



T.C.
EGE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü



BİYOBOZUNUR POLİMER HİBRİT NANOLİFLERİNİN ELEKTROEĞİRME YÖNTEMİYLE HAZIRLANMASI

Yüksek Lisans Tezi

Fatma Merve ABAYT

Kimya Anabilim Dalı

İZMİR
2021

EGE ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

**BİYOBOZUNUR POLİMER HİBRİT
NANOLİFLERİNİN ELEKTROEĞİRME
YÖNTEMİYLE HAZIRLANMASI**

Fatma Merve ABAYT

Danışman: Doç. Dr. Esra Evrim YALÇINKAYA

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Yüksek Lisans Programı

İzmir

2021

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Biyobozunur Polimer Hibrit Nanoliflerinin Elektroegirme Yöntemiyle Hazırlanması” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

19/ 11 / 2021

İmzası

Fatma Merve ABAYT

ÖZET

Biyobozunur Polimer Hibrit Nanoliflerinin Elektroğirme Yöntemiyle Hazırlanması

ABAYT, Fatma Merve

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Esra Evrim YALÇINKAYA

Kasım 2021, 77 sayfa

Günümüzde nanoteknoloji, fizik, kimya, biyoloji, malzeme bilimi ve tıp ile disiplinler arası en son teknoloji olarak ortaya çıkmaktadır. Nanomalzemeler farklı özellikleri olması nedeniyle önem taşımaktadır. Katalizörler, ilaç sanayi, sağlık, tekstil, optik materyaller, sensörler gibi pek çok alanda uygulamaları bulunmaktadır.

Bu tez çalışmasında, hidrofobik özelliğe sahip olan polikaprolakton (PCL), hidrofillik özelliğe sahip montmorillonit kili ve antibakteriyal özelliğe sahip gümüş nanopartikül (AgNP) kullanarak hibrit nanolifleri elde edildi. Montmorillonit kili öncesinde setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ile geleneksel iyon değiştirme yöntemi kullanılarak modifiye edildi. CTAB-Mt'nin yapısal karakterizasyonu için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), X-Işını Kırınımı (XRD) ve Termal Gravimetrik Analiz (TG/DTG) yöntemleri kullanıldı. Gümüş nanopartiküller (AgNP) indirgenme yöntemi ile sentezlendi. AgNP tanecik boyutu için, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntüleri alındı. Farklı konsantrasyonlarda PCL/CTAB-Mt ve PCL/AgNP nanolifleri hazırlanarak uygun optimizasyon koşullarına karar verildi. Hibrit nanolif eldesi için uygun konsantrasyonlar belirlendi. Elde edilen nanoliflerin karakterizasyonu için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ve temas açısı ölçümleri gerçekleştirildi. Nanoliflerin antibakteriyal özellikleri difüzyon disk yöntemi kullanılarak incelendi. Hibrit nanoliflerinin Gram (+) ve Gram (-) bakterilerinde etkili olduğu ve antibakteriyal özellik gösterdiği görüldü.

Anahtar sözcükler: Nanolif, Elektroğirme, polikaprolakton, montmorillonit, gümüş nanopartikül

ABSTRACT

Preparation of Biodegradable Polymer Hybrid Nanofibers via Electrospinning Method

ABAYT, Fatma Merve

MSc in Chemistry Department

Supervisor: Doç. Dr. Esra Evrim YALÇINKAYA

November 2021, 77 page

Today, nanotechnology is emerging as cutting-edge interdisciplinary technology with physics, chemistry, biology, materials science and medicine. Nanomaterials are important because they have different properties. It has applications in many fields such as catalysts, pharmaceutical industry, health, textile, optical materials, sensors.

In this thesis, hybrid nanofibers were obtained by using hydrophobic polycaprolactone (PCL), hydrophilic montmorillonite clay and antibacterial silver nanoparticle (AgNP). First, Montmorillonite clay was modified by using cetyl trimethylammoniumbromide (CTAB) using the traditional ion exchange method. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD) and Thermal Gravimetric Analysis (TG/DTG) methods were used for the characterization of the CTAB-Mt. Silver Nanoparticles (AgNP) were synthesized via reduction method. For AgNP particle size, images were obtained by using the scanning electron microscopy (SEM). Optimization conditions were decided by preparing PCL/CTAB-Mt and PCL/AgNP nanofibers at different concentrations. Optimal concentrations were determined to obtain hybrid nanofibers. Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and contact angle measurements were performed for the characterization of the obtained nanofibers. The antibacterial properties of the nanofibers were investigated using the disk diffusion method. Hybrid nanofibers were found to be effective against Gram (+) and Gram (-) bacteria and indicated antibacterial properties.

Key words: Nanofiber, Electrospinning, polycaprolactone, montmorillonite, silver nanoparticlar

ÖNSÖZ

Nanolifler, genel olarak nano boyutlarda malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Nanoliflerin farklı özellikleri nedeniyle günümüzde birçok alanda kullanılmaktadır. Bu nedenle yüksek lisans tezimde nanolif üretimi üzerine çalıştım. Elektroğirme ve cihaz kullanımı konusunda kendimi geliştirdim. Çalışmam da nanoliflere ek olarak killer ve metal nanopartiküller ile de çalıştım. Bu sayede nanoliflere antibakteriyal özellik kazandırdım.

Bu tez kapsamında elde edilen sonuçlar ile temel amacım, elektroğirme yöntemi kullanarak antibakteriyal özelliklere sahip hibrit nanolifleri elde ederek, başta sağlık sektörü olmak üzere birçok alanda kullanımını hedeflemektir.

Yapmış olduğum tez çalışmamda, Ege Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) (FYL-2020-21619) desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

İZMİR

19/11/2021

Fatma Merve ABAYT

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL ONAY SAYFASI	iii
ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI.....	v
ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
ÖNSÖZ.....	xi
İÇİNDEKİLER.....	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvi
ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM).....	xvii
ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM).....	xviii
TABLolar DİZİNİ.....	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xx
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (DEVAM).....	xxi
1.GİRİŞ.....	1
2.GENEL BİLGİLER.....	4
2.1.Polimerler.....	4
2.1.1. Polimer çeşitleri	5
2.1.1.1. Doğal polimerler.....	5
2.1.1.2. Sentetik polimerler	5
2.1.2. Polimerizasyon yöntemleri.....	6
2.1.2.1.Basamaklı (kondenzasyon) Polimerizasyonu	6
2.1.2.2.Zincir (Katılma) Polimerizasyonu	7
2.1.3.Biyobozunur Polimerler	9
2.1.4.Polikaprolakton (PCL)	10
2.1.4.1.PCL Kullanım Alanları	11
2.2.Killer	12
2.2.1.Montmorillonit Kili minerali.....	14
2.2.2.Killerin Modifikasyonu	15
2.2.3. Killerin Kullanım Alanları	16
2.3.CTAB (setiltrimetilamonyum bromür).....	17
2.4.Gümüş Nanopartikül (AgNP)	18
2.4.1. Gümüş Nanopartiküllerin Sentez Yöntemleri.....	18
2.4.2. Gümüşün Antibakteriyel Özelliği	20
2.4.3. Gümüş Nanopartiküllerin (AgNP) Kullanım Alanları	21

2.5. Elektroğirme Yöntemi (Electrospinnig)	21
2.5.1. Elektroğirme Yöntemini Etkileyen Faktörler	22
2.5.1.1. İşlem Parametreleri	23
2.5.1.1.1. Uygulama Voltajı	23
2.5.1.1.2. Akış Hızı	24
2.5.1.1.3. Şırınga ucu ile toplayıcı plaka arasındaki mesafe	24
2.5.1.2. Çözelti Parametreleri	24
2.5.1.2.1. Konsantrasyon	24
2.5.1.2.2. Molekül Ağırlığı	25
2.5.1.2.3. Viskozite	25
2.5.1.3. Çevre Parametreleri	25
2.5.2. Elektroğirme ile Üretilen Nanoliflerin Kullanım Alanları	26
2.6. Polimer/Kil Nanokompozitleri	27
2.6.1. Polimer/Kil Nanokompozitlerin Özellikleri	27
2.6.2. Polimer/Kil Nanokompozit Hazırlama Yöntemleri	28
2.6.2.1. In Situ (Yerinde) Polimerizasyon Yöntemi	28
2.6.2.2. Çözücü Yöntemi	28
2.6.1.3. Eriyik Yöntem	29
2.7. Antibakteriyal Özellikler	29
3. MATERYAL VE METOT	31
3.1. Materyal	31
3.2. Method	31
3.3. CTAB-Mt Modifiye Killerin Hazırlanması	32
3.4. AgNP Sentezi	32
3.5. PCL Nanoliflerin Hazırlanması ve Optimizasyonu	33
3.6. PCL– CTAB-Mt Nanoliflerin Hazırlanması ve Optimizasyonu	33
3.7. PCL–AgNP Nanoliflerin Hazırlanması ve Optimizasyonu	34
3.8. PCL–CTAB-Mt–AgNP Hibrit Nanoliflerin Hazırlanması ve Optimizasyonu	35
3.9 Antibakteriyal Özelliklerinin Tayini	35
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	37
4.1. CTAB-Mt Modifiye Killerin Karakterizasyonu	37
4.1.1. FTIR Analizi	37
4.1.2. XRD Analizi	38
4.1.3. TG/DTG Analizi	39
4.2. AgNP Karakterizasyonu	41
4.3. Nanoliflerin Karakterizasyonu	42

4.3.1.PCL Nanoliflerin Karakterizasyonu	42
4.2.2.PCL/ CTAB-Mt Nanoliflerin Karakterizasyonu	44
4.2.3.PCL/AgNP Nanoliflerin Karakterizasyonu.....	48
4.2.4.PCL/CTAB-Mt/AgNP Nanoliflerin Karakterizasyonu	51
4.2.5.Nanoliflerin FTIR/ATR Analizi	52
4.2.6.PCL/CTAB-Mt/AgNP'nin Antibakteriyal Özelliklerinin İncelenmesi.	54
5.GENEL DEĞERLENDİRME	59
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	62
KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam).....	63
KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam).....	64
KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam).....	65
KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam).....	66
KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam).....	67
KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam).....	68
KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam).....	69
KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam).....	70
KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam).....	71
KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam).....	72
KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam).....	73
KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam).....	74
TEŞEKKÜR	75
ÖZGEÇMİŞ.....	76

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 Polimer zincir biçim ve ilişkilerinin şematik gösterimi.....	174
Şekil 2.2 Basamaklı Polimerizasyon Tepkimesi.....	6
Şekil 2.3 Radikal polimerizasyon tepkimesi	7
Şekil 2.4 Anyonik polimerizasyon tepkimesi.....	8
Şekil 2.5 Katyonik polimerizasyon tepkimesi	9
Şekil 2.6 PCL'in yapısı	10
Şekil 2.7 Silisyumun atomunun dört oksijen atomu ile oluşturduğu tetrahedral yapı	12
Şekil 2.8 Alüminyumun atomunun altı oksijen atomu ile oluşturduğu oktahedral yapı	13
Şekil 2.9 Montmorillonit Kilinin Yapısı	14
Şekil 2.10 Kilin modifikasyon şeması	16
Şekil 2.11 Ctab Molekülün Yapısı	17
Şekil 2.12 Gümüş iyonlarının antibakteriyal mekanizması	20
Şekil 2.13 Elektroğirme Yöntemi	22
Şekil 2.14 Elektroğirmeyi etkileyen temel etmenler	23
Şekil 2.15 Elektroğirme yöntemi ile üretilen nanoliflerin uygulama alanları	27
Şekil 4.1 Mt ve CTAB-Mt'ne ait FTIR spektrumu	38
Şekil 4.2 Mt ve CTAB-Mt'ne ait XRD spektrumu	39

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.3 Mt ve CTAB-Mt'ne ait TG termogramı	40
Şekil 4.4 Mt ve CTAB-Mt'ne ait DTG termogramı	40
Şekil 4.5 Gümüş nanopartiküllerine (AgNP) ait Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) görüntüleri	41
Şekil 4.6 Gümüş nanopartiküllerin (AgNP) tanecik boyutlarına ait histogram	42
Şekil 4.7 %15 PCL nanoliflerine ait Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Görüntüleri	44
Şekil 4.8 %15 PCL nanoliflerinin ortalama lif çaplarına ait histogram	44
Şekil 4.9 A) %0,25 (w /w), B) % 0,5 (w /w), C) % 0,75 (w /w), D) % 1,0(w /w) ve E) % 1,5 (w /w) konsantrasyonlarında hazırlanan PCL/ CTAB-Mt nanoliflerine ait Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri.....	46
Şekil 4.10 A) %0,25 (w /w), B) % 0,5 (w /w), C) % 0,75 (w /w), D) % 1,0(w /w) ve E) % 1,5 (w /w) konsantrasyonlarında hazırlanan PCL/ CTAB-Mt nanoliflerin ortalama lif çaplarına ait histogramlar ve temas açıları	47
Şekil 4.11 A) %0,25 (w /w), B) % 0,5 (w /w), C) % 0,75 (w /w) D) % 1,0(w /w) ve E) % 1,5 (w /w) konsantrasyonlarında hazırlanan PCL/ AgNP nanoliflerine ait Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri.....	49
Şekil 4.12 A) %0,25 (w /w), B) % 0,5 (w /w), C) % 0,75 (w /w) D) % 1,0(w /w) ve E) % 1,5 (w /w) konsantrasyonlarında hazırlanan PCL/ AgNP nanoliflerin ortalama lif çaplarına ait histogramlar ve temas açıları.....	50

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil4.13 %15 PCL + %0.5 CTAB-Mt + % 1.0 AgNP Nanoliflerine ait Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)görüntüleri	51
Şekil4.14 %15 PCL + %0.5 CTAB-Mt + % 1.0 AgNP nanoliflerinin ortalama lif çaplarına ait histogram ve temas açısı	52
Şekil 4.15 PCL Nanoliflerine ait FTIR/ATR spekturumu.....	53
Şekil 4.16 %15 PCL nanoliflerinin A) B.subtilis, B) S.aureus, C) E.coli, D) P.aeruginosa bakterileri zon açılımları.....	55
Şekil 4.17 %15 PCL + %1.0 AgNP nanoliflerinin A) B.subtilis, B) S.aureus C) E.coli, D) P.aeruginosa bakterileri üzerindeki etkileri	56
Şekil 4.18 %15 PCL + %0.5 CTAB-Mt nanoliflerinin A) B.subtilis, B) S.aureus, C) E.coli, D) P.aeruginosa bakterileri üzerindeki etkileri	57
Şekil 4.19 %15 PCL + %0.5CTAB-Mt + %1.0 AgNP hibrit nanoliflerinin A) B.subtilis, B) S.aureus, C) E.coli, D) P.aeruginosa bakterileri üzerindeki etkileri	58

TABLULAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1 PCL fiziksel özellikleri.....	11
Tablo 2.2 Kil çeşitleri	13
Tablo 2.3 Elektroğirme parametrelerinin lif morfolojisi üzerine etkileri	26
Tablo 2.4 Antibakteriyel Maddeler	30
Tablo 4.1 AgNP tanecik boyutu literatür çalışması	41
Tablo 4.2 PCL nanolif çapları literatür çalışması	43
Tablo 4.3 Nanoliflerin bakteriler üzerindeki zon çapları	54

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
PGA	poli (glikolid)
PS	polistiren
PCL	polikaprolakton
PVP	polivinilpirolidon
CTAB	Setiltrimetil amonyum bromür
Ag	Gümüş
Mt	Montmorillonit
AgNP	Gümüş Nanopartiküller
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
XRD	X-Işını Kırınım yöntemi
TG/DTG	Termal Analiz
DNA	Deoksiribo Nükleik Asit
RNA	Ribonükleik asit
PLA	Poli laktik asit
PLLA	poli-L-laktit
PLGA	poli laktik-glikolik asit
PHA	poli hidroksi-alkanoatlar
Tg	Camsı geçiş sıcaklığı
PHB ve PDS	poli-para-diaksanon
Si	Silisyum
Al	Alüminyum
OMt	modifiye edilmiş montmorillonit

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (DEVAM)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
DC	Doğru Akım
Meq	miliEkivalan
mm	milimetre
μm	mikrometre
AgNO_3	Gümüş Nitrat
NaBH_4	Sodyum Borhidrür
İTO	İndiyum kalay oksit
CEC	kasyon değişim kapasitesi
FA	Formik asit
Ac	Aseton
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
mL	mililitre
kV	kilovolt
cm	santimetre
μL	mikrolitre
nm	nanometre

1.GİRİŞ

Nanoteknoloji alanı, temelde tüm teknik disiplinler ile mevcut araştırma ve geliştirme için en popüler alanlardan biridir. (Paul and Robeson,2008) 21. yüzyıl için en umut verici teknolojilerden biri olarak kabul edilmektedir. Nanobilim, nanoteknoloji ile birlikte küçük boyutlarda malzemelerin çalışılmasını ve uygulanmasını kapsamaktadır. Fizik, kimya, biyoloji, malzeme bilimi ve mühendislik gibi diğer tüm bilim alanlarında kullanılabilir. (Asif and Hasan, 2018)

Elektroegirme ile doğal ve sentetik polimerlerden nanometre ve birkaç mikrometre boyutlarında nanolifler elde edilir. Kullanılan polimerlerden bazıları; poli (glikolid) (PGA), polistiren (PS), polikaprolakton (PCL) ve polivinilpirolidon (PVP)'dir. (Bhardwaj and Kundu., 2010) Bu çeşitli polimerlerin kontrol edilebilir morfolojiye sahip pürüzsüz nanoliflerin hazırlanması için basit ve güvenilir bir teknik olarak kullanılmaktadır. Elektroegirme, yüklü bir polimer çözeltisinden veya eriyikten nanolifler üretmek için yüksek bir elektrostatik voltaj uygulandığında, iğne ile toplayıcı plaka arasında oluşan elektrik alan kuvvetinin uygulamasını içermektedir. (Ahmed et al.,2015, Huang et al., 2020)

Montmorillonit (Mt), ara katman boşluklarında su molekülleri ile araya giren katyonlar tarafından bir arada tutulan iki silisyum oksijen tabakasından oluşan 2:1 tipi katmanlı hidrosilikat kil mineralidir. Na^+ iyonu içeren Mt, organokillere kıyasla mekanik olarak zayıf özelliklere sahiptir ve Mt'deki katmanlar arasındaki çekim kuvvetleri zayıf olduğundan, yüzeyi daha organofilik hale getirmek için yüzey aktif maddeler kullanılarak kolayca organokil haline dönüştürülebilir. Katyonik yüzey aktif maddelerle iyon değişimi, Mt'nin adsorpsiyon kapasitesini ve adsorpsiyon kabiliyetini geliştiren şişen killerin yüzey özelliklerini değiştirir. Bu katyonik yüzey aktif madde Mt'yi tabakalar arası mesafeyi açar ve kil yüzeyinin hidratlı katyonlarını katyonik yüzey aktif madde ile değiştirerek yüzey enerjisini azaltabilir. Setiltrimetilamonyum bromür (CTAB), kil matrisinde alkil amonyum katyonunu Na^+ ile değiştiren biyopolimer ve modifiye kil arasındaki uyumluluğu artıran yüzey modifikasyonları için mükemmel bir seçimdir. (Ahmad and Mirza, 2017)

Metalik nanopartiküller veya metal nanopartiküller, son birkaç yılda nanopartiküller alanında gelişme göstermektedir. Nano noyuta indirgenen metal nanoparçacıklar özellikle otomotiv, gıda, eczacılık, paketlenme, elektrik-elektronik gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Altın, gümüş ve platin gibi sağlık üzerinde faydalı etkileri olan soy metaller, nanoparçacıkların sentezi için kullanılmakta ve metalik nanoparçacıklar olarak adlandırılmaktadır. Elektrokimyasal değişiklikler, kimyasal indirgeme ve fotokimyasal indirgeme gibi farklı fiziksel ve kimyasal yöntemler, metalik nanoparçacıkların hazırlanması ve stabilizasyonu için yaygın olarak kullanılmaktadır. (Jamkhande et al., 2019)

Gümüş nanoparçacıklar (AgNP), en çok kullanılan ve ticarileştirilen ilk nanomalzemelerden biridir. Elektronik, optik, kataliz, gıda, sağlık ve çevre gibi çeşitli alanlarda halihazırda uygulanmaktadır. AgNP'lerin *Staphylococcus aureus*, *Vibrio parahaemolyticus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus cereus*, *Serratia entomophila*, *Klebsiella planticola*, *Klebsiella Pneumoniae* ve *Streptococcus sp.* gibi bakteriler üzerinde antimikrobiyel etkisinin olduğu bilinmektedir. Antifungal özellik de gösteren gümüş nanopartiküllerinin *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus niger*, *Candida albicans* ve *Candida tropicalis*'i inhibe edici özellikte olduğu bildirilmiştir. Son araştırmalar, çeşitli biyomedikal uygulamalarda, yani antikanser, antidiyabetik, doku rejenerasyonu ve yara iyileşmesinde AgNP'lerin kullanımını vurgulamıştır. (Haider and Kang., 2015, Garg et al.,2020)

PCL nanokompozitlerine ait nanolif eldesi ile ilgili literatürler incelendiğinde oldukça kısıtlı olduğu görülmektedir. Ali Sadeghianmaryan ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, Polikaprolakton ve kuaterner amonyum tuzu ile modifiye edilmiş montmorillonit nanokompozitlerinin lifleri elektroğirme yöntemi ile elde etmişlerdir. Mt'nin PCL polimerik matrisine eklenmesinin, saf PCL liflerine kıyasla elektroğirme liflerinin boyutunu ve kalınlığını azalttığını göstermiştir. Çalışmada nanoliflerin yara ve pansuman uygulamaları için antimikrobiyal özelliklerini incelemişlerdir. PCL/Mt nanoliflerine Curcumin(Zerdeçal) eklenmesiyle daha yüksek antimikrobiyal aktivite ile sonuçlandırılmıştır. Sotirios I. Marras ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, Poli(ε-

kaprolakton) ve modifiye edilmiş montmorillonit nanokompozitlerinin fiberlerini elektroğirme yöntemi ile elde edilmiştir. Çalışmada ayrıca uygulanan voltajın, nanokompozit malzemelerin çözelti konsantrasyonunun ve kil içeriğinin lifli yapı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Çözelti konsantrasyonundaki artış, daha düzgün lif yapılarının oluşmasına ve ortalama lif çapındaki hafif bir artışa yol açmıştır. Roshmi Thomas ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, Biyolojik yöntemle sentezlenmiş gümüş nanopartiküller içeren polikaprolakton nanokompozitleri elektroğirme ile hazırlandı. Gümüş nanopartiküllerin dahil edilmesi nedeniyle polikaprolakton membranı için daha iyi mekanik özellikler ve yaygın yara patojenleri koagülaz negatif bakterilerine karşı dikkate değer aktivite göstermiştir.

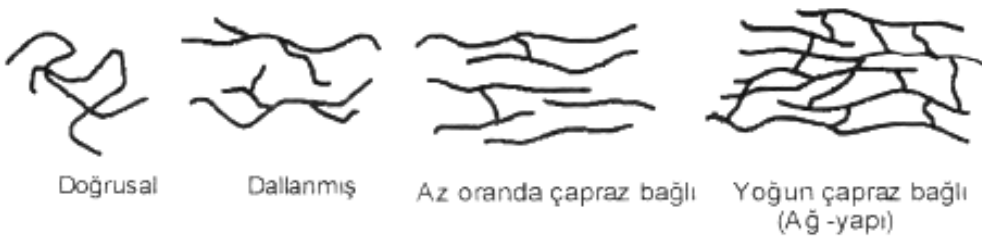
Bu çalışmada, PCL/modifiye edilmiş montmorillonit kili/AgNP kullanarak nanoliflerin eldesi, karakterizasyonu ve antibakteriyal özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Mt kil minerali aynı zamanda iyi bir antibakteriyal ajan olan CTAB alkil amonyum iyonları kullanılarak modifiye edilmiş ve antibakteriyel özellik kazandırılmıştır. Modifiye edilen Mt kili FTIR, XRD TG/DTG yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Polikaprolakton nanolifleri oluşturmak için elektroğirme cihazı kullanılmış ve uygun konsantrasyon belirlenmiştir. Farklı kil miktarları (%0,25-%0,5-%0,75-%1,0-%1,5) polimer içerisine ilave edilmiştir. Polimer/kil nanokompozitlerinden düzgün, boncuksuz ve düşük lif çapına sahip nanolifler elde edilmesi için voltaj, akış hızı ve uzaklık parametreleri optimize edilmiştir. Elde edilen nanoliflere antibakteriyal özellik katması amacıyla Ag nanopartikülleri indirgenme yöntemiyle sentezlenmiştir. PCL'ye farklı miktarlarda (%0,25-%0,5-%0,75-%1,0-%1,5) AgNP eklenmiştir. Düzgün, boncuksuz nanolifler elde etmek için parametreler optimize edilmiştir. PCL/ CTAB-Mt/ AgNP hibrit nanolifleri elde etmek için uygun koşullar belirlenmiştir. Elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri alınmış ve lif oluşumları incelenmiştir. Nanoliflerin antibakteriyal özellikleri Agar disk difüzyon yöntemi ile belirlenmiştir.

2.GENEL BİLGİLER

2.1.Polimerler

Polimerler, atomları ve molekülleri bir arada tutan veya çeken elektrostatik kuvvetlerden meydana gelir. (Jasso-Gastinel and Kenny, 2016) Polimerler, hazırlandıkları farklı tipteki monomerlerin sayısına göre sınıflandırılır. Tek tip monomerden meydana geldiklerinde homopolimer olarak adlandırılırlar. Polimer sentezinde ikinci veya üçüncü tip bir monomer söz konusuysa, ortaya çıkan malzemelere ikili, üçlü, ... kopolimerler adı verilir. (Braun et al., 2001) Monomer veya köşe işlevselliğine bağlı olarak, polimer zincirleri doğrusal, dallı veya çapraz bağlı olabilir. Dallanma düzenlemeleri, tarak, merdiven, yıldız, dendritik vb. konfigürasyonlara yol açmıştır. (Jasso-Gastinel and Kenny, 2016)

Polimerler yapılarına göre amorf veya yarı kristal olabilir. Ana zincire bağlı çok sayıda radikale sahip polimerlerin moleküllerini mümkün olduğunca yakın istifleyememesi ve bu nedenle polimer zincirlerinin düzensiz bir şekilde bir araya gelmesiyle amorf yapılar meydana gelir. Doğrusal zincirlere ve küçük gruplara sahip polimerler, kristaller oluşturarak daha yönlendirilmiş bir biçimde gruplandırılır. Polimer yapısının bir sonucu olarak iki tip polimer vardır: termoplastik ve termosetlerdir. Termoplastik polimerler, moleküller arası bağların kesilmesiyle yeniden ısıtılarak mekanik olarak birkaç kez şekillendirilebilir. Genellikle lineer ve dallanmış polimerler termoplastiktir ve ağ polimerleri termosettir. Termoset polimerler 3 boyutlu yapıda çapraz bağlar bulunduğundan sıcaklıkla yumuşamazlar. Bu nedenle geri dönüştürülemezler. (Theng,2012)



Şekil 2.1 Polimer zincir biçim ve ilişkilerinin şematik gösterimi

Polimerler ticari olarak yapılan çok çeşitli plastikler, elastomerler ve liflerle sentetik olarak üretilir. Polimerlerin kullanım alanları, polimerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre belirlenir. Bu özellikler uzun ömürlülüğü, biyo-kararlı ve biyolojik olarak bozunabilir olması ya da hücrel etkileridir. Bazı polimerler hücreler ile etkili sonuç verememektedir. Bu nedenle hücrel etkiyi desteklemek için polimerler modifiye edilebilir. Tıbbi ve doku mühendisliği uygulamalarında biyolojik olarak uyumlu, toksik olmayan ve biyobozunur polimerler tercih edilir. (Shoichet, 2010; Chrisey, 2003)

2.1.1. Polimer çeşitleri

2.1.1.1. Doğal polimerler

Bu polimerler biyolojik olarak uyumludur ve biyoaktiftir, bu nedenle hücre performansının (yapışma ve çoğalma) geliştirilmesine yardımcı olur. Bununla birlikte, sınırlı işleme yeteneklerinden dolayı mühendisliği zordur, yüksek kontaminasyon riskine sahiptir ve gruptan gruba değişkenlik sergiler. Örneğin. biyoaktif proteinler (ipek, kolajen, jelatin, elastin, keratin), polisakkaritler (selüloz, amiloz, kitin ve glikozaminoglikanlar) veya polinükleotitler (DNA, RNA).

2.1.1.2. Sentetik polimerler

Bu polimerler, tanımlanmış kimyaya, kolay işleme ve özelleştirme kabiliyetine sahip oldukları için iskele malzemesi olarak oldukça popülerdir ve özel uygulamalar için istenen özellikleri elde etmek için değiştirilebilir. Diğer avantajlar arasında maliyet etkinliği, büyük miktarlarda tek tip olarak üretilebilmesi ve daha uzun raf süresi yer alır. Ayrıca gerilme mukavemeti, elastik modül ve bozulma oranı gibi fizikokimyasal ve mekanik özellikler kemik ile karşılaştırılabilir. Bununla birlikte, sentetik polimerler biyoaktif değildir, bu nedenle, konakçı canlı içinde iltihaplanmalar ortaya çıkarabilir. Poli laktik asit (PLA), poliglikolik asit (PGA), poli-L-laktit (PLLA), poli-kaprolakton (PCL), poli laktik-glikolik asit (PLGA) kopolimerleri ve poli hidroksi-alkanoatlar (PHA) gibi polimerler sentetik polimerler olarak sınıflandırılır. (Dwivedi et al,2019)

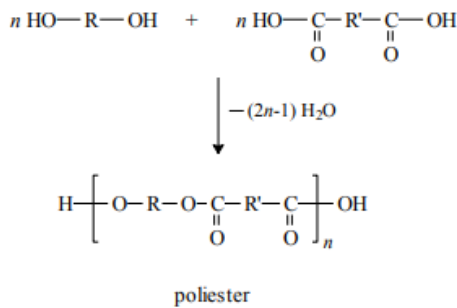
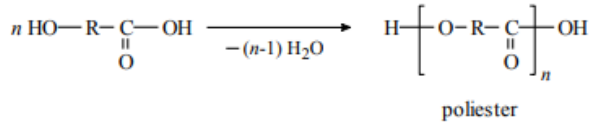
2.1.2. Polimerizasyon yöntemleri

Polimerizasyon, düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin bir araya gelerek yüksek molekül ağırlıklı bir bileşik oluşturma yöntemidir. Bunun için her bir polimer molekülü, aynı ya da başka en az iki monomerin birleşmesiyle meydana gelir. (Gowariker, 1986)

Polimerizasyon yöntemleri basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyon ve zincir (katılma) polimerizasyonu olmak üzere iki ana sınıfa ayrılır.

2.1.2.1. Basamaklı (kondenzasyon) Polimerizasyonu

Basamaklı polimerizasyon için iki veya daha fazla etkileşebilen fonksiyonel grup taşıyan bir monomer veya monomer çifti gereklidir. Bu reaksiyonların ürünleri, reaksiyona bağlı olarak polyesterler, poliamidler, polieterler vb. olarak adlandırılır. Polimerizasyonda ilk basamak monomerlerin tepkimeye girerek dimer oluşturmalarıdır. Bu adımı, bir trimer oluşturmak üzere dimerin başka bir monomer ile reaksiyona girmesi takip edebilir veya dimer, bir tetramer vb. oluşturmak üzere başka bir dimer ile reaksiyona girebilir. Bu türler sırayla monomerler, dimerler, vb. ile reaksiyona girebilir. Ek olarak polimerizasyon zinciri büyümesi normalde aktif zincirlere monomerlerin eklenmesiyle sınırlıyken, kondenzasyonda iki polimer molekülü arasında polimerizasyon reaksiyonları da meydana gelir. (Flory, 1946)

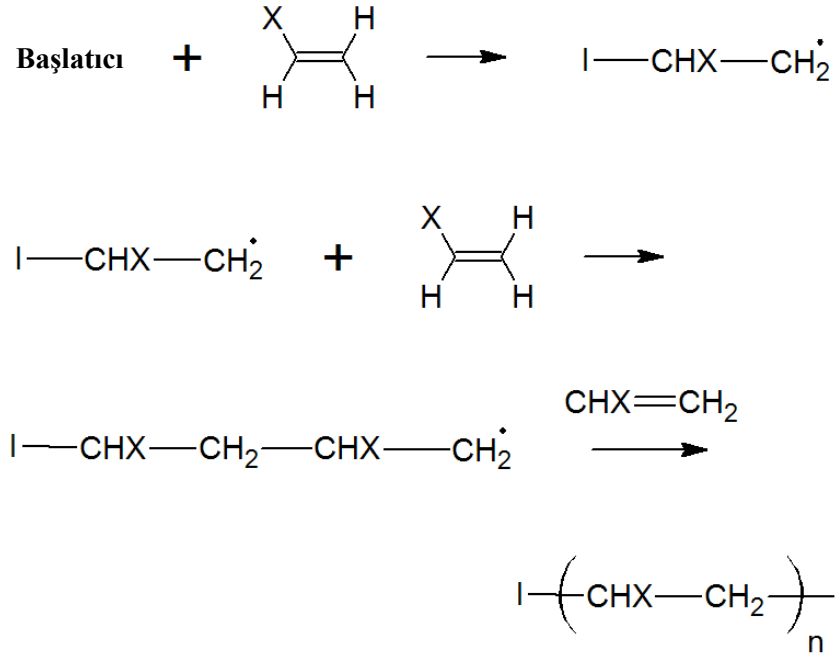


Şekil 2.2 Basamaklı Polimerizasyon Tepkimesi

2.1.2.2.Zincir (Katılma) Polimerizasyonu

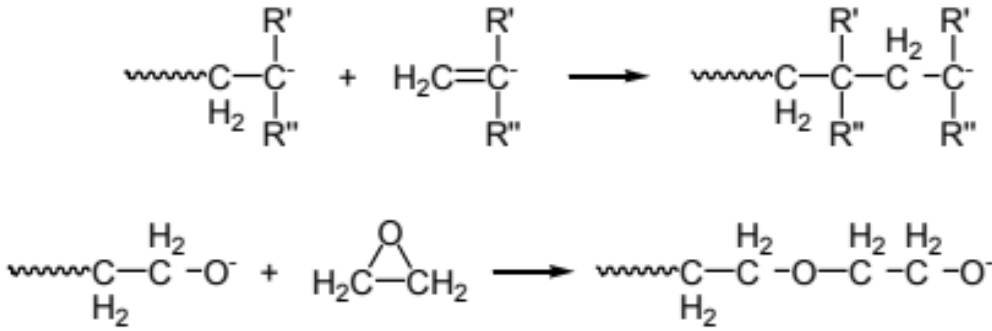
Zincir polimerizasyonları, bazı reaktif türler tarafından başlatılan ve büyüyen bir zincire monomerlerin art arda eklenmesi ile oluşur. Ekleme reaksiyonu, çoklu bağları veya halka açılmasını içerebilir. Zincir reaksiyonunu başlatan reaktif tür, monomerdeki bağlardan birini parçalayabilmelidir ve bir radikal, elektrofil veya nükleofil olmalıdır. Dolayısıyla bu polimerizasyonlarda çalışan üç mekanizma (i) serbest radikal, (i) katyonik veya (iii) anyonik olarak sınıflandırılabilir. (Morton, 2012)

Zincir polimerizasyonunda, vinil ve dien gibi doymamış gruplar içeren monomerler kullanılır. Reaksiyonun başlayabilmesi için bir başlatıcı veya katalizöre ihtiyaç vardır. Monomer birbirine eklenerek uzun zincirli polimerleri oluştururlar. Zincirler arasındaki etkileşim çok hızlıdır ve bir zincir diğer büyüyen zincirlerle kolayca reaksiyona girer. Böylece istenmeyen zincir sonlanması meydana gelir ve kontrolsüz moleküler ağırlıklara sahip çok geniş polidispersiteye sahip polimerlerin elde edilmesine neden olur. (Bisht and Chatterjee, 2001)



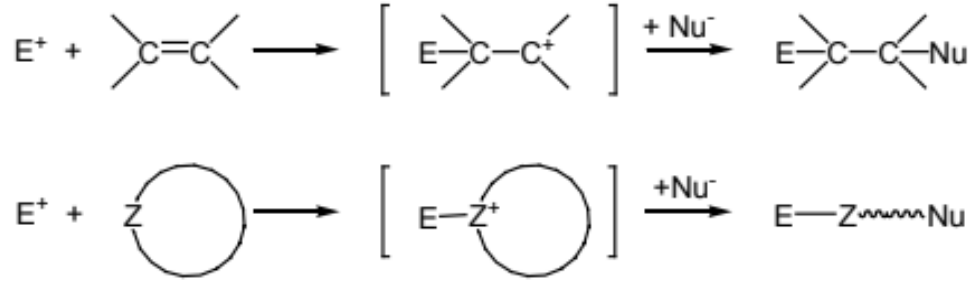
Şekil 2.3 Radikal polimerizasyon tepkimesi

Anyonik polimerizasyon, yayılma için aktif merkezlerin serbest iyonlar, eşleştirilmiş iyonlar veya kümelenmiş türler şeklinde olabilen anyonlar olduğu bir zincir reaksiyonu polimerizasyonu olarak tanımlanır. Bir vinil monomerin canlı anyonik polimerizasyonu için genel bir mekanizma, sadece başlatma ve yayılma adımlarını kapsayan şekil 2.4 'de gösterilmektedir; zincirler yalnızca bir Bronsted asidinin veya bir elektrofilin kasıtlı olarak eklenmesiyle sonlandırılır. Bu mekanizmanın ve herhangi bir canlı polimerizasyonun önemli yönleri, bir başlatıcının bir polimer zinciri oluşturması ve tüm monomerin tüketilmesinden sonraki ürünün aktif bir anyonik zincir ucuna sahip bir polimer olmasıdır. (Quirk, 2013)



Şekil 2.4 Anyonik polimerizasyon tepkimesi

Genel olarak, katyonik polimerizasyonlar yoluyla fonksiyonel polimerlerin hazırlanması için iki yöntem kullanılır: (1) fonksiyonel başlatıcılar ve (2) polimerik katyonların uygun nükleofiller veya kaplama ajanları ile sonlandırılmasıdır. Fonksiyonel polimerler elde etmek için katyonik polimerizasyon sırasında genellikle korumalı bir fonksiyonel grup içeren bir başlatıcı kullanılır. Polimerizasyonu başlatmak için katyon kaynağı görevi gören organik esterler, halojenürler, eterler ve alkoller gibi çok çeşitli başlatıcılar kullanılır. Fonksiyonel başlatıcı yöntemi, yayılan polimer katyonlarının nükleofil etkisi sırasında istenmeyen yan reaksiyonlar oluşması nedeniyle daha etkilidir. Son işlevli polimerleri elde etmenin etkili yolu, canlı katyonik polimerizasyonların uygun nükleofillerle sonlandırılmasıdır. (Dey et al., 2021)



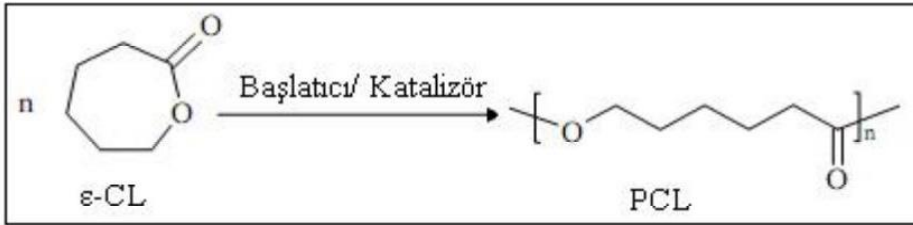
Şekil 2.5 Katyonik polimerizasyon tepkimesi

2.1.3. Biyobozunur Polimerler

Biyobozunur polimerler, mikrobiyal aktivite altında zincirlerini kesen polimerlerdir. Polimer biyobozunurluğuna sahip olmak için pH, nem, oksijenlenme ve bazı metallerin varlığı gibi özel koşullara gereksinim vardır. Biyolojik olarak parçalanabilen polimerler, mısır gibi doğal kaynaklardan yapılabilir veya petrolden türetilir. (Theng, 2012) Biyobozunur malzemeler arasında biyobozunur polimerler en önemli malzemelerden biridir. Biyobozunur polimerler doku mühendisliği uygulamalarında ve kemik tedavi implantlarında birincil malzemedir. Biyobozunur polimerler kökenine göre doğal ve sentetik olmak üzere iki gruba ayrılır. Genel polisakkaritler ve proteinler doğal malzeme grubuna girmektedir. Fakat bu malzemelerin uygulamaları yüksek fizyolojik aktivitesi, iticilik, bilinmeyen bozunma hızı ve düşük mekanik özelliklerinden dolayı önemli ölçüde sınırlı kalmıştır. Sentetik polimerler ise yapı ve bozunma kontrolü sağlanmasıyla çeşitli uygulamalar için doğal polimerlerden daha üstün özelliklere sahiptirler. Polimer zincirleri düz veya diğer zincirler ile çapraz olarak bağlanmış olabilirler. Bir başka deyişle polimerler amorf veya kristal yapıda olabilirler. Polimerin amorf veya kristal yapıda olması direncini ve emilim özelliklerini etkiler. Polimer özellikleri sıcaklıktan etkilenir. Camı geçiş sıcaklığı (T_g) üzerinde polimerler esnek hale gelirler. Biyobozunur polimerlerin camı geçiş sıcaklıklarının vücut sıcaklığının yeterince üzerinde olması büyük önem taşımaktadır. Günümüzde PLA (polilaktik asit), PGA (poliglikolik asit), PCL (polikaprolakton), PHB ve PDS (poli-para-diaksanon) gibi farklı çeşitte yaygın olarak kullanılan sentetik biyobozunur polimerler vardır. (Mert ve ark,2013)

2.1.4. Polikaprolakton (PCL)

Polikaprolakton, 1930'ların başında Carothers grubu tarafından sentezlendi. Tıbbi uygulamalarda yaygın olarak kullanılan yapay bir polimerdir. Katyonik veya anyonik katalizörlerin varlığında halka açma polimerizasyonu ~ kaprolakton veya 2-metilen-1-dioksapenin radikal halka açma polimerizasyonu ile sentezlenir. Biyolojik olarak parçalanabilen yarı kristalli bir alifatik polyesterdir. (Janmohammadi et al, 2018) Erime sıcaklığı 59 ile 64 ° C arasında değişir, cam geçiş sıcaklığı -60 ° C'dir. Bu nedenle, fizyolojik sıcaklıkta, yarı kristal PCL, yüksek sertliği ve üstün mekanik özellikleri (moleküler ağırlığına bağlı olarak yüksek mukavemet, elastikiyet) ile sonuçlanan kauçuksu bir duruma ulaşır. (Dwivedi et al,2019) PCL numunelerinin sayısal ortalamalı moleküler ağırlığı genellikle 3000 - 90,000 arasında değişebilir ve moleküler ağırlığa göre derecelendirilebilir. Kristallığı, artan moleküler ağırlık ile azalma eğilimindedir. PCL'nin iyi çözünürlüğü, düşük erime noktası ve olağanüstü karışım uyumluluğu, biyomedikal alandaki potansiyel uygulamasına yönelik kapsamlı araştırmaları teşvik etmiştir.



Şekil 2.6 PCL'in yapısı

PCL, biyobozunabilirliği ve diğer polimerlerin büyük bir çoğunluğu ile karıştırılabilirliği ve mekanik özelliklerine bağlı olarak önemli bir polimerdir ve başta biyomedikal olmak üzere geniş bir kullanım alanına sahiptir. PCL'nin fiziksel, termal ve mekanik özellikleri, moleküler ağırlığına ve kristalizasyon derecesine bağlıdır. Oda sıcaklığında; PCL, kloroform, diklorometan, karbontetraklorid benzen, toluen, sikloheksanon ve 2-nitropropan içerisinde çözülebilirken alkoller, petrol eteri, dietileter ve su içerisinde çözünmez. (Labet ve Thielemens 2009)

Tablo 2.1 PCL fiziksel özellikleri

Yoğunluk (60 °C)	1,1 g/cm ³
Viskozitesi (100 °C)	1.500.000 mPa.s
Erime Noktası	59°C – 64 °C
Parlama Noktası	275 °C
Parçalanma Sıcaklığı	200 °C

Toksik değildir, düşük immünojenisiteye sahiptir ve uzun yıllar doku mühendisliğinde yaygın olarak kullanılmaktadır. PCL, kaprolaktonun halka açma polimerizasyonu ile biyolojik olarak parçalanabilen bir polimerdir. PCL, dış ortamdaki canlı organizmalar tarafından, örneğin mantarlar ve bakteriler tarafından biyolojik olarak parçalanabilir. (Yılmaz ve ceylan,2020) Doğadaki birçok mikrop, PCL'yi tamamen biyolojik olarak parçalayabilir. Bozunmasında amorf faz önce bozulur, bu da moleküler ağırlık sabit kalırken kristallik derecesinde bir artışa neden olur. Daha sonra, ester bağlarının bölünmesi kütle kaybına neden olur. Polimer, daha düşük sıcaklıklarda rastgele zincir kesilmesi ile bozulurken, daha yüksek sıcaklıklarda uç zincir kesilmesi ile bozunmaktadır. PCL degradasyonu, hidroliz sırasında açığa çıkan karboksilik asitler tarafından otokatalize edilir, ancak enzimler tarafından da katalize edilerek daha hızlı ayrışmaya neden olabilir. PCL, ortamda enzimatik olarak parçalanabilirken, vücutta enzimatik olarak parçalanamaz. (Labet ve Thielemens 2009)

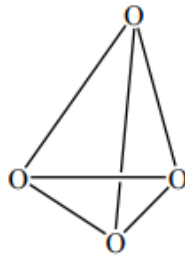
2.1.4.1.PCL Kullanım Alanları

PCL, kendi başına polimere kıyasla üstün mekanik ve biyo-uyumlu özelliklere sahip kompozit yapılar halinde işlenebilir, böylece PCL uygulama alanları artmış olur. PCL, birçok ilaca karşı yüksek geçirgenlik, mükemmel biyoyumluluk ve biyolojik olarak emilim sağladıktan sonra vücuttan tamamen atılma kabiliyeti nedeniyle, uygulama alanları çoğunlukla ilaç salınımı üzerinedir. PCL, ayrıca dikişler, yara pansumanları ve diş hekimliği gibi tıbbi cihazlarda da kullanılmaktadır. Doku mühendisliği, tüm dokuları (örneğin kemik, kırıkta, kan damarları ve mesane) onaran veya değiştiren uygulamalarla yakından ilişkilidir.

PCL doku mühendisliği, iskele imalatı, kemik mühendisliği, kan damarı mühendisliği, tendon ve bağ mühendisliği gibi alanlarda kullanımı yaygındır. PCL, uzun vadeli ilaç dağıtım sistemlerinde (özellikle doğum kontrol haplarının verilmesi), mikroelektronikte, yapıştırıcı olarak ve ambalajlama gibi farklı alanlarda kullanılmaktadır. (Labet ve Thielemens 2009)

2.2.Killer

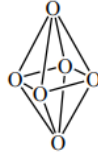
Killer toprağın önemli bir bileşenidir. Kil su ile karıştırıldığı zaman plastikleşen, taneli bir toprak çeşidi olarak tanımlanır. Killer su ile yoğurulduktan sonra kolayca şekillendirilebilirler ve kuruduktan sonra da aldıkları şekilleri muhafaza ederler. Kimyasal olarak killer, 2 µm den küçük tane iriliğine sahip hidratize alüminyum silikatlardır. Killer birbirinden farklı yapıdaki iki tabakanın belirli bir düzene göre üst üste dizilmesiyle oluşurlar. Tabakalardan ilki merkezinde Si atomu, köşelerinde ise oksijen atomlarınının yer aldığı düzgün dörtyüzlüdür $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Silikat iyonunun elektronötralitesi metal iyonları ile sağlanır. Düzgün dörtyüzlülerin Si atomları bir düzlem içinde köşelerinden oksijen köprüleriyle birbirine bağlanarak silika veya tetrahedral tabakayı oluştururlar. Her bir düzgün dörtyüzlünün üç oksijen atomu aynı anda iki silisyum atomuna bağlıyken, dördüncü oksijen atomu yalnızca bir düzgün dörtyüzlüye bağlıdır.



Şekil 2.7 Silisyumun atomunun dört oksijen atomu ile oluşturduğu tetrahedral yapı

Killeri oluşturan tabakalardan ikincisi düzgün sekizyüzlüdür. Bu yapıda, düzgün sekizyüzlünün merkezinde koordinasyon sayısı 6 olan alüminyum, magnezyum ve demir; köşelerinde oksijen atomu veya hidroksil grupları bulunur. Düzgün sekizyüzlülerin merkezindeki Al gibi katyonlar aynı düzlem içinde olacak şekilde köşelerinden birleşerek oluşturdukları tabaka oktahedral tabaka veya

alumina tabakası adını alır. Tetrahedral ve oktahedral tabakaların çeşitli şekillerde bir araya gelmesiyle kil mineralleri oluşur. (Grim, 1968)



Şekil 2.8 Alüminyumun atomunun altı oksijen atomu ile oluşturduğu oktahedral yapı

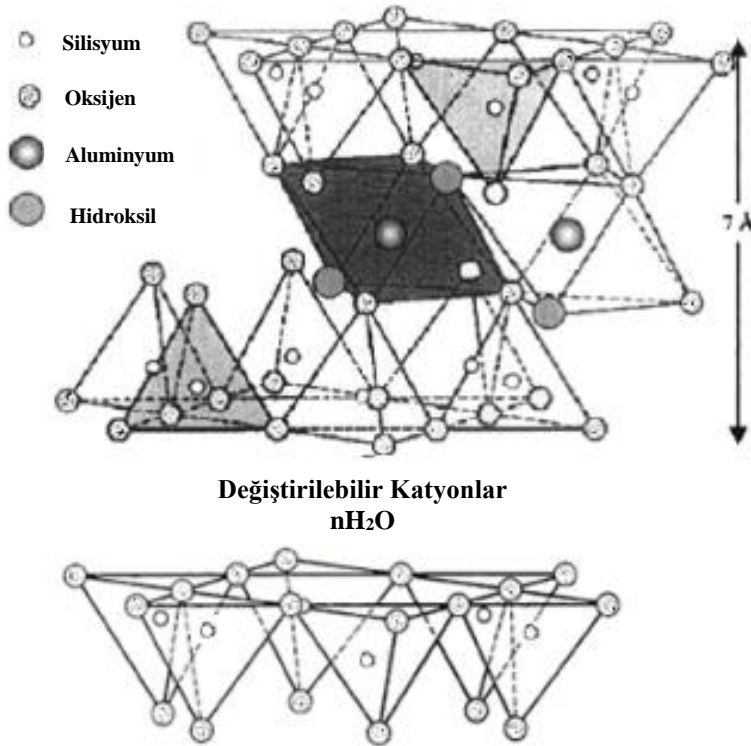
Kil minerallerinin sınıflandırması, tabaka tipine ve formül birimi başına yüke dayalıdır, bu sınıflandırma Tablo 2.2'de verilmiştir. 1:1 katmanlı yapı, bir oktahedral ve bir tetrahedral tabakadan oluşan bir birimden oluşur. 2: 1 tabaka yapısı, bir oktahedral tabakanın her iki tarafına bağlı olan iki dörtyüzlü tabakadan oluşur. Bu sınıflandırmada kil minerali dört ana gruba ayrılır: kaolinit grubu, illit grubu, smektit grubu ve vermikülit. Kaolinit grubu; kaolinit, dikit, nakrit ve hallosit içerir. İllit grubu; fengit, brammalit, seladonit ve glokonit (yeşil kil kumu) içerir. Smektit grubu montmorillonit, bentonit, nontronit, hektorit, saponit ve saukonit içerir. (Ismadji et al.,2015)

Tablo 2.2 Kil çeşitleri

Katman Yapısı	Katman Türü	Şişme Özelliği	Kil Çeşitleri
1:1	Si : Al	Yok	Kaolin Grubu (Kaolinit, Hallosit, Diksit)
2:1	Si : Al : Si	Yok	İllit Grubu
2:1	Si : Al : Si	Var	Smektit Grubu (Montmorillonit, Biedelit, Nontronit)
2:2	Si : Al : Si : Al	Yok	Klorit
Lifli Yapısal Kil Mineralleri			Poligorskit, Sepiyonit

2.2.1.Montmorillonit Kili minerali

Montmorillonit kili, simektit grubunda bulunan kildir ve istiflenmiş alümino-silikat tabakalarından oluşur. Silika tetrahedral (T) (O^{2-} ile tetrahedral koordinasyonda Si^{4+}) ve alümina oktahedral (O) (O^{2-} ile oktahedral koordinasyonda Al^{3+}) şekilde birbirine bağlıdır: bir alümina oktahedral tabakası, iki silika tetrahedral tabakası arasında sıkıştırılır, böylece TOT bileşimi yapılıır. (Tyagi et al., 2006) Kil minerallerinin çeşitliliği, tetrahedral ve oktahedral tabakaların düzenlenmesi ile tanımlanabilir. 2:1 kil minerali, iki tetrahedral tabaka ve iki tetrahedral tabaka arasında sıkıştırılmış bir oktahedral levha içermektedir. Montmorillonit, 2:1 tabaka yapısına sahip bir kil mineralidir. (Uddin, 2008) Katmanlı yapı Van der waals kuvvetleri ile istiflenir. Katmanın kalınlığı yaklaşık 1 nm'dir ve diğer boyutlar 100 ila 1000 nm arasında değişebilir. Tetrahedral tabaka Si^{4+} ve Al^{3+} gibi kationlardan oluşurken, oktahedral tabaka Al^{3+} , Fe^{3+} ve Mg^{2+} kationlarından oluşur. Hem oktahedral hem de tetrahedral tabakalardaki kationların izomorfik yer değiştirmesi nedeniyle, katmanlı yapı kalıcı bir negatif yük alır. (Haque and Nasar, 2018)



Şekil 2.9 Montmorillonit Kilinin Yapısı

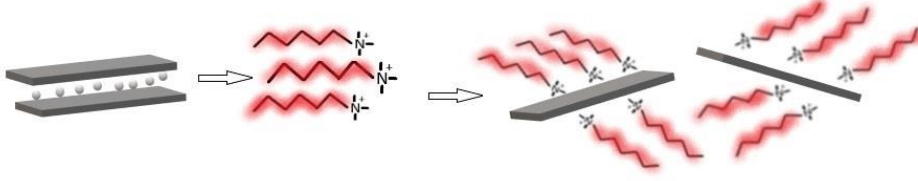
Tertrahedral ve oktahedral tabakalarda yükün varlığı tabakalı yapıyı etkiler. Kil mineralinde izomorf yer değiştirme, esas olarak yük değişimine neden olur. İzomorf yer değiştirme, mineral kristalinde kimyasal yapısını değiştirmeden bir iyonun başka bir iyonla yer değiştirmesidir. Montmorillonit kil minerali katyon değişim kapasitesine sahip bir kildir. (Uddin, 2008)

2.2.2.Killerin Modifikasyonu

Organik olarak modifiye edilmiş montmorillonit (OMt), genellikle, 2: 1 katmanlı bir kil minerali olan montmorillonitin (Mt) ara katman boşluklarına kuaterner amonyum bileşikleri gibi organik türlerin katılmasıyla üretilir. (Yu et al, 2014)

Montmorillonit, polimer nanokompozitin hazırlanmasında yaygın olarak bir nano dolgu maddesi olarak kullanılır. Modifiye edilmiş Mt, geliştirilmiş fiziksel ve mekanik özelliklere sahip çevre dostu polimer kil nanokompozit yapmak için kullanılır. Montmorillonit hidrofilik özelliğe sahip tabakalı silikatlardır. Bu özellik, hidrofobik olan çoğu polimer matrisiyle karıştırmaya ve etkileşime girmeye uygun hale getirmez. Modifiye edilmiş Mt, geliştirilmiş fiziksel ve mekanik özelliklere sahip çevreye duyarlı polimer kil nanokompozit yapmak için kullanılır. Kil tabakaları elektrostatik kuvvetlerle birbirine sıkıca tutulur. Bu sebeple, bir nanokompozit yapımında kullanılmadan önce kile ön bir işlem yapılmalıdır. İşlem görmemiş kilden bir kompozit yapmak çok etkili olmayacaktır çünkü kilin çoğu matrisle etkileşime giremez. Kil yüzeyini değiştirmenin en yaygın yöntemi, geleneksel iyon değiştirme yöntemidir. Katyonlar kil yüzeyine güçlü kuvvetler ile bağlı değildir, bu nedenle küçük moleküllü katyonlar kilde bulunan katyonların yerini alabilir. Katmanlar arasında bulunan iyonları çeşitli organik katyonlarla değiştirerek, montmorillonit kili çok çeşitli matris polimerleriyle uyumlu hale getirilebilir. Sodyum katyonlarının yüzey aktif maddeler olarak da adlandırılan organik katyonlar ile değiştirilmesiyle Mt'nin yüzey enerjisi azalır ve ara katman aralığı genişler. Ortaya çıkan malzemeye organokil denir. Elde edilen organokillerin tabakalar arası mesafesi (d001), yüzey aktif maddenin kimyasal yapısına, katyon değişim derecesine ve silikat tabakası kalınlığına bağlıdır. (Singla et al., 2012)

Organokiller ayrıca başka uygulamalarda da kullanılır. Bu uygulamalar arasında, adsorbanlar, reolojik kontrol ajanları, boyalar, gres, kozmetikler, kişisel bakım ürünleri, petrol kuyusu sondaj sıvıları, vb. bulunmaktadır. Organokillerin önemli bir uygulaması, polimer nanokompozitlerdedir. Organik killer, kullanılan hacmin yaklaşık %70'ini oluşturan, polimer nanokompozitler hazırlamak için en baskın ticari nanomateryaldir. (De Paiva et al., 2008)



Şekil 2.10 Kilin modifikasyon şeması

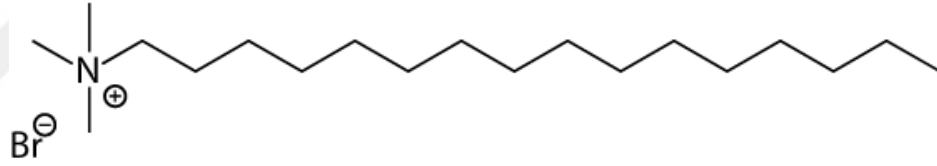
2.2.3. Killerin Kullanım Alanları

Killer seramik, kağıt, çimento, kimya gibi pek çok alanlarda önemli fonksiyonlarda kullanılmaktadır. Bunlar arasında yağların filtrasyonu, suların berraklaştırılması, kötü kokuların giderilmesi ve polimerlerle hibrit malzemeler oluşturularak onların birçok özelliklerinin geliştirilmesinde son yıllarda önemi gittikçe artmış ve kullanımı çoğalmıştır. Çok sayıdaki biyoteknolojik uygulamada da killer kullanılmıştır. Antibakteriyel materyal ve ilaç taşıyıcı olarak kullanımları bu uygulamalara örnek olarak verilebilir. Spesifik yüzey alanı, iyi derecede adsorpsiyon yeteneği, yüksek katyon değişim kapasitesi ve dispersiyon özelliklerinden dolayı killer biyolojik moleküllerle modifiye edilmiş yüzeylerin hazırlanmasında kullanılmasında tercih edilmektedirler. Daha önceki çalışmalarımızda killer çeşitli organik moleküller, aminoasitler, kaliksarenler, folik asit vb gibi farklı moleküllerle modifiye edilerek enzim immobilizasyon matriksi ve memeli hücreleri için adezyon platformu olarak kullanılmıştır. (Sönmez et al., 2014) Bir başka kullanım alanında ise; killer elektroçirme tekniği kullanılarak çeşitli polimerlerle birlikte nanolif eldesinde anahtar bir görev yapmakta olup özellikle hidrofobik polimerlerin ıslanma özelliğini artırarak polimerlerin biyolojik uygulamalarda kullanım potansiyeline yeni uygulamalar eklemektedir. Literatürlere bakıldığında bu uygulamalara yönelik çalışmalar bulunmaktadır.

(Kirbay et al 2018) Organik olarak modifiye edilmiş montmorillonitler, temel olarak ve organik inorganik hibritler, kompozitler ve nano ölçekli kompozitler alanında pratik uygulamalarda yaygın olarak çalışılmıştır. (Usuki et al., 1993)

2.3.CTAB (setiltrimetilamonyum bromür)

Kuaterner bir amonyum tuzu olan setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) bir yüzey aktif maddedir. Yüzey aktif maddeler, sıvıların yüzey gerilimini düşürmek için kullanılır ve geleneksel yöntemlerle kolayca tespit edilemeyen bir yapıya sahiptir. CTAB, 16 karbonlu uzun bir kuyruğa ve üç metil grubu eklenmiş bir amonyum baş grubuna sahiptir. İlk olarak yirminci yüzyılın ortalarında sentezlendi ve bakteriyel ve fungal antiseptik olarak, DNA ekstraksiyonu için kullanılan tampon çözeltilerinde bir bileşen olarak ve saç şekillendirmeye yardımcı olmak için kullanılabilir. (Thelestam and Möllby, 1979; Nazir et al., 2011; Möller et al., 1992)



Şekil 2.11 CTAB (setiltrimetilamonyum bromür) Molekülün Yapısı

Bazı DNA ekstraksiyon çözeltilerinde tampon madde olarak, gümüş nanopartikül sentezi, gözenekli silika nanopartikül ve şampuan, saç kremi, kozmetik eşyaları gibi birçok ürünlerde kullanılır. Yüzey aktif madde olan CTAB, nanoparçacıkların yüzeyine adsorbe ederek ve yüzey enerjisini düşürerek nanopartikül sentezinde önemli bir rol oynamaktadır. Yüzey aktif maddeler ayrıca kümelenmeyi önlemeye yardımcı olur ve şeklinin kontrolü, özelliklerini ayarlamak için de CTAB oldukça önemlidir. Bu özelliklerine ek olarak antibakteriyel özelliğe sahip olan CTAB hem nanoparçacıkların stabilitesini sağlamak hem de morfolojilerini kontrol etmek için yaygın olarak kullanılan bir reaktiftir. CTAB, ortaya çıkan çeşitli kristal yönlerine seçici veya daha kuvvetle bağlanarak nanopartikül boyutunu ve şeklini kontrol etmede rol oynayabilir. (Torres et al.,2011)

2.4.Gümüş Nanopartikül (AgNP)

Son yıllarda gümüş nanopartiküllere ve bunların uygulamalarına olan ilgi, esas olarak bu nanomalzemelerin önemli antimikrobiyal aktiviteleri nedeniyle artmış ve çeşitli endüstriyel sektörlerde kullanılmalarına izin vermiştir. Nanoteknoloji, ekonomi ve çevre gibi çeşitli alanları etkileyerek son yıllarda hızla genişlemektedir. Bu bağlamda nanomalzemeleri içeren ticari ürünlerin sayısı artmaktadır. Ticari olarak temin edilebilen nano boyutlu malzemeler arasında gümüş nanopartiküller , güçlü antimikrobiyal aktivitesi nedeniyle açık ara en çok kullanılan nano bileşiklerdir. Gümüş nanopartiküller, kişisel bakım, ev ve tıbbi ürünler gibi ticari ürünlerde ve ayrıca tekstil ve gıda üretiminde kullanılmıştır. Nanoyapılı malzemelerin ilginç bir özelliği, dökme malzemelere kıyasla mekanik, kimyasal, manyetik, optik veya elektriksel özellikler gibi farklı fizikokimyasal özelliklerin olasılığıdır. Örneğin, altın nanopartiküller, ilaç dağıtımı için önemli yapı iskeleleri olarak kabul edilir ve neredeyse inert dökme altına kıyasla güçlü katalizör görevi görür. Benzer şekilde, nano boyutlu malzemelerin yeni özellikleri de güçlü toksik etkilerini yansıtabilir, çünkü bu nanopartikülleri çok çeşitli uygulamalar için çok ilginç kılan aynı özellikler, toksisitesini etkileyebilir. Bu nedenle, nanopartiküllerin toksisitesinin değerlendirilmesi konusunda artan bir endişe vardır. (de Lima et al., 2012)

2.4.1. Gümüş Nanopartiküllerin Sentez Yöntemleri

Geleneksel olarak nanomalzemeler, sol işlemi, misel, kimyasal çökeltilme, hidrotermal yöntem, piroliz ve kimyasal buhar biriktirme gibi kimyasal veya fiziksel yöntemler kullanılarak sentezlenir. Bu yöntemlerden bazıları kolaydır ve reaksiyon ortamını eski haline getirerek mikron boyutu üzerinde kontrol sağlar. (Abbasi et al., 2016)

"Yukarıdan aşağıya" ve "Aşağıdan yukarıya" nanopartiküllerin sentezi için kullanılan iki yaklaşımdır. Yukarıdan aşağıya yaklaşımda, uygun dökme malzeme farklı tekniklerle boyut küçültme yoluyla ince parçacıklara ayrılır, örneğin Darbeli lazer ablasyonu, buharlaştırma-yoğunlaştırma, bilyeli öğütme vb. Aşağıdan yukarıya yaklaşım ise nanopartiküllerin kimyasal ya da biyolojik yöntemler

kullanılarak sententezlenmesidir. Atomların bir araya gelmesiyle nano boyutta parçacıkların oluşmasıdır. (Rafique et al. 2017)

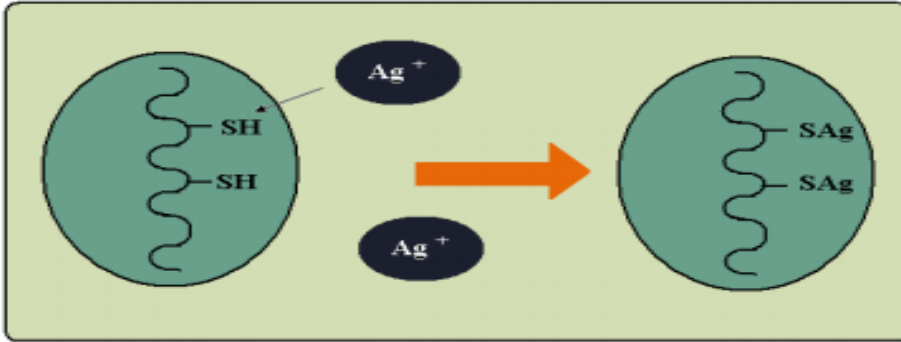
Çözeltideki gümüş nano yapıların sentezi genellikle üç temel bileşen içerir: metal kaynağı, indirgeme ajanları ve stabilize edici ajanlar. Fiziksel işlemlerde, metal nanoparçacıklar genellikle atmosferik basınçta bir tüp fırın kullanılarak gerçekleştirilebilen buharlaşma yoğunlaşması ile sentezlenir. Fırın merkezli bir tekne içindeki kaynak malzeme, bir taşıyıcı gazla buharlaştırılır. Ag, Au, PbS ve fulleren gibi çeşitli malzemelerin nanoparçacıkları daha önce buharlaştırma/yoğunlaştırma tekniği kullanılarak üretilmiştir. Bununla birlikte, bir tüp fırın kullanarak AgNP'lerin üretilmesinin birkaç dezavantajı vardır, çünkü bir tüp fırın geniş bir yer kaplar, kaynak materyalin etrafındaki ortam sıcaklığını yükseltirken çok fazla enerji tüketir ve termal kararlılığa ulaşmak için çok zaman gerektirir. Fiziksel yöntemlerin bir başka avantajı, oluşan AgNP'lerin dar bir boyut dağılımına sahip olmasıdır. (Wei et al.,2015, Natsuki et al.,2015) Nanopartikül üretimi için geleneksel yöntemler pahalı, toksik ve çevre dostu değildir. Bu sorunların üstesinden gelmek için araştırmacılar, nanopartiküllerin sentezi için kullanılacak doğal olarak oluşan kaynaklar ve bunların ürünleri gibi kesin biyolojik yolları bulmuşlardır. Biyolojik sentez şu şekilde sınıflandırılabilir: (a) mantar, maya (ökaryot), bakteri ve aktinomisetler (prokaryotlar) gibi mikroorganizmaların kullanımı, (b) bitki ve bitki özlerinin kullanımı (c) zar, virüs DNA'sı gibi şablonların kullanımı ve diatomlar. (Rafique et al. 2017)

AgNP'leri sentezlemek için şu anda en yaygın kullanılan yöntem kimyasal sentezdir. İşlem, belirli koşullar altında elektron transferi yoluyla Ag^+ (gümüş tuzu öncüsü tarafından sağlanan) iyonunu elementel gümüşe (AgNP'ler) indirgenmesini içerir. Genel olarak, kimyasal sentez, sodyum borohidrit ($NaBH_4$) ve sodyum sitrat gibi indirgeyici maddelerle desteklenebilir. Kimyasal yöntem, fotokimyasal, elektrokimyasal, mikrodalga destekli ve sonokimyasal yöntemler gibi AgNP'leri hazırlamak için harici enerji kaynaklarıyla birleştirilebilir. Sentez işlemi sırasında, AgNP'leri stabilize etmek ve dağıtmak için genellikle PVP ve CTAB gibi stabilizatörler kullanılır. AgNP'lerin kimyasal yöntemi güvenilir, yüksek verimli, zaman kazandıran ve kontrol edilebilir bir yol olsa da bu yöntemde kullanılan kimyasalların çevre kirliliğine neden olmaktadır. (Xu et al.,2020)

2.4.2. Gümüşün Antibakteriyel Özelliği

AgNP'ler genel olarak bakteri, mantar ve virüs dahil olmak üzere çok çeşitli mikroorganizmalara karşı mükemmel antimikrobiyal özelliklere sahiptir. Gümüş, antibiyotik tedavisinin ortaya çıkmasından önce, özellikle yanıkların ve açık yaraların tedavisinde antimikrobiyal bir ajan olarak kullanılmıştır. (Das et al,2020)

Gümüş nanoparçacıkların olası antibakteriyel mekanizmalarını 3 farklı şekildedir. Birincisi, nanopartiküller muhtemelen bakteri yüzeyine yapışır ve sonuç olarak membran özelliklerini değiştirir. İkincisi, bakteri hücresinin içindeki gümüş nanopartiküller DNA hasarına neden olabilir. Üçüncüsü, gümüş nanopartiküllerin çözünmesi, hücre duvarındaki tiyol içeren proteinlerle etkileşime girmesidir. Bu, gümüş nanopartiküllerin antimikrobiyal aktivitesinin önemli bir mekanizması olarak kabul edilir. Bununla birlikte, bazı yayınlarda titanyum veya titanyum dioksit substratlar üzerine kaplanmış gümüş nanoparçacıklar ile oluşturulan filmlerin antimikrobiyal mekanizmasında gümüş iyonlarının önemli bir rol oynamadığını belirtilmektedir. (Durán et al., 2016)



Şekil 2.12 Gümüş iyonlarının antibakteriyel mekanizması

2.4.3. Gümüş Nanopartiküllerin (AgNP) Kullanım Alanları

Gümüş nanopartiküller, 150 yıldan uzun süredir kullanılmaktadır ve 1954'ten beri Amerika Birleşik Devletleri'nde (ABD) antimikrobiyal ajan olarak kabul edilmektedir. Eski Mısır ve Romalılar tarafından gümüş kullanımı hakkında birçok varsayım bulunmaktadır. (Haider and Kang., 2015) Gümüş nanopartiküller, antimikrobiyal uygulamalara, biyosensör malzemelerine, kompozit liflere, kriyojenik süper iletken malzemelere, kozmetik ürünlere ve elektronik bileşenlere dahil edilebilen benzersiz özellikleri nedeniyle ilgi çekicidir. Gümüş NP'lerin eczacılık, tıp ve dişçilikteki bazı önemli uygulamaları bulunmaktadır. (Iravani et al., 2014)

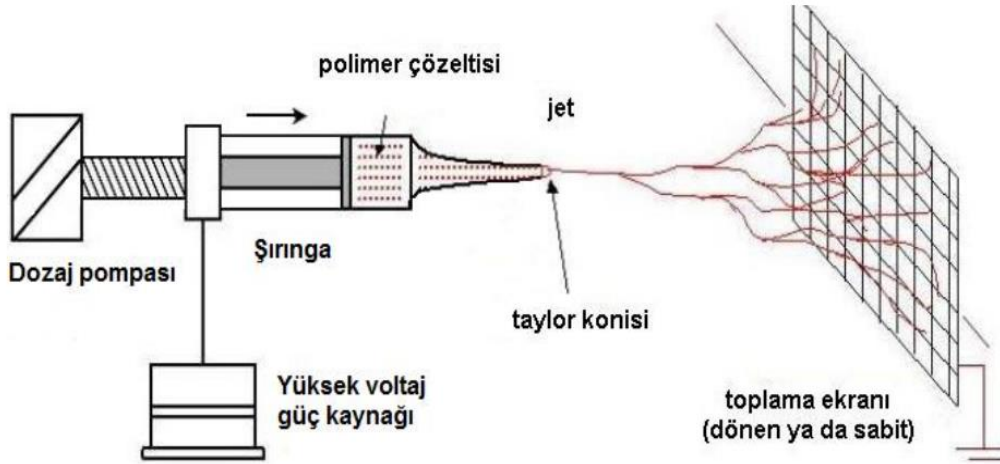
Gümüş nanopartiküller bir polimere ilave edilmesi, nanokompoziti yapısında değişikliklere neden olur. Ayrıca, AgNP'lerin yenilebilir nanokompozitlere dahil edilmesi, onların antimikrobiyal özelliklerini destekler. Bu nedenle, mikroorganizmaların büyümesine karşı koruma sağlamak ve böylece ürün raf ömrünü artırmak için farklı gıda türleri için ambalaj malzemeleri olarak kullanılabilirler. (Kraśniewska et al., 2020)

2.5. Elektroğirme Yöntemi (Electrospinnig)

Biyomalzemeler, diyagnostik ve terapi amaçlı uygulamalarda sıklıkla karşımıza çıkan özel yapılardır. Elektroğirme tekniği ile üretilen biyomalzemeler günümüzde oldukça fazla alanda kullanım potansiyeline sahiptirler. Örneğin hem hücrelerin dedeksiyonunda hem de çeşitli yara iyileştirici malzemelerin üretiminde kullanım olanağı bulunmaktadır (Manesh et al., 2007).

Elektroğirme işleminin tarihine bakıldığında, 1600 yılında, bir sıvının elektrostatik çekiminin ilk kaydı William Gilbert tarafından gözlemlendi. 1887'de Charles Vernon Boys, nanolif üretimi üzerine bir kağıtta süreci anlattı. John Francis Cooley 1900'de ilk elektrospinning patentini aldı. 1914'te John Zeleny, metal kılcal damarların ucundaki sıvı damlacıklarının davranışı üzerine bir çalışma yayınladı. Onun çabası, sıvıların elektrostatik kuvvetler altındaki davranışını matematiksel olarak modelleme girişimini başlattı. (Tucker et al., 2012)

Elektroğirme, elektrik yüklü polimer zelteleri veya polimer eriyiklerinden oluşan bir jetten nanolifler oluşturan bir işlemdir. Elektroğirme işlemi, en basit haliyle, polimer çözeltisini tutmak için bir pipet veya bir şınga, bir toplayıcı, kilovolt aralığında bir DC voltaj kaynağı, polimer çözeltisine ve toplayıcıya bağlı birer elektrottan oluşuyor. (Mller and Keck, 2004)



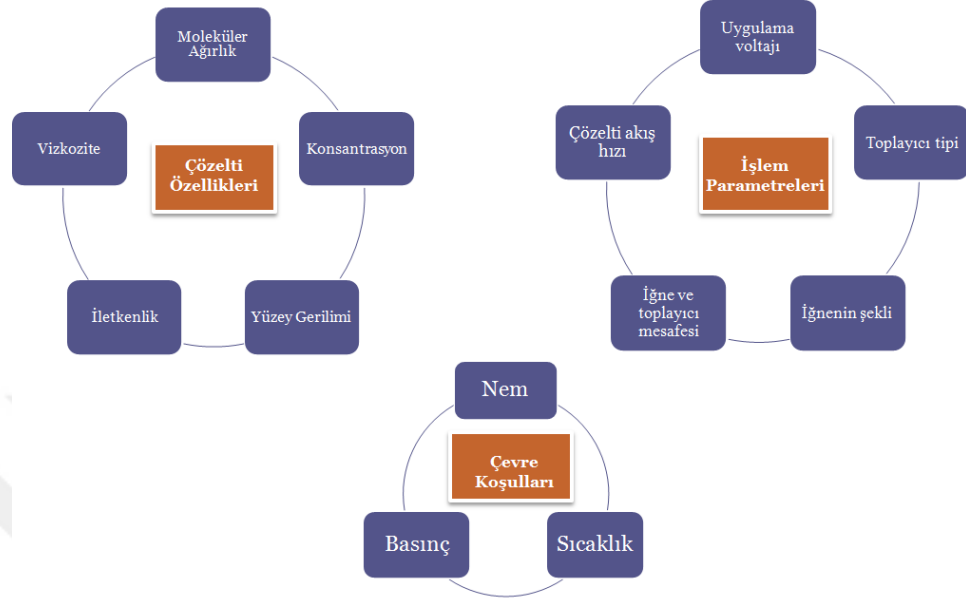
şekil 2.13 Elektroğirme Yöntemi

Polimer zeltisi, şınga pompasından iğneye ya yerçekimi ile ya da bir ilerletme pompası ile zorlanır. Başlangıçta, yüzey geriliminin bir sonucu olarak, çözeltinin asılı damlacıkları yerinde tutulur. Sisteme kritik bir voltaj uygulandığında Taylor konisi olarak bilinen konik bir çıkıntı oluşur. Birkaç santimetre için, koniden yaklaşık olarak düz bir jet çıkar; ancak bu düz segment uzun süre dayanamaz. Bu nedenle jet, geçtiği karmaşık yol içinde yarı saydam ve konik bir şekle dönüşür. Eğilme kararsızlıkları, konik olarak hareket eden jet tarafından belirlenir ve alanı, zıt elektrik yüküne sahip toplayıcıya doğru yönlendirilir. Jetin toplayıcıya ulaşması için gereken sürede çözücü buharlaşır ve kuru polimer lifler meydana gelir. (Schiffman and Schauer, 2008)

2.5.1. Elektroğirme Yöntemini Etkileyen Faktörler

Elektroğirme yöntemiyle nanolif eldesinde çalışma koşulu, çözelti özelliği ve ortam parametreleri gibi parametreler oldukça önemlidir. şekil 2.14'te görüldüğü üzere çözelti özellikleri, işlem parametreleri ve evre koşullarıdır. Bu

parametreler değiştirilerek farklı morfolojiye, çeşitli kimyasal bileşime ve ayarlanabilir çapa sahip nanolifler elde etmek mümkündür (Thenmozhi et al., 2017).



Şekil 2.14 Elektroeğirmeyi etkileyen temel etmenler

2.5.1.1. İşlem Parametreleri

2.5.1.1.1. Uygulama Voltajı

Elektroeğirmede en temel ve en çok çalışılan parametre uygulanan voltajdır. Genellikle jet oluşumunu başlatmak için 6 kV'dan fazla uygulanan voltaj gereklidir. Yüksek voltajda, polimer çözeltisinin daha fazla püskürtülmesi olasılığı vardır ve yüklü çözeltideki daha büyük elektrostatik etkileşim nedeniyle, daha büyük gerilme ve sıvı jetleri üzerinde daha büyük itme kuvveti oluşumu meydana gelir. (Haider et al.2018) Jet hızındaki bu artış, polimer daha kısa sürede toplayıcıya çarpacağından, daha düşük lif kalınlaşmasına veya eksik katılaşmaya neden olmalıdır. Elektroeğirme yalnızca sağlanan elektrik potansiyel enerjisi bir çözelti damlasının yüzey enerjisinden daha yüksek olduğunda gerçekleşir. Elektrik potansiyel enerjisi yüzey enerjisinin değerine yaklaştığında, damlanın şekli bozularak bir Taylor konisi oluşturur. Bunun meydana geldiği kritik voltaj, çözeltinin yüzey gerilimi, damlacık çapı ve elektrik alan kuvveti (hedefe olan mesafe) dahil olmak üzere

çeşitli faktörlere bağlı olduğundan, voltajın değiştirilmesi diğer parametrelerdeki küçük değişikliklerle telafi edilebilir. (Robb and Lennox, 2011)

2.5.1.1.2. Akış Hızı

Elektroegirmede önemli paramatlerden biri, şırınga içerisinde bulunan polimer çözeltisinin akış hızıdır. Akış hızının düşük olması polimer çözeltisinin polarizasyona yeterli zamanda ulaşmasını sağlarken, yüksek olması durumunda ince ve düzgün lifler yerine kalın ve boncuklu lifler elde edilir. Bu durum, polimer lifleri toplayıcı plakaya ulaşmadan önce kısa kuruma süresi ve düşük germe kuvvetinden kaynaklanmaktadır. (Li and Wang, 2013; Pham et al., 2006)

2.5.1.1.3. Şırınga ucu ile toplayıcı plaka arasındaki mesafe

Şırınga iğnesi ile toplayıcı arasındaki uzaklık nanolif oluşumunda küçük bir etkisi olsa da nanolif çaplarını etkilemektedir. Bu uzaklık oluşan liflerin elektroegirme ya da elektrosprey (boncuk oluşumu) olduğunu belirler. Nanoliflerde boncuk oluşumu polimerin çözücüsünün karşı plakaya gidene kadar kuruyamamasından kaynaklanır. Bu nedenle aradaki mesafe ne çok az ne de çok fazla olması gerekir. Yapılan ön denemelerde Taylor konisinden uzaklaştıkça oluşan lif çapının azaldığı görülmüştür. (Still and Von Recum, 2008)

2.5.1.2. Çözelti Parametreleri

2.5.1.2.1. Konsantrasyon

Polimer çözeltisi konsantrasyonu, elektroegirme işleminde önemli bir rol oynar. Polimer çözeltisi konsantrasyonu elektroegirmede lif morfolojisini değiştirmektedir. Aynı elektroegirme koşulları altında, polimer konsantrasyonunun artırılması, nanoliflerin çapını artıracaktır. Ancak çözelti konsantrasyonu ile lif çapı arasında genellikle doğrusal olmayan bir ilişki oluşur. Bu doğrusal olmayan ilişkinin nedeni, polimer çözelti konsantrasyonu ile çözelti viskozitesi arasındaki doğrusal olmayan ilişkiye bağlanabilir. Polimer çözeltisi konsantrasyonu arttıkça,

konsantrasyon belirli bir değere ulaşana kadar viskozite kademeli olarak artar, ardından viskozite önemli ölçüde artar. (Bera, 2016)

2.5.1.2.2. Molekül Ağırlığı

Elektroegirme yapılacak polimer çözeltisi yeterli molekül ağırlığa sahip olmalıdır. Ayrıca moleküler ağırlık, viskozite, yüzey gerilimi, yüzey yük yoğunluğu ve dielektrik mukavemeti gibi diğer faktörleri etkiler. Elektroegirme sırasında, çözeltinin konsantrasyonu aynı kalırsa, polimerin moleküler ağırlığının azalması daha fazla boncuk oluşumuna yol açar ve artan moleküler ağırlık, düz lif oluşumuna ve daha da artmasıyla mikro şerit oluşacaktır. (Islam et al., 2019)

2.5.1.2.3. Viskozite

Çözelti viskozitesi, konsantrasyona (çözeltideki polimer yüzdesi), polimerin moleküler ağırlığına, ortam sıcaklığına ve çözeltideki safsızlıkların varlığına bağlıdır. Viskozite, bu parametrelerden herhangi biri ayarlanarak değiştirilebilir veya bu faktörlerden herhangi birinin sabit tutulması gerekiyorsa, sıcaklık gibi çalışma koşulları yönlendirilerek viskozite ayarlanabilir. Viskozitesinin azaltırması ile lif uzunluğu boyunca boncuk oluşumlar artış gösterir. (Robb and Lennox, 2011)

2.5.1.3.Çevre Parametreleri

Çevredeki nem, kullanılan çözücüye ve polimer çözeltisinin hidrofilik özelliğine bağlı olarak her çözeltiyi farklı şekilde etkileyecektir. Nem, atmosferdeki çözücünün buhar basıncının bir ölçüsü olduğundan, çözeltideki ve atmosferdeki suyun etkileşime girmesi beklenir. Bu durumdan en çok sulu çözeltiler etkilenir. Artan nemin sulu çözeltiler için katılma sürecini yavaşlattığı hem boncuklanma kusurlarını hem de lif çaplarını artırdığı bildirilmiştir.

Eğirmenin gerçekleştirildiği ortam sıcaklığı, üretilen lifler üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Sıcaklık artışından kaynaklanan iki ana etki vardır:çözücü buharlaşma hızı artar ve viskozite azalır. (Robb and Lennox, 2011)

Tablo 2.3 Elektroğirme parametrelerinin lif morfolojisi üzerine etkileri

Parametre	Lif Morfolojisi Üzerine Etkisi
İşlem Parametleri	
Uygulanan Gerilim ↑	Başlangıçta lif çapı ↓, sonrasında ↑
Akış Hızı ↑	Lif çapı ↑ (Oran çok artarsa boncuklu yapı oluşur)
İğne Ucu-Toplayıcı Arası Mesafe ↑	Lif çapı ↓ (Mesafe çok az ya da çok fazla olursa boncuklu yapı oluşur)
Çözelti Parametreleri	
Viskozite ↑	Lif çapı ↑ ve önceden var olan boncuklar yok olur. (Düşük olduğunda boncuk oluşur)
Polimer Derişimi ↑	Lif çapı (Optimal düzeyde) ↑
Çözelti İletkenliği ↑	Lif çapı ↓ (Çap değerlerinde geniş bir dağılım olur)
Çözücü uçuculuğu ↑	Liflerden mikrodoku oluşur (Lif morfolojisiyle doğrudan ilişki kurulmamıştır)
Polimerin Moleküler Ağırlığı ↑	Boncuk ve damlacık miktarı ↓
Yüzey Gerilim ↑	Polimer jetlerinde kararsızlık oluşur. (Lif morfolojisiyle doğrudan ilişki kurulmamıştır)
Çevre Parametreleri	
Bağıl Nem ↑	Lif yüzeyinde dairesel gözenekler oluşur.
Sıcaklık ↑	Lif çapı ↓

2.5.2. Elektroğirme ile Üretilen Nanoliflerin Kullanım Alanları

Nanoliflerin uygulama alanları çok geniştir. Bu alanlar filtrasyon, biyomedikal mühendisliği, yara pansumanı, ilaç taşıyıcı, kozmetik, koruyucu giysi, elektrik, metal iyon adsorpsiyonunda, yenilebilir enerji şeklinde sıralanabilir. Giyilebilir e-tekstillerde, güneş enerjisi dönüşümünde ve elektronik devrelerde elektroğirme liflerin kullanımı son zamanlarda artmıştır. Bununla birlikte, üstesinden gelmesi gereken birincil zorluk, liflerin kontrollü hizalanmasıdır. (Islam et al., 2019)

Tüp, tel, çubuk, küre ve lif şeklindeki nanomalzemeler, çeşitli yüksek teknoloji uygulamaları için farklı tasarımlarla makro yapılara monte edilmiştir. Biyomedikal alanında, deri, kolajen, dentin, kıkırdak ve kemik gibi hemen hemen tüm doku ve organların, nano boyutlu fibröz yapılara benzediği artık kanıtlanmıştır. Bu nedenle, biyomedikal uygulamalar üzerine araştırmalar, doku mühendisliği için

lifli yapı iskelelerinin oluşturulması, yara pansuman, ilaç dağıtım mekanizmaları ve biyolojik reaksiyonlarda daha hızlı reaksiyon hızları elde etmek için enzim immobilizasyonuna odaklanılmıştır. (Haider et al., 2018)



Şekil 2.15 Elektroğirme yöntemi ile üretilen nanoliflerin uygulama alanları

2.6. Polimer/Kil Nanokompozitleri

2.6.1. Polimer/Kil Nanokompozitlerin Özellikleri

Polimer nanokompozitler, hem endüstride hem de araştırmacılar tarafından büyük ilgi görmüştür. Bunun nedeni hem polimer veya geleneksel mikro ve makro kompozitlerle karşılaştırıldığında malzeme özelliklerinde kayda değer bir gelişme sergilemeleridir. Geleneksel kompozitlere, istenen mekanik özellikleri kazandırmak için genellikle yüksek bir inorganik dolgu içeriği (>%10) ilavesi gerekir. Bu tür yüksek dolgu seviyeleri, ürünün yoğunluğunu artırır ve dolgu maddesi ile organik malzeme arasındaki arayüzey uyumsuzluğu yoluyla özelliklerinde bozulmaya neden olabilir. Ayrıca, dolgu içeriği arttıkça işlenebilirlik kötüleşir. Buna karşılık, nanokompozitler, az miktarda katmanlı silikat (~%5) ile bile gelişmiş termal ve mekanik özellikler gösterir. Polimer nanokompozitler genel olarak nanometre aralığında en az bir boyutu olan polimer matris ve dolgu maddelerinin birleşimi olarak tanımlanır. Nano dolgular; tek boyutlu (kil gibi katmanlı mineraller), iki boyutlu (karbon nanotüp, nanoteller, nanolifler), ve üç-

boyutlu (küresel parçacıklar silika nanoparçacıkları) olabilir. Killer (katmanlı silikatlar), yüksek interkalasyon kimyası, yüksek en boy oranı, bulunabilirlik kolaylığı ve düşük maliyeti nedeniyle polimerler için ideal nano takviyelerden biridir. (Azeez et al., 2013)

2.6.2. Polimer/Kil Nanokompozit Hazırlama Yöntemleri

Polimer-kil nanokompozitlerin hazırlanması için üç temel yöntem bulunmaktadır. Bunlar in situ polimerizasyon yöntemi, çözelti yöntemi ve eriyik işlemdir. Böylece kil nanokompozitleri oluşturan polimerler termoplastik veya termoset özelliklere sahip ve suda ya da organik çözücüde çözünür olabilir. Yaygın olarak incelenen polimerler arasında poliglikoller, polivinil piroldon, poliakrilamid, poli(etilen oksit), poliolefinler, polistiren, poliamid, epoksi, poli(e-kaprolakton) (PCL), poliüretanlar ve polyesterler bulunur. (Chen, 2004)

2.6.2.1. In Situ (Yerinde) Polimerizasyon Yöntemi

In situ (yerinde) polimerizasyon yönteminde, interkalasyonlu tabakalar arasında polimer oluşumunun meydana gelebileceği bir tekniktir. Kil nanodolgu maddeleri doğrudan monomer ile karıştırılır ve monomerler, kil ara katmanları oluşturmak için kil ara katmanlarına yayılır. Polimerizasyon işlemi, ısı, radyasyon veya başlatıcıların veya katalizörlerin difüzyonu ile gerçekleştirilebilir. Bu işlemin en önemli özelliği, geri dönüştürülemeyen ve zararlı organik çözücüler kullanmadan endüstriyel polimer işlemeye uyum sağlamasıdır. Dezavantajı ise reaksiyon hızının yavaş olmasıdır. Bu yöntem, termoset ve termoplastik nanokompozitler için en iyisidir. (Salam et al., 2015; Omanović-Miklićanin et al., 2020)

2.6.2.2. Çözücü Yöntemi

Çözelti interkalasyonu veya çözelti karıştırma, polimerlerin uygun bir çözücüde çözünmesine dayanır. Yaygın olarak kullanılan çözücüler arasında aseton, kloroform, metanol ve etanol bulunur. Çözücüler, nanokiller ve polimer matrisler arasındaki uyumluluk, çözücünün polaritesi, buharlaşma sıcaklığı, çözücünün uçuculuğu ve yüksek miktarda nanokil ile dağılma derecesi gibi

faktörlere bağılı olarak seçilir. İşlem sırasında, kil nanodolgu maddeleri, polimer matrisleri ile karıştırılmadan önce başlangıçta çözücü içinde şişirilir. Ardından, polimer molekülleri, sonunda buharlaşan çözücü moleküllerinin yerini almak üzere kil ara katmanlarına eklenir. Çözücünün tamamen uzaklaştırılmasının ardından nanokompozitler oluşur. (Salam et al.,2015)

2.6.1.3. Eriyik Yöntem

Eriyik interkalasyonu, uygun organokillerin erimiş haldeki polimerlerle (önceden presleme) doğrudan harmanlanması, polimer-kil nanokompozitlerin hazırlanması için tercih edilen yöntemdir. Eriyik interkalasyonu genellikle organik olarak modifiye edilmiş kil kullanımını içerse de, bazı erimiş polimerler doğrudan modifiye edilmemiş kil minerallerine karışabilir. Bu çözücüsüz yöntem, polimere özgü olmasının yanı sıra basit ve çevre dostudur. (Theng, 2012)

2.7. Antibakteriyel Özellikler

Antibakteriyel aktivite, genel olarak çevreleyen doku için toksik olmaksızın bakterileri lokal olarak öldüren veya büyümelerini yavaşlatan bileşikler için kullanılır.Tablo 2.4’de görüldüğü gibi mevcut antibakteriyel ajanların çoğu kimyasal olarak modifiye edilmiş doğal bileşiklerdir. Antibakteriyel ajanlar, bakterileri öldüren bakterisidal veya bakteri üremesini yavaşlatan bakteriyostatik olarak sınıflandırılabilir. Antibakteriyel ajanlar bulaşıcı hastalıklarla savaşmak için çok önemlidir. (Hajipour et al., 2012) Antibiyotikler çevreye salındığında ekosistemdeki bakterilere, suda yaşayan organizmalara, toprak organizmalarına ve bitkilere zarar vermektedir. Günümüzde bakterilerin %70’inden fazlası bir veya birden fazla antibiyotiğe dirençli hale gelmiştir. Antibakteriyel bir rol oynamak için antibiyotikler yerine alternatif nano ölçekli materyaller bulunmaktadır. Yüksek spesifik yüzey alanına sahip nano ölçekli partiküllerin bakteriler ile etkileşimin artması için, yüksek konsantrasyonlarda fonksiyonel ligandları bağlamasına veya diğer aktif maddeler için taşıyıcı olarak hareket etmesi gerekmektedir. Antibakteriyel aktivite sergileyen nano ölçekli malzemeler Ag, Cu ve Zn iyonları ile çinko ve bakır oksitleri içerir. (Gu et al. 2021)

Nanopartiküller, büyüklüklerine, şekillerine ve morfolojilerine bağlı olarak bitkiler, hayvanlar ve mikroplarla etkileşime girmelerini sağlayan özelliklere sahiptirler. Gümüş ve gümüş nanopartiküller çok eski zamanlardan beri antimikrobiyal ajanlar olarak kullanılan bu tür metal serilerinde önemli bir yere sahiptir. Şimdiye kadar geliştirilen ve karakterize edilen tüm nanopartiküller arasında, gümüş nanopartiküller, katı halde bile bir antimikrobiyal ajan olarak hareket etme özelliklerinden dolayı önemi büyüktür. Önemi çok daha önceden bilinmesine rağmen, doğu tıbbında (bitkisel kökenli ürünler ile tedavi) ve madeni paralarda kullanımı dışında yeterince kullanılmamıştır. (Siddiqi et al., 2018)

Tablo 2.4 Antibakteriyel Maddeler

Organik Bileşikler	Halojenlenmiş Difenil Eterler
	Fenol Bileşikleri
	Halofenoikler ve Bisfenolik Bileşikler
	Rezorsinol ve Türevleri
	Benzoik Esterler
	Benzoik Esterler
Metaller	Gümüş, Çinko, Bakır
Diğer Anorganik Bileşikler	Zeolitler
	NaAl-Silikat

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Montmorillonit Southern Clay Products, Inc firmasından temin edilmiştir (CEC = 92 meq/100g). 8 - 10 ohm / sq dirence ve 150-170 μ m kalınlığa sahip İTO kaplı camlar (24 x 24 mm) Teknoma firmasından (Türkiye) alındı. Formik asit (%98)(Isolab), Aseton(%99)(Sigma-Aldrich), Polikaprolakton (PCL) (Sigma-Aldrich) (sayıca ortalama molekül kütlesi; 80.000), Gümüş Nitrat ($AgNO_3$) (M_A : 169,87 g/mol) (Carlo Erba) , Sodyum Borhidrür ($NaBH_4$) (M_A : 37,83 g/mol) (Carlo Erba) , Setiltrimetilamonyum Bromür (CTAB) (M_A : 364,45 g/mol) (Acros Organics) temin edildi. Mikroskop lamaları ISOLAB (Wertheim, Almanya)'dan temin edildi. Deney süresince kullanılan saf su, Millipore Milli-Q Ultrapure Su Cihazıyla elde edildi. Nanolif elde etmek için elektroğirme cihazında 2 ml hacimde ve 8,8 mm iğne kalınlığında Ayset marka enjektörler kullanıldı.

3.2. Method

Nanolifler, elektroğirme (electrospinning) ünitesi NanoWeb Electrospin 103 (MaviTech, Türkiye) cihazı kullanılarak, İTO camlar (Teknoma,Türkiye) üzerinde elde edildi. Elektroğirme cihazında nanolifler elde edilmeden önce örnekler 1 saat boyunca ultrasonik karıştırıcı cihazında (Medisson Ultrasonic Clenar) soniklenmiştir. Nanoliflerin morfolojik yapısını belirlemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey görüntüleri alınmıştır (JEOL JSM-7600F, Amerika Birleşik Devletleri). Elde edilen nanoliflerin görüntüleri ışık mikroskobu ile incelendi. Attention Theta Goniometer cihazı ile tüm nanoliflerinin temas açılarının ölçümü gerçekleştirildi. CTAB ile modifiye edilen kilin çöktürme işlemi ultrasantrifüj cihazı (Sigma 18000) ile yapılmıştır. Saf kilin ve modifiye killerin Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (FTIR) spektrumları Perkin Elmer Spektrum 100 FTIR Spektrometresinde KBr pelletleri hazırlanarak alınmıştır. Örneklerin termal degradasyonu termogravimetrik analiz (TG/DTG) (Perkin Elmer Pyris 1 TGA/DTA) ile tayin edilmiştir. Örneklerin termal bozunması oda sıcaklığından 800 °C ye 10°C/dk artışlarla analiz edilmiştir. Saf kilin ve modifiye kilin yapısal karakterizasyonu X-Ray Kırınım Spektrometresi (XRD) ile tayin

edilmiştir (Philips E'xpert Pro; Cu-K α ray, $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$). Örneklere ait d-değerleri Bragg Yasası ($n\lambda=2d \sin \theta$) kullanılarak hesaplanmıştır. Karakterizasyon öncesinde tüm hazırlanan malzemeler vakum etüvünde kurutulmuştur. SEM görüntüleri Image J programı kullanılarak analiz edildi.

3.3.CTAB-Mt Modifiye Killerin Hazırlanması

Mt'nin CTAB ile modifikasyonu, iyon değiştirme reaksiyonuna göre gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sırasında kil minerallerinin ara katmanlarında bulunan Na^+ iyonları, kuaterner alkil amonyum iyonlarını içeren CTAB ile yer değiştirir. Bu işlem için ilk olarak; 0,5 g Mt kili, 1 gece boyunca oda sıcaklığında 200 mL su içinde dispers edildi. Yaklaşık 20 mL su içinde 0,466 g CTAB çözeltisi hazırlandı. Bu amaçla Mt'in kation değişim kapasitesi (CEC) değerinin iki katı kullanılmıştır. Daha sonra daha önce hazırlanan Mt dispersiyonuna CTAB çözeltisi yavaş yavaş eklenmiş ve 1 gece boyunca oda sıcaklığında karıştırılmaya bırakılmıştır. Elde edilen CTAB modifiye edilmiş kil (CTAB-Mt), ultrasantrifüj cihazı kullanılarak (18000 rpm, 15 dk) çöktürülmüştür. Daha sonra elde edilen modifiye kil en az 3 defa saf su ile yıkanmış ve fazla suyu uzaklaştırmak için eter ile muamele edilmiştir. Vakum etüvünde kurutulmuştur.

3.4. AgNP Sentezi

Ag nanopartikülleri (AgNP) geleneksel AgNO_3 indirgenmesi yoluyla sentezlendi. İlk olarak, 3 ml CTAB (0,5 mM) 5 dakika boyunca karıştırıldı. Bu aşamada CTAB bir nanoparçacık stabilizatörü olarak davranmıştır. Daha sonra üzerine 3 ml AgNO_3 çözeltisi (100 mM) (pH: 4.5-8.5) eklenip bir süre daha karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon balonuna 3 ml NaBH_4 (%0.03 wt) indirgen olarak eklendi ve 1 saat boyunca karıştırıldı. Elde edilen AgNP içeren çözelti daha sonra saf su ile yıkandı, santrifüjlenerek dekante edildi. Vakum etüvünde oda sıcaklığında kurutuldu.

3.5. PCL Nanoliflerin Hazırlanması ve Optimizasyonu

Konsantrasyonu %15 (w/v) olacak şekilde PCL, formik asit/aseton (3/7) (v/v) çözügen karışımında 1 saat süreyle çözünmeye bırakıldı. (Prasad et al., 2015) Çözelti çözünme işlemi boyunca sıcaklık 25-35°C sabitlendi. Hazırlanan PCL çözeltisi elektron eğirme işleminden önce ultrasonik karıştırıcıda 1 saat boyunca karıştırıldı. Polimer çözeltisi 8,8 mm çapındaki iğne içerisine koyularak elektroegirme cihazının pompa haznesine yerleştirildi. Uygun optimizasyon koşullarında nanolifler elde edildi. Yapılan optimizasyon çalışmaları sonrasında elektroegirme parametreleri; akış hızı 1,8-2,0 mL/saat, voltaj 18-20 kV, şırınga ucu ile toplayıcı levha arasındaki uzaklık 13-15 cm olarak belirlendi. Elektroegirme cihazının çevresel koşulları; oda sıcaklığı ve nem %60-70 arasındadır. Elde edilen nanolifler 15-20 dakika, İTO kaplı camlar üzerine kaplanarak SEM görüntüleri elde edildi. Nanoliflerin su ile yaptıkları temas açısı ölçümleri öncesinde nanolifler 10 dakika boyunca lamlar üzerinde biriktirildi. Temas açısı ölçümleri durağan damla methodu ile çoklu alınan ölçümlerle gerçekleştirildi. Nanolif kaplı lamlar temas açısı ölçüm cihazına yerleştirildi ve üzerlerine 3 µl saf su damlatıldı. Su damlasının yapmış olduğu açılar kullanılarak temas açıları değerleri cihazdan okunmuştur. Eğer temas açısı 90 dereceden büyükse hidrofobik, 90 dereceden düşükse hidrofilik, 140 dereceden büyükse süper hidrofobik, 0 dereceye çok yakınsa süper hidrofilik özellik göstermektedir.

3.6. PCL– CTAB-Mt Nanoliflerin Hazırlanması ve Optimizasyonu

Belirli konsantrasyonlarda (%0,25-%0,5-%0,75-%1,0-%1,5) CTAB ile modifiye edilmiş montmorillonit kili (CTAB-Mt) polimer çözeltisine ilave edildi. Hazırlanan PCL/ CTAB-Mt örnekleri gece boyunca sıcaklık 23-25°C olacak şekilde karıştırılmaya bırakıldı. Elektroegirme cihazına verilmek üzere PCL ile benzer koşullar sağlandı. Yapılan optimizasyon çalışmaları sonrasında elektroegirme parametreleri; %0,25 CTAB-Mt içeren örnek için akış hızı 1,9-2,0 mL/saat, voltaj 16 kV, şırınga ucu ile toplayıcı levha arasındaki uzaklık 13-15 cm, %0,5 CTAB-Mt içeren örnek için akış hızı 2,0-2,2 mL/saat, voltaj 18-19 kV, şırınga ucu ile toplayıcı levha arasındaki uzaklık 13-15 cm, %0,75 CTAB-Mt içeren örnek için akış hızı 1,7-1,8 mL/saat, voltaj 15-16 kV, şırınga ucu ile toplayıcı levha

arasındaki uzaklık 13-15 cm, %1,0 CTAB-Mt içeren örnek için akış hızı 1,7-1,9 mL/saat, voltaj 17-18 kV, şırınga ucu ile toplayıcı levha arasındaki uzaklık 13-15 cm, %1,5 CTAB-Mt içeren örnek için akış hızı 1,9-2,0 mL/saat, voltaj 16-17 kV, şırınga ucu ile toplayıcı levha arasındaki uzaklık 13-15 cm olarak belirlendi. Elektrodeğirme cihazının çevresel koşulları; oda sıcaklığı ve nem %60-70 arasındadır. Elde edilen nanolifler 15-20 dakika, İTO kaplı camlar üzerine kaplanarak SEM görüntüleri elde edildi. Lamlar üzerine biriktirilen nanoliflerin su ile yapmış oldukları temas açıları alındı. Su damlasının nanolifler üzerinde yapmış olduğu açılar kullanılarak temas açıları değerleri cihazdan okunmuştur. Temas açısı değerlerine göre nanoliflerin hidrofobik ya da hidrofilik özellik gösterdiği söylenmiştir.

3.7. PCL–AgNP Nanoliflerin Hazırlanması ve Optimizasyonu

Belirli konsantrasyonlarda (%0,25-%0,5-%0,75-%1,0-%1,5) kimyasal yöntem ile elde edilen AgNP polimer çözeltisine ilave edildi. Hazırlanan PCL/AgNP örnekleri karanlık ortam hazırlanarak gece boyunca sıcaklık 23-25 °C olacak şekilde karıştırılmaya bırakıldı. Elektrodeğirme cihazına verilmek üzere PCL ile benzer koşullar sağlandı. Yapılan optimizasyon çalışmaları sonrasında elektrodeğirme parametreleri; %0,25 AgNP içeren örnek için akış hızı 1,7-1,8 mL/saat, voltaj 15 kV, şırınga ucu ile toplayıcı levha arasındaki uzaklık 13-15 cm, %0,5 AgNP içeren örnek için akış hızı 1,8-1,9 mL/saat, voltaj 18-19 kV, şırınga ucu ile toplayıcı levha arasındaki uzaklık 13-15 cm, %0,75 AgNP içeren örnek için akış hızı 1,4-1,5 mL/saat, voltaj 15-16 kV, şırınga ucu ile toplayıcı levha arasındaki uzaklık 13-15 cm, %1,0 AgNP örnek için akış hızı 1,8-1,9 mL/saat, voltaj 19-20 kV, şırınga ucu ile toplayıcı levha arasındaki uzaklık 13-15 cm, %1,5 AgNP içeren örnek için akış hızı 1,7-1,8 mL/saat, voltaj 17-18 kV, şırınga ucu ile toplayıcı levha arasındaki uzaklık 13-15 cm olarak belirlendi. Elektrodeğirme cihazının çevresel koşulları; oda sıcaklığı ve nem %60-70 arasındadır. Elde edilen nanolifler 15-20 dakika, İTO kaplı camlar üzerine kaplanarak SEM görüntüleri elde edildi. Nanoliflerin su ile yaptıkları temas açısı ölçümleri öncesinde nanolifler 10 dakika boyunca lamlar üzerinde biriktirildi. Temas açısı ölçümleri durağan damla methodu ile çoklu alınan ölçümlerle gerçekleştirildi. Nanolif kaplı lamlar temas açısı ölçüm cihazına yerleştirildi ve üzerlerine 3 µl saf su damlatıldı. Su damlasının yapmış

olduğu açılar kullanılarak temas açıları değerleri cihazdan okunmuştur. Temas açısı değerlerine göre nanoliflerin hidrofobik ya da hidrofilik özellik gösterdiği söylenmiştir.

3.8. PCL–CTAB-Mt–AgNP Hibrit Nanoliflerin Hazırlanması ve Optimizasyonu

SEM görüntüleri alınan PCL/CTAB-Mt ve PCL/AgNP örneklerinden uygun konsantrasyonlar belirlendi. PCL/CTAB-Mt için optimum konsantrasyon %0,5, PCL/AgNP için ise optimum konsantrasyon %1,0 olarak belirlendi. PCL'in çözünme işlemi tamamlandıktan sonra ilk olarak, %0,5 CTAB-Mt hazırlanan çözeltiye yavaş yavaş ilave edildi ve 1 saat boyunca karıştırılmaya bırakıldı. Karıştırma işlemi devam ederken içerisine %1,0 AgNP eklendi ve karanlık ortam hazırlanarak gece boyunca sıcaklık 23-25°C olacak şekilde karıştırılmaya bırakıldı. Hazırlanan örnek elektroğirme cihazına verilmeden önce 1 saat boyunca ultrasonik karıştırıcıda soniklendi. PCL/CTAB-Mt/AgNP hibrit nanokompoziti 8,8mm çapındaki iğne içerisine konularak elektroğirme cihazının pompa haznesine yerleştirildi. Yapılan optimizasyon çalışmaları sonrasında elektroğirme parametreleri; akış hızı 1,9-2,0 mL/saat, voltaj 18-20 kV, şırınga ucu ile toplayıcı levha arasındaki uzaklık 13-16 cm olarak belirlendi. Elektroğirme cihazının çevresel koşulları; oda sıcaklığı ve nem %60-70 arasındadır. Elde edilen nanolifler 15-20 dakika, İTO kaplı camlar üzerine kaplanarak SEM görüntüleri elde edildi. Nanoliflerin su ile yaptıkları temas açısı ölçümleri öncesinde nanolifler 10 dakika boyunca lamlar üzerinde biriktirildi. Temas açısı ölçümleri durağan damla methodu ile çoklu alınan ölçümlerle gerçekleştirildi. Temas açısı değerlerine göre nanoliflerin hidrofobik ya da hidrofilik özellik gösterdiği söylenmiştir.

3.9 Antibakteriyal Özelliklerinin Tayini

Bu çalışmada elde edilen nanoliflerin antibakteriyal özellikleri disk kuyu difüzyon yöntemi ile belirlendi. İlk olarak 18 saatlik test kültürlerinden 0.5 McFarland standart yoğunlukta süspansiyon hazırlandı. Petri kaplarına 25 mL Mueller Hinton Agar besiyeri döküldü. Hazırlanan kültürlerden 100 µL besiyeri üzerine inoküle edildi ve steril baget ile yayıldı. İnokülasyondan 15 dakika sonra

besiyerlerinin üzerine 8 mm çapında hazırlanmış örnek diskleri yerleştirildi. Örnekler 24 saat boyunca inkubatorde bekletildi. Inkubator sıcakları kullanılan bakteriler için şu şekildedir; *S.aureus* (ATCC 6538), *E.coli* (ATCC 10536) ve *P.aeruginosa* (ATTC 15442) için 37°C, *B.subtilis* (ATCC 6633) için 30°C'dır. Inkübasyondan sonra oluşan zon çapları cetvel ile lölerek kaydedildi.



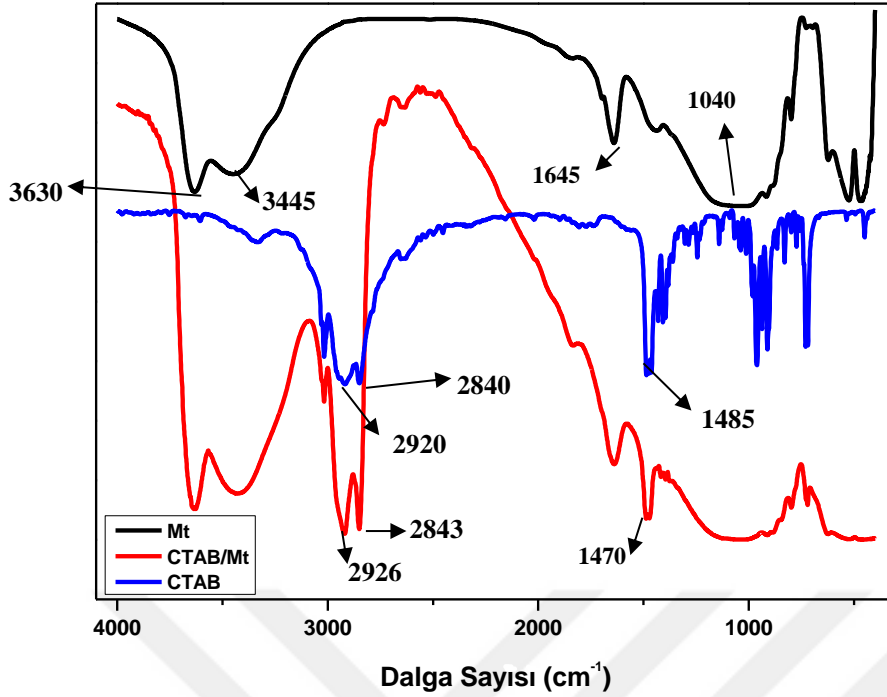
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. CTAB-Mt Modifiye Killerin Karakterizasyonu

4.1.1. FTIR Analizi

Saf Mt'in, saf CTAB'ın ve CTAB ile modifiye edilmiş Mt'in (CTAB-Mt) FTIR spektrumu Şekil 4.1.'de gösterilmiştir. Saf Mt'in FTIR spektrumu, yapıdaki H₂O'nun karakteristik O-H titreşim geriliminden kaynaklanan 3445 cm⁻¹'de güçlü bir band gösterir. Bir diğer kuvvetli band, su moleküllerinin O-H bükülme titreşimlerinden dolayı yaklaşık 1645 cm⁻¹'de görülmektedir. Mt'in yapısındaki karakteristik O-H ve Si-O fonksiyonel gruplarının gerilme titreşimleri 3630 ve 1040 cm⁻¹'de görülür. Elde edilen bu bandlar literatürle uyumludur. (Yalcinkaya,2015) Saf CTAB'nın spektrumu incelendiğinde, metilen zincirlerinde C-C bağına ait antisimetrik ve simetrik bandlar 2920 ve 2840 cm⁻¹'de görülmektedir. 3018 cm⁻¹'de görülen band N-CH₃ titreşim bağına aittir. 1485 cm⁻¹'de ise -NH bağlarına ait band görülmektedir. (Sui et al,2005)

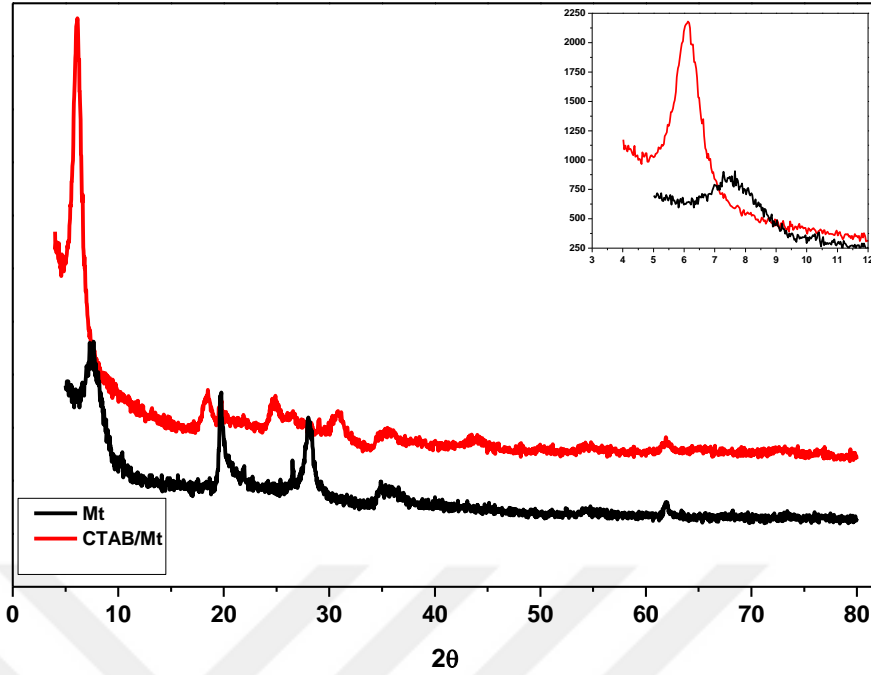
Mt'nin CTAB ile modifikasyondan sonra (CTAB-Mt), spektrum saf kil ve saf CTAB ile hemen hemen aynı bandları verir. Saf kile ait karakteristik O-H ve Si-O fonksiyonel gruplarının bandları 3636 ve 1050 cm⁻¹'de görülür. CTAB varlığından dolayı bazı yeni bandlar, 2926 cm⁻¹ ve 2843 cm⁻¹'de sırasıyla -CH antisimetrik ve simetrik gerilme titreşimine aittir. 1470 cm⁻¹'de görülen -NH bükülme titreşimlerine karşılık gelen zayıf band, silikat katmanları arasında alkil-amonyum iyonlarının varlığını kanıtlamaktadır.



Şekil 4.1 Mt ve CTAB-Mt'ne ait FTIR spektrumu

4.1.2. XRD Analizi

X-ışını kırınım (XRD) tekniği, kil parçacıklarının kristal düzlemleri arasındaki d-aralığını saptamak için kullanılır. Piklerin dağılımı, tabakalar arasındaki mesafenin artmasıyla daha düşük açılara doğru kayar (Demir et al.,2014). Saf Mt ve CTAB ile modifiye edilmiş Mt'in XRD desenleri Şekil 4.2.'de verilmiştir. Mt'in XRD grafiğinde, $2\theta = 7,88^\circ$ 'deki karakteristik kırınım piki, silikat tabakalarının düzenli tekrarlarının bir göstergesidir. Bu kırınım açısına karşılık gelen tabakalar arasındaki mesafe (d_{001}) değeri $11,4 \text{ \AA}$ 'dur (Bu değer Bragg yasası kullanılarak hesaplanmıştır; Bragg Yasası: $n\lambda=2d\sin\theta$). CTAB ile modifikasyondan sonrası, kırınım açısı $2\theta=7,88^\circ$ 'den $6,20^\circ$ 'ye düşmüştür. Bu kırınım açısına karşılık gelen d_{001} değeri yine Bragg Yasası kullanılarak $14,4 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. Böylelikle Mt'e CTAB'ın eklenmesi, mineral ara tabakalarının genişlemesine neden olarak d_{001} değerini $11,4 \text{ \AA}$ 'dan $14,4 \text{ \AA}$ 'a yükseltmiştir. Bu da CTAB molekülünün kil tabakalar arasına yerleştiğinin ve modifikasyon işleminin başarıyla gerçekleştiğinin kanıtıdır.

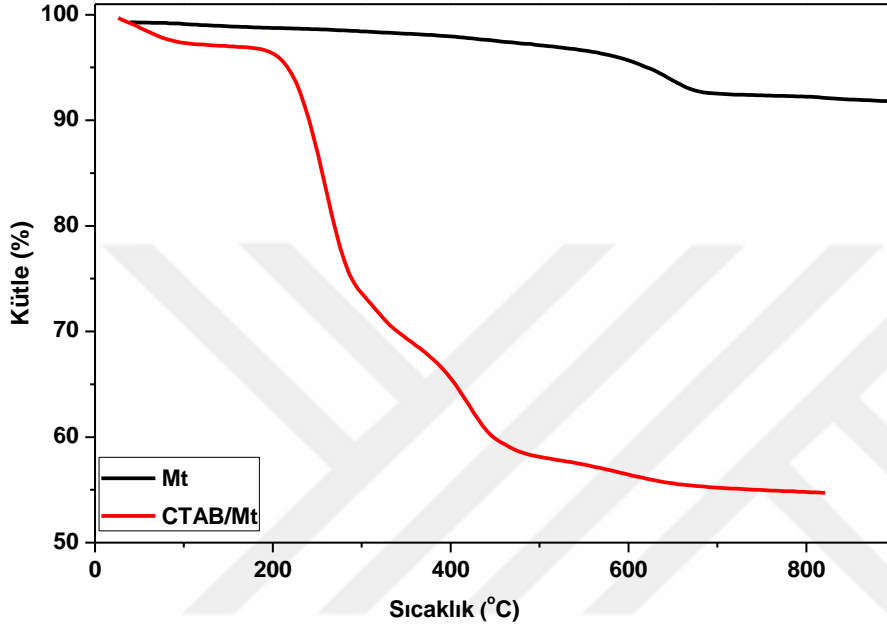


Şekil 4.2 Mt ve CTAB-Mt'ne ait XRD spektrumu

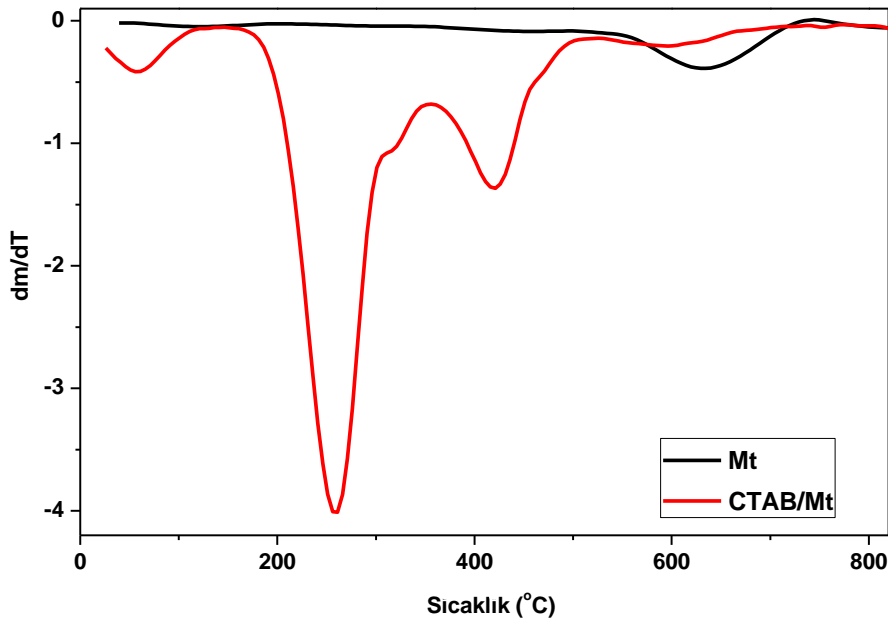
4.1.3. TG/DTG Analizi

Saf Mt ve CTAB-Mt' nin termal bozunma davranışları TGA yöntemiyle incelenmiştir. Saf Mt ve CTAB-Mt 'nin TG ve DTG eğrileri Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de gösterilmiştir. Saf Mt, 800 °C'de uçucu maddelerin varlığı nedeniyle yaklaşık %8,2 ağırlık kaybı göstermiştir (Şekil 4.3). Saf Mt'in, TGA analizinde bozunma iki aşamadan oluşmaktadır. Mt'in DTG termogramından görüleceği üzere; 25-150 °C sıcaklık aralığındaki ilk kütle kaybı, tabakaların yüzeyinde adsorbe edilen su kaybına bağlı gerçekleşmiştir (Kirbay et al.,2018). Mt'in ikinci kütle kaybı tabakaların iç kısımlarındaki adsorbe edilen su kaybına ve Mt'in Al-OH ve Si-OH gruplarının yapısal dehidroksilasyonuna ilişkindir. Saf kilin dehidroksilasyonuna bağlı olarak yaklaşık 650 °C'de pik gözlenmiştir (Yılmaz et al.,2020). CTAB-Mt 'in bozunması ise farklı adımlarla meydana gelmiştir. Hem yüzey hem de kil mineral tabakalarında CTAB-Mt adsorpsiyonu nedeniyle saf Mt'e göre önemli kütle kaybında artış gözlenmiştir. Toplamda CTAB-Mt için kütle kaybı saf kilden farklı olarak %45,3 olarak gözlenmiştir. CTAB-Mt için bozunma fiziksel olarak adsorbe edilen suyun desorpsiyonu ve hidratlanmış katyonların dehidrasyonu nedeniyle yaklaşık 100 °C'de başladı. CTAB-Mt'nin DTG termogramında, yapıdaki CTAB

organik molekülünün bozunması yaklaşık 258 °C'de ve 320 °C'de küçük bir omuz olarak görülmüştür. Mt'in yüzeyine ve iç tabakaları arasına giren organik molekülün bozunmasına bağlı olarak Mt'in bozunma sıcaklığı daha düşük sıcaklıklara (CTAB-Mt için 630 °C'den 420 °C'ye) kaydırıldığı gözlenmiştir. Literatür incelendiğinde, bu sonuç montmorillonit kilinin yüzey aktif madde ile termal stabilitesini doğrulamaktadır. (Tangaraj et al., 2017



Şekil 4.3 Mt ve CTAB-Mt'ne ait TG termogramı.



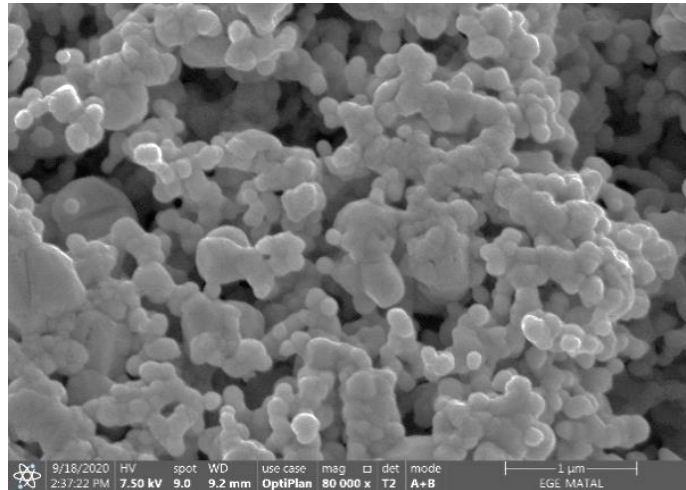
Şekil 4.4 Mt ve CTAB-Mt'ne ait DTG termogram

4.2. AgNP Karakterizasyonu

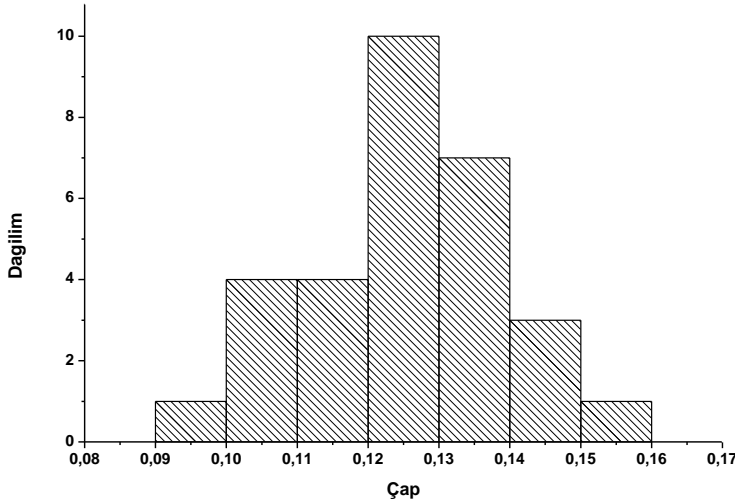
Tez çalışmasında kullanılan gümüş nanopartiküller (AgNP) indirgenme yöntemi ile kullanılarak sentezlenmiştir. AgNP'ler bakteriler üzerinde sitotoksik etki göstermektedir. Literatürler incelendiğinde, AgNP'lerin tanecik boyutlarının küçük olması durumunda sitotoksik etkilerinin güçlü olduğu görülmüştür (Wei et al., 2015). Başka bir çalışmada farklı gümüş nitrat konsantrasyonlarında tanecik boyutlarının değişimi incelenmiştir. Tanecik boyutları 0,03 – 0,125 μm arasında olduğu görülmüştür (Rivas et al., 2000). Tablo 4.1'de literatüre ait tanecik boyutları görülmektedir. Şekil 4.5' de sentezlenen AgNP'ye ait SEM görüntüleri ve Şekil 4.6'de AgNP'lerin tanecik boyutlarının histogramı görülmektedir. Yapılan bu çalışmada AgNP tanecik boyutları $0,124 \pm 0,014 \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar literatürde belirlenen ortalama değerlere benzerdir.

Tablo 4.1 AgNP tanecik boyutu literatür çalışması

Sentez Yöntemi	Tanecik Boyutu (μm)	Referans
Kimyasal Sentez	0,03 – 0,06 μm	Rivas et al., 2001
Kimyasal Sentez	0,07 μm	Lee et al, 2006
Kimyasal Sentez	0,01 – 0,014 μm	Chen et el., 2007
Kimyasal Sentez	$0,124 \pm 0,014 \mu\text{m}$	Bu çalışma



Şekil 4.5 Gümüş nanopartiküllerine (AgNP) ait Taramalı elektron Mikroskopu (SEM) görüntüleri



Şekil 4.6 Gümüş nanopartiküllerin (AgNP) tanecek boyutlarına ait histogram

4.3. Nanoliflerin Karakterizasyonu

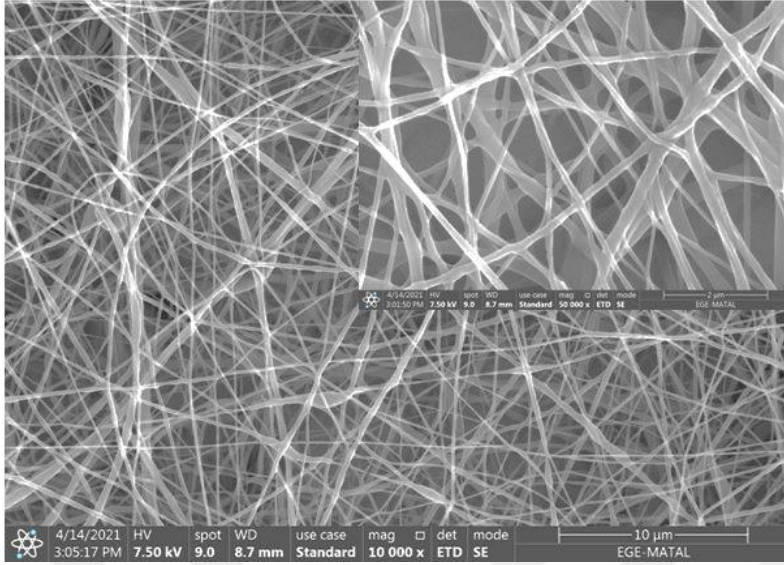
4.3.1. PCL Nanoliflerin Karakterizasyonu

Elektroçirime teknolojisinde homojen ve boncuksuz fiberler elde edilmesi için polimer çözeltisinin akış hızı, voltaj, şırınga ile toplayıcı arasındaki mesafe koşulları optimize edilmesi gereken parametrelerdir. Hazırlanan çözeltinin konsantrasyonu da düzgün ve boncuksuz fiber oluşumunu etkileyen unsurlardandır. Bu amaçla uygun optimizasyon koşulları belirlendikten sonra öncelikle PCL nanolifleri hazırlandı. Bunun için kil ve gümüş nanopartikül eklemeyen önce farklı konsantrasyonlarda (%10-15-20) PCL çözeltisi hazırlandı. Başlangıç konsantrasyonu olarak literatürler incelendiğinde, %10'luk PCL konsantrasyonunun spinlenebildiği, aynı zamanda boncuksuz ve düz nanolifler elde edildiği görülmüştür. (Du et al., 2017) Bu nedenle çalışmamızda öncelikle %10'luk PCL çözeltisi spinlenmiştir. Bu çözelti düzgün fiber verirken, aynı çözeltiliye kil ve gümüş nanopartikül eklendiğinde fiber oluşumu azalmış ve çok fazla boncuk oluşumu gözlenmiştir. Bu nedenle %10 luk konsantrasyon tercih edilmemiştir. %20'lik konsantrasyona sahip nanoliflerde ise çözelti yoğunluğu çok fazla olduğu için şırıngaya çekilemedi ve fiber oluşturulamadı. Bu nedenle en uygun konsantrasyon hem düzgün fiber vermesi hem de kil ve gümüş nanopartikül eklenmesi durumunda da fiber oluşturması nedeniyle %15'lik olarak belirlendi.

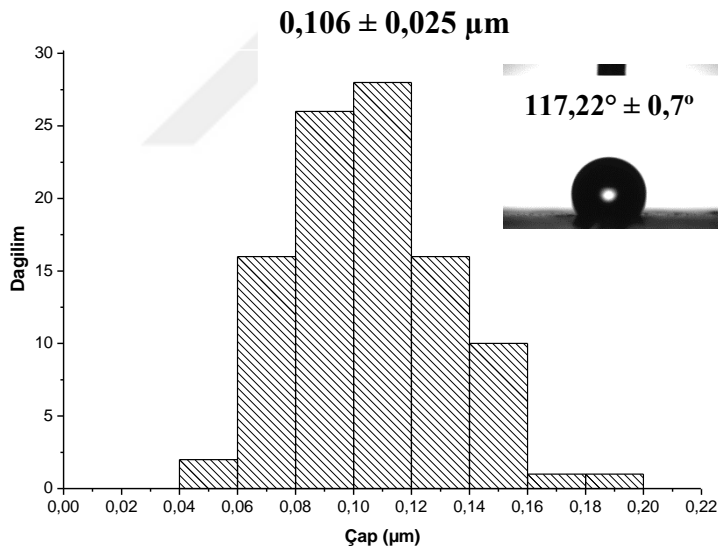
Şekil 4.7’de nanoliflere ait SEM görüntüleri ve Şekil 4.8’de nanoliflerin çap dağılımı ile ilgili histogramlar ve temas açıları görülmektedir. Literatürler incelendiğinde PCL nanoliflerinin yaklaşık çap boyutları 0.25-1 µm aralığında verilmiştir. (Cipitria et al,2011) Tablo 4.2’de literatürlerin incelenmesi ile farklı konsantrasyonlarda hazırlanan PCL nanoliflerine ait ortalama lif çapları görülmektedir. Konsantrasyonun değişmesi ile lif çaplarında değişiklik göstermektedir. Nanoliflerin çaplarının küçük olması ile lif modülü ve mukavemeti artar. Yaptığımız çalışmada ise SEM görüntüleri incelendiğinde ortalama nanolif çaplarının $0,106 \pm 0,025$ µm olarak belirlenmiştir. Bu sonuç ile elde ettiğimiz nanolif çaplarının literatürde verilen ortalama değerlerinden çok daha düşük olduğu görülmüştür. Nanoliflerin karakterizasyonunda uygulanan bir diğer işlem, su ile yaptıkları temas açısının belirlenmesidir. Nanoliflerin kritik yüzey özelliklerinden birisi ıslanmadır(hidrofilik). Hidrofobiklik temas yüzeyinin pürüzlüklüğüne bağlı olarak temas açısı ile karakterize edilir. (Corrales ve ark., 2012) Benzer literatürler incelendiğinde, tek başına PCL ile hazırlanan nanoliflerin temas açısını $122^\circ \pm 5^\circ$ olarak verilmiştir. (Prabhakaran et al.,2008) Şekil 4.6’da verildiği üzere PCL nanolifin temas açısı $117,22^\circ \pm 0,7^\circ$ olarak belirtilmiştir. Ölçülen temas açısı değerlerinin literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Tablo 4.2 PCL nanolif çapları literatür çalışması

Ortalama Lif Çapı (µm)	PCL Konsantrasyonu (%)	Referans
0,400 ± 0,200 µm	% 10	Yoshimoto et al., 2003
0,372 ± 0,179 µm	% 12	Ruckh et al., 2010
0,313 ± 0,500 µm	% 9,5	Cao et al., 2009
0,750 ± 0,125 µm	% 1	Nisbet et al., 2010
0,100 - 5 µm	% 10	Ishii et al.,2005
0,106 ± 0,025 µm	% 15	Bu çalışma



Şekil 4.7 %15 PCL nanoliflerine ait Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) görüntüleri



Şekil 4.8 %15 PCL nanoliflerinin ortalama lif çaplarına ait histogram

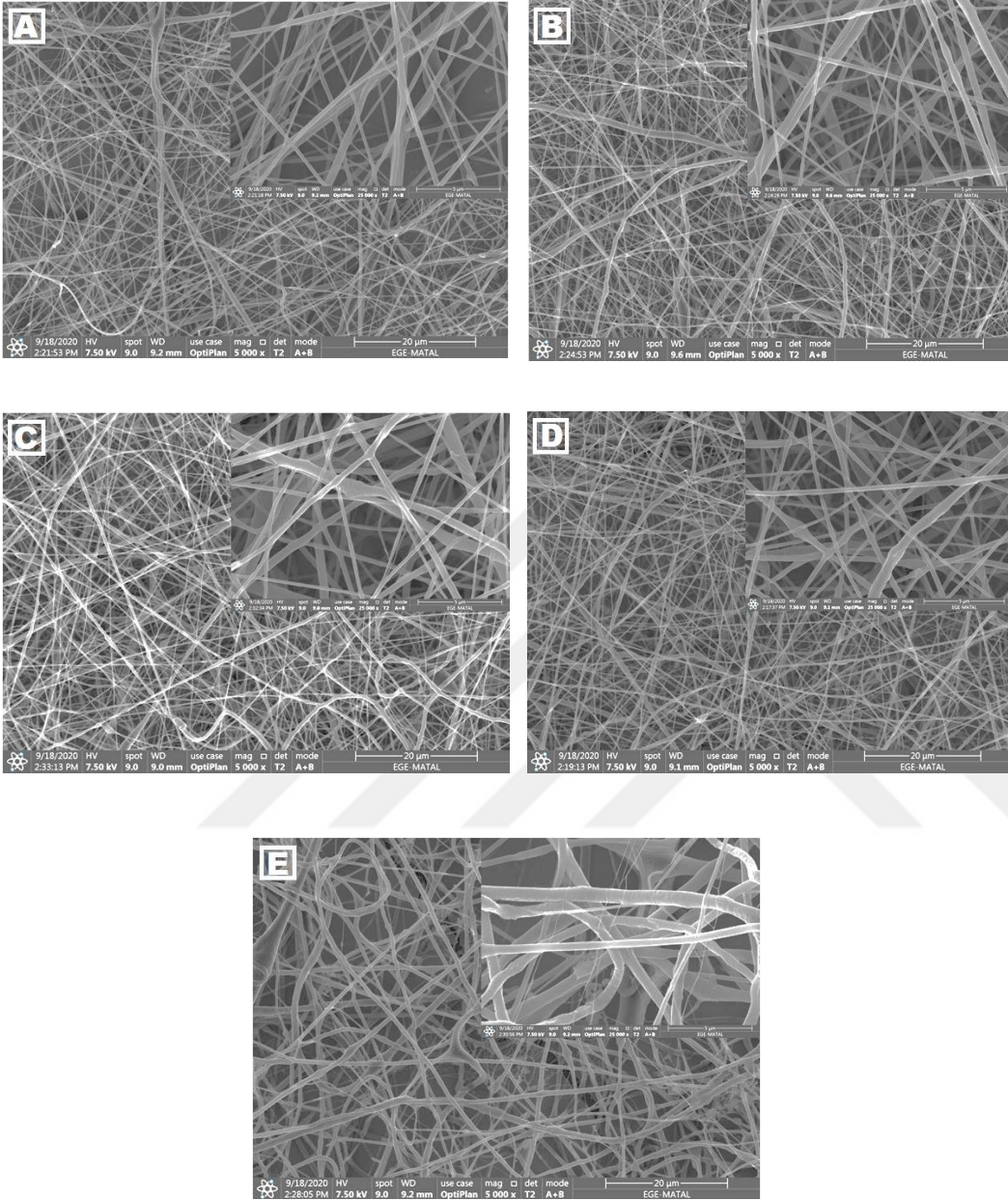
4.2.2.PCL/ CTAB-Mt Nanoliflerin Karakterizasyonu

Nanolif hazırlanmasında PCL konsantrasyonuna karar verildikten sonra optimum CTAB ile modifiye edilen kil konsantrasyonu belirlendi. Bu amaçla %15 PCL çözeltisine kütlece %0,25-0,50-0,75-1,00-1,50 olacak şekilde CTAB-Mt

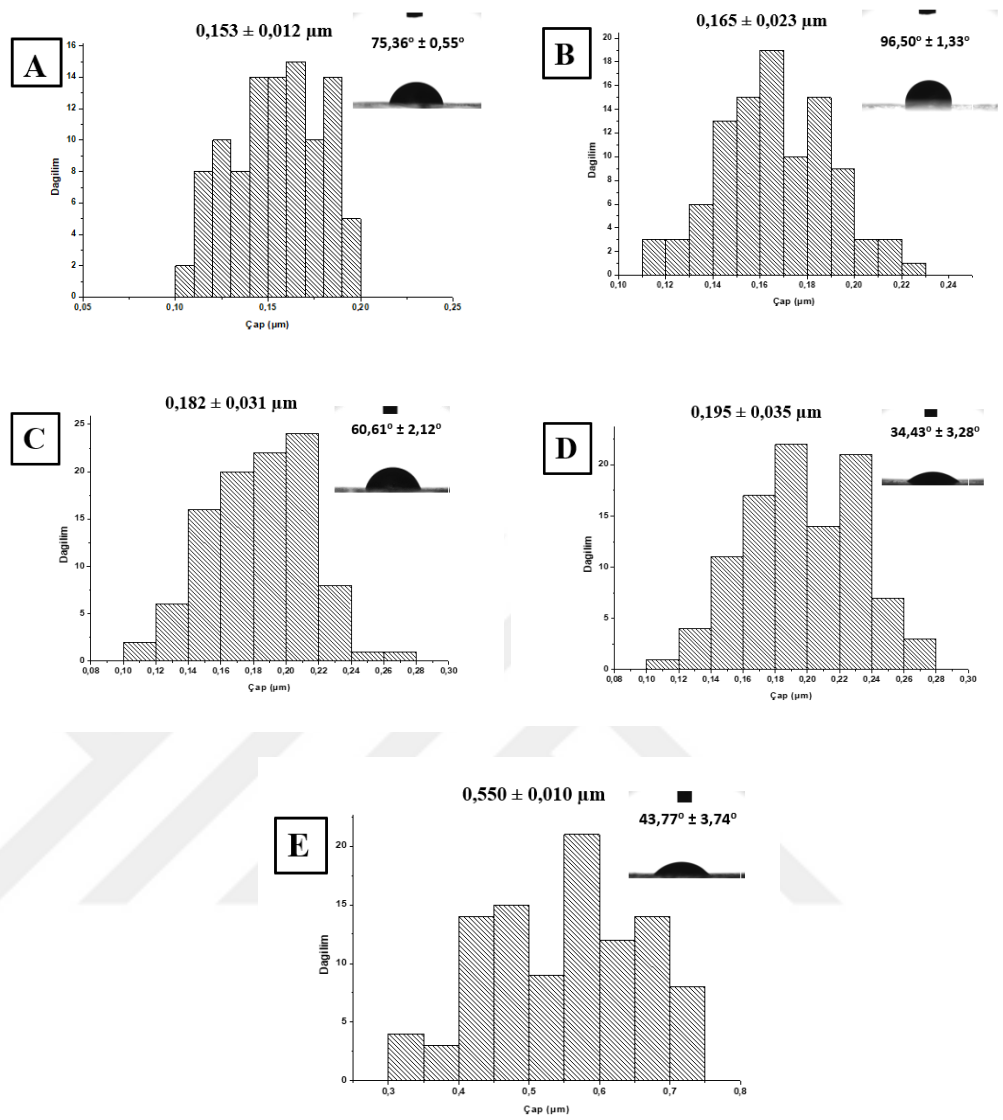
eklendi. Şekil 4.9’da farklı miktarlarda CTAB-Mt eklenmiş %15 PCL nanoliflerin SEM görüntüleri ve Şekil 4.10’da bu nanoliflerin çap dağılımı ile ilgili histogramlar ve temas açıları görülmektedir.

Literatürler incelendiğinde; PCL çözeltisine farklı konsantrasyonlarda organo modifiye edilmiş kil eklendiğinde oluşan nanolif çaplarının 0,2-1,2 µm arasında değiştiği görülmüştür. (Marras et al., 2008) Bu çalışmada ise PCL çözeltisinin CTAB ile modifiye edilen kilin farklı konsantrasyonlarındaki nanolif çapları karşılaştırıldığında 0,155-0,550 µm arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Nanoliflerin ortalama çapları sırasıyla; %0,25 için $0,153 \pm 0,012$ µm, %0,5 için $0,165 \pm 0,023$ µm, %0,75 için $0,182 \pm 0,031$ µm, %1,0 için $0,195 \pm 0,035$ µm, %1,5 için $0,550 \pm 0,010$ µm’dir. Bu sonuçların literatürle uyumlu olduğu ve çok daha düşük nanolif çaplarının elde edildiği görülmüştür. Ayrıca SEM görüntülerinden PCL çözeltisi içerisindeki CTAB-Mt konsantrasyonu arttıkça nanolif çapları arttığı gözlemlenmiştir. Kil miktarının artışı ile nanolif çapının artış göstermesi literatür ile uyumludur. (Dong et al., 2018)

Literatürler incelendiğinde, PCL yüksek hidrofobik özelliğe sahip bir polimer olduğu görülmüştür. İçerisine eklenen kil mekanik stabilite sağlar ve aynı zamanda PCL’nin hidrofobik özelliğini azaltmaya yardımcı olur. PCL’nin temas açısında azalma gözlemlenir. (Kirbay et al.,2018). PCL’nin temas açısı değerinin içerisine eklenen CTAB-Mt ile azalması beklenmektedir. Yapılan bu çalışmada ise temas açıları sırasıyla; %0,25 için $75,36^\circ \pm 0,55^\circ$, %0,50 için $96,50^\circ \pm 1,33^\circ$, %0,75 için $60,61^\circ \pm 2,12^\circ$, %1,0 için $34,43^\circ \pm 3,28^\circ$, %1,5 için $43,77^\circ \pm 3,74^\circ$ olarak ölçümleri alınmıştır. Diğer çalışmalar incelendiğinde, ölçülen temas açısı değerlerinin literatürdeki değerlere yakın olduğu görülmüştür. (Nivedita and Joseph, 2018) En düşük temas açısı %1,0 CTAB-Mt konsantrasyonu için ölçülmüştür. Sonuçlar incelendiğinde, CTAB-Mt konsantrasyonunun artması ile nanolif çaplarının artış göstermesi ve homojen olarak dağılım göstermesi nedeniyle %0,5 konsantrasyonuna karar verilmiştir.



Şekil 4.9 **A**) %0,25 (w/w), **B**) % 0,5 (w/w), **C**) % 0,75 (w/w), **D**) % 1,0(w/w) ve **E**) % 1,5 (w/w) konsantrasyonlarında hazırlanan PCL/ CTAB-Mt nanoliflerine ait Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) görüntüleri



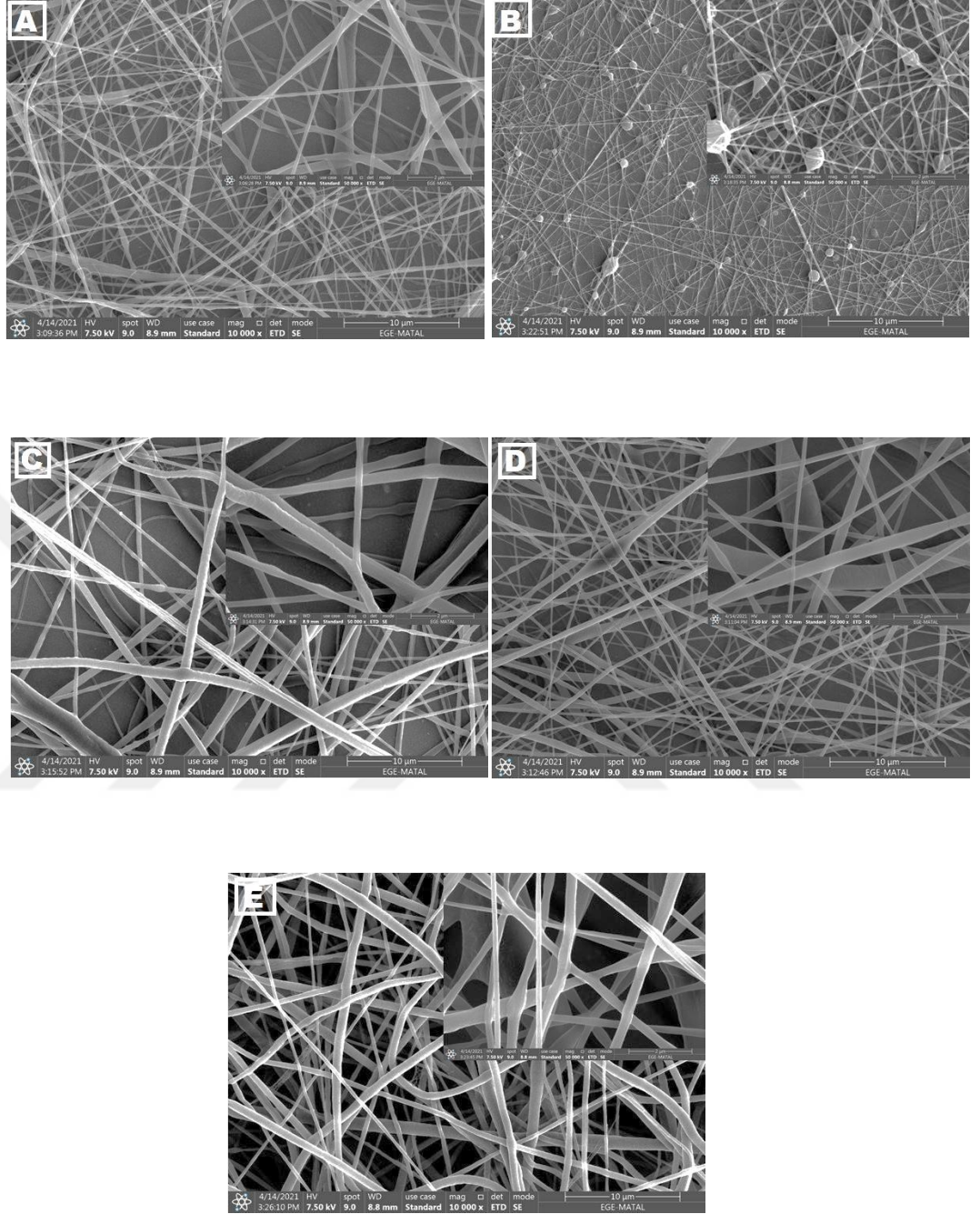
Şekil 4.10 A) %0,25 (w/w), B) % 0,5 (w/w), C) % 0,75 (w/w), D) %1,0(w/w) ve E) %1,5 (w/w) konsantrasyonlarında hazırlanan PCL/CTAB-Mt nanoliflerin ortalama lif çaplarına ait histogramlar ve temas açıları

4.2.3.PCL/AgNP Nanoliflerin Karakterizasyonu

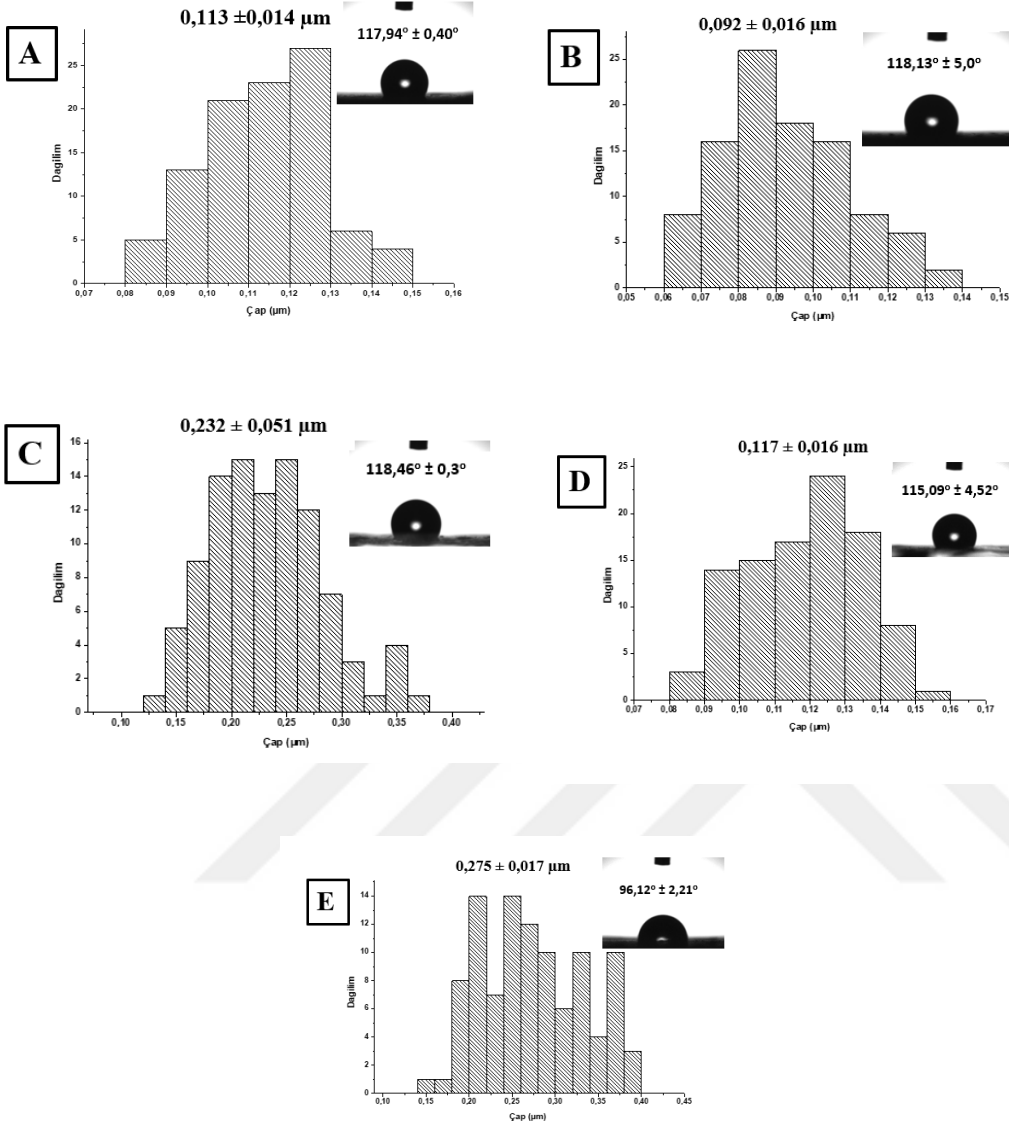
PCL polimerine CTAB ile modifiye edilen kilin konsantrasyon miktarına karar verdikten sonra, optimum AgNP konsantrasyonuna karar verildi. Bunun için %15 PCL çözeltisine kütlece %0,25-0,50-0,75-1,00-1,50 olacak şekilde AgNP eklendi. Şekil 4.11’de farklı miktarlarda AgNP eklenmiş %15 PCL nanoliflerin SEM görüntüleri ve Şekil 4.12’de bu nanoliflerin çap dağılımı ile ilgili histogramlar ve temas açıları görülmektedir.

Literatürler incelendiğinde, PCL çözeltisine %2 AgNP eklendiğinde oluşan nanoliflerin çapları 2,0-4,3 μm aralığında olduğu görülmüştür. (Thomas et al.,2015) Bir başka literatürde ise PCL-PU çözeltisine farklı konsantrasyonlarda eklenen AgNP ile elde edilen nanoliflerin çaplarının 0.35-0,56 μm arasında değiştiği görülmüştür. (Jeon et al., 2008) Yapığımız çalışmada ise PCL çözeltisine farklı konsantrasyonlarda AgNP eklendiğinde elde edilen nanoliflerin çaplarının 0,11-0,27 μm arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Nanoliflerin ortalama çapları sırasıyla; %0,25 için $0,113 \pm 0,014 \mu\text{m}$, %0,5 için $0,092 \pm 0,016 \mu\text{m}$, %0,75 için $0,232 \pm 0,051 \mu\text{m}$, %1,0 için $0,117 \pm 0,016 \mu\text{m}$, %1,5 için $0,275 \pm 0,017 \mu\text{m}$ ’dir. Literatürler ile karşılaştırılma yapıldığında nanolif çaplarının çok daha küçük olduğu görülmüştür.

PCL/AgNP nanolifler için yaptığımız bir diğer karakterizasyon işlemi ise temas açısı ölçümleridir. Ölçtüğümüz temas açıları sırasıyla; %0,25 için $117,94^\circ \pm 0,40^\circ$, %0,50 için $118,13^\circ \pm 5,0^\circ$, %0,75 için $118,46^\circ \pm 0,3^\circ$, %1,0 için $115,09^\circ \pm 4,52^\circ$, %1,5 için $96,12^\circ \pm 2,21^\circ$ şeklindedir. En düşük temas açısı %1,5 AgNP konsantrasyonunda ölçülmüştür. Literatür incelendiğinde PCL’ye %2 AgNP eklendiğinde temas açısı değerinin düştüğü görülmüştür. (Thomas et al., 2015) Elde ettiğimiz sonuçlar incelendiğinde, PCL/AgNP nanoliflerinin çaplarının %1,0 konsantrasyonunda daha düşük olması ve düzgün nanolif yapısına sahip olması nedeniyle bu konsantrasyona karar verilmiştir.



Şekil4.11 A) %0,25 (w/w), B) % 0,5 (w/w), C) % 0,75 (w/w), D) % 1,0(w/w) ve E) % 1,5 (w/w) konsantrasyonlarında hazırlanan PCL/ AgNP nanoliflerine ait Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri

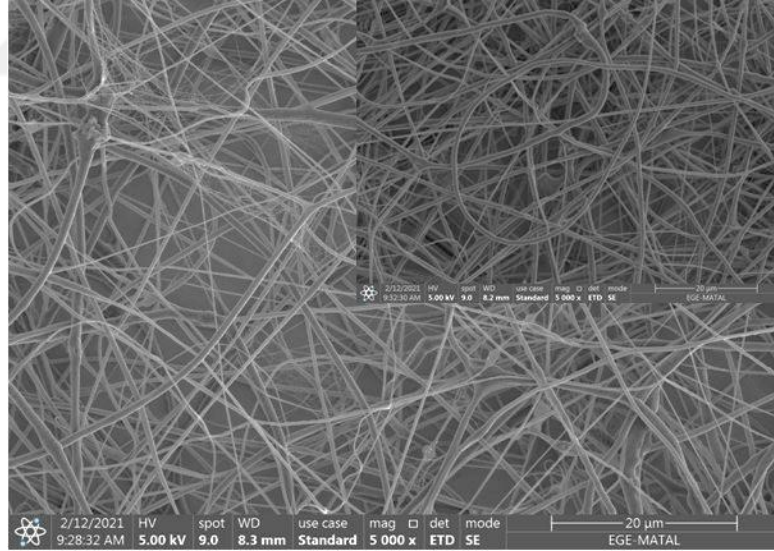


Şekil 4.12 A) %0,25 (w/w), B) % 0,5 (w/w), C) % 0,75 (w/w), D) % 1,0(w/w) ve E) % 1,5 (w/w) konsantrasyonlarında hazırlanan PCL/ AgNP nanoliflerin ortalama lif çaplarına ait histogramlar ve temas açıları

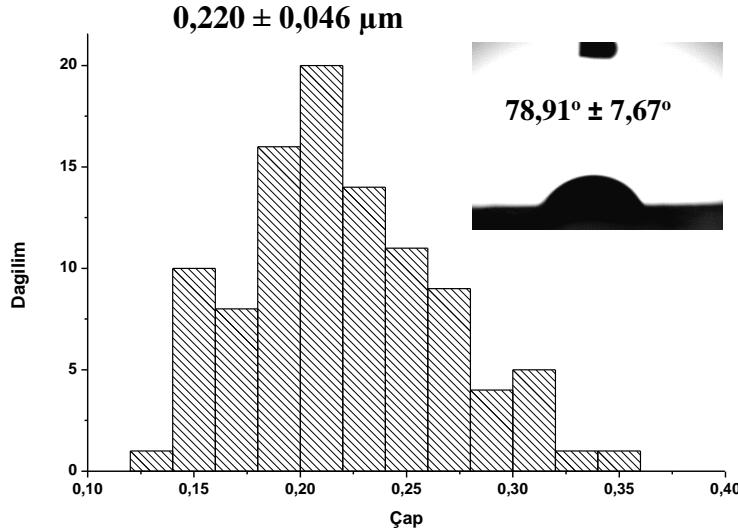
4.2.4.PCL/CTAB-Mt/AgNP Nanoliflerin Karakterizasyonu

PCL polimerine ilave edilecek optimum CTAB-Mt ve AgNP konsantrasyonlar belirlendikten sonra bu aşamada optimum konsantrasyonlar kullanılarak hibrit nanolifler elde edildi. PCL polimerine kütlece %0,5 CTAB-Mt ile %1,0 AgNP eklendi. Şekil 4.13’de PCL’ye eklenen CTAB-Mt ve AgNP nanoliflerinin SEM görüntüleri ve Şekil 4.14’de bu nanoliflerin çap dağılımı ile ilgili histogramlar ve temas açıları görülmektedir.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, ortalama nanolif çapları $0,220 \pm 0,046$ μm olarak ölçülmüştür. Saf PCL nanolifleri ile kıyaslandığında eklenen CTAB-Mt ve AgNP ile çapda artış görülmüştür. Su ile yapmış olduğu temas açısı $78,91^\circ \pm 7,67^\circ$ olarak ölçülmüştür. Hidrofobik özelliğe sahip olan PCL’ye eklenen CTAB-Mt ve AgNP ile temas açısı değerleri azalmıştır. Temas açısının 90° ’nin altında olması nedeniyle nanoliflere hidrofilik özellik kazandırılmıştır.



Şekil 4.13 %15 PCL + %0.5 CTAB-Mt + % 1.0 AgNP nanoliflerinin taramalı elektron mikroskopi görüntüleri

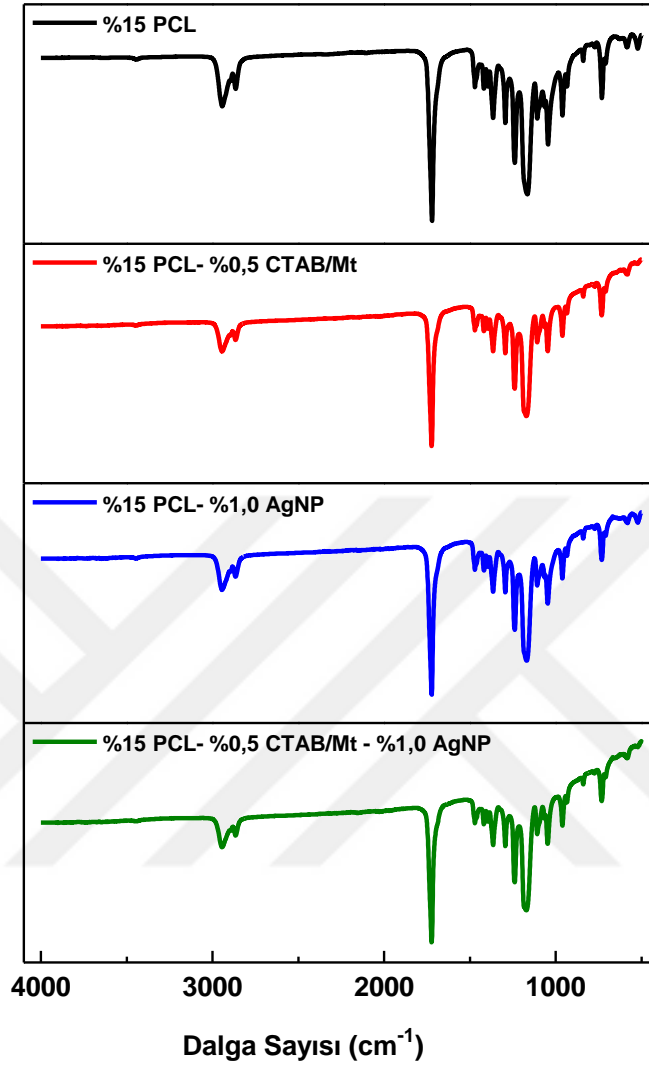


Şekil 4.14 % 15 PCL + % 0.5 CTAB-Mt + % 1.0 AgNP nanoliflerinin ortalama lif çaplarına ait histogram ve temas açısı

4.2.5. Nanoliflerin FTIR/ATR Analizi

Saf PCL, PCL/CTAB-Mt, PCL/AgNP ve PCL/CTAB-Mt/AgNP nanoliflerinin ATR spektrumu Şekil 4.15' de gösterilmiştir. Saf PCL nanoliflerinin ATR spektrumu, yapıdaki asimetrik ve simetrik C-H gerilme titreşiminden kaynaklanan 2935 ve 2865 cm^{-1} 'de güçlü iki band gösterir. Bir diğer kuvvetli band, C=O fonksiyonel grubunun gerilme titreşimi yaklaşık 1725 cm^{-1} 'de görülmektedir. PCL'nin yapısındaki karakteristik -COO fonksiyonel grubunun antisimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri 1245 cm^{-1} ve 1160 cm^{-1} 'de görülmektedir. -COH'dan gelen C-O bağının gerilme bandı ise 1040 cm^{-1} de görülmektedir. Elde edilen bu bantlar literatür ile uyumludur (Sharifi et al., 2016, Ahmadzadeh et al., 2018).

PCL/CTAB-Mt nanoliflerinin spektrumu incelendiğinde, PCL'ye ait karakteristik bant değerleri ile Mt'ye ait karakteristik bantlar çakışmaktadır. Bu nedenle PCL nanoliflerinin sonuçları ile PCL/CTAB-Mt nanoliflerinin sonuçları benzer çıkmıştır. AgNP'lerin pik değerleri 500 cm^{-1} altında görülmektedir. Bu nedenle alınan ATR sonuçlarında bant değerleri bulunmamaktadır.



Şekil 4.15 PCL Nanofiblerine ait FTIR/ATR spektrumları

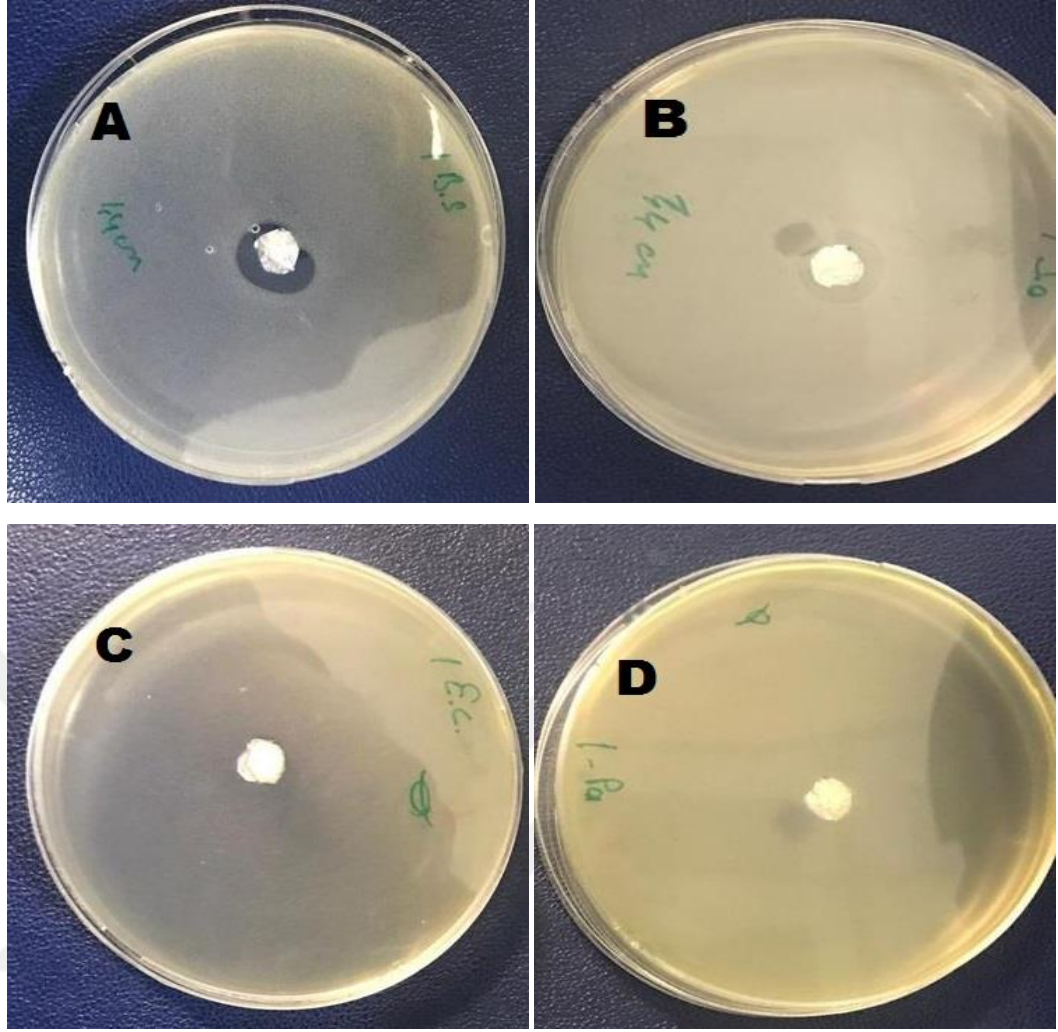
4.2.6.PCL/CTAB-Mt/AgNP'nin Antibakteriyal Özelliklerinin İncelenmesi

Literatürler incelendiğinde PCL, Mt ve AgNP'in antimikrobiyal özellikleri için birçok çalışmanın var olduğu görülmüştür. (Zhang et al., 2016, Sadeghianmaryan et al.,2019) Bu çalışmada disk difüzyon yöntemi kullanılarak nanoliflerin antibakteriyal etkileri incelenmiştir. Numunelerin antibakteriyel etkileri Gram (+) olan *S.aureus*, *B.subtilis* ve Gram (-) olan *E.coli*, *P.aeruginosa* bakterileri kullanılarak belirlenmiştir. Agar difüzyon testi 4 farklı nanolifli (PCL, PCL/AgNP, PCL/CTAB-Mt, PCL/CTAB-Mt/AgNP) yüzeye uygulanmıştır. Geliştirilmekte olan nanolif yara örtülerinin antibakteriyel etkinliklerine, etrafında zon oluşup oluşmadığına, 24 saat sonunda nitel gözlemlerle karar verilmiştir. Ayrıca zon çapları ölçülerek nicel olarak tayin edilmiştir.

Tablo 4.3 Nanoliflerin bakteriler üzerindeki zon çapları

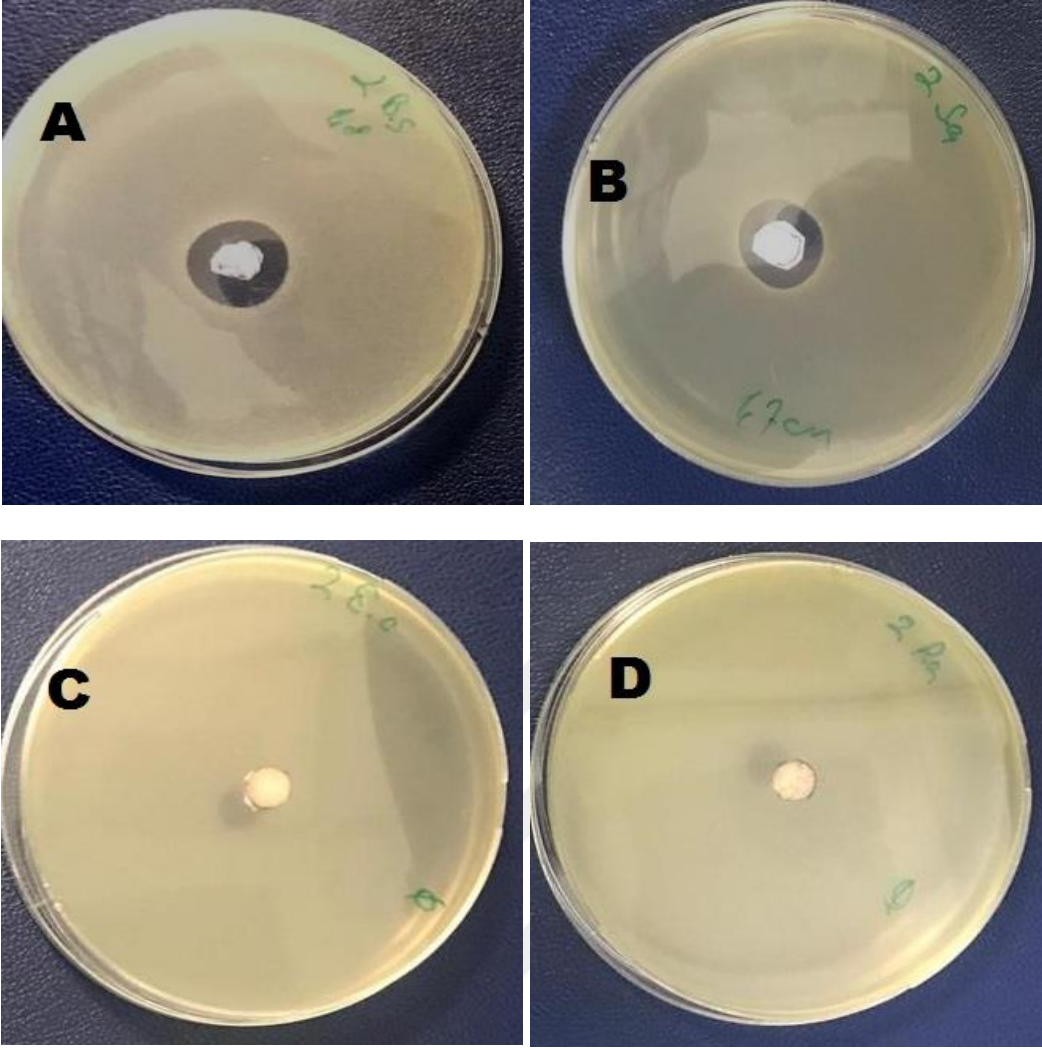
Örnek adı	Zon çapı (mm)			
	<i>S.aureus</i> Gram(+)	<i>B.subtilis</i> Gram(+)	<i>E.coli</i> Gram(-)	<i>P.aeruginosa</i> Gram(-)
% 15 PCL	14	14	0	0
% 15 PCL+ % 1.0 AgNP	19	16	10	15
% 15 PCL + % 0.5 CTAB-Mt	17	18	0	0
% 15 PCL + % 0.5 CTAB-Mt + % 1.0 AgNP	17	15	8	9

PCL nanolifleri için Şekil 4.16' deki görüntüler incelendiğinde; gram (+) bakterilerde nanolifli yüzeylerin etrafında bir zon açılımı oluşurken, gram (-) bakterilerde nanolifli yüzeylerde zon açılımı oluşmamıştır. Tablo 4.3' de görüldüğü üzere zon çaplarına bakıldığında *S.aureus* ve *B.subtilis* bakterilerinde antibakteriyal özellik gösterirken, *E.coli* ve *P.aeruginosa* bakterilerinde herhangi bir etki göstermemiştir.



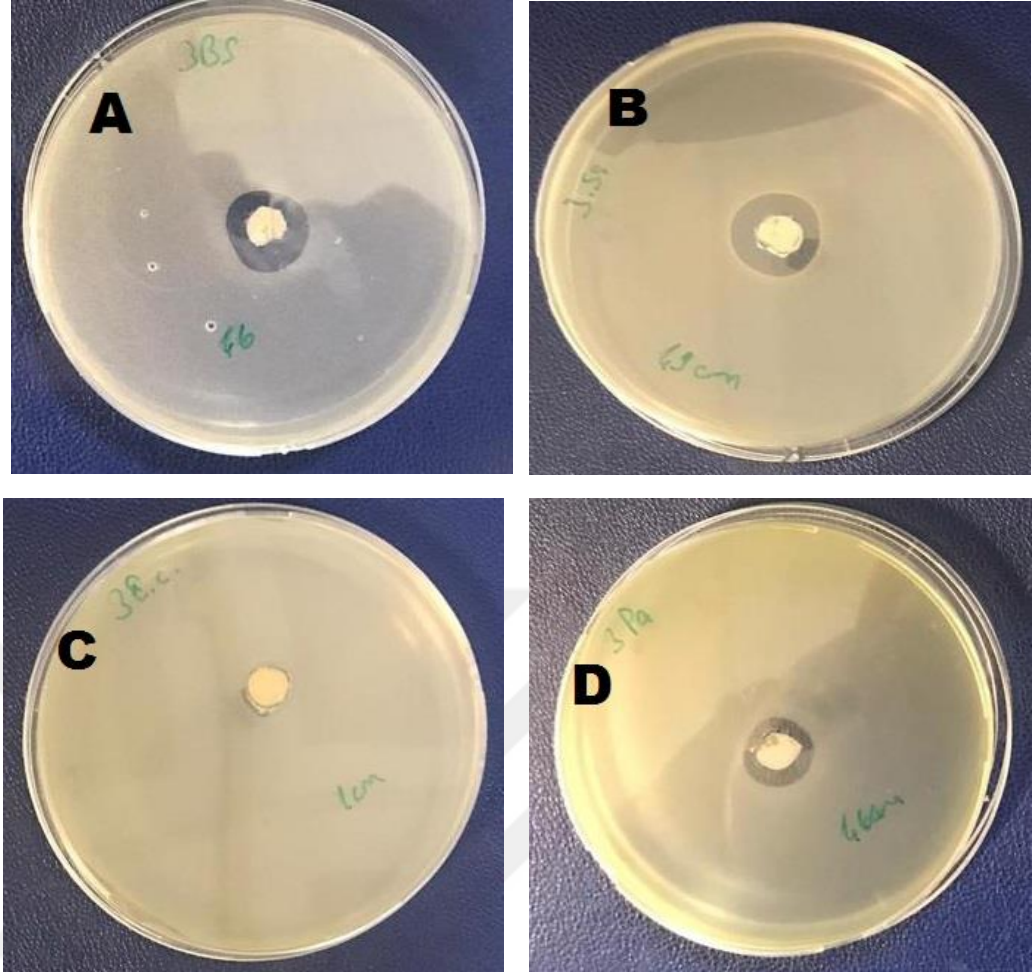
Şekil 4.16 %15 PCL nanoliflerinin A) *B.subtilis*, B) *S.aureus*, C) *E.coli*, D) *P.aeruginosa* bakterileri zon açılımları

PCL/AgNP nanolifleri için Şekil 4.17'deki görüntüler incelendiğinde; gram (+) ve gram (-) bakterilerde nanolifli yüzeylerin etrafında bir zon açılımı oluşmuştur. Tablo 4.3' de görüldüğü üzere zon çaplarına bakıldığında *S.aureus*, *B.subtilis*, *E.coli* ve *P.aeruginosa* bakterilerinde antibakteriyal özellik göstermiştir. Tablo 4.1'de zon açılımları görülmektedir.



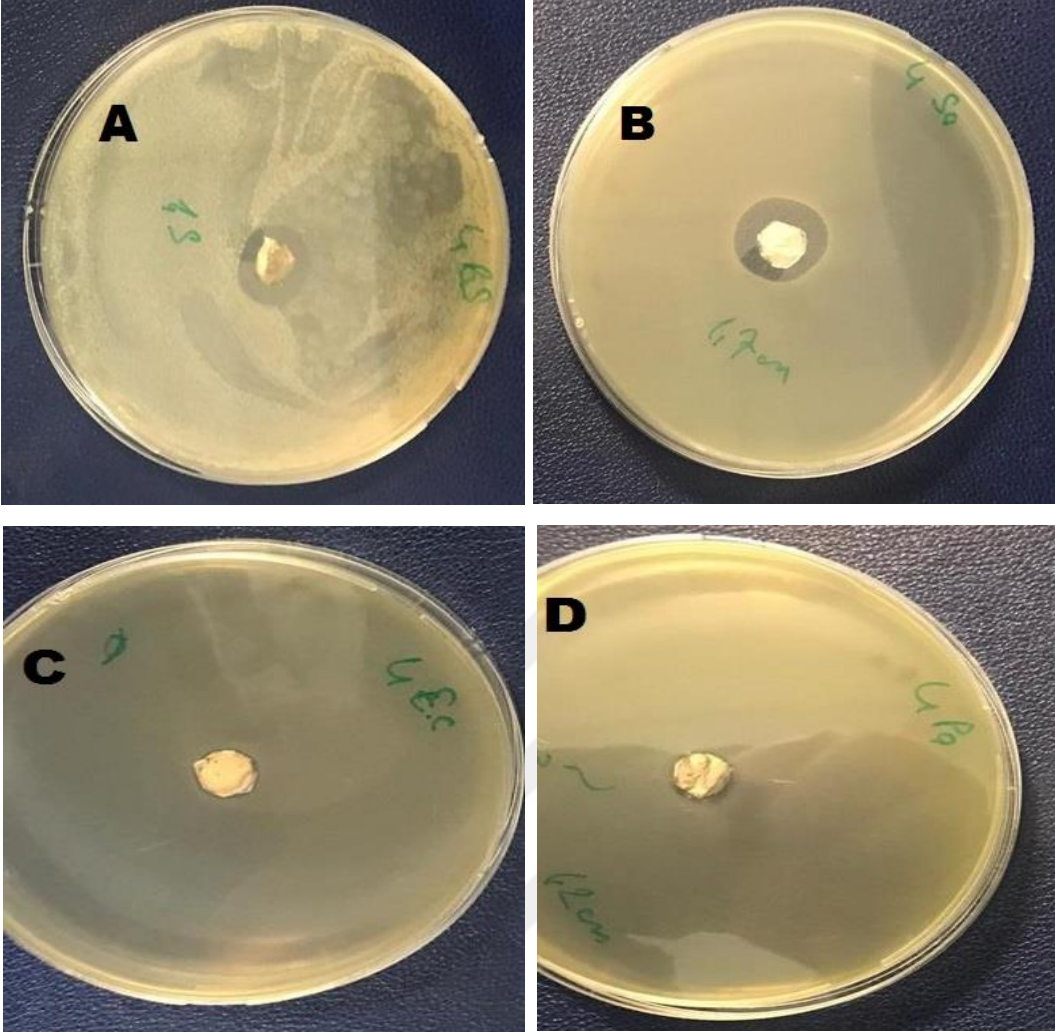
Şekil 4.17 % 15 PCL + % 1.0 AgNP nanoliflerinin A) *B.subtilis*, B) *S.aureus*, C) *E.coli*, D) *P.aeruginosa* bakterileri zon açılımları

PCL/CTAB-Mt nanolifleri için Şekil 4.18'deki görüntüler incelendiğinde; gram (+) bakterilerde nanolifli yüzeylerin etrafında bir zon açılımı oluşurken, gram (-) bakterilerde nanolifli yüzeylerde zon açılımı oluşmamıştır. Tablo 4.3' de görüldüğü üzere zon çaplarına bakıldığında *S.aureus* ve *B.subtilis* bakterilerinde antibakteriyal özellik gösterirken, *E.coli* ve *P.aeruginosa* bakterilerinde herhangi bir etki göstermemiştir.



Şekil 4.18 %15 PCL + %0.5 CTAB-Mt nanoliflerinin **A)** *B.subtilis*, **B)** *S.aureus*, **C)** *E.coli*, **D)** *P.aeruginosa* bakterileri zon açılımları

PCL/CTAB-Mt/AgNP nanolifleri için Şekil 4.19'daki görüntüler incelendiğinde; gram (+) ve gram (-) bakterilerde nanolifli yüzeylerin etrafında bir zon açılımı oluşmuştur. Tablo 4.3' de görüldüğü üzere zon çaplarına bakıldığında *S.aureus*, *B.subtilis*, *E.coli* ve *P.aeruginosa* bakterilerinde antibakteriyal özellik göstermiştir. Tablo 4.1'de zon açılımları görülmektedir.



Şekil 4.19 %15 PCL + %0.5CTAB-Mt + %1.0 AgNP hibrit nanoliflerinin A) *B.subtilis*, B) *S.aureus*, C) *E.coli*, D) *P.aeruginosa* bakterileri zon açılımları

5.GENEL DEĞERLENDİRME

Nanoteknoloji, “en az bir boyutunun büyüklüğü 1 nanometreden 100 nanometreye kadar olan maddenin kontrolü olarak da tanımlanır. Nanoteknoloji sayesinde elde edilen materyallere ise nanomateryal olarak adlandırıyoruz. Bu nanomateryallerden iki tanesi nanolifler ve nanopartiküllerdir. Günümüzde nanoteknolojinin gelişmesi ile nanomateryallerin üretim yöntemleri artış göstermiştir. Nanolif eldesi için en çok tercih edilen yöntem ise elektro eğirme yöntemidir. Elektro eğirme yöntemi yüksek voltajda elektriksel alan oluşma prensibine dayanarak çalışmaktadır. Nanopartiküller için aşağıdan yukarı ya da yukarıdan aşağı yöntemleri kullanarak elde edilmektedir.

Bu çalışmada hibrit nanolifler elde edilmesi hedeflendi. Bu amaçla biyobozunur bir polimer olan polikaprolakton (PCL) kullanılmıştır. Literatürler incelendiğinde PCL'nun elektro eğirme yöntemi ile nanolif eldesinde çok fazla kullanılan bir polimer olduğu görülmektedir. %10,15,20 (w/v) PCL, FA/Ac çözen sisteminde çözüldü ve çözeltiler hazırlandı. En düzgün nanolifler %15 (w/v) PCL oranında görüldü.

PCL'ye hem liflerin mekanik dayanıklılığını arttırmak hemde hidrofillik özellik katmak amacıyla Mt kili ilave edildi. Bu amaçla yüksek iyon değişim kapasitesine sahip olan Mt kil minerali, yüzey aktif madde olan ve ayrıca antibakteriyel özelliğe sahip olan setil trimetilamonyum bromür (CTAB) ile modifikasyonu gerçekleştirildi. Modifikasyon sonrasında elde edilen organokilin karakterizasyonu FTIR, XRD ve TG/DTG ile gerçekleştirildi. Farklı konsantrasyonlardaki CTAB-Mt polimere ilave edildi. Elde edilen nanoliflerin SEM görüntülerine ve ortalama nanolif çaplarına bakılarak %0,5 konsantrasyonuna karar verildi.

PCL/CTAB-MT nanoliflerinin antibakteriyal özelliklerini arttırmak ve hibrit nanolifler oluşturmak için PCL'ye gümüş nanopartiküller (AgNPs) ilave edildi. AgNP'ler geleneksel indirgenme yöntemi kullanılarak elde edildi. SEM görüntüleri alınarak elde edilen partiküllerin tanecik boyutları belirlendi. Tanecik boyutları ortalama $0,124 \pm 0,014 \mu\text{m}$ olarak hesaplandı. Farklı konsantrasyonlarda

AgNP polimere ilave edildi. SEM görüntüleri ve ortalama nanolif çaplarına bakılarak %1 konsantrasyonuna karar verildi.

PCL hibrit nanolif eldesi için önceden belirlenen CTAB-Mt ve AgNP konsantrasyonları kullanıldı. Literatürler incelendiğinde PCL/Mt ve PCL/AgNP için çalışmalar bulunmasına rağmen, PCL/CTAB-Mt/AgNP hibrit nanolifleri için herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Elde edilen hibrit nanoliflerinin SEM görüntüleri alındı ve ortalama nanolif çapları hesaplandı. Ortalama nanolif çapı $0,220 \pm 0,046 \mu\text{m}$ olarak belirlendi.

Elde edilen tüm nanoliflerin su ile yapmış oldukları temas açıları alındı. Hidrofobik özelliğe sahip olan PCL'ye CTAB-Mt ve AgNP eklediğinde temas açısı azalmış ve hidrofillik özellik kazandırılmıştır. Nanoliflerin yapısal karakterizasyonu için FTIR yöntemi kullanıldı. PCL, PCL/CTAB-Mt, PCL/AgNP, PCL/CTAB-Mt/AgNP nanoliflerin yapıları FTIR analiziyle kanıtlandı.

Nanoliflerin antibakteriyal özellikleri Gram (+) olan *S.aureus*, *B.subtilis* ve Gram (-) olan *E.coli*, *P.aeruginosa* bakterileri kullanılarak belirlenmiştir. Antibakteriyal ajanların bakterilerde etkileşim yeri hücre duvarıdır (peptidoglikan). Gram (+) bakterilerinin yapıları incelendiğinde hücre zarının etrafında sadece peptidoglikan yapı bulunur. Gram (-) bakterilerinde ise bu peptidoglikan yapısının üzerinde bir dış zar bulunur. PCL ve PCL/CTAB-Mt bu dış zardan geçebilecek büyüklüğe sahip değildir. Bu nedenle PCL ve PCL/CTAB-Mt nanolifleri peptidoglikan ile etkileşime giremediği için, Gram (-) bakterilerde etkili olmamışken Gram (+) bakterilerde antibakteriyal özellik göstermiştir. AgNP'nin en bilinen özellikleri antibakteriyal özelliğe sahip olması ve nano boyutlarda sentezlenebilmesidir. PCL/AgNP ve PCL/CTAB-Mt/AgNP nanolifleri Gram (+) bakterilerde direk olarak peptidoglikan ile etkileşime geçer. Gram (-) bakterilerde ise AgNP'nin boyutları dış zardan geçebilecek boyuttadır. Bu nedenle dış zardan geçip peptidoglikan ile etkileşime geçer ve antibakteriyal özellik gösterirler.

Bu çalışma sonucunda PCL hibrit nanoliflerinin eldesi uygun nanolif çaplarında elde edilmiştir. Bu nanoliflerin antibakteriyal özellik gösterdiği kanıtlanmıştır. Elektroğirme yöntemiyle elde edilen bu hibrit nanolifleri ilerideki çalışmalar da biyolojik moleküllerin tayini için uygun yüzey platformu olarak kullanılabilir.



KAYNAKLAR DİZİNİ

Abbasi, E., Milani, M., Fekri Aval, S., Kouhi, M., Akbarzadeh, A., Tayefi Nasrabadi, H., ... and Samiei, M., 2016, Silver nanoparticles: synthesis methods, bio-applications and properties. *Critical reviews in microbiology*, 42(2), 173-180.

Ahmadzadeh, Y., Babaei, A. and Goudarzi, A., 2018, Assessment of localization and degradation of ZnO nano-particles in the PLA/PCL biocompatible blend through a comprehensive rheological characterization. *Polymer Degradation and Stability*, 158, 136-147.

Ahmed, F. E., Lalia, B. S. and Hashaikh, R., 2015, A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications. *Desalination*, 356, 15-30.

Amaladhas, T. P., Sivagami, S., Devi, T. A., Ananthi, N. and Velammal, S. P., 2012, Biogenic synthesis of silver nanoparticles by leaf extract of *Cassia angustifolia*. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 3(4), 045006.

Asif, A. K. M. A. H. and Hasan, M. Z., 2018, Application of nanotechnology in modern textiles: A review. *International Journal of Current Engineering and Technology*, 8(2), 227-231.

Azeez, A. A., Rhee, K. Y., Park, S. J. and Hui, D., 2013, Epoxy clay nanocomposites—processing, properties and applications: A review. *Composites Part B: Engineering*, 45(1), 308-320.

Bera, B., 2016, Literature review on electrospinning process (A fascinating fiber fabrication technique). *Imperial Journal of Interdisciplinary Research (IJIR)*, 2(8), 972-984.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Bisht, H. S. and Chatterjee, A. K.,** 2001, Living free-radical polymerization—a review. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 41(3), 139-173.
- Braun, D., Cherdron, H. and Ritter, H.,** 2001, *Polymer synthesis: theory and practice: fundamentals, methods, experiments* (pp. 105-110). Heidelberg, Germany: Springer.
- Cao, H., Mchugh, K., Chew, S. Y. and Anderson, J. M.,** 2010, The topographical effect of electrospun nanofibrous scaffolds on the in vivo and in vitro foreign body reaction. *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 93(3), 1151-1159.
- Chen, B.,** 2004, Polymer–clay nanocomposites: an overview with emphasis on interaction mechanisms. *British Ceramic Transactions*, 103(6), 241-249.
- Chen, M., Feng, Y. G., Wang, X., Li, T. C., Zhang, J. Y. and Qian, D. J.,** 2007, Silver nanoparticles capped by oleylamine: formation, growth, and self-organization. *Langmuir*, 23(10), 5296-5304.
- Chrisey, D. B., Piqué, A., McGill, R. A., Horwitz, J. S., Ringeisen, B. R., Bubb, D. M. and Wu, P. K.,** 2003, Laser deposition of polymer and biomaterial films. *Chemical Reviews*, 103(2), 553-576.
- Cipitria, A., Skelton, A., Dargaville, T. R., Dalton, P. D. and Hutmacher, D. W.,** 2011, Design, fabrication and characterization of PCL electrospun scaffolds—a review. *Journal of Materials Chemistry*, 21(26), 9419-9453.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Das, C. A., Kumar, V. G., Dhas, T. S., Karthick, V., Govindaraju, K., Joselin, J. M. and Baalamurugan, J.,** 2020, Antibacterial activity of silver nanoparticles (biosynthesis): A short review on recent advances. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 27, 101593.
- de Lima, R., Seabra, A. B. and Durán, N.,** 2012, Silver nanoparticles: a brief review of cytotoxicity and genotoxicity of chemically and biogenically synthesized nanoparticles. *Journal of Applied Toxicology*, 32(11), 867-879.
- Demir, F., Demir, B., Yalcinkaya, E. E., Cevik, S., Demirkol, D. O., Anik, U. and Timur, S.,** 2014, Amino acid intercalated montmorillonite: electrochemical biosensing applications. *RSC Advances*, 4(91), 50107-50113.
- De Paiva, L. B., Morales, A. R. and Díaz, F. R. V.,** 2008, Organoclays: properties, preparation and applications. *Applied clay science*, 42(1-2), 8-24.
- Dey, A., Haldar, U. and De, P.,** 2021. Block copolymer synthesis by the combination of living cationic polymerization and other polymerization methods. *Frontiers in Chemistry*, 9, 354.
- Dong, Y., Qian, C., Lu, J. and Fu, Y.,** 2018, Clay montmorillonite-poly (ε-caprolactone) electrospun microfiber/epoxy composites with triple shape memory effect. *Pigment & Resin Technology*.
- Du, L., Xu, H. Z., Li, T., Zhang, Y. and Zou, F. Y.,** 2017, Fabrication of ascorbyl palmitate loaded poly (caprolactone)/silver nanoparticle embedded poly (vinyl alcohol) hybrid nanofibre mats as active wound dressings via dual-spinneret electrospinning. *RSC advances*, 7(50), 31310-31318.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Durán, N., Durán, M., De Jesus, M. B., Seabra, A. B., Fávoro, W. J. and Nakazato, G., 2016, Silver nanoparticles: A new view on mechanistic aspects on antimicrobial activity. *Nanomedicine: nanotechnology, biology and medicine*, 12(3), 789-799.

Dwivedi, R., Kumar, S., Pandey, R., Mahajan, A., Nandana, D., Katti, D. S. and Mehrotra, D., 2020, Polycaprolactone as biomaterial for bone scaffolds: Review of literature. *Journal of oral biology and craniofacial research*, 10(1), 381-388.

Flory, P. J., 1946, Fundamental principles of condensation polymerization. *Chemical Reviews*, 39(1), 137-197.

Garg, D., Sarkar, A., Chand, P., Bansal, P., Gola, D., Sharma, S., ... and Bharti, R. K., 2020, Synthesis of silver nanoparticles utilizing various biological systems: mechanisms and applications—a review. *Progress in Biomaterials*, 1-15.

Gowariker, V. R., Viswanathan, N. V. and Sreedhar, J., 1986, *Polymer science*. New Age International.

Grim, R.E., 1968, Clay Mineralogy, McGraw- Hill Book Company, New York, 595p

Gu, X., Xu, Z., Gu, L., Xu, H., Han, F., Chen, B. and Pan, X., 2021, Preparation and antibacterial properties of gold nanoparticles: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(1), 167-187.

Haider, A. and Kang, I. K., 2015, Preparation of silver nanoparticles and their industrial and biomedical applications: a comprehensive review. *Advances in materials science and engineering*, 2015.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Haider, A., Haider, S. and Kang, I. K.,** 2018, A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. *Arabian Journal of Chemistry*, 11(8), 1165-1188.
- Hajipour, M. J., Fromm, K. M., Ashkarran, A. A., de Aberasturi, D. J., de Larramendi, I. R., Rojo, T., ... and Mahmoudi, M.,** 2012, Antibacterial properties of nanoparticles. *Trends in biotechnology*, 30(10), 499-511.
- Haque, S. and Nasar, A.,** 2018, Montmorillonite clay nanocomposites for drug delivery. In *Applications of Nanocomposite Materials in Drug Delivery* (pp. 633-648). Woodhead Publishing.
- Huang, W., Tong, Z., Wang, R., Liao, Z., Bi, Y., Chen, Y., ... and Ma, Y.,** 2020, A review on electrospinning nanofibers in the field of microwave absorption. *Ceramics International*.
- Iravani, S., Korbekandi, H., Mirmohammadi, S. V. and Zolfaghari, B.,** 2014, Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. *Research in pharmaceutical sciences*, 9(6), 385.
- Ishii, O., Shin, M., Sueda, T. and Vacanti, J. P.,** 2005, In vitro tissue engineering of a cardiac graft using a degradable scaffold with an extracellular matrix-like topography. *The Journal of thoracic and cardiovascular surgery*, 130(5), 1358-1363.
- Islam, M. S., Ang, B. C., Andriyana, A. and Afifi, A. M.,** 2019, A review on fabrication of nanofibers via electrospinning and their applications. *SN Applied Sciences*, 1(10), 1-16.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Ismadji, S., Soetaredjo, F. E., and Ayucitra, A.,** 2015, Natural clay minerals as environmental cleaning agents. In *Clay materials for environmental remediation* (pp. 5-37). Springer, Cham.
- Jamkhande, P. G., Ghule, N. W., Bamer, A. H. and Kalaskar, M. G.,** 2019, Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 53, 101174.
- Jasso-Gastinel, C. F., Kenny and J. M. (Eds.),** 2016, *Modification of polymer properties*. William Andrew.
- Jeon, H. J., Kim, J. S., Kim, T. G., Kim, J. H., Yu, W. R. and Youk, J. H.,** 2008, Preparation of poly (ϵ -caprolactone)-based polyurethane nanofibers containing silver nanoparticles. *Applied Surface Science*, 254(18), 5886-5890.
- Kirbay, F. O., Yalcinkaya, E. E., Atik, G., Evren, G., Unal, B., Demirkol, D. O. and Timur, S.,** 2018, Biofunctionalization of PAMAM-montmorillonite decorated poly (ϵ -caprolactone)-chitosan electrospun nanofibers for cell adhesion and electrochemical cytosensing. *Biosensors and Bioelectronics*, 109, 286-294.
- Kraśniewska, K., Galus, S. and Gniewosz, M.,** 2020, Biopolymers-based materials containing silver nanoparticles as active packaging for food applications—A review. *International journal of molecular sciences*, 21(3), 698.
- Labet, M. and Thielemans, W.,** 2009, Synthesis of polycaprolactone: a review. *Chemical society reviews*, 38(12), 3484-3504.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Lee, K. J., Jun, B. H., Kim, T. H. and Joung, J.**, 2006, Direct synthesis and inkjetting of silver nanocrystals toward printed electronics. *Nanotechnology*, 17(9), 2424.
- Li, Z. and Wang, C.**, 2013, Effects of working parameters on electrospinning. In *One-dimensional nanostructures* (pp. 15-28). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Manesh, K. M., Santhosh, P., Gopalan, A. and Lee, K. P.**, 2007, Electrospun poly (vinylidene fluoride)/poly (aminophenylboronic acid) composite nanofibrous membrane as a novel glucose sensor. *Analytical biochemistry*, 360(2), 189-195.
- Marras, S. I., Kladi, K. P., Tsvintzelis, I., Zuburtikudis, I. and Panayiotou, C.**, 2008, Biodegradable polymer nanocomposites: the role of nanoclays on the thermomechanical characteristics and the electrospun fibrous structure. *Acta Biomaterialia*, 4(3), 756-765
- Mert, F., Gürün, H., Karaağaç, İ. ve Uluer, O.**, 2013, Kemik Tedavilerinde Kullanılan Biyobozunur İmplant Malzemeler. *Uluslararası Plastik ve Kauçuk Teknolojileri Sempozyumu ve Sergisi, Ankara*, 71-77.
- Morton, M.**, 2012, *Anionic polymerization: principles and practice*. Elsevier.
- Quirk, R.**, 2013, Anionic polymerization. *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*, 127-162.
- Möller, E. M., Bahnweg, G., Sandermann, H. and Geiger, H. H.**, 1992, A simple and efficient protocol for isolation of high molecular weight DNA from filamentous fungi, fruit bodies, and infected plant tissues. *Nucleic acids research*, 20(22), 6115.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Müller, R. H. and Keck, C. M.,** 2004, Drug Delivery to the Brain – Realization by Novel Drug Carriers. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 4(5), 471–483.
- Natsuki, J., Natsuki, T. and Hashimoto, Y.,** 2015, A review of silver nanoparticles: synthesis methods, properties and applications. *Int. J. Mater. Sci. Appl*, 4(5), 325-332.
- Nisbet, D. R., Yu, L. M. Y., Zahir, T., Forsythe, J. S. and Shoichet, M. S.,** 2008, Characterization of neural stem cells on electrospun poly (ϵ -caprolactone) submicron scaffolds: evaluating their potential in neural tissue engineering. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 19(5), 623-634.
- Nivedita, S. and Joseph, S.,** 2018, Effect of unmodified and modified montmorillonite on the properties of PCL based ultrafiltration membrane for water treatment applications. *Journal of Water Process Engineering*, 21, 61-68.
- Omanović-Miklićanin, E., Badnjević, A., Kazlagić, A., and Hajlovac, M.,** 2020, Nanocomposites: A brief review. *Health and Technology*, 10(1), 51-59.
- Paul, D. R. and Robeson, L. M.,** 2008, Polymer nanotechnology: nanocomposites. *Polymer*, 49(15), 3187-3204.
- Pham, Q. P., Sharma, U. and Mikos, A. G.,** 2006, Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: a review. *Tissue engineering*, 12(5), 1197-1211.
- Rafique, M., Sadaf, I., Rafique, M. S. and Tahir, M. B.,** 2017, A review on green synthesis of silver nanoparticles and their applications. *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*, 45(7), 1272-1291.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Rivas, L., Sanchez-Cortes, S., Garcia-Ramos, J. V. and Morcillo, G.,** 2001, Growth of silver colloidal particles obtained by citrate reduction to increase the Raman enhancement factor. *Langmuir*, 17(3), 574-577.
- Robb, B. and Lennox, B.,** 2011, The electrospinning process, conditions and control. In *Electrospinning for tissue regeneration* (pp. 51-66). Woodhead Publishing.
- Ruckh, T. T., Kumar, K., Kipper, M. J. and Papat, K. C.,** 2010, Osteogenic differentiation of bone marrow stromal cells on poly (ϵ -caprolactone) nanofiber scaffolds. *Acta biomaterialia*, 6(8), 2949-2959.
- Prasad, T., Shabeena, E. A., Vinod, D., Kumary, T. V., and Kumar, P. A.** (2015). Characterization and in vitro evaluation of electrospun chitosan/polycaprolactone blend fibrous mat for skin tissue engineering. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 26(1), 28.
- Prabhakaran, M. P., Venugopal, J., Chan, C. K. and Ramakrishna, S.,** 2008, Surface modified electrospun nanofibrous scaffolds for nerve tissue engineering. *Nanotechnology*, 19(45), 455102.
- Sadeghianmaryan, A., Yazdanpanah, Z., Soltani, Y. A., Sardroud, H. A., Nasirtabrizi, M. H. and Chen, X.,** 2020, Curcumin-loaded electrospun polycaprolactone/montmorillonite nanocomposite: wound dressing application with anti-bacterial and low cell toxicity properties. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 31(2), 169-187.
- Salam, H., Dong, Y. and Davies, I.,** 2015, Development of biobased polymer/clay nanocomposites. Fillers and Reinforcements for Advanced Nanocomposites, 101–132. doi:10.1016/b978-0-08-100079-3.00006-5

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Schiffman, J. D. and Schauer, C. L.,** 2008, A review: electrospinning of biopolymer nanofibers and their applications. *Polymer reviews*, 48(2), 317-352.
- Sharifi, F., Irani, S., Zandi, M., Soleimani, M. and Atyabi, S. M.,** 2016, Comparative of fibroblast and osteoblast cells adhesion on surface modified nanofibrous substrates based on polycaprolactone. *Progress in biomaterials*, 5(3), 213-222.
- Shoichet, M. S.,** 2010, Polymer scaffolds for biomaterials applications. *Macromolecules*, 43(2), 581-591.
- Siddiqi, K. S., Husen, A. and Rao, R. A.,** 2018, A review on biosynthesis of silver nanoparticles and their biocidal properties. *Journal of nanobiotechnology*, 16(1), 1-28.
- Sill, T. J. and Von Recum, H. A.,** 2008, Electrospinning: applications in drug delivery and tissue engineering. *Biomaterials*, 29(13), 1989-2006.
- Singla, P., Mehta, R. and Upadhyay, S. N.,** 2012, Clay modification by the use of organic cations. *Green and Sustainable Chemistry*, 2(1), 21-25.
- Sonmez, B., Sayin, S., Yalcinkaya, E. E., Selec, D. A., Yildiz, H. B., Demirkol, D. O. and Timur, S.,** 2014, Calixarene modified montmorillonite: a novel design for biosensing applications. *RSC Advances*, 4(108), 62895-62902.
- Sui, Z., Chen, X., Wang, L., Chai, Y., Yang, C., and Zhao, J.,** 2005, An improved approach for synthesis of positively charged silver nanoparticles. *Chemistry letters*, 34(1), 100-101.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Tangaraj, V., Janot, J. M., Jaber, M., Bechelany, M. and Balme, S.,** 2017, Adsorption and photophysical properties of fluorescent dyes over montmorillonite and saponite modified by surfactant. *Chemosphere*, 184, 1355-1361.
- Thelestam, M. and Möllby, R.,** 1979, Classification of microbial, plant and animal cytolysins based on their membrane-damaging effects on human fibroblasts. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes*, 557(1), 156-169.
- Theng, B. K. G.,** 2012, Polymer–clay nanocomposites. *Developments in clay science*, 4, 201-241.
- Thenmozhi, S., Dharmaraj, N., Kadirvelu, K. and Kim, H. Y.,** 2017, Electrospun nanofibers: New generation materials for advanced applications, *Materials Science and Engineering B*, 217:36–48 pp.
- Thomas, R., Soumya, K. R., Mathew, J. and Radhakrishnan, E. K.,** 2015, Electrospun polycaprolactone membrane incorporated with biosynthesized silver nanoparticles as effective wound dressing material. *Applied biochemistry and biotechnology*, 176(8), 2213-2224.
- Torres, L., Moctezuma, A., Avendaño, J. R., Muñoz, A. and Gracida, J.,** 2011, Comparison of bio-and synthetic surfactants for EOR. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 76(1-2), 6-11.
- Tucker, N., Stanger, J. J., Staiger, M. P., Razzaq, H. and Hofman, K.,** 2012, The history of the science and technology of electrospinning from 1600 to 1995. *Journal of engineered fibers and fabrics*, 7(2_suppl), 155892501200702S10.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Tyagi, B., Chudasama, C. D. and Jasra, R. V.,** 2006, Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 64(2), 273-278.
- Uddin, F.,** 2008, Clays, nanoclays, and montmorillonite minerals. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 39(12), 2804-2814.
- Umadevi, M., Shalini, S. and Bindhu, M. R.,** 2012, Synthesis of silver nanoparticle using *D. carota* extract. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 3(2), 025008.
- Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T. and Kamigaito, O.,** 1993, Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research*, 8(5), 1179-1184.
- Wei, L., Lu, J., Xu, H., Patel, A., Chen, Z. S. and Chen, G.,** 2015, Silver nanoparticles: synthesis, properties, and therapeutic applications. *Drug discovery today*, 20(5), 595-601.
- Xu, L., Wang, Y. Y., Huang, J., Chen, C. Y., Wang, Z. X. and Xie, H.,** 2020, Silver nanoparticles: Synthesis, medical applications and biosafety. *Theranostics*, 10(20), 8996.
- Yalcinkaya, E. E.,** 2016, In situ synthesis of poly (N-vinylimidazole)/montmorillonite nanocomposites using intercalated monomer and thermal properties. *Journal of Composite Materials*, 50(4), 533-542.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Yılmaz, E. B. and Ceylan, M.,** 2020, Synthesis and characterization of polycaprolactone nanocomposite fiber with titanium dioxide additives. *Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi b-Teorik Bilimler*, 8(2), 257-265.
- Yılmaz, Y. Y., Yalcinkaya, E. E., Demirkol, D. O. and Timur, S.,** 2020, 4-aminothiophenol-intercalated montmorillonite: Organic-inorganic hybrid material as an immobilization support for biosensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 307, 127665.
- Yoshimoto, H., Shin, Y. M., Terai, H. and Vacanti, J. P.,** 2003, A biodegradable nanofiber scaffold by electrospinning and its potential for bone tissue engineering. *Biomaterials*, 24(12), 2077-2082.
- Yu, W. H., Ren, Q. Q., Tong, D. S., Zhou, C. H. and Wang, H.,** 2014, Clean production of CTAB-montmorillonite: formation mechanism and swelling behavior in xylene. *Applied Clay Science*, 97, 222-234.
- Zhang, X. F., Liu, Z. G., Shen, W. and Gurunathan, S.,** 2016, Silver nanoparticles: synthesis, characterization, properties, applications, and therapeutic approaches. *International journal of molecular sciences*, 17(9), 1534.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince, değerli bilgilerini benimle paylaşan, her sorun yaşadığımda yanına çekinmeden gidebildiğim, güler yüzünü ve samimiyetini esirgemeyen değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Esra Evrim YALÇINKAYA'ya teşekkür ediyorum. Yine çalışmamızda cihaz açısından sürekli yardımda bulunarak yol gösteren Biyokimya Bölümü değerli hocalarından Sayın Prof. Dr. Dilek ODACI DEMİRKOL'a ve Biyokimya Bölümü Doktora öğrencisi Fatma ÖZTÜRK KIRBAY'a, çalışma süresince desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Dr. Sıla GÜMÜŞTAŞ'a, yine yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarıma ve manevi desteği ile her zaman yanımda olan aileme teşekkürlerimi sunuyorum.

19/11/2021

İmzası

Fatma Merve ABAYT