



**DOĞAL pH İNDİKATÖRLERİ İÇEREN SODYUM
ALGİNAT/POLİVİNİL ALKOL ESASLI AKILLI
NANOLİFLİ YARA ÖRTÜSÜ ÜRETİMİ VE
DEĞERLENDİRİLMESİ**

Ayben PAKOLPAKÇIL



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DOĞAL pH İNDİKATÖRLERİ İÇEREN SODYUM ALGİNAT/POLİVİNİL
ALKOL ESASLI AKILLI NANOLİFLİ YARA ÖRTÜSÜ ÜRETİMİ VE
DEĞERLENDİRİLMESİ**

Ayben PAKOLPAKÇIL
0000-0002-6981-4980

Prof. Dr. Esra KARACA
(Danışman)

DOKTORA TEZİ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2020
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

DOĞAL pH İNDİKATÖRLERİ İÇEREN SODYUM ALGİNAT/POLİVİNİL ALKOL ESASLI AKILLI NANOLİFLİ YARA ÖRTÜSÜ ÜRETİMİ VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Ayben PAKOLPAKÇIL

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Esra KARACA

Bu tezde; yerli mor lahana, kara havuç ve kırmızı pancar bitki ekstraktları içeren sodyum alginat/polivinil alkol çözeltilerinden elektro lif çekim yöntemiyle nanolifli yüzeyler üretilmiş ve yaraların iyileşme sürecinin takibinde kullanılabilecek pH ile renk değiştiren nanolifli yara örtülerinin geliştirilmesi ve *in vivo* ortamda performanslarının değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

Çevresel şartlara bağlı olarak renk değiştiren kromik tekstiller, akıllı tekstillerin alt başlığı altında incelenmektedir. Esneklik, mukavemet, hafiflik ve biyouyumluluk gibi pek çok avantaja sahip olan tekstil malzemeleri çok eski çağlardan beri tıbbi alanda kullanılmaktadır. Yaraların iyileşme sürecinde, yara eksudasının pH değeri önemli bilgiler içerir. Bu nedenle, yara pH'ındaki değişimlerin takibi yara sağlığı ve iyileşme süreci için kritik öneme sahiptir. Ortamdaki pH değişimine karşı renk değiştirebilme özelliğine sahip halokromik tekstillerin tıbbi alanda kullanımı oldukça faydalı olabilir.

Tezde üretilen nanolifli yüzeyler, taramalı elektron mikroskobu, Fourier transform infrared spektrometresi, UV/VIS spektrofotometresi, reflektans spektrofotometresi, termogravimetrik analizler, hava geçirgenliği, kalınlık ölçümleri ile morfolojik, kimyasal, termal ve halokromik özellikler açısından karakterize edilmiştir. Ayrıca, nanolifli yüzeylere, antibakteriyel etkinlik, boya sabitliği ve renk kararlılığı testleri uygulanmıştır. Nanolifli yüzeylerin pH ile renk değiştiren akıllı bir yara örtüsü olarak kullanım performansları, deney hayvanları üzerinde gerçekleştirilen *in vivo* çalışmada değerlendirilerek ticari bir yara örtüsü ile kıyaslanmıştır.

Çalışmalar sonucunda; üretilen nanolifli yara örtülerinin, tersinir olarak pH ile renk değiştirme özelliğine sahip olduğu ve ayrıca ticari bir yara örtüyle kıyaslandığında yara iyileşme hızını artırdığı ortaya konulmuştur. Bundan dolayı, bu çalışmada üretilen nanolifli yüzeylerin pH-sensör özellikli yara örtüsü olarak yara iyileşmesinin takibinde kullanım potansiyeli olduğu düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Nanolif, akıllı tekstil, halokromik, antosiyanin, pH-sensörü
2020, xiv + 208 sayfa.

ABSTRACT

PhD Thesis

PRODUCTION AND EVALUATION OF SODIUM ALGINATE/POLYVINYL ALCOHOL BASED SMART NANOFIBROUS WOUND DRESSING INCLUDING NATURAL pH INDICATORS

Ayben PAKOLPAKÇIL

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Textile Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Esra KARACA

This thesis aims to develop nanofibrous wound dressings to pursue the wound healing process. The nanofibrous wound dressings were produced by electrospinning method from sodium alginate/polyvinyl alcohol solution including purple cabbage, black carrot, and red beet domestic plant extracts which change color according to pH value.

Chromic textiles that change color depending on environmental conditions are examined under the sub-class of smart textiles. Textile materials that have many advantages such as flexibility, strength, lightweight, and biocompatibility have been used in the medical field since ancient times. During the wound healing process, the pH of the wound exudate contains important information. For this reason, the pursuit of the change of wound pH is of vital importance in wound healing. The use of halochromic textiles that respond to pH change in the environment can be very useful in the medical field.

In the thesis, obtained nanofibrous mats were characterized as morphological, chemical, thermal, and halochromic properties by scanning electron microscope, Fourier transform infrared spectrometer, UV/VIS spectrophotometer, reflectance spectrophotometer, thermogravimetric analysis, air permeability, and surface thickness measurements. Antibacterial activity, dye release, and color stability tests were also applied to the nanofibrous mats. Usage performances of the nanofibrous mats as a smart wound dressing that change its color with pH were evaluated on animals *in vivo* and compared with a commercial wound dressing.

As a result of the studies; it has been demonstrated that the obtained nanofiber wound dressings can change color with pH reversibly and besides they can accelerate wound healing compared to a commercial wound dressing. Therefore, it is thought that nanofibrous mats produced by this work, have the potential to be used as a pH-sensor dressing in the follow-up of the wound healing process.

Key words: Nanofiber, smart textile, halochromic, anthocyanin, pH-sensor
2020, xiv + 208 page.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının yürütülmesinde bilgi ve birikimleri ile bana yol gösteren değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Esra KARACA'ya tezimin başından sonuna dek her aşamasında bana yardımcı olan ve her türlü problemin aşılmasında destek olan Prof. Dr. Behçet BECERİR, Prof. Dr. Bilgen OSMAN, Prof. Dr. Elif TÜMAY ÖZER, Prof. Dr. Yasemin ŞAHAN ve Prof. Dr. Gökhan GÖKTALAY'a, laboratuvar süreçlerinde sağladığı katkılar ve yardımlar için Buse PARLAK, Nedim Numan ÇAĞAN, İVOVENSO Ltd şirketi ve çalışanlarına, BURSALI Tekstil AR-GE Merkezi ve çalışanlarına ve TGA analizlerinde destek olan Bursa Teknik Üniversitesi Araştırma Görevlisi Dr. Yasin ALTIN'a, Bursa Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü personeli Tekstil Yüksek Mühendisi Mehmet TİRİTOĞLU'na, SEM çekimlerinde destek sağlayan Bursa Uludağ Üniversitesi personeli Bahadır KARADUMAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, TÜBİTAK 1001-Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı kapsamında desteklenen 116M540 sayılı projeye gerçekleştirilmiştir. TÜBİTAK'a çalışmalarına katkılarından dolayı şükranlarımı sunarım.

Hayatım boyunca bana her türlü desteği veren aileme ve tüm yakınlarıma çok teşekkür ederim.

Ayben PAKOLPAKÇIL

.../.../.....

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI	5
2.1. Akıllı Tekstiller	5
2.2. Renk Değiştiren Tekstiller	7
2.3. Halokromik Tekstiller	10
2.3.1. Halokromik Boyarmaddeler.....	10
2.3.2. Halokromik Tekstillerin Üretimine Yönelik Çalışmalar.....	11
2.3.3. Halokromik Tekstillerin Tıbbi Alanda Kullanımına Yönelik Çalışmalar	18
2.4. Antosiyaninler	24
2.4.1. Mor Lahana.....	29
2.4.2. Kara Havuç	30
2.4.3. Kırmızı Pancar	31
2.5. Yara İyileşmesi ve pH'ın Önemi.....	32
2.6. Yara Örtüleri	36
2.6.1. Hidrojel Örtüler	38
2.6.2. Hidrokolloid Örtüler	39
2.6.3. Alginat Esaslı Yara Örtüleri	39
2.6.4. Köpükler	41
2.6.5. Şeffaf Filmler.....	42
2.7. Elektro Lif Çekim Yöntemi ile Nanolifli Yüzey Üretimi	42
2.8. Elektro Lif Çekim Yöntemine Etki Eden Parametreler	44
2.8.1. Çözelti Parametreleri	44
2.8.2. Proses Parametreleri	47
2.8.3. Ortam Parametreleri.....	50
2.9. Nanolif Esaslı Yara Örtüleri.....	50
2.10. Nanolif Esaslı Yara Örtülerinde Kullanılan Polimerler.....	51
2.10.1. Polivinil Alkol Polimeri	52
2.10.2. Sodyum Alginat Polimeri.....	53

3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	58
3.1. Materyal	58
3.1.1. Nanolifli Yüzey Üretiminde Kullanılan Polimerler, Bitkiler ve Kimyasal Maddeler	58
3.1.2. Çapraz Bağlama İşleminde Kullanılan Kimyasal Maddeler	59
3.1.3. Renk Ölçümü Çalışmalarında Kullanılan Kimyasal Maddeler	60
3.1.4. <i>In Vivo</i> Deneylerde Kullanılan Materyaller ve Kimyasal Maddeler	61
3.1.5. Çalışmada Kullanılan Aletler ve Cihazlar	63
3.2. Yöntem	72
3.2.1. Bitki Ekstraksiyonu ve Karakterizasyonu	72
3.2.2. Elektro Lif Çekim Çözeltilerinin Hazırlanması ve pH ile Renk Değişiminin Tayini	76
3.2.3. Yara Örtüsü Olarak Kullanılacak Nanolifli Yüzey Üretimi ve Karakterizasyonu	79
3.2.4. Nanolifli Yüzeylerin Çapraz Bağlanması	81
3.2.5. Nanolifli Yüzeylerin Karakterizasyonu	84
3.2.6. Nanolifli Yüzeylerin Yara Örtüsü Olarak <i>In Vivo</i> Ortamda Uygulanması ve Değerlendirme	86
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	91
4.1. Bitki Ekstraksiyonu ve Karakterizasyon Sonuçları	91
4.1.1. Toplam Antosiyanin Miktarı Tayininin Sonuçları	91
4.1.2. Antosiyanin Stabilitesi Tayininin Sonuçları	91
4.1.3. Tekli Antosiyanin Kompozisyonu Tayininin Sonuçları	93
4.1.4. Tekli Fenolik Bileşik Kompozisyonu Tayininin Sonuçları	94
4.2. Elektro Lif Çekim Çözeltilerin Hazırlanması ve pH ile Renk Değişimi Tayininin Sonuçları	96
4.2.1. Elektro Lif Çekim Çözeltilerinin Karakterizasyon Sonuçları	97
4.2.2. UV/VIS Spektrofotometre Ölçüm Sonuçları	99
4.2.3. Renk Ölçümü (RGB ve CIEL*a*b* Değerlerinin Belirlenmesi) Sonuçları	110
4.3. Yara Örtüsü Olarak Kullanılacak Nanolifli Yüzey Üretimi ve Karakterizasyonu Sonuçları	119
4.3.1. Elektro Lif Çekim Yöntemi ile Nanolifli Yüzey Üretim Sonuçları	119
4.3.2. SEM Analiz Sonuçları	121
4.4. Nanolifli Yüzeylerin Çapraz Bağlanma Sonuçları	124
4.4.1. Boya Sabitliği Testi Sonuçları	131
4.4.2. Çapraz Bağlama Sonrası Morfolojik Değerlendirme	131
4.4.3. pH ile Renk Değişim Sonuçları	133

4.4.4. Renk Ölçümü (RGB Değerlerinin Belirlenmesi) ve Renk Kararlılığı (Stabilitesi) Tayini Sonuçları.....	136
4.4.5. Reflektans Ölçümü ve Renk Kararlılığı (Stabilitesi) Tayini Sonuçları	140
4.5. Nanolifli Yüzeylerin Karakterizasyon Sonuçları	149
4.5.1. FTIR Analizi Sonuçları.....	149
4.5.2. TGA Analizi Sonuçları	155
4.5.3. Antibakteriyel Etkinlik Test Sonuçları	159
4.5.4. Kalınlık Test Sonuçları	161
4.5.5. Hava Geçirgenliği Test Sonuçları.....	162
4.6. <i>In Vivo</i> Ortam Çalışmalarının Sonuçları	163
4.6.1. Renk Değişiminin Değerlendirilmesi	163
4.6.2. Yara Küçülmesinin Değerlendirilmesi	166
5. SONUÇ	171
KAYNAKLAR	180
EK....	205
ÖZGEÇMİŞ	207

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Açıklama

°C	Celsius sıcaklık
λ	Dalga boyu
L^*	Açıklık-Koyuluk
a^*	Kırmızılık-Yeşillik
b^*	Sarılık-Mavilik
M_w	Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
w/w	Ağırlık/ağırlık oranı
v/v	Hacim/hacim oranı
w/v	Ağırlık/hacim oranı

Kısaltmalar

Açıklama

PVA	Polivinil alkol
NaAlg	Sodyum alginat
ECM	Hücre dışı matris
dk	Dakika
g	Gram
mg	Miligram
m^2	Metrekare
Nm	Nanometre (10^{-9} metre)
kV	Kilovolt
mL	Mililitre
cm	Santimetre
μm	Mikrometre
rpm	Dakikadaki devir sayısı
D65	Tungsten filamentlı lamba (Renk sıcaklığı yaklaşık 6500 K'dır ve gün ışığı simüle edilmektedir)
UV	Ultra viyole – Mor ötesi
CIELab	CIE tarafından 1976 yılında tanımlanan formül
FTIR	Fourier transform infrared spektrometresi
TGA	Termogravimetrik analiz
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografi
GC-MS	Gaz kromatografi – kütle spektrometri
NMR	Nükleer manyetik rezonans
UV-Vis	Ultraviyole-görünür spektroskopi
IR	Kızılötesi
USD	Amerikan para birimi
s	Saniye
μS	Mikrosiemens
cP	Centipoise

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Tez çalışmasının şematik gösterimi	4
Şekil 2.1. Dünya çapında 2012-2018 yılları arasında akıllı tekstil pazarı	6
Şekil 2.2. Akıllı giysiler ve vücut sensörlerinin 2016-2022 yılları arasında sevkıyatı	7
Şekil 2.3. Global-hypercolor tişört	8
Şekil 2.4. Kâğıt üzerindeki termokromik boyanın; a) aktif olmadığı, b) aktif olduğu hali	8
Şekil 2.5. Solaractive® fotokromik tişörtün UV ışıma öncesi ve sonrası	9
Şekil 2.6. Fotokromik boyarmadde içeren nanolifli malzemenin UV ışıma altında; a) 0 s, b) 10 s, c) 20 s sonraki görselleri ve ardından 30 s UV ışıma maruz bırakılan fotokromik nanolifli yüzeyin karanlık odada, d) 5 dk, e) 10 dk sonraki görselleri	9
Şekil 2.7. Fenolftalein boyarmaddesinde deprotonlanmayla halkanın açılması	10
Şekil 2.8. Antosiyaninlerin temel yapısı (A, B, C: temel yapıyı oluşturan halkalar, R1, R2, R3: antosiyanin çeşitlerinin oluşumunu sağlayan gruplar)	11
Şekil 2.9. Parlak sarı pH-indikatöyle boyanmış pamuklu kumaşın farklı pH'lardaki renk değişimi	12
Şekil 2.10. Sol-jel yöntemiyle boyanmış pamuklu kumaşların farklı pH çözeltilerindeki renk değişimleri	13
Şekil 2.11. Fenolftalein içeren PAN esaslı nanolifli dokusuz yüzeyin farklı pH'lardaki renkleri	15
Şekil 2.12. a) Mor lahana ekstraktı çözeltisi, b) %3, c) %4, d) %5 mor lahana ekstraktlı zein esaslı halokromik malzemeler	15
Şekil 2.13. a) Kavanozun üst boşluğuna nanosensörün yerleştirilmesi, b) alizarin içeren selüloz esaslı nanosensör, c) halokromik nanosensörün 2., 6. ve 12. günlerdeki renk değişimi	16
Şekil 2.14. Fankosiyanin içeren PLA/PEO membranlarının a) 34.7 µm ve 68.7 µm b) kalınlıklarındaki ve pH 1,0-10,0 aralığındaki görüntüleri	16
Şekil 2.15. Alizarin içeren zein esaslı halokromik yüzeyin üretimi ve balık filetoları ile zamana bağlı renk değişimi	17
Şekil 2.16. Bromotimol mavisi içeren polistiren nanolifli (PSNF) yüzeyin şarap numunesinin pH değerine göre renk değişimi	17
Şekil 2.17. Renk değiştirebilen yara bandı	18
Şekil 2.18. Doğal bir pH-indikatör olan ahuduyla boyanmış pamuklu sargı bezinin pH 5,0-7,0 çözeltileri ile muamele edilmeden önceki ve sonraki görüntüleri	19
Şekil 2.19. Kablosuz akıllı bandaj	19
Şekil 2.20. pH değişimine duyarlı yara bakım çubukları	19
Şekil 2.21. (sol) pH-sensörü ve optik algılama sistemi; (sağ) sensörün kemer içine yerleştirilmesi	20
Şekil 2.22. a) Fiber optik algılama prensibi, b) pH'a duyarlı biyosensörün enine kesit SEM görüntüsü	20
Şekil 2.23. PCL/nitrazin sarısı halokromik nanolifli yüzeyin pH 3,0-11,0 çözeltilerindeki renk değişimi	21
Şekil 2.24. a) Mor lahana suyunun, b) selüloz asetat/mor lahana nanolifli	

yüzeyin, pH 1,0-14,0 arasındaki renk değişimi	21
Şekil 2.25. Litmus ile boyanmış pamuklu kumaşın bir kemere entegre edilmesi	22
Şekil 2.26. pH değişimine bağlı olarak selüloz asetat/bromkresol yeşili nanolifli yüzeyin CIEL*a*b* değerleri	22
Şekil 2.27. Kurkumin yüklü PCL esaslı nanoliflerin üretimi	23
Şekil 2.28. İki katmanlı bromotimol mavisi içeren lif esaslı sistemin farklı pH'lardaki durumu	23
Şekil 2.29. Tekstil esaslı kolorimetrik sensorün farklı pH değerlerindeki renkleri ve laktat değerinin değişimine bağlı olarak mor renge dönüşümü	24
Şekil 2.30. Antosiyaninlerin pH değişikliğine bağlı olarak yapısal değişikliği	25
Şekil 2.31. Antosiyaninlerin temel yapısı ve maksimum absorbsiyonları.....	26
Şekil 2.32. Antosiyanidin 3 glukozitinin degradasyonu	28
Şekil 2.33. Türkiye’de 2015-2019 yılları arasında mor lahana üretimi	29
Şekil 2.34. Türkiye’de 2015-2019 yılları arasında kara havuç üretimi	30
Şekil 2.35. Türkiye’de 2015-2019 yılları arasında kırmızı pancar üretimi	31
Şekil 2.36.Yara iyileşme sürecinde gelişen evreler	33
Şekil 2.37. Yaranın pH değerinin cam membranlı bir pH elektrodu ile ölçülmesi	35
Şekil 2.38. Yara iyileşme sürecinde pH değişimi; a) akut yaralar, b) kronik yaralar	35
Şekil 2.39.Yara bakım ürünlerinin 2015-2024 yılları arasındaki hacimsel değişimi	37
Şekil 2.40. Tegaderm™ hidrojel yara dolgu jeli	38
Şekil 2.41. Hartmann Hydrocoll yara örtüsü	39
Şekil 2.42. Sorbsan™ kalsiyum alginat esaslı yara örtüsü	40
Şekil 2.43. Aquacel® köpük yara örtüsü	42
Şekil 2.44.Tegaderm™ şeffaf film örtüsü.....	42
Şekil 2.45. Elektro lif çekim düzeneğinin şematik gösterimi	43
Şekil 2.46. Farklı moleküler ağırlığa sahip elektro lif çekim çözeltilerinden % 25 konsantrasyonda elde edilmiş nanolifler; a) 9000–10,000 g/mol, b) 13,000–23,000 g/mol, c) 31,000–50,000 g/mol	45
Şekil 2.47. Farklı çözücüler kullanılarak elde edilmiş PVP nanoliflerin TEM görüntüsü; a) etanol, b) diklormetan, c) dimetilformamid	46
Şekil 2.48.Voltajın elektro lif çekime etkisi	47
Şekil 2.49. Farklı tipteki toplayıcılar; A) düz plaka, B) paralel elektrotlar, C) dönen disk, D) dönen tambur, E) ızgara	48
Şekil 2.50. Besleme miktarının nanolif oluşumuna etkisi	49
Şekil 2.51. PA 6 çözeltilisinden elektro lif çekim ile elde edilmiş farklı sıcaklıklardaki nanoliflerin SEM görüntüleri; a) 98 nm, b) 90 nm	50
Şekil 2.52. Polivinil alkol polimerinin moleküler yapısı	52
Şekil 2.53. Sodyum alginat polimerinin moleküler yapısı	53
Şekil 2.54. Egg-box modeli	54
Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan sebzeler; a) mor lahana, b) kara havuç, c) kırmızı pancar	59
Şekil 3.2. Sprague Dawley cinsi sıçan	61
Şekil 3.3. Sorbalgon® ticari yara örtüsü	61
Şekil 3.4. Arzum AR178 Ironmix Çubuk Blender.....	63
Şekil 3.5. Wiseclean Ultrasonic Cleaner Ultrasonik Banyo	63

Şekil 3.6. Heidolph Laborota 4001 Efficient Rotary Evaporatör.....	64
Şekil 3.7. Labconco Freezone Liyofilizatör.....	64
Şekil 3.8. Agilent 1260 Infinity HPLC / 6550i Funnel Q-TOF MS LC/MS Cihazı.....	65
Şekil 3.9. HANNA HI-98129 İletkenlik ve pH Ölçüm Cihazı.....	65
Şekil 3.10. Brookfield RV-DV II Viskozimetre Ölçüm Cihazı.....	66
Şekil 3.11. Attension Theta Temas Açısı ve Yüzey Gerilimi Ölçüm Cihazı.....	66
Şekil 3.12. HANNA HI2020-02 Edge Dijital pH Ölçüm Cihazı.....	67
Şekil 3.13. Shimadzu UV/1700 UV/VIS Spektrofotometre.....	67
Şekil 3.14. CANON EOS 5D Mark III Fotoğraf Makinası.....	67
Şekil 3.15. Termal B11660D Işık Kabini.....	68
Şekil 3.16. Nanolifli yapıların üretim çalışmalarında kullanılan elektro lif çekim cihazı.....	68
Şekil 3.17. Taramalı Elektron Mikroskobu.....	69
Şekil 3.18. Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR Cihazı.....	69
Şekil 3.19. Perkin Elmer STA6000 Termogravimetrik Analiz Cihazı.....	70
Şekil 3.20. Konica Minolta CR-400 Taşınabilir Reflektans Spektrofotometre.....	70
Şekil 3.21. INSIZE Dijital Mikrometre.....	70
Şekil 3.22. SDL ATLAS M021A Hava Geçirgenliği Test Cihazı.....	71
Şekil 3.23. ZWY-111B Çalkalamalı İnkübatör.....	71
Şekil 3.24. Parçalanmış bitki örneklerine alkol/su çözeltisi ilave edilmiş karışım.....	73
Şekil 3.25. Manyetik karıştırıcıda elektro lif çekim çözeltilerinin karıştırılması.....	76
Şekil 3.26. CIEL*a*b* renk uzayı.....	79
Şekil 3.27. a) GA'nın kimyasal formülü, b) PVA'nın kimyasal formülü, c) NaAlg'in kimyasal formülü.....	81
Şekil 3.28. PVA ile GA arasında gerçekleşen çapraz bağlanma reaksiyonu.....	82
Şekil 3.29. Sterilizasyon öncesi (solda) ve sterilizasyon sonrası (sağda) PVA/NaAlg/Mor lahana nanolifli yüzey.....	86
Şekil 3.30. Sıçanların sırt bölgesinin traşlanması.....	87
Şekil 3.31. Sıçanların yaklaşık 6 cm x 6 cm ebatlarında temizlenmiş sırt bölgesi.....	87
Şekil 3.32. Sıçanların sırt bölgesinde oluşturulan 1,5 cm x 1,5 cm büyüklüğünde deri defekti ve üzerine yerleştirilen nanolifli yara örtüsü.....	88
Şekil 4.1. Ekstraktların zamana bağlı antosiyanin/betalein miktarları.....	92
Şekil 4.2. PVA/NaAlg çözeltisine ait UV/VIS spektrumu.....	99
Şekil 4.3. pH 4,0'da; a) mor lahana ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{max}=536$ nm) ve b) PVA/NaAlg/Mor lahana çözeltisi ($\lambda_{max}=538$ nm) UV/VIS spektrumları.....	100
Şekil 4.4. pH 5,0'da; a) mor lahana ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{max}=547$ nm) ve b) PVA/NaAlg/Mor lahana çözeltisi ($\lambda_{max}=547$ nm) UV/VIS spektrumları.....	100
Şekil 4.5. pH 6,0'da; a) mor lahana ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{max}=552$ nm) ve b) PVA/NaAlg/Mor lahana çözeltisi ($\lambda_{max}=553$ nm) UV/VIS spektrumları.....	101
Şekil 4.6. pH 7,0'da; a) mor lahana ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{max}=588$ nm) ve b) PVA/NaAlg/Mor lahana çözeltisi ($\lambda_{max}=590$ nm) UV/VIS spektrumları.....	101
Şekil 4.7. pH 8,0'da; a) mor lahana ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{max}=608$ nm) ve b) PVA/NaAlg/Mor lahana çözeltisi ($\lambda_{max}=611$ nm) UV/VIS spektrumları.....	101
Şekil 4.8. pH 9,0'da; a) mor lahana ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{max}=608$ nm) ve b) PVA/NaAlg/Mor lahana çözeltisi ($\lambda_{max}=611$ nm) UV/VIS spektrumları.....	102
Şekil 4.9. pH 10,0'da; a) mor lahana ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{max}=608$ nm) ve b) PVA/NaAlg/Mor lahana çözeltisi ($\lambda_{max}=611$ nm) UV/VIS spektrumları.....	102
Şekil 4.10. a) pH 4,0-10,0 aralığında mor lahana ekstrakt çözeltileri,	

b) pH 4,0-10,0 aralığında PVA/NaAlg/Mor lahanaya çözeltileri, c) PVA/NaAlg çözeltisi ve PVA/NaAlg/Mor lahanaya çözeltilerine ait UV-VIS spektrumları	103
Şekil 4.11. pH 4,0'da; a) kara havuç ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{\max}=539$ nm) ve b) PVA/NaAlg/Kara havuç çözeltisi ($\lambda_{\max}=539$ nm) UV/VIS spektrumları	103
Şekil 4.12. pH 5,0'da; a) kara havuç ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{\max}=545$ nm) ve b) PVA/NaAlg/Kara havuç çözeltisi ($\lambda_{\max}=545$ nm) UV/VIS spektrumları	104
Şekil 4.13. pH 6,0'da; a) kara havuç ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{\max}=549$ nm) ve b) PVA/NaAlg/Kara havuç çözeltisi ($\lambda_{\max}=549$ nm) UV/VIS spektrumları	104
Şekil 4.14. pH 7,0'da; a) kara havuç ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{\max}=565$ nm) ve b) PVA/NaAlg/Kara havuç çözeltisi ($\lambda_{\max}=565$ nm) UV/VIS spektrumları	104
Şekil 4.15. pH 8,0'da; a) kara havuç ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{\max}=603$ nm) ve b) PVA/NaAlg/Kara havuç çözeltisi ($\lambda_{\max}=603$ nm) UV/VIS spektrumları	104
Şekil 4.16. pH 9,0'da; a) kara havuç ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{\max}=604$ nm) ve b) PVA/NaAlg/Kara havuç çözeltisi ($\lambda_{\max}=604$ nm) UV/VIS spektrumları	104
Şekil 4.17. pH 10,0'da; a) kara havuç ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{\max}=605$ nm) ve b) PVA/NaAlg/Kara havuç çözeltisi ($\lambda_{\max}=605$ nm) UV/VIS spektrumları	105
Şekil 4.18. a) pH 4,0-10,0 aralığında kara havuç ekstrakt çözeltileri, b) pH 4,0-10,0 aralığında PVA/NaAlg/Kara havuç çözeltileri, c) PVA/NaAlg çözeltisi ve PVA/NaAlg/Kara havuç çözeltilerine ait UV/VIS spektrumları	105
Şekil 4.19. pH 4,0'da; a) kırmızı pancar ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{\max}=478$ nm (1), $\lambda_{\max}=535$ nm (2)) ve b) PVA/NaAlg/Kırmızı pancar çözeltisi ($\lambda_{\max}=478$ nm (1), $\lambda_{\max}=535$ nm (2)) UV/VIS spektrumları	106
Şekil 4.20. pH 5,0'da; a) kırmızı pancar ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{\max}=478$ nm (1), $\lambda_{\max}=535$ nm (2)) ve b) PVA/NaAlg/Kırmızı pancar çözeltisi ($\lambda_{\max}=478$ nm (1), $\lambda_{\max}=535$ nm (2)) UV/VIS spektrumları	107
Şekil 4.21. pH 6,0'da; a) kırmızı pancar ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{\max}=478$ nm (1), $\lambda_{\max}=535$ nm (2)) ve b) PVA/NaAlg/Kırmızı pancar çözeltisi ($\lambda_{\max}=478$ nm (1), $\lambda_{\max}=535$ nm (2)) UV/VIS spektrumları	107
Şekil 4.22. pH 7,0'da; a) kırmızı pancar ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{\max}=478$ nm (1), $\lambda_{\max}=535$ nm (2)) ve b) PVA/NaAlg/Kırmızı pancar çözeltisi ($\lambda_{\max}=478$ nm (1), $\lambda_{\max}=535$ nm (2)) UV/VIS spektrumları	107
Şekil 4.23. pH 8,0'da; a) kırmızı pancar ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{\max}=478$ nm (1), $\lambda_{\max}=536$ nm (2)) ve b) PVA/NaAlg/Kırmızı pancar çözeltisi ($\lambda_{\max}=478$ nm (1), $\lambda_{\max}=536$ nm (2)) UV/VIS spektrumları	108
Şekil 4.24. pH 9,0'da; a) kırmızı pancar ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{\max}=478$ nm (1), $\lambda_{\max}=539$ nm (2)) ve b) PVA/NaAlg/Kırmızı pancar çözeltisi ($\lambda_{\max}=478$ nm (1), $\lambda_{\max}=539$ nm (2)) UV/VIS spektrumları	108
Şekil 4.25. pH 10,0'da; a) kırmızı pancar ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{\max}=478$ nm (1), $\lambda_{\max}=541$ nm (2)) ve b) PVA/NaAlg/Kırmızı pancar çözeltisi ($\lambda_{\max}=478$ nm (1), $\lambda_{\max}=541$ nm (2)) UV/VIS spektrumları	108
Şekil 4.26. a) pH 4,0-10,0 aralığında kırmızı pancar ekstrakt çözeltileri, b) pH 4,0-10,0 aralığında PVA/NaAlg/Kırmızı pancar çözeltileri, c) PVA/NaAlg çözeltisi ve PVA/NaAlg/Kırmızı pancar çözeltilerine ait UV/VIS spektrumları	109
Şekil 4.27. Mor lahanaya ekstraktı içeren 2/1 %12 PVA / %1 NaAlg çözeltisinin RGB değerleri; a) %1, b) %2, c) %3	110
Şekil 4.28. Kara havuç ekstraktı içeren 2/1 %12 PVA / %1 NaAlg çözeltisinin RGB değerleri; a) %1, b) %2, c) %3	111

Şekil 4.29. Kırmızı pancar ekstraktı içeren 2/1 %12 PVA / %1 NaAlg çözeltisinin RGB değerleri; a) %1, b) %2, c) %3	111
Şekil 4.30. Üretilen nanolifli yüzeyler; a) PVA/NaAlg, b) PVA/NaAlg/Mor lahana, c) PVA/NaAlg/Kara havuç, d) PVA/NaAlg/Kırmızı pancar	120
Şekil 4.31. Üretilen nanolifli yüzeylerin SEM görüntüleri (X5000) ve lif çapı dağılımları; a) PVA/NaAlg, b) PVA/NaAlg/Mor lahana, c) PVA/NaAlg/Kara havuç, d) PVA/NaAlg/Kırmızı pancar	121
Şekil 4.32. Parametre çalışmalarında kullanılan PVA/NaAlg/Mor lahana nanolifli yüzey.....	124
Şekil 4.33. Çapraz bağlama çözeltisinde 1 saat bekletilen nanolifli yüzey numuneleri.....	125
Şekil 4.34. Çapraz bağlama çözeltisinde 24 saat bekletilen nanolifli yüzey numuneleri.....	125
Şekil 4.35. 3 farklı pH çözeltisinde bekletilen nanolifli yüzey numunelerinin renk değişimleri.....	125
Şekil 4.36. 2 nolu çapraz bağlama çözeltisinde 1 saat bekletildikten sonra etil alkol ile 5 dakika yıkanan nanolifli yüzey numunesi.....	126
Şekil 4.37. İçerisinde nanolifli yüzey numunelerinin 1 saat bekletildiği çapraz bağlama çözeltileri	126
Şekil 4.38. İçerisinde nanolifli yüzey numunelerinin 1 saat bekletildiği 2 nolu (sağda) ve 3 nolu (solda) çapraz bağlama çözeltileri.....	128
Şekil 4.39. 10 dk çapraz bağlama işlemi sonrası etil alkol ile yıkanan PVA/NaAlg/Mor lahana nanolifli yüzey	128
Şekil 4.40. 10 dk çapraz bağlama işlemi sonrası fosfat tamponu ile durulanan PVA/NaAlg/Mor lahana nanolifli yüzey	128
Şekil 4.41. Çapraz bağlanmış nanolifli yüzeyler	130
Şekil 4.42. Çapraz bağlı PVA/NaAlg/Mor lahana nanolifli yüzeyin 24 saat bekletildiği tampon çözeltinin UV spektrumu	131
Şekil 4.43. Çapraz bağlı nanolifli yüzeylerin SEM görüntüleri (X5000) ve lif çapı dağılımları; a) PVA/NaAlg, b) PVA/NaAlg/Mor lahana, c) PVA/NaAlg/Kara havuç, d) PVA/NaAlg/Kırmızı pancar	132
Şekil 4.44. Mor lahana ekstrakt çözeltisinin ve çapraz bağlı PVA/NaAlg/Mor lahana nanolifli yüzeyin pH 4,0-10,0 arasındaki renk değişimi.....	133
Şekil 4.45. Kara havuç ekstrakt çözeltisinin ve çapraz bağlı PVA/NaAlg/Kara havuç nanolifli yüzeyin pH 4,0-10,0 arasındaki renk değişimi.....	134
Şekil 4.46. Kırmızı pancar ekstrakt çözeltisinin ve çapraz bağlı PVA/NaAlg/Kırmızı pancar nanolifli yüzeyin pH 4,0-10,0 arasındaki renk değişimi	135
Şekil 4.47. PVA/NaAlg/Mor lahana nanolifli yüzeyin RGB değerleri; a) başlangıç (0. gün), b) 3. gün, c) 5. gün, d) 10. gün, e) 20. gün, f) 30. gün	137
Şekil 4.48. PVA/NaAlg/Kara havuç nanolifli yüzeyin RGB değerleri; a) başlangıç (0. gün), b) 3. gün, c) 5. gün, d) 10. gün, e) 20. gün, f) 30. gün	138
Şekil 4.49. PVA/NaAlg/Kırmızı pancar nanolifli yüzeyin RGB değerleri; a) başlangıç (0. gün), b) 3. gün, c) 5. gün, d) 10. gün, e) 20. gün, f) 30. gün	139
Şekil 4.50. PVA/NaAlg ve çapraz bağlı PVA/NaAlg nanolifli yüzeylere ait FTIR spektrumları.....	150
Şekil 4.51. PVA/NaAlg, çapraz bağlı PVA/NaAlg, PVA/NaAlg/Mor lahana	

ve çapraz bağlı PVA/NaAlg/Mor lahanana nanolifli yüzeylere ait FTIR spektrumları ...	152
Şekil 4.52. PVA/NaAlg, çapraz bağlı PVA/NaAlg, PVA/NaAlg/Kara havuç ve çapraz bağlı PVA/NaAlg/Kara havuç nanolifli yüzeylere ait FTIR spektrumları ...	153
Şekil 4.53. PVA/NaAlg, çapraz bağlı PVA/NaAlg, PVA/NaAlg/Kırmızı pancar ve çapraz bağlı PVA/NaAlg/Kırmızı pancar nanolifli yüzeylere ait FTIR spektrumları.....	154
Şekil 4.54. PVA polimeri, NaAlg polimeri, PVA/NaAlg ve çağraz bağlanmış PVA/NaAlg nanolifli yüzeylere ait TGA termogramları	155
Şekil 4.55. PVA/NaAlg, PVA/NaAlg/Mor lahanana, PVA/NaAlg/Kara havuç ve PVA/NaAlg/Kırmızı pancar nanolifli yüzeylere ait TGA termogramları.....	156
Şekil 4.56. PVA/NaAlg/Mor lahanana ve çapraz bağlı PVA/NaAlg/Mor lahanana nanolifli yüzeylere ait TGA termogramları.....	157
Şekil 4.57. PVA/NaAlg/Kara havuç ve çapraz bağlı PVA/NaAlg/Kara havuç nanolifli yüzeylere ait TGA termogramları.....	158
Şekil 4.58. PVA/NaAlg/Kırmızı pancar ve çapraz bağlı PVA/NaAlg/Kırmızı pancar nanolifli yüzeylere ait TGA termogramları	159
Şekil 4.59. Gram-pozitif ve gram-negatif bakterilerin hücre duvarı yapısı	158
Şekil 4.60. PVA/NaAlg/Mor lahanana nanolifli yüzeyin in vitro ve (üst) in vivo (alt) ortamda renk değişimi.....	163
Şekil 4.61. PVA/NaAlg/Kara havuç nanolifli yüzeyin in vitro ve (üst) in vivo (alt) ortamda renk değişimi.....	164
Şekil 4.62. PVA/NaAlg/Kırmızı pancar nanolifli yüzeyin in vitro ve (üst) in vivo (alt) ortamda renk değişimi.....	164
Şekil 4.63. PVA/NaAlg, PVA/NaAlg/Mor lahanana ve Sorbalgon® için yara alanı (%) ve yara bölgesi fotoğrafları.....	167
Şekil 4.64. PVA/NaAlg, PVA/NaAlg/Kara havuç ve Sorbalgon® için yara alanı (%) ve yara bölgesi fotoğrafları.....	167
Şekil 4.65. PVA/NaAlg, PVA/NaAlg/Kırmızı pancar ve Sorbalgon® için yara alanı (%) ve yara bölgesi fotoğrafları.....	167
Şekil 4.66. Tüm gruplar için yara alanı (%) ve yara bölgesi fotoğrafları	167

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Alginat esaslı ticari yara örtüleri	40
Çizelge 3.1. Ekstrakt içermeyen ve içeren 2/1 %12 PVA / %1 NaAlg çözeltilerinin elektro lif çekim üretim parametreleri	80
Çizelge 4.1. Bitki ekstraktlarındaki toplam antosiyanin ve betalain miktarları	91
Çizelge 4.2. Bitki ekstraktlarının tekli antosiyanin içerikleri	93
Çizelge 4.3. Bitki ekstraktlarının tekli fenolik bileşik içerikleri	95
Çizelge 4.4. Çözeltilerin karakterizasyon sonuçları	97
Çizelge 4.5. Çeşitli konsantrasyonlarda mor lahana, kara havuç ve kırmızı pancar içeren 2/1 %12 PVA / %1 NaAlg çözeltilerinin RGB ve CIEL*a*b* değerleri	113
Çizelge 4.6. Çeşitli konsantrasyonlarda mor lahana, kara havuç ve kırmızı pancar içeren 2/1 %12 PVA / %1 NaAlg çözeltilerinin ΔE^* değerleri	117
Çizelge 4.7. Üretilen nanolifli yüzeylerin lif çapı değerleri	121
Çizelge 4.8. Parametre çalışması için belirlenen çapraz bağlama çözelti reçeteleri	124
Çizelge 4.9. Çapraz bağlama süresinin görsel olarak ve CIEL*a*b* değerleri üzerinden değerlendirilmesi	129
Çizelge 4.10. Çapraz bağlanmış nanolifli yüzeylerin lif çapı değerleri	132
Çizelge 4.11. PVA/NaAlg/Mor lahana nanolifli yüzeyin reflektans ölçüm sonuçları	140
Çizelge 4.12. PVA/NaAlg/Kara havuç nanolifli yüzeyin reflektans ölçüm sonuçları	142
Çizelge 4.13. PVA/NaAlg/Kırmızı pancar nanolifli yüzeyin reflektans ölçüm sonuçları	143
Çizelge 4.14. Nanolifli yüzeylerin ΔE^* değerleri	145
Çizelge 4.15. Nanolifli yüzeylerin antibakteriyel etkinlik test sonuçları	159
Çizelge 4.16. Nanolifli yüzeylerin kalınlık ölçüm sonuçları	161
Çizelge 4.17. Nanolifli yüzeylerin hava geçirgenliği ölçüm sonuçları	162
Çizelge 4.18. Nanolifli yara örtülerinin iyileşme sürecinin ilk haftasında yara üzerindeki renk değişimleri	165
Çizelge 4.19. Yara örtülerinin uygulandığı yaraların belirli günlerdeki yara küçülme yüzdeleri	166

1. GİRİŞ

Nanoteknoloji; malzeme, elektronik, kimya, tıp, elektronik, enerji üretimi gibi alanlarda olduğu kadar tekstil alanında da önemli gelişmelere yol açmaktadır. Nanoteknoloji ve tekstil bilimleri birlikteliği sonucu yapılan çalışmalarda; birçok fonksiyonel özellik içeren giysi ve ev tekstili gibi konvansiyonel tekstil ürünlerinin yanı sıra, teknik tekstil olarak adlandırılan ve tıp, inşaat, tarım, havacılık ve makina gibi birçok alanda kullanılan tekstil yüzeylerinin üretimi nanolifler ve nanopartiküller kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tekstil sektörünün ulaşım, güvenlik, enerji, dijital ve sağlık gibi dinamik pazarlarda, desteği çok önemlidir. 2020 yılı için elektronik tekstillerin (giyilebilir elektronik ürünlerin) 1 trilyon USD, elektronik ambalaj ürünlerinin 100 milyar USD, doku mühendisliği uygulamalarındaki iskele yapılarının 10 milyar USD, otomobil sensörlerinin 5 milyar USD ve biyosensörlerin 1 milyar USD pazar payına sahip olacağı tahmin edilmektedir (Bhat ve Uppal 2010, Şafak 2016).

Çok eski zamanlardan beri, tekstil malzemeleri, sağlık alanının pek çok uygulamalarında yer almaktadır. Polimer teknolojisinin gelişmesiyle birlikte, mevcut liflerin geliştirilmesi ve yeni liflerin üretilmesi, tekstil yapılarının çeşitlenmesi sonucu giderek gelişen tıbbi tekstiller, insanların ve hayvanların tıbbi/cerrahi müdahalesi ve hijyeni için kullanılırken, personelin ve teçhizatın korunmasına da destek sağlarlar. 2010 yılında yaklaşık 2,4 milyon ton üretim hacmine sahip olan tıbbi tekstil malzemeleri, 2014 yılında 13,9 milyar dolarlık pazar ile dünya teknik tekstiller pazarı içinde % 10'luk paya sahip olmuş ve ulaşım, endüstriyel, inşaat ve tarım tekstillerinden sonra 5. sıraya yerleşmiştir (Palamutçu 2013, Swiss Textiles 2018, Grand View Research, 2018). Biyouyumluluk, esneklik, mukavemet, nem ve hava geçirgenliği gibi önemli avantajlara sahip tekstil malzemeleri, tıbbi ve cerrahi uygulamalarda belli ihtiyaçlara cevap verecek şekilde iplik, örme, dokuma, dokusuz yüzey ve kompozit formunda tasarlanıp kullanılabilir. Kemik onarımına yönelik karmaşık kompozit yapılardan basit bir temizlik mendiline kadar çok çeşitli ürünler bu alanda yer alabilir (Rajendran ve ark. 2016).

Akıllı tekstillerin tasarımı ve üretimi, birçok farklı (kimya, yazılım, mekatronik, elektronik, vb.) disiplinin birlikte hareket etmesini gerektirir. Katma değeri yüksek ürünler multidisipliner yaklaşımla yapılan çalışmalardan ortaya çıkabilir. Akıllı tekstillerin genellikle konvansiyonel çalışmaların yer aldığı tekstil sektörüne, yeni bir kapı açacağı düşünülmektedir (Erol ve Çetiner, 2017).

Yaşam standartlarının yükselmesiyle insanların kişisel bakım ve hijyene daha fazla önem vermesi, nüfusun artması ve yaşlanmasıyla birlikte tıbbi tekstil ürünlerine olan talebin de artması beklenmektedir. Kanser, obezite ve diyabet gibi hastalıkların sayılarının yükselmesiyle birlikte; bu hastalıkların neden olduğu iyileşmesi geciken ve/veya iyileşme sürecinde oluşan yaralar, hastaların yaşam kalitesini düşürmekle kalmamakta aynı zamanda hem fiziksel hem de psikolojik açıdan olumsuz etkilemektedir. Bu nedenlerden dolayı geleneksel yara örtüleri bu ihtiyaçları karşılamakta yetersiz kalmakta ve yara tedavilerinde daha etkili uygulamalara gereksinim duyulmaktadır (Grand View Research 2018).

Tekstil terbiye teknolojilerinde, koloristler için rengin kararlılığı şarttır. Fakat 1990'lı yıllardan sonra kromik malzemelerin tekstildeki uygulamaları ilgi gördükçe, renk değiştiren tekstillerin de pazarda yer edinebileceği görülmüştür. Görsel olarak kolayca fark edilebilen bir sensör, kromik boyarmaddeler kullanılarak tekstil malzemelerine uygulanabilir. Dahası tekstil malzemelerinin sahip olduğu hafiflik, yıkanabilirlik, nefes alabilirlik ve tekrar kullanılabilirlik gibi özellikler tekstil esaslı sensör geliştirmede önemli avantajlar sunar (Schueren ve Clerck 2012, Schoolaert ve ark. 2016).

Vücuttaki H^+ iyonu değişimi insan sağlığı için önemli bir parametredir. Vücut sıvılarının asitliğinin (ter, idrar, burun akıntısı, vb.) belirlenmesinde pH değişimine karşı renk değiştiren halokromik bir tekstil malzemesinin kullanımı oldukça faydalı olabilir (Schueren ve Clerck 2012, Schueren ve Clerck 2013, Ferrara ve Bengisu 2014). Bu sebeplerden dolayı halokromik boyarmaddelerin tekstil malzemelerine uygulanabilirliğinin araştırılması ve tıbbi alanda kullanılabilirliğinin değerlendirilmesi önemlidir.

Halokromik özelliğe sahip bir tekstil ürünü, pek çok farklı üretim teknolojisiyle (boyama, kaplama, sol-jel, masterbatch) elde edilebilir. Fakat bu malzemelerin algılama yeteneği, seçicilik, duyarlılık ve tepki süresi gibi kullanım sırasında önemli olan bazı kriterleri vardır. Bu özelliklerin geliştirmesinin bir yöntemi de tekstil bazlı pH-sensörlerinin yüzey alanının artırılmasıdır. Geniş ve ayarlanabilir yüzey alanı, küçük gözenek boyutu ve gözenekli yapısıyla nanolifler, tekstil bazlı pH-sensörü elde etmede önemli avantajlar sunar (Rostami ve ark. 2015).

1 mikronun altında lif çapına sahip olan liflere nanolif denilmektedir. Nanoliflerin en çok kullanıldığı alanlardan biri de biyomedikal uygulamalardır. Oksijen ve hava geçirgenliğine olanak sağlayan geniş yüzey alanı ve gözenekli yapısıyla nanolifler ayrıca bakterilere karşı da iyi bir bariyer özelliği sergilemektedir. Elektro lif çekim yöntemiyle elde edilen nanoliflerin yapısı doğal ekstraselüler matriksini (ECM) taklit edebilir ve bu yüzden doku mühendisliği uygulamalarında yer alabilir. Elektro lif çekim, basit ve ekonomik bir yöntem olmasıyla pek çok araştırmacının ilgisini çekmiş ve son yıllarda bu konuda en çok araştırma ve yayın yapılan bir konu haline gelmiştir. İlk olarak 1600'lü yıllarda, polimer eriyiği veya çözeltisine yüksek elektrik voltajı uygulanarak elde edilen nanolif üretim tekniği olan elektro lif çekim, 20. yüzyılın başlarında patentlenmiştir. 1990'larda teknolojinin gelişmesi ve yaygınlaşmasıyla bu konuda yapılan çalışmalar artmış ve 2000'li yıllarda büyük bir ivme yakalamıştır. Herhangi bir sebepten ötürü (hastalık, yaralanma veya doğuştan gelen hasarlar) zarar gören hücrelerin yerine yeni hücresel yapıların oluşumlarını sağlamak veya hızlandırmak amacıyla çeşitli polimerlerden elektro lif çekim yöntemiyle üretilen nanolifli yüzeyler; tıbbi protez, yara örtüsü, ilaç salınım sistemi, doku iskelesi olarak kullanılmıştır (Deitzel ve ark. 2001, Ramakrishna ve ark. 2005, Xie ve ark. 2012, Supaphol ve ark. 2012).

Tekstil sektörü yüksek ihracat kapasitesi ve istihdamla ülkemizin önemli sektörlerindendir. Sektörün sürdürülebilirliğini sağlamak ve küresel alanda rekabet edilebilirliğini artırmak için katma değeri yüksek akıllı tekstil ürünlerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu tez çalışması ile katma değeri yüksek ve yeni bir akıllı tıbbi tekstil ürününün geliştirilmesi ve bu sayede sektöre katkıda bulunulması hedeflenmiştir.

Bu tezde; mor lahana, kara havuç ve kırmızı pancar sebzelerinden antosiyaninler ekstrakte edilerek, içeren miktar ve stabilizasyon açısından karakterize edilmiştir. Ekstrakt çözeltiler, polivinil alkol (PVA) ve sodyum alginat (NaAlg) polimerleri ile karıştırılmıştır. Hazırlanan karışımların, UV/VIS spektrofotometrede çözeltilerin renk özellikleri incelenmiş ve fotoğrafları çekilerek RGB ve renk farkı değerleri belirlenmiştir. Bu karışımlardan, pH ile renk değiştirme özelliğine sahip nanolifli yüzeylerin elde edilmesi için elektro lif çekim tekniğinden yararlanılmıştır (Şekil 1.1.). Elde edilen nanolifli yapılar SEM, FTIR, TGA, antibakteriyelik, kalınlık ve hava geçirgenliği ölçümleri ile karakterize edilmiştir. pH değişimine bağlı renk değişimleri reflektans spektrofotometresiyle ölçülmüş ve CIEL*a*b* renk sistemi kullanılarak incelenmiştir. pH-sensör özellikli nanolifli yara örtülerinin *in vivo* ortamda pH ile renk değişimi incelenmiş, nanolifli yüzeylerin yapılarındaki bitki ekstraktlarının yara küçülmesi üzerindeki etkisi ticari bir yara örtüsü ile kıyaslanarak değerlendirilmiştir.



Şekil 1.1. Tez çalışmasının şematik gösterimi

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

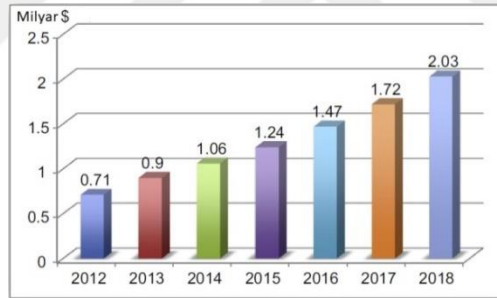
2.1. Akıllı Tekstiller

Işık, ısı, pH, basınç, elektromanyetik dalgalar, ses ve hareket gibi çevresel etkileri algılayıp ve/veya tepki veren tekstil malzemelerine akıllı tekstil denir. Akıllı tekstiller, pasif, aktif ve çok akıllı tekstiler olarak üç grupta sınıflandırılır (Talvenmaa 2006). Ortamdaki bir uyarıyı algılayabilen sensörler, pasif akıllı tekstiller grubunda yer alır. Sensörler, sinyalleri algılayan bir sinir ağı gibi çalışmaktadır. Bu nedenle pasif akıllı tekstil yapılarında sensörler yer alır. Şekil hafıza malzemeleri, hidrofobik veya hidrofilik tekstiller, optik lif yerleştirilmiş kumaşlar ve iletken kumaşlar bu sınıfa dâhildir. Aktif akıllı tekstiller, ortam şartlarına ve dış etkilere duyarlı ve bunları iletmek için kullanılan sensörlerin yanı sıra aktüatörlerle donatılmıştır. Aktüatörler, direkt olarak veya merkezi bir kontrol birimi tarafından algılanan sinyaller uyarınca görev yapan ve belirli sistemleri harekete geçirici etki yapan sistemlerdir. Kirlilik, ışık, sıcaklık ve gibi çevredeki çeşitli uyaranları algılayabilen ve bunlara göre tepki verebilen minyatürize aktüatör sistemler bu sınıftadır. Aktif akıllı tekstil yapılarına; faz değiştiren, şekilsel hafızaya sahip, kromik, su itici, buhar geçirgen, ısı depolayan, buhar absorbe eden, ısı üreten materyaller örnek olarak verilebilir. Tekstil sektörünün geleceği olarak görülen çok akıllı tekstiller ise; çevresel uyarıları algılayıp, içinde bulunduğu duruma göre tepki gösteren ve kendilerini bu uyarılara adapte edebilen sistemlerdir. Günümüzde en sık karşılaşılan akıllı giysiler, ceplerine mobil aygıtlar (MP3 çalar, radyo, telefon, vb.) yerleştirilmiş hazır giyim ürünleridir (Kayacan 2008, Rajendran 2009, Rajendran ve ark. 2016).

1989 yılında ilk kez Japonya’da “akıllı materyal” kavramı ortaya atılmıştır. Biçimsel hafıza özelliğine sahip ipek ipliği de ilk akıllı tekstil ürünü olarak yer alır. Şekil hafızalı malzemelerin 1960’larda ve akıllı polimer jellerinin 1970’lerde keşfi akıllı malzemelerin başlangıcı olarak görülmektedir. 1980’li yılların sonuna kadar tekstil malzemeleri akıllı materyaller sınıfında değerlendirilmemiştir. 1990’lı yılların sonuna doğru iletişimsel tekstiller üzerine bir çalışma ve 2000’li yıllarla birlikte ilk tekstil esaslı elektronik yarı iletken bileşenler üretilmiştir (Koncar 2016).

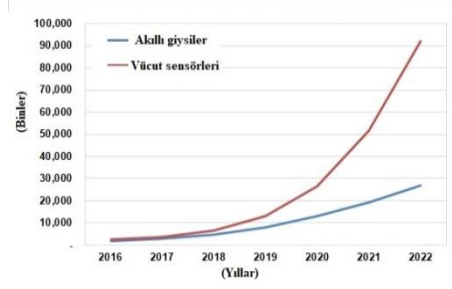
Akıllı tekstiller, teknik tekstiller içerisinde katma değeri en yüksek ve ileri teknoloji kullanılan alanlardan birisidir. Akıllı tekstiller, insan aktivitelerinin neredeyse her aşamasında yer alabildiği için, başta tıbbi teknik tekstilleri, koruyucu teknik tekstilleri ve taşımacılık teknik tekstilleri olmak üzere birçok alanın kapsamına girer. Ancak, yüklendikleri işlev ve yapıları itibarıyla ayrı bir kategoride değerlendirilirler (Pakolpakçıl, 2013). Akıllı, dijital ve interaktif tekstil pazarı 2012-2018 yılları arasında iyi bir ivme yakalamıştır (Şekil 2.1.) (Koncar 2016). 2020 yılında %34 oranında büyüyerek 4,7 milyar dolara ulaşacağı öngörülmüştür (Rajendran ve ark. 2016, MarketandMarkets 2016).

Akıllı tekstillerin özellikle sağlık ve tıp alanında fizyolojik değişimlerin ve çevresel etkenlerle iletişimin takibine yönelik; yara bakım ürünü, bandaj, plaster, protez implant, cerrahi dikiş ipliği, sağlık personeli giysisi olarak kullanımları araştırılmaktadır (Mecnika ve ark. 2014).



Şekil 2.1. Dünya çapında 2012-2018 yılları arasında akıllı tekstil pazarı (Koncar 2016)

Biyomedikal mühendisliği alanında pek çok potansiyel uygulamaya sahip akıllı kumaşlar ve interaktif tekstiller nispeten yeni bir araştırma sahasıdır. Giyilebilen bir tekstil ürününe entegre edilebilen sensörler, vücut ile sürekli temas halindedir ve pek çok yararlı fizyolojik sinyali yakalama imkânı sağlar (Langenhove, 2015). Tractica şirketinin yaptığı araştırmaya göre, küresel pazarda 2016 yılında 1,7 milyon adet gerçekleştirilen akıllı giysi ürünlerinin sevkiyatının 2022 yılında 26,9 milyona ulaşması beklenmektedir. Vücut sensörlerinin sevkiyatının ise daha büyük bir artışla 2016 yılında 2,4 milyondan 2022 yılında 92,1 milyona ulaşacağını öngörülmektedir (Şekil 2.2.) (Tractica 2018).



Şekil 2.2. Akıllı giysiler ve vücut sensörlerinin 2016-2022 yılları arasında sevkıyatı (Tractica 2018)

2.2. Renk Değiştiren Tekstiller

Dışarıdan gelen bir uyaran etkisi (ışık, ısı, elektrik, pH, basınç ve vb.) ile renk değiştiren tekstillere kromik tekstiller veya bukalemunsu giysiler olarak adlandırılır. Renk değiştiren tekstiller, yapılarına kromik boyarmaddelerin çeşitli üretim yöntemleriyle, boyama, baskı, kaplama, polimer yapısına karıştırılarak katılmasıyla elde edilebilir (Schueren ve Clerck 2010, Schueren ve ark. 2010, Agarwal ve ark. 2012, Schueren ve ark. 2012, Schueren ve ark. 2013).

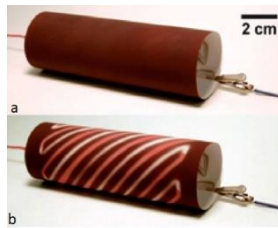
Renk değiştirmenin birçok farklı mekanizması vardır. Fakat genellikle dış etkilerle gelen uyaranların etkisiyle boyarmaddenin elektron yoğunluğu veya moleküler yapısı değişir ve renk değişimi gerçekleşmiş olur. Bu uyaran etkisi yok olduğunda tekrar ilk hallerine yani kararlı oldukları hale dönerler ve eski renklerini alırlar. Bu renk değişimi, son 30 yılda birçok farklı alanda çalışan araştırmacıları da cezbetmiş ve pek çok farklı kromik ürün ortaya çıkmıştır. Kromik malzemelerde renk değişimi genellikle uyarının adıyla isimlendirilir. Örneğin, ışık anlamına gelen foto ile bir renk değişimi gerçekleşiyorsa fotokromik, ısı anlamına gelen termo etkiyle gerçekleşiyorsa termokromik, çözücü anlamına gelen solvent ile renk değişiyorsa solventkromik olarak adlandırılır. Tekstil alanında özellikle fotokromik ve termokromik ürünlerle ilgili pek çok ürün ve araştırma bulunmaktadır. Fakat 2010'lu yıllarının başından itibaren pH etkisiyle renk değiştiren halokromik tekstil malzemeleri üzerine de araştırmalar yapılmaktadır (Talvenmaa 2006, Schueren ve Clerck 2012, Pakolpakçıl 2013, Avella-Oliver ve ark. 2016).

Termokromizm ve fotokromizm; kimya, sağlık ve biyoloji gibi diğer alanlarda uygulanan ilginç fizikokimyasal olaylardır. Termokromik malzemeler, sıcaklık değişimine duyarlıdırlar ve pek çok farklı alanda kullanılmaktadır. Akvaryumdaki suyun sıcaklığını ölçmek için renk değiştiren bir şerit bunun en yaygın örneğidir. Plastik endüstrisinde yapılan bu uygulamalar daha sonra tekstil endüstrisinde etkinleşmiştir. Bu konuda yapılan ilk çalışmalardan biri, 1991 yılında, Global-hypercolor altında pazarlanan tişörtlerdir (şekil 2.3.). Başlangıçta iyi bir çıkış yakalayan ürünlerin popülerlikleri, yetersiz renk ve yıkama dayanımları yüzünden kısa sürmüştür (Mattila 2006, Christie 2013).



şekil 2.3. Global-hypercolor tişört (TruffleShuffleBlog 2019)

Siegel ve ark. (2009) yaptıkları çalışmada; kâğıdın bir yüzeyini termokromik boyalarla desenlendirmişler diğer yüzeyine ise iletken teller yerleştirmişlerdir. Termokromik boyalarla desenlendirilen yüzey, tellere uygulanan elektrik akımıyla ısıtılmış ve renk görünür hale gelmiştir (şekil 2.4.). Geliştirilen bu sistemin biyomedikal uygulamalarda kullanılabileceği düşünölmektedir.



şekil 2.4. Kâğıt üzerindeki termokromik boyanın; a) aktif olmadığı, b) aktif olduğu hali (Siegel ve ark. 2009)

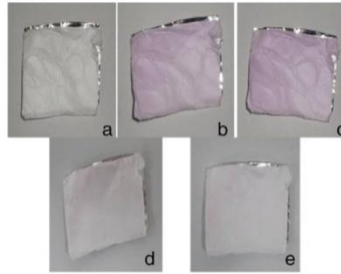
Fotokromizm, organik kimyanın ve enströmental aletlerin (IR, NMR, X-ışını, UV/VIS, vb.) gelişimine paralel olarak 1960’lardan sonra, ilgi çekici hale gelmiştir. Bununla birlikte; ticari alanda kullanımını artırmak ve başarı şansını yükseltebilmek için, özel uygulamalara ve özellikle ışığa karşı arttırılmış stabiliteye sahip boyarmaddelerin

geliştirilmesi gerekmektedir. Fotokromik malzemeler tekstil sektöründe özellikle, ultraviyole ışınlarla karşı koruma (Şekil 2.5.) ve askeri alanda kamuflaj amaçlı kullanılmaktadır (Orhan 2007, Christie 2013).



Şekil 2.5. Solaractive® fotokromik tişörtün UV ışına öncesi ve sonrası (Solar Active, 2019)

Shuiping ve ark. (2010); renk değiştirebilen nanolifli yüzeyi, selüloz asetat çözeltisine spiropiran türevi bir fotokromik boyarmadde ilave ederek, elektro lif çekim yöntemiyle elde etmişlerdir. Çeşitli renk ölçüm metotlarıyla nanolifli yüzeylerin ışık etkisiyle renk değiştirdiği gözlemlenmiştir (Şekil 2.6.). İyi bir ışık duyarlılığına sahip fotokromik nanoliflerin, optik cihazlarda ve/veya biyosensör uygulamalarında yer alabileceğine değinilmiştir.



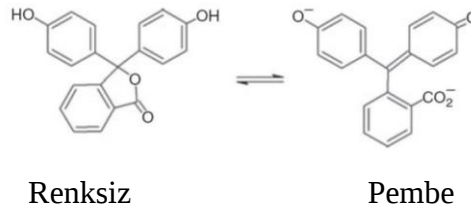
Şekil 2.6. Fotokromik boyarmadde içeren nanolifli malzemenin UV ışına altında; a) 0 s, b) 10 s, c) 20 s sonraki görselleri ve ardından 30 s UV ışımaya maruz bırakılan fotokromik nanolifli yüzeyin karanlık odada, d) 5 dk, e) 10 dk sonraki görselleri (Shuiping ve ark. 2010)

2.3. Halokromik Tekstiller

Von Baeyer tarafından ilk defa tanımlanan halokromizm, çözeltiye asit veya baz ilave edilmesi sonucu çözeltide meydana gelen renk değişimidir. Çözeltideki H^+ iyonu miktarı değişince çözeltinin pH değeri değişir. pH değeri değişince tersinir bir renk değişimi gözlemlenir. Renklilik yeni bir kromoforun oluşmasından kaynaklanır (Laurent ve Dürr 2001). pH değeri değişince, çözelti içindeki iyonize olmayan ve iyonize olan yapıların oranı değişir. Bu durumdaki iki yapı farklı renklere sahiptir. Çözeltinin renginin değişmesine bu farklı yapılar neden olur. Halokromik boyalar tersinir renk değişim özelliğine sahiptir ve bu yüzden asit-baz titrasyonlarında indikatör olarak kullanılabilir. Reaksiyonun dönüm noktası, halokromik maddedeki renk değişikliğine karşılık gelir (Shindy ve ark. 2009, Coomber 2016).

2.3.1. Halokromik Boyarmaddeler

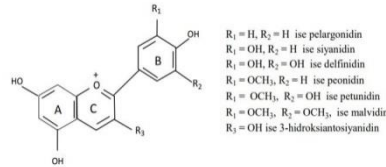
Pek çok halokromik boyarmaddede, renk geçişlerinde batokromik (uzun dalga boyuna) veya hipsokromik (kısa dalga boyuna) kaymalar gözlemlenir. Azo boyalar, fluoranlar, ftaleinler ve triarilmetanlar sentetik halokromik boyarmaddelerin başlıca sınıflarıdır (Bamfield 2001). Ftaleinlerin bu gruplar arasında özel bir yeri vardır. Çünkü bu grupta yer alan fenolftalein renksiz bir bileşik iken ($\lambda_{max}=270$ nm), pH değişimi sonucunda pembe renkli bir bileşik ($\lambda_{max}=550$ nm) halini alır (Şekil 2.7.) (Schueren ve Clerck 2012).



Şekil 2.7. Fenolftalein boyarmaddesinde deprotonlanmayla halkanın açılması (Schueren ve Clerck 2012)

Doğada antosiyaninler gibi pH değişimine karşı hassas doğal pH-indikatörleri de mevcuttur. Antosiyaninler meyveler, sebzeler, çiçekler ve yapraklar gibi pek çok bitkide

bulunmaktadır. Genellikle pembe, kırmızı, mor ve mavi renklere sahiptirler ve suda çözünebilirler. Ortamındaki H^+ iyonu değişimine bağlı olarak antosiyaninler bir indikatör gibi değişim gösterirler. Antosiyaninler, bazik ortamda yeşil-mavi bir renk alırken asidik ortamda kırmızı-mor renklidir. Moleküler yapısı içindeki iki karbon halkasının hidroksilasyonuna bağlı olarak antosiyaninlerin yansıttığı renk (Şekil 2.8.) değişir. Bu sebepten dolayı, ortamın pH'ına bağlı olarak pigment renk değiştirir. Hidroksilasyon arttıkça renk maviye dönmektedir. Bu renk değişimi tersinirdir. Antosiyaninler ortam şartları değiştikçe bu değişikliklere cevap vermeye devam eder (Wang ve Stoner 2008, Glover ve Martin 2012, Hepsağ ve ark. 2012, Saldamlı 2014, Keleş 2015, Ahmadiani ve ark. 2016).



Şekil 2.8. Antosiyaninlerin temel yapısı (A, B, C: temel yapıyı oluşturan halkalar, R1, R2, R3: antosiyanin çeşitlerinin oluşumunu sağlayan gruplar) (Hepsağ ve ark. 2012)

2.3.2. Halokromik Tekstillerin Üretimine Yönelik Çalışmalar

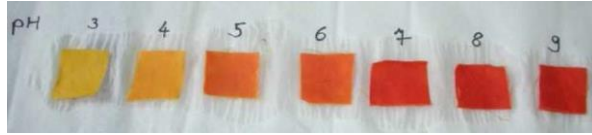
Boyama yöntemiyle elde edilen halokromik tekstiller

Geleneksel boyama teknikleri, basit ve ucuz olması nedeniyle yüzyıllardır tekstil sektöründe ürünlerin renklendirilmesinde tercih edilmektedir. Bu yüzden tekstil malzemelerine halokromik özellik kazandırmada da tercih edilmektedir.

Staneva ve Betcheva (2007), viskoz rayonu kumaşını kendi sentezledikleri pH değişimine duyarlı bir boyarmaddeyle renklendirmişler ve renk performansını değerlendirmişlerdir. Kumaşta sarıdan turuncu-kırmızıya doğru hızlı ve tersinir bir renk değişimi pH 5,2-11,4 arasında gözlemlenmiştir.

Schueren ve Clerck (2010); dokunmuş farklı hammadde (pamuk, poliamid 6 ve poliamid 6,6) ve kalınlığa sahip kumaşları, pek çok farklı sentetik halokromik

boyarmaddeyle (10 farklı) konvasiyonel yöntemle renklendirmişlerdir. Ardından bu numunelerin farklı pH ortamlarındaki renk performanslarını incelemişlerdir. Poliamid esaslı kumaşlar neredeyse tüm boyarmaddelerle iyi bir renk değişimi gösterirken, pamuklu kumaş bazı boyarmaddelerle iyi bir renk değişimi sergilemiştir (Şekil 2.9.). Kumaş kalınlığının renk değişim sürecini etkilediği (kalınlık attıkça cevap verme süresinin uzaması) gözlemlenmiştir.



Şekil 2.9. Parlak sarı pH-indikatöyle boyanmış pamuklu kumaşın farklı pH'lardaki renk değişimi (Schueren 2008)

Schueren ve ark. (2012), poliamid 6 ve 6,6 kumaşları nitrazin sarısıyla hem boyayarak hem de poliamid 6 ve 6,6 polimer çözeltilerine katarak elektro lif çekim yöntemiyle halokromik özelliğe sahip tekstil yapıları elde etmişlerdir. Bu halokromik yapıların renk performanslarını farklı pH çözeltilerine daldırılıp çıkarılarak değerlendirmişlerdir. Halokromik davranış üzerinde poliamid tipinin ve tekstil yapısının önemli olduğu görülmüştür.

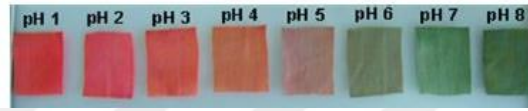
Meyer ve ark. (2016), poliamid 6 kumaşı farklı sülfonftalein pH-gösterge boyarmaddeleriyle geleneksel yöntemlerle renklendirerek ve ayrıca poliamid 6 çözeltilisine ilave ederek elektro lif çekim yöntemiyle yüzeyler üretmişlerdir. Yüzeylerin renk değişimi farklı pH ortamlarında test edilmiştir. Sübstitüent grupların renk değişiminde önemli olduğu görülmüştür.

Sol-jel yöntemiyle elde edilen halokromik tekstiller

Sol-jel ile renklendirme yöntemi kolay bir metot olup; üretilen yüzeyler, üç boyutlu gözenekli inorganik ağ yapısına sahiptir. Bu katı matrise organik moleküller katılabilir. Antimikrobiyellik, su ve yağ iticilik, güç tutuşurluk, antistatiklik gibi pek çok özelliği tekstil mamüllerinine kazandırmada sol-jel tekniği kullanılır (Carmona ve ark. 2010).

Schueren ve ark. (2012), metil kırmızısı pH-indikatör boyarmaddesini kullanarak pamuk, poliamid 6 ve poliamid 6,6 dokuma kumaşlarını hem konvansiyonel hem de sol-jel boyama yöntemleriyle boyamışlardır. Kumaşların renk verimini ve halokromik davranışını incelemişlerdir. Sol-jel yöntemi konvansiyonel metotla kıyaslandığında tüm kumaş çeşitlerinde daha iyi bir renk verimi elde edildiği belirtilmiştir.

Sun ve ark. (2015), farklı halokromik boyarmaddeler kullanarak sol-jel yöntemiyle pamuklu kumaşları boyamışlar ve farklı pH ortamlarındaki renk performanslarını incelemişlerdir. Farklı pH çözeltilerine daldırılıp çıkarılan kumaşların gözle rahatlıkla fark edilebilir bir renk değişimine sahip olduğu görülmüştür (Şekil 2.10.).



Şekil 2.10. Sol-jel yöntemiyle boyanmış pamuklu kumaşların farklı pH çözeltilerindeki renk değişimleri (Sun ve ark. 2015)

Salem ve ark. (2017); halokromik özelliğe sahip poli (etilen tereftalat) (PET) tekstil yüzeyini, parlak sarı ve Kongo kırmızısı kullanarak plazma destekli sol-jel kaplama yöntemiyle üretmişlerdir. Modifikasyonunun etkinliğini değerlendirmek için baskılı kumaşların haslık ve renk dayanımı testleri gerçekleştirilmiştir. Halokromik özelliğe sahip baskılı kumaşların yıkamaya karşı yeterli stabilite gösterdiği ortaya konmuştur. Çalışmanın endüstriyel uygulamalarda kullanılabilme potansiyeline sahip, lifli malzemelere dayanan esnek sensörler geliştirmek için yeni bir fırsat sunduğu belirtilmiştir.

Elektro lif çekim yöntemiyle elde edilen halokromik tekstiller

Hacme oranla geniş yüzey alanı, çok küçük gözenek boyutu ve esnek yüzey fonksiyonelliğiyle elektro lif çekim yöntemiyle üretilen nanolifli malzemelere ilgi son 20 yılda oldukça artmıştır. Nanolif esaslı malzemelerin savunma sanayiden, uzay elektronik, tarım ve gıda sektörüne uzanan çok geniş bir kullanım alanı vardır. Tekstil

malzemelerine halokromik özelliğın kazandırılmasında da elektro lif çekim yöntemi kullanılmaktadır.

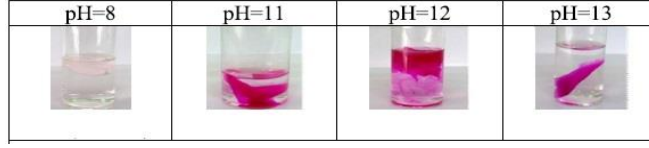
Schueren ve ark. (2010); bromkresol moru ve parlak sarı pH indikatör boyarmaddelerini poliamid 6,6 polimer çözeltisine ilave ederek, elektro lif çekim yöntemiyle pH değişimine duyarlı nanolifli yüzeyler elde etmişlerdir. Halokromik nanolifli yüzeyler farklı pH çözeltilerinde iyi bir renk değişimi sergilemişlerdir. Elektro lif çekim çözeltisine halokromik boyarmadde katılmasının yüzey morfolojisini ve lif çapını önemli ölçüde etkilemediğı görülmüştür.

Agarwal ve ark. (2012); poliamid 6 çözeltisine pek çok farklı pH-indikatör boyarmaddeyi katarak, halokromik nanolifli yüzeyleri elektro lif çekim yöntemiyle elde etmişlerdir. Halokromik nanoyapılar farklı pH çözeltileriyle muamele edilip halokromik davranış değerlendirilmiştir. Halokromik nanoyapıların farklı sıcaklıklar karşısındaki halokromik davranışı da ayrıca araştırılmıştır.

Schueren ve ark. (2012b), poliamid 6 ve 6,6 kumaşları bir pH-indikatör boyası olan nitrazin sarısıyla hem boyayarak hem de elektro lif çekim çözeltisine karıştırarak tekstil esaslı halokromik yapılar geliştirmişlerdir. Poliamid tipinin (6 ve 6,6) ve tekstil yapısının (dokunmuş yüzey ve dokunmamış yüzey), boyarmadde ile etkileşimi ve dolayısıyla halokromik davranışı etkilediğı görülmüştür.

Steyaert ve ark. (2015), pH değişimine tepki veren kromik malzemeyi, poliamid 6 polimerinden boyarmadde içeren kopolimer kullanarak ve elektro lif çekim yönteminden yararlanarak elde etmişlerdir. Halokromik yapıların kuvvetli asit çözeltilerinin yanı sıra asitli buhar varlığında da renk değişimi gösterdiği görülmüştür.

Sharifabad ve Bahrami (2016), bir pH-indikatör boya olan fenolftalein boyarmaddesini poliakrilonitril (PAN) polimer çözeltisine karıştırarak elektro lif çekim yöntemiyle pH-sensörü üretmişlerdir. PAN esaslı pH-sensörlerinin halokromik davranışı incelenmiş ve bazik ortamda renk değiştirdiğı görülmüştür (Şekil 2.11.).



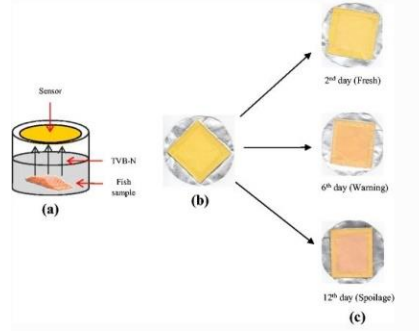
Şekil 2.11. Fenolftalein içeren PAN esaslı nanolifli dokusuz yüzeyin farklı pH'lardaki renkleri (Sharifabad ve Bahrami 2016)

Prietto ve ark. (2018), mor lahana ekstraktını zein polimer çözeltisine farklı konsantrasyonlarda katarak, elektro lif çekim yöntemiyle nanolif esaslı halokromik yapılar elde etmişlerdir. Halokromik davranışı, farklı pH çözeltilerine daldırılarak ve renk ölçümleri yaparak incelemişlerdir (Şekil 2.12.). Doğal pH-inkatörleri ve doğal polimer kullanılarak elde edilen nanolif esaslı malzemenin, akıllı gıda paketlenme teknolojilerinde kullanılmasının yararlı olabileceğine değinilmiştir.



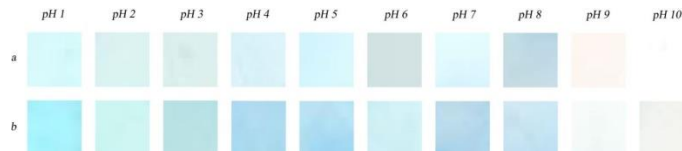
Şekil 2.12. a) Mor lahana ekstraktı çözeltisi, b) %3, c) %4, d) %5 mor lahana ekstraktlı zein esaslı halokromik malzemeler (Prietto ve ark. 2018)

Aghaei ve ark. (2018); halokromik özelliğe sahip selüloz asetat esaslı nanolifli yüzeyi, alizarin halokromik boyası kullanılarak ve elektro lif çekim yönteminden yararlanarak geliştirmişlerdir. Gıda ambalajı olarak kullanımı hedeflenen halokromik selüloz asetat esaslı nanolifli yapı, gerçek zamanlı olarak bir balık bozulma göstergesi olarak test edilmiştir. Alizarin içeren nanosensör, toplam uçucu bazik azot (TVB-N) miktarındaki ve ürünün pH değerindeki artışla renk değiştirmiştir (Şekil 2.13.).



Şekil 2.13. a) Kavanozun üst boşluğuna nanosensörün yerleştirilmesi, b) alizarin içeren selüloz esaslı nanosensör, c) halokromik nanosensörün 2., 6. ve 12. günlerdeki renk değişimi (Aghaei ve ark. 2018)

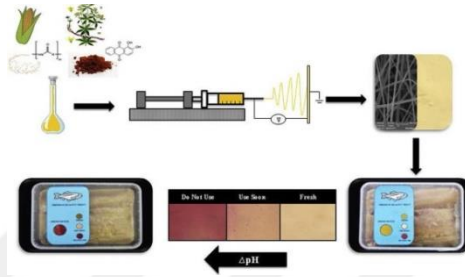
Moreira ve ark. (2018); fankosiyanin pigmentini polilaktikasit (PLA) ve polietilenoksit (PEO) polimerlerine karıştırarak, elektro lif çekim yöntemiyle akıllı gıda ambalajı uygulamalarında kullanılmak üzere pH değişimine duyarlı bir yüzey geliştirmişlerdir. Fankosiyanin içeren ve ultra ince liflerden meydana gelen yapılar, farklı pH değerlerine sahip çözeltilerle muamele edilmiş ve renkte çıplak gözle rahatlıkla fark edilebilir bir değişiklik gözlemlenmiştir (Şekil 2.14.). Fankosiyanin içeren ultra ince liflerden oluşan pH göstergelerinin, tüketiciye gıda ürünlerinin kalitesi hakkında dinamik geri bildirim sağlamak için kullanılabilecek yenilikçi malzemeler olduğu düşünülmektedir.



Şekil 2.14. Fankosiyanin içeren PLA/PEO membranlarının a) 34.7 µm ve b) 68.7 µm kalınlıklarındaki ve pH 1,0-10,0 aralığındaki görüntüleri (Moreira ve ark. 2018)

Maftoonazad ve Ramaswamy (2019); polivinil alkol ve doğal bir pigment olan mor lahana (*Brassica oleracea L.*) ekstraktı kullanarak elektro lif çekim yöntemiyle pH biyosensörü işlevi görmek üzere nanolif esaslı bir yüzey üretmişlerdir. Nanoliflerin pH hassasiyeti bir dizi farklı pH çözeltisi kullanılarak test edilmiştir. Sonuçlar, tasarlanan nanolifli yapının pH 2,0-12,0 değerleri aralığında pH sensörü olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Taze hurma (*Rutab*) meyveleriyle yapılan denemelerde, pH sensörlerinde paketlenme tarihlerinden itibaren renk değişiklikleri gözlemlenmiştir. Böylece paket içindeki pH değişikliklerinin gerçek zamanlı izlenmesi sağlanmıştır.

Silva ve ark. (2019); doğal bir pH-gösterge boyası olan açai üzümü (*Euterpe oleracea*) ekstraktını, polikaprolakton (PCL) ve polietilenoksit (PEO) polimerleriyle karıştırarak elektro lif çekim yöntemiyle lif esaslı pH sensörü üretmişlerdir. Elde edilen halokromik nanolifli yapılar farklı pH değerlerine sahip çözeltilerle muamele edilmiş ve beklenen renk değişikliği gözlemlenmiştir (Şekil 2.15.). Bu yeni malzemenin, domuz eti ve balık gibi gıda ürünlerinin durumunu görsel olarak kontrol edebilen ve tüketici için kalite ve güvenliği sağlayan bir pH sensörü olarak kullanılabileceği ileri sürülmüştür.



Şekil 2.15. Alizarin içeren zein esaslı halokromik yüzeyin üretimi ve balık filetoları ile zamana bağlı renk değişimi (Silva ve ark. 2019)

Miranda ve ark. (2020); bir pH-gösterge boyası olan bromotimol mavisini, polistiren (PS) polimer çözeltisine ilave etmişler ve çözelti üfleme eğirme tekniği kullanarak pH sensörü geliştirmişlerdir. Bromotimol mavisi içeren polistiren nanolifli (PSNF) yüzeyin renk değişimini şarap numunesi ile test etmişlerdir (Şekil 2.16.). Bromotimol mavisi boyasının polimer çözeltisine ilave edilmesi nanoliflerin çaplarında önemli bir değişikliğe neden olmazken, boncuk oluşumunu arttırmıştır. Bromotimol mavisi içeren polistiren nanosensörün (PSNF), yenilikçi gıda ambalaj uygulamalarında kullanım potansiyeli olduğu ileri sürülmüştür.



Şekil 2.16. Bromotimol mavisi içeren polistiren nanolifli (PSNF) yüzeyin şarap numunesinin pH değerine göre renk değişimi (Miranda ve ark. 2020)

2.3.3. Halokromik Tekstillerin Tıbbi Alanda Kullanımına Yönelik Çalışmalar

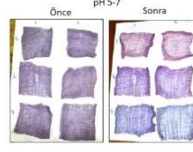
Tekstil esaslı malzemelerden yararlanılarak elde edilen halokromik yapılar pek çok farklı alanda kullanılabilir. Örneğin, koruyucu giysilerde ortamda asit buharı varlığını tespit edebilecek görsel bir uyarı, yara örtülerinde yaralarda oluşabilecek kontaminasyonu haber verebilen bir sinyal, toprağın pH değerini tespit etmede bitkilerin büyümesi için optimum pH değerinin sağlanmasında yardımcı bir kontrol malzemesi veya suyun pH değerinin etkisini saptamada su filtrelerinde kullanılabilirler. İnsan vücudundaki H^+ iyonu değişimi önemli bir parametredir. Vücut sıvılarının asitliğinin (ter, idrar, burun akıntısı, vb.) belirlenmesinde pH değişimine karşı renk değiştiren halokromik bir tekstil malzemesinin kullanımı oldukça faydalıdır (Schueren ve Clerck 2012, Schueren ve Clerck 2013, Ferrara ve Bengisu 2014). Bu sebeplerden dolayı halokromik boyarmaddelerin tekstil malzemelerine uygulanabilirliğinin araştırılması ve tıbbi alanda kullanılabilirliğinin değerlendirilmesi oldukça yararlıdır.

Almanya'nın teknoloji ve bilimsel araştırma kurumu Fraunhofer'in Münih'teki EFMT Araştırma Merkezi'nde geliştirilen bir yara bandı, yara iyileşme sürecindeyse ve bir enfeksiyon oluşmadıysa renk değişmemekte fakat enfeksiyon söz konusu ise rengi mora dönüşmektedir (Şekil 2.17.). Bu renk değişimi bir pH gösterge boyası olan bromkresol morunun yara bandına entegre edilmesiyle sağlanmıştır. Araştırmacılar, yara bandının kullanımını Regensburg Üniversitesi'nin dermatoloji kliniğinde denemeler yaparak irdeleneceklerini belirtmişlerdir (Fraunhofer Research Institution 2020).



Şekil 2.17. Renk değiştirebilen yara bandı (Fraunhofer Research Institution 2020)

Coomber tarafından (2018) alınan bir patentte; doğal pH-indikatör boyası olan ahududu ekstraktı, pamuklu sargı bezinin boyanmasında kullanılarak pH değişimine renk değiştirerek tepki veren bir materyal elde edilmiştir (Şekil 2.18.). Pamuklu sargı bezinin halokromik davranışı farklı pH değerine sahip çözeltilerle muamele edilerek test edilmiştir.



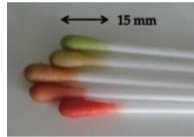
Şekil 2.18. Doğal bir pH-indikatör olan ahuduyla boyanmış pamuklu sargı bezinin pH 5,0-7,0 çözeltileri ile muamele edilmeden önceki ve sonraki görüntüleri (Coomber 2018)

Kassal ve ark. (2017), selüloza pH duyarlı bir boyarmadde olan 4- [4- (2-hidroksietansülfonil) -fenilazo] -2,6-dimetoksifenol (GJM-534) ilave ederek biyofilm elde etmişler ve bandajın üzerine yerleştirmişlerdir. Yaradaki pH değişiminin izlenebilmesi için kablosuz radyo frekans (RFID) platformundan yararlanılmış ve yaradan alınan veriler geliştirilen bir uygulama ile telefona aktarılabilmektedir (Şekil 2.19.).



Şekil 2.19. Kablosuz akıllı bandaj (Kassal ve ark. 2017)

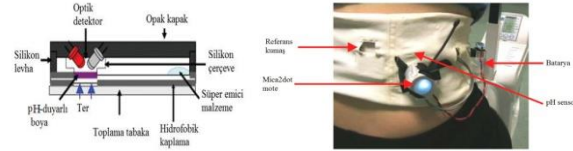
Schaude ve ark. (2017), pH-sensörü özelliğine sahip pamuklu yara bakım çubuklarını, iki farklı sentetik pH-indikatör boyarmaddesiyle boyayarak elde etmişlerdir. 2-floro-4- [4- (2-hidroksietansülfonil) -fenilazo] -6-metoksifenol (GJM-492) pH-indikatör boyasıyla boyanan pamuk lifleri pH 5,0-7,0 arasında, 4- [4- (2-hidroksietansülfonil) -fenilazo] -2,6-dimetilfenol (GJM-503) pH-indikatör boyasıyla boyanan pamuk lifleri ise pH 6,5-8,5 arasında renk değişimi göstermiştir (Şekil 2.20.).



Şekil 2.20. pH değişimine duyarlı yara bakım çubukları (Schaude ve ark. 2017)

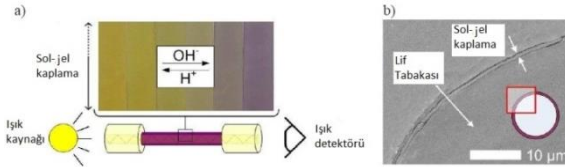
Profesyonel atletlerde antrenmanlar sırasında vücudun hidrasyon seviyelerinin belirlenmesi, oluşabilecek herhangi bir olumsuzluk açısından önemlidir. Bundan yola çıkarak Morris ve ark. (2008), tekstil tabanlı biyosensörler kullanarak, terin pH

değerinin gerçek zamanlı olarak görüntülenmesini amaçlamışlardır (Şekil 2.21.). Terin pH'ına göre renk değişiminin izlenebilmesi için nem emici kısımda bir pH-indikatörü boyarmaddesi olan bromkresol moru kullanılmıştır. Nem emici, yüksek absorbans malzemeler ile hidrofobik malzemelere tasarımda yer almıştır. Renk değişiminin takip edilebilmesi için LED tekniği kullanılmış ve sarıdan maviye doğru bir renk değişimi kaydedilmiştir.



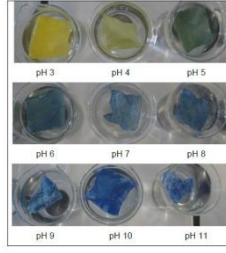
Şekil 2.21. (sol) pH-sensörü ve optik algılama sistemi; (sağ) sensörün kemer içine yerleştirilmesi (Morris ve ark. 2008)

Pasche ve ark. (2013), cam ve poli(metilmetakrilat) optik liflerini üç farklı pH-indikatör pigment içeren bir polimer ile sol-jel yönteminden yararlanarak kaplamışlardır (Şekil 2.22.). Elde edilen pH-sensörü optik liflerin; bir yara örtüsü içine entegre edilebileceği, LED ışık kaynakları ve bir elektronik devre kullanılarak kablosuz ağ bağlantısı ile yara iyileşmesinin takibinde kullanılabileceğine değinilmiştir.



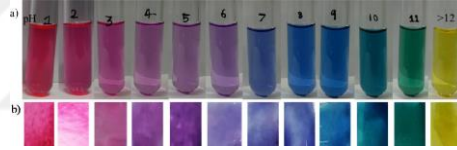
Şekil 2.22. a) Fiber optik algılama prensibi, b) pH'a duyarlı biyosensörün enine kesit SEM görüntüsü (Pasche ve ark. 2013)

Schueren ve ark. (2013); bir pH-indikator boyası olan nitrazin sarısını, polikaprolakton (PCL) ve PCL/kitosan polimer çözeltilerine ilave ederek elektro lif çekim yöntemiyle halokromik özelliğe sahip nanolifli yapılar geliştirmişlerdir. PCL/kitosan kullanılarak elde edilen halokromik nanolifli yapının farklı pH çözeltileri içerisindeki renk değişiminin PCL ile elde edilen halokromik yapıdan daha hızlı olduğu görülmüştür. PCL/nitrazin sarısı nanolifli yüzeyin farklı pH çözeltilerindeki renk değişimi incelenmiştir (Şekil 2.23). Halokromik yapıların medikal alanda kullanılabileceğine değinilmiştir.



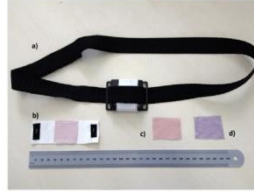
Şekil 2.23. PCL/nitrazin sarısı halokromik nanolifli yüzeyin pH 3,0-11,0 çözeltilerindeki renk değişimi (Steyaert 2011)

Devarayan ve Kim (2015), rejenere selüloz lifi kullanılarak üretilen nanolifli malzemeyi, mor lahana ekstraktı kullanarak renklendirmişlerdir. Farklı pH çözeltileriyle muamele edilerek pH-sensörünün halokromik davranışı incelenmiştir (Şekil 2.24.). Ayrıca, nanobiyokompozit yapı farklı sıcaklıklarda bekletilerek stabilizasyon çalışmaları yapılmış, soğukta (-50 °C’de 24 saat) bekletilen numunelerde halokromik davranışta önemli bir değişiklik gözlenmezken, sıcakta (100 °C’de 24 saat) bekletilen numunelerde halokromik davranış olumsuz etkilenmiştir.



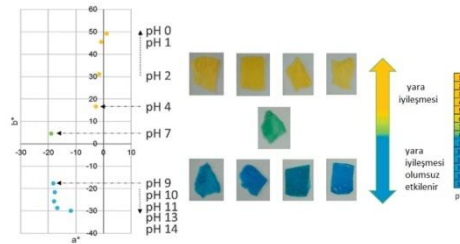
Şekil 2.24. a) Mor lahana suyunun, b) selüloz asetat/mor lahana nanolifli yüzeyin, pH 1,0-14,0 arasındaki renk değişimi (Devarayan ve Kim 2015)

Caldara ve ark. (2016), doğal pH-indikatörü olan litmus ile pamuklu kumaşı sol-jel metoduyla boyamışlar ve bir kemere entegre etmişlerdir (Şekil 2.25.). Renk değişiminin takip edilebilmesi için gerekli olan elektronik elemanlar kemere yerleştirilmiştir. Terin pH değerinin değişimiyle birlikte renk değiştirebilen tekstil kumaşından gelen veriler kablolu sistem yardımıyla izlenmiştir. Hem farklı pH çözeltilerinde hem de egzersiz sırasında insan üzerinde denenen kemer, değişen pH değerlerine duyarlılık göstermiştir.



Şekil 2.25. Litmus ile boyanmış pamuklu kumaşın bir kemere entegre edilmesi (Caldara ve ark. 2016)

Kurecic ve ark. (2018); çift nano taşıyıcı içeren bir yara örtüsünü, özellikle enfekte olmuş yaraların tedavisinde ve yara iyileşme uygulamalarında kullanılmasını hedefleyerek geliştirmişlerdir. Araştırmacılar, yaygın olarak kullanılan ağrı azaltıcı lokal anestezi benzokaini ve pH değerini saptayan bir boya olan bromokresol yeşilini, selüloz asetat polimer çözeltisine ilave ederek iğnesiz elektro lif çekim yöntemiyle multifonksiyonel bir nanomalzeme tasarlamışlardır. In vitro ilaç salınım çalışmalarında, benzokainin pH'a bağlı (yani kontrol edilebilir) salınım gösterdiği tespit edilmiştir. Kapsüllenmiş bromokresol yeşili içeren malzemede, birkaç saniye içinde, pH değeri asidik ile alkali arasında değiştikten sonra, sarıdan maviye fark edilebilir bir renk değişimi gözlemlenmiştir. Multifonksiyonel nanolifli yapının renk değişimi CIEL*a*b* renk ölçüm sistemiyle değerlendirilmiş (Şekil 2.26.) ve sarıdan maviye doğru renk değişimi pH 4,0-9,0 arasında gözlemlenmiştir.

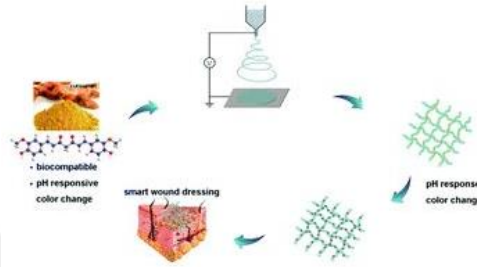


Şekil 2.26. pH değişimine bağlı olarak selüloz asetat/bromokresol yeşili nanolifli yüzeyin CIEL*a*b* değerleri (Kurecic ve ark. 2018)

Tu ve ark. (2019), pH değişimini algılayabilen karboksimetil selüloz (CMC)/kitosan esaslı kompozit sünger, doğal bir boya olan siyanin kullanarak üretmişler ve karakterize etmişlerdir. Siyanin içeren süngerin, pH değeri 4,0'dan 8,0'a yükseldiğinde, hızlı bir şekilde maviden yeşil renge döndüğü gözlemlenmiştir. Karboksimetil selüloz içine eklenen kitosan mikropartikülleri, kompozit süngerin antibakteriyel aktivitesini

geliştirmiştir. Siyanin boyalı karboksimetil selüloz/kitosan süngerin, yara iyileştirici sensörler olarak önemli bir potansiyele sahip olduğu görülmüştür.

Pan ve ark. (2019), renk değiştirebilen kurkumin doğal boyarmaddesi kullanarak yaranın pH değerini görsel olarak yerinde izleyebilen PCL esaslı nanolif bir malzemeyi elektro lif çekim yöntemiyle geliştirmişlerdir (Şekil 2.27.). Kurkumin yüklü nanolifli yapının, pH değeri 6,0 ile 9,0 arasında sarıdan kırmızı kahverengiye belirgin renk değişimi sergilediği gözlemlenmiştir.



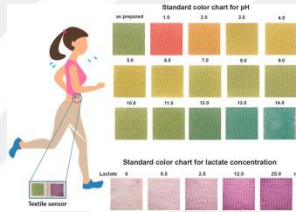
Şekil 2.27. Kurkumin yüklü PCL esaslı nanoliflerin üretimi (Pan ve ark. 2019)

Bazbouz ve Tronci (2019), yara enfeksiyonu durumunda hastalara ve bakıcılara görsel etkiler yaratmayı amaçlayan yeni bir “erken uyarı” lif esaslı sistemin üretimini araştırmışlardır. Lif esaslı bu sistem esnek bir biçimde ve yara sargısına göre özelleştirilebilen giyilebilir bir yamaya kolayca monte edilebilir şekilde tasarlanmıştır. İki katmanlı tasarımda, poli (metil metakrilat-ko-metakrilik asit) (PMMA-co-MAA) ve poli (akrilik asit) (PAA) polimerleri kullanılmıştır. pH değişikliğini gözlemlemek için bir pH-indikatörü olan bromotimol mavisi kullanılarak silindirli elektro lif çekim yöntemiyle bu tasarım üretilmiştir. İki katmanlı bu yapının farklı pH değerlerindeki renk değişimi incelenmiştir (Şekil 2.28.). İki katmanlı bu yapının, kronik yara tedavisi yönetimi ve izlemesinde kullanılabileceği düşünülmektedir.



Şekil 2.28. İki katmanlı bromotimol mavisi içeren lif esaslı sistemin farklı pH’lardaki durumu (Bazbouz ve Tronci 2019)

Prompeht ve ark. (2019), terin pH ve laktat değerlerinin eş zamanlı tespiti için tekstil esaslı kolorimetrik sensör geliştirmişlerdir. Pamuklu kumaş; kitosan, sodyum karboksimetilselüloz ve indikatör boya olmak üzere üç farklı katman ile kaplanmıştır. Terin pH değerinin görsel olarak algılanması için metil turuncusu ve bromokresol yeşil indikatör boya kullanılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda, terin pH değeri ve laktat seviyesi değişimlerinin hem çıplak gözle hem de spektrofotometreyle rahatlıkla ayırt edilebildiği gözlemlenmiştir. Tekstil esaslı kolorimetrik sensör, üç gönüllünün vücutlarına yerleştirilmiş ve sonra 30 dakikalık koşu ile test edilmiştir. Denemeler sonrasında başarılı bir şekilde gönüllülerin kondisyonunu ve potansiyel kas yorgunluğu ayırt edilebilmiştir (Şekil 2.29.).



Şekil 2.29. Tekstil esaslı kolorimetrik sensörün farklı pH değerlerindeki renkleri ve laktat değerinin değişimine bağlı olarak mor renge dönüşümü (Prompeht ve ark. 2019)

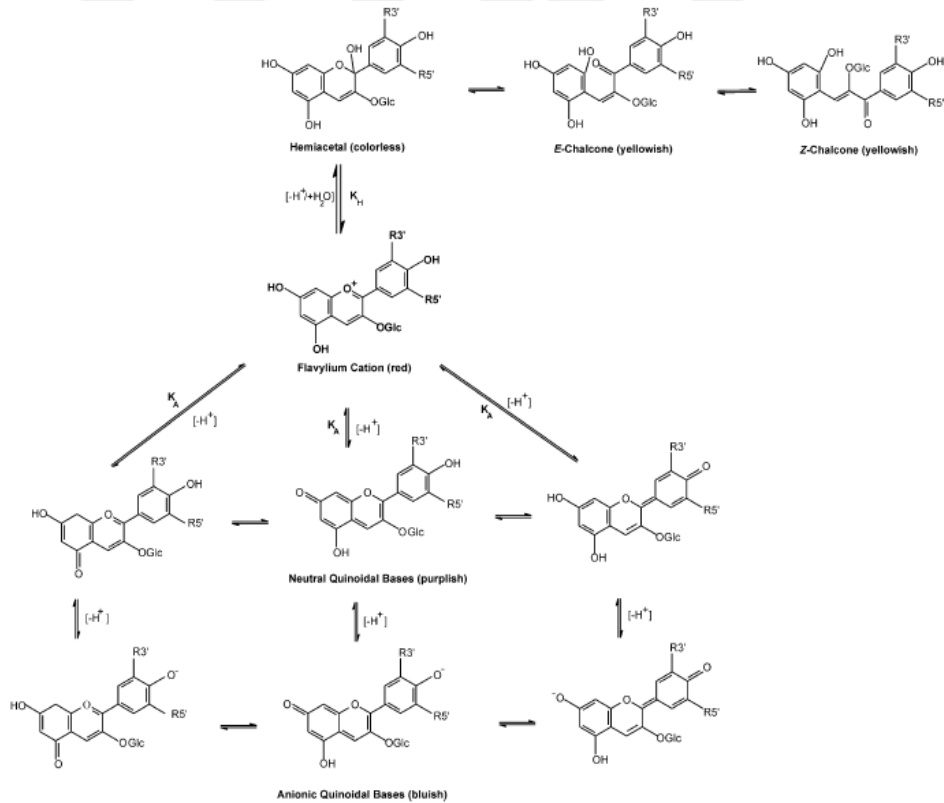
2.4. Antosiyaninler

Meyve ve sebzelerden elde edilen antosiyaninler ve konsantrasyonları, elde edildiği kaynağın cins ve türüne, yetiştirildiği bölgenin toprak ve iklim şartlarına, yapılan tarımsal uygulamalara (gübreleme, sulama, pestisit kullanımı gibi) ve hasat sonrası uygulamalara bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Ayrıca bu renk maddeleri, ışık, sıcaklık, oksijen varlığı, metal iyonları ve ortamda bulunan enzimlere bağlı olarak bozulabilmektedir (Wrolstad 2000, Stintzing ve Carle 2004).

Heterosiklik bir halka olan pirilyum katyonu antosiyaninlerin yapısında bulunmaktadır. Pirilyum, yapısında pozitif yüklü bir oksijen bulunan bir oksonyum iyonudur. 2-fenil benzopirilinin polihidroksi ve polimetoksi türevlerinden oluşan glukozitler antosiyaninlerin temel yapısını oluşturur. Şeker gruplarının, şeker olmayan (aglikon)

maddelerle birleşmesi ile bu yapı oluşur. Antosiyaninlerin şeker olmayan aglikon kısmı, fenolik maddelerden antosiyanidinler (C6-C3-C6) olarak adlandırılmaktadır. Çok sayıda antosiyanin, her bir antosiyanidin farklı asit veya şekerlerle, farklı pozisyonlarda bağlanmasıyla oluşabilmektedir. Antosiyanidinlere glukoz, galaktoz, ramnoz, ksiloz ve arabinoz gibi şekerlerden biri veya ikisi birlikte bağlanmaktadır. Şekerler genellikle üçüncü karbon atomundaki hidroksil grubu ile bağlanmaktadır. Doğada çok farklı renklerde antosiyanin bulunmasının nedeni, belirlenen 16 farklı antosiyanidine farklı şekerlerin bağlanmasıdır. Literatürde 140'tan fazla antosiyanin olduğu bildirilmektedir (Ebeling ve Jamet 2002, Saldamlı 2014).

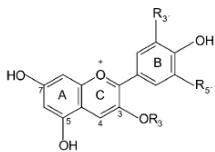
Antosiyaninlerin rengi ortamdaki konsantrasyonuna, bulunduğu ortamın pH derecesi, ortamda kopigment bulunup bulunmadığı gibi faktörlere bağlı olarak değişebilmektedir. Antosiyaninler çevrenin pH değerine göre bir indikatör gibi değişim gösterirler. (Şekil 2.30.). Asidik ortamda genellikle mor-kırmızı, bazik ortamda ise yeşil-mavi bir renk alırlar (Stintzing ve Carle 2004).



Şekil 2.30. Antosiyaninlerin pH değişikliğine bağlı olarak yapısal değişikliği (Stintzing ve Carle, 2004)

Bir antosiyanin molekülünün (Şekil 2.31.) yansıttığı renk, moleküler yapısı içindeki iki karbon halkasının hidroksilasyonuna bağlıdır. Bundan dolayı pigment kendi çevresinin pH'ına bağlı olarak bir renk değişimi gösterir. Antosiyaninlerde hidroksilasyon arttıkça renk maviye dönmektedir. Moleküldeki OH sayısındaki artışa göre mavimsi renk oluşumu, pelargonin<siyanidin<delfinidin şeklinde sıralanmaktadır. Buna karşılık, glikozillenme ve metillenme ise rengin kırmızıya dönmesine neden olmaktadır. Aynı antosiyanin, çeşitli bitkisel dokularda farklı renkte olabilmektedir. Antosiyaninlerin çekici kırmızı, turuncu ve mor renklerinin yanında suda çözünmeleri, bu bileşiklerin doğal bir pH indikatörü olarak kullanılmalarına imkân sağlamıştır (Wang ve Stoner 2008, Glover ve Martin 2012, Hepsağ ve ark. 2012, Saldamlı 2014, Ahmadiani ve ark. 2016). Doğada çok sayıdaki renk veren antosiyaninlerden gıdalar açısından önem taşıyanları aşağıda sıralanmıştır:

- Siyanidin (şeftali, kiraz, incir, erik, ahududu, frenk üzümü, kara havuç, kırmızı pancar, mor lahana)
- Malvidin (bazı üzüm çeşitleri)
- Pelargonidin (çilek, kırmızı turp, dut)
- Peonidin (bataklık kıızılcığı)
- Petunidin (Amerikan üzümleri)
- Delfinidin (bazı üzüm çeşitleri, nar, kıızılcık)



Anthocyanin	R ₁	R ₂	R ₃	λ _{vis-max} [nm]
Pelargonidin	H	H	H	520
Cyanidin	H	OH	H	535
Delphinidin	H	OH	OH	546
Peonidin	H	OCH ₃	H	532
Petunidin	H	OCH ₃	OH	543
Malvidin	H	OCH ₃	OCH ₃	542
Pelargonidin 3-glucoside	Glc	H	H	516
Cyanidin 3-glucoside	Glc	OH	H	530
Delphinidin 3-glucoside	Glc	OH	OH	543
Peonidin 3-glucoside	Glc	OCH ₃	H	536
Petunidin 3-glucoside	Glc	OCH ₃	OH	546
Malvidin 3-glucoside	Glc	OCH ₃	OCH ₃	546

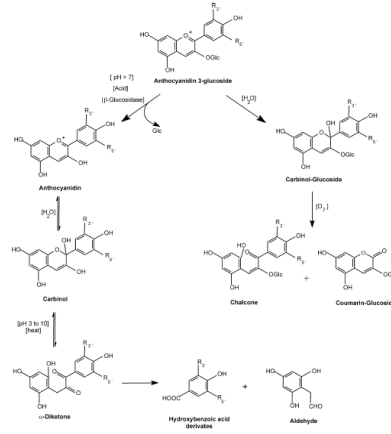
Şekil 2.31. Antosiyaninlerin temel yapısı ve maksimum absorpsiyonları (Keleş 2015)

Yapılarında açillenmiş antosiyanin içeren gıdaların, endojen β -glukozidaz aktivitesi ile renk değişimlerine daha az eğilimli oldukları, ısı ve ışık bozunmasına karşı daha yüksek dirence sahip oldukları gösterilmiştir. Aromatik asitlerle di veya poliaçillenmiş flavilyum katyonlarının, pH 5,0'in üzerindeki ortamlarda bile renk kaybına uğramadığı ve dolayısıyla açillenmemiş olanlardan daha yüksek stabilite gösterdiği saptanmıştır (Giusti ve Wrolstad 2003).

Antosiyaninlerle kompleks oluşturarak, stabil ve daha yoğun renkli bileşik oluşturan maddelere "kopigment" adı verilir. Bir kopigment çoğunlukla tek başına renksiz olmakla birlikte, antosiyanin çözeltisine eklendiğinde, çözeltinin renk yoğunluğunu büyük oranda arttırmaktadır. Birçok bileşik kopigment olarak davranabilir. Bunlar; flavonoidler, polifenoller, alkaloidler, aminoasitler, organik asitler ve hatta antosiyaninlerin bizzat kendileri olabilir. Kopigmentasyon etkisi, antosiyaninin renkli formları ile kopigment arasında oluşan bir moleküler arası etkileşimden kaynaklanmaktadır. Bir kopigmentin başlıca rolü, flavilium katyonu ile renksiz karbonil psödobaz arasındaki hidrasyon reaksiyonunun miktarını kontrol etmektir. Kopigmentasyon etkisi, antosiyanin çeşidi ve konsantrasyonu, kopigment çeşidi ve konsantrasyonu, ortamın pH değeri ve sıcaklığı gibi pek çok faktöre göre değişiklik göstermektedir. Hidroksil grupları, metoksil grupları, şekerler ve açillenmiş şekerler antosiyaninlerin renk yoğunluğu ve stabilitesi üzerine belirgin bir etkiye sahiptirler (Mazza ve Miniati 1993).

Antosiyanidin glukozitleri, glukozidazlardan etkilenmekte ve ortaya kolayca okside olabilen aglikonlar oluşmaktadır. Bunun sonucunda istenmeyen kahverengi renk bozulması meydana gelmektedir. Bu bozunma yüksek sıcaklık, oksijen ve metal iyonlarıyla katalize edilmekte ve askorbik asit, glikoz ve früktoz varlığı ile renk kaybı hızlanabilmektedir (Wrolstad ve ark. 1990). Buna karşın; antosiyaninlerin metal iyonları ile şelat yapmaları sonucunda oluşan kompleks forma bağlı olarak, askorbik asit oksidasyonu önlenabilmektedir (Inami ve ark. 1996, Es-Safi ve ark. 2000). Ayrıca, proteinler veya pektik maddeler gibi bileşiklerin antosiyaninlerinin, pigment hareketliliğini düşürerek, adsorpsiyon etkisi ile korunduğu düşünülmektedir (Rommel

ve ark. 1992). Antosiyanidin 3 glukozitinin degradasyon mekanizması Şekil 2.32.'de görülmektedir.



Şekil 2.32. Antosiyanidin 3 glukozitinin degradasyonu

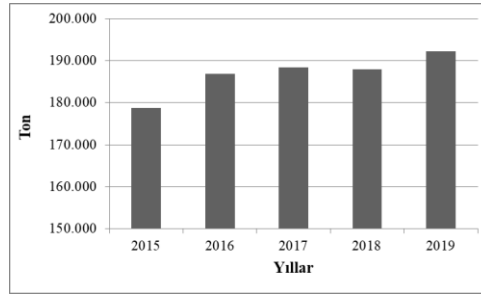
Antosiyaninlerin sağlık üzerindeki olumlu etkilerine yönelik çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Ayrıca meyve ve sebzelerin antosiyanin içeriği ile antioksidan kapasiteleri arasında yüksek oranda bir pozitif korelasyon olduğu bildirilmiştir. Antosiyaninlerin yapılarındaki varyasyonlar da antioksidan kapasitelerini etkilemektedir. Özellikle farklı antosiyanin bileşikleri bir arada sinerjistik etki göstermekte ve antioksidan kapasiteyi arttırmaktadır. Antioksidan etkileri nedeniyle hücreleri oksidatif hasara karşı korumaya yardımcı olmakta ve böylece antikanserojenik etki de göstermektedirler (Espin ve ark. 2000, Vinson ve ark. 2001, Southon ve Faulks 2002, Faria ve ark. 2010, Ali ve ark. 2011). Antosiyaninlerin absorpsiyon oranı, bağırsaklarda %1'in altında olmasına rağmen, antioksidan kapasitelerine bağlı olarak oluşan yüksek metabolik aktiviteleri nedeniyle, antikarsinojenik, antiaterojenik, antiviral ve antiinflamatuvar gibi sistemik aktiviteleri göstermekte ve kılcal damarlarda geçirgenlik ve kırılabilirliğin azalması, plak oluşumunun inhibisyonu ve bağışıklık sisteminin artırılmasını sağlamaktadır (Clifford 2000, Mazza 2000, Middleton ve ark. 2000, Reed 2002, Ross ve Kasum 2002). Özellikle nörotik ve kardiyovasküler gibi kronik rahatsızlıklar ile diyabet ve kanser gibi hastalıklara karşı koruyucu etkileri yanında, antiinflamatuvar etkileri olduğu da bildirilmektedir (Konczak ve Zhang 2004, Kim ve ark. 2005, Ghosh ve Konishi 2007). Emilmemiş antosiyanin molekülleri ise; gastrointestinal mukozayı oksidatif yaralanmalara karşı korumakta ve mide, kolon veya rektal kanserin oluşumunu geciktirmektedir (Halliwell ve ark. 2000, Gee ve Johnson

2001, Kanner ve Lapidot 2001). Ayrıca; antosiyaninleri de içeren flavonoid bileşiklerinin, bağırsak florasının aktivitesi ve bileşimi üzerindeki pozitif etkisi (Vivas ve ark. 1997, Puupponen-Pimia ve ark. 2002) ve antimikrobiyal özellikleri rapor edilmiştir (Park. ve ark. 2011, Rockenbach ve ark. 2011, Caillet ve ark. 2012, Oliveira ve ark. 2013, Demirdöven ve ark. 2015).

Bu tezde; pH ile renk değişim özelliğinden yararlanmak üzere ülkemizde yetiştirilen mor lahana, kara havuç ve kırmızı pancar ekstraktları kullanılmıştır. Söz konusu bitkiler (sebzeler) ile ilgili literatür bilgisi bir sonraki bölümde verilmektedir.

2.4.1. Mor Lahana

Mor lahana (*Brassica oleracea* L. var. *capitata f. rubra*); ana vatanı Akdeniz bölgesi ve güney batı avrupa olan, ülkemizde batı ve güney illerinde güz bitkisi olarak yetiştirilen ve yaprakları koyu kırmızı/bordo renkte bir lahana çeşididir. 2019 yılı istatistiklerine göre, ülkemizde 192.219 ton mor lahana üretilmiştir (Şekil 2.33.).



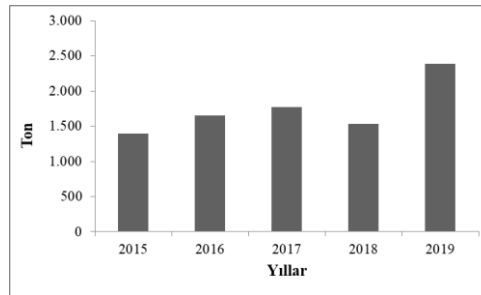
Şekil 2.33. Türkiye’de 2015-2019 yılları arasında mor lahana üretimi (TÜİK Merkezi Dağıtım Sistemi 2020)

Mor lahana, antosiyanin pigmenti bakımında zengin bir bitkidir. Yapısında çok sayıda antosiyanin grubuna rastlanmış olmakla birlikte; baskın antosiyanin içeriği siyanidin-3-diglukozit-5-glukozit derivatlarıdır (Scalzo ve ark. 2008). Yüksek oranda içerdiği bu açillenmiş antosiyaninler sayesinde, gıda pH'larında yüksek renk mukavemeti göstermektedir (Stintzing ve Carle 2004). Ayrıca; yüksek vitamin, mineral, amino asit ve antioksidan (askorbik asit, alfa tokoferol, beta karoten, lutein) içeriği yanında,

glikosinolatlar ve fenolik bileşikler yönünden de zengindir. 100 g mor lahananın; yaklaşık olarak 1,8 g protein, 0,1 g yağ, 4,6 g karbonhidrat, 29 mg kalsiyum, 0,8 mg demir, 14,1 mg sodyum içerdiği bildirilmiştir (Jagdish ve ark. 2006, Park ve ark. 2014). Mor lahananın içerisindeki antosiyaninlerin, antioksidan, antikanserojen, antihiperglisemik, hipokolesterolemik özelliğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, antioksidan içeriğine bağlı olarak kalp ve damar hastalıklarını önleyici özellik gösterdiği bildirilmektedir. C vitamini ve yüksek miktarda sülfür içeriği sayesinde bağışıklık sistemini koruyan bir besin kaynağı olarak da bilinmektedir (Chandrasekhar ve ark. 2012, Wiczowski ve ark. 2013, Zielinska ve ark. 2015 Ahmadiani ve ark. 2016). Mor lahana ekstraktı; ışık ve işleme sıcaklığına karşı kararlılığının iyi olması ve değişen pH değerlerine göre kırmızıdan, mor ve maviye kadar geniş bir renk yelpazesi sergilemesi nedeniyle, alternatif bir sentetik gıda renklendiricisi olarak (Ahmadiani ve ark. 2016) ve bazı deneylerde pH indikatörü olarak (Prietto ve ark. 2018) başarıyla kullanılmıştır.

2.4.2. Kara Havuç

Kara havuç (*Daucus carota L. ssp. Sativus var. atropurpurea Alef*); çoğunlukla Türkiye, Afganistan, Mısır, Pakistan ve Hindistan'da yetiştirilen, en az 3000 yıldır kültürü yapılan mavimsi mor renkte yüksek antosiyanin içeriğine sahip bir bitkidir. Ülkemizde, İç Anadolu'da özellikle Konya'da yetiştirilmektedir. 2019 yılı istatistiklerine göre, ülkemizde 2.388 ton kara havuç üretilmiştir (Şekil 2.34.).



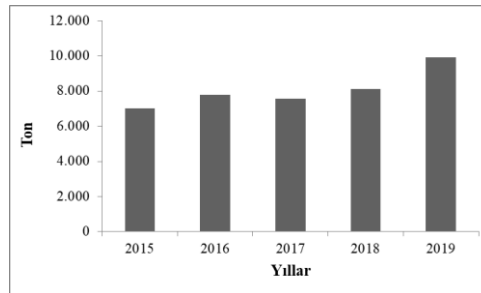
Şekil 2.34. Türkiye’de 2015-2019 yılları arasında kara havuç üretimi (TÜİK Merkezi Dağıtım Sistemi 2020)

Kara havuca rengini, içindeki iki tanesi açısız, üç tanesi açilli siyanidin türevi beş antosiyanin maddesi ve az miktarda bulunan alfa karoten vermektedir (Karataş ve ark.

2013). Kara havuç, yaklaşık olarak 5,12-6,45 g/100 g eker içermektedir. Ayrıca, 142,3-159,6 g/kg kuru madde, 7,0-13,8 g/kg protein, 4-5 mg/kg demir, 1790-2220 mg/kg potasyum, 252-310 mg/kg fosfor, 478-650 mg/kg kalsiyum ve 298-447 mg/kg sodyum içerdiği rapor edilmiştir. Havuçların bileşimi ve çeşidi, yetiştirme koşulları ve iklime göre değişmektedir (Tataroğlu 2014). Kara havuçta bulunan antosiyaninler; yüksek ışık, ısı ve pH stabilitelerinden dolayı doğal gıda renklendiricileri olarak kullanılmaktadır. Ayrıca; kara havutaki renk pigmenti, vücutta A vitaminine dönüşerek cilt ve göz hastalıkları için faydalı olurken, kalp hastalıkları ve kansere karşı da direnci artırır. Dolayısıyla antioksidan ve antikanserojen özellik taşımaktadır (Kammerer ve ark. 2004, Kırca 2004, Kırca ve ark. 2006, Türkyılmaz ve ark. 2012, Mizgier ve ark. 2016). Kara havuç, yüksek oranda monoillenmiş yapılar içerdiği için iyi bir antosiyanin kaynağıdır. Ayrıca, kolaylıkla okside olabilecekleri bilinen antosiyanin olmayan fenolik bileşikleri de düşüktür. Bu özellikleri ile gıda pH'ında yüksek renk tutarlılığına sahiptir (Stintzing ve ark. 2002).

2.4.3. Kırmızı Pancar

Kırmızı pancar (*Beta vulgaris*); anavatanı kuzey ve güney Avrupa olan, Türkiye'de başta Ege denizi çevresi olmak üzere Batı Anadolu'da yaygın Akdeniz bölgesinde sınırlı olarak yetiştirilen iekli bir bitkidir. 2019 yılı istatistiklerine göre ölkemizde 9.917 ton kırmızı pancar üretilmiştir (Şekil 2.35.).



Şekil 2.35. Türkiye'de 2015-2019 yılları arasında kırmızı pancar üretimi (TÜİK Merkezi Dağıtım Sistemi 2020)

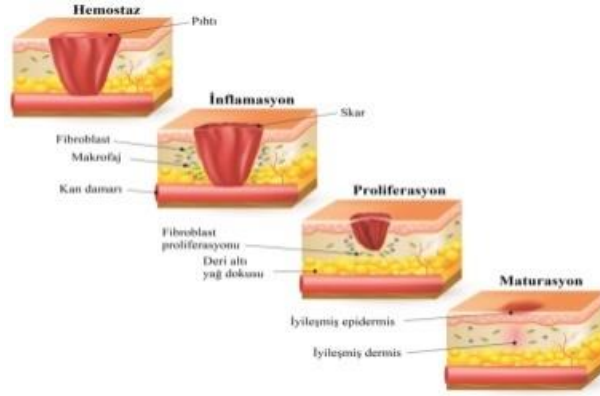
Kırmızı pancar, hücre boşluklarında bulunan ve suda çözünebilen antosiyanin ve betaleinlerin önemli bir kaynağıdır. Ana renk maddesini betaleinler oluşturmakta ve bu

bileşikler azotlu antosiyaninler olarak adlandırılmaktadır. Kırmızı pigment kaynağı olarak kullanılan betaleinlerin geniş kırmızı renk stabilitesine (pH 3,0-7,0) sahip olduğu belirtilmiştir (Jain ve Gould 2015, Selig ve ark. 2018). Bu nedenle; gıda sanayinde özellikle asitli gıdalarda, renk zenginleştirici olarak kullanılmaktadır (Ravichandran ve ark. 2013). Kırmızı pancarın 100 gramında; yaklaşık olarak %12,42 kuru madde, %1,61 protein, %0,17 yağ, %9,56 karbonhidrat, %2,8 lif, %6,76 şeker, 16 mg kalsiyum, 0,80 mg demir, 23 mg magnezyum, 40 mg fosfor, 325 mg potasyum, 78 mg sodyum, 0,35 mg çinko içerdiği rapor edilmiştir (Straus ve ark. 2012). Ayrıca; A, B, C vitaminleri içeren ve mineraller açısından da oldukça zengin olan kırmızı pancar, yüksek antioksidan özelliğiyle başta kanser olmak üzere kalp ve mide rahatsızlıkları için etkili bir besin kaynağı olarak bilinmektedir (Wruss ve ark. 2015, Paciulli ve ark. 2016).

2.5. Yara İyileşmesi ve pH'ın Önemi

Hastalık, travma ya da cerrahi nedenlerle, cildi ve/veya mukozayı oluşturan yapıların bütünlüğünün bozulması ile, fizyolojik özelliklerinin geçici veya tamamen kaybolması “yara” olarak tanımlanmaktadır. Hasar gören dokunun fonksiyonel kapasitesinin ve doku bütünlüğünün geri kazanılması yani normal halini alması için geçen süreçte oluşan biyokimyasal ve hücrel cevapların bütününe ise “yara iyileşmesi” denir (Çelikkol 2015). Yara iyileşmesi, yapılan cerrahi işlemin başarısını etkilediğinden çok eski zamanlardan beri araştırılmakta ve hala günümüzde de birçok araştırmaya konu olmaktadır. Yara iyileşmesi, doğumdan sonraki en karmaşık biyolojik olaylardan biri olarak kabul edilmektedir. Dokunun zarar görmesiyle birlikte birbirini takip eden olaylarla başlayan yara iyileşmesi; yangı, damar oluşumu, fibroblast çoğalması, yara kapanması, epitelizasyon ve matriksin yeniden şekillenmesini de kapsayan iyi organize edilmiş birçok hücrel ve moleküler olayı içerir (Kuranel 2012).

Yaranın iyileşme süreci, yaranın bulunduğu bölge, kişinin sağlık durumu ve hasarın ciddiyetinden doğrudan etkilenir. İyileşme süreci genel olarak üç evreden oluşur (Şekil 2.36.). Bunlar, inflamasyon (yangı oluşumu), proliferasyon (hücre çoğalması) ve maturasyon (olgunlaşma) aşamalarıdır (Lin ve ark. 2018).



Şekil 2.36. Yara iyileşme sürecinde gelişen evreler (ShieldHealthCare 2020)

İnflamasyon evresi, yaralanmanın hemen ardından başlar ve bu aşamada kızarıklık, şişlik, sıcaklık, ağrı ve fonksiyon kaybı gerçekleşir. İnflamasyon evresi, yarayı iyileşme için hazırlar ve hasarlı dokuyu uzaklaştırır. Erken dönemde gerçekleşen hemostaz ve geç dönemde gerçekleşen fagositoz olmak üzere iki aşaması vardır. Yaralanmadan 72 saat sonra hâkim olan hücreler makrofajlardır. Bu arada anjiogenik büyüme faktörü salınımıyla yeni damar oluşumları başlar. Yeni damarlar oluştukça, oksijenli kan yara bölgesine ulaşarak bölgeyi besler. Fibroblastlar yeni damarların etrafında kolajen oluşturarak, ürettikleri proteoglikanlarla kolajenlerin birbirine bağlanmasını ve daha esnek olmalarını sağlar. Granülasyon dokusu oluşumu yaklaşık 5. günde başlar. Proliferasyon evresi, epidermisin yeniden yapılanmasına yol açar. Epitel hücrelerin yara bölgesine göç ederek enfeksiyon riskini azalttığı epitelizasyon (iyileşme), bu evrede gerçekleşir. Yeniden epitelizasyon (re-epitelizasyon) esnasında yara boyutlarında küçülme gerçekleşir. Bu evrede yara, kan damarları yönünden zengindir. Fibroblastlar, bol miktarda kolajen sentezlerler. Kolajen sentezi ile yarada yırtılmaya karşı direnç sağlanır. Yeni kan damarları oluşur ve bu damarlanma yara iyileşmesinin sonuna kadar sürer. Bundan sonra kontraksiyon süreci başlar ve yara küçülür. Bu süreç miyofibroblastlar tarafından gerçekleşir. Proliferasyon aşaması, granülasyon dokusu oluşup epitelizasyon tamamlanınca sona erer. Maturasyon evresi, yara iyileşmesinin son aşamasıdır. Bu aşamada, proliferasyon evresinde sentezlenen kolajen, çapraz bağlarla şekillenir. Yumuşak ve jelatinöz yapıdaki tip III kolajen bir süre sonra daha sıkı olan tip I kolajene dönüşür. Oluşan granülasyon dokusunun gerginliği daha da artar. Kontraksiyonun bir kısmı bu aşamada gelişir. Yeni oluşan dokunun hücreleri ve

vaskularitesi zamanla azalır. Matürasyon evresi 2 yıl kadar sürebilir (Al-Omair 2001, Dabney 2002, Parsak ve ark. 2007, Berk ve ark. 2015).

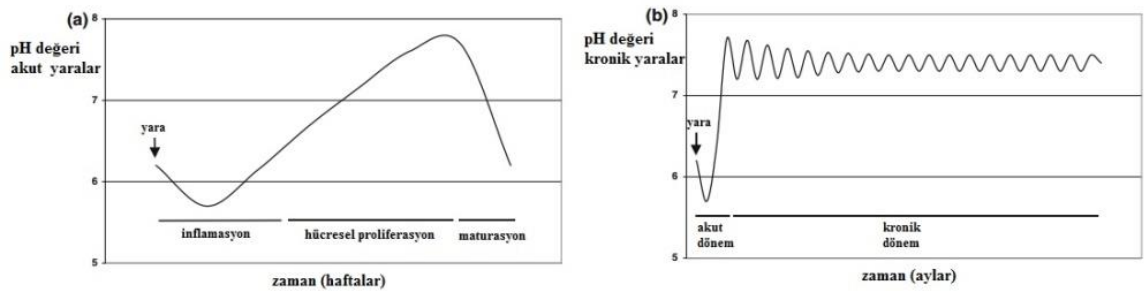
Yara bakımı her geçen yıl sosyo-ekonomik açıdan insan hayatında önemli bir sorun teşkil etmektedir. Yara iyileşmesinde en önemli faktörlerden biri, yara ortamının nemli tutulabilmesidir. Bunun en temel nedeni de, nemin doku kurumasını ve kabuk oluşumunu engelleyici etkisidir. Yaranın kuruması sonucunda yara kabuğu veya skar oluşur. Kapatılmamış, hava ile kuruyan yaralar daha kalın yara kabuğu geliştirmekte ve daha yavaş re-epitelize olmaktadır. Bu gecikmenin nedeni olarak; çoğalan epidermisin, canlı hücrelerin bulunduğu nemli bölgelere kadar (kuru fibröz doku altında daha derinlere) göç etmesinin gerekli olması gösterilmektedir. Epidermal hücreler, sadece nemli bölgelerde yara defektini onarmak için hareket edebilirler; bu nedenle, yara kabuğu ne kadar kalınsa göç o kadar derine olmak zorundadır (Menaker ve Mehliş 2008, Lin ve ark. 2018).

Yaraların iyileşmesi sırasında pH değerinin önemi uzun yıllar öncesinden bilinse de yakın zamana kadar üzerinde pek çalışma yapılmamıştır. Fakat 2000’li yıllardan sonra bu konuya ilgi artmış, yara iyileşmesi ve pH ilişkisi yakından irdelenmiştir. Genellikle yaraların pH değeri, pH elektrotları (Şekil 2.37.) veya pH kâğıtları kullanılarak ölçülmektedir. Ancak pH elektrotları, sulu ortamdaki H^+ iyonlarının (protonları) derişimini ölçmek için tasarlanmıştır ve az miktarda tuz içeren saf suya göre ayarlanmışlardır. Yara sıvılarındaki bazı tuzlar ve biyomoleküller ise, bu karakteristikle eşleşmez. Pratik deneyimlere göre, elektrotların hastayı fiziksel olarak rahatsız ettiği ve steril edilseler bile hastanın bir önceki hasta tarafından kullanılmış elektrotlar ile temas etmekten kaçındığı belirlenmiştir (Gethin 2007, Shukla ve ark. 2007, Schauder ve ark. 2017). pH kâğıtları ise, genellikle lokal bir pH sensörü olarak kullanılabilir, yara alanının tamamını kapsayamaz. Böylece, yara sıvısının pH değeri hakkında sınırlı bilgi sağlayabilir ya da bir yara için birden fazla şerit kullanmak gerekir. Tekstil malzemeleri; esneklik, mukavemet, biyoyumluluk, hafiflik, sterilize edilebilme gibi çeşitli avantajlara sahiptir ve yara iyileşmesini izlemek amacıyla pH-sensör özellikli bir malzeme geliştirmek için iyi bir alternatif olabilirler. Ayrıca, hem geniş yüzeylerde hem de lokal alanlarda kullanılabilirler (Schueren ve Clerck, 2012).



Şekil 2.37. Yaranın pH değerinin cam membranlı bir pH elektrodu ile ölçülmesi (Schneider ve ark. 2007)

Yaranın pH değeri, yaranın durumu ile ilgili önemli bilgiler verebilir. Yara eksudasının pH değerinin, yara iyileştiğinde veya enfeksiyon kapığında değiştiği görülmüştür. Sağlıklı bir cildin pH değeri (pH 4,8-6,0) hafif asidiktir. Bu pH aralığı, bakterileri deri yüzeyinden uzak tutar. Bir yara iyileşme sürecinde yaranın pH değeri başlangıçta baziktir, daha sonra nötr olur ve en nihayetinde sağlıklı cildin pH değerine ulaşır. İnflamasyon evresinin ilk aşaması, hasardan bir saat sonradır ve saatler içerisinde kan pıhtılaşarak geçici bir tıkaç oluşturur. Bu durumda yaranın yaklaşık pH değeri 7,4 ile kana çok yakın bir değerdir. Yaklaşık iki hafta sonra yara iyileşir ve normal pH değerine döner. Yaralar bazik ortamda daha yavaş iyileşir. Çünkü dokunun oksijenle teması yeterli değildir. Yara enfeksiyon kapığında; amonyak üretir, amonyak pH'ı yükseltir ve oksijen erişimini engeller ve sonuç olarak yaranın iyileşme süresi uzar (Leveen ve ark. 1973, Romanelli ve ark. 2002, Gethin 2007). Yara iyileşme süreci aynı zamanda, pH ile ilişkili olarak farklı hücre türlerinin çoğalması ve göçüyle de ilgilidir. Proliferasyon evresinde, keratinosit ve fibroblast hücrelerinin çoğalması için yara pH'ının optimum 7,2-8,3 arasında olduğu bulunmuştur (Sharpe ve ark. 2009). Şekil 2.38.'de, akut ve kronik yaralar için yara iyileşme sürecindeki pH değişimi verilmektedir.



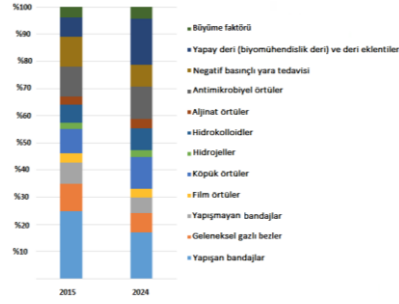
Şekil 2.38. Yara iyileşme sürecinde pH değişimi; a) akut yaralar, b) kronik yaralar (Schneider ve ark. 2007)

2.6. Yara Örtüleri

Yara örtüleri, yaraları örtmek için kullanılan ve böylece yaralanma sonucunda kaybedilen doğal epitelin yerine geçen materyallerdir. Sadece ilaç tedavisine bağlı olmayan yara iyileşme süreci aynı zamanda uygun yara örtülerinin kullanımına da bağlıdır. Yara iyileşmesi süreci değişik aşamalara sahip olduğu için, her aşamada farklı pansuman şekillerine ihtiyaç vardır. Bir pansumanın esas fonksiyonu, yarayı daha fazla travmadan, bakteriyel istiladan, zararlı maddelerden koruyarak, hızlı iyileşme için en uygun çevresel koşulları sağlamaktır ki, bu özellikler de erken akut inflamasyon aşamasında önemlidir (Menaker ve Mehliş 2008, Altay ve Başal 2010)

Yara örtülerinin kullanımı binlerce yıl öncesine dayanmaktadır. Yara tedavisinde keten gibi kumaşların kullanımı, seyrek dokulu ve emici özelliğe sahip pamuk gazlı bezlerin 1871 yılında kullanıma girmesine kadar, en az 4000 yıl devam etmiştir. En eski tıbbi kayıtlardan olan (M.Ö. 1615) Edwin Smith Cerrahi Kayıtları'nda, yara örtülerinde bez şeritlerin ve alçının kullanımından bahsedilmektedir ve kapatılan yaraların açık yaralardan daha hızlı iyileştiği vurgulanmaktadır (Menaker ve Mehliş 2008).

Gelişmiş yara örtülerinin özellikle son yıllarda, yüksek bir pazar potansiyeli bulunmaktadır. 2003 yılında ABD ve Avrupa'da 3,5 milyar dolarlık, 2006 yılında ise 4,5 milyar dolarlık bir ticari büyüklüğe ulaşan yara bakım endüstrisinin, küresel çapta da hızlı bir şekilde büyüyeceği ve 2018 yılında 16,3 milyar dolara ulaşacağı tahmin edilmiştir (Rajendran ve ark. 2016). Gazlı bezler, yara bantları, bandajlar, hidrojeller, film örtüler, köpükler, hidrokolloidler, yapay deri eklentileri gibi pek çok farklı yara bakım ürünleri vardır. Gelişen teknolojilerle birlikte yapay deri mühendisliği uygulamalarında kayda değer bir artış beklenmektedir. Ayrıca, köpükler, hidrokolloidler ve alginatlı yara örtülerinin kullanımında da önemli (Şekil 2.39.) gelişmeler beklenmektedir (Prlog Press Release Distribution 2018).



Şekil 2.39.Yara bakım ürünlerinin 2015-2024 yılları arasındaki hacimsel değişimi (Prlog Press Release Distribution 2018)

Yara örtülerinin görevleri; kan ve yara sıvısını absorblamak, enfeksiyona ve mikroorganizmalara karşı koruyucu özellik sağlamak, oksijen geçişine müsaade etmek ve bazı durumlarda yara üzerine ilaç (antibiyotik, büyüme faktörleri, vitamin ve mineral) tedavisi uygulamaktır. Ayrıca; yara iyileşmesi için optimal nem ortamı oluşturmali, kolaylıkla uygulanabilmeli, çıkartılma esnasında yeni oluşan dokuya zarar vermemeli ve daha az değıştirilme sıklığı gerektirmelidir (Al-Omair 2001, Altay ve Başal 2010, Mirasoğlu 2015). Her yara için tüm bu ihtiyaçlara cevap veren ideal bir yara örtüsü mevcut değildir. Bununla birlikte, mevcut materyaller arasından amaca uygun bir tanesini seçmek veya onu amaca uygun hale getirmek mümkündür.

Yara örtüleri özellikle, pasif örtüler (gazlı bez, sargı bezi gibi) ve modern yara örtüleri olarak sınıflandırılabilir. Yara iyileşmesinde en önemli faktörlerden biri, yara ortamının nemli tutulabilmesidir. Son yıllarda geliştirilen yara örtüleri dehidratasyonu engelleyerek dokuların canlı kalmasını ve hücrelerin çoğalma yeteneklerini korumaktadır. Bu amaçla; hidrokoloid, alginat, poliüretan köpük, poliüretan film ve hidrojel gibi nemli iyileştirme ortamı sağlayan birçok ürün geliştirilmiştir. Bu örtüler aynı zamanda anjiogenezi (yeni damar oluşumu) hızlandırmakta ve yara iyileşmesinde aktif rolü olan bazı endojen moleküllerin etkinliğini artırmaktadır (Al-Omair 2001, Andrady 2008, Kurtoğlu ve Karataş 2009, Menaker ve ark. 2012). Yaralar akut, kronik, eksudalı, kuru ve enfekte olabilecekleri gibi bu özelliklerin birkaçını beraberlerinde bulundurabilir. Yaralara yaklaşımda amaçlanan, yara tipi ne olursa olsun en kısa sürede ve sağlıklı bir iyileşmenin gerçekleşmesini sağlamaktır. Yara iyileşme sürecinin yakından takibi ve özellikle yaranın enfekte olmasının engellenmesi temel hedeflerden

birisidir. Bu amaçla yara iyileşmesini hızlandıran, enfekte olmasını engelleyen, yaranın ihtiyaç duyduğu nemli ortamı sağlayabilen ve yara iyileşme süreci hakkında bilgi veren modern yara örtüleri, yara tedavisinde başarı şansını artırmaktadır (Kumar ve ark. 2004).

2.6.1. Hidrojel Örtüler

Hidrojel yara örtüleri (Şekil 2.40.) saydamdır ve genellikle jel esasludur. Hidrojeller, çapraz bağ yapmış jelatin, polisakkarit, polivinil alkol, poliakrilamid veya polietilen oksit gibi hidrofilik polimerlerin üç boyutlu ağ şeklinde bir araya gelmeleriyle oluşurlar. Hidrojel yara örtüleri, %70-90 su içeriğine sahiptir. Hidrojeller yüksek sıvı emme kapasitesine sahiptir ve bu özelliği sebebiyle olağanüstü yara iyileştirme özelliği sergilerler. Yara yüzeyine yapışmamaları ve kolay değiştirilebilmeleri özellikleri de önemli avantajlar içerisinde sayılabilir. Soğutma hissi nedeniyle ağrıyı azalttığı, bu etkinin altı saate kadar devam ettiği ve bu sürecin inflamasyon evresini kısalttığı öne sürülmektedir. Hidrojeller ayrıca yara granülasyonuna, epitelizasyon ve epidermis onarımına yardımcı olurlar. Hidrojeller örtüler, proteinler ve doku hücreleri gibi biyolojik bileşenleri emmekte yetersiz kalabilmekte ve bu da bakterilere karşı etkin korumayı zayıflatmakta, bu sebeple kullanım aşamasında çoğunlukla ikinci bir örtü gerektirmektedirler.

Hidrojel yara örtüler kuru ve ağırlı yara yüzeyine uygulandıklarında, yarayı nemlendirerek yaranın hızlı bir şekilde iyileşmesine katkıda bulunurlar. Hidrojel örtülerin jel yapısı çapraz bağlanma derecesiyle kontrol edilerek ilacın yara bölgesine etkin salınımı da gerçekleştirilebilmektedir (Erdem 2013, Kamoun ve ark. 2017, Health Products For You 2019).



Şekil 2.40. Tegaderm™ hidrojel yara dolgu jeli (3M Company 2019)

2.6.2. Hidrokolloid Örtüler

Hidrokolloid yara örtüleri (Şekil 2.41.) genellikle poliüretandan yapılmış bir köpük veya film üzerine lamine edilmiş yapışkan bir bileşik içinde tutulan jel oluşturu maddeler (bir jelatin veya sodyum karboksimetil selüloz) içerir. Hidrokolloidler, hem su geçirmez hem de kendinden yapışkanlı ve emici özelliğe sahip gelişmiş yara örtüleridir. Bu tip bir sargının amacı, yara yatağını uygun yara iyileşmesi için nemli tutmak için vücudun kendi nemini ve enzimlerini kullanırken nemli bir iyileşme ortamı ve yalıtımı sağlamaktır. Bu ürünler genellikle yapışkan özelliklerinden dolayı ikinci bir örtü kullanımını gerektirmez. Yarayı yabancı cisimlerden ve bakterilerden korur. İdeal nem ve gaz geçirgenliği sayesinde bakterilere karşı iyi bir bariyer oluşturabilir. Bu örtüler genellikle düşük ve orta eksudalı yaralarda, yanık yaralarında ve bası yaralarında kullanılabilirler. Epitelizasyonu, kolajen sentezini artırdığı ve anjiogenesis oluşumunu uyarak yara iyileşmesini hızlandırdığı gözlemlenmiştir (Kurtoğlu ve Karataş 2009, Erdem 2013, Advanced Tissue 2019).



Şekil 2.41. Hartmann Hydrocoll yara örtüsü (Hartmann Company 2019)

2.6.3. Alginat Esaslı Yara Örtüleri

Alginat esaslı yara örtüleri (Şekil 2.42.) hem akut hem de kronik yaralarda kullanılabilirler. Geleneksel yara örtüleriyle kıyaslandığında birçok avantajları vardır. Alginat esaslı yara örtüleri pek çok farklı formda; hidrojel, filmler, köpükler, nanofibrler, membran ve süngerler, vs. şeklinde olabilirler. Alginat yara örtüleri, yara sıvısını emerek fizyolojik olarak nemli olan jelleri oluşturur ve yara bölgesinde bakteriyel enfeksiyonları en aza indirebilirler. Alginat örtüler yüksek su tutma, sürekli ilaç salınımı ve immünojenik olmayan etkileri sebebiyle önemli bir yara örtüsü grubudur. Bu özellikleri sebebiyle de yaralarda hızlı bir şekilde yeniden epitelizasyonu, granülasyon dokusu oluşumunu ve yara iyileşmesini artırır. Sodyum alginat içeren

hidrojellerin şişme kapasitesi; kullanılan polimerlerin oranı, çapraz bağlayıcı, matris ağının gözenek boyutları ve nanopartikül eklenmesinden etkilenir. Alginat esaslı hidrojel yara örtülerine çinko oksit ve nano-gümüş gibi nanoparçacıklar ilave edilmesi, antibakteriyel aktivitesini arttırmış ve keratinosit hücrelerinin yara bölgesine çoğalmasını ve göçünü teşvik ettiği gözlemlenmiştir (Aderibigbe ve Buyana 2018).



Şekil 2.42. Sorbsan™ kalsiyum alginat esaslı yara örtüsü (Hill-Rom Corporation 2019)

Alginat esaslı yara örtüleri, yara eksudası ile temas ettiğinde, yara sıvısından gelen sodyum, alginattan gelen kalsiyumu jele dönüştürür. Böylece yara ile örtü arasında bir jel tabakası oluşur ve bu tabaka yara iyileşmesi için uygun nemli ortamı sağlar. Aynı zamanda jel, kılcal kanamayı bloke edebilir ve kalsiyum iyonlarının serbest kalması pıhtılaşmaya katkı sağlar. Alginat esaslı yara örtüleri; orta ve yüksek eksudalı yaralarda, oyuk yaralarında, mikrop kapmış iltihaplı yaralarda, kısmi ve tam kalınlıktaki yaralarda kullanılabilir (Paul ve Sharma 2004, Üstündağ 2009, Erdem 2013, Aderibigbe ve Buyana 2018). Günümüzde pek çok alginat esaslı yara örtüsü bulunmaktadır (Çizelge 2.1.).

Çizelge 2.1. Alginat esaslı ticari yara örtüleri (Aderibigbe ve Buyana 2018)

Alginat Esaslı Ticari Yara Örtüleri	Bileşimi	Uygulama Alanları
Algicell™	Sodyum alginat, %1,4 gümüş	Diyabetik ayak ülseri, bacak ülseri, basınç ülseri, donör bölgeleri ve travmatik ve cerrahi yaralar
AlgiSite M™	Kalsiyum alginat	Bacak ülserleri, basınç ülserleri, diyabetik ayak ülserleri ve cerrahi yaralar
Comfeel Plus™	Sodyum karboksimetilselüloz ve kalsiyum alginat	Venöz bacak ülserleri, basınç ülserleri, yanıklar, donör bölgeler, ameliyat sonrası yaralar ve nekrotik yaralar

Çizelge 2.2. Alginat esaslı ticari yara örtüleri (devam) (Aderibigbe ve Buyana 2018)

Kaltostat™	Sodyum alginat	Basınç ülserleri, venöz ülserler, diyabetik ülserler, donör bölgeler ve travmatik yaralar
Sorbsan™	Kalsiyum alginat	Arteriyel, venöz ve diyabetik bacak ülserleri, basınç ülserleri, ameliyat sonrası yaralar, donör ve greft bölgeleri ve travmatik yaralar
Tegagen™	Sodyum alginat	Diyabetik ve enfekte yaralar
Guardix-SG®	Sodyum alginat ve polaksamer	Tiroid ve omurga ameliyatları
SeaSorb®	Kalsiyum alginat	Yüksek eksudalı yaralar, diyabetik ayak ülserleri
Algivon®	Kalsiyum alginat ve Manuka balı	Nekrotik yaralar ve kokulu yaralar
Fibracol™Plus	Kalsiyum alginat ve kolajen	Basınç ülserleri, venöz ülserler, diyabetik ülserler ve ikinci derece yanıklar
Hyalogran®	Hyaluronik asit esterleri ve sodyum alginat	Ülserler, diyabetik yaralar, baskı yaraları, iskemik, nekrotik yaralar
Tromboguard®	Sodyum alginat, kalsiyum alginat, kitosan, poliüretan ve gümüş katyonları	Ameliyat sonrası yaralar, travmatik yaralar, ateşli silahlı yaralanmalar, cilt grefti donör bölgeleri, kazalardan kaynaklanan kanamalar

2.6.4. Köpükler

Köpük örtüler (Şekil 2.43.), esnek, yumuşak, gözenekli ve yüksek sıvı absorpsiyon kapasitesine sahip olan materyallerdir. Genellikle poliüretan veya silikon bazlı malzemelerden elde edilirler. Yaranın iyileşmesini hızlandırmak için uygun nemli ortamı ve termal özellikleri nedeniyle yarayı sıcak tutmak için gerekli olan yalıtımı sağlarlar. Eksudalı yaralarda kılcal etki sayesinde yara sıvısı köpük içerisine absorbe edilebilir. Kuru yaralarda ise poliüretan destek tabakası nem kaybını azaltmakta ve yara yüzeyinin kurummasını önlemektedir. Köpük örtüler, oyuk yaraya yerleştirildiklerinde uyum sağlar, zamanla şişer, yara duvarlarına hafif basınç yaparak yara çevresindeki ödemi azaltır ve granülasyon dokusunun oluşumunu hızlandırırlar. Hafif ve orta

eksudalı yaralar için uygundurlar. Bakterilere karşı koruyucu bir bariyer sağlarlar ve yarayı enfeksiyonlardan korurlar. Uygulaması ve çıkarılması kolaydır. Pansuman değişimi her 3-7 günde bir yapılmalıdır (Kurtoğlu ve Karataş 2009, Erdem 2013).



Şekil 2.43. Aquacel® köpük yara örtüsü (ConvaTec Inc. 2019)

2.6.5. Şeffaf Filmler

Şeffaf film yara örtüleri (Şekil 2.44.), genellikle yarı-geçirgen, ince, şeffaf ve esnek poliüretan malzemelerdir. Absorban özelliğe sahip değildirler ve bu yüzden çoğunlukla ikincil örtüler olarak kullanılırlar. Yaraların iyileşmesi için gerekli olan nemli ortamın sürdürülebilmesini sağlarlar ve yarayı yabancı cisimlere karşı korurlar. Bu örtüler sıvıyı absorbe edemese de, su buharı geçirgenliğine sahiptirler, tek yönlü karbondioksit geçişine ve aşırı nem buharının yaradan uzaklaşmasına yardımcı olular. Şeffaflık, yaranın iyileşme durumunu takip etmeyi kolaylaştırır. Esnek olduklarından, dirsek gibi yerlerde bulunan yaralara uyum sağlayabilirler. Şeffaf film örtüler; hidrojel, hidrokolloid ve alginat örtülerle birlikte kullanılabilirler (Kurtoğlu ve Karataş 2009, Erdem 2013).



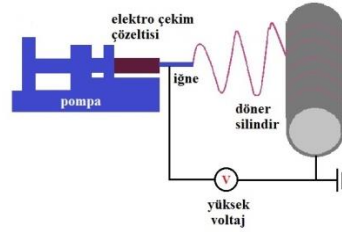
Şekil 2.44. Tegaderm™ şeffaf film örtü (3M Company 2019)

2.7. Elektro Lif Çekim Yöntemi ile Nanolifli Yüzey Üretimi

Son yıllarda, elektro lif çekim yöntemiyle elde edilmiş nanolifli yapılar, yüksek yüzey alanı/hacim oranına, esnek yüzey fonksiyonelliğine, çok küçük gözenek boyutuna ve üstün mekanik özelliklere sahip olmasından dolayı pek çok araştırmacının dikkatini çekmektedir (Greiner ve Wendorff 2007, Bhat ve Uppal 2010, Cengiz ve ark. 2009, Çallıoğlu 2013,).

Sahip olduğu benzersiz özellikleri sayesinde nanolifli yüzeyler; savunma (koruyucu giysiler), uzay (güneş-ışık panelleri), biyomedikal (tıbbi protezler, yara örtüleri), filtrasyon (hava, kimyasal gaz), elektronik (elektrotlar, algılayıcılar, sensörler), tarım (bitki koruma örtüleri), kompozitler (malzeme kuvvetlendiriciler) ve gıda (enzim taşıyıcılar) gibi çok değişik uygulama alanlarında kullanılmaktadır (Üstündağ 2009, Şafak ve Göktepe 2011).

Elektro lif çekim yöntemi, eriyik veya çözelti durumdaki polimerlerin elektriksel olarak yüklenmesi ve topraklanmış bir toplayıcı üzerinde nanoliflerin konumlanması esasına dayanır. Elektro lif çekim yönteminde, sıvı haldeki polimer çözeltisi düze görevi yapan kılcal bir borudan beslenir ve bu çözeltiye yüksek voltaj güç kaynağı yoluyla elektrik akımı uygulanır (Şekil 2.48.). Düzenin ucunda asılı kalan çözelti damlacığının yüzeyi elektriksel olarak yüklenir. Artı uç besleyicinin metal ucuna bağlanır. Voltaj arttıkça damla koni (Taylor konisi) biçimini alır. Voltaj kritik bir değere ulaşp damlacıktaki yüklerin itme kuvvetleri, yüzey gerilimi kuvvetlerini yener ve Taylor konisinin ucundan polimer jeti püskürmeye başlar. Bu polimer jeti, önce kararlı daha sonra kararsız bir yol izler. Bu sırada çözücü buharlaşır ve ardından nano çapa sahip katı liflerden oluşan bir yapı meydana gelir (Aşçıoğlu 2005, Ramakrishna ve ark. 2005, Adanur ve Aşçıoğlu 2007, Kumar 2010, Düzyer ve ark. 2011).



Şekil 2.45. Elektro lif çekim düzeneğinin şematik gösterimi (Rogina 2014)

Whipping kararsızlığı elektro lif çekim yönteminde sık rastlanan kararsızlık halidir. Polimer jeti toplayıcı plakaya doğru ilerledikçe, jet yüzeyindeki yüklerin karşılıklı olarak birbirlerini itmesi ile meydana gelen ve yüklerin bir arada olamamalarından dolayı jette merkezden radyal bir tork oluşmaktadır. Jet düzeden uzaklaştıkça jetten ayrılan küçük jetler meydana gelir. Jet yeterince incelindiğinde, viskoelastik kuvvetler

sönümlenir ve yeni bir whipping karasızlığı oluşur (Ramakrishna ve ark. 2005, Kumar 2010).

2.8. Elektro Lif Çekim Yöntemine Etki Eden Parametreler

Kolay ve ekonomik bir üretim metodu olan elektro lif çekimde, çalışma parametreleri sadece üretim verimliliği açısından değil, bu yöntemle elde edilen nanolifli yapıların morfolojisi açısından da önemlidir. Bu parametreler genel olarak çözelti parametreleri, işlem parametreleri ve ortam parametreleri olmak üzere üç ana grupta incelenir. Parametrelerin her biri lif morfolojilerini etkileyebilir ve bu parametrelerin uygun şekilde kontrol edilmesiyle istenilen morfoloji ve çaplarda lifler elde edilebilir (Mituppatham ve ark. 2004, Patanaik ve ark. 2007).

2.8.1. Çözelti Parametreleri

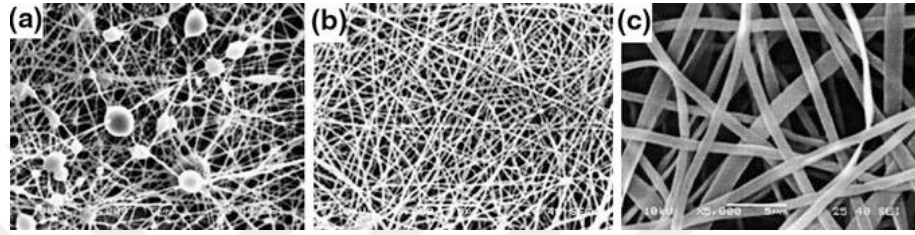
Konsantrasyon

Polimer çözeltisinin konsantrasyonu, elektro lif çekim işlemi sırasındaki lif oluşumunda önemli bir rol oynar. Düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona doğru, konsantrasyonun etkisi aşağıdaki şekillerde gerçekleşir:

1. Konsantrasyon çok düşük olduğunda, çözeltinin düşük viskozitesi ve yüksek yüzey gerilimleri nedeniyle, elektro lif çekim yerine elektrosprey (elektro-püskürtme) oluşur bu yüzden mikro partiküller elde edilir.
2. Konsantrasyon biraz yüksek olduğunda, boncuklu lif oluşumu meydana gelir.
3. Konsantrasyon yeterli olduğunda düzgün ve homojen lifler elde edilebilir.
4. Konsantrasyon çok yüksek olduğunda, sarmal şeklindeki mikro şeritler elde edilir (Eda ve Shivkumar, 2007, Li ve Wang 2013).

Molekül ağırlığı

Molekül ağırlığı, polimer zincirlerinin çözeltideki dolaşımını ifade eder. Örneğin; elektro lif çekim yönteminde konsantrasyon sabit tutulduğunda, molekül ağırlığı düşük polimerlerde boncuklu lif oluşumu gözlemlenir (Şekil 2.46.). Molekül ağırlığının arttırılmasıyla daha düzgün lif elde edilir. Molekül ağırlığının daha fazla arttırılmasıyla, mikro-şerit elde edilir (Li ve Wang 2013).



Şekil 2.46. Farklı molekül ağırlığına sahip elektro lif çekim çözeltilerinden % 25 konsantrasyonda elde edilmiş nanolifler; a) 9000–10,000 g/mol, b) 13,000–23,000 g/mol, c) 31,000–50,000 g/mol (Koski ve ark. 2004)

Viskozite

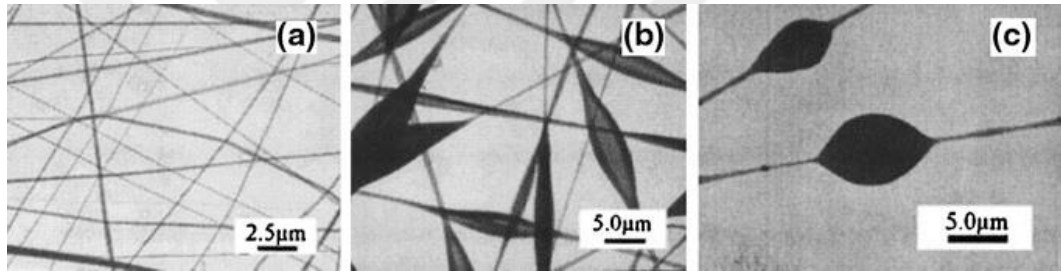
Elektro lif çekim yönteminde viskozite lif morfolojisinde anahtar rol oynar. Çok düşük viskozitede sürekli ve düzgün lifler elde edilemezken; çok yüksek viskozitede yüksek zincir karmaşıklığı nedeniyle elektrostatik yüklere karşı daha fazla direnç oluşur ve yine uygun bir lif çekim işlemi gerçekleşmez. Elektro lif çekim için uygun bir viskozite gereksinimi vardır. Çözelti viskozitesi, polimer konsantrasyonunun ayarlanması ile sağlanabilir. Viskozite, polimer konsantrasyonu ve molekül ağırlığıyla yakından ilişkilidir. Düşük viskoziteli bir çözelti için, yüzey gerilimi baskın faktördür. Böyle bir durumda, sadece boncuklar veya boncuk içeren lifler oluşur. Çözelti yeterli viskoziteye sahipse, sürekli lifler elde edilebilir (Koski ve ark. 2004, Li ve Wang 2013).

Yüzey gerilimi

Elektro lif çekim işleminin başlatılabilmesi için, elektrik yüklü polimer çözeltisinin yüzey gerilimini aşması gerekir. Yüksek yüzey gerilimi elektro lif çekim işlemini

güçleştiren bir faktördür. Çözücülerin çoğu düşük yüzey gerilimine sahip olma eğiliminde olsa da, su çok daha yüksek bir yüzey gerilimine sahiptir. Su ile hazırlanan polimer çözeltilerinde polimer jeti damlacıklara veya boncuklu liflerin oluşumuna neden olduğundan elektro lif çekim işlemi güçleşir (Fong ve ark. 1999).

Yang ve ark. (2004), elektro lif çekim işlemi için poli (vinil pirolidon) (PVP) polimerini etanol, diklormetan ve dimetilformamid çözücülerıyla hazırlamışlar ve yüzey gerilimlerinin lif morfolojileri üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Konsantrasyon sabitken, çözeltinin yüzey geriliminin azalmasının, boncuklu lifleri pürüzsüz liflere dönüştürdüğü gözlemlenmiştir (Şekil 2.47.). Yüzey gerilimi, yüzey aktif maddeler kullanılarak azaltılabilir. Ancak elektro lif çekim ile elde edilmiş üründe yabancı maddeler gözlemlenir.



Şekil 2.47. Farklı çözücüler kullanılarak elde edilmiş PVP nanoliflerin TEM görüntüsü; a) etanol, b) diklormetan, c) dimetilformamid (Yang ve ark.2004)

Elektrik iletkenliği

Yüksek iletkenliğe sahip polimer çözeltilerinin yük taşıma kapasitesi, düşük iletkenliğe sahip çözeltilerden daha yüksektir. Bu yüzden gerilim uygulanan yüksek iletkenliğe sahip bir çözelti jeti daha büyük bir çekme kuvvetine maruz kalır. Çözelti iletkenliği arttıkça, nanolif çapının azaldığı gözlemlenmiştir (Li ve Wang 2013).

Çözelti iletkenliği esas olarak, polimer tipi, çözücü tipi ve tuz ile belirlenir. Doğal polimerler genellikle polielektrolitiktir. Polimerdeki iyonlar, polimer jetinin yük taşıma yeteneğini artırarak elektrik alanı altında daha yüksek gerginlik oluşturduğundan, zayıf lif oluşumu görülür. Sentetik polimerlerde ise tam tersi durum söz konusudur (Zong ve

ark. 2002). Çözeltinin elektrik iletkenliği KH_2PO_4 , NaCl ve benzeri gibi iyonik tuzlar eklenerek ayarlanabilir. İyonik tuzların yardımıyla, küçük çaplı nano lifler elde edilebilir. Bazen çözücü olarak organik asit kullanarak yüksek çözelti iletkenliği elde edilebilir (Fong ve ark.,1999, Huang ve ark. 2006).

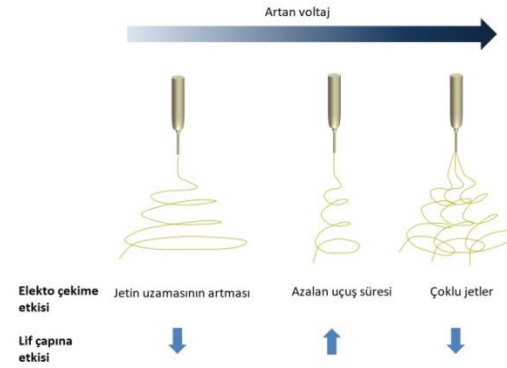
pH

Çözeltilerin elektrik iletkenliğini arttırmak için pH'ın değiştirilmesi gibi yöntemler kullanılabilir. Son ve ark. (2005), yaptıkları çalışmada PVA polimer çözeltisine NaOH ve HCl ilave ederek pH değişiminin nanolifli yüzeylere etkisini araştırmışlardır. pH değişiminin, çözeltinin elektrik iletkenliğini değiştirdiğini; H^+ iyonu artışının nanolifli yüzeyleri olumsuz etkilediğini tespit etmişlerdir.

2.8.2. Proses Parametreleri

Uygulanan voltaj

Elektro lif çekim işleminde uygulanan voltaj çok önemli bir faktördür. Taylor konisinin oluşması için kritik voltaj eşiğinin aşılması gerekir. Uygulanan voltajın artırılmasının veya azaltılmasının düzeden gelen polimer kütle miktarı üzerinde etkisi vardır. Voltaj artırıldığında, düzeden çekilen polimer miktarı artar ve daha kalın lif oluşur. Çok fazla artırıldığında ise multijetler oluşur ve ince lifler elde edilir (Şekil 2.48.) (Li ve Wang 2013, Mirjalili ve Zohoori 2016).

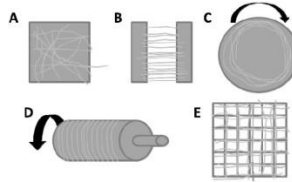


Şekil 2.48. Voltajın elektro lif çekime etkisi (<http://electrospintech.com/>)

Bununla birlikte, uygulanan voltajın nanolif çapı üzerindeki etkisi biraz tartışmalıdır. Reneker ve Chun (1996); PEO polimeriyle yaptıkları çalışmada, voltajın elektro lif çekim yönteminde nanolif çapı üzerinde çok fazla etkisi olmadığını göstermiştir. Deitzel ve ark. (2001), PEO polimer çözeltisine uygulanan voltajdaki artışın boncuk oluşumuna neden olduğunu göstermiştir. Bazı araştırmacılar, yüksek voltajların, daha büyük çaplı lif oluşumuna neden olabileceğini öne sürmüşlerdir (Zhang ve ark. 2005).

Toplayıcı tipi

Elektro lif çekim yöntemiyle elde edilmiş liflerinin fiziksel özellikleri (kristalinite ve moleküler oryantasyon) toplayıcı tipinden etkilenir. Yaygın kullanılan toplayıcı tipleri Şekil 2.49'da verilmiştir. Düz plaka tipi toplayıcılarla rastgele konumlanmış lifler elde edilir. Tambur tipi toplayıcıların hızıyla lif çapı kontrolü sağlanabilir. Döner disk tipi toplayıcılarla tek eksenli hizalanmış lifler elde edilebilir. Toplayıcı hızı, dönme hızı kuvveti nedeniyle, polimerlerin lif eksenine yönünde hizalanmasını sağlar. Böylece moleküler zincirlerin oryantasyonu iyileşir. Bunun sebebi de dönme hızı nedeniyle oluşan hava akımı etkisiyle çözücünün hızlı buharlaşmasıdır (Theron ve ark. 2001, Liu ve Hsieh 2002, Dersch ve ark. 2003, Xu ve ark. 2004, Mirjalili ve Zohoori 2016).



Şekil 2.49. Farklı tipteki toplayıcılar; A) düz plaka, B) paralel elektrotlar, C) döner disk, D) döner tambur, E) ızgara (Zander 2013)

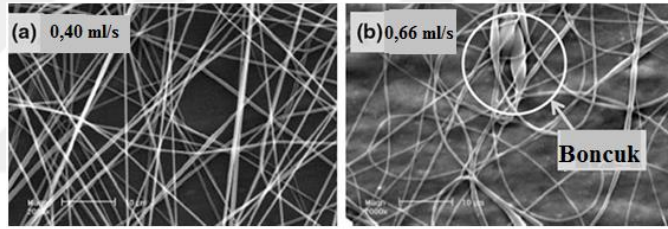
Toplayıcı ile düze arasındaki mesafe

Nanolif morfolojisi; birikme süresine, buharlaşma hızına ve kararsızlığa bağlı olduğundan mesafeden kolayca etkilenir. Pürüzsüz ve düzgün bir nanolifli yapı elde etmesi için kritik mesafenin korunmasına gerekir. Yapılan çalışmalarda, düze ile toplayıcı arasında mesafe kısa tutulduğunda, büyük çaplı nanolifler elde edilmiştir. Düze

ile toplayıcı arasında mesafe uzun tutulduğunda ise lif çapının azaldığı gözlemlenmiştir (Wang ve Kumar 2006, Matabola ve Moutloali 2013). İğne ucuyla toplayıcı arasındaki mesafe kısa olduğunda lif morfolojisinin yuvarlak görünümünden yassılaştırmış yapıya dönüştüğü ve ayrıca boncuklu yapılara rastlanmıştır (Buchko ve ark.1999, Megelski ve ark. 2002, Bhardwaj and Kundu, 2010, Mirjalili ve Zohoori, 2016).

Çözelti besleme miktarı

Polimerin besleme miktarı, jet hızını ve malzeme transfer miktarını etkilediği için elektro lif çekimde önemli bir işlem parametresidir. Çözücünün buharlaşması zaman alacağından, genellikle düşük bir besleme hızı istenir (Wannatong ve ark. 2004, Yuan ve ark. 2004, Zuo ve ark. 2005). Besleme miktarı artırıldığında nanolif çapının arttığı ve boncuklu bir morfoloji gözlemlenmiştir (Şekil 2.50) (Yuan ve ark. 2004).



Şekil 2.50. Besleme miktarının nanolif oluşumuna etkisi (Yuan ve ark. 2004)

Düze çapı

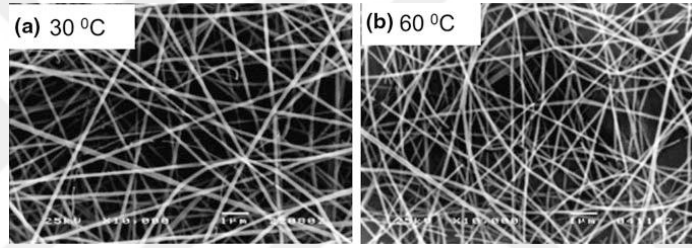
Düze çapının artırılması, oluşan polimer damlası miktarını arttıracığından, lif çapını, dağılımını ve verimliliğini artırır (Heikkila ve ark. 2008). Geniş düzelerde açık yüzey alanı daha fazla olduğundan, düze ucunda açıkta kalan çözelti yüzeyi üzerinde yüklerin eşit olmayacak şekilde dağılma olasılığı daha yüksek olacak ve çok sayıda püskürtmenin oluşmasına yol açabilecektir. Düzeden ayrılamayan polimer çözeltinin kısmi olarak katılaşması, jet ucunda çoklu jetlere veya dalgalanmalara neden olabilir (Thompson ve ark. 2007).

He ve ark. (2019), düze çapı ile lif çapı arasındaki ilişkiyi belirlemek için PEO çözeltisiyle kayma akış modeli kullanmışlardır. Kayma akış hızı, düze çapından ve

hacimsel akış hızından etkilenir. Düze çapı arttıkça, kayma oranının azaldığı ve viskozitenin arttığı gözlemlenmiştir. Viskozite artışına bağlı olarak lif çapı artmıştır. Küçük çaplı lifler elde edilmek isteniyorsa daha küçük düze kullanımı önerilir.

2.8.3. Ortam Parametreleri

Nem ve sıcaklık gibi ortam parametreleri lif morfolojisini ve çapını etkilemektedir. Sıcaklık yükseltğinde çözelti viskozitesi düştüğünden ve çözücü buharlaşma hızı arttığından dolayı daha ince lifler elde edilebilmektedir (Şekil 2.51.) (Mituppatham ve ark.2004).



Şekil 2.51. PA 6 çözeltisinden elektro lif çekim ile elde edilmiş farklı sıcaklıklardaki nanoliflerin SEM görüntüleri; a) 98 nm, b) 90 nm (Mituppatham ve ark. 2004)

Nem yüksek olduğunda, polimer jeti üzerindeki yükler etkisiz hale gelir ve germe kuvvetlerinin küçük olmasından dolayı daha kalın lifler elde edilir. Nem düşük olduğunda ise çözücünün buharlaşma hızı artar ve ince lifler elde edilir (Casper ve ark. 2004).

2.9. Nanolif Esaslı Yara Örtüleri

Rejeneratif tıp ve doku mühendisliği alanındaki gelişmelerle birlikte yara örtüsü uygulamalarında yenilikçi yaklaşımlar ortaya çıkmıştır. Nanolifli yara örtüleri bunların arasında en çok dikkat çeken materyallerdir. Sentetik ve doğal polimerlerden; çekim (drawing), şablon sentezi (template synthesis), faz ayırma (phase separation), kendiliğinden dizilme (self assembly), meltblown, bikomponent ve elektro lif çekim

(electrospinning) gibi teknolojilerle nanolif esaslı yara örtüleri üretilmektedir. Fakat, basit ve ekonomik bir yöntem olan elektro lif çekim bunlar arasında en çok ilgi çeken üretim tekniğidir (Le ve ark. 2012, Erdem 2013).

Nanolifli yapıların yara iyileşmesi sürecindeki en önemli özelliği, ekstraselüler matrise (ECM) benzer yapılar oluşturabilmesidir. ECM, memeli dokular içindeki hücrelerin arasında bulunan ve onları destekleyen karmaşık bir yapıdır. Yara iyileşmesinde doku hücrelerinin çoğalması ve farklılaşması, hücrelerin ECM'e ne kadar sağlıklı tutunabildikleri ile alakalıdır (Erdem 2013). Liu ve ark. (2017) nanolifli yapıların sahip olduğu geniş yüzey alanı, gözenekliliği ve 3 boyutlu ağ yapısı nedeniyle ECM'yi taklit edebileceğini belirtmişler. ECM benzeri fiziksel formun, nanoliflerden oluşan ağ yapılarla sağlanabileceğini ve yara tedavilerinde etkin bir şekilde kullanılabileceğini ifade etmişlerdir.

Elektro lif çekim yöntemiyle üretilen nanolifli yara örtüleri hemostatik (kanamayı durdurma) etkiye sahiptirler. Sahip oldukları yüksek yüzey alanı sayesinde iyi bir sıvı emme kapasitesi vardır ve bu özelliğin yara akıntılarının emilmesi açısından önemli bir özellik olduğu ifade edilmiştir. Nanolifli yapılar küçük gözenekleri sayesinde iyi bir oksijen geçirgenliği sağlayarak yaranın nefes almasına imkân verirken ayrıca bu küçük gözenekler yarayı dışarıdan gelecek olan mikroorganizmalara karşı korur. İnce ve esnek yapılarıyla pek çok yere kolaylıkla uygulanabilir. Nanolifli yara örtüleri minimum skar dokusu oluşturarak yara iyileşmesini hızlandırabilmektedir (Zhang ve ark. 2005, Zahedia ve ark. 2010, Erdem 2013).

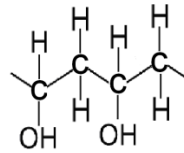
2.10. Nanolif Esaslı Yara Örtülerinde Kullanılan Polimerler

Yara örtülerinde amaç, yüksek gözeneklilik ve iyi bariyer özellikleri sağlayan ideal yapının üretimidir. Bu amaca ulaşmak için yara örtüsü üretimi için kullanılacak polimerler dikkatle seçilmelidir. Literatürde; kolajen (Chen ve ark. 2008), kitosan (Dos Santos ve ark. 2018), karboksietil kitosan (Zhou ve ark. 2013), fibroin (Calamak ve ark. 2014, Ju ve ark. 2016), serisin (Zhao ve ark. 2014), poliüretan (Khil ve ark. 2003), polikaprolakton (Saeed ve ark. 2017, Ranjbar-Mohammadi ve Bahrami 2016, D

osSantos ve ark. 2018), polietilenimin (Al-Omair 2001), polietilen oksit (Kohsari ve ark. 2016), polivinil alkol (Fu ve ark. 2016), jelatin (Shirazaki ve ark. 2017), polivinil pirolidon (Ignatova ve ark. 2007), alginat (Shalumon ve ark. 2011, Üstündağ ve ark. 2014, Liu ve ark. 2018), poli(laktik-ko-glikolik asit) (Shahverdi ve ark. 2014), hyaluronik asit (Uppal ve ark. 2011), selüloz asetat (Tsekova ve ark. 2017), poligliserol (Perumal ve ark. 2017), polilaktikasit (Xu ve ark. 2015) gibi çeşitli doğal ve sentetik polimerlerden elektro lif çekim yöntemi ile elde edilmiş nanolifli yüzeylerin yara örtüsü olarak değerlendirildiği pek çok çalışmaya rastlanmaktadır. Tez çalışmasında, yara örtüsü amaçlı nanolifli yüzeylerin üretilmesinde polivinilalkol ve sodyum alginat polimerleri kullanılmıştır.

2.10.1. Polivinil Alkol Polimeri

Biyouyumlu ve suda çözünabilir bir hidroksi polimer olan PVA (Şekil 2.52.), vinil asetatın ilk olarak polivinil asetat (PVAc) molekülüne polimerleştirilmesi ve ardından PVAc polimerinin hidrolize edilmesiyle elde edilir. Hidroliz tepkimesi tam olarak gerçekleşmediğinden farklı hidroliz derecesine sahip PVA polimerleri elde edilmektedir. Asetat miktarına bağlı olarak, PVA yüksek oranda (%99) ve kısmi oranda hidrolize (% 80-% 98,5) olmak üzere ikiye ayrılır (Hassan ve Peppas, 2000, Wang ve ark. 2004, Zhang ve ark. 2005). Hidroliz derecesi (PVA yapısındaki asetat gruplarının miktarı) ve molekül ağırlığı PVA polimerinin kimyasal özelliklerini ve çözünürlüğünü etkilemektedir.



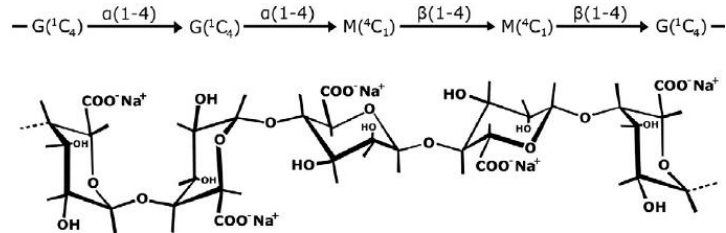
Şekil 2.52. Polivinil alkol polimerinin moleküler yapısı (Üstündağ 2009)

PVA polimeri iyi kimyasal dayanım, esneklik, mekanik dayanım, biyouyumluluk ve biyobozunurluk özelliklerine sahiptir. Ayrıca, moleküler seviyedeki hidrojen bağları nedeniyle sodyum alginat polimeri ile çok güçlü etkileşime girebilmektedir (Safi ve ark. 2007, Lee ve ark. 2007, Mahmoudifard ve ark. 2011, Serinçay ve ark. 2013). Oda

sıcaklığındaki kimyasal stabilitesi, iyi fiziksel ve mekanik özellikleri ile tek başına veya diğer polimerlerle karıştırılarak çok iyi lifli malzeme oluşturma yeteneğine sahiptir. PVA esaslı nanolifli yüzeylerin, yüksek su tutma ve su kaybetmeme özelliği, ısı direnci, gaz geçirimsizliği, doku ve kan uyumluluğu, yara üzerinde tutunma ve yaradan kolay ayrılabilme özellikleri yara örtüsü olarak kullanılmalarını teşvik etmektedir (Yu ve ark. 2006, Kim ve ark. 2008, Sung ve ark. 2010, Jannesari ve ark. 2011). Pek çok biyomedikal uygulamada; PVA esaslı nanolifli yüzeyler, yara örtüsü (Shalumon ve ark. 2011, Abdelgawad ve ark. 2014), doku iskelesi (Alhosseini ve ark. 2012), ilaç salınım sistemi (Li ve ark. 2013) ve suni organ (Kobayashi 2006) olarak değerlendirilmiştir

2.10.2. Sodyum Alginat Polimeri

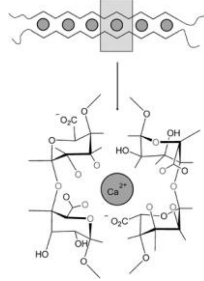
Kahverengi deniz yosunlarından ekstrakte edilerek elde edilen ve doğal bir polisakkarit olan alginat, bu yosunların hücre duvarlarında alginik asidin kalsiyum, magnezyum ve sodyum tuzları olarak bulunmaktadır. Alginatın sodyum tuzu suda çözünmesine karşın kalsiyum ve magnezyum tuzları suda çözünmemektedir. Sodyum alginat, L-glukarorik asit (G) ve D-mannuronik asit (M) olmak üzere iki tip monomerin bloklar halinde birleşmesiyle oluşmaktadır. Bu yüzden blok kopolimer olarak tanımlanmaktadır (Şekil 2.53.) (Seventekin 2001, Bhattarai ve ark. 2006, Qin 2008,).



Şekil 2.53. Sodyum alginat polimerinin moleküler yapısı (Steele ve ark., 2014)

Alginatları diğer birçok polimerden ayıran en önemli özelliği, polivalent katyonlarla tepkime vererek iyon değişimi sonucu hidrojel hale dönüşmesidir. Alginat molekülü ile metal katyonlarının jel oluşturma hızları $Pb > Cu > Cd > Ba > Ca > Ni, Zn$ şeklinde sıralanır. Özellikle Ca^{+2} iyonlarının alginat molekülünde yer alan karboksilat gruplarına

bağlanarak üç boyutlu bir ağ meydana getirdiği jel yapılar “yumurta kutusu” (egg-box) modeli (Şekil 2.54.) olarak tanımlanır (Üstündağ 2009) .



Şekil 2.54. Egg-box modeli (Leick ve ark. 2010)

Uzun zamandır alginatlar medikal, ecza, gıda, kağıt ve tekstil endüstrisi gibi pek çok alanda yer almaktadır. Biyomedikal ve medikal alanlarda kullanımı ise son yıllarda artan bir eğilim göstermiştir. Biyouyumluluğu ve hemostatik etkisi, yüksek su tutma kapasitesi, iyon değişimi yeteneği ve yarayı nemli tutma özelliği sebebiyle alginatlar yara örtüleri için çok uygun bir hammaddedir (Mikolajczyk ve Wolowska-Czapnik 2005, Qin 2008, Üstündağ ve ark. 2010, Shalumon ve ark. 2011).

Uzun ve rijit bir molekül zincirine sahip olması ve yüksek elektrik iletkenliği nedeniyle, sulu sodyum alginat çözeltisinden tek başına elektro lif çekim yöntemiyle nanolif elde edilmesi oldukça zordur. Bu nedenle çeşitli yardımcı polimerler kullanılarak elektrik iletkenliğinin düşürülmesi gerekmektedir (Lu ve ark. 2006, Safi ve ark. 2007, Lee ve ark. 2007, Fang ve ark. 2011). Literatürde saf NaAlg nanolifli yüzeylerin üretimine yönelik Nie ve ark. (2008) tarafından yapılan çalışmada gliserin/su çözücü sistemi kullanılmış %1,6, %2 ve %2,4 konsantrasyonlardaki NaAlg çözeltilerinden nanolifli yüzeyler üretilmiştir. Fang ve ark. (2011) ise, çözücü olarak su/etanol/DMF karışımını kullanarak elektro lif çekim çalışması yapmış ancak, efektif bir nanolif üretimi gerçekleştirememiştir. Literatürde, yardımcı polimerler varlığında elektro lif çekim yöntemiyle üretilen NaAlg esaslı nanolifli yüzeylerin yara örtüsü (Üstündağ ve ark. 2010, Shalumon ve ark. 2011, Tarun ve Gobi 2012, Coşkun ve ark. 2014, Fu ve ark. 2016), adezyon bariyeri (Şafak ve ark. 2020), doku iskelesi (Jeong ve ark. 2010a, Jeong ve ark. 2010b, Ma ve ark. 2012) ve ilaç salınım sistemi (Yang ve ark. 2007) olarak

kullanımına yönelik çalışmalar yer almıştır. Aşağıda NaAlg esaslı nanoliflerin yara örtüsü olarak kullanımına yönelik literatür araştırması verilmiştir:

Üstündağ ve ark. (2010); %1 NaAlg ve %9 PVA polimerlerinin sulu çözeltilerini, 2/1 hacimsel oranda karıştırarak elektro lif çekim yöntemi ile nanolifli yüzey elde etmişlerdir. Nanolifli yüzeylerin suya dayanımını geliştirmek için, glutaraldehit ile çapraz bağlama işlemi uygulanmıştır. In vivo çalışmalarda nanolifli yüzeylerin ticari bir yara örtüsünden daha iyi bir yara iyileşme hızı gösterdiği kaydedilmiştir.

Park ve ark. (2010), NaAlg ve PEO polimer çözeltilerini farklı hacimsel oranlarda (1/1, 2/1, 3/1, 1/2, 2/2 ve 3/2) karıştırarak 6 farklı polimer karışımı hazırlamışlardır. Ardından bu karışımlara %0,3 lesitin ilave ederek elektro lif çekim yöntemi ile nanolifli yüzeyler elde etmişlerdir. Lesitin, fosfolipitlerden oluşan ve toksik olmayan bir doğal yüzey aktif maddedir. Düzgün ve üniform nanolifleri, 1/2 ve 2/2 oranında hazırlanan NaAlg/PEO karışımlarından oluşan çözeltilerden elde edilmişlerdir. CaCl_2 ile yapılan çapraz bağlama işlemi sonrasında, 2/2 hacim oranından elde edilen nanoliflerin morfolojisinin 1/2 karışımla üretilen nanoliflerden daha düzgün olduğu görülmüştür.

Shalumon ve ark. (2011); çinko oksit (ZnO) nanoparçacıkları, NaAlg ve PVA polimerlerinden oluşan karışım çözeltisine ilave ederek, elektro lif çekim yöntemiyle nanokompozit yapı elde etmişlerdir. Elektro lif çekim çözeltilerinde farklı konsantrasyonlarda (%0,5, %1, %2 ve %5) ZnO nanoparçacıkları kullanmışlardır. ZnO konsantrasyonu arttıkça nanolifli yüzeylerin çaplarının bir miktar arttığı görülmüştür. Düşük konsantrasyonlarda elde edilen nanoliflerin yüksek konsantrasyon kullanılarak elde edilen nanolifli yüzeylerden daha az toksik etki gösterdiği, L929 hücreleriyle yapılan hücre tutunması deney sonuçlarıyla ilişkilendirilmiştir. Nanopartiküllerin varlığı nedeniyle kompozit yapılar, *S. aureus* ve *E. coli*'ye karşı antibakteriyel özellik göstermiştir.

Li ve ark. (2013), moksifloksasin hidroklorür içeren PVA/NaAlg nanolifli yapıları elektro lif çekim tekniğini kullanarak üretmişler ve ilaç salımını araştırmışlardır. Elde

edilen nanolifli yapılar CaCl_2 etanol çözeltisi ile çapraz bağlanmıştır. Kompozit yapılar Fickian kinetiğine uygun ilaç salınım profili sergilemişlerdir.

Coşkun ve ark. (2014); NaAlg ve PVA polimerlerinden elde edilen nanolifli yüzeylerin yara küçülmesine etkisini incelemişlerdir. Histolojik değerlendirmelerde, nanolifli yapılar epitelizasyon, vaskülarizasyon ve kıl köklerinin yeniden oluşumunu hızlandırarak yara iyileşmesine katkıda bulunduğu görülmüştür. Nanolifli yüzey diğer yara örtülerine göre daha iyi performans sergilemiştir. Nanolifli yapıların, yara bölgesinden yeni bir doku oluşuncaya kadar yapay deri olarak kullanılabileceği önerilmiştir.

Hu ve ark. (2015), NaAlg ve PEO polimerler çözeltilerini, farklı hacimsel oranlarda (1/3, 1/1, 3/1 ve 0/1) karıştırarak elektro lif çekim yöntemi ile nanolifli yüzeyler üretmişlerdir. NaAlg oranı artıkça nanolifli yüzeylerin iç benzeri yapılara dönüştüğü ve çaplarının azaldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca çalışmada, PLA iplikleri, NaAlg/PEO nanolifleriyle kaplanmış ve mukavemetleri kıyaslanmıştır. Kaplamanın mukavemeti artırdığı tespit edilmiştir.

Hajiali ve ark. (2016), NaAlg ve PEO polimerlerinden oluşan karışım çözeltisine, lavanta yağı ilave edilerek elektro lif çekim yöntemiyle nanolifli yüzeyler üretmişlerdir. Sodyum alginatın yüksek viskozitesi ve iletkenliği sebebiyle elektro lif çekim mümkün olmadığından, elektro eğrilebilirliğini geliştirmek için Pluronic F127 karışım çözeltisine ilave etmişlerdir. Ortalama nanolif çapı 93 ± 22 nm olan ve esansiyel yağ içeren nanolifli kompozit yapılar elde edilmiştir. Lavanta yağı içeren nanolifli yüzeyler *S. aureus*'a karşı iyi antibakteriyel etki göstermiştir. *In vivo* çalışmalarda, UV-B ışını kullanılarak orta dereceli yanık yaraları oluşturulmuş ve elde edilen nanolifler test edilmiştir. Lavanta yağı katkılı nanoliflerin yanık yaraların tedavisinde kullanımının uygun olduğu belirtilmiştir.

Fu ve ark. (2016); %12 PVA ve %2 NaAlg polimer çözeltilerini farklı hacim oranlarında (8/2, 7/3, 6/4, 5/5 ve 4/6) karıştırmışlar, ardından hazırlanan bu karışım çözeltilerine farklı konsantrasyonlarda moksifloksasin hidroklorür (% 0,5, 1, 2 ve 4)

ilave etmişler ve elektro lif çekim yöntemiyle nanolifli kompozit yapılar üretmişlerdir. Moksifloksasin hidroklorür miktarının artırılması ile nanoliflerin çaplarında önemli bir değişiklik görülmemiştir. Nanolifli kompozit yapılar *S. aureus* ve *P. aeruginosa*'ya karşı iyi bir antibakteriyel aktivite sergilemiştir. Moksifloksasin hidroklorür konsantrasyonunun yükselmesiyle antibakteriyel aktivitede de artış olmuştur. Sıçanlarda yapılan *in vivo* çalışmalarda nanokompozit yapıların, 8. ve 14. günlerde iyileşmeyi önemli ölçüde etkilediği ortaya konmuştur.

Rafiq ve ark. (2018), üç farklı esansiyel yağı (tarçın, karanfil ve lavanta), NaAlg ve PVA polimerlerinden oluşan karışım çözeltisine ilave ederek nanolifli yüzeyler üretmişlerdir. Esansiyel yağ içeren nanolifli yüzeyler *S. aureus*'a karşı iyi antibakteriyel etki göstermiştir. En iyi antibakteriyel etki, tarçın yağı içeren nanolifli yüzeyde gözlemlenmiştir.

Han ve ark. (2019); lutein içeren PVA/NaAlg esaslı nanolifli yapıları elektro lif çekim yöntemiyle üretmişlerdir. Lutein içeren PVA/NaAlg nanolifler potansiyel biyomedikal uygulamalar için suya dayanıklılık kabiliyetini artırmak amacıyla oda sıcaklığında glutaraldehit ve doymuş borik asit karışımı ile çapraz bağlanmıştır. Çapraz bağlamadan sonra nanoliflerin lutein salımı ultraviyole absorpsiyon spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Lutein içeren PVA/NaAlg nanoliflerinin kontrollü salım sistemine uygun olduğu görülmüştür.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu tez çalışması kapsamında sodyum alginat (NaAlg), polivinil alkol (PVA) polimerleri ve mor lahana, kara havuç ve kırmızı pancar bitki (sebze) ekstraktları kullanılarak, yaraların iyileşme sürecinin takibi için pH ile renk değiştiren nanolifli yara örtüleri geliştirilmiş ve *in vivo* ortamda performansları incelenmiştir. Bu amaçla; PVA/NaAlg polimer karışımlarına farklı konsantrasyonlarda mor lahana, kara havuç ve kırmızı pancar bitki ekstraktları ilave edilerek nanolifli yüzeylerin üretimleri gerçekleştirilmiştir.

3.1. Materyal

3.1.1. Nanolifli Yüzey Üretiminde Kullanılan Polimerler, Bitkiler ve Kimyasal Maddeler

Polivinil alkol (PVA)

PVA (CH_2CHOH)_n, M_w 85,000-124,000 g/mol molekül ağırlığında, %87-89 hidroliz derecesinde 363081 kodu ile Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Sodyum alginat (NaAlg)

NaAlg ($\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6$)_n, 700-900 cP viskoziteye sahip toz halde Cecalgun[®] S1300 ticari markası ile Cargill firmasından temin edilmiştir.

Mor lahana, kara havuç, kırmızı pancar

Çalışmada yapılarında bulunan antosiyaninleri ekstrakte etmek üzere kullanılan sebzeler (bitkiler) (Şekil 3.1.), Bursa Yaş Sebze ve Meyve Halinden satın alınmıştır.



Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan sebzeler; a) mor lahana, b) kara havuç, c) kırmızı pancar

Saf su

PVA ve NaAlg polimer çözeltilerinin hazırlanmasında çözücü olarak saf su kullanılmıştır. TK.920047.30000 kodu ile Tekkim firmasından alınmıştır.

Etil alkol

Bitkilerden ekstrakt çözeltilerinin hazırlanması için kullanılan %99 saflıkta etil alkol (C_2H_5OH) Merck firmasından satın alınmıştır.

3.1.2. Çapraz Bağlama İşleminde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Glutaraldehit (GA)

Nanolifli yüzeyler için çapraz bağlama ajanı olarak kullanılan %50'lik GA (biyolojik grade) ($OHC-C_3H_6-CHO$), Kimetsan firmasından temin edilmiştir.

Aseton

Nanolifli yüzeylerin suya dayanımını artırmak için hazırlanan çapraz bağlama çözeltisinde çözücü olarak, Merck firmasına ait 58,08 g/mol molekül ağırlığına sahip aseton (CH_3COCH_3) kullanılmıştır.

Hidroklorik asit (HCl)

Nanolifli yüzeylerin çapraz bağlama işleminde, çözeltinin asitlik derecesinin ayarlanması için Merck firmasına ait %37 (w/w)'lik teknik HCl ($d=1,18 \text{ g/mL}$) kullanılmıştır.

Etanol

Nanolifli yüzeylerin çapraz bağlama çözeltilerinin hazırlanmasında ve çapraz bağlama ajanı kalıntılarını yüzeylerden uzaklaştırmak için yıkama solüsyonu olarak %99,5'in üzerinde alkol içeren etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.

Fosfat tampon çözeltisi

Çapraz bağlanan nanolifli yüzeylerin son kez yıkanması ve üzerindeki tüm kalıntılardan arındırılması için Bursa Uludağ Üniversitesi Tıp Fakültesi İmmunoloji Laboratuvarı'ndan temin edilen 10,2 g toz halde fosfat tamponu, 1 L saf suya karıştırılarak pH 7,4 olarak hazırlanmıştır.

3.1.3. Renk Ölçümü Çalışmalarında Kullanılan Kimyasal Maddeler

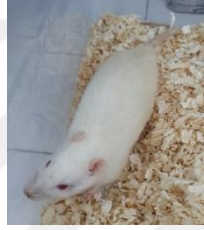
Nanolifli yüzeylerin üretiminde kullanılan elektro lif çekim çözeltilerinin renk değiştirme özelliklerinin tespiti için, pH 4,0-10,0 aralığında değişen tampon çözeltilerinin hazırlanmasında Merck firmasından temin edilen aşağıdaki kimyasallar kullanılmıştır:

- Asetik asit (%99) (CH_3COOH)
- Sodyum asetat (CH_3COONa)
- Sodyum dihidrojen fosfat (NaH_2PO_4)
- Disodyum hidrojen fosfat (Na_2HPO_4)
- Amonyum klorür (NH_4Cl)
- Amonyak (%25) (NH_3)

3.1.4. *In Vivo* Deneylerde Kullanılan Materyaller ve Kimyasal Maddeler

Sprague-Dawley (SD) cinsi sıçan

Elde edilen nanolifli yüzeylerin pH ile renk değıştiren yara örtüsü olarak performansının ticari bir yara örtüsü ile kıyaslanarak değerdendirilmesini amaçlayan *in vivo* çalışmalarda, Bursa Uludağ Üniversitesi Tıp Fakóltesi Deney Hayvanları Yetiştirme ve Araştırma Merkezi'nden temin edilen 40 adet Sprague Dawley cinsi (şekil 3.2.), 8-10 haftalık 250-300 g ağırlığında diři sıçanlar (rat) kullanılmıştır.



şekil 3.2. Sprague Dawley cinsi sıçan

Sorbalgon® ticari yara örtüsü

Üretilen nanolifli yüzeylerin *in vivo* ortamda renk değıştirme özelliklerinin ve yara iyileşmesi üzerindeki performanslarının değerdendirilebilmesi için; bir grup sıçana uygulanan operasyonda, karşılaştırma amacıyla Hartmann firmasına ait Sorbalgon® ticari yara örtüsü kullanılmıştır (şekil 3.3.).



şekil 3.3. Sorbalgon® ticari yara örtüsü

Sorbalgon[®], kalsiyum alginat liflerinden oluşan dokusuz yüzey kumaş formunda ve ilaçsız bir ticari yara örtüsü malzemesidir. Yara ile temas ettiğinde hidrofilik, yapışkan olmayan jel formuna dönüşerek, yara iyileşmesini hızlandıran nemli ortamı sağlamaktadır. Orta ve yüksek seviyede eksudalı her türlü dışsal yaranın tedavisi için kullanımı önerilmektedir (Hartmann, 2018). Bursa Uludağ Üniversitesi Tıp Fakóltesi Hastanesi'nde en sık kullanılan yara örtüsü olması açısından, bu çalışmada tercih edilmiştir

Sevorane anestezi solüsyonu

Sevorane; sevofluran etken maddesinden oluşan, analjezik (ağrıyı dindirici) özelliğı olmayan, solunan (inhalasyon) bir anesteziktir. Ameliyat sırasında derin ve ağrısız bir uykuyu (genel anestezi) başlatmak ve devam ettirmek için kullanılır. Özel bir anestezi makinesine (vaporizatör) konulduğunda solunan oksijen ile karışan bir gaza dönüşür. Sevofluran ile indüksiyon, oksijenle veya oksijen/azot oksit karışımı ile yapılabilir (İlaç Prospektüsü, 2019). In vivo çalışmalarda, sıçanlara anestezi uygulanması için %2,5-3,5'lük Sevorane sıvısı kullanılmıştır.

Baticon dezenfektan

In vivo deneylerde; sıçanların sırt bölgesi, Bursa Uludağ Üniversitesi Tıp Fakóltesi Tıbbi Farmakoloji Bölümü'nde mevcut polivinil pirolidon-iyot kompleksinden oluşan antiseptik baticon çözelti ile dezenfekte edilmiştir.

Steril operasyon setleri

In vivo deneylerde; sıçanların sırt bölgesinde oluşturulan yara modelinde, Bursa Uludağ Üniversitesi Tıp Fakóltesi Tıbbi Farmakoloji Bölümü'nde bulunan steril cerrahi operasyon setleri kullanılmıştır.

3.1.5. Çalışmada Kullanılan Aletler ve Cihazlar

Blender

Çalışmanın ekstraksiyon aşamasında, bitki örneklerinin küçük parçalara ayrılması için Arzum AR178 Ironmix Çubuk Blender (Şekil 3.4.) kullanılmıştır.



Şekil 3.4. Arzum AR178 Ironmix Çubuk Blender

Ultrasonik banyo

Etil alkol/su karışımı içerisinde bitki örneklerinden ekstrakt hazırlanması işlemi Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan Wiseclean Ultrasonic Cleaner Ultrasonik Banyo'da (Şekil 3.5.) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5. Wiseclean Ultrasonic Cleaner Ultrasonik Banyo

Evaporator

Ekstrakt çözeltilerindeki etil alkolün fazlası, Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan Heidolph Laborota 4001 Efficient Rotary Evaporatör'de (Şekil 3.6.) buharlaştırılmıştır.



Şekil 3.6. Heidolph Laborota 4001 Efficient Rotary Evaporatör

Liyofilizatör

Ekstrakt çözeltileri; çözücünün tamamen uzaklaştırılması ve geriye kalan ekstrakt maddesinin kurutulması için, TÜBİTAK BUTAL Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı'ndaki Labconco Freezone Liyofilizatör'de (Şekil 3.7.) liyofilizasyon işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 3.7. Labconco Freezone Liyofilizatör

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC)/ kütle spektrometresi (Q-TOF MS) LC/MS

Bitki ekstraktlarının tekli (bireysel) antosiyanin kompozisyonlarının ve tekli fenolik bileşik içeriklerinin tayini; Bursa Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü'nde, organik maddelerin saflaştırılması, ayrılması, yapı ve miktar analizi için birlikte kullanılan, ikili pompa, gaz giderici ve bir otomatik örnekleyici içeren Agilent Technologies 1260 Infinity HPLC / 6550i Funnel Q-TOF MS (Şekil 3.8.) LC/MS Cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.8. Agilent 1260 Infinity HPLC / 6550i Funnel Q-TOF MS LC/MS Cihazı

Hassas terazi

Bursa Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan 0,0001 g hassasiyetli RADWAG AS 220.R2 marka analitik terazi, bitkilerin, polimerlerin ve çalışmalar sonucunda elde edilen numunelerin tartımında kullanılmıştır.

Manyetik karıştırıcı

Bursa Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan Cleaver Scientific LTD marka manyetik karıştırıcı, tez çalışmasında gerekli olan çözeltilerin homojen bir şekilde hazırlanması için kullanılmıştır.

İletkenlik ölçüm cihazı

Bursa Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan HANNA HI-98129 marka İletkenlik ve pH Ölçüm Cihazı (Şekil 3.9.) elektro lif çekim çözeltilerinin iletkenlik değerlerinin ölçülmesi için kullanılmıştır.



Şekil 3.9. HANNA HI-98129 İletkenlik ve pH Ölçüm Cihazı

Viskozite ölçüm cihazı

Bursa Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan Brookfield RV-DV II Viskozimetre Ölçüm Cihazı (Şekil 3.10.), elektro lif çekim çözeltilerinin viskozite değerlerinin ölçülmesi için kullanılmıştır.



Şekil 3.10. Brookfield RV-DV II Viskozimetre Ölçüm Cihazı

Yüzey gerilimi ölçüm cihazı

Bursa Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan Attension Theta Temas Açısı ve Yüzey Gerilimi Ölçüm Cihazı (Şekil 3.11.) çözeltilerin yüzey gerilimi değerlerinin ölçülmesi için kullanılmıştır.



Şekil 3.11. Attension Theta Temas Açısı ve Yüzey Gerilimi Ölçüm Cihazı

pH metre

Bursa Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan Hanna HI2020-02 Edge Dijital pH Ölçüm Cihazı (Şekil 3.12.) tampon çözeltilerin ve elektro lif çekim çözeltilerinin pH değerlerinin ölçülmesi için kullanılmıştır.



Şekil 3.12. HANNA HI2020-02 Edge Dijital pH Ölçüm Cihazı

UV/VIS spektrofotometre

Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan Shimadzu UV-1700 model UV/VIS Spektrofotometre (Şekil 3.13.), ekstrakt çözeltilerindeki toplam antosiyanin miktarı, elektro lif çekim çözeltilerinin renk değiştirme özelliği ve üretilen nanolifli yüzeylerin boya sabitliği testinde ekstrakt salınımını incelemek için kullanılmıştır.



Şekil 3.13. Shimadzu UV/1700 UV/VIS Spektrofotometre

Fotoğraf makinası

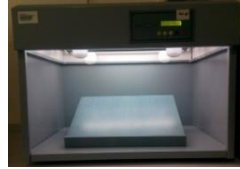
Elektro lif çekim çözeltilerinin ve elde edilmiş nanolifli yüzeylerin pH ile renk değişimini tayin etmek amacıyla; çözeltilerin ve nanolifli yüzeylerin fotoğrafları CANON EOS 5D Mark III Fotoğraf Makinası (Şekil 3.14.) kullanılarak çekilmiştir.



Şekil 3.14. CANON EOS 5D Mark III Fotoğraf Makinası

Işık kabini

Elektro lif çekim çözeltilerinin ve üretilen nanolifli yüzeylerin kontrollü şartlar altında fotoğraflarının çekilmesi için, Bursa Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan Termal B11660D Işık Kabini (Şekil 3.15.) kullanılmıştır.



Şekil 3.15. Termal B11660D Işık Kabini

Elektro lif çekim cihazı

Bursa Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan INOVENSO + Özel Tasarım elektro lif çekim ünitesi (Şekil 3.16), nanolifli yüzeylerin üretimi için kullanılmıştır. Cihazda, 0-50 kV arasında gerilim uygulanabilmekte ve MATSUSADA AU-50*1,2 DC yüksek voltaj güç kaynağı bulunmaktadır. 0,01-1000 mL/s aralığında çalışan bir perfüzyon pompası vasıtasıyla polimer çözeltisi beslenebilmektedir. Farklı boyutlardaki (1, 5, 10, 20 and 50 mL) şırıngalarla çalışılabilmektedir. Döner silindir ve düz toplayıcı plaka ile çalışılabilen cihazda, düze ve toplayıcı yatay olarak yerleştirilmiştir.



Şekil 3.16. Nanolifli yapıların üretim çalışmalarında kullanılan elektro lif çekim cihazı

Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde bulunan Carl Zeiss AG-EVO 40 XVP Taramalı Elektron Mikroskobu, (Scanning Electron Microscope-SEM) çalışmalar sonucunda elde edilen nanolifli yapıların morfolojilerinin analizi ve lif çaplarının ölçümü için (Şekil 3.17.) kullanılmıştır.



Şekil 3.17. Taramalı Elektron Mikroskobu

Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR)

Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer Spectrum 100 Fourier FTIR (Şekil 3.18.), çalışmalar sonucunda elde edilen nanolifli yapıların kimyasal yapılarının analizleri için kullanılmıştır.



Şekil 3.18. Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR Cihazı

Termogravimetrik analiz cihazı (TGA)

Nanolifli yüzeylerin sıcaklığa bağlı ağırlık değişimini ve toplam ağırlık kaybını tespit etmek için, Bursa Teknik Üniversitesi Lif ve Polimer Mühendisliği'nde bulunan Perkin Elmer STA6000 Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA) (Şekil 3.19.) kullanılmıştır.



Şekil 3.19. Perkin Elmer STA6000 Termogravimetrik Analiz Cihazı

Reflektans spektrofotometre

Nanolifli yüzeylerin renk ölçümlerinin yapılması ve renk kararlılıklarının (stabilitelelerinin) tespit edilmesi için, Bursa Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan Konica Minolta CR-400 Taşınabilir Reflektans Spektrofotometre'si (Şekil 3.20.) kullanılmıştır.



Şekil 3.20. Konica Minolta CR-400 Taşınabilir Reflektans Spektrofotometre

Dijital mikrometre

Bursa Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan Insize Dijital Mikrometre (Şekil 3.21.) ile çalışmalar sonucunda elde edilen nanolifli yapıların kalınlıklarının ölçümü gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.21. Insize Dijital Mikrometre

Hava geçirgenliği test cihazı

Bursa Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan SDL ATLAS M021A Hava Geçirgenliği Test Cihazı (Şekil 3.22.) çalışmalar sonucunda elde edilen nanolifli yapıların hava geçirgenliği özelliklerinin tespiti için kullanılmıştır.



Şekil 3.22. SDL ATLAS M021A Hava Geçirgenliği Test Cihazı

İnkübatör

Bursa Uludağ Üniversitesi Tıp Fakültesi Tıbbi Mikrobiyoloji Anabilim Dalı Mikrobiyoloji Laboratuvarı'nda bulunan ZWY-111B model Çalkalamalı İnkübatör (Şekil 3.23.), antibakteriyel etkinlik testinde, üretilen nanolifli yüzeylerin kültür çözeltileri içinde inkübasyonu için kullanılmıştır.



Şekil 3.23. ZWY-111B Çalkalamalı İnkübatör

Etilen oksit sterilizasyon ünitesi

Bursa Uludağ Üniversitesi Tıp Fakültesi Hastanesi'nde bulunan Münchener Medizia Mechanic marka etilen oksit sterilizasyon ünitesi, çalışmalar sonucunda elde edilen nanolifli yapıların sterilizasyonu için kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

Bu tezde; mor lahana, kara havuç ve kırmızı pancar ekstraktı içeren PVA/NaAlg karışım çözeltilerinden elektro lif çekim yöntemiyle üretilen yara örtüsü amaçlı nanolifli yüzeylerin, iyileşme veya enfeksiyon oluşumuna bağlı olarak yaranın pH değişiminin takibinde bir pH-sensörü olarak kullanılabilme performansı ve yara örtülerindeki bitki ekstraktlarının yara iyileşmesindeki potansiyel etkisi araştırılmıştır.

Bu amaçla; belirlenen bitkilerden hazırlanan ekstraktların antosiyanin içerikleri analiz edilmiş, farklı oranlarda ekstrakt içeren PVA/NaAlg çözeltileri hazırlanarak pH ile renk değiştirme özellikleri belirlenmiş, çözeltilerden elektro lif çekim yöntemi ile nanolifli yüzeyler üretilerek çapraz bağlanmış ve morfolojik, kimyasal ve termal özellikleri karakterize edilmiştir. Nanolifli yüzeylerin yara iyileşmesini takip eden bir yara örtüsü olarak kullanım performansları; *in vivo* ortamda gerçekleştirilen çalışmalarda, renk değişimleri ve yara küçülmesi üzerindeki etkileri açısından değerlendirilerek ticari bir yara örtüsü ile kıyaslanmıştır.

3.2.1. Bitki Ekstraksiyonu ve Karakterizasyonu

Ekstraktların hazırlanması

Ekstraksiyon, herhangi bir karışımdan istenilen maddenin uygun bir çözücü yardımıyla çekilerek ayrılması işlemidir. Çalışmada kullanılan ekstraksiyon türü olan katı-sıvı ekstraksiyonu, çok bileşenli bir katı maddenin bileşenlerinden birinin veya bir kısmının bir çözücü ile çözülerek ayrılmasıdır.

Katı-sıvı ekstraksiyon yönteminde; yaklaşık 1000 g bitki örneği (mor lahana, kara havuç veya kırmızı pancar), blender kullanılarak küçük parçalara ayrılmıştır. Parçalanmış örnekler; 1000 mL etil alkol/su (8:2, v:v) çözeltisi (Şekil 3.24.) içerisinde, ultrasonik banyoda ve oda sıcaklığında 1 saat bekletilmiştir. Karışım adi süzgeç kâğıdından süzildükten sonra; kalan katı, 500 mL taze çözücü ile tekrar ekstraksiyon işlemine kullanılmış ve iki sıvı faz birleştirilmiştir. Liyofilizasyon işlemi öncesinde, ekstraktlarda

bulunan etil alkolün fazlası evaporatorde uçurulmuştur. Ardından; çözücünün tamamen uzaklaştırılması ve geriye kalan kuru maddenin çok daha stabil olması amacıyla çözücü, lifofilizatörde -45 °C’de ve 0,188 mBar basınç altında 72 saat liyofilizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen katı ekstrakt, saf suda çözülerek stabilizasyon çalışmaları için -24 °C’de muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.24. Parçalanmış bitki örneklerine etil alkol/su çözeltisi ilave edilmiş karışım

Toplam antosiyanin miktarının tayini

Bitki ekstraktlarının pH ile renk değişiminden sorumlu bileşenlerin başında gelen toplam antosiyanin miktarı tayini, Giusti ve ark. (1999) tarafından tanımlanan pH-diferansiyel metoduna göre belirlenmiştir. Buna göre; 0,025 M pH 1,0 KCl çözeltisi ve 0,4 M pH 4,5 sodyum asetat tampon çözeltisi aşağıdaki gibi hazırlanmıştır. Böylece, her bir ekstraktın pH değeri, bu çözeltiler ile pH 1,0-4,5 arasında ayarlanmıştır.

1- pH 1,0 tamponu (0,025 M potasyum klorür): Yaklaşık 1,86 g KCl, 980 mL saf su içinde çözüldü. Üzerine derişik HCl (%37 w/w, d= 1,17 g/mL) eklenerek pH’ı $1,0 \pm 0,05$ olarak ayarlandı ve hacmi saf su ile 1 L’ye tamamlandı.

2- pH 4,5 tamponu (0,4 M sodyum asetat): Yaklaşık 54,43 g $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 960 mL saf su içinde çözüldü. Üzerine derişik HCl (%37 w/w, d= 1,17 g/mL) eklenerek pH’ı $4,5 \pm 0,05$ olarak ayarlandı ve hacmi saf su ile 1 L’ye tamamlandı.

Tampon çözeltileri hazırlandıktan sonra, 4,95 mL’lik her bir tampon çözeltisinin içerisine 0,05 mL ekstrakt çözeltisi ilave edilmiştir. 30 dk sonunda, çözeltilerdeki

siyanidin için 510 ve 700 nm dalga boyundaki absorbands değerleri UV/VIS spektrofotometre ile ölçülmüştür. Okunan absorbands değerleri,

$$A = (A_{510} - A_{700})_{pH 1} - (A_{510} - A_{700})_{pH 4,5}$$
$$\text{mg siyanidin-3-glukozit/100 g} = A \cdot \text{SF} \cdot 1000 \cdot M / \epsilon \cdot L \quad (3.1.)$$

eşitliğinde yerine konularak her bir ekstrakt için absorbands değeri bulunmuştur. Burada; M, siyanidin-3-glukozit için molekül ağırlığı (449,2 g/mol), ϵ , molar sönüm katsayısı (26900) ve SF, seyreltme faktörüdür.

Mor lahana ve kara havuç ekstraktları için toplam antosiyanin miktarı yukarıda anlatıldığı gibi hazırlanırken; kırmızı pancarın ana renk maddesini azotlu antosiyaninler olarak adlandırılan betaleinler oluşturduğundan, kırmızı pancar ekstraktında bulunan betalain miktarları için aşağıda verilen metot uygulanmıştır.

Kırmızı pancar ekstraktından alınan 50 µl sıvı örneği 5 mL saf su ile seyreltilerek, betasiyanin için 536 nm ve betaksantin için 485 nm dalga boyundaki absorbands değerleri UV/VIS spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür. Okunan absorbands değerleri,

$$A(\text{betasiyanin}) = (A_{536} - A_{650})$$

$$A(\text{betaksantin}) = (A_{485} - A_{650})$$

$$\text{Betalain (Betasiyanin ve betaksantin) miktarı (mg/L)} = A \cdot \text{SF} \cdot 1000 \cdot M / \epsilon \cdot L \quad (3.2.)$$

eşitliğinde yerine konularak absorbands değeri bulunmuştur. Burada; M, betasiyanin (550 g/mol) ve betaksantin (339 g/mol) için molekül ağırlığı, ϵ , betasiyanin (60000) ve betaksantin (48000) için molar sönüm katsayısı ve SF, seyreltme faktörüdür.

Antosiyanin stabilitesinin tayini

Ekstraksiyon sonrası elde edilen kuru maddedeki antosiyaninin stabilite çalışması, saklanma koşulları ve dayanım süreleri ile ilgili önemli bilgiler vermektedir.

Antosiyanin stabilite tayini çalışmalarında; mor lahana ekstraktı için 139 gün, kara havuç ekstraktı için 116 gün ve kırmızı pancar ekstraktı için 118 gün süre ile belirli zaman aralıklarında ekstraktlardaki antosiyanin miktarının tayini tekrarlanarak, toplam antosiyanin miktarındaki değişim belirlenmiştir.

Tekli antosiyanin ve fenolik bileşik kompozisyonunun tayini

Tekli antosiyanin ve tekli fenolik bileşik kompozisyonlarının tayini öncesinde; katı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen mor lahana, kara havuç ve kırmızı pancar liyofilize örnekleri, su/metanol (1:1, v:v) karışımı içerisinde 30 dk karıştırılarak çözündürülmüş ve ardından 4000 d/dk'da 15 dk santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonrası çözelti 0,22 m'lik filtreden szlmş ve analize alınmıştır.

MS spektrumları, hem negatif hem de pozitif modlarda, tam tarama ktle spektrumları, 50-800 m/z'de elde edilmiştir. Poroshell 120 EC-C18 kolonu (100 x 4,6 mm, 2,7 m, Agilent Technologies, ABD) 0,3 mL/dk akış hızında kullanılmıştır. Enjeksiyon hacmi 5 L ve kolon fırın sıcaklığı 20 C'ye ayarlanmıştır. Fenolik bileşenlerin analizi, 280 nm'de UV spektrumda belirlenmiştir. Analiz için kullanılan mobil faz, A: %0,1 sulu formik asit ve B: %0,1 formik asit ve asetonitrilden oluşmuştur. Gradient programı; 0 dk, %100 A; 0,1 dk, %98 A / %2 B; 3 dk, %85 A / %15 B; 30 dk, % 65A / % 35 B; 30,1-33 dk, % 98A / %2 B; 35 dk, %100 A'dır. Q-TOF MS koşulları; iyon sprey kaynağı 400 C, iyon püskürtme voltajı 4000 V, nebulizatör basıncı 35 psig, sheath gaz akışı: 11 L/dk'dır. Elektrosprey iyonizasyon ve quadropol ünitelerinde azot gazı kullanılmıştır.

3.2.2. Elektro Lif Çekim Çözeltilerinin Hazırlanması ve pH ile Renk Değişiminin Tayini

Elektro lif çekim çözeltilerinin hazırlanması ve karakterizasyonu

Yara örtüsü olarak değerlendirilecek nanolifli yüzeylerin üretimi için kullanılmak üzere elektro lif çekim çözeltilerinin hazırlanmasında, NaAlg ve PVA polimerleri kullanılmıştır. Polimer çözeltilerinin hazırlanmasında literatürdeki çalışmalardan (Üstündağ ve ark. 2010, Shalumon ve ark. 2011, Fu ve ark. 2016), yararlanarak farklı polimer konsantasyonları PVA için (%9-12) ve sodyum alginat için (%1-2) belirlenmiş ve farklı karışım hacim oranlarında (1/2, 1/1 ve 2/1 v:v) çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımların çözelti parametreleri ölçülmüş ve elektro lif çekim cihazında denemeler yapılmış, ardından elde edilen yüzeylerin SEM görüntülerinden en düzgün yüzey belirlenmiştir. Ön deneme çalışmalarından elde edilen tecrübeler doğrultusunda çalışmaya devam edilmiştir. %87-89 hidroliz derecesine sahip toz PVA polimeri, saf su içerisinde 80°C sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda 12 saat karıştırılarak ağırlıkça %12'lik (w:w) homojen bir çözelti elde edilmiş ve hazırlanan çözelti oda sıcaklığında bir gece dinlendirilmiştir. Toz NaAlg polimeri, saf su içerisinde 60°C sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda 6 saat karıştırılarak ağırlıkça %1'lik (w:w) homojen bir çözelti elde edilmiş ve hazırlanan çözelti oda sıcaklığında bir gece dinlendirilmiştir. Ardından; %12 PVA ile %1 NaAlg çözeltilerinin 2/1 hacim oranında (v:v) karıştırılması ile elde edilen PVA/NaAlg çözeltisi, oda sıcaklığında 4 saat karıştırılarak (Şekil 3.25.) homojen hale getirilmiş ve oda sıcaklığında bir gece dinlendirilmiştir.



Şekil 3.25. Manyetik karıştırıcıda elektro lif çekim çözeltilerinin karıştırılması

Çözelti hazırlama işleminin ikinci kısmında; 2/1 %12 PVA / %1 NaAlg çözeltilerine, %1, %2 ve %3 (w:w) olacak şekilde mor lahana, kara havuç ve kırmızı pancar ekstraktları ilave edilmiştir. Ekstrakt içeren çözeltiler manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 4 saat karıştırılmıştır.

Hazırlanan çözeltilerin; viskoziteleri, yüzey gerilimleri, elektrik iletkenlikleri ve pH özellikleri tespit edilmiştir. Tüm ölçümler, 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

UV/VIS spektrofotometre analizi

Hazırlanan ve özellikleri belirlenen PVA/NaAlg/Mor lahana, PVA/NaAlg/Kara havuç ve PVA/NaAlg/Kırmızı pancar çözeltilerinin pH ile renk değiştirme özelliklerinin belirlenmesi için, farklı pH değerlerinde UV/VIS spektrofotometre analizleri gerçekleştirilmiştir. İlave edilen antosiyanin içerikli ekstraktların kimyasal kararlılıkları ve renk değiştirme özellikleri, elektro lif çekim yöntemi ile üretilecek nanolifli yüzeylerin özellikleri açısından belirleyici olacaktır.

Bu amaçla, %1 oranında ekstrakt (mor lahana, kara havuç ve kırmızı pancar) içeren 2/1 %12 PVA / %1 NaAlg çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler, pH değerleri 4,0-10,0 aralığında değişen tampon çözeltiler kullanılarak 1:7 oranında seyreltilmiştir. Çözeltilerin pH değerleri; pH 4,0 ve 5,0 için 0,1 M asetik asit/sodyum asetat tamponu, pH 6,0-8,0 aralığı için 0,1 M sodyum dihidrojen fosfat/disodyum hidrojen fosfat tamponu ve pH 9,0 ve 10,0 için ise 0,1 M amonyum klorür/amonyak tamponu kullanılarak ayarlanmıştır. NaAlg/PVA/ekstrakt çözeltilerinin yanı sıra; mor lahana, kara havuç ve kırmızı pancar ekstrakt çözeltileri ile 2/1 %12 PVA / %1 NaAlg çözeltisi de pH 4,0-10,0 aralığında belirtilen tampon çözeltiler kullanılarak aynı oranda seyreltilmiştir. Hazırlanan ekstrakt çözeltileri ve PVA/NaAlg/ekstrakt çözeltilerin UV/VIS analizleri, 200-800 nm dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiş, maksimum absorpsiyonun gerçekleştiği dalgaboyu (λ_{max}) değerleri belirlenmiş ve elde edilen spektrumlar birbiriyle karşılaştırılmıştır.

Renk ölçümü (RGB ve CIEL*a*b* değerlerinin belirlenmesi)

Hazırlanan ve özellikleri belirlenen PVA/NaAlg/Mor lahana, PVA/NaAlg/Kara havuç ve PVA/NaAlg/Kırmızı pancar çözeltilerinin pH ile renk değiştirme kapasitelerinin tayin edilmesi için ayrıca, farklı pH değerlerinde fotoğrafları çekilerek RGB ve CIEL*a*b* değerlerinin ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Bu amaçla; %12 PVA sulu çözeltisi ile %1 NaAlg sulu çözeltisinin 2/1 hacim oranında karışımına, ağırlıkça %1, %2 ve %3 oranında ekstraktlar ilave edilerek, PVA/NaAlg/Mor lahana, PVA/NaAlg/Kara havuç ve PVA/NaAlg/Kırmızı pancar çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler, pH değerleri 4,0-10,0 aralığında değişen tampon çözeltileri kullanılarak 1:6 oranında seyreltilmiştir. Çözeltilerin pH değerleri; pH 4,0 ve 5,0 için 0,1 M asetik asit/sodyum asetat tamponu, pH 6,0-8,0 aralığı için 0,1 M sodyum dihidrojen fosfat/disodyum hidrojen fosfat tamponu ve pH 9,0 ve 10,0 için ise 0,1 M amonyum klorür/amonyak tamponu kullanılarak ayarlanmıştır.

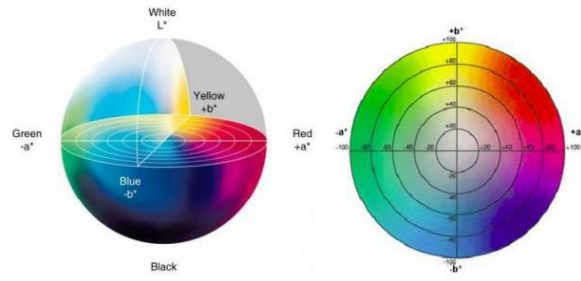
Seyreltilen çözeltilerin fotoğrafları, ışık kabininde kontrollü şartlar altında (D65 gün ışığında ve çevreden gelen ışık siyah perde ile engellenerek) tripot üzerine monte edilmiş bir fotoğraf makinası ile çekilmiştir. Fotoğraflar; tripot üzerindeki kamera objektifi, çözeltilerin içinde bulunduğu cam tüpler ile aynı hizada olacak şekilde 25 cm mesafeden alınmıştır. Ayrıca, çekilen fotoğraflar üzerinde Adobe Photoshop programı kullanılarak RGB (R:kırmızı, G:yeşil, B:mavi) değerleri elde edilmiş ve CIEL*a*b* değerlerine dönüştürülmüştür. Ölçümler, programdan ölçüm alanı sekmesinden en yüksek alan olan 100 piksel seçilerek gerçekleştirilmiştir.

RGB renk modeli, kırmızı (R), yeşil (G) ve mavi (B) bileşenlerden oluşmaktadır. Bilgisayar, TV ekranı, tarayıcı, dijital fotoğraf makinesinde bu renk sistemi kullanılır. Sistemde her bir renk, doygunluk ve parlaklık açısından sırasıyla (R, G, B) olmak üzere 3 rakam ile ifade edilir (Polat 2012). CIEL*a*b* renk uzayı (Şekil 3.26.) ise, açıklık-koyuluk (L^* ; 0:siyah, 100:beyaz), kırmızı-yeşil (a^* ; -60:yeşil, +60:kırmızı) ve sarı-mavi (b^* ; -60:mavi, +60:sarı) bileşenlerinden oluşmaktadır. RGB değerleri, dönüşüm formülleri kullanılarak CIEL*a*b* değerlerine dönüştürülmekte ve renk farkının sayısal

değeri yine CIEL*a*b* renk uzayı birimleri ile elde edilmektedir. CIEL*a*b* değerleri kullanılarak iki farklı pH değerindeki renk farkı,

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (3.3.)$$

formülü esas alınarak hesaplanmaktadır. ΔL^* , iki nesnenin L^* değerleri arası farkı; Δa^* , iki nesnenin a^* değerleri arası farkı ve Δb^* , iki nesnenin b^* değerleri arası farkı ifade etmektedir (ISO/CIE 11664-4:2019). İki renk arasında ΔE^* değerinin 5'in üzerinde olması, renklerin birbirinden ayırt edilebilirliğini; ΔE^* değerinin 12'in üzerinde olması ise, renklerin birbirinden tamamen farklı olduğunu göstermektedir (Agarwal ve ark. 2012, Devarayan ve Kim 2015).



Şekil 3.26. CIEL*a*b* renk uzayı (Polat 2012)

3.2.3. Yara Örtüsü Olarak Kullanılacak Nanolifli Yüzey Üretimi ve Karakterizasyonu

Elektro lif çekim yöntemi

Bursa Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Laboratuvarı'nda kurulu olan elektro lif çekim ünitesinde, hazırlanan çözeltilerin nanolifli yüzey üretimine yatkınlıkları ve uygun proses parametreleri tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla gerçekleştirilen elektro lif çekim çalışmalarında; besleme düzesi (530 μ iç çapa sahip şırınga iğnesi), üzeri aliminyum folya ile kaplanmış toplayıcı plaka (200 d/dk ile dönen silindir) ve toplam çözelti hacmi (2 mL) sabit tutularak, düze ile toplayıcı arasındaki mesafe (10-20 cm), besleme oranı (0,1-2 mL/saat) ve voltaj (15-35 kV) değiştirilmiştir. Optimizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen nanolifli yüzeylerin morfolojik özellikleri

değerlendirilmiş ve edinilen tecrübeler doğrultusunda; 2/1 %12 PVA / %1 NaAlg, %1 kara havuç ekstraktı içeren 2/1 %12 PVA / %1 NaAlg, %3 mor lahana ekstraktı içeren 2/1 %12 PVA / %1 NaAlg ve %3 kırmızı pancar ekstraktı içeren 2/1 %12 PVA / %1 NaAlg çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerden nanolif üretim parametreleri Çizelge 3.1.'de verilmiştir. Üretim normal oda koşullarında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.1. Ekstrakt içermeyen ve içeren 2/1 %12 PVA / %1 NaAlg çözeltilerinin elektro lif çekim üretim parametreleri

Proses parametreleri	PVA/NaAlg	PVA/NaAlg/ g/Mor lahana	PVA/NaAlg/ Kara havuç	PVA/NaAlg/ Kırmızı pancar
Çözelti besleme hızı (mL/saat)	0,7	0,7	0,7	0,5
Uygulanan voltaj (kV)	20	15	15	25
Toplayıcı ile besleme ünitesi arasındaki mesafe (cm)	12	12	12	18
Toplayıcı hızı (rpm)	200	200	200	200
Toplam çözelti hacmi (mL)	20	20	20	20
Düze çapı (µm)	530	530	530	530

SEM analizi

Üretilen nanolifli yüzeylerin; lif çapları ve yüzey morfolojilerinin (düzgünlük, üniformite, boncuk hatası oluşumu gibi) karakterize edilmesi için, altın-paladyum kaplama yapılarak Taramalı Elektron Mikroskobu'nda (SEM) (CARL ZEISS AG-EVO 40 XVP) analizleri yapılmış ve fotoğrafları çekilmiştir. Çekilen fotoğraflar üzerinde ImageJ yazılımı kullanılarak 100 adet lifin çapı ölçülmüş, ortalama ve standart sapma değerleri elde edilmiştir.

3.2.4. Nanolifli Yüzeylerin Çapraz Bağlanması

Çapraz bağlama prosedürü

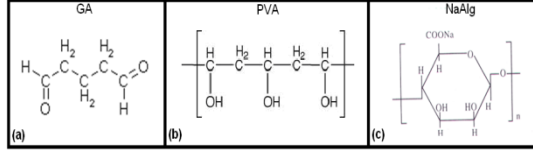
Nanolifli yüzeylerin oluşturulmasında kullanılan NaAlg ve PVA polimerleri, yapılarındaki hidroksil grupları nedeni ile oldukça hidrofilik özellik sergilerler. Ayrıca, her iki polimer de doğrusal yapıda olduğundan suda çözünmektedir. Bu nedenle, elde edilen nanolifli yüzeylerin suya ve su buharına dayanımları düşüktür. Bu durum, yara örtüsü olarak kullanılması planlanan nanolifli yüzeylerin pratikteki uygulamalarında problemlere neden olacağından; uygun bir çapraz bağlama işlemi uygulamak suretiyle, yüzeylerin suya dayanım özelliklerinin geliştirilmesi ve *in vivo* deneylerde fiziksel bütünlüklerinin uzun süre korunması sağlanmıştır.

Çapraz bağlama işlemi, kimyasal metotla iki veya daha fazla molekülün kovalent bağ ile birbirine eklenme işlemidir. Literatürde (Ruijgrok ve ark. 1994, Yeom ve Lee 1997, Wang ve ark. 2005, Wu ve ark. 2005, Beppu ve ark. 2007) NaAlg, PVA ve benzer polimerler için ortak bir çapraz bağlayıcı ajan olarak glutaraldehit (GA) belirtilmiştir. Bu doğrultuda nanolifli yüzeylere, morfolojik ve mekanik özelliklerine zarar vermediği tespit edilmiş söz konusu ajan kullanılarak çapraz bağlama işlemi uygulanmıştır.

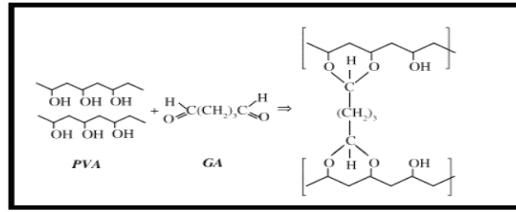
GA; 100,12 g/mol molekül ağırlığında, kolay temin edilebilen, ucuz ve biyolojik olarak fonksiyonel bir bileşik olup, biyopolimerlerin çapraz bağlanmasında sıkça kullanılmaktadır. GA ile çapraz bağlanmış biyopolimerlerin mekanik özelliklerinde iyileşmeler kaydedilmesine karşın sitotoksitesite hakkında çelişkili bulgulara rastlanmıştır. Bununla birlikte; GA sitotoksitesinin, kullanılan konsantrasyona bağlı olduğu ve %8'e kadar konsantrasyonlarda GA'nın sitotoksik olmadığı gösterilmiştir (Gün 2013, Reddy ve ark. 2015)

Gerçekleştirilen çapraz bağlama işleminde, çapraz bağlayıcı olarak kullanılan GA'nın (Şekil 3.27.a) aldehit (CHO) grupları ile PVA (Şekil 3.27.b) ve NaAlg'in (Şekil 3.27.c) yapısında bulunan hidroksil (OH) grupları arasında asetal bağları oluşmakta ve 1 mol su açığa çıkmaktadır. Böylece PVA ve NaAlg'in yapısında hidrofiliteyi sağlayan OH

gruplarının bloke edilmesi sağlanmaktadır. GA ile PVA arasında gerçekleşen reaksiyon Şekil 3.28.'de görülmektedir.



Şekil 3.27. a) GA'nın kimyasal formülü (MP Biomedicals 2018), b) PVA'nın kimyasal formülü (LearnChemistry 2018), c) NaAlg'in kimyasal formülü (Scientific Psychic 2018)



Şekil 3.28. PVA ile GA arasında gerçekleşen çapraz bağlanma reaksiyonu (Fonseca dos Reis ve ark. 2006)

Ancak sulu GA çözeltisi, içerdiği su molekülleri nedeniyle, PVA ve sodyum alginat polimerlerinin çözünmesine sebep olacağından; GA'nın farklı bir çözücü içinde çözündürülmesi ihtiyacı doğmuştur. Yine literatürde (Tang ve ark. 2009, Üstündağ ve Karaca, 2010 Qin ve ark. 2012) yer alan bilgiler doğrultusunda, çapraz bağlama çözeltisinin PVA ve NaAlg'ı çözmeyen bir çözücü olan aseton ile hazırlanması yoluna gidilmiştir. GA ile çapraz bağlama reaksiyonu asidik koşullarda gerçekleşmektedir. Bu nedenle; HCl, çapraz bağlanmayı sağlayacak GA ile birlikte aseton içerisinde çözülerek çapraz bağlama çözeltisi hazırlanmıştır. Nanolifli yüzey, hazırlanan bu çözelti içerisine daldırılıp oda sıcaklığında belli bir süre bekletilmiştir. Süre sonunda herhangi bir yapısal bozunmaya, jelleşmeye ya da çözünmeye uğramaksızın çapraz bağlanan nanolifli yüzey, GA artıklarının uzaklaştırılması ve nötralize edilmesi için, bir seri yıkama işleminden geçirilmiştir. Önce 4-5 dakika etil alkol ile muamele edilen yüzeyler daha sonra üç aşamalı olarak, fosfat tamponu çözeltisinde (pH 7,0) çalkalanmış ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Böylece, reaksiyona girmeyen GA kalıntıları yüzeyden uzaklaştırılmaya ve yara üzerinde neden olabileceği olumsuzluklar önlenmeye

alışılmıştır. Ardından, apraz bağlanmış nanolifli yüzeylerin, SEM analizi ile yüzey morfolojileri karakterize edilmiştir.

Boya sabitliği testi

Çapraz bağlama yönteminin belirlenmesinin ardından, çapraz bağlı %3 mor lahana ekstraktı içeren PVA/NaAlg nanolifli yüzey, literatürde (Schueren ve ark. 2010, Schueren ve ark. 2012, Meyer ve ark. 2016) yer alan prosedürler dikkate alınarak boya sabitliği testine tabi tutulmuştur. Bu amaçla; çapraz bağlı nanolifli yüzey, pH'ı 7,0 olan 10 mL'lik fosfat tampon çözeltisi içerisinde 24 saat bekletilmiştir. Ardından, tampon zeltisinin UV/VIS spektrofotometrede 400-800 nm aralığında absorbands ölçümü yapılmış ve UV spektrumu alınmıştır.

Renk lm (RGB değerlerinin belirlenmesi) ve renk kararlılığı (stabilitesi) tayini

Bitki ekstraktı içeren çapraz bağlı nanolifli yüzeylerin; pH 4,0-10,0 aralığındaki zeltiiler içinde bekletildikten sonra, tripot üzerine sabitlenmiş bir fotoğraf makinası kullanılarak ışık kabininde kontrollü şartlar altında (D65 gün ışığında ve çevreden gelen ışık siyah perde ile engellenerek) fotoğrafları çekilmiştir. Fotoğraflar; tripot üzerindeki kamera objektifi, nanolifli yüzeyler ile aynı hizada olacak şekilde 25 cm mesafeden çekilmiştir. Çekilen fotoğraflar üzerinde Adobe Photoshop programı kullanılarak RGB (R:kırmızı, G:yeşil, B:mavi) değerleri elde edilmiştir. Ölçümler, programdan ölçüm alanı sekmesinden en yüksek alan olan 100 piksel seçilerek gerçekleştirilmiştir. Ayrıca; renk kararlılığının (stabilitesinin) tespit edilmesi için, +4-8 C'de saklanan numunelerin renk ölçümleri; 3, 5, 10, 20 ve 30. günlerde tekrarlanmıştır.

Reflektans lm ve renk kararlılığı (Stabilitesi) tayini

Farklı pH değerlerine sahip çapraz bağlı PVA/NaAlg/Mor lahana, PVA/NaAlg/Kara havuç ve PVA/NaAlg/Kırmızı pancar nanolifli yüzeylerin renk ölçümleri, taşınabilir reflektans spektrofotometresi kullanılarak 400-700 nm dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir. Nanolifli yüzeylerin renk farkları,

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (3.4.)$$

formülü esas alınarak hesaplanmıştır. Formülde; Δ , numunenin ve standardın sayısal değerleri arasındaki farkı; ΔE_{ab}^* , CIELAB renk uzayında numune ve standardın renkleri arasındaki mesafeyi temsil etmektedir. İki renk arasındaki ΔE^* değerinin 5'in üzerinde olması, renklerin birbirinden ayırt edilebilirliğini; 12'in üzerinde olması ise, renklerin birbirinden tamamen farklı olduğunu göstermiştir (Agarwal ve ark. 2012, Devarayan ve Kim 2015). Ayrıca; renk kararlılığının (stabilitesinin) tespit edilmesi için, reflektans ölçümleri; 3, 5, 10, 20 ve 30. günlerde tekrarlanmıştır.

3.2.5. Nanolifli Yüzeylerin Karakterizasyonu

Üretilen ekstraksız ve ekstraktlı nanolifli yüzeylerin morfolojik, kimyasal ve termal özellikleri açısından karakterize edilmeleri için, çeşitli test ve analizler uygulanmıştır. Çapraz bağlama işleminin etkisini görmek amacıyla, karakterizasyon çalışmaları hem çapraz bağlama işleminden önce hem de sonra gerçekleştirilmiştir.

FTIR analizi

Ekstrakt içermeyen ve içeren nanolifli yüzeylerin çapraz bağlama işlemi öncesi ve sonrasında kimyasal yapısı FTIR analizi ile karakterize edilmiştir. Bu amaçla, FTIR analiz cihazında, ATR aparatı kullanılarak $650-4000 \text{ cm}^{-1}$ aralığında FTIR spektrumları elde edilmiştir.

TGA analizi

Ekstrakt içermeyen ve içeren nanolifli yüzeylerin çapraz bağlama işlemi öncesi ve sonrasında sıcaklığa bağlı ağırlık değişimini ve toplam ağırlık kaybını tespit etmek için TGA analizi uygulanmıştır. Analizler, $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ile $850 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında, $20 \text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızında ve azot ortamında gerçekleştirilmiştir.

Antibakteriyel etkinlik tayini

Bursa Uludağ Üniversitesi Tıp Fakültesi Tıbbi Mikrobiyoloji Anabilim Dalı Mikrobiyoloji Laboratuvarı'nda, çapraz bağlama işlemi öncesi ve sonrasında elde edilen nanolifli yapılara ASTM E2149 standardına göre antibakteriyel etkinlik testi uygulanmıştır. Test yönteminde antibakteriyel etkinlik derecesi, çözeltide yaşayan mikroorganizma sayısına göre kantitatif olarak belirlenmekte ve aynı sayıda bakteri aşılama numunelerinde 24 saat sonraki bakteri sayısının değişim miktarı yüzde olarak hesaplanmaktadır.

Gram-pozitif bakteri suşu olarak *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) ve gram-negatif bakteri suşu olarak *Escherichia coli* (ATCC 35218) seçilmiştir. *Staphylococcus aureus* (*S. Aureus*) suşu kullanılan testte, 1 g ağırlığındaki her bir örneğe aktarılan bakteri konsantrasyonu $7,84 \times 10^5$ (log 5,89) cfu/mL; *Escherichia coli* (*E. Coli*) suşu kullanılan testte, 1 g ağırlığındaki her bir örneğe aktarılan bakteri konsantrasyonu $6,30 \times 10^5$ (log 5,80) cfu/mL olarak belirlenmiştir (cfu: koloni oluşturan birim).

Bakteri ekimi yapılmış numunelerde bakteri kolonilerinin sayımı, ekiminden hemen sonra (0 temas zamanı) ve çalkalayıcı inkübatörde 24 saatlik inkübasyon sonrasında standart sayma yöntemi kullanılarak yapılmış ve iki değer arasındaki bakteri azalma oranı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Bakteri azalma oranı (\%)} = [(A - B) / A] \times 100 \quad (3.5.)$$

A: 0 temas zamanında test örneklerinden elde edilen bakteri sayısı

B: 24 saat süresince inkübe edilen test örneklerinden elde edilen bakteri sayısı

Kalınlık testi

Kalınlık testi, standart atmosfer koşullarında ($20 \pm 2^\circ\text{C}$ sıcaklık ve $\%65 \pm 4$ rutubet) elde edilen nanolifli yüzeylerin çapraz bağlama öncesi ve sonrasında 10 farklı noktadan alınan ölçümün ortalama ve standart sapma değerleri hesaplanarak gerçekleştirilmiştir.

Hava geçirgenliği testi

Hava geçirgenlik testinde, ISO 9237 standardına uygun 5 cm²'lik alan ve 100 Pa basınç kullanılmıştır. Nanolifli yüzeylerden çapraz bağlama öncesi ve sonrasında 5 ölçüm alınarak ortalama ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır. Ölçümler standart atmosfer koşullarında (20 ± 2°C sıcaklık ve %65 ± 2 rutubet) yapılmıştır.

3.2.6. Nanolifli Yüzeylerin Yara Örtüsü Olarak *In Vivo* Ortamda Uygulanması ve Değerlendirme

Nanolifli yüzeylerin sterilizasyonu

In vivo deneylere başlamadan önce; nanolifli yüzeyler, steril hale getirilmek üzere etilen oksit sterilizasyonuna tabi tutulmuşlardır. Bu işlem, yüzeylerin Bursa Uludağ Üniversitesi Tıp Fakültesi Hastanesi'ndeki Etilen Oksit Sterilizasyon Ünitesinde 55 °C'de 4 saat süreyle etilen oksit buharına (%50) tabi tutulması ve ardından 6 saat süreyle havalandırılması suretiyle gerçekleştirilmiştir.

Sterilizasyon işlemi sonrasında; bitki ekstraktı içeren nanolifli yüzeylerin renk değiştirme özellikleri, pH 4,0, 7,0 ve 9,0 tampon çözeltilerine daldırılarak tekrar kontrol edilmiştir. Sterilizasyon işlemindeki sıcaklığın etkisiyle, nanolifli yüzeylerin renginde bir miktar açılma gözlemlenmiş (Şekil 3.28.) olmakla birlikte, farklı pH'larda renk değişimi özelliklerinin korunduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.29. Sterilizasyon öncesi (solda) ve sterilizasyon sonrası (sağda) PVA/NaAlg/Mor lahanananolifli yüzey

Nanolifli yüzeylerin; pH ile renk değıştiren yara örtüsü olarak kullanım performanslarının değerdendirilmesi ve ticari bir yara örtüsü ile karşılaştırılması amacıyla *in vivo* ortamda yapılan çalışmalar için gerekli Etik Kurul Onay Belgesi, Bursa Uludağ Üniversitesi Hayvan Deneyleri Yerel Etik Kurulu'ndan 01.03.2016 tarih ve 2016-04/03 numaralı karar ile alınmıştır.

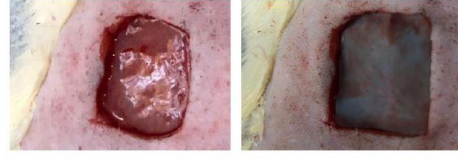
Sıçanlar; her biri ayrı bir kafeste olacak şekilde 12 saat aydınlık ve 12 saat karanlık döngüsü olan, ısı kontrollü (21 ± 3 °C) odalarda tutulmuş, yem ve su alımları serbest bırakılmıştır. Sıçanlara, inhalasyon yolu ile sevofluran (%2,5-3,5) anestezisi uygulanmıştır. Anestezi derinliği; pedal refleks (istemsiz ayak hareketi), kulağın sıkıştırılmasıyla yapılan ağrı kontrolü ve oküler refleks (göz kapağı ve göz refleksi) ile takip edilmiştir. Anesteziyi takiben; sıçanların sırt bölgesinde yaklaşık 6 cm x 6 cm ebatlarında bir bölge traş makinası yardımıyla tamamen tüylerinden arındırılmış (Şekil 3.29.) ve Baticon solüsyonu ile temizlenerek steril hale getirilmiştir (Şekil 3.30.). Yara modeli; bistüri yardımı ile tam kalınlıkta deri defekti oluşturmak suretiyle 1,5 cm x 1,5 cm büyüklüğünde deri katmanının kaldırılması ile uygulanmış ve üzerine nanolifli yara örtüsü numunesi yerleştirilmiştir (Şekil 3.31.).



Şekil 3.30. Sıçanların sırt bölgesinin traşlanması



Şekil 3.31. Sıçanların yaklaşık 6 cm x 6 cm ebatlarında temizlenmiş sırt bölgesi



Şekil 3.32. Sıçanların sırt bölgesinde oluşturulan 1,5 cm x 1,5 cm büyüklüğünde deri defekti ve üzerine yerleştirilen nanolifli yara örtüsü

Renk değişiminin değerlendirilmesi

Ekstrakt içeren nanolifli yüzeylerin; yara üzerinde yaranın pH'ına bağlı olarak renk değişiminin incelenmesi için öncelikle, açılan yaraların pH değeri pH kağıdıyla ölçülmüştür. PVA/NaAlg/Mor lahana, PVA/NaAlg/Kara havuç ve PVA/NaAlg/Kırmızı pancar nanolifli yüzeyler, yara üzerine yerleştirilerek 0, 10, 30 ve 60. saniyelerdeki görüntüleri fotoğraflanmıştır. Ayrıca; yara oluşumundan itibaren 0., 3., ve 6. günlerde , yara üzerindeki nanolifli yüzeylerin renk değişimleri fotoğraflanarak takip edilmiştir.

Yara küçülmesinin değerlendirilmesi

Yara küçülmesinin değerlendirildiği *in vivo* deneylerde; 8'li denekler halinde biri kontrol grubu olmak üzere rastgele 5 farklı gruba ayrılan sıçanlarda oluşturulan yara modellerinde aşağıda belirtilen uygulamalar yapılmıştır:

-Birinci grup sıçanlarda; sırt bölgesinde oluşturulan yaraya, steril ticari kalsiyum alginat yara örtüsü yerleştirilmiştir.

-İkinci grup sıçanlarda; sırt bölgesinde oluşturulan yaraya, steril hale getirilmiş PVA/NaAlg nanolifli yara örtüsü yerleştirilmiştir.

-Üçüncü grup sıçanlarda; sırt bölgesinde oluşturulan yaraya, steril hale getirilmiş PVA/NaAlg/Mor lahana nanolifli yara örtüsü yerleştirilmiştir.

-Dördüncü grup sıçanlarda; sırt bölgesinde oluşturulan yaraya, steril hale getirilmiş PVA/NaAlg/Kara havuç nanolifli yara örtüsü yerleştirilmiştir.

-Beşinci grup sıçanlarda; sırt bölgesinde oluşturulan yaraya, steril hale getirilmiş PVA/NaAlg/Kırmızı pancar nanolifli yara örtüsü yerleştirilmiştir.

Tüm operasyonların sonunda; yara örtüleri ile kapatılmış bölgenin üzeri gazlı bez ve sünger ile ikinci kat pansuman yapılmıştır. Ardından, sıçanlar numaralandırılarak uyanma kafesine transfer edilmiştir. Anesteziden uyanan sıçanlar tekli kafeslere yerleştirilerek post-operatif 4. saatten itibaren rutin yem ve su ile beslenmeye devam edilmiştir. Operasyon öncesinde ve yara takibi süresinde sıçanların vücut ağırlıkları ölçülmüştür.

Yara yüzeyindeki iyileşme (yara küçülmesi), planimetrik yöntemle (Bagdas ark. 2014) 0, 1, 3, 5, 9 ve 15. günlerde ölçülmüştür. Bu amaçla, saydam asetat bir film yara üzerine yerleştirilmiş ve yara bölgesinin sağlam doku ile kesiştiği sınırlar asetat kalem ile işaretlenmiştir. Elde edilen yara şekilleri, tarayıcıdan geçirildikten sonra bilgisayara aktarılarak ImageJ yazılım programında “cm²” olarak belirlenmiş ve yara boyutundaki yüzde değişimler aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$(\%) K = 100 - [A_n / A_0] \times 100 \quad (3.6.)$$

Burada;

K: Yara iyileşmesi (küçülmesi)

A₀: Orijinal yara alanı (0.gün)

A_n: Değerlendirme gününde ölçülen yara alanı

n: Uygulamadan yara ölçümüne kadar geçen süre (gün) (1, 3, 5, 9 ve 15)

Elde edilen verilerin ortalaması ve standart sapmaları belirlenmiş, ayrıca gruplar arasındaki farklılıklar istatistiksel olarak değerlendirilmiştir.

İstatistiksel analiz

Yara küçülmesi test sonuçlarının istatistiksel olarak değerlendirilebilmesi amacıyla her bir deney grubu için 8 adet sıçan kullanılması yeterli bulunmuştur. Beş grup sıçandan elde edilen sonuçların istatistiksel değerlendirilmesi, Sigma PLOT 11.0 (Systat Inc, USA) istatistik programı kullanılarak yapılmıştır. Gruplar arası anlamlılık, çift yönlü ANOVA (two way ANOVA) testi ile belirlenmiş sonrasında, *Post-Hoc* Tukey testi ile noktasal verilerin değerlendirilmesi yapılmıştır (EK). Anlamlılık düzeyi $p < 0,05$ olarak alınmıştır.



4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Bitki Ekstraksiyonu ve Karakterizasyon Sonuçları

4.1.1. Toplam Antosiyanin Miktarı Tayininin Sonuçları

Bitki ekstraktlarında belirlenen toplam antosiyanin ve betalain miktarları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Bitki ekstraktlarındaki toplam antosiyanin ve betalain miktarları

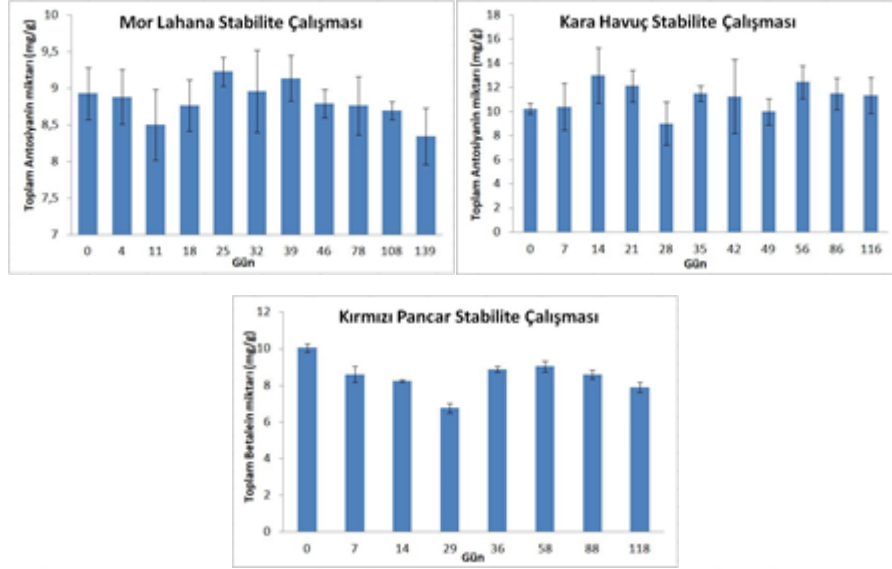
Ölçülen parametre	Mor lahana	Kara havuç	Kırmızı pancar
Kalıntı miktarı (g/100 g bitki)	6,45	8,76	10,12
Toplam antosiyanin miktarı (mg/g kalıntı)	8,93 ± 0,36	10,25 ± 0,46	-
Toplam betalain miktarı (mg/g kalıntı)	-	-	10,06 ± 0,23

Ekstraktlardaki kalıntı miktarı değerlendirildiğinde; kırmızı pancarın verimi en yüksek olup, bunu kara havuç izlemiştir. Bu durum; kırmızı pancar ve kara havucun, yüksek şeker içeriğine sahip olması ve ekstraksiyonda polar bir çözücü kullanılması nedeniyle, kalıntı içerisine antosiyaninler ile şeker ve diğer bileşenlerin de geçmesinden kaynaklanmıştır (Straus ve ark. 2012, Tataroğlu 2014).

Toplam antosiyanin miktarı açısından değerlendirildiğinde; kara havuç 10,25 mg/g ile en yüksek değere sahip olmuştur. Kırmızı pancardaki toplam antosiyanin miktarı ise; kırmızı pancarın ana renk maddesini azotlu antosiyaninler olarak adlandırılan betaleinler oluşturduğundan, toplam betalein miktarı hesaplanarak verilmiştir.

4.1.2. Antosiyanin Stabilitesi Tayininin Sonuçları

Şekil 4.1.’de sırasıyla mor lahana, kara havuç ve kırmızı pancar ekstraktlarının antosiyanin miktarının zamana bağlı değişim grafikleri verilmektedir.



Şekil 4.1. Ekstraktların zamana bağlı antosiyanin/betalein miktarları

Elde edilen sonuçlar; mor lahana ve kara havuç ekstraktlarındaki toplam antosiyanin miktarının ve kırmızı pancar ekstraktındaki toplam betalain miktarının, takip edilen süre içerisinde belirgin bir değişime uğramadığını açıkça göstermektedir.

Kara havuçtan elde edilen antosiyaninlerin yüksek kararlılığı, antosiyanin kompozisyonu tayininde de belirlenen açillenmiş grupların varlığına bağlanmıştır. Cevallos-Casals ve Cisneros-Zevallos (2004), açıl grubu içeren antosiyaninlerin pH ve sıcaklık değişimlerine açıl grup içermeyenlere göre daha stabil olduğunu göstermiştir. Kammerer ve arkadaşları (2004) ise, 15 farklı çeşit kara havuçta açillenmiş antosiyaninlerin oranının %80-99 oranında değiştiğini ve çoğu durumda %80'in üzerinde olduğunu bildirmiştir. Kara havuç antosiyaninlerinin, diğer bitkilerden elde edilen antosiyaninlerden daha yüksek renk stabilitesine sahip olması, nanolif üretiminde kullanılacak kara havuç ekstraktının da renk stabilitesi açısından kararlı olacağını göstermektedir.

Her üç ekstrakt için de antosiyanin/betalein miktarında belirgin bir değişim gözlenmediğinden, degradasyon (bozunma) indeks hesaplamalarının gerçekleştirilmesine gerek kalmamıştır.

4.1.3. Tekli Antosiyanin Kompozisyonu Tayininin Sonuçları

Bitki örneklerinin tekli antosiyanin içerikleri Çizelge 4.2.'de verilmiştir. Mor lahanada, siyanin klorür, miritillin klorür ve kerasiyanin klorür belirlenirken; kara havuçta, siyanidin 3-o-sambubiyosit klorür ve kerasiyanin klorür tespit edilmiştir. Kırmızı pancarın ise, betanin ve isobetanin içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.2. Bitki ekstraktlarının tekli antosiyanin içerikleri

Antosiyaninler	Bitki ekstraktı (mg/100g)		
	Mor lahana	Kara havuç	Kırmızı pancar
Siyanidin 3-o-sambubiyosit klorür	-	422,33 ± 2,21	-
Siyanin klorür	38,34 ± 0,05	-	-
Miritillin klorür	40,05 ± 0,03	-	-
Kerasiyanin klorür	152,00 ± 0,20	40,66 ± 0,02	-
Betanin	-	-	854,17 ± 1,16
İsobetanin	-	-	761,20 ± 0,98

Mor lahana örneklerinde temel olarak, siyanidin-3-diglukozit-5-glukozit türevleri bulunmaktadır. Bunlar; en yüksek konsantrasyondan en düşük konsantrasyona doğru, siyanidin 3-(feruloil) (sinapoil) diglukozit-5-glukozit, siyanidin 3-(sinapoil) (sinapoil) diglukozit-5-glukozit, siyanidin 3-(p-kumaroil), siyanidin 3-(sinapoil) diglukozit-5-glukozit, siyanidin 3-(sinapoil) diglukozit-5-glukozit ve siyanidin 3-(p-kumaroil) diglukozit-5-glukozit şeklinde sıralanmaktadır (Park ve ark. 2014, Wiczowski ve ark. 2015). Ayrıca Ahmadiani ve ark. (2016); mor lahananın, siyanidin-3-diglukozit-5-glukozit'in açillenmemiş, mono ve diaçillenmiş formlarını içerdiğini bildirmiştir. Temel açılma grupları olarak, p-kumarik, ferulik ve sinapik asitlerin bulunduğunu rapor etmişlerdir.

Kara havuç ekstraktları genel olarak, açillenmiş antosiyaninleri içermektedir. Algarra ve ark. (2014); ıspanyada yetiştirilen kara havuçların, en yüksek oranda siyanidin 3-o-feruloil-(ksilosil-glukosil-galaktozit) içermekle birlikte; az miktarlarda peonidin 3-(ksilosil-glukosil-galaktozit) ve pelargonidin içerdiğini belirlemişlerdir. Gras ve ark. (2015), kara havuç çeşitlerinde en yüksek konsantrasyondan en düşüğe doğru; siyanidin

3-(ksilosil-glukosil-galaktozit) feruloil, siyanidin 3-(ksilosil-glukosil-galaktozit) p-kumaroil, siyanidin 3-(ksilosil-galaktozit), siyanidin 3-(ksilosil-glukosil-galaktozit) sinapoil ve siyanidin 3-(ksilosil-glukosil-galaktozit) saptamışlardır. Borges ve ark. (2010), kara havuçtaki renk değişiminde; delfinidin-3-o-rutinosit (%44,9), siyanidin-3-o-rutinosit (%33,7), delfinidin-3-o-glukozit (%14,8), siyanidin-3-o-glukozit (%6,7) ve az miktarda da petunidin ve peonidin-3-o-rutinosit'in etkili olduğunu ifade etmişlerdir.

Stintzing ve ark. (2006), kırmızı pancarın betasiyanin içeriğinin; betanin (%40,6) ve isobetaninden (%40,2) oluştuğunu bildirmişlerdir. Geri kalan kısmın ise, bunların aglikon formlarından meydana geldiğini ifade etmişlerdir. Tez çalışmasında analiz edilen kırmızı pancar örneklerinde ise, sadece betanin ve isobetanin olduğu belirlenmiştir.

4.1.4. Tekli Fenolik Bileşik Kompozisyonu Tayininin Sonuçları

Polifenoller, bitkilerin organoleptik (renk, tat, aroma, acılık, burukluk vb.) ve besinsel kalitelerine katkı sağlayan bileşiklerdir. Aynı zamanda bu bileşiklerin, sağlık üzerine çok önemli koruyucu etkileri bulunmaktadır. Özellikle, lipid peroksidasyonunu engelleyici, radikal süpürücü ve serbest radikalleri engelleyici özellikleri nedeniyle çok iyi antioksidan özellik göstermektedirler. Yeterli miktarda kullanıldıklarında, bu antioksidatif özellikleri ile dejeneratif hastalıkların önlenmesi yanında kanser ve kardiyovasküler hastalıklar üzerine de koruyucu etkileri olduğu bildirilmektedir (Balasundram ve ark. 2006, Huang ve ark. 2009, Garcia-Salas ve ark. 2010).

Polifenoller, fenolik asitler ve flavonoidler olarak iki ana gruba ayrılmaktadır. Antioksidan, antikanser, antidiabetik ve iltihap önleyici gibi sağlığa yararlı özellikleri bulunduğu bilinen antosiyaninler ise flavonoid bileşikler arasında yer almaktadır (Cheynier 2012, Khoddami ve ark. 2013). Dolayısıyla tez kapsamında; tekli antosiyanin kompozisyonu yanında polifenol içeriklerinin de belirlenmesinin, sonuçların sağlıklı değerlendirilebilmesi için gerekli olduğu düşünülmüştür. Bitki örneklerinin tekli fenolik bileşik içerikleri Çizelge 4.3.'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Bitki ekstraktlarının tekli fenolik bileşik içerikleri

Polifenoller	Bitki ekstraktı (mg/100g)		
	Mor lahana	Kara havuç	Kırmızı pancar
Gallik asit	0,03 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,30 ± 0,00
Protokateşuk asit (3,4 dihidroksibenzoik asit)	0,24 ± 0,00	1,65 ± 0,00	-
Epigallocateçin	-	-	11,31 ± 0,01
Klorojenik asit	10,86 ± 0,01	106,47 ± 0,09	-
p-hidroksibenzoik asit	0,16 ± 0,00	0,56 ± 0,00	11,63 ± 0,11
Kafeik asit	0,23 ± 0,00	5,79 ± 0,00	-
Mirisetin 3-o-galatozit	-	0,22 ± 0,00	-
Kuersetin-3-o-rutinosit hidrat	0,58 ± 0,00	0,16 ± 0,00	-
Mirisetin 3-o-ramnozit	0,03 ± 0,00	-	-
Kuersetin 3-glukozit	0,02 ± 0,00	4,71 ± 0,00	-
Ellagik asit	0,03 ± 0,00	-	-
Isorhamnetin 3-o-rutinosit	-	2,26 ± 0,00	nd
Kuersetin 3-d-ksilosit	-	0,26 ± 0,00	0,04 ± 0,00
p-kumarik asit	-	0,29 ± 0,00	0,03 ± 0,00
Siringetin 3-glukozit	-	0,32 ± 0,00	0,14 ± 0,00
Isorhamnetin 3-o-glukozit	-	0,56 ± 0,00	-
Kuersetin 3-o-ramnozit	-	0,78 ± 0,00	-
Salisilik asit	0,06 ± 0,00	-	-
Kaemferol	-	0,09 ± 0,00	-
Kuersetin 3-d-galaktozit	0,05 ± 0,00	-	-
Vanilik asit	-	-	0,65 ± 0,02

Tüm bitki ekstraktlarında ortak olarak tespit edilen fenolik asitler, gallik asit ve 4 p-hidroksibenzoik asit olmuştur. Kara havuç fenolik asitlerce en zengin ekstrakt olup; en çok miktardan en az miktara doğru sırasıyla, klorojenik asit, kafeik asit, protokateşuk asit, p-hidroksibenzoik asit, p-kumarik asit, gallik asit içermektedir. Ellagik asit ve

salisilik asit sadece mor lahana ekstraktında ve vanilik asit ise sadece kırmızı pancar ekstraktında saptanmıştır.

Ekstraktların flavonol glikozit kompozisyonu incelendiğinde; kuersetin-3-o-rutinosit hidrat ve kuersetin 3-glukozit kara havuç ve mor lahana örneklerinde, kuersetin 3-d-kilosit ve siringetin 3-glukozit ise kara havuç ve kırmızı pancar örneklerinde belirlenmiştir. Mirisetin 3-o-galatozit, isorhamnetin 3-o-rutinosit, isorhamnetin 3-o-glukozit, kuersetin 3-o-ramnozit ve kaemferol sadece kara havuç ekstraktında saptanmıştır. Bununla birlikte; mirisetin 3-o-ramnozit ve kuersetin 3-d-galaktozit sadece mor lahana ekstraktında tespit edilebilmiştir.

Fenolik bileşik kompozisyonu açısından değerlendirildiğinde; kara havuç ekstraktının hem bileşen çeşitliliği hem de miktar açısından en yüksek değerlere sahip olduğu, bunu mor lahana ekstraktının izlediği görülmektedir. Kara havuç ekstraktında temel fenolik bileşenin, klorojenik asit olduğu ve bunu kafeik asitin takip ettiği belirlenmiştir. Benzer şekilde; Öztan (2006) tarafından yapılan çalışmada, mor havuç suyu konsantresinde klorojenik asit, 3,4 dihidroksibenzoik asit ve kafeik asit varlığı bildirilmiştir. Ayrıca tez çalışmasından farklı olarak, epigalokateçin ve epigalokateçin galat da tespit edilmiştir. Bu farklılığın; kara havucun olgunluk düzeyi, yetiştirilme ve işleme koşullarından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Kammarer ve ark. (2004); kara havuç ekstraktında başlıca bileşen olarak klorojenik asit belirlemiş ayrıca, p-kumarik asit, kafeik asit, ferulik asit, hidroksibenzoik asit türevleri ve Kuersetin 3-glukozit saptamışlardır.

Ekstraktlar flavonoller (kateçin, epigalokateçin, epigalokateçin galat) açısından incelendiğinde ise, sadece kırmızı pancarda epigalokateçin belirlenmiştir.

4.2. Elektro Lif Çekim Çözeltilerin Hazırlanması ve pH ile Renk Değişimi Tayininin Sonuçları

Mor lahana, kara havuç ve kırmızı pancar bitkilerinden elde edilen ekstraktlar ağırlıkça %1, %2 ve %3 (w/v) olacak şekilde, hazırlanan 2/1 %12 PVA / %1 NaAlg çözeltilerine

ilave edilmiş ve elde edilen çözeltiler elektro lif çekim parametreleri ve pH ile renk değiştirme özellikleri açısından karakterize edilmiştir.

4.2.1. Elektro Lif Çekim Çözeltilerinin Karakterizasyon Sonuçları

Ekstraksız ve ekstrakt içeren PVA/NaAlg çözeltilerine ait ölçüm sonuçları Çizelge 4.4.'te verilmektedir.

Çizelge 4.4. Çözeltilerin karakterizasyon sonuçları

Çözeltiler	Viskozite (cP)	İletkenlik (μS/cm)	Yüzey gerilimi (mN/m)	pH
%12 PVA	2509	650	45,76	5,56
%1 NaAlg	419,2	3706	70,26	6,90
2/1 %12 PVA / %1 NaAlg	880	1344	48,48	5,62
%1 mor lahana ekstraktı içeren 2/1 %12 PVA / %1 NaAlg	740,3	1859	46,73	5,68
%2 mor lahana ekstraktı içeren 2/1 %12 PVA / %1 NaAlg	649,6	2564	44,56	5,75
%3 mor lahana ekstraktı içeren 2/1 %12 PVA / %1 NaAlg	499,2	3212	45,69	5,86
%1 kara havuç ekstraktı içeren 2/1 %12 PVA / %1 NaAlg	521,6	1609	47,77	5,42
%2 kara havuç ekstraktı içeren 2/1 %12 PVA / %1 NaAlg	348,8	2072	48,22	5,32
%3 kara havuç ekstraktı içeren 2/1 %12 PVA / %1 NaAlg	198,4	2610	46,85	5,50
%1 kırmızı pancar ekstraktı içeren 2/1 %12 PVA / %1 NaAlg	770,2	1726	46,58	5,87
%2 kırmızı pancar ekstraktı içeren 2/1 %12 PVA / %1 NaAlg	435,4	2888	45,88	5,98
%3 kırmızı pancar ekstraktı içeren 2/1 %12 PVA / %1 NaAlg	252,7	3677	46,10	6,13

Elektro lif çekim prosesini ve elde edilen nanolifli yüzey yapısını etkileyen en önemli etkenlerden biri çözelti özellikleridir. Elektro lif çekim prosesinin verimli bir şekilde gerçekleşebilmesi için polimer çözeltisinin uygun bir viskoziteye sahip olması gerekir. Düşük viskozitelere, düşük zincir karmaşıklığı vardır ve elektro lif çekim sırasında jet üzerinde yüzey gerilimi kuvvetlerinin dominant bir etkisi olur. Bu nedenle, devamlı bir jetin oluşmaması veya boncuk oluşumları görülebilir. Viskozitedeki artış polimerin

zincir karmaşıklığını artırarak elektro lif çekim prosesinde devamlı jet oluşumunu sağlar (Nie ve ark. 2008). Çözelti özelliklerine ait değerler incelendiğinde; PVA/NaAlg çözeltilerine ilave edilen ekstraktın konsantrasyonu artıkça, viskozitenin kademeli olarak azaldığı görülmektedir. Bunun sebebi; sulu ekstrakt çözeltilerinin PVA/NaAlg çözeltisine karıştırılmasıyla birim hacme düşen PVA/NaAlg polimer konsantrasyonunun azalmasıdır.

Elektro lif çekim esnasında, polimer çözeltisinden bir jet oluşabilmesi için, çözeltinin belli bir elektrik iletkenliğine sahip olması gerekir. Çözeltinin elektrik iletkenliği arttıkça, daha çok yüklenen jetin gerilmesi artar ve boncuksuz, daha ince lifler elde edilir. PVA/NaAlg çözeltilerine ilave edilen ekstrakt konsantrasyonu arttıkça, elektrik iletkenliği değerinde devamlı bir artış görülmektedir. Bunun sebebi, sulu ekstrakt çözeltilerinin içerisinde antosiyaninlerin dışında, iletkenliği artırabilen kalsiyum (Ca^{+2}), demir (Fe^{+2}/Fe^{+3}), sodyum (Na^{+}) gibi iyonların (Ramakrishna ve ark. 2005) bulunmasına bağlanmıştır.

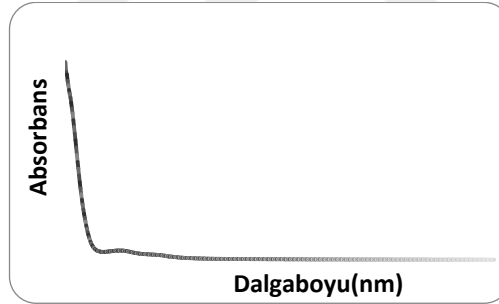
Elektro lif çekim yöntemiyle elde edilen nanolifli yüzeyler, çözeltilerin pH derecesinden etkilenir. Çözeltinin pH değerinin bazik olması durumunda daha düzgün ve ince yapılı nanolifler elde edilirken, asidik çözeltilerden elde edilen nanoliflerde, asidik ortamda H^{+} derişiminin yüksek olmasından dolayı boncuklaşma görülmektedir (Son ve ark. 2005). PVA/NaAlg çözeltilerine mor lahana (pH 6,05) ve kırmızı pancar (pH 6,12) ekstrakt çözeltisi ilavesiyle pH değerinin bir miktar arttığı; kara havuç (pH 5,54) ekstrakt çözeltisinin pH değerinin, PVA/NaAlg çözeltisinin pH değerinden daha düşük olması sebebiyle bir miktar azaldığı görülmüştür.

Yüksek yüzey gerilimi değeri elektro lif çekimi güçleştiren bir etkidir. Polimer çözeltisine, çalışma kapsamında kullanılan bitki ekstraktlarının ilave edilmesiyle, çözeltinin yüzey gerilimi değerlerinin çok az düşmekle birlikte belirgin bir şekilde değişmediği görülmüştür.

4.2.2. UV/VIS Spektrofotometre Ölçüm Sonuçları

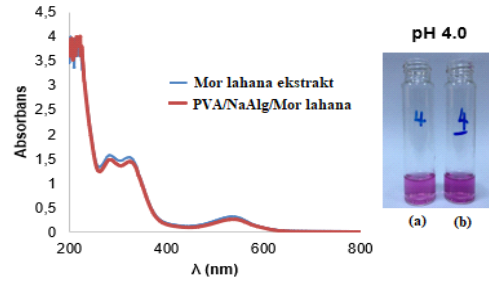
UV/VIS spektral analizlerin temel amacı; antosiyanin içeren mor lahana, kara havuç ve kırmızı pancar ekstraktlarının elektro lif çekim işleminde kullanılacak olan PVA/NaAlg çözeltilerine ilave edilmesi durumunda, renk ve renk değiştirme özelliklerinde herhangi bir değişimin olup olmadığının araştırılmasıdır.

Elektro lif çekim çözeltilerinin hazırlanması için kullanılan NaAlg ve PVA polimerleri; UV/VIS spektrumunda görünür bölgeye ait dalga boyu aralığında (380-800 nm), absorpsiyona neden olacak herhangi bir kimyasal grup içermemektedir. Şekil 4.2.'de 2/1 %12 PVA / %1 NaAlg çözeltisine ait UV/Vis spektrumu görülmektedir. Elde edilen spektrumdaki sadece UV bölgede (200-380 nm) absorpsiyon gerçekleşmiş, görünür bölgeye ait dalga boyu aralığında herhangi bir absorpsiyon gerçekleşmemiştir. Bu nedenle, nanolifli yüzeylerin hazırlanmasında kullanılacak olan PVA/NaAlg karışımının renk açısından bir herhangi bir girişim ya da katkı sağlamayacağı açıkça görülmektedir.

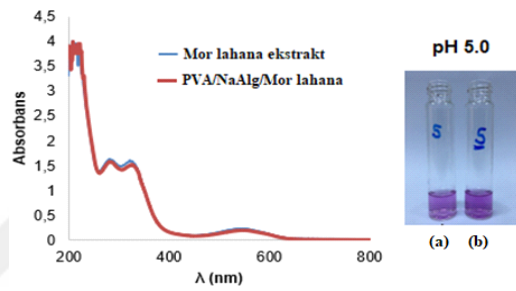


Şekil 4.2. PVA/NaAlg çözeltisine ait UV/Vis spektrumu

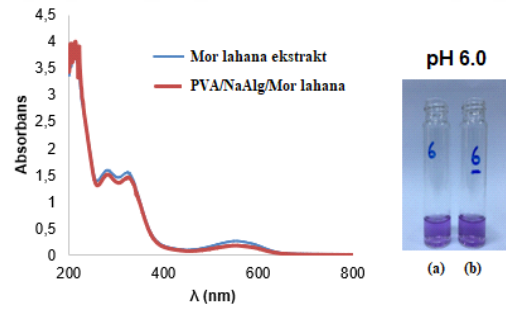
Şekil 4.3.-9.'da, pH 4,0-10,0 aralığında PVA/NaAlg/Mor lahana ve mor lahana ekstrakt çözeltileri için elde edilen UV/Vis spektrumları verilmiştir. Şekil 4.10.'da ise, PVA/NaAlg/Mor lahana çözeltilerinin spektrumları birbirleriyle ve PVA/NaAlg çözeltisinin spektrumu ile karşılaştırılmıştır.



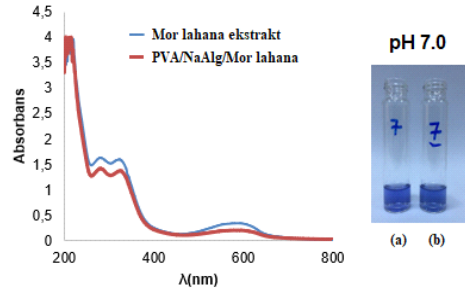
Şekil 4.3. pH 4,0'te; a) mor lahana ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{\max}=536$ nm) ve b) PVA/NaAlg/Mor lahana çözeltisi ($\lambda_{\max}=538$ nm) UV/Vis spektrumları



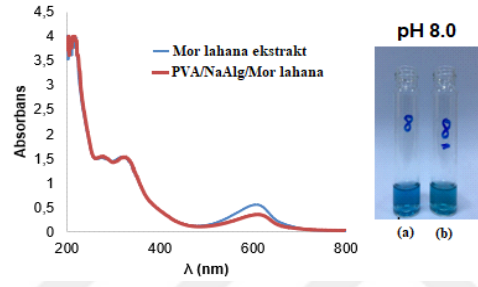
Şekil 4.4. pH 5,0'de; a) mor lahana ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{\max}=547$ nm) ve b) PVA/NaAlg/Mor lahana çözeltisi ($\lambda_{\max}=547$ nm) UV/Vis spektrumları



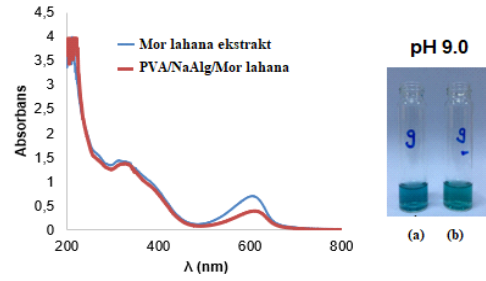
Şekil 4.5. pH 6,0'da; a) mor lahana ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{\max}=552$ nm) ve b) PVA/NaAlg/Mor lahana çözeltisi ($\lambda_{\max}=553$ nm) UV/Vis spektrumları



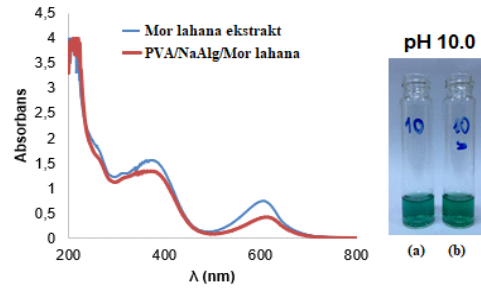
Şekil 4.6. pH 7,0'de; a) mor lahana ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{\max}=588$ nm) ve b) PVA/NaAlg/Mor lahana çözeltisi ($\lambda_{\max}=590$ nm) UV/Vis spektrumları



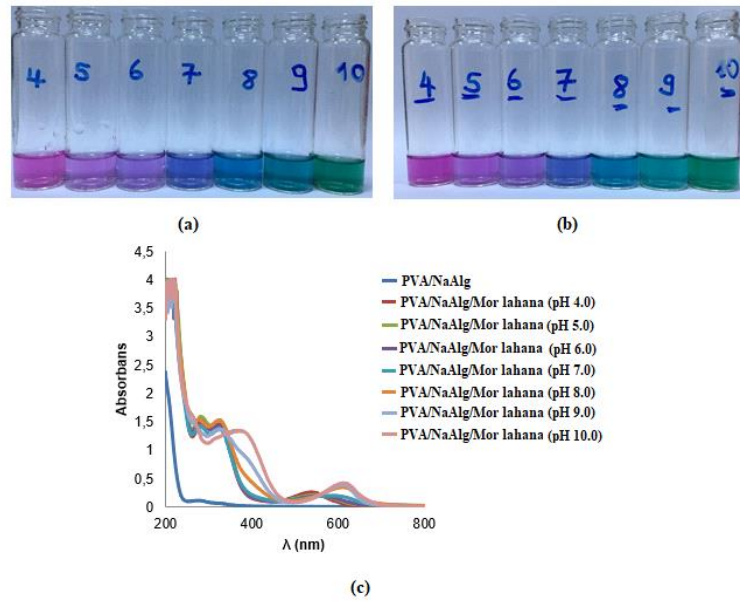
Şekil 4.7. pH 8,0'de; a) mor lahana ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{\max}=608$ nm) ve b) PVA/NaAlg/Mor lahana çözeltisi ($\lambda_{\max}=611$ nm) UV/Vis spektrumları



Şekil 4.8. pH 9,0'da; a) mor lahana ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{\max}=608$ nm) ve b) PVA/NaAlg/Mor lahana çözeltisi ($\lambda_{\max}=611$ nm) UV/Vis spektrumları



Şekil 4.9. pH 10,0'da; a) mor lahanı ekstrekt çözeltisi ($\lambda_{\max}$ =608 nm) ve b) PVA/NaAlg/Mor lahanı çözeltisi ($\lambda_{\max}$ =611 nm) UV/Vis spektrumları

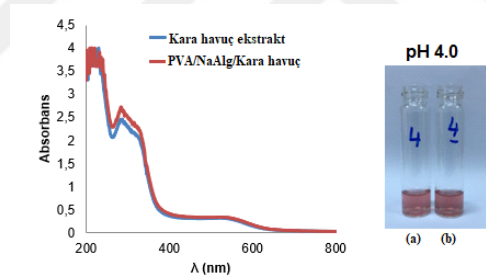


Şekil 4.10. a) pH 4,0-10,0 aralığında mor lahanı ekstrekt çözeltileri, b) pH 4,0-10,0 aralığında PVA/NaAlg/Mor lahanı çözeltileri, c) PVA/NaAlg çözeltisi ve PVA/NaAlg/Mor lahanı çözeltilerine ait UV-Vis spektrumları

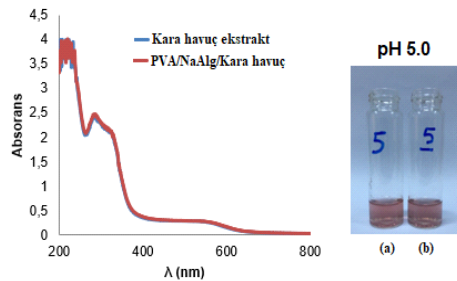
Elde edilen spektrumlar incelendiğinde; pH 4,0-10,0 aralığında mor lahanı ekstrekt çözeltileri ile PVA/NaAlg/Mor lahanı çözeltilerine ait spektrumların birbiri ile neredeyse tamamen örtüştüğü görülmektedir. Görünür bölgede maksimum absorpsiyonun gerçekleştiği dalga boyları ($\lambda_{\max}$), mor lahanı ekstrekt çözeltisi ile PVA/NaAlg/Mor lahanı çözeltisinde her bir pH değeri için aynıdır. Ayrıca, gözle görünür bir renk farklılığı da yoktur. Elde edilen sonuçlar, pH 4,0-10,0 aralığında mor lahanı ekstrektinde yer alan antosiyaninlerin PVA/NaAlg çözeltisi içerisinde renk ve renk değiştirme özelliklerini kaybetmeden kararlı bir şekilde bulunabildiğini göstermektedir. Ayrıca; farklı pH değerlerine sahip PVA/NaAlg/Mor lahanı

çözeltilerinin $\lambda_{\max}$ değerlerinde belirgin bir kaymanın (pH 4,0'da 538 nm, pH 5,0'da 547 nm, pH 6,0'da 553 nm, pH 7,0'da 590 nm, pH 8,0-10,0'da 611 nm) olması da, pH değeri değiştikçe çözelti renginin belirgin bir şekilde değiştiğini kanıtlamıştır. Bu sonuçlar; mor lahana ekstraktında yer alan antosiyaninlerin, PVA ve NaAlg polimerleri ile hedeflenen renk değişiminin elde edilmesine engel olacak herhangi bir kimyasal reaksiyona (kimyasal yapı değişikliğine) girmediğini göstermiş ve PVA/NaAlg/Mor lahana çözeltisi ile hazırlanacak olan nanolifli yüzeylerin renk ve renk değiştirme özelliklerinin, çözelti ortamındaki davranışlarına benzer olacağına dair güçlü bir kanıt oluşturmuştur.

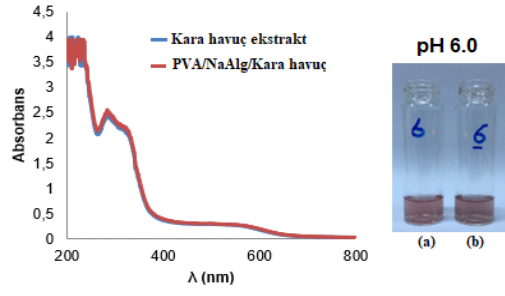
Şekil 4.11.-17.'de, pH 4,0-10,0 aralığında PVA/NaAlg/Kara havuç ve kara havuç ekstrakt çözeltileri için elde edilen UV/Vis spektrumları verilmiştir. Ayrıca Şekil 4.18.'de, çözeltilerin spektrumları birbirleriyle ve PVA/NaAlg çözeltisinininkiyle karşılaştırılmıştır.



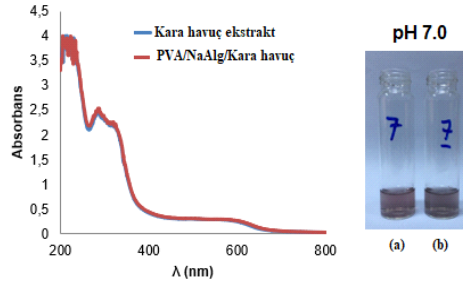
Şekil 4.11. pH 4,0'te; a) kara havuç ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{\max}=539$ nm) ve b) PVA/NaAlg/Kara havuç çözeltisi ($\lambda_{\max}=539$ nm) UV/Vis spektrumları



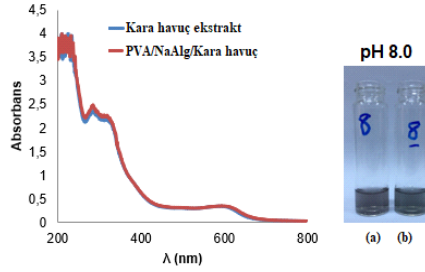
Şekil 4.12. pH 5,0'te; a) kara havuç ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{\max}=545$ nm) ve b) PVA/NaAlg/Kara havuç çözeltisi ($\lambda_{\max}=545$ nm) UV/Vis spektrumları



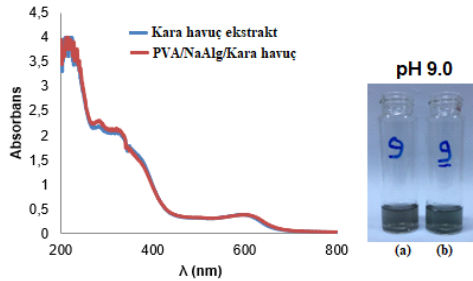
Şekil 4.13. pH 6,0'da; a) kara havuç ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{\max}=549$ nm) ve b) PVA/NaAlg/Kara havuç çözeltisi ($\lambda_{\max}=549$ nm) UV/Vis spektrumları



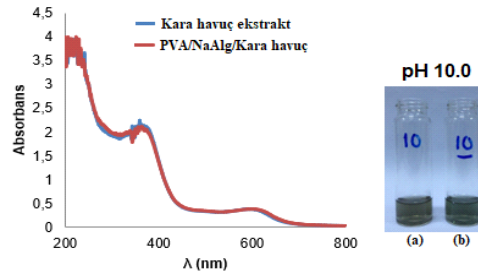
Şekil 4.14. pH 7,0'de; a) kara havuç ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{\max}=565$ nm) ve b) PVA/NaAlg/Kara havuç çözeltisi ($\lambda_{\max}=565$ nm) UV/Vis spektrumları



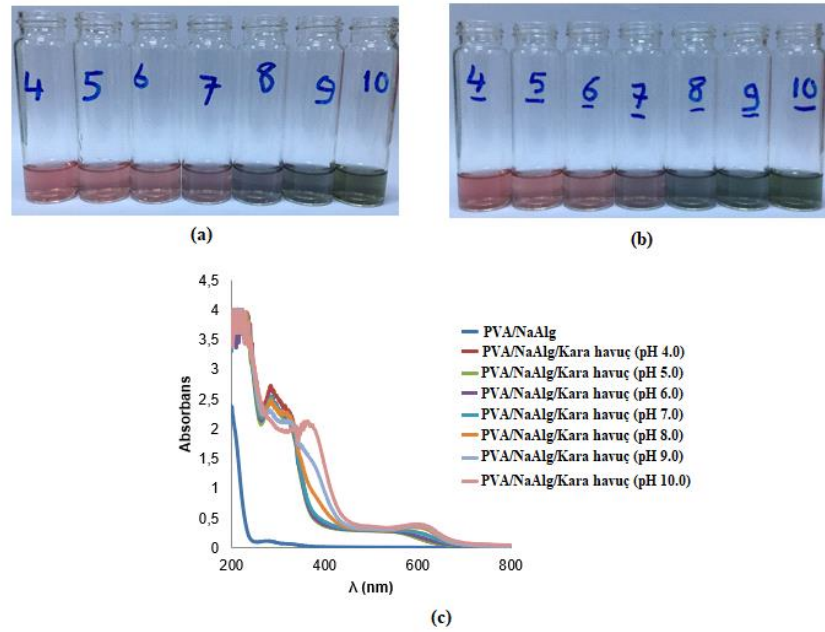
Şekil 4.15. pH 8,0'de; a) kara havuç ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{\max}=603$ nm) ve b) PVA/NaAlg/Kara havuç çözeltisi ($\lambda_{\max}=603$ nm) UV/Vis spektrumları



Şekil 4.16. pH 9,0'da; a) kara havuç ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{\max}=604$ nm) ve b) PVA/NaAlg/Kara havuç çözeltisi ($\lambda_{\max}=604$ nm) UV/Vis spektrumları



Şekil 4.17. pH 10,0'da; a) kara havuç ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{\max}=605$ nm) ve b) PVA/NaAlg/Kara havuç çözeltisi ($\lambda_{\max}=605$ nm) UV/Vis spektrumları

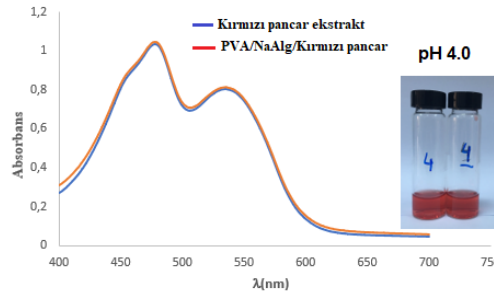


Şekil 4.18. a) pH 4,0-10,0 aralığında kara havuç ekstrakt çözeltileri, b) pH 4,0-10,0 aralığında PVA/NaAlg/Kara havuç çözeltileri, c) PVA/NaAlg çözeltisi ve PVA/NaAlg/Kara havuç çözeltilerine ait UV/Vis spektrumları

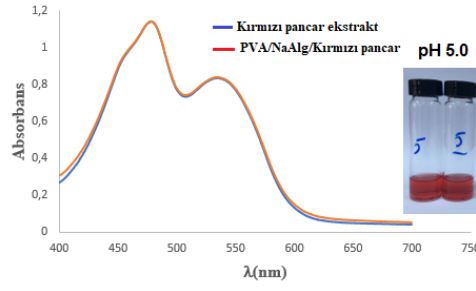
Elde edilen spektrumlar incelendiğinde; pH 4,0-10,0 aralığında kara havuç ekstrakt çözeltileri ile PVA/NaAlg/Kara havuç çözeltilerine ait spektrumların birbiri ile tamamen aynı olduğu görülmektedir. Görünür bölgede maksimum absorpsiyonun gerçekleştiği dalga boyları ($\lambda_{\max}$), kara havuç ekstrakt çözeltisi ile PVA/NaAlg/Kara havuç çözeltisinde her bir pH değeri için aynı seviyede oluşmuştur. Ayrıca, çözeltide PVA/NaAlg varlığı gözle görünür bir renk farklılığına yol açmamıştır. Elde edilen sonuçlar, pH 4,0-10,0 aralığında kara havuç ekstraktında yer alan antosiyaninlerin PVA/NaAlg çözeltisi içerisinde renk ve renk değiştirme özelliklerini kaybetmeden

kararlı bir şekilde bulunabildiğini göstermektedir. Ayrıca; farklı pH değerlerine sahip PVA/NaAlg/Kara havuç çözeltilerinin $\lambda_{\max}$ değerlerinde belirgin bir kaymanın (pH 4,0'da 539 nm, pH 5,0'da 545 nm, pH 6,0'da 549 nm, pH 7,0'da 565 nm, pH 8,0'da 603 nm, pH 9,0'da 604 nm, pH 10,0'da 605 nm) olması da, pH değeri değiştikçe çözelti renginin belirgin bir şekilde değiştiğini kanıtlamıştır. Bu sonuçlar; kara havuç ekstraktında yer alan antosiyaninlerin PVA ve NaAlg polimerleri ile hedeflenen renk değişiminin elde edilmesine engel olacak herhangi bir kimyasal reaksiyona (kimyasal yapı değişikliğine) girmediğini göstermiş ve PVA/NaAlg/Kara havuç çözeltisi ile hazırlanacak olan nanolifli yüzeylerin renk ve renk değiştirme özelliklerinin, çözelti ortamındaki davranışlarına benzer olacağına dair güçlü bir kanıt oluşturmuştur.

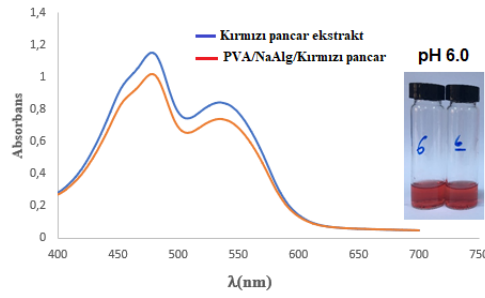
Şekil 4.19.-25.'te, pH 4,0-10,0 aralığında PVA/NaAlg/Kırmızı pancar ve kırmızı pancar ekstrakt çözeltileri için elde edilen UV/VIS spektrumları verilmiştir. Şekil 4.26.'da ise, PVA/NaAlg/Kırmızı pancar çözeltilerinin spektrumları birbirleriyle ve PVA/NaAlg çözeltisinin spektrumu ile karşılaştırılmıştır. Kırmızı pancar ekstraktlarının pH 4,0-10,0 aralığındaki renkleri birbirine çok yakın olduğundan, spektrumdaki değişimlerin net bir şekilde gözlemlenmesi için spektrumlar 400-700 nm aralığında kaydedilmiştir.



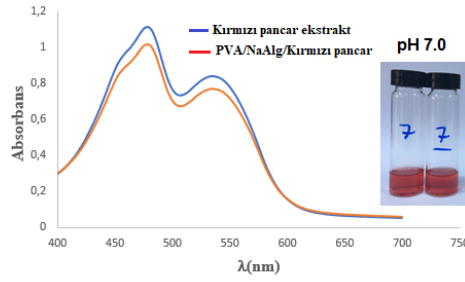
Şekil 4.19. pH 4,0'te; a) kırmızı pancar ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{\max}=478$ nm (1), $\lambda_{\max}=535$ nm (2)) ve b) PVA/NaAlg/Kırmızı pancar çözeltisi ($\lambda_{\max}=478$ nm (1), $\lambda_{\max}=535$ nm (2)) UV/Vis spektrumları



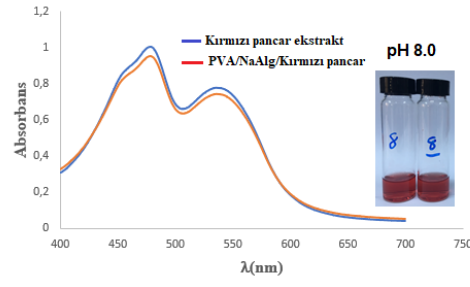
Şekil 4.20. pH 5,0'te; a) kırmızı pancar ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{\text{max}}=478$ nm (1), $\lambda_{\text{max}}=535$ nm (2)) ve b) PVA/NaAlg/Kırmızı pancar çözeltisi ($\lambda_{\text{max}}=478$ nm (1), $\lambda_{\text{max}}=535$ nm (2)) UV/Vis spektrumları



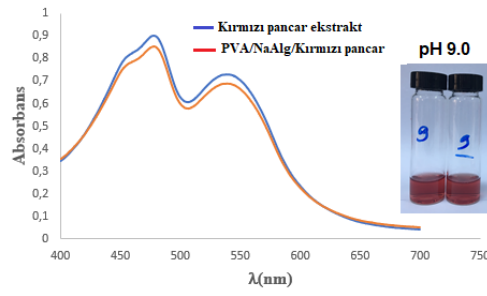
Şekil 4.21. pH 6,0'da; a) kırmızı pancar ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{\text{max}}=478$ nm (1), $\lambda_{\text{max}}=535$ nm (2)) ve b) PVA/NaAlg/Kırmızı pancar çözeltisi ($\lambda_{\text{max}}=478$ nm (1), $\lambda_{\text{max}}=535$ nm (2)) UV/Vis spektrumları



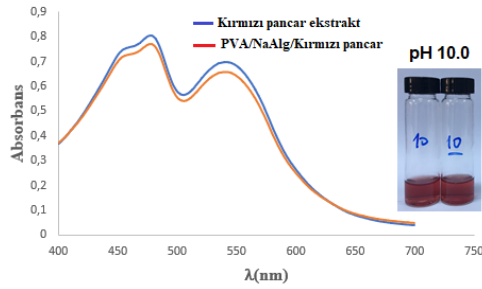
Şekil 4.22. pH 7,0'de; a) kırmızı pancar ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{\text{max}}=478$ nm (1), $\lambda_{\text{max}}=535$ nm (2)) ve b) PVA/NaAlg/Kırmızı pancar çözeltisi ($\lambda_{\text{max}}=478$ nm (1), $\lambda_{\text{max}}=535$ nm (2)) UV/Vis spektrumları



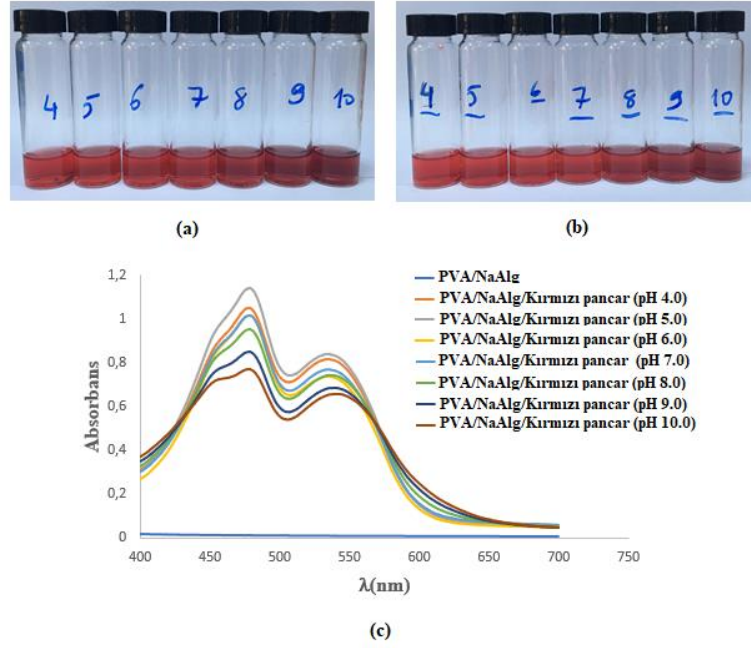
Şekil 4.23. pH 8,0'da; a) kırmızı pancar ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{\text{max}}=478$ nm (1), $\lambda_{\text{max}}=536$ nm (2)) ve b) PVA/NaAlg/Kırmızı pancar çözeltisi ($\lambda_{\text{max}}=478$ nm (1), $\lambda_{\text{max}}=536$ nm (2)) UV/Vis spektrumları



Şekil 4.24. pH 9,0'da; a) kırmızı pancar ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{\text{max}}=478$ nm (1), $\lambda_{\text{max}}=539$ nm (2)) ve b) PVA/NaAlg/Kırmızı pancar çözeltisi ($\lambda_{\text{max}}=478$ nm (1), $\lambda_{\text{max}}=539$ nm (2)) UV/Vis spektrumları



Şekil 4.25. pH 10,0'da; a) kırmızı pancar ekstrakt çözeltisi ($\lambda_{\text{max}}=478$ nm (1), $\lambda_{\text{max}}=541$ nm (2)) ve b) PVA/NaAlg/Kırmızı pancar çözeltisi ($\lambda_{\text{max}}=478$ nm (1), $\lambda_{\text{max}}=541$ nm (2)) UV/Vis spektrumları

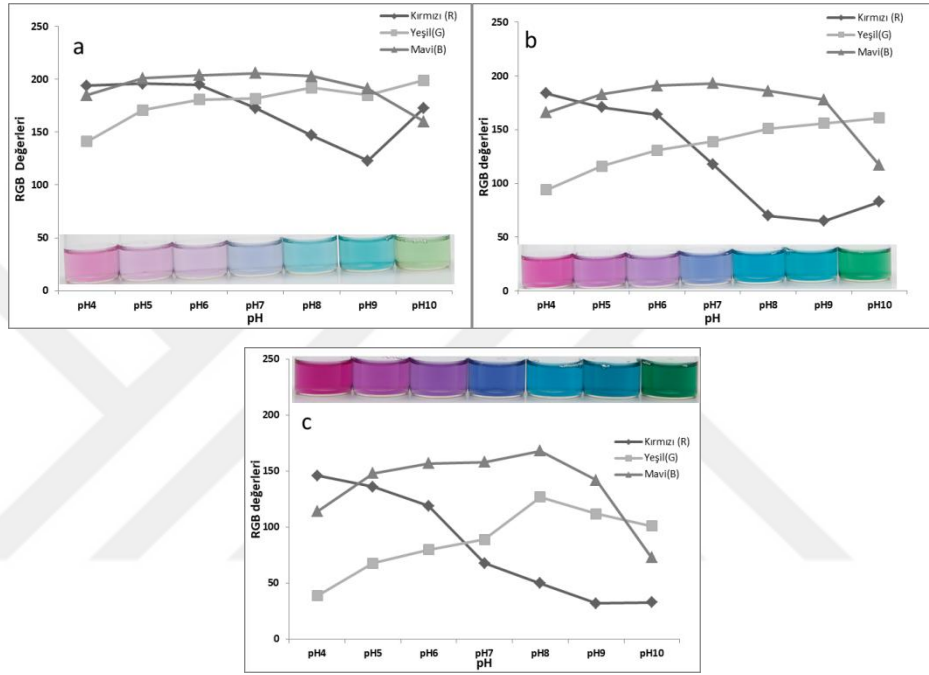


Şekil 4.26. a) pH 4,0-10,0 aralığında kırmızı pancar ekstrakt çözeltileri, b) pH 4,0-10,0 aralığında PVA/NaAlg/Kırmızı pancar çözeltileri, c) PVA/NaAlg çözeltileri ve PVA/NaAlg/Kırmızı pancar çözeltilerine ait UV/Vis spektrumları

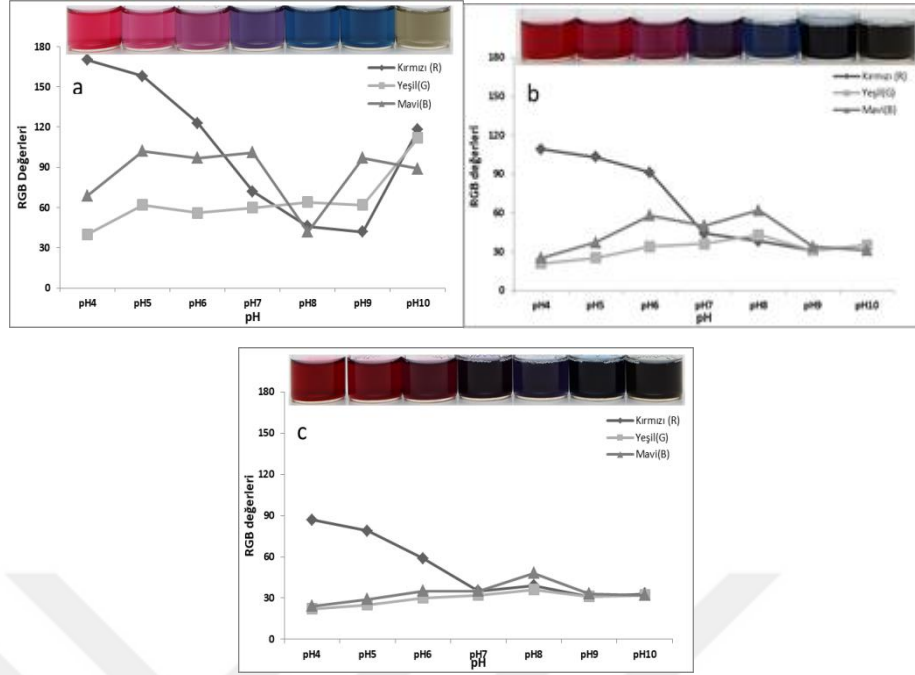
Kırmızı pancarın yapısında bulunan ana renk maddesi; betalein (azotlu antosiyanin) olup, mor lahana ve kara havuç yapısındaki antosiyaninlerden farklı olarak görünür bölgede iki adet $\lambda_{\max}$ değerine sahiptir. Elde edilen spektrumlar incelendiğinde; pH 4,0-10,0 aralığında kırmızı pancar ekstrakt çözeltileri ile PVA/NaAlg/Kırmızı pancar çözeltilerine ait spektrumların benzer ve $\lambda_{\max}$ değerlerinin tamamen aynı olduğu görülmektedir. Buna göre; PVA/NaAlg/Kırmızı pancar çözeltisi, kırmızı pancar ekstrakt çözeltisindeki renk ve renk değiştirme özelliklerini korumaktadır. Ancak; çalışılan pH aralığında, çözeltinin pH değerinin değişimi çözelti renginde belirgin bir renk değişimine neden olmamıştır. Farklı pH değerlerine sahip PVA/NaAlg/Kırmızı pancar çözeltilerinin $\lambda_{\max}$ değerlerinde belirgin bir kaymanın olmaması da yapılan gözlemi kanıtlamıştır. $\lambda_{\max}$ (1), pH 4,0-10,0 için 478 nm; $\lambda_{\max}$ (2) ise, pH 4,0-7,0 aralığında 535 nm, pH 8,0'da 536 nm, pH 9,0'da 539 nm ve pH 10,0'da 541 nm'dir.

4.2.3. Renk Ölçümü (RGB ve CIEL*a*b* Değerlerinin Belirlenmesi) Sonuçları

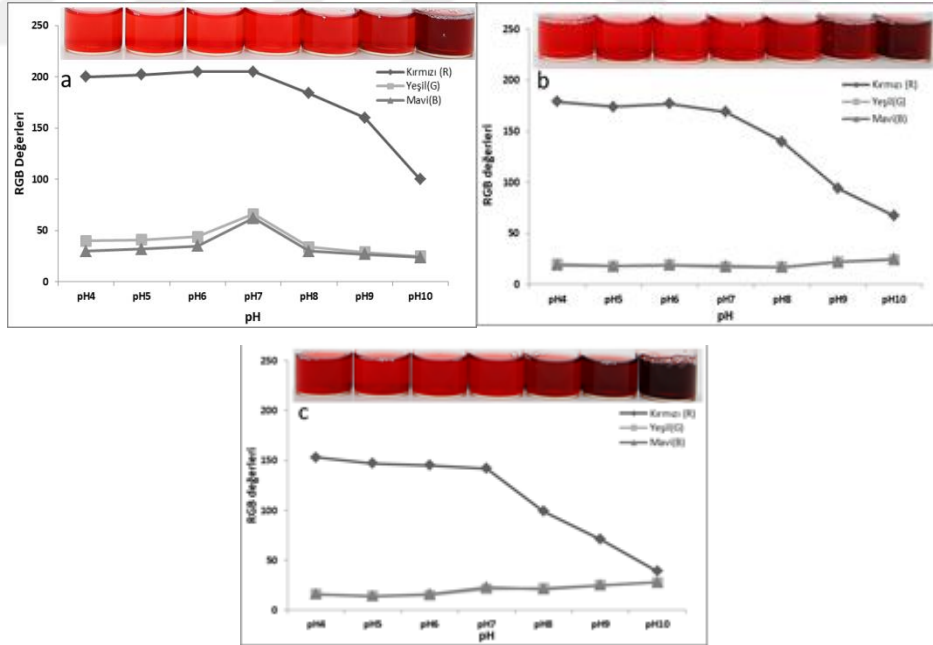
%1, %2, %3 oranında mor lahana, kara havuç, kırmızı pancar içeren PVA/NaAlg çözeltilerinin pH 4,0-10,0 seviyelerinde çekilmiş fotoğraflarından elde edilen RGB değerlerine ait grafikler Şekil 4.27.-29.'da, RGB değerleri ve bu değerlere karşılık gelen CIEL*a*b* değerleri ise Çizelge 4.5.'te verilmektedir.



Şekil 4.27. Mor lahana ekstraktı içeren 2/1 %12 PVA / %1 NaAlg çözeltisinin RGB değerleri; a) %1, b) %2, c) %3



Şekil 4.28. Kara havuç ekstraktı içeren 2/1 %12 PVA / %1 NaAlg çözeltisinin RGB değerleri; a) %1, b) %2, c) %3



Şekil 4.29. Kırmızı pancar ekstraktı içeren 2/1 %12 PVA / %1 NaAlg çözeltisinin RGB değerleri; a) %1, b) %2, c) %3

Çözelti fotoğrafları ve RGB değerleri incelendiğinde; PVA/NaAlg/Mor lahana ve PVA/NaAlg/Kara havuç çözeltilerinin sonuçları ile PVA/NaAlg/Kırmızı pancar çözeltisinin sonuçlarının birbirinden farklılık gösterdiği görülmüştür. Mor lahana ve kara havuç ekstraktları için; çözelti renkleri ile RGB değerlerinin uyumlu olduğu ve asidik çözeltilerde maksimum kırmızılık (R), bazik çözeltilerde yeşillik (G) ve nötr çözeltilerde mavilik (B) olduğu gözlemlenmiştir. Kırmızı pancar ekstraktı için ise; çözeltilerde belirgin kırmızılık (R) değerleri elde edilirken, incelenen pH bölgesi aralığında yeşillik (G) ve mavilik (B) değerlerinde belirgin bir değişim meydana gelmemiştir. Hazırlanmış olan PVA/NaAlg/Mor lahana ve PVA/NaAlg/Kara havuç çözeltileri, asidik-alkali değişimde özellikle kırmızı-yeşil renk aralığında (CIELAB renk uzayında $a^* +$ ve $a^* -$ aralığında) değişim göstermektedir. Benzer bir değişim PVA/NaAlg/Kırmızı pancar çözeltisinde elde edilememiştir. İncelenen çözeltiler için öncelikle; R (kırmızı) değerinin, dikkate alınan pH aralığındaki sayısal değişimi önemlidir. Özellikle pH 4,0 gibi asidik değerlerde yüksek olan R değeri, pH'ın alkali bölgeye (pH 7,0-10,0) kayması ile gerçekleşen renk değişimine anlamlı şekilde uyum göstermiş ve kademeli şekilde azalmıştır. R değeri için; ele alınan pH aralıklarında en büyük sayısal farklılıklar, %3 mor lahana, %1 kara havuç ve %3 kırmızı pancar ekstraktı içeren çözeltilerde elde edilmiştir. Tez çalışması kapsamında kullanılan mor lahana, kara havuç ve kırmızı pancarda bulunan antosiyaninlerin temel özelliği, asidik çözeltilerinde verdikleri kuvvetli kırmızı renklerdir (Stintzing ve Carle 2004). Bu nedenle; R değerlerinin en çok değiştiği ekstrakt konsantrasyonları, görsel olarak da fark edilebilecek en anlamlı renk değişimini vermektedir. Yeşil (G) ve mavi (B) değerleri ise, özellikle %3 mor lahana ekstraktı içeren çözelti için anlamlı değişimler göstermiştir. %2 ve %3 oranında kara havuç ekstraktı içeren çözeltilerde, RGB değerlerinin düştüğü ve birbirine yaklaştığı için renklerin siyaha kaydığı anlaşılmıştır. Kırmızı pancar çözeltilerinde ise, yeşil (G) ve mavi (B) değerleri ekstrakt konsantrasyonlarının artışı ile birlikte artan veya azalan değerler verseler bile, her bir konsantrasyon için pH 4,0-10,0 aralığında yaklaşık aynı sayısal değerleri vermişlerdir.

Çizelge 4.5. Çeşitli konsantrasyonlarda mor lahana, kara havuç ve kırmızı pancar ekstraktı içeren 2/1 %12 PVA / %1 NaAlg çözeltilerinin RGB ve CIEL*a*b* değerleri

Ekstrakt konsantrasyonu		pH	RGB değerleri			CIEL*a*b* değerleri		
			R	G	B	L*	a*	b*
Mor lahanası	%1	4,0	194	141	185	67	32	-12
		5,0	196	171	201	75	16	-11
		6,0	195	181	204	77	11	-10
		7,0	173	182	206	74	-1	-14
		8,0	147	192	203	74	-21	-13
		9,0	123	185	191	70	-29	-12
		10,0	173	199	160	77	-19	16
	%2	4,0	184	94	166	56	54	-19
		5,0	171	116	183	60	36	-24
		6,0	164	131	191	61	26	-26
		7,0	118	139	193	58	0	-32
		8,0	70	151	186	57	-31	-30
		9,0	65	156	178	57	-38	-25
		10,0	83	161	117	59	-50	13
	%3	4,0	146	39	114	43	58	-14
		5,0	136	68	148	44	46	-29
		6,0	119	80	157	43	34	-35
		7,0	68	89	158	38	6	-44
		8,0	50	127	168	49	-27	-33
		9,0	32	112	142	42	-29	-29
		10,0	33	101	73	36	-46	8
Kara havuç	%1	4,0	170	40	69	45	64	24
		5,0	158	62	99	45	53	3
		6,0	123	56	97	36	40	-7
		7,0	72	60	100	28	16	-24
		8,0	46	64	42	25	0	-27
		9,0	42	62	97	24	-2	-26
		10,0	118	112	89	48	0	16
	%2	4,0	109	21	25	28	46	32
		5,0	103	25	37	27	45	22
		6,0	91	34	58	22	35	4
		7,0	44	36	50	14	9	-9
		8,0	38	43	62	16	2	-16
		9,0	31	31	34	9	0	-1
		10,0	35	35	31	11	1	1
	%3	4,0	87	22	24	20	37	24
		5,0	79	25	29	19	32	16
		6,0	59	30	35	14	20	6
		7,0	35	32	35	10	4	-2
		8,0	39	36	48	12	5	-8

Çizelge 4.5. Çeşitli konsantrasyonlarda mor lahana, kara havuç ve kırmızı pancar içeren 2/1 %12 PVA / %1 NaAlg çözeltilerinin RGB ve CIEL*a*b* değerleri (devam)

		9,0	31	31	33	10	0	-3
		10,0	33	32	32	10	1	0
Kırmızı pancar	%1	4,0	200	40	30	52	72	58
		5,0	202	41	32	50	72	59
		6,0	205	44	35	51	72	58
		7,0	205	66	62	50	72	59
		8,0	184	34	30	47	68	53
		9,0	160	29	27	41	62	48
		10,0	100	25	25	27	43	27
	%2	4,0	179	20	19	47	66	48
		5,0	174	18	18	45	69	57
		6,0	177	19	19	44	68	56
		7,0	169	17	18	43	66	54
		8,0	140	17	17	38	58	44
		9,0	94	22	22	24	41	30
		10,0	67	24	25	17	28	16
	%3	4,0	153	16	16	39	53	41
		5,0	147	14	14	38	62	51
		6,0	145	15	16	36	59	48
		7,0	142	21	23	35	57	46
		8,0	99	22	21	25	42	31
		9,0	71	25	25	16	29	17
		10,0	39	28	28	14	11	4

CIEL*a*b* değerleri incelendiğinde; PVA/NaAlg/Mor lahana, PVA/NaAlg/Kara havuç ve PVA/NaAlg/Kırmızı pancar çözeltilerinin üç farklı konsantrasyonda, pH değişimine göre L* değerlerinin genellikle aynı seviyelerde kaldığı veya kademeli olarak azaldığı görülmüştür. Ekstrakt konsantrasyonları %1'den %3'e arttıkça, L* değerlerinde görülen kademeli azalma, çözelti renklerinin koyulaştığını ve siyaha yaklaştığını göstermektedir. Özellikle L* değerlerinin düşük ve bunun yanında a* ve b* değerlerinin sıfıra yakın olduğu çözeltiler, siyaha çok yakın renk vermişlerdir.

PVA/NaAlg/Mor lahana çözeltisi için; elde edilen +a* ve -b* değerleri, çözelti renklerinin kırmızı-mor (bordo) nüanslarını göstermektedir. Özellikle pH 4,0-7,0 arasında gözlemlenen bu kırmızı-mor nüans, pH 7,0'dan sonra a* değerlerinin eksiye düşmesi sonucunda yeşil-mavi renge dönmekte ve görsel olarak fark edilebilir bir renk farkı ve değişimi oluşturmaktadır. pH 10,0 değerine gelindiğinde ise, renk tamamen

yeşil-sarı nüansa dönmektedir. PVA/NaAlg/Kara havuç çözeltisi için; pH 4,0-6,0 arasında yüksek $+a^*$ ve $+b^*$ değerleri ile kırmızı-turuncu bir nüans elde edilirken, pH 7,0-8,0 aralığında kuvvetlice gri-mavi nüans oluşmuştur. pH 8,0'dan sonra, %1'lik konsantrasyon hariç, gri-siyah renkler gözlemlenmiştir. %1'lik PVA/NaAlg/Kara havuç çözeltisinde ise, pH 7,0-8,0'da renk gri-mavi nüansa, pH 10,0'da gri-sarı nüansa dönmektedir. Görsel renk farklılığının anlaşılabilmesi için a^* ve b^* renk koordinatlarında meydana gelmesi gereken negatif-pozitif (+/- değerleri arasındaki) geçişler PVA/NaAlg/Mor lahana çözeltisinde belirgin ve PVA/NaAlg/Kara havuç çözeltisinde sınırlı olarak gerçekleşirken, PVA/NaAlg/ Kırmızı pancar çözeltisinde pH değişimlerine bağlı olarak belirgin renk farkı oluşumunu gösterecek negatif-pozitif değer geçişleri gerçekleşmemektedir. Özellikle PVA/NaAlg/Kırmızı pancar çözeltisinde; renk koyuluğu azalırken, kırmızı-turuncu (a^* ve b^* koordinatları pozitif değerlerde) nüans kalıcılığı devam etmiş ve hem görsel olarak hem de sayısal değerler açısından bu nüansın dışına çıkmamıştır.

PVA/NaAlg/Mor lahana, PVA/NaAlg/Kara havuç ve PVA/NaAlg/Kırmızı pancar çözeltilerinin %1, %2 ve %3 konsantrasyonları için pH 4,0-10,0 arasındaki renk nüansları ve renk değişimleri ile ilgili genel bir değerlendirme yapıldığında; L^* , a^* ve b^* renk koordinatları için görsel olarak en iyi fark edilen renk değişimlerinin, PVA/NaAlg/Mor lahana çözeltisi için %3'lük konsantrasyonda ve PVA/NaAlg/Kara havuç çözeltisi için %1'lik konsantrasyonda elde edilebileceği anlaşılmıştır. PVA/NaAlg/Kırmızı pancar çözeltisinde ise; renk farkı algısı oluşturabilecek en belirgin renk koordinat değişimi %3'lük konsantrasyonda oluşuyor olsa da, çözeltinin kırmızı-turuncu nüansları devam etmiştir.

Çözeltilere ait CIE $L^*a^*b^*$ değerleri dikkate alınarak hesaplanan, pH değerleri arasındaki renk farkları (ΔE^*) Çizelge 4.6'da verilmiştir. İki renk arasında ΔE^* değerinin 5'in üzerinde olması, renklerin birbirinden ayırt edilebilirliğini, ΔE^* değerinin 12'in üzerinde olması ise, renklerin birbirinden tamamen farklı olduğunu göstermiştir (Agarwal ve ark. 2012, Devarayan ve Kim 2015).

Çizelge 4.6. Çeşitli konsantrasyonlarda mor lahana, kara havuç ve kırmızı pancar içeren 2/1 %12 PVA / %1 NaAlg çözeltilerinin ΔE * değerleri

Ekstrakt konsantrasyonu		pH	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
Mor lahana	%1	4,0	17,9	23,3	33,8	54,5	61,1	59,0
		5,0		5,5	17,3	37,1	45,3	42,3
		6,0			13,0	32,1	40,1	39,7
		7,0				20,0	28,4	35,1
		8,0					9,0	29,2
		9,0						30,5
	%2	4,0	18,7	29,3	55,5	85,7	92,2	108,9
		5,0		10,2	36,9	67,3	74,1	93,6
		6,0			26,9	57,3	64,1	85,5
		7,0				31,1	38,7	67,3
		8,0					8,6	47,1
		9,0						39,9
	%3	4,0	19,2	31,9	60,2	87,3	88,3	104,4
		5,0		13,5	43,1	73,3	75,0	99,5
		6,0			29,8	61,3	63,3	91,1
		7,0				36,5	38,3	73,6
		8,0					8,3	47,0
		9,0						41,2
Kara havuç	%1	4,0	23,7	40,2	70,0	84,2	85,4	64,6
		5,0		18,7	48,9	64,1	65,6	54,7
		6,0			30,5	46,1	47,6	47,7
		7,0				16,6	18,5	47,8
		8,0					2,5	48,8
		9,0						48,4
	%2	4,0	10,1	30,7	57,0	66,2	59,7	57,2
		5,0		21,2	49,3	58,4	53,6	51,3

Çizelge 4.6. Çeşitli konsantrasyonlarda mor lahanada, kara havuç ve kırmızı pancar içeren 2/1 %12 PVA / %1 NaAlg çözeltilerinin ΔE^* değerleri (devam)

		6,0			30,1	39,1	37,7	35,9
		7,0				10,1	13,0	13,2
		8,0					16,7	17,7
		9,0						3,0
	%3	4,0	9,5	25,5	43,2	46,0	46,9	44,0
		5,0		16,4	34,5	36,8	38,3	36,9
		6,0			18,3	20,6	22,3	20,3
		7,0				6,4	4,1	3,6
		8,0					7,3	9,2
		9,0						3,2
Kırmızı pancar	%1	4,0	3,0	8,1	5,5	17,1	41,6	101,2
		5,0		5,2	7,8	19,4	43,9	103,1
		6,0			12,9	23,8	48,1	107,2
		7,0				14,1	38,5	98,6
		8,0					24,7	84,6
		9,0						60,2
	%2	4,0	3,0	5,1	10,5	39,2	85,1	112,2
		5,0		3,3	8,1	37,0	83,2	110,4
		6,0			5,5	34,1	80,1	107,3
		7,0				29,0	75,3	103,5
		8,0					46,5	73,7
		9,0						27,2
	%3	4,0	6,6	8,1	14,0	54,5	82,9	115,3
		5,0		3,0	12,5	49,2	77,6	109,8
		6,0			9,7	49,8	75,2	107,5
		7,0				43,1	71,1	103,4
		8,0					28,4	60,7
		9,0						32,3

ΔE^* değerleri incelendiğinde; PVA/NaAlg/Mor lahana çözeltileri için, pH 4,0'dan pH 10,0'a doğru gidildikçe ve % ekstrakt konsantrasyonu arttıķa hesaplanan renk farklılıkları artmaktadır. PVA/NaAlg/Mor lahana çözeltilerinde gerçekleşen bu kademeli artış, pH değişimine bağlı olarak renk değişiminin gözle görünür ve takip edilebilir olduğunu göstermektedir. PVA/NaAlg/Mor lahana çözeltileri için %3'lük konsantrasyonda özellikle pH 4,0-9,0 arasında elde edilen renk farklılıkları, bu konsantrasyonun ileriki deneysel çalışmalarda kullanımının daha uygun olacağını işaret etmektedir. PVA/NaAlg/Kara havuç için elde edilen ΔE^* değerleri incelendiğinde; pH 4,0-10,0 aralığında en yüksek renk farkı değerleri %1 çözelti konsantrasyonunda elde edilmiştir. Ayrıca; pH 9,0-10,0 arasında elde edilen renk farkı değerinin %2 ve %3'lük konsantrasyonlara göre %1 konsantrasyonda çok yüksek olması, yüksek alkali pH'lara doğru kullanımı için de bir ayrıcalık olarak anlaşılmaktadır. PVA/NaAlg/Kırmızı pancar için elde edilen ΔE^* değerleri ise; pH 4,0-10,0 aralığında görsel olarak anlam ifade edecek kadar yüksek olmakla birlikte, özellikle pH 5,0-8,0 aralığında, diğer iki çözeltinin renk farklarından daha düşüktür.

Elde edilmiş olan a^* ve b^* değerleri de dikkate alındığında; PVA/NaAlg/Kırmızı pancar çözeltisinin renk farklılıklarının, kırmızı-turuncu bölgede renk açısı değişimi kaynaklı olmayıp, çözeltilerin giderek koyulaşması kaynaklı olduğu sonucuna varılmıştır. Bu nedenle; PVA/NaAlg/Kırmızı pancar için renk farkı konusunda en başarılı çözeltinin %3'lük konsantrasyon olduğu düşünölmüştür.

Mor lahana ve kırmızı pancar içeren çözeltilerin aksine; kara havuç çözeltisinde konsantrasyon arttığında pH değerleri arasındaki renk farklılıklarının azalması, kara havuç bitkisinde bulunan yüksek şeker miktarı ile ilişkilendirilmiştir. Kara havucun şeker içeriği, ekstrakt içindeki antosiyaninlerin renk yoğunluğu üzerine belirgin bir etkiye sahiptir (Mazza ve Miniati 1993). Çözelti içindeki kara havuç ekstrakt oranı arttıķa, ekstrakttan gelen antosiyanin miktarının ve dolayısıyla şeker miktarının artışı ile birlikte renk yoğunluğu artmakta; bu da farklı pH değerleri arasındaki renk farkı (ΔE^*) değerlerinin düşmesine sebep olmaktadır.

Akıllı bir yara örtüsü olarak değerlendirilecek malzemenin, yaranın iyileşme sürecindeki pH değişim aralığında (pH 4,0-10,0) belirgin bir renk değişimi göstermesi beklenecektir. Dolayısıyla; farklı konsantrasyonlarda ekstrakt içeren çözeltilerdeki her bir pH değişimi için hesaplanan en yüksek renk farkı değerleri, gerçekleştirilen ölçüm sonucunun başarı ölçütü olarak kabul edilmiştir. Buna göre; pH 4,0-10,0 arasındaki en yüksek renk farkı değerleri mor lahana ve kırmızı pancar ekstraktları için %3 konsantrasyonda, kara havuç ekstraktı için %1 konsantrasyonda elde edilmiştir. Bununla birlikte; a^* ve b^* renk koordinatlarındaki değişime bağlı olarak renk farkları değerlendirildiğinde, kırmızı-mor (veya kırmızı-turuncu) nüanstan yeşil-sarı nüansına geçiş konusunda en başarılı ekstraktlar mor lahana ve kara havuç olarak öne çıkmaktadır. Kırmızı pancar ekstraktında ise; renk farkı değerleri renk nüansı değişiminden çok, çözeltilerin açıklık-koyuluk değişimleri ile ilgilidir.

4.3. Yara Örtüsü Olarak Kullanılacak Nanolifli Yüzey Üretimi ve Karakterizasyonu Sonuçları

4.3.1. Elektro Lif Çekim Yöntemi ile Nanolifli Yüzey Üretim Sonuçları

Elektro lif çekim yönteminde, lif çekim işlemi ve üretilen nanolifli yapıların morfolojik özellikleri, çözelti parametreleri, işlem parametreleri ve ortam parametrelerinden etkilenmektedir. Bu parametreler uzun bir optimizasyon süreci gerektirir. Bu çalışmada öncelikle, hazırlanan elektro lif çekim çözeltilerinin nanolifli yüzey üretimine yatkınlıkları ve uygun proses parametreleri tespit edilmeye çalışılmıştır.

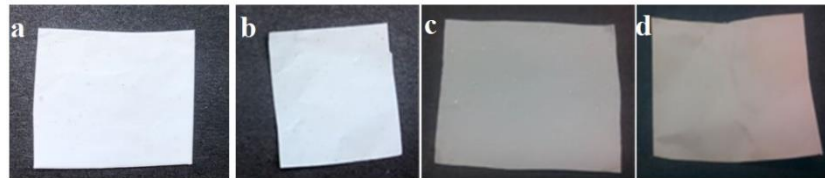
Proses parametreleri ile ilgili yapılan çalışmalarda özellikle, çözelti besleme oranı ve uygulanan voltaj üzerine denemeler yapılmış ve elde edilen nanolifli yüzeylerin SEM fotoğraflarından yüzey morfolojileri değerlendirilmiştir. Çıktıların değerlendirilmesinde amaç; boncuk hatası içermeyen, ince, düzgün, üniform ve sürekli liflerin eldesi, en küçük boyutlu gözenekler sayesinde spesifik yüzey alanını arttırmak olmuştur.

Elektro lif çekim prosesinde belirli bir voltaj değerinde oluşacak polimer jetinin sürekliliğini sağlayan bir besleme miktarı vardır. Besleme miktarı artıldığında, düzeden

çekilen çözelti hacmi artar. Artan çözelti hacmine bağlı olarak lif çapında ve boncuklarda artışlar görülür. Ayrıca artan çözelti hacmi nedeniyle çözücünün buharlaşması için daha fazla süreye ihtiyaç vardır. Diğer parametreler sabit tutulduğu takdirde, besleme miktarının artışı nedeniyle polimer jeti kurumadan toplayıcıya ulaşacaktır. Bu durumda polimer jeti jel olarak ya da lifler oluşmuşsa bile, birbirine temas ettikleri noktalarda birbirlerine yapışarak toplayıcı plakada toplanacaklardır (Yuan ve ark. 2004, Ramakrishna ve ark. 2005).

Uygulanan voltaj değeri, polimer jetinin gerdirilmesi ve hızlanmasında etkili olduğu için lif çapını ve yüzey morfolojisini belirler. Bununla birlikte; uygulanan voltajın, yüzeyin morfolojisine ve lif çapına etkisi tartışmalıdır (Li ve Wang 2013). Bazı çalışmalar voltaj arttırıldığında lif çapının arttırdığını göstermişken (Zhang ve ark. 2005); bazı araştırmacılar daha yüksek gerilimlerin lif çapını azaltabileceğini öne sürmüşlerdir (Yuan ve ark. 2004). Her durumda çözeltinin akışını başlatmak için yeterli bir voltaj uygulanmalıdır. Akışın başlaması ve bir Taylor konisinin oluşması için çözeltinin yüzey gerilim kuvvetlerinin aşılması gerekir.

Sonuç olarak; yapılan ön denemeler ışığında %3 mor lahana ekstraktı içeren 2/1 %12 PVA / % 1 NaAlg (PVA/NaAlg/Mor lahana), %1 kara havuç ekstraktı içeren 2/1 %12 PVA / % 1 NaAlg (PVA/NaAlg/Kara havuç), %3 kırmızı pancar ekstraktı içeren 2/1 %12 PVA / % 1 NaAlg (PVA/NaAlg/Kırmızı pancar) çözeltilerinden elektro lif çekim yöntemiyle pH ile renk değiştiren yara örtüsü amaçlı nanolifli yüzeyler başarıyla üretilmiştir. Ayrıca, karşılaştırma amacıyla ekstrakt içermeyen 2/1 %12 PVA / % 1 NaAlg (PVA/NaAlg) çözeltisinden nanolifli yüzey oluşturulmuştur. Üretilen yüzeylerin fotoğrafları Şekil 4.30.'da verilmektedir.

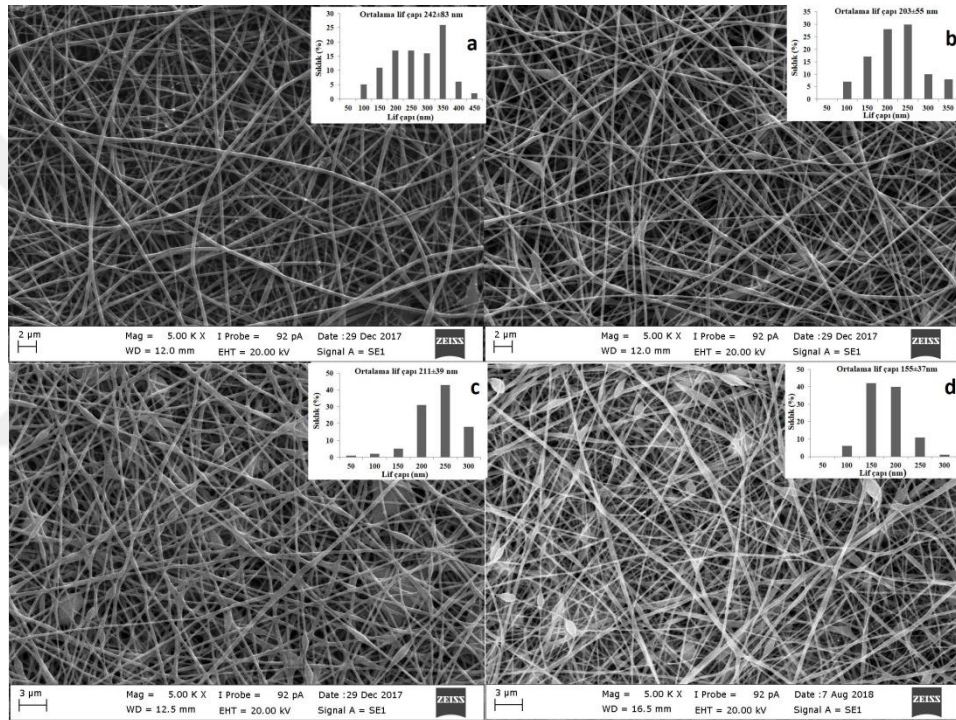


Şekil 4.30. Üretilen nanolifli yüzeyler; a) PVA/NaAlg, b) PVA/NaAlg/Mor lahana, c) PVA/NaAlg/Kara havuç, d) PVA/NaAlg/Kırmızı pancar

Üretimler esnasında, ekstrakt ilavesinin elektro lif çekim prosesine olumsuz bir etkisi belirlenmemiş ve üretilen nanolifli yüzeylerin fotoğraflarında, lifli yapıdaki antosiyaninlerden kaynaklı bir renk gözlemlenmiştir.

4.3.2. SEM Analiz Sonuçları

Üretilen nanolifli yüzeylerin SEM görüntüleri ve lif çapı dağılım grafikleri Şekil 4.31.'de ve ölçülen lif çapı değerleri Çizelge 4.7.'de verilmektedir.



Şekil 4.31. Üretilen nanolifli yüzeylerin SEM görüntüleri (X5000) ve lif çapı dağılımları; a) PVA/NaAlg, b) PVA/NaAlg/Mor lahana, c) PVA/NaAlg/Kara havuç, d) PVA/NaAlg/Kırmızı pancar

Çizelge 4.7. Üretilen nanolifli yüzeylerin lif çapı değerleri

Nanolifli yüzeyler	Ortalama lif çapı (nm)	Standart sapma	Minimum lif çapı (nm)	Maksimum lif çapı (nm)
PVA/NaAlg	242,29	82,74	68,72	416,67
PVA/NaAlg/Mor lahana	203,12	55,48	59,51	333,49
PVA/NaAlg/Kara havuç	210,97	39,39	47,14	291,67
PVA/NaAlg/Kırmızı pancar	155,07	37,16	66,71	289,19

PVA/NaAlg nanolifli yüzeyin SEM görüntüsü incelendiğinde; tamamen boncuksuz, sürekli ve düzgün nanolif oluşumlarının gerçekleştiği görülmektedir. Yüksek viskozite ve düşük iletkenlik değerlerinden dolayı, lif çapı değerleri yüksektir. Lif çapı dağılımının ise normal dağılıma yakın olduğu ve özellikle 200-350 nm arasında toplandığı tespit edilmiştir.

PVA/NaAlg/Mor lahana nanolifli yüzeyin SEM görüntüsü incelendiğinde; sürekli, uniform ve az miktarda iğ formunda boncuklu bir lif yapısı görülmektedir. Bu durumun, çözelti viskozitesinin düşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. PVA/NaAlg çözeltisine mor lahana ekstraktı ilavesiyle, viskozite ve yüzey gerilimi değerleri düşerken iletkenlik değeri önemli ölçüde artmıştır. Çözeltinin yüksek iletkenliği nedeniyle, üretim esnasında uygulanan voltaj değeri artırılmamıştır. Çünkü; uygulanan gerilimin artması ile beslemedeki düzensiz akış oranından dolayı, lif çapı tam olarak kontrol altına alınamamakta ve yüksek çap dağılımı ve lif düzgünsüzlüğü gözlemlenmektedir (Kozanoğlu 2006). Düşük viskozitelerde, düşük zincir karmaşıklığı vardır ve elektro lif çekim esnasında jet üzerinde yüzey gerilimi kuvvetlerinin baskın etkisi olur. Yüzey gerilimi ise, nanolifli yüzeylerde boncuk oluşumunda önemli bir rol oynar (Ramakrishna ve ark. 2005). PVA/NaAlg çözeltisine %3 mor lahana ekstraktı ilavesiyle, viskozite değeri düşerken iletkenlik değeri artmıştır. Bunun sonucu olarak da, daha ince lifler elde edilmiştir.

PVA/NaAlg/Kara havuç nanolifli yüzeyin SEM görüntüsü incelendiğinde; ekstrakt ilavesi ile hem viskozite değerinin bir miktar düşmesine hem de iletkenlik değerinin yetersiz kalmasına bağlı olarak, boncuklu yapının arttığı göze çarpmaktadır. Çözelti besleme oranındaki artışın, düzeden çekilen çözeltinin hacmi arttığından lif çaplarının artmasına ve elektrik alanda çözücü yeterince buharlaşmadığından toplayıcı üzerinde liflerin yassılaşmasına ve temas noktalarında birbirine yapışmasına (Baji ve ark. 2010) sebep olduğu görülmüştür. Lif çapı dağılımının ise, özellikle 150-200 nm arasında toplandığı görülmüştür.

PVA/NaAlg/Kırmızı pancar nanolifli yüzeyin SEM görüntüsü incelendiğinde; sürekli ancak, üniform olmayan ve boncuklu bir yüzey morfolojisi gözlemlenmektedir. En

düşük viskozite ve en yüksek iletkenlik değerlerine sahip çözeltiden üretilmesi nedeniyle, en düşük lif çapları (155 ± 37 nm) kırmızı pancar içeren nanolifli yüzeyde elde edilmiştir. Kırmızı pancar ekstraktı içeren nanolifli yüzey üretiminde oluşan boncuklaşmanın yok edilmesi ve çözücünün yeterince buharlaştırılması amacıyla, çözelti besleme oranının düşürülmesi, besleme ünitesi ile toplayıcı arasındaki mesafe ve uygulanan voltaj değerinin artırılması yönünde parametre çalışmaları yapılmıştır. Ancak çalışmaların çoğunda; sürekli bir jet oluşumu elde edilememiş ya da oluşan jetin çözücü buharlaşmadan toplayıcıya ulaştığı ve toplayıcı üzerinde kısmi çözünme nedeniyle lifli yapının oluşmadığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, pek çok farklı parametre ile başarılı bir nanolifli yüzey üretimi gerçekleştirilememiştir. Bu durum temelde, kırmızı pancar ekstraktı ilavesi ile çözelti viskozitesinin yaklaşık üçte bir oranına düşmesinden kaynaklanmaktadır. Düşük viskoziteli çözeltiler jetten çıkarken, polimer molekülleri birbirleriyle yeterince örtüşemediği için küçük damlacıklara dönüşür ve bu durum yüzeyde boncuklar oluşturur (Armand ve ark. 2017). Boncuk yoğunluğunu azaltmak ve polimer jeti toplayıcıya ulaşmadan çözücünün buharlaşmasını sağlamak amacıyla, besleme ünitesi ile toplayıcı arasındaki mesafenin ve uygulanan voltaj değerinin artırılması gerekmiştir. Düze ile toplayıcı arasındaki mesafenin artırılması; çözücü buharlaşmasını hızlandırırken, jetin viskozitesinin artmasına ve elektrik alan kuvvetinin azalmasına sebep olmaktadır. Bu durumda baskın hale gelen viskoelastik kuvvetleri engellemek için jetin daha fazla gerilmeye ihtiyacı vardır (Henriques ve ark. 2008). Ancak; voltaj artışının genel olarak daha ince ve boncuksuz liflerin eldesine yol açtığı bilinmekle birlikte, bazı çalışmalarda (Pham ve ark. 2006, Andradı 2008) yüksek voltaj değerinin lif çapını artırdığı belirlenmiştir. Bu nedenle, mümkün olan en iyi yüzey morfolojisi için mesafe ve voltajın birlikte optimum seviyede artırılması sağlanmıştır. Polimer jetinin elektrik alanda uzun süre kalması ve daha fazla yüklenmesi, kırmızı pancar ekstraktı içeren nanolifli yüzeylerde düşük lif çapı değerleri ile birlikte yüksek lif çapı dağılımının (100-200 nm arasında) elde edilmesine sebep olmuştur.

Sonuç olarak, PVA/NaAlg çözeltisine mor lahana, kara havuç ve kırmızı pancar ekstraktlarının ilavesi ile düzgün ve düşük lif çapı değerlerine sahip yara örtüsü olarak değerlendirilecek nanolifli yüzeylerin üretimi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Düşük lif çapları; yüzey alanı/hacim oranını arttırdığı, dolayısıyla biyosensörlerin etkileşim

alanını yükselttiğinden (Devarayan ve Kim 2015), çalışmanın amacı açısından olumlu olarak değerlendirilmiştir.

4.4. Nanolifli Yüzeylerin Çapraz Bağlanma Sonuçları

Çapraz bağlama yönteminin optimizasyonu amacıyla yapılan parametre çalışmaları, yüksek antosiyanin konsantrasyonuna sahip numunelerde daha fazla boya salınımı olacağı ve çapraz bağlama işleminde bunun minimize edileceği düşünülerek %3 mor lahana ekstraktı içeren PVA/NaAlg nanolifli yüzey üzerinde gerçekleştirilmiştir.

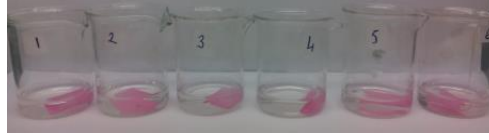
Literatürdeki çalışmalar göz önünde bulundurularak (Şafak ve ark. 2016, Yang ve ark. 2016) araştırmanın parametreleri optimize edilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla; üretilen PVA/NaAlg/Mor lahana nanolifli yüzeyden (Şekil 4.32.) 2×2 cm² boyutlarında alınan numuneler, Çizelge 4.8’de verilen reçeteler dahilinde hazırlanan altı farklı 40 mL’lik çapraz bağlama çözeltisinde 1 saat ve 24 saat bekletilmiştir (Şekil 4.33.-34.). Ardından etil alkol ve fosfat tamponu ile yıkanan numuneler, üç farklı pH çözeltisinde (pH 4,0, pH 7,0 ve pH 9,0) 5 dakika bekletilerek renk değişimleri (Şekil 4.35.) ve renk değişim süreleri görsel olarak incelenmiş ve numunelerin tutumları (tuşeleri) değerlendirilmiştir.



Şekil 4.32. Parametre çalışmalarında kullanılan PVA/NaAlg/Mor lahana nanolifli yüzey

Çizelge 4.8. Parametre çalışması için belirlenen çapraz bağlama çözelti reçeteleri

Kullanılan kimyasallar	Reçete 1	Reçete 2	Reçete 3	Reçete 4	Reçete 5	Reçete 6
Glutaraldehit (mL)	0,2	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Hidroklorikasit (mL)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Aseton (mL)	39,6	39,3	38,8	38,3	37,8	37,3



Şekil 4.33. Çapraz bağlama çözeltisinde 1 saat bekletilen nanolifli yüzey numuneleri



Şekil 4.34. Çapraz bağlama çözeltisinde 24 saat bekletilen nanolifli yüzey numuneleri



Şekil 4.35. 3 farklı pH çözeltisinde bekletilen nanolifli yüzey numunelerinin renk değişimleri

Yapılan çalışma sonucunda; çapraz bağlama çözeltisinde 24 saat bekletilen tüm numunelerin, 1 saat bekletilen numunelere göre renklerinde açılma olduğu görülmüştür. Bunun sebebi; öngörüldüğü gibi, nanolifli yüzeylerin yapısına dahil edilen ekstrakt içerisindeki antosiyaninin, çapraz bağlama çözeltisinde çözücü olarak kullanılan aseton nedeniyle çözünmesine bağlanmıştır. Daha uzun bekleme süresi, zaman içerisinde daha fazla antosiyaninin aseton içerisine sızmasına ve rengin açılmasına neden olmaktadır. Farklı pH çözeltilerine atılan numuneler, renk değişimine cevap verme süreleri açısından değerlendirildiğinde ise; 24 saat çapraz bağlanan numunelerin saniyeler ile ölçülebilecek düzeyde daha geç renk değiştirdiği gözlemlenmiş ancak, bu

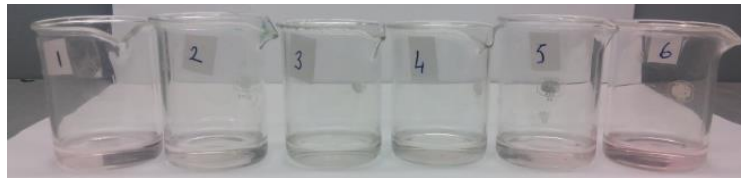
durum belirgin bir farklılık olarak kabul edilmemiştir. Ayrıca; çapraz bağ oranı arttığında, numunelerin daha sert ve kırılğan (gevrek) bir tutuma sahip olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar; çapraz bağlama reaksiyonunun çok hızlı bir şekilde tamamladığını göstermiş ve çapraz bağlama çözeltisinde uzun süre bekletmenin, numunelerin renk şiddetlerinin düşmesi nedeniyle dezavantajlı olduğu sonucuna varılmıştır.

Tez çalışmasında; pH ile renk değiştiren yara örtüsü olarak değerlendirilecek yüzeylerin renk şiddeti ve özellikle hızlı renk değişimi nihai amaç olduğundan ve 1 saatlik işlem sonrasında da yüzeylerin suya dayanımlarının sağlandığı (çapraz bağlandığı) belirlendiğinden (Şekil 4.36), çapraz bağlama işleminin mümkün olan en kısa sürede gerçekleştirilmesi gerektiği düşünülmüştür.



Şekil 4.36. 2 nolu çapraz bağlama çözeltisinde 1 saat bekletildikten sonra etil alkol ile 5 dakika yıkanan nanolifli yüzey numunesi

En uygun çapraz bağlama reçetesini belirlemek amacıyla; eşit ağırlıkta tartılan numuneler, 6 farklı çözeltide 1 saat muamele edilerek çözeltideki boya salınımları görsel olarak değerlendirilmiştir (Şekil 4.37.).



Şekil 4.37. İçerisinde nanolifli yüzey numunelerinin 1 saat bekletildiği çapraz bağlama çözeltileri

Çapraz bağlama çözeltileri eşit hacimde olup, artan miktarda GA içermektedir. Parametre çalışmasında amaç; en düşük oranda çapraz bağlanma ile suda çözünmeye ve antosiyanin sızmasına karşı en dayanıklı ve en yüksek renk şiddetine sahip nanolifli yüzeylerin hazırlanmasına olanak sağlayacak reçeteyi belirlemektir. Buna göre; 1, 5 ve 6 nolu çözeltilerde, nanolifli yüzeyden çözünerek çözeltiye karışan antosiyanin nedeniyle, gözle fark edilebilir bir renklenme olduğu anlaşılmış ve bu durumun deney/ölçüm sonuçlarını etkileyeceği düşünülerek söz konusu çözelti reçeteleri araştırmanın dışında bırakılmıştır. 1 nolu çözelti, en düşük GA oranına sahiptir ve yeterli çapraz bağ oranını sağlayamadığından; nanolifli yüzeyden sızan ekstrakt, asetonda renklenmeye neden olmaktadır. 5 ve 6 nolu çözeltilerde ise; çapraz bağlama reaksiyonunun gerçekleşmesi sırasında nanolifli yüzeyden sızan ekstrakt, GA ile kimyasal olarak belirgin bir şekilde etkileşmektedir. Çünkü, ekstraktın içinde yer alan antosiyaninler ve glikozitler de PVA ve NaAlg polimerlerine benzer şekilde fazla miktarda hidroksil grubu içermektedir.

Çapraz bağlanma oranı ne kadar fazla olursa, nanolifli yüzeyde gözenekliliğin azalacağı ve renk değişimine neden olacak H^+ veya OH^- iyonlarının lifli yapıya girmesinin zorlaşacağı, bu durumun da nanolifli yüzeyin pH değişimine cevap süresini kısaltacağı düşünülerek; 2 ve 3 nolu çözeltilere göre daha fazla GA oranına sahip olan 4 nolu çözeltinin kullanılmamasına karar verilmiştir. Ardından, 2 ve 3 nolu çapraz bağlama çözeltileri ile tekrarlı deneyler gerçekleştirilmiş ve çözeltideki boya salınımları görsel olarak tekrar değerlendirilmiştir (Şekil 4.38.). Sonuç olarak; 3 nolu çapraz bağlama çözeltisinde hafif bir renklilik görülmüş ve çalışma için en uygun çözeltinin 2 nolu çözelti reçetesi olduğuna karar verilmiştir. 2 nolu çözeltide antosiyaninden kaynaklı belirgin bir renklenmenin olmaması; reaksiyon sırasında kullanılan GA miktarının, sadece PVA ve NaAlg polimerlerinin yapısında yer alan hidroksil grupları ile reaksiyona girmeye ve yüzeyden ekstrakt sızmasını engellemek için gereken çapraz bağ oranını sağlamaya yetecek kadar olduğunu kanıtlamaktadır.

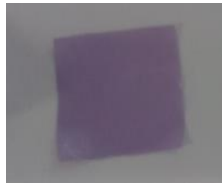


Şekil 4.38. İçerisinde nanolifli yüzey numunelerinin 1 saat bekletildiği 2 nolu (sağda) ve 3 nolu (solda) çapraz bağlama çözeltileri

Uygun çapraz bağlama çözeltisi belirlendikten sonra, çapraz bağlama süresi ile ilgili ilave bir çalışma daha yapılmıştır. Buna göre; nanolifli numuneler, 2 nolu çapraz bağlama reçetesiyle 10 dakika, 30 dakika ve 60 dakika çapraz bağlanıp, sırasıyla etil alkol ve fosfat tamponu içinde çalkalanmıştır. 10 dakikalık çapraz bağlama işleminden sonra etil alkol ile yıkanmış ve ardından fosfat tamponu ile durulanmış PVA/NaAlg/Mor lahana nanolifli yüzeyin fotoğrafları sırasıyla Şekil 4.39. ve Şekil 4.40.'da verilmektedir.



Şekil 4.39. 10 dk çapraz bağlama işlemi sonrası etil alkol ile yıkanan PVA/NaAlg/Mor lahana nanolifli yüzey



Şekil 4.40. 10 dk çapraz bağlama işlemi sonrası fosfat tamponu ile durulanan PVA/NaAlg/Mor lahana nanolifli yüzey

Ardından numuneler; pH 4,0, pH 7,0 ve pH 9,0 tampon çözeltilerine daldırıp çıkarılmış ve renk değişimi, görsel olarak ve CIEL*a*b* değerleri üzerinden değerlendirilmiştir (Çizelge 4.9.).

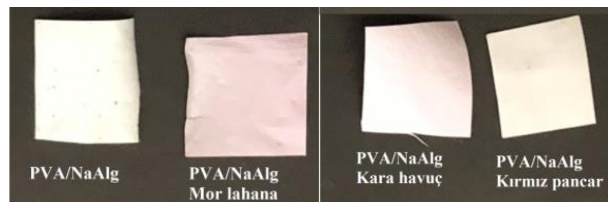
Çizelge 4.9. Çapraz bağlama süresinin görsel olarak ve CIEL*a*b* değerleri üzerinden değerlendirilmesi

Süre	Çapraz bağlama sonrası				24 saat fosfat tamponunda bekletildikten sonra			
10 dakika								
		pH 4,0	pH 7,0	pH 9,0		pH 4,0	pH 7,0	pH 9,0
	L*	48	47	50	L*	51	52	51
	a*	4	-1	-4	a*	6	1	-3
	b*	-4	-4	-4	b*	-2	0	1
30 dakika								
		pH 4,0	pH 7,0	pH 9,0		pH 4,0	pH 7,0	pH 9,0
	L*	54	53	54	L*	55	52	53
	a*	4	1	-4	a*	4	0	-2
	b*	-3	-3	-4	b*	-1	0	0
60 dakika								
		pH 4,0	pH 7,0	pH 9,0		pH 4,0	pH 7,0	pH 9,0
	L*	54	53	50	L*	55	52	50
	a*	1	-1	-3	a*	3	1	-3
	b*	-2	-2	-3	b*	-1	0	1

Sonuçlar incelendiğinde; 10 dakika çapraz bağlanan numunelerin görsel değerlendirmesinde, renklerinin daha canlı olduğu görülmüştür. Çapraz bağlama süresi arttıkça çapraz bağ oranı artmakta ve nanolifli yüzeyin gözenekliliği azalmaktadır. Azalan gözenekliliğin ise, farklı pH değerlerinde nanolifli yüzeyin renk şiddetine etki

eden H^+ ve OH^- iyonlarının nanolifli yüzeye difüzyonunu zorlaştırdığı düşünülmüştür. Bu sonuç, elde edilen $CIEL^*a^*b^*$ değerleriyle de desteklenmektedir. 10 dakika çapraz bağlanan numunelerin L^* değerlerinin diğerlerinden daha düşük olması, bu numunelerin daha koyu renklendiğinin göstergesidir. 10 dakika çapraz bağlanan numunelerde elde edilen a^* ve b^* değerlerinin diğer numunelerdekinden daha yüksek olması ise, bu numunelerin renk canlılığını açıklamaktadır. a^* ve b^* değerlerinin yüksekliği, 10 dakika çapraz bağlanan numunelerde renk doygunluğunun daha iyi olduğunun göstergesi olmuştur. Çapraz bağlama süresinin uzaması ile, numunelerin pH tampon çözeltileri içindeki renkleri açılmakta (L^* değerleri yükselmekte) ve görsel olarak canlılıkları azalmaktadır (a^* ve b^* değerleri düşmektedir). Bunun sonucunda, numunelerde rengin doygunluğu azalmakta ve bu durum renklerin görsel olarak ayırt edilebilirliğine olumsuz yansımaktadır.

Daha sonra çapraz bağlama süresinin nanolifli yüzeyin renk kararlılığına etkisini belirlemek için; numuneler, fosfat tamponunda 24 saat bekletilerek pH 4,0, pH 7,0 ve pH 9,0 tampon çözeltilerine daldırıp çıkarılmış ve aynı değerlendirmeye tabi tutulmuştur (Çizelge 4.9.). Böylece; yara örtüsü amaçlı üretilen nanolifli yüzeylerin, yara ortamına göre daha sert kimyasal koşullara maruz bırakılması sağlanmıştır. Hem numune renkleri hem de $CIEL^*a^*b^*$ değerleri dikkate alındığında; 10 dakika işlem gören numunelerin 24 saat bekleme sonrasında da, 30 ve 60 dakika işlem gören numunelerden daha yüksek renk doygunluğuna sahip olduğu (daha düşük L^* değerleri ve daha yüksek a^* ve b^* değerleri) ve pH ile renk değişiminin gözle farkedilmesi açısından avantajlı olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca; 10 dakikalık çapraz bağlama işleminin yüzeylerin suya dayanımını sağlamada yeterli olduğu, 24 saat fosfat tamponunda bekletilen yüzeylerin fiziksel bütünlüğünü korumasından anlaşılmaktadır. Çapraz bağlanmış nanolifli yüzeylerin fotoğrafları Şekil 4.41.'de verilmektedir.

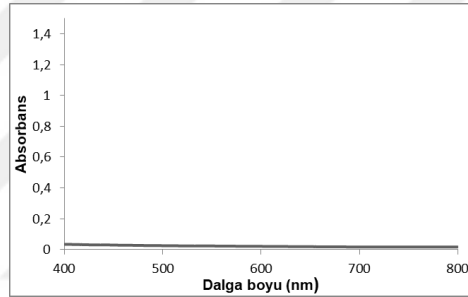


Şekil 4.41. Çapraz bağlanmış nanolifli yüzeyler

Sonuç olarak; tez çalışması kapsamında üretilen pH ile renk değiştiren yara örtüsü amaçlı tüm nanolifli yüzeylerin çapraz bağlama işlemi, 2 nolu reçete ile hazırlanmış çözeltide 10 dakika sürede gerçekleştirilmiştir.

4.4.1. Boya Sabitliği Testi Sonuçları

Çapraz bağlama işleminin nanolif yapısındaki antosiyaninler üzerindeki etkisini belirlemek ve böylece ekstraktın yüzeyden sızma durumunun tespit edilmesi amacıyla mor lahana ekstraktı içeren çapraz bağlı nanolifli yüzey üzerinde boya sabitliği testi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, pH 7,0 tampon çözeltisi içinde 24 saat bekletilen nanolifli yüzeyin çözeltisinin UV spektrumu (Şekil 4.42.) alınmıştır.

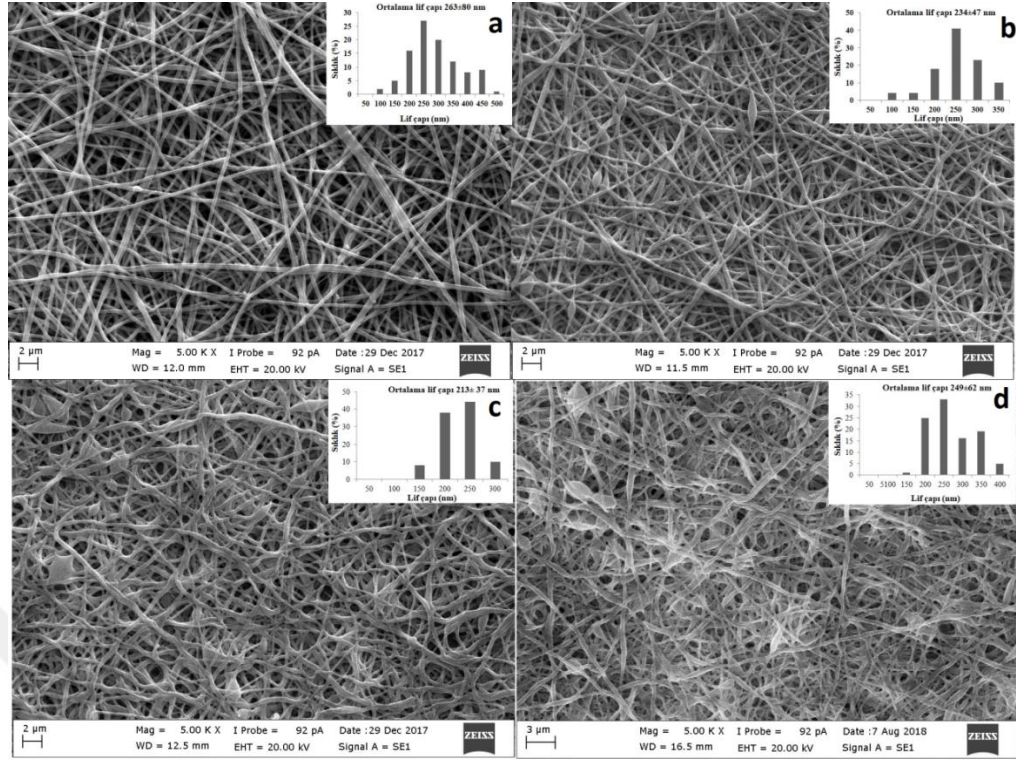


Şekil 4.42. Çapraz bağlı PVA/NaAlg//Mor lahana nanolifli yüzeyin 24 saat bekletildiği tampon çözeltinin UV spektrumu

UV spektrumundan görüldüğü gibi, görünür bölgede çözelti içinde mor lahana ekstraktına özgü dalga boyunda herhangi bir absorbans değeri tespit edilmemiştir. Elde edilen sonuç; belirlenen yöntem ile 10 dakikalık çapraz bağlama işleminin, yüzeyden herhangi bir sızmaya sebep olmadığını ve stabil/kararlı bir PVA/NaAlg//Mor lahana nanolifli yüzey elde edilmesi için uygun olduğunu göstermiştir.

4.4.2. Çapraz Bağlama Sonrası Morfolojik Değerlendirme

Yara örtüsü olarak kullanılacak nanolifli yüzeylerin yapısı üzerine çapraz bağlama işleminin etkisini gözlemlemek amacı ile, seçilen prosedür ile çapraz bağlanan nanolifli yüzeylerin SEM fotoğrafları alınmış (Şekil 4.43.), ortalama lif çapı (inceliği) ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.10.).



Şekil 4.43. Çapraz bağlı nanolifli yüzeylerin SEM görüntüleri (X5000) ve lif çapı dağılımları; a) PVA/NaAlg, b) PVA/NaAlg/Mor lahana, c) PVA/NaAlg/Kara havuç, d) PVA/NaAlg/Kırmızı pancar

Çizelge 4.10. Çapraz bağlanmış nanolifli yüzeylerin lif çapı değerleri

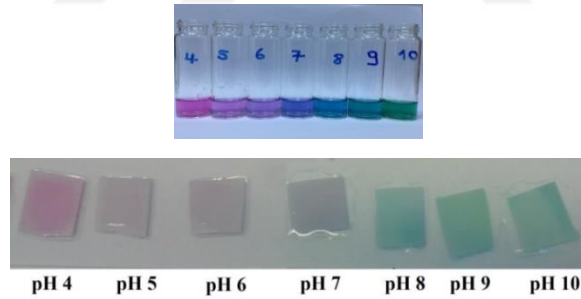
Nanolifli yüzeyler	Ortalama lif çapı (nm)	Standart sapma	Minimum lif çapı (nm)	Maksimum lif çapı (nm)
PVA/NaAlg	263,08	79,99	104,42	479,66
PVA/NaAlg/Mor lahana	233,71	46,79	132,64	390,67
PVA/NaAlg/Kara havuç	212,72	37,21	111,58	293,64
PVA/NaAlg/Kırmızı pancar	248,93	61,51	117,97	389,37

Çapraz bağlama işlemi sonrasında elde edilen SEM fotoğrafları incelendiğinde; nanolifli yüzeylerin lifli yapısını kaybetmediği ancak, liflerin yassılaştığı ve temas noktalarında yapışmaların olduğu görülmüştür. Çapraz bağlama işleminde kullanılan GA çapraz bağlayıcı ajan, nanolifli yüzeyleri oluşturan polimer moleküllerindeki hidroksil gruplarını aktive ederek, aralarında asetal bağlarının oluşmasını sağlamaktadır (Fonseca dos Reis ve ark. 2006, Reddy ve ark. 2015). Çapraz bağlama esnasında oluşan yeni çapraz bağlar ise, lifli yapının sıkışmasına yol açmaktadır (Sinha ve ark. 2013).

Ayrıca; nanolifli yüzeylerde çözücünün hızla buharlaşması yassı lif bantlarının oluşmasına sebep olmaktadır. Lifler içerisine sıkışan bir miktar çözücü buharlaştığında lifler çökerek yassı bantlar haline dönüşmektedir (Baji ve ark. 2010). Böylece; çapraz bağlama sonrasındaki yassılaştırmanın, oluşan yeni çapraz bağların etkisiyle nanolifli yapının sıkışması ve bu esnada yapıda bulunan su moleküllerinin uzaklaşması nedeniyle oluşmuş olabileceği sonucuna varılmıştır. Yassılaştırmanın bir sonucu olarak; çapraz bağlama işlemi ile yüzeylerdeki liflerin ortalama çap (incelik) değerleri, 155-242 nm seviyelerinden 213-263 nm seviyelerine çıkarak yaklaşık %60'a varan oranlarda artış göstermiştir. Ayrıca yüzey gözenekliliği de belirgin şekilde azalmıştır.

4.4.3. pH ile Renk Değişim Sonuçları

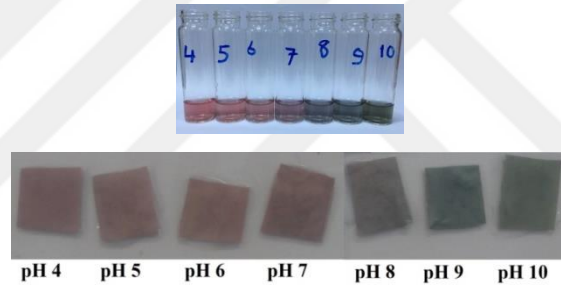
Üretilen çapraz bağlı nanolifli yüzeyler, pH ile renk değişimini gözlemlemek için pH 4,0-10,0 aralığındaki tampon çözeltiler içerisine 1 dakika daldırılıp çıkarılmıştır. Yüzeylerin farklı pH çözeltilerindeki renk değişimi, ekstrakt çözeltilerinin renk değişimi ile birlikte Şekil 4.44-46'de verilmektedir.



Şekil 4.44. Mor lahana ekstrakt çözeltisinin ve çapraz bağlı PVA/NaAlg/Mor lahana nanolifli yüzeyin pH 4,0-10,0 arasındaki renk değişimi

Mor lahana ekstrakt çözeltisinin ve çapraz bağlı PVA/NaAlg/Mor lahana nanolifli yüzeyin pH 4,0-10,0 arasındaki renk değişimi Şekil 4.44.'de gösterilmektedir. Numuneler pH 4,0-6,0 aralığında kırmızı renk, pH 7,0-9,0 aralığında mavi renk ve pH 10,0'da mavi-yeşil renk sergilemişlerdir. Farklı moleküler yapılarından dolayı antosiyanin, pH değişimine bağlı renk değişiklikleri gösterir. Flavilyum katyonu, antosiyanin yapılarında baskındır ve düşük pH'ta kırmızı renk sergiler. pH arttığında,

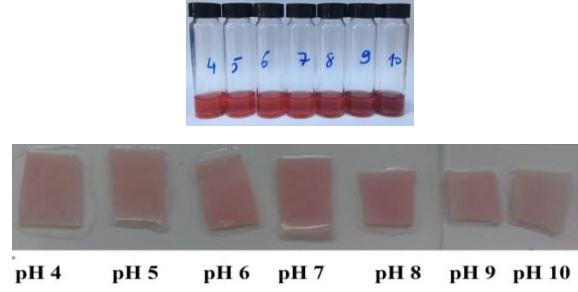
flaviumum katyonunun hidrasyon reaksiyonu ile asidik hidroksil gruplarıyla proton transfer reaksiyonu arasındaki termodinamik ve kinetik rekabet başlar. pH değeri 5,0-6,0 arasında olduğunda, flavilyum katyonu renksiz açık kalkon formuna eşitlenir ve renksiz karbinol psödobaz vermek üzere hidratlanır. Bu pH aralığında, kalkonon (sarı), karbinol psödobaz (kasvetli), kinonoidal baz (mor veya mavi) ve flavilyum katyonu (kırmızı) dahil olmak üzere, uyum türlerinde bir antosiyanin karışımı olabilir ve bu, antosiyaninin mor renk oluşturmaya neden olur. pH değeri 6,0-7,0 arasında olduğunda ise kinoidinlerin iyonik anhidrobazlarının oluşumu ile leylak rengi alır. Ortamın pH değeri 8,0-9,0 arasında olduğunda ise renk mavi olduğu halde, halkanın açılımı ile sarı renkli kalkan oluşur (Castañeda-Ovando ve ark. 2009, Choi ve ark. 2017). Şekil 4.45, bu antosiyaninin nanolifli materyal üzerindeki immobilizasyonunun, çapraz bağlanma işleminden sonra da renk değiştirme özelliğinin devam ettiğini gösterdi.



Şekil 4.45. Kara havuç ekstrakt çözeltisinin ve çapraz bağlı PVA/NaAlg/Kara havuç nanolifli yüzeyin pH 4,0-10,0 arasındaki renk değişimi

Kara havuç ekstrakt çözeltisinin ve çapraz bağlı PVA/NaAlg/Kara havuç nanolifli yüzeyin pH 4,0-10,0 arasındaki renk değişimi Şekil 4.45.'de gösterilmektedir. Numuneler pH 4,0-6,0 aralığında kırmızı renk, pH 7,0-8,0 aralığında mavi-mor renk ve pH 9,0-10,0'da mavi-yeşil-gri renk sergilemişlerdir. Antosiyaninlerin kırmızı renkli pigmentleri baskın olarak flavilyum katyonları formundadır. pH değeri yükseldikçe, renksiz karbinol psödobaz ve kalkon yapıları oluşur, bunu anyonik kinonoidal türler oluşturur. Bunun nedeni, flavilyum iyonunun hidrasyon reaksiyonu arasındaki kinetik ve termodinamik rekabettir. Mavi kinonoidal tür düşük pH'da kararsızdır. pH 4,0-5,0'da antosiyanin çözeltisi, az miktarda flavilyum katyonu ve kinonoidal anyonu nedeniyle eflatun renktedir. Nötr pH'da ise, kinonoidal türlerin daha fazla protondan

arındırılmasından dolayı rezonans stabilize kinotoid anyonlar (antosiyanınların mor rengi) oluşur (Khoo ve ark. 2017).



Şekil 4.46. Kırmızı pancar ekstrakt çözeltisinin ve çapraz bağlı PVA/NaAlg/Kırmızı pancar nanolifli yüzeyin pH 4,0-10,0 arasındaki renk değişimi

Kırmızı pancar ekstrakt çözeltisinin ve çapraz bağlı PVA/NaAlg/Kırmızı pancar nanolifli yüzeyin pH 4,0-10,0 arasındaki renk değişimi Şekil 4.46.'da gösterilmektedir. pH 4,0-10,0 aralığındaki çıplak gözle rahatlıkla ayırt edilebilir bir renk değişimi kaydedilmemiştir. Kırmızı pancarın içerdiği betalainler, kırmızı ile kırmızı-mor betasiyaninler ve sarı-turuncu betaksantinlerden oluşan suda çözünür azot içeren vakuolar pigmentlerdir. Betalainler pH ve sıcaklığa karşı daha karardır ve geniş pH stabilitesi sergiler (Ravichandran ve ark. 2013). Bundan dolayı, pH 4,0-10,0 aralığında yüzeyin rengi stabil kalmıştır.

Elde edilen fotoğraflara göre; mor lahana, kara havuç ve kırmızı pancar ekstraktları içeren PVA/NaAlg nanolifli yüzeylerin farklı pH'larda verdiği renklerin, hazırlanan saf ekstrakt çözeltilerinin aynı pH'lardaki rengi ve renk değişimi ile oldukça benzer olması çalışmanın başarısının bir ispatı olarak kabul edilmiştir.

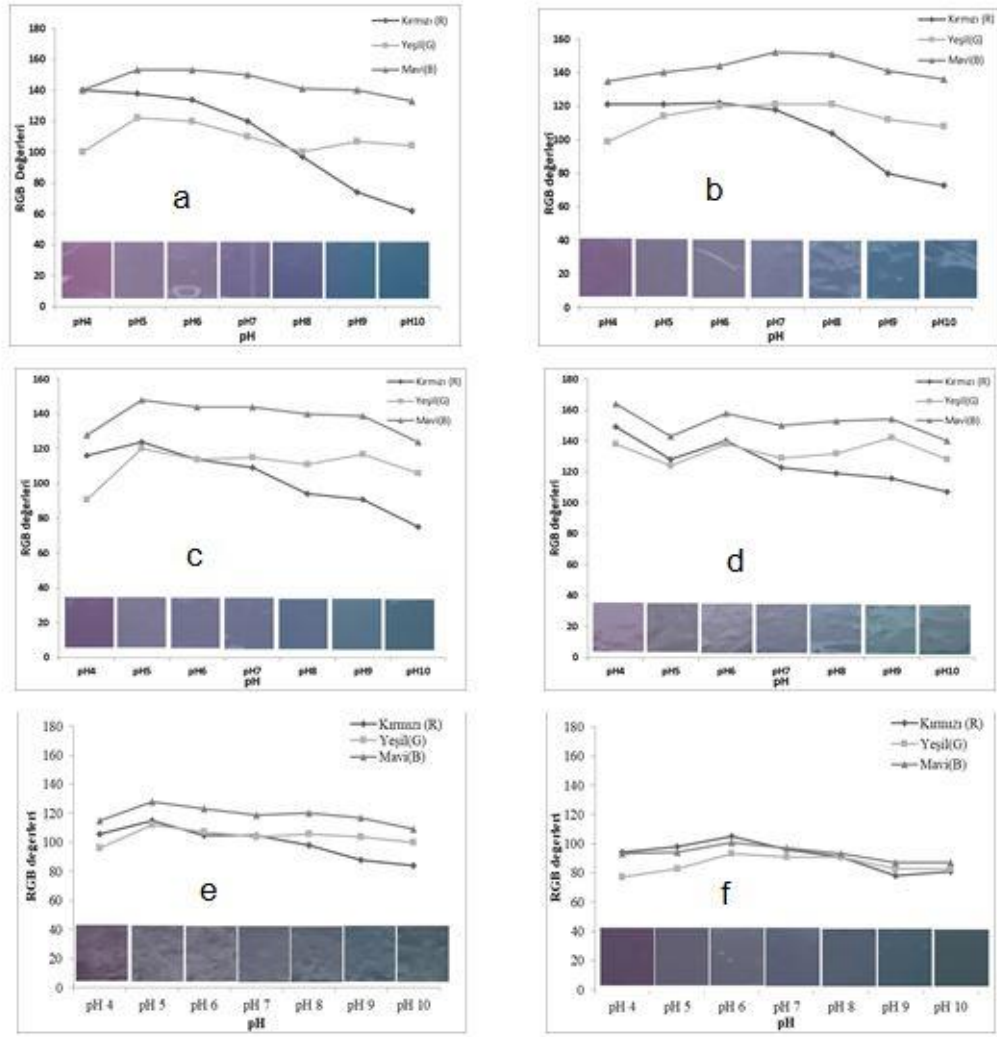
Tez çalışmasının temel amacı; PVA/NaAlg nanolifli yüzeylere antosiyanın içeren ekstrakt ilavesiyle, farklı pH şartları altında farklı renk veren ve oluşan renk farklarının görsel olarak kolay takip edilebilir olduğu pH sensörü özellikli akıllı bir yara örtüsünün üretimidir. pH değerindeki 1 birim değişimin yara örtüsünde gözle net olarak ayırtedilebilir olması, yara takibi açısından yeterli hassasiyetin sağlandığının göstergesi olacaktır. Bu amacı en iyi karşılayan Şekil 4.44.'te yer alan mor lahana ekstraktı içeren

nanolif yüzey olmuştur. Yüzeyin fotoğrafları incelendiğinde; asidik ortamda kırmızı-mor nüanstaki alkali ortamda mavi-yeşil nüansa doğru belirgin bir renk değişimi, renk şiddeti ve doygunluğu gözlemlenmektedir. Kara havuç ekstraktı içeren nanolifli yüzeyde; asidik ortamdan alkali ortama geçildiğinde, kırmızı-bordo renkten mavi-yeşil-gri renge doğru bir değişim meydana gelmiştir. Ancak, mor lahanaya ekstraktı içeren nanolifli yüzey ile karşılaştırıldığında; elde edilen görsel değişim daha zayıftır. Kırmızı pancar ekstraktı içeren nanolifli yüzeyde ise; pH 4,0 şartları altında kuvvetli bir kırmızı-turuncu nüans elde edilmesine rağmen, pH 8,0'a doğru kırmızıya dönüşen bir renk doygunluğu oluşmakta, pH 10,0'da ise kırmızı nüans azalmakla birlikte kaybolmamaktadır. Sonuç olarak; PVA/NaAlg/Kırmızı pancar nanolifli yüzeylerde, pH değişimi ile görsel olarak fark yaratan bir renk geçişi gözlenmemiştir.

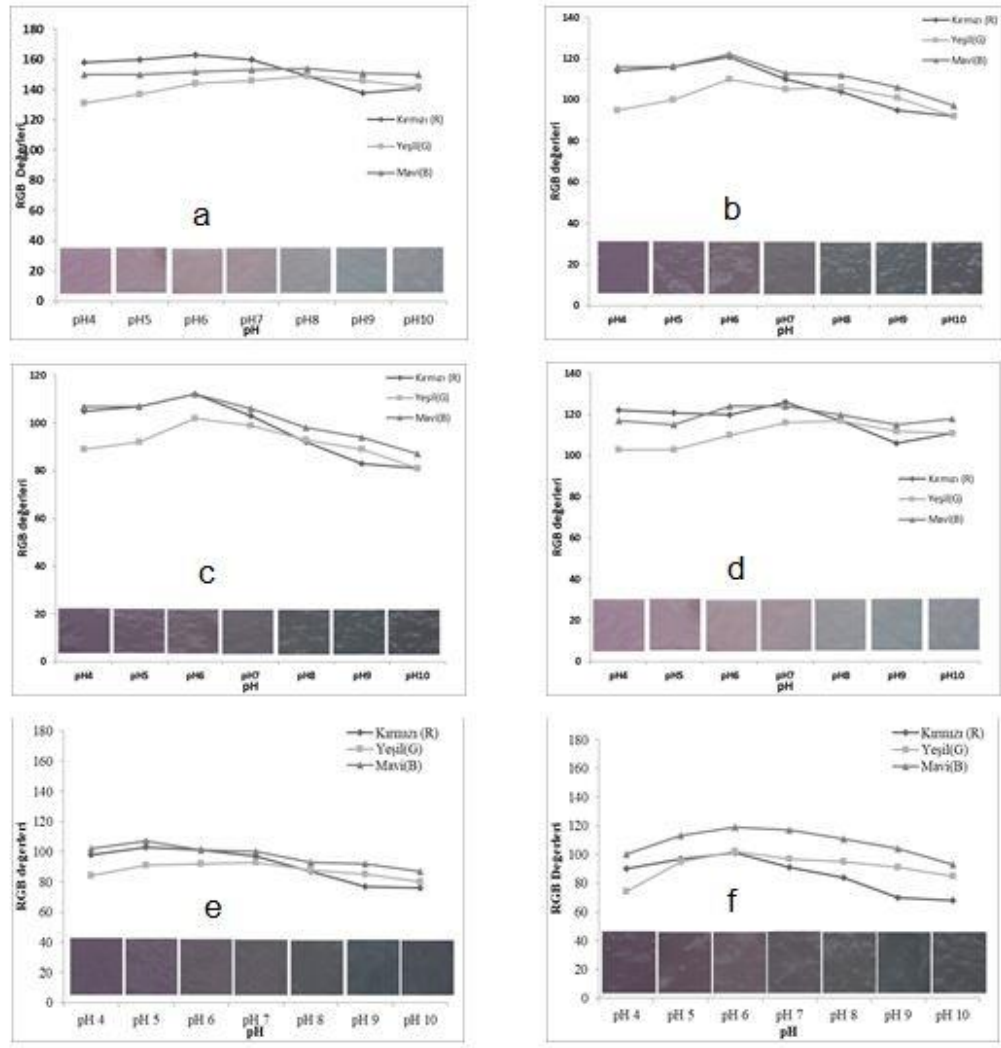
Bir yaranın iyileşme sürecinde pH'nın önce bazik olduğu, sonra nötr olarak kanın değerine (pH 7,4) yaklaştığı ve sonunda sağlıklı cildin pH'ına (pH 4,8-6,0 arasında) ulaştığı bilgisi (Leveen ve ark. 1973, Gethin 2007) dikkate alındığında; özellikle pH 6,0-8,0 arasında belirgin bir değişimine sahip olan nanolifli yüzeyin yara ortamında daha başarılı olacağı düşünülmüştür. Bu başarıya en çok PVA/NaAlg/Mor lahanaya nanolifli yüzeyin ulaştığı, PVA/NaAlg/Kara havuç nanolifli yüzeyin de yara örtüsü olarak kullanımının uygun olabileceği anlaşılmıştır.

4.4.4. Renk Ölçümü (RGB Değerlerinin Belirlenmesi) ve Renk Kararlılığı (Stabilitesi) Tayini Sonuçları

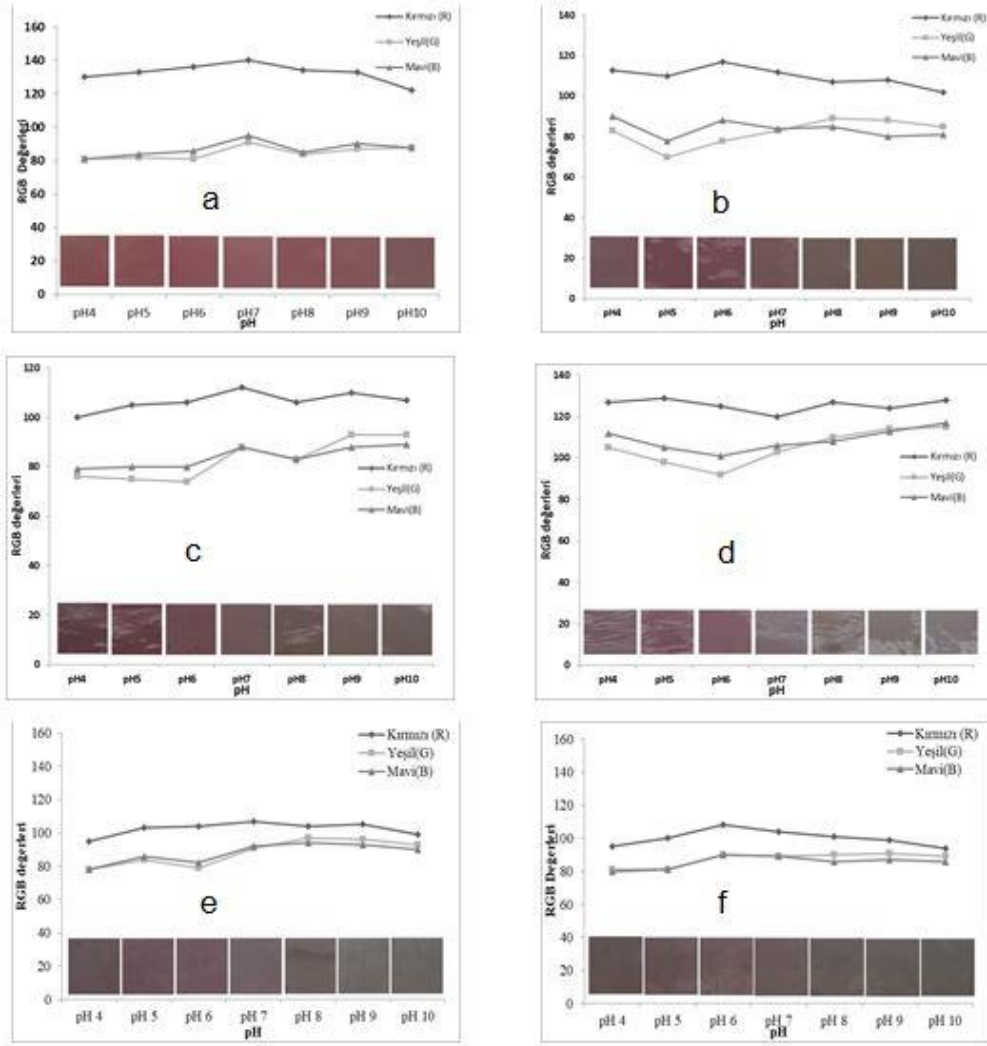
Nanolifli yüzeylerin pH 4,0-10,0 aralığında çekilen fotoğrafları ve fotoğraflar üzerinden belirlenen RGB değerleri Şekil 4.47.-49.'da grafikler halinde verilmektedir.



Şekil 4.47. PVA/NaAlg/Mor lahana nanolifli yüzeyin RGB değerleri; a) başlangıç (0. gün), b) 3. gün, c) 5. gün, d) 10. gün, e) 20. gün, f) 30. gün



Şekil 4.48. PVA/NaAlg/Kara havuç nanolifli yüzeyin RGB değerleri; a) başlangıç (0. gün), b) 3. gün, c) 5. gün, d) 10. gün, e) 20. gün, f) 30. gün



Şekil 4.49. PVA/NaAlg/Kırmızı pancar nanolifli yüzeyin RGB değerleri; a) başlangıç (0. gün), b) 3. gün, c) 5. gün, d) 10. gün, e) 20. gün, f) 30. gün

Nanolifli yüzeylerin fotoğraf çekimleri, yüzeyler tampon çözeltilerden çıkarıldıktan sonra lam üzerine konulmuş ve sıvının fazlası hafifçe havlu peçete alınarak ıslak halde iken yapılmıştır. Çünkü, antosiyaninler sulu çözeltiler içerisindeki H^+ ve OH^- iyonları varlığında renk değişimi gösterirler. Numuneler kurutulduktan sonra, ortamda reaksiyon verecek iyonlar kalmadığı için kararlı hallerine dönmektedirler. Bunun sonucunda görülen renk bir miktar nüans kayması göstermekte ve renk doygunluğu azalmaktadır.

Nanolifli yüzeylerin pH 4,0-10,0 aralığında çekilen fotoğrafları incelendiğinde; photoshop programında elde edilen RGB değerlerinin ve bu değerler kullanılarak yapılacak CIEL*a*b* dönüşümlerinin ve renk farkı hesaplamalarının, yüzeylerin ıslak

olması ve ıslak yüzeyden kontrolsüz ışık yansıması nedeniyle sağlıklı olmadığına karar verilmiştir. Bu nedenle; nanolifli yüzeylerin reflektans spektrofotometresi ile elde edilen renk koordinatlarının kendi içlerinde daha anlamlı sonuçlar verdiği anlaşılmış olup, yorumların ve her bir ölçüm zamanı için pH değerleri arasındaki ΔE^* renk farkı hesaplamalarının reflektans ölçüm sonuçları üzerinden yapılması tercih edilmiştir.

4.4.5. Reflektans Ölçümü ve Renk Kararlılığı (Stabilitesi) Tayini Sonuçları

Ölçümler sonunda elde edilen CIEL*a*b* değerleri Çizelge 4.11-13’de, hesaplanan renk farkı (ΔE^*) değerleri Çizelge 4.14.’te verilmektedir.

Çizelge 4.11. PVA/NaAlg/Mor lahana nanolifli yüzeyin reflektans ölçüm sonuçları

Ölçüm zamanı	pH	CIEL*a*b* değerleri		
		L*	a*	b*
0. gün	4,0	72,21	20,31	-9,54
	5,0	75,12	12,17	-8,69
	6,0	73,83	12,20	-9,22
	7,0	69,47	13,80	-13,17
	8,0	63,23	13,59	-17,68
	9,0	64,42	11,02	-17,60
	10,0	61,63	5,30	-20,77
3. gün	4,0	74,36	17,63	-7,72
	5,0	79,36	8,75	-5,44
	6,0	79,74	7,14	-5,09
	7,0	77,79	6,36	-6,77
	8,0	73,20	4,28	-10,43
	9,0	76,17	2,74	-7,54
	10,0	73,11	0,44	-9,03
5. gün	4,0	75,31	17,34	-7,48
	5,0	79,41	9,28	-5,79
	6,0	79,34	7,36	-5,19
	7,0	78,23	5,99	-6,30
	8,0	74,10	4,13	-9,42
	9,0	75,85	0,68	-7,60
	10,0	73,39	0,52	-8,69
10. gün	4,0	75,55	14,99	-7,33
	5,0	77,56	7,97	-4,79
	6,0	79,32	6,47	-4,82
	7,0	79,71	5,60	-4,77
	8,0	74,98	4,33	-8,33

Çizelge 4.11. PVA/NaAlg/Mor lahana nanolifli yüzeyin reflektans ölçüm sonuçları (devam)

	9,0	75,45	3,18	1,54
	10,0	74,20	1,54	-7,34
20. gün	4,0	76,46	13,07	-6,56
	5,0	79,94	7,86	-4,70
	6,0	79,65	6,10	-5,03
	7,0	79,08	5,18	-4,94
	8,0	77,50	3,42	-6,13
	9,0	76,36	1,07	-6,99
	10,0	75,78	-1,31	-4,28
30. gün	4,0	76,92	12,69	-6,51
	5,0	80,56	6,98	-4,04
	6,0	79,87	5,78	-4,52
	7,0	78,76	4,81	-5,30
	8,0	77,75	3,88	-5,71
	9,0	76,57	3,30	-5,92
	10,0	76,41	-0,23	-3,66

Mor lahana ekstraktı içeren nanolifli yüzeylerin a^* ve b^* renk koordinatları incelendiğinde; renklerin, asidik bölgede bordo-kırmızı nüanstan alkali bölgede mavi-yeşil nüansa doğru ciddi bir değişim gösterme eğiliminde olduğu görülmektedir. Diğer iki nanolifli yüzey ile kıyaslandığında; mor lahana ekstraktı içeren nanolifli yüzeylerde elde edilen $CIEL^*a^*b^*$ değerleri, oluşan renklerin çok daha belirgin ve doygun olduğuna işaret etmektedir. Özellikle L^* açıklık-koyuluk değerleri dikkate alındığında; ölçüm yapılan ilk günlerde, pH ile dikkate değer bir değişim görülmekte iken, ilerleyen zamanlardaki pH- L^* değişiminin daha düşük sayısal değerler verdiği fark edilmiştir. Bu durumun, PVA/NaAlg/Mor lahana nanolifli yüzeylerin renk kararlılığı ile ilgili bir risk oluşturduğu düşünülmüştür. Diğer taraftan mor lahana ekstraktı içeren nanolifli yüzeylerde elde edilen renk doygunluğunun diğer yüzeylere göre daha yüksek olması; ilerleyen günlerde kararlılığının bir miktar azalmasına rağmen, pH'a göre renk değişiminin daha belirgin izlenebileceği sonucunu oluşturmaktadır. Buna göre; PVA/NaAlg/Mor lahana nanolifli yüzeylerde hem pH'a hem de ölçüm zamanına bağlı olarak elde edilen $CIEL^*a^*b^*$ sonuçları, hedeflenen ve beklenen renk değişim davranışıyla uyumlu bulunmuştur.

Çizelge 4.12. PVA/NaAlg/Kara havuç nanolifli yüzeyin reflektans ölçüm sonuçları

Ölçüm zamanı	pH	CIEL*a*b* değerleri		
		L*	a*	b*
0. gün	4,0	72,15	15,41	-2,76
	5,0	72,33	10,68	1,91
	6,0	72,18	10,01	2,15
	7,0	71,78	7,37	3,23
	8,0	69,97	5,04	2,13
	9,0	67,84	3,53	0,79
	10,0	67,14	4,16	-0,50
3. gün	4,0	72,22	15,06	-2,67
	5,0	72,01	12,60	0,18
	6,0	73,53	9,53	2,00
	7,0	72,86	6,86	2,93
	8,0	71,24	4,01	1,86
	9,0	71,04	3,30	1,44
	10,0	70,81	4,76	1,13
5. gün	4,0	72,60	14,95	-2,19
	5,0	72,42	12,43	0,27
	6,0	78,44	9,34	1,97
	7,0	73,08	6,88	2,93
	8,0	71,92	4,33	2,30
	9,0	69,38	2,43	0,82
	10,0	69,83	4,69	0,89
10. gün	4,0	72,35	14,40	-2,26
	5,0	72,95	11,82	0,53
	6,0	74,47	8,82	2,61
	7,0	74,17	6,25	3,53
	8,0	72,28	3,94	2,60
	9,0	71,69	3,29	2,06
	10,0	72,53	4,68	2,00
20. gün	4,0	72,75	14,21	-1,95
	5,0	73,01	11,56	0,15
	6,0	74,90	8,41	3,05
	7,0	74,65	5,97	3,71
	8,0	72,81	4,06	3,06
	9,0	71,38	2,01	1,17
	10,0	72,22	3,30	1,43
30. gün	4,0	73,64	13,77	-1,35
	5,0	72,10	11,13	0,43
	6,0	73,74	8,04	1,97
	7,0	74,13	5,78	3,42
	8,0	73,32	3,82	3,41
	9,0	68,48	2,58	0,66
	10,0	72,59	3,20	2,09

Kara havuç ekstraktı içeren nanolif yüzeylerin CIEL*a*b* değerleri incelendiğinde; a* ve b* renk koordinatlarına göre, nanolifli yüzeylerin asidik pH'larda kırmızı-bordo renginde olduğu, alkali pH bölgede yeşil-gri renge doğru değiştiği anlaşılmaktadır. pH değişimlerine bağlı olarak; a* ve b* değerleriyle karşılaştırıldığında L* açıklık-koyuluk değerinde çok büyük bir değişim görülmemesi, rengin koyulaşması yerine renk açısı (a* ve b*) ve doygunluğunun daha belirgin olarak değiştiğini göstermektedir. Reflektans ölçümlerinin yapıldığı günlerde; her bir pH için elde edilen renk koordinatları arasında büyük renk farklılıkları oluşturacak değerlerin olmaması, kara havuç ekstraktı içeren nanolifli yüzeylerin renk kararlılığının önemli bir göstergesidir. Buna göre; PVA/NaAlg/Kara havuç nanolifli yüzeylerde hem pH'a hem de ölçüm zamanına bağlı olarak elde edilen CIEL*a*b* sonuçları, hedeflenen ve beklenen renk değişim davranışıyla uyumlu bulunmuştur.

Çizelge 4.13. PVA/NaAlg/Kırmızı pancar nanolifli yüzeyin reflektans ölçüm sonuçları

Ölçüm zamanı	pH	CIEL*a*b* değerleri		
		L*	a*	b*
0. gün	4,0	68,12	19,71	10,10
	5,0	67,35	19,57	10,60
	6,0	66,55	20,58	10,22
	7,0	67,45	20,00	9,90
	8,0	68,36	17,75	11,67
	9,0	68,80	16,58	11,02
	10,0	71,45	11,29	10,03
3. gün	4,0	70,35	16,33	6,62
	5,0	70,07	18,16	7,72
	6,0	70,13	17,22	7,65
	7,0	73,68	11,39	10,39
	8,0	75,56	7,46	13,15
	9,0	74,21	6,67	11,43
	10,0	76,09	7,10	10,01
5. gün	4,0	71,10	16,40	6,55
	5,0	70,79	17,91	7,10
	6,0	70,92	17,33	7,54
	7,0	73,99	11,77	9,65
	8,0	76,27	7,21	12,13
	9,0	75,93	7,13	10,74
	10,0	76,69	6,94	9,67
10. gün	4,0	73,08	13,26	5,69
	5,0	72,26	16,47	6,97
	6,0	72,03	15,50	7,60

Çizelge 4.13. PVA/NaAlg/Kırmızı pancar nanolifli yüzeyin reflektans ölçüm sonuçları (devam)

	7,0	74,55	11,19	8,31
	8,0	77,37	6,56	11,21
	9,0	75,99	6,04	8,16
	10,0	76,76	6,19	7,63
20. gün	4,0	75,27	11,57	7,69
	5,0	73,46	14,44	7,42
	6,0	73,18	13,76	7,86
	7,0	75,83	9,25	7,71
	8,0	77,81	5,61	10,94
	9,0	77,50	5,50	8,85
	10,0	78,73	5,33	9,52
30. gün	4,0	76,61	8,87	7,89
	5,0	73,91	10,56	7,17
	6,0	74,67	10,58	7,82
	7,0	76,43	7,65	7,17
	8,0	79,11	4,58	7,92
	9,0	77,83	0,29	3,66
	10,0	76,82	0,87	2,39

Kırmızı pancar ekstraktı içeren nanolif yüzeylerin CIEL*a*b* değerleri incelendiğinde; a* ve b* renk koordinatları, nanolif yüzeylerde elde edilen rengin asidik pH'larda kırmızı-turuncu olduğunu, alkali bölgede ise kırmızıya doğru değiştiğini işaret etmektedir. Bu durum, pH değişimlerine bağlı olarak elde edilmek istenen görsel renk değişiminin tam anlamıyla gerçekleşmediğinin göstergesidir. L* açıklık-koyuluk ve b* sarı-mavi değerlerinde; pH değişimi ile önemli bir farklılık oluşmaması, yüzeyin rengi yanında renk açısı (a* ve b*) ve doygunluğunun da belirgin olarak değişmediğini göstermektedir. Buna göre; PVA/NaAlg/Kırmızı pancar nanolifli yüzeylerde hem pH'a hem de ölçüm zamanına bağlı olarak elde edilen CIEL*a*b* sonuçlarının, hedeflenen renk değişim davranışıyla tam olarak uyumlu olmadığı sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte; farklı ölçüm zamanlarında elde edilen renk koordinatlarının birbirine yakın olması, kırmızı pancar ekstraktı içeren nanolifli yüzeylerin renk kararlılığı açısından olumlu bulunmuştur.

Çizelge 4.14. Nanolifli yüzeylerin ΔE * değerleri

Ölçüm zamanı		pH	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
PVA/NaAlg/Mor lahana	0. gün	4,0	8,68	8,27	8,33	13,85	29,72	21,52
		5,0		1,39	7,39	14,97	13,97	19,38
		6,0			6,10	13,63	12,65	18,16
		7,0				7,70	7,27	13,84
		8,0					2,83	8,91
		9,0						7,10
	3. gün	4,0	10,44	12,07	11,82	13,67	15,00	17,29
		5,0		1,69	3,15	9,10	7,12	11,00
		6,0			2,68	8,91	6,17	10,22
		7,0				6,23	4,04	7,88
		8,0					4,42	4,08
		9,0						4,11
	5. gün	4,0	4,84	4,64	4,41	3,94	6,67	7,19
		5,0		2,01	3,53	8,24	9,48	11,01
		6,0			2,08	7,47	7,91	9,72
		7,0				5,50	5,96	6,61
		8,0					4,27	3,90
		9,0						5,57
	10. gün	4,0	7,73	9,65	10,58	10,72	11,85	13,52
		5,0		2,31	3,20	5,70	8,21	7,69
		6,0			0,95	5,97	8,14	7,54
		7,0				6,02	8,02	7,29
		8,0					9,95	3,06
		9,0						9,12
	20. gün	4,0	6,54	7,81	8,47	9,71	12,00	14,58
		5,0		1,81	2,82	5,26	8,01	10,07
		6,0			2,60	2,81	5,40	7,49
		7,0				2,65	5,34	7,31
		8,0					2,75	5,36
		9,0						3,65
	30. gün	4,0	7,21	7,77	8,18	8,89	9,42	13,24
		5,0		1,47	3,09	4,50	5,74	7,93
		6,0			1,66	3,09	4,36	6,99
		7,0				1,43	2,73	5,80
		8,0					1,33	4,78
		9,0						4,19
PVA/NaAlg/Kara lahana	0. gün	4,0	6,65	7,30	10,03	11,67	13,13	12,52
		5,0		1,35	3,88	6,57	9,08	9,30
		6,0			2,88	5,44	7,92	8,16
		7,0				3,15	6,02	6,76
		8,0					2,93	3,96
		9,0						1,60
	3. gün	4,0	3,77	3,8	6,40	8,81	9,46	8,02

Çizelge 4.14. Nanolifli yüzeylerin ΔE * değerleri (devam)

		5,0		7,39	9,95	12,41	12,5	11,04
		6,0			2,91	5,97	6,73	5,56
		7,0				3,45	4,27	3,44
		8,0					0,85	1,13
		9,0						1,51
	5. gün	4,0	3,53	9,10	9,57	11,55	13,27	11,06
		5,0		6,97	6,19	8,37	10,46	8,19
		6,0			5,98	8,23	11,45	9,84
		7,0				2,87	6,16	4,42
		8,0					3,50	2,55
		9,0						2,30
	10. gün	4,0	3,85	7,70	10,16	11,53	11,94	10,61
		5,0		2,58	3,24	2,18	1,98	1,53
		6,0			2,75	5,35	6,21	4,61
		7,0				3,13	4,13	2,74
		8,0					1,03	0,98
		9,0						1,71
	20. gün	4,0	3,39	7,95	10,18	11,32	12,67	11,43
		5,0		4,68	6,83	8,05	9,74	8,40
		6,0			2,54	4,83	7,54	5,99
		7,0				2,73	5,73	4,27
		8,0					3,13	1,89
		9,0						1,56
	30. gün	4,0	3,54	6,62	9,32	11,03	12,49	11,17
		5,0		3,50	5,72	7,41	9,28	7,95
		6,0			2,29	4,24	7,58	4,97
		7,0				2,12	6,49	3,00
		8,0					5,00	0,96
		9,0						4,16
PVA/NaAlg/Kırmızı pancar	0. gün	4,0	0,93	1,98	0,76	2,52	3,33	9,05
		5,0		1,34	0,83	2,43	3,35	9,26
		6,0			1,12	3,66	4,66	10,50
		7,0				3,01	3,84	9,59
		8,0					1,41	7,35
		9,0						5,60
	3. gün	4,0	2,15	1,38	7,05	12,18	11,46	11,39
		5,0		0,94	8,12	13,20	12,76	12,86
		6,0			7,35	12,45	11,93	11,98
		7,0				5,15	4,86	4,94
		8,0					2,32	3,20
		9,0						2,39
	5. gün	4,0	1,63	1,37	6,28	11,92	11,26	11,42
		5,0		0,74	7,38	13,03	12,49	12,97
		6,0			6,69	12,33	11,80	12,07

Çizelge 4.14. Nanolifli yüzeylerin ΔE^* değerleri (devam)

		7,0				5,67	5,15	5,53
		8,0					1,43	2,51
		9,0						1,33
	10. gün	4,0	3,55	3,13	3,65	9,68	8,17	8,20
		5,0		1,18	5,90	11,92	11,14	11,24
		6,0			5,02	11,02	10,27	10,44
		7,0				6,15	5,35	5,54
		8,0					3,39	3,65
		9,0						0,95
	20. gün	4,0	3,40	3,02	2,39	7,25	6,57	7,37
		5,0		0,86	5,71	10,45	9,91	10,18
		6,0			5,23	10,86	9,37	10,23
		7,0				5,23	4,26	5,20
		8,0					2,12	1,71
		9,0						1,41
	30. gün	4,0	3,27	2,59	1,43	4,97	9,64	9,71
		5,0		1,00	3,85	7,96	10,54	11,19
		6,0			3,48	7,46	11,54	11,33
		7,0				4,14	8,27	8,30
		8,0					6,18	7,04
		9,0						1,72

PVA/NaAlg/Mor lahanana nanolifli yüzeylerin ΔE^* renk farkı sayısal değerleri incelendiğinde; %3 mor lahanana ekstraktı içeren PVA/NaAlg çözeltilerinin renk farkı değerlerinden daha düşük oldukları anlaşılmakla birlikte, değerlerin tamamının insan gözünün hassas olduğu renk farkı değerinin ($\Delta E^* > 1$) (Hill ve ark. 1997) üzerinde olduğu tespit edilmiştir. pH değeri asidik bölgeden alkali bölgeye doğru ilerledikçe renk farkı değerleri kademeli olarak artmaktadır. Bu durum, pH değeri 1 birim arttığında oluşan renk farkının gözle görünebilir ve takip edilebilir olduğunu göstermektedir. Ölçüm yapılan günlere göre yüzeylerin renk farkı değerleri dikkate alındığında, özellikle pH 6,0-7,0 ve pH 7,0-8,0 arasında elde edilen sayısal ΔE^* değerlerinin düştüğü görülmüştür. Bu sonuç; zamana bağlı olarak PVA/NaAlg/Mor lahanana nanolifli yüzeylerin yapısındaki antosiyaninin kararlılığının bir miktar azaldığı ve yara üzerinde uzun süreli kullanımının tercih edilemeyeceği anlamına gelmektedir.

PVA/NaAlg/Kara havuç nanolifli yüzeylerin ΔE^* renk farkı sayısal değerleri incelendiğinde; hem %1 kara havuç ekstraktı içeren PVA/NaAlg çözeltilerinin renk

farkı değerlerinden hem de PVA/NaAlg/Mor lahana nanolifli yüzeylerin renk farkı değerlerinden belirgin şekilde daha düşük oldukları görülmüştür. Bununla birlikte, değerlerin neredeyse tamamı insan gözünün tespit edebileceği renk farkı değerinin üzerindedir. Bu durum, her bir pH değerinden diğerine geçildiğinde değişen rengin görsel olarak izlenebileceğini göstermektedir. Ölçüm yapılan günlere göre yüzeylerin renk farkı değerleri dikkate alındığında; dalgalanmalar olmakla birlikte, pH 4,0-5,0 arası dışında elde edilen sayısal ΔE^* değerlerinin önemli bir değişim göstermediği belirlenmiştir. Bu sonuç; PVA/NaAlg/Kara havuç nanolifli yüzeylerin kararlılığı açısından olumlu değerlendirilmiş ve açillenmiş antosiyaninlerin açillenme göstermeyen antosiyaninlere göre daha dayanıklı olduğu literatür bilgisi (Bakowska-Barczak 2005) ve tez kapsamında gerçekleştirilen antosiyanin kompozisyonu test sonucuna göre kara havuç ekstraktında tespit edilmiş açillenmiş antosiyaninlerin varlığı ile uyumlu bulunmuştur.

PVA/NaAlg/Kırmızı pancar nanolifli yüzeylerin ΔE^* renk farkı sayısal değerleri incelendiğinde; hem mor lahana ve kara havuç ekstraktı içeren nanolifli yüzeylerin hem de %3 kırmızı pancar ekstraktı içeren PVA/NaAlg çözeltilerinin sayısal değerlerinden önemli ölçüde düşük olduğu, neredeyse yarısının 1'in altında veya sınırda olduğu görülmüştür. Ayrıca, değerlerin beklenmedik biçimde dalgalanma gösterdiği ve yüzeylerin çekilen fotoğrafları ile uyum göstermediği anlaşılmıştır. Şekil 4.44-46.'daki fotoğraflar dikkate alındığında; kırmızı pancar içeren nanolifli yüzeylerin renklerinin, asidik bölgeden alkali bölgeye geçildiğinde kırmızı-turuncu nüanstaki kırmızı nüansa doğru bir değişim gösterdiği belirlenmiştir. Bu yüzden, özellikle pH 7,0-8,0 ve pH 9,0-10,0 arasında elde edilen daha yüksek renk farkı değerlerinin kırmızı nüansta meydana gelen bir değişim olduğu düşünülmüştür. Bu durum, PVA/NaAlg/Kırmızı pancar nanolifli yüzeylerin yara örtüsü olarak kullanımı esnasında pH değişimi ile oluşacak renk değişiminin algılanmasının (özellikle yoğun kanama durumunda) oldukça zor olacağı anlamına gelmektedir.

Sonuç olarak; PVA/NaAlg/Mor lahana, PVA/NaAlg/Kara havuç ve PVA/NaAlg/Kırmızı pancar nanolif yüzeylerin hem ölçüm zamanı hem de pH değişimine bağlı olarak elde edilen renk koordinatları ve renk farkı değerleri birlikte

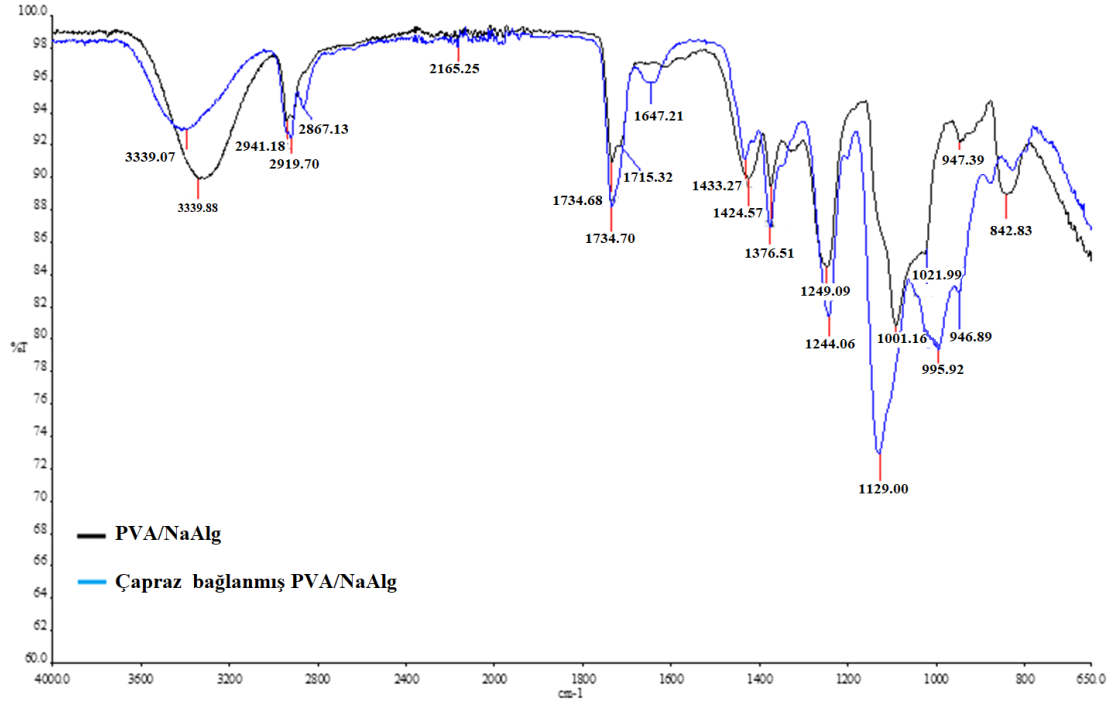
değerlendirildiğinde, pH ile belirgin renk değişimi ve renk doygunluğu açısından en iyi sonuçlar mor lahana ekstraktı içeren nanolifli yüzeylerde elde edilmiştir. Kara havuç ekstraktı içeren nanolif yüzeylerin de yaranın pH değişimi ile farkedilebilir bir renk değişimi verebileceği ve uzun süreli kullanımında kararlı (stabil) bir davranış sergileyebileceği anlaşılmıştır. Kırmızı pancar ekstraktı içeren nanolifli yüzeylerde ise; belirgin bir kırmızı renk oluşmakla birlikte, pH değişimlerine bağlı olarak anlamlı bir renk değişimi elde edilememiştir.

4.5. Nanolifli Yüzeylerin Karakterizasyon Sonuçları

Ekstrakt içermeyen ve pH ile renk değiştiren yara örtüsü amaçlı üretilmiş (ekstraktlı) nanolifli yüzeyler hem çapraz bağlama işleminden önce hem de çapraz bağlama işlemi uygulandıktan sonra kimyasal, termal ve performans özellikleri açısından karakterize edilmiştir. Böylece, lifli yapıdaki ekstrakt maddesinin ve çapraz bağlama işleminin etkileri ortaya konulmuştur.

4.5.1. FTIR Analizi Sonuçları

Ekstrakt içermeyen 2/1 %12 PVA / %1 NaAlg çözeltisinden elektro lif çekim yöntemiyle elde edilmiş nanolifli yüzeyin çapraz bağlama işleminden önceki ve sonraki FTIR spektrumları Şekil 4.50.'de görülmektedir. PVA ve NaAlg polimerlerinin yapısında fazla miktarda hidroksil (-OH) grubu bulunmakta ve bu gruplar arasında molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları oluşmaktadır. PVA/NaAlg nanolifli yüzeye ait FTIR spektrumunda, 3339 cm^{-1} 'de hidrojen bağı etkileşimine giren -OH gruplarına ait absorpsiyon bandı görülmektedir. 2940 cm^{-1} ve 2919 cm^{-1} 'de gözlenen bandlar ise, PVA ve NaAlg alkil gruplarındaki C-H titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1734 cm^{-1} 'de PVA molekülünün yapısındaki asetat (ester) karbonil (C=O) gruplarına, 1715 cm^{-1} 'de NaAlg yapısındaki karboksilli asit (C=O) gruplarına ait absorpsiyon bandları yer almaktadır. 1091 cm^{-1} 'de gözlenen absorpsiyon bandı ise, PVA ve NaAlg moleküllerinin yapısında yer alan C-O gerilmelerine aittir.

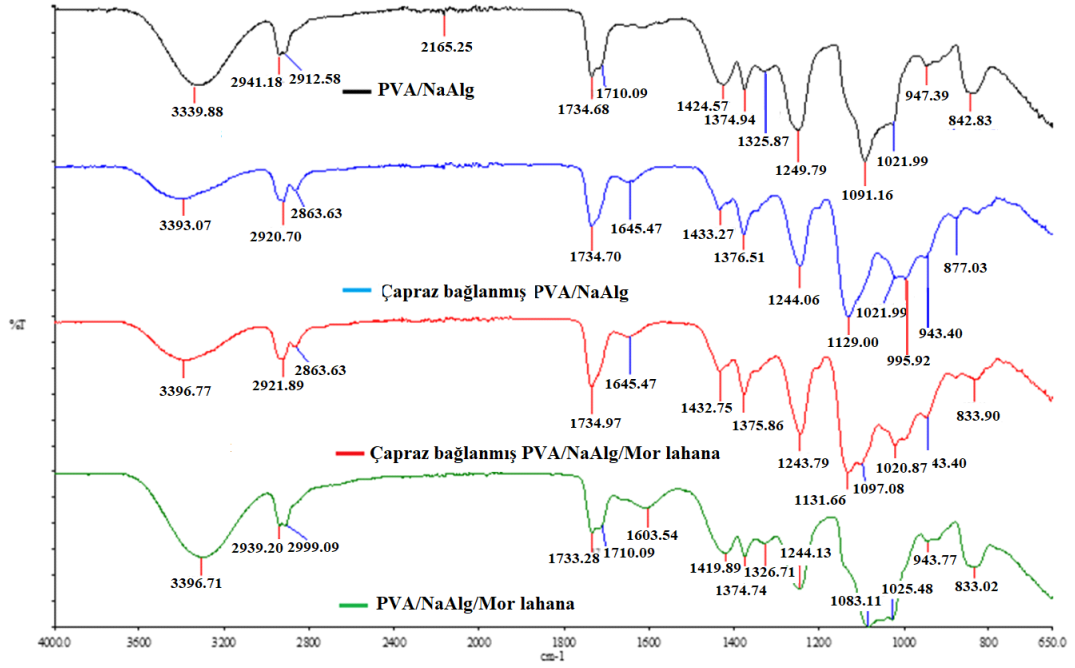


Şekil 4.50. PVA/NaAlg ve çapraz bağlı PVA/NaAlg nanolifli yüzeylere ait FTIR spektrumları

GA ajanı ile çapraz bağlanmış PVA/NaAlg nanolifli yüzeyin FTIR spektrumu incelendiğinde; PVA/NaAlg ile GA arasında gerçekleşen reaksiyonun, -OH bandının şiddetinde büyük bir azalışa neden olduğu açıkça görülmektedir. Bu azalış; GA molekülünün, PVA ve NaAlg yapısında yer alan serbest -OH grupları ile reaksiyona girerek asetal köprülerinin oluşumunu sağladığını kanıtlamaktadır. 2867 cm^{-1} 'de gözlenen band ise, GA molekülünün aldehyd grubundaki C-H gerilmesi ile ilişkilidir. $1690\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$ aralığında; PVA asetat (C=O) grubuna, NaAlg karboksilli asit (C=O) grubuna ve GA aldehyd (C=O) grubuna ait bandlar görülmektedir. Karbonil gruplarına ait bandlar birbirine yakın bölgede olduğundan; çapraz bağlı PVA/NaAlg spektrumunda GA'nın C=O grubuna ait absorpsiyon bandı, PVA/NaAlg'ın aynı bölgedeki bandları ile çakışarak genişlemeye sebep olmuştur. Çapraz bağlı PVA/NaAlg FTIR spektrumunda; aldehyd grubuna ait absorpsiyon bandlarının varlığı (2867 cm^{-1} ve $1690\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$ arasında), çapraz bağlanma sırasında GA ile PVA yapısında bulunan -OH gruplarının tamamının reaksiyona girmemesi ile açıklanabilir. İki uçlu bir çapraz bağlayıcı olan GA molekülünün bir aldehyd grubu, PVA yapısındaki -OH grupları ile reaksiyona girerek hemi-asetal bir yapı oluştururken; diğer aldehyd grubu, bazı konformasyonel ya da

kinetik sınırlamalardan dolayı reaksiyona girmeyebilir (Mansur ark. 2004, Mansur ark. 2008). Ancak; çapraz bağlı PVA/NaAlg nanolifli yüzeyin FTIR spektrumunda 1129 cm^{-1} 'de gözlenen C-O-C gerilmelerine ait absorpsiyon bandları, asetal köprülerinin oluşumunun kesin kanıtıdır. PVA/NaAlg nanolifli yüzeyin FTIR spektrumunda sadece 1091 cm^{-1} 'de C-O gerilmesine ait bir absorpsiyon bandı gözlenirken; çapraz bağlı PVA/NaAlg nanolifli yüzeyin FTIR spektrumunda $1000\text{-}1140\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki band, asetal köprülerinin oluşumundan dolayı genişlemiştir. Elde edilen sonuçlar, GA ile çapraz bağlama işleminin başarıyla gerçekleştirildiğini kanıtlamıştır.

Şekil 4.51.'de PVA/NaAlg, çapraz bağlı PVA/NaAlg, PVA/NaAlg/Mor lahana ve çapraz bağlı PVA/NaAlg/Mor lahana nanolifli yüzeylere ait FTIR spektrumları birlikte verilmektedir. Elde edilen FTIR spektrumları incelendiğinde, PVA/NaAlg/Mor lahana nanolifli yüzeyin -OH gruplarına ait bir absorpsiyon bandına sahip olduğu görülmektedir. Mor lahana ekstraktının yapısında yer alan antosiyaninler, -OH grubu içerdiğinden ve glikozitler (ya da diğer şekerler) halinde bulunduğu; PVA/NaAlg/Mor lahana nanolifli yüzeyin -OH grubu içeriği, PVA/NaAlg nanolifli yüzeye göre daha fazladır. PVA/NaAlg nanolifli yüzeyin FTIR spektrumunda, sadece 1091 cm^{-1} 'de C-O gerilmesine ait bir absorpsiyon bandı gözlenirken; PVA/NaAlg/Mor lahana nanolifli yüzeyin spektrumundaki mor lahana ekstraktının varlığından kaynaklanan ilave C-O bağları, $1100\text{-}1140\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki absorpsiyon bandlarının tamamen farklılaşarak genişlemesine neden olmuştur. Elde edilen sonuçlar, mor lahana ekstraktının PVA/NaAlg nanolifli yüzeye başarıyla dahil edildiğini göstermiştir.

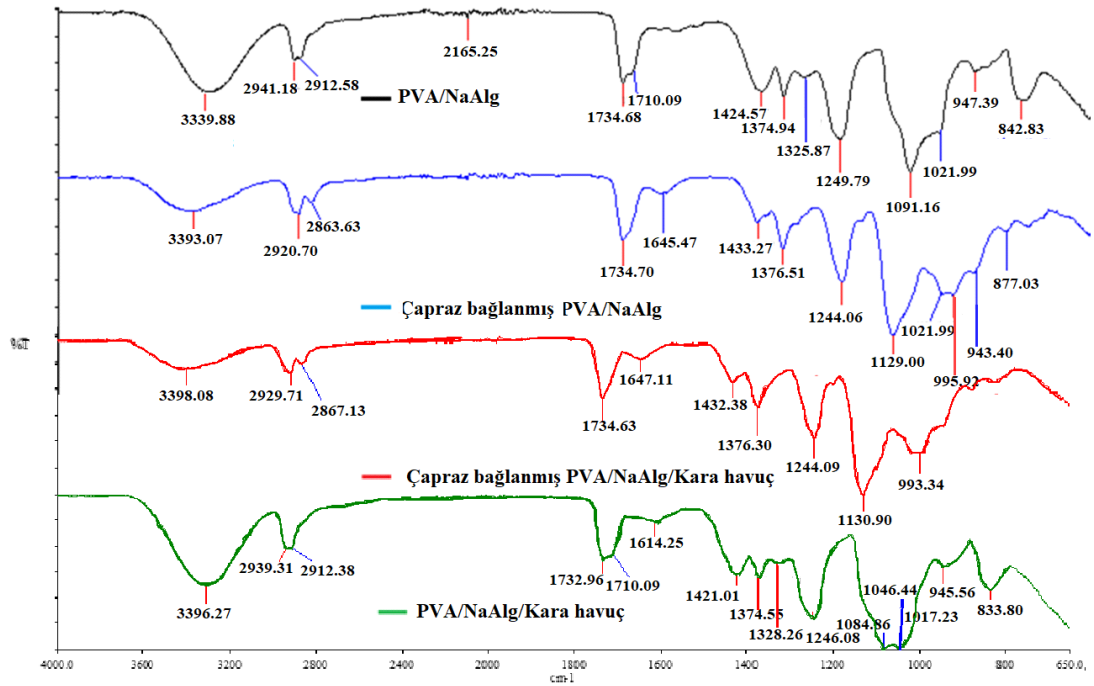


Şekil 4.51. PVA/NaAlg, çapraz bağlı PVA/NaAlg, PVA/NaAlg/Mor lahana ve çapraz bağlı PVA/NaAlg/Mor lahana nanolifli yüzeylere ait FTIR spektrumları

Çapraz bağlı PVA/NaAlg/Mor lahana nanolifli yüzeye ait FTIR spektrumunda; 2863 cm^{-1} 'deki C-H gerilmesi ve 1131 cm^{-1} 'deki asetal köprülerinde yer alan C-O-C gerilmesine ait absorpsiyon bandları, mor lahana ekstraktı içeren yüzeyin de GA ile çapraz bağlama işleminin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca; çapraz bağlı PVA/NaAlg/Mor lahana spektrumundaki -OH gruplarından kaynaklanan absorpsiyon bandının şiddeti, GA ile çapraz bağlama işlemi nedeniyle dikkate değer ölçüde azalmıştır. FTIR analizlerinden elde edilen sonuçlar, GA ile çapraz bağlama işleminin başarıyla gerçekleştirildiğini ve uygulanan prosedürün mor lahana ekstraktı varlığında da başarılı olduğunu göstermiştir.

Şekil 4.52.'de; PVA/NaAlg, çapraz bağlı PVA/NaAlg, PVA/NaAlg/Kara havuç ve çapraz bağlı PVA/NaAlg/Kara havuç nanolifli yüzeylere ait FTIR spektrumları birlikte gösterilmektedir. Elde edilen FTIR spektrumları incelendiğinde, PVA/NaAlg/Kara havuç nanolifli yüzeyin -OH gruplarına ait bir absorpsiyon bandına sahip olduğu görülmektedir. Kara havuç ekstraktının yapısında yer alan antosiyaninler -OH grubu içerdiğinden ve glikozitler halinde bulunduğu; PVA/NaAlg/Kara havuç nanolifli

yüzeyin -OH grubu miktarı, PVA/NaAlg nanolifli yüzeye göre daha fazladır. PVA/NaAlg nanolifli yüzeyin FTIR spektrumunda sadece, 1091 cm^{-1} 'de C-O gerilmesine ait bir absorpsiyon bandı gözlenirken; PVA/NaAlg/Kara havuç nanolifli yüzeyin spektrumundaki kara havuç ekstraktının varlığından kaynaklanan ilave C-O bağları, $1100\text{-}1140\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki absorpsiyon bandlarının genişlemesine neden olmuştur. Elde edilen sonuçlar, kara havuç ekstraktının PVA/NaAlg nanolifli yüzeye başarıyla dahil edildiğini göstermiştir.

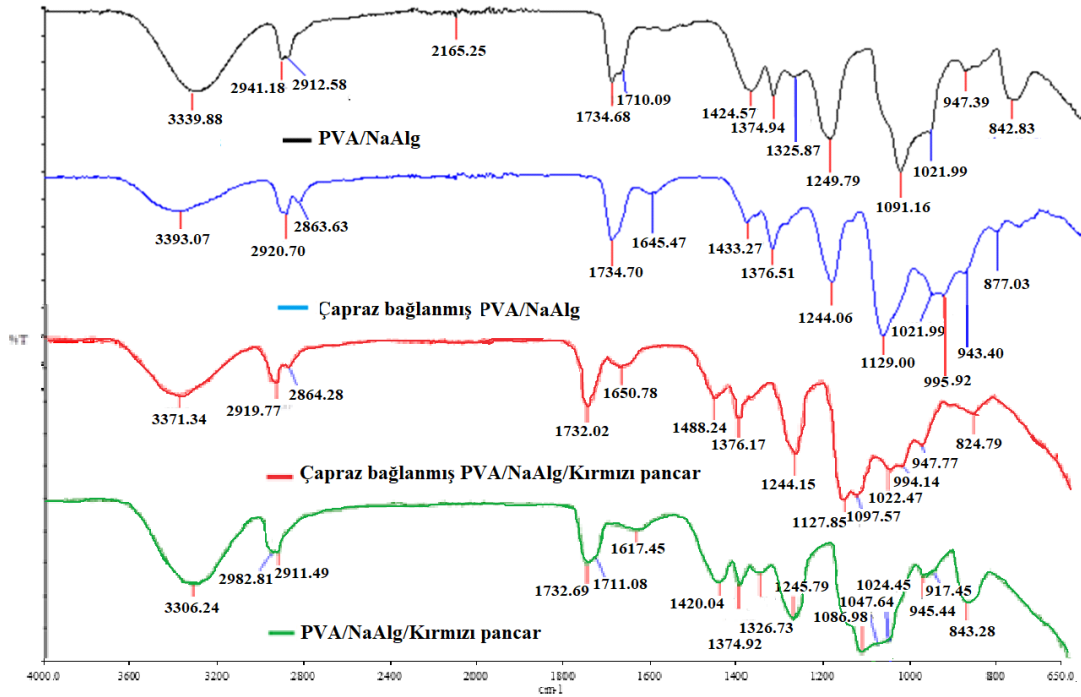


Şekil 4.52. PVA/NaAlg, çapraz bağlı PVA/NaAlg, PVA/NaAlg/Kara havuç ve çapraz bağlı PVA/NaAlg/Kara havuç nanolifli yüzeylere ait FTIR spektrumları

Çapraz bağlı PVA/NaAlg/Kara havuç nanolifli yüzeye ait FTIR spektrumunda; 2856 cm^{-1} 'deki C-H gerilmesi ve 1130 cm^{-1} 'deki asetal köprülerinde yer alan C-O-C gerilmesine ait absorpsiyon bandları, kara havuç ekstraktının varlığında GA ile çapraz bağlama işleminin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca; çapraz bağlı PVA/NaAlg/Kara havuç spektrumundaki -OH gruplarından kaynaklanan absorpsiyon bandının şiddeti, GA ile çapraz bağlama işleminden sonra dikkate değer ölçüde azalmıştır. FTIR analizlerinden elde edilen sonuçlar, GA ile çapraz bağlama işleminin

başarıyla gerçekleştirildiğini ve uygulanan prosedürün kara havuç ekstraktı varlığında da başarılı olduğunu göstermiştir.

Şekil 4.53.'te PVA/NaAlg, çapraz bağlı PVA/NaAlg, PVA/NaAlg/Kırmızı pancar ve çapraz bağlı PVA/NaAlg/Kırmızı pancar nanolifli yüzeylere ait FTIR spektrumları birlikte gösterilmiştir. Elde edilen FTIR spektrumları incelendiğinde, PVA/NaAlg/Kırmızı pancar nanolifli yüzeyin -OH gruplarına ait bir absorpsiyon bandına sahip olduğu görülmektedir (3300 cm^{-1}). Kırmızı pancar yapısında betasiyaninler ve betaksantinler, glikozitleri (ya da diğer şekerler) halinde bulunduğundan; PVA/NaAlg/Kırmızı pancar nanolifli yüzeyin -OH grubu içeriği, PVA/NaAlg nanolifli yüzeye göre daha fazladır. PVA/NaAlg nanolifli yüzeyin FTIR spektrumunda sadece, 1091 cm^{-1} 'de C-O gerilmesine ait bir absorpsiyon bandı gözlenirken; PVA/NaAlg/Kırmızı pancar nanolifli yüzeyin spektrumundaki kırmızı pancar ekstraktının varlığından kaynaklanan ilave C-O bağları, $1000\text{-}1140\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki absorpsiyon bandlarının tamamen farklılaşarak genişlemesine neden olmuştur. Elde edilen sonuçlar, kırmızı pancar ekstraktının PVA/NaAlg nanolifli yüzeye başarıyla dahil edildiğini göstermiştir.

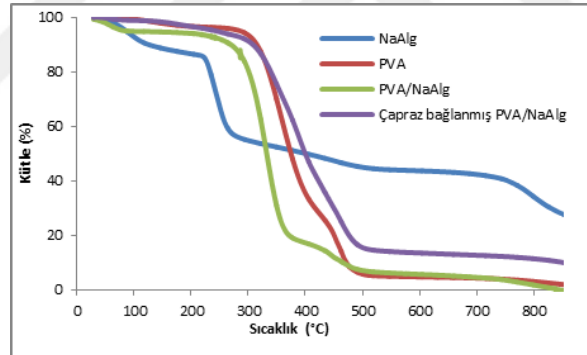


Şekil 4.53. PVA/NaAlg, çapraz bağlı PVA/NaAlg, PVA/NaAlg/Kırmızı pancar ve çapraz bağlı PVA/NaAlg/Kırmızı pancar nanolifli yüzeylere ait FTIR spektrumları

Çapraz bağlı PVA/NaAlg/Kırmızı pancar nanolifli yüzeye ait FTIR spektrumunda; 2857 cm^{-1} 'deki aldehyd (C-H) gerilmesi ve 1127 cm^{-1} 'deki asetal köprülerinde yer alan C-O-C gerilmesine ait absorpsiyon bandları, kırmızı pancar ekstraktının varlığında da GA ile çapraz bağlama işleminin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca; çapraz bağlı PVA/NaAlg/Kırmızı pancar spektrumundaki -OH gruplarından kaynaklanan absorpsiyon bandının şiddeti, GA ile çapraz bağlama işleminden sonra dikkate değer ölçüde azalmıştır. FTIR analizlerinden elde edilen sonuçlar, GA ile çapraz bağlama işleminin başarıyla gerçekleştirildiğini ve uygulanan prosedürün kırmızı pancar ekstraktı varlığında da başarılı olduğunu göstermiştir.

4.5.2. TGA Analizi Sonuçları

Ekstrakt içermeyen ve içeren nanolifli yüzeylerin çapraz bağlama öncesi ve sonrasında elde edilen termogramlar Şekil 4.54.-58.'de verilmektedir.

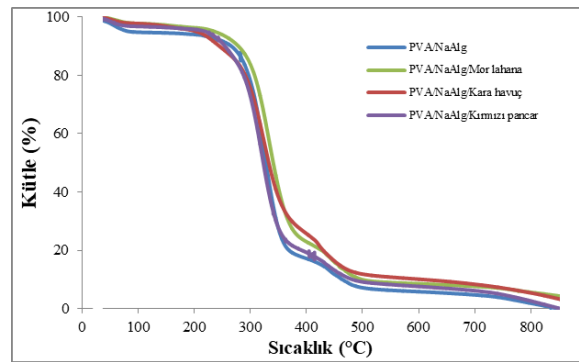


Şekil 4.54. PVA polimeri, NaAlg polimeri, PVA/NaAlg ve çapraz bağlanmış PVA/NaAlg nanolifli yüzeylere ait TGA termogramları

PVA polimerinin termogravimetrik diyagramı incelendiğinde, su molekülerinin yapıdan ayrılması nedeniyle yaklaşık 280°C'ye kadar devam eden ve yaklaşık %4 oranında ağırlık kaybına sebep olan dehidrasyon eğrisi görülmüştür. Yapıdaki ilk termal bozunma ve yaklaşık %90 oranında maksimum kütle kaybı, 280-520°C sıcaklıkları arasında polien oluşturmak üzere asetik asidin ortadan kaldırılmasıyla (Qin ve ark. 2012) gerçekleşmiştir. İkinci bozunma ise, 520°C'den sonra PVA polimerinin ana zincirin bozunmasına karşılık gelmektedir.

NaAlg polimerinin termogramında, bir dehidrasyon ve iki aşamalı termal bozunma eğrisi oluşmuştur. Yapıdaki suyun buharlaşma aşaması, yaklaşık 220°C’de tamamlanmış ve %14 oranında kütle kaybına sebep olmuştur. NaAlg polimerinin karbon dekompozisyonu nedeniyle oluşan termal bozunması genelde önce yan grupların ardından ana zincirin bozunması ile iki aşamalı olarak gerçekleşmektedir (Lencina ve ark. 2013). Yaklaşık 220-280°C arasında oluşan termal bozunmanın ilk aşaması yaklaşık %28, ikincisi ise yaklaşık %30 kütle kaybı oluşturmuştur. Deney sonunda kalan %28 oranındaki kütle; NaAlg’in yapısındaki sodyumun (Na), sodyum karbonat (Na_2CO_3) oluşumuna neden olmasından (Soares ve ark. 2004) ileri gelmektedir.

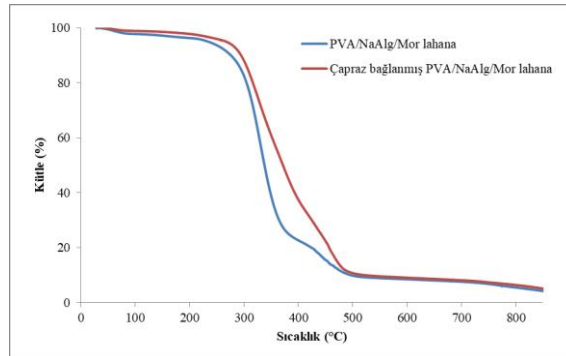
PVA/NaAlg nanolifli yüzeyin termogravimetrik diyagramı incelendiğinde; beklendiği şekilde, yapıda büyük oranda yer alan PVA polimerinin termogram eğrisine benzer bir eğrinin oluştuğu görülmüştür. Termogramın başlangıcında yer alan nem içeriği kaybı yaklaşık 250°C’de %9 kütle kaybı ile tamamlanmıştır. İki aşamalı termal bozunma eğrisinin ilk kısmı, 250-510°C arasında yaklaşık %84 kütle kaybı ile gerçekleşmiştir. Bu kaybın; PVA ‘nın moleküler seviyedeki hidrojen bağları nedeniyle, NaAlg polimeri ile oluşturduğu güçlü etkileşimin bozunmasından ileri geldiği düşünülmektedir. 510°C’den sonra oluşan ikinci termal bozunma ise, yapının karbon oksit ve uçucu hidrokarbonlara ayrışarak tamamen dekompoze olmasına bağlanmaktadır (Es-saheb ve Elzatahry 2014). Saf PVA polimeri ile PVA/NaAlg nanolifli yüzeyin termogramları karşılaştırıldığında, yapıya dahil edilen NaAlg’in termal stabiliteyi bir miktar (~30°C) düşürdüğü anlaşılmıştır.



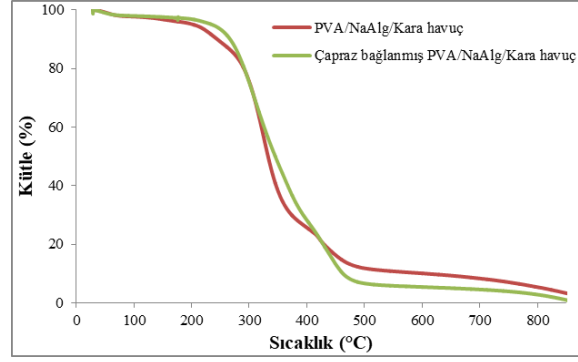
Şekil 4.55. PVA/NaAlg, PVA/NaAlg/Mor lahana, PVA/NaAlg/Kara havuç ve PVA/NaAlg/Kırmızı pancar nanolifli yüzeylere ait TGA termogramları

Ekstrakt içermeyen ve çeşitli bitki ekstraktları içeren PVA/NaAlg nanolifli yüzeylerin termogramları birlikte değerlendirildiğinde; benzer şekilde bir dehidrasyon ve iki aşamalı termal bozunma eğrilerine sahip olduğu görülmüştür. Ekstrakt içeren nanolifli yüzeylerin termogravimetrik diyagramlarındaki en önemli farklılık; başlangıçtaki nem kaybı nedeniyle oluşan kütle kayıplarının, yarıya yakın oranda daha düşük olması olarak dikkat çekmiştir. Buna göre, antosiyanin içeren ekstrakt ilavesi ile nanolifli yüzey hidrofilitesinde bir azalma olduğu anlaşılmıştır. Antosiyanin ilavesi ile kütle kaybının daha az olmasına; yüzeyi oluşturan polimerlerin yapısındaki OH ve COOH grupları ile, su molekülleri yerine, bol miktarda OH grubu içeren antosiyaninlerin etkileşmesinin sebep olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle, yapıda tutulan (adsorbe edilen) su azalmış ve TGA analizinde daha düşük kütle kaybına neden olmuştur. Bu sonuç; antosiyaninlerin, yapıya fiziksel etkileşimler ile kararlı bir şekilde ilave edildiğini kanıtlamaktadır.

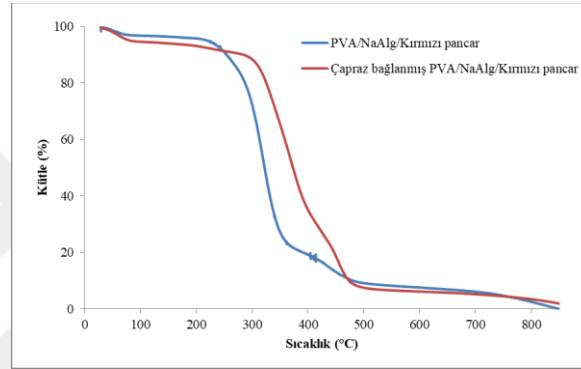
Sıcaklık artışı ile birlikte antosiyaninlerin bozunma hızının arttığı bilinmekle birlikte, ekstrakt içeren nanolifli yüzeylerdeki termal bozunmanın 30°C'ye kadar daha düşük sıcaklıklarda başlaması (PVA/NaAlg için ~251°C, PVA/NaAlg/Kırmızı pancar için ~226°C, PVA/NaAlg/Kara havuç için ~220°C ve PVA/NaAlg/Mor lahana için ~218 °C) önemli bir fark olarak kabul edilmemiştir. Çünkü; %1-3 oranında ilave edilen ekstrakt miktarları, bozunma eğrilerini belirgin şekilde etkilememiş ve termal stabiliteyi dikkate değer miktarda düşürmemiştir.



Şekil 4.56. PVA/NaAlg/Mor lahana ve çapraz bağlı PVA/NaAlg/Mor lahana nanolifli yüzeylere ait TGA termogramları



Şekil 4.57. PVA/NaAlg/Kara havuç ve çapraz bağlı PVA/NaAlg/Kara havuç nanolifli yüzeylere ait TGA termogramları

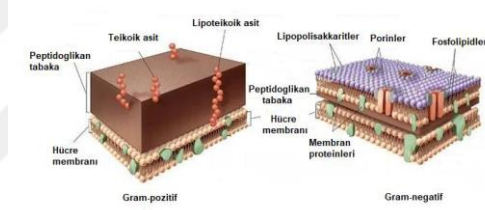


Şekil 4.58. PVA/NaAlg/Kırmızı pancar ve çapraz bağlı PVA/NaAlg/Kırmızı pancar nanolifli yüzeylere ait TGA termogramları

Ekstrakt içermeyen ve içeren PVA/NaAlg nanolifli yüzeylerin çapraz bağlama işlemi öncesi ve sonrasında elde edilen termogramları karşılaştırıldığında; çapraz bağlayıcı ajan olarak kullanılan GA'nın yüzeylerde termal bozunmanın başladığı sıcaklığı arttırdığı dolayısıyla, literatürde de (Qin ve ark. 2012) belirtildiği gibi, termal stabiliteyi yükselttiği görülmüştür. Çapraz bağlama işleminden sonra termal stabilitenin en az arttığı nanolifli yüzey PVA/NaAlg/Kara havuç ($\sim 21^{\circ}\text{C}$) iken, termal stabilitenin en fazla arttığı nanolifli yüzey PVA/NaAlg/Kırmızı pancar ($\sim 70^{\circ}\text{C}$) olmuştur. Nanolifli yüzeylerin üretiminde kullanılan polimerlerdeki hidroksil grupları ile GA'nın yapısındaki aldehit grupları arasında oluşan kovalent bağlar, nanolifli yüzeylerin suya dayanıklı hale gelmesini sağlarken; kimyasal yapıdaki değişim, yüzeylerin termal bozunma davranışını değiştirerek termal stabilitenin artmasında rol oynamıştır. Bu durum, nanolifli yüzeylere uygulanan çapraz bağlama işleminin başarılı olduğunun bir başka kanıtı olarak değerlendirilmiştir.

4.5.3. Antibakteriyel Etkinlik Test Sonuçları

Antibakteriyel etkinlik testinde kullanılan gram-negatif (*E. Coli*) ve gram-pozitif (*S. Aureus*) bakterilerinin hücre duvar yapıları farklıdır (Şekil 4.59.). Gram-pozitif bakterilerin hücre duvarı gram-negatiflere göre çok daha kalındır. Gram pozitif bakterilerin hücre duvarı, peptidoglikan ve teikoik asit oluşturur. Gram-negatif bakterilerin hücre duvarı ise daha ince ve komplekstir. Gram negatif bakterilerin hücre duvarı, içten dışa doğru peptidoglikan, lipofilik özelliğe sahip lipoprotein, lipopolisakkarid katmanlardan oluşur. Antibiyotikler ve antibakteriyel kimyasallar, lipofilik bölgeden dolayı hücre içerisine daha yavaş penetre olarak madde giriş çıkışını kontrol eder. Bu yüzden, gram-negatif bakteriler gram-pozitif bakterilere göre antibiyotikler, antiseptikler ve dezenfektanlara karşı daha fazla direnç göstermektedirler (Orhan ve ark. 2019).



Şekil 4.59. Gram-pozitif ve gram-negatif bakterilerin hücre duvarı yapısı (Microbiology Info 2019)

Test sonucunda elde edilen antibakteriyel etkinlik değerleri Çizelge 4.15.'te verilmektedir.

Çizelge 4.6. Nanolifli yüzeylerin antibakteriyel etkinlik test sonuçları

Nanolifli yüzeyler	24 saat sonra bakteri azalma oranı* (%)	
	<i>S. Aureus</i> 'a karşı	<i>E. Coli</i> 'ye karşı
Pozitif kontrol	-91,30	-13,36
PVA/NaAlg	-90,64	-4,69
Çapraz bağlı PVA/NaAlg	-100,00	-99,94
PVA/NaAlg/Mor lahana	-85,51	76,90
Çapraz bağlı PVA/NaAlg/Mor lahana	-95,13	62,45
PVA/NaAlg/Kara havuç	-95,57	73,29
Çapraz bağlı PVA/NaAlg/Kara havuç	-100,00	55,60
PVA/NaAlg/Kırmızı pancar	-77,97	90,61
Çapraz bağlı PVA/NaAlg/Kırmızı pancar	-87,25	73,29

* (+) olarak verilen değerler, bakteri sayısında artışı; (-) olarak verilen değerler, bakteri sayısında azalmayı göstermektedir

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde; nanolifli yüzeyler üzerine ekimi yapılan *S. Aureus* bakterisinin, 24 saat sonra çok büyük oranda öldüğü ve çapraz bağlama işlemi ile bakteri azalma oranının arttığı görülmüştür. Gram-pozitif *S. Aureus* bakterisi gram (+) hücre duvarının göreceli hidrofilik yapısından dolayı içerisine fiziksel olarak immobilize edilmiş ekstrakt bileşenleri (antosiyeninler, zayıf organik asitler, fenolik asitler vb.) içeren nanolifli yüzeyler ile kimyasal olarak daha kolay etkileşebilmektedir. Bu etkileşim hücre duvarının yapısını bozarak *S. Aureus* bakterilerinin ölümüne ve sayısının azalmasına neden olmaktadır. Nanolifli yüzeyler üzerine çok daha dayanıklı olan *E. Coli* bakterisinin ekimi ile yapılan çalışmada ise; ekstrakt içermeyen PVA/NaAlg nanolifli yüzeylerde bakteri ölümü gerçekleşirken, bitki ekstraktı içeren tüm yüzeylerde bakteri miktarının yaklaşık %90'a varan oranlarda arttığı belirlenmiştir. Gram-negatif *E. Coli* bakterisi göreceli lipofilik hücre duvarı nedeniyle hidrofilik özellikteki ekstrakt bileşenlerini içeren nanolifli yüzeyler ile etkin bir kimyasal etkileşime giremez. Ayrıca bu durum; nanolifli yapıya dahil edilen bitki ekstraktlarındaki antosiyeninlerin çevre koşullarına (ısı, ışık, oksijen, pH) bağlı olarak zamanla bozunması (Markasis ve Jurd 1974, Socaciu 2008) nedeniyle, yüzeyler üzerinde bakteri üremesine sebep olduğunu göstermiştir. Hem çapraz bağlama işleminden önce hem de sonra; ekstrakt içeren nanolifli yüzeyler içinde, her iki bakterinin azalma oranı açısından en avantajlı sonucu PVA/NaAlg/Kara havuç nanolifli yüzey vermiştir. *S. Aureus* bakterisi ile yapılan test sonuçlarına benzer şekilde, çapraz bağlı nanolifli yüzeylerde *E. Coli* bakterisinin daha düşük oranda artış gösterdiği anlaşılmıştır. Çapraz bağlama işlemi nanolifli yüzeye immobilize edilen antosiyeninleri kimyasal bozunmaya karşı daha dayanıklı hale getirdiği için ekstrakt içeren tüm nanolifli yüzeylerde *S. Aureus* bakterisinin sayısındaki azalış daha fazla, *E. Coli* bakterisinin sayısındaki artış ise daha düşüktür.

Farklı kaynaklardan elde edilen antosiyenin ekstraktlarının antimikrobiyal etkileri ile ilgili çalışmalar, gram negatif ve gram pozitif bakteriler üzerindeki inhibisyon etkisinin antosiyeninlerin türlerine göre farklılaştığını göstermektedir. Pelargonidin, siyanidin, delfinidin ve siyanidin-3-glikozid antosiyeninlerinin *E. Coli* ve yararlı gram pozitif probiyotik bakterileri öldürmediği belirlenmiştir (He 2008). Cisowska ve ark. (2011) ise, farklı bitki türlerinde bulunan antosiyeninlerin antimikrobiyal etkinliklerinin

ekstraktların içeriğinde bulunan fenolik bileşiklerin ve/veya organik asitlerin varlığının bir fonksiyonu olarak sinerjik bir mekanizmadan kaynaklandığını rapor etmiştir. Sonuç olarak; nanolifli yüzeylere uygulanan çapraz bağlama işleminin, yüzeylerin suya dayanımının geliştirilmesi yanında, yüzeyler üzerinde bakteri aktivitesinin azalmasına yol açtığı tespit edilmiştir.

4.5.4. Kalınlık Test Sonuçları

Üretilen nanolifli yüzeylerin çapraz bağlama öncesi ve sonrasında ortalama kalınlık ve standart sapma değerleri Çizelge 4.16.'da verilmiştir.

Çizelge 4.7. Nanolifli yüzeylerin kalınlık ölçüm sonuçları

Nanolifli Yüzeyler	Çapraz bağlama öncesi (µm)	Çapraz bağlama sonrası (µm)
PVA/NaAlg	49,80 ± 7,74	48,00 ± 5,12
PVA/NaAlg/Mor lahana	57,80 ± 8,43	56,90 ± 7,87
PVA/NaAlg/Kara havuç	101,10 ± 28,11	99,50 ± 17,05
PVA/NaAlg/Kırmızı pancar	111,60 ± 5,19	100,30 ± 7,80

Kalınlık ölçüm sonuçlarına göre; çapraz bağlama işleminin, nanolifli yüzeylerin kalınlığını belirgin bir şekilde etkilememekle birlikte bir miktar azalttığı tespit edilmiştir. Çapraz bağlama işleminden sonra; kalınlıktaki en belirgin değişim (%10 azalma), en yüksek lif çapı (inceliği) artışına (%60) sahip PVA/NaAlg/Kırmızı pancar nanolifli yüzeyde elde edilmiştir. Bu durum, çapraz bağlama işlemi sonrasında nanolifli yüzeylerdeki liflerin yassılaşmış olması ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca; aynı miktarda çözelti ile üretilmiş olmalarına rağmen ekstrakt içermeyen ve farklı ekstraktlar içeren nanolifli yüzeylerin ortalama kalınlık değerlerindeki belirgin farklılıklar, yüzeylerdeki lif çapı değerleri ile açıklanamamaktadır. Elektro lif çekim işlemi esnasında, kontrollü ve tekrarlanabilir bir nanolifli yüzey üretiminin gerçekleştirilmesindeki zorluklar bilinmektedir. Hem çap hem de kalınlık değerleri önemli sayılabilecek varyasyonlar içermektedir. Bu nedenle, yüzey kalınlıkları ile yüzeylerdeki lif çaplarının bağlantısı hakkında sağlıklı bir değerlendirme yapılması mümkün olmamaktadır.

4.5.5. Hava Geçirgenliği Test Sonuçları

Oksijen, yara iyileşmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Yara iyileşmesinde oksijenin rolü, bakterilerin oksidatif öldürülmesi, yeniden epitelizasyon, anjiyogenez ve kollajen sentezi şekilde özetlenebilir (Rodriguez ve ark. 2008). Hava geçirgenliği, yara örtüsünün oksijen geçişine izin vermesi için önemli bir faktördür (Yang ve Hu 2017). Üretilen nanolifli yüzeylerin çapraz bağlama öncesi ve sonrasında hava geçirgenliği ölçüm sonuçları Çizelge 4.17.'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Nanolifli yüzeylerin hava geçirgenliği ölçüm sonuçları

Nanolifli Yüzeyler	Çapraz bağlama öncesi (cm ³ /cm ² .s)	Çapraz bağlama sonrası (cm ³ /cm ² .s)
PVA/NaAlg	0,28 ± 0,02	0,35 ± 0,06
PVA/NaAlg/Mor lahana	0,28 ± 0,03	0,38 ± 0,04
PVA/NaAlg/Kara havuç	0,39 ± 0,05	0,48 ± 0,09
PVA/NaAlg/Kırmızı pancar	0,32 ± 0,02	0,45 ± 0,09

Üretilen nanolifli yüzeylerin hava geçirgenlik değerleri, karşılaştırma yapmak için oldukça düşüktür. Lin ve ark. (2010) tarafından yapılan çalışmada, GA ile çapraz bağlanmış PVA esaslı nanolifli yüzeyin (lif çapı 699 nm olan) hava geçirgenlik değeri 0,50 (cm³/cm².s) olarak ölçülmüştür. Literatürdeki kaynak göz önünde bulundurulduğunda; sonuçların, tez çalışmasıyla yakın değerlerde olduğu görülmüştür. Hava geçirgenliği, nanolifli yapılar için karmaşık bir olgudur. Nanoliflerin geometrisi, yapıların hafifliği ve inceliği nedeniyle test sırasında oluşan hava akımından etkilenebilmektedir. Nanolifli yapılar, yüksek yoğunluğa sahip olduğundan hava geçirgenlikleri düşüktür (Afshari, 2016). Sonuçlar incelendiğinde, çapraz bağlı yüzeylerin hava geçirgenliği değerlerinin bir miktar arttığı görülmüştür. Çapraz bağlama işlemi sonrasında liflerde meydana gelen yassılaşma lif çapının artmasına neden olmuş ve bunun da gözenekliliği etkilediği anlaşılmıştır.

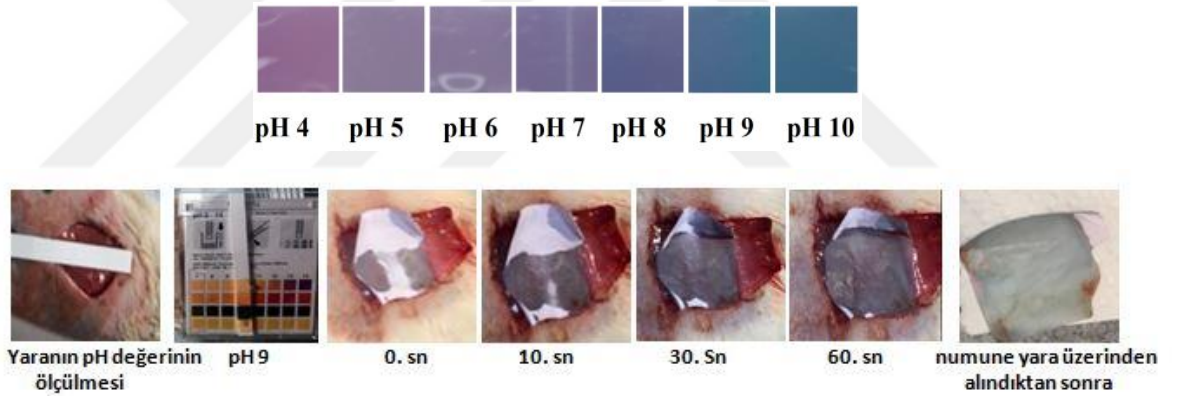
Bir yara pansumanının yarayı iyileştirici performansının, yaranın nefes alabilirliği ile ilişkili olduğu bilinmektedir. Sonuç olarak, üretilen nanolifli yapıların oksijen geçişi için uygun koşulları sağlayabildiği düşünülmektedir.

4.6. *In Vivo* Ortam Çalışmalarının Sonuçları

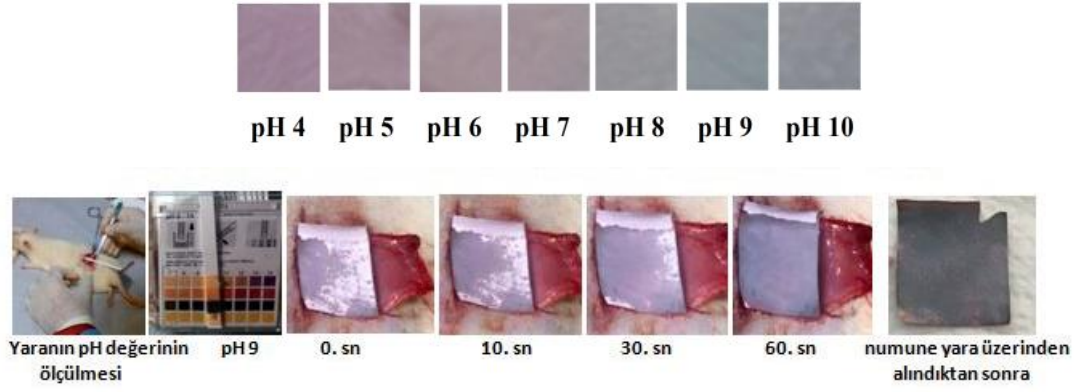
Yaraların iyileşme sürecinin takibinde kullanılmak üzere yara örtüsü amaçlı üretilmiş, çapraz bağlanmış ve sterilize edilmiş nanolifli yüzeylerin performansları sıçanlarda oluşturulan yara modeli üzerinde incelenmiştir. *In vivo* ortamda yapılan çalışmaların sonuçları, pH ile renk değişimi ve yara küçülmesi olmak üzere iki ayrı başlık altında değerlendirilmiştir.

4.6.1. Renk Değişiminin Değerlendirilmesi

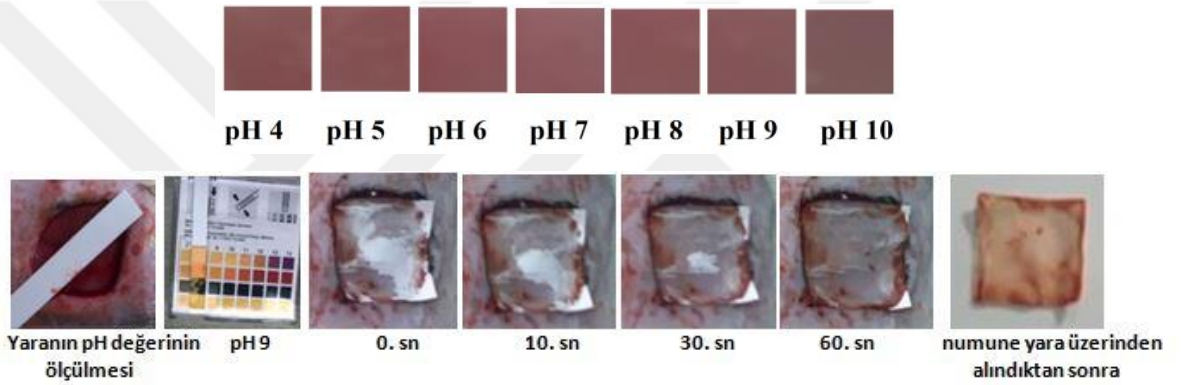
PVA/NaAlg/Mor lahana, PVA/NaAlg/Kara havuç ve PVA/NaAlg/Kırmızı pancar nanolifli yüzeylerin, yara üzerine yerleştirildiği 0., 10., 30. ve 60. saniyelerdeki görüntüleri sırasıyla Şekil 4.60.-62.'de verilmektedir.



Şekil 4.60. PVA/NaAlg/Mor lahana nanolifli yüzeyin *in vitro* ve (üst) *in vivo* (alt) ortamda renk değişimi



Şekil 4.61. PVA/NaAlg/Kara havuç nanolifli yüzeyin *in vitro* ve (üst) *in vivo* (alt) ortamda renk değişimi



Şekil 4.62. PVA/NaAlg/Kırmızı pancar nanolifli yüzeyin *in vitro* ve (üst) *in vivo* (alt) ortamda renk değişimi

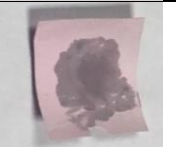
Tez çalışmasının temel amacı; antosiyanin içeren ekstrakt ilavesiyle üretilen PVA/NaAlg nanolifli yara örtülerinin, yara yüzeyindeki pH değişimi ile görsel olarak kolay takip edilebilir bir renk değişimi göstermesi ve böylece pH sensörü özellikli akıllı bir yara örtüsü prototipinin elde edilmesidir. Açıldığı ilk dakikalarda pH'ı bir pH kağıdı ile 8,0-9,0 olarak ölçülen yara üzerinde; mor lahana ekstraktı içeren nanolifli yüzeyde mavi-yeşil, kara havuç ekstraktı içeren nanolifli yüzeyde mavi-mor bir renk gözlemlenirken, kırmızı pancar ekstraktı içeren nanolifli yüzeyde herhangi bir renk değişimi oluşmamıştır. Çekilen fotoğraflar dikkate alındığında; özellikle mor lahana ve kara havuç ekstraktları içeren PVA/NaAlg nanolifli yüzeylerin, sıçanların sırt bölgesinde oluşturulmuş bir akut yarada (*in vivo* ortamda) pH'a bağlı olarak verdiği

renklerin, *in vitro* ortamda aynı pH'taki yüzeylerin rengi ile benzer olması çalışmanın başarısının bir ispatı olarak kabul edilmiştir.

Bununla birlikte; PVA/NaAlg/Kırmızı pancar nanolifli yüzey ile *in vivo* çalışmada elde edilen yara pH değeri ile gözle fark edilebilir anlamlı bir renk değişiminin olmadığına dair sonuç; PVA/NaAlg/Kırmızı pancar elektro lif çekim çözeltilerinin ve PVA/NaAlg/Kırmızı pancar nanolifli yüzeylerin pH 4,0-10,0 aralığındaki tampon çözeltiler içindeki fotoğraflarında, UV/VIS spektrumlarında, RGB, CIEL*a*b* ve ΔE^* renk farkı değerlerinde de açıkça ortaya konulmuştur. Kırmızı pancar ekstraktı içeren nanolifli yüzeylerin rengi, pH 7,0-9,0 aralığında kırmızı, kırmızı-turuncu nüansta meydana gelen değişim nedeniyle, özellikle *in vivo* ortamda (oluşan kanama ile birlikte) ayırt edilemez hale gelmiştir.

In vivo ortamda başarıyla renk değiştirme özelliğine sahip olduğu tespit edilen pH-sensör özellikli PVA/NaAlg/Mor lahana ve PVA/NaAlg/Kara havuç nanolifli yara örtülerinin yara iyileşme sürecinin ilk haftasında takibi sürdürülmüş, çekilen fotoğraflar Çizelge 4.18.'de verilmiştir.

Çizelge 4.9. Nanolifli yara örtülerinin iyileşme sürecinin ilk haftasında yara üzerindeki renk değişimleri

Nanolifli yüzeyler	İlk hali	Yara üzerinde 5 dk sonra	Yara üzerinde 3 gün sonra	Yara üzerinde 6 gün sonra
PVA/NaAlg				
PVA/NaAlg/Mor lahana				
PVA/NaAlg/Kara havuç				

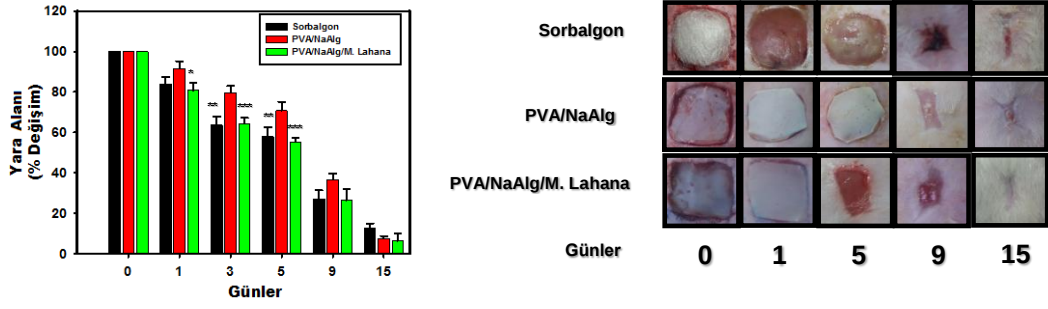
Yaranın oluşturulduğu ilk haftada, yaranın pH'ında önemi bir değişme gerçekleşmemiş ve başlangıçta ölçülen pH 9,0 değerini korumuştur. Ekstrakt içeren her iki yara örtüsü de, ölçüm günlerinde ölçülen pH'ı doğrulayacak bir renk değişimi göstermiştir. Ayrıca; yara örtülerindeki antosiyaninlerin etkisini vurgulamak amacıyla, ekstrakt içermeyen PVA/NaAlg nanolifli yüzeyin yara üzerinde 5. dakikada fotoğrafı çekilmiş ve yara üzerine yerleştirilmeden önceki renginde herhangi bir değişim olmadığı gösterilmiştir.

4.6.2. Yara Küçülmesinin Değerlendirilmesi

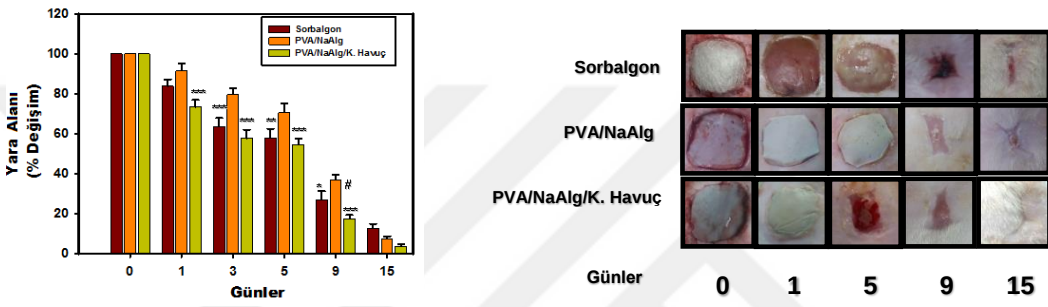
Sıçanlarda oluşturulan yaralar 15 gün boyunca takip edilmiş ve yara örtüsü olarak kullanılan çapraz bağlı nanolifli yüzeylerin ve ticari yara örtüsünün (Sorbalgon®) yara iyileşmesine olan etkileri araştırılmıştır. 0., 3., 5., 9. ve 15. günlerdeki her bir denek grubu için yara küçülme yüzdelерinin ortalama ve standart sapma değerleri hesaplanmış (Çizelge 4.19.), yara alanındaki % değişim olarak grafiklere aktarılmış ve yara bölgesinin fotoğrafları ile birlikte Şekil 4.63.-65.'te gruplar halinde, Şekil 4.66.'da toplu olarak verilmiştir.

Çizelge 4.10. Yara örtülerinin uygulandığı yaraların belirli günlerdeki yara küçülme yüzdeleri

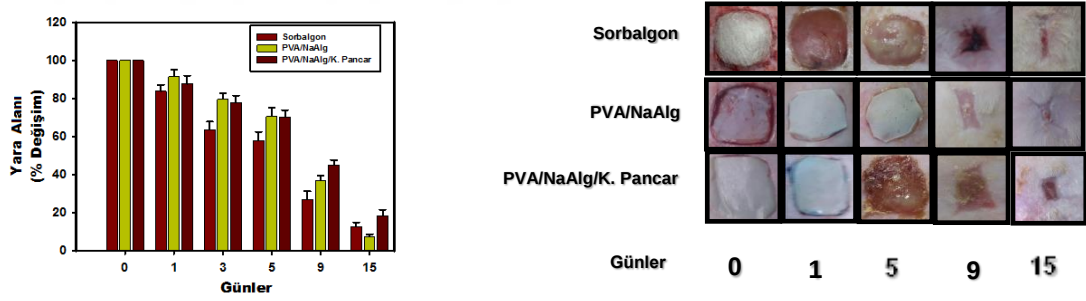
Yara örtüleri	1. gün	3.gün	5. gün	9. gün	15.gün
PVA/NaAlg	8,47 ± 3,65	20,36 ± 3,33	29,29 ± 4,44	63,25 ± 2,78	92,38 ± 1,18
PVA/NaAlg/ Mor lahana	19,18 ± 3,75	35,58 ± 2,74	44,84 ± 1,95	73,55 ± 5,44	93,69 ± 3,67
PVA/NaAlg/ Kara havuç	26,53 ± 3,57	42,31 ± 4,34	45,50 ± 3,11	82,59 ± 1,89	96,29 ± 1,15
PVA/NaAlg/ Kırmızı pancar	12,34 ± 4,35	21,93 ± 3,51	29,79 ± 3,82	55,02 ± 2,77	81,69 ± 3,35
Sorbalgon®	16,19 ± 3,42	36,37 ± 4,21	42,16 ± 4,75	72,98 ± 4,42	87,21 ± 2,16



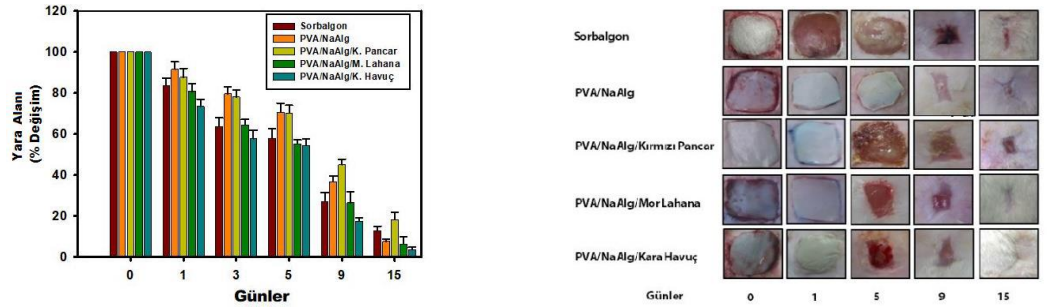
Şekil 4.63. PVA/NaAlg, PVA/NaAlg/Mor lahana ve Sorbalgon® için yara alanı (%) ve yara bölgesi fotoğrafları



Şekil 4.64. PVA/NaAlg, PVA/NaAlg/Kara havuç ve Sorbalgon® için yara alanı (%) ve yara bölgesi fotoğrafları



Şekil 4.65. PVA/NaAlg, PVA/NaAlg/Kırmızı pancar ve Sorbalgon® için yara alanı (%) ve yara bölgesi fotoğrafları



Şekil 4.66. Tüm gruplar için yara alanı (%) ve yara bölgesi fotoğrafları

Yara iyileşmesi sürecinde; sıçanların ölçülen ağırlıklarında yara oluşumunun etkisine bağlı olarak çok az bir miktar (% 5) azalma tespit edilmiş olmakla birlikte, belirgin bir değişme kaydedilmemiştir. Süreç boyunca sıçan kaybı olmamış, hayvanlar kontroller arasındaki dönemde sağlıklı bir şekilde beslenmelerine devam etmiştir.

Elde edilen grafikler ve çekilen fotoğraflar incelendiğinde; tüm yara örtüleri ile yara iyileşmesinin 15. günde büyük oranda tamamlandığı, 9. günden itibaren iyileşmenin yaklaşık iki kat oranında hızlandığı anlaşılmıştır. Ancak kendi içlerinde bir kıyaslama yapıldığında; tüm ölçüm günlerinde en hızlı yara küçülmesinin (özellikle ilk üç günde), PVA/NaAlg/Kara havuç nanolifli yüzey ile kapatılan bölgede gerçekleştiği görülmektedir. Bu yüzeyi, PVA/NaAlg/Mor lahana nanolifli yüzey ile Sorbalgon® birlikte takip etmektedir. Ekstrakt içermeyen PVA/NaAlg nanolifli yüzey PVA/NaAlg/Kırmızı pancar nanolifli yüzey ile birlikte, ilk beş günde yara iyileşmesine en az katkı koyan yara örtüleri iken; 9. ve 15. günlerde en düşük yara iyileşmesi, belirgin bir şekilde PVA/NaAlg/Kırmızı pancar (sırasıyla yaklaşık %55 ve %82) nanolifli yüzey ile elde edilmiştir.

Yara iyileşmesinin 15. gününde; sırasıyla PVA/NaAlg/Kara havuç (yaklaşık %96), PVA/NaAlg/Mor lahana (yaklaşık %94) ve PVA/NaAlg (yaklaşık %92) nanolifli yara örtülerinin Sorbalgon® (yaklaşık %87) ticari yara örtüsünden daha iyi yara küçülme yüzdeleri vermesi dikkat çekicidir. Elektro lif çekim yöntemi ile üretilen PVA/NaAlg nanoliflerinden oluşan yüzeyin, sık kullanılan kalsiyum alginat esaslı klasik dokusuz yüzey ticari bir yara örtüsünden daha iyi sonuç vermesi, nanolifli yapıların sahip olduğu avantajlı özellikler (geniş spesifik yüzey alanları, nano gözenekli yapıları, ekstraselüler matrikse benzerlikleri vb.) ve doku rejenerasyonu ve yara iyileşmesi üzerinde ispatlanmış etkileri (Venugopal ve ark. 2004, Venugopal ve ark. 2006, Chen ve ark. 2008) nedeniyle, yara örtüsü olarak kullanım potansiyeli olduğu öngörüsünü bir kez daha doğrulamaktadır.

Özellikle yüksek fenolik bileşik içeriğine sahip (Çizelge 4.3.) mor lahana ve kara havuç ekstraktı içeren nanolifli yüzeylerinin başarısında, yaranın inflamasyon evresinde görülen çeşitli sitokinler ve dönüştürücü büyüme faktörlerinin aktivasyonunda ve

çoğalmasında antosiyaninlerin önemli rol üstlendiği ve yara iyileşmesini hızlandırdığı düşünülmektedir. Yara iyileşmesi; yapısal ve fonksiyonel bütünlüğü bozulmuş dokuların restorasyonu için, kompleks basamaklarda gerçekleşen hücresel ve biyokimyasal faaliyetlerin bütünüdür (Shrivastav ve ark. 2018). Yara iyileşmesini, bakteriyel enfeksiyon, nekrotik doku, lenf blokajı ve diyabet gibi çeşitli faktörler geciktirirken, fenolik bileşikler (antosiyantinler, flavonoidler ve fenolik asitler) süreci teşvik etmektedir (Kumarasamyraja ve ark. 2012). Ayrıca; yaralarda serbest radikal oluşumu, hücre zarının veya hücre içi organellerin bazı işlevlerini olumsuz yönde etkileyebilmekte ve inflamatuvar sinyal basamağını başlatabilmektedir (Oryan ve ark. 2018). Flavonoidler, reaktif oksijen türlerinin süpürülmesi, hücresel antioksidan enzimlerin aktivasyonu, metal şelatlama aktivitesi, oksidazların inhibasyonu, nitrik oksidin neden olduğu oksidatif stresin azaltılması ve antioksidan özelliklerin artırılmasına bağlı olarak serbest radikal hasarını önlemektedirler. Flavonoidlerin belirtilen bu özellikleri yanında, antiinflamatuvar, antimikrobiyal ve antikanser gibi biyolojik etkileri de bulunmaktadır (Prochazkova ve ark. 2011).

In vivo sonuçları, kullanılan mor lahana, kara havuç ve kırmızı pancar ekstraktlarının kimyasal analiz sonuçları (tekli antosiyanin ve tekli fenolik bileşik içeriği) (Çizelge 4.2. ve 4.3.) ile ilişkilendirilerek değerlendirilmiştir. Tekli antosiyaninler arasında siyanidin bileşikleri içeren gıdaların daha iyi bir antiinflamatuvar etkiye sahip oldukları bildirilmektedir (Nizamutdinova ve ark 2009, Velde ve ark. 2019). Tez çalışması kapsamında; toplam antosiyanin içeriği en yüksek örnekler mor lahana (8.93 mg/g kalıntı) ve kara havuç (10.25 mg/g kalıntı) ekstraktları olup, tekli antosiyanin olarak kara havuçta siyanidin 3-o-sambubiosit klorür (422,33 mg/100 g) ve mor lahanada kerasiyanin klorür (152,00 mg/100 g) tespit edilmiştir. Hem bileşen çeşitliliği hem de miktar açısından fenolik bileşik kompozisyonu en yüksek olan ekstraktın, kara havuç olduğu bunu mor lahananın izlediği belirlenmiştir. Her iki ekstrakta da temel fenolik asitlerin klorojenik asit ve kafeik asit olduğu saptanmıştır. Kafeik asit ve türevleri antioksidan aktivitede önemli rol oynayan fenolik asitlerden biridir (Oryan ve ark. 2018). Ayrıca; flavonoidlerden olan ve yüksek antioksidatif, antiinflamatuvar etkileri bilinen (Liu ve ark. 2010) kuersetin bileşiklerinin özellikle kara havuç ekstraktında yüksek miktarda olduğu, kırmızı pancar ekstraktının ise, flavonoidler açısından diğer

ekstraklara göre oldukça fakir olduğu belirlenmiştir. Kırmızı pancar ekstraktı içeren nanolifli yara örtüsünün, yara iyileşme sürecindeki olumsuz etkisinin bir diğerk nedeninin de içerdiki şeker miktarından kaynaklandığı düşünölmektedir. Yapılan bitki ekstraksiyonu polar bir çözücü kullanılarak gerçekteştiğı için antosiyanin ve fenolik bileşikler yanında, polar çözücülerde çözünen şekerler gibi bir çok bileşik de ekstrakta geçebilmektedir. şekerler birçok mikroorganizma tarafından karbon kaynağı olarak kullanılmakta ve bunları kullanarak gerek duydukları enerjiyi sağlamaktadırlar (Madigan ve ark. 2003, Tunail 2009). Kırmızı pancarın yaklaşık %6,8-7,1 toplam şeker (Straus ve ark. 2012) içeriğı nedeniyle, yarada bulunan konakçı mikroorganizmaların gelişimlerini teşvik ettiğı ve buna bağılı olarak da yara iyileşmesini geciktirdiğı yorumu yapılabilir.

Sonuç olarak; yara iyileşmesine katkıları açısından PVA/NaAlg/Kara havuç > PVA/NaAlg/Mor lahana > PVA/NaAlg/Kırmızı pancar şeklindeki sıralamanın, kullanılan ekstraktların antosiyanin ve fenolik bileşik içerikleri ile bağılantılı olduğı açıktır.

5. SONUÇ

2000’li yılların başında dünyada meydana gelen teknolojik gelişmelerden, tekstil sektörü de etkilenmiş ve “akıllı tekstil” diye adlandırılan yeni bir malzeme tanımı yapılmıştır. Akıllı tekstiller, çok yönlü bir araştırma alanıdır. Tekstilin yanı sıra kimya, elektronik, tıp gibi birçok başka disiplinde yer alması gerekmektedir. Tek bir araştırmacının ve/veya birimin bu tür çalışmaları yürütmesi zordur. Multidisipliner çalışmalar için yeni ağların oluşturulması ise, hem zaman hem de bütçe gerektirmektedir. Bu tez çalışması ile akıllı tekstil araştırmaları için gerekli olan bilgi çeşitliliği bir kez daha ortaya konulmuştur.

Son yıllarda insan ömrünün uzamasıyla ve tıbbi alana yapılan yatırımlarla yaşam kalitesinin artmasında belirli bir yükselme görülse de, iyileşmeyen yaralar gibi kronik sağlık sorunlarında da bir artış görülmektedir. Hızlı ve etkili bir yara iyileşme süreci, tıbbi maliyetleri ve hastaneye yatış sürelerini önemli ölçüde azaltabilir. Yeni nesil yara örtülerinin geliştirmesiyle ilgili çalışmalar artmasına rağmen, mevcut seçenekler hızlı ve optimum bir doku rejenerasyonu için tüm gereklilikleri yerine getirememektedir. Nanobilim ve nanoteknolojinin gelişimi, yara bakımında kullanılan malzeme ve tasarımların geliştirilmesinde önemli bir zemin oluşturmuştur. Bu tez kapsamında; doğal kökenli bileşenlerin sahip olduğu antibakteriyel ve antinflamatuar gibi özelliklerin nano yapıli malzemelerle birleştirilmesi ve biyosensör özelliğinin kazandırılması sayesinde, yeni nesil akıllı yara örtülerinin geliştirilmesi açısından umut verici bir yaklaşım ortaya konulmuştur.

Bu çalışmada; yara sürecinin görsel olarak takibinde kullanılması amacıyla üretilen nanolifli yara örtüleri için, biyobozunur ve biyoyumlu PVA ve NaAlg polimerleri seçilmiştir. Nanolifli yara örtülerine pH-sensör özelliğinin kazandırılması amacıyla; ülkemizde yetiştirilen mor lahana, kara havuç ve kırmızı pancar bitkileri ekstrakte edilerek, insan ve çevreyle uyumlu doğal pH-indikatörü olan antosiyaninlerin elektro lif çekim çözeltileri içerisinde belli oranlarda dahil edilmesi sağlanmıştır.

Tez çalışmasına öncelikle; yerli mor lahanaya, kara havuç ve kırmızı pancar bitkilerinden katı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile ekstrakt hazırlanması ve ekstraktların yapısındaki pH ile renk değiştirme özelliğine sahip antosiyaninlerin miktar, kompozisyon ve stabilizasyon açısından karakterize edilmesi sağlanmıştır. Buna göre; kara havuç ekstraktında mor lahanaya göre daha yüksek miktarda antosiyanin olduğu belirlenmiş, kırmızı pancar ekstraktında ise kara havuç ekstraktındakine yakın değerde betalein (azotlu antosiyanin) tespit edilmiştir. Her üç bitki ekstraktı için de; yaklaşık 120 gün boyunca aralıklarla gerçekleştirilen antosiyanin/betalein miktarı ölçüm sonuçlarında belirgin bir değişme olmamakla birlikte, özellikle kara havuç antosiyaninlerinin en yüksek kararlılığa sahip olduğu anlaşılmıştır. Bitki ekstraktlarında belirlenen tekli antosiyanin ve tekli fenolik bileşik kompozisyonlarına göre; kara havuç ekstraktının hem bileşen çeşitliliği hem de miktar açısından en yüksek değerlere sahip olduğu, bunu mor lahanaya ekstraktının izlediği görülmüştür. Kırmızı pancarın ise, betanin ve isobetanin içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir.

Bitki ekstraktları karakterize edildikten sonra, 2/1 hacim oranında karıştırılan %12 PVA / %1 NaAlg çözeltilerine ağırlıkça %1, %2 ve %3 oranında mor lahanaya, kara havuç ve kırmızı pancar ekstrakt çözeltileri ilave edilmiştir. Hazırlanan karışım çözeltileri, elektro lif çekim parametreleri ve pH ile renk değiştirme özellikleri açısından karakterize edilmiştir. Elektro lif çekim yöntemini önemli ölçüde etkileyecek olan çözelti özelliklerine ait değerler incelendiğinde; PVA/NaAlg çözeltisine artan konsantrasyonda ekstrakt çözeltisi ilave edilmesi ile birim hacme düşen polimer konsantrasyonunun azalması nedeniyle, viskozite değerlerinin düştüğü ve sulu ekstrakt çözeltilerinin içerisinde antosiyaninlerin dışında bazı iyonların bulunması nedeniyle, elektrik iletkenliğinin arttığı tespit edilmiştir. Yüzey gerilimi değerlerinin çok az düşmekle birlikte belirgin bir şekilde değişmediği ve pH değerlerinin, kara havuç çözeltisi hariç, bir miktar arttığı belirlenmiştir. Sonuç olarak; PVA/NaAlg/ekstrakt çözeltilerinin, düşük yüzey gerilimi, yeterli iletkenlik ve nispeten yüksek viskozite ve pH değerleri sayesinde elektro çekilebilirlik açısından başarılı olacağı kanısına varılmıştır.

Elektro lif çekim çözeltilerinin pH ile renk değiştirme kapasitelerinin tayin edilmesi için; PVA/NaAlg/Mor lahanaya, PVA/NaAlg/Kara havuç ve PVA/NaAlg/Kırmızı pancar

çözeltileri pH 4,0-10,0 aralığındaki tampon çözeltileri ile seyreltilerek UV/VIS spektrofotometre ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, aynı tampon çözeltileri ile seyreltilmiş mor lahana, kara havuç ve kırmızı pancar ekstrakt çözeltilerinin spektrumları karşılaştırılmıştır. pH 4,0-10,0 aralığında mor lahana ve kara havuç ekstrakt çözeltileri ile PVA/NaAlg/Mor lahana ve PVA/NaAlg/Kara havuç çözeltilerine ait spektrumların ve maksimum absorpsiyonun gerçekleştiği dalga boylarının ($\lambda_{\max}$) neredeyse tamamen örtüşmesi nedeniyle; hem mor lahana hem de kara havuç ekstraktında yer alan antosiyaninlerin, PVA/NaAlg çözeltisi içerisinde renk değiştirme özelliklerini kaybetmeden kararlı bir şekilde bulunabildiği sonucuna ulaşılmıştır. Böylece; farklı pH değerlerine sahip PVA/NaAlg/Mor lahana ve PVA/NaAlg/Kara havuç çözeltilerinin $\lambda_{\max}$ değerlerinde belirgin bir kaymanın olması ile pH değeri değiştikçe çözelti renginin belirgin bir şekilde değiştiği ve gözle görülür bir renk değiştirme özelliğine sahip nanolifli yüzeylerin hazırlanması için uygun oldukları kanıtlanmıştır. Diğer taraftan; pH 4,0-10,0 aralığında kırmızı pancar ekstrakt çözeltileri ile PVA/NaAlg/Kırmızı pancar çözeltilerine ait spektrumların ve $\lambda_{\max}$ değerlerinin aynı olduğu böylece, kırmızı pancar ekstraktında bulunan betaleinlerin PVA/NaAlg çözeltisi içerisinde renk değiştirme özelliklerini koruduğu anlaşılmakla birlikte; farklı pH'lardaki $\lambda_{\max}$ değerlerinde belirgin bir kaymanın olmaması, PVA/NaAlg/Kırmızı pancar çözeltilerinde gözle fark edilebilir belirgin bir renk değişiminin olmadığını göstermiştir.

Elektro lif çekim çözeltilerinin renk değiştirme kapasiteleri ayrıca, çözelti fotoğrafları üzerinden RGB değerlerinin belirlenmesi, RGB değerlerinin CIEL*a*b* değerlerine dönüştürülmesi ve CIEL*a*b* değerleri kullanılarak ΔE^* renk farkı değerlerinin hesaplanması ile tespit edilmiştir. PVA/NaAlg/Mor lahana ve PVA/NaAlg/Kara havuç çözeltileri için; çözelti renkleri ile RGB değerlerinin uyumlu olduğu ve asidik çözeltilerde pembe-kırmızı-turuncu renkler, bazik çözeltilerde mavi-yeşil renkler olduğu gözlemlenmiştir. PVA/NaAlg/Kırmızı pancar çözeltisi için ise; tüm pH değerlerinde belirgin bir kırmızı-turuncu renk elde edilmiştir. Antosiyaninlerin asidik çözeltilerinde verdikleri kuvvetli kırmızı renkler nedeniyle; R değerlerinin en çok değiştiği ekstrakt konsantrasyonlarının, görsel olarak da fark edilebilecek en anlamlı renk değişimini verdiği görülmüştür. Benzer şekilde; CIEL*a*b* değerlerine göre, PVA/NaAlg/Mor lahana ve PVA/NaAlg/Kara havuç çözeltilerinin asidik-alkali

değişimde özellikle kırmızı-yeşil renk aralığında değişim gösterdiği, PVA/NaAlg/Kırmızı pancar çözeltisinde ise benzer bir değişimin olmadığı anlaşılmıştır. ΔE^* renk farkı değerlerine göre; PVA/NaAlg/Mor lahana çözeltilerinin ekstrakt konsantrasyonu arttıkça pH 4,0-10,0 aralığında hesaplanan renk farklılıkları artarken, PVA/NaAlg/Kara havuç çözeltilerinin ekstrakt konsantrasyonu arttıkça içeriğindeki şeker miktarı nedeniyle, pH değerleri arasındaki renk farklılıkları azalmıştır. PVA/NaAlg/Kırmızı pancar çözeltilerinin renk farkı değerleri ise; pH 4,0-10,0 aralığında anlamlı (genelde 5'in üstünde) olmakla birlikte, özellikle pH 5,0-8,0 aralığında, diğer iki çözeltinin renk farklarından düşük olmuş ve ekstrakt konsantrasyonu arttıkça artmıştır. Tüm sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, pH 4,0-10,0 arasında görsel olarak en iyi fark edilen renk değişimlerinin ve anlamlı renk farkı değerlerinin, PVA/NaAlg/Mor lahana çözeltisi için %3'lük konsantrasyonda, PVA/NaAlg/Kara havuç çözeltisi için %1'lik konsantrasyonda ve PVA/NaAlg/Kırmızı pancar çözelti için %3'lük konsantrasyonda elde edildiği kanaatine varılmıştır.

Belirlenen elektro lif çekim çözeltileri kullanılarak yapılan parametre çalışmalarında; polimer çözeltilerine ekstrakt ilavesinin, çözeltilerin elektro çekilebilirliğini ve elektro lif çekim prosesinin dinamiklerini önemli ölçüde etkilemediği ve çözeltideki antosiyaninlerin oluşan yüzeyleri renklendirdiği gözlemlenmiştir. Böylece; boncuk hatası içermeyen veya çok az içeren, düzgün, üniform, sürekli ve ince liflerin yer aldığı yüksek gözeneklilikte nanolifli yüzeylerin elde edilmesi için en uygun çalışma koşulları belirlenmiştir. Nanolifli yüzeylerden alınan SEM fotoğrafları ve ölçülen lif çapı değerleri dikkate alındığında; ekstrakt içeren yüzeylerin bir miktar boncuklu bir yapı oluşturduğu ve lif çapının bir miktar düştüğü belirlenmiştir. Bununla birlikte; hem ekstrakt içermeyen hem de ekstraktlı yüzeylerde yaklaşık 155-242 nm gibi oldukça düşük lif çapı değerleri elde edilmesi, biyosensör olarak kullanımı hedeflenen nanolifli yüzeyler için başarı olarak kabul edilmiştir.

Nanolifli yüzeylerin üretilmesinde kullanılan PVA ve NaAlg suda çözünen polimerlerdir. Bu nedenle; üretilen yüzeylere, çapraz bağlama işleminin yapılması gerekmiştir. Bu amaçla; üretilen nanolifli yüzeylerin morfolojik özelliklerine zarar vermeyen ve toksik etkileri olmayan GA çapraz bağlama ajanının optimum

konsantrasyon ve uygulanma süresi, yapılan parametre çalışması ile belirlenmiş ve üretilen PVA/NaAlg, PVA/NaAlg/Mor lahanası, PVA/NaAlg/Kara havuç ve PVA/NaAlg/Kırmızı pancar nanolifli yüzeyler üzerinde %1,25 konsantrasyonda GA ajanı ile 10 dakika çapraz bağlama işlemi uygulanmıştır. Böylece; nanolifli yüzeyler, yapısal bozunmaya, jelleşmeye ya da çözünmeye uğramadan başarıyla suya dayanıklı hale getirilmiştir. Çapraz bağlama işlemi sonrasında yapılan boya sabitliği testinde ise; çapraz bağlama ajanı olarak kullanılan GA'nın ve çözücü olarak kullanılan asetonun, antosiyaninlerin yüzeyden sızmasına sebep olmadığı ispatlanmıştır. Çapraz bağlama işlemi sonrasında elde edilen SEM fotoğraflarında; nanolifli yüzeylerin lifli yapısını kaybetmediği ancak, oluşan yeni çapraz bağların lifli yapıyı sıkılaştırması ve bu esnada oluşan çözücü buharlaşması nedeniyle liflerin yassılaştığı ve temas noktalarında yapışmaların olduğu görülmüştür. Böylece, çapraz bağlama işlemi ile nanoliflerin ortalama çap (incelik) değerleri yaklaşık %60 oranında artarak 213-263 nm seviyelerine çıkmış, yüzey gözenekliliği de belirgin şekilde azalmıştır.

Çapraz bağlı nanolifli yüzeyler, pH 4,0-10,0 aralığındaki tampon çözeltiler içerisine 1 dakika daldırılıp çıkarıldıktan sonra pH ile renk değişimleri gözlemlenmiş ve fotoğrafları çekilmiştir. Buna göre; nanolifli yüzeylerin farklı pH'larda verdiği renklerin, hem saf ekstrakt çözeltilerinin hem de elektro lif çekim çözeltilerinin aynı pH'lardaki rengi ile benzer olduğu açıkça görülmüş ve bu durum, bitki ekstraktlarındaki antosiyaninlerin nanolifli yapıya dahil olduğunun bir ispatı olarak kabul edilmiştir. PVA/NaAlg/Mor lahanası nanolifli yüzey, asidik ortamda kırmızı-mor renkten alkali ortamda mavi-yeşil renge doğru belirgin; PVA/NaAlg/Kara havuç nanolifli yüzey, kırmızı-bordo renkten yeşil-gri renge doğru daha zayıf bir renk değişimi gösterirken; PVA/NaAlg/Kırmızı pancar nanolifli yüzey, kuvvetli kırmızı-turuncu renkten kırmızı renge doğru görsel olarak fark edilemeyen bir renk değişimi göstermiştir. Özellikle pH 6,0-8,0 arasında belirgin bir değişimine sahip olan nanolifli yüzeyin yara ortamında daha başarılı olacağı düşünülmüş ve bu başarıya en çok PVA/NaAlg/Mor lahanası nanolifli yüzeyin ulaştığı, PVA/NaAlg/Kara havuç nanolifli yüzeyin de yara örtüsü olarak kullanımının uygun olabileceği anlaşılmıştır.

Özellikle PVA/NaAlg/Mor lahana ve PVA/NaAlg/Kara havuç nanolifli yüzeylerin reflektans spektrofotometresi ile hem pH'a hem de zamana bağlı olarak yapılan ölçümlerinden elde edilen CIEL*a*b* değerleri, hedeflenen ve beklenen renk değişim davranışıyla uyumlu bulunmuştur. Ekstrakt içeren üç nanolifli yüzey arasında; pH ile belirgin renk değişimi ve renk doygunluğu açısından en iyi sonuçlar PVA/NaAlg/Mor lahana yüzeyde elde edilirken, uzun süreli kullanımında kararlı (stabil) bir renk verme davranışı açısından en iyi sonuçlar PVA/NaAlg/Kara havuç nanolifli yüzeyde elde edilmiştir.

Ekstrakt içermeyen ve içeren nanolifli yüzeyler, çapraz bağlama işlemi öncesinde ve sonrasında kimyasal, termal ve performans özellikleri açısından karakterize edilmiştir. Hem ekstrakt içeriğinin hem de çapraz bağlama işleminin nanolifli yüzeylerin kimyasal yapısı üzerindeki etkisini incelemek için gerçekleştirilen FTIR analizinde; PVA ve NaAlg polimerlerinin yapısında yer alan serbest OH grupları ile GA molekülü arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda asetal köprülerinin oluşumu nedeniyle, C-O-C gerilmesine ait absorpsiyon bandlarının oluştuğu ve OH gruplarından kaynaklanan absorpsiyon bandının şiddetinde büyük bir azalmanın meydana geldiği açıkça görülmüştür. Buna göre; GA ile çapraz bağlama işleminin kimyasal olarak başarıyla gerçekleştiği kanıtlanmıştır. Ayrıca nanolifli yüzeylerin yapısında yer alan antosiyaninler (veya betaleinler) OH grubu içerdiğinden ve glikozitler (ya da diğer şekerler) halinde bulunduğundan; ekstrakt içeren nanolifli yüzeylerin FTIR spektrumlarında, OH gruplarından kaynaklanan absorpsiyon bandları ve C-O gerilmesine ait ilave absorpsiyon bandları tespit edilmiştir.

Ekstrakt içermeyen ve içeren nanolifli yüzeylerin çapraz bağlama öncesi ve sonrasındaki TGA analizinde; antosiyanin içeriğinin, nanolifleri oluşturan polimerlerdeki OH ve COOH gruplarını bloke etmesi nedeniyle nanolifli yüzeylerin hidrofilitesini azalttığı, GA'nın ise, nanolifli yüzeylerin termal stabilitesini artırdığı tespit edilmiştir.

Gerçekleştirilen antibakteriyel etkinlik testinde; nanolifli yüzeyler üzerine ekimi yapılan *S. Aureus* bakterisinin 24 saat sonra çok büyük oranda öldüğü, daha dayanıklı olan *E. Coli* bakterisinin ise bitki ekstraktı içeren tüm yüzeylerde %90'a varan oranlarda arttığı

belirlenmiştir. Her iki bakteri için de, çapraz bağlı nanolifli yüzeylerde bakteri ölümünün arttığı belirlenmiştir. Tüm yüzeyler arasında; her iki bakterinin azalma oranı açısından en avantajlı sonucu, PVA/NaAlg/Kara havuç nanolifli yüzey vermiştir.

Üretilen nanolifli yüzeylerin çapraz bağlama öncesi ve sonrasında yapılan kalınlık ölçüm sonuçlarına göre; çapraz bağlama işlemi sonrasında, meydana gelen lif yassılaşması nedeniyle yüzey kalınlığında bir miktar azalma tespit edilmiştir.

Hava geçirgenliği test sonucunda ise, elde edilen nanolifli yüzeylerin yara iyileşmesi için gerekli olan oksijen geçişine imkanı sağlayabildiği sonucuna varılmıştır.

Üretilen nanolifli yüzeylerin; pH-sensör yara örtüsü olarak kullanım performanslarının belirlenmesi ve ticari bir yara örtüsü ile karşılaştırılması amacıyla *in vivo* ortamda yapılan çalışmaların sonuçları, renk değişimi ve yara iyileşmesi açısından değerlendirilmiştir.

Tez çalışmasının temel amacı; antosiyanin içeren ekstrakt ilavesiyle PVA/NaAlg nanolifli akıllı yara örtüsü prototiplerinin üretimi ve bu pH-sensör özellikli yara örtülerinin yara iyileşme sürecinde görsel olarak takip edilebilir bir renk değişimi vereceği ve enfeksiyon oluşumunun belirlenmesinde kullanılabileceği öngörüsünün doğrulanmasıdır. Ekstrakt içeren PVA/NaAlg nanolifli yara örtülerinin sıçanların sırt bölgesinde oluşturulmuş bir yara üzerine yerleştirildiği ilk dakikada, ölçülen yara pH'ını (8,0-9,0) doğrulayacak bir renk dönüşümü gösterdikleri belirlenmiştir. Özellikle PVA/NaAlg/Mor lahana ve PVA/NaAlg/Kara havuç nanolifli yara örtüleri, yara iyileşme sürecinin ilk haftasında da, belirli günlerinde ölçülen pH'ı doğrulayacak bir renk değişimi göstermiştir. PVA/NaAlg/Kırmızı pancar nanolifli yara örtüsü ise; verdiği kırmızı-turuncu nüans nedeniyle, yara yüzeyindeki kanama ile birlikte gözle fark edilebilir bir değişim göstermemiştir.

Sıçanlarda oluşturulan yaralar 15 gün boyunca takip edilerek, ekstrakt içermeyen ve içeren tüm nanolifli yara örtülerinin yara küçülmesine etkileri ticari bir yara örtüsü ile kıyaslanarak belirlenmiştir. Tüm ölçüm günlerinde en hızlı yara küçülmesinin,

PVA/NaAlg/Kara havuç nanolifli yüzey (yara iyileşmesinin hızlandığı 9. günde yaklaşık %83) ile kapatılan bölgede gerçekleştiği görülmüştür. Bu yüzeyi, PVA/NaAlg/Mor lahana nanolifli yüzey (9. günde yaklaşık %74) ile ticari yara örtüsü (9. günde yaklaşık %73) birlikte takip etmiştir. PVA/NaAlg/Kırmızı pancar nanolifli yüzey (9. günde yaklaşık %55) ise, yara iyileşmesine en az katkı koyan yara örtüsü olmuştur. Bu sonuçlar, kara havuç ekstraktında tespit edilen hem antiinflamatuvar, antimikrobiyal etkileri bulunan zengin fenolik bileşik kompozisyonu hem de antioksidan etkileri bilinen kafeik asit ve kuersetin bileşik içeriği ile uyumlu bulunmuştur. Kırmızı pancar ekstraktındaki yüksek miktardaki şeker içeriği, yarada bulunan konakçı mikroorganizmaların gelişimlerini teşvik ettiği için, test edilen tüm yara örtüleri içerisinde yara iyileşmesinde en düşük başarıya sahip olmasına neden olmuştur.

Bu tezde; halokromik özellik kazandırılmış akıllı tekstil malzemelerinin tıbbi alanda kullanımı değerlendirilmiştir. Doğal halokromik boyarmaddelerin kullanımına yönelik yapılan çalışmalar henüz kısıtlı olmasına rağmen; bu tez ile, özellikle nanoteknolojinin verdiği imkanlar kullanılarak üretilen tekstil yüzeyleri ile doğal pH-indikatörlerinin birleştirilmesinin tıp alanında yeni uygulamalara fırsat tanıyabilecek potansiyele sahip olduğu ortaya konulmuştur. Tez çalışması kapsamında; ülkemizde yetiştirilmekte olan mor lahana, kara havuç ve kırmızı pancar bitkilerinden, yüksek antosiyanin içeriğine ve stabilitesine sahip ekstraktlar başarıyla elde edilmiştir. Mor lahana ve kara havuç ekstraktı içeren polimer çözeltilerinin, pH 4,0-10,0 aralığında gözle görülür bir renk değiştirme özelliğine sahip olduğu tespit edilmiştir. PVA/NaAlg polimer karışımına bitki ekstraktları ilave edilerek, elektro lif çekim yöntemiyle, 150-250 nm çaplarında sürekli ve üniform nanoliflerden oluşan yüzeyler elde edilmiştir. Mor lahana ve kara havuç ekstraktları içeren nanolifli yüzeyler, hem *in vitro* hem de *in vivo* ortamda, pH değişimi ile çıplak gözle fark edilebilir bir renk değişimi göstermiştir. Yara küçülmesi çalışmasında; en başarılı sonuç, kara havuç ekstraktı içeren nanolifli yüzey ile elde edilmiştir. Doğal bitki ekstraktı içeren ve pH ile renk değiştiren akıllı yara örtüsü amaçlı nanolifli yüzeyler, bu alanda öncü bir çalışmadır. Sonuç olarak; pH ile renk değiştiren tekstil uygulamalarının pek çoğu prototip aşamasında olmakla birlikte, değişen ve

gelişen teknolojiyle birlikte orta vadede pazarda yer bulabilecek konuma gelebileceği düşünülmektedir.

Tez konusu ile ilgili olarak; ileride yapılması planlanabilecek çalışmalara katkıda bulunmak amacıyla aşağıdaki öneriler sunulabilir.

- ✓ Karadut ve frenk üzümü gibi antosiyaninlerce zengin diğer bitki ekstraktlarının elektro çekilebilirliği ve halokromik etkileri araştırılabilir.
- ✓ pH-sensör özellikli nanolifli yara örtülerinin yara iyileşmesi üzerindeki etkileri histopatolojik olarak değerlendirilebilir.
- ✓ Doğal pH-indikatörleri içeren malzemelerin, saklama koşulları ve raf ömrü ile ilgili parametreler incelenebilir.

KAYNAKLAR

- 3M™ Tegaderm™ Hidrojel Yara Dolgu Jeli,** [https://www.3m.com.tr/3M/tr TR/turkiye-tr/tum-urunler/~3M-Tegaderm-Hidrojel-Yara-Dolgu-Jeli](https://www.3m.com.tr/3M/tr/TR/turkiye-tr/tum-urunler/~3M-Tegaderm-Hidrojel-Yara-Dolgu-Jeli)
[91110/?N=5002385+8707795+8707798+8711017+8711098+8711132+8711738+3294776101&rt=rud](https://www.3m.com.tr/3M/tr/TR/turkiye-tr/tum-urunler/~3M-Tegaderm-%C5%9Eeffaf-Film-%C3%96rt%C3%BC-1624W/?N=5002385+8707795+8707798+8711017+8711098+8711132+8711738+3294776101&rt=rud) (Son erişim tarihi, 19 Ağustos 2020)
- 3M™ Tegaderm™ Şeffaf Film.** [https://www.3m.com.tr/3M/tr TR/turkiye-tr/tum-urunler/~3M-Tegaderm-%C5%9Eeffaf-Film-%C3%96rt%C3%BC-1624W/?N=5002385+8707795+8710820+8711017+8711098+8711738+3292860817&rt=rud](https://www.3m.com.tr/3M/tr/TR/turkiye-tr/tum-urunler/~3M-Tegaderm-%C5%9Eeffaf-Film-%C3%96rt%C3%BC-1624W/?N=5002385+8707795+8710820+8711017+8711098+8711738+3292860817&rt=rud)(Son erişim tarihi, 19 Ağustos 2020)
- Abdelgawad, A. M., Hudson, S. M., Rojas, O. J. 2014.** Antimicrobial Wound Dressing Nanofiber Mats from Multicomponent (Chitosan/Silver-NPs/Polyvinyl Alcohol) Systems. *Carbohydr. Polym. Carbohydrate Polymers*, 100: 166-178.
- Adanur, S., Ascioglu, B. 2007.** Nanocomposite Fiber Based Web and Membrane Formation and Characterization. *Journal of Industrial Textiles*, 36(4): 311-327.
- Aderibigbe B. A., Buyana B., 2018.** Alginate in Wound Dressings. *Pharmaceutics*, 10: 42.
- Advanced Tissue. 2019.** <https://advancedtissue.com/>(Son erişim tarihi, 1 Nisan 2019)
- Afshari, M. 2016.** Electrospun Nanofibers. Cambridge: Woodhead Publishing.
- Agarwal, A., Raheja, A., Natarajan, T. S, Chandra, T. S. 2012.** Development of Universal pH Sensing Electrospun Nanofibers. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 161(1), 1097-1101.
- Aghaei, Z., Emadzadeh, B., Ghorani, Kadkhodae, B. R. 2018.** Cellulose Acetate Nanofibres Containing Alizarin as a Halochromic Sensor for the Qualitative Assessment of Rainbow Trout Fish Spoilage. *Food Bioprocess Technol*, 11: 1087–1095
- Aghaei, Z., Ghorani, B., Emadzadeh, B., Kadkhodae, R., Tucker, N. 2020.** Protein-based halochromic electrospun nanosensor for monitoring trout fish freshness. *Food Control*, 111: 107065.
- Ahmadiani, N., Robbins, R. J., Collins, T. M., Giusti, M. M. 2016.** Molar Absorptivity (E) and Spectral Characteristics of Cyanidin-based Anthocyanins from Red Cabbage. *Food Chemistry*, 197: 900-906.
- Algarra, M., Fernandes, A., Mateus, N., Freitas, V., Esteves da Silva, J. C. G., Casado, J. 2014.** Anthocyanin Profile And antioxidant Capacity of Black Carrots (*Daucus carota* L. ssp. *sativus* var. *atrorubens* Alef.) from Cuevas Bajas, Spain, *Journal of Food Composition and Analysis*, (33): 71-76.

Alhosseini, S. N., Moztarzadeh, F., Mozafari, M., Asgari, S., Dodel, M., Samadikuchaksaraei, A., Jalali, N. 2012. Synthesis and Characterization of Electrospun Polyvinyl Alcohol Nanofibrous Scaffolds Modified by Blending with Chitosan for Neural Tissue Engineering. *International Journal of Nanomedicine*, 7, 25-34.

Ali, S., Masud, T., Abbasib, K. S. 2011. Physico-chemical Characteristics of Apricot (*Prunus armeniaca*L.) Grown in Northern Areas of Pakistan. *Scientia Horticulturae*, 130: 386-392.

Al-Omair, M. A. 2001. The Use of Linear Polyethylenimine Nanofibers in Chemical Warfare Protective Clothing and Wound Dressing Applications. *Ph.D Thesis*, The University of Acron, Ohio.

Altay, P., Başal, G.2010. Yara Örtüleri. *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 4(1): 109-121.

Andrady, A. L. 2008. Science and Technology of Polymer Nanofibers. New Jersey: John Wiley & Sons. Inc.

Armand, S. B., Fouladitajar, A. Ashtiani, F. Z., Karimi, M. 2017. The Effect of Polymer Concentration on Electrospun PVDF Membranes for Desalination by Direct Contact Membrane Distillation. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 209: 281-286.

Aşçıoğlu, B. 2005. Manufacturing and Heat Transfer Analysis of Nano-Micro Fiber Composites. *Ph.D Thesis*, Auburn University, Auburn.

Avella-Oliver, M., Morais, S., Puchades R., Maquieira, A. 2016. Towards Photochromic and Thermochromic Biosensing. *Trends in Analytical Chemistry*, 79: 37-45.

Aquacel® Foam. <http://www.convatec.com.tr/urunler/pc-wound/a2323fc4-670b-4a84-a502-a8f664852cbc#>(Son erişim tarihi, 19 Ağustos 2020)

Bagdas, D., Gul, N. Y., Topal, A., Tas, S., Ozyigit, M. O., Cinkilic, N., Gul, Z., Etoz, B. C., Ziyank, S., Inan, S., Turacozen, O., Guran, M. S. 2014. Pharmacologic Overview of Systemic Chlorogenic Acid Therapy on Experimental Wound Healing. *Naunyn-Schmiedeberg's Archives of Pharmacology*, 387(11): 1101-1116.

Baji, A., Mai, Y. W., Wong, S. C., Abtahi, M., Chen, P. 2010. Electrospinning of Polymer Nanofibers: Effects on Oriented Morphology, Structures and Tensile Properties. *Composites Science and Technology*, 70: 703-718.

Bakowska-Barczak, A. 2005. Acylated Anthocyanins as Stable, Natural Food Colorants-A Review. *Polish Journal of Food And Nutrition Sciences*, 14/55(2): 107-116.

- Balasundram, N., Sundram, K., Samman, S. 2006.** Phenolic compounds in Plants and Agri-Industrial By-Products: Antioxidant activity, Occurrence, and Potential uses. *Food Chemistry*, 99(1): 191-203.
- Bamfield, P. 2001.** Chromic Phenomena the Technological Applications of Colour Chemistry. Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- Bazbouz, M.B., Tronci, G. 2019.** Two-layer Electrospun System Enabling Wound Exudate Management and Visual Infection Response. *Sensors*, 19: 991.
- Beppu, M. M., Vieira, R. S., Aimoli, C. G., Santana, C. C. 2007.** Crosslinking of Chitosan Membranes Using Glutaraldehyde: Effect on Ion Permeability and Water Absorption. *Journal of Membrane Science*, 301(1-2): 126-130.
- Berk, A., Dokumacı, A. H., Kaymaz, M. B. 2015.** Yara İyileşmesi ve Diyabetik Yara Tedavisinde Kullanılan Tıbbi Bitkiler. *Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Dergisi*, 24: 185-192.
- Bhat, G., Uppal, R. 2010.** Nanofiber Nonwovens: Production Technologies, Properties, and Applications. Beltwide Cotton Conferences, New Orleans-Louisiana.
- Bhattacharai, N., Li, Z., Edmondson, D., Zhang, M. 2006.** Alginate Based Nanofibrous Scaffolds: Structural, Mechanical, and Biological Properties. *Advanced Materials*, 18(11): 1463-1467.
- Borges, G., Degeneve, A., Mullen, W., Crozier, A. 2010.** Identification of Flavonoid and Phenolic Antioxidants in Blackcurrants, Blueberries, Raspberries, Redcurrants, and Cranberries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 58: 3901-3909.
- Caillet, S., Cote, J., Sylvain, J. F., Lacroix, M. 2012.** Antimicrobial Effects of Fractions from Cranberry Products on the Growth of Seven Pathogenic Bacteria. *Food Control*, 23: 419-428.
- Calamak, S., Erdoğan, C., Ozalp, M., Ulubayram, K. 2014.** Silk Fibroin Based Antibacterial Bionanotextiles as Wound Dressing Materials. *Materials Science and Engineering: C Materials for Biological Application*, 43: 11-20.
- Caldara, M., Colleoni, C., Guido, E., Re, V., Rosace, G. 2016.** Optical Monitoring of Sweat pH by a Textile Fabric Wearable Sensor Based on Covalently Bonded Litmus-3 glycidoxypolytrimethoxysilane Coating. *Sensors and Actuators B*, 222: 213-220.
- Carmona, N., Bouzas, V., Jimenez, F., Plaza, M., Perez, L., Garcia, M.A., Villegas, M.A., Llopis, J. 2010.** Cobalt (II) Environment Characterization in Sol-Gel Thermo-chromic Sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 145: 139-145.
- Castañeda-Ovando A, Pacheco-Hernández MDL, Páez-Hernández ME, Rodríguez, J.A., Carlos, A.G.V. 2009.** Chemical studies of anthocyanins: a review. *Food Chem*, 113; 859–871.

Cengiz, F., Krucinska, I., Gliscinska, E., Chrzanowski, M., Göktepe, F. 2009.Comparative Analysis of Various Electrospinning Methods of Nanofibre Formation. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 17: 13-19.

Cevallos-Casals, B. A.,Cisneros-Zevallos, L. 2004. Stability of Anthocyanin-Based Aqueous Extracts of Andean Purple Corn and Red-Fleshed Sweet Potato Compared to Synthetic and Natural Colorants. *Food Chemistry*, 86(1): 69-77.

Chandrasekhar, J., Madhusudhan, M. C., Raghavarao, K. S. M. S., 2012. Extraction of Anthocyanins from Red Cabbage and Purification Using Adsorption. *Food and Bioproducts Processing*, 90: 615-623.

Chen, J. P., Chang, G. Y., Chen, J. K. 2008. Electrospun Collagen/ChitosanNanofibrous Membrane as Wound Dressing. *Colloids and Surfaces*, 313: 183-188.

Cheyrier, V. 2012. Phenolic Compounds: From Plants to Foods. *Phytochemistry Reviews*, 11(2-3): 153-177.

Christie, R. M. 2013. Chromic Materials for Technical Textile Applications. In:Advances in the Dyeing and Finishing of Technical Textiles. Editör: Gulrajani, M. L. London: Woodhead Publishing.

Choi, I., Lee, J.Y., Lacroix, M., Han, J. 2017. Intelligent pH indicator film composed of agar/potato starch and anthocyanin extracts from purple sweet potato. *Food Chem*: 218: 122–128.

Cisowska, A., Dorata, W., Hendrich, A. 2011. Anthocyanins as Antimicrobial Agents of Natural Plant Origin. *Natural Product Communications*, 6(1):149-156.

Clifford, M. N. 2000. Anthocyanins-Nature, Occurrence and Dietary Burden. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80: 1063-1072.

Coomber, A. 2018. Wound Dressing Materials Incorporating Anthocyanins Derived from Fruit or Vegetable Sources. US 9855364.

Coyle, S., Lau, K. T., Moyna, N., O'Gorman, D., Diamond, D., Di Francesco, F., Costanzo, D., Salvo, P., Trivella, M.G., De Rossi D., Taccini, N., Paradiso, R., Porchet, J.A., Ridolfi, A., Luprano, J., Chuzel, C., Lanier, T., Revol-Cavalier, F., Schoumacker, S., Mourier, V., Chartier, I., Convert, R., De-Moncuit, H., Bini, C. 2010. BIOTEX-biosensing Textiles for Personalised Healthcare Management. *IEEE Transactions on Information Technology in Biomedicine*, 14(2):364-370.

Çalhoğlu, F. 2013. Silindirli Elektro Lif Çekim Yöntemi ile Nano Lif Üretimi. *Tekstil ve Mühendis*, 20(91): 35-49.

Çelikkol, D. 2015. Hypericum Perforatum L. Bitkisinden Elde Edilen Kantaron Yağının Yara İyileşmesi Üzerine Etkilerinin Deneysel Olarak İncelenmesi. *Doktora Tezi*, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas.

Dabney, S. E. 2002. The Use of Electrospinning Technology to Produce Wound Dressings. *Ph.D Thesis*, The University of Acron, Ohio.

Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J., Harris, D. E. A., Tan, N. B. 2001. The Effect of Processing Variables on the Morphology of Electrospun Nanofibers and Textiles. *Polymer*, 42(1): 261-272.

Demirdöven, A., Karabıyıklı, Ş., Tokatlı, K., Öncül, N. 2015. Inhibitory Effects of Red Cabbage and Sour Cherry Pomace Anthocyanin Extracts on Food Borne Pathogens and their Antioxidant Properties. *LWT-Food Science and Technology*, 63: 8-13.

Devarayan K., Kim B. S., 2015. Reversible and Universal pH Sensing Cellulose Nanofibers for Health Monitor. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 209:281-286.

Doğan, Ş. K., 2014. Biyomalzeme Olarak Kullanılabilecek Poli (laktik asit)/Poliüretan Polimer Karışımları. *Doktora Tezi*, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli.

DosSantos, D. M, Leite, I. S, Bukzem, A. L., de Oliveira Santos, R. P, Frollini, E., Inada, N. M, Campana-Filho, S. P. 2018. Nanostructured Electrospun Nonwovens of Poly(ϵ -caprolactone)/Quaternized Chitosan for Potential Biomedical Applications. *Carbohydrate Polymers*, 186(15): 110-121.

Düzyer, S., Hockenberger, A., Zussman, E. 2011. Characterization of Solvent-Spun Polyester Nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 120: 759-769.

Eda, G., Shivkumar, S, 2007. Bead-to-fiber transition in electrospun polystyrene. *J Appl Polym Sci.* 106(1):475–487.

Erdem R., 2013. Nanolif Bazlı Yara Örtüsü Yüzeyi Geliştirilmesi, *Doktora Tezi* Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Erol, A. D., Çetiner, S. 2017. Elektronik Tekstillere Yönelik Akıllı Kumaş Sensörleri. *Tekstil ve Mühendis*, 24(108), 305-320.

Espin, J. C., Soler-Rivas, C., Wichers, H. J., Viguera, G. C. 2000. Anthocyanin Based Natural Colorants; a New Source of Antiradical Activity for Foodstuff. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 1588-1592.

Es-Safi, N. E., Cheynier, V., Moutounet, M. 2000. Study of the Reactions Between (+)-Catechin and Furfural Derivatives in the Presence or Absence of Anthocyanins and their Implication in Food Color Change. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 5946-5954.

Es-saheb, M., Elzatahry, A. 2014. Post-Heat Treatment and Mechanical Assessment of Polyvinyl Alcohol Nanofiber Sheet Fabricated by Electrospinning Technique”, *International Journal of Polymer Science*, Article ID 605938.

Fang, D., Liu, Y., Jiang, S., Nie, J., Ma, G. 2011. Effect of Intermolecular Interaction on Electrospinning of Sodium Alginate. *Carbohydrate Polymers*, 85(1), 276-279.

Faria, A., Pestana, D., Teixeira, D., Freitas, V., Mateus, N., Calhau, C. 2010. Blueberry Anthocyanins and Pyruvic Acid Adducts: Anticancer Properties in Breast Cancer Cell Lines. *Phytotherapy Research*, 24, 1862-1869.

Ferrara, M., Bengisu, M. 2014. Materials that Change Color: Smart Materials, Intelligent Design. Milano: Springer.

Fong, H., Chun, I., Reneker, D. H. 1999. Beaded Nanofibers Formed During Electrospinning. *Polymer*, 40(16):4585-4592

Fonseca dos Reis, E., Campos, F. S., Lage, A. P., Leite, R. C., Heneine, L. G., Vasconcelos, W. L., Lobato, Z. I. P., Mansur, H. S. 2006. Synthesis and Characterization of Poly (vinyl alcohol) Hydrogels and Hybrids for rMPB70 Protein Adsorption. *Materials Research*, 9(2): 185-191.

Fraunhofer Research Institution. Dressing Indicates Infections. <http://www.fraunhofer.de/en/press/research-news/2010/11/dressing-indicates-infections.html> (Son erişim tarihi, 27 Ekim 2020)

Fu, R., Li, C., Yu, C., Xie, H., Shi, S., Li, Z., Wang, Q., Lu, L. 2016. A Novel Electrospun Membrane Based on Moxifloxacin Hydrochloride/Poly(vinyl alcohol)/Sodium Alginate for Antibacterial Wound Dressings in Practical Application, *Drug Delivery*, 23(3): 818-829.

Garcia-Salas, P., Morales-Soto, A., Segura-Carretero, A., Fernández-Gutiérrez, A. 2010. Phenolic Compound Extraction Systems for Fruit and Vegetable Samples. *Molecules*, 15: 8813-8826.

Gras, C. C., Carle, R., Schweiggert, R. M. 2015. Determination of Anthocyanins from Black Carrots by UHPLC-PDA After Ultrasound-Assisted Extraction. *Journal of Food Composition and Analysis*, 44: 170-177.

Gee, J. M., Johnson, I. T. 2001. Polyphenolic Compounds: Interactions with the Gut and Implications for Human Health. *Current Medicinal Chemistry*, 8: 1245-1255.

Gethin, G. 2007. The Significance of Surface pH in Chronic Wounds. *Wounds UK*, 3(3): 52-56.

Ghosh, D., Konishi, T. 2007. Anthocyanins and Anthocyanin-rich Extracts: Role in Diabetes and Eye Function. *Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition*, 16: 200-208.

Giusti, M. M., Rodriguez-Saona, L. E., Wrolstad, R. E. 1999. Molar Absorptivity and Color Characteristics of Acylated and Non-acylated Pelargonidin-based Anthocyanins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47: 4631-463.

Giusti, M. M. ve Wrolstad, R. E. 2003. Acylated Anthocyanins from Edible Sources and their Applications in Food Systems. *Biochemical Engineering Journal*, 14: 217-225.

Glover, B. J., Martin, C. 2012. Anthocyanins, *Current Biology*, 22(5): 147-150.

Grand View Research. Medical Textiles Market Analysis by Raw Material (Non-woven, Knitted, Woven), by Application (Implantable Goods, Non-implantable Goods, Healthcare&Hygiene Products) and Segment Forecasts to 2022, <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/medical-textiles-market> (Son erişim tarihi, 28 Haziran 2018)

Greiner, A., Wendorff, J. H. 2007. Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers, *Angewandte Chemie*, 46(30): 5670-5703.

Hajiali, H., Summa, M., Russo, D., Armirotti, A., Brunetti, V., Bertorelli, R., Athanassiou, A., Mele, E. 2016. Alginate–lavender nanofibers with antibacterial and anti-inflammatory activity to effectively promote burn healing. *J. Mater. Chem. B*. 4: 1686–1695.

Halliwell, B., Zhao, K., Whiteman, M. 2000. The Gastrointestinal Tract: The Major Site of Antioxidant Action?. *Free Radical Research*, 33: 819-830.

Han X, Huo P, Ding Z, Kumar P, Liu B. 2019. Preparation of Lutein-Loaded PVA/Sodium Alginate Nanofibers and Investigation of Its Release Behavior. *Pharmaceutics*. 11(9): 449.

Hartmann. Sorbalgon®. <https://hartmann.info/en-GB/our-products/Wound-Management/Advanced-Wound-Care/Alginates/Sorbalgon®#uses> (Son erişim tarihi, 03 Eylül 2018)

Hartmann Hydrocoll. <https://hartmann.info/tr-tr/products/yara-bak%C4%B1m%C4%B1/hidroaktif-yara-%C3%B6rt%C3%BCleri/hidrokolloidler/standart-%C3%A7e%C5%9Fit/hydrocoll%C2%AE#products> (Son erişim tarihi, 19 Ağustos 2020)

Hassan, C. M., Peppas, N. A. 2000. Structure and Applications of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Produced by Conventional Crosslinking or by Freezing/Thawing Methods. *Advanced in Polymer Science*, 153: 37-65.

He, J. 2008. Isolation of Anthocyanin Mixtures from Fruits and Vegetables and Evaluation of their Stability, Availability and Biotransformation in the Gastrointestinal Tract. *Ph.D Thesis*, Ohio State University, Ohio.

He, H., Kara, Y., Molnar, K. 2019. Effect of Needle Characteristic on Fibrous PEO Produced by Electrospinning. *Resolution and Discovery*. 41: 7–11.

Health Products For You. 2019. <https://www.healthproductsforyou.com/> (Son erişim tarihi, 1 Nisan 2019)

Henriques, C., Vidinha, R., Botequim, D., Borges, J. P., Silva, J. A. M. C. 2008. A Systematic Study of Solution and Processing Parameters on Nanofiber Morphology Using a New Electrospinning Apparatus. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8: 1-11.

Hepsağ, F., Hayoğlu, İ., Hepsağ, B. 2012. Karadut Meyvesinin Antosiyanin İçeriği ve Antosiyaninlerin Gıda Sanayinde Renk Maddesi Olarak Kullanım Olanakları. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7(1): 9-19.

Hill, B., Roger, T., Vorhagen, F. W. 1997. Comparative Analysis of the Quantization of Color Spaces on the Basis of the CIELAB Color-Difference Formula, *ACM Transactions on Graphics*, 16(2): 109-154.

Hill-Rom Corporation. 2019. <https://www.hill-rom.co.uk/uk>(Son erişim tarihi, 1 Nisan 2019)

Hu, C., Gong, R.H., Zhou, F.L. 2015. Electrospun sodium alginate/polyethylene oxide fibers and nanocoated yarns. *Int. J. Polym. Sci*, 1–12.

Huang, C., Chen, S., Lai, C., Reneker, D. H., Qiu, H., Ye, Y., Hou, H. 2006. Electrospun Polymer Nanofibres with Small Diameters. *Nanotechnology*, 17(6): 1558-1563.

Huang, W. Y., Cai, Y. Z., Zhang, Y. 2009. Natural Phenolic Compounds From Medicinal Herbs and Dietary Plants: Potential Use for Cancer Prevention. *Journal Nutrition and Cancer*. 62(1): 1-20.

Ignatova, M., Manolova, N., Rashkov, I. 2007. Electrospinning of Poly(vinyl pyrrolidone)-Iodine Complex and Poly(ethylene oxide)/Poly(vinyl pyrrolidone)-Iodine Complex-A Prospective Route to Antimicrobial Wound Dressing Materials. *European Polymer Journal*, 43(5):1609-1623.

Inami, O., Tamura, I., Kikuzaki, H., & Nakatani, N. 1996. Stability of Anthocyanins of *Sambucus Canadensis* and *Sambucus nigra*”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44: 3090-3096.

ISO/CIE 11664-4:2019 Colorimetry — Part 4: CIE 1976 L*a*b* colour space

İlaç Prospektüsü. Sevorane Likit. <https://www.ilacprospektusu.com/ilac/2/sevorane-likid-250-ml> (Son erişim tarihi: 29 Mart 2019)

Jagdish, S. A. K., Upadhyay, A., Bahadur, B., Singh, B., Singh, K. P., Mathura Rai, A. K. 2006. Antioxidant Phytochemicals in Cabbage (*Brassica oleracea* L. var. capitata). *Scientia Horticulturae*, 108: 233-237.

Jain, G., Gould, K. S., 2015. Are Betalain Pigments the Functional Homologues of Anthocyanins in Plants?. *Environmental and Experimental Botany*, 119: 48-53.

Jannesari, M., Varshosaz, J., Morshed, M., Zamani, M. 2011. Composite Poly (vinyl alcohol)/Poly (vinyl acetate) Electrospun Nanofibrous Mats as Novel Wound Dressing Matrix for Controlled Release of Drugs. *International Journal of Nanomedicine*, 6: 993-1003.

Jeong, S. I., Krebs, M. D., Bonino, C. A., Samorezov, J. E., Khan, S. A., Alsberg, E. 2010a. Electrospun Chitosan–Alginate Nanofibers with in Situ Polyelectrolyte Complexation for Use as Tissue Engineering Scaffolds, *Tissue Engineering Part A*, 17(1-2): 59-70.

Jeong, S. I., Krebs, M. D., Bonino, C. A., Khan, S. A., Alsberg, E. 2010b. Electrospun Alginate Nanofibers with Controlled Cell Adhesion for Tissue Engineering, *Macromolecular Bioscience*, 10(8): 934-943.

Jian, F., HaiTao, N., Tong, L., XunGai, W. 2008. Applications of Electrospun Nanofibers. *Chinese Science Bulletin*, 15: 2265-2286.

Jin, H. J., Park, J., Valluzzi, R., Cebe, P., Kaplan, D. L. 2004. Biomaterial Films of Bombyx Mori Silk Fibroin with Poly (ethylene oxide). *Biomacromolecules*, 5(3): 711-717.

Ju, H. W., Lee, O. J., Lee, J. M., Moon, B. M., Park, H. J., Park, Y. R., Lee, M. C., Kim, S. H., Chao, J. R., Ki, C. S., Park, C. H. 2016. Wound Healing Effect of Electrospun Silk Fibroin Nanomatrix in Burn-Model. *International Journal of Biological Macromolecules*, 85: 29-39.

Kammerer, D., Carle, R., Schieber, A. 2004. Quantification of Anthocyanins in Black Carrot Extracts (*Daucus carota* ssp. sativus var. atropurpurea Alef.) and Evaluation of their Color Properties. *European Food Research and Technology*, 219: 479-486.

Kanner, J., Lapidot, T. 2001. The Stomach as a Bioreactor: Dietary Lipid Peroxidation in the Gastric Fluid and the Effects of Plant-Derived Antioxidants. *Free Radical Biology & Medicine*, 31: 1388-1395.

Karataş, İ., Elmastaş, M., Karataş, R. 2013. Siyah Havuç (*Daucus carota* ssp. sativus var. atropurpurea Alef) Kallus Kültüründe Antosiyanin Üretimine Bazı Uygulamaların Etkisi. *Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi*, 7: 30-41.

Kassal, P., Zubaka, M., Scheipl, G., Mohr, G. J., Steinberg, M. D., Steinberg, I. M. 2017. Smart Bandage with Wireless Connectivity for Optical Monitoring of pH. *Sensors and Actuators B*, 246: 455-460.

Kayacan, O., 2008. Akıllı Giysi Dizaynı Üzerine Bir Araştırma. *Doktora Tezi*, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.

Keleş, Y. 2015. Antosiyanin Pigmentlerin Biyokimyası ve Analizi. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 8(1):19-25.

Khil, M. S., Cha, D. I., Kim, H. Y., Kim, I. S., Bhattarai, N. 2003. Electrospun Nanofibrous Poliurethane Membrane as Wound Dressing. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 67B(2): 675-679.

Khoddami, A., Wilkes, M. A., Roberts, T. H. 2013. Techniques for Analysis of Plant Phenolic Compounds. *Molecules*, 18(2), 2328-2375.

Khoo, H. E., Azlan, A., Tang, S. T., Lim, S. M. 2017. Anthocyanidins and anthocyanins: colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits. *Food & nutrition research*, 61(1):1361779.

Kırca, A. 2004. Siyah Havuç Antosiyaninlerinin Bazı Meyve Ürünlerinde Isıl Stabilitesi. *Doktora Tezi*, Ankara Üniversitesi, Ankara.

Kırca, A., Özkan, M., Cemeroglu, B. 2006. Stability of Black Carrot Anthocyanins in Various Fruit Juices and Nectars. *Food Chemistry*, 97: 598-605.

Kim, D. O., Heo, H. J., Kim, Y. J., Yang, H. S., Lee, C. Y. 2005. Sweet and Sour Cherry Phenolics and their Protective Effects on Neuronal Cells. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53: 9921-9927.

Kim, J. O., Park, J. K., Kim, J. H., Jin, S. G., Yong, C. S., Li, D. X., Choi, J. Y., Woo, J. S., Yoo, B. K., Lyoo, W. S., Kim, J. A., Choi, H. G. 2008. Development of Polyvinyl Alcohol-sodium Alginate Gel-matrix-based Wound Dressing System Containing Nitrofurazone. *International Journal of Pharmaceutics*, 359(1-2): 79-86.

Kobayashi, H. 2006. PVA-HAp Nanocomposites for Artificial Cornea. *Advances in Science and Technology*, 53: 9-16.

Kohsari, I., Shariatnia, Z., Pourmortazavi, S. M. 2016. Antibacterial Electrospun Chitosan-Polyethylene Oxide Nanocomposite Mats Containing Bioactive Silver Nanoparticles, *Carbohydrate Polymers*, 140: 287-298.

Koncar, V. 2016. Smart Textiles and Their Applications. Cambridge: Woodhead Publishing.

Konczak, I., Zhang, W. 2004. Anthocyanins-more than Nature's Colours. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, 5, 239-240.

Koski, A., Yim, K., Shivkumar, S. 2004. Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning. *Mater Lett.* 58 (3-4): 493-497.

Kozanoğlu, G. S. 2006.Elektrospinning Yöntemiyle Nanolif Üretim Teknolojisi. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Kumar, S., Wong, P.F., Leaper, D.J. 2004. What is New in Wound Healing?. *Turkish Journal of Medical Sciences*, 34: 147-160.

Kumar, A. 2010.Nanofibers. Croatia: Intech. ISBN 978-953-7619-86-2.

Kumarasamyraja, D., Jeganathan, N. S., Manavalan, R. 2012. A Review on Medicinal Plants with Potential WoundHealing Activity. *International Journal of Pharma Sciences*, 2(4):101-107.

Kuranel, E., 2012. Plantago Lanceolata Bitkisinin Yara İyileştirici Özelliklerinin Araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, İnönü Üniversitesi, Malatya.

Kurecic, M., Hribernik, S., Virant, N., Ojstrsek, A., Smole, M. S., Kleinschek, K. S. 2016. Polysaccharide Based Nanofibers with pH-Sensitive Function, *Tekstil*, 65(5-6),166-170.

Kurečić, M., Maver, T., Virant, N., Ojstrsek, A., Gradisnik, L., Hribernik, S., Kolar, M., Maver,U., Kleinschek, K. S. 2018. A multifunctional electrospun and dual nano-carrier biobased system for simultaneous detection of pH in the wound bed and controlled release of benzocaine. *Cellulose*, 25: 7277–7297.

Kurtoğlu, A. H., Karataş, A. 2009. Yara Tedavisinde Güncel Yaklaşımlar: Modern Yara Örtüleri. *Anakara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi*, 38(3): 211-232.

Langenhove, L. 2015. Advances in Smart Medical Textiles. Cambridge: Woodhead Publishing. ISBN: 9781782423799.

Laurent, H. B., Dürr, H. 2001. Organic Photochromism. *Pure and Applied Chemistry*.73(4): 639-665.

Lee, Y. J., Shin, D. S., Kwon, O. W., Park, W. H., Choi, H. G., Lee, Y.R., Han, S. S., Noh, S. K., Lyoo, W. S. 2007. Preparation of Atactic Poly(vinyl alcohol)/Sodium Alginate Blend Nanowebs by Electrospinning, *Journal of Applied Polymer Science*,106(2): 1337-1342.

Lee, K. H., Kim, K. W., Pesapane, A., Kim, H. K., Rabolt, J. F. 2008. Polarized FT-IR Study of Macroscopically Oriented Electrospun Nylon-6 Nanofibers. *Macromolecules*, 41: 1494-1498.

Leick, S., Henning, S., Degen, P., Suter, D., Rehage, H. 2010. Deformation of Liquid-filled Calcium Alginate Capsules in a Spinning Drop Apparatus. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(12):2950-2958.

Lencina, M. M. S., Noemi, A., Andreucetti, N. A., Gomez, C. G., Villar, M. A. 2013. Recent Studies on Alginates Based Blends, Composites and Nanocomposites. In:

Advances in Natural Polymers: Composites and Nanocomposites. Editors: Thomas, S., Visakh, P. M., Mathew, A. P. Berlin: Springer.

Leveen, H., Falk, G., Borek, B., Diaz, C., Lynfield, Y., Wynkoop, B. J., Mabunda, G. A., Rubricius, J. L., Christoudias, G. C. 1973. Chemical Acidification of Wounds. An Adjuvant to Healing and the Unfavourable Action of Alkalinity and Ammonia. *Annals of Surgery*, 178(6):745-750.

Li D., Wang Y., Xia Y., 2003. Electrospinning of Polymeric and Ceramic Nanofibers as Uniaxially Aligned Arrays. *Nano Letters*, 3(8):1167-1171.

Li, C., Vepari, C., Jin, H.J., Kim, H. J., Kaplan, D. L. 2006. Electrospun Silk-BMP-2 Scaffolds for Bone Tissue Engineering. *Biomaterials*, 27: 3115-3124.

Li, D., Younan, X. 2004. Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel. *Advanced Materials*, 16(14):1151-1170.

Li, W. C., Guan, Y. H., Li, H. Z., Yu, P. C., Luo, H. M., Lu, C. L. 2013. Preparation of drug-loaded polyvinyl alcohol-sodium alginate nanofiber by electrospinning. *Chinese Pharmaceutical Journal*, 48: 980–985.

Li, Z., Wang, C. 2013. One-Dimensional nanostructures:Electrospinning Technique and Unique Nanofibers.Springer-Verlag Berlin Heidelberg

Lin, P., Sermersheim, M., Li, H., Lee, P. H. U., Steinberg, S. M., Ma, J. 2018. Zinc in Wound Healing Modulation, *Nutrients*, 10(1): 16-36.

Liu , X., Lin, T., Fang, J., Yao, G., Zhao, H., Dodson, M., Wang, X. 2010. In vivo wound healing and antibacterial performances of electrospun nanofibre membranes. *J Biomed Mater Res A*, 94; 499-508.

Liu, C. M., Zheng, Y. L., Lu, J., Zhang, Z. F., Fan, S. H., Wu, D. M., Ma, J. Q., 2010. Quercetin Protects Rat Liver Against Lead-Induced Oxidative Stress and Apoptosis, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 29: 158-166.

Liu, M., Duan, X.P., Li, Y.M., Yang, D.P., Long, Y.Z. 2017. Electrospun nanofibers for wound healing, *Materials Science and Engineering C*, 76: 1413–1423

Lu, J. W., Zhu, Y. L., Guo, Z. X., Hu, P., Yu, J. 2006.Electrospinning ofSodium Alginate with Poly (ethylene oxide), *Polymer*, 47(23): 8026-8031.

Ma, G., Fang, D., Liu, Y., Zhu, X., Nie, J. 2012. Electrospun Sodium Alginate/Poly (Ethylene Oxide) Core–Shell Nanofibers Scaffolds Potential for Tissue Engineering Applications. *Carbohydrate Polymers*, 87(1): 737-743.

Madigan, M. T., Martinko, J. M., Parker, J., 2003. Brock Biology of Mikroorganisms. New York: Pearson Education International.

Maftoonazad, N. Ramaswamy, H. 2019. Design and testing of an electrospun nanofiber mat as a pH biosensor and monitor the pH associated quality in fresh date fruit (Rutab). *Polym. Test.* 75: 76–84.

Mahmoudifard, M., Shoushtari, A. M., Mohsenifar, A. 2011. Novel Approach Toward Optical Sensors Based on Electrospun Nanofibers a Quantum Dot Composites. *Industria Textila*, 62(6): 300-303.

Mansur, H. S., Orefice, R. L., Mansur, A. A. P. 2004. Characterization of Poly (vinyl alcohol)/Poly (ethylene glycol) Hydrogels and PVA-Derived Hybrids by Small-Angle X-Ray Scattering and FTIR Spectroscopy. *Polymer*, 45(21): 7193-7202.

Mansur, H. S., Sadahira, C. M., Souza, A. N., Mansur, A. A. P. 2008. FTIR Spectroscopy Characterization of Poly (vinyl alcohol) Hydrogel with Different Hydrolysis Degree and Chemically Crosslinked with Glutaraldehyde. *Materials Science and Engineering C*, 28: 539-548.

Markasis, P., Jurd, L. 1974. Anthocyanins and their Stability in Foods. *CRC Critical Reviews in Food Technology*, 4(4): 437-456.

MarketsandMarkets. Smart Textiles Market by Type, Function, Industry & Geography-Global Forecast to 2020. <http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/smart-textiles-market-13764132.html> (Son erişim tarihi, 28 Ocak 2016)

Mazza, G. 2000. Health Aspects of Natural Colours. In: *Natural Food Colorants*. Editors: Lauro, G. J., Francis, F. J. New York: Marcel Dekker.

Mazza, G., Miniati, E. 1993. Anthocyanins in Fruits, Vegetables and Grains. Boca Raton: CRC Press Inc.

Mecnika, V., Hoerr, M., Krievins, I. 2014. Smart Textiles for Healthcare: Applications and Technologies. *Rural Environment. Education. Personality*, 7-8 Şubat 2014, Jelgava, Litvanya.

Menaker, G. M., Mehlis, S. L., 2008. Surgery. In: *Dermatology*. Editors: Bologna, J., Jorizzo, J. L., Rapini, R. P. New York: Mosby Publishing Company.

Menaker, G. M., Mehlis, S. L., Kasprovicz, S. 2012. Dressings. In: *Dermatology*. Editors: Bologna, J., Jorizzo, J. L., Schaffer, J. V. Edinburgh: Elsevier.

Meyer, T. D., Steyaert, I., Hemelsoet, K., Hoogenboom, R., Speybroeck, V. V., Clerck, K. D. 2016. Halochromic Properties of Sulfonphthaleine Dyes in a Textile Environment: The Influence of Substituents. *Dyes and Pigments*, 124: 249-257.

Microbiology Info. Differences between Gram Positive and Gram Negative Bacteria. <https://microbiologyinfo.com/differences-between-gram-positive-and-gram-negative-bacteria/> (Son erişim tarihi, 5 Nisan 2019)

Middleton, E., Kandaswami, C., Theoharides, T. C. 2000. The Effects of Plant Flavonoids on Mammalian Cells: Implications for Inflammation, Heart Disease, and Cancer. *Pharmacological Reviews*, 52: 673-751.

Mikolajczyk, T., Wolowska-Czapnik, D. 2005. Multifunctional Alginate Fibers with Anti-bacterial Properties. *Fibers and Textiles in Eastern Europe*, 13(51): 35-40.

Miranda, K.W., Natarelli, C.V.L., Thomazi, A.C., Ferreira, G.M.D., Frota, M.M., Bastos, M.S.R., Mattoso, L.H.C., Oliveira, J.E., 2020. Halochromic Polystyrene Nanofibers Obtained by Solution Blow Spinning for Wine pH Sensing. *Sensors*, 20: 417.

Mirasoğlu, B. 2015. Yara bakım ürünleri. *TOTBİD Dergisi*, 14: 456–461.

Mirjalili, M., Zohoori, S. 2016. Review for application of electrospinning and electrospun nanofibers technology in textile industry. *J Nanostruct Chem.* 6: 207–213.

Mituppatham, C., Nithitanakul, M., Supaphol, P. 2004. Ultrafine Electrospun Polyamide-6 Fibers: Effect of Solution Conditions on Morphology and Average Fiber Diameter. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 205: 2327-2338.

Mizgier, P., Kucharska, A. Z., Sokol-Letowska, A., Kolniak-Ostek, J., Kidon, M., Fecka, I. 2016, Characterization of Phenolic Compounds and Antioxidant and Anti-inflammatory Properties of Red Cabbage and Purple Carrot Extracts. *Journal of Functional Foods*, 21: 133-146.

Moreira, J.B., Terra, A.L.M., Costa, J.A.V., Morais, M.G. 2018. Development of pH indicator from PLA/PEO ultrafine fibers containing pigment of microalgae origin. *International Journal of Biological Macromolecules*. 118: 1855-1862.

Morris, D., Schazmann, B., Wu, Y., Coyle, S., Brady, S., Fay, C., Hayes, J., Lau, K .T., Wallace, G., Diamond, D. 2008. Wearable Technology for Bio-Chemical Analysis of Body Fluids During Exercise. 30th Annual International IEEE EMBS Conference Vancouver, Canada.

Nie, H., He, A., Zheng, J., Xu, S., Li, J., Han, C. C. 2008. Effects of Chain Conformation and Entanglement on the Electrospinning of Pure Alginate. *Biomacromolecules*, 9(5): 1362-1365.

Nizamutdinova, I. T., Kim, Y. M., Chung, J. I., Shin, S. C., Jeong, Y. K., Seo, H. G., Lee, J.H., Chang, K.C., Kim, H. J. 2009. Anthocyanins from Black Soybean Seed Coats Stimulate Wound Healing in Fibroblasts and Keratinocytes and Prevent Inflammation in Endothelial Cells. *Food and Chemical Toxicology*, 47(11): 2806-2812.

Oliveira, D. A., Salvador, A. A., Smania, A., Smania, E. F. A., Maraschin, M., Ferreira, S. R. S. 2013. Antimicrobial Activity and Composition Profile of Grape (*Vitis vinifera*) Pomace Extracts Obtained by Supercritical Fluids. *Journal of Biotechnology*, 164: 423-432.

Orhan E. 2007. Organik Fotokromik Bileşiklerin Sentezi Ve Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi. *Doktora Tezi*, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Zonguldak.

Orhan, M., Koç, S., Özakin, C., Hockenberger, A., Sınırtas, M. 2019. Hastanelerde Kullanılan Tekstillerin Antibakteriyel ve Antimantar Etkinliklerinin Değerlendirilmesi. *KSÜ Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 22(1): 19-31.

Oryan, A., Alemzadeh, E., Moshiri, A., 2018. Potential Role of Propolis in Wound Healing: Biological Properties and Therapeutic Activities. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 98: 469-483.

Öztan, T. 2006. Mor Havuç, Konsantresi, Şalgam Suyu, Nar Suyu ve Nar Ekşisi Ürünlerinde Antioksidan Aktivitesi Tayini ve Fenolik Madde Profilinin Belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Paciulli, M., Medina-Meza, I. G., Chiavaro, E., Barbosa-Canovas, G. V. 2016. Impact of Thermal and High Pressure Processing on Quality Parameters of Beetroot (*Beta vulgaris* L.). *LWT-Food Science and Technology*, 68: 98-104.

Pan, N., Qin, J., Feng, P., Li, Z., Song, B. 2019. Color-changing smart fibrous materials for naked eye real-time monitoring of wound pH. *J. Mater. Chem. B*, 7: 2626-2633.

Pakolpakçıl, A. 2013. Akıllı Tekstillerde Kullanılmak Üzere Halokromik Boyalarla Boyanmış Poliamid 6,6 Kumaşın Yaş Haslıklarının İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ.

Palamutçu, S. 2013. Tıbbi Tekstiller (Medtech). Teknik Tekstil 2013 Frankfurt Fuarı Butekom Teknolojik Değerlendirme Raporu. Editörler: Ulcay, Y., Teke, Ş. Bursa: Uludağ İhracatçı Birlikleri.

Park, Y. J., Biswas, R., Phillips, R. D., Chen, J. 2011. Antibacterial Activities of Blueberry and Muscadine Phenolic Extracts. *Journal of Food Science*, 76: 102-105.

Park, S., Arasu, M. V., Lee, M. K., Chun, J. H., Seo, J. M., Lee, S. W., Al-Dhabi, N. A., Kim, S. J. 2014. Quantification of Glucosinolates, Anthocyanins, Free Amino Acids, and Vitamin C in Bred Lines of Cabbage (*Brassica oleracea* L.). *Food Chemistry*, 145: 77-85.

Parsak, C. K., Sakman, G. Çelik, Ü. Yara İyileşmesi, Yara Bakımı Ve Komplikasyonları. *Arşiv* 2007,16: 145.

Pasche, S., Schyrr, B., Wenger, B., Scolan, E., Ischer, R., Voirin, G. 2013. Smart Textiles with Biosensing Capabilities. *Advances in Science and Technology*, 80: 129-135.

Patanaik, A., Anandjiwala, R. D., Rengasamy, R. S., Ghosh, A., Pal, H. 2007. Nanotechnology in Fibrous Materials-A New Perspective. *Textile Progress*, 39(2): 67-120.

Perumal, G., Pappuru, S., Chakraborty, D., Nandkumar, A., Chand, D. K., Doble, M. 2017. Synthesis and Characterization of Curcumin Loaded PLA-Hyperbranched Polyglycerol Electrospun Blend for Wound Dressing Applications. *Materials Science and Engineering: C Materials for Biological Application*, 76(1): 1196-1204.

Pham, Q. P., Sharma, U., Mikos, A. G. 2006. Electrospinning of Polymeric Nanofibers for Tissue Engineering Applications: A Review. *Tissue Engineering*, 12: 1197-1211.

Polat, H. H. 2012. Grafik Tasarım Sürecinde Kullanılan Aygıtların Renk Modelleri. *İDİL*, 1(3): 116-127.

Prietto, L., Pinto, V. Z., Halal S. L. M. E., Morais, M. G. D., Costa, J. A. V., Lim, L. T., Dias, A. R. G., Zavareze, E. D. R. 2018. Ultrafine Fibers of Zein and Anthocyanins as Natural pH Indicator. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 98: 2735-2741.

Prlog Press Release Distribution. MedMarket Diligence.
<https://www.prlog.org/12521207-global-wound-management-technologies-driving-22-4-billion-market-by-2024-according-to-new-medmarket-diligence-report.html> (Son erişim tarihi, 28 Haziran 2018)

Prochazkova, D., Bousova, I., Wilhelmova, N. 2011. Antioxidant and Prooxidant Properties of Flavonoids. *Fitoterapia*, 82: 513-523.

Promphet, N., Rattanawaleedirojn, P., Siralertmukul, K., Soatthiyanon, N., Potiyaraj, P., Thanawattano, C., Hinestroza, J. P., Rodthongkum, N. 2019. Non-invasive textile based colorimetric sensor for the simultaneous detection of sweat pH and lactate. *Talanta*, 192, 424–430.

Puupponen-Pimia, R., Nohynek, L., Meier, C., Kahkonen, M., Heinonen, M., Hopia, A., Oksman-Caldentey, K. M. 2002. Antimicrobial Properties of Phenolic Compounds from Berries. *Journal of Applied Microbiology*, 90:494-507.

Qin, Y. 2008. Alginate Fibres: An Overview of the Production Processes and Applications in Wound Management. *Polymer International*, 57: 171-180.

Qin, X., Dou, G., Jiang, G., Zhang, S. 2012. Characterization of Poly(vinyl alcohol) Nanofiber Mats Cross-linked with Glutaraldehyde. *Journal of Industrial Textiles*, 43(1): 34-44.

Rafiq, M, Hussain, T., Abid, S., Nazir, A., Masood, R., 2018. Development of sodium alginate/PVA antibacterial nanofibers by the incorporation of essential oils, *Materials Research Express*, 5: 1-14.

Rajendran, S. 2009. Advanced Textiles for Wound Care. Cambridge: Woodhead Publishing..

Rajendran, S., Anand, S. C., Rigby, A. J. .016. Handbook of Technical Textiles -2nd Edition. Cambridge: Woodhead Publishing.

Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W. E., Lim, T.C., Ma, Z. 2005.An Introduction to Electrospinning and Nanofibers. Singapore: World Scientific Publishing Co.

Ranjbar-Mohammadi, M., Bahrami, S. H. 2016. Electrospun Curcumin Loaded Poly(ϵ -caprolactone)/Gum Tragacanth Nanofibers for Biomedical Application. *International Journal of Biological Macromolecules*, 84: 448-56.

Ravichandran, K., Saw, N. M., Mohdaly, A. A., Gabr, A. M., Kastell, A., Riedel, H., Cai, Z., Knorr, D., Smetanska, I. 2013. Impact of Processing of Red Beet on Betalain Content and Antioxidant Activity. *Food Research International*, 50: 670-675.

Reddy, N., Reddy, R., Jiang, Q. 2015. Crosslinking Biopolymers for Biomedical Applications. *Trends in Biotechnology*, 33(6): 362-369.

Reed, J. 2002. Cranberry Flavonoids, Atherosclerosis and Cardiovascular Health. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 42: 301-316.

Reneker, D.H, Chun I. 1996. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology*. 7(3): 216–223.

Rockenbach, I. I., Rodrigues, E., Gonzaga, L. V., Caliari, V., Genovese, M. I., Gonçalves, A. E. S. S., Fett, R. 2011. Phenolic Compounds Content and Antioxidant Activity in Pomace from Selected Red Grapes (*Vitis vinifera* L. and *Vitis labrusca* L.) Widely Produced in Brazil. *Food Chemistry*, 127: 174-179.

Rogina, A. 2014. Electrospinning process: Versatile preparation method for biodegradable and natural polymers and biocomposite systems applied in tissue engineering and drug delivery. *Applied Surface Science*, 296: 221-230.

Romanelli, M., Gaggio, G., Coluccia, M., Rizzello, F., Piaggese, A. 2002. Technological Advances in Wound Bed Measurements. *Wounds*, 14(2): 58-66.

Rommel, A., Wrolstad, R. E., Heatherbell, D. A. 1992. Blackberry Juice and Wine: Processing and Storage Effects on Anthocyanin Composition, Color and Appearance. *Journal of Food Science*, 57: 385-391.

Ross, J. A., Kasum, C. M. 2002. Dietary Flavonoids: Bioavailability, Metabolic Effects, and Safety. *Annual Reviews in Nutrition*, 22: 19-34.

Rostami, S.G., Bafqi, M. S. S., Bagherzadeh, R., Latifi, M., Gorji, M. 2015. Multi-Layer Electrospun Nanofiber Mats with Chemical Agent Sensor Function. *Journal of Industrial Textiles*, 45(3): 467-480.

Ruijgrok, J. M., Wijn, J. R., Boon, M. E. 1994. Glutaraldehyde Crosslinking of Collagen: Effects of Time, Temperature, Concentration and Presoaking as Measured by Shrinkage Temperature. *Clinical Materials*, 17(1): 23-27.

Saeed, S. M., Mirzadeh, H., Zandi, M., Barzin, J. 2017. Designing and Fabrication of Curcumin Loaded PCL/PVA Multi-layer Nanofibrous Electrospun Structures as Active Wound Dressing. *Progress in Biomaterials*, 6(1-2): 39-48.

Safi, S., Morshed, M., Ravandi, H. S. A., Ghiachi, M. 2007. Study of Electrospinning of Sodium Alginate, Blended Solutions of Sodium Alginate/Poly(vinyl alcohol) and Sodium Alginate/Poly(ethylene oxide). *Journal of Applied Polymer Science*, 104(5): 3245-3255.

Saldamlı, İ. 2014. Gıda Kimyası. Ankara: Hacettepe Yayınevi.

Salem, T., Simon, F., El-Sayed, A.A., Salama, M. 2017. Plasma-assisted surface modification of polyester fabric for developing halochromic properties. *Fibers Polym.* 18: 731–740.

Scalzo, R. L., Genna, A., Branca, F., Chedin, M., Chassaigne, H. 2008. Anthocyanin Composition of Cauliflower (*Brassica oleracea* L. var. botrytis) and Cabbage (*B.oleracea*L. var. capitata) and its Stability in Relation to Thermal Treatments. *Food Chemistry*, 107: 136-144.

Schaude, C., Fröhlich, E., Meindl, C., Attard, J., Binder, B., Mohr, G. J. 2017. The Development of Indicator Cotton Swabs for the Detection of pH in Wounds. *Sensor*, 17: 1-13.

Schneider, L. A., Korber, A., Grabbe, S., Dissemond, J. 2007. Influence of pH on Wound-Healing: A New Perspective for Wound-Therapy?, *Archives of Dermatological Research*, 298: 413-420.

Schoollaert, E., Steyaert, I., Vancoillie, G., Geltmeyer, J., Lava, K., Hoogenboom, R., De Clerck, K. 2016. Blend Electrospinning of Dye-functionalized Chitosan and Poly(ϵ -caprolactone): Towards Biocompatible pH-Sensors. *Journal of Materials Chemistry B*, 4(26): 4493-4622.

Schueren, L. V. 2008. pH-sensitieve Textielmaterialen als Nieuwe. *M.Sc. Thesis*, Ghent University, Ghent.

Schueren, L. V., Clerck, K. 2010. The Use of pH-indicator Dyes for pH-sensitive Textile Materials. *Textile Research Journal*, 80(7): 590-603.

Schueren, L. V., Clerck, K. 2012. Coloration and Application of pH-Sensitive Dyes on Textile Materials. *Coloration Technology*, 128(2): 82-90.

Schueren, L. V., Clerck, K. D. 2013. Halochromic Textile Materials as Innovative pH-sensors. *Advances in Science and Technology*, 80: 47-52.

Schueren, L. V., Mollet, T., Ceylan, Ö., Clerck, K. 2010. The Development of Polyamide 6.6 Nanofibres with a pH-Sensitive Function by Electrospinning. *European Polymer Journal*, 46(12): 2229-2239.

Schueren, L. V., Hemelsoet, K., Speybroeck, V., Clerck, K. 2012a. The Influence of a Polyamide Matrix on the Halochromic Behaviour of the pH-Sensitive Azo Dye Nitrazine Yellow. *Dyes and Pigments*, 94(3): 443-451.

Schueren, L. V., Clerck, K., Brancatelli, G., Rosace, G., Damme, E., Vos, W. 2012b. Novel Cellulose and Polyamide Halochromic Textile Sensors Based on the Encapsulation of Methyl Red into a Sol-gel Matrix. *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 162(1): 27-34.

Schueren, L. V., Meyer, T., Steyaert, I., Ceylan, Ö., Hemelsoet, K., Speybroeck, V., Clerck, K. 2013. Polycaprolactone and Polycaprolactone/Chitosan Nanofibers Functionalised with the pH-Sensitive Dye Nitrazine Yellow. *Carbohydrate Polymers*, 91(1): 284-293.

Scientific Psychic. Carbohydrates-Chemical Structure.
<https://www.scientificpsychic.com/fitness/carbohydrates2.html> (Son erişim tarihi, 07 Haziran 2018)

Selig, M. J., Celli, G. B., Tan, C., La, E., Mills, E., Webley, A. D., Padilla-Zakour, O. I., Abbaspourrad, A. 2018. High Pressure Processing of Beet Extract Complexed with Anionic Polysaccharides Enhances Red Color Thermal Stability at Low pH. *Food Hydrocolloids*, 80: 292-297.

Serinçay, H., Özkan, S., Yılmaz, N., Koçyiğit, S., Uslu, İ., Gürcan, S., Arısoy, M. 2013. PVA/PAA-Based Antibacterial Wound Dressing Material with Aloe Vera, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 52:1308-1315.

Seventekin, N. 2001. Kimyasal Lifler. İzmir: Ege Üniversitesi Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma-Uygulama Merkezi Yayınları.

Shahverdi, S., Hajimiri, M., Esfandiari, M. A., Larijani, B., Atyabi, F., Rajabiani, A., Dehpour, A. R., Gharehaghaji, A. A., Dinarvand, R. 2014. Fabrication and Structure Analysis of Poly(lactide-co-glycolic acid)/Silk Fibroin Hybrid Scaffold for Wound Dressing Application. *International Journal of Pharmaceutics*, 473(1-2):345-355.

Sharifabad, A. N., Bahrami S. H. 2016. Halochromic Chemosensor from Poly(acrylonitrile)/Phenolphthalein Nanofibers as pH Sensor. *IEEE Sensors Journal*, 16(4): 873-880

Shalumon, K. T., Anulekha, K. H., Nair, S. V., Nair, S. V., Chennazhi, K. P., Jayakumar, R. 2011. Sodium Alginate/Poly (vinyl alcohol)/Nano ZnO Composite Nanofibers for Antibacterial Wound Dressings. *International Journal of Biological Macromolecules*, 49(3), 247-254.

Sharpe, J., Harris, K. L., Jubin, K., Bainbridge, N. J., Jordan, N. R. 2009. The Effect of pH in Modulating Skin Cell Behaviour. *British Journal of Dermatology*, 161: 671-73.

Shield Health Care, Inc.2020
<http://www.shieldhealthcare.com/community/popular/2015/12/18/how-wounds-heal-the-4-main-phases-of-wound-healing/> (Son erişim tarihi, 19 Ağustos 2020)

Shindy, H. A., El-Maghraby, M. A., Eissa, F. M. 2009. Synthesis, Absorption Spectra Studies, Solvatochromism and Hhalochromism of Polymethine Cyanine Dyes. *Coloration Technology*, 125:104-110.

Shirazaki, P., Varshosaz, J., Kharazi, A. Z. 2017. Electrospun Gelatin/poly(Glycerol Sebacate) Membrane with Controlled Release of Antibiotics for Wound Dressing. *Advanced Biomedical Research*, 6:105-111.

Shrivastav, A., Mishra, A. K., Ali, S. S., Ahmad, A., Abuzinadah, M. F., Khan, N. A. 2018. In Vivo Models for Assesment of Wound Healing Potential: A Systematic Review. *Wound Medicine*, 20, 43–53.

Shuiping, L., Lianjiang, T., Weili, H., Xiaoqiang, L., Yanmo C. 2010. Cellulose Acetate Nanofibers with Photochromic Property: Fabrication and Characterization. *Materials Letters*, 64: 2427-2430.

Shukla, V. K., Shukla D., Tiwary, S. K., Agrawal, S., Rastogi, A. 2007. Evaluation of pH Measurement as a Method of Wound Assessment. *Journal of Wound Care*, 16(7): 291-294.

Siegel, A. C., Phillips, S.T ., Wiley, B., Whitesides, G. M. 2009. Thin, Lightweight, Foldable Thermochromic Displays on Paper. *Lab on a Chip*, 9(19): 2775-2781.

Silva, C.K.D., Mastrantonio, D.J.D.S., Costa, J.A.V., Morais, M.G. 2019. Innovative pH sensors developed from ultrafine fibers containing açai (*Euterpe oleracea*) extract. *Food Chemistry*, 294: 397-404.

Sinha, M. K., Das, B. R., Srivastava, A., Saxena, A. K. 2013. Needleless Electrospinning and Coating of Poly Vinyl Alcohol with Cross-Linking Agent via in-Situ Technique. *International Journal of Textile and Fashion Technology*, 3(5): 29-38.

Soares, J. P., Santos, J. E., Chierice, G. O., Cavaleiro, E. T. G. 2004. Thermal Behavior of Alginic Acid and its Sodium Salt”, *Ecletica Quimica*, 29(2): 53-56.

Socaciu, C. 2008. Food Colorants Chemical Funtional Properties. Boca Raton: CRC Press.

Solar Active. Every Product Changes Color in the Sun. <https://www.solaractive.com/> (Son erişim tarihi, 30 Mart 2019)

Son, W. K., Youk, J. H., Lee, T. S., Park, W. H. 2005. Effect of pH on Electrospinning of Poly(vinyl alcohol). *Materials Letters*, 59(12): 1571-1575.

Sorbsan™. http://www.aspenmedicaleurope.com/specialist_wound_car/sorbsan-flat/ (Son erişim tarihi, 19 Ağustos 2020)

Southon, S., Faulks, R. 2002.Health Benefit of Increased Fruit and Vegetable Consumption. In:Fruit and Vegetable Processing: Improving Quality. Editor: Jongen, W. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd.

Staneva, D., Betcheva, R. 2007. Synthesis and Functional Properties of New Optical pH Sensor Based on Benzo[de]anthracen-7-one Immobilized on the Viscose, *Dyes and Pigments*, 74(1): 148-153.

Steele, J. A. M., Halle, J. P., Poncelet, D., Neufeld, R. J. 2014. Therapeutic Cell Encapsulation Techniques and Applications in Diabetes. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 67: 74-83.

Steyaert I. 2011. Hybrid Electrospun Structures for pH-Sensitive Wound Dressings. *M.Sc. Thesis*, Ghent University, Ghent.

Solar Active. Every Product Changes Color in the Sun. <https://www.solaractive.com/> (Son erişim tarihi, 30 Mart 2019)

Son, W. K., Youk, J. H., Lee, T. S., Park, W. H. 2005. Effect of pH on Electrospinning of Poly(vinyl alcohol). *Materials Letters*, 59(12): 1571-1575.

Şafak, Ş., Göktepe, F. 2011. Tekstilde Nanolifler, Kullanım Alanları ve Nanolif Üretim Yöntemleri. III. Ulusal Ereğli Kemal Akman Meslek Yüksekokulu Tebliğ Günleri, Konya.

Şafak, Ş., Düzyer, Ş., Karaca, E. 2016. Evaluation of biocompatibility of fibroin based electrospun electrospun mats for medical applications. *Ind Textila*, 67: 3-9.

Şafak, Ş. 2016. Biyobozunur Polimerlerden Elektro Çekim Yöneyiyle Üretilen Nanolifli Yüzeylerin Cerrahi Adezyon Bariyeri Olarak Kullanımlarının Araştırılması. *Doktora Tezi*, Uludağ Üniversitesi, Bursa.

Şafak, Ş., Vatan, Ö., Çinkılıç, N. , Karaca, E. 2020. In Vitro Evaluation of Electrospun Polysaccharide Based Nanofibrous Mats as Surgical Adhesion Barriers. *Textile and Apparel*, 30 (2) , 99-107

Talvenmaa, P. 2006. Introduction to Chromic Materials. In: Intelligent Textile and Clothing. Editor: Mattila, H. London: Woodhead Publishing.

Tang, Z., Wei, J., Yung, L., Ji, B., Ma, H., Qiu, C., Yoon, K., Wan, F., Fang, D., Hsiao, B. S., Chu, B. 2009. UV-Cured Poly(vinyl alcohol) Ultrafiltration Nanofibrous Membrane Based on Electrospun Nanofiber Scaffolds. *Journal of Membrane Science*, 328: 1-5.

Tarun, K., Gobi, N. 2012. Calcium Alginate/PVA Blended Nano Fibre Matrix for Wound Dressing, *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 37:127-132.

Tataroğlu, Ö. 2014. Siyah Havuç Posasının Fermente Siyah Havuç Suyu Üretiminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi, Konya.

Theron, A., Zussman, E., Yarin, A. L. 2001. Electrostatic Field-Assisted Alignment of Electrospun Nanofibres, *Nanotechnology*, 12, 384-390.

Thompson, C.J., Chase, G.G., Yarin, A.L., Reneker, D.H. 2007. Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model. *Polymer*, 48: 6913.

Tractica. Smart Clothing and Body Sensor Shipments to Reach 119 Million Units Annually by 2022. <https://www.tractica.com/newsroom/press-releases/smart-clothing-and-body-sensor-shipments-to-reach-119-million-units-annually-by-2022/> (Son erişim tarihi, 28 Haziran 2018)

TruffleShuffleBlog. Global Hypercolor T-Shirts Are Back!. <https://blog.trufflesuffle.co.uk/2012/07/global-hypercolor-t-shirts-are-back/> (Son erişim tarihi, 30 Mart 2019)

Tsekova, P. B., Spasova, M. G., Manolova, N. E., Markova, N. D., Rashkov, I. B. 2017. Electrospun Curcumin-Loaded Cellulose Acetate/Polyvinylpyrrolidone Fibrous Materials with Complex Architecture and Antibacterial Activity. *Materials Science and Engineering: C Materials for Biological Application*, 73, 206-214.

Tu, C., Zhang, R., Yan, C., Guo, Y., Cui, L. 2019. A pH indicating carboxymethyl cellulose/chitosan sponge for visual monitoring of wound healing. *Cellulose*, 26: 4541–4552.

Tunail, N. 2009. Mikrobiyoloji. Ankara: Pelin Ofset.

TÜİK Merkezi Dağıtım Sistemi. Bitkisel Üretim İstatistikleri. <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=92&locale=tr> (Son erişim tarihi, 20 Ağustos 2020)

Türkyılmaz, M., Yemiş, O., Özkan, M. 2012. Clarification and Pasteurisation Effects on Monomeric Anthocyanins and Percent Polymeric Colour of Black Carrot (*Daucus carota* L.) Juice, *Food Chemistry*, 134, 1052-1058.

Uppal, R., Ramaswamy, G. N., Arnold, C., Goodband, R., Wang, Y. 2011. Hyaluronic Acid Nanofiber Wound Dressing-Production, Characterization, and in vivo Behavior. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 97(1): 20-29.

Üstündağ, C. G. 2009. Elektrosinning Yöntemi ile Biyomedikal Kullanıma Yönelik Nanolif Yüzey Üretimi ve Uygulaması. *Yüksek Lisans Tezi*, Uludağ Üniversitesi, Bursa.

Üstündağ, C. G., Karaca, E., Özbek, S., Çavuşoğlu, İ. 2010. In Vivo Evaluation of Electrospun Poly (Vinyl Alcohol)/Sodium Alginate Nanofibrous Mat as Wound Dressing, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 20(4):290-298.

Üstündağ, C. G., Karaca, E., Ozyurtlu, M., Ozbek, S., Yermeszler, A., Cavusoglu, I. 2014. Histological Evaluation of Wound Healing Performance of Electrospun Poly(Vinyl Alcohol)/Sodium Alginate as Wound Dressing in Vivo. *Bio-Medical Materials and Engineering*, 24: 1527-1536.

Velde, F. V., Esposito, D., Grace, M. H., Pirovani, M. E., Lila, M. A., 2019. Anti-Inflammatory and Wound Healing Properties of Polyphenolic Extracts from Strawberry and Blackberry Fruits, *Food Research International*, 121: 452-463.

Venugopal, J. R., Zhang, Y. Z., Ramakrishna, S. 2004. Electrospun Nanofibers: Biomedical Applications. *Journal of Nanoengineering and Nanosystems*, 218: 35-45.

Venugopal, J. R., Zhang, Y., Ramakrishna, S. 2006. In vitro Culture of Human Dermal Fibroblasts on Electrospun Polycaprolactone Collagen Nanofibrous Membrane. *Artificial Organs*, 30: 440-446.

Vinson, J. A., Su, X., Zubik, L., Bose, P. 2001. Phenol Antioxidant Quantity and Quality in Foods: Fruits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49: 5315-5321.

Vivas, N., Lonvaud-Funel, A., Glories, Y. 1997. Effect of Phenolic Acids and Anthocyanins on Growth, Viability and Malolactic Activity of a Lactic Acid Bacterium. *Food Microbiology*, 14: 291-300.

Wang, T., Turhan, M., Gunasekaran, S. 2004. Selected Properties of pH-sensitive, Biodegradable Chitosan-Poly(vinyl alcohol) Hydrogel. *Polymer International*, 53: 911-918.

Wang, X., Um, I. C., Fang, D., Okamoto, A., Hsiao, B. S., Chu, B. 2005. Formation of Water-Resistant Hyaluronic Acid Nanofibers by Blowing-Assisted Electro-Spinning and Non-Toxic Post Treatments. *Polymer*, 46(13): 4853-4867.

Wang, L., Stoner, G. 2008. Anthocyanins and their Role in Cancer Prevention. *Cancer Letters*, 269: 281-290.

Wannatong L., Sirivat A., Supaphol P. 2004. Effects of Solvents on Electrospun Polymeric Fibers: Preliminary Study on Polystyrene. *Polymer International*, 53: 1851-1859.

Wiczowski, W., Szawara-Nowak, D., Topolska, J. 2013. “Red Cabbage Anthocyanins: Profile, Isolation, Identification, and Antioxidant Activity”, *Food Research International*, 51(1), 303-309.

Wiczowski, W., Szawara-Nowak, D., Topolska, J. 2015. Changes in the Content and Composition of Anthocyanins in Red Cabbage and its Antioxidant Capacity During Fermentation, Storage and Stewing. *Food Chemistry*, 167: 115-123.

Wrolstad, R. E. 2000. Anthocyanins. In: *Natural Food Colorants*. Editors:Lauro, G. J., Francis, F. J. New York: Marcel Dekker.

Wrolstad, R. E., Skrede, G., Lea, P., Enersen, G. 1990. Influence of Sugar on Anthocyanin Pigment Stability in Frozen Strawberries”, *Journal of Food Science*, 55: 1064-1072.

Wruss, J., Waldenberger, G., Huemer, S., Uygun, P., Lanzerstorfer, P., Müller, U., Höglinger, O., Weghuber, J. 2015. Compositional Characteristics of Commercial Beetroot Products and Beetroot Juice Prepared from Seven Beetroot Varieties Grown in Upper Austria, *Journal of Food Composition and Analysis*, 42: 46-55.

Wu, L. L., Yuan, X. Y., Sheng, J. 2005. Immobilization of Cellulose in Nanofibrous PVA Membranes by Electrospinning”, *Journal of Membrane Science*, 250(1-2): 167-173.

Xie, L., Shao, Z.Q., Lu, S.Y. 2012. Preparation of AlNPs/CMCN Composite Nanofibers by Electrospinning. *Applied Mechanics and Materials*, 130: 1266-1269.

Yang, D., Li, Y., Nie, J. 2007. Preparation of Gelatin/PVA Nanofibers and Their Potential Application in Controlled Release of Drugs. *Carbohydrate Polymers*, 69(3): 538-543.

Yang, J. M., Yang, J. H., Tsou, S. C. , Ding, C. H., Hsu, C. C., Yang, K. C., Yang, C. C., Chen, K. S., Chen, S. W., Wang, J. S. 2016. Cell proliferation on PVA/sodiumalginate and PVA/poly (γ -glutamic acid) electrospun fiber. *Mater Sci Eng C* 66: 170–177.

Yu, H., Xu, H., Chen, X., Hao, J., Jing, X. 2006. Medicated Wound Dressing on Poly (vinyl alcohol)/Poly(N-vinyl pyrrolidone)/Chitosan Hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 101:2453-2463.

Yuan, X., Zhang, Y., Dong, C., Sheng, J. 2004. Morphology of Ultrafine Polysulfone Fibers Prepared by Electrospinning. *Polymer International*, 53(11):1704-1710.

Zander, N.E. 2013. Hierarchically Structured Electrospun Fibers. *Polymers*, 5, 19-44.

Zeng, J., Xu, X., Chen, X., Liang, Q., Bian, X., Yang, L., Jing, X. 2003. Biodegradable Electrospun Fibers for Drug Delivery. *Journal of Controlled Release*, 92(3): 227-231.

Zhang, C., Yuan, X., Wu, L., Han, Y., Sheng, J. 2005. Study on Morphology of Electrospun Poly(vinyl alcohol) Mats. *European Polymer Journal*, 41: 423-432.

Zhang, X., Reagan, R. M., Kaplan D. L. 2009. Electrospun Silk Biomaterial Scaffolds for Regenerative Medicine. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 61(12): 988-1006.

Zhao, R., Li, X., Sun, B., Zhang, Y., Zhang, D., Tang, Z., Chen, X., Wang, C. 2014. Electrospun Chitosan/Sericin Composite Nanofibers with Antibacterial Property as Potential Wound Dressings. *International Journal of Biological Macromolecules*, 68: 92-97.

Zheng, J. Y., Zhuang, M. F., Yu, Z. J., Zheng, G. F., Zhao, Y., Wang, H., Sun, D. H. 2014. The Effect of Surfactants on the Diameter and Morphology of Electrospun Ultrafine Nanofiber. *Journal of Nanomaterials*, 2014: 689298.

Zhou, Y., Yang, H., Liu, X., Mao, J., Gu, S., Xu, W. 2013. Electrospinning of Carboxyethyl Chitosan/Poly(vinyl alcohol)/Silk Fibroin Nanoparticles for Wound Dressings. *International Journal of Biological Macromolecules*, 53: 88-92.

Zielinska, M., Lewandowska, U., Podsedek, A., Cygankiewicz, A. I., Jacenik, D., Salaga, M., Kordek, R., Krajewska, W. M., Fichna, J. 2015. Orally Available Extract from *Brassica oleracea* var. capitata rubra Attenuates Experimental Colitis in Mouse Models of Inflammatory Bowel Diseases. *Journal of Functional Foods*, 17: 587-599.

EK

Yara iyileşmesi istatistiksel analiz sonuçları

Two Way Analysis of Variance

Data source: Data 1 in Notebook2

General Linear Model (No Interactions)

Dependent Variable: Data

Normality Test (Shapiro-Wilk) Passed (P = 0,473)

Equal Variance Test: Passed (P = 1,000)

Source of Variation	DF	SS	MS	F	P
Günler	6	41258,754	6876,459	314,010	<0,001
Group	4	929,936	232,484	10,616	<0,001
Residual	24	525,573	21,899		
Total	34	42714,263	1256,302		

The difference in the mean values among the different levels of günler is greater than would be expected by chance after allowing for effects of differences in group. There is a statistically significant difference (P = <0,001). To isolate which group(s) differ from the others use a multiple comparison procedure.

The difference in the mean values among the different levels of group is greater than would be expected by chance after allowing for effects of differences in günler. There is a statistically significant difference (P = <0,001). To isolate which group(s) differ from the others use a multiple comparison procedure.

Power of performed test with alpha = 0,0500: for günler : 1,000

Power of performed test with alpha = 0,0500: for group : 0,999

Least square means for günler :

Group	Mean
0	100,000
1	83,457
3	68,689
5	61,681
9	30,517
15	9,747
21	3,577

Std Err of LS Mean = 2,093

Least square means for group :

Group	Mean
PVA/NaAlg	50,228
PVA/NaAlg/Kırmızı pancar	58,162
PVA/NaAlg/Mor lahana	47,721
PVA/NaAlg/Kara havuç	43,904
Salbargon	55,461

Std Err of LS Mean = 1,769

All Pairwise Multiple Comparison Procedures (Tukey Test):

Comparisons for factor: **günler**

Comparison	Diff of Means	p	q	P	P<0,050
0 vs. 21	96,423	7	46,074	<0,001	Yes
0 vs. 15	90,253	7	43,126	<0,001	Yes
0 vs. 9	69,483	7	33,201	<0,001	Yes
0 vs. 5	38,319	7	18,310	<0,001	Yes
0 vs. 3	31,311	7	14,961	<0,001	Yes
0 vs. 1	16,543	7	7,905	<0,001	Yes
1 vs. 21	79,881	7	38,170	<0,001	Yes
1 vs. 15	73,711	7	35,221	<0,001	Yes
1 vs. 9	52,940	7	25,296	<0,001	Yes
1 vs. 5	21,777	7	10,406	<0,001	Yes
1 vs. 3	14,768	7	7,057	<0,001	Yes
3 vs. 21	65,112	7	31,113	<0,001	Yes
3 vs. 15	58,942	7	28,164	<0,001	Yes
3 vs. 9	38,172	7	18,240	<0,001	Yes
3 vs. 5	7,008	7	3,349	0,255	No
5 vs. 21	58,104	7	27,764	<0,001	Yes
5 vs. 15	51,934	7	24,816	<0,001	Yes
5 vs. 9	31,164	7	14,891	<0,001	Yes
9 vs. 21	26,941	7	12,873	<0,001	Yes
9 vs. 15	20,770	7	9,925	<0,001	Yes
15 vs. 21	6,170	7	2,948	0,392	No

Comparisons for factor: **group**

Comparison	Diff of Means	p	q	P	P<0,050
Kırmızı pancar vs. Kara havuç	14,258	5	8,061	<0,001	Yes
Kırmızı pancar vs. Mor lahana	10,441	5	5,903	0,003	Yes
Kırmızı pancar vs. PVA/NaAlg	7,934	5	4,486	0,031	Yes
Kırmızı pancar vs. Salbargon	2,701	5	1,527	0,815	No
Salbargon vs. Kara havuç	11,557	5	6,534	0,001	Yes
Salbargon vs. Mor lahana	7,740	5	4,376	0,036	Yes
Salbargon vs. PVA/NaAlg	5,233	5	2,959	0,256	No
PVA/NaAlg vs. Kara havuç	6,324	5	3,575	0,118	No
PVA/NaAlg vs. Mor lahana	2,507	5	1,417	0,852	Do Not Test
Mor lahana vs. Kara havuç	3,817	5	2,158	0,557	Do Not Test

A result of "Do Not Test" occurs for a comparison when no significant difference is found between two means that enclose that comparison. For example, if you had four means sorted in order, and found no difference between means 4 vs. 2, then you would not test 4 vs. 3 and 3 vs. 2, but still test 4 vs. 1 and 3 vs. 1 (4 vs. 3 and 3 vs. 2 are enclosed by 4 vs. 2: 4 3 2 1). Note that not testing the enclosed means is a procedural rule, and a result of Do Not Test should be treated as if there is no significant difference between the means, even though one may appear to exist.