

T.C.
NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GÜMÜŞ KOMPLEKS İÇEREN NANOLİFLERİN ÜRETİMİ VE
TEKSTİLDE KULLANIMI

Mehmet GÜLGÖNÜL

TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: Doç. Dr. Aylin YILDIZ

TEKİRDAĞ – 2018

Her hakkı saklıdır

Doç. Dr. Aylin YILDIZ danışmanlığında, Mehmet GÖLGÖNÜL tarafından hazırlanan “Gümüş kompleks içeren nanoliflerin üretimi ve tekstilde kullanımı” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı ‘nda Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı: Prof. Dr. Rıza ATAV

İmza:

Üye: Doç. Dr. Gonca ÖZÇELİK KAYSERİ

İmza:

Üye: Doç. Dr. Aylin YILDIZ

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

GÜMÜŞ KOMPLEKS İÇEREN NANOLİFLERİN ÜRETİMİ VE TEKSTİLDE KULLANIMI

Mehmet GÜLGÖNÜL

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Aylin YILDIZ

Günümüz teknoloji ve sanayileşmenin gelişmesiyle birlikte canlı hayatı ve çevre sağlığına tehdit oluşturabilecek atık miktarında artış görülmektedir. Her geçen yıl insan sağlığı üzerinde kanser etkileri bunun bir kanıtıdır. Atık madde olarak bilinen petrol yan fraksiyonları ve abietik asidin tortusu değerlendirilerek atıkların geri kazanımı büyük bir önem kazanmıştır. Dolayısıyla hem çevre kirliliğinin önüne geçilmesi hem de tekrar kullanılabilirlik açısından önemlidir. Gümüş, tekstilin pek çok alanlarında güvenle kullanılmaktadır. Gümüş metalleri canlı vücuduna uyumlu olması ile toksit etkisi yaratmaması medikal alanlarda yara örtülerin geliştirilmesinde kullanıldığı görülmüştür. Çalışma kapsamında, atık naften kompleks bileşikleri gümüş nitratin senteziyle gümüş naftenat ve karboksilatların (gümüş sikloheksan monokarboksilat, gümüş sikloheksan dikarboksilat ve gümüş abietat) lif üretim tekniklerinden olan elektro lif çekim yönteminde üretilen liflerin nanometre uzunluğunda üretilmesi hedeflenmiştir. Gümüş kompleks bileşiklerin spektroskopik, morfolojik özellikleri, yapı ve elementel içerik analizleri FT-IR, TGA, EDX ve SEM görüntüleri ile desteklenerek açıklanmıştır. Ağırlıkça %5, %7,5 ve %10 oranlarında gümüş sikloheksan monokarboksilat (GM) ve gümüş sikloheksan dikarboksilat (GD) bileşiği katkılanarak sentezlenen ve elektro lif çekim yöntemi ile elde edilen gümüş sikloheksan monokarboksilat (GML) ve gümüş sikloheksan dikarboksilat (GDL) liflerin SEM görüntülerinde, en iyi sonuçlar %7,5 konsantrasyon da olduğu tespit edilmiştir. Gümüş abietat nanolifleri (GAL) için ise farklı konsantrasyonlar dahi kusursuz lifler oluştuğu sonucuna ulaşılmıştır. EDX sonuçlarında ağırlık oranlarının artışında içerik miktarı homojen dağılmaktadır. Ayrıca, her üç bileşikler için L929 ve Vero hücreleri üzerindeki sitotoksikite etkileri araştırılmıştır. Tasarlanan malzemelerde yüksek bir toksik etki göstermediği belirlenmiştir. Özellikle gümüş abietat (GAL) nanoliflerin nonsitotoksik olduğu ve biyomedikal malzeme olarak kullanılma potansiyelinin daha yüksek olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Anahtar kelimeler: naftenik ve abietik asitler, gümüş, sitotoksikite, nanolif, elektro lif çekimi

2018, 69 sayfa

ABSTRACT

MSc. Thesis

INCLUDING SILVER COMPLEX PRODUCTION OF NANOFIBERS AND USE IN
TEXTILE

Mehmet GÜLGÖNÜL

Tekirdağ Namık Kemal University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Textile Engineering

Supervisor: Assoc Prof. Dr. Aylin YILDIZ

With the development of modern technology and industrialization, there is an increase in the amount of waste that can pose a threat to the living and environmental health. Each year, cancer effects on human health are proof of this. Recycling of wastes has gained a great importance by evaluating petroleum side fractions and abietic acid wastes known as wastes. Therefore, it is important both to prevent environmental pollution and to be reusable. Silver is used safely in many fields of textiles. Silver metals have been shown to be compatible with the living body and not to produce toxic effects, which have been used in the development of medical field wound dressings. In this thesis, it was aimed to produce nanofibers by electrospinning from the silver naphthenat, silver cyclohexane monocarboxylate and silver cyclohexane dicarboxylate and silver abietate mixture. The morphological characteristics structure, spectroscopic and elemental content analyzes of silver complex compounds are explained by FT-IR, TGA, EDX and SEM images. The best fiber images of silver cyclohexane dicarboxylate (GML) and silver cyclohexane dicarboxylate (GDL) synthesized by adding silver cyclohexane monocarboxylate (GM) and silver cyclohexane dicarboxylate (GD) compound (by weight of 5%, 7,5% and 10%) were detected at a concentration of 7,5% . Moreover, silver abietat nanofibers (GAL) in different concentrations were found to be perfect fibers. When the EDX results are considered, the content amount is homogeneously distributed with the increase of the weight ratios. In addition, the cytotoxic effects on L929 and Vero cells for all three compounds were investigated. It was seen that the designed materials did not show a high toxic effect. In particular, silver abietat nanofibers (GAL) have been found to be noncytotoxic and higher potential to be used as biomedical material.

Keywords: naphthenic and abietic acids, silver, cytotoxicity, nanofiber, electrospinning

2018, 69 pages

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ÇİZELGE DİZİNİ	v
ŞEKİL DİZİNİ	vi
KISALTMALAR	vii
ÖNSÖZ	ix
1.GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Kapsamı	1
1.2. Kaynak Özetleri	4
2. KURUMSAL TEMELLER	11
2.1. Elektro Lif Çekim Yöntemi (Elektrospinning Yöntemi).....	11
2.1.1. Elektro lif çekim yönteminin tarihçesi	11
2.1.2. Elektro lif çekim yönteminin mekanizması	13
2.1.3. Jetin başlaması ve düzgün bölümünün uzaması	16
2.1.4. Jetin incilmesi	17
2.1.5. Elektro lif çekim parametreleri	19
2.1.6. Elektro lif çekim yönteminin avantaj ve dezavantajları	23
2.2. Karboksilli Asitler (Monokarboksilik asitler ve Dikarboksilik asitler).....	24
2.3. Abietik Asitler	26
2.4. Gümüş	28
3. MATERYAL VE METOD	30
3.1. Materyal	30
3.2. Metot	30
3.2.1. GM, GD ve GA bileşiklerin sentezi	31
3.2.2. GM, GD ve GA katkılanmış nanoliflerin elde edilmesi	35
3.2.3. GML, GDL ve GAL 'in hücre canlılığı analizi	38
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	40
4.1. GM, GD ve GA Bileşiklerinin Kimyasal Yapı Karakterizasyonu	40
4.2. GML, GDL ve GAL Nanoliflerinin Kimyasal Yapı Karakterizasyonu ve Morfolojik Özellikleri	42

4.3. GML, GDL ve GAL 'in Hücre Canlılığı (MTT) Analizi	53
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	62
6. KAYNAKLAR	64
7. ÖZGEÇMİŞ	68
8. TEŞEKKÜR	69

ÇİZELGE DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Elektro lif çekim parametrelerinin lif morfolojisi üzerine etkileri	19
Çizelge 2.2. Elektro lif çekim yönteminin avantajlar ve dezavantajları	24
Çizelge 3.1. Gümüş kompleks bileşiklerin elektro lif çekiminde uygulanan optimum koşullar	36

ŞEKİL DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Elektro lif çekim için kullanılan temel iki farklı sistem (A)dikey sistem, (B)yatay sistem	1
Şekil 2.2. Taylor tarafından geliştirilmiş olan elektro lif çekim sistemi	13
Şekil 2.3. Elektro Püskürme Olayı	13
Şekil 2.4. Elektrohüdrodinamik işlem sırasında oluşan çeşitli damla oluşum biçimleri	14
Şekil 2.5. Elektrohüdrodinamik işlem sırasında oluşan çeşitli sıvı jeti biçimleri	15
Şekil 2.6. Taylor konisi oluşumu	17
Şekil 2.7. Elektro lif çekim jetinin yavaş ve hızlı ivmedeki davranışı	18
Şekil 2.8. Kapiler ucundaki damlanın üzerine etki eden kuvvetler	18
Şekil 2.9. Artan gerilimin Taylor konisinin oluşumuna olan etkisi	20
Şekil 2.10. Başlıca karboksilli asitler	25
Şekil 2.11. Abietik asidin yapısı	27
Şekil 2.12. Gümüş iyonların bakterileri üzerinde etki mekanizması	28
Şekil 3.1. Gümüş naftenat ve abietatların sentezlenmesi	32
Şekil 3.2. Sentezlenen GM 'ın ekstraksiyon balonuna alınmadan önceki görüntüsü	33
Şekil 3.3. Sentezlenen GM ve GA 'nın kurutulduktan sonraki görüntüleri	34
Şekil 3.4. GM polimerinin görüntüleri	35
Şekil 3.5. Elektro lif çekim cihazı ve GM polimerinden lif çekimi görüntüsü	37
Şekil 3.6. Elektro lif çekim yöntemi ile elde edilen liflerin toplanması	37
Şekil 3.7. Hücre morfolojisini gösteren ters faz kontrast mikrofrafı, A) L929, B) Vero hücreleri, tohumlama sonrası 24. Saat	39
Şekil 4.1. Gümüş sikloheksan monokarboksilat (GM) bileşiği ve sikloheksan monokarboksilli asidin FT-IR spektrumu	40
Şekil 4.2. Gümüş sikloheksan dikarboksilat (GD) bileşiği ve sikloheksan dikarboksilli asidin FT-IR spektrumu	41
Şekil 4.3. Gümüş abietat (GA) bileşiği ve abietik asidin FT-IR spektrumu	42
Şekil 4.4. a, b ve c Elektro lif çekim ile elde edilen ağırlıkça %5, %7,5 ve %10 'luk katkılanmış GML, GDL ve GAL FT-IR sonuçları	44
Şekil 4.5. a, b ve c %5, %7,5 ve %10 'luk GML GDL ve GAL 'inin, TGA analiz sonuçları ..	45
Şekil 4.6. PVP lifinin SEM görüntüleri ve EDX analizi	46

Şekil 4.7. a, b ve c %5, %7,5 ve %10 oranlarında GM bileşigi katkılanarak sentezlenen liflerin (GML) SEM görüntüleri	48
Şekil 4.8. a, b ve c %5, %7,5 ve %10 oranlarında GM bileşigi katkılanarak sentezlenen liflerin (GML) EDX analizleri	48
Şekil 4.9. a, b ve c %5, %7,5 ve %10 oranlarında GD bileşigi katkılanarak sentezlenen liflerin (GDL) SEM görüntüleri	50
Şekil 4.10. a, b ve c %5, %7,5 ve %10 oranlarında GD bileşigi katkılanarak sentezlenen liflerin (GDL) EDX analizleri	50
Şekil 4.11. a, b ve c %5, %7,5 ve %10 oranlarında GA bileşigi katkılanarak sentezlenen liflerin (GAL) SEM görüntüleri	52
Şekil 4.12. a, b ve c %5, %7,5 ve %10 oranlarında GA bileşigi katkılanarak sentezlenen liflerin (GAL) EDX analizleri	53
Şekil 4.13. 6, 12, 24 ve 48 saatlik sürelerde 10, 25, 50 ve 100 ppm GML 'nin maruziyeti sonucunda L929 hücreleri için elde edilen hücre canlılığı verileri	54
Şekil 4.14. 6, 12, 24 ve 48 saatlik sürelerde 10, 25, 50 ve 100 ppm GDL 'in maruziyeti sonucunda L929 hücreleri için elde edilen hücre canlılığı verileri	55
Şekil 4.15. 6, 12, 24 ve 48 saatlik sürelerde 10, 25, 50 ve 100 ppm GAL 'in maruziyeti sonucunda L929 hücreleri için elde edilen hücre canlılığı verileri	56
Şekil 4.16. 6, 12, 24 ve 48 saatlik sürelerde 10, 25, 50 ve 100 ppm GML 'in maruziyeti sonucunda Vero hücreleri için elde edilen hücre canlılığı verileri	57
Şekil 4.17. 6, 12, 24 ve 48 saatlik sürelerde 10, 25, 50 ve 100 ppm GDL 'in maruziyeti sonucunda Vero hücreleri için elde edilen hücre canlılığı verileri	58
Şekil 4.18. 6, 12, 24 ve 48 saatlik sürelerde 10, 25, 50 ve 100 ppm GAL 'in maruziyeti sonucunda Vero hücreleri için elde edilen hücre canlılığı verileri	59

KISALTMALAR

PVP	: Polivinilprolidon
GML	: Gümüş Siklo Hekzan Monokarboksilat Lifleri
GDL	: Gümüş Siklo Hekzan Dikarboksilat Lifleri
GAL	: Gümüş Abietat Lifleri
GM	: Gümüş Siklohekzan Monokarboksilat
GD	: Gümüş Siklohekzan Dikarboksilat
GA	: Gümüş Abietat
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
TGA	: Termogravimetrik Analiz Cihazı
IR	: Infrared (Kızılötesi)
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
DMEM	: Dulbecco'nun modifiye Eagle's yüksek glikoz ortamı
FBS	: Fetal Bovin Serum
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
MH	: Mueller Hinton
AgNP	: Gümüş Nanopartikül
EDX	: Enerji Dispersive X-Ray Analizi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
MTT	: Hücre proliferasyon kiti
PPM	: Parts per Million
μg	: Mikrogram
μm	: Mikronmetre
μl	: Mikrolitre

ÖNSÖZ

Bu çalışmada gelişen teknoloji ile birlikte tekstil yapılarından beklenen multifoksiyonel özelliğe sahip yeni ürünlerin kazandırılması ve tekstil nanolif teknolojisinin geliştirilmesinde yardımcı olması amaçlanmıştır. Ayrıca, petrol ve petrol türevlerin işlenmesi ile elde edilen atık naften asitlerin ve çam reçinelerinden elde edilen abietik asitlerin gümüş komplekslerinden nanolif eldesinde izlenecek metotların belirlenmesi için araştırmalar yapılmıştır.

Tez çalışma konusu ve planı seçiminde beni yönlendiren, tekstildeki yeni gelişmeler ve araştırmalar hakkındaki bilgi birikimi ile bana yardımcı olan tez danışmanım Doç. Dr. Aylin YILDIZ 'a teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz, 2018

Mehmet GÜLGÖNÜL
Tekstil Mühendisi

1.GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Kapsamı

Günümüz koşullarında petrol kullanımı gün geçtikçe artmakta ve petrolün işlenmesiyle açığa çıkan atıklar insan sağlığına ve çevresel sorunlara yol açmaktadır. Üretim ve kullanım faaliyetleri sonucu ortaya çıkan insan sağlığına ve çevre yaşam koşullarına zarar verebilecek her türlü maddeye atık denilmektedir. Atık yönetimindeki amaç, atık miktarının azaltılması ve oluşan atıkların uygun yöntemler ile uzaklaştırılmasıdır. Bu doğrultuda yapılan çalışmalarda atık maddelerin geri kazanılması hem ekonomi açısından hem de insan sağlığını açısından büyük öneme sahiptir. Atıkların geri dönüşümü sayesinde; doğal kaynaklarımız korumuş, enerji tasarrufu sağlamış, atık miktarı azalmış, ekonomiye katkı sağlanmış ve geleceğe yatırım yapılmış olacağı düşünülmektedir. Tehlikeli atıklarla ilgili çeşitli geri kazanım yöntemlerine bakıldığında bu uygulamalar yüksek maliyetli olmakta ve geri kazanım adı altında adlandırılan bu atıkların bir taraftan doğadaki miktarları azaltılırken bir taraftan da çevre kirliliğinin artması gibi olumsuz sonuçları ortaya çıkarmaktadır. Dolayısıyla atık madde olarak bilinen petrol yan ürünlerinden ve çam reçinelerinden ele geçen atıklar, tekstil alanında geri kazanım sağlanması için birçok çalışmalar yürütülmekte ve yeni teknolojiler geliştirilmektedir.

Teknolojinin hızlı bir şekilde gelişmesine paralel olarak, günümüz tekstil sektöründe hammaddeden pazarda satılan son ürüne kadar büyük değişiklikler meydana gelmektedir. Tekstil ürünlerin temel yapı taşı olan liflerin, yapı içerisinde dağılımı tekstil ürünlerine istenen özellikleri kazandırılmasında büyük bir öneme sahiptir. Lif yapısına kazandırılan herhangi bir özellik, ipliklerden oluşan kumaşların yapısına, kumaşlardan üretilen giysiye yapısal özelliklerini etkilemektedir. Mevcut lif üretim teknikleri ile elde edilen liflerin, yapısal ve boyutsal özelliklerini değiştirmekte sınırlamalar olması nedeniyle, yeni lif üretim teknikleri araştırılmakta ve geliştirilmektedir. Günümüzde bilinen lif üretim teknikleri arasında bilinen ve giderek yaygınlaşan, literatürlerde 20. yüzyılın başında patenti alınan, elektrospaying işlem türünün benzeri olan elektro lif çekimi (elektrospinning) yöntemi geliştirilmiştir. Adından da anlaşıldığı üzere bu yöntemde, elektrostatik kuvvetler kullanılarak üretilen polimer çözeltilerinden lif üretimi yapılmaktadır. Bu yöntemin diğer yöntemlerden ayıran ve önemli avantajlarında biri olan, üretilen lif çaplarının mikrometre mertebelerinin altında

olmasıdır. Elektrik alan ile lif çekimi nanometre boyutunda elyaf üretilmesi haricinde liflerin sağladığı üstün performans özellikleri, kullanılan yöntemin basit olması ve esnek üretim şekli ile son yıllarda araştırma ve geliştirmelerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak mevcut uygulamalarda ağ-doku oluşturacak şekilde dokusuz yüzey halinde üretimin yapılabilir ve bu sebeple liflerin kullanım alanları kısıtlıdır. Gelecekte yapılacak teknolojik ve bilimsel çalışmalar doğrultusunda direk iplik haline eğilmesi sağlandığı takdirde, daha geniş kullanım alanına sahip olacaktır. Elektro lif çekimi tekstilde, materyalinin var olan fonksiyonları nanoteknoloji yardımıyla geliştirmek mümkün olduğu gibi ayrıca nanoteknoloji sayesinde farklı özelliklere sahip nano boyutlarda yeni tekstil malzemeleri (nanolifler, nanotüpler ve nanokompozitler) üretmek de mümkün olmaktadır. Bu sayede tekstil ürünlerin gelişmesinde katkı sağlanmaktadır. Bu çalışma ile atık olarak adlandırılan petrolün yan fraksiyonlarından ve çam reçinelerinden elde edilen naftenik asitler değerlendirilerek atık maddelerin geri kazanımı sağlanmış ve tekstil alanında gelişmekte olan elektro lif çekim yönteminde nanolif üretilmesi ile tekstil teknolojisinin gelişmesi amaçlanmıştır.

İnsanların toplum arasında geçirdikleri sürelerin artması ile mikroorganizmaların yayılması ve insan sağlığında ciddi tehditler oluşturmaktadır. Mikroorganizmalar insan vücudu ile çevresinde ihtiyacı olan nem, sıcaklık ve besine kolaylıkla ulaşabilmekte ve hızlı çoğalabilmektedir. Bu hızlı ve kontrolsüz çoğalma sonucunda kullanılan tekstil ürünlerinde istenmeyen sonuçlara sebep olmaktadır. Hatta tekstil ürünlerin yanı sıra insan sağlığına patojenik enfeksiyonlara yol açmaktadır. Bu durum araştırmacıları yeni biyolojik hücre uyumlu maddeleri ile çalışmalara ve geliştirmelere yöneltmiştir. Araştırmalar sırasında nano boyutta malzemelerin canlı vücudu üzerinde toksisite etkilerinin geliştirilmesi gündeme gelmiştir. Nanoteknoloji uygulamalarının çoğunda, nanotanecikler polimer matrisler içinde dağılarak fonksiyonel özelliklere sahip polimer nanokompozitler üretilmektedir. Bu yöntem canlı hücrelerde toksit etkisi ve hücre bozunması yaratmayan nanokompozit tekstil uygulamalarında kullanımı yaygınlaşmıştır.

Gümüş düşük toksit özellikleriyle tekstil uygulamalarında önem kazanmış metallerin başında gelmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalar sonucunda gümüşün, HIV virüslerinde hücre bağlanmasını engellediği kanıtlanmıştır. Gümüş taneciklerin hücre içine nüfuz ederek hücrenin enzim ve DNA üretimini engellediğini savunmaktadır. Gümüş çok geniş spektrumlu

olması ve düşük konsantrasyonlarda toksit oluşturmaması ile tekstil uygulamalarında geniş bir alana hitap etmektedir.

Bu çalışma ile hem atık olarak bilinen abietik ve naftenik asitlerin geri dönüşümü sağlanmış, hem de gelişmekte olan tekstil nanolif üretim teknolojisi (elektro lif çekimi yöntemi) kullanılarak gümüş metalinin toksisite özelliği geliştirilerek canlı hücrelerde biyo uyumluluğa sahip nano boyutta yüzeyler üretilmiştir. Gümüş metalinin yüksek reaktivite özelliği kullanılarak biyolojik dış etkilere direnç gösterebilen alternatif lifler üretilmiştir. Böylece, tekstil teknolojisinin medikal tekstil uygulamalarında ve atık maddelerin azaltılması ve/veya geri kazanılması alanında büyük katkı sağlandığı düşünülmektedir.

Bu proje kapsamında;

- Günümüzde en çok kullanılan petrolün, mazot ve benzin olarak işlenmesinde sonra elde edilen yağın kimyasal bileşenlerinde doymuş karbonlu hidrojenlerinde naftenik asitlerin (monokarboksilik asit ve dikarboksilik asit) ve çam reçine tortusunda bulunan abietik asit ile gümüş kompleksi yapılarak gümüş karboksilatların (gümüş sikloheksan monokarboksilat, gümüş sikloheksan dikarboksilat, gümüş abietat) oluşturulması,
- Gümüş karboksilat komplekslerin elektro lif çekim yöntemi ile nanolif eldesi,
- Elde edilen nanoliflerin canlı hücre uyumunu ve sitotoksisite özelliklerinin araştırılarak tekstil alanında kullanılabilirliği çalışılmıştır.

Bu çalışmada, atık maddelerin geri kazandırılmasında ve teknoloji ile gelişmekte olan elektro lif çekim yönteminin geliştirilmesinde ayrı bir öneme sahiptir. Çalışma kapsamında, elektro lif üretim yöntemi kullanılarak alternatif yeni nanoliflerin geliştirilmesi sağlanmıştır.

1.2. Kaynak Özetleri

Teknolojinin gelişmesiyle nano boyutunda teknolojik ürünler ortaya çıkmış ve günlük hayatımızın birçok alanında kullanılmaya başlanmıştır. Nano boyutlu yapılar ise gelişmekte olan yeni bir teknolojidir. Teknolojinin gelişmesi tekstil ürünlerinde de büyük değişiklikler kazandırmış ve pazar payını büyük ölçüde etkilemiştir. Nanoteknoloji vizyonunun ortaya çıkışı, 1959 yılında fizikçi Richard Feynman'ın malzeme ve cihazların moleküler boyutlarda üretilmesi ile başarılabilecekler üzerine yapmış olduğu ünlü konuşmasına [“there is plenty of room at the bottom (küçük boyutlarda yapılabilecek çok şey ver)”] kadar dayandırılabilir. Nanoteknolojinin pazar payındaki artışı, tekstil sektörünü de etkisi altına almıştır. Tekstil teknolojisinde halihazırda gelişmekte olan elektro lif çekim yöntemi ile nano boyutta lifler üretilmektedir. Elektro lif çekiminde (elektrospinning), nanometre çaplara sahip kesiksiz polimer elyafları, dış elektrik kuvvetleri ile bir polimer çözelti veya eriyiğe karşı yükleyerek üretmektir.

Deitzel ve ark (2001) yapmış oldukları çalışmada, elektro lif çekim yönteminin önemli parametrelerinden olan eğirme voltajı ve polimer konsantrasyonunun elyaf morfolojisi üzerine etkisini araştırmışlardır. Bu çalışmada sonuçlarına göre; elektro lif çekimi voltajının, elyaf içindeki boncuk kusurlarının oluşumu ile önemli bir bağlantılı olduğunu bulmuşlardır. Boncuk veya bit kusur yoğunluğunun ciddi bir şekilde arttığı işlem voltajının lif çekimi anındaki ölçümler kullanılarak anlaşılacağı sonucuna varmışlardır. Çözelti konsantrasyonunun elyaf boyutunu etkilediğini ve elyaf çapının ve çözelti konsantrasyonunun büyümesinin güç kanunu ilişkisiyle gerçekleştiğini bulmuşlardır. Yüksek konsantrasyonlu polimer çözeltilerden elektro lif çekiminin, elyaf boyutlarına uygulanan voltajın büyük etkisi olduğu saptamışlardır (Deitzel ve ark. 2001).

Celep Ş. ve ark. (2007), nanoteknoloji çalışmalarında kullanılan araçlar, aletler ve yardımcı cihazlar araştırılmış olup nanoteknolojinin tekstilde uygulamaları hakkında bilgiler vermiştir. Nanoteknoloji ile üretilmiş nanolifler, nanotüpler, nanokompozitlerin yapıları, kullanım alanları ve ilave bitim işlemleri ile özel fonksiyonların kazandırılması hakkında bilgiler verilmiştir. Ayrıca, nanoteknolojinin Türkiye ve dünyadaki durumu kullanım alanları araştırılmıştır (Celep ve Ertunç 2007).

Li ve ark. (2002), çalışmalarında elektro lif çekim yöntemi ile ultra ince liflerden oluşan homojen üç yapıyı tanımlamışlardır. Bu çalışma ile doku mühendisliği uygulamalarında elektro lif çekimi yapılan nanoliflerin optimizasyonu için bir temel sağlamışlardır. Elektro lif çekimi ile elde edilen yapılara deri ve kıkırdak gibi yumuşak mekanik özelliklerin de sağlanabildiğini belirtmişlerdir (Li ve ark. 2002).

Çakmakçı E. (2009), yapmış olduğu bu çalışmada, akrilatlanmış selüloz türevlerinden, UV ile sertleştirilmiş nanofiberler elde etmek için elektro lif çekim yöntemi ile UV sertleştirme teknolojisini birleştirilmiştir. UV sertleştirme teknolojisi ile oluşturulan örnekler çeşitli çözücülerde çözülmüş ve foto başlatıcı ile karıştırılmıştır. Ardından örneklere elektro lif çekim işlemi ile aynı anda UV ışığı tutularak jetin havadaki uçuşu boyunca polimerize olması sağlanmıştır. IEM kullanılarak selüloz asetat bütiratın %75 'i akrilatlandırılmış olup benzer şekilde aynı selüloz türevi akrilol klorür ile tamamen akrilatlanmaya çalışılmıştır. Ancak reaksiyonun neme ve sıcaklığa çok duyarlı olmasından ötürü tamamen akrilatlanma sağlanamadığı tespit edilmiştir. UV ışınları kullanılarak foto sertleştirilmesi için iki çalışma yapılmış olup bunlar, örneklerin elektro lif çekim işlemi sırasında UV ışınları senkronize bir şekilde tutularak eş zamanlı foto sertleşmesi sağlanılmıştır. Diğer bir çalışma da ise elektroğrilmiş örnekler sonradan UV ışınları ile sertleştirilmiştir. Bu örnekler UV ışın uygulama süreleri değiştirilerek denemeler gerçekleştirilmiştir. Sonradan UV ışın uygulamasında liflerin morfolojik yapıları SEM görüntüleri incelendiğinde boncuksuz ve genellikle nano boyutta fiberlerden oluşan bir ağ yapısı olduğu tespiti yapılmıştır. Sonradan UV uygulanmış örneklerin ağ yapısında bir değişiklik olmadığı, fiber morfolojisinin değişmediği gözlemlenmiştir (Çakmakçı ve Güngör 2009).

Çaydamlı ve ark. (2012) çalışmasında, biyopolimer sınıfı içerisinde bulunan selüloz asetat polimerini kullanarak elektro lif çekim yönteminde lif karakterizasyonunu araştırmışlardır. Nanolif üretiminde kullanılan polimer çözeltisine sistematik biçimde noniyonik, anyonik ve katyonik yüzey aktif madde ve de klorür ve nitrat grubu olarak iki farklı grupta ele alınabilecek tuz katkısı yapılmıştır. Bu üretilen liflerin morfolojik özellikleri, polimer çözeltilerinin fizikokimyasal özellikleriyle karşılaştırılarak analizi yapılmıştır. Ayrıca lif grubunun antimikrobiyal performansı hem kalitatif hem de kantitatif yöntemlerle değerlendirilmiştir. İncelemelerde, anyonik ve katyonik yüzey aktif maddelerin iyonik yapıları sebebiyle non-iyonik yüzey aktif maddeye göre daha ince lif üretimine imkân sağladıkları, katyonik yüzey aktif madde katyonik aktiviteyi artırarak sistemi daha da

antimikrobiyal hale getirdiği, gümüş nitrat ile birlikte kullanımında sembolik bir değişim de olsa antimikrobiyal indirgeme artışı gösterdiği tespit edilmiştir. Non-iyonik yüzey aktif maddenin antimikrobiyal indirgeme özelliğinin hiç olmadığı bulunmuştur. Anyonik yüzey aktif madde ise belirli bir toksik yapıda olmanın yanı sıra, çok düşük bir antimikrobiyalliğe sahiptir. Ayrıca anyonik yüzey aktif maddelerin lifin termal kararlılığını bozduğunu, katyonik yüzey aktif maddelerin ise termal kararlılığı bozmadığı tespit edilmiştir (Çaydamlı ve Akşit 2012).

Kozanoğlu ve ark. (2006), elektro üretim kullanarak nanolif üretim tekniği incelenmiş olup işlem parametreleri değiştirilerek (voltajın etkisi, mesafenin etkisi, toplayıcı ve besleme ünitesindeki değişiklikler) ve farklı polimerler (Polivinilalkol, Polipropilen ve Silikon) kullanılarak sistemin çalışma prensibi incelenmiştir. Ayrıca, çözelti ve eriyik özelliklerinin değişiminin sistem ve lif morfolojisine etkileri araştırılmıştır. Voltajın artması ile beslemede düzensizlik ve lif çapında artış gözlenmiştir. Toplayıcı ile besleme ünitesindeki mesafenin artması ile lif çapında azaldığı bulunmuştur. Çözelti konsantrasyonu artmasıyla lif çapının arttığı ve liflerin daha düzgün bir yapı oluştugu, konsantrasyonun azalması ile de nanoliflerin lif çapının azaldığı fakat boncuk yapılar oluştugu tespit edilmiştir (Kozanoğlu ve Demir 2006).

Polat ve ark. (2012) yapmış oldukları çalışma kapsamında, biyoyumlu polimerlerin poliantranilik asit polimeri ile karıştırılarak nanolif üretimi araştırılmıştır. Antranilik asit in çözünürlüğünde tetrahidrofuran ve dimetilformamid çözeltileri kullanılmıştır. Etanol ve dimetilformamid çözeltisi karışımı ile elde edilen nanoliflerde ağırlıkça %3,3, %5, %6,7 ve %10 poliantranilik asit kullanılmıştır. Polivinilpirolidonun sadece dimetilformamid çözeltisinde hazırlanarak üretilen nanoliflerinde de ağırlıkça %5, %10, %15 ve %20 oranında poliantranilik asit kullanılmıştır. Diğer biyoyumlu polimer polikaprolakton ile ağırlıkça %5, %15 ve %25 poliantranilik asit içeren karışımlar elde edilmiştir. Çözücü olarak ise, dimetilformamid yerine tetrahidrofuran çözücüsü kullanılmıştır. Çünkü polikaprolaktonun dimetilformamid içerisinde jelleşme göstermesi ve tetrahidrofuran çözücüsünün polikaprolaktonu çözebiliyor olmasıdır. Üçüncü polimer olan PANA/PCL/PVP karışımı ile elde edilen nanofiberler çözücü olarak tetrahidrofuran ve dimetilformamid karışımı ile hazırlanan çözeltide bu üçlü polimerler çözülüp elektro çekim yöntemi uygulamıştır. Homojen karışımın sağlanması için 24 saat süre manyetik karıştırılması, 1ml/saat besleme hızı ve 20 cm elektrotlar arası mesafe olacak şekilde elektro çekim yöntemi kullanılmıştır.

Tetrahidrofuran çözeltilisinin iletkenliğin en çok olduğu sonucuna varılmıştır. Polikaprolaktonlu THF çözeltilisinin iletkenliğinin düştüğu, bu karışımda poliantranilik asit içeren çözeltilinin ise kullanılan polikaprolaktona göre daha iletken olduğu sonucuna varılmış, polivinilpirolidon ve çözeltileri için yapıldığında kullanılan çözeltilinin iletkenliğinin çok düşük olduğu, buna karşın polivinilpirolidonlu çözeltilinin iletkenliğinin daha fazla olduğu, en iletken özelliğin ise poliantranilik asit içeren çözeltilerde olduğu gözlenmiştir (Polat ve Saraç 2012).

Zong ve ark. (2003) yapmış oldukları çalışmada, mikro yapı, morfoloji ve elektro lif çekimi yapılan poli(glikolid-ko-laktid) (GA/LA) liflerinin germe-çekme ve termal işlemler sonrası mekanik özellikleri ve bozunması incelenmiştir. Elektro lif çekimi yapılmış PLAGA yüzeyler düşük kristalinite özellik gösterme eğiliminde olduğu bulunmuştur. ekim olmadan yüksek sıcaklıkta tavlanan yüzeyler yüksek kristalinite derecesi ve farklı katmanlı yapı özelliğinde olduğu tespiti yapılmıştır. Kristal oryantasyon yüzey germe ve çekmesi ve tavlama işlemine maruz bırakılan yapılarda önemi ölçüde geliştirilmiştir. Uzama oranı arttıkça, oryantasyon derecesi ve gerilme direnci artışı bulunmuştur. Germe-ekme yapılmış ve tavlannmış yüzeyler inkübasyonun başında daha düşük bozunma oranı sergilemiştir. Fakat iki haftadan sonra başka bir işlem uygulanmamış yüzeylere kıyasla daha hızlı bozunduğu görülmüştür (Zong ve ark. 2003).

Karboksilli asitler tüm canlı organizmalarda bulunan organik kompleks bileşikleridir. Bu asitler zayıf asitler olarak bilinir ve suya göre güçlü asitlerdir. Karboksilli asitler günlük hayatımızda karşımıza çeşitli şekillerde çıkabilen bileşikler arasında yer almaktadır. Yapılarında karboksil grubu bir madde bulduran organik bileşikler olarak tanımladığımız bu asitleri iki ayrı grupta inceleyebiliriz. Yapılarında bir adet -COOH grubu taşımakta olan asitlere monokarboksilli, birden fazla -COOH grubu taşıyanlara da polikarboksilli asitler adı verilmektedir (<https://www.asit.gen.tr/karboksilli-asitler.html> (erişim tarihi, 06-01-2018)). Karboksilli asitler çeşitli yollardan elde edilebilirler. Alkenlerin, potasyum permanganat ile parçalanması sonucunda karboksilli asitler elde edilebilirler. Grignard bileşiklerinin karbon dioksit ile reaksiyonunda da karboksillik asitleri vermektir. Karboksilli asitlerin en önemli elde edilme yöntemlerinden biri de aldehit ve alkollerin uygun yükseltgenmesidir (<https://www.asit.gen.tr/karboksilli-asitler.html> (erişim tarihi, 06-01-2018)).

Yıldız ve ark (2013) çalışmalarında, gümüş naftenatların (Gümüş monokarboksilat, gümüş dikarboksilat ve gümüş abietat) pamuklu kumaş yüzeylerine uygulanması yapılmış ve yıkama dayanımlarına göre antibakteriyal etkilerini araştırmışlardır. Pamuklu yüzeylere gümüş naftenatın emridirilmesi sonucu oluşan örneklerle gram negatif ve gram pozitif bakterileri kullanılmış ve antibakteriyal özellikleri araştırılmıştır. Örneklerin spektral analizleri IR, NMR sonuçları ile desteklemiştir. Sonuç olarak elde edilen örneklerin antibakteriyel etkisi olduğu kanıtlanmış ve 5, 10, 15, 20 yıkamaya dayanıklı olduğu tespit edilmiştir (Yıldız ve ark. 2013).

Türkyılmaz ve ark. (2003) bu çalışmada, petrol asitlerin türevleri olan sikloheksan karboksilli asitlerin sodyum ve kobalt ile sentezlenerek oluşturulan yapıların karakterizasyonu araştırılmıştır. Sikloheksan karboksilik asit iki basamakta reaksiyona sokularak sodyum ve kobalt karboksilat eldesi yapılmıştır. Sikloheksanol klorlanarak sikloheksil klorüre, ardından magnezyumla grignard reaktifi hidroliz edilmiş, kobalt karboksilatın sentez ile yer değiştirme reaksiyonu uygulanmıştır. Elde edilen asit ve naftenatların IR, NMR spektrumları ve kobalt naftenatın termogravimetrik analizi alınarak fiziksel, kimyasal özellikleri ve kristal yapısı incelenmiştir (Türkyılmaz ve ark. 2013).

Yıldız ve ark. (2007) bu çalışmada, siklo heksan monokarboksilik asitlerin ve abietik asitlerin sodyum hidroksit reaksiyona tabi tutularak sodyum naftenat oluşturulmuş ve bunlar ağır metal tuzlar (Cu, Cd, Co ve Zn) ile reaksiyona sokularak metal naftenatların oluşturulması incelenmiştir. Çalışmada, naftenik asitlerin sodyum hidroksit reaksiyonu sonucu oluşan naftenik asitlerin ağır metal tuzlarının (Cu, Cd, Co ve Zn) etkileşimi ile Cd, Zn, Cu abietat, Zn, Cd, Cu siklo heksan monokarboksilat, Cd siklo heksan dikarboksilat sentezlenmesi yapılmış ve bazı spektroskopik metodlarla (IR, NMR, UV ve ESR) yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır. (Yıldız ve ark. 2007).

Keskin ve ark. (2011) bu çalışmada, nano boyutta gümüş sentezi ve tetra pirollerle etkileşimi incelenmiştir. Periferik konumlarda dimetilaminoetilü ve hekzilitü grupları içeren, suda çözünür kuaterner kobalt porfirazin ve magnezyum porfirazin, uygun maleonitril türevlerinden başlanarak sentezlenmiştir. Çalışmanın devamında, gümüş nanopartikülleri ve tetrapirroller arasındaki etkileşim araştırılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin yapısı UV, FT-IR ve zeta potansiyeli gibi tekniklerle karakterize edilmiştir. Gümüş nanopartikülleri iki farklı yöntemle sentezlenmiştir. İlk yöntemle göre gümüş nanopartikülleri sentezi için PVP, diğer

yönteme göre ise oleik asit stabilizatör olarak kullanılmıştır. Gümüş nanopartikülleriyle etkileşime girmek üzere [oktakis(2-dimetilaminoetil)porfirazinato]kobalt (II) bileşiği ve hidrofobik gümüş nanotancikleri ile etkileşime girebilecek oktakis(heksiltiy)porfirazinato magnezyum bileşiği sentezlenmiştir. Hekziltiy substitüe magnezyum porfirazinler organik çözücülerde iyi çözünürlük gösterirken, dimetilaminoetil süstitüenti taşıyan porfirazinler, organik çözücülerde çok iyi çözümleri yanında bunların alkil halojenürlerle kuaternize edilmesiyle suda çözünür türler elde edilmiştir. Stabilizatör olarak kullanılan oleik asit ile yapılan AgNP sentez çalışmaları sonucunda partiküllerin yüksek kararlılıkta olduğu yine aynı spektroskopi tekniği ile saptanmıştır. Sentez için kullanılan stabilizatör miktarının tesbiti için 0,25 ml, 0,50 ml ve 0,75 ml PVP ile hazırlanan 3 değişik numune incelenmiş ve optimum değerin 0,50 ml olduğu saptanmıştır (Keskin ve ark. 2011).

Türken ve ark. (2013) bu çalışmada, gümüş nano partiküllerinden yüksek verimli hollow fiber membran üretimini incelemişlerdir. Membran performansını arttırmak için yüzeyde biriken bakterileri parçalamak için gümüş nanopartiküller kullanılmıştır. Performans atışını sağlamak için metal iyonları kullanıldığı için mekanik dayanım etkisinin artmasını tespit etmişlerdir. Çalışmalarda % 0,2-0,4-0,8 ve 1,2 olmak üzere dört farklı gümüş nanopartikül içeren ince boşluklu membran ve şahit numune olarak ise saf polimerden (nanopartikülsüz) ince boşluklu membran üretmişlerdir. Membranların üretilmesinde ıslak çekme yöntemi, kuru çekme yöntemi, kuru-ıslak çekme yöntemi ve eriyik çekme yöntemi kullanmışlardır. Üretilen ince boşluklu membranların taramalı elektron görüntüleri alınmıştır. Aynı zamanda üretilen membranların stereo mikroskop görüntüleride membranların morfolojik yapılarının incelenmesinde kullanılmıştır. Toksikite deneyi ile gümüş nanopartiküllü membranların bakteriler üzerindeki etkisi gözlemlenmeye çalışılmıştır. Saf su geçirgenlik ve protein filtrasyon deneyleri ile membranların tıkanma eğilimleri araştırılarak performansları ortaya konulmuştur. Nanopartiküllü membranlar bakterilerin membran yüzeyinde büyümesini engellediği ve saf su geçirgenliğinde arttığı bulunmuştur. Nanopartikül eklentili membranların mekanik dayanımlılıkları saf membranlara göre artış göstermiştir. Ancak nanopartikül eklentili membranlar kendi içlerinde değerlendirildiğinde nanopartikül konsantrasyonu arttıkça gözenekli ve boşluklu yapılar oluştuğundan mekanik dayanım da düşüş olduğu bulunmuştur (Türken ve Koyuncu 2013).

Can ve ark. (2011) bu çalışmada, tekstil ürünlerinde gümüşün etkisi, mekanizması ve toksitlenmesi hakkında bilgiler vermiş ve araştırmışlardır. Metalik haldeki gümüş inert halde

bulunduğu için cilde temas ettiğinde nem ve yaranın sıvısı gümüş iyonunu iyonize hale getirmekte olup protein ile bağlanarak bakteriyel hücre duvarında ve daha sonra da nükleer zarda yapısal değişiklere neden olarak mikroorganizmanın ölümüne yol açtığı hakkında bilgi vermektedir. Bu sebeple, gümüş nano partiküllerinin artan yüzey alanı ve çözeltide daha iyi çözünebilme gibi özellikleri nedeniyle konvansiyonel gümüş iyonlarına oranla daha avantajlı ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla, gümüş metali ilk kullanılmaya başlandıklarında kullanımları sadece toplu yaşam alanları ile sınırlı iken tekstilin de birçok alanında kullanılmaya başlamıştır (Can ve Körlü 2011).

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Elektro Lif Çekim Yöntemi (Elektrospinning Yöntemi)

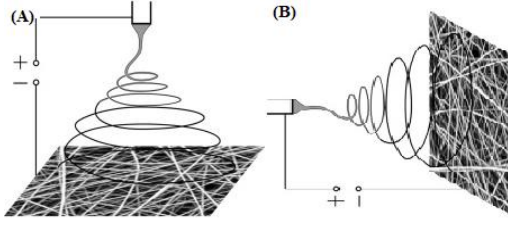
Elektro lif çekim yöntemi nano veya mikro boyutlu lif yapılarını üretebilmek için sınıfındaki diğer yöntemlere göre çok yüksek bir başarı göstermiş bir yöntemdir. Bir şırınganın içine yerleştirilmiş olan sıvının (uygulamada genellikle polimer çözeltisi ya da eriyiği) bir güç kaynağı yardımıyla yüksek elektrik alana maruz kalması, oluşan elektriksel kuvvetin, söz konusu sıvının yüzey gerilimini yenmesi ve bir jet oluşturarak (Taylor jeti) toplayıcı plakanın üzerinde nano boyutta lif yapılarının eldesi mantığına dayanır (Bhardwaj ve Kundu 2010).

Kullanılan polimer çözeltisi ya da eriyiğinin viskozitesi, elektriksel iletkenliği, yüzey gerilimi ve pH değeri gibi fizikokimyasal değerleri elde edilecek malzemenin morfolojisini etkilemektedir (Bhardwaj ve Kundu 2010). Elektro üretim yöntemini etkileyen parametreler aşağıda daha ayrıntılı olarak incelenmiş ve bilgiler verilmiştir.

2.1.1. Elektro lif çekim yönteminin tarihçesi

Elektromanyetik kuvvetlerin sıvıları etkilediği William Gilbert tarafından 17.yy 'da ortaya konmuş ve onun çalışmalarını 19.yy 'ın sonlarında Lord Raleigh izlemiştir (Bhardwaj ve Kundu 2010). Lord Raleigh; gerçekleştirdiği elektrospraying işlemi esnasında elektro lif çekim 'in temel mantığını düşünerek iğne ucundaki damlanın çekilerek kesintisiz akışı için gerekli olan yük miktarını modellemiştir (Pawlowski ve ark. 2003).

1971 yılında Baumgarten, çözelti ve işlem parametrelerinin liflerin yapısal özellikleri üzerine etkisini araştırma sonucunda Şekil 2.1 'de görülen düzenekte olduğu gibi yüksek hızlı bir kamera ile polimer damlasından tek bir lifin çekildiğini saptamıştır (Still ve Recum 2008).



Şekil 2.1. Elektro lif çekim için kullanılan temel iki farklı sistem (A)dikey sistem, (B) yatay sistem (Still ve Recum 2008)

Elektro lif çekim işlemi elektriksel ve hidrodinamik kuvvetler altında malzemeyi küçülterek şekil verme yöntemi olarak tanımlanan elektrohidrodinamik atomizasyon (EHDA) işlemidir. Elektro lif çekim işleminde, çok küçük debilerde viskoz sıvılara kilovolt boyutunda gerilim vererek, akışkanı nano boyutlu liflere dönüştürülür. Uygulanan voltaj ile viskoelastik akışkan karşıdaki topraklanmış yüzeye inelerek geçmektedir. Düze ile aynı çapa sahip olan jet üzerinde yüksek derecede incelme olmaktadır. Bu esnada çözücü buharlaşmakta ve karşıya nanometrik çapta lifler olarak düzensiz bir şekilde toplanmaktadır. Bu yöntemde dokusuz nanolifler çoğunlukla toplayıcı üzerine rastgele toplanmaktadır (Chen ve ark. 2009).

Taylor; en büyük kararsızlık halinin elde edildiği kritik gerilim (V_c) değerinin denklemini 1969 yılında geliştirmiştir (Mohan 2002).

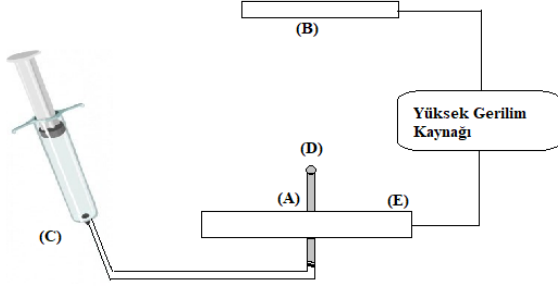
$$V_c^2 = 4(H^2/L^2) * (\ln(2L/R) - 1,5) * (1,3\pi RT) * (0,09) \quad \text{Burada;}$$

H: elektrotlar arası uzaklık (cm),

L: iğne ucunun uzunluğu (cm),

R: iğne ucunun yarıçapı (cm)

T: yüzey gerilimi (dyne/cm) 'dir.

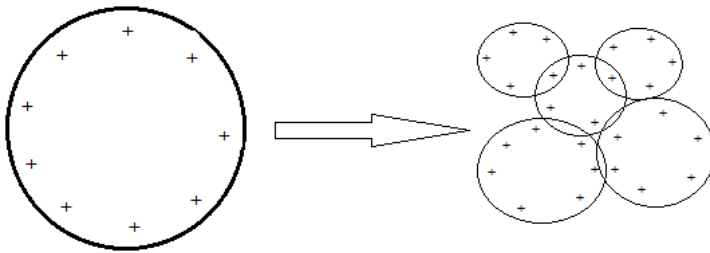


Şekil 2.2. Taylor tarafından geliştirilmiş olan elektro lif çekim sistemi (Mohan 2002)

Yukarıdaki şekilde görülen (Bkz. Şekil 2.2) Taylor'un geliştirmiş olduğu sistemde, polimer çözeltisi ya da eriyiği C ile belirtilmiş haznede tutulmaktadır. B ve E ile kodlanmış paralel metal plakalar arasındaki gerilim artırıldığında, A ile gösterilen metal uçtan D ile gösterilmiş polimer damlası yükselir ve kritik gerilim değerine ulaşıldığında Taylor konisi halini alır ve ardından kararsızlaşır (Mohan 2002).

2.1.2. Elektro lif çekim yönteminin mekanizması

Elektro lif çekim yönteminin altında yatan temel prensibi anlamak için vakum altında tutulan düşük molekül ağırlığında yüklü küresel bir damlayı düşünelim. Şekilde gösterildiği üzere damla iki kuvvetin etkisi altındadır; elektrostatik itme kuvveti ve damlayı küresel şekilde tutan yüzey gerilimidir (Polat ve Saraç 2012).



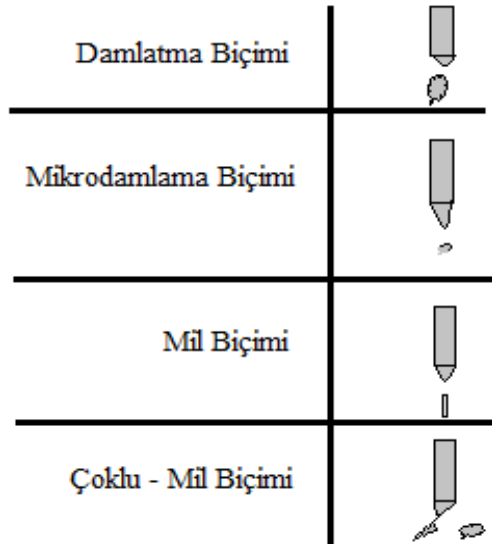
Şekil 2.3. Elektro püskürme olayı (Polat ve Saraç 2012)

Artan elektrik alanı gücüyle damla yüzeyindeki yük artar ve elektrostatik kuvvetin yüzey gerilimini yendiği kritik bir noktaya ulaşır. Böylece yukarıdaki şekilde (Bkz. Şekil 2.3)

görüldüğü gibi damla daha küçük damlacıklara ayrışır. Bu prosese “elektro-püskürme” denilir. Bu yöntem günümüzde en çok otomotiv spreyci boyalama işleminde kullanılmaktadır (Sabetta 2004). Elektrospray olayında aynı elektrik yükleri birbirini iter ve kapilerin ucunda sıvı kararsız hale geçer. Daha fazla yük tutamayınca, sayısız mikron boyutlarında yüklü damlacıklara ayrışır. Genel olarak bunlar 10 µm çapında ya da daha küçük boyutlardadır (Polat ve Saraç 2012).

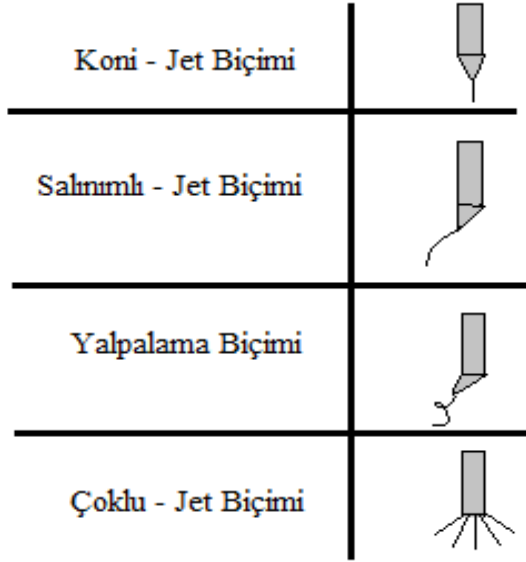
Eğer elektrostatik kuvvet, yüksek moleküler ağırlıklı polimer çözeltisi üzerine uygulanırsa damlacıkların yerine daha sonra katılaştıran bir jet oluşur. Dolayısıyla temel prensip şöyle özetlenebilir; düşük voltaj altında elektrostatik itici kuvvetler sıvının yüzey gerilimini dengelenir. Yüksek gerilim uygulandığında bu elektrostatik kuvvetler yüzey gerilimini yener ve bu da jet oluşumuna neden olur (Chen 2007).

1998 yılında Jaworek bu elektrohidrokinamik atomizasyonu ya da elektrospray olarak bilinen olayı incelemiş ve çalışmaları elektrohidrokinamik atomizasyonun 8 farklı biçimde gerçekleştiğini göstermiştir. Şekil 2.4 ve şekil 2.5 ‘de bu elektrohidrokinamik atomizasyonu gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Elektrohidrokinamik işlem sırasında oluşan çeşitli damla oluşum biçimleri (Anthony 2008)

Bunlardan dördü kapilerden yüklenerek ayrılan damlalarla sonuçlanırken, dier dördü ise sıvı jetleri ile sonuçlanır.



Şekil 2.5. Elektrohüdrodinamik işlem sırasında oluşan çeşitli sıvı jeti biçimleri (Anthony 2008)

İlk biçim damlama biçimidir. Bu biçim düşük voltaj uygulandığında gerçekleşir ve voltaj artışı ile damlalar büyürler. İkinci biçim, mikrodamlama biçimi, ilk biçime benzer fakat damlalar kapilerden fırlamak yerine sıvı menisküsünden meydana gelir ve daha küçük çaptadırlar.

Daha genel olan üçüncü biçim ise mil biçimidir. Biçim adını damlaların şeklinden alır. Menisküs uzar ve elipsodiyal şekil alır. Yüksek viskozitelerde dördüncü biçim olan çoklu-mil biçimi meydana gelir.

Sıvı jet biçimlerinden ilki koni-jet biçimidir. Koni-jet biçimi, kapilerin ucunda oluşan simetrik bir koniden düzgün yarıçaplı bir jetin oluşumuyla tanımlanır. Cloupe ve Prunet-Foch koninin lineer, konveks ve konkav olmak üzere üç biçimde olduğunu belirlemişlerdir.

Diğer biçim ise salınımlı-jet olarak adlandırılır. Koni-jete benzer ama kapilerin ekseninde olmayan bir düzlemde gerçekleşir. Yalpalama biçimi ise üçüncü bir sıvı jet biçimidir. Kapilerin ekseninde etrafında yalpalanan bir koni-jet biçimi olarak tanımlanabilir.

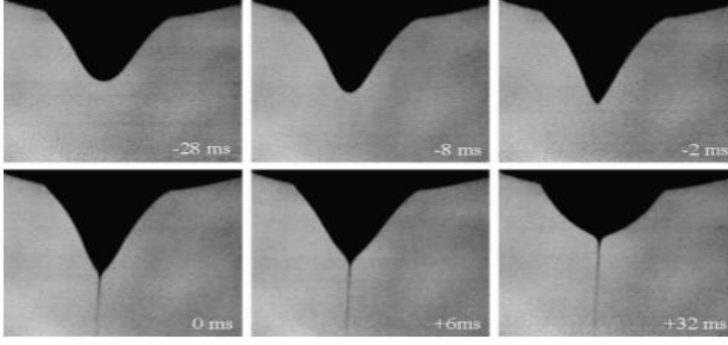
Son biçim ise çoklu-jet biçimi olup sıvı düşük yüzey gerilimine sahip ve yüksek gerilim uygulandığında görülür. Bu biçimde menisküs düzlem haline gelir daha çok jet oluşur. Elektro lif çekim işlemi Reneker ve Fong tarafından 2006 yılında çeşitli basamaklara ayrılmıştır: jetin fırlatılması; düzgün bölümün uzaması; whipping kararsızlığının oluşması ve liflerin katılaşmasıdır. Ayrıca ilk basamak damla oluşumu ve Taylor konisi oluşumu olarak ayrılabilir (Anthony 2008).

Daha basit bir sınıflandırma ise şu şekilde yapılmıştır;

- 1) Jetin başlaması ve düzgün bölümünün uzaması
- 2) Jetin incilmesi
- 3) Jetin katılaşması

2.1.3. Jetin başlaması ve düzgün bölümünün uzaması

Jetin başlaması elektro lif çekim işleminin ilk basamağıdır. Polimer çözeltisine yüksek voltaj uygulandığında damlanın yüzeyinde oluşan yükler, birbirlerini itererek yüzey gerilimine zıt yönde radyal elektrik kuvvetler oluştururlar. Toplamda damla üzerinde; damlayı uzatma eğilimindeki yerçekimi ve elektriksiz polarizasyon, koni oluşumuna engel olmaya çalışan viskozite, damla yüzeyini çekerek yüzey alanını küçültmeye çalışan yüzey gerilimi ve yüzey alanını genişletmek isteyen normal elektrik yük arasında bir kuvvet dengesi vardır. Bu kuvvetler Şekil 2.8 'de gösterilmiştir (Tanrıverdi 2006).



Şekil 2.6. Taylor konisi oluşumu (Tanrıverdi 2006)

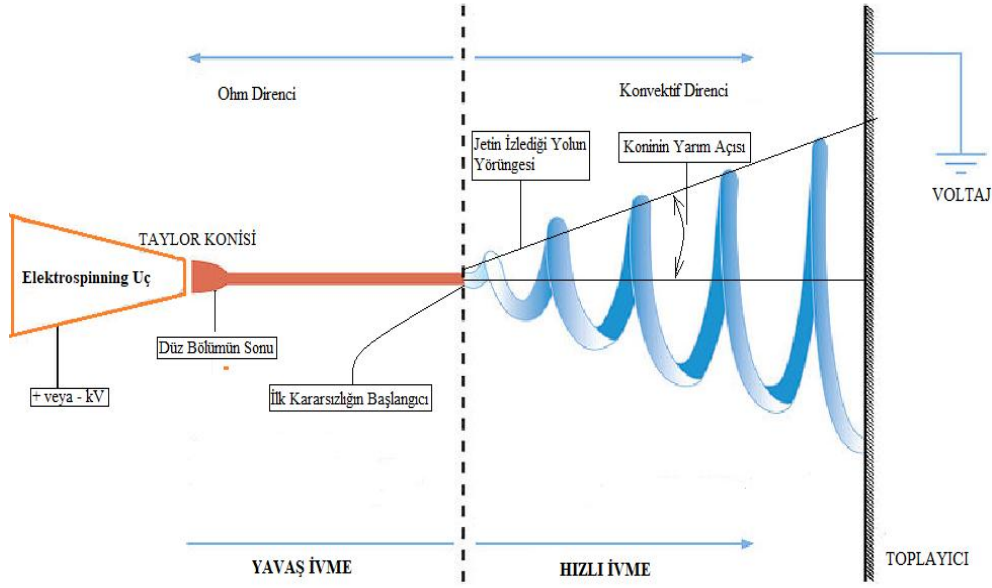
Elektrik alan yeterli olduğu zaman bu kuvvetler damlanın şeklini Taylor konisi olarak bilinen koni şekline çevirir (Bkz. Şekil 2.6). Elektrik alandaki artış sonunda yüzey gerilimi daha fazla elektrostatik kuvveti dengeleyemez ve Taylor konisinden yüklü ince bir jet fırlatılır. Daha önce belirtilen biçimlerden koni jet biçimi gerçekleşir. Bu jet kararlı bölgede gerçekleşir ve bu bölgenin uzaması artan viskoziteyle birlikte artar (Tanrıverdi 2006).

2.1.4. Jetin incelmesi

Jetin oluşması aşamasında bazı çeşitli kararsızlıklar oluşur. Bir miktar mesafe sonrası koniden fırlayan jet toplayıcıya doğru ilerlerken, jetin içindeki yüklerden kaynaklanan itici elektrostatik kuvvetlere bağlı olarak bazı bükülme kararsızlıkları yok ederek hızla uzamaya devam eder. Bu bükülme kararsızlığından ötürü jetin çok sayıda başka jetlere ayrıldığına inanılmaktadır. Jetin aynı anda uzaması nedeniyle, lif çapının azalması ve çözücünün buharlaşması ile yüzey alanının artması gerçekleşir. Eksen simetrik olmayan ya da whipping kararsızlığı olarak bilinen durumlarda jet çapını azaldığı görülmektedir. Aşağıdaki Şekil 2.7 de elektro lif çekim jetinin yavaş ve hızlı ivmedeki davranışındaki kararsızlıklar gösterilmiştir. Elektro lif çekiminde nanolif üretim aşamasında oluşan kararsızlık aşağıda belirtilmektedir;

- 1) Rayleigh eksen simetrik kararsızlığı
- 2) Eksen simetrik iletkenlik kararsızlığı
- 3) Eksen simetrik olmayan whipping kararsızlığı (Hohman ve ark. 2001).

Elektrik alan düşük olduğunda Rayleigh kararsızlığı oluşur. Artan alan şiddeti ile elektriksel kararsızlıklar artar çünkü yük yoğunluğu artar. Önce Rayleigh kararsızlığı bastırılır ve eksen simetrik iletkenlik kararsızlığı oluşur, yüksek elektrik alan şiddeti altında ise whipping kararsızlığı baskındır. Whipping kararsızlığı, elektro lif çekim işleminde küçük çaplı liflerin oluşmasını sağlar (Tanrıverdi 2006).



Şekil 2.7. Elektro lif çekim jetinin yavaş ve hızlı ivmedeki davranışı (Tanrıverdi 2006)

Şekil 2.8 'de kapiler ucundaki damlaya etki eden kuvvetler gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Kapiler ucundaki damlanın üzerine etki eden kuvvetler (Tanrıverdi 2006)

2.1.5. Elektro lif çekim parametreleri

Genel olarak en önemli parametreler polimer çözeltisinin viskozitesi (direkt olarak çözücü içindeki polimer konsantrasyonu ile ilgili) ve uygulanan voltajdır. Buna rağmen işlem parametrelerinin kesin etkisi en çok polimer çözeltisinin özel kompozisyonuna bağlıdır (Parlakyiğit ve Topalbekiroğlu 2005).

Elektro lif çekim parametreleri arasından polimer konsantrasyonu, viskozite, yüzey gerilimi ve dielektrik iletkenliğini kapsayan çözelti özellikleri hem polimer hem de çözücüye bağlıdır (Cha ve ark. 2005). Elektro lif çekim parametrelerinin lif morfolojisi üzerine etkileri Çizelge 2.1 'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Elektro lif çekim parametrelerinin lif morfolojisi üzerine etkileri (Bhardwaj ve Kundu 2010).

PARAMETRE	LİF MORFOLOJİSİ ÜZERİNE ETKİSİ
İşlem Parametreleri	
Uygulanan Gerilim ↑	Başlangıçta lif çapı ↓ Sonrasında ↑
Akış Hızı ↑	Lif Çapı ↑ (Oran çok artarsa boncuklu yapı oluşur.)
İğne Ucu-Toplayıcı Arası Mesafe ↑	Lif Çapı ↓
Çözelti Parametreleri	
Viskozite ↑	Lif Çapı ↑ ve önceden var olan boncuklar yok olur.
Polimer Derişimi ↑	Lif Çapı ↑ (Optimal düzeyde)
Çözelti İletkenliği ↑	Lif Çapı ↓ (Çap değerinde geniş bir dağılım olur)
Çözelti Uçuculuğu ↑	Liflerde mikro doku oluşur.
Polimerin Moleküler Ağırlığı ↑	Bocuk ve damlacık miktarı ↓
Yüzey Gerilimi	Polimer jetlerinde kararsızlık oluşur.
Çevre Parametreleri	
Bağıl Nem ↑	Lif yüzeyinde dairesel gözenekler oluşur.
Sıcaklık ↑	Lif çapı ↓

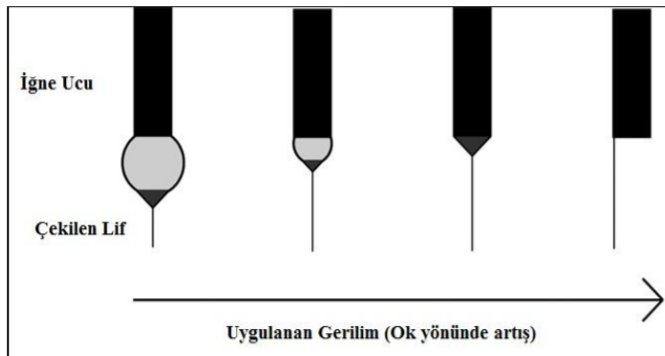
A) İşlem Parametreleri

Uygulanan Gerilimin Etkisi: Uygulanan elektrik alan, polimer çözeltisi ya da eriyiğinin sahip olduğu yüzey gerilimini yenebilecek büyüklükte olduğunda, elektrot bağlı olan iğne ucunda yarı-kararlı, düz ve elektrik yüklü bir jet oluşur (Zong ve ark. 2002).

Uygulanan gerilim tek başına ele alınabileceği gibi, elektrik alan şiddeti adı altında iğne ucu ile toplayıcı arası mesafe ile birlikte de değerlendirilebilir. Her polimer çözeltisinin fizikokimyasal değerlerine en uygun aralıkta bir elektrik alan şiddeti değerinin var olduğu çok açıktır. Bu değer çok üstünde veya çok altında daima morfolojik sorunlar gözlenir (Cha ve ark. 2005).

Gerilimin artırılması sonucu, elektrik alan şiddeti ve buna bağlı olarak polimer çözeltisine etki eden elektriksel kuvvet artacağından, jetin incelmesi kolaylaşacak, çözücüsünün daha kolay uçabilmesi sağlanacaktır. Gerilim daha da artırıldığında boncuklu yapılar elde edilecektir (Bhardwaj ve Kundu 2010).

Gerilimin artırılması ile belli bir noktaya kadar lifte incelme sağlar ancak daha da artırılması boncuklu ve kalın bir yapıyı oluşumuna neden olur (Bhardwaj ve Kundu 2010, Zong ve ark. 2002). Yüzey gerilimi ile elektrik alan kuvveti arasındaki ilişki çok önemlidir çünkü kritik değer fazlasıyla aşıldığında Taylor jeti hızlanır, işlem esnasında küçülür ve osilasyon yapar. Bunun sonucunda ise lif morfolojisi kararsız, boncuklu bir yapı alır (Zong ve ark. 2002).



Şekil 2.9. Artan gerilimin Taylor konisinin oluşumuna olan etkisi (Still ve Recum 2008)

Yukarıdaki şekil 2.9 'da görüldüğü üzere iğne ucunda asılı duran polimer çözeltisi damlası gerilim artırıldığında hacimsel kayba uğrar ve bunun sonucunda Taylor konisi oluşur. Ancak gerilim daha da artırıldığında polimer çözeltisi iğnenin içinden çekilmeye başlar, bu durum istenmeyen bir durumdur çünkü lif yapısında kalınlaşmalara ve boncuklara neden olur (Still ve Recum 2008).

Akış Hızının Etkisi: Akış oranı artırıldığında iğne ucunda oluşan damlanın kütlesi artmış olacağından; iğne ucundan toplayıcı plakaya giderken çözücüsünün tamamı uçmayabilir. Bu nedenledir ki akış oranı artırıldığında daha kalın lifler ve boncuklar görülür (Still ve Recum 2008, Zong ve ark. 2002).

Lif yapısının toplayıcıya vardığında henüz tamamen kurumamış olması, o esnada halen uygulanmakta olan elektrik alanın da etkisiyle lifin yassılaşmasına ve şerite benzer bir görünüm olmasını neden olur (Still ve Recum 2008). Akış oranı artırıldığında elde edilen liflerin kendisinin yanı sıra üzerindeki gözenek boyutunda da artış gözlenir. Bu durum yapının filtrasyon kapasitesi için önemli bir değişimdir (Subbiah ve ark. 2005). Akış oranı gereğinden düşük olduğunda ise; uygulanan elektrik alan tarafından çekilen polimer çözeltisinin yerine yenisinin aynı anda tedarik edilememesi ve Taylor konisinin kesintisiz bir şekilde oluşmaması problemleri ortaya çıkar (Still ve Recum 2008).

Diğer bütün değişkenler (iletkenlik, dielektrik sabiti ve kılcal uca çözeltinin akış hızı) sabit tutulduğunda, elektro lif çekim akımındaki artış genellikle, kılcal uçtan topraklanmış hedefe kütle akış hızındaki artışı yansıtır. Eğirme akımı görüntülenerek elektro eğrilmiş liflerdeki boncuk hata yoğunluğu kontrol edilebilir (Zong ve ark. 2002).

B) Çözelti Parametreleri

Polimer Derişiminin Etkisi: Polimer derişimi, eldeki çözeltiden lif elde edilebilirliğini belirler (Still ve Recum 2008). Çözeltideki polimer derişimi arttığında viskozite de artış gösterdiğinden, lif çapında artış görülür (Zong ve ark. 2002). Aşırı yüksek derişim ise lif çekilememesine neden olur zira her bir çözelti sistemi için optimum polimer derişim aralığı vardır (Still ve Recum 2008). Çözeltide yetersiz derecede düşük polimer derişimi, yüzey geriliminin düşük olması nedeniyle damlacıklar oluşmasına neden olmaktadır

(Subbiah ve ark. 2005). Derişim artışı, bir önceki durumda boncuklu bir yapı oluşmuş ise boncuklu yapının tamamen düzelmesine ya da azalmasına da neden olur (Zong ve ark. 2002).

Kılcal uç ile kolektör arasındaki mesafenin artmasıyla, ortalama lif çapı ve boncuk büyüklüğü azalmaktadır. Ayrıca mesafe azaldıkça lif çapının varyasyonu artmaktadır (Süpürge ve ark. 2007).

Çözelti İletkenliğinin Etkisi: Çözelti iletkenliği arttığında, polimer jetinin yük taşıma kapasitesi de artacaktır. Bunun sonucunda aynı elektrik alan şiddeti altında, iletkenliği yüksek olan polimer jeti daha büyük gerilme kuvvetlerine maruz kalacak ve daha ince lif eldesi sağlanacaktır (Still ve Recum 2008). Aynı şekilde polimer çözeltilisine katılan tuzun çözünmesi sonucu oluşan iyonlar elektriksel yük yoğunluğunu artırır ve bunun sonucunda ise uygulanan elektrostatik alan daha büyük bir elektriksel kuvvete dönüşür ki bu kuvvet daha büyük bir çekim kuvveti oluşturduğundan daha ince liflerin üretilmesine ve eğer boncuklu bir yapı var ise boncukların da küçülüp daralmasına olanak verir (Zong ve ark. 2002). Çözelti iletkenliğinin önemli bir dezavantajı vardır. Eğer iletkenlik çok yüksek değerlere ulaşır, polimer jeti toplayıcı plakaya ulaştığı mesafe içerisinde büyük bükülme kararsızlığına girer ve bunun sonucunda oluşan yapıda büyük çap değişimleri olur (Bhardwaj ve Kundu 2010).

Polimer Molekül Ağırlığının Etkisi: Elektro lif çekim aşamasında kullanılan polimerin moleküler ağırlığı arttıkça polimer zincirinin uzunluğu ve dolayısıyla zincirler arası etkileşimler de artar. Bunun sonucunda çözelti viskozitesinde artış gözlenir. Bu artış ile lif yapısı bağlı olarak kalınlaşır, boncuklu yapılar azalır veya kaybolur. Çok düşük molekül ağırlıklarıyla çalışıldığında lif yapısının hiç oluşmamasına kadar birçok yapısal sorun ile karşılaşılabilir (Bhardwaj ve Kundu 2010, Zığal 2012).

C) Çözücü Uçuculuğunun Etkisi

Polimer jeti iğne ucundan toplayıcı plakaya ulaşana kadar yapıda faz ayrımı gerçekleşir. Bu durum, çözücünün hızlı bir biçimde buharlaşabilmesi için önemli bir olaydır (Still ve Recum 2008). Yapılan çalışmalara göre aynı polimer türü ile farklı uçuculuğa sahip çözücüler kullanıldığında, yüksek uçuculuğa sahip çözücülerden elde edilen liflerin yüzeyinde gözenekli bir yapı olduğu gözlenmiştir. Bu durum, nanoliflerin en önemli özelliklerinden

biri olan yüzey alanı/hacim oranını artırdığından istenen bir özelliktir (Süpürge ve ark. 2007).

Çözücü uçuculuğunun düşük olması, işlem parametrelerinden akış hızının gereğinden daha da düşük seçilmesine, iğne ucu-toplayıcı arasındaki mesafenin ise özellikle daha fazla seçilmesine neden olacaktır. Aksi halde toplanan lifler yeterince kurumamış, birbirlerine yapışmış ve/veya yuvarlak kesit yapılarını kaybederek şeritsi bir kesite sahip olmalarına neden olacaktır (Subbiah ve ark. 2005). Çözücü uçuculuğunun aşırı yüksek olmasının en önemli dezavantajının polimer jetinin iğne ucundan ayrılmasından önce tamamen buharlaşması, iğne ucunu tıkaması ve kesintisiz lif oluşumunu engellemesidir (Süpürge ve ark. 2007).

D) Deney Ortamının Parametreleri

Sıcaklığın Etkisi: Elektro lif çekim işleminin gerçekleştirildiği ortam sıcaklığı artırıldığında, polimer çözeltisinin viskozitesinde düşüş gerçekleşir. Bu durum genel bilgi itibarıyla lif çapında incelmeye sonuçlanabilir (Bhardwaj ve Kundu 2010, Zığal 2012).

Bağıl Nemin Etkisi: Bağıl nemin artışı ilk etapta lif yüzeyi üzerinde gözenekli bir yapı oluşmasını sağlar. Ancak ortam, bağıl nem miktarının polimer çözeltisinin tamamen kurummasına izin vermeyecek düzeyde yüksek olması durumunda toplayıcı yüzeye ulaşana kadar yapılar birbirlerine dolanmış durumda kururlar veya ıslak halde toplayıcı plakaya varan lif yapıları birbirlerine plaka üzerinde iken yapışır (Bhardwaj ve Kundu 2010, Subbiah ve ark. 2005). Bağıl nem artışının bir diğer etkisi ise polimer jet yüzeyindeki elektrostatik yüklenmeyi azaltmasından dolayı yapıdaki gerilmeyi azaltması ve bunun sonucunda lif çapının artmasına sebep olur (Zığal 2012).

2.1.6. Elektro lif çekim yönteminin avantaj ve dezavantajları

Elektro lif çekimi üzerinde son zamanlarda yapılan çalışmaların çoğunda prosesin temel unsurlarının iyi bir şekilde anlaşılması üzerine yoğunlaşmaktadır. Nanolif morfolojisinin, yapısının ve yüzey fonksiyonlarının kontrolünün kazanılması gerekir. Çeşitli biyopolimerler için elektro lif çekim koşullarının iyi bir şekilde belirlenmesi gerekir. Örneğin;

polimer çözeltisi polimer karışımlarına neden olacak kadar yüksek konsantrasyona sahip olmalıdır ama çok yüksek viskozite elektrik alanının neden olduğu polimer hareketini önler. Çözeltinin yüzey gerilimi düşük olmalı, yük yoğunluğu ise yüksek olmalıdır (Doğan ve Yaman 2005). Çizelge 2.2 de Elektro lif çekim yönteminin avantaj ve dezavantajları verilmiştir.

Çizelge 2.2. Elektro lif çekim yönteminin avantajlar ve dezavantajları (Erkan ve ark. 2005)

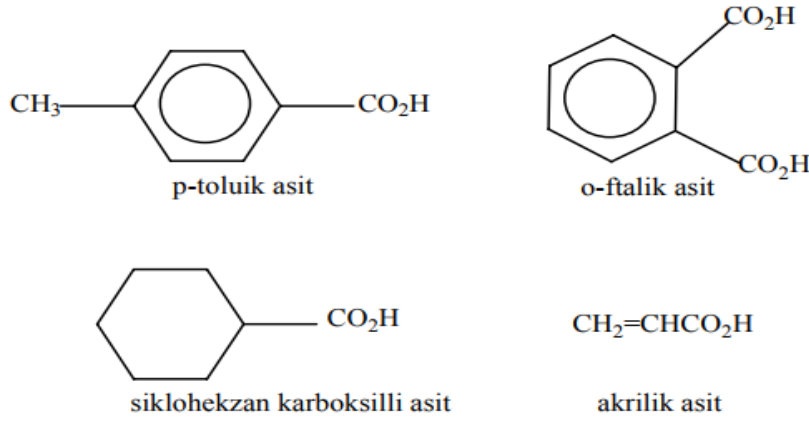
AVANTAJ	DEZAVANTAJ
<ul style="list-style-type: none"> • Elektro lif çekim yönteminde nanolif çapı 0,05 µm (50 nm) ile 10 µm (Ultra ince lif) • Küçük çapları kütle/hacim oranına göre geniş yüzey alanı • Gerekli ekipmanlar basittir ve sadece küçük miktarlarda polimerler gereksinimi • Çözeltiden ve eriyikten lif elde edilebildiği için birçok farklı polimer ile çalışılabilmesi • Elektro lif çekim sistemiyle lif yüzeyi nanometre incelikte tabakayla kaplanabilme 	<ul style="list-style-type: none"> • İşlemin düşük verimi • Liflerdeki yetersiz ve düşük molekül oryantasyonu • Elde edilen liflerin düzgün olmayan çap dağılımları • Zayıf mekanik özellikler

2.2. Karboksilli Asitler (Monokarboksilik asitler ve Dikarboksilik asitler)

Karboksil grubu (-COOH) içeren organik bileşiklere "karboksilik asitler" denir. Karboksilik asitler, karboksil grubunun alkil (R) veya aril (Ar) gruplarına bağlı olmalarına göre, "alifatik karboksilik asitler" veya "aromatik karboksilik asitler" olarak adlandırılır. Birden fazla karboksil grubu içeren bileşikler di, tri vb. karboksilik asitler olarak adlandırılır. Karboksilik asitlerin bazlarla reaksiyonlarından tuzları oluşur. Karboksilik asitler zayıf asitlerdir. Ka değerleri 10^{-4} ile 10^{-5} arasında değişmektedir. Asitlik dereceleri karbonik asit ve

sudan daha güçlüdür (Deitzel ve ark. 2000). Aşağıdaki Şekil 2.10 'da başlıca bilinen karboksilli asitler gösterilmiştir.

Başlıca önemli karboksilli asitler şunlardır;



Şekil 2.10. Başlıca karboksilli asitler (Yıldız ve ark. 2007)

Karboksilli asitlerin tepkimeye girdiği bileşiklerin gruplarına göre endüstriyel olarak önemli olan anhidritler, halojenürler ve amitler gibi diğer karboksilli asit türevleri elde edilir. Tabii halde bulunan karboksilli asitlerden en mühimlerinden biri yağ asitleridir. Yağ asitleri esterleşmesiyle sabun elde edilir. Süt ve süt ürünlerinde bulunan laktik asit ve turunçgillerde bulunan sitrik asit gibi karboksilli asitler canlı hücrelerinin önemli metabolizma ürünleridir (Bozoğlu ve Sirkecioğlu 2009). Karboksilli asitlerin fiziksel özelliklerini incelendiğinde belirleyen en büyük etken, molekülleri arasındaki hidrojen bağlarıdır. Örneğin, erime ve kaynama noktalarının göreceli yüksek olması bundan ileri gelir. Küçük moleküllü karboksilli asitler, organik çözücülerde olduğu kadar, suda da çözünürler (Yıldız ve ark. 2007).

1874 yılında, Eyhler Bakü' nün Surakan Bölgesinin petrolünden, genel formülü $C_nH_{2n}O_2$ olan 12 farklı asidi ayırmıştır. Hell ve Medinger (Hell ve Maydinger, 1874), Macar petrolünden aldıkları asitlere $C_nH_{2n-2}O_2$ formülünü vermişlerdir. Bu asitlerin yapıları açıklanmamış olanlarına "naften asitleri" adı verilmiştir. Ayrıca petrolün yapısında naften asitlerinin yanı sıra petrolün esas yapısını teşkil eden alifatik ve aromatik asitler de vardır. Bunların hepsi yan zincirlerinde karboksil radikalleri olan genellikle beş ve altı halkalı bileşiklerdir (Türkyılmaz ve ark. 2013).

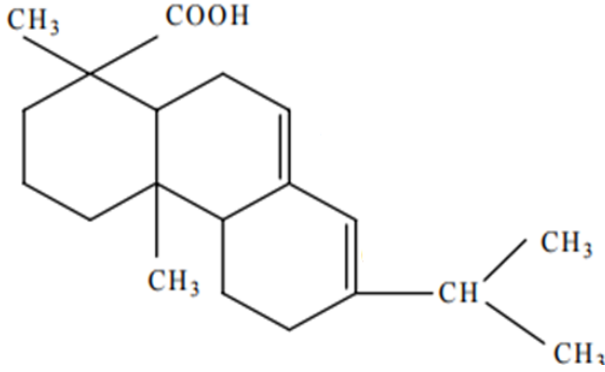
Karboksilli asitlerin elde edilme yöntemleri incelendiğinde;

- Karboksilik asitler primer alkollerin iki basamak yükseltgenmesiyle elde edilirler. Tepkimelerde alkolden karboksilik aside veya aldehitten karboksili aside geçerken C-H bağı kırılarak C = O bağı oluşur.
- Alkil halojenürlerin alkali siyanür tuzlarıyla etkileştirilmesinden nitriller oluşturulur.
- Alkil grubu içeren aromatik bileşiklerde, bu grup yükseltgenerek karboksilik aside dönüştürülür.
- Grignard bileşiği üzerinden karbondioksit geçirilmesi ile oluşan magnezyum tuzlarının asitli ortamda hidrolizi ile karboksilik asitler oluşur.
- Grignard bileşiği üzerinden karbondioksit geçirilmesi ile oluşan magnezyum tuzlarının asitli ortamda hidrolizi ile karboksilik asitler oluşur (Deitzel ve ark. 2000).

Dikarboksilli asitler iki karboksil grubu içeren ve $C_nH_{2n}(CO_2H)_2$ genel formülünde olan asit gruplarıdır. Ortak özellikleri asidiktirler, suda çözünenler asidik reaksiyon verirler. Karboksil grubunun birbirine göre durumu, molekülün fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkiler. Dikarboksilli asitler, monokarboksilli asitlerin bilinen kimyasal davranışlarını gösterirler. Dikarboksilli asitler katıdır ve suda aynı sayıda karbon içeren monokarboksilli asitlerden daha fazla çözünürler. Sıranın düşük üyeleri suda çözünüp organik çözücülerdeki çözünürlükleri azdır ve sırada ilerledikçe çözünürlük azalır. Monokarboksilli asitlerde, karboksil gruplarının hidrojen bağları ile bağlanmasıyla dimer molekül oluşumunda olduğu gibi, dikarboksilli asitlerde de iki uçtaki karboksil gruplarının hidrojen bağları ile birleşmesiyle polimer karakter gösteren bir yapı oluşur (Yıldız ve ark. 2007).

2.3. Abietik Asitler

Abietik asit üç halkalı bir diterpendir. Uçucu olmayan kalıntı termentinlerindedir. Reçine ve diterpenlerden çıkarılan bir miktar reçine asidi bilinmektedir. Abietik asit bu asitler içerisinde en kullanışlı olanıdır. Silyciv asit olarak da adlandırılmaktadır. Çam reçinelerinden elde edilmesi ve suda çözünmemesi itibarıyla doğal bir asittir. Abietik asit içerisinde 4 izopren yapı içermektedir ($C_{19}H_{30}$) (Yıldız ve ark. 2007). Şekil 2.11 de abietik asidin kimyasal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.11. Abietik asidin yapısı (Yıldız ve ark. 2007)

Ağaç yapılarında bulunan kolofan, ağaç gövdelerine açılan yaralardan ve yaşlı çam gövdelerinde bulunan yapılardan elde edilmektedir. Bu kolofan içerisinde cüzi miktarda abietik asit bulunmaktadır. Reçine asitleri bilinen alkilenmiş hidrofenantrenlerin monokarboksilik türevleri olan diterpenoitlerdir. Reçine asidi molekülünün üç halkalı hidrokarbon kısmı hidrofobik özellikte olup, yapıştırmada sıvılara karşı dayanıklılık özelliğini verir. Şekil 2.11’ de görüldüğü gibi abietik asidin karboksil grubu bitişik metil grubu nedeniyle, tipik esterleşme reaksiyonuna uğramaz, dolayısıyla çok zayıf bir asittir. Kolofan alkali metallerle suda çözünen sabunlar oluşturur (Eroğlu 1977).

Abietik asidin karboksil grubu, kağıdın iç yapıştırılmasında önemli niteliğe sahip olup iki görevi vardır. Bunlar; alkali metallerle tuz oluşturması ve kolofanı suda çözünür hale getirmesi nedeniyle kolofan sulu lif süspansiyonuna doğrudan katılması olanağını sağlamış olur. Diğer görevi ise, alüminyum sülfat veya şap ile reaksiyona girerek bir alüminyum tuzu oluşturur. Bu şekilde reçine asidi (abietik asit) çökelir ve alüminyum katyonunun mevcudiyeti nedeniyle, pozitif yük taşıdığından, negatif yüklü olan lif yüzeylerine yapışır (Eroğlu 1977).

Abietik asitteki genel reaksiyonlar monokarboksilik asidin varlığını göstermektedir. Abietik asidin kükürt ile dehidrojenasyonu reteni ($C_{18}H_{18}$, metilizopropil fenantren) vermektedir. Abietik asit çok zor esterleştirilir, abietik asidin bir karboksil grubu içermesi üçüncü derece karbon atomuna bir karboksil grubunun bağlanması ile açıklanabilir. Buna dayanarak abietik asidin sülfürik asitle konsantrasyonunda karbonmonoksit gazı açığa çıkar ve bu reaksiyonun karakterizasyonu bir karboksil grubuna 3. dereceden bir karbonun

bağlanması ile sağlanır. Abietik asit suda çözülmez. Organik çözücülerde iyi çözülür. Bu bakımdan abietik asidin Na tuzu, organik ve sulu çözeltilerin karşılıklı etkileşiminden elde edilir (Yıldız ve ark. 2007).

2.4. Gümüş

Gümüş bileşiklerinin tekstil alanında kullanılması antik çağlara kadar uzanmaktadır. Gümüş nitrat 19. yüzyıla kadar antiseptik madde olarak kullanılmıştır. İlk gümüş nano kompleksi serbest nano gümüş kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Olgun Karataş ve Alıcı 2015). Son yıllarda insan sağlığına zararlı olabilen organik maddeler yerine inorganik olanları tercih edilmektedir. Gümüş, bakır, çinko, kadmilyum, civa, kalay, kurşun, bizmut, krom, talyum, bor gibi metal iyonlarının bazı inorganik maddeler yerleştirilmesi sonucu hücre yapılarına gösterdiği etkileri ve antiseptik özellikleri ile tekstil uygulamalarında karşılaşılmaktadır (Ata ve Sirkecioğlu 2003).

Gümüş (Ag) bileşikleri ve nano boyutlu gümüş tanecikleri bakteri, mantar ve virüslere karşı geniş spektrumlu olmaları, toksin olmamaları nedeniyle tıbbi uygulamalarda ve implantlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Dural Erdem ve Özcan 2012).



Şekil 2.12. Gümüş iyonların bakterileri üzerinde etki mekanizması (Dural Erdem ve Özcan 2012)

Gümüş metalik formda inert bir maddedir ancak nem ve sıvı akımları içerisinde reaksiyon vererek iyonize olur. İyonize gümüş yüksek oranda reaktif özelliktedir (Türken ve Koyuncu 2013). Gümüşten salınan Ag^+ iyonları ile negatif yüklü hücre arasında oluşan elektriksel çekim sonucunda Ag^+ iyonlarının hücre duvarına yaklaşp, hücre duvarı üzerinde delikler açtığı ve bu delikler sonucu hücre geçirgenliğinin kontrolsüz olarak artmasından Ag^+ iyonlarının, mikroorganizmalardaki enzimlerin ve DNA'ların yapılarında bulunan tioller, karboksilatlar, amidler ve imidazoller gibi elektron taşıyan bileşiklere bağlanarak etkisiz hale getirdikleri kanıtlanmıştır (Bkz. Şekil 2.12) (Dural Erdem ve Özcan 2012).

Organik maddelerle karşılaştırıldığında inorganik maddelerin avantajları, içinde bulunan metal iyonun miktarına bağlı olarak kullanım miktarının az olması, ısıl kararlılığı yüksek olması, çözelti ve deterjanlara karşı direncinin yüksek olması, insan derisiyle teması halinde düşük toksik özelliğe sahip olmasıdır (Türken ve Koyuncu 2013). Organik maddeler yüksek buharlaşma özelliğine, düşük ısıl dirence, yüksek çözünürlüğe sahiptir ayrıca renklenme problemleri vardır. Organik maddeler uzun yıllardır dış macunları ve dış yıkama sularında kullanılmaktadır. Son yıllarda, organik çözücülerde nanometre boyutundaki metal nanopartiküllerin sentezlenmesi için çok çeşitli yöntemler kullanılmıştır (Keskin ve ark. 2011).

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

Gümüş monokarboksilat, gümüş dikarboksilat ve gümüş abietat 'ın sentez reaksiyonlarında, Merck Schuchardt firmasının sikloheksan monokarboksilli asit, Sigma-Aldrich Chemistry firmasının sikloheksan dikarboksilli asit, Sigma-Aldrich Chemistry firmasının abietik asit, Sigma-Aldrich Chemistry firmasının gümüş nitrat, Merck Schuchardt firmasının sodyum hidroksit ve Sigma-Aldrich Chemistry firmasının dietil eter kullanılmıştır.

Elektro lif çekimi için gümüş katkılanmış bileşiklerden polimer oluşturulmasında Merck firmasının etil alkol ve Sigma-Aldrich Chemistry polivinilprolidone (PVP) kullanılmıştır.

Hücre canlılığı tayininde, DMEM (Dulbecco'nun modifiye Eagle's yüksek glikoz ortamı), Fetal bovin serum (FBS) (Capricorn Scientific, Ebsdorfergrund, Almanya) ve MTT [3- (4-dimetiltiazol-2-il) -2-difeniltetrazolyum bromür] kullanıldı. Serva (Heidelberg, Almanya), Merck'ten (Darmstadt, Almanya) DMSO (Dimetil sülfoksit), Besin suyu ve Difco'dan (Difco, Detroit, ABD) Mueller Hinton (MH Agar) elde edilmiştir.

3.2. Metot

Çalışma kapsamında üç farklı oranlarda naftenik ve abietik asitler ile gümüş kompleksler oluşturulmuştur. Burada naftenik asit olarak, sikloheksan monokarboksilli asit, sikloheksan dikarboksilli asit ve abietik asit kullanılmıştır.

Gümüş monokarboksilat, gümüş dikarboksilat ve gümüş abietat malzemeleri ve elde edilen nanoliflerin (GML, GDL ve GAL) kimyasal yapı analizleri için Denge Kimya A.Ş. 'de Thermo Fisher firmasının geliştirdiği Nicolet ISO10 cihazı olan fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezi (NABİLTEM) bünyesinde bulunan BRUKER marka VERTEX 70 ATR modelinde fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) kullanılarak değerlendirilmiştir.

Gümüş sikloheksan monokarboksilat lifler (GML), gümüş sikloheksan dikarboksilat lifler (GDL) ve gümüş abietat lifler (GAL) 'inin termal kararlılığının ölçümü için Denge Kimya A.Ş. de Perkin Elmer firmasının geliştirdiği TGA (Thermogravimetric Analyzer) DSC 4000 spektrum cihaz ölçümleri yapılmıştır.

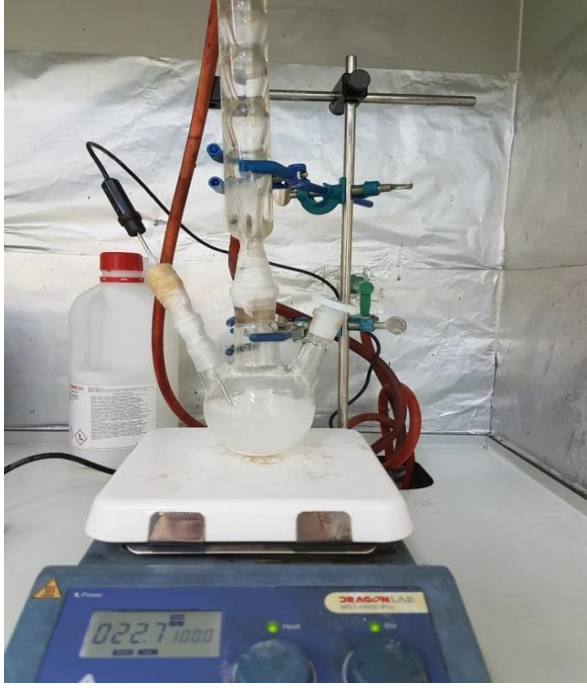
Elde edilen malzemeler ve liflerin SEM görüntüleri Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezi (NABİLTEM) bünyesinde bulunan FEI marka QUANTA FEG 250 model taramalı elektron mikroskobu kullanıldı.

Gümüş sikloheksan monokarboksilat (GM), gümüş sikloheksan dikarboksilat (GD) ve gümüş abietat (GA) komplekslerinden farklı oranlarda (ağırlıkça %5, %7,5 ve %10) elektro üretim yöntemi ile elde edilen GML, GDL ve GAL 'i hücre canlılığı (MTT testi) tayinin analizi Hitit Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü'nde yapılmıştır.

3.2.1. GM, GD ve GA bileşiklerin sentezi

Bu çalışmanın ilk aşamasında gümüş sikloheksan monokarboksilat (GM), gümüş sikloheksan dikarboksilat (GD) ve gümüş abietat (GA) sentezlenmiştir.

Bu maddelerin sentezlerinin gerçekleşmesi için sikloheksan monokarboksilli asit, sikloheksan dikarboksilli asit ve abietik asit organik çözücü olan dietil eter içerisinde çözülmüş ve (pH 7 de reaksiyona sokularak) asitlerin sodyum tuzları oluşturulmuştur. Sentezlenecek olan her bir farklı gümüş karboksilat için üzerine bir miktar gümüş tuzu eklenerek elde edilmiştir. Şekil 3.1 'de gümüş naftenatların ve karboksilatların üç boyutlu balon içerisinde sentezlenmesi gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Gümüş naftenat ve abitatların sentezlenmesi

Yukarıdaki şekil 3.1 'de gösterildiği gibi üç boyutlu balonun bir tarafına termometre, diğer tarafına geri soğutucu ve üçüncü boyuna damlatma hunisi yerleştirilmiştir. Böylece kontrol edilebilir sıcaklık düzeyinde soğutma sistemi bulunan cihaz ile gümüş sikloheksan monokarboksilat (GM), gümüş sikloheksan dikarboksilat (GD) ve gümüş abietat (GA) sentezleri yapılmıştır.

Üç boyutlu balonun içerisine stokiometrik olarak hesaplanarak ayrı çalışmalarda sikloheksan monokarboksilli asit, sikloheksan dikarboksilli asit ve abietik asidin %10 'luk eterdeki çözeltisi ve damlatma hunisine sodyum hidroksitin (NaOH) %10 luk çözeltisi konulmuştur. Manyetik karıştırıcı kullanılarak sıcaklık 40-45°C 'de ve damlatma hunisi yardımıyla 60 dakika NaOH damlatılarak karıştırılmıştır. Ardından kompleks bileşik oluşturulmak için damlatma hunisiyle 120 dakika gümüş tuzu ilavesi yapılmıştır. Reaksiyonların tamamlanması için oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiştir. Şekil 3.2 'de sentez işlemi tamamlanmış ve 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiş gümüş monokarboksilat 'ın görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 3.2. Sentezlenen GM 'ın ekstraksiyon balonuna alınmadan önceki görüntüsü

Oluşan çözelti ekstraksiyon balonuna alınarak organik faz ve sıvı faz ayrılmıştır. Organik fazdaki çözücü uzaklaştırıldıktan sonra suda çözünmeyip organik çözücülerde çözünebilen gümüş monokarboksilat, gümüş dikarboksilat ve gümüş abietat elde edilmiştir. Şekil 3.3 'de sentezlenmiş gümüş monokarboksilat ve gümüş abietatların 80°C 'de etüvde kurutulduktan sonraki görüntülerine yer verilmiştir.



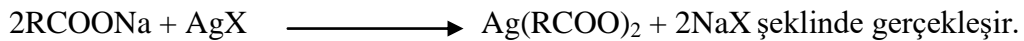
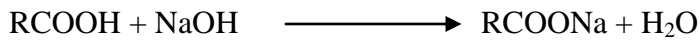
Şekil 3.3. Sentezlenen GM ve GA ‘nın kurutulduktan sonraki görüntüleri

Sentez işleminde gerçekleşen reaksiyonlar pH 7 olduğunda karboksil anyonu ve tuz katyonları su içerisinde tamamen dissosiyeye olurlar, ortam bazik olduğunda ise sodyum hidroksit ile gümüş nitratlar kendi aralarında reaksiyona girerek gümüş hidroksitleri oluştururlar. Gümüş naftenat deneylerinde sentez reaksiyonları aşağıdaki gibi olmaktadır;

Sentezlenen gümüş sikloheksan monokarboksilat (GM), gümüş sikloheksan dikarboksilat (GD) ve gümüş abietat (GA) reaksiyonları aynı olup aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir;



Bu reaksiyon iki kademeli olarak gerçekleşmektedir.



3.2.2. GM, GD ve GA katkılanmış nanoliflerin elde edilmesi

Sentezlenen GM, GD ve GA katkılı liflerin eldesi elektro lif çekim yöntemi kullanılarak yapılmıştır.

İlk olarak polimerin oluşturulması için, %5 'lik organik çözücülerden olan etanol içerisinde PVP hazırlanmıştır ve hazırlanan çözelti elektro manyetik karıştırıcıda çözüne kadar karıştırılmıştır. %5, %7,5 ve %10 GM, GD ve GA katkılı 3 farklı oranlarda etanol içerisinde naftenatlar ve abietat polimeri hazırlanarak ultrason karıştırıcıda 60 dakika 20°C 'de işleme tabi tutulmuştur. Hazırlanan naftenat ve karboksilatlar çözeltilerinden 1 ml alınarak PVP çözeltilerine ilavesi yapılmış ve elektromanyetik karıştırıcıda homojen hale getirilip elektro lif çekimi için polimer hazır edilmiştir. Hazırlanan PVP çözeltisi ile GM bileşiğinin görüntüleri Şekil 3.4 'de gösterilmiştir.



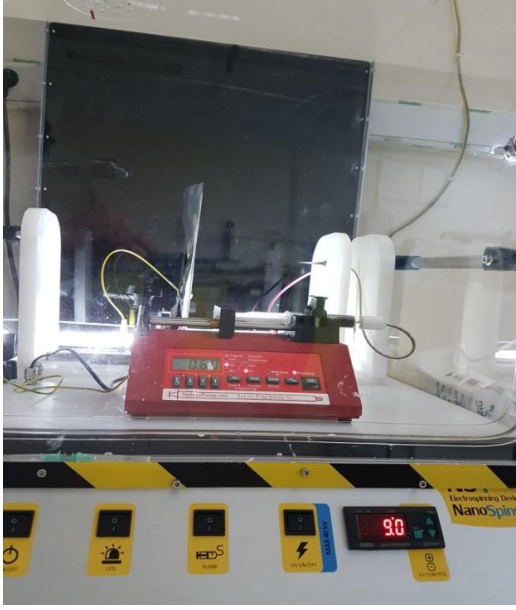
Şekil 3.4. GM polimerinin görüntüleri

Gümüş monokarboksilat (GM), gümüş dikarboksilat (GD) ve gümüş abietatların (GA) kullanım oranlarına göre elektro lif çekiminde nanolif oluşturulabilmesi için gerekli optimum koşullar için elektrik enerjisi (kV), besleme hızı (ml/sa), toplayıcı mesafesi (cm) ve toplayıcı konumu literatür taramalarına ve daha önce yapılan denemeler sonucuna göre belirlendi. Bu elektro lif çekim cihaz değerleri Çizelge 3.1 'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Gümüş kompleks bileşiklerinin elektro lif çekiminde uygulanan optimum koşullar

Kullanılan Gümüş Kompleksleri ve Oranları	Elektro Lif Çekim Cihazı Değerleri				
	Enerji (kV)	Besleme (ml/saat)	Mesafe (cm)	Toplayıcı konumu	Sıcaklık (°C)
%5 lik Gümüş Monokarboksilat	9	0,6	15	Yatay	26
%7,5 luk Gümüş Monokarboksilat	9	0,6	15	Yatay	26
%10 luk Gümüş Monokarboksilat	9	0,55	15	Yatay	26
%5 lik Gümüş Dikarboksilat	9	0,6	15	Yatay	26
%7,5 luk Gümüş Dikarboksilat	13	1,8	15	Yatay	26
%10 luk Gümüş Dikarboksilat	13	1,8	15	Yatay	26
%5 lik Gümüş Abietat	13	2,5	15	Yatay	26
%7,5 luk Gümüş Abietat	13	2,5	15	Yatay	26
%10 luk Gümüş Abietat	13,5	2,4	15	Yatay	26

Elektro lif çekim değerlerinden olan toplayıcı uzaklığı ve konumu sabit tutularak enerji ve besleme hızı nanolif oluşturulması için en uygun değeri seçilmiştir. Şekil 3.5 'de elektro lif çekim cihazı ve GM polimeri için lif çekiminin görüntüsü yer verilmiştir.



Şekil 3.5. Elektro lif çekim cihazı ve GM polimerinden lif çekimi görüntüsü

Elde edilen lifler hassas bir şekilde alimünyum folyo üzerinden ayrılmıştır. Elektro lif çekim yöntemi ile elde edilen liflerin toplanması Şekil 3.6 'da gösterilmiştir.



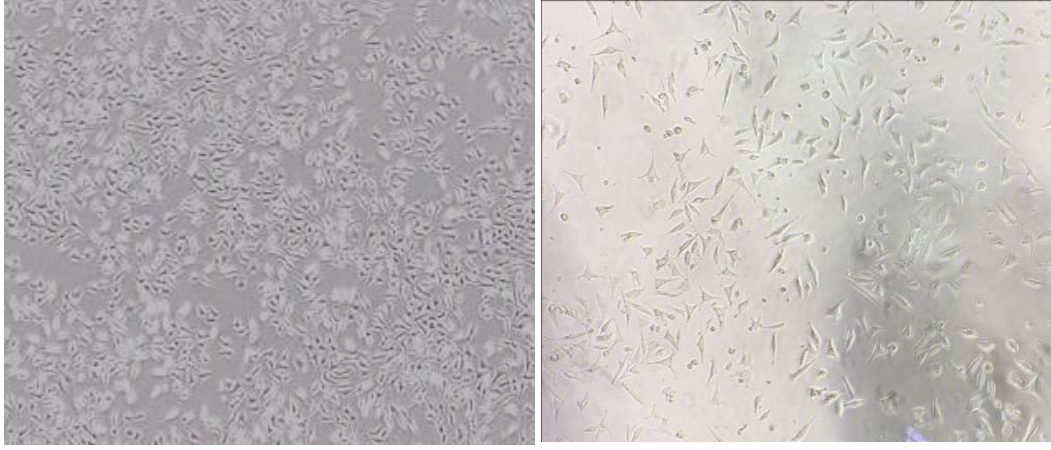
Şekil 3.6. Elektro lif çekim yöntemi ile elde edilen liflerin toplanması

3.2.3. GML, GDL ve GAL 'in hücre canlılığı analizi

Sitotoksosite taraması, özellikle cilt ile doğrudan temas halinde olan kumaşlar için ve yara örtüleri gibi biyomedikal tekstil tasarımları için çok önemlidir. MTT testi, biyomedikal malzemelerin in vitro sitotoksitesini değerlendirmede hızlı ve etkili bir yöntemdir. Esas olarak sarı tetrazolyum tuzunun 3- [4,5-dimetiltiyazolil-2] -2,5-difenil tetrazolyum bromür (MTT), canlı hücrelerde bulunan mitokondriyal enzimlerin etkisiyle çözünebilir mor renkli formazan bileşiğine dönüştürülmesine dayanır.

GM, GD ve GA komplekslerinden elde edilen GML, GDL ve GAL nin in vitro sitotoksosite testi ISO-10993-5 kılavuzuna göre (Tests for Cytotoxicity: In Vitro Methods, 2009), iki farklı memeli hücresi kullanılarak gerçekleştirildi; fare deri fibroblast hücre hattı, L929 ve Afrika yeşil maymun (*Cercopithecus aethiops*) böbrek fibroblast benzeri Vero hücreleri. Tek tabakalı, konflüent olarak büyüyen iğ şekilli, yapışan hücreler (Bkz. Şekil 3.7) olan L929 hücreleri, birçok biyomateryal yüzey üzerinde kolaylıkla kültüre edilebilir ve çoğaltılabilirler. Vero ise, Yeşil Maymun böbreklerinden elde edilen köklü bir epitel hücre dizisidir ve yaygın olarak insan aşısı üretimi için kullanılır. Bu nedenle her iki hücre tipi de biyomedikal malzemelerin sitotoksosite taraması için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, GML, GDL ve GAL 'in sitotoksosite testi için L929 ve Vero hücreleri tercih edilmiştir. Kısaca, L929 hücreleri, %10 fetal sığır serumu (FBS), 100 µg/ml penisilin ve 100 µg/ml streptomisin çözeltisi (Biological Industries, İsrail) ile takviye edilmiş Dulbecco'nun modifiye edilmiş Eagle besiyeri (DMEM) ile düz tabanlı 96-kuyucuklu mikrokültür plakalarında (Costar, ABD) 5×10^3 hücre/kuyucuk olacak şekilde kültüre edildi, tripsinlendi ve tohumlandı. Plakalar, %5 CO₂ 'de 37°C 'de hücreler yeterli doluluğa ulaşana kadar inkübe edildi. Vero hücreleri, %5 CO₂ içeren 37°C 'deki nemlendirilmiş atmosferde, %5 fetal buzağı serumu, 100 µg/ml penisilin, 100 µg/ml streptomisin ve 2 ml glutamin ile takviye edilmiş DMEM kullanılarak kültüre edildi. L929 ve Vero hücrelerinin morfolojileri, ekimden 24 saat sonra ters faz kontrast mikroskopu altında incelendi (Bkz. şekil 3.7).



(A)

(B)

Şekil 3.7. Hücre morfolojisini gösteren ters faz kontrast mikrografı, A) L929, B) Vero hücreleri, tohumlama sonrası 24. saat (Ölçek çubuğu: 100 µm)

Üç farklı konsantrasyonda (%5, %7,5 ve %10) GML, GDL ve GAL 'i ile kompozit malzeme içermeyen %10 'luk nanolif, serum proteini içeren kültür ortamında 4 farklı seyreltmede (10, 25, 50 ve 100 ppm) hazırlandı ve filtrasyon ile sterilize edildi. Ekstrakt, $37 \pm 1^\circ\text{C}$ 'de 24 ± 26 saat özütlemeye yapıldıktan sonra kullanıldı. Sterilize edilmiş test örnekleri 6, 12, 24 ve 48 saat boyunca 37°C 'de hücrelerle inkübe edildi, örnek içermeyen kültür ortamı kontrol olarak kullanıldı. Maruziyet sürelerinin sonunda, hücreler kolorimetrik MTT analizi kullanılarak metabolik aktiviteleri için test edildi. Bu test ile sarı renkli bir tetrazolyum tuzu olan MTT [3- (4,5-diametil tiyazol-2-il) -2,5-difeniltetrazolyum bromür] mor renkli formazana dönüştürülür. Kültüre edilmiş hücreler 15 µl taze MTT test çözeltisi ile muamele edildi ve nemlendirilmiş %5 CO₂ atmosferinde 4 saat $37 \pm 1^\circ\text{C}$ 'de inkübe edildi. Daha sonra, ortam dikkatli bir şekilde aspire edildi ve 150 µl/kuyucuk dimetil sülfoksit (DMSO) ilave edilerek yaklaşık 10-15 dakika boyunca yavaşça sallandı. SpektraMax 190 mikropilaka okuyucusu (Molecular Devices, Sunnyvale, CA) kullanılarak renk değişiminin derecesi 570 nm 'de spektrofotometrik olarak tespit edildi. Kuyu başına üç okuma yapıldı ve ortalama değer dikkate alındı. Sitotoksosite testi üç tekrarlı olarak yapıldı ve görel hücre canlılığı (%) aşağıdaki gibi hesaplandı:

$$\text{Hücre canlılığı (\%)} = \frac{[A]_{\text{örnek}}}{[A]_{\text{kontrol}}} \times 100$$

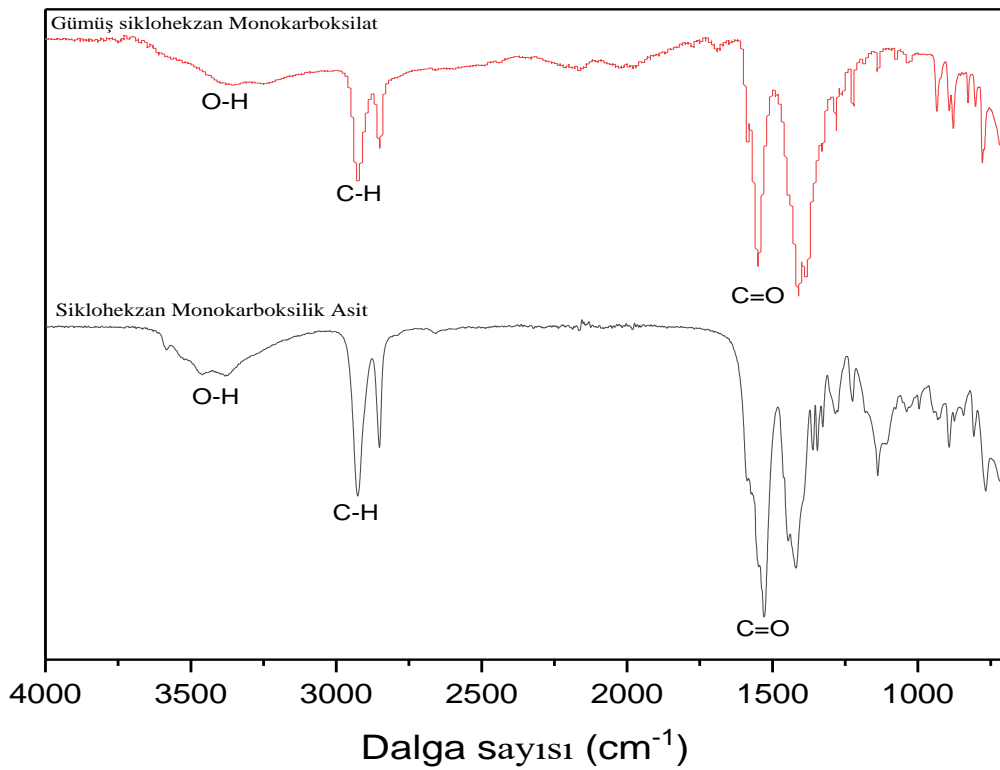
[A] örnek test numunesinin absorbanansı, [A] kontrol ise, kontrol numunesinin absorbanansıdır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. GM, GD ve GA Bileşiklerinin Kimyasal Yapı Karakterizasyonu

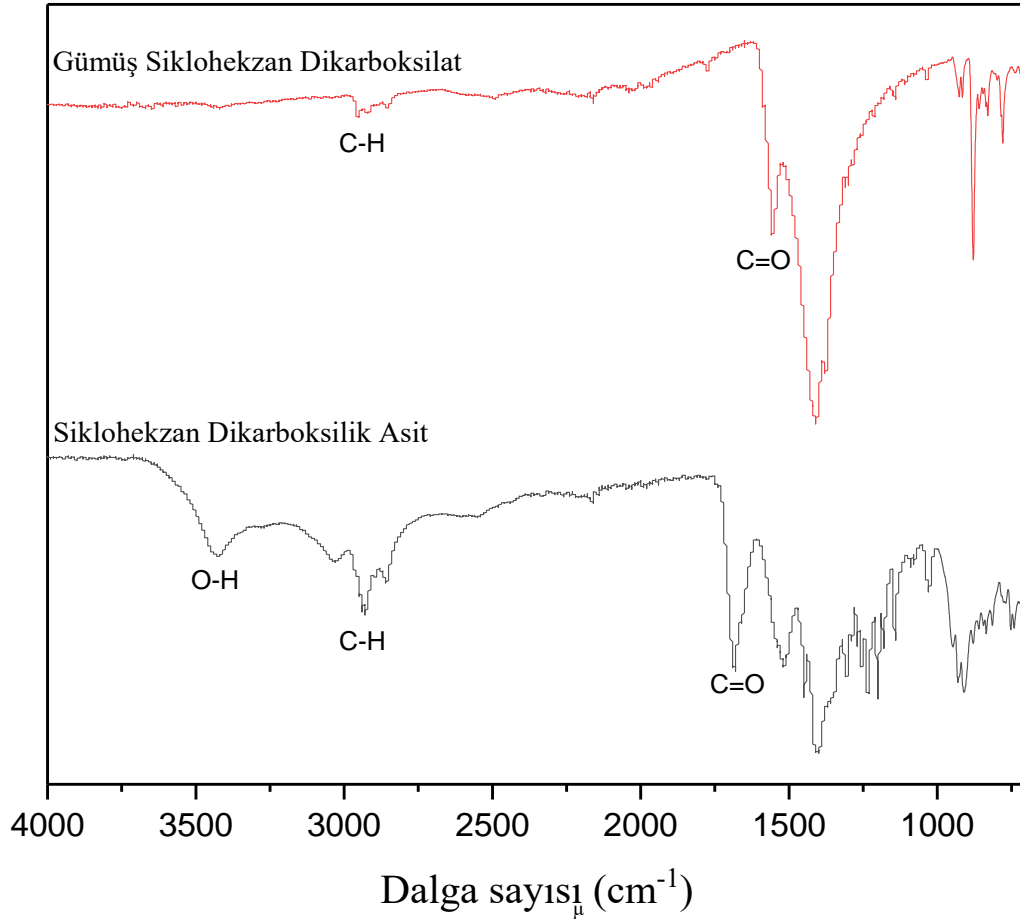
Sentezlenen gümüş karboksilatların ve abietatların kimyasal yapı analizleri araştırılmıştır. Kompleks yapıları birbirinden farklı olan gümüş sikloheksan monokarboksilat, gümüş sikloheksan dikarboksilatların ve gümüş abietatların FT-IR spektrumunda kimyasal yapıları aydınlatılmıştır.

Gümüş monokarboksilat bileşiğinin Şekil 4.1 ile gösterilen FT-IR spektrumuna bakıldığında sikloheksan monokarboksilli asitten farklı olarak 3460 ($\nu(-OH)$) pikinin cm^{-1} azaldığı, 2850 ve 2920 ($\nu(C-H)$) piklerinde cm^{-1} alifatik alkan gerilmesi ve 1540 ($\nu(C=O)$) piki cm^{-1} de gözlenmiştir.



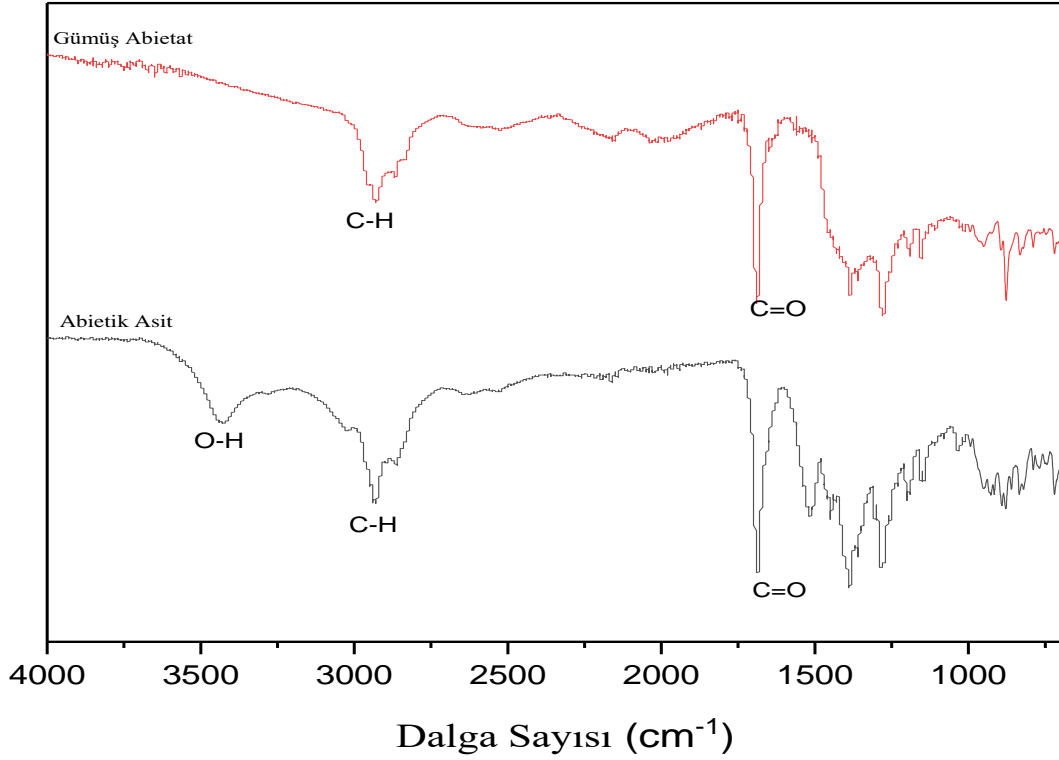
Şekil 4.1. Gümüş sikloheksan monokarboksilat (GM) bileşiği ve sikloheksan monokarboksilli asidin FT-IR spektrumu

Gümüş dikarboksilat bileşiminin Şekil 4.2 ile gösterilen FT-IR spektrumuna bakıldığında sikloheksan dikarboksilli asitten farklı olarak 3460 (v(-OH) pikinin) cm^{-1} kaybolduğu, 2920 (v(C-H) pikinde) cm^{-1} alifatik alkan gerilmesi ve 1680 (v(C=O)piki) cm^{-1} 'de karbonil piki gözlemlenmiştir.



Şekil 4.2. Gümüş sikloheksan dikarboksilat bileşiği (GD) ve sikloheksan dikarboksilli asidin FT-IR spektrumu

Gümüş abietat bileşiminin Şekil 4.3 ile gösterilen FT-IR spektrumuna bakıldığında abietik asitten farklı olarak 3440 (v(-OH) pikinin) cm^{-1} kaybolduğu ve 2930 (v(C-H) pikinde) cm^{-1} alifatik alkan gerilmesi ve 1680 (v(C=O)piki) cm^{-1} 'de karbonil piki gözlemlenmiştir.



Şekil 4.3. Gümüş abietat (GA) bileşiği ve abietik asidin FT-IR spektrumu

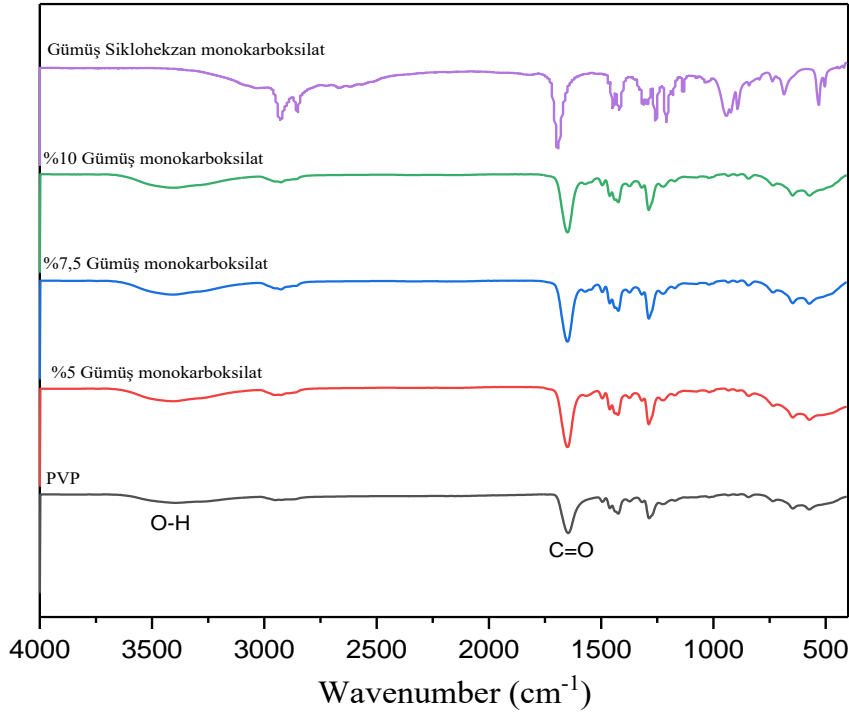
4.2. GML, GDL ve GAL Nanoliflerinin Kimyasal Yapı Karakterizasyonu ve Morfolojik Özellikleri

Sentezlenen bileşikler ile ağırlıkça %5 lik, %7,5 luk ve %10 luk oranlarda polimer çözeltisi hazırlanmıştır ve bu polimerlerden elektro lif çekiminde GML, GDL ve GAL ‘i elde edilmiş olup bu liflerin kimyasal yapı analizi için FT-IR ve TGA spektrumlarında, morfolojik özellikleri ise taramalı elektron mikroskobunda (SEM) de incelenmiştir.

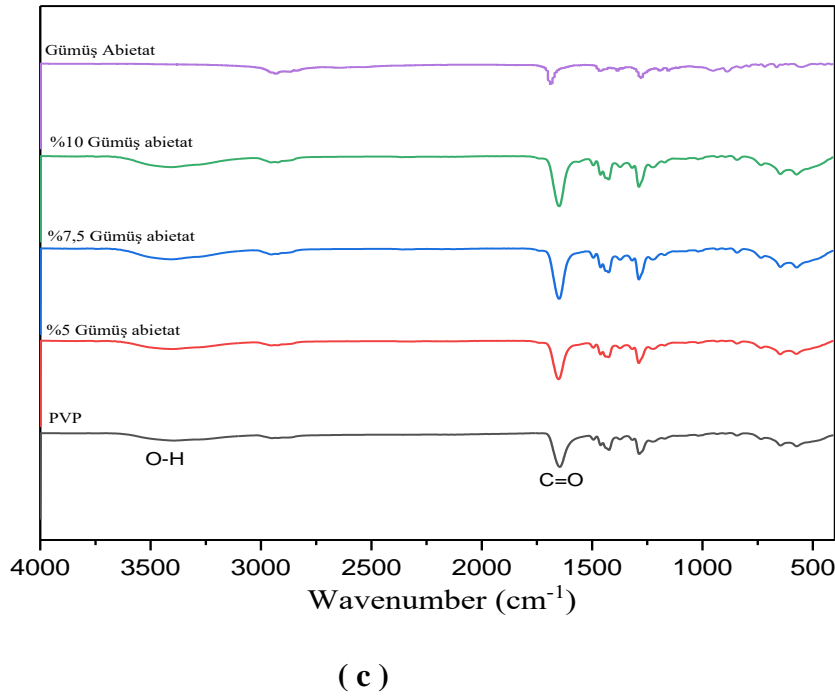
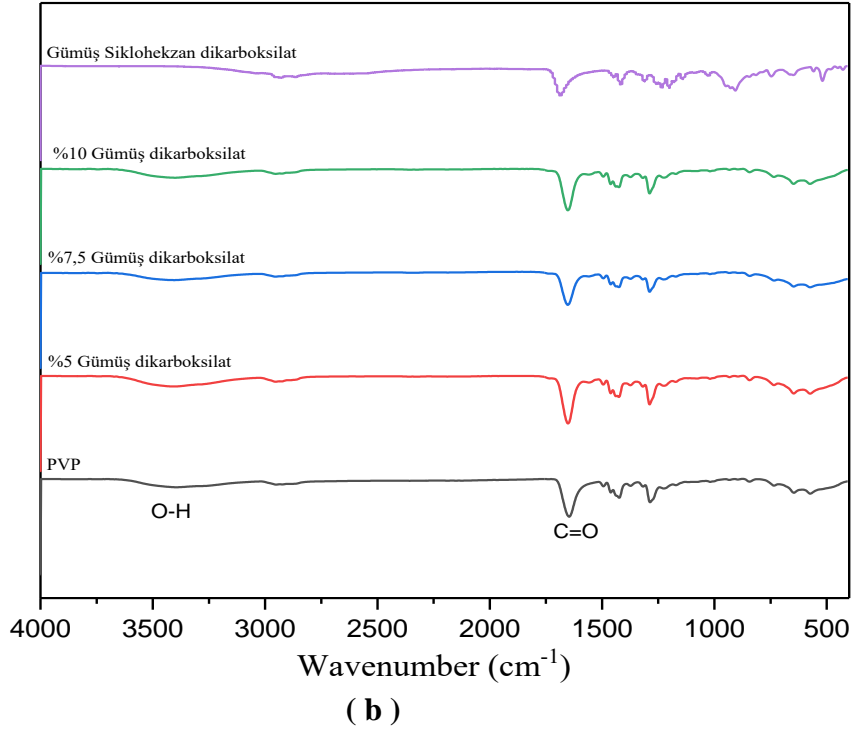
Sentezlenen bileşiklerin kimyasal yapı analizleri araştırılması yapılabilmesi için polimer çözeltilerinden elektro lif çekim yöntemiyle elde edilen GML, GDL ve GAL ile polimerde kullanılan PVP nanolifinin FT-IR spektrumu sonuçları incelenmiştir. Ağırlıkça %5, %7,5 ve %10 katkılanmış GML, GDL ve GAL bileşiklerinin FT-IR spektrumları Şekil 4.4. a, b ve c olarak gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre Şekil 4.4. a ’daki FTIR analizi sonuçları incelendiğinde; katkısız PVP nanolifin 3600-3400 (ν (-OH) piki) cm^{-1} , 3000-2800 (ν (C-H)

piki cm^{-1} , 1700-1500($\nu(\text{C}=\text{O})$ piki) ve 1300-1200 ($\nu(\text{C}-\text{O})$ piki) cm^{-1} dalgaboyu civarlarında belirgin pikler sergiledikleri görülmektedir.

Şekil 4.4. a 'daki GM bileşiği ise 3000-2800 ($\nu(\text{C}-\text{H})$ piki) cm^{-1} , 1700-1500($\nu(\text{C}=\text{O})$ piki) ve 1300-1200 ($\nu(\text{C}-\text{O})$ piki) cm^{-1} dalga boyu civarlarında FT-IR pikleri sergilemiş olup, PVP 'ye özgü 3600-3400 cm^{-1} 'deki $\nu(-\text{OH})$ piki bu bileşikte görülmemektedir. Oysa değişik oranlarda GML 'in FT-IR sonuçları incelendiğinde ise bunların FT-IR sonuçlarının PVP liflerine benzer şekilde 3600-3400 cm^{-1} 'deki $\nu(-\text{OH})$ piki sergilediği görülmektedir. Bu sonuçlar GM 'nin PVP lifleri içerisinde katkılanarak, FT-IR analizinde yüzeydeki PVP 'nin piklerinin görüldüğünü ortaya koymaktadır. Bu sonuçlar diğer GDL ve GAL yapılarında da açıkça görülmektedir.



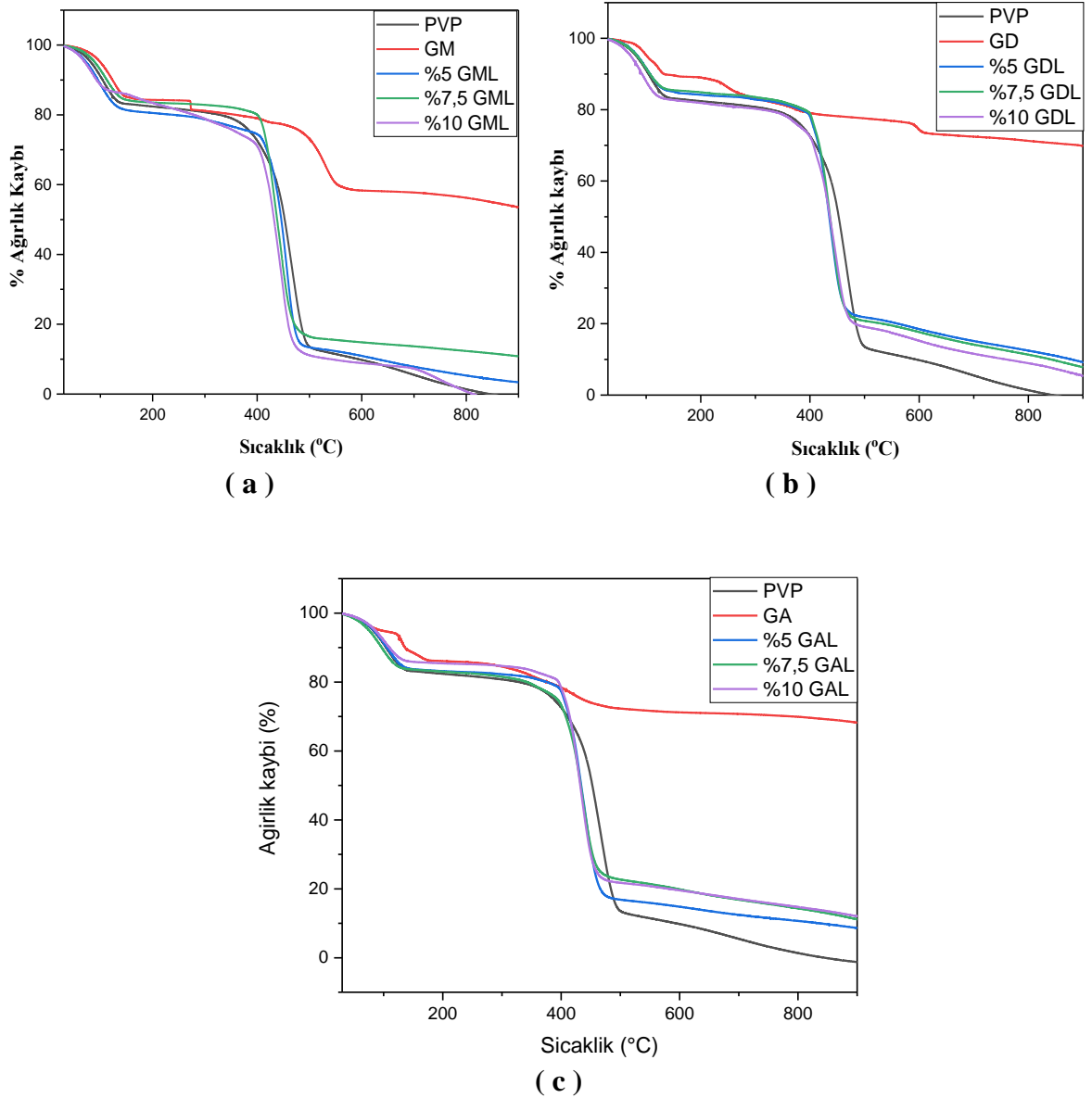
(a)



Şekil 4.4. a, b ve c Elektro lif çekim ile elde edilen ağırlıkça %5, %7,5 ve %10 'luk katkılanmış GML, GDL ve GAL FT-IR sonuçları

GM, GD ve GA bileşiklerinde %5, %7,5 ve %10 katkılanmış GML, GDL ve GAL 'inin TGA analiz sonuçları sırasıyla Şekil 4.5. a, b ve c 'de gösterilmiştir. TGA termogramları

incelendiğinde, farklı oranlarda GM, GD ve GA katkılanmış nanoliflerin, PVP nanoliflerine benzer ağırlık kaybı verdiği görülmektedir. Tek başına GM, GD ve GA komplekslerin termal bozulmaları daha yüksek sıcaklıklarda ağırlık kaybına uğradığı gümüş metalinden kaynaklanmaktadır. Bu durum GM, GD ve GA 'ların PVP yapısı içerisinde hapsoldüğünü ve elde edilen katkılı nanoliflerin dıştaki polimer yapısı olan PVP 'ye benzer karakteristik sergilediğini ortaya koymaktadır.

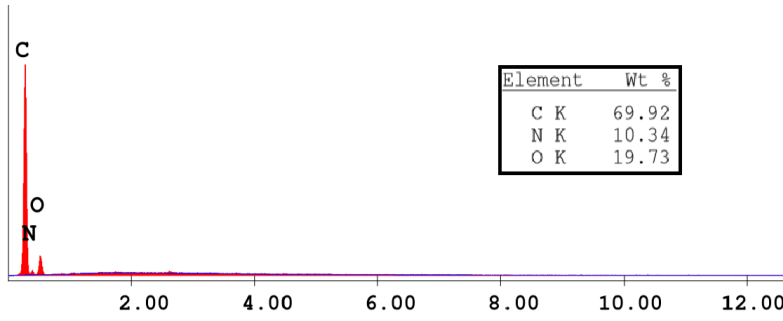
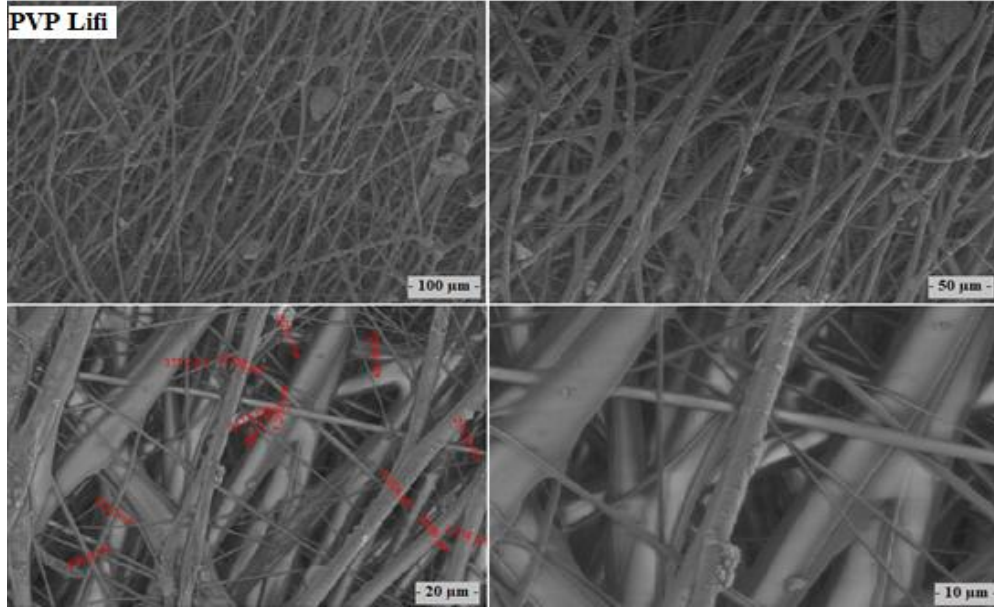


Şekil 4.5. a, b ve c %5, %7,5 ve %10 'luk GML GDL ve GAL'inin, TGA analiz sonuçları

Sentezlenen bileşiklerinden farklı oranlarda elektro lif çekim yöntemi ile elde edilen GML, GDL ve GAL 'de taramalı elektron mikroskop 'unda (SEM) büyütme oranı 100 µm

için 1000, 50 µm için 2000, 20 µm için 5000 ve 10 µm için 10000 kez büyütülerek morfolojik görüntüler incelenmiştir. Ayrıca EDX ölçümleri ile liflerin elementel içerik miktarları tanımlanmıştır.

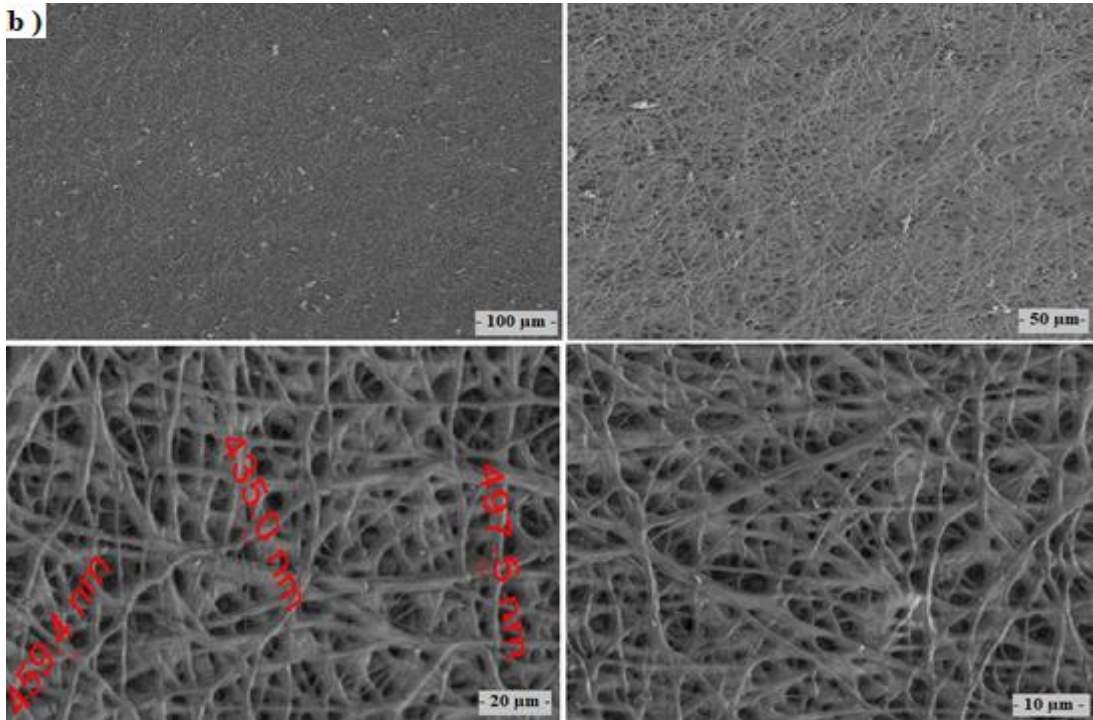
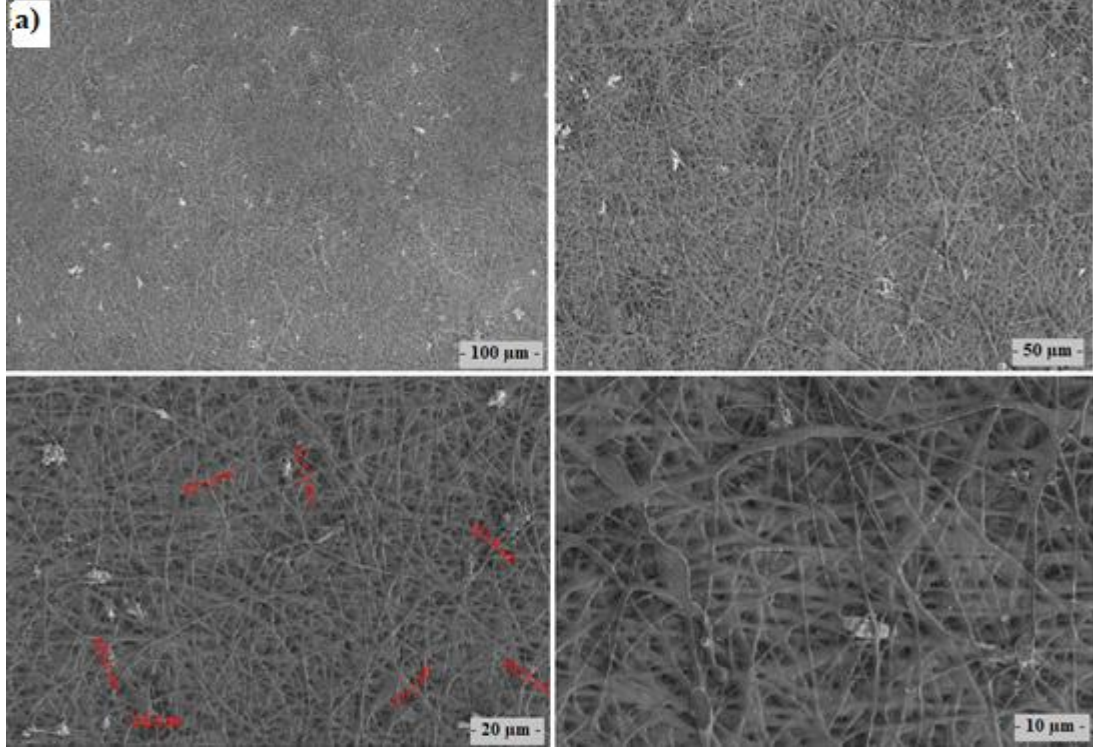
Şekil 4.6 'da PVP lifinin SEM görüntüleri yer almaktadır. PVP çözeltisinden elde edilen liflerin çapları 217,5 nm ile 2924 µm arasında değişmektedir.

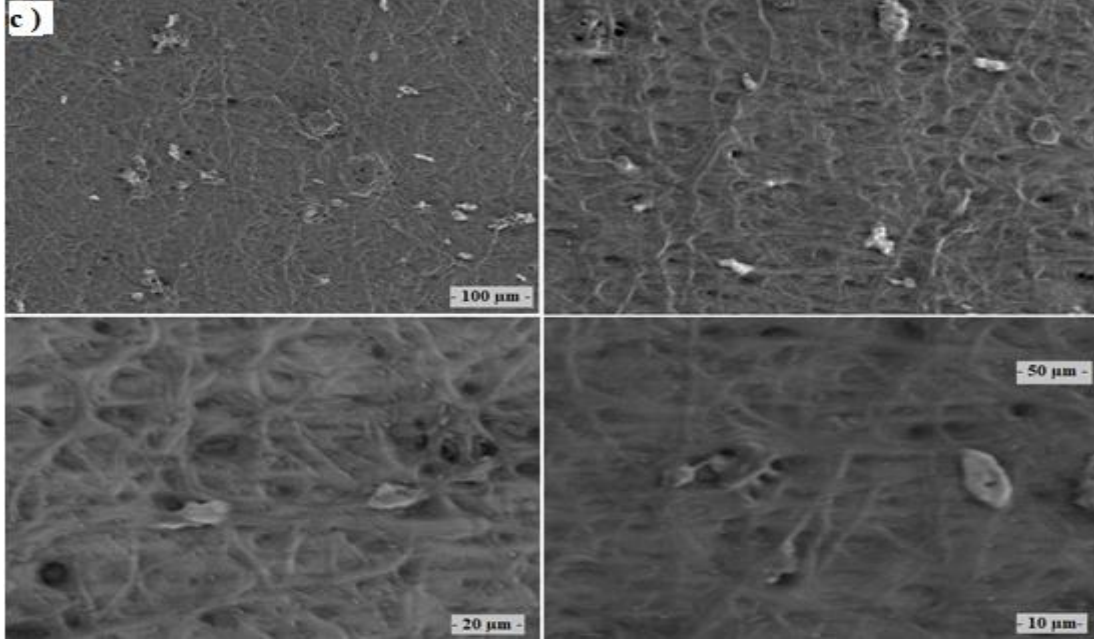


Şekil 4.6. PVP lifinin SEM görüntüleri ve EDX analizi

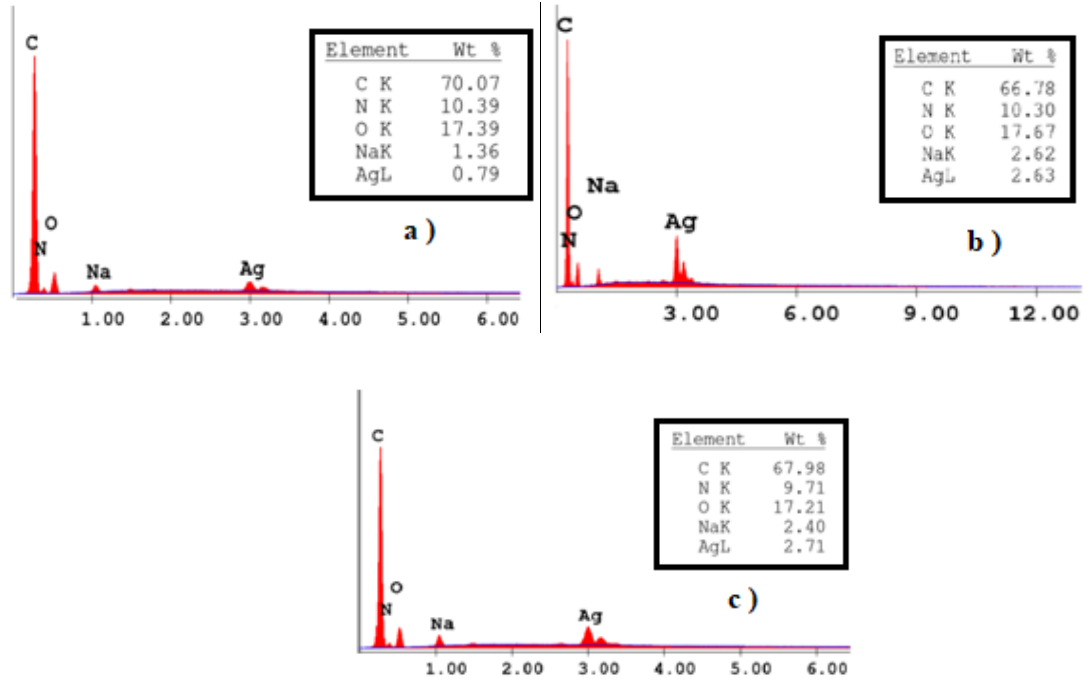
Ağırlıkça %5, %7,5 ve %10 oranlarında GM bileşiği katkılanarak sentezlenen ve elektro lif çekim yöntemi ile elde edilen GML nanoliflerinin SEM görüntüleri ve elementel içerik analizleri sırasıyla Şekil 4.7. a, b ve c 'de ve Şekil 4.8. a, b ve c 'de gösterilmiştir. Bunlara göre ağırlıkça %5, %7,5 ve %10 'luk GM bileşiği katkılanmış nanoliflerin çapları

297 -1105 nm arasında yer alan lifler elde edilmiş olduğu görülmektedir. EDX analizlerine göre farklı oranlarda katkılanmış numuneler içerisinde elementel olarak miktarlarının artışı görülmektedir.



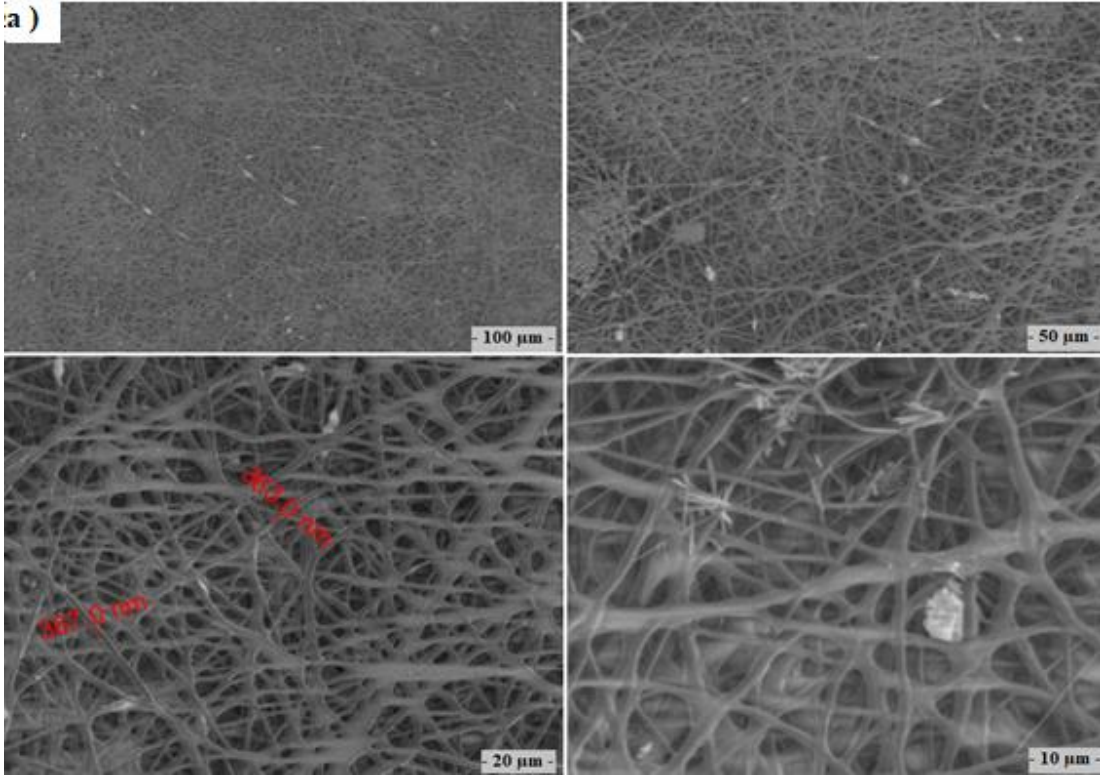


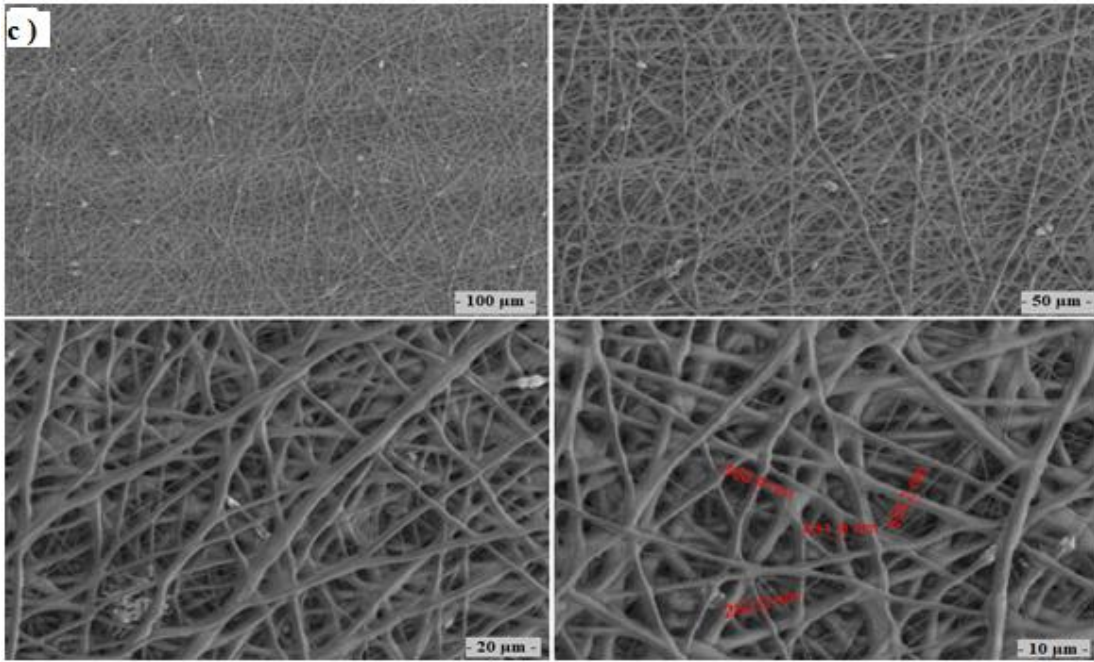
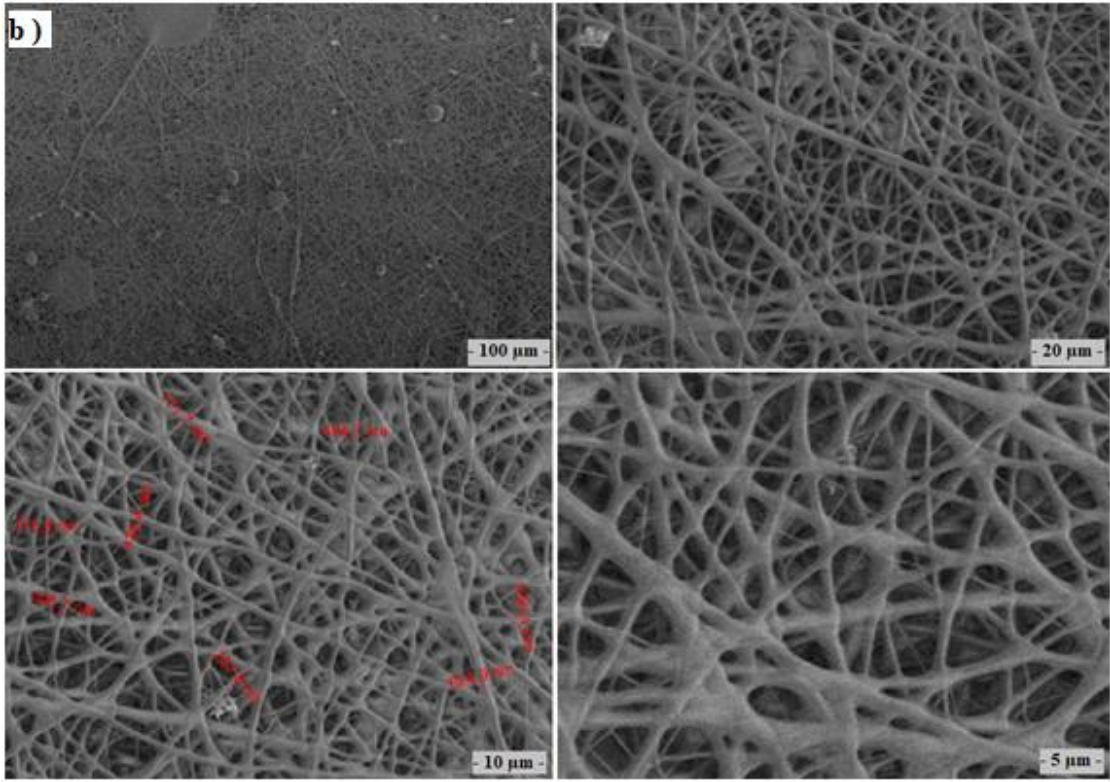
Şekil 4.7. a, b ve c %5, %7,5 ve %10 oranlarında GM bileşiği katkılanarak sentezlenen liflerin (GML) SEM görüntüleri



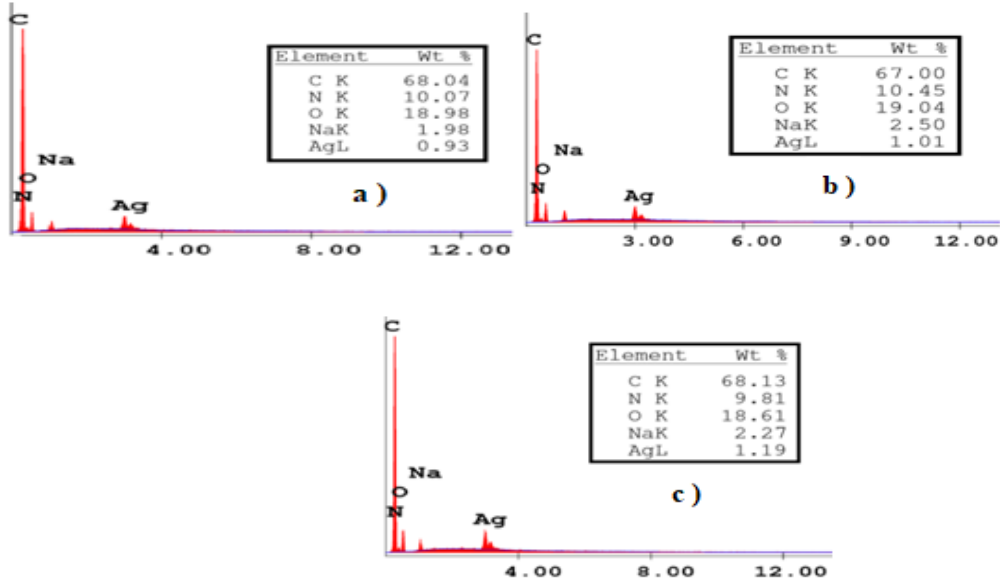
Şekil 4.8. a, b ve c %5, %7,5 ve %10 oranlarında GM bileşiği katkılanarak sentezlenen liflerin (GML) EDX analizleri

Ağırlıkça %5, %7,5 ve %10 oranlarında GD bileşiği katkılanarak sentezlenen ve elektro lif çekim yöntemi ile elde edilen GDL nanoliflerinin SEM görüntüleri ve elementel içerik analizleri sırasıyla Şekil 4.9. a, b ve c 'de ve Şekil 4.10. a, b ve c 'de gösterilmiştir. Bunlara göre ağırlıkça %5, %7,5 ve %10 'luk GD bileşiği katkılanmış nanoliflerin çapları 172 - 1207 nm arasında yer alan lifler elde edilmiş olduğu görülmektedir. EDX analizlerine göre farklı oranlarda katkılanmış numuneler içerisinde elementel olarak miktarlarının artışı görülmektedir.



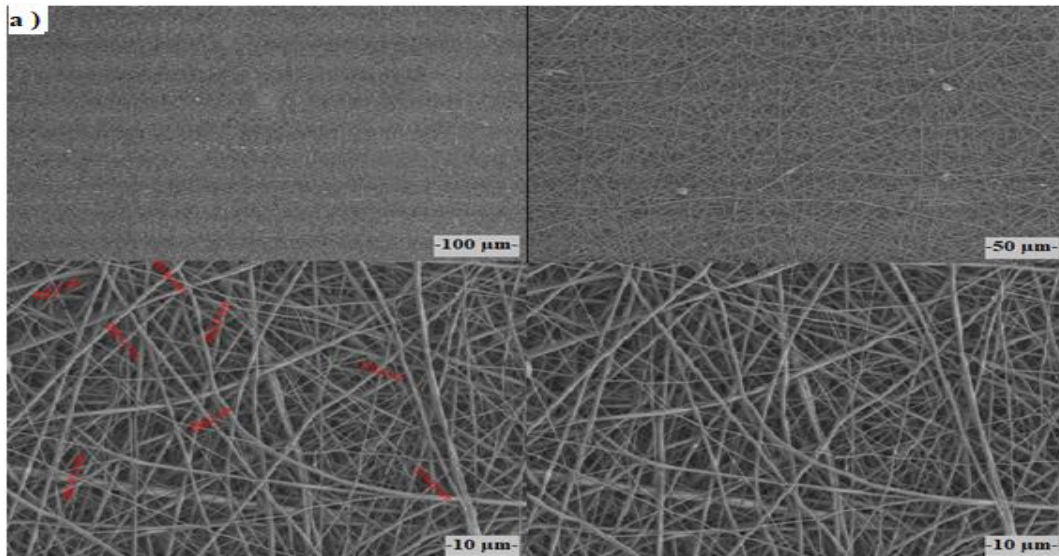


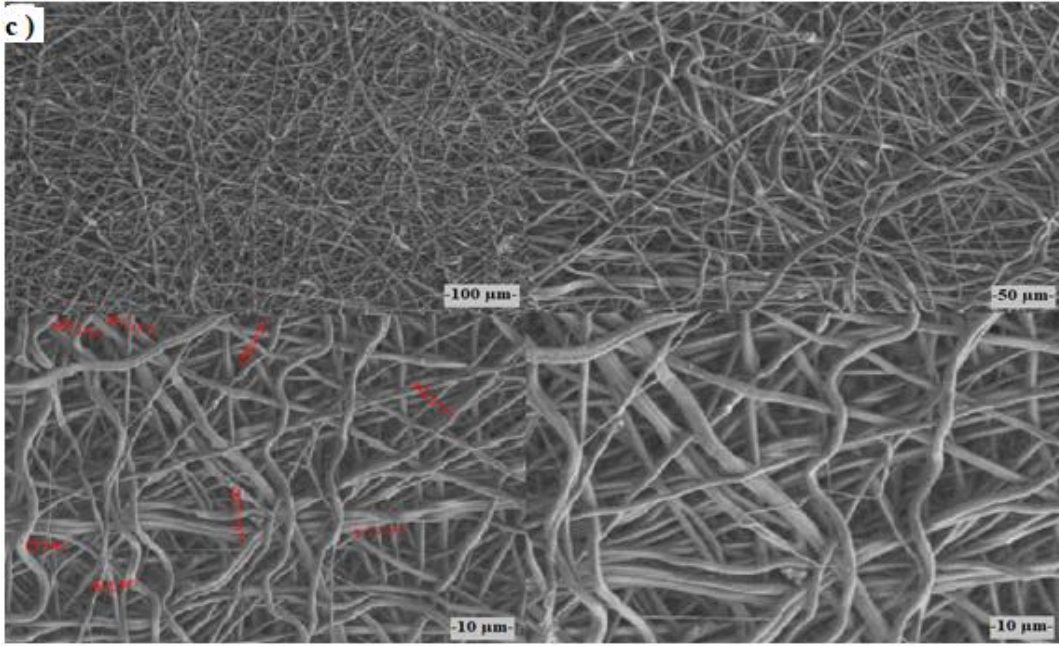
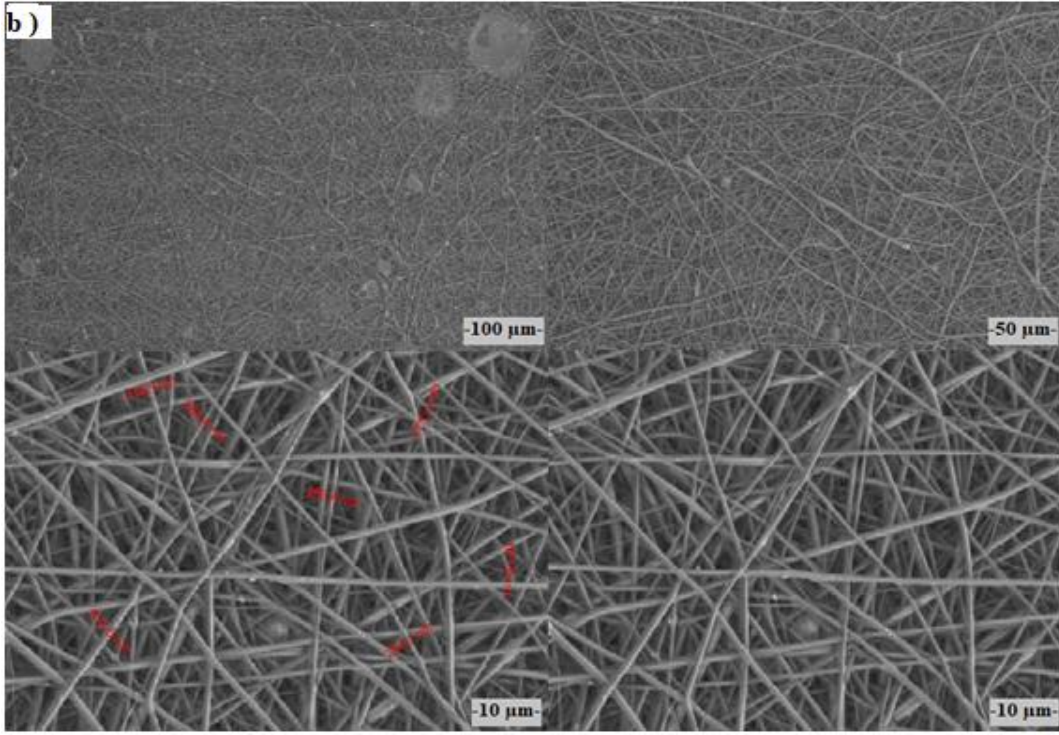
Şekil 4.9. a, b ve c %5, %7,5 ve %10 oranlarında GD bileşiği katkılanarak sentezlenen liflerin (GDL) SEM görüntüleri



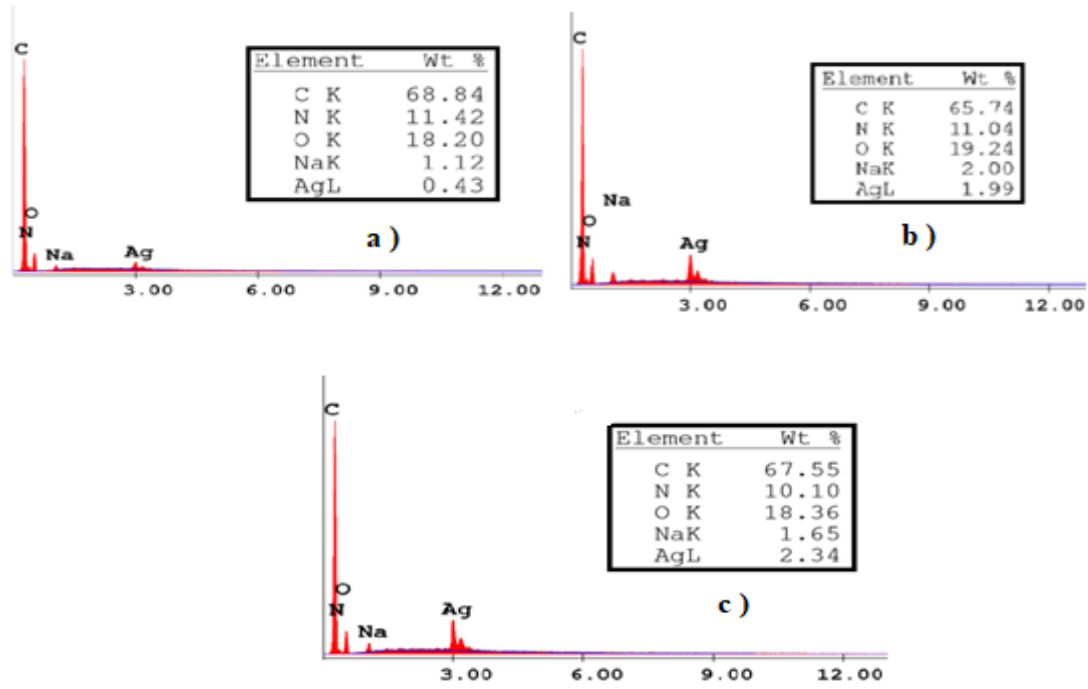
Şekil 4.10. a, b ve c %5, %7,5 ve %10 oranlarında GD bileşiği katkılanarak sentezlenen liflerin (GDL) EDX analizleri

Ağırlıkça %5, %7,5 ve %10 oranlarında GA bileşiği katkılanarak sentezlenen ve elektro lif çekim yöntemi ile elde edilen GAL nanoliflerinin SEM görüntüleri ve elementel içerik analizleri sırasıyla Şekil 4.11. a, b ve c 'de ve Şekil 4.12. a, b ve c 'de gösterilmiştir. Bunlara göre ağırlıkça %5, %7,5 ve %10 'luk GA bileşiği katkılanmış nanoliflerin çapları 99 - 535 nm arasında yer alan lifler elde edilmiş olduğu görülmektedir. EDX analizlerine göre farklı oranlarda katkılanmış numuneler içerisinde elementel olarak miktarlarının artışı görülmektedir.





Şekil 4.11. a, b ve c %5, %7,5 ve %10 oranlarında GA bileşiği katkılanarak sentezlenen liflerin (GAL) SEM görüntüleri



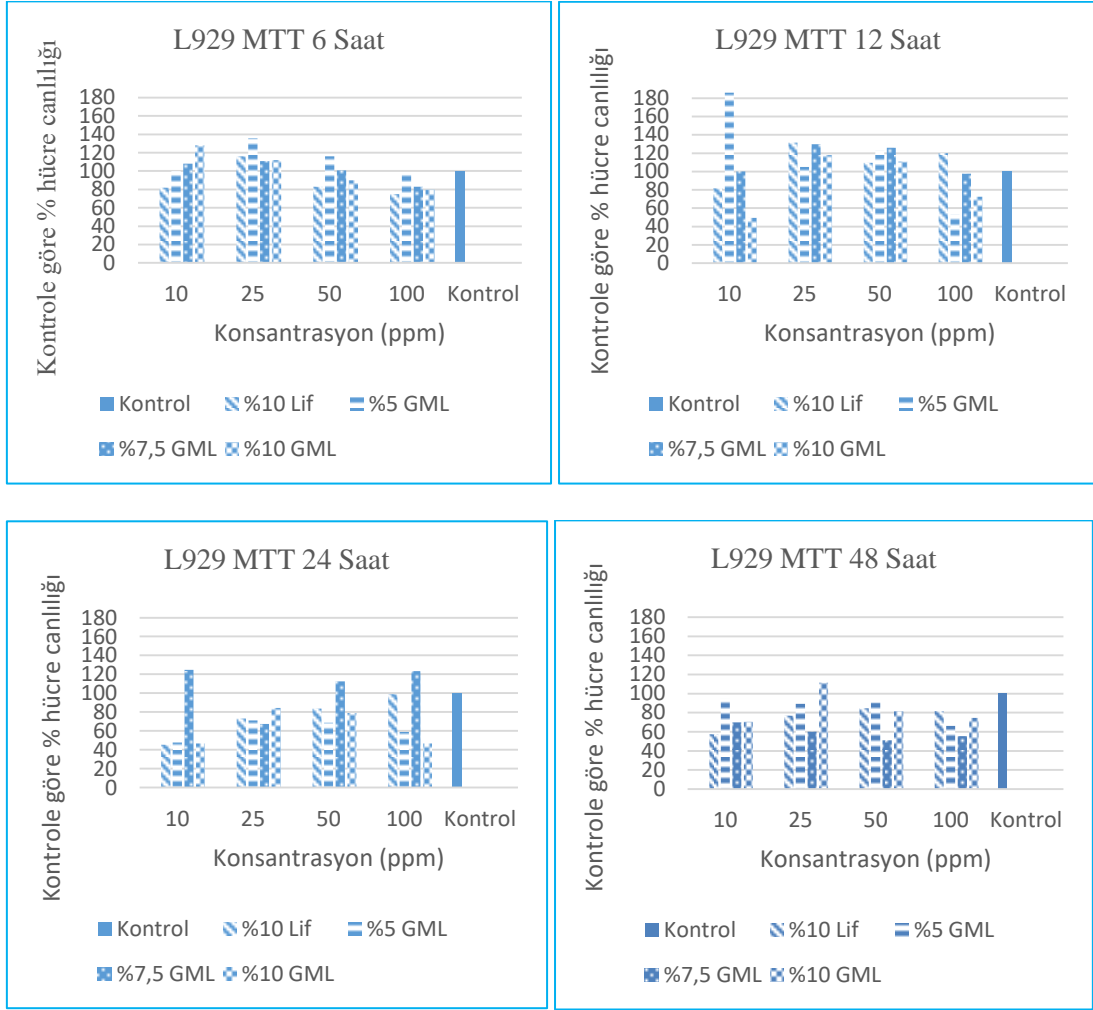
Şekil 4.12. a, b ve c %5, %7,5 ve %10 oranlarında GA bileşiği katkılanarak sentezlenen liflerin (GAL) EDX analizleri

4.3. Farklı Ağırlık Oranlarında (%5, %7,5 ve %10) GML, GDL ve GAL 'in Hücre Canlılığı (MTT) Analizi

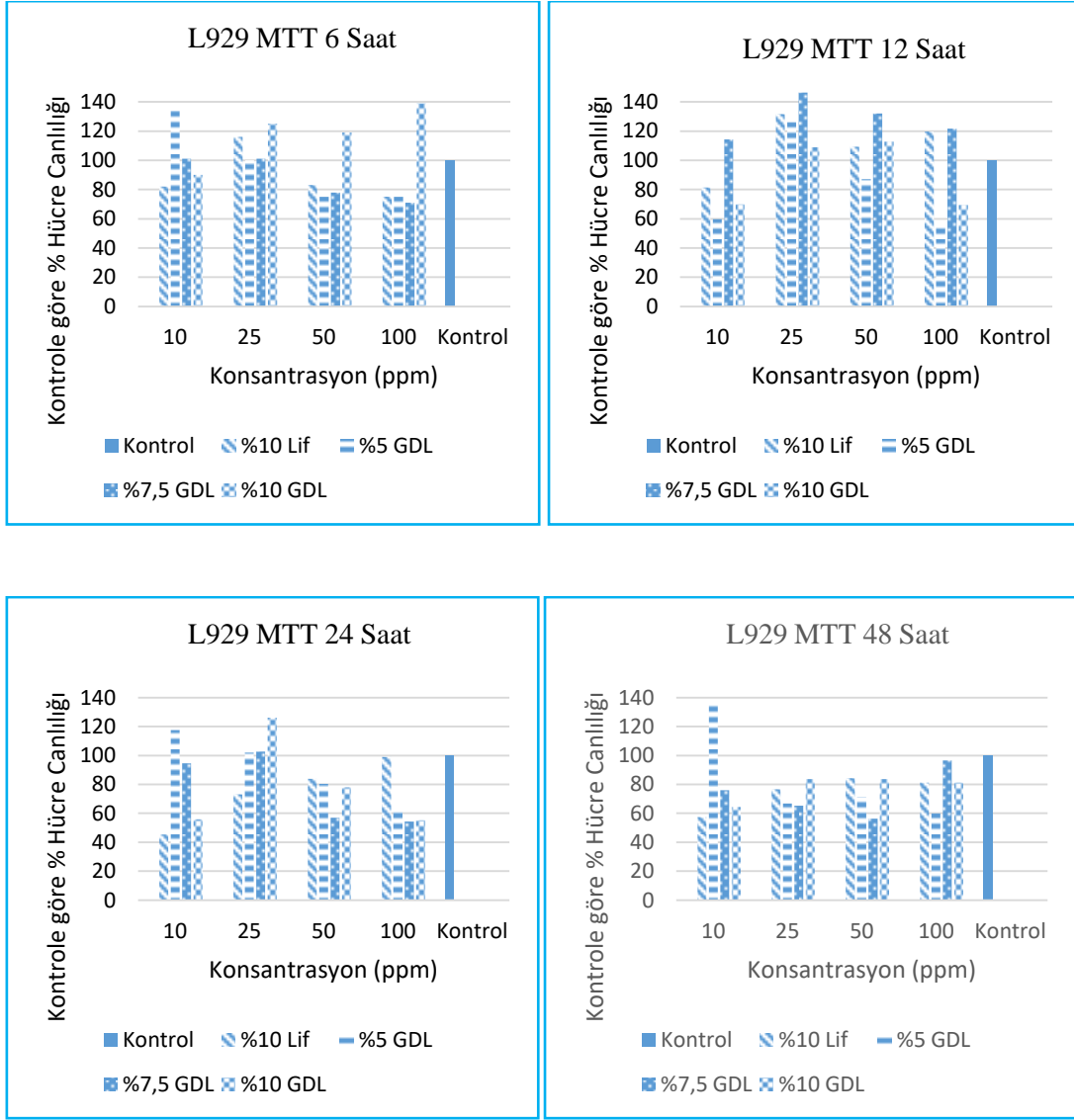
L929 fare deri fibroblast hücrelerinin ve maymun renal Vero hücrelerinin bu çalışmada tasarlanan GML, GDL ve GAL nanoliflerinin üç farklı konsantrasyonuna 6, 12, 24 ve 48 saat maruziyeti sonucunda verdiği sitotoksik yanıt Şekil 4.13, 4.14, 4.15, 4.16, 4.17 ve 4.18 'de gösterilmiştir. %10 konsantrasyonda hazırlanan kompozit malzeme içermeyen nanolif de kontrol olarak aynı koşullarda hücrelerle etkileştirilmiştir. Belirtilen standarda göre (ISO 10993-5: 2009), test numunesinin sitotoksik olmadığını söylebilmesi için hücre canlılığının % 75 'den daha büyük olması gerekir.

A) L929 Hücreleri Maruziyeti Tespiti

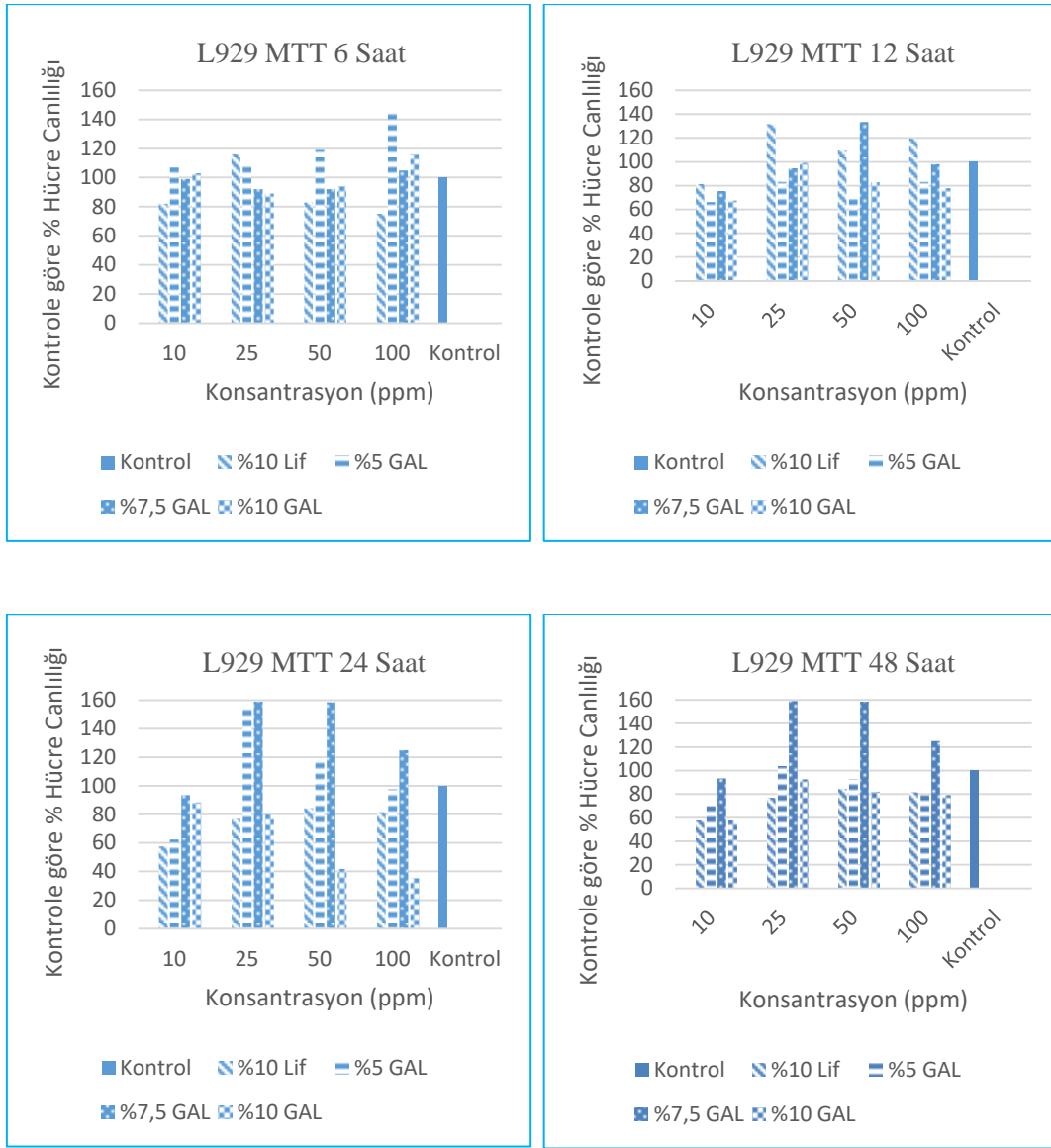
Aşağıdaki şekil 4.13, 4.14 ve 4.15 'de sırasıyla farklı oranlarda (ağırlıkça %5, %7,5 ve %10) elde edilen GML, GDL ve GAL 'in maruziyeti sonucunda L929 hücreleri için elde edilen hücre canlılığı verileri sunulmuştur.



Şekil 4.13. 6, 12, 24 ve 48 saatlik sürelerde 10, 25, 50 ve 100 ppm GML 'nin maruziyeti sonucunda L929 hücreleri için elde edilen hücre canlılığı verileri.



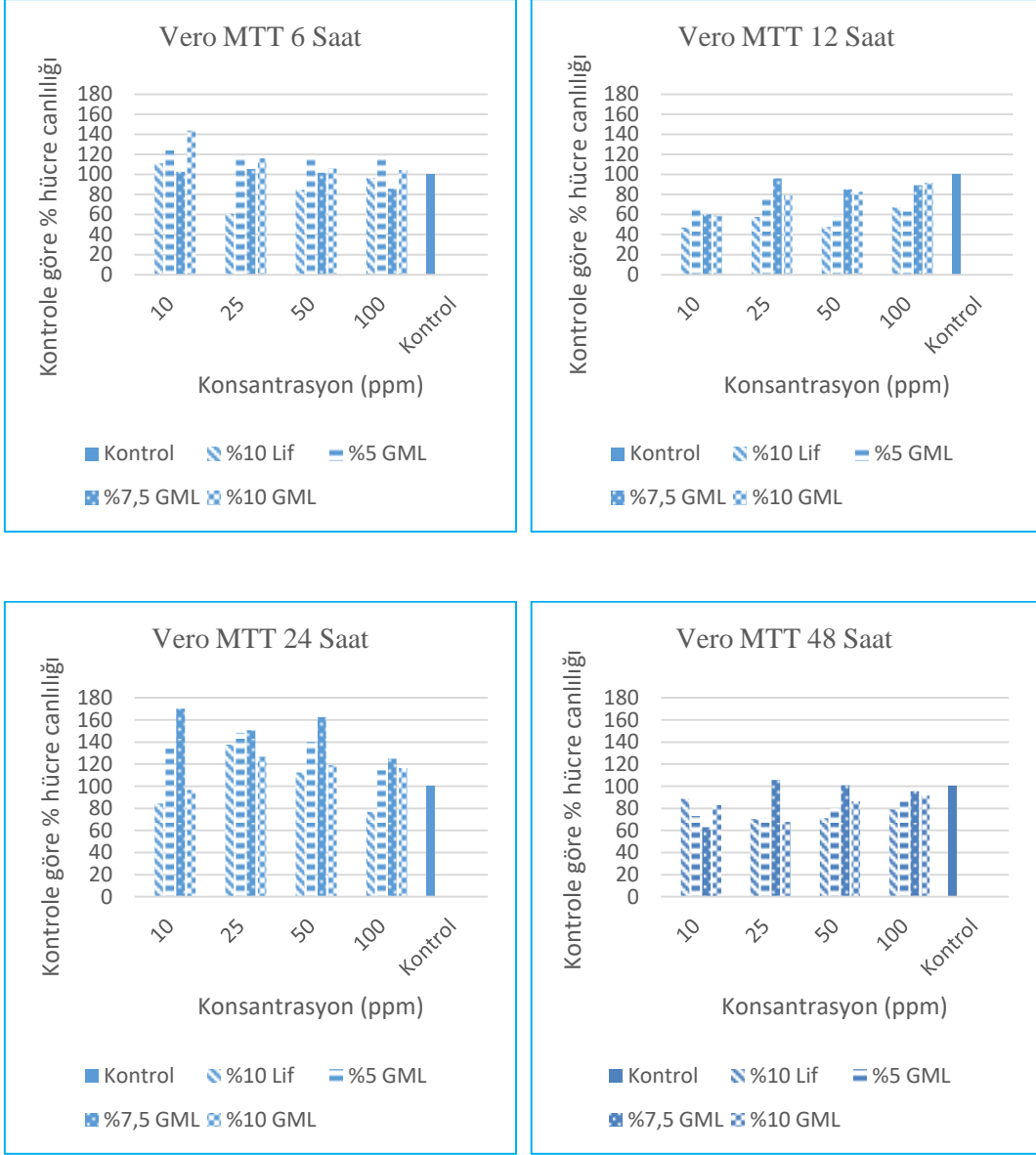
Şekil 4.14. 6, 12, 24 ve 48 saatlik sürelerde 10, 25, 50 ve 100 ppm GDL ‘in maruziyeti sonucunda L929 hücreleri için elde edilen hücre canlılığı verileri.



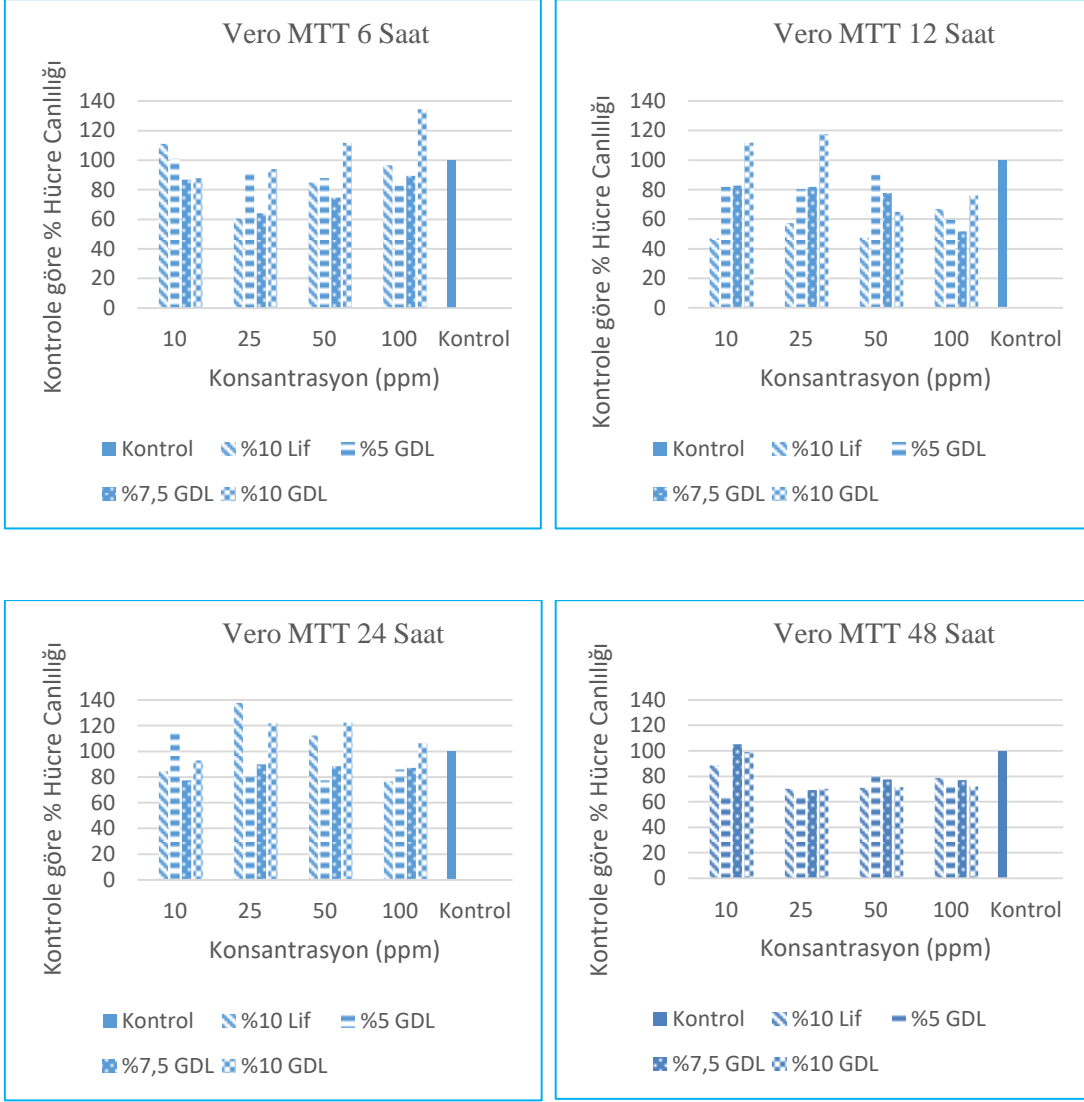
Şekil 4.15. 6, 12, 24 ve 48 saatlik sürelerde 10, 25, 50 ve 100 ppm GAL ‘in maruziyeti sonucunda L929 hücreleri için elde edilen hücre canlılığı verileri.

B) Vero Hücreleri Maruziyeti Tespiti

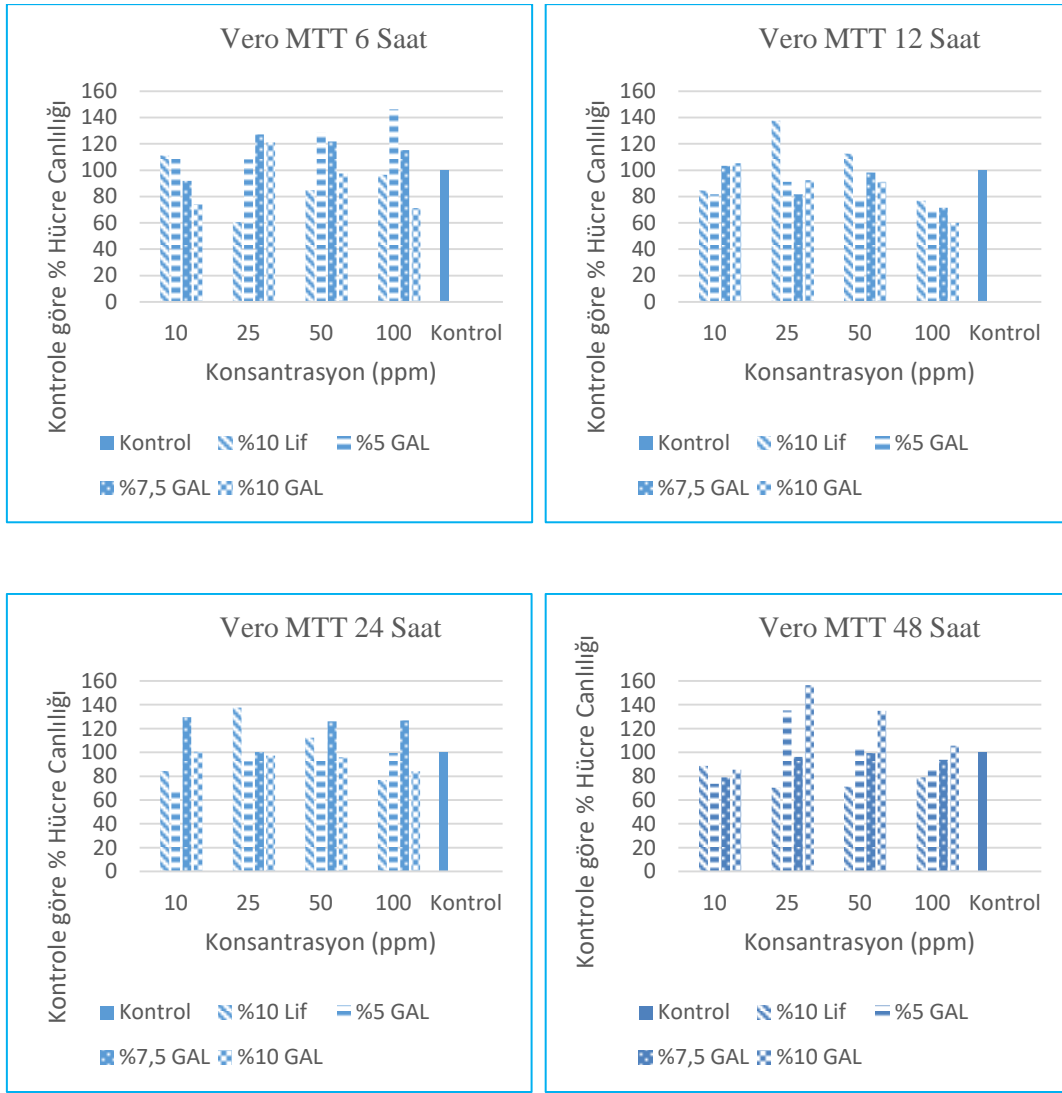
Aşağıdaki şekil 4.16, 4.17 ve 4.18 ‘de sırasıyla farklı oranlarda (ağırlıkça %5, %7,5 ve %10) elde edilen GML, GDL ve GAL ‘in maruziyeti sonucunda Vero hücreleri için elde edilen hücre canlılığı verileri sunulmuştur.



Şekil 4.16. 6, 12, 24 ve 48 saatlik sürelerde 10, 25, 50 ve 100 ppm GML ‘in maruziyeti sonucunda Vero hücreleri için elde edilen hücre canlılığı verileri.



Şekil 4.17. 6, 12, 24 ve 48 saatlik sürelerde 10, 25, 50 ve 100 ppm GDL ‘in maruziyeti sonucunda Vero hücreleri için elde edilen hücre canlılığı verileri.



Şekil 4.18. 6, 12, 24 ve 48 saatlik sürelerde 10, 25, 50 ve 100 ppm GAL 'in maruziyeti sonucunda Vero hücreleri için elde edilen hücre canlılığı verileri.

Yapılan sitotoksosite testinin sonuçları incelendiğinde, GML 'in ilk 6 saatte her iki hücre tipi için de belirgin bir toksik etki oluşturmadığı görülmüştür (Bkz. Şekil 4.13). L929 hücreleri 12 saatlik maruziyet sonucunda da yüksek bir toksik yanıt vermemiştir ancak 24 saatin sonunda %7,5 konsantrasyondaki numune dışındaki numunelerde hücre canlılığı oranlarında belirgin bir düşüş görülmüş ve 48 saatin sonunda da canlılık değerlerinde önemli bir artış olmamıştır. Vero hücrelerinde ise hücre canlılığı 12 saatlik maruziyetin sonunda düşüş göstermiş ancak 24 saatin sonunda artarak toksik etki ortadan kalkmış ve kontrol numunesinin de üzerinde bir canlılık gözlenmiştir. 48 saatin sonunda ise 10 ve 25 ppm konsantrasyonundaki numunelerde canlılık değerlerinin %75 'in altına düştüğü görülmüştür. Her iki hücre tipi düşünüldüğünde Vero hücrelerinin GML nanofliplerine nispeten daha düşük

toksik yanıt verdiği ve bir hücrel adaptasyon geliştirdiği söylenebilir. %7,5 konsantrasyondaki numunenin canlılık oranlarının birkaç zaman noktasında hariç olmak üzere nispeten yüksek olduğu belirtilebilir (Bkz. Şekil 4.16). Özellikle 48 saat sonunda Vero hücreleri için %7,5 konsantrasyondaki numunenin 10 ppm 'lik konsantrasyon dışındaki numunelerde kontrole yakın ya da daha yüksek canlılık değerleri göstermesi önemlidir.

GDL 'i ile yapılan maruziyet deneyi sonuçları ise ilk 6 saatte hücre canlılığı oranlarının her iki hücre tipinde birkaç numune dışında % 75 'in üzerinde olduğunu göstermiştir (Bkz. Şekil 4.14). L929 hücrelerinde 12 saatlik maruziyet sonrasında 25 ve 50 ppm 'lik numunelerde canlılık değerleri kontrolün üzerine çıkarken 10 ve 100 ppm lik numunelerde %5 ve % 10 'luk numunenin canlılık değerleri %75 'in altına düşmüştür. L929 hücrelerinin GDL nanolifleri ile 24 ve 48 saatlik maruziyet süreleri sonundaki hücre canlılığı değerleri incelendiğinde ise %75 'in altındaki değerlerin önceki zaman noktalarına kıyasla daha fazla olduğu görülebilir ancak 48 saatin sonunda %10 'luk numunenin 10 ppm 'lik konsantrasyonu hariç olmak üzere tüm konsantrasyonlarda % 80 civarında canlılık sergilemesi dikkat çekicidir. Aynı zaman noktasında 100 ppm 'lik konsantrasyonda %7,5 'luk numunenin de %100 'e yakın canlılık göstermesi kayda değerdir. Vero hücrelerinin GDL nanolifleri ile etkileştirilmesi sonucu elde edilen değerlere bakıldığında 12 saat sonunda canlılık oranlarında bir miktar düşüş gerçekleşse de 24 saatin sonunda yeniden %75 ve üzerine çıkmış, toksik etki tamamen kaybolmuştur. 48 saatin sonunda ise canlılık değerleri büyük oranda %75 'in altına düşmüştür (Bkz. Şekil 4.17).

GAL 'i ile yapılan sitotoksikite testi sonuçları ise diğer nanolifler 'dekine benzer şekilde her iki hücre tipi için ilk 6 saatte belirgin bir toksik etkinin oluşmadığını göstermiştir (Bkz. Şekil 4.15). L929 hücrelerinin 12 saatlik maruziyet sonuçlarına bakıldığında yalnız 3 numunenin %75 'in altında kaldığı, diğer numunelerin bazılarının ise kontrolden daha yüksek canlılık oranlarına ulaştığı gözlenmiştir. 24 saatlik testin sonuçlarında ise L929 hücrelerinde %5 ve %7,5 konsantrasyonundaki numunelerin 10 ppm 'lik konsantrasyon dışındaki tüm konsantrasyonlarda kontrole göre oldukça yüksek canlılık sergilemesi dikkat çekicidir. Bu durum %7,5 konsantrasyonundaki numune için sonraki zaman noktası olan 48 saatlik maruziyet sonunda da devam etmiştir. 10 ppm dışındaki konsantrasyonlarda canlılığın %75 'in üzerinde olması malzemenin biyouyumlu olduğunu düşündürmektedir. GAL nanoliflerinin Vero hücreleri ile etkileştirilmesi sonucunda elde edilen verilere bakıldığında 12 saatin sonunda 100 ppm 'lik konsantrasyonların dışındaki tüm canlılık oranları %75 ve üzerindedir.

24 saatin sonunda canlılık değerleri kontrole daha da yaklaşmış hatta %7,5 konsantrasyonundaki numunede %100 'ün üzerine çıkmıştır. 48 saatlik veriler ise 3 değer dışında tüm numuneler %75 ve üzerinde canlılığın oluğunu göstermiştir. %10 'luk numunenin 25 ve 50 ppm konsantrasyonda %100 'ün üzerinde canlılık göstermesi dikkat çekicidir (Bkz. Şekil 4.18). GAL nanoliflerin her iki hücre tipi için çok yüksek toksik etki oluşturmadığı, hatta numunelerin çoğunda non-sitotoksik olduğu ve biyomedikal uygulamalar için uygun olabilecek bir yapıda olduğu söylenebilir. Kontrolün üzerine çıkan canlılık değerleri bu görüşü desteklemektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında gümüş sikloheksan monokarboksilat (GM), gümüş sikloheksan dikarboksilat (GD) ve gümüş abietat (GA) bileşikleri sentezlenmiş olup malzemenin yapısı FT-IR ve TGA sonuçları ile açıklanmıştır. Sentezlenen gümüş karboksilat ve abietat bileşiklerinden elektro lif çekim yöntemi kullanılarak farklı oranlarda (%5, %7,5 ve %10) katkılanmış gümüş monokarboksilat (GML) , gümüş dikarboksilat (GDL) ve gümüş abietat (GAL) lifleri elde edilmiş ve bu nanoliflerin yapısı FT-IR, SEM ve EDX analizleri kullanılarak açıklanmıştır. Ayrıca elde edilen yüzeylere L929 fare deri fibroblast hücreleri ve maymun renal Vero hücrelerinde biyolojik hücre uyumluluğu MTT analizi yapılmıştır.

Genel olarak, GML ve GDL 'i SEM görüntülerinde elde edilen nanoliflerin çözücünün etkisinde kaynaklı birbiri üzerine yapışma görülmektedir. Bunlar için en iyi sonuçlar %7,5 konsantrasyon da olduğu tespit edilmiştir. GAL 'i için ise farklı oranlar dahi kusursuz lifler olduğu görülmektedir. EDX sonuçlarına göre her üç numune örneklerinde ağırlık oranlarının artışında homojen dağılım görülmektedir.

Genel olarak bakıldığında toksik etkinin konsantrasyonla doğru orantılı olarak değişmediği söylenebilir. Ayrıca %7,5 ve %10 konsantrasyonundaki numunelerin daha düşük toksik etkiye sahip olduğu, bazı numunelerde ise hücre proliferasyonunu destekleyerek kontrole göre daha yüksek canlılık düzeyi oluşturduğu gözlenmiştir. Farklı zaman noktalarında hücre canlılığının önce düşmesi, ardından yükselmesi hücrel bir adaptasyon sürecinin sonucu olabilir.

Yeni tasarlanan biyomedikal bir materyalin potansiyelinin öngörülmesi için in vitro biyouyumluluk testleri başlangıçta çok yararlıdır, ancak maruziyetin sonuçlarını tam olarak anlamak için ilave sitotoksikite testleri de yapılmalı ve sonuçlar değerlendirilmelidir. Sentezlenen ve farklı oranlarda (ağırlıkça %5, %7,5 ve %10) elde edilen GML, GDL ve GAL 'inin bu çalışmanın sınırlamaları dahilinde, L929 ve Vero hücreleri üzerindeki toksik etkileri araştırılmış ve tasarlanan her üç malzemenin de yüksek bir toksik etki göstermediği belirlenmiştir. Özellikle GAL nanoliflerin nonsitotoksik olduğu ve biyomedikal malzeme olarak kullanılma potansiyelinin daha yüksek olduğu söylenebilir. Sonuçların doğrulanması

için in vivo olarak test edilerek gerekirse ürünün geliştirilmesi gerektiği göz önünde bulundurulabilir.

Bu elde edilen malzemelerin, tekstil yapılarından beklenen multifoksiyonel özelliğe sahip medikal tekstil uygulamalarını genişleteceği ve atık maddelerin geri kazanılması alanında büyük katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Anthony L (2008). Science And Technology Of Polymer Nanofibers, John Wiley and Sons Inc., New Jersey, USA.
- Ata U. H, Sirkecioğlu A (2003). Antibakteriyel Klinoptilolit, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bhardwaj N, Kundu S C (2010). Electrospinning: A Fascinating Fiber Fabrication Technique. Biotechnology Advances, 28, P. 325-347.
- Bozoğlu A, Sirkecioğlu A (2009). Ag-Klinoptilolit Hazırlanması ve Çocuk Bezlerinde Antimikrobiyal Madde Olarak Kullanılması, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Calep Ş, Ertunç A (2007). Nanoteknoloji ve Tekstilde Uygulama Alanları, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Can C, Körlü A (2011). Antibakteriyel Tekstil Üretiminde Sıkça Kullanılan Gümüşün Etki Mekanizması ve Toksisitesi, Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi C.5 N.3 P54-59.
- Cengiz Çallıoğlu F (2013). Silindirli Elektro Lif Çekim Yöntemi ile Nano Lif Üretimi, Tekstil ve Mühendis, 20: 91, 35-49.
- Cha D I, Kim H Y, Lee K H, Jung Y C, Cho J W, Chun B C (2005). Electrospun Nonwovens of Shape-Memory Polyurethane Block Copolymers. Journal of Applied Polymer Science, P.460-465.
- Chen C, Wang L, Huang Y (2009). Crosslinking Of The Electrospun Polyethylene Glycol/Cellulose Acetate Composite Fibers As Shape-stabilized Phase Change Materials. Materials Letters, P 63, 569-571.
- Chen M (2007). Development and Parametric Studies of Carbon Nanotube Dispersion Using Electrospinning, Yüksek Lisans Tezi, Florida State Üniversitesi, USA.
- Çakmakçı E, Güngör A (2009). Elektrospinning Yöntemi ile Yeni Polimerik Malzemelerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

- Çaydamlı Y, Akşit A (2012). Elektrosinning Yöntemi ile Biyopolimer Esaslı Nanoyapıların Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Deitzel J M, Kleinmeyer J D, Harris D and Beck Tan N C (2000). The Effect of Processing Variables On The Morphology of Electrospun Nanofibers and Textiles, *Polymer*, 42, 261-272.
- Doğan G, Yaman N (2005). Nanolifler ve Uygulama Alanları, *Tekstil Maraton*, P. 20-25.
- Dural Erem A, Özcan G (2012). Nanokompozit Yapılı Tekstillerin Geliştirilmesi ve Antimikrobiyal Özelliklerin Kazandırılması, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Erkan R G, Erdoğan Ü H, Kayacan A O (2005). Tekstil Sektöründe NanoTeknoloji Uygulamaları, *Tekstil Teknolojileri ve Tekstil Makinaları Kongresi*, Gaziantep, P.19-27.
- Eroğlu H (1977). Kağıdın Yapıştırılmasında Alüminyum Tuzlarının Rolü ve Önemi, *Orman Fakültesi Dergisi*, Karadeniz Teknik Üniversitesi Endüstri Mühendisliği Bölümü, P.343-356.
- Hajıghasemi F And Kakadezfuli N (2012), Sensitivity of Monocytic Cell Lines to Verapamil In Vitro,” *Research Journal of Biological Sciences*, vol. 7, no. 5, pp. 209–214.
- Hohman M, Shin M, Rutledge G, Brenner M (2001). Electrospinning and Electrically Forced Jets. I. Stability theory, *Physics of Fluids*, 13.
- Keskin A S, Gül A (2011). Nano Boyutta Gümüş Sentezi ve Tetra Pirollerle Etkileşimin İncelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kozanoğlu G S, Demir A (2006). Elektrosinning Yöntemi ile Nanolif Üretim Teknolojisi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Li W J, Laurencin C T, Caterson E J, Tuan R S, Ko F K (2002). Electrospun Nanofibrous Structure: A Novel Scaffold for Tissue Engineering. *Journal of Biomedical Materials Research*, 60 (4): 613–621.
- Liu S, Xu L, Zhang T, Ren G, And Yang Z (2010). Oxidative Stress and Apoptosis Induced by Nanosized Titanium Dioxide in PC12 Cells,” *Toxicology*, vol. 267, no. 1–3, pp. 172–177.

- Lyons J M (2004). Melt-electrospinning of Thermoplastic Polymers: An Experimental and Theoretical Analysis” Doktora Tezi, Drexel Üniversitesi, Philadelphia, Pensilvanya, USA.
- Meindl C, Absenger M, Roblegg E, And Frohlich E (2013). Suitability of Cell-based Label-free Detection for Cytotoxicity Screening of Carbon Nanotubes. BioMed Research International.
- Mohan A (2002). Formation And Characterization Of Electrospun Nonwoven Webs, Master of Science Thesis, North Carolina State University, Textile Management and Technology, Raleigh, ABD.
- Olgun Karataş M, Alıcı B (2015). Yeni Gümüş Karben Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, P.237.
- Parlakyiğit P, Topalbekiroğlu M (2005). Nanoteknoloji Yöntemi ile Dokusuz Yüzey Eldesi. Tekstil Maraton, P. 78-80.
- Pawlowski K J, Belvin H L, Raney D L, Su J, Harrison J S, Stochl E J (2003). Electrospinning Of A Micro-air Yehicle Wing Skin. Polymer, 44.
- Polat E, Saraç S (2012). Elektro Çekim Yöntemi ile Biyouyumlu Polimerlerden Nanolif Üretimi ve Streptavidin İmmobilizasyonu, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Sabetta L (2004). Production Of Non Woven Materials For Biotechnological Applications Via Electrospinning”, Ph Thesis, Napoli Federico Üniversitesi, İtalya.
- Sill T J, Recum H A (2008). Electrospinning: Applications İn Drug Delivery And Tissue Engineering. Biomaterials, 29, P 1989-2006.
- Subbiah T, Bhat G S, Tock R W, Parameswaran S, Ramkumar S S (2005). Journal of Applied Polymer Science, P. 557–569.
- Süpüren G, Kanat Z E, Çay A, Kırıcı T, Gülümser T, Tarakçıoğlu I (2007). Nano Lifler. <http://dergipark.gov.tr/download/article-file/218015> (Erişim tarihi, 14.06.2018).

Tanrıverdi S (2006). Production of Alumina Borosilicate Ceramicnanofibers by Using Electrospinning Technique and Its Characterization, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi.

Türken T, Koyuncu İ (2013). Gümüş Nanopartikülleri ile Kompozit İnce Boşluklu Fiber (Hollow Fiber) Membran Üretimi, Karakterizasyonu ve Uygulaması, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Türkyılmaz T, Tatman Otkun M, Feyizoğlu A (2003). Sikloheksan Karboksilli Asidin Sodyum ve Kobalt Tuzlarının Eldesi ve Sodyum Tuzunun Antimikrobiyal Aktivitesi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Williams G M, And Iatropoulos M J (2002). Alteration of Liver Cell Function and Proliferation: Differentiation Between Adaptation and Toxicity,” Toxicologic Pathology, vol. 30, no. 1, pp. 41–53.

Yıldız A, Atav R, Öztaş M, Ağırgan A Ö (2013). Gümüş Karboksilatların Eldesi ve Tekstilde Antibakteriyel Etkilerin Araştırılması, Namık Kemal Üniversitesi Çorlu Mühendislik Fakültesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Yıldız A, Feyizoğlu A, Şabudak T (2007). Bazı Ağır Metallerle Sikloheksan Karboksilat ve Abietat Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Ziğal N (2012). Nanolif Kaplı Kuvars Kristal Mikroterazi Yüzeyler İle Kütle Hassas Biyosensörlerin Performansının Geliştirilmesi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Zong X, Kim K, Fang D, Ran S, Hsiao B S, Chu B (2002). Structure and Process Relationship of Electrospun Bioabsorbable Nanofiber Membranes Polymer.

Zong X, Ran S, Fang D, Hsiao B S, Chu B (2003). Control of Structure, Morphology and Property in Electrospun Poly(Glycolide-Co-Lactide) Non-Woven Membranes Via Post-Draw Treatments. Polymer, 44, 4959–4967.

www.kimyaevi.org.tr (Erişim tarihi, 04-12-2017).

<https://www.asit.gen.tr/karboksilli-asitler.html> (Erişim tarihi, 06-01-2018).

<https://www.muhendisbeyinler.net/gumusun-antibakteriyel-ozelligi-kullanimi/> (Erişim tarihi, 07-12-2017).

<http://www.newobjective.com/electrospray/> (Erişim tarihi: 05.01.2018).

7. ÖZGEÇMİŞ

Mehmet GÜLGÖNÜL 12.02.1991 yılında Gönen’de doğdu. Lise eğitimini 2009 yılında Gönen Mustafa Uşdu Lisesinde tamamladı. Lisans eğitimini 2015 yılında Namık Kemal Üniversitesi Çorlu Mühendislik Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölümünde tamamlamıştır. Yüksek Lisans eğitimini Namık Kemal Üniversitesi Çorlu Mühendislik Fakültesinde devam etmektedir.

8. TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın oluşum aşamasında, değerli bilgilerini benimle paylaşan ve desteklerini esirgemeyen, danışmanım Doç. Dr. Aylin YILDIZ' a laboratuvar kaynak ve yöntem açısından bana yardımda bulunan Ahmet Özgür AĞIRGAN' a ve Derman VATANSEVER BAYRAMOL' a sonsuz teşekkür ederim. Çalışmalarım süresince yanımda olan, güler yüzüyle beni anlayarak dinleyen nişanlım Nilay CAN' a ve beni bu günlere sevgi ve saygı kelimelerinin anlamlarını bilecek şekilde yetiştiren ve benden hiçbir zaman desteğini esirgemeyen bu hayattaki en büyük şansım olan aileme sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ayrıca, hücre canlılığı analizinin yapılmasında Hitit Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü 'nden Çiğdem DÖNMEZ GÜNGÜNEŞ 'e teşekkürlerimi sunarım.

Teşekkürlerin az kalacağı diğer üniversite hocalarımdan da bana lisans ve yüksek lisansım boyunca kazandırdıkları bilgiler için hepsine ayrı ayrı teşekkürlerimi sunarım.