa ve diğ.,2022; Shen ve diğ., 2022).

Moleküler ağırlığın elektroçekim üzerindeki etkisi:

– Polimer zincirlerinin uzunluğu, zincirin uzayabilirliğini kolaylaştırmada veya engellemede doğrudan etkiye sahiptir.
– Uygun bir çözücü sistemiyle birleştirilmiş yeterli topolojik dolaşıklık (entanglements) gereklidir.
– Genel olarak, daha yüksek molekül kütleli polimerler daha homojen fakat daha kalın liflerle ilişkilidir. Yetersiz moleküler ağırlık ya elektroçekimi engelleyecek ya da homojen olmayan lif keçeler üretecektir.

Derişimin elektroçekim üzerindeki etkisi:

– Kompozit karışımlar genellikle daha yoğun bir polimer dolaşıklığı nedeniyle daha büyük lifler üretir.
– Polimer derişiminin arttırılması, ikincil morfolojileri olmayan veya daha az olan (ör: boncuklar ve örümcek ağları) ve lif çapı standart sapması daha küçük olan, homojen ve daha uzun lifler oluşturur.
– Düşük derişimler, yetersiz yüzey gerilimi nedeniyle lif oluşumunu engeller ve jet parçalanmasına neden olur.

Viskozitenin elektroçekim üzerindeki etkisi:

– Moleküller arası etkileşimler ve/veya molekül ağırlığı arttıkça viskozite artar.

– Viskozite kayma hızına ve sıcaklığa bağlıdır.
– Elektroçekim sırasında uygun viskozitenin elde edilmesi, polimerin püskürtülmesini (düşük) veya geniş çaplı liflerin oluşumunu (yüksek) önleyebilir.

Viskozite, molekül ağırlığı (Mw) ve derişim iç içe geçmiştir. Zincir başına ortalama dolaşıklık sayısı Mw ile artarken, kütle/hacim başına dolaşıklık derişimle birlikte artar (Yalçınkaya ve diğ., 2016).

Yüzey geriliminin elektroçekim üzerindeki etkisi:

– Elektroçekim sürecinin elektrohidrodinamik olaylarını tetiklemekten yüzey gerilimi sorumludur.
– Yüzey gerilimi, gereken minimum yüzey alanını (birim uzunluktaki bir çizgi boyunca belirli bir kütleden gereken kuvvet) kaplayan bir sıvı yüzeyiyle ilişkilidir.
– Elektroçekimi başlatmak için gereken elektrik alanı yüzey gerilimiyle ilişkilidir ve bu da düze konfigürasyonuna bağlı olacaktır.
– Yüzey gerilimi arttıkça elektroçekimi başlatmak için daha güçlü bir elektrik alanına ihtiyaç vardır. Bu bazen elektroçekim sırasında ayarlanabilir, örneğin daha yüksek bir voltajla başlayıp kararlı bir jet oluştuktan sonra onu düşürerek.
– Yüzey aktif maddeler, polimer yayılımını iyileştirerek ve/veya çözeltinin iletkenliğini artırarak (özellikle iğnesiz düzeler için) elektroçekimlenebilirliği geliştirebilir.
– İğnesiz elektroçekim teknikleri, jet oluşumunu başlatmak için devredilmesi gereken daha yüksek yüzey gerilimi nedeniyle daha yüksek bir voltaj gerektirir.

İletkenlik ve geçirgenliğin elektroçekim üzerindeki etkisi:

– İki elektrostatik kuvvet harekete geçirilir, Taylor konisi oluşumu ve jetleme; yüzey yükleri ile dış elektrik alanı tarafından uygulanan Coulomb kuvveti arasındaki elektrostatik çekim (Yang ve diğ., 2008).
– Uygun bir çözelti iletkenliği, jet püskürmesi için gereken minimum voltajı azaltırken gerçekleştirilebilecek şarj sayısını artırır.
– Teorik olarak, çözelti iletkenliğinin artmasıyla birlikte lif çapı azalsa da polimerin gerilmesini teşvik ederek, pratikte çok yüksek iletkenlik, elektriksel hava deşarjlarından dolayı kararsız püskürtmeye neden olacaktır.

– Geçirgenlik, elektrik yer değiştirmesinin elektrik alanının yoğunluğuna oranını ifade eder. Çözeltinin geçirgenliğini azaltmak elektrik alan yoğunluğunu artırabilir.
– Yetersiz olduğunda, polimer çözeltisine küçük miktarlarda tuzun (ör: sodyum klorür (NaCl), lityum klorür (LiCl), tetraetilamonyum bromür (TEAB)) eklenmesi iletkenliği ve geçirgenliği önemli ölçüde artırabilir. Bu yaklaşım, oluşan Taylor konilerinin sayısını artırarak lif çıktısını arttırmak için iğnesiz elektroçekimde yaygın olarak kullanılır.

Çözücü uçuculuğu ve buhar basıncının elektroçekim üzerindeki etkisi:

– Elektroçekim sırasında lifin katılaşması çözgen sisteminin buharlaşma hızına bağlıdır ve dolayısıyla seçilen çözgen sisteminin uçuculuğu liflerin morfolojisini etkileyebilir.
– Yeterli bir buharlaşma oranı, kuru membranların toplanmasına olanak tanırken çözücü hapsinin derecesini de azaltır.
– Çok uçucu bir çözelti, morfolojik özellikleri/kusurları tetikleyebilir (örneğin, suda çözünmeyen bir polimerin varlığında gözenekli lifler) veya hatta elektroçekimi engelleyebilir.
– Buhar basıncı, örümcek ağları gibi silindirik olmayan ikincil morfolojiler oluşturarak çözgenin daha fazla buharlaşmasını teşvik edebilir.
– Elektroçekimde yaygın olarak kullanılan bir terim olan buharlaşma hızı, bağıl nem, çalışma mesafesi ve düze konfigürasyonu dâhil olmak üzere çözgenin uçuculuğunun yanı sıra karşılanan parametrelerin bir kombinasyonuna dayanacaktır.

Dielektrik sabitinin elektroçekim üzerindeki etkisi:

– Dielektrik sabiti, çözgenin, yüzey yük dağılımını etkileyen elektrik yükünün neden olduğu elektrostatik itmeleri tutma yeteneğini ifade eder.
– Daha yüksek bir dielektrik sabiti, yüzey yük dağılımını ve jet kararlılığını iyileştirecektir. Örneğin su, elektrostatik itmeleri zayıflatabilecek yüksek bir dielektrik sabiti sunar ve bu nedenle genellikle çözgen sistemlerinin bir parçası olarak dâhil edilir.

Karışabilirlik durumu, polimer çiftinin karışım serbest enerjisiyle belirlenmektedir. Harmanın serbest enerjisi Denklem (2.3)'de gösterilmiştir;

$$\Delta G_{karışım} = \Delta H_{karışım} - \Delta S_{karışım} \quad (2.3)$$

Bu denklemde $\Delta S_{karışım}$ ve $\Delta H_{karışım}$ terimleri sırasıyla polimer harmanının entropi ve entalpisindeki değişimleri belirtmektedir (Paul ve Barlow, 1980).

2.6.2. Süreç

Elektroçekim işlemini etkileyen diğer ana değişken cihaz ve işlem değişkenlerini kapsayan süreç değişkenleridir. Elektroçekim işlem parametreleri temel olarak elektrik alan yoğunluğunu, çekilen sıvı akışını vb. içerir. Elektrik alan kuvveti voltaja bağlıdır ve yalnızca voltaj bir eşik değerine ulaştığında Taylor konisi lifi oluşturan bir jet yayabilir. Uygulanan voltajın büyüklüğü jetin taşıdığı yükün büyüklüğünü ve yüzey yükleri arasındaki elektrostatik itici kuvveti doğrudan belirleyebilir. Genellikle, daha yüksek bir voltaj, daha ince liflerin oluşumuna daha elverişlidir. Çekim çözeltisi akış hızının lifin çapı üzerinde bazı olumlu etkileri vardır. Genellikle hızın arttırılması daha büyük çaplı nanoliflerin oluşmasına neden olur, ancak farklı çözelti sistemlerinde durum tam olarak aynı değildir (Chen ve diğ., 2023).

Elektroçekim işleminde genellikle doğru akımlı (DC) gerilim kullanılır. Doğru akım altında elektrik yüklenen jetin eğirme düzensizliği oldukça azdır ve de çoğunlukla kalın lifler üretilir. Çözeltinin elektrik yüklenmesi ile jet oluşumu voltaj değişikliği öncesinde gerçekleştiğinden, elektroçekim işleminde genellikle alternatif akımlı (AC) gerilim kullanılmamaktadır (Süslü, 2009). Fakat, düşük iletkenliğe sahip malzemelerle çalışılırken, liflerin toplayıcı üzerinde birikmesini teşvik etmek için, artı yüklerin birikmesini en aza indirerek elektroçekim jetinin yük yoğunluğunu azaltmak da faydalı olabilir (Long ve diğ., 2018). Lifleri iletken olmayan bir yüzey üzerinde toplamaya yönelik bir yaklaşım, geleneksel DC yüksek voltaj yöntemine alternatif olarak AC yüksek voltajlı elektroçekimin kullanılmasını içerir (Zheng ve diğ., 2014).

Çalışma koşulu gereksinimleri, iğne bazlı ve iğnesiz elektroçekim teknolojileri arasında büyük farklılıklar gösterecektir.

Uygulanan gerilimin elektroçekim üzerindeki etkisi:

– Bir elektrohidrodinamik süreç olarak elektroçekim, süreci başlatmak için bir polimer çözeltisine yüksek voltajın uygulanmasına dayanır.

– Kritik voltaj olarak adlandırılan, polimerik çözeltinin yüzey geriliminden etkilenen minimum eşik voltajı, V_k, jet üretimi için aşılmalıdır.
– Gerekli eşiğin üzerine voltajın arttırılması genellikle jetin "uçuş süresini" azaltır ve daha büyük çaplı lifler veya ikincil lif morfolojileri ile dengesiz bir jet yolu üretir.
– Gerekli eşiğin altındaki bir voltaj çoğu durumda polimer çözeltisini toplayıcıya veya jet yolu boyunca püskürtecektir.
– İğnesiz elektroçekim teknolojileri daha büyük yüzey gerilimi nedeniyle önemli ölçüde daha yüksek bir V_k gerektirir.

Çözelti besleme (akış) hızının elektroçekim üzerindeki etkisi:

– Belirli bir zamanda yüksek elektrik alanına maruz kalan çözelti miktarı olan akış hızı, yüzey gerilimini ve V_k'yi etkileyen ana katkıdır.
– Çözelti besleme hızının etkisi, diğer değişkenlere göre hemen ortaya çıkar. Akış hızının arttırılması genellikle yetersiz lif gerilmesine neden olur, bu da daha büyük gözeneklere sahip daha ıslak veya daha kalın lifler üretebilir.
– Akış hızı, çok eksenli iğne bazlı elektroçekimde önemli bir rol oynar.
– Her ne kadar bir terim olarak "akış hızı" iğnesiz elektroçekimde tipik olarak kullanılmasa da çözeltinin iğnesiz düze içerisine verilme şekli (ör: bir çözelti banyosu vb. aracılığıyla) üretilen lifli membranların homojenliğini olumlu veya olumsuz yönde etkileyebilir.

Çalışma mesafesinin elektroçekim üzerindeki etkisi:

Çalışma mesafesi, jet yolunu tanımlayan düze ile toplayıcı arasındaki mesafeyi ifade eder.

– Çalışma mesafesinin arttırılması, daha az uçucu bir çözgenin buharlaşması ve polimerin katılaşması için daha fazla zaman verebilir.
– Jet yolunun genişletilmesi aynı zamanda daha ince liflerle de ilişkilidir ve bunun tersi de geçerlidir.
– Kritik mesafenin aşılması, elektroçekimi durdurabilir veya uzun süreli bükülme kararsızlıkları nedeniyle hatalı lifler üretebilir, bu da lif dallanmasını etkileyebilir.

Toplayıcı geometrisinin elektroçekim üzerindeki etkisi:

– Toplayıcının geometrisi, biriken liflerin mikro ve makromorfolojik özelliklerini doğrudan etkileyebilir.
– Bir toplayıcı, hizalama (örneğin, dönen bir mandrel), yönlendirme (örneğin, dönen bir düzeyi çevreleyen silindirik bir toplayıcı), kolay modelleme (örneğin, petek ağ) ve seri üretim (örneğin, tekstil çift silindirli sistemi destekleyen) sağlayabilir.

Düze tasarımının elektroçekim üzerindeki etkisi:

– Düze tipi, iğne bazlı ve iğnesiz elektroçekim arasındaki temel farktır.

– Düze konfigürasyonu, her teknolojinin çıktısını, geliştirilen liflerin karmaşıklığını ve mimarisini (örneğin, eş-eksenel) ve hatta geliştirilen yapıların özelliklerini (örneğin, 3 boyutlu makro yapılar veya dönen bir düze nedeniyle hizalama) etkileyecektir.

2.6.3. Çevre

Elektroçekim işlemini etkileyen diğer değişken çevre koşullarıdır ve sıcaklık, basınç, atmosfer türü ve nem özellikle lif morfolojisi ve çapını yakından etkilemektedir.

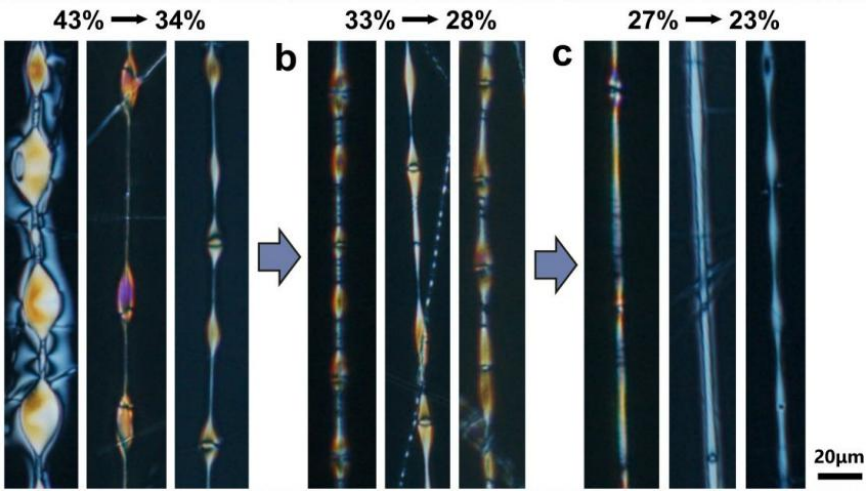
Çevre sıcaklığı ve bağıl nemi içeren elektroçekim sırasındaki ortamda liflerin oluşumu açısından önemlidir.

Sıcaklığın artması, polimer çözeltisinin tutunma kuvvetini ve görünür gerilimini azaltır, bu da daha ince lif oluşumunu kolaylaştırır.

Ancak sıcaklığın çok yüksek olması çözücünün buharlaşmasını hızlandırır ve bu da jet uzantısının uzunluğunu sınırlar. Bu nedenle elektroçekim sırasında sıcaklığın uygun bir aralıkta kontrol edilmesi gerekmektedir.

Benzer şekilde, bağıl nem düşük olduğunda, kuru yüzeylerde ince liflerin oluşumunu kolaylaştırır (Şekil 2.10), ancak çok düşük bağıl nem, jetin uzatma uzunluğunu etkileyerek jette aşırı buharlaşmaya neden olur (Nauman ve diğ., 2021).

Hem sıcaklığın hem de bağıl nemin elektroçekim üzerinde iki taraflı etkisi vardır ve duruma göre ayarlanması gerekir (Chen ve diğ., 2023).



Şekil 2.10. (a) %43-34 nem, (b) %33-28 nem ve (c) %27-23 nemde, elektroçekilmiş çekirdek-kılıf liflerinin homojenliğine nemin etkisi (Zhang ve diğ., 2023, SI)

Sıcaklığın elektroçekim üzerindeki etkisi:

– Elektroçekim sırasında oda sıcaklığı çözeltinin viskozitesini ve yüzey gerilimini, çözgenin buharlaşma hızını ve jet katılaşma hızını etkileyecektir.
– Polimer ve çözücü-sistemi özelliklerine bağlı olarak çalışma sıcaklığı prosesi olumlu ve olumsuz etkileyebilmektedir.

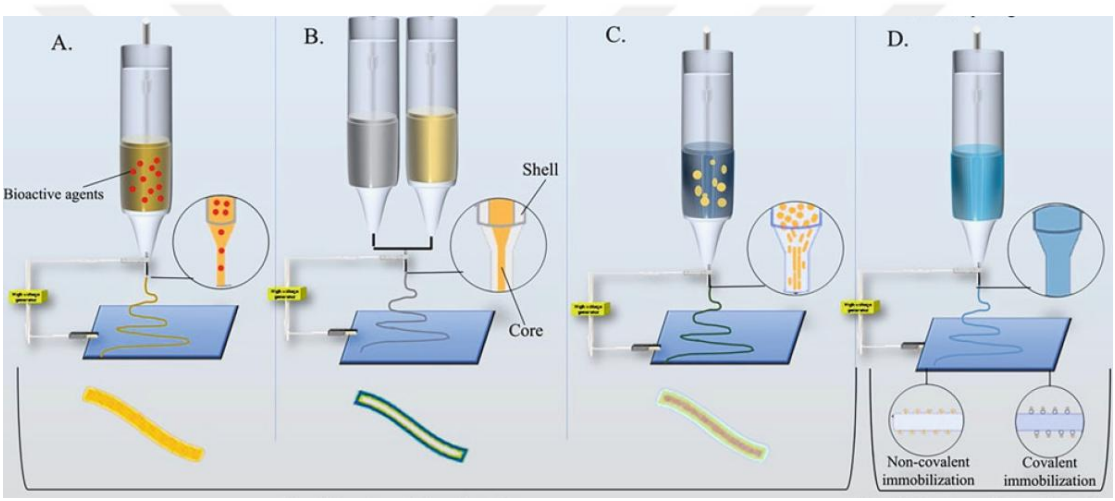
Bağıl nemin elektroçekim üzerindeki etkisi:

– Yüksek bağıl nem, homojen olmayan bir yapıya yani düzensizliğe neden olabilir. Higroskopik polimerler söz konusuysa, diğer çözelti değişkenleri yeterince karşılandığında benzersiz lif konfigürasyonlarına (gözenekli veya çukurlu lifler gibi) olanak sağlayabilir.
– Yüksek nem, toplam yük dağılımını etkileyerek ve yüzey yük yoğunluğunu azaltarak elektroçekimi de engelleyebilir.
– Çözücünün hızlı buharlaşması nedeniyle çok düşük nem, uçan jet yolunu azaltarak daha kalın lifler üretebilir.

2.7. Polimer Nanolif Üretim Teknikleri

Elektroçekim, çeşitli özelliklere sahip ultra ince polimer elyafların üretimi için en uygun maliyetli, basit ve esnek imalat tekniklerinden biri haline gelmiştir. Tekniğin çok yönlülüğü, lif üretimi üzerinde kontrole olanak tanır ve lif şekli ve yapısı, üretim

parametreleri değiştirilerek (rastgele, hizalanmış veya çekirdek-kabuk) ayarlanabilir. Tekniği esnek kılan çok çeşitli polimerler; sentetik, doğal veya her ikisinin bir kombinasyonu kullanılabilir. Kesinlikle, elektroçekim yoluyla üretilen nano-boyutlu lifler, yara örtüsü membranlarının üretimi için önemli avantajlar sağlar. Teknik hem doğal hem de sentetik polimerlerle uyumlu olduğundan farklı fizikokimyasal ve biyolojik özelliklere sahip çok fonksiyonlu yara örtüleri hazırlanabilmektedir. Ek olarak, biyoaktif ve/veya terapötik maddeler, nanolif elektroçekim, harmanlanmış elektroçekim, koaksiyel elektroçekim, emülsiyon elektroçekim gibi çeşitli yollarla dahil edilebilir, ayrıca kovalent veya kovalent olmayan immobilizasyon teknikleriyle de elektroçekim sonrasında nanolifler üzerine aşılanabilir (Şekil 2.11) (Günyaktı, 2023).



Şekil 2.11. Biyoaktif ve/veya terapötik ajanların elektroçekim nanoliflere dahil edilmesine yönelik çeşitli yaklaşımlar: (a) Elektroçekim sırasında biyoaktif maddelerin polimer çözeltisi ile harmanlanması, (b) "Çekirdek-Kılıf" eş-eksenel çift bileşenli elektroçekim, (c) Biyoaktif maddelerin eklendiği emülsiyon bazlı bir polimer çözeltisi ile elektroçekim, (d) Elektroçekim sonrasında kovalent veya kovalent olmayan yüzey immobilizasyonu (Günyaktı, 2023)

Doktora tez çalışmasında iç içe (kabuk öz-shell core) çift bileşenli nanoliflerin üretimleri gerçekleştirildiğinden bu kısım ayrıntılı incelenecektir.

2.7.1. Tek Bileşenli Nanolif Üretimi

Cooley ve Morton tarafından 1902 yılında tanıtılan tek eksenli, elektrospreylemeden gelişen ilk ve en yaygın kullanılan elektroçekim yöntemidir (Patent, 1900; Patent, 1902). Daha önce açıklandığı gibi, geleneksel bir tek eksenli düzenek yüksek voltajlı bir

güç kaynağından, tek metalik içi boş kılcal iğneli bir şırınga kabından ve yatay veya dikey olarak, zıt yüklü iğneden belirli bir mesafeye yerleştirilmiş bir karşı elektrot toplayıcıdan oluşur (Lu ve diğ., 2009).

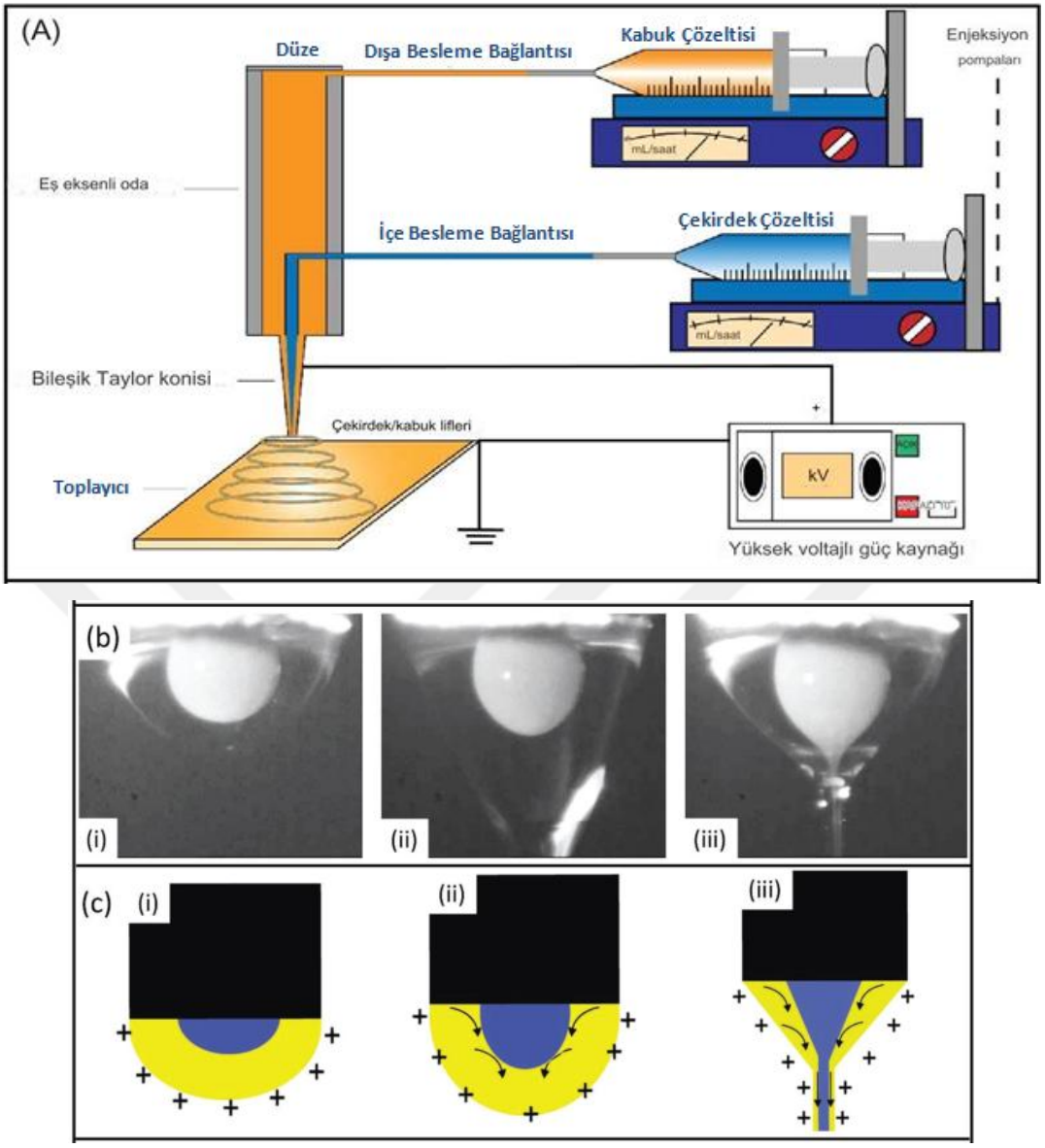
2.7.2. Çift Bileşenli (Bikomponent) Nanolif Üretimi

İki farklı polimer çözeltisinin ayrı düzelerden çıkarak, tek bir lif yapısı içerisinde birlikte bulunarak elektroçekim yöntemiyle elde edildiği nanolifler "çift bileşenli (bikomponent) nanolifler" olarak tanımlanmaktadır. Aynı zamanda ikiden fazla polimer kullanılarak da çoklu bileşenli nanolifler üretilebilir. Ayrıca, bir bileşen ısı ya da çözücü kullanılarak nanolif yapısından uzaklaştırılabilir. Böylelikle içi boş kesitli veya gözenekli nanolif yapıları elde edilebilir.

Çekirdek-kabuk (iç içe) çift bileşenli nanolif üretim yönteminde, iki ayrı polimer çözeltisi birbirinden bağımsız şekilde eş eksenli olarak düze ucundan/şırınga iğnesinden beslenir ve tek bir lif yapısı içerisinde çekirdek-kabuk yerleşimine sahip çift bileşenli nanoliflerin üretilmesi sağlanır (Şekil 2.13).

Besleme ünitesindeki şırınga ile düze arasında bağlantıyı sağlayan polimer taşıyıcı şeffaf ince hortumlar bulunur. Bu hortumlar da bağlantı aparatı ile düzeye giriş yapar.

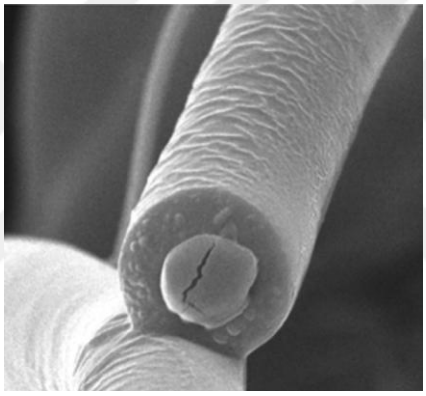
Koaksiyel elektroçekim, Sun ve diğ. tarafından 2003 yılında icat edilen geleneksel elektroçekim yönteminin bir çeşididir. Eş-eksenel elektroçekim, bir çekirdek/kabuk morfolojisi sunan tek kompozit lifler oluşturmak için eş eksenli bir iğne/düze üzerine beslenen iki farklı çözeltinin bağımsız rezervuarlarını mümkün kılar (Lu ve diğ., 2016). Eş-eksenli düze, iç iğnenin dış iğnenin (düze) içine yerleştirildiği, eşmerkezli olarak düzenlenmiş çift kılcal bölmeden oluşur. Bağımsız çözeltiler, akış hızlarının ayarlandığı ayrı pompalardan eş eksenli iğnenin deliğine gider. İç kılcal çekirdek çözeltisini içerirken, dış kılcal kabuk polimerini üretir (Elahi ve Lu, 2013). Delikte, kabuk polimer çözeltisi çekirdek sıvısını hapsedip kavramsal olarak geleneksel elektroçekime benzer şekilde uygulanan bir elektrik alanına maruz kaldığında bir bileşik Taylor konisi oluşur (Mohan ve diğ., 2015). Çözücüler buharlaştıktan sonra çekirdek ve kabuk bileşenlerinden oluşan heterojen fakat sürekli bir lif toplanır (Liu ve diğ., 2013). Çeşitli koaksiyel elektroçekim liflerin temel konsepti Şekil 2.12'te gösterilmektedir.



Şekil 2.12. Koaksiyel elektroçekim liflerin üretilmesi: a) Standart bir eş eksenli elektroçekim düzeneğinin şeması; b) PVP'nin kabuk, mineral yağın çekirdek çözelti olduğu, gerilim fazlasıyla arttıkça elektrikli jetin gelişmesini takiben eş eksenli Taylor konisinin konfigürasyonu (Qin, 2017); c) eş eksenli Taylor konisini oluşturan yüklerin şematik gösterimi, i) kabuk çözeltisinin dış yüzeyindeki artı yükler, ii) viskoz damlacığın deforme olmasına neden olan elektrik geriliminin uygulanması, iii) kararlı bir çekirdek-kılıf jetinin gelişimi

Ortaya çıkan çekirdek/kabuk liflerinin özelliklerini yöneten etkileşimler, iki çözelti arasındaki reolojik, fiziksel ve kimyasal farklılıkların derecesine göre belirlenir (Khalf ve Madihally, 2017). Bununla birlikte, düzgün bir şekilde birleştirilmiş bir çekirdek/kabuk lifi, yalnızca kararlı bir Taylor konisi muhafaza edildiği takdirde oluşabilir. Koaksiyel elektroçekim ile ilgili işlem parametreleri literatürde gözden

geçirilmiş olup (Wang ve diğ., 2010; Rahmani ve diğ., 2017) çalışmalar koaksiyel elektroçekimin karmaşıklığının kararlı bir Taylor konisini korumanın zorluğundan kaynaklandığı konusunda hemfikirdir. Kararlı bir Taylor konisini indüklemek için proses parametreleri şu şekilde olmalıdır: 1) elektroçekilebilir bir kabuk çözeltisinin kullanılması; 2) kabuk çözeltisinin viskozitesi, çekirdek çözeltisinin viskozitesinden daha yüksektir, böylece çekirdek ve kabuk çözeltileri arasındaki viskoziteyle ilgili stres, aralarındaki arayüzey geriliminin üstesinden gelir (Díaz ve diğ., 2006); 3) düşük buhar basıncına sahip bir çözücü kullanılır (hızlı buharlaşma Taylor konisinin kararlılığını bozabileceğinden); ve 4) çekirdek polimerinin hızlı uzamasının neden olduğu çekirdek/kabuk yapısal süreksizliklerini engellemek için kabuk çözeltisinin iletkenliği çekirdek çözeltisinin iletkenliğinden daha yüksektir (Khalf ve Madihally, 2017).

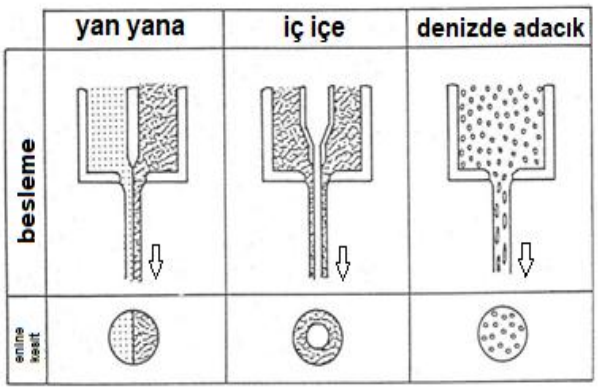


Şekil 2.13. Çekirdek-kabuk lif SEM görüntüsü (Zhang ve diğ., 2023)

Koaksiyel elektroçekim avantajlı bir yöntemdir çünkü her bir bileşen ayrı malzeme kimliğini korurken, çok çeşitli polimer çiftlerinden yeni yapılara sahip lifler üretebilir. Bu özellikten yararlanılarak karmaşık malzeme çiftleri, özelliklerini tek bir kompozit lifde birleştirebilir. Örneğin, karmaşık bir niş içinde hızla parçalanacak olan enzimler, büyüme faktörleri ve hızla parçalanabilen bileşikler gibi son derece kararsız malzemeler, kılıf malzemesi tarafından korunabilir (Han ve diğ., 2008). Bu nedenle, biyomedikal sektöründe ilgi çeken, biyouyumlu ve mekanik olarak kararlı malzemeler geliştirmek için kullanılabileceği için koaksiyel elektroçekim tekniği kullanılırken polimerlerin özellikleri değiştirilebilir (Keirouz ve diğ., 2020). Eş eksenli olarak elektroçekilmiş lifler, özel bir madde salımı sağlayabilen ilaç dağıtım sistemlerini geliştirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu işlem sayesinde, hidrofobik bir

çekirdek içindeki hidrofilik bir yüzey, ayarlanabilir mekanik özellikler ve aktif farmasötik bileşiklerin veya nanomateryallerin tanımlanmış derişimlerinin kontrollü salımı dâhil olmak üzere, monolitik liflere göre üstün özelliklere sahip nanolifli yapı iskeleleri üretilebilir (Khalf ve Madihally, 2017).

Çift bileşenli nanolifler kesit şekillerine göre; yan yana, iç içe, denizde adacık, dış merkezli (exantric), dilimli pasta nanolifler olarak isimlendirilmektedir. Bazı çift bileşenli nanoliflere ait düzeden/iğneden besleme durumu ve kesit şekillerine ait çizimler Şekil 2.14'te verilmiştir.

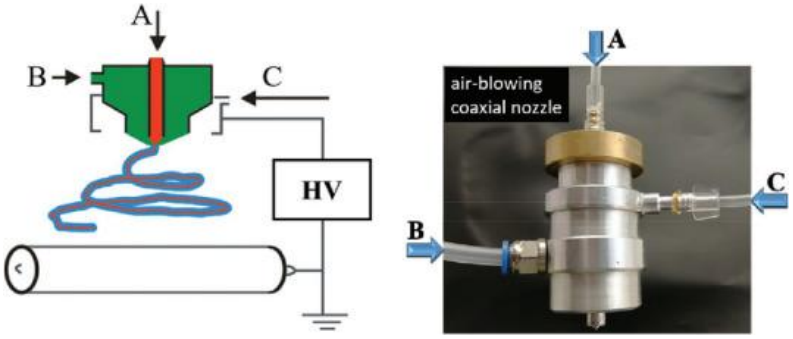


Şekil 2.14. Bazı çift bileşenli liflere ait besleme durumu ve enine kesit görüntüleri

Son zamanlarda, hava destekli elektroçekimin (Şekil 2.15) kullanımı, lif morfolojisini iyileştirmenin etkili bir yolu olarak giderek artan bir ilgi görmektedir. Elektrik alanına hava akışının eklenmesiyle, polimer parçacıklarına giden hava akışının ivmesi, bunların elektrik alanında etki ettiği süreyi önemli ölçüde artırabilir veya azaltabilir ve nano elyafın uzama ve katılaşma süreci, hava akışı ve elektrik sinerjisi altında gelişir. Alan, böylece elyafın daha mükemmel performansa sahip olmasını sağlar.

Hava akışı yardımını kullanırken hava akışının başlangıç konumu kritik öneme sahiptir. Uygun bir hava akışı konumu, elyaf çapı dağılımının genişliğinde önemli bir azalmaya ve üretkenlikte bir artışa neden olur (Chen ve diğ., 2016). Duan ve Greiner'a göre (2019), hava akışıyla desteklenen koaksiyel elektroçekim on kattan fazla geliştirilir ve lif morfolojisi, üretim parametrelerinin kontrol edilmesiyle sıradan koaksiyel elektroçekime benzer kalabilir. Yang ve diğ. (2022) tarafından, hava akışı destekli, iğnesiz bir elektroçekim tekniği önerilmiştir. Hava akış hızının ayarlanmasıyla, büyük

çıkışlı ve ortalama elyafın küçük çapına sahip sarmal nano elyaflar elde edildi. Lif morfolojisini iyileştirmede ve üretim verimliliğini artırmada iyi bir etkiye sahiptir.



Şekil 2.15. Üfleme destekli setin şematik diyagramı A) iç kılcal, B) orta kılcal, C) hava üfleme için dış giriş (Duan ve Greiner, 2019)

Yukarıdaki araştırma durumuna göre, hava destekli elektroçekim, gelecekte büyük ölçekte uygulanması beklenen elektroçekim teknolojisini geliştirmek için çok önemli bir araçtır.

Anaya Mancipe ve diğ. (2023) cilt yara örtüsü olarak potansiyel kullanım için bir polikaprolakton-kollajen/poli (vinil alkol) (PCL-Col_1/PVA) çekirdek-kabuk nanolif membran üretmek için koaksiyel bir elektroçekim prosesi hakkında çalışmışlardır. PCL çekirdeği mekanik özellikleri iyileştirirken, PVA kolajenin işlenebilirliğini artırır. Kollajenin üçlü sarmal yapısı korunmuştur. Ortaya çıkan nanolif membran, yüksek sıvı emilimi, yapısal kararlılık, hidrofiliklik ve kolajen salma kapasitesi sergiler. Optimize edilmiş nanolif membran hiçbir sitotoksik etki göstermemiştir ve özellikle kronik yara tedavisinde cilt hasarının yenilenmesi için potansiyel bir yara örtüsü adayı olmuştur.

2.7.3. İçi Boş (Hollow) Polimer Nanolif Üretimi

İç içe geçmiş (çekirdek-kabuk) çift bileşenli nanolif yapısından çekirdek lifi eritilerek ya da çözücü kullanılarak çözülerek uzaklaştırılır ve geriye çift bileşenli nanolifin kabuk kısmı kalır. Böylece içi boş nanolifler elde edilmiş olur.

İçi boş polimer nanolif üretim yönteminin sağladığı önemli bir avantaj da klasik elektroçekim yöntemi ile üretilemeyen içi boş nanoliflerin elde edilebilmesidir. İçi-boş nanolifler, yüksek yüzey alanı/hacim oranına ve yüksek ilaç yükleme kapasitesine sahip

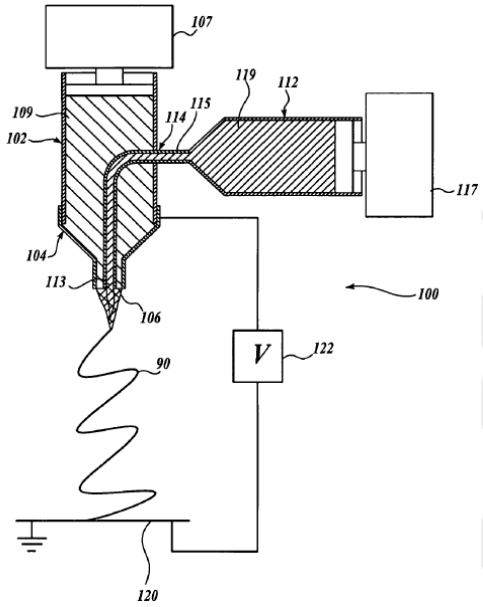
içi boş silindirik tüp şeklinde yapılardır. İçi-boş nanolifler, birçok alandaki geniş uygulama yelpazesinden dolayı giderek daha fazla ilgi çekmektedir. İlaç salımı, gaz ayırma, hücre kültürü, biyoreaktör, mikroakışkan kanallar ve yapay tüp şeklindeki dokular (ör: sinirler, damarlar vb.) içi-boş nanoliflerin ana uygulamalarıdır (Vohra ve diğ., 2023).

İçi-boş nanolifler, tekli veya çoklu olabilen eksenel boş çekirdeklere sahip içi-boş tüp şeklindeki liflerdir. Bu lifler, sentez veya imalat işlemi sırasında kontrol edilebilen esnek yapıları ile avantajlıdır. Yapı, sert duvarlar ve boşluk arasında net bir ayrım göstermektedir. İçteki içi boş yapıya çekirdek, dıştaki sert yapıya ise kabuk adı verilmiştir (Tian ve diğ., 2021). Üretim ve çekim teknikleri kullanılarak lifin çapı, lifin kalınlığı, elastikiyeti ve tüpün kalınlığı değiştirilebilmektedir (Ismail ve diğ., 2006). Sıradan bir lifle karşılaştırılıp birim hacim başına hesaplandığında, ağırlık olarak %20 daha hafiftirler (Cheung ve Li, 2019).

Huang ve diğ. (2003), şablon sentezi yönteminden tüp şekline benzer içi boş (hollow) yapıda nanolif üretimi ifadesini kullanmışlardır. Polimer nanolif işleme tekniklerinden "Şablon Sentezi Yöntemi", adından da anlaşılacağı gibi, katı (bir fibril) veya içi boş (bir tüp) şekilli nanoliflerin oluşturulması için şablon olarak kullanılacak nano gözenekli bir membran gerektirmektedir. Bu yöntemin en önemli özelliği, elektronik olarak iletken polimerler, metaller, yarı iletkenler ve karbonlar gibi çeşitli hammaddelerden nanometre boyutundaki tüplerin ve fibrillerin üretilebilmesidir. Öte yandan, şablon sentezi yöntemiyle tek tek sürekli nanolifler oluşturulamamaktadır. Fakat elektroçekim işlemiyle, çeşitli polimerlerden tek tek sürekli nanoliflerin seri üretimi sağlanabilmektedir.

İçi-boş nanolifler ile ilgili ilk patent (US20060226580A1) başvurusu, Li ve Xia tarafından 2006 yılında yapılmıştır. Mevcut buluş, elektroçekim nanoliflerine ve özellikle de çekirdek-kılıf, içi boş veya gözenekli yapıya sahip nanoliflerin üretilmesine yönelik yöntemlere dayanır. Elektroçekim cihazının şematik olarak gösterimi Şekil 2.16'da verilmiştir. İşlem, karışmayan birinci ve ikinci sıvıların aynı düzenin içinde ilerleten, birinci ve ikinci kılcallara sahip bir düze kullanır; ikinci kılcal, birinciyi çevrelemektedir. Düzenin ucunda sıvılar damlacık şeklinde birleşerek akmaktadır. Düze ile iletken toplayıcı arasına yüksek bir voltaj uygulanır. Bir düzenekte birinci akışkan,

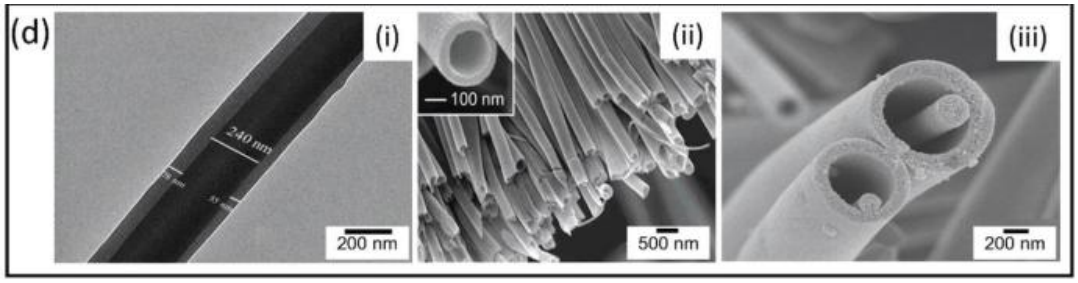
bir mineral yağdır. İkinci akışkan ise bir katalizör, bir polimer, bir çözücü veya bir sol-jel öncüsü içerebilen bir polimerik çözeltidir. Elektoçekilmiş nanolif, çekirdek olarak bir yağ ve kılıf olarak bir kompozit içerir. Yağ, kompozit tüp şeklinde bir nanolif üretmek için çıkarılabilir veya polimer ve yağ, seramik tüp şeklinde bir nanolif üretmek için kalsinasyon yoluyla çıkarılabilir. Böylece, yalnızca dış kılıf kısmı olan içi boş tüp şeklinde nanolifler elde edilebilmektedir.



Şekil 2.16. US20060226580A1 patentindeki elektroçekim cihazının şematik olarak gösterimi (Li ve Xia, 2006)

Tek iğne kullanılan elektroçekim yöntemiyle üretilemeyen içi-boş nanolifler bu çift-bileşenli üretim yöntemiyle elde edilebilmektir. Çift bileşenli, iç-içe geçmiş nanolif yapısından içteki çekirdek nanolifi biyolojik bozunma, ısıl bozunma, çözücü kullanımı ya da eritme ile uzaklaştırılabilir ve geriye çift-bileşenli nanolifin kılıf kısmı kalmaktadır. Böylece, içi-boş nanoliflerin eldesi sağlanmaktadır (Dersch ve diğ., 2007; Zhan ve diğ., 2006; Zhan ve diğ., 2007). Çeşitli içi boş elektroçekim nanoliflerin SEM görüntüleri Şekil 2.17'de verilmiştir.

Koaksiyel elektroçekim avantajlı bir yöntemdir çünkü çok çeşitli polimer çiftlerinden yeni yapılara sahip nanolifler üretebilir; çekirdek-kılıf, içi boş ve nanoparçacıklarla süslenebilir. Ayrıca, her bir bileşen ayrı malzeme kimliğini korumaktadır (Wang ve diğ., 2010).



Şekil 2.17. İçi-boş elektroçekim nanoliflerin SEM görüntüleri: i) çekirdek/kabuk (Abdali ve diğ., 2019) ii) içi boş (Li ve Xia, 2014) ve iii) mikrotüp içinde nanotel (Chen ve diğ., 2010)

DuPont firmasının ürettiği poliamidden yapılmış olan ilk içi-boş nanoliflerden biri, deniz suyunun tuzdan arındırılması uygulamasında kullanılmıştır (Loeb, 2010). Pek çok çalışma ve araştırmanın ardından içi-boş nanolifler ilaç yükleme kapasiteleri ve verimlilikleri nedeniyle tıp alanına girmiştir. Haplar ve tabletler gibi geleneksel ilaçlar, ilaçların sindirim kanalı yoluyla emilmesine bağlıdır. Oral olarak alındıktan sonra pasif difüzyon veya taşıyıcı aracılı membran taşıyıcıları yoluyla absorbe edilebilirler. Bu ilaç dağıtım şeklinin dezavantajı, ilk önce metabolize edilmeleri gereken sindirim sisteminden geçmelerinin gerekmesidir; bazı durumlarda bu, emilim için uygun olmayan miktarda ilacın bulunmasına yol açabilir (Alagga ve Gupta, 2020). Bu durumu aşmak için bazı tedavilerde ilaç yüklenmiş içi-boş nanoliflerden kontrollü ilaç salımı yapılabilir. İçi-boş nanoliflerin morfolojisi, ilaç dağıtımı için diğer adaylarla karşılaştırıldığında, silindirik şekil, amaçlanan ilacı salmak için geniş bir yüzey alanını kaplama kabiliyeti nedeniyle bir avantaj sunar. Lipozomlar gibi küresel adaylarla karşılaştırıldığında yüklenebilecek ilaç hacmi kürenin yarıçapı tarafından belirlenirken, içi-boş nanolifler durumunda lifin uzunluğu ve iç yarıçapı üzerinde bir kontrol vardır (Sharifi ve diğ., 2016).

İçi-boş nanoliflerin morfolojik yapılarına göre gruplanabileceği dört kategori vardır. Bunlar; 1) tek katmanlı, 2) çok katmanlı, 3) içi çok-boşluklu nanolif ve 4) dallanmış içi-boş nanoliflerdir. Tek katmanlı içi boş nanolif durumunda, tek bir kabuk ve tek bir çekirdek bulunur. İlaç dağıtımında kullanılan içi boş nanoliflerin çoğu bu tür içi-boş nanoliflerden yararlanır. Çekirdek çözeltisinin ve kabuk çözeltisinin akış hızı değiştirilerek, çekirdek ve çekirdek-kabuğun çapı ayarlanabilir (Qin ve diğ., 2001). Çekirdek çözeltisinde stratejik değişiklikler yapılarak farklı şekiller elde edilebilir.

Kullanılan en yaygın içi-boş nanolif silindiriktir. İki katmanlı içi-boş nanolif durumunda, ekstrüzyon veya elektroçekim tekniği birlikte kullanılarak, farklı kabuk çözeltileri kullanılabilmektedir. Oysa çekim işlemi sırasında birden fazla çekirdek çözeltisi kullanılırsa, çok-boşluklu lifler üretilebilir. 3 boyutlu baskı üretimiyle dallanmış Y şeklinde içi-boş nanolif üretilebilir (Tian ve diğ., 2021).

Gelecekte içi-boş liflerin daha da geliştirilmesi için algılama, biyoreaktörler, elektrokimyasal kataliz, enerji dönüşümü, mikroakışkanlar, gaz ayırma, hava temizleme, ilaç dağıtımı, fonksiyonel malzemeler, hücre kültürü ve doku mühendisliği gibi uygulamalarının artması beklenmektedir (Tian ve diğ., 2021).

2.8. Elektroçekim Tekniği Uygulamaları

Doktora tez çalışmasında, yara örtüsü uygulamalarına yönelik içi-boş nanolifler üretilmiştir. Dolayısıyla, yara örtüsü ve biyomedikal uygulamalar ile ilgili bilgiler detaylı açıklanacaktır.

2.8.1. Yara Örtüsü

M.Ö. 1550 yılına kadar uzanan uzun bir geçmişi olan yara örtüleri yağ, bal ve pamuklu yün karışımından oluşmaktaydı (Yang ve Xu, 2023).

Deri, farklı hücresel ve biyokimyasal bileşimlere sahip; epidermis, dermis ve hipodermis olmak üzere farklı kalınlıklarda üç farklı katmandan oluşan, vücudu çevreden ayıran ana bariyerdir (Garg, 2022). Cilt yarasının onarımı bir dizi karmaşık ve yüksek düzeyde koordineli süreçle gerçekleştirilir (Aitcheson ve diğ., 2021) ve iyileşme süreci sırasında yara iyileşmesini uzatan enfeksiyon, iltihaplanma ve oksidatif stres nedeniyle bozulmaya karşı özellikle hassastır. Çeşitli faktörlerin yok edilmesi karşısında, akıllı ve çok işlevli yara örtülerinin rasyonel tasarımı çok yakın bir zamanda gerçekleşecektir (Zhou ve diğ., 2022). Yaranın daha iyi iyileşmesi için bakteriyel enfeksiyonların ortadan kaldırılması önemlidir. Son zamanlarda antibiyotiklerin uygunsuz ve yanlış kullanımı, bakterilerin biyofilmler oluşturarak veya bakterilerin içindeki antibiyotik derişimini azaltmak için antibiyotikleri kendi içinden dışarıya atmaya zorlayarak, antibiyotiklerin penetrasyonunu azalttığından, antibiyotiğin antimikrobiyal etkisini zayıflatmakta ve antibiyotiklere karşı direnç oluşturmaktadır. Bu

durum, yara enfeksiyonlarının tedavisinde artan zorluklara yol açmıştır (Shao ve diğ., 2023; Guo ve diğ., 2020). Bu yüzden, antimikrobiyal direncin zorluğunun üstesinden gelmek için, tedavisi zor ilaca dirençli bakteriyel enfeksiyonlara yönelik yeni antibiyotik dışı stratejilerin geliştirilmesi, yara örtüleri ile ilgili antimikrobiyal malzemeler üzerine yapılan araştırmaların yanı sıra birçok araştırmanın odak noktası haline gelmiştir.

Yara iyileşmesi, birbirini izleyen dönemlerden oluşan dinamik ve karmaşık bir süreçtir. Akut yaralarda doku iyileşmesi süreci düzenli ve zamanında gerçekleşmektedir. Kronik yaralarde ise iyileşme normalden daha uzun sürmektedir. Yara iyileşmesi sürecinde uygun yara örtülerinin kullanımı önemli rol oynamaktadır. Yara bakımında günümüzde çok çeşitli yara bakım ürünü kullanılmaktadır. Bunlar arasında kompozit örtüler, şeffaf film örtüler, hidrokolloidler, aljinat örtüler, yara doldurucular, antibakteriyel örtüler ve hidrojel örtüler sayılabilir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, yara örtülerinin üretiminde elektroçekim yöntemi ile nanolif yapısındaki yara örtülerinin üretimi önem kazanmıştır. Çünkü bu yöntemle hazırlanan yara örtüleri diğer yöntemlere göre birçok üstünlük sağlamaktadır. Nanolifler oluşumlarına bağlı olarak geniş yüzey alanına, yüksek yüzey alanı/hacim oranına ve lifler arası üç boyutlu gözenekli yapıya sahiptirler. Nanolifler, nanometre boyutunda olmaları ve rastgele yerleşimli yapılarıyla hücre dışı matris (ekstrasellüler matris, ECM) yapısını taklit edebilmektedir. Nanolif yara örtüleri, yarayı bakteriyel penetrasyondan ve dehidratasyondan korumaktadırlar. Elde edilen nanoliflerin esnek ve kesilip şekillendirilebilir olması bölgeye özgü uygulamalar için avantaj sağlamaktadır. Yara örtüsü için uygun olan dokunmamış (non-woven) formda üretilmektedir. Yaranın korunmasının yanı sıra terapötik ajanların lokal uygulanması sağlanmaktadır. Üretilen yara örtülerinin karakterizasyonları standart test yöntemleri ile yapılmaktadır. Gelecekte kullanılacak olan yara örtülerinin çok fonksiyonlu olması istenmektedir. Geliştirilen yara örtüleri hem iyileşme sürecini hızlandıracak hem enfeksiyonu engelleyecek ve aynı zamanda da yaranın durumunu da izleyebilecek özellikte olacaktır (Tort ve Acartürk, 2015).

İdeal bir yara örtüsü aşağıdaki özellikleri taşımalıdır: (Aktaş, 2012; Türsen, 2013; Kurtoğlu ve Karataş, 2009)

- Yara iyileşmesini hızlandırmalı,

- Yaraya nemli ortam sağlamalı,
- Yaranın kurumasına izin vermeksizin fazla eksüda ve toksik maddeleri ortamdan uzaklaştırmalı,
- Kokuyu önlemeli,
- Yara yüzeyinin ısısını korumalı,
- Havadan yara yüzeyine mikroorganizma geçişine izin vermemeli,
- Oksijen değişimine ve gaz alışverişine izin vererek hücre göçüne ve bölünmesine yardımcı olmalı,
- Hematom ya da hipertrofik skar oluşumunu önlemeli,
- Pansuman değişimi sırasında yaraya zarar vermemeli,
- Yara kenarındaki ciltte travma ve doku hasarına neden olmamalı,
- Yaranın dışarıdan görünmesini önlemeli,
- Ağrıyı azaltmalı,
- Kolay bulunan, uygulanan ve pahalı olmayan,

bir ürün olmalıdır.

Bakteriyel bariyer olarak kullanılabilecek bazı ticari ürünler Tablo 2.5'te ve ticari olarak mevcut yara örtüsü malzemelerinin karşılaştırmalı bir özeti Tablo 2.6'da verilmiştir.

Tablo 2.5. Bakteriyel bariyer olarak kullanılabilecek bazı ticari ürünler (Türkoğlu, 2020)

Bakteriyel Bariyer	**Marka**	**Ürün Özellikleri**
Octacare esnek plaster	Octamed, İstanbul	Gözenekli Poliüretan
Clivex PU şeffaf film	Honnes, Kocaeli	Gözenekli Poliüretan
Roll Trans	Kurtsan Medikal, İstanbul	Gözenekli Polietilen
Roll Fix	Kurtsan Medikal, İstanbul	Selülozik Gözenekli Dokusuz Yüzey
Roll Med	Kurtsan Medikal, İstanbul	Selülozik Gözenekli Dokusuz Yüzey

Yara örtüsü hazırlama yöntemleri arasında; elektroçekim, kalıplama, harmanlama, kompozit, köpük, lif bağı (fiber bonding), hibridizasyon, perfüzyon, solventsiz halka açılma polimerizasyonu, biyonik strateji, mikroemülsiyon metodu, tek adımlı köpürtme, sol-jel, eriyik üfleme/şişirme (melt blowing), fotopolimerizasyon ve çözgensiz faz ayrımı bulunmaktadır.

Tablo 2.6. Ticari olarak mevcut yara örtüsü malzemeleri örnekleri (Paul ve Sharma, 2015)

Yara Örtüsü	Çeşidi	Üretici Firma	Malzeme
Bioclusive®	Film	Johnson & Johnson	Poliüretan (PU)
Cica-Care	Film	Smith & Nephew	Silikon
Mepiform®	Film	Mölnlycke Health Care	Silikon
Mepilex®	Film/form	Mölnlycke Health Care	Silikon /PU
Mefilm®	Film	Mölnlycke Health Care	PU
Mitraflex®	Film	Mölnlycke Health Care	PU
Spyrosorb®	Film	BritCair	PU
Tegaderm®	Film/pad/köpük	3M Health Care	Hidrokolloid/akrilik
Biatain®	Köpük/film	Coloplast	PU
PolyMem®	Köpük/film	Ferris Mfg. Corp.	PU
Contreet®	Köpük/film	Coloplast	Gümüş içeren PU
Cavi-careTM	Köpük	Smith & Nephew	Silikon
Lyofoam®	Köpük	Seton Healthcare	PU
Allevyn®	Köpük	Smith & Nephew	PU
Tielle®	Köpük	Johnson & Johnson	PU
Actisorb plus®	Koku Giderici	Johnson & Johnson	Gümüş içeren aktif kömür bez
Carbonet®	Koku Giderici	Smith & Nephew	Aktif kömür bezi
Kaltocarb®	Koku Giderici	ConvaTec	Aljinat içeren aktif kömür bez
Alione	Biyoaktif	Coloplast	Hidrokolloid
Biofilm	Biyoaktif	Biotrol	Hidrokolloid
CombiDERM®	Biyoaktif	ConvaTec	Hidrokolloid
Cutinova Hydro	Biyoaktif	Smith & Nephew	Hidrokolloid
GranuGel® Paste	Biyoaktif	ConvaTec	Hidrokolloid merhem
Granuflex®	Biyoaktif	ConvaTec	Hidrokolloid
Tegasorb®	Biyoaktif	3M Health Care	Hidrokolloid
Aquacel®	Biyoaktif	ConvaTec	Hidrofiber
Versiva®	Biyoaktif	ConvaTec	Karboksimetil selüloz
Aquaform®	Biyoaktif	Aspen Medical	Hidrojel
Intrasite Gel®	Biyoaktif	Smith & Nephew	Hidrojel
Nu-Gel®	Biyoaktif	Johnson & Johnson	Hidrojel
Sterigel®	Biyoaktif	Seton	Hidrojel
Algisite®	Biyoaktif	Smith & Nephew	Aljinat
Algosteril®	Biyoaktif	Brothier	Aljinat
Melgisorb	Biyoaktif	Mölnlycke Health Care	Aljinat
SeaSorb®	Biyoaktif	Coloplast	Aljinat
Tegagen	Biyoaktif	3M Health Care	Aljinat
Mepore®	Geleneksel	Mölnlycke Health Care	Dokunmamış polyester

Yara iyileşmesi için kullanılan yara örtülerinin spesifik fonksiyonel gereklilikleri nedeniyle genellikle antibakteriyel, biyouyumlu, yapışkan, hidrofilik, mekanik özellikler vb. gibi spesifik performanslar göstermeleri gerekir. Bu yüzden, belirtilen bu performans gerekliliklerini karşılamak amacıyla, örtülerin hazırlanma yöntemleri genellikle tek değildir ve çoğu zaman iki veya daha fazla üretim yöntemini kapsamaktadır.

Yara örtüsü esas olarak, belirli işlevlere sahip kompozit malzemeler hazırlamak için organik/inorganik malzemelerle harmanlanan veya kopolimerize edilen polimerlere dayanır. Ayrıca özel gereksinimlere uygun yara örtüleri hazırlamak için antibakteriyel, antiinflamatuar ve iyileşmeyi hızlandıran terapötik faktörleri polimer malzemelerle birleştirmek için azaltma veya yükleme yöntemleri de kullanılabilir (Liang ve diğ., 2023).

Elektroçekim tekniği, farklı katmanlardan oluşan çok katmanlı lifli membranların geliştirilmesinde belirgin bir avantaja sahiptir. Her katman, daha iyi yara iyileşmesi için cilt anatomisini yeniden oluşturacak şekilde özel bir karakterde hazırlanabilir.

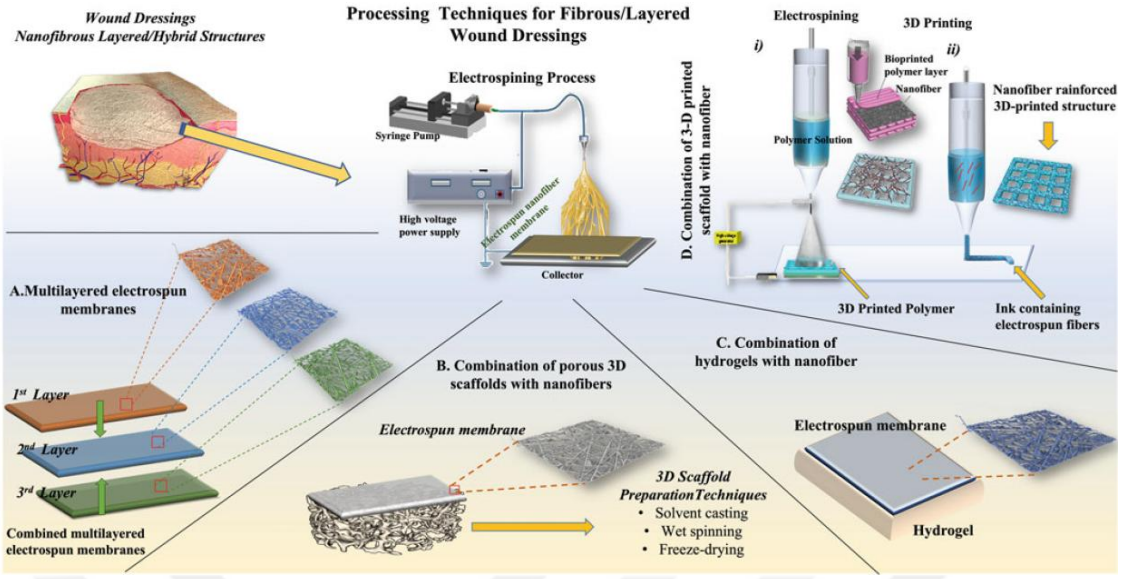
Asimetrik membranlar, farklı polimerik çözeltilerin katman katman bir düzenekte sıralı elektroçekilmesiyle gerçekleştirilebilir (Şekil 2.18.a). Katmanlı lifli yapılar genellikle derinin epidermis ve dermis katmanlarını taklit edecek şekilde tasarlanmıştır.

Bu yaklaşımda farklı çözümler ve süreç parametreleri kullanılarak yoğun ve gözenekli katmanlar elde edilebilmektedir.

Daha küçük boyutlu hidrofobik nano liflerden oluşan yoğun katman, hızlı dehidrasyonu önleyen ve yara bölgesini bakteri istilasına karşı koruyan epidermisi temsil eder.

Gözenekli birbirine bağlı hidrofilik nanolifler, sıvı değişimi için yüksek emme kapasitesiyle dermisi taklit eder ve sağlıklı dokunun yenilenmesi için hücre yapışmasını ve çoğalmasını destekler.

Sıralı elektroçekim, her katmanda farklı morfoloji ve karakter elde etmek için farklı tipte polimerlerin kullanılmasını sağlamaktadır.



Şekil 2.18. Lifli/katmanlı yara örtülerinin üretimi için farklı yaklaşımlar: (a) Çok katmanlı elektroçekim membranlar. Katmanlı lifli membranlar, asimetrik membranlar oluşturmak için her katmanın sıralı elektroçekilmesiyle hazırlanır. (b) Katmanlı/lifli yapılar üretmek için gözenekli 3 boyutlu yapı iskelelerini nano lifli membranlarla birleştirme. Çözücü döküm-partikül liçi (solvent casting-particulate leaching), ıslak eğirme veya dondurarak kurutma işlemleri lifli katmana sahip çok katmanlı yapı iskelelerinin üretimi için elektroçekim ile birleştirilebilir. (c) Hidrojellerin nanolif membranlarla birleştirilmesi. Lif-hidrojel kompozitler, birlikte elektroçekim ve elektrospreylemenin yanı sıra hidrojellerin elektroçekim ile üretilen nanolif matrisler üzerinde doğrudan polimerizasyonu da dahil olmak üzere çeşitli yöntemlerin birleştirilmesiyle kullanılabilir. (d) 3D baskılı yapıların elektroçekim fibröz membranlarla birleştirilmesi. Nanolifler, lifli yapıları içeren yapı iskelelerinin katman katman üretimi için 3D baskı çözümüne dahil edilebilir veya katmanlı lifli yapı iskelelerinin hazırlanması için nanolifler 3D baskılı yapı iskeleleri üzerinde elektroçekilebilir (Günyaktı, 2023)

Alves ve diğ. (2019), bu yaklaşımı iki katmanlı asimetrik bir membran oluşturmak için kullanmıştır. Tasarımlarında koruyucu katman, mikrobiyal kirlenmeyi ve dehidrasyonu önlemek için bir örtü görevi görecek şekilde sentetik biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerin (polikaprolakton ve polilaktik asit) bir karışımından oluşuyordu. Hidrofilik alt katman, hücre yapışmasını ve çoğalmasını ve yüksek gözenekliliği teşvik edecek şekilde tasarlanmıştır ve metakrilatlı jelatin/metakrilatlı kitosan'dan oluşan biyoaktif bir karışımın elektroçekilmesiyle hazırlanmıştır. *In-vitro* çalışmalar, iki katmanlı membranların fibroblast yapışmasını ve çoğalmasını desteklediğini ve iyileşme sürecinin hemostatik fazını kontrol etmek için gerekli olan hemo-uyumluluğu gösterdiğini ortaya çıkarmıştır.

Bununla birlikte gümüşün cilt hücreleri üzerinde yara iyileşmesini etkileyebilecek toksik etkilere sahip olma potansiyeli olduğu için elde edilen yara örtülerine sitotoksisite testi yapılmıştır.

Antimikrobiyal etki için farklı NP'ler kullanılarak modifiye edilmiş tekstil örnekleri Tablo 2.7'de verilmiştir.

Tablo 2.7. Antimikrobiyal etki için farklı NP'ler kullanılarak modifiye edilmiş tekstiller

#	Nanopartikül	Boyut	Lif	Mikroorganizma	Sonuçlar	Referans
1	Gümüş	2,3 nm	Pamuk	*E. coli* ve *S. aureus*	*S. aureus*'ta %99 azalma ve *E. coli*'de %92 azalma	(Wu ve diğ., 2019)
2	Gümüş	60–100 nm	Pamuk ve rayon (suni ipek)	*E. faecalis*, *S. aureus* ve *E. coli*	*E. faecalis* -%97, *S. aureus* -%98 ve *E. coli* -100%	(Toh ve diğ., 2017)
3	Bakır oksit	83 nm	Pamuk	*K. pneumonaie*, *E. coli* ve *S. aureus*	50 yıkamanın ardından %93'lük antimikrobiyal dayanıklılığa sahip üstün antimikrobiyal aktivite	(Vasantharaj ve diğ., 2019)
4	Titanyum dioksit	50 nm	Pamuk	*E. coli* ve *S. aureus*	20 yıkamanın ardından %95'ten fazla azalma	(El-Naggar ve diğ., 2016)
5	Titanyum dioksit - Grafen oksit	100 nm 'den az	Selüloz asetat lifleri	*B. cereus* ve *B. subtilis*	%95'ten fazla azalma	(Jia ve diğ., 2019)

Tekstil kumaşları, özellikle liyosel, viskon, keten ve pamuk gibi selüloz liflerinden oluşan kumaşlar, kullanım ömürleri boyunca protozoa, yosun, mantar, virüs ve bakteri gibi mikroorganizmalardan zarar görme eğilimindedir (Ahmed ve diğ., 2017; Bu ve diğ., 2019; Hebeish ve diğ., 2011; Xue ve diğ., 2012; Zhang ve diğ., 2009; Budama ve diğ., 2013; Liu ve diğ., 2014; Perelshtein ve diğ., 2008; Zhang ve diğ., 2014; Attia ve diğ., 2017).

Günümüzde, hijyen ve sağlık konusundaki farkındalığın artması nedeniyle tüm giysiler, medikal tekstiller ve ev ürünleri için antimikrobiyal özellik vazgeçilmez bir koşul haline

gelmiştir. Son zamanlarda, çeşitli metal oksit (bakır oksit, çinko oksit ve titanyum dioksit gibi) ve metal (silika, titanyum, altın, çinko, bakır ve gümüş gibi) NP'leri, potansiyel antimikrobiyal ajanlar olarak araştırmalarda büyük ilgi görmektedir. Daha yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahip nanomateryaller, geleneksel antimikrobiyal maddelere göre üstün bir antimikrobiyal özelliğe katkıda bulunur. Yara iyileşmesi için şu anda mevcut olan ticari nanolif membranları örnekleri Tablo 2.8'de verilmiştir.

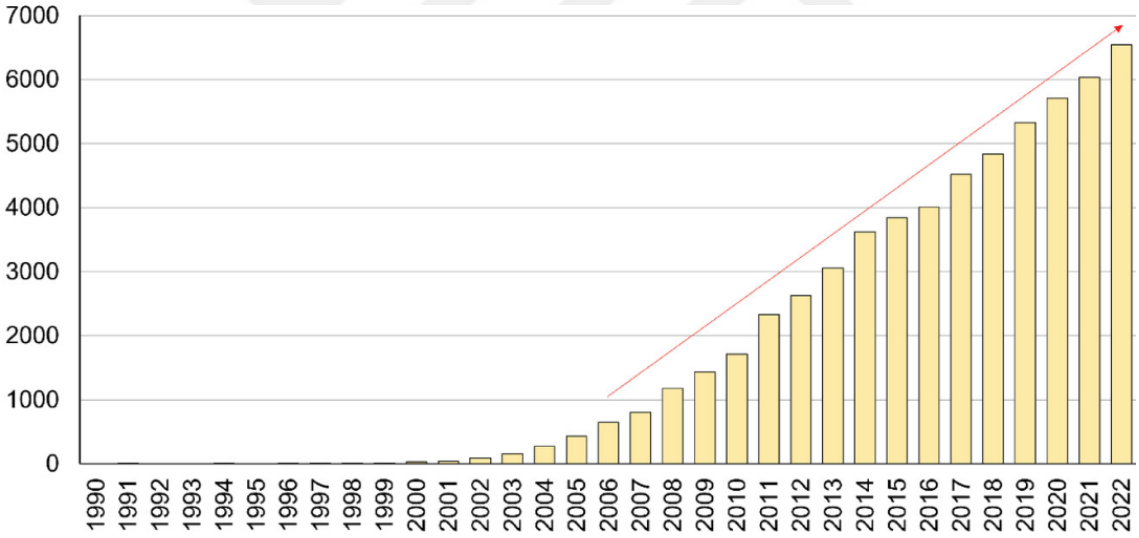
Tablo 2.8. Yara iyileşmesi için şu anda mevcut olan ticari nanolif membranları

#	Ürün adı	Firma Adı	Tanım	İnternet sitesi
1	**Aeos**	Zeus Industrial Products, Inc.	Dikişler için dokusuz (nonwoven) lifli malzeme	https://www.zeusinc.com/
2	**HealSmart**	Poly Remedy	Nanolif yara örtüsü yara iyileşmesini hızlandırmak için üründe bir ilaç bulunması	https://polyremedy.com/
3	**ResQFoam**	Arsenal Medical	Bastırılamayan iç kanamanın geçici tedavisi için çekirdek-kabuk lif içeren polimer köpük oluşumu	https://arsenalmedical.com/
4	**SNC Best**	Stellenbosch Nanofiber Company	Tıbbi uygulamalar için dokusuz nanolif membran	https://sncfibers.com/
5	**ReThink**	Stellenbosch Nanofiber Company	Ameliyat maskesi	https://sncfibers.com/
6	**SpinCare**	NanoMedic	Cilt bakımı, yaranın üzerine doğrudan geçici deri basan (print) taşınabilir bir elektroçekim sistemi	

Antimikrobiyal ajanların nanokompozitlerinin tekstillerde kullanımı, tek bir nanomateryal ile karşılaştırıldığında pozitif bir sinerjistik antimikrobiyal özellik göstermiştir. Doğal Çin Holly bitkisi özlerinden hazırlanan gümüş NP'ler yüklü pamuk liflerinin ekonomik ve çevre dostu antibakteriyel özellikleri Ullah ve diğ., (2014) tarafından incelenmiştir ve Çin Holly yaprağı özlerinden %1,5 - 4,5 eklendiğinde üstün antibakteriyel özellikleri doğrulanmıştır. Pamuk lifleri ayrıca çok sayıda yıkamadan sonra iyi bir antibakteriyel etkinlik göstererek tıbbi kullanımlara kolaylıkla uygun hale gelmiştir. Quadil ve diğ. tarafından yapılan bir çalışmada, Grafen/gümüş NP'ler ile kaplanmış çok işlevli polyester kumaş hazırlanmıştır (Quadil ve diğ., 2019).

2.8.2. Biyomedikal

Geçtiğimiz on yılda, elektroçekim yoluyla hazırlanan polimer malzemelerin biyomedikal alanda uygulanması temel olarak beş alan içerisinde bulunuyor: ilaç dağıtım sistemi, yara örtüsü, doku mühendisliği, biyosensörler ve koruyucu maskeler veya giysiler. Şekil 2.19'da gösterildiği gibi, yüzyılın başından bu yana elektroçekim teknolojisinin genel olarak araştırılması önemli bir ilgi görmüş ve bu alanda yayınlanan makalelerin sayısı yıldan yıla artmıştır. Elektroçekim çalışma parametreleri ve farklı polimerlerin lif olarak nasıl işlenebileceğinin anlaşılmasıyla ilgili çalışmalar geliştirilmiştir (Keirouz ve diğ., 2023). Nanoliflerin yapımında hem doğal hem de sentetik polimerler kullanılır. Poliheksenekton, poli(vinil alkol), poli(l-laktik asit), 3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerik asit (PHBV), etilen-etilen asetat gibi sentetik polimerler ve kolajen, jel, jelatin, filin, aljinat ve kitosan gibi doğal polimerler de biyomedikal araştırmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

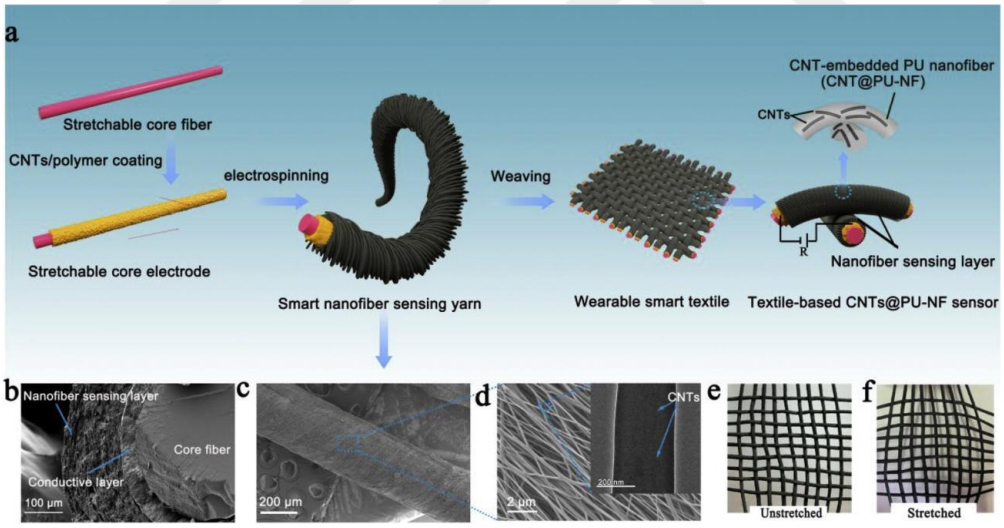


Şekil 2.19. "Elektroçekim" ile ilgili yıllara göre yayınlanan makale sayısı (Scopus, Elsevier) (Keirouz ve diğ., 2023)

Yukarıdaki malzemelerden hazırlanan elektroçekim liflerle doku mühendisliğinde belirgin sonuçlar elde edilmiştir. Son zamanlarda hafifletilen ve hatta üstesinden gelinen ani salım sorununun giderilmesine rağmen, elektroçekim teknolojisi ilaç dağıtım sistemlerinde hâlâ büyük bir potansiyele sahiptir; elektroçekim teknolojisi yüksek biyouyumluluğa ve solunum için gerekli olan oksijen/CO_2 geçirgenliğine sahiptir (Mao ve diğ., 2023).

Biyouyumluluk, bir biyomateryalin, yara iyileşmesi sürecinde kabul edilebilir bir konak tepkisine sahip olma, toksik olmama, duyarlılaştırmama, mutajenik olmama ve kanserojen olmama yeteneğini ifade eder (Lu ve diğ., 2009). Bugüne kadar yapılan biyomalzeme biyouyumluluk çalışmaları çeşitli hayvan, hücresel ve moleküler düzeylerde kategorize edilebilir.

Karmaşık insan derisi özelliklerini simüle etmek için çok modlu giyilebilir tekstil sensörü sağlık hizmetleri, elektronik deriler, yapay zeka ve biyomedikal elektronik uygulamalarda kullanılmak üzere geliştirilmiştir. Akıllı-algılayıcı nanolif iplikleri, elektroçekim tekniğiyle karbon nanotüp gömülü esneyebilir lif şeklinde bir çekirdek elektrot üzerine piezo-dirençli nanoliflerin sarılmasıyla başarıyla üretilmiştir. Bu iplikler basınç, esneme, bükülme gibi çoklu mekanik uyarıları algılayabilen ve ayırt edebilen giyilebilir bir tekstil sensörüne dokunabilecek kadar mekanik olarak da sağlamdır (Qi ve diğ., 2020). Bu çok modlu CNT@PU-NF tekstil sensörünün üretim aşamaları Şekil 2.20'de gösterilmiştir.



Şekil 2.20. Çok modlu CNT@PU-NF tekstil sensörünün üretim aşamaları (a) CNT@PU-NF tekstil sensörünün üretim süreçlerinin şeması. (b – c) Akıllı nanolif algılama ipliğinin kesitinin ve üstten görünümünün SEM görüntüleri. (d) (c)'nin büyütülmüş görüntüsü, Ek: gömülü CNT dizilerine sahip bir CNT@PU-NF'nin TEM görüntüsü. (e–f) Uzatılmamış ve gerilmiş CNT@PU-NF tekstil sensörünün fotoğrafları (Qi ve diğ., 2020)

Kolajen, jelatin, ipek fibroin (SF), kitosan, hiyaluronik asit (HA), polilaktik asit (PLA), polikaprolakton (PCL) pek çok farklı polimer kullanılarak üretilen nanoliflerin, fibroblast hücre dokuları için uygunluğu önceki çalışmalarda araştırılmıştır (Bhattarai

ve diğ., 2006; Fang ve diğ., 2008; Zhang ve diğ., 2005). Kolajen yapısı, lif esnekliğini arttırmak ve hücre tutunmasını sağlanması amacıyla kullanılmaktadır. Lif yüzeyi hidrofobikliğinin hücre tutunmasını etkilediği saptanmıştır (Casper ve diğ., 2004). %50 jelatin katkısı da mekanik dayanım özelliğini arttırarak, lif yüzey ıslanabilirliğini iyileştirdiğini; böylece, hücre tutunmasını ve hücre büyümesini arttırdığını belirtmiştir (Duan ve diğ., 2007). Kolajenler ilk kez kas hücre büyümesini iyileştiren bir çalışmada kullanılmıştır (Matthews ve diğ., 2002). İyi bir hücre tutunması ve hücre büyümesi için, mekanik dayanım ve yüzey hidrofobik/hidrofilik özelliğine sahip olması gerektiği vurgulanabilir.

2.9. Elektroçekim Üretim Yöntemi Uygulanan Biyouyumlu Polimerler ve Katkılar

Elektroçekim işlemi, polimer çözeltileri veya polimer eriyikleri ile uygulanabilir. Doktora çalışmasında hedef tercih edilen polimer çözeltilerinden lif oluşturmaktır. Pek çok çözünebilir polimer, elektroçekim yoluyla nanoliflere dönüştürülebilir. Bu süreç başlangıcında en önemli parametre, polimere uygun çözgeni ya da çözgen sistemini belirlemektir.

Doktora tez çalışmasında üretilen nanolifler için, biyobozunur ve biyouyumlu polimerlerden biri olan PBS ve kana kısmen uyumlu TPU polimerleri kullanılmıştır. Çalışmada, PVP polimeri geçici iç malzeme olarak kullanıldığı için, TPU ve PBS polimerleri ile ortak çözgen ve de ortak olmayan çözgenle çözülebildiğinden dolayı tercih edilmiştir.

2.9.1. Polibütilen Süksinat (PBS)

Poli(butilen süksinat) (PBS) (politetrametilen süksinat) ilk kez 1993 yılında biyolojik olarak parçalanabilen bir polimer olarak ticarileşmesinin üzerine, günümüzde de endüstriyel kullanımı hala yaygın olarak devam etmektedir. Tarladaki malçlama filmleri, gübrelenebilir torbalar, dokunmamış kumaşlar, yiyecek-içecek ambalaj ürünleri ve köpükler uygulamalardan sadece birkaçıdır (Rafiqah ve diğ., 2021). PBS, biyolojik olarak parçalanamayan ve kirletici petrol bazlı polimerlerin yerini almasıyla büyük ilgi gören biyobozunur polimerlerden biridir. Kolay işlenebilirliği ve termo-mekanik özelliklerdeki iyi denge, bu polimeri diğerlerinin yanı sıra otomotiv, gıda ambalajı,

hijyen, balıkçılık, tarım, tekstil ve tıp gibi sektörlerdeki uygulamalar için uygun hale getirmiştir (Şekil 2.21). Aynı zamanda esneklik özelliğinden dolayı, işlenirken plastikleştiricilere ihtiyaç duyulmamaktadır. Son yıllarda biyobozunur nano polimer yapılarının geliştirilmesi konusunda çok sayıda araştırma çalışması yapılmış ve PBS, bazı önemli ticari polimerlerle (yüksek yoğunluklu polietilen ve izotaktik polipropilen) rekabet edebildiğinden en umut verici polimerlerden biri olarak kabul edilmiştir. Data Bridge Pazar Araştırmasına göre, 2021-2028 döneminde PBS pazarının tahmini %7,3'lük Bileşik Yıllık Büyüme Hızında (BYBH, ing:CAGR) artacağının ve 2028 yılına kadar 242,8 milyon USD değerine ulaşmasının beklendiği belirtilmiştir (URL-6) Güçlendirilmiş ve işlevsel özelliklere sahip biyobozunur PBS bazlı nanokompozitler elektronik, robotik, biyosensörler vb. gibi modern teknolojilerde de uygulama alanı bulabilir. PBS ile hazırlananlar da dahil olmak üzere yüksek performanslı biyolojik olarak parçalanabilen nanokompozitler, mevcut ve gelecekteki çevre sorunlarının hafifletilmesine kesinlikle katkıda bulunacaktır (Medellín-Banda ve diğ., 2023). PBS tamamen biyokütleye, CO_2 ve H_2O'ya ayrışır ve böylece diğer organik atıklarla birlikte bertaraf edilebilir.



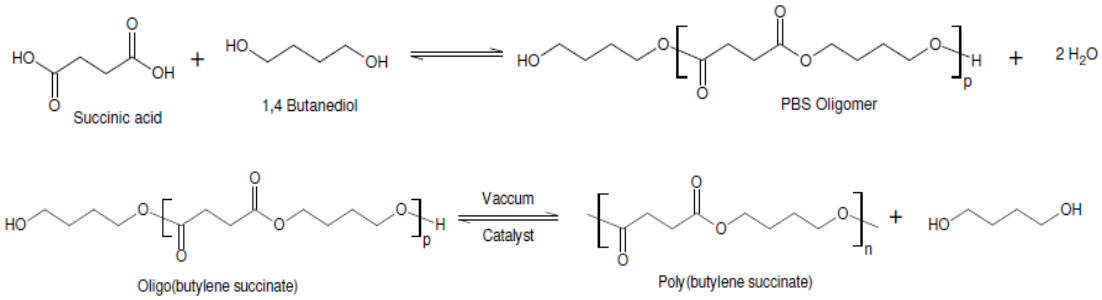
Şekil 2.21. Çeşitli PBS kullanım alanları (Rafiqah ve diğ., 2021)

Alifatik polyesterlerin sentezi için üç yöntem vardır: bir alifatik dikarboksilik asit ve bir alifatik diolün polikondensasyonu, bir alifatik oksikarboksilik asidin homopolikondensasyonu ve bir alifatik siklik esterin halka açılması polimerizasyonu.

Alifatik doğrusal dikarboksilik asit ve alifatik doğrusal diolden yapılan çeşitli polyesterlerin erime noktaları çok düşüktür, sadece 100 °C'den yüksek erime noktasına sahip dört tip polyester, oksalik asit veya süksinik asit (SA) ile etilen glikol veya 1,4-butandiol (BD) kombinasyonuyla yapılabilir.

Hammadde olarak oksalik asit kullanılarak yapılan polikondensasyonun endüstriyel üretim için teknik açıdan zor olması nedeniyle, hammadde olarak SA ve BD'den yapılan, ısı direnci en yüksek ve endüstriyel üretim için avantajlı olan PBS, en umut verici biyobozunur polimerdir (Kato ve diğ., 2023).

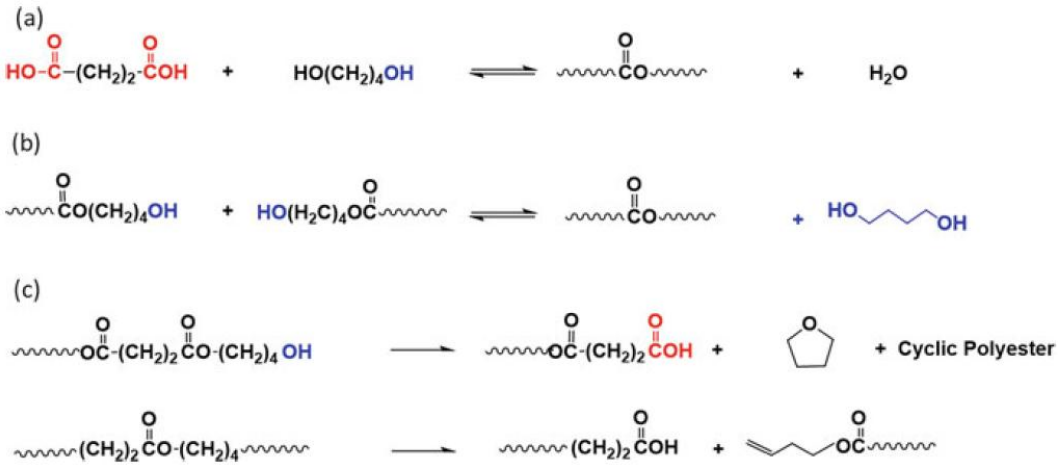
PBS; SA ve BD'nin polikondensasyonu yoluyla sentezlenen, biyolojik olarak parçalanabilen, yarı kristalin bir termoplastik polyesterdir. PBS oligomer oluşumundan sonra, vakum altında uygun bir katalizör (titanyum, zirkonyum veya germanyum türevleri vb.) ile trans-esterleşme reaksiyonu sonucu yüksek moleküler ağırlıklı PBS polimerinin eldesi gerçekleşir (URL-7) (Şekil 2.22). Her iki yapı bloğu (SA ve BD) da fermantasyon yoluyla glikoz ve sakaroz gibi yenilenebilir hammaddelerden üretilebilir. 2016 yılında İtalyan biyokimya şirketi Novamont ve Kaliforniya merkezli ortağı Genomatica, yenilenebilir hammaddelerin fermantasyonundan bütandiol üretimi için dünyanın ilk endüstriyel ölçekli tesisini açmıştır. Yeni tesis, CO_2 emisyonları açısından %50'den fazla tasarrufla yılda 30.000 ton biyobazlı bütandiol üretmesi beklenmektedir (Novamont News & Media, Eylül 2016, URL-8).



Şekil 2.22. Yüksek moleküler ağırlıklı PBS polimerinin sentezi

PBS sentezinin genel şeması; (a) esterleşme, (b) transesterifikasyon, (c) polimerizasyon sırasındaki bozunmalar Şekil 2.23'te gösterilmektedir. PBS üretiminde, SA ile BD arasındaki yoğunlaşma reaksiyonunun esterifikasyon adımından ve azaltılmış basınç

altında bir transesterifikasyon adımından oluşan iki aşamalı bir süreçten oluşan bir eriyik polimerizasyon yönteminin benimsenmesi ekonomik rasyonelliğe sahip bir üretim yöntemidir. Bununla birlikte, PBS'nin eriyik polikondensasyon reaksiyonu, PBS'nin moleküler ağırlığının yükseltilmesi reaksiyonuyla eş zamanlı olarak PBS'nin bozunma reaksiyonu gibi karakteristik özellikleri içerir. Örneğin, tetrahidrofuran (THF) ve siklik polyesterler, polimer terminallerinin geri ısırması (back-biting) nedeniyle yan ürün olarak olarak açığa çıkar, bir karboksil grubu ve bir olefin grubunun üretimi gibi PBS'nin bozunma reaksiyonu, ester bölgesindeki ısıl bozunma nedeniyle ortaya çıkar (Kato ve diğ., 2023).



Şekil 2.23. PBS sentezinin basamaklı genel şeması: (a) Esterleşme, (b) Transesterifikasyon, (c) Polimerizasyon sırasındaki bozunmalar (decompositions) (Kato ve diğ., 2023)

PBS yarı kristalin bir biyopolyesterdir ve çekme dayanımı, darbe dayanımı, esneklik, şeffaflık ve biyolojik olarak parçalanabilirlik gibi özellikleri, polimerin içerdiği kristal yapılara ve kristalinitesine bağlıdır. PBS'nin biyobozunma hızı, kimyasal yapı, kristallik, malzemenin makroskopik şekli ve bozunma koşulları gibi çeşitli parametrelere bağlıdır (Adamopoulou E. 2012). PBS'nin α veya β kristal polimorfları vardır. Malzeme yük (kuvvet) altında olduğunda β yapısı bulunabilir (Kanemura ve diğ., 2012) PBS, 70-95 °C'de eriyik fazından kristalleşir ve çekirdeklenmeler (sferulitler) oluşur (Kılınç ve Karaca, 2023).

Bir alifatik polyester olan PBS, esnekliği, yüksek derecede kristalliği ve hücre dostu yüzey özellikleri nedeniyle son zamanlarda biyomedikal alanda ilgi görmüştür. Diğer

biyobozunur polimerlerle (Ör: PLA vb.) karşılaştırıldığında PBS'nin erime noktası (T_m) olan 115 °C, daha düşük kalmaktadır. Bu özelliğinden dolayı, eritilmesi ve diğer malzemelerle harmanlanması daha kısa sürdüğü için endüstriyel işlemlerde enerji tasarrufu sağlayabilir (Rafiqah ve diğ., 2021). Tablo 2.9'da farklı kopolimerlere harmanlanmış PBS ve özellikleri listelenmiştir. PBS'nin erime davranışı üzerine bir çalışma, polimer işleme koşullarının öngörülmesini sağlayabilir. Bir çalışmada, PBS'nin erime sürecinde üç pik ortaya çıkmıştır; 42 °C 'de küçük bir endoterm ($T_{m,1}$), yaklaşık 85 °C 'de geniş bir ekzoterm (T_c) ve 113 °C civarında büyük bir endoterm ($T_{m,2}$) (Yoo ve Im, 1999).

Tablo 2.9. Farklı kopolimerlere harmanlanmış PBS ve özellikleri

Kopolimer + PBS (Referans)	**Özellikler**
Hekzametilen (Bi ve diğ., 2018)	− Kristalliniteyi arttırmak − Bozunma hızını arttırmak − Yüzey gerilimini iyileştirmek
Etilen (Kim ve diğ., 2001)	− Kristalliniteyi azaltmak − Bozunma hızını arttırmak
1,6-heksandiamin (Muthuraj ve diğ., 2014)	- Islanabilirliği arttırmak − Isıl kararlılığı iyileştirmek
Tiyodiglikolat (Muthuraj ve diğ., 2014)	− Molekül ağırlığını azaltmak − Yüzey hidrofilinitesini arttırmak
Tiyodietilen süksinat (Muthuraj ve diğ., 2014)	− Kristalliniteyi arttırmak − Bozunma hızını arttırmak
Tereftalat (Muthuraj ve diğ., 2014)	− Dayanımı iyileştirmek − Isıl kararlılığı iyileştirmek

Tez çalışmasında, Mitsubishi Chemical Corporation (MCC) ve PTT Public Co. Ltd. şirketlerinin stratejik ortak girişimi olan PTT MCC Biochem Co. Ltd. firmasından, biyobazlı (şeker kamışı, manyok veya mısırdan üretilen) SA ve BD'nin polimerizasyonundan üretilen BioPBS™ marka biyo-bazlı ve biyobozunur PBS

kullanılmıştır. BioPBS™, gıdayla temas eden ürün olarak kayıtlıdır (ABD: FCS / FCN No.1574 / No.1643, Avrupa: EU10/2011, Japonya:'Pozitif Liste (PL)' Japonya Hijyenik Olefin ve Stiren Plastik Birliği) onaylıdır ve en çok talep edilen biyo-bazlı (BP (Biomass Pla) 299/300, ASTM D6866, DIN Certco 8C084 / 8C085 / 8C083) standartlarını geçmiştir. Ayrıca, kompostlanabilirlik (ABD: BPI (sertifika 10528580), Avrupa: EN13432, OK COMPOST - OK COMPOST HOME by Vincotte (sertifika) .p.534), Japonya: GreenPla (No.1103 & No.1104)) için uygundur (URL-10).

2023 yılı verilerine göre dünya geneline yayılan PBS üretim teknolojileri üzerinde çalışan işletmeler Tablo 2.10'da verilmiştir.

Tablo 2.10. Dünya çapındaki en büyük PBS üreticileri (URL-9)

#	**Şirket Ünvanı**
1	Shandong Fuwin New Material Co., Ltd.
2	NaturePlast
3	The Dow Chemical Co.
4	Kingfa Science & Technology Co.
5	Mitsubishi Chemical Corp.
6	Succinity GmbH
7	Yifan Pharmaceutical Co., Ltd.
8	Ire Chemical Ltd.
9	Anqing He Xing Chemical Co., Ltd.
10	Zhejiang Hangzhou Xinfu Pharmaceutical Co., Ltd.
11	Showa Denko KK
12	PTT MCC Biochem Co., Ltd.
13	BioAmber Inc.
14	BASF SE
15	Reverdia VOF
16	Genomatica Inc.
17	Eastman Chemical Co.
18	Koninklijke DSM NV
19	Sinoven Biopolymers Inc.

PBS'nin oksijen bariyeri özelliği Tablo 2.11'de gösterildiği gibi düşük olduğundan, PBS'nin kendisi belirli bir süre saklanması gereken gıda ambalajları için uygun değildir ancak selüloz veya kağıt ile birlikte PBS'nin sızdırmazlık maddesi olarak kullanılmasıyla mükemmelleşen gaz bariyer özellikleri artmaktadır (Sato ve diğ., 2023).

Tablo 2.11. PBS'nin gaz iletim hızı (Sato ve diğ., 2023)

	O_2 (cc/atm m^2 24 h)	**CO_2 (cc/atm m^2 24 h)**	**H_2O (cc/atm m^2 24 h)**
PBS	770	6600	620
PLA	1900	4000	680
LDPE	8850	55500	26
PET	75	525	34

Numune: 20 μm kalınlığında şişirilmiş film (dönüştürülmüştür) Test koşulları: O_2:23°C, %50 Bağıl Nem (BN). CO_2:23°C, %0 BN. H_2O: 40°C, %90 BN.

PBS, doğal mikroorganizmalar tarafından tamamen biyolojik olarak parçalanmaktadır.

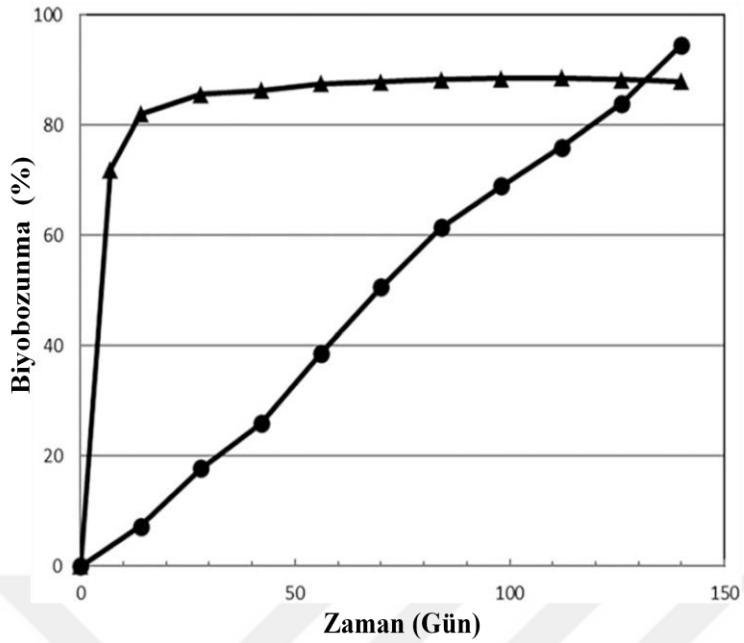
Ancak PBS'nin moleküler ağırlığının yüksek olması nedeniyle, PBS'nin bir enzimle öncelikle ester bağının bozularak moleküler ağırlığının azalmasıyla oligomerize olduğu, daha sonra mikroorganizmalarla karbondioksit ve suya parçalandığı düşünülmektedir.

PBS parçalayıcı enzim olarak, lifli bir mantar olan Aspergillus türünden üretilen bir tür Humicola insolens lipazı olan bir enzimin, PBS'ye karşı çok yüksek biyolojik parçalanabilirlik sergilediği bulunmuştur (Shintani ve Kato, 2007). PBS granülleri 6,5 saat boyunca 50 °C'de sulu enzim çözeltisine daldırıldığında, granüller tamamen bozunmuştur (Shintani ve Kato, 2005).

Her yıl 200.000 - 500.000 ton arasında mikroplastik küresel deniz ortamına girmektedir (Avrupa Çevre Ajansı, 2022, URL-4).

Dolayısıyla, denizde biyolojik olarak parçalanabilirliğe ve evlerde kompostlanabilirliğe olan talep arttığı için, bu tür işlevlere sahip biyobozunur yeni BioPBS tipleri geliştirilmektedir (Kato ve diğ., 2023).

Şekil 2.24'te geliştirilmekte olan bir BioPBS çeşidi için denizde biyobozunma testi sonuçları selüloz ile karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.



Şekil 2.24. Denizde biyobozunma testi (OWS, ASTM D6691). İçi dolu daire: Geliştirilmekte olan BioPBS çeşidi, 140 gün sonra %95 bozunma. İçi dolu üçgen: Referans olarak seçilen selüloz, 140 gün sonra %88 bozunma (Sato ve diğ., 2023)

PBS'nin moleküler ağırlığı da mekanik özelliklerini etkilemektedir. Moleküler ağırlık yükselirse mekanik özellikler iyileşir ve gelişir (Auras ve diğ., 2010).

PBS polimerinin birçok avantajlı özelliği vardır:

- Biyolojik olarak parçalanabilir: PBS, biyolojik olarak parçalanabilen bir polimerdir, bu da çevresel açıdan daha sürdürülebilir ve çevre dostu bir seçenek sunar.
- Esneklik ve dayanıklılık: PBS, esnek bir yapıya sahiptir ve dayanıklıdır, bu da çeşitli uygulamalarda kullanılmasını sağlar.
- İyi işlenebilirlik: PBS, kolayca işlenebilir ve şekillendirilebilir bir malzemedir, bu da farklı üretim yöntemleriyle çeşitli ürünlerin üretimini mümkün kılar.
- Kimyasal direnç: PBS, birçok kimyasal maddeye karşı dirençlidir, bu da çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılabilirliğini artırır.
- Gıda güvenliği: PBS, gıda ile temas eden uygulamalarda güvenle kullanılabilir, bu da ambalaj endüstrisi gibi alanlarda tercih edilmesini sağlar.
- Isıl kararlılık: PBS, belirli sıcaklık aralıklarında ısıl kararlılığa sahiptir, bu da yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanımını mümkün kılar.

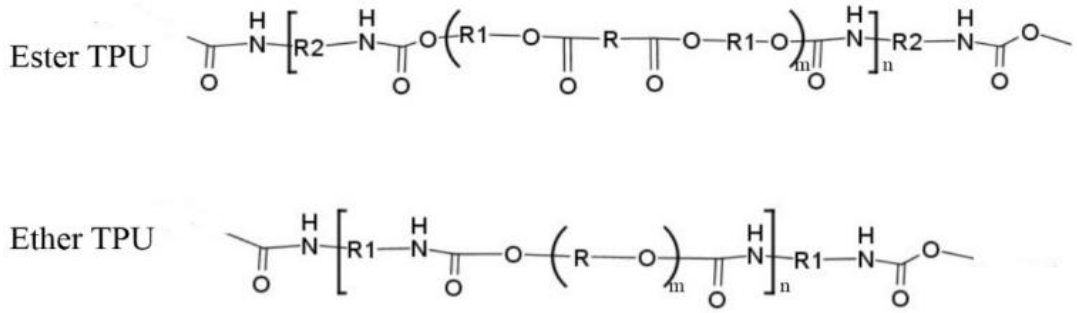
PBS polimerinin bazı dezavantajları şunlar olabilir:

- Mekanik özellikler: Diğer bazı polimerlere kıyasla daha düşük mekanik dayanıklılığa sahip olabilir, bu da belirli uygulamalarda sınırlamalara neden olabilir.
- Maliyet: Diğer bazı biyobozunur polimerlerle kıyaslandığında, PBS'nin üretim maliyeti daha yüksek olabilir, bu da bazı uygulamalarda maliyet etkin olmayabilir.
- Yüksek nem absorpsiyonu: PBS, yüksek nem absorpsiyonuna sahip olabilir, bu da bazı uygulamalarda kararlılık ve performans sorunlarına neden olabilir.

2.9.2. Termoplastik Poliüretan (TPU)

Tez çalışmasında, ikinci polimer bileşeni için termoplastik poliüretan (TPU)'yu seçme fikri esas olarak, PBS'nin tokluk ve dayanım gibi zayıf özelliklerini iyileştirmek ve dengelemektir. Aynı zamanda, iyi aşınma direnci, kauçuğa benzer elastikiyete sahip mükemmel mekanik özellikler ve iyi yırtılma direnci gibi sunduğu avantajlar da TPU'nun tercih edilme sebepleri arasındadır.

İlk kez 1937'de Otto Bayer tarafından keşfedilen PU'lar, makromolekülün geri kalan içeriğine bakılmaksızın, moleküler omurgası önemli sayıda üretan bağı içeren polimer serisini kapsar (Hepburn, 1992). İlk çalışmalar polyester bazlı poliollere odaklanmıştır, ancak polieter bazlı poliollerin sağladığı gelişmiş hidrolitik kararlılık ve çok yönlülük, polieter bazlı PU'ların sentezinin tercih edilir duruma gelmesini sağlamıştır (Oertel ve Abele, 1994). Ester veya eter bazlı TPU'ların tekrarlanan yapıları Şekil 2.25'te gösterilmektedir.



Şekil 2.25. Ester veya eter bazlı TPU'ların tekrarlanan yapıları (Liang ve diğ., 2020)

TPU elastomerler sıklıkla ‘segmantasyonlu (bölümlü) PU blok kopolimerler’ olarak adlandırılır ve stiren blok kopolimerler (SBC’ler), termoplastik olefinler (TPO’lar), termoplastik vulkanizatlar (TPV’ler) ve kopolyester elastomerleri (COPE’ler) içeren büyük ve ticari açıdan önemli bir termoplastik elastomerler (TPE’ler) ailesinin bir alt kümesini oluşturur. TPE’ler, kauçukların esnekliğini ve dayanıklılığını plastiğin işlenebilirliğiyle birleştirir (Martin ve diğ., 2012). Metallerin dayanım ve sertliğiyle, kauçuğun esneklik özelliklerini aynı zamanda birlikte bulunduran TPU, aşınma, yağ ve kimyasal dayanım gibi üstünlükleri ile kendini kanıtlamış ve talep gören bir malzeme olmuştur (Choi ve diğ., 2017).

TPU’lar, bileşenleri termodinamik olarak uyumsuz olan ve iki fazlı bir mikro yapı sergileyen sert ve yumuşak kısımlardan (segment) oluşan doğrusal, blok kopolimerlerdir (Hepburn, 1982.).

Yumuşak segmentler (YS’ler), molekül ağırlığı 1000-4000 g/mol olan uzun zincirli diollerden (çoğunlukla polyester, polieter veya polikaprolakton bazlı) oluşurken, sert segmentler (SS’ler) genellikle diizosiyanatlardan ve kısa zincir uzatıcılardan oluşur (Hepburn, 1992).

Segmentler arasındaki termodinamik uyumsuzluk, faz ayrımına ve ardından nano boyutta sert ve yumuşak alanlar olarak kümeleşmesine neden olur; bu durum, TPU’lara farklı mekanik özellikler ve termoplastik katkı sağlar (Chu ve diğ., 1992; Elwell ve diğ., 1996; Ryan ve diğ., 1991).

TPU moleküler yapısındaki sert ve yumuşak bölgelerin gösterimi Şekil 2.26’da sunulmuştur. PU’ların yapısında yumuşak bölge oranı sert bölge oranına göre daha fazladır. PU lifleri de yaklaşık %85 oranla yumuşak bölgelerden oluşmaktadır.

Esnek, amorf yumuşak alanlar öncelikle TPU’nun elastik doğasını etkiler ancak yine de polimerin sertliği, yırtılma dayanımı ve elastik modülü üzerinde bir miktar etkileri vardır. Oda sıcaklığında tipik olarak camsı geçiş sıcaklıklarının (T_g) üzerindedirler ve bu amorf kısımlar düşük sıcaklıklarda TPU’nun performansını kontrol etmektedir. Bunun tersine, rijit ve tipik olarak yarı kristalin sert alanlar öncelikle elastisite modülü olmak üzere sertliği, yırtılma dayanımını ve eriyik halde işlenebilirliğini etkilemektedir

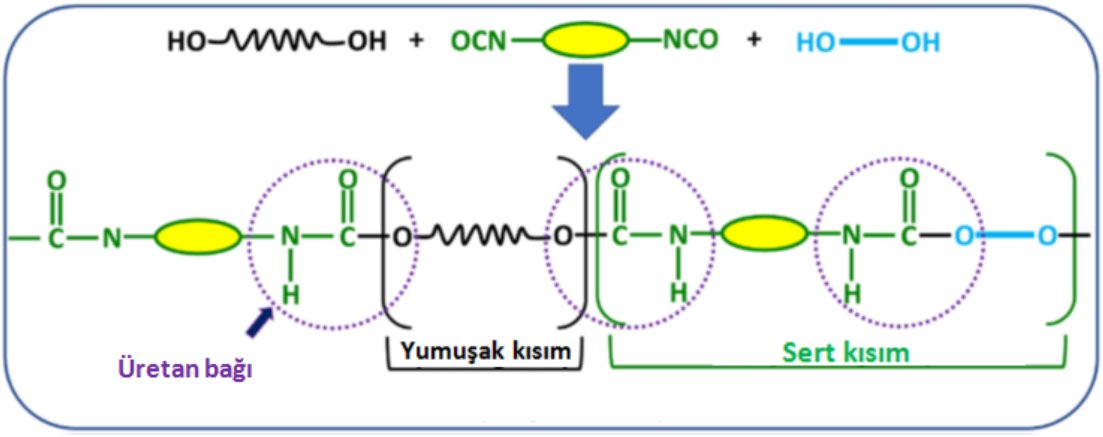
(Hepburn, 2012). Bununla birlikte, sert alanlar aynı zamanda kendi aralarındaki fiziksel çapraz bağlarla da hareket ederek, yumuşak alan fazına elastomerik özellikler kazandırır (Lilaonitkul ve Cooper, 1979). Bu nedenle, TPU'ların mekanik özellikleri, sert ve yumuşak alanların karmaşık mikrofaz morfolojisinden güçlü bir şekilde etkilenir. Bu morfoloji sırasıyla, sert/yumuşak segment bileşim oranları, segmental çözünürlük parametreleri ve ilgili uyumluluk, sert ve yumuşak segmentlerin moleküler ağırlığı ve dağılımı ve TPU'nun üretim koşulları ve ısıl geçmişi gibi faktörlere bağlıdır (Abouzahr ve diğ., 1982; Harrell, 1969; Martin ve diğ., 1996; Miller ve diğ., 1985; Samuels ve Wilkes, 1973; Wang ve Cooper, 1983).

Benzersiz mikrofaz morfolojisi, diğer elastomerlerin çoğuyla karşılaştırıldığında TPU'lara daha yüksek bir çekme dayanımı ve tokluk kazandırır (Speckhard ve Cooper, 1986) ve kovalent çapraz bağların olmaması, TPU'ların hem eritilmesine hem de çözeltiyle işlenmesine olanak vermektedir.

Bununla birlikte, sürekli veya döngüsel yükleme altında kimyasal çapraz bağların olmaması, bir dereceye kadar plastik akışın oluşmasına neden olur. Böylece, sert alanlar yeniden yapılandırılabilir ve bu da büyük histeretik kayıplara ve zayıf sürünme (creep) direncine neden olur (Lee ve Hsu, 1994 ; Reynolds ve diğ., 1994). Bu sistemlerdeki orta derecede sert kısımların T_g'si, maksimum kullanım sıcaklıklarını, yüksek sıcaklık performansını ve kimyasal veya boyutsal kararlılığı ciddi şekilde sınırlamaktadır (Martin ve diğ., 2012).

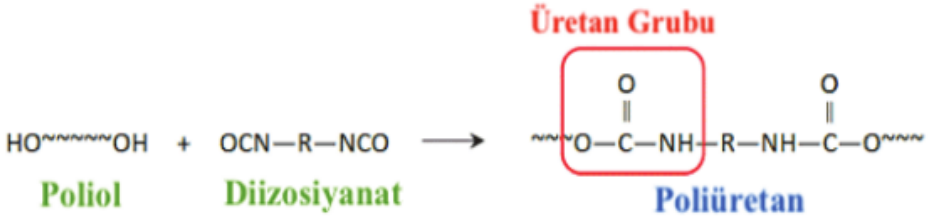
Genel olarak, sert bölümler ve yumuşak bölümler arasındaki içsel uyumsuzluk nedeniyle çoğu TPU'da faz ayrımı meydana gelir: polar malzemelerden oluşan sert bölümler, karbonilden aminoya hidrojen bağları oluşturabilir ve bu nedenle sıralı sert alanlar halinde kümelenme veya toplanma eğilimi gösterir; oysa yumuşak bölümler amorf alanlar oluşturur. Bu TPU yapılarında sert alanların varlığı mekanik özellikler açısından çok önemlidir.

Bölümlenmiş TPU'larda sert alanlar fiziksel çapraz bağlantılar görevi görür. Sert alanlar aynı zamanda önemli miktarda hacim kapladığından ve yumuşak alanlardan daha sert olduğundan, aynı zamanda etkili nano ölçekli dolgu maddeleri olarak da işlev görür ve kompozitinkine benzer bir malzeme davranışı sağlar (Petrovic ve Ferguson, 1991).



Şekil 2.26. TPU moleküler yapısında sert ve yumuşak bölgelerin gösterimi (Behera ve diğ., 2024)

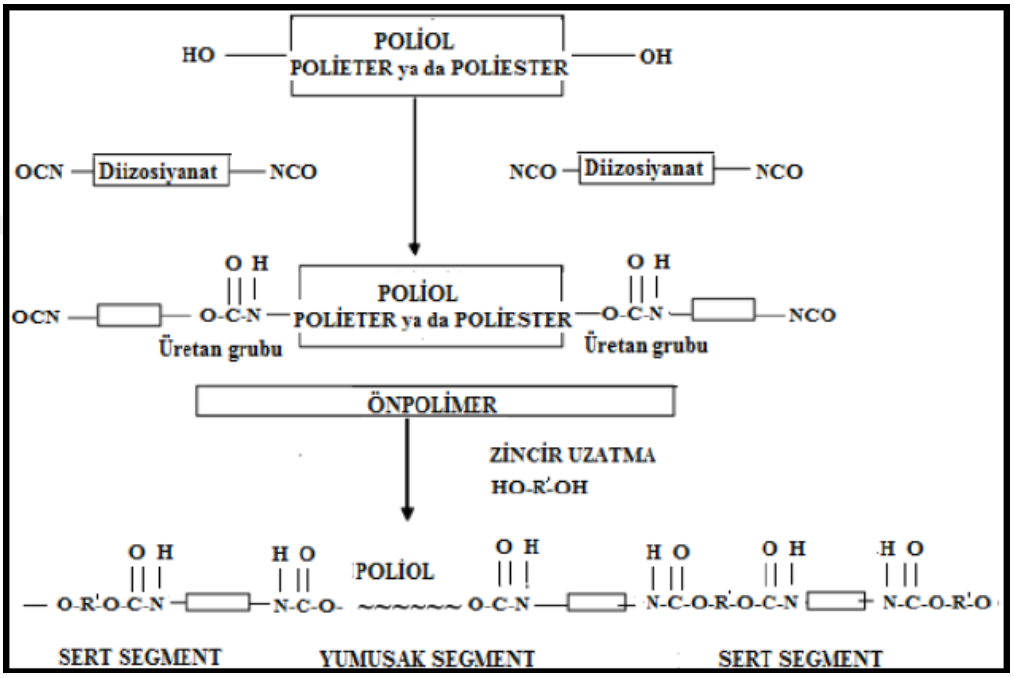
Poliol (YS) ve diizosiyanat (SS) reaksiyonu ile elde edilen TPU'nun tekrarlayan birimi temelde üretan grubudur (Şekil 2.27).



Şekil 2.27. Poliüretanın oluşum reaksiyonu ve üreten grubunun gösterimi

PU'lar genellikle bir di- veya poli- izosiyanatın polioller ve zincir genişleticilerle reaksiyona girmesi yoluyla basmaklı büyüme polimerizasyonu yoluyla sentezlenir (Miller ve diğ., 1985; Lee ve diğ., 1994). Hem bir-basamaklı (tek-seferlik) hem de iki-basamaklı (önpolimer) işlemler PU'ların hazırlanması için takip edilir. Tek basamaklı üretimde, tüm bileşenler (poliol, diizosiyanat, zincir genişletici ve katalizör) birlikte karıştırılır ve ardından PU elde etmek için reaksiyon gerçekleştirilir (Şekil 2.28). Ancak önpolimer sürecinde, önpolimeri hazırlamak için önce poliol diizosiyanatla reaksiyona girer, ardından zincir uzatma reaksiyonu uygulanır. Önpolimer süreci, nihai ürünün morfolojisini tam olarak kontrol edebildiği için en yaygın kullanılan yöntemdir. Poliol ve zincir genişleticinin -OH grupları, üretan (karbamat) bağlantılarını oluşturmak için di- veya poli- izosiyanatın -NCO grubuyla reaksiyona girer. Üretan bağları, polimer zincirinin omurgasında mevcuttur. TPU'lar sert ve yumuşak segmentlerin kombinasyonlarından oluşur. TPU'lardaki sert bölümler, izosiyanatın diol-bazlı bir

zincir genişleticiyle reaksiyonuyla oluşturulur. Yumuşak bölümler ise uzun zincirli oligomerik veya polimerik dioller veya poliollerden oluşur. TPU'ların özellikleri, sert ve yumuşak bölümlerin uzunluğunun kontrol edilmesinin yanı sıra farklı izosiyanat, diol, poliol ve zincir genişletici türleri kullanılarak kolayca ayarlanabilir (Lee ve diğ., 1994; Li ve diğ., 2002; Blackwell ve diğ., 1982; Park ve diğ., 2013; Zhang ve diğ., 2015; Coneski ve Wynne, 2012).



Şekil 2.28. Poliüretan üretimi

TPU'ların hazırlanmasında kullanılan izosiyanatlar aromatik ve alifatik olmak üzere iki kategoriye ayrılır. Polimerizasyon işleminin hızı büyük ölçüde izosiyanatların yapısına bağlıdır. Aromatik izosiyanatlar oldukça elektrofilik bir karbon atomu içerir ve nükleofillere (poliol ve zincir genişleticideki -OH grubu) karşı daha reaktiftir, bu da alifatik izosiyanatlara göre daha hızlı bir polimerizasyon işlemine neden olur. Aromatik izosiyanatın orto- ve para- pozisyonlarında elektron çekici grubun varlığı bunların reaktivitesini daha da artırırken, elektron veren ikame ediciler reaktiviteyi azaltır. İzosiyanatların reaktivitesi aromatik halkadaki konumlarına da bağlıdır. 4,4'-Metilen bis (fenil izosiyanat)'da (4,4'-MDI'da) iki izosiyanat grubu eşdeğerdir ve benzer reaktivite gösterir. İlginç bir şekilde, 2,4'-MDI 'da iki -NCO grubu farklı pozisyonlarda bulunur ve reaktivitelerinde büyük bir fark gösterir. 4. pozisyonda bulunan -NCO grubu, 2.

pozisyonda bulunan -NCO grubundan neredeyse dört kat daha reaktiftir. -NCO grubunun 2. pozisyondaki daha az reaktivitesi sterik engellemeden kaynaklanmaktadır. Benzer şekilde toluen diizosiyanat (2,4-TDI) durumunda, konum 4, konum 2'den daha reaktiftir. Oysa 2,6-TDI'de simetrik yapı nedeniyle iki izosiyanat grubu benzer reaktiviteye sahiptir. Bununla birlikte, her iki -NCO grubu aynı aromatik halkaya bağlandığında, bir -NCO grubunun reaksiyonu, ikinci -NCO grubunun reaktivitesinde bir azalmaya neden olur.

İzosiyanatlar PU sentezinde önemli bir rol oynasa da PU'nun nihai özellikleri aynı zamanda kullanılan poliol tipine de bağlıdır. Poliollerin işlevselliği 2 ila 8 (veya daha fazla) arasında değişebilir ve ortalama molekül ağırlığı 400-6000 g/mol'dür. Uygulamada, sayı ortalama molekül ağırlığı 1000 ve 2000 g/mol olan polioller en yaygın şekilde kullanılır. PU sentezinde genellikle yumuşak segmentler olarak polyester polioller, polieter polioller, hidrokarbon bazlı polioller ve kopolimer polioller kullanılır. Polieter poliol bazlı PU'lar hidrolize karşı daha dirençlidir, oysa polyester poliol bazlı PU'lar ısıl olarak daha kararlıdır.

İzosiyanatlar ve poliollerin yanı sıra zincir genişletici de PU sentezinde önemli bir bileşendir. Bütandiol, 1,6-heksandiol, etilen glikol, dietilen glikol ve sikloheksandimetanol gibi monomerik hidroksil ve aminle sonlanan bileşikler (iki veya daha fazla hidroksil ve amin işlevselliğine sahip), zincir genişleticiler ve çapraz bağlayıcılar olarak kullanılır. 1,4-Butandiol, PU'ların hazırlanmasında en yaygın kullanılan zincir genişleticidir.

Katalizörler PU sentezinde hayati bir rol oynar. Polimerizasyon reaksiyonunu katalize etmek için üçüncül aminler (trietilendiamin, dimetilsikloheksilamin) veya organometalik bileşikler (dibutiltin dilaurat, bizmut oktanoat) kullanılır. Üçüncül aminler, diol ve poliolün nükleofilliğini artırarak reaksiyonu katalize ederken organometalik bileşikler, PU oluşumunu hızlandırmada hafif Lewis asitleri gibi davranır.

PU-bazlı malzemelere yönelik artan talep, gelişen teknoloji için yeni PU sınıfları geliştirmeye yönelik araştırmacıları motive etmektedir. Bunlar; biyobozunur biyo-bazlı PU'lar, su-bazlı PU'lar, izosiyanat içermeyen PU'lar, kendi kendini onaran PU'lar, şekil

hafızalı PU'lar, ışıldayan PU'lar ve antibakteriyel PU'lardır. Gelişmiş uygulamalar arasında 3D baskı, tekstil uygulaması, tıbbi uygulamalar, kaplamalar, yapıştırıcılar, ayırıcı membran, enerji depolama, elektromanyetik girişim (EMI) kalkanlama, gaz/kimyasal sensörler vb. olarak sunulmaktadır (Behera ve diğ., 2024).

2022 yılı verilerine göre dünya geneline yayılan TPU üretim teknolojileri üzerinde çalışan işletmeler Tablo 2.12'de verilmiştir.

Tablo 2.12. Dünya çapındaki en büyük TPU üreticileri (URL-11)

#	**Şirket Ünvanı**
1	American Polyfilm, Inc.
2	BASF Polyurethanes GmbH (BASF SE)
3	Covestro AG
4	Hexpol AB
5	Huntsman Corporation
6	Kuraray Co., Ltd.
7	The Lubrizol Corporation
8	Polyone Corporation
9	Wanhua Chemical Group Co., Ltd.
10	Headway Polyurethane Co. Ltd.

Sert ve yumuşak alanları içeren TPU blok kopolimeri, akıllı malzemeler alanındaki en önemli malzemelerden biridir çünkü özellikleri, sert ve yumuşak segmentin uzunluğunun kontrol edilmesinin yanı sıra farklı izosiyanat, diol, poliol ve zincir genişletici türleri kullanılarak kolayca uyarlanabilir. Şekil hafızalı polimerler (SMP'ler), deforme olabilen, geçici bir şekle sabitlenebilen ve dış uyaranların uygulanmasıyla orijinal şekline geri dönebilen önemli bir akıllı malzeme sınıfıdır (Chatterjee ve diğ., 2017; Lawton ve diğ., 2016; Kumpfer ve Rowan, 2011; Xu ve diğ., 2016).

Polimerik malzemelerin doğasına bağlı olarak dış uyaranlar ısı, ışık (UV, IR), su (nem), pH, elektrik, ultrason veya manyetik alan olabilir. SMP'ler için iki temel kriter, kalıcı şekli sabitlemek için güçlü bir çapraz bağlı (fiziksel veya kovalent) ağın varlığı ve şekil sabitleme ve şekil geri kazanımına tabi tutulacak geri dönüşümlü bir alanın varlığıdır. TPU'da, sert alanlar fiziksel bağlantılar görevi görür ve malzeme yapısının çerçevesini oluştururken, yumuşak alanlar moleküler anahtarlar olarak çalışır ve malzemenin

deforme olmuş bir şekle sabitlenmesinden ve daha sonra deforme olmuş şekilden kurtarılmasından (geri-dönüşünden) sorumludur.

PU, araştırmaların odak noktası olan önemli bir biyomoleküler malzeme olup, yapay organlar, tıbbi cihazlar ve tıbbi malzemeler alanında hayati bir rol oynamaktadır.

Yara örtüsü malzemesi olarak PU'nun seçilmesinin nedenleri temel olarak şunlardır: (1) PU yumuşak ve sert kısımlardan oluşur ve PU malzemelerin performansı yumuşak ve sert bölümlerin türü ve oranının değiştirilmesi ayarlanabilir; (2) PU malzeme mükemmel mekanik özelliklere sahiptir ve işlenmesi kolaydır; (3) PU malzemeler mükemmel biyolojik uyumluluğa ve düşük toksisiteye sahiptir. Karbamat grubu (-NH-COO-) içeren bir tür polimer malzeme olan PU'nun sentezi için ilk sentez yöntemi polieter, polyester veya polikarbonat dioller ve diizosiyanatın eklenme reaksiyonudur. Sonrasında, zincir uzatıcılarla polimer yapıları elde edilir (Liang, 2023).

PU'nun ana zinciri yumuşak ve sert segmanlardan oluşur. Sert ve yumuşak bölümler arasındaki termodinamik uyumsuzluk nedeniyle PU'nun performansı, yumuşak ve sert bölümlerin kimyasal yapısı ve oranıyla ilişkilidir ve bu da PU yara örtüsü malzemelerinin performansını daha da etkiler. Geleneksel tekstil elyaflı yara örtülerinden genellikle yara salgıları sızar ve yeni yumuşak doku oluşur. Yara salgılarının ve yeni oluşan yumuşak doku sızıntısının giderilmesi zordur ve sıklıkla ikincil cilt hasarına neden olur. İlk zamanlarda, PU polimerlerinden elde edilen modern yara örtülerinin diğer geleneksel örtülere göre daha etkili, konforlu, kullanışlı ve ekonomik olduğu bildirilmiştir. PU yara örtülerinin avantajları ayakta tedavi ortamlarında ve yatan hasta bakımında önemli bir rol oynamıştır (Nikoletti ve diğ., 1999; Vaingankar ve diğ., 2001; Akita ve diğ., 2006; Kneilling ve diğ., 2011; Yuki ve diğ., 2017; Satake ve diğ., 2018). Ancak sızıntının kontrol edilememesi, bakım maliyetinin artması ve PU polimerlerden elde edilen yara örtülerinin maliyet verimliliğinin düşük olması gibi dezavantajlar da rapor edilmiştir (Kneilling ve diğ., 2011; Guillén-Solà ve diğ., 2013; Kaiser ve diğ., 2013).

PU'lardan yapılan yara örtüleri ticarileştirilmiş olmasına rağmen, hala birçok fonksiyonel eksiklik bulunmaktadır (Daar ve diğ., 2017; Greenwood ve diğ., 2017).

Günümüzde, PU yara örtüleri, erken aşamalarda yara iyileşmesini kolaylaştırmak ve hastanın ağrısını, rahatsızlığını azaltma, yara iyileşme süresini en aza indirme ve maliyet verimliliğini artırma hedefine ulaşmak için daha da geliştirilmiştir (Daar ve diğ., 2017; Rezapour-Lactoee ve diğ., 2016).

Yenilikçi ve geliştirilmiş PU yara örtülerinin geliştirilmesine yönelik en yaygın yaklaşımlar arasında, biyomedikal performansı artırmak için biyouyumlu malzemelerin sentezi ve modifikasyonu, PU polimerlerin istenmeyen biyolojik fonksiyonlarının üstesinden gelmek, antimikrobiyal fonksiyonlar ve biyomoleküllere mekanik ve ısıl özellikler kazandırmak yer almaktadır. Benzersiz ve çok yönlü işlevsellik sunmanın yanı sıra, bu yeni PU polimerik malzemeler aynı zamanda belirli biyokimyasal işlevleri de yerine getirerek onları ideal yara örtüleri haline getirmektedir (Park ve diğ., 2017).

TPU çeşitli çözücülerde şu özellikleri gösterir: i) Dimetil formamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO), N-metilpirolidon ve tetrahidrofuran (THF) gibi polar organik çözücüler, TPU'yu çözer. ii) Ketonlar (ör. aseton, metil etil keton (MEK), sikloheksanon) ve ayrıca etil asetat ve bütil asetat gibi alifatik esterlerde TPU kuvvetli bir şekilde şişer. iii) İzopropanol ve etanol gibi alifatik alkoller TPU'nun hafif şişmesine neden olabilir.

TPU polimerinin birçok avantajlı özelliği vardır:

- Esneklik ve dayanıklılık: TPU'lar esnek ve dayanıklıdır, çeşitli koşullara uyum sağlayabilirler ve darbe direnci gösterirler.
- Kimyasal direnç: Kimyasal maddelere karşı dirençli olmaları, çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmalarını sağlar.
- Yüksek mukavemet: TPU'lar genellikle yüksek mukavemet özelliklerine sahiptirler, bu da onları dayanıklı ve güvenilir malzemeler yapar.
- Isı direnci: Birçok TPU malzeme, geniş bir sıcaklık aralığında kararlı kalabilir ve yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılabilir.
- Süneklik: TPU'lar, esneklikleri sayesinde çeşitli şekillerde kalıplanabilirler, bu da farklı uygulamalara uygunluk sağlar.
- Hafiflik: Diğer malzemelere göre daha hafif olmaları, taşınabilir cihazlarda veya otomotiv endüstrisinde kullanıldıklarında önemli bir avantaj sağlar.

TPU polimerlerin bazı dezavantajları şunlar olabilir:

- UV direnci: Bazı TPU'lar, uzun süre maruz kaldıklarında UV ışınlarına karşı dirençli değildir ve renklerinde solma veya malzeme bozulması gibi sorunlar ortaya çıkabilir.
- Yüksek maliyet: Diğer polimerlere kıyasla üretim maliyetleri genellikle daha yüksektir, bu da bazı uygulamalarda maliyet etkin olmayabilir.

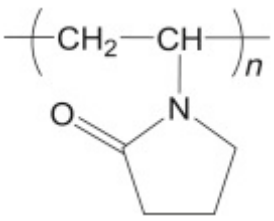
TPU'lar medikal alanda yara örtüleri ve implante edilebilir tıbbi cihaz bileşenleri, yapay kan damarları, doku mühendisliği için yapı iskeleleri, ilaç dağıtım sistemleri, sensörler gibi uygulamalarda genel olarak ise otomotiv iç panelleri, nanolifli yapılar, nanofiltrasyon, ayakkabılar, esnek hortum ve borular, yürüyüş platformları, cep telefonu düğmeleri, kapaklar, contalar, yapıştırıcılar, kablo kılıfları, spor ve eğlence ürünleri, akıllı tekstiller ve tekstil kaplamaları, madencilik ve mineral işleme ekipmanları, laminantların parlatılması, fotovoltaik pil hücreleri kapsülleme ve atık su arıtma ekipmanları gibi çok geniş ve çeşitli kullanım alanları bulunmaktadır. TPU'ların farklı uygulama alanlarından birkaç örnek Şekil 2.29'deki görselde verilmiştir.



Şekil 2.29. TPU çeşitli uygulama alanları (URL-12)

2.9.3. Polivinilpirolidon (PVP)

Polivinilpirolidon (PVP), (povidon, polividon) (Şekil 2.30), farklı polimerizasyon derecelerine sahip 1-vinil-2-pirolidinon monomerinin doğrusal bir polimeridir ve geniş bir moleküler ağırlık aralığına (2.500–3.000.000 Da) sahiptir. PVP'nin çözünürlüğü, birçok organik çözeltinin yanı sıra suda da çözünebilmesi açısından benzersizdir. Bu özellik, elektrolitlerden etkilenmeyen viskozite ile değişen çözücülerle etkileşime girebilen hidrofilik ve hidrofobik fonksiyonel grupların bir sonucudur (Haaf, 1985). PVP suda çözünür olup maksimum derişimi yalnızca çözeltinin viskozitesi ile sınırlıdır. İyonik olmayan povidonun sulu bir çözelti içindeki viskozitesi, pH veya tuz derişiminden etkilenmez. PVP katı dozaj formlarında yaygın olarak kullanılır. Tablet formülasyonlarında ıslak granülasyon bağlayıcı olarak PVP çözeltisi kullanılmaktadır. PVP ayrıca kuru formda toz karışımlara dâhil edilebilir ve su, alkol veya hidroalkolik solüsyonların eklenmesiyle yerinde granüle edilebilir. PVP, krospovidon olarak bilinen şişebilen polimeri oluşturmak için çapraz bağlanabilir. PVP, az çözünen ilaçlar için oral formülasyonlarda çözünmeyi arttırıcı bir madde olarak kullanılabilir. PVP iyi bilinen bir kompleks yapıcı ajandır; örneğin, iyotla kompleks oluşturma yeteneği, tıbbi ve hastane ortamlarında yaygın olarak kullanılan bir antibakteriyel povidon iyot çözeltisi ve tozu sağlayarak özellikle ticari öneme sahiptir. PVP çözeltileri ayrıca formülasyonların kaplanması için bir film oluşturucu olarak veya şeker veya mikrokristalin selüloz boncukları gibi bir substrat üzerine ilaç katmanlaması için bağlayıcılar olarak da kullanılabilir. PVP ayrıca bir dizi oral süspansiyon ve solüsyonda süspansiyon haline getirici, stabilize edici veya viskoziteyi arttırıcı bir madde olarak kullanılır. Polietilen glikol (PEG) 400 ve gliserin içindeki avantajlı çözünürlüğü nedeniyle PVP, sıvı dolu jelatin kapsüllerde viskozite artırıcı ve stabilize edici bir madde olarak da giderek daha fazla kullanılmaktadır (Brady ve diğ., 2017; Mastropietro ve diğ., 2017; Teodorescu ve diğ., 2019; Maciejewska ve diğ., 2019; Güler ve Çallioğlu, 2023).



Şekil 2.30. Polivinilpirolidon (PVP) kimyasal yapısı

Eşit şekilde ikame edilmiş polimerlerden oluşan bir seride, düşük molekül ağırlıklı polimerler daha büyük bir zincir ucu derişimine sahip olacak ve bu da daha fazla serbest hacim, daha büyük moleküler hareketlilik ve daha düşük bir T_g ile sonuçlanacaktır. Bunun iyi bir örneği, ek yan zincirlere veya çapraz bağlara sahip basit, doğrusal bir polimer molekülü olan PVP tarafından sağlanır. Tablo 2.13 PVP için T_g ile molekül ağırlığı arasındaki ters ilişkiyi göstermektedir. T_g, amorf ve yarı kristalli polimer sistemlerinin önemli bir temel özelliğidir ve sıklıkla plastiklik, süneklik, film oluşturma yeteneği ve yapışkanlık gibi özelliklerle ilişkilidir (Brady ve diğ., 2017).

Tablo 2.13. PVP'nin farklı molekül ağırlıkları ve camsı geçiş sıcaklıkları (T_g)

Ürün	K değeri	Ağırlık ortalama moleküler ağırlık	T_g (°C)
Plasdone K12	10,2–13,8	4000	120
Plasdone K17	15,5–17,5	10000	140
Plasdone K25	2,14–26	34000	160
Plasdone K29/32	29–32	58000	164
Plasdone K90	85–95	1.300.000	174

PVP polimerinin birçok avantajlı özelliği vardır:

- Su çözünürlüğü: PVP, su ile iyi çözünür, bu da çeşitli farmasötik ve kozmetik ürünlerde çözünürlük ve dispersiyon için ideal bir seçenek yapar.
- Film oluşturma yeteneği: PVP, film oluşturma yeteneğine sahiptir, bu da çeşitli kaplama ve ambalaj uygulamalarında kullanılmasını sağlar.
- Stabilizasyon özelliği: PVP, çözelti veya dispersiyon halinde stabilizasyon sağlar, bu da farmasötik, kozmetik ve gıda endüstrisinde emülsifikasyon ve stabilizasyon ajanı olarak kullanılmasını sağlar.
- Biyouyumluluk: PVP, genellikle biyouyumlu bir polimer olarak kabul edilir, bu da tıbbi uygulamalarda (örneğin, yara pansumanları, göz damlaları) kullanılmasını sağlar.
- Mukavemet ve esneklik: PVP, mukavemet ve esneklik özellikleri sunar, bu da çeşitli endüstriyel ve tıbbi uygulamalarda dayanıklılık ve esneklik gerektiren durumlarda tercih edilmesini sağlar.
- İyi dispersiyon yeteneği: PVP, diğer maddelerle iyi bir şekilde dispersiyon sağlar.

- Farmasötik, kozmetik ve gıda endüstrisinde çeşitli katkı maddeleri ve aktif bileşenlerin dağıtımında kullanılmasını sağlar.

PVP polimerinin bazı dezavantajları şunlar olabilir:

- Yüksek viskozite: Yüksek konsantrasyonlarda PVP çözeltileri, yüksek viskoziteye sahip olabilir, bu da bazı uygulamalarda işleme veya kullanımda zorluklar yaratabilir.
- Islak yapışma: PVP, yüzeyler arasında yapışma eğilimi gösterebilir, bu da bazı endüstriyel uygulamalarda yapışma veya aglomerasyon sorunlarına neden olabilir.
- Higroskopiklik: PVP, higroskopiktir ve nem absorbe edebilir, bu da bazı uygulamalarda stabilite veya performans sorunlarına neden olabilir.
- Termal kararlılık: Yüksek sıcaklıklarda PVP'nin termal kararlılığı azalabilir, bu da bazı endüstriyel işlemlerde veya uygulamalarda sınırlamalara neden olabilir.

2.9.4. Gümüş Nano Kürecikler (AgNK)

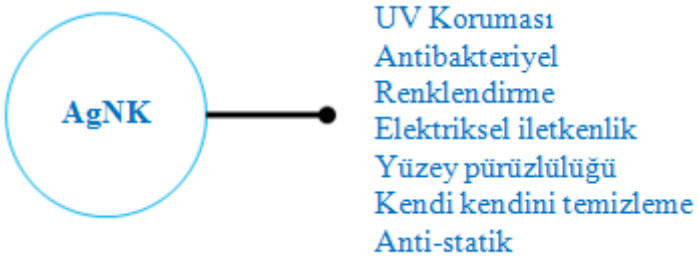
Gümüş, yüzyıllardır antimikrobiyal özellikleriyle biliniyor ve nanotoz formunun yüksek yüzey alanı, antimikrobiyal bir madde olarak etkinliğini artırıyor.

Gümüş atom numarası 47 olan element olup Ag sembolü olarak listelenmiştir. Adından da anlaşılacağı üzere gümüş NP'lerin boyutları 1nm ile 100nm arasındadır. Aslında gümüş ve gümüş oksidin birleşimidir. AgNK'lerin şekli ve boyutu bu partiküllerin kullanımına bağlıdır. Gümüş NP'lerin kullanımı sadece bazı alanlarla sınırlı olmayıp, birçok alanda da kullanılmaktadır. Örneğin tıp alanında çeşitli uygulamalarda zararlı bakterilerin büyümesini engellemek için kullanılmaktadır. Yanık tedavisinde, diş hekimliğinde ve biyomedikal aparatlarda kullanımı gümüş NP'lerin büyük önem taşıdığı kullanım alanlarıdır. Gümüş NP'lerin optik özelliklerinin avantajları, bu NP'lerin farklı boyut ve şekillerde kullanılmasıyla elde edilebilir. Elektriksel ve termal iletkenliği arttırmak için gümüş NP'ler kullanılarak iletken mürekkepler hazırlanmaktadır (URL-13). Gümüş nanotozlarının çok çeşitli potansiyel uygulamaları şu şekildedir:

- Gümüş NP'leri antimikrobiyal özellikleriyle iyi bilinmektedir. Antibakteriyel ve dezenfektan olarak kullanılabilir, AIDS ilaçlarında da kullanılabilir.

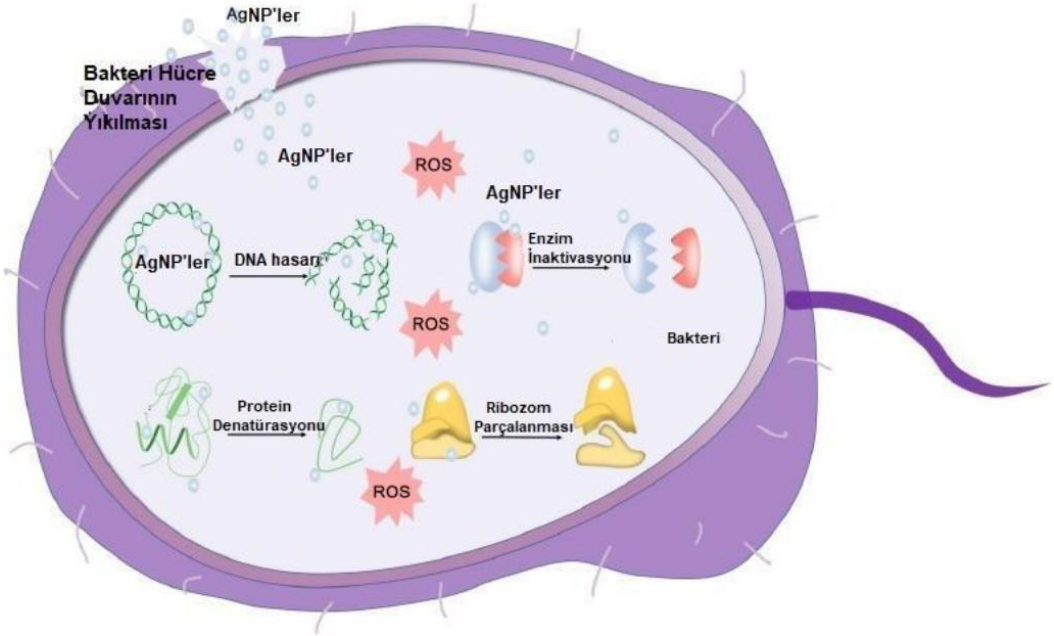
- Farklı inorganik matrislere çok küçük miktarlarda gümüş nanotozunun (~%0,1) eklenmesi, bu malzemelerin *E. Coli, S. Aureus* vb. gibi patojen mikroorganizmaları öldürmede etkili olmasını sağlar. Bu dezenfektan özellikleri farklı pH veya oksidasyon koşullarına karşı duyarsızdır ve dayanıklı sayılır.
- Bazı durumlarda kimyasal katalizör olarak da kullanım alanı bulur. Etilen oksidasyonu gibi çeşitli kimyasal reaksiyonların hızını ve verimliliğini önemli ölçüde artırabilirler.
- Gümüş NP'lerin kullanım bulduğu bir diğer önemli alan ise genler üzerinde teşhis çalışmaları gibi biyolojik çalışmalardır.
- Gümüş NP'ler tıbbi-farmasötik ve bilimsel uygulamaların yanı sıra ev eşyalarında da kullanılabilmektedir. Üreticiler gümüş nanotozlarını çamaşır makineleri, buzdolapları, klimalar, oyuncaklar, giysiler, yemek kapları, deterjanlar vb. ürünlerde kullanmaya başladı.
- İnşaat malzemeleri ve binalar üzerine gümüş NP katkılı boyalar uygulanarak antibakteriyel, korozyona dayanıklı özellikler kazandırılabilir.

Yüzyıllardan bugüne gümüş, yanık ile yaraların tedavisinde sıklıkla kullanılmıştır (Rai ve diğ., 2009). Al-Sheddi ve ark. (2018) *Nepeta deflersiana* bitkisi ekstraktını kullanarak gümüş NP'lerin biyosentezini gerçekleştirdi. Biyosentezlenen AgNK'ler, insan rahim ağzı kanseri hücrelerine karşı derişime bağlı olarak antikanserojen potansiyelini gösterdi. Şekil 2.31'de AgNK'lerin, tekstil substratlarına çeşitli fonksiyonel özellikler kazandırması gösterilmiştir. Ayrıca, elektroçekim için kullanılan polimer çözeltilerinde AgNK elektriksel iletkenliği arttıracağı için elektroçekim işlemi koşullarının optimizasyonuna destek olabilmektedir.



Şekil 2.31. AgNK'lerin tekstil substratlarına çeşitli fonksiyonel özellikler kazandırması (Syduzzaman ve diğ., 2023)

Gümüş nanokürecik lerinin antibakteriyel etkisinin mekanizması Şekil 2.32'de resmedilmiştir.



Şekil 2.32. Gümüş nanokürecik lerinin antibakteriyel etkisi (Xu ve diğ., 2020)

Metal nanopartiküller (MNP'ler), gereksiz antibiyotik tüketiminin gözetimini azaltmak, enfeksiyonu önlemek ve sanitasyonu iyileştirmek için sıklıkla kullanılan çekici alternatiflerdir. MNP'ler düşük parçacık boyutları, yüksek stabilite, yüzey enerjisi ve fotokatalitik aktivite gibi özellikleri sayesinde birden fazla mikrobiyal mekanizmayı hedefler (Niño-Martínez ve diğ., 2019; Sánchez-López ve diğ., 2020). Bu özellikler oksidatif stresi veya hücre geçirgenliğini artırarak ve buna bağlı olarak çeşitli hücresel yapıları (DNA, protein, enzim) ve metabolik yolları (solunum zinciri, protein sentezi) değiştirerek mikrobiyal ölüme neden olur (Amiri ve diğ., 2020; Correa, 2020).

Ancak MNP'lerden salınan metal iyonları, memeli hücrelerinde alerjik reaksiyonlar, tahriş, arjiri, sitotoksik aktivite gibi olumsuz etkilere neden olabilmektedir. Bu nedenle literatürde metal iyonlarını uzun sürede ve daha düşük dozlarda salım yapabilen MNP'ler üzerinde yoğunlaşılmaktadır. Bu raporların çoğu, yara örtüsü malzemelerine antibakteriyel fonksiyon kazandırmak için gümüş (Ag), selenyum (Se), çinko (Zn) ve bakır (Cu) MNP'lere odaklanmıştır (Milan ve diğ., 2019). Bazı MNP'ler, antimikrobiyal etkisinin yanı sıra, anti-inflamatuar etki göstererek (Zn), hücre

proliferasyonunu (Se ve Cu) teşvik ederek cilt dokusunun yenilenmesini de teşvik eder ve yeniden yapılanma fazının önemli bir enzimi olan lisil oksidaz için bir ko-faktör (Zn) olarak görev yapar.

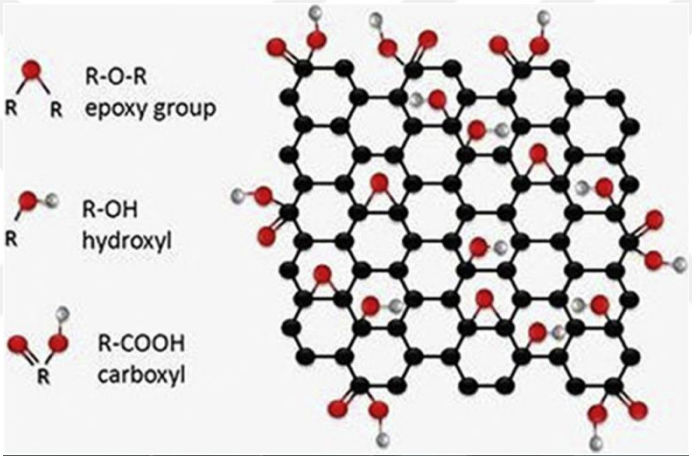
AgNK katkısının birçok avantajı vardır:

- Antibakteriyel özellikler: Nanogümüş, yüksek yüzey alanı nedeniyle bakteri ve diğer mikroorganizmaları etkili bir şekilde inhibe edebilir. Bu özellik, çeşitli uygulamalarda hijyenik bir ortam sağlamak için kullanılmasını sağlar, örneğin, tıbbi malzemeler, su arıtma sistemleri, tekstil ürünleri ve ambalaj malzemelerinde.
- Uzun süreli etkinlik: Nanogümüşün antibakteriyel etkisi, diğer gümüş formülasyonlarına kıyasla daha uzun süreli olabilir. Bu da ürünlerin daha uzun süre temiz ve hijyenik kalmasını sağlar.
- Çeşitli uygulamalarda kullanılabilirlik: Nanogümüş, çeşitli malzemelere kolayca entegre edilebilir. Bu nedenle, tekstil ürünleri, tıbbi ekipmanlar, ev eşyaları, su filtreleri ve daha birçok üründe kullanılabilir.
- Koku önleyici özellikler: Nanogümüş, bakteri ve mikroorganizmaların büyümesini engellediği için kötü kokuların oluşumunu azaltabilir veya engelleyebilir.
- Düşük toksisite: Doğru şekilde formüle edildiğinde ve kullanıldığında, nanogümüş genellikle düşük toksisiteye sahiptir ve insan sağlığına zarar vermez.
- Dayanıklılık: Nanogümüş katkısı, ürünlerin yıkanması veya aşınması gibi işlemlere karşı dayanıklı olabilir, bu da uzun ömürlü ürünlerin üretilmesini sağlar.

2.9.5. Grafen Oksit (GO)

Karbon atomlarının sp^2 hibritlenmiş bal peteği şeklinde 2 boyutlu bir malzemede düzenlenmiş tek atom kalınlığındaki tabakası, özel fizikokimyasal özelliklere sahip grafen yapısıdır. Bu özellikler arasında yüksek yüzey alanı (2630 m^2g^{-1}) (Mitra ve diğ., 2015), olağanüstü elektrik iletkenliği (1738 Siemens m^{-1}) (Chen ve diğ., 2019), sağlam mekanik dayanım (yaklaşık 1100 GPa) (An ve diğ., 2011), üstün ısıl iletkenlik (5000 $Wm^{-1}K^{-1}$) (Balandin ve diğ., 2008), şaşırtıcı biyouyumluluk ve işlevselleştirme kolaylığı, grafeni biyomedikal alanlarda önemli malzemeler haline getirmektedir (Liao ve diğ., 2018).

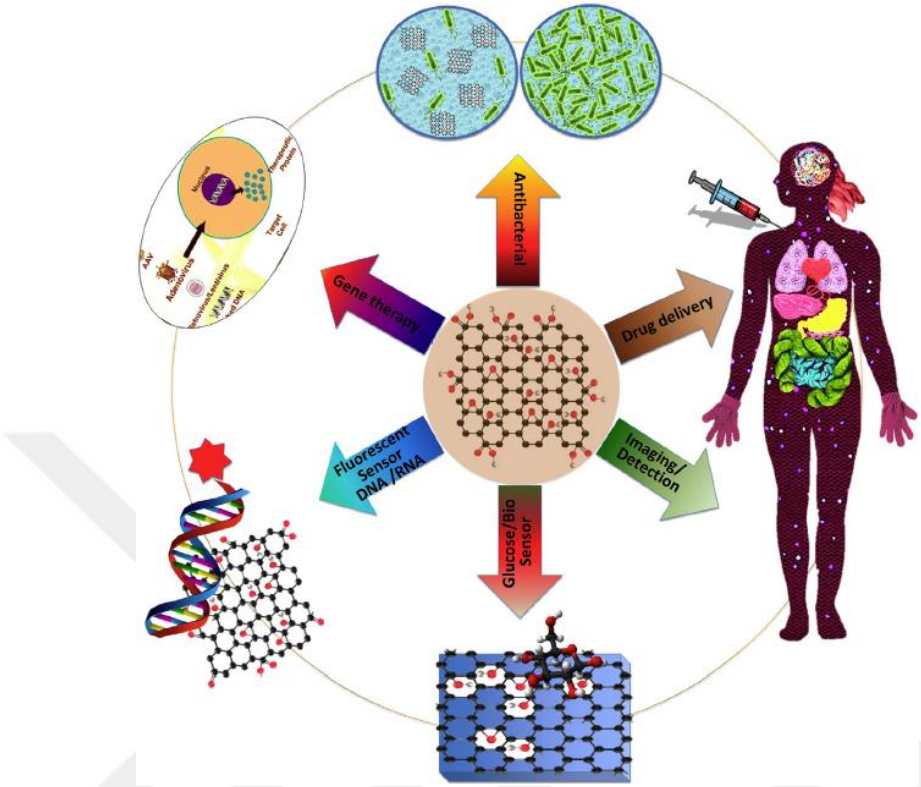
Mükemmel elektrokimyasal ve optik özelliklerin yanı sıra, grafen bazlı malzemeler, π-π istifleme yoluyla çeşitli aromatik biyomoleküllerin emilmesine yönelik daha iyi bir yetenek gösterir. Bu onları biyosensörlerin ve ilaç yüklemelerinin üretimi için nihai malzeme haline getirir (Yang ve diğ., 2013). Grafen oksit (GO) olarak adlandırılan oksitlenmiş formdaki grafen, Şekil 2.33'te gösterildiği gibi çeşitli oksijen içeren epoksi (>O), hidroksil (-OH), karbonil (C=O) ve karboksilik (-COOH) grupları gibi çeşitli fonksiyonel grupları taşıyan karışık bir yapıya sahiptir ve protein, deoksiribonükleik asit (DNA), ribonükleik asit (RNA) vb. dahil olmak üzere çeşitli biyolojik moleküllere bağlanma yerleri sağlar. Şekil 2.34, biyomedikal bilimdeki çok sayıda uygulama için işlevselleştirilmiş GO'nun şemasını göstermektedir (Singh ve diğ., 2018).



Şekil 2.33. Yüzeylerde ve kenarlarda çeşitli fonksiyonel gruplar içeren GO yapısı (Singh ve diğ., 2018)

GO, oksijen fonksiyonel grupları ile güçlendirilmiş, grafenin oksitlenmiş formunu oluşturan tek atomik katmanlı bir malzemedir. Hidrofobik olan grafenin aksine, GO hidrofilik bir yapıya sahiptir ve sulu çözeltilerde dağılmasına olanak tanır. Bu özellik, birkaç nanometreden milimetreye kadar değişen ayarlanabilir tanecik boyutuyla birleştiğinde, GO'yu bilim ve teknolojinin çeşitli alanlarında dönüştürücü bir malzeme olarak konumlandırmaktadır. GO, yüksek yüzey alanıyla öne çıkmaktadır ve bu da onu özellikle arayüz etkileşiminin kritik olduğu çeşitli uygulamalar için aday haline getirmektedir. Oksijen fonksiyonel gruplarının varlığı, ona yalnızca suda dağılabilirlik kazandırmakla kalmaz, aynı zamanda onu floresan hale getirerek spesifik biyoalgılama ve biyomedikal uygulamalarda kullanım sağlar. GO'daki atomik katmanlar manipüle edilebilir ve indirgeme işleminden sonra kimyasal indirgeme veya termal işlemler gibi

işlemler yoluyla malzeme, çeşitli özelliklere sahip indirgenmiş grafen okside (aynı zamanda grafen oksitin indirgenmesi olarak da bilinir) dönüştürülebilir (URL-14).



Şekil 2.34. Biyomedikalin farklı araştırma alanlarında GO'nun çok işlevli uygulamalarının şeması (Singh ve diğ., 2018)

Grafenin altı karbon atomlu halkalarına bağlanan oksijen içeren gruplar, GO, biyomedikal hedefli görüntüleme ve ilaç dağıtımını mümkün kılmak için hedefleme ligandları ile geliştirilebilir (Ostrikov ve diğ., 2013).

GO, yüksek, yakın kızılötesi (NIR) absorbansı sayesinde artırılmış terapötik sonuçlarla kanser tedavisinde fototermal ajan olarak kullanılmaktadır (Gai ve diğ., 2019; Robinson ve diğ., 2011). Hedefli ilaç dağıtımında, GO, hedef moleküllere doğru kesin bir yanıtın iletilmesi konusunda yeterlidir (Bae ve Park, 2012).

GO'nun biyosensörlerde güçlü bir şekilde kullanılması nedeniyle floresans, Raman saçılması ve elektrokimyasal reaksiyon bu transdüksiyon işlemi için yaygın olarak kabul edilebilir (Suvarnaphaet ve Pechprasarn, 2017).

Grafenin kullanıldığı olağanüstü hassasiyet, takdire şayan elektrokimyasal özelliklere, negatif yüklü -COOH grupları ile pozitif yüklü nükleobazlar arasındaki güçlü iyonik etkileşime ve nükleobazlar ile bal peteği karbon çerçevesi arasındaki güçlü π-π istiflenmesine destek olabilir (Maiti ve ark., 2019). Yüksek yüzey/hacim oranı ve erişilebilir π elektronları, grafeni kanser tedavisinde uygulanan ilaç dağıtım sisteminin geliştirilmesi için uygun malzeme olarak idealleştirir.

GO, benzersiz özellikleriyle enerji depolama, elektronik ve biyoalgılama alanlarında kullanılan çok yönlü bir malzemedir. Sensörleri ve pilleri geliştirmekten, DNA tespitinde hassasiyeti kolaylaştırmaya ve umut verici ilaç dağıtım yöntemlerine kadar uygulamaları vardır. Ayrıca koruyucu kaplama olarak kullanıldığında ürünün ömrünü uzatır ve polimerlerle birleştirildiğinde kompozitin özelliklerini artırır. Yapısı aynı zamanda ileri düzey filtrasyon ve hidrojen depolama konusunda da umut vaat ederken GO'nun gelecekteki teknolojik uygulamalardaki potansiyelini vurgulamaktadır.

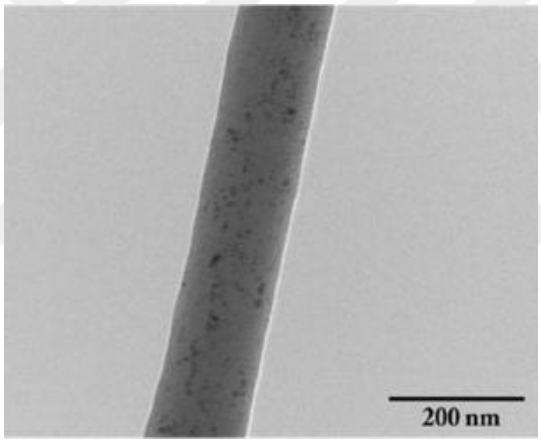
Nano GO katkısının birçok avantajı vardır:

- Mekanik özellikler: Nano GO, mekanik dayanıklılığı artırabilir. GO, grafen tabakalarının okside edilmiş bir formudur ve polimer matris içinde dağıldığında, malzemenin mekanik mukavemetini artırabilir.
- Termal ve elektriksel iletkenlik: Nano GO, yüksek termal ve elektriksel iletkenliğe sahiptir. Bu özellik, polimer matris içinde dağıldığında, malzemenin termal ve elektriksel özelliklerini iyileştirebilir.
- Bariyer özellikleri: Nano GO, su ve gaz bariyer özelliklerini artırabilir. Bu, ambalaj malzemeleri gibi uygulamalarda ürünlerin korunmasına ve dayanıklılığının artırılmasına yardımcı olabilir.
- Yanma direnci: Nano GO, polimer matris içinde dağıldığında, malzemenin yanma direncini artırabilir. Bu, yangına dayanıklı malzemelerin üretiminde kullanılmasını sağlayabilir.
- Kimyasal direnç: Nano GO, kimyasal dirence sahip olabilir ve çeşitli kimyasal ortamlara dayanıklılık sağlayabilir.
- Hafiflik: Nano GO, hafif bir malzemedir ve polimer matris içine entegre edildiğinde, malzemenin hafifliğini artırabilir.

2.10. Hibrit Nano Katkılar

Nanoparçacıklar genellikle bileşenlerin ara fazı içerisine hapsolurlar ve ara faz değiştiricisi görevini üstlenirler. Böylece ara faz yapışması işlevini yerine getirerek polimer harmanının performansını güçlendirirler. Nanoparçacıklar karışım esnasında oluşarak dağılan faz parçacıklarının birbirleriyle birleşerek topaklanmasını engellerler. Son zamanlarda GO ile süslenmiş farklı tipte metal nanopartiküller antibakteriyel aktivite için umut verici bir potansiyel göstermiştir (Tegou ve diğ., 2016; Ristic ve diğ., 2014; Fathalipour ve diğ., 2017; Shen ve diğ., 2012; Govindaraju ve diğ., 2016).

Liu ve ark. (2017) elektroçekim ile ürettikleri çeşitli oranlarda "PLA-GO-Ag" hibrit nanokompozit membranlarını antibakteriyel performansı geliştirmek için sentezlemişlerdir (Şekil 2.35).



Şekil 2.35. PLA-GO-Ag hibrit nanokompozit lifinin TEM mikrografı "PLA-1%GO-1%Ag" (Liu ve diğ., 2017)

2.11. Karakterizasyon Testleri

2.11.1. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)

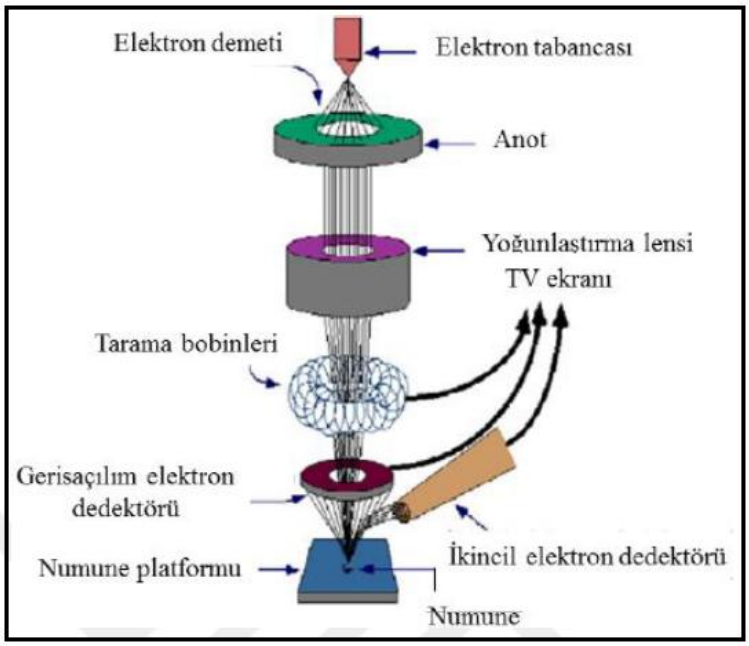
Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi ile, malzeme yüzeyinin elektron ışınlarıyla tarandığı ve bu sayede yüksek çözünürlüğe sahip yüzey görüntü çekimleri yapılmaktadır.

Numuneler SEM cihazına yerleştirilmeden önce, metal haricindeki numune üzerine; "sputter coater" cihazı ile altın, paladyum, karbon gibi iletken ince malzemelerle kaplama işlemi uygulanır. Malzemelerin yüzey görüntülenmesi elektronlar ile

sağlanmaktadır. İşte kaplama işleminin uygulanmasının sebebi de, yüksek çözünürlükte görüntüleme yapabilmek için elektron ışınlarının sebep olacağı, (malzeme yüzeyinde) aşırı yüklenmenin engellenmesidir (Carraher, 2003).

Tipik bir SEM cihazı parçaları ve çalışma prensibi Şekil 2.36'da verilmiştir. Burada elektronlar sistemin en tepesinde bulunan elektron tabancası aracılığıyla üretilmektedir. Dikey yönde ve vakum altında elektronların hareket etmesiyle gerçekleşmektedir. Ardından elektromanyetik bölgeden geçen elektronlar toplayıcı mercek üzerinden geçerek, numunenin yüzeyi üzerine çarpar ve yüzey üzerinden elektron kopartır. Böylece, numune uyarılmış olur.

Uyarılan numunede, gelen ışınla bir ışınım meydana gelir. Dedektör sayesinde ışınımlar toplanır ve sinyale dönüşür. Sinyaller monitöre yansır. Böylece, üç boyutlu, yüksek çözünürlüklü görüntüler elde edilir (Croft, 2006).

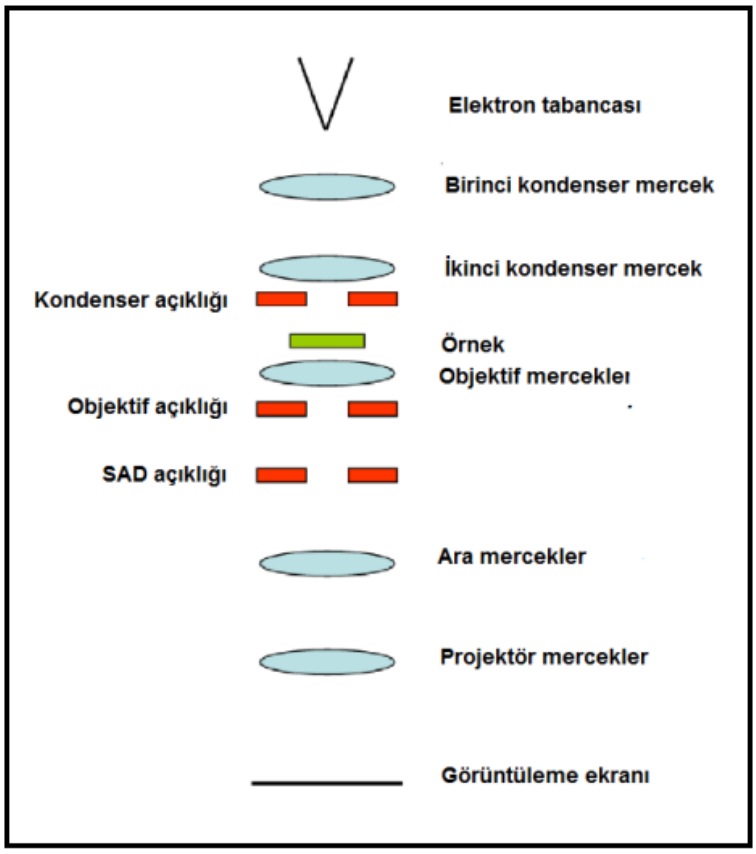


Şekil 2.36. SEM cihazı parçaları (Cheremisinoff, 1996)

Sinyale dönüşen ışınımlar yükseltilir ve sonrasında ikincil elektron ışınlarına geçiş amacıyla kullanılır. İkincil elektronların dış yörüngeden iç yörüngeye hareketi sayesinde elementel analiz gerçekleştirilir.

2.11.2. Geçirimli Elektron Mikroskop (TEM)

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), angström boyuttan mikrometre boyutuna kadar olan malzemeleri görüntüleme, difraksiyon ve kimyasal (analitik) yapısı hakkında bilgi edinme için kullanılan güçlü bir yöntemdir. 1Å boyutundaki tipik bir atomla kıyaslandığında potansiyel olarak 200 kV'a hızlandırılmış olan elektronun dalga boyu 0,02705Å olurken, 300 kV'a hızlandırılmış elektronun da 0,01969Å'dür. Kaliteli olmayan elektromagnetik lenslere sahip standart bir mikroskop için çözünürlük 2Å'dır. TEM cihazı için, 1Å'nın altında bir değer ifade edilmektedir (Byorge, 2011; Williams ve Carter 1996). Şekil 2.37'de TEM cihazına ait şematik görünüm gösterilmektedir.



Şekil 2.37. TEM cihazı parçaları

Elektron tabancasından çıkan elektronlar, bir potansiyel yolu izleyerek hızlanır. Numunenin yukarısına yerleştirilmiş ve kondenser mercek olarak tanımlanan iki veya daha fazla lens ışınlarının oluşmasını ve numunenin aydınlanmasını sağlamaktadır. Objektif olan mercekler numunenin ilk görüntüsünü meydana getirirler. Oluşan bu görsel sonrasında ara ve projektör mercekler sayesinde büyütülür (Byorge, 2011).

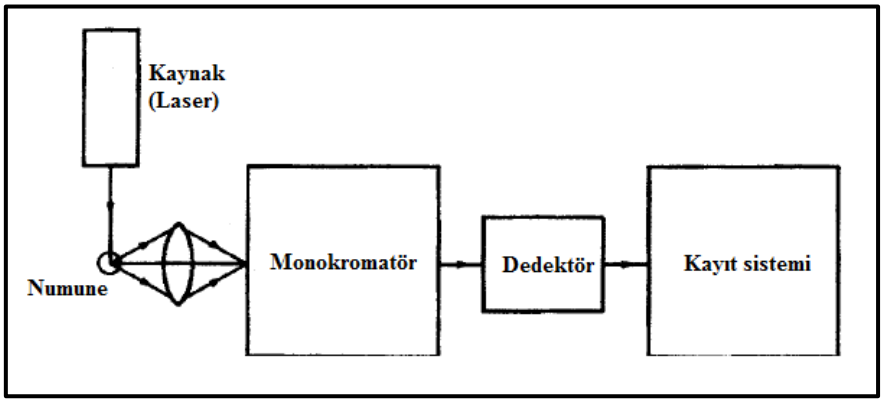
Biyolojik ve polimerik malzeme örneklerinde öne çıkan ışın hasarı etkisi yapının değişmesine yol açabilmektedir. TEM analizinde, en büyük engel numune hazırlama işleminde ortaya çıkmaktadır. Geçirimli elektron mikroskobunda analiz edilecek malzeme mutlaka katı halde olmak zorundadır ve 3 mm boyutunda, 100 mm'den daha ince ve elektron geçirgenliğine sahip (birkaç mm) bir disk olarak hazırlanma gerekliliği uygulamada kısıtlama yaratmaktadır.

2.11.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Malzemenin yapısındaki fonksiyonel grupları tanımlamada fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR) dalga boyu ölçüm tekniği kullanılan en etkili spektroskopi yöntemidir.

Bu yöntemde, bir moleküldeki döngüsel enerjiden yararlanıldığı gibi molekül haline gelen atomların ya da atomik grupların varlığıyla oluşmuş olan salınım hareketi enerjileri sayesinde, malzemenin FTIR spektrumu ile referansın FTIR spektrumunun karşılaştırılmasıyla bileşenler tanımlanır (Burches, 2005).

Numunenin FTIR spektrumunu oluşturmak için ilk olarak malzemenin içyapısından kızılötesi ışınlar geçirilmektedir. Kızılötesi ışınlar belirtilen bir frekans bandında malzemeden geçmekte ve her bir frekans için malzemenin soğurduğu fraksiyonlar belirlenerek FTIR spektrumları açığa çıkmaktadır. Belirli bir titreşimi tanımlayan kızılötesi frekansı, numunedeki moleküler titreşim frekansıyla aynıysa, molekül IR ışınlarını absorblar. Sonrasında spektrumda oluşan herhangi bir zirveye ait olan frekans, malzemedeki molekül yapıların titreşim frekans değerlerinde birine eşit olur.



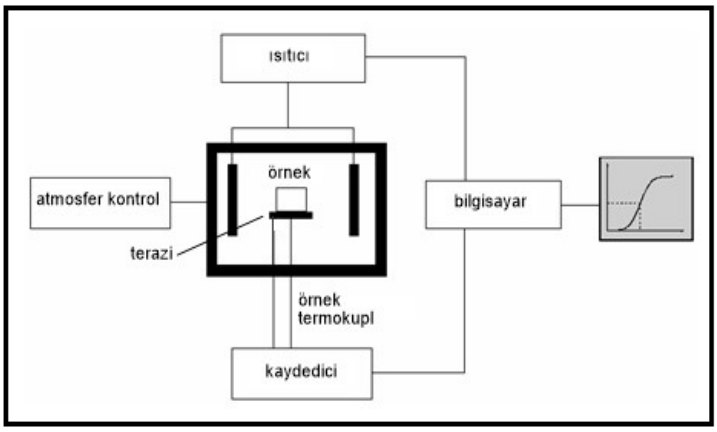
Şekil 2.38. FTIR analizi adımları

Şekil 2.38'de FTIR analizi adımlarının sıralaması şematik olarak gösterilmiştir. FTIR analizinde dalga uzunlukları numune içerisinden yansıyarak eş zamanlı olarak dedektöre ulaşır. Toplam iletilen yoğunluğu ölçen dedektör, çift demetli girişimölçer içerisinde bulunan herhangi bir aynanın yerini değiştirmesinin bir fonksiyonu olarak tanımlanır. FTIR analizinde malzeme ve referans üzerinden geçen ışın yoğunluğu dedektör sayesinde işlenerek ya transmitans ya da absorbans şeklinde çıktı olarak elde edilir. Dedektörden ayrılan dalga boylarının belirlenmesi bilgisayar aracılığıyla matematiksel olarak Fourier rotasyonu ile gerçekleştirilmektedir (Bower, 2002).

2.11.4. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Bir malzemenin kontrollü şekilde ısıtılmasıyla sıcaklık artışına bağlı olarak oluşan ağırlık değişimleri termal gravimetrik analiz (TGA) yöntemi kullanılarak ölçülebilir.

TGA analizinde malzemenin ağırlık kaybı: sıcaklığa bağlı olarak (sıcaklık/zaman) veya sabit sıcaklıkta zamana bağlı olarak (izotermal) ölçülebilir (Wunderlich, 2005).



Şekil 2.39. TGA cihazı işleyişi

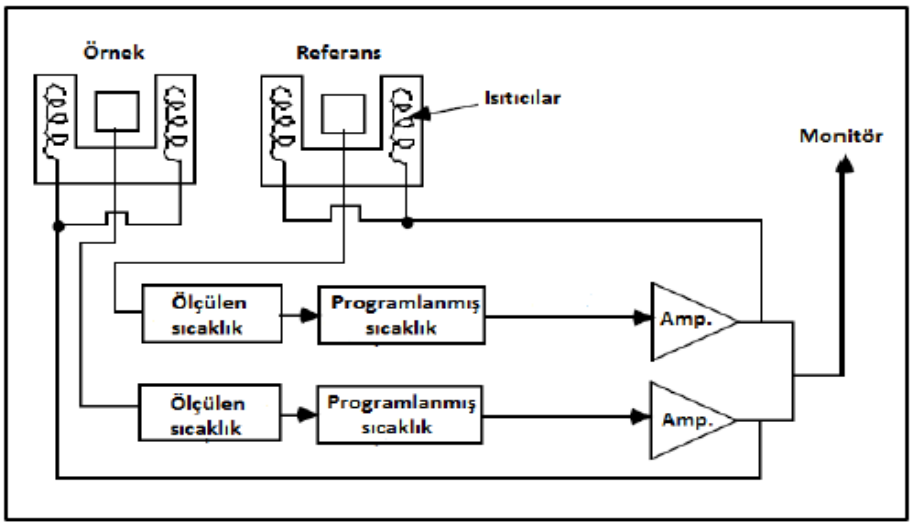
TGA analizinin kritik noktası malzemenin ilk ağırlığını doğru tartacak yüksek hassasiyette terazinin kullanılmasıdır. Analizin ilk adımı, cihaz içerisinde dengede olan terazi üzerine malzemenin yerleştirilmesidir. Sonra teraziyi tamamen kaplayan cihazın fırın kısmı kapatılır. Bilgisayara bağlı olan TGA cihazı, malzeme için belirlenen sıcaklık metodu ve ısıtma hızıyla (^{o}C/dk) kontrollü olarak ısıtılır. Artan sıcaklıkla birlikte malzemenin ısıl bozunma sıcaklıkları ile ilgili sayısal bilgiler, malzemenin ağırlık değişimine bağlı olarak test sonunda elde edilen TGA termogramından saptanır.

Saptanan değerler bilgisayar ortamında program içerisine kaydedilir (Nairn, 2003). TGA'nın çalışma prensibine ait şematik görünüm Şekil 2.39'da verilmiştir.

2.11.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Malzemelerin ısıl sıcaklık davranışları, numune ve referans arasındaki ısı akısı farkının kontrollü sıcaklık artışına karşı değişimin DSC analizi ile incelenmektedir. Bu analiz numune ile referansın sıcaklıklarının aynı değerde olması esasına dayanır. Elde edilen DSC termogramındaki ısıl geçişlerden camsı geçiş sıcaklığı (T_g), kristallenme sıcaklığı (T_c), erime sıcaklığı (T_m), entalpi değişimi (ΔH), ısıl bozunma sıcaklığı ve çapraz bağlanma sıcaklığı değerleri belirlenebilir (Chartoff, 2005).

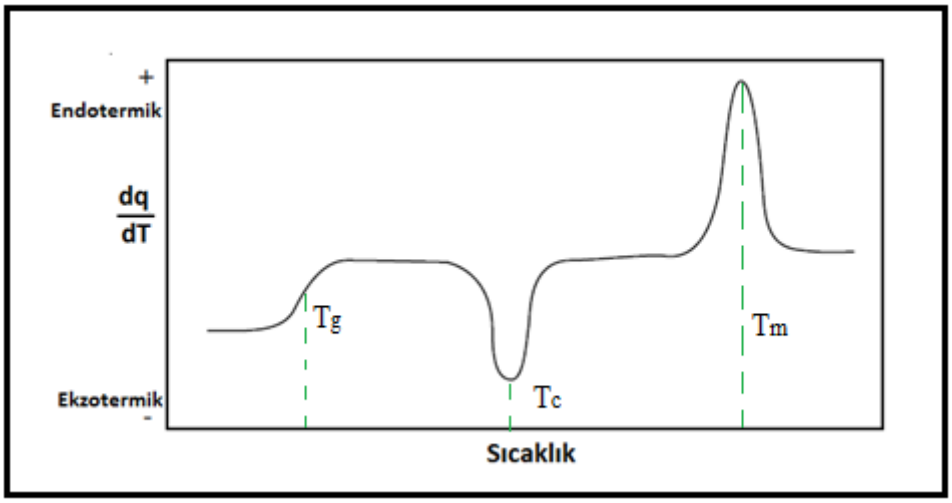
DSC analizi adımlarını gösteren şema Şekil 2.40'ta verilmiştir. DSC analizinde aynı anda referans ve numunenin yerleştirilmesi için iki hazne bulunmaktadır. Referans haznesi üzerine boş bir alüminyum kap, numune haznesi üzerine de malzemenin içinde bulunduğu alüminyum numune kabı yerleştirilir. Sonrasında belirlenen ısıl sıcaklık metoduna göre, iki hazne de aynı anda önce ya soğutulur ya da ısıtılır.



Şekil 2.40. DSC cihazı işleyişi

Isıl analiz sıcaklık yöntemi ayarlandıktan sonra istenilen ısıtma (^oC/dk) hızında sıcaklık artmaya başlar. Numune ve referans malzeme arasında oluşan sıcaklık farkı, numunenin yerleştiği kısımdaki ısıtıcıya daha fazla ısı akışı uygulanarak dengelenir (Nairn, 2003). DSC analizi esnasında numune sıcaklık değeri, referans sıcaklık değerinden fazla

olduğu takdirde (endotermik) pozitif bir sinyal, tam tersi durumda da (ekzotermik) negatif bir sinyal oluşur (Nairn 2003). Bir malzemenin ısıl değişimlerine ait tipik DSC termogramı Şekil 2.41'de verilmiştir.



Şekil 2.41. DSC termodiyagramı

DSC analizi ile yüzde kristalinite (% X_c) değerleri Denklem (2.4) kullanılarak hesaplanabilmektedir (Samatya Yılmaz ve Aytaç, 2021):

$$\%X_c = 100 \times \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^* \varphi} \quad (2.4)$$

Bu denklemde ΔH_m erime entalpisini (J/g), ΔH_c kristalizasyon entalpisini (J/g), ΔH_m^* %100 kristalin yapıdaki polimerin bilinen erime entalpisini ve φ ise polimerin yapı içindeki kütle fraksiyonunu ifade etmektedir.

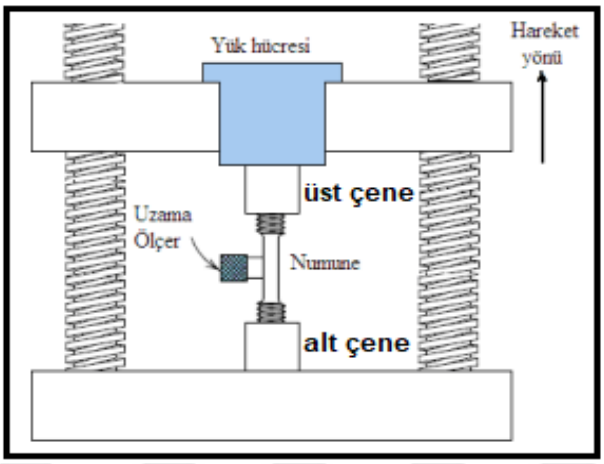
2.11.6. Mekanik Analiz

Bir malzemenin mikro yapısı veya yüzey morfolojisiyle ilişkili olarak mekanik özelliklerinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen analizlerden biri çekme testidir.

Çekme testi, malzemelerin sabit çekme kuvveti hızı ile gösterdiği dayanımın şekil bozulma miktarına karşı değişiminin ölçüldüğü tahribatlı bir analizdir.

Çekme testi, çoğunlukla evrensel test cihazlarıyla gerçekleştirilmektedir. Kullanılan çekme test cihazlarının, çoğunlukla alt çenesi sabit, üst çenesi hareketli bir sıkıştırma

sisteminden meydana gelmektedir. Her malzeme türüne göre belirli bir çekme kuvveti mm/dk hızında uygulanır. Çekme testi uygulamasının şematik gösterimi Şekil 2.42'de verilmiştir.



Şekil 2.42. Çekme cihazı

Çekme analizi sonucu, malzemelerin elastik modülü, kopma dayanımı, çekme dayanımı, kopma anındaki uzama değeri gibi mekanik özellikleri ölçülebilir.

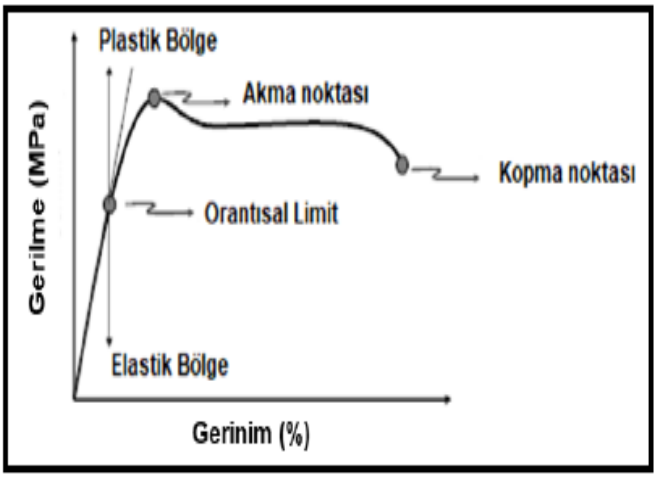
Çekme analizi esnasında gerilmenin uzama davranışına karşı grafik oluşturulmasıyla malzemenin karakteristik özellikleri hakkında fikir veren gerilme-gerinim eğrileri oluşturulabilir.

Çekme testi sonuçlarına göre meydana gelen gerilme-gerinim eğrileri numune boyutlarıyla bağımsız şekildedir.

Gerilme-gerinim eğrinin altındaki alan, malzemenin kopması için ihtiyacı olan enerji ile orantılı ve tokluğun ölçüsünü belirtir.

Malzemeye az miktarda gerilme uygulandığında elastik özellik korunur ve zamanla oluşan şekil değişimleri kalıcı olmamaktadır. Malzemenin en üst düzeyde elastik olduğu nokta orantısal sınır yeridir. Belirtilen nokta sonrasında malzeme, şekil değişimleri kalıcı olan plastik deformasyon bölgesine geçer.

Gerilme-gerinim eğrisinin tipik bir örneği Şekil 2.43'de verilmiştir (Brostow, 2005).



Şekil 2.43. Gerilme-gerinim eğrisine örnek (Baird, 2001)

Birim alan için uygulanan kuvvet gerilmedir. Gerilme değeri, uygulanan çekme kuvvetinin ilk haldeki kesit alanına oranlanmasıyla elde edilir. Denklem (2.5) eşitliğinde görülen A ilk haldeki kesit alanı (mm^2) oranı, F uygulanan kuvveti (N) ve σ gerilme (MPa) değerini ifade etmektedir.

$$\sigma = \frac{F}{A} \tag{2.5}$$

Çekme testi esnasında, belirli bir süre bitiminde malzemenin uzamasında oluşan boy farkının ilk haldeki boy miktarına oranı ile gerinim hesaplanır. Denklem (2.6) eşitliğinde gösterilen, L uzama sırasında oluşan uzunluğu, L_0 ilk haldeki boyu (mm) ve ε gerinimi ifade etmektedir. Çıkan değer yüz (100) ile çarpıldığında da yüzde (%) uzama değeri bulunur (Ebewele, 2000).

$$\varepsilon = \frac{L-L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} \tag{2.6}$$

Malzeme sertliğini tanımlayan elastisite modülü (E), gerilme-gerinim eğrisi üzerinde görünen orantısal sınır (limit) noktasına kadar olan bölgedeki doğrunun eğiminden hesaplanmaktadır.

Elastisite modülü Denklem (2.7) eşitliğinde verilmiştir. Bu doğrunun altında bulunan bölge de malzemenin kalıcı deformasyonundan önce, ne kadar enerji soğurduğunu göstermektedir.

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \quad (2.7)$$

Malzeme belirli bir sınıra ulaştığında etkisi altında olduğu yük dolayısıyla daha fazla uzayamayınca kopma noktası olarak tanımlanan noktada kopar. Kopma uzaması değeri x eksenini keserken, kopma gerilimi değeri y eksenini kesmektedir. Kopma noktası, malzemenin kopmadan üzerinde tutabileceği en fazla yük miktarını ifade eder. Gerilme-gerinim eğrisinin altındaki bölgenin küçüklüğü malzemenin kırılganlığını göstermektedir. Her bir malzemenin karakteristiğini tanımlayan farklı gerilme-gerinim eğrileri bulunur (Pişkin, 1987).

2.12. Diğer Fiziksel Analizler

2.12.1. Sıvı Elektriksel İletkenlik Ölçümü

Bir çözeltinin iletkenliği, bir çözücü içindeki toplam çözünmüş katı (TDS) ve askıda katı madde (SS) veya çözünmeyen katı miktarı ile ilgilidir. Toplam katı (TS); iyonlar, inorganik maddeler, tuzlar ve metaller gibi katı parçacıkları içerir. TS; TDS ve SS'nin toplamı olarak tanımlanır.

Çözeltilerin elektriksel iletkenliği, elektrolit çözeltide bulunan iyon sayısı ile doğru orantılıdır. İyonlaşma ne kadar yüksek ise iletkenlik de o kadar fazla olmaktadır. Çözeltilerin elektriksel iletkenliği farklı çözücü ortamlarında iyonların ayrılması, birleşmesi ve şeffaflaşması özelliklerinin incelenmesi gibi çeşitli nedenlerle araştırılmıştır. Bu tür işlemler, iyonların yüküne, yarıçapına ve çözücünün doğasına bağlıdır. Elektrolitik iletkenlik, bir çözeltinin bir elektrik akımını iletme yeteneğinin bir ölçüsüdür ve spesifik iletkenlik veya iletkenlik terimi olarak tanımlanır.

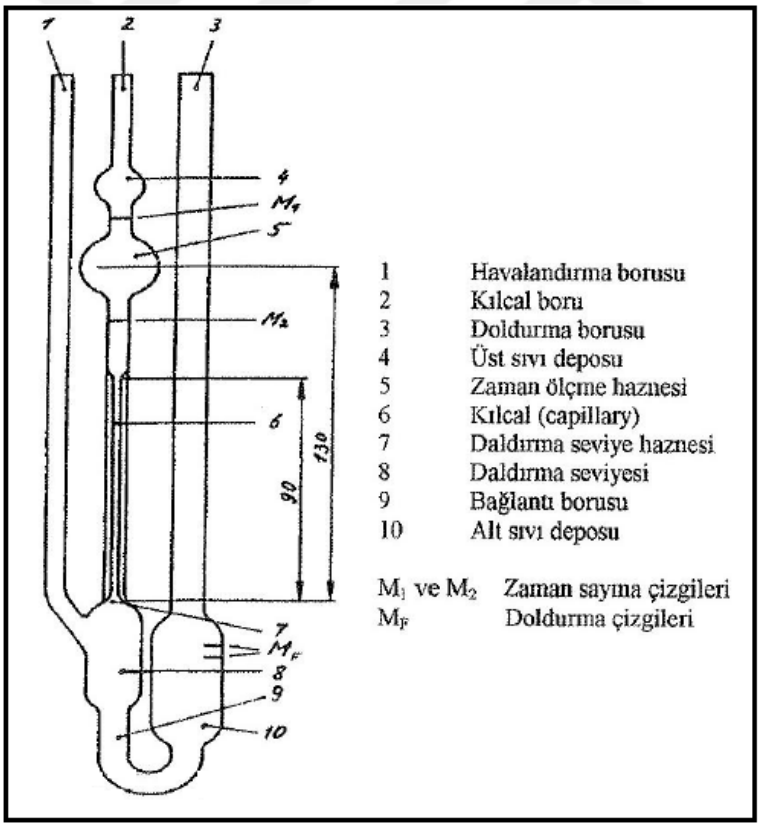
İletkenlik, bir çözeltinin bir elektrik akımı akışına direnme yeteneğinin ölçüsü olarak tanımlanan elektrik direncinin tersidir (Golnabi ve diğ., 2009).

İletkenlik (S/m) birimiyle ölçülür ve molar iletkenlik, konsantrasyon birimi başına iletkenlik (Sm^2/mol) olan çözeltiler için ortak bir ifadedir. İletkenlik ölçerler, belirli bir sıcaklıkta bir numune çözeltisinin iletkenliğini veya direncini ölçerek görüntülemektedir (Atkins, 2001; Washburn, 1929).

2.12.2. Ubbelohde ile Viskozite Ölçümü

Kapiler akış yöntemi ile viskozite ölçümü, genellikle bir akışkanın, dairesel kesiti olan bir kılcal boru içinden geçirildiğinde akma hızı süresinin ölçülmesiyle yapılmaktadır. Bu yöntem ile çözelti viskozitesi ölçümü: U-tüp biçimli Ostwald viskozimetresi veya Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak gerçekleştirilmektedir.

Şekil 2.44'te Ubbelohde viskozimetresinin şematik görünümü verilmiştir. Akış süresi ölçümü yapılacak sıvı, M_F işaretiyle gösterilen doldurma çizgilerinin arasında olacak şekilde doldurulur. Ölçümü yapılacak sıvı ile dolan viskozite, uygun bir tutacak ile daha önceden belirlenen ölçüm sıcaklığında ayarlanmış ve sıcaklık kontrolü yapılabilecek sıvı banyosuna dikey şekilde yerleştirilir. Ubbelohde yerleştirildikten sonra, banyo suyunun yüksekliğinin 4 numaranın yaklaşık 20 mm kadar üzerinde olmasına dikkat edilmelidir.



Şekil 2.44. Ubbelohde viskozimetresi

Ölçüm işlemine başlamadan önce, sıvının sıcaklığının banyo sıcaklığına gelmesi için 20 dk kadar bekletilir. 1 numara ile gösterilen havalandırma borusu üstten tıpa ile

kapatılmaktadır. 2 numaralı gösterilen boru ağzı puar ile vakumlanarak içindeki sıvı 4 numaralı üst sıvı deposunun üst seviyesine kadar çekilir. Sıvı çekim işlemi, ölçümü yapılacak sıvının baloncuk oluşturmaması için oldukça yavaşça yapılmalıdır. Vakumlama sonrası boru ağzı bir tıpa ile kapatılıp havalandırma borusu ağzı açılarak, sıvının 8 numara ile belirtilen daldırma seviyesinin alt kısmına kadar hareket etmesi beklenir. 2 numaralı boru ağzı tekrar açılarak, sıvının kılca boru içerisinde aşağı yönde hareket emesi gözlemlenir. Sıvı M_1 hizasında iken kronometre açılır ve sıvı, M_2 hizasına geldiğinde ise kronometre durdurulur. Kronometreden gözlemlenen değer akış süresi (t) olarak kaydedilir (Sakarya ve diğ., 1999).

Polimerin uygun bir çözücüde, belirli düşük derişimlerde çözeltileri hazırlanarak ve çözücünün/çözeltilerin akış süreleri (t) kapiler akış metodu kullanılarak belirlendikten sonra relatif viskozitesi (ηr) Denklem (2.8) ile hesaplanır.

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \tag{2.8}$$

2.5 bağıntısında η çözelti viskozitesi, η_0 çözücünün viskozitesi ve ηr relatif viskozite olarak tanımlanmaktadır. Kapiler tüpün iki ucu arasındaki basınç farkı (d_p), kapiler tüpün yarıçapı (r) ve sıvı hacmi (V) sabit olduğu durumda da akış süresi viskozite ile orantılıdır. Bu durumda Denklem (2.8) eşitliğindeki t çözeltinin akış süresini ve t_0 çözücünün akış süresini ifade eder.

2.12.3. Hava Geçirgenlik Testi

Hava geçirgenliği, bir kumaşın havanın içinden geçmesine izin verme yeteneğidir. Bir kumaşın hava geçirgenliği, havanın bir kumaşın içinden ne kadar iyi geçmesine izin verdiğinin bir ölçüsüdür. Hava geçirgenlik özelliği, örneğin endüstriyel filtreler, çadırlar, yelkenler, paraşütler, yağmurluk malzemeleri, rüzgarı engelleyen giysi kumaşları, hava yastıkları ve benzer kullanımlar için önemlidir. Kumaşın hava geçirgenliğini etkileyen parametreler, çözgü ve atkı iplikleri arasındaki boşluk, dokuma yapısı ve ipliğin gözenekliliğidir. Hava geçirgen kumaşlar nispeten yüksek nem buharı geçirgenliğine sahip olma eğilimindeyken, nefes alabilmek için hava geçirgen olması gerekli değildir. Kumaşların hava geçirgenliğini tespit etmek için bir test yöntemi sunmaktadır. Bu standart, teknik amaçlar için endüstriyel kumaşlar, dikişsiz kumaşlar

ve hava geçirgenliği olan tekstil ürünleri dahil olmak üzere her türlü kumaş için uygulanabilir.

ISO 9237 standardında sunulan test yöntemi, teknik amaçlı kumaşlar, dokunmamış kumaşlar ve hazır tekstil ürünlerindeki kumaşlar dahil olmak üzere birçok kumaş türünün test edilmesi için geçerlidir. Gelişmiş laboratuvarlarda 2,5 ila 5500 mm/sn arasında hava geçirgenlik testleri yapılmaktadır. Bu testlerde kumaşın, havanın geçmesine izin verme yeteneği analiz edilmektedir. Örneğin rüzgarlık olarak kullanılacak bir kumaş uygulamasında, malzemeye hava girmesi istenmemektedir.

ISO 9237 standardına uygun test yapılırken, belli koşullar altında bir test numunesinden dikey olarak geçen bir hava akışının hızı, yani istenen bir basınç düşüşünü elde etmek için gereken hız ölçülmektedir. Test numunesi, bir tarafı hava girişine bakacak şekilde hava geçirgenlik cihazına sabitlenir. Hava, test malzemesinden emilir. Hava akışı, beklenen basınç düşüşüne ulaşacak şekilde ayarlanır. Hava akışının hızı, numunenin hava geçirgenliği için mm / s cinsinden okunur.

Dokunmamış bir kumaş ortamının hava geçirgenliği, belli bir basınç düşüşünde kumaş ortamının bir alanından ölçülen hava akışıdır. Özellikle maskelerde kullanılan dokumasız kumaşlarda hava geçirgenliği önemli olmaktadır. Bir filtre ortamının hava geçirgenliğini ölçmenin en yaygın yolu, basınç düşüşünü düzeltmek ve hava akışını ölçmektir.

2.12.4. Sıvı Emicilik (Absorbsiyon) Kapasitesi (%) ve Kuruma Süresi

Bir malzemenin kendi yapısı içerisine sıvıyı alma yeteneğini açıklayan özellik emicilik (hidrofilite) olarak tanımlanmaktadır. Emicilik özelliğinin belirlenmesi amacıyla non-woven yüzeyler için geliştirilen farklı test yöntemleri bulunmaktadır (Çinçik, 2010; Oktay Gündüz, 2018). Emici malzemenin birim alanı için belirlenen koşullar altında ve belirlenen zamanda absorpladığı sıvı miktarının, malzemenin kuru kütlesine oranlanmasıyla elde edilen yüzde ifadesi sıvı absorbsiyon kapasitesi olarak tanımlanmaktadır (Cottenden ve diğ., 2003). Test, malzemenin sıvıya batırılarak drenaj sonrasında üzerinde tuttuğu sıvı miktarının ölçümü için yapılmaktadır. Öncelikle testi yapılacak malzemelerin kuru ağırlıkları terazide tartılır. Malzemeler içerisinde saf su

bulunan beher içerisine daldırılır. Malzemeler saf su içerisinde bir ataç veya kıskaç yardımıyla sıvı orta düzeyinde duracak şekilde tutularak 1dk bekletilir. 1dk süre sonunda, malzemeler beher içerisinden çıkarılır. Sıvı almış haldeki malzemeler, üzerindeki ilk fazla su alınarak tekrar hassas terazide tartılır. Tartılan malzemelerin ıslak ve kuru ağırlıkları arasındaki fark ve oran hesabından sıvı emme (absorpsiyon) kapasitesi (SEK) yüzde (%) olarak aşağıdaki Denklem (2.9) eşitliğine göre hesaplanır (Aksoy, 2012; Çinçik, 2010; EDANA, 2002).

$$SEK\ (\%) = \frac{N_s - N_k}{N_k} \tag{2.9}$$

Burada N_s sıvı emmiş nanolif ağırlığını; N_k nanolifin test öncesindeki kuru ağırlığını ifade etmektedir.

Kuruma testi için hazırlanan nanoliflerin ilk kuru ağırlıkları tartılarak, not edilir. Belirlenen malzeme yüzey alanı üzerine 1 cm mesafeden su damlası damlatılır. Sonra, nanolifler ilk kuru ağırlığına gelene kadar belirlenen sürelerde tartılır. İlk kuru ağırlığına geldiği sürede test tamamlanır (Pulan ve diğ., 2015).

2.13. *In-Vitro* Antibakteriyel Test

Antibakteriyel aktivite, mikroorganizmaların yaşam faaliyetlerine karşı olan olumsuz müdahaleye verilen addır. Antibakteriyel maddeler mikroorganizmaları öldürerek ya da gelişmelerini engelleyerek aktivite gösterirler.

Antimikrobiyal aktivitenin mekanizması, lipofilik bileşiklerce hücre zarının bozulması, hidroksil grubun girişiyle lipofilikliğin azalması olarak yorumlanmaktadır (Evren ve Tekgüler, 2011).Tekstil materyallerinin antibakteriyel veya antimikrobiyal özelliğini test etmek için uluslararası birçok test standardı ve test yöntemi vardır.

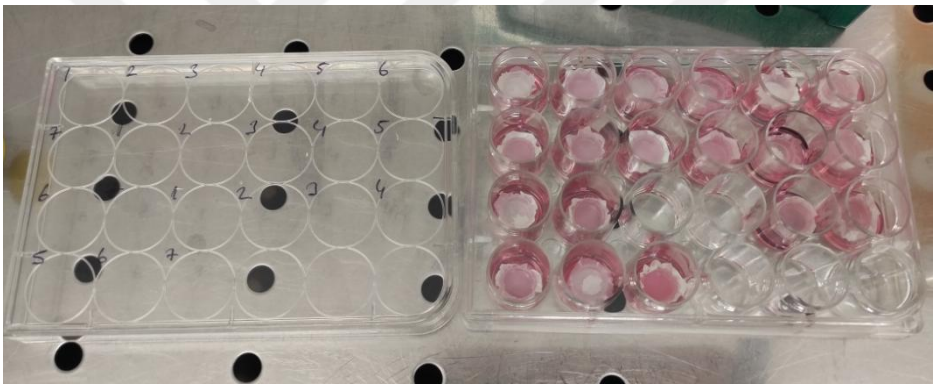
Malzemelerin antimikrobiyal etkinlik miktarının (%) yüzde hesabını yapmak için aşağıdaki Denklem (2.10) eşitliği kullanılır (Palamutcu ve diğ., 2008):

$$Antibakteriyel\ Aktivite\ (\%) = \frac{A-B}{A}\ x\ 100 \tag{2.10}$$

Burada A, işlenmemiş nanolif kontrol numunesinin ortalama koloni sayısı olduğunda; B, belirlenen saat dışında en az koloni sayısına sahip saat başına ortalama koloni sayısıdır.

2.14. Sitotoksisite (Biyouyumluluk) Testi

Çok hücreli canlılara ait hücrelerin, laboratuvar ortamı içinde özel olarak tasarlanmış kap içerisinde besin, nem ve ısı gibi ortam koşullarının kontrolü çerçevesinde kontaminasyon riskinden arındırılmış biçimde yaşatılması hücre kültürü olarak adlandırılır. Hücre ölümü anlamına gelen sitotoksik etki araştırmaları, bir malzemenin toksik olup olmadığının açıklanması amacıyla uygulanmaktadır. Sitotoksisite testi için gergin bir şekilde tutuculara yerleştirilmiş hücre solüsyonu içersindeki çeşitli nanolif numunelerinin 24-kuyulu plakadaki görüntüsü Şekil 2.45'te sunulmuştur.



Şekil 2.45. Sitotoksisite testi için hazırlanan nanolif numunelerinin görüntüsü

WST-8 Hücre Çoğalması (Proliferasyon) Testi, herhangi bir *in vitro* modelde hücre çoğalmasının indüksiyonu ve inhibisyonunun incelenmesi için bir araç sağlar ve WST-8 (Water-Soluble Tetrazolium salt, suda çözünen tetrazolyum tuzu) çözeltisi 460 nm'de absorbe olan ilgili formazan boyasını üreten hücrenin metabolik aktivitesini değerlendirmek için kullanılır. Malzemelerin hücre canlılığı testi, WST sonucu oluşan renk değişiminin belirli bir nm dalga boyunda UV spektrometrede okutularak absorbans (Ab) değerlerinin elde edilmesiyle sonlandırılmaktadır. Daha sonra (%) hücre canlılığı Denklem (2.11) eşitliğine göre hesaplanmaktadır (Zekry ve diğ., 2020):

$$Canlı\ Hücre\ \ (\%) = \frac{A_b\ numune - A_b\ blank}{A_b\ negatif\ kontrol - A_b\ blank}\ x\ 100 \qquad (2.11)$$

2.15. Literatür Araştırması

Doktora tez çalışmasının literatür araştırmasıyla ilgili olarak, çalışmalar 4 ana başlıkta detaylı olarak incelenmiştir.

2.15.1. PBS, TPU, PVP ve PBS/TPU Karışımlı Yapılar ve Lifleri Konu Alan Çalışmalar

Jamaluddin ve diğ. çalışmalarında, PBS ve TPU'yu bir dâhili karıştırıcıda eriyik halde karıştırarak harmanlamıştır. Polimer kompozitler gelişmiş özelliklere sahip biyolojik olarak bozunabilir bir malzeme eldesi amacıyla üretilmiştir. Çeşitli ağırlık oranlarında (ağırlıkça %30, %50 ve %70) TPU ilavesinin PBS'ye etkisi incelenmiş ve PBS/TPU kompoziti için optimum karışım oranı belirlenmiştir. Düşük PBS derişimine kıyasla PBS/TPU (70:30) bileşiminin en yüksek çekme modülüne ve dayanımına sahip olduğu görülmüştür (Jamaluddin ve diğ., 2016). Doğal olarak sert olan PBS'nin harmanlama işleminden sonra uzama özelliklerinin artması beklenmektedir. Polimer karışımları, iki veya daha fazla polimerin aralarında herhangi bir kimyasal bağ olsun veya olmasın fiziksel karışımlarıdır. Polimer harmanlamanın amacı, benzersiz özellikler veya başka yolların sağlayabileceğinden daha düşük maliyet yoluyla ticari olarak uygun ürünler elde etmenin pratik bir amacıdır. Polimer karışımlarının özelliği genel olarak homopolimerlerden üstündür. İki veya daha fazla polimer karıştırıldığında malzemenin faz yapısı karışabilir veya karışmayabilir şeklinde açıklanır. Yüksek molar kütleleri nedeniyle, polimerlerin karıştırılma entropisi nispeten düşüktür ve sonuç olarak moleküler ölçekte karışabilir veya homojen olan karışımlar elde etmek için spesifik etkileşimlere ihtiyaç vardır (Walsh ve Rostami, 1985). Karışmayan sistemlerde genel fiziko-mekanik davranış kritik olarak iki zorlu yapısal parametreye bağlıdır; (1) Malzemenin makroskobik boyutta homojen olarak kabul edilmesine izin verecek kadar küçük bir faz boyutuna yol açan uygun bir arayüzey gerilimi, (2) yerleşik morfolojiyi bozmadan gerilimleri ve gerinimleri asimile edecek kadar güçlü bir fazlar arası yapışma.

Daha önceki yapılan çalışmalarda elektroçekim yöntemiyle PBS/TPU karışımlı lif üretimine dair uluslararası yayın olmadığı bilinmekle beraber, 2012 yılında Kılıç'ın yüksek lisans tez çalışmasında sıvı PU ile hacimsel olarak PBS karıştırılmış ve tek

beslemeli elektroçekim yöntemi ile (içi dolu) PBS/PU nanolifi hazırlanmıştır (Kılıç 2012).

TPU'nun diğer polimerlerle harmanlanması üzerine çeşitli odaklarda çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bir polimerin özelliklerini başarılı bir şekilde değiştirilerek, ona daha iyi mekanik, elektriksel, termal ve fiziksel özellikler kazandırabilir ve faydalı malzemeler oluşturmak için kullanılabilir (Ahad ve diğ., 2020).

Mükemmel biyobozunabilirlikleri ve biyouyumlulukları nedeniyle TPU nanolifleri biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Chen ve diğ., 2009; Fallahiarezoudar ve diğ., 2017).

Elektroçekim için çözelti özellikleri doğrudan çözücü çeşidine bağlıdır. TPU'yu çözmek için kullanılan çözgenler oldukça polar organik çözücüler olmalıdır. Bugüne kadar, çeşitli çözgen sistemleri: 1,1,1,3,3,3,-heksafloro-2-propanol (HFIP) (Chen ve diğ., 2010), N,N-dimetil asetamit (DMAC) (Mondal, 2014), dimetil sülfoksit (DMSO) (Mondal, 2014), DMF (Almeida ve diğ., 2013 ; Immanuel ve diğ., 2018 ; Pedicini ve Farris, 2003), DMF/ etil asetat (Cay ve diğ., 2015) ve DMF/THF (Cay ve diğ., 2015 ; Banuskeviciute ve diğ., 2013 ; Kim ve diğ., 2016 ; Jiang ve diğ., 2019) elektroçekim TPU nanoliflerinin hazırlanmasında kullanılmıştır. Bu çözücülerden birkaçının, elde edilen TPU nanolifleri üzerindeki etkileri, Mondal (2014) ve Cay ve diğ. (2015) tarafından araştırılmıştır. Bu çalışmalar, elde edilen TPU nanoliflerinin morfolojisinin ve özelliklerinin çözgen seçimiyle önemli ölçüde değiştiğini göstermiştir. DMF veya DMF bazlı çözgenin, elektroçekim TPU çözeltisi hazırlamak için yukarıda kullanılan çözücüler arasında en iyi çözgen olduğu görülmektedir.

Elektroçekim TPU nanoliflerin üretimi için oldukça polar ve uçucu organik solventler olan Triklorometan (TCM)/2,2,2-Trifloroetanol (TFE) yeni bir çözücü sistemi (TCM ve TFE) olarak geliştirilmiştir. Üretilen nanolifli yapılar (FE-SEM), (FT-IR), (XRD), (DSC) ve mekanik özellik testleri ile karakterize edilmiştir. Elektroçekilebilecek minimum TPU çözeltisi derişimi %0,5 a/h'ye düşürülmüştür. TPU çözeltisinin iletkenliği ve viskozitesi, çözücü sistemindeki TFE oranının artmasıyla artmıştır. Bu yeni çözücü sisteminden üretilen, elektroçekim TPU nanolifleri düzgün morfoloji ve düzgün çap dağılımı göstermiştir, ayrıca bu çözgen sistemi ile TPU nano elyaflarının

modülü ve çekme dayanımını korunurken elyaf uzama oranı önemli ölçüde artırmıştır. TPU'nun kimyasal yapısı TCM/TFE çözgen sisteminden etkilenmemiştir. Hazırlanan nanoliflerin *in vitro* sitotoksisitesi, sıçan kemik iliği mezenkimal kök hücreleri (rMSC'ler) kullanılarak test edilmiştir. TCM/TFE solvent sistemi kullanılarak hazırlanan elektroçekim TPU nanolif ağları daha iyi sito-uyumluluk göstermiş, bu da elektroçekim TPU elyaflı yapı iskelesinin biyomedikal uygulamada büyük potansiyele sahip olduğunu göstermektedir (Li ve diğ., 2020).

Povidon-iyodin (PVP-I) bakteri, virüs, mantar ve protozoalara karşı güçlü geniş spektrumlu aktiviteye sahiptir (Shoji ve diğ., 2023). PVP-I poliüretan yara örtüsü (Betafoam), %3 PVP-I ile emprenye edilmiş yeni bir PU yara örtüsü türüdür (Jung ve diğ., 2017). İlk kez, PVP-I yara örtüsülerinin kısmi kalınlıkta deri grefti donör alanı yaraları üzerindeki etkisi klinik bir vakada doğrulanmıştır. Bu öncelikle donör bölgesinin epitelizasyon derecesinin gözlemlenmesiyle belirlenmiştir. PVP-I yara örtüsü, epitelizasyonun tamamlanması için önemli ölçüde daha kısa sürede (yaklaşık 14 gün) daha iyi yara iyileşmesi sağlamıştır. PVP-I köpük yara örtüsü daha kolay yara bakımına, daha az kanamaya, yara örtüsü yapışmasının daha kolay giderilmesine ve daha iyi eksuda yönetimine olanak sağlamıştır. Önemli klinik avantajlar sunarken ve uygun maliyetli de olmuştur (Pak ve diğ., 2019). Betafoam'un sıçan derisi iyileştirme modelinde yara iyileşmesinde etkili olduğu, yeniden epitelizasyon, anjiyogenez, kollajen birikimi ve patojen mikroorganizmaların doku istilasında iyi performans gösterdiği doğrulanmıştır (Lee ve Song, 2018).

Cooper ve ark., çeşitli tiplerdeki BioPBS polimerlerini "kloroform (CF)", "CF/N,N-dimetilformamid (DMF)" ve "CF/dimetil sülfoksit (DMSO)" çözücülerinde çözündürmüştür. Farklı çözücülerin BioPBS nanoliflerinin yapısına olan etkileri değerlendirilmiştir. CF/DMSO kullanıldığında daha az boncuk oluşumu gözlenmiştir. Böylece nanoliflerin çekme mukavemeti ve Young Modülü arttığı sonucuna varılmıştır. BioPBS derişimindeki artışla lif oluşumunun arttığı, boncuk sayısının azaldığı ve lif çapının kalınlaştığı gözlemlenmiştir. Yüksek gözenekli BioPBS mikro ve nano liflerinin, yara iyileşmesi ve yumuşak doku mühendisliğindeki potansiyel uygulamalar için yeterli mekanik özelliklere sahip hiyerarşik bir yapı ile sonuçlandığı görülmüştür (Cooper ve diğ., 2018).

Huang ve ark., eş-eksenel elektroçekim kullanarak PLA ve PBS'den biyobozunur kompozit membranlar üretmiştir. Kabuk çözeltisi heksafloroizopropanol (HFIP)/kloroform (4/1 a/a) içindeki ağırlıkça %20 derişimli PBS'den, çekirdek çözeltisi ise DCM/DMF (4/1 a/a) içindeki ağırlıkça %7 derişimli PLA'dan oluşuyordu. Üretilen membranlar, birbirine bağlı gözeneklere sahip gözenekli bir yapı sergilemiştir. Ayrıca çekirdek-kabuk membran, saf PBS ve PLA membranlarla karşılaştırıldığında daha yüksek çekme mukavemeti ve kopmada uzama sergilemiştir. Bu bulgular, PBS ve PLA'nın membranların mekanik özellikleri üzerindeki tamamlayıcı etkisini de vurgulamıştır (Huang ve diğ., 2020).

PU yara örtüleri fizyolojik, mekanik ve ekonomik olarak diğer yara örtüsü malzemelerine göre üstün olmasına rağmen yara iyileştirme yetenekleri zayıftır ve pasif yara örtüleri olarak kabul edilirler. Bu nedenle, iyileşme özelliklerini geliştirmek için PU köpük yara örtülerine büyüme faktörleri, biyomoleküller veya hücreler gibi biyoaktif katkı maddeleri uygulanmıştır ve bunlar özellikle geleneksel yara örtüleriyle iyileştirilemeyen karmaşık yaraların (örn. enfekte yaralar, yanık yaraları ve diyabetik yaralar) tedavisi için uygundur (Song ve diğ., 2017).

Oldukça aktif ve dayanıklı bir antibakteriyel PU elde etmek için Ghasemi ve ark. yarı kürlenmiş akrilik PU (APU) üzerine zwitteriyonik PU (ZPU) polimerinin bir çözeltisini basitçe püskürterek birbirine dağılmış bir PU tasarladılar. Yüksek miktarda sülfobetain zwitteriyonik kısım içeren ZPU, yüzey hidrofilikliğini sağlayarak antibakteriyel aktivitenin artmasına neden oldu. Du ve diğ. 4-NCO-sonlu prepolimer kullanarak asılı amin bazlı su bazlı PU (PWPU) ve ardından guanidinoasetik asit (GAA) ile modifikasyon geliştirdi. GAA ve asılı aminin sinerjistik etkisi, gram negatif ve gram pozitif bakterilere karşı sırasıyla %92,05 ve %94,77 verimlilikle olağanüstü antibakteriyel davranışa yol açtı. Ayrıca 12 kez yıkandıktan sonra antibakteriyel etkinliği %87,94'te kaldı (2024.Advances in TPU Elastomers).

Xia ve arkadaşları, termoplastik PU çift katmanına poliheksametilen guanidin hidroklorür (PHMG) aşılanmış grafen oksit (MGO) ekleyerek MGO-TPU çift katmanlı gözenekli membran tasarladılar. Membran sadece yüksek antibakteriyel aktiviteye sahip olmakla kalmayıp aynı zamanda antibakteriyel özelliğini de çalkalayıp fosfat tamponlu

salinde (PBS) 1 ay boyunca yıkadıktan sonra bile uzun süre korudu. Ek olarak materyal aynı zamanda hızlı bir yara iyileşme oranı da gösterdi.

Benzer şekilde, Kharazi ve arkadaşları kitosanla modifiye edilmiş grafen oksit nano tabakaları ve PU kullanarak biyouyumlu ve potansiyel antibakteriyel PU nanokompozit film (PU/CS-GO) hazırladılar.

Ag, Au, Cu, ZnO ve TiO_2 gibi çeşitli nanopartiküllerin eklenmesiyle PU'nun antibakteriyel özelliklerini arttırmak için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Morena ve ark. lignin başlıklı Ag nanoparçacıklarını bunlara dahil ederek antibakteriyel PU köpükleri sentezledi. Köpükler gram pozitif ve gram negatif bakterilere karşı sırasıyla dört ve beş log bakteri üremesini azalttı. Biyouyumluluk ve fizikomekanik özelliklerle birlikte yüksek antibakteriyel verimlilik, bu nanopartiküllere gömülü PU köpükleri yara pansumanları için uygun hale getirir.

Benzer şekilde, optimum miktarda ZnAg nanopartikülleri (ağırlıkça %8) içeren ZnAg bazlı PU lifleri %100 antibakteriyel aktivite göstermiş ve sıvı bir ortamda bakteri türlerinin büyümesini 3 gün boyunca engellemiştir.

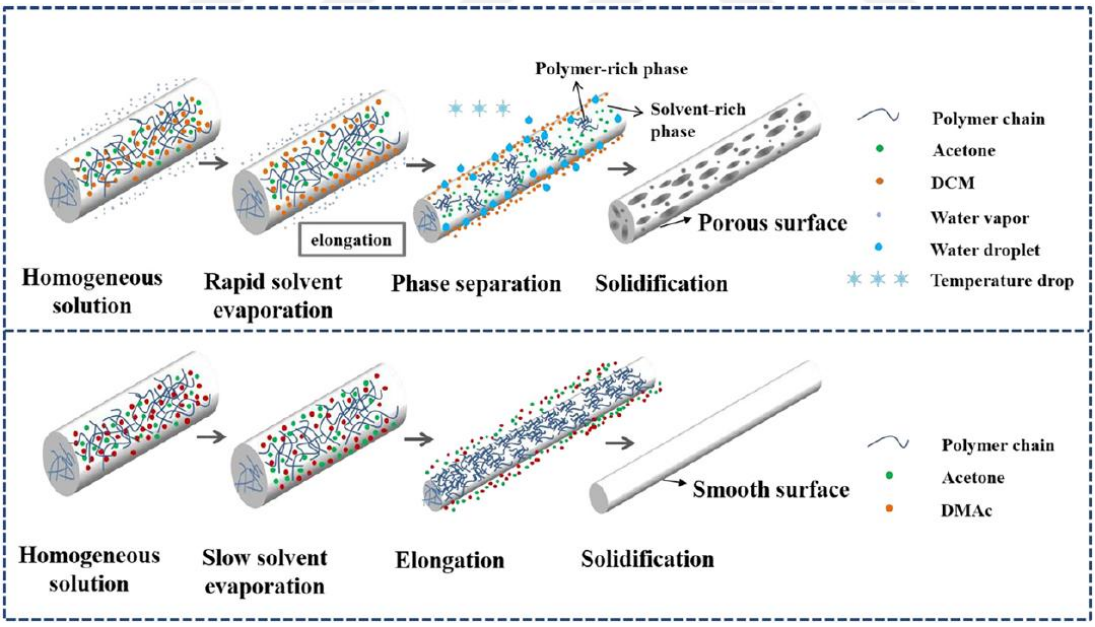
2.15.2. İçi boş Nanolifleri Konu Alan Çalışmalar

Doktora tezinde, literatürde daha öncesinde çalışılmamış olan içi-boş PBS/TPU karışımlı elektroçekim membranların eldesi hedeflenmiştir.

İçi-boş nanolifler, çekirdek elektroçekim çözeltisi olarak çözünür veya uçucu çözeltiler kullanılarak hazırlanabilir. Yilmaz ve Aytac (2023), kabuk elektroçekim çözeltisi olarak PLA ve TPU karışımlı bir çözelti ve çekirdek elektroçekim çözeltisi olarak bir PVP çözeltisi kullanarak, içi boş PLA/TPU nanolifleri hazırlamışlardır. Katı PLA/TPU nanoliflerle karşılaştırıldığında, içi boş nanoliflerin daha küçük çapları, daha yüksek çekme dayanımı ve sıvı emme kapasitesi bulunmaktadır.

Chen ve diğ. (2020), timol içeren gözenekli selüloz asetat nanoliflerini hazırlamak için bir faz ayırma yöntemi kullanmıştır (Şekil 2.46). Prensip, jetin düzeden atılmasından sonra yüksek derecede uçucu çözücülerin hızlı uçucu hale gelmesinin lif yüzey sıcaklığını düşüreceği ve bunun da düşük sıcaklıklarda jetin faz ayrılmasını

tetikleyebileceğiydi. Ayrıca lif yüzeyinde su buharı ve konsantre çözücülerle sıvılaşan su damlacıkları da mevcuttu. Kurutma aşamasında çözücülerin ve su damlacıklarının kapladığı alan gözenekler oluşturmuştur. İlaç yüklü gözeneksiz nanoliflerle karşılaştırıldığında, ilaç yüklü gözenekli nanolifler daha yavaş bir başlangıç salım hızına, daha uzun ilaç salım süresine ve daha yüksek ilaç kullanımına sahiptir; bu da hücrelerin çoğalmasını geliştirebilir ve daha iyi hücre uyumluluğu sergiler (Kim ve diğ., 2018). Nanoliflerdeki gözeneklerin, canlı hücreler ve nanolifler arasındaki etkileşim üzerindeki etkisi doğrulanmıştır; bu, yara örtülerinin biyouyumluluğu ve antibakteriyel etkinliği açısından faydalıdır (Huang, 2023). Lanno ve diğ. (2020) yüksek bağıl nem altında elektroçekim gözenekli PCL nanolifleri çalışmıştır. Gözeneksiz PCL nanolifleri ile karşılaştırıldığında gözenekli PCL nanolifleri, fibroblastların adsorpsiyonuna ve büyümesine daha elverişlidir. Yin ve diğ. (2022), iyi şişme özelliklerine, mükemmel kan pıhtılaşmasına ve biyouyumluluğa sahip olan, ilaç yüklü, gözenekli PLA/CS nanoliflerinin çokça hazırlanmasını sağlamak için serbest yüzey elektroçekim teknolojisini benimsemiştir.



Şekil 2.46. Gözenekli liflerin ve gözeneksiz liflerin oluşumunun şematik diyagramları (Chen ve diğ., 2020).

Zhou ve ark. çalışmasında, çift bileşenli elektroçekim yöntemiyle üretilmiş Polikaprolakton-Polisiloksan (PCL-PSi) lifleri difüzyon manyetik rezonans

görüntüleme için sıvı dolu beyin ve kalp dokusunu taklit eden organ modellemesi alanında başarıyla uygulamıştır. Çekirdekte polietilen oksit (PEO)/CF kabukta PCL-PSi kullanılarak, kararlı içi boş elyaflar üretilmiştir. PCL-PSi 'nin PEO/CF ile elektroçekilmesi, yüksek hidrofilik özelliğe sahip içi boş mikrolifler üretmek için uygun bir yaklaşımdır (Zhou ve diğ., 2018).

Alzheimer hastalığının tedavisi için, indometasin (URL-15) gibi antiinflamatuar ajanların doğrudan lateral ventriküle (Gupta, 2017) iletilmesi için polisülfon içi-boş liflerden oluşan gözenekli bir uca sahip implante edilmiş 3 mm uzunluğunda, gözenekli içi boş lif kateter ve kateterin kullanımını içeren bir yöntem geliştirilmiştir.

Jiao ve diğ. (2021), periferik sinir yaralanmasının tedavisi için içi boş lif kullanmıştır (Qian ve diğ., 2020). Periferik sinir, merkezi sinir sistemi ile vücudun diğer kısımları arasındaki bilgi alışverişinden sorumlu olan periferik sinir sisteminin bir parçasıdır (Menorca ve diğ., 2013). Ayarlanabilir esnekliğe ve geliştirilmiş iletkenliğe ve mekanik dayanıklılığa sahip içi boş lifler, sodyum aljinat ve kalsiyum klorür, polipirol ve poliakrilamid kullanılarak koaksiyel mikroakışkan teknolojisiyle üretildi. *In-vitro* deneyler yoluyla, farklılaşmamış PC12 hücrelerinin (Wiatrak ve diğ., 2020), NGF-7S (Bax ve diğ., 1997) yüklü içi boş liflerle işleme tabi tutulduklarında nöronal farklılaşmaya maruz kaldıkları ve Schwann hücrelerinin NGF salgılanması, göçü ve çoğalması (Fallon ve Tadi, 2020), darbeli bir manyetik alan tarafından oluşturulan elektromotor kuvvetler yoluyla arttırıldı. Schwann hücreleri, erkek Sprague Dawley sıçanlarının siyatik sinirinden (bir periferik sinir) izole edildi ve bunların göçünün, yaralı periferik sinirin yenilenmesini desteklediğine inanılıyor. *In-vivo* çalışmalar için, siyatik sinire zarar vermek amacıyla sıçanların bacaklarına kesikler açıldı. Daha sonra yaralı siyatik sinire NGF-7S içeren içi boş lifler aşılandı, ardından sinir, kas ve cilt dikildi ve bacağa manyetik darbeler uygulandı. NGF'nin darbeli manyetik alanla birlikte uygulanmasıyla, yaralanan sinirin yenilenebileceği ve hem sinirin hem de kasın işlevsel olarak onarılabileceği bulundu. Bu tür uygulamalar, gelişmiş tekstil ve elyaf malzemeleri kullanılarak akıllı ilaç dağıtımı konseptinin ilerlemesine giden yolu açmıştır.

Skrzypek ve ark. (2020), kuru-ıslak eğirme tekniği ile üretilen, yedi çekirdekten oluşan (El-Zanati ve diğ., 2020) bozunmayan çok delikli içi boş liferi (MBHF) kullanmıştır. İçi

boş lif katkısı PES'ten (Ultrason E6020) ve NMP içinde çözünmüş PVP'den yapılmıştır. Langerhans adacıklarının mikrokapsülasyonu, MBHF'nin altı deliğine hücre tohumlaması yoluyla yapıldı ve kapsüllenmiş MBHF adacıklarının küçük bir bölümü farelere implante edildi. İmplantın yanında yeni kan damarlarının oluşması, implantın yüksek oranda biyouyumlu olduğunu gösterdi. Kan damarları glikoz ve insülin değişiminde önemli bir rol oynadı (Skrzypek ve diğ., 2020).

Matsumoto ve ark. (2020), insülin difüzyon kontrolü için bir cihaz oluşturmak üzere hemodiyaliz içi boş lifi boronat jeli ile birleştirdi. Rekombinant insan insülini içeren silikondan yapılmış bir rezervuara bağlanan bu cihazı oluşturmak için içi boş bir lif diyalizör söküldü. Rezervuarı insülinle yüklemek için bir kateteri olan bir tüp kullanıldı ve cihazdan çıkan diğer kolda boronat jeli yerleştirilmiş içi boş lifler vardı. Son olarak jel yerleştirilmiş lif, insülin difüzyonu için selüloz membranla kaplandı. Bu cihaz bir sıçanın içine deri altına yerleştirildi ve insülin, cihazdan selüloz membran aracılığıyla salındı. Çalışmada, belirli bir süre boyunca kan şekeri derişimleri ve HbA1c gözlemlendi; cihaz, normoglisemik kan şekeri düzeyleri üzerinde sürekli kontrol sağladı. Bu çalışma, herhangi bir harici enerji kaynağı gerektirmediğinden, bu cihazın mevcut kapalı devre insülin dağıtım cihazlarının dezavantajlarının üstesinden gelme potansiyelini ifade etmektedir. Fakat bu cihazın sınırlamalarından biri, rezervuarın içine insülin enjekte edilerek yeniden doldurulmasının gerekmesidir. Bu çalışma ve Skrzypek ve arkadaşlarının çalışması (2020), içi boş liflerin diyabet tedavisinde kullanılabilecek terapötik cihazlar oluşturmak için kullanılabileceğini göstermektedir.

Feng ve arkadaşları, çalışmalarında bu çalışmadan önce hiçbir kimsenin, içi boş nanolif duvarını, ayırma işlemleri için zar/membran olarak kullanmaya çalışmadığını belirtmiştir. İçi boş nanolif membranın en önemli avantajlarından birinin son derece geniş yüzey/hacim oranı olduğu vurgulanmıştır. 1000 nm lif çapı ve 10 cm lif uzunluğuna dayanan bir ön hesaplamaya göre, ayırma deneyleri için minimum olan 1 cm^2 'lik etkili membran alanı gerçekleştirmek için bir demette yaklaşık 300 içi boş nanolifin gerekli olduğu görülmüştür. İçi boş nanoliflerin kapladığı kesit alanı sadece $2x10^{-6}$ cm^2 'dir. Buna göre, içi boş nanolif modül boyutunun son derece küçük olacağı vurgulanmıştır (Feng ve diğ., 2012).

Li ve Xia çalışmasında, iki karışmayan polimer çözeltisinin, iki kılcal iğne ucundan akıtılmasıyla organik/inorganik polimer veya seramik kompozitlerden, kabuk ve çekirdek kısmı olan lifler hazırlamışlardır. Ardından çekirdeklerin seçici olarak uzaklaştırılmasını sağlamışlardır ve sadece duvar kabuk kısmı bulunan içi boş nanolifler elde etmişlerdir (Li ve Xia 2004).

Choi ve arkadaşları, IR ışınları varlığında çalışabilen ilaç salımı sağlayan içerisine fototermal ajan yerleştirilmiş ve kanser tedavisinde kullanılmak üzere geliştirmiş içi boş kesitli Poliglaktin (Poli(Glikolid-Co-L-Laktid), PGLA) lif üretimi sağlamışlardır. PGLA polimerindeki LA/GA oranındaki LA miktarı arttığında T_g sıcaklığı da artmaktadır. Bu çalışma için istenmeyen bir durumdur. LA/GA oranı 50/50 olan örnek için 45-50 ^oC sıcaklık seviyelerinde T_g vermiştir. İnsan vücudu sıcaklığına en yakın sıcaklık tercih edilmektedir. Çünkü ilaç salımını sağlayacak olan fototermal ajanlar IR ışınlarıyla çalışırken; ilaç salınımını sağlayacak başka bir sıcaklıkta insan vücut sıcaklığı olarak belirtilmiştir. IR ışık ışınlaması, içi boş çekirdek içinde kapsüllenmiş antikanser ilacın liflerden hızlı bir şekilde salınmasına izin vermiştir. NIR ışık ışınlaması kapatıldığında, fototermal ajan tarafından ısı üretimi ve polimer zincirlerinin segmental hareketi durarak ilacın salınmasının sonlandığı görülmüştür (Choi ve diğ., 2019).

Najafi ve ark. tarafından yapılan araştırmanın temel amacı, elektroçekim işlemi ile TPU nano elyaftan elde edilen saf ve içi boş ipliğin imal edilmesi ve karakterizasyonudur. TPU nano elyaf iplik, elektroçekim işlemi ile başarıyla üretilmiştir. İçi boş iplik, PVA liflerinin çekirdek olarak beslenmesi ve daha sonra PVA çekirdeğinin sıcak suda (85 °C, 4 saat) çözülmesiyle üretilmiştir. Yüksek mukavemet ve üstün elastikiyet, TPU elektroçekim ipliğinin eşsiz özellikleri olarak değerlendirilmiştir. Nano liflerin ve kırık ipliklerin yüzey morfolojisi ve çapı SEM analizi ile çalışılmıştır. Bu çalışma, içi boş nano lifli iplik durumundaki yapay damarlar ve bozulmamış durumdaki yapay tendonlar gibi nano lifli yapıların üretimi için potansiyel uygulama olarak göstermektedir (Najafi ve diğ., 2016).

Zhang ve arkadaşları çalışmalarında, dikey elektroçekim düzeneği ile tek ve çift içi boş kesitli poliakrilonitril (PAN) mikro/nano lif üretmiştir. Üretim değişkenlerinin ürün morfolojisine etkisi araştırılmıştır. PVP iç çözelti olarak kullanılmıştır. Dokusuz yüzeyler çekirdek tabakanın ayrılabilmesi için 24 saat oda sıcaklığında saf su içerisinde

bekletilmiştir. Daha sonra nemi gidermek için 80 ˚C'de 6 saat bekletilmiştir. Sonrasında mufla fırında ön-oksidasyon işlemi 250 ˚C'de gerçekleştirerek, SEM görüntüleri alınmıştır (Zhang ve diğ., 2012).

Srivastava ve arkadaşları, içi boş ve çekirdek/kabuk nanoliflerini elektroçekim ile elde etmek için mikro akışkan bir yaklaşım sergilemişlerdir. Elastomerik mikro akışkan cihazlar kullanarak, sırasıyla 100 ve 250 nm çap ölçülerinde içi boş poli (vinilpirolidon) (PVP)/TiO_2 kompozit nanolif ve çekirdek/kabuk polipirol (PPy)/PVP nanoliflerini başarıyla üretmişlerdir (Srivastava ve diğ., 2008).

Ryu ve Kim çalışmasında, toplam yüzey alanını arttırmak için, içi boş bir yüzeye sahipken yüzeyin gözeneklerini korumak için koaksiyel elektroçekim ile PLA içi boş membranlar üretmişlerdir ve lif yapısına bağlı olarak değişen yağ absorpsiyonu özelliği test edilmiştir. Geniş yüzey alanlı liflerin kullanımı sıvıları mükemmel şekilde emebilir. Bu şekilde m-silika kaplama işlemi yapılarak hidrofobik PLA'dan yapılmış içi boş yüzeyin emiciliğinin arttırılması mümkün olmuştur. Süperhidrofobik PLA elde edilmiştir. Bu liflerin doku mühendisliği, biyofiltreler, çevre dostu kumaşlar ve malzemeler alanlarında kullanılması uygun görülmüştür (Ryu ve Kim, 2020).

Moriya ve diğ., içi boş PLA elyafını faz ayırma yöntemini kullanarak hazırlamış ve filtrasyon malzemesi olarak karakterize etmiştir. Ultra-filtrasyon malzemesi olarak içi boş PLA lifinin, yüksek ayırma verimliliğine ve su geçirgenliğine sahip olduğu görülmüştür. İçi boş PLA liflerinin, petrokimya bazlı polimerlerden elde edilen geleneksel içi boş lif malzemelerinin yerini almak için kullanılabileceğini öne sürülmüştür (Moriya ve diğ., 2009).

Katı elektroçekim membranlarla karşılaştırıldığında, içi boş elektroçekim membranların üstünlükleri arasında, iyon adsorpsiyonu için daha aktif yerler sağlayan mükemmel bir yüzey alanı ve yüksek görüş oranı; aktif türlerin interkalasyonu veya interkalasyonuna karşı gelişmiş kinetiği kolaylaştıran, iyonlar ve elektronlar için difüzyon şeritlerini daraltan ve ayrıca enerji depolama yerlerinin sayısını artıran yüksek gözeneklilik ve yüzey geçirgenliği yer almaktadır (Aravindan ve diğ., 2014; Jiang ve diğ., 2012; Lou ve diğ., 2008; Wei ve diğ., 2013).

Shilpa ve diğ., içi boş nanoliflerin elektriksel iletkenliğinin katı nanoliflerden daha yüksek bir değere yükseldiğini gözlemlemiştir. Elektroçekim koşullarının değiştirilmesi koşuluyla morfolojilerinin, yapılarının ve gözenekliliklerinin değiştirilmesinin, elektriksel özelliklerini önemli ölçüde etkilediği görülmüştür (Shilpa ve diğ., 2016).

2.15.3. AgNK Katkılı Nanolifleri Konu Alan Çalışmalar

İkinci kısımda, PBS/TPU (60:40 w/w) karışımına eklenecek AgNK'ler ile polimer çözeltilerinden içi-boş nanoliflerin eldesi amaçlanmıştır. Tamamen hafiflemiş, yüksek gözenekli ve yüzey alanı genişleyen bu içi boş PBS/TPU/AgNK nanoliflerinin özellikle karakterizasyon, elektriksel ve antibakteriyel özelliklerinin nasıl etkilendiği araştırılmıştır.

İçi-boş nanoliflerin AgNK'ler ile antibakteriyel özellikleri konusunda doktora tez çalışmasına benzer çok fazla çalışma bulunmamaktadır.

Escherichia coli ve *staphylococcus aureus* bakterilerine karşı antibakteriyel özellikleri ve fibroblast hücre için sitotoksisite özellikleri de incelenmiştir.

Yara bakımında yaygın olarak kullanılan gümüş, güçlü antimikrobiyal aktiviteye sahiptir. Negatif basınçlı yara tedavisi için, AgNK kaplanmış TPU yara örtülerinin kullanımı ön plandadır (Khansa ve diğ., 2019). AgNK'lerin, TPU nanoliflerin yüzeyine tutunması için yeni bir yöntem önerilmiştir. Elektroçekim işleminden önce AgNK'lerin TPU nanopartiküllerinin yüzeyinde eşit şekilde dağılmasını sağlamak için TPU çözeltisine $AgNO_3$ ve tanik asit eklenmiştir (Pant ve diğ., 2019). İki farklı molekül ağırlıklı PEG ve sonlandırılmış propargil PU çapraz bağlayıcılara sahip tiyol sonlu PU önpolimerler hazırlanmış ve polimerizasyon reaksiyonları gümüş tuzları ile ya da olmadan gerçekleştirilmiştir. Basamaklı radikalik polimerizasyon reaksiyonu ve bunun sonucunda polimerizasyon sırasında oluşturulan tiyoeter bağları, başlangıç makromonomerinin yüksek dönüşümüne ve hidrofilik bir ağın oluşumuna yol açar. Hidratlı durumda bile malzemeler, yüksek çekme dayanımı, uzama ve minimum kalıcı deformasyon ile kanıtlandığı üzere hedeflenen boyutsal dayanım ve esnekliği sunmaktadır. Ağ oluşumu esnasında gümüş tuzundaki indirgenme ile hem serbest radikalik reaksiyondan hem de reaksiyon ortamında mevcut olan DMF çözgeninden,

AgNK'ler oluşmuştur. Bu yara örtüsü fibroblastlara karşı çok az toksisite, yüksek bakterisidal ve fungisidal aktivite ve iyi biyouyumluluk göstermiştir. AgNK'li yara örtülerinde hücre göçünde önemli bir azalma gözlenmemiştir (Rabiee ve diğ., 2019). Antibakteriyel özelliklere ek olarak, yapılan çalışmalar AgNK'lerin eklenmesinin mekanik özellikleri (çekme dayanımı ve kopma uzaması) iyileştirebileceğini de göstermiştir (Samatya Yılmaz ve Aytac, 2022; Rahmani ve diğ., 2021).

Veranitisagul ve diğ. çalışmalarında enjeksiyon kalıplama yöntemi kullanarak nano-gümüş kaplı karbon siyahı (AgCB) ile PBS-bazlı kompozitlerin imalatını gerçekleştirmiştir. Bu sayede, PBS'in geliştirilmiş karakteristik performansları bildirilmiştir. AgCB-PBS kompozit malzemeleri, E. coli ve C. Albicans'a karşı bir inhibisyon yoluyla elektriksel iletkenliği ve antimikrobiyal aktiviteyi artırarak bu tür potansiyel özellikleri sağlamıştır (Veranitisagul ve diğ., 2019).

Tijing ve ark., çalışmalarında, çift bileşenli TPU ve "PEO/AgNK" nanoliflerin kombinasyonunu çalışmışlardır. Üretilen malzeme potansiyel olarak antibakteriyel doku iskeleleri veya yara iyileştirici uygulamalar için düşünülmüştür. Daha kalın TPU nanolifleri yapısal kararlılığı ve hibrit malzemelerin uzun süreli kullanımını sağlarken, daha ince PEO nanoliflerin varlığı daha fazla reaktif yüzey alanı sağlamıştır. PEO yüzeylerindeki AgNK yerleşimi, anti-bakteriyel işlevselliğini desteklemiştir. Daha küçük boyutlu AgNK'lerin antibakteriyel özellik için üstünlük sağlayacağı düşünülmüştür (Tijing ve ark., 2012).

Tijing ve diğ., çalışmasında, çift bileşenli hibrit yapmaya yönelik PU ve Ag/PEO nanoliflerin kombinasyonu sağlanmıştır. Potansiyel olarak antibakteriyel doku iskeleleri veya yara iyileştirici uygulamalar için yararlıdır. Daha büyük PU nanolifleri yapısal kararlılığı ve hibrit malzemelerin uzun süreli kullanımını sağlarken, daha ince PEO nanoliflerin varlığı daha fazla reaktif yüzey alanı sağlar ve kimyasalların kullanılmadığı PEO yüzeylerindeki AgNK'lerin yerleşimi, anti-bakteriyel işlevselliğini sağlar. İndirgenme zamanı az olan numunenin gümüş partikülleri daha küçüktür, bu durumun antibakteriyel özellik için avantaj sağlayacağı düşünülmektedir (Tijing ve diğ., 2012)

Jeon ve diğ., PCL-TPU kopolimerini DMF/THF (7:3) karışımında çözerek hazırladıkları çözeltiye farklı derişimlerde gümüş nitrat ($AgNO_3$) ilave ederek,

çözeltinin elektroçekimini başarıyla gerçekleştirmişlerdir. Nanolifteki, $AgNO_3$ miktarının artmasıyla lifler incelmiştir. Mekanik özelikleri araştırıldığında, $AgNO_3$ ilavesiyle kopma dayanımı artarken kopma uzaması azalmıştır. Mekanik özelliklerdeki bu değişim $AgNO_3$ miktarının %1'e kadar artırılmasıyla aynı eğilimi göstermiş %1'in üzerinde ise bir miktar azalış gerçekleşmiştir (Jeon ve diğ., 2008).

Li ve ark., PCL ve PVP polimerlerinden yan yana çift bileşenli (bikomponent, Janus) nanolif geliştirmişlerdir ve AgNK katkısında bulunmuşlardır. Hem hidrofobik hem de hidrofilik özellik gösteren bu yapı sayesinde antibakteriyel özelliği oldukça yüksek nanolifler elde etmişlerdir. AgNK katkısıyla birlikte lif çaplarının inceldiğini vurgulamışlardır (Li ve diğ., 2019).

Demirsoy tarafından yapılan yüksek lisans çalışmasında farklı oranlarda (%1, %3 ve %10) $AgNO_3$ içeren poliakrilonitril (PAN) çözeltileri hazırlanmış, elektroçekim yöntemi ile nanolif haline getirilmiştir. İndirgenme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Buna göre; en uygun antibakteriyel özellik %3 $AgNO_3$ katkısında görülmüştür. En etkin dayanım değerlerinin %1 katkılı $AgNO_3$'ten elde edildiği sonucuna ulaşılmıştır (Demirsoy, 2015).

2.15.4. GO Katkılı Nanolifleri Konu Alan Çalışmalar

Literatürde PBS ve TPU polimerlerinin bireysel özelliklerini koruyarak tek bir yapı olarak birlikte kullanıldığı bir çalışma bulunmamaktadır. Koaksiyel elektroçekim yöntemi ile ayrı ayrı çalışılan PBS ve TPU yapıları ile ilgili yapılan çalışmalardan ve gümüş katkılı nanoliflerin yara pansumanı özelliklileri ile ilgili çalışmalardan aşağıda bahsedilmiştir.

Biyobozunur ve biyouyumlu PBS polimerine AgNK'ler eklenerek karışım solüsyonu elde edilmiş ve biyouyumlu saf TPU polimer solüsyonu iki bileşenli lif yapısını oluşturmak için iki eksenli elektroçekim yöntemiyle üretilmiştir. PBS-TPU-AgNK polimer çözeltisi ve saf TPU çözeltisi, iki bileşenli lifin kabuğu veya çekirdeğine yerleştiğinde; tüm lifin karakterizasyon özelliklerine etkisi ve tüm lifin *E. coli*, *S. aureus*'a karşı antibakteriyel etkisi ayrıntılı olarak rapor edilmiştir. Bu çalışmada, yanık kazaları sonrası antibakteriyel etkili yara pansumanlarında, cerrahi işlemler sonrası doku

iskelesi olarak kullanımda, yaralanma sonrası pansuman işlemlerinde ve günlük hayatımızda benzeri alanlarda kullanılabilecek çift bileşenli nanolif malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir.

Jing ve ark., küçük çaplı lif esaslı yapay damar elde etmek için döner toplayıcı kullanarak elektroçekim yöntemiyle TPU/Grafen Oksit (GO) yapı iskelesi üretmişlerdir. GO miktarı arttıkça çekme mukavemeti (Young modülü) ve hidrofilisitesi artmıştır. Kütlece %0,5 GO içeren TPU yapı iskeleleri insan kan damarlarının mekanik gereksinimlerini karşıladı. Ek olarak, trombosit yapışma testlerinin sonuçları, düşük GO yüklemesinin iskelelerde tromboza neden olma olasılığının düşük olduğunu göstermiştir. Endotel hücreleri, tübüler yapı iskelelerinin iç yüzeyinde doğal kan damarı yapısına benzeyen bir tabaka oluşturabilir, bu da düşük GO yükleme seviyesine sahip TPU/GO elektroçekim yapı iskelelerinin küçük çaplı vasküler graft uygulamalarında kullanılma potansiyeline sahip olduğunu gösterir (Jing ve diğ., 2015).

Neibolts ve ark. (2020) çalışmasında, PBS çözeltisine %0,5 nanofibrillenmiş selüloz (NFC) ve %1 grafen nanoplaka (GNP) eklenerek iğnesiz elektroçekim yöntemiyle "PBS/GNP" ve "PBS/GNP/NFC" yapısında nanolif üretimi gerçekleştirmiştir. Üretilen nanoliflerin karakterizasyonları yapılmıştır. Elde edilen yoğun ağ tabanlı yapılar (mesh), doku ve kemik onarımı için yapı iskeleleri gibi biyomedikal alanda öngörülebilir potansiyel uygulamalara sahip olurken, filtrasyon teknolojileri ve akıllı sensörler gibi diğer uygulamalarda kullanım alanı bulabileceği belirtilmiştir (Neibolts ve diğ., 2020).

2.15.5. Hibrit Katkılı Nanolifleri Konu Alan Çalışmalar

İndirgenmiş grafenoksit/gümüş nanokompozitleri güçlü antimikrobiyal aktiviteye sahiptir. AgNK'lerin topaklanmasını önlemek için AgNK'ler rGO üzerine yüklenmiş ve yeşil (çevre dostu) bir hidrotermal yöntem kullanılarak nanokompozitler hazırlanmıştır. Kurkumin, rGO/AgNK nanokompozitleri veya her ikisini birden içeren nanolif yapı iskeleleri, TPU ve selüloz asetat kullanılarak elektrostatik çekim yöntemiyle hazırlanmıştır. MTT hücre çoğalması tahlili (renk değişimi ile), yapı iskelesinin iyi bir biyouyumluluğa sahip olduğunu göstermiştir. Antimikrobiyal aktivitenin değerlendirilmesi ile yapı iskelesinin hem *Gram negatif* hem de *Gram pozitif* bakterileri inhibe edebildiği öğrenilmiştir. *In-vivo* deneyler ve histopatolojik çalışmalar, GO/AgNK

nanokompozitleri ve kurkumin içeren yapı iskelelerinin cilt yaralarının iyileşme oranını destekleyebileceğini göstermiş; bu da nanomateryallerin yara iyileşmesi için iyi bir biyomedikal potansiyele sahip olduğunu ortaya koymuştur (Esmaeili ve diğ., 2020).

Tang ve ark. (2013), farklı AgNK/GO oranlarına sahip GO-AgNK nanokompozitleri ürettiler ve bunların hem Gram-negatif (G-) bakteri *Escherichia coli* (*E. coli*) hem de Gram-pozitif (G+) bakteri *Staphylococcus aureus*'a (*S. aureus*'a) karşı antibakteriyel aktivitelerini araştırdılar. AgNK'lerle karşılaştırıldığında GO-AgNK nanokompozitinin (optimize edilmiş oranda) daha etkili olduğu ve oldukça düşük dozda (2,5µg/mL) sinerjistik olarak geliştirilmiş, güçlü antibakteriyel aktiviteler gösterdiği gözlemlendi. GO-AgNK nanokompoziti *E. coli* için *S. aureus*'a göre daha toksikti. GO-AgNK nanokompoziti ayrıca bakteriyel hücre duvarı bütünlüğünü bozarak G- *E. Coli*'ye karşı bakterileri yok edici madde görevi görürken, hücre bölünmesini önemli ölçüde inhibe ederek G+ *S. aureus* üzerinde bakteriyostatik etki göstermiştir.

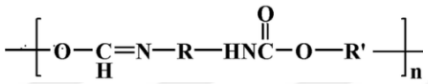
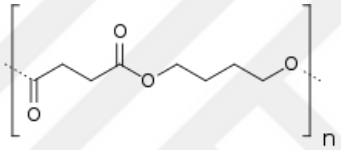
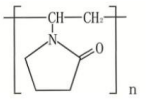
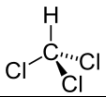
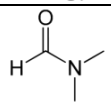
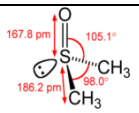
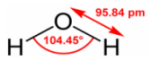
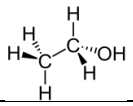
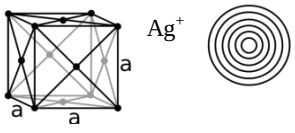
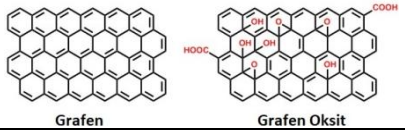
Ocsoy ve ark. (2013), GO üzerinde yetiştirilen DNA yönlendirmeli gümüş NP'lerin, domateslerde önemli bir hastalık olan Xanthomonas perforans'ın neden olduğu bakteriyel noktaya karşı mükemmel bir antibakteriyel aktivite göstererek üretimde "%10-50" oranında bu hastalığın azalmasına yol açtığını raporlamışlardır. Çalışmada, AgNK@dsDNA@GO kompozitlerinin çok düşük konsantrasyonu (16 ppm), kültürde olağanüstü antibakteriyel yetenek sergilemiş ve gelişmiş stabilite, gelişmiş antibakteriyel aktivite ve daha güçlü adsorpsiyon özelliklerinde önemli avantajlar sağlamıştır. Diğer bir sera deneyinde, domates transplantasyonlarına ~100 ppm'lik daha yüksek derişim uygulanması, tedavi edilmemiş bitkilerle karşılaştırıldığında bakteriyel leke hastalığının şiddetini önemli ölçüde azaltmıştır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Malzemeler

Doktora tezi deneysel çalışmalarda tercih edilen malzemeler ve genel özellikleri Tablo 3.1'de listelenmiştir.

Tablo 3.1. Deneysel çalışma malzemeleri ve genel özellikleri

Malzeme	**Temin Edilen Firma (Ülke), Ticari İsim**	**Kimyasal Yapısı**	**Genel Özellikleri**
Termoplastik poliüretan (TPU)	Ravago (Türkiye), Ravathane 240 A85		Polieter bazlı, Biyouyumlu TPU Sertlik:86 ShoreA d:1,13 g/cm^3 Kopma Uzaması: %700
Polibütilen süksinat (PBS)	PTT MCC Biochem CO. Ltd. (Tayland), BioPBS FZ71PM		d:1,26 g/cm^3 Kopma Uzaması: %170 MFI:22 g/10dak (190˚C, 2,16kg) Te:115ºC, Tg:-34ºC
Polivinilpirolidon (PVP)	Sigma-Aldrich, PVP40-50G		Ort. MA: 40.000 Toz form, (higroskopik, amorf)
Kloroform, triklorometan (CF)	Merck (Almanya), Emprove Chloroform		$CHCl_3$ Sıvı form, KN:61°C
Dimetilformamid (DMF)	Merck (Almanya), Emsure N, N-Dimethylformamide Supelco		C_3H_7NO Sıvı form, KN:153°C
Dimetil sülfoksit (DMSO)	Carlo Erba (Fransa), Dimethylsulphoxide RPE		$(CH_3)_2SO$ Sıvı form, KN:189°C (polar çözücü)
Saf su	Kocaeli Üni. Kimya Müh. Laboratuvarı (Türkiye)		H_2O Sıvı form, KN:100°C d:997 kg/m³
Etil alkol (Etanol, EtOH)	Tekkim Kimya (Türkiye)		C_2H_5OH Sıvı form, KN:78,3°C d:790 kg/m³
Gümüş Nanopartikül (AgNK)	Nanografi Nano Technology (Türkiye)		Nano-toz form NG04EO0105 Boyut:28-48 nm d:10,6 g/cm^3 Saflık:>99,995 %
Grafen Oksit (GO)	Hazerfen (Türkiye)		Nano-toz form Zerre HGON d:1 g/cm^3

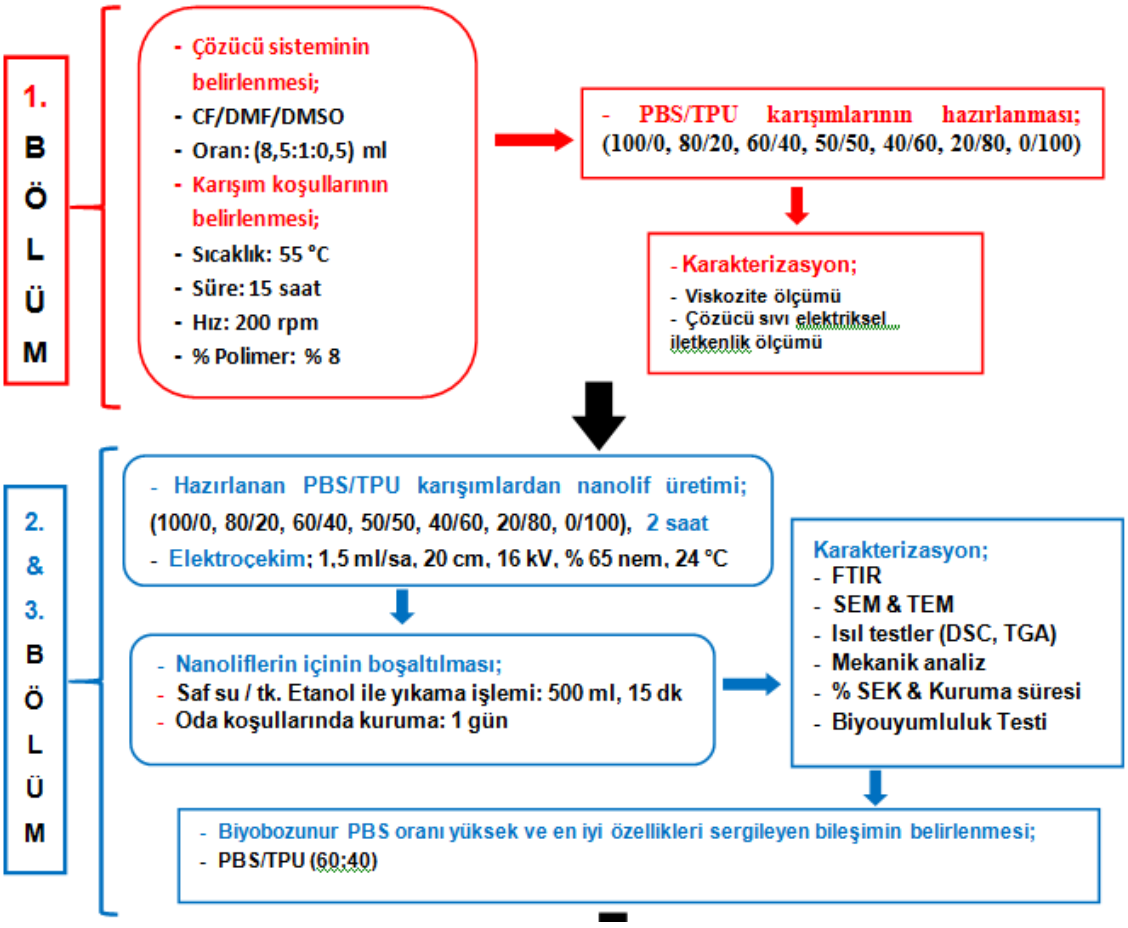
Kimyasal yapılardaki "-R" alkil, karbonil gruplarını temsil etmektedir.

Mitsubishi Chemical firmasından BioPBS™ FZ71PM kodlu PBS (MA: 104000 gr/mol) tedarik edilmiştir. Bu PBS, % 90'ın üzerinde yenilenebilir karbon içeren biyobazlı bir üründür. TPU türü olarak ise Ravago firmasının Ravathane 240 A85® ticari isimli ürünü kullanılmıştır. PVP40 kodlu polivinilpirolidon (PVP) Sigma-Aldrich'ten (Almanya) temin edilmiştir. AgNK ve GO nanotozları katkı malzemesi olarak kullanılmıştır. Çözücü olarak kloroform (CF), dimetilformamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO) ve teknik etanol (EtOH) kullanılmıştır.

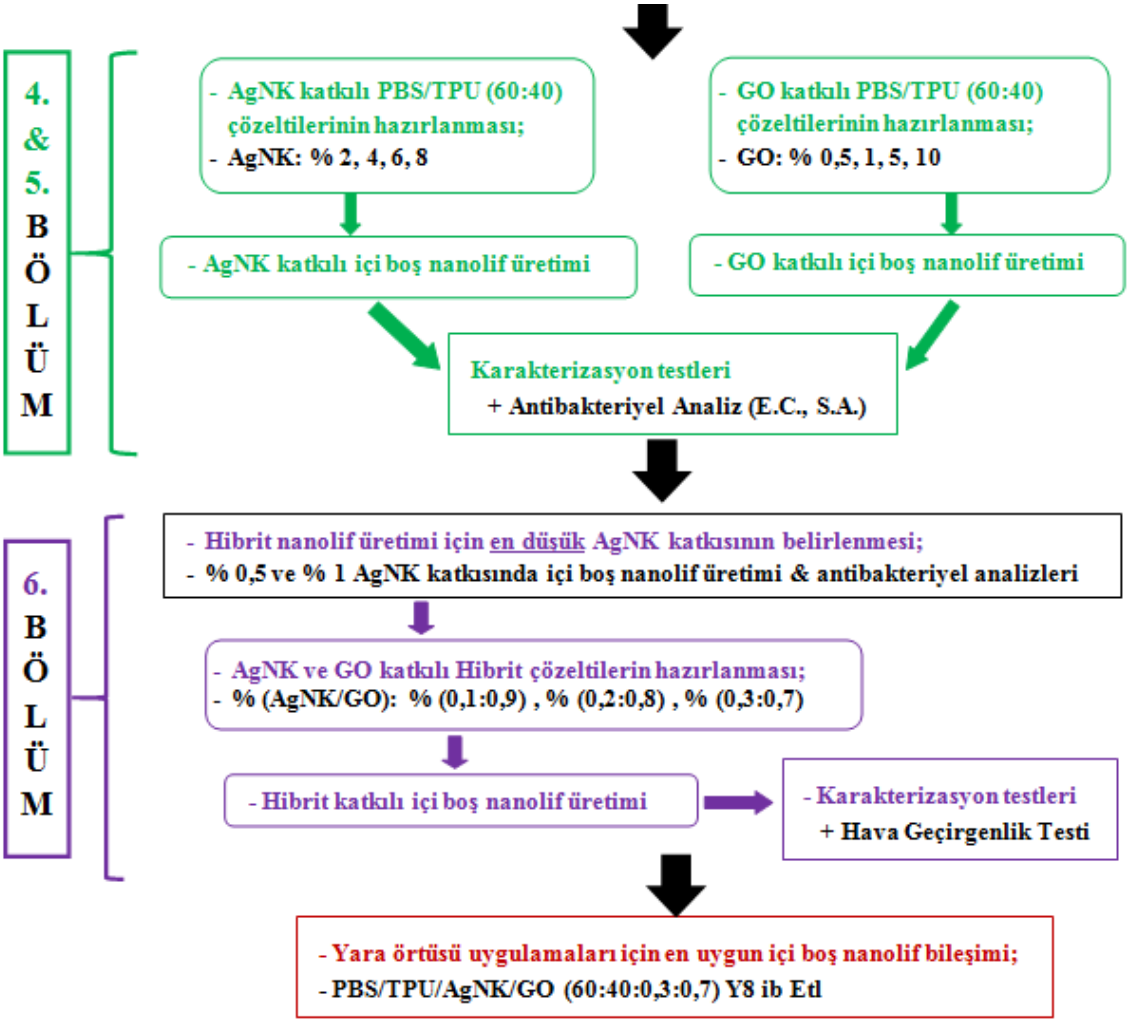
3.2. İçi Boş Polimer Nanoliflerin Üretimi

Doktora tez çalışmaları kapsamında hazırlanan farklı çözeltilerin özellikleri ve çeşitli analizleri birinci bölümde verilmektedir.

Yapılan doktora tez çalışmasının tüm bölümlerinin daha anlaşılır olabilmesi için doktora çalışmasının kapsamı ve kısa özeti şematik olarak Şekil 3.1'de sunulmuştur.



Şekil 3.1. Doktora tez çalışmasının kısaltılmış şeması



Şekil 3.1. (Devam) Doktora tez çalışmasının kısaltılmış şeması

3.2.1. İçi Boş Polimer Nanoliflerin Üretimi İçin Çözeltilerin Hazırlanması

Altı bölüme ayrılan doktora tez çalışmaları için farklı çözeltiler hazırlanmıştır.

3.2.1.1. PBS, TPU, PVP ve PBS/TPU Çözeltileri

Doktora tezi ilk bölümünde saf PBS, saf TPU, saf PVP ve PBS/TPU karışım çözeltileri hazırlanarak çalışmaya başlanmıştır. Çalışmalara başlamadan önce, saf PBS ve TPU granülleri 80 ˚C'de 6 saat etüvde kurutulmuştur.

Numune kodlarında "ib" (içi boş) yazılmayan nanoliflerin içi doludur ve tek beslemeli elektroçekim yöntemiyle (tek çekim (TC)) tek şırınga ile üretilmiştir, "Y" harfi ise hazırlanan derişim yüzdesi oranını ifade etmektedir (Tablo 3.2).

Doktora tez çalışmalarına başlarken elektroçekim yöntemiyle lif oluşturma amacı ön planda tutularak ve her iki polimerin çözünme özelliklerini dikkate alınarak çözeltilerin derişim, sıcaklık ve çözgen sistemi ayarlamaları yapılmıştır. Sonrasında, 12-20kV uygulanan gerilim, 15-20cm mesafe, 0,5-1,2 mL/sa besleme hızı aralığındaki süreç koşullarında lif eldesi için denemeler yapılmıştır.

Hacimce 8:2 oranında karıştırılan CF/DMF çözgen sisteminde %10 derişimli hazırlanan çözeltide, PBS 50 ˚C'de 2,5 saatte çözünmezken, aynı konsantrasyonda hacimce 9:1 oranında karıştırılan CF/DMF çözgen sisteminde 50 ˚C'de 2,5 saatte çözünmüştür.

Hacimce 9:1 oranında karıştırılan CF/DMF çözgen sisteminde %10 derişimli hazırlanan çözeltide, TPU oda sıcaklığında 3 saat ve sonrasında 120 ˚C'de +10 dk. daha karıştıktan sonra çözünmüştür.

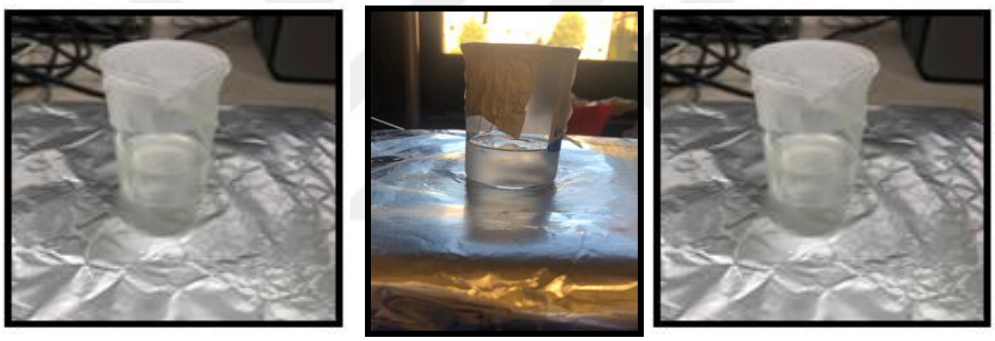
Gerçekleştirilen ön deneme deneysel çalışmaları sonucunda, "PBS/TPU" karışımları için aynı sıcaklık ve süre koşullarındaki ortak çözgen sistemi arayışında, DMSO çözgeninin CF/DMF çözgen sistemine eklenmesi çözüm olmuştur. Ayrıca, DMSO'nun PBS liflerinin hazırlanmasında kullanılmasıyla boncuksuz lif eldesini desteklediği deneysel bir çalışma ile gösterilmiştir (Cooper ve diğ., 2018).

Elektroçekim yöntemiyle içi boş nanolif üretimi esnasında her ne kadar "PBS/TPU" ve "PVP" karışmayacak olsa da çözeltiler düze başlığından fışkırırken, biri diğerinin çözücüsünden etkilenmemesi, süreci durdurma, çözeltiyi katılaştırma gibi olumsuz etkilerde bulunmaması, üretimin damlacıksız, kesintisiz ve sürekli olabilmesi amacıyla, öncelikle saf TPU ve saf PBS için ortak çözücü saptanarak çalışmaların gerçekleştirilmesi planlanmıştır.

Literatürde PBS polimeri için kloroform (CF) ile dimetil sülfoksit (DMSO) çözücüleri ve TPU polimeri için dimetilformamid (DMF) ile DMSO çözücüleri belirtilmektedir. Bu sayede iki polimeri bir arada çözebilmek ve de boncuksuz lif yapısı elde edebilmek adına CF, DMF ve DMSO çözücülerin birlikte kullanılması uygun görülmüştür (Cooper ve diğ., 2018; Mondal, 2014). Elektroçekim işlemi sayesinde çözücülerin buharlaşarak yapıda bulunmayacağı öngörülmektedir (Tran ve diğ, 2012; Rieger ve diğ, 2016; Zhou ve diğ, 2018). PBS ile TPU polimerlerini bir arada çözebilmek için uygun olan çözücü

karışımı uzun denemeler sonrasında CF / DMF / DMSO (hacimce 8,5 / 1 / 0,5) olarak belirlenmiştir, PVP polimeri de belirlenen bu çözelti sisteminde ayrıca çözülmüştür. Hem saf PBS hem de saf TPU için en uygun çözelti derişimlerinin sırasıyla %12 ve %7 olduğu, PVP polimeri içinse %20 olduğu kararına varılmıştır. Hazırlanan TPU ve PBS çözeltileri tamamen homojen bir şekilde çözüldükten sonra elektroçekim yöntemiyle içi boş nanolif üretimi işlemine alınmıştır.

1,2 gr PBS polimeri "8,5 mL CF/1 mL DMF/0,5 ml DMSO" çözücü karışımı içersinde, beherin ağzı alüminyum folyo ve kapak ile örtülecek şekilde kapatılarak, Incubator Shaker cihazında 55 ˚C'de 16 saat kapalı karıştırıcı ortamında karıştırılarak çözülmüştür. Hazırlanan %12 derişimli PBS çözeltisi tamamen homojen bir şekilde çözüldükten sonra elektroçekim işlemine alınmıştır. Şekil 3.2.a'da çözülmüş homojen saf PBS çözeltisi görüntülenmektedir.



Şekil 3.2. a) Saf PBS çözeltisi, b) Saf TPU çözeltisi c) Saf PVP çözeltisi

0,7 gr TPU polimeri "8,5 mL CF/1 mL DMF/0,5 ml DMSO" çözücü karışımı içersinde, beherin ağzı kapatılarak, Incubator Shaker cihazında 55 ˚C'de 16 saat süreyle karıştırılmıştır. Böylece tamamen homojen bir çözünme işleminin gerçekleştiği görülmüştür. Hazırlanan %7 derişimli TPU çözeltisi tamamen homojen bir şekilde çözüldükten sonra elektroçekim işlemine alınmıştır. Şekil 3.2.b'de çözülmüş homojen saf TPU çözeltisi görüntülenmektedir.

2 gr PVP polimeri "8,5 mL CF/1 mL DMF/0,5 ml DMSO" çözücü karışımı içersinde, beherin ağzı kapatılarak, Incubator Shaker cihazında 55 ˚C'de 16 saat süreyle karıştırılarak çözülmüştür. Hazırlanan %20 derişimli PVP çözeltisi tamamen homojen

bir şekilde çözüldükten sonra elektroçekim işlemine alınmıştır. Şekil 3.2.c'de çözülmüş homojen saf PVP çözeltisi görüntülenmektedir.

Tablo 3.2. Doktora tez çalışmasında hazırlanan çözeltiler ve kodları

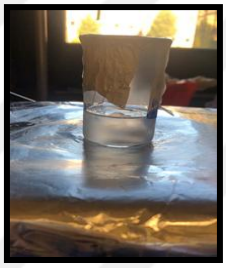
No.	Numune Kodu	% PBS	% TPU	% PVP	% AgNK	% GO	CF (mL)	DMF (mL)	DMSO (mL)	Çözelti Derişimi (%)
1	Saf PBS Y12 ib Etl	100	-	-	-	-	8,5	1	0,5	12
2	Saf TPU Y7 ib Etl	-	100	-	-	-	8,5	1	0,5	7
3	Saf PBS Y12 TC	100	-	-	-	-	8,5	1	0,5	12
4	Saf TPU Y7 TC	-	100	-	-	-	8,5	1	0,5	7
5	PBS/TPU (80/20) Y8 ib Etl	80	20	-	-	-	8,5	1	0,5	8
6	PBS/TPU (60/40) Y8 ib Etl	60	40	-	-	-	8,5	1	0,5	8
7	PBS/TPU (50/50) Y8 ib Etl	50	50	-	-	-	8,5	1	0,5	8
8	PBS/TPU (40/60) Y8 ib Etl	40	60	-	-	-	8,5	1	0,5	8
9	PBS/TPU (20/80) Y8 ib Etl	20	80	-	-	-	8,5	1	0,5	8
10	Saf PVP Y20 TC	-	-	100	-	-	8,5	1	0,5	20
11	PBS/TPU (60/40) Y8 TC	60	40	-	-	-	8,5	1	0,5	8
12	PBS/TPU/AgNK (60:40:2) Y8 ib Etl	60	40	-	2	-	8,5	1	0,5	8
13	PBS/TPU/AgNK (60:40:4) Y8 ib Etl	60	40	-	4	-	8,5	1	0,5	8
14	PBS/TPU/AgNK (60:40:6) Y8 ib Etl	60	40	-	6	-	8,5	1	0,5	8
15	PBS/TPU/AgNK (60:40:8) Y8 ib Etl	60	40	-	8	-	8,5	1	0,5	8
16	PBS/TPU/GO (60:40:0,5) Y8 ib Etl	60	40	-	-	0,5	8,5	1	0,5	8
17	PBS/TPU/GO (60:40:1) Y8 ib Etl	60	40	-	-	1	8,5	1	0,5	8
18	PBS/TPU/GO (60:40:5) Y8 ib Etl	60	40	-	-	5	8,5	1	0,5	8
19	PBS/TPU/GO (60:40:10) Y8 ib Etl	60	40	-	-	10	8,5	1	0,5	8
20	PBS/TPU/AgNK (60:40:0,2) Y8 ib Etl	60	40	-	0,2	-	8,5	1	0,5	8
21	PBS/TPU/AgNK (60:40:0,5) Y8 ib Etl	60	40	-	0,5	-	8,5	1	0,5	8
22	PBS/TPU/AgNK (60:40:1) Y8 ib Etl	60	40	-	1	-	8,5	1	0,5	8
23	PBS/TPU/AgNK/GO (60:40:0,1:0,9) Y8 ib Etl	60	40	-	0,1	0,9	8,5	1	0,5	8
24	PBS/TPU/AgNK/GO (60:40:0,2:0,8) Y8 ib Etl	60	40	-	0,2	0,8	8,5	1	0,5	8
25	PBS/TPU/AgNK/GO (60:40:0,3:0,7) Y8 ib Etl	60	40	-	0,3	0,7	8,5	1	0,5	8

TPU ile PBS polimerlerinin tek seferde birlikte çözündürme işlemi yapılarak, toplamda ağırlıkça %8 derişimli olacak şekilde, PBS ve TPU'nun miktarları değiştirilerek çeşitli oranlarda (ağırlıkça (a:a) 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80), CF / DMF / DMSO çözücü

karışımında hazırlanmıştır. Tüm PBS/TPU karışım çözeltilerinin homojen olarak çözünmesi sağlanmıştır.

3.2.1.2. AgNK Katkılı PBS/TPU Çözeltileri

Doktora tez çalışması dördüncü bölümü için, AgNK katkılı PBS/TPU karışım çözeltileri; üçüncü bölümde yapılan testler sonucunda seçilmiş olan "PBS/TPU (60/40) Y8" karışımına (çözeltideki toplam katı miktarına göre) "%2, %4, %6, %8" oranlarında AgNK katkı maddeleri ilave edilerek yeni çözeltiler hazırlanmıştır. Birinci bölümde hazırlanan PBS/TPU karışımlı çözeltilerin çözünme prensibiyle aynı şekilde hazırlanmıştır. Çalışmalara başlamadan önce, saf PBS ve TPU granülleri 80 ˚C'de 6 saat etüvde kurutulmuştur.



Şekil 3.3. AgNK katkılı PBS/TPU karışım çözeltisi

Şekil 3.3'te homojen çözülmüş AgNK katkılı PBS/TPU karışım çözeltisi görüntülenmektedir. Hazırlanan %8 derişimli AgNK katkılı PBS/TPU karışım çözeltileri tamamen homojen bir şekilde çözüldükten sonra elektroçekim işlemine alınmıştır.

3.2.1.3. GO Katkılı PBS/TPU Çözeltileri

Doktora tez çalışması beşinci bölümü için, GO katkılı PBS/TPU karışım çözeltileri; üçüncü bölümde yapılan testler sonucunda seçilmiş olan "PBS/TPU (60/40) Y8" karışımına (çözeltideki toplam katı miktarına göre) "%0,5, %1, %5, %10" oranlarında GO katkı maddeleri ilave edilerek yeni çözeltiler hazırlanmıştır. Birinci bölümde hazırlanan PBS/TPU karışımlı çözeltilerin çözünme prensibiyle aynı şekilde hazırlanmıştır. Çalışmalara başlamadan önce, saf PBS ve TPU granülleri 80 ˚C'de 6 saat etüvde kurutulmuştur.



Şekil 3.4. GO katkılı PBS/TPU karışım çözeltisi

Şekil 3.4'te homojen çözülmüş GO katkılı PBS/TPU karışım çözeltisi görüntülenmektedir. Hazırlanan %8 derişimli GO katkılı PBS/TPU karışım çözeltileri tamamen homojen bir şekilde çözüldükten sonra elektroçekim işlemine alınmıştır.

3.2.1.4. Hibrit Katkılı PBS/TPU Çözeltileri

Doktora tez çalışması altıncı bölümü için, hibrit "AgNK/GO" katkılı PBS/TPU karışım çözeltileri; üçüncü bölümde yapılan testler sonucunda seçilmiş olan "PBS/TPU (60/40) Y8" karışımına (çözeltideki toplam katı miktarına göre) "(%0,1:%0,9), (%0,2:%0,8), (%0,3:%0,7)" oranlarında hibrit "AgNK/GO" katkı maddeleri ilave edilerek yeni çözeltiler hazırlanmıştır.

Birinci bölümde hazırlanan PBS/TPU karışımlı çözeltilerin çözünme prensibiyle aynı şekilde hazırlanmıştır. Çalışmalara başlamadan önce, saf PBS ve TPU granülleri 80 ˚C'de 6 saat etüvde kurutulmuştur.



Şekil 3.5. Hibrit "AgNK/GO" katkılı PBS/TPU karışım çözeltisi

Şekil 3.5'de homojen çözülmüş hibrit "AgNK/GO" katkılı PBS/TPU karışım çözeltisi görüntülenmektedir. Hazırlanan %8 derişimli hibrit "AgNK/GO" katkılı PBS/TPU karışım çözeltileri tamamen homojen bir şekilde çözüldükten sonra elektroçekim işlemine alınmıştır.

3.3. Kullanılan Üretim Yöntemleri

Altı bölüme ayrılan doktora tez çalışmasında hazırlanan farklı çözeltilerden içi boş nanolif üretimi için iki farklı elektroçekim üretim yöntemi ve devamında çözücü banyosu kullanılmıştır. SEM ve TEM numuneleri hariç, nano AgNK katkılı nanolifler için elektroçekim süresi 2 saat, nano GO ve hibrit katkılı nanolifler için 3 saat olarak belirlenmiştir. Üretim sürelerinin arttırılmasının sebebi, elde edilen içi-boş electroçekim membranların analizlerinin verimli yapılamayacak kadar, çok ince olmasıdır.

Nanoliflerin kodları çözeltilerin kodlarıyla aynı olarak çalışılmıştır.

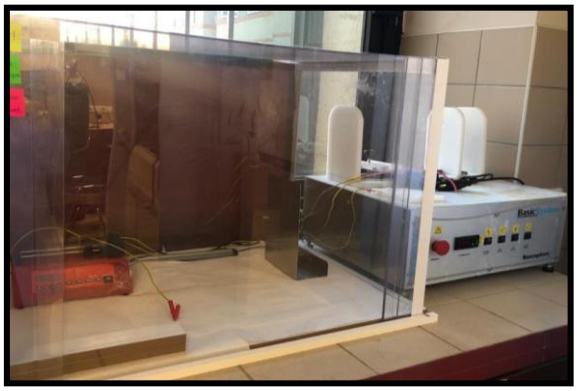
Hazırlanan çözeltiler bekletilmeden elektroçekim işlemine alınmıştır.

Proses koşulları; 1,5 mL/sa besleme hızı, 20 cm mesafe ve 16 kV uygulanan gerilim olarak belirlenmiş ve tüm nanoliflerde aynı işlem koşulları uygulanmıştır.

Elektroçekim sistemi, ortam olarak kapalı kutu içerisinde olduğundan sıcaklık 24 ˚C ve bağıl nem %65 olacak şekilde çalıştırılmıştır. Aynı zamanda ortamdaki hava değişimi için, ortamda 4 adet 3 cm çaplı küçük delik bulunmaktadır.

3.3.1. Tek Beslemeli Çalışan Elektroçekim Cihazı

Doktora tez çalışmaları ikinci ve üçüncü bölümü katı nanolif üretimlerinde Inovenso firmasından tedarik edilen tek beslemeli elektroçekim cihazı (Şekil 3.6) kullanılmıştır.



Şekil 3.6. Inovenso markalı tek beslemeli elektroçekim cihazının bileşenleri

Elektroçekim işleminde 0,91 mm çaplı (20G gauge/inç) yeşil iğne (Şekil 3.7) kullanılmıştır.



Şekil 3.7. Tek beslemeli elektroçekim işleminde kullanılan yeşil iğne

Bu yöntem için gerekli deney düzeneği temel olarak: yüksek voltajlı güç kaynağı, şırıngalı besleme ünitesi (metal iğne uçlu vb.) ve toplayıcı plaka (döner silindir, iletken plaka vb.) olmak üzere üç ana parçadan oluşmaktadır. Bu teknikte, tek bir tip polimerden nanolif eldesi için; polimer uygun bir çözücüde çözülür, ucunda metal iğne bulunan şırınganın içine alınır. Sonrasında polimer çözeltisiyle şırınganın çıkış ucunun karşısında bulunan toplayıcı levha ile arasına 50 kV'a kadar yüksek gerilim uygulanır. Bu arada, polimer iğne ucunda bir damlacık formundayken uygulanan kuvvetin etkisiyle Taylor konisi oluşur. İğne ucundaki polimer incelir ve konik hale (Taylor konisi) gelir. Daha sonra, uygulanan voltaj polimerin yüzey gerilimini aşıp, Whipping kararsızlığı meydana geldiğinde, lifler toplayıcıda birikmeye başlar.

Saf PBS, saf TPU, saf PVP ve "PBS/TPU (60:40)" katı nanolifleri TC olarak üretilmiştir. Tek-beslemeli elektroçekim cihazıyla üretilen katı nanolif örneği Şekil 3.8'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Tek beslemeli elektroçekim sistemi ile nanolif eldesi

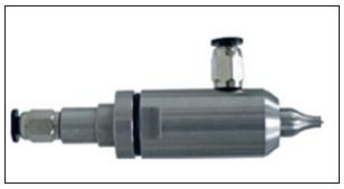
3.3.2. Çift Beslemeli Çalışan Elektroçekim Cihazı

Doktora tez çalışmaları boyunca çift bileşenli katı veya içi-boş nanolif üretimlerinde Inovenso firmasından tedarik edilen çift beslemeli ve eş eksenel elektroçekim ekipmanları (Şekil 3.9) kullanılmıştır.



Şekil 3.9. Çift beslemeli elektroçekim ekipmanları ile nanolif üretimi

Çift beslemeli üniteden gelen iki şırıngadan beslenecek polimer çözeltilerinin, iç içe geçmiş içinde iğne (ISO 7864: siyah iğne dış çapı 0,0698 - 0,730 mm) bulunan tek bir düzeden çıkışını sağlayacak, diaksiyel metal düze başlığı kullanılmıştır (Şekil 3.10). Diaksiyel düze başlığı da Inovenso şirketinden temin edilmiştir. Aynı zamanda çift besleme yapabilmek için çift şırınga besleyici ünite düzeneği ve plastik tutucuya sabitlenen diaksiyel düze başlığına çözeltilerin ulaşabilmesi için şırınga ve düze başlığı arasında hortum bağlantıları ve bağlantı aparatları kullanılmıştır. Doktora deneysel kısım üretimi süresince kullanılan ve diaksiyel metal düze başlığının (Şekil 3.10) dış çapı 1,6mm (14G) ve iç çapı 0,64mm (22G) ölçülerindedir.



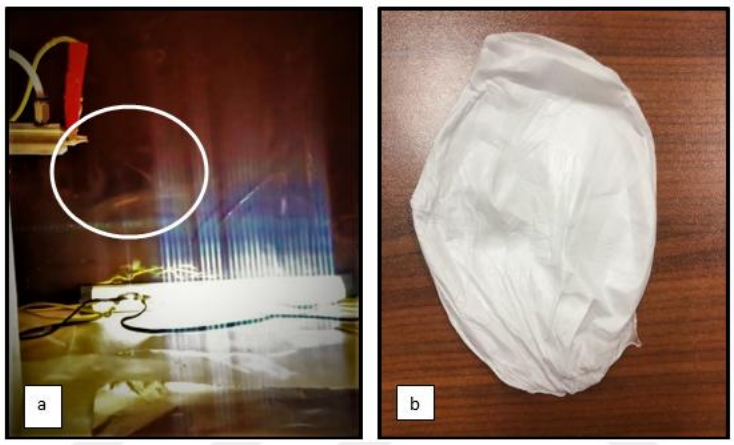
Şekil 3.10. Diaksiyel metal düze başlık

PBS/TPU karışımları (kılıf) ve PVP (çekirdek) çözeltilerinden içi boş nanolif üretimi, çift beslemeli düze kullanılarak eş eksenel (ko-aksiyel) elektroçekim yöntemiyle gerçekleştirilmiştir.

3.3.2.1. Çift Bileşenli Polimer Nanolif Üretimi

Saf PBS, saf TPU ve PBS/TPU karışımları (kılıf) ve PVP (çekirdek) çözeltilerinden içi boş nanolif üretimi, çift beslemeli düze kullanılarak eş eksenel (ko-aksiyel), iç içe, çift bileşenli elektroçekim yöntemiyle gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada, saf PBS, saf TPU ve PBS/TPU (ağırlıkça 20/80, 40/60, 50/50, 60/40, 80/20) karışımları ve diğer katkılı karışımlardan biri kabukta olacak şekilde, çekirdekte ise PVP olmak üzere, çift bileşenli nanolifler olarak üretilmiştir (Şekil 3.11).



Şekil 3.11. a) İki farklı polimer çözeltisi tek düze çıkışından fışkırmasıyla jet oluşumu, b) Üretilen çift-bileşenli PBS/TPU nanolif örneği

3.3.2.2. İçi Boş Nanotüp Şeklinde Polimer Nanolif Üretimi

İç-içe çift-bileşenli olarak üretilen nanolifler daha sonra, oda koşullarında teknik etanol ile muamele edilerek, içyapıda bulunan PVP nanolifinin teknik etanolde çözünmesi ile nanoliflerin içinin boşaltılması sağlanmıştır.

Tek bir beherde hazırlanan "PBS - CF/DMF/DMSO" (kütlece – hacimce) %12 derişimli çözelti ilk şırıngaya eklenmiştir. Eş zamanlı hazırlanan ikinci beherdeki "PVP - CF/DMF/DMSO" (kütlece – hacimce) %20 derişimli çözelti ikinci şırıngaya eklenmiştir. Elektroçekim yöntemiyle "dışta saf PBS, içte saf PVP" çift bileşenli nanolifi elde edilmiş, sonrasında oda koşullarında ilk önce 5 dakika 200 mL teknik etanolde bekletilmiş ve bekletilen etanoldeki çözünmüş halde bulunan PVP'leri uzaklaştırmak için farklı bir kaptaki 200 mL tk. etanolde 5 dakika daha bekletilmiştir.

Membran toplamda 10 dakika bekletildikten sonra tekrar 100 mL tk. etanol ile yukarıdan aşağı doğru 5 dakika yıkama yapılıp PVP yapıdan uzaklaştırılmıştır ve de içi boş saf PBS nanolifi elde edilmiştir.

Etanol ile ıslanan tüm numuneler, oda koşullarında (24^{o}C) 24 saat kurumaya bırakılmıştır (Şekil 3.12 ve Şekil 3.13).



Şekil 3.12. Etanol ile içi boş nanolif yapısının oluşumu



Şekil 3.13. Kuruyan içi-boş nanolif örnekleri

Hazırlanan AgNK, GO ve hibrit katkılı PBS/TPU çözeltileri birebir aynı koşullarda içi boş nanolif elde edilece şekilde izlenen yöntem basamaklarıyla üretilmiştir.

3.4. Kullanılan Karakterizasyon Testleri

3.4.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Enerji Dağıtıcı X-ışını Spektroskopisi (EDX)

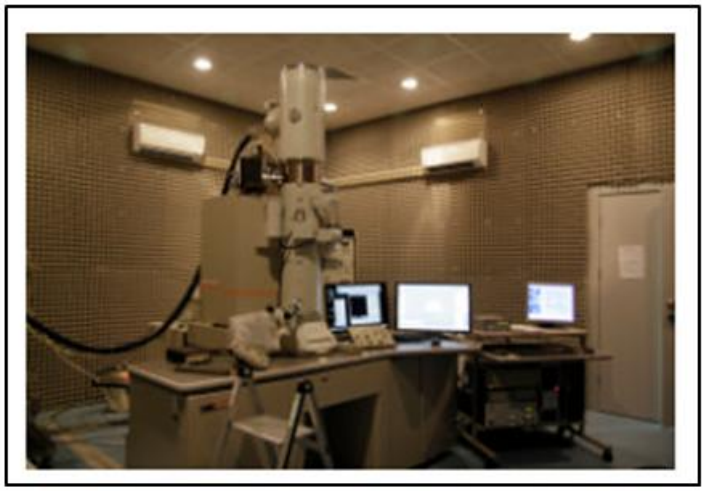
Elektroçekim işlemi ile nanolif oluşup oluşmadığı belirlenmesi amacıyla öncelikli öneme sahip olan yüzey analizi (morfolojik); ODTÜ-MERLAB'taki QUANTA 400F FieldEmission markalı taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Nanoliflerin hepsi işlem öncesi nanoaltın ile kaplanmıştır. Ayrıca, AgNK katkılı nanoliflere SEM cihazı sisteminde bulunan Enerji Dağılımlı X-Işın Spektroskopi analiz de (EDX) yapılmıştır. SEM-EDX ile nanolifteki Ag elementleri yüzde (%) içeriği ve dağılımı belirlenmiştir. Nanoliflerin yüzeyi, kalınlığı SEM analiziyle gözlenmiştir. Kullanılan SEM cihazı sistemine ait olan görüntü Şekil 3.14'te sunulmuştur.



Şekil 3.14. QUANTA 400F FieldEmission markalı SEM cihaz sistemi

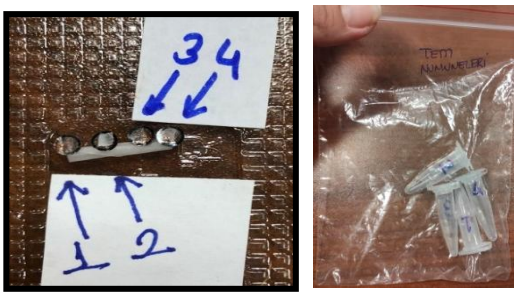
3.4.2. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

TEM analizi için ODTÜ merkez laboratuvarında bulunan FEI-120kV HCTEM markasıyla TEM cihaz sistemi kullanılmıştır. Lantanhekzaborür (LaB6) elektron tabancalı, 20-120 kV aralığında hızlandırıcı gerilim altında çalışan FEI marka Tecnai-G2 Spirit-Biotwin model yüksek-kontrastlı geçirimli elektron mikroskobu (CTEM) cihazına ait genel görüntü Şekil 3.15'te gösterilmiştir.



Şekil 3.15. FEI-120kV HCTEM markalı TEM cihaz sistemi

Çift-bileşenli nanoliflerin elektroçekim üretimi yalnızca 5 dk. kadar püskürtülerek alüminyum folyo üzerine toplanırken, içi-boş nanoliflerden PVP uzaklaştırma süreci sırasında TEM numuneleri grid üzerine ince olduğu için oldukça zor bir şekilde alınmıştır. TEM analizine hazırlanan grid üzerindeki katı ve içi-boş nanolif görüntüleri Şekil 3.16'da verilmiştir.



Şekil 3.16. Grid üzerindeki nanolifler

İçi-boş nanoliflerin nanotüp şeklinde elde edildiğini gözlemlemek için TEM analizi yapılmıştır.

3.4.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Doktora tezinin amacı kapsamında üretilen tüm nanoliflerin kimyasal yapısını belirlemek, çift bilşenli nanoliflerin iki bileşen yapılı olduğunu ispatlamak ve nanoliflerin içinin boşaldığını göstermek için 600-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında çalışan ATR üniteli Perkin Elmer Spectrum-100 marka FTIR cihazı kullanılmıştır ve FTIR cihazının fotoğrafı Şekil 3.17'de verilmiştir.



Şekil 3.17. FTIR cihazı

3.4.4. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Elde edilen tüm nanoliflerin termogravimetrik analizleri, 25 °C - 600 °C sıcaklık aralığın ve 10 °C/dk ısıtma hızında Mettler Toledo TGA 1 markalı cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler esnasında sisteme yüksek saflıkta ve 30 mL/dk akış hızında saf azot gazı beslenir. Kullanılan TGA cihazı görünümü Şekil 3.18'de verilmiştir.



Şekil 3.18. TGA cihazı

3.4.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Yapılan çalışmalarda üretilen tüm nanoliflerin ısıl özelliklerini araştırmak üzere, Mettler Toledo DSC-1 marka cihaz kullanılmıştır.

DSC analizleri, (-50) °C - 300 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dakika ısıtma hızı ile tek kademeli olarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler esnasında sisteme yüksek saflıkta ve 30 mL/dk akış hızında saf azot gazı beslenmiştir. Kullanılan DSC cihazı fotoğrafı Şekil 3.19'da gösterilmiştir.



Şekil 3.19. DSC cihazı

3.4.6. Mekanik Analiz

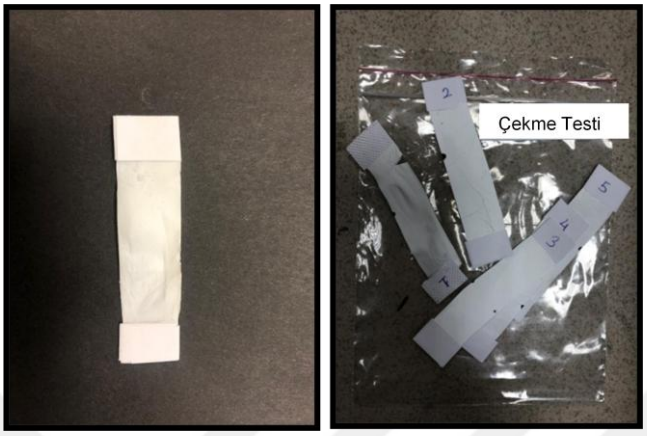
Tüm nanoliflerin mekanik özellikleri ise ASTM D882 koşulları dikkate alınarak 1/10 mm/dk çekme hızında ve 5 kN yük ile işleyen Lloyd-Instruments LRX-Plus markalı çekme cihazında oda sıcaklığında test edilmiştir. Her bir bileşimden en az 5 adet numune cihazda çekilmiştir. Test sonucunda elde edilen gerilme-gerinim grafiklerinden çekme dayanımı, kopma uzaması ve modül değerleri elde edilmiş olup bu değerlerin ortalamaları raporlanmıştır. Cihazın fotoğrafı Şekil 3.20'de verilmiştir.



Şekil 3.20. Lloyd-Instruments LRX-Plus mekanik çekme cihazı

Çalışmada çekme testi gerçekleştirilen nanolif numunelerinin boyutları, 50 mm x 15 mm olacak şekilde hazırlanmıştır (Şekil 3.21). Tüm numuneler için, kalınlık değerleri kumpas ve Peakcock marka kalınlık ölçer ile en az 5 ölçümün ortalaması alınarak

ölçülmüştür (Şekil 3.22, Şekil 3.23). Yapılan çekme testleri sonuçlarına göre, bütün nanolif numunelerinin çekme dayanımı, çekme uzaması ve modül değerleri belirlenmiştir.



Şekil 3.21. Çekme testi içi-boş nanolif numuneleri (50 mm x 15 mm)



Şekil 3.22. Çekme testinde ölçülen nanolif örnekleri



Şekil 3.23. Nanolif kalınlık ölçer

3.5. Kullanılan Diğer Fiziksel Analizler

Altı bölümden oluşan çalışmanın ana sonuçlarını desteklemek amacıyla, sıvı elektriksel iletkenlik ölçümü, bağıl (relative) viskozite ölçümü, sıvı emicilik (absorbsiyon) kapasitesi (%) ve kuruma süresi gibi diğer fiziksel analizler gerçekleştirilmiştir.

3.5.1. Sıvı Elektriksel İletkenlik Ölçümü

Elektroçekim yöntemiyle nanolif üretimi için kullanılan çözeltinin veya eriğinin belirli bir değerde iletken olması istenmektedir. Bunun sebebi, tamamen yalıtkan olan çözeltilerin elektroçekim yeteneği bulunmamaktadır. Ayrıca çözeltinin iletkenliği yüzey gerilim değerini değiştireceğinden uygulanan gerilim miktarını da değiştirebilir veya polimer jetine etki edebilir ve daha ince çaplı nanoliflerin oluşmasına olanak sağlayabilir. Belirtilen sebeplerden dolayı, doktora tez çalışmalarında çözeltilerin iletkenliğini ölçmek için, Mettler Toledo markalı sıvı iletkenlik ölçer cihazı kullanılmıştır. Sıvı iletkenlik ölçer cihazına ait genel görünüm Şekil 3.24'te gösterilmiştir.

Saf DMF çözücüsünün iletkenlik değeri, 0.4 µS/cm; saf CF çözücüsünün iletkenlik değeri, 0.0 µS /cm olarak ölçülmüştür.



Şekil 3.24. Mettler Toledo cihazı

3.5.2. Ubbelohde ile Viskozite Ölçümü

Polimerlerin viskoziteleri belirlenerek, polimerlerin molekül ağırlığı hakkında yorum yapılabilir ve elde edilen nanoliflerin çap inceliği ile ilişkilendirilebilir. Bu bilgiler

doğrultusunda hazırlanan çözeltilerin viskozite ölçümleri Ubbelohde viskozimetresi ile gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle viskozite ölçümü yapılacak çözeltiler %1 konsantrasyonda (1 gr polimeri 100 ml çözücüde çözerek) hazırlanmıştır. Ubbelohde ile ölçüm adımlarına göre akış süreleri belirlenerek viskozite hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Bağıl viskozite ölçümleri için Koehler marka Ubbelohde viskozimetresi kullanılmıştır. Kullanılan Ubbelohde viskozimetresine ait genel görüntü Şekil 3.25'te verilmiştir.



Şekil 3.25. Koehler Ubbelohde ile viskozite ölçümü

3.5.3. Hava Geçirgenlik Testi

Laboratuvar ortamında şartlandırılmış olan kumaş numunelerinin hava geçirgenliği özelliklerinin tespiti için TS 391 EN ISO 9237 "Kumaşlarda Hava Geçirgenliğinin Tayini" standardından faydalanılmıştır. Hava geçirgenliği testleri Bursa Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği laboratuvarlarında bulunan SDL ATLAS MO21A hava geçirgenliği test cihazında ölçülmüştür. Hava geçirgenliği ölçüm cihazından 5 cm²'lik kumaş yüzey alanından, 200 Pa basınç farkı ile 1 dakikada geçen hava miktarı belirlenmektedir. Bulunan test sonuçlarının birimi m^3/m^2/dk'dir. Her kumaş numunesinin 5 farklı bölgesinde 5 cm² test alanında testler yapılmış ve aritmetik

ortalamaları alınmıştır (Şekil 3.26). Her nanoliften 8 adet ölçüm sonucu alınmış ve ortalama değer hesaplanmıştır.

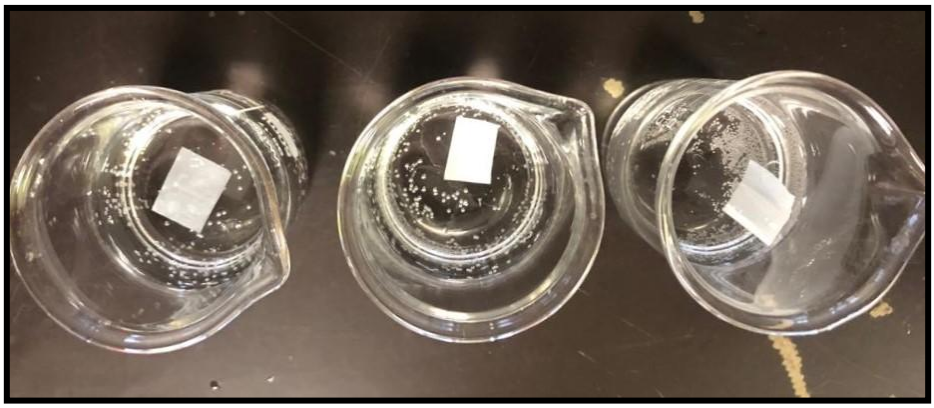


Şekil 3.26. Hava geçirgenliği test cihazı

3.5.4. Sıvı Emicilik (Absorbsiyon) Kapasitesi (%) ve Kuruma Süresi

Nanoliflerin sıvı absorpsiyon kapasitesinin belirlendiği bu test, literatürden elde edilen bilgiler doğrultusunda EDANA 10.3.99 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

Standart atmosfer şartlarında 1.0 cm x 1.0 cm boyutlarında içi boş nanolifler hazırlanmıştır ve ilk kuru ağırlıkları hassas terazide tartılarak not edilmiştir. İçerisinde 50 mL saf su bulunan beher içerisine nanolifler atılmıştır (Şekil 3.27). Nanolifler kendiliğinden batarak beherin 25 mL hizasında (su üst seviyesinden yaklaşık 2 cm aşağıda) su içerisinde yüzmüştür veya asılı kalmıştır. Nanolifler 1 dakika boyunca saf su içerisinde bekletilmiştir. Nanolifler, saf su dolu beher içerisinden bir cımbız yardımıyla çıkartılarak filtre kağıdı üzerine, malzemenin alt yüzeyi 5 saniye ve üst yüzeyi 5 saniye olacak şekilde çevirerek malzeme üstündeki ilk sıvıyı alarak, bekletilmiştir. Sonra ıslak nanolifler tartılmıştır. Nanoliflerin ilk kuru ağırlık ve sonraki yaş ağırlık oranlarına göre (%) sıvı absorbsiyon kapasitesi hesaplanmıştır. Bu işlemler her numune için 5 kez tekrar edilmiştir ve elde edilen değerlerin ortalaması alınmıştır.



Şekil 3.27. Saf su içerisine atılan içi boş nanolifli membranlar

Kuruma testi için, nanolif yüzeyleri 1.0 cm x 1.0 cm olarak hazırlanmış ve 0.1 mL su 1 cm yukarıdan nanoliflerin üzerine damlatılarak, kuruma süreleri gözlemlenmiştir. Nanolif numuneleri oldukça hafif olduğu için, ara gramaj tartımları hesaba dahil edilmemiştir. 1 dakika (60 saniye) arayla hassas terazide (Şekil 3.28) ölçüm alınmıştır. Nanoliflerin tamamen ilk ağırlıklarına döndükleri süreler not edilmiştir. Bu işlemler her numune için 3 kez tekrar edilmiştir ve değerlerin ortalaması alınmıştır.



Şekil 3.28. Hassas terazi

3.6. Yara Örtüsü Uygulamaları için In-vitro Antibakteriyel Test

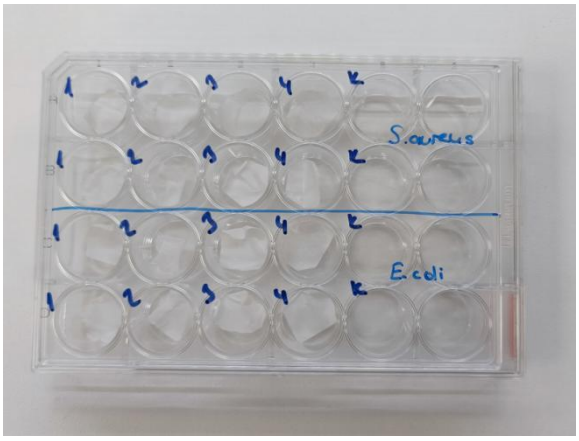
Antimikrobiyal aktivite analizi için *Escherichia coli* ATCC 8739 ve *Staphylococcus aureus* ATCC 6538P standart suşları kullanılmıştır. Her iki bakteri de Nutrient Agar (BioLife, İtalya) besiyerinde üretilmiştir. Çalışmalara başlamadan önce, numunelerin

her iki yüzeyi biyogüvenlik kabini içerisinde 30 dakika boyunca UVC ile steril edilmiştir (Şekil 3.29). Numuneler aseptik şartlarda 24 kuyulu plaka içerisine transfer edilmiştir.



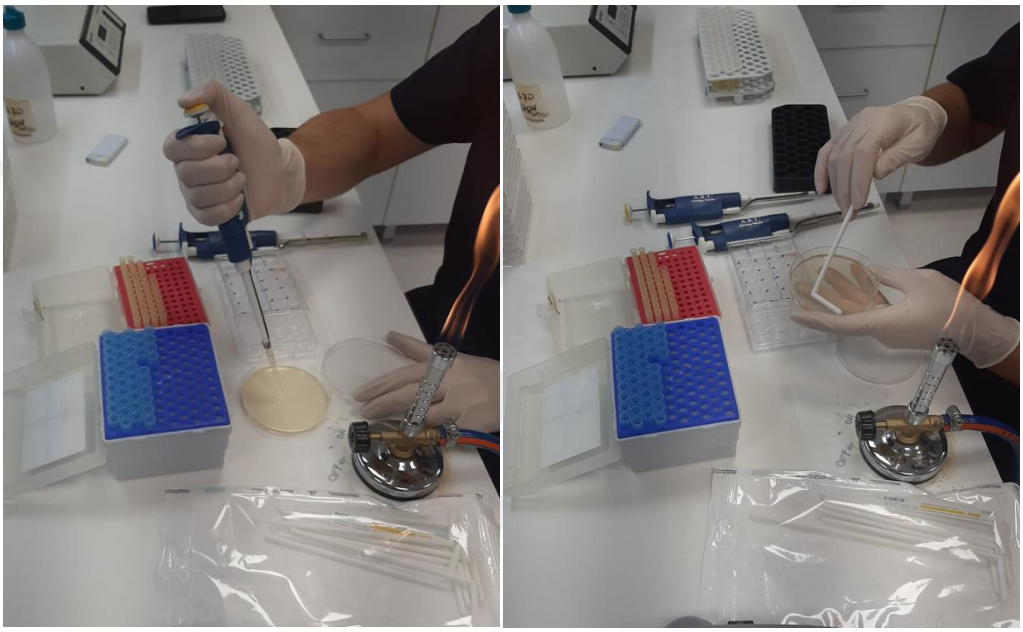
Şekil 3.29. Sterilizasyon amacıyla uygulanan ultraviole ışın görüntüsü

Bakterilerin numuneler ile karşılaştırılması esnasında ise distile su ile 1/250 oranında seyreltilmiş Luria Bertani Broth (LB) (Merck, Almanya) besiyeri kullanılmıştır. Nutrient agar besiyerinde üreyen bakteri kolonilerinden bir miktar alınıp 1/250 LB besiyeri içerisinde süspanse edilmiştir. Spektrofotometre kullanılarak 0,5 McFarland bulanıklığına eşdeğer (600 nm'de 0,08-0,1 arası absorbans) bulanıklık elde edilmiştir (10^8 CFU/mL). Elde edilen bu bakteri süspansiyonları 1/250 LB ile sulandırılarak 1 x 10^4 CFU/mL bakteri içeren solüsyonlar hazırlanmıştır. Bu solüsyondan 0,6 ml alınıp steril numuneler üzerine bırakılmıştır (Şekil 3.30).



Şekil 3.30. Numuneler üzerine bırakılmış bakteri solüsyonları görüntüsü

Numuneler nemli ortama sahip 37 °C'lik etüv içerisinde 48 saat boyunca inkübe edilmiştir. İnkübasyonun 0., 12., 24. 36. ve 48. saatinde numunelerin içerisinde bulunduğu solüsyonlardan sıvı alınıp "Soya Kazein Sindirim Lesitin Polisorbat" ("Soybean Casein Digest Lecithin Polysorbate", SCDLP) solüsyonunda nötralize edilmiştir. Bu nötralizasyon solüsyonundan da 0,02 ml sıvı alınarak drigalski spatülü yardımıyla NA besiyeri yüzeyine ekilmiştir (Şekil 3.31). Ekim yapılmış petriler de 37 °C'lik etüv içerisinde 24 saat boyunca inkübe edilmiştir (Şekil 3.32).



Şekil 3.31. Bakteri solüsyonunun sıvı alınıp drigalski spatülü ile NA besiyeri yüzeyine ekim işlemi



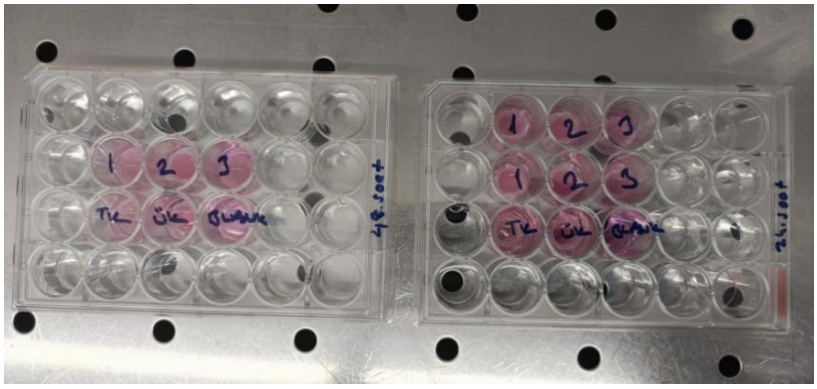
Şekil 3.32. Numunelerin ve petrilerin 37 °C'lik etüv içerisinde inkübasyon görüntüsü

3.7. Biyomedikal ve Yara Örtüsü Uygulamaları için Sitotoksisite (Biyouyumluluk) Testi

ISO 10993-5:2009 standardı ile yapılan sitotoksisite analizi için fare fibroblast hücreleri (L929, ATCC, CCL-1) kullanılmıştır. Hücreler %1,4 L-Glutamin, %10 FBS ve ve %1 Penisilin / Streptomisin içeren "Dulbecco tarafından modifiye edilen Eagle besiyerinde" (Dulbecco's Modified Eagle's Medium, DMEM'de) üretilmiştir.

Nanoliflerin gergin şekilde durmasının sağlanması için, polipropilen malzemeden üretilmiş olan mikrosantrifüj tüpünün halka şeklindeki üst kısmı kesilerek ve dairesel kapağının kapanma mekanizmasından faydalanılarak tutucular hazırlanmıştır. Hazırlanan tutucular hidrojen peroksit gaz plazma yöntemi ile steril edilirken, nanoliflerin steril edilmesi için ise UVC ışığı (her iki yüz için 30'ar dakika) kullanılmıştır. Numune içeren tutucular 24-kuyulu plakanın kuyularına yerleştirilmiştir.

L929 hücrelerinin sayımı yapılarak $7x10^4$ hücre/200 mikrolitre oranında hücre süspansiyonu elde edilmiştir. Hazırlanan bu süspansiyondan 200 mikrolitre alınarak 24-kuyulu plaka içerisinde bulunan tutucular içerisindeki numuneler üzerine bırakılmıştır (Şekil 3.33). İçerisinde nanolif numune bulunmayan tutucular içerisine, aynı hücre süspansiyonundan 200'er mikrolitre ilave edilerek negatif sitotoksisite kontrolü olarak kullanılmıştır. Pozitif sitotoksisite kontrolü için ise %1 (hacim/hacim) oranında Triton X-100 içeren hücre süspansiyonu hazırlanmıştır. Plakalar %5 CO_2 içeren +37 ˚C'lik etüvde 24 ve 48 saat inkübe edilmiştir.



Şekil 3.33. Üzerlerine hücre solüsyonu eklenmiş içi boş nanolif numunelerinin 24-kuyulu plakalardaki görüntüsü

Numunelerin hücreler üzerindeki sitotoksik aktivitesi WST-8 testi ile analiz edilmiştir. Bu amaçla, 24 ve 48 saatlik inkübasyon süreleri sonrasında tüm kuyulara içerisindeki besiyerinin %10 oranında WST-8 solüsyonu ilave edilmiştir. Plakalar %5 CO_2 içeren 37 ˚C'lik etüvde 1 saat daha inkübe edilmiştir. İnkübasyon süresi sonrasında tüm kuyulardan 100'er mikrolitre sıvı alınarak 96-kuyulu plaka kuyularına bırakılmıştır. Mikroplaka okuyucusunda (Multiskan FC, Thermo Scientific) 450 nanometre dalga boyunda absorbans (Ab) ölçümü yapılmış ve Denklem 2.11 eşitliği kullanılarak tüm kuyulardaki hücre canlılığı oranı belirlenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. PBS, TPU, PVP ve PBS/TPU Karışımlı Polimer Çözeltilerinin Analizi

Doktora tezi ilk bölümüne PBS ve TPU polimer çözeltilerini hazırlamak için ortak çözücü araştırması yapılarak başlanmıştır. Literatürde PBS polimeri için kloroform (CF) ile dimetil sülfoksit (DMSO) çözücüleri ve TPU polimeri için dimetilformamid (DMF) ile DMSO çözücüleri belirtilmektedir. Bu çözücülerin çeşitli özellikleri Tablo 4.1'de sunulmuştur. Cooper ve ark.'nın çalışmasında kullanılan BioPBS tiplerinden bağımsız olarak, DMSO/CF çözücü sistemi, DMF/CF'ye kıyasla daha az boncuk kusurlu lifler üretmiştir. Elektroçekim yöntemiyle içi boş nanolif üretimi esnasında her ne kadar "PBS/TPU" ve "PVP" karışmayacak olsa da çözeltiler düze başlığından fışkırırken, biri diğerinin çözücüsünden etkilenmemesi, süreci durdurma, çözeltiyi katılaştırma gibi olumsuz etkilerde bulunmaması, üretimin damlacıksız, kesintisiz ve sürekli olabilmesi amacıyla, öncelikle saf TPU ve saf PBS için ortak çözücü saptanmıştır. Bu sayede iki polimeri bir arada çözebilmek ve de boncuksuz lif yapısı elde edebilmek adına CF, DMF ve DMSO çözücülerin birlikte kullanılması uygun görülmüştür (Cooper ve diğ., 2018; Mondal 2014).

Tablo 4.1. Elektroçekim sürecinde kullanılan çözücülerin özellikleri (Smallwood, 1996; Raton, 2004)

Çözgen	Molar kütle (g/mol)	Yoğunluk (g/cc)	Kaynama noktası (°C)	Mutlak viskozite (25°C'de cP)	Dipol moment (debye)	Çözücü buhar basıncı (21°C'de mmHg)	Dielektrik sabiti (20°C)	Yüzey gerilimi (20°C'de dyne/cm)
CF	119	1,480	61	0,54	1,15	158	4,8	27
DMF	73	0,945	153	0,82	3,8	3,8	36,7	35
DMSO	78	1,101	189	2	3,96	0,7	46,6	44

DMSO:dimetil sülfoksit; DMF:N,N-dimetil formamid; CF:kloroform.

PBS ve TPU polimerlerini bir arada çözebilmek için uygun olan çözücü karışımı uzun denemeler sonrasında orantısal bileşimi "CF / DMF / DMSO" (hacimce 8,5:1:0,5) olacak şekilde belirlenmiştir, PVP polimeri de belirlenen bu çözelti sisteminde ayrıca çözülmüştür. Daha sonra, saf PBS, saf TPU, PBS/TPU (ağırlıkça 20/80, 40/60, 50/50, 60/40, 80/20) karışımları hazırlanmıştır. Karışımlardaki TPU ile PBS polimerleri tek seferde birlikte çözülmüştür. Tez çalışmasının ilk bölümünde ön denemeler için

hazırlanan çözeltiler Tablo 4.2'de kodlarıyla birlikte gösterilmiştir. İlerleyen bölümlerde ise "PBS/TPU" çözelti karışımlarının derişim değerleri "%8" olacak şekilde sabitlenmiştir. Hem saf PBS hem de saf TPU için en uygun çözelti derişimlerinin sırasıyla %12 ve %7 olduğu, PVP polimeri için %20 olduğu kararına varılmıştır. Hazırlanan TPU ve PBS çözeltileri tamamen homojen bir şekilde çözüldükten sonra elektroçekim yöntemiyle içi boş nanolif üretimi işlemine alınmıştır. Elektroçekim işlemi sayesinde çözücülerin buharlaşarak yapıda bulunmayacağı öngörülmektedir (Xue ve diğ, 2019).

Tablo 4.2. Ön denemeler için hazırlanan çözeltiler ve kodları

Deney No:	Numune Kodu	% PBS	% TPU	% PVP	CF çözücüsü (mL)	DMF çözücüsü (mL)	DMSO çözücüsü (mL)	Çözelti Derişimi (%)
1	Saf PBS Y10	100	-	-	8,5	1	0,5	10
2	Saf PBS Y12	100	-	-	8,5	1	0,5	12
3	Saf TPU Y7	-	100	-	8,5	1	0,5	7
4	PBS/TPU (80/20) Y9,4	80	20	-	8,5	1	0,5	9,4
5	PBS/TPU (60/40) Y8,8	60	40	-	8,5	1	0,5	8,8
6	PBS/TPU (50/50) Y8,5	50	50	-	8,5	1	0,5	8,5
7	PBS/TPU (40/60) Y8,2	40	60	-	8,5	1	0,5	8,2
8	PBS/TPU (20/80) Y7,6	20	80	-	8,5	1	0,5	7,6
9	Saf PVP Y20	-	-	100	8,5	1	0,5	20

Elektroçekim sürecinde çoğu parametrenin sabit tutulmasına rağmen, polimer yapılarındaki değişken zincir uzunluğu nedeniyle ideal olmayan moleküler ağırlıklardan ulaşılan viskozite değerleri çeşitlilik göstermektedir. Moleküler ağırlık, çözelti viskozitesiyle doğru orantılı olduğu için çözeltilerin relatif viskozite değerlerine gereksinim duyulmuştur. Ubbelohde Viskozimetresi ölçüm tekniğiyle çözeltilerin akış sürelerinden hesaplanan relatif viskozite değerlerine göre; saf PBS çözeltisine ait relatif viskozite, saf TPU çözeltisine ait relatif viskozite değerinden düşüktür (Tablo 4.3). Tez çalışmasında PBS/TPU karışımlı çözeltilerden beklenen viskozite, saf PBS ve saf TPU çözeltilerinin viskoziteleri arasındaki değerlerdi. PBS polimerinin "PBS/TPU" karışımlarındaki miktarının azalmasıyla birlikte çözelti viskozitesi artmaktadır, dolayısıyla karışımdaki TPU varlığı sistemin molekül ağırlığını arttırmaktadır. Saf su,

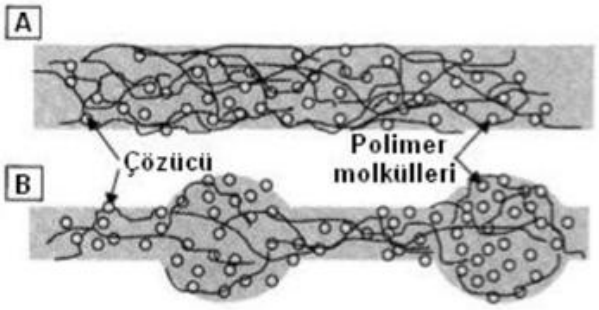
relatif viskozitesi “1” kabul edilen genel bir referans noktası olmaktadır. Ancak, bu çalışmadaki referans noktası “CF/DMF/DMSO” çözgen sistemidir ve akış süresi 7,8 saniye olarak ölçülmüştür. %1 derişimli saf PVP çözeltisinin relatif viskozite değeri ise 1,3 olarak ölçülmüştür.

Tablo 4.3. “%1” Derişimli sıvı çözeltilerin ve çözücü sisteminin akış süresi ve relatif viskozitesi ölçüm değerleri

Örnek	Akış süresi (sn)	Relatif Viskozite (ηr)
CF/DMF/DMSO (8,5:1:0,5)	7,8	-
PBS Saf	11,4	1,5
TPU Saf	20,2	2,6
PVP Saf	10,1	1,3
PBS/TPU (80/20)	12,1	1,6
PBS/TPU (60/40)	13,8	1,8
PBS/TPU (50/50)	14,6	1,9
PBS/TPU (40/60)	15,9	2,0
PBS/TPU (20/80)	17,7	2,3

Elektroçekimin başlaması, iğnenin ya da düzenin ucundaki elektrik yüklenmiş çözeltinin, yüzey gerilimini aşması koşuluyla gerçekleşmektedir. Yüzey gerilimi, herhangi bir akışkanın birim kütlesinde bulunan yüzey alanını azaltmak yönünde etki eder.

Yüzey gerilimiyle ilişkilendirildiğinde, çözeltilerdeki serbest çözgen moleküllerinin derişimi fazla olduğunda, çözgen moleküllerinin yine bir araya toplanması ve küresel şekil alma olasılığı artmaktadır. Bu duruma bağlı olarak, polimer jeti elektrik alan etkisinde toplayıcı plaka yönünde ilerlerken, jet boyunca yüzey geriliminden kaynaklı çeşitli boncuklar oluşabilir. Doktora tez çalışmasında elde edilen boncuklu lif yapıları bu açıklama ile de ilişkilendirilebilir. Yüksek viskozite, çözgen ile polimer moleküllerinin arasında daha yoğun etkileşim anlamına gelmektedir. Bu yüzden, yüklerin etkisiyle polimer çözeltisi gerildiğinde çözgen molekülleri, dolaşık polimer moleküllerinin içine nüfuz etmeye ve yayılmaya yönelecektir. Dolayısıyla, yüzey geriliminin etkisiyle çözgen moleküllerinin yine bir araya toplanması olasılığı azalmıştır (Şekil 4.1).



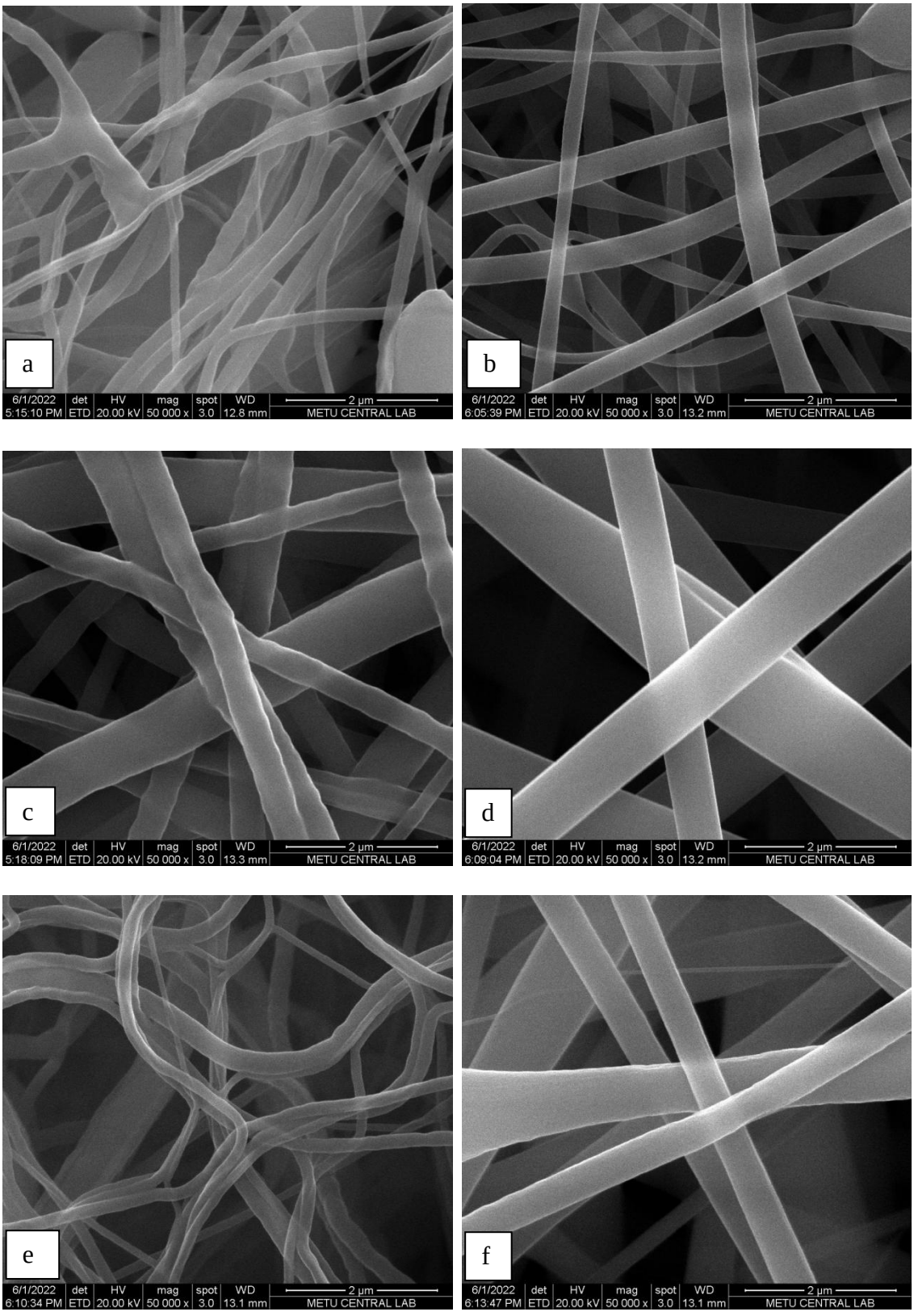
Şekil 4.1. Elektroçekim sırasında jeti oluşturan polimer molekülleri ve çözücüye çözelti viskozitesinin etkisi: A) Yüksek viskozite, çözgen ile polimer moleküllerinin arasında yoğun etkileşim, B) Düşük viskozite, fazla olan çözgen moleküllerinin yüzey geriliminin etkisiyle yine bir araya toplanması ve küresel şekil alma olasılığının artması (Ramakrishna ve diğ., 2005)

Elektroçekimin başlangıcında, yüklerin etkisiyle germe kuvvetleri altında polimer jeti gerildiğinde, polimer zincirleri hareket etmeye başlar ve başlangıçtaki dolaşıklık (entanglement) derecesi artar ve daha sonra polimer zincirleri, gerilmenin artmasıyla dolaşık (entangled) durumdan, dolaşık olmayan (unentangled) veya yönlendirilmiş (oriented) duruma geçer. "Yönlendirilmiş" durumda, polimerler daha düşük viskozite nedeniyle akmaya karşı daha az dirence sahiptir (Xue ve diğ., 2019; Fang ve diğ., 2023).

Düşük viskoziteli polimer çözeltilerinden elde edilen lifler, yüksek viskoziteli olanlardan elde edilenlerle kıyaslandığında daha küçük lif çapına sahiplerdir.

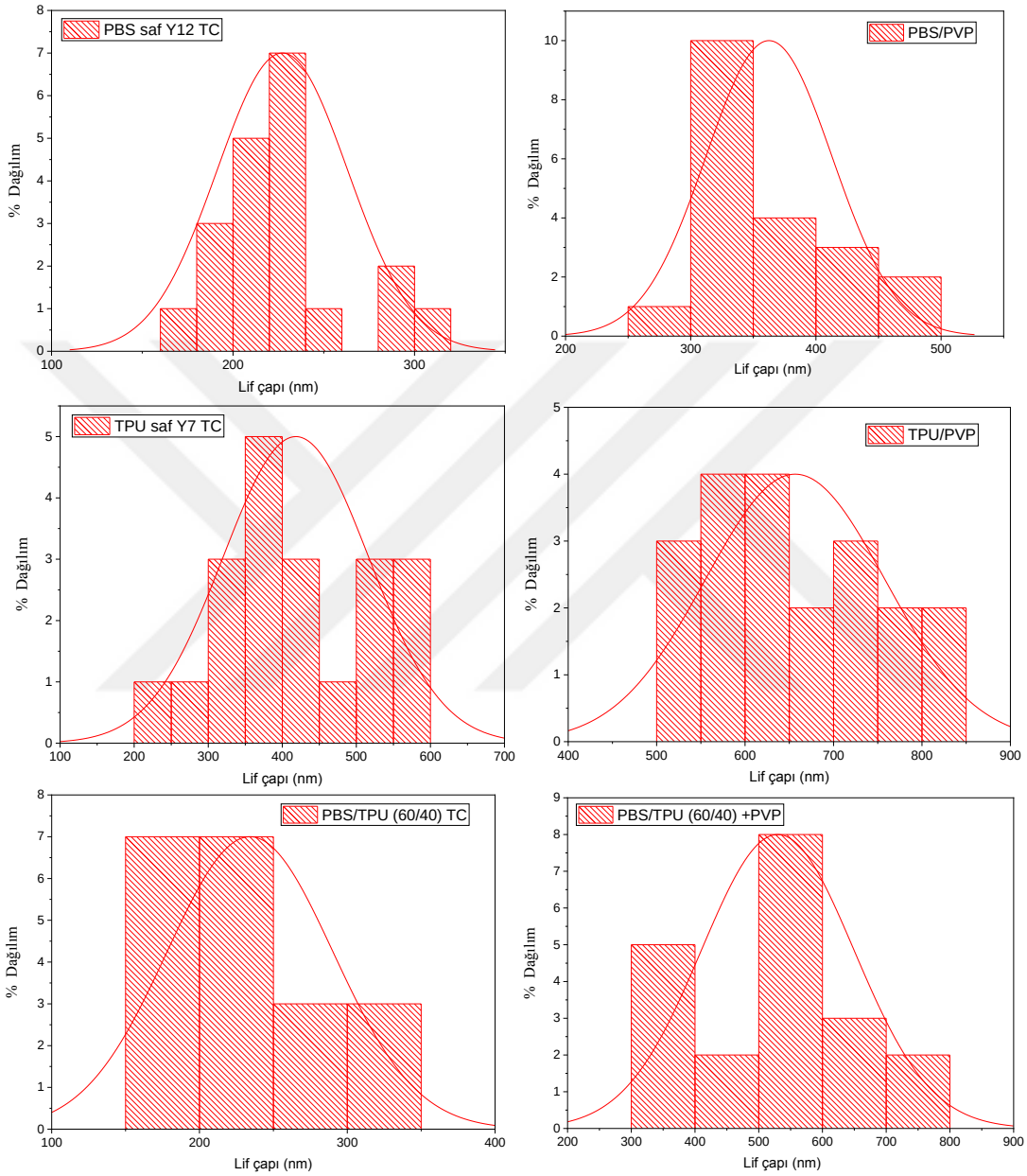
4.1.1 Tek ve Çift Bileşenli "PBS, TPU ve PBS/TPU (60:40)" Katı Nanolifleri

Doktora tezi çalışmasında elektroçekim ile elde edilen tek beslemeli, tek iğne ile Tek Çekim (TC) olarak "saf PBS", "saf TPU" ve "PBS/TPU (60:40)" karışımlı katı nanoliflerinin ve çift beslemeli olan çift bileşenli "PBS/PVP", "TPU/PVP" ve "PBS/TPU(60:40) + PVP" katı nanoliflerinin SEM analizi yüzey görüntüleri Şekil 4.2'de ve çap dağılım histogramı Şekil 4.3'te verilmiştir. Çift bileşenli katı nanoliflerde çekirdek (Ç) PVP olarak sabit kalırken, kabuk (K) "saf PBS", "saf TPU" veya "PBS/TPU (60:40)" olarak değiştirilerek üretim yapılmıştır. Şekil 4.2'deki tek ve çift bileşenli katı nanolifler incelendiğinde, çift bileşenlilerde yapıya PVP katılmasıyla hepsinde ortak olarak lif çapı artmış, düzgün ve pürüzsüz, homojen nanolifler elde edilmiştir.



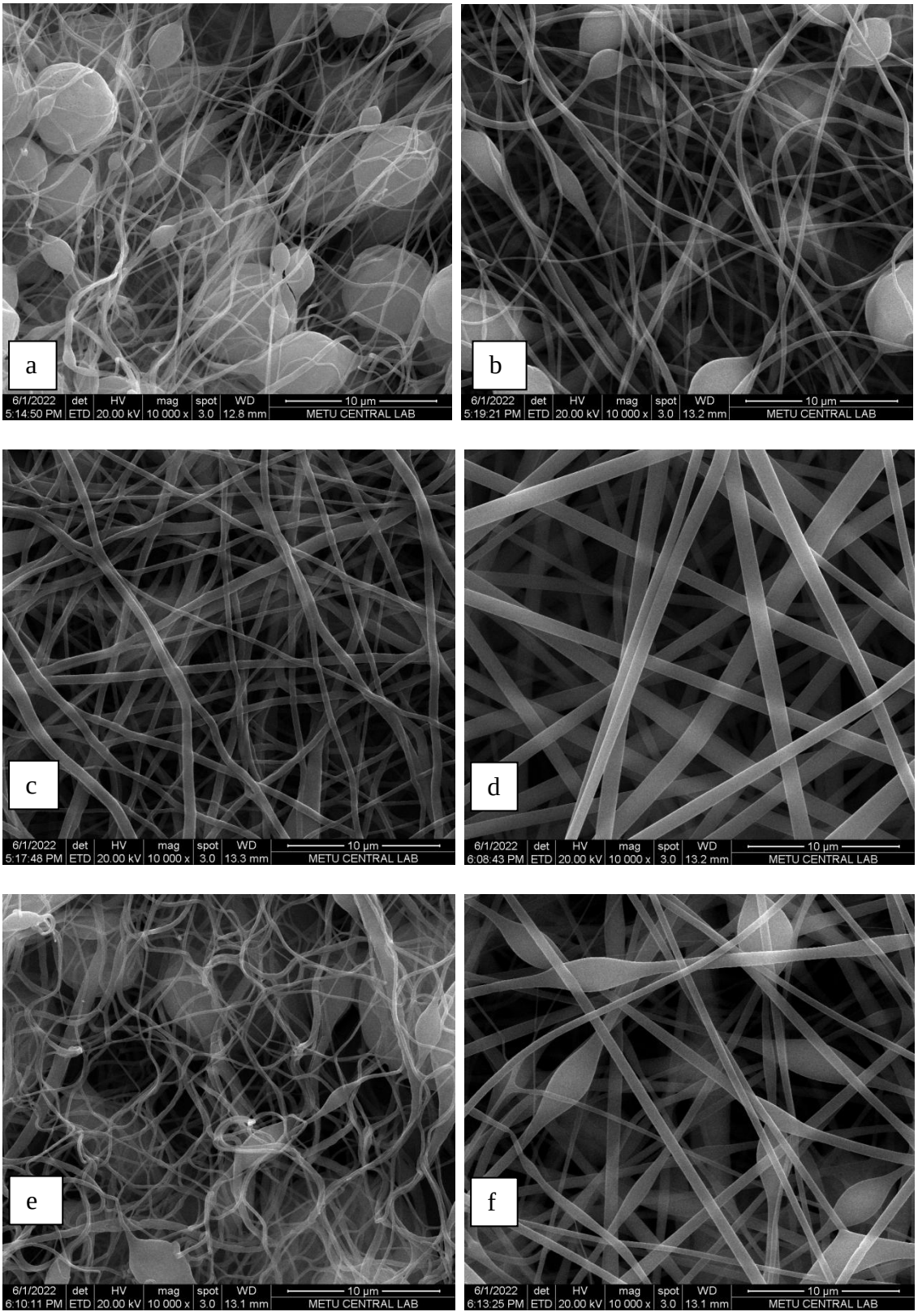
Şekil 4.2. Çeşitli nanoliflerin 2µ boyutundaki SEM yüzey görüntüleri: a) "Saf PBS TC" b) "PBS/PVP" c) "Saf TPU TC" d) "TPU/PVP" e) "PBS/TPU (60:40) TC" f) "PBS/TPU (60:40) + PVP" (SEM: B.O.:50.000x, Ö.:2 µm)

Tek çekim saf PBS nanolifine göre, çift bileşenli “PBS/PVP” nanolifinde de boncuk oranı azalmıştır. Açıkça görülmektedir ki, lif yapılarına PVP eklenmesi düzenli lif yapılarının eldesi bakımından olumlu sonuçlanmıştır.



Şekil 4.3. Çeşitli nanoliflerin çap dağılım histogram grafiği

Şekil 4.3’te verilen nanoliflerin çap dağılımları karşılaştırıldığında saf tek çekim PBS nanolifinin eğrisinin tepe noktası 220 nm’de yer alırken PBS/PVP için bu değer 320-400 nm aralığında gelmektedir.



Şekil 4.4. Çeşitli nanoliflerin 10µ boyutundaki SEM yüzey görüntüleri: a)“Saf PBS TC” b) “PBS/PVP” c) “Saf TPU TC” d) “TPU/PVP” e) “PBS/TPU (60:40) TC” f) “PBS/TPU (60:40) + PVP” (SEM: B.O.:10.000x, Ö.:10 µm)

Tek çekim TPU incelendiğinde tepe noktası 320-420 nm gelirken, TPU/PBS 600-700 nm aralığında gelmiştir. Tek çekim PBS/TPU (60/40) nanolifinde tepe noktası 200-220 nm aralığında, yapıya PVP eklendiğinde ise 500-600 nm arasında gözlenmiştir.

Katı nanolifler dış çapı 0,91 mm olan iğneyle üretilirken; içi boş olan nanolifler ise iç çapı 0,64 mm ve dış çapı 1,6 mm olan eş-eksenel düze başlığıyla üretilmiştir. Dolayısıyla, tek çekim veya eş-eksenel düze başlığıyla çift bileşenli liflerin üretiminde farklı çaplarda uçlara sahip iğne tiplerinin kullanılması da, PVP eklenmesi etkisinin yanı sıra dış çap lif kalınlığını artan yönde etkilemiş olabilir.

Şekil 4.4.c ve 4.4.d'deki boncuksuz lif yapılarından TPU polimerinin, karışım çözgen sistemi ile uyumlu olduğu görünmektedir. Tek çekim "saf TPU" katı nanolifi, "saf PBS" den daha kalındır. Elektroçekim üretim koşulları değerlendirildiğinde, saf TPU ve saf PBS aynı koşullarda üretilmişken; PBS/TPU karışımlı lifleri de kendi içlerinde aynı süreç koşulları ile üretilmiştir. Öyle ki, tüm nanolif üretimlerinde; şırınga ve toplayıcı mesafe arası aynı, uygulanan gerilim miktarı aynıdır. Burada lif çapı değişikliğine doğrudan etki eden faktör, açıkça görülmektedir ki polimer yapısının farklılığıdır. Şekil 4.2 ve Şekil 4.4'te "saf PBS" ile "PBS/TPU (60/40)" katı nanolifleri karşılaştırıldığında, eklenen TPU'ya bağlı olarak nanoliflerde boncuklaşma azalmış ve nanolifler bir miktar kalınlaşmıştır.

4.2. İç Yapısı "Saf Su" ile Çözülmüş, İçi Boş Polimer Nanoliflerin Analizi

Doktora tezi çalışmaları ikinci bölüm kapsamında, dış kabuk oluşumu için PBS/TPU karışımı, içteki çekirdek içinse saf suda kolay çözünebilen PVP kullanılmıştır.

Saf PBS'nin ve saf TPU'nun uygun çözücü ortamında çözülerek oluşturulan çözeltilerinden, ideal çift bileşenli elektroçekim koşulları ile boncuksuz lif çekimi sağlandığı görülmüştür.

Doktora tezi çalışmasında, içyapısı (çekirdek) "saf su" ile çözülmüş ağırlıkça "20/80, 40/60, 50/50, 60/40, 80/20" oranlarında harmanlanmış içi boş "PBS/TPU" nanoliflerinin analizlerine ait SEM, FTIR-ATR, Çekme Testi, SEK (%) ve Kuruma Süresi (dk) sonuçları alt bölümlerde sunulmuştur.

Üretimler sırasında saf su ile işlem sonrası, Şekil 4.5'te görüldüğü üzere nanolifler oda koşullarında kurumaya bırakıldığında, nanolif membranları zaman geçtikçe büzüşmüştür ve çekme kaynaklı yapıda kopmalar olmuştur. Bu problemi çözmek için membranların çevresine ağırlık yerleştirilmiştir.



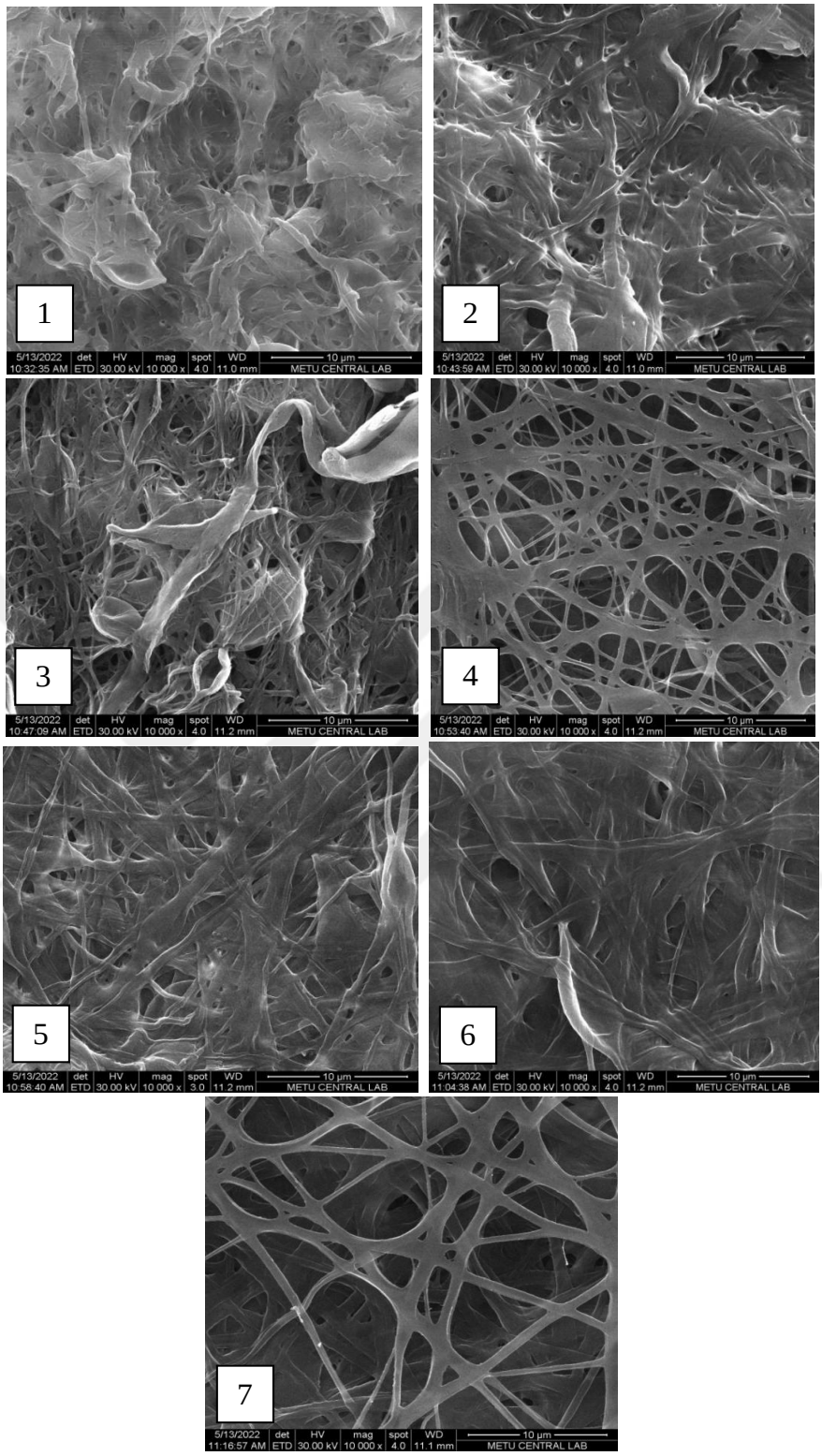
Şekil 4.5. İçi boş PBS/TPU karışımlı membranların büzüşmesine ait görüntü

4.2.1. İçi Boş PBS, TPU ve PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanolif Yüzeylerinin SEM, TEM ile Analiz Sonuçları

Tez çalışması ikinci bölüm kapsamında, dış kabuk oluşumu için PBS/TPU karışımı, içteki çekirdek içinse saf suda kolay çözünebilen PVP kullanılmıştır. Saf suda çözündürme ile elde edilen içi boş saf PBS, saf TPU ve PBS/TPU (ağırlıkça 20/80, 40/60, 50/50, 60/40, 80/20) nanoliflerinin SEM analiz sonuçları değerlendirildiğinde, saf su ile muamelenin özellikle PBS liflerini bozduğu fakat TPU liflerinin yapısına etki etmediği sonucuna varılmıştır.

Bu nedenle, SEM mikrograflarında yer alan nanoliflerdeki yapışma problemini çözmek için doktora tezi ikinci bölümünde PVP alternatifi içyapı olarak PEG veya PVA polimerleri denenmiştir. Başka bir çözüm olarak da PVP polimerinin saf su yerine teknik etanolde çözünebilirliğine bakılmıştır.

İçi boş saf PBS, saf TPU ve PBS/TPU karışımlı nanoliflerin SEM yüzey görüntüleri verilmiştir, Şekil 4.6'da 10µ boyutundaki bu görüntüleri verilen nanoliflerden sadece "PBS/TPU (60:40) ib" ve "PBS/TPU (20:80) ib" numuneler lifli yüzeyler oluşturmuştur. Bunların dışında kalan numuneler birbirine yapışık lifsi yapılar oluşturmuştur. "Saf PBS ib" ve "PBS/TPU (80/20) ib" SEM yüzey görüntülerinin hariç, diğer görüntülerde boncuk gözlenmemiştir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. Saf PBS, saf TPU ve PBS/TPU karışımlı içi boş (saf suyla) nanoliflerin 10µ boyutundaki SEM yüzey görüntüleri: 1) "Saf PBS ib" 2) "Saf TPU ib" 3) "PBS/TPU (80/20) ib" 4) "PBS/TPU (60/40) ib" 5) "PBS/TPU (50/50) ib" 6) "PBS/TPU (40/60) ib" 7) "PBS/TPU (20/80) ib" (SEM: B.O.:10.000x, Ö.:10 µm)

TPU polimerinin PBS/TPU karışımlarındaki oranının artmasıyla beraber viskozite artmıştır. "PBS/TPU (80/20) ib" nanolifinde, PBS ve TPU arasındaki fiziksel etkileşimler dolayısıyla değişken polimer yüzey gerilimleri sonucu elektroçekim sırasında uygulanan voltajın lif oluşumunda yetersiz olduğu düşünülebilir. Birbirine yapışık liflerin nedeninin, farklı nem içeriği sonucunda oluşabileceği de literatürde raporlanmıştır (Chen ve diğ., 2023).

PBS polimeri ve de lifleri saf suda çözünmemektedir fakat moleküler boyutta su molekülleri/nem ile etkileşime girebilmektedir. PVP çözücüsü olarak saf suyun, PBS nanoliflerine olumsuz etkisinin muhtemel nedenleri şu şekilde açıklanabilir;

PBS biyolojik olarak parçalanabilen bir malzemedir, bu bozunma hidroliz reaksiyonuyla başlar. PBS'nin ester bağında hidroliz meydana gelir ve bu durum polimerin moleküler ağırlığında bir azalmaya neden olur (Anstey ve diğ., 2014).

PBS üreticisi SK Chemical (Kore) istatistiklerine göre, bahçe toprağında gömülü 40µ kalınlıktaki PBS polimer filminin %50 bozunması için bir ay gibi bir bozunma sürecinin gerekli olduğu raporlanmıştır (Rudnik, 2008; Pan ve diğ., 2018; Zaborowska ve Bernat, 2023). Ayrıca, PBS'nin kristallenme hızı dolayısıyla kristallenme oranı yüksek olduğundan, kristal morfolojisinin de hidrolitik bozunmaya etkisi incelenmiştir.

Cho ve diğ. (2001) çalışmalarında, PBS kristal mikroyapısını, ısıl geçmişine dayalı olarak analiz etmişler ve hidrolitik bozulma davranışıyla ilgisini değerlendirmişlerdir.

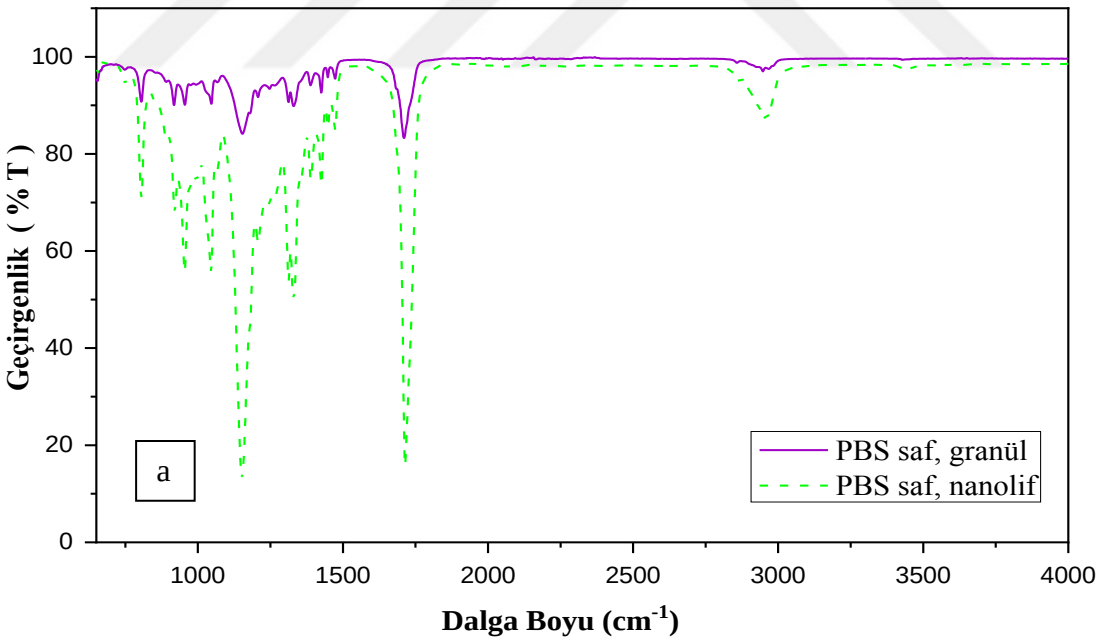
PBS polimerinin hidrolitik bozulması, su moleküllerinin polimer matrisindeki dağılımını kontrol eden PBS morfolojisinden etkilenir: su, amorf bölgeye kristal bölgeden daha hızlı girerek amorf bölgelerde daha yüksek hidrolize neden olur.

Sonuç, hidrolitik bozulmanın esas olarak PBS numunelerindeki amorf fazında öncelikli meydana geldiğini, numunenin kristalliliğinin hidrolitik bozulmaya önemli ölçüde katkıda bulunduğunu ve PBS'nin hidrolizinin yüzey reaksiyonuyla devam ettiğini göstermiştir. Bununla birlikte, kristallerin şekli, sayısı ve boyutunun hem amorf kısımların zincir uzunluğuna hem de parçalanma hızına önemli bir etkisi olduğu bulunmuştur.

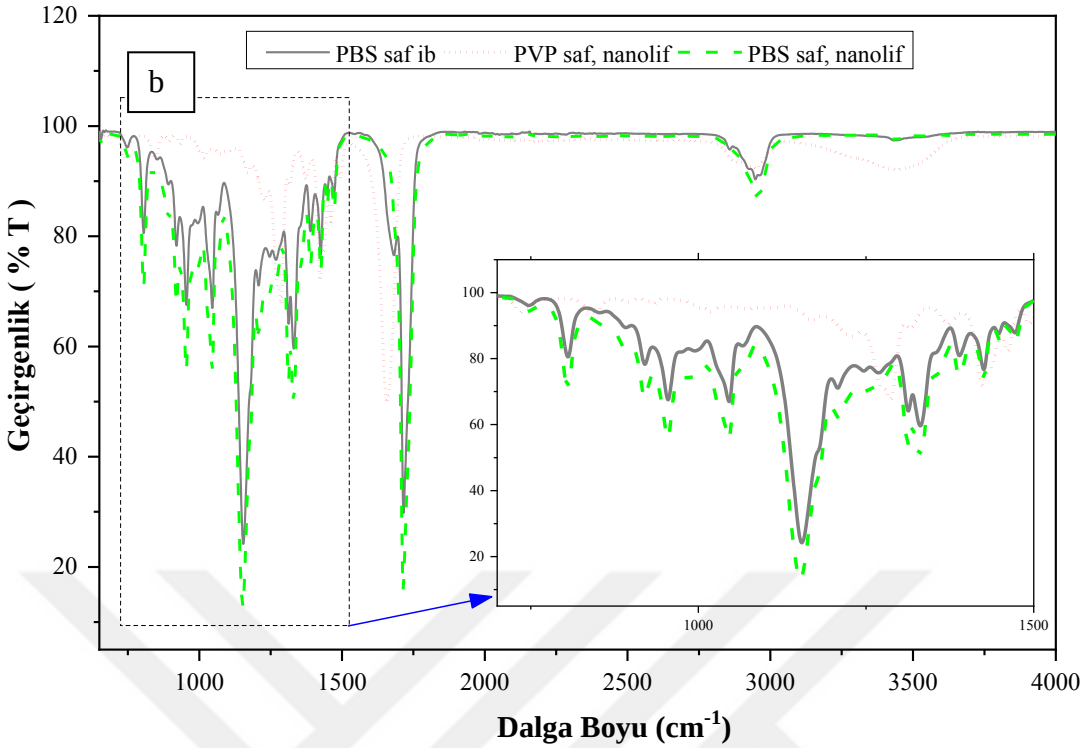
4.2.2. İçi Boş PBS, TPU ve PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerin FTIR-ATR ile Analiz Sonuçları

PBS ile TPU arasındaki etkileşimleri, kimyasal bir bağlanma olup olmadığını ve de özellikle üretilen içi boş nanoliflerde öncelikle PVP'nin içyapıdan uzaklaştırılma durumu incelemek amacıyla elektroçekim membranlara FTIR spektroskopisi uygulanmıştır.

Elde edilen içi boş saf PBS nanolifleriyle karşılaştırma amacıyla, "saf PBS polimeri granülü" ve tek besleme ile üretilen "saf PBS katı nanolifi", "saf TPU katı nanolifi" ve "saf PVP katı nanolifi" numunelerine ait FTIR spektrometrik ölçümleri yapılmıştır. Bu malzemelerin moleküler yapısındaki fonksiyonel gruplarının verdiği belirli dalga boyundaki pikler karşılaştırmalı olarak spektrumlarda gösterilmiştir (Şekil 4.7 ve Şekil 4.8). Bu spektrumlara dayanarak saf su ile saf PBS ve saf TPU nanoliflerinin içindeki PVP nanoliflerinin yapıdan ayrıldığını ve içi boş saf PBS ve saf TPU nanolifleri elde edildiğini söyleyebiliriz.



Şekil 4.7. FTIR spektrumları: a) Saf PBS polimer granülü ile elektroçekim saf PBS katı nanoliflerinin karşılaştırılması b) Elektroçekim membranlar: saf PBS içi boş nanolifleri, saf PVP katı nanolifleri ve saf PBS katı nanoliflerinin karşılaştırılması



Şekil 4.7. (Devam) FTIR spektrumları: a) Saf PBS polimer granülü ile elektroçekim saf PBS katı nanoliflerinin karşılaştırılması, b) Elektroçekim membranlar: saf PBS içi boş nanolifleri, saf PVP katı nanolifleri ve saf PBS katı nanoliflerinin karşılaştırılması

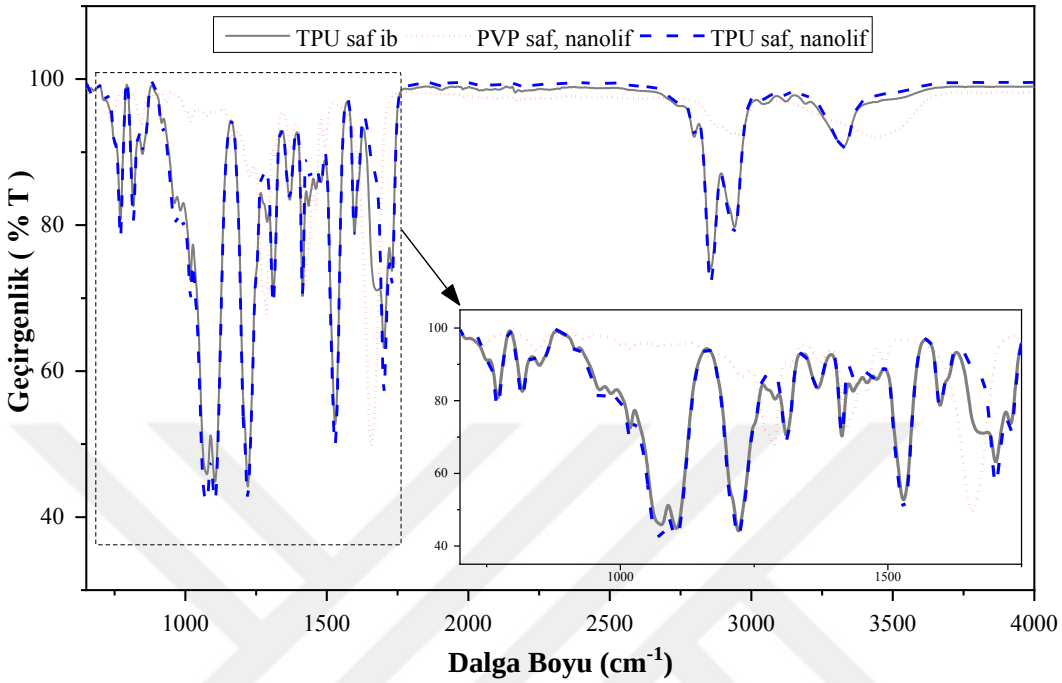
Tez çalışmasında, FTIR kullanımının esas amacı elektroçekim matrislerinde hem TPU hem de PBS'nin varlığını doğrulamaktır.

PBS'ye ait karakteristik pikler (2945, 1722, 1158, 1044 ve 802 cm^{-1}) (Phua ve diğ., 2013; Llorens ve diğ., 2015) ve TPU'ya ait karakteristik pikler (3306-3501, 2938-2848; 2700-2250, 1698, 1592-1525, 1442, 1381, 1305, 1080 cm^{-1}) olarak belirlenmiştir (Yanılmaz, M., 2010; Nayak ve Pradhan, 2012).

PVP'ye ait karakteristik pikler ise (3454, 2968-2900, 1658, 1495, 1288 cm^{-1}) olarak belirlenmiştir (Baganizi ve diğ., 2017; Rahma ve diğ., 2016).

TPU, eter grubunun (C-O-C) 1100 cm^{-1} 'deki gerilmesinin yanı sıra 3320 cm^{-1} civarında bulunan N-H bağlarının gerilme titreşimlerini de sergilemiştir (Jiang ve diğ., 2019). Saf PBS membranlarında 1698 cm^{-1} ve 1592 cm^{-1} pikleri gözlemlenmezken, diğer içi boş PBS/TPU karışımlı membranlarda bu pikler gözlenmiştir. Benzer şekilde, 1722 cm^{-1}

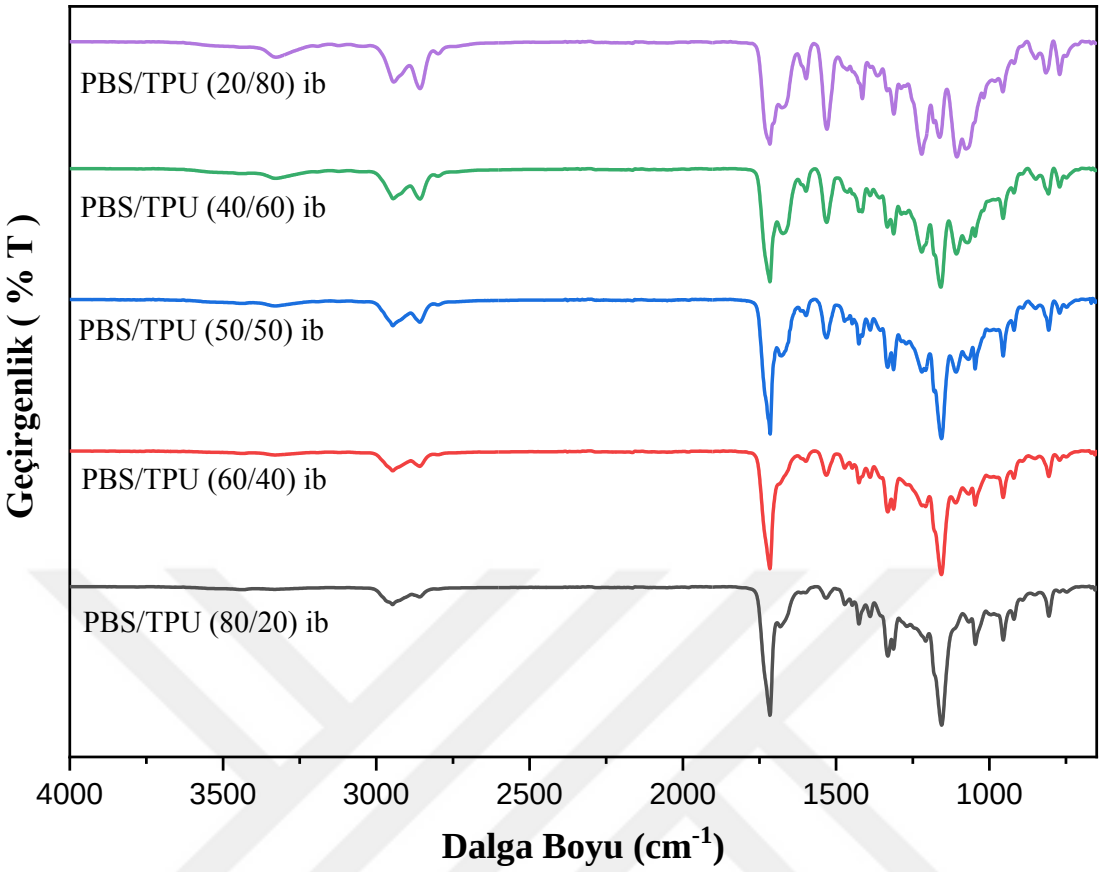
piki saf TPU membranlarında gözlemlenmezken, diğer içi boş PBS/TPU karışımlı membranlarda bu pik gözlenmiştir.



Şekil 4.8. Elektroçekim membranların FTIR spektrumları: Saf TPU içi boş nanolifleri, saf PVP katı nanolifleri ve saf TPU katı nanolifleri

Elektroçekim yöntemi çözücülerin buharlaşması esasına dayanmaktadır, dolayısıyla bu ön deneme çalışmaları sonrası yapılan FTIR analizinde de CF, DMF veya DMSO çözücülerine ait pikler gözlemlenmemiştir (Xue ve diğ., 2019). Literatürde, DMF çözücüsünün karakteristik piki 1671 cm^{-1} 'deki C=O piki olarak (Ren ve diğ., 2017; URL-5) ve CF çözücüsünün karakteristik pikleri; 3019 cm^{-1} ile C-H gerinim piki ve 1215 cm^{-1} ile C-H eğilme piki (Nishida ve diğ., 2012; URL-6), DMSO çözücüsünün karakteristik piki 1044 cm^{-1} 'deki S=O gerilme titreşimi piki olarak tanımlanmaktadır (Ravi ve diğ., 2011).

Lif inceliği lif pürüzsüzlüğü lif dağılım homojenliği göz önüne alındığında en düzgün pürüzsüz liflerin "PBS/TPU (60/40) ib" kodlu çalışma olduğu SEM görüntülerinden yorumlanmıştı. Şekil 4.9'daki tüm PBS/TPU karışımlı içi boş (saf suyla) nanoliflerin FTIR spektrumlarından da "PBS/TPU (60/40) ib" çalışmasında yapıdan PVP'nin ayrıldığı gözlenmektedir.



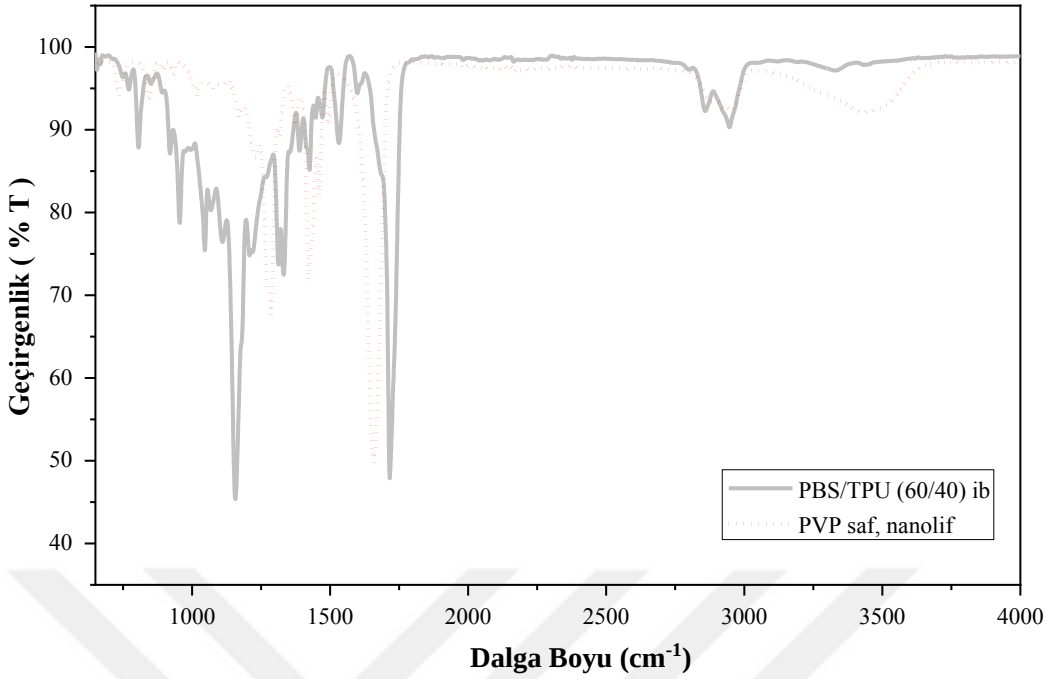
Şekil 4.9. Tüm PBS/TPU karışımlı içi boş (saf suyla) nanoliflerin FTIR spektrumları

FTIR sonuçlarından anlaşılacağı üzere "saf PBS ib", "saf TPU ib" ve "PBS/TPU (60/40) ib" liflerinde PVP'ye ait karakteristik pikler bulunmamaktadır.

İçi boş nanoliflere ait pikler, içi boş olmayan nanoliflerin pikleriyle birebir eşleşmektedir. Böylece liflerin içi boş olduğu kanıtlanmaktadır.

Şekil 4.10'da içi boş "PBS/TPU (60/40) ib" nanolifleri ve "saf PVP TC" katı nanoliflerin FTIR spektrumlarına göre bu lifler belirli piklerinde örtüşme olmadan, farklı dalga boylarında farklı karakteristik pikler vermişlerdir.

Dolayısıyla, bu spektrumlara dayanarak "PBS/TPU (60/40) ib" nanolifinin içindeki PVP nanolifinin yapıdan ayrıldığını ve içi boş PBS/TPU (60/40) ib nanolifinin elde edildiğini söyleyebiliriz.



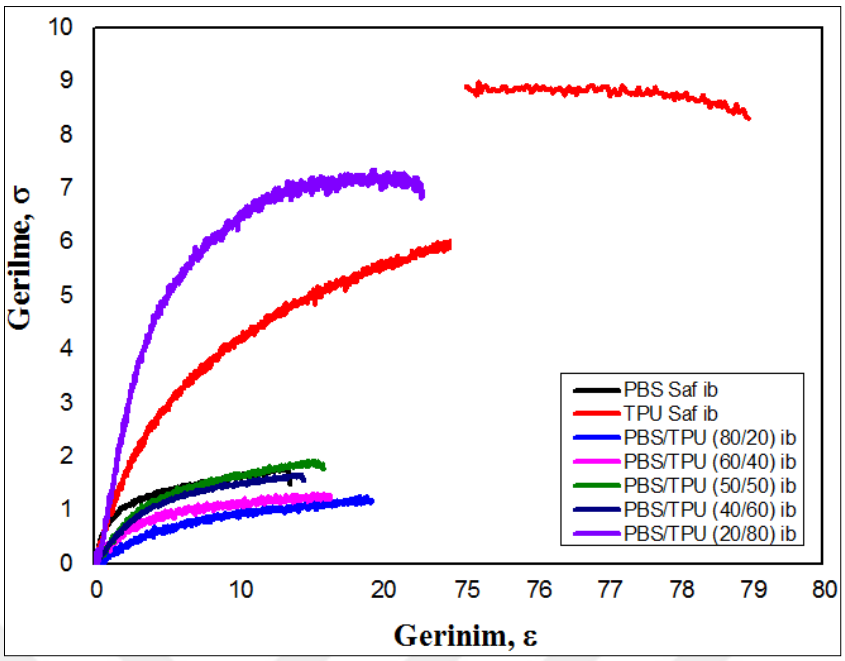
Şekil 4.10. "PBS/TPU (60/40) ib" içi boş nanolifleri ve "saf PVP TC" katı nanoliflerin örtüştürülen FTIR spektrumları

4.2.3. İçi Boş PBS, TPU ve PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerinin Mekanik Özellikleri

İçi boş (saf suyla) saf PBS, saf TPU ve PBS/TPU karışımlı nanoliflerin en yüksek çekme dayanımı ve uzama (%) değerleri çekme testi sonuçlarından elde edilmiştir.

Şekil 4.11'de tüm nanoliflere ait Gerilme - Gerinim eğrisindeki verilere göre, içi boş "saf TPU" nanolifinin dayanım değeri (8,08 MPa) ile "PBS/TPU (20/80) ib" nanolifinin dayanım değerinin (5,73 MPa) en yüksek ve birbiri ile yakın değere sahip nanomalzemeler olduğu görülmüştür.

TPU'nun yapısındaki sert kısımlar çekme dayanımını artırırken, yumuşak kısımlar da uzama miktarını arttırır. PBS yarı kristalin yapılı bir polimer olduğundan, saf PBS nanolifinin yapısı da buna eş değer özellik göstererek kırılgan ve dayanıksız bir yapı göstermektedir (Zhao ve diğ., 2023). İçi boş saf PBS nanolifi ve saf TPU nanolifi için bu dayanım değerleri beklenen değerlerdir.

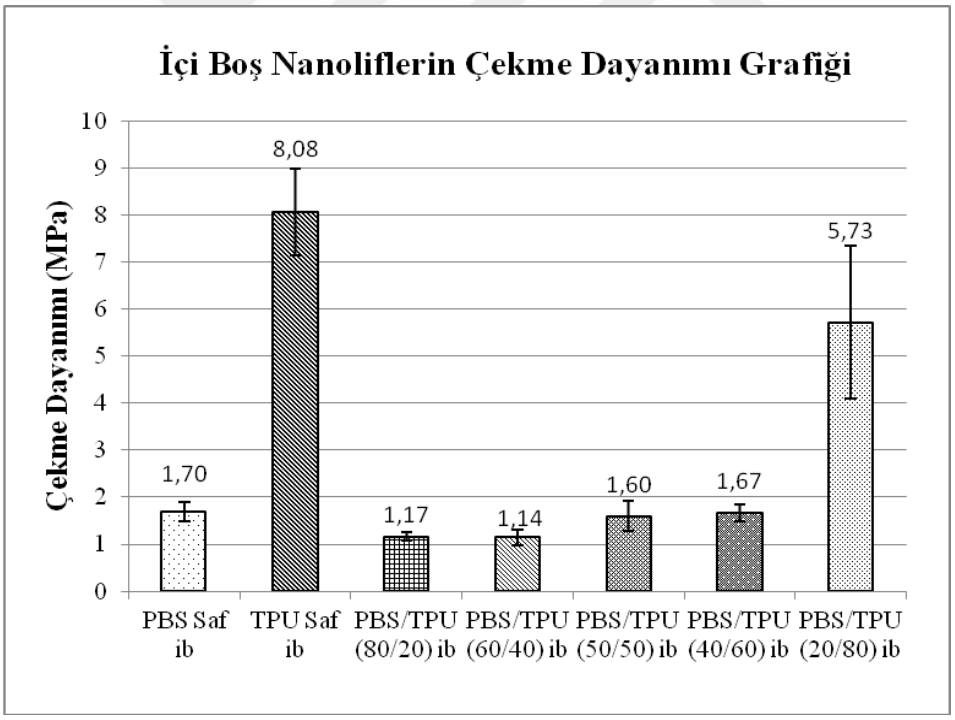


Şekil 4.11. İçi boş saf PBS, saf TPU ve PBS/TPU karışımlı nanoliflerin gerilme - gerinim eğrisi

İçi boş saf PBS ve PBS/TPU nanolifleri için çekme testi sonuçlarına araştırmalarda rastlanamadığından, literatür ile desteklemek için araştırmalarda kullanılan katı nanolifler ile karşılaştırılmıştır. Saf PBS için "CF/DMSO" çözgen sistemi kullanıldığında liflerde daha az boncuk oluşumu gözlendiği ve böylece nanoliflerin çekme dayanımı ve Young Modülünün yükseldiği sonucuna varılmıştır. Cooper ve ark. bu çözgen sisteminde farklı derişimlerde BioPBS çözeltileri hazırlayarak elektroçekim membranlar elde etmişlerdir. %12 derişimli hazırlanan BioPBS çözeltilerinden elde edilen katı PBS nanoliflerinin yaklaşık 0,5 MPa çekme dayanımına sahip olduğu çalışmada raporlanmıştır (Cooper ve diğ., 2018). Tez çalışmasında, içi boş tüp yapısında elde edilen nanoliflerin yüzey/hacim oranı yükseldiği (Samatya Yilmaz ve Aytac, 2023) için içi boş saf PBS nanolifleri daha yüksek çekme dayanımı değeri sağlamış ve saf su kullanılarak çekirdek yapısı çözülen içi boş saf PBS nanoliflerinden 1,70 MPa çekme dayanımı değeri elde edilmiştir. Tüm nanoliflere ait çekme eğrisindeki verilere göre, içi boş "PBS/TPU (20/80) ib" nanolifi 5,73 MPa ile en yüksek dayanım değerine sahiptir (Şekil 4.12). İçi boş saf TPU ve saf PBS membran yapılarının çekme testi sonuçlarına göre, PBS dayanımının ve uzamasının düşük olduğu görülmüştür. Tez çalışmasında elde edilen çekme değerlerinin, Cooper ve arkadaşlarının çalışmasında cilt (1-20 MPa)

(G. A. Holzapfel, 2000) veya kalp dokusu (0,3-0,8 MPa) (Tallawi ve diğ., 2015) için bildirilen değerler aralığında ancak kemikler, tendonlar veya bağlar gibi yapısal dokular (50-100 MPa) (J. D. Currey, 2013) için çok zayıf olduğu, üretilen liflerin insan vücudunda nasıl performans göstereceğinin daha iyi anlaşılması için simüle edilmiş vücut sıvısında 37 °C'de daha fazla çekme testi yapılması gerektiği bildirilmiştir. Nanolif yapılarında elde ettiğimiz sonuçlar da bu bilgiye uygundur.

Nanoliflerin yapısındaki PBS değeri arttıkça dayanım değerlerinde azalma görülmekte ve içi boş saf PBS'nin dayanım değerine yaklaşmaktadır. Yapıya katılan TPU miktarı artışı ile "PBS/TPU (20/80) ib" nanolifinin 5,73 MPa değeriyle, içi boş "saf PBS" nanolifinin dayanım değerinden (1,70 MPa) yüksek değer sergilediği görülmüştür. Bu da yapılan karışımın saf PBS'nin dayanım değerine göre dayanım değerini arttırdığı yani yapıya TPU katıldığında, TPU'nun PBS yapısındaki kırılganlığı azalttığı, sertlik ve tokluğun iyileştirilmesini sağladığı gözlemlenmiştir.

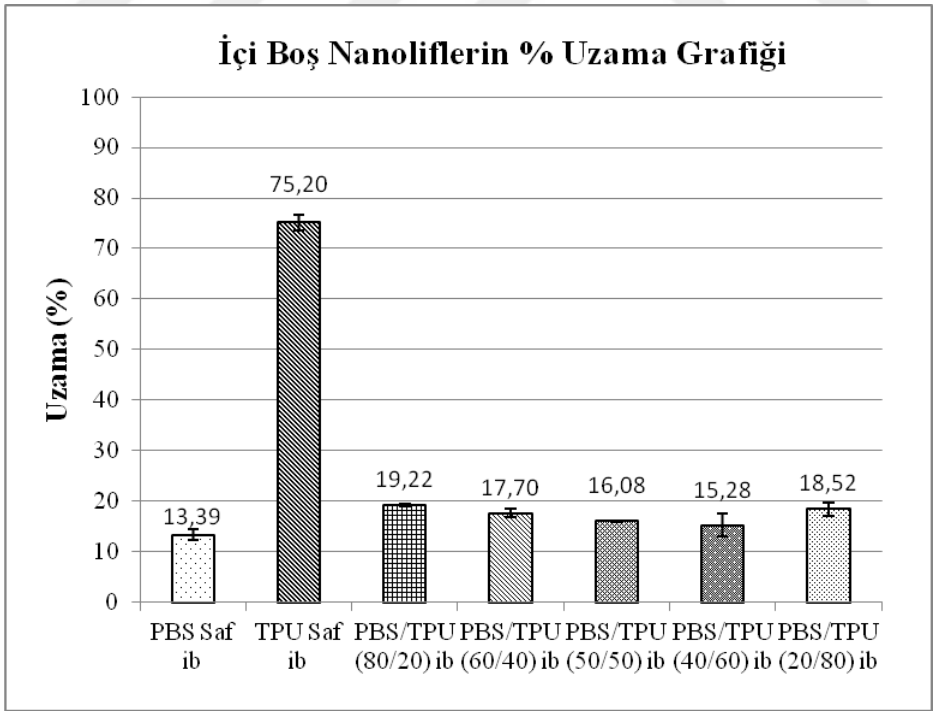


Şekil 4.12. Saf PBS, saf TPU ve PBS/TPU karışımlı içi boş nanoliflerin çekme dayanımı grafiği

Çekme dayanımı grafiğine (Şekil 4.12) göre, nanolifler arasında TPU miktarının artışı ile doğru orantılı bir çekme dayanımı artışı olup, TPU miktarı artışının PBS/TPU

karışımlı nanoliflerin dayanım değerini artırdığı görülmüştür. Öyle ki "PBS/TPU (20/80) ib" nanolifinin dayanımı diğer PBS/TPU karışımlılardan daha yüksektir. O halde, dayanım değerlerine göre çekme testi sonuçlarının önem arz edeceği son kullanım alanlarına bağlı olarak yapılacak sonraki çalışmalar için, karışımlar arasında dayanım değeri iyileştirilmesi için en ideal olan karışım değerinin "PBS/TPU (20/80) ib" olduğu söylenebilir. Bununla birlikte, içi boş (saf suyla) "PBS/TPU (80/20) ib" ve "PBS/TPU (60/40) ib" nanolifleri sırasıyla 1,17 MPa ve 1,14 MPa ile en az çekme dayanımına sahiptir.

Şekil 4.13'teki yüzde uzama grafiği değerlendirildiğinde; içi boş saf TPU nanolifi ilk boyunun yaklaşık 1,7 katı kadar uzadığı görülmüştür. TPU yapısındaki yumuşak segmentlerden kaynaklı olan esneklik özelliği TPU nanolifinde de gözlemlenmiştir. İçi boş saf PBS nanolifi %13,39 uzama değeriyle, %75,20 uzayan içi boş saf TPU nanolifine göre oldukça düşük değerde uzama sergilemiştir. Bununla birlikte, içi boş (saf suyla) "PBS/TPU (80/20) ib" nanolifi, %19,22 değeriyle karışımlar arasında en iyi uzama sonucunu vermiştir.



Şekil 4.13. Saf PBS, saf TPU ve PBS/TPU karışımlı içi boş nanoliflerin yüzde uzama grafiği

Lif ve lifsi yüzeyler akma davranışı sergilemediği için maksimum uzama miktarları ile kopmadaki uzama değerleri hemen hemen aynı olmakta ve bu grafikler birlikte değerlendirilebilmektedir. PBS nanolifinde kopmada uzamanın, kopma miktarına göre yüksek değer çıkmasının sebebinin, kopma anındaki liflerinin birbirinden tek tek ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum, nanolif ve lifsi yüzeylerde göz ardı edilebilecek bir davranıştır. Çünkü lif koparak mukavemeti düşmeye başladığı anda, lif ağına sahip tüm lifsi malzemelerde lifler tel tel ve tek tek kopmaya devam edebilmektedir. Bu yüzden, birbirini tutan son tel lif kopana kadar kopmada uzama miktarı ölçümü devam eder. Ancak uzama miktarından yüksek çıkan kopmada uzama değeri çıkan nanolif veya lifsi yapılar için anlamlı değildir denilebilir.

4.2.4. İçi Boş PBS, TPU ve PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerin (%) SEK & Kuruma Süreleri

İçi boş (saf suyla) saf TPU, saf PBS ve PBS/TPU karışımlı nanoliflerin sıvı emme kapasitesi (SEK) (%) ve kuruma süresinin (dk.) sonuçları Tablo 4.4'de verilmiştir. "Saf PBS ib" ve "Saf TPU ib" nanoliflerinin sıvı emicilik kapasiteleri sırasıyla %252,14 ve %95,21 olarak bulunmuştur. Polimer zincirlerindeki, zincir yapısının ve karbonil ($-CH_3$, $-C_2H_5$ vb.) gruplarının apolarlığı arttıkça hidrofobiklik özelliği ortaya çıkmaktadır. SEK sonuçları değerlendirildiğinde, doktora çalışmasında kullanılan PBS ve TPU granülleri hidrofobik polimer malzemeleri olmalarına rağmen, üretilen içi boş tüp şeklindeki nanolif yapıları sayesinde son ürün olan elektroçekim membranlar hidrofilik nanomalzemeler olmuşlardır.

Tablo 4.4. İçi boş (saf suyla) nanoliflerin "Sıvı Emicilik ve Kuruma Süresi Testi" sonuçları

Numune Adı	SEK (%)	Kuruma Süresi (dk)
Saf PBS ib	252	4,0
Saf TPU ib	95	2,5
PBS/TPU (80/20) ib	236	4,5
PBS/TPU (60/40) ib	232	4,0
PBS/TPU (50/50) ib	225	3,5
PBS/TPU (40/60) ib	198	4,0
PBS/TPU (20/80) ib	140	3,0

Hidrofobik özelliğe sahip malzemeler dolayısıyla düşük yüzey enerjilerine sahip malzemeler su moleküllerini itmekte ve de su damlacıkları bu yüzeyleri ıslatmamaktadır. Membranlarda geliştirilen hidrofilik özellik sayesinde, doku mühendisliğine yönelik malzemelerde hücre yapışması, çoğalması ve infiltrasyonunun daha iyi olduğu raporlanmıştır (D'Sa, 2016).

Tez çalışmasında, emicilik kapasitesi gerek tamamen liflerin içinin boşluğu ile ilgili olmakla beraber nanoliflerin yüzey özellikleri ile de ilişkilendirilir. SEM görüntülerinden boncuklu yapı oluşturma eğilimli "saf PBS ib" membranının daha ince nanolifleri vardır. Ancak "saf TPU ib" nanolifi, saf PBS ib'ye göre daha kalın liflere sahiptir. Bu durumda lifler arası gözenekler küçüldüğü için, akışkanların liflerin arasından geçerken fazladan yol bulamamasına ve lif yapısındaki boşluklara çok daha zor yerleşmelerine neden olmaktadır. Dolayısıyla, "saf TPU ib" nanolifi daha az sıvı emicilik kapasitesi davranışı göstermektedir.

Sıvının daha rahat geçebileceği ve ince lifler arası mesafelerin bulunduğu yapıya sahip olan "saf PBS ib" nanolifi de daha fazla sıvıyı içerisine alarak içi boş olan kısma sıvıyı hapsetmektedir. 4 dakika sürenin sonunda da hava ortamında hızlıca kuruyup ilk ağırlığına dönmektedir.

Karışımlar arasındaki TPU miktarı fazla olan "PBS/TPU (20/80) ib" membranı %140 değeriyle en düşük sıvı tutma kapasitesine sahiptir. Bununla birlikte yapısındaki PBS oranı en fazla olan "PBS/TPU (80/20) ib" membranı %236 değeriyle "saf PBS ib" nanolifine en yakın sıvı emme kapasitesi sergilemiş ve kısa sürede de kurumuşlardır.

Dokusuz yüzeylerin lifler arası boşluklu yapısı, sıvıyı taşıyabilen ve yönlendiren kapiler yapı görevi görmektedir. Sıvı emme kapasitesi ve kuruma süresi sonuçları değerlendirildiğinde, içi boş nanoliflerin yara örtüsü uygulamalarında kullanılması durumunda yara eksüdasını kapiler etki ile hızlıca emerek ve yara üzerinde kısa bir sürede hızlıca kuruma sağlayarak kısa sürede yara iyileşmesini sağlaması beklenmektedir. Yapı içerisinde kullanılan lifin hidrofilikliğinin fazla olması sıvı taşıyıcı özelliği artırmaktadır. Bunun yanı sıra, lif çapı ve yoğunluğu, lif yüzey özelliği, gözenek yapısı ve ayrıca dokusuz yüzeyin kalınlığı, metrekare ağırlığı gibi özellikler de kapiler iletimi etkilemektedir (Hajiani, Hosseini, Ansari ve Jeddi, 2010).

4.3. İçyapısı “Teknik Etanol” ile Çözülmüş, İçi Boş Polimer Nanoliflerin Analizi

Doktora tezi çalışmaları üçüncü bölüm kapsamında, dış kabuk oluşumu için PBS/TPU karışımı, içteki çekirdek içinse etanolde kolay çözünebilen PVP kullanılmıştır.

Saf PBS’nin ve saf TPU’nun uygun çözücü ortamında çözülerek oluşturulan çözeltilerinden, uygun elektroçekim koşulları ile boncuksuz lif çekimi sağlandığı görülmüştür. Lif inceliklerinin birbirine yakın olduğu düşünülmektedir. Ancak, lif inceliği lif pürüzsüzlüğü, lif dağılım homojenliği göz önüne alındığında en düzgün, pürüzsüz liflerin “PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl” kodlu çalışmadan elde edildiği görülmüştür. Doktora tezi çalışmasında yapılan analizler değerlendirildiğinde, “60:40” oranındaki PBS/TPU karışımının içi boş nanolifleri, iç yapısı “Etanol” ile çözüldüğü zaman diğer harmanlanmış içi boş nanolifler arasında en iyi sonuçları vermiştir.

Etanol çözücüsü kullanılarak üretilmiş içi boş saf PBS, saf TPU ve PBS/TPU (ağırlıkça 20/80, 40/60, 50/50, 60/40, 80/20) nanoliflerinin bu karakterizasyon analizlerine ait “SEM, TEM, FTIR-ATR, TGA, DSC, Çekme Testi, SEK (%) ve Kuruma Süresi (dk), Sitotoksisite” sonuçları alt bölümlerde sunulmuştur.

Doktora tezi birinci bölümde saf suda çekirdeğin çözülmesi ile elde edilen içi boş saf PBS, saf TPU ve PBS/TPU (ağırlıkça 20/80, 40/60, 50/50, 60/40, 80/20) nanoliflerinin SEM analiz sonuçları değerlendirildiğinde, saf su ile muamelenin özellikle PBS liflerini bozduğu, yapışkan bir yapı elde edildiği fakat TPU liflerinin yapısına etki etmediği sonucuna varılmıştır.

Bu nedenle, SEM mikrograflarında yer alan nanoliflerdeki yapışma problemini çözmek için doktora tezi ikinci bölümünde PVP alternatifi içyapı olarak PEG veya PVA polimerleri değerlendirilmiş fakat bu polimerler “CF/DMF/DMSO” çözgen sistemimizde çözünmediği için üretim yöntemimize uygun olmamıştır. Dolayısıyla, iç (çekirdek) yapıda bulunan PVP polimeri yerine PEG veya PVA kullanılamamıştır.

Başka bir çözüm olarak da PVP polimerinin saf su yerine teknik etanolde çözünebilirliğine bakılmış ve sonuç olarak çalışmalara teknik etanol ile devam edilmesine karar verilmiştir.

Üretimler sırasında etanol ile işlem sonrası, Şekil 4.14'te görüldüğü üzere nanolifler oda koşullarında kurumaya bırakıldığında, zaman geçtikçe bazı nanolif membranlarında baloncuklu yapı oluşmuştur. Bu problemi çözmek için, hızlı kurumaya neden olan klima kaynaklı hava akımının olmadığı bir bölgeye membranlar yerleştirilmiştir.



Şekil 4.14. İçi boş PBS/TPU karışımlı nanoliflerde baloncuklu membran oluşumuna ait görüntü

4.3.1. İçi Boş PBS, TPU ve PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanolif Yüzeylerinin SEM, TEM ile Analizi Sonuçları

İçyapısı etanol ile çözülmüş içi boş saf PBS, saf TPU ve PBS/TPU (ağırlıkça 20/80, 40/60, 50/50, 60/40, 80/20) karışım nanoliflerinin SEM yüzey görüntüleri ve çap dağılım histogramı Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da verilmiştir. Genel olarak elektroçekim ile üretilmiş membranların yüzey görüntüleri boncuksuz, pürüzsüz ve homojendir.

Sabit tutulan süreç koşulları için, ideal olmayan moleküler ağırlıktan kaynaklanan viskozite nedeniyle, bazı liflerin oluşumunda yapışık, boncuklu ve düzensiz lif yapıları oluşmuştur. Hazırlanan saf TPU polimer çözeltisinin viskozitesi saf PBS polimer çözeltisininkinden daha yüksek olduğundan, TPU polimerinin PBS/TPU karışımlarındaki miktarının artmasıyla birlikte viskozite artmıştır.

Lif çapı, PBS'de daha küçük yani ince lifler, TPU'da daha büyük yani kalın lifler gözlemlenmektedir. Öyle ki TPU'nun molekül ağırlığı, PBS'e göre fazla olduğu için kalın lifler oluşmuştur.

Elektroçekim üretim koşulları değerlendirildiğinde, içi boş saf TPU ve saf PBS çözelti derişimleri hariç aynı koşullarda üretilmişken; içi boş PBS/TPU karışımlı lifleri de kendi içlerinde aynı süreç koşulları ile üretilmiştir.

Öyle ki, tüm karışımlı nanolif üretimlerinde; besleme hızı (1,5 ml/saat) aynı, şırınga ve toplayıcı mesafe arası (20 cm) aynı, uygulanan gerilim miktarı (16 kV) aynı ve çözelti derişimi (%8) aynıdır. Burada lif çapı değişikliğine doğrudan etki eden faktör, açıkça görülmektedir ki polimer yapısının farklılığıdır.

PBS/TPU nanolif karışımlarındaki PBS oranı arttıkça lifler daha da inceldiği için, elde edilen elektroçekim membranın lifleri arasındaki gözenek boyutlarının arttığı görülmüştür.

Bu yapılarda TPU oranı arttığında ise kalın lifler oluştuğu için, elde edilen elektroçekim membranın lifleri arasındaki gözenek boyutlarının azaldığı bulunmuştur.

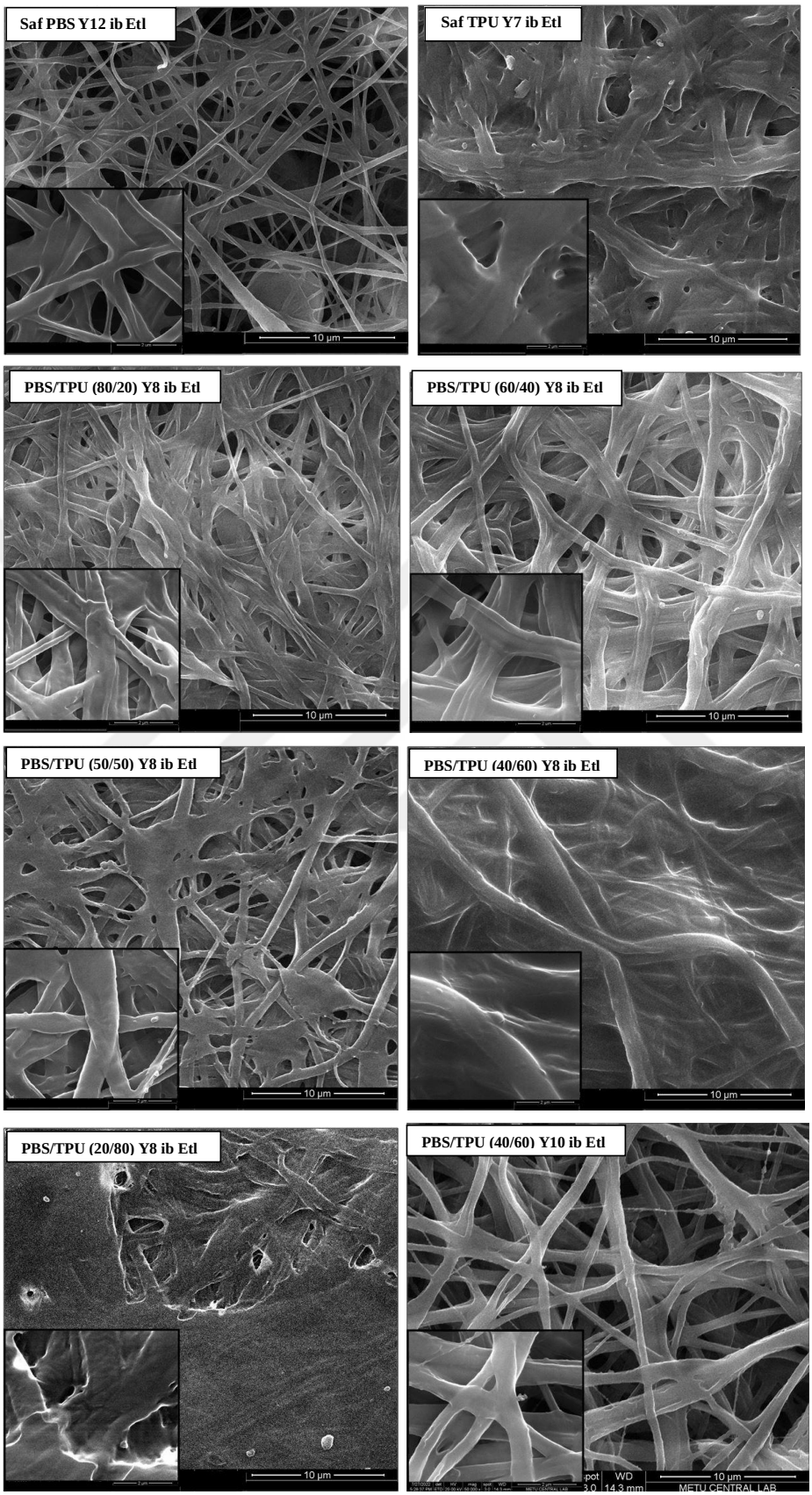
Saf PBS'den etanol ile elde edilen içi boş "saf PBS Y12 ib Etl" elektroçekim nanolif görüntülerinde karmaşık, düzgün fakat çözelti derişimiyle orantılı boncuklu nanolif oluşumuna eğimli yapılar gözlenmiştir.

Saf TPU'dan etanol ile elde edilen içi boş "saf TPU Y7 ib Etl" elektroçekim nanolif görüntülerinde ise etanol ve TPU etkileşiminden dolayı üst üste birbirine tutunan ve yer yer birbirine nispeten yapışmış nanolifler gözlenmiştir (Şekil 4.15).

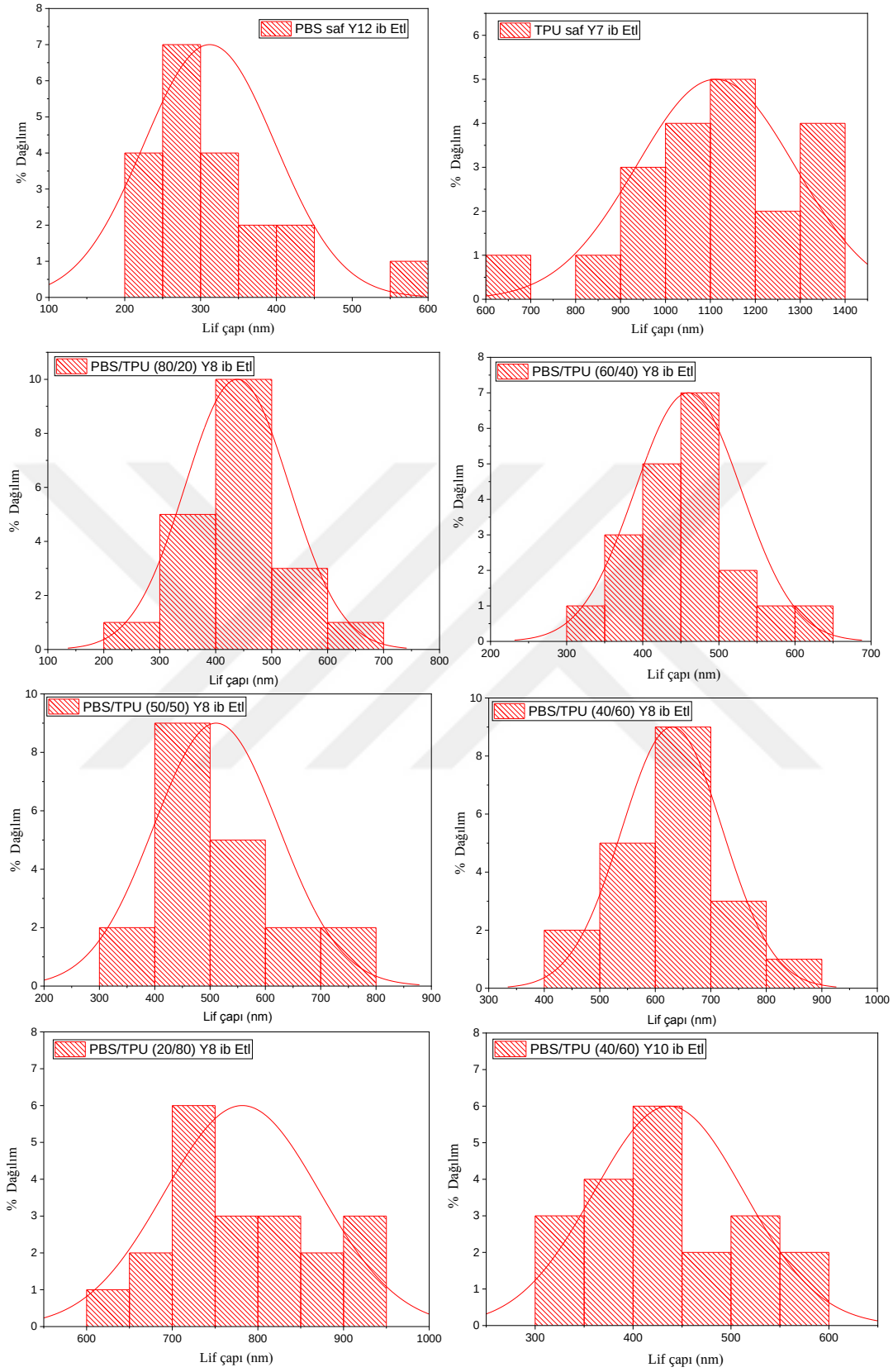
Normal şartlarda PBS saf suda çözünmezken, saf suyla nanolif çekirdek yapısı (PVP) çözülürken "saf PBS" nanolifleri ile saf suyla etkileşime girmiş, aynı işlem etanol ile gerçekleştirildiğinde PBS nanolifleri etkileşime girmemiştir.

Yine normal şartlarda TPU etanolde çözünmezken, etanolle TPU nanolif çekirdek yapısı (PVP) çözülürken "saf TPU" nanolifleri etanol ile etkileşime girmiş, aynı işlem saf su ile gerçekleştirildiğinde ise TPU nanolifleri etkileşime girmemiştir.

Kısaca, PVP çözülerek içi boş PBS/TPU karışımlı nanolif eldesinde; etanol çözücüsü PBS için düzgün lif yapısına, saf su çözücüsü ise TPU için düzgün lif yapısına imkân vermektedir.

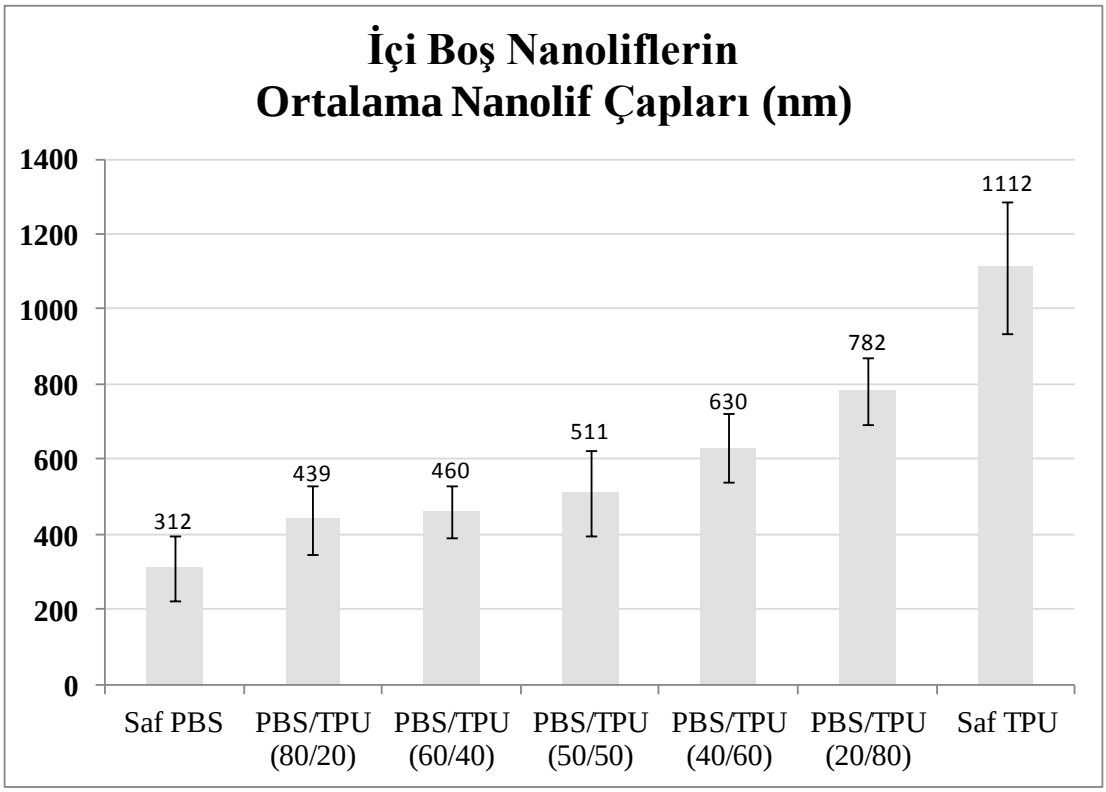


Şekil 4.15. İçi boş (etanol ile) saf PBS, saf TPU ve PBS/TPU nanoliflerin SEM yüzey görüntülerinin karşılaştırılması (SEM: B.O.:10.000x, Ö.:10 µm)



Şekil 4.16. İçi boş (etanol ile) saf PBS, saf TPU ve PBS/TPU nanoliflerin çap dağılım histogramları

PBS/TPU karışımlı %8'lik çözeltilerden üretilen nanoliflerin görüntülerinde, içi boş "PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl" nanolifleri, en homojen en düzgün en pürüzsüz nanoliflerdir. "PBS/TPU (80:20) Y8 ib Etl", "PBS/TPU (50:50) Y8 ib Etl", "PBS/TPU (40:60) Y8 ib Etl" ve "PBS/TPU (20:80) Y8 ib Etl" nanolifleri kısmen birbirine yapışmış nanolifler olarak gözlenmiştir (Şekil 4.15).



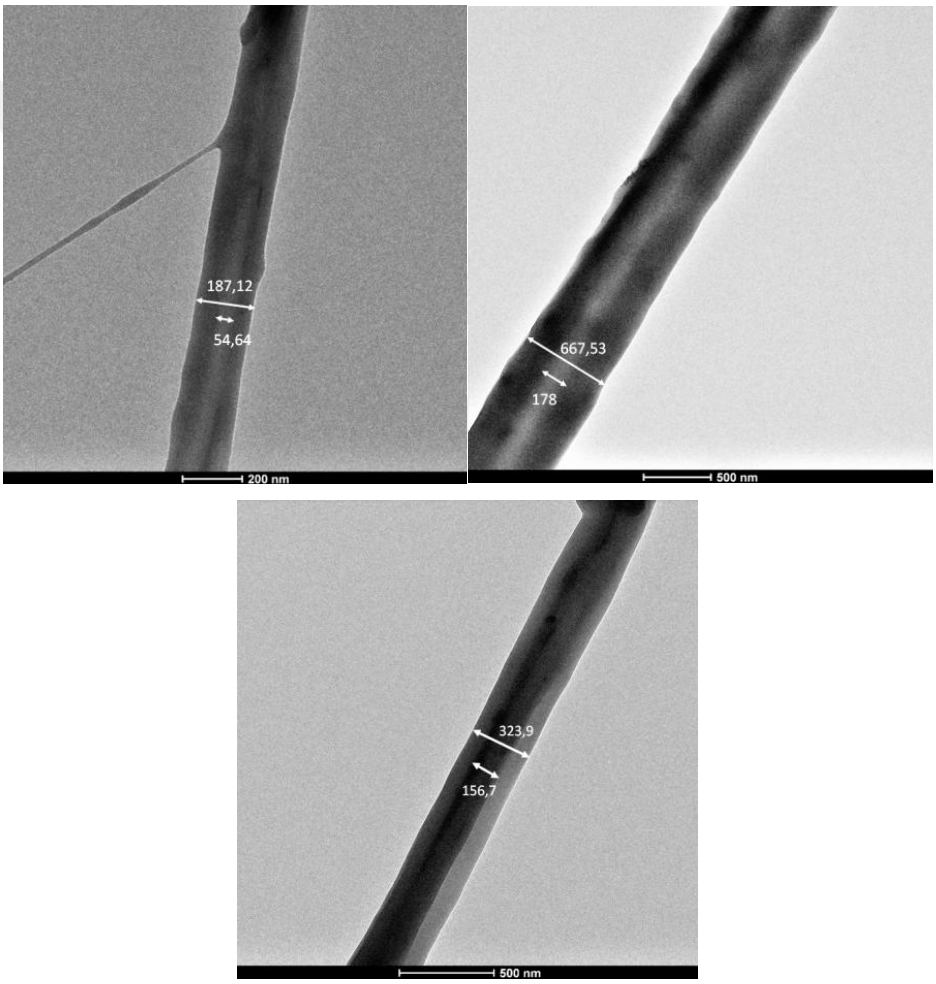
Şekil 4.17. İçi boş (etanol ile) saf PBS, saf TPU ve PBS/TPU nanoliflerin ortalama nanolif çap değerleri

İçi boş (etanol ile) "saf PBS, saf TPU ve PBS/TPU" nanoliflerinin SEM görüntülerinden (Şekil 4.15) çap dağılım histogram grafikleri (Şekil 4.16) ve ortalama çap değerleri de (Şekil 4.17) ölçülmüştür. İçi boş saf PBS liflerinin ve saf TPU liflerinin ortalama çapı sırasıyla yaklaşık 312 nm ve 1112 nm değerlerindedir. İçi boş saf TPU nanolifler, saf PBS nanoliflerinden yaklaşık 3,5 kat daha kalın olarak elde edilmiştir. Çap değeri ortalaması 439 nm olan "PBS/TPU (80/20) Y8 ib Etl" membranının kalınlığı, içi boş saf PBS nanolifine en yakındır.

Bu çalışmada, PBS'nin varlığı elektroçekim lif çaplarını düşürürken, TPU'nun varlığı da elektroçekim liflerinin çaplarını arttırmıştır. İçi boş PBS/TPU karışım nanolifleri çap

ölçümünde, “PBS/TPU (20:80) Y8 ib Etl” membranı en kalın liflere sahipken, “PBS/TPU (80:20) Y8 ib Etl” membranı da en ince liflere sahiptir (Şekil 4.15 ve Şekil 4.17).

TEM yüzey analizi iç ve dış çap ölçüm sonuçları Şekil 4.18’de verilmiştir, SEM görüntülerinden alınan sonuçlarla yaklaşık olarak tutarlıdır. TEM görüntülerinden de içi boş nanolif elde edildiği de ayrıca kanıtlanmaktadır iç ve dış çap ölçümler nanoliflerin üzerine yazılmıştır. En düzgün, en homojen, en pürüzsüz lif olarak “PBS/TPU (60/40) Y8 ib Etl” nanolifin TEM görüntüsünde dış çap 324 nm, iç çap 157 nm ölçülmüştür.



Şekil 4.18. Sırayla, “saf PBS Y12 ib Etl”, “saf TPU Y7 ib Etl” ve “PBS/TPU (60/40) Y8 ib Etl” nanoliflerinin TEM yüzey görüntüleri (TEM: Ö.:200 nm ve 500 nm)

Elektroçekim sürecindeki viskozite artışı lif çapını artış yönünde etkilemiştir. PBS’nin moleküler ağırlığı daha düşük olduğu için daha ince lifler elde edilmiştir.

Saf PBS'ye kıyasla, karıştırılmış nanoliflerin moleküler ağırlıklarının arttığı lif inceliğindeki artışta açıkça görülmektedir. Ayrıca, biyolojik olarak parçalanabilen ve yüksek biyouyumlu özellikleri açısından "PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl" gibi dengeli bir karışıma sahip nanolif üretimi diğer karışım oranlarına göre daha avantajlı olacağından seçilmiştir.

4.3.2. İçi Boş PBS, TPU ve PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerin FTIR-ATR ile Analiz Sonuçları

PBS ile TPU arasındaki etkileşimleri, kimyasal bir bağlanma olup olmadığını ve de özellikle üretilen içi boş nanoliflerde öncelikle PVP'nin içyapıdan uzaklaştırılma durumu incelemek amacıyla elektroçekim membranlara FTIR spektroskopisi uygulanmıştır.

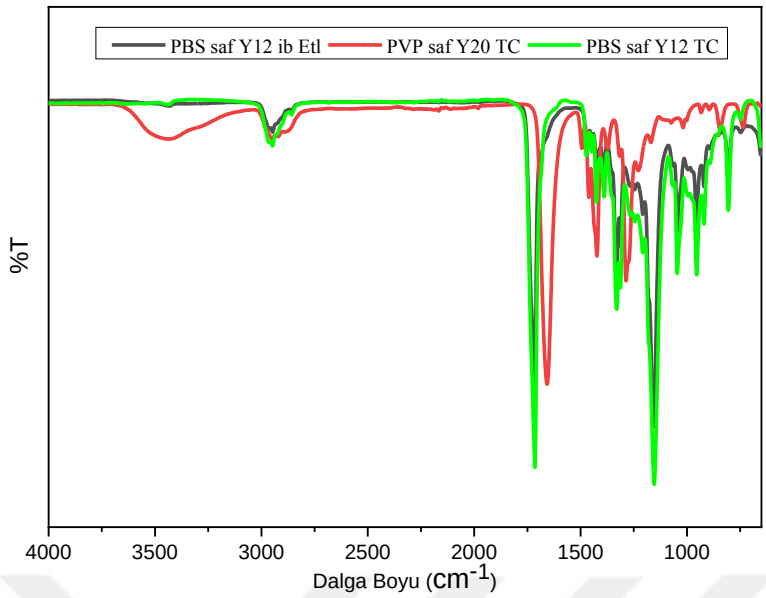
Tez çalışmasında, FTIR kullanımının esas amacı da elektroçekim membranlarında TPU veya PBS ya da her ikisinin de varlığını doğrulamak ve olası kimyasal etkileşimleri incelemektir.

PBS'ye ait karakteristik pikler (2945, 1722, 1158, 1044 ve 802 cm^{-1}) (Phua ve diğ., 2013; Llorens ve diğ., 2015) ve TPU'ya ait karakteristik pikler (3306-3501, 2938-2848; 2700-2250, 1698, 1592-1525, 1442, 1381, 1305, 1080 cm^{-1}) olarak belirlenmiştir (Yanılmaz, M., 2010; Nayak ve Pradhan, 2012).

PVP'ye ait karakteristik pikler ise (3454, 2968-2900, 1658, 1495, 1288 cm^{-1}) olarak belirlenmiştir (Baganizi ve diğ., 2017; Rahma ve diğ., 2016).

"Saf PBS katı nanolifi" (PBS saf Y12 TC), "içi boş saf PBS nanolifi" (PBS saf Y12 ib Etl) ve "saf PVP katı nanolifi" (PVP saf Y20 TC) numunelerine ait FTIR spektrometresi ölçümleri yapılmıştır.

Bu malzemelerin moleküler yapısındaki fonksiyonel gruplarının verdiği belirli dalga boyundaki pikler karşılaştırmalı olarak spektrumlarda gösterilmiştir (Şekil 4.19). Bu spektrumlara dayanarak etanol ile saf PBS nanoliflerinin içindeki PVP nanoliflerinin yapıdan ayrıldığını ve içi boş saf PBS nanolifleri elde edildiğini söyleyebiliriz.

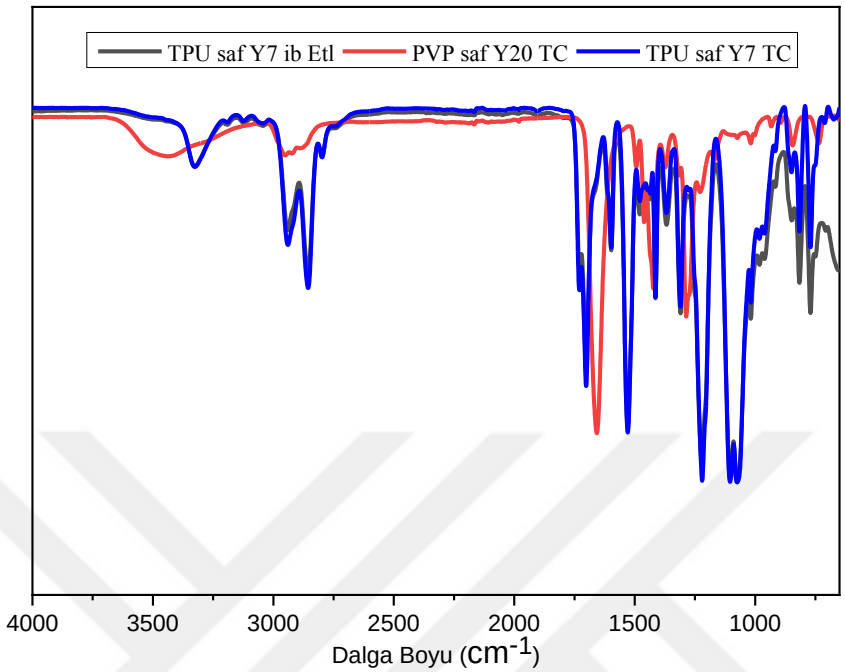


Şekil 4.19. Saf PBS TC, saf PBS ib ve saf PVP nanoliflerinin örtüştürülen FTIR Spektrumları

Saf PBS'nin 1717 cm^{-1}'deki karakteristik pikinin karbonil (C=O) çift bağına ait olduğu belirtilmiştir (Tadda ve diğ., 2021). 920 cm^{-1} piki, karboksilik asit grubundaki "-C-OH" bükülmesine atfedilir. 1046 cm^{-1}'deki pik, PBS'deki "-O-C-C-" esneme titreşimlerini temsil etmektedir. 1156 cm^{-1}'deki pikin PBS'nin ester bağlarındaki "-C-O-C-" grubunun gerilmesinden kaynaklandığı bildirilmiştir. "-CH_2-" grubunun simetrik deformasyon titreşimleri 1331 cm^{-1}'de görülmektedir. Ayrıca, 2947 cm^{-1}'deki pik, PBS ana zincirlerindeki "CH_2" gruplarının asimetrik deformasyon titreşimlerine atanmaktadır (Phua ve diğ., 2013). 3433 cm'deki pik, PBS'nin "-OH" gerilme titreşimine atfedilir (Choi ve diğ., 2024) (Şekil 4.21).

TPU'ya özgü olan 1730 cm^{-1} pikinin C=O gerilme titreşimlerine ait olduğu ortaya konmuştur. 3326 cm^{-1}'deki pik "-NH-" gruplarına aittir. 2940 cm^{-1} ve 2856 cm^{-1} piklerinin CH_2 ve CH_3 güçlü gruplarını karakterize ettiği belirtilir. 2797 cm^{-1}'deki pikin -CHO grubunu, 1529 cm^{-1}'deki pik ise "N-H" bağ grubunu temsil etmektedir. Ayrıca, 1414 cm^{-1}'de görülen pik CH_2 titreşimini temsil eder. 1363 cm^{-1}'de görülen pik CH_3 bükülme titreşimini ifade etmektedir. 1219 cm^{-1} piki "C-N" grubuna, 1104 cm^{-1}'deki pik ise "C-O-C" grup titreşimleriyle ilişkilendirilmiştir. 1076 cm^{-1} 'deki pikin "C=O" titreşimleri temsil ettiği vurgulanmıştır (Nayak ve Pradhan, 2012; Samatya Yılmaz ve Aytaç, 2021; Mohammadi, 2015) (Şekil 4.21). Şekil 4.20'deki spektrumlara dayanarak

yine TPU nanolifinin içindeki PVP nanolifinin yapıdan ayrıldığını ve içi boş saf TPU nanolifi elde edildiğini söyleyebiliriz.



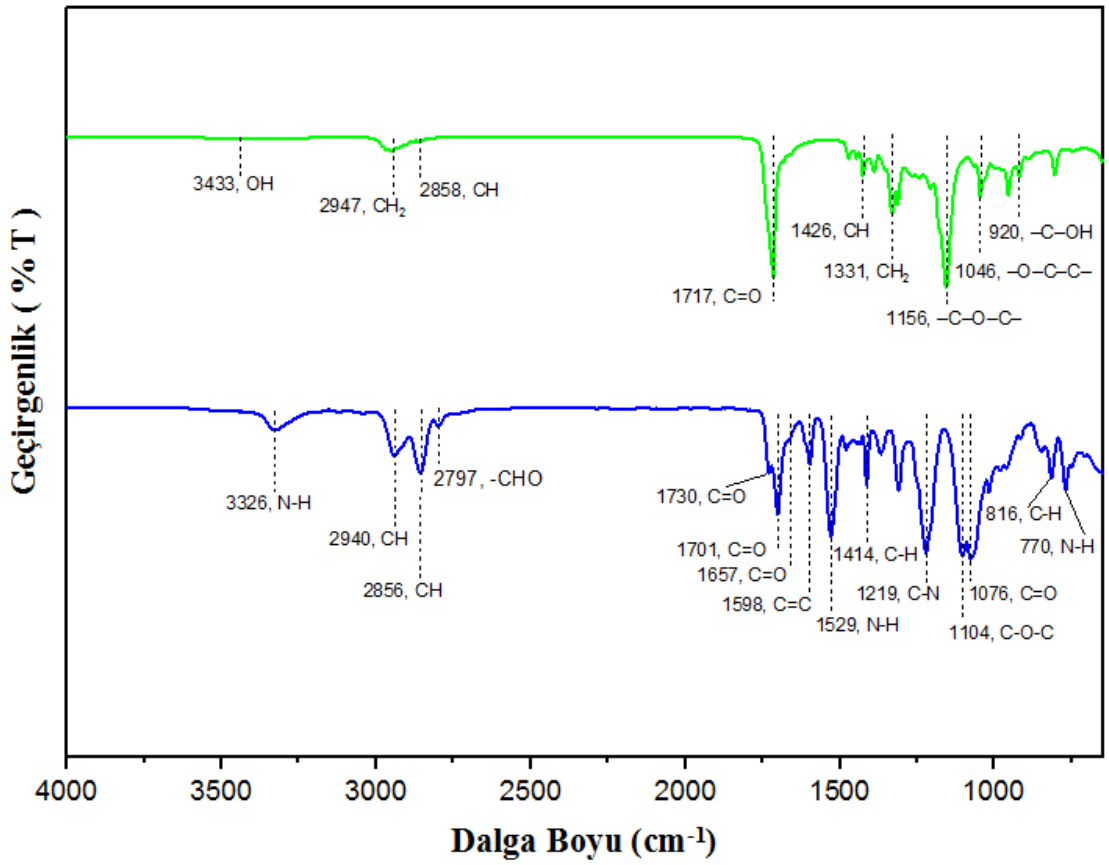
Şekil 4.20. Saf TPU TC, saf TPU ib ve saf PVP nanoliflerinin örtüştürülen FTIR spektrumları

Saf TPU ve saf PBS nanoliflerinin spektrumlarına dayanarak bu nanoliflerin içi boş olduğu söylenebilir (Şekil 4.21). Ancak saf PVP nanoliflerinin karakteristik piki olan pirolidon "C=O" grubuna ait 1658 cm^{-1} 'deki pik (Baganizi ve diğ., 2017; Rahma ve diğ., 2016), saf TPU nanoliflerin FTIR spektrumunda zayıf bir pik vermiştir. Bu pike literatürde "katı TPU" nanolifinde rastlanmamaktadır (Samatya Yılmaz ve Aytaç, 2021). Ancak 1657 cm^{-1} 'deki pik yoğunluğu çok düşük olduğundan saf TPU nanolifin çekirdeğinde eser miktarda PVP'nin bulunduğu söylenebilir. Ancak saf PBS nanolifin FTIR spektrumunda bu pikin veya saf PVP'nin herhangi bir karakteristik piki gözlemlenmediğinden, saf PBS nanolifin çekirdeğinin tamamen boş olduğu bildirilmiştir.

PBS/TPU karışımlı içi boş nanoliflerin FTIR spektrumları Şekil 4.22'de verilmiştir. Tüm içi boş nano elyafların FTIR spektrumlarında Saf PBS ve Saf TPU nanoliflerine ait karakteristik pikler gözlenmiş ve yeni piklere rastlanmamıştır. Bu sonuç, TPU ve PBS'nin yalnızca fiziksel olarak etkileşime girdiğini göstermektedir. Ancak "PBS/TPU

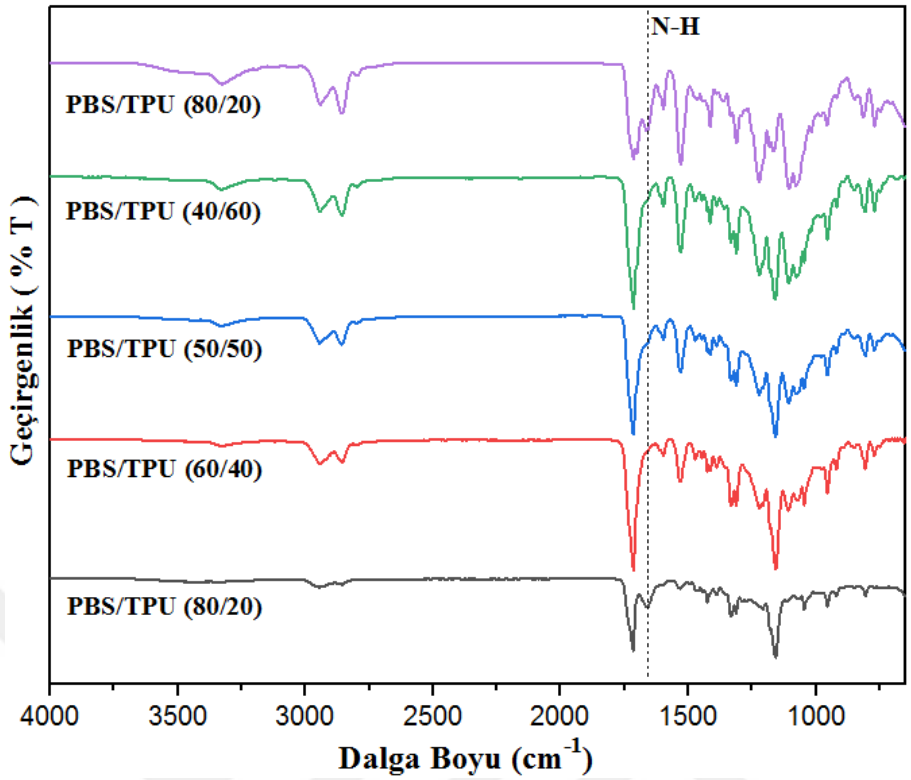
(60:40) Y8 ib Etl" nanolifi hariç diğer PBS/TPU karışımlı nanoliflerde saf PVP nanoliflerin karakteristik piki olan "C=O" grubuna ait 1658 cm^{-1}'de pik gözlenmiştir. "PBS/TPU (40:60) Y8 ib Etl" ve "PBS/TPU (50:50) Y8 ib Etl" nanoliflerinin çekirdeğinde 1658 cm^{-1}'deki düşük pik yoğunluğu nedeniyle eser miktarda PVP bulunurken, "PBS/TPU (20:80) Y8 ib Etl" ve "PBS/TPU (80:20) Y8 ib Etl" nanoliflerinde 1658 cm^{-1}'deki pik yoğunluğu oldukça belirgin haldedir.

"PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl" nanolifinde saf PVP 'nin karakteristik bir pikine rastlanılmamıştır. Bu nedenle, tamamen içi boş PBS/TPU karışımlı tek nanolifin "PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl" elektroçekim membran olduğu raporlanmaktadır.



Şekil 4.21. İçi boş saf TPU (mavi) ve saf PBS (yeşil) nanoliflerin FTIR spektrumları

Saf TPU nanolifinde 1701 cm^{-1}'de, saf PBS nanolifinde ise 1717 cm^{-1}'de gözlenen "C=O" bağının piki, "PBS/TPU (20:80) Y8 ib Etl" membranı hariç diğer PBS/TPU nanoliflerinde 1716 cm^{-1} 'de tek bir pik olarak görülmüştür.



Şekil 4.22. İçi boş PBS/TPU karışımlı nanoliflerin FTIR spektrumları

"PBS/TPU (20:80) Y8 ib Etl" nanolifi spektrumunda 1716 cm^{-1} ve 1702 cm^{-1} 'deki piklerde "C=O" bağı bulunmaktadır. "C=O" grubuna ait PVP'nin 1658 cm^{-1}'de görülen karakteristik pikinin şiddeti arttıkça bu pikin şiddeti azalmıştır. Bu pikin yoğunluğunun tamamen içi boş "PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl" nanolifinde en yüksek olduğu gözlenmiştir. Ek olarak, saf TPU nanolifinin "NH" grubunun 1529 cm^{-1} 'deki karakteristik pikinin yoğunluğu, yapıdaki TPU miktarı arttıkça artmaktadır.

İçi boş PBS/TPU karışımlı nanoliflerin FTIR spektrumlarında görülen 3326 cm^{-1} NH pikindeki artış, iki fazlı poliüretan yapısının sert ve yumuşak kısımları arasında meydana gelen H-bağı sayılarının artışı olarak yorumlanmaktadır (Raja ve diğ., 2013).

Elektroçekim yöntemi çözücülerin buharlaşması esasına dayanmaktadır, dolayısıyla bu ön deneme çalışmaları sonrası yapılan FTIR analizinde de CF, DMF veya DMSO çözücülerine ait pikler gözlemlenmemiştir (Xue ve diğ., 2019). Literatürde, DMF çözücüsünün karakteristik piki 1671 cm^{-1} 'deki C=O piki olarak (Ren ve diğ., 2017; URL-5) ve CF çözücüsünün karakteristik pikleri; 3019 cm^{-1} ile C-H gerinim piki ve 1215 cm^{-1} ile C-H eğilme piki (Nishida ve diğ., 2012; URL-6), DMSO çözücüsünün

karakteristik piki 1044 cm^{-1} 'deki S=O gerilme titreşimi piki olarak tanımlanmaktadır (Ravi ve diğ., 2011).

4.3.3. İçi Boş PBS, TPU ve PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerin TGA ile Analiz Sonuçları

İçi boş saf PBS, saf TPU ve PBS/TPU karışımlı nanoliflerin termal kararlılığını belirlemek amacı ile TGA uygulanmıştır. Malzemelerin TGA ve DTGA eğrileri Şekil 4.23'te gösterilmiş ve karakteristik bozunma sıcaklıkları ise Tablo 4.5'te verilmiştir. Ağırlıkça %5 ve 10 bozunmanın olduğu sıcaklıklar (T_{d5} ve T_{d10}) ve bozunma basamaklarına ait maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{maks}) Tablo 4.5'te görülmektedir. TGA verilerinden, içi boş (etanol ile) saf TPU nanolifi %9,74 ve saf PBS nanolifi ise %4,54 kalıntı değeri bırakmıştır.

Tablo 4.5. İçi boş saf TPU, saf PBS ve PBS/TPU karışımlı nanoliflerin TGA verileri

Örnek	T_{d5} (°C)	T_{d10} (°C)	T_{maks-1} (°C)	T_{maks-2} (°C)	T_{maks-3} (°C)	T_{maks-4} (°C)	Kül Miktar (%, 600 °C)
TPU Saf ib	308,5	321,1	53,1	321,9	358,4	423,9	9,74
PBS/TPU (20/80) ib	314,0	329,5	52,3	313,8	355,1	412,1	9,39
PBS/TPU (40/60) ib	294,3	326,1	64,4	282,1	346,7	416,7	10,85
PBS/TPU (50/50) ib	306,4	333,3	65,3	290,9	352,6	397,0	9,94
PBS/TPU (60/40) ib	279,6	318,6	66,9	278,7	327,8	392,8	9,83
PBS/TPU (80/20) ib	308,5	343,3	72,4	277,5	322,8	394,5	9,97
PBS Saf ib	344,6	357,2	50,6	-	-	396,2	4,54
PVP Saf	81,6	98,4	90,9	-	-	431,8	4,29

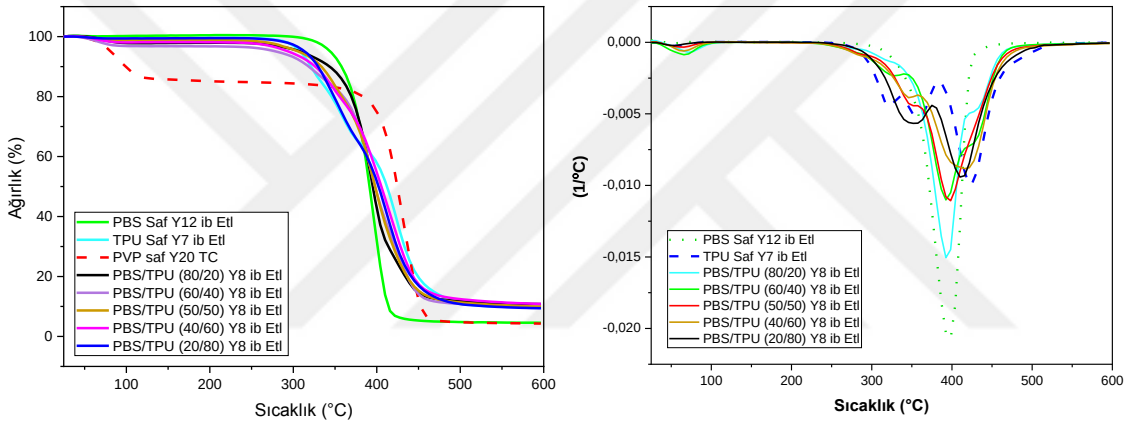
Isıl davranış, yara örtülerinin mekanik stabilite ve bozulma gibi fiziksel özelliklerini belirler. Bu nedenle ısıl davranış, herhangi bir yeni polimer nanolif kompoziti üretilirken kapsamlı bir şekilde incelenmesi gereken önemli bir karakteristik özelliktir.

Bütün bileşimler (PBS/TPU) ve TPU nanolifi dört adımda ısıl bozunma göstermiştir. Etanolle çekirdekteki PVP çözülme işlemi sonrası 24 °C oda koşullarında nanolifler kurumaktadır.

Polimerlerin moleküler boyuttaki zincir hareketliliğini arttırmamak için, ıslanan membranların yüksek sıcaklıklarda kurutulması uygun görülmemiştir. Dolayısıyla, TGA

verilerinde ilk boyun (T_{maks-1}) membranlardaki nemin uçmasıyla bağlantılıdır. Bu dört adımlı bozunmanın ikinci, üçüncü ve dördüncü basamakları, TPU nanolifinin yumuşak kısımlarındaki üretan bağlarından ve sert kısımlarındaki poliol gruplarından kaynaklıdır (Buczek ve diğ., 2002; Liu ve diğ., 2016; Samatya Yılmaz ve Aytaç, 2021).

Şekil 4.23'te gösterildiği gibi, TPU nanoliflerinde sert ve de yumuşak kısımların ayrışmasına ait farklı iki basamakta belirgin ağırlık kaybı adımları görülebilmektedir. Sert kısımlardaki amid bağlarının parçalanması, yumuşak kısımlardaki eter bağlarına göre daha kolay olduğu için, 322 °C'lik ayrışma sıcaklığı sert kısımlara, 424 °C'lik ayrışma sıcaklığı ise yumuşak kısımlara aittir. Ek olarak, PBS içeriği arttıkça, bileşimlerin TPU sert kısımlarının oranı daha da düşmüştür.



Şekil 4.23. TGA ve DTGA eğrilerinin grafikleri

SEM görüntülerinde, etanol etkisinde TPU yapısının bozulması nedeniyle lif yapısı değişmiştir. Bu durumda, polimer zincirlerinde oluşan yeni bağların etkisinden dolayı içi boş PBS/TPU bileşimlerinin genelinde saflara göre kalıntı miktarlarında artış gözlemlenmiştir. "PBS/TPU (40/60) Y8 ib Etl" nanolifi %10,85 değeri ile en fazla kalıntı miktarına sahip olduğu görülmüştür. Bu durum, özellikle SEM görüntülerindeki boncuklu lifçiklerin varlığına bağlanmıştır. Çünkü boncuklu yapılar içerisinde topaklanmış PBS/TPU polimer zincirleri bulunmaktadır.

Elektriksel alanın etkisiyle oluşan boncuklu karmaşık polimer zincir yapıları arasındaki güçlü bağlar dolayısıyla kalıntı miktarında artış gözlemlenmiş olabilir.

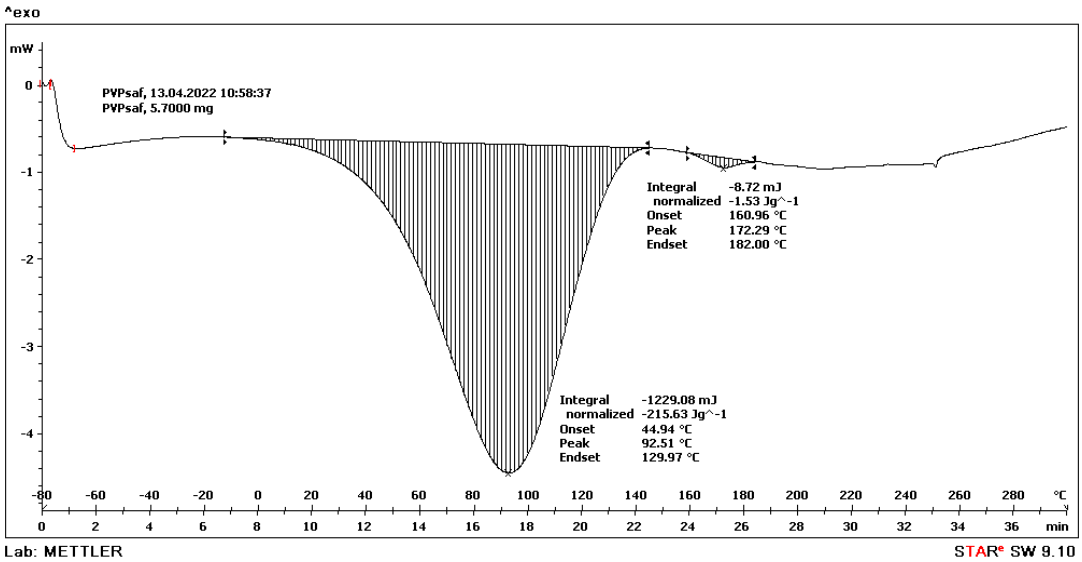
4.3.4. İçi Boş PBS, TPU ve PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerin DSC ile Analiz Sonuçları

Üretilen örneklerin ısıl özelliklerinin belirlenmesi için DSC ölçümleri yapılmıştır. DSC analizinden elde edilen camsı geçişin sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m), kristalizasyonun sıcaklığı (T_c) ve % kristalinite değeri (X_c) Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.6. İçi boş saf PBS, saf TPU ve PBS/TPU karışımlı nanoliflerinin DSC verileri

Numune Kodu	T_g (˚C)	T_m (nem) (˚C)	T_c PBS (˚C)	ΔHc PBS (J/g)	Tm PBS (˚C)	ΔHm PBS (J/g)	T_m TPU (˚C)	ΔHm TPU (J/g)	ΔHm* (J/g)	ϕ	% Xc PBS
PBS	-22,0	62,4	92,7	1,5	116,4	50,7	-	-	200	1,0	24,6
80/20	-24,8	72,3	-	-	114,9	36,9	161,0	-	200	0,8	23,1
60/40	-28,5	70,2	88,3	4,0	114,0	37,6	162,0	0,4	200	0,6	28,0
50/50	-30,9	51,3	88,6	2,2	114,6	31,9	160,0	1,7	200	0,5	29,7
40/60	-32,8	75,5	-	-	112,3	17,5	168,6	3,1	200	0,4	21,9
20/80	-33,2	52,7	-	-	113,4	7,6	165,5	2,8	200	0,2	19,0
TPU	-34,5	52,4	-	-	-	-	165,6	2,6	196,8	1,0	1,3

"Saf PVP" nanoliflerine ait DSC analizi grafiği Şekil 4.24'te verilmiştir. Saf PVP nanolifi üzerinde bulunan, nemin buharlaşması açısından orta noktası 92,51 ˚C olan geniş bir endoterm piki göstermektedir (Şekil 4.24). Bu durum PVP polimerinin higroskopik (nem tutan) yapısını ifade etmektedir (Akhgari, 2016).

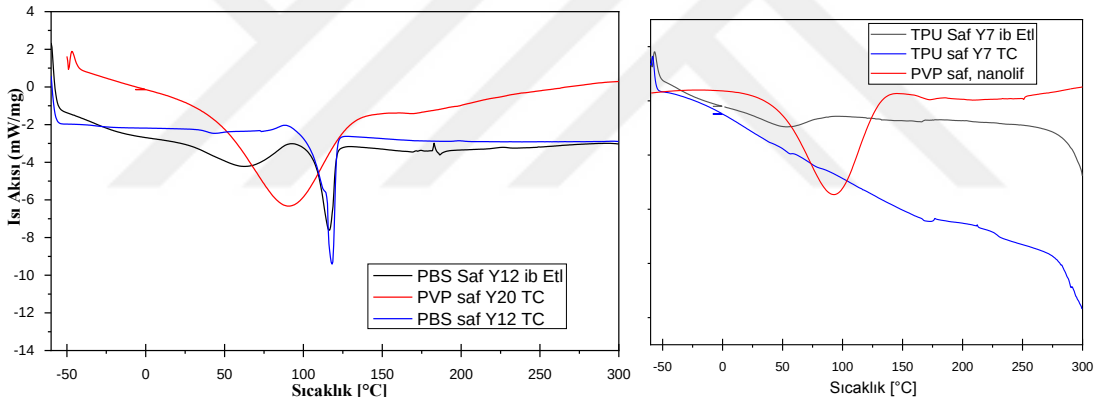


Şekil 4.24 Saf PVP katı nanolifinin DSC termogramı

Saf PVP nanolifinin erime sıcaklığı 160-180 ˚C aralığında gözlemlenmektedir.

DSC sonuçlarına göre, saf PBS tek bir erime ve kristalizasyon sıcaklığı sergilerken, saf TPU'nun yumuşak ve sert kısımlarına ait iki erime sıcaklığı vermiştir. Karışımlarda ise üç ayrı erime sıcaklığı meydana gelmiştir. Bu sonuçtan, PBS ve TPU'nun karışamaz polimerler olduğu bildirilmiştir.

Tam bir kıyaslama yapabilmek için, öncelikle referans olarak alınan saf TPU'nun ve saf PBS'nin termogramları incelenmiştir. "Saf PBS Y12 TC", "Saf PVP Y20 TC" ve "saf PBS Y12 ib Etl" nanoliflerine ait DSC analizi grafiği Şekil 4.25'te verilmiştir. DSC analizi grafiğinde açıkça görüldüğü üzere içi boş saf PBS nanolifinin, saf PVP nanolifine benzer bir grafik oluşturmadığı açıkça görülmektedir. Böylece liflerin içi boş olduğu DSC analizi ile de kanıtlanmaktadır. İçi boş saf PBS nanolifinin erime sıcaklığı 95-130˚C aralığında, pik değerleri 115-120˚C'de gözlemlenmektedir.



Şekil 4.25. Nanoliflerinin DSC termogramları: a) "Saf PBS Y12 TC", "saf PBS Y12 ib Etl" ve "saf PVP Y20 TC" b) "Saf TPU Y7 TC", "saf TPU Y7 ib Etl" ve "saf PVP Y20 TC"

İçi boş saf PBS'e ait DSC eğrisinde T_g değeri yaklaşık -22 °C'dir. Saf PBS granül formunun T_g değerinin yaklaşık -34 °C olduğunu dikkate alındığında, içi boş nanolif yapısına geçilirken T_g değeri artmıştır.

Camsı geçiş sıcaklıkları "T_g", erime sıcaklıkları "T_m" ve erime indeksi termoplastik davranışla ilgili temel özelliklerdir. Daha uzun polimer zincirleri daha fazla esneklik sağlarken, molekül ağırlığının azalmasıyla bulunan daha büyük zincir ucu derişimi, daha fazla esneklik ve moleküler hareketlilik ile sonuçlanır.

Amorf veya kristalli bir komonomerin eklenmesinin bir sonucu olarak T_g ve T_m'deki azalma genellikle kopolimer plastisitesinde ve esnekliğinde bir artışla sonuçlanır. Mekanik özelliklere benzer şekilde, T_g ve molekül ağırlığı için de negatif bir ters ilişki öne sürülmüştür (Fox ve Flory, 1950).

Düşük moleküler ağırlıklı polimerlerin daha fazla esnekliği ve daha düşük T_g'si, polimer zincir uçlarının zincirin ortasına göre daha yüksek derişimine ve hareketliliğine bağlanır. Daha fazla hareket kabiliyeti ve malzeme paketlemesinde yarattıkları etkili kusur nedeniyle, zincir uçları daha fazla serbest hacimle ilişkilendirilir.

Eşit şekilde ikame edilmiş polimerlerden oluşan bir seride, düşük molekül ağırlıklı polimerler bu nedenle daha büyük bir zincir ucu derişimine sahip olacak ve bu da daha fazla serbest hacim, daha büyük moleküler hareketlilik ve daha düşük bir T_g ile sonuçlanacaktır.

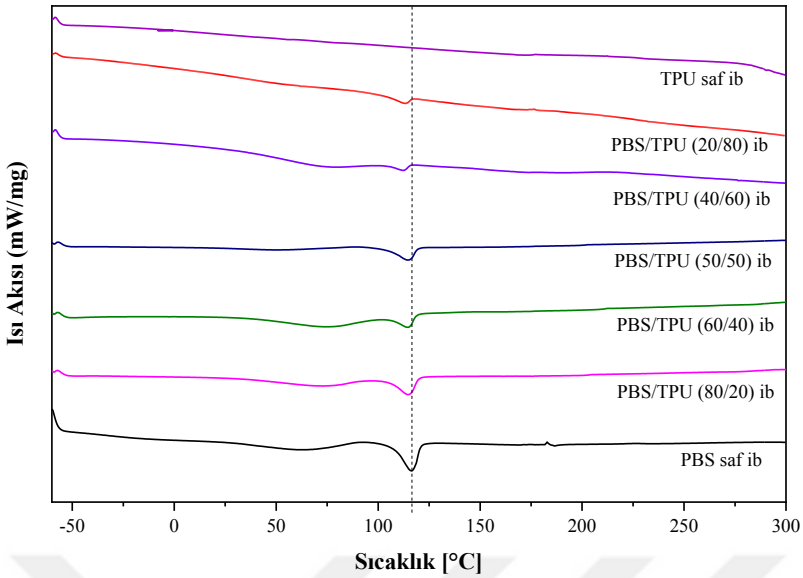
Polimer molekül ağırlığı, T_g değerlerini belirleyen önemli bir faktör olsa da, çok sayıda başka yapısal faktör, molekül sertliğini ve düzenini ve dolayısıyla T_g'yi etkileyecektir. Bu faktörlerden bazıları Tablo 4.7'de özetlenmiştir (Brady ve diğ., 2017).

Tablo 4.7. Camsı geçiş sıcaklığını (T_g) etkileyen faktörler (Brady ve diğ., 2017)

Moleküler yapısal özellik	**T_g'ye etkisi**
Artan moleküler ağırlık	Daha fazla
Artan simetri	Daha fazla
Esnek yan zincirin artırılmış uzunluğu	Daha az
Zincir takviye birimlerinin eklenmesi	Daha fazla
Polar grupların eklenmesi	Daha fazla
Artan çapraz bağlantı yoğunluğu	Daha fazla

Yumuşak kısımlar TPU polimerinin karakteristik yapısı olduğu için, PBS/TPU karışımlı nanoliflerinde de tamamen kaybolmayacağından TPU'da bulunan yumuşak kısımlar eksi değerlerde T_g vermiştir.

İçi boş saf TPU nanolifin T_g sıcaklığının (-34,5 ^oC) olduğu ve saf TPU nanolifin gevşek ve sert segmentleri için iki farklı T_m değerinin olduğu belirlenmiştir (Nayak ve Pradhan, 2012).



Şekil 4.26. İçi boş nanoliflerin DSC termogramları

Karşılaştırma amacıyla tüm nanoliflere ait DSC analizi grafiği Şekil 4.26'da verilmiştir. Mi ve diğ., (2015) çalışmasında, saf TPU yapı iskeleleri için numunelerin tümü amorftu ve belirgin erime ve kristalizasyon pikleri yoktu ifadesinde bulunurken, Jamaluddin ve diğ., (2016) çalışmasında saf TPU'nun kısmen amorf olduğunu belirterek erime sıcaklığı görülmemiştir şeklinde yorum yapmıştır.

PBS ve TPU'nun T_g değerleri birbirine çok yakın olduğu için DSC analizi sonuçlarında içi boş PBS/TPU karışım nanoliflerinin Tg değerlerindeki değişimlerin belirlenmesi zor olmuştur (Tablo 4.6). Ancak literatürde TPU sert kısımlarındaki amino hidrojeni ile PBS'teki karbonil oksijeninin aralarında kurdukları H-bağından dolayı PBS ve TPU'nun kısmen karışabilir olduklarını bildiren bir çalışma bulunmaktadır (Jamaluddin ve diğ., 2016). Bu nedenle, PBS'nin eriyik yeniden kristalleşme etkisi, TPU ve PBS arasındaki hidrojen bağı etkileşimi ile engellenebilir (Sonnenschein ve diğ., 2010).

TPU ilavesi karışımların kristalleşme sıcaklığını çok az miktarda etkilemiştir. Bunun nedeni, TPU moleküllerinin moleküler doğaları nedeniyle soğutma işlemi sırasında nadiren kristalleşmesi olabilir. Ayrıca TPU eklemenin etkisi kristallik yüzdesini arttırmaktadır. Daha önce de belirtildiği gibi TPU, sert ve yumuşak alanlar olmak üzere iki bölümden oluşur. Sert alanlar, PBS ile karbonil ila amino hidrojen bağları oluşturabildiğinden yüzde kristalinite ($\%X_c$) degerini etkiler.

(-CH_2-CH_2-), (-CH_2-O-CH_2-) gibi esnek gruplar, (-CH_3, -C_2H_5) gibi fonksiyonel gruplar, hidrojen bağları ve polar etkileşimin; polimer zincir esnekliğini arttırdığı bilinmektedir. Artan zincir esnekliği ile kristalinitenin artması beklenmektedir. Bu bilgiler doğrultusunda içi boş "PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl" nanoliflerinin %28 değeriyle yüzde kristalinitesinde, içi boş saf PBS nanolifine kıyasla bir artış gözlemlenmiştir.

4.3.5. İçi Boş PBS, TPU ve PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerinin Mekanik Özellikleri

İçi boş nanoliflerin çekme dayanımı (MPa), uzama miktarı (%), kopmadaki uzama (%) değerleri çekme testi sonuçlarından elde edilmiştir.

Saf PBS, saf TPU ve PBS/TPU karışımlı nanoliflerin çekme dayanımı ve uzama (%) değerleri çekme testi sonuçlarından elde edilmiştir. Testler oda sıcaklığından gerçekleştirilmiş ve her numune için 5 kez tekrar edilmiştir.

İçi boş PBS/TPU karışımlarında, değişen polimer oranlarının etkilerini incelemek amacı ile çekme testi uygulanmış ve sonuçlar Şekil 4.27'de sunulmuştur.

İçi boş saf PBS ve PBS/TPU nanolifleri için çekme testi sonuçlarına araştırmalarda rastlanamadığından, literatür ile desteklemek için araştırmalarda kullanılan katı nanolifler ile karşılaştırılmıştır.

Cooper ve ark. farklı derişimlerde BioPBS çözeltileri hazırlayarak elektroçekim membranlar elde etmişlerdir. %12 derişimli hazırlanan BioPBS çözeltilerinden elde edilen katı PBS nanoliflerinin yaklaşık 0,5 MPa çekme dayanımına sahip olduğu çalışmada raporlanmıştır (Cooper ve diğ., 2018).

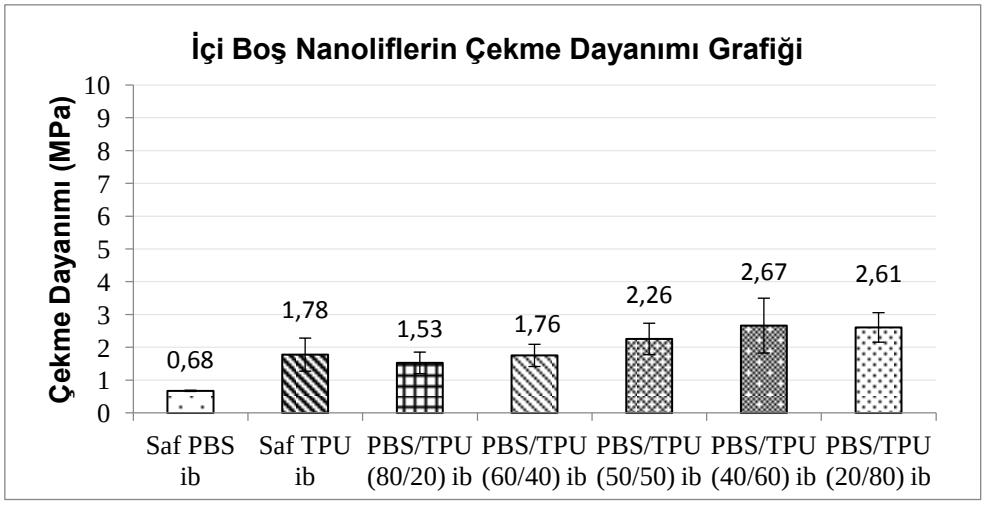
Tez çalışmasında, içi boş saf PBS nanolifleri daha yüksek çekme dayanımı değeri sağlamış ve etanol kullanılarak çekirdek yapısı çözülen içi boş saf PBS nanoliflerinden 0,68 MPa çekme dayanımı değeri elde edilmiştir.

Tüm nanoliflere ait çekme eğrisindeki verilere göre, içi boş "PBS/TPU (40/60) ib" nanolifi 2,67 MPa ile en yüksek dayanım değerine sahiptir (Şekil 4.27). "PBS/TPU (20/80) ib" nanolifinin dayanım değeri (2,61 MPa) ise "PBS/TPU (40/60) ib" nanolifi

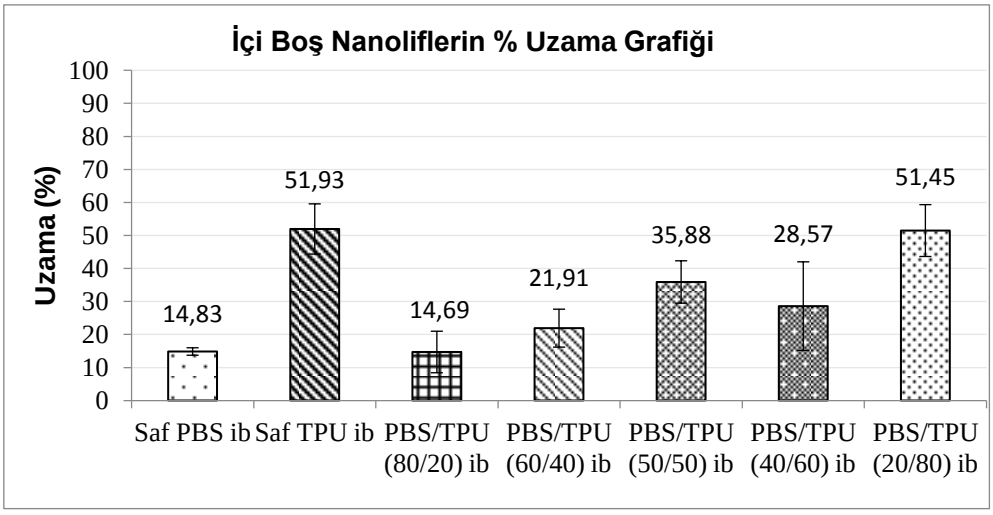
değerine yakın bir değerdedir. İçi boş saf TPU ve saf PBS membran yapılarının çekme testi sonuçlarına göre, PBS dayanımının ve uzamasının düşük olduğu görülmüştür. Tez çalışmasında elde edilen çekme değerlerinin, Cooper ve arkadaşlarının çalışmasında cilt (1-20 MPa) (G. A. Holzapfel, 2000) veya kalp dokusu (0,3-0,8 MPa) (Tallawi ve diğ., 2015) için bildirilen değerler aralığında ancak kemikler, tendonlar veya bağlar gibi yapısal dokular (50-100 MPa) (J. D. Currey, 2013) için çok zayıf olduğu, üretilen liflerin insan vücudunda nasıl performans göstereceğinin daha iyi anlaşılması için simüle edilmiş vücut sıvısında 37 °C'de daha fazla çekme testi yapılması gerektiği bildirilmiştir. Nanolif yapılarında elde ettiğimiz sonuçlar da bu bilgiye uygundur.

TPU'nun yapısındaki sert kısımlar çekme dayanımını arttırken, yumuşak kısımlarda uzama miktarını arttırır. PBS yarı kirstalin yapılı bir polimer olduğundan, saf PBS nanolifinin yapısı da buna eş değer özellik göstererek kırılgan ve dayanıksız bir yapı göstermektedir. İçi boş saf PBS nanolifi ve saf TPU nanolifi için bu dayanım değerleri beklenen değerlerdir. İçi boş saf PBS nanolifi ve saf TPU nanolifi için çekme testi sonuçlarına araştırmalarda rastlanamadığından literatür ile desteklenememektedir.

Ancak, nanolif dışındaki yapılarda örneğin, saf TPU ve saf PBS film yapılarının çekme testi sonuçlarına göre, PBS dayanımının ve uzamasının düşük olduğu görülmüştür. Nanolif yapılarında elde ettiğimiz sonuçlarda bu bilgiye uygundur.



Şekil 4.27. Saf PBS, saf TPU ve PBS/TPU karışımlı içi boş nanoliflerin çekme dayanımı ve yüzde uzama grafiği



Şekil 4.27. (Devam) Saf PBS, saf TPU ve PBS/TPU karışımlı içi boş nanoliflerin çekme dayanımı ve yüzde uzama grafiği

Nanoliflerin yapısındaki PBS değeri arttıkça dayanım değerlerinde azalma görülmekte ve içi boş saf PBS'nin dayanım değerine yaklaşmaktadır. Yapıya katılan TPU miktarı artışı ile "PBS/TPU (80/20) ib" nanolifinin de içi boş saf PBS nanolifinin dayanım değerinden yüksek değer sergilediği görülmüştür. Bu da yapılan karışımın saf PBS'nin dayanım değerine göre dayanım değerini arttırdığı yani yapıya TPU katıldığında, TPU'nun PBS yapısındaki kırılganlığı azalttığı, sertlik ve tokluğun iyileştirmesini sağladığı gözlemlenmiştir.

Şekil 4.27'de çekme dayanımı grafiğine göre, nanolifler arasında TPU miktarının artışı ile doğru orantılı bir çekme dayanımı artışı olup, TPU miktarı artışının PBS/TPU karışımlı nanoliflerin dayanım değerini artırdığı görülmüştür. "PBS/TPU (40/60) ib" nanolifinin dayanımı diğer PBS/TPU karışımlılardan daha yüksektir. Bu nedenle, dayanım değerlerine göre çekme testi sonuçlarının önem arz edeceği son kullanım alanlarına bağlı olarak yapılacak sonraki çalışmalar için, karışımlar arasında dayanım değeri iyileştirilmesi için en optimum olan karışım değerinin "PBS/TPU (40/60) ib" olduğu söylenebilir.

Şekil 4.27'deki yüzde uzama grafiğini değerlendirilecek olursak; saf TPU nanolifi ilk boyunun yaklaşık 1,5 katı kadar uzadığı görülmüştür. TPU yapısındaki yumuşak segmentlerden kaynaklı olan esneklik özelliği TPU nanolifinde de gözlemlenmiştir. PBS nanolifi, TPU nanolifine göre oldukça düşük değerlerde uzama sergilemiştir.

PBS nanolifinde kopmada uzamanın, kopma miktarına göre yüksek değerde çıkmıştır. Bunun sebebinin, kopma anındaki liflerinin birbirinden tek tek ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum, nanolif ve lifsi yüzeylerde göz ardı edilebilecek bir davranıştır. Çünkü lif koparak mukavemeti düşmeye başladığı anda, lif ağına sahip tüm lifsi malzemelerde lifler tel tel ve tek tek kopmaya devam edebilmektedir. Bu yüzden, birbirini tutan son tel lif kopana kadar kopmada uzama miktarı ölçümü devam eder. Ancak kopmadaki uzama (%) değerinin, mak uzama (%) değerinden daha yüksek olmasının nanolif veya lifli yapılar için anlamlı olmadığı söylenebilir.

Mekanik özellikler göz önüne alındığında, "PBS/TPU (20/80) ib" nanolifinin sonraki çalışmalarda kullanımı uygun görülse de, yapıdaki PBS miktarı azlığı dolayısıyla biyobozunurluk oranı düşük olarak değerlendirildiğinden; "PBS/TPU (60/40) ib" nanolifi %60 oranında biyobozunur bir nanomalzeme olarak sonraki çalışmalarda kullanılabilir olarak göze çarpmaktadır. "PBS/TPU (60/40) ib" nanolifi, ortalama bir maksimum çekme dayanımı (MPa) ve ortalama bir maksimum uzama (%) değerine sahip olarak değerlendirilebilir.

Bileşimler arasında PBS/TPU 40:60 en yüksek çekme mukavemeti değerine (yaklaşık 2,67 MPa) sahiptir. PBS içeriğinin artmasıyla birlikte, her polimerin fazı boyunca zayıf gerilim aktarımı nedeniyle çekme mukavemeti yavaş yavaş azaldı. TPU'nun sünekliği çekme modülündeki azalmada etkilidir. Şekil 4.27 içi boş saf PBS, saf TPU ve çeşitli PBS/TPU karışımı bileşimlerinin kopma uzamasını gösterir. Yumuşak segmentin uzun zinciri nedeniyle saf TPU'nun uzaması %52'ye ulaştı. TPU içeriğinin artmasıyla uzama arttı; bu, saf TPU matrisinin daha elastik karakteristiğine atfedilebilir.

Çekme mukavemeti, PBS içeriğinin artmasıyla azaldı ve kopma uzamasında da azalma oldu. Bu çalışma, karışımların kırılganlığını azaltmak ve uzamasını artırmak için PBS'ye TPU eklemenin etkisini anlamak için analiz edilmiştir. Mukavemete çok fazla etki etmemesi ancak uzama oranının artması nedeniyle PBS/TPU (60:40) karışımının ileriki çalışmalarda kullanılmasının uygun olduğu gösterilmiştir.

Çekme testi, dayanım ve uzama grafiğinde görülen "PBS/TPU (40/60) ib" karışım nanolif numunesi sonraki çalışmalar için ideal olsa da, biyobozunurluk açısından

değerlendirildiğinde nanolifteki PBS miktarı az olduğu için; çalışmalara "PBS/TPU (60/40) Y8 ib Etl" nanolifi ile devam edilmiştir. Bununla birlikte, içi boş "PBS/TPU (60/40) Y8 ib Etl" nanolifi de makul bir çekme dayanımına (1,76 MPa) ve uzamaya (%21,91) sahiptir.

4.3.6. İçi Boş PBS, TPU ve PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerin (%) SEK & Kuruma Süreleri

İçi boş saf ve PBS/TPU karışımlı nanoliflerin sıvı emme kapasitesi (SEK) (%) ve kuruma süresi (dk.) sonuçları Tablo 4.8'de verilmiştir. Bir yara örtüsünün %100-900 sıvı emme kapasitesine sahip olması arzu edilen bir özelliktir (Adeli ve diğ., 2019). Üretilen tüm nanolifler literatürde verilen emicilik değeri aralığında bir değer vermektedir. İçi boş "Saf PBS ib" ve "Saf TPU ib" nanoliflerinin sıvı emicilik kapasiteleri sırasıyla %333 ve %174 olarak bulunmuştur. Polimer zincirlerindeki, zincir yapısının ve karbonil ($-CH_3$, $-C_2H_5$ vb.) gruplarının apolarlığı arttıkça hidrofobiklik özelliği ortaya çıkmaktadır. SEK sonuçları değerlendirildiğinde, doktora çalışmasında kullanılan PBS ve TPU granülleri hidrofobik polimer malzemeleri olmalarına rağmen, üretilen içi boş tüp şeklindeki nanolif yapıları sayesinde son ürün olan elektroçekim membranlar hidrofilik nanomalzemeler olmuşlardır.

Hidrofobik özellikleri dolayısıyla düşük yüzey enerjilerine sahip malzemeler su moleküllerini itmekte ve de su damlacıkları bu yüzeyleri ıslatmamaktadır. Membranlarda geliştirilen hidrofilik özellikler sayesinde, doku mühendisliğine yönelik malzemelerde hücre yapışması, çoğalması ve infiltrasyonunun daha iyi olduğu raporlanmıştır (D'Sa, 2016).

Tez çalışmasında, emicilik kapasitesi gerek tamamen liflerin içinin boşluğu ile ilgili olmakla beraber nanoliflerin yüzey özellikleri ile de ilişkilendirilir. SEM görüntülerinden boncuklu yapı oluşturma eğilimli "saf PBS Y12 ib Etl" membranının daha ince nanolifleri vardır. Ancak "saf TPU Y7 ib Etl" nanolifi, saf PBS 'ye göre daha kalın ve birbirine yapışma eğilimli liflere sahiptir. Bu durumda lifler arası gözenekler küçüldüğü için, akışkanların liflerin arasından geçerken fazladan yol bulamamasına ve lif yapısındaki boşluklara çok daha zor yerleşmelerine neden olmaktadır. Dolayısıyla, "saf TPU Y7 ib Etl" nanolifi daha az sıvı emicilik kapasitesi davranışı göstermektedir.

Sıvının daha rahat geçebileceği ve ince lifler arası mesafelerin bulunduğu yapıya sahip olan "saf PBS Y12 ib Etl" nanolifi de daha fazla sıvıyı içerisine alarak içi boş olan kısma sıvıyı hapsetmektedir. 3 dakika sürenin sonunda da hava ortamında hızlıca kuruyup ilk ağırlığına dönmektedir.

Tablo 4.8. İçi boş (etanol ile) nanoliflerin "Sıvı Emicilik ve Kuruma Süresi Testi" sonuçları

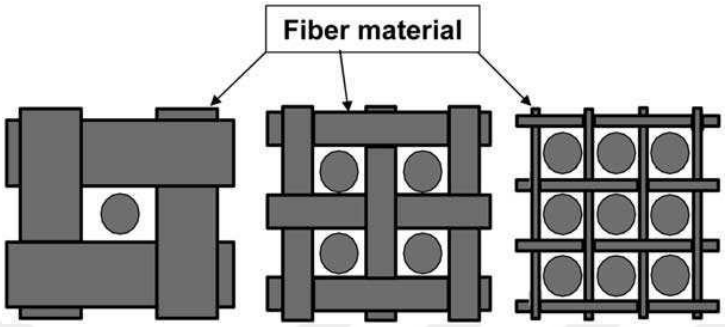
Numune Adı	**SEK (%)**	**Kuruma Süresi (dk)**
Saf PBS Y12 ib Etl	333	3,0
Saf TPU Y7 ib Etl	174	2,0
PBS/TPU (80:20) Y8 ib Etl	283	3,0
PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl	260	2,5
PBS/TPU (50:50) Y8 ib Etl	200	2,0
PBS/TPU (40:60) Y8 ib Etl	153	2,0
PBS/TPU (20:80) Y8 ib Etl	130	2,0

Karışımlar arasındaki TPU miktarı fazla olan "PBS/TPU (20/80) Y8 ib Etl" ve "PBS/TPU (40/60) Y8 ib Etl" membranları en düşük sıvı tutma kapasitesine sahiplerdir. Bununla birlikte yapısındaki PBS oranı en fazla olan "PBS/TPU (80/20) Y8 ib Etl" membranı %283 değeriyle ve "PBS/TPU (60/40) Y8 ib Etl" membranı %260 değeriyle, "Saf PBS Y12 ib Etl" membranına en yakın sıvı emme kapasitesi sergilemişler ve kısa sürede de kurumuşlardır.

Sıvı emme kapasitesi ve kuruma süresi sonuçları değerlendirildiğinde, içi boş nanoliflerin yara örtüsü uygulamalarında kullanılması durumunda yara eksüdasını kapiler etki ile hızlıca emerek ve yara üzerinde kısa bir sürede hızlıca kuruma sağlayarak kısa sürede yara iyileşmesini sağlaması beklenmektedir. Bu kullanım alanının net bir şekilde belirlenmesi için sitotoksisite testi ile hücre canlılığı (%) oranının belirlenmesi gereklidir.

Lif inceliğiyle yakından ilişkili olan filtrasyon verimliliği, membran performansı açısından en önemli hususlardan biridir, Şekil 4.28'de gösterilmiştir. Ayrıca, yara örtüsü için dokunmamış nanolifli membranları genellikle 500 nm ila 1 mm arasında değişen

gözenek boyutlarına sahiptir; bu, yarayı, aerosol partikül yakalama mekanizmaları aracılığıyla bakteriyel penetrasyondan koruyacak kadar küçüktür. 5-100 m^2/g'lik yüksek yüzey alanı, sıvı emilimi ve dermal uygulama için son derece etkilidir. (Huang ve diğ., 2003).



Şekil 4.28. Bir filtrenin verimliliğinin lif çapının azalmasıyla artması

4.3.7. İçi Boş PBS, TPU ve PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerinin Hücre Canlılığı (Sitotoksisite) Testi

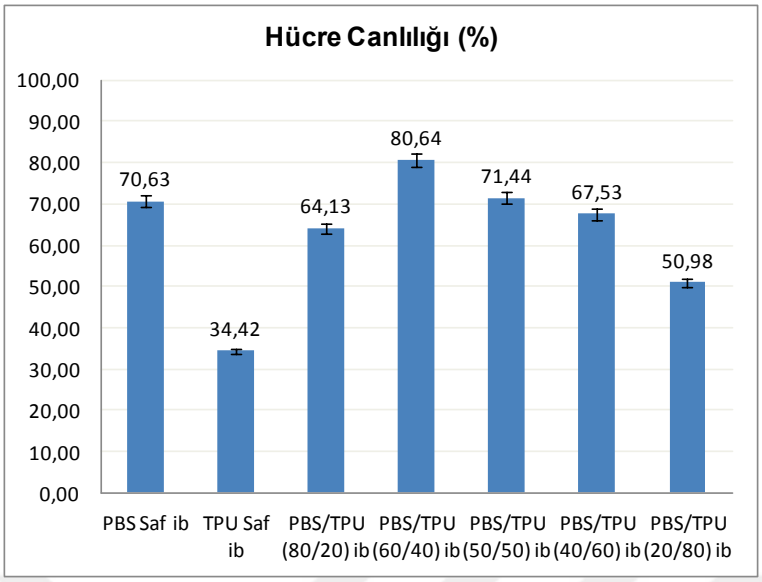
Elde edilen içi boş saf nanoliflerin ve PBS/TPU karışım nanoliflerinin yara örtüsü olarak kullanılabilirliğini değerlendirmek için, direkt kontakt test yöntemi kullanılarak sitotoksisite (hücre canlılığı) testi gerçekleştirilmiştir.

Testte hazırlanan pozitif kontrolün toksik etkisi 24. saat sonunda değerlendirilmiştir.

Literatürden elde edilen bilgilere göre; üretilen nanoliflerin yara örtüsü veya doku iskelesi olarak kullanılabilmesi için hücre canlılığının %70'ten az olmaması istenmektedir (Alippilakkotte ve diğ., 2017).

Hazırlanan içi boş nanoliflerin hücre canlılığını gösteren grafikler Şekil 4.29'da verilmiştir.

İçi boş saf PBS nanolifi %70,63 hücre canlılığı değeri verirken içi boş saf TPU %34,42 hücre canlılığı değeri vermiştir. Çünkü TPU kanla kısmen uyumlu bir polimerdir ve hücre yapışması, çoğalmasının çoğunlukla ince çaplı nanolif yüzeylerde meydana geldiği literatürde bildirilmektedir (Yılmaz ve Aytac, 2023).



Şekil 4.29. İçi boş saf ve PBS/TPU karışımlı nanoliflerin hücre canlılığı (%)

Saf PBS ve saf TPU içi boş nanolifleri negatif kontrol olarak değerlendirildi.

PBS, doğası gereği biyouyumlu bir polimer olduğundan ve TPU polimeri de kan ile kısmen uyumlu olduğundan yüksek toksik etkiler beklenmemektedir.

Elde edilen sonuçlara göre içi boş PBS/TPU nanoliflerinin hücre çoğalmasını destekleyen bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca azalan lif çapı, hücrelerin çoğalmasını da desteklemiştir (Movahedi ve diğ., 2020). "PBS/TPU (60/40) Y8 ib Etl" ve "PBS/TPU (50/50) Y8 ib Etl" nanolifleri hem içerisindeki yüksek PBS oranı hem de daha ince nanolifler dolayısıyla yüksek hücre canlılığı oranı göstermişlerdir. Ayrıca, bu karışım oranlarında PBS ve TPU arasında gerçekleşen sinerjik etkinin sonucu olarak elde edilen hücre canlılığı, saf PBS'ten daha iyi çıkmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre saf PBS ve bu içi boş nanolifler %70 değerin üzerinde olduğundan, açık yaranın üzerine örtmek için, yarayı dış darbelerden koruyarak, kısa sürede kuruyup hızlıca iyileşmesi için, yara örtüsü olarak kullanılabilirler.

Yapılan tüm testler değerlendirildiğinde, 24. saatin sonunda yaklaşık %81'lik hücre canlılığı değeriyle "PBS/TPU (60/40) Y8 ib Etl" nanolifi yara örtüsü ve medikal uygulamalar için güvenle kullanılabilir.

4.4. AgNK Katkılı İçi Boş Polimer Nanoliflerin Analizi

Doktora tezi çalışmaları dördüncü bölüm kapsamında, dış kabuk oluşumu için PBS/TPU/AgNK karışımı, içteki çekirdek içinse etanolde kolay çözünebilen PVP kullanılmıştır.

Ortalama 460 nm dış çap değeriyle "PBS/TPU (60/40) Y8 ib Etl" elektroçekimi en homojen, en pürüzsüz, en düzgün lifli yapı olarak seçildiğinden, AgNK eklenmesi bu orandaki PBS/TPU karışımına yapılmıştır.

Doktora tezi çalışmasında AgNK katkılı içi boş nanolifler için yapılan analizler değerlendirildiğinde, ağırlıkça "%2, %4, %6, %8" katkılı AgNK seri çalışmasında en düşük "%2" oranındaki AgNK katkılı PBS/TPU karışımının içi boş nanolifleri, diğer AgNK katkılı içi boş nanolifler arasında en iyi sonuçları vermiştir. Bu analizlere ait SEM, TEM, FTIR-ATR, TGA, DSC, Çekme Testi, SEK (%) ve Kuruma Süresi (dk), Antibakteriyel Analiz ve Sitotoksisite sonuçları alt bölümlerde sunulmuştur.

4.4.1. AgNK Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanolif Yüzeylerinin SEM, TEM ile Analiz Sonuçları

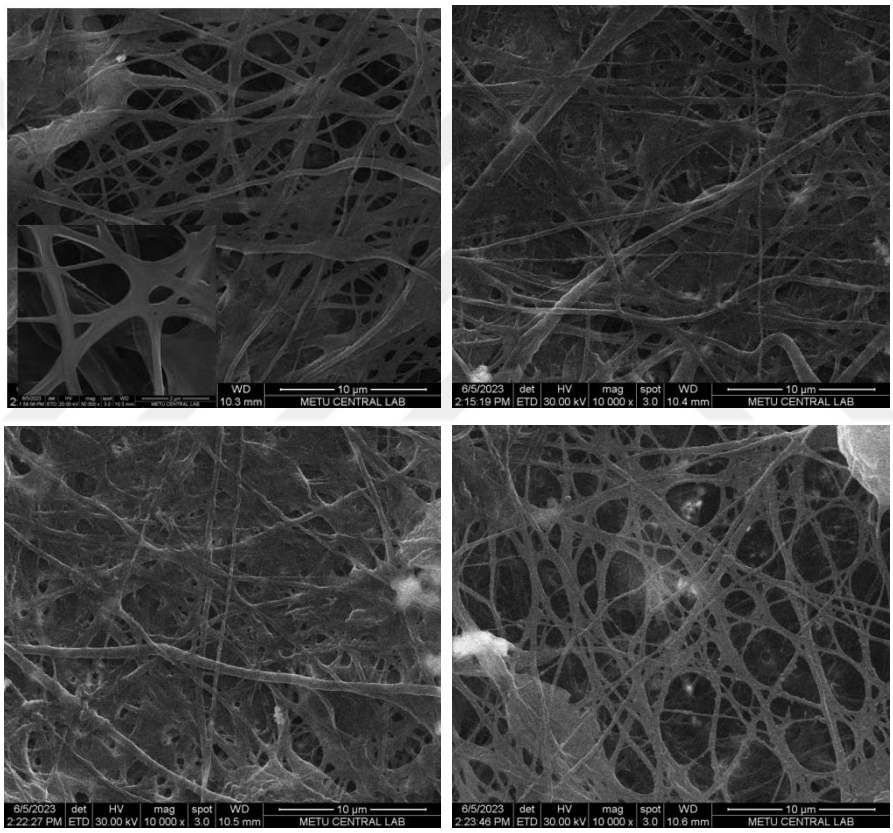
AgNK katkılı içi boş PBS/TPU nanoliflerin 10000x büyütmede ve 10 μm skalada SEM yüzey görüntüleri Şekil 4.30'da gösterilmiştir. AgNK katkılı nanoliflerin boncuksuz lif yapısına sahip olduğu görülmüştür. AgNK ilavesi ile yapının hem yüzey görünümünde hem de lif çaplarında değişiklikler gözlenmiştir.

Çeşitli oranlardaki içi boş "PBS/TPU/AgNK" nanoliflerinin çap dağılımları ve ortalama lif çapları değerleri Şekil 4.31 ve Şekil 4.32'de verilmiştir.

Ağırlıkça "%2, %4, %6, %8" katkılı AgNK seri çalışmasındaki AgNK katkılı içi boş lifler, AgNK katkısız "PBS/TPU (60/40) Y8 ib Etl" ile kıyaslandığında daha ince hale gelmiştir. Lifin çapı azalırken yüzey alanı ve membranın gözenekliliği artmıştır.

Şekil 4.32'de ortalama lif çapları değerlerinde ise, çok düşük oranlarda "%0,2, %0,5, %1" AgNK eklendikten sonra lif çaplarında önce bir artış ve ardından seri çalışmasında ise lif çapları değerlerinde orantılı bir azalma gözlemlenmiştir.

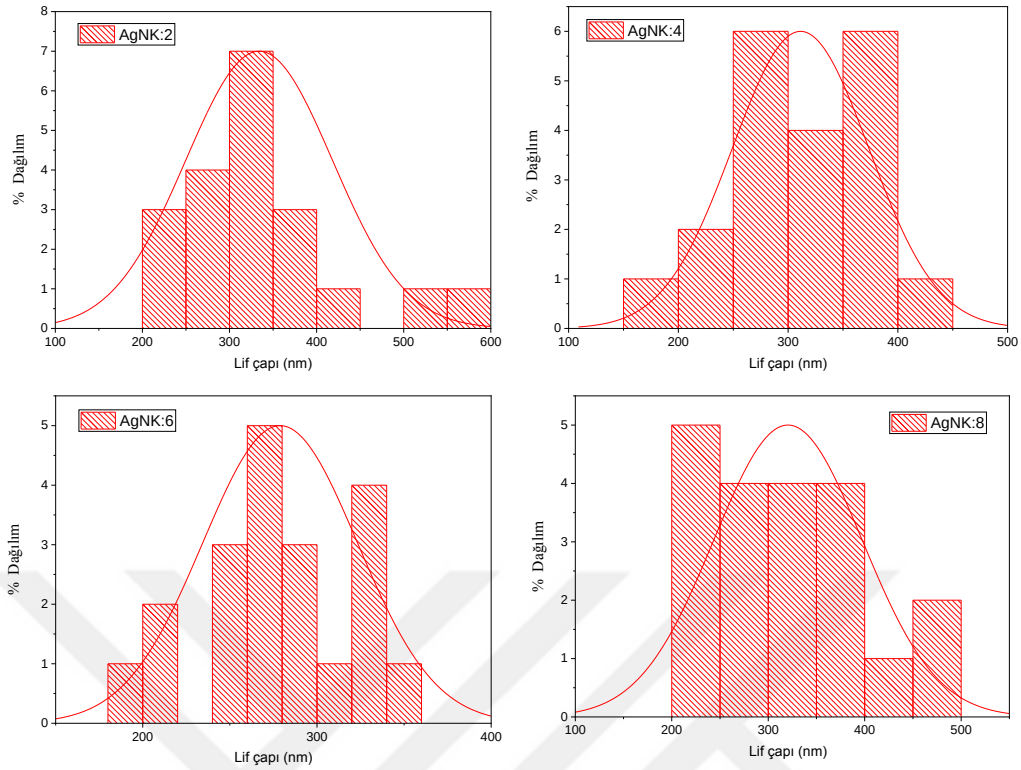
“%2” AgNK eklenmesine kadar devam eden lif çaplarındaki artış trendi, çözeltilere eklenen AgNK viskozite etkisinin saf PBS/TPU (60:40 a/a) karışımının yoğunluğundan daha yüksek olması ile ilişkilendirilmiştir. Çünkü gümüşün yoğunluğu yaklaşık 10 gr/cm^3 iken, PBS ve TPU polimerlerinin yoğunlukları yaklaşık 1 gr/cm^3 civarındadır. Yoğunluk ve viskozitenin doğrusal bir ilişkiye sahip olmasından dolayı, tez çalışmasında derişim sabit tutulmuş ancak, AgNK miktarı artışı ile çözeltilerin yoğunluk ve viskozitesi artmıştır. Bu durum, nanoliflerin bir miktar kalınlaşmasına sebep olmuştur. Aynı zamanda yoğunluğu yüksek olan gümüşün, yoğunluğu düşük olan polimerler içerisinde dağılımı zorlaşarak, yer yer aglomerasyonları meydana getirmiştir.



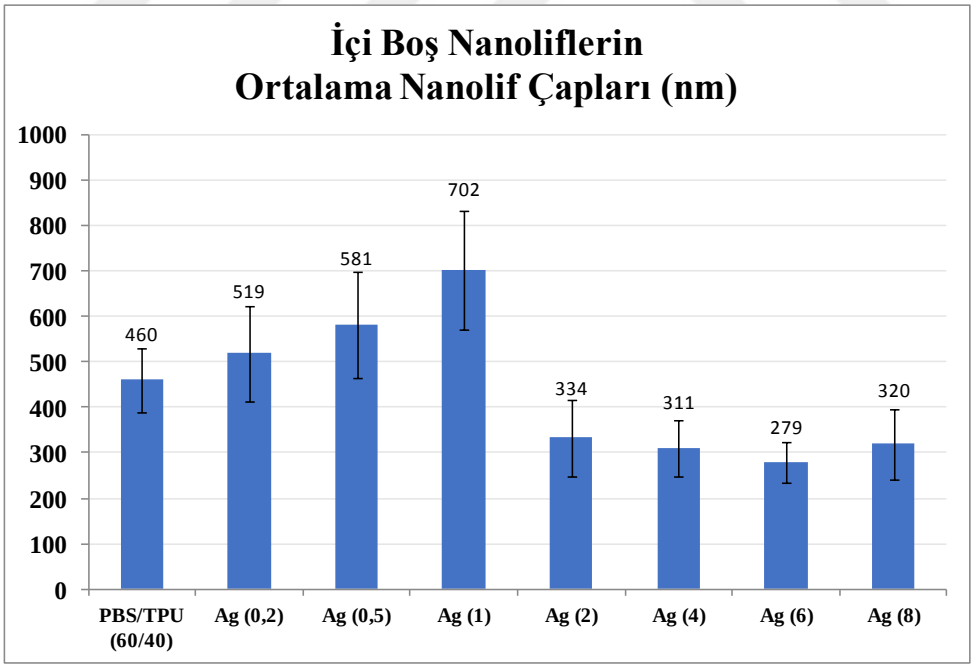
Şekil 4.30. AgNK katkılı (sırasıyla % 2, 4, 6, 8) içi boş nanoliflerin SEM yüzey görüntülerinin karşılaştırılması (B.O.:10000x, Ö.:10µm)

En ince nanolif, 279 nm değeri ile “PBS/TPU/AgNK (60:40:6) Y8 ib Etl” membranında elde edilmiştir.

SEM analizindeki içi boş nanolifler arasındaki boşluklar ise en fazla %8 AgNK katkı oranında gözlenmektedir (Şekil 4.30).



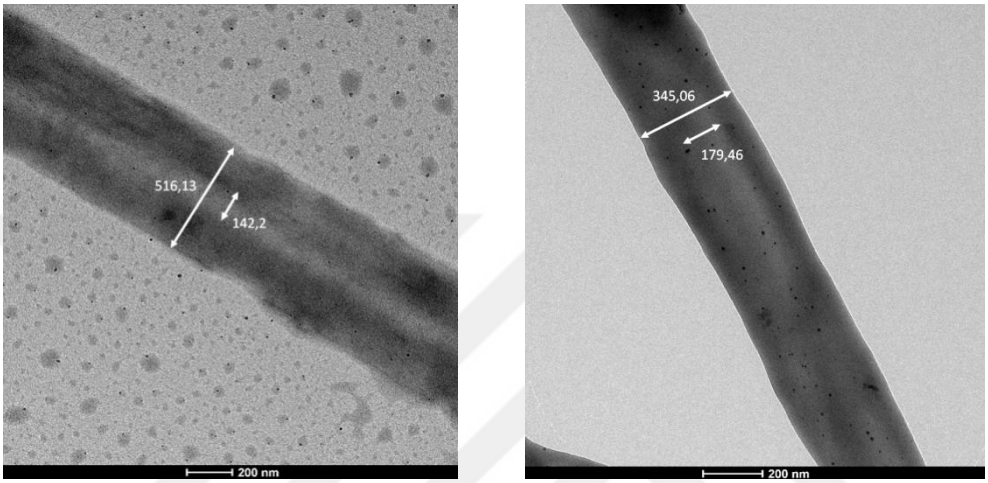
Şekil 4.31. İçi boş AgNK katkılı PBS/TPU nanoliflerin çap dağılım histogramları



Şekil 4.32. İçi boş AgNK katkılı PBS/TPU nanoliflerin ortalama nanolif çap değerleri

Literatürde, eklenen AgNK miktarının artmasıyla çözeltilerin iletkenliği artmaktadır. Çözeltinin iletkenliği arttığı için yüzey gerilimi azalacağından, fakat bu gerilimi

yenecek (elektroçekimde uygulanan voltaj) kuvvet sabit tutulduğundan, polimer jeti uzayacak ve fışkıracaktır. İletkenliği artmış olan çözeltiye başta uygulanan ve sabit tutulan voltaj miktarı, işlem için yüksek geleceğinden, boncuklu nanolif yapıların oluşumuna sebep olacaktır. Aynı zamanda ise jetin uzaması ile toplayıcı plakaya ulaşarak yeterli katılaşmayı sağlayan nanolifler hem incelecek hem de lif boyu boyunca boncuksuz ince yüzeyler oluşacaktır.



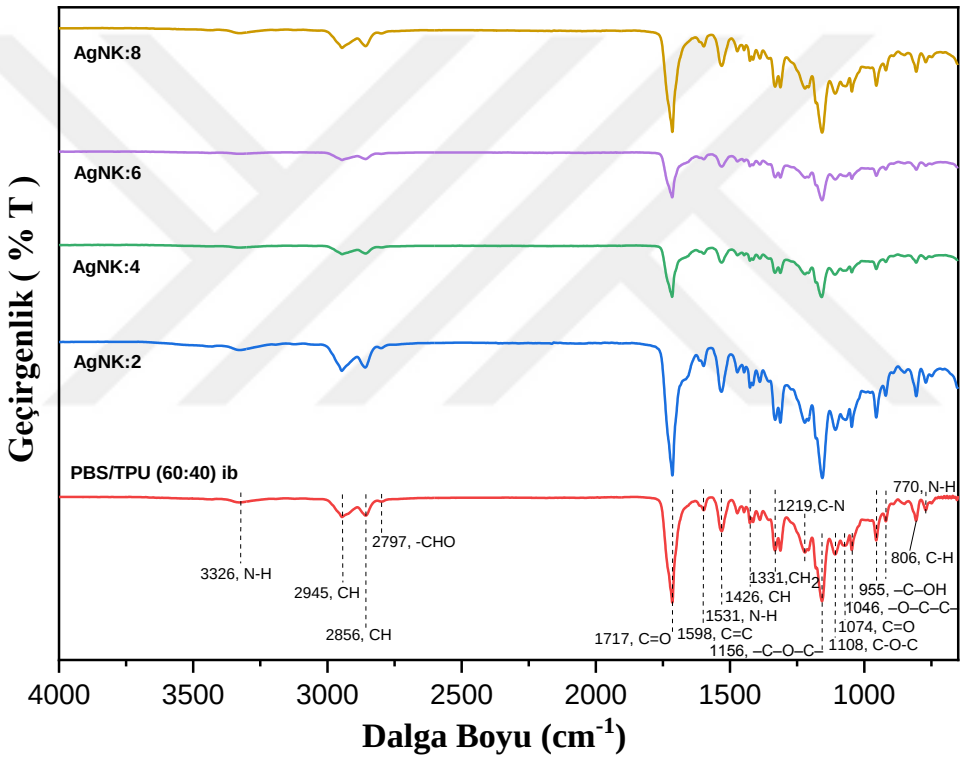
Şekil 4.33. Sırayla, %1 AgNK içerikli içi boş "PBS/TPU/AgNK (60:40:1) Y8 ib Etl" nanolifi, %2 AgNK içerikli içi boş "PBS/TPU/AgNK (60:40:2) Y8 ib Etl" nanoliflerinin TEM yüzey görüntüleri (Ö.:200 nm)

TEM yüzey analizi iç ve dış çap ölçüm sonuçları Şekil 4.33'te verilmiştir, SEM görüntülerinden alınan sonuçlarla tutarlıdır. TEM analizinden elde edilen görüntülerde, AgNK'lerin içi boş "PBS/TPU/AgNK (60:40:2) Y8 ib Etl" nanolifinin üzerindeki dağılımı siyah noktalar şeklinde net olarak görülmektedir. TEM görüntülerinden de içi boş nanolif elde edildiği de ayrıca kanıtlanmaktadır, iç ve dış çap ölçümler nanoliflerin üzerine yazılmıştır. TEM sonuçlarına göre elde edilen içi boş yapıdaki nanolif membranlarında eser miktarda PVP kalmış olabilir.

4.4.2. AgNK Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerin FTIR-ATR ile Analiz Sonuçları

AgNK katkılı (ağırlıkça %2, 4, 6, 8) içi boş PBS/TPU nanoliflerine muhtemel etkileşimleri değerlendirmek amacı ile FTIR analizi uygulanmış ve spektrumlar Şekil 4.34'te verilmiştir.

PBS ve TPU nanoliflerine ait tüm kimyasal bağ pikleri, AgNK katkılı içi boş nanoliflerde de görülmüştür. Bir önceki bölümdeki içi boş PBS/TPU nanoliflerinin FTIR grafikleri ile oldukça benzer grafikler elde edilmiştir. Pik alanları değişim gösterse de tüm pikler üst üste çakışmaktadır. Ancak saf PVP nanolifine ait karakteristik pikler ile AgNK katkılı içi boş PBS/TPU nanoliflerinde çakışan piklerin %2 AgNK katkılı hariç bulunmadığı görülmektedir. İçi boş nanoliflerde artan AgNK katkı oranıyla, 1717 cm^{-1} karbonil piki ve 1156 cm^{-1} piki yükseklikleri belirgin bir şekilde azalmıştır. FTIR grafik sonuçları hem PBS ve TPU arasındaki etkileşimi doğrulamakta hem de liflerin içinin boşaldığını yapıdaki başka bir polimerin bulunmadığını kanıtlamaktadır.



Şekil 4.34. AgNK katkılı "PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl" içi boş nanoliflerinin FTIR spektrumları

4.4.3. AgNK Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerin TGA ile Analiz Sonuçları

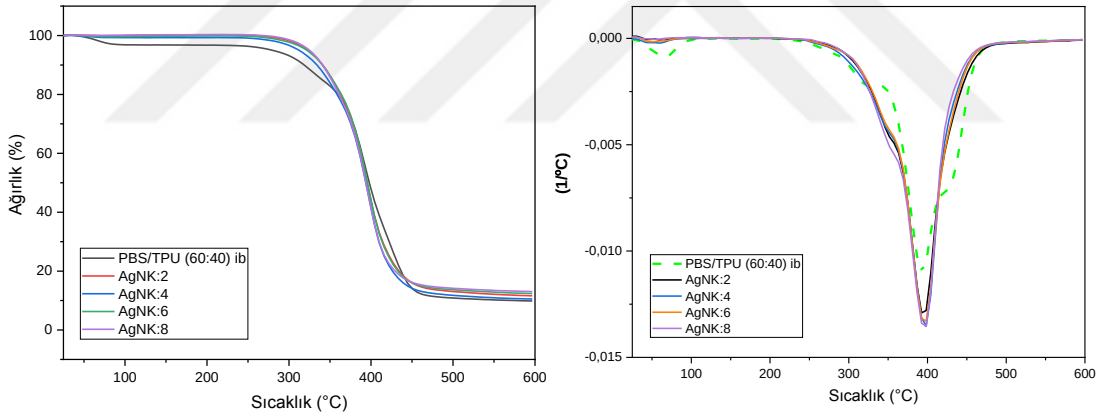
İçi boş AgNK katkılı PBS/TPU nanoliflerin ısıl kararlılığını belirlemek amacı ile TGA uygulanmıştır. Malzemelerin TGA eğrileri Şekil 4.35'te, karakteristik bozunma sıcaklık değerleri de Tablo 4.9'da verilmiştir.

Ağırlıkça %5 ve 10 bozunmanın olduğu sıcaklıklar (T_{d5} ve T_{d10}) ve bozunma basamaklarına ait maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{maks}) Tablo 4.9'da görülmektedir.

Genel olarak, AgNK eklenen tüm nanoliflerde bozunma başlangıç sıcaklığı (T_{d5}) artmıştır. En yüksek T_{d5} degeri "AgNK: 8" kodlu nanolifde gözlenmiştir. Benzer eğilim T_{maks-3} değerlerinde de gözlenmiştir.

Tablo 4.9. AgNK katkılı içi boş nanoliflerin TGA analizinden elde edilen ısıl bozunma verileri

Örnek	T_{d5} (°C)	T_{d10} (°C)	T_{maks-1} (°C)	T_{maks-2} (°C)	T_{maks-3} (°C)	T_{maks-4} (°C)	Kül Miktar (%, 600 °C)
PBS/TPU (60/40) ib	279,6	318,6	66,9	278,7	327,8	392,8	9,83
AgNK:2	323,2	341,2	64,0	-	353,0	394,9	11,96
AgNK:4	288,0	322,4	68,2	-	332,8	392,8	11,98
AgNK:6	321,5	340,8	64,0	-	347,1	396,2	12,39
AgNK:8	327,9	340,8	52,7	-	355,5	395,8	13,06



Şekil 4.35. TGA ve DTGA eğrilerinin grafikleri

TGA analizindeki kalıntı miktarı hem yapıdaki AgNK miktarını hem de üretilen nanoliflerin içinin boşaldığını doğrulayan bir diğer analiz olarak değerlendirilebilir.

AgNK'lerin nanolif yapısındaki varlığını 600 ˚C'de koruduğu kalıntı miktarlarından görülmektedir.

İçi boş nanoliflere eklenen AgNK katkısı elde edilen malzemelerin ısıl dayanımını bir miktar arttırmıştır (Şekil 4.35).

4.4.4. AgNK Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerin DSC ile Analiz Sonuçları

Üretilen örneklerin ısıl özelliklerini belirlemek amacı ile DSC ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

DSC analizinden elde edilen camsı geçiş sıcaklığı (T_g), soğuk kristalizasyon sıcaklığı (T_{cc}), erime sıcaklığı (T_m), kristalizasyon sıcaklığı (T_c) ve yüzde kristalinite değeri (% X_c) Tablo 4.10'da verilmiştir.

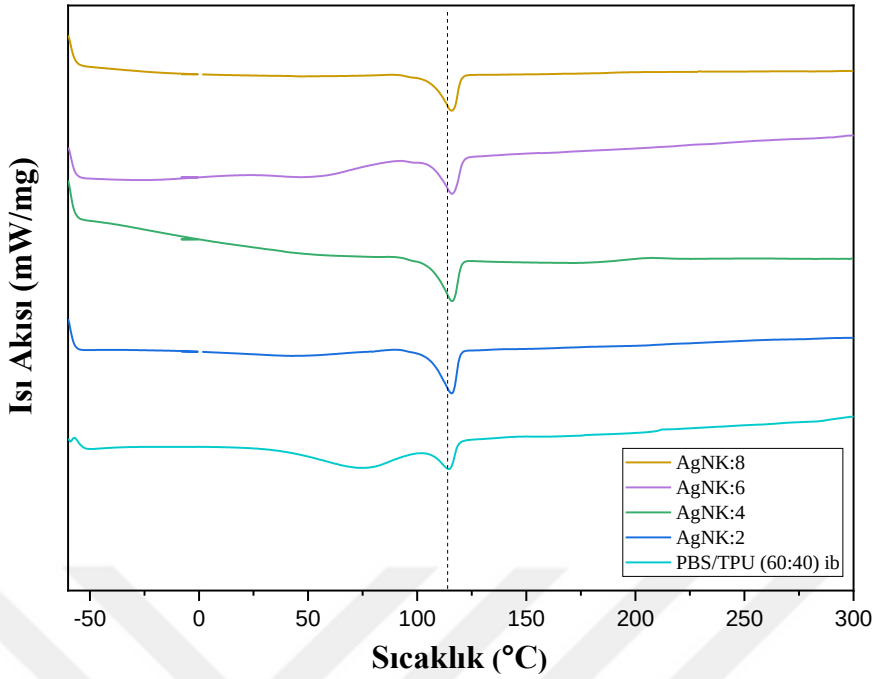
Tablo 4.10. AgNK katkılı içi boş PBS/TPU nanoliflerinin DSC verileri

Numune Kodu	Tm_1 TPU (˚C)	Tm PBS (˚C)	Tm_2 TPU (˚C)	ΔHm_1 (J/g)	% Xc PBS	T_g (˚C)
PBS/TPU (60:40) ib	70,2	114,0	162,0	19,1	28,0	-28,5
AgNK (2)	42,8	115,8	171,2	42,5	35,4	-34,8
AgNK (4)	51,7	116,0	172,0	42,1	35,1	-36,2
AgNK (6)	50,6	116,1	163,3	37,1	30,9	-31,1
AgNK (8)	46,9	115,8	173,7	40,0	33,3	-36,9

Karşılaştırma amacıyla AgNK katkılı içi boş PBS/TPU nanoliflere ait DSC analizi grafiği Şekil 4.36'da verilmiştir. AgNK katkılı içi boş PBS/TPU karışımlarında üç ayrı erime sıcaklığı meydana gelmiştir ve de içi boş "PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl" nanolifine kıyasla erime sıcaklıklarında artış gözlemlenmiştir.

Her bir AgNK katkılı içi boş PBS/TPU nanolifi için farklı T_g değerleri bulunmuştur ve artan AgNK miktarı ile genel anlamda bu değerler azalmıştır. Daha önce de belirtildiği gibi TPU, sert ve yumuşak alanlar olmak üzere iki bölümden oluşur. Sert alanlar, PBS ile karbonil ila amino hidrojen bağları oluşturabildiğinden $\%X_C$'yi etkilemektedir.

İçi boş PBS/TPU nanoliflerine AgNK ilavesiyle, polimer zincirlerinin esnekliği artmıştır. %2 AgNK katkılı içi boş nanolifleri %35,4 değeriyle en yüksek yüzde kristaliniteyi vermiş, içi boş "PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl" nanolifine kıyasla da kristalinitede bir artış gözlemlenmiştir.



Şekil 4.36. AgNK katkılı içi boş PBS/TPU nanoliflerin DSC termogramları

Sonuç olarak, polimerlerin karakteristik ısıl özelliklerinin bulguları sayesinde içi boş PBS/TPU/AgNK nanoliflerinin varlığı kanıtlanmıştır.

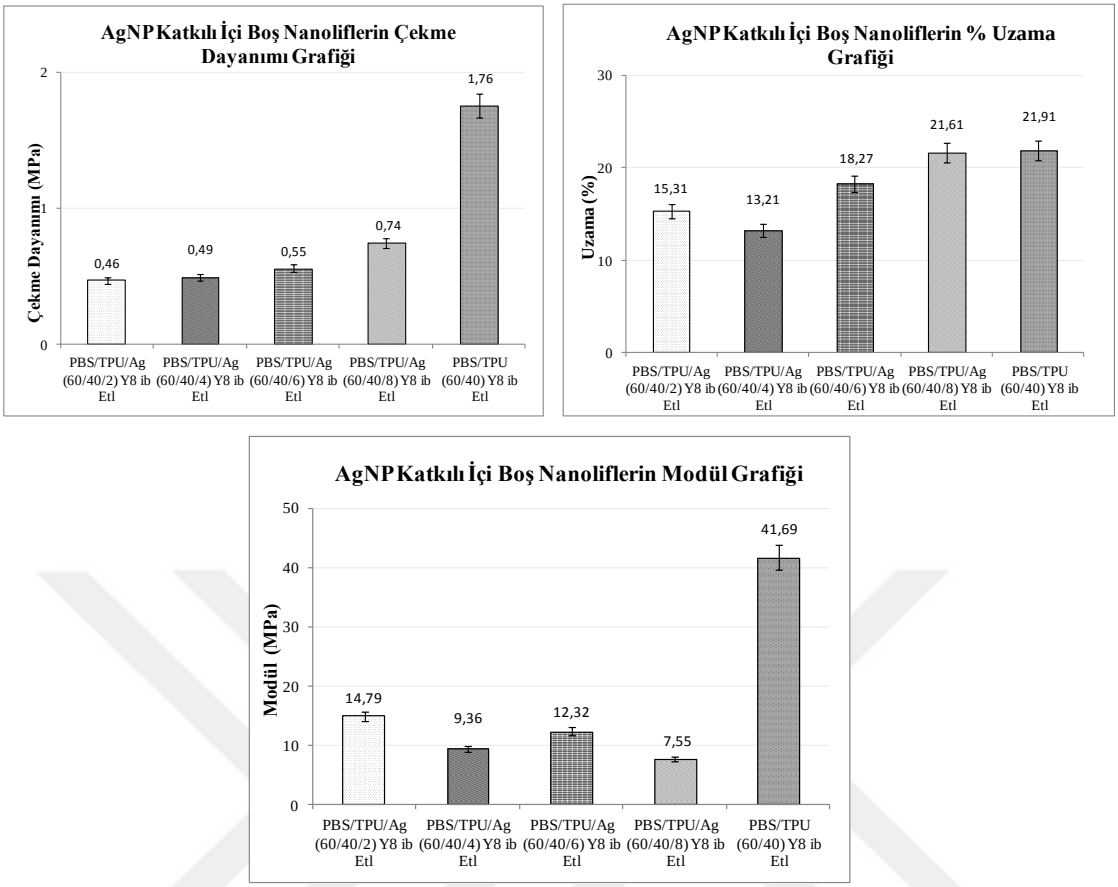
4.4.5. AgNK Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerinin Mekanik Özellikleri

İçi boş PBS/TPU (60:40) matrisine AgNK katkısının ve artan oranların etkilerini incelemek amacı ile çekme testleri gerçekleştirilmiştir.

AgNK katkılı içi boş PBS/TPU karışımlı nanoliflerin çekme dayanımı, uzama (%) ve modül değerleri çekme testi sonuçlarından elde edilmiştir. Testler oda sıcaklığından gerçekleştirilmiş ve her numune için 5 kez tekrar edilmiştir ve sonuçlar Şekil 4.37'de sunulmuştur.

Elastisite modülü malzemenin sertliğinin bir ölçüsü olarak kabul edilebilir. Yüksek elastisite modülü malzemenin sertliğinin yüksek olduğuna yani malzemeyi uzatabilmek için daha fazla stres uygulanması gerektiğine işaret eder.

PBS/TPU karışımı ve nanoliflerine ait modül değerleri Şekil 4.37'de görülmektedir.



Şekil 4.37. PBS/TPU/AgNK nanoliflerinin çekme testi sonuçları

AgNK varlığında mekanik özelliklerin artması beklenmektedir (Krishna ve diğ., 2021; Li ve diğ., 2019). Bu çalışmada, AgNK miktarı arttıkça içi boş nanoliflerin mekanik özellikleri azalmaktadır. Bunun nedeni, içi boş PBS/TPU karışımlarında AgNK topaklaşması ile açıklanabilir. Düğümlü, topaklı ve polimer damlalarının (boncukların) varlığından dolayı bu bölgeler zayıf çekme dayanımı sergilemiştir.

4.4.6. AgNK Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerin (%) SEK & Kuruma Süreleri

AgNK katkılı içi boş PBS/TPU karışımlı nanoliflerin sıvı emme kapasitesi (SEK) (%) ve kuruma süresi (dk.) sonuçlarına ait değerler Tablo 4.11'de verilmiştir. Her iki polimer karışımından üretilen nanolifler hidrofobik nano malzemelerdir. Emicilik kapasitesi tamamen liflerin iç boşluğu ile ilgili olmakla birlikte nanoliflerin yüzey özellikleri ve yapıya eklenen AgNK'lerin varlığı ile doğrudan ilgilidir. İçi boş

nanoliflerin %0,2 ve %2 AgNK katkısı sırasıyla %259 ve %204 değerleriyle en yüksek ve %8 AgNK katkısı ise %124 değeriyle en düşük sıvı emicilik kapasitesi sergilemiştir.

Tablo 4.11. AgNK katkılı içi boş (etanol ile) nanoliflerin "Sıvı Emicilik ve Kuruma Süresi Testi" sonuçları

Numune Adı	Numune Adı (Kısa)	SEK (%)	Kuruma Süresi (dk)
PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl	**PBS/TPU (60:40) ib**	260	2,5
PBS/TPU/AgNK (60:40:0,2) Y8 ib Etl	**AgNK:0,2**	259	2,5
PBS/TPU/AgNK (60:40:2) Y8 ib Etl	**AgNK:2**	204	2,5
PBS/TPU/AgNK (60:40:4) Y8 ib Etl	**AgNK:4**	214	2,5
PBS/TPU/AgNK (60:40:6) Y8 ib Etl	**AgNK:6**	197	2,0
PBS/TPU/AgNK (60:40:8) Y8 ib Etl	**AgNK:8**	124	2,0

Bu durum doğrudan gümüşün metal bir element olması ile ilişkilendirilebilir. AgNK'ler ve nanoliflerdeki boncuklar su moleküllerini itmektedir. Özellikle AgNK topaklanması olan kısımlardan su moleküllerinin geçerek içi boş kısma ulaşması oldukça zorlaşmaktadır.

4.4.7. AgNK Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerinin Sitotoksisite Analizi

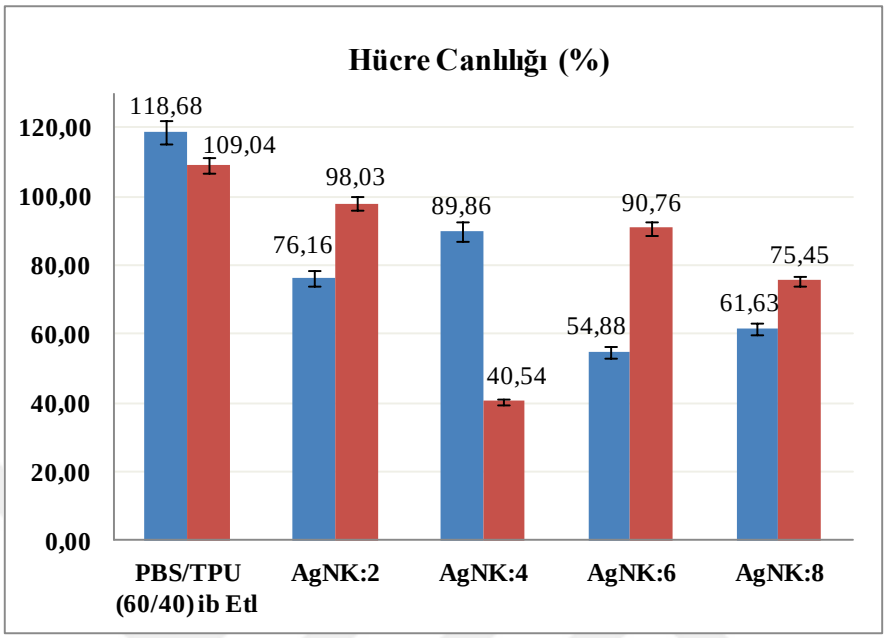
Elde edilen AgNK katkılı içi boş "PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl" nanoliflerinin yara örtüsü olarak kullanılabilirliğini değerlendirmek, nanogümüşün cilt hücreleri üzerinde yara iyileşmesini etkileyebilecek toksik etkilere sahip olma potansiyeli olduğu ve antibakteriyel etkili yara örtüsü olarak kullanılabilirliği için elde edilen AgNK katkılı yara örtülerine direkt kontakt test ile sitotoksisite testi yapılmıştır.

Ölçümler ilk 24. ve 48. saatin sonlarında gerçekleştirilmiştir.

Yara örtülerinin 24. saat sonunda değiştirilmek koşuluyla hücre canlılığı testi %4 AgNK katkı oranına kadar (yaklaşık %90 hücre canlılığı) başarılı olmuştur (Şekil 4.38).

Şekil 4.38'deki hücre canlılığı grafiğinde %100 değerinin üzerinde gelen sonuçlardan, %118,68 ve %109,04 değerleri ile içi boş "PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl" nanolifinin

fibroblast hücrelerinin büyümesini desteklediği ve yara iyileşmesinde süreci hızlandırdığı sonuçlarına varılmaktadır.



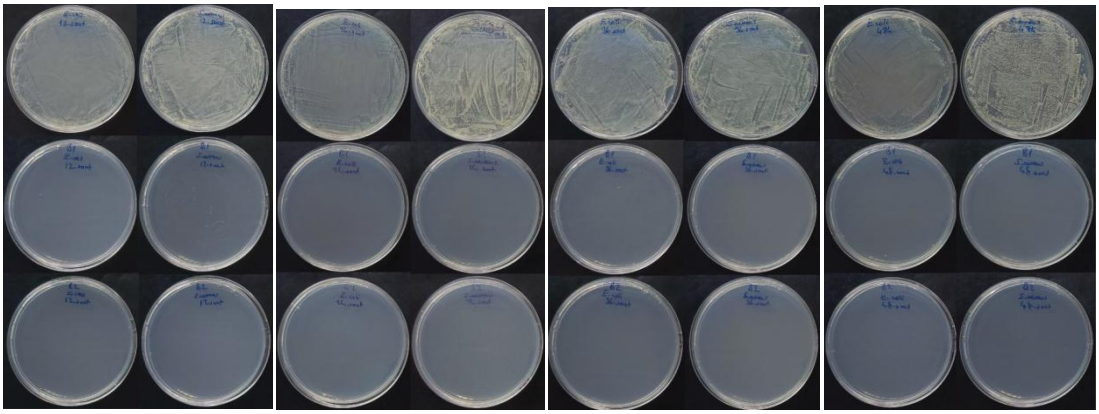
Şekil 4.38. AgNK katkılı içi boş "PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl" nanoliflerin hücre canlılığı (%): i) mavi: 24. saat sonunda, ii) kırmızı: 48. saat sonunda

4.4.8. AgNK Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerinin Antibakteriyel Analizi

PBS/TPU içi boş nanolif membranlarının, antibakteriyel etkili yara örtüsü olarak kullanılabilirliğini incelemek için, AgNK katkılı "PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl" nanolifleri belirli oranlarda (ağırlıkça %0,2, 0,5, 1, 2, 4, 6, 8) üretilerek, karakterizasyon ve uygulama alanlarına yönelik testleri gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada uygulanan oranlarda AgNK katkılı içi boş PBS/TPU nanoliflerinin hepsi *E. coli* ve *S. aureus* bakterilerine karşı ilk 12., 24., 36. ve 48. saatin sonlarına kadar antibakteriyel aktivite göstermiştir.

Şekil 4.39'da ağırlıkça "%0,5 ve %1" AgNK katkılı içi boş "PBS/TPU (60/40)" elektroçekim membranlarının *E. coli* ve *S. aureus* bakterilerine karşı sırasıyla 12., 24., 36., 48. saat sonundaki besiyerindeki üreme görüntüleri sunulmuştur.



Şekil 4.39. Ağırlıkça "%0,5 ve %1" AgNK katkılı içi boş "PBS/TPU (60/40)" elektroçekim membranlarının sırasıyla 12., 24., 36., 48. saat sonundaki besiyerindeki üreme görüntüleri

4.5. GO Katkılı İçi Boş Polimer Nanoliflerin Analizi

Doktora tezi çalışmaları beşinci bölüm kapsamında, dış kabuk oluşumu için PBS/TPU/GO karışımı, içteki çekirdek içinse etanolde kolay çözünebilen PVP kullanılmıştır.

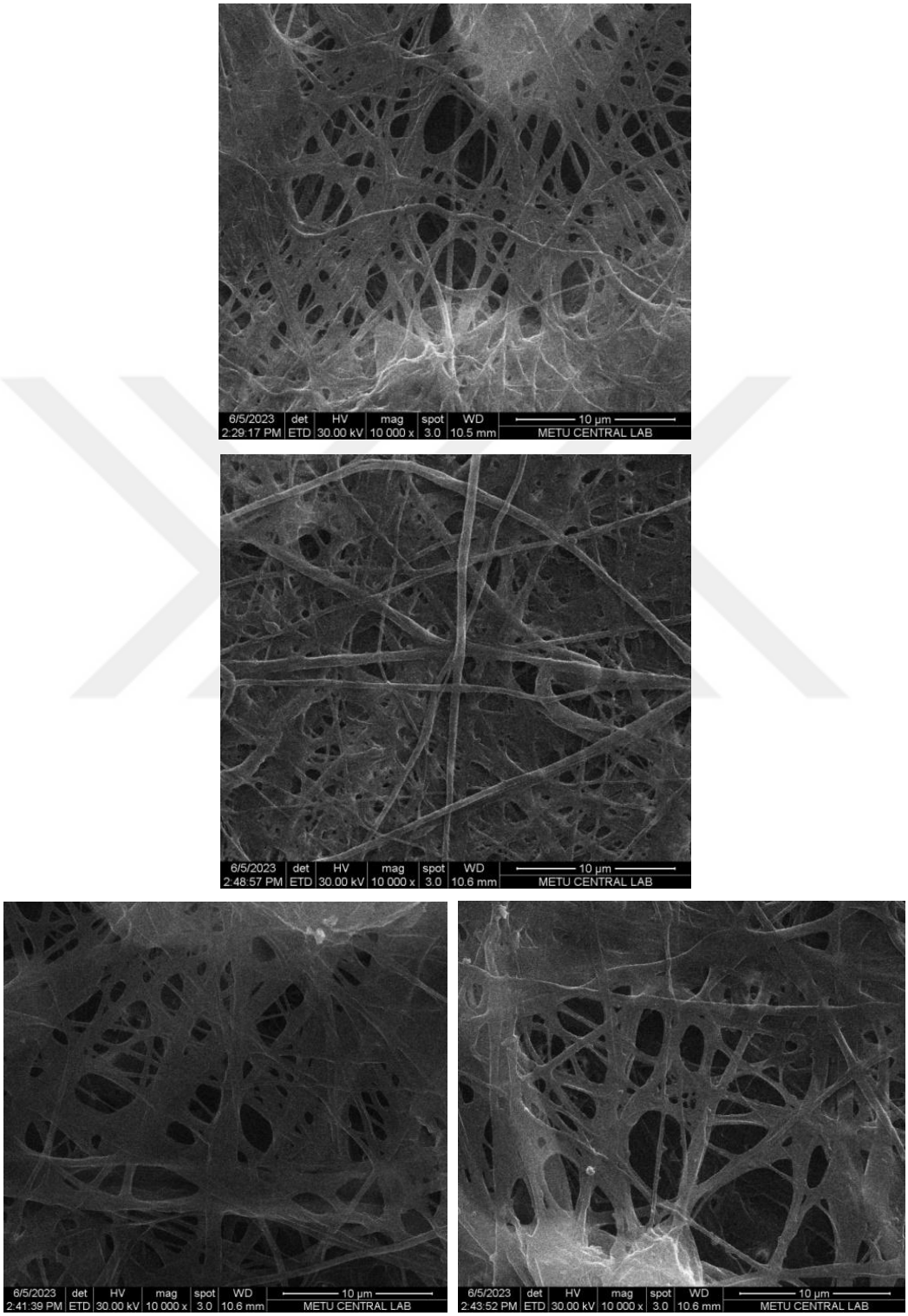
Ortalama 460 nm dış çap değeriyle "PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl" elektroçekimi en homojen, en pürüzsüz, en düzgün lifli yapı olarak seçildiğinden, GO eklenmesi bu orandaki PBS/TPU karışımına yapılmıştır.

GO katkılı içi boş nanolifler için yapılan analizler değerlendirildiğinde, ağırlıkça "%0,5, %1, %5, %10" katkılı GO seri çalışmasında "%1" oranındaki GO katkılı PBS/TPU karışımının içi boş nanolifleri, diğer GO katkılı içi boş nanolifler arasında en iyi sonuçları vermiştir. Bu analizlere ait SEM, TEM, FTIR-ATR, TGA, DSC, Çekme Testi, SEK (%) ve Kuruma Süresi (dk), Antibakteriyel Analiz ve Sitotoksisite sonuçları alt bölümlerde sunulmuştur.

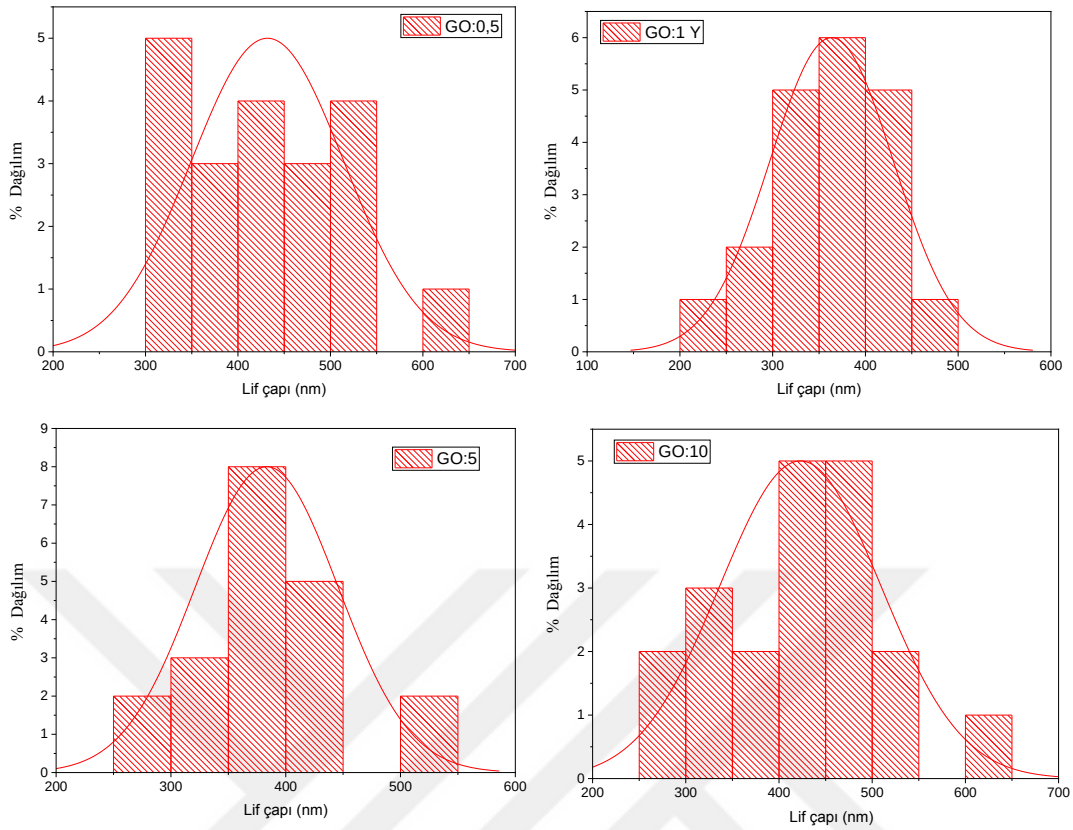
4.5.1. GO Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanolif Yüzeylerinin SEM, TEM ile Analiz Sonuçları

SEM yüzey analizi dış çap dağılım histogramları sonuçları Şekil 4.40 ve Şekil 4.41'de verilmiştir, TEM görüntülerinden alınan sonuçlarla tutarlıdır. TEM görüntülerinden de içi boş nanolif elde edildiği de ayrıca kanıtlanmaktadır iç ve dış çap ölçümler

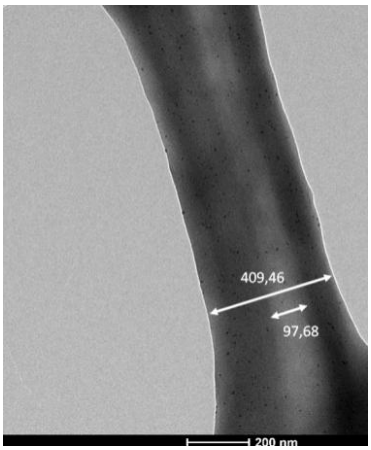
nanoliflerin üzerine yazılmıştır. Lif çapı dağılımlarından genel olarak lif çaplarının 300-500 nm arasında elde edildiği bulunmuştur.



Şekil 4.40. GO katkılı (sırasıyla % 0,5, 1, 5, 10) içi boş nanoliflerin SEM yüzey görüntülerinin karşılaştırılması (B.O.:10000x, Ö.:10µm)



Şekil 4.41. İçi boş GO katkılı PBS/TPU nanoliflerin çap dağılım histogramları

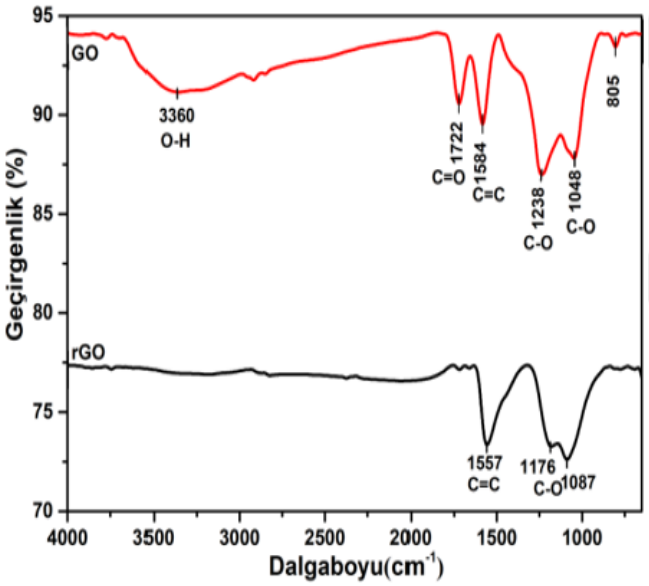


Şekil 4.42. %1 GO içerikli içi boş "PBS/TPU/GO (60:40:1) Y8 ib Etl" nanolifinin TEM yüzey görüntüsü (Ö.:200 nm)

GO'ların PBS/TPU matrisindeki dağılımını ve matris ile etkileşimini incelemek amacı ile tüm örnekler SEM ve seçilen oranlardaki örnekler ise TEM ile görüntülenmiş ve sonuçlar şekillerde verilmiştir (Şekil 4.42). Nanolifte herhangi bir faz ayrımı olmadığı görülmektedir.

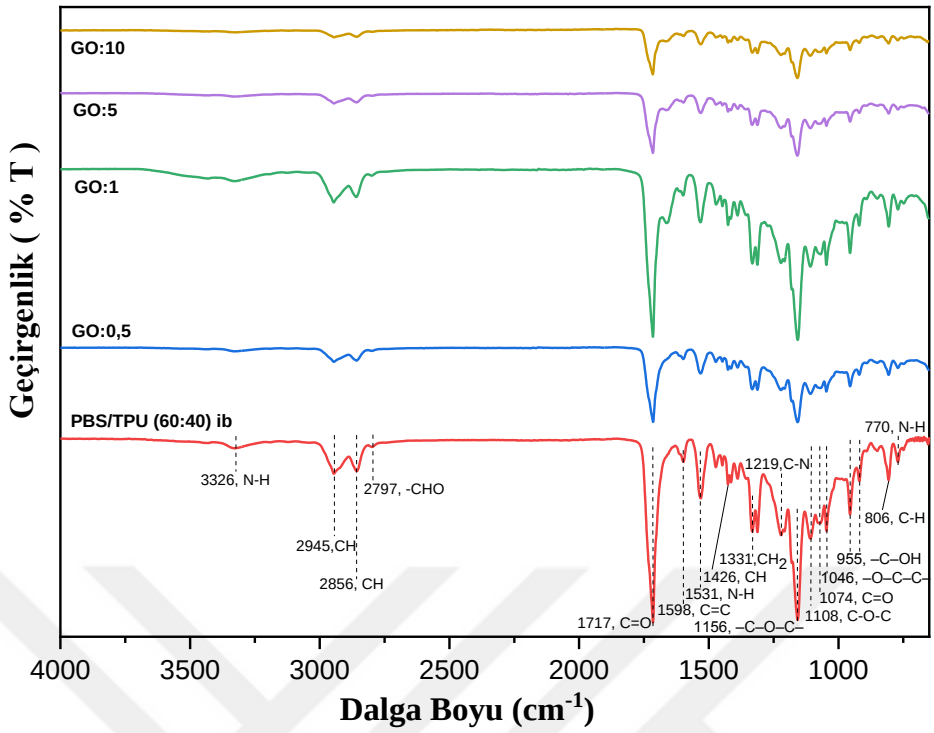
4.5.2. GO Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerin FTIR-ATR ile Analiz Sonuçları

Saf GO'ya ait FTIR spektrumu Şekil 4.43'te görülmektedir. GO spektrumunda bulunan 3360 cm^{-1}, 1722 cm^{-1}, 1584 cm^{-1}, 1238 cm^{-1} ve 1048 cm^{-1} 'de görülen titreşim pikleri "O-H" (hidoksil), "C=O" (karbonil), "C=C" (alkenil), epoksi ve alkoksi "C-O" gruplarının gerilmelerini kanıtlamaktadırr (URL-7). GO, grafene kıyasla yapısında daha çok fonksiyonel gruplar bulundurmaktadır. Bu gruplar ara yüzeyde yüksek etkileşime imkân vererek takviyenin matristeki dağılımını olumlu yönde etkiler. Fakat bu oksijenli gruplar GO'nun yalıtkan olmasına neden olmaktadır.



Şekil 4.43. Saf rGO ve GO'ya ait FTIR spektrumu

PBS/TPU karışımlarından seçilen "PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl" çözeltisine çeşitli oranlarda GO eklenen içi boş nanoliflerin FTIR spektrumları Şekil 4.44'te verilmiştir. Bu spektrumlar her iki polimere (PBS, TPU) ait karakteristik pikleri sergilemişlerdir. İçi boş nanolif yapısına eklenen GO'nun artan oranlarında hidroksil grubu pik yüksekliğinin azaldığı görülmektedir. Bunun nedeni, PBS/TPU'nun yapısındaki "O-H" grubuyla, GO'nun karbonil ve epoksi grupları arasında muhtemel etkileşimlerden dolayı olabilir. Ayrıca, PBS/TPU matrisine ait öteki piklerin yüksekliklerinde çeşitli azalmalar olmasına rağmen, nanolif yapısına GO eklenmesiyle spektrumda belirli bir kimyasal farklılık gözlenmemiştir.



Şekil 4.44. GO katkılı "PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl" içi boş nanoliflerin FTIR spektrumları

4.5.3. GO Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerin TGA ile Analiz Sonuçları

GO katkılı içi boş karışım nanoliflerinin ısıl kararlılıklarını belirlemek amacı ile TGA uygulanmıştır. Malzemelerin karakteristik ısıl bozunma sıcaklıkları Tablo 4.12'de verilmiştir. Ağırlıkça %5 ve 10 bozunmanın olduğu sıcaklıklar (T_{d5} ve T_{d10}), bozunma basamaklarına ait maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{maks}) ve analizlerden geriye kalan kül miktarları Tablo 4.12'de görülmektedir.

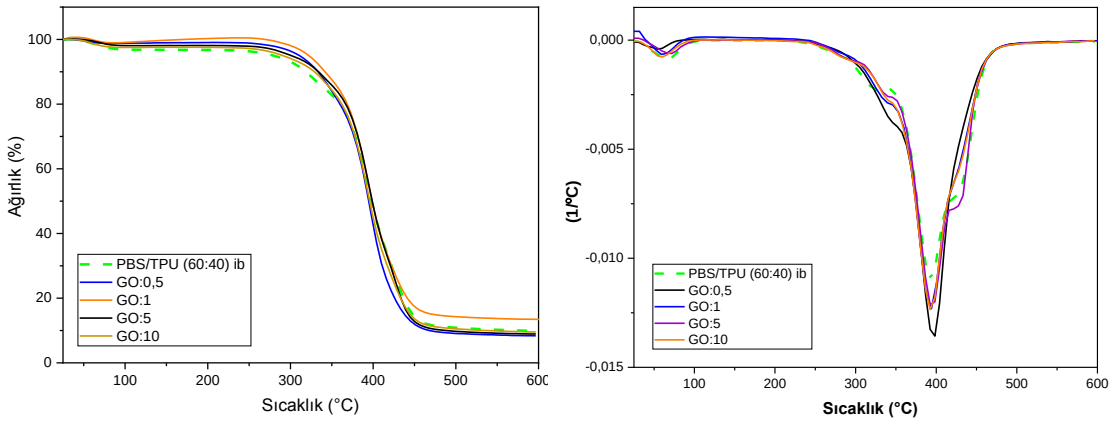
PBS/TPU karışımlarına GO ilavesinin T_{d5} ve T_{d10} olan bozunma sıcaklıklarını arttırdığı TGA analizi grafiklerinde gözlenmiştir (Şekil 4.45). Ayrıca, içi boş nanolif yapısında bulunan artan GO oranları (%0,5, %1, %5, %10) ile kalıntı miktarlarında artış görülmüştür.

Tüm sonuçlar, düşük grafen yüklemesinde bile ısıl kararlılığının biraz arttığını göstermektedir. Isıl dayanımdaki gelişme grafen tabakalarının, bozunan uçucu bileşenlerin difüzyonunu geciktirecek bir kütle transfer bariyeri oluşturmasına

atfedilebilir (Kiziltas ve diğ., 2021; Sutar ve diğ., 2021). Bu gelişme, uçucu bozunma ürünlerinin difüzyonunu yavaşlatmak ve bu ürünlerin salınmasını geciktirmek için dolambaçlı bir yol olarak adlandırılan homojen bir şekilde dağılmış grafene atfedilmektedir (Cao ve diğ., 2010; Wang ve diğ., 2011). Grafikler incelendiğinde GO katkılı PBS/TPU matrisinin 300 °C civarlarında başlayan ve nem için atfedilen bozunma sıcaklığı ile dört basamaklı bozunma sergilediği görülmektedir (Şekil 4.45). Ağırlık kaybının nedenleri, GO yüzeyindeki artık fonksiyonel grupların bozunmasına atfedilebilir. Genel olarak GO ilavesi matrisin ısıl dayanımını iyileştirmiştir. Bu difüzyonu ve kömür oluşumunu geciktiren mekanizma GO'nun "dolambaçlı yol" etkisi olarak tanımlanmıştır (Sutar ve diğ., 2021; Wang ve diğ., 2011).

Tablo 4.12. GO katkılı içi boş nanoliflerin TGA analizinden elde edilen termal bozunma verileri

Örnek	T_{d5} (°C)	T_{d10} (°C)	T_{maks-1} (°C)	T_{maks-2} (°C)	T_{maks-3} (°C)	T_{maks-4} (°C)	Kül Miktar (%, 600 °C)
PBS/TPU (60/40) ib	279,6	318,6	66,9	278,7	327,8	392,8	9,83
GO:0,5	311,0	333,0	54,8	257,8	342,5	396,6	8,36
GO:1	322,4	341,6	60,9	280,4	355,7	393,3	8,39
GO:5	300,6	333,7	69,8	289,6	338,7	394,9	8,92
GO:10	290,5	329,1	59,4	294,7	338,3	393,2	9,52



Şekil 4.45. TGA ve DTGA eğrilerinin grafikleri

İletken polimer kompozitlerin (Conductive Polymer Composites, CPC) başlangıç bozunma sıcaklığının, grafen yükünün artmasıyla arttığı gözlemlenmiş ve ağırlıkça %0,4 grafen yüklemesinde 311,2 °C'ye ulaştığı; bu sıcaklığın saf TPU'dan 5,8 °C daha

yüksek olduğu Liu ve ark. (2016) tarafından raporlanmıştır. Bununla birlikte, ağırlıkça %0,6 ve %0,8 grafen içeren CPC'lerin ısıl kararlılığı ise azalma eğilimi göstermiştir (Liu ve diğ., 2016). Daha yüksek grafen yüklemelerinde CPC'lerin ısıl kararlılığının azalması, daha yüksek bir yüklemede ısıl bozunmayı tetikleyen bir ısı kaynağı olarak görev yapan grafenin mükemmel ısıl kararlılığı ve ısıl iletkenliğinden kaynaklanıyor olabilir (Kuila ve diğ., 2011).

Ek olarak, yüksek bir grafen yüklemesi aynı zamanda "mikro faz ayrılma yapısına" da zarar vererek ısıl kararlılığın azalmasına neden olabilir (Liu ve diğ., 2016).

4.5.4. GO Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerin DSC ile Analiz Sonuçları

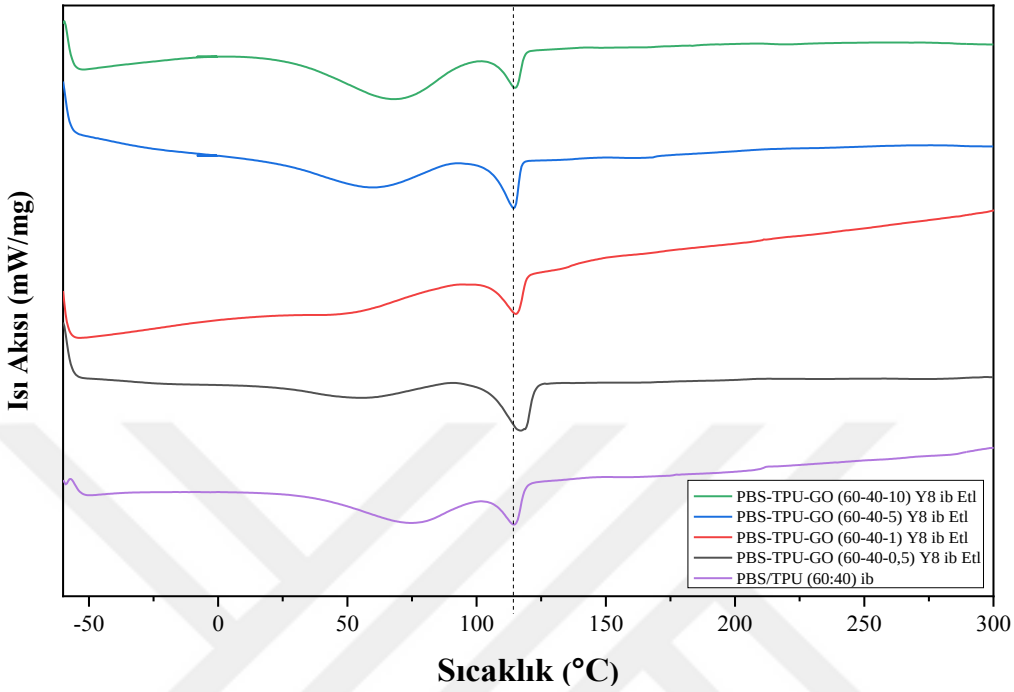
Üretilen örneklerin ısıl özelliklerini belirleme amacıyla DSC ölçümleri yapılmıştır. DSC analizinden elde edilen camsı geçiş sıcaklığı (T_g), soğuk kristalizasyon sıcaklığı (T_{cc}), erime sıcaklığı (T_m), kristalizasyon sıcaklığı (T_c) ile % kristalinite değeri (%X_c) Tablo 4.13'te sunulmuştur.

Tablo 4.13. GO katkılı içi boş PBS/TPU nanoliflerinin DSC verileri

Numune Kodu	T_{m1} TPU (˚C)	T_m PBS (˚C)	T_{m2} TPU (˚C)	ΔH_{m1} (J/g)	% X_c PBS	T_g (˚C)
PBS/TPU (60:40) ib	70,2	114,0	162,0	19,1	28,0	-28,5
GO: 0,5	55,6	117,0	167,1	40,4	33,6	-35,9
GO: 1	79,8	115,5	178,6	38,5	32,1	-32,3
GO: 5	60,4	114,3	168,1	30,4	25,4	-35,1
GO: 10	67,6	115,0	175,1	18,9	15,7	-

Karşılaştırma amacıyla içi boş GO katkılı nanoliflerin DSC analizi termogramları Şekil 4.46'da sunulmuştur. "PBS/TPU (60:40)" karışımına artan oranlarda GO ilavesiyle elde edilen içi boş "PBS/TPU/GO ib" nanoliflerinde, erime sıcaklıkları orantısal olarak değişmemiş fakat camsı geçiş sıcaklıkları düşüş eğilimi göstermiştir. Bu durum,

GO'nun plaka yapısına bağlı zincirlerin arasındaki boşluklar olması ve de zincir hareketlerinin daha da kolay sağlanması ile açıklanmaktadır.



Şekil 4.46. GO katkılı içi boş nanoliflerin DSC termogramları

Yüzde kristalinite sonuçlarından %28,0 değerine sahip olan "PBS/TPU (60:40) ib" karışım nanolifine kıyasla "%0,5" veya "%1" GO eklenmesi, içi boş nanoliflerin yüzde kristalinite değerlerinin sırasıyla %33,6 ve %32,1'e yükselmesine neden olmuştur. Bu sonucu çekme dayanımı değerlerindeki yükseliş de desteklemektedir.

Bu sonuç, geniş - düz yüzey alanına sahip GO tabakalarının kristal büyümesi için substrat gibi davranarak kristallenmeye daha fazla olanak sağlamasına atfedilebilir.

Tez çalışmasında, matrisin % kristalinitesi "%0,5" GO yüklemesinde yükselmiş fakat artan GO oranıyla daha sonra düşmeye başlamıştır.

"%10" GO örneği matrise yakın kristaliniteye sahiptir. Yüksek GO oranında matriste GO aglomerasyonu gerçekleşeceğinden polimer zincirlerinin hareketleri kısıtlanır ve paketlenmeleri engellenir. Bu da daha az kristalin bölgeler ile sonuçlanır (Alam ve diğ., 2019; Platnieks ve diğ., 2020).

4.5.5. GO Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerinin Mekanik Özellikleri

GO katkılı "PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl" nanoliflerinin çekme dayanımı, uzama (%) ve modül değerleri çekme testi sonuçlarından elde edilmiştir. Testler oda sıcaklığından gerçekleştirilmiş ve her numune için 5 kez tekrar edilmiştir.

Tüm nanoliflere ait çekme eğrisindeki verilere göre (Şekil 4.47), içi boş "PBS/TPU/GO (60:40:5) Y8 ib Etl" nanolifinin dayanım değerinin 1,55 MPa ile en yüksek değere sahip nanomalzeme olduğu görülmüştür.

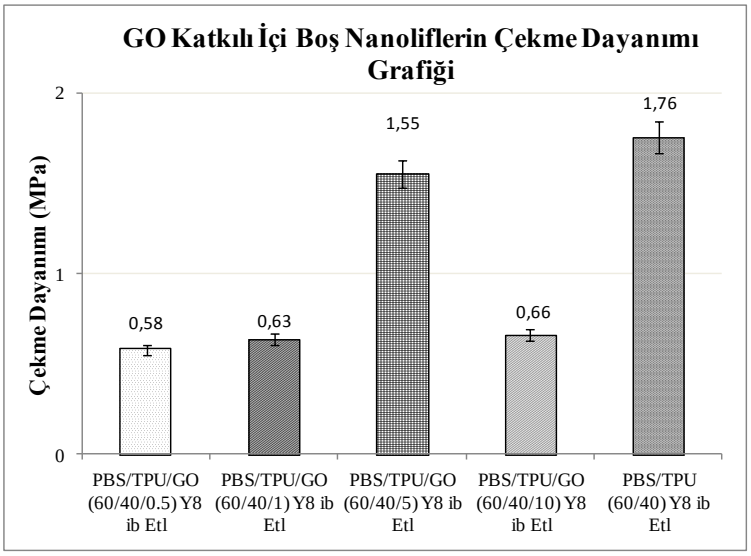
GO katkılı içi boş PBS/TPU nanolifi serisinde, "%10" GO katkısının "%5" GO katkısına göre daha düşük çekme dayanımı sonucu vermesinin nedeni üretim sırasında yoğun katkının iğnenin ucunu ara ara tıkamış ve düzgün elektroçekim yapılamamasına neden olması sebebiyle olabilir.

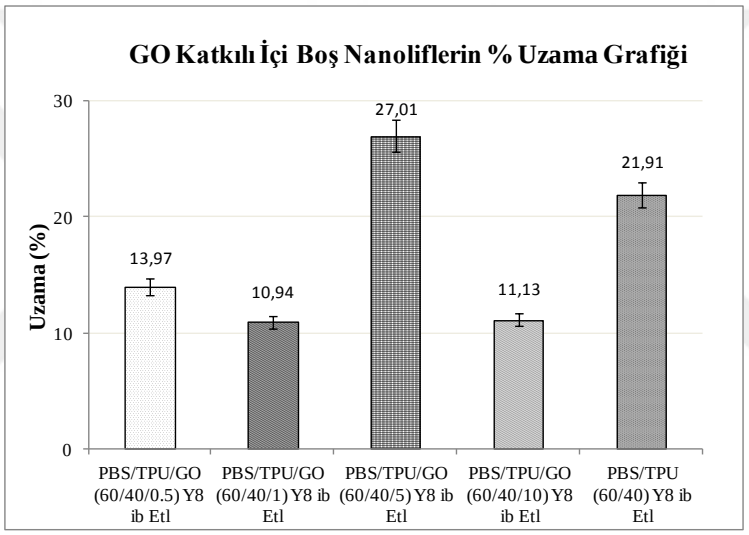
GO katkılı içi boş PBS/TPU nanolifleri arasında, "%5" GO katkılı "PBS/TPU/GO (60:40:5) Y8 ib Etl" içi boş nanolifi 25,73 MPa ile en yüksek modül değerine sahiptir. GO ilavesi %5'e yükseldiğinde modülde belirgin bir artış olduğu görülmektedir.

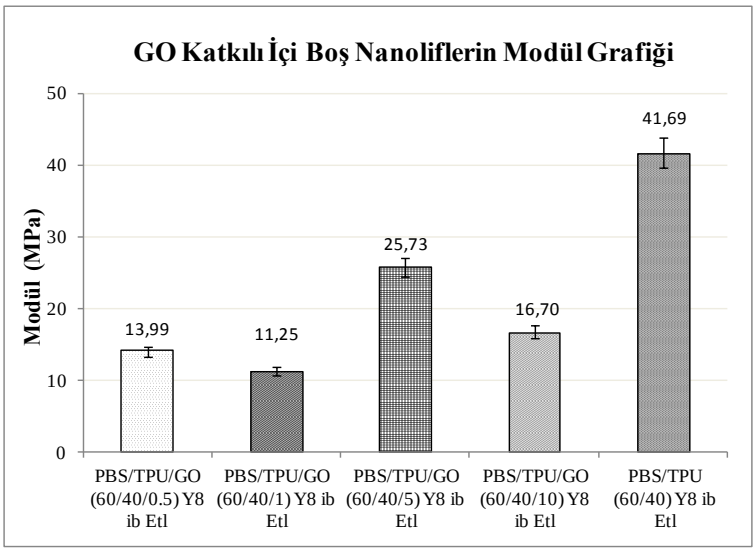
Modül, nanoliflerde herhangi bir hasar birikimi veya akma meydana gelmeden önce, gerilim-gerinim eğrisinin ilk lineer elastik kısmından hesaplanır. Bu durum yüksek katkı miktarlarında nanoliflerin çekme dayanımı düşerken modülün artmasını açıklamaktadır. Rijit katkı ilavesi nanolifin uygulanan stresi taşımasını iyileştirmiştir.

PBS/TPU karışımına nano katkılar eklendiğinde, %27,01 kopmada uzama değerine sahip olan "%5" GO katkısı hariç uzama değerlerinde azalma gözlenmiştir. Bu durum, bir nanokatkının polimer matrisine ilavesiyle çoğunlukla gerçekleşmektedir.

Katkısız polimer karışımlarına deformasyon uygulandığında, karışmış haldeki polimer zincirleri çekilmeye başlar ve de çözülme gerçekleşir. Bu sırada deformasyon enerjisinin emilimi plastik deformasyonla sonuçlanır. Liflere nanokatkılar ilave edildiği durumda polimerlerin zincir hareketleri kısıtlanmasından dolayı zincir çözülmesi gerçekleşemeyebilir. Malzeme kırılgan bir yapıyla sonuçlanır (Zhang ve diğ., 2017; Aoyama ve diğ., 2020).







Şekil 4.47. PBS/TPU/GO nanoliflerinin çekme testi sonuçları

4.5.6. GO Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerin (%) SEK & Kuruma Süreleri

GO katkılı içi boş PBS/TPU karışımlı nanoliflerin sıvı emme kapasitesi (SEK) (%) ve kuruma süresi (dk) sonuçlarına ait değerler Tablo 4.14'te verilmiştir. PBS/TPU (60:40) karışımlı içi boş nanoliflerden %483 SEK değeri ile "%10" GO katkısı en yüksek ve %293 SEK değeri ile "%0,5" GO katkısı en düşük sıvı emicilik kapasitesi sergilemiştir.

Tablo 4.14. GO katkılı içi boş (etanol ile) nanoliflerin "Sıvı Emicilik ve Kuruma Süresi Testi" sonuçları

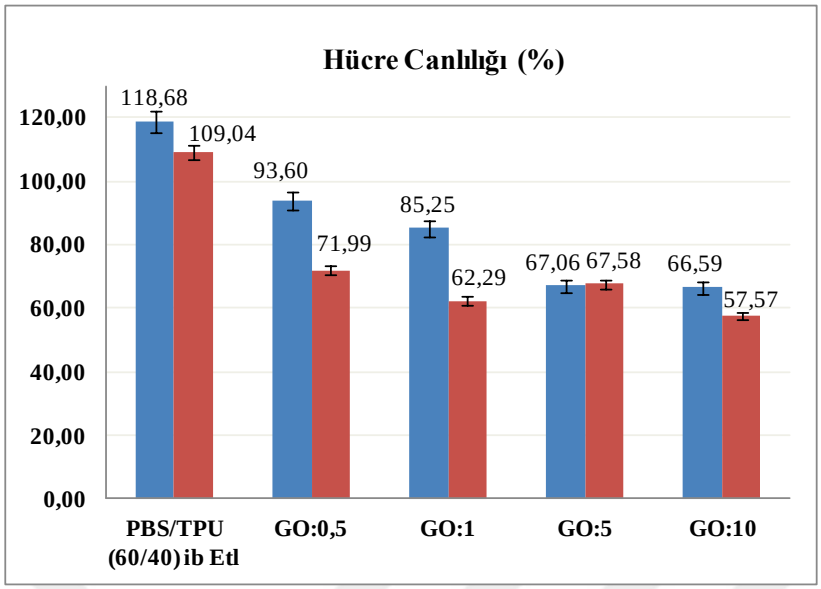
Numune Adı	Numune Adı (Kısa)	SEK (%)	Kuruma Süresi (dk)
PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl	**PBS/TPU (60:40) ib**	260	2,5
PBS/TPU/GO (60:40:0,5) Y8 ib Etl	**GO:0,5**	293	4,0
PBS/TPU/GO (60:40:1) Y8 ib Etl	**GO:1**	370	4,0
PBS/TPU/GO (60:40:5) Y8 ib Etl	**GO:5**	424	4,0
PBS/TPU/GO (60:40:10) Y8 ib Etl	**GO:10**	483	4,5

GO yapısındaki "-OH" gruplarının polariteyi arttırmasıyla içi boş nanoliflerde hidrofilik bir yüzey yapısı oluşturabilirler. İçi boş "PBS/TPU/GO (60:40:10) Y8 ib Etl" nanolifi moleküler yapısında, "-R-" ve "-OH" gruplarıyla yeni zincirlerin oluşmasından polar yapı öne çıkmakta ve de artan gruplar nedeniyle hidrofobiklik azalmaktadır.

4.5.7. GO Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerinin Sitotoksisite Analizi

Elde edilen GO katkılı içi boş "PBS/TPU (60/40) Y8 ib Etl" nanoliflerinin yara örtüsü olarak kullanılabilirliğini değerlendirmek için, direkt kontakt test yöntemi kullanılarak sitotoksisite (hücre canlılığı) testi gerçekleştirilmiştir. Ölçümler ilk 24. ve 48. saatin sonlarında gerçekleştirilmiştir.

GO katkılı içi boş "PBS/TPU (60/40) Y8 ib Etl" nanolifleri, %1 GO katkı oranına kadar 24 saatlik süre için %70 üzerinde hücre canlılığı göstermişlerdir (Şekil 4.48), toksik olmayan yara örtüsü koşulunu sağlamışlardır.



Şekil 4.48. GO katkılı içi boş "PBS/TPU (60/40) Y8 ib Etl" nanoliflerin hücre canlılığı (%): i) mavi: 24. saat sonunda, ii) kırmızı: 48. saat sonunda

Hücre canlılığı değeri %100 üzeri datalar fibroblast hücrelerinin büyümesini desteklemektedir ve yara iyileşmesinde sürecin hızlanması beklenmektedir, %70 üzeri değerler ise yara örtüsü uygulamaları için yeterlidir.

4.5.8. GO Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerinin Antibakteriyel Analizi

"%1" GO katkılı içi boş PBS/TPU nanolifi *E. Coli* bakterisine karşı ilk 24. saatin sonuna kadar antibakteriyel aktivite göstermiştir. Diğer GO bileşimlerinde ise içi boş PBS/TPU nanoliflerde yoğun mikrobiyal üreme gerçekleşmiştir.

%1 GO katkılı içi boş PBS/TPU nanolifi 24. Saatin sonunda çıkarılmak koşuluyla antibakteriyel yara örtüsü olarak kullanılabilir.

4.6. Hibrit Katkılı (AgNK + GO) İçi Boş Polimer Nanoliflerin Analizi

Doktora tezi çalışmaları altıncı bölüm kapsamında, çift beslemeli eş-eksenel elektroçekim yöntemiyle üretilen çift bileşenli nanolifte, dış kabuk oluşumu için PBS/TPU/AgNK/GO karışımı, içteki çekirdek içinse etanolde kolay çözünebilen PVP kullanılmıştır.

Ortalama 460 nm dış çap değeriyle "PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl" elektroçekimi en homojen, en pürüzsüz, en düzgün lifli yapı olarak seçildiğinden, "AgNK+GO" eklenmesi bu orandaki PBS/TPU karışımına yapılmıştır.

Sitotoksisite analizinde %1 GO katkılı içi boş "PBS/TPU/GO (60:40:1) Y8 ib Etl" nanolifleri ilk 24 saatlik süre için %70 üzerinde hücre canlılığı göstermişlerdir ve toksik olmayan yara örtüsü koşulunu sağlamışlardır. Benzer şekilde, antibakteriyel analizde de "PBS/TPU/GO (60:40:1) Y8 ib Etl" nanolifleri *E. Coli* bakterisine karşı ilk 24. saatin sonuna kadar antibakteriyel aktivite göstermişlerdir. %1 GO katkılı içi boş PBS/TPU nanolifi 24. Saatin sonunda çıkarılmak koşuluyla antibakteriyel yara örtüsü olarak kullanılabilir.

İçi boş "PBS/TPU (60:40)" AgNK katkılı seri nanolif üretiminde "%2-8" katkı aralığındaki içi boş nanoliflerden %2 AgNK katkılı "PBS/TPU/AgNK (60:40:2) Y8 ib Etl" nanolifi 24. saat sonunda %76,16 ve 48. saat sonunda %98,03 hücre canlılığı göstermiştir ve *E. coli* ile *S. aureus* bakterilerine karşı ilk 12., 24., 36. ve 48. saatin sonlarına kadar da antibakteriyel aktivite göstermiştir. Bu sonuçlar, tez çalışmalarının devamında daha düşük AgNK katkı oranlarındaki içi boş nanolifli ideal yara örtüsü adayı üretimi için antibakteriyel aktivite gösterebilir mi sorusuna yönlendirmiştir. Bu yüzden üretilen "%1", "%0,5" ve "%0,2" AgNK katkılı "PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl" antibakteriyel analiz sonuçlarından da *E. coli* ile *S. aureus* bakterilerine karşı ilk 12., 24., 36. ve 48. saatin sonlarına kadar %100 antibakteriyel aktiviteye ulaşılmıştır.

MNP'ler, karışımlardaki GO'nun yapıda homojen dağılmasını sağlarken yine GO'nun yapıda topaklanmasının önüne geçmektedir. Hem maliyet azaltmak hem de iyi mekanik özeliklere sahip antibakteriyel yara örtüsü üretebilmek için ağırlıkça toplam "%1" katkı oranı olacak şekilde hibrit katkılı "AgNK+GO" içi boş "PBS/TPU (60:40)" nanolifler üretilmiştir.

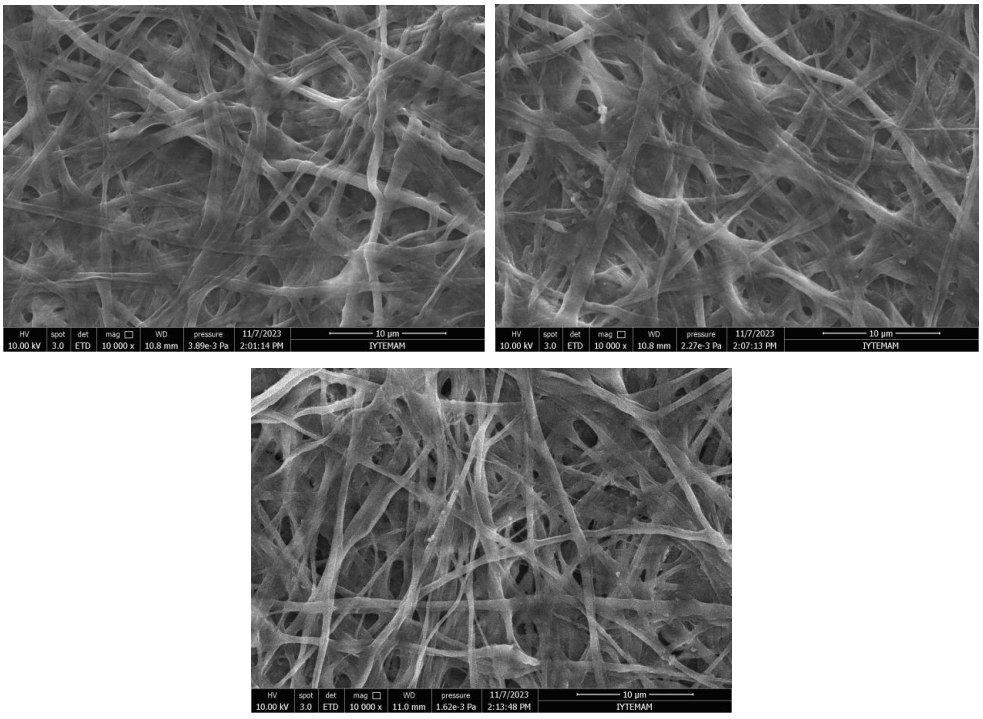
İçi boş hibrit katkılı nanolifler için yapılan analizler değerlendirildiğinde, ağırlıkça "(%0,1+%0,9), (%0,2+%0,8), (%0,3+%0,7)" katkılı "AgNK+GO" seri çalışmasında "%0,3 AgNK + %0,7 GO" oranındaki hibrit katkılı PBS/TPU karışımının içi boş nanolifleri, diğer hibrit katkılı içi boş nanolifler arasında en iyi sonuçları vermiştir. Bu analizlere ait SEM, TEM, FTIR-ATR, TGA, DSC, Çekme Testi, SEK (%) ve Kuruma

Süresi (dk), Antibakteriyel Analiz, Sitotoksisite ve Hava Geçirgenliği sonuçları alt bölümlerde sunulmuştur.

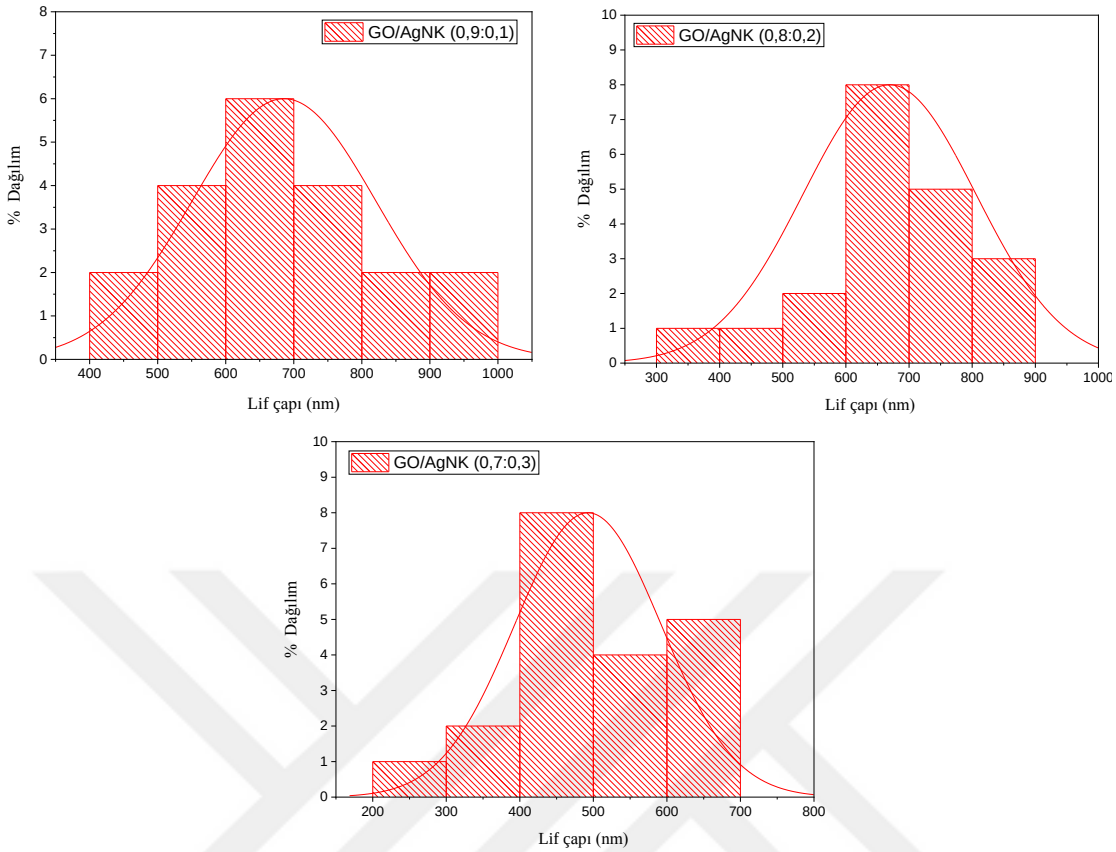
4.6.1. Hibrit Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanolif Yüzeylerinin SEM, TEM ile Analiz Sonuçları

"AgNK+GO" katkılı içi boş PBS/TPU nanoliflerin 10000x büyütmede ve 10 µm skalada SEM yüzey görüntüleri Şekil 4.49'da gösterilmiştir. Hibrit katkılı içi boş nanoliflerin boncuksuz lif yapısına sahip olduğu görülmüştür. "AgNK+GO" ilavesi ile yapının hem yüzey görünümünde hem de lif çaplarında değişiklikler gözlenmiştir. Çeşitli oranlardaki içi boş "PBS/TPU/AgNK/GO" nanoliflerinin çap dağılım histogramları Şekil 4.50'de verilmiştir. Lif çap dağılımları değerlendirildiğinde genel olarak 400-500 nm aralığında gelirken diğerlerinde 600-800 nm aralığında gelmiştir.

Ağırlıkça "(%0,1+%0,9), (%0,2+%0,8), (%0,3+%0,7)" katkılı "AgNK+GO" seri çalışmasındaki hibrit katkılı içi boş lifler, katkısız "PBS/TPU (60/40) Y8 ib Etl" ile kıyaslandığında daha kalın hale gelmiştir. Lifin çapı artarken, yüzey alanı ve membranın gözenekliliği azalmıştır.

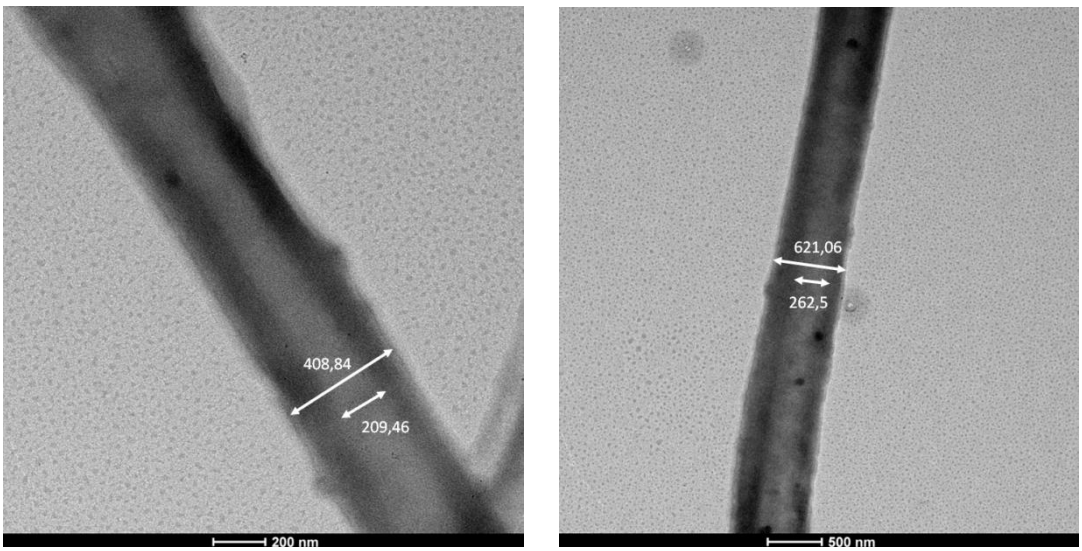


Şekil 4.49. Hibrit "AgNK+GO" katkılı (sırasıyla "%0,1+%0,9", "%0,2+%0,8", "%0,3+%0,7") içi boş "PBS/TPU/AgNK/GO" nanoliflerinin SEM yüzey görüntüleri (B.O.:10000x, Ö.:10µm)



Şekil 4.50. İçi boş "AgNK+GO" katkılı PBS/TPU nanoliflerin çap dağılım histogramları

En ince hibrit katkılı içi boş nanolif, ortalama 493 nm değeri ile "PBS/TPU/AgNK/GO (60:40:0,3:0,7) Y8 ib Etl" membranında elde edilmiştir.

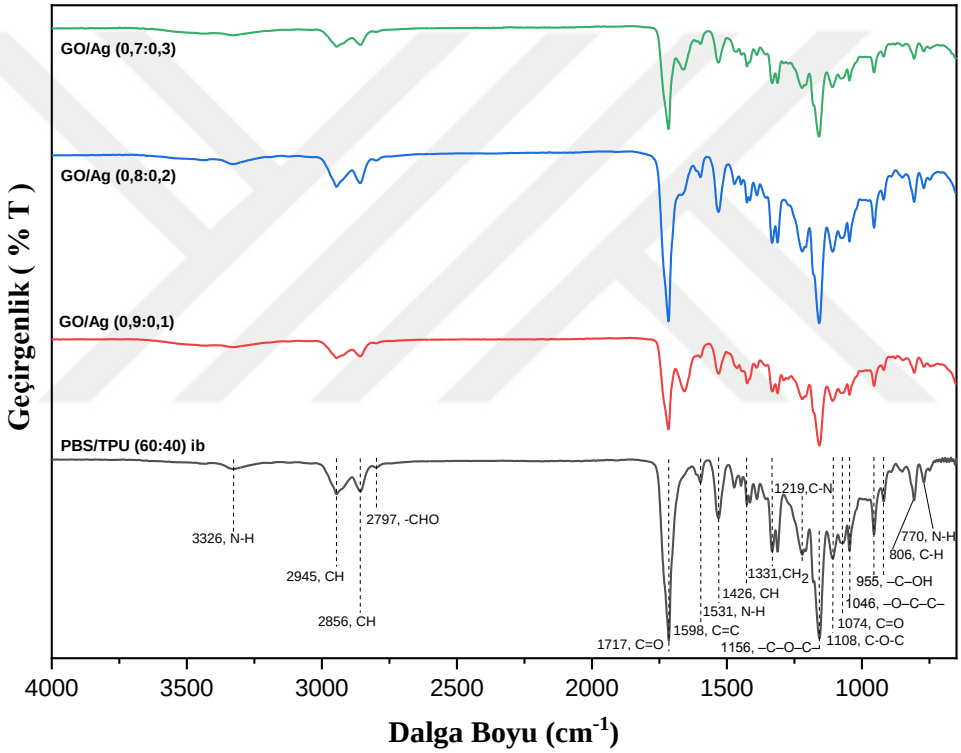


Şekil 4.51. Hibrit katkılı içi boş "PBS/TPU/AgNK/GO (60:40:0,3:0,7) Y8 ib Etl" nanolifinin TEM yüzey görüntüleri (Ö.:200 nm ve 500nm)

TEM yüzey analizi iç ve dış çap ölçüm sonuçları Şekil 4.51'de verilmiştir, SEM görüntülerinden alınan sonuçlarla tutarlıdır. TEM görüntülerinden de içi boş nanolif elde edildiği de ayrıca kanıtlanmaktadır iç ve dış çap ölçümler nanoliflerin üzerine yazılmıştır.

4.6.2. Hibrit Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerin FTIR-ATR ile Analiz Sonuçları

Tüm hibrit katkılı elektroçekim içi boş nanoliflerin kimyasal bağ yapılarını içeren FTIR-ATR spektrumları Şekil 4.52'de gösterilmiştir.



Şekil 4.52. Tüm hibrit katkılı içi boş PBS/TPU nanoliflerin FTIR spektrumları

"PBS/TPU (60:40) ib" nanolifine ait tüm kimyasal bağ pikleri, ağırlıkça "(%0,1+%0,7), (%0,2+%0,8), (%0,3+%0,7)" katkılı "AgNK+GO" seri çalışmasındaki hibrit katkılı PBS/TPU karışımlı içi boş nanoliflerinde de görülmüştür. Pik alanları değişim gösterse de tüm pikler üst üste çakışmaktadır. Ancak saf PVP nanolifine ait karakteristik pikler hibrit katkılı içi boş PBS/TPU nanoliflerinde eser miktarda görülmektedir. İçi boş nanoliflerde artan "AgNK+GO" katkı oranıyla, 1717 cm^{-1} karbonil piki ve 1156 cm^{-1} piki yükseklikleri belirgin bir şekilde değişmiştir. FTIR grafik sonuçları hem PBS ve

TPU arasındaki etkileşimi doğrulamakta hem de liflerin içinin boşaldığını yapıdaki başka bir polimerin bulunmadığını kanıtlamaktadır.

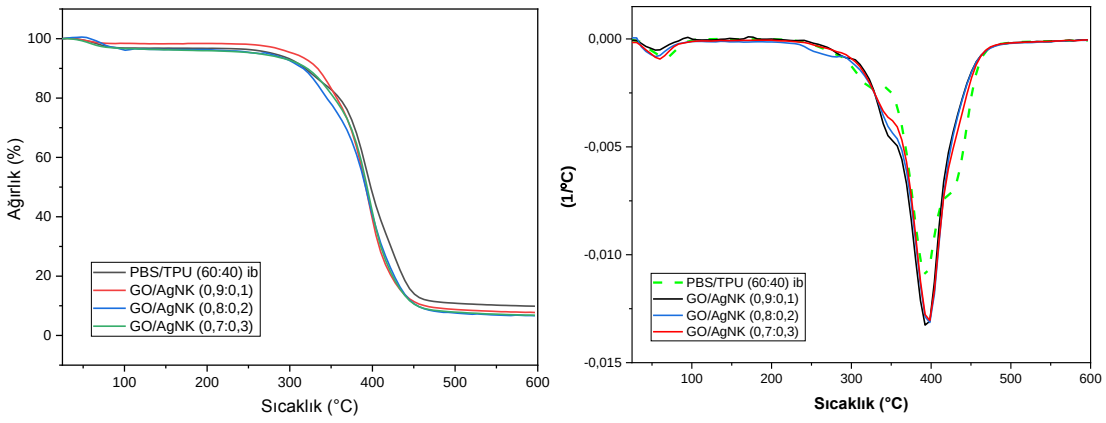
4.6.3. Hibrit Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerin TGA ile Analiz Sonuçları

Ağırlıkça "(%0,1+%0,9), (%0,2+%0,8), (%0,3+%0,7)" katkılı "AgNK+GO" seri çalışmasındaki hibrit katkılı PBS/TPU karışımlı içi boş nanoliflerin TGA eğrileri Şekil 4.53'te gösterilmiştir. İçi boş hibrit katkılı polimer nanoliflerin ısıl bozunma değerleri de Tablo 4.15'te gösterilmiştir.

Hibrit katkılı içi boş PBS/TPU nanoliflerinde ısıl kararlılık özellikleri, her iki polimerin özelliklerini birleştiren tek bir yapı olarak gözlemlenmiştir. İçi boş nanolif yapısındaki AgNK veya GO miktarlarındaki artışın doğrusal olarak ısıl kararlılığı etkilemediği gözlemlenmiştir. Ancak, "PBS/TPU/GO/AgNK (60:40:0,9:0,1) Y8 ib Etl" membranının ısıl dayanıklılığı GO etkisinden dolayı en çok oranda artmıştır.

Tablo 4.15. Hibrit katkılı içi boş PBS/TPU nanoliflerin TGA analizinden elde edilen ısıl bozunma verileri

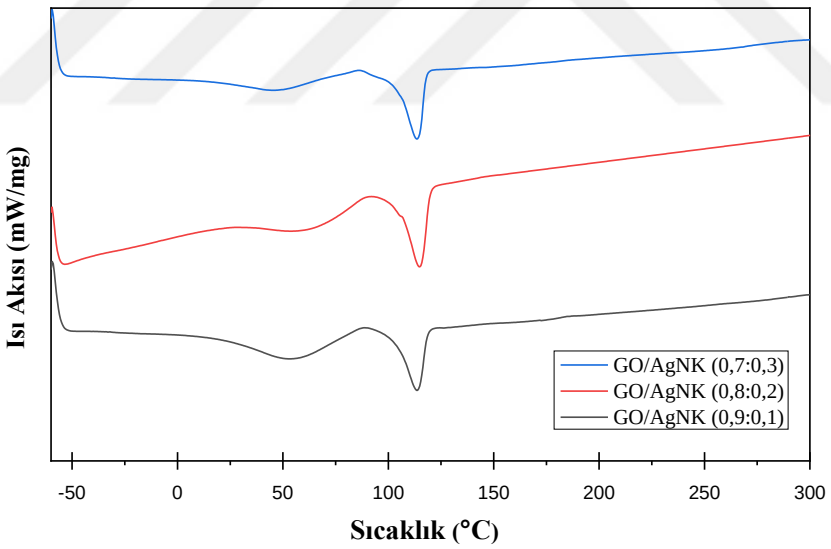
Örnek	T_{d5} (°C)	T_{d10} (°C)	T_{maks-1} (°C)	T_{maks-2} (°C)	T_{maks-3} (°C)	T_{maks-4} (°C)	Kül Miktar (%, 600 °C)
GO/AgNK (0,7:0,3)	261,5	320,7	59,8	280,3	345,8	396,6	6,80
GO/AgNK (0,8:0,2)	261,4	316,1	54,6	280,1	345,6	396,5	6,64
GO/AgNK (0,9:0,1)	303,9	332,4	56,5	294,5	351,7	394,9	7,76
PBS/TPU (60/40) ib	279,6	318,6	66,9	278,7	327,8	392,8	9,83



Şekil 4.53. TGA ve DTGA eğrilerinin grafikleri

4.6.4. Hibrit Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerin DSC ile Analiz Sonuçları

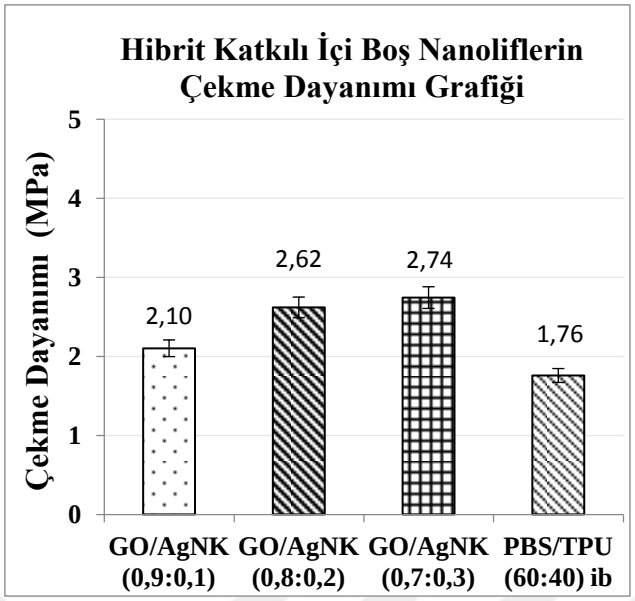
Tüm hibrit katkılı PBS/TPU karışımlı içi boş nanoliflerin ısıl özelliklerini gösteren DSC eğrileri Şekil 4.54'te verilmiştir. Ayrıca, içi boş saf TPU nanolifin T_g sıcaklığının (-34,5 ^oC) olduğu ve saf TPU nanolifin gevşek ve sert segmentleri için iki farklı T_m değerinin olduğu daha önce belirtilmişti (Nayak ve Pradhan, 2012). Elde edilen tüm "AgNK+GO" katkılı iki bileşenli nanolifler saf PBS/TPU (60:40) ib nanolifinin DSC eğrisini ile hemen hemen aynı DSC eğrilerini göstermiştir. Hibrit katkılı içi boş PBS/TPU nanoliflerin DSC sıcaklık değerlerinde önemli bir değişiklik gözlemlenmemesi beklenen bir etkidir. Bu nanoliflerin üretiminde polimerlerin karakteristik T_g ve T_m değerlerinde değişikliğe neden olabilecek herhangi bir kimyasal olay olmamıştır. Bu nedenle, iki bileşenli yapıdaki hem saf PBS hem de saf TPU nanoliflerin ısıl özellikleri, aynı anda tek bir yapıda etkinlik göstermiştir ve varlıkları nanoliflerde kanıtlanmıştır.

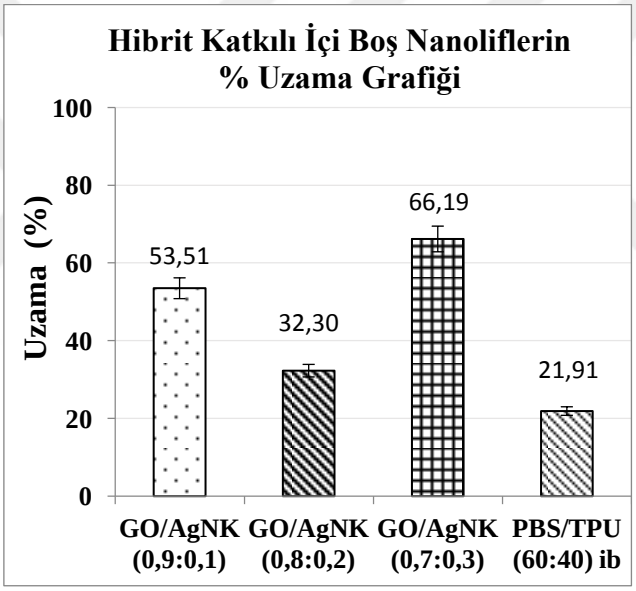


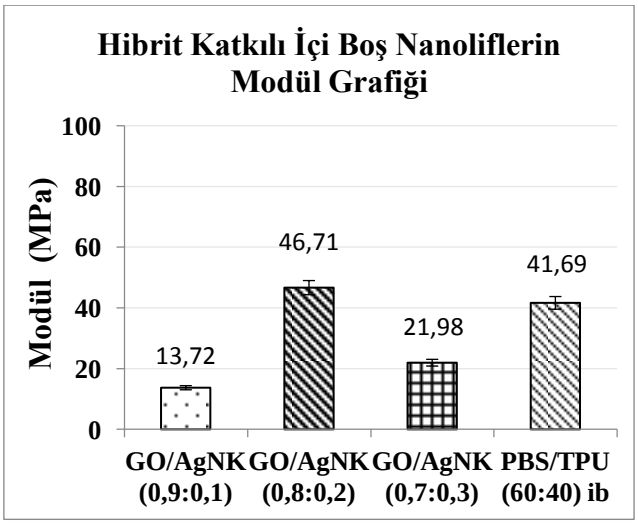
Şekil 4.54. Hibrit katkılı içi boş PBS/TPU nanoliflerin DSC eğrileri

4.6.5. Hibrit Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerinin Mekanik Özellikleri

Tüm hibrit katkılı PBS/TPU karışımlı içi boş nanoliflerin maksimum yükteki çekme dayanımı (MPa) ile maksimum kopmada uzama (%) karşılaştırılması Şekil 4.55'te verilmiştir.







Şekil 4.55. Hibrit katkılı içi boş PBS/TPU nanoliflerinin mekanik özellikleri

Saf TPU nanolifleri, hem çekme dayanımını arttırırken, hem de yapısındaki gevşek kısımları uzamayı artırmaktadır. Saf PBS nanolifi, kırılgan ve zayıf mekanik özellikler göstermektedir. Çünkü, PBS düşük dayanım ve uzama davranışına sahiptir (Sun ve diğ., 2016). 1,76 MPa ve %21,91 değerlerine sahip olan, katkısız PBS/TPU (60:40) ib nanolifine kıyasla, tüm hibrit katkılı PBS/TPU karışımlı içi boş nanolifler daha fazla çekme dayanımı ve uzama davranışı göstermiştir.

Tüm hibrit katkılı PBS/TPU karışımlı içi boş nanolifler gelişmiş mekanik özelliklere sahiptir. Yapıya eklenen GO ve AgNK'lerin miktarı arttıkça, iki bileşenli elektroçekim ağların çekme dayanımı ve uzama davranışı artmıştır (Krishna ve diğ., 2021; Li ve diğ., 2019).

Hibrit katkılı içi boş nanolifler arasında sırasıyla 2,74 MPa ve %66,19 değerleriyle çekme dayanımı ve elastikiyeti en yüksek olan elektroçekim membran "PBS/TPU/AgNK/GO (60:40:0,3:0,7) Y8 ib Etl" olmuştur.

Hibrit katkılı içi boş PBS/TPU nanoliflerinin modül grafiğinde ise en yüksek %46,71 değeriyle "PBS/TPU/AgNK/GO (60:40:0,2:0,8) Y8 ib Etl" membranı ön plana çıkmaktadır (Şekil 4.55).

4.6.6. Hibrit Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerin (%) SEK & Kuruma Süreleri

Genel olarak su emme kapasitesi ve kuruma süreleri değerlendirildiğinde, içi boş nanoliflerin yara örtüsü uygulamalarında kullanılması durumunda yara eksüdasını kapiler etki ile hızlıca emerek ve yara üzerinde kısa bir sürede hızlıca kuruma sağlayarak kısa sürede yara iyileşmesini sağlaması beklenmektedir. Bu kullanım alanının net bir şekilde belirlenmesi için sitotoksisite testi ile hücre canlılığı (%) oranının belirlenmesi gerekmektedir. Ayrıca yapıda AgNK olduğundan antibakteriyel özellikli yara örtüsü kullanımının araştırılması amacıyla hem de antibakteriyel test uygulanarak, antibakteriyel etkili yara örtüsü olarak kullanılabilirliği incelenmiştir.

Hibrit katkılı içi boş "PBS/TPU/AgNK/GO (60:40:0,2:0,8) Y8 ib Etl" nanolifi %352 değeriyle en yüksek sıvı emicilik kapasitesini göstermiş ve ortalama 4 dakikada kurumuştur (Tablo 4.16).

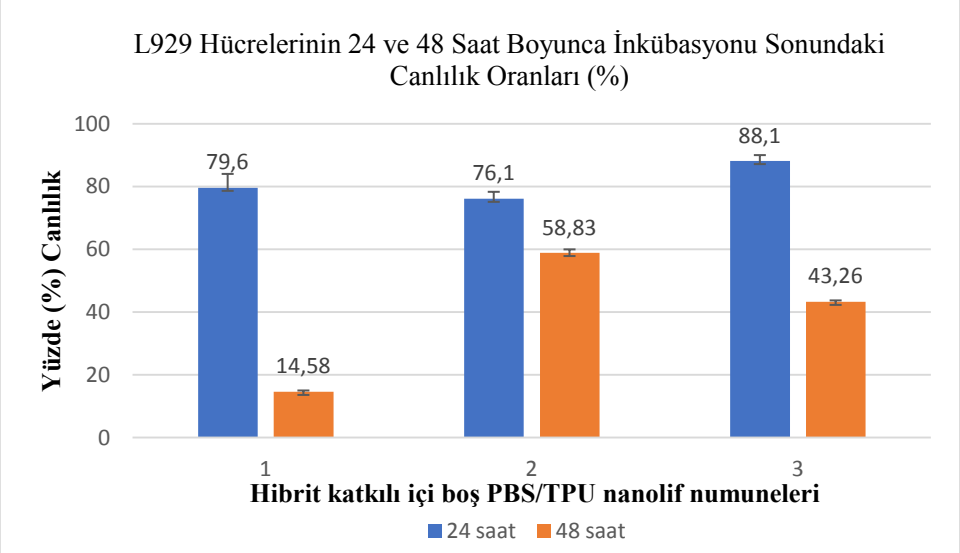
Tablo 4.16. Hibrit katkılı içi boş PBS/TPU nanoliflerin "Sıvı Emicilik ve Kuruma Süresi Testi" sonuçları

Numune Adı	Numune Adı (Kısa)	SEK (%)	Kuruma Süresi (dk)
PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl	**PBS/TPU (60:40) ib**	260	2,5
PBS/TPU/AgNK/GO (60:40:0,1:0,9) Y8 ib Etl	**GO/AgNK (0,9:0,1)**	330	4,0
PBS/TPU/AgNK/GO (60:40:0,2:0,8) Y8 ib Etl	**GO/AgNK (0,8:0,2)**	352	4,0
PBS/TPU/AgNK/GO (60:40:0,3:0,7) Y8 ib Etl	**GO/AgNK (0,7:0,3)**	317	4,0

4.6.7. Hibrit Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerinin Sitotoksisite Analizi

Doktora tez çalışmasında, antibakteriyel test sonuçları, içi boş nanoliflerin antibakteriyel yara örtüsü olarak kullanılabilirliği hakkında bilgi vermekte; sitotoksisite testi ise yara örtüsü olarak kullanılabilirliklerini kesin olarak belirlemektedir. Bir malzemenin yara örtüsü olarak kullanılabilirliğini belirleyen en önemli test sitotoksisite testidir. Bu çalışmada, hücre canlılığı ölçümleri ilk 24. ve 48. saatin sonlarında gerçekleştirilmiştir.

Hibrit katkılı içi boş PBS/TPU nanoliflerin hücre canlılığı (%) grafikleri Şekil 4.56'da verilmiştir.



Şekil 4.56. Hibrit "AgNK+GO" katkılı içi boş PBS/TPU nanoliflerin hücre canlılığı (%) grafikleri: 1) "%0,1+%0,9", 2) "%0,2+%0,8", 3) "%0,3+%0,7"

Sitotoksisite testinde katkısız elektroçekim membran negatif kontrol olarak kullanılmıştır. PBS ve TPU polimerleri biyouyumlu olduklarından yüksek düzeyde toksik etki beklenmemekteydi.

Test için kullanılan pozitif kontrolün toksik etkisi 24. saat sonunda %55 olarak belirlenmiştir.

Üretilen hibrit katkılı içi boş PBS/TPU nanolifleri, hücre canlılığının (%) bu değer ve üzerinde olması şartıyla toksik olmayan yüzeyler olarak kabul edilmiştir. Ancak bununla birlikte, pozitif kontrol hücre canlılığı %70'in üzerinde olmadıkça, üretilmiş malzemelerin yara örtüsü uygulamaları için kullanılamayacağı belirtilmektedir (Alippilakkotte ve diğ., 2017). Bu nedenle hibrit katkılı içi boş PBS/TPU nanolifleri, yara örtüsü kullanımı için %70 değerinin üzerinde sonuç vermiştir.

24. saat sonunda "(%0,1+%0,9), (%0,2+%0,8), (%0,3+%0,7)" "AgNK+GO" hibrit katkılı içi boş nanoliflerin yara örtüsü için kullanılması, sırasıyla "% 79,6, % 76,1 ve % 88,1" hücre büyümesi artışı ile uygun bulunmuştur. Ancak, bu sonuçlar antibakteriyel analiz ile desteklenmelidir.

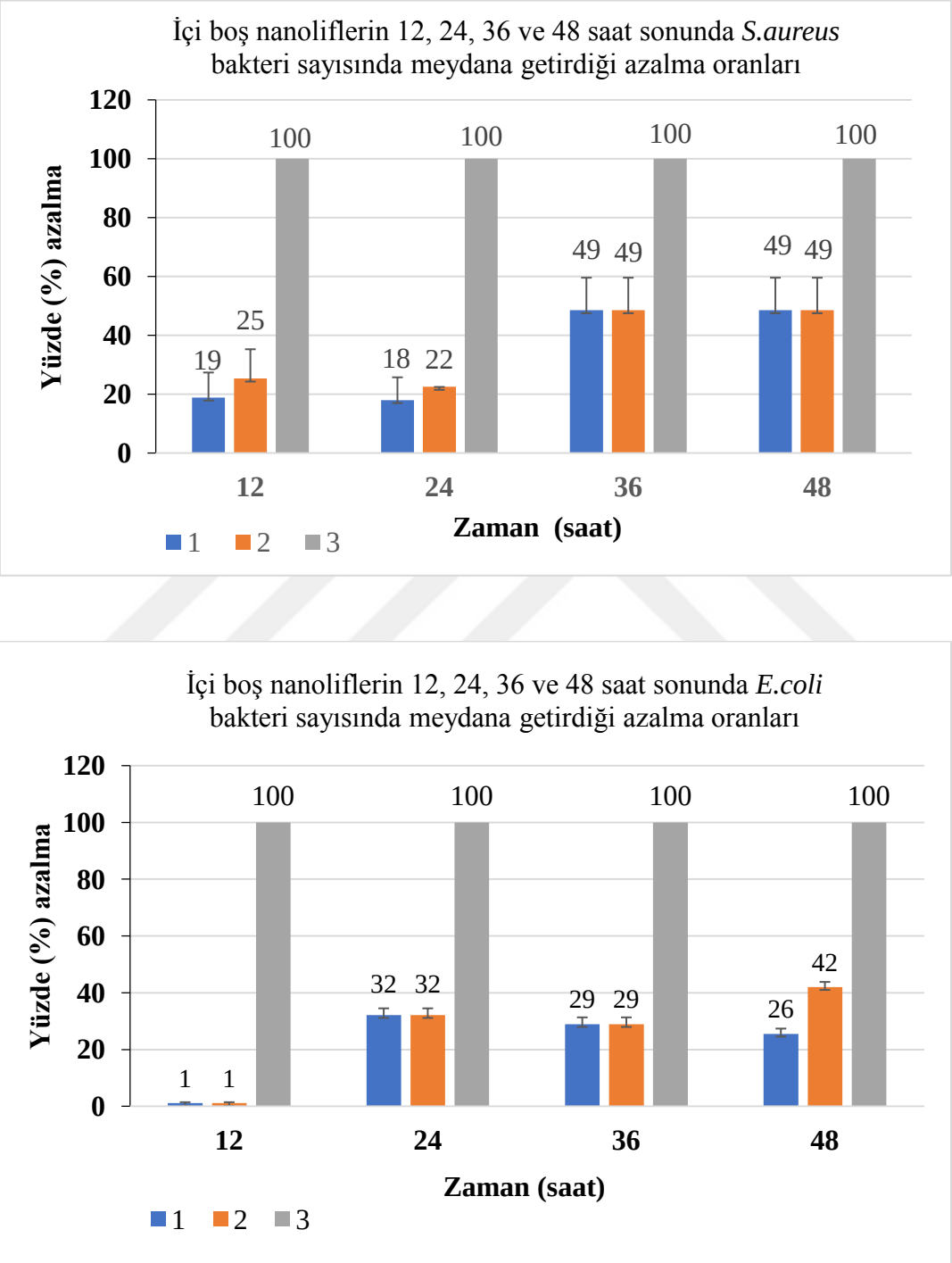
4.6.8. Hibrit Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerinin Antibakteriyel Analizi

Ağırlıkça "(%0,1+%0,9), (%0,2+%0,8), (%0,3+%0,7)" oranlarındaki "AgNK+GO" hibrit katkılı içi boş "PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl" nanolif membranlarına 12., 24., 36. ve 48. saatin sonlarına kadar *E. Coli* ve *S. Aureus* bakterilerine karşı antibakteriyel test uygulanmıştır.

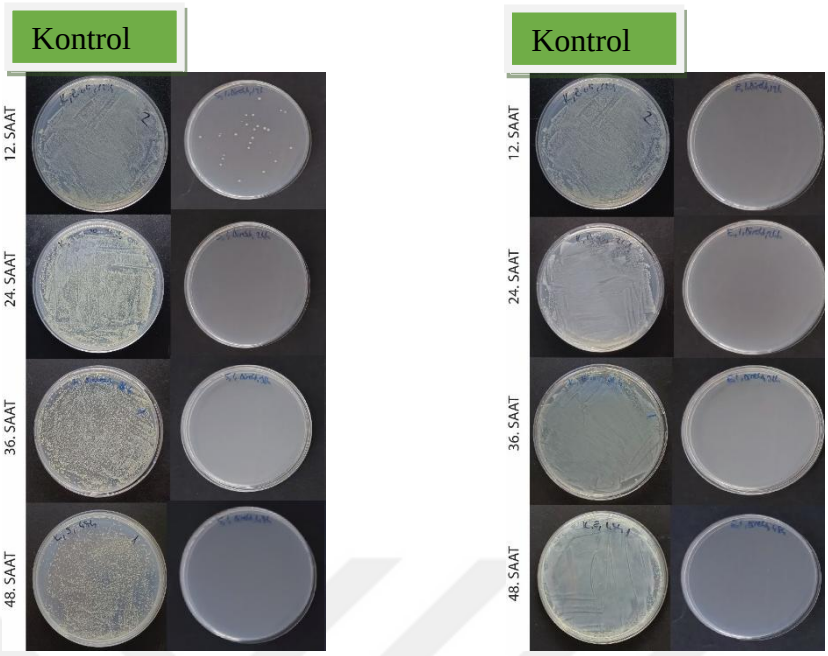
GO varlığında içi boş nanolif yapısındaki AgNK miktarı arttıkça %100 antibakteriyel etki elde edilmiştir ve bu antibakteriyel etki 48. saatin sonuna kadar etkisini sürdürmüştür.

Üretilen içi boş nanolifler arasında hibrit katkılı "PBS/TPU/AgNK/GO (60:40:0,3:0,7) Y8 ib Etl" nanolifi hem toksik değildir hem de 12., 24., 36. ve 48. saatin sonlarına kadar antibakteriyel özellik (*E. Coli* ve *S. Aureus bakterilerine karşı*) göstermiştir ve de umut vaat edici yara örtüsü adayıdır (Şekil 4.57 ve Şekil 4.58). Bu nanolif, %100

antibakteriyel etki sağlarken aynı zamanda hücre büyümesini de desteklemektedir. Ayrıca, azalan lif çaplarının da hücre büyümesinde etkili olduğu bulunmuştur (Movahedi ve diğ., 2020).



Şekil 4.57. Hibrit katkılı içi boş PBS/TPU nanoliflerin antibakteriyel analiz grafikleri ("AgNK+GO" oranları: Numune 1: (%0,1+%0,9), Numune 2: (%0,2+%0,8), Numune 3: (%0,3+%0,7))



Şekil 4.58. "Kontrol" ve "PBS/TPU/AgNK/GO (60:40:0,3:0,7) Y8 ib Etl" membranlarının 12., 24., 36. ve 48. saatlerde *S.aureus* ve *E.coli* bakterilerine karşı antibakteriyel analiz görüntüleri

AgNK ve GO miktarı oldukça düşük, fibroblast hücre büyümesine katkıda bulunan ve iki bakteri *(E. coli, S. aureus*) türüne karşı %100 antibakteriyel etkiye sahip tek bir yapı olan malzeme düşünüldüğünde; toksik olmayan "PBS/TPU/AgNK/GO (60:40:0,3:0,7) Y8 ib Etl" membranı antibakteriyel etkili yara örtüsü olarak kullanılabilecek en uygun nanolif olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca, bu nanomalzemenin yara örtüsü olarak kullanılabilirliği sitotoksisite sonuçlarıyla birlikte değerlendirilmiştir.

4.6.9. Hibrit Katkılı İçi Boş PBS/TPU Karışımlı Polimer Nanoliflerinin Hava Geçirgenlik Analizi

TS 391 EN ISO 9237 standardı ile gerçekleştirilen hava geçirgenliği testi sadece bir bileşime uygulanmıştır. Numune kalınlığı ortalaması 0,03 mm olan "PBS/TPU/AgNK/GO (60:40:0,3:0,7) Y8 ib Etl" içi boş nanolif tekstil yüzeyinin hava geçirgenliği 0,091±0,009 $m^3/m^2/dk$ olarak ölçülmüştür. Benzer şekilde diğer bir çalışmada, aljinatlı (PVA/NaAlg) dokusuz yüzey formundaki nanolif yara örtüsünün hava geçirgenlik değeri 0,09±0,01 $m^3/m^2/dk$ olarak bulunmuştur (Coşkun Üstündağ, 2009). Bu aljinatlı yüzeyin çapraz bağlanma işlemi sonucunda ise hava geçirgenlik

değeri artarak 0,14±0,02 m^3/m^2/dk olmuştur. Liu ve diğ.'nin nanolif yara örtüsü çalışmasında, çapraz bağlı PVA nanoliflerinin hava geçirgenlik değeri 0,30 m^3/m^2/dk, PAN nanoliflerinin 0,33 m^3/m^2/dk ve PCL nanoliflerinin 0,20 m^3/m^2/dk olarak bulunmuştur (Liu ve diğ., 2008).

Nefes alabilirlik, bakteriyel ve bariyer özelliği ve yara iyileşmesini destekleme yeteneği, elektroçekim yara örtülerinin değerlendirilmesinde ana göstergelerdir. İyi bir nefes alabilirlik elde etmek için, liflerin gözenekliliğinin %70'ten fazla olması gerekir; bu, katkısız olan çoğu elektroçekim lifinin karşılayabileceği bir durumdur (Zhang ve diğ., 2020). Ayrıca, bakteriyel bariyer özelliği, lifler arası gözenek boyutunun yeterince küçük olmasını gerektirir. Lifler arası gözenek boyutu 800 nm'den az olduğunda bakterilerin %95'inden fazlası izole edilebilir. Ancak bu gereksinimi yalnızca bileşim optimizasyonu ve çevresel optimizasyonla karşılamak zordur (Yang ve diğ., 2021).

Akter ve Chowdhury (2018) çeşitli çift katlı kumaşlara uyguladıkları hava geçirgenliği testinde, hava geçirgenliğinin daha gevşek yapılı kumaşta en yüksek, daha kompakt ve sıkı yapılı kumaşta en düşük değerde çıktığını belirlemişlerdir. Ayrıca, kumaş kalınlığı arttıkça kumaşın içinde ilerleyen havanın alacağı yolun artmasıyla kumaşın hava geçirgenliğinin azaldığı belirtilmiştir (Karalomlu 2010). Lolaki ve diğ. (2017), mikro gözenekli ve içi boş yapıya sahip iplik içeren çift yüzlü dokuma kumaşların yapısal parametrelerinin kumaşın hava geçirgenliği üzerindeki etkisini ASTM D737 standardıyla ve kumaş kalınlığı ölçümlerini ASTM D1777 test metoduyla yapmışlardır. Mikro gözenekli ipliklerin dokuma kumaşta kullanılmasının kumaşların hava geçirgenliği üzerinde etkisinin olduğunu ve içi boş iplikle dokunmuş kumaş numunelerine göre daha yüksek hava geçirgenliğine sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Yara iyileşme süreci için oksijen varlığının önemli olmasından dolayı, yara çevresinde yeterince oksijen olmaması durumu yarada oluşabilecek bakteriyel enfeksiyon riskinin artmasına ve yara iyileşmesinin gecikmesine neden olabilir. Bu yüzden, yara örtülerinin hava geçirgenliği yara iyileşme sürecinde önemli bir rol oynamaktadır. Bir çalışmada, nanoliflerin hava geçirgenliğinin artan CA-AgNK içeriğiyle giderek azaldığı gözlemlenmiştir. Bu olgu, PCL/PEO nanoliflerinin gözeneklerinin CA-AgNK'lerle tıkanmış olması durumu ile açıklanabilir (Bozkaya ve diğ., 2022). Ayrıca, farklı bir çalışmada PCL/PEO nanolif yapısına çeşitli miktarlarda gümüş sülfadiazin

eklenmesiyle de hava geçirgenliği değeri azalmıştır (Doğan, 2012). Hava geçirgenliğinde, hava bir yüzeyden diğer yüzeye geçerken her zaman doğrusal bir yol izlemeyip, lifli yapının kendisine engel teşkil etmesinden ötürü yapı içerisinde helisel ve daha uzun bir yol da izleyebilmektedir.

Dolayısıyla uygulanan hava geçirgenlik testi, nanoliflerden oluşan dokusuz yüzeylerin yara örtüsü olarak kullanımında yara iyileşmesi için önemli olan hava geçirgenliği özelliğinin mevcut olduğunu göstermektedir. Böylece, yara üzerine uygulandığında bu yüzeylerin nano boyuttaki gözenekleri ile yara bölgesine bakteriyel ajanların geçişi önlenirken yaranın hava alması da sağlanabilir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Doktora tez çalışmasında planlanan tüm hedeflere başarıyla ulaşılmıştır.

Doktora tezinde, uygun çözücü ortamında PBS ve TPU ağırlıkça birlikte çözülerek karışımları hazırlanmış ve çift beslemeli elektroçekim yöntemi ile nanolif üretilmiştir. Bu tezi özgün kılan en önemli farklılık ise içi boş PBS/TPU nanolif eldesi için literatürde hiçbir çalışmanın olmamasıdır. Aynı zamanda, nanoliflere ilave edilen AgNK ile GO katkı maddelerinin antibakteriyel etkinliğinin içi boş PBS/TPU karışımlı nanoliflerin üzerinde incelendiği bir çalışma da yapılmamıştır ve literatür de bulunmamaktadır. İki bileşenli (PBS, TPU) yara iyileştirici membranrislerin tasarımı ve geliştirilmesi için etkili bir strateji sağlanmıştır. Bu içi boş nanolifler hem cilt dokusunun doğal ECM'sindeki yapısal varlıkları hem de yara iyileşme süreci sırasındaki biyokimyasal ipuçlarını taklit etme konusunda dikkate değer avantajlar sunmuştur. Aynı zamanda, farklı tipteki polimer çözeltilerinin elektroçekimiyle hazırlanan içi boş nanolif membranlar, sırasıyla yoğun/hidrofobik ve gözenekli/hidrofilik nanolif yapılara sahip dermis ve epidermis katmanlarını taklit edecek asimetrik yapılar sağlamaktadır. Üstelik elektroçekimi farklı tekniklerle birleştirme olanağı, cilt ile ilgili medikal alanlar için gerekli olan uzaysal morfolojiyi sağlamaktadır.

Bu tez çalışması, yaş yaraların iyileşmesine yönelik elde edilmiş yara örtüsü nanoformülasyonların nasıl etki gösterdiğinin ve son zamanlarda ne tür ilerlemelerin gerçekleştiğinin ayrıntılı bir şekilde anlaşılmasını sağlayarak, geleneksel yara iyileştirici formülasyonların ötesinde bilgiler vermektedir.

Doktora çalışması kapsamında biyo-bazlı PBS/TPU karışımı ve bu karışıma 2 farklı katkı (AgNK, GO) ayrı ayrı ve aynı anda (hibrit) eklenerek içi boş nanolifler hazırlanmıştır. PBS/TPU karışımlı nanolifler içi boş olarak başarıyla üretilmiştir. Çalışmada seçilen, ağırlıkça "60/40" oranında içi boş PBS/TPU nanoliflerine, farklı oranlarda toz formda AgNK (ağırlıkça %2, %4, %6, %8) veya GO (ağırlıkça %0,5, %1, %5, %10) eklenmiştir. Ayrıca, hedeflenen özelliklerde hibrit "GO ve AgNK" katkılı PBS/TPU yara örtüsü adayı da elde edilmiştir. AgNK varlığında GO yapıda daha homojen dağılmıştır ve çok düşük katkı oranlarında bile (%0,3 AgNK ile %0,7 GO)

antibakteriyel özellikli içi boş nanolif membranı üretimi sağlanmıştır. Katkılı içi boş PBS/TPU nanoliflerin üretimiyle beraber, mekanik ve yüzey özellikleri gelişmiş *E. Coli* ve *S. Aureus* bakterilerine karşı antibakteriyel etkili yara örtüsü nanomalzemelerinin eldesi sağlanmıştır. Antibakteriyel aktivite (%) sonuçlarına göre, ilaç etkeni içermeyen AgNK'ler bakteri türlerine karşı son derece etkili olmuştur. Elde edilen malzemelerin;

- Kimyasal yapısı FTIR ile
- Morfolojik özellikleri SEM ve TEM ile
- Mekanik özellikleri Çekme Testi ile
- Isıl özellikleri TGA ve DSC ile
- Sıvı emme ve kuruma kabiliyetleri Sıvı Emicilik ve Kuruma Süresi Testleri ile
- Nefes alabilirlik özelliği Hava Geçirgenlik Testi ile
- Antibakteriyel etkinliği Antibakteriyel Analiz ile
- Hücre canlılığı Sitotoksite Testi ile belirlenmiştir.

Genel olarak su emme kapasitesi ve kuruma süreleri değerlendirildiğinde, içi boş nanoliflerin yara örtüsü uygulamalarında kullanılması durumunda yara eksüdasını kapiler etki ile hızlıca emerek ve yara üzerinde kısa bir sürede hızlıca kuruma sağlayarak kısa sürede yara iyileşmesini sağlaması beklenmektedir. Böylece, hidrofobik PBS ve TPU polimer karışımlarından elde edilen nanoliflerin içi boş yapıları sayesinde eksudalı yaş yaralarda dermal yara örtüsü olarak kullanılabileceği öne sürülmüştür. Bu kullanım alanının net bir şekilde belirlenmesi için sitotoksisite testi ile hücre canlılığı (%) oranı belirlenmiştir. Ayrıca yapıda AgNK olduğundan, antibakteriyel özellikli yara örtüsü kullanımının araştırılması amacıyla antibakteriyel test uygulanarak antibakteriyel etkili yara örtüsü olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Gümüşün cilt hücreleri üzerinde yara iyileşmesini etkileyebilecek toksik etkilere sahip olma potansiyeli olduğu için elde edilen yara örtülerine sitotoksisite testi yapılmıştır.

1.BÖLÜM: Tez çalışmasının ilk bölümünde, elektrostatik çekim yöntemi kullanılarak aynı kapta tek seferde çözülen PBS ve TPU karışım çözeltilerinden çift bileşenli nanolifler elde edilmiştir. Elektroçekim işleminde kullanılmak üzere farklı çözücüler denenmiş olmakla beraber "CF-DMF-DMSO" üçlü çözgen karışımının optimum özelliklerde nanolif elde edilmesinde etkili olduğu gözlenmiştir. Nanolif yapısına

derişim etkisinde, saf PBS ve saf TPU çözelti derişimleri, sırasıyla %12 ve %7; PBS/TPU karışım çözeltilerinin derişimleri ise %8 olacak şekilde belirlenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda, "CF-DMF-DMSO" çözgen sisteminin ve optimum çözelti derişimlerinin bulunması ile elektroçekim yönteminde istenilmeyen boncuk oluşumun azaldığı ve daha kararlı liflerin elde edildiği gözlenmiştir. Lif çapı değişikliğine doğrudan etki eden faktörün, polimer yapılarının farklılığından kaynaklandığı viskozite ölçümleri ile tespit edilmiştir. Çift bileşenli nanoliflerin eldesinde, dıştaki kabuk PBS/TPU karışımı, içteki çekirdek içinse saf suda kolay çözünebilen PVP kullanılmıştır. %8'lik PBS/TPU çözelti karışımlarına 1,50 mL/saat akış hızı, 20 cm mesafe ve 16 kV gerilim uygulanarak çift bileşenli (PBS/TPU)/PVP nanolifleri elde edilmiş ve PVP ilavesi ile PBS/TPU nanoliflerinin düzgün, homojen bir yapıya ulaştığı gözlenmiştir.

2. ve 3. BÖLÜM: Saf suda çözme ile elde edilen içi boş saf PBS, saf TPU ve PBS/TPU (ağırlıkça 20/80, 40/60, 50/50, 60/40, 80/20) nanoliflerinin SEM analiz sonuçları değerlendirildiğinde, saf su ile muamelenin özellikle PBS liflerini bozduğu fakat TPU liflerinin yapısına etki etmediği sonucuna varılmıştır. Bu nedenle, SEM mikrograflarında yer alan nanoliflerdeki yapışma problemini çözmek için PVP polimeri saf su yerine etanolde çözülmüş ve tez çalışmasının kalan kısımlarında çalışmalara etanol ile devam edilmesine karar verilmiştir.

Morfolojik özellikler SEM ve TEM analizleri ile incelenmiş ve TEM görüntülerinden içi boş nanoliflerin elde edildiği kanıtlanmıştır. Genel olarak elektroçekim ile üretilmiş membranların yüzey görüntüleri boncuksuz, pürüzsüz ve homojendir. Sabit tutulan süreç koşulları için, ideal olmayan moleküler ağırlıktan kaynaklanan viskozite nedeniyle, bazı liflerin oluşumunda yapışık, boncuklu ve düzensiz lif yapıları oluşmuştur. TPU'nun molekül ağırlığı, PBS'ye göre daha fazla olduğu için TPU daha kalın lifler oluşmuştur. PBS/TPU nanolif karışımlarındaki PBS oranı arttıkça lifler daha da inceldiği için, elde edilen elektroçekim membranın lifleri arasındaki gözenek boyutlarının arttığı görülmüştür. Bu yapılarda TPU oranı arttığında ise kalın lifler oluştuğu için, elde edilen elektroçekim membranın lifleri arasındaki gözenek boyutlarının azaldığı bulunmuştur. İçi boş saf PBS liflerinin ve saf TPU liflerinin ortalama çapı sırasıyla yaklaşık 312 nm ve 1112 nm değerlerindedir. İçi boş saf TPU

nanolifler, saf PBS nanoliflerinden yaklaşık 3,5 kat daha kalın olarak elde edilmiştir. Çap değeri ortalaması 439 nm olan "PBS/TPU (80/20) Y8 ib Etl" membranının kalınlığı, içi boş saf PBS nanolifine en yakındır. İçi boş PBS/TPU karışım nanolifleri çap ölçümünde, "PBS/TPU (20:80) Y8 ib Etl" membranı en kalın liflere sahipken, "PBS/TPU (80:20) Y8 ib Etl" membranı da en ince liflere sahiptir. PBS/TPU karışımlı %8'lik çözeltilerden üretilen nanoliflerin görüntülerinde, içi boş "PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl" nanolifleri, en homojen en düzgün en pürüzsüz nanoliflerdir. Lif çapı dağılımlarından genel olarak lif çaplarının 300-500 nm arasında elde edildiği bulunmuştur.

Farklı kompozisyon aralığındaki karışımların analizleri sonucunda, içi boş nanolifler için FTIR spektrumları TPU ve PBS'nin fiziksel olarak etkileşime girdiğini göstermiştir. TPU ve PBS'nin karakteristik bandlarının yanı sıra band kaymaları, şiddetlenmeleri ve PBS'ye ait 1717 cm^{-1}'de karakteristik "C=O" grubu ve TPU'ya ait karakteristik 1730 cm^{-1} ve 3326 cm^{-1} civarındaki "C=O" grubu ve "-NH-" bağı gözlenmiştir. Sonraki bölümlerde katkı ilaveleri için uygun görülen "PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl" nanolifinde, saf PVP karakteristik piki olan 1658 cm^{-1}'deki "C=O" grubu gözlenmemiştir ve içi boş tüp şekli benzeri nanoliflerin üretildiği kanıtlanmıştır.

İçi boş PBS/TPU nanoliflerinin ısıl davranışları, DSC ve TGA termogramları alınarak değerlendirilmiş ve TGA termogramlarında her iki bileşene (PBS, TPU) ait bozunma piklerinin olduğu görülmüş, DSC termogramlarında ise erime ve izotermal olmayan kristallenme davranışları incelenmiş, yapıya katılan bütün bileşenlerin karakteristik ısıl geçişleri gözlenmiştir. İçi boş nanoliflere ait termogramlarda saf PVP karakteristik pikleri gözlenmemiştir ve içi boş nanoliflerin üretildiği kanıtlanmıştır.

İçi boş saf PBS ve saf TPU elektroçekim membranların çekme dayanımları sırasıyla 0,68 MPa ve 1,78 MPa olarak, uzama değerleri ise sırasıyla %14,83 ve %51,93 olarak bulunmuştur. Çekme testi ile belirlenen mekanik özelliklerde, "PBS/TPU (40:60) Y8 ib Etl" membranı 2,67 MPa değeri ile en iyi çekme dayanımını, "PBS/TPU (20:80) Y8 ib Etl" membranı %51,45 değeri ile en iyi uzama sonucunu vermiştir. PBS ve TPU'nun karıştırılmasıyla elde edilen içi boş nanoliflerin mekanik özellikleri gelişmiştir. Sonraki bölümlerde katkı ilaveleri için seçilen "PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl" membranının çekme dayanımını 1,76MPa, uzaması %21,91 ve modül değeri 41,69 MPa bulunmuş ve

mekanik özellikler açısından yara örtüsü üretimi için uygun bir aday olduğu tespit edilmiştir, ayrıca SEM ve DSC sonuçları da çekme testi sonuçlarını desteklemektedir.

Sıvı emme kapasitesi (SEK) (%) ve kuruma süresinin (dk.) sonuçları değerlendirildiğinde, doktora çalışmasında kullanılan PBS ve TPU granülleri hidrofobik polimer malzemeleri olmalarına rağmen, üretilen içi boş tüp şeklindeki nanolif yapıları sayesinde son ürün olan elektroçekim membranlar hidrofilik nanomalzemeler olmuşlardır. İçi boş saf PBS ve saf TPU elektroçekim membranların SEK değerleri sırasıyla %333,33 ve %173,91 olarak, kuruma süreleri ise sırasıyla 3 dk. ve 2 dk. olarak ölçülmüştür. Karışımlar arasında "PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl" membranı %260 SEK değeri ile ortalama 2,5 dk. sürede kurumuştur. İçi boş nanoliflerin yara örtüsü uygulamalarında kullanılması durumunda yara eksüdasını kapiler etki ile hızlıca emerek ve yara üzerinde kısa bir sürede hızlıca kuruma sağlayarak kısa sürede yara iyileşmesini sağlaması beklenmektedir.

İçi boş saf PBS, saf TPU ve PBS/TPU elektroçekim membranların sitotoksite testiyle hücre canlılığı belirlenmiş ve yara örtüsü koşulu olan en az %70 hücre canlılığını içi boş saf PBS, "PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl" ve "PBS/TPU (50:50) Y8 ib Etl" nanolifleri 24. saatin sonuna kadar sağlamıştır.

4.BÖLÜM: AgNK katkılı içi boş PBS/TPU karışım nanolifleri elde edilmiştir. Morfolojik özellikler SEM ve TEM analizleri ile incelenmiş, AgNK katkılı içi boş nanoliflerin boncuksuz lif yapısına sahip olduğu görülmüştür. AgNK ilavesi ile yapının hem yüzey görünümünde hem de lif çaplarında değişiklikler gözlenmiştir. Lif çapı dağılımlarından genel olarak lif çaplarının 300-500 nm arasında elde edildiği bulunmuştur. Ağırlıkça "%2, %4, %6, %8" katkılı AgNK seri çalışmasındaki AgNK katkılı içi boş lifler, AgNK katkısız "PBS/TPU (60/40) Y8 ib Etl" ile kıyaslandığında daha ince hale gelmiştir. Lifin çapı azalırken yüzey alanı ve membranın gözenekliliği artmıştır. Çok düşük oranlarda "%0,2, %0,5, %1" AgNK eklendikten sonra lif çaplarında önce bir artış ve ardından seri çalışmasında ise lif çapları değerlerinde orantılı bir azalma gözlemlenmiştir. "%2" AgNK eklenmesine kadar devam eden lif çaplarındaki artış trendi, çözeltilere eklenen AgNK viskozite etkisinin saf PBS/TPU (60:40 a/a) karışımının yoğunluğundan daha yüksek olması ile ilişkilendirilmiştir. En ince nanolif, 279 nm değeri ile "PBS/TPU/AgNK (60:40:6) Y8 ib Etl" membranında

elde edilmiştir. SEM mikrograflarında içi boş nanolifler arasındaki boşluklar ise en fazla %8 AgNK katkı oranında gözlenmektedir. TEM analizinden elde edilen görüntülerde, AgNK'lerin içi boş "PBS/TPU/AgNK (60:40:2) Y8 ib Etl" nanolifinin üzerindeki dağılımı siyah noktalar şeklinde görülürken AgNK varlığı kanıtlanmıştır. Ayrıca, TEM görüntülerinden içi boş nanoliflerin elde edildiği de kanıtlanmıştır.

FTIR spektrumunda PBS ve TPU nanoliflerine ait tüm kimyasal bağ pikleri, AgNK katkılı içi boş nanoliflerde de görülmüştür. AgNK katkılı içi boş nanoliflerde artan AgNK katkı oranıyla, PBS'nin ester bağlarındaki "–C–O–C–" grubuna ait 1156 cm^{-1} piki, 1331 cm^{-1} "CH_2" piki, 1717 cm^{-1} "C=O" piki ve TPU karakteristik pikleri 3326 cm^{-1} "-NH-" piki, "N-H" bağı grubuna ait 1531 cm^{-1} piki yükseklikleri belirgin bir şekilde azalmıştır. Bu durum PBS, TPU ile AgNK arasında olası etkileşimlerin bir sonucudur. FTIR grafik sonuçları hem PBS ve TPU arasındaki etkileşimi doğrulamakta hem de liflerin içinin boşaldığını yapıdaki başka bir polimerin bulunmadığını kanıtlamaktadır.

AgNK katkılı içi boş PBS/TPU (60:40) nanoliflerinin ısıl davranışları, DSC ve TGA termogramları alınarak değerlendirilmiştir. TGA termogramlarında, AgNK eklenmesiyle tüm içi boş nanoliflerde bozunma başlangıç sıcaklığı (T_{d5}) artmıştır. En yüksek T_{d5} degeri "PBS/TPU/AgNK (60:40:8) Y8 ib Etl" kodlu nanolifte gözlenmiştir. Benzer eğilim T_{maks-3} değerlerinde de gözlenmiştir. İçi boş nanoliflere eklenen AgNK katkısı elde edilen malzemelerin ısıl dayanımını bir miktar arttırmıştır. İçi boş PBS/TPU nanoliflerine AgNK ilavesiyle, polimer zincirlerinin esnekliği artmıştır. DSC termogramlarında, %2 AgNK katkılı içi boş nanolifleri %35,4 değeriyle en yüksek yüzde kristaliniteyi vermiş, içi boş "PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl" nanolifine kıyasla da kristalinitede bir artış gözlemlenmiştir. Polimerlerin karakteristik ısıl özelliklerinin bulguları sayesinde içi boş PBS/TPU/AgNK nanoliflerinin varlığı kanıtlanmıştır.

Çekme testi ile belirlenen mekanik özelliklerde, AgNK katkılı içi boş nanoliflerde "PBS/TPU/AgNK (60:40:8) Y8 ib Etl" membranı 0,74 MPa ile en iyi çekme dayanımını ve %21,61 ile en iyi uzamayı, "PBS/TPU/AgNK (60:40:2) Y8 ib Etl" membranı 14,79 MPa ile en iyi modül sonucunu vermiştir. AgNK miktarı arttıkça içi boş nanoliflerin mekanik özellikleri azalmaktadır. Bunun nedeni, içi boş PBS/TPU karışımlarında AgNK topaklaşması ile açıklanabilir. Düğümlü, topaklı ve polimer

damlalarının (boncukların) varlığından dolayı bu bölgeler zayıf çekme dayanımı sergilemiştir.

Sıvı emicilik kapasitesi tamamen liflerin iç boşluğu ile ilgili olmakla birlikte nanoliflerin yüzey özellikleri ve yapıya eklenen AgNK'lerin varlığı ile doğrudan ilgilidir. Karışımlar arasında "PBS/TPU/AgNK (60:40:0,2) Y8 ib Etl" membranı %259 SEK değeri ile ortalama 2,5 dk.'da kurumuştur. AgNK katkılı içi boş nanoliflerin %8 AgNK katkısı %124 ile en düşük sıvı emicilik kapasitesi sergilemiş ve 2 dk.'da kurumuştur. Bir metal olan gümüşten dolayı AgNK'ler ve içi boş nanoliflerdeki boncuk yapıları su moleküllerini itmektedir. AgNK topaklanması olan kısımlardan su moleküllerinin geçerek içi boş kısma ulaşması oldukça zor olmaktadır.

AgNK katkılı içi boş "PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl" nanoliflerinin yara örtüsü olarak kullanılabilirliği açısından yara örtülerini 24. saat sonunda değiştirilmek koşuluyla hücre canlılığı testi en fazla %4 AgNK katkı oranına kadar (yaklaşık %90 hücre canlılığı) başarılı olmuştur.

İçi boş PBS/TPU nanolif membranlarının, antibakteriyel etkili yara örtüsü olarak kullanılabilirliğini incelemek için, AgNK katkılı "PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl" nanolifleri belirli oranlarda (ağırlıkça %0,2, 0,5, 1, 2, 4, 6, 8) üretilerek, karakterizasyon ve uygulama alanlarına yönelik testleri gerçekleştirilmiŞ, AgNK katkılı içi boş PBS/TPU nanoliflerinin hepsi *E. coli* ve *S. aureus* bakterilerine karşı ilk 12., 24., 36. ve 48. saatin sonlarına kadar antibakteriyel aktivite göstermiştir.

5.BÖLÜM: GO katkılı içi boş PBS/TPU karışım nanolifleri elde edilmiştir. Morfolojik özellikler SEM ve TEM analizleri ile incelenmiş ve TEM görüntülerinden içi boş nanoliflerin elde edildiği kanıtlanmıştır. Lif çapı dağılımlarından genel olarak lif çaplarının 300-500 nm arasında elde edildiği bulunmuştur.

GO eklenmiş içi boş PBS/TPU (60:40) nanoliflerinin FTIR spektrumunda TPU ve PBS'nin karakteristik bandlarının yanı sıra band kaymaları, şiddetlenmeleri ve GO'ya ait 3360 cm^{-1}, 1722 cm^{-1}, 1584 cm^{-1}, 1238 cm^{-1} ve 1048 cm^{-1} karakteristik titreşim pikleri ile "O-H" (hidoksil), "C=O" (karbonil), "C=C" (alkenil), epoksi ve alkoksi "C-O" gruplarının gerilmeleri gözlenmiştir. GO, grafene kıyasla yapısında daha çok

fonksiyonel gruplar bulundurmaktadır. Bu gruplar ara yüzeyde yüksek etkileşime imkân vererek takviyenin matristeki dağılımını olumlu yönde etkilemektedir.

GO katkılı içi boş PBS/TPU (60:40) nanoliflerinin ısıl davranışları, DSC ve TGA termogramları alınarak değerlendirilmiştir. PBS/TPU karışımlarına GO ilavesinin T_{d5} ve T_{d10} olan bozunma sıcaklıklarını arttırdığı TGA analizi grafiklerinde gözlenmiştir. Ayrıca, GO katkılı içi boş nanolif yapısında bulunan artan GO oranları (%0,5, %1, %5, %10) ile kalıntı miktarlarında artış görülmüştür. Tüm sonuçlar, düşük GO yüklemesinde bile ısıl kararlılığının biraz arttığını göstermektedir. Isıl dayanımdaki gelişme GO tabakalarının, bozunan uçucu bileşenlerin difüzyonunu geciktirecek bir kütle transfer bariyeri oluşturmasına atfedilebilir. DSC analizi ile yüzde kristalinite sonuçlarından %28,0 değerine sahip olan "PBS/TPU (60:40) ib" karışım nanolifine kıyasla "%0,5" veya "%1" GO eklenmesi, içi boş nanoliflerin yüzde kristalinite değerlerinin sırasıyla %33,6 ve %32,1'e yükselmesine neden olmuştur. Bu sonucu çekme dayanımı değerlerindeki yükselişi de desteklemektedir. Bu sonuç, geniş-düz yüzey alanına sahip GO tabakalarının kristal büyümesi için substrat gibi davranarak kristallenmeye daha fazla olanak sağlamasına atfedilebilir.

Çekme testi ile belirlenen mekanik özelliklerde, GO katkılı içi boş nanoliflerde "PBS/TPU/GO (60:40:5) Y8 ib Etl" membranı 1,55 MPa ile en iyi çekme dayanımını, %27,01 ile en iyi uzamayı ve 25,73 MPa ile en yüksek modül değerini vermiştir. Sonuçlardan GO'nun matriste homojen olarak dağılımı en iyi "PBS/TPU/GO (60:40:5) Y8 ib Etl" membranında görülmüş ve bu membran en iyi mekanik özellikleri göstermiştir.

GO katkılı karışımlar arasında "PBS/TPU/GO (60:40:10) Y8 ib Etl" membranı en yüksek %483 SEK değeri ile ortalama 4,5 dk.'da kurumuş, "PBS/TPU/GO (60:40:0,5) Y8 ib Etl" membranı %293 ile en düşük sıvı emicilik kapasitesi sergilemiştir. GO yapısındaki hidroksil "-OH" gruplarının polariteyi arttırmasıyla içi boş nanoliflerde artan GO oranlarında hidrofilik bir yüzey yapısı oluşmuş olabilir.

GO katkılı içi boş "PBS/TPU (60/40) Y8 ib Etl" nanolifleri, en fazla %1 GO katkı oranına kadar 24 saatlik süre için %70 üzerinde hücre canlılığı göstermiş ve toksik olmayan yara örtüsü koşulunu sağlamışlardır. "PBS/TPU/GO (60:40:0,5) Y8 ib Etl"

membranı 24.saat sonunda %93,60 ve 48.saat sonunda %71,99 hücre canlılığı göstermiştir.

%1 GO katkılı içi boş PBS/TPU nanolifi *E. Coli* bakterisine karşı ilk 24. saatin sonuna kadar antibakteriyel aktivite göstermiştir. Diğer GO bileşimlerinde ise içi boş PBS/TPU nanoliflerde yoğun mikrobiyal üreme gerçekleşmiştir. %1 GO katkılı içi boş PBS/TPU nanolifi 24. Saatin sonunda çıkarılmak koşuluyla *E. Coli* bakterisine karşı antibakteriyel yara örtüsü olarak kullanılabilir.

6.BÖLÜM: Çift beslemeli eş-eksenel elektroçekim yöntemiyle üretilen çift bileşenli nanoliflerde, dış kabuk oluşumu için PBS/TPU/AgNK/GO karışımı, içteki çekirdek içinse etanolde kolay çözünebilen PVP kullanılan, ağırlıkça "(%0,1+%0,9), (%0,2+%0,8), (%0,3+%0,7)" hibrit (GO+AgNK) katkılı içi boş PBS/TPU karışım nanolifleri elde edilmiştir. Morfolojik özellikler SEM ve TEM analizleri ile incelenmiş ve AgNK'ler karışımlardaki GO'nun yapıda homojen dağılmasını sağlarken yine GO'nun yapıda topaklanmasının önüne geçmiştir. Hibrit katkılı içi boş nanoliflerin boncuksuz lif yapısına sahip olduğu görülmüştür. "AgNK+GO" ilavesi ile yapının hem yüzey görünümünde hem de lif çaplarında değişiklikler gözlenmiştir. Ağırlıkça "(%0,1+%0,9), (%0,2+%0,8), (%0,3+%0,7)" katkılı "AgNK+GO" seri çalışmasındaki hibrit katkılı içi boş lifler, katkısız "PBS/TPU (60/40) Y8 ib Etl" ile kıyaslandığında daha kalın hale gelmiştir. Lifin çapı artarken, yüzey alanı ve membranın gözenekliliği azalmıştır. En ince hibrit katkılı içi boş nanolif, 493 nm değeri ile "PBS/TPU/AgNK/GO (60:40:0,3:0,7) Y8 ib Etl" membranında elde edilmiştir.

Hibrit katkılı içi boş PBS/TPU (60:40) nanoliflerinin FTIR spektrumunda TPU ve PBS'nin karakteristik bandlarının yanı sıra band kaymaları, şiddetlenmeleri ve GO ile AgNK'ye ait karakteristik pikler gözlenmiştir. Pik alanları değişim gösterse de tüm pikler üst üste çakışmaktadır. FTIR grafik sonuçları hem PBS ve TPU arasındaki etkileşimi doğrulamakta hem de liflerin içinin boşaldığını yapıdaki başka bir polimerin bulunmadığını kanıtlamaktadır.

Hibrit katkılı içi boş PBS/TPU nanoliflerinde ısıl kararlılık özellikleri, her iki polimerin özelliklerini birleştiren tek bir yapı olarak gözlemlenmiştir. İçi boş nanolif yapısındaki AgNK veya GO miktarlarındaki artışın ya da azalışın doğrusal olarak ısıl kararlılığı

etkilemediği gözlemlenmiştir. Ancak, "PBS/TPU/GO/AgNK (60:40:0,9:0,1) Y8 ib Etl" membranının ısıl dayanıklılığı GO etkisinden dolayı en çok oranda artmıştır.

Çekme testi ile belirlenen mekanik özelliklerde 1,76 MPa ve %21,91 değerlerine sahip olan katkısız "PBS/TPU (60:40) Y8 ib Etl" nanolifine kıyasla, tüm hibrit katkılı PBS/TPU karışımlı içi boş nanolifler daha fazla çekme dayanımı ve uzama davranışı göstererek gelişmiş mekanik özelliklere sahip olmuşlardır. Hibrit katkılı içi boş nanolifler arasında sırasıyla 2,74 MPa ve %66,19 değerleriyle çekme dayanımı ve elastikiyeti en yüksek olan elektroçekim membran "PBS/TPU/AgNK/GO (60:40:0,3:0,7) Y8 ib Etl" olmuştur. 0,3 AgNK ve 0,7 GO hibrit katkısıyla yapıda nano GO daha homojen dağılmış ve diğer bileşim oranlarıyla kıyaslandığında "0,3+0,7" hibrit katkısıyla optimum çekme dayanımına ulaşılmıştır. Hibrit katkılı içi boş PBS/TPU nanoliflerinin modül değerlerinden en yüksek %46,71 ile "PBS/TPU/AgNK/GO (60:40:0,2:0,8) Y8 ib Etl" membranı ön plana çıkmaktadır.

Hibrit katkılı içi boş "PBS/TPU/AgNK/GO (60:40:0,2:0,8) Y8 ib Etl" nanolifi %352 değeriyle en yüksek sıvı emicilik kapasitesini göstermiş ve ortalama 4 dk.'da kurumuştur. Karışımlar arasında "PBS/TPU/AgNK/GO (60:40:0,3:0,7) Y8 ib Etl" membranının %317 SEK değeri ile ortalama 4 dk.'da kuruması da yara örtüsü uygulamalarında avantaj sunmaktadır.

Sitotoksisite analizinde 24. saat sonunda "(%0,1+%0,7), (%0,2+%0,8), (%0,3+%0,7)" "AgNK+GO" hibrit katkılı içi boş nanoliflerin yara örtüsü olarak kullanılması, sırasıyla "%79,6, %76,1 ve %88,1" hücre büyümesi artışı ile uygun bulunmuştur.

İçi boş nanolifler arasında hibrit katkılı "PBS/TPU/AgNK/GO (60:40:0,3:0,7) Y8 ib Etl" nanolifi hem toksik değildir hem de 12., 24., 36. ve 48. saatin sonlarına kadar antibakteriyel özellik (*E. coli* ve *S. aureus* bakterilerine karşı) göstermiştir ve de umut vaat edici yara örtüsü adayı olmuştur. GO varlığında içi boş nanolif yapısındaki AgNK miktarı arttıkça %100 antibakteriyel etki elde edilmiş ve bu antibakteriyel etki 48. saatin sonuna kadar etkisini sürdürmüştür. Bu nanolif, %100 antibakteriyel etki sağlarken aynı zamanda hücre büyümesini de desteklemektedir.

Ortalama numune kalınlığı 0,03 mm olan hibrit katkılı "PBS/TPU/AgNK/GO (60:40:0,3:0,7) Y8 ib Etl" içi boş nanolifinin 200 Pa basınç farkında ve 5 cm^2'lik deney yüzey alanında hava geçirgenliği 0,091 $m^3/m^2/dk$ olarak ölçülmüştür. Hava Geçirgenlik testiyle yara örtüsü adayının nefes alabilirlik özelliği kanıtlanmıştır.

İçi boş hibrit katkılı nanolifler seri çalışmasında "%0,3 AgNK + %0,7 GO" oranındaki hibrit katkılı PBS/TPU karışımının içi boş nanolifleri, diğer hibrit katkılı içi boş nanoliflere göre düşük maliyetli ve iyi mekanik özeliklere sahip olan antibakteriyel yara örtüsü adayı koşulunu sağlamıştır.

Literatürde, çeşitli bileşimlerdeki PBS/TPU karışımlarından elektroçekim ile içi boş nanolif eldesi ve de bu liflerin AgNK, GO veya hibrit katkılı versiyonları da bulunmamaktadır. Doktora çalışmasında, çeşitli oranlarda harmanlanmış "PBS/TPU" karışım çözeltilerinden eş-eksenel elektroçekim yöntemiyle hedeflenen içi boş nanolif yapısındaki ince ve esnek dokusuz (nonwoven) biyomedikal amaçlı tekstillerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Biyouyumlu, hücre büyümesine imkân veren, yara eksüdasını bünyesine aldıktan sonra çabucak kuruyabilen, antibakteriyel, nanogözenekli yapısıyla geçirgenliği yüksek yara örtüsü nanomalzemesi geliştirilmesi sağlanmıştır. Elde edilen malzemenin çevre dostu olması, düşük maliyeti ve içi boş nanoyapı ile hafif olması oldukça avantajlıdır.

Bu doktora tez çalışması sayesinde, literatüre katkı sağlayacak önemli bilgiler ortaya çıkarılmıştır. Aynı zamanda sağlık sektöründe kullanılabilecek ticarileştirilebilir nanomalzeme ürünlerinin üretimleri gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte geliştirilip ilerletilebilir olan bu doktora çalışmasında, ileri testler ile hem sağlık hem de medikal uygulamalarda kullanılabileceği önerilen endüstriyel ürünlerin üretimleri de gerçekleştirilmiştir.

Bundan sonraki yapılacak çalışmalarda, şu konular önerilmektedir.

İçi boş nanolifler çeşitli katkı oranları ile doku iskelesi uygulamalarında değerlendirilebilir. Nano katkılı nanolifler için farklı karıştırma protokolleri ve üretim yöntemleri üzerinde çalışılabilir.

Katkıların polimer matrisin kristalizasyon davranışı üzerindeki etkileri çeşitli kristalizasyon kinetiği modelleri ile incelenebilir. İçi boş nanoliflerin özellikleri çeşitli modeller kullanılarak incelenip bilgisayarla modelleme ile bu alandaki çalışmalar derinleştirilebilir. İçi boş nanoliflere iletkenlik sağlayan AgNK katkısı sensör uygulamalarında değerlendirilebilir.

KAYNAKLAR

Abbas, M., Iftikhar, H., Malik, M.H., Nazir, A. (2018). Surface Coatings of TiO_2 Nanoparticles onto The Designed Fabrics for Enhanced Self-cleaning Properties. *Coatings*, *8*(1), 35. DOI: 10.3390/coatings8010035

Abdali, Z., Logsetty, S., Liu, S. (2019). Bacteria-Responsive Single and Core-Shell Nanofibrous Membranes Based on Polycaprolactone/Poly (ethylene succinate) for On-Demand Release of Biocides. *ACS omega, 4*(2), 4063-4070.

Abouzahr, S., Wilkes, G.L., Ophir, Z. (1982). Structure-Property Behaviour of Segmented Polyether-MDI-Butanediol Based Urethanes: Effect of Composition Ratio. *Polymer, 23*(7), 1077-1086.

Adamopoulou, E. (2012). Poly (butylene succinate): A Promising Biopolymer. Doktora Tezi, University of Piraeus Greece, Department of Industrial Management and Technology, School of Chemical Engineering, Yunanistan.

Adeli, H., Khorasani, M.T., Parvazinia, M. (2019). Wound Dressing Based on Electrospun PVA/Chitosan/Starch Nanofibrous Mats: Fabrication, Antibacterial and Cytocompatibility Evaluation and In Vitro Healing Assay. *Intern. J. Bio. Macromol., 122*, 238-254. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.10.115

Afzali, A., Maghsoodlou, S. (2016). Engineering Nanotextiles: Design of Textile Products. *Nanostructured Polym. Blends Compos. Text.*, 1-40. DOI: 10.1201/b19370-2

Ahad, N.A. (2020). A Recent Blend of Thermoplastic Polyurethane (TPU). *IOPConf. Ser Mater Sci Eng., 957*(1), 012045-012053. DOI:10.1088/1757-899X/957/1/012045

Ahmadi Bonakdar, M., Rodrigue, D. (2024). Electrospinning: Processes, Structures, and Materials. *Macromol., 4*(1), 58-103. https://doi.org/10.3390/macromol4010004

Ahmed, H.B., El-Hawary, N.S., Emam, H.E. (2017). Self-Assembled AuNPs for Ingrain Pigmentation of Silk Fabrics with Antibacterial Potency. *Int. J. Biol. Macromol., 105*, 720-729. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.07.096

Aitcheson, S.M., Frentiu, F.D., Hurn, S.E., Edwards, K., Murray, R.Z. (2021). Skin Wound Healing: Normal Macrophage Function and Macrophage Dysfunction in Diabetic Wounds. *Molecules, 26*, 4917.

Akhavan, O., Ghaderi, E. (2009). Photocatalytic Reduction of Graphene Oxide Nanosheets on TiO_2 Thin Film for Photoinactivation of Bacteria in Solar Light Irradiation. *J. Phys. Chem. C, 113*(47), 20214-20220.

Akita, S., Akino, K., Imaizumi, T., Tanaka, K., Anraku, K., Yano, H., Hirano, A. (2006). A Polyurethane Dressing is Beneficial for Split-Thickness Skin-Graft Donor Wound Healing. *Burns, 32*, 447-451.

Aktaş, Ş. (2012). Local Factors and Adjunctive Therapies for Chronic Wounds. *ANKEM Dergi, 26*, (Ek 2), 217-22.

Akter, S., Chowdhury, S. (2018). The Construction Principle of Double Cloth and Its Properties. *Trends in Textile Engineering & Fashion Technology, 4*(4), 1-10.

Alagga, A.A., Gupta, V. (2020). Drug absorption. [online] PubMed.: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK557405/

Ali, E., Hadis, D., Nosratolah, Z., Melat, Y.H., Abolfazl, A. (2014). Nanofiber: Synthesis and Biomedical Applications. *Artif. Cells Nanomed. Biotechnol., 44*, 111-121.

Almeida, J.H.S., Bertuol, D.A., Meneguzzi, A., Ferreira, C., Amado, F.D.R. (2013). Castor Oil and Commercial Thermoplastic Polyurethane Membranes Modified with Polyaniline: A Comparative Study. *Mater. Res., 16*, 860-866.

Almeida, L., Ramos, D. (2017). IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. *Health and Safety Concerns of Textiles with Nanomaterials*, Volume 254 (102002). IOP Publishing, Bristol, UK.

Almetwally, A.A., El-Sakhawy, M., Elshakankery, M.H., Kasem, M.H. (2017). Technology of Nano-Fibers: Production Techniques and Properties-Critical Review. *J. Text. Assoc., 78*, 5-14.

Al-Sheddi, E.S., Farshori, N.N., Al-Oqail, M.M., Al-Massarani, S.M., Saquib, Q., Wahab, R. (2018). Anticancer Potential of Green Synthesized Silver Nano-Particles Using Extract of Nepeta Deflersiana Against Human Cervical Cancer Cells (HeLA). *Bioinorgan. Chem. Appl.*, 9390784.

Alves, P., Santos, M., Mendes, S., Miguel, S.P., de Sá, K.D., Cabral, C.S.D., Ferreira, P. (2019). Photocrosslinkable Nanofibrous Asymmetric Membrane Designed for Wound Dressing. *Polymers, 11*(4), 653.

Amiri, N., Ajami, S., Shahroodi, A., Jannatabadi, N., Darban, S.A., Bazzaz, B.S.F., Movaffagh, J. (2020). Teicoplanin-Loaded Chitosan-PEO Nanofibers for Local Antibiotic Delivery and Wound Healing. *Int J Biol Macromol, 162*, 645-656.

Anaya Mancipe, J.M., Boldrini Pereira, L.C., de Miranda Borchio, P.G., Dias, M.L., da Silva Moreira Thiré, R.M. (2023). Novel Polycaprolactone (PCL)-Type I Collagen Core-Shell Electrospun Nanofibers for Wound Healing Applications. *J. Biomed Mater Res Part B Appl Biomater., 111*, 366-81. DOI: 10.1002/JBM.B.35156.

Anstey, A., Muniyasamy, S., Reddy, M. M., Misra, M., Mohanty, A. (2014). Processability and Biodegradability Evaluation of Composites from Poly(butylene succinate) (PBS) Bioplastic and Biofuel Co-products from Ontario. *J Polym Environ, 22,* 209-218. DOI: 10.1007/s10924-013-0633-8

Antinori, M. E., Contardi, M., Suarato, G., Armirotti, A., Bertorelli, R., Mancini, G. (2021). Advanced Mycelium Materials As Potential Self-Growing Biomedical Scaffolds. *Scientific Reports, 11*(1), 12630. DOI: 10.1038/s41598-021-91572-x

Applications (2019). Electrospun Nanofibers for Label-Free Sensor Applications.

Attia, N.F., Elashery, S.E., Oh, H. (2020). Nanosensors and Nanodevices for Smart Multifunctional Textiles. *Nanomaterials-Based Antibacterial Textiles* (135-147). Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.

Avossa, J., Herwig, G., Toncelli, C., Itel, F., Rossi, R. M. (2022). Electrospinning Based on Benign Solvents: Current Definitions, Implications and Strategies. *Green Chemistry, 24*(6), 2347-2375.

Bae, Y.H., Park, K. (2012). Targeted Drug Delivery To Tumors: Myths, Reality and Possibility. *J. Control. Rel., 153,* 198-205.

Baganizi, D.R., Nyairo, E., Duncan, S.A., Singh, S.R., Dennis, V.A. (2017). Interleukin-10 Conjugation to Carboxylated PVP-Coated Silver Nanoparticles for Improved Stability and Therapeutic Efficacy. *Nanomaterials, 7,* 165. DOI: 10.3390/nano7070165

Baig, N., Kammakakam, I., and Falath, W. (2021). Nanomaterials: A Review of Synthesis Methods, Properties, Recent Progress, and Challenges. *Mat. Adv., 2*(6), 1821-1871. DOI: 10.1039/D0MA00807A

Balandin, A.A., et al. (2008). Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Lett., 8,* 902-907.

Banciu, C., (2018). Nanofibres Made from Biocompatible and Biodegradable Polymers, with Potential Application as Medical Textiles Nanofibres Made from Biocompatible and Biodegradable Polymers. *Ind. Text., 69,* 1-5.

Banuskeviciute, A., Adomaviciute, E., Milasius, R. (2013). Investigation of Water Permeability of Thermoplastic Polyurethane (TPU) Electrospun Porous Mat. *Mater. Sci., 19,* 178-183.

Barhoum, A., García-Betancourt, M. L., Jeevanandam, J., Hussien, E. A., Mekkawy, S. A., Mostafa, M. (2022). Review on Natural, Incidental, Bioinspired, and Engineered Nanomaterials: History, Definitions, Classifications, Synthesis, Properties, Market, Toxicities, Risks, and Regulations. *Nanomater., 12*(2), 177. DOI: 10.3390/nano12020177

Barhoum, A., Rasouli R., Yousefzadeh M., Rahier H., Bechelany M. (2018). Nanofiber Technology: History and Developments. *Handbook of Nanofibers* (1-42). Springer International Publishing.

Behera, P.K., Dhamaniya, S., Mohanty, S., Gupta, V. (2024). Chapter 16 - Advances In Thermoplastic Polyurethane Elastomers: Design, Applications and Their Circularity. Nikhil K. Singha, Sadhan C. Jana (Ed.), *Advances in Thermoplastic Elastomers* (407-444), ISBN 9780323917582, Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91758-2.00014-3

Bhadauria, S.S., Malviya R. (2022). Advancement in Nanoformulations for The Management of Diabetic Wound Healing. *Endocr Metab Immune Disord - Drug Targets., 22,* 911-26. DOI: 10.2174/1871530322666220304214106

Bhattarai, D. P., Aguilar, L. E., Park, C. H., Kim, C. S. (2018). A Review on Properties of Natural and Synthetic Based Electrospun Fibrous Materials for Bone Tissue Engineering. *Membranes, 8*(3), 62.

Bi, S., Tan, B., Soule, J.L., Sobkowicz, M.J. (2018). Enzymatic Degradation of Poly(butylene succinate-co-hexamethylene succinate). *Polym. Degrad. Stab*., 155, 9-14.

Blackwell, J., Nagarajan, M., Hoitink, T. (1982). Structure of Polyurethane Elastomers: Effect of Chain Extender Length on The Structure of MDI/Diol Hard Segments. *Polymer, 23*(7), 950-956.

Bozkaya, O., Arat, E., Gök, Z.G., Yiğitoğlu, M., Vargel, İ. (2022). Production and Characterization of Hybrid Nanofiber Wound Dressing Containing Centella Asiatica Coated Silver Nanoparticles By Mutual Electrospinning Method. *European Polymer Journal, 166*, 111023. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111023

Brady, J., Dürig, T., Lee, P.I., Li, J.-X. (2017). Chapter 7 - Polymer Properties and Characterization. Qiu Y., Chen Y., Zhang G.G.Z., Yu L., Mantri R.V. (Ed.), *Developing Solid Oral Dosage Forms* (2nd ed.)(181-223), ISBN:9780128024478, Academic Press. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802447-8.00007-8

Brown P.J., Stevens K. (Ed.) (2007). *Nanofibers and Nanotechnology in Textiles*. ISBN:9781845691059, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.

Bu Y., Zhang S., Cai Y., Yang Y., Ma S., Huang J., Yang H., Ye D., Zhou Y., Xu W. (2019). Fabrication of Durable Antibacterial and Superhydrophobic Textiles via In Situ Synthesis of Silver Nanoparticle on Tannic Acid-Coated Viscose Textiles. *Cellulose, 26,* 2109-2122. DOI: 10.1007/s10570-018-2183-7

Buczek, O., Krowarsch, D., Otlewski, J. (2002). Thermodynamics of Single Peptide Bond Cleavage in Bovine Pancreatic Trypsin Inhibitor (BPTI). *Protein science, 11*(4), 924-932.

Budama L., Çakır B.A., Topel Ö., Hoda N.A. (2013). New Strategy for Producing Antibacterial Textile Surfaces Using Silver Nanoparticles. *Chem. Eng. J., 228*, 489-495. DOI: 10.1016/j.cej.2013.05.018

Cao, Y., Feng, J., Wu, P. (2010). *Carbon, 48*, 3834-3839.

Cay, A., Akcakoca Kumbasar, E.P., Akduman, C. (2015). Effects of Solvent Mixtures on The Morphology of Electrospun Thermoplastic Polyurethane Nanofibers. *Tekst. Konfeksiyon, 25*, 38-46.

Chakrabarti, S., Chattopadhyay P., Islam, J., Ray, S., Raju, P.S., Mazumder, B. (2018). Aspects of Nanomaterials in Wound Healing. *Curr Drug Deliv., 16*, 26-41. DOI: 10.2174/1567201815666180918110134

Chatterjee, T., Syed Ismail, S.M.R., Naskar, K. (2017). Radiation Crosslinked Polyolefinic Blends: Exploring Thermally Tuned Dual Shape Memory Character. *Polym. Adv. Technol*., *28*(6), 686-698. https://doi.org/10.1002/pat.3968

Chavarriaga, E. A., Wermuth, T. B., and Lopera, A. A. (2022). Nanomaterials for Inorganic Pigments. *Technological Applications of Nanomaterials*. Springer International Publishing.

Chen, H., Li, H., Ma, X., He, W., Tan, J., Yang, W. (2016). Large Scaled Fabrication of Microfibers by Air-Suction Assisted Needleless Melt Electrospinning. *Fibers and Polymers, 17*, 576-581.

Chen, H., Wang, N., Di, J., Zhao, Y., Song, Y., Jiang, L. (2010). Nanowire-in-Microtube Structured Core/Shell Fibers via Multifluidic Coaxial Electrospinning. *Langmuir, 26*(13), 11291-11296.

Chen, R., Morsi, Y., Patel, S., Ke, Q.F., Mo, X. (2009). A Novel Approach via Combination of Electrospinning and FDM for Tri-Leaflet Heart Valve Scaffold Fabrication. *Front. Mater. Sci., 3*, 359-366.

Chen, R., Huang, C., Ke, Q., He, C., Wang, H., Mo, X. (2010). Preparation and Characterization of Coaxial Electrospun Thermoplastic Polyurethane/Collagen Compound Nanofibers for Tissue Engineering Applications. *Colloids Surf. B Biointerfaces, 79*, 315-325.

Chen, X., Li, H., Xu, Z., Lu, L., Pan Z., Mao, Y. (2023). Electrospun Nanofiber-Based Bioinspired Artificial Skins for Healthcare Monitoring and Human-Machine Interaction. *Biomimetics., 8*(2), 223. https://doi.org/10.3390/biomimetics8020223.

Chen, Y.J., Qiu, Y.Y., Chen, W.B.F., Wei, Q.F. (2020). Electrospun Thymol-Loaded Porous Cellulose Acetate Fibers with Potential Biomedical Applications. *Mater. Sci. Eng. C-Mater. Biol. Appl., 109*, 110536.

Chen, M., Guan, R., Yang, S. (2019). Hybrids of Fullerenes and 2D Nanomaterials. *Adv. Sci., 6,* 1800941.

Cheung, T. W., Li, L. (2019). A Review of Hollow Fibers in Application-Based Learning: From Textiles To Medical. *Textile Research Journal, 89*(3), 237-253.

Choi, I.S., Kim, Y.K., Hong, S.H., Seo, H.J., Hwang, S.H., Kim, J., Lim, S.K. (2024). Effects of Polybutylene Succinate Content on the Rheological Properties of Polylactic Acid/Polybutylene Succinate Blends and the Characteristics of Their Fibers. *Materials, 17*, 662. https://doi.org/10.3390/ma17030662

Choi, J., Jang, J. U., Yin, W. B., Lee, B., Lee, K. J. (2017). Synthesis of Highly Functionalized Thermoplastic Polyurethanes and Their Potential Applications. *Polymer, 116*, 287-294.

Chopra, H., Mohanta, Y.K., Mahanta, S., Mohanta, T.K., Singh, I., Avula, S.K., Mallick, S.P., Rabaan, A.A., AlSaihati, H., Alsayyah, A., Alissa, M., Alturaifi, H.R., AlAlwan, B., Attia, M.S., Chakraborty, S., Dhama, K., (2023). Recent Updates in Nanotechnological Advances for Wound Healing: A Narrative Review. *De Gruyter, Nanotechnology Reviews, 12*, 20230129. https://doi.org/10.1515/ntrev-2023-0129

Chu, B., Gao, T., Li, Y., Wang, J., Desper, C. R., Byrne, C. A. (1992). Microphase Separation Kinetics in Segmented Polyurethanes: Effects of Soft Segment Length and Structure. *Macromolecules, 25*(21), 5724-5729.

Coneski, P.N., Wynne, J.H. (2012). Zwitterionic Polyurethane Hydrogels Derived from Carboxybetainefunctionalized Diols. *ACS Appl. Mater. Interfaces 4*(9), 4465-4469.

Cooley, J. F. (1900). Improved Methods of and Apparatus for Electrically Separating The Relatively Volatile Liquid Component from The Component of Relatively Fixed Substances of Composite Fluids. *United Kingdom Patent*, 6385, 19.

Cooper, C.J., Mohanty, A. K., Misra, M. (2018). Electrospinning Process and Structure Relationship of Biobased Poly(butylene succinate) for Nanoporous Fibers. *ACS Omega, 3,* 5547-5557. DOI: 10.1021/acsomega.8b00332

Correa, M.G., Martínez, F.B., Vidal, C.P., Streitt, C., Escrig, J., de Dicastillo, C.L. (2020). Antimicrobial Metal-Based Nanoparticles: A Review on Their Synthesis, Types and Antimicrobial Action. *Beilstein J Nanotechnol, 11*(1), 1450-1469.

Coşkun Üstündağ, G. (2009). Elektrospinning Yöntemi İle Biyomedikal Kullanıma Yönelik Nanolif Yüzey Üretimi Ve Uygulaması. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Bursa.

Currey, J. D. (2013). Biomechanics of Mineralized Skeletons. *American Geophysical Union,* sf. 11-25.

D'Sa, R. A., Raj, J., Dickinson, P. J., McCabe, F., Meenan, B. J. (2016). Human Fetal Osteoblast Response on Poly (Methyl Methacrylate)/Polystyrene Demixed Thin Film Blends: Surface Chemistry vs Topography Effects. *ACS applied materials & interfaces, 8*(24), 14920-14931.

Daar, D.A.,Wirth, G.A., Evans, G.R., Carmean, M., Gordon, I.L. (2017). The Bagautdinov Dressing Method: Negative Pressure Wound Therapy in A Patient with An Allergy To Acrylate Adhesive. *Int. Wound J., 14*, 198-202.

Demirsoy, N. (2015). Development of Silver Nitrate Loaded Polyacrylonitrile Composite Nanofibers. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Polimer Bilim ve Teknolojisi Anabilim Dalı, İstanbul.

Dersch, R., Graeser, M., Greiner, A., Wendorff, J. H. (2007). Electrospinning of Nanofibres: Towards New Techniques, Functions, and Applications. *Australian Journal of Chemistry, 60*(10), 719-728.

Deshmukh, M.A., Thorat, H.N., Shirsat M.D., Ramanavicius A. (2023). 1 - Engineered nanostructures: an introduction. *Engineered Nanostructures for Therapeutics and Biomedical Applications* (1-43), Woodhead Publishing Series in Biomaterials, ISBN 9780128212400. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821240-0.00002-0

Díaz, J.E., Barrero, A., Márquez, M., Loscertales, I.G. (2006). Controlled Encapsulation of Hydrophobic Liquids in Hydrophilic Polymer Nanofibers by Co-Electrospinning. *Advanced Functional Materials, 16*(16), 2110-2116.

Dogan, O., Dag, R. (2017). Application of Nano Coating (SiO_2) on Textile Products. *J. Chem. Chem. Eng., 11*, 82-85.

Doğan, Z. (2012). Nano Lif Yara Örtücü Yüzeylerin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Duan, G., Greiner, A. (2019). Air-Blowing-Assisted Coaxial Electrospinning Toward High Productivity of Core/Sheath and Hollow Fibers. *Macromolecular Materials and Engineering, 304*(5), 1800669.

Elahi, F., Lu, W., Bioeng, J. (2013). *Biomed. Sci., 3*, 10000121.

El-Naggar, M.E., Shaheen, T.I., Zaghloul, S., El-Rafie, M.H., Hebeish, A. (2016). Antibacterial Activities and Uv Protection of The in Situ Synthesized Titanium Oxide Nanoparticles on Cotton Fabrics. *Ind. Eng. Chem. Res., 55*, 2661-2668. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b04315

El-Naggar, M.E., Shaarawy, S., Hebeish, A.A. (2018). Multifunctional Properties of Cotton Fabrics Coated with in Situ Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Capped with Date Seed Extract. *Carbohydr. Polym., 181*, 307-316. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.10.074

Elsayed, E.M., Attiab, N.F., Alshehria, L.A. (2020). Innovative Flame Retardant and Antibacterial Fabrics Coating Based on Inorganic Nanotubes. *Chemistry Select., 5*, 2961-2965. DOI: 10.1002/slct.201904182

Esmaeili, E., Eslami-Arshaghi, T., Hosseinzadeh, S., Elahirad, E., Jamalpoor, Z., Hatamie, S., Soleimani, M. (2020). The Biomedical Potential of Cellulose Acetate/Polyurethane Nanofibrous Mats Containing Reduced Graphene Oxide/Silver Nanocomposites and Curcumin: Antimicrobial Performance and Cutaneous Wound Healing. *Int. J. Biol. Macromol., 152*, 418-427.

Elwell, M.J., Ryan, A.J., Gruenbauer, H.J., Van Lieshout, H.C. (1996). In-situ Studies of Structure Development During The Reactive Processing of Model Flexible Polyurethane Foam Systems Using FT-IR Spectroscopy, Synchrotron SAXS, and Rheology. *Macromolecules, 29*(8), 2960-2968.

El-Zanati, E.M., Farg, E., Taha, E., El-Gendi, A., Abdallah, H. (2020). Preparation and Characterization of Different Geometrical Shapes of Multi-Bore Hollow Fiber Membranes and Application in Vacuum Membrane Distillation. *Journal of Analytical Science and Technology, 11*(1), 1-16.

Fallahiarezoudar, E., Ahmadipourroudposht, M., Yusof, N.M., Idris, A., Idris, A. (2017). 3D Biofabrication of Thermoplastic Polyurethane (TPU)/Poly-l-lactic acid (PLLA) Electrospun Nanofibers Containing Maghemite (-Fe2O3) for Tissue Engineering Aortic Heart Valve. *Polymers, 9*, 584.

Fang, Z., Zhang, S., Wang, H., Geng, X., Ye, L., Zhang, A.Y., Feng, Z.G. (2023). Preparation and Evaluation of Core-Shell Nanofibers Electrospun from PEU and PCL Blends via a Single-Nozzle Spinneret. *ACS Appl. Polym. Mater., 5*, 2382-2393. DOI: 10.1021/acsapm.2c02076

Fatema, U.K., Uddin, A.J., Uemura, K., Gotoh, Y. (2011). Fabrication of Carbon Fibers From Electrospun Poly(vinyl alcohol) Nanofibers. *Text. Res. J., 81*, 659-672.

Fathalipour, S., Pourbeyram, S., Sharafian, A., Tanomand, A., Azam, P. (2017). Biomolecule-Assisted Synthesis of Ag/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite with Excellent Electrocatalytic and Antibacterial Performance. *Mater. Sci. Eng. C, 75*, 742-751.

Fox, T.G., Flory, P.J. (1950). Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I, Influence of Polymer Molecular Weight. *J Appl Phys, 21*, 581-591.

Fuentes, K.M., Gómez, M., Rebolledo, H., Figueroa, J.M., Zamora, P., Naranjo-Briceño, L. (2022). Nanomaterials in The Future Biotextile Industry: A New Cosmovision To Obtain Smart Biotextiles. *Frontiers in Nanotechnology, 4*, 1056498. Doi: 10.3389/fnano.2022.1056498

Gadkari, R.R., Ali, S.W., Joshi, M., Rajendran, S., Das, A., Alagirusamy, R. (2020). Leveraging Antibacterial Efficacy of Silver Loaded Chitosan Nanoparticles on Layer-By-Layer Self-Assembled Coated Cotton Fabric. *Int. J. Biol. Macromol., 162*, 548-560. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.06.137

Gai, L.X., Wang, W.Q., Wu, X., Su, X.J., Yang, F.C. (2019). NIR Absorbing Reduced Graphene Oxide for Photothermal Radiotherapy for Treatment of Esophageal Cancer. *J. Photochem. Photobio. B Biol., 194*, 188-193.

Garg, A., Naik, A., Chakraborty, M., Chauhan, N., Chakraborty, S., Das, S., Misra, S.K. (2022). Nanofibers: Promising Wound-Healing Material with Modifiable Flexibility. *Biomed Product Mater Eval.*, 95-134.

Ghosh, K., Jones, B. H. (2021). Roadmap to Biodegradable Plastics - Current State and Research Needs. *ACS Sustainable Chem. Eng., 9*, 6170-6187. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c00801

Govindaraju, S., Samal, M., Yun, K. (2016). Superior Antibacterial Activity of GlcN-AuNP-GO by Ultraviolet Irradiation. *Mater. Sci. Eng. C, 69*, 366-372.

Göcek, İ. (2019). Functionalization of Textile Materials with Nanoclay Incorporation for Improved Characteristics. *Politek. Derg., 22*, 509-522. DOI: 10.2339/politeknik.508592

Greenwood, J.E., (2017). The Evolution of Acute Burn Care-Retiring The Split Skin Graft. *Ann. R. Coll. Surg. Engl., 99*, 432-438.

Guillén-Solà, M.S.M.A., Tomàs-Vidal, A.M., (2013). GAUPP-Expert Panel. A Multi Center, Randomized, Clinical Trial Comparing Adhesive Polyurethane Foam Dressing and Adhesive Hydrocolloid Dressing in Patients. *BMC Fam. Pract., 19*, 1-10.

Guo, Z., He, J.X., Mahadevegowda, S.H., Kho, S.H., Chan-Park, M.B., Liu, X.W. (2020). Multifunctional Glyco-Nanosheets to Eradicate Drug-Resistant Bacteria on Wounds. *Adv. Healthc. Mater., 9*, e2000265.

Gupta, D., (2017). Neuroanatomy, *Essentials of Neuroanesthesia*, sf. 3-40.

Güler, H. K., Çallioğlu, F.C. (2023). A New Composite Nanofibrous Biomaterial Development for Drug Delivery Applications. *Express Polymer Letters, 17*(5), 487-501. https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2023.36.

Günyaktı, A., Demirtaş, T.T., Karakeçili, A., (2023). *Adv Polym Sci., 291*, 425-468. https://doi.org/10.1007/12_2022_124.

Harrell, L.L., (1969). Segmented Polyurethanes - Properties as a Function of Segment Size and Distribution. Abstracts of Papers of the *American Chemical Society*, p. PO57.

Haaf, F., Sanner, A., Straub, F. (1985). Polymers of N-vinylpyrrolidone: Synthesis, Characterization and Uses. *Polymer Journal, 17*, 143-152. Doi:10.1295/polymj.17.143

Han, D., Boyce, S.T., Steckl, A.J. (2008). Versatile Core-Sheath Biofibers Using Coaxial Electrospinning. *MRS Online Proceedings Library (OPL), 1094*, 1094-DD06.

Han, T., Reneker, D.H., Yarin, A.L. (2007). Buckling of Jets in Electrospinning. *Polymer, 48*, 6064-6076.

Hebeish, A., El-Naggar, M.E., Fouda, M.M., Ramadan, M.A., Al-Deyab, S.S., El-Rafie, M.H. (2011). Highly Effective Antibacterial Textiles Containing Green Synthesized Silver Nanoparticles. *Carbohydr. Polym., 86*, 936-940. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.05.048

Hepburn, C. (1982). *Polyurethane Elastomers*. Applied Science. London.

Hepburn, C., (1992). *Polyurethane Elastomers.* 2nd Edition, Elsevier, Londra, New York, s.441.

Hepburn, C. (2012). *Polyurethane elastomers*. Springer Science & Business Media.

Holzapfel, G.A. (2000). Biomechanics of Soft Tissue. Lemaitre, J., Ed., *In Handbook of Material Behavior* (2-15), Academic Press.

Huang, H., Guo, X., Gu, J., Zhang, Y., Chen, Q., Wei, Z. (2020). Biodegradable Poly(Lactic Acid)/Poly(Butylene Succinate) Nanofibrous Membrane with Core-Shell Structure and High Density for Improved Mechanical Properties. *J. Polym. Res., 27*, 279.

Huang, Z.M., Zhang, Y.Z., Kotaki, M., Ramakrishna, S. (2003). *Composites Science and Technology, 63*, 2223-2253.

Huang, Z.H., Wang, D.H., Sonderskov, S.M., Xia, D.,Wu, X.T., Liang, C.Y., Dong, M.D. (2023). Tannic Acid-Functionalized 3d Porous Nanofiber Sponge for Antibiotic-Free Wound Healing with Enhanced Hemostasis, Antibacterial, and Antioxidant Properties. *J. Nanobiotechnol., 21*, 190.

Ibrahim, N.A. (2015). Nanotechnology in Diagnosis, Treatment and Prophylaxis of Infectious Diseases. *Nanomaterials for antibacterial textiles* (191-216). Academic Press, Cape Town, South Africa.

Immanuel, S., Elakkiya, V., Alagappan, M., Selvakumar, R. (2018). Development of Colorimetric Cholesterol Detection Kit Using TPU Nanofibre/Cellulose Acetate Membrane. *IET Nanobiotechnol., 12*, 557-561.

Ingle, A.P., Paralikar P, Pandit, R., Anasane, N., Gupta, I., Rai, M. (2017). Nanoformulations for Wound Infections. *Nanotechnol Appl Pharm Technol., 1*, 223-46. DOI: 10.1007/978-3-319-70299-5_9/COVER

Ismail, A.F., Mustaffar, M.I., Illias, R.M., Abdullah, M.S. (2006). Effect of Dope Extrusion Rate on Morphology and Performance of Hollow Fibers Membrane for Ultrafiltration. *Separation and purification technology, 49*(1), 10-19.

Jamaluddin, N., Razaina, M.T., Ishak, Z.A.M. (2016). Mechanical and Morphology Behaviours of Polybutylene (succinate)/Thermoplastic Polyurethane blend. *Procedia Chemistry, 19*, 426-432.

Jeon, J.H., Kim, S.K., Kim, G.T., Kim, H. J., Yu, R.W., Youk, H.J. (2008). Preparation of Poly(ε-caprolactone)-Based Poylurethane Nanofibers. *Applied Surface Science, 254*, 5886-5890.

Ji, D., Lin, Y., Guo, X. (2024). Electrospinning of Nanofibres. *Nat Rev Methods Primers, 4*, 1. https://doi.org/10.1038/s43586-023-00278-z.

Jia L., Huang, X., Tao, Q. (2019). Enhanced Hydrophilic and Antibacterial Efficiencies by The Synergetic Effect TiO_2 Nanofiber and Graphene Oxide in Cellulose Acetate Nanofibers. *Int. J. Biol. Macromol., 132*, 1039-1043. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.03.204

Jiang, L., Jiang, Y., Stiadle, J., Wang, X., Wang, L., Li, Q., Shen, C., Thibeault, S.L., Turng, L.S. (2019). Electrospun Nanofibrous Thermoplastic Polyurethane/ Poly(Glycerol Sebacate) Hybrid Scaffolds for Vocal Fold Tissue Engineering Applications. *Mater. Sci. Eng. C, 94*, 740-749.

Jiao, J., Wang, F., Huang, J.J., Huang, J.J., Li, Z.A., Kong, Y., Zhang, Z.J. (2021). Microfluidic Hollow Fiber with Improved Stiffness Repairs Peripheral Nerve Injury Through Non-İnvasive Electromagnetic Induction and Controlled Release of NGF. *Chemical Engineering Journal, 426*, 131826.

Jing, X., Mi, H.Y., Salick, M.R., Cordie, T.M., Peng, X.F., Turng, L.S. (2015). Electrospinning Thermoplastic Polyurethane/Graphene Oxide Scaffolds For Small Diameter Vascular Graft Applications. *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl., 49*, 40-50.

Joudeh, N., Linke, D. (2022). Nanoparticle Classification, Physicochemical Properties, Characterization, and Applications: A Comprehensive Review for Biologists. *J. Nanobiotechnol., 20*(1), 262. DOI:10.1186/s12951-022-01477-8

Jung, J.A.H.S., Jeong, S.H., Dhong, E.S., Park, K.G., Kim, W.K. (2017). In Vitro Evaluation of Betafoam, a New Polyurethane Foam Dressing. *Adv. Skin Wound Care, 30*, 262-271.

Kaiser, D.H.J., Mayer, D., French, L.E., Läuchli, S. (2013). Alginate Dressing and Polyurethane Film Versus Paraffin Gauze in The Treatment of Split Thickness Skin Graft Donor Sites. *Adv. Skin Wound Care, 18*, 22-29.

Kanemura, C., Nakashima, S., Hotta, A. (2012). Mechanical Properties and Chemical Structures of Biodegradable Poly(Butylenesuccinate) for Material Reprocessing. *Polym. Degrad. Stab., 97*, 972-980.

Karalomlu, E. (2010). Askeri Amaçlı Kullanılan Fonksiyonel Kumasların Konfor Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.

Kato, S., Ueda, T., Aoshima, T., Kosaka, N., Nitta, S. (2023). BioPBS™ (Polybutylene Succinate). *Adv Polym Sci*. https://doi.org/10.1007/12_2023_159

Kenry, C., Lim, T. (2017). Progress in Polymer Science Nanofiber Technology: Current Status and Emerging Developments. *Prog. Polym. Sci., 70*, 1-17.

Keirouz, A., Radacsi, N., Ren, Q., Dommann, A., Beldi, G., Maniura-Weber, K., Fortunato, G. (2020). Nylon-6/Chitosan Core/Shell Antimicrobial Nanofibers for The Prevention of Mesh-Associated Surgical Site Infection. *Journal of nanobiotechnology, 18*, 1-17.

Keirouz, A., Wang, Z., Reddy, V.S., Nagy, Z.K., Vass, P., Buzgo, M., Ramakrishna, S., Radacsi, N. (2023). The History of Electrospinning: Past, Present, and Future Developments. *Advanced Materials Technologies*, 2201723.

Khalf, A., Madihally, S.V. (2017). Recent Advances in Multiaxial Electrospinning for Drug Delivery. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 112*, 1-17.

Khalil, A., Singh Lalia, B., Hashaikeh, R., Khraisheh, M., J. (2013). *Appl Phys, 114*, 171301.

Khanna, V.K. (2016). Bottom-Up Nanofabrication. *Integrated Nanoelectronics*. Springer, New Delhi, Hindistan. DOI:10.1007/978-81-322-3625-2_24.

Khansa, I., Schoenbrunner, A.R., Kraft, C.T., Janis, J.E. (2019). Silver in Wound Care-Friend or Foe? A Comprehensive Review. *Plast. Reconstr. Surg. Glob. Open, 7*, e2390.

Khiev, D., Mohamed, Z.A., Vichare, R., Paulson, R., Bhatia, S., Mohapatra, S. (2021). Emerging Nano-Formulations and Nano-Medicines Applications for Ocular Drug Delivery. *Nano-materials, 11*.

Khil, M.S., Cha, D.I., Kim, H.Y., Kim, I.S., Bhattarai, N. (2003). Electrospun Nanofibrous Polyurethane Membrane As Wound Dressing. *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater., 67*, 675-679.

Kılıç, E. (2012). Elektrostatik Eğirme Yöntemi ile Polibütilen Süksinat Esaslı Nanoliflerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Doxorubicin Salımında Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.

Kılınç, K., Karaca, E. (2023). The Production and Physical Characterization of Polybutylene Succinate Multifilament Yarns. *Tekstil ve Konfeksiyon, 33*(3), 262-268.

Kim, M.N., Kim, K.H., Jin, H.J., Park, J.K., Yoon, J.S. (2001). Biodegradability of Ethyl and N-Octyl Branched Poly(Ethylene Adipate) and Poly(Butylene Succinate). *Eur. Polym. J., 37*, 1843-1847.

Kim, S., Park, S.G., Kang, S.W., Lee, K.J. (2016). Nanofiber-Based Hydrocolloid From Colloid Electrospinning Toward Next Generation Wound Dressing. *Macromol. Mater. Eng., 301*, 818-826.

King, M.W., Gupta, B. S., Guidoin, R. (2013). Introduction in *Biotextiles as medical implants* (Elsevier), Amsterdam, Hollanda xxxi-xxxvii. DOI:10.1016/B978-1-84569-439-5.50027-2

Kim, T.H., Jung, Y., Kim, S.H. (2018). Nanofibrous Electrospun Heart Decellularized Extracellular Matrix-Based Hybrid Scaffold as Wound Dressing for Reducing Scarring in Wound Healing. *Tissue Eng. Part A, 24*, 830-848.

Kneilling, M., Breuninger, H., Schippert, W., Hafner, H.M., Moehrle, M. (2011). A Modified, Improved, Easy and Fast Technique For Split-Thickness Skin Grafting. *Br. J. Dermatol., 165*, 581-584.

Kolahalam, L.A., Kasi Viswanath, I.V., Diwakar, B.S., Govindh, B., Reddy, V., Murthy, Y. L.N. (2019). Review on Nanomaterials: Synthesis and Applications. *Mater. Today Proc., 18*, 2182-2190. DOI:10.1016/j.matpr.2019.07.371

Korniejenko, K., Masri, M., Prabowo, I., Pratama, J.N., Chalid, M. (2018). Graphene Reinforced Natural Fiber Nanocomposites for Structural Applications. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., 376*. https://doi.org/10.1088/1757-899X/376/1/012072

Korkmaz, N., Alay, A.S. (2016). Enhancing The Performance Properties of Ester-Cross-Linked Cotton Fabrics Using Al_2O_3-NPs. *Text. Res. J., 86*, 636-648. DOI: 10.1177/0040517515592806

Kour, S., Biswas, I., Sheoran, S., Arora, S., Sheela, P., Duppala, S.K., Murthy, D.K., Pawar, S.C., Singh, H., Kumar, D., Prabhu, D., Vuree, S., Kumar, R. (2023). Artificial Intelligence and Nanotechnology for Cervical Cancer Treatment: Current Status and Future Perspectives. *Journal of Drug Delivery Science and Technology, 83*, 104392. DOI: 10.1016/J.JDDST.2023.104392

Kuila, T., Bose, S., Hong, C.E., Uddin, M.E., Khanra, P., Kim, N.H., Lee, J.H. (2011). *Carbon, 49*, 1033-1051.

Kumar, R., Dalvi, S.V., Siril, P.F. (2020). Nanoparticle-Based Drugs and Formulations: Current Status and Emerging Applications. *ACS Appl. Nano Mater., 3*(6), 4944-4961.

Kumar, R., Mondal, K., Panda, P.K., Kaushik, A., Abolhassani, R., Ahuja ,R., Rubahn, H.G., Mishra, Y.K. (2020). Core-Shell Nanostructures: Perspectives Towards Drug Delivery Applications. *J. Mater. Chem. B., 8*, 8992-9027.

Kumar, R., Aadil, K.R., Mondal, K., Mishra, Y.K., Oupicky, D., Ramakrishna, S., Kaushik, A. (2022). Neurodegenerative Disorders Management: State-of-Art and Prospects of Nano-Biotechnology. *Crit. Rev. Biotechnol., 42*(8), 1180-1212.

Kumpfer, J.R., Rowan, S.J. (2011). Thermo-, Photo-, and Chemo-Responsive Shape-Memory Properties from Photocross-Linked Metallo-Supramolecular Polymers. *J. Am. Chem. Soc., 133*(32), 12866-12874.

Kurtoğlu, A.H., Karataş, A. (2009). Current Approaches To Wound Therapy: Modern Wound Dressings. *J Fac Pharm Ankara, 38*(3), 211-32.

Lanno, G.M., Ramos, C., Preem, L., Putrins, M., Laidmae, I., Tenson, T., Kogermann, K. (2020). Antibacterial Porous Electrospun Fibers as Skin Scaffolds forWound Healing Applications. *ACS Omega, 5*, 30011-30022.

Lawton, M.I., Tillman, K.R., Mohammed, H.S., Kuang, W., Shipp, D.A., Mather, P.T. (2016). Anhydride-Based Reconfigurable Shape Memory Elastomers. *ACS Macro Lett., 5*(2), 203-207.

Lee, K.E. (2017). Environmental Sustainability in The Textile Industry. *Sustainability in The Textile Industry* (17-55). Springer, Singapore. DOI:10.1007/978-981-10-2639-3_3

Lee, H.S., Hsu, S.L. (1994). Structural Changes and Chain Orientational Behavior During Tensile Deformation of Segmented Polyurethanes. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 32*(12), 2085-2098.

Lee, J.W., Song, K.Y. (2018). Evaluation of A Polyurethane Foam Dressing Impregnated with 3% Povidone-Iodine (Betafoam) in A Rat Wound Model. *Ann. Surg. Treat. Res., 94*, 1-7.

Lee, Y.M., Lee, J.C., Kim, B.K. (1994). Effect of Soft Segment Length on The Properties of Polyurethane Anionomer Dispersion. *Polymer, 35*(5), 1095-1099.

Li, B., Liu, Y., Wei, S., Huang, Y., Yang, S., Xue, Y., Xuan ,H., Yuan, H. (2020). A Solvent System Involved Fabricating Electrospun Polyurethane Nanofibers for Biomedical Applications. *Polymers (Basel), 12*(12), 3038. DOI: 10.3390/polym12123038

Li, D., Xia, Y. (2006). Electrospinning of Fine Hollow Fibers. U.S. Patent No. US20060226580A1, *U.S. Patent and Trademark Office*.

Li, D., Xia, Y. (2014). *Nano Lett., 4*, 933.

Li, R., Cheng, Z., Yu, X., Wang, S., Han, Z., Kang, L. (2019). Preparation of Antibacterial PCL/PVP-AgNP Janus Nanofibers by Uniaxial Electrospinning. *Materials Letters, 254*, 206-209. Doi.org/10.1016/j.matlet.2019.07.075

Li, W., Ryan, A.J., Meier, I.K. (2002). Effect of Chain Extenders on The Morphology Development in Flexible Polyurethane Foam. *Macromolecules, 35*(16), 6306-6312.

Liang, J.Y., Shin, S.R., Lee, S.H., Lee, D.S. (2020). Self-Healing and Mechanical Properties of Thermoplastic Polyurethane/Eugenol-Based Phenoxy Resin Blends via Exchange Reactions. *Polymers (Basel), 12*(5), 1011. DOI:10.3390/polym12051011

Liang, W., Ni, N., Huang, Y., Lin, C. (2023). An Advanced Review: Polyurethane-Related Dressings for Skin Wound Repair. *Polymers, 15*, 4301. https://doi.org/10.3390/polym15214301

Liao, C., Li, Y., Tjong, S.C. (2018). Graphene Nanomaterials: Synthesis, Biocompatibility, and Cytotoxicity. *Int. J. Mol. Sci., 19*, 3564. https://doi.org/10.3390/ijms19113564

Lilaonitkul, A., Cooper, S.L. (1979). Properties of Thermoplastic Polyurethane Elastomers. *Advances in Urethane Science and Technology, 7*, 163-183.

Liu, H., Huang, W., Yang, X. (2016). Organic Vapor Sensing Behaviors of Conductive Thermoplastic Polyurethane-Graphene Nanocomposites. *J Mater Chem C., 4*, 4459-4469.

Liu, H., Lv, M., Deng, B., Li, J., Yu, M., Huang, Q., Fan, C. (2014). Laundering Durable Antibacterial Cotton Fabrics Grafted with Pomegranate-Shaped Polymer Wrapped in Silver Nanoparticle Aggregations. *Sci. Rep., 4*, 5920. DOI: 10.1038/srep05920

Liu, W., Ni, C., Chase, D.B., Rabolt, J.F. (2013). Preparation of Multilayer Biodegradable Nanofibers By Triaxial Electrospinning. *ACS Macro Letters, 2*(6), 466-468.

Liu, X., Aho, J., Baldursdottir, S., Bohr, A., Qu, H., Christensen, L.P., Yang, M. (2017). The Effect of Poly(lactic-co-glycolic) Acid Composition on The Mechanical Properties of Electrospun Fibrous Mats. *International Journal of Pharmaceutics, 529*(1-2), 371-380.

Liu, X., Lin, T., Fang, J., Yao, X.G. (2008). Electrospun Nanofibre Membranes As Wound Dressing Materials. *Advances in Science and Technology, 57*, 125-130.

Llorens, E., Ibañez, H., del Valle, L.J., Puiggalí, J. (2015). Biocompatibility and Drug Release Behavior of Scaffolds Prepared by Coaxial Electrospinning of Poly(Butylene Succinate) and Polyethylene Glycol. *Materials Science and Engineering C, 49*, 472-484.

Loeb, S. (2010). Reverse Osmosis: Introduction. *Desalination and Water Resources Membrane Processes*, 1 (269-283), EOLSS, Oxford, İngiltere.

Lolaki, A., Shanbeh, M., Borhani, S. (2017). Effect of Structural Parameters of Porous Yarns and Fabric on Air Permeability and Moisture Transfer of Double-Face Woven Fabrics. *The Journal of The Textile Institute*, *108*(6), 992-1000.

Long, Y.Z., Yan, X., Wang, X.X., Zhang, J., Yu, M. (2018). Electrospinning: The Setup and Procedure. *Electrospinning: Nanofabrication and applications* (21-52), William Andrew Publishing. Elsevier: Amsterdam, The Netherlands.

Loretta, L. (2020). Electrospun Nanofibers in Cancer Research: from Engineering of In Vitro 3D Cancer Models to Therapy. *Biomater. Sci., 8*, 4887-4905.

Lu, X., Bao, X., Huang, Y., Qu, Y., Lu, H., Lu, Z. (2009). Mechanisms of Cytotoxicity of Nickel İons Based on Gene Expression Profiles. *Biomaterials, 30*, 141-148.

Lu, X., Wang, C., Wei, Y. (2009). One-Dimensional Composite Nanomaterials: Synthesis by Electrospinning and Their Applications. *Small, 5*(21), 2349-2370.

Lu, Y., Huang, J., Yu, G., Cardenas, R., Wei, S., Wujcik, E., Guo, K.Z. (2016). Wiley Interdiscip. Rev. *Nanomed. Nanobiotechnol., 8*, 654.

Maciejewska, B.M., Wychowaniec, J.K., Wozniak-Budych, M., Popenda, L., Warowicka, A., Golba, K., Litowczenko, J., Fojud, Z., Wereszczynska, B., Jurga, S. (2019). UV Cross-Linked Polyvinylpyrrolidone Electrospun Fibres as Antibacterial Surfaces. *Sci. Technol. Adv. Mater., 20*, 979-991. DOI: 10.1080/14686996.2019.1667737

Machhi, J., Shahjin, F., Das, S., Patel, M., Abdelmoaty, M.M., Cohen, J.D., Singh, P.A., Baldi, A., Bajwa, N., Kumar R., Vora, L.K., Patel, T.A., Oleynikov, M.D., Soni, D., Yeapuri, P., Mukadam, I., Chakraborty, R., Saksena, C.G., Herskovitz, J., Hasan, M., Oupicky, D., Das, S., Donnelly, R.F., Hettie, K.S., Chang, L., Gendelman, H.E., Kevadiya, B.D. (2021). Nanocarrier Vaccines for SARS-CoV-2. *Adv. Drug Deliv. Rev., 171*, 215-239.

Maiti, D., Tong, X., Mou, X., Yang, K. (2019). Carbon-Based Nanomaterials for Biomedical Applications: A Recent Study. *Front. Pharmacol., 9*, 1-16.

Malik, S., Sundarrajan, S., Hussain, T., Nazir, A., Ayyoob, M., Berto, F., Ramakrishna, S. (2021). Sustainable Nanofibers in Tissue Engineering and Biomedical Applications. *Material Design & Processing Communications, 3*(6), e202, 1-22.

Mao, Y., Shen, W., Wu, S., Ge, X., Ao, F., Ning, Y., Luo, Y., Liu, Z. (2023). Electrospun Polymers: Using Devices to Enhance Their Potential for Biomedical Applications. *Reactive and Functional Polymers*, 105568.

Martin, D.J., Osman, A.F., Andriani, Y., Edwards,G.A. (2012). Thermoplastic Polyurethane (TPU)-Based Polymer Nanocomposites. *Advances in Polymer Nanocomposites, 11*, 321-350. Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering. ISBN:9781845699406. https://doi.org/10.1533/9780857096241.2.321

Martin, D.J., Meijs, G.F., Renwick, G.M., Gunatillake, P.A., Mccarthy, S.J. (1996). Effect of Soft-Segment CH_2/O Ratio on Morphology and Properties of A Series of Polyurethane Elastomers. *Journal of Applied Polymer Science, 60*(4), 557-571.

Mastropietro, D., Park, K., Omidian, H. (2017). Ağızdan İlaç Dağıtımında Polimerler. *Kapsamlı Biyomateryaller II,* Cilt 4, s:434. DOI:10.1016/B978-0-12-803581-8.09291-2.

Matsumoto, A., Kuwata, H., Kimura, S., Matsumoto, H., Ochi, K., Moro-Oka, Y., Suganami, T. (2020). Hollow Fiber-Combined Glucose-Responsive Gel Technology as An In Vivo Electronics-Free İnsulin Delivery System. *Communications Biology*, *3*(1), 313.

Medellín-Banda, D.I., Navarro-Rodríguez, D., De Jesús-Téllez, M.A., Robles-González, F., López-González, H.R. (2023). Poly(Butylene Succinate), Functional Nanocomposite Materials and Applications. *Green-Based Nanocomposite Materials and Applications Engineering Material*s. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-18428-4_13.2023

Mejía, M.L., Zapata, J., Cuesta, D.P., Ortiz, I.C., Botero, L.E., Galeano, B.J., Escobar, N.J., Hoyos, L.M. (2017). Properties of Antibacterial Nano Textile for Use in Hospital Environments. *Rev. Ing. Biomédica., 11*, 13-19. DOI: 10.24050/19099762.n22.2017.1178

Mi, H.Y., Jing, X., Salick, M.R., Cordie, T.M., Peng, X.F., Turng, L.S. (2015). Properties and Fibroblast Cellular Response of Soft and Hard Thermoplastic Polyurethane Electrospun Nanofibrous Scaffolds. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 103*(5), 960-970.

Milan, P.B., Kargozar, S., Joghataie, M.T., Samadikuchaksaraei, A. (2019). Nanoengineered Biomaterials for Skin Regeneration. In: Nanoengineered Biomaterials for Regenerative Medicine, 265-283.

Miller, J.A., Lin, S.B., Hwang, K.K., Wu, K.S., Gibson, P.E., Cooper, S.L. (1985). Properties of Polyether-Polyurethane Block Copolymers: Effects of Hard Segment Length Distribution. *Macromolecules, 18*(1), 32-44.

Min, K., Cuiffi, J.D., Mathers, R.T. (2020). Ranking Environmental Degradation Trends of Plastic Marine Debris Based on Physical Properties and Molecular Structure. *Nat. Commun., 11*(1), 727.

Mitra, M. (2015). Reduced graphene Oxide-Polyaniline Composites - Synthesis, Characterization and Optimization for Thermoelectric Applications. *RSC Adv., 5*, 31039-31048.

Mohammadi, A., Barikani, M., Barmar, M. (2015). Synthesis and Investigation of Thermal and Mechanical Properties of In Situ Prepared Biocompatible Fe_3O_4/Polyurethane Elastomer Nanocomposites. *Polym. Bull., 72*, 219-234. DOI: 10.1007/s00289-014-1268-1

Mohammadian, F., Abhari, A., Nejati-koshki, K. (2017). New State of Nanofibers in Regenerative Medicine. *Artif. Cells Nanomed. Biotechnol., 45*, 204-210.

Mohan, A., Girdhar, M., Kumar, R., Chaturvedi, H.S., Vadhel, A., Solanki, P.R., Kumar, A., Kumar, D., Mamidi, N. (2021). Polyhydroxybutyrate-Based Nanocomposites for Bone Tissue Engineering. *14*(11), 1163.

Mohan, S.D., Davis, F.J., Ahn, K.H., Al-Azab, M., Hadi, A.E., Elliott, D., Kariduraganavar, M.Y., Nagarajan, A., Nazhipkyzy, M. (2015). *Electrospinning, Principles, Practice and Possibilities*, (1st ed.) (136-171). G. R. Mitchell (Ed.), Royal Society of Chemistry (RSC) Publishing, Warsaw, Poland.

Mondal, S. (2014). Influence of Solvents Properties on Morphology of Electrospun Polyurethane Nanofiber Mats. *Polym. Adv. Technol., 25*, 179-183.

Moreira, A., Lawson, D., Onyekuru, L., Dziemidowicz, K., Angkawinitwong, U., Costa, P. F., Radacsi, N., Williams, G.R. (2021). Protein Encapsulation by Electrospinning and Electrospraying. *Journal of controlled release, 329*, 1172-1197.

Morton, W.J. (1902). U.S. Patent No. US705691, *U.S. Patent and Trademark Office*.

Muskan, Gupta, D., Negi, N.P. (2022). 3D Bioprinting: Printing The Future and Recent Advances. *Bioprinting, 27*, e00211. DOI:10.1016/j.bprint.2022.e00211

Muthuraj, R., Misra, M., Mohanty, A.K. (2018). Biodegradable Compatibilized Polymer Blends for Packaging Applications: A Literature Review. *J. Appl. Polym. Sci., 135*, 45726.

Muthuraj, R., Misra, M., Mohanty, A.K. (2014). Biodegradable Poly(butylene succinate) and Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends: Reactive Extrusion and Performance Evaluation. *J. Polym. Environ., 22*, 336-349.

Naeem, M.A., Alfred, M., Saba, H., Siddiqui, Q., Naveed, T., Shahbaz, U., Wei, Q. (2019). A Preliminary Study on The Preparation of Seamless Tubular Bacterial Cellulose-Electrospun Nanofibers-Based Nanocomposite Fabrics. *J. Compos. Mater., 53*, 3715-3724. DOI: 10.1177/0021998319842295

Nadaf, A., Gupta, A., Hasan, N., Fauziya, Ahmad, S., Kesharwani, P., Ahmad, F.J. (2022). Recent Update on Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Current Trends and Their Applications. *RSC Adv., 12*, 23808-23828.

Najafi, S.J., Gharehaghaji, A.A., Etrati, S.M. (2016). Fabrication and Characterization of Elastic Hollow Nanofibrous PU Yarn. *Materials & Design, 99*, 328-334.

Nauman, S., Lubineau, G., Alharbi, H.F. (2021). Post Processing Strategies for the Enhancement of Mechanical Properties of ENMs (Electrospun Nanofibrous Membranes): A Review. *Membranes, 11*, 39.

Nayak, P.L., Pradhan, K.C. (2012). Synthesis and Characterization of Polyurethane Nanocomposite from Castor Oil- Hexamethylene Diisocyanate (HMDI). *Pelagia Research Library*, ISSN: 0976-8610. *Advances in Applied Science Research, 3*(5), 3045-3052.

Nayak, R., Khandual, A. (2019). 18 Nanotextiles and Recent Developments. *Fibres to Smart Textiles: Advances in Manufacturing, Technologies, and Applications*. CRC Press, Boca Raton, FL, USA.

Neibolts, N., Platnieks, O., Gaidukovs, S., Barkane, A., Thakur, V.K., Filipova, I., Mihai, G., Zelca, Z., Yamaguchi, K., Enachescu, M. (2020). Needle-Free Electrospinning of Nanofibrillated Cellulose and Graphene Nanoplatelets Based Sustainable Poly (Butylene Succinate) Nanofibers. *Materials Today Chemistry, 17*, 100301.

Nikoletti, S.L.G., Gandossi, S., Coombs, G., Wilson, R. (1999). A Prospective, Randomized, Controlled Trial Comparing Transparent Polyurethane and Hydrocolloid Dressings for Central Venous Catheters. *Am. J. Infect. Control, 27*, 488-496.

Niño-Martínez, N., Salas Orozco, M.F., Martínez-Castañón, G.A., Torres Méndez, F., Ruiz, F. (2019). Molecular Mechanisms of Bacterial Resistance to Metal and Metal Oxide Nanoparticles. *Int J Mol Sci, 20*(11), 2808.

Nishida, J., Shigeto, S., Yabumoto, S., Hamaguchi, H.O. (2012). Anharmonic Coupling of The CH-Stretch and CH-Bend Vibrations of Chloroform as Studied by Near-Infrared Electroabsorption Spectroscopy. *J Chem Phys., 137*(23), 234501. DOI: 10.1063/1.4770264

Noorian, S.A., Hemmatinejad, N., Navarro, J.A. (2020). Ligand modified cellulose fabrics as support of zinc oxide nanoparticles for UV protection and antimicrobial activities. *Int. J. Biol. Macromol., 154*, 1215-1226. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.10.276

Nqakala, Z.B., Sibuyi, N.R.S., Fadaka, A.O., Meyer, M., Onani, M.O., Madiehe, A.M. (2021). Advances in Nanotechnology Towards Development of Silver Nanoparticle-Based Wound-Healing Agents. *Int J Mol Sci., 22*, 11272. DOI: 10.3390/IJMS222011272

Nemati, S., Kim, S., Shin, Y.M., Shin, H. (2019). Current Progress in Application of Polymeric Nanofibers to Tissue Engineering. *Nano Converg*. https://doi.org/10.1186/s40580-019-0209-y

Ocsoy, I., Paret, M.L., Ocsoy, M.A., Kunwar, S., Chen, T., You, M., Tan, W. (2013). Nanotechnology in Plant Disease Management: DNA-Directed Silver Nanoparticles on Graphene Oxide as An Antibacterial Against Xanthomonas Perforans. *ACS Nano, 7*, 8972-8980.

Oertel, G., Abele, L. (1994). *Polyurethane Handbook: Chemistry, Raw Materials, Processing, Application, Properties* (2nd ed.) (688). Hanser/Gardner, Munich, Cincinnati, New York.

Ostrikov, K., Neyts, E.C., Meyyappan, M. (2013). Plasma Nanoscience: from Nano-Solids in Plasmas To Nano-Plasmas in Solids. *Adv. Phys., 62*, 113-224.

Ouadil, B., Amadine, O., Essamlali, Y., Cherkaoui, O., Zahouily, M. (2019). A New Route for The Preparation of Hydrophobic and Antibacterial Textiles Fabrics Using Ag-Loaded Graphene Nanocomposite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects., 579* (123713). Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.

Pak, C.S., Park, D.H., Oh, T.S., Lee,W.J., Jun, Y.J., Lee, K.A., Oh, K.S., Kwak, K.H., Rhie, J.W. (2019). Comparison of The Efficacy and Safety of Povidone-Iodine Foam Dressing (Betafoam), Hydrocellular Foam Dressing (Allevyn), and Petrolatum Gauze for Split-Thickness Skin Graft Donor Site Dressing. *Int. Wound J., 16*, 379-386.

Pant, B., Park, M., Park, S.J. (2019). One-Step Synthesis of Silver Nanoparticles Embedded Polyurethane Nano-Fiber/Net Structured Membrane as an Effective Antibacterial Medium. *Polymers, 11*, 1185.

Park, J.U., Jung, H.D., Song, E.H., Choi, T.H., Kim, H.E., Song, J., Kim, S. (2017). The Accelerating Effect of Chitosan-Silica Hybrid Dressing Materials on The Early Phase of Wound Healing. *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater., 105*, 1828-1839.

Park, Y.T., Qian, Y., Lindsay, C.I., Nijs, C., Camargo, R.E., Stein, A., Macosko, C.W. (2013). Polyol-Assisted Vermiculite Dispersion in Polyurethane Nanocomposites. *ACS Appl. Mater. Interfaces, 5*(8), 3054-3062.

Paul, W., Sharma, C.P. (2015). Advances in Wound Healing Materials: Science and Skin Engineering. *Smithers Rapra Publishing*.

Pedicini, A., Farris, R.J. (2003). Mechanical Behavior of Electrospun Polyurethane. *Polymer, 44*, 6857-6862.

Pelipenko, J., Kristl, J., Janković, B., Baumgartner, S., Kocbek, P. (2013). The Impact of Relative Humidity During Electrospinning on The Morphology and Mechanical Properties of Nanofibers. *International journal of pharmaceutics, 456*(1), 125-134.

Peng, S., Jin, G., Li, L., Li, K., Srinivasan, M., Ramakrishna, S., Chen, J. (2016). Multi-Functional Electrospun Nanofibres for Advances in Tissue Regeneration, Energy Conversion & Storage, and Water Treatment. *Chem. Soc. Rev., 45*, 1225-1241.

Perelshtein, I., Applerot, G., Perkas, N., Guibert, G., Mikhailov, S., Gedanken, A. (2008). Sonochemical Coating of Silver Nanoparticles on Textile Fabrics (Nylon, Polyester and Cotton) and Their Antibacterial Activity. *Nanotechnology, 19*, 245705. DOI: 10.1088/0957-4484/19/24/245705

Pérez-González, G.L., Villarreal-Gómez, L.J., Serrano-Medina, A., Torres-Martínez, E.J., Cornejo-Bravo, J.M. (2019). Mucoadhesive Electrospun Nanofibers for Drug Delivery Systems: Applications of Polymers and The Parameters' Roles. *International journal of nanomedicine*, 5271-5285.

Petrovic, Z., Ferguson S. (1991). *J. Prog Polym Sc., 16*, 695-836.

Phua, Y.J., Chow, W.S., Mohd Ishak, Z.A. (2013). Reactive Processing of Maleic Anhydride-Grafted Poly(Butylene Succinate) and The Compatibilizing Effect on Poly(Butylene Succinate) Nanocomposites. *eXPRESS Polymer Letters, 7*(4), 340-354. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2013.31

Pina, S., Ribeiro, V.P., Marques, C.F., Maia, F.R., Silva, T.H., Reis, R.L., Oliveira, J.M. (2019). Scaffolding Strategies for Tissue Engineering and Regenerative Medicine Applications. *Materials, 12*(11), 1824.

Pourbeyram, S., Sharafian, A., Tanomand, A., Azam, P. (2017). Biomolecule-Assisted Synthesis of Ag/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite with Excellent Electrocatalytic and Antibacterial Performance. *Mater. Sci. Eng. C, 75*, 742-751.

Qi, K., Zhou, Y., Ou, K., Dai, Y., You, X., Wang, H., He, J., Qin, X., Wang, R. (2020). Weavable and Stretchable Piezoresistive Carbon Nanotubes-Embedded Nanofiber Sensing Yarns for Highly Sensitive and Multimodal Wearable Textile Sensor. *Carbon., 170*, 464-476. DOI: 10.1016/j.carbon.2020.07.042

Qian, T., Qian, K., Xu, T., Shi, J., Ma, T., Song, Z., Li, L. (2020). Efficacy Evaluation of Personalized Coaptation in Neurotization for Motor Deficit After Peripheral Nerve Injury: A Systematic Review and Meta-Analysis. *Brain and Behavior, 10*(4), e01582.

Qin, J.J., Gu, J., Chung, T.S. (2001). Effect of Wet and Dry-Jet Wet Spinning on The Shear-Induced Orientation During the Formation of Ultrafiltration Hollow Fiber Membranes. *Journal of Membrane science, 182*, 1-2, 57-75.

Qin, X. (2017). *Electrospun Nanofibers* (1st ed.) (41-71). Afshari M. (Ed.), Woodhead Publishing, Shanghai, China.

Rabiee, T., Yeganeh, H., Gharibi, R. (2019). Antimicrobial Wound Dressings with High Mechanical Conformability Prepared Through Thiol-Yne Click Photopolymerization Reaction. *Biomed. Mater., 14*(4), 045007. DOI: 10.1088/1748-605X/ab16b8

Radetić, M. (2013). Functionalization of Textile Materials with Silver Nanoparticles. *J. Mater. Sci., 48*, 95-107. DOI: 10.1007/s10853-012-6677-7

Rafiqah, S.A., Abdan, K., Harmaen, A.S., Tawakkal, I.A., Zaman, K., Asim, M., Nurrazi, M.N., Lee, C.H. (2021). A Review on Properties and Application of Bio-Based Poly(Butylene Succinate). *Polymers, 13*, 1436. https://doi.org/10.3390/polym13091436

Rahma, A., Munir, M., Khairurrijal, M., Prasetyo, A., Suendo, V., Rachmawati, H. (2016). Intermolecular Interactions and the Release Pattern of Electrospun Curcumin-Polyvinyl(pyrrolidone) Fiber. *Biol. Pharm. Bull., 39*(2), 163-173. DOI: 10.1248/bpb.b15-00391

Rahmani, S., Arefazar, A., Latifi, M. (2017). PMMA/PS Coaxial Electrospinning: Core-Shell Fiber Morphology as A Function of Material Parameters. *Materials Research Express, 4*(3), 035304.

Rahmani, S., Ghaemi, F., Khaleghi, M., Haghi, F. (2021). Synthesis of Novel Silver Nanocomposite Hydrogels Based on Polyurethane/Poly(Ethylene Glycol) via Aqueous Extract of Oak Fruit and Their Antibacterial and Mechanical Properties. *Polym. Compos., 42*, 6719-6735.

Raja, M., Ryu, S.H., Shanmugharaj, A.M. (2013). Thermal, Mechanical and Electroactive Shape Memory Properties of Polyurethane (PU)/Poly (lactic acid) (PLA)/CNT Nanocomposites. *European Polymer Journal, 49*(11), 3492-3500.

Rajiv, P., Bavadharani, B., Kumar, M.N., Vanathi, P. (2017). Synthesis and Characterization of Biogenic Iron Oxide Nanoparticles Using Green Chemistry Approach and Evaluating Their Biological Activities. *Biocatal. Agric. Biotechnol., 12*, 45-49. DOI:10.1016/j.bcab.2017.08.015

Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W.E., Lim, T.C., Ma, Z. (2005). Publisher: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., New Jersey, London, Singapore, Beijing, Shanghai, Hong Kong, Taipei, Chennai. ISBN: 981-256-415-2. DOI: 10.1142/9789812567611_0003

Raton, B. FL. (2004). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (85th Ed.), CRC Press.

Ravi, J., Cerasoli, E., Rakowska, P.D., Ryadnov, M.G., Hills, A.E. (2011). FTIR Markers of Methionine Oxidation for Early Detection of Oxidized Protein Therapeutics. *Eur Biophys J., 40,* 339-345. DOI 10.1007/s00249-010-0656-1

Ren, Y., Duan, B., Xu, Y., Huang, Y., Li, Z., Hu, L., Hayat, T., Wang, H., Zhu, J., Dai, S. (2017). New Insight into Solvent Engineering Technology from Evolution of Intermediates via One-Step Spin-Coating Approach. *Sci China Mater, 60*(5), 392-398. DOI: 10.1007/s40843-017-9027-1

Reneker, D.H., Yarin, A.L., Fong, H., Koombhongse, S. (2000). Bending Instability of Electrically Charged Liquid Jets of Polymer Solutions in Electrospinning. *J. Appl. Phys., 87*, 4531-4547.

Reneker, D.H., Yarin, A.L. (2008). Electrospinning Jets and Polymer Nanofibers. *Polymer, 49*, 2387-2425.

Reynolds, N., Spiess, H. W., Hayen, H., Nefzger, H., Eisenbach, C.D. (1994). Structure and Deformation Behaviour of Model Poly (Ether-Urethane) Elastomers, 1. Infrared Studies. *Macromolecular Chemistry and Physics, 195*(8), 2855-2873.

Rezapour-Lactoee, A., Yeganeh, H., Ostad, S.N., Gharibi, R., Mazaheri, Z., Ai, J. (2016). Thermoresponsive Polyurethane/Siloxane Membrane for Wound Dressing and Cell Sheet Transplantation: In-Vitro and In-Vivo Studies. *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl., 69*, 804-814.

Ristic, B.Z., Milenkovic, M.M., Dakic, I.R., Todorovic-Markovic, B.M., Milosavljevic, M.S., Budimir, M.D., Paunovic, V.G., Dramicanin, M.D., Markovic, Z.M., Trajkovic, V.S. (2014). Photodynamic Antibacterial Effect of Graphene Quantum Dots. *Biomaterials, 35,* 4428-4435.

Robinson, J.T. (2011). Ultrasmall Reduced Graphene Oxide with High Near-Infrared Absorbance for Photothermal Therapy. *J. Am. chem. Soc., 133*, 6825-6831.

Ryan, A.J., Willkomm, W.R., Bergstrom, T.B., Macosko, C.W., Koberstein, J.T., Yu, C.C., Russell, T.P. (1991). Dynamics of (Micro) Phase Separation During Fast, Bulk Copolymerization: Some Synchrotron SAXS Experiments. *Macromolecules, 24*(10), 2883-2889.

Saleem, H, Zaidi, S.J. (2020). Sustainable Use of Nanomaterials in Textiles and Their Environmental Impact. *Materials (Basel), 13*(22), 5134. DOI: 10.3390/ma13225134

Salehi, B., Rodrigues, C.F., Peron,G., Dall'Acqua, S., Sharifi-Rad, J., Azmi, L. (2021). Curcumin Nanoformulations for Antimicrobial and Wound Healing Purposes. *Phyther Res., 35*, 2487-99. DOI: 10.1002/PTR.6976

Samatya Yılmaz, S., Aytaç A. (2021). Poly (lactic acid)/Polyurethane Blend Electrospun Fibers: Structural, Thermal, Mechanical and Surface Properties. *Iran. Polym. J., 30*(9), 873-883. DOI: 10.1007/s13726-021-00944-7

Samatya Yilmaz, S., Aytac, A. (2022). Fabrication and Characterization as Antibacterial Effective Wound Dressing of Hollow Polylactic Acid/Polyurethane/Silver Nanoparticle Nanofiber. *J. Polym. Res., 29*, 8-17.

Samatya Yilmaz, S., Aytac, A. (2023). The Highly Absorbent Polyurethane/Polylactic Acid Blend Electrospun Tissue Scaffold for Dermal Wound Dressing. *Polym. Bull., 80*, 12787-12813. https://doi.org/10.1007/s00289-022-04633-0

Samuels, S.L., Wilkes, G.L. (1973). The Rheo-Optical and Mechanical Behavior of A Systematic Series of Hard-Soft Segmented Urethanes. *Journal of polymer science Part C: Polymer symposia, 43*(1), 149-178.

Sánchez-López, E., Gomes, D., Esteruelas, G., Bonilla, L., Lopez-Machado, A.L., Galindo, R., Souto, E.B. (2020). Metal-Based Nanoparticles as Antimicrobial Agents: An Overview. *Nanomaterials, 10*(2), 292.

Saratale, R.G., Cho, S.K., Saratale, G.D., Kadam, A.A., Ghodake, G.S., Kumar, M., Shin, H.S. (2021). A Comprehensive Overview and Recent Advances on Polyhydroxyalkanoates (PHA) Production Using Various Organic Waste Streams. *Bioresource Technology, 325*, 124685. Doi:10.1016/j.biortech.2021.124685

Satake, T., Muto, M., Nagashima, Y., Haga, S., Homma, Y., Nakasone, R., Kadokura, M., Kou, S., Fujimoto, H., Maegawa, J. (2018). Polyurethane FoamWound Dressing Technique for Areola Skin Graft Stabilization and Nipple Protection After Nipple-Areola Reconstruction. *Aesthetic Plast. Surg., 42*, 442-446.

Shao, H., Zhou, J., Lin, X., Zhou, Y., Xue, Y., Hong, W., Lin, X., Jia, X., Fan, Y. (2023). Bio-İnspired Peptide-Conjugated Liposomes for Enhanced Planktonic Bacteria Killing and Biofilm Eradication. *Biomaterials, 30*, 122183.

Sharifi, F., Sooriyarachchi, A.C., Altural, H., Montazami, R., Rylander, M.N., Hashemi, N. (2016). Fiber Based Approaches as Medicine Delivery Systems. *ACS Biomaterials Science & Engineering, 2*(9), 1411-1431.

Sharon, M. (2019). Nanotechnology in the Defense Industry: Advances, Innovation, and Practical Applications. *Smart Nanofabrics for Defense*, 235-273. Scrivener Publishing LLC, Beverly, MA, USA.

Shen, W., Ao, F., Ge, X., Ning, Y., Wang, L., Ren, H., Fan, G. (2022). Effects of Solvents on Electrospun Fibers and The Biological Application of Different Hydrophilic Electrospun Mats. *Materials Today Communications, 30*, 103093.

Shen J., Li, T., Shi, M., Li, N., Ye, M. (2012). Polyelectrolyte-Assisted One-Step Hydrothermal Synthesis of Ag-Reduced Graphene Oxide Composite and Its Antibacterial Properties. *Mater. Sci. Eng. C, 32*, 2042-2047.

Shintani, N., Kato, S. (2005). Green Sustainable Plastic GS Pla. *JETI, 53*(4), 200.

Shintani., N., Kato, S. (2007). Green Sustainable Plastic and GS Pla-Degrading Enzyme from Fungus. GSC-AON2007 Preprints: 235.

Shoji, M.I.K., Sriwilaijaroen, N., Mayumi, H., Morikane, S., Takahashi, E., Kido, H., Suzuki, Y., Takeda, K., Kuzuhara, T. (2023). Anti-Influenza Activity of Povidone-Iodine-Integrated Materials. *Biol. Pharm. Bull., 46*, 1231-1239.

Singh, D.P., Herrera, C.E., Singh, B., Singh, S., Singh, R.K., Kumar, R. (2018). Graphene oxide: An Efficient Material and Recent Approach for Biotechnological and Biomedical Applications. *Materials Science and Engineering: C, 86*, 173-197. https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.01.004

Skoczinski, P., Carus, M., Tweddle, G., Ruiz, P., de Guzman, D., Ravenstijn, J., Käb, H., Hark, N., Dammer, L., Raschka, A. (2023). Bio-Based Building Blocks and Polymers: Global Capacities, Production and Trends 2022-2027. *Industrial Biotechnology, 19*(4), 185-194.

Skrzypek, K., Groot Nibbelink, M., Liefers-Visser, J., Smink, A. M., Stoimenou, E., Engelse, M.A., Stamatialis, D. (2020). A High Cell-Bearing Capacity Multibore Hollow Fiber Device for Macroencapsulation of Islets of Langerhans. *Macromolecular Bioscience, 20*(8), 2000021.

Smith, J.A., Mele, E. (2021). Electrospinning and Additive Manufacturing: Adding Three-Dimensionality to Electrospun Scaffolds for Tissue Engineering. *Frontiers Bioeng. Biotechnol., 9*, 674738. Doi:10.3389/fbioe.2021.674738

Smallwood, I. M. (1996). *Handbook of Organic Solvent Properties*, Wiley, New York.

Sohn, Y.J., Kim, H.T., Baritugo, K.A., Jo, S.Y., Song, H.M., Park, S.Y., Park, S.J. (2020). Recent Advances in Sustainable Plastic Upcycling and Biopolymers. *Biotechnol. J., 15*, 1900489.

Song, E.H., Jeong, S.H., Park, J.U., Kim, S., Kim, H.E., Song, J. (2017). Polyurethane-Silica Hybrid Foams from A One-Step Foaming Reaction, Coupled with A Sol-Gel Process, for Enhanced Wound Healing. *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl., 79*, 866-874.

Sonnenschein, M.F., Guillaudeu, S.J., Landes, B.G., Wendt, B.L. (2010). *Polymer, 51*, 3685-3692.

Speckhard, T.A., Cooper, S.L. (1986). Ultimate Tensile Properties of Segmented Polyurethane Elastomers - Factors Leading to Reduced Properties for Polyurethanes Based on Nonpolar Soft Segments. *Rubber Chemistry and Technology, 59*(3), 405-431.

Srivastava, R.K. (2017). Electrospinning of Patterned and 3D Nanofibers. *Electrospun Nanofibers*. Elsevier Ltd., 399-447.

Sun, Z., Zussman, E., Yarin, A.L., Wendorff, J.H., Greiner, A. (2003). Compound Core-Shell Polymer Nanofibers by Co-Electrospinning. *Advanced materials*.

Sundarrajan, S., Chandrasekaran, A.R., Ramakrishna, S. (2010). An Update on Nanomaterials-Based Textiles for Protection and Decontamination. *J. Am. Ceram. Soc., 93*, 3955-3975. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.04117.x

Suvarnaphaet, P., Pechprasarn, S. (2017). Graphene-Based Materials for Biosensors: A Review. *Sensors (Switz.), 17*, 1-24.

Süslü, A. (2009). Elektro-eğirme Yöntemi ile Nanofiber ve Nanotüp Üretimi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 243803.

Syduzzaman, M., Hassan, A., Anik, H.R., Akter, M., Islam, M.R. (2023). Nanotechnology for High-Performance Textiles: A Promising Frontier for Innovation. *ChemNanoMat., 9*, e202300205. Doi.org/10.1002/cnma.202300205

Tadda, M.A., Gouda, M., Lin, X., Shitu, A., Abdullahi, H.S., Zhu, S., Li, X., Liu, D. (2021). Impacts of Baobab (Adansonia digitata) Powder on the Poly(Butylene Succinate) Polymer Degradability to Form An Eco-Friendly Filler-Based Composite. *Front. Mater., 8*, 768960. DOI: 10.3389/fmats.2021.768960

Tallawi, M., Zebrowski, D.C., Rai, R., Roether, J.A., Schubert, D.W., El Fray, M., Engel, F. B., Aifantis, K.E., Boccaccini, A.R. (2015). Poly(Glycerol Sebacate)/Poly(Butylene Succinate-Butylene Dilinoleate) Fibrous Scaffolds for Cardiac Tissue Engineering. *Tissue Eng., Part C, 21*, 585-596.

Tang, J., Chen, Q., Xu, L., Zhang, S., Feng, L., Cheng, L., Xu, H., Liu, Z., Peng, R. (2013). Graphene Oxide-Silver Nanocomposite as A Highly Effective Antibacterial Agent with Species-Specific Mechanisms. *ACS Appl. Mater. Interfaces, 5*, 3867-3874.

Tegou, E., Magana, M., Katsogridaki, A.E., Ioannidis, A., Raptis, V., Jordan, S., Chatzipanagiotou, S., Chatzandroulis, S., Ornelas, C., Tegos, G.P. (2016). Terms of Endearment: Bacteria Meet Graphene Nanosurfaces. *Biomaterials, 89*, 38-55.

Teodorescu, M., Bercea, M., Morariu, S. (2019). Biomaterials of PVA and PVP in Medical and Pharmaceutical Applications: Perspectives and Challenges. *Biotechnology advances, 37*(1), 109-131.

Tian, Y., Wang, Z., Wang, L. (2021). Hollow Fibers: From Fabrication To Applications. *Chem. Commun., 57*, 9166-9177. https://doi.org/10.1039/D1CC02991F

Tijing, L.D., Ruelo, M.T.G., Amarjargal, A., Pant, H.R., Park, C.H., Kim, C.S. (2012). One-Step Fabrication of Antibacterial (Silver Nanoparticles/Poly(Ethylene Oxide)) - Polyurethane Bicomponent Hybrid Nanofibrous Mat by Dual-Spinneret Electrospinning. *Materials Chemistry And Physics, 134*, 557-561.

Tiwari, A., Kumar, R., Shefi, O., Randhawa, J.K. (2020). Fluorescent Mantle Carbon Coated Core-Shell SPIONS For Neuroengineering Applications. *ACS Appl. Bio Mater., 3*(7), 4665-4673.

Toh, H.S., Faure, R.L., Amin, L.B.M., Hay, C.Y.F., George, S. (2017). A Light-Assisted In-situ Embedment of Silver Nanoparticles to Prepare Functionalized Fabrics. *Nanotechnol. Sci. Appl., 10*, 147. DOI: 10.2147/NSA.S139484

Tort, S., Acartürk, F. (2015). Yara Tedavisi ve Nanolif Yapısındaki Yara Örtüleri. *Turkiye Klinikleri J. Pharm. Sci., 4*(2), 68-78, DOI:10.5336/pharmsci.2015-45768

Türkoğlu, G. C. (2020). Yanık Tedavisinde Kullanılmak Üzere Hibrit Biyoaktif Tekstil Ürünlerinin Geliştirilmesi. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

Türsen, Ü. (2013). Wound Dressings for Ulcer Treatment. *Turk. J. Dermatol., 7*(1), 61-71.

Ullah, N., Yasin, S., Abro, Z., Liu, L., Wei, Q. (2014). Mechanically Robust and Antimicrobial Cotton Fibers Loaded with Silver Nanoparticles: Synthesized via Chinese Holly Plant Leaves. *Int. J. Text. Sci., 3*, 1-5.

URL-1: https://www.cbi.eu/market-information/apparel/sustainable-transition-apparel-and-home-textiles (Ziyaret tarihi: 29 Eylül 2023).

URL-2: https://ec.europa.eu/health/scientific_committees/opinions_layman/nanomaterials/en/l-2/1.htm#:~:text=Nanomaterials%20are%20usually%20considered%20to,%2C%20tubes%2C%20rods%20or%20fibres, (Ziyaret tarihi: 5 Mayıs 2024).

URL-3: https://www.drozdogan.com/nanoteknoloji-nanotip-ve-radyasyon-onkolojisindeki-uygulamalari-yazidizisi-1/, (Ziyaret tarihi: 28 Nisan 2024).

URL-4: Avrupa Çevre Ajansı, 2022, European Environment Agency (2022). Microplastics from textiles: Towards a circular economy for textiles in europe, EEA's European Topic Centre on Circular Economy. Copenhagen, Denmark. https://www.eea.europa.eu/publications/microplastics-from-textiles-towards-a, (Ziyaret tarihi: 1 Mayıs 2024).

URL-5: https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/biopolymers-bioplastics-market, (Ziyaret tarihi: 12 Şubat 2024).

URL-6: https://www.databridgemarketresearch.com/reports/global-polybutylene-succinate-pbs-market, (Ziyaret tarihi: 25 Mart 2022).

URL-7: https://ewikitr.top/wiki/Polybutylene_succinate, (Ziyaret tarihi: 22 Mayıs 2024).

URL-8: https://www.novamont.com/eng/read-press-release/mater-biotech/, (Ziyaret tarihi: 1 Nisan 2024).

URL-9: https://www.linkedin.com/pulse/global-poly-butylene-succinate-pbs-market-thriving, (Ziyaret tarihi: 12 Aralık 2023).

URL-10: https://www.pttmcc.com/, (Ziyaret tarihi: 21 Mart 2022).

URL-11: www.stratviewresearch.com Thermoplastic Polyurethane Market Report 2022, (Ziyaret tarihi: 12 Mart 2022).

URL-12: http://tr.custom-plastic-molds.com/plastic-raw-material/tpu-long-glass-fiber-reinforced.html, (Ziyaret tarihi: 14 Temmuz 2023).

URL-13: https://nanografi.com/nanoparticles/element-alloys-nanoparticles/silver-nanoparticles/, (Ziyaret tarihi: 10 Mart 2022).

URL-14: https://en.wikipedia.org/wiki/Electrospinning, (Ziyaret tarihi: 14 Şubat 2022).

URL-15: Indomethacin, National Center for Biotechnology Information, 2022. PubChem Compound Summary for CID 3715. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Indomethacin, (Ziyaret tarihi: 5 Ocak 2023).

Vaingankar, N.V.S.P., Eagling, V., King, C., Elender, F. (2001). Comparison of Hydrocellular Foam and Calcium Alginate in The Healing and Comfort of Split Thickness Skin Graft Donor Sites. *J. Wound Care, 11*, 21-29.

Vasantharaj, S., Sathiyavimal, S., Saravanan, M., Senthilkumar, P., Gnanasekaran, K., Shanmugavel, M., Pugazhendhi, A. (2019). Synthesis of Ecofriendly Copper Oxide Nanoparticles For Fabrication Over Textile Fabrics: Characterization of Antibacterial Activity And Dye Degradation Potential. *J. Photochem. Photobiol. B Biol., 191,* 143-149. DOI: 10.1016/j.jphotobiol.2018.12.026

Verbič, A., Gorjanc, M., Simončič, B. (2019). Zinc Oxide For Functional Textile Coatings: Recent Advances. *Coatings, 9*, 550. DOI: 10.3390/coatings9090550

Veranitisagul, C., Wattanathana, W., Wannapaiboon, S., Hanlumyuang, Y., Sukthavorn, K., Nootsuwan, N., Chotiwan, S., Phuthong, W., Jongrungruangchok, S., Laobuthee, A. (2019). Antimicrobial, Conductive, and Mechanical Properties of AgCB/PBS Composite System. *Journal of Chemistry, 3487529*, 1-14.

Vohra, A., Raturi, P., Hussain, E. (2023). 6 - Scope of Using Hollow Fibers As A Medium For Drug Delivery. Sharma N., Butola B.S. (Ed.), *The Textile Institute Book Series, Fiber and Textile Engineering in Drug Delivery Systems* (169-213). ISBN 9780323961172, Woodhead Publishing. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-96117-2.00013-3

Walsh, DJ., Rostami, S. (1985). *Adv Polym Sci*, 119:70.

Wang, C.B., Cooper, S.L. (1983). Morphology and Properties of Segmented Polyether Polyurethane Ureas. *Macromolecules, 16*(5), 775-786.

Wang, C., Yan, K.W., Lin, Y.D., Hsieh, P.C. (2010). Biodegradable Core/Shell Fibers by Coaxial Electrospinning: Processing, Fiber Characterization, and Its Application in Sustained Drug Release. *Macromolecules, 43*(15), 6389-6397.

Wang, X., Hu, Y., Song, L., Yang, H., Xing, W., Lu, H.J. (2011). *Mater. Chem., 21*, 4222-4227.

Waqas, M., Keirouz, A., Putri, M. K. S., Fazal, F., Sanchez, F. J. D., Ray, D., Radacsi, N. (2021). Design and Development of A Nozzle-Free Electrospinning Device for The High-Throughput Production of Biomaterial Nanofibers. *Medical Engineering & Physics, 92*, 80-87.

Wu, Y., Yang, Y., Zhang, Z., Wang, Z., Zhao, Y., Sun, L. (2019). Fabrication of Cotton Fabrics with Durable Antibacterial Activities Finishing By Ag Nanoparticles. *Text. Res. J., 89*, 867-880. DOI: 10.1177/0040517518758002

Xie, Z., Huang, E., Garg, S. (2024). CO_2 Fixation Into Carbon Nanofibres Using Electrochemical-Thermochemical Tandem Catalysis. *Nature Catal.*, 7, 98-109. https://doi.org/10.1038/s41929-023-01085-1

Xing, Z.-C., Han, S.-J., Shin, Y.-S., Kang, I.-K. (2011). Fabrication of Biodegradable Polyester Nanocomposites By Electrospinning For Tissue Engineering. *Journal of Nanomaterials, 1*, 929378. https://doi.org/10.1155/2011/929378

Xu, Q., Xie, L., Diao, H., Li, F., Zhang, Y., Fu, F., Liu, X. (2017). Antibacterial Cotton Fabric With Enhanced Durability Prepared Using Silver Nanoparticles And Carboxymethyl Chitosan. *Carbohydr. Polym., 177*, 187-193. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.08.129

Xu, L., Wang, Y.Y., Huang, J., Chen, C.Y., Wang, Z.X., Xie, H. (2020). Silver Nanoparticles: Synthesis, Medical Applications And Biosafety. *Theranostics, 10*(20), 8996-9031. https://doi.org/10.7150/thno.45413

Xu, W., Zhang, R., Liu, W., Zhu, J., Dong, X., Guo, H., Hu, G.H. (2016). A Multiscale Investigation on The Mechanism of Shape Recovery for IPDI to PPDI Hard Segment Substitution in Polyurethane. *Macromolecules, 49*(16), 5931-5944.

Xue, C.H., Chen, J., Yin, W., Jia, S.T., Ma, J.Z. (2012). Superhydrophobic Conductive Textiles With Antibacterial Property By Coating Fibers With Silver Nanoparticles. *Appl. Surf. Sci., 258*, 2468-2472. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.10.074

Xue, C.H., Wu, Y., Guo, X.J., Liu, B.Y., Wang, H.D., Jia, S.T. (2020). Superhydrophobic, Flame-retardant and Conductive Cotton Fabrics via Layer-by-layer Assembly of Carbon nanotubes for Flexible Sensing Electronics. *Cellulose., 27*, 3455-3468. DOI: 10.1007/s10570-020-03013-z

Xue, J., Wu, T., Dai, Y., Xia, Y. (2019). Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications. *Chemical reviews, 119*(8), 5298-5415.

Xue, J., Xie, J., Liu, W., Xia, Y. (2017). Electrospun Nanofibers: New Concepts, Materials, and Applications. *Acc. Chem. Res., 50*, 1976-1987.

Yalcinkaya, F., Yalcinkaya, B., Jirsak, O. (2016). Dependent and Independent Parameters of Needleless Electrospinning. Haider, S., Haider A. (Ed.), *Electrospinning-Material, Techniques and Biomedical Applications* (67-93). Intech. DOI: 10.5772/65838

Yang, J., Xu, L. (2023). Electrospun Nanofiber Membranes with Various Structures for Wound Dressing. *Materials, 16*, 6021. https://doi.org/10.3390/ma16176021

Yang, L., Sun, Y., Zou, Q., Lu, T., Wang, W., Ma, M., He, Z., Liu, Q., Ye, C. (2021). Clean Version: Electrospun Fibrinogen Scaffolds from Discarded Blood for Wound Healing. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 109*(8), 1145-1155.

Yang, Y., Asiri, A.M., Tang, Z., Du, D., Lin, Y. (2013). Graphene Based Materials For Biomedical Applications. *Biochem. Pharmacol., 16*, 365-373.

Yang, Y., Jia, Z., Liu, J., Li, Q., Hou, L., Wang, L., Guan, Z. (2008). Effect of Electric Field Distribution Uniformity On Electrospinning. *Journal of applied physics, 103*, 10.

Yang, Z., Zhang, X., Qin, Z., Li, H., Wang, J., Zeng, G., Liu, C., Long, J., Zhao, Y., Li, Y., Yan, G. (2022). Airflow Synergistic Needleless Electrospinning of Instant

Noodle-like Curly Nanofibrous Membranes for High-Efficiency Air Filtration. *Small*, *18*(14), 2107250.

Yanılmaz, M. (2010). Poliüretan/Polipirol Kompozit Nanolif İnce Film Üretimi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Yin, J., Xu, L. Ahmed, A. (2022). Batch Preparation and Characterization of Electrospun Porous Polylactic Acid-Based Nanofiber Membranes for Antibacterial Wound Dressing. *Adv. Fiber Mater., 4*, 832-844.

Yoo, E., Im, S. (1999). Melting Behavior of Poly(Butylene Succinate) During Heating Scan By DSC. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys., 37*, 1357-1366.

Yu, Z., Liu, J., He, H., Wang, Y., Zhao, Y., Lu, Q. (2021). Green Synthesis of Silver Nanoparticles with Black Rice (Oryza Sativa L.) Extract Endowing Carboxymethyl Chitosan Modified Cotton with High Anti-microbial and Durable Properties. *Cellul., 28*(3), 1827-1842. DOI:10.1007/s10570-020-03639-z

Yuki, A., Takenouchi, T., Takatsuka, S., Fujikawa, H., Abe, R. (2017). Investigating The Use of Tie-Over Dressing After Skin Grafting. *J. Dermatol., 44*, 1317-1319.

Zhan, S., Chen, D., Jiao, X., Tao, C. (2006). Long TiO_2 Hollow Fibers with Mesoporous Walls: Sol-Gel Combined Electrospun Fabrication and Photocatalytic Properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, *110*(23), 11199-11204.

Zhan, S., Chen, D., Jiao, X., Liu, S. (2007). Facile Fabrication of Long α-Fe_2O_3, α-Fe and γ-Fe_2O_3 Hollow Fibers Using Sol-Gel Combined Co-electrospinning Technology. *Journal of colloid and interface science*, *308*(1), 265-270.

Zhang, C., Madbouly, S.A., Kessler, M.R. (2015). Biobased Polyurethanes Prepared From Different Vegetable Oils. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, *7*(2), 1226-1233.

Zhang, F., Wu, X., Chen, Y., Lin, H. (2009). Application of Silver Nanoparticles to Cotton Fabric as An Antibacterial Textile Finish. *Fibers Polym., 10*, 496-501. DOI: 10.1007/s12221-009-0496-8

Zhang, G., Liu, Y., Gao, X., Chen, Y. (2014). Synthesis of Silver Nanoparticles and Antibacterial Property of Silk Fabrics Treated by Silver Nanoparticles. *Nanoscale Res. Lett*., *9*, 216. DOI: 10.1186/1556-276X-9-216

Zhang, J., Zhao, Y.T., Hu, P.Y., Liu, J.J., Liu, X.F., Hu, M., Cui, Z., Wang, N., Niu, Z., Xiang, H., Long, Y.Z. (2020). Laparoscopic Electrospinning for In Situ Hemostasis in Minimally Invasive Operation. *Chemical Engineering Journal*, *395*, 125089.

Zhang, S., Yang, W., Gong, W., Lu, Y., Yu, D.-G., Liu, P. (2024) Recent Progress of Electrospun Nanofibers as Burning Dressings (Review Article). *RSC Adv., 14*, 14374-14391. DOI: 10.1039/D4RA01514B

Zhang, Z., Bolshakov, A., Han, J., Zhu, J., Yang, K.L. (2023). Electrospun Core-Sheath Fibers with a Uniformly Aligned Polymer Network Liquid Crystal (PNLC). *ACS Applied Materials & Interfaces, 15*(11), 14800-14809. DOI: 10.1021/acsami.2c23065

Zhao, T., Yu, J., Zhang, X., Han, W., Zhang, S., Pan, H., Zhang, Q., Yu, X., Bian, J., Zhang, H. (2023). Thermal, Crystallization, and Mechanical Properties of Polylactic Acid (PLA)/Poly(Butylene Succinate) (PBS) Blends. *Polymer Bulletin, 81*, 2481-2504. https://doi.org/10.1007/s00289-023-04848-9

Zheng, J.Y., Liu, H.Y., Wang, X., Zhao, Y., Huang, W.W., Zheng, G.F., Sun, D.H. (2014). Electrohydrodynamic Direct-Write Orderly Micro/Nanofibrous Structure on Flexible Insulating Substrate. *J. of Nanomaterials,* 2, 1-7. DOI: 10.1155/2014/708186

Zhou, F.L., Li, Z., Gough, J.E., Cristinacce, P.L.H., Parker, G.J.M. (2018). Axon Mimicking Hydrophilic Hollow Polycaprolactone Microfibres for Diffusion Magnetic Resonance İmaging. *Materials & Design, 137*(5), 394-403.

Zhou, L., Min, T., Bian, X., Dong, Y., Zhang, P., Wen, Y. (2022). Rational Design of Intelligent and Multifunctional Dressing to Promote Acute/Chronic Wound Healing. *ACS Appl. Bio Mater., 35*, 14-18.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Çebişli, H.B., Yalçınyuva, T., Uyanık, N. (2011). Production and Characterization of Modified PET Foam. Eurofillers 2011 Poster Sunumu, *9th Eurofillers International Conference*, Dresden (Almanya).

Çebişli, H.B., Demir, H., Erkan, E.H. (2015). Vertical Farming with LED Lighting for Growing Crops Indoors. EIIP Proje: Takım Ödülü (2.sırada). *Toyota Tsusho European Innovation Incubation Program,* Prag (Belçika).

İşgen, H.B., Samatya Yılmaz, S., Aytac, A. (2024). The Production of Hollow Nanofibers from PBS / TPU Blends by Coaxial Electrospinning Method. *Gazi University Journal of Science, 37*(1), 64-73. Doi: 10.35378/gujs.1199571

İşgen, H.B., Samatya Yılmaz, S., Aytac, A. (2022). İçi Boş Polibütilen Süksinat (PBS)/ Termoplastik Poliüretan (TPU) Nanoliflerin Üretimi ve Karakterizasyonu. *International Conference On Chemical And Biological Sciences 2022 (ICCBS2022)*, ISBN:978-625-8246-08-7, 75-76, Umaru Musa Yar'adua University, Nijerya, 20-21 Eylül 2022.

İşgen, H.B., Samatya Yılmaz, S., Aytac, A. (2022). The Production of Hollow Nanofibers from PBS/TPU Blends For Biomedical Applications. *9th International Conference on Materials Science and Nanotechnology for Next Generation (MSNG2022)*, Ankara, Türkiye, 22-24 Eylül 2022.

İşgen, H.B., Samatya Yılmaz, S., Aytac, A. (2023). Graphene Oxide (GO) Katkılı İçi Boş Nanolif Yapıların Üretimi ve Karakterizasyonu. *3rd International Symposium on Characterization (ISC'23)*, ISBN:978-625-00-1808-8, Sabancı University Nanotechnology Research and Application Center (SUNUM), İstanbul, Türkiye, 6-8 Eylül 2023.

İşgen, H.B., Samatya Yılmaz, S., Aytac, A. (2023). Gümüş Nanoparçacık (nanoAg) Katkılı İçi Boş Antibakteriyel Nanolif Yapıların Üretimi ve Karakterizasyonu. *6th International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2023)*, Ankara, Türkiye, 11-13 Ekim 2023.

ÖZGEÇMİŞ

Lise öğrenimini M. N. Çakallıklı Anadolu Lisesi'nde (Antalya) tamamladı. 2003 yılında İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü - Kimya (%100 ingilizce) bölümünde lisans öğrenimine başladı ve 2008 yılında mezun oldu. Yüksek lisans öğrenimini İstanbul Teknik Üniversitesi - Polimer Bilim ve Teknolojisi Ana Bilim Dalı'nda 2009-2012 yılları arasında gerçekleştirdi. Kocaeli Üniversitesi - Fen Bilimleri Enstitüsü - Polimer Bilimi ve Teknolojisi Ana Bilim Dalı'nda 100/2000 YÖK Doktora Burs programını kazanarak "Mikro ve Nano Teknoloji" öncelikli alanında doktora öğrenimine devam etmiştir. Ayrıca 2022-2023 yılında 122M880 numaralı TÜBİTAK 1002 projesi yürütücülüğünü yapmıştır. 2007 yılında başladığı iş hayatına halen devam etmektedir. Kariyer basamaklarını TALYA-NALCO Water Chemicals (Antalya), UNICEF (İstanbul), Türk Plastik Sanayicileri Araştırma Geliştirme ve Eğitim Vakfı (PAGEV) - PAGDER (İstanbul), ASES AVIATION (İstanbul) - ETİ MADEN Bor (Bandırma), TOYOTA TSUSHO EUROPE SA Turkey (Kocaeli), DENEYAP Teknoloji Atölyeleri (Kocaeli & Sakarya) ve POLİPRO Plastik (Teknik Müdür olarak) şirketlerinde sürdürmüştür.