

# **SAĞLIK UYGULAMALARI İÇİN KİŞİSEL KORUYUCU EKİPMAN TASARIMI VE ÜRETİMİ**

## **PERSONAL PROTECTIVE EQUIPMENT DESIGN AND PRODUCTION FOR HEALTHCARE APPLICATIONS**

**SÜNDÜZ ALEMDAR**

**PROF. DR. NURSEL PEKEL BAYRAMGİL**

**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü

DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

***Kıymetlilerim Annem ve Babam'a***

## ÖZET

### SAĞLIK UYGULAMALARI İÇİN KİŞİSEL KORUYUCU EKİPMAN TASARIMI VE ÜRETİMİ

Sündüz ALEMDAR

Doktora, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nursel PEKEL BAYRAMGİL

Haziran 2026, 252 sayfa

Sağlık çalışanları ve toplum sağlığının korunmasında kritik öneme sahip olan kişisel koruyucu ekipmanların (KKE), tek kullanımlık olarak sentetik polimerlerden üretilmesi küresel ölçekte ciddi çevresel sorunlara yol açmaktadır. Buna ek olarak, mevcut ticarî ekipmanların hava yoluyla taşınan patojenlere karşı aktif koruma (antimikrobiyal) sağlamadaki kısıtlılıkları, biyouyumlu ve fonksiyonel yeni nesil malzemelerin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Sunulan doktora tezi kapsamında; çevre dostu, biyolojik olarak parçalanabilen ve antibakteriyel özellikler gösteren dokumasız nanolif yüz maskesinin tasarımı ve elektroeğirme yöntemiyle üretimi gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada, polimer matrisi olarak biyouyumlu ve doğada çözünebilir hidroksipropil selüloz (HPC), polilaktik asit (PLA) ve poli( $\epsilon$ -kaprolakton) (PCL) polimerleri ile bunların ikili karışımları (HPC/PLA, HPC/PCL ve PLA/PCL) kullanılmıştır. Üretilen nanoliflere yapısal ve antibakteriyel özellikler kazandırmak amacıyla; gümüş (Ag), çinko oksit (ZnO) ve nitrik asit ile modifiye edilmiş grafen

(MG) nanopartikülleri tekli, ikili ve üçlü kombinasyonlar halinde polimer çözeltilerine ilave edilerek kompozit nanolif yapıları elde edilmiştir.

Geliştirilen çok işlevli nanokompozit membranların yapısal, morfolojik, elementel ve yüzey ıslanabilirlik özellikleri; Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR), X-Işınları Kırınım Spektroskopisi (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (EDX) ve temas açısı ölçümleri kullanılarak kapsamlı bir şekilde karakterize edilmiştir. FT-IR ve XRD bulguları, nanopartiküllerin polimer zincirlerinin kimyasal yapısını ve kristal bütünlüğünü bozmadan, fiziksel etkileşimler yoluyla matrise başarıyla bağlandığını doğrulamıştır. SEM ve EDX analizleri ise, katkı maddelerinin polimer matris içerisinde aglomerasyona uğramadan nanometrik ölçekte ve homojen bir şekilde dağıldığını yapısal olarak boncuksuz, sürekli ve morfolojik açıdan kararlı nanoliflerin oluştuğunu göstermiştir.

Temas açısı ve morfolojik analiz sonuçları, Ag, ZnO ve MG nanopartiküllerinin üçlü kombinasyon halinde kullanıldığı sistemlerin (P12-Ag-ZnO-MG ve P13-Ag-ZnO-MG), nanolif çapını optimize ederken aynı zamanda hedeflenen hidrofilik-hidrofobik dengeyi başarılı bir şekilde sağladığını ortaya koymuştur. Sonuç olarak, geliştirilen bu nanokompozit yapılar; Ag ve ZnO'nun geniş spektrumlu antimikrobiyal özelliklerini modifiye grafenin yüksek mekanik dayanımı ve elektrostatik tutma kapasitesi ile sinerjik bir biçimde birleştirmektedir. Bu yenilikçi tasarım, kullanıcı konforunu ve filtrasyon performansını maksimize ederken çevresel sürdürülebilirlik ve üst düzey biyogüvenlik gereksinimlerini aynı anda karşılayan KKE ve yüz maskesi için üstün nitelikli bir malzeme platformu sunmaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Elektroeğirme, kompozit nanolif, biyobozunur polimerler, antibakteriyel aktivite

# **ABSTRACT**

## **PERSONAL PROTECTIVE EQUIPMENT DESIGN AND PRODUCTION FOR HEALTHCARE APPLICATIONS**

**Sündüz ALEMDAR**

**Doctor of Philosophy, Department of Chemistry**

**Supervisor: Prof. Dr. Nursel PEKEL BAYRAMGİL**

**June 2026, 252 pages**

Personal protective equipment (PPE), which plays a critical role in protecting healthcare workers and public health, is manufactured from single-use synthetic polymers, resulting in significant environmental challenges on a global scale. Furthermore, the limited capability of currently available commercial PPE to provide active protection against airborne pathogens, particularly through antimicrobial and antiviral functions, necessitates the development of novel biocompatible and functional materials. Within the scope of this doctoral dissertation, an environmentally friendly, biodegradable, breathable, and antibacterial nonwoven nanofibrous face mask was designed and fabricated using the electrospinning technique.

In this study, biocompatible and biodegradable polymers, namely hydroxypropyl cellulose (HPC), polylactic acid (PLA), and poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), as well as their binary blends (HPC/PLA, HPC/PCL, and PLA/PCL), were employed as polymer matrices. To impart enhanced structural performance and antibacterial

activity, silver (Ag), zinc oxide (ZnO), and nitric acid-modified graphene (MG) nanoparticles were incorporated into the polymer solutions individually, in binary combinations, and in ternary combinations, resulting in the fabrication of composite nanofibrous structures.

The structural, morphological, elemental, and surface wettability properties of the developed multifunctional nanocomposite membranes were comprehensively characterized using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX), and contact angle measurements. FT-IR and XRD analyses confirmed that the nanoparticles were successfully integrated into the polymer matrices through physical interactions without disrupting the chemical structure of the polymer chains or their crystalline integrity. SEM imaging and EDX elemental mapping further demonstrated that the additives were uniformly dispersed throughout the polymer matrices at the nanoscale without agglomeration, leading to the formation of bead-free, continuous, and morphologically stable nanofibers.

The results of contact angle measurements and morphological analyses revealed that the systems containing the ternary combination of Ag, ZnO, and MG nanoparticles (P12-Ag-ZnO-MG and P13-Ag-ZnO-MG) successfully optimized nanofiber diameter while simultaneously achieving the desired hydrophilic–hydrophobic balance. Consequently, these developed nanocomposite structures synergistically combine the broad-spectrum antimicrobial properties of Ag and ZnO with the high mechanical strength and electrostatic capture capability of modified graphene. This innovative design maximizes user comfort and filtration performance while simultaneously addressing environmental sustainability and advanced biosafety requirements, thereby offering a highly promising material platform for next-generation PPE and face mask applications.

**Keywords:** Electrospinning, composite nanofiber, biodegradable polymers, antibacterial activity

## TEŞEKKÜR

Hayat, sabır ile şükür arasında mekik dokumakmış...

Uzun yıllar önce tanıma fırsatı bulduğum, zaman içinde yollarımızın kesişmesiyle beni araştırma grubuna dahil eden, huzurlu bir çalışma ortamı yaratan, bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren, bilimsel bakış açımı geliştirmeme katkı sağlayan aynı zamanda daha iyi bir birey yapan, tez danışmanım kıymetli hocam Prof .Dr. Nursel PEKEL BAYRAMGİL'e sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez izleme komitesi hocalarım, Prof. Dr. Hale BERBER ve Prof. Dr. Lokman UZUN'a katkılarından dolayı çok teşekkür ederim.

Tezin karakterizasyon çalışmalarının yapıldığı, Bingöl Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi Laboratuvar çalışanlarına teşekkür ederim.

Antimikrobiyal aktivite çalışmalarım için laboratuvar imkânlarını benimle paylaşan, değerli zamanını ve desteğini esirgemeyen Hacettepe Üniversitesi Biyoloji Bölümü Öğretim Üyesi Doç. Dr. Gözde KOŞARSOY AĞÇELİ'ye teşekkür ederim.

Bu zorlu ve uzun süreçte her zaman yanımda olduğunu hissettiren, sevgisi, desteği ve güzel dilekleriyle bana güç veren sevgili teyzem Ayşegül Demir'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca attığım her adımı destekleyen, sevgi ve inançları ile her konuda yanımda olan, bana yaşamda en iyisini istemeyi, en iyisini yapmayı ve en iyisi

olmayı aşılayan ama daha önemlisi tüm bunları herkesle paylaşma erdemini kazandıran iki güzel insana: Annem Nermin ALEMDAR'a ve babam Ali ALEMDAR'a teşekkür ederim.

Son olarak doktora çalışmalarım boyunca beni destekleyen, bursiyeri olduğum 2211-C Genel Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı için Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) ve 100/2000 YÖK Doktora Bursu Programı kapsamında Yükseköğretim Kurulu Başkanlığı'na (YÖK) çok teşekkür ederim.

Sündüz Alemdar

Haziran, 2026



# İÇİNDEKİLER

|                                                                                            |      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| ABSTRACT .....                                                                             | iii  |
| TEŞEKKÜR.....                                                                              | iv   |
| İÇİNDEKİLER.....                                                                           | vi   |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....                                                                       | ix   |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....                                                                    | xvi  |
| SİMGELER VE KISALTMALAR .....                                                              | xvii |
| 1. GİRİŞ .....                                                                             | 1    |
| 2. GENEL BİLGİLER.....                                                                     | 4    |
| 2.1. Kişisel Koruyucu Ekipmanların Tanımı .....                                            | 4    |
| 2.2. Farklı Meslek Gruplarında Kişisel Koruyucu Ekipmanların Kullanımı Ve Özellikleri..... | 5    |
| 2.2.1. İtfaiyeciler ve İşçiler için Kişisel Koruyucu Ekipmanlar .....                      | 5    |
| 2.2.2. Kolluk Kuvvetleri ve Askeri Personel için Kişisel Koruyucu Ekipmanlar .....         | 7    |
| 2.2.3. Sağlık Çalışanları için Kişisel Koruyucu Ekipmanlar .....                           | 8    |
| 2.2.3.1. Tıbbî Önlükler .....                                                              | 10   |
| 2.2.3.2 Eldivenler.....                                                                    | 11   |
| 2.2.3.3. Yüz Maskeleri .....                                                               | 15   |
| 2.2.3.3.1. Yüz Maskelerinin Tarihsel Gelişimi.....                                         | 16   |
| 2.2.3.3.2. Yüz Maskesinin Gereksinimleri ve Türleri.....                                   | 18   |
| 2.2.3.3.3. Yüz Maskesi Üretim Yöntemleri.....                                              | 27   |
| 2.3. Elektroeğirme Yöntemi .....                                                           | 29   |
| 2.4. Maske Üretiminde Kullanılan Malzemeler.....                                           | 36   |
| 2.5. Cerrahî Yüz Maskelerinde Fonksiyonel Performans Özellikleri .....                     | 45   |
| 2.5.1. Cerrahî Yüz Maskelerinde Performans Kriterleri .....                                | 45   |
| 2.5.1.1. Antibakteriyel Özellikler .....                                                   | 46   |
| 2.5.1.2. Antiviral Özellikler .....                                                        | 51   |

|                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.5.1.3. Diğer Fonksiyonel özellikler .....                                           | 52  |
| 2.6. Koruyucu Giysiler Konusunda yapılan Literatür Çalışmaları .....                  | 54  |
| 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....                                                           | 57  |
| 3.1. Kullanılan Malzemeler .....                                                      | 58  |
| 3.2. Yöntem.....                                                                      | 59  |
| 3.2.1. Grafenin HNO <sub>3</sub> ile Modifikasyonu .....                              | 59  |
| 3.2.2. AgNP'lerin Hazırlanması.....                                                   | 60  |
| 3.2.3. Nanopartikül İçeren ve İçermeyen Karışımlardan Nanoliflerin<br>Üretilmesi..... | 61  |
| 3.2.4. Elektroeğirme Yöntemiyle Nanolif Üretimi .....                                 | 63  |
| 3.2.5. Karakterizasyon.....                                                           | 64  |
| 3.2.5.1. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) .....                      | 64  |
| 3.2.5.2. X-Işınlari Kırınım (XRD) Spektroskopisi .....                                | 64  |
| 3.2.5.3. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) .....                                   | 65  |
| 3.2.5.4. Enerji Dağılımlı X-Işınlari (EDX) Spektroskopisi .....                       | 65  |
| 3.2.5.5. Temas Açısı Analizi .....                                                    | 65  |
| 3.2.5.6. İstatiksel Analiz .....                                                      | 65  |
| 3.2.6. Elektroeğrilmiş Nanoliflerin Antibakteriyel Analizi .....                      | 66  |
| 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....                                                          | 69  |
| 4.1. Ag, ZnO ve Grafene ait Sonuçlar .....                                            | 69  |
| 4.2. Saf Polimerik Nanoliflere ait Sonuçlar .....                                     | 77  |
| 4.3. Elektroeğrilmiş P12 Nanoliflere ait Sonuçlar .....                               | 80  |
| 4.3.1. FT-IR Sonuçları .....                                                          | 80  |
| 4.3.2. XRD Sonuçları.....                                                             | 88  |
| 4.3.3. SEM Sonuçları.....                                                             | 95  |
| 4.3.4. EDX ve Mapping Sonuçları.....                                                  | 106 |
| 4.3.5. Temas Açısı Sonuçları .....                                                    | 117 |
| 4.4. Elektroeğrilmiş P13 Nanoliflere ait Sonuçlar .....                               | 128 |
| 4.4.1. FT-IR Sonuçları .....                                                          | 128 |
| 4.4.2. XRD Sonuçları.....                                                             | 132 |
| 4.4.3. SEM Sonuçları.....                                                             | 137 |
| 4.4.4. EDX Sonuçları .....                                                            | 142 |

|                                                                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.4.5. Temas Açısı Sonuçları .....                                                                                 | 151 |
| 4.5. Elektroeğrilmiş P23 Nanoliflere ait Sonuçlar .....                                                            | 163 |
| 4.5.1. FT-IR Sonuçları.....                                                                                        | 163 |
| 4.5.2. XRD Sonuçları .....                                                                                         | 167 |
| 4.5.3. SEM Sonuçları .....                                                                                         | 173 |
| 4.5.4. EDX Sonuçları .....                                                                                         | 181 |
| 4.5.5. Temas Açısı Sonuçları .....                                                                                 | 189 |
| 4.6. Antimikrobiyal Aktivite Sonuçları.....                                                                        | 193 |
| 4.6.1. Aktif ajanların (Ag, ZnO, MG) ve antibiyotiklerin patojen<br>mikroorganizmalar üzerindeki etkisi. ....      | 195 |
| 4.6.2. Polimer Nanoliflerin Antimikrobiyal Aktivitesi.....                                                         | 197 |
| 4.6.3. Tekli Nanopartikül İçeren Polimer Kompozit Nanoliflerin<br>Antimikrobiyal Aktivitesi.....                   | 198 |
| 4.6.4. İkili Nanopartikül İçeren Polimer Kompozit Nanolifler: Antimikrobiyal<br>Aktivitedeki Sinerjik Artış.....   | 200 |
| 4.6.5. Üçlü Nanopartikül (Ag–ZnO–MG) İçeren Polimer Kompozit<br>Nanolifler: Maksimum Antimikrobiyal Aktivite ..... | 202 |
| 4.6.6. Polimer Kompozit Nanoliflerin Antimikrobiyal Performans Üzerindeki<br>Karşılaştırmalı Etkisi.....           | 204 |
| 4.6.7. Candida albicans'a Karşı Antifungal Aktivite .....                                                          | 208 |
| 4.6.8. İstatistiksel Anlamlılık ve Genel Değerlendirme .....                                                       | 210 |
| 5. YORUM.....                                                                                                      | 212 |
| 6. KAYNAKLAR.....                                                                                                  | 216 |
| EKLER.....                                                                                                         |     |
| EK 4 - Tezden Türetilmiş Yayınlar .....                                                                            | 253 |
| EK 6 - Tez Çalışması Orjinallik Raporu .....                                                                       | 254 |
| ÖZGEÇMİŞ .....                                                                                                     | 255 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                                   |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1. İtfaiyeciler için kişisel koruyucu ekipman (KKE) bileşenleri (Park ve ark., 2014). ....                                                                                                | 6  |
| Şekil 2.2. Sağlık çalışanlarında kullanılan temel kişisel koruyucu ekipmanların (KKE) yapısal bileşenleri (Rossin ve ark., 2024).....                                                             | 9  |
| Şekil 2.3. En yaygın eldiven türleri ve hammaddeleri (Mallakpour, Behranvand ve Hussain, 2023).....                                                                                               | 13 |
| Şekil 2.4. Bubonik (hıyarcıklı) veba günlerinde kuş gagası maske (Matuschek ve ark., 2020). ....                                                                                                  | 16 |
| Şekil 2.5. Yüz maskelerinin başlıca gereksinimleri (Rahman ve ark., 2022).....                                                                                                                    | 19 |
| Şekil 2.6. Çeşitli katmanlara sahip N95 maskesinin şematik gösterimi (Zhou ve ark., 2018). ....                                                                                                   | 26 |
| Şekil 2.7. Elektroeğirme yönteminin şematik gösterimi (Anusiya ve Jaiganesh, 2022). ....                                                                                                          | 29 |
| Şekil 2.8. Selülozun yapısı ve ana türevleri (Kerwald ve ark., 2022). ....                                                                                                                        | 41 |
| Şekil 2.9. Biyobozunur polimerlerin yapısı (Borah ve ark., 2024). ....                                                                                                                            | 43 |
| Şekil 3.1. Tez çalışmasında kullanılan malzemelerin kimyasal yapıları. ....                                                                                                                       | 58 |
| Şekil 3.2. Grafenin HNO <sub>3</sub> ile modifikasyonu. ....                                                                                                                                      | 59 |
| Şekil 3.3. DMF ortamında AgNP oluşum mekanizması. ....                                                                                                                                            | 61 |
| Şekil 3.4. Deney şeması. ....                                                                                                                                                                     | 62 |
| Şekil 3.5. Elektroeğirme cihazı. ....                                                                                                                                                             | 64 |
| Şekil 3.6. Elektroeğirme yöntemi ile üretilen kompozit nanoliflerin (P12, P13 ve P23) antibakteriyel ve antifungal etkinliğinin belirlenmesine yönelik deneysel prosedürün şematik gösterimi..... | 68 |
| Şekil 4.1. Grafen (siyah) ve HNO <sub>3</sub> modifiye grafene (MG) ait FT-IR spektrumu.....                                                                                                      | 70 |

|                                                                                                                                                         |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.2. AgNO <sub>3</sub> ait XRD spektrumu. ....                                                                                                    | 71 |
| Şekil 4.3. Ag nanopartiküle ait XRD spektrumu.....                                                                                                      | 72 |
| Şekil 4.4. ZnO nanopartiküllere ait XRD spektrumu. ....                                                                                                 | 74 |
| Şekil 4.5. a) Orijinal grafen ve b) HNO <sub>3</sub> modifiye grafene (MG) ait XRD spektrumu. ....                                                      | 76 |
| Şekil 4.6. P1 nanolifine ait XRD spektrumu.....                                                                                                         | 77 |
| Şekil 4.7. P2 nanolifine ait XRD spektrumu.....                                                                                                         | 78 |
| Şekil 4.8. P3 nanolifine ait XRD spektrumu.....                                                                                                         | 79 |
| Şekil 4.9. Elektroeğrilmiş P1, P2 ve P12 karışım nanoliflerine ait FT-IR spektrumları. ....                                                             | 80 |
| Şekil 4.10. Tek nanopartikül katkılı P12 kompozit nanoliflere ait FT-IR spektrumları. ....                                                              | 83 |
| Şekil 4.11. İkili nanopartikül katkılı P12 kompozit nanoliflere ait FT-IR spektrumları. ....                                                            | 85 |
| Şekil 4.12. P12-Ag ve ikili ve üçlü nanopartikül katkılı P12 kompozit nanoliflere ait FT-IR spektrumları. ....                                          | 86 |
| Şekil 4.13. Elektroeğrilmiş PLA (P2) ve P12 (HPC/PLA) karışım nanoliflerine ait XRD spektrumları (Eklenti: HPC (P1) nanolifine ait XRD spektrumu). .... | 88 |
| Şekil 4.14. Tek nanopartikül katkılı P12 kompozit nanoliflere ait XRD spektrumları. ....                                                                | 89 |
| Şekil 4.15. İkili nanopartikül katkılı P12 kompozit nanoliflere ait XRD spektrumları. ....                                                              | 91 |
| Şekil 4.16. P12-Ag ve ikili ve üçlü nanopartikül katkılı P12 kompozit nanoliflere ait XRD spektrumları. ....                                            | 93 |
| Şekil 4.17. Elektroeğrilmiş P1, P2 ve P12 nanoliflerine ait SEM görüntüsü ve ortalama lif çapları.....                                                  | 97 |
| Şekil 4.18. Tek nanopartikül katkılı P12 kompozit nanoliflere ait SEM görüntüsü ve ortalama lif çapları.....                                            | 99 |

|                                                                                                                                                       |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4.19. İkili ve üçlü nanopartikül katkılı P12 kompozit nanoliflere ait SEM görüntüleri ve ortalama lif çapları.....                              | 102 |
| Şekil 4.20. P2 nanolife ait EDX ve Mapping sonuçları.....                                                                                             | 106 |
| Şekil 4.21. P12 karışım nanolife ait EDX ve Mapping sonuçları. ....                                                                                   | 107 |
| Şekil 4.22. P12-Ag kompozit nanolife ait EDX ve Mapping sonuçları. ....                                                                               | 108 |
| Şekil 4.23. P12-ZnO kompozit nanolife ait EDX ve Mapping sonuçları.....                                                                               | 109 |
| Şekil 4.24. P12-MG kompozit nanolife ait EDX ve Mapping sonuçları.....                                                                                | 110 |
| Şekil 4.25. P12-Ag-ZnO kompozit nanolife ait EDX ve Mapping sonuçları....                                                                             | 112 |
| Şekil 4.26. P12-Ag-MG kompozit nanolife ait EDX ve Mapping sonuçları. ....                                                                            | 113 |
| Şekil 4.27. P12-ZnO-MG kompozit nanolife ait EDX ve Mapping sonuçları...                                                                              | 115 |
| Şekil 4.28. P12-Ag-ZnO-MG kompozit nanolife ait EDX ve Mapping sonuçları.....                                                                         | 117 |
| Şekil 4.29. Elektroeğrilmiş P1, P2 ve P12 nanoliflerine ait temas açısı değerleri ve ilgili yüzeylere ait damla görüntüleri. ....                     | 118 |
| Şekil 4.30. Tek nanopartikül katkılı P12 kompozit nanoliflerin temas açısı değerleri ve ilgili yüzeylere ait damla görüntüleri. ....                  | 119 |
| Şekil 4.31. İkili nanopartikül katkılı P12 kompozit nanoliflerin temas açısı değerleri ve ilgili yüzeylere ait damla görüntüleri. ....                | 122 |
| Şekil 4.32. P12-Ag, ikili ve üçlü nanopartikül katkılı P12 kompozit nanoliflerin temas açısı değerleri ve ilgili yüzeylere ait damla görüntüleri..... | 125 |
| Şekil 4.33. Elektroeğrilmiş P1, P3 ve P13 nanoliflerine ait FT-IR spektrumları.....                                                                   | 129 |
| Şekil 4.34. Tek nanopartikül katkılı P13 kompozit nanoliflere ait FT-IR spektrumları.....                                                             | 130 |
| Şekil 4.35. İkili nanopartikül katkılı P13 kompozit nanoliflere ait FT-IR spektrumları.....                                                           | 131 |
| Şekil 4.36. P13-Ag ve ikili ve üçlü nanopartikül katkılı P13 kompozit nanoliflerine ait FT-IR spektrumları.....                                       | 131 |

|                                                                                                                                           |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4.37. Elektroeğrilmiş P1, P3 ve P13 nanoliflerine ait XRD spektrumları. ....                                                        | 133 |
| Şekil 4.38. Tek nanopartikül katkılı P13 kompozit nanoliflerine ait XRD spektrumları. ....                                                | 133 |
| Şekil 4.39. İkili nanopartikül katkılı P13 kompozit nanoliflerine ait XRD spektrumları. ....                                              | 135 |
| Şekil 4.40. P13-Ag ve ikili ve üçlü nanopartikül katkılı P23 kompozit nanoliflerine ait XRD spektrumları. ....                            | 136 |
| Şekil 4.41. Elektroeğrilmiş P1, P3 ve P13 nanoliflerine ait SEM görüntüsü ve ortalama lif çapları. ....                                   | 138 |
| Şekil 4.42. Tek nanopartikül katkılı P13 kompozit nanoliflerine ait SEM görüntüleri ve ortalama lif çapları. ....                         | 139 |
| Şekil 4.43. İkili ve üçlü nanopartikül katkılı P13 kompozit nanoliflerine ait SEM görüntüsü ve ortalama lif çapları. ....                 | 140 |
| Şekil 4.44. P3 nanolife ait EDX sonuçları. ....                                                                                           | 142 |
| Şekil 4.45. P13 karışım nanolife ait EDX sonuçları. ....                                                                                  | 143 |
| Şekil 4.46. P13-Ag kompozit nanolife ait EDX sonuçları. ....                                                                              | 144 |
| Şekil 4.47. P13-ZnO kompozit nanolife ait EDX sonuçları. ....                                                                             | 145 |
| Şekil 4.48. P13-MG kompozit nanolife ait EDX sonuçları. ....                                                                              | 146 |
| Şekil 4.49. P13-Ag-ZnO kompozit nanolife ait EDX sonuçları. ....                                                                          | 147 |
| Şekil 4.50. P13-Ag-MG kompozit nanolife ait EDX sonuçları. ....                                                                           | 148 |
| Şekil 4.51. P13-ZnO-MG kompozit nanolife ait EDX sonuçları. ....                                                                          | 149 |
| Şekil 4.52. P13-Ag-ZnO-MG kompozit nanolife ait EDX sonuçları. ....                                                                       | 150 |
| Şekil 4.53. Elektroeğrilmiş P1, P3 ve P13 karışım nanoliflerine ait temas açısı değerleri ve ilgili yüzeylere ait damla görüntüleri. .... | 151 |
| Şekil 4.54. Tek nanopartikül katkılı kompozit nanoliflerin temas açısı değerleri ve ilgili yüzeylere ait damla görüntüleri. ....          | 152 |

|                                                                                                                                                   |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4.55. İkili nanopartikül katkılı kompozit nanoliflerin temas açısı değerleri ve ilgili yüzeylere ait damla görüntüleri.....                 | 156 |
| Şekil 4.56. P13-Ag, ikili ve üçlü nanopartikül katkılı kompozit nanoliflerin temas açısı değerleri ve ilgili yüzeylere ait damla görüntüleri..... | 160 |
| Şekil 4.57. Elektroeğrilmiş P2, P3 ve P23 karışım nanoliflerine ait FT-IR spektrumları.....                                                       | 163 |
| Şekil 4.58. Tek nanopartikül katkılı P23 kompozit nanoliflerine ait FT-IR spektrumları.....                                                       | 165 |
| Şekil 4.59. İkili nanopartikül katkılı P23 kompozit nanoliflerine ait FT-IR spektrumları.....                                                     | 165 |
| Şekil 4.60. P23-Ag ve ikili ve üçlü nanopartikül katkılı P23 kompozit nanoliflerine ait FT-IR spektrumları.....                                   | 166 |
| Şekil 4.61. Elektroeğrilmiş P2, P3 ve P23 karışım nanoliflerine ait XRD spektrumları.....                                                         | 167 |
| Şekil 4.62. Tek nanopartikül katkılı P23 kompozit nanoliflerine ait XRD spektrumları.....                                                         | 168 |
| Şekil 4.63. İkili nanopartikül katkılı P23 kompozit nanoliflerine ait XRD spektrumları.....                                                       | 169 |
| Şekil 4.64. P23-Ag ve ikili ve üçlü nanopartikül katkılı P23 kompozit nanoliflerine ait XRD spektrumları.....                                     | 172 |
| Şekil 4.65. Elektroeğrilmiş P2, P3 ve P23 nanoliflerine ait SEM görüntüsü ve ortalama lif çapları. ....                                           | 174 |
| Şekil 4.66. Tek nanopartikül katkılı P23 kompozit nanoliflerine ait SEM görüntüsü ve ortalama lif çapları.....                                    | 176 |
| Şekil 4.67. İkili ve üçlü nanopartikül katkılı P23 kompozit nanoliflerine ait SEM görüntüleri ve ortalama lif çapları.....                        | 179 |
| Şekil 4.68. P23 karışım nanolife ait EDX sonuçları.....                                                                                           | 182 |
| Şekil 4.69. P23-Ag kompozit nanolife ait EDX ve Mapping sonuçları. ....                                                                           | 183 |



|                                                                                                                                                                                                                                      |                                     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| Şekil 4.70. P23-ZnO kompozit nanolife ait EDX sonuçları. ....                                                                                                                                                                        | 184                                 |
| Şekil 4.71. P23-MG kompozit nanolife ait EDX ve Mapping sonuçları. ....                                                                                                                                                              | 185                                 |
| Şekil 4.72. P23-Ag-ZnO kompozit nanolife ait EDX sonuçları. ....                                                                                                                                                                     | 186                                 |
| Şekil 4.73. P23-Ag-MG kompozit nanolife ait EDX sonuçları. ....                                                                                                                                                                      | 187                                 |
| Şekil 4.74. P23-ZnO-MG kompozit nanolife ait EDX sonuçları. ....                                                                                                                                                                     | 188                                 |
| Şekil 4.75. P23-Ag-ZnO-MG kompozit nanolife ait EDX sonuçları. ....                                                                                                                                                                  | 189                                 |
| Şekil 4.76. Elektroeğrilmiş P2, P3 ve P23 karışım nanoliflerine ait temas açısı değerleri ve ilgili yüzeylere ait damla görüntüleri. ....                                                                                            | 190                                 |
| Şekil 4.77. Tek nanopartikül katkılı kompozit nanoliflerin temas açısı değerleri ve ilgili yüzeylere ait damla görüntüleri. ....                                                                                                     | 191                                 |
| Şekil 4.78. İkili nanopartikül katkılı sistemlere ait kompozit nanoliflerin temas açısı değerleri ve ilgili yüzeylere ait temsili damla görüntüleri. ....                                                                            | 192                                 |
| Şekil 4.79. P23-Ag, ikili ve üçlü nanopartikül katkılı kompozit nanoliflerin temas açısı değerleri ve ilgili yüzeylere ait damla görüntüleri. ....                                                                                   | 193                                 |
| Şekil 4.80. Aktif ajanların (Ag, ZnO, MG) ve antibiyotiklerin patojen mikroorganizmalar üzerindeki etkisi. ....                                                                                                                      | 198                                 |
| Şekil 4.81. P2, P3 ve P1 esaslı nanolif yüzeylerin Candida albicans, Staphylococcus aureus ve Escherichia coli suşlarına karşı antimikrobiyal aktivitesinin disk difüzyon yöntemiyle değerlendirilmesine ait petri görüntüleri. .... | <b>Error! Bookmark not defined.</b> |
| Şekil 4.82. P12 matrisi içeriklerinin farklı mikroorganizmalar üzerindeki inhibisyon zonu (%).....                                                                                                                                   | 206                                 |
| Şekil 4.83. P13 matrisi içeriklerinin farklı mikroorganizmalar üzerindeki inhibisyon zonu. ....                                                                                                                                      | 207                                 |
| Şekil 4.84. P23 matrisi içeriklerinin farklı mikroorganizmalar üzerindeki inhibisyon zonu (%).....                                                                                                                                   | 207                                 |
| Şekil 4.85. P13 polimer matrisine Ag, Ag-ZnO ile Ag-ZnO-MG nanopartiküllerinin ilâvesiyle elde edilen sistemlerin Escherichia coli ATCC29123 (üst sıra) ve                                                                           |                                     |

*Staphylococcus aureus* ATCC25922 (alt sıra) suşları üzerinde sergilediği antibakteriyel etkinliğin agar plaka koloni sayım görüntüleri (soldan sağa: KONTROL, P13, P13-Ag, P13-Ag-ZnO, P13-Ag-ZnO-MG).....208

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Çizelge 2.1. Tek kullanımlık farklı eldivenlerin karşılaştırılması (Anedda ve ark., 2020).....                                                                                                                             | 14  |
| Çizelge 2.2. Farklı yüz maskesi türleri ve özellikleri. ....                                                                                                                                                               | 27  |
| Çizelge 2.3. Yüz maskelerinin üretiminde Meltblown ve Elektroegirme Yöntemlerinin Karşılaştırılması.....                                                                                                                   | 35  |
| Çizelge 2.4. Maske Üretiminde Yaygın Olarak Kullanılan Polimerler, Ürün Tipleri ve Temel Özellikleri (Ogbuaji, Zaky ve Escobar, 2021).....                                                                                 | 45  |
| Çizelge 2.5. Cerrahî Maskelerde Çoklu Fonksiyonel Özellikler ve Kullanım Alanları.....                                                                                                                                     | 54  |
| Çizelge 3.1. Hazırlanan kompozit nanoliflerin isimlendirilmesi ve içerikleri. ....                                                                                                                                         | 63  |
| Çizelge 4.1. DMF ile indirgenen Ag nanopartiküllerinin kristalit boyutu ve pik değerleri. ....                                                                                                                             | 74  |
| Çizelge 4.2. ZnO NP'lerinin kristal boyutları ve pik değerleri .....                                                                                                                                                       | 75  |
| Çizelge 4.3. Orijinal grafen ve modifiye grafen katkılı ait XRD sonuçları.....                                                                                                                                             | 77  |
| Çizelge 4.4. Kullanılan Nanopartikül Katkı Maddelerinin Karakterizasyon Özellikleri (Mhsen ve Al-Ogaidi., 2026) .....                                                                                                      | 95  |
| Çizelge 4.5. P12, P13 ve P23 ile Ag, ZnO, MG katkılarının birlikte bulunduğu kompozit nanoliflerin mikroorganizmalara karşı gösterdiği % inhibisyon değerleri (Ort ± SS, n = 3) ve pozitif kontrol karşılaştırılması ..... | 195 |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

|               |            |
|---------------|------------|
| $\mu\text{m}$ | Mikrometre |
| nm            | Nanometre  |

### Kısaltmalar

|       |                                           |
|-------|-------------------------------------------|
| FT-IR | Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi |
| SEM   | Taramalı Elektron Mikroskopisi            |
| XRD   | X-Işınları Kırınım Spektroskopisi         |

# 1. GİRİŞ

Kişisel Koruyucu Ekipmanlar (KKE), hava yoluyla taşınan partiküller aracılığıyla bulaşan biyolojik kirleticilerden kaynaklanan tehlikeli enfeksiyonların yayılımını önlemede hayati öneme sahip ekipmanlardır. KKE kapsamında; yüz maskeleri, tulumlar, koruyucu ayakkabı kılıfları, eldivenler, başlıklar ve benzeri ekipmanlar yer almaktadır (Babaahmadi ve ark., 2021). Bu ekipmanların, kullanıcıyı damlacık veya aerosol formundaki patojenlerden etkin biçimde koruması beklenmektedir (Ehsanifar ve ark., 2021). KKE'lere yönelik talep uzun süredir var olsa da, özellikle SARS-CoV-2 pandemisiyle birlikte dünya genelinde yaşanan arz sıkıntısı sonucunda bu ürünler sağlık sisteminde vazgeçilmez birer yaşam kurtarıcı haline gelmiştir. Pandeminin farklı dalgaları sırasında yaşanan tedarik yetersizlikleri, birçok sağlık çalışanını tek kullanımlık KKE'leri tekrar kullanmak zorunda bırakmıştır (Rowan ve ark., 2021). Bu süreçte Dünya Sağlık Örgütü (WHO), üretim kapasitesinin en az %40 oranında artırılması çağrısında bulunmuştur (Singh ve ark., 2020). Pandeminin etkisinin azalmasıyla birlikte tehdit seviyesi düşmüş olsa da, hava yoluyla bulaşan diğer enfeksiyonların ve yeni varyantların ortaya çıkma olasılığı, KKE gereksinimini halen güncel ve zorunlu kılmaktadır (Facciola ve ark., 2021; Siwal ve ark., 2021).

KKE'ler çoğunlukla "tek kullanımlık" yapıdadır ve bu durum ciddi çevresel ve tıbbî atık sorunlarına yol açmaktadır (Adelodun ve ark., 2021). Özellikle Asya kıtası örneğinde, her gün yaklaşık 2,2 milyar maskenin kullanıldıktan sonra atıldığı bildirilmektedir. Bu miktar, her gün binlerce ton plastik malzemenin ya düzenli depolama sahalarına taşınmasına ya da doğrudan çevreye karışmasına yol açmaktadır (Allison ve ark., 2022). Bu tek kullanımlık ürünlerin çoğu polipropilen (PP) temelli olduğundan, su kaynaklarına karışarak deniz ekosistemlerinde geri dönüşü olmayan tahribatlara yol açmaktadır. Ayrıca, poliamid, poliakrilonitril, polyester, polikarbonat, naylon, polietilen ve polistiren gibi sentetik polimerlerin düşük maliyetleri, kolay işlenebilirlikleri ve düşük erime sıcaklıkları nedeniyle ticarî olarak yaygın biçimde kullanılmaları, biyobozunmazlık krizini daha da derinleştirmiştir (Teymourian ve ark., 2021). Bu tür polimerlerin parçalanması

sonucunda ortaya çıkan mikroplastikler, çevresel kirliliği küresel bir boyuta taşımış ve ekosistem üzerinde geri döndürülemez etkiler yaratmıştır (Shirvanimoghaddam ve ark., 2022; Masud ve ark., 2022; Noorimotlagh ve ark., 2021). Nitekim son yıllarda yapılan araştırmalar, polipropilenden üretilen cerrahî maskelerin doğaya bırakıldıklarında yaklaşık 28 yıl içinde bozunuma uğradığını ve bu süreçte toprak sağlığı ile insan yaşamı üzerinde uzun süreli olumsuz etkiler yarattığını göstermiştir (Knicker ve ark., 2022).

Bu çevresel soruna karşı geliştirilen yeni eğilim, doğal veya yarı sentetik kaynaklardan elde edilen polimerlerin KKE üretiminde kullanılmasına yöneliktir. Selüloz ve türevleri, kitosan, kitin ve aljinat gibi doğal kaynaklı biyopolimerler ile polilaktik asit (PLA), poli( $\epsilon$ -kaprolakton) (PCL) ve polivinil alkol (PVA) gibi sentetik kökenli ancak biyobozunur polimerler ve bunların kompozitleri, çevre dostu ve biyobozunur KKE bileşenlerinin üretimi için umut vadeden alternatifler olarak öne çıkmaktadır (Pandit ve ark., 2021; Chowdhury ve ark., 2021). Bu doğal biyopolimerler ile biyobozunur sentetik polimerler, atmosferde taşınan biyolojik kirleticileri (örneğin bakteri, virüs ve mantar sporları) etkin biçimde filtreleyebilen gözenekli membran ve nanolif matris yapıların üretiminde temel malzeme olarak değerlendirilmektedir. Böylece, hem çevresel sürdürülebilirliği destekleyen hem de patojen geçişini önleyen koruyucu ekipmanların geliştirilmesi mümkün hale gelmektedir. Endüstriyel ölçekte KKE üretimi genellikle spunbond ve meltblown yöntemleriyle gerçekleştirilmektedir. Ancak son yıllarda elektroeğirme yönteminin gelişmesiyle, mikro ve nanometre boyutlarında liflerin kontrollü şekilde üretimini mümkün kılan, hızlı, esnek ve maliyet açısından verimli alternatif yöntemler ön plana çıkmıştır. Bu yöntem, biyobozunur polimerlerin nanolif formuna dönüştürülmesini sağlayarak, yüksek filtrasyon verimliliğine, gözenek kontrolüne ve fonksiyonel katkı maddelerinin homojen dağılımına olanak tanımaktadır. Böylece çevre dostu ve yüksek performanslı koruyucu ekipman malzemelerinin geliştirilmesi için güçlü bir temel sunmaktadır (De Sio ve ark., 2021).

Tez kapsamında; kişisel koruyucu ekipmanlardan olan maskelerin geliştirilmesine yönelik yüksek performanslı ve en az çevresel etkiye sahip,

biyolojik olarak parçalanabilen ve nefes alabilen, antibakteriyel özellik kazandırılmış hidroksipropil selüloz (HPC), polilaktik asit (PLA) ve poli  $\epsilon$ -kaprolakton (PCL) polimerlerinden ve bunların ikili karışımlarından (HPC/PLA, HPC/PCL ve PLA/PCL) dokumasız nanolif kumaşlar üretilmiştir. Yapısal, morfolojik ve antibakteriyel özellikleri incelenerek geleneksel maskelerle ulaşılamayan yüksek biyosidal aktiviteye ulaşp ulaşmadıkları araştırılmıştır. Biyosidal etki için polimer karışımlarına üç ayrı nanopartikül (Ag, ZnO ve grafen) tekli, ikili ve üçlü sistemler halinde ilâve edilerek antibakteriyel performans ve sinerjetik etki değerlendirilmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Kişisel Koruyucu Ekipmanların Tanımı

Amerika Birleşik Devletleri İş Sağlığı ve Güvenliği İdaresi (OSHA) tarafından yapılan tanıma göre Kişisel Koruyucu Ekipmanlar (KKE), çalışanların iş yerinde ciddi yaralanmalara veya meslek kaynaklı hastalıklara yol açabilecek tehlikelere maruziyetini en aza indirmek amacıyla kullanılan koruyucu araç ve gereçlerdir (<https://www.osha.gov/personal-protective-equipment>). Bu tehlikeler; mekanik, kimyasal, biyolojik, termal, elektriksel, radyolojik veya nükleer kaynaklı olabileceği gibi, titreşim, düşük görüş koşulları, boğulma veya düşme riskleri gibi fiziksel etkenleri de içerebilmektedir. Ayrıca KKE'ler yalnızca endüstriyel ya da tıbbî ortamlarda değil, spor aktiviteleri veya ev içi işler gibi işyeri dışı alanlarda da bireysel koruma amacıyla kullanılabilir. Kişisel Koruyucu Ekipmanlar, yalnızca bireysel güvenliği sağlamakla kalmayıp, mühendislik kontrolleri ve idari önlemler ile birlikte değerlendirildiğinde, risk yönetimi stratejisinin temel bileşenlerinden biri olarak kabul edilmektedir (Baye ve ark., 2022).

Uygun Kişisel Koruyucu Ekipmanın (KKE) seçimi, yedi temel aşamadan oluşan sistemik bir süreç kapsamında gerçekleştirilir.

1. Mühendislik ve idarî kontrollerle ortadan kaldırılamayan risklerin analiz edilmesi ve tanımlanması,
2. Maruziyet düzeyi, gerçekleştirilecek faaliyet ve çevresel koşullar dikkate alınarak gerekli KKE özelliklerinin belirlenmesi,
3. Piyasada bulunan KKE alternatiflerinin koruma kapasitesi ve kullanım uygunluğu açısından karşılaştırılması,
4. Koruma etkinliği, işlevsellik, dayanıklılık ve maliyet ölçütleri doğrultusunda uygun ekipmanın belirlenmesi,
5. Kullanıcıların KKE'yi doğru ve güvenli bir şekilde kullanabilmesi için eğitim verilmesi,
6. KKE'nin düzenli kontrolü, bakımı ve gerektiğinde yenilenmesine yönelik bir uygulama planının oluşturulması,



7. Seçilen KKE'nin etkinliğinin düzenli aralıklarla yeniden değerlendirilmesi ve risk düzeyindeki olası değişikliklerin izlenmesi.

Kullanılacak KKE'nin türü, riskin niteliğine ve koruma gerektiren vücut bölgesine göre değişiklik göstermektedir. KKE'lerin bir alt sınıfını oluşturan koruyucu giysiler, vücudun tamamını ya da belirli bölgelerini dış etkenlerden izole etmek için tasarlanmıştır. Bu giysiler, koruma sağladıkları vücut bölgesine göre sınıflandırılabilir.

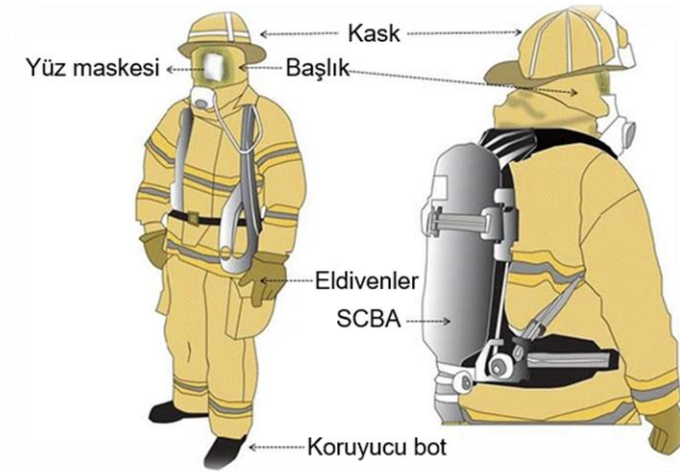
- Tüm vücut veya gövde koruması sağlayan ekipmanlara örnek olarak koruyucu tulumlar, laboratuvar önlükleri, tek parça iş elbiseleri, cerrahî önlükler, can yelekleri, kurşun geçirmez yelekler, emniyet kemerleri ve iş önlükleri verilebilir.
- Bacak ve ayak koruması için pantolonlar, tozluklar, galoşlar, botlar ve koruyucu çizmeler kullanılır.
- Eller ve kollar için eldivenler, kol koruyucular; baş ve boyun için ise başlıklar, kasklar, baş koruyucular tercih edilir.
- Koruyucu giysilerin dışında kalan diğer KKE türleri arasında maskeler, solunum cihazları, gözlükler, yüz siperlikleri, kulaklıklar ve kulak tıkaçları yer alır (Dolez ve ark., 2022).

## **2.2. Farklı Meslek Gruplarında Kişisel Koruyucu Ekipmanların Kullanımı Ve Özellikleri**

### **2.2.1. İtfaiyeciler ve İşçiler için Kişisel Koruyucu Ekipmanlar**

Dünya genelinde iş kazaları, çalışanlarda uzun süreli veya kalıcı iş gücü kayıplarına yol açan başlıca nedenlerden biri olarak kabul edilmektedir (Park ve Kim, 2023). Bu durumun en belirgin örneklerinden biri, yüksek riskli çalışma koşullarına sahip itfaiyecilerde görülmektedir. İtfaiyeciler; yüksek sıcaklık, yoğun duman, toksik gazlar ve fiziksel travma riskinin bir arada bulunduğu, son derece stresli ortamlarda görev yapmaktadır. Bu meslek, hem fiziksel hem de psikolojik dayanıklılığı zorlayan koşulları içerdiğinden, yaralanma ve kaza oranları diğer meslek gruplarına kıyasla oldukça yüksektir. Özellikle kayma, düşme ve denge kaybı sonucu oluşan kazalar en sık görülen olaylardır (Heydari ve ark., 2022).

Yangınla mücadele sırasında, polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar) başta olmak üzere çok sayıda zararlı kimyasala maruz kalınması da ciddi bir mesleki risk faktörüdür (Laitinen ve ark., 2012). İtfaiyeciler bu süreçte yalnızca yüksek ısı ve toksik dumanla değil, aynı zamanda yoğun nem, dar alanlarda çalışma, fiziksel yorgunluk ve kimyasal kirleticilerle de karşı karşıya kalmaktadır. Dolayısıyla, görev sırasında hareket kabiliyeti ve ergonomik konfor, koruma kadar önemli bir gereklilik haline gelmiştir. Ancak, koruyucu giysi sistemleri (başlık, maske, solunum cihazı, eldiven, bot vb.) Şekil 2.1'de de gösterildiği üzere, hareket serbestisini sınırlayarak konforu azaltmaktadır. KKE'lerin ağır ve hacimli yapısı, zamanla fizyolojik stres, kardiyak zorlanma ve yorgunluk oluşturabilmektedir. Ayrıca, düşük hava geçirgenliği ve ter birikimi, vücutta ısı birikimine yol açarak termal konforu düşürmekte ve görev süresini kısaltmaktadır (Griefahn, Künemund ve Bröde, 2003).



**Şekil 2.1.** İtfaiyeciler için kişisel koruyucu ekipman (KKE) bileşenleri (Park ve ark., 2014).

Bu nedenle, etkin bir itfaiyeci koruyucu giysisinin yalnızca ısı risklere karşı koruma sağlaması yeterli değildir, aynı zamanda vücutta biriken ısıyı uzaklaştırılmasına ve nem yönetimine de olanak tanıması gerekmektedir.

(Zhiying, Yanmin ve Weiyuan, 2010). Günümüzde yeni nesil itfaiyeci KKE tasarımlarında temel hedef, koruma performansını düşürmeden daha hafif, esnek, nefes alabilir ve yüksek termal denge sağlayan akıllı tekstil malzemeleri geliştirmektir. Böylelikle hem kullanıcı güvenliği artırılabilir hem de ısıya bağlı fizyolojik stres ve yorgunluk azaltılarak, görev etkinliği ve sürekliliği iyileştirilebilir.

### **2.2.2. Kolluk Kuvvetleri ve Askeri Personel için Kişisel Koruyucu Ekipmanlar**

Kolluk kuvvetleri, olaylara genellikle ilk müdahalede bulunan personel arasında yer aldığından, karşılaşabilecekleri tehlikeleri önceden öngörme imkanları oldukça sınırlıdır (Arble ve Arnetz, 2017). Askeri personelde meydana gelen yaralanmalar ise, yürütülen görevlerin doğası gereği, sivil vakalara kıyasla çok daha ağır ve ölümcül sonuçlar doğurabilmektedir (Wolf ve ark., 2006). Özellikle polis teşkilatları, kişisel koruyucu ekipman (KKE) kullanımı konusunda diğer meslek gruplarına göre daha düşük farkındalık ve hazırlık düzeyine sahiptir. Oysa uyuşturucu, silah veya biyolojik ajanların bulunduğu ortamlarda gerçekleştirilen operasyonlarda, personel sıklıkla kimyasal ve biyolojik tehlikelere maruz kalma riski taşımaktadır. Bu durum, sahadaki risklerin çoğu zaman önceden tanımlanamayacak kadar değişken ve öngörülemez olduğunu göstermektedir. 2018 yılında Londra’da meydana gelen Novichok olayı, mevcut koruyucu sistemlerin yetersizliklerini açık biçimde ortaya koymuştur. Olay yerine ilk ulaşan polis dedektifi, koruyucu ekipman kullanmasına rağmen zehirlenmiş; bu durum, mevcut KKE’lerin beklenmedik kimyasal tehditler karşısında her zaman yeterli koruma sağlayamayabileceğini göstermiştir. Günümüzde suç örgütlerinin ve terör gruplarının gelişmiş kimyasal ve biyolojik teknolojilere erişiminin artması, kolluk kuvvetlerinin sahada maruz kaldığı riskleri daha da karmaşık hale getirmiştir (Raina MacIntyre ve ark., 2018). Bu kapsamda, kitle imha silahları ve biyokimyasal ajanların oluşturduğu tehditlere karşı ilk müdahale ekiplerinin korunması, yalnızca bireysel güvenlik açısından değil, ulusal güvenlik açısından da kritik öneme sahiptir. Biyokimyasal, radyolojik ve patlayıcı kaynaklı tehlikelere karşı gelişmiş kişisel koruyucu ekipmanların kullanımı, etkin bir savunma stratejisinin temel unsurlarından biridir. Bununla birlikte, bu tür görevlerde

bulunan personelin yalnızca koruyucu ekipmanla donatılması yeterli değildir, aynı zamanda dezenfeksiyon olanaklarına, hızlı tıbbî müdahale desteğine ve acil durum eğitime erişiminin sağlanması da hayati öneme sahiptir (Koenig ve ark., 2007).

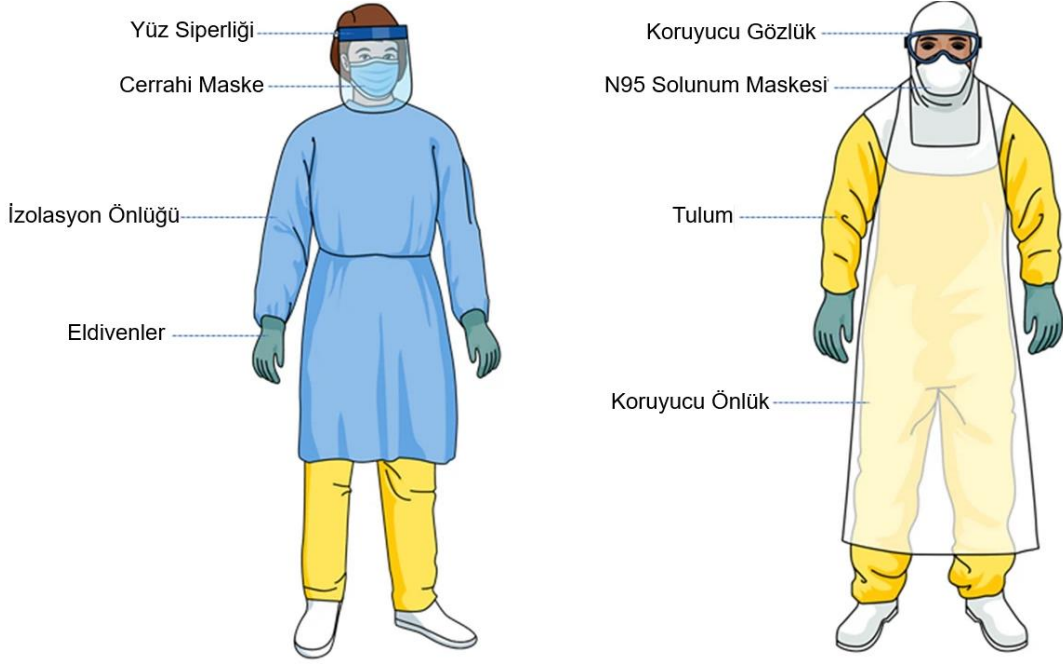
Kolluk ve askeri personel, görevlerinin doğası gereği çok çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik risklerle karşı karşıyadır. Bu nedenle, söz konusu personel için geliştirilecek koruyucu sistemlerde yüksek koruma kapasitesinin yanı sıra hafiflik, esneklik ve çok işlevlilik temel kriterler arasında yer almalıdır (Govarthanam, Anand ve Rajendran, 2010). Artan biyokimyasal tehditler ve belirsiz operasyon koşulları, yeni nesil KKE'lerin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Bu doğrultuda, gelişmiş kumaş yapıları, çok katmanlı kompozit sistemler ve fonksiyonel kaplamalar üzerine yürütülen araştırmaların önemi giderek artmaktadır. Bu tür çalışmalar, hem personelin güvenliğini ve operasyonel etkinliğini artırmakta, hem de hareket kabiliyetini kısıtlamadan koruma sağlayan, yüksek performanslı koruyucu giysilerin geliştirilmesine katkı sunmaktadır.

### **2.2.3. Sağlık Çalışanları için Kişisel Koruyucu Ekipmanlar**

Bulaşıcı hastalık salgınları ve pandemiler, sağlık çalışanları açısından hem sağlık hem de iş güvenliği bakımından ciddi riskler oluşturmaktadır (Mitchell, Spencer ve Edmiston Jr, 2015). Vücut sıvıları ve biyolojik kirleticiler yoluyla bulaşabilen patojenlere karşı, hem hastaların hem de sağlık personelinin korunmasında en etkili yöntemlerden biri uygun kişisel koruyucu ekipman (KKE) kullanımının sağlanmasıdır. Özellikle tedavi, ilaç veya aşı seçeneklerinin bulunmadığı salgın dönemlerinde KKE, sağlık çalışanlarının korunmasında birincil savunma hattı olarak kritik rol oynamaktadır (Verbeek ve ark., 2020).

Yakın geçmişte yaşanan SARS-CoV-2 pandemisi, sağlık çalışanlarının enfekte hastalarla doğrudan temas ettiği durumlarda KKE'nin bulaş zincirini kırmadaki hayati önemini açık biçimde ortaya koymuştur (Hossain ve ark., 2021). Benzer şekilde, Ebola salgını sürecinde de enfeksiyonun yayılımını azaltmada KKE

kullanımı vazgeçilmez bir koruma aracı olmuştur (Fischer, Weber ve Wohl, 2015). Bu örnekler, KKE'nin yalnızca bireysel koruma değil, aynı zamanda toplum sağlığının korunmasında da stratejik bir rol üstlendiğini göstermektedir. Kişisel koruyucu ekipmanlar, kullanım amacına göre genel olarak solunum koruyucular, vücut koruyucular, el koruyucular, yüz ve göz koruyucular ile diğer yardımcı ekipmanlar şeklinde sınıflandırılmaktadır (Karim ve ark., 2020).



**Şekil 2.2.** Sağlık çalışanlarında kullanılan temel kişisel koruyucu ekipmanların (KKE) yapısal bileşenleri (Rossin ve ark., 2024).

Sağlık çalışanlarının korunmasında kullanılan başlıca kişisel koruyucu ekipman türleri, maske, önlük, eldiven, gözlük ve yüz siperi gibi bileşenlerden oluşmakta olup, bu ekipmanların temel amacı biyolojik kirleticiler vücut sıvıları ve patojenlerle teması önlemek ve çapraz bulaş riskini en aza indirmektir. Sağlık sektöründe kullanılan başlıca KKE türleri Şekil 2.2'de şematik olarak gösterilmiştir.

Birçok araştırmacı, KKE'de kullanılan tekstil malzemelerinin mikroorganizmaların taşınması ve yayılması için bir araç görevi görebileceğini ileri sürmektedir. Giysilerin yumuşak yüzeyleri, enfeksiyonlara yol açabilen patojenlerle kolayca

kontamine olabilmektedir (Bearman ve ark., 2012). Patojen mikroorganizmalar, nemli ortam koşullarında ve protein açısından zengin biyolojik atıkların bulunduğu yüzeylerde rahatlıkla çoğalabilir (Gerba, 2009). Bu durum, KKE yüzeyinde patojenlerin hayatta kalmasına olanak tanır ve hem sağlık çalışanları hem de hastalar açısından ciddi bir bulaş riski oluşturur (Brown, Chen ve Casanova, 2016). Yapılan bir araştırmada, pamuk, pamuk–polyester, polyester ve polipropilen kumaşlara farklı Gram-pozitif bakteriler uygulanmış ve bu mikroorganizmaların söz konusu yüzeylerde 1 ilâ 90 gün boyunca canlı kalabildiği belirlenmiştir (Munoz-Price ve ark., 2012).

Günümüz koşullarında kullanılacak ileri düzey koruyucu giysilerin, sıvı geçirmezlik ve antimikrobiyal özellikleri bir arada taşıması, patojen mikroorganizmaların yüzeyde tutunmasını ve çoğalmasını en aza indirmek açısından önem arz etmektedir. Ayrıca araştırmacılar, vücut sıvılarından kaynaklanan biyolojik tehlikelerin tutulmasını ve yayılımını sınırlayabilecek yeni malzeme türleri ile kumaş yapılarını da değerlendirmelidir.

### **2.2.3.1. Tıbbî Önlükler**

İnsan derisi ve mukozal dokular, patojenlerin vücuda girişinde birincil temas noktaları olarak hastalık bulaşmasında önemli rol oynar. Bu nedenle, gözenek boyutu mikroorganizmalardan daha küçük olan geçirimsiz bariyerlerin kullanımı enfeksiyon zincirini kesmek açısından kritik öneme sahiptir. Tıbbî önlükler, sağlık kuruluşlarında mikroorganizma geçişini sınırlamak, bulaşma döngüsünü kırmak ve özellikle duyarlı hastaların korunmasını sağlamak için tasarlanmıştır (Kilinc, 2015). Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi (FDA), risk düzeyine göre tıbbî önlükleri cerrahî önlükler, cerrahî izolasyon önlükleri ve cerrahî olmayan önlükler olmak üzere sınıflandırmaktadır. Cerrahî önlükler, ameliyat ortamında sıvı ve mikroorganizma geçişine karşı yüksek bariyer oluştururken, düşük riskli klinik ortamlar için cerrahî olmayan önlükler kullanılmaktadır. Cerrahî önlüklerin gelişimi, başlangıçta yalnızca hastayı koruma amacı taşıırken, artan enfeksiyon riski nedeniyle sağlık personelinin koruyacak şekilde yeniden yapılandırılmıştır. Modern cerrahî önlüklerde sıvı geçirimsizlik, nefes alabilirlik ve mikroorganizma bariyer etkinliği temel tasarım kriterleri haline gelmiştir (Siegel ve ark., 2007).

Günümüzde önlükler, çoğunlukla çok katmanlı dokumasız yüzeyler temelinde üretilmektedir. Üç katmanlı yapılarda dış katman aşınma direnci sağlar, orta katman patojen ve sıvı geçişini engeller, iç katman ise kullanıcı konforu sunar. Bazı çok katmanlı cerrahî önlük tasarımlarında, iki dış tekstil tabakası arasına mikro gözenekli poliviniliden florür (PVDF) membran yerleştirilmekte olup, bu yapı dış ortamdan gelebilecek sıvıların kumaş iç katmanlarına geçişini engelleyerek bariyer performansını belirgin biçimde artırmaktadır (Li ve Wang, 2004).

Tıbbî önlükler kullanım biçimine göre tek kullanımlık ve çok kullanımlık olmak üzere iki gruba ayrılır. Tek kullanımlık önlükler dokumasız malzemelerden elde edilir ve yeniden sterilizasyon gerektirmez, çok kullanımlık önlükler çoğunlukla polyester–pamuk karışımı kumaşlardan üretilir ve floropolimer kaplamalar ile desteklenir. Çok kullanımlık önlükler ayrıca tıbbî atık miktarını azaltır, maliyet avantajı sağlar ve çevresel açıdan daha sürdürülebilir seçeneklerdir (DiGiacomo ve ark., 1992).

Son dönemde araştırmalar, daha hafif, nefes alabilir, yüksek sıvı ve patojen bariyerine sahip ve mümkünse biyobozunur önlük malzemelerinin geliştirilmesine yönelmiştir. Ayrıca akıllı tekstil teknolojileriyle ısı yönetimi, yüzey fonksiyonelleştirme ve antimikrobiyal aktivitenin tek bir sistemde birleştirilmesi gelecekteki tasarım eğilimleri arasında yer almaktadır (Karim ve ark., 2020).

### **2.2.3.2 Eldivenler**

Eldivenler, kişisel koruyucu ekipmanların (KKE) en temel unsurlarından biri olup, ellerin enfekte malzemelerle doğrudan temasını engelleyen geçirimsiz bir bariyer görevi görür. Sağlık sektöründe, sağlık çalışanlarının hasta temasında enfeksiyon bulaşma riskini azaltmak için yaygın biçimde kullanılmaktadır. Bu kapsamda, sağlık hizmetlerinde başlıca cerrahî eldivenler ve muayene eldivenleri olmak üzere iki tür eldiven kullanılmaktadır. Cerrahî eldivenler, steril koşullar gerektiren operasyonlarda kullanılır ve yüksek hassasiyet, mükemmel uyum, esneklik ve konfor sağlayacak şekilde üretilir. Ellere özel biçimde

tasarlandıklarından hem güvenlik hem de ergonomi açısından üst düzey koruma sunarlar. Buna karşılık, muayene eldivenleri genellikle steril değildir, tek kullanımlıktır ve sağlık çalışanı ile hasta arasındaki çapraz bulaş riskini önlemeyi amaçlar (Karim ve ark., 2020). Eldiven seçiminde, koruma etkinliğini belirleyen birtakım teknik ve biyolojik kriterlerin göz önünde bulundurulması gerekir. Bunlar arasında; sterilite düzeyi (cerrahî eldivenlerde zorunludur), sıvı ve mikroorganizma geçirimsizliği, üretim malzemesinin dayanıklılığı, olası alerjen içeriği (hipoalerjenik olma özelliği), el anatomisine uygunluk, rahatlık, işlem türüne uygunluk, maliyet dengesi ve diğer tıbbî cihazlarla uyumluluk yer alır (Kramer ve Assadian, 2016).

KKE kapsamında kullanılan eldivenler, üretildikleri polimer türüne bağlı olarak doğal kauçuk (lateks), sentetik elastomerler (nitril, neopren) ve termoplastik polimerler (vinil/PVC, polietilen) olmak üzere farklı malzeme gruplarında sınıflandırılmaktadır. Her bir eldiven türü, bariyer etkinliği, kimyasal dayanım, esneklik ve kullanıcı konforu açısından farklı performans özellikleri göstermektedir (Lovato ve ark., 2023). Lateks eldivenler esnek ve konforlu yapıları nedeniyle uzun süre tercih edilmiştir, ancak kimyasal dirençlerinin zayıf olması ve içerdikleri doğal proteinlerin ciltte alerjik reaksiyonlara yol açması, kullanım alanlarını sınırlamıştır. Ayrıca delinme direncinin düşük olması, oluşan mikro yırtıkların fark edilmesini zorlaştırarak enfeksiyon riskini artırmaktadır (Gunasegaran ve ark., 2024). Bu sorunlar nedeniyle latekssiz eldivenlerin kullanımı özellikle cerrahî ortamlarda teşvik edilmiştir. Latekssiz eldivenler, düşük riskli tıbbî işlemlerde yaygın biçimde kullanılmaya başlanmıştır. Ancak bu ürünlerin bariyer dayanımı, yırtılma direnci ve kimyasal stabilitesi üzerine yapılan çalışmalar sınırlıdır. Vinil eldivenler düşük maliyetli olmakla birlikte kimyasal ve mekanik dayanımları zayıftır. Nitril eldivenler, latekse göre daha pahalıdır ancak üstün kimyasal direnç, yüksek yırtılma mukavemeti, termal kararlılık ve elektrostatik yük dağıtma yeteneği sunar (Flavia ve ark., 2014). Ayrıca partikül miktarının düşük olması nedeniyle temiz oda koşullarında da kullanılabilir. Nitril eldivenlerin bir avantajı, delinme durumunda tamamen yırtılarak kullanıcıyı uyarabilmesidir. Şekil 2.3’ de en yaygın eldiven türleri ve hammaddeleri görülmektedir (Mallakpour, Behranvand ve Hussain, 2023).





**Şekil 2.3.** En yaygın eldiven türleri ve hammaddeleri (Mallakpour, Behranvand ve Hussain, 2023).

**Çizelge 2.1.** Tek kullanımlık farklı eldivenlerin karşılaştırılması (Anedda ve ark., 2020).

| <b>Eldiven Türü</b>     | <b>Kullanılan Hammadde</b>                         | <b>Üstünlükleri</b>                                                                             | <b>Sınırlamaları</b>                                                                               | <b>Koruma Düzeyi</b>                                                          |
|-------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Lateks</b>           | Doğal kauçuk                                       | Üstün bariyer özellikleri, biyobozunur yapı, yüksek elastikiyet ve kullanıcı konforu sağlar.    | Alerjik reaksiyon riski taşır; kimyasal maddelere karşı direnç düşüktür.                           | Bakteri ve virüslere karşı yüksek koruma.                                     |
| <b>Nitril</b>           | Sentetik nitril kauçuk                             | Mükemmel kimyasal direnç, yüksek delinme mukavemeti ve uzun kullanım ömrü sunar.                | Dokunsal hassasiyet sınırlıdır; maliyeti latekse göre yüksektir.                                   | Kimyasal maddeler ve virüslere karşı etkili koruma.                           |
| <b>Vinil (PVC)</b>      | Polivinil klorür                                   | Düşük maliyetli, uzun raf ömrüne sahip ve kolay temin edilebilir.                               | Çözücülere karşı zayıf direnç, düşük dayanıklılık ve sınırlı el becerisi sunar.                    | Kimyasal maddelere karşı sınırlı koruma.                                      |
| <b>Polietilen</b>       | Düşük yoğunluklu veya yüksek yoğunluklu polietilen | Çok ekonomiktir; hızlı ve sık eldiven değişiminin gerektiği kısa süreli işlemler için uygundur. | Gevşek yapı, düşük yırtılma dayanımı ve sınırlı biyolojik/kimyasal bariyer sağlar.                 | Patojen ve kimyasallara karşı çok düşük koruma.                               |
| <b>Neopren / Kauçuk</b> | Kloropren kauçuk veya sentetik kauçuk              | Yüksek mekanik dayanım ve geniş kimyasal direnç aralığı sunar.                                  | Esneklik ve uzun süreli kullanım konforu nitril ve latekse göre daha düşüktür; maliyeti yüksektir. | Kimyasal maddelere karşı yüksek, biyolojik risklere karşı orta-yüksek koruma. |

Eldiven seçimi, kullanılacak ortamın risk düzeyine, maruz kalınacak kimyasal ya da biyolojik ajanlara ve işlemin türüne göre yapılmalıdır. Neopren eldivenler, alerji riski düşük alternatifler arasında dikkat çekmektedir. Ancak bazı latekssiz eldiven türleri, örneğin nitril, esneklik ve konfor açısından sınırlı performans gösterebilmektedir. Tek kullanımlık farklı eldiven türlerinin malzeme özellikleri, kullanım alanları ve koruyuculuk performansları açısından karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi, Çizelge 2.1’de sunulmuştur.

Günümüzde eldiven araştırmalarının odak noktası, latekse alternatif ekonomik, dayanıklı ve antimikrobiyal özellikli malzemeler geliştirmektir. Sağlık hizmetlerinde modernizasyon ve artan biyogüvenlik gereksinimleri, yeni nesil eldivenlerin delinmeye dayanıklı, yüksek elastikiyetli ve kesici aletlerle çalışmaya uygun olacak şekilde tasarlanmasını zorunlu kılmaktadır. Gelecekte, mikroorganizma tutulumunu en aza indiren, kendini sterilize edebilen ve uzun süreli kullanıma uygun akıllı eldiven teknolojilerinin yaygınlaşması beklenmektedir (Lovato ve ark., 2023).

### **2.2.3.3. Yüz Maskeleri**

Solunum yoluyla bulaşan enfeksiyonlardan korunmaya yönelik önlemler, bulaşıcı ve viral hastalıkların yayılımını azaltmada etkili olduğu bildirilen temel önlemlerden biridir. Artan patojen bulaşma riski ve hem toplumun hem de sağlık çalışanlarının korunma gereksinimi nedeniyle, tıbbî cihazlara ve Kişisel Koruyucu Ekipmanlara (KKE) olan talep önemli ölçüde artmış, bu ekipmanlar arasında koruyucu yüz maskeleri en yaygın kullanılanlardan biri haline gelmiştir. Yüz maskelerinin solunum yolu hastalıklarının yayılımını önleme veya hava kirliliğine karşı koruma amacıyla kullanımı uzun süredir bilinen ve etkinliği kanıtlanmış bir yöntemdir (Bae ve ark., 2020). Leung ve ark. (2020), maske kullanımının grip, koronavirüs ve rinovirüs gibi patojenlerin semptomatik bireylerden çevreye yayılımını etkili biçimde sınırlayabildiğini ortaya koymuştur. COVID-19 pandemisi süresince hükümetler ve sağlık otoriteleri, maske kullanımını zorunlu hâle getirerek enfekte bireylerin çevreye damlacık ve aerosol yaymasını önlemiş, enfekte olmayan kişilerin ise bu partikülleri solumasını engellemiştir (Setti ve ark.,

2020). Doğru kullanımın sağlanabilmesi için maske takma kuralları ve güvenlik yönergeleri geliştirilmiştir.

#### 2.2.3.3.1. Yüz Maskelerinin Tarihsel Gelişimi

17. Yüzyılın başlarından itibaren Avrupa'da, veba salgınları sırasında görev yapan hekimler, kendilerine özgü koruyucu giysiler kullanmaya başlamıştır. Bu kıyafetin en dikkat çekici unsuru, cam gözlük yuvalarına sahip, deri başlıklı ve uzun gagamsı bir uzantısı bulunan maskedir (Şekil 2.4). “Veba doktoru” olarak anılan bu hekimlerin kullandığı maskenin gaga kısmı, dönemin inançlarına göre hastalığın kaynağı sayılan kötü havayı filtrelemek ve keskin kokuları bastırmak amacıyla aromatik otlar ve baharatlarla doldurulurdu. Bu koruyucu kıyafet yalnızca maskeden ibaret olmayıp eldiven, ayakkabı, uzun cübbe, omuzluk ve şapka gibi bileşenleriyle birlikte değerlendirildiğinde, kişisel koruyucu ekipman (KKE) anlayışının tarihteki ilk bütüncül örneklerinden biri olarak kabul edilmektedir (Andrea, 2018).



**Şekil 2.4.** Bubonik (hıyarcıklı) veba günlerinde kuş gagası maske (Matuschek ve ark., 2020).

18. ve 19. yüzyıllarda sağlık alanında koruyucu ekipmanlara ilişkin önemli yenilikler yaşanmıştır. 1878 yılında Amerikalı hekim A.J. Jessup, pamuklu gazlı

bez tıkaçların bakterilerin test tüplerine girişini engelleyebildiğini ortaya koymuştur. Bu bulgu insan üzerindeki koruma uygulamalarına doğrudan yansıtılamamış olsa da ilerleyen dönemde maske fikrinin gelişmesine zemin hazırlamıştır (Spooner, 1967). 1897 yılında Polonyalı cerrah Johannes von Mikulicz-Radecki, antiseptik cerrahîye öncülük etmiş ve ameliyatlarda eldiven kullanımını yaygınlaştırmının yanı sıra enfeksiyonları önlemeye yönelik ilk cerrahî yüz maskesini tasarlamıştır. Aynı yıl Alman bakteriyolog Carl Flügge, konuşma sırasında ağız ve burundan yayılan damlacıkların mikroorganizmalar taşıdığını göstermiş ve bu “Flügge damlacıklarının” yayılımını önlemede yüz maskelerinin hem ameliyathanelerde hem de günlük yaşamda önemli bir rol oynayabileceğini vurgulamıştır (Flügge, 1897). Birkaç yıl sonra Çinli hekim Wu Lien-teh, 1910–1911 Mançurya vebası sırasında Batı’da kullanılan cerrahî maskeleri geliştirerek gazlı bez ve pamuk katmanlarından oluşan, daha dayanıklı ve etkili bir model üretmiştir. Bu maskeler kısa sürede seri üretime geçilerek geniş bir kullanım alanı bulmuştur (Spooner, 1967). 1918 İspanyol gribi pandemisi sırasında maske kullanımı sağlık çalışanları arasında standart bir uygulama haline gelmiş, 1919’da George H. Weaver, çift kat gazlı bezden üretilen maskelerin difteri bulaşını önemli ölçüde azalttığını ve her kullanımdan sonra steril edilmesi gerektiğini rapor etmiştir (Weaver, 1919). 1937 yılında J.S. Davis, cerrahî maskelerin yalnızca ağız değil, burun bölgesini de kapsayacak biçimde tasarlanması gerektiğini açıkça belirtmiştir. II. Dünya Savaşı sonrası dönemde, antibiyotiklerin yaygınlaşması maske araştırmalarına olan ilgiyi geçici olarak azaltmış, ancak 1960’lı yıllardan itibaren sağlık teknolojilerindeki hızlı ilerlemeler kişisel koruyucu ekipmanların sürekli olarak yenilenmesine olanak sağlamıştır (Hirshfeld ve Laube, 1941).

COVID-19 pandemisi ile birlikte maskeler yeniden hem sağlık hizmetlerinde hem de günlük yaşamda en temel koruyucu unsurlardan biri haline gelmiştir. Günümüzde maske kullanımı, Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ) ve diğer uluslararası sağlık otoriteleri tarafından, SARS-CoV-2 gibi solunum yoluyla bulaşan hastalıkların yayılımını azaltmak amacıyla küresel ölçekte önerilmektedir (Conti, 2020).

#### 2.2.3.3.2. Yüz Maskesinin Gereksinimleri ve Türleri

COVID-19 pandemisiyle birlikte, bireyleri solunum yoluyla bulaşan patojenlerden korumak amacıyla çeşitli yüz maskeleri ve solunum maskeleri (respiratörler) yaygın biçimde kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde ticarî olarak temin edilebilen ürünler arasında üç katmanlı cerrahî maskeler, çok katmanlı kumaş maskeler, tek kullanımlık yüz maskeleri ve tam yüz siperlikleri yer almaktadır. Yüz maskeleri, öncelikli olarak solunum damlacıklarının ve belirli büyüklükteki partiküllerin yayılımını engellemeyi amaçlar. Buna karşın, respiratör tipi maskeler daha yüksek koruma düzeyine sahip olup, hem damlacıklara hem de havada asılı kalan virüs partiküllerine karşı etkili bir bariyer oluşturur. Her iki maske türü de kullanıcıyı ve çevresindekileri korumak için belirli tasarım ve performans özelliklerine sahip olmalıdır. Bu gereksinimler Şekil 2.5'te özetlenmiştir (Rahman ve ark., 2022).

Bir maskenin etkili olabilmesi için yüzle tam uyum sağlaması en önemli koşullardan biridir. Maskenin burun ve ağız çevresine sıkıca oturması, kenarlardan hava sızıntısına izin vermemesi gerekir. Bu amaçla burun teli, kenar sabitleyici gibi yardımcı elemanlar kullanılabilir. Ayrıca maskenin çok katmanlı, dokumasız ancak nefes alabilir bir kumaş yapısına sahip olması, hem filtrasyon kapasitesini artırmakta hem de uzun süreli kullanımlarda konforu korumaktadır. Bu tür maskeler, hem bireyin çevresine damlacık yayılımını azaltarak kaynak kontrolünü sağlar, hem de dış ortamdan gelen partikül veya patojenlerin solunmasını önleyerek çift yönlü bir koruma etkisi oluşturur. Uygun biçimde tasarlanmış bir maske, kullanıcı ile çevre arasındaki bariyer görevi görürken solunum direncini minimize eder ve hava geçirgenliğini dengede tutar.

Sonuç olarak, COVID-19 ve benzeri solunum yolu enfeksiyonlarının yayılımını önlemede kullanılan maskeler, tasarım özellikleri, katman yapıları ve malzeme türlerine bağlı olarak farklı düzeylerde koruyuculuk sağlar. Ancak tüm maskelerde ortak amaç, damlacık temelli bulaş yollarını kesmek ve kullanıcıyı maksimum düzeyde korumaktır (Rahman ve ark., 2022).



**Şekil 2.5.** Yüz maskelerinin başlıca gereksinimleri (Rahman ve ark., 2022).

### ***Ev Yapımı Maskeler***

Küresel salgın dönemlerinde bireylerin acil koruma ihtiyacına yanıt olarak, evde üretilen maskeler temel bir önlem aracı olarak gündeme gelmiştir. CDC (Centers for Disease Control and Prevention) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO, 2020) bu tür maskelerin, yalnızca yüksek bulaş riski durumlarında son savunma hattı olarak kullanılabileceğini vurgulamıştır. Genellikle pamuk, polyester, ipek veya naylon gibi ev tipi kumaşlardan imal edilen bu maskeler, standart kalite kontrol süreçlerinden geçmeden, tamamen bireysel üretim yoluyla hazırlanır. Kullanılan kumaşlar çoğunlukla dokuma ve örme yapısında olup, filtreleme verimi, hava geçirgenliği ya da katman düzenine ilişkin ortak bir teknik standart bulunmamaktadır (Clase ve ark., 2020).

Yapılan çalışmalar, ev tipi kumaşların filtrasyon etkinliğinin %5–25 arasında değiştiğini göstermektedir. Ancak kumaş yüzeyinin triboelektrik yüklenmesi ile elektrostatik çekim oluşması, filtrasyon performansını hava akış direncini artırmadan iyileştirebilmektedir (Zhao ve ark., 2020). Filtrasyonu belirleyen temel faktörler kumaşın iplik yoğunluğu ve katman sayısıdır. 118 iplik/cm<sup>2</sup> ve üzeri

dokuma yoğunluğa sahip kumaşların %80'in üzerinde partikül tutabildiği, katman sayısı arttıkça 1 µm ve altındaki aerosol boyutlarında tutulumun da yükseldiği bildirilmiştir (Karmacharya ve ark., 2021). Ayrıca, farklı kumaşların çok katmanlı kombinasyonu (ör. muslin + flanel) hem mekanik bariyer hem elektrostatik çekim etkisini bir araya getirerek filtrasyon verimini önemli ölçüde artırmaktadır (Konda ve ark., 2020). Bu bulgular, doğru seçilmiş çok katmanlı ev tipi kumaş maskelerin, özellikle damlacık ve aerosol kaynaklı bulaşlara karşı ticarî tıbbî maskelere etkili koruyuculuk sağlayabileceğini göstermektedir (Hao ve ark., 2021).

### ***Tıbbî Olmayan Maskeler***

Toplum maskeleri, genellikle pamuklu veya karışım kumaşlardan üretilen, düşük maliyetli ve yeniden kullanılabilir koruyucu ekipmanlardır. Kullanıcının yüzünün alt kısmını örterek, özellikle ağız ve burundan kaynaklı damlacıkların çevreye yayılmasını engellemek amacıyla tasarlanmıştır. Bu yönüyle, toplum maskeleri bulaşıcı hastalıkların kontrolünde ilk temas bariyeri görevini üstlenir. COVID-19 pandemisi (2019–2020) ile birlikte, bireylerin kendi imkanlarıyla ürettikleri kumaş maskelerin kullanımı küresel ölçekte yaygınlaşmıştır. Bununla birlikte, yapılan çalışmalar bu tür maskelerin viral partiküllere karşı koruyuculuğunun tıbbî sınıf maskelere, özellikle N95 respiratörlerine kıyasla daha sınırlı olduğunu göstermiştir. Buna rağmen, toz, polen ve aerosol formundaki kirleticilere karşı temel düzeyde koruma sağlamaları, toplum maskelerini günlük kullanım için önemli kılmıştır (Das ve ark., 2021).

Pandemi öncesinde Çin toplumunda yapılan araştırmalar, pamuklu yıkanabilir maskelerin yaygın şekilde tercih edildiğini bildirmiştir (Jain ve ark., 2020). Kumaş maskelerin üretiminde naylon, polyester, poliüretan, mikrofiber polyester ve spandeks gibi polimer esaslı malzemeler de sık kullanılmıştır (Jang ve Kim, 2015).

Dünya Sağlık Örgütü, maskelerde üç katmanlı bir yapıyı önermektedir:

- Dış ve orta katman: hidrofobik (PE/PP)
- İç katman: hidrofilik (pamuk)



Çok katmanlı tasarımların %90'a kadar filtrasyon sağlayabildiği; yüksek iplik yoğunluğuna sahip pamuklu maskelerin ise N95 maskelere yakın performans gösterebildiği rapor edilmiştir (Sharma ve ark., 2020; Ma ve ark., 2020).

Kumaş maskelerin filtrasyon etkinliği, malzeme tipi, iplik yoğunluğu, katman sayısı ve sızdırmazlık gibi tasarım faktörlerine bağlıdır (Chughtai ve ark., 2020). Pamuk–flanel, pamuk–ipek ve pamuk–şifon gibi çok katmanlı kombinasyonlar, 300 nm üzeri partiküllerde %90'ın üzerinde filtrasyon sağlayabilmektedir. Ancak maskenin yüze tam oturmaması, koruyuculuğu %60'a kadar düşürebilmektedir. Bu nedenle, malzeme seçimi ile ergonomik tasarım birlikte değerlendirilmelidir (Konda ve ark., 2020).

### ***Tıbbî / Cerrahî Maskeler***

Cerrahî yüz maskeleri, başlangıçta sağlık personelinin ağız ve burun–yutak bölgesinden yayılan patojen yüklü damlacıkları tutarak hastanın enfeksiyon riskini azaltmak amacıyla geliştirilmiştir. Bu maskelerin antibakteriyel etkinliği; *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* ve *Enterococcus faecalis* gibi mikroorganizmalar kullanılarak değerlendirilmiştir (Tseng, Pan ve Chang, 2016). Araştırmalar, cerrahî maskelerin uzun süreli kullanımında bakteriyel birikim ve mikroorganizma yayılımı eğiliminin arttığını göstermektedir (Liu ve ark., 2019). Bununla birlikte, geniş gözenek boyutu ve yüz uyumundaki zayıflık, geleneksel maskelerin virüslere karşı koruyuculuğunu sınırlandıran başlıca etkenlerdir. Öte yandan, modern cerrahî maskeler; hava ve su buharına karşı geçirgenlik, termal konfor, elektrostatik yüklenme kapasitesi ve süperhidrofobik yüzey özellikleri ile hem işlevsel hem de kullanıcı dostu bir yapı sergiler (Babaahmadi ve ark., 2021). COVID-19 pandemisi ile birlikte Dünya Sağlık Örgütü (WHO), sağlık çalışanlarının, hastaların ve destek personelinin tıbbî veya cerrahî maskeleri düzenli olarak kullanmasını önermiştir (Das ve ark., 2021). Başlangıçta yalnızca tıbbî personel için tasarlanan bu maskeler, artık toplum genelinde de yaygın biçimde kullanılmaktadır (Gandhi ve ark., 2020). Bu maskelerin hazırlanmasında, döner bir silindir üzerine polimer çözeltisi üflenerek yoğun ama ince bir lif tabakası oluşturulur; tabakanın her iki tarafı dokumasız kumaş (nonwoven) ile kaplanarak

çok katmanlı bir yapı elde edilir. Cerrahî maskelerde kullanılan başlıca polimerler arasında polipropilen (PP), polistiren, polikarbonat, polietilen, polyester, poliamid, polietilen tereftalat, poliakrilonitril ve polilaktik asit (PLA) yer alır. Ancak yalnızca malzeme seçimi değil; üretim yöntemi, liflerin yönlendirme biçimi, ağ yapısı ve lif kesit geometrisi de filtrasyon verimini doğrudan etkileyen unsurlardır.

Maske üretiminde genellikle spunbond, meltblown ve elektroegirme yöntemleri bir arada kullanılarak, dokumasız çok katmanlı filtre yapısı elde edilir (Khayan ve ark., 2021). Erben ve ark. (2016), elektroegirilmiş lif tabakalarının meltblown veya spunbond alt tabakalarla birleştirilmesinin, maskenin mekanik dayanıklılığını artırdığı ve son ürünün genel kalitesini yükselttiğini bildirmiştir. Üç katmanlı maskelerde (3-ply), genellikle iki dokumasız kumaş tabakası arasında eriyik üfleme yöntemiyle elde edilmiş polipropilen filtre tabakası bulunurken, dört katmanlı maskelerde (4-ply) ek olarak aktif karbon içeren bir filtre tabakası yer alır (Das ve ark., 2021).

Son yıllarda bilimsel araştırmalar, artan çevre bilinci doğrultusunda biyobozunur ve çevre dostu maske üretimine yönelmiştir (Nair ve Laurencin, 2007). Bu kapsamda kitosan, jelatin, polilaktik asit (PLA) ve selüloz gibi biyotemelli polimerler, biyobozunur cerrahî maskelerin geliştirilmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca PLA/polihidroksibütirat (PHB), serisin/polivinil alkol (PVA)/kil (Cloisite 30B), selüloz/polietilenimin (PEI) ve gümüş nanopartikülleri (AgNPs) içeren farklı biyopolimer kombinasyonları da yaygın biçimde denenmektedir. Bu tür kompozit yapılar, yüksek filtreleme etkinliği sunmanın yanı sıra, patojenlere karşı etkili bariyer oluşturmakta, partikül ve bakteri filtrasyonu sağlamaktadır. Ayrıca kullanıcı açısından rahatlık ve uyum gibi ergonomik avantajlar da sunmaktadır (Babaahmadi ve ark., 2021).

### ***Çok İşlevli Cerrahî Yüz Maskeleri***

Yüz maskelerine yönelik çok amaçlı filtre malzemelerinin geliştirilmesine ilişkin araştırmalar devam etmekle birlikte (Pourdeyhimi, 2020), mevcut maskelerin etkin koruma sağlayabilmesi için karşılaması gereken birtakım temel performans kriterleri bulunmaktadır. Bu kriterler;

- (1) Solunabilir hava içerisindeki biyoaerosol partiküllerini yüksek verimlilikle filtreleyebilme,
- (2) Sıvıların geçişini engelleyen yüzey özellikleri,
- (3) Solunum direncini artırmadan yeterli hava geçirgenliği,
- (4) Maske yapısı içinde tutulan mikroorganizmaların inaktivasyonunu sağlayabilme kapasitesi ve
- (5) Uzun süreli kullanımda konfor, yüze uyum ve sızıntı riskinin düşük olması yer almaktadır (Wang ve ark., 2018).

Bu koşulların sağlanması, havada asılı viral partikül miktarının azaltılmasına ve enfeksiyon etkenlerinin (bakteri ve virüslerin) bulaşmasının önlenmesine doğrudan katkı sağlamaktadır. Böylelikle, kalabalık iç ve dış mekanlarda SARS-CoV-2 gibi solunumla taşınan patojenlere karşı koruyuculuk elde edilmektedir (Prather, Wang ve Schooley, 2020). COVID-19 pandemisi süresince yaşanan KKE arz sıkıntısı halen ciddi bir sorun teşkil etmektedir (WHO, 2020b). Bu nedenle, birden fazla koruyucu özelliği aynı yapıda barındıran maskelerin geliştirilmesi, bu küresel soruna çözüm olabilecek stratejik bir yaklaşım olarak görülmektedir.

Son yıllarda, biyoaerosolleri tutabilen, antibakteriyel ve antiviral özellikler gösteren yüksek performanslı çok işlevli maskeler geliştirilmiş ve bazıları patentlenmiştir. Bu maskelerin büyük bir bölümü, fonksiyonel katmanlardan oluşan kompozit dokumasız yapılardır ve bir kısmı ticarî olarak piyasada yer almaktadır.

Maskelere çok işlevlilik kazandırmak için iki temel yaklaşım uygulanmaktadır:

- (1) tüm bu özellikleri tek bir katmanda birleştiren çok fonksiyonlu bir tabakanın entegrasyonu veya

(2) farklı görevleri yerine getiren çok katmanlı fonksiyonel yapıların geleneksel cerrahî maskelere eklenmesi.

Bu stratejilere örnek olarak, nefesle dışarı verilen biyosolerleri hem filtreleyen hem de kimyasal etkileşimle dezenfekte eden kaplama malzemeleri gösterilebilir (Huang ve ark., 2020b). Buna ek olarak, titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>) içeren poliakrilonitril (PAN) esaslı nanolif tabakalar, partikül madde (PM) filtreleme kapasitesi yüksek, ultraviyole ışığı geçirmeyen ve antibakteriyel etki gösteren yapılar olarak tanımlanmıştır (Chen, Sari ve Ting, 2019). Yine poliimid/metal-organik iskelet (MOF) nanolifli membranlar, yüksek sıcaklık dayanımı, mekanik sağlamlık ve düşük basınç farkı gibi avantajları sayesinde zorlu çevresel koşullarda bile verimli partikül tutma özellikleri sunmaktadır (Hao ve ark., 2019).

### ***Sertifikalı / Onaylı Maskeler***

Solunum Koruyucu Ekipmanlar (RPE), bireyleri sağlık açısından risk oluşturabilecek kirlenmelerle yüklü ortamlarda solunum yoluyla alınabilecek zararlı maddelere karşı korumak amacıyla tasarlanan yüksek performanslı koruyucu sistemlerdir. Bu gruba giren filtreleyici yüz maskeleri (Filtering Facepieces, FFP), hava içerisinde bulunan toz, buhar, aerosol ve mikrobiyal kontaminantların solunmasını önleyerek kullanıcıya güvenli bir nefes ortamı sağlar. Bu tür maskelerde, polipropilen esaslı mikroliflerin karmaşık bir ağ yapısı kullanılarak hem mekanik filtrasyon hem de elektrostatik tutunma mekanizmaları etkinleştirilir. Böylece havadaki toz, damlacık ve aerosol formundaki partiküllerin solunumu engellenir (Tcharkhtchi ve ark., 2021).

FFP maskeler filtreleme etkinliğine göre FFP1 (%80), FFP2 (%94) ve FFP3 (%99) olarak sınıflandırılır ve FFP3 maskeleri en yüksek korumayı sağlar (Brochot, Saidi ve Bahloul, 2021). Filtrelerin elektrostatik yükleri korona deşarjı veya triboelektrik etkiyle oluşturulmakta; ancak nem, bu yükü azaltarak filtrasyon verimini düşürebilmektedir (Brown, 1993; Bungău ve ark., 2019). Bu nedenle bazı

maskelerde filtrenin nem absorbe edici karbon katmanları veya destek tabakaları kullanılmaktadır (Otrisal ve ark., 2021).

ABD NIOSH standardına göre respiratörler N, R ve P olmak üzere üç sınıfta değerlendirilir:

- N serisi (N95, N99, N100): yağsız ortamlarda,
- R serisi (R95, R99, R100): sınırlı yağlı ortamlarda,
- P serisi (P95, P99, P100): yağlı ortamlarda kullanılır.

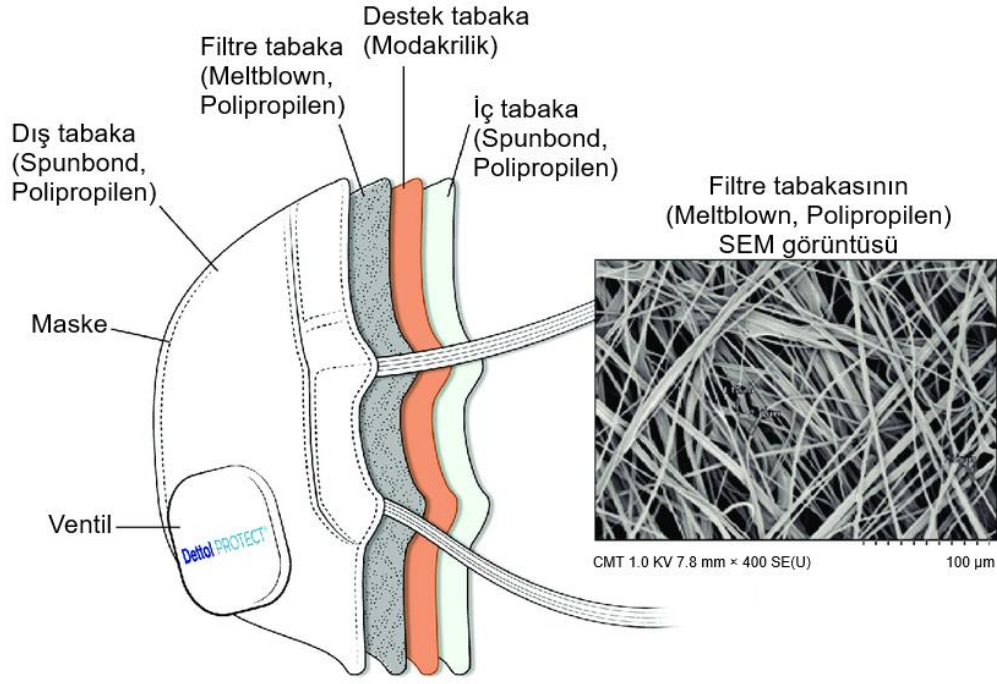
Sağlık sektöründe N95 respiratörler, %95'in üzerinde partikül filtrasyonu ve düşük solunum direnci nedeniyle en yaygın kullanılan modeldir (Shakya ve ark., 2017).

N95 maskeleri Şekil'de gösterildiği gibi dört katmandan oluşur:

1. Hidrofobik polipropilen dış yüzey,
2. Selüloz ve poliester karışımından oluşan polimerik ara katman,
3. Meltblown polimer tabakası (ana filtreleme katmanı),
4. Spunbond polipropilen destek tabakası (Tcharkhtchi ve ark., 2021).

Valfli N95 respiratörlerde dışarı verilen hava filtrelenmediği için, kullanıcıdan çevreye patojen geçişi söz konusu olabilir. Bu nedenle hastane ve klinik gibi enfeksiyon kontrolünün kritik olduğu ortamlarda valfli modellerin kullanımı önerilmemektedir (Eurosurveillance Editorial Team, 2020).

Nanoteknolojideki gelişmeler, koruyucu ekipmanlardaki filtre yapısında meydana gelebilecek hatalar veya yetersiz filtrasyon nedeniyle ortaya çıkan bulaş riskini azaltmak için yeni bir çözüm alanı oluşturmuştur. Bu kapsamda, metal ve metal oksit esaslı nanopartiküller, karbon nanomalzemeler ve organik nanomalzemeler, yüz koruyucu malzemelerde kullanılan liflere veya dokumasız yüzeylere entegre edilmektedir (Ray ve ark., 2020). Ren ve ark. (2018), dokumasız tekstillerin N-halamine kaplama ile işlenmesi sayesinde antibakteriyel ve antiviral özelliklere sahip kumaş malzemeler elde edilebileceğini bildirmiştir. Çeşitli katmanlara sahip N95 maskesi Şekil 2.6'da şematik olarak gösterilmektedir.



**Şekil 2.6.** Çeşitli katmanlara sahip N95 maskesinin şematik gösterimi (Zhou ve ark., 2018).

Farklı maske türlerinin malzeme bileşimi, filtrasyon verimliliği ve kullanım alanları karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır (Çizelge 2.2).

**Çizelge 2.2.** Farklı yüz maskesi türleri ve özellikleri.

| Maske Türü | Malzeme Bileşimi                                                                                                 | Filtrasyon Verimliliği                         | Kullanım Alanı                                                 | Kaynaklar                  |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|----------------------------|
| <b>N95</b> | İnce ağ yapısına sahip, sentetik polimer liflerinden oluşan dokumasız polipropilen kumaş. Dört katmandan oluşur. | 0,1 µm boyutundaki partiküller için <b>%95</b> | Havadaki partiküller, virüsler, bakteriler, yağsız aerosoller. | Tcharkhtchi ve ark. (2021) |
|            | Genellikle polipropilenden üretilen dokumasız                                                                    | 0,3 µm civarındaki                             | Virüs, mikroorganizma, polen ve yağsız                         | Yim ve ark. (2020)         |

|                          |                                                                                                          |                                                   |                                                                              |                            |
|--------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| <b>KN95</b>              | kumaş. Dış katman, filtre katmanı, pamuk katmanı ve iç katmandan oluşan dört katmanlı yapı.              | partiküller için <b>%80–95</b>                    | aerosol benzeri sıvı parçacıklar                                             |                            |
| <b>FFP1</b>              | Filtre elemanı ve ekshalasyon valfi içeren çok katmanlı maske yapısı                                     | <b>%80</b>                                        | Ortam tozlarına karşı koruma amaçlı                                          | Lepelletier ve ark. (2020) |
| <b>FFP2</b>              | Yüksek performanslı çok katmanlı filtre malzemesi                                                        | <b>%94</b>                                        | Virüsler, bakteriler, kimyasal tozlar ve toz partikülleri                    | Lepelletier ve ark. (2020) |
| <b>FFP3</b>              | Yoğun partikül tutucu çok katmanlı yapı                                                                  | <b>%99</b>                                        | Damlacık aerosolleri, protein tozları, virüsler, bakteriler, mantar sporları | Lepelletier ve ark. (2020) |
| <b>Bez (Kumaş) Maske</b> | En yaygın olarak <b>pamuk</b> içerir; genellikle üç katmandan oluşur ve iç katman <b>hidrofiliktir</b> . | <b>%80–95</b>                                     | Toz, virüs ve bakterilere karşı koruma                                       | Konda ve ark. (2020)       |
| <b>Cerrahî Maske</b>     | Üç katmanlı dokumasız kumaş (genellikle polipropilen esaslı)                                             | 0,3 µm boyutundaki partiküller için <b>%60–80</b> | Virüs, bakteri, polen ve toz partiküllerine karşı koruma                     | Das ve ark. (2021)         |

#### 2.2.3.3.3. Yüz Maskesi Üretim Yöntemleri

Maskelerde yaygın olarak kullanılan başlıca dokumasız üretim yöntemleri **meltblown**, **spunbond** ve **elektroeğirme** yöntemleridir. Bu yöntemler arasında özellikle meltblown ve elektroeğirme yöntemleri, en ince lif çaplarının ve

dolayısıyla en küçük gözenek boyutlarının elde edilmesini sağlayarak yüksek filtrasyon performansı sunmaktadır.

**Spunbond yöntemi,** lif üretimi, yüzey (ağ) oluşturma ve bağlama işlemlerinin tek bir sürekli proseste gerçekleştirildiği bir dokumasız üretim yöntemidir. Bu bütünleşik yapı, polimerlerin doğrudan kumaşa dönüştürülmesini sağlayarak üretim süresini kısaltmakta ve maliyetleri düşürmektedir (Bhat ve Malkan, 2002). Süreçte polimer, ekstrüderde eritilerek filtrelerden geçirilir ve spinneret üzerinden lif haline getirilir. Elde edilen lifler soğutularak katılaştırılır, hareketli bir bant üzerine serilerek ağ yapısı oluşturulur ve ardından mekanik, termal veya kimyasal bağlama yöntemleriyle mukavemet kazandırılır (Midha ve Dakuri, 2017). Liflerin yüzey üzerindeki dağılımı, emme kutuları ve yönlendirme sistemleri ile kontrol edilir; bu durum kumaşın gözenek yapısı ve mekanik özelliklerini belirler (Platzer ve ark., 1985; Ericson ve Baxter, 1973). Spunbond yöntemiyle en yaygın olarak polipropilen (PP) lifleri üretilmekte olup, PP'nin düşük erime sıcaklığı, termal bağlama işlemini kolaylaştırarak enerji ve maliyet avantajı sağlar (Reader ve Bowen Jr, 1999). Sonuç olarak, spunbond yöntemi; yüksek üretim hızı, düşük maliyet ve iyi mekanik dayanım sağlaması nedeniyle cerrahî maskelerin dış katmanı, tıbbî tekstiller ve koruyucu giysi üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır.

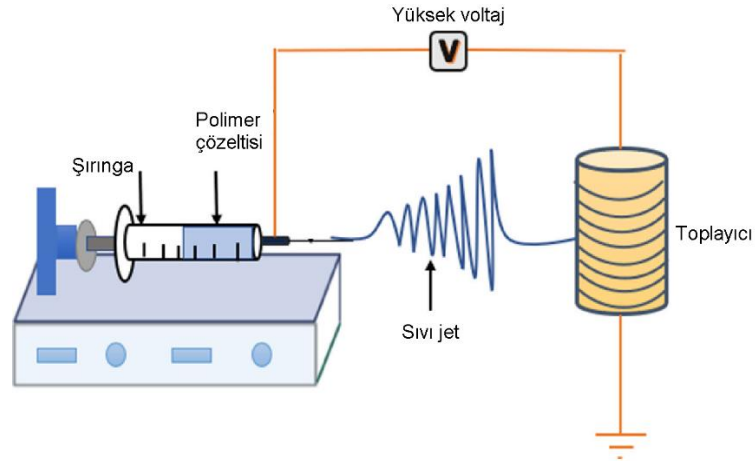
**Meltblown yöntemi,** eriyik polimerin yüksek sıcaklıkta ve yüksek hızlı hava akımıyla ince liflere dönüştürülerek dokumasız yüzeyin tek adımda üretildiği bir prosestir. Bu süreçte polimer, ekstrüderde eritildikten sonra spinneret üzerinden püskürtülür; yüksek hızlı hava akımı polimer jetini çekip mikro ve submikron çaplı lifler haline getirir. Lifler, soğutma havasıyla katılarak toplayıcı yüzey üzerinde rastgele yönelimli bir ağ (web) oluşturur (Dutton, 2009). Meltblown üretiminde en yaygın kullanılan polimer düşük eriyik viskozitesine sahip polipropilen (PP)'dir. Düşük viskozite, polimerin spinneret deliklerinden akışını kolaylaştırır ve çok ince lif oluşumunu mümkün kılar. Meltblown ile elde edilen dokumasız yüzeyler, yüksek özgül yüzey alanı ve küçük gözenek boyutları sayesinde yüksek filtrasyon



verimliliği sunar. Bu nedenle meltblown katmanlar, cerrahî maskelerin filtre orta tabakasında ve N95/FFP tipi respiratörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır.

### 2.3. Elektroeğirme Yöntemi

Bir polimer çözeltisi veya eriyiğinin yüksek elektrik potansiyeli altındaki bir elektrik alan aracılığıyla küçük çaplı liflere dönüştürüldüğü bir prosestir. Yüksek verimliliği, kolay uyarlanabilirliği, düşük üretim maliyeti ve basit sistem kurulumu nedeniyle öne çıkmaktadır (Nune 2017). Bu yöntemle elde edilen nanolifler, yüksek yüzey alanı, nano ile mikrometre aralığında değişen küçük lif çapları ve iyi gözeneklilik özellikleri sayesinde maske filtrelerinde yüksek filtrasyon verimliliği sağlamaktadır. Elektroeğrilmiş liflerin ortalama çapı genellikle 100–500 nm aralığındadır. (Figen, 2020). Elektroeğirme sürecinin temel çalışma prensibi Şekil 2.7’de şematik olarak sunulmaktadır.



**Şekil 2.7.** Elektroeğirme yönteminin şematik gösterimi (Anusiya ve Jaiganesh, 2022).

Temel olarak Şekil 2.7’ de gösterildiği dört bileşeni bulunmaktadır.

- (i) yüksek voltaj güç kaynağı,
- (ii) şırınga pompası
- (ii) şırınga veya kapiler ve
- (iii) topraklanmış bir toplama plakası.

Bu yöntem, öncelikle uygun viskoziteye sahip bir polimer çözeltisinin hazırlanmasıyla başlar. Seçilen polimer, uygun çözücü içerisinde çözülerek elektroegirme için gerekli akış özelliklerini sağlayan homojen bir çözelti elde edilir. Hazırlanan polimer çözeltisi, belirli hacimlerde şırıngalara alınır ve şırınga pompasına yerleştirilir. Şırınga pompası, çözeltinin sabit bir debiyle (akış hızıyla) beslenmesini sağlayacak şekilde ayarlanır ve sistem çalıştırılır. Daha sonra yüksek voltaj kaynağı devreye alınır. Şırınga ucu ile toplayıcı plaka arasında uygulanan elektrik potansiyeli kritik değere ulaştığında, şırınga ucunda asılı durumda bulunan polimer çözeltisi damlacığı elektriksel olarak yüklenir ve yüzey gerilimi ile elektrostatik itme kuvvetleri arasında bir denge oluşur. Bu denge noktasında damla, karakteristik “Taylor konisi” olarak adlandırılan bir geometrik şekle dönüşür. Elektrik alan şiddeti biraz daha artırıldığında, çözelti yüzeyindeki elektrostatik kuvvetler yüzey gerilimini yenerek damlacığın ucundan yüksek hızda bir polimer jeti fırlatır. Bu jet, elektrostatik itme kuvvetlerinin etkisiyle kıvrılma (whipping) hareketi yaparak toplayıcıya doğru yönelir. Jetin ilerleyişi sırasında, çözücü buharlaşarak sistemden uzaklaşır ve geriye kalan polimer, nano boyutta incelmış lifler halinde toplayıcı yüzeye ulaşır. Son aşamada, bu lifler toplayıcı plaka üzerinde rastgele yönelimli biçimde birikerek birbirine bağlı dokumasız nanolif matris yapısını oluşturur (Abdulhussain ve ark., 2023).

### **Elektroegirme etkinliğini ve lif morfolojisini etkileyen parametreler**

Elektroegirme sürecinin verimliliğini ve elde edilen nanoliflerin yapısal bütünlüğünü etkileyen pek çok parametre bulunmaktadır. Bu parametreler genel olarak işlem (elektroegirme) parametreleri, çözelti parametreleri ve çevresel parametreler olmak üzere üç temel grupta incelenebilir. İşlem parametreleri, uygulanan elektrik alan şiddeti, iğne ile toplayıcı arasındaki mesafe, çözelti akış hızı ve iğne çapı gibi deneysel koşulları kapsamaktadır. Çözelti parametreleri, kullanılan polimerin molekül ağırlığı, derişimi, viskozitesi, çözücü tipi ve çözeltinin elektriksel iletkenliği gibi fizikokimyasal özellikleri ifade eder. Çevresel parametreler ise bağıl nem ve ortam sıcaklığı gibi elektroegirme ortamının dış koşullarını tanımlar.

Bu parametrelerin her biri, liflerin düzgün yüzey morfolojisine sahip olması, boncuk oluşumunun önlenmesi ve çap dağılımının homojenliği üzerinde doğrudan belirleyici etkiye sahiptir. Dolayısıyla, yüksek kaliteli ve kararlı nanolif yapıların üretilmesi için bu parametrelerin etkilerinin ayrıntılı biçimde anlaşılması ve kontrol edilmesi gerekmektedir.

### **Çözelti Parametreleri**

Çözelti parametreleri; viskozite, yüzey gerilimi, polimerin molekül ağırlığı ve derişimi, çözeltinin elektriksel iletkenliği ve çözücünün kaynama noktası gibi özellikleri kapsamaktadır.

**Çözeltinin Viskozitesi:** Viskozite, lif morfolojisini belirleyen en temel etkindir ve farklı polimerler için ideal viskozite aralığı değişkenlik gösterir. Çok düşük veya çok yüksek viskoziteye sahip çözeltilerle düzgün, kesintisiz lifler elde edilemez (Ding ve ark., 2002). Yüksek viskozite, jetin çıkışını zorlaştırarak boncuk oluşumuna neden olur; düşük viskoziteli çözeltiler ise yeterli zincir etkileşimi sağlayamadıkları için sürekli lif oluşturmaz (Lee ve ark., 2004). Viskozite genellikle polimer derişimi ayarlanarak kontrol edilir. Derişim ile viskozite arasında doğru orantı vardır; derişim arttıkça viskozite artar, azaldıkça düşer (Sukigara ve ark., 2003).

**Çözeltinin Elektriksel İletkenliği:** Çözeltinin elektriksel iletkenliği elektroeğirme sırasında jet üzerine etkiyen elektrostatik kuvvetlerin büyüklüğünü doğrudan belirlediği için lif morfolojisi açısından kritik bir parametredir. İletkenliği yüksek çözeltilerde jet, elektrik alanı altında daha güçlü gerilime maruz kalır, bu da daha ince ve düzgün liflerin oluşmasını sağlar. Düşük iletkenliğe sahip çözeltilerde ise yetersiz yük taşınımı nedeniyle Taylor konisi kararsızlaşır ve boncuklanma artar. İletkenlik genellikle çözeltiye iyonik tuzların ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  vb.), asit/baz veya yüzey aktif maddelerin eklenmesiyle artırılabilir, ancak aşırı iletkenlik jetin kararsız hareketine ve lif çapı dağılımının genişlemesine yol açabilir (Kılıç ve Bayramgil, 2020).

**Çözücünün Kaynama Noktası:** Çözücünün kaynama noktası, jet uçuş süresince çözücünün buharlaşma hızını belirlediği için lif oluşumunun temel belirleyicilerinden biridir. Düşük kaynama noktasına sahip çözücüler hızlı buharlaştığından lifler toplayıcıya ulaşmadan önce yeterince katılaşır ve düzgün kuru lifler elde edilir; ancak çok uçucu çözücüler iğne ucunda erken kuruyarak tıkanmaya neden olabilir. Yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler ise jet süresince yeterince buharlaşmadığından, lifler toplayıcıya ıslak halde ulaşır; bu durum liflerin birbirine yapışmasına, film benzeri yapıların oluşmasına ve boncuklanmaya yol açar. Bu nedenle çözücü seçiminde, polimer çözünürlüğünün yanı sıra kaynama noktası ile ortam koşulları arasında uygun bir denge kurulması gerekmektedir (Haider, Haider ve Kang, 2018).

**Yüzey Gerilimi:** Yüzey gerilimi, elektroegirme yönteminin alt ve üst sınırlarını belirleyen kritik bir parametredir (Haghi ve Akbari, 2007). Düşük molekül ağırlıklı polimerlerde viskoelastik kuvvetler zayıfladığından, yüzey gerilimi lif morfolojisini belirlemede daha baskın hale gelir. Yüksek yüzey gerilimine sahip çözücüler (ör. su) veya düşük iletkenlikli sistemler boncuk oluşumunu artırır. Yang ve ark. (2004), Poli(N-vinilpirrolidon)u etanol ve dimetilformamid (DMF) çözücülerinde incelemiş ve çözücüye bağlı olarak yüzey geriliminin değiştiğini, bunun da polimer derişimi ile ters orantılı olduğunu göstermiştir. Ayrıca çözücü seçimi de lif morfolojisi üzerinde belirleyicidir. Örneğin, PEO ve PVA çözeltilerine etanol ilavesi yüzey gerilimini düşürmekle beraber PEO'da boncuklanmayı azaltırken, PVA'da artırmıştır (Zhang ve ark., 2005). Bu fark, etanolün PVA için çözücü olmayan, PEO için ise çözücü özellik göstermesinden kaynaklanmaktadır (Pham, Sharma ve Mikos, 2006).

**Polimerin Molekül Ağırlığı:** Molekül ağırlığı, polimer zincirlerinin çözelti içindeki yumaklaşma yoğunluğunu ve dolayısıyla reolojik özellikleri belirler (Zhao ve ark., 2005). Düşük molekül ağırlıklı polimerler genellikle boncuklu yapılar oluştururken, molekül ağırlığının artması mikrolif veya şerit yapılar meydana getirebilir (Koski ve ark., 2004). Bu özellik, yalnızca derişim değişimiyle kontrol edilemez. Jetin

kararsızlığı sonucu damlacık oluşumu, çözeltinin içerisine yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin eklenmesiyle önlenabilir (Jones ve ark., 2002).

### **İşlem Parametreleri**

Elektroeğirme sürecinde işlem parametreleri; uygulanan voltaj, besleme hızı, iğne-toplayıcı arası mesafe ve toplayıcı malzemenin iletkenliği gibi faktörleri kapsamaktadır.

**Uygulanan Voltaj:** Uygulanan voltaj, Taylor konisinin oluşumu ve kararlılığı açısından kritik öneme sahiptir. Yüksek voltajlarda artan elektrik yükü, jet akışının daha hızlı ivmelenmesine yol açarak küçük ve kararsız bir Taylor konisinin oluşmasına neden olur. Bunun sonucu olarak boncuk oluşumu gerçekleşebilir ve bu boncuklar birleşerek daha kalın lifler meydana getirir. Düşük voltajlarda ise lifin toplayıcıya ulaşma süresi uzar, bu da daha ince liflerin oluşumunu destekler. Başarılı nanolif eğrimi için, güçlü ve homojen lifler elde edilebilmesi adına DC voltaj yerine AC voltajın tercih edilmesi önerilmektedir.

**Akış Hızı:** Akış hızı, lif çapının kontrolünde en kritik parametrelerden biridir (Supaphol ve ark., 2005). Yüksek debilerde, iğne ucundan daha büyük hacimli damlacıklar çekilmekte ve bu durum lif çapının ve boncuk boyutunun artmasına neden olmaktadır (Yuan ve ark., 2004). Ayrıca, yeterli kuruma süresi sağlanamadığında artık çözücü liflerin birleşmesine yol açarak lif yerine ağ benzeri yapılar oluşturabilir. Bu nedenle, düşük debi değerleri tercih edilir; böylece çözücünün buharlaşması için yeterli süre sağlanır. Zargham ve ark. (2012), formik asit içinde Nylon 6 çözeltisiyle gerçekleştirdikleri çalışmada optimum akış hızının 0.5 mL/saat olduğunu belirlemiş ve bu koşulda stabil Taylor konisi oluşumu ile dar lif çapı dağılımı elde etmişlerdir (Chowdhury ve Stylios, 2010).

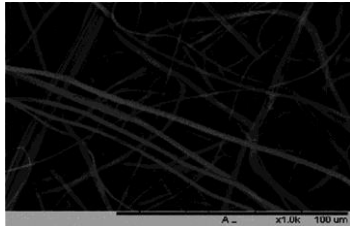
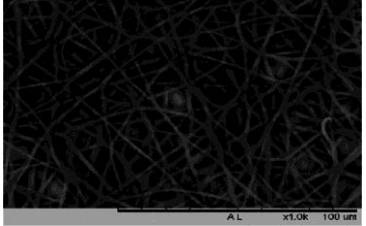
**İğne–Toplayıcı Mesafesi:** İğne ile toplayıcı arasındaki mesafe, lif morfolojisi ve çapı üzerinde doğrudan etkilidir (Ki ve ark., 2005). Mesafe çok kısa olduğunda lif, toplayıcıya ulaşmadan önce yeterince katılaşamaz; çok uzun olduğunda ise

boncuklu lif oluşumu gözlenir (Bosworth ve Downes, 2012). Mesafenin azalması, etkisel olarak voltajın artırılmasına benzer bir etki yaratır (Ramakrishna ve ark., 2005). Genellikle bu mesafe 10–15 cm aralığında tutulur; bu değer, çözücünün buharlaşması ve kuru liflerin düzgün şekilde toplayıcıya yerleşmesi için yeterli uçuş süresi sağlar (Chowdhury ve Stylios, 2010).

**Toplayıcı Malzeme ve İletkenlik:** Toplayıcının iletken olması gereklidir; çünkü iğne ile toplayıcı arasında kararlı bir potansiyel farkı oluşması lif birikimi için zorunludur (Pham ve ark., 2006). İletken toplayıcılar, liflerin daha sık paketlenmesini ve homojen yüzey yoğunluğu elde edilmesini sağlar. Ayrıca çözelti iletkenliğinin artırılması, liflerin daha düzgün ve homojen oluşmasına katkı sağlar. İletkenlik, çözeltiye NaCl,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  gibi tuzlar, alkoller veya anyonik/yüzey aktif maddeler (ör. dodesiltrimetilamonyum bromür, tetrabutilamonyum klorür) eklenerek artırılabilir (Kılıç ve Bayramgil, 2020).

**Ortam Parametreleri:** Ortam parametreleri, eğirme bölgesindeki sıcaklık ve nem gibi çevresel koşulları kapsar ve bu faktörler liflerin çapı ile morfolojisi üzerinde önemli etkiye sahiptir (De Vrieze ve ark., 2009). Mit-Uppatham ve ark. (2004), poli(amit-6) çözeltisi kullanarak gerçekleştirdikleri çalışmada, sıcaklığın artmasının lif çapında azalmaya neden olduğunu göstermiştir. Ayrıca, çözelti viskozitesi ile sıcaklık arasında doğrudan bir ilişki olduğu ve viskozite arttıkça, güçlü nanoliflerin üretimi için daha düşük sıcaklıkların gerekli olduğu rapor edilmiştir (Dao ve Jirsak, 2010). Nem oranı açısından değerlendirildiğinde, düşük nem seviyeleri çözücünün tamamen buharlaşmasına yol açarak çözücünün buharlaşma hızını artırabilir. Buna karşılık, yüksek nem, lif yüzeyinde gözeneklerin birleşmesine ve hatta lif morfolojisinin değişmesine neden olabilir (Casper, 2003). Bu nedenle, elektroēirme işlemi sırasında, polimer çözeltisinin hedeflenen lif çapına ulaşabilmesi ve yüksek verimlilikte üretim sağlanabilmesi için uygun ortam koşullarının sağlanması gereklidir. Yüz maskesi üretiminde kullanılan meltblown ve elektroēirme yöntemlerine ait lif oluşum mekanizmaları ve performans parametreleri Çizelge 2.3'te karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

**Çizelge 2.3.** Yüz maskelerinin üretiminde Meltblown ve Elektroëğirme Yöntemlerinin Karşılaştırılması (Khan ve ark., 2022).

| Özellikleri                                  | Meltblown Yöntemi                                                                                                                                                                                                        | Elektroëğirme Yöntemi                                                                         |
|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Lif oluşum mekanizması</b>                | Polimer eriyiğı, yüksek sıcaklık ve basınç altında memeden (spinneret) geçirilen hızlı sıcak hava akımı ile ince lifler hâline çekilir, lifler soğuyarak katılaşır ve rastgele yönelimli dokumasız bir tabaka oluşturur. | Polimer çözeltisinin elektrik alan altında inceltilerek nanoliflere dönüştürülmesi işlemidir. |
| <b>Lif çapı</b>                              | Mikrometre ( $\mu\text{m}$ ) aralığında                                                                                                                                                                                  | Nanometre (nm) aralığında                                                                     |
| <b>Filtrasyon verimliliğı</b>                | Orta – Yüksek                                                                                                                                                                                                            | Çok yüksek                                                                                    |
| <b>Nefes alabilirlik (hava geçirgenliğı)</b> | Orta düzeyde                                                                                                                                                                                                             | Mükemmel                                                                                      |
| <b>SEM Görüntüleri</b>                       |                                                                                                                                       |           |

### **Mikroliflere Kıyasla Nanoliflerin Üstünlükleri:**

Meltblown yöntemiyle üretilen mikrolifler, günümüzde elektroğirme yöntemiyle elde edilen nanoliflerle büyük ölçüde yer değiştirmeye başlamıştır. Bu dönüşümün temel nedenleri aşağıda özetlenmiştir:

- Yüksek filtrasyon verimliliği: Nanoliflerin sahip olduğu küçük lif çapları ve buna bağlı olarak düşük gözenek boyutları, submikron boyutundaki partiküller, bakteriler ve virüslerin etkin bir biçimde tutulmasını sağlar. Bu özellik, özellikle SARS-CoV-2 gibi hava yoluyla taşınan patojenlerin filtrasyonunda önemli bir avantaj sunmaktadır.
- Düşük hava direnci: Elektroğirme yöntemi, 50–100 nm aralığında lif çaplarına sahip nanolifler üretebilmektedir. Bu lifler, hava moleküllerinin ortalama serbest yol uzunluğuna yakın boyutlarda olduğundan, hava akışı sırasında slip flow (kayma akışı) etkisi ortaya çıkar. Bu durum, basınç düşümünü azaltarak solunum konforunu artırır. Ayrıca, liflerin yüzeyinde gerçekleşen toz yüklenmesi (surface loading) mekanizması sayesinde, geri üfleme (reverse pulse) yöntemiyle filtrelerin yeniden kullanılabilirliği artar.
- Geniş özgül yüzey alanı ve tasarım esnekliği: Nanoliflerin yüksek yüzey alanı, toz partiküllerinin tutulma kapasitesini artırarak filtrenin kullanım ömrünü uzatır. Bunun yanı sıra, düşük ağırlık, yumuşak doku hissi ve yüzey fonksiyonelleştirmeye olanak tanıyan yapısı, toksik gazlar veya belirli kimyasal ajanları yakalayabilen çok işlevli maske sistemlerinin geliştirilmesine olanak sağlar (Naragund ve Panda, 2022).

## **2.4. Maske Üretiminde Kullanılan Malzemeler**

### **Poliolefinler**

#### **Polipropilen (PP)**

Polipropilen, meltblown ve spunbond yöntemleriyle üretilen liflerde kullanılan en yaygın polimerdir ve yüz maskesi üretiminde temel hammadde olarak kullanılmaktadır. Düşük maliyeti, kuru partikülleri filtreleyebilme kapasitesi ve hafif yapısı sayesinde tercih edilir. Sentetik tekstil malzemeleri arasında en düşük



yoğunluğa sahip olan polimerlerden biri olan PP, bu özelliğiyle ağırlık açısından avantaj sağlar. PP, asit ve bazlara karşı yüksek kimyasal direnç gösterir ve 150°C'a kadar yüksek sıcaklıklara dayanabilmektedir. Ayrıca yapısal bütünlüğünü koruyabildiği için kontaminasyon sonrasında yeniden kullanılabilir özelliğine sahiptir. Düzgün yüzey morfolojisi, işleme kolaylığı, geri dönüştürülebilirliği ve mikrogözeneklerin homojen dağılımı, PP'yi maske üretiminde ideal bir aday malzeme haline getirir. Bunun yanında PP, ayarlanabilir hidrofobik karakteri, iyi mekanik dayanımı ve aşınma direnci ile dikkat çekmektedir (Yim ve ark., 2020).

### **Polietilen (PE)**

Polietilen, meltblown esaslı dokumasız yapıların üretiminde yaygın olarak kullanılan bir diğer polimerdir. Etilen monomerinin polimerizasyonu yoluyla elde edilir. Polimerizasyon sırasında kullanılan monomer veya komonomer miktarına bağlı olarak farklı yoğunluklarda PE türleri üretilmektedir: yüksek yoğunluklu (HDPE), düşük yoğunluklu (LDPE) ve lineer düşük yoğunluklu (LLDPE) polietilen.

PP'ye benzer biçimde PE de kimyasal maddelere karşı dayanıklıdır, hafiftir ve hidrofobik karaktere sahiptir (Yesil ve Bhat, 2016). Ancak PE, yüksek kayma hassasiyeti ve PP reçinelerinin daha yüksek erime noktası nedeniyle daha kolay ekstrüde edilebilen bir malzemedir. Bu durum, PP'nin ekstrüzyon sonrası daha düşük verim sağlamasına yol açabilir (Krcma, 1972). Buna rağmen PP, daha yüksek mekanik dayanımı ve daha düşük maliyeti nedeniyle genellikle PE'ye göre tercih edilmektedir (Scott, 2005).

### **Polyesterler**

Polipropilene kıyasla polyesterler, daha yüksek çekme dayanımı, modül değeri ve termal kararlılık sergiler; ancak maliyet açısından PP kadar ekonomik değildir. Polyesterlerin önemli bir avantajı, basit çözücü temelli işlemlerle kolayca boyanabilmeleri ve baskı uygulanabilmeleridir. Buna karşın, spunbond üretiminde geri dönüştürülmeleri zordur. Bu grup içinde en yaygın kullanılan tür, polietilen tereftalat (PET) olup, spunbond yöntemiyle dokumasız lif üretiminde sıklıkla tercih edilmektedir (Russell, 2022).

## Poliamid (Naylon)

Poliamidler özellikle naylon 6 ve naylon 6,6 spunbond kumaş üretiminde kullanılan önemli polimerler arasındadır. Naylon, düşük yoğunluklu lif yapısı sayesinde hafif bir malzeme olmasına rağmen, 260°C'un üzerindeki yüksek erime sıcaklığı nedeniyle üretim sürecinde enerji açısından daha maliyetli bir seçenek oluşturur. Ayrıca naylon lifleri su moleküllerini kolayca absorbe edebildiği için, yüz maskesi üretimi açısından dezavantajlıdır. Bununla birlikte, yüzey modifikasyonlarıyla hidrofobik özellikleri artırılabilir (Russell, 2022).

Maske üretiminde su itici (hidrofobik) özellik de önemli bir gereklilik olduğundan, bu amaçla en çok kullanılan polimerlerden biri **politetrafloroetilen (PTFE)**'dir. PTFE, mükemmel kimyasal kararlılığa ve yüksek sıcaklık dayanımına sahip olmasına rağmen yüksek maliyet ve gözenek kontrolü zorlukları nedeniyle sınırlı kullanım alanı bulmaktadır. Bu soruna çözüm olarak, Amini ve ark. (2022) tarafından geliştirilen tasarımda, poliviniliden florür (PVDF) esaslı elektroeğirilmiş membran ile hidrojel matris birleştirilmiş ve böylece nefes alabilir, su geçirmez bir membran elde edilmiştir. Bu yapı, PTFE'ye göre hem daha ekonomik hem de daha esnek bir alternatif olarak öne çıkmaktadır.

Yüz maskelerinin üretiminde genellikle sentetik termoplastik polimerler tercih edilmektedir. Bu malzemeler; düzgün yüzey morfolojisine, homojen gözenekli yapılara, düşük maliyete ve iyi bağlanma özelliklerine sahiptir. Ancak bu tür polimerler, her ne kadar yaygın kullanılsa da, tek başlarına yeterli viral ve bakteriyel filtrasyon verimi sağlayamamakta, ayrıca nefes alabilirlik açısından da bazı kısıtlamalar taşımaktadır. Bu nedenle son yıllarda, doğal ve sentetik katkıların bir arada kullanıldığı polimer karışımları geliştirilmiş; böylece filtrelerin performansı, etkinliği ve güvenliği artırılmıştır (Armentano ve ark., 2021). Maske üretiminde yalnızca sentetik polimerler değil; selüloz ve türevleri, kitosan, aljinat, kolajen, jelatin, ipek fibroin, keratin, prolamin türevli proteinler, gümüş nanopartikülleri ve bitkisel ekstraktlar gibi doğal bileşenler de kullanılmaktadır. Bu

tür katkılar, maskelere antimikrobiyal, biyouyumlu ve çevre dostu özellikler kazandırmaktadır.

Selüloz asetat (CA) liflerinin elektroğirme yöntemiyle biriktirilmesiyle elde edilen nanolifli yapılar, yüksek filtrasyon verimi ve hidrofobik yüzey özellikleri sunarken; poliakrilonitril (PAN) ve grafen oksit/jelatin temelli kompozitler, yeni nesil filtre malzemeleri olarak büyük potansiyel göstermektedir (Ogbuaji, Zaky ve Escobar, 2021). Düşük yüzey enerjisine sahip PP, PE, PET ve poliviniliden klorür gibi polimerler de, su itici membranların üretiminde tercih edilmektedir (O'Dowd ve ark., 2020). Ayrıca, doğal antimikrobiyal polimerler veya bitkisel ekstraktlar, çözeltiden elektroğirme işlemi sırasında ana polimer matrisine eklenerek filtrasyon verimi, biyouyumluluk ve antimikrobiyal performans yönünden geliştirilmiş malzemeler elde edilmektedir.

### **Biyobozunur Polimerler**

Son yıllarda, çevresel sürdürülebilirlik ve biyomedikal uygulamalardaki gelişmeler, biyolojik olarak kararlı (parçalanmayan) malzemelerden biyobozunur (enzimatik veya hidrolitik olarak parçalanabilen) polimerlere geçişi teşvik etmektedir. Özellikle doku mühendisliği, rejeneratif tıp, ilaç salım sistemleri ve biyoteknolojik tıbbî cihazlar gibi alanlarda, çevreyle uyumlu ve kontrollü şekilde bozunabilen polimerlere duyulan ihtiyaç giderek artmaktadır (Nair ve Laurencin, 2007).

Yeni nesil biyobozunur polimerlerin geliştirilmesindeki temel itici güç, biyo-nanoteknoloji, gen terapisi, kontrollü ilaç salımı ve rejeneratif doku mühendisliği gibi ileri biyomedikal teknolojilerin ortaya çıkmasıdır. Bu teknolojiler, biyobozunur polimerlerin yapısal bir platform olarak kullanılmasını zorunlu hale getirmiştir. Bu tür biyomalzemelerin bozunma süreci genellikle, polimer zincirinde bulunan hidrolize veya enzime duyarlı bağların kırılmasıyla başlar ve zamanla polimer yapısının tamamen erozyona uğramasıyla sonuçlanır (Nair ve Laurencin, 2007). Böylece biyobozunur malzemeler, doğada gerçekleşen biyolojik süreçler

aracılığıyla karbon temelli bileşiklere, suya ve zararsız gazlara dönüşerek çevreye yeniden kazandırılır (Leja ve Lewandowicz, 2010).

Biyopolimerler, bozunma mekanizmalarına göre enzimatik olarak parçalanın ve hidrolitik olarak parçalanın polimerler şeklinde sınıflandırılabilir. Ayrıca kaynaklarına göre de doğal ve sentetik biyopolimerler olarak iki ana grupta değerlendirilir.

- Doğal biyopolimerler (örneğin selüloz, kitosan, aljinat, kolajen ve jelatin) genellikle enzimatik bozunma gösterir (Yao ve ark., 2024).
- Sentetik biyopolimerler (örneğin polivinil alkol (PVA), polietilen oksit (PEO), polikaprolakton (PCL) ve polilaktik asit (PLA) ise hidrolitik bozunma mekanizmalarıyla bozunur (Elsawy ve ark., 2017).

Bu polimerlerin her iki grubu da, meltblown (eriyikten eğirme), spunbond (ıslak eğirme) veya elektroegirme gibi ileri üretim teknolojileriyle nanolif formuna dönüştürülebilmektedir. Doğal kökenli lifler **yüksek biyouyumluluk ve çevre dostu** özellikleriyle öne çıkarken, sentetik polimer lifler **işlenebilirlik ve mekanik dayanım** açısından avantaj sağlar. Doğal ve sentetik polimerlerin belirli oranlarda karıştırılmasıyla, her iki malzeme grubunun avantajlı özelliklerini bir araya getiren hibrit polimer (kompozit) sistemleri geliştirilmiştir. Bu strateji, malzemelerin filtrasyon verimini, esneklik katsayısını ve bozunma kontrolünü iyileştirerek optimum performans elde edilmesine olanak tanır.

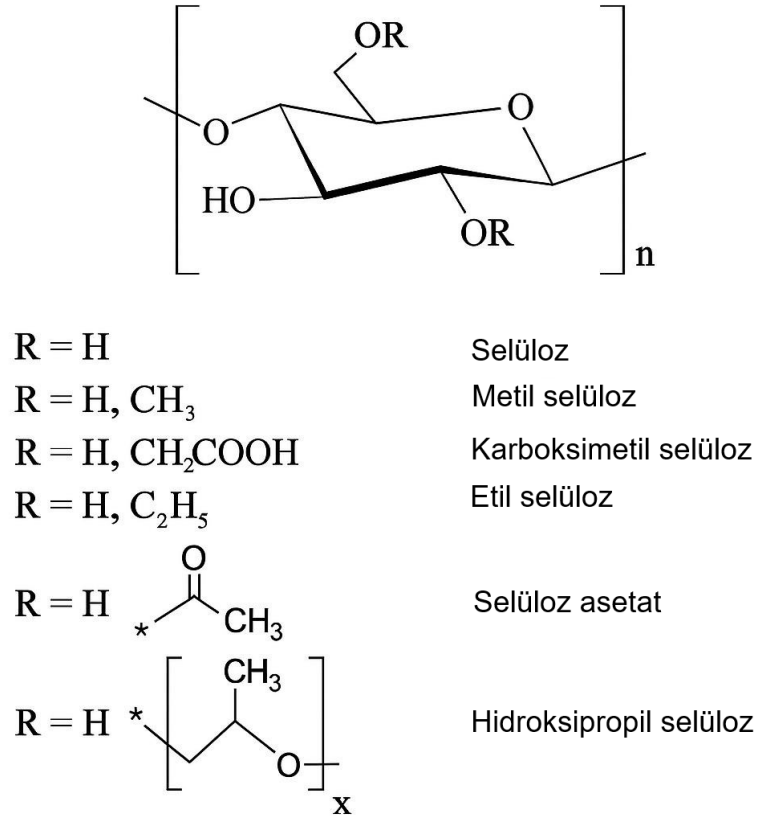
Günümüzde biyobozunur polimerler, yalnızca tıbbi implantlar veya doku iskeleleri için değil, aynı zamanda **çevre dostu filtre malzemelerinin ve koruyucu ekipmanların** geliştirilmesi açısından da büyük potansiyele sahiptir. Özellikle cerrahi yüz maskeleri ve solunum filtreleri gibi tek kullanımlık ürünlerde, bu polimerlerin kullanımı hem sürdürülebilir üretim hem de biyolojik olarak güvenli bertaraf açısından önemli bir çözüm sunmaktadır.

### **Selüloz ve türevleri**

Selüloz, bitkiler başta olmak üzere alg, bakteri ve mantar gibi çeşitli kaynaklardan elde edilebilen, dünyada en bol bulunan doğal biyopolimerdir. Kimyasal olarak  $\beta$ -

(1→4) bağlı glikoz birimlerinden oluşan doğrusal bir polisakkarittir ve kristalin ile amorf bölgeler içeren yarı kristalin bir yapıya sahiptir. Biyobozunur, biyoyumlu ve toksik olmayan yapısı nedeniyle kağıt, tekstil, gıda, kozmetik ve biyomedikal alanlarda geniş kullanım alanı bulur. Ancak güçlü hidrojen bağları nedeniyle çoğu çözücüde çözünmez, bu nedenle işlem görebilirliğini artırmak için selüloz asetat, karboksimetil selüloz ve **hidroksipropil selüloz** gibi türevleri yaygın şekilde kullanılmaktadır (Şekil 2.8).

Nanoteknolojideki gelişmelerle birlikte selüloz, nanokristal ve nanolif formunda yüksek yüzey alanı, yüksek mekanik dayanım ve iyileştirilmiş fonksiyonellik sağlayarak özellikle biyomedikal uygulamalarda ve kompozit malzemelerde önemli bir malzeme hâline gelmiştir. Selüloz ve türevlerinin elektroegirme ile nanolif formuna dönüştürülmesi mümkündür, ancak doğal selülozun çözünebilirlik ve işlenebilirlik kısıtları nedeniyle elektroegirme için çoğunlukla selüloz türevleri tercih edilmektedir (Kerwald ve ark., 2022).



**Şekil 2.8.** Selülozun yapısı ve ana türevleri (Kerwald ve ark., 2022).

## **Biyolojik Olarak Parçalanabilen Sentetik Polimerler**

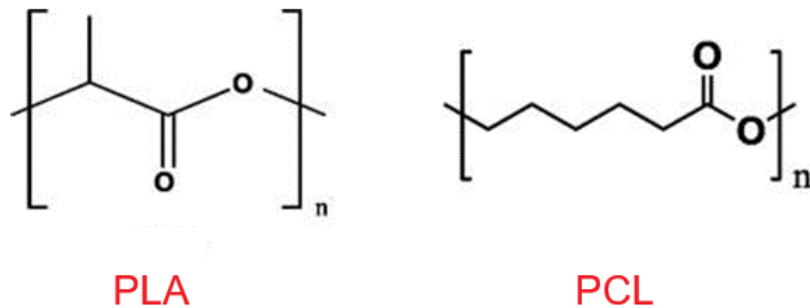
### **Polilaktik asit (PLA)**

Polilaktik asit (PLA), biyobozunur polimerler arasında en çok araştırılan ve endüstriyel olarak en yaygın kullanılan malzemelerden biridir. Yenilenebilir kaynaklardan (örneğin mısır nişastası ve şeker kamışı gibi karbonhidratça zengin biyokütlelerden) fermantasyon yoluyla elde edilen laktik asidin polikondenzasyonu sonucunda üretilen biyobozunur bir termoplastik poliesterdir (Nagarajan, Mohanty ve Misra, 2016). Sürdürülebilir kaynaklardan sentezlenebilmesi, düşük çevresel etki profili ve yüksek işlenebilirliği nedeniyle petrol bazlı plastiklere çevre dostu bir alternatif olarak öne çıkmaktadır. PLA, iyi mekanik dayanım, rijitlik ve boyutsal kararlılık sergileyen bir malzeme olup, maliyet etkinliği ve termoplastik doğası sayesinde farklı üretim yöntemlerine (örneğin enjeksiyon kalıplama, ekstrüzyon, meltblown, elektroegirme vb.) kolaylıkla uyarlanabilmektedir (Sun ve ark., 2018). Polimer zincir yapısındaki ester bağlarının düzenliliği ve molekül ağırlığı, malzemenin mekanik performansını ve bozunma hızını belirleyen temel parametrelerdir.

Biyolojik kökenli yapısı nedeniyle PLA, termal bozunma, enzimatik hidroliz, oksidasyon veya fotodegradasyon gibi mekanizmalar aracılığıyla çevrede parçalanabilir. Bu yönüyle PLA, biyobozunabilirliği kontrollü bir şekilde ayarlanabilen bir polimerdir (Vankova ve ark., 2020). Bu özellik, PLA'nın doğada geri dönüşümü ve bertarafı açısından büyük avantaj sağlamaktadır. Kişisel koruyucu ekipman (KKE) uygulamalarında PLA, yüksek mekanik mukavemeti, işlenebilirliği ve bariyer oluşturma kapasitesi sayesinde dikkate değer bir potansiyele sahiptir. Özellikle yüz maskesi üretiminde, farklı üretim yöntemleriyle kazandığı fiziksel özelliklerinden yararlanılarak maskenin farklı katmanlarında kullanılmaktadır. Filtrasyon katmanlarında meltblown yöntemi, gözenek boyutunu küçülterek partikül tutma verimliliğini artırmak amacıyla tercih edilmektedir (Wu ve ark., 2021). İç ve dış katmanlarda ise genellikle elektroegirme yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntem, elde edilen liflerin yumuşak doku benzeri yapısını korurken, hava geçirgenliğini ve elastikiyeti artırarak kullanıcı konforuna katkı

sağlamaktadır. Ayrıca, elektroeğrilmiş PLA lifleriyle oluşturulan kompozit membranlar, maske yüzeyinin formlanabilirliğini ve yüz uyumunu geliştirerek etkin bir sızdırmazlık sağlar.

Bu tür PLA esaslı KKE yapıları, yüksek derecede biyobozunurluk göstermekte ve kullanım sonrasında çevreye zarar vermeden bertaraf edilebilmektedir. PLA temelli maskeler, kullanımın ardından kompostlanabilir veya yakılarak CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'ya ayrıştırılabilir. Yakma işleminde zehirli gaz veya kalıcı atık oluşmadığı, ayrıca depolama koşullarında birkaç ay içinde tamamen doğada parçalanabildiği rapor edilmiştir. Bu durum, PLA'nın çevresel sürdürülebilirlik açısından önemli bir avantaj sunduğunu göstermektedir (Karim ve ark., 2020). Bununla birlikte, PLA'nın camsı geçiş sıcaklığının düşük olması (yaklaşık 60–65°C) ve kırılgan yapısı, bazı uygulamalarda performans sınırlamaları oluşturabilir. Ancak toklaştırıcı katkılarla modifikasyon veya diğer polimerlerle karışım yoluyla mekanik dayanım ve esneklik artırılabilir. Özellikle polibütilen süksinat (PBS) veya polihidroksibütirat (PHB) gibi diğer biyobozunur polyesterlerle yapılan karışımlar, PLA'nın tokluğunu artırmakta ve malzemenin termal kararlılığını iyileştirmektedir (Dallaev ve ark., 2025). Sonuç olarak PLA, biyobozunurluk, işlenebilirlik, geri dönüştürülebilirlik ve yeterli mekanik performans gibi özellikleri sayesinde, çevre dostu kişisel koruyucu ekipman üretimi için önemli bir malzeme alternatifi olarak değerlendirilmektedir. PLA'nın kimyasal yapısı Şekil 2.9'da verilmektedir.



**Şekil 2.9.** Biyobozunur polimerlerin yapısı (Borah ve ark., 2024).

### **Poli(ε-kaprolakton) (PCL)**

Petrol türevi doğrusal bir polimer olan PCL, tamamen biyobozunur ve biyoyumlu az sayıdaki sentetik polimerden biri olarak kabul edilmesi nedeniyle çok sayıda araştırmanın odağında yer almıştır. PCL, tekrarlayan hekzanoat birimlerinden oluşan bir poliester ailesi polimeridir ve 6-hidroksihekzanoik asidin polikondenzasyonu yoluyla sentezlenmektedir. PCL'nin kimyasal yapısı Şekil 2.9'da verilmektedir. Yüksek elektroegirme yeteneği sayesinde geniş yüzey alanına sahip membranların üretiminde yaygın olarak tercih edilmektedir. Ayrıca PCL, belirli uygulamalara yönelik özellik kazandırmak amacıyla diğer polimerlerle karıştırılabilir ya da çeşitli katkı maddeleri ile fonksiyonelleştirilebilir. Örneğin, mekanik dayanımın artırılması veya antibakteriyel özellik kazandırılması amacıyla farklı polimerlerle harmanlanması mümkündür. Bu nedenle PCL, kontrollü salım gerektiren tedavi yaklaşımlarında çeşitli biyolojik ajanların ve terapötik bileşiklerin salımını sağlamak için sıklıkla kullanılmaktadır; özellikle kanser tedavisinde bu yönüyle önemli bir yere sahiptir (Borah ve ark., 2024). Çizelge 2.4'te maske üretiminde yaygın olarak kullanılan polimerler ve bu polimerlere ait ürün tipleri gösterilmektedir (Ogbuaji, Zaky & Escobar, 2021).

**Çizelge 2.4.** Maske Üretiminde Yaygın Olarak Kullanılan Polimerler, Ürün Tipleri ve Temel Özellikleri (Ogbuaji, Zaky ve Escobar, 2021).

| <b>Polimer</b>                     | <b>Ürün Tipi</b>                       | <b>Başlıca Özellikler</b>                                                                                                                                                   |
|------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Polipropilen (PP)</b>           | Meltblown ve spunbond dokumasız lifler | Düşük maliyetli, hafif, kuru partikül filtrasyonu için uygun, kimyasal dirençli, geri dönüştürülebilir, ayarlanabilir hidrofobiklik, iyi mekanik dayanım ve aşınma direnci. |
| <b>Polietilen (PE)</b>             | Melt-blown dokumasız lifler            | Yüksek kimyasal direnç, düşük yoğunluk, hidrofobik yapı; yüksek sıcaklıkta ekstrüzyon kolaylığı.                                                                            |
| <b>Polietilen Tereftalat (PET)</b> | Spunbond dokumasız lifler              | Yüksek çekme dayanımı ve ısı stabilite; ancak geri dönüşümü zordur ve maliyeti PP'ye göre daha yüksektir.                                                                   |



|                                        |                                    |                                                                                                                        |
|----------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Poliamid (Naylon 6, Naylon 6.6)</b> | Spunbond dokumasız kumaşlar        | Hafif, yüksek ergime sıcaklığına sahip; ancak su emme eğilimi nedeniyle maskelerde sınırlı kullanılır.                 |
| <b>Selüloz Asetat (CA)</b>             | Elektroeğrilmiş nanolif membranlar | Yüksek filtrasyon verimi, ince yapı, biyobozunur, düşük maliyetli ve çevre dostu; ancak organik çözücülere duyarlıdır. |
| <b>Polivinil Alkol (PVA)</b>           | Elektroeğrilmiş nanolifler         | Hafif, biyobozunur, yıkanabilir ve yeniden kullanılabilir.                                                             |
| <b>Polilaktik Asit (PLA)</b>           | Elektroeğrilmiş nanolifler         | Biyobozunur, ekonomik, mekanik olarak dayanıklı; %99,99 filtrasyon verimi sağlar.                                      |
| <b>Politetrafloroetilen (PTFE)</b>     | Hava filtre membranları            | Hafif, yüksek ısı dayanımı, kimyasal olarak inert, %99,99 üzerinde partikül tutma kapasitesi.                          |
| <b>Poliakrilonitril (PAN)</b>          | Su geçirmez membranlar             | Yüksek kimyasal ve termal kararlılık, değişken lif morfolojisi; maliyeti yüksektir.                                    |

## 2.5. Cerrahî Yüz Maskelerinde Fonksiyonel Performans Özellikleri

Cerrahî yüz maskelerinin etkinliği yalnızca kullanılan malzemenin nitelikleri ile değil, aynı zamanda filtrasyon verimliliği, mikrobiyal inaktivasyon kapasitesi, hava geçirgenliği, termal konfor ve tasarım ergonomisi gibi çok boyutlu performans parametreleriyle belirlenmektedir. Bu özellikler, maskenin patojenlere karşı koruyuculuk düzeyini, kullanım süresini ve kullanıcı konforunu doğrudan etkilemektedir. Bu nedenle maskelerin işlevselliği, yalnızca partikül tutma kapasitesi üzerinden değil; antibakteriyel, antiviral ve tamamlayıcı fonksiyonel özellikleri açısından da kapsamlı şekilde değerlendirilmelidir.

### 2.5.1. Cerrahî Yüz Maskelerinde Performans Kriterleri

Cerrahî yüz maskelerinin koruyucu etkinliğini belirleyen başlıca performans özellikleri antibakteriyel aktivite, antiviral etki, filtrasyon verimliliği ve nefes

alabilirlik gibi parametrelerdir. Bu özellikler aşağıdaki alt başlıklar altında incelenmiştir.

#### **2.5.1.1. Antibakteriyel Özellikler**

Cerrahî yüz maskelerinin antibakteriyel etkinliği, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Candida albicans*, *Enterococcus faecalis* ve *Staphylococcus aureus* gibi farklı mikroorganizma türleri üzerinde yapılan çalışmalarla değerlendirilmiştir. Bu araştırmaların büyük bir kısmında, kuaterner amonyum bileşikler (Tseng, Pan ve Chang, 2016), metal nanopartikülleri (Hiragond ve ark., 2018; Li ve ark., 2006) ve N-halamin grubu bileşikler (Ren ve ark., 2018) gibi daha önce enfeksiyon kontrolünde yaygın şekilde kullanılan antibakteriyel ajanlar tercih edilmiştir. Bu tür antibakteriyel bileşikler, geniş bakteriyel spektruma karşı yüksek inhibisyon kapasitesi, kullanıcı açısından toksik olmamaları, cilt mikrobiyotası ile biyouyumlu olmaları, alerjik reaksiyon veya tahriş oluşturmamaları ve maskenin görünüm veya kalite özelliklerini olumsuz etkilememeleri gibi önemli özelliklere sahiptir.

Bakteri sayısındaki azalma oranı veya bakteriyel filtrasyon etkinliği (BFE), belirli bir süre sonunda canlı bakteri sayısına göre hesaplanmaktadır (Li ve ark., 2006). Yapılan çalışmalarda, maskenin kullanım süresi uzadıkça mikrobiyal yükün arttığı ve bunun da maskeleri potansiyel bir kontaminasyon kaynağına dönüştürdüğü bildirilmiştir (Liu ve ark., 2019). Gözenek boyutu daha küçük olan cerrahî maskelerin, bakterilere karşı daha yüksek filtrasyon etkinliği (BFE) gösterdiği saptanmıştır (Leonas, Jones ve Hall, 2003).

Ayrıca, PLA ve farklı polimer karışımlarından elektroeğirme yöntemiyle üretilen antimikrobiyal nanolif membranların yüksek partikül filtrasyon verimliliği ile birlikte belirgin antibakteriyel etki gösterdiği rapor edilmiştir (Nicosia ve ark., 2015). Benzer şekilde, serisin/PVA/kil kompozitlerine dayalı elektroeğrilmiş yapılar da hem etkili partikül tutma performansı hem de güçlü mikrobiyal inhibisyon kabiliyeti sergilemiştir (Purwar, Sai Goutham ve Srivastava, 2016). Ancak, %95 mikrobiyal bariyer verimliliğine sahip tipik bir tek kullanımlık cerrahî

maskenin, yalnızca 4 saatlik kullanım sonrasında etkinlik düzeyinde belirgin azalma gösterdiği bildirilmiştir (Barbosa ve Graziano, 2006).

Elektroeğirme yönteminde kullanılan antibakteriyel nanomalzemeler, mikroorganizmaların etkisiz hale getirilmesi açısından yüksek düzeyde bir potansiyel sunmaktadır. Bununla birlikte, bu etkinin şiddeti, uygulanan antibakteriyel mekanizmanın niteliğine ve hedeflenen mikroorganizmanın yapısal özelliklerine göre değişkenlik gösterebilir. Gram-pozitif ve Gram-negatif bakterilerin hücre zarı yapılarındaki farklılıklar, antibakteriyel ajanların etki mekanizmasını doğrudan şekillendirmektedir. Bu sebeple bazı ajanlar Gram-negatif bakterilere karşı daha belirgin bir antimikrobiyal etki ortaya koyarken, diğerleri Gram-pozitif bakterilere karşı daha yüksek bir etkinlik sergileyebilmektedir (Li ve Zhuang, 2020).

### **Sentetik Organik Bileşikler**

Kuarterner amonyum bileşikleri, yaygın olarak kullanılan katyonik yüzey aktif maddeler ve antibakteriyel ajanlardır. Bu bileşiklerin antibakteriyel etki mekanizmasının, yapılarındaki azot atomlarının pozitif yük taşıması ve iyonik etkileşimler yoluyla bakteri zarına bağlanarak hücre bütünlüğünü bozmasıyla ilişkili olduğu düşünülmektedir. Bu süreç, hücre içi bileşenlerin dışarı sızmasına ve sonuçta hücre yapısının parçalanmasına yol açmaktadır (Wessels ve Ingmer, 2013). Yapılarında 12–18 karbon zinciri içeren kuarterner amonyum bileşiklerinin antibakteriyel özellikleri kanıtlanmıştır. Bununla birlikte, molekül ağırlığı ile N-alkil zincirlerinin uzunluğu antibakteriyel etkinliği doğrudan etkilemektedir (He ve ark., 2011). Lv ve ark. (2018), farklı zincir uzunluklarına sahip alkil kuarterner amonyum tuzlarının minimum bakterisidal derişimi (MBC), minimum inhibitör derişimi (MIC) ve inhibisyon zonu çapını belirleyerek monomerlerin ve ilişkili polimerlerin antibakteriyel aktivitelerini incelemiştir. Sonuçlar, alkil zincir uzunluğu arttıkça kuarterner amonyum monomerlerinin antibakteriyel etkinliğinin arttığını ve polimerlerin daha güçlü bakterisidal özellik sergilediğini göstermiştir. Zincir uzunluğundaki artışın, bakteri hücre duvarının lipid tabakası ile yan zincir arasındaki hidrofobik etkileşimi güçlendirdiği ve bakteriyel sitoplazmik zar ile alkil

zincir arasındaki etkileşimi artırarak antibakteriyel aktiviteyi desteklediği belirtilmiştir.

Klorheksidin (CHX), pozitif yüklü, hidrofobik ve lipofilik özellikte bir moleküldür. Bakteri hücrelerine çeşitli taşıma mekanizmalarıyla nüfuz edebilir ve daha sonra bakteri zarındaki fosfolipitler ve lipopolisakkaritlerle iyon değişimine girebilir (Athanassiadis, Abbott ve Walsh, 2007). Kuarterner amonyum bileşiklerine benzer şekilde, katyonik CHX molekülleri serbest sülfatlar, lipopolisakkarit fosfat grupları ve protein karboksil grupları gibi anyonik bileşiklerle bağ kurabilir Röllä ve Melsen, 1975). CHX'in pozitif yüklü yapısı ile bakteriyel hücre duvarındaki negatif yüklü fosfat grupları arasındaki bu elektrostatik etkileşim, hücre zarının ozmotik dengesini bozarak zar geçirgenliğinin artmasına ve sonuçta hücre içeriğinin sızmasına neden olur (Gomes ve ark., 2013). %2'nin altındaki düşük derişimlerde klorheksidin, plazma zarının geçirgenliğini azaltır; bu da bakterilerin ozmotik basıncı düzenleme kapasitesini düşürür ve bazı enzimlerin yapısını değiştirerek potasyum ve fosfor iyonlarında anormalliklere yol açar. Buna karşılık, %2'nin üzerindeki yüksek derişimlerde CHX bakterisidal etki gösterir; sitoplazmik içeriklerin çökmesi sonucunda hücre ölümü meydana gelir (Aubert-Viard ve ark., 2019).

## **İnorganik Nanopartiküller**

### **Metaller**

Antibakteriyel metaller arasında özellikle gümüş nanopartiküller (AgNPs) geniş spektrumlu antibakteriyel aktivite göstermekte; bakterilere, mantarlara, virüslere ve diğer mikroorganizmalara karşı etkili olmaktadır (Das ve ark., 2020). Gümüş nanopartiküllerin antibakteriyel etkisi üç ana mekanizma ile açıklanabilir:

#### **1. Hücre zarının doğrudan hasarı:**

Gümüş nanopartikülleri hücre zarının fosfolipit tabakasına saldırarak zar bütünlüğünü bozar ve hücre içi bileşenlerin sızmasına neden olur. Sondi ve Salopek-Sondi, (2004), AgNP'lerin hücre zarına adsorbe olarak zar

geçirgenliğini artırdığını bildirmiştir. Morones ve ark. (2005), AgNP'lerin hücre zarındaki proteinlerin tiyol gruplarına bağlandığını, Raffi ve ark. (2008) ise bu etkileşimin pozitif yüklü nanopartiküller ile negatif yüklü bakteriler arasındaki elektrostatik çekimden kaynaklandığını belirtmiştir.

## **2. Ag<sup>+</sup> iyonlarının salımı:**

Gümüş iyonları, kükürt, oksijen veya azot içeren biyomoleküllerle bağ kurarak hücresel solunumu ve iyon taşınımını bozar. Bu durum enzimlerin inhibisyonuna ve hücre ölümüne yol açar (Liu ve ark., 2010). Sistein ve N-asetil sistein gibi -SH grubu içeren bileşiklerin Ag<sup>+</sup> iyonlarını bağlayarak AgNP'lerin toksik ve antibakteriyel etkilerini önemli ölçüde azalttığı rapor edilmiştir (Kim ve ark., 2007). Ag<sup>+</sup> iyonları, sistein ve N-asetil sistein ile kompleksleşerek serbest Ag<sup>+</sup> miktarını azaltıp antibakteriyel etkiyi büyük ölçüde düşürmüştür: Bu durum, AgNP'lerin antibakteriyel aktivitesinin sadece yüzey aktivitesi şeklinde olmayıp aynı zamanda Ag<sup>+</sup> salımından da kaynaklandığını göstermiştir.

## **3. Reaktif oksijen türleri (ROS) üretimi:**

AgNP'ler hidroksil radikali ( $\cdot\text{OH}$ ) ve süperoksit anyonu ( $\text{O}_2^-$ ) gibi ROS türleri oluşturarak bakterilerde oksidatif strese neden olur. Danilczuk ve ark. (2006) elektron spin rezonansı (ESR) yöntemiyle AgNP'lerin serbest radikal ürettiğini göstermiştir. Kim ve ark. (2007) ise kültür ortamına antioksidan N-asetilsistein eklendiğinde AgNP'lerin bakterisidal etkisinin azaldığını, dolayısıyla antibakteriyel etkinin serbest radikallerle ilişkili olduğunu bildirmiştir.

## **Metal Oksitler**

Metal oksitler arasında çinko oksit (ZnO) en yaygın çalışılanlardan biridir ve antibakteriyel etkisi üç temel mekanizma ile açıklanmaktadır:

### **1. Reaktif oksijen türlerinin (ROS) üretimi:**

ZnO ve CuO gibi metal oksitler, ultraviyole (UV) ışık altında hidrojen peroksit üreterek antibakteriyel etkinlik gösterir (Qiu ve ark., 2020). Bununla birlikte ZnO ve TiO<sub>2</sub>'nin karanlık koşullarda da ROS üretebildiği rapor edilmiştir (Wang ve ark., 2017). Bu özellik, ROS tabanlı mekanizmanın sınırlamalarını ortadan kaldırmaktadır. Ayrıca Raghupathi, Koodali ve Manna, (2011), ZnO

nanopartiküllerin boyutu küçüldükçe *S. aureus* üzerindeki antibakteriyel etkinin arttığını bildirmiştir.

## **2. Zn<sup>+2</sup> iyonlarının salımı:**

Metal oksitler, metal iyonları salarak hücre zarına ve sitoplazmik bileşenlere zarar verebilir (Huang ve ark., 2008). Ancak bazı araştırmacılar ZnO süspansiyonundaki Zn<sup>+2</sup> iyonlarının düşük derişiminin antibakteriyel etkinin temel nedeni olmadığını savunmuştur (Zhang ve ark., 2010). Bu farklılıkların, partikül boyutu, morfoloji ve deney koşullarındaki değişkenliklerden kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Cai ve ark., 2016).

## **3. Elektrostatik etkileşim ve hücre zarı hasarı:**

Bakteri hücre yüzeyleri biyolojik pH koşullarında negatif yüklüdür; ZnO nanopartikülleri ise pozitif yüke sahiptir. Bu elektrostatik çekim, ZnO'nun bakteri yüzeyinde birikmesine, zar potansiyelinin değişmesine, membran deformasyonuna ve hücre içeriğinin sızmasına yol açar (Arakha ve ark., 2015). Bu mekanizma literatürde genel kabul görmüştür.

## **Karbon Tabanlı Nanomalzemeler**

Karbon temelli nanomalzemeler, özellikle grafen oksit (GO), yüksek antibakteriyel aktiviteye sahip olup elektroeğirme uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Liu ve ark., 2011).GO'nun iki ana etki mekanizması bulunmaktadır:

1. Hücre zarına fiziksel zarar verilmesi,
2. ROS veya yük transferi kaynaklı oksidatif stres oluşumu.

Liu ve ark. (2011), grafit, grafit oksit, GO ve indirgenmiş grafen oksitin *E. coli* üzerindeki etkilerini karşılaştırmış ve GO'nun en yüksek antibakteriyel aktiviteye sahip olduğunu belirtmiştir. GO'nun bakteriyel hücrelerle temas ederek zar bütünlüğünü bozduğu, fosfolipitleri yüzeyden çekip çıkardığı ve böylece hücre ölümüne yol açtığı bildirilmiştir (Tu ve ark., 2013). GO tabakalarının boyutu, bu fiziksel etkinin derecesini belirlemede önemli bir faktördür; mikron ölçekli tabakalar hücre duvarına dik konumlanırken, nano ölçekli olanlar lipit tabakaya paralel hizalanır (Li ve ark., 2013). Chen ve ark. (169), büyük GO tabakalarının hücreleri kaplayarak metabolik aktiviteyi engellediğini, küçük tabakaların ise

yüzeye tutunmasına rağmen hücreleri tamamen izole edemediğini belirtmiştir. GO'nun antibakteriyel etkisi sadece fiziksel temasla sınırlı değildir. ROS üretimiyle ilişkili oksidatif stres de önemli bir mekanizmadır. Gurunathan ve ark. (2012), *E. coli* ile birlikte inkübe edilen GO ve indirgenmiş GO (rGO) gruplarında ROS seviyelerinin kontrol grubuna göre 3,8 ve 2,7 kat arttığını bildirmiştir. Antioksidan ön işlemler (örneğin N-asetilsistein) bu oksidatif hasarı azaltmıştır. ESR analizleri de GO süspansiyonlarında hidroksil radikali varlığını doğrulamıştır (Krishnamoorthy ve ark., 2012). Bununla birlikte, bazı araştırmacılar oksidatif stresin doğrudan ROS kaynaklı değil, yük transferinden ileri geldiğini savunmaktadır. Mangadlao ve ark. (2015), GO tabakalarını PET yüzeye sabitleyerek fiziksel temasın engellenmesine rağmen antibakteriyel etkinin sürdüğünü gözlemlemiştir. Chong ve ark. (2017), simüle edilmiş güneş ışığı altında elektron transferinin hızlanmasıyla antioksidan sistemin bozulduğunu ve bunun ROS'tan bağımsız bir oksidatif stres mekanizması oluşturduğunu bildirmiştir.

Sonuç olarak, grafen oksit ve türevlerinin antibakteriyel aktivitesi hem fiziksel temas hem de oksidatif yük transferi mekanizmalarıyla ilişkilidir. Bu nedenle, yüzey morfolojisi, tabaka boyutu ve yük yoğunluğu gibi parametrelerin kontrolü, grafen bazlı nanokompozitlerin biyomedikal uygulamalardaki etkinliğini belirlemede kritik öneme sahiptir

#### **2.5.1.2. Antiviral Özellikler**

Virüsler, özellikle solunum sistemi enfeksiyonlarının başlıca etkenleri arasında yer almakta olup, filtrasyon sistemlerinden kolaylıkla geçebilen küçük partiküller şeklinde yayılım gösterebilirler (Tiliket ve ark., 2011). SARS-CoV-2 partikülleri, genellikle eliptik veya küresel formda olup 150 nm'nin altındaki boyutlarıyla küçük biyoaerosoller sınıfında değerlendirilmektedir (El-Atab ve ark., 2020). Klasik cerrahî maskeler, geniş gözenek boyutları ve yüze tam oturmayan tasarımları nedeniyle optimum koruma sağlayamamaktadır. Buna karşın N95, FFP2 veya FFP3 tipi respiratörler, havayla taşınan virüslere karşı daha yüksek düzeyde koruma sunmaktadır. Bununla birlikte, filtrasyon malzemesinin damlacık ve

büyük aerosol parçacıklarını tutmasının yanı sıra, maskeden geçen virüsleri antiviral veya dezenfektan bileşenlerle inaktive etmesi de önemli bir avantaj sağlamaktadır (Tiliket ve ark., 2011). Çeşitli antiviral ajanların uygulanmasıyla, doğrudan dezenfeksiyon, reseptör inaktivasyonu veya dolaylı etki mekanizmaları aracılığıyla virüslerin etkisizleştirilmesi mümkündür. Bu amaçla literatürde bildirilen başlıca ajanlar arasında; doğal antiviral inhibitörler (Lin, Hsu ve Lin, 2014), metal ve metal oksit nanopartikülleri (Galdiero ve ark., 2011), sodyum klorür (NaCl) (Quan ve ark., 2017), poli(etilenimin) (PEI) (Tiliket ve ark., 2011) ve polifenolik bileşikler (Catel-Ferreira ve ark., 2015) bulunmaktadır. Cerrahî maskelerdeki viral filtrasyon etkinliği (VFE), maske içi ve dışındaki canlı virüs miktarlarının oranı üzerinden hesaplanmaktadır (Booth ve ark., 2013). Cerrahî maskeler virüslerin yayılımını önemli ölçüde engellese de, COVID-19 etkeninin maske yüzeyinde bir günden uzun süre canlı kalabildiği bildirilmektedir (Chin ve ark., 2020). Bu nedenle ideal bir cerrahî maske malzemesi, yalnızca virüsleri yakalamakla kalmamalı, aynı zamanda yüzeyinde tutulan virüs partiküllerini de etkisizleştirebilme özelliğine sahip olmalıdır.

#### **2.5.1.3. Diğer Fonksiyonel özellikler**

Cerrahî yüz maskelerinin temel işlevi filtrasyon verimliliği olsa da, özellikle pandemi gibi yüksek riskli durumlarda maskelerin çok işlevli koruma sağlaması büyük önem taşımaktadır (Zhong ve ark., 2020). Cerrahî maskelerde hedeflenen fonksiyonel özellikler Çizelge 2.5'te özetlenmiştir. Bu doğrultuda geliştirilen maskeler, yalnızca partikül ve damlacık filtrasyonu sağlamakla kalmayıp, antimikrobiyal etki, termal konfor, hava geçirgenliği ve kullanıcı dostu tasarım gibi ek özelliklerle donatılmaktadır. Bu çok yönlü fonksiyonlar, maskelerin filtrasyon performansını artırmak, biyosidal (antiviral/antibakteriyel) etkinlik kazandırmak ve kullanıcı konforunu geliştirmek amacıyla tasarlanmıştır. Doğal ve sentetik malzemeler, bu işlevlerin bir kısmının maskelere entegre edilmesinde aktif olarak kullanılmaktadır. Örneğin, aktif karbon içeren maskeler, yüksek adsorpsiyon kapasiteleri sayesinde buharlaşmış antikanser ilaçların inhalasyonuna karşı etkili koruma sağlamaktadır (Sato, Kogure ve Kudo, 2016). Benzer şekilde, karbon nanotüp (CNT) tabanlı filtreler, biyolojik aerosol partiküllerine karşı yüksek filtrasyon etkinliği göstermiştir (Zou ve Yao, 2015).



**Çizelge 2.5.** Cerrahî Maskelerde Çoklu Fonksiyonel Özellikler ve Kullanım Alanları.

| No. | Fonksiyonel Özellik                                           | Açıklama / Kullanılan Malzeme veya Etki Mekanizması                                                                                                                                                                                                                                          | Kaynaklar               |
|-----|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| 1   | <b>Biyosidal Aktivite (Antibakteriyel / Antiviral Etki)</b>   | Solunum yolu enfeksiyonlarına karşı koruma etkinliğini artırır. Uygulama örnekleri: Kuaterner amonyum tuzları, kil mineralleri, CuO, Ag, Ag/ TiO <sub>2</sub> , PLA/ TiO <sub>2</sub> nanopartikülleri, kitosan, N-halamine türevleri, kateşin, NaCl, PEI ve bitkisel antiviral bileşikler . | (Ren ve ark., 2018).    |
| 2   | <b>Geçirgenlik (Hava ve Su Buharı)</b>                        | Hava ve su buharı geçirgenliğini optimize ederek solunum konforu sağlar, astım gibi solunum güçlüğü yaşayan bireylerde kullanım kolaylığı sunar.                                                                                                                                             | (Lee ve ark., 2020)     |
| 3   | <b>Tasarım ve Kullanım Konforu (Ergonomi ve Isıl Yönetim)</b> | Termal iletken malzemeler sayesinde nefes sıcaklığının dengelenmesi, uzun süreli kullanımlarda konfor artışı sağlar. Süper emici polimerler terin buhar formunda tutulmasını sağlar.                                                                                                         | (Swennen ve ark., 2020) |
| 4   | <b>Elektrostatik Özellikler</b>                               | Maskenin elektrostatik şarjının yenilenmesiyle kullanım süresi uzatılır; böylece tek kullanımlık maskelerin ömrü artırılır.                                                                                                                                                                  | (Wang ve ark., 2020).   |
| 5   | <b>Yüksek Performanslı Filtrasyon Katmanları</b>              | Nanolif, boşluklu lif, aktif karbon, grafen ve CNT içeren katmanlar sayesinde partikül tutma verimi yükseltilir.                                                                                                                                                                             | (Khayan ve ark., 2021). |
| 6   | <b>Biyobozunurluk</b>                                         | Çevreye zarar vermeyen, doğada bozunabilir malzemelerden üretilmiş çevre dostu maskeler.                                                                                                                                                                                                     |                         |

|   |                                                           |                                                                                                                                 |                          |
|---|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| 7 | <b>Kendini Temizleme ve Sterilizasyon (Self-Cleaning)</b> | UV ışığı veya ısı uygulamalarıyla maskenin kendi kendine sterilizasyon yapabilmesi, yeniden kullanılabilirliği artırır.         | (Zhong ve ark., 2020).   |
| 8 | <b>Sıvı İtici ve Süperhidrofobik Özellik</b>              | Damlacık sıçramalarına karşı direnç sağlar, özellikle sağlık çalışanlarının uzun süreli kullanımında etkilidir.                 | (El-Atab ve ark., 2020). |
| 9 | <b>Akıllı Özellikler (Smart Masks)</b>                    | Şeffaf, iletişimi kolaylaştıran veya değiştirilebilir katmanlı maskeler; sensör destekli akıllı sistemlerle entegre tasarımlar. | (Sarkar ve ark., 2020).  |

## 2.6. Koruyucu Giysiler Konusunda yapılan Literatür Çalışmaları

Elektroeğirme yöntemiyle üretilen nanolif yapılar, yüksek yüzey alanı, ayarlanabilir gözenek yapısı ve fonksiyonel katkı malzemeleriyle kolayca modifiye edilebilmesi gibi avantajları nedeniyle kişisel koruyucu ekipmanların geliştirilmesinde geniş ilgi görmektedir. Bu nanolifli yapılar yalnızca yüz maskelerinde değil; aynı zamanda cerrahî önlükler, eldivenler ve diğer koruyucu tekstil ürünlerinde filtrasyon performansını artırmak ve antimikrobiyal özellik kazandırmak amacıyla da kullanılabilmektedir. Bununla birlikte literatürdeki çalışmaların büyük bir kısmı, hava yoluyla bulaşan patojenlere karşı koruma sağlaması nedeniyle özellikle yüz maskeleri için geliştirilen nanolif filtre materyallerine odaklanmaktadır.

Koruyucu giysiler kapsamında yapılan bazı çalışmalar, elektroeğrilmiş nanoliflerin farklı tıbbî tekstillerde fonksiyonel özellikler kazandırabildiğini göstermektedir. Örneğin Khan ve ark. (2019), polivinil alkol (PVA) matrisine çinko oksit (ZnO) nanopartikülleri ekleyerek UV ışınımına karşı koruma ve antibakteriyel özellik sağlayan cerrahî önlük malzemeleri üretmiştir. Benzer şekilde Vongsetskul ve ark. (2022), nitril eldiven yüzeyini trimetillenmiş kitosan içeren PVA nanoliflerle kaplayarak *E. coli*, *Pseudomonas aeruginosa* ve *Acinetobacter baumannii* gibi mikroorganizmalara karşı antibakteriyel etki elde

etmiştir. Bu çalışmalar elektroğrılmış nanoliflerin farklı kişisel koruyucu ekipman türlerinde kullanılabileceğini göstermektedir.

PVA, suda çözünebilen bir polimer olup yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahip nanolifler halinde elektroğrilebilmekte ve filtreleme etkinliğini artırabilmektedir (Alwan ve ark., 2016). Matei ve ark. (2022), PVA esaslı elektroğrılmış nanoliflerin yüksek filtrasyon performansı ve iyi hava geçirgenliği sağladığını bildirmiştir. Blosi ve ark. (2021) ise koloidal gümüş içeren PVA/AgNPs nanoliflerini elektroğirme yöntemiyle üretmiş ve bu yapıların %97,7 filtrasyon verimliliği ile EN149 standardını karşıladığını rapor etmiştir. Benzer şekilde PVP esaslı membranlar da yüz maskesi uygulamaları için uygun malzemeler arasında değerlendirilmektedir. Sharma ve ark. (2021), PVP/TiO<sub>2</sub> temelli nanoliflerin belirgin nanogözenekli yapıya sahip olduğunu ve 1,44–4,08 nm aralığındaki gözenek çapları sayesinde hava filtrasyonu uygulamalarında kullanılabileceğini bildirmiştir. Permyakova ve ark. (2023) ise plazma ile modifiye edilmiş biyobozunur PCL nanoliflerinin yüzeyine immobilize edilen gümüş nanopartiküller sayesinde antibakteriyel ve antifungal özelliklere sahip kendi kendini dezenfekte edebilen membranlar elde etmiştir. Li ve Yang (2023), selüloz asetat (CA) ve poli(etilen oksit) (PEO) karışımından elde edilen lifli membranların hava filtrasyonu için potansiyel aday malzemeler olduğunu belirtmiştir. Wang ve ark. (2022) tarafından geliştirilen ortalama çapı  $37 \pm 4$  nm olan PLA nanolif filtrelerin ise yüksek partikül madde filtrasyon verimliliği gösterdiği ve biyobozunur yapıları sayesinde çevre dostu bir alternatif sunduğu bildirilmiştir. Deyab ve ark. (2022), kitosan, çörek otu yağı, ZnO ve TiO<sub>2</sub> nanopartikülleri içeren elektroğrılmış poliamid nanoliflerden oluşan bir maske filtresi geliştirmiştir. Bu yapı hem fiziksel filtrasyon sağlamakta hem de virüsleri yüzeyde inaktive ederek çift işlevli antiviral etki göstermektedir. Zhao ve ark. (2023) ise tanik asit ile modifiye edilmiş kollajen lif ağları üzerinde oluşan gümüş nanopartiküller sayesinde PM2.5 partiküllerinin %99,9'unu uzaklaştırabilen antibakteriyel ve antiviral özelliklere sahip maskeler üretmiştir. Bunun yanı sıra CuO, grafen oksit, aktif karbon ve çeşitli fitokimyasal katkıları içeren nanolif filtre sistemlerinin de maskelerde kullanılabileceği gösterilmiştir. Ahmed ve ark. (2020), CuO ve grafen oksit nanopartikülleri içeren PLA/CA bazlı çok katmanlı bir solunum filtresi geliştirmiştir. Patil ve ark. (2021) ise Azadirachta indica ve Eucalyptus citriodora fitokimyasallarıyla

fonksiyonelleştirilmiş biyobozunur PLA nanoliflerden oluşan maskelerin yüksek filtrasyon verimliliği ve iyi hava geçirgenliği gösterdiğini bildirmiştir. Benzer şekilde aktif karbon katkılı PLA elektroeğrilmiş membranların %98'in üzerinde bakteriyel filtrasyon verimliliği sağlayabildiği rapor edilmiştir (Buluş ve Yakuphanoglu, 2019). Ayrıca ZnO nanorod ve Ag nanopartikülleri ile fonksiyonelleştirilmiş PMMA nanoliflerin hem antibakteriyel hem antiviral aktivite gösterebildiği ve bu tür çok işlevli yapıların maskelerde aktif ve pasif korumayı birlikte sağlayabileceği belirtilmiştir (Karagöz ve ark., 2021).

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

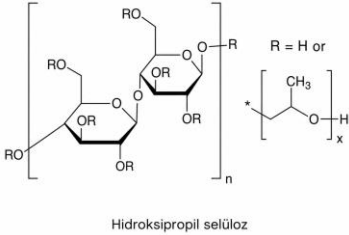
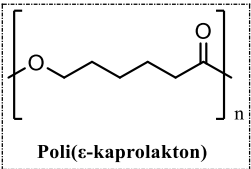
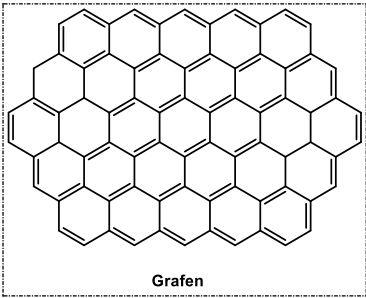
#### 3.1. Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada; kullanılan malzemeler; hidroksipropil selüloz (HPC) (SigmaAldrich), polilaktik asit (PLA) (filament, ABG), poli(ε-kaprolakton) (PCL) (SigmaAldrich), Dimetilformamid (DMF) (SigmaAldrich), Diklorometan (DCM) (SigmaAldrich), nano grafen (6-8 nm, Skyspring nanomaterials), nitrik asit (HNO<sub>3</sub>, %65) (Merck, Darmstadt, Almanya), Gümüş nitrat (AgNO<sub>3</sub>, %99) (SigmaAldrich), ZnO (<30 nm, Skyspring nanomaterials), ve saf su kullanılmıştır.

Çalışmada kullanılan mikroorganizmalar, Hacettepe Üniversitesi Biyoloji Bölümü'nden temin edilmiş olup %50 gliserol içeren besiyerlerinde -20 °C'da muhafaza edilmiştir. Antimikrobiyal testlerde Gram pozitif bakteri olarak *Staphylococcus aureus* ATCC 25922, Gram negatif bakteri olarak *Escherichia coli* ATCC 25913 ve maya olarak *Candida albicans* ATCC 10231 kullanılmıştır.

Çalışmada kullanılan tüm kimyasal maddeler, üretici firmalar tarafından belirtilen saflık derecelerinde olup herhangi bir ek saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan cam ve plastik laboratuvar ekipmanları ise işlem öncesinde ultra saf su ile özenle temizlenmiş ve kontaminasyon riskini ortadan kaldıracak şekilde kurutulmuş ve hazırlanmıştır.

Yapılan tüm deneylerde, Thermo Scientific Barnstead Smart2Pure su saflaştırma sistemi ile elde edilen ultra saf su kullanılmıştır.

| ADI                                                                                                             | FİRMA                   | ÖZELLİKLERİ                                                                               |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p>Hidroksipropil selüloz</p> | Sigma-Aldrich           | Molekül ağırlığı: 100,000 g/mol<br>Yoğunluğu: 0,5 g/cm <sup>3</sup>                       |
|  <p>Polilaktik asit</p>        |                         | Molekül ağırlığı: 130,000 g/mol<br>Kalınlık: 1.75 mm<br>Yoğunluğu: 1,24 g/cm <sup>3</sup> |
|  <p>Poli(ε-kaprolakton)</p>   | Sigma-Aldrich           | Molekül ağırlığı: 80,000 g/mol<br>Yoğunluğu: 1,145 g/cm <sup>3</sup>                      |
|  <p>Grafen</p>               | SkySpring Nanomaterials | Nanoplatelet formunda grafenin kalınlığı 6-8 nm'dir                                       |

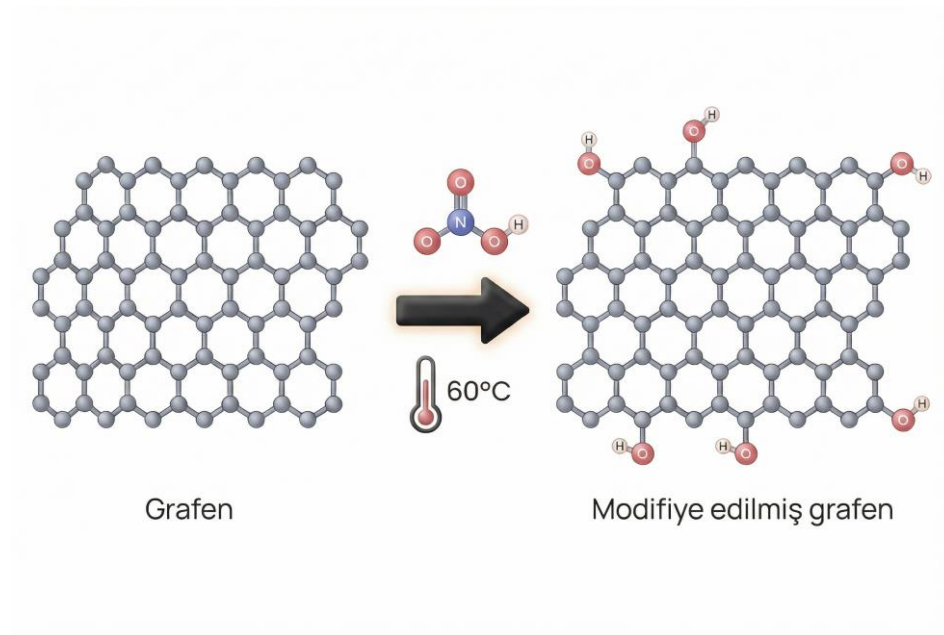
**Şekil 3.1.** Tez çalışmasında kullanılan malzemelerin kimyasal yapıları.

### 3.2. Yöntem

Saf HPC, PLA, PCL ve HPC/PLA, HPC/PCL, PLA/PCL nanolif karışımlarına tekli, ikili ve üçlü nanopartiküllerin ilâvesiyle kompozit nanoliflerin eldesi için takip edilen yöntemler aşağıda verilmiştir.

#### 3.2.1. Grafenin $\text{HNO}_3$ ile Modifikasyonu

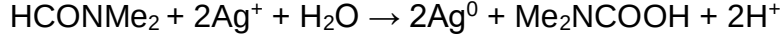
Grafen,  $\text{HNO}_3$  çözeltisi ile modifiye edilmiştir. Kısaca, %(m/m) 1,0 grafen 160 mL, 1,0 M  $\text{HNO}_3$  çözeltisinde,  $60^\circ\text{C}$  sıcaklıkta, 2 saat süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karışım, reaksiyonun tamamlanması için 24 saat süreyle  $45^\circ\text{C}$  sıcaklıkta etüvde bekletilmiştir. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulmuş ve ultra saf su ile yıkanarak süzölmüştür. Elde edilen numune, kuruması için 24 saat,  $45^\circ\text{C}$  sıcaklıkta etüvde bekletilmiştir. Kuruyan numune yine 24 saat süreyle vakum etüvünde bekletilmiştir. Şekil 3.2’de grafenin  $\text{HNO}_3$  ile kimyasal modifikasyonu şematik olarak gösterilmektedir.



**Şekil 3.2.** Grafenin  $\text{HNO}_3$  ile modifikasyonu.

### 3.2.2. AgNP'lerin Hazırlanması

Literatürde, suyun varlığında dimetilformamidin (DMF), gümüş nitrat için etkili bir indirgeme ajanı olarak davrandığı ve aşağıdaki reaksiyon mekanizmasına göre  $\text{Ag}^+$  iyonlarını metalik gümüşe indirgediği rapor edilmiştir (Allizond ve ark., 2023). İlgili indirgenme mekanizması şematik olarak **Şekil 3.3'te** sunulmuştur.

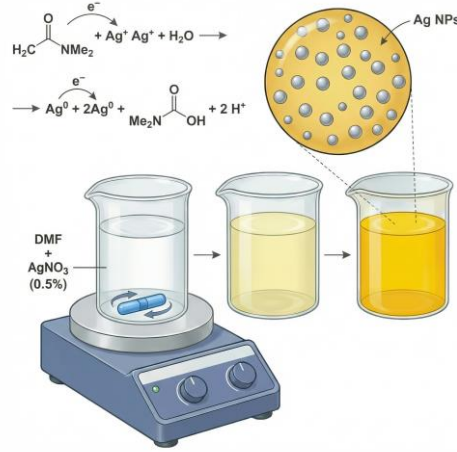


Söz konusu reaksiyon, DMF molekülünde yer alan amid fonksiyonel grubuna ait karbonil ( $\text{C}=\text{O}$ ) grubu üzerinde gerçekleşmekte olup, bu grubun oksidasyonu sonucunda başlıca ürün olarak N,N-dimetilkarbamik asit ( $\text{Me}_2\text{NCOOH}$ ) oluşmaktadır. Bu süreçte DMF elektron verici (indirgeme ajanı) olarak davranırken,  $\text{Ag}^+$  iyonları elektron alarak metalik gümüşe ( $\text{Ag}^0$ ) indirgenmektedir (**Şekil 3.3**).

Metal nanopartikül içeren çözeltilerin optik özellikleri, partikül boyutu, şekli ve bulunduğu ortam ile doğrudan ilişkilidir. Serbest elektronlara sahip metal nanopartiküller, görünür bölgede yüzey plazmon rezonansı (SPR) sergileyerek karakteristik renk değişimlerine neden olmaktadır. DMF ortamında sentezlenen nanometrik boyuttaki gümüş nanopartiküller (1–50 nm), çözeltiliye belirgin sarı bir renk kazandırmakta; partikül boyutunun artmasıyla birlikte bu renk sarıdan turuncuya ve daha ileri boyutlarda kahverengi/gri tonlarına doğru değişim göstermektedir.

AgNP'lerin elde edilmesi amacıyla, %0.5 (w/v)  $\text{AgNO}_3$  oda sıcaklığında DMF içerisinde çözülmüştür. Elde edilen çözelti, renk parlak sarıya dönene kadar yaklaşık 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcı altında karıştırılmıştır. Bu süre zarfında  $\text{Ag}^+$  iyonlarının indirgenmesiyle AgNP oluşumu sağlanmıştır.





**Şekil 3.3.** DMF ortamında AgNP oluşum mekanizması.

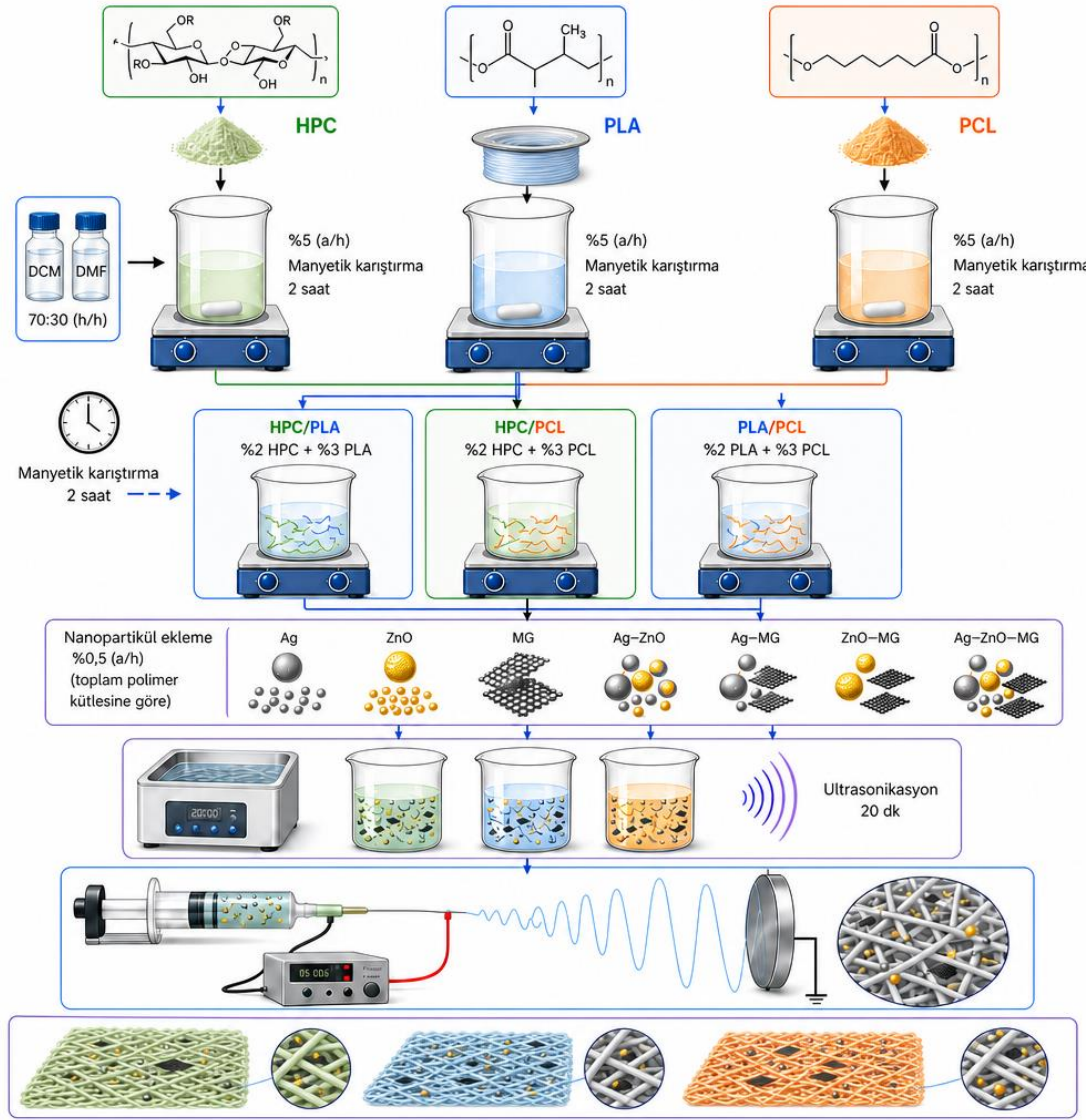
### 3.2.3. Nanopartikül İçeren ve İçermeyen Karışımlardan Nanoliflerin Üretilmesi

Saf polimer çözeltilerinin hazırlanmasında, HPC, PLA ve PCL polimerleri ayrı ayrı hassas terazi ile tartılmıştır. Tartılan polimerler üzerine, hacimce 70:30 (v/v) oranında DCM ve DMF içeren çözücü sistemi ilave edilmesiyle nihaî çözeltiler %5 (w/v) derişimde hazırlanmıştır. Elde edilen çözeltiler, polimerlerin tamamen çözünmesi ve homojen bir yapı kazanması amacıyla yaklaşık 2 saat süreyle manyetik karıştırıcı altında karıştırılmıştır.

İkili polimer karışım sistemlerinin hazırlanmasında toplam polimer derişimi sabit tutulmuş ve bileşenler belirli oranlarda bir araya getirilmiştir. Bu doğrultuda, HPC/PLA sistemi için %2 (w/v) HPC ve %3 (w/v) PLA; HPC/PCL sistemi için %2 (w/v) HPC ve %3 (w/v) PCL; PLA/PCL sistemi için ise %2 (w/v) PLA ve %3 (w/v) PCL içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Elde edilen karışımlar, homojenlik sağlanıncaya kadar 2 saat süreyle manyetik karıştırma işlemine tabi tutulmuştur.

Kompozit nanolif üretimi amacıyla, hazırlanan polimer çözeltilerine toplam polimer kütlesi esas alınarak %0,5 (w/w) oranında nanopartikül katkısı yapılmıştır. Bu kapsamda, Gümüş (Ag), Çinko oksit (ZnO) ve nitrik asit ile modifiye edilmiş grafen (MG) nanopartikülleri tekli (Ag, ZnO, MG), ikili (Ag-ZnO, Ag-MG, ZnO-MG) ve üçlü (Ag-ZnO-MG) kombinasyonlar halinde, hazırlanan

HPC/PLA, HPC/PCL ve PLA/PCL çözeltilere ilave edilmiştir. Nanopartiküllerin polimer matrisi içerisinde homojen dağılımını sağlamak ve aglomerasyon oluşumunu önlemek amacıyla, elde edilen karışımlar 20 dakika süreyle ultrasonik banyoda disperse edilmiştir. Hazırlanan çözeltiler elektroegirme işlemine tabii tutulmuştur. Şekil 3.4’de nanopartikül içeren ve içermeyen karışımlardan nanoliflerin üretiminin şematik gösterimi verilmiştir.



**Şekil 3.4.** Deney şeması.

Hazırlanan çözeltilerden oluşturulan kompozit nanoliflerin isimlendirilmeleri ve içerikleri Çizelge 3.1’ de verilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Hazırlanan kompozit nanoliflerin isimlendirilmesi ve içerikleri.

| Numune                    | Numune Kodu   | Polimer Bileşimi<br>(% w/v) | Ag  | ZnO<br>% w/w | MG  |
|---------------------------|---------------|-----------------------------|-----|--------------|-----|
| Saf Polimerler            | P1            | HPC (5)                     | –   | –            | –   |
|                           | P2            | PLA (5)                     | –   | –            | –   |
|                           | P3            | PCL (5)                     | –   | –            | –   |
| İkili Polimer Karışımları | P12           | HPC(2)/PLA(3)               | –   | –            | –   |
|                           | P13           | HPC(2)/PCL (3)              | –   | –            | –   |
|                           | P23           | PLA(2)/PCL (3)              | –   | –            | –   |
| Tek NP Katkılı Sistemler  | P12-Ag        | HPC/PLA                     | 0.5 | –            | –   |
|                           | P12-ZnO       | HPC/PLA                     | –   | 0.5          | –   |
|                           | P12-MG        | HPC/PLA                     | –   | –            | 0.5 |
|                           | P13-Ag        | HPC/PCL                     | 0.5 | –            | –   |
|                           | P13-ZnO       | HPC/PCL                     | –   | 0.5          | –   |
|                           | P13-MG        | HPC/PCL                     | –   | –            | 0.5 |
|                           | P23-Ag        | PLA/PCL                     | 0.5 | –            | –   |
|                           | P23-ZnO       | PLA/PCL                     | –   | 0.5          | –   |
|                           | P23-MG        | PLA/PCL                     | –   | –            | 0.5 |
| İki NP Katkılı Sistemler  | P12-Ag-ZnO    | HPC/PLA                     | 0.5 | 0.5          | –   |
|                           | P12-Ag-MG     | HPC/PLA                     | 0.5 | –            | 0.5 |
|                           | P12-ZnO-MG    | HPC/PLA                     | –   | 0.5          | 0.5 |
|                           | P13-Ag-ZnO    | HPC/PCL                     | 0.5 | 0.5          | –   |
|                           | P13-Ag-MG     | HPC/PCL                     | 0.5 | –            | 0.5 |
|                           | P13-ZnO-MG    | HPC/PCL                     | –   | 0.5          | 0.5 |
|                           | P23-Ag-ZnO    | PLA/PCL                     | 0.5 | 0.5          | –   |
|                           | P23-Ag-MG     | PLA/PCL                     | 0.5 | –            | 0.5 |
|                           | P23-ZnO-MG    | PLA/PCL                     | –   | 0.5          | 0.5 |
| Üç NP Katkılı Sistemler   | P12-Ag-ZnO-MG | HPC/PLA                     | 0.5 | 0.5          | 0.5 |
|                           | P13-Ag-ZnO-MG | HPC/PCL                     | 0.5 | 0.5          | 0.5 |
|                           | P23-Ag-ZnO-MG | PLA/PCL                     | 0.5 | 0.5          | 0.5 |

#### 3.2.4. Elektroeğirme Yöntemiyle Nanolif Üretimi

Bu çalışma kapsamında hazırlanan polimer çözeltilerinden nanolif üretimi, laboratuvarımızda yer alan Inovenso NE100 model elektroeğirme sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu sistem; yüksek voltaj güç kaynağı, şırınga pompası ve toplayıcı üniteden oluşmaktadır. Deneylerde kullanılan elektroeğirme düzeneği kapalı kabin tipi olup, işlem sırasında ortam koşullarının daha kontrollü bir şekilde sürdürülmesine olanak sağlamaktadır. Kullanılan cihazın genel görünümü Şekil 3.5'te sunulmuştur.

Polimer çözeltileri, 5 mL'lik enjektörlere alınarak elektroeğirme sistemine yerleştirilmiştir. Üretim sürecinde 18 kV büyüklüğünde gerilim uygulanmış ve çözeltinin akış hızı 1,30 mL/saat olarak ayarlanmıştır. İğne ucu ile toplayıcı plaka

arasındaki mesafe ise 15 cm olarak sabit tutulmuştur. Deneyler süresince bağıl nem  $50 \pm 5$  ve ortam sıcaklığı  $24 \pm 1$  °C değerlerinde kontrol altında tutulmuştur.



**Şekil 3.5.** Elektroeğirme cihazı.

### 3.2.5. Karakterizasyon

Elektroeğirme yöntemi ile üretilen P12, P13, P23 nanolif karışımlarına tekli, ikili ve üçlü nanopartiküllerin ilâvesiyle üretilen kompozit nanolifler çeşitli karakterizasyon yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

#### 3.2.5.1. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)

Kompozit nanoliflerin fonksiyonel grup yapısını ve polimer–nanopartikül etkileşimlerini belirlemek amacıyla FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. FT-IR analizleri, Perkin Elmer marka, Spectrum 100 model FT-IR cihazı ile yapılmıştır. Dalga sayısı aralığı  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ 'dir.

#### 3.2.5.2. X-Işınları Kırınım (XRD) Spektroskopisi

Kompozit nanoliflerin kristal yapı özelliklerini ve nanopartiküllerin kristalografik yapılarını belirlemek amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, PANalytical Empyrean cihazı ile Cu-K $\alpha$  ışın kaynağı kullanılarak  $2\theta = 10-60^\circ$  aralığında alınmıştır. Elde edilen difraktogramlar üzerinden polimerin amorf/kristalin yapısı ile nanopartiküllere ait karakteristik Bragg pikleri

tanımlanmış; Scherrer denklemi yardımıyla ortalama kristal boyutu hesaplanmıştır.

#### **3.2.5.3. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)**

Kompozit nanoliflerin yüzey morfolojisini ve lif çaplarını incelemek amacıyla SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, JEOL JSM-6510 cihazı ile yapılmıştır. Numuneler analiz öncesinde Quorum marka kaplama cihazı ile altın-paladyum (Au-Pd) ile kaplanmıştır. Mikrograflar üzerinden yüzey düzgünlüğü, boncuk oluşumu ve nanopartikül dağılımı değerlendirilmiştir. Lif çaplarının ölçümü ImageJ® yazılımı ile her numuneden en az 50 lif üzerinden yapılmış; ortalama lif çapı ve dağılım histogramları elde edilmiştir.

#### **3.2.5.4. Enerji Dağılımlı X-Işınları (EDX) Spektroskopisi**

Kompozit nanoliflerin elementel bileşimini ve nanopartikül dağılımını belirlemek amacıyla EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler, SEM cihazına entegre EDX dedektörü ile nokta analizi ve elementel haritalama (mapping) modunda yapılmıştır. Spektrumlardan nanopartiküllere ait karakteristik elementlerin varlığı doğrulanmış; ağırlık/atomik yüzde değerleri ve haritalama görüntüleri ile nanopartiküllerin dağılım homojenliği değerlendirilmiştir.

#### **3.2.5.5. Temas Açısı Analizi**

Kompozit nanoliflerin yüzey ıslanabilirlik özelliklerini ve hidrofilik/hidrofobik karakterini belirlemek amacıyla temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, Attension Theta Flex optik tensiyometre cihazı ile sessile drop yöntemiyle yapılmış, her numune için farklı bölgelerden en az üç ölçüm alınarak ortalama değer raporlanmıştır. Sonuçlar, nanopartikül ilavesinin yüzey enerjisi üzerindeki etkisinin değerlendirilmesinde kullanılmıştır.

#### **3.2.5.6. İstatiksel Analiz**

Elde edilen tüm veriler ortalama  $\pm$  standart sapma ( $n=3$ ) olarak ifade edilmiş ve gruplar arası karşılaştırmalar tek yönlü varyans analizi (one-way ANOVA) ile değerlendirilmiştir. Çoklu karşılaştırmalar Tukey post-hoc testi ile yapılmış, anlamlılık düzeyi  $p<0.05$  ve  $p<0.01$  olarak kabul edilmiştir.

### 3.2.6. Elektroeğrilmiş Nanoliflerin Antibakteriyel Analizi

Elektroeğirme yöntemi ile üretilen P12, P13 ve P23 kompozit nanoliflerden standard boyutlarda alınarak antimikrobiyal testler yapılmıştır. Numuneler, antibiyotik disk boyutuna eşdeğer olacak şekilde 5 mm çapında dairesel punch kullanılarak kesilmiştir. Tüm numuneler test öncesinde her iki yüzeyi de UV ışığa (254 nm) maruz bırakılarak 30 dakika süreyle sterilize edilmiştir. Sterilizasyon sonrası numuneler steril petri kaplarında muhafaza edilerek kontaminasyon riskine karşı aseptik koşullarda testlere alınmıştır. Tekli (Ag, ZnO, MG), ikili (Ag-ZnO, Ag-MG, ZnO-MG) ve üçlü (Ag-ZnO-MG) katkı içeren kompozit diskler ile katkısız matris diskler ayrı ayrı hazırlanmış ve her grup için en az üç biyolojik tekrar (n = 3) oluşturulmuştur.

Antimikrobiyal değerlendirmede *Escherichia coli* ATCC 25922, *Staphylococcus aureus* ATCC 29213 ve *Candida albicans* ATCC 10231 suşları kullanılmıştır. Bakteri suşları Tryptic Soy Broth (TSB) ortamında, *Candida albicans* ise Sabouraud Dextrose Broth (SDB) besiyerinde 24 saat inkübe edilmiştir. 24 saatlik kültürlerden alınan hücre süspansiyonları steril besiyeri ile seyreltilerek yaklaşık  $1 \times 10^6$  CFU/mL başlangıç inokulum yoğunluğuna ayarlanmıştır. İnokulum yoğunluğu McFarland standardı ve/veya optik yoğunluk (OD600) ölçümü ile kontrol edilmiş ve seri dilüsyon yöntemi ile doğrulanmıştır (Balouiri, Sadiki ve Ibensouda, 2016).

Antimikrobiyal testler steril 24 kuyucuklu polistiren kültür plakalarında yürütülmüştür. Her kuyucuğa bir adet 5 mm çapında UV'de steril edilmiş numune diski yerleştirilmiştir. Her kuyucuğa 900 µL steril besiyeri (TSB veya SDB), üzerine 100 µL standardize edilmiş mikroorganizma süspansiyonu ( $\approx 1 \times 10^6$  CFU/mL) eklenerek toplam hacim 1 mL olacak şekilde optimize edilmiştir.

Antimikrobiyal testlerde referans etkinliğin belirlenmesi amacıyla pozitif kontrol grupları oluşturulmuştur. Bakteriyel suşlar (*Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus*) için Gentamisin sülfat kullanılmıştır. Gentamisin stok çözeltisi 10 mg/mL

derişimde steril distile su içerisinde hazırlanmış ve 0.22 µm membran filtreden geçirilerek sterilize edilmiştir. Deneysel kuyucuklarda son derişim 10 µg/mL olacak şekilde her kuyucuğa 1 µL stok çözeltisi ilave edilmiştir. Fungal suş (*Candida albicans*) için pozitif kontrol olarak Flukonazol kullanılmıştır. Flukonazol stok çözeltisi 6.4 mg/mL derişimde uygun çözücü içerisinde hazırlanmış ve her kuyucukta son derişim 32 µg/mL olacak şekilde 5 µL ilave edilmiştir. Antibiyotik uygulamalarında toplam hacim 1 mL olacak şekilde besiyeri miktarı ayarlanmış (Gentamisin için 899 µL besiyeri + 100 µL inokulum + 1 µL antibiyotik; Flukonazol için 895 µL besiyeri + 100 µL inokulum + 5 µL antifungal ajan) ve antibiyotikler doğrudan sıvı ortama uygulanmıştır.

Ag, ZnO ve MG nanopartiküllerinin antimikrobiyal etkisini belirlemede 10 mL çözücü sistemi kullanılmış olup çözücü karışımı 7 mL diklorometan (DCM) ve 3 mL dimetilformamid (DMF) oranında hazırlanmıştır. Nanopartiküller çözeltinin hazırlanması öncesinde 0.5 g tartılarak çözücü karışımı içerisine eklenmiş ve homojen dağılım sağlamak amacıyla ultrasonikatörde dispers edilmiştir. Bu amaçla, toplam hacim 1 mL olacak şekilde her kuyucuğa Ag, MG ve ZnO için 10 µL stok süspansiyonu ilave edilmiş; hacim dengesi besiyeri miktarı ayarlanarak korunmuştur.

Bakteri kültürü içeren örnekler 37°C'da 24 saat, fungus kültürü içeren örnekler 30°C'da 48 saat inkübasyona bırakılmıştır. Inkübasyon süresi sonunda her kuyucuktaki süspansiyon homojenize edilmiştir. Her örnekten 100 µL alınarak seri dilüsyonlar hazırlanmış ve uygun katı besiyerlerine yüzey yayma yöntemi ile ekim yapılmıştır. Bakteriler için Tryptic Soy Agar (TSA), *Candida albicans* için Sabouraud Dextrose Agar (SDA) besiyerleri kullanılmıştır.

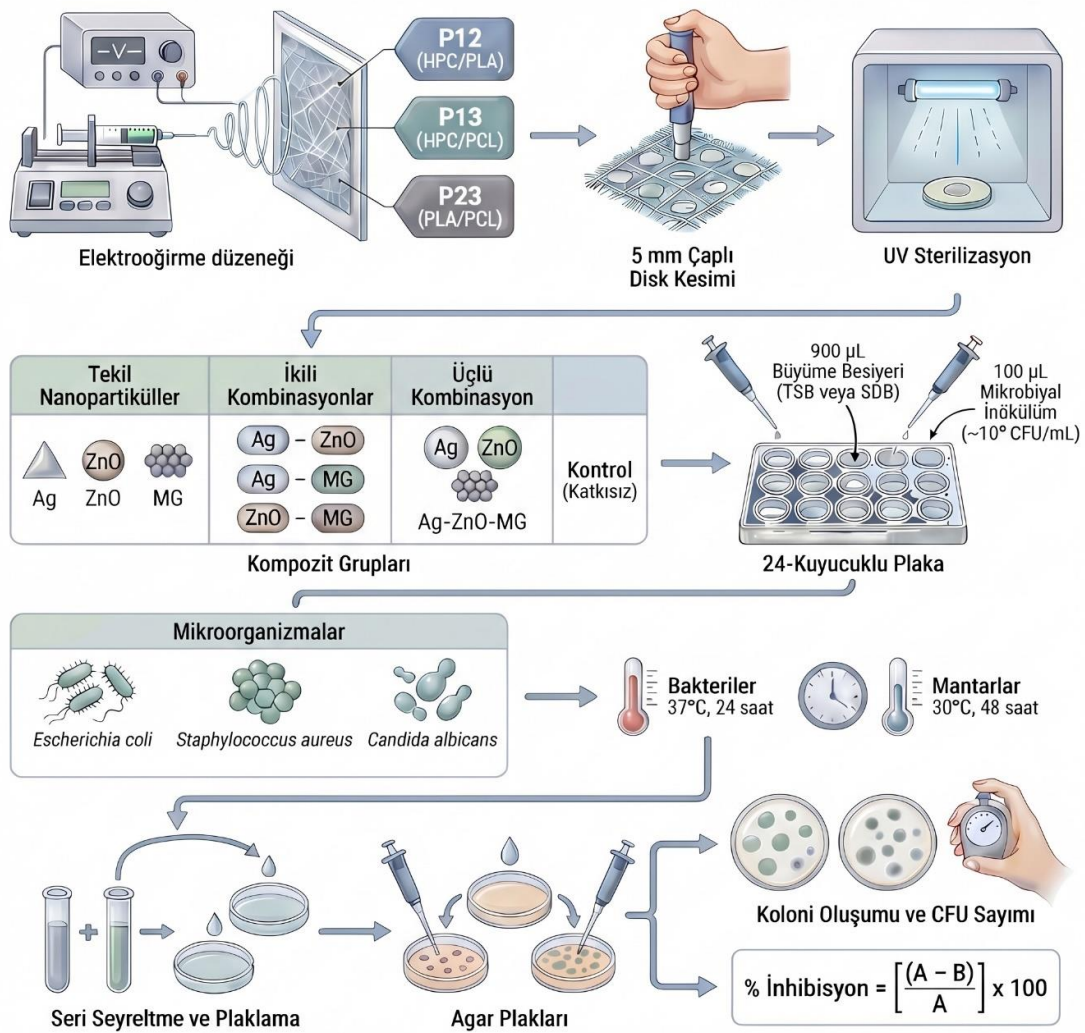
Plaklar uygun inkübasyon süresi sonunda koloni oluşumu açısından değerlendirilmiş ve CFU/mL olarak hesaplanmıştır. Her grubun sonucu ortalama ± standart sapma (n = 3) olarak raporlanmıştır. Antimikrobiyal etkinlik aşağıdaki formül kullanılarak kontrol grubuna göre hesaplanmıştır:

$$\% \text{ İnhibisyon: } [(A - B)/A] \times 100$$

(A: Başlangıç Anındaki Mikroorganizma Sayısı; B: Çalkalamadan Sonraki Mikroorganizma Sayısı)

Negatif sonuçlar üremede artış olarak değerlendirilmiş ve istatistiksel analizde ayrı olarak ele alınmıştır.

Elektroēirilmiş nanoliflerin antibakteriyel değēlendirilmesine yönelik tüm deneysel aşamalar Şekil 3.6’te şematik olarak özetlenmiştir.



**Şekil 3.6.** Elektroēirme yöntemi ile üretilen kompozit nanoliflerin (P12, P13 ve P23) antibakteriyel ve antifungal etkinliğinin belirlenmesine yönelik deneysel prosedürün şematik gösterimi.



## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Elde edilen kompozit nanolif sayısı ve analiz yöntemlerinin fazla olmasından dolayı, kompozit nanoliflere ait karakterizasyonlar üç temel başlık altında verilerek yapılmıştır. Bu üç temel başlık; (i) **P12**, (ii) **P13** ve (iii) **P23** polimer karışım sistemlerinden oluşan elektroeğrilmiş dokumasız nanolif matrisler olup bu matrislere Ag, ZnO ve MG katkılarının tekli, ikili ve üçlü kombinasyonlar halinde ilâve edilmesi ile elde edilen kompozit nanolifler için elde edilen sonuçlardır.

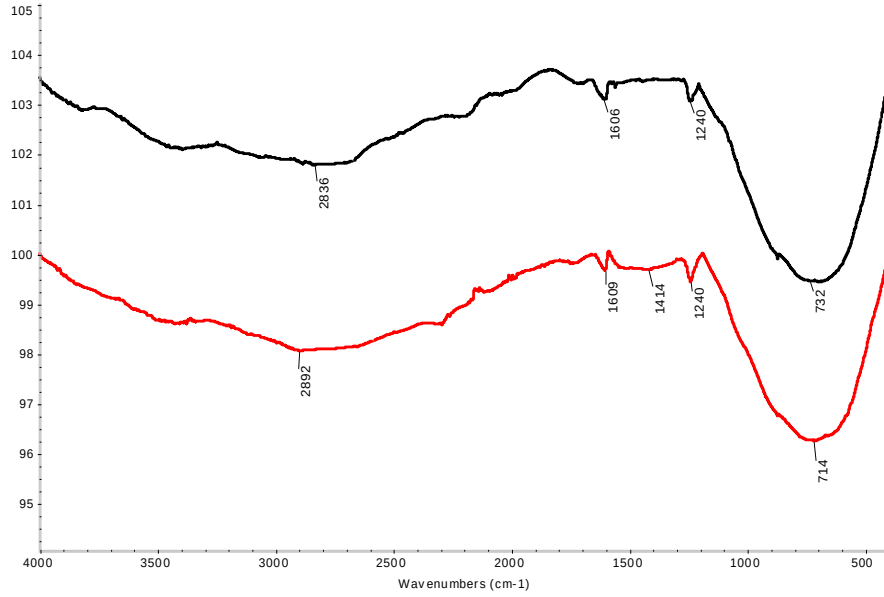
Grafenin  $\text{HNO}_3$  ile kimyasal olarak modifiye edilmesi sonucunda, karbon örgüsünde kısmî bozulmalar meydana gelmekte ve özellikle yüzey ile kenar bölgelerinde  $-\text{OH}$  ve  $-\text{COOH}$  gibi oksijen içeren fonksiyonel gruplar oluşmaktadır. Bu fonksiyonel grupların varlığı, grafen ile polimer matrisi arasındaki ara yüzey etkileşimlerini güçlendirerek dolgu malzemesinin polimer içerisinde daha homojen bir şekilde dağılmasına olanak sağlamaktadır (Zubair ve ark.,2014).

### 4.1. Ag, ZnO ve Grafene ait Sonuçlar

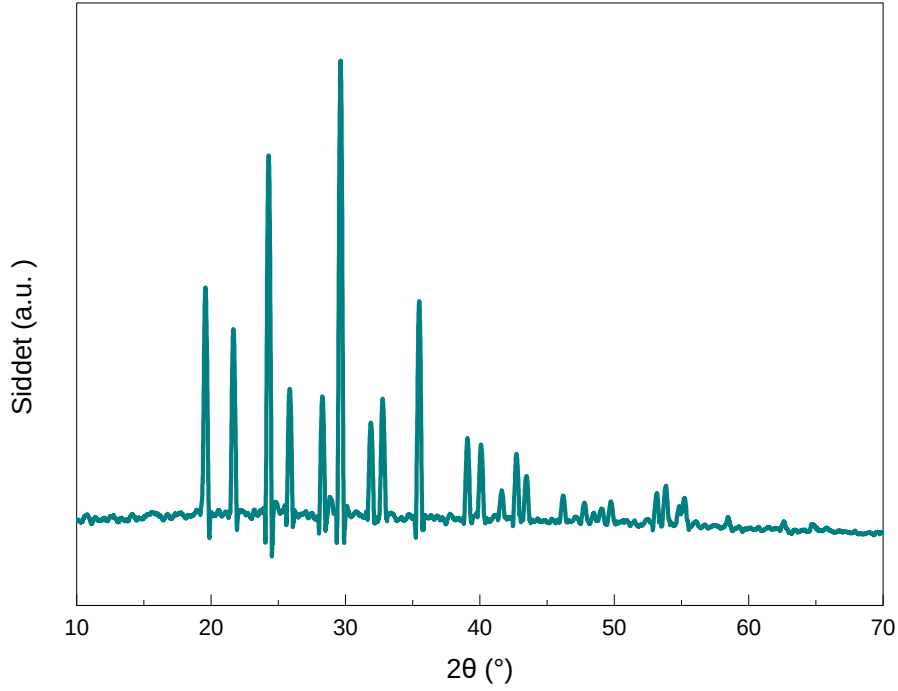
Bu bölümde  $\text{AgNO}_3$ , Ag, ZnO, orijinal grafen ve  $\text{HNO}_3$  modifiye grafen (MG) nanopartikülleri için FT-IR ve XRD karakterizasyon sonuçları değerlendirilmiştir.

Orijinal grafenin  $\text{HNO}_3$  ile muamele edilmesi sonucunda yapının kısmen oksitlendiği görülmektedir.  $\text{HNO}_3$  ile modifiye edilmiş grafene ait FT-IR spektrumunda (Şekil 4.1),  $1240\text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenen bant, aromatik halka yapısına ait düzlem içi C–H eğilme titreşimlerini temsil etmektedir.  $1414\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan absorpsiyon bandı, hidroksil gruplarına ait C–OH eğilme titreşimleri ile ilişkilendirilirken,  $2892\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen bant C–H gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Buna ek olarak,  $1609\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik, kısmen oksitlenmemiş grafen bölgelerine ait karbon iskelet titreşimleri ile birlikte, yapıda fiziksel olarak adsorbe edilmiş su moleküllerinin O–H eğilme titreşimlerini göstermektedir. Yaklaşık  $714\text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenen zayıf bandlar ise grafen yapısındaki

aromatik halkalara ait düzlem dışı C–H eğilme titreşimlerine atfedilmektedir . Elde edilen bu bulgular, asit modifikasyonu sonucunda grafenin konjuge  $\pi$ -orbital sisteminin kısmen bozulduğunu ve oksijen içeren fonksiyonel grupların karbon iskeletine başarıyla dahil edildiğini ortaya koymaktadır (Kılıç ve Bayramgil, 2022).



**Şekil 4.1.** Grafen (siyah) ve HNO<sub>3</sub> modifiye grafene (MG) ait FT-IR spektrumu.

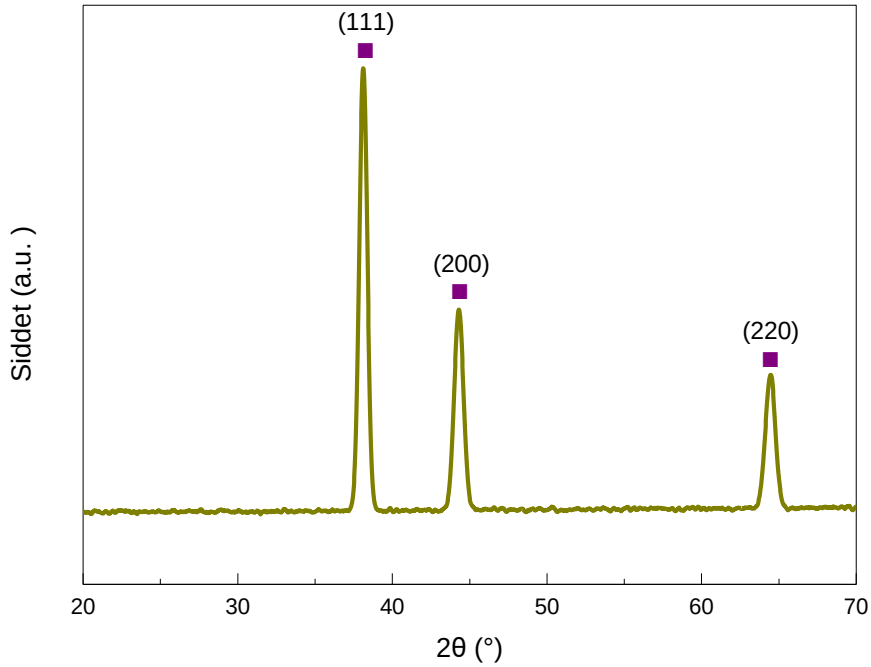


**Şekil 4.2.** AgNO<sub>3</sub> ait XRD spektrumu.

Çalışmada prekürsör/katkı maddesi olarak kullanılmak üzere ticarî olarak temin edilen AgNO<sub>3</sub> bileşiğinin yapısal saflığını ve kristal formunu belirlemek amacıyla XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.2 incelendiğinde, numunenin oda sıcaklığında kararlı olan ortorombik kristal sisteminde ve *Pbca* (No: 61) uzay grubunda konumlandığı, spektrum boyunca gözlenen keskin ve yüksek şiddetli Bragg yansımaları ise numunenin belirgin biçimde yüksek kristallik sergilediğini göstermiştir. Ayrıca, spektrumda amorf yapıya özgü yayvan saçılma bantlarının gözlenmemesi numunede tespit edilebilir düzeyde amorf içerik bulunmadığını ve yüksek faz saflığına sahip olduğunu desteklemektedir.

Deneysel spektrumda  $2\theta = 15^\circ - 60^\circ$  aralığında çok sayıda karakteristik yansıma belirlenmiş olup, başlıca pikler  $19,7^\circ$ ,  $21,8^\circ$ ,  $24,5^\circ$ ,  $29,8^\circ$ ,  $32,5^\circ$  ve  $35,7^\circ$   $2\theta$  değerlerinde merkezlenmiştir (Bakr ve ark., 2022). Bu pik konumları ve göreceli şiddet dağılımları, gümüş nitratın ortorombik *Pbca* fazına ait tipik “parmak izi” kırınım desenini oluşturmaktadır. Elde edilen verilerin ICDD/JCPDS 43-0649 numaralı standart kart ile uyumlu olması, numunenin tek fazlı AgNO<sub>3</sub> yapısını doğrulamaktadır. Spektrumda en yüksek şiddete sahip maksimum yansıma  $2\theta \approx$

29,8° konumunda gözlenmiş olup, literatürle uyumlu şekilde  $\text{AgNO}_3$  kristal örgüsündeki (022) ve/veya (121) düzlemlerine atfedilebilmektedir (Bakr ve ark., 2022). Sonuç olarak, XRD bulguları temin edilen  $\text{AgNO}_3$  tozunun JCPDS 43-0649 standardına uygun, yüksek saflıkta ve ortorombik *Pbca* fazında kristalize bir yapı sergilediğini ortaya koymuştur. Bu öncü malzemedeki metalik gümüş ya da gümüş oksit türü ikincil fazlara ait ek kırınım piklerinin gözlenmemesi, ilerleyen sentez aşamalarında üretilecek gümüş temelli nanoyapıların verim ve kalite kontrolü açısından güvenilir bir başlangıç malzemesi kullanıldığını göstermektedir.



**Şekil 4.3.** Ag nanopartiküle ait XRD spektrumu.

Şekil 4.3'te Ag nanopartiküllerine ait XRD spektrumu verilmiştir. Difraktogramda  $2\theta \approx 38,1^\circ$ ,  $44,3^\circ$  ve  $64,4^\circ$  konumlarında gözlenen belirgin kırınım pikleri sırasıyla yüzey merkezli kübik (fcc) kristal yapıya ait (111), (200) ve (220) düzlemlerine karşılık gelmektedir. Pik konumlarının standart metalik gümüş kartlarıyla uyumlu olması sentezlenen yapıların kristalin  $\text{Ag}^0$  fazında olduğunu göstermektedir. Desende  $\text{Ag}_2\text{O}$  veya farklı bir gümüş bileşiğine ait ek fazların gözlenmemesi, indirgeme reaksiyonunun tam olarak gerçekleştiğini ve yüksek faz saflığında

metalik gümüş elde edildiğini doğrulamaktadır. Sentez sırasında kullanılan dimetilformamid (DMF) yalnızca çözücü olarak değil aynı zamanda indirgeme ajanı olarak görev yaparak  $Ag^+$  iyonlarını  $Ag^0$  formuna indirgemektedir. İndirgeme sürecinde oluşan ara ürünlerin nanopartikül yüzeyine adsorbe olması yüzeyin pasifleşmesini sağlayarak yeniden oksidasyonu engellemekte ve böylece metalik fazın korunmasına katkıda bulunmaktadır. (111) düzleminin en yüksek şiddete sahip olması, kristal büyümesinin tercihli olarak bu düzlem doğrultusunda gerçekleştiğini göstermektedir. (111) pikinin yarı yükseklikte genişliği esas alınarak Scherrer denklemi ile yapılan hesaplamada Ag nanopartiküllerinin kristalit boyutu yaklaşık 14 nm olarak belirlenmiştir. Bu sonuç piklerin keskinliği ile uyumlu olup sentezlenen gümüş partiküllerinin nanometre ölçeğinde ve iyi kristallenmiş yapıda olduğunu ortaya koymaktadır. Elde edilen yüksek kristallik ve faz saflığı, kompozit nanolif matrisine ilave edilen Ag nanopartiküllerinin aktif yüzey alanını koruyarak antibakteriyel etkinliğin sürdürülebilirliğine katkı sağlayacağını göstermektedir.

DMF ortamında indirgenerek sentezlenen Ag NP'ler için kristal boyutu ölçümü Debye-Scherrer eşitliği (Eşitlik 4.1) kullanılarak hesaplanmıştır (Grande-Tovar ve ark., 2022).

$$D = \frac{\kappa\lambda}{\beta\cos\theta} \quad [4.1]$$

$D$ : kristal boyutu,

$\kappa$ : Debye Scherrer sabiti ( 0.94)

$\lambda$ : Cu-K $\alpha$  radyasyonu (1,54 Å),

$\beta$ : maksimum pikin yarı uzunluk genişliği (FWHM),

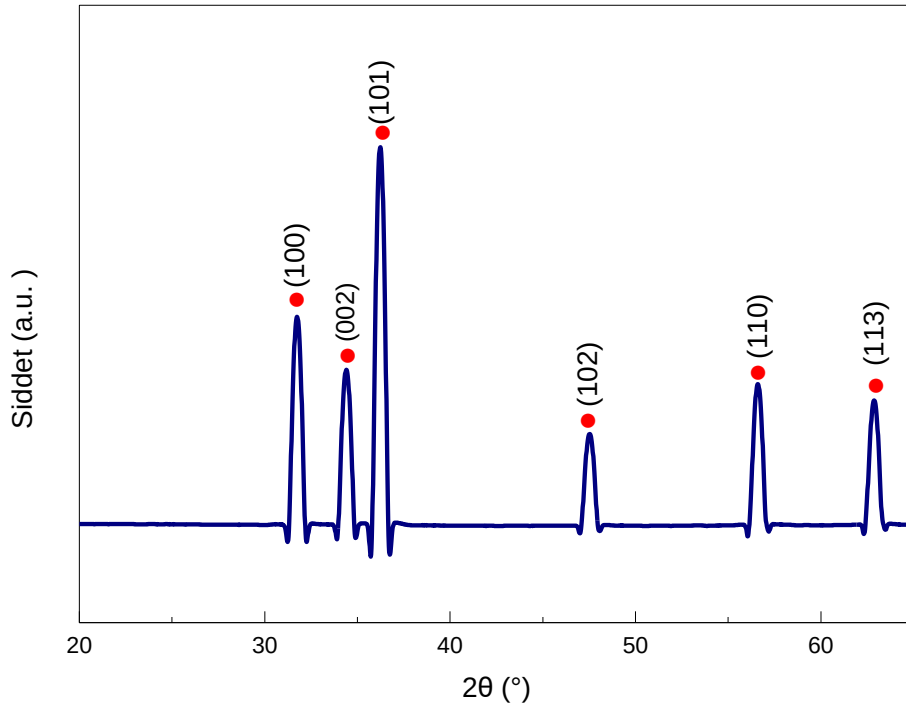
$\theta$ : XRD kırınım desenindeki maksimum pikin  $2\theta$  değerinden elde edilen Bragg açısı değeridir.

(111), (200) ve (220) yansımaları üzerinden Debye–Scherrer eşitliği ile yapılan hesaplamalarda Ag nanopartiküllerinin kristalit boyutunun 13,6–14,2 nm aralığında olduğu ve ortalama kristalit boyutunun ~14 nm olduğu belirlenmiştir. Üç pike göre elde edilen değerlerin birbirine yakın olması, DMF indirgeme

koşullarında oluşan Ag NP'lerin homojen kristal boyutuna ve iyi kristallenmiş metalik Ag<sup>0</sup> fazına sahip olduğunu göstermektedir

**Çizelge 4.1** DMF ile indirgenen Ag nanopartiküllerinin kristalit boyutu ve pik değerleri.

| Pik ( <i>hkl</i> ) | 2θ (°) | FWHM (°) | Kristalit boyutu, D (nm) |
|--------------------|--------|----------|--------------------------|
| (111)              | 38,12  | 0,62     | <b>14,16</b>             |
| (200)              | 44,30  | 0,65     | 13,78                    |
| (220)              | 64,45  | 0,72     | 13,62                    |



**Şekil 4.4.** ZnO nanopartiküllere ait XRD spektrumu.

Çalışmada takviye elemanı olarak kullanılmak üzere ticarî olarak temin edilen ZnO nanopartiküllerinin kristal yapısını ve faz saflığını doğrulamak amacıyla XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kırınım spektrumu Şekil 4.5'te sunulmaktadır. Şekil 4.4 incelendiğinde, ölçümler sonucunda elde edilen difraksiyon piklerinin yerleri ve karakteristik dağılımları malzemenin hekzagonal

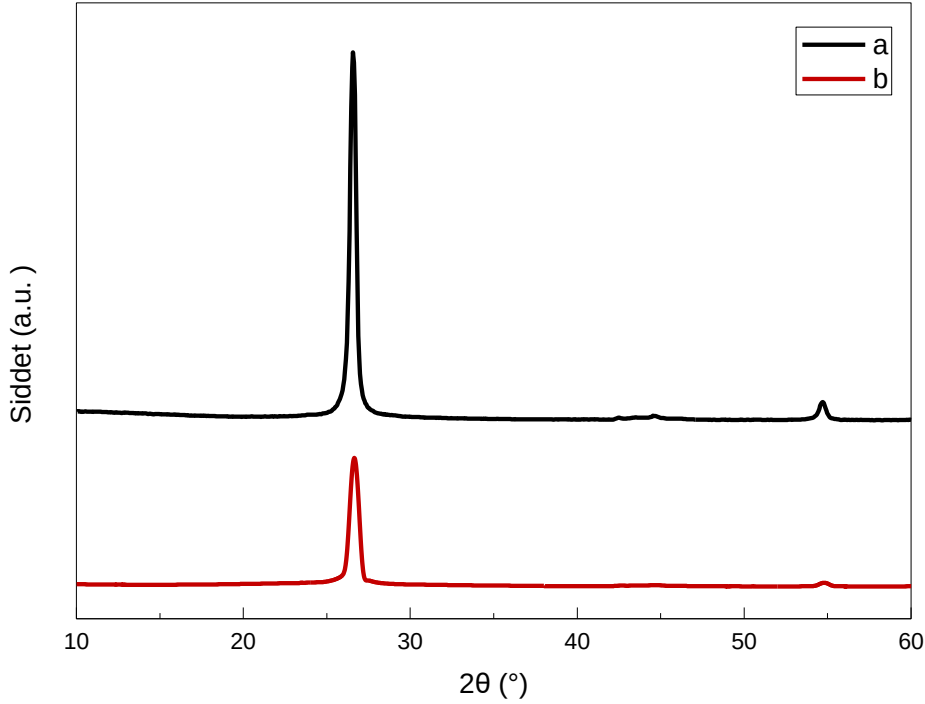
wurtzite kristal yapısıyla tam bir uyum sergilemiştir. Spektrum, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS 36–1451) veritabanında belirtilen referans verilerle aynı kristalografik düzeni teyit etmektedir. Şekilde sunulan yüksek şiddetli pikler, ZnO kristalitlerinin belirgin yüksek kristalin doğasını açıkça doğrulamaktadır. Bu pikler, wurtzite yapısının karakteristik düzlemleri olan (100), (002), (101), (102), (110) ve (103) düzlemlerinden kaynaklanmakta olup, sırasıyla  $2\theta=31,74^\circ$ ,  $34,40^\circ$ ,  $36,22^\circ$ ,  $47,50^\circ$ ,  $56,54^\circ$  ve  $62,82^\circ$  değerlerinde görülmektedir (Mendes ve ark., 2022). Ayrıca, XRD spektrumunda, ZnO dışında başka bir faz veya safsızlığa işaret eden herhangi bir pik gözlenmemiştir. Bu durum, kullanılan ZnO nanopartiküllerinin yüksek saflıkta olduğunu doğrulamaktadır (Jayswal ve Moirangthem, 2018).

Ticari olarak temin edilen ZnO NP'ler için kristal boyutu ölçümü Debye-Scherrer eşitliği (Eşitlik 4.1) kullanılarak hesaplanmıştır (Grande-Tovar ve ark., 2022).

ZnO NP'lerinin ortalama kristalit boyutu, Debye-Scherrer formülüne göre  $\approx 38.3\text{--}40.4$  nm aralığındadır; en yüksek şiddetli (101) yansıması için  $D \approx 38.34$  nm bulunmuştur. Çizelge 4.2' de partikül büyüklüğü hesaplamak için belirlenmiş her tepe noktası için FWHM değerleri verilmiştir.

**Çizelge 4.2** ZnO NP'lerinin kristal boyutları ve pik değerleri.

| Pik ( <i>hkl</i> ) | $2\theta$ (°) | FWHM (°) | Kristalit boyutu, D (nm) |
|--------------------|---------------|----------|--------------------------|
| (100)              | 31,741        | 0,214    | 38,59                    |
| (002)              | 34,399        | 0,206    | 40,37                    |
| (101)              | 36,220        | 0,218    | <b>38,34</b>             |
| (102)              | 47,500        | 0,227    | 38,23                    |
| (110)              | 56,542        | 0,242    | 37,27                    |
| (113)              | 62,820        | 0,251    | 37,08                    |



**Şekil 4.5.** a) Orijinal grafen ve b) HNO<sub>3</sub> modifiye grafene (MG) ait XRD spektrumu.

Şekil 4.5’de sunulan XRD spektrumları ve Çizelge 4.3’te özetlenen veriler incelendiğinde, hem orijinal hem de HNO<sub>3</sub> ile modifiye edilmiş grafen (MG) örneklerinde, grafenin karakteristik (002) kristal düzlemini temsil eden ana pikin  $2\theta \approx 26^\circ$  civarında korunduğu görülmektedir. Orijinal grafen numunesinde  $2\theta=26,5711^\circ$  konumunda gözlenen pik, Bragg yasasına göre 3,3548 Å *d*-mesafesine karşılık gelmektedir. HNO<sub>3</sub> modifikasyonu neticesinde pik konumunun hafif bir kayma  $2\theta=26,6459$  değerine yükseldiği ve *d*-mesafesinin 3,3427 Å düzeyine gerilediği saptanmıştır. Düzlemler arası mesafedeki bu daralma ve pik şiddetinin 38783 cts'den 34585 cts'ye düşmesi, asidik oksidasyonun grafen tabakalarında sınırlı düzeyde kusur oluşumuna yol açtığını ve kristal düzenliliği kısmen azalttığını göstermektedir. Bununla birlikte, (002) pikin varlığını güçlü bir şekilde sürdürmesi, modifikasyonun grafenin temel altıgen kafes yapısını bozmadan, temel olarak kenar bölgeler ve yüzey fonksiyonel grupları üzerinde gerçekleştiğini doğrulamaktadır. Bu yapısal değişim, modifiye grafenin polimer matrisler (P12, P13 ve P23) ile daha kuvvetli ara yüzey

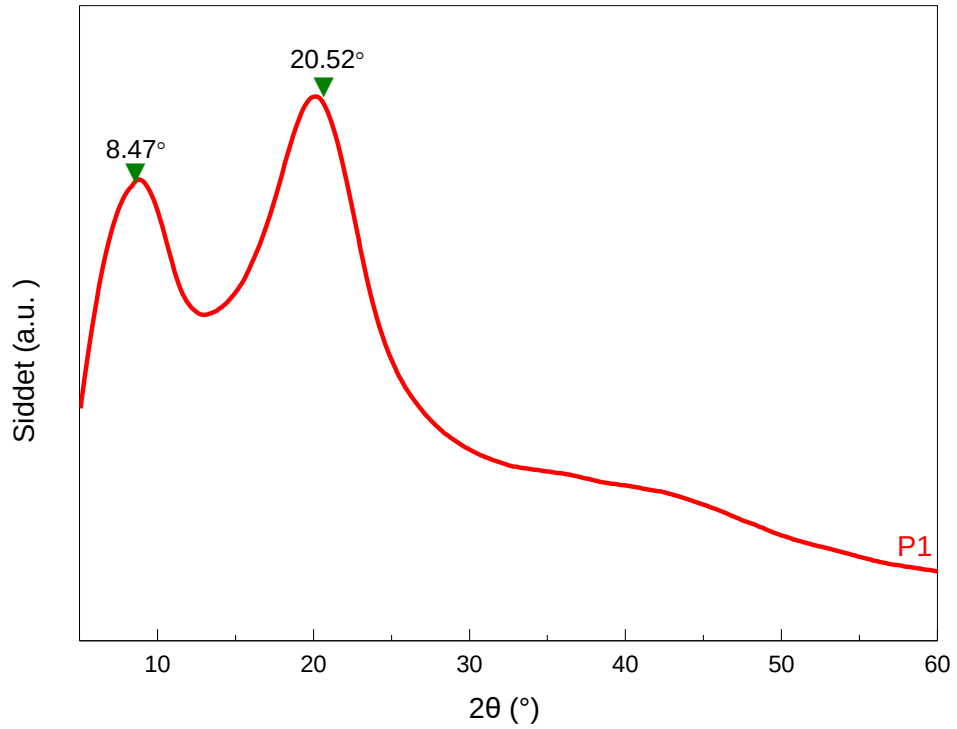


etkileşimleri kurmasına olanak sağlayacak bir zemin hazırlamaktadır (Kılıç ve Bayramgil, 2022) (Zubair ve ark., 2014).

**Çizelge 4.3.** Orijinal grafen ve modifiye grafen katkılı ait XRD sonuçları.

| Numune | $2\theta$ (°) | Yükseklik [cts] | d-mesafesi [Å] |
|--------|---------------|-----------------|----------------|
| Grafen | 26,5711       | 38783           | 3,3548         |
| MG     | 26,6459       | 34585           | 3,3427         |

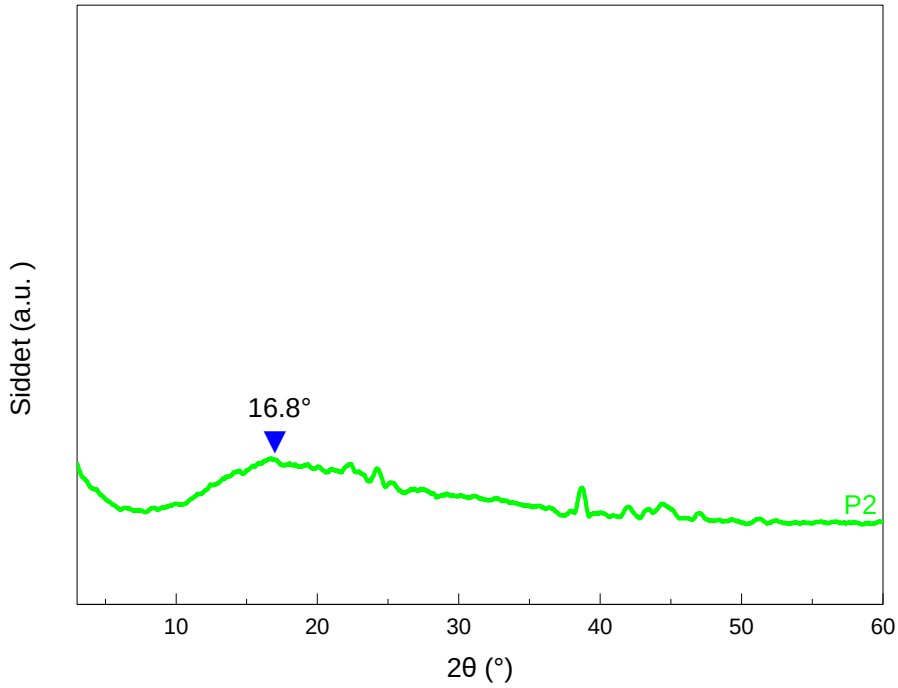
#### 4.2. Saf Polimerik Nanoliflere ait Sonuçlar



**Şekil 4.6.** P1 nanolifine ait XRD spektrumu.

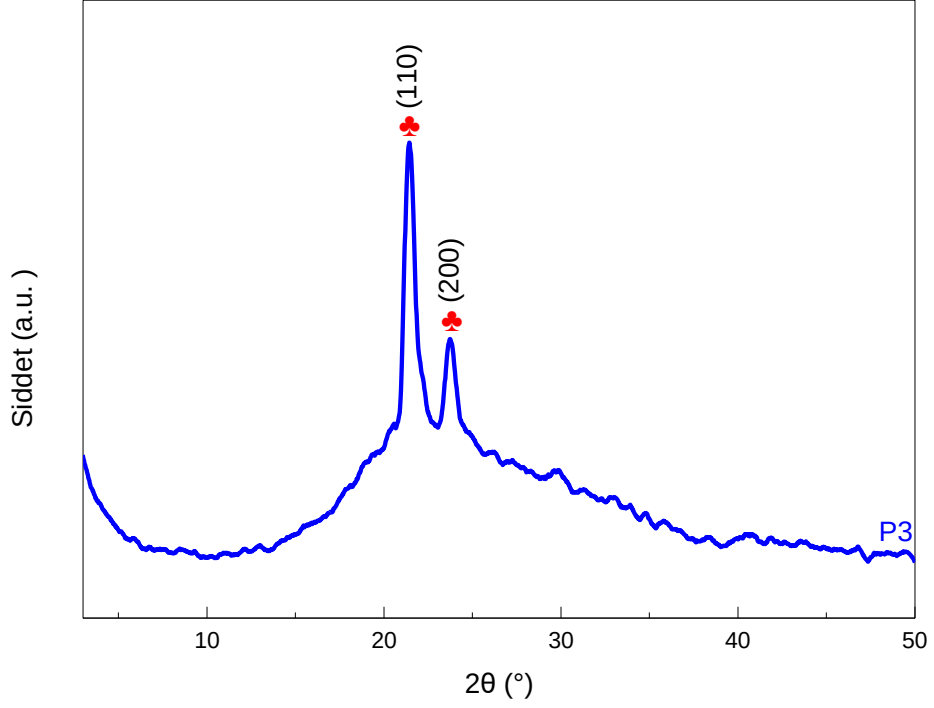
P1 nanolifine ait XRD spektrumu (Şekil 4.6) incelendiğinde,  $2\theta \approx 8,47^\circ$  ve  $20,52^\circ$ 'de iki geniş pik dikkat çekmektedir. Piklerin düşük şiddeti ve geniş tabanı, yapıda uzun menzilli kristal düzenin bulunmadığına, amorf karakterin baskın olduğuna işaret etmektedir. Elektroegirme sürecinde çözücünün hızla

buharlaşması zincir düzenlenmesine yeterli süre tanımadığından kristallenme büyük ölçüde engellenmiştir. Literatürde de HPC nanoliflerinde kristalin piklerin kaybolduğu ve amorf yapının  ne çıktığı bildirilmiştir (Aytac ve ark., 2015). Selüloz türevlerinde elektro ğirme kaynaklı zincir düzensizliğinin kristalliği düşürdüğü de destekleyici bir bulgudur (Hajieghrary ve ark., 2024). Tüm bu veriler, HPC nanoliflerinin kısa menzilli düzen içeren ancak ağırlıklı olarak amorf bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.



**şekil 4.7.** P2 nanolifine ait XRD spektrumu.

P2 nanolifine ait XRD spektrumu (şekil 4.7) incelendiğinde,  $2\theta \approx 16,8^\circ$ 'de geniş bir pik gözlenmiş olup keskin kristalin pikler saptanmamıştır.  $16\text{--}20^\circ$  aralığındaki yayvan yoğunluk dağılımı, yapının belirgin bir kristal düzenden yoksun olduğunu ve amorf fazın baskın olduğunu düşündürmektedir. Elektro ğirmede çözücünün hızlı uzaklaşması polimer zincirlerinin kristal yapıya dönüşmesini kısıtlamakta olup düşük kristallik beklenen bir sonuçtur. Benzer şekilde Gomez-Pachon ve ark. (2014) da elektro ğrilmiş PLA nanoliflerde kristallik derecesinin belirgin biçimde d ş t ğ n  bildirmiştir. Elde edilen veriler, PLA nanolifinin amorf ağırlıklı, düşük kristallikli yarı kristalin bir yapıda olduğunu ortaya koymaktadır.



**Şekil 4.8.** P3 nanolifine ait XRD spektrumu.

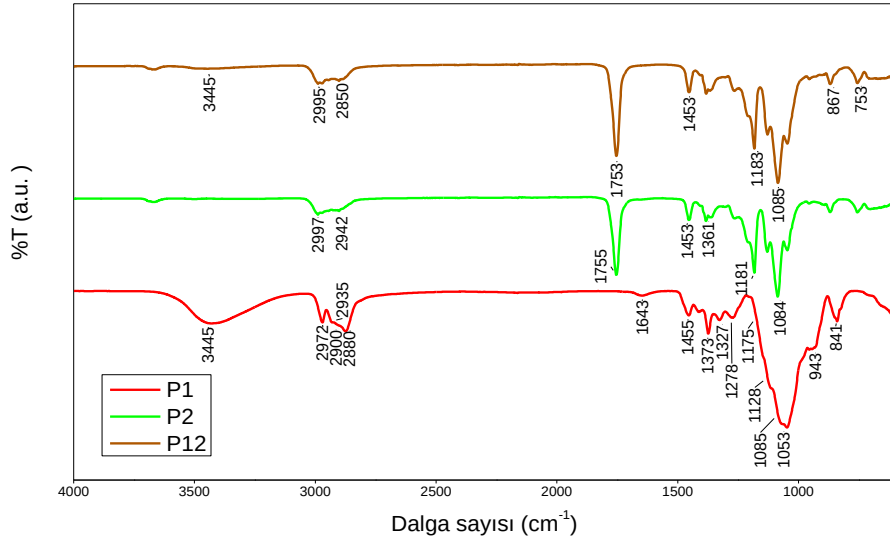
P3 nanolife ait XRD spektrumu Şekil 4.8’de verilmiştir. Spektrum incelendiğinde, ortorombik kristal faza ait karakteristik kırınım piklerinin literatürde (110) ve (200) düzlemlerine karşılık gelecek şekilde rapor edildiği bilinmektedir (Fadaie ve Mirzaei, 2018). Çalışmamızda elde edilen PCL nanolife ait XRD analizinde,  $2\theta = 21,42^\circ$  ve  $23,82^\circ$  konumlarında belirgin kırınım pikleri gözlenmiş olup, bu pikler sırasıyla ortorombik PCL kristal yapısının (110) ve (200) düzlemleri ile ilişkilendirilmiştir. Ölçülen pik konumlarının literatürde bildirilen değerlerle uyum göstermesi, elektroegirme yöntemiyle üretilen PCL nanoliflerin yarı kristalin yapısının korunduğunu ve polimerin karakteristik kristal fazının başarıyla oluştuğunu doğrulamaktadır (Rostami ve ark., 2024).

### 4.3. Elektroeğrilmiş P12 Nanoliflere ait Sonuçlar

P1 (HPC) ve P2 (PLA) polimerlerinin belirli oranlarda karıştırılmasıyla elde edilen P12 karışımları elektroeğirme yöntemiyle nanolif hâline getirilmiştir. Bu nanoliflerin yanı sıra karışımlara Ag, ZnO ve MG katkılarının tekli, ikili ve üçlü kombinasyonlar şeklinde ilâve edilmesi ve elektroeğrilmesiyle elde edilen P12 kompozit nanoliflere ait FT-IR, XRD, SEM-EDX ve Temas Açısı sonuçları aşağıda sırasıyla sunulmuştur.

#### 4.3.1. FT-IR Sonuçları

İki farklı bileşenin karıştırılması sonucunda elde edilen sistemin fiziksel bir karışım mı yoksa kimyasal bir etkileşim mi olduğunun değerlendirilmesi, FT-IR spektrumlarında gözlenen karakteristik band değişimlerinin analiz edilmesiyle mümkündür. FT-IR spektrumunda meydana gelen bu değişimler, yeni piklerin ortaya çıkması, mevcut piklerin şiddetlerinde farklılaşma ya da karakteristik bandların dalga sayılarında kayma oluşması şeklinde gözlemlenebilmektedir (Martel-Estrada ve ark., 2010).



**Şekil 4.9.** Elektroeğrilmiş P1, P2 ve P12 karışım nanoliflerine ait FT-IR spektrumları.

Şekil 4.9'da elektroeğirme yöntemiyle üretilen saf hidroksipropil selüloz (P1), saf poli(laktik asit) (P2) ve HPC/PLA karışım nanoliflerinin (P12) FT-IR spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Spektrumlar, hem her iki polimerin karakteristik fonksiyonel gruplarının korunduğunu hem de karışım liflerinde iki bileşen arasındaki etkileşimin niteliğini ortaya koymaktadır.

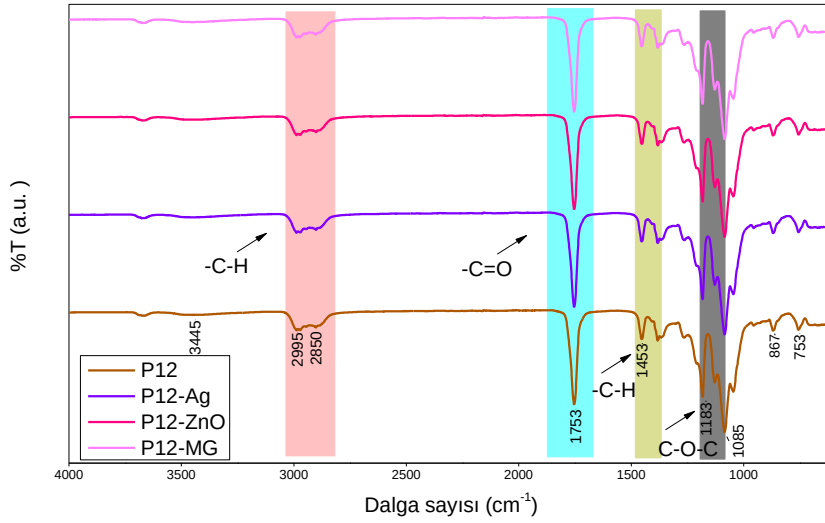
Saf P1 nanolifine ait spektrumda,  $3445\text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenen geniş bant, selüloz iskeletindeki ve hidroksipropil yan zincirlerindeki hidroksil ( $-\text{OH}$ ) gruplarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.  $2972$  ve  $2935\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantlar metil ve metilen gruplarına ait alifatik  $\text{C}-\text{H}$  gerilmelerini,  $1643\text{ cm}^{-1}$ 'deki zayıf bant ise polimer matrisine adsorbe olmuş suyun  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  eğilme titreşimini temsil etmektedir.  $1455$  ve  $1373\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen bantlar  $\text{C}-\text{H}$  eğilme,  $1175\text{ cm}^{-1}$  ile  $1085$  ve  $1053\text{ cm}^{-1}$ 'deki şiddetli bantlar ise selüloz halkasındaki  $\text{C}-\text{O}$  ve  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  gerilme titreşimlerine atfedilmektedir.  $943$  ve  $841\text{ cm}^{-1}$  bölgesindeki düşük dalga sayılı bantlar ise glikozidik bağ ve halka deformasyon titreşimlerinden ileri gelmektedir. Söz konusu bant konumları HPC için literatürde bildirilen karakteristik soğurmalarla uyumludur (El Wakil ve ark., 2010; Baron ve ark., 2023).

Saf P2 nanolifine ait spektrumda, polimerin yapısındaki ester gruplarına ve metil gruplarına ait temel titreşimler tespit edilmiştir.  $2997$  ve  $2942\text{ cm}^{-1}$ 'de izlenen zayıf pikler, sırasıyla metil ( $-\text{CH}_3$ ) gruplarının asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine aittir. P2'nin kimyasal yapısındaki en belirgin ayırıcı özellik olan ester karbonil grubuna ( $\text{C}=\text{O}$ ) ait şiddetli absorpsiyon bandı  $1755\text{ cm}^{-1}$ 'de kaydedilmiştir. Ayrıca,  $1453$  ve  $1361\text{ cm}^{-1}$ 'de  $-\text{CH}_3$  asimetrik ve simetrik eğilme titreşimleri gözlemlenirken  $1181$  ve  $1084\text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında ester yapısındaki  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  gerilme titreşimleri gözlenmiştir (Wongkanya ve ark., 2020).

P12 karışım nanolifinin FT-IR spektrumu incelendiğinde, hem P1'e hem de P2'ye özgü karakteristik bandlar birlikte yer almış olup, iki polimerin birbiri ile etkin karıştığını göstermektedir (Stella ve ark., 2022). Özellikle P1'in hidroksil ( $-\text{OH}$ ) grupları ile P2'nin ester yapısındaki karbonil ( $\text{C}=\text{O}$ ) grupları arasında gelişebilen hidrojen bağı/dipol etkileşimlerinin, karışımın arayüz uyumu üzerinde belirleyici olabildiği literatürde rapor edilmiştir (Rosli ve ark., 2019). Bu bağlamda P12

spektrumunda P2'ye ait karbonil bandının  $1753\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmesi ve P2'ye kıyasla daha düşük dalga sayısına doğru küçük bir kayma sergilemesi ( $1755 \rightarrow 1753\text{ cm}^{-1}$ ),  $-\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$  türü etkileşimlerle uyumlu bir “kırmızı kayma” olarak değerlendirilebilir. Literatüre göre karbonil bandındaki bu tür kaymalar, hidrojen bağlanması nedeniyle  $\text{C}=\text{O}$  bağının kuvvet sabitinin azalması ve buna bağlı titreşim frekansının düşmesiyle ilişkilendirilmiştir (Arjmandi ve ark., 2015). Ayrıca  $\sim 3445\text{ cm}^{-1}$  civarındaki  $-\text{OH}$  bandının P12'de P1'e göre şekil/genişlik bakımından değişim göstermesi, HPC'nin kendi iç hidrojen bağlarının kısmen yeniden düzenlenerek inter-polimer  $-\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$  etkileşimlerine yönelmesiyle açıklanabilir (Kuo, Huang ve Chang, 2001). Aynı spektrumda  $2996$  ve  $2850\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilmeleri,  $1453\text{ cm}^{-1}$ 'de C-H eğilme bandları ve  $1183$  ile  $1085\text{ cm}^{-1}$ 'de C-O-C ester gerilmelerinin konumlarını büyük ölçüde koruyarak varlığını sürdürmesi, polimer iskeletlerinin bozunmaya uğramadan yapıya entegre olduğunu göstermektedir. Elde edilen bu kimyasal bütünlük ve polimerler arası hidrojen bağı kaynaklı güçlü etkileşim ağı, bu kompozit nanoliflerin yüz maskesi gibi yüksek performans gerektiren koruyucu ekipmanlarda kullanılabilecek ideal ve kararlı bir taşıyıcı matris olduğunu doğrulamaktadır. Bu kararlı matris yapısının doğrulanması, takip eden aşamalarda yapıya entegre edilecek olan Ag, ZnO ve MG gibi inorganik ve karbon bazlı nanopartiküllerin polimerik arayüzde göstereceği tutunma ve homojen dağılım mekanizmalarının temelini oluşturmaktadır.

FT-IR sonuçları, P1 ve P2 arasında yeni bir kovalent bağ oluşmadığını, yapının temel olarak bir polimer karışımı karakteri taşıdığını göstermektedir. Ancak spektrumda gözlemlenen spesifik pik kaymaları (özellikle karbonil bölgesindeki kırmızı kayma), bu fiziksel karışımın faz ayrışmasına uğramadığını, aksine polimer zincirleri arasında kurulan moleküller arası hidrojen bağları sayesinde termodinamik olarak uyumlu ve homojen bir matris oluşturduğunu doğrulamaktadır.



**Şekil 4.10.** Tek nanopartikül katkılı P12 kompozit nanoliflere ait FT-IR spektrumları.

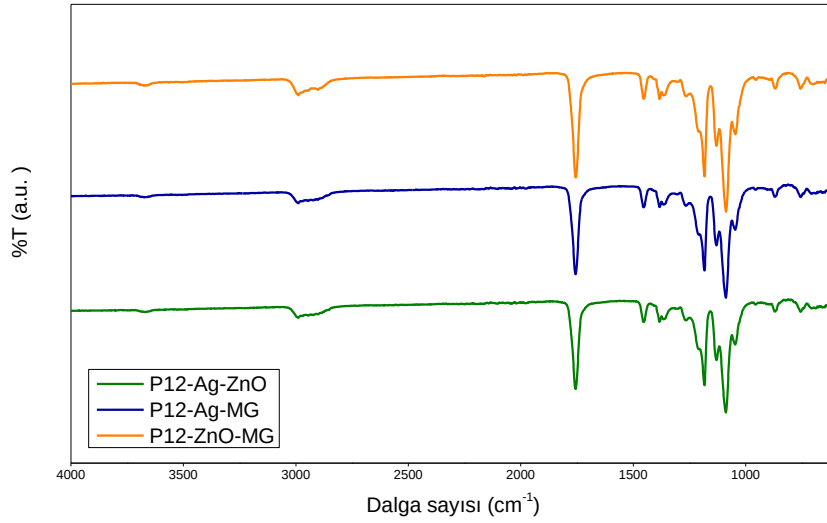
Şekil 4.10'da tek nanopartikül katkılı P12 kompozit nanoliflere ait FT-IR spektrumları verilmiştir. P12-Ag kompozit nanolifinde, metalik Ag NP'leriyle ilişkili herhangi bir ek pik tespit edilmemiştir. Bu da P12 matris ile nanopartiküller arasında kimyasal bir etkileşim olmadığını göstermektedir. Metalik bağlar, kovalent bağların aksine belirli titreşim modları sergilemediğinden, saf metaller (Ag NP'ler) karakteristik IR pikleri göstermez (Lazaridou, Ioannidis ve Bikiaris, 2025). Literatürde, PLA:PEG (50:50) karışımına farklı oranlarda Ag NP'ler ilavesiyle elde edilen kompozitlerin spektrumlarında, saf karışıma ait karakteristik bant konumlarının korunması ancak nanopartikül miktarı arttıkça polimer bant şiddetlerinin azalması, Ag'nin polimer matrisiyle kimyasal bağ oluşturmaktan ziyade daha çok fiziksel etkileşimler yoluyla polimer yapı içerisinde dağıldığını göstermektedir (Kök ve ark., 2024).

P12-ZnO kompozit nanolifinde, ZnO NP'lerin eklenmesi, absorpsiyon piklerinin konumunu veya yoğunluğunu değiştirmemiştir. Bu durum, Ghoroghi ve ark. (2024) ile Jamnongkan ve ark. (2021) tarafından bildirilen bulgularla tutarlıdır. Tepe kaymaları veya şiddet değişikliklerinin olmaması, P12 ve ZnO NP'lerin kimyasal olarak reaksiyona girmediğini, ancak karışabilir olduğunu doğrulamakta

ve çözücü sisteminde iyi bir uyumluluk sergilediğini göstermektedir. Ayrıca literatürde, Ghoroghi ve ark. (2024), ZnO NP'leri ile PLA arasında zayıf hidrojen bağları gibi ikincil kuvvetlerin oluştuğunu ve bunun PLA'nın kimyasal yapısını etkilemediğini öne sürmüştür. Metal oksitler, atomlar arası titreşimlerinden dolayı  $600 - 400 \text{ cm}^{-1}$  arasındaki bölgede absorpsiyon piki oluşturmaktadır. ZnO NP'lerinin zayıf absorpsiyon pikleri bu bölgede P12 matrisinin güçlü absorpsiyon pikleri tarafından örtülmektedir. Literatürde ZnO nanopartiküllerine özgü Zn–O bağ gerilmesi  $480\text{--}420 \text{ cm}^{-1}$  aralığında yer aldığı, ayrıca ZnO derişimi arttıkça bu banda ait absorpsiyonun arttığı, buna karşılık düşük ZnO derişimlerinde Zn–O bandının FT-IR spektrumunda gözlenemeyebildiği raporlanmıştır (Kaur, Rathore ve Raju, 2014).

P12-MG nanokompozit nanoliflerine ait FT-IR spektrumunda, P12 matrisine ait karakteristik bandların korunmaya devam ettiği ve MG'ye ait belirgin yeni titreşim bandlarının ortaya çıkmadığı görülmektedir. Bu durum, grafen türevlerinin FT-IR spektrumlarında çoğu zaman polimer matrisin güçlü absorpsiyon bandları tarafından örtülmesi ile açıklanmaktadır. P12-MG nanoliflerinin P12 nanoliflerine benzerliği, nanopartiküllerin polimer matrisinde iyi dağıldığını ve P12 ile partiküllerin güçlü bağ yaptığı düşünülmektedir. Benzer şekilde, PLA/HA/GO nanolif sistemlerinde de nanopartiküllere ait titreşim bandlarının PLA'nın yoğun absorpsiyonları nedeniyle belirgin şekilde gözlenmediği ve bu durumun nanopartiküllerin polimer matrisi içerisinde iyi dağıldığını gösterdiği rapor edilmiştir (Oktay ve ark., 2022).





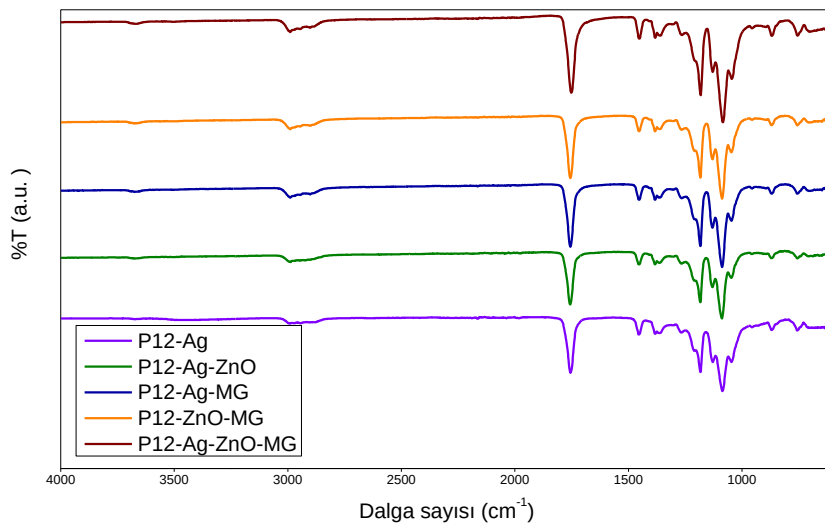
**Şekil 4.11.** İkili nanopartikül katkılı P12 kompozit nanoliflere ait FT-IR spektrumları.

Şekil 4.11'de ikili nanopartikül katkılı P12-Ag-ZnO, P12-Ag-MG ve P12-ZnO-MG kompozit nanoliflerine ait FT-IR spektrumları karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır. İkili nanokompozit sistemlerinin spektrumunda, P12 matrisine ait temel absorpsiyon bantlarının — C=O gerilmesi ( $\sim 1753 \text{ cm}^{-1}$ ), —CH gerilmesi ( $\sim 2966\text{--}2930 \text{ cm}^{-1}$ ), —CH eğilmesi ( $\sim 1453 \text{ cm}^{-1}$ ) ve C—O—C gerilmesi ( $\sim 1055\text{--}1081 \text{ cm}^{-1}$ ) aynı konum ve profilde korunduğu görülmektedir. Tek nanopartikül katkılı sistemlerde olduğu gibi, ikili nanopartikül kombinasyonlarının da polimer matrisin absorpsiyon bantlarında belirgin bir kayma, yeni bant oluşumu veya bant şiddetinde sistematik bir değişim meydana getirmediği saptanmıştır.

P12-Ag-ZnO kompozit nanolifinin spektrumu, P12 matris spektrumuyla büyük ölçüde örtüşmektedir. AgNP'lerin IR aktif olmaması ve ZnO'nun karakteristik Zn—O bantlarının ölçüm aralığının alt sınırında ( $500 \text{ cm}^{-1}$  altı) kalması nedeniyle, bu iki nanopartikülün birlikte varlığı spektrumda ek bantlar olarak yansımamaktadır. Polimer matrisin tüm absorpsiyon bantlarının konum ve şekilleri değişmeden korunmuş olup ikili Ag-ZnO katkısının polimer zincir yapısında kimyasal bir etkileşime yol açmadığı belirlenmiştir (Chu ve ark., 2017; Moldovan ve ark., 2023).

P12-Ag-MG kompozit nanolifinin spektrumu da P12 matris bantlarını aynı konumlarda sergilemektedir. Modifiye grafenin (MG) yüzeyindeki fonksiyonel gruplara (–OH) ait bantlar, düşük MG katkı oranı ve polimer matrisin baskın absorpsiyon bantları nedeniyle ayrı pikler olarak ayırt edilememektedir. AgNP varlığının da spektrumda ek bir değişiklik oluşturmadığı görülmüştür. Tüm matris bantlarının konumları ve şiddetleri korunmuş olup Ag-MG ikili katkısının polimer matrisin kimyasal yapısını değiştirmedığı belirlenmiştir (Sánchez-Rodríguez ve ark., 2021)

P12-ZnO-MG kompozit nanolifinin spektrumu da diğer ikili sistemlerle tutarlı bir şekilde P12 matris bantlarını aynı konum ve profilde göstermektedir. ZnO ve MG'nin birlikte katkılanması ile polimer matrise ait absorpsiyon bantlarında herhangi bir kayma veya yeni bant oluşumu gözlenmemiştir. Sonuç olarak, ikili nanopartikül katkılı sistemlerin tümünde (P12-Ag-ZnO, P12-Ag-MG, P12-ZnO-MG) FT-IR spektrumları P12 spektrumuyla neredeyse özdeş olup nanopartikül kombinasyonlarının polimer matrisin kimyasal bütünlüğünü koruduğu ve nanopartiküllerin kimyasal bağ oluşturmada fiziksel olarak lif yapısına dahil edildiği ortaya konmuştur (Abou El-Nour ve ark., 2023; Kılıç ve Bayramgil, 2022).



**Şekil 4.12.** P12-Ag ve ikili ve üçlü nanopartikül katkılı P12 kompozit nanoliflere ait FT-IR spektrumları.

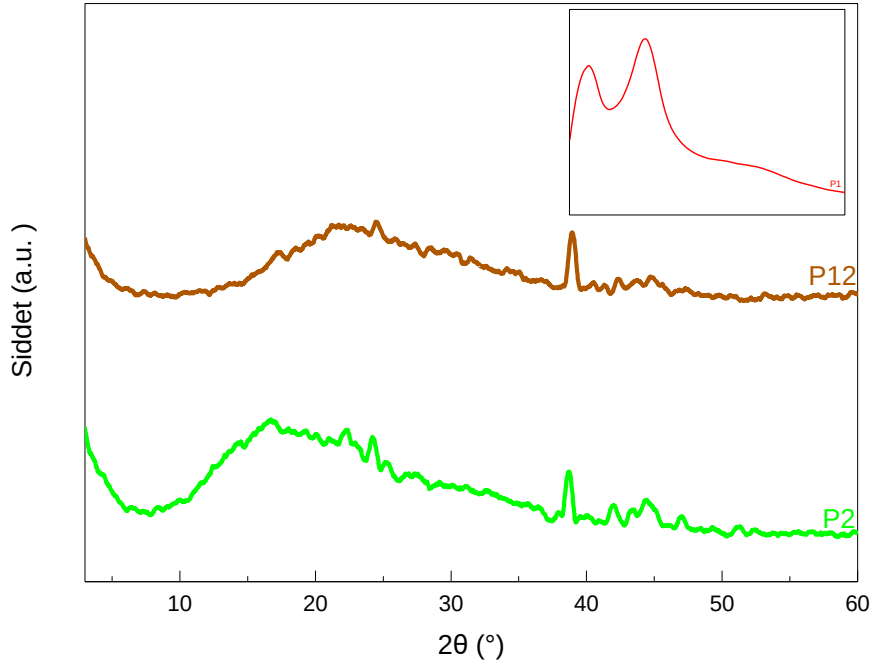
Şekil 4.12'de P12-Ag tek katkılı nanolifi ile ikili (P12-Ag-ZnO, P12-Ag-MG, P12-ZnO-MG) ve üçlü (P12-Ag-ZnO-MG) nanopartikül katkılı P12 kompozit nanoliflerine ait FT-IR spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Beş farklı nanokompozit sisteminin spektrumları bir arada incelendiğinde, P12 matrisinin temel karakteristik bantları olan C=O gerilmesi ( $\sim 1753 \text{ cm}^{-1}$ ), -CH gerilmesi ( $\sim 2966\text{--}2930 \text{ cm}^{-1}$ ), -CH eğilmesi ( $\sim 1453 \text{ cm}^{-1}$ ) ve C-O-C gerilme titreşimleri ( $\sim 1055\text{--}1081 \text{ cm}^{-1}$ ) tüm numunelerde aynı konum ve profilde korunmaktadır. P12-Ag spektrumu referans olarak alındığında, ikili ve üçlü katkılı sistemlerin spektrumlarının P12-Ag ile neredeyse özdeş olduğu görülmektedir. İkinci ve üçüncü nanopartikülün (ZnO ve/veya MG) eklenmesi, P12-Ag spektrumunda herhangi bir yeni absorpsiyon bandı oluşturmamış, mevcut bantlarda belirgin bir kayma veya şiddet değişimi meydana getirmemiştir. Bu durum, nanopartikül sayısının ve çeşitliliğinin artmasının polimer matrisin kimyasal yapısını etkilemediğini göstermektedir.

P12-Ag-ZnO-MG üçlü kompozit nanolifin spektrumu üç farklı nanopartikül türünü bir arada barındırmasına rağmen diğer nanokompozit spektrumlarıyla aynı absorpsiyon bantlarını sergilemektedir. Üçlü katkı sisteminde de yeni bantların ortaya çıkmaması ve mevcut bantların konum ve şiddetlerinin korunması, Ag, ZnO ve MG nanopartiküllerinin polimer matrisle güçlü kimyasal bağ oluşturmadığını ve polimer zincir yapısını değiştirmeden fiziksel olarak lif matrisine dahil edildiğini kanıtlamaktadır.

Genel olarak değerlendirildiğinde, tek katkılı P12-Ag'dan üçlü katkılı P12-Ag-ZnO-MG sistemine kadar tüm kompozit nanoliflerin FT-IR spektrumlarının P12 matris spektrumuyla büyük ölçüde örtüştüğü belirlenmiştir. Nanopartikül türü veya sayısından bağımsız olarak, polimer matrise ait karakteristik absorpsiyon bantlarında herhangi bir kayma, genişleme, yeni bant oluşumu veya şiddet değişimi saptanmamıştır. Bu sonuç, elektroeğirme sürecinde nanopartiküllerin polimer matris ile kimyasal reaksiyona girmediğini ve polimer zincir yapısının bozulmadığını ortaya koymaktadır. Nanopartiküller, polimer matris içinde fiziksel dağılım yoluyla konumlanmış olup P12 karışımının kimyasal bütünlüğü tüm nanokompozit sistemlerinde korunmuştur (Hu ve ark., 2018).

#### 4.3.2. XRD Sonuçları

XRD analizleri, Ag, ZnO ve MG nanopartiküllerinin polimer matris içerisinde heterojen çekirdeklenme merkezleri gibi davranarak polimer zincirlerinin düzenli paketlenmesini ve kristal faz oluşumunu destekleyebildiğini göstermektedir (Alaris ve ark., 2023). Bu çekirdeklenme etkisi, kristallik derecesindeki artışla ilişkili olarak kompozit yapının mekanik dayanımına ve termal kararlılığına katkı sağlayabilir. Bu durum, düşük orandaki %0,5 nanopartikül katkısının yapısal bütünlük üzerinde olumlu bir etki oluşturduğunu desteklemektedir (Eryildiz ve ark., 2025)

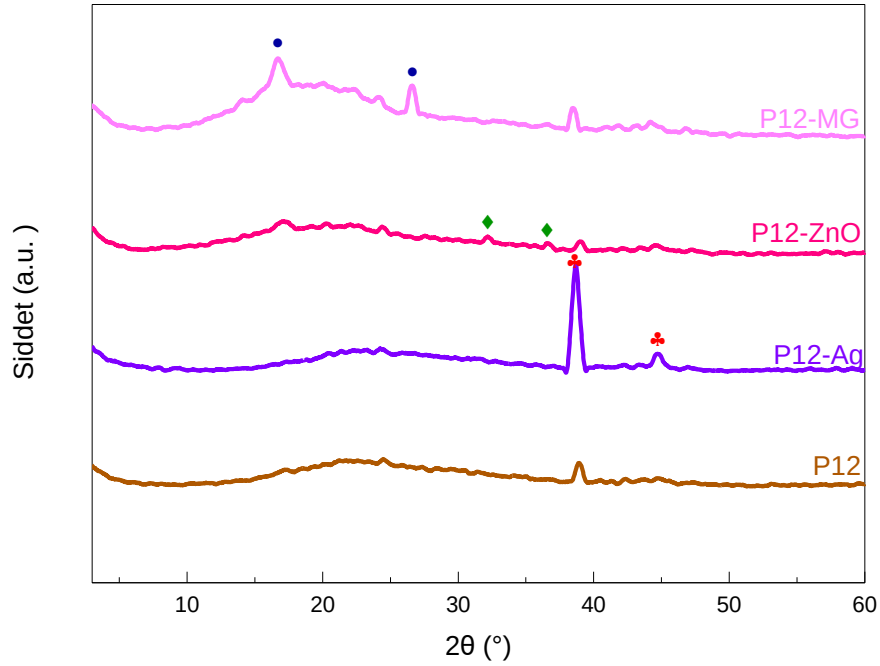


**Şekil 4.13.** Elektroeğrilmiş PLA (P2) ve P12 (HPC/PLA) karışım nanoliflerine ait XRD spektrumları (Eklenti: HPC (P1) nanolifine ait XRD spektrumu).

Şekil 4.13'de elektroeğrilmiş saf HPC (P1), saf PLA (P2) ve HPC/PLA karışım (P12) nanoliflerine ait XRD spektrumları karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır. P12 karışım nanolifine ait XRD spektrumu incelendiğinde, amorf yayılımın baskınlığını koruduğu ancak P2'ye ait kristalin piklerin şiddetinin azaldığı görülmektedir. Bu durum, P1 ile P2 arasındaki hidrojen bağı etkileşimleri ve zincir yumağının kristal örgü oluşumunu engellediğini düşündürmektedir. Selüloz türevi

içeren elektroeğrilmiş kompozitlerde de kristalliğin azaldığı rapor edilmiştir (Pervez ve ark., 2022).

P12 karışım nanolifinin XRD spektrumunda, geniş amorf yayılımın yanı sıra  $2\theta \approx 38,5^\circ$  civarında küçük ancak keskin bir pik dikkat çekmektedir; benzer bir pik P2 spektrumunda da gözlenmiştir. Baskın olarak amorf karakter sergileyen bu sistemde söz konusu dar ve yüksek şiddetli pikin polimer matrisin yapısından kaynaklanması kristalografik açıdan olası değildir. Bu nedenle ilgili pik, yapısal bir özellik olarak değil ölçüm koşullarına bağlı donanımsal bir artefakt olarak değerlendirilmiştir. Elektroeğrilmiş nanoliflerin gözenekli yapısı nedeniyle X-ışınlarının bir kısmı numuneden geçerek alüminyum numune tutucuya ulaşabilmekte ve burada kırınımına uğramaktadır. Nitekim alüminyumun *fcc* kristal yapısına ait (111) düzlemi, JCPDS verilerine göre  $2\theta \approx 38,47^\circ$ 'de karakteristik bir pik vermektedir.



**Şekil 4.14.** Tek nanopartikül katkılı P12 kompozit nanoliflere ait XRD spektrumları.

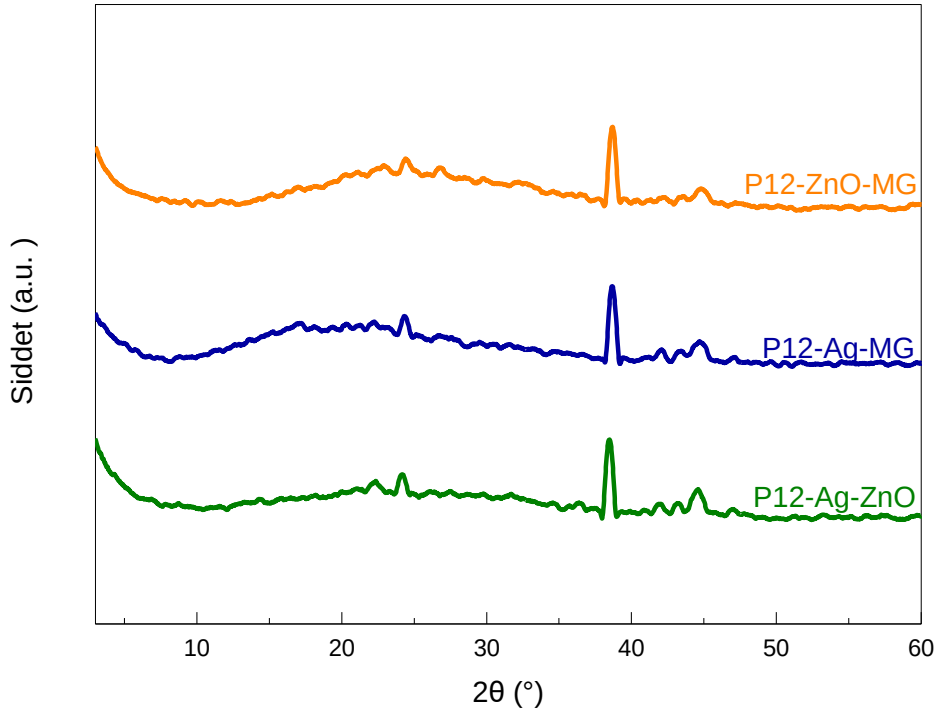
Şekil 4.14'de tek nanopartikül katkılı P12 kompozit nanoliflere ait XRD spektrumları karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır. P12-Ag kompozit nanolifin XRD spektrumunda  $2\theta \approx 38,1^\circ$  ve  $44,3^\circ$ 'de sırasıyla *fcc* Ag'nin (111) ve (200) düzlemlerine ait keskin pikler gözlenmiştir. Bu pikler JCPDS veri kartı (No: 04-0783) ile uyumlu olup Ag nanopartiküllerin kristal yapıda oluştuğunu doğrulamaktadır (Shameli ve ark., 2010). (111) pikinin yüksek şiddeti, daha önce P12 spektrumunda görülen Al tutucu kaynaklı artefakt pikini maskeleymiştir. Sonuç olarak gümüş nanopartiküller polimer matris içinde *fcc* kristal yapılarını koruyarak başarıyla sentezlenmiştir.

P12-ZnO kompozit nanolifin XRD spektrumunda  $15-25^\circ$  aralığındaki geniş amorf yayılım P12 matrisin düşük kristalliğini koruduğunu göstermektedir. Bunun yanında  $2\theta \approx 31,7^\circ$ ,  $34,4^\circ$  ve  $36,2^\circ$ 'de sırasıyla hekzagonal Wurtzit ZnO'nun (100), (002) ve (101) düzlemlerine ait keskin pikler belirlenmiş olup bu değerler JCPDS referans verisi (No: 36-1451) ile uyumludur. Amorf yayılımın P12 karışımındaki forma benzer biçimde devam etmesi, ZnO nanopartiküllerinin polimer zincirlerinin kristallenmesini teşvik etmediğine işaret etmektedir. Her ne kadar ZnO'nun uygun koşullarda heterojen çekirdeklenme ajanı olarak davranabildiği bilinse de (Boro, Kashyap ve Moholkar, 2021), elektroeğirme-deki hızlı çözücü buharlaşması ve yüksek jet gerilmesi zincir hareketliliğini kısıtlayarak bu etkiyi baskılamıştır. Dolayısıyla ZnO, matris içinde kendi kristal yapısını koruyan ancak polimer morfolojisini değiştirmeyen ayrı bir faz olarak bulunmaktadır (Heydari-Majd ve ark., 2022).

P12-MG kompozit nanolifinin XRD spektrumunda  $2\theta \approx 26,4^\circ$ 'de yayvan ancak belirgin bir pik gözlenmiş olup bu pik MG'nin (002) düzlemine aittir. Grafenin ileri derecede oksitlenerek GO'ya dönüşmesi durumunda bu pikin kaybolması ve  $2\theta \approx 10-12^\circ$  civarında yeni bir pik oluşması beklenmektedir (Viprya, Kumar ve Kowshik, 2023). Ancak mevcut spektrumda düşük açılı böyle bir pik bulunmaması,  $\text{HNO}_3$  modifikasyonunun grafitik tabakalanmayı büyük ölçüde koruduğunu ve tam bir GO dönüşümü gerçekleşmediğini göstermektedir (Kılıç, 2019). Öte yandan P12-MG spektrumunda  $2\theta \approx 16,5^\circ$ 'de belirgin ve keskin bir pik ortaya çıkmıştır. Bu pik PLA'nın  $\alpha$ -form kristallerine ait (200/110) düzlemiyle

örtüşmekte olup P12 ve P12-ZnO sistemlerinde gözlenmeyen kısmî bir kristallenmeye işaret etmektedir. MG yüzeyindeki oksijenli fonksiyonel gruplar PLA zincirleriyle hidrojen bağı kurarak güçlü bir ara yüzey etkileşimi sağlamakta, ayrıca iki boyutlu grafen tabakalarının yüksek yüzey alanı etkin bir heterojen çekirdeklenme yüzeyi oluşturmaktadır. Böylece elektroëğirmenin hızlı katılşma kinetiğine rağmen PLA zincirlerinin bölgesel olarak düzenlenmesi mümkün olmaktadır. Bu bulgu, MG'nin yalnızca bir dolgu değil aynı zamanda kristallenmeyi yönlendiren bir nükleasyon ajanı olarak işlev gördüğünü ortaya koymaktadır (Eryildiz ve ark., 2025).

Genel olarak değerlendirildiğinde, elde edilen XRD bulguları, P12 kompozit nanoliflerine ait XRD spektrumlarında yer alan katkı bileşenlerinin kendi kristal yapılarını koruyarak polimer matris içerisinde bulunduğunu ve sistemin kristalografik bütünlüğünün bozulmadan fonksiyonel özelliklerin kazandırılabilirdiğini ortaya koymaktadır.



**Şekil 4.15.** İkili nanopartikül katkılı P12 kompozit nanoliflere ait XRD spektrumları.

Şekil 4.15’de ikili nanopartikül katkılı P12 kompozit nanoliflerine ait XRD spektrumları karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır. P12-Ag-ZnO, P12-Ag-MG ve

P12-ZnO-MG kompozit nanoliflerine ait XRD spektrumları incelendiğinde, tüm sistemlerde  $2\theta \approx 15-25^\circ$  aralığındaki geniş amorf yayılımın korunduğu görülmektedir. Bu durum, ikili nanopartikül katkılarına rağmen P12 matrisin amorf karakterinin büyük ölçüde değişmediğini göstermektedir. Her üç spektrumda  $2\theta \approx 38,1^\circ$  ve  $44,2^\circ$  civarında keskin pikler gözlenmiştir. Ag içeren sistemlerde bu pikler *fcc* Ag'nin (111) ve (200) düzlemleriyle uyumlu görünse de aynı piklerin Ag içermeyen P12-ZnO-MG numunesinde de benzer şiddette ortaya çıkması, bu sinyallerin doğrudan gümüş fazına atfedilemeyeceğini düşündürmektedir. Daha önce P12 spektrumunda tartışıldığı üzere, nanoliflerin gözenekli yapısı nedeniyle X-ışınlarının alüminyum altlıktan kırınımına uğraması bu piklerin kaynağı olarak değerlendirilmiştir. Bu nedenle pik yorumlarında yalnızca konuma değil numune bileşimine de dikkat edilmelidir.

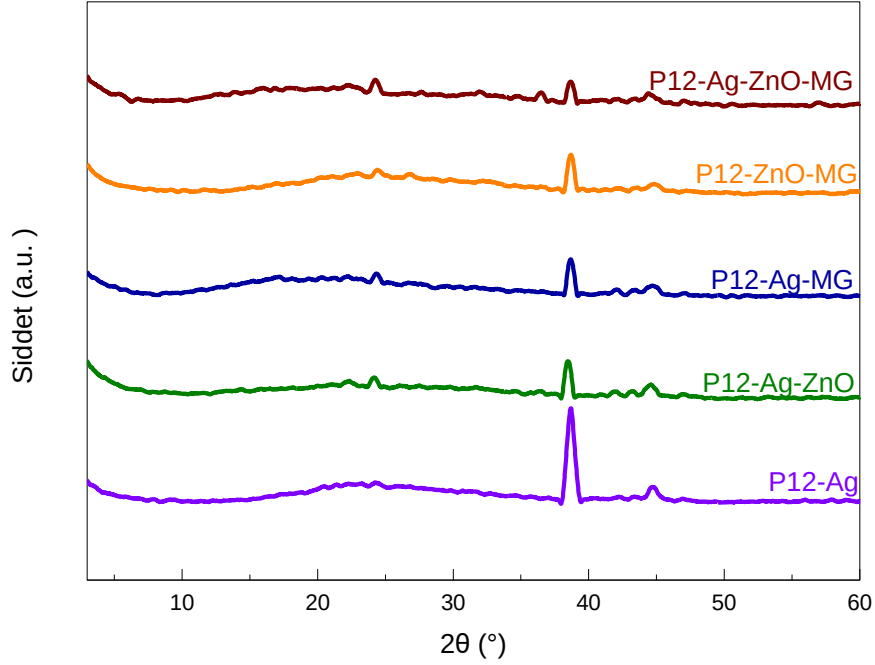
Tüm sistemlerde düşük açılı bölgedeki ( $\approx 15-25^\circ$ ) geniş bantlar, HPC'nin amorf karakteri ile PLA'nın sınırlı kristalin düzeninin oluşturduğu hibrit morfolojiyi yansıtmaktadır. Nanopartikül ilavesi bu polimer zincir paketlenmesini temelden bozmamış, matris kristallliği katkıları sonrasında da korunmuştur.

P12-Ag-ZnO spektrumunda  $13-45^\circ$  aralığında ek kırınım sinyalleri gözlenmiş, ancak çoklu ve keskin bağımsız faz setleri oluşmamıştır. Piklerin sınırlı sayıda ve orta genişlikte olması, Ag ve ZnO'nun makroskobik kümeler halinde ayrışmadan küçük kristalit boyutunda ve homojen dağılımda bulunduğunu göstermektedir. P12-Ag-MG sisteminde de polimer matris bantları baskın kalmış, grafene özgü keskin grafitik pikler belirginleşmemiştir, bu da MG'nin iyi dağıldığına ve aglomerasyon oluşmadığına işaret etmektedir. P12-ZnO-MG nanolifinde ise ZnO'ya ait çoklu kristalin pik setlerinin keskin biçimde ayrışmaması, ZnO'nun da küçük kristalit boyutunda homojen dağıldığını desteklemektedir.

Sonuç olarak tüm ikili nanokompozit sistemlerinde piklerin görece geniş yapıda ve sınırlı sayıda olması, nanopartiküllerin polimer matrisi içinde aglomerasyon oluşturmadan nanometrik ölçekte dağıldığını göstermektedir. İkili katkıları polimer kristallliğini bozacak bir faz ayrışmasına neden olmamış, aksine matrise entegre edilmiş küçük kristalitli takviye fazları oluşturmuştur. Bu yapısal bütünlük, lif sürekliliği ve mekanik kararlılık açısından avantaj sağlayarak söz konusu



kompozitlerin koruyucu tekstil ve yüz maskeleri uygulamaları için uygun bir nanokompozit sistem oluşturduğunu göstermektedir.



**Şekil 4.16.** P12-Ag ve ikili ve üçlü nanopartikül katkılı P12 kompozit nanoliflere ait XRD spektrumları.

Şekil 4.16’da P12-Ag ve ikili ve üçlü nanopartikül katkılı P12 kompozit nanoliflerine ait XRD spektrumları karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır.

Üçlü katkılı sistemde pik sayısının daha da arttığı ve  $16,95^\circ$ ,  $21,03^\circ$ ,  $24,28^\circ$ ,  $36,52^\circ$ ,  $38,66^\circ$ ,  $44-45^\circ$  ve  $47-49^\circ$  bölgelerinde çoklu yansımaların olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte piklerin yine görece geniş yapıda olması ve keskin, bağımsız faz setlerinin oluşmaması, üç katkının da büyük kristal kümeler oluşturmadan nanodispers halde matrise entegre olduğunu göstermektedir. Katkı sayısındaki artışa rağmen polimer bantlarının korunması, kompozit yapıda ciddi bir faz ayrışması ya da kristal bütünlüğün bozulmasının gerçekleşmediğini açıkça ortaya koymaktadır.

Tekli sistemden ikili ve üçlü sistemlere doğru ilerledikçe:

- pik sayısı artmakta,
- ancak pikler geniş ve örtüşen karakter göstermekte,
- keskin ve yoğun bağımsız kristal faz kümeleri oluşmamaktadır,
- FWHM değerleri küçük kristalit boyutuna işaret etmektedir.

Bu bulgular birlikte değerlendirildiğinde, nanopartiküllerin polimer matrisi içerisinde **nanometrik ölçekte, homojen ve aglomera olmadan dağıldığı** sonucuna varılmaktadır. Katkıların kristal morfolojiyi bozmak yerine polimer zincirleriyle uyumlu bir şekilde entegre olması, kompozit sistemde yapısal sürekliliğin korunmasını sağlamaktadır. Tekli → ikili → üçlü katkıları kristal yapı üzerinde önemli bir faz ayrışmasına neden olmamakta, aksine çoklu fonksiyonel nanopartiküllerin polimer matrisi içerisinde dengeli ve homojen bir dağılım sergilediği kararlı bir nanokompozit sistem oluşturmaktadır. Bu morfoloji, hem mekanik dayanımın korunması hem de artan fonksiyonel yüzey alanı sayesinde filtrasyon ve antimikrobiyal uygulamalar için yapısal açıdan avantajlı bir sistem sunmaktadır.

#### 4.3.3. SEM Sonuçları

Saf polimer ve nanopartikül katkılanmış polimer nanoliflerin yüzey ve morfolojik özellikleri SEM ile açıklanmıştır. Bu değerlendirmeyi yaparken nanopartiküllere özgü karakteristik özellikler için Çizelge 4.4. kullanılmıştır.

**Çizelge 4.4.** Kullanılan Nanopartikül Katkı Maddelerinin Karakterizasyon Özellikleri (Mhsen ve Al-Ogaidi, 2026).

| Özellik                       | Nanopartikül türü                        |                                              |                                                 |
|-------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------------------|
|                               | Ag NP                                    | ZnO NP                                       | MG (Modifiye Grafen)                            |
| Kristal Boyutu (XRD-Scherrer) | 14,16 nm                                 | 38,34 nm                                     | Kalınlık: ~0,7–1,0 nm (tek tabaka)              |
| Lateral Boyut                 | 10–30 nm (küresel)                       | 30–50 nm çap; uzunluk 100–500 nm (nanoçubuk) | 0,5–5 µm (tabaka)                               |
| Morfoloji                     | Küresel / yarı-küresel                   | Nanoçubuk (wurtzite yapıda)                  | 2D nanotabaka/ kırışık tabaka                   |
| Kristal Yapısı                | fcc (yüzey merkezli kübik)               | Hegzagonal wurtzite                          | Hekzagonal (grafit-benzeri, bozulmuş)           |
| Elektriksel İletkenlik        | $6,3 \times 10^7$ S/m (bulk)             | $10^{-2}$ – $10^0$ S/m (yarıiletken)         | $10^2$ – $10^3$ S/m (indirgenmiş GO benzeri)    |
| İletkenlik Tipi               | Metalik iletken (n-tipi taşıyıcı baskın) | n-tipi yarıiletken ( $E_g \approx 3,37$ eV)  | Yarı-metalik / yarıiletken ( $\pi$ -konjuge ağ) |

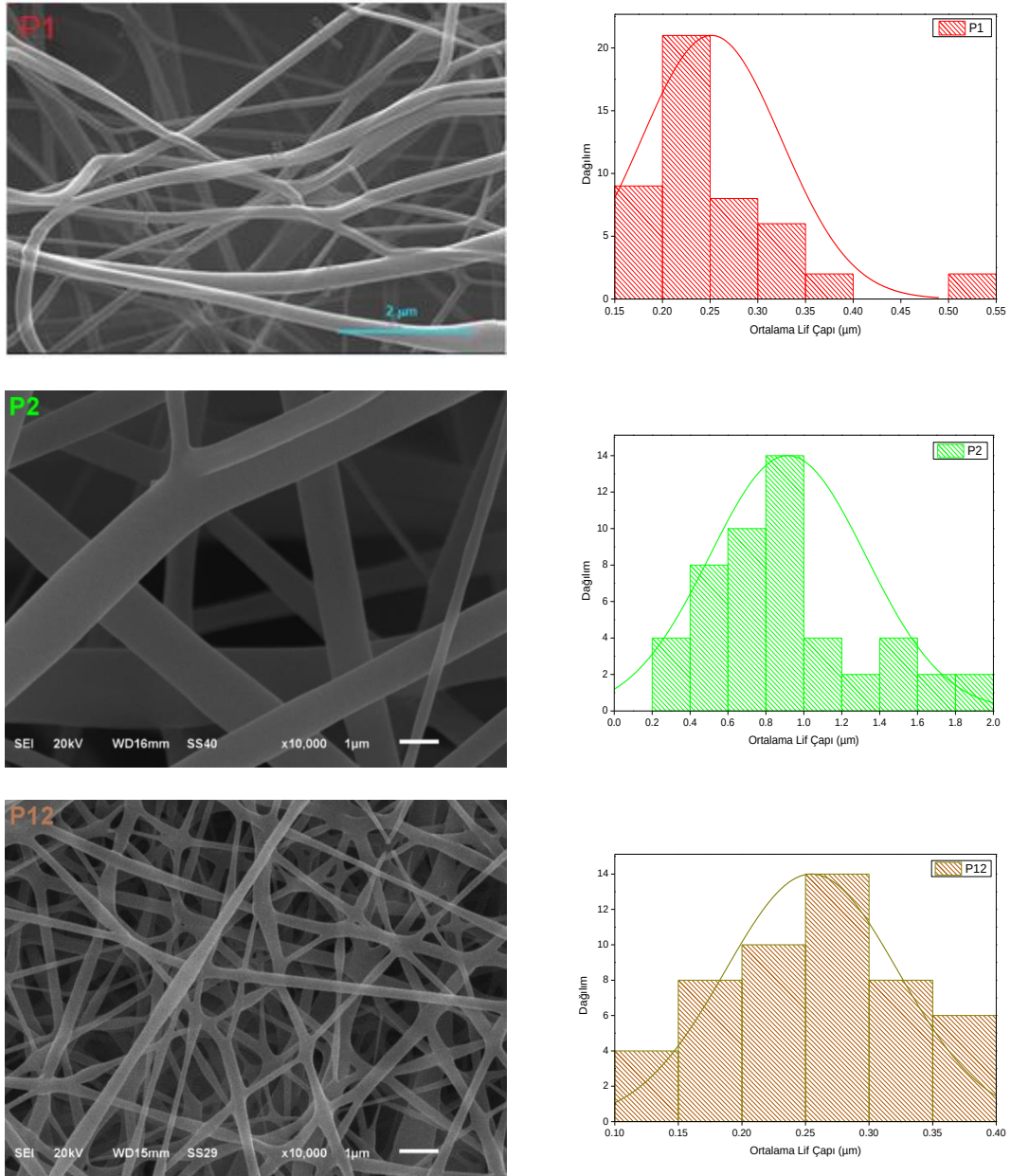
Çizelge 4.4’de sunulan elektriksel iletkenlik değerleri, elektroëğirme sürecinde kritik bir rol oynamaktadır. Elektroëğirme sırasında polimer çözeltisine uygulanan yüksek voltaj (tipik olarak 15–25 kV), çözelti içindeki yük taşıyıcılarını harekete geçirerek Taylor konisi oluşumunu ve jet uzamasını sağlar. Bu süreçte, nanopartikül katkı maddelerinin elektriksel iletkenliği doğrudan çözelti iletkenliğini ve dolayısıyla nanolif morfolojisini etkiler.

Ag nanopartikülleri ( $6,3 \times 10^7$  S/m), metalik iletkenliği sayesinde çözelti iletkenliğini en fazla artıran katkı maddesidir. Yüksek çözelti iletkenliği → güçlü elektrostatik çekme kuvveti → daha ince jet oluşumu → daha küçük nanolif çapı zincirini tetikler. Bu nedenle Ag katkılı kompozit nanoliflerde (P12-Ag, P13-Ag, P23-Ag) genel olarak daha ince nanolifler beklenmektedir. Benzer şekilde, MG'nin yarı-metalik iletkenliği ( $10^2$ – $10^3$  S/m) de çözelti iletkenliğine katkıda bulunarak lif incelmesini destekler, ancak MG'nin 2D tabaka yapısı aynı zamanda çözelti viskozitesini artırarak bu etkiyi kısmen dengeleyebilir.

ZnO nanoçubukları ise yarıiletken karakterdedir ( $10^{-2}$ – $10^0$  S/m) ve çözelti iletkenliğine katkısı Ag'ye kıyasla çok daha sınırlıdır. Bununla birlikte, ZnO'nun çubuksu morfolojisi çözelti reolojisini değiştirebilir ve jet kararsızlığını artırarak dolaylı olarak lif çapını etkileyebilir. Üçlü katkı sistemlerinde (Ag -ZnO -MG) ise bu üç farklı iletkenlik düzeyinin sinerjistik etkisi, çözelti iletkenliğini optimize ederek kontrollü lif çapı elde edilmesini mümkün kılar.

Daha ince nanolifler → daha yüksek yüzey alanı → daha fazla nanopartikül yüzey maruziyeti → artırılmış antibakteriyel aktivite, UV Emilimi ve yüzey ıslatılabilirliği anlamına gelmektedir. **Bu nedenle nanopartikül iletkenliği, yalnızca bir fiziksel özellik değil, aynı zamanda nihai ürünün fonksiyonel performansını belirleyen kritik bir tasarım parametresidir.**

Şekil 4.17.'de elektroğrılmış P1, P2 ve P12 karışım nanoliflerine ait SEM görüntüsü ve ortalama lif çapları karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır. Çalışmamızda elektroğirme yöntemi ile üretilen P1 nanoliflerin ortalama lif çapı yaklaşık 0,250 µm olarak belirlenmiş olup, elde edilen liflerin homojen, sürekli ve boncuksuz bir morfoloji sergilediği gözlemlenmiştir; bu çap değeri, literatürde HPC bazlı elektroğrılmış nanolifler için rapor edilen değerlerle yüksek derecede uyum göstermekte olup, örneğin  $0,262 \pm 0,034$  µm lif çapı bildiren çalışma (Momeni ve ark., 2024) ve yaklaşık  $0,260 \pm 0,030$  µm çapında HPC nanoliflerin elde edildiği çalışma (Zhang ve ark., 2016) ile örtüşmektedir; ayrıca lif çap dağılımının dar bir aralıkta ve tek modlu karakter göstermesi, elektroğirme sürecinin kararlı bir jet oluşumu altında gerçekleştirildiğini ve işlem parametrelerinin başarılı bir şekilde optimize edildiğini ortaya koymakta olup, bu tür homojen nanolif yapıların yüksek özgül yüzey alanı ve kontrol edilebilir gözenek boyutu sayesinde özellikle biyomedikal uygulamalarda avantaj sağladığı literatürde açıkça belirtilmektedir (Ahne ve ark., 2018).

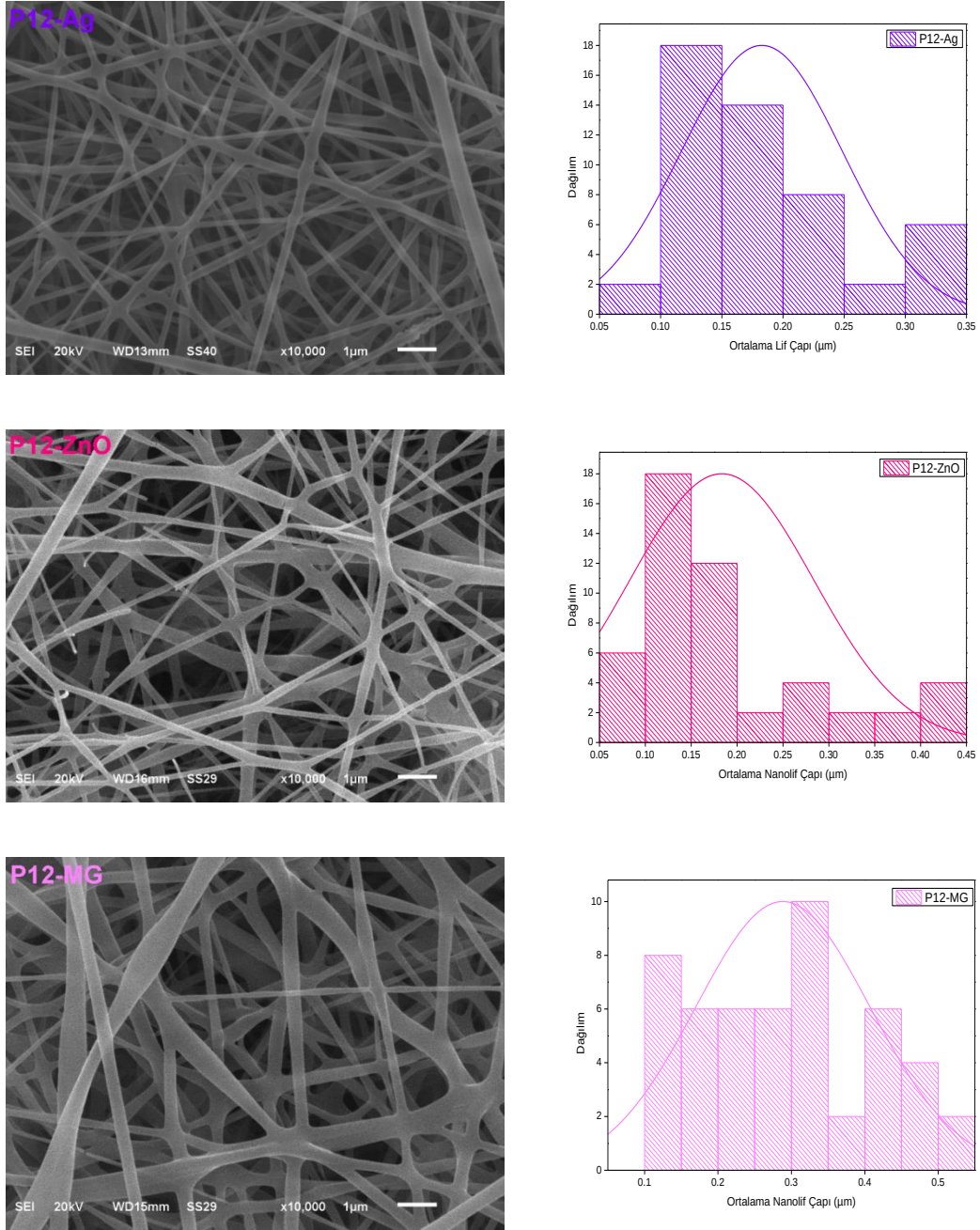


**Şekil 4.17.** Elektroeğrilmiş P1, P2 ve P12 nanoliflerine ait SEM görüntüsü ve ortalama lif çapları.

Elektroeğirme yöntemi ile üretilen P2 nanoliflerin ortalama lif çapı yaklaşık 0,920 μm olarak belirlenmiş olup, bu değerin P1 nanolifine kıyasla daha yüksek çıkmasının temel nedeni PLA'nın çözelti özellikleri ve elektroeğirme davranışı ile doğrudan ilişkilidir; literatürde PLA lif çaplarının 0,35–1,90 μm aralığında değişebildiği (Gu ve Ren, 2005) ve yaklaşık  $0,817 \pm 0,388$  μm seviyelerinde elde

edilebildiği (Macías-Naranjo ve ark., 2025) rapor edilmiştir; PLA sistemlerinde lif çapının artmasının başlıca nedeni, yüksek molekül ağırlığına bağlı olarak artan yumak büyüklüğü ve buna bağlı olarak artan çözelti viskozitesidir, zira viskozite artışı jetin gerilerek incelmesini sınırlandırarak daha kalın lif oluşumuna yol açmaktadır (Doustgani ve Ahmadi, 2016), ayrıca PLA'nın genellikle düşük iletkenliğe sahip organik çözücülerde çözülmesi, elektrostatik gerilme kuvvetlerinin azalmasına ve jet incelmesinin sınırlandırılmasına neden olarak lif çapının artmasına katkı sağlamaktadır (You ve ark., 2006); buna ek olarak yüksek polimer derişimi ve akış hızının artması da lif çapını artıran parametreler arasında yer almakta olup (Gu ve Ren, 2005), tüm bu faktörler birlikte değerlendirildiğinde bu çalışmada elde edilen 0,920  $\mu\text{m}$  çapındaki PLA nanoliflerin literatürle uyumlu olduğu ve daha yüksek lif çapının malzemenin reolojik ve elektrostatik özelliklerinden kaynaklandığı sonucuna varılmaktadır.

P12 karışımından elektroğirme yöntemi ile elde edilen nanoliflerin ortalama çapı yaklaşık 0,251  $\mu\text{m}$  olarak belirlenmiş olup, bu değerin saf PLA sistemine kıyasla belirgin şekilde azalmasının temel nedeni karışımın çözelti özelliklerinde meydana gelen değişimdir; nitekim saf PLA liflerinin genellikle daha yüksek viskozite ve düşük iletkenlik nedeniyle daha büyük çaplarda ( $\sim 0,8\text{--}1,9 \mu\text{m}$ ) oluştuğu rapor edilirken (Gu ve Ren, 2005), HPC ilavesi sistemin hidrofilik karakterini artırarak çözelti iletkenliğini yükseltmekte ve jet üzerinde etkili elektrostatik gerilme kuvvetlerini artırarak liflerin daha fazla incelmeye neden olmaktadır; ayrıca HPC'nin daha düşük moleküler etkileşim yoğunluğu ve zincir hareketliliği, PLA'nın yüksek yumak yoğunluğunu kısmen azaltarak viskozitenin düşmesine ve jet uzamasının kolaylaşmasına katkı sağlamaktadır (Shukla ve ark., 2005); bu durum literatürde çözelti iletkenliğinin artması ve viskozitenin azalmasının lif çapını küçülttüğünü gösteren çalışmalarla da uyumlu olup (You ve ark., 2006), sonuç olarak HPC katkısı ile elde edilen 0,251  $\mu\text{m}$  çapındaki nanoliflerin hem saf HPC sistemine yakın değerler sergilediği hem de saf PLA'ya kıyasla önemli ölçüde incelendiği ve bunun temel olarak çözelti reolojisi ve elektrostatik özelliklerdeki iyileşmeden kaynaklandığı değerlendirilmiştir.



**Şekil 4.18.** Tek nanopartikül katkılı P12 kompozit nanoliflere ait SEM görüntüsü ve ortalama lif çapları.

Şekil 4.18’de tek nanopartikül katkılı P12 kompozit nanoliflerine ait SEM görüntüsü ve ortalama lif çapları karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır. SEM görüntülerine göre HPC/PLA esaslı sistemlerde katkı türü lif morfolojisini belirgin biçimde etkilemiştir. Ortalama lif çapları P12-Ag için 0,183  $\mu\text{m}$ , P12-ZnO için 0,181  $\mu\text{m}$  ve P12-MG için 0,288  $\mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir. Buna göre en ince lifler

Ag ve ZnO katkılı P12 kompozit nanoliflerde elde edilmiş, nitrik asitle modifiye edilmiş grafen (MG) içeren kompozit nanolifde ise lif çapı artmıştır. Görüntüsel olarak da P12-Ag ve P12-ZnO numunelerinde daha ince ve daha sıkı bir lif ağı, P12-MG numunesinde ise daha kalın, yer yer daha dolgun ve daha kompakt lifler dikkat çekmektedir.

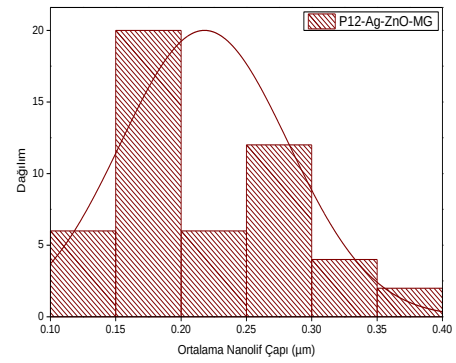
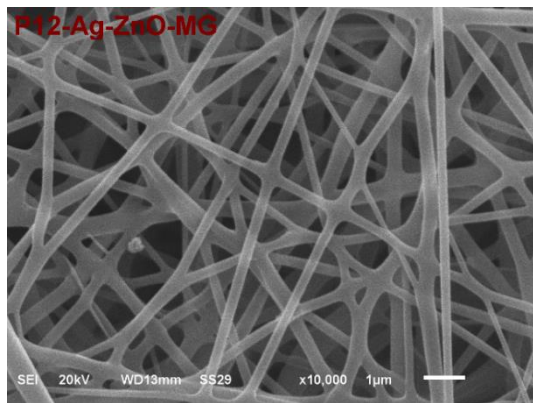
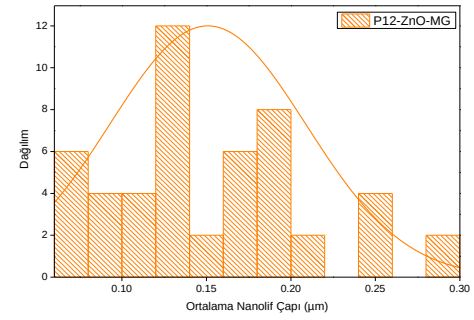
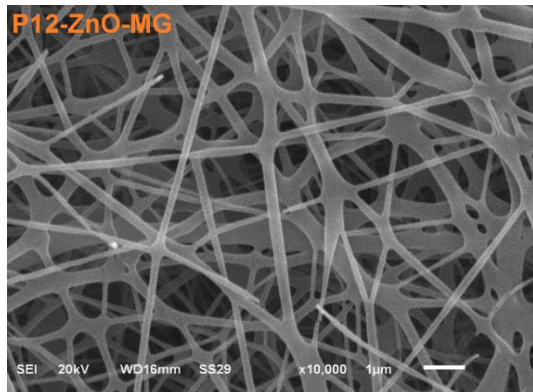
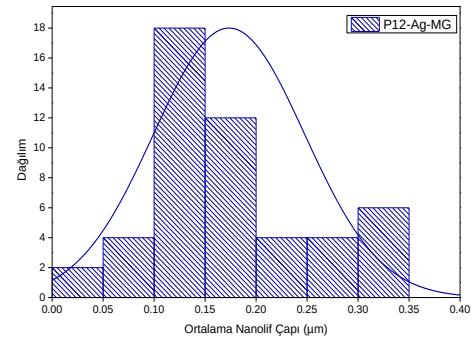
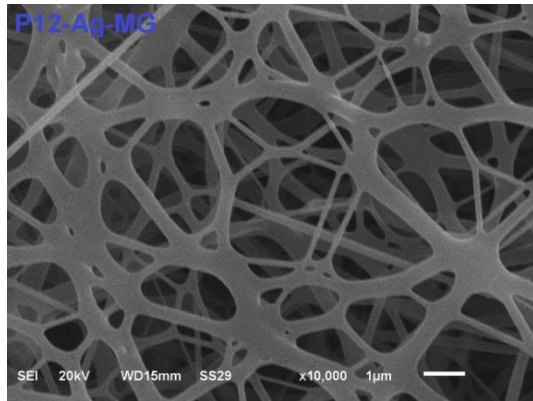
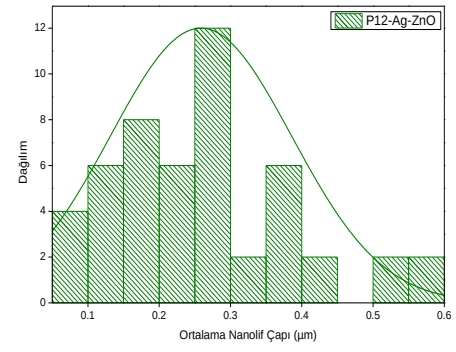
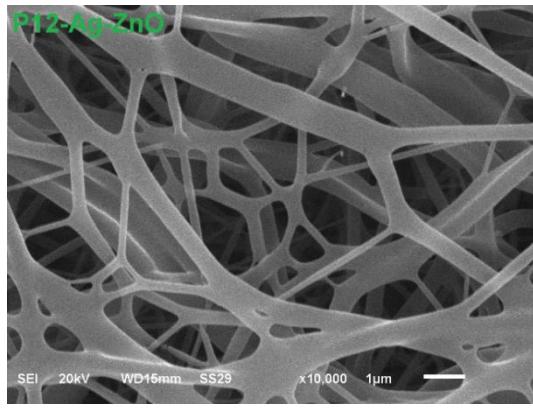
P12 nanolif karışımına AgNP ilavesi sonrasında lif çapının azaldığı gözlenmiştir. Bu durumun, AgNP'lerin elektroğirme sırasında polimer jetinin taşıdığı yük yoğunluğunu artırarak jet üzerinde daha güçlü elektrostatik gerilme kuvvetleri oluşturmaya bağlı olduğu düşünülmektedir. Artan yüklenme ile birlikte jet daha etkin biçimde incelmekte, daha kolay uzayıp gerilebilmekte ve sonuç olarak daha ince çaplı nanoliflerin oluşumu teşvik edilmektedir. Bununla uyumlu şekilde, AgNP katkısının polimer çözeltisinin elektriksel iletkenliğini yükseltmesi de jetin daha kararlı ve yoğun bir şekilde gerilmesine katkı sağlayarak nanolif çapındaki azalmanın olası bir diğer mekanizması olarak değerlendirilebilir. Literatür verileriyle uyumlu olarak, yüksek elektriksel iletkenliğe sahip AgNP yapıya dahil edilmesi, polimer çözeltisinin toplam iletkenliğini artırmaktadır (Barani, 2014). Çözelti iletkenliğindeki bu artış, elektroğirme sürecinde elektriksel çekim kuvvetlerinin daha etkin olmasını sağlamakta ve böylece saf polimer liflerine kıyasla daha ince çaplı AgNP/kompozit nanoliflerin üretilmesine olanak tanımaktadır (Jin ve ark., 2005). Boncuklu morfolojinin gözlenmemesi, elektroğirme sürecinin kararlı ilerlediğini ve lif oluşumunun kesintisiz gerçekleştiğini göstermektedir. Bu bulgu, ilgili numunelerde uniform/lineer morfolojiye sahip, düzenli ve sürekli nanolif yapısının elde edildiğini desteklemektedir.

P12-ZnO kompozit nanolifinde, lif morfolojisinde belirgin bir incelme etkisi gözlemlenmiştir. Katkisız P12 için 0,251  $\mu\text{m}$  olan ortalama lif çapı, ZnO katkısıyla birlikte 0.181  $\mu\text{m}$  seviyesine gerilemiştir. Bu çap azalması, literatürdeki benzer çalışmalarla tam bir uyum içerisindedir. Örneğin Goncharova ve ark. (2020), PLLA/ZnO kompozit membranlar üzerine yaptıkları çalışmada, ZnO ilavesinin tüm oranlarda lif çapında yaklaşık %40'a varan bir düşüşe neden olduğunu rapor etmiştir. Çalışmamızda elde edilen sonuçlar da bu bulguyu destekler niteliktedir. Nanokompozit yapıda meydana gelen bu morfolojik değişim, çözelti



parametrelerindeki farklılaşmaya dayandırılabilir. Literatürde belirtildiği üzere ZnO nanopartiküllerinin varlığı, çözelti iletkenliğinde bir artışa ve buna bağlı olarak viskozitede bir düşüşe yol açmaktadır. İletkenlikteki artış, elektroçekim sürecinde polimer jeti üzerindeki yük yoğunluğunu artırarak elektriksel germe kuvvetlerini güçlendirir. Eş zamanlı olarak viskozitedeki düşüş, polimer jetinin elektrik alan altında akışa karşı direncini azaltarak daha rahat uzamasına olanak tanır (Zhang ve ark., 2021). Bu iki mekanizmanın sinerjistik etkisi, P12-ZnO kompozit nanolifinde gözlemlenen ince ve homojen nanolif oluşumunun temel nedenidir.

Ag ve ZnO nanopartiküllerinin lif azaltıcı etkisinin aksine, yapıya MG eklendiğinde lif çapında bir artış eğilimi gözlemlenmiştir. Katkısız P12 karışım nanolifinde 0,251  $\mu\text{m}$  olan ortalama lif çapı, MG ilavesiyle 0,288  $\mu\text{m}$  değerine yükselmiştir. Şekil 4.18'de verilen P12-MG histogramı ve SEM görüntüleri birlikte değerlendirildiğinde, nanokompozit yapının morfolojik olarak Ag ve ZnO sistemlerinden ayrıştığı görülmektedir. Histogram verileri, lif çapı dağılımının 0.10–0.55  $\mu\text{m}$  gibi oldukça geniş bir aralığa yayıldığını ve yapının polidispers (çok boyutlu) bir karakter kazandığını göstermektedir. Özellikle 0,35  $\mu\text{m}$  ve üzerinde oluşan yığılmalar, SEM görüntülerindeki kalın şerit benzeri lif oluşumlarıyla birebir örtüşmektedir. Bu morfolojik kalınlaşma ve heterojenlik, karbon bazlı nano yapıların polimer matrisiyle kurduğu güçlü etkileşimlere dayanmaktadır. Literatürde, grafen türevlerinin miktarındaki artışın çözelti viskozitesini artırdığını ve buna bağlı olarak lif çaplarını artırdığını rapor edilmiştir (Aydogdu ve ark., 2018). PCL/grafen sisteminde grafen varlığında ortalama lif çapının arttığı rapor edilmiştir (Ginestra ve ark., 2016). Benzer şekilde PAN/GO sisteminde GO oranı arttıkça lif çapının 184 nm'den 314,5 nm'ye yükseldiği bildirilmiştir (Demir ve ark., 2025). MG söz konusu olduğunda, kenarlarında oluşan oksijenli fonksiyonel gruplar polimer zincirleriyle daha güçlü etkileşim kurabilir. Bu etkileşim bazı sistemlerde iletkenlik artışından daha baskın biçimde viskozite artışı, ağ yapısı oluşumu veya agregasyon eğilimi doğurabilir. Nitekim grafen katkısının çözeltinin reolojik özelliklerini değiştirdiği ve yapısal etkileşimler nedeniyle morfolojiyi belirgin biçimde etkilediği bildirilmiştir (Huang ve ark., 2015) (Huang ve ark., 2019).



**Şekil 4.19.** İkili ve üçlü nanopartikül katkılı P12 kompozit nanoliflere ait SEM görüntüleri ve ortalama lif çapları.

Şekil 4.19’da ikili ve üçlü nanopartikül katkılı P12 kompozit nanoliflere ait SEM görüntüsü ve ortalama lif çapları karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır. Elektroeğirme yöntemiyle üretilen P12 nanoliflerde nanopartikül kombinasyonlarının lif morfolojisi ve çapı üzerinde belirgin ve doğrusal olmayan etkiler oluşturduğu gözlenmiştir. Ortalama lif çapları P12-Ag-ZnO (0,259  $\mu\text{m}$ ), P12-Ag-MG (0,171  $\mu\text{m}$ ), P12-ZnO-MG (0,151  $\mu\text{m}$ ) ve P12-Ag-ZnO-MG (0,220  $\mu\text{m}$ ) olarak belirlenmiştir. SEM görüntüleri ile birlikte değerlendirildiğinde, bu sistemlerde lif çapının yalnızca katkı türüne değil, aynı zamanda katkılar arası etkileşimlere bağlı olarak değiştiği anlaşılmaktadır.

P12-Ag-ZnO kompozit nanolifte çapın 0,259  $\mu\text{m}$  seviyesine yükselmesi, artan katkı miktarının viskoziteyi baskın hale getirmesi ve polimer zincirleri arasına yerleşen partiküllerin yarattığı hacimsel şişme etkisiyle açıklanmaktadır. Bu morfolojik dönüşüm, nanopartiküllerin sadece yüzeyde kalmayıp polimer matrisi tarafından etkin bir şekilde fiziksel olarak tutulduğunu doğrulamaktadır. Viskozite, elektroegirme ile üretilen liflerin çapını belirlemede yüzey gerilimi ve çözelti iletkenliğine kıyasla daha baskın bir rol oynamaktadır. Liu ve ark. (2022), PLGA temelli elektroegirme sistemlerinde çözelti iletkenliğinde artış gözlenirse dahi, lif çapını belirlemede viskozitenin yüzey gerilimi ve iletkenliğe kıyasla daha baskın bir parametre olduğunu, viskozitenin yükselmesiyle jetin uzama/incelme kapasitesinin sınırlandırılarak daha kalın liflerin oluşabildiğini rapor etmiştir. Bu yaklaşım, P12-Ag-ZnO kompozit sisteminde ortalama lif çapının 0,259  $\mu\text{m}$ ’ye yükselmesini açıklamak açısından doğrudan destekleyicidir. Tekli katkılarda (P12-Ag: 0,183  $\mu\text{m}$ ; P12-ZnO: 0,181  $\mu\text{m}$ ) nanopartiküllerin çözeltinin yük taşınımını artırması jetin elektostatik alan altında daha fazla gerilmesini kolaylaştırarak lif incelmelerini teşvik ederken, ikili Ag–ZnO sisteminde nanopartikül yükünün artması ve nanopartikül–polimer/nanopartikül–nanopartikül etkileşimlerinin güçlenmesiyle çözelti viskozitesinin belirginleştiği, buna bağlı olarak jetin akış direncinin artıp incelmenin baskılandığı anlaşılmaktadır.

P12-Ag-MG kompozit nanolife ait SEM görüntüsü, sürekli ve birbirine iyi bağlanan liflerden oluşan yüksek gözenekli bir ağ yapısını göstermektedir. Liflerin genel morfolojisi boyunca belirgin bir boncuklanma problemi gözlenmemesi,

elektroeğirme jetinin kararlı ilerlediğine ve polimer zincirlerinin lif oluşumunu desteklediğine işaret eder. Bununla birlikte görüntüde yer yer lif birleşmeleri/köprülenmeler ile daha kalın “ağ düğümleri” olduğu da seçilmektedir, bu durum, çözücü buharlaşma kinetiği ve nanopartikül varlığının reolojik/iletkenlik kaynaklı etkileriyle liflerin bazı noktalarda kısmi temas-füzyon göstermesiyle ilişkilendirilebilir. Genel olarak bu tip “ağ benzeri” mimari, gözenekli yapının sürekliliğini korurken lifler arası bağlantılanmayı da artırmaktadır. P12-Ag-MG kompozit nanolifinde ortalama lif çapının  $0,171\ \mu\text{m}$ 'ye kadar azalması, ikili katkı sisteminin elektroeğirme jetini aynı anda hem elektriksel hem de mikroyapısal olarak daha fazla inceltmeye zorlamasıyla açıklanabilir: Ag nanopartiküller çözeltinin yük taşıma kapasitesini/iletkenliğini artırarak elektrik alan altında jet üzerinde daha yüksek elektrostatik gerilme kuvvetleri oluşturur ve jetin daha fazla uzayıp incelmesini sağlar,  $\text{HNO}_3$  ile modifiye grafen ise yüzeyinde kazandığı fonksiyonel gruplar sayesinde P12 matrisinde daha iyi ara yüzey etkileşimi ve daha homojen dağılım eğilimi göstererek nanopartikül kaynaklı yerel yük birikimini düzenler ve jet kararlılığını destekler. Bu sinerjik etki sonucunda, Ag'nin iletkenlik temelli inceltici etkisi grafen modifikasyonunun ara yüzey/dağılım katkısıyla pekişmiş, tekli MG katkısında görülebilen viskozite artışı veya olası aglomerasyonun kalınlaştırıcı etkisi baskılanmış ve böylece P12 ( $0,251\ \mu\text{m}$ ) ve P12-Ag ( $0,183\ \mu\text{m}$ ) numunelerine kıyasla lifler daha ince bir aralığa taşınarak en düşük çap P12-Ag-MG'de elde edilmiştir (Liu ve ark., 2017).

P12-ZnO-MG kompozit nanolifinde en düşük lif çapının elde edilmesi, katkıların sinerjik etkisini göstermektedir. Literatürde GO ve türevlerinin elektroeğirme çözeltilerinde hem iletkenliği artırabildiği hem de polimer zincirleri ile etkileşime girerek lif oluşum mekanizmasını değiştirebildiği belirtilmiştir (Huang ve ark., 2015). Ayrıca uygun oranlarda GO ilavesinin lif çapını azaltabildiği PCL polimer sistemlerinde gösterilmiştir (Mohammadi ve ark., 2017). Bu bağlamda ZnO'nun sağladığı iletkenlik artışı ile MG'nin katkısı birleşerek jetin daha fazla uzamasına neden olmuş ve en ince lifler elde edilmiştir (Nguyen ve ark., 2024).

P12-Ag-ZnO-MG kompozit nanolifinde ortalama lif çapı  $0,220\ \mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir. Bu değer, ZnO-MG ( $0,151\ \mu\text{m}$ ) ve Ag-MG ( $0,171\ \mu\text{m}$ ) sistemlerine kıyasla daha yüksek olmakla birlikte, Ag-ZnO ( $0,259\ \mu\text{m}$ ) sistemine göre daha

düşük olup, üçlü nanopartikül katkısının lif morfolojisi üzerinde dengeleyici bir etki oluşturduğunu göstermektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde, üçlü sistemde liflerin genel olarak sürekli, homojen ve yapısal bütünlüğünü koruyan bir morfoloji sergilediği gözlenmektedir. Bu durum, çoklu nanopartikül içeren sistemlerde sıklıkla karşılaşılan agregasyon ve faz ayrımı problemlerinin sınırlı kaldığını ve sistemin belirli bir uyum içinde çalıştığını göstermektedir.

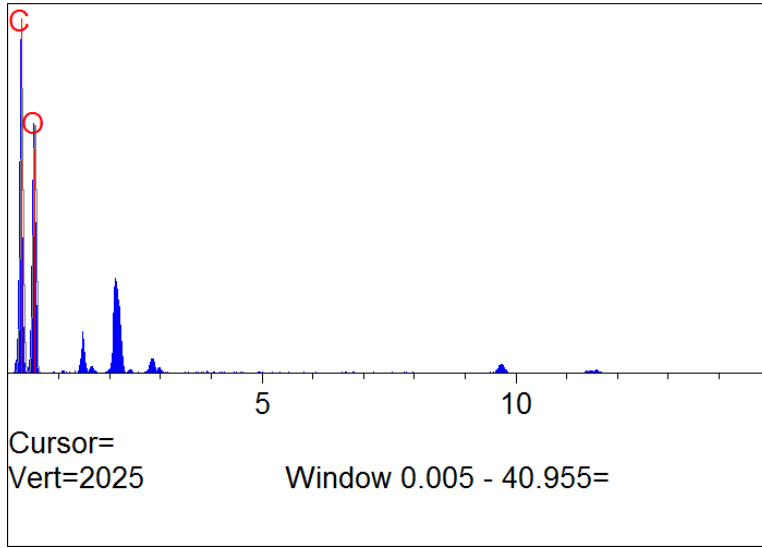
Elektroeğirme sürecinde lif çapı, çözeltinin elektriksel iletkenliği ile viskozitesi arasındaki hassas dengeye bağlı olarak şekillenmektedir. Ag ve ZnO nanopartikülleri çözeltinin iletkenliğini artırarak jetin elektrostatik olarak daha fazla uzamasını teşvik ederken, MG yüksek yüzey alanı ve fonksiyonel grupları sayesinde polimer zincirleri ile etkileşime girerek çözeltinin viskoelastik özelliklerini artırmaktadır. Üçlü sistemde bu iki karşıt etkinin birlikte bulunması, lif çapının aşırı incelmesini veya aşırı kalınlaşmasını engelleyerek **orta seviyede ancak kontrollü bir lif oluşumuna** yol açmıştır.

Literatürde çok bileşenli nanopartikül sistemlerinde, farklı katkıların çözeltinin elektriksel ve reolojik özelliklerini eş zamanlı olarak değiştirdiği ve bu durumun lif morfolojisinde doğrusal olmayan sonuçlar doğurduğu belirtilmektedir. Özellikle grafen türevleri içeren sistemlerde katkı miktarı ve kombinasyonuna bağlı olarak lif çapının yeniden artabildiği ve bunun çözeltideki etkileşimlerin karmaşıklığından kaynaklandığı rapor edilmiştir (Demir ve ark., 2025). Bu bağlamda, P12-Ag-ZnO-MG sisteminde gözlenen lif çapı artışı, sistemdeki nanopartiküller arasında **optimum etkileşim dengesinin kurulduğunu gösteren bir sonuç** olarak değerlendirilmiştir. Çünkü bu sistemde:

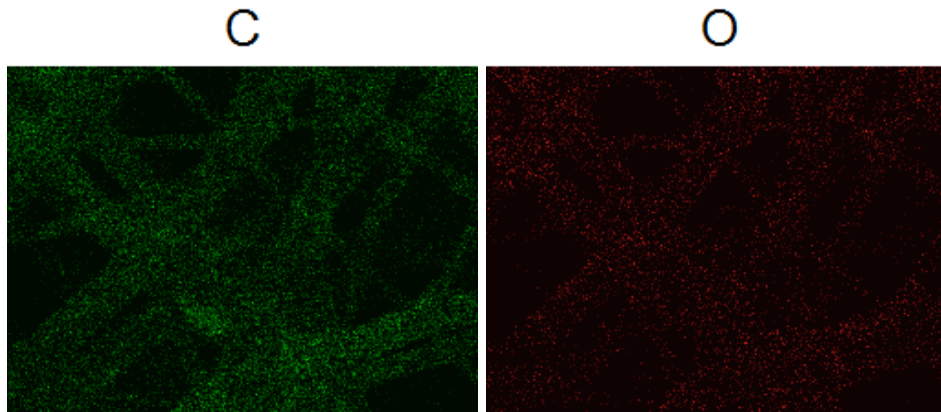
- lif sürekliliği korunmuştur
- morfolojik bozulma gözlenmemiştir
- aşırı incelmeden kaynaklı kırılgan yapı oluşmamıştır

Dolayısıyla üçlü nanopartikül katkısı, lif çapını minimize etmekten ziyade, **morfolojik kararlılığı ve yapısal bütünlüğü optimize eden bir yaklaşım** olarak öne çıkmaktadır.

#### 4.3.4. EDX ve Mapping Sonuçları

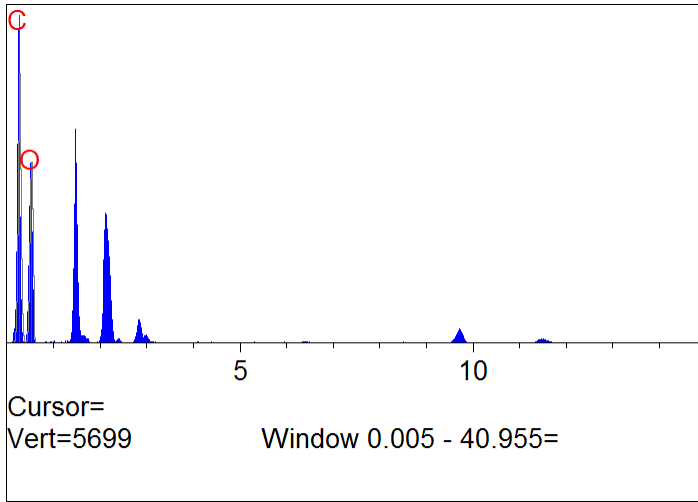


| Elt. | Line | Intensity (c/s) | Error 2-sig | Conc    | Units |       |
|------|------|-----------------|-------------|---------|-------|-------|
| C    | Ka   | 229.69          | 4.098       | 41.638  | wt. % |       |
| O    | Ka   | 182.88          | 3.609       | 58.362  | wt. % |       |
|      |      |                 |             | 100.000 | wt. % | Total |

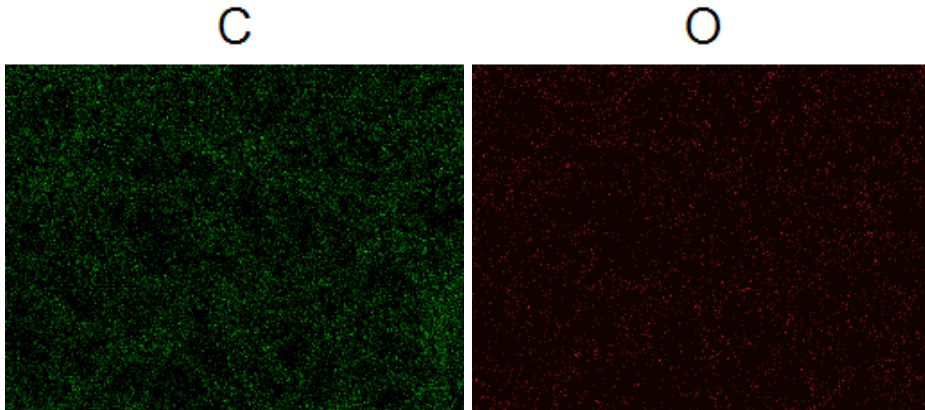


**Şekil 4.20.** P2 nanolife ait EDX ve Mapping sonuçları.

Şekil 4.20'de P2 nanolife ait EDX spektrumu ve elementel analiz sonuçları verilmiştir. Spektrumda yalnızca karbon (C) ve oksijen (O) piklerine rastlanmıştır olup nanolifin elementel bileşimi ağırlıkça %41,64 C ve %58,36 O olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, PLA'nın kimyasal yapısı ile uyumlu olup nanolifin saf olduğunu ve herhangi bir safsızlık içermediğini göstermektedir. Elementel haritalama görüntüleri, C ve O elementlerinin lif yüzeyi boyunca homojen bir dağılım sergilemiştir.



| Elt. | Line | Intensity (c/s) | Error 2-sig | Conc   | Units |  |
|------|------|-----------------|-------------|--------|-------|--|
| C    | Ka   | 667.56          | 7.022       | 45.165 | wt.%  |  |
| O    | Ka   | 411.21          | 5.516       | 54.835 | wt.%  |  |

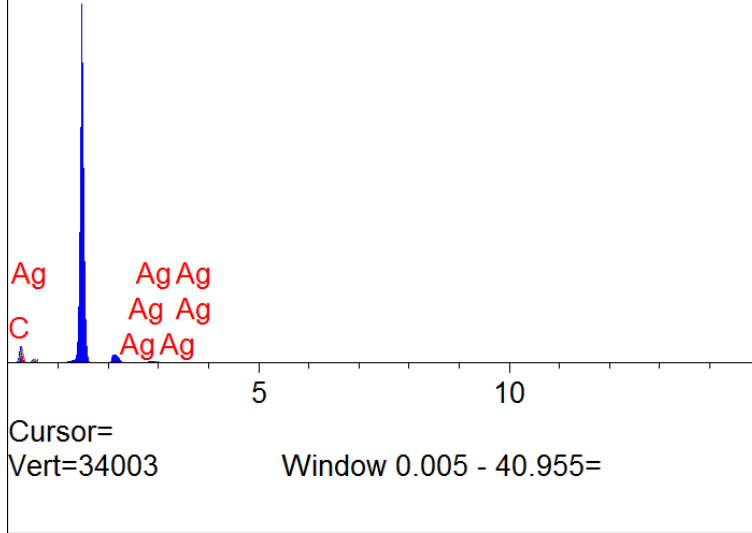


**Şekil 4.21.** P12 karışım nanolife ait EDX ve Mapping sonuçları.

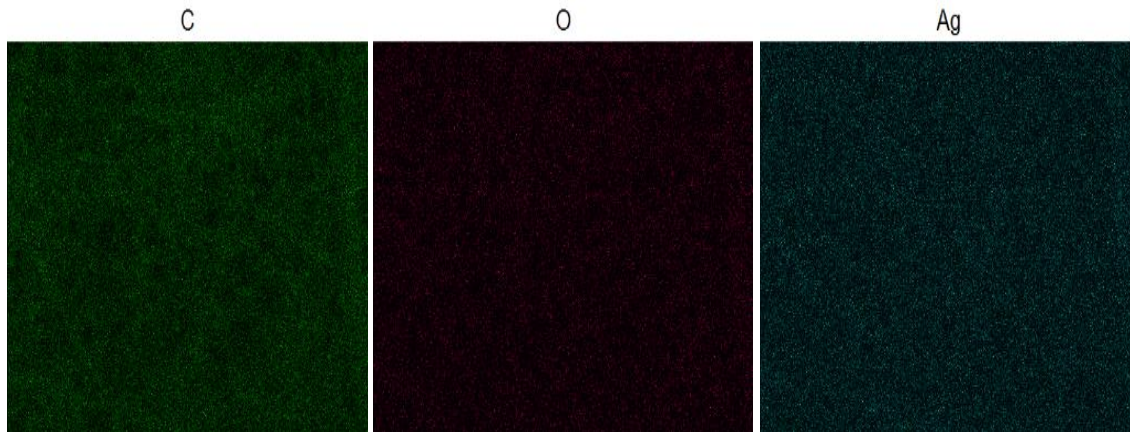
Şekil 4.21’de HPC/PLA P12 karışım nanolife ait EDX spektrumu ve elementel analiz sonuçları verilmiştir. Spektrumda yalnızca karbon (C) ve oksijen (O) piklerine rastlanmış olup numunenin elementel bileşimi ağırlıkça %45,17 C ve %54,83 O olarak belirlenmiştir. HPC ilavesiyle birlikte saf PLA nanolifine kıyasla karbon oranında artış, oksijen oranında ise azalma gözlenmiştir. Elementel haritalama görüntüleri, C ve O elementlerinin lif yüzeyi boyunca homojen bir



dağılım sergilediğini ortaya koymuş, bu durum HPC'nin PLA matrisi içerisinde topaklanmadan, düzgün biçimde dağıldığını göstermektedir.



| Elt. | Line | Intensity (c/s) | Error 2-sig | Conc    | Units |       |
|------|------|-----------------|-------------|---------|-------|-------|
| C    | Ka   | 197.96          | 3.971       | 57.162  | wt.%  |       |
| O    | Ka   | 42.21           | 2.032       | 32.448  | wt.%  |       |
| Ag   | La   | 24.06           | 2.280       | 10.390  | wt.%  |       |
|      |      |                 |             | 100.000 | wt.%  | Total |

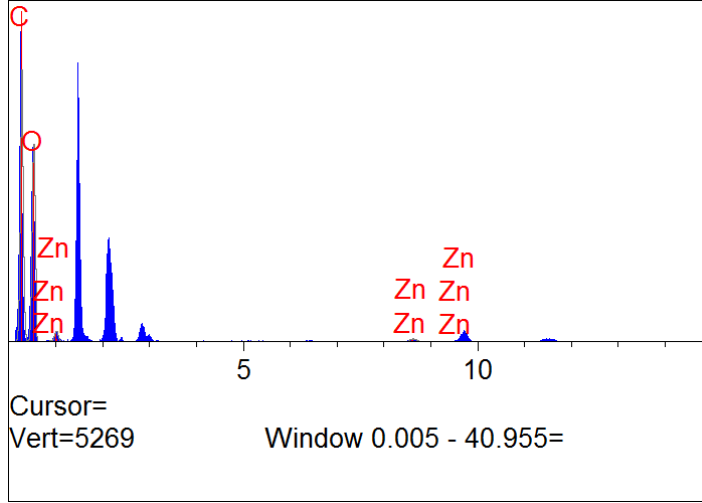


**Şekil 4.22.** P12-Ag kompozit nanolife ait EDX ve Mapping sonuçları.

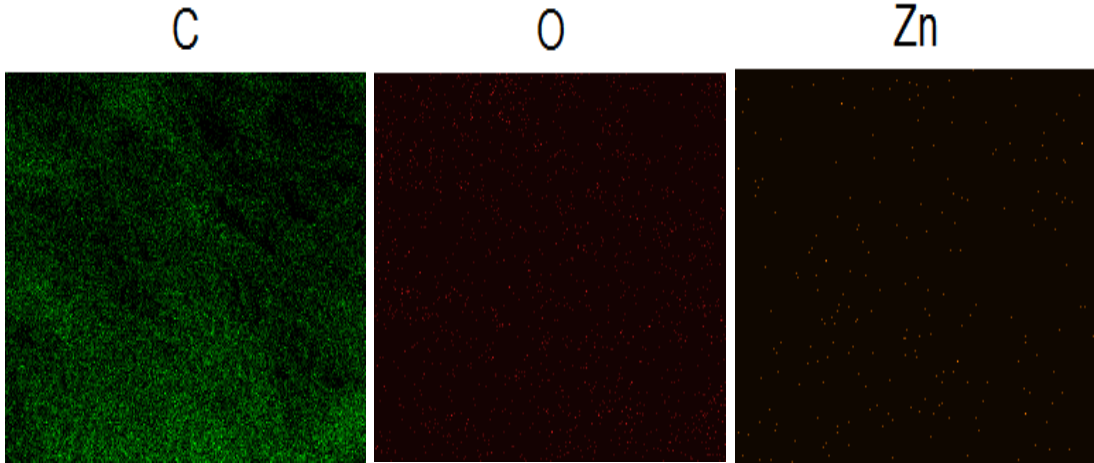
Şekil 4.22'de P12-Ag kompozit nanolife ait EDX spektrumu, elementel analiz sonuçları ve elementel haritalama (mapping) görüntüleri verilmiştir. Spektrumda C ve O piklerinin yanı sıra gümüşe (Ag) ait karakteristik pikler de gözlenmiş olup kompozit nanolifin elementel bileşimi ağırlıkça %57,16 C, %32,45 O ve %10,39 Ag olarak belirlenmiştir. Ag pikinin varlığı, gümüş nanopartiküllerinin P12



matrisine başarıyla katıldığını doğrulamaktadır. Elementel haritalama görüntüleri ise C, O ve Ag elementlerinin lif yüzeyi boyunca homojen bir dağılım sergilediğini ortaya koymuş, bu durum Ag NP'lerin polimer matris içerisinde topaklanmadan, düzgün biçimde dağıldığını göstermektedir.



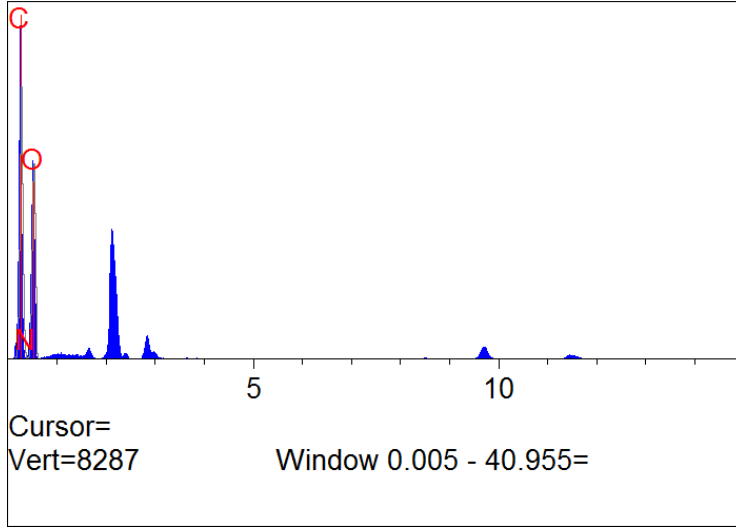
| Elt. | Line | Intensity (c/s) | Error 2-sig | Conc    | Units |       |
|------|------|-----------------|-------------|---------|-------|-------|
| C    | Ka   | 618.22          | 6.655       | 44.418  | wt. % |       |
| O    | Ka   | 412.10          | 5.445       | 54.160  | wt. % |       |
| Zn   | Ka   | 13.77           | 1.516       | 1.422   | wt. % |       |
|      |      |                 |             | 100.000 | wt. % | Total |



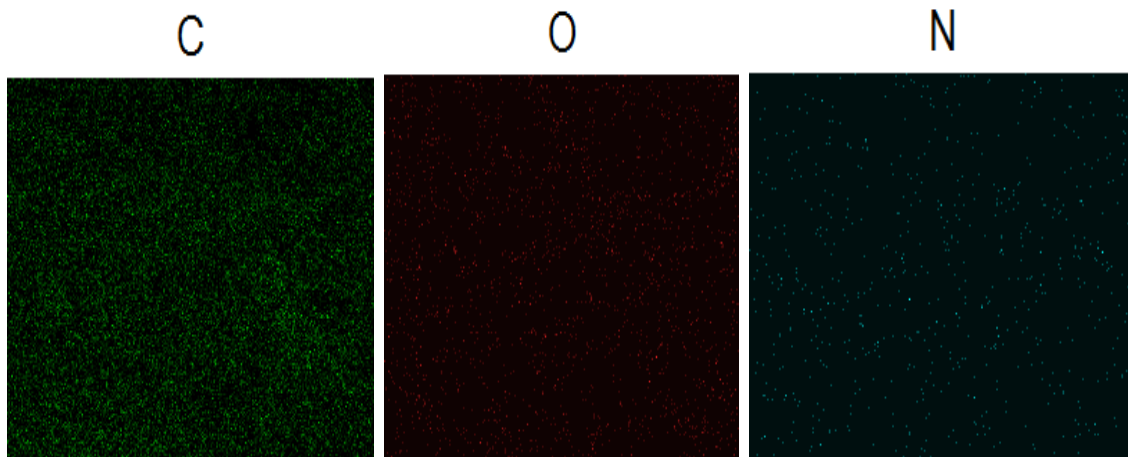
**Şekil 4.23.** P12-ZnO kompozit nanolife ait EDX ve Mapping sonuçları.

Şekil 4.23'de P12-ZnO kompozit nanolife ait EDX spektrumu, elementel analiz sonuçları ve elementel haritalama (mapping) görüntüleri verilmiştir. Spektrumda C ve O piklerinin yanı sıra çinkoya (Zn) ait karakteristik pikler de gözlenmiş olup numunenin elementel bileşimi ağırlıkça %44,42 C, %54,16 O ve %1,42 Zn olarak

belirlenmiştir. Zn pikinin varlığı, ZnO nanopartiküllerinin P12 matrisine başarıyla katıldığını doğrulamaktadır. Elementel haritalama görüntüleri ise C, O ve Zn elementlerinin lif yüzeyi boyunca homojen bir dağılım sergilediğini ortaya koymuş; bu durum ZnO nanopartiküllerinin polimer matris içerisinde topaklanmadan, düzgün biçimde dağıldığını göstermektedir.

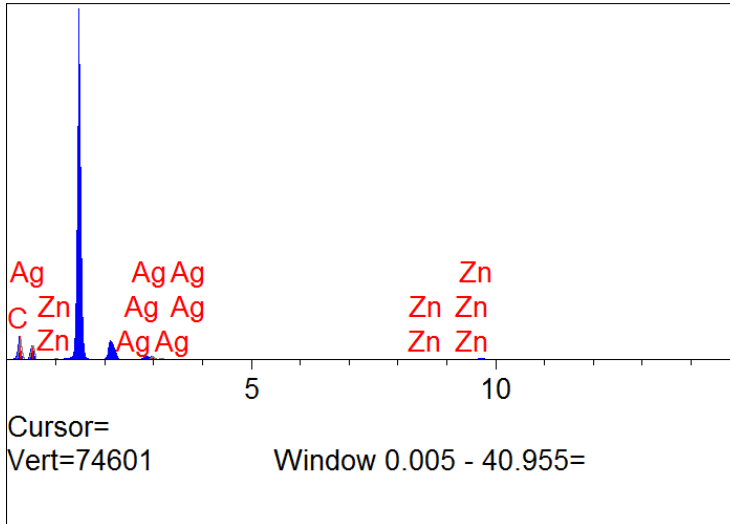


| Elt. | Line | Intensity (c/s) | Error 2-sig | Conc    | Units |       |
|------|------|-----------------|-------------|---------|-------|-------|
| C    | Ka   | 929.02          | 8.256       | 44.214  | wt. % |       |
| N    | Ka   | 0.00            | 1.569       | 0.000   | wt. % |       |
| O    | Ka   | 612.93          | 6.696       | 55.786  | wt. % |       |
|      |      |                 |             | 100.000 | wt. % | Total |

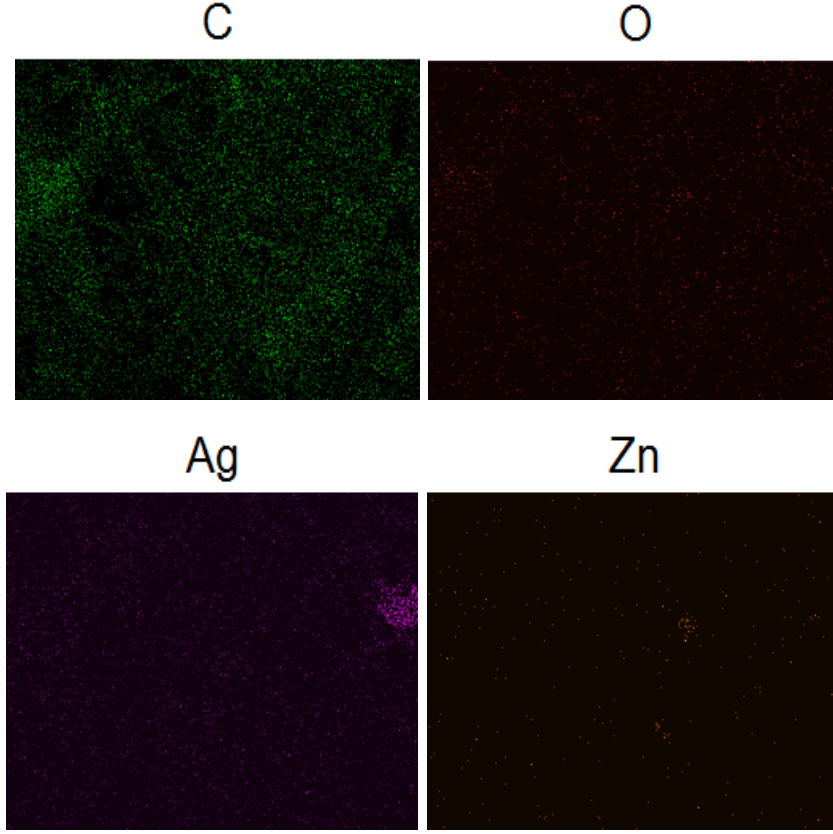


**Şekil 4.24.** P12-MG kompozit nanolife ait EDX ve Mapping sonuçları.

Şekil 4.24'de P12-MG kompozit nanolife ait EDX spektrumu, elementel analiz sonuçları ve elementel haritalama (mapping) görüntüleri verilmiştir. Spektrumda yalnızca C ve O piklerine rastlanmış olup numunenin elementel bileşimi ağırlıkça %44,21 C ve %55,79 O olarak belirlenmiştir. Azot (N) için yapılan taramada herhangi bir pik tespit edilmemiş, bu durum, nitrik asit ile yapılan modifikasyon sonrasında numune yüzeyinde kalıcı bir azot kalıntısının bulunmadığını ve yıkama işleminin etkin biçimde gerçekleştirildiğini göstermektedir. Grafenin yapısı esas olarak karbon atomlarından oluştuğundan MG ilavesi spektrumda ayrı bir karakteristik pik oluşturmamaktadır; ancak P12 karışım nanolifine kıyasla oksijen oranında belirgin bir artış (%54,83'ten %55,79'a) gözlenmiştir. Bu artış, nitrik asit ile gerçekleştirilen modifikasyon sırasında grafen kenarlarına hidroksil (–OH) gibi oksijen içeren fonksiyonel grupların kazandırıldığını ve bu oksijenli grupların yapıya ek oksijen katkısı sağladığını doğrulamaktadır. Elementel haritalama görüntüleri, C ve O elementlerinin lif yüzeyi boyunca homojen bir dağılım sergilediğini ortaya koymuş; bu durum MG'nin P12 matrisi içerisinde toplanmadan, düzgün biçimde dağıldığını göstermektedir.

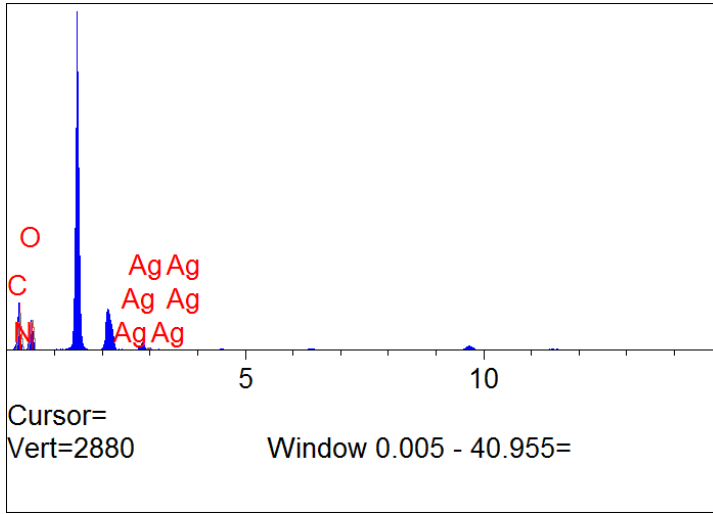


| Elt. | Line | Intensity (c/s) | Error 2-sig | Conc    | Units |       |
|------|------|-----------------|-------------|---------|-------|-------|
| C    | Ka   | 622.83          | 6.843       | 42.272  | wt.%  |       |
| O    | Ka   | 400.72          | 5.724       | 44.443  | wt.%  |       |
| Zn   | Ka   | 21.00           | 2.319       | 2.146   | wt.%  |       |
| Ag   | La   | 131.25          | 4.441       | 11.139  | wt.%  |       |
|      |      |                 |             | 100.000 | wt.%  | Total |



**Şekil 4.25.** P12-Ag-ZnO kompozit nanolife ait EDX ve Mapping sonuçları.

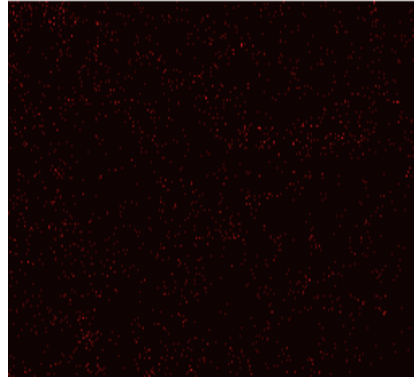
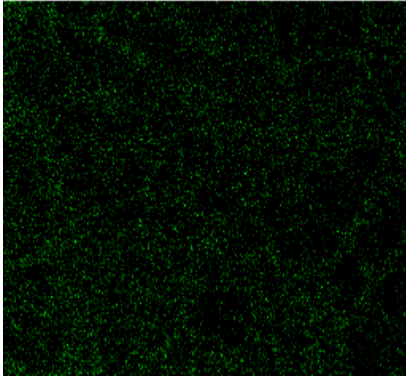
Şekil 4.25'de P12-Ag-ZnO kompozit nanolife ait EDX spektrumu, elementel analiz sonuçları ve elementel haritalama (mapping) görüntüleri verilmiştir. Spektrumda C ve O piklerinin yanı sıra hem Ag'ye hem de çinkoya (Zn) ait karakteristik pikler birlikte gözlenmiş olup numunenin elementel bileşimi ağırlıkça %42,27 C, %44,44 O, %2,15 Zn ve %11,14 Ag olarak belirlenmiştir. Ag ve Zn piklerinin spektrumda eş zamanlı olarak yer alması, gümüş ve ZnO nanopartiküllerinin P12 matrisine birlikte ve başarıyla katıldığını doğrulamaktadır. Elde edilen değerler tek katkılı nanokompozit liflerle karşılaştırıldığında, Ag oranının P12-Ag numunesindeki seviyeyle (%10,39) uyumlu olduğu, Zn oranının ise P12-ZnO numunesine (%1,42) kıyasla bir miktar arttığı görülmektedir. Elementel haritalama görüntüleri, C, O, Ag ve Zn elementlerinin lif yüzeyi boyunca homojen bir dağılım sergilediğini ortaya koymuş; bu durum Ag ve ZnO NP'lerinin birbirlerinden bağımsız olarak polimer matris içerisinde topaklanmadan, düzgün biçimde dağıldığını ve iki bileşenin bir arada uyumlu bir nanokompozit yapı oluşturduğunu göstermektedir.



| Elt. | Line | Intensity<br>(c/s) | Error<br>2-sig | Conc    | Units |       |
|------|------|--------------------|----------------|---------|-------|-------|
| C    | Ka   | 45.84              | 1.920          | 41.680  | wt. % |       |
| N    | Ka   | 0.00               | 0.497          | 0.000   | wt. % |       |
| O    | Ka   | 34.10              | 1.639          | 54.150  | wt. % |       |
| Ag   | La   | 3.61               | 1.023          | 4.170   | wt. % |       |
|      |      |                    |                | 100.000 | wt. % | Total |

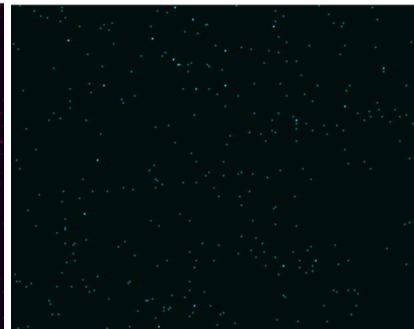
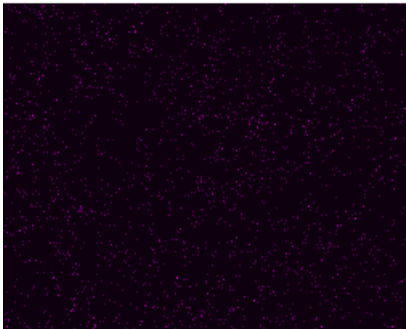
C

O



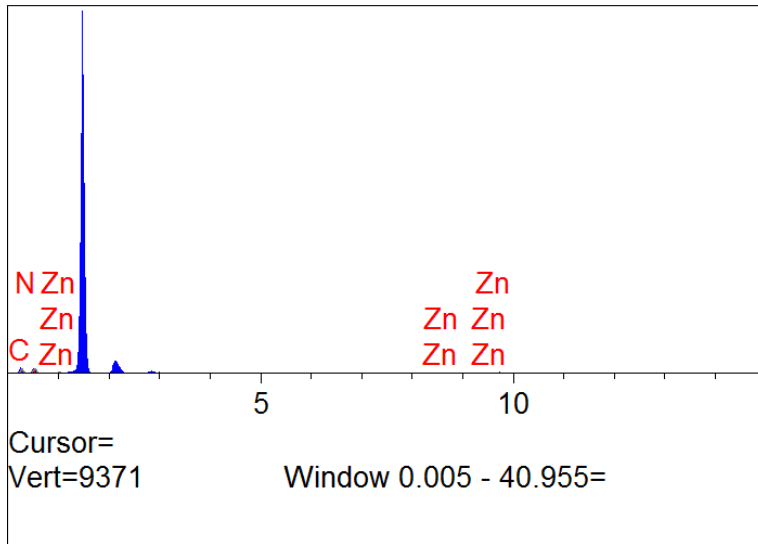
Ag

N

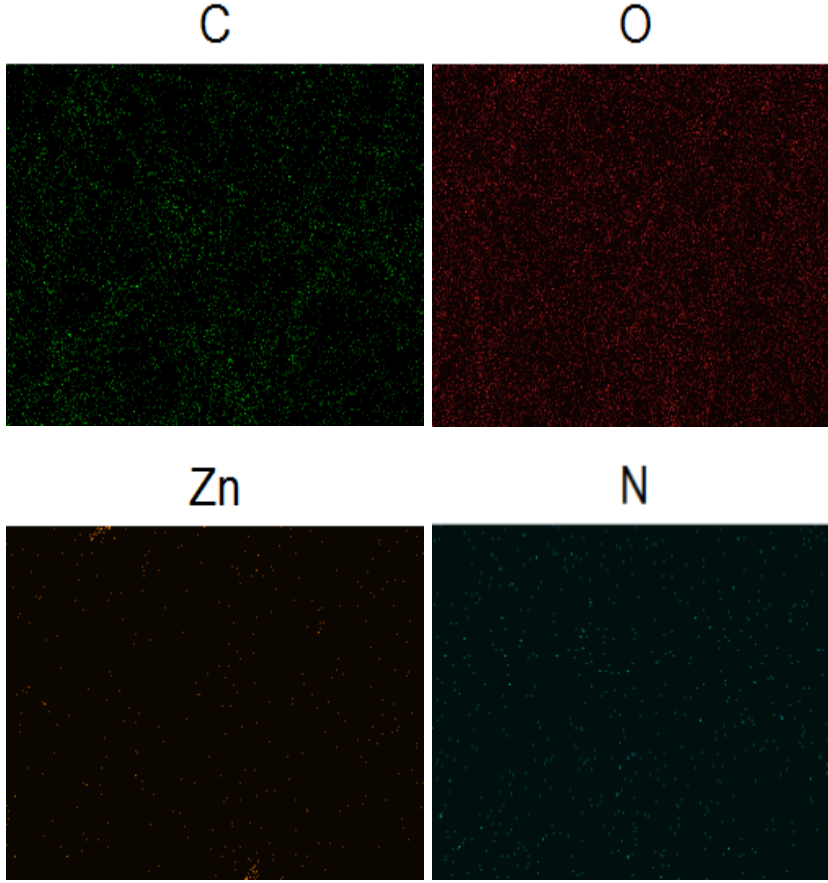


**Şekil 4.26.** P12-Ag-MG kompozit nanolife ait EDX ve Mapping sonuçları.

Şekil 4.26'da P12-Ag-MG kompozit nanolife ait EDX spektrumu, elementel analiz sonuçları ve elementel haritalama (mapping) görüntüleri verilmiştir. Spektrumda C ve O piklerinin yanı sıra Ag'ye ait karakteristik pikler de gözlenmiş olup numunenin elementel bileşimi ağırlıkça %41,68 C, %54,15 O ve %4,17 Ag olarak belirlenmiştir. MG'nin ayrı pik vermemesi ve N kalıntısının bulunmaması P12-MG kompozit nanolifinde açıklandığı biçimde değerlendirilmektedir. Ag pikinin varlığı, Ag NP'lerin P12-Ag-MG matrisine başarıyla katıldığını doğrulamakla birlikte, ölçülen Ag oranı tek katkılı P12-Ag numunesindeki seviyeye (%10,39) kıyasla daha düşük bulunmuştur. Grafen (MG) esas olarak karbon atomlarından oluştuğundan spektrumda ayrı bir karakteristik pik vermemekte; varlığı yapısal olarak dolaylı biçimde değerlendirilmektedir. Elementel haritalama görüntüleri, C, O ve Ag elementlerinin lif yüzeyi boyunca homojen bir dağılım sergilediğini ortaya koymuş; bu durum gümüş nanopartiküllerinin ve modifiye grafenin polimer matris içerisinde topaklanmadan, düzgün biçimde dağıldığını ve bileşenlerin bir arada uyumlu bir nanokompozit yapı oluşturduğunu göstermektedir.

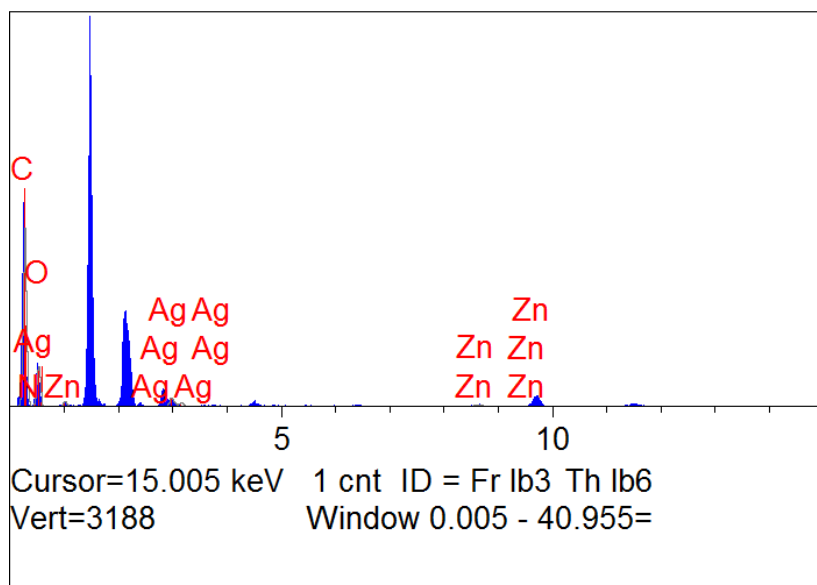


| Elt. | Line | Intensity (c/s) | Error 2-sig | Conc    | Units |       |
|------|------|-----------------|-------------|---------|-------|-------|
| C    | Ka   | 16.85           | 1.517       | 40.650  | wt.%  |       |
| N    | Ka   | 0.00            | 0.620       | 0.000   | wt.%  |       |
| O    | Ka   | 15.69           | 1.320       | 52.559  | wt.%  |       |
| Zn   | Ka   | 2.41            | 0.698       | 6.791   | wt.%  |       |
|      |      |                 |             | 100.000 | wt.%  | Total |

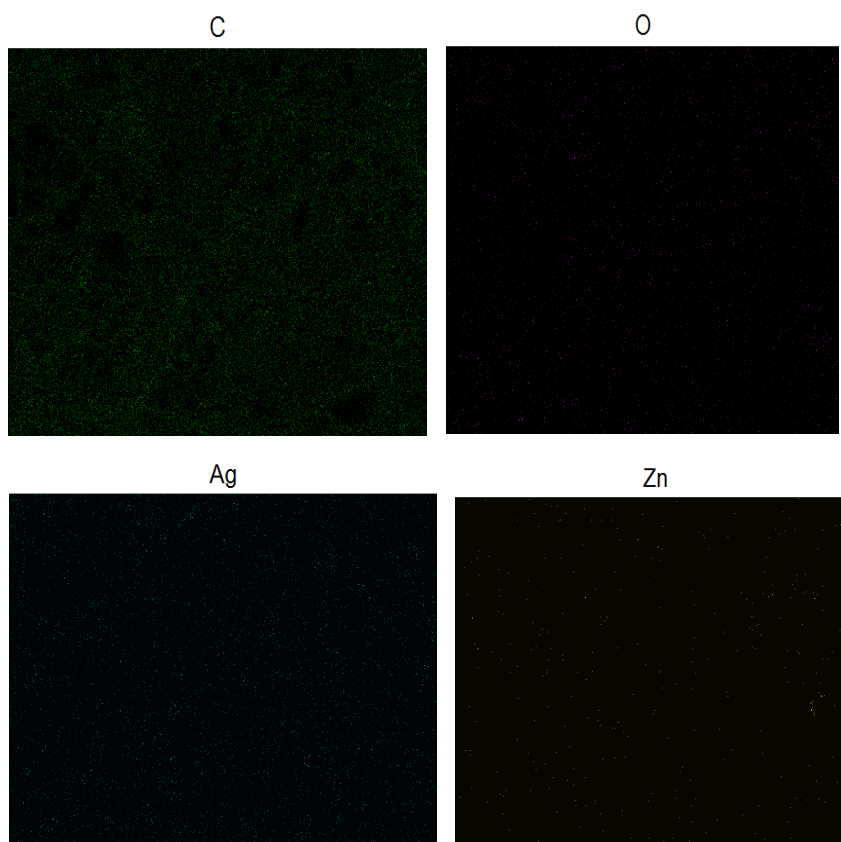


**Şekil 4.27.** P12-ZnO-MG kompozit nanolife ait EDX ve Mapping sonuçları.

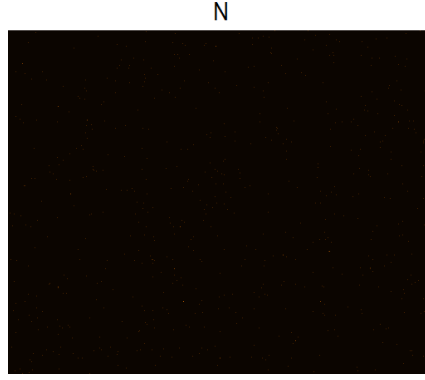
Şekil 4.27’de P12-ZnO-MG kompozit nanolife ait EDX spektrumu, elementel analiz sonuçları ve mapping görüntüleri verilmiştir. Spektrumda C ve O piklerine ek olarak Zn’ye ait karakteristik pikler gözlenmiş; numunenin elementel bileşimi ağırlıkça %40,65 C, %52,56 O ve %6,79 Zn olarak belirlenmiştir. MG’nin ayrı pik vermemesi ve N kalıntısının bulunmaması P12-MG kompozit nanolifinde açıklandığı biçimde değerlendirilmektedir. Zn oranı, tek katkı HPC/PLA-ZnO numunesindeki seviyeye (%1,42) kıyasla belirgin biçimde yüksek bulunmuştur. Oksijen oranı (%52,56) ise saf HPC/PLA numunesindeki orana (%54,83) yakın kalmış olup bu denge, MG yüzeyine kazandırılan oksijenli fonksiyonel grupların sağladığı ek katkının ZnO ilavesinden kaynaklanan oksijenin azalmasını telafi etmesiyle açıklanmaktadır. Mapping görüntülerinde C, O ve Zn’nin lif yüzeyi boyunca homojen dağılım sergilemesi, ZnO nanopartikülleri ile MG’nin birlikte topaklanmadan dağıldığını ve bileşenlerin uyumlu bir nanokompozit yapı oluşturduğunu göstermektedir.



| Elt. | Line | Intensity<br>(c/s) | Error<br>2-sig | Conc    | Units |       |
|------|------|--------------------|----------------|---------|-------|-------|
| C    | Ka   | 212.44             | 3.899          | 59.554  | wt.%  |       |
| N    | Ka   | 0.00               | 0.657          | 0.000   | wt.%  |       |
| O    | Ka   | 44.21              | 1.917          | 32.810  | wt.%  |       |
| Zn   | Ka   | 5.52               | 1.016          | 2.517   | wt.%  |       |
| Ag   | La   | 13.80              | 1.804          | 5.118   | wt.%  |       |
|      |      |                    |                | 100.000 | wt.%  | Total |





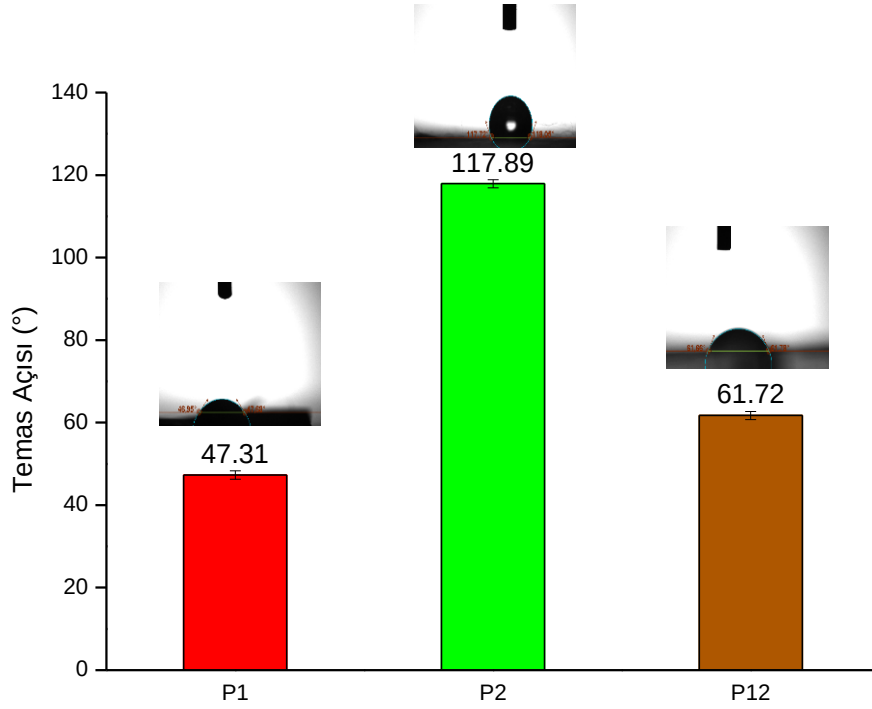


**Şekil 4.28.** P12-Ag-ZnO-MG kompozit nanolife ait EDX ve Mapping sonuçları.

Şekil 4.28'de P12-Ag-ZnO-MG kompozit nanolife ait EDX spektrumu, elementel analiz sonuçları ve mapping görüntüleri verilmiştir. Spektrumda C ve O piklerine ek olarak hem Ag hem de Zn'ye ait karakteristik pikler eş zamanlı olarak gözlenmiştir; numunenin elementel bileşimi ağırlıkça %59,55 C, %32,81 O, %2,52 Zn ve %5,12 Ag olarak belirlenmiştir. MG'nin ayrı pik vermemesi ve N kalıntısının bulunmaması P12-MG kompozit nanolifinde açıklandığı biçimde değerlendirilmektedir. C oranındaki belirgin artış (%59,55) ve oksijen oranındaki azalma (%32,81), HPC/PLA-Ag numunesinde gözlenen örüntüyle (%57,16 C ve %32,45 O) uyumlu olup Ag NP'lerin yapıya girmesiyle birlikte C oranının yükseldiğine, buna karşılık O oranının azaldığına işaret etmektedir. Mapping görüntülerinde C, O, Ag ve Zn elementlerinin lif yüzeyi boyunca homojen dağılım sergilemesi, Ag ve ZnO nanopartikülleri ile modifiye grafenin matris içerisinde topaklanmadan, birbirinden bağımsız biçimde dağıldığını ve üç bileşenin uyumlu bir üçlü nanokompozit yapı oluşturduğunu göstermektedir.

#### **4.3.5. Temas Açısı Sonuçları**

Elde edilen nanolif yapıların yüzey hidrofilik/hidrofobik karakterini ve ıslanabilirlik özelliklerini değerlendirmek amacıyla temas açısı analizleri uygulanmıştır. Yüzeylerin temas açısı ve hidrofilik karakteri, polimer derişimi ve nanolif çapına bağlı değildir (Oztemur ve Yalcin-Enis, 2021).

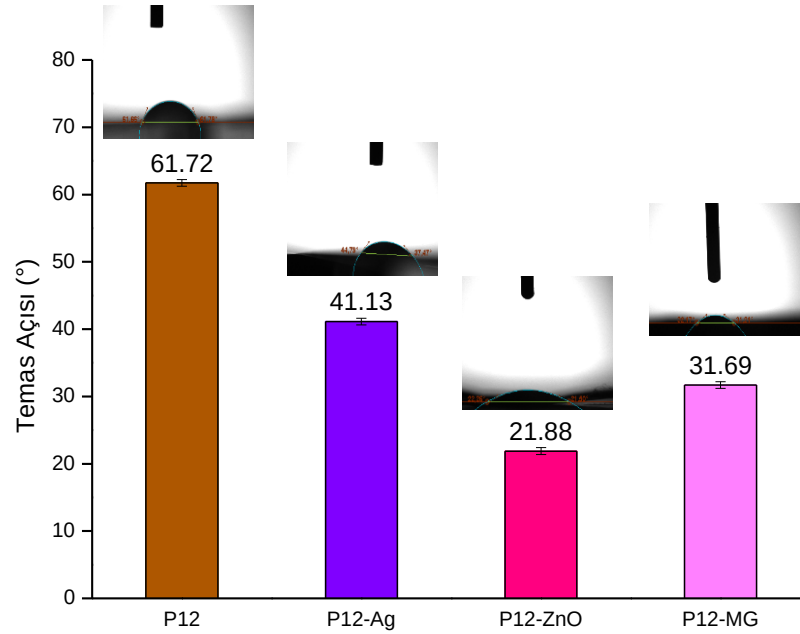


**Şekil 4.29.** Elektroeğrilmiş P1, P2 ve P12 nanoliflerine ait temas açısı değerleri ve ilgili yüzeylere ait damla görüntüleri.

Elektroeğrilmiş saf P1 (HPC), saf P2 (PLA) ve P12 (HPC/PLA) nanolif yüzeylerinin ıslanabilirlik özellikleri, su temas açısı ölçümleri ve ilgili yüzeylere ait damla görüntüleri Şekil 4.29’da sunulmuştur. Elde edilen veriler, polimer matris kimyasının yüzey ıslanabilirliği üzerindeki belirleyici rolünü açıkça ortaya koymaktadır. Saf P1 nanolifinin temas açısının  $90^\circ$ ’nin oldukça altında olması ( $47,31^\circ$ ), yüzeyin hidrofilik karakter sergilediğini göstermektedir. P1 yapısında bulunan çok sayıdaki hidroksil ( $-OH$ ) grupları su molekülleri ile hidrojen bağı oluşturabilmekte, bu durum yüzey enerjisini artırarak sıvının lif yüzeyine hızla yayılmasına neden olmaktadır. Dolayısıyla düşük temas açısı, P1’nin yüksek ıslanabilirlik ve su afinitesi gösterdiğini ortaya koymaktadır (Sowmya ve Panda, 2023). Buna karşılık P2 nanolifinin temas açısının  $117,89^\circ$  gibi yüksek bir değere ulaşması, yüzeyin belirgin şekilde hidrofobik olduğunu göstermektedir. P2’nin alifatik poliestер yapısı ve düşük yüzey enerjisi, su damlasının yüzey üzerinde küresel formunu korumasına neden olmakta ve ıslanmayı sınırlamaktadır (Nugraha ve ark., 2021). HPC/PLA karışım (P12) nanolifi  $61,72^\circ$  temas açısı ile, saf bileşenlerin temas açısı değerlerinin arasında bir değer sergilemekte olup

hidrofilik bir karakter göstermektedir. Bu sonuç, HPC'nin PLA matrisine dahil edilmesiyle karışım nanolifinin yüzey ıslanabilirliğinin önemli ölçüde iyileştirildiğini ortaya koymaktadır. Temas açısındaki düşüş, HPC'nin yapısındaki hidroksil gruplarının karışım yüzeyinde su molekülleri ile etkileşime girmesinden kaynaklanmaktadır. Benzer şekilde, literatürde selüloz türevlerinin PLA ile karışımının temas açısını önemli ölçüde düşürdüğü rapor edilmiştir. PLA/selüloz diasetat (6/4) karışım nanoliflerinde temas açısının 134,9°'den 97,8°'ye düştüğünü bildirmiştir (Jiang ve ark., 2023). Ayrıca, PLA-Selüloz-Kitosan kompleksinde temas açısının saf PLA'nın 129°'sinden 109°'a gerilediğini rapor etmiştir (Asadzadeh ve ark., 2024).

HPC/PLA karışımından oluşan P12 karışım nanolifinde ölçülen 61,72°'lik ara değer, iki polimerin yüzey enerjisi katkılarının ağırlıklı bir bileşkesi olarak yorumlanmaktadır. P1'nin hidrofilik fonksiyonel gruplarının P2'nin hidrofobik etkisini kısmen baskılayarak yüzeyin orta derecede hidrofilik bir karaktere kavuşmasını sağladığı düşünülmektedir. Bu bulgu, biyomedikal uygulamalar için kritik öneme sahip ıslanabilirlik parametresinin polimer karışım oranı yoluyla hassas biçimde modüle edilebildiğini doğrulamaktadır.



**Şekil 4.30.** Tek nanopartikül katkılı P12 kompozit nanoliflerin temas açısı değerleri ve ilgili yüzeylere ait damla görüntüleri.

Tek nanopartikül katkılı kompozit nanoliflerin (Ag, ZnO ve MG) temas açısı değerleri ve ilgili yüzeylere ait damla görüntüleri Şekil 4.30' da sunulmuştur. P12 karışım nanolifi  $61,72^\circ$  temas açısı değerine sahipken, nanopartikül katkılı kompozit nanoliflerde sırasıyla P12-Ag için  $41,13^\circ$ , P12-MG için  $31,69^\circ$  ve P12-ZnO için  $21,88^\circ$  temas açısı değerleri elde edilmiştir. Tüm nanopartikül katkıları, P12 karışım nanolifinin temas açısını önemli ölçüde düşürmüş ve yüzey hidrofiliğini artırmıştır.

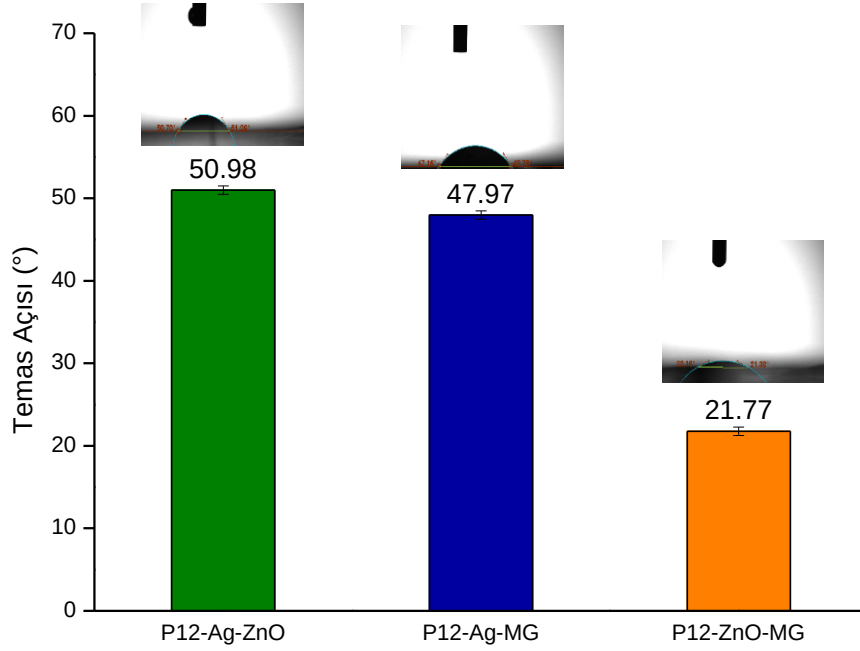
P12-Ag kompozit nanolifi  $41,13^\circ$  temas açısı ile P12 değerine ( $61,72^\circ$ ) göre yaklaşık  $20^\circ$  düşüş sergilemiştir. Ag NP'lerin polimer nanolif yüzeylerinin hidrofiliğini artırdığı literatürde yaygın olarak rapor edilmektedir (Alippilakkotte, Kumar ve Sreejith, 2017). Ag NP'lerin yüksek yüzey enerjisi ve nano boyutlu yapısı, nanolifin yüzey enerjisinin artmasına ve suyun yüzey boyunca daha kolay yayılmasına neden olmaktadır. Bu durum temas açısında belirgin bir düşüşe yol açmaktadır (Alippilakkotte, Kumar ve Sreejith, 2017) (Alfalluji, Kadhim ve Mahdi, 2025). Mevcut çalışmada da ( $14,16$  nm) nano boyutlu Ag NP'lerin eklenmesi yüzey enerjisindeki artışla birlikte gözlenen temas açısı düşüşü, söz konusu literatür bulguları ile uyumlu olup, elde edilen  $41,13^\circ$  değeri, AgNP katkısının P12 matrisinin ıslanabilirliğini etkin bir şekilde iyileştirdiğini doğrulamaktadır.

P12-ZnO kompozit nanolifi  $21,88^\circ$  temas açısı ile en düşük değeri sergileyerek en yüksek hidrofiliğe sahip numune olmuştur. ZnO NP'leri yapıları gereği hidrofilik bir karaktere sahip olup yüzeylerindeki hidroksil grupları su molekülleri ile güçlü etkileşimler oluşturmaktadır (Satthiyaraju ve Ramesh, 2019). Literatürde ZnO NP'lerin polimer matrislerine eklenmesiyle temas açısının önemli ölçüde azaldığı rapor edilmektedir (Rivero ve ark., 2021). ZnO'nun yüksek yüzey enerjisi ve polar Zn–O bağları, nanokompozit yüzeyinde su damlasının yayılmasını kolaylaştırmakta ve Wenzel modeline göre yüzey pürüzlülüğünü artırarak hidrofilik yüzeylerin daha da hidrofilik hale gelmesine katkı sağlamaktadır (Parangusan ve ark., 2021). Elde edilen  $21,88^\circ$  değeri, ZnO NP'lerinin P12 matrisinin yüzey ıslanabilirliğini en etkili şekilde modifiye eden nanopartikül katkısı olduğunu göstermektedir.

P12-MG kompozit nanolifi 31,69° temas açısı ile en dikkat çekici azalmalardan birini sergilemektedir. Zhu ve ark. (2011), karbon esaslı malzemelerde yüzeydeki oksijen içeren fonksiyonel grup miktarının artırılmasının hidrofiliklik özelliklerini belirgin biçimde iyileştirdiğini göstermiştir. Benzer şekilde, karbon fiber, aktif karbon, karbon nanotüp ve grafen gibi karbon bazlı nanomalzemelerin yüzeylerindeki oksijen temelli fonksiyonel grupların yüzey oksidasyon işlemleri ile artırılabilirdiği ve bu modifikasyonun ıslanabilirlik davranışını geliştirdiği bildirilmektedir (Rosca ve ark., 2025). Ayrıca Bao ve Dai (2013), inorganik asitlerle gerçekleştirilen yüzey işlemlerinin karbon esaslı malzemelerin hidrofilikliğini artırmada etkili bir yöntem olduğunu ortaya koymuştur. Literatürdeki bu çalışmalarla uyumlu olarak, Nitrik asit ( $\text{HNO}_3$ ) ile gerçekleştirilen yüzey modifikasyonu sonucunda grafen yapısında kısmi oksidasyon meydana gelmekte ve özellikle grafen tabakalarının kenar bölgelerinde oksijen içeren fonksiyonel grupların (hidroksil  $-\text{OH}$ ) olduğu bilinmektedir (Salih, 2018). Bu hidroksil grupları, yüzeyin polar karakterini artırarak grafenin hidrofilik özellik kazanmasına neden olmaktadır. Literatürde, grafen oksit veya oksitlenmiş grafen yüzeylerinin sahip olduğu yüksek polarite ve hidrofilik fonksiyonel grupların, ıslanabilirliği önemli ölçüde artırdığı rapor edilmektedir (Laraba ve ark., 2023). Literatürde, modifiye grafen oksit/PAN hibrit nanolif membranlarında hidrofilikliğin %50 oranında iyileştiği rapor edilmiştir (Hou, Yun ve Byun, 2019). Çalışmamızda elde edilen 31,69° değeri, MG yüzeyinde oksijen fonksiyonel grupları oluşturarak P12 matrisine güçlü bir hidrofilik karakter kazandırdığını ortaya koymaktadır.

Sonuç olarak, tüm nanopartikül katkıları P12 nanolifinin temas açısını düşürerek yüzey hidrofilikliğini artırmıştır. Hidrofiliklik artış sıralaması  $\text{ZnO} > \text{MG} > \text{Ag}$  şeklindedir.  **$\text{ZnO}$  NP'lerinin en yüksek hidrofiliklik artışı sağlaması, yüzeylerindeki yoğun hidroksil grupları ve yüksek yüzey enerjisinden kaynaklanmaktadır. MG'nin ikinci sırada yer alması, nitrik asit işlemi sırasında oluşturulan hidroksil gruplarının etkisini yansıtmaktadır. Ag NP'lerinin görece daha düşük hidrofiliklik artışı sağlaması ise metalik yapısının organik fonksiyonel gruplar kadar yoğun polar etkileşim oluşturamamasıyla açıklanabilir.** Bu sonuçlar, hedeflenen uygulama alanına

göre (yara örtüsü, filtrasyon, doku mühendisliği) en uygun nanopartikül katkısının seçilebileceğini göstermektedir .



**Şekil 4.31.** İkili nanopartikül katkılı P12 kompozit nanoliflerin temas açısı değerleri ve ilgili yüzeylere ait damla görüntüleri.

Şekil 4.31’de P12 karışım nanolifine farklı ikili nanopartikül kombinasyonlarının (Ag-ZnO, Ag-MG ve ZnO-MG) temas açısı üzerindeki etkileri incelenmiştir. İkili katkılı kompozit nanoliflerde P12-Ag-ZnO için 50,98°, P12-Ag-MG için 47,97° ve P12-ZnO-MG için 21,77° temas açısı değerleri elde edilmiştir. Bu değerler, P12 karışım nanolifinin (61,72°) ve tek nanopartikül katkılı kompozit nanoliflerin (P12-Ag: 41,13°, P12-MG: 31,69°, P12-ZnO:21,88°) temas açısı değerleriyle karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

P12-Ag-ZnO kompozit nanolifi 50,98° temas açısı ile ikili katkılı kompozit nanoliflerin arasında en yüksek değeri sergilemiştir. Bu değer, P12 karışım nanolifinin (61,72°) altında olmasına rağmen, tek başına Ag katkılı (41,13°) ve tek başına ZnO katkılı (21,88°) kompozit nanoliflerin her ikisinden de yüksektir. Bu beklenmedik sonuç, Ag ve ZnO NP’lerin birlikte kullanımında ortaya çıkan etkileşim mekanizmalarıyla açıklanabilir. İki farklı nanopartikülün aynı anda

polimer matrisinde bulunması, partiküller arası aglomerasyon eğilimini artırabilmekte ve bu durum nanopartiküllerin yüzey alanını azaltarak etkin hidrofilik katkılarını sınırlandırabilmektedir (Kotlhao ve ark., 2019). ZnO NP'leri küresel, nanorod ve kübik benzeri yapılar arasında değişen düzensiz şekillere sahiptir (Mirjalali ve ark., 2023). ZnO NP'lerin Ag ile katkılanması, Ag-ZnO nanoyapılarının oluşumuna ve nanoyapı morfolojisinin nanopartiküllerden nanorodlara dönüşmesine ve yüzey hidrofobikliğin artmasına yol açtığı bildirilmiştir (Al-Bataineh., ve ark., 2022). Nanorod benzeri anizotropik yapıların oluşumu, yüzey pürüzlülüğünü artırarak heterojen bir morfolojiye yol açmaktadır. Bu morfoloji, lifler arası boşluklarda havanın hapsolmasını kolaylaştırarak damlanın, yüzey ile gerçek temas alanını azaltmaktadır. Söz konusu hava hapsolması mekanizması, Cassie–Baxter tipi ıslanma yaklaşımını desteklemekte ve damlanın yüzey üzerinde kısmen askıda kalmasına neden olmaktadır. Bunun sonucunda görünür temas açısı yükselmekte ve yüzey beklenenden daha hidrofobik bir davranış sergilemektedir (Al-Bataineh., ve ark., 2022). Literatürde, çoklu nanopartikül katkılarının her zaman aditif (toplamsal) bir etki göstermediği ve partikül-partikül etkileşimlerinin yüzey özelliklerini karmaşık bir şekilde etkileyebildiği rapor edilmektedir. Dolayısıyla P12–Ag–ZnO sisteminde gözlenen 50,98°'lik temas açısı, hidrofiliklikten ziyade topografik etkilerin ve morfolojik heterojenlik baskın olduğu bir ıslanma davranışı ile ilişkilendirilebilir. Bu bulgu, çoklu nanopartikül katkılarında yüzey ıslanabilirliğinin yalnızca katkı maddelerinin kimyasal doğasıyla değil, aynı zamanda oluşturdıkları mikro/nano ölçekli morfoloji ile birlikte değerlendirilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır (Ahmad ve ark., 2022).

P12-Ag-MG kompozit nanolifi 47,97° temas açısı sergilemiştir. Bu değer, P12 nanolifine (61,72°) kıyasla daha düşük olmakla birlikte, tek başına Ag (41,13°) ve MG (31,69°) katkılı kompozit nanoliflere göre daha yüksektir ve P12-Ag-ZnO sistemine benzer bir eğilim göstermektedir. Ag ve MG NP'lerin birlikte kullanımı durumunda, nanopartiküller arası etkileşimler ve aglomerasyon eğilimi, tek katkılı sistemlerde gözlenen hidrofiliklik artışını sınırlayabilmektedir. MG, Ag nanopartiküllerinin dağılımını iyileştirme potansiyeline sahip olsa da, yüzeye bağlanmasını takiben oluşabilecek kümelenme, dispersiyonun homojenliğini azaltabilmektedir. Ayrıca, Ag<sup>+</sup> iyonlarından Ag<sup>0</sup> nanopartiküllerinin sentezi

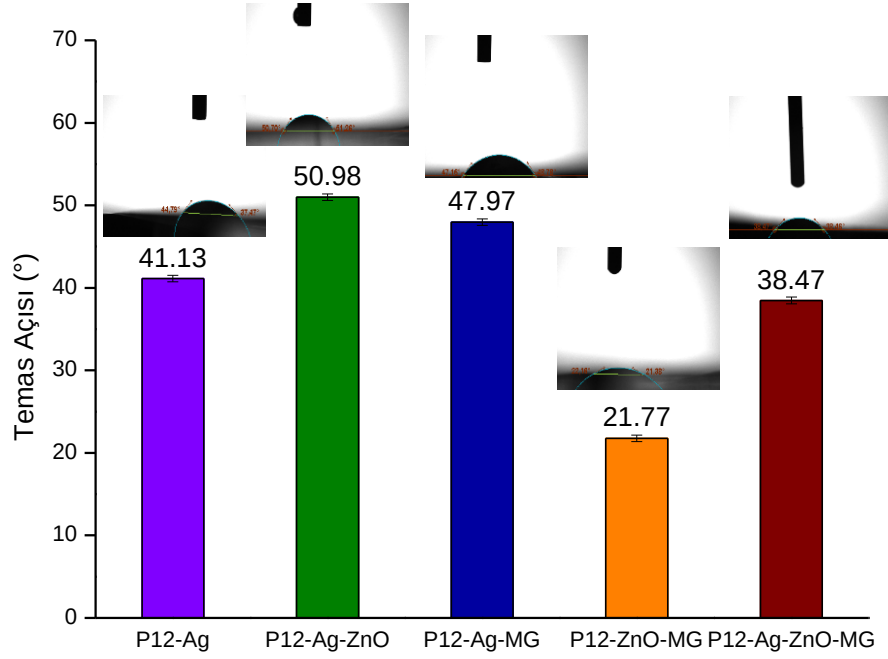
sırasında kullanılan indirgeme ajanlarının MG'yi indirgenmiş grafen oksite (rGO) dönüştürebilmesi, çözelti ortamındaki dağılım kararlılığını olumsuz etkileyebilmektedir. MG'ye kıyasla daha hidrofobik özellik gösteren rGO'nun polimer matrisine dahil olması, nihai membranın ıslanabilirlik ve geçirgenlik özelliklerinde azalmaya yol açabilmektedir (Jang ve ark., 2025). Bu durum, yüzeyde su ile etkileşebilen aktif bölgelerin azalmasına neden olarak temas açısının tek katkılı sistemlere göre daha yüksek ölçülmesiyle sonuçlanmış olabilir.

P12-ZnO-MG kompozit nanolifi  $21,77^\circ$  temas açısı ile tüm kompozit nanoliflerin arasında (tek ve ikili katkılı dahil) en düşük değeri sergileyerek en yüksek hidrofilikliğe sahip nanokompozit olmuştur. Bu değer, tek başına ZnO katkılı kompozit nanolifindeki ( $21,88^\circ$ ) değere çok yakın olup, ZnO ve MG'nin birlikte kullanımının sinerjistik bir etki yarattığını göstermektedir. ZnO NP'lerin yüzeyindeki yoğun hidroksil grupları ile MG'nin hidroksil grupları, polimer matrisinde tamamlayıcı bir hidrofilik ağ oluşturmaktadır. Her iki nanopartikülün de oksijen içerikli fonksiyonel gruplar taşıması, su molekülleri ile çoklu hidrojen bağı oluşturma kapasitesini artırmaktadır. Ayrıca, MG ilavesi, ZnO NP'lerin aglomerasyon sorununu çözme potansiyeline sahiptir. Bunun temel nedeni, MG yüzeyinde bulunan oksijenli fonksiyonel grupların metal ve metal oksitler için bağlanma noktaları olarak görev yapabilmesidir. Bu sayede dağıtıcı bir faz gibi davranan MG, ZnO NP'lerinin kendi kendine aglomerasyonunu sınırlandırarak daha homojen bir dağılım sağlar ve böylece her iki nanopartikülün de etkin yüzey alanını korumasına katkı sağlayabileceği düşünülmektedir (Ruan ve ark., 2024). Bu uyumlu dağılım, P12-ZnO-MG kompozit nanolif için gözlemlenen olağanüstü düşük temas açısını açıklamaktadır.

İkili katkılı kompozit nanoliflerin tek katkılı kompozit nanoliflerle karşılaştırılması, nanopartikül kombinasyonlarının her zaman toplamsal bir hidrofiliklik artışı sağlamadığını ortaya koymaktadır. P12-Ag-ZnO ( $50,98^\circ$ ) ve P12-Ag-MG ( $47,97^\circ$ ) kompozit nanoliflerde, Ag NP'lerin diğer NP'lerle birlikte kullanımı, tek katkılı sistemlere göre daha yüksek temas açısı değerlerine yol açmıştır. Bu durum, metalik Ag NP'lerin ZnO veya MG ile kombinasyonunda olumsuz etkileşimlerin (aglomerasyon, heterojen dağılım) baskın olduğunu göstermektedir. Buna karşın,



P12-ZnO-MG (21,77°) kompozit nanoliflerin her iki bileşenin de oksijen bazlı fonksiyonel gruplar taşıması sayesinde kimyasal uyumluluğun ve sinerjistik etkinin gerçekleştiği ideal bir kombinasyonu temsil etmektedir. **Bu sonuçlar, kompozit nanolif tasarımında nanopartikül seçiminin ve kombinasyonunun yüzey ıslanabilirliği üzerinde kritik bir rol oynadığını ve iki nanopartikülün birlikte kullanımının ancak kimyasal uyumluluk durumunda istenen sinerjistik etkiyi sağlayabildiğini vurgulamaktadır.**



**Şekil 4.32.** P12-Ag, ikili ve üçlü nanopartikül katkılı P12 kompozit nanoliflerin temas açısı değerleri ve ilgili yüzeylere ait damla görüntüleri.

P12-Ag, ikili ve üçlü nanopartikül katkılı P12 kompozit nanoliflerin temas açısı değerleri ve ilgili yüzeylere ait damla görüntüleri Şekil 4.32’ de sunulmuştur. P12 nanolifine üç nanopartikülün (Ag, ZnO ve MG) birlikte katkılanmasıyla elde edilen P12-Ag-ZnO-MG kompozit nanolifi 38,47° temas açısı değeri sergilemiştir. Bu değer, P12 nanolifinin (61,72°) belirgin biçimde altında olup üçlü katkının yüzey hidrofiliğini önemli ölçüde artırdığını ortaya koymaktadır. Ancak elde edilen 38,47° değeri, tek başına ZnO katkılı (21,88°), tek başına MG katkılı

(31,69°) ve özellikle ikili ZnO-MG kombinasyonunun (21,77°) sağladığı düşük temas açısı değerlerinden yüksektir, tek başına Ag katkılı numunenin (41,13°) değerine ise oldukça yakındır.

Bu sonuç, üçlü katkı sisteminde her bir nanopartikülün bağımsız hidrofilik etkisinin doğrudan toplamsal bir biçimde yansımadığını göstermektedir. Ag, ZnO ve MG'nin aynı polimer matrisinde bir arada bulunması, partiküller arası etkileşimleri ve aglomerasyon eğilimini artırmakta, bu durum nanopartiküllerin etkin yüzey alanını ve dolayısıyla yüzeydeki hidrofilik fonksiyonel grupların erişilebilirliğini sınırlandırabilmektedir. Özellikle metalik Ag NP'lerin sistemde bulunması, ikili katkı analizlerinde de gözlemlendiği üzere (P12-Ag-ZnO: 50,98°; P12-Ag-MG: 47,97°), oksijenli fonksiyonel gruplar taşıyan ZnO ve MG ile karşılaştırıldığında polar hidrofilik etkileşim açısından daha düşük katkı sağlamakta ve heterojen dağılım eğilimini artırmaktadır. Diğer yandan, üçlü sistemde ZnO ve MG'nin birlikte bulunması, P12-ZnO-MG ikili sisteminde gözlemlenen sinerjistik hidrofilik etkinin bir kısmının üçlü kombinasyonda da korunmasını sağlamıştır. ZnO yüzeyindeki hidroksil grupları ile MG'nin hidroksil grupları, su molekülleri ile çoklu hidrojen bağı oluşturma kapasitesini sürdürmektedir. Fakat, sisteme Ag NP'lerin eklenmesi, ZnO-MG arasındaki uyumlu hidrofilik ağı kısmen bozarak temas açısının ZnO-MG ikili sisteminin (21,77°) seviyesine inmesini engellemiştir. **Bu gözlem, çoklu nanopartikül katkılı sistemlerde kimyasal uyumluluğun ve partikül-partikül etkileşimlerinin yüzey ıslanabilirliği üzerinde belirleyici bir rol oynadığı yönündeki literatür bulgularıyla uyumludur .**

Elde edilen temas açısı sonuçları, çalışmada üretilen nanolif kumaşların yüz maskesi uygulamasında farklı işlevsel rollere uygunluğunu değerlendirme imkânı sunmaktadır. Maskelerde temel olarak üç performans kriteri öne çıkmaktadır: dış yüzeyde sıvı damlacık bariyer işlevi (hidrofobik karakter), iç yüzeyde nem Emilimi ve kullanıcı konforu (hidrofilik karakter) ile sürekli antimikrobiyal koruma. Bu kriterler ışığında kumaşların maske tasarımındaki potansiyel rolleri aşağıdaki gibi değerlendirilebilir. Saf PLA (P2) nanolifi (117,89°), belirgin hidrofobik karakteri ile maskelerde dış koruyucu yüzey için en uygun adaydır. Bu hidrofobiklik, solunum yoluyla taşınan damlacıkların ve sıvı patojenlerin maske yüzeyinde tutulmasını

engelleyerek bariyer etkinliğini artırmaktadır. Saf HPC (P1, 47,31°) ve özellikle güçlü hidrofilik karakter gösteren P12-ZnO (21,88°) ve P12-ZnO-MG (21,77°) kompozit nanolifleri ise maskenin cilt ile temas eden iç yüzeyinde nem emilimi ve konfor sağlayan bileşen olarak değerlendirilebilir, bu kompozit nanoliflerin düşük temas açısı, solunum esnasında oluşan nemin hızla emilmesine ve cilt yüzeyinde rahatsız edici nem birikiminin azalmasına olanak tanımaktadır. Üçlü katkılı P12-Ag-ZnO-MG kompozit nanolifi (38,47°), antibakteriyel aktivite (Ag, ZnO), UV koruma ile fotokatalitik kendi kendini temizleme (ZnO) ve mekanik dayanım/elektrostatik filtrasyon katkısı (MG) gibi çok işlevli özellikleri tek bir bileşende birleştirmesi nedeniyle maskenin aktif koruma sağlayan orta katmanı olarak öne çıkmaktadır. Bu numunenin orta düzeyde hidrofilik karakteri, hem nem geçişine izin vererek nefes alabilirliği desteklemekte hem de aşırı su tutulumunu sınırlandırarak filtrasyon performansının korunmasına katkı sağlamaktadır. Tek katkılı P12-Ag (41,13°) ve P12-MG (31,69°) kompozit nanolifleri ise sırasıyla antimikrobiyal etkinlik veya partikül filtrasyon verimliliğinin tek başına ön planda olduğu daha basit maske tasarımlarında alternatif çözümler sunmaktadır.

Sonuç olarak, çalışmada üretilen kumaşlar bir yüz maskesinin farklı işlevsel ihtiyaçlarına yanıt verebilecek bütünleyici bir malzeme seti oluşturmaktadır: sıvı bariyeri için PLA tabanlı hidrofobik yüzey, çok işlevli aktif koruma ve filtrasyon için P12-Ag-ZnO-MG üçlü kompozit nanolifi ve nem yönetimi/kullanıcı konforu için yüksek hidrofilikliğe sahip P12-ZnO veya P12-ZnO-MG numuneleri öne çıkan adaylar olarak değerlendirilmektedir. Bu çok bileşenli yaklaşım, yalnızca tek bir performans kriterine odaklanan tasarımlara kıyasla daha kapsamlı bir koruma profili sunma potansiyeli taşımaktadır.

Bu değerlendirmeler ışığında, çalışmanın hedef kompozit nanolifi olarak P12-Ag-ZnO-MG üçlü sistemi öne çıkmaktadır. 38,47° temas açısı ile üçlü kompozit, yüz maskesi uygulaması için ideal sayılabilecek dengeli bir hidrofilik özellik sergilemektedir: yeterince düşük temas açısı sayesinde solunum nemini etkin biçimde yönetirken, aşırı hidrofilik malzemelerde görülen su doygunluğu ve aşırı su emilimine bağlı yapısal bütünlük kaybı riskinden de uzak kalmaktadır. P12-Ag-ZnO-MG üçlü sistemi, P12-ZnO ve P12-ZnO-MG katkılı kompozit nanoliflerde gözlenen aşırı ıslanabilirlik düzeyine kıyasla daha kontrollü bir davranış

sergilediğini ortaya koymaktadır. Bu durum, sıvının nanolifli yapı içerisine hızlı biçimde yayılmasına olanak tanırken, aynı zamanda aşırı su emilimine bağlı lif şişmesi veya gözenek yapısının bozulması gibi olumsuz morfolojik değişimlerin önüne geçmektedir.

Daha da önemlisi, üçlü sistem maskenin gerektirdiği tüm aktif koruma fonksiyonlarını tek bir lif yapısında birleştirmektedir: Ag ve ZnO'nun geniş spektrumlu antibakteriyel aktivitesi mikrobiyal kontaminasyona karşı sürekli koruma sağlarken, ZnO'nun fotokatalitik aktivitesi maske yüzeyinde kendi kendini temizleme özelliği kazandırmakta; nitrik asitle modifiye edilmiş grafenin (MG) yüksek mekanik dayanımı ve elektrostatik etkileşim kapasitesi ise lif ağının yapısal bütünlüğünü ve ince partikül filtrasyon verimliliğini arttırmaktadır. Bu nedenle, P12-Ag-ZnO-MG üçlü kompozit nanolifi yalnızca tek bir kritere odaklanan geleneksel maske malzemelerine kıyasla; uygun ıslanabilirlik, antibakteriyel koruma, fotokatalitik kendi kendini temizleme, UV koruma ve filtrasyon performansını aynı anda sunan bütünlük bir KKE çözümü olarak önemli bir potansiyel taşımaktadır.

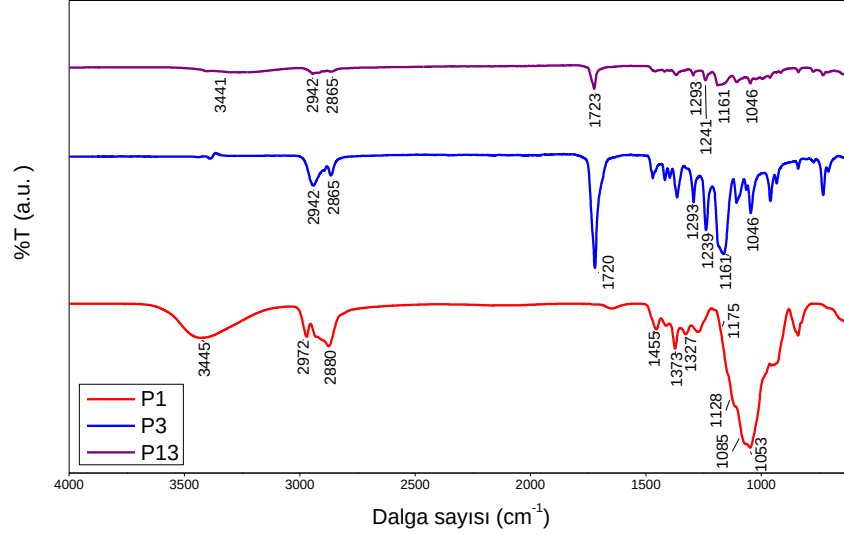
#### **4.4. Elektroeğrilmiş P13 Nanoliflere ait Sonuçlar**

P1 (HPC) ve P3 (PCL) polimerlerinin belirli oranlarda karıştırılmasıyla elde edilen P13 karışımları elektroeğirme yöntemiyle nanolif hâline getirilmiştir. Bu nanoliflerin yanı sıra karışımlara Ag, ZnO ve MG katkılarının tekli, ikili ve üçlü kombinasyonlar şeklinde ilâve edilmesi ve elektroeğrilmesiyle elde edilen P13 kompozit nanoliflere ait FT-IR, XRD, SEM-EDX ve Temas Açısı sonuçları aşağıda sırasıyla sunulmuştur.

##### **4.4.1. FT-IR Sonuçları**

Şekil 4.33'te elektroeğrilmiş P1, P3 ve P13 nanoliflerine ait FT-IR spektrumları verilmiştir. P1 nanolifine ait FT-IR spektrumu bir önceki bölümde tartışılmıştır. P3 nanoliflerine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde polimere özgü karakteristik bandların bulunduğu görülmektedir.  $2865\text{ cm}^{-1}$  ve  $2942\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen bandlar sırasıyla  $-\text{CH}_2$  gruplarının simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir.  $1720\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan güçlü band ise ester yapısındaki karbonil

grubunun (C=O) gerilme titreşimleri ile ilişkilidir.  $1293\text{ cm}^{-1}$ 'deki band, kristalin PCL yapısında C–C ve C–O gerilme titreşimlerine atfedilmektedir. Ayrıca  $1161\text{ cm}^{-1}$  ve  $1239\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen bandlar ise sırasıyla C–O–C bağlarının simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerini temsil etmektedir (Azizi ve ark., 2018).

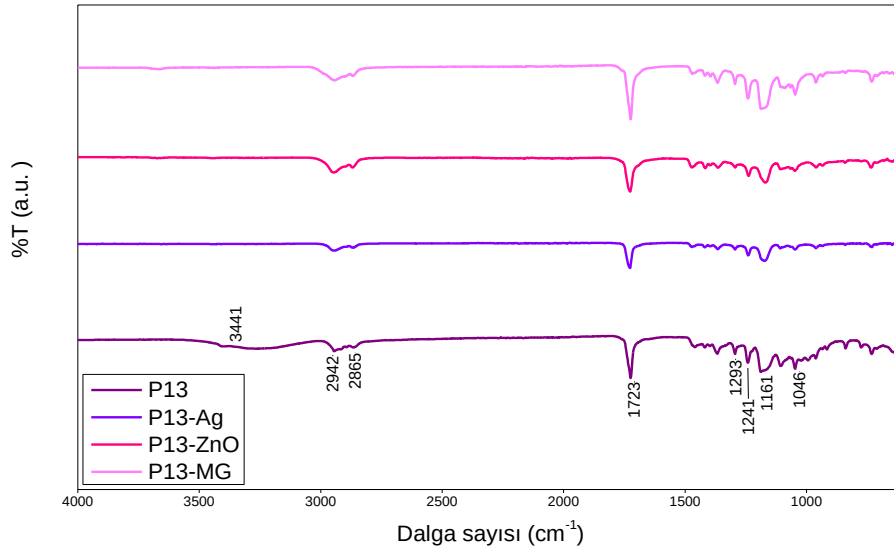


**Şekil 4.33.** Elektroeğrilmiş P1, P3 ve P13 nanoliflerine ait FT-IR spektrumları.

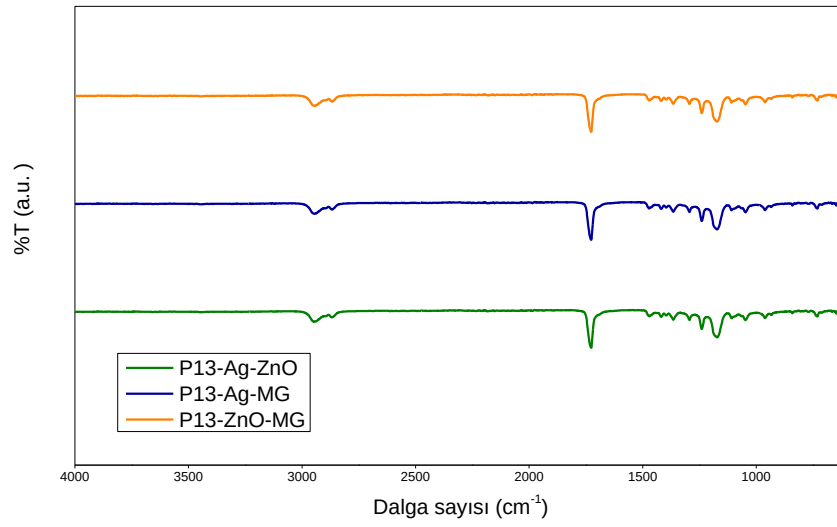
P13 nanoliflerin FT-IR spektrumu, bileşenlerin spesifik bandlarının toplamından ziyade, iki polimer arasındaki moleküler etkileşimlerin ve termodinamik uyumluluğun bir göstergesi olarak değerlendirilmektedir. P1 yapısında bulunan çok sayıdaki hidroksil (–OH) grubu, P3 zincirlerinde yer alan ester karbonil (C=O) grupları ile hidrojen bağı oluşturma eğilimi göstermektedir (Bagheri ve Mahmoodzadeh, 2020) (Cegielska ve ark., 2022). P13 nanoliflerine ait FTIR spektrumu incelendiğinde,  $3441\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen zayıf geniş bant HPC bileşeninin –OH gerilme titreşimine,  $2942$  ve  $2865\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantlar her iki polimerin de katkı sağladığı C–H gerilmelerine,  $1723\text{ cm}^{-1}$ 'deki ester C=O bandı ile  $1293$ ,  $1241$ ,  $1161$  ve  $1046\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantlar ise PCL bileşeninin karakteristik bantlarına işaret etmektedir. P13 spektrumunda  $3441\text{ cm}^{-1}$  bandının saf HPC'ye kıyasla belirgin biçimde zayıflaması, karışım yapısında PCL'nin baskın bileşen olarak yer aldığını ve HPC'nin –OH gruplarının bir kısmının PCL ester gruplarıyla etkileşime girdiğini göstermektedir. P3'e özgü karbonil (C=O) gerilme bandının konumunda P3 nanoliflere kıyasla daha yüksek

dalga sayılarına doğru bir kayma (maviye kayma) eğilimi gösterdiği gözlenmektedir. Literatürde P3 nanoliflerde yaklaşık  $1723\text{ cm}^{-1}$  civarında bulunan karbonil bandının, P1 varlığında  $1726\text{ cm}^{-1}$  veya daha yüksek dalga sayısı değerlerine kayabildiği rapor edilmiştir (Cegielska ve ark., 2022). Polikaprolakton içeren karışım sistemlerinde benzer bant kaymalarının, PCL karbonil grupları ile karşı bileşenin hidroksil grupları arasında oluşan intermoleküler hidrojen bağı etkileşimleriyle açıklandığı bildirilmektedir (Norouzi ve ark., 2024; Bagheri ve Mahmoodzadeh, 2020). Karışım spektrumunda yeni bir bandın ortaya çıkmaması ve mevcut bantların büyük ölçüde korunması, HPC ile PCL arasında kimyasal bir reaksiyonun gerçekleşmediğini, fiziksel düzeyde uyumlu bir karışım oluştuğunu göstermektedir.

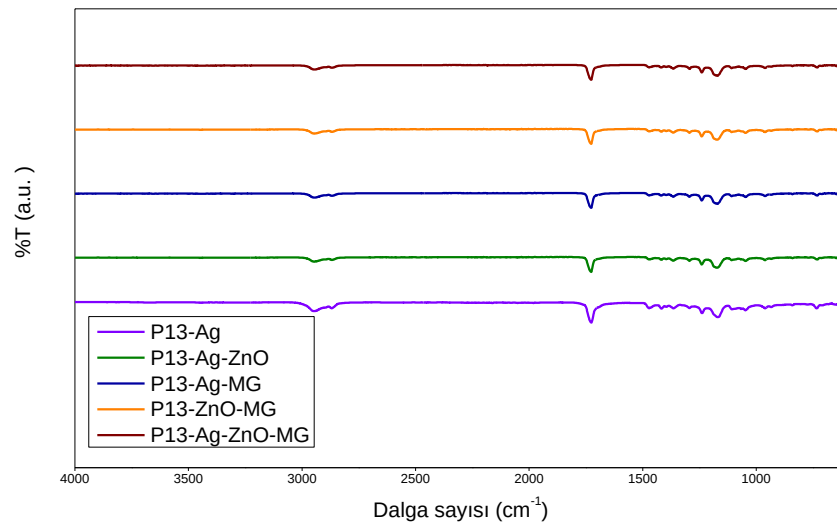
Sonuç olarak FT-IR bulguları, elektroeğirme sürecinin HPC ve PCL'nin moleküler yapısında bozunmaya yol açmadığını ve P13 karışım nanolifinde iki polimerin zayıf hidrojen bağı etkileşimleri aracılığıyla uyumlu biçimde bir araya geldiğini doğrulamaktadır.



**Şekil 4.34.** Tek nanopartikül katkılı P13 kompozit nanoliflere ait FT-IR spektrumları.



**Şekil 4.35.** İkili nanopartikül katkılı P13 kompozit nanoliflere ait FT-IR spektrumları.



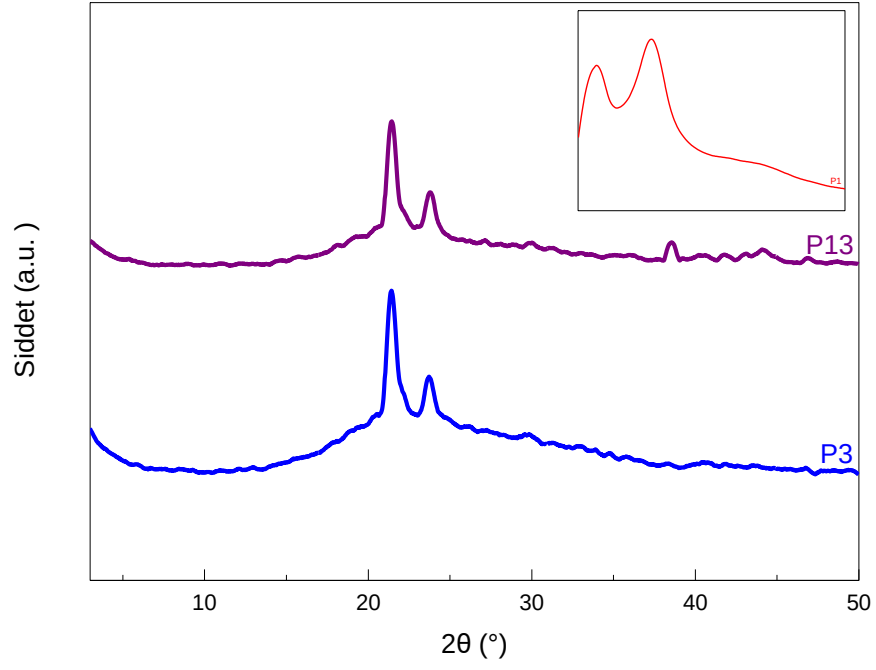
**Şekil 4.36.** P13-Ag ve ikili ve üçlü nanopartikül katkılı P13 kompozit nanoliflerine ait FT-IR spektrumları.

Şekil 4.34-4.36'da sırasıyla tek nanopartikül katkılı (P13-Ag, P13-ZnO, P13-MG), ikili nanopartikül katkılı (P13-Ag-ZnO, P13-Ag-MG, P13-ZnO-MG) ve P13-Ag ile ikili/üçlü (P13-Ag-ZnO-MG) nanopartikül katkılı P13 kompozit nanoliflerine ait FT-IR spektrumları karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. P13 matrisi polimer bileşimi bakımından P12'den farklı olmakla birlikte, P13 esaslı tüm nanokompozit sistemlerin spektrum davranışının P12 esaslı sistemlerle (bk. Şekil 4.11–4.13) büyük ölçüde örtüştüğü belirlenmiştir. Tüm spektrumlarda P13 matrisine ait karakteristik absorpsiyon bantlarının ( $3441\text{ cm}^{-1}$  O–H,  $2942/2865\text{ cm}^{-1}$  C–H,  $1723\text{ cm}^{-1}$  C=O,  $1293/1241/1161\text{ cm}^{-1}$  C–O–C ve  $1046\text{ cm}^{-1}$  C–O) konum ve profilde herhangi bir değişiklik göstermeden korunduğu, Ag, ZnO ve MG nanopartiküllerinin tekli, ikili veya üçlü kombinasyonlarda eklenmesinin yeni bir absorpsiyon bandı oluşturmadığı ve mevcut bantlarda belirgin bir kayma veya şiddet değişimine yol açmadığı saptanmıştır. Bu bulgular, nanopartikül türü ve sayısından bağımsız olarak P13 matrisinin kimyasal bütünlüğünün korunduğunu ve nanopartiküllerin polimer matrisle kimyasal bağ oluşturmadan fiziksel dağılım yoluyla lif yapısına dahil edildiğini ortaya koymaktadır (Augustine vd., 2014; Liu vd., 2017). Bu nedenle, her bir nanopartikülün polimer matrisle etkileşim mekanizmasına ilişkin ayrıntılı bant değerlendirmeleri, P12 kompozit sistemlere ait yorumlarla benzerlik gösterdiğinden burada tekrar verilmemiştir..

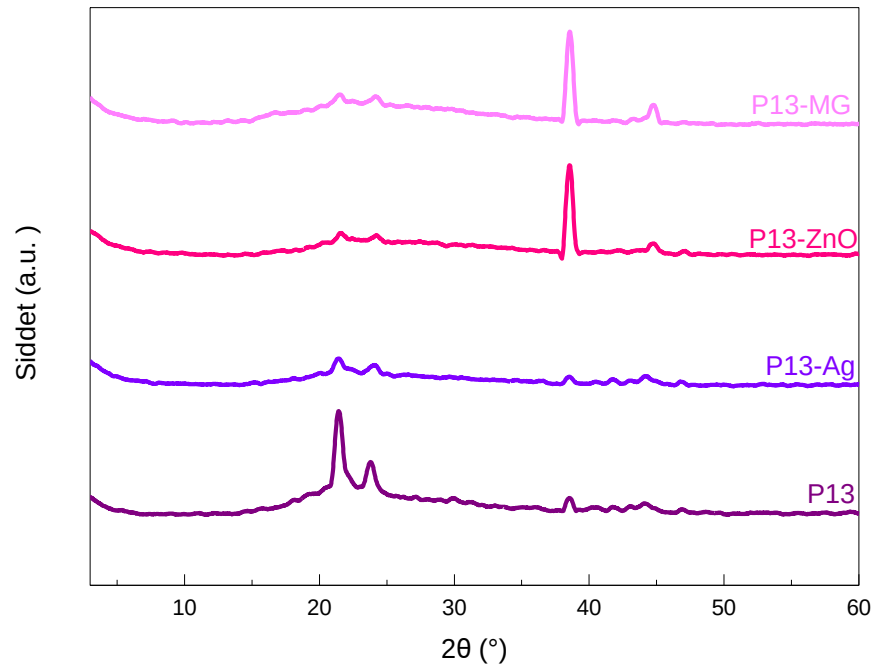
#### 4.4.2. XRD Sonuçları

P13 nanolifine ait XRD spektrumu (Şekil 4.37) incelendiğinde, PCL'ye ait piklerin  $2\theta \approx 21,46^\circ$  ve  $23,72^\circ$  konumlarında korunduğu görülmüştür; bu durum PCL kristal fazının karışımda oluştuğunu göstermektedir. Ancak saf P3'e kıyasla pik şiddetlerindeki düşüş ve taban genişlemesi, HPC'nin amorf zincirlerinin ve hidrojen bağlarının PCL kristallenmesini sterik olarak kısıtladığına işaret etmektedir. P13 lifleri böylece PCL kaynaklı kristalin bölgeler ile HPC kaynaklı amorf bölgeleri bir arada barındıran yarı kristalin bir yapı sergilemektedir (Vázquez-Vázquez ve ark., 2024; Aytac ve ark., 2015; Pervez ve ark., 2022).





**Şekil 4.37.** Elektroeğrilmiş P1, P3 ve P13 nanoliflerine ait XRD spektrumları.

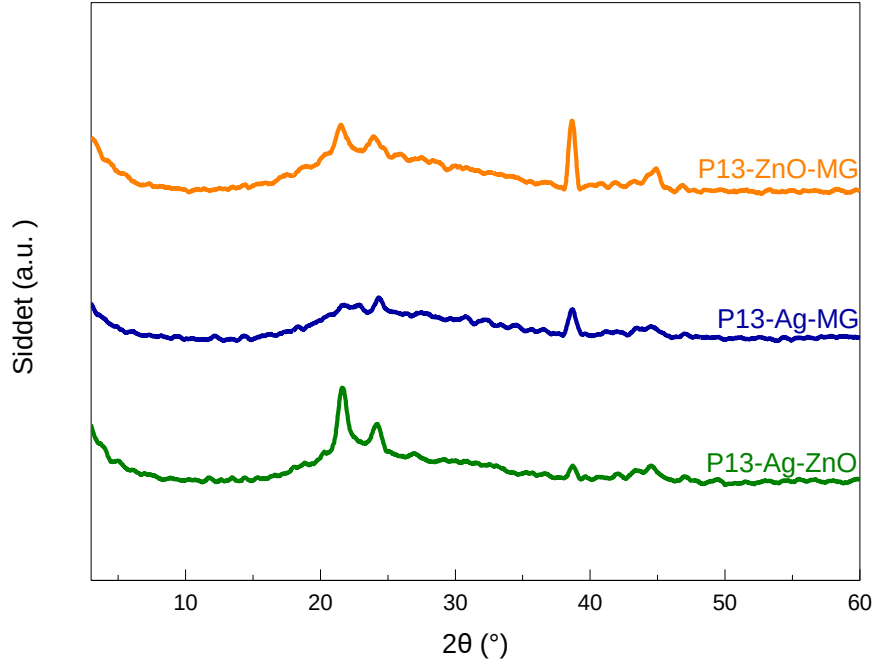


**Şekil 4.38.** Tek nanopartikül katkılı P13 kompozit nanoliflerine ait XRD spektrumları.

Tüm katkılı P13 kompozit nanoliflerinde  $2\theta \approx 21-24^\circ$  aralığındaki PCL'ye ait karakteristik pikler korunmuştur. P13-Ag kompozit nanolifin spektrumunda (Şekil 4.38)  $2\theta \approx 21,38^\circ$  ve  $24,10^\circ$ 'da bu pikler görülmekle birlikte saf P13'e kıyasla şiddetleri düşmüştür; bu durum Ag ilavesinin zincir istiflenmesini kısmen bozduğunu düşündürmektedir (Duan ve ark., 2007). Spektrumda ayrıca  $\sim 38,48^\circ$  ve  $\sim 44,22^\circ$ 'de zayıf yansımalar gözlenmiş olup bu konumlar *fcc* Ag fazıyla uyumludur. Ancak benzer sinyallerin katkısız P13 lifinde de bulunması nedeniyle kristalin Ag varlığı yalnızca XRD ile kesin olarak doğrulanamamaktadır.

P13-ZnO kompozit nanolifinde PCL'ye ait temel kristal pikler korunmuş olup polimerik matrisin yapısal bütünlüğü devam etmektedir. Beklenen Wurtzit ZnO piklerinin ( $2\theta \approx 31,7^\circ, 34,4^\circ, 36,2^\circ$ ) belirgin biçimde ayrıışmaması, ZnO'nun düşük miktarda ve küçük kristalit boyutunda bulunmasıyla veya polimer matris içerisinde yüksek derecede dağılmış olması nedeniyle piklerin genişleyerek zayıflaması ile açıklanabilir (Augustine, Kalarikkal ve Thomas, 2016).

P13-MG kompozit nanolifinde de PCL kristal pikleri korunmuştur. Grafene ait  $2\theta \approx 26^\circ$ 'deki (002) pikinin belirgin biçimde ayrıışmaması, MG'nin polimer matrisi içinde iyi dağıldığını veya kısmen eksfoliye olduğunu düşündürmektedir (Scaffaro ve ark., 2017).



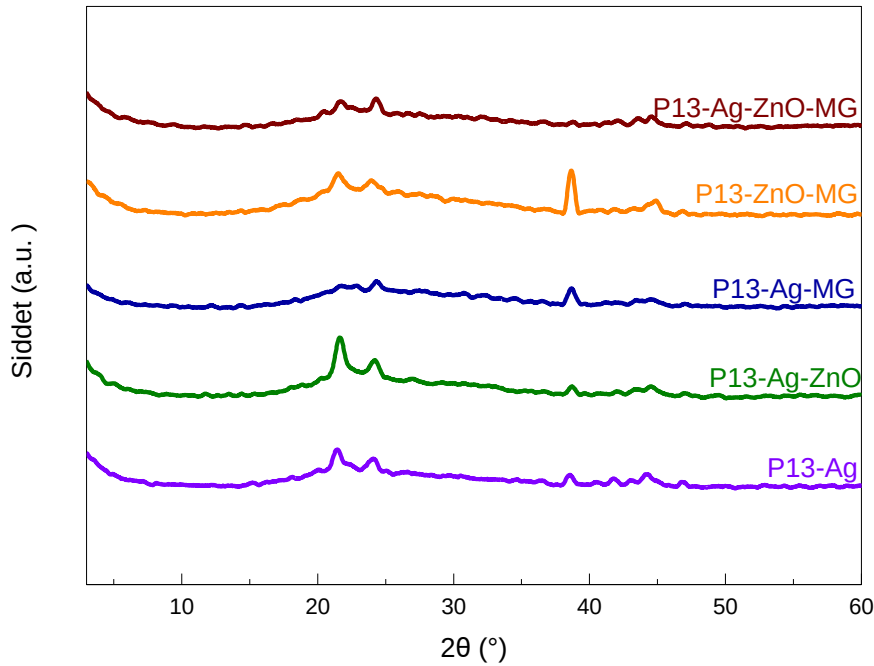
**Şekil 4.39.** İkili nanopartikül katkılı P13 kompozit nanoliflerine ait XRD spektrumları.

Şekil 4.39'da ikili nanopartikül katkılı P13 kompozit nanoliflerine ait XRD spektrumları karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır. P13-Ag-ZnO kompozit nanolifinin spektrumunda  $2\theta \approx 21,62^\circ$  ve  $24,22^\circ$ 'de PCL'ye ait pikler korunmuş olup Ag-ZnO ikili katkısının temel kristal omurgayı ortadan kaldırmadığı görülmektedir (Karimian ve ark., 2020). Yüksek açılı bölgede  $\sim 38,74^\circ$  ve  $\sim 44,52^\circ$ 'deki pikler Ag fazıyla uyumludur (Santiago-Castillo ve ark., 2025). Buna karşın Wurtzit ZnO'ya ait  $31,7^\circ$ – $36,2^\circ$  aralığındaki pikler belirgin biçimde ayrışmamıştır; bu durum ZnO'nun düşük miktarda, küçük kristalit boyutunda bulunması veya Ag pikleriyle örtüşmesiyle açıklanabilir (Chien ve ark., 2023).

P13-Ag-MG kompozit nanolifinde  $2\theta \approx 21,60^\circ$  ve  $24,38^\circ$ 'de PCL kristal fazı korunmuştur (Vázquez-Vázquez ve ark., 2024; Qian ve ark., 2023). Yüksek açılı bölgedeki  $\sim 38,62^\circ$  ve  $\sim 44,54^\circ$  pikleri Ag katkısının kristalin etkisine işaret etmekte olup P13-Ag-ZnO'ya kıyasla daha belirgin izlenmektedir (Santiago-Castillo ve ark., 2025). Grafene ait  $\sim 26^\circ$ 'deki (002) pikinin

ayrışmaması, MG'nin matris içinde iyi dağıldığını ve büyük grafitik kümeler oluşturmadığını düşündürmektedir (Carotenuto ve ark., 2011).

P13-ZnO-MG kompozit nanolifinde  $2\theta \approx 21,44^\circ$  ve  $24,06^\circ$ 'da PCL pikleri korunmuş, bunun yanı sıra  $\sim 30,16^\circ$ ,  $\sim 38,64^\circ$ ,  $\sim 44,94^\circ$  ve  $\sim 46,86^\circ$ 'de ek yansımalar gözlenmiştir. Klasik Wurtzit üçlüsü ( $31,7^\circ$ ,  $34,4^\circ$ ,  $36,2^\circ$ ) net ayrılmamakla birlikte  $30,16^\circ$  ve  $46,86^\circ$  civarındaki sinyaller, ZnO etkisinin diğer ikili sistemlere kıyasla daha görünür olduğunu düşündürmektedir (Chien ve ark., 2023). Bununla birlikte bu pikler tek başına ZnO fazını kesin olarak doğrulamaya yeterli değildir. MG açısından ise  $\sim 26^\circ$ 'de baskın bir grafitik pik oluşmamış olup bu durum MG'nin iyi dağıldığına veya kısmen eksfoliye olduğuna işaret etmektedir (Carotenuto ve ark., 2011; Ivanoska-Dacikj, Makreski ve Bogoeva-Gaceva, 2022).



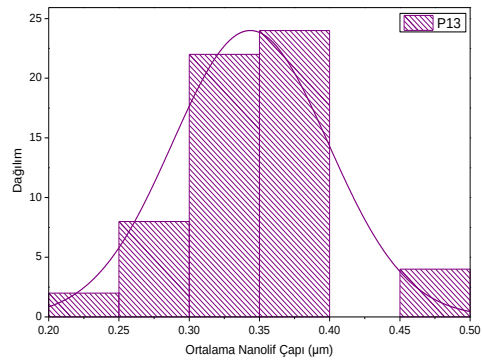
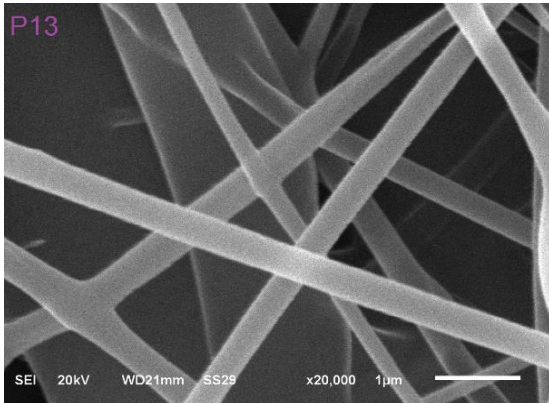
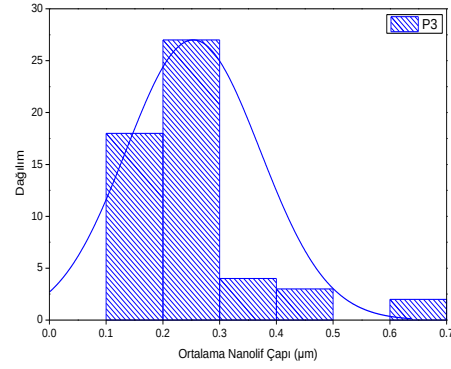
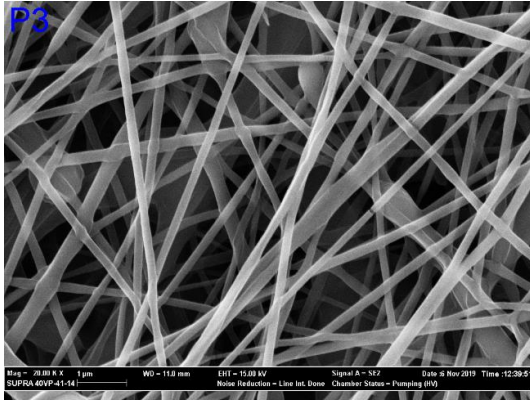
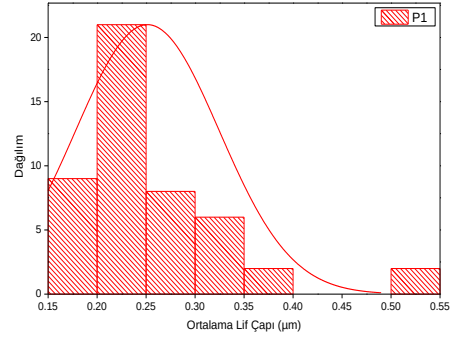
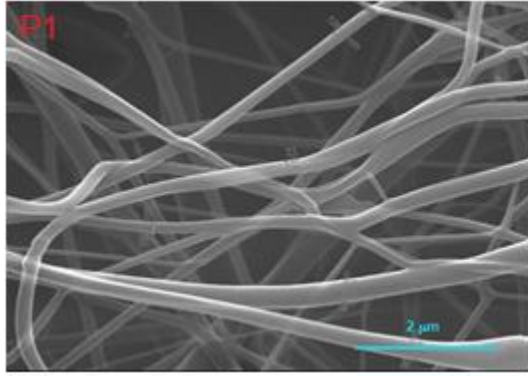
**Şekil 4.40.** P13-Ag ve ikili ve üçlü nanopartikül katkılı P23 kompozit nanoliflerine ait XRD spektrumları.

Şekil 4.40'da P13-Ag ve ikili ve üçlü nanopartikül katkılı P23 kompozit nanoliflerine ait XRD spektrumları karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

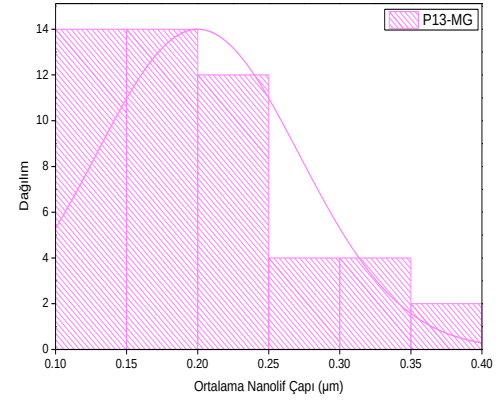
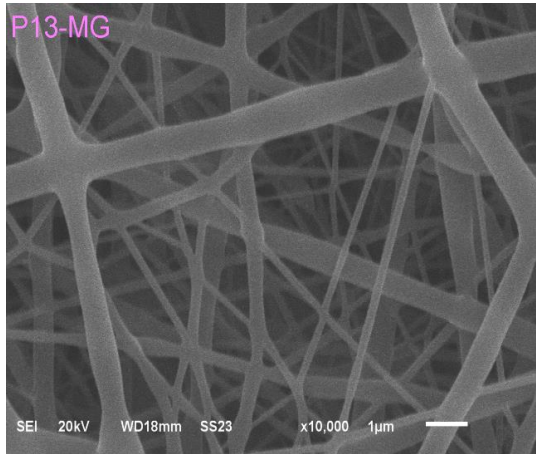
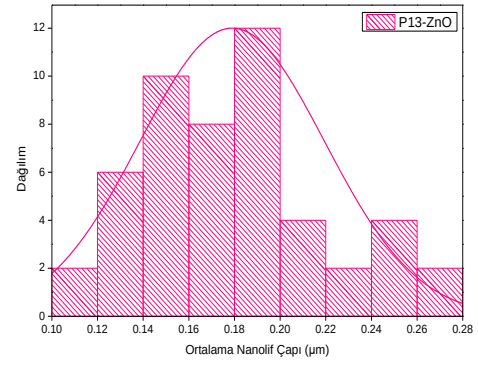
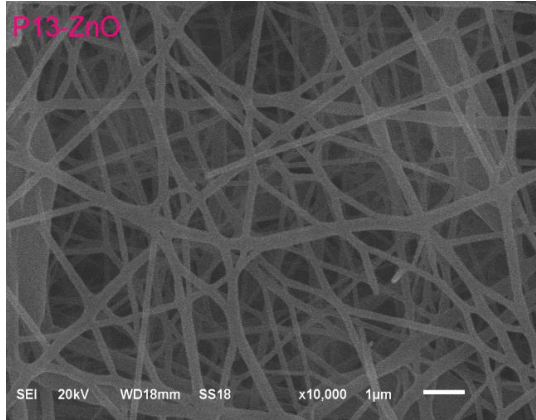
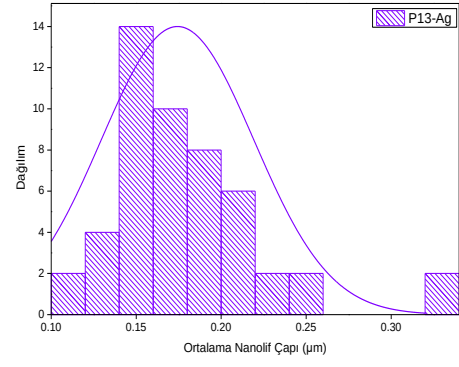
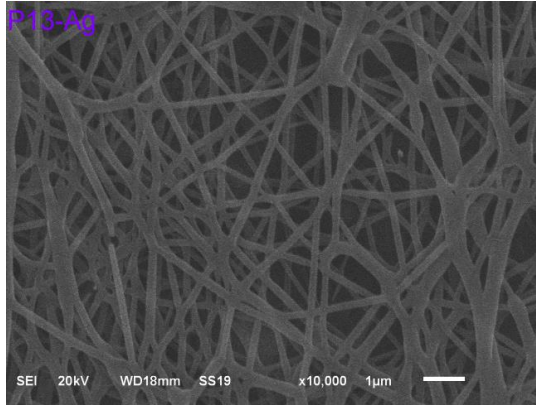
Tekli katkılı P13-Ag sisteminden ikili (P13-Ag-ZnO, P13-Ag-MG, P13-ZnO-MG) ve üçlü (P13-Ag-ZnO-MG) sistemlere doğru ilerledikçe, tüm aşamalarda  $2\theta \approx 21-24^\circ$  aralığındaki PCL piklerinin korunduğu görülmektedir. Katkı sayısı ve türü değişse de ZnO'nun Wurtzit yapısına veya MG'nin grafitik düzenine ait keskin pikler ortaya çıkmamıştır. Bu durum, nanopartiküllerin matris içinde küçük kristalitler halinde homojen dağıldığını ve XRD ile algılanabilecek boyutta ayrı kristalin fazlar oluşturmadığını göstermektedir. Üçlü sistemde de aynı eğilimin sürmesi, çoklu katkıların aglomerasyonu tetiklemediğine ve yapısal bütünlüğün korunduğuna işaret etmektedir.

#### 4.4.3. SEM Sonuçları

Şekil 4.41 – 4.43’de elektroeğrilmiş, P1, P3, P13 nanolifler ile P13 kompozit nanoliflere ait SEM görüntüleri ve ortalama lif çapları verilmiştir.

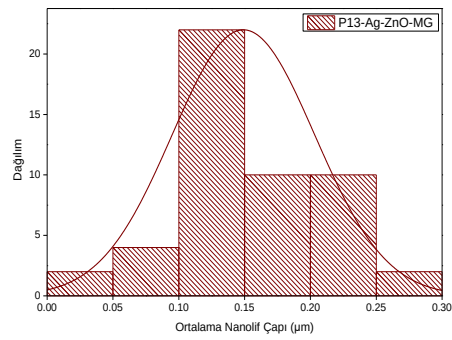
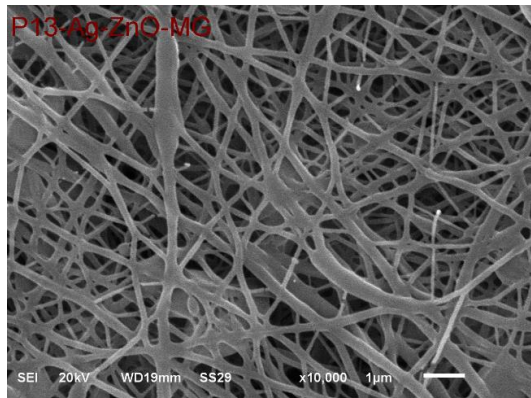
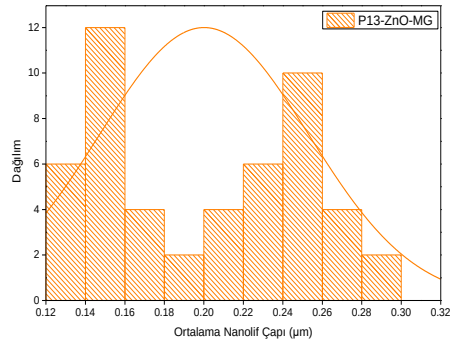
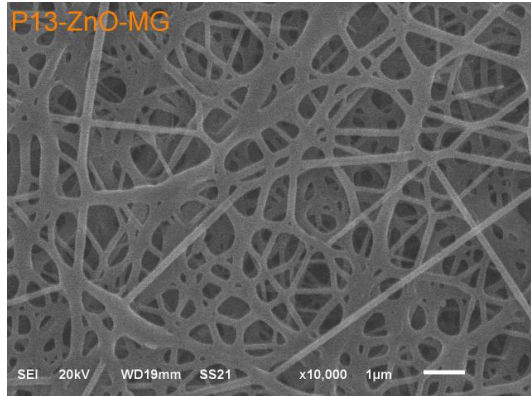
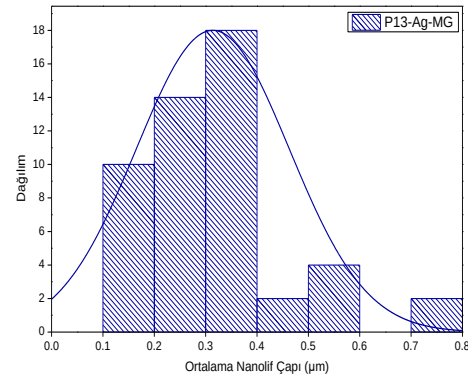
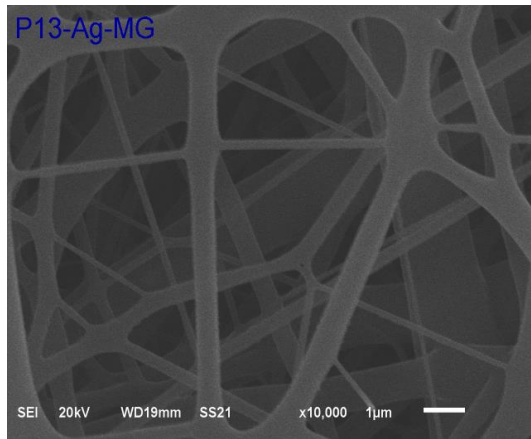
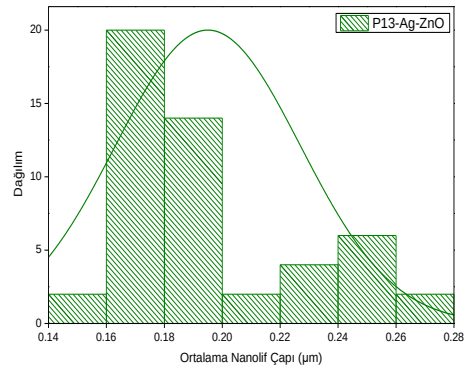
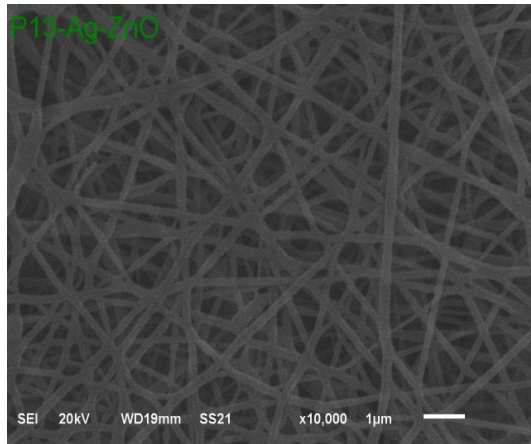


**Şekil 4.41.** Elektroeğrilmiş P1, P3 ve P13 nanoliflerine ait SEM görüntüsü ve ortalama lif çapları.



**Şekil 4.42.** Tek nanopartikül katkı P13 kompozit nanoliflerine ait SEM görüntüleri ve ortalama lif çapları.





**Şekil 4.43.** İkili ve üçlü nanopartikül katkı P13 kompozit nanoliflerine ait SEM görüntüsü ve ortalama lif çapları.



Elektroeğirme yöntemiyle elde edilen saf ve katkılı nanoliflerin SEM görüntülerinden ölçülen ortalama çap değerleri  $\mu\text{m}$  cinsinden aşağıdaki gibi bulunmuştur: P1 (saf HPC nanolifi) 0,250  $\mu\text{m}$ ; P3 (saf PCL nanolifi) 0,251  $\mu\text{m}$ ; P13 (HPC/PCL karışım nanolifi) 0,346  $\mu\text{m}$ ; P13-Ag 0,172  $\mu\text{m}$ ; P13-ZnO 0,178  $\mu\text{m}$ ; P13-MG 0,200  $\mu\text{m}$ ; P13-Ag-ZnO 0,198  $\mu\text{m}$ ; P13-Ag-MG 0,278  $\mu\text{m}$ ; P13-ZnO-MG 0,200  $\mu\text{m}$  ve P13-Ag-ZnO-MG 0,147  $\mu\text{m}$ . Tüm değerler 1  $\mu\text{m}$ 'nin altında olup elde edilen yapıların elektroeğrilmiş nanolif aralığında yer aldığını göstermektedir (Bhardwaj ve Kundu, 2010).

Saf bileşenler incelendiğinde, P1 nanolifinin ortalama çapı 0,250  $\mu\text{m}$  ( $\approx 250$  nm) ve P3 nanolifinin ortalama çapı 0,251  $\mu\text{m}$  ( $\approx 251$  nm) olarak ölçülmüştür. Bu iki saf polimer nanolifinin birbirine oldukça yakın çap değerleri sergilemesi, kullanılan elektroeğirme parametrelerinin (uygulanan voltaj, besleme hızı, iğne–toplayıcı mesafesi) her iki polimer çözeltisi için benzer jet incelme dinamiği oluşturduğunu göstermektedir. Söz konusu değerler, literatürde saf HPC ve saf PCL nanolifleri için bildirilen 150–500 nm aralığıyla uyum içindedir (Stella ve ark., 2022).

P13 nanolifinin ortalama çapı ise 0,346  $\mu\text{m}$  olarak ölçülmüş olup, hem P1'den hem de P3'ten belirgin biçimde daha kalındır. Bu durum, HPC ile PCL'nin birlikte çözeltide bulunduğu toplam polimer derişiminin ve viskozitesinin artmasıyla açıklanmaktadır. Elektroeğirme literatüründe çözelti viskozitesindeki artışın jetin elektrostatik gerilim altında daha az incelmeye ve dolayısıyla daha kalın liflerin oluşmasına yol açtığı bilinmektedir (Bhardwaj ve Kundu, 2010).

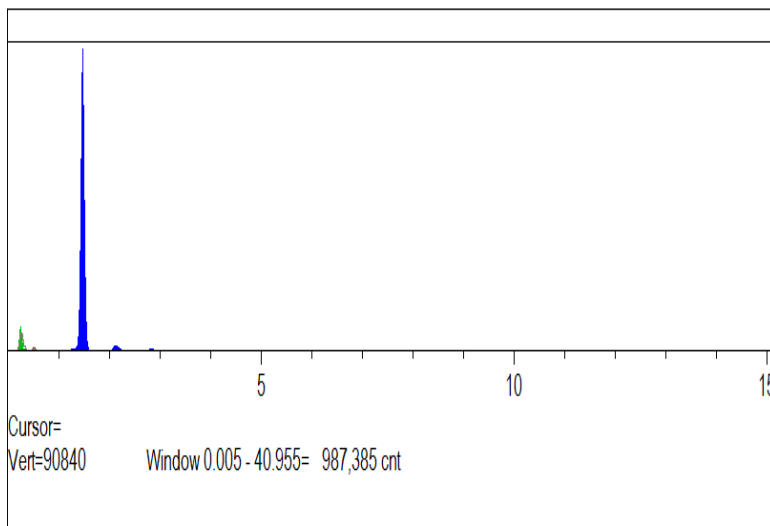
P13'e Ag ve ZnO nanopartiküllerinin ayrı ayrı ilavesi, lif çapında belirgin bir azalma sağlamıştır (sırasıyla 0,172 ve 0,178  $\mu\text{m}$ ). Bu azalma, nanopartiküllerin polimer çözeltisinin elektriksel iletkenliğini artırması ve elektroeğirme jetindeki yük yoğunluğunu yükseltmesi ile açıklanmaktadır, artan yük yoğunluğu jetin daha güçlü bir elektrostatik gerilime maruz kalmasına ve dolayısıyla daha ince liflerin oluşmasına yol açmaktadır (Mirjalali ve ark., 2023). Benzer şekilde Ag içeren elektroeğrilmiş sistemlerde de iletkenlik artışına bağlı olarak çap düşüşü rapor edilmiştir. MG'nin tek başına ilavesi (P13-MG, 0,200  $\mu\text{m}$ ) ise lif çapını saf P13'e kıyasla yaklaşık %42 oranında azaltmıştır. Bu durum, MG yüzeyinde bulunan –OH gibi oksijenli fonksiyonel grupların çözeltinin iletkenliğine katkı sağlamasıyla açıklanabilir.

İkili nanopartikül kombinasyonları incelendiğinde, P13-Ag-ZnO (0,198  $\mu\text{m}$ ) ve P13-ZnO-MG (0,200  $\mu\text{m}$ ) kompozit nanoliflerinin tekli sistemlerle benzer  $\text{\AA}$  aralığında kaldığı, P13-Ag-MG'nin (0,278  $\mu\text{m}$ ) ise diğer ikili sistemlerden belirgin biçimde daha kalın olduğu görülmektedir. Bu durumun, modifiye grafen tabakalarının çözeltide kısmi aglomerasyon oluşturmaları sonucu viskozitenin artması ve elektrostatik jetin uzama kapasitesinin sınırlanması ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.

Üçlü kombinasyon olan P13-Ag-ZnO-MG numunesinde en düşük  $\text{\AA}$  değeri (0,147  $\mu\text{m} \approx 147 \text{ nm}$ ) elde edilmiştir. Üç farklı katkının bir arada bulunması, çözeltinin iletkenliğini en yüksek seviyeye taşımış ve elektroğirme sırasında jetin maksimum incelmeye olanak tanımıştır. 150 nm civarındaki bu  $\text{\AA}$  değeri, antibakteriyel uygulamalar için literatürde optimum kabul edilen aralıkla örtüşmektedir; özellikle yüzey/hacim oranının artması, nanoliflerin biyolojik etkinliğini doğrudan iyileştirmektedir .

Sonuç olarak, tüm katkılı nanoliflerin saf P13'e kıyasla daha ince bir morfoloji sergilemesi, ilave edilen Ag, ZnO ve MG bileşenlerinin polimer çözeltisinin iletkenliğini artırarak elektroğirme dinamiğini olumlu yönde etkilediğini ortaya koymaktadır. Üçlü katkı sisteminde elde edilen 147 nm'lik ortalama  $\text{\AA}$ , bu çalışmada üretilen kompozit nanoliflerin biyomedikal uygulamalar açısından umut verici bir morfolojiye sahip olduğunu göstermektedir.

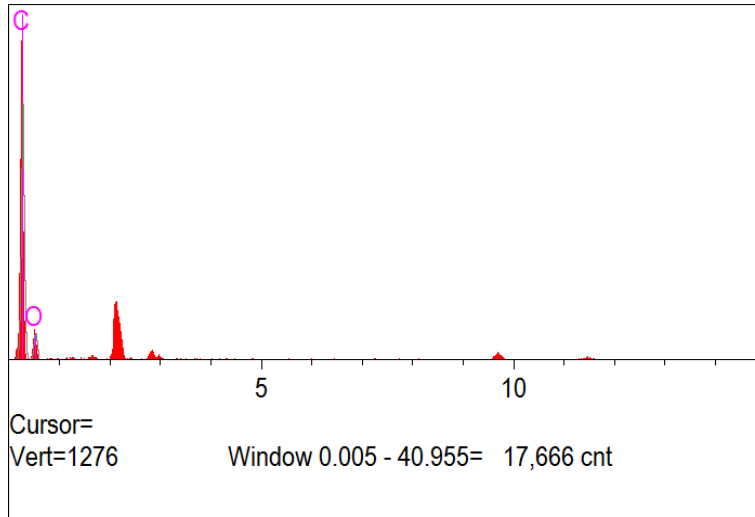
#### 4.4.4. EDX Sonuçları



| Elt. | Line | Intensity (c/s) | Error 2-sig | Conc    | Units |       |
|------|------|-----------------|-------------|---------|-------|-------|
| C    | Ka   | 44.23           | 0.433       | 64.913  | wt.%  |       |
| O    | Ka   | 6.74            | 0.234       | 35.087  | wt.%  |       |
|      |      |                 |             | 100.000 | wt.%  | Total |

**Şekil 4.44.** P3 nanolife ait EDX sonuçları.

Şekil 4.44'de P3 nanolife ait EDX spektrumu ve elementel analiz sonuçları verilmiştir. ağırlıkça %64,91 C ve %35,09 O tespit edilmiştir. Spektrumda kompozit nanolifin elementel bileşimi ağırlıkça %64,91 C ve %35,09 O tespit edilmiştir. Spektrumda yalnızca C ve O piklerinin gözlenmesi, yapının tümüyle organik bileşenlerden oluştuğunu ve inorganik kalıntı içermediğini göstermektedir.

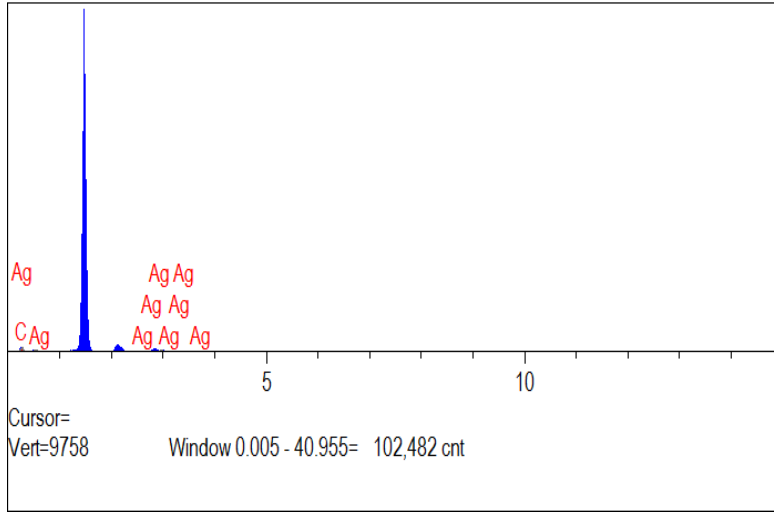


| Elt. | Line | Intensity (c/s) | Error 2-sig | Conc    | Units |       |
|------|------|-----------------|-------------|---------|-------|-------|
| C    | Ka   | 134.88          | 3.101       | 71.293  | wt.%  |       |
| O    | Ka   | 12.78           | 1.078       | 28.707  | wt.%  |       |
|      |      |                 |             | 100.000 | wt.%  | Total |

**Şekil 4.45.** P13 karışım nanolife ait EDX sonuçları.

Şekil 4.45'te P13 karışım nanolife ait EDX spektrumu ve elementel analiz sonuçları verilmiştir. Spektrumda kompozit nanolifin elementel bileşimi ağırlıkça %71,29 karbon (C) ve %28,71 oksijen (O) tespit edilmiştir. Spektrumda yalnızca C ve O piklerinin gözlenmesi, nanolifin tümüyle organik bileşenlerden oluştuğunu ve yapıda herhangi bir inorganik kalıntı ya da yabancı element bulunmadığını açıkça ortaya koymaktadır. Karbon oranının oksijene kıyasla yaklaşık 2,5 kat

yüksek çıkması, hem hidroksipropil selülozun (HPC) uzun hidroksipropil yan zincirlerinden hem de poli( $\epsilon$ -kaprolakton)un (PCL)  $-(CH_2)_5-$  esaslı alifatik segmentlerinden kaynaklanan yüksek  $-CH_2-/-CH-$  içeriğinin doğrudan bir yansımasıdır. Oksijenin %28,71 düzeyinde tespit edilmesi ise HPC yapısındaki hidroksil ve eter gruplarıyla PCL ester bağlarının katkısını yansıtmakta olup, elde edilen C/O  $\approx$  2,48 oranı her iki polimerin nanolif içinde beklenen stokiometrik kompozisyonda bir araya geldiğini ve elektroegirme süreci boyunca kimyasal bütünlüklerini koruduklarını doğrulamaktadır.

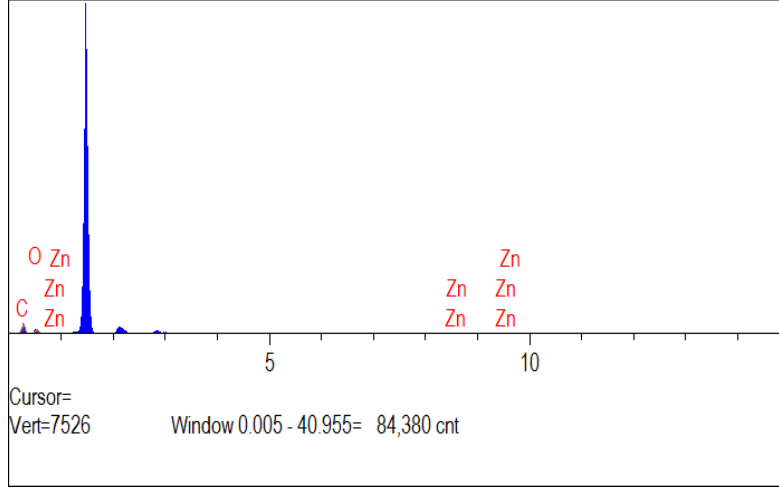


| Elt. | Line | Intensity (c/s) | Error 2-sig | Conc    | Units |       |
|------|------|-----------------|-------------|---------|-------|-------|
| C    | Ka   | 16.49           | 1.411       | 40.257  | wt. % |       |
| O    | Ka   | 8.29            | 1.093       | 32.400  | wt. % |       |
| Ag   | La   | 7.73            | 1.225       | 27.344  | wt. % |       |
|      |      |                 |             | 100.000 | wt. % | Total |

**Şekil 4.46.** P13-Ag kompozit nanolife ait EDX sonuçları.

Şekil 4.46'da P13-Ag kompozit nanolife ait EDX spektrumu ve elementel analiz sonuçları verilmiştir. Spektrumda kompozit nanolifin elementel bileşimi ağırlıkça %40,26 C, %32,40 O ve %27,34 Ag tespit edilmiştir. Spektrumda Ag pikinin net biçimde gözlenmesi, gümüş nanopartiküllerinin HPC/PCL polimer matrisi içerisine başarıyla katıldığını doğrulamaktadır. Ag oranının %27,34 gibi belirgin biçimde yüksek bir değerde ölçülmesi, gümüş partiküllerinin EDX ölçümü alınan yüzeye yakın bölgede yerel olarak yoğunlaştığını göstermekte olup, EDX'in yüzeye yakın noktasal ölçüm karakterinin bir yansımasıdır. Karbon ve oksijen oranlarındaki azalma, matris içine giren Ag fazının ağırlıkça pay

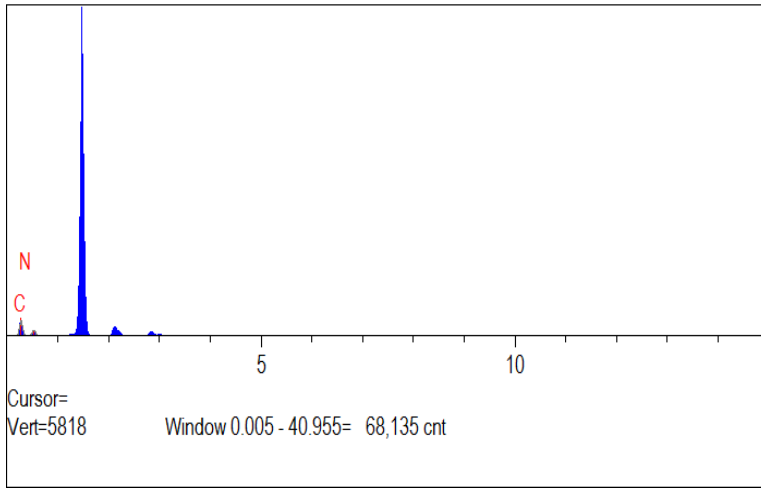
almasının doğal bir sonucudur; bununla birlikte C/O oranının yaklaşık 1,24 düzeyinde korunması, HPC'nin hidroksipropil yan zincirleri ile PCL omurgasındaki ester bağlarından oluşan polimer yapısının kimyasal bütünlüğünü koruduğunu ortaya koymaktadır.



| Elt. | Line | Intensity (c/s) | Error 2-sig | Conc    | Units |       |
|------|------|-----------------|-------------|---------|-------|-------|
| C    | Ka   | 32.83           | 1.689       | 52.702  | wt.%  |       |
| O    | Ka   | 12.13           | 1.130       | 46.090  | wt.%  |       |
| Zn   | Ka   | 0.49            | 0.509       | 1.208   | wt.%  |       |
|      |      |                 |             | 100.000 | wt.%  | Total |

**Şekil 4.47.** P13-ZnO kompozit nanolife ait EDX sonuçları.

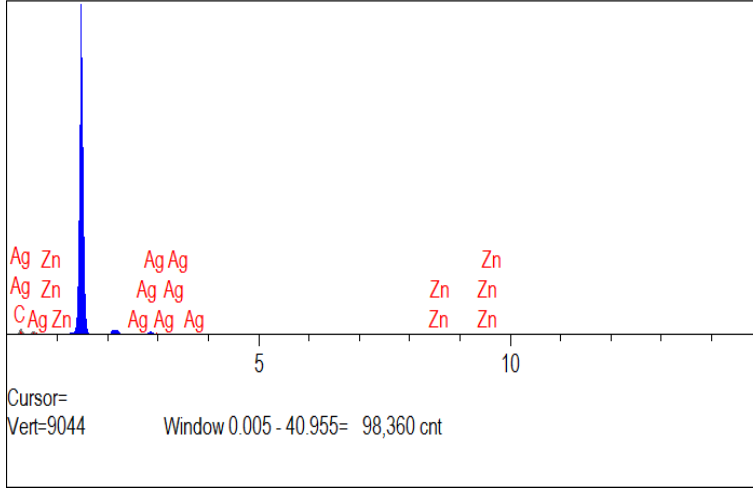
Şekil 4.47’de P13-ZnO kompozit nanolife ait EDX spektrumu ve elementel analiz sonuçları verilmiştir. Spektrumda kompozit nanolifin elementel bileşimi ağırlıkça %52,70 C, %46,09 O ve %1,21 Zn tespit edilmiştir. Zn pikinin spektrumda gözlenmesi, ZnO nanopartiküllerinin HPC/PCL nanolif yapısına başarıyla katıldığını doğrulamaktadır. C oranının O kıyasla yüksek kalması, HPC ve PCL polimerlerinin omurgasındaki alifatik  $-\text{CH}_2-/-\text{CH}-$  gruplarının yapıdaki baskınlığını korumasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte saf HPC/PCL nanolifine kıyasla oksijen oranındaki belirgin artış (%28,71 → %46,09), ZnO katkısından gelen ek oksijenin yapıya dahil olmasıyla uyumludur.



| Elt. | Line | Intensity (c/s) | Error 2-sig | Conc    | Units |       |
|------|------|-----------------|-------------|---------|-------|-------|
| C    | Ka   | 41.25           | 1.899       | 54.704  | wt. % |       |
| N    | Ka   | 0.00            | 0.589       | 0.000   | wt. % |       |
| O    | Ka   | 12.95           | 1.128       | 45.296  | wt. % |       |
|      |      |                 |             | 100.000 | wt. % | Total |

**Şekil 4.48.** P13-MG kompozit nanolife ait EDX sonuçları.

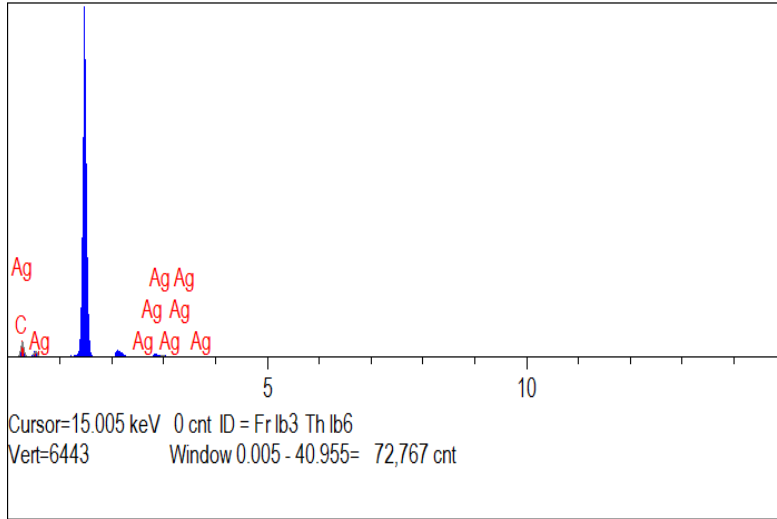
Şekil 4.48’de P13-MG kompozit life ait EDX spektrumu ve elementel analiz sonuçları verilmiştir. Spektrumda kompozit nanolifin elementel bileşimi ağırlıkça %54,70 C ve %45,30 O tespit edilmiş; N için ise ölçülebilir bir derişim elde edilememiştir (0,00 wt.%). Saf HPC/PCL nanolifine kıyasla oksijen oranında belirgin bir artış (%28,71 → %45,30) ve buna karşılık karbon oranında düşüş gözlenmesi,  $\text{HNO}_3$  ile yapılan oksidatif muameleyle grafen yüzeyine hidroksil (–OH), gibi oksijence zengin fonksiyonel grupların başarıyla bağlandığını ve modifiye grafenin polimer matrisine katıldığını doğrulamaktadır. Azotun saptanamaması, asit muamelesi sonrası uygulanan yıkama ve nötralizasyon aşamalarının nitrat kalıntılarını etkili biçimde uzaklaştırdığını, böylece yapıda yalnızca kovalent olarak bağlı oksijenli grupların kaldığını göstermektedir. Bu kompozisyon, modifiye grafenin HPC ve PCL polimerlerinden oluşan nanolif matrisiyle arayüz etkileşimini güçlendirerek mekanik dayanım ve termal kararlılık açısından beklenen iyileştirmelerin sağlanabileceğine işaret etmektedir.



| Elt. | Line | Intensity (c/s) | Error 2-sig | Conc    | Units |       |
|------|------|-----------------|-------------|---------|-------|-------|
| C    | Ka   | 21.09           | 1.599       | 43.549  | wt. % |       |
| O    | Ka   | 11.02           | 1.176       | 37.236  | wt. % |       |
| Zn   | Ka   | 0.93            | 0.525       | 2.929   | wt. % |       |
| Ag   | La   | 6.21            | 1.173       | 16.286  | wt. % |       |
|      |      |                 |             | 100.000 | wt. % | Total |

**Şekil 4.49.** P13-Ag-ZnO kompozit nanolife ait EDX sonuçları.

Şekil 4.49'da P13-Ag-ZnO kompozit nanolife ait EDX spektrumu ve elementel analiz sonuçları verilmiştir. Spektrumda kompozit nanolifin elementel bileşimi ağırlıkça %43,55 C, %37,2 O, %2,93 Zn ve %16,29 Ag tespit edilmiştir. Spektrumda hem Ag hem de Zn piklerinin aynı anda gözlenmesi, her iki nanopartikülün HPC/PCL nanolif yapısına eş zamanlı ve başarılı biçimde katıldığını doğrulamaktadır. Zn için elde edilen %2,93'lük değer HPC/PCL-ZnO numunesine (%1,21) kıyasla artması ve Ag oranının ise HPC/PCL-Ag numunesine (%27,34) göre azalması, ikili sistemde partiküllerin matris içindeki yerel dağılımındaki farklılıklardan ve EDS'in yüzeye yakın bölgeden noktasal ölçüm almasından kaynaklanmakta olup besleme stokiyometrisini değil mikro ölçekli dağılımı yansıtmaktadır. Saf HPC/PCL nanolifine kıyasla karbon oranındaki azalma (%71,29 → %43,55) ve oksijen oranındaki belirgin artış (%28,71 → %37,24), Ag ve ZnO inorganik fazlarının matrise ağırlıkça katılmasıyla ve özellikle ZnO'dan gelen ek oksijenin yapıya dahil olmasıyla uyumludur.

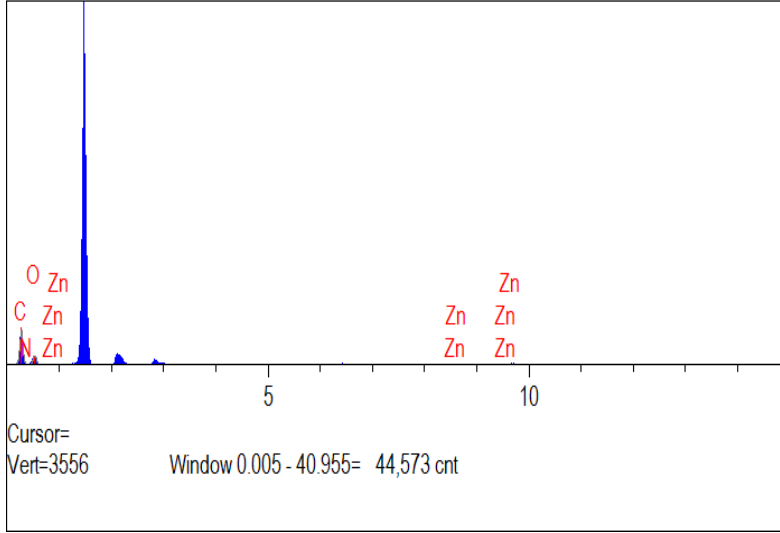


| Elt. | Line | Intensity (c/s) | Error 2-sig | Conc    | Units |       |
|------|------|-----------------|-------------|---------|-------|-------|
| C    | Ka   | 41.57           | 1.796       | 45.467  | wt.%  |       |
| N    | Ka   | 0.76            | 0.553       | 7.299   | wt.%  |       |
| O    | Ka   | 14.01           | 1.154       | 37.616  | wt.%  |       |
| Ag   | La   | 6.25            | 1.094       | 9.617   | wt.%  |       |
|      |      |                 |             | 100.000 | wt.%  | Total |

**Şekil 4.50.** P13-Ag-MG kompozit nanolife ait EDX sonuçları.

Şekil 4.50’de P13-Ag-MG kompozit nanolife ait EDX spektrumu ve elementel analiz sonuçları verilmiştir. Spektrumda kompozit nanolifin elementel bileşimi ağırlıkça ağırlıkça %45,47 C, %7,30 N, %37,62 O ve %9,62 Ag tespit edilmiştir. Ag ve N piklerinin birlikte gözlenmesi, hem gümüş nanopartiküllerinin hem de MG’nin HPC/PCL nanolif yapısına başarıyla katıldığını doğrulamaktadır. Saf HPC/PCL’ye kıyasla oksijen oranındaki artış (%28,71 → %37,62), modifiye grafen yüzeyindeki –OH gruplarının yapıya dahil olmasıyla uyumludur. Azotun %7,30 düzeyinde ölçülmesi, HNO<sub>3</sub> ile modifiye edilmiş grafen yüzeyindeki nitrojen içerikli grupların kısmen korunduğuna ya da nitrat kalıntılarının matriste hapsediğine işaret etmektedir.

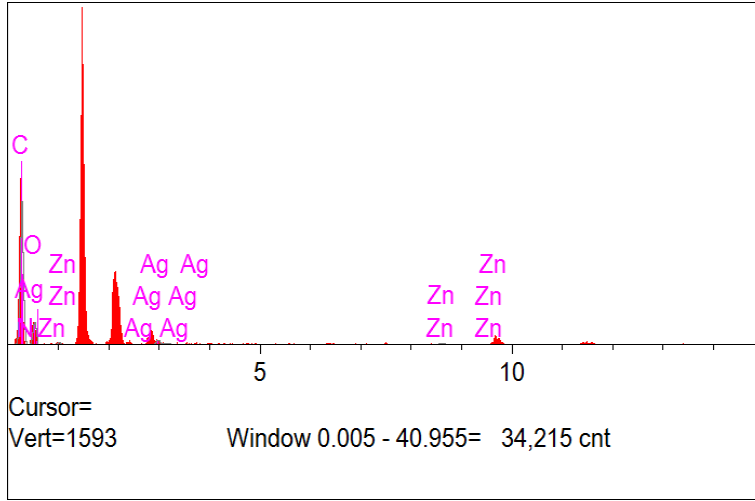




| Elt. | Line | Intensity (c/s) | Error 2-sig | Conc    | Units |       |
|------|------|-----------------|-------------|---------|-------|-------|
| C    | Ka   | 49.31           | 1.976       | 58.688  | wt. % |       |
| N    | Ka   | 0.00            | 0.488       | 0.000   | wt. % |       |
| O    | Ka   | 12.02           | 1.033       | 39.899  | wt. % |       |
| Zn   | Ka   | 0.73            | 0.488       | 1.413   | wt. % |       |
|      |      |                 |             | 100.000 | wt. % | Total |

**Şekil 4.51.** P13-ZnO-MG kompozit nanolife ait EDX sonuçları.

Şekil 4.51’de P13-ZnO-MG kompozit nanolife ait EDX spektrumu ve elementel analiz sonuçları verilmiştir. Spektrumda kompozit nanolife’nin elementel bileşimi ağırlıkça %58,69 C, %39,90 O ve %1,41 Zn tespit edilmiş; azot ise saptanamamıştır (0,00 wt.%). Zn pikinin gözlenmesi ZnO nanopartiküllerinin matrise başarıyla katıldığını, N’nin bulunmaması ise asit muamelesi sonrası nitrat kalıntılarının uzaklaştırıldığını ve MG’nin yapıya yalnızca oksijenli fonksiyonel gruplar (–OH) aracılığıyla bağlandığını göstermektedir. Saf HPC/PCL’ye kıyasla oksijen oranındaki artış (%28,71 → %39,90), hem ZnO katkısından gelen ek oksijenin hem de modifiye grafen yüzeyindeki oksijenli grupların yapıya dahil olmasıyla uyumludur.

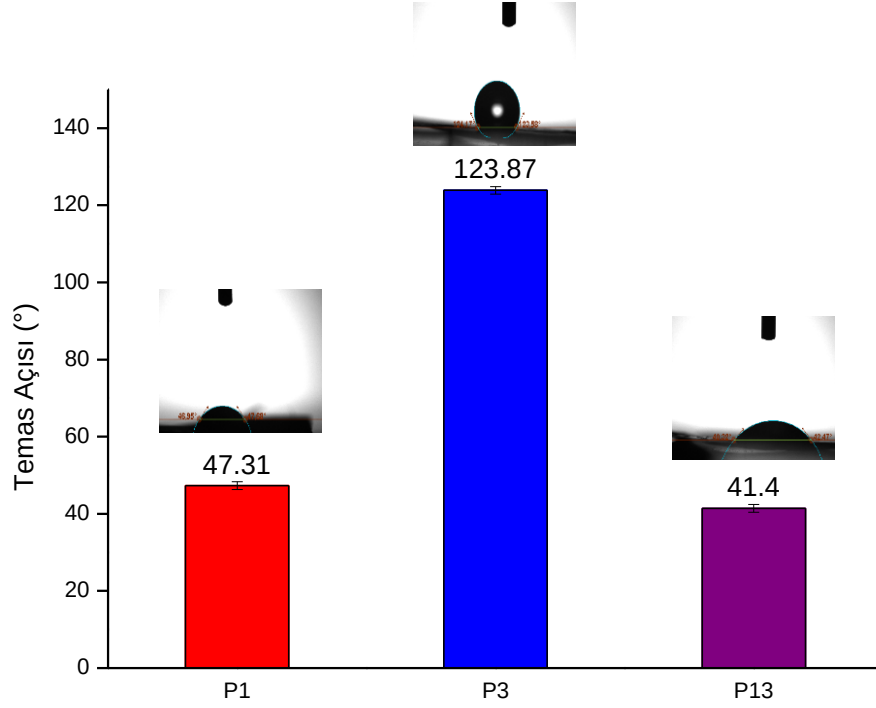


| Elt. | Line | Intensity (c/s) | Error 2-sig | Conc    | Units |       |
|------|------|-----------------|-------------|---------|-------|-------|
| C    | Ka   | 98.28           | 2.737       | 64.709  | wt.%  |       |
| N    | Ka   | 0.00            | 0.546       | 0.000   | wt.%  |       |
| O    | Ka   | 14.34           | 1.185       | 29.288  | wt.%  |       |
| Zn   | Ka   | 1.97            | 0.611       | 2.206   | wt.%  |       |
| Ag   | La   | 4.20            | 1.065       | 3.797   | wt.%  |       |
|      |      |                 |             | 100.000 | wt.%  | Total |

**Şekil 4.52.** P13-Ag-ZnO-MG kompozit nanolife ait EDX sonuçları.

Şekil 4.52’de P13-Ag-ZnO-MG kompozit nanolife ait EDX spektrumu ve elementel analiz sonuçları verilmiştir. Spektrumda kompozit nanolifin elementel bileşimi ağırlıkça %64,71 C, %29,29 O, %2,21 Zn ve %3,80 Ag tespit edilmiş; azot ise saptanamamıştır (0,00 wt.%). Spektrumda Ag (La) ve Zn (Ka) piklerinin birlikte gözlenmesi, her iki antibakteriyel ajanın modifiye grafenle birlikte HPC/PCL nanolif yapısına başarıyla katıldığını doğrulamaktadır.

#### 4.4.5. Temas Açısı Sonuçları

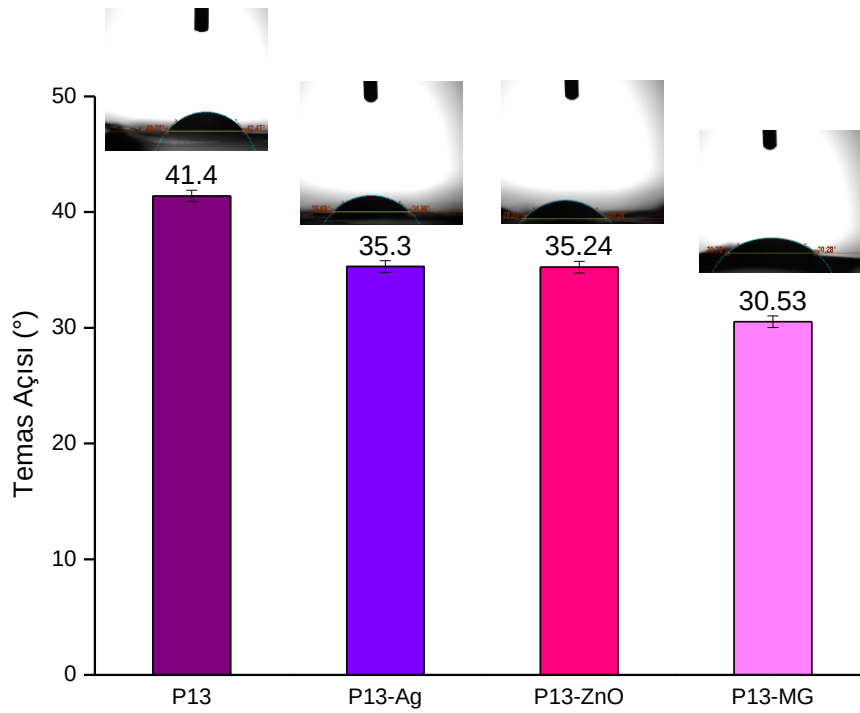


**Şekil 4.53.** Elektroeğrilmiş P1, P3 ve P13 karışım nanoliflerine ait temas açısı değerleri ve ilgili yüzeylere ait damla görüntüleri.

Elektroeğrilmiş saf P1 (HPC), saf P3 (PCL) ve P13 (HPC/PCL) karışım nanolif yüzeylerinin ıslanabilirlik özellikleri su temas açısı ölçümleri ve ilgili yüzeylere ait damla görüntüleri Şekil 4.53’ de sunulmuştur. Saf P1 nanolifi 47,31°’lik temas açısı ile hidrofilik bir karakter sergilemektedir. P1’in yapısındaki hidroksil grupları, su damlası ile hidrojen bağları kurarak damlanın yüzeyde yayılmasını sağlar. Damla görüntüsünde damlanın yayılmış ve basık bir form aldığı görülmektedir (Gradinaru ve ark., 2020). Saf P3 nanolifi ise, 123,87°’lik temas açısı ile karakteristik bir hidrofobik davranış sergilemektedir (Zeng ve ark., 2022). P3’ün hidrofobik özellik göstermesi, moleküler zincirlerinde yer alan apolar metilen ( $-CH_2-$ ) gruplarının yüzey enerjisini düşürmesi ile ilişkilendirilmektedir (Alfalluji ark., 2025). Elde edilen 123,87° temas açısı değeri, yüzeyin hidrofobik hatta süperhidrofobik sınıra yaklaşan bir davranış sergilediğini göstermektedir. Bu bağlamda, literatürde elektroeğrilmiş P3 membranlar için temas açısı

değerlerinin genellikle 120°–135° aralığında rapor edildiği bildirilmekte olup, mevcut sonuçlar bu verilerle yüksek düzeyde uyum göstermektedir. Damla görüntüsü, su damlasının yüzeyde küresel bir formda kaldığını ve liflerin içine su damlasının nüfuz etmediğini doğrulamaktadır (Fadaie ve Mirzaei, 2018).

P13 karışım nanolifi 41,40° temas açısı ile saf P3'ye (123,87°) kıyasla yaklaşık 82°'lik önemli bir düşüş sergilemiş, hatta saf P1nin (47,31°) altında bir değere ulaşarak güçlü hidrofilik karakter göstermiştir. Bu sonuç, P13 karışım nanolifinin yüzey ıslanabilirliğinin son derece etkin bir biçimde iyileştirildiğini ortaya koymaktadır. Literatürde, hidrofilik polimerlerin PCL ile karıştırılmasının temas açısını önemli ölçüde düşürdüğü rapor edilmektedir (Sowmya ve Panda, 2023) (Bagheri ve Mahmoodzadeh, 2020).



**Şekil 4.54.** Tek nanopartikül katkılı kompozit nanoliflerin temas açısı değerleri ve ilgili yüzeylere ait damla görüntüleri.

Tek nanopartikül katkılı kompozit nanoliflerin (Ag, ZnO ve MG) temas açısı değerleri ve ilgili yüzeylere ait damla görüntüleri Şekil 4.54'te sunulmuştur. P13 karışım nanolifi 41,40° temas açısı değerine sahipken, nanopartikül katkılı

kompozit nanoliflerde sırasıyla P13-Ag için 35,30°, P13-ZnO için 35,24° ve P13-MG için 30,53° temas açısı değerleri elde edilmiştir. Tüm nanopartikül katkıları, P13 karışım nanolifinin temas açısını düşürerek yüzey hidrofiliğini artırmıştır, ancak P13 karışım nanolifinin zaten güçlü hidrofilik karakterde (41,40°) olması nedeniyle, gözlemlenen düşüşler P12 sistemindekine kıyasla daha sınırlı düzeydedir.

P13-Ag kompozit nanolifi 35,30° temas açısı ile P13 karışım nanolifine (41,40°) göre yalnızca yaklaşık 6°'lik sınırlı bir azalma sergilemiştir. AgNP'lerin polar yüzey kimyası ve hidrofiliği artırıcı etkisi P12 sisteminde detaylı biçimde tartışılmıştır. Burada öne çıkan asıl olgu, aynı katkının P12-Ag sisteminde sağladığı ~20°'lik düşüşün (61,72° → 41,13°) P13 sisteminde ~6°'ye gerilemiş olmasıdır. Bu daralma, hidrofiliklik artışında karşılaşılan klasik doygunluk eğilimi ile açıklanmaktadır: P13 karışım nanolifi, HPC'nin yüksek yoğunluklu hidroksil ağı ve PCL'nin yüzey enerjisini düşüren etkisinin birleşimiyle zaten 41,40° gibi güçlü hidrofilik bir başlangıç noktasından hareket etmektedir. Bu noktada ilave edilen AgNP'nin sağlayabileceği hidrofiliklik kazancı, su damlasının yayılmasını yöneten Young–Wenzel dengesinin alt sınırına yaklaşıldığı için sınırlı kalmaktadır. Dolayısıyla P13-Ag sonucu, AgNP katkısının etkinliğinin matris polimerinin başlangıç ıslanabilirlik durumuna güçlü biçimde bağımlı olduğunu ortaya koymaktadır.

P13-ZnO kompozit nanolifi 35,24° temas açısı sergilemiştir. ZnO'nun yüzey hidroksilleri ve polar Zn–O bağları aracılığıyla hidrofiliği artırma mekanizması P12 sisteminde ayrıntılı biçimde ele alınmıştır. Burada dikkat çekici olan nokta, ZnO katkısının P12 sisteminde sağladığı olağanüstü düşüşün (61,72° → 21,88°, ~40°) P13 sisteminde yalnızca ~6°'ye (41,40° → 35,24°) gerilemesidir. Bu çarpıcı performans farkı yalnızca doygunluk etkisi ile açıklanamayacak kadar büyüktür ve matris polaritesi ile ZnO yüzey kimyası arasındaki uyumun belirleyici rolüne işaret etmektedir. PLA, yapısındaki ester (–COO–) ve karbonil (C=O) grupları sayesinde kısmen polar bir polyester olduğundan, ZnO'nun yüzey hidroksilleri ile yüzey enerjisi açısından uyumlu bir mikroçevre oluşturmakta ve ZnO partiküllerinin lif yüzeyine doğru göçü desteklenmektedir. Buna karşın PCL, baskın apolar metilen (–CH<sub>2</sub>–) zincirleri ve düşük yüzey enerjisi ile karakterize

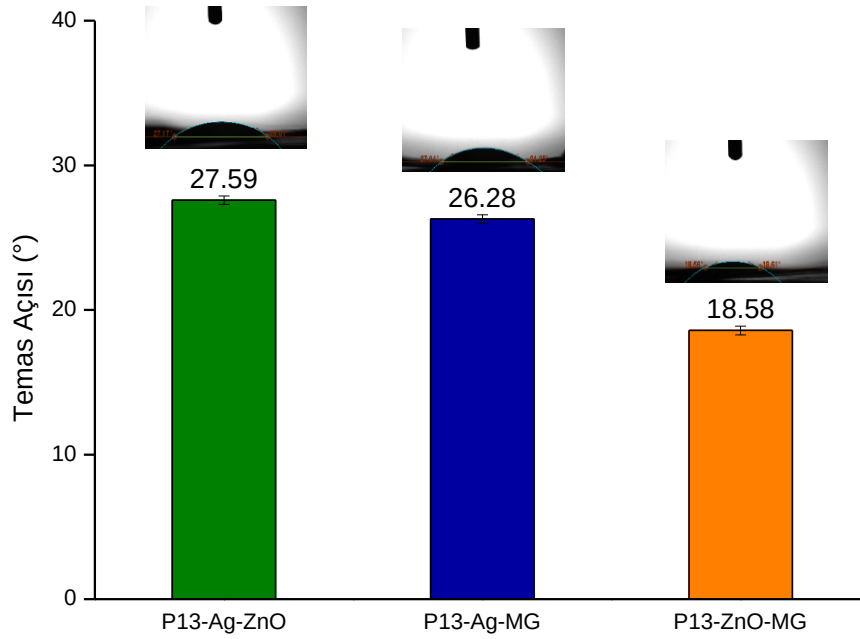
olduğundan, polar ZnO yüzeyiyle kimyasal uyumsuzluk göstermekte; bu durum HPC/PCL ara fazında ZnO partiküllerinin tercihli olarak HPC fazına yönelmesine, PCL bakımından zengin alanlarda ise yerel aglomerasyon ve heterojen dağılıma yol açmaktadır. Ayrıca PCL'nin düşük cam geçiş sıcaklığı nedeniyle elektroeğirme sırasında oluşan lif yüzey morfolojisi PLA'ya kıyasla daha düz olduğundan, Wenzel modeline göre pürüzlülüktен kaynaklanan hidrofilitik artışı da zayıflamaktadır. Bu üç mekanizmanın birlikte etkisi, ZnO'nun P13 sisteminde P12'deki kadar etkin bir hidrofilitik artışı sağlayamamasının başlıca nedenini oluşturmaktadır

P13-MG kompozit nanolifi 30,53° temas açısı ile P13 sisteminde en düşük değeri sergileyerek en yüksek hidrofilitliğe sahip tek katkılı kompozit nanolif olmuştur. MG'nin yüzeyinde nitrik asit modifikasyonu ile oluşturulan oksijen fonksiyonel gruplarının (–OH, ) hidrofilitik mekanizması P12 sisteminde ayrıntılı tartışılmıştır. P13 sistemine özgü ve dikkat çekici olan bulgu, MG'nin bu sistemde en etkili katkı olarak öne çıkması, oysa P12 sisteminde aynı eğilimi ZnO'nun aldığıdır. Bu sıralamanın tersine dönüşü, MG ile HPC arasındaki eş tipli fonksiyonel grup uyumu ile açıklanmaktadır: hem MG yüzeyindeki karboksil ve hidroksil grupları hem de HPC zincirlerindeki yoğun hidroksil grupları aynı türden polar–protik fonksiyonelliği taşımakta; bu durum ZnO'nun karşılaştığı polariteler arası uyumsuzluk problemini ortadan kaldırmaktadır. MG'nin tabakalı yapısı, ayrıca yüksek özgül yüzey alanı sayesinde lif yüzeyinde geniş bir hidrofilit temas alanı oluşturmakta ve PCL fazıyla arayüzde aglomerasyon yerine ince tabakalar halinde yayılma eğilimi göstermektedir. HPC kaynaklı –OH grupları ile MG yüzeyindeki –OH grupları arasında kurulan çift yönlü hidrojen bağı ağı, su moleküllerinin yüzeye sıkı biçimde tutunmasını sağlamakta ve P13-MG numunesinde gözlenen 30,53° değeri bu kimyasal uyumun doğrudan bir yansımasıdır

Sonuç olarak, P13 sisteminde elde edilen bulgular nanopartikül katkılarının yalnızca kendi yüzey kimyasıyla değil, matris polimerinin polaritesi ve başlangıç ıslanabilirlik durumu ile etkileşimleri çerçevesinde değerlendirilmesi gerektiğini açıkça ortaya koymaktadır. P13 sisteminde gözlenen MG > ZnO ≈ Ag sıralaması, P12 sisteminde elde edilen ZnO > MG > Ag eğiliminin tersine dönmüş halini temsil etmekte ve bu yer değiştirme tezin temel deneysel

bulgularından birini oluşturmaktadır. Sıralamadaki bu değişim, HPC/PCL matrisinde polar nanopartikül (ZnO) ile apolar PCL fazı arasındaki uyumsuzluğun ZnO'nun etkinliğini sınırlandırması, buna karşın MG'nin oksijen fonksiyonel gruplarının HPC'nin hidroksil ağı ile eş tipli fonksiyonel grup uyumu kurarak hâkim hale gelmesi ile şekillenmektedir. Bunun yanı sıra, P13 matrisinin zaten yüksek hidrofilikliğe (41,40°) sahip olması, tüm katkılar için hidrofiliklik kazancını fiziksel bir doygunluk sınırına yaklaştırmaktadır. Bu bulgular, kompozit nanolif tasarımında nanopartikül seçiminin matrisle bağımsız değil matrisle birlikte optimize edilmesi gerektiğini, aynı nanopartikülün farklı polimer sistemlerinde önemli ölçüde farklı performans sergileyebileceğini göstermektedir.

**Sonuç olarak, P13 sisteminde elde edilen bulgular nanopartikül katkılarının yalnızca kendi yüzey kimyasıyla değil, matris polimerinin polaritesi ve başlangıç ıslanabilirlik durumu ile etkileşimleri çerçevesinde değerlendirilmesi gerektiğini açıkça ortaya koymaktadır.** P13 sisteminde gözlenen MG > ZnO  $\approx$  Ag sıralaması, P12 sisteminde elde edilen ZnO > MG > Ag eğiliminin tersine dönmüş halini temsil etmekte ve bu inversiyon tezin temel deneysel bulgularından birini oluşturmaktadır. Sıralamadaki bu değişim, HPC/PCL matrisinde polar nanopartikül (ZnO) ile apolar PCL fazı arasındaki uyumsuzluğun ZnO'nun etkinliğini sınırlandırması, buna karşın MG'nin oksijen fonksiyonel gruplarının HPC'nin hidroksil ağı ile eş tipli fonksiyonel grup uyumu kurarak hâkim hale gelmesi ile şekillenmektedir. Bunun yanı sıra, P13 matrisinin zaten yüksek hidrofilikliğe (41,40°) sahip olması, tüm katkılar için hidrofiliklik kazancını fiziksel bir doygunluk sınırına yaklaştırmaktadır. Bu bulgular, kompozit nanolif tasarımında nanopartikül seçiminin matrisle bağımsız değil matrisle birlikte optimize edilmesi gerektiğini, aynı nanopartikülün farklı polimer sistemlerinde önemli ölçüde farklı performans sergileyebileceğini göstermektedir .



**Şekil 4.55.** İkili nanopartikül katkılı kompozit nanoliflerin temas açısı değerleri ve ilgili yüzeylere ait damla görüntüleri.

Şekil 4.55'te P13 karışım nanolifine farklı ikili nanopartikül kombinasyonlarının (Ag-ZnO, Ag-MG ve ZnO-MG) temas açısı üzerindeki etkileri incelenmiştir. P13 karışım nanolifi  $41,40^\circ$  temas açısı değerine sahipken, ikili katkılı kompozit nanoliflerde sırasıyla P13-Ag-ZnO için  $27,59^\circ$ , P13-Ag-MG için  $26,28^\circ$  ve P13-ZnO-MG için  $18,58^\circ$  temas açısı değerleri elde edilmiştir. Tüm ikili nanopartikül kombinasyonları, tek katkılı kompozit nanoliflere kıyasla belirgin biçimde daha düşük temas açıları sergileyerek sinerjistik hidrofilitiklik artışı sağlamıştır. Özellikle dikkat çekici olan, ikili katkıların P13 sisteminde tek katkılara göre çok daha belirgin bir düşüş sağlaması, oysa P12 sisteminde bazı ikili kombinasyonların (P12-Ag-ZnO:  $50,98^\circ$ ; P12-Ag-MG:  $47,97^\circ$ ) tek katkılı ZnO'nun ( $21,88^\circ$ ) gerisinde kalmasıdır. Bu durum, matris polimerinin başlangıç hidrofilitiklik düzeyinin ikili katkı sinerjisinin etkinliğini doğrudan şekillendirdiğini ortaya koymaktadır.

P13-Ag-ZnO kompozit nanolifi  $27,59^\circ$  temas açısı ile P13 değerine ( $41,40^\circ$ ) göre yaklaşık  $14^\circ$ 'lik belirgin bir düşüş sergilemiştir. Bu değer, tek katkılı P13-Ag



(35,30°) ve P13-ZnO (35,24°) kompozit nanoliflerin her ikisinden de önemli ölçüde düşüktür, tek katkıların aritmetik ortalamasının (35,27°) çok altında kalması, Ag ve ZnO nanopartiküllerinin birlikte kullanımının basit bir toplamsal etkiden öte sinerjistik bir hidrofilitik artışı sağladığını ortaya koymaktadır. Bu sinerjinin mekanizması; AgNP'lerin polar yüzey kimyası ile ZnO'nun yüzey hidroksil grupları (Zn–OH) farklı türde polar etkileşim noktaları oluşturarak su moleküllerinin yüzeye bağlanması için çeşitlendirilmiş bir hidrojen bağı ağı sunmaktadır (Mu ve ark., 2025). Ayrıca iki farklı nanopartikülün eş zamanlı varlığı, elektroeğirme sırasında lif yüzey pürüzlülüğünü artırarak Wenzel modeline göre hidrofilitik yüzeylerde temas açısını daha da düşürmektedir (Colosqui, 2025). Liteatürde PCL matrisine ZnO/Ag ikili katkısının temas açısını saf PCL'nin 114,3°'sinden 93,4°'ye düşürdüğü bildirilmiş olup, ikili katkının hidrofilitik artışıdaki etkinliği doğrulanmıştır (Mu ve ark., 2025). P12 sisteminde ise P12-Ag-ZnO kombinasyonu 50,98° ile tek katkılı P12-ZnO'nun (21,88°) çok üzerinde kalmıştır, bu karışıklık, P13 sisteminde matrisin zaten hidrofilitik başlangıç noktasının (41,40°) ikili katkı sinerjisinin tam olarak ifade bulmasına olanak tanıdığını, P12'de ise ZnO'nun PLA ile yüksek uyumu nedeniyle tek başına ulaştığı düşük değer (21,88°) ikili kombinasyonla aşılmasının termodinamik olarak zorlaştığını göstermektedir.

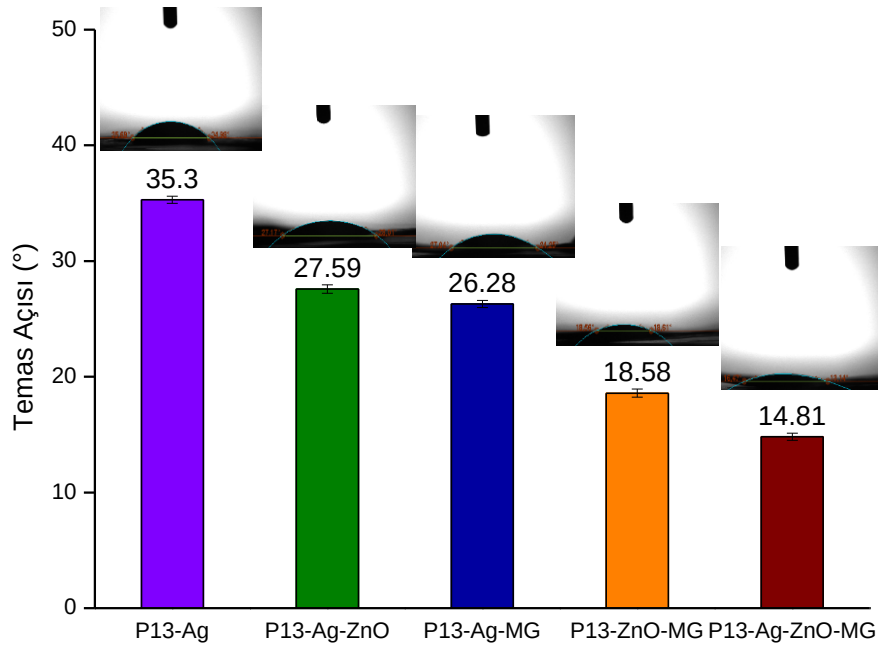
P13-Ag-MG kompozit nanolifi 26,28° temas açısı ile P13-Ag-ZnO'ya (27,59°) çok yakın ancak biraz daha düşük bir değer sergilemiştir. Bu sonuç, tek katkılı P13-Ag (35,30°) ve P13-MG (30,53°) değerlerinin her ikisinin de belirgin biçimde altında kalarak Ag ve MG nanopartiküllerinin güçlü bir sinerjistik etkileşim kurduğunu göstermektedir. P13 sisteminde bu etkileşim daha da güçlü biçimde kendini göstermektedir. Çünkü MG'yüzeyindeki–OH grupları, HPC'nin hidroksil ağı ile eş tipli fonksiyonel grup uyumu kurarak çift yönlü bir hidrojen bağı ağı oluşturmakta ve bu ağa entegre olan AgNP'ler ek polar etkileşim merkezleri sağlamaktadır (Bi ve ark., 2026). P13-Ag-MG'nin P13-Ag-ZnO'dan marjinal olarak daha düşük temas açısı sergilemesi, MG'nin HPC/PCL matrisi ile ZnO'ya kıyasla daha iyi kimyasal uyum gösterdiği tek katkılı sonuçlarla (MG > ZnO sıralaması) tutarlıdır ve ikili sistemde de bu uyum avantajının korunduğunu doğrulamaktadır.

P13-ZnO-MG kompozit nanolifi  $18,58^\circ$  temas açısı ile P13 sistemindeki tüm ikili katkılı numuneler arasında en düşük değeri sergileyerek son derece güçlü bir hidrofilik yüzey karakteri ortaya koymuştur. Bu değer, P13'ün ( $41,40^\circ$ ) yarısından bile düşüktür ve tek katkılı P13-ZnO ( $35,24^\circ$ ) ile P13-MG ( $30,53^\circ$ ) değerlerinin çok altındadır. ZnO-MG kombinasyonunun bu olağanüstü performansı, her iki nanopartikülün birbirini tamamlayan yüzey kimyası mekanizmalarından kaynaklanmaktadır. ZnO'nun yüzey hidroksil grupları (Zn-OH) ve polar Zn-O bağları, MG'nin oksijen fonksiyonel grupları (-OH) ile yoğun bir hidrojen bağı ağı oluşturarak su moleküllerinin yüzeye çok noktadan tutunmasını sağlamaktadır (Zhong ve Yun, 2015). Literatürde GO-ZnO nanokompozitlerinin polimer membranlarda sinerjistik hidrofiliklik artışı sağladığı tutarlı biçimde rapor edilmektedir: GO'nun oksijen fonksiyonel grupları ZnO yüzeyi ile etkileşime girerek ara yüzey uyumluluğunu artırmakta ve ZnO'nun aglomerasyonunu engelleyerek etkin yüzey alanını korumasını sağlamaktadır. Ayrıca MG'nin yüksek özgül yüzey alanına sahip tabakalı yapısı, ZnO nanopartiküllerini yüzeyinde homojen biçimde dağıtarak her iki nanopartikülün hidrofilik katkısının tam olarak ifade bulmasını desteklemektedir (Ruan ve ark., 2024). P12 sisteminde P12-ZnO-MG  $21,77^\circ$  ile en düşük ikili katkı değerini sergilemişti, P13 sisteminde de aynı kombinasyonun  $18,58^\circ$  ile öne çıkan olması, ZnO-MG sinerjisinin matris polimerine bağımsız ve tutarlı bir karakterde olduğunu güçlü biçimde ortaya koymaktadır. Her iki polimer sisteminde de bu kombinasyonun en düşük temas açısını sağlaması, ZnO'nun inorganik polar yapısı ile MG'nin organik oksijen fonksiyonellikleri arasındaki tamamlayıcı etkileşimin matris kimyasından bağımsız olarak etkin bir hidrofiliklik mekanizması oluşturduğunu doğrulamaktadır (Poolachira ve ark., 2025).

Sonuç olarak, P13 sistemindeki ikili nanopartikül katkılı kompozit nanoliflerin temas açısı sonuçları ZnO-MG ( $18,58^\circ$ ) < Ag-MG ( $26,28^\circ$ ) < Ag-ZnO ( $27,59^\circ$ ) sıralamasını ortaya koymuştur. Bu sıralama, P12 sistemindeki ZnO-MG ( $21,77^\circ$ ) < Ag-MG ( $47,97^\circ$ ) < Ag-ZnO ( $50,98^\circ$ ) eğilimi ile kısmen tutarlı olmakla birlikte, önemli farklar içermektedir. Her iki sistemde de ZnO-MG kombinasyonunun açık ara en düşük temas açısını sağlaması, bu ikili sinerjinin matris bağımsız ve tutarlı bir karakter taşıdığını doğrulamaktadır. Öte yandan, Ag-ZnO ve Ag-MG kombinasyonları P12 sisteminde tek katkılı ZnO'nun gerisinde kalırken, P13

sisteminde tüm tek katkıların belirgin biçimde altına inmiştir. Bu fark, P13 matrisindeki HPC/PCL yapısının farklı bir dinamik oluşturmasıyla açıklanabilir: PCL'nin apolar yapısı nanopartikül-matris uyumsuzluğunu P12'ye (HPC/PLA) kıyasla artırsa da, HPC'nin baskın hidrofilik etkisiyle P13 karışım nanolifinin temas açısının zaten  $41,40^\circ$ 'ye düşmüş olması, ikili katkı sinerjisinin daha belirgin bir iyileştirme marjı bulmasına olanak tanımıştır. P12 sisteminde PLA'nın kısmen polar yapısının ZnO ile güçlü uyumu, tek katkılı ZnO'yu zaten çok düşük bir temas açısına ( $21,88^\circ$ ) taşımakta ve ikili kombinasyonların bu değeri aşmasını zorlaştırmaktaydı, P13 sisteminde ise tüm tek katkıların  $30-35^\circ$  bandında kalması, ikili kombinasyonlara daha geniş bir iyileştirme marjı bırakmıştır. Bu bulgular, kompozit nanolif tasarımında ikili katkı stratejisinin etkinliğinin matris polimerinin başlangıç ıslanabilirlik profili ile doğrudan ilişkili olduğunu ve ZnO-MG sinerjisinin her iki polimer matrisinde de en etkili hidrofiliklik artışını sağlayan tutarlı bir strateji olduğunu ortaya koymaktadır.

İkili nanopartikül kombinasyonlarının kullanıldığı sistemlerde temas açısı değerlerinin, tek katkılı muadillerine kıyasla daha da düştüğü ve hidrofilikliğin belirgin biçimde arttığı tespit edilmiştir. P13-Ag-ZnO kompozit nanolifinde temas açısı  $27,59^\circ$ , P13-ZnO-MG örneğinde ise  $18,58^\circ$  olarak ölçülmüştür. Bu eğilim, iki farklı nanopartikülün lif yüzeyinde birlikte yer alması durumunda hem yüzey kimyası (polar fonksiyonel grup yoğunluğu) hem de yüzey topografyası (hiyerarşik nano-pürüzlülük) açısından sinerjik bir etki oluşturduğuna işaret etmektedir. Wenzel modeline göre, içsel olarak hidrofilik bir yüzeyin pürüzlülüğünün artması görünür temas açısını daha da düşürmektedir; ikili nanopartikül sistemlerinde lif yüzeyinde birden fazla boyut ölçeğinde topografik düzensizlik oluşması bu mekanizmayı güçlendirmektedir



**Şekil 4.56.** P13-Ag, ikili ve üçlü nanopartikül katkılı kompozit nanoliflerin temas açısı değerleri ve ilgili yüzeylere ait damla görüntüleri.

P13-Ag, ikili ve üçlü nanopartikül katkılı P13 kompozit nanoliflerin temas açısı değerleri ve ilgili yüzeylere ait damla görüntüleri Şekil 4.56' da sunulmuştur. P13 karışım nanolifine üç nanopartikülün (Ag, ZnO ve MG) birlikte katkılanmasıyla elde edilen P13-Ag-ZnO-MG kompozit nanolifi 14,81° temas açısı sergilemiştir. Bu değer, P13 sistemindeki tüm tek katkılı (35,30°, 35,24°, 30,53°) ve ikili katkılı (27,59°, 26,28°, 18,58°) kompozit nanoliflerin temas açılarının altında yer almakta ve serideki en düşük değer olarak güçlü hidrofilik karakteri temsil etmektedir. P13 karışım nanolifine (41,40°) kıyasla yaklaşık 26,6°'lik bir düşüş sağlanmış olup bu düşüş P12 sistemindeki üçlü katkının sağladığı ~23°'lik azalmadan (61,72° → 38,47°) daha büyüktür. Üçlü katkı kombinasyonunun P13 matrisinde P12'ye kıyasla daha etkin performans sergilemesi, P13 matrisinin kendine özgü kimyasal yapısı ve nanopartikül-matris etkileşim dinamikleri çerçevesinde aşağıda detaylı biçimde tartışılmaktadır.

P13-Ag-ZnO-MG kompozit nanolifinde gözlemlenen 14,81° temas açısı değeri, üçlü nanopartikül katkısının ikili kombinasyonlara kıyasla ek bir hidrofiliklik

kazancı sağladığını ortaya koymakla birlikte, bu kazancın boyutu kritik bir değerlendirme gerektirmektedir. En düşük ikili katkılı numune olan P13-ZnO-MG (18,58°) ile P13-Ag-ZnO-MG (14,81°) arasındaki fark yalnızca ~3,8° olup, bu marjinal iyileşme üçüncü nanopartikülün (Ag) sağladığı katkının büyük ölçüde doygunluk sınırına yaklaştığına işaret etmektedir. Karşılaştırma olarak, P12 sisteminde üçlü katkı (38,47°) en düşük ikili değer (21,77°, P12-ZnO-MG) belirgin biçimde üzerinde kalarak ters etki göstermişken, P13 sisteminde üçlü katkının en düşük ikili değerin altına inmesi önemli bir farktır. Bu durum, P13 matrisinde HPC'nin baskın hidrofilik karakterinin üçlü nanopartikül kombinasyonuna daha uygun bir zemin hazırladığını göstermektedir.

P13 serisi temas açısı sonuçları, bu karışım matrisinin yüz maskesi bileşeni olarak P12 (HPC/PLA) serisinden belirgin biçimde farklı bir işlevsel profil sunduğunu ortaya koymaktadır. P12 serisinde tartışılan üç temel maske performans kriteri dış yüzeyde sıvı damlacık bariyeri (hidrofobik), iç yüzeyde nem emilimi ve kullanıcı konforu (hidrofilik) ve sürekli antimikrobiyel koruma P13 serisi bağlamında yeniden değerlendirildiğinde, HPC/PCL matrisinin doğal avantajları ve sınırlılıkları belirginleşmektedir. Saf PCL (P3) nanolifinin 123,87° temas açısı, P12 serisindeki saf PLA'nın (117,89°) üzerinde olup, PCL'nin maskenin dış bariyeri için PLA'dan daha güçlü bir hidrofobik aday olduğunu göstermektedir. PCL'nin apolar metilen zincirleri ve düşük yüzey enerjisi, dış yüzeyde solunum damlacıklarının nüfuzunu engelleme kapasitesini artırmaktadır. Buna karşın, P13 karışım nanolifi (41,40°) ve tüm P13 nanokompozit numuneleri (14,81°–35,30° aralığında) güçlü hidrofilik karakter sergilemekte olup, bunlar maskenin dış yüzeyi için değil, cilt ile temas eden iç yüzeyde nem yönetimi ve kullanıcı konforu sağlayan bileşen olarak konumlandırılmalıdır. Özellikle P13-ZnO-MG (18,58°) ve P13-Ag-ZnO-MG (14,81°) numuneleri, solunum sırasında oluşan nemin hızlı emilmesini sağlayacak düzeyde güçlü hidrofiliklik sunmaktadır.

P13-Ag-ZnO-MG üçlü kompozit nanolifi (14,81°), P13 serisinin hedef numunesi olarak öne çıkmaktadır. P12 serisinde aynı üçlü kombinasyon (38,47°) dengeli bir hidrofilik profil ile filtrasyon-nem dengesini sağlarken, P13 matrisindeki 14,81° değeri süperhidrofilik eşiğe yaklaşan bir performans sunmaktadır. Bu ultra-düşük temas açısı, maskenin iç yüzeyinde olağanüstü hızlı nem emilimi ve yüzey

yayılması anlamına gelmekte; ancak aşırı hidrofilikliğin filtrasyon performansı üzerindeki potansiyel etkisi dikkatle değerlendirilmelidir. Çok düşük temas açısına sahip membranlarda su doygunluğuna ulaşma hızının artması, uzun süreli kullanımda nefes alma direncini yükseltebilir. Bununla birlikte, nanolif matrisinin yüksek porozitesi ve kapiler taşınım kapasitesi bu riski azaltıcı bir faktör olarak değerlendirilebilir. Önemli olan, P13-Ag-ZnO-MG numunesinin üçlü nanopartikül katkısının sağladığı çok işlevli özellikleri — Ag ve ZnO'nun geniş spektrumlu antimikrobiyel aktivitesi, ZnO'nun fotokatalitik kendi kendini temizleme kapasitesi ve MG'nin elektrostatik filtrasyon ile mekanik dayanım katkısı — süperhidrofilik bir yüzey üzerinde birleştirmesidir.

P12 ve P13 serilerinin temas açısı sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, çok katmanlı maske tasarımı için tamamlayıcı bir strateji ortaya çıkmaktadır. Saf PCL ( $123,87^\circ$ ) veya saf PLA ( $117,89^\circ$ ) nanolifleri dış hidrofobik bariyer katmanını oluştururken, P13-Ag-ZnO-MG ( $14,81^\circ$ ) numunesi maskenin cilt temasındaki iç yüzeyinde süperhidrofilik nem yönetimi ve antimikrobiyel koruma sağlayabilir; P12-Ag-ZnO-MG ( $38,47^\circ$ ) ise orta filtrasyon katmanında dengeli nem geçirgenliği ile çok işlevli aktif korumayı sunabilir. Literatürde, maskelerde farklı ıslanabilirlik gradyanına sahip çok katmanlı yapıların nem yönetimi ve filtrasyon verimliliğini eş zamanlı olarak optimize edebildiği bildirilmektedir. Güncel araştırmalar, GO ve ZnO katkılı polimer nanoliflerin yüz maskesi filtrelerinde antibakteriyel ve fotokatalitik kendi kendini temizleme işlevlerini başarıyla sağladığını göstermiştir. Bu bağlamda, çalışmamızda geliştirilen P13-Ag-ZnO-MG kompozit nanolifi, tek bir bileşende süperhidrofilik yüzey, antimikrobiyal etkinlik ve filtrasyon fonksiyonlarını birleştiren yenilikçi bir iç katman malzemesi adayı olarak önemli bir potansiyel taşımaktadır.

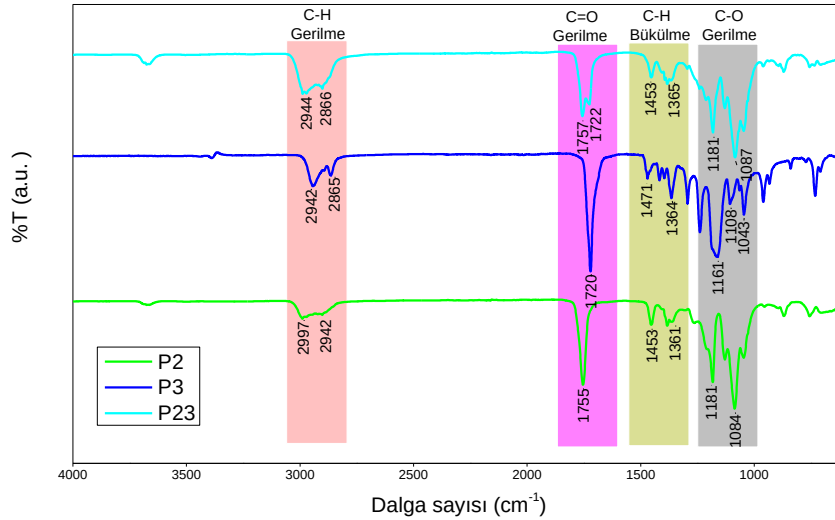
Sonuç olarak, P13 serisindeki temas açısı sonuçları HPC/PCL matrisinin nanopartikül katkılarıyla birlikte güçlü hidrofilik yüzeyler elde etmede son derece etkin bir platform olduğunu kanıtlamıştır. P13-Ag-ZnO-MG numunesinin sergilediği  $14,81^\circ$  temas açısı tüm P12 ve P13 serilerindeki en düşük değer üçlü nanopartikül katkısının HPC/PCL matrisinde sinerjistik biçimde çalıştığını ve süperhidrofilik eşiğe yaklaşan bir performans sunduğunu göstermektedir. Bu numune, kişisel koruyucu ekipman ve yüz maskesi uygulamalarında

antimikrobiyel aktivite (Ag, ZnO), fotokatalitik kendi kendini temizleme (ZnO), mekanik dayanım ve elektrostatik filtrasyon (MG) ile olağanüstü nem yönetimi kapasitesini tek bir nanolif yapısında birleştiren bütünleşik bir çözüm adayı olarak öne çıkmaktadır. P12 ve P13 serilerinin tamamlayıcı ıslanabilirlik profilleri, çok katmanlı maske tasarımında her iki matrisin avantajlarından yararlanılarak optimum performansın elde edilebileceğine işaret etmektedir.

#### 4.5. Elektroeğrilmiş P23 Nanoliflere ait Sonuçlar

P2 (PLA) ve P3 (PCL) polimerlerinin belirli oranlarda karıştırılmasıyla elde edilen P23 karışımları elektroeğirme yöntemiyle nanolif hâlide getirilmiştir. Bu nanoliflerin yanı sıra karışımlara Ag, ZnO ve MG katkılarının tekli, ikili ve üçlü kombinasyonlar şeklinde ilâve edilmesi ve elektroeğrilmesiyle elde edilen P23 kompozit nanoliflere ait FT-IR, XRD, SEM-EDX ve Temas Açısı aşağıda sırasıyla sunulmuştur.

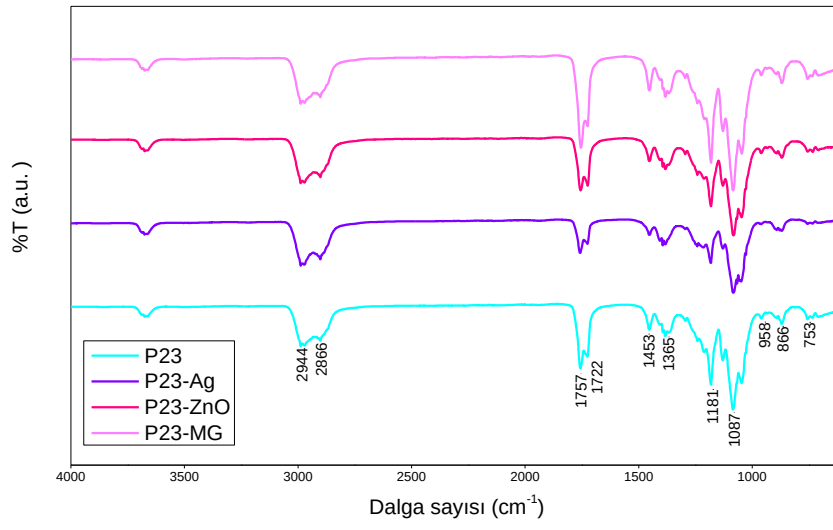
##### 4.5.1. FT-IR Sonuçları



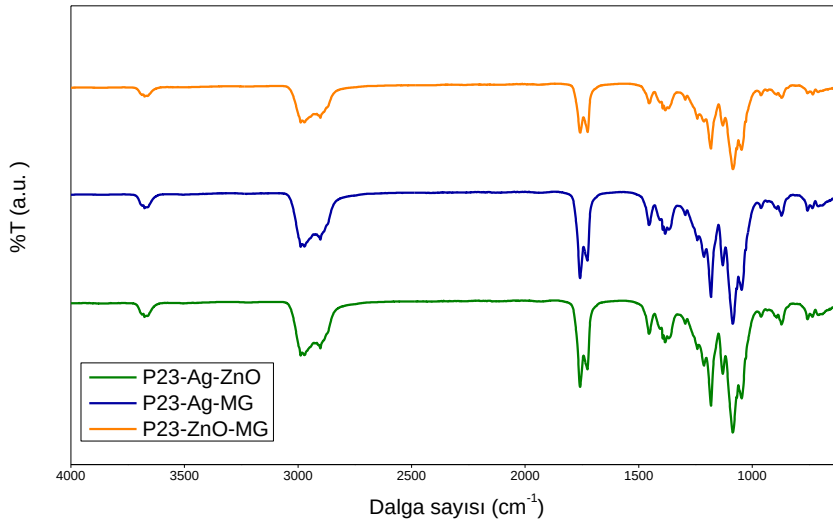
**Şekil 4.57.** Elektroeğrilmiş P2, P3 ve P23 karışım nanoliflerine ait FT-IR spektrumları.

Şekil 4.57’de elektroeğrilmiş P2, P3 ve P23 karışım nanoliflerine ait FT-IR spektrumları karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. P2’nin FT-IR spektrumu incelendiğinde, 2997, 2942, 1755 ve 1084  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarında sırasıyla ( $-\text{CH}_3$ ) asimetric gerilme, ( $-\text{CH}_3$ ) simetric gerilme,  $\text{C}=\text{O}$  ve  $\text{C}-\text{O}$  gerilme titreşimlerine karşılık gelen karakteristik bandlar gözlenmiştir. Buna ek olarak, 1453 ve 1359  $\text{cm}^{-1}$ ’de ( $-\text{CH}_3$ ) asimetric ve simetric bükülme titreşimlerine ait bandlar da tespit edilmiştir (Chieng ve ark., 2013). P3’ün FT-IR spektrumunda ise 2942  $\text{cm}^{-1}$  ve 2865  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarındaki bandlar sırasıyla  $-\text{CH}_2$  gruplarının asimetric ve simetric gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. 1720  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlenen şiddetli absorpsiyon bandı, ester yapısındaki karbonil ( $\text{C}=\text{O}$ ) grubunun gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Ayrıca 1471 ve 1364  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarında tespit edilen bandlar  $-\text{CH}_2$  bükülme titreşimleri ile ilişkilendirilirken, 1161, 1108 ve 1043  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarında gözlenen pikler, kristalin ve amorf fazlarda bulunan  $\text{C}-\text{O}$  ile  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  bağlarına ait gerilme titreşimlerini temsil etmektedir (Işık ve Teke, 2025). PLA ve PCL’nin birlikte bulunduğu P23 karışım nanolifinde, 2944  $\text{cm}^{-1}$  ve 2866  $\text{cm}^{-1}$  bandları sırasıyla  $-\text{CH}_3$  /  $-\text{CH}_2$  gruplarına ait  $\text{C}-\text{H}$  gerilme titreşimlerini yansıtmaktadır. P2 ve P3’e ait  $\text{C}-\text{H}$  gerilme/bükülme ile  $\text{C}-\text{O}$  bölgesindeki bandların birbirine yakın dalga sayılarında yer almasına karşın pik tepe konumlarının tam olarak çakışmaması, yapı içerisindeki farklı  $\text{C}-\text{H}$  ve  $\text{C}-\text{O}$  gruplarının farklı tür karbon atomlarına bağlı olması (ör.  $-\text{CH}_3/-\text{CH}_2$  gibi) ve buna bağlı olarak titreşim enerjilerinin farklılaşması ile açıklanabilir. Özellikle  $\text{C}=\text{O}$  gerilme bandının iki polimere ait spektrumlarda farklı dalga sayılarında görülmesi nedeniyle, P23 karışım nanolif spektrumunda  $\text{C}=\text{O}$  bandı tek bir pik şeklinde değil, 1722  $\text{cm}^{-1}$  civarında örtüşme kaynaklı genişleme ve omuzlanma gösterebilmektedir (Grande-Tovar ve ark., 2022). P2 ile P23 karışım nanolif spektrumları karşılaştırıldığında, P2’ye atfedilen ester karbonil grubunun  $\text{C}=\text{O}$  gerilme bandında sınırlı bir kayma gözlenmiştir. Buna göre P2’de 1755  $\text{cm}^{-1}$  civarında izlenen karbonil bandı, P23’de 1757  $\text{cm}^{-1}$ ’e kaymıştır.

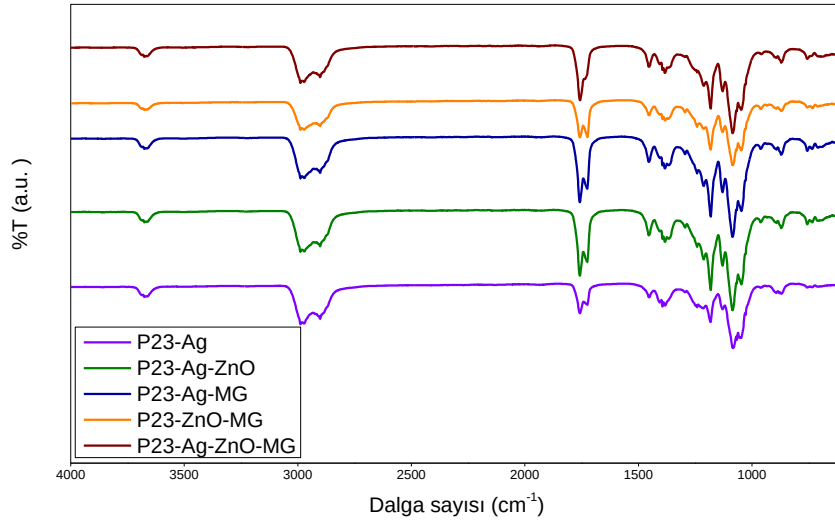




**Şekil 4.58.** Tek nanopartikül katkılı P23 kompozit nanoliflerine ait FT-IR spektrumları.



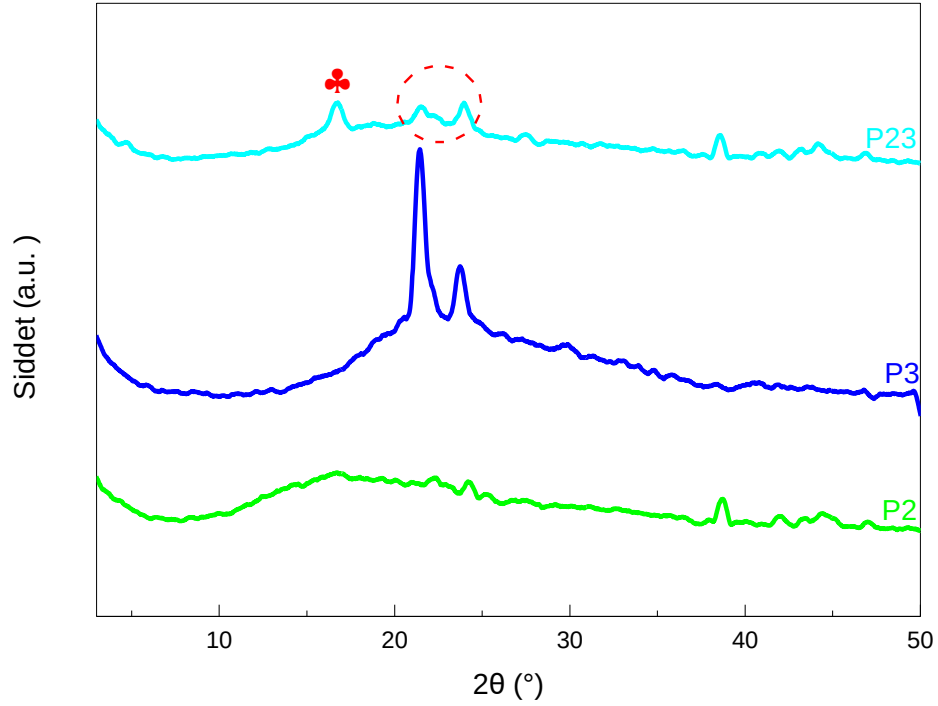
**Şekil 4.59.** İkili nanopartikül katkılı P23 kompozit nanoliflerine ait FT-IR spektrumları.



**Şekil 4.60.** P23-Ag ve ikili ve üçlü nanopartikül katkılı P23 kompozit nanoliflerine ait FT-IR spektrumları.

Şekil 4.58-4.60'da sırasıyla tek nanopartikül katkılı (P23-Ag, P23-ZnO, P23-MG), ikili nanopartikül katkılı (P13-Ag-ZnO, P13-Ag-MG, P13-ZnO-MG) ve P23-Ag ile ikili/üçlü (P23-Ag-ZnO-MG) nanopartikül katkılı P23 kompozit nanoliflerine ait FT-IR spektrumları karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. P23 matrisi polimer bileşimi bakımından P12'den farklı olmakla birlikte, P23 esaslı tüm nanokompozit sistemlerin spektrum davranışının P12 esaslı sistemlerle (bk. Şekil 4.10–4.12) büyük ölçüde örtüştüğü belirlenmiştir. Tüm spektrumlarda P23 matrisine ait karakteristik absorpsiyon bantlarının konum ve profilinde herhangi bir değişiklik göstermeden korunduğu, Ag, ZnO ve MG nanopartiküllerinin tekli, ikili veya üçlü kombinasyonlarda eklenmesinin yeni bir absorpsiyon bandı oluşturmadığı ve mevcut bantlarda belirgin bir kayma veya şiddet değişimine yol açmadığı saptanmıştır. Bu bulgular, nanopartikül türü ve sayısından bağımsız olarak P23 matrisinin kimyasal bütünlüğünün korunduğunu ve nanopartiküllerin polimer matrisle kimyasal bağ oluşturmadan fiziksel dağılım yoluyla lif yapısına dahil edildiğini ortaya koymaktadır (Grande-Tovar ve ark., 2022; Felice ve ark., 2018; Eryildiz, Karakus ve Eksi, 2025). Bu nedenle, her bir nanopartikülün polimer matrisle etkileşim mekanizmasına ilişkin ayrıntılı bant atamaları ve değerlendirmeler için P12 esaslı kompozit sistemlere ait yorumlarda tartışılmıştır.

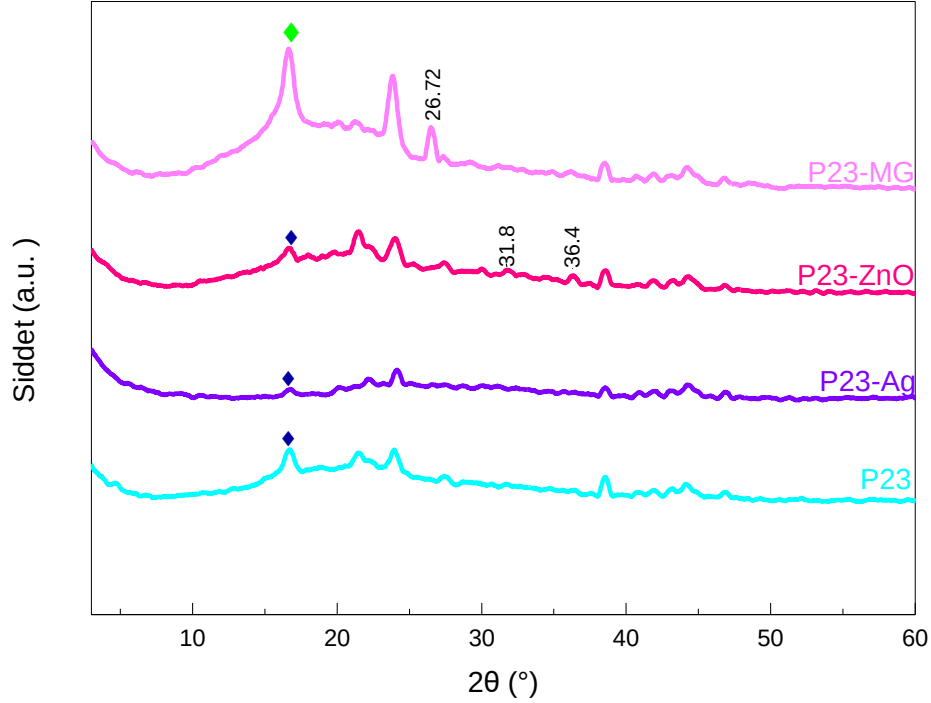
#### 4.5.2. XRD Sonuçları



**Şekil 4.61.** Elektroeğrilmiş P2, P3 ve P23 karışım nanoliflerine ait XRD spektrumları.

Şekil 4.61'de elektroeğrilmiş PLA (P2), PCL (P3) ve PLA/PCL karışım (P23) nanoliflerine ait XRD spektrumları karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır. P3'te belirgin olan  $2\theta \approx 21,4^\circ$  ve  $23,8^\circ$ 'deki (110) ve (200) piklerinin karışımda korunduğu ancak şiddetlerinin düştüğü ve tabanlarının genişlediği görülmektedir. Bu durum, P2'nin amorf segmentlerinin P3 zincirlerinin kristal lameller oluşturmasını sterik olarak kısıtladığını göstermektedir (Jeong ve ark., 2018). Öte yandan saf P2 spektrumunda yalnızca geniş ve yayvan bir tepe olarak görülen  $2\theta \approx 16,8^\circ$  bölgesi, P23 karışımında daha dar ve şiddeti artmış bir pike dönüşmüştür. Bu değişim, P3 fazının P2 matrisi içinde heterojen çekirdeklendirici olarak işlev gördüğünü ve saf halde amorf kalan P2 zincirlerinin P3 arayüzeylerinde kısmen düzenlendiğini düşündürmektedir (Jeong ve ark., 2018). Sonuç olarak P23 karışımı, bileşen polimerlerin

kristalizasyon davranışını karşılıklı olarak etkileyen bütünleşik bir yarı kristalin yapı sergilemektedir.

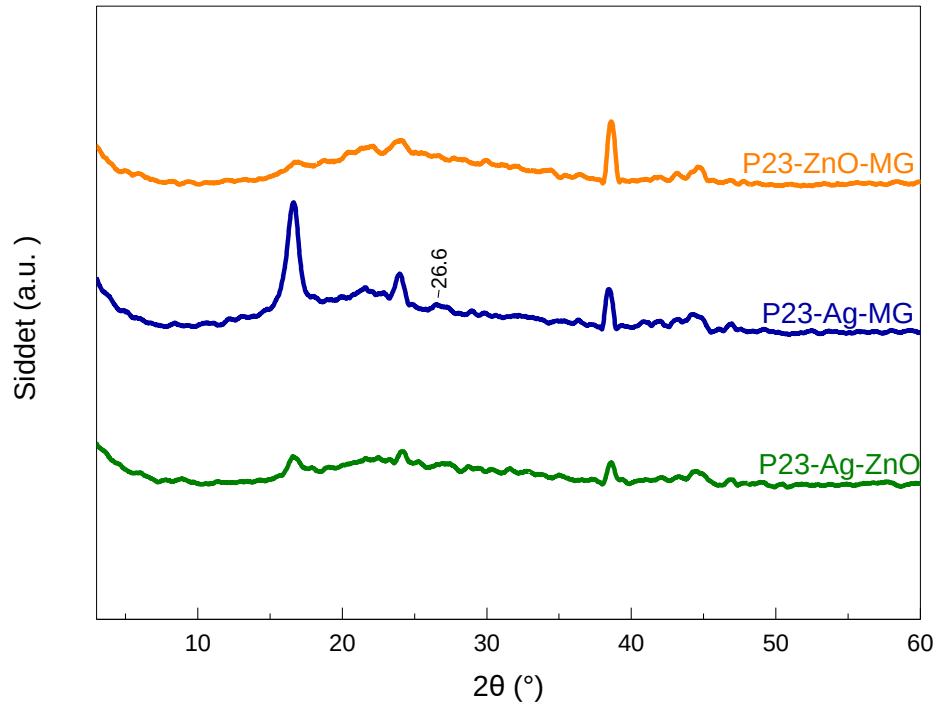


**Şekil 4.62.** Tek nanopartikül katkılı P23 kompozit nanoliflerine ait XRD spektrumları.

Şekil 4.62’de tek nanopartikül katkılı P23 kompozit nanoliflere ait XRD spektrumları karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır. P23-Ag spektrumunda P23 matrisine ait polimerik piklerin ( $16,5^\circ$ ,  $21,5^\circ$ ,  $23,8^\circ$ ) genel formlarını koruduğu ancak şiddetlerinde hafif bir düşüş olduğu gözlenmiştir. Bu durum, Ag nanopartiküllerin polimer zincirlerinin kristalleşmesini sterik olarak bir miktar kısıtladığını göstermektedir (Güneş Çimen ve ark., 2022). Yüksek açılı bölgede  $\sim 38^\circ$  ve  $\sim 44^\circ$  civarında gözlenen yeni pikler fcc yapıdaki metalik Ag’nin (111) ve (200) düzlemlerine aittir. Piklerin nispeten geniş görünmesi, Ag partiküllerinin küçük nanometrik boyutlarda olduğuna ve Scherrer ilkesine göre kristalit boyutu küçüldükçe pik genişlemesinin arttığına işaret etmektedir (Ali ve ark., 2023).

P23-ZnO spektrumunda polimerik bölgede ( $16^{\circ}$ – $25^{\circ}$ ) P23 matrisine kıyasla hafif bir şiddet azalması gözlenmiştir. ZnO nanopartiküllerinin polimer zincirleriyle kurduğu dipol etkileşimleri zincir hareketliliğini sınırlayarak kristallenmeyi kısmen kısıtlamaktadır (Castro ve ark., 2023; Abdullah ve ark., 2023). İnorganik faz açısından ise  $2\theta \approx 31,8^{\circ}$ ,  $34,4^{\circ}$  ve  $36,4^{\circ}$ 'te sırasıyla Wurtzit ZnO'nun (100), (002) ve (101) düzlemlerine ait üçlü pik grubu saptanmış olup bu değerler JCPDS referans kartı (No: 36-1451) ile uyumludur.

P23-MG spektrumunda saf P23'te geniş ve düşük şiddetli olan  $2\theta \approx 16,5^{\circ}$ 'deki P2 piki belirgin biçimde daralmış ve şiddeti artmıştır. Bu değişim, MG tabakalarının PLA zincirleri için heterojen çekirdeklenme yüzeyi oluşturarak kristallenmeyi teşvik ettiğini göstermektedir (Wang ve ark., 2017; Eryildiz ve ark., 2025). Ayrıca  $2\theta \approx 26,6^{\circ}$ 'da gözlenen sinyal MG'nin (002) düzlemine ait olup grafitik yapının matris içinde korunduğunu doğrulamaktadır.



**Şekil 4.63.** İkili nanopartikül katkılı P23 kompozit nanoliflerine ait XRD spektrumları.

Şekil 4.63'de ikili nanopartikül katkılı P23 kompozit nanoliflerine ait XRD spektrumları karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır. . Ag-ZnO ikili nanopartikül katkılı P23 kompozit nanolifine ait XRD spektrumu, P23 (PLA/PCL) matrisi içerisine Ag ve ZnO nanopartiküllerinin eşzamanlı ve homojen bir şekilde gömülmesiyle elde edilen hibrit inorganik-organik sistemi yansıtmaktadır. Bu spektrumda, dört bağımsız fazın (PLA, PCL, Ag, ZnO) üst üste bindiği karmaşık bir yapıdadır. Spektrum incelendiğinde,  $15^\circ$  ile  $20^\circ$  bölgesi boyunca yayılan, PLA'nın elektroëirme işleminden kaynaklanan çok geniş ve sönük bir amorf yayılım izlenmektedir. Cılız bir şekilde beliren  $16,7^\circ$  çıkıntısı, çok düşük düzeyde bir PLA  $\alpha$ -kristalizasyonuna işaret etmektedir. Bu amorf yayılımın hemen sağında,  $21^\circ$  ile  $24^\circ$  bandında PCL'nin tipik ortorombik yansımalarını ( $110$  ve  $200$  düzlemleri) temsil eden, şiddeti görece düşük kalmış iki tepe noktası bulunmaktadır.

Organik arka planın zayıfladığı bölgeye doğru ilerlendiğinde,  $38^\circ$  konumunda Ag nanopartiküllerine ait çok net, keskin ve sivri bir (111) Bragg yansıması kendini göstermektedir. Spektrumun en dikkat çekici bulgularından biri ise ZnO'nun davranışdır. Teorik olarak  $31^\circ$ – $36^\circ$  aralığında belirgin bir triplet beklenirken, spektrumda bu bölgedeki piklerin son derece yayvan, şiddet olarak zayıf ve gürültü sınırına yaklaşmış bir formda olduğu görülmektedir. Bu durumun temelinde iki olası mekanizma yatmaktadır: Birincisi, ZnO nanopartikül derişiminin sistemde difraksiyon limitlerini zorlayacak kadar düşük olması; ikincisi ve daha olası olanı ise ZnO nanopartiküllerinin polimer matrisi içerisindeki arayüzey etkileşimleridir. Literatür bulguları, düşük derişimlerde ZnO'nun polimer zincirleriyle yoğun etkileşime girerek PCL/PLA'nın ester gruplarına bağlandığını ve ZnO kristalit boyutunun aşırı küçölerek veya polimer tarafından tamamen kaplanarak X-ışını saçılma şiddetinin ciddi ölçüde sönümlendiğini desteklemektedir. Öte yandan, Ag(111) pikinin keskinliğini korurken ZnO piklerinin bu denli sönükleşmesi, iki inorganik fazın matris içerisinde birbirinden bağımsız bölgeler halinde dağıldığını ve aralarında bir alaşım yapısı oluşturmadığını kanıtlamaktadır.

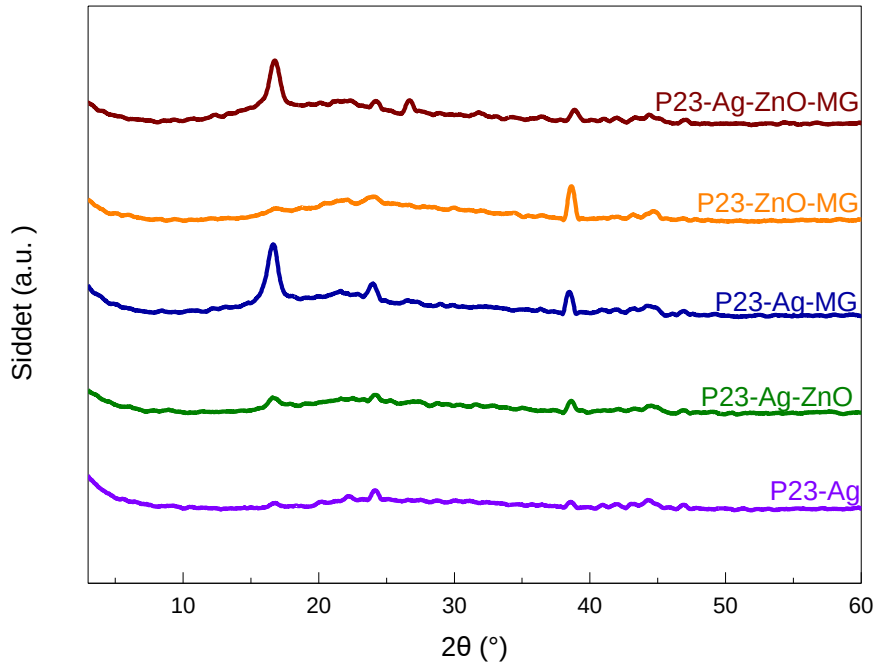
P23-Ag-MG kompozit nanolifinin spektrumunda en çarpıcı bulgu,  $2\theta = 16,5^\circ - 17,0^\circ$  aralığında ortaya çıkan yüksek şiddetli ve keskin kırınım pikidir. Diğer ikili sistemlerde bu bölge amorf bir tümsekten ibaretken, burada PLA'nın  $\alpha$ -form kristal yapısına (110/200 düzlemleri) ait belirgin bir kristalizasyon gözlenmektedir. Normalde elektro-eğirme sırasında soğuma hızı o kadar yüksektir ki PLA zincirleri kristal kafes oluşturacak zaman bulamaz. Ancak Ag NP ile MG bir arada bulunması, sistemde güçlü bir çekirdekleştirici ajan etki yaratmıştır. MG'nin geniş 2D tabakalı yüzeyi PLA zincirleri için kristalografik bir şablon işlevi görmüş, zincirler bu yüzeye tutunarak aktivasyon enerjisi bariyerini hızla aşmış ve yüksek soğuma hızına rağmen belirgin bir kristalizasyon gerçekleşmiştir. Spektrumda ayrıca  $21,5^\circ$  ve  $24^\circ$  civarında PCL pikleri,  $26,6^\circ$ 'da MG'ye ait (002) piki,  $38^\circ$ 'de JCPDS 04-0783 ile uyumlu keskin Ag(111) ve  $\sim 44^\circ$ 'de Ag(200) yansıması tespit edilmiştir. Ag partiküllerinin kristalit boyutu (13,46 nm) grafen katmanlarının d-mesafesine (3,3427 Å) kıyasla çok büyük olduğundan, Ag'nin grafen tabakaları arasına girmesi fiziksel olarak mümkün değildir. Dolayısıyla Ag partikülleri, MG yüzeyindeki oksijenli veya kusurlu kenar bölgelerine tutunmuş haldedir. Bu yapı sayesinde hem Ag hem de MG'nin kristalografik imzaları spektrumda birbirinden bağımsız ve net biçimde okunabilmektedir.

P23-ZnO-MG kompozit nanolifinin spektrumunda, Ag-MG sisteminde gözlenen güçlü PLA  $\alpha$ -kristal pikinin tamamen kaybolduğu ve sistemin tekrar geniş amorf bir PLA haline döndüğü görülmektedir. Bu sonuç, MG'nin tek başına PLA kristalizasyonunu tetikleyemediğini ortaya koymaktadır. Ag nanopartikülleri bu mekanizmanın asıl tetikleyicisiyken, ZnO nanopartikülleri aynı etkiyi gösterememiş, aksine MG yüzeyini sterik olarak engelleyerek PLA zincirlerinin kısıtlamış olabilir. ZnO'nun hidroksil grupları ve MG kenar fonksiyonel gruplarıyla kurduğu güçlü hidrojen bağları, zincir hareketliliğini azaltarak kristalizasyonu baskılamıştır.

P23-Ag-ZnO, P23-Ag-MG ve P23-ZnO-MG kompozit nanoliflerin ikili nanopartikül eşleşmeleri, XRD spektrumlarında bireysel kristalliklerini koruyarak matrise dağılmıştır. P23-Ag-MG kompozit nanolifinde gözlenen muazzam şiddetteki PLA  $\alpha$ -kristal piki, Ag nanopartikülleri ile korunan  $sp^2$  grafen ağının elektro-eğirme sistemlerinde eşine az rastlanır bir heterojen çekirdeklendirici mekanizma

tetiklediğini kanıtlamaktadır. Elde edilen tüm bu spektroskopik bulgular, fonksiyonel özelliklerin (antibakteriyel, mekanik, termal) hedeflenen uygulamalar için hassasça ayarlandığını doğrulamaktadır.

Bazı spesifik literatür bulgularında da atıfta bulunulduğu üzere, çok şiddetli makaslama kuvvetlerine veya spesifik zincir oryantasyonlarına maruz kalan PLA/PCL karışımlarında kristal kafes gerinmeleri sebebiyle orijinal PCL veya polimorfik PLA piklerinin çok yüksek açılara doğru  $38^\circ$  bandına sapan anomali yansımalar üretebildiği nadir durumlar raporlanmıştır (Hasan ve ark., 2018).



**Şekil 4.64.** P23-Ag ve ikili ve üçlü nanopartikül katkılı P23 kompozit nanoliflerine ait XRD spektrumları.

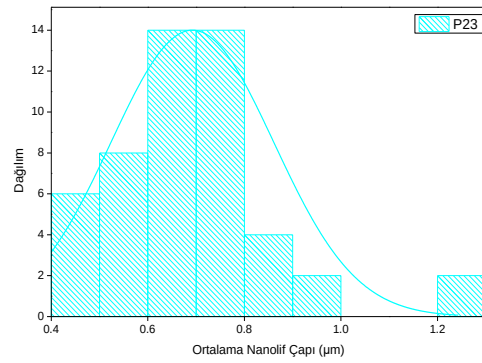
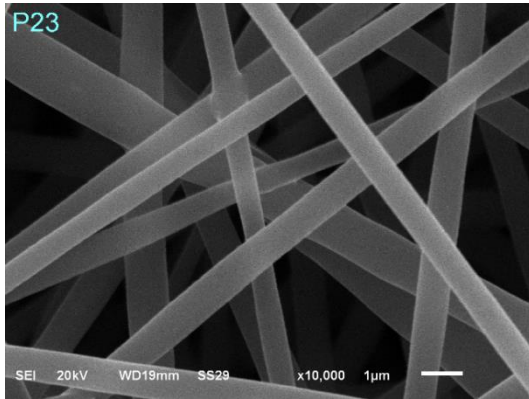
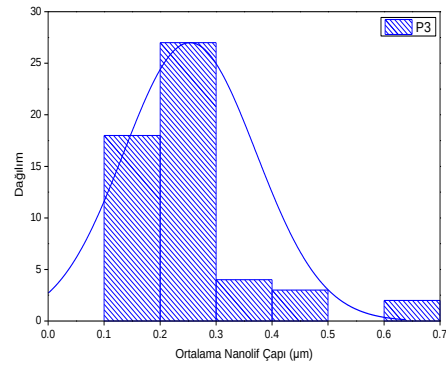
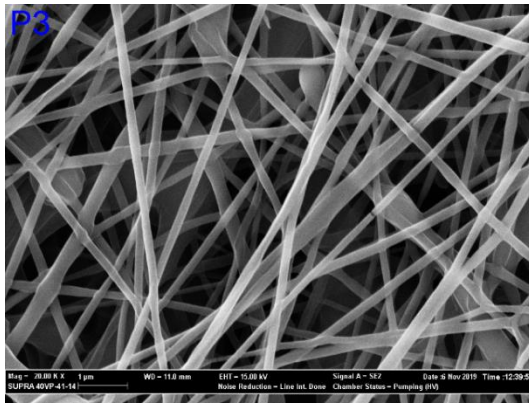
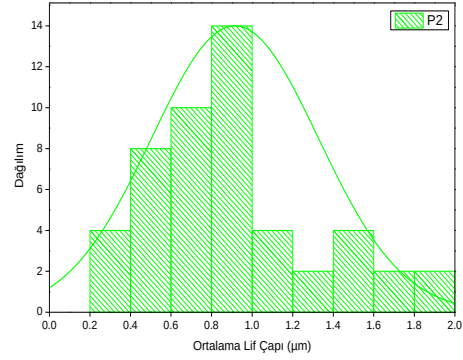
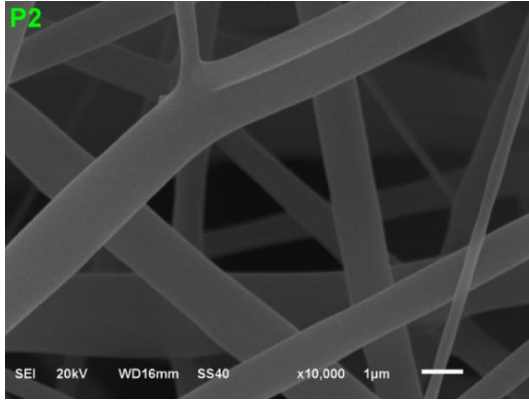
Şekil 4.64'te P23-Ag ve ikili ve üçlü nanopartikül katkılı P23 kompozit nanoliflerine ait XRD spektrumları karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır. P23 polimer matrisine Ag, ZnO ve MG nanopartiküllerinin ilave edilmesiyle elde edilen nanolif kompozit sistemlerin XRD analizi, yapının kristal düzenindeki değişimleri açıkça ortaya koymuştur. MG, bazal grafitik düzlemi bozmayan modifikasyon düzeni sayesinde hem çekirdeklenme ajanı hem de mekanik şablon olarak öne



çıkılmıştır. Elektroeğirme sırasında polimer zincirlerinin düzensiz (amorf) kalma eğiliminin, çekirdeklenme ile zincir hareketinin sınırlanması arasındaki dengeye bağlı olduğu görülmüştür. P23-Ag-ZnO-MG kompozit nanolifinde tüm inorganik ve karbon fazlar yapısal bütünlüklerini koruyarak dengeli, yarı-kristalin ve çok fonksiyonlu bir lif oluşturmuştur. Bu yapısal uyum sayesinde söz konusu formülasyon; Reaktif Oksijen Türleri (ROS) üretimi, hücre zarı tahribatı ve enzimatik inhibisyon mekanizmalarını tek yapıda birleştirerek KKE ve yüz maskeleri için kendi kendini dezenfekte edebilen bir bariyer çözümü sunmaktadır.

XRD spektrum analizleri, elektroeğrilmiş P23 nanoliflerinin sterik engelleme ve heterojen çekirdeklenme mekanizmalarıyla birbirlerinin yapısal düzeni etkileyen entegre bir kompozit olduğunu ortaya koymuştur.

#### 4.5.3. SEM Sonuçları



**Şekil 4.65.** Elektroeğrilmiş P2, P3 ve P23 nanoliflerine ait SEM görüntüsü ve ortalama lif çapları.

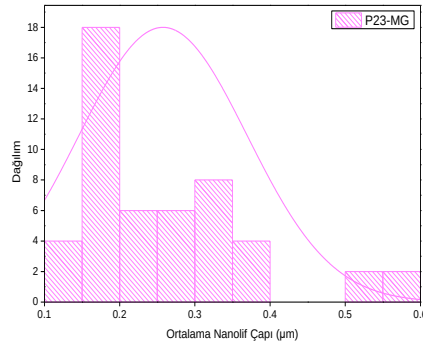
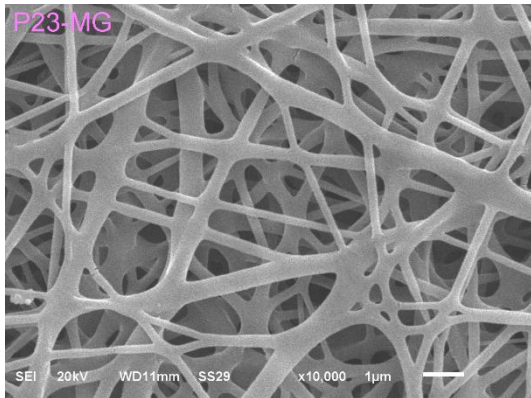
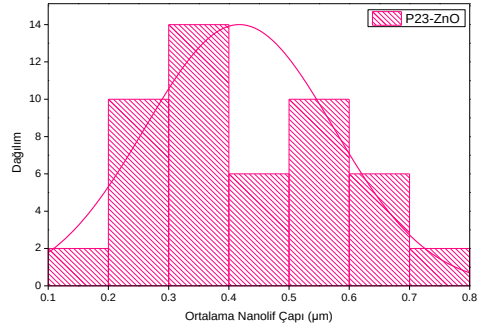
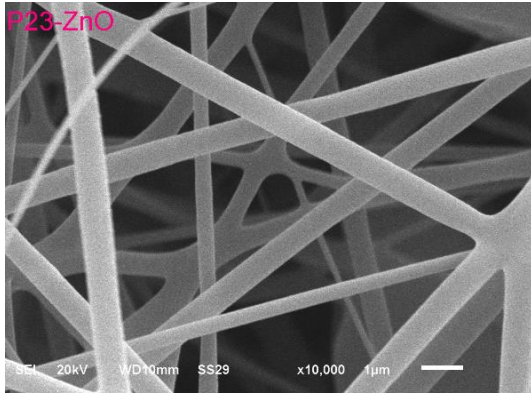
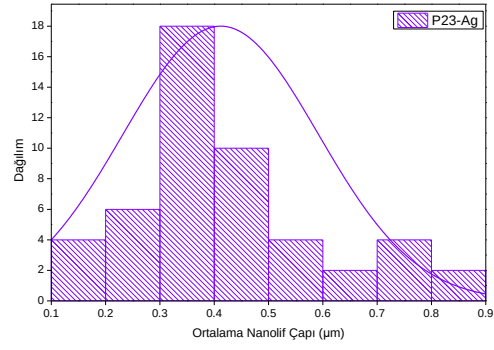
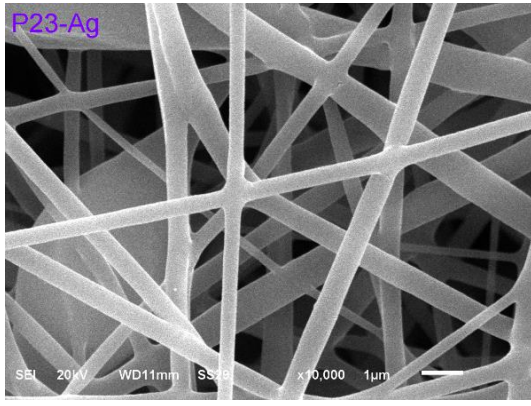
Şekil 4.65'te elektroeğrilmiş P2, P3 ve P23 nanoliflerine ait SEM görüntüsü ve ortalama lif çapları karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır. Elektroeğirme yöntemiyle üretilen nanoliflere ait SEM analizleri, lif çaplarının kullanılan polimer türüne bağlı olarak belirgin şekilde değiştiğini ortaya koymuştur. Ölçümler sonucunda ortalama lif çapları **P2 için 0.920 µm, P3 için 0.251 µm ve P23**

**nanolif karışımı için 0.689 µm** olarak belirlenmiştir. Bu dağılım, sistemin morfolojik davranışının doğrudan çözeltinin fizikokimyasal özellikleri ile ilişkili olduğunu göstermektedir.

P2 esaslı liflerin daha büyük çap değerleri göstermesi, elektrospin çözeltisinin yüksek viskozite ve zincir dolaşıklığına sahip olmasıyla ilişkilendirilebilir. Bu durum, jet incelmesini sınırlayarak daha kalın lif oluşumuna yol açmaktadır. Nitekim literatürde, PLA çözeltilerinde lif çapının özellikle polimer derişimi ve viskozite artışı ile büyüdüğü vurgulanmaktadır (Casasola ve ark., 2014). Bu kapsamda elde edilen PLA lifleri, mikro/nano geçiş bölgesinde konumlanmaktadır. P3 bazlı liflerin daha düşük çap değerleri göstermesi ise, çözeltinin daha elverişli akışkanlık ve elektriksel özelliklere sahip olması ile açıklanabilir. Elektroeğirme sırasında jetin daha fazla uzayabilmesi, liflerin incelmesini kolaylaştırmaktadır. Literatürde PCL nanoliflerinin alt mikron aralığında üretilbildiği ve bu polimerin ince lif oluşumuna yatkın olduğu belirtilmektedir (Hashem et al., 2022). PLA/PCL karışımına ait liflerin ara bir çap değeri göstermesi, iki polimerin birlikte oluşturduğu sistemin reolojik ve elektriksel özelliklerinin dengelenmesiyle ilişkilidir. Karışım yapısında viskozite ve iletkenlik gibi parametreler tekli polimerlere kıyasla farklı bir denge noktasına ulaşmakta, bu da lif oluşumu sırasında jet stabilitesini ve incelme davranışını doğrudan etkilemektedir. Bu tür sistemlerde lif çapının yalnızca bileşim oranına değil, aynı zamanda çözücü sistemi ve elektrospin parametrelerine de bağlı olduğu literatürde açıkça ifade edilmektedir (Sharma & Satapathy, 2022).

Morfolojik açıdan değerlendirildiğinde, PCL numunesinin daha ince ve yoğun bir lif ağı oluşturduğu, PLA numunesinin ise daha kalın liflerle karakterize olduğu gözlenmiştir. Karışım numunesi ise lif sürekliliği ve homojenlik açısından daha dengeli bir yapı sergilemektedir. Bu durum, karışım sistemlerinin elektrospin edilebilirliği iyileştirme potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir (Oztemur & Yalcin-Enis, 2021).

Sonuç olarak, elde edilen bulgular lif çapının yalnızca polimer türüne bağlı olmadığını, çözeltinin viskozitesi, elektriksel iletkenliği ve karışım etkileşimlerinin birlikte belirleyici olduğunu ortaya koymaktadır. Bu bağlamda, PLA/PCL karışım sistemi, iki polimerin farklı özelliklerini bir araya getirerek kontrollü lif morfolojisi elde edilmesine olanak sağlayan dengeli bir yapı sunmaktadır.



**Şekil 4.66.** Tek nanopartikül katkı P23 kompozit nanoliflerine ait SEM görüntüsü ve ortalama lif çapları.

Şekil 4.66'da tek nanopartikül katkı P23 kompozit nanoliflerine ait SEM görüntüsü ve ortalama lif çapları karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır. P23-Ag kompozit nanolifinde ortalama lif çapının  $0.689 \mu\text{m}$ 'den  $0.410 \mu\text{m}$ 'ye düşmesi, Ag katkısının elektroegirme çözeltisinde yük taşınımını artırarak jetin daha yüksek oranda gerilmesine neden olduğunu düşündürmektedir. Ag nanopartiküller veya gümüş iyonu içeren sistemlerde, iletkenliğin artmasına paralel olarak lif çapının küçüldüğü literatürde defalarca bildirilmiştir. Özellikle PCL-Ag sistemlerinde artan

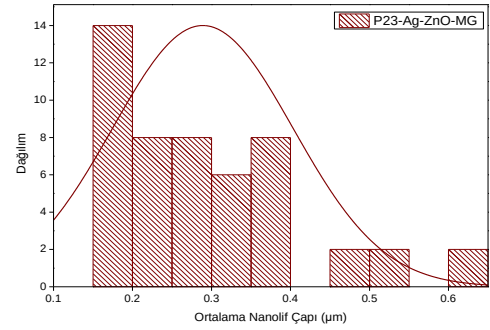
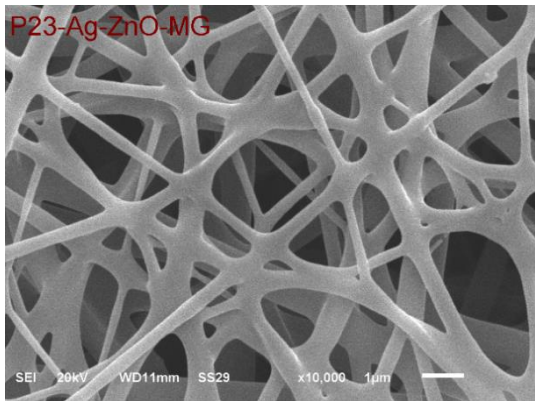
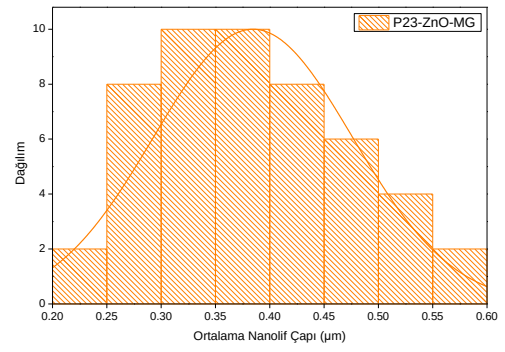
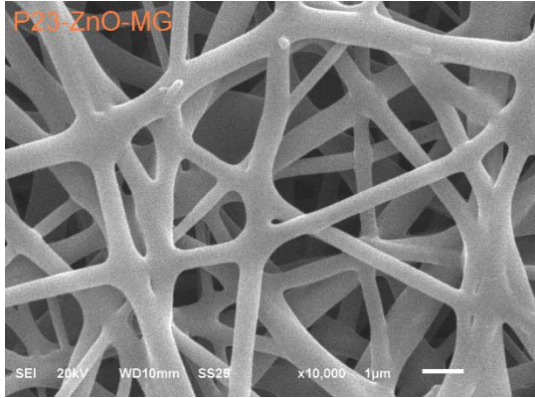
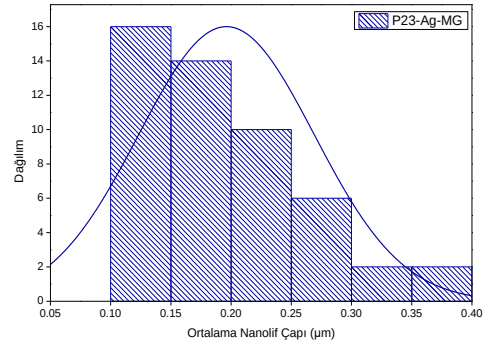
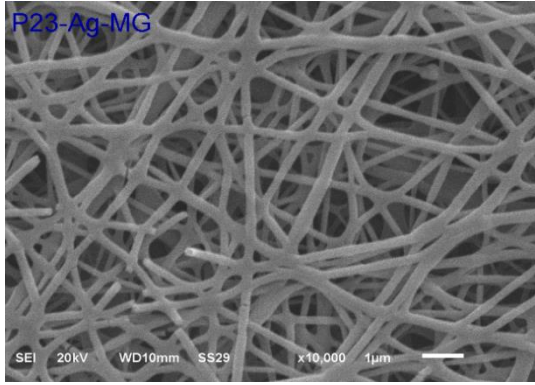
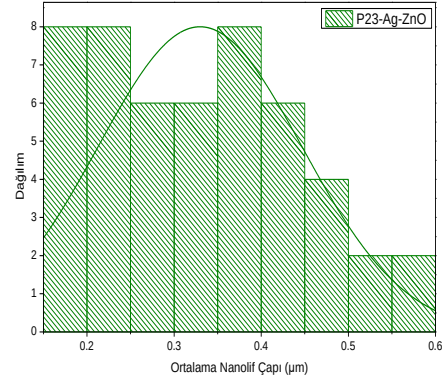
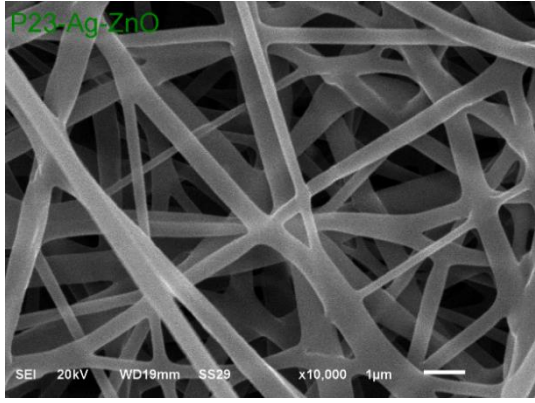
Ag içeriği ile birlikte ortalama lif çapının azaldığı ve bunun iletkenlik artışıyla ilişkili olduğu gösterilmiştir (Rouhi ve Golshan Ebrahimi, 2022). Benzer şekilde AgNP içeren PCL nanoliflerde, gümüş miktarı arttıkça daha ince ve boncuksuz liflerin oluştuğu da rapor edilmiştir (Alfalluji, Kadhim ve Mahdi, 2025). Buna karşılık bazı PLA esaslı sistemlerde Ag ilavesinin lif çapını artırabildiği de bildirilmiştir; bu durum, iletkenlik artışına rağmen viskozite yükselmesi veya partikül agregasyonu gibi etkilerin baskın hale gelmesiyle açıklanmaktadır (Jamnongkan ve ark., 2024). Dolayısıyla çalışmamızda, P23-Ag kompozit nanolifinde gözlenen azalma, Ag katkısının iletkenlik artırıcı etkisinin viskozite artışından daha baskın olduğunu düşündürmektedir. SEM görüntüsünde liflerin sürekliliğini koruması ve belirgin boncuklaşma göstermemesi de bu yorumu desteklemektedir. Yani Ag katkısı, yalnızca lif çapını düşürmemiş; aynı zamanda jet stabilitesini bozmayacak bir dağılım düzeyinde sisteme entegre olmuş görünmektedir. Ag katkısı elektroegirme çözeltisinin elektrohidrokinamik davranışını lif incelmelerini destekleyecek yönde modifiye etmiştir.

P23-ZnO kompozit nanolifinde ortalama lif çapının 0.414  $\mu\text{m}$  olarak belirlenmesi ve bu değerin Ag katkılı sistemle neredeyse aynı seviyede olması, ZnO katkısının da benzer biçimde jet incelmelerini teşvik ettiğini göstermektedir. ZnO içeren elektroegirme sistemlerinde literatür tam olarak tek yönlü değildir; bazı çalışmalarda ZnO ilavesi lif çapını küçültürken, bazı çalışmalarda artırmıştır. Bu farklılık, ZnO'nun çözeltide oluşturduğu toplam etkinin, yani iletkenlik artışı ile viskozite/agregasyon etkileri arasındaki dengeye bağlı olduğunu göstermektedir. Örneğin PCL/CS/ZnO sisteminde ZnO ilavesinin lif çapını düşürdüğü ve daha ince lif oluşumunu desteklediği bildirilmiştir (Mosallanezhad ve ark., 2022). Buna karşılık bazı poliüretan/ZnO sistemlerinde ZnO derişimi arttıkça viskozitenin yükseldiği ve ortalama lif çapının arttığı gösterilmiştir (Mol ve Çallıoğlu, 2021). Burada önemli nokta, ZnO katkısının P23-Ag ile çok benzer bir çap değeri üretmiş olmasıdır. Bu yakınlık, Ag ve ZnO'nun çözeltinin elektroegirme davranışı üzerinde benzer büyüklükte net etki oluşturduğunu düşündürmektedir. Başka bir deyişle, her iki katkı da katkısız PLA/PCL sistemine göre lif inceltmiş; fakat MG kadar güçlü bir inceltici etki oluşturmamıştır. Bu durum, ZnO'nun iletkenlik artırıcı etkisinin mevcut sistemde var olduğunu, ancak bunun grafen türevi katkılar kadar belirgin olmadığını göstermektedir. Bu yorum, nanopartikül katkılarında lif çapının

iletkenlik/viskozite dengesine bağılı olarak değıştığını vurgulayan P23 literatürüyle uyumludur (Sharma ve Satapathy, 2022).

En çarpıcı sonuç, MG katkılıP23-MG kompozit nanolif elde edilmiştir. Ortalama lif çapının 0.252 µm düzeyine inmesi, yalnızca katkısız P23'ye değıl, Ag ve ZnO katkılı sistemlere göre de çok daha güçlü bir incelme etkisine işaret etmektedir. Bu bulgu, MG katkısının sıradan bir dolgu maddesi gibi değıl, elektroegirme çözeltisinin elektrohidrodinamik davranışını kuvvetle değıştiren aktif bir katkı olarak davrandığını düşündürmektedir. Grafen türevleri ve özellikle oksijenli fonksiyonel gruplar taşıyan yapılar, polimer çözeltilerinde hem dispersiyonu iyileştirebilmekte hem de elektriksel özellikleri belirgin biçimde değıştirebilmektedir. GO veya fonksiyonelleştirilmiş grafen katkısının lif çapını küçülttüğü ve lifleri daha rafine hale getirdiğı farklı sistemlerde bildirilmiştir. Örneğin GO ve nHA takviyeli PLA nanoliflerde, GO'nun lif çapını incelttiğı açıkça gösterilmiştir (Liu ve ark., 2016). Benzer şekilde GO içeren PCL bazlı sistemlerde lif çapının alt-mikron aralığa indiğı ve oldukça ince lif ağları oluşturulabildiğı rapor edilmiştir (Al-Ahmed ve ark., 2021). Buna karşılık grafen katkısının bazı sistemlerde lif çapını artırabildiğı de bilinmektedir; bu durum daha çok zayıf dispersiyon, tabaka yığılması veya viskozite artışının baskın olmasıyla ilişkilendirilmektedir (Kumar ve Kiani, 2020). Dolayısıyla grafen katkısının etkisi de tek başına malzemeden değıl, yüzey fonksiyonelleşmesi ve dispersiyon kalitesinden belirlenmektedir. MG, grafen yüzeyinde oksijenli fonksiyonel grupların oluşmasına ve daha yüksek polariteye yol açar; bu da polimer çözelti içinde daha iyi dağılma ve daha etkin yük transferi sağlayabilir. SEM görüntüsünde MG katkılı yüzeyin daha ince, daha sık ve daha karmaşık lif ağı göstermesi de bu yorumu kuvvetlendirmektedir. Böyle bir yapı, genellikle daha yüksek jet uzaması ve daha güçlü lif çekilmesi ile ilişkilidir. Tez bağlamında bu bulgu, **MG katkısının yalnızca lif çapını azaltan bir nanodolgu değıl, lif oluşum mekanizmasını yeniden şekillendiren fonksiyonel bir katkı olduğunu** göstermektedir.





**Şekil 4.67.** İkili ve üçlü nanopartikül katkılı P23 kompozit nanoliflerine ait SEM görüntüleri ve ortalama lif çapları.

Şekil 4.67'de ikili ve üçlü nanopartikül katkılı P23 kompozit nanoliflere ait SEM görüntüsü ve ortalama lif çapları karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır. Ag ve ZnO nanopartiküllerinin eklenmesi, nanolif çapını %48,04 oranında azaltarak 0,358  $\mu\text{m}$  seviyesine düşürmüştür. Bu incelme, temel olarak sisteme dahil olan gümüşün (Ag) yüksek elektriksel iletkenliğinden kaynaklanmaktadır. Ag, serbest yük taşıyıcıları sağlayarak jetin elektrostatik olarak esneme kapasitesini artırır. Ancak ZnO, yüksek yüzey enerjisi nedeniyle polimer matrisi içinde kümelenme eğilimi gösterir ve çözeltinin viskozitesini belirgin şekilde artırır. Dolayısıyla, 0,358  $\mu\text{m}$ 'lik çap, Ag'nin iletkenlik odaklı inceltici etkisi ile ZnO'nun viskozite odaklı kalınlaştırıcı (direnç) etkisi arasındaki termodinamik dengenin sonucudur.

Çalışmada incelenen kompozit nanolifler arasında en düşük lif çapı (0,221  $\mu\text{m}$ ), P23-Ag-MG sisteminde elde edilmiştir (%67,92 azalma). MG, yapıya hidroksil gibi elektronegatif gruplar kazandırır. Bu oksijen zengini yüzeyler, Ag nanopartikülleri için ideal tutunma bölgeleri oluşturarak Ag'nin homojen dağılımını sağlar. Ayrıca, MG'nin kazandırdığı negatif yüzey yükleri, çözeltinin toplam yük yoğunluğunu ve iletkenliğini maksimize eder. Viskozite artışı minimumda tutulurken elektrostatik itme kuvvetlerinin tepe noktasına ulaşması, polimer jetinin maksimum seviyede esnemesine ve mutlak minimum lif çapına ulaşılmasına olanak tanımıştır.

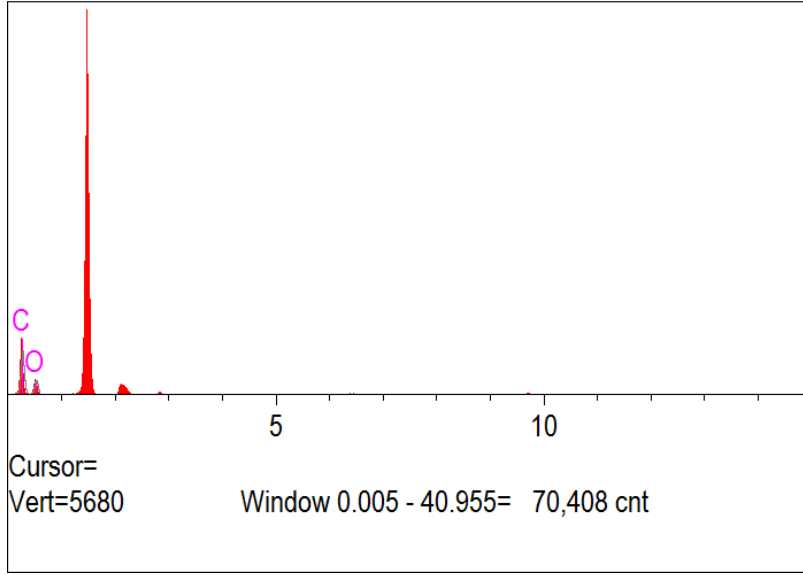
P23-ZnO-MG kompozit nanolifine ait nanolif çapı 0,388  $\mu\text{m}$  olarak ölçülmüştür. Bu değer, katkılı sistemler arasındaki en yüksek çaptır. Ortamda iletken MG bulunmasına rağmen çapın yüksek kalması reolojik mekanizmalarla açıklanabilir. ZnO nanopartikülleri yüzeylerindeki hidroksil grupları aracılığıyla, MG'nin oksijenli fonksiyonel gruplarıyla güçlü hidrojen bağları kurar. Bu durum, nanopartiküller arasında mikroskobik çapraz bağlanmalara (ağ oluşumuna) yol açarak çözeltinin uzama viskozitesini ekstrem seviyelerde artırır. Ag'nin eksikliği nedeniyle azalan iletkenlik ve şiddetli viskozite artışı bir araya geldiğinde, jet yeterince incelme fırsatı bulamadan katılaşır.

Tüm nanopartikülleri içeren (Ag, ZnO, MG) P23-Ag-ZnO-MG sistemi, 0,291  $\mu\text{m}$  ortalama çapa sahiptir. Bu bulgu, Ag-MG sisteminin yüksek iletkenlik/esneme karakteristiği ile ZnO-MG sisteminin yüksek viskozite/direnç karakteristiği arasında birdengeyi yansıtmaktadır. Ag'nin sisteme dahil olması, ZnO-MG



sistemine kıyasla iletkenliği tekrar artırarak çapı 0,388  $\mu\text{m}$ 'den 0,291  $\mu\text{m}$ 'ye düşürmüştür. Ancak, sistemdeki toplam inorganik ve karbon bazlı katı kütle oranının en üst seviyede olması ve ZnO'nun polimer zincirleri ile grafen katmanları arasında yarattığı reolojik sürtünme (hidrojen bağı ağı), çapın saf Ag-MG sistemindeki 0,221  $\mu\text{m}$  seviyesine inmesini engellemiştir. Başka bir ifadeyle, maksimize edilmiş elektrostatik çekim kuvveti, artan katı kütle fraksiyonu ve ZnO reolojisinin yarattığı viskozite limitleriyle sınırlandırılmıştır.

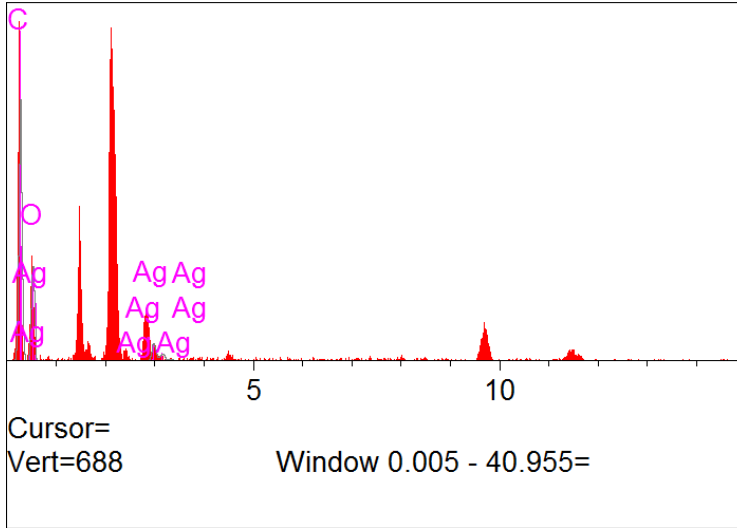
#### 4.5.4. EDX Sonuçları



| Elt. | Line | Intensity (c/s) | Error 2-sig | Conc    | Units |       |
|------|------|-----------------|-------------|---------|-------|-------|
| C    | Ka   | 94.74           | 2.637       | 55.921  | wt. % |       |
| O    | Ka   | 27.30           | 1.475       | 44.079  | wt. % |       |
|      |      |                 |             | 100.000 | wt. % | Total |

**Şekil 4.68.** P23 karışım nanolife ait EDX sonuçları.

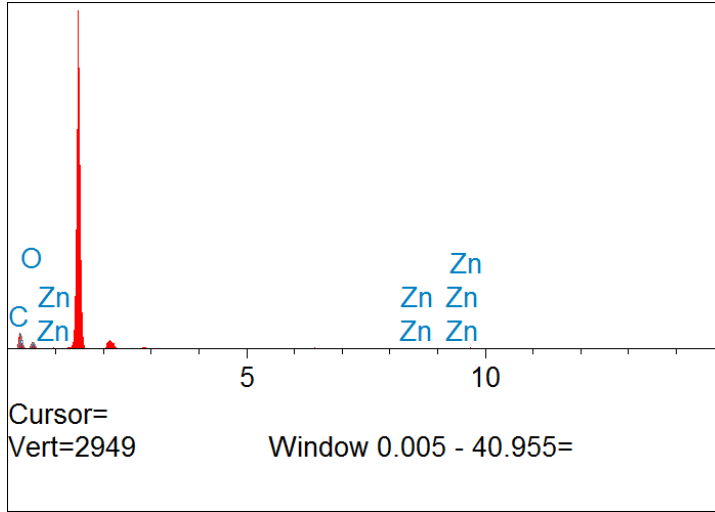
Şekil 4.68'de P23 karışım nanolife ait EDX spektrumu ve elementel analiz sonuçları verilmiştir. Spektrumda yalnızca C ve O piklerine rastlanmıştır olup numunenin elementel bileşimi ağırlıkça %55,92 C ve %44,08 O olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu element dağılımı, hem PLA ( $C_3H_4O_2$ ) hem de PCL ( $C_6H_{10}O_2$ ) polyesterlerinin kimyasal yapısıyla uyumlu olup, karışımın yalnızca karbon ve oksijen esaslı organik bileşenlerden oluştuğunu ve numunede inorganik kalıntı ya da yabancı element bulunmadığını göstermektedir. Karbon oranının oksijene kıyasla belirgin biçimde yüksek çıkması, her iki polimerin omurgasında yer alan alifatik  $-CH_2-$  gruplarının baskınlığından kaynaklanmakta; bu durum karışımın beklenen stokiometrik kompozisyonunu doğrulamaktadır.



| Elt. | Line | Intensity (c/s) | Error 2-sig | Conc    | Units |       |
|------|------|-----------------|-------------|---------|-------|-------|
| C    | Ka   | 73.91           | 2.439       | 52.410  | wt.%  |       |
| O    | Ka   | 24.48           | 1.479       | 41.326  | wt.%  |       |
| Ag   | La   | 6.31            | 1.230       | 6.264   | wt.%  |       |
|      |      |                 |             | 100.000 | wt.%  | Total |

**Şekil 4.69.** P23-Ag kompozit nanolife ait EDX ve Mapping sonuçları.

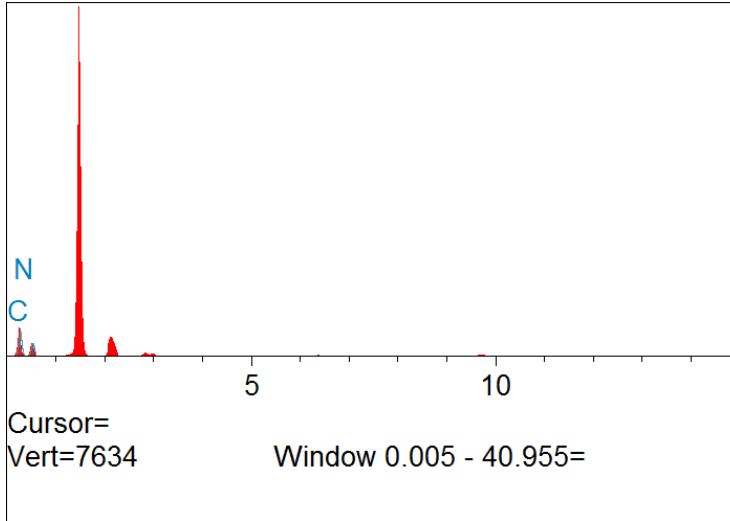
Şekil 4.69'da P23-Ag kompozit nanolife ait EDX spektrumu ve elementel analiz sonuçları verilmiştir. Spektrumda kompozit nanolife elementel bileşimi ağırlıkça %52,41 C, %41,33 O ve %6,26 Ag olarak belirlenmiştir. Ag pikinin spektrumda net biçimde gözlenmesi, gümüş nanopartiküllerinin polimer matrisi içerisine başarıyla katıldığını doğrulamaktadır. Saf PLA/PCL karışımına kıyasla karbon ve oksijen oranlarındaki kısmi azalma, matris içine giren Ag fazının ağırlıkça pay almasından kaynaklanmakta olup C/O oranının korunması polimer omurgasının bütünlüğünü yitirmediğini göstermektedir.



| Elt. | Line | Intensity (c/s) | Error 2-sig | Conc    | Units |       |
|------|------|-----------------|-------------|---------|-------|-------|
| C    | Ka   | 74.37           | 5.661       | 49.680  | wt. % |       |
| O    | Ka   | 34.83           | 3.882       | 47.615  | wt. % |       |
| Zn   | Ka   | 2.84            | 1.558       | 2.705   | wt. % |       |
|      |      |                 |             | 100.000 | wt. % | Total |

**Şekil 4.70.** P23-ZnO kompozit nanolife ait EDX sonuçları.

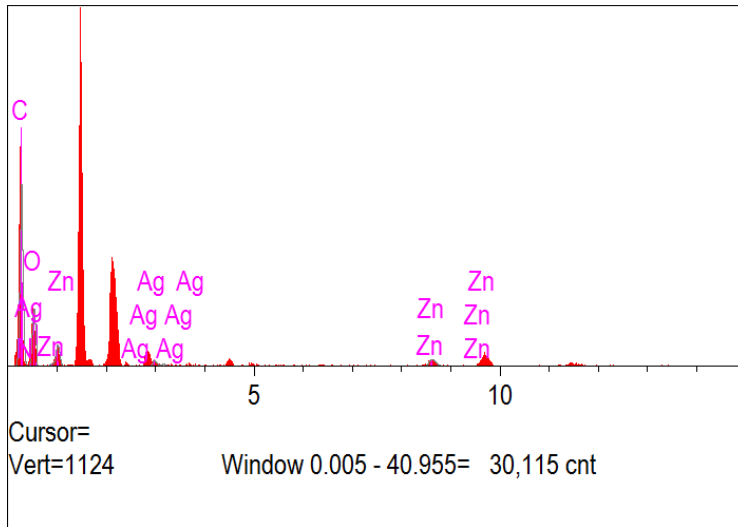
Şekil 4.70’de P23-ZnO kompozit nanolife ait EDX spektrumu ve elementel analiz sonuçları verilmiştir. Spektrumda kompozit nanolife elementel bileşimi ağırlıkça %49,68 karbon (C), %47,62 oksijen (O) ve %2,71 çinko (Zn) tespit edilmiştir. Zn pikinin spektrumda gözlenmesi, ZnO nanopartiküllerinin polimer matrisine başarıyla katıldığını doğrulamaktadır. Saf P23 karışım nanolife kiyasla oksijen oranındaki belirgin artış (%44,08 → %47,62), katkı maddesinin ZnO formunda yapıya girmesiyle uyumlu olup, ek oksijenin metal oksit fazından kaynaklandığını göstermektedir. Karbon oranındaki azalma ise inorganik fazın ağırlıkça pay almasının doğal bir sonucudur. Zn için elde edilen %2,71’lik düşük konsantrasyon, ZnO’nun matris içinde seyreltik fakat etkin bir dağılımla yer aldığına işaret etmekte; bu da fotokatalitik ve antibakteriyel işlevsellik için hedeflenen kompozisyonun elde edildiğini ortaya koymaktadır.



| Elt. | Line | Intensity (c/s) | Error 2-sig | Conc    | Units |       |
|------|------|-----------------|-------------|---------|-------|-------|
| C    | Ka   | 77.83           | 2.477       | 48.651  | wt.%  |       |
| N    | Ka   | 0.00            | 0.616       | 0.000   | wt.%  |       |
| O    | Ka   | 37.38           | 1.772       | 51.349  | wt.%  |       |
|      |      |                 |             | 100.000 | wt.%  | Total |

**Şekil 4.71.** P23-MG kompozit nanolife ait EDX ve Mapping sonuçları.

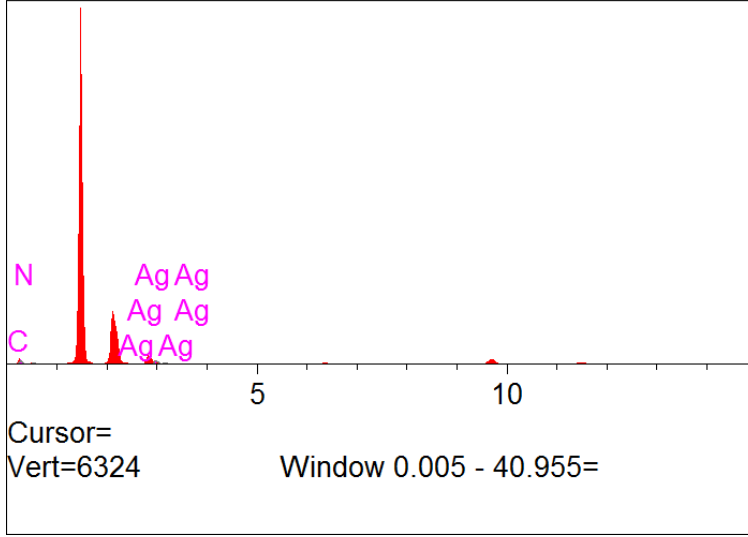
Şekil 4.71’de P23-MG kompozit life ait EDX spektrumu ve elementel analiz sonuçları verilmiştir. Spektrumda kompozit nanolife elementel bileşimi ağırlıkça %48,65 karbon (C), %51,35 oksijen (O) tespit edilmiş; azot (N) için ise ölçülebilir bir derişim elde edilememiştir (0,00 wt.%). Saf PLA/PCL karışımına kıyasla oksijen oranında belirgin bir artış (%44,08 → %51,35) ve buna karşılık karbon oranında düşüş gözlenmesi, HNO<sub>3</sub> ile yapılan oksidatif muameleyle grafen kenarlarına hidroksil (–OH) gibi oksijence zengin fonksiyonel grupların başarıyla bağlandığını ve MG’nin polimer matrisine katıldığını doğrulamaktadır. Azotun saptanamaması, asit muamelesi sonrası uygulanan yıkama ve nötralizasyon aşamalarının nitrat kalıntıları etkili biçimde uzaklaştırdığını, böylece yapıda yalnızca kovalent olarak bağlı oksijenli grupların kaldığını göstermektedir. Bu kompozisyon, modifiye grafenin polimer matrisiyle arayüz etkileşimini güçlendirerek mekanik dayanım ve termal kararlılık açısından beklenen iyileştirmelerin sağlanabileceğine işaret etmektedir.



| Elt. | Line | Intensity (c/s) | Error 2-sig | Conc    | Units |       |
|------|------|-----------------|-------------|---------|-------|-------|
| C    | Ka   | 83.15           | 2.449       | 56.027  | wt.%  |       |
| O    | Ka   | 24.31           | 1.421       | 35.170  | wt.%  |       |
| Zn   | Ka   | 6.64            | 0.853       | 6.088   | wt.%  |       |
| Ag   | La   | 3.63            | 1.037       | 2.715   | wt.%  |       |
|      |      |                 |             | 100.000 | wt.%  | Total |

**Şekil 4.72.** P23-Ag-ZnO kompozit nanolife ait EDX sonuçları.

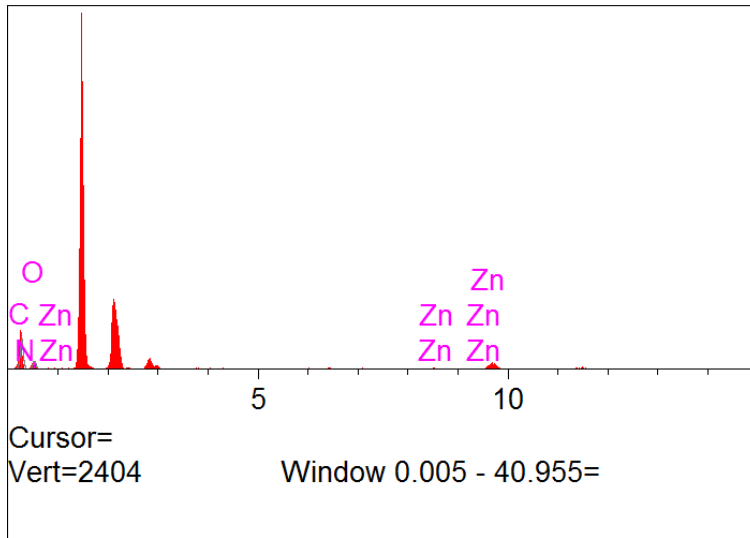
Şekil 4.72’de P23-Ag-ZnO kompozit nanolife ait EDX spektrumu ve elementel analiz sonuçları verilmiştir. Spektrumda kompozit nanolife elementel bileşimi ağırlıkça %56,03 C, %35,10 O, %6,09 Zn ve %2,72 Ag tespit edilmiştir. Spektrumda hem Ag hem de Zn piklerinin aynı anda gözlenmesi, her iki nanopartikülün polimer matrisine eş zamanlı ve başarılı biçimde katıldığını doğrulamaktadır. Tüm numunelerde nanopartikül katkıları aynı katkı oranda kullanılmasına karşın, EDX sonuçlarında Ag oranının PLA/PCL-Ag numunesine kıyasla azalmış (%6,26 → %2,72), Zn oranının ise PLA/PCL-ZnO numunesine göre artmış (%2,71 → %6,09) olarak ölçülmesi, ikili sistemde partiküllerin matris içindeki yerel dağılımındaki farklılıklardan ve EDS’in yüzeye yakın bölgeden noktasal ölçüm almasından kaynaklanmaktadır; bu durum besleme stokiometrisinin değil, mikro ölçekli dağılımın bir yansımasıdır. Oksijen oranındaki görece azalma, toplam inorganik faz payının artmasıyla karbon ve oksijen esaslı polimer fraksiyonunun nispeten gerilemesinden kaynaklanmaktadır.



| Elt. | Line | Intensity (c/s) | Error 2-sig | Conc    | Units |       |
|------|------|-----------------|-------------|---------|-------|-------|
| C    | Ka   | 15.53           | 0.261       | 57.861  | wt.%  |       |
| N    | Ka   | 0.36            | 0.145       | 0.000   | wt.%  |       |
| O    | Ka   | 2.70            | 0.208       | 39.000  | wt.%  |       |
| Ag   | La   | 10.59           | 0.334       | 3.140   | wt.%  |       |
|      |      |                 |             | 100.000 | wt.%  | Total |

**Şekil 4.73.** P23-Ag-MG kompozit nanolife ait EDX sonuçları.

Şekil 4.73'de P23-Ag-MG kompozit nanolife ait EDX spektrumu ve elementel analiz sonuçları verilmiştir. Spektrumda kompozit nanolifin elementel bileşimi ağırlıkça %57,86 C, %39,00 O ve %3,14 Ag tespit edilmiş; N için ise ölçülebilir bir derişim elde edilememiştir (0,00 wt.%). Ag için elde edilen %3,14'lük değer, PLA/PCL-Ag numunesine (%6,26) kıyasla daha düşük olup bu durum ikili sistemde partiküllerin matris içindeki yerel dağılımındaki farklılıkların ve EDX'in yüzeye yakın noktasal ölçüm karakterinin bir yansımasıdır.

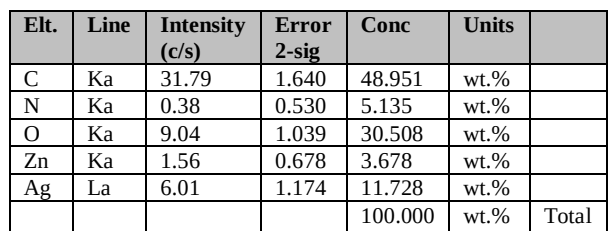


| Elt. | Line | Intensity (c/s) | Error 2-sig | Conc    | Units |       |
|------|------|-----------------|-------------|---------|-------|-------|
| C    | Ka   | 29.42           | 1.586       | 58.069  | wt.%  |       |
| N    | Ka   | 0.00            | 0.457       | 0.000   | wt.%  |       |
| O    | Ka   | 7.67            | 0.936       | 38.999  | wt.%  |       |
| Zn   | Ka   | 0.98            | 0.528       | 2.932   | wt.%  |       |
|      |      |                 |             | 100.000 | wt.%  | Total |

**Şekil 4.74.** P23-ZnO-MG kompozit nanolife ait EDX sonuçları.

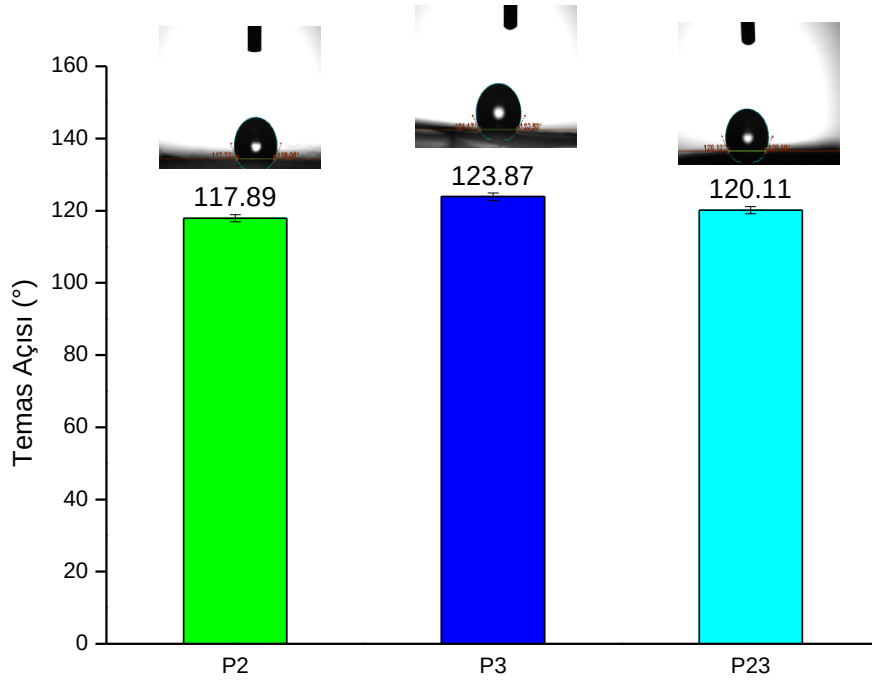
Şekil 4.74'te P23-ZnO-MG kompozit nanolife ait EDX spektrumu ve elementel analiz sonuçları verilmiştir. Spektrumda kompozit nanolife'nin elementel bileşimi ağırlıkça %58,07 C, %39,00 O ve %2,93 Zn tespit edilmiş; N için ise ölçülebilir bir derişim elde edilememiştir (0,00 wt.%). Spektrumda Zn pikinin net biçimde gözlenmesi, ZnO nanopartiküllerinin polimer matrisine başarıyla katıldığını doğrulamakta; azotun saptanamaması ise asit muamelesi sonrası uygulanan yıkama aşamalarının nitrat kalıntılarını etkili biçimde uzaklaştırmıştır. Saf PLA/PCL karışımına kıyasla oksijen oranındaki azalma (%44,08 → %39,00), tek başına ZnO ya da MG katkılı numunelerde gözlenen oksijen artışının aksine, ikili katkı sisteminde karbon esaslı grafen fazının yapıya ağırlıkça daha baskın biçimde katılmasından kaynaklanmaktadır.





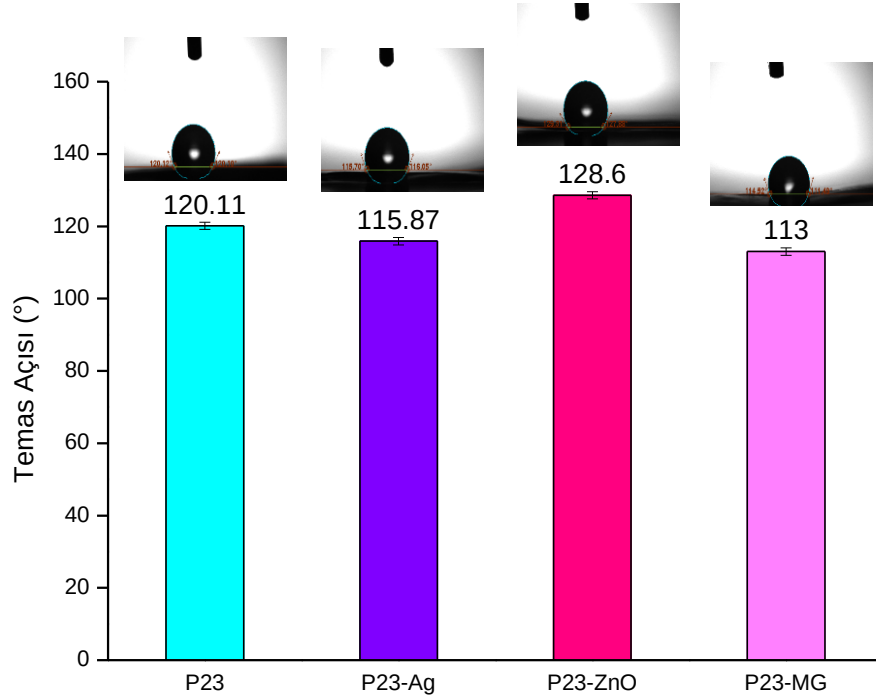
Şekil 4.75'te P23-ZnO-MG kompozit nanolife ait EDX spektrumu ve elementel analiz sonuçları verilmiştir. Spektrumda kompozit nanolifin elementel bileşimi ağırlıkça %48,95 karbon (C), %5,14 azot (N), %30,51 oksijen (O), %3,68 çinko (Zn) ve %11,73 gümüş (Ag) tespit edilmiştir. Spektrumda Ag, Zn ve N piklerinin birlikte gözlenmesi, her üç katkı bileşeninin polimer matrisine eş zamanlı ve başarılı biçimde katıldığını doğrulamaktadır. Diğer numunelerin aksine bu örnekte azotun ölçülebilir düzeyde (%5,14) tespit edilmesi, üçlü kompozit hazırlama aşamasında nitrat kökenli kalıntıların matriste hapsolmuş ya da modifiye grafen yüzeyinde nitrojen içerikli grupların kısmen korunmuş olabileceğine işaret etmektedir. Saf PLA/PCL ile karşılaştırıldığında oksijen oranındaki belirgin azalma (%44,08 → %30,51), toplam inorganik faz payının artmasıyla ve karbonca zengin grafen fazının ağırlıkça baskın katılımıyla açıklanmaktadır. Ag oranının PLA/PCL-Ag numunesine kıyasla yaklaşık iki katına çıkması (%6,26 → %11,73), gümüş partiküllerinin ölçüm alınan bölgede yerel olarak yoğunlaştığını göstermekte olup, EDX'in yüzeye yakın noktasal ölçüm karakterinden kaynaklanmaktadır. Zn için elde edilen %3,68 değeri ise diğer ZnO içerikli numunelerle (%2,71 ve %2,93) tutarlıdır.

#### 4.5.5. Temas Açısı Sonuçları



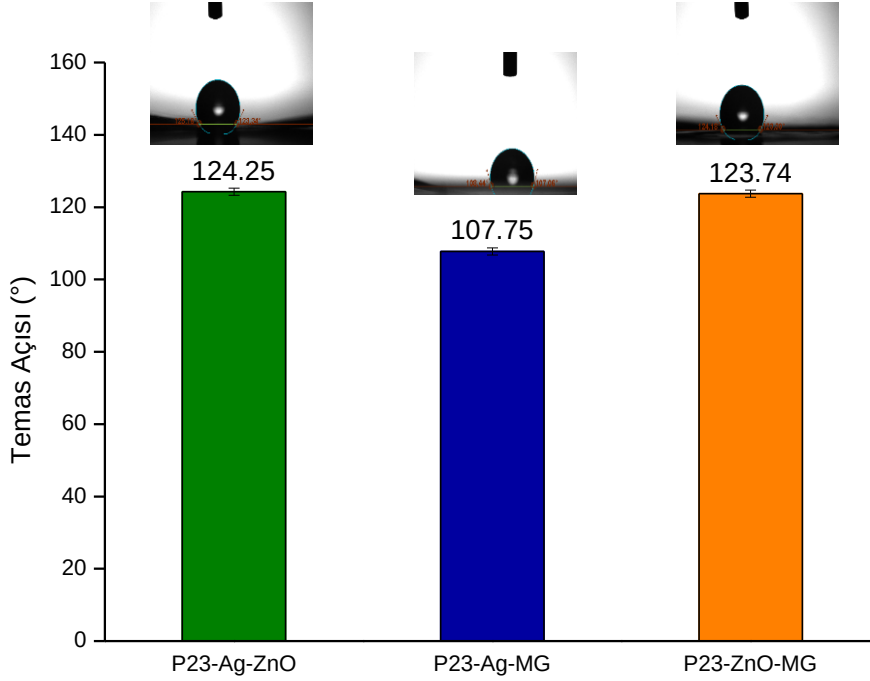
**Şekil 4.76.** Elektroeğrilmiş P2, P3 ve P23 karışım nanoliflerine ait temas açısı değerleri ve ilgili yüzeylere ait damla görüntüleri.

Elektroeğrilmiş P2 (PLA), P3 (PCL) ve P23 (PLA/PCL) nanolif yüzeylerinin ıslanabilirlik özellikleri, su temas açısı ölçümleri ve ilgili yüzeylere ait damla görüntüleri Şekil 4.76’da sunulmuştur. P2 nanoliflerinde temas açısı 117,89°, P3 nanoliflerinde 123,87° ve P23 karışım nanoliflerinde 120,11° olarak ölçülmüştür. Her iki saf bileşen de hidrofobik karakter sergilemekte olup bu davranış, PLA ve PCL’nin apolar ana zincir yapıları, düşük yüzey serbest enerjileri ve elektroeğirme sürecinde oluşan pürüzlü/gözenekli lif morfolojisinin Cassie-Baxter etkisini desteklemesiyle açıklanmıştır. P23 karışım nanoliflerinde temas açısının saf bileşenlerin arasında bir değer sunmakta olup, iki polimerin yüzeyde dengeli bir dağılım sergilediğini ve karışım nanolifin saf bileşenlerden devralınan hidrofobik karakterini koruduğunu göstermektedir(Eryıldız ve ark., 2025). Bu durum, P23 karışım nanolifin hidrofobik yüzey uygulamaları için elverişli bir matris olduğuna işaret etmektedir.



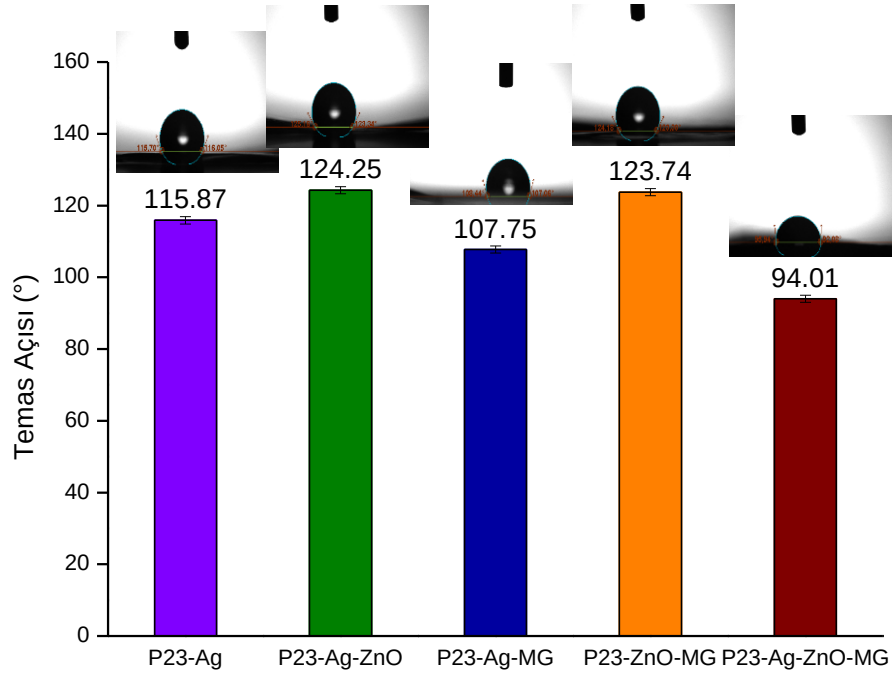
**Şekil 4.77.** Tek nanopartikül katkılı kompozit nanoliflerin temas açısı değerleri ve ilgili yüzeylere ait damla görüntüleri.

Tek nanopartikül katkılı kompozit nanoliflerin (Ag, ZnO ve MG) temas açısı değerleri ve ilgili yüzeylere ait damla görüntüleri Şekil 4.77’ de sunulmuştur. P23 (120,11°) karışım nanolif ile karşılaştırıldığında P23-Ag’de 115,87°, P23-MG’de 113° ve P23-ZnO’da 128,6° değerleri elde edilmiştir. P23-Ag ve P23-MG sistemlerinde temas açısı sınırlı ölçüde düşmüş; ancak yüzey hidrofobik karakterini korumuştur. Bu davranış, polar fonksiyonel grupların PLA ve PCL’den oluşan apolar matris içerisinde kısmen gömülü kalması ve yüzeyde etkinliğini tam olarak gösterememesiyle açıklanmıştır (Eryildiz ve ark., 2025; Alfaluji ve ark., 2025). P23-ZnO sisteminde ise temas açısının 128,6°’ye yükselmesi dikkat çekicidir; ZnO nanopartiküllerinin lif yüzeyinde oluşturduğu mikro/nano hiyerarşik pürüzlülüğün hava ceplerini koruyarak Cassie-Baxter rejimini kuvvetlendirdiği ve bu sayede sistemin hidrofobik karakterini saf P23’e göre daha da artırdığı değerlendirilmiştir (Zhu ve ark., 2023).



**Şekil 4.78.** İkili nanopartikül katkıli sistemlere ait kompozit nanoliflerin temas açısı değerleri ve ilgili yüzeylere ait temsili damla görüntüleri.

Şekil 4.78’de P23 karışım nanolifine farklı ikili nanopartikül kombinasyonlarının (Ag-ZnO, Ag-MG ve ZnO-MG) temas açısı üzerindeki etkileri incelenmiştir. İkili P23-Ag-ZnO sisteminde 124,25°, P23-ZnO-MG sisteminde 123,74° ve P23-Ag-MG sisteminde 107,75° değerleri ölçülmüştür. ZnO içeren ikili sistemlerde temas açılarının P23’ün üzerinde kalması, ZnO nanopartiküllerinin lif yüzeyinde oluşturduğu yüksek pürüzlülüğün Cassie-Baxter rejimini desteklemesi ve hava cebi kararlılığını artırmasıyla açıklanmıştır (Vidakis ve ark., 2020). Buna karşılık P23-Ag-MG sisteminde temas açısı 107,75°’ye gerilemiştir; bu davranış, MG yüzeyindeki oksijenli fonksiyonel grupların ve Ag nanopartiküllerinin birlikte oluşturduğu polar yüzey alanlarının ZnO yokluğunda hidrofobik karakteri kısmen baskıladığını göstermektedir (Tang ve ark., 2023) . Sonuç olarak ZnO’nun varlığı, P23 esaslı ikili sistemlerde hidrofobik karakterin korunması açısından belirleyici bileşen olarak öne çıkmaktadır.



**Şekil 4.79.** P23-Ag, ikili ve üçlü nanopartikül katkılı kompozit nanoliflerin temas açısı değerleri ve ilgili yüzeylere ait damla görüntüleri.

P23-Ag, ikili ve üçlü nanopartikül katkılı P23 kompozit nanoliflerin temas açısı değerleri ve ilgili yüzeylere ait damla görüntüleri Şekil 4.79’da sunulmuştur. Üçlü nanopartikül katkılı PLA/PCL-Ag-ZnO-MG nanokompozit nanolifinde temas açısı 94,01° ile tüm sistemler arasındaki en düşük değer olarak ölçülmüştür. Bu sonuç, Ag, ZnO ve MG nanopartiküllerinin nanolif matrisi içerisinde bir arada bulunmasının sinerjistik bir hidrofiliklik etkisi yarattığını göstermektedir. Özellikle MG yüzeyindeki polar fonksiyonel grupların yoğunluğu, Ag nanopartiküllerinin yüzey enerjisini artırıcı katkısı ve ZnO nanopartiküllerinin polar metal-oksit karakterinin bir araya gelmesi, yüzeyin su molekülleriyle olan etkileşimini belirgin biçimde artırmıştır. Buna karşılık, elde edilen değer 90°’nin hemen üzerinde olduğundan yüzey hâlâ hidrofobik karakterini korumakta; ancak hidrofilik karaktere geçişe en yakın sistem konumundadır.

Genel olarak değerlendirildiğinde, temas açısı sonuçları nanopartikül türünün ve kombinasyonunun yüzey ıslanabilirliği üzerinde belirleyici bir rol oynadığını

ortaya koymaktadır. ZnO katkısı yüzey pürüzlülüğü aracılığıyla hidrofobik karakteri güçlendirirken, Ag ve özellikle nitrik asitle modifiye edilmiş grafen (MG) katkıları yüzeyin polar karakterini artırarak hidrofilikliğı teşvik etmektedir. Çoklu katkı sistemlerinde ise bu zıt etkiler birbirini dengelemekte ve nanopartikül sayısının artmasıyla birlikte temas açısı değerleri kademeli olarak azalmaktadır. Bu bağlamda, üretilen nanokompozit nanoliflerin yüzey ıslanabilirliği, ilgili biyomedikal veya antibakteriyel uygulama alanına göre nanopartikül kompozisyonu ayarlanarak kontrol edilebilir niteliktedir.

#### **4.6. Antimikrobiyal Aktivite Değerlendirmesi**

Bu bölümde, Ag, ZnO ve MG NP'lerin tekli, ikili ve üçlü kombinasyonlar hâlinde P12 (HPC/PLA), P13 (HPC/PCL) ve P23 (PLA/PCL) polimer karışım matrislerine elektroçirme yöntemiyle ilâve edilmesiyle elde edilen kompozit nanoliflerin, Gram-negatif *Escherichia coli* (*E. coli*), Gram-pozitif *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) ve fungal patojen *Candida albicans* (*C. albicans*) suşlarına karşı sergilediği yüzde inhibisyon (%) performansı tartışılmıştır. Bu mikroorganizmalar, yüz maskeleri ve antimikrobiyal tekstil yüzeylerinde en yaygın karşılaşılan mikrobiyal kontaminasyon etkenleri arasında yer almaları nedeniyle seçilmiştir. Elde edilen veriler hem nanopartiküllerin doğal antimikrobiyal etkinliğı hem de polimer matrisin nanopartikül salım kinetiğı üzerindeki belirleyici rolü açısından değerlendirilmiş; ayrıca pozitif kontrol olarak kullanılan gentamisin (bakteriyel) ve flukonazol (fungal) standartlarıyla karşılaştırmalı analiz yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5'te sunulmuştur.

**Çizelge 4.5.** P12, P13 ve P23 ile Ag, ZnO, MG katkılarının birlikte bulunduğu kompozit nanoliflerin mikroorganizmalara karşı gösterdiği % inhibisyon değerleri (Ort ± SS, n = 3) ve pozitif kontrol karşılaştırılması.

| Örnekler      | Gruplar    | Mikroorganizmalar |                  |                    |
|---------------|------------|-------------------|------------------|--------------------|
|               |            | <i>E. coli</i>    | <i>S. aureus</i> | <i>C. albicans</i> |
|               | Ag         | 88 ± 2.1**        | 80 ± 3.4**       | 65 ± 4.7**         |
|               | ZnO        | 70 ± 3.5**        | 62 ± 4.1**       | 45 ± 5.2*          |
|               | MG         | 45 ± 4.8*         | 38 ± 3.6*        | 20 ± 4.3           |
|               | Gentamisin | 95 ± 1.5**        | 93 ± 2.0**       | –                  |
|               | Flukonazol | –                 | –                | 85 ± 2.8**         |
| P12 (HPC/PLA) | Ag         | 50.5 ± 8.7**      | 36.0 ± 4.4*      | 6.9 ± 2.9          |
|               | ZnO        | 23.3 ± 1.0*       | 33.7 ± 5.0*      | 8.8 ± 3.0          |
|               | MG         | 0.8 ± 5.6         | 9.3 ± 6.1        | 3.4 ± 2.0          |
|               | Ag-ZnO     | 61.7 ± 3.7**      | 49.8 ± 4.9**     | 32.0 ± 5.1*        |
|               | Ag-MG      | 64.3 ± 1.0**      | 48.6 ± 4.7**     | 29.4 ± 4.2*        |
|               | ZnO-MG     | 40.5 ± 6.8*       | 52.3 ± 6.2**     | 18.0 ± 4.5         |
|               | Ag-ZnO-MG  | 80.2 ± 4.6**      | 76.5 ± 2.4**     | 58.6 ± 1.7**       |
| P13 (HPC/PCL) | Ag         | 51.1 ± 4.0**      | 38.0 ± 6.2*      | 24.1 ± 3.0*        |
|               | ZnO        | 25.6 ± 8.0*       | 46.4 ± 5.6**     | 13.9 ± 3.7*        |
|               | MG         | 17.8 ± 4.3        | 12.5 ± 3.4       | 5.2 ± 2.1          |
|               | Ag-ZnO     | 63.7 ± 3.2**      | 59.2 ± 4.1**     | 39.0 ± 8.2**       |
|               | Ag-MG      | 64.4 ± 3.6**      | 53.7 ± 8.0**     | 37.0 ± 3.5**       |
|               | ZnO-MG     | 44.8 ± 5.6*       | 54.3 ± 6.6**     | 23.0 ± 7.9*        |
|               | Ag-ZnO-MG  | 81.7 ± 0.9**      | 81.0 ± 3.1**     | 59.3 ± 1.1**       |
| P23 (PLA/PCL) | Ag         | 51.3 ± 0.2**      | 35.8 ± 7.7*      | 8.2 ± 13.9         |
|               | ZnO        | 23.2 ± 14.2       | 34.9 ± 4.2*      | 10.2 ± 8.1         |
|               | MG         | 15.6 ± 9.7        | 15.0 ± 2.6       | 0.0 ± 3.1          |
|               | Ag-ZnO     | 58.4 ± 10.2*      | 50.1 ± 6.4**     | 37.1 ± 3.8**       |
|               | Ag-MG      | 61.9 ± 8.4**      | 44.9 ± 7.7*      | 31.5 ± 4.6*        |
|               | ZnO-MG     | 41.2 ± 5.9*       | 55.2 ± 1.9**     | 20.4 ± 5.5*        |
|               | Ag-ZnO-MG  | 80.5 ± 4.0**      | 78.0 ± 4.3**     | 60.4 ± 7.0**       |

\*Veriler ortalama ± standart sapma (n=3) olarak verilmiştir. Gruplar arası farklar one-way ANOVA ve Tukey post-hoc testi ile analiz edilmiştir. \* p<0.05, \*\* p<0.01 kontrol grubuna göre anlamlı farkı göstermektedir.

#### 4.6.1. Aktif ajanların (Ag, ZnO, MG) ve antibiyotiklerin patojen mikroorganizmalar üzerindeki etkisi.

Çalışmamızda; gümüş (Ag), çinko oksit (ZnO) ve nitrik asitle modifiye edilmiş grafen (MG) nanomalzemelerinin antimikrobiyal etkinlikleri, Gentamisin ve Flukonazol gibi standart ajanlarla karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Elde edilen bulgular, nanomalzemelerin antimikrobiyal etkinliğinin malzemelerin kimyasal yapısı, yüzey özellikleri ve etki mekanizmasına bağlı olarak değiştiğini göstermektedir.

Çalışma sonuçlarına göre Ag nanopartikülleri tüm mikroorganizmalar üzerinde en yüksek inhibisyon değerlerini göstermiştir (Şekil 4.80). Bu bulgu, literatürde Ag nanopartiküllerinin geniş spektrumlu ve güçlü antimikrobiyal ajanlar olduğunu ortaya koyan çalışmalarla uyumludur. Ag nanopartiküllerinin bakteriyel ve fungal hücrelerde zar bütünlüğünü bozduğu, reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşumunu artırdığı ve hücre içi biyomoleküllerle etkileşerek metabolik süreçleri inhibe ettiği bildirilmektedir (Rai, Yadav ve Gade, 2009; Górka ve Kubiński, 2024).

ZnO nanopartikülleri ise Ag'ye kıyasla daha düşük ancak anlamlı düzeyde antimikrobiyal aktivite göstermiştir. Bu durum, ZnO'nun antimikrobiyal etkinliğinin genellikle oksidatif stres oluşturma,  $Zn^{+2}$  iyon salımı ve hücre membranında hasar oluşturma mekanizmalarına bağlı olup, etkinliğinin çoğu çalışmada Ag'den daha düşük bulunmasıyla uyumludur (Uvarajan ve Durairaj, 2022; Raghupathi, Koodali ve Manna, 2011). Nitekim bazı çalışmalarda ZnO nanopartiküllerinin hem bakteriler hem de mantarlar üzerinde etkili olduğu, ancak inhibisyon oranlarının Ag nanopartiküllerine göre daha düşük kaldığı bildirilmiştir (Mohamad Sukri ve ark., 2023)

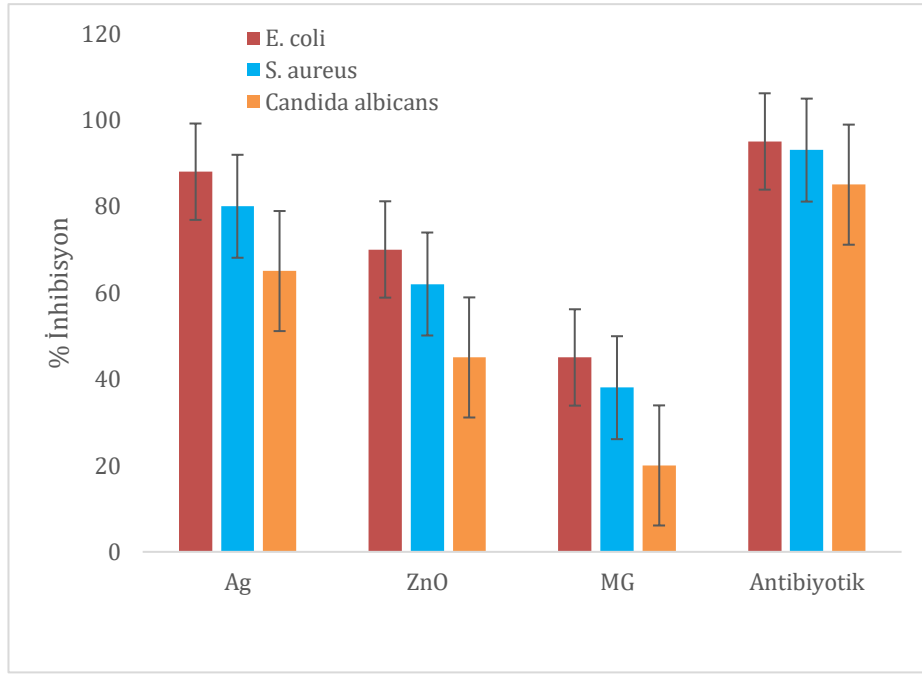
Nitrik asitle modifiye edilmiş grafen (MG) grubunun daha düşük inhibisyon değerleri göstermesi, grafen türevlerinin antimikrobiyal etkinliğinin yüzey fonksiyonelleşmesine bağlı olarak değiştiğini desteklemektedir. Grafen oksit ve fonksiyonelleştirilmiş grafen türevlerinin bakteriler ve mantarlar üzerinde antimikrobiyal etki gösterebildiği, ancak bu etkinliğin yüzeydeki oksijenli fonksiyonel grup miktarı ve dispersiyon özelliklerine bağlı olduğu bildirilmektedir (Saedi ve ark., 2022; Al-Thani, Patan ve Al-Maadeed, 2014). Özellikle oksijen içeriği yüksek grafen türevlerinin daha güçlü antimikrobiyal aktivite gösterdiği



belirlenmektedir (Saedi ve ark., 2022). Buna rağmen grafen bazlı malzemelerin tek başına kullanımının çoğu zaman sınırlı etki gösterdiği, ancak metal nanopartiküllerle oluşturulan nanokompozitlerde belirgin şekilde daha yüksek etkinlik sağladığı vurgulanmaktadır (Chen ve ark., 2020; Elbasuney ve ark., 2023).

Mikroorganizma bazında değerlendirildiğinde, tüm ajanların *Escherichia coli* üzerinde daha yüksek etkinlik göstermesi, bunu *Staphylococcus aureus*'un izlemesi ve en düşük etkinliğin *Candida albicans* üzerinde gözlenmesi, hücre duvarı yapısındaki farklılıklarla açıklanabilir. Gram-negatif bakterilerin daha ince peptidoglikan tabakasına sahip olması, bazı nanomalzemelere karşı daha duyarlı olmalarına neden olurken, fungal hücrelerin kompleks yapısı daha dirençli bir profil sergilemektedir (Al-Thani, Patan ve Al-Maadeed, 2014).

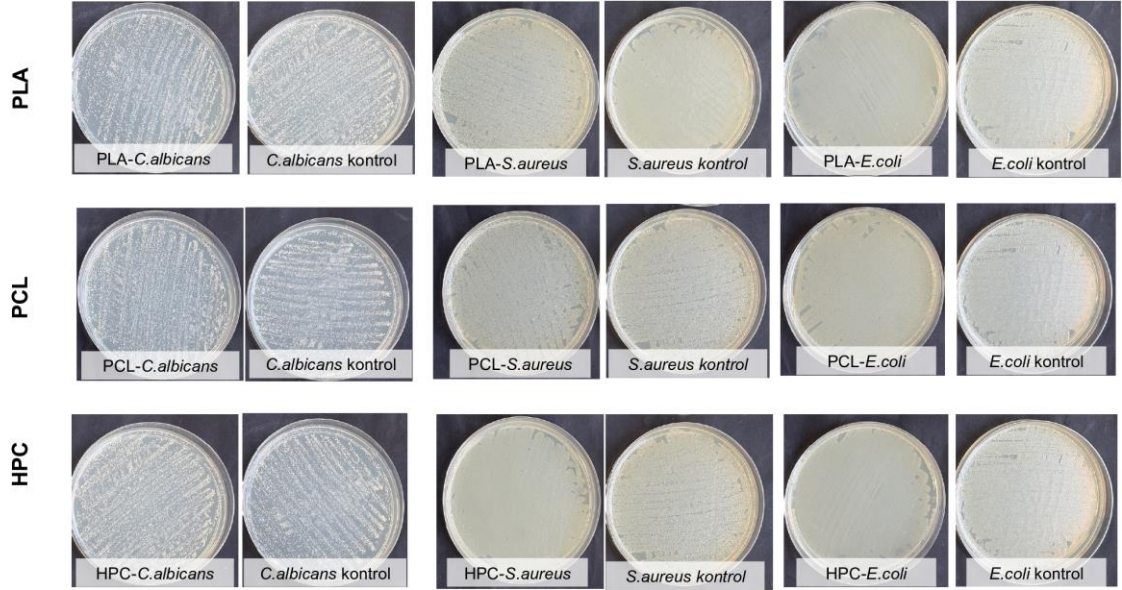
Kontrol grupları değerlendirildiğinde, gentamisin bakteriler üzerinde, flukonazolün ise *Candida albicans* üzerinde en yüksek inhibisyon değerlerini göstermesi beklenen bir sonuçtur ve deneysel sistemin doğruluğunu desteklemektedir. Bununla birlikte, Ag nanopartiküllerinin bazı durumlarda bu standart ajanlara yakın etkinlik göstermesi, nanomalzemelerin antimikrobiyal dirençle mücadelede alternatif veya tamamlayıcı ajanlar olarak kullanılabileceğini düşündürmektedir.



**Şekil 4.80.** Aktif ajanların (Ag, ZnO, MG) ve antibiyotiklerin patojen mikroorganizmalar üzerindeki etkisi.

#### 4.6.2. Polimer Nanoliflerin Antimikrobiyal Aktivitesi

Şekil 4.81’de sunulan disk difüzyon test sonuçları, üç farklı biyopolimer matrisinden (P2, P3 ve P1) üretilen nanolif örneklerinin bir maya türü (*C. albicans*), bir Gram-pozitif bakteri (*S. aureus*) ve bir Gram-negatif bakteri (*E. coli*) karşısındaki antimikrobiyal davranışının karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi amacıyla elde edilmiştir. Disk difüzyon yöntemi, polimerik yüzeylerin antimikrobiyal etkinliğinin belirlenmesinde literatürde sıklıkla başvurulmuş, hızlı ve görsel yorumlamaya olanak sağlayan standart bir yöntemdir (Balouiri ve ark., 2016).



**Şekil 4.81.** P2, P3 ve P1 esaslı nanolif yüzeylerin *C. albicans*, *S. aureus* ve *E. coli* suşlarına karşı antimikrobiyal aktivitesinin disk difüzyon yöntemiyle değerlendirilmesine ait petri görüntüleri.

*C. albicans* ile gerçekleştirilen denemelerde, PLA, PCL ve HPC esaslı nanoliflerin uygulandığı petrilerde belirgin bir koloni gelişimi gözlenmiş ve numune petrileri ile kontrol petrileri arasında morfolojik olarak ayırt edilebilir bir farklılık saptanmamıştır. Bu bulgu, söz konusu biyopolimerlerin saf formlarında *C. albicans* üzerinde anlamlı bir inhibisyon etkisi oluşturmadığını ortaya koymaktadır. Literatürde de söz konusu biyopolimerlerin herhangi bir antimikrobiyal ajan ile fonksiyonelleştirilmediği durumlarda mantar ve maya türlerine karşı kayda değer bir aktivite göstermediği bildirilmektedir.

*S. aureus* ve *E. coli* test sistemlerinde elde edilen petri görüntüleri, hem numune hem de kontrol gruplarında homojen bir bakteri örtüsü sergilemekte olup, numune bölgelerinde belirgin bir inhibisyon zonu veya koloni yoğunluğunda gözle ayırt edilebilir bir azalma tespit edilmemiştir. Elde edilen bu sonuç, incelenen nanolif örneklerinin saf polimer formunda hem Gram-pozitif hem de Gram-negatif bakteri suşlarına karşı kayda değer bir antibakteriyel aktivite sergilemediğini ortaya koymaktadır. Literatürde de PLA, PCL ve selüloz türevi biyopolimerlerin kimyasal yapıları gereği antibakteriyel fonksiyonel grup içermediği, bu nedenle saf hâlde

anlamalı bir bakteriyel inhibisyon oluşturmalarının beklenmediği vurgulanmaktadır (Parham ve ark., 2022).

Genel olarak değerlendirildiğinde, Şekil 4.81'de sunulan bulgular, P2, P3 ve P1 polimerlerinden elektroegirme yöntemi ile üretilen nanoliflerin tek başlarına test edilen mikroorganizmalara karşı kayda değer bir antimikrobiyal etki göstermediğini açıkça ortaya koymaktadır. Bu durum, söz konusu biyopolimerlerin kimyasal yapılarında antimikrobiyal etki gösterebilecek aktif grupların bulunmaması ile açıklanmaktadır. Nitekim literatürde, PLA, PCL ve selüloz türevi polimerlere gümüş, çinko oksit veya bakır oksit gibi metal/metal oksit nanopartiküllerinin (Augustine ve ark., 2016; Parham ve ark., 2022), bitkisel ekstraktların veya antibiyotik moleküllerin yüklenmesiyle anlamlı düzeyde antibakteriyel ve antifungal aktivite kazandırıldığı bildirilmektedir. Bu bağlamda, mevcut çalışmada elde edilen bulgular, ileri çalışmalarda söz konusu polimer matrislerine uygun bir antimikrobiyal ajanın katkılanması suretiyle fonksiyonel nanolif sistemlerinin geliştirilmesi gerekliliğini açıkça ortaya koymaktadır.

#### **4.6.3. Tekli Nanopartikül İçeren Polimer Kompozit Nanoliflerin Antimikrobiyal Aktivitesi**

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde (Çizelge 4.5), nanopartiküllerin polimer karışım nanolif matrisleri içerisine dahil edilmesiyle birlikte antimikrobiyal aktivitelerinde belirgin düzeyde azalma meydana geldiği görülmüştür. Bu durum tüm polimer sistemlerinde ve tüm nanopartikül gruplarında gözlenmiş olup, aktivite kaybının derecesinin hem kullanılan polimer bileşimine hem de nanopartikül türüne bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir.

Ag NP'ler, tek başına en güçlü antimikrobiyal ajan olmasına rağmen, polimer matrisi içerisine dahil edildiğinde etkinliğinde belirgin bir azalma meydana gelmiştir. P12 (HPC/PLA), P13 (HPC/PCL) ve P23 (PLA/PCL) sistemlerinde Ag NP'lerin *E. coli* inhibisyon değerleri sırasıyla  $50.5 \pm 8.7$ ,  $51.1 \pm 4.0$  ve  $51.3 \pm 0.2$  olarak belirlenmiştir. Bu değerlerin, kontrol grubunda elde edilen  $88.0$  inhibisyon değerine kıyasla yaklaşık  $37-38$  oranında daha düşük olduğu görülmüştür. *S. aureus* için inhibisyon değerleri sırasıyla  $36.0 \pm 4.4$ ,  $38.0 \pm 6.2$  ve  $35.8 \pm 7.7$  olarak bulunurken, *C. albicans* üzerindeki antifungal etkinliğin

çok daha belirgin şekilde azaldığı ve sırasıyla  $6.9 \pm 2.9$ ,  $24.1 \pm 3.0$  ve  $8.2 \pm 13.9$  seviyelerine düştüğü belirlenmiştir. Bu aktivite kaybının temel nedeni, Ag NP'lerin polimer lif yapısı içerisinde hapsolması sonucu  $Ag^+$  iyonlarının dış ortama difüzyonunun ve salınım hızının kısıtlanmasıdır. Polimer zincirlerinin nanopartikülleri çevrelemesi, mikroorganizma yüzeyine ulaşabilen aktif  $Ag^+$  iyon miktarını azaltan bir difüzyon bariyeri oluşturmaktadır (Alven ve ark., 2021), (Alfalluji ve ark., 2025). Özellikle P23 grubunda *C. albicans* için elde edilen yüksek standart sapma değeri ( $8.2 \pm 13.9$ ), Ag NP'lerin PLA/PCL matrisi içerisinde homojen dağılmadığını düşündürmektedir. Bu durumun, polimer fazları arasındaki sınırlı uyumluluk nedeniyle bazı bölgelerde yüksek, bazı bölgelerde ise düşük nanopartikül yoğunluğu oluşmasından kaynaklanabileceği değerlendirilmektedir.

ZnO nanopartiküllerinde ise polimer matrise dahil edilme sonrasında daha belirgin bir aktivite kaybı gözlenmiştir. *E. coli* inhibisyonu kontrol grubunda %70.0 iken, bu değer P12, P13 ve P23 sistemlerinde sırasıyla  $23.3 \pm 1.0$ ,  $25.6 \pm 8.0$  ve  $23.2 \pm 14.2$  seviyelerine düşmüştür. Bununla birlikte dikkat çekici bir şekilde, serbest haldeki ZnO NP'ler *E. coli* üzerinde daha etkili olmasına rağmen, polimer matrisi içerisindeki ZnO NP'lerin bazı gruplarda *S. aureus* üzerinde benzer veya daha yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Özellikle P13 grubunda  $46.4 \pm 5.6$  ve P23 grubunda  $34.9 \pm 4.2$  inhibisyon değerleri elde edilmiştir. Bu durumun,  $Zn^{2+}$  iyonlarının polimer matrisi içerisinde daha yavaş ve kontrollü şekilde salınmasıyla ilişkili olabileceği düşünülmektedir. Gram-pozitif bakterilerin kalın peptidoglikan yapısının,  $Zn^{2+}$  iyonlarının hücre yüzeyinde daha fazla tutulmasına katkı sağlayabileceği bildirilmektedir (Sirelkhatim et al., 2015). P23 grubunda *E. coli* için elde edilen yüksek standart sapma değeri ( $23.2 \pm 14.2$ ), ZnO NP'lerin PLA/PCL matrisi içerisinde homojen dağılmadığını ve sistem içerisinde aglomerasyon oluşabileceğini düşündürmektedir. Bu durumun, PLA ve PCL polimerleri arasındaki sınırlı karışabilirlik ile ilişkili olabileceği değerlendirilmektedir.

Modifiye grafen (MG), polimer matrisi içerisinde en fazla aktivite kaybına uğrayan nanopartikül grubu olmuştur. Özellikle P12 sisteminde *E. coli* için elde edilen  $0.8 \pm 5.6$  inhibisyon değeri, antimikrobiyal etkinliğin neredeyse tamamen

kaybolduğunu göstermektedir. P13 sisteminde MG'nin nispeten daha iyi performans gösterdiği (*E. coli* için  $17.8 \pm 4.3$ ; *S. aureus* için  $12.5 \pm 3.4$ ), P23 grubunda ise orta düzeyde aktivite sergilediği belirlenmiştir. Buna karşın *C. albicans* üzerinde antifungal aktivitenin tamamen ortadan kalktığı görülmüştür ( $0.0 \pm 3.1$ ). MG'nin polimer matrisi içerisinde aktivitesini büyük ölçüde kaybetmesi, grafen bazlı yapıların antimikrobiyal mekanizmasının doğrudan yüzey teması gerektirmesiyle açıklanmaktadır. Grafen nanosheet yapılarının keskin kenarları mikroorganizma hücre zarında fiziksel hasar oluşturmakta ve oksidatif stres meydana getirmektedir. Ancak polimer lif yapısı içerisine gömülen grafen tabakalarının aktif yüzey alanı azalmakta ve mikroorganizma ile doğrudan temas etmesi zorlaşmaktadır (Cheng ve ark., 2020). P13 sisteminde MG'nin diğer gruplara kıyasla daha iyi performans göstermesi ise PCL matrisinin grafen yüzeylerinin daha fazla açığa çıkmasına olanak sağlamasıyla ilişkili olabilir.

#### **4.6.4. İkili Nanopartikül İçeren Polimer Kompozit Nanolifler: Antimikrobiyal Aktivitedeki Sinerjik Artış**

İkili nanopartikül kombinasyonları, nanopartiküller arasındaki sinerjik etkileşimlerin değerlendirilmesi açısından çalışmanın en önemli aşamalarından birini oluşturmaktadır. Elde edilen sonuçlar, tüm polimer karışım sistemlerinde ikili nanopartikül kombinasyonlarının tekli nanopartikül gruplarına kıyasla daha yüksek antimikrobiyal aktivite gösterdiğini ortaya koymuştur. Bu durum, nanopartiküller arasında sinerjik etkileşim bulunduğunu göstermektedir.

Ag–ZnO kombinasyonu, tüm polimer matrislerinde en etkili ikili nanopartikül kombinasyonu olarak belirlenmiştir. P12 grubunda Ag–ZnO kombinasyonu; *E. coli*, *S. aureus* ve *C. albicans* için sırasıyla  $61.7 \pm 3.7$ ,  $49.8 \pm 4.9$  ve  $32.0 \pm 5.1$  inhibisyon göstermiştir. Bu değerlerin, Ag ve ZnO nanopartiküllerinin tek başına oluşturduğu etkinliklerin ortalamasından daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum, Ag ve ZnO nanopartikülleri arasında sinerjik bir etkileşim olduğunu düşündürmektedir. ZnO NP'lerin özellikle ışık varlığında sulu ortamla etkileşime girdiklerinde hidroksil radikalleri ( $\bullet\text{OH}$ ) ve süperoksit anyonları ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) gibi reaktif oksijen türleri (ROS) oluşturduğu bilinmektedir. Oluşan bu ROS'lar, bakteriyel hücre zarında, DNA'da ve proteinlerde oksidatif hasara neden olabilmektedir. Buna ek olarak,  $\text{AgNO}_3$ 'ten salınan  $\text{Ag}^+$  iyonları bakteriyel enzimlerdeki tiyol (-

SH) gruplarına bağlanarak solunum süreçlerini bozmakta ve hücresel yapıda hasara yol açmaktadır. ZnO ve Ag'nin birlikte bulunması durumunda, bu iki bileşen sinerjik bir antibakteriyel etki göstermektedir. ZnO, fotokatalitik özelliği sayesinde ROS oluşumunu teşvik ederken aynı zamanda Ag<sup>+</sup> iyonlarının oluşum ve salım kinetiğini hızlandırabilmektedir. Ag ise bakteriyel hücreleri oksidatif strese karşı daha duyarlı hâle getirerek savunma mekanizmalarını zayıflatmaktadır (Mu ve ark., 2025).

Ag–MG kombinasyonu ise dikkat çekici sonuçlar vermiştir. MG'nin tek başına düşük antimikrobiyal aktivite göstermesine rağmen, Ag ile birlikte kullanıldığında oldukça yüksek inhibisyon değerleri elde edilmiştir. P12 grubunda Ag–MG kombinasyonu; *E. coli*, *S. aureus* ve *C. albicans* için sırasıyla %64.3 ± 1.0, %48.6 ± 4.7 ve %29.4 ± 4.2 inhibisyon sağlamıştır. Özellikle ***E. coli*** üzerindeki etkinliğin, aynı gruptaki Ag–ZnO kombinasyonundan daha yüksek olması dikkat çekicidir. Bu durum, modifiye grafenin Ag nanopartikülleri için uygun bir taşıyıcı yüzey oluşturması ile açıklanabilir. Grafen tabakaları, Ag NP'lerin aglomerasyonunu azaltarak daha homojen dağılmasını sağlamak ve aktif yüzey alanını artırmaktadır. Ayrıca grafenin keskin kenarlarının hücre zarında fiziksel hasar oluşturduğu ve Ag<sup>+</sup> iyonlarının hücre içerisine girişini kolaylaştırdığı düşünülmektedir (Sarıpek, Sevgi ve Dursun, 2022). P12 grubunda elde edilen düşük standart sapma değeri (±1.0), nanopartiküllerin polimer matrisi içerisinde homojen dağıldığını göstermektedir.

ZnO–MG ikili nanopartikül sistemi, Ag içeren diğer ikili kombinasyonlardan farklı bir antimikrobiyal aktivite göstermiştir. *E. coli*'ye karşı ZnO–MG kombinasyonu tüm polimer matrislerinde orta düzeyde inhibisyon sağlamış; P12, P13 ve P23 gruplarında sırasıyla %40.5 ± 6.8, %44.8 ± 5.6 ve %41.2 ± 5.9 inhibisyon değerleri elde edilmiştir. Bu değerlerin, tek başına kullanılan ZnO (%23.2–25.6) ve MG (%0.8–17.8) gruplarına kıyasla daha yüksek olması, iki nanopartikül arasında sinerjik bir etkileşim bulunduğunu göstermektedir. Bununla birlikte en dikkat çekici bulgu, ZnO–MG kombinasyonunun ***S. aureus*** üzerindeki etkinliğinin tüm gruplarda *E. coli*'den daha yüksek olmasıdır. P12, P13 ve P23 sistemlerinde *S. aureus* için sırasıyla %52.3 ± 6.2, %54.3 ± 6.6 ve %55.2 ± 1.9 inhibisyon değerleri elde edilmiştir. Bu durum, Ag-ZnO ve Ag-MG kombinasyonlarında

gözlenen Gram-negatif bakterilerin daha duyarlı olması eğiliminden farklı bir davranış ortaya koymaktadır.

#### **4.6.5. Üçlü Nanopartikül (Ag–ZnO–MG) İçeren Polimer Kompozit Nanolifler: Maksimum Antimikrobiyal Aktivite**

Ag–ZnO–MG üçlü nanopartikül kombinasyonu, tüm polimer karışım sistemleri ve tüm test mikroorganizmaları içerisinde en yüksek antimikrobiyal aktiviteyi göstermiştir. Bu sistem, polimer matrisi içerisine gömülmüş tüm formülasyonlar arasında en yüksek inhibisyon değerlerini sağlamıştır. P12 grubunda üçlü kombinasyon; *E. coli*, *S. aureus* ve *C. albicans* için sırasıyla  $80.2 \pm 4.6$ ,  $76.5 \pm 2.4$  ve  $58.6 \pm 1.7$  inhibisyon göstermiştir. P13 sisteminde ise daha yüksek sonuçlar elde edilmiş ve inhibisyon değerleri sırasıyla  $81.7 \pm 0.9$ ,  $81.0 \pm 3.1$  ve  $59.3 \pm 1.1$  olarak belirlenmiştir. P23 grubunda ise bu değerler sırasıyla  $80.5 \pm 4.0$ ,  $78.0 \pm 4.3$  ve  $60.4 \pm 7.0$  olarak bulunmuştur. Elde edilen bu sonuçların, serbest Ag NP kontrol grubunda gözlenen  $88.0$  (*E. coli*),  $80.0$  (*S. aureus*) ve  $65.0$  (*C. albicans*) inhibisyon değerlerine oldukça yakın olduğu görülmektedir. **Bu durum, polimer enkapsülasyonunun neden olduğu aktivite kaybına rağmen üçlü sistemin antimikrobiyal etkinliğini büyük ölçüde koruyabildiğini göstermektedir.**

Üçlü sistemde gözlenen sinerjik etkinin büyüklüğü, tekli nanopartikül gruplarının toplam etkileri ile karşılaştırıldığında daha net anlaşılmaktadır. Örneğin P13 sistemi incelendiğinde, *E. coli* için tekli nanopartikül gruplarının inhibisyon değerleri Ag için  $51.1$ , ZnO için  $25.6$  ve MG için  $17.8$  olarak belirlenmiştir. Bu değerlerin teorik toplamı yaklaşık  $94.5$  olup, deneysel olarak elde edilen  $81.7$  inhibisyon değerinden daha yüksektir. Ancak antimikrobiyal inhibisyon oranı  $100$ 'e yaklaştıkça canlı mikroorganizma sayısının azalmasına bağlı olarak doğrusal olmayan bir doz-cevap ilişkisi ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle teorik toplam değer tam olarak elde edilmemesi beklenen bir durumdur. Bununla birlikte daha önemli olan nokta, üçlü sistemin tüm ikili nanopartikül kombinasyonlarından daha yüksek aktivite göstermesidir. Ag–ZnO–MG sistemi, tüm polimer matrislerinde *E. coli* için ikili kombinasyonlara kıyasla  $16$ – $37$ , *S. aureus* için  $22$ – $28$  ve *C. albicans* için  $20$ – $37$  oranında daha yüksek inhibisyon



göstermiştir. Bu sonuçlar, üçüncü nanopartikül bileşeninin antimikrobiyal mekanizmaya ek ve tamamlayıcı katkı sağladığını göstermektedir.

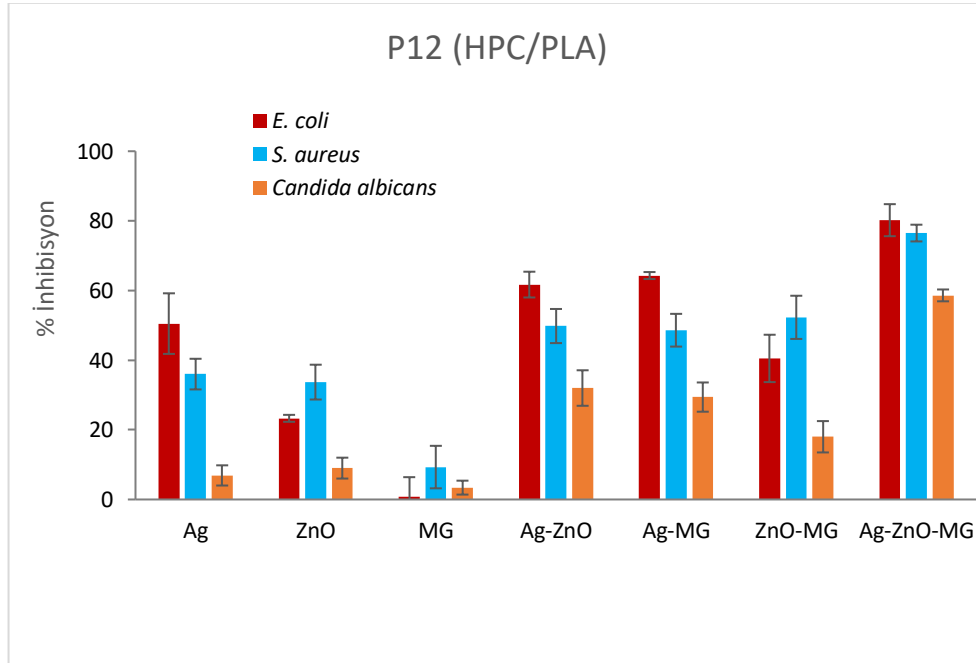
Üçlü sistemin yüksek antimikrobiyal aktivitesi, farklı mekanizmaların aynı anda birlikte çalışmasıyla açıklanabilir. Literatürde Hsueh ve ark. (2019), Ag/ZnO/rGO üçlü nanokompozitlerinin hem *E. coli* hem de *S. aureus* üzerinde ikili Ag/rGO ve ZnO/rGO sistemlerinden daha bakterisidal etkili olduğunu bildirmiştir.

Üçlü sistemde dikkat çeken bir diğer önemli sonuç ise bazı gruplarda oldukça düşük standart sapma değerlerinin elde edilmiş olmasıdır. Özellikle P13 grubunda *E. coli* için  $81.7 \pm 0.9$  ve *C. albicans* için  $59.3 \pm 1.1$  değerlerinin elde edilmesi, sistemin oldukça kararlı ve tekrarlanabilir antimikrobiyal performans gösterdiğini ortaya koymaktadır. Bu durumun, grafen yapısının nanopartiküllerin polimer matrisi içerisinde daha düzenli ve homojen dağılmasını sağlamasıyla ilişkili olduğu düşünülmektedir. Böylece tekli nanopartikül sistemlerinde görülen düzensiz nanopartikül dağılımı ve yüksek varyasyon büyük ölçüde azaltılmıştır. Bu özellik, özellikle yara örtüsü ve biyomedikal uygulamalar açısından üretim tekrarlanabilirliği ve formülasyon kararlılığı bakımından önemli bir avantaj sağlamaktadır.

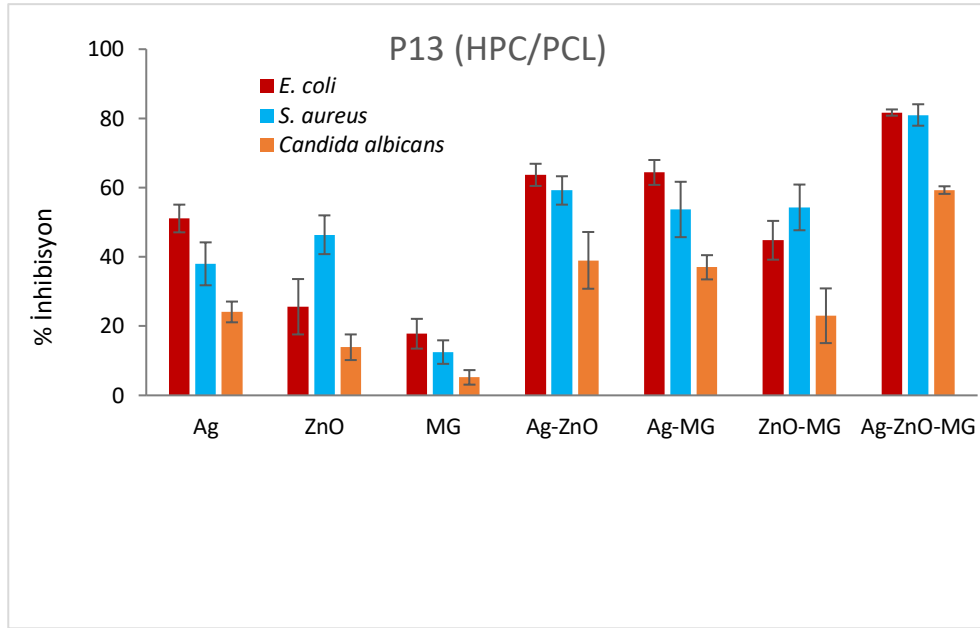
#### **4.6.6. Polimer Kompozit Nanoliflerin Antimikrobiyal Performans Üzerindeki Karşılaştırmalı Etkisi**

Üç farklı polimer matrisinin karşılaştırmalı analizi, nanoliflerin antimikrobiyal performansını belirleyen kritik bir değişken olarak matris kompozisyonunun rolünü ortaya koymaktadır. Genel performans sıralaması P13 (HPC/PCL) > P23 (PLA/PCL) > P12 (HPC/PLA) biçiminde belirlenmiştir; bu hiyerarşi özellikle üçlü NP sistemi bağlamında belirgindir. P13 matrisinde Ag–ZnO–MG üçlü kombinasyonu *E. coli*'ye karşı %81,7, *S. aureus*'a karşı %81,0 ve *C. albicans*'a karşı %59,3 inhibisyon sağlarken; en düşük performans gösteren P12 matrisinde bu değerler sırasıyla %80,2, %76,5 ve %58,6 düzeyinde kalmıştır. İlk bakışta küçük görünen bu farklar, özellikle *S. aureus*'a karşı istatistiksel olarak anlamlı düzeydedir (%81,0'a karşı %76,5;  $\Delta = 4,5$ ).

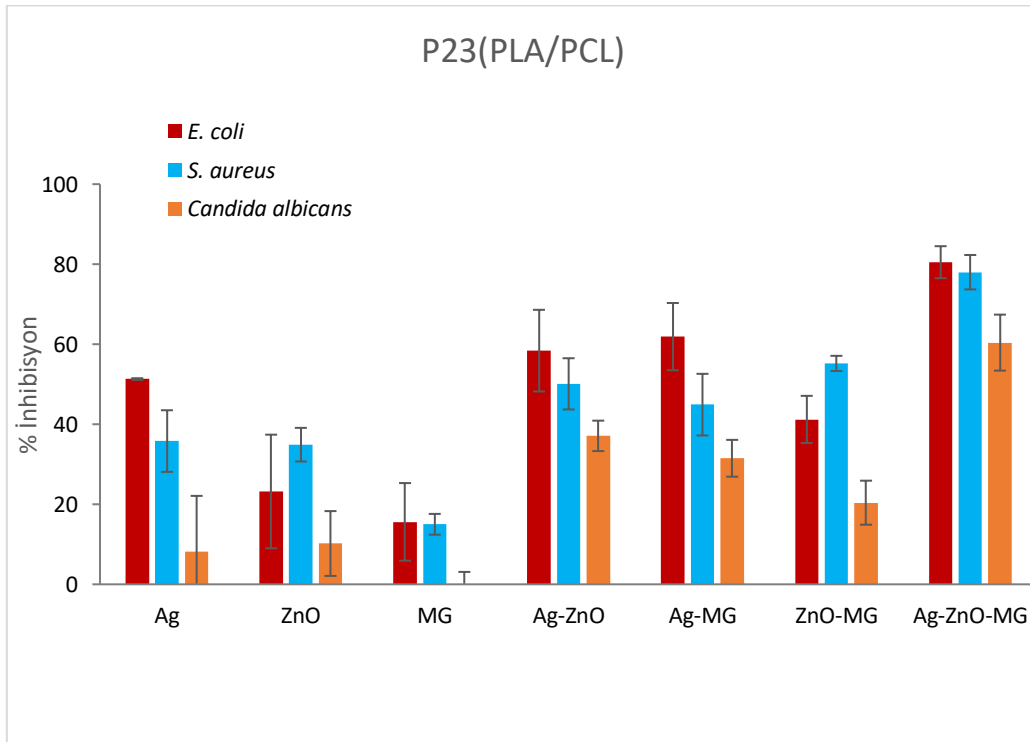
Bu matris bağımlı performans farklılıkları, polimer karışımlarının hidrofilik–hidrofobik dengesiyle açıklanabilir. HPC, yüksek hidrofilikliğiyle sulu ortamlarda şişme kapasitesini artırmakta ve NP salımını kolaylaştırmaktadır. PCL, orta düzeyde hidrofobisitesiyle kontrollü bozunma ve sürekli iyon salımı sağlamaktadır. PLA ise daha belirgin hidrofobik karakteriyle su penetrasyonunu kısıtlayarak NP'lerin bakteri ortamıyla etkileşimini yavaşlatmaktadır. P13 (HPC/PCL) karışımında, HPC'nin şişme kapasitesi ile PCL'nin kontrollü salım özelliklerinin optimal bir denge oluşturması, bu matrisin üstün performansını açıklamaktadır (Wang ve ark., 2019). Buna karşın P12 (HPC/PLA) karışımında, PLA'nın daha yüksek hidrofobisitesi su difüzyonunu sınırlandırarak NP–patojen etkileşim yüzey alanını daraltmaktadır. P23 (PLA/PCL) matrisinin orta düzey performansı ise her iki bileşenin de hidrofobik karakterde olmasına karşın PCL'nin PLA'ya göre daha iyi biyoyumlu bir kontrollü salım profili sunmasıyla tutarlıdır. Şekil 4.82-4.84'te P12, P13, P23 matrisi içeriklerinin farklı mikroorganizmalar üzerindeki inhibisyon zonu (%) karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır.



**Şekil 4.82.** P12 matrisi içeriklerinin farklı mikroorganizmalar üzerindeki inhibisyon zonu (%).

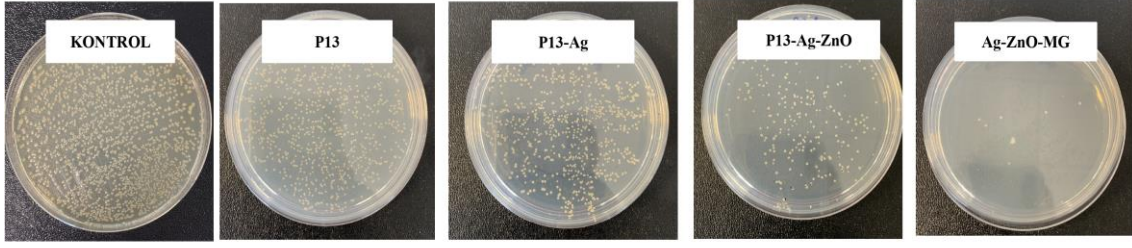


**Şekil 4.83.** P13 matrisi içeriklerinin farklı mikroorganizmalar üzerindeki inhibisyon zonu.

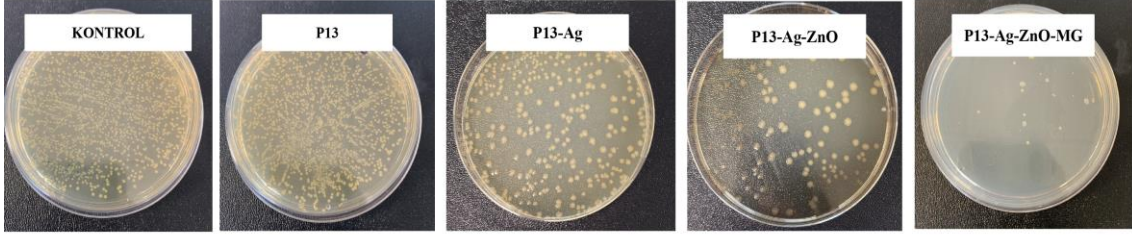


**Şekil 4.84.** P23 matrisi içeriklerinin farklı mikroorganizmalar üzerindeki inhibisyon zonu (%).

*Escherichia coli* ATCC29123



*Staphylococcus aureus* ATCC25922



**Şekil 4.85.** P13 polimer matrisine Ag, Ag-ZnO ile Ag-ZnO-MG nanopartiküllerinin ilâvesiyle elde edilen sistemlerin *E. coli* ATCC29123 (üst sıra) ve *S. aureus* ATCC25922 (alt sıra) suşları üzerinde sergilediği antibakteriyel etkinliğin agar plaka koloni sayım görüntüleri (soldan sağa: KONTROL, P13, P13-Ag, P13-Ag-ZnO, P13-Ag-ZnO-MG).

Şekil 4.85'te P13 (HPC/PCL) karışım nanolifli matrisinin saf hali ve buna eklenen Ag, Ag-ZnO ile Ag-ZnO-MG nanopartikül sistemlerinin *E. coli* (Gram-negatif) ve *S. aureus* (Gram-pozitif) suşlarına karşı sergilediği antibakteriyel performansı agar plaka koloni sayım görüntüleri üzerinden değerlendirilmiştir. Soldan sağa doğru kontrol plakasından üçlü Ag-ZnO-MG sistemine ilerlendikçe her iki bakteri suşunda da koloni yoğunluğunda kademeli ve belirgin bir azalma gözlenmiş; üçlü sistemin uygulandığı son plakalarda yalnızca sayılı sayıda izole koloninin kalmış olması, geliştirilen sistemin yüksek antibakteriyel etkinliğini görsel olarak doğrulamaktadır.

*E.coli* ATCC29123 plakaları incelendiğinde, kontrol agar yüzeyinin tüm alanı kaplayan yoğun ve homojen bir koloni mantosu sergilediği, P13 saf nanolifli kumaşın temas ettirildiği plakada ise koloni dağılımının kontrole oldukça yakın olduğu, dolayısıyla saf polimer matrisin tek başına anlamlı bir bakteri azaltımı sağlamadığı görülmektedir. P13-Ag plakasında koloni sayısında orta düzeyde bir

azalma, P13-Ag-ZnO plakasında ise daha belirgin bir seyrekleşme dikkat çekmekte; en sağdaki Ag-ZnO-MG plakasında ise agar yüzeyinin neredeyse koloniden arınmış hale geldiği, geride yalnızca birkaç izole noktanın kaldığı net biçimde gözlenmektedir. Bu görsel sıralama, Çizelge 4.5'te P13 örneği için raporlanan ve üçlü sistemde %81,7'ye ulaşan *E. coli* inhibisyon değerleriyle birebir örtüşmektedir.

*S.aureus* ATCC25922 plakalarında da benzer bir eğilim görülmekle birlikte, koloni morfolojisi belirgin biçimde farklılaşmıştır. Gram-pozitif yapısının ve daha kalın peptidoglikan tabakasının bir sonucu olarak, *S. aureus* koloniler agar üzerinde *E. coli*'ye kıyasla daha iri, kabarık ve birbirinden ayrık biçimde gelişmiştir. Kontrol ve P13 plakaları yüksek koloni yoğunluğu sergilerken, P13-Ag ve özellikle P13-Ag-ZnO plakalarında iri ancak sayıca azalmış koloniler görülmekte; en sağdaki P13-Ag-ZnO-MG plakasında ise koloni gelişimi neredeyse tamamen baskılanmış, agar yüzeyi büyük ölçüde temiz kalmıştır. Bu sıralı azalış, çizelgede *S. aureus* için raporlanan ve P13 örneğinde üçlü sistemde %81,0'a ulaşan inhibisyon değerlerini doğrudan desteklemektedir.

İki suş karşılaştırıldığında, üçlü sisteme geçişle birlikte *E. coli* plakalarındaki azalmanın daha keskin bir görsel kontrast oluşturduğu, *S. aureus* plakalarında ise koloni seyrekleşmesinin kademeli olarak ilerlediği dikkat çekmektedir. Bu görsel farklılık, Gram-negatif bakterilerin ince hücre duvarı yapısı nedeniyle nanopartikül etkisine daha açık olduğu yönündeki literatür bulgularıyla ve çizelgede gözlenen *E. coli* > *S. aureus* duyarlılık hiyerarşisiyle uyumludur.

Genel olarak Şekil 4.85, Çizelge 4.5'te sayısal olarak ifade edilen sinerji ve mikroorganizma duyarlılığı eğilimlerini görsel olarak özetlemekte; P13 matrisine eklenen Ag-ZnO-MG üçlü nanopartikül sisteminin hem *E. coli* hem de *S. aureus* suşları üzerinde belirgin ve görsel olarak ayırt edilebilir biçimde geniş spektrumlu antibakteriyel etkinlik sergilediğini açık biçimde ortaya koymaktadır.

#### **4.6.7. *C. albicans*'a Karşı Antifungal Aktivite**

Antifungal aktivite sonuçları, antibakteriyel bulgulardan belirgin şekilde farklı bir profil ortaya koymuştur. Bu durum, prokaryotik bakteri hücreleri ile ökaryotik fungal hücreler arasındaki temel biyolojik farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Tüm formülasyonlarda, *C. albicans* için elde edilen inhibisyon değerlerinin *E. coli* ve *S.*

*aureus* değerlerinden daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu genel eğilimin tek istisnasını ZnO–MG ikili sistemi oluşturmuştur. Antifungal etkinlikte gözlenen bu azalma, fungal hücrelerin nanopartikül kaynaklı hasara karşı doğal olarak daha dirençli olmasına bağlanmaktadır. *C. albicans* hücre duvarı yaklaşık 100–200 nm kalınlığında, çok katmanlı ve kompleks bir yapıya sahiptir. Bu yapı; mekanik dayanım sağlayan iç kitin– $\beta$ -glukan ağı ile nanopartikül tutunmasını sınırlandıran yoğun glikozillenmiş mannoprotein dış tabakasından oluşmaktadır (Górka & Kubiński, 2024). Bu kompleks hücre duvarı yapısı, bakterilerde bulunan daha ince hücre duvarına kıyasla nanopartikül geçişine karşı daha güçlü bir bariyer oluşturmakta ve benzer inhibisyon düzeylerinin sağlanabilmesi için daha yüksek nanopartikül konsantrasyonları veya daha uzun süreli antimikrobiyal ajan salınımı gerektirmektedir.

Bu doğal direnç mekanizmasına rağmen, Ag–ZnO–MG üçlü nanopartikül sistemi oldukça yüksek antifungal aktivite göstermiştir. P12 grubunda *C. albicans* için  $58.6 \pm 1.7$  inhibisyon elde edilirken, bu değer P13 grubunda  $59.3 \pm 1.1$  ve P23 grubunda  $60.4 \pm 7.0$  olarak belirlenmiştir. **Üçlü sistem içerisinde en yüksek ortalama antifungal aktivitenin P23 (PLA/PCL) grubunda elde edilmesi dikkat çekicidir. Bu sonuç, P23 sisteminin antibakteriyel performans açısından genellikle orta düzeyde sonuç vermesine rağmen antifungal etkinlik bakımından daha avantajlı bir davranış sergilediğini göstermektedir.** Bu durumun, P23 matrisinin daha yavaş bozunma davranışı göstermesi ve buna bağlı olarak  $Ag^+$  ile  $Zn^{+2}$  iyonlarının daha uzun süre kontrollü şekilde salınmasıyla ilişkili olabileceği düşünülmektedir. Fungal hücre duvarının aşılabilmesi için uzun süreli ve sürekli antimikrobiyal ajan maruziyetinin gerekli olması, bu kontrollü salınım mekanizmasını daha önemli hale getirmektedir. Literatürde, Ahamad ve ark. (2022), 25  $\mu g/mL$  AgNP konsantrasyonunda fungal hücre membran geçirgenliğinin %79'a ulaştığını ve ROS üretiminin %22.2 arttığını göstermiştir.

Antifungal sonuçlar içerisinde dikkat çeken önemli bulgulardan biri de tekli Ag NP sistemlerinin polimer matrise karşı oldukça duyarlı davranış göstermesidir. Ag nanopartikülleri tek başına kullanıldığında, *C. albicans* inhibisyonu P13 grubunda  $24.1 \pm 3.0$  olarak belirlenirken, aynı değer P12 grubunda  $6.9 \pm 2.9$  ve P23

grubunda  $8.2 \pm 13.9$  olarak bulunmuştur. Bu farkın, *E. coli* ve *S. aureus* için gözlenen değişimlerden çok daha yüksek olması, antifungal etkinliğin polimer matrisi özelliklerinden daha güçlü şekilde etkilendiğini göstermektedir. Özellikle HPC/PCL kombinasyonunun sağladığı kontrollü ve sürekli  $Ag^+$  iyon salınımının, fungal hücre duvarını aşabilecek yeterli konsantrasyonun oluşması açısından kritik öneme sahip olduğu düşünülmektedir.

Modifiye grafen (MG) ise tüm polimer sistemlerinde oldukça düşük antifungal aktivite göstermiştir ( $3.4 \pm 2.0$  P12;  $5.2 \pm 2.1$  P13;  $0.0 \pm 3.1$  P23). Bu sonuçlar, grafen bazlı nanomalzemelerin büyük ölçüde yüzey temasına dayalı antimikrobiyal mekanizmalarının kalın fungal hücre duvarını aşmak için tek başına yeterli olmadığını göstermektedir (Li ve ark., 2025; Anand ve ark., 2019). Bununla birlikte MG'nin üçlü sistem içerisindeki dolaylı katkısı dikkat çekicidir. Örneğin P12 grubunda *C. albicans* için Ag–ZnO sistemi %32.0 inhibisyon sağlarken, Ag–ZnO–MG sistemi %58.6 inhibisyon göstermiştir. Bu belirgin artış, MG'nin doğrudan antifungal etki göstermese bile, Ag ve ZnO nanopartiküllerinin polimer matrisi içerisinde daha homojen dağılmasını sağlayan bir destek malzemesi olarak görev yaptığını ve iyon salımını düzenleyerek sistemin genel antifungal etkinliğini artırdığını düşündürmektedir.

#### 4.6.8. İstatistiksel Anlamlılık ve Genel Değerlendirme

Verilerde belirtilen istatistiksel anlamlılık göstergeleri (\* ve \*\*), elde edilen sonuçların güvenilirliğini desteklemektedir. Tekli nanopartikül sistemleri ile çoklu nanopartikül kombinasyonları arasında gözlenen istatistiksel olarak anlamlı farklılıklar, sinerjik etkinin rastlantısal deneysel değişimlerden kaynaklanmadığını ve nanopartiküller arasında gerçek mekanistik etkileşimler bulunduğunu göstermektedir. Benzer şekilde, aynı nanopartikül formülasyonu için farklı polimer matrisleri arasında gözlenen anlamlı farklılıklar, polimer karışım bileşiminin antimikrobiyal ajanların biyoyararlanımı ve salım kinetiği üzerinde belirleyici bir rol oynadığını ortaya koymaktadır.

Tüm antimikrobiyal veriler birlikte değerlendirildiğinde birkaç temel sonuç ortaya çıkmaktadır. İlk olarak, nanopartiküllerin polimer karışım nanolif yapıları içerisine

dahil edilmesi, serbest nanopartikül formuna kıyasla antimikrobiyal etkinlikte belirli düzeyde azalmaya neden olmuştur. Bununla birlikte bu durum; kontrollü ve uzun süreli ajan salımı, mekanik dayanımın artması ve aktif bileşenlerin hedef bölgede lokalize şekilde tutulabilmesi gibi nanolif yapıların sağladığı avantajlarla dengelenmektedir. İkinci olarak, ikili nanopartikül kombinasyonlarının yalnızca katkısız değil, çoğunlukla sinerjik antimikrobiyal etki oluşturduğu belirlenmiştir. Özellikle Ag–ZnO ve Ag–MG sistemlerinin, birbirini tamamlayan antimikrobiyal mekanizmalar sayesinde daha güçlü etkinlik gösterdiği görülmüştür. Üçüncü olarak, Ag–ZnO–MG üçlü nanopartikül sistemi, serbest Ag NP kontrol grubuna oldukça yakın antimikrobiyal performans sergilemiş ve hem bakteriyel hem de fungal mikroorganizmalara karşı geniş spektrumlu etkinlik göstermiştir. Bu durum, klasik tek ajanlı antimikrobiyal sistemlerle elde edilmesi zor olan çok yönlü bir koruma mekanizması sağlamaktadır. Dördüncü olarak ise polimer matris yapısının antimikrobiyal performans üzerinde önemli fakat ikincil düzeyde etkili olduğu belirlenmiştir. Genel olarak HPC/PCL (P13) sisteminin; nanopartikül dağılımı, kontrollü salınım davranışı ve yapısal bütünlük açısından en dengeli performansı sağladığı görülmüştür. **Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, Ag–ZnO–MG yüklü P13 (HPC/PCL) nanolif sisteminin antimikrobiyal biyomalzeme uygulamaları açısından en umut verici formülasyon olduğu değerlendirilmektedir. Bu sistem; *E. coli* için %81.7, *S. aureus* için %81.0 ve *C. albicans* için %59.3 inhibisyon değerleri ile yüksek antimikrobiyal etkinlik göstermiştir. Ayrıca düşük standart sapma değerleri (%0.9–3.1), sistemin oldukça kararlı ve tekrarlanabilir sonuçlar verdiğini ortaya koymaktadır. Bu durum, çoklu nanopartikül içeren sistemin ticari antimikrobiyal biyomalzeme uygulamaları açısından önemli avantaj sağlayabileceğini göstermektedir. Üçlü nanopartikül sisteminin oluşturduğu çok yönlü antimikrobiyal mekanizma; grafen kaynaklı fiziksel membran hasarı, Ag<sup>+</sup> ve Zn<sup>+2</sup> iyonlarının hücresel etkileşimleri, reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşumu ve metabolik enzimlerin baskılanması gibi farklı mekanizmaları aynı anda içermektedir. Bu çoklu etki mekanizmasının, mikroorganizmaların direnç geliştirmesini zorlaştırabileceği bildirilmektedir (Hsueh ve ark., 2019).**



**Gelecekte yapılacak çalışmalarda, l nanopartikül sistemindeki nanopartikül oranlarının optimize edilmesi, antimikrobiyal etkinlik ile biyouyumluluk arasındaki dengenin belirlenmesi, kontrollü salım davranışının zamana bağlı olarak incelenmesi ve uygun in vivo modeller üzerinde biyolojik performansın değerlendirilmesi önerilmektedir.**

## 5. YORUM

Bu tez çalışmasında, HPC/PLA (P12), HPC/PCL (P13) ve PLA/PCL (P23) esaslı elektroeğrilmiş nanolif matrislerine Ag, ZnO ve HNO<sub>3</sub> ile modifiye edilmiş grafen (MG) nanopartikülleri tekli, ikili ve üçlü kombinasyonlar hâlinde ilave edilerek çok işlevli nanokompozit dokumasız yüzeyler elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Çalışmanın ilk aşamasında, Ag nanopartikülleri, ZnO nanopartikülleri ve HNO<sub>3</sub> ile modifiye edilmiş grafen yapılarının karakterizasyonu yapılmıştır. Ag nanopartiküllerine ait XRD sonuçlarında *fcc* kristal yapıya özgü karakteristik pikler gözlenmiş ve Ag'nin metalik fazda başarıyla elde edildiği belirlenmiştir. ZnO nanopartiküllerinde hekzagonal Wurtzite kristal yapıya ait piklerin gözlenmesi, kullanılan ZnO'nun kristal yapısını ve faz saflığını doğrulamıştır. HNO<sub>3</sub> ile modifiye edilmiş grafende ise grafenin temel tabakalı yapısının korunduğu, ancak yüzeyde oksijen içeren fonksiyonel grupların olduğu anlaşılmıştır.
- FT-IR sonuçları, P12, P13 ve P23 nanolif matrislerinde polimerlere ait karakteristik bantların korunduğunu göstermiştir. Bu durum, elektroeğirme işlemi ve nanopartikül katkılarının polimer ana yapısında kimyasal bozunmaya neden olmadığını ortaya koymuştur. HPC içeren P12 ve P13 sistemlerinde –OH grupları ile PLA veya PCL'nin karbonil grupları arasında oluşabilecek hidrojen bağı etkileşimleri, polimer karışımlarının uyumlu bir matris oluşturduğunu göstermektedir.
- Tekli, ikili ve üçlü nanopartikül katkılı nanokompozitlerde FT-IR spektrumlarının büyük ölçüde ana polimer matrislerle benzerlik göstermesi, Ag, ZnO ve MG katkılarının polimer zincirleriyle yeni bir kovalent bağ oluşturmadığını; daha çok fiziksel tutunma, ara yüzey etkileşimi ve ikincil bağlanmalar yoluyla nanolif yapısına dahil olduğunu göstermiştir. Bu sonuç, fonksiyonel katkıların polimer matrisin kimyasal bütünlüğünü bozmadan yapıya kazandırıldığını ortaya koymaktadır.

- XRD analizlerinde HPC ve PLA içeren sistemlerde amorf karakterin baskın olduğu görülmüştür. Bu durum, elektroegirme sırasında çözücünün hızlı buharlaşması ve polimer zincirlerinin düzenli kristal yapı oluşturmak için yeterli süre bulamamasıyla ilişkilendirilmiştir. PCL içeren P13 ve P23 sistemlerinde ise PCL'ye ait yarı kristalin yapı daha belirgin şekilde korunmuştur. Bu sonuç, PCL'nin kristallenme eğiliminin nanolif formunda dahi devam ettiğini göstermektedir.
- Ag ve ZnO katkılı nanokompozitlerde ilgili nanopartiküllere ait karakteristik XRD piklerinin gözlenmesi, bu katkıların polimer matris içinde kendi kristal yapılarını koruduğunu doğrulamıştır. MG katkılı sistemlerde grafitik yapıya ait pikin korunması ise HNO<sub>3</sub> modifikasyonunun grafen tabakalarını tamamen bozmadığını, ancak yüzey fonksiyonelliğini artırarak polimerle etkileşimini güçlendirdiğini göstermiştir.
- SEM görüntüleri, elektroegirme yöntemiyle tüm sistemlerde genel olarak sürekli, boncuksuz ve nanolif formunda yapılar elde edildiğini göstermiştir. Lif çaplarının polimer matris türüne ve nanopartikül katkısına bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir. Ag ve ZnO katkıları çoğu sistemde çözelti iletkenliğini artırarak jetin daha fazla gerilmesine ve daha ince lif oluşumuna katkı sağlamıştır.
- MG katkısının bazı numunelerde lif çapını artırdığı veya çap dağılımını genişlettiği görülmüştür. Bu durum, MG'nin iki boyutlu tabakalı yapısı, yüksek yüzey alanı ve oksijenli fonksiyonel grupları nedeniyle polimer zincirleriyle daha güçlü etkileşim kurması ve çözelti viskozitesini artırmasıyla açıklanmıştır. Bu nedenle lif çapındaki değişimlerin yalnızca nanopartikül varlığına değil; iletkenlik, viskozite, dağılım ve nanopartikül–polimer etkileşimlerinin ortak etkisine bağlı olduğu sonucuna varılmıştır.
- P12, P13 ve P23 sistemleri karşılaştırıldığında, HPC içeren P12 ve P13 matrislerinin daha hidrofilik karakter gösterdiği belirlenmiştir. P12 sistemi HPC/PLA yapısı nedeniyle hidrofilik ve amorf karakterli bir matris

oluştururken, P13 sistemi HPC'nin hidrofilikliğı ile PCL'nin yarı kristalin ve esnek yapısını birleştirerek daha dengeli bir nanolif sistemi sunmuştur. P23 sistemi ise PLA/PCL bileşimi nedeniyle daha hidrofobik ve polyester karakterli bir yapı sergilemiştir.

- Temas açısı sonuçları, nanopartikül katkılarının nanolif yüzeylerinin ıslanabilirliğini önemli ölçüde değiştirdiğini göstermiştir. Özellikle ZnO ve MG katkılarının yüzey hidrofilikliğini artırmada etkili olduğu, üçlü Ag–ZnO–MG sistemlerinde ise daha belirgin yüzey değişimleri meydana geldiği belirlenmiştir. Bu durum, nanopartiküllerin yüzey enerjisi, polar grupları ve matris içerisindeki dağılımı ile ilişkilendirilmiştir.
- Antimikrobiyal aktivite sonuçları, Ag katkısının tek başına güçlü antibakteriyel etki sağladığını göstermiştir. Bu etki, Ag nanopartiküllerinin iyon salımı, hücre membranında hasar oluşturması ve hücre metabolizmayı baskılaması ile açıklanmıştır. ZnO katkısı ise reaktif oksijen türleri oluşumu ve  $Zn^{+2}$  salımı yoluyla antimikrobiyal aktiviteye katkı sağlamıştır. MG'nin tek başına antimikrobiyal etkisinin sınırlı kalması, grafen tabakalarının polimer matris içerisinde kısmen gömülü kalması ve mikroorganizma ile doğrudan temasının azalmasıyla ilişkilendirilmiştir. Buna karşılık MG'nin Ag ve ZnO ile birlikte kullanıldığı ikili ve üçlü sistemlerde antimikrobiyal etkinliğin artması, MG'nin bu sistemlerde doğrudan ana antimikrobiyal ajan olmaktan çok, nanopartiküllerin dağılımını ve yüzey etkinliğini artıran destekleyici bir faz olarak görev yaptığını göstermiştir.
- Üçlü Ag–ZnO–MG katkılı sistemler, genel olarak en yüksek antimikrobiyal performansı sergilemiştir. Bu sonuç, Ag'nin güçlü antibakteriyel etkisi, ZnO'nun oksidatif stres ve iyon salımı mekanizması, MG'nin ise geniş yüzey alanı ve ara yüzey destekleyici etkisinin aynı nanolif yapısı içinde birleşmesiyle açıklanmıştır. Bu nedenle üçlü nanopartikül sistemlerinin tekli ve ikili sistemlere kıyasla daha etkili bir fonksiyonel yapı oluşturduğu sonucuna varılmıştır.

- Genel olarak değerlendirildiğinde, bu tez çalışmasında geliştirilen Ag, ZnO ve MG katkılı elektroelirilmiş nanolifler; kimyasal bütünlüğünü koruyan, morfolojik olarak uygun, yüzey özellikleri ayarlanabilir ve antimikrobiyal performansı geliştirilmiş nanokompozit yüzeylerdir. Özellikle üçlü nanopartikül katkılı sistemler, yüz maskesi ve kişisel koruyucu ekipman uygulamalarında kullanılabilecek çok işlevli nanolif tabakaları olarak umut verici bulunmuştur.
- Bununla birlikte, geliştirilen kompozit nanoliflerin gerçek maske uygulamalarına aktarılabilmesi için yalnızca antimikrobiyal etkinlik yeterli değildir. Filtrasyon verimi, hava geçirgenliği, basınç düşüşü, mekanik dayanım, uzun süreli kullanım kararlılığı ve biyoyumluluk gibi parametrelerin de birlikte değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle elde edilen sonuçlar, söz konusu nanokompozit sistemlerin potansiyelini ortaya koymakta; ancak nihai uygulama için çok yönlü performans testleriyle desteklenmesi gerektiğini göstermektedir.

## 6. KAYNAKLAR

Abdulhussain, R., Adebisi, A., Conway, B.R., Asare-Addo, K., Electrospun nanofibers: Exploring process parameters, polymer selection, and recent applications in pharmaceuticals and drug delivery, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 90 (2023) 105156.

Abdullah, J.A.A., Benítez, J.J., Guerrero, A., Romero, A., Sustainable integration of zinc oxide nanoparticles: enhancing properties of poly ( $\epsilon$ -caprolactone) electrospun nanofibers and cast films, *Coatings*, 13 (2023) 1665.

Ahamad, I., Bano, F., Anwer, R., Srivastava, P., Kumar, R., Fatma, T., Antibiofilm activities of biogenic silver nanoparticles against *Candida albicans*, *Frontiers in Microbiology*, 12 (2022) 741493.

Ahmad, A.A., Alsaad, A.M., Aljarrah, I.A., Al-Bataineh, Q.M., Telfah, A.D., Optical, electronic, and structural properties of different nanostructured ZnO morphologies, *The European Physical Journal Plus*, 137 (2022) 752.

Ahmed, M.K., Afifi, M., Uskoković, V., Protecting healthcare workers during COVID-19 pandemic with nanotechnology: a protocol for a new device from Egypt, *Journal of infection and public health*, 13 (2020) 1243-1246.

Ahne, J., Li, Q., Croiset, E., Tan, Z., Electrospun cellulose acetate nanofibers for airborne nanoparticle filtration, *Textile Research Journal*, 89 (2019) 3137-3149.

Al-Ahmed, Z.A., Al Jahdaly, B.A., Radwan, H.A., Hassana, A.A., Almahri, A., Ahmed, M., Taher, M.M., Electrospun nanofibrous scaffolds of  $\epsilon$ -polycaprolactone containing graphene oxide and encapsulated with magnetite nanoparticles for wound healing utilizations, *Materials Research Express*, 8 (2021) 025013.

Al-Bataineh, Q.M., Ababneh, R., Bahti, A., Bani-Salameh, A.A., Tavares, C.J., Telfah, A., Effect of hydrogen-related shallow donor on the physical and chemical properties of Ag-doped ZnO nanostructures, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33 (2022) 17434-17445.

Al-Thani, R.F., Patan, N.K., Al-Maadeed, M.A., Graphene oxide as antimicrobial against two gram-positive and two gram-negative bacteria in addition to one fungus, **(2014)**.

Alfalluji, A.L., Kadhim, Q.S., Mahdi, A.A., Electrospun poly ( $\epsilon$ -caprolactone)/silver nanoparticle nanofibrous scaffolds with antibacterial activity for wound-dressing applications, *RSC advances*, 15 **(2025)** 37899-37907.

Ali, E.A., Abo-Salem, H.M., Arafa, A.A., Nada, A.A., Chitosan Schiff base electrospun fabrication and molecular docking assessment for nonleaching antibacterial nanocomposite production, *Cellulose*, 30 **(2023)** 3505-3522.

Alippilakkotte, S., Kumar, S., Sreejith, L., Fabrication of PLA/Ag nanofibers by green synthesis method using *Momordica charantia* fruit extract for wound dressing applications, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 529 **(2017)** 771-782.

Allison, A.L., Ambrose-Dempster, E., T Aparsi, D., Bawn, M., Casas Arredondo, M., Chau, C., Chandler, K., Dobrijevic, D., Hailes, H., Lettieri, P., The environmental dangers of employing single-use face masks as part of a COVID-19 exit strategy, **(2020)**.

Allizond, V., Banche, G., Salvoni, M., Malandrino, M., Cecone, C., Cuffini, A.M., Bracco, P., Facile one-step electrospinning process to prepare AgNPs-loaded PLA and PLA/PEO mats with antibacterial activity, *Polymers*, 15 **(2023)** 1470.

Alven, S., Buyana, B., Feketshane, Z., Aderibigbe, B.A., Electrospun nanofibers/nanofibrous scaffolds loaded with silver nanoparticles as effective antibacterial wound dressing materials, *Pharmaceutics*, 13 **(2021)** 964.

Alwan, T.J., Toma, Z.A., Kudhier, M.A., Ziadani, K.M., Preparation and characterization of the PVA nanofibers produced by electrospinning, *Madridge J Nanotechnol Nanosci*, 1 **(2016)** 1-3.

Amini, G., Karimi, M., Zokaee Ashtiani, F., Hybrid electrospun membrane based on poly (vinylidene fluoride)/poly (acrylic acid)–poly (vinyl alcohol) hydrogel for waterproof and breathable applications, *Journal of Industrial Textiles*, 51 **(2022)** 1558-1584.

Anand, A., Unnikrishnan, B., Wei, S.-C., Chou, C.P., Zhang, L.-Z., Huang, C.-C., Graphene oxide and carbon dots as broad-spectrum antimicrobial agents—a minireview, *Nanoscale horizons*, 4 (**2019**) 117-137.

Andrea, A.C., Historical evolution of the concept of health in Western medicine, *Acta Bio Medica: Atenei Parmensis*, 89 (**2018**) 352.

Anedda, J., Ferreli, C., Rongioletti, F., Atzori, L., Changing gears: Medical gloves in the era of coronavirus disease **2019** pandemic, *Clinics in Dermatology*, 38 (**2020**) 734.

Anusiya, G., Jaiganesh, R., A review on fabrication methods of nanofibers and a special focus on application of cellulose nanofibers, *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 4 (**2022**) 100262.

Arakha, M., Saleem, M., Mallick, B.C., Jha, S., The effects of interfacial potential on antimicrobial propensity of ZnO nanoparticle, *Scientific reports*, 5 (**2015**) 9578.

Arble, E., Arnetz, B.B., A model of first-responder coping: An approach/avoidance bifurcation, *Stress and Health*, 33 (**2017**) 223-232.

Arjmandi, R., Hassan, A., Eichhorn, S.J., Mohamad Haafiz, M., Zakaria, Z., Tanjung, F.A., Enhanced ductility and tensile properties of hybrid montmorillonite/cellulose nanowhiskers reinforced polylactic acid nanocomposites, *Journal of Materials Science*, 50 (**2015**) 3118-3130.

Armentano, I., Barbanera, M., Carota, E., Crognale, S., Marconi, M., Rossi, S., Rubino, G., Scungio, M., Taborri, J., Calabro, G., Polymer materials for respiratory protection: processing, end use, and testing methods, *ACS Applied Polymer Materials*, 3 (**2021**) 531-548.

Asadzadeh, F., Ghorbanzadeh, S., Poursattar Marjani, A., Gholami, R., Asadzadeh, F., Lotfollahi, L., Assessing polylactic acid nanofibers with cellulose and chitosan nanocapsules loaded with chamomile extract for treating gram-negative infections, *Scientific reports*, 14 (**2024**) 22336.



Athanassiadis, B., Abbott, P., Walsh, L.J., The use of calcium hydroxide, antibiotics and biocides as antimicrobial medicaments in endodontics, *Australian dental journal*, 52 (**2007**) S64-S82.

Aubert-Viard, F., Mogrovejo-Valdivia, A., Tabary, N., Maton, M., Chai, F., Neut, C., Martel, B., Blanchemain, N., Evaluation of antibacterial textile covered by layer-by-layer coating and loaded with chlorhexidine for wound dressing application, *Materials Science and Engineering: C*, 100 (**2019**) 554-563.

Augustine, R., Kalarikkal, N., Thomas, S., Effect of zinc oxide nanoparticles on the in vitro degradation of electrospun polycaprolactone membranes in simulated body fluid, *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 65 (**2016**) 28-37.

Augustine, R., Malik, H.N., Singhal, D.K., Mukherjee, A., Malakar, D., Kalarikkal, N., Thomas, S., Electrospun polycaprolactone/ZnO nanocomposite membranes as biomaterials with antibacterial and cell adhesion properties, *Journal of Polymer Research*, 21 (**2014**) 347.

Aydogdu, A., Sumnu, G., Sahin, S., A novel electrospun hydroxypropyl methylcellulose/polyethylene oxide blend nanofibers: Morphology and physicochemical properties, *Carbohydrate polymers*, 181 (**2018**) 234-246.

Aytac, Z., Sen, H.S., Durgun, E., Uyar, T., Sulfisoxazole/cyclodextrin inclusion complex incorporated in electrospun hydroxypropyl cellulose nanofibers as drug delivery system, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 128 (**2015**) 331-338.

Azizi, M., Azimzadeh, M., Afzali, M., Alafzadeh, M., Mirhosseini, S.H., Characterization and optimization of using calendula officinalis extract in the fabrication of polycaprolactone/gelatin electrospun nanofibers for wound dressing applications, (**2018**).

Babaahmadi, V., Amid, H., Naeimirad, M., Ramakrishna, S., Biodegradable and multifunctional surgical face masks: A brief review on demands during COVID-19 pandemic, recent developments, and future perspectives, *Science of The Total Environment*, 798 (**2021**) 149233.

Bae, S., Kim, M.-C., Kim, J.Y., Cha, H.-H., Lim, J.S., Jung, J., Kim, M.-J., Oh, D.K., Lee, M.-K., Choi, S.-H., Effectiveness of surgical and cotton masks in

blocking SARS–CoV-2: a controlled comparison in 4 patients, *Annals of internal medicine*, 173 (2020) W22-W23.

Bagheri, M., Mahmoodzadeh, A., Polycaprolactone/graphene nanocomposites: synthesis, characterization and mechanical properties of electrospun nanofibers, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30 (2020) 1566-1577.

Bakr, Z., Said, S.M., Mohammad, W.A., Aboulnasr, G.N., Elshimy, N.A., Silver-nanoparticle-and silver-nitrate-induced antioxidant disbalance, molecular damage, and histochemical change on the land slug (*Lehmannia nyctelia*) using multibiomarkers, *Frontiers in physiology*, 13 (2022) 945776.

Balouiri, M., Sadiki, M., Ibnsouda, S.K., Methods for in vitro evaluating antimicrobial activity: A review, *Journal of pharmaceutical analysis*, 6 (2016) 71-79.

Bao, Y., Dai, G., Time-gradient nitric acid modification of CF biofilm-carrier and surface nature effects on microorganism immobilization behavior in wastewater, *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 27 (2013) 3918-3922.

Barani, H., Antibacterial continuous nanofibrous hybrid yarn through in situ synthesis of silver nanoparticles: preparation and characterization, *Materials Science and Engineering: C*, 43 (2014) 50-57.

Barbosa, M.H., Graziano, K.U., Influence of wearing time on efficacy of disposable surgical masks as microbial barrier, *Brazilian Journal of Microbiology*, 37 (2006) 216-217.

Baron, R.I., Biliuta, G., Macsim, A.-M., Dinu, M.V., Coseri, S., Chemistry of Hydroxypropyl Cellulose Oxidized by Two Selective Oxidants, *Polymers*, 15 (2023) 3930.

Baye, B.F., Baye, M.F., Teym, A., Derseh, B.T., Utilization of personal protective equipment and its associated factors among large scale factory workers in Debre Berhan Town, Ethiopia, *Environmental Health Insights*, 16 (2022) 11786302221102324.

Bearman, G.M., Rosato, A., Elam, K., Sanogo, K., Stevens, M.P., Sessler, C.N., Wenzel, R.P., A crossover trial of antimicrobial scrubs to reduce methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* burden on healthcare worker apparel, *Infection Control & Hospital Epidemiology*, 33 (**2012**) 268-275.

Bhardwaj, N., Kundu, S.C., Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique, *Biotechnology advances*, 28 (**2010**) 325-347.

Bhat, G.S., Malkan, S.R., Extruded continuous filament nonwovens: Advances in scientific aspects, *Journal of applied polymer science*, 83 (**2002**) 572-585.

Bi, X., Yang, K., Zheng, S., Wang, J., Li, M., Wu, Z., Zhong, Y., Andreeva, D.V., Novoselov, K.S., Zhang, S., Engineering Intelligent Graphene Oxide-Cellulose Membranes: Suppressing Thermal Runaway for a Safer Aqueous Zinc-Ion Batteries, *Advanced Functional Materials*, (**2026**) e75521.

Blosi, M., Costa, A.L., Ortelli, S., Belosi, F., Ravegnani, F., Varesano, A., Tonetti, C., Zanoni, I., Vineis, C., Polyvinyl alcohol/silver electrospun nanofibers: biocidal filter media capturing virus-size particles, *Journal of applied polymer science*, 138 (**2021**) 51380.

Booth, C.M., Clayton, M., Crook, B., Gawn, J., Effectiveness of surgical masks against influenza bioaerosols, *Journal of Hospital Infection*, 84 (**2013**) 22-26.

Borah, A.R., Hazarika, P., Duarah, R., Goswami, R., Hazarika, S., Biodegradable electrospun membranes for sustainable industrial applications, *ACS omega*, 9 (**2024**) 11129-11147.

Boro, U., Kashyap, N., Moholkar, V.S., Sonochemical synthesis of poly (lactic acid) nanocomposites with ZnO nanoflowers: effect of nanofiller morphology on physical properties, *ACS Engineering Au*, 2 (**2021**) 46-60.

Bosworth, L.A., Downes, S., Acetone, a sustainable solvent for electrospinning poly ( $\epsilon$ -caprolactone) fibres: effect of varying parameters and solution concentrations on fibre diameter, *Journal of Polymers and the Environment*, 20 (**2012**) 879-886.

Brochot, C., Saidi, M.N., Bahloul, A., How effective is the filtration of 'KN95'filtering facepiece respirators during the COVID-19 pandemic?, *Annals of work exposures and health*, 65 **(2021)** 358-366.

Brown, R.C., *Air filtration: an integrated approach to the theory and applications of fibrous filters*, (No Title), **(1993)**.

Brown, T.W., Chen, W., Casanova, L.M., Survival and disinfection of an enveloped surrogate virus on Tyvek suits used for health care personal protective equipment, *American Journal of Infection Control*, 44 **(2016)** 1734-1735.

Buluş, E., Buluş, G.S., Yakuphanoglu, F., Production of polylactic acid-activated charcoal nanofiber membranes for COVID-19 pandemic by electrospinning technique and determination of filtration efficiency, *Journal of Materials and Electronic Devices*, 4 **(2020)** 21-26.

Cai, Q., Gao, Y., Gao, T., Lan, S., Simalou, O., Zhou, X., Zhang, Y., Harnood, C., Gao, G., Dong, A., Insight into biological effects of zinc oxide nanoflowers on bacteria: why morphology matters, *ACS applied materials & interfaces*, 8 **(2016)** 10109-10120.

Carotenuto, G., Altamura, D., Giannini, C., Siliqi, D., XRD characterization of bulk graphene-based material, *Acta Crystallographica Section A*, 67 **(2011)** C558-C558.

Casasola, R., Thomas, N.L., Trybala, A., Georgiadou, S., Electrospun poly lactic acid (PLA) fibres: Effect of different solvent systems on fibre morphology and diameter, *Polymer*, 55 **(2014)** 4728-4737.

Casper, C.L., Stephens, J.S., Tassi, N.G., Chase, D.B., Rabolt, J.F., Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process, *Macromolecules*, 37 **(2003)** 573-578.

Castro, J.I., Araujo-Rodríguez, D.G., Valencia-Llano, C.H., López Tenorio, D., Saavedra, M., Zapata, P.A., Grande-Tovar, C.D., Biocompatibility assessment of polycaprolactone/polylactic acid/zinc oxide nanoparticle composites under in vivo conditions for biomedical applications, *Pharmaceutics*, 15 **(2023)** 2196.

Cegielska, O., Sierakowski, M., Sajkiewicz, P., Lorenz, K., Kogermann, K., Mucoadhesive brinzolamide-loaded nanofibers for alternative glaucoma treatment, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 180 (2022) 48-62.

Chen, K.-N., Sari, F.N.I., Ting, J.-M., Multifunctional TiO<sub>2</sub>/polyacrylonitrile nanofibers for high efficiency PM<sub>2.5</sub> capture, UV filter, and anti-bacteria activity, *Applied Surface Science*, 493 (2019) 157-164.

Chen, Y., Wu, W., Xu, Z., Jiang, C., Han, S., Ruan, J., Wang, Y., Photothermal-assisted antibacterial application of graphene oxide-Ag nanocomposites against clinically isolated multi-drug resistant *Escherichia coli*, *Royal Society Open Science*, 7 (2020).

Cheng, W., Lu, X., Kaneda, M., Zhang, W., Bernstein, R., Ma, J., Elimelech, M., Graphene oxide functionalized membranes: The importance of nanosheet surface exposure for biofouling resistance, *Environmental Science & Technology*, 54 (2020) 517–527.

Chien, Y.-H., Ho, M.-T., Feng, C.-H., Yen, J.-H., Chang, Y.-C., Lai, C.-S., Louh, R.-F., Fabrication of glutaraldehyde vapor treated PVA/SA/GO/ZnO electrospun nanofibers with high liquid absorbability for antimicrobial of *staphylococcus aureus*, *Nanomaterials*, 13 (2023) 932.

Chieng, B.W., Ibrahim, N.A., Wan Yunus, W.M.Z., Hussein, M.Z., Poly (lactic acid)/poly (ethylene glycol) polymer nanocomposites: Effects of graphene nanoplatelets, *Polymers*, 6 (2013) 93-104.

Chong, Y., Ge, C., Fang, G., Wu, R., Zhang, H., Chai, Z., Chen, C., Yin, J.-J., Light-enhanced antibacterial activity of graphene oxide, mainly via accelerated electron transfer, *Environmental Science & Technology*, 51 (2017) 10154-10161.

Chowdhury, M., Stylios, G., Effect of experimental parameters on the morphology of electrospun Nylon 6 fibres, *International Journal of Basic & Applied Sciences*, 10 (2010) 70-78.

Chughtai, A.A., Seale, H., Macintyre, C.R., Effectiveness of cloth masks for protection against severe acute respiratory syndrome coronavirus 2, *Emerging infectious diseases*, 26 (2020) e200948.

Clase, C.M., Fu, E.L., Joseph, M., Beale, R.C., Dolovich, M.B., Jardine, M., Mann, J.F., Pecoits-Filho, R., Winkelmayer, W.C., Carrero, J.J., Cloth masks may prevent transmission of COVID-19: an evidence-based, risk-based approach. pp. 489-491. American College of Physicians.**2020**.

Colosqui, C.E., A General Model for Static Contact Angles, arXiv preprint arXiv:2509.14692, (**2025**).

Conti, A.A., Protective face masks through centuries, from XVII century plague doctors to current health care professionals managing the COVID-19 pandemic, Acta Bio Medica: Atenei Parmensis, 91 (**2020**) e**2020**124.

Dallaev, R., Papež, N., Allaham, M.M., Holcman, V., Biodegradable polymers: properties, applications, and environmental impact, Polymers, 17 (**2025**) **1981**.

Danilczuk, M., Lund, A., Sadlo, J., Yamada, H., Michalik, J., Conduction electron spin resonance of small silver particles, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 63 (**2006**) 189-191.

Dao, A.T., Jirsak, O., Roller electrospinning in various ambient parameters, Olomouc, Czech Republic, EU, 10 (**2010**) 12-14.

Das, S., Sarkar, S., Das, A., Das, S., Chakraborty, P., Sarkar, J., A comprehensive review of various categories of face masks resistant to Covid-19, Clinical epidemiology and global health, 12 (**2021**) 100835.

De Sio, L., Ding, B., Focsan, M., Kogermann, K., Pascoal-Faria, P., Petronela, F., Mitchell, G., Zussman, E., Pierini, F., Personalized reusable face masks with smart nano-assisted destruction of pathogens for COVID-19: a visionary road, Chemistry—A European Journal, 27 (**2021**) 6112-6130.

De Vrieze, S., Van Camp, T., Nelvig, A., Hagström, B., Westbroek, P., De Clerck, K., The effect of temperature and humidity on electrospinning, Journal of materials science, 44 (**2009**) 1357-1362.

Demir, G., Gezmis-Yavuz, E., Zembat, A.A., Koseoglu-Imer, D.Y., Cansoy, C.E., Fabrication of electrospun graphene-oxide embedded polyacrylonitrile composite nanofibers for air filtration, Journal of Macromolecular Science, Part A, 62 (**2025**) 371-377.

Ding, B., Kim, H.Y., Lee, S.C., Shao, C.L., Lee, D.R., Park, S.J., Kwag, G.B., Choi, K.J., Preparation and characterization of a nanoscale poly (vinyl alcohol) fiber aggregate produced by an electrospinning method, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 40 **(2002)** 1261-1268.

Dolez, P.I., Marsha, S., McQueen, R.H., Fibers and textiles for personal protective equipment: review of recent progress and perspectives on future developments, *Textiles*, 2 **(2022)** 349-381.

Doustgani, A., Ahmadi, E., Melt electrospinning process optimization of polylactic acid nanofibers, *Journal of Industrial Textiles*, 45 **(2016)** 626-634.

Duan, Y.y., Jia, J., Wang, S.h., Yan, W., Jin, L., Wang, Z.y., Preparation of antimicrobial poly ( $\epsilon$ -caprolactone) electrospun nanofibers containing silver-loaded zirconium phosphate nanoparticles, *Journal of Applied Polymer Science*, 106 **(2007)** 1208-1214.

Dutton, K.C., Overview and analysis of the meltblown process and parameters, *Journal of Textile and Apparel, Technology and Management*, 6 **(2009)**.

Ehsanifar, M., Airborne aerosols particles and COVID-19 transition, *Environmental Research*, 200 **(2021)** 111752.

El-Atab, N., Qaiser, N., Badghaish, H., Shaikh, S.F., Hussain, M.M., Flexible nanoporous template for the design and development of reusable anti-COVID-19 hydrophobic face masks, *ACS nano*, 14 **(2020)** 7659-7665.

El-Wakil, N.A., Fahmy, Y., Abou-Zeid, R.E., Dufresne, A., El-Sherbiny, S., Liquid crystalline behavior of hydroxypropyl cellulose esterified with 4-alkoxybenzoic acid, *Bioresources*, 5 **(2010)**.

Elbasuney, S., Yehia, M., Ismael, S., Al-Hazmi, N.E., El-Sayyad, G.S., Tantawy, H., Potential impact of reduced graphene oxide incorporated metal oxide nanocomposites as antimicrobial, and antibiofilm agents against pathogenic microbes: Bacterial protein leakage reaction mechanism, *Journal of Cluster Science*, 34 **(2023)** 823-840.

Elsawy, M.A., Kim, K.-H., Park, J.-W., Deep, A., Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79 (2017) 1346-1352.

Erben, J., Jencova, V., Chvojka, J., Blazkova, L., Strnadova, K., Modrak, M., Kostakova, E.K., The combination of meltblown technology and electrospinning–The influence of the ratio of micro and nanofibers on cell viability, *Materials letters*, 173 (2016) 153-157.

Ericson, C., Baxter, J., Spunbonded nonwoven fabric studies: I: Characterization of filament arrangement in the web, *Textile Research Journal*, 43 (1973) 371-378.

Eryildiz, M., Karakus, A., Eksi Altan, M., Multifunctional property analysis of 3D-printed composite scaffolds from PLA/PCL filaments with graphene oxide reinforcement, *Polymer Composites*, 46 (2025) S804-S818.

Facciola, A., Laganà, P., Caruso, G., The COVID-19 pandemic and its implications on the environment, *Environmental research*, 201 (2021) 111648.

Fadaie, M., Mirzaei, E., Nanofibrillated chitosan/polycaprolactone bionanocomposite scaffold with improved tensile strength and cellular behavior, *Nanomedicine Journal*, 5 (2018).

Felice, B., Sánchez, M.A., Socci, M.C., Sappia, L.D., Gómez, M.I., Cruz, M.K., Felice, C.J., Martí, M., Pividori, M.I., Simonelli, G., Controlled degradability of PCL-ZnO nanofibrous scaffolds for bone tissue engineering and their antibacterial activity, *Materials Science and Engineering: C*, 93 (2018) 724-738.

Figen, A.K., History, basics, and parameters of electrospinning technique, *Electrospun Materials and Their Allied Applications*, (2020) 53-69.

Fischer II, W.A., Weber, D.J., Wohl, D.A., Personal protective equipment: protecting health care providers in an Ebola outbreak, *Clinical therapeutics*, 37 (2015) 2402-2410.

Flavia, D., Karkera, P.J., Thakur, A., Ramchandra, M., Pinto, A., Unnoticed glove perforation during surgery: single gloves versus double gloves, *Saudi Surgical Journal*, 2 (2014) 47-51.



Flügge, C., Ueber luftinfection, Zeitschrift für Hygiene und Infektionskrankheiten, 25 (**1897**) 179-224.

Galdiero, S., Falanga, A., Vitiello, M., Cantisani, M., Marra, V., Galdiero, M., Silver nanoparticles as potential antiviral agents, *Molecules*, 16 (**2011**) 8894-8918.

Gandhi, M., Beyrer, C., Goosby, E., Masks do more than protect others during COVID-19: reducing the inoculum of SARS-CoV-2 to protect the wearer, *Journal of general internal medicine*, 35 (**2020**) 3063-3066.

Gerba, C.P., Environmentally transmitted pathogens. *Environmental microbiology*, pp. 445-484. Elsevier.**2009**

Ghoroghi, M., Estaji, S., Tayouri, M.I., Jahanmardi, R., Nobre, M.A., Khonakdar, H.A., Investigation of physico-mechanical, thermal, morphological, and antibacterial effects of bio-based epoxidized soybean oil plasticizer on PLA-ZnO nanocomposites as flexible food packaging, *Arabian Journal of Chemistry*, 17 (**2024**) 105928.

Ginestra, P., Ghazinejad, M., Madou, M., Ceretti, E., Fabrication and characterization of polycaprolactone-graphene powder electrospun nanofibers. *Carbon Nanotubes, Graphene, and Emerging 2D Materials for Electronic and Photonic Devices IX*, pp. 28-32. SPIE.**2016**.

Gomes, B., Souza, S., Ferraz, C., Teixeira, F., Zaia, A., Valdrighi, L., Souza-Filho, F., Effectiveness of 2% chlorhexidine gel and calcium hydroxide against *Enterococcus faecalis* in bovine root dentine in vitro, *International endodontic journal*, 36 (**2003**).

Gómez-Pachón, E., Vera-Graziano, R., Campos, R.M., Structure of poly (lactic-acid) PLA nanofibers scaffolds prepared by electrospinning. *IOP conference series: materials science and engineering*, p. 012003.**2014**.

Goncharova, D.A., Bolbasov, E.N., Nemoykina, A.L., Aljulaih, A.A., Tverdokhlebova, T.S., Kulinich, S.A., Svetlichnyi, V.A., Structure and properties of biodegradable PLLA/ZnO composite membrane produced via electrospinning, *Materials*, 14 (**2020**) 2.

Govarthanam, K.K., Anand, S., Rajendran, S., Development of advanced personal protective equipment fabrics for protection against slashes and pathogenic bacteria part 1: development and evaluation of slash-resistant garments, *Journal of Industrial Textiles*, 40 (2010) 139-155.

Górka, K., Kubiński, K., Silver nanoparticles as promising antimicrobial agents: mechanism of action and therapeutic potential, *International Journal of Molecular Sciences*, 25 (2024) 12494.

Gradinaru, L.M., Barbalata-Mandru, M., Drobeta, M., Aflori, M., Spiridon, M., Gradisteanu Pircalabioru, G., Bleotu, C., Butnaru, M., Vlad, S., Preparation and evaluation of nanofibrous hydroxypropyl cellulose and  $\beta$ -cyclodextrin polyurethane composite mats, *Nanomaterials*, 10 (2020) 754.

Grande-Tovar, C.D., Castro, J.I., Valencia Llano, C.H., Tenorio, D.L., Saavedra, M., Zapata, P.A., Chaur, M.N., Polycaprolactone (PCL)-polylactic acid (PLA)-glycerol (Gly) composites incorporated with zinc oxide nanoparticles (ZnO-NPs) and tea tree essential oil (TTEO) for tissue engineering applications, *Pharmaceutics*, 15 (2022) 43.

Griefahn, B., Künemund, C., Bröde, P., Evaluation of performance and load in simulated rescue tasks for a novel design SCBA: effect of weight, volume and weight distribution, *Applied ergonomics*, 34 (2003) 157-165.

Gu, S.Y., Ren, J., Process Optimization and empirical modeling for electrospun poly (D, L-lactide) fibers using response surface methodology, *Macromolecular materials and Engineering*, 290 (2005) 1097-1105.

Gunasegaran, J., Teh, Y.-Y., Lim, C.-K., Ng, S.-F., Review on prevalence, risk factors, and research advancements on the use of medical gloves concerning hand dermatitis among health care workers, *Safety and Health at Work*, 15 (2024) 129-138.

Güneş Çimen, C., Dundar, M.A., Demirel Kars, M., Avcı, A., Enhancement of PCL/PLA electrospun nanocomposite fibers comprising silver nanoparticles encapsulated with *Thymus vulgaris* L. molecules for antibacterial and anticancer activities, *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 8 (2022) 3717-3732.

Gurunathan, S., Han, J.W., Dayem, A.A., Eppakayala, V., Kim, J.-H., Oxidative stress-mediated antibacterial activity of graphene oxide and reduced graphene oxide in *Pseudomonas aeruginosa*, *International journal of nanomedicine*, (2012) 5901-5914.

Haghi, A., Akbari, M., Trends in electrospinning of natural nanofibers, *physica status solidi (a)*, 204 (2007) 1830-1834.

Haider, A., Haider, S., Kang, I.-K., A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology, *Arabian Journal of Chemistry*, 11 (2018) 1165-1188.

Hajieghrary, F., Ghanbarzadeh, B., Pezeshki, A., Dadashi, S., Falcone, P.M., Development of hybrid electrospun nanofibers: improving effects of cellulose nanofibers (CNFs) on electrospinnability of gelatin, *Foods*, 13 (2024) 2114.

Hao, W., Xu, G., Wang, Y., Factors influencing the filtration performance of homemade face masks, *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 18 (2021) 128-138.

Hao, Z., Wu, J., Wang, C., Liu, J., Electrospun polyimide/metal-organic framework nanofibrous membrane with superior thermal stability for efficient PM2.5 capture, *ACS applied materials & interfaces*, 11 (2019) 11904-11909.

Hasan, A., Soliman, S., El Hajj, F., Tseng, Y.-T., Yalcin, H.C., Marei, H.E., Fabrication and in vitro characterization of a tissue engineered PCL-PLLA heart valve, *Scientific reports*, 8 (2018) 8187

Hashem, H.M., Motawea, A., Kamel, A.H., Bary, E.A., Hassan, S.S., Fabrication and characterization of electrospun nanofibers using biocompatible polymers for the sustained release of venlafaxine, *Scientific reports*, 12 (2022) 18037.

He, J., Söderling, E., Österblad, M., Vallittu, P.K., Lassila, L.V., Synthesis of methacrylate monomers with antibacterial effects against *S. mutans*, *Molecules*, 16 (2011) 9755-9763.

Heydari, A., Ostadtaghizadeh, A., Ardalan, A., Ebadi, A., Mohammadfam, I., Khorasani-Zavareh, D., Exploring the criteria and factors affecting firefighters'

resilience: A qualitative study, *Chinese Journal of Traumatology*, 25 (**2022**) 107-114.

Heydari-Majd, M., Ghanbarzadeh, B., Shahidi-Noghabi, M., Abdolshahi, A., Dahmardeh, S., Malek Mohammadi, M., Poly (lactic acid)-based bionanocomposites: effects of ZnO nanoparticles and essential oils on physicochemical properties, *Polymer Bulletin*, 79 (**2022**) 97-119.

Hiragond, C.B., Kshirsagar, A.S., Dhapte, V.V., Khanna, T., Joshi, P., More, P.V., Enhanced anti-microbial response of commercial face mask using colloidal silver nanoparticles, *Vacuum*, 156 (**2018**) 475-482.

Hirshfeld, J.W., Laube, P.J., Surgical masks: an experimental study, *Surgery*, 9 (**1941**) 720-730.

Hossain, M.A., Rashid, M.U.B., Khan, M.A.S., Sayeed, S., Kader, M.A., Hawlader, M.D.H., Healthcare workers' knowledge, attitude, and practice regarding personal protective equipment for the prevention of COVID-19, *Journal of multidisciplinary healthcare*, (**2021**) 229-238.

Hou, J., Yun, J., Byun, H., Fabrication and characterization of modified graphene oxide/PAN hybrid nanofiber membrane, *Membranes*, 9 (**2019**) 122.

Hu, M., Li, C., Li, X., Zhou, M., Sun, J., Sheng, F., Shi, S., Lu, L., Zinc oxide/silver bimetallic nanoencapsulated in PVP/PCL nanofibres for improved antibacterial activity, *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*, 46 (**2018**) 1248-1257.

Huang, C.-L., Wu, H.-H., Jeng, Y.-C., Liang, W.-Z., Electrospun graphene nanosheet-filled poly (trimethylene terephthalate) composite fibers: Effects of the graphene nanosheet content on morphologies, electrical conductivity, crystallization behavior, and mechanical properties, *Polymers*, 11 (**2019**) 164.

Huang, C.L., Peng, S.Y., Wang, Y.J., Chen, W.C., Lin, J.H., Microstructure and characterization of electrospun poly (vinyl alcohol) nanofiber scaffolds filled with graphene nanosheets, *Journal of Applied Polymer Science*, 132 (**2015**).

Huang, H., Park, H., Liu, Y., Huang, J., On-mask chemical modulation of respiratory droplets, *Matter*, 3 (**2020**) 1791-1810.

Huang, Z., Zheng, X., Yan, D., Yin, G., Liao, X., Kang, Y., Yao, Y., Huang, D., Hao, B., Toxicological effect of ZnO nanoparticles based on bacteria, *Langmuir*, 24 (2008) 4140-4144.

Işık, C., Teke, M., Polycaprolactone/chitosan/manganese (II) oxide nanofiber: improving pH stability of arginase enzyme, *Polymer Bulletin*, (2025) 1-24.

Ivanoska-Dacikj, A., Makreski, P., Bogoeva-Gaceva, G., Fabrication of biodegradable polyurethane electrospun webs of fibers modified with biocompatible graphene oxide nanofiller, *Journal of Industrial Textiles*, 51 (2022) 4041S-4065S.

Jain, M., Kim, S.T., Xu, C., Li, H., Rose, G., Efficacy and use of cloth masks: a scoping review, *Cureus*, 12 (2020).

Jamnongkan, T., Yosta, A., Thanesthakul, B., Sugimoto, M., Hara, T., Takatsuka, Y., Mongkholrattanasit, R., Effect of ZnO nanoparticles on the physical properties of PLA/PBS biocomposite films. *Materials Science Forum*, pp. 143-150. Trans Tech Publ.2021.

Jang, J.Y., Kim, S.W., Evaluation of filtration performance efficiency of commercial cloth masks, *Journal of Environmental Health Sciences*, 41 (2015) 203-215.

Jayswal, S., Moirangthem, R.S., Thermal decomposition route to synthesize ZnO nanoparticles for photocatalytic application. *AIP Conference Proceedings*, p. 020023. AIP Publishing LLC.2018.

Jeong, H., Rho, J., Shin, J.-Y., Lee, D.Y., Hwang, T., Kim, K.J., Mechanical properties and cytotoxicity of PLA/PCL films, *Biomedical Engineering Letters*, 8 (2018) 267-272.

Jiang, C., Tian, Y., Wang, L., Zhao, S., Hua, M., Yao, L., Xu, S., Ge, J., Pan, G., Facile approach for the potential large-scale production of polylactide nanofiber membranes with enhanced hydrophilic properties, *Materials*, 16 (2023) 1784.

Jin, W.J., Lee, H.K., Jeong, E.H., Park, W.H., Youk, J.H., Preparation of polymer nanofibers containing silver nanoparticles by using poly (N-vinylpyrrolidone), *Macromolecular rapid communications*, 26 (2005) 1903-1907.

Karagoz, S., Kiremitler, N.B., Sarp, G., Pekdemir, S., Salem, S., Goksu, A.e.G., Onses, M.S., Sozdutmaz, I., Sahmetlioglu, E., Ozkara, E.S., Antibacterial, antiviral, and self-cleaning mats with sensing capabilities based on electrospun nanofibers decorated with ZnO nanorods and Ag nanoparticles for protective clothing applications, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13 (2021) 5678-5690.

Karim, N., Afroj, S., Lloyd, K., Oaten, L.C., Andreeva, D.V., Carr, C., Farmery, A.D., Kim, I.-D., Novoselov, K.S., Sustainable personal protective clothing for healthcare applications: a review, *ACS nano*, 14 (2020) 12313-12340.

Karimian, R., Mehrabani, M.G., Mehramuz, B., Ganbarov, K., Ejlali, L., Tanomand, A., Kamounah, F.S., Rezaee, M.A., Yousefi, M., Sheykhsaran, E., Poly ( $\epsilon$ -Caprolactone)/cellulose nanofiber blend nanocomposites containing ZrO<sub>2</sub> nanoparticles: A new biocompatible wound dressing bandage with antimicrobial activity, *Advanced Pharmaceutical Bulletin*, 10 (2020) 577.

Karmacharya, M., Kumar, S., Gulenko, O., Cho, Y.-K., Advances in facemasks during the COVID-19 pandemic era, *ACS Applied Bio Materials*, 4 (2021) 3891-3908.

Kaur, H., Rathore, A., Raju, S., A study on ZnO nanoparticles catalyzed ring opening polymerization of L-lactide, *Journal of Polymer Research*, 21 (2014) 537.

Kerwald, J., de Moura Junior, C.F., Freitas, E.D., de Moraes Segundo, J.d.D.P., Vieira, R.S., Beppu, M.M., Cellulose-based electrospun nanofibers: A review, *Cellulose*, 29 (2022) 25-54.

Khan, J., E, N., Mariatti, M., Vilay, V., Todo, M., A comprehensive review on facemask manufacturing, testing, and its environmental impacts, *Journal of Industrial Textiles*, 52 (2022) 1528083722111175.

Khan, M.Q., Kharaghani, D., Nishat, N., Shahzad, A., Hussain, T., Khatri, Z., Zhu, C., Kim, I.S., Preparation and characterizations of multifunctional PVA/ZnO nanofibers composite membranes for surgical gown application, *Journal of materials research and technology*, 8 (2019) 1328-1334.

Khayan, K., Anwar, T., Wardoyo, S., Puspita, W.L., Respiratory mask using a combination of spunbond, meltblown, and activated carbon materials for reducing

exposure to CO: an in vivo study, *Environmental Science and Pollution Research*, 28 (2021) 18989-18994.

Ki, C.S., Baek, D.H., Gang, K.D., Lee, K.H., Um, I.C., Park, Y.H., Characterization of gelatin nanofiber prepared from gelatin–formic acid solution, *Polymer*, 46 (2005) 5094-5102.

Kilinc, F.S., A review of isolation gowns in healthcare: fabric and gown properties, *Journal of engineered fibers and fabrics*, 10 (2015) 155892501501000313.

Kim, J.S., Kuk, E., Yu, K.N., Kim, J.-H., Park, S.J., Lee, H.J., Kim, S.H., Park, Y.K., Park, Y.H., Hwang, C.-Y., Antimicrobial effects of silver nanoparticles, *Nanomedicine: Nanotechnology, biology and medicine*, 3 (2007) 95-101.

Knicker, H., Velasco-Molina, M., Biodegradability of disposable surgical face masks littered into soil systems during the COVID 19 pandemic—a first approach using microcosms, *Soil systems*, 6 (2022) 39.

Kök, M., Pekdemir, M.E., Tatar, C., Karagülle, B., Selçuk Pekdemir, S., Tatar, B., Özen Öner, E., Effect of Ag Nanoparticle on PLA/PEG Blend: a study of physical, thermal characterization, shape memory assessment and antimicrobial properties, *Iranian Journal of Science*, 48 (2024) 575-583.

Konda, A., Prakash, A., Moss, G.A., Schmoldt, M., Grant, G.D., Guha, S., Aerosol filtration efficiency of common fabrics used in respiratory cloth masks, *ACS nano*, 14 (2020) 6339-6347.

Kotlhao, K., Lawal, I.A., Moutloali, R.M., Klink, M.J., Antifouling properties of silver-zinc oxide polyamide thin film composite membrane and rejection of 2-chlorophenol and 2, 4-dichlorophenol, *Membranes*, 9 (2019) 96.

Kramer, A., Assadian, O., Indications and the requirements for single-use medical gloves, *GMS Hygiene and Infection Control*, 11 (2016) Doc01.

Krcma, R., *Manual of Nonwoven Textiles*. Textile Trade Press: Manchester, UK.1972.

Krishnamoorthy, K., Umasuthan, N., Mohan, R., Lee, J., Kim, S.-J., Antibacterial activity of graphene oxide nanosheets, *Science of Advanced Materials*, 4 (2012) 1111-1117.

Kumar, P., Kiani, A., Synthesis of electrospun nanofibrous structures with controlled optical and electrical properties, AIP Advances, 10 (2020).

Kuo, S.W., Huang, C.F., Chang, F.C., Study of hydrogen-bonding strength in poly ( $\epsilon$ -caprolactone) blends by DSC and FTIR, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 39 (2001) 1348-1359.

Kılıç E., Grafen Esaslı Yeşil Nanokompozitlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Çeşitli Uygulamalarda Kullanılması, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2019.

Kılıç, E., Bayramgil, N.P., Modification of graphene with two strong acids and its nanocomposites with 2-hydroxyethylcellulose, Results in Chemistry, 4 (2022) 100544.

Kılıç, E., Bayramgila, N.P., Effects of some acids, bases and salts on the morphology of polyurethane nanofibres, Indian Journal of Fibre & Textile Research, 45 (2020).

Laitinen, J., Mäkelä, M., Mikkola, J., Huttu, I., Firefighters' multiple exposure assessments in practice, Toxicology letters, 213 (2012) 129-133.

Laraba, S.R., Ullah, N., Bouamer, A., Ullah, A., Aziz, T., Luo, W., Djerir, W., Zahra, Q.u.A., Rezzoug, A., Wei, J., Enhancing structural and thermal properties of Poly (lactic acid) using graphene oxide filler and anionic surfactant treatment, Molecules, 28 (2023) 6442.

Lazaridou, K., Ioannidis, R.O., Bikiaris, D.N., In Situ Polymerization as an Effective Method, Compared to Melt Mixing, for Synthesis of Flexible Poly (lactic acid) Nanocomposites Based on Metal Nanoparticles, Journal of Composites Science, 9 (2025) 610.

Lee, J.S., Choi, K.H., Ghim, H.D., Kim, S.S., Chun, D.H., Kim, H.Y., Lyoo, W.S., Role of molecular weight of atactic poly (vinyl alcohol)(PVA) in the structure and properties of PVA nanofabric prepared by electrospinning, Journal of Applied Polymer Science, 93 (2004) 1638-1646.

Lee, K.-P., Yip, J., Kan, C.-W., Chiou, J.-C., Yung, K.-F., Reusable face masks as alternative for disposable medical masks: factors that affect their wear-



comfort, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17 (2020) 6623.

Leja, K., Lewandowicz, G., Polymer biodegradation and biodegradable polymers-a review, *Polish Journal of Environmental Studies*, 19 (2010).

Leonas, K.K., Jones, C.R., Hall, D., The relationship of fabric properties and bacterial filtration efficiency for selected surgical face masks, *JTATM*, 3 (2003) 1-8.

Lepelletier, D., Grandbastien, B., Romano-Bertrand, S., Aho, S., Chidiac, C., Géhanno, J.-F., Chauvin, F., What face mask for what use in the context of the COVID-19 pandemic? The French guidelines, *Journal of Hospital Infection*, 105 (2020) 414-418.

Leung, N.H., Chu, D.K., Shiu, E.Y., Chan, K.-H., McDevitt, J.J., Hau, B.J., Yen, H.-L., Li, Y., Ip, D.K., Peiris, J.M., Respiratory virus shedding in exhaled breath and efficacy of face masks, *Nature medicine*, 26 (2020) 676-680.

Li, B., Yang, X., Preparation and characterization of electrospun cellulose acetate/poly (ethylene oxide) fiber membrane for air filtration, *Polymer Bulletin*, 80 (2023) 4841-4858.

Li, Y., Leung, P., Yao, L., Song, Q., Newton, E., Antimicrobial effect of surgical masks coated with nanoparticles, *Journal of Hospital Infection*, 62 (2006) 58-63.

Li, Y., Wang, Z., Mathematical simulation of dynamic coupled heat and liquid moisture transfer in multilayer anisotropic porous polymers, *Journal of applied polymer science*, 94 (2004) 1590-1605.

Lin, L.-T., Hsu, W.-C., Lin, C.-C., Antiviral natural products and herbal medicines, *Journal of traditional and complementary medicine*, 4 (2014) 24-35.

Liu, C., Shen, J., Yeung, K.W.K., Tjong, S.C., Development and antibacterial performance of novel polylactic acid-graphene oxide-silver nanoparticle hybrid nanocomposite mats prepared by electrospinning, *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 3 (2017) 471-486.

Liu, C., Wong, H.M., Yeung, K.W.K., Tjong, S.C., Novel electrospun polylactic acid nanocomposite fiber mats with hybrid graphene oxide and

nanohydroxyapatite reinforcements having enhanced biocompatibility, *Polymers*, 8 (2016) 287.

Liu, J., Cui, L., Losic, D., Graphene and graphene oxide as new nanocarriers for drug delivery applications, *Acta biomaterialia*, 9 (2013) 9243-9257.

Liu, J., Sonshine, D.A., Shervani, S., Hurt, R.H., Controlled release of biologically active silver from nanosilver surfaces, *ACS nano*, 4 (2010) 6903-6913.

Liu, S., Zeng, T.H., Hofmann, M., Burcombe, E., Wei, J., Jiang, R., Kong, J., Chen, Y., Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: membrane and oxidative stress, *ACS nano*, 5 (2011) 6971-6980.

Liu, Z., Ramakrishna, S., Ahmed, I., Rudd, C., Liu, X., Rheological, surface tension and conductivity insights on the electrospinnability of poly (lactic-co-glycolic acid)-hyaluronic acid solutions and their correlations with the nanofiber morphological characteristics, *Polymers*, 14 (2022) 4411.

Liu, Z., Yu, D., Ge, Y., Wang, L., Zhang, J., Li, H., Liu, F., Zhai, Z., Understanding the factors involved in determining the bioburdens of surgical masks, *Annals of translational medicine*, 7 (2019) 754.

Lovato, M.J., Del Valle, L.J., Puiggalí, J., Franco, L., Performance-enhancing materials in medical gloves, *Journal of functional biomaterials*, 14 (2023) 349.

Lv, X., Liu, C., Song, S., Qiao, Y., Hu, Y., Li, P., Li, Z., Sun, S., Construction of a quaternary ammonium salt platform with different alkyl groups for antibacterial and biosensor applications, *RSC advances*, 8 (2018) 2941-2949.

Ma, F., Gui, Y., Liu, P., Xue, Y., Song, W., Functional fibrous materials-based adsorbents for uranium adsorption and environmental remediation, *Chemical Engineering Journal*, 390 (2020) 124597.

Macías-Naranjo, M., Sánchez-Domínguez, M., Rodríguez, C.A., García-López, E., Vazquez-Lepe, E., Electrospinning of PLA Nanofibers for Coronary Stents: Influence of Solution Properties and Process Parameters, *Journal of Applied Polymer Science*, 142 (2025) e57064.

Mallakpour, S., Behranvand, V., Hussain, C.M., Worldwide fight against COVID-19 using nanotechnology, polymer science, and 3D printing technology, *Polymer Bulletin*, 80 (2023) 165-183.

Masud, R.I., Suman, K.H., Tasnim, S., Begum, M.S., Sikder, M.H., Uddin, M.J., Haque, M.N., A review on enhanced microplastics derived from biomedical waste during the COVID-19 pandemic with its toxicity, health risks, and biomarkers, *Environmental Research*, 216 (2023) 114434.

Matei, E., Covaliu-Mierla, C.I., Țurcanu, A.A., Râpă, M., Predescu, A.M., Predescu, C., Multifunctional membranes—a versatile approach for emerging pollutants removal, *Membranes*, 12 (2022) 67.

Matuschek, C., Moll, F., Fangerau, H., Fischer, J.C., Zänker, K., van Griensven, M., Schneider, M., Kindgen-Milles, D., Knoefel, W.T., Lichtenberg, A., The history and value of face masks, *European journal of medical research*, 25 (2020) 1-6.

Mhsen, Z.K., Al-Ogaidi, I., Preparation and Comprehensive Characterization of Graphene Oxide Decorated with Biosynthesized Ag and ZnO Nanoparticles as Macromolecules. *Macromolecular Symposia*, p. e70222. Wiley Online Library.2026.

Midha, V.K., Dakuri, A., Spun bonding technology and fabric properties: a review, *J. Text. Eng. Fash. Technol*, 1 (2017) 1-9.

Mirjalali, S., Bagherzadeh, R., Abrishami, S., Asadnia, M., Huang, S., Michael, A., Peng, S., Wang, C.H., Wu, S., Multilayered electrospun/electrosprayed polyvinylidene fluoride+ zinc oxide nanofiber mats with enhanced piezoelectricity, *Macromolecular Materials and Engineering*, 308 (2023) 2300009.

Mitchell, A., Spencer, M., Edmiston Jr, C., Role of healthcare apparel and other healthcare textiles in the transmission of pathogens: a review of the literature, *Journal of Hospital Infection*, 90 (2015) 285-292.

Mit-uppatham, C., Nithitanakul, M., Supaphol, P., Ultrafine electrospun polyamide-6 fibers: effect of solution conditions on morphology and average fiber diameter, *Macromolecular chemistry and physics*, 205 (2004) 2327-2338.

Mohammadi, S., Shafiei, S.S., Asadi-Eydivand, M., Ardeshtir, M., Solati-Hashjin, M., Graphene oxide-enriched poly ( $\epsilon$ -caprolactone) electrospun nanocomposite scaffold for bone tissue engineering applications, *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 32 (2017) 325-342.

Mohamad Sukri, N.S., Kamaruzaman, N.I., Mohd Yusof, H., Mohamad, D., Zinc oxide-silver nanocomposites: synthesis, antimicrobial mechanisms and biomedical applications, *Frontiers in Microbiology*, 14 (2023) 1194292.

Mol, İ., Çallioğlu, F., ELECTROSPINNING OF ANTIBACTERIAL POLYURETHANE/ZnO NANOFIBERS.

Momeni, P., Nourisefat, M., Farzaneh, A., Shahrousvand, M., Abdi, M.H., The engineering, drug release, and in vitro evaluations of the PLLA/HPC/Calendula Officinalis electrospun nanofibers optimized by Response Surface Methodology, *Heliyon*, 10 (2024).

Morones, J.R., Elechiguerra, J.L., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J.B., Ramírez, J.T., Yacaman, M.J., The bactericidal effect of silver nanoparticles, *Nanotechnology*, 16 (2005) 2346.

Mosallanezhad, P., Nazockdast, H., Ahmadi, Z., Rostami, A., Fabrication and characterization of polycaprolactone/chitosan nanofibers containing antibacterial agents of curcumin and ZnO nanoparticles for use as wound dressing, *Frontiers in bioengineering and biotechnology*, 10 (2022) 1027351.

Mu, Y., Zhang, H., Ya, T., Duan, L., Application of ZnO/Ag-incorporated PCL nanofiber membranes for antibacterial remediation of microbial contamination in urban water bodies, *Alexandria Engineering Journal*, 132 (2025) 192-203.

Munoz-Price, L.S., Arheart, K.L., Mills, J.P., Cleary, T., DePascale, D., Jimenez, A., Fajardo-Aquino, Y., Coro, G., Birnbach, D.J., Lubarsky, D.A., Associations between bacterial contamination of health care workers' hands and contamination of white coats and scrubs, *American journal of infection control*, 40 (2012) e245-e248.

Nagarajan, V., Mohanty, A.K., Misra, M., Perspective on polylactic acid (PLA) based sustainable materials for durable applications: Focus on toughness and

heat resistance, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4 **(2016)** 2899-2916.

Nair, L.S., Laurencin, C.T., Biodegradable polymers as biomaterials, *Progress in polymer science*, 32 **(2007)** 762-798.

Naragund, V.S., Panda, P., Electrospun nanofiber-based respiratory face masks—A review, *Emergent materials*, 5 **(2022)** 261-278.

Nguyen, H.T., Bui, H.T.T., Tran, H.Q., Nguyen, T.T.T., Drug release system based on a composite polycaprolactone nanofiber membrane with dual functionality of shape memory effect and antibacterial ability, *RSC advances*, 14 **(2024)** 26884-26895.

Nicosia, A., Gieparda, W., Foksowicz-Flaczyk, J., Walentowska, J., Wesolek, D., Vazquez, B., Prodi, F., Belosi, F., Air filtration and antimicrobial capabilities of electrospun PLA/PHB containing ionic liquid, *Separation and Purification Technology*, 154 **(2015)** 154-160.

Noorimotlagh, Z., Mirzaee, S.A., Kalantar, M., Barati, B., Fard, M.E., Fard, N.K., The SARS-CoV-2 (COVID-19) pandemic in hospital: an insight into environmental surfaces contamination, disinfectants' efficiency, and estimation of plastic waste production, *Environmental research*, 202 **(2021)** 111809.

Norouzi, M.-R., Ghasemi-Mobarakeh, L., Itel, F., Schoeller, J., Fashandi, H., Fortunato, G., Rossi, R.M., Dual functional antibacterial–antioxidant core/shell alginate/poly ( $\epsilon$ -caprolactone) nanofiber membrane: a potential wound dressing, *ACS omega*, 9 **(2024)** 25124-25134.

Nugraha, M.W., Wirzal, M.D.H., Ali, F., Roza, L., Sambudi, N.S., Electrospun polylactic acid/tungsten oxide/amino-functionalized carbon quantum dots (PLA/WO<sub>3</sub>/N-CQDs) fibers for oil/water separation and photocatalytic decolorization, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 **(2021)** 106033.

Nune, S.K., Rama, K.S., Dirisala, V.R., Chavali, M.Y., Electrospinning of collagen nanofiber scaffolds for tissue repair and regeneration. *Nanostructures for novel therapy*, pp. 281-311. Elsevier.**2017**

Ogbuoji, E.A., Zaky, A.M., Escobar, I.C., Advanced research and development of face masks and respirators pre and post the coronavirus disease **2019** (COVID-19) pandemic: A critical review, *Polymers*, 13 (**2021**) **1998**.

Oktay, B., Ahlatcioğlu Özerol, E., Sahin, A., Gunduz, O., Ustundag, C.B., Production and characterization of PLA/HA/GO nanocomposite scaffold, *ChemistrySelect*, 7 (**2022**) e202200697.

<https://www.osha.gov/personal-protective-equipment>.

Otrisal, P., Bungau, C., Obsel, V., Melicharik, Z., Tont, G., Selected respiratory protective devices: Respirators and significance of some markings, *Sustainability*, 13 (**2021**) 4988.

Oztemur, J., Yalcin-Enis, I., Development of biodegradable webs of PLA/PCL blends prepared via electrospinning: Morphological, chemical, and thermal characterization, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 109 (**2021**) **1844-1856**.

O'Dowd, K., Nair, K.M., Forouzandeh, P., Mathew, S., Grant, J., Moran, R., Bartlett, J., Bird, J., Pillai, S.C., Face masks and respirators in the fight against the COVID-19 pandemic: A review of current materials, advances and future perspectives, *Materials*, 13 (**2020**) 3363.

Pandit, P., Maity, S., Singha, K., Uzun, M., Shekh, M., Ahmed, S., Potential biodegradable face mask to counter environmental impact of Covid-19, *Cleaner Engineering and Technology*, 4 (**2021**) 100218.

Parangusan, H., Bhadra, J., Ahmad, Z., Mallick, S., Touati, F., Al-Thani, N., Humidity sensor based on poly (lactic acid)/PANI–ZnO composite electrospun fibers, *RSC advances*, 11 (**2021**) 28735-28743.

Parham, S., Kharazi, A.Z., Bakhsheshi-Rad, H.R., Kharaziha, M., Ismail, A.F., Sharif, S., Razzaghi, M., RamaKrishna, S., Berto, F., Antimicrobial synthetic and natural polymeric nanofibers as wound dressing: a review, *Advanced Engineering Materials*, 24 (**2022**) 2101460.

Park, H., Park, J., Lin, S.-H., Boorady, L.M., Assessment of Firefighters' needs for personal protective equipment, *Fashion and Textiles*, 1 (**2014**) 8.

Patil, N.A., Gore, P.M., Prakash, N.J., Govindaraj, P., Yadav, R., Verma, V., Shanmugarajan, D., Patil, S., Kore, A., Kandasubramanian, B., Needleless electrospun phytochemicals encapsulated nanofibre based 3-ply biodegradable mask for combating COVID-19 pandemic, *Chemical Engineering Journal*, 416 (2021) 129152.

Permyakova, E.S., Manakhov, A., Kiryukhantsev-Korneev, P.V., Konopatsky, A.S., Makarets, Y.A., Kotyakova, K.Y., Filippovich, S.Y., Ignatov, S.G., Solovieva, A.O., Shtansky, D.V., Self-sanitizing polycaprolactone electrospun nanofiber membrane with Ag nanoparticles, *Journal of Functional Biomaterials*, 14 (2023) 336.

Pervez, M.N., Talukder, M.E., Mishu, M.R., Buonerba, A., Del Gaudio, P., Stylios, G.K., Hasan, S.W., Zhao, Y., Cai, Y., Figoli, A., One-step fabrication of novel polyethersulfone-based composite electrospun nanofiber membranes for food industry wastewater treatment, *Membranes*, 12 (2022) 413.

Pham, Q.P., Sharma, U., Mikos, A.G., Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: a review, *Tissue engineering*, 12 (2006) 1197-1211.

Pham, Q.P., Sharma, U., Mikos, A.G., Electrospun poly ( $\epsilon$ -caprolactone) microfiber and multilayer nanofiber/microfiber scaffolds: characterization of scaffolds and measurement of cellular infiltration, *Biomacromolecules*, 7 (2006) 2796-2805.

Platzer, N., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, HF Mark, NM Bikales, CG Overberger, and G. Menges, Wiley-Interscience, New York, 1985, 720 pp. Wiley Online Library.1986.

Poolachira, S., Alikkal, M., Mankari, K., Acharyya, A., Acharyya, S.G., ZnO decorated graphene oxide-based thin-film nanocomposite membrane on polysulfone support: Towards efficient cadmium and salt removal, *Chemical Engineering Science*, (2025) 123048.

Pourdeyhimi, B., Surgical mask particle filtration efficiency (PFE), *The Journal of Science and Medicine*, 2 (2020) 1-11.

Prather, K.A., Wang, C.C., Schooley, R.T., Reducing transmission of SARS-CoV-2, *Science*, 368 **(2020)** 1422-1424.

Purwar, R., Sai Goutham, K., Srivastava, C.M., Electrospun Sericin/PVA/Clay nanofibrous mats for antimicrobial air filtration mask, *Fibers and Polymers*, 17 **(2016)** 1206-1216.

Qiu, S., Zhou, H., Shen, Z., Hao, L., Chen, H., Zhou, X., Synthesis, characterization, and comparison of antibacterial effects and elucidating the mechanism of ZnO, CuO and CuZnO nanoparticles supported on mesoporous silica SBA-3, *RSC advances*, 10 **(2020)** 2767-2785.

Quan, F.-S., Rubino, I., Lee, S.-H., Koch, B., Choi, H.-J., Universal and reusable virus deactivation system for respiratory protection, *Scientific reports*, 7 **(2017)** 39956.

Raffi, M., Hussain, F., Bhatti, T., Akhter, J., Hameed, A., Hasan, M., Antibacterial characterization of silver nanoparticles against *E. coli* ATCC-15224, *Journal of materials science and technology*, 24 **(2008)** 192-196.

Raghupathi, K.R., Koodali, R.T., Manna, A.C., Size-dependent bacterial growth inhibition and mechanism of antibacterial activity of zinc oxide nanoparticles, *Langmuir*, 27 **(2011)** 4020-4028.

Rahman, M.Z., Hoque, M.E., Alam, M.R., Rouf, M.A., Khan, S.I., Xu, H., Ramakrishna, S., Face masks to combat coronavirus (covid-19)—processing, roles, requirements, efficacy, risk and Sustainability, *Polymers*, 14 **(2022)** 1296.

Rai, M., Yadav, A., Gade, A., Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials, *Biotechnology Advances*, 27 **(2009)** 76–83.

Raina MacIntyre, C., Engells, T.E., Scotch, M., Heslop, D.J., Gumel, A.B., Poste, G., Chen, X., Herche, W., Steinhöfel, K., Lim, S., Converging and emerging threats to health security, *Environment Systems and Decisions*, 38 **(2018)** 198-207.

Ramakrishna, S. An introduction to electrospinning and nanofibers. *World scientific*.**2005**.



Ray, S.S., Park, Y.-I., Park, H., Nam, S.-E., Kim, I.-C., Kwon, Y.-N., Surface innovation to enhance anti-droplet and hydrophobic behavior of breathable compressed-polyurethane masks, *Environmental technology & innovation*, 20 **(2020)** 101093.

Reader, T.W., Bowen Jr, U.W., Face masks including a spunbonded/meltblown/spunbonded laminate. Google Patents. **1999**.

Ren, T., Dormitorio, T.V., Qiao, M., Huang, T.-S., Weese, J., N-halamine incorporated antimicrobial nonwoven fabrics for use against avian influenza virus, *Veterinary Microbiology*, 218 **(2018)** 78-83.

Rivero, P.J., Fuertes, J.P., Vicente, A., Mata, A., Palacio, J.F., Monteserin, M., Rodríguez, R., Modeling experimental parameters for the fabrication of multifunctional surfaces composed of electrospun pcl/ZnO-nps nanofibers, *Polymers*, 13 **(2021)** 4312.

Rölla, G., Melsen, B., On the mechanism of the plaque inhibition by chlorhexidine, *Journal of Dental Research*, 54 **(1975)** 57-62.

Rosca, I.D., Watari, F., Uo, M., Akasaka, T., Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid, *Carbon*, 43 **(2005)** 3124-3131.

Rosli, N.A., Ahmad, I., Anuar, F.H., Abdullah, I., Effectiveness of cellulosic *Agave angustifolia* fibres on the performance of compatibilised poly (lactic acid)-natural rubber blends, *Cellulose*, 26 **(2019)** 3205-3218.

Rossin, A.R.S., Spessato, L., Cardoso, F.d.S.L., Caetano, J., Caetano, W., Radovanovic, E., Dragunski, D.C., Electrospinning in personal protective equipment for healthcare work, *Polymer Bulletin*, 81 **(2024)** 1957-1980.

Rostami, M., Jahed-Khaniki, G., Molaei-Aghaee, E., Shariatifar, N., Sani, M.A., Azami, M., Rezvantlab, S., Ramezani, S., Ghorbani, M., Polycaprolactone/polyacrylic acid/graphene oxide composite nanofibers as a highly efficient sorbent to remove lead toxic metal from drinking water and apple juice, *Scientific Reports*, 14 **(2024)** 4372.

Rouhi, H., Golshan Ebrahimi, N., Antibacterial and in vivo studies of poly ( $\epsilon$ -caprolactone)-silver electrospun nanofibers: effect of preparation methods on the

properties, *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 72 (**2023**) 460-471.

Rowan, N.J., Laffey, J.G., Unlocking the surge in demand for personal and protective equipment (PPE) and improvised face coverings arising from coronavirus disease (COVID-19) pandemic–implications for efficacy, re-use and sustainable waste management, *Science of the Total Environment*, 752 (**2021**) 142259.

Ruan, S., Zhao, Y., Chen, R., Ma, J., Guan, Y., Ma, J., Ren, L., Effect of zinc oxide/graphene oxide nanocomposites on the cytotoxicity, antibacterial and mechanical properties of polymethyl methacrylate, *BMC Oral Health*, 24 (**2024**) 1013.

Russell, S.J. *Handbook of nonwovens*. Woodhead Publishing. **2022**.

Saedi, M., Shirshahi, V., Mirzaii, M., Nikbakht, M., Preparation of graphene oxide nanoparticles and their derivatives: Evaluation of their antimicrobial and anti-proliferative activity against 3T3 cell line, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 45 (**2024**) 381-389.

Salih, H.S.H., *Modified Graphane-Polymer Nanocomposites and Their Utilization in Various Applications*, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri enstitüsü, **2018**.

Sánchez-Rodríguez, C., Avilés, M.-D., Pamies, R., Carrión-Vilches, F.-J., Sanes, J., Bermúdez, M.-D., Extruded PLA nanocomposites modified by graphene oxide and ionic liquid, *Polymers*, 13 (**2021**) 655.

Santiago-Castillo, K., Torres-Huerta, A.M., Cervantes-Uc, J.M., Rodríguez-Salazar, A.E., Brachetti-Sibaja, S.B., Dorantes-Rosales, H.J., Márquez-Rocha, F.J., Domínguez-Crespo, M.A., Electrospun PVA-CTS-HA Wound Dressings with Ag-ZnO Nanoparticles for Diabetic Foot Ulcers Treatment: Physicochemical Properties, Hemocompatibility, and Cell Viability, *Polymers*, 17 (**2025**) 3001.

Sariipek, F.B., Sevgi, F., Dursun, S., Preparation of poly ( $\epsilon$ -caprolactone) nanofibrous mats incorporating graphene oxide-silver nanoparticle hybrid composite by electrospinning method for potential antibacterial applications,

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 653 (2022) 129969.

Satthiyaraju, M., Ramesh, T., Nanomechanical, mechanical responses and characterization of piezoelectric nanoparticle-modified electrospun PVDF nanofibrous films, Arabian Journal for Science and Engineering, 44 (2019) 5697-5709.

Scaffaro, R., Lopresti, F., Maio, A., Botta, L., Rigogliuso, S., Gherzi, G., Electrospun PCL/GO-g-PEG structures: Processing-morphology-properties relationships, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 92 (2017) 97-107.

Scott, R.A. Textiles for protection. Elsevier.2005.

Setti, L., Passarini, F., De Gennaro, G., Barbieri, P., Perrone, M.G., Borelli, M., Palmisani, J., Di Gilio, A., Torboli, V., Fontana, F., SARS-Cov-2RNA found on particulate matter of Bergamo in Northern Italy: first evidence, Environmental research, 188 (2020) 109754.

Shakya, K.M., Noyes, A., Kallin, R., Peltier, R.E., Evaluating the efficacy of cloth facemasks in reducing particulate matter exposure, Journal of exposure science & environmental epidemiology, 27 (2017) 352-357.

Sharma, A., Pathak, D., Patil, D.S., Dhiman, N., Bhullar, V., Mahajan, A., Electrospun PVP/TiO<sub>2</sub> nanofibers for filtration and possible protection from various viruses like COVID-19, Technologies, 9 (2021) 89.

Sharma, D., Satapathy, B.K., Tuning structural-response of PLA/PCL based electrospun nanofibrous mats: Role of dielectric-constant and electrical-conductivity of the solvent system, Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 33 (2022) 1759-1793.

Sharma, S.K., Mishra, M., Mudgal, S.K., Efficacy of cloth face mask in prevention of novel coronavirus infection transmission: A systematic review and meta-analysis, Journal of education and health promotion, 9 (2020) 192.

Shirvanimoghaddam, K., Czech, B., Yadav, R., Gokce, C., Fusco, L., Delogu, L.G., Yilmazer, A., Brodie, G., Al-Othman, A., Al-Tamimi, A.K., Facemask global

challenges: The case of effective synthesis, utilization, and environmental sustainability, *Sustainability*, 14 (2022) 737.

Shukla, S., Brinley, E., Cho, H.J., Seal, S., Electrospinning of hydroxypropyl cellulose fibers and their application in synthesis of nano and submicron tin oxide fibers, *Polymer*, 46 (2005) 12130-12145.

Siwal, S.S., Chaudhary, G., Saini, A.K., Kaur, H., Saini, V., Mokhta, S.K., Chand, R., Chandel, U., Christie, G., Thakur, V.K., Key ingredients and recycling strategy of personal protective equipment (PPE): Towards sustainable solution for the COVID-19 like pandemics, *Journal of environmental chemical engineering*, 9 (2021) 106284.

Sondi, I., Salopek-Sondi, B., Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria, *Journal of colloid and interface science*, 275 (2004) 177-182.

Sowmya, B., Panda, P., Fabrication and characterization of super-hydrophilic poly ( $\epsilon$ -caprolactone)/hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) based composite electrospun membranes for tissue engineering applications, *Progress in Biomaterials*, 12 (2023) 1-12.

Spooner, J.L., History of Surgical Face Masks: The myths, the masks, and the men and women behind them, *AORN journal*, 5 (1967) 76-80.

Stella, S.M., Sridhar, T., Ramprasath, R., Gimbun, J., Vijayalakshmi, U., Physio-Chemical and biological characterization of novel HPC (Hydroxypropylcellulose): HAP (Hydroxyapatite): PLA (Poly lactic Acid) electrospun nanofibers as implantable material for bone regenerative application, *Polymers*, 15 (2022) 155.

Sukigara, S., Gandhi, M., Ayutsede, J., Micklus, M., Ko, F., Regeneration of *Bombyx mori* silk by electrospinning—part 1: processing parameters and geometric properties, *Polymer*, 44 (2003) 5721-5727.

Sun, J., Shen, J., Chen, S., Cooper, M.A., Fu, H., Wu, D., Yang, Z., Nanofiller reinforced biodegradable PLA/PHA composites: Current status and future trends, *Polymers*, 10 (2018) 505.

Supaphol, P., Mit-Uppatham, C., Nithitanakul, M., Ultrafine electrospun polyamide-6 fibers: Effect of emitting electrode polarity on morphology and average fiber diameter, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 43 (2005) 3699-3712.

Tang, S., Gao, X., Guo, H., Guan, Y., Lin, M., Zheng, Z., Effects of silver nanoparticle/graphene oxide composite on the properties of polymethyl methacrylate base material in vitro, *Materials Technology*, 38 (2023) 2214025.

Tcharkhtchi, A., Abbasnezhad, N., Seydani, M.Z., Zirak, N., Farzaneh, S., Shirinbayan, M., An overview of filtration efficiency through the masks: Mechanisms of the aerosols penetration, *Bioactive materials*, 6 (2021) 106-122.

Team, E.E., Latest updates on COVID-19 from the European Centre for Disease Prevention and Control, *Eurosurveillance*, 25 (2020) 2002131.

Teymourian, T., Teymoorian, T., Kowsari, E., Ramakrishna, S., Challenges, strategies, and recommendations for the huge surge in plastic and medical waste during the global COVID-19 pandemic with circular economy approach, *Materials Circular Economy*, 3 (2021) 1-14.

Tiliket, G., Le Sage, D., Moules, V., Rosa-Calatrava, M., Lina, B., Valleton, J., Nguyen, Q., Lebrun, L., A new material for airborne virus filtration, *Chemical engineering journal*, 173 (2011) 341-351.

Tseng, C.-C., Pan, Z.-M., Chang, C.-H., Application of a quaternary ammonium agent on surgical face masks before use for pre-decontamination of nosocomial infection-related bioaerosols, *Aerosol Science and Technology*, 50 (2016) 199-210.

Tu, Y., Lv, M., Xiu, P., Huynh, T., Zhang, M., Castelli, M., Liu, Z., Huang, Q., Fan, C., Fang, H., Destructive extraction of phospholipids from *Escherichia coli* membranes by graphene nanosheets, *Nature nanotechnology*, 8 (2013) 594-601.

Uvarajan, D., Durairaj, B., Antimicrobial potential of zinc oxide nanoparticles from marine macroalgae, *International Journal for Research in Applied Science and Engineering Technology*, 10 (2022) 676-679.

Vaňková, E., Kašparová, P., Khun, J., Machková, A., Julák, J., Sláma, M., Hodek, J., Ulrychová, L., Weber, J., Obrová, K., Polylactic acid as a suitable material for 3D printing of protective masks in times of COVID-19 pandemic, *PeerJ*, 8 (2020) e10259.

Vázquez-Vázquez, F.C., Núñez-Tapia, I.A., Guerrero-Benítez, V.I., Ortiz-Magdaleno, M., Chanes-Cuevas, O.A., Álvarez-Pérez, M.A., Multifunctional nanocomposite membranes containing TiO<sub>2</sub> developed by air-jet-spun fibers for tissue engineering, *Biomedical Materials & Devices*, 2 (2024) 1143-1150.

Verbeek, J.H., Rajamaki, B., Ijaz, S., Sauni, R., Toomey, E., Blackwood, B., Tikka, C., Ruotsalainen, J.H., Balci, F.S.K., Personal protective equipment for preventing highly infectious diseases due to exposure to contaminated body fluids in healthcare staff, *Cochrane database of systematic reviews*, (2020).

Vidakis, N., Petousis, M., Velidakis, E., Liebscher, M., Tzounis, L., Three-dimensional printed antimicrobial objects of polylactic acid (PLA)-silver nanoparticle nanocomposite filaments produced by an in-situ reduction reactive melt mixing process, *Biomimetics*, 5 (2020) 42.

Viprya, P., Kumar, D., Kowshik, S., Study of different properties of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO), *Engineering Proceedings*, 59 (2023) 84.

Vongsetskul, T., Wongsomboon, P., Sunintaboon, P., Tantimavanich, S., Tangboriboonrat, P., Antimicrobial nitrile gloves coated by electrospun trimethylated chitosan-loaded polyvinyl alcohol ultrafine fibers, *Polymer Bulletin*, 72 (2015) 2285-2296.

Wang, L., Gao, Y., Xiong, J., Shao, W., Cui, C., Sun, N., Zhang, Y., Chang, S., Han, P., Liu, F., Biodegradable and high-performance multiscale structured nanofiber membrane as mask filter media via poly (lactic acid) electrospinning, *Journal of Colloid and Interface Science*, 606 (2022) 961-970.

Wang, X., Fan, H., Zhang, F., Zhao, S., Liu, Y., Xu, Y., Wu, R., Li, D., Yang, Y., Liao, L., Antibacterial properties of bilayer biomimetic nano-ZnO for dental implants, *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 6 (2020) 1880-1886.

Wang, X., Gao, Y., Li, X., Xu, Y., Jiang, J., Hou, J., Li, Q., Turng, L.-S., Selective localization of graphene oxide in electrospun polylactic acid/poly ( $\epsilon$ -caprolactone) blended nanofibers, *Polymer Testing*, 59 (**2017**) 396-403.

Wang, Y., Shi, L., Wu, H., Li, Q., Hu, W., Zhang, Z., Huang, L., Zhang, J., Chen, D., Deng, S., Graphene Oxide–IPDI–Ag/ZnO@ Hydroxypropyl Cellulose nanocomposite films for biological wound-dressing applications, *ACS omega*, 4 (**2019**) 15373-15381.

Weaver, G.H., Droplet infection and its prevention by the face mask, *The Journal of Infectious Diseases*, (**1919**) 218-230.

Wessels, S., Ingmer, H., Modes of action of three disinfectant active substances: a review, *Regulatory toxicology and pharmacology*, 67 (**2013**) 456-467.

WHO, Shortage of personal protective equipment endangering health workers worldwide, *Newsroom*, 3 (**2020**) **2020**.

Wongkanya, R., Teeranachaideekul, V., Makarasen, A., Chuysinuan, P., Yingyuad, P., Nooeaid, P., Techasakul, S., Chuenchom, L., Dechtrirat, D., Electrospun poly (lactic acid) nanofiber mats for controlled transdermal delivery of essential oil from *Zingiber cassumunar* Roxb, *Materials Research Express*, 7 (**2020**) 055305.

Wu, J., Zhou, H., Zhou, J., Zhu, X., Zhang, B., Feng, S., Zhong, Z., Kong, L., Xing, W., Meltblown fabric vs nanofiber membrane, which is better for fabricating personal protective equipments, *Chinese journal of chemical engineering*, 36 (**2021**) 1-9.

Yang, Q., Li, Z., Hong, Y., Zhao, Y., Qiu, S., Wang, C., Wei, Y., Influence of solvents on the formation of ultrathin uniform poly (vinyl pyrrolidone) nanofibers with electrospinning, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 42 (**2004**) 3721-3726.

Yao, X., Yang, X., Lu, Y., Qiu, Y., Zeng, Q., Review of the synthesis and degradation mechanisms of some biodegradable polymers in natural environments, *Polymers*, 17 (**2024**) 66.

Yesil, Y., Bhat, G.S., Structure and mechanical properties of polyethylene melt blown nonwovens, *International Journal of Clothing Science and Technology*, 28 (2016) 780-793.

Yim, W., Cheng, D., Patel, S., Kui, R., Meng, Y.S., Jokerst, J.V., Assessment of N95 and K95 respirator decontamination: Fiber integrity, filtration efficiency, and dipole charge density, *MedRxiv*, (2020) 20148551.

You, Y., Lee, S.J., Min, B.M., Park, W.H., Effect of solution properties on nanofibrous structure of electrospun poly (lactic-co-glycolic acid), *Journal of Applied Polymer Science*, 99 (2006) 1214-1221.

Zargham, S., Bazgir, S., Tavakoli, A., Rashidi, A.S., Damerchely, R., The effect of flow rate on morphology and deposition area of electrospun nylon 6 nanofiber, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 7 (2012) 155892501200700414.

Zeng, J., Ji, Q., Liu, X., Yuan, M., Yuan, M., Qin, Y., Electrospun polylactic acid/poly ( $\epsilon$ -caprolactone) fibrous encapsulated thymol/MIL-68 (Al) as a food packaging material, *Journal of Materials Research and Technology*, 18 (2022) 5032-5044.

Zhang, L., Jiang, Y., Ding, Y., Daskalakis, N., Jeuken, L., Povey, M., O'Neill, A.J., York, D.W., Mechanistic investigation into antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles against *E. coli*, *Journal of Nanoparticle Research*, 12 (2010) 1625-1636.

Zhang, R., Knitter, S., Liew, S., Omenetto, F., Reinhard, B., Cao, H., Dal Negro, L., Plasmon-enhanced random lasing in bio-compatible networks of cellulose nanofibers, *Applied Physics Letters*, 108 (2016).

Zhang, R., Lan, W., Ji, T., Sameen, D.E., Ahmed, S., Qin, W., Liu, Y., Development of polylactic acid/ZnO composite membranes prepared by ultrasonication and electrospinning for food packaging, *Lwt*, 135 (2021) 110072.

Zhang, Y., Lim, C.T., Ramakrishna, S., Huang, Z.-M., Recent development of polymer nanofibers for biomedical and biotechnological applications, *Journal of materials science: materials in medicine*, 16 (2005) 933-946.



Zhao, B., Ni, C., Gao, R., Wang, Y., Yang, L., Wei, J., Lv, T., Liang, J., Zhang, Q., Xu, W., Recapitulation of SARS-CoV-2 infection and cholangiocyte damage with human liver ductal organoids, *Protein & cell*, 11 (2020) 771-775.

Zhao, P., Wang, R., Xiang, J., Zhang, J., Wu, X., Chen, C., Liu, G., Antibacterial, antiviral, and biodegradable collagen network mask for effective particulate removal and wireless breath monitoring, *Journal of Hazardous Materials*, 456 (2023) 131654.

Zhao, Y., Yang, Q., Lu, X.-F., Wang, C., Wei, Y., Study on correlation of morphology of electrospun products of polyacrylamide with ultrahigh molecular weight, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 43 (2005) 2190-2195.

Zhiying, C., Yanmin, W., Weiyuan, Z., Thermal protective performance and moisture transmission of firefighter protective clothing based on orthogonal design, *Journal of Industrial Textiles*, 39 (2010) 347-356.

Zhong, H., Zhu, Z., Lin, J., Cheung, C.F., Lu, V.L., Yan, F., Chan, C.-Y., Li, G., Reusable and recyclable graphene masks with outstanding superhydrophobic and photothermal performances, *ACS nano*, 14 (2020) 6213-6221.

Zhong, L., Yun, K., Graphene oxide-modified ZnO particles: synthesis, characterization, and antibacterial properties, *International journal of nanomedicine*, 10 (2015) 79-92.

Zhou, S.S., Lukula, S., Chiossone, C., Nims, R.W., Suchmann, D.B., Ijaz, M.K., Assessment of a respiratory face mask for capturing air pollutants and pathogens including human influenza and rhinoviruses, *Journal of thoracic disease*, 10 (2018) 2059.

Zhu, N., Chen, X., Zhang, T., Wu, P., Li, P., Wu, J., Improved performance of membrane free single-chamber air-cathode microbial fuel cells with nitric acid and ethylenediamine surface modified activated carbon fiber felt anodes, *Bioresource technology*, 102 (2011) 422-426.

Zhu, P., Yin, H., Wei, J., Wu, J., Ping, D., Zhang, X., A bilayer biocompatible polycaprolactone/zinc oxide/Capparis spinosa L. ethyl acetate extract/polylactic

acid nanofibrous composite scaffold for novel wound dressing applications, International Journal of Biological Macromolecules, 242 (**2023**) 125093.

Zubair, M., Jose, J., Emwas, A.H., Al-Harhi, M.A., Effect of modified graphene and microwave irradiation on the mechanical and thermal properties of poly (styrene-co-methyl methacrylate)/graphene nanocomposites, Surface and Interface Analysis, 46 (**2014**) 630-639.p

## EKLER

### EK 4 - Tezden Türetilmiş Yayınlar

Alemdar, S., & Pekel Bayramgil, N. (2026). Graphene-doped electrospun hydroxypropylcellulose (HPC) nanofibers for tailoring terramycin release profiles. *BioNanoScience*, 16(4).