SİVRİSİNEK KOVUCU NANOLİFLİ YÜZEYLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Büşra GİLAN

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SİVRİSİNEK KOVUCU NANOLİFLİ YÜZEYLERİN GELİŞTİRİLMESİ

BÜŞRA GİLAN
ORCİD:0009-0 006-9891-3853

Prof. Dr. Esra KARACA
(Danışman)

Doç. Dr. Şebnem DÜZYER GEBİZLİ
(İkinci Danışman)

YÜKSEK LİSANS
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2024
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SİVRİSİNEK KOVUCU NANOLİFLİ YÜZEYLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Büşra GİLAN

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Esra KARACA
İkinci Danışman: Doç. Dr. Şebnem DÜZYER GEBİZLİ

Bu çalışmanın amacı, sivrisinek kovucu özelliği olduğu bilinen sitronella ve kekik yağının poliüretan esaslı nanolif içerisine elektro çekim yöntemi kullanılarak yüklenmesi ve nanolif içerisinden salım performanslarının incelenmesidir. Bu amaçla, farklı oranlarda sitronella ve kekik yağı içeren nanolifli yüzeyler farklı elektro çekim parametreleri ile üretilmiş ve karakterize edilmiştir. Daha sonra, üretilen nanolifli yüzeylerden sivrisinek kovucu özellikteki yağların salım davranışları incelenmiştir.

Tez çalışması başlıca iki aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada sitronella yağı ve kekik yağı poliüretan çözeltisi içine dahil edilip; elektro çekim ile nanolifli yüzeylerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, farklı oranlarda sitronella ve kekik yağı içeren poliüretan ve katkısız poliüretan çözeltileri hazırlanmış ve çözeltilerin viskozite, yüzey gerilimi ve pH gibi çözelti özellikleri karakterize edilmiştir. Hazırlanan çözeltilerden, farklı elektro çekim parametreleri kullanılarak sitronella ve kekik yağı katkılı nanolifli yüzeyler üretilmiştir. Üretilen nanolifli yüzeylerin yüzey özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Buna göre, en uygun nanolif yüzey morfolojisini veren çözelti konsantrasyonu ve elektro çekim üretim parametreleri belirlenmiştir.

Tezin ikinci aşamasında ise, üretilen nanolifli yüzeylerden yağ salım davranışı termogravimetrik analizler (TGA) ile tespit edilmiştir. Aynı zamanda üretilen nanolif yüzeyler, gözeneklilik hesaplamaları, kalınlık ölçümü, şişme testi, Fourier transform ınfrared spektrofotometre (FTIR) analizleri, hava geçirgenliği testleri ile karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nanolif, sivrisinek, poliüretan, elektro çekim, kekik yağı, sitronella yağı

2024, xiv + 81 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

DEVELOPING MOSQUITO REPELLENT NANOFIBROUS MATS

Büşra GİLAN

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

Supervisor: Prof. Dr. Esra KARACA
Second Supervisor: Assoc. Prof.Şebnem DÜZYER GEBİZLİ

The aim of this study is to incorporate citronella and thyme oil, known for their mosquito repellent properties, into polyurethane-based nanofibers using the electrospinning method, and to examine their release performance from the nanofibers. For this purpose, nanofibrous surfaces containing different ratios of citronella and thyme oil were produced and characterized using various electrospinning parameters. Subsequently, the release behaviors of mosquito-repellent oils from the produced nanofibrous surfaces were investigated.

The thesis consists of two main parts. In the first part, citronella oil and thyme oil were incorporated into a polyurethane solution, and nanofibrous surfaces were produced via electrospinning. For this purpose, polyurethane solutions with different concentrations of citronella and thyme oil, as well as pure polyurethane solutions, were prepared and characterized in terms of properties such as viscosity, surface tension, and pH. Using these solutions, nanofibrous surfaces containing citronella and thyme oil were produced under various electrospinning parameters. The surface properties of the nanofibrous surfaces were examined using scanning electron microscopy (SEM). Accordingly, the solution concentration and electrospinning production parameters that resulted in the proper nanofiber surface morphology were determined.

In the second part of the thesis, the oil release behavior from the oil-loaded nanofibrous surfaces was determined using thermogravimetric analysis (TGA). Additionally, the oil-loaded nanofibrous surfaces were characterized through porosity calculations, thickness measurements, swelling tests, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis and air permeability tests.

Key words: Nanofiber, mosquito, polyurethane, electrospinning, thyme oil, citronella oil

2024, xiv + 81 pages.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimimin ve tez çalışmamın başından sonuna kadar her evresinde her türlü desteği esirgemeyen, beni bilgi deneyimleriyle sabırla yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. Esra KARACA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans öğrenimimde ve bu tezin hazırlanmasında gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı değerli hocam Doç.Dr.Şebnem DÜZYER GEBİZLİ'ye en içten dileklerimle teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisansımın başlangıcından itibaren bana yol gösteren, kılavuzluk eden ve desteklerini esirgemeyen Araş.Gör.Cansu ARAS hocama teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında laboratuvar imkanlarından faydalandığım Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü'ne ve laboratuvarda görev yapmakta olan Dr. Mehmet TİRİTOĞLU hocama teşekkürlerimi sunarım.

Verdiği destekle yolumu aydınlatan, hayat boyu yol arkadaşım olan eşim Onur GİLAN'a ve beni sonsuz saf sevgisiyle daima kucaklayan, çok değerli hissettiren oğlum Ayaz Han GİLAN'a teşekkür ederim.

Hayatımın her anında yanımda olan, karşılıksız sevgileriyle birlikte benden desteklerini esirgemeyen başta annem Bilgen BADEM olmak üzere, babam Mustafa BADEM'e ve kardeşim Ömer Faruk BADEM'e tüm kalbimle sonsuz teşekkür ederim.

Yoğun tez çalışmalarımın en zorlu dönemlerimde hep yanımda olup, bana güç veren samimi ve içten dostum Tuğçe AKYÜZ'e teşekkür ederim.

Büşra GİLAN
25/06/2024

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET….....i
ABSTRACT….....ii
TEŞEKKÜR.....iii
İÇİNDEKİLER iv
SİMGELER DİZİNİ.....vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....vii
ÇİZELGELER DİZİNİ viii
1.GİRİŞ 1
2. KURAMSAL TEMELLER 4
2.1. Sivrisinekler 4
2.2. Sivrisineklerin Neden Olduğu Hastalıklar 4
2.3. Sivrisinek Kovucu Maddeler.....8
2.3.1. Kimyasal sivrisinek kovucular.....9
2.3.2. Doğal sivrisinek kovucular 10
2.4. Sivrisinek Kovucu Özellikte Tekstil Malzemeleri 12
2.4.1. Sivrisinek kovucu nanolifli yüzeyler 14
2.5. Nanolifler 16
2.5.1. Elektro çekim yöntemi ve çalışma prensibi 17
2.5.2.Elektro çekim yöntemine etki eden parametreler 20
2.6. Sitronella Yağı 28
2.6.1. Sitronella yağı bileşenleri 29
2.6.2. Sitronella yağı eldesi.....29
2.6.3. Sitronella yağı kullanım alanları.....30
2.6.4. Sitronella yağı içeren nanolif üretimleri 31
2.7. Kekik Yağı 32
2.7.1. Kekik yağı bileşenleri 33
2.7.2. Kekik yağı eldesi 33
2.7.3. Kekik yağı kullanım alanları.....34
2.7.4. Kekik yağı içeren nanolif üretimleri……...…34
2.8. Poliüretan 37
2.8.1. Poliüretanın kullanım alanları.....38
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....39
3.1. Materyal 39
3.1.1.Nanolifli yüzey üretiminde kullanılan polimer, katkı ve kimyasal maddeler.39
3.1.2. Çalışmada kullanılan aletler ve cihazlar 39
3.2. Yöntem.....44
3.2.1. Nanolifli yüzey üretimi.....44
3.2.2. Nanolifli yüzeylerin karakterizasyonu.....46
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....49
4.1.Polimer Çözeltilerinin Karakterizasyon Sonuçları.....49
4.2. Nanolifli Yüzeylerin Üretim Çalışmalarının Sonuçları 50
4.3. Nanolifli Yüzeylerin Karakterizasyon Sonuçları……..57
4.3.1 Nanolifli yüzeylerin kalınlık ve gözeneklilik sonuçları.....57
4.3.2. Temas açısı ölçüm sonuçları.....57
4.3.3. FTIR analiz sonuçları.....58
4.3.4. Hava geçirgenliği test sonuçları.....60

4.3.5. Şişme testi sonuçları 60
4.3.6. TGA analiz sonuçları..... 61
4.4. Nanolifli Yüzeyden Sitronella ve Kekik Yağı Salım Davranışlarının..... İncelenmesi..... 63
5. SONUÇ 66
KAYNAKLAR 69
ÖZGEÇMİŞ 81

SİMGELER DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
w/v	Ağırlık/hacim oranı
°C	Celcius
dak	Dakika
d/dak	Devir/dakika
g	Gram
v	Hacim
v/v	Hacim/hacim oranı
kV	Kilovolt
m	Metre
μm	Mikrometre
mL	Mililitre
mm	Milimetre
ε	Nanolifli yüzey gözenekliliği
nm	Nanometre
D	Ortalama efektif gözenek çapı
Pa	Pascal
sa	Saat
sn	Saniye
cm	Santimetre
V	Voltaj
%	Yüzde

ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa
Şekil 2.1.	Culex pipiens cinsinin yaşam döngüsü……..	4
Şekil 2.2.	Yetişkin bir dişi sivrisineğin genel yapısı……..	5
Şekil 2.3.	İnsanlar arasında hastalık taşıma yönleriyle sivrisinek hayat döngüsü……..	6
Şekil 2.4.	Kimyasal sivrisinek kovucular……...	9
Şekil 2.5.	Doğal sivrisinek kovucular……..	11
Şekil 2.6.	Sivrisinek kovucu tekstil ürünleri; (a) cibinlik, (b) dış mekanlar için cibinlik,(c) yapıştırılabilen yama, (d) ceket, pantolon ve eldiven, (e) fileli şapka, (f) çorap…….	13
Şekil 2.7.	Elektro çekim düzeneği……...	19
Şekil 2.8.	Whipping kararsızlığı……..	19
Şekil 2.9.	Viskozite boncuklu yapı ilişkisi……	21
Şekil 2.10.	Elektriksel voltaj değişimi ile Taylor konisinde oluşan şekil değişimi…….....	24
Şekil 2.11.	Elektro çekimde kullanılan toplayıcı tipleri a) Düz plaka, b) Dönen silindir, c)Dönen disk, d) Taşıyıcı bant, e) İki paralel çerçeve, f) Izgara……...…….	26
Şekil 2.12.	Sitronella bitkisi……..	28
Şekil 2.13.	Karvakrol ve timol kimyasal yapısı……	33
Şekil 2.14.	Poliüretan sentezi……	37
Şekil 3.1.	a) TPU, b) kekik yağı, c) sitronella yağı, d) N-N Dimetil formamid…….....	39
Şekil 3.2.	Manyetik karıştırıcı……...	40
Şekil 3.3.	Hassas terazi……..	40
Şekil 3.4.	pH ölçüm cihazı…….	40
Şekil 3.5.	Viskozite ölçüm cihazı……..	41
Şekil 3.6.	Yüzey gerilimi ve temas açısı ölçüm cihazı……..	41
Şekil 3.7.	Elektro çekim ünitesi…….	41
Şekil 3.8.	Optik mikroskop……..……...	42
Şekil 3.9.	Taramalı elektron mikroskobu ……...	42
Şekil 3.10.	Fourier transform infrared spektorometresi……	43
Şekil 3.11.	Dijital mikrometre……..	43
Şekil 3.12.	Termogravimetrik analiz cihazı…….	43
Şekil 3.13.	Hava geçirgenliği test cihazı……..	44
Şekil 4.1.	FTIR analiz sonuçları…….…….	59
Şekil 4.2.	Şişme testi ölçüm sonuçları…….....	60
Şekil 4.3.	TPU nanolif, TPU/Kekik nanolif ve kekik yağı TGA termogramı	62
Şekil 4.4.	TPU nanolif, TPU/Sitronella nanolif ve sitronella yağı TGA termogramı……..	63
Şekil 4.5.	a)sitronella,b) kekik yağı katkılı TPU nanolifli yüzeylerden gerçekleşen ya salım grafikleri……	64

ÇİZELGELER DİZİNİ

		Sayfa
Çizelge 2.1.	Elektro çekime etki eden parametreler ……..	20
Çizelge 3.1.	Nanolifli yüzey üretim parametreleri ……	46
Çizelge 4.1.	Hazırlanan elektro çekim çözeltilerinin viskozite, yüzey gerilimi ve pH değerleri…….	49
Çizelge 4.2.	Nanolifli numunelerin optik mikroskop görüntüleri……..	51
Çizelge 4.3.	Nanolifli numunelerin SEM görüntüleri…….....	53
Çizelge 4.4.	Üretilen nanoliflerin çap değerleri (ortalama ± standart sapma)	56
Çizelge 4.5.	Nanolifli yüzeylerin ve gözeneklilik değerleri (ortalama ± standart sapma)……	57
Çizelge 4.6.	Temas açısı ölçüm sonuçları (ortalama ± standart sapma)……...	58
Çizelge 4.7.	Nanolifli yüzeylerin hava geçirgenliği sonuçları (ortalama ± standart sapma)……	60

1. GİRİŞ

Sivrisinekler, hastalık taşıyıcı unsurları barındırabilmeleri ve insan vücudunda alerjik reaksiyonlara neden olabilmeleri açısından sağlık tehdidi oluşturabilmektedir. Filariasis, Japon Ensefaliti, Sıtma, Batı Nil Humması, Dang humması, Sarıhumma ve Zika gibi hastalıkların insanlarda yayılmasına neden olan sivrisinekler, her yıl milyonlarca insanın ölmesine yol açmaktadır. Sivrisinek kaynaklı hastalıkları araştırmak için hazırlanan Dünya Sağlık Örgütü sıtma raporuna göre, 2018 yılında 228 milyon sıtma vakası görülmüştür ve sıtmaya bağlı tahmini ölüm sayısının 405.000 kişi olduğu bildirilmiştir. Ulusal Vektör Kaynaklı Hastalıklar Kontrol Programı kayıtlarına göre, yalnızca Hindistan'da 2018 yılında 429.928 sıtma vakasının görüldüğü ve 96 kişinin sıtma vakası nedeniyle öldüğü rapor edilmiştir (Benelli, 2016).

Günümüzde sivrisineklerin neden olduğu hastalıklardan korunmak amacıyla sivrisinek kovucu ürünler yaygın olarak kullanılmaktadır. Sivrisinek kovucu olarak N, N- dietil-3-metilbenzamid (DEET) ve pikaridin kimyasalı içerikli kimyasal ürünler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu kimyasal kovucuların insanda alerjik reaksiyonlara ve sinir sisteminde hasara neden olduğu bilinen zararlı toksik etkisi bulunmaktadır. Sivrisinekler mevcut kimyasal kovuculara karşı dirençli hale gelmiş ve kovucuların sivrisineklere karşı etkin performansı düşmüştür (Ciera ve ark., 2019). Kimyasal böcek ilaçlarının fazla kullanımı çevre kirliliğine de sebep olmaktadır. Tarımsal materyallerde veya içme suyunda bulunan toksik kalıntıları, dünya çapında çevre ve insan sağlığı sorunlarına yol açmaktadır. Kimyasal kovucular hedeflenmeyen faydalı böcekleri de olumsuz etkileyerek, tarımsal verimliliği düşürmektedir (Sanei-Dehkordi ve ark., 2022). Son yıllarda, insan kullanımı için daha güvenli ve çevre dostu oldukları düşünüldüğünden, doğal kovuculara olan ilgi artmıştır.

Kekik yağı, Tymus vulgaris'in (L.) taze çiçek yapraklarından buhar damıtma yöntemiyle elde edilen yağ kompleksidir. Kekik yağının uçucu yağ bileşiminde monoterpenler, seskiit-erpenler ve bazı durumlarda fenilpropanoidler bulunmaktadır. Kekik yağı, dünya çapında kullanılan en önemli ticari yağlardan biridir ve gıda koruyucu, antioksidan, antibakteriyel, antifungal ve sinek kovucu gibi çeşitli özellikleriyle bilinir (Gupta ve ark., 2022).

Sitronella yağı ise, böcek ve sinek kovucu olarak en fazla kullanılan uçucu yağdır (Baldacchino, 2012). Sitronella yağı monoterpenlerden (%80) oluşur; bunlarçoğunlukla sitronelal, sitronelol ve geraniol içerir (Beneti ve ark., 2013). Bitkinin yapraklarından ve saplarından elde edilen sitronella; farmasötik, antimikrobiyal, antiviral, böcek kovucu, böcek ilacı, antiinflamatuar ve antialerjik gibi özellikleriyle yaygın olarak kullanılır (Juliarti ve ark., 2020; Bernard D, 2000).

Nanolifli yüzeyler; düşük maliyet, yüksek yüzey/hacim oranları, küçük gözenek boyutu, yüksek gözeneklilik gibi avantajlı özelliklere sahiptir. Nanolifli yüzey üretmek için bilinen en yaygın yöntemelektro çekimdir. Elektro çekim yöntemiyle nanoliflerin üretimi kolay, esnek ve düşük maliyet sağlamaktadır. Elektro çekim yöntemiyle elde edilen nanolifli yüzeylerin koruyucu tekstillerde kullanımına yönelik artan bir potansiyel bulunmaktadır. Son zamanlarda kullanılan nanolifli yapılar, yeni nesil düşük maliyetli, toksik olmayan, kovucu sistemlerin geliştirilmesi için umut verici adaylar olarak görülmeye başlanmıştır (Iliou veark., 2019).

Sivrisinek kovucu ajanların farklı kumaş yapılarına uygulanması, cilt üzerinde doğrudan uygulanan ürünlere göre aşırı duyarlı tepkilerin riskini azaltabilir. Bu özellikteki tekstil malzemeleri, sivrisinekleri uzaklaştırabilir veya temas halindeyken öldürebilir; böylece insanları sivrisinek ısırıklarından koruyabilir. Bu durum, açık havada daha konforlu bir deneyim sunar ve sivrisineklerle ilişkili hastalıklardan korunmada etkili bir yöntem olabilir. Ancak, bu kumaşların etkinliği ve uzun vadeli etkileri üzerinde daha fazla araştırma yapılması önemlidir (Anuar ve Yusof, 2016). Son yıllarda nanolifli yüzeyler ile yeni nesil toksik olmayan sürekli salım yapan sivrisinek itici sistemlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır.

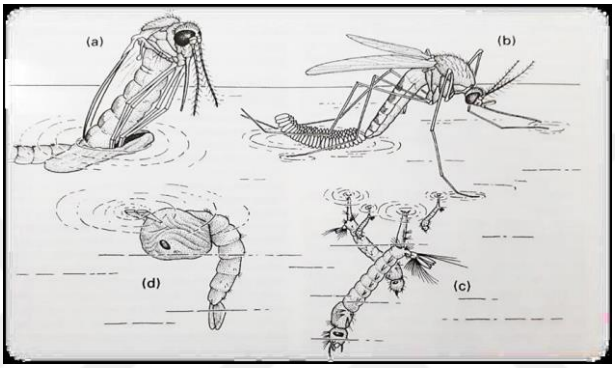
Tez çalışması kapsamında; literatürde sivrisinek kovucu etkinliği olduğu bilinen sitronella ve kekik yağları, poliüretan polimer çözeltisine farklı oranlarda ayrı ayrı eklenmiş ve bu çözeltilerden elektro çekim yöntemiyle iki farklı nanolifli yüzeyin üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında; düzgün ve boncuksuz nanolifli yüzey morfolojisinin elde edilmesine uygun olan, çözelti konsatrasyonu ile besleme oranı ve iğne-toplayıcı mesafesi gibi elektro çekim üretim parametrelerinin belirlenmesi üzerine çalışmalar yürütülmüştür. Üretilen sitronella yağı ve kekik yağı katkılı nanolifli yüzeylerin morfolojik özellikleri, taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen SEM görüntülerinden; sitronella ve kekik yağı katkılı en iyi

nanolifli yüzey morfolojisini sağlayan çözelti konsantrasyonu ve elektro çekim üretim parametresi her iki yüzey türü için de belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında; belirlenen çözelti konsantrasyonu ve elektro çekim üretim parametresi ile üretilen nanolifli yüzeylerin kimyasal ve termal özelliklerinin belirlenmesi ile sivrisinek kovucu etkinlik gösteren bir tekstil malzemesi olarak kullanım potansiyeli araştırılmıştır. Ayrıca; nanolifli yüzeylerden sitronella ve kekik yağının salım performansının incelenmesi ve zamana bağlı olarak sitronella ve kekik yağının % kümülatif salım değerlerinin belirlemesi için yüzeylerin TGA termogramları incelenmiştir. Sonuçta; polimerik nanolifli bir tekstil yüzeyinden sitronella ve kekik yağı salım profili belirlenmiş ve üretilen nanolifli yüzeylerin sivrisinek kovucu uygulamalar için potansiyel bir kullanım alanına sahip olabileceği görülmüştür.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Sivrisinekler

Sivrisinekler, böcekler sınıfına (Insecta) ait olan Culicidae familyasında bulunmaktadır. Dünya üzerinde 3500'den fazla sivrisinek alt türü olduğu bilinmektedir (Seymen, 2018; Lehane, 2005). Sivrisinekler, metamorfoz bir yaşam döngüsüne sahiptir (Şekil 2.1). Yetişkin öncesi evrelerini (yumurta, larva, pupa) suyun içinde geçirirken, yetişkin dönem evrelerini karasal yaşam alanınlarında sürdürmektedir (Becker, 2003).

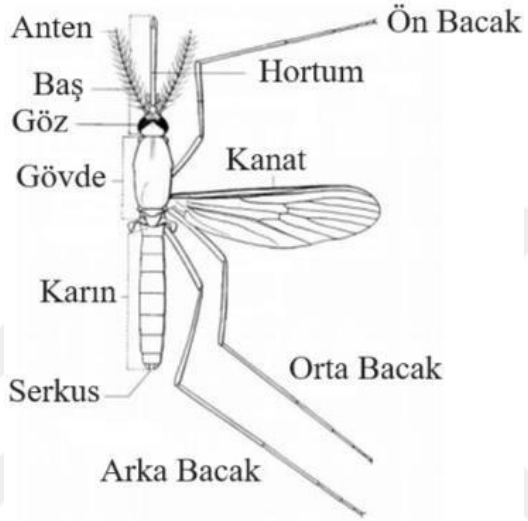


Şekil 2.1. Culex pipiens cinsinin yaşam döngüsü (Clements, 1992)

2.2. Sivrisineklerin Neden Olduğu Hastalıklar

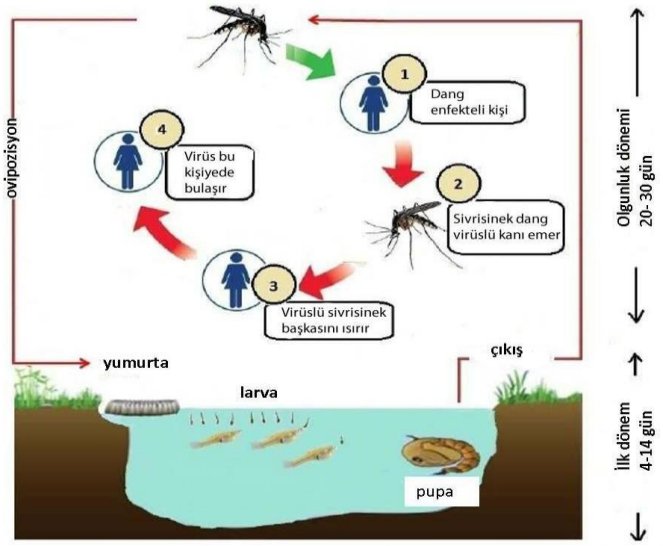
Dünyanın hemen hemen her yerinde yaşayabilen sivrisinekler özellikle, tropikal, subtropikal ve ılıman iklim bölgelerinde yaygın olarak bulunmaktadır. Sulak alanlar, göller, havuzlar ve küçük su birikintileri gibi durgun su alanları, sivrisineklerin yumurtlaması ve çoğalması için gerekli besin ve ortam koşullarını sağlamaktadır. Ayrıca; sıcaklık, nem, su, toprak ve bitki örtüsü gibi çeşitli etkenler bu canlıların belirli bölgelerde daha fazla yayılmasına neden olmaktadır (Merdivenci, 1984; Çetin, 2016; Becker ve ark.**,** 2010; Lucius ve Loos-Frank, 2008). Yetişkin sivrisinekler, küçük ve yuvarlak bir başa, bir çift bileşik göze, uzun ve ince bir hortumla donatılmış antenlere, yuvarlak bir gövdeye, yanlardan basık bacaklara, uzun ve dar kanatlara, uzun ve yuvarlak bir karna sahiptir (Şekil 2.2). Boyları 3 ila 13 mm arasında değişir (Alten ve Çağlar, 1998). Sivrisinekler, altı iğneli sokucu ve emici yapıya sahip hortumlarıyla beslenme ihtiyaçlarını karşılar. Dişi ve erkek sivrisineklerin hortum yapıları temelde aynı işlevi yerine getirse de aralarında bazı farklar bulunmaktadır. Genellikle dişi sivrisineklerin hortumları, kan emme ve

yumurta bırakma işlevlerini gerçekleştirecek şekilde daha incedir ve keskindir. Bu sayede, kan emme yetenekleri artar ve kan damarlarına daha kolay erişebilmektedir. Öte yandan, erkek sivrisineklerin hortumları daha kısa ve daha kalındır. Bu hortumlar, genellikle bitki nektarı gibi sıvıları emmek ve beslenmek için kullanmaktadır. Ayrıca; erkek sivrisineklerin beslenme ihtiyacı dişilere göre daha azdır ve kan emme ihtiyaçları bulunmamaktadır (Çetin, 2016).



Şekil 2.2. Yetişkin bir dişi sivrisineğin genel yapısı (Marshall, 1938)

Sivrisinekler, pek çok canlı ve insanda ciddi sağlık sorunlarına yol açabilen çeşitli hastalıkların başlıca vektörleridir. Bu canlılar, bir konakçıdan aldığı patojeni, ısırma, sokma veya başka yollarla insan gibi bir konakçıya bulaşmasına neden olmaktadır (Şekil 2.3). Sivrisineklerin neden olduğu hastalıklar, özellikle tropikal ve subtropikal bölgelerde büyük bir halk sağlığı sorununa yol açmaktadır (Gould ve Higgs, 2009; Merdivenci, 1984). Son yıllarda yaşanan iklim değişikli nedeniyle çevresel, iklimsel ve ekolojik döngünün bozulması, sivrisinek kaynaklı hastalıkları etkilemektedir. Yaşamsal döngünün değişmesi ile beraber sivrisinekler virüs, parazit ve diğer patojenlerin farklı konaklar arasında yayılmasına neden olmuştur. Bu nedenle, sivrisinek kaynaklı hastalıklar sadece insan sağlığını değil; aynı zamanda diğer canlıların sağlığı üzerinde de ciddi riskler oluşturmaktadır (Becker ve ark., 2010).



Şekil 2.3. İnsanlar arasında hastalık taşıma yönleriyle sivrisinek hayat döngüsü (Pradeep ve Ma, 2015)

Sivrisinek kaynaklı insan sağlığını tehdit eden başlıca hastalıklar aşağıda verilmiştir:

- *Arbovirüs Enfeksiyonu*: Sayısı günümüzde artmakla beraber, 155 arbovirüs infeksiyonunun 117'sine sivrisinekler aracılık etmektedir (Gordon Smith, 1970). Arboviruslerin biyolojik taşınması yatay veya dikey olmak üzere iki yolla gerçekleşmektedir. Yatay bulaşma, enfekte vektörler arası çiftleşme ve dişi vektörün kan emme sırasında omurgalı konakçıya virüs aktarımı yoluyla gerçekleşir. Dikey bulaşma ise, dişi bir vektörden, dişi veya erkek bir yavruya aktarım şeklinde gerçekleşir (Frederick ve ark., 1994).

- *Sıtma Hastalığı*: *Anopheles* cinsi sivrisinek tarafında kan emilmesi esnasında insana bulaşmaktadır. Sivrisinek tarafından bulaşan sporozit biçimindeki parazitler karaciğeri etkilemektedir (Alten ve ark., 2007). Sıtma hastalığı süresi ve şiddeti parazitin türüne göre değişmektedir. Sıtma patojeni vücuda girdikten sonra 7-30 gün arası süren bir kuluçka dönemi bulunur. Bu dönemde hastalığın semptomları belirgin görülmemektedir. Bu evrede hastalık; halsizlik, iştahsızlık, baş-kas-eklem ağrıları gibi non-spesifik belirtiler göstermektedir. Hastalığın ilerleyen zamanlarında insanda; üşüme titreme, yüksek ateş ve terleme şeklindeki semptomlar gelişmektedir (Akdur, 1997).

- *Zika Virüsü Enfeksiyonu*: *Aedes aegypti* ve *Aedes albopictus* türü sivrisinek kaynaklı viral bir hastalıktır. Zika virüsü, hızlı ve kolay bir şekilde bulaşmaktadır. Bu nedenle; uluslararası salgınlar açısından önemli risk olarak görülmektedir. Hastalık tükürük, kan, çeşitli vücut sıvıları, nadiren de olsa cinsel ilişki ile insandan insana veya hamilelik yoluyla bebeğe geçebilir. Zika virüsü insanda; görme ve duyma fonksiyonlarında bozukluklara, büyüme ve gelişmede anormalliklere, mikrosefali ve Guillain-Barré sendromuna neden olmaktadır (Polat ve ark., 2017).

- *Batı Nil Virüsü Enfeksiyonu:* İlk olarak Afrika kıtasında ortaya çıkan sivrisinek kaynaklı bir enfeksiyon hastalığıdır. Daha sonra Avrupa, Asya ve diğer kıta ülkeleri üzerinde yayılmaya başlamıştır. Batı Nil Virüsü; insan, memeli ve bazı sürüngenler ve kuşlar üzerinde enfeksiyona neden olmaktadır. Bu nedenle, virüsün yayılımının kontrolü oldukça zordur (Hayes ve ark., 2005).

- *Dang Humması Aedes aegypti* sivrisineklerinin sebep olduğu epidemik ve akut bir hastalıktır. Dünya Sağlık Örgütü tarafından Dang Ateşi, Dang Hemorajik Ateşive Dang Şok Sendromu olmak üzere üç kategoride sınıflandırılmıştır. Teknolojinin gelişmesi ile ülkeler arasında seyahat oranının artması, hastalığın prevalansını %30 arttırmıştır. Bu nedenle bir seyahat hastalığı olarak da bilinmektedir. Dünyada her yıl 50-100 milyon insanın bu hastalıktan etkilendiği tahmin edilmektedir. Dünya genelinde, 2,5 milyar insanın bu hastalığa yakalanma açısından risk altında olduğu düşünülmektedir (Ergünay ve ark., 2010).Hastalığın semptomları baş ağrısı, ateş, kas ve eklem ağrıları, bulantı ve kusma şeklinde ortaya çıkmaktadır. İklim değişikliğinin etkileri nedeniyle önceden kentsel ve yarı kentsel bölgelerde görülen bu hastalığın ilerleyen yıllarda daha geniş bölgelerde görülmesi beklenmektedir (Polat ve ark., 2017).

2.3. Sivrisinek Kovucu Maddeler

Sivrisinekler, uçuş ve iniş aktiviteleri ile besin kaynaklarını bulmak için nem, ısı, görsel ve kokusal uyarı sinyallerini kullanmaktadır. Sıcakkanlı canlılar; yani kuşlar ve insanların dahil olduğu memeli sınıfı canlıları, belirli metabolik aktiviteleri sonucundakarbondioksit (CO_2), laktik asit, amonyak, aseton ve bazı uçucu organik bileşikler gibi kimyasalları üretmektedir. Bu kimyasal maddeler, sivrisineklerin antenlerinde bulunan kimyasal reseptörler tarafından algılanır. Sivrisinekler; karbondioksit, laktik asit ve diğeruçucu organik bileşiklerinden oluşan kimyasal sinyal kombinasyonu ile insanların mekânsal konumunu tespit eder. Aynı zamanda, sivrisinekler bu sinyalleri insanları diğer hayvanlardan ayırmak için de kullanır (Ryan ve ark., 2020; Ellwanger ve ark., 2021).

Sivrisinek kaynaklı hastalıklardan korunmak, halk sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır. Dünyanın pek çok bölgesinde sivrisinekler, Sıtma, Dengue Ateşi, Zika Virüsü, Batı Nil Virüsü ve Chikungunya gibi ciddi hastalıkların yayılmasına neden olmaktadır. Sivrisineklerin bu hastalıkları taşıma ve bulaştırma potansiyeli göz önünde bulundurulduğunda, bireylerin bu tehlikelerden korunmak için kişisel koruyucular kullanması hayati bir önem taşımaktadır. Kişisel koruyucular arasında sivrisinek kovucular, uzun kollu giysiler, cibinlikler, pencere ve kapıların sineklikle kaplanması gibi çeşitli önlemler bulunmaktadır. Bu koruyucu yöntemler, sivrisineklerin ısırıklarını önlemeye yardımcı olur. Böylece; insanların bu tehlikeli hastalıklara maruz kalma riskini azaltır ve sağlıklı bir yaşam sürdürmelerini sağlar (Anuar ve Yusof, 2016).

Sivrisinek ısırıklarından korunmak için sivrisinek kovucu ürünler kullanılmaktadır. Bu ürünler; cilde, ortama ve giysiye doğrudan uygulanır. Sivrisinek kovucu ürün, uygulandığı bölgede sivrisinekler için rahatsız edici koku ve tada sahip bir buhar takası oluşturur. Böylece; sivrisinekleri çeken insan vücudundan yayılan kimyasal sinyaller maskelenerek, sivrisinek kovucu etkinlik sağlanması hedeflenmektedir. Losyonlar, kremler, esansiyel yağlar, sprey ve solüsyonlar insan derisine doğrudan uygulamak amacıyla üretilmiş sivrisinek kovucu ürünlerdir. Giysi kumaşlarına kovucu madde uygulanması sivrisinek ısırıklarını önlemenin başka bir yoludur. Bu şekilde, insan vücudunun büyük bir kısmını örten giysi üzerinden sivrisinek maruziyetinin azaltılması amaçlanmaktadır (Anuar ve Yusof, 2016; Khanna ve Kaur, 2021). Bu ürünler dışında; B

vitamini içeren yamalar, sonik cihazlar, kovucu kimyasal emdirilmiş bileklikler, kovucu madde içerikli kaplama boyaları, uçucu yağlar içeren difüzörler gibi pek çok farklı türde sivrisinek kovucu ticari ürün mevcuttur (Khanna ve Kaur, 2021). Bununla birlikte mevcut sivrisinek kovucuların çoğu doğası gereği uçucudur. Etkinlikleri belirli bir süre ile sınırlı olmasından dolayı; sivrisnek kovucu ürünün yeniden uygulanması gerekir (Ciera ve ark., 2019).

2.3.1 Kimyasal sivrisinek kovucular

Hayvan ve insanlara taşıdıkları patojenler ve mikroorganizmalar nedeniyle, dünyada belediyeler ve sağlık kurumları yıllardır sivrisinekleri kontrol altına almaya çalışmaktadır. Bu mücadele yöntemleri arasında fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerbulunmaktadır (Şekil 2.4.). Erişilebilirliklerinin kolay olması, etkilerini hızlı göstermesi ve uzun süre kalıcı olmaları nedeniyle kimyasal sivrisinek kovucu ürünler yaygın olarak tercih edilmektedir (Vezehegno, 2008).



Şekil 2.4. Kimyasal sivrisinek kovucular (Heid, 2024)

Kimyasal sivrisinek kovucu malzemeler arasında en çok kullanılanlar ve Amerikan gıda ve ilaç dairesi (FDA) tarafından onaylanmış olan ürünler; N, N-dietil-meta-toluamid (DEET), 1-(1-metilpropoksikarbonil)-2-(2-hidroksietil) piperidin (Pikaridin), etil-3 [asetil(butil)amino] propionat (IR3535) ve 3-fenoksibenzil(1RS)-cis,trans-3-(2,2-diklorovinil)-2,2-dimetilsiklopropankarboksilat (Permetrin)'dir (Cecone ve ark., 2018; Strickman, 2006; Solomon ve ark., 2012).

DEET kimyasal sivrisinek ürünü, ilk kez 1946 yılında keşfedilmiştir. 1957 yılından itibaren ticari olarak kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde; en yaygın olarak kullanılan

sivrisinek kovucu kimyasallardan biridir. DEET, sivrisinek kovucu kimyasallar arasında uzun etkinlik süresi, düşük toksitesi ve maliyet unsurları açısından avantajlara sahiptir (Cecone ve ark., 2018; Strickman, 2006; Solomon ve ark., 2012; Thum veark., 2022).

Pikaridin, DEET kimyasalına benzer yapısal özellikler içermektedir. DEET gibi benzer koku bağlama bölgeleriyle etkileşime girmektedir. Pikaridin; DEET'e göre daha az toksiktir, ciltte daha az alerjik reaksiyona neden olur ve daha uzun süreli etkiye sahiptir. IR3535 kimyasal sivrisinek kovucu, düşük toksisite seviyesi nedeniyle diğer kovucular arasında en iyi seçenektir. 6 aylıktan büyük çocuklara ve hamile kadınlara reçete edilebilmektedir (Tavares ve ark., 2018).

Kimyasal sivrisinek kovucuların bazılarının; insan sağlığına zararlı olduğu, alerjik reaksiyonlara neden olduğu ve merkezi sinir sistemi üzerinde hasara sebebiyet verdiği görülmüştür. Örneğin; DEET'in, cilt tarafından emilerek daha derin cilt katmanlarına ve kan damarlarına ulaşabildiği tespit edilmiştir. DEET'in yüksek konsantrasyonlarda ve uzun süreli kullanılmasının kan dolaşımında yan etkiye sahip olduğu, deri döküntüsü, beyin ve merkezi sinir sistemi üzerinde hasara neden olduğu bildirilmiştir (Chattopadhyay ve ark., 2015; Ciera ve ark., 2019; Cecone ve ark., 2018; Pardini ve ark., 2021). Kimyasal sivrisinek kovucuların aynı zamanda çevre üzerinde de olumsuz etkileri bulunmaktadır. Kimyasal sivrisinek kovucular, çevre kirliliğine ve aşırı kullanımları sonucunda sivrisineklerin bu kovuculara karşı direnç geliştirmesine neden olmuştur. Bu nedenle; bazı kimyasal sivrisinek kovucuların, taşıdığı riskleri nedeniyle kullanımları kısıtlanmıştır (Kim ve ark., 2005).

2.3.2. Doğal sivrisinek kovucular

Doğal sivrisinek kovucu ürünler, insan ve çevre unsurları açısından kullanımlarının daha güvenli olması nedeniyle; son yıllarda artan bir ilgi görmektedir (Iliou ve ark., 2019). Doğal sivrisinek kovucu ürünler; aromatik bitkilerin salgı tüyleri, salgı cepleri, salgı kanalları, salgı hücreleri ve reçine kanalları gibi bazı özel metabolik hücre ve dokularında damlacıklar halinde biriken sekonder metabolitler olan uçucu yağ bileşenlerinden elde edilmektedir (Baydar, 2013). Uçucu yağların doğal sivrisinek kovucu ürünler olarak kullanılması antik dönem medeniyetlerine kadar uzanmaktadır.

Mısır, Çin, Hint, Pers, Roma medeniyetleri döneminde sedir ağacı ve bazı aromatik bitkilerden kuru destilasyon yöntemiyle elde edilen uçucu yağlar, doğal sivrisinek kovucu ürün olarak kullanılmıştır. Orta çağda ilk olarak Araplar tarafından kullanılan su buharı destilasyonu ile uçucu yağ üretim tekniği geliştirilmiştir. Bu gelişmeyle beraber, doğal sivrisinek ürün çeşitliliği de artmıştır. 19. yüzyıldan itibaren uçucu yağların içerdiği kimyasal bileşiklerin belirlenmesi ile uçucu yağların ekonomik değerlerine olumlu katkı sağlanmıştır (Şekil 2.5.). Bu uçucu yağlar ve türevlerinden elde edilen doğal sivrisinek kovucu ürünler günümüzde yaygın olarak kullanılmaya devam etmektedir (Evans, 1989).



Şekil 2.5. Doğal sivrisinek kovucular (Yasin ve Marcin, 2023)

Uçucu yağların en çok bulunduğu bitkilere aromatik, kokulu veya ıtri bitkiler denilmektedir. Eski Yunanca'da aroma, bitkisel veya hayvansal çeşitli maddelerden üretilen koku anlamına gelmektedir. Koku alma hissine tesir eden ve gaz haline geçmiş bir maddeye aroma denilebilmektedir. Bu maddeleri içeren bitkisel veya hayvansal maddeler de aromatik maddeler olarak adlandırılmaktadır. Aromatik bitkiler, yoğun olarak sıcak iklimli bölgelerde yetişmektedir. Tropik ve subtropik bölgelerle, ılıman iklim kuşağının sıcak bölgelerinde de aromatik bitkiler bulunmaktadır. Ülkemizi de içine alan Akdeniz bölgesi, kokulu bitkiler bakımından en verimli bir bölgedir (Çalıkoğlu ve ark., 2006).

Uçucu yağlar bitkinin tamamına yayılabildiği gibi, bitkinin gövde, çiçek, meyve gibi belirli bir kısımda da yoğun olarak bulunabilmektedir. Uçucu yağlarının yoğun olarak bulunduğu ve yağ eldesinde kullanılan bitki bölgeleri ve örnekleri şu şekildedir (Baydar, 2013):

Çiçek: Gül, karanfil, lavanta, misk adaçayı, yasemin, papatya

Meyve: Anason, karabiber, kimyon, kişniş, rezene, vanilya
Yaprak: Adaçayı, defne, kekik, biberiye, nane, oğulotu, okaliptus
Kök: Eğir, kediotu, süsen, zencefil
Gövde kabukları: Sandal, sedir, tarçın
Meyve kabukları: Bergamot, limon, portakal, turunç

Uçucu yağlar, 20-60 adet farklı bileşenden oluşmaktadır. Uçucu yağların bu bileşenlerinin kütlece yüzde oranları birbirinden farklılık göstermektedir. Bir uçucu yağın biyolojik özelliğine, en yüksek oranda içerdiği iki veya üç bileşeni baskın etki gösterir (Bakkali ve ark., 2008). Uçucu yağların sahip olduğu bu etken maddeler; uçucu yağlara antimikrobiyal, antioksidan, antikanserojen ve antiaterojenik gibi terapötik etkinlikler sağlamaktadır (Si ve ark., 2006).

Karanfil, sitronella, lavanta, kekik, rezene, okaliptüs, fesleğen, defne gibi bitkilerin yağları sivrisinek kovucu etkinlik gösteren etken maddelere sahiptir. Bu uçucu yağlardan elde edilen doğal sivrisinek kovucu ürünler; kimyasal sivrisinek kovucuların zarar verebileceği birçok hassas ağaç, çalı ve çime uygulanabilir. Ayrıca; bu ürünler faydalı olan tarım için faydalı böcekleri etkilememektedir (Khanna ve Khaur, 2021). Yapılan çalışmalarda; zencefil, rezene, fesleğen, karanfil, sandal ağacı, adaçayı, lavanta, yasemin, zerdeçal, biberiye, karabiber, paçuli, papatya, nane, zeytin, çay ağacı, sardunya, süpürgeotu, okaliptüs, dere otu, hint inciri, kişniş, portakal, sedir, tarçın, kafur, anason, civan perçemi gibi çok sayıda uçucu yağın sivrisinek kovucu etkinlik gösterdiği anlaşılmıştır. Bu çalışmalarda, kullanılan uçucu yağların sivrisinek kovucu etkinliklerinin 20 dakika ile 8 saat arasında değiştiği ve %90'nın üzerinde sivrisinekten koruma sağladığı bildirilmiştir (Çelen ve ark., 2023). Ancak**,** doğal sivrisinek kovucuların etkinlik süreleri kısadır. Dolayısıyla uzun süre yoğun sivrisinek bulunan bir ortamda kullanımları esnasında; kısa süreler içerisinde tekrar tekrar uygulanmaları gerekmektedir (Khanna ve Khaur, 2021).

2.4. Sivrisinek Kovucu Özellikte Tekstil Malzemeleri

Koruyucu tekstiller, günümüzde önemli bir araştırma alanı haline gelmiştir. Değişen iklim koşulları ve bunun sonuncunda artan bulaşıcı hastalıklar nedeniyle koruyucu tekstil teknolojilerine talep artmıştır.

Bulaşıcı hastalıklar denilince en çok akla gelen böcek olan sivrisinekler, birçok hastalığı

insanlara bulaştırarak toplum sağlığı için ciddi bir tehdit oluştururlar. Bu nedenle sivrisineklerden korunma yöntemleri büyük önem taşır. En etkili yöntemlerden biri, tekstil malzemeleri kullanarak kişisel koruma sağlamaktır (Şekil 2.6.) Koruyucu tekstiller, bireylerin zararlı maddelere veya olumsuz çevresel koşullara maruz kalma riskini azaltmak veya bu riskten korunmalarını sağlamak amacıyla üretilen polimerik malzemelerdir (Çelen ve ark., 2023).



Şekil 2.6. Sivrisinek kovucu tekstil ürünleri; (a) cibinlik, (b) dış mekanlar için cibinlik, (c) yapıştırılabilen yama, (d) ceket, pantolon ve eldiven, (e) fileli şapka, (f) çorap (Çelen ve ark., 2023)

Kovucu maddeler, sivrisinekleri çeken insan vücudunun salgıladığı kokuyu gizlemeyi amaçlar. Piyasada çeşitli kovucu madde içerikli ürün mevcuttur. Fakat mevcut kovucuların çoğu doğası gereği uçucudur ve etkili olabilmeleri için tekrar tekrar kullanılmaları gerekmektedir (Ciera ve ark., 2019). Sivrisinek kovucu tekstiller, estetik özelliklerden ziyade fonksiyonelliğin ön planda tutulduğu koruyucu tekstiller arasında yer almaktadır. Bu tekstiller, insanları sivrisineklerin zararlı etkilerinden ve bu etkilerden kaynaklanabilecek hastalıklardan korumak amacıyla tasarlanmaktadır. Sivrisinek kovucu tekstil yüzeyleri, doğal veya sentetik esaslı sivrisinek kovucu maddelerin çeşitli yöntemlerle tekstil malzemelerine katılmasıyla üretilmektedir.

Bu maddelerin tekstil yüzeylerine uygulanması, sivrisineklerin uzaklaştırılmasını veya temas halinde öldürülmesini sağlamaktadır. Bu tür tekstiller, özellikle sıcak ve tropik bölgelerde, sivrisinek kaynaklı hastalıkların yayılmasını önlemede önemli bir rol oynamaktadır. Sivrisinek kovucu tekstiller, sivrisineklerden kaynaklanan hastalıkların önlenmesi ve yaşam kalitesinin artırılması amacıyla geliştirilmiştir. Bu tür tekstiller, genellikle doğal veya sentetik aktif maddelerle işlenir. Özellikle mikrokapsülasyon teknolojisi, bu maddelerin tekstil yüzeyine homojen olarak dağılmasını ve uzun süre etkili olmasını sağlar. Mikrokapsüle edilmiş sitronella yağı, pamuklu tekstillerde sivrisinek kovucu bir bitiş sağlamak için yaygın olarak kullanılır. Limonen ve permetrin gibi bileşenlerin mikro ve nano kapsüller halinde uygulanması da, pamuklu kumaşlarda sivrisinek kovucu etkilerin uzun süre devam etmesini sağlar (Annuar ve Yusof, 2016). Bu yöntemler, tekstil ürünlerinin hem çevresel sürdürülebilirliğini artırır hem de kullanıcıya konfor ve koruma sağlar (Hassabo ve Elsayed, 2021)

Koruyucu tekstillerin geliştirilmesi, sivrisinekler gibi bulaşıcı hastalıklarınyayılmasını engellemek ve insan sağlığını korumak adına önemli bir adımdır.Günümüzde, değişen iklim koşulları ve artan hastalık riskleri, bu teknolojilere olan talebi arttırmaktadır. Tekstil malzemelerine entegre edilen sivrisinek kovucuları, uzun vadeli ve etkili koruma sağlar. (Çelen ve ark., 2023) Ancak mevcut kovucuların çoğu uçucu olduğundan tekrar tekrar kullanılması gerekmektedir (Ciere ve ark., 2019). Sentetik ve doğal sivrisinek kovucularının araştırılması, bu alanda büyük öneme sahiptir. Yapılan çalışmaların, gelecekteki bulaşıcı hastalıkların önlenmesinde önemli bir rol oynayabileceği düşünülmektedir.

2.4.1. Sivrisinek kovucu nanolifli yüzeyler

Nanolifli yüzeylerin tıptan savunma sanayine kadar geniş bir uygulama yelpazesi bulunmaktadır. Son dönemlerde dikkat çeken uygulamalardan biri, nanoliflerin içerisine aktif bileşenlerin entegre edilerek fonksiyonel hale getirilmesi ve çeşitli alanlarda kullanılmasıdır. Aktif bileşenler; emülsiyon, karışım veya dispersiyon çözeltilerinin elektro çekilmesiyle nanoliflere dahil edilebilmektedir (Çallıoğlu ve ark., 2019).

Dünya genelinde sivrisinek ısırmalarına bağlı olarak ortaya çıkan hastalık ve ölümler göz önüne alındığında, nanolifli yapıların sivrisinek kovucu maddeler ile entegre edilmesi, bu durumu önlemeye yönelik önemli bir alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Kimyasal veya doğal sivrisinek kovucu aktif bileşenlerin eklenmesiyle hazırlanan karışım çözeltilerinden nanolif üretimine ilişkin çalışmalar literatürde mevcuttur (Çelen ve ark., 2023).

Ciera ve ark., (2019) tarafından yapılan çalışmada, biber yağı, kedi nanesi yağı ve permetrini farklı konsantrasyonlarda içeren polivinilalkol (PVA) bazlı çözeltilerinden elektro çekim yöntemiyle nanolifli yüzeyler üretilmiştir. Üretilen tüm yüzeyler sivrisinek kovucu özellik göstermiştir.

Munoz ve ark. (2019) tarafından yapılan çalışmada, sitriodiol yüklü etil selüloz nanolifli yüzeyler üretilmiştir. Araştırmada ayrıca, elektroçekim yöntemi kullanılarak monolitik ve çekirdek-kabuk yapısında nanolifler elde edilmiştir. Sarıhumma sivrisinekleri ile yapılan itici etkinlik testlerinin sonuçları, çekirdek-kabuk nanoliflerin monolitik nanoliflere kıyasla daha uzun süreli itici etki sağladığını ortaya konulmuştur. Çekirdek- kabuk nanolifler, 34 gün boyunca %100 iticilik göstermiştir.

Bonadies ve ark. (2018) sivrisinek kovucu DEET içeren poli(l-laktik asit) (PLLA) esaslı nanolifli yüzeyler üretmişlerdir. Çalışmada, kloroform kullanılarak hazırlanan PLLA çözeltilerine dört farklı konsantrasyonda (%1, %2, %3, %4) DEET eklenmiştir. Elektroçekim yöntemi ile üretilen nanolifler, DEET'in buharlaşmasını geciktirerek böcek kovucunun sürekli ve kontrollü bir şekilde salınmasını sağlamıştır.

Konchada ve ark. (2020) tarafından yapılan çalışmada, neem yağı içeren poliesteramid (PEA) nanolifli yüzeyler geliştirilmiştir. Neem yağı, PEA polimer sentezi sırasında reaksiyon karışımına damla damla eklenmiştir. Sonrasında, neem yağı içeren PEA/kloroform çözeltisi, polikaprolakton (PCL)/kloroform çözeltisi ile farklı oranlarda birleştirilmiştir. Elde edilen karışım çözeltilerinden elektro çekim yöntemiyle üretilen nanolifli yüzeylerin, 12 saat boyunca %100 sivrisinek öldürme etkinliği gösterdiği rapor edilmiştir.

Shao ve ark. (2023), yüksek performanslı, antibakteriyel ve sivrisinek kovucu hava filtreleri üretmişlerdir. Tarçın yağının aktif bileşeni olan sinnamaldehit (CMA) ve antiseptik bir madde olan poli(heksametilen biguanid) (PHMB), selüloz asetat (CA)/aseton/dimetil asetamid çözeltilerine entegre edilmiştir. CA/CMA/PHMB elektro çekim yöntemiyle elde edilen nanolifli yüzeyin sivrisinek kovuculuk etkinliği başlangıçta %92,7 olarak tespit edilmiş ve 30 gün sonra %77,5 olarak belirlenmiştir.

Thum ve ark. (2022), sentetik kökenli sivrisinek kovucu DEET kimyasalını, %50'ye kadar değişen oranlarda poliamid 6,6 çözeltilerine dahil etmişlerdir. Hazırlanan çözeltilerden elektro çekim yöntemi ile üretilen poliamid 6,6 nanolifli yüzeylerin karakterizasyonu sonucunda; DEET etkinliğinin yüzeyin kütlesi ve içeriğindeki DEET miktarı ile ilişkili olduğunu, bu etkinliğin 72 saat ile 200 saat arasında değişebileceğini tespit etmişlerdir.

Du ve ark. (2023), sentetik bir sivrisinek kovucu olan IR3535 maddesini içeren PLLA nanolifli yüzeyler geliştirmişlerdir. IR3535'in PLLA/IR3535 nanolifli yüzeylerinden çevreye salınımı, 60 ile 100 °C arasındaki sıcaklıklarda termogravimetrik analiz kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen veriler, vücut sıcaklığında birkaç gün süren bir zaman diliminde kovucunun oldukça yavaş bir şekilde buharlaştığını göstermiştir.

Fulton ve ark. (2023) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, DEET ve pikaridin (1:1) içeren geri dönüştürülmüş polietilen tereftalat (PET) esaslı mikrolifler, elektro çekim yöntemiyle üretilmiştir. Bu elektro çekilmiş mikrolifler, kovucu etken maddeleri %97 oranında içermiş ve sivrisineklere karşı ilk hafta boyunca %100'e, üç haftadan fazla bir süre boyunca ise %80'e kadar iticilik sağlamıştır.

Ryan ve ark. (2020) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, %10, %30 ve %50 oranında pikaridin içeren elektro çekim çözeltilerinden monofilament ve koaksiyel poliamid 6,6 nanolifleri üretilmiştir. Tüm yüzeylerde salım hızı, artan sıcaklık ve pikaridin ilavesi ile artış göstermiştir. Monofilament lifler, ortam koşullarında kararlılık ve uzun süreli salım potansiyeli sergilemiştir. Koaksiyel liflerde ise dış koruyucu kılıf, uçucu bileşenin salımını etkilemiştir.

2.5. Nanolifler

Nanolifler, çapları 1 mikrometrenin altındaki liflerdir (Lou ve ark., 2020). Nano boyutlardaki lif yapıları, daha az yapısal kusurlara sahip olması nedeniyle yüksek

moleküler oryantasyona sahiptir. Bu nedenle; nanolifler üstün mekanik özellik, yüksek yüzey/hacim oranı, yüksek yüzey/kütle oranı ve geniş yüzey alanına sahiptir (Ahn ve ark., 2006). Elektro çekim ile yüksek gözenekli ve geniş yüzey alanına sahip nanolifli yüzeyler oluşturulur (Duzyer ve ark., 2011).

Nanolifler; filtrasyon, yara iyileştirme, koruyucu giyim, enerji üretimi, enzim bağlama, ilaç üretimi, doku mühendisliği ve biyomedikal gibi çeşitli alanlarda uygulama bulmaktadır (Bhardwaj ve Kundu, 2010). Özellikle koruyucu giysi uygulamalarında nanoliflerin avantajlı özellikleri ön plana çıkar. Koruyucu giysi uygulamalarında kullanılan nanoliflerin, su buharı ve hava alışverişine izin veren gözenekli yapıları ve kimyasal dayanımları, kumaş performansını arttırmaktadır (Subbiah ve ark., 2005).

Nanolif üretiminde kullanılan yöntemler arasında şablon sentezi, faz ayrımı, kendiliğinden oluşum ve elektro çekim gibi teknikler bulunmaktadır (Ramakrishna, 2005). Elektro çekim yöntemi; uygun maliyeti, çoğu polimer türü ile çalışmaya uygun ve sürekli nanolif üretimine elverişli bir üretim yöntemi olmasından dolayı kullanımı yaygındır. Ayrıca, bu teknikle elde edilen nanoliflerin geniş yüzey alanına sahip olması ve gözenek boyutunun hassas kontrolünün sağlanması; diğer nanolif üretim yöntemlerine göre avantajlı özelliklerinden bazılarıdır (Garkal ve ark., 2021).

2.5.1. Elektro çekim yöntemi ve çalışma prensibi

Elektro çekim yöntemine ilişkin ilk patent 1902'de J. F. Cooley tarafından alınmıştır. Elektro çekim tekniğinin yaygınlığı, 20. yüzyılın sonlarına doğru artmıştır. Günümüzde ilaç salımı, yara iyileşmesi, doku mühendisliği, koruyucu tekstiller, sensörler, kozmetikler ve gıda ambalajları gibi pek çok farklı alanda elektro çekim yöntemi ile elde edilen nanoliflerinin uygulaması bulunmaktadır (Luraghi ve ark., 2021).

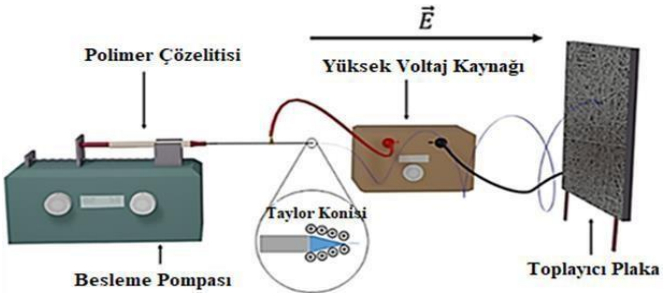
Nano yapılar, kendilerine özgü özellikleri ve esnek uygulamaları nedeniyle yoğun bir araştırma alanıdır. Farklı materyallerden elde edilebilen tek boyutlu nano yapılar, lifler, teller, çubuklar, kayışlar, tüpler, spiraller ve halkalar gibi çeşitli şekillerde üretilebilmektedir. Elektro çekim üretim yöntemi, istenen özelliklere sahip nanolif üretimi için kullanılan en yaygın yöntemdir (Li ve Xia, 2004). Elektro çekim yöntemi, çeşitli sektörlerde kullanılabilirlik potansiyeli sayesinde büyük ilgi görmekte ve bu alandaki araştırmalar gün geçtikçe artmaktadır (Kozanoğlu, 2006).

Elektro çekim yönteminin temel prensibi; polimer çözeltilerine, yüksek voltajlı elektrik alan uygulanarak nano boyutlarda liflerin elde edilmesine dayanır (Radusin ve ark., 2019). Bu metot, işlem kolaylığı ve sürekli kontrol edilebilirlik avantajlarıyla öne çıkmaktadır. Elektro çekim yöntemiyle yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahip, esnek ve gözenekli yapıda nanolifler elde edilebilir (Chantarodsakun ve ark., 2014).

Elektro çekim yöntemi, sentetik ve doğal polimerlerin yanı sıra polimer alaşımlarına, kromoforlara, nanopartikül veya aktif maddelerle yüklü polimerlere ve aynı zamanda metal ve seramiklere uygulanabilmektedir. Ek olarak, elektro çekim yönteminde yapılan modifikasyonlar ile çekirdek-kabuk (core-shell) veya içi boş (hollow) lifler gibi karmaşık yapıdaki lifler de üretilebilmektedir (Greiner ve Wendorff, 2007).

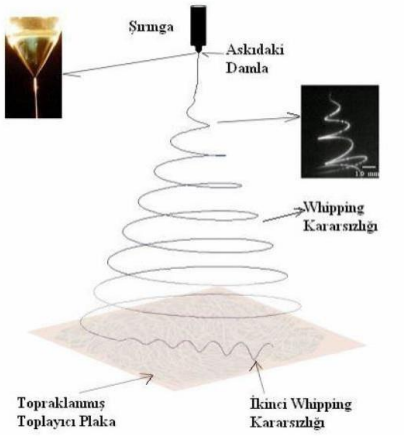
Elektro çekim yöntemi, seçilen polimerin uygun bir çözelti içinde çözüldükten sonra yerleştirilmiş bir yüzey üzerinde elektriksel kuvvet etkisiyle devamlı olarak lif formuna dönüştürülmesine dayanmaktadır (Çiçek, 2016). Tipik bir elektro çekim düzeneği, polimer çözeltisi, besleme ünitesi, yüksek voltaj sağlayan bir güç kaynağı ve topraklanmış bir toplayıcı olmak üzere dört temel unsurdan meydana gelmektedir (Yılmaz, 2015).

Elektro çekim yönteminde, seçilen polimer, uygun bir çözücü ile çözündükten sonra sıvı çözelti haline getirilir. Bu çözelti bir şırıngaya alınarak, besleme ünitesine yerleştirilir. (Şekil 2.7.) Kullanılan şırınga ucunda küçük bir delik bulunmakta olup, aynı zamanda iletken bir uca sahiptir (Gümüş, 2009). Yüksek voltaj kaynağının elektrotlarından biri çözeltiyi elektriksel olarak yüklemek için kapiler uca, diğeri ise toplayıcı plakaya bağlanır. Pompa kullanılarak polimer çözeltisi, damlacık oluşturacak şekilde kapiler uca iletilir. Voltajın artışıyla birlikte damlacığın kapiler uçtaki formu uzar ve esner. Polimer damlası Taylor konisi adı verilen konik bir şekil halini alır. Elektrik yükü, damlanın yüzey gerilimini aştığı anda yüklü bir jetin yayılması başlar. Jet, kapiler uç ile toplayıcı plaka arasındaki mesafeyi aşar ve nanolifler, toplayıcı plaka üzerinde birikmeye başlar (Khenoussi ve ark., 2012).



Şekil 2.7. Elektro çekim düzeneği (Schoeller ve ark., 2022)

Lif oluşumu sırasında çeşitli etkenlerden dolayı kararsızlık ortaya çıkabilir. Kamçılama (whipping) kararsızlığı, en sık karşılaşılan kararsızlık türüdür (Kozanoğlu, 2006). Whipping kararsızlığının nedeni, polimer jeti üzerindeki yüklerin zıt yönde birbirini itmesiyle oluşan ve yüklerin bir arada bulunamamalarından kaynaklı olarak polimer jetinin düze/iğneucu çıkışından toplayıcıya doğru radyal hareketlerle tork oluşturmasıdır (Şekil 2.8.). Polimer jeti toplayıcı levhaya yakınlaştığında da ana polimer jetinden küçük jetlerayrılmaya başlar. Küçük polimer jetlerinin meydana gelmesinin nedeni de radyal yüklerin karşılıklı birbirini iterek ana jet polimerinden ayrılarak yol izlemesi ile açıklanmaktadır (Shin ve ark., 2001).



Şekil 2.8. Whipping kararsızlığı (Kozanoğlu, 2006)

2.5.2. Elektro çekim yöntemine etki eden parametreler

Elektro çekim yöntemi ile üretilen nanoliflerin yapı ve morfolojisi üzerinde etkili bazı parametreler bulunmaktadır. Bu parametreler çözelti, proses ve ortam olmak üzere üç başlıkta incelenir (Çizelge 2.1.). Polimer çözeltisinin özellikleri, nanoliflerin yapısal özellikleri üzerinde önemli bir rol oynamaktadır. Elektro çekim ile üretilen nanoliflerin belirgin özellikleri ve morfolojisi, bu değişkenlerin büyük ölçüde kontrol edilmesine bağlıdır. Bu faktörler üzerindeki kontrol, prosesin optimize edilmesiyle istenen çap ve yapıdaki nanolifler elde edilmektedir (Bhardwaj ve Kundu, 2010).

Çizelge 2.1. Elektro çekime etki eden parametreler

Çözelti Parametreleri	Proses Parametreleri	Çevresel Parametreler
Molekül ağırlığı	Voltaj	Sıcaklık
Viskozite	Besleme hızı	Nem
Konsantrasyon	Mesafe	Atmosfer Tipi
Yüzey gerilimi	Toplayıcı	Basınç
pH	Düze(iğne) çapı	
İletkenlik		

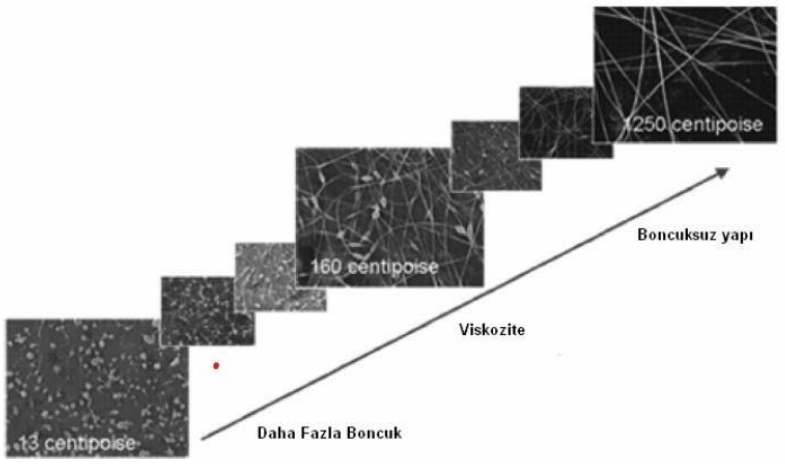
Molekül Ağırlığı

Proses sırasında kullanılan polimerin moleküler ağırlığı, elektriksel ve reolojik özellikler üzerinde belirgin bir etkiye sahiptir. Bu reolojik özellikler, yüzey gerilimi, viskozite, dielektrik dayanım ve iletkenlik gibi karakteristikleri içerir. Genellikle; yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlerin çözeltileri, lif üretimi için istenen viskozite seviyesini sağlamak amacıyla tercih edilmektedir. Düşük molekül ağırlığına sahip polimer çözeltisinden boncuklu lif yapıları elde edilebilir. Yüksek molekül ağırlına sahip bir polimerin kullanılması ise, lif çaplarının artışına yol açacaktır (Bhardwaj ve Kundu, 2010).

Elektro çekimle lif üretimi için uygun molekül ağırlığı ve viskozite seviyelerinin sağlanması gerekmektedir (Üstün, 2011). Polimerin molekül ağırlığındaki artış, uzun polimer zincirlerinin çözeltinin viskozitesine olan etkisini artırır. Bu durum; elektro çekim sırasında oluşan polimer jetinin yoğun zincir karmaşıklığına yol açar. Düşük molekül ağırlıklı polimerlerde molekül ağırlığı arttıkça, lif yapısındaki boncuklu yapı azalır ve pürüzsüz bir hale gelir. Molekül ağırlığının daha da artmasıyla birlikte, mikro şeritli yapılar oluşabilir (Koski ve ark., 2004).

Viskozite

Viskozite, akışa karşı gösterilen direncin ölçüsüdür. Elektro çekim yöntemine uygun viskozitede çözelti hazırlanmalıdır. Düşük viskozite durumunda, yüzey gerilimi lif morfolojisinde belirgin hale gelmektedir. Çok düşük viskoziteli çözeltilerde lif oluşumu gözlemlenmemekte; bunun yerine boncuklar meydana gelmektedir. (Şekil 2.9.) Ayrıca; viskozitenin çok yüksek olması, iğnenin ucunun tıkanmasına ve üretimin gerçekleşmemesine yol açmaktadır (Lim ve ark., 2010). Yüksek polimer konsantrasyonları, dolaşan polimer zincirlerinin sayısındaki artışla birlikte çözelti viskozitesini artırmaktadır (Islam ve ark., 2019). Buna bağlı olarak üretilen liflerin çapı da artmaktadır (Çiçek, 2016). En uygun viskozite değerlerinin genellikle 1 ile 200 poise arasında değiştiği, ancak homojennanoliflerin üretilebildiği optimum aralığın 1 ila 20 poise olduğu belirlenmiştir (Islam veark., 2019). Çözelti viskozitesinin belirli bir aralık içinde olması, elektro çekim işleminin başarılı bir şekilde gerçekleşmesi için kritiktir (Gümüş, 2009). Elektro çekim işlemi için optimum viskozite gereklidir. Çünkü, düşük viskoziteli çözelti ile lineer lif oluşumu mümkün değildir. Yüksek viskoziteli çözeltilerden elektro çekim yöntemiyle nanolif üretimi sırasında; jet oluşumuna karşı yüksek direnç, lif üretimini engelleyebilir. Viskozitenin belirli bir değerde olması, oluşan nanolifin morfolojisi üzerindeönemli etkiye sahiptir (Bhardwaj ve Kundu, 2010).



Şekil 2.9. Viskozite ile boncuk oluşumunun ilişkisi (Kozanoğlu, 2006)

Ayrıca çözelti viskozitesi azaldıkça, ince lifler elde etmek için yüksek kristallik ve mukavemet elde edilirken, çözelti viskozitesi arttıkça, düşük voltaj değerlerinde bile lif oluşumu gözlemlenmektedir (Ibrahim ve Klingner 2020). Viskozite, sadece molekül ağırlığı ile değil aynı zamanda polimer konsantrasyonu ile de ilişkilidir. Çözelti viskozitesi, üretim sırasında lif çapının ve morfolojisinin oluşumunda önemli bir rol oynamaktadır (Bhardwaj ve Kundu, 2010).

Konsantrasyon

Polimer konsantrasyonu, elektro çekim yönteminde çözeltisinin viskozitesini ve yüzey gerilimini etkileyen önemli bir parametredir. Çözeltinin konsantrasyonu, polimer zincir karışıklığının oluşabilmesi için yeterince yüksek olmalıdır. Ancak, çözelti ne çok seyreltik ne de aşırı konsantre olmamalıdır. Eğer çözelti çok seyreltikse; polimer jeti, yüzey geriliminin etkileri nedeniyle toplayıcıya ulaşmadan önce damlacıklara ayrılabilmektedir (Sill ve von Recum, 2008). Düşük konsantrasyonlu polimer çözeltilerinde, moleküller arası uzaklık fazla olduğu için moleküller arası iletişim zayıf kalır. Polimer konsantrasyonu arttıkça, moleküler arası etkileşimler artmaktadır. Eğer bu etkileşimler düşük seviyede kalırsa, lineer jet oluşumunu engelleyebilir (Gümüş, 2009). Çözelti eğer çok yoğunsa, yüksek viskozite sebebiyle nano ölçekte lifler oluşturmak mümkün olmayabilir (Sill ve von Recum, 2008). Aynı elektro çekim koşulları altında, polimer çözeltinin konsantrasyonunun belli bir düzeye kadar arttırılması ise, nanoliflerin çapını artırmaktadır (Bera, 2016). Bu nedenle uygun konsantrasyon seviyesini belirlemek, düşük konsantrasyonlardaki boncuklu yapıdan ve yüksek konsantrasyonlardaki geniş çaplı lif oluşumundan kaçınma amacını taşır (Bhardwaj ve Kundu, 2010).

Yüzey Gerilimi

Yüzey gerilimi, bir sıvının yüzeyinde esnek bir tabaka gibi davranış sergilemesi olarak tanımlanan önemli bir faktördür. Çözücü moleküllerinin konsantrasyonu yüksek olduğunda, çözücü moleküllerin bir araya toplanma ve küresel bir şekil alma eğilimi artmaktadır. Polimer jeti toplayıcı plakaya doğru ilerledikçe; yüzey gerilimi, jet boyunca boncukların oluşmasını tetikler. Çözücü ile polimer molekülleri arasındaki artan etkileşim, yüksek viskozite anlamına gelir. Bu durumda, yüklerin etkisiyle çözeltinin gerilmesi, çözücü moleküllerinin karmaşık polimer moleküllerine yayılmasını ve yüzey geriliminin etkisiyle çözücü moleküllerinin bir araya toplanma eğiliminin azalmasına

neden olur (Ramakrishna ve ark., 2005). Genel olarak; çözeltinin yüksek yüzey gerilimine sahip olması durumunda, jetin kararsızlığına ve damlacık oluşumuna neden olmaktadır (Bhardwaj ve Kundu, 2010). Ancak yüzey geriliminin düşük olduğu durumlarda nanolif üretilmesi mümkün olmaktadır. Nanolif üretimi için gereken minimum voltaj, çözeltinin yüzey gerilimi ile artar, ancak bu artış her zaman doğrusal bir şekilde gerçekleşmez. Yüksek yüzey gerilimi nedeniyle, polimer damlacığına uygulanması gereken kritik voltaj değeri artar. Polimer çözeltilerinin yüzey gerilimleri; çözelti konsantrasyonu, çözeltinin kimyasal bileşimi ve sıcaklıktan etkilenir (Okutan ve ark., 2014).

pH

Bazı araştırmacılar, pH değerinin elektrik iletkenliğini etkilediğini gözlemlemişlerdir ve pH değerinin değişmesiyle elektrik iletkenliğinin de değiştiği görülmüştür. Çözelti bazik durumda ise, yani pH değerinin artmasıyla daha düzgün ve ince yapıda lifler elde edilmektedir. pH değerinin düşmesiyle yani asidik durumda ise, polimerde bulunan proton fazlalığı boncuklu yapıların oluşmasına sebebiyet vermektedir (Üstün, 2011).

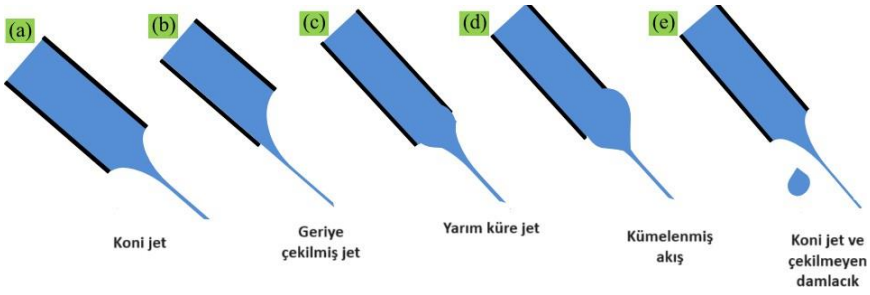
İletkenlik

Elektro çekim işlemiyle nanolif üretimi, polimer çözeltisine elektriksel yüklerin transferi temeline dayanır. Polimerler, bazı dielektrik malzemeler dışında genellikle iletken özellik gösterirler ve polimer çözeltisinde bulunan yüklü iyonlar, polimer jetinin oluşumunda önemli bir rol oynarlar (Subbiah ve ark., 2005). Polimerin uygun bir çözücüde çözünmesiyle ortaya çıkan iyonik bileşenler, polimer çözeltisinin elektriksel iletkenliğini artırır (Andrady, 2008). Elektro çekim işleminde elektrik iletkenliğinin avantaj sağladığı bir gerçektir, ancak her şeyde olduğu gibi bunda da bir üst sınır bulunmaktadır. Bu üst sınır aşıldığında, jet oluşumunu imkânsız hale getiren bir etki ortaya çıkabilir. Çözeltinin çok yüksek iletkenliğe sahip olması durumunda, proses sırasında damlacık yüzeyindeki yükleri korumak ve kontrol etmek oldukça zorlaşır. Yüksek çözelti iletkenliği, multijet oluşumuna neden olur ve bu nedenle klasik koni-jet modelinin oluşması mümkün değildir (Üstündağ ve Karaca, 2009). Çözeltinin elektriksel iletkenliği arttıkça, nanoliflerin çapında belirgin bir azalma meydana gelir. Düşük elektriksel iletkenliğe sahip çözeltilerde polimer jeti yeterince uzamaz, bu da elde edilen liflerin boncuklu bir yapıda olmasına neden olur. Genel olarak, yüksek elektriksel iletkenlik değerine sahip polimer çözeltilerinden daha küçük çaplı nanolifler üretilebilir (Haghi ve Akbari, 2007).

Voltaj

Polimer çözeltisine uygulanan voltaj, elektro çekim sürecinde kritik bir parametredir. Lif elde etmek için belirli bir voltaj değeri gereklidir. Yüksek voltaj uygulandığında, çözeltinin elektriksel olarak yüklenmesi, toplayıcı levhaya doğru jet halinde ilerlemesini ve elektrostatik kuvvetlerin oluşmasını sağlar. Bu uygulanan voltajın, lif çapları ve oluşan elektrik alanı üzerinde önemli bir etkisi bulunmaktadır. Yüksek voltajın kullanılması, polimer jetine daha fazla yük kazandırarak, elektrik alanın güçlenmesine ve jetin daha fazla gerilmesine yol açar. Bu durum, lif çapının azalmasına ve aynı zamanda çözücünün hızla buharlaşmasına neden olarak daha kuru liflerin elde edilmesini sağlar (Deıtzel ve ark., 2001). Uygulanan yüksek voltaj sadece lif morfolojisini değil, aynı zamanda liflerin kristalizasyonunu da etkileyebilir.

Elektrostatik alanın etkisiyle daha düzenli hale gelen polimer moleküllerinin, daha iyi bir kristalizasyon sağladığı gözlemlenmiştir. Ancak belirli bir voltaj değeri aşıldığında, polimer jetinde hızlanma meydana gelebilir, bu da uçuş süresini kısaltır ve kristalin yapıyı azaltır. Uzama/uçuş süresi azaldıkça polimer molekülleri paralel hale gelir, bu da düzgün yapıda lif oluşma süresini azaltır (Üstün, 2011). Değişen voltajın etkisiyle Taylor konisinin şeklinin değiştiği, uygulanan voltaj değeri ile lif çapının orantılı bir şekilde artmadığı gösterilmiştir (Şekil 2.10.). Uygulanan voltaj değeri, farklı polimer çözeltileri üzerinde farklı yüzey gerilimlerine neden olduğundan, optimum voltaj değeri de çeşitlilik gösterecektir. Aşırı düşük veya yüksek voltaj değerlerinin uygulandığı durumlarda, ince, uzun lif yapıları yerine ara sıra istenmeyen kalın boncuklu yapıların oluştuğu gözlenmiştir (Sunar ve Hasçiçek, 2017).



Şekil 2.10. Elektriksel voltaj değişimi ile Taylor konisinde oluşan şekil değişimi(Haider ve Kang, 2018)

Besleme Hızı

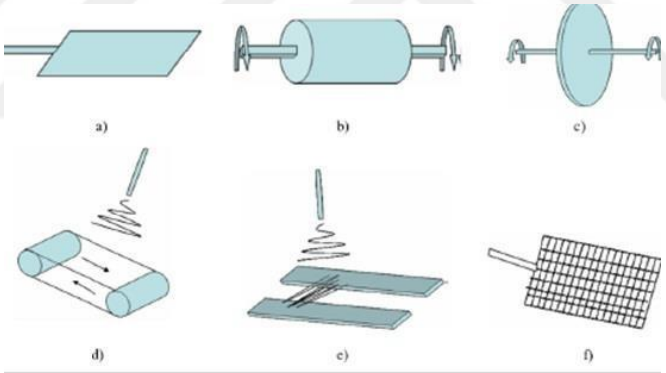
Besleme hızı, elektro çekimde kullanılan çözelti miktarını belirleyen önemli bir faktördür. Aynı zamanda, jet hızını ve çözelti transfer hızını etkiler. Genellikle akış hızındaki artış, lif çapının genişlemesine ve gözenek çapının büyümesine neden olur. Bu durum, transfer edilen çözelti hacmi üzerindeki elektrostatik kuvvetin azalmasından kaynaklanmaktadır (Kozanoğlu, 2006). Yüksek akış hızına sahip çözeltilerin yapısında bulunan çözücü, tam olarak buharlaşmadığından dolayı toplayıcıya ulaşan liflerde yaş formda birikim meydana gelir. Bu durum, büyük çaplı ve gözenek boyutu geniş, aynı zamanda morfolojikaçıdan kusurlu bir yapı içeren boncuklu lif üretimine yol açar (Bhardwaj ve Kundu, 2010).Düşük akış hızına sahip polimer çözeltilerinin içinde bulunan çözücü, daha hızlı bir şekilde buharlaşarak stabil bir Taylor konisinin oluşmasına katkıda bulunmaktadır (Drosou ve ark., 2017). Akış hızı gereğinden düşük olan çözeltilerden ise stabil bir Taylorkonisi oluşmamaktadır (Ceylan, 2017). Çözelti besleme hızı arttıkça, lif çapında bir artışgözlenir ve ayrıca yüksek besleme hızlarında lifler, uçuş süresinin sonuna kadar tam olarak kurumaz, bu da birbirleriyle temas ettikleri bölgelerde yapışmalara neden olur. Bu nedenle, iğne ucu ile toplayıcı plaka arasındaki uçuş süresi boyunca çözücünün buharlaşmasını kolaylaştırmak için yeterli bir besleme hızına düşmek önemlidir (Üstün, 2011).

Mesafe

Toplayıcı plaka ile şırınga iğnesi ucunun arasındaki mesafe, elektro çekim işlemine etki eden diğer faktörlerden biridir. Toplayıcı plaka ile iğne ucu arasındaki mesafe, iğne ucundaki damlacığın incelip ayrışarak lif oluşumunun başladığı, çözücünün buharlaşıp uzaklaştığı ve lifin formunu kazandığı bölgedir (Kozanoğlu, 2006). Bu mesafe, çözeltinin jet oluşturacağı şekilde ayarlanmalı ve çözücünün buharlaştırılarak uzaklaşmasını sağlamalıdır (Bhardwaj ve Kundu, 2010). Mesafenin artırılması, liflerin havada daha uzun süre kalmasına neden olarak uygulanan elektriksel kuvvetin etki süresini uzatır. Bu etki süresindeki artış, çözücünün daha hızlı buharlaşmasına yol açarak lif çapında küçülme meydana getirir (İkiz, 2009). Toplayıcı ve iğne ucu arasındaki mesafenin çok kısa tutulması, liflerin toplayıcıya ulaştıktan sonra kurumak için yeterli zamanı olmadığından kalın ve birbirine yapışık halde lif görüntülerinin elde edilmesine neden olabilir (Yuan ve ark., 2004).

Toplayıcı

Liflerin toplayıcıdaki birikme şekli, elde edilecek yüzeyin özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Sabit toplayıcılarda biriken lifler genellikle rastgele dağılım gösterir. Bu nedenle, farklı lif toplayıcı tipleri (Şekil 2.11.) kullanılmaktadır. Bunların arasında hareketli toplayıcılar (disk, tambur vb.) ve sabit toplayıcılar (bilezik, çerçeveler vb.) bulunmaktadır (Ramakrishna ve ark., 2005). Farklı sistemlerin toplayıcı plakada oluşturulması, paralel olarak düzenlenmiş liflerin elde edilmesini, liflerde kristalinite ve mukavemetin artmasını, liflerin daha hızlı ve çeşitli yapılar arasında eş zamanlı üretilmesini, daha genişbir alanda liflerin toplanmasını sağlar (İpek ve Canpolat, 2017). Toplayıcı malzemesi, elektrik alanın oluşturulabilmesi için kritik bir gereksinimdir. Birçok süreçte, elektrik alanın oluşturulabilmesi için iletken plakalar kullanılmalıdır. Bu bağlamda topraklama işlemleri de gerçekleştirilir (Andrady, 2008). İletkenliği düşük veya hiç olmayan malzemelerden yapılan toplayıcılarda lif birikimi hızlı bir şekilde gerçekleşir, bu da boncuklu bir yapıda ve düşük üretim verimliliğinde liflere neden olur (Islam ve ark., 2019).



Şekil 2.11. Elektro çekimde kullanılan toplayıcı tipleri; a) düz plaka, b) dönen silindir, c)dönen disk, d) taşıyıcı bant, e) iki paralel çerçeve, f) ızgara (Kozanoğlu, 2006)

Düze (İğne) Çapı

İğnenin iç çapı, elektro çekim süreci üzerinde belirgin bir etki yapmaktadır. İğne çapı azaldıkça, elde edilen lifler daha ince hale gelir. İğne çapının küçülmesiyle birlikte, uçta oluşan damlacıkların boyutu da aynı oranda küçülür ve bu durum yüzey gerilim kuvvetlerinin artmasına neden olur. Jet oluşumu için yüzey geriliminin aşılması gerekmektedir; bu da daha fazla coulomb itme kuvvetine ihtiyaç duyulduğu anlamına gelir. Bu nedenle, iğnenin iç çapının küçük olması tıkanmalara neden olabilir, püskürtme işlemini zorlaştırabilir ve boncuk oluşumunu tetikleyebilir (Üstündağ, 2009). İğne çapı arttıkça, lif çapının da artması muhtemeldir (Ramakrishna, 2005).

Ortam Sıcaklığı

Ortam sıcaklığı düşük olduğunda, çözeltinin buharlaşma oranı azalır. Bu durumda, polimer jeti tamamen buharlaşmaz ve katılaşmadan toplayıcıya ulaşır. Bu nedenle, oluşan liflerin çaplarının artması kaçınılmaz hale gelmektedir. Eğer ortam sıcaklığı gereğinden fazla yüksekse, yüksek katılaşma oranından dolayı jetin uzaması için gerekli süre sağlanamamaktadır (Gümüş, 2009).

Nem

Ortamın bağıl nem seviyesi, elektro çekim işlemini etkileyen başka bir çevresel faktördür. Nem düşüşü, çözücünün daha hızlı buharlaşmasına neden olarak lif çapının küçülmesine katkı sağlamaktadır. Tam tersine, yüksek nem oranı lif çapını artırabilmektedir (Li ve Wang, 2013). Nem seviyesinin yükselmesi, polimerde bulunan elektrik yüklerinin artmasına neden olmaktadır ve bu da jetin incelmesi için gerekli olan elektrik alan kuvvetini azaltmaktadır (Kozanoğlu, 2006).

Atmosfer Tipi

Elektro çekim işlemini etkileyen faktörler arasında, çevrede bulunan havanın bileşimi de önemli bir rol oynamaktadır. Belirli gaz elementleri, yüksek elektriksel kuvvetlere maruz kaldıklarında beklenmeyen tepkiler sergileyerek bozulabilir ve elektro çekim işlemini engelleyebilmektedir (Üstündağ, 2009). Farklı gazlar, yüksek elektrostatik alan içinde farklı davranışlar sergilemektedir. Örneğin, helyum yüksek elektrostatik alan altında parçalanarak çekimi engelleyebilmektedir (Kazaroğlu, 2009).

Basınç

Elektro çekim işlemi gerçekleşirken ortam basıncı, atmosfer basıncından daha düşükse, polimer çözeltisi iğneden kontrol dışında akmaktadır. Bu durumda jetin kararlılığını sağlamak mümkün olmamaktadır (Üstün, 2011).

2.6. Sitronella Yağı

Tıbbi ve aromatik özellikleriyle bilinen sitronella yağı, Cymbopogon nardus ve Cymbopogon winterianus türlerine ait limon otlarından elde edilen uçucu bir yağdır (Iliou ve ark., 2019). Sitronella, karakteristik böcek kovucu özelliği ile tanınan Cymbopogon cinsi bitkilerin genel adıdır (Beneti ve ark., 2011). Bu yağ, geniş kullanım alanlarıyla dikkat çekmektedir. Asya, Afrika ve Amerika'nın tropikal ve subtropikal bölgelerinde yetiştirilen bu bitkiler (Şekil 2.12.), sitronella yağının ana kaynağını oluşturmaktadır (Shasany ve ark., 2000). Dünya üzerindeyaklaşık 4000 ton/yıl sitronella yağı üretildiği bilinmektedir. Sitronella yağının ana üreticileri arasında başta Çin ve Endonezya yer alırken; Tayvan, Meksika, Hindistan ve Arjantin de önemli üretim merkezleridir (Ali ve ark., 2019; Solomon ve ark., 2012; Baldacchino ve ark., 2013; Agniotri ve ark., 2019).



Şekil 2.12. Sitronella bitkisi (Wany ve ark., 2013)

Sitronella yağı, böcek kovucu özelliği ile bilinmektedir ve bu alanda koruyucu olarak kullanımı yaygındır. Bu yağın, Aedes aegypti sivrisineği gibi hastalık taşıyıcılarının uzaklaştırmasında etkili olduğu görülmüştür. Özellikle; Cymbopogon türlerinden elde edilenlerin, uçucu sivrisineklere karşı kovucu potansiyeli yüksektir. Yapılan araştırmalar, sitronella yağı ve bileşenlerinin sivrisineklerin konak arama davranışını etkili bir şekilde engellediğini ortaya çıkarmıştır. Sitronella yağının bileşenlerinden olan sitral, mirsen ve sitronellal karışımının, DEET gibi kimyasal kovucular ile kıyaslandığında yüksek derece kovucu etkinlik gösterdiği belirlenmiştir. Bu nedenle; sitronella yağı ve bileşenlerinin, sentetik böcek kovuculara doğal bir alternatif olarak kullanım potansiyeli bulunmaktadır (Hsu ve ark., 2013).

2.6.1. Sitronella yağı bileşenleri

Sitronella yağının ve çeşitli terpen alkollerin kovucu özellikleri hakkında pek çok iddia bulunmaktadır (Hwang ve ark., 1985; Tawatsin ve ark., 2001; Barnard ve Xue, 2004). Limon otunun farklı türlerinden elde edilen sitronella uçucu yağı, geraniol gibi endüstriyel olarak önemli bazı aromatik bileşenleri içerir. Geraniol ve linalool, izomer yapısına sahip monoterpen alkoller olup, sırasıyla sitronella ve kekik gibi birçok bitki uçucu yağında bulunur (Choi ve ark., 2002; Park ve ark., 2005). Sitronella yağı, çoğunlukla sitronellal, sitronellol ve geraniol gibi monoterpenlerden oluşur. Geleneksel olarak, sitronella yağı antispazmodik, uyarıcı, böcek kovucu, gaz giderici ve terletici olarak kullanılmaktadır (Man ve ark., 2012). Ayrıca, sitronella yağının antimikrobiyal aktivitesi de bilinmektedir (Billerbeck ve ark., 2001).

1948'den beri Amerika Birleşik Devletleri'nde kullanımı kabul edilen uçucu yağlar arasında yer alan sitronella yağı, böcek kovucu aktiviteye sahiptir. Araştırmalar, sitronella yağının tek başına veya diğer böcek kovucu ürünlerle kombinasyon halinde kullanıldığında sivrisineklere karşı etkili olduğunu göstermektedir (Sakulku ve ark., 2009). Sitronella yağının ana bileşenleri olan sitronellal (%32-45), sitronellol (%11-15) ve geraniol (%21-24), antimikrobiyal, antioksidan, antitripanozomal ve yara iyileştirici aktiviteler sergilemektedir (De Matos ve ark., 2018). Özellikle ana bileşen sitronellal, mükemmel bir böcek kovucu olarak kabul edilmekte ve aynı zamanda bakterisit ve antifungal etkiler sunmaktadır (Kim ve ark., 2005; Olivo ve ark., 2008).

2.6.2. Sitronella yağı eldesi

Sitronella bitkisinin yetiştirilmesi için uygun kabul edilen bölge, yıl boyunca iyi dağılmış yağış alan bir alan olmalıdır. Yüksek nem içeriğine sahip ancak su basmasının olmadığı kumlu tınlı topraklar, bitki büyümesi için uygun koşulları sağlar. En uygun ekimdönemi yağışlı mevsimdir ve hasat için en ideal zaman yaz ve erken kış aylarıdır. Sitronella bitkileri, ekimden altı ay sonra ilk hasada başlamak üzere yılda 3-4 kez, 2,5-3 aylık aralıklarla hasat edilebilir. Ancak, kış sonunda yapılan hasat, yağ verimini önemli ölçüde azaltabilir (Joy ve ark., 2001; Blank ve ark., 2007). Bitki materyalinin raf ömrünüuzatmak için, hasat sonrası kurutma işlemi önemlidir; bu işlem nem içeriğini azaltır ve mikrobiyal ile enzimatik aktiviteyi önler (Rocha ve ark., 2011). Uçucu yağın biyosentezi genetik olarak düzenlenmiş olsa da çevresel faktörlerin de büyük bir etkisi bulunmaktadır. Hindistan'ın Kuzey Doğu bölgesinde yetişen sitronella bitkilerinin, sitronellal içeriği

bakımından zengin olduğu bilinmektedir (Ahmed, 2005).

Sitronella yağı elde etmek için başlıca yöntemler buhar distilasyonu, fraksiyonel distilasyon, hidro-distilasyon ve süperkritik sıvı ekstraksiyonu yöntemleridir. Buhar distilasyonu yönteminde, sitronella bitkisinin yaprakları ve sapları su buharı kullanılarak distile edilir. Distilasyon sırasında yaprakların yatay konumda ve gevşek paketlenmiş olması, yağ verimini önemli ölçüde artırmaktadır. Yaprakların yaşı da elde edilen yağın kimyasal bileşimini etkiler; genç yapraklar daha fazla sitronellal, sitronellol ve geraniol içerirken, daha yaşlı yapraklar yüksek miktarda sitral içerir. Fraksiyonel distilasyon, farklı bileşenlerin kaynama noktalarına göre ayrılmasını içerir. Hidro-distilasyon, bitkisel materyallerin su ile kaynatılarak yağ elde edilmesi yöntemidir. Süperkritik sıvı ekstraksiyonu ise genellikle karbondioksit kullanılarak organik ve kirletici çözücülerin kullanılmasını en aza indirir ve daha yüksek verimlilik sağlar (Weng ark., 2015; Wany ve ark., 2013).

2.6.3. Sitronella yağı kullanım alanları

Geleneksel uygulamalarda, sitronella yağı ateş düşürücü, aromatik çay, haşarat öldürücü ve idrar söktürücü olarak kullanılmıştır, ayrıca akıl hastalıklarında da kullanılmıştır (Wany ve ark., 2013). Tayland'da, sitronella otu geleneksel olarak mide ağrısı, hazımsızlık, bağırsak krampları, irritabl bağırsak, şişkinlik ve gastrit tedavisi için kullanılmaktadır (Salguero, 2003). Sitronella yağı, doğal böcek kovucu özellikleriyle tanınan ve ilaç ile koku endüstrisi için büyük ilgi gören uçucu bir yağdır (Wany ve ark., 2013). Analjezik, antikonvülsan, anksiyolitik gibi çeşitli terapötik kullanımları bulunmaktadır ve anti-fungal, anti-bakteriyel, anti-parazitik ve nematisidal aktiviteler için uygun bir ajan olarak değerlendirilmektedir (Almeida ve ark., 2001; Almeida ve ark., 2004). ABD Çevre Koruma Kurumu, sitronella, limon ve okaliptüs yağlarının böcek kovucu olarak kullanılabileceğini belirtmiştir. Cilde uygulanan bu doğal ürünler, nispeten düşük toksisiteleri, etkinlikleri ve müşteri memnuniyeti nedeniyle yaygın olarak tercih edilmektedir (Katz ve ark., 2008)

Geleneksel uygulamalarda, sitronella yağı ateş düşürücü, aromatik çay, haşarat öldürücü ve idrar söktürücü olarak kullanılmıştır, ayrıca akıl hastalıklarında da kullanılmıştır (Wany ve ark., 2013). Tayland'da, sitronella otu geleneksel olarak mide ağrısı, hazımsızlık, bağırsak krampları, irritabl bağırsak, şişkinlik ve gastrit tedavisi için

kullanılmaktadır (Salguero, 2003). Sitronella yağı, doğal böcek kovucu özellikleriyle tanınan ve ilaç ile koku endüstrisi için büyük ilgi gören uçucu bir yağdır (Wany ve ark., 2013). Analjezik, antikonvülsan, anksiyolitik gibi çeşitli terapötik kullanımları bulunmaktadır ve anti-fungal, anti-bakteriyel, anti-parazitik ve nematisidal aktiviteler için uygun bir ajan olarak değerlendirilmektedir (Almeida ve ark., 2001; Almeida ve ark., 2004). ABD Çevre Koruma Kurumu, sitronella, limon ve okaliptüs yağlarının böcek kovucu olarak kullanılabileceğini belirtmiştir. Cilde uygulanan bu doğal ürünler, nispeten düşük toksisiteleri, etkinlikleri ve müşteri memnuniyeti nedeniyle yaygın olarak tercih edilmektedir (Katz ve ark., 2008)

2.6.4. Sitronella yağı içeren nanolif üretimleri

Dünya genelinde sivrisinek ısırmaları sonucunda ortaya çıkan hastalıklar ve ölümler göz önüne alındığında, nanolifli yapılar içine sivrisinek kovucu maddelerin entegrasyonu, bu sorunun önlenmesi için önemli bir alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır. Literatürde, sentetik veya doğal sivrisinek kovucu aktif bileşenlerin katıldığı karışım çözeltilerinden nanolif üretimi üzerine çeşitli çalışmalar bulunmaktadır (Çelen ve ark., 2023).

Literatürde sitronella yağı eklenerek yapılan çalışmalar sınırlı sayıdadır. Bu çalışma sivrisinek kaynaklı hastalıkların önlenmesinde etkili ve yenilikçi yöntemler sunmayı amaçlamaktadır.

Iliou ve ark. (2019) tarafından yapılan çalışmada, sivrisinek kovucu özelliği ile bilinen sitronella yağı içeren selüloz asetat ve polivinilpirolidon bazlı elektro çekilmiş yüzeyler üretilmiştir. Polimer çözeltilerine katkı olarak %5 ve %20 oranda sitronella yağı ilave edilerek polimer çözeltileri hazırlanmıştır. Üretilen yüzeyler 1 ay boyunca sivrisinek itici özellik sergilemiştir.

Rodrigo ve ark. (2024) tarafından yapılan çalışma Aedes aegypti sivrisineklerine karşı uzun süreli koruma sağlayan doğal, biyobozunur ve çevre dostu bir sinek kovucu sistemi geliştirmeyi amaçlamaktadır. Çalışmada, polivinil alkol (PVA) nanolifleri içerisine yüksek oranda sitronella yağı yüklenerek tek eksenli (CP-U) ve koaksiyel (CP-C) nanolif kompozitleri elektro çekim yöntemiyle elde edilmiştir. Materyal karakterizasyonu, yağın kapsüllendiğini ve fiziksel özelliklerdeki değişiklikleri kanıtlamıştır. CP-C lifleri, kapsüllenen yağın %94,14'ünü serbest bırakarak, 168 saat sonra matris kapsülasyonuna (%68,75) göre daha uzun bir koruma sağlamaktadır. Aedes aegypti'ye karşı yapılan

testlerde, CP-C'nin 7,5 saat sonra %85,4, CP-U'nun ise %56,1 etkin kovuculuk gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu çalışmada, saf sitronella yağının çok katmanlı nanoliflerin çekirdeğinde kapsüllenmesi ilk kez gerçekleştirilmiştir ve bu yöntemin esansiyel yağların uzun süreli kovucu aktivitelerini sürdürmede çok etkili olduğu kanıtlanmıştır.

Hassan ve ark. (2022) tarafından yapılan çalışmada sitronella esansiyel yağının böcek öldürücü aktivitesini artırmak için kitosan-selüloz nanokapsülasyon sistemleri geliştirilmiştir. Bu sistemler, sitronella yağının böceklere karşı etkinliğini arttırmak için nanoteknoloji kullanılarak formüle edilmiştir. Çalışmada, sitronella yağı nanoemülsiyonlarının ve palm rachis'den elde edilen selüloz nanoliflerin hazırlanması ve karakterizasyonu detaylı olarak incelenmiştir. Laboratuvar ve yarı alan koşullarında yapılan biyolojik testler, bu nanoformülasyonların hem etkin hem de kalıcı olduğunu göstermiştir. Ayrıca, bu çalışmalar, sitronella yağının kapsülasyonunun, salım kinetiği ve etkinlik açısından önemli avantajlar sağladığını ortaya koymuştur.

2.7. Kekik Yağı

Kekik, halk arasında “Babagiller” olarak bilinen “Lamiaceae” ailesine ait bir aromatik bitkidir. Lamiaceae familyası dünyanın her yerinde yetişebilen, çalı ve otlardan oluşan büyük bir bitki ailesidir. Bu aile aynı zamanda; nane, adaçayı, kekik, fesleğen, bazı süs bitkileri ve yabani otlar içermektedir (Baykut, 2016). Bu familyaya ait Thymbra (karakekik), Origanum (mercanköşk), Sideritis (dağçayı), ve Satureja (kayakekiği) türleri de kekik olarak bilinmektedir (Baytop, 1997).

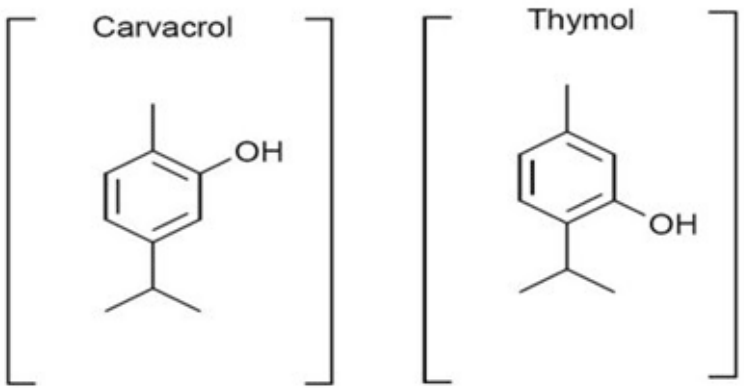
Kekik çok yıllık yarı odun formlu bir bitkidir. Kekiğin Origanum cinsinin %60’ı Türkiye’de yetiştirilmektedir (Kintzios, 2002). Kuru yapraklar ve çiçek salkımları, Güneydoğu Anadolu'da zahter, sater, sivri kekik, kara kekik ve karabaş kekik olarak bilinmektedir. Halk arasında antiseptik ve uyarıcı bitki çayı ve özellikle keskin kokuları nedeni ile baharat olarak kullanılmaktadır (Baytop, 1963). Yaprakları 3-5 mm civarında olup; bulunduğu çevre ve kültür koşullarına bağlı olarak 40 cm bitki boyuna ulaşabilmektedir. Kekiğin yapraklarında bulunan uçucu yağlar, kekiğin kendine has kokusunu vermektedir (Karanki, 2013).

Kekik çok yıllık yarı odun formlu bir bitkidir. Kekiğin Origanum cinsinin %60’ı Türkiye’de yetiştirilmektedir (Kintzios, 2002). Kuru yapraklar ve çiçek salkımları,

Güneydoğu Anadolu'da zahter, sater, sivri kekik, kara kekik ve karabaş kekik olarak bilinmektedir. Halk arasında antiseptik ve uyarıcı bitki çayı ve özellikle keskin kokuları nedeni ile baharat olarak kullanılmaktadır (Baytop, 1963). Yaprakları 3-5 mm civarında olup; bulunduğu çevre ve kültür koşullarına bağlı olarak 40 cm bitki boyuna ulaşabilmektedir. Kekiğin yapraklarında bulunan uçucu yağlar, kekiğin kendine has kokusunu vermektedir (Karanki, 2013).

2.7.1 Kekik yağı bileşenleri

Kekik yağının uçucu yağ kısmı; timol, carvacrol, p-simen, terpineol, borneol, cymol, linalol gibi bileşenlerden oluşmaktadır. Carvacrol ve timol bileşenleri kekiğin karakteristik kokusunu vermektedir (Akgül, 1993). Bu bileşenler aynı zamanda; kekik bitkisinin ana bileşenleridir (Baydar, 2019). Kekik uçucu yağında bulunan karvakrol ve timolün (Şekil 2.13.) antimikrobiyal etkinliği, yapılan birçok çalışma ile ortaya konulmuştur (Avcı,2017).



Şekil 2.13. Karvakrol ve timol kimyasal yapısı (Anonim, 2021)

Araştırmalar, kekik gibi uçucu yağ taşıyan bitkilerin kimyasal içeriklerinin toplama mevsimine bağlı olarak değişebileceğini ortaya koymuştur Toprak özellikleri, gübreleme uygulamaları, nem seviyeleri ve sıcaklık gibi çeşitli iklim faktörleri, bitkinin mevcut bileşimini etkileyebilmektedir (Aydın, 2003).

2.7.2. Kekik yağı eldesi

Kekik yağı tüketim alanına göre; çözücü ile ekstraksiyonu, soğuk pres, distilasyon ve anflorani yöntemi ile elde edilebilmektedir (Mecitoğlu ve Güçbilmez, 2014).

Distilasyon aromatik bitkilerden uçucu yağ ve aromatik su elde edilmesinde tercih edilen bir ayırma ve saflaştırma tekniğidir. Bu yöntemde su ve/veya su buharının çözücü veya

sürükleyici etkisi kullanılarak uçucu yağ ve aromatik su elde edilir. Distilasyon yönteminde en çok su distilasyonu, buhar distilasyonu yöntemleri kullanılmaktadır. Çözücü ekstraksiyonu yönteminde, bitkinin yağ bileşenlerinin çözücü kullanılarak ekstrakte edilmesi sağlanmaktadır. Bir diğer yöntem olan anfloranj yönteminde güzel kokularla doygunluğa ulaşan yağ, cam plakadan sıyrılarak alınır. Eldeedilen bu yağa "pomat" adı verilir. Pomat, etil alkolle ekstraksiyon işlemine sokularak absolüt elde edilir. Bu ekstraksiyon yönteminde soğuk yağın kullanılmasına "anfloranj", sıcak yağ kullanılmasına "maserasyon" denilmektedir (Baydar, 2021). Soğuk pres yönteminin temel prensibi, hammadde olan yağlı tohumların içerisindeki yabancı maddelerin uzaklaştırılmasının ardından, en fazla 40 °C ısıya maruz bırakılarak tohumların preslerle sıkılmasıdır (Taşan ve İmer, 2018).

2.7.3. Kekik yağı kullanım alanları

Kekik yağı; hazmı kolaylaştırıcı, balgam söktürücü, antibakteriyel, antifungal, antiviral ve idrar söktürücü olarak bilinmektedir. Halk arasında baş ağrısı, akne ve diğer cilt rahatsızlıklarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun yanında; ağız mukoza membran iltihabında ve ağız kokusu için kullanabileceğine yönelik bilimsel araştırmalar mevcuttur. Haricen ağız çalkalama suyu, ağız yara tedavisinde ve romatizma ağrılarında masaj yağları şeklinde kullanılmaktadır (Zeybek ve Haksel, 2011). Kekik yağının terapötik uygulamalarının yanında, lezzet ve gıda endüstrilerinde kullanımı yaygındır (Figueiredo ve ark., 2008). Kekik yağı; çeşitli gıdalarda, içecek ve şekerleme ürünlerinde aroma artırıcı, kozmetikte ise parfümeri ve krem gibi ürünlerde koku bileşeni olarak kullanılmaktadır (Nzeako ve ark., 2006).

2.7.4. Kekik yağı içeren nanolif üretimleri

Literatürde kekik yağı eklenerek yapılan çalışmalar sitronella yağında olduğu gibi sınırlı sayıdadır. Özellikle yapılan çalışmalarda, kekik yağındaki thymol ve karvakrol bileşenlerinin sivrisinekler üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu araştırma, sivrisineklerden kaynaklanan hastalıkların önlenmesinde etkili ve yenilikçi yaklaşımlar geliştirmeyi hedeflemektedir.

Choı ve ark. (2002)'nın çalışmasında, okaliptüs, lavanta, biberiye ve kekik gibi dört farklı uçucu yağın Culex pipiens pallens türü sivrisineklere karşı itici etkileri incelenmiştir.

Özellikle kekik yağı, %0,05 konsantrasyonunda %91 koruma oranı ile en etkili itici olarak bulunmuştur. Gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi analizleri, kekik yağının başlıca timol, p-simen, karvakrol, linalool ve o-terpinen gibi beş monoterpen içerdiğini ortaya koymuştur. Bu monoterpenlerin itici etkileri de değerlendirilmiş ve o-terpinen'in %97 koruma oranı ile en güçlü itici olduğu saptanmıştır. Ayrıca, %2 o-terpinen içeren sprey tipi bir çözeltinin, piyasada yaygın olarak kullanılan DEET içeren repellentlerden daha güçlü bir itici etki gösterdiği tespit edilmiştir. Bu çalışma, kekik yağı ve bileşenlerinin sivrisinekleri uzak tutmada etkili alternatifler olabileceğini göstermektedir.

Preet ve ark. (2022) çalışmasında Thymus vulgaris (kekik) esansiyel yağının nanoemülsiyonunu ve kitosan kapsülasyonunu hazırlayıp, üç ana sivrisinek türüne (Anopheles stephensi, Aedes aegypti ve Culex tritaeniorhynchus) karşı etkilerini incelemiştir. Çalışmada nanoemülsiyon ve kapsülasyonun termodinamik stabilitesi değerlendirilmiş, dinamik ışık saçılımı ve transmisyon elektron mikroskobu ile damlacık boyutları ve morfolojileri analiz edilmiştir. Kekik yağı nanoemülsiyonunun 52,18 nm, kitosan kapsülasyonunun ise 50,18 nm büyüklüğünde olduğu bulunmuştur. In-vitro salım çalışmaları, nanoemülsiyonun %91,68'inin ve kapsülasyonun %73,41'inin 48 saat içinde serbest bırakıldığını göstermiştir. Sivrisinek larvalarına karşı yapılan biyolojik aktivitelerde, kekik yağı nanoemülsiyonunun C. tritaeniorhynchus türüne karşı en etkili olduğu (LC50=22,58 ppm), kitosan kapsülasyonunun ise A. stephensi türüne karşı en etkili olduğu (LC50=18,88 ppm) tespit edilmiştir. Bu nanoemülsiyon ve kapsülasyonların, diğer tarımsal zararlılara karşı da test edilmesi önerilmektedir.

Zha ve ark. (2019)'nın çalışmasında, yüksek volatilite ve düşük stabilite sorunları nedeniyle gıda ambalajlarında kullanımı sınırlı olan sitronellol açısından zengin Origanum vulgare (kekik) uçucu yağının, elektro çekim yöntemiyle zein nanoliflerine entegre edilmesi araştırılmıştır. Uçucu yağ, elektro çekim yoluyla zein matrisine kapsüllenmiş ve bu nanoliflerin yapısı, kimyasal etkileşimleri, termal özellikleri ve biyolojik aktiviteleri detaylıca incelenmiştir. Sonuçlar, origanum vulgare essential oil (OEO)/zein nanoliflerinin yüksek termal stabiliteye sahip olduğunu, su temas açılarının arttığını, antioksidan ve antimikrobiyal aktiviteler gösterdiğini ve gıda ambalajında etkili bir alternatif olabileceğini ortaya koymuştur.

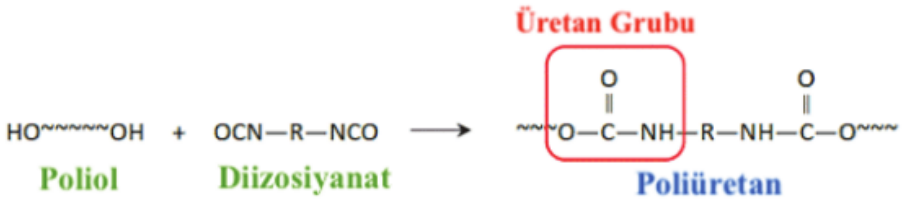
Naebe ve ark. (2024)'nın çalışmasında, esansiyel yağların antiviral, antibakteriyel ve

antifungal özelliklerinden faydalanarak gıda ambalajlama uygulamalarında kullanılabileceği üzerinde durulmaktadır. Esansiyel yağların polimer bazlı ambalaj materyallerine eklenmesiyle, gıdaların raf ömrünün uzatılabileceği ve mikrobiyal kontaminasyonun önlenebileceği vurgulanmıştır. Özellikle SARS-CoV-2 virüsüne karşı potansiyel antiviral etkileri incelenmiş ve esansiyel yağların bu tür virüsler üzerinde inhibe edici etkileri olduğu bulunmuştur. Ayrıca, gıda güvenliği ve kalitesinin arttırılması için bu yağların sinerjistik etki göstererek antibiyotiklerle birlikte kullanılabileceği belirtilmiştir.

Maleki ve ark. (2023)'nın çalışmasında, enfeksiyon ve yara iyileşmesini hızlandırmak için zencefil (Zingiber officinale) ve kekik (Thymus vulgaris) ekstreleri ile yüklü PVA ve kitosan nanoliflerinden oluşan bir yara örtüsü geliştirilmesi ele alınmıştır. Çalışmada, bu ekstrelerle %10 oranında yüklü nanolifler elektro çekim yöntemiyle üretilmiş ve bu liflerin yüksek ıslanabilirlik, gözeneklilik ve sıvı emme kapasitesine sahip olduğu gösterilmiştir. Ayrıca, bu nanoliflerin hem *Gram-pozitif S. aureus* hem de *Gram-negatif E. coli* bakterilerinin büyümesini engellediği ve bakteri enfeksiyonu olan sıçanlarda yara iyileşmesini önemli ölçüde hızlandırdığı gözlemlenmiştir. Histopatolojik analizler de cilt yapılarının yeterli şekilde yenilendiğini ve kollajen liflerinin oluştuğunu doğrulamıştır. Sonuç olarak, zencefil-kekik ekstreleri içeren bu yara örtüsü, yara enfeksiyonunu engellemek ve iyileşme sürecini hızlandırmak için umut verici bir çözüm sunmaktadır.
Hyun ve ark. (2019)'nın çalışmasında Thymus vulgaris L. (bahçe kekiği) ve Thymus serpyllum L. (yaban kekiği) uçucu bileşenlerinin kapsamlı analizi için poliamid nanolifler, katı faz mikroekstraksiyonu (SPME), gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) ve kemometrik tekniklerinin kullanımı araştırılmıştır. Elektro çekim yöntemiyle hazırlanan poliamid nanolifler yüksek gözeneklilik ve yüzey/hacim oranı nedeniyle SPME için kullanılmıştır. SEM ile incelenen bu nanoliflerin çapları 50-100 nm arasında değişmektedir. Çok değişkenli eğri çözümlemesi (MCR-ALS) ve ana bileşen analizi (PCA) gibi kemometrik yöntemler kullanılarak, bahçe kekiğinde 32 ve yaban kekiğinde 43 bileşen tanımlanmıştır. Bu yöntemler, uçucu bileşenlerin çözülmesini ve analitik performansın artırılmasını sağlamıştır. Bahçe ve yaban kekiği arasındaki farklı uçucu bileşenlerin belirlenmesi amacıyla yapılan bu çalışmalar, kompleks doğal ekstraktların hızlı ve kapsamlı analizi için önerilen stratejinin etkinliğini ortaya koymaktadır.

2.8. Poliüretan

Poliüretan polimeri genellikle, bir diol grubu ile bir diizosiyanat grubunun katılma polimerizasyonu yoluyla ardışık olarak birleşmesiyle sentezlenmektedir (Şekil 2.14.). Monomer olarak diol ve diizosiyanatların kullanıldığı bu reaksiyonlardan elde edilen ürün lineer biryapıya sahiptir (Ebewele, 2000). Poliüretanlar, sentez aşamalarında kullanılan farklı kimyasal bileşenlerin kombinasyonuyla sert ve esnek olmak üzere iki farklı tipte yüksek performanslı polimerik malzemelerdir. Polioller, diizosiyanatlar, çapraz bağlayıcılar, zincir büyütücüler ve katalizörler gibi farklı kimyasal yapıya sahip bileşenlerin kullanılması, istenilen özelliklere sahip poliüretanların elde edilmesini sağlamaktadır. Poliüretanların kimyasal ve mekanik dayanıklılığı, kırılma mukavemeti, uzama direnci gibi özellikleri oldukça üstündür (Honarkar, 2017).



Şekil 2.14. Poliüretan sentezi (Turkchem, 2023)

Poliüretan polimeri ilk olarak 1937 yılında, Otto Bayer tarafından poliester diol ve diizosiyanat monomerleri kullanılarak sentezlenmiştir. Poliüretan, ticari olarak kullanımı 1947 kullanılmaya başlanmıştır. O tarihten itibaren; yapı malzemeleri, otomotiv endüstrisi ve tekstil endüstrisi gibi farklı alanlarda kullanımı yaygınlaşmıştır (Pişkin, 1999; Saçak, 1998).

1935 yılında Dupont firması tarafından Naylon ticari adıyla piyasaya sürülen life yoğun bir ilgi olmuştur. Bu yıllarda; Naylon lifinin üretimi, Dupont tarafından patent ile korunma altına alınmıştır. Bu durum karşısında; 1937 yılında Bayer, DuPont'un patentlerine konu olmayan kimyasallar kullanarak, Naylon lifine benzer özellikte bir lif üretimine yönelik araştırma ve geliştirme çalışmaları yürütülmüştür (Szycher, 2012). Poliüretan polimeri, Bayer'in çalışmaları esnasında tesadüfen ortaya çıkmıştır. Poliüretan ilk bulunduğu yıllarda, Bayer'in çalıştığı şirket olan I.G. Farbenindustrie'deki yöneticiler tarafından pratikte kullanılama uygun olmadığı düşünülmüş ve polimer kullanımı ticarileşememiştir (Szycher, 2012). 1938 yılında Rinke ve ekibi tarafından yapılan

çalışmalarda, alifatik 1,8-oktan diizosiyanat ile 1,4-butanediol'ü reaksiyonundan düşük viskoziteli poliüretan polimer eriyiği elde edilmiştir. Daha sonra, bu eriyikten başarılı bir şekilde lif üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma sonucunda Rinke ve ekibi, poliüretan polimeri ile ilgili ilk patenti almıştır (Szycher, 2012). Bu tarihten itibaren poliüretan polimeri, çeşitli endüstrilerde kullanım alanı bulmuş ve ilerleyen yıllar içerisinde önemi artmıştır. Poliüretanın ihtiyaçlara göre kontrol edilebilen fiziksel ve mekanik özellikleri, ekonomik olmaları ve üretim kolaylıkları nedeniyle geniş bir kullanım alanı ve pazar payı bulunmaktadır (Ye ve Zhu, 2017).

2.8.1. Poliüretanın kullanım alanları

Poliüretanlar, günümüzde birçok farklı alanında kullanılmaktadır. Otomotiv endüstrisinden ilaç sektörüne kadar geniş bir uygulama yelpazesi vardır. Mobilya, kaplamalar, yapıştırıcılar, köpükler, lifler, boyalar, elastomerler, yapay organlar ve çeşitli tıbbi cihazların üretiminde yaygın olarak kullanılırlar. Poliüretanların yapısı, onları farklı alanlarda kullanım için ideal hale getirir. Sentez sırasında kullanılan hammaddelerin çeşitlendirilmesiyle, poliüretanlar farklı mekanik ve fiziksel özelliklere sahip olabilirler. Günlük yaşamımızda kullandığımız pek çok üründe poliüretanlara rastlanabilir (Liu ve ark., 2005).

Poliüretan; kaplama malzemesi, elastomer, yapıştırıcı, bağlayıcı, sert ve esnek köpükler ile boya gibi farklı formlarda üretilebilmektedir ve kendine has özellikleri sayesinde inşaat, otomotiv, ayakkabı, elektronik cihazlar, mobilya ve suni deri gibi çeşitli sektörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Hinrichsen, 1994). Poliüretan malzemeler, üretim süreçlerinde sağladıkları avantajlar ve üstün mekanik/termal özellikleri sayesinde son yıllarda geniş çapta kullanılmaktadır. Bu malzemeler, kullanım alanlarına göre termoset veya termoplastik özelliklerde üretilebilmektedir (Yurtseven ve ark., 2013).

Poliüretan polimeri esaslı nanolifli yüzeylerin biyouyumlu yapısı, toksik olmayan özellikleri, gaz ve su geçirgenliğine izin veren gözenekli yapıları ve iyi mekanik özellik nedeniyle çok çeşitli alanda uygulama alanları bulunmaktadır (Detta ve ark., 2010; Akduman ve ark., 2016). Bu uygulama alanlarına başlıca örnek olarak; hava filtreleri, koruyucu tekstiller, sensörler, yara örtüleri, vücut içine implante edilen malzemeler verilebilir (Akduman ve ark., 2016). Özellikle, poliüretan nanolifli yüzeylerin koruyucu tekstiller ve doku mühendisliği uygulamalarında kullanılmasına yönelik yoğun bir ilgi

bulunmaktadır (Zdeaveva ve ark., 2011).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu tez çalışmasında, sivrisinek kovucu özelliklere sahip olduğu bilinen sitronella yağı ve kekik yağı, termoplastik poliüretan (TPU) polimer içerisine katılarak nanolifli yüzey üretimleri gerçekleştirilmiştir.

3.1. Materyal

Bu bölümde, tez çalışması boyunca kullanılan alet, cihaz, polimer ve kimyasal madde gibi materyaller tanıtılmıştır.

3.1.1. Nanolifli yüzey üretiminde kullanılan polimer, katkı ve kimyasal maddeler

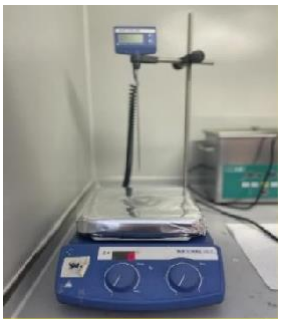
Çalışmada, BASF firmasının Elastollan C59D ticari termoplastik poliüretan (TPU) polimeri kullanılmıştır. Katkı maddesi olarak, soğuk pres yöntemiyle sıkılarak elde edilen Tijda firmasından satın alınan kekik yağı kullanılmıştır. Diğer bir katkı maddesi olarak, buhar distilasyonu yöntemiyle elde edilen Monoville firmasından satın alınan sitronella yağı kullanılmıştır. TPU polimer çözeltilerinin hazırlanmasında çözücü olarak, Sigma-Aldrich Co. firmasından temin edilen, %98'lik N-N dimetil formamid (DMF) kullanılmıştır (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. a) TPU, b) kekik yağı, c) sitronella yağı, d) DMF

3.1.2. Çalışmada kullanılan aletler ve cihazlar

Elektro çekim çözeltilerinin hazırlanmasında, IKA marka C-MAG model manyetik karıştırıcı (Şekil 3.2.) ve RADWAG marka AS 220.R2 model hassas terazi kullanılmıştır (Şekil 3.3.).



Şekil 3.2. Manyetik karıştırıcı



Şekil 3.3. Hassas terazi

Kullanılan katkı malzemelerinin ve polimer çözeltilerinin pH değerlerinin ölçülmesi için Hanna HI2020-02 Edge Dijital pH Ölçüm Cihazı (Şekil 3.4.), viskozite değerlerinin ölçülmesi için Brookfield RV-DV II + Pro Extra Viskozite Ölçüm Cihazı (Şekil 3.5.), yüzey gerilimi ve üretilen nanolifli yüzeylerin temas açısı değerlerinin ölçülmesi için KSV-The Modular CAM 200 Yüzey Gerilimi ve Temas Açısı Ölçüm Cihazı (Şekil 3.6.) kullanılmıştır.



Şekil 3.4. pH ölçüm cihazı



Şekil 3.5. Viskozite ölçüm cihazı



Şekil 3.6. Yüzey gerilimi ve temas açısı ölçüm cihazı

Nanolifli yüzeylerin üretiminde, INOVENSO marka özel tasarım elektro çekim ünitesi kullanılmıştır. Cihazda, MATSUSADA AU-50*1,2 DC yüksek voltaj güç kaynağı ile 0-50 kV arasında gerilim uygulanabilmektedir. Düz ve döner silindir toplayıcı plaka ile çalışılabilen cihazda, düze ve toplayıcı yatay olarak yerleştirilmiştir. Polimer çözeltileri; 1, 5, 10, 20 and 50 mL şırınga boyutları ile 0,01-1000 mL/saat aralığında çalışan bir perfüzyon pompası vasıtasıyla beslenmektedir (Şekil 3.7.).



Şekil 3.7. Elektro çekim ünitesi

Nanolifli yüzeylerin ilk görüntülerinin tayini için Olympus CH40 marka optik mikroskop kullanılmıştır (Şekil 3.8.). Üretilen nanolifli yüzeylerin yüzey morfolojilerinin belirlenmesi ve lif çaplarının tayini için Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde bulunan Carl Zeiss AG-EVO 40 XVP Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır (Şekil3.9.).



Şekil 3.8. Optik mikroskop



Şekil 3.9. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Üretilen nanolifli yüzeylerin kimyasal analizi için Shimadzu marka IRTracer-100 Fourier Transform Infrared Spektorometresi (FTIR) cihazı (Şekil 3.10.), kalınlık ölçümü için INSIZE Dijital Mikrometre (Şekil 3.11.), yağ salım performansı analizi için Shimadzu marka DTG-60H model Termogravimetrik Analiz (TGA) cihazı (Şekil 3.12.) ve hava geçirgenliği testi için SDL Atlas M021A cihazı (Şekil 3.13.) kullanılmıştır.



Şekil 3.10. Fourier transform infrared spektorometresi (FTIR)



Şekil 3.11. Dijital mikrometre



Şekil 3.12. Termogravimetrik analiz cihazı



Şekil 3.13. Hava geçirgenliği test cihazı

3.2. Yöntem

Elektro çekim çözeltilerinin hazırlanması, özelliklerinin tayini ve nanolif üretimleri Bursa Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Laboratuvarları'nda gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. Nanolifli yüzey üretimi

Elektro Çekim Çözeltilerinin Hazırlanması

Sivrisinek kovucu nanolif yüzeyleri oluşturacak, sitronella yağı ve kekik yağı katkıları içeren elektro çekim çözeltileri farklı konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Bu amaçla; TPU polimerinin çözelti hacmi içindeki oranı %10 (w/v) sabit tutularak, çözelti hacminin %5, %10 ve %15 (v/v) oranlarında sitronella ve kekik yağı içeren altı farklı karışım çözeltisi elde edilmiştir. Ayrıca, kontrol numunesi olarak, yağ katkısı içermeyen %10 (w/v) TPU polimer çözeltisi hazırlanmıştır. Çözeltilerin hazırlanma sürecinde, inert cam şişeye konulan bir miktar DMF üzerine TPU polimer cipsleri eklenmiş ve karışım, manyetik karıştırıcıda 60°C sıcaklıkta sürekli olarak karıştırılarak cipslerin çözünmesi sağlanmıştır. Daha sonra, polimer çözeltisi içine sitronella ve kekik yağı katkıları eklenmiş ve çözelti DMF ile istenen hacme kadar tamamlanmıştır. Karışım çözeltisi, 2 saat boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılarak, homojen bir çözelti elde edilmiştir. Tüm çözeltilerin hazırlanmasında aynı prosedür uygulanmıştır.

Elektro Çekim Çözeltilerinin Özelliklerinin Belirlenmesi

Elde edilen saf ve katkılı polimer çözeltilerin viskozite, yüzey gerilimi ve pH değerleri ölçülmüştür. Çözeltilerin viskozite ölçümleri, 100 d/dk hızında gerçekleştirilmiştir. Yüzey gerilimi ise, asılı damla (pendant drop) test metodu kullanılarak belirlenmiştir.

Elektro Çekim ile Nanolifli Yüzey Eldesi

Tez çalışması kapsamında, en düzgün ve boncuksuz yüzey morfolojisini veren çözelti ve üretim parametrelerini belirlemek amacıyla; çözelti içerisindeki yağ konsantrasyonu, voltaj ve mesafe değiştirilerek parametre çalışmaları yapılmıştır.

Bu kapsamda, toplayıcıya yerleştirilen lam üzerine 4 dakika boyunca elektro çekim işlemi yapılarak nanoliflerin toplanması sağlanmıştır. Üretimler, 0,7 mL/sa besleme oranı ve 200 d/dk silindir toplayıcı hızında ve oda koşullarında gerçekleştirilmiştir. Üretimler esnasında kullanılan çözelti, voltaj ve mesafe değerleri Çizelge 3.1.'de gösterilmiştir. Toplam 63 adet nanolifli numune elde edilmiştir. Daha sonra lam üzerindeki nanolifler optik mikroskop ile incelenerek, boncuksuz nanolif üretimine imkan veren optimum üretim parametreleri belirlenmeye çalışılmıştır.

Mikroskop görüntülerinin analizinde belirlenen parametreler ile elektro çekim cihazında nanolifli yüzey üretimleri yapılmıştır ve SEM analizi ile yüzey morfolojileri incelenmiştir. SEM analizinde belirlenen nihai parametreler ile üretilen yüzeylerin karakterizasyonu yapılmıştır.

Çizelge 3.1. Nanolifli yüzey üretim parametreleri

Çözeltiler	Voltaj (kV)	Mesafe (cm)
Katkısız %10 TPU	15 kV	10 cm
		15 cm
		20 cm
	20 kV	10 cm
		15 cm
		20 cm
	25 kV	10 cm
		15 cm
		20 cm
%10 TPU / %5 Sitronella veya %10 TPU / %5 Kekik	15 kV	10 cm
		15 cm
		20 cm
	20 kV	10 cm
		15 cm
		20 cm
	25 kV	10 cm
		15 cm
		20 cm
%10 TPU / %10 Sitronella veya %10 TPU / %10 Kekik	15 kV	10 cm
		15 cm
		20 cm
	20 kV	10 cm
		15 cm
		20 cm
	25 kV	10 cm
		15 cm
		20 cm
%10 TPU / %15 Sitronella veya %10 TPU / %15 Kekik	15 kV	10 cm
		15 cm
		20 cm
	20 kV	10 cm
		15 cm
		20 cm
	25 kV	10 cm
		15 cm
		20 cm

3.2.2. Nanolifli yüzeylerin karakterizasyonu

Nanolifli yüzeylerin karakterizasyonu, Bursa Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

SEM Analizi

Üretilen nanolifli yüzeylerin yüzey morfolojileri, SEM'den alınan görüntülerle incelenmiştir. SEM çalışması öncesinde yüzeylerin iletken hale getirilmesi ve düzgün bir görüntülenmenin sağlanması nanolifli yüzeyler altın/palladyum alaşım ile kaplanmıştır. SEM görüntülerinden lif çapı ve dağılımlarının belirlenmesi için IMAGE-J görüntü işleme programı kullanılmıştır. SEM görüntüsü üzerindeki, 100 farklı noktadan alınan çap ölçümlerinin ortalaması hesaplanarak standart sapma değeri belirlenmiştir.

Gözenek Boyutu ve Gözeneklilik Tayini

Üretilen nanolifli yüzeylerin gözenek boyutu ve gözeneklilik tayini için 2 cm x 2 cm boyutunda 3 adet numune kesilmiştir. Daha sonrasında, her bir numunenin ağırlıkları hassas terazide tartılmış ve kalınlıkları dijital mikrometre ile ölçülmüştür.

Nanolifli yüzeyin gözenekliliği Eşitlik 3.1'e göre hesaplanmıştır (Zhu ve ark., 2015, Ma ve ark., 2005, Düzyer, 2017);

$$\varepsilon = (1- \rho_y/\rho_p) \times 100 \qquad \text{Eşitlik 3.1}$$

ε nanolifli yüzey gözenekliliği olmak üzere, ρ_y ve ρ_p değerleri sırasıyla, nanolifli yüzeyin ve poliüretan polimerinin yoğunluğudur (ρ_p:1,19g/cm^3) . Ortalama efektif gözenek çapı *D* ise, Eşitlik 3.2 kullanılarak hesaplanmıştır:

$$D=\pi d/4(1-\varepsilon) \qquad \text{Eşitlik 3.2}$$

Burada; *d*, ortalama nanolif çapıdır.

Şişme Testi

Nanolifli yüzeylerin su etkisi ile şişme davranışı incelenmiştir. Bu test için nanolifli yüzeyler 2 cm x 2 cm kesilmiş ve kuru halde her bir numunenin ağırlığı hassas terazi ile tartılmıştır. Nanolifli yüzeyler saf su içerisine daldırılmış ve belirli bir süre boyunca bekletilmiştir. Süre sonunda, nanolif numunesi ortamdan çıkarılmış ve üzerindeki fazla su hafifçe filtre kâğıdı ile uzaklaştırılmıştır. Daha sonra ıslak nanolifli yüzeylerin ağırlıkları hassas terazide tartılmıştır. Şişme testi oda koşullarında gerçekleştirilmiştir. Test üç tekrarlı olarak yapılmıştır. Nanolifli yüzeylerin %şişme değerleri Eşitlik 3.3'e göre hesaplanmıştır.

$$\%\ şişme = \left(\frac{m_{ıslak} - m_{kuru}}{m_{kuru}}\right) \times 100 \qquad \text{Eşitlik 3.3}$$

Burada; $m_{ıslak}$ şişmiş nanolifli yüzeyin ağırlığı ve m_{kuru} kuru nanolifli yüzeyin ağırlığıdır.

FTIR Analizi

Üretilen nanolifli yüzeylerin kimyasal yapı tayini için uygulanan FTIR analizinde 600-4000 cm^{-1} frekans aralığı ve 4 cm^{-1} çözünürlük kullanılmıştır.

Temas Açısı Ölçümü

Temas açısı ölçümü esnasında mikropipet aracılığıyla numunenin yüzeyine saf su damlatılmış; ardından bilgisayara entegre kamera ile yüzey üzerindeki damlacığın görüntüsü kaydedilmiştir. Kaydedilen görüntü üzerinden temas açısı değeri hesaplanmıştır. Her numune için ölçümler üç kere tekrarlanmış ve temas açısı değerlerinin ortalaması ile standart sapma değeri belirlenmiştir.

Hava Geçirgenliği Testi

Hava geçirgenliği ölçümleri BS 5'636 (İngiltere) standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Test esnasında; 100 Pa basınç değeri ve 5 cm^2'lik test başlığı kullanılmıştır. Ölçüm değerleri; $cm^3/cm^2/sn$ cinsinden alınmıştır. Test 5 kere tekrar edilmiştir.

Kalınlık Ölçümü

Nanolifli yüzeylerin kalınlık ölçümleri dijital mikrometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kalınlık ölçümü için 10 farklı noktadan ölçüm yapılmış olup, ortalama ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır.

TGA Analizi

Üretilen nanolifli yüzeyin termal analizi ve yüzeylerden yağ salımının takibi TGA analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir. TGA analizi; nitrojen ortamında, gaz akış hızı 100 mL/dak, 40 derecede sabit sıcaklıkta ve 18 saat süre boyunca gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Polimer Çözeltilerinin Karakterizasyon Sonuçları

Nanolif morfolojisi üzerinde elektro çekim parametrelerinin kritik bir rolü vardır ve bu süreçte çözelti koşulları büyük önem taşır. Çizelge 4.1'de, sitronella yağı, kekik yağı, TPU, TPU/Sitronella ve TPU/Kekik çözeltilerinin viskozite, yüzey gerilimi ve pH özelliklerine ilişkin yapılan ölçümler verilmektedir.

Viskozite, elektro çekim sürecinde düzgün ve sürekli liflerin boncuksuz üretimi açısından kritik bir parametredir. Düşük viskoziteye sahip çözeltilerde, düşük zincir karmaşıklığı nedeniyle sürekli bir jet oluşumu sağlanamayabilir ve boncuk oluşumu artabilir. Buna karşın, yüksek viskoziteye sahip çözeltilerde polimer zincirlerinin artan karmaşıklığı sayesinde elektro çekim sürecinde sürekli jet oluşumu mümkündür (Nie ve ark., 2008). Çizelge 4.1. incelendiğinde TPU içerisine eklenen sitronella ve kekik yağı oranı arttıkça viskozitenin arttığı görülmektedir. Katkısız TPU çözeltisindeki pH oranı yüksektir ve çözelti baziktir. Kekik yağı ve sitronella yağı asidik olduğundan çözelti içindeki yağ oranının artmasıyla pH düşmüştür. TPU içerisindeki yağ oranı arttıkça çözeltinin yüzey gerilimi artmıştır. Viskozite arttıkça yüzey geriliminin artması birbirini destekler niteliktedir.

Çizelge 4.1. Hazırlanan elektro çekim çözeltilerinin viskozite, yüzey gerilimi ve pH değerleri

Çözeltiler	Viskozite (cP)	pH	Yüzey Gerilimi (mN/m)
Sitronella Yağı	6,40	5,01	26,77
Kekik Yağı	12,80	5,05	31,40
Katkısız %10 TPU	518,40	9,48	28,25
%10 TPU / %5 Sitronella	806,40	8,84	34,45
%10 TPU / %10 Sitronella	585,60	8,63	31,64
%10 TPU / %15 Sitronella	848,00	8,20	35,25
%10 TPU / %5 Kekik	377,60	9,30	38,09
%10 TPU / %10 Kekik	389,60	8,60	36,46
%10 TPU / %15 Kekik	524,80	8,50	34,95

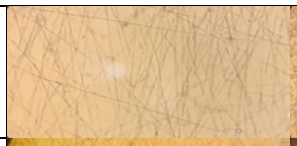
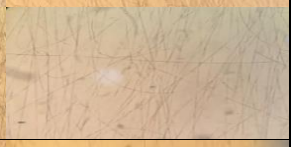
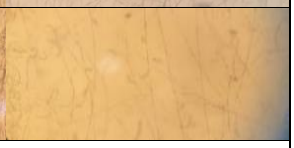
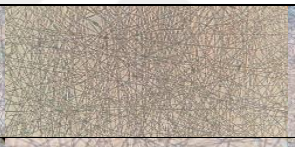
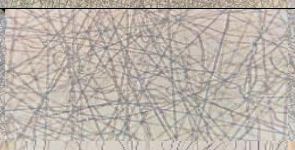
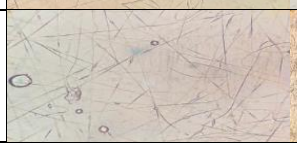
4.2. Nanolifli Yüzeylerin Üretim Çalışmalarının Sonuçları

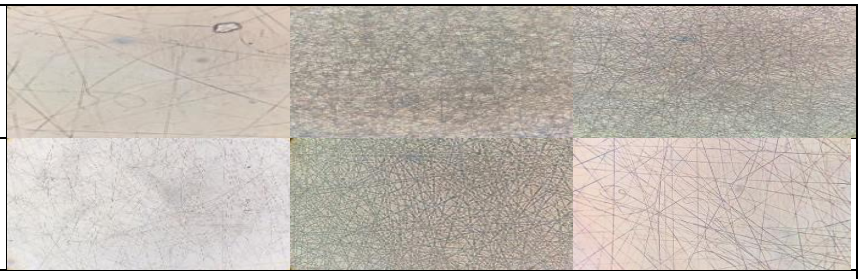
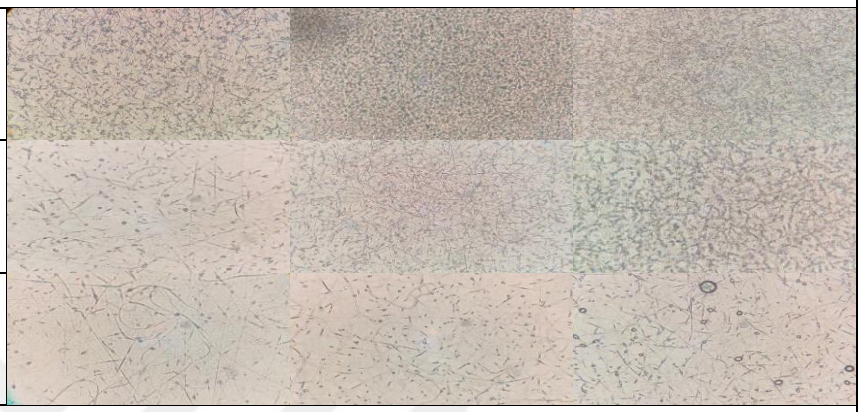
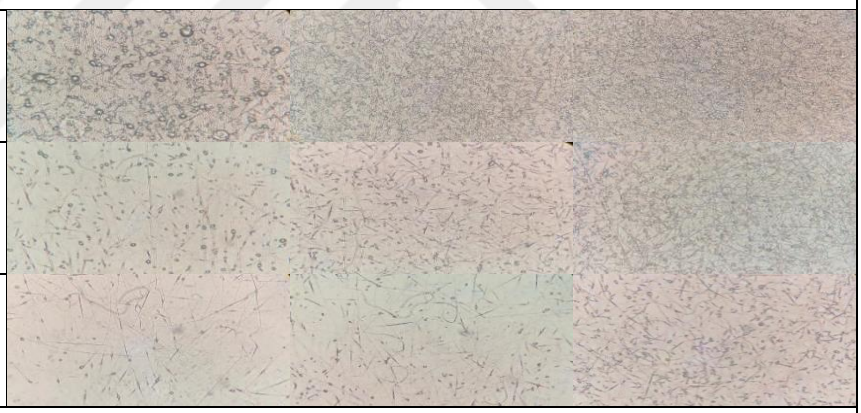
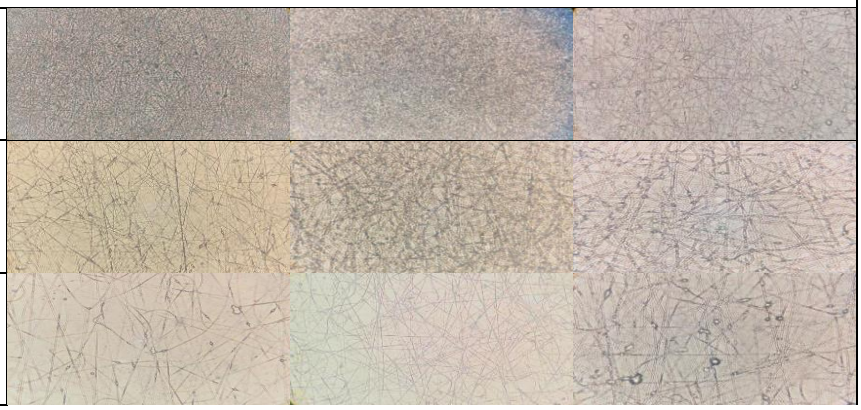
Tez çalışmasında, öncelikle %5, %10 ve %15 oranında sitronella veya kekik yağı içeren %10 oranında TPU içeren çözeltilerden en düzgün nanolif üretimine imkan veren proses parametreleri ön denemeler ile belirlenmiştir. Bu amaçla, yağ katkılı çözeltiler, diğer bütün parametreler sabit tutularak, üç farklı voltaj (15 kV-20 kV-25 kV) ve üç farklı mesafe (10 cm-15 cm-20 cm) ile elektro çekime tabi tutulmuştur. Ön denemeler esnasında elektro çekim cihazının toplayıcısı üzerine lam yapıştırılmış ve 4 dakika boyunca lam üzerine liflerin toplanması sağlanmıştır. Toplamda 63 adet nanolifli numune elde edilmiştir. Daha sonra lam üzerindeki nanolifler optik mikroskop ile incelenerek, boncuksuz nanolif üretimine imkan veren optimum üretim parametreleri belirlenmiştir.

25 kV ile üretilen yüzeylerin mikroskop görüntülerine bakıldığında 15 kV ve 20 kV ile üretilen yüzeylerin mikroskop görüntülerine göre daha az lif oluşumu olduğu görülmüştür. 10 cm ile üretilen yüzeylerin mikroskop görüntülerine bakıldığında ise 15 cm ve 20 cm ile üretilen yüzeylerin mikroskop görüntülerine göre daha az lif oluşumu olduğu görülmüştür. Bu nedenle optik mikroskop analizleri sonrası 25 kV voltaj ve 10 cm iğne-toplayıcı arası mesafe ile devam edilmemesine karar verilmiştir. İlerideki çalışmalarda SEM analizi için 15 cm, 20 cm, 15 kV ve 20 kV parametreleri seçilmiştir (Çizelge 4.2.).

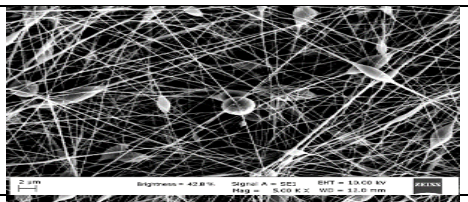
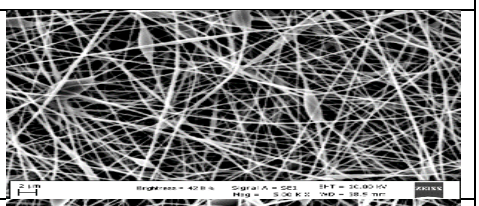
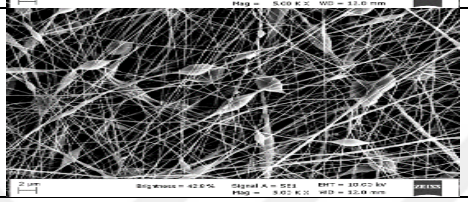
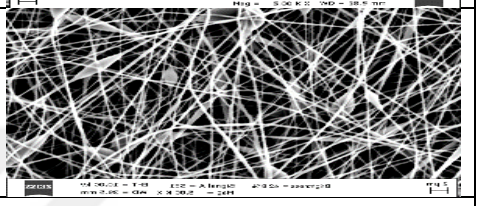
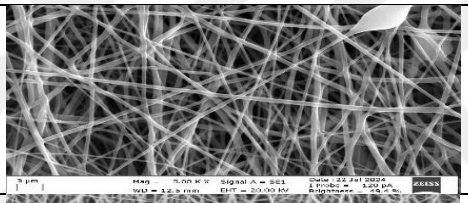
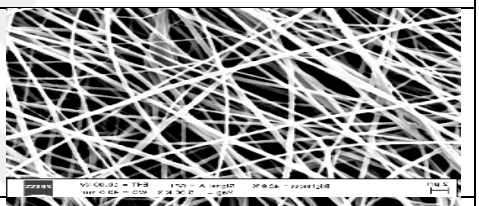
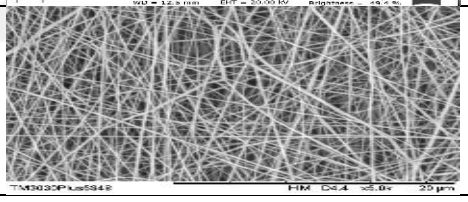
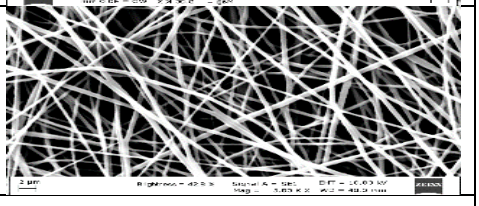
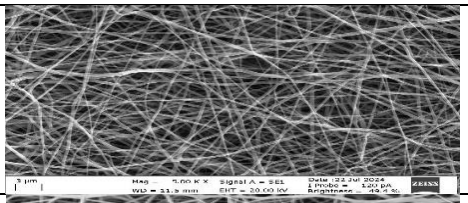
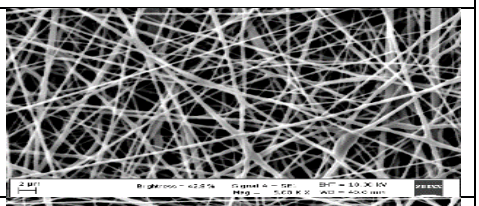
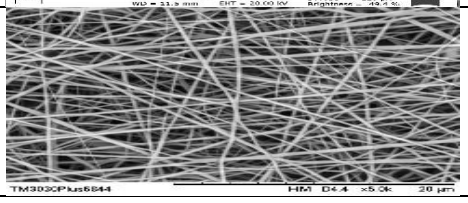
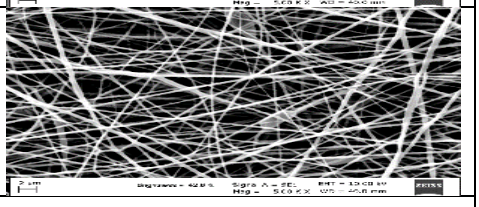
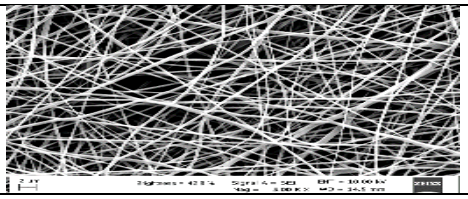
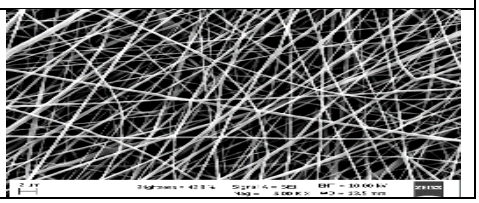
Optik mikroskop analizleri sonrası, SEM ile daha detaylı yüzey incelemesi yapmak ve tek bir voltaj-mesafe parametresi (optimum parametreler) belirlemek üzere, iki farklı voltaj (15-20 kV) ve iki farklı mesafe (15-20 cm) ile yağ katkılı nanolifli yüzeylerin elektro çekim ile üretimi gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.3'te oluşturulan yüzeylerin SEM görüntüleri sunulmuştur. Elektro çekim yöntemiyle üretilen nanolifli yüzeylerin morfolojik yapısı, SEM analizi ile belirlenebilmektedir. Farklı çözelti parametreleri ve elektro çekim proses parametreleri ile üretilen sitronella ve kekik yağı içeren nanolifli yüzeylerin, yüzey morfolojileri SEM ile analiz edilmiştir. Bu sayede farklı parametrelerin, nanolif morfolojilerini nasıl etkilediği tespit edilerek ideal üretim koşulları belirlenmiştir. Çizelge 4.3.'te, hazırlanan nanolifli yüzeylerin 5000 kat büyütme oranında çekilmiş SEM görüntüleri verilmiştir.

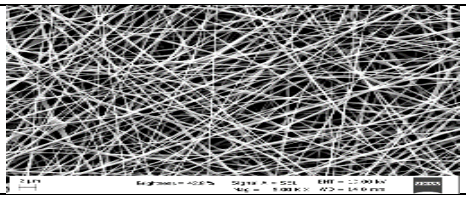
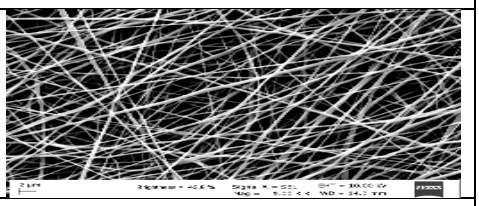
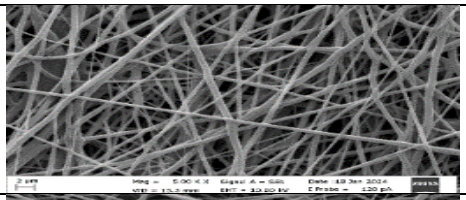
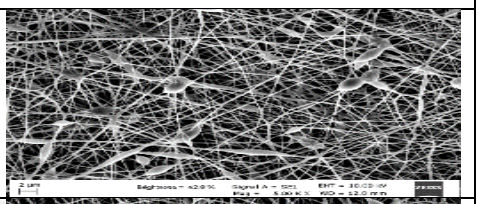
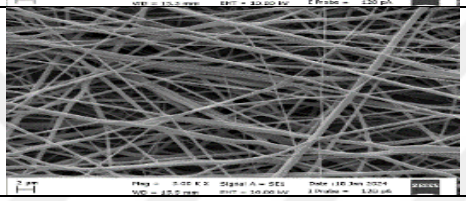
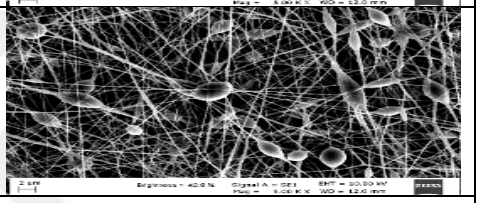
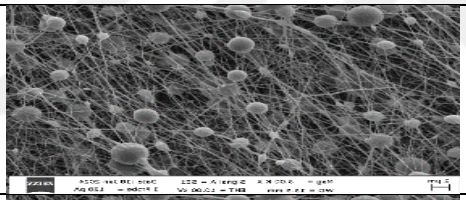
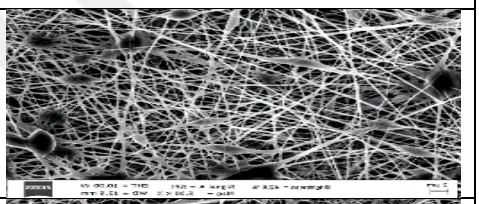
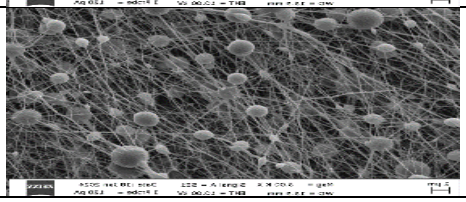
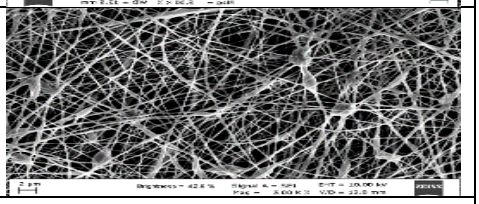
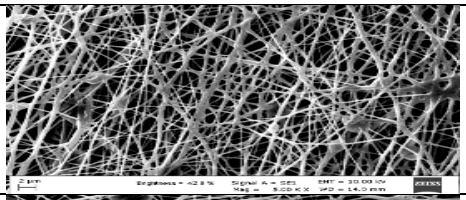
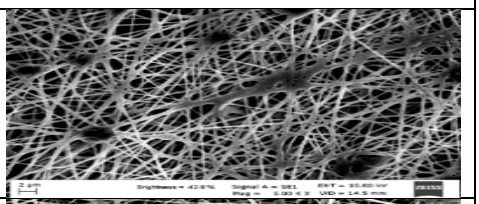
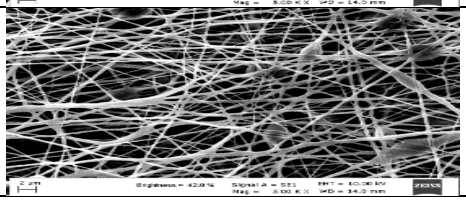
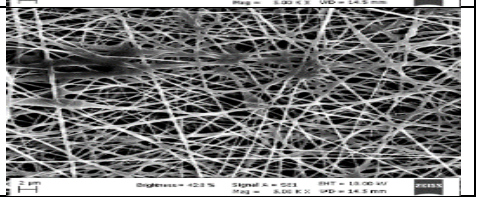
Çizelge 4.2. Nanolifli numunelerin optik mikroskop görüntüleri

Mesafe \ Voltaj	15 kV	20 kV	25 kV
Katkısız %10 TPU			
10 cm			
15 cm			
20 cm			
%10 TPU / %5 Sitronella			
10 cm			
15 cm			
20 cm			
%10 TPU / %10 Sitronella			
10 cm			
15 cm			
20 cm			
%10 TPU / %15 Sitronella			
10 cm			

15 cm	
20 cm	
%10 TPU / %5 Kekik	
10 cm	
15 cm	
20 cm	
%10 TPU / %10 Kekik	
10 cm	
15 cm	
20cm	
%10 TPU / %15 Kekik	
10 cm	
15 cm	
20 cm	

Çizelge 4.3. Nanolifli numunelerin SEM görüntüleri

Voltaj / Mesafe	15 kV	20 kV
Katkısız %10 TPU		
15 cm		
20 cm		
%10 TPU / %5 Sitronella		
15 cm		
20 cm		
%10 TPU / %10 Sitronella		
15 cm		
20 cm		
%10 TPU / %15 Sitronella		
15 cm		

Voltaj / Mesafe	15 kV	20 kV
20 cm		
%10 TPU / %5 Kekik		
15 cm		
20 cm		
%10 TPU / %10 Kekik		
15 cm		
20 cm		
%10 TPU / %15 Kekik		
15 cm		
20 cm		

Çizelge 4.3 incelendiğinde nanolifler, polimer konsantrasyonuna bağlı olarak farklı çap ve yapılar gösteren yüzeyler oluşturmuştur. Nanoliflerin şekil ve boyutları polimer çözeltisi özellikleri, çözücü özellikleri ve proses parametreleri gibi birçok parametreye bağlıdır. Polimer konsantrasyonu liflerin çekilebilirlikleri ve özellikleri üzerinde önemli rol oynamaktadır (Veleirinho ve ark. 2008). Tüm yüzeyler karşılaştırıldığında, en uniform ve boncuksuz lif görüntüsü sitronella yağı katkılı yüzeylerde olduğu belirlenmiştir. Katkısız ve kekik yağı katkılı yüzeyler daha az uniform görüntüye sahiptir ve boncukludur (Çizelge 4.3.).

Farklı polimer konsantrasyonlarında üretilen yağ katkılı nanolifler SEM ile incelendiğinde, çözelti viskozitesinin artmasıyla daha kalın liflerin oluştuğu görülmektedir. Çözelti içindeki sitronella ve kekik yağ konsantrasyonu arttıkça, liflerde yassılaşma olduğu ve lif çaplarının arttığı belirlenmiştir. Çözelti içindeki sitronella yağ oranı arttıkça lifler pürüzsüzleşmiş ve daha uniform olmuştur. %5, %10 ve %15 sitronella katkılı yüzeylerde en düzgün yüzey morfolojisi %15 sitronella katkılı nanolifli yüzeyde olduğundan karakterizasyon için bu yüzey kullanılmasına karar verilmiştir (Çizelge 4.3.).

Katkısız TPU ve kekik yağı katkılı nanolifli yüzeylerin SEM görüntüleri incelendiğinde nanoliflerin genel olarak boncuklu bir yapıda olduğu, kekik yağı katkısı ile değişen çözelti özelliklerine bağlı olarak nanoliflerin yüzey özelliklerinde ve sürekliliğinde genel bir iyileşme olduğu görülmektedir. %5, %10 ve %15 kekik yağı katkılı nanolifli yüzeyler karşılaştırıldığında genel olarak boncuklu bir görüntü vardır. Diğer görüntülere göre boncuk görüntüsü en az olan görüntüler %15 kekik yağı katkılı yüzeylere ait olduğundan karakterizasyon için %15 kekik yağı katkılı yüzeyler seçilmiştir (Çizelge 4.3.).

Çizelge 4.4. incelendiğinde genel olarak voltaj arttıkça ve toplayıcı ile düze arasındaki mesafe arttıkça lif çapları azalmıştır. Sitronella yağı katkılı nanoliflere bakıldığında mesafe ve voltaj arttıkça lif çapları incelmiştir. Sitronella yağı konsantrasyonu arttıkça lif çapı azalmıştır. Kekik yağı katkılı nanoliflerin çapları incelendiğinde mesafe ve voltaj arttıkça lif çapları azalmıştır. Kekik yağı konsantrasyonu arttıkça lifler kalınlaşmıştır. Kekik ve sitronella konsantrasyonu ve proses parametrelerine bağlı olarak lif çapları 175 ile 500 nm arasında değişmektedir. Çözeltinin viskozitesindeki artış, nanolif çaplarının artmasına neden olabilmektedir (Ramakrishna ve ark. 2005).

Çizelge 4.4. Üretilen nanoliflerin çap değerleri (ortalama ± standart sapma)

Nanolifli Yüzey	Üretim Parametresi		Lif çapı (nm)
	Voltaj (kV)	Mesafe (cm)	
Katkısız %10 TPU	15 kV	15 cm	175,80 ± 66,78
	15 kV	20 cm	193,79 ± 67,34
	20 kV	15 cm	259,08 ± 93,80
	20 kV	20 cm	284,73 ± 94,07
%10 TPU / %5 Sitronella	15 kV	15 cm	423,86 ± 101,27
	15 kV	20 cm	370,81 ± 121,03
	20 kV	15 cm	442,98 ± 139,77
	20 kV	20 cm	335,93 ± 130,98
%10 TPU / %10 Sitronella	15 kV	15 cm	300,603 ± 108,71
	15 kV	20 cm	271,69 ± 105,21
	20 kV	15 cm	349,11 ± 113,12
	20 kV	20 cm	250,96 ± 125,62
%10 TPU / %15 Sitronella	15 kV	15 cm	260,50 ± 74,53
	15 kV	20 cm	298,96 ± 96,46
	20 kV	15 cm	195,83 ± 79,11
	20 kV	20 cm	273,52 ± 113,54
%10 TPU / %5 Kekik	15 kV	15 cm	514,75 ± 192,29
	15 kV	20 cm	390,28 ± 147,63
	20 kV	15 cm	220,17 ± 91,87
	20 kV	20 cm	236,84 ± 97,83
%10 TPU / %10 Kekik	15 kV	15 cm	188,85 ± 84,36
	15 kV	20 cm	187,82 ± 66,60
	20 kV	15 cm	240,16 ± 91,69
	20 kV	20 cm	237,56 ± 94,04
%10 TPU / %15 Kekik	15 kV	15 cm	300,29 ± 120,84
	15 kV	20 cm	318,06 ± 103,27
	20 kV	15 cm	307,76 ± 91,48
	20 kV	20 cm	352,93 ± 162,78

Sonuç olarak SEM görüntüleri ve lif çap değerleri birlikte değerlendirildiğinde en düzgün yüzey morfolojisi olan %15 sitronella ve %15 kekik yağı görüntülerinden optimum voltaj ve mesafe değerleri sırasıyla 20 kV ve 20 cm seçilmiştir.

4.3. Nanolifli Yüzeylerin Karakterizasyon Sonuçları

Bu bölümde seçilen %15 konsantrasyon ve 20 kV ve 20 cm üretim parametreleri ile üretilen sitronella ve kekik yağı içeren yüzeyler karakterize edilmiştir.

4.3.1. Kalınlık ve gözeneklilik sonuçları

Gözeneklilik, ilacın yüklendiği bölgeden salım ortamına taşınım mekanizmalarını etkilediği için önemli bir özelliktir. Nanolifli yüzeylerin yeterli gözeneklilik ve yüzey alanına sahip olması gerekir (Ghasemi-Mobarakeh ve ark., 2007). Katkısız TPU, sitronella ve kekik yağ katkılı TPU nanolifli yüzeylerden 2 cm x 2 cm'lik üç adet numune kesilip ağırlıkları ve kalınlıkları ölçülmüş, % gözeneklilik değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Nanolifli yüzeylerin ve gözeneklilik değerleri (ortalama ± standart sapma)

Nanolifli yüzey	Kalınlık (mm)	Gözeneklilik (%)
Katkısız %10 TPU	0,12 ± 0,10	76,07 ± 1,73
%10 TPU / %15 Sitronella	0,13 ± 0,10	70,42 ± 4,59
%10 TPU / %15 Kekik	0,11 ± 0,08	64,02 ± 3,35

Tüm yüzeylerin kalınlığı incelendiğinde; en kalın yüzey sitronella yağı katkılı olan yüzeyken en ince yüzey kekik yağı katkılı yüzey olmuştur. Katkısız TPU ile üretilen yüzeyin gözenekliliği sitronella yağı eklenerek üretilen yüzeye göre daha fazladır. Sitronella ve kekik yağı içeren nanolifli yüzeylerde liflerde yassılaşma olduğu ve yassılaşmanın etkisiyle nanolifli yüzeylerdeki gözenekliliğin azaldığı değerlendirilmiştir.

4.3.2. Temas açısı ölçüm sonuçları

Temas açısı, bir sıvı damlasının katı bir yüzeyle temas noktasında oluşturduğu açıyı ifade etmektedir. Bu değer; malzemenin yüzeyin hidrofilite özelliklerinin değerlendirilmesinde kritik bir gösterge olarak kabul edilmektedir.

Çizelge 4.6.'da sitronella ve kekik yağı çözeltilerinden elektro çekim yöntemi ile üretilmiş TPU nanoliflerin temas açı değerleri gösrülmektedir. Temas açısı değeri, malzemenin olası adezyon, ıslanabilirlik, hidrofobite, absorbsiyon gibi yüzey özellikleri üzerine bilgi sahibi olunmasını sağlayan parametrelerden biridir (Hsieh, 2001).

TPU'nun kimyasal yapısı nedeniyle tüm yüzeyler hidrofob özellik göstermiştir. Yüzeylerin temas açısı değerleri 102° ile 125° arasında değişmektedir. En düşük temas açısı değeri katkısız TPU nanolifli yüzeyde gözlemlenmiştir. Kekik ve stitronella yağı hidrofob karakter göstermesi sebebiyle TPU içerisine yağ eklendikçe temas açısı değerlerinde artış görülmüştür. Temas açısına etki eden birçok nanolif yüzey özelliği vardır. Yüzeyin pürüzlülüğü, morfolojisi, nanolif çapları ve gözenek boyutu gibi özellikler temas açısı değerine etki etmektedir (Darmanin ve Guittard, 2014).

Çizelge 4.6. Temas açısı ölçüm sonuçları (ortalama ± standart sapma)

Nanolifli yüzey	Temas açısı (°)	% CV
Katkısız %10 TPU	102,00 ± 0,013	0,10
%10 TPU / %15 Sitronella	125,00 ± 1,74	1,40
%10 TPU / %15 Kekik	121,00 ± 060	0,50

4.3.3. FTIR analiz sonuçları

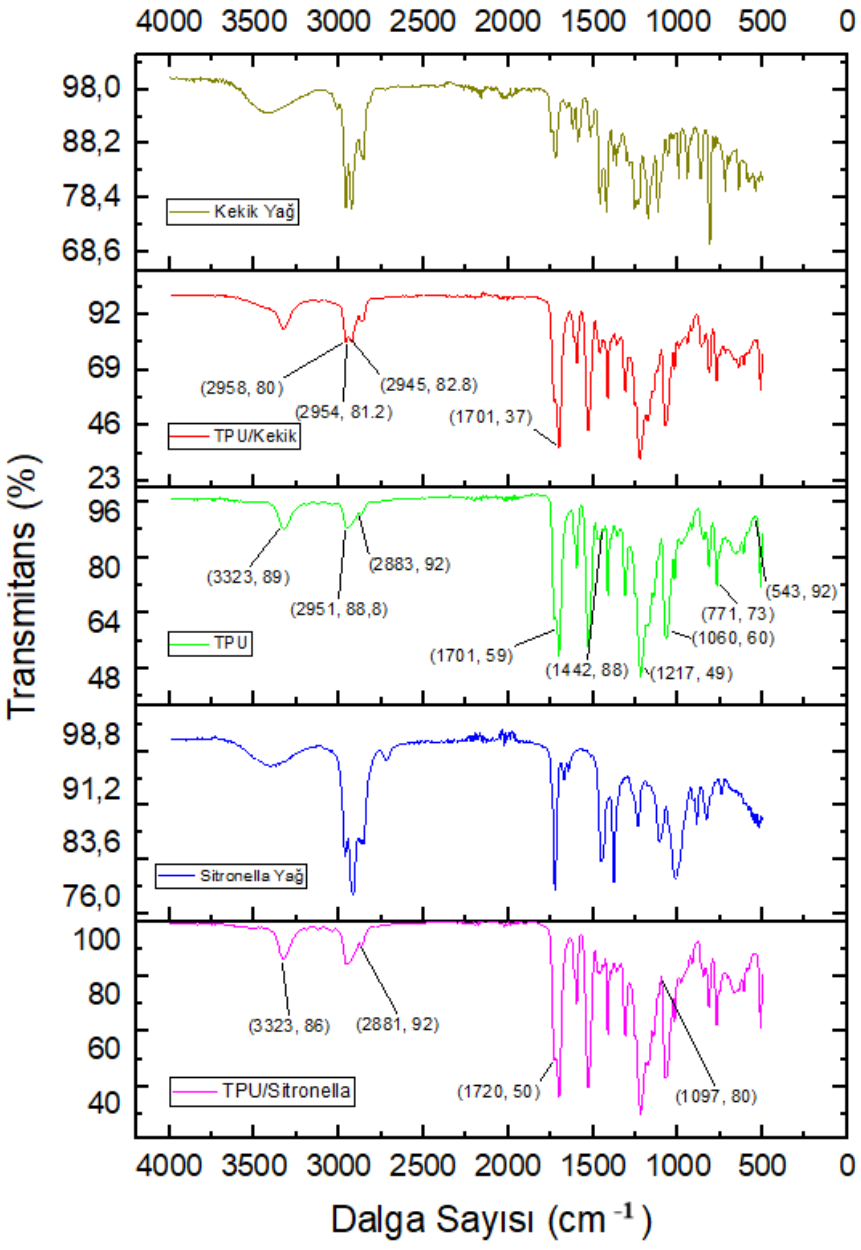
Nanolifli yüzey içerisindeki sitronella ve kekik yağı katkısının, kimyasal olarak varlılığı FTIR analizi ile incelenmiştir (Şekil 4.1.).

TPU nanolifli yüzeyin FTIR spektrumunda; 3323 cm^{-1}, 2951 cm^{-1}, 2883 cm^{-1}, 1701 cm^{-1}, 1442 cm^{-1}, 1217 cm^{-1}, 1060 cm^{-1}, 771 cm^{-1} ve 543 cm^{-1}'de pik noktaları bulunmaktadır. 3323 cm^{-1} görülen pik değerleri, TPU polimerinin karakteristik üretan grubunun içerisindeki N-H gerilme titreşimi ile ilişkili olan geniş absorbsiyon bandlarıdır (Tang ve Gao 2017). TPU nanolifli yüzeyin spektrumunda; 2951 cm^{-1}ve 1442 cm^{-1}'de görülen pikler sırasıyla CH_2 asimetrik titreşimi ve CH_3 simetrik titreşimine ait olan geniş absorbsiyon bandlarıdır (Tijing ve ark. 2012). 1701 cm^{-1}'de oluşan pikler ise sırasıyla, TPU'nun sert kısmındaki karbonil grup (C=O) titreşimine ve 1060 cm^{-1}'de de görülen alkol grubundaki C-O titreşimine aittir (Ayyar ve ark., 2017).

TPU/Sitronella nanolifli yüzeyin spektrumunda; 2881 cm^{-1} (trans C-H gerilmesi), 3323 cm^{-1} (O-H gerilmesi), 1097 cm^{-1} (C-O gerilmesi), 1720 cm^{-1} (C=O titreşimi) dalga boylarında pikler görülmektedir. 2926 cm^{-1}, 2954 cm^{-1}, 2883 cm^{-1}'de ve 1720 cm^{-1}'de görülen piklerin, nanolif içerisinde sitronella yağı varlığından kaynaklanan absorbsiyon

bandları olduğu tespit edilmiştir (Songkro ve ark., 2012).

Kekik yağı katkısı ile elde edilen nanolifli yüzeyin FTIR spektrum pikleri incelendiğinde; 2958 cm^{-1} (trans C-H gerilmesi), 2945 cm^{-1} (CH_2 simetrik gerilmesi), 2954 cm^{-1} (CH_2 asimetrik gerilmesi), 1701 cm^{-1} (C=O gerilmesi) dalga boylarında pik görülmektedir. 773 cm^{-1}, 1099 cm^{-1}, 1220 cm^{-1}'de ve 1442 cm^{-1}'de görülen piklerin, nanolif içerisinde kekik yağı bileşimindeki timol ve karvakrol varlığından kaynaklanan absorbsiyon bandları olduğu tespit edilmiştir (Topala, 2016).



Şekil 4.1. FTIR analiz sonuçları

4.3.4. Hava geçirgenliği test sonuçları

Hava geçirgenliği; nanoliflerin geometrisi, yapıların hafifliği ve inceliği nedeniyle test sırasında oluşan hava akımından etkilenebilmektedir. Nanolifli yapılar, yüksek yoğunluğa sahip olduğundan hava geçirgenlikleri düşüktür (Afshari, 2016).

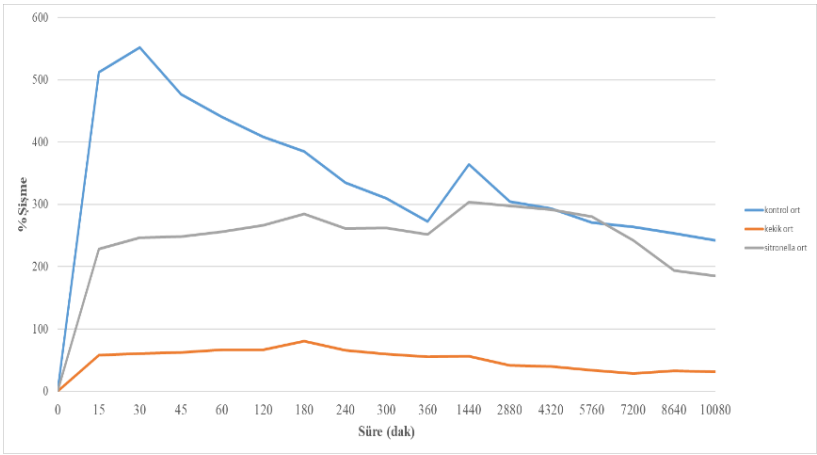
Hava geçirgenliği ölçüm sonuçlarına göre sitronella ve kekik katkılı nanolifli yüzeylerin sonuçları birbirine yakındır. Yağ katkılı nanolifli yüzeylerin katkısız TPU nanolifli yüzeyden daha düşük hava geçirgenliğine sahip olmasının, yağların yüzey gözeneklerini kapatmasından ve hava geçirgenliğini azaltmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Çizelde 4.7.).

Çizelge 4.7. Nanolifli yüzeylerin hava geçirgenliği sonuçları (ortalama ± standart sapma)

Nanolifli yüzey	Hava Geçirgenliği Ölçüm Sonuçları (cm^3/ cm^2/sn)
Katkısız %10 TPU	1,25 ± 0,13
%10 TPU / %15 Sitronella	0,83 ± 0,20
%10 TPU / %15 Kekik	0,87 ± 0,21

4.3.5. Şişme testi sonuçları

Şişme testleri 3'er numune tekrarlı olarak yapılmıştır ve 7 gün boyunca elde edilen sonuçlar Şekil 4.2.'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Şişme testi ölçüm sonuçları

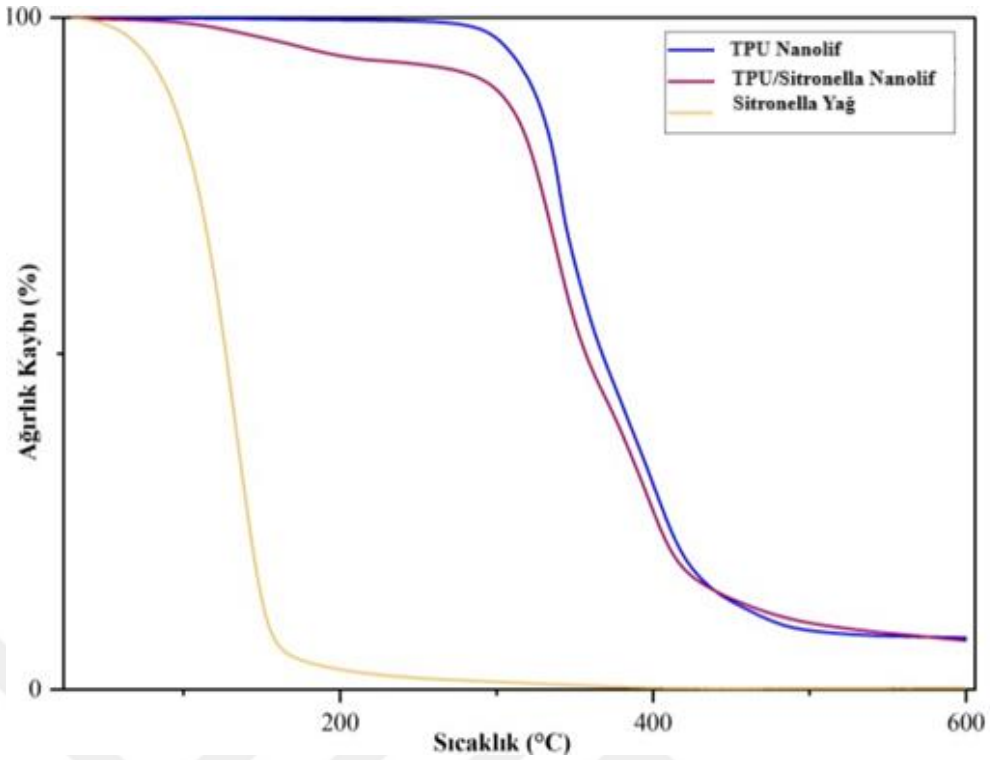
Nanolifli yüzeyin yapısına dahil edilen yağlar hidrofobik yapıda olmasından dolayı su tutma kapasitesini azaltarak, yüzeyin maksimum şişme oranını düşürmüştür. TPU, TPU/Kekik ve TPU/Sitronella nanolifli yüzeyler ilk 15 dk'da maksimum şişme kapasitesine ulaşmıştır. Nanolifli yüzeylerde; temas açısı yüksek olan yüzeyin, % şişme

oranı daha düşüktür (Bakhsheshi-Rad ve ark., 2020). Nanolifli yüzeylerin şişme davranışı temas açısından elde edilen sonuçları desteklemiştir.

4.3.6. TGA analiz sonuçları

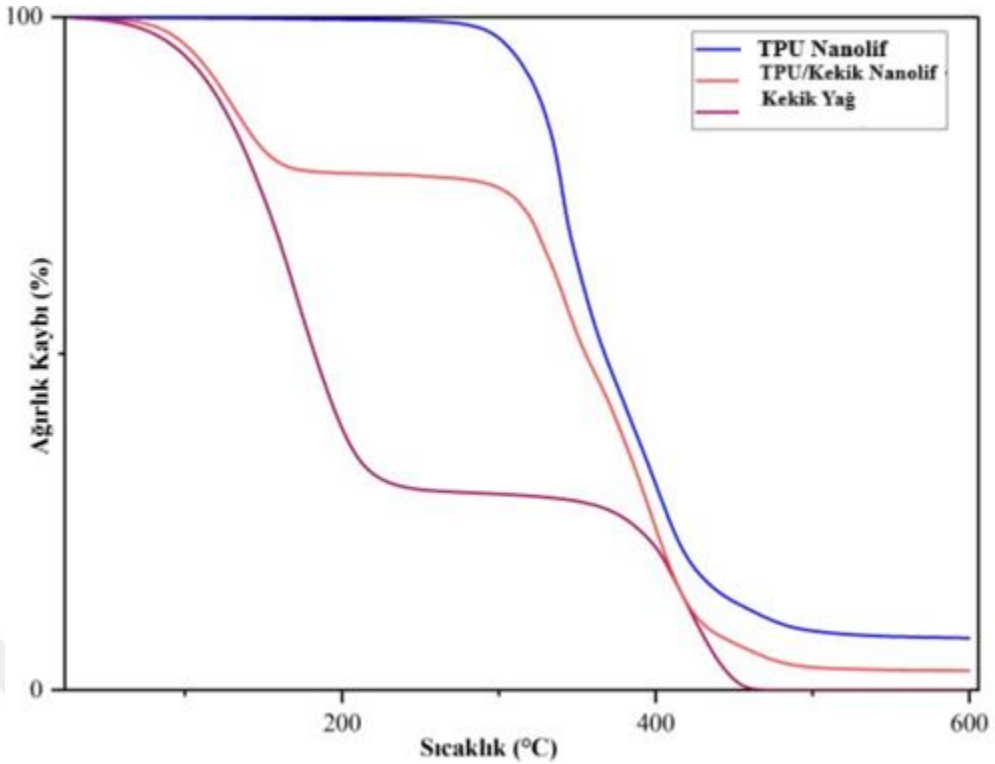
TGA, bir numunenin ağırlık değişimini sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelemek ve numunenin termal stabilitesini değerlendirmek için yararlı bir tekniktir. Bu çalışmada, kekik yağı katkılı TPU nanolifli yüzeyi ve sitronella yağı katkılı TPU nanolifli yüzeyi oluşturan her bir bileşeninin ve kompozit yapının sıcaklık etkisi ile termal bozunma ve numunelerde meydana gelen ağırlık kayıpları, TGAtermogramlarından analiz edilmiştir. Bu kapsamda; kekik yağı, TPU nanolifli yüzey (esansiyel yağ eklenmeden aynı prosedür kullanılarak elde edilen nanolifli yüzey) ve kekik yağı katkılı TPU nanolifli yüzeyin % ağırlık kayıplarını gösteren TGA termogramları, karşılaştırmalı olarak Şekil 4.3.'te sunulmuştur. Sitronella yağı, TPU nanolifli yüzey ve sitronella yağı katkılı TPU nanolifli yüzeyin % ağırlık kayıplarını gösteren TGA termogramları ise karşılaştırmalı olarak Şekil 4.3.'te verilmiştir.

Şekil 4.3.'te verilen sitronella yağının TGA termogramında, 50°C-280°C arasında %99,5 ağırlık kaybıyla gerçekleşen tek aşamada buharlaşmanın olduğu anlaşılmaktadır. 50°C altında gerçekleşen ağırlık kaybı (yaklaşık %2) genellikle, sitronella yağı numunesinde bulunan su veya diğer uçucu bileşenlerinin bu sıcaklıkta buharlaşması ile ilişkilidir. (Bezerra ve ark., 2016). Sitronella yağı, bu sıcaklık aralığında büyük oranda buharlaşmış olup; termogramda en fazla ağırlık kaybının bu aşamada gerçekleştiği görülmektedir. Esansiyel yağ içermeyen TPU nanolifli yüzeyin 285°C'de başlayan (onset), 455°C'de biten (endset) tek adımlı bir termal bozunma gösterdiği bulunmuştur. TPU nanolifli yüzeyde 370°C'nin üzerinde %62 ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Sitronella yağı katkılı TPU nanolifli yüzeyin TGA termogramı iki önemli ağırlık kaybı göstermiştir. Sitronella yağı katkılı TPU nanolifli yüzeyin ilk önemli ağırlık kaybı (yaklaşık %10), 110°C-280°C arasında gözlemlenmiş ve TPU nanolif içerisinde bulunan sitronella yağının kaybından kaynaklanmıştır. İkinci aşamada, 290°C'de başlayıp, 455°C'de biten ağırlık kaybı (yaklaşık %78) TPU matrisinin duvarının bozunmasından kaynaklanmaktadır. Bu, nanolif bileşiminin sitronella esansiyel yağ ve TPU matrisinden oluştuğunu açıkça göstermektedir.



Şekil 4.3. TPU nanolif, TPU/Sitronella nanolif ve sitronella yağı TGA termogramı

Kekik yağının TGA termogramında, 80°C-250°C arasında yaklaşık %70 ağırlık kaybıyla gerçekleşen birinci buharlaşma aşaması olduğu anlaşılmaktadır. Buaşamada 110°C'nin altında gerçekleşen ağırlık kaybı (yaklaşık %10) genellikle, kekik yağı numunesinde bulunan su veya diğer uçucu bileşenlerinin bu sıcaklıkta buharlaşması ile ilişkilidir (Trivedi ve ark., 2015). Kekik yağı, bu sıcaklık aralığında büyük oranda buharlaşmış olup; termogramda en fazla ağırlık kaybının bu aşamada gerçekleştiği görülmektedir. 350°C -450°C arasındaki ikinci buharlaşma aşamasında ise kekik yağının kalan kısmının tamamen buharlaştığı görülmüştür. Esansiyel yağ içermeyen TPU nanolifli yüzey, 285°C'de (onset) başlayan, 455°C'de biten (endset) tek adımlı bir termal bozunma göstermiştir. TPU nanolifli yüzeyin 370°C'nin üzerinde %62 ağırlık kaybı gösterdiği belirlenmiştir. Kekik yağı katkılı TPU nanolifli yüzeyin TGA termogramı iki önemli ağırlık kaybı göstermiştir. 80°C'den önce kaydedilen %2'den az kütle kaybı, nanolif yüzeyinde adsorbe olmuş az miktarda suyu işaret etmektedir. Kekik yağı katkılı TPU nanolifli yüzeyin ilk önemli ağırlık kaybı (yaklaşık %23), 80°C -250°C arasında gözlemlenmiş ve TPU nanolif içerisinde bulunan kekik yağının kaybından kaynaklanmıştır. İkinci aşamada, 285°C başlayıp, 455°C biten ağırlık kaybı (yaklaşık %69) TPU matrisinin duvarının bozunmasından kaynaklanmaktadır. Bu, nanolif bileşiminin kekik esansiyel yağ ve TPU matrisinden oluştuğunu açıkça göstermektedir.

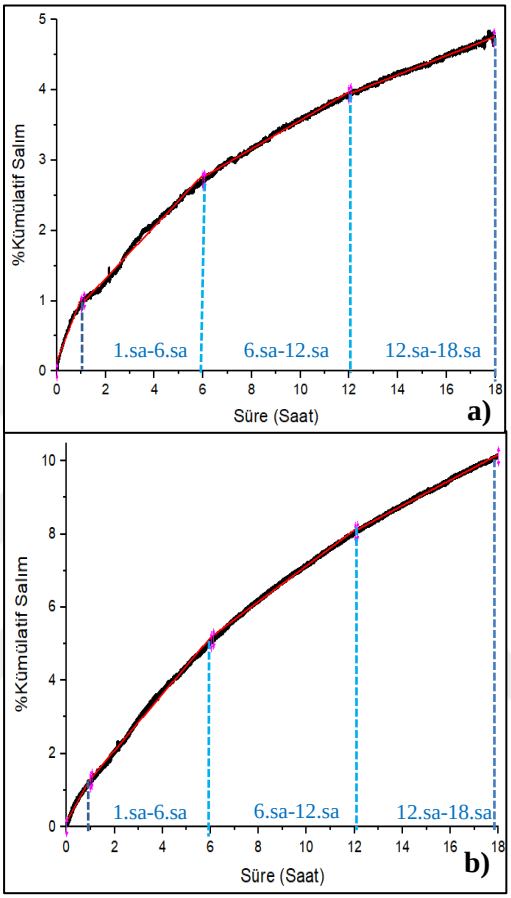


Şekil 4.4. TPU nanolifli yüzey, TPU/Kekik nanolifli yüzey ve kekik yağı TGA termogramı

4.4.Nanolifli Yüzeyden Sitronella Ve Kekik Yağı Salım Davranışlarının İncelenmesi

Sivrisineklerin üreme hızı, aktivite düzeyi, yaşam süresi, hastalık yayma potansiyelleri üzerinde çevresel sıcaklığın önemli bir etkisi bulunmaktadır. Birçok patojenin kaynağı olan sivrisinekler; genellikle, 10°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda aktif hale gelmektedir. Sivrisineklerin en aktif olduğu ve yaşamları için en uygun ortam koşulları ise 25°C-30°C arasındaki ortam sıcaklıklarıdır (Rivas ve ark., 2018). Sivrisinekler uygun ortam koşullarında ihtiyaç duydukları besinleri konakçılarından bulmak için karbon dioksit, laktik asit ve cilt kokusu gibi kimyasal sinyalleri kullanmaktadır. Sitronella ve kekik gibi yağların uçucu yağ moleküllerinden salınan güçlü aromatik kokular, bu kimyasal sinyallerin algılanmasını engellemekte veya maskelemektedir. Böylece; uçucu yağlar bu güçlü ve baskın kokular nedeniyle sivrisinek kovuculuk sağlamaktadır (Lalthazuali ve Mathew, 2017). Bu tür uçucu yağların en temel özelliği kokularıdır. Uçucu yağ bileşenleri, atmosfer basıncında ve oda sıcaklığında yüksek buhar basıncı nedeniyle kısmen buhar fazına geçmektedir (Dajic Stevanovic ve ark., 2020).

Buradan yola çıkarak; sitronella ve kekik yağı içeren PU nanolifli yüzeylerden gerçekleşen uçucu yağ miktarını tespit etmek için TGA kullanılmış ve numuneler 18 saat boyunca 40 °C sabit sıcaklıkta bekletilerek meydana gelen kütle kaybı tespit edilmiştir. Zamana bağlı kütle kaybı, kümülatif yağ salım ile ilişkilendirilmiştir. Sitronella ve kekik yağı yüklü TPU nanolifli yüzeylerden gerçekleşen kümülatif yağ salım grafikleri Şekil 4.5.'te verilmiştir.



Şekil 4.5. a) sitronella, b) kekik yağı katkılı TPU nanolifli yüzeylerden gerçekleşen yağ salım grafikleri

Sitronella ve kekik yağı katkılı TPU nanolifli yüzeylerden gerçekleşen yağ salımları değerlendirildiğinde, her iki numune için de ilk 1 saat içerisinde hızlı bir salım gerçekleştiği, daha sonra salım hızının yavaşladığı görülmektedir. Sitronella yağı katkılı yüzeylerde ilk 1 saat içindeki salım miktarı ~%1 kadar gerçekleşirken, kekik yağı için bu oran %1'in üzerinde olmuştur. On sekiz saat sonunda, toplam sitronella yağı salımı %5 civarında olurken, kekik yağı sitronellaya göre yaklaşık 2 kat daha fazla (~%10) salıverilmiştir.

Sitronella ve kekik yağı katkılı TPU nanolifli yüzeylerden 18 saat sonundaki salım değerlendirildiğinde, her iki yüzeyden gerçekleşen salım miktarlarının çok yüksek olmadığı görülmektedir. Bu durum, yağ-polimer arasındaki etkileşimlerden

kaynaklanabilir. Hem sitronella yağı, hem kekik yağı hem de TPU hidrofobik yapılardır. Örneğin, sitronella yağındaki sitronellal ve geraniol; kekik yağındaki timol ve karvakrol gibi hidrofobik bileşenler, TPU'nun apolar segmentlerine karşı bir çekim gösterebilir. Yağlar içerisindeki bu hidrofobik bileşenler ile TPU'nun apolar segmentleri arasında çekim olabilir, yağlar polimer matris boyunca dağılabilir ve salım yavaşlayabilir.

Ayrıca, 18 saat sonunda kekiğin sitronellaya göre daha hızlı ve daha fazla miktarda salıverildiği görülmektedir. Bunun nedeni, sitronella-TPU arasında, kekik-TPU arasındakine göre daha kuvvetli etkileşim gerçekleştirmesi olabilir. Salım miktarını ve hızını etkileyen bir başka faktör, polimer matris içerisine yağ eklenmesi ile gerçekleşebilecek şişmedir. Şişme testi sonuçları da incelendiğinde, sitronella yağı katkılı nanolifli yüzeylerdeki şişmenin kekik katkılılara göre daha fazla olduğu görülmektedir. Matriste gerçekleşen şişme nedeniyle sitronella salımı daha yavaş ve kontrollü gerçekleşebilir.

Salım davranışı, nanolifli yapıların çap, gözeneklilik, gözenek boyutu gibi fiziksel özelliklerinden de etkilenmektedir. Yağ katkılı nanolifli yüzeylerin ortalama çapları ve gözeneklilikleri incelendiğinde, sitronella yağı katkılı yüzeylerde ~274 nm çap ve %70 gözeneklilik görülürken, kekik yağı katkılı yüzeylerde daha yüksek çap (~353 nm) ve daha düşük gözeneklilik (~%64) görülmüştür (Şekil 4.5.). Bu durum kekik yağı katkılı yüzeylerde daha büyük gözenek boyutu olduğuna işaret etmektedir. Nanolifli yapıdaki bu farklılıklar salım davranışını ve kekiğin daha hızlı salıverilmesini etkileyebilir. Ayrıca, kekik katkılı yüzeylerde görülen hava geçirgenliği değerlerinin (0,87 $cm^3/cm^2/sn$), sitronella (0,83 $cm^3/cm^2/sn$) katkılı yüzeylere göre daha yüksek olması da bu sonuçları desteklemektedir (Şekil 4.5.).

5. SONUÇ

Sitronella ve kekik yağı, içeriğindeki aktif bileşenler sayesinde antibakteriyel, antifungal, antiviral gibi birçok terapötik ve farmakolojik özelliklere sahiptir. İyi mekanik özelliklere sahip TPU nanolifli yüzeyler; yüksek performanslı hava filtreleri, koruyucu tekstiller, filtrasyon, sensörler, yara sargı malzemeleri olarak çok çeşitli potansiyel kullanım alanına sahiptir. TPU polimerinden kolaylıkla elektro çekim çözeltileri hazırlanabilmekte, elde edilen nanolif yüzeyler karakteristik özellikleri sayesinde geniş uygulama alanları bulmaktadır.

Bu tez çalışmasında; elektro çekim yöntemi ile sitronella ve kekik yağı katkılı TPU nanolifli yüzeyler üretilmiştir. Çalışmanın amacı doğrultusunda, en iyi nanolif morfolojisinin elde edilebileceği çözelti konsantrasyonunun ve üretim parametrelerinin belirlenmesi için ön çalışmalar yapılmıştır. Buna göre, sabit TPU polimer konsantrasyonunda (%10 w/v); %5, %10, %13 ve %15 (v/v) gibi farklı sitronella ve kekik yağı katkı oranları ile hazırlanan elektro çekim çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler; viskozite, yüzey gerilimi ve pH gibi özellikleri ile karakterize edilmiştir. Üretime referans olması açısından farklı üretim parametrelerinde lam üzerine yapılan üretimlerden optik mikroskop görüntüsü alınıp görüntüler incelenmiştir. Mikroskop görüntüleri değerlendirilmiş ve 2 üretim parametresini eleyerek kalan üretim parametreleri ile SEM analizi için yüzeyler üretilmiştir. SEM görüntüleri ile lif çapları birlikte değerlendirilip en düzgün yüzey morfolojisi olan %15 sitronella ve %15 kekik konsantrasyonları ve 20kV-20cm parametreleri ile üretilen yüzeyler seçilmiştir. Seçilen yüzeyler çeşitli karakterizasyon yöntemleri ile analiz edilmiş ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

Optik mikroskop ve SEM ile yapılan yüzey analizleri ile nanoliflerin çapları, yapı içindeki dağılımları, polimer konsantrasyonunun etkisi hakkında bilgi alınmıştır. Birçok araştırmacı polimer konsantrasyonunun elektro çekim liflerin oluşumunda önemli rol oynadığını göstermiştir. Polimer içindeki yağ konsantrasyonunun artması, nanoliflerin morfolojisi ve çapı üzerinde önemli etkilere sahip olabilir. Genellikle, yağ konsantrasyonunun artması, nanoliflerin çapının büyümesine yol açar. Bunun nedeni, yağın polimer çözeltisinin viskozitesini artırması ve böylece elektro çekim sırasında liflerin çekilmesi ve incelmesi sürecini zorlaştırmasıdır. SEM görüntüleri, kekik yağı katkılı nanolifli yüzeylerin boncuklu bir yapıya sahip olduğunu ve kekik yağı katkısının

nanoliflerin yüzey özelliklerinde ve sürekliliğinde genel bir iyileşme sağladığını göstermiştir. Kekik yağı konsantrasyonuna ve proses parametrelerine bağlı olarak lif çaplarının 175 ile 500 nm arasında değiştiği belirlenmiştir. Optimum voltaj ve mesafe değerleri ise sırasıyla 20 kV ve 20 cm olarak tespit edilmiştir.

Yapılan hava geçirgenliği test sonuçlarına göre, sitronella ve kekik katkılı nanolifli yüzeylerin hava geçirgenliği, katkısız TPU nanolifli yüzeye göre daha düşük bulunmuştur. Bu durum, yağların nanolif yüzeyindeki gözenekleri kapatması ve bu nedenle hava akışını kısıtlamasıyla açıklanabilir. Örneğin, katkısız TPU nanolifli yüzeyin hava geçirgenliği 125 $cm^3/cm^2/sn$ iken, sitronella katkılı yüzeyin hava geçirgenliği 83 $cm^3/cm^2/sn$, kekik katkılı yüzeyin ise 87 $cm^3/cm^2/sn$ olarak ölçülmüştür. Bu bulgu, esansiyel yağların polimer matrisi içerisinde gözenekli bir yapı oluşturarak hava geçirgenliğini azaltabileceğini göstermektedir. Nanolifli yüzeylerin şişme davranışı, yüzeyde kullanılan yağların hidrofobik yapısı nedeniyle su tutma kapasitesinin azalmasına ve maksimum şişme oranının düşmesine neden olmuştur. TPU, TPU/Kekik ve TPU/Sitronella nanolifli yüzeylerin tümü, ilk 15 dakika içinde maksimum şişme kapasitesine ulaşmıştır. Yüksek temas açısına sahip yüzeylerde şişme oranının daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuç, nanolifli yüzeylerin temas açısı testleriyle uyumlu bulunmuştur. Ayrıca, esansiyel yağ katkısının yüzeyin suya karşı direncini artırdığı ve bu nedenle şişme oranını düşürdüğü belirlenmiştir. TGA analiz sonuçları, kekik ve sitronella yağlarının TPU nanolifli yüzeylerin termal kararlılığını değiştirdiğini göstermiştir. Kekik yağı katkılı nanolifli yüzey, 80°C - 250°C arasında %23 oranında ağırlık kaybederken, bu kayıp TPU matrisinin bozunmasından kaynaklanmıştır. Sitronella yağı katkılı nanolifli yüzeyde ise, iki önemli ağırlık kaybı gözlemlenmiştir: 150°C - 350°C arasında %20 ve 350°C - 500°C arasında %50 oranında. Bu bulgular, esansiyel yağ katkısının TPU nanolifli yüzeylerin termal bozunma özelliklerini etkilediğini ortaya koymaktadır. Ayrıca, esansiyel yağların polimer matrisine eklenmesiyle termal stabilitenin arttığı ve polimerin bozunma sıcaklığının yükseldiği belirlenmiştir.

Sitronella ve kekik yağı katkılı TPU nanolifli yüzeylerden gerçekleşen yağ salım davranışları detaylı olarak incelenmiştir. Yapılan deneylerde, her iki uçucu yağın da ilk bir saat içinde hızlı bir salım gösterdiği, ancak bu sürenin ardından salım hızının belirgin şekilde yavaşladığı gözlemlenmiştir. On sekiz saat sonunda, sitronella yağı katkılı yüzeylerden toplamda yaklaşık %5 oranında bir salım gerçekleşirken, kekik yağı katkılı

yüzeylerde bu oran %10'a kadar çıkmıştır. Kekik yağının sitronella yağına göre daha hızlı ve yüksek miktarda salım yapmasının, kekik yağı ile TPU matrisi arasındaki daha zayıf etkileşimlerden ve kekik yağı katkılı nanoliflerin daha büyük çaplı ve daha düşük gözenekliliğe sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, kekik katkılı yüzeylerin daha yüksek hava geçirgenliği değerleri, bu yüzeylerin daha büyük gözenek boyutlarına sahip olduğunu ve bu durumun da yağ salım hızını artırdığını desteklemektedir. Bu bulgular, nanolifli yapıların fiziksel özelliklerinin ve yağ-polimer etkileşimlerinin, yağ salım davranışı üzerinde belirleyici bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak, esansiyel yağ katkılı TPU nanolifli yüzeylerin hem mekanik hem de termal özelliklerinin iyileştirilebileceği, ancak hava geçirgenliği gibi bazı özelliklerin ise azalabileceği anlaşılmaktadır. Bu bulgular, esansiyel yağların polimer çözeltilerine eklenmesiyle elde edilen nanolifli yüzeylerin çeşitli uygulamalar için optimize edilebileceğini göstermektedir. Özellikle, medikal tekstiller, filtrasyon sistemleri ve koruyucu yüzey kaplamaları gibi alanlarda bu tür nanolifli yüzeylerin kullanım potansiyeli bulunmaktadır. Esansiyel yağların katkısının optimize edilmesi, bu uygulamalarda istenen performans özelliklerinin elde edilmesini sağlayabilir.

Bu sonuçlar, doğal sivrisinek kovucuların nanolifli yüzeylere başarılı bir şekilde entegre edilebileceğini göstermektedir. Ayrıca, doğal kovucuların kullanımının, çevresel ve sağlık açısından daha güvenli alternatifler sunduğu görülmektedir. Gelecekte, bu tür nanolifli yüzeylerin geliştirilmesi ve optimize edilmesi, sivrisinek kaynaklı hastalıkların yayılmasını önlemeye yönelik önemli bir adım olabilir.

KAYNAKLAR

Agnihotri, A., Ali, S. W., Das, A., Alagirusamy, R. 2019. Insect-repellent textiles using green and sustainable approaches. *In The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology (pp. 307-325). Woodhead Publishing.*

Ahn, Y. C., Park, S. K., Kim, G. T., Hwang, Y. J., Lee, C. G., Shin, H. S., Lee, J. K. 2006. Development of high efficiency nanofilters made of nanofibers. *Current applied physics*, 6(6), 1030-1035.

Akduman, C., Özgüney, I., Kumbasar, E. P. A. 2016. Preparation and characterization of naproxen-loaded electrospun thermoplastic polyurethane nanofibers as a drug delivery system. *Materials Science and Engineering: C*, 64, 383-390.

Akdur, R., 1997. Sıtma Eğitim Notları. *T. C. Sağlık Bakanlığı, Sağlık Projesi Genel Koordinatörlüğü, Sıtma Savaşı Daire Başkanlığı Yayını. Cem Web Ofset Ltd. Şti. Ankara, 71* s.

Alten, B., Çağlar, S. S. 1998. Vektör ekolojisi ve mücadelesi. *T.C. Sağlık Bakanlığı,Sıtma Savaş Dairesi Başkanlığı, Ankara,* 249.

Alten, B., Kampen, H., Fontenille, D. 2007. Malaria in Southern Europe: resurgencefrom the past? . In Emerging pests and vector-borne diseases in Europe. *WageningenAcademic*, 35-57.

Andrady, A. L. 2008. Science and technology of polymer nanofibers. *John Wiley &Sons.*

Anuar, A. A., Yusof, N. 2016. Methods of imparting mosquito repellent agents and the assessing mosquito repellency on textile. *Fashion and Textiles*, 3, 1-14.

Aydın, S. 2003. Türkiye'de satılan kekik türleri ve suları üzerine genotoksik araştırmalar. Bilim Uzmanlığı Tezi. *Hacettepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Farmasötük Toksikoloji Anabilim Dalı, Ankara, Türkiye.*

Ayyar, M., Mani, M. P., Jaganathan, S. K., Rathanasamy, R. 2017. Preparation, characterization and blood compatibility assessment of a novel electrospun nanocomposite comprising polyurethane and ayurvedic-indhulekha oil for tissue engineering applications. *Biomedical Engineering/ Biomedizinische Technik.*

Bakkali, F., Averbeck, S., Averbeck, D., Idaomar, M. 2008. Biological effects of essential oils–a review. *Food and chemical toxicology*, 46(2), 446-475.

Bai, Xi., Wang, Y., Wei, Qin., Mayire, A., 2024. Fabrication and characterization of electrospun zein nanofibers incorporated with citronellol-rich Origanum vulgare essential oil. https://doi.org/10.1007/s11694-024-02461-6

Baldacchino, F., Tramut, C., Salem, A., Liénard, E., Delétré, E., Franc, M., Jay-Robert, P. 2013. The repellency of lemongrass oil against stable flies, tested using video tracking. *Parasite*, 20.

Baydar, H. 2013. Tıbbi, Aromatik ve Keyf Bitkileri Bilimi ve Teknolojisi (4.Baskı).*Süleyman Demirel Üniversitesi Yayın No: 51. Isparta.*
Baydar, H. 2019. Tıbbi ve aromatik bitkiler bilimi ve teknolojisi (7. Basım). *Nobel Akademik Yayıncılık,* Yayın, 2328, 21.

Baydar, H. 2021. Tıbbi ve aromatik bitkiler bilimi ve teknolojisi (Genişletilmiş 9.Basım). *Yayın No:2328, ISBN:978-605-7846-38-9, s.258-259.*

Baykut, E. D. 2016. Ultraviyole ve ozon uygulamalarının baharatların dekontaminasyonu ve kalitesi üzerine etkileri *(Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).*

Baytop, T. 1963. Türkiye'nin tıbbı ve zehirli bitkileri. *İstanbul Universitesi.*

Baytop, T. 1997. Türkçe bitki adları sözlüğü. *Türk Dil Kurumu Yayınları,* No: 578.

Becker, N. 2003. Ice granules containing endotoxins of microbial agents for the control of mosquito larvae--a new application technique. *Journal of the American Mosquito Control Association*, 19(1), 63-66.

Becker, N., Petric, D., Zgomba, M., Boase, C., Madon, M., Dahl, C., Kaiser, A. 2010. Mosquitoes and their control. *Springer Science & Business Media.*

Benelli, G. 2016. Plant-mediated biosynthesis of nanoparticles as an emerging tool against mosquitoes of medical and veterinary importance: a review. *Parasitology research*, 115(1), 23-34.

Beneti, S. C., Rosset, E., Corazza, M. L., Frizzo, C. D., Di Luccio, M., Oliveira, J. V. 2011. Fractionation of citronella (Cymbopogon winterianus) essential oil and concentrated orange oil phase by batch vacuum distillation. *Journal of Food Engineering*, 102(4), 348-354.

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

Bernard D. R. 2000. Repellents and Toxicants for Personal Protection. *Global Collaboration for Development of Pesticides for Public Health (WHO)*

Bezerra, F. M., Carmona, O. G., Carmona, C. G., Lis, M. J.,de Moraes, F. F. 2016. Controlled release of microencapsulated citronella essential oil on cotton and polyester matrices. *Cellulose*, 23, 1459-1470.

Bhardwaj, N., Kundu, S. C. 2010. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology advances*, 28(3), 325-347.

Bozdemir, Ç. 2019. Türkiye'de yetişen kekik türleri, ekonomik önemi ve kullanım alanları. *Yuzuncu Yıl University Journal of Agricultural Sciences*, 29(3), 583-594.

Cecone, C., Caldera, F., Trotta, F., Bracco, P., Zanetti, M., 2018. Controlled Release of DEET Loaded on Fibrous Mats from Electrospun PMDA/cyclodextrin Polymer,

Molecules, 23(7), 1694.

Ceylan, Z. 2017. Elektrodöndürme yöntemiyle üretilen biyopolimer tabanlınanoliflerle balık filetolarının kaplanması ve depolama stabilitesinin artırılması *(Doctoral dissertation, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul).*

Chantarodsakun, T., Vongsetskul, T., Jangpatarapongsa, K., Tuchinda, P., Uamsiri, S., Bamrungcharoen, C., Tangboriboonrat, P. 2014. [6]-Gingerol-loaded cellulose acetate electrospun fibers as a topical carrier for controlled release. *Polymerbulletin,* 71, 3163-3176.

Chattopadhyay, P., Dhiman, S., Borah, S., Rabha, B., Chaurasia, A. K., Veer, V.2015. Essential oil based polymeric patch development and evaluating its repellent activity against mosquitoes. *Acta tropica,* 147, 45-53.

Ciera, L., Beladjal, L., Van Landuyt, L., Menger, D., Holdinga, M., Mertens, J.,Van Langenhove, L., De Clerk, K., Gheysens, T., 2019. Electrospinning Repellentsin Polyvinyl Alcohol-nanofibres for Obtaining Mosquito-repelling Fabrics, *Royal Society Open Science*, 6(8), 182139.

Clements, A. N. 1992. The biology of mosquitoes. *Development, nutrition and reproduction,* 1, 509.

Çalıkoğlu, E., Kıralan, M. ve Bayrak A., 2006. Uçucu Yağ Nedir, Nasıl Üretilir ve Türkiye'deki Durumuna Genel Bir Bakış. *Türkiye 9. Gıda Kongresi Bildiriler Kitabı,*569-570.

Çallıoğlu, F. C., Güler, H. K., Çetin, E. S. 2019. Emulsion electrospinning of bicomponent poly (vinyl pyrrolidone)/gelatin nanofibers with thyme essential oil. *Materials Research Express,* 6(12), 125013.

Çelen, R., Kanmaz, D., Aras, C., Yıldız, S., Tiritoğlu, M., Gebizli, S. D., Karaca, E. 2023. Sivrisinek Kovucu Tekstil Malzemeleri Üzerine Bir Derleme. *Tekstil ve Mühendis,* 30(132), 351-367.

Çetin H. 2016. Kent Zararlıları, Biyoloji, Ekoloji ve Mücadele Yöntemleri (Vektörlerve diğerleri), Yıldız Ofset, Antalya, 203 s.

Çiçek, P. K. 2016. Elektrodöndürme tekniği ile üretilen kurkumin yüklü gliadin nanoliflerinin üretimi ve karakterizasyonu *(Doctoral dissertation).*

Dajic Stevanovic, Z., Sieniawska, E., Glowniak, K., Obradovic, N., & Pajic-Lijakovic, I. (2020). Natural macromolecules as carriers for essential oils: From extraction to biomedical application. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 8, 563.

Darmanin, T., & Guittard, F. 2014. Wettability of conducting polymers: From superhydrophilicity to superoleophobicity. *Progress in Polymer Science,* 39(4), 656-682.

De Matos, E. F., Scopel, B. S., Dettmer, A. 2018. Citronella essential oil

microencapsulation by complex coacervation with leather waste gelatin and sodium alginate. *Journal of Environmental Chemical Engineering,* 6(2), 1989-1994.

Deıtzel, J. M., Kleinmeyer, J., Haris, D., Beck Tan, N. C. 2001. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles.*Polymer,* 42, 261-272.

Detta, N., Errico, C., Dinucci, D., Puppi, D., Clarke, D. A., Reilly, G. C., Chiellini, F. 2010. Novel electrospun polyurethane/gelatin composite meshes for vasculargrafts. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine,* 21, 1761-1769.

Drosou, C. G., Krokida, M. K., Biliaderis, C. G. 2017. Encapsulation of bioactive compounds through electrospinning/electrospraying and spray drying: A comparative assessment of food-related applications. *Drying technology*, 35(2), 139-162.

Du, F., Bonadies, I., Longo, A., Rupp, H., Di Lorenzo, M.L., Androsch, R., (2023), Sustainable Electrospun Poly (l-lactic acid) Fibers for Controlled Release of the Mosquito-Repellent Ethyl Butylacetylaminopropionate (IR3535), ACS Applied Polymer Materials, 5(7), 4838-4848.

Duzyer, S., Hockenberger, A., Zussman, E. 2011. Characterization of solvent-spun polyester nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science,* 120(2), 759-769.

Düzyer, Ş. 2017. Fabrication of electrospun poly (ethylene terephthalate) scaffolds: characterization and their potential on cell proliferation in vitro. *Textile and Apparel,* 27(4), 334-341.

Ebewele, R. O. 2000. Polymer science and technology. *CRC press.*

Ellwanger, J. H., da Cruz Cardoso, J., Chies, J. A. B. 2021. Variability in human attractiveness to mosquitoes. *Current Research in Parasitology & Vector-borne Diseases,* 1, 100058.

Ergünay, K., Saygan, M. B., Aydoğan, S., Litzba, N., Niedrig, M., Pınar, A., Us, D. 2010. Investigation of Dengue virus and yellow fever virus seropositivities in blood donors from Central/Northern Anatolia, Turkey. *Mikrobiyoloji Bulteni,* 44(3), 415-424.

Evans, R. D., Evans, G. E. 1989. Cognitive mechanisms in learning from metaphors. *The Journal of experimental education,* 58(1), 5-19.

Farman, A., Jehangir, K., Anwar, Z., Brekhna, F., Inamullah, K., Muhammad, S., Khalid, K. 2019. Bio-inseticidal efficacy of botanical extracts of citronella and cinnamon against Tribolium castaneum, Sitophilus oryzae and Drosophila melanogaster under laboratory conditions. *Fresenius Environmental Bulletin,* 28(4A),3104-3109.

Fathi, M., Vafania, B., Soleimanian- Zad, S. 2019. Nanoencapsulation of thyme essential oil in chitosan-gelatin nanofibers by nozzle-less electrospinning and their application to reduce nitrite in sausages. DOI:10.1016/j.fbp.2019.06.001

Figueiredo, A. C., Barroso, J. G., Pedro, L. G., Salgueiro, L., Miguel, M. G., Faleiro, M. L. 2008. Portuguese Thymbra and Thymus species volatiles: chemical composition and

biological activities. *Current Pharmaceutical Design*, 14(29), 3120-3140.

Frédéric, B., Caputo, B., Fabrice, C., Andrea, D., della Torre, A., Fabrizio, M., Annapaola, R. 2015. Control methods against invasive Aedes mosquitoes in Europe:a review. *Pest Management Science*, 71(11), 1471-1485.

Fulton, A.C., Thum, M.D., Jimenez, J., Camarella, G., Cilek, J. E., Lundin, J.G., (2023), Long-Term Insect Repellent Electrospun Microfibers from Recycled Poly (ethylene terephthalate), ACS Applied Materials & Interfaces.

Garkal, A., Kulkarni, D., Musale, S., Mehta, T., Giram, P. 2021. Electrospinningnanofiber technology: a multifaceted paradigm in biomedical applications. *New Journal of Chemistry*, 45(46), 21508-21533.

Ghasemi-Mobarakeh, L., Semnani, D., Morshed, M. 2007. A novel method for porosity measurement of various surface layers of nanofibers mat using imageanalysis for tissue engineering applications. *Journal of applied polymer science,* 106(4), 2536-2542.

Gould, E. A., Higgs, S. 2009. Impact of climate change and other factors on emerging arbovirus diseases. *Transactions of the Royal Society of Tropical Medicine and Hygiene,* 103(2), 109-121.

Greiner, A., Wendorff, J. H. 2007. Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(30), 5670-5703.

Gupta, P., Preet, S., Singh, N., 2022. Preparation of Thymus Vulgaris (L.) EssentialOil Nanoemulsion and Its Chitosan Encapsulation for Controlling Mosquito Vectors, *Scientific Reports,* 12(1), 4335.

Güçbilmez, Ç. M. 2014. Bazı Esansiyel Yağlarla Antifungal Yenilebilir Zein Filmi Geliştirilmesi Ve Kase Margarine Uygulanması.

Gül, H., Avcı, M., Kaplan, O. 2017. Bazı Kaba Yemlere Çörek Otu, Kekik Otu ve Yağları İlavesinin İn Vitro Organik Madde Sindirimi ve Metan Üretimi Üzerine Etkileri. *Harran Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 6(2), 167-173.

Gümüş, T. 2009. Design and manufacture of polymeric nanofiber membranes via electrospinning method *(Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).*

Gürsoy, A., Pişkin, E., Dortunç, B. ve Peppas, N.A. 1989. Kontrollü İlaç Serbestleştiren Sistemler, Ed: Gürsoy, A., Pişkin, E., Dortunç, B., *Marmara Üniversites Eczacılık Fakültesi Yayınları*, İstanbul.

Haghi, A. K., Akbari, M. 2007. Trends in electrospinning of natural nanofibers. *physica status solidi (a),* 204(6), 1830-1834.

Haider, A., Haider, S., Kang, I. K. 2018. A comprehensive review summarizing theeffect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers inbiomedical and biotechnology. *Arabian Journal of Chemistry,* 11(8), 1165-1188.

Hassan M., Elbehery H., Abou- Elseoud W., Sayed S. 2022. Chitosan-cellulose nanoencapsulation systems for enhancing the insecticidal activity of citronella essential oil against the cotton leafworm Spodoptera littoralis. DOI:10.1016/j.indcrop.2022.115089

Hayes, E. B., Sejvar, J. J., Zaki, S. R., Lanciotti, R. S., Bode, A. V., Campbell, G. L. 2005. Virology, pathology, and clinical manifestations of West Nile virus disease. *Emerging infectious diseases,* 11(8), 1174.

Heid, M. 2024. Picaridin vs DEET: Which Is the Best Insect Repellent? AMC Outdoors. https://www.outdoors.org/resources/amc-outdoors/outdoor-resources/picaridin-vs-deet-which-is-the-best-insect-repellent/

Hinrichsen, G. 1994. Polyurethane handbook . Edited by G. Oertel, Hanser Publishers, Munich 1993, 770 pp., DM 358, ISBN 3-446-17198-3. *Acta Polymerica*,45(5), 398-398.

Hsieh, Y. L. 2001. Surface characteristics of polyester fibers. *Surface Characteristicsof Fibers and Textiles, 94*.

Hsu, W. S., Yen, J. H., Wang, Y. S. 2013. Formulas of components of citronella oilagainst mosquitoes (Aedes aegypti). *Journal of Environmental Science and Health, Part B,* 48(11), 1014-1019.

Hyun, J., Park, K., Youn, H., Seo, S., Shin, S., Na, K., Shin, J., 2019. Biological Activity of Thyme White Essential Oil Stabilized by Cellulose Nanocrystals. doi:10.3390/biom9120799.

Ibrahim, H. M., Klingner, A. 2020. A review on electrospun polymeric nanofibers: Production parameters and potential applications. *Polymer Testing,* 90, 106647.

Ikiz, Y. 2009. Effect of Process Parameters on Morphology of Electrospun PVA Nanofibers. *Pamukkale Unıversıty Journal Of Engıneerıng Scıences-Pamukkale.*

Iliou, K., Kikionis, S., Petrakis, P. V., Ioannou, E., Roussis, V. 2019. Citronella oil-loaded electrospun micro/nanofibrous matrices as sustained repellency systems for the Asian tiger mosquito Aedes albopictus. *Pest management science,* 75(8), 2142-2147.

Islam, M. S., Ang, B. C., Andriyana, A., Afifi, A. M. 2019. A review on fabricationof nanofibers via electrospinning and their applications. *SN Applied Sciences,* 1, 1- 16.

İpek, M., Canpolat, M. F. 2017. Farklı tipteki toplayıcı plakaların elektrostatik çekim ile elde edilen nanoliflerin morfolojisi üzerine etkilerinin araştırılması. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 29(1), 161-170.

Juliarti, A., Wijayanto, N., Mansur, I., Trikoesoemaningtyas. 2020. Citronella (Cymbopogon nardus L.) oil yield analysis planted with agroforestry and monoculture patterns on post-coal mining revegetation land.

Karanki, E. 2013. Ülkemizde yaygın olarak kullanılan bazı baharatların antimikrobiyal aktivitesinin belirlenmesi *(Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).*

Kazaroğlu, N. M. 2009. Yara örtüleri için alternatif doku iskeleleri: in vitroçalışmalar *(Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).*

Khanna, S., Khaur, A. 2021. Evaluation and Designing of Mosquito Repellent Home Textiles Produced from Cotton Blended Fabrics. *In Proceedings of the National Conference on Futuristic Trends in Textiles-organised by CentEr for TextileFunctions, NMIMS, Shirpur.*

Khenoussi, N., Schacher, L., Adolphe, D. C. 2012. Nanofiber production: study and development of electrospinning device. *Experimental Techniques,* 36(2), 32-39.

Kim, J. K., Kang, C. S., Lee, J. K., Kım, Y. R., Han, H. Y., Yun, H. K. 2005. Evaluation of repellency effect of two natural aroma mosquito repellent compounds, citronella and citronellal. *Entomological Research,* 35(2), 117-120.

Kintzios, S. E. 2002. Profile of the multifaceted prince of the herbs. Oregano: the genera Origanum and Lippia, 3-10.

Konchada, S., Killi, N., Sayyad, S., Gathalkar, G.B., Gundloori, R.V., (2020), Blends of neem oil based polyesteramide as nanofiber mats to control Culicidae. RSC advances, 10(70), 42827- 42837.

Koski, A., Yim, K., Shivkumar, S. J. M. L. 2004. Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning. *Materials letters,* 58(3-4), 493-497.

Kozanoğlu, G. S. 2006. Elektrospinning yöntemiyle nanolif üretim teknolojisi *(Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).*

Kumru, A. 2013. Elektroüretimle nanolif eldesine etki eden faktörlerin ve jelatin- pektin içeren nanoliflerin model gıdaların reolojik özelliklerine etkilerinin incelenmesi *(Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).*

Lalthazuali, Mathew, N. (2017). Mosquito repellent activity of volatile oils from selected aromatic plants. Parasitology research, 116(2), 821-825.

Lee, S., Ku, S., Park, B., Choı W., 2002. Repellent Actıvıtıes Of Essentıal Oıls And Monoterpenes Agaınst Culex Pıpıens Pallens. 18(4):348-351.

Lehane, M. J. 2005. The biology of blood-sucking in insects. *Cambridge UniversityPress.*

Li, D., Xia, Y. 2004. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel? . *Advanced materials,* 16(14), 1151-1170.

Li, Z., Wang, C., Li, Z., Wang, C. 2013. Effects of working parameters on electrospinning. One-dimensional nanostructures: Electrospinning technique and unique nanofibers, 15-28.

Lim, S. K., Lee, S. I., Jang, S. G., Lee, K. H., Choi, H. J., Chin, I. J. 2010. Fabrication and physical characterization of biodegradable poly (butylene succinate)/carbon nanofiber nanocomposite foams. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 50(1), 100-110.

Liu, Z., Wu, X., Yang, X., Liu, D., Jun, C., Sun, R., Li, F. 2005. Synthesis and characterization of novel blood-compatible soluble chemically cross-linked polyurethanes with excellent mechanical performance for biomedical applications. *Biomacromolecules*, 6(3), 1713-1721.

Liyanaarachchi, S., Rodrigo S., Kottegoda N., Karunaratne V., Hapugoda M., Ranathunge T., Udayanga L., Adikari D. 2024. Citronella Oil-Loaded Electro-Spun Single and Core-Shell Nano Fibers as Sustained Repellent Systems Against *Aedes Aegypti*

Lou, L., Osemwegie, O., Ramkumar, S. S. 2020. Functional nanofibers and their applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(13), 5439-5455.

Lucius, R., Loos-Frank, B. 2008. Allgemeine Aspekte der Biologie von Parasiten. *Springer Berlin Heidelberg*, 3-102.

Luraghi, A., Peri, F., Moroni, L. 2021. Electrospinning for drug delivery applications: A review. *Journal of Controlled release*, 334, 463-484.

Ma, Z., Kotaki, M., Yong, T., He, W., Ramakrishna, S. 2005. Surface Engineering of Electrospun Polyethylene Terephthalate (PET) Nanofibers Towards Development of a New Material for Blood Vessel Engineering, *Biomaterials*, 26, 2527-2536.

Maleki, H., Doostan, M., Khoshnevisan, K., Baharifar, H., Maleki, S., Fatahi, M. 2024. *Zingiber officinale* and *thymus vulgaris* extracts co-loaded polyvinyl alcohol and chitosan electrospun nanofibers for tackling infection and wound healing promotion. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e23719

Marshall, J. F. 1938. The British Mosquitoes. *The British Mosquitoes.*

Merdivenci, A. 1984. Türkiye Sivrisinekleri (Yurdumuzda varlığı bilinen sivrisineklerin biyomorfolojisi, biyo-ekolojisi, yayılışı ve sağlık önemleri.) *İstanbul Üniversitesi, Cerrahpaşa Tıp Fak, Yay. Rek. No.3215, Tas Matbaası, İstanbul. 340 s.*

Nie, H., He, A., Zheng, J., Xu, S., Li, J., Han, C. C. 2008. Effects of chain conformation and entanglement on the electrospinning of pure alginate. *Biomacromolecules*, 9(5), 1362-1365.

Nzeako, B. C., Al-Kharousi, Z. S., Al-Mahrooqui, Z. 2006. Antimicrobial activities of clove and thyme extracts. *Sultan Qaboos University Medical Journal*, 6(1), 33.

Okutan, N., Terzi, P., Altay, F. 2014. Affecting parameters on electrospinning process and characterization of electrospun gelatin nanofibers. *Food Hydrocolloids*, 39, 19-26.

Pardini, F., Iregui, Á., Faccia, P., Amalvy, J., González, A., Irusta, L. 2021. Development

and characterization of electrosprayed microcaspules of poly ε- caprolactone with citronella oil for mosquito-repellent application. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization,* 26(6), 497-516.
Pişkin, E. 1999. Polimerler II, mühendislik polimerleri. *İstanbul: Pagev Yayınları.*

Polat, Y., Yanıkoğlu, A., Çetin, H. 2017. İklim Değişikliğinin Sivrisinek Kaynakli Hastaliklar Üzerine Etkisi. *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi-C Yaşam Bilimleri Ve Biyoteknoloji*, 6(2), 86-94.

Pradeep, B. G. S. A., Ma, W. 2015. Global stability of a delayed mosquito-transmitted disease model with stage structure. *Electronic Journal of Differential Equations,* 10(2015), 1-19.

Radusin, T., Torres-Giner, S., Stupar, A., Ristic, I., Miletic, A., Novakovic, A., Lagaron, J. M. 2019. Preparation, characterization and antimicrobial properties of electrospun polylactide films containing Allium ursinum L. extract. *Food Packagingand Shelf Life*, 21, 100357.

Ramakrishna, S. 2005. An introduction to electrospinning and nanofibers. *World scientific.*

Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W. E., Lim, T. C., Ma,Z. 2005.Electrospinning and nanofibers 382 s. *World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore*

Rivas, G. B., Teles-de-Freitas, R., Pavan, M. G., Lima, J. B., Peixoto, A. A., Bruno, R. V. (2018). Effects of light and temperature on daily activity and clock gene expression in two mosquito disease vectors. Journal of Biological Rhythms, 33(3), 272-288.

Ryan, J. J., Casalini, R., Orlicki, J. A., Lundin, J. G. 2020. Controlled release of the insect repellent picaridin from electrospun nylon-6, 6 nanofibers. *Polymers for Advanced Technologies*, 31(12), 3039-3047.

Saçak, M. 1998. Polimer kimyasına giriş. Ankara Üniversitesi, *Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Döner Sermaye İşletmesi Yayınları.*

Sanei-Dehkordi, A., Moemenbellah-Fard, M. D., Saffari, M., Zarenezhad, E., Osanloo, M., 2022. Nanoliposomes Containing Limonene and Limonene-rich Essential Oils as Novel Larvicides against Malaria and Filariasis Mosquito Vectors, *BMC Complementary Medicine and Therapies,* 22(1), 140.

Schoeller, J., Itel, F., Wuertz-Kozak, K., Fortunato, G., Rossi, R. M. 2022. pH- responsive electrospun nanofibers and their applications. *Polymer Reviews,* 62(2), 351-399.

Seymen, B. 2018. Culex pipiens (Diptera: Culicidae) türü sivrisineklerin larvalarındatür içi kalabalık etkisinin araştırılması *(Master's thesis, Namık Kemal Üniversitesi).*

Shao, Z., Kang, G., Xie, J., Shen, R., Li, H., Zeng, Z., Jiang, J., Wang, X., Li , W., Guo, S., Liu, Y., Zheng, G., (2023), Electrospun Mutualism–Inspired CA/CMA/PHMB Ultrafine Bimodal Nanofibrous Membrane for High–Performance, Antibacterial, and Mosquito–Repellent Air Filtration, Separation and Purification Technology, 327, 124920.

Shasany, A. K., Lal, R. K., Patra, N. K., Darokar, M. P., Garg, A., Kumar, S.,Khanuja, S. P. S. 2000. Phenotypic and RAPD diversity among Cymbopogonwinterianus Jowitt accessions in relation to Cymbopogon nardus Rendle. *GeneticResources and Crop Evolution*, 47(5), 553-559.

Shin, Y. M., Hohman, M. M., Brenner, M. P., Rutledge, G. C. 2001. Electrospinning: A whipping fluid jet generates submicron polymer fibers. *Applied physics letters*, 78(8), 1149-1151.

Shope, R. E., Yale Unıv New Haven Ct School Of Medıcıne. 1994. Production of Antigens and Antibodies for Diagnosis of Arbovirus Diseases.

Si, W., Gong, J., Tsao, R., Zhou, T., Yu, H., Poppe, C., Du, Z. 2006. Antimicrobialactivity of essential oils and structurally related synthetic food additives towards selected pathogenic and beneficial gut bacteria. *Journal of Applied Microbiology*, 100(2), 296-305.

Sill, T. J., Von Recum, H. A. 2008. Electrospinning: applications in drug delivery and tissue engineering. *Biomaterials*, 29(13), 1989-2006.

Simpson, D. I. H., Smith, C. G., Bowen, E. T. W., Platt, G. S., Way, H.,McMahon, D., Macdonald, W. W. 1970. Arbovirus infections in Sarawak: virus isolations from mosquitoes. *Annals of Tropical Medicine & Parasitology*, 64(2), 137-151.

Solomon, B., Sahle, F. F., Gebre-Mariam, T., Asres, K., Neubert, R. H. H., 2012. Microencapsulation of Citronella Oil for Mosquito-repellent Application:Formulation and in Vitro Permeation Studies, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 80(1), 61-66.

Naebe, M,. Shirvanimoghaddam, K., Nilghaz, A., Wang, A., Bahtiyari, M., Demir A. 2024. Multifaceted applications of thymol/carvacrol-containing polymeric fibrous structures. https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2023.09.001

Strickman, D. 2006. PMD (p-menthane-3, 8-diol) and quwenling. Insect repellents. Principles, methods and uses. *CRC Press, Boca Raton*, 347-351.

Subbiah, T., Bhat, G. S., Tock, R. W., Parameswaran, S., Ramkumar, S. S. 2005. Electrospinning of nanofibers. *Journal of applied polymer science*, 96(2), 557-569.

Sunar, B. S., Hasçiçek, C. 2017. Elektroeğrilmiş nanoliflerin ilaç taşıyıcı sistemolarak ve doku mühendisliğinde kullanımı. *Marmara Pharmaceutical Journal*, 21(3),425-435.

Taşan, M., İmer, Y. 2018. Çeşitli soğuk pres yağların bazı mikro ve makro element içeriklerinin belirlenmesi. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 15(1), 14-25.
Tavares, M., Da Silva, M. R. M., De Siqueira, L. B. D. O., Rodrigues, R. A. S., Bodjolle-d'Almeida, L., Dos Santos, E. P., Ricci-Júnior, E., 2018. Trends in Insect Repellent Formulations: A Review. *International Journal of Pharmaceutics*, 539(1- 2), 190- 209.

Thum, M. D., Weise, N. K., Casalini, R., Fulton, A. C., Purdy, A. P., Lundin, J.

G. 2022. Incorporation of N, N,-diethyl-meta-toluamide within electrospun nylon-6/6 nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science,* 139(48), e53237.

Trivedi, M. K., Patil, S., Mishra, R. K., Jana, S. 2015. Structural and physical properties of biofield treated thymol and menthol. *Molecular Pharmaceutics &Organic Process Research,* 3(2), 1000127.

Thum, M. D., Weise, N. K., Casalini, R., Fulton, A. C., Purdy, A. P., Lundin, J. G., (2022), Incorporationof N, N,-diethyl-meta- toluamide within Electrospun Nylon-6/6 Nanofibers, Journal of Applied Polymer Science, 139(48), e53237.

Topala, C., Tataru, L., 2016. ATR-FTIR Study of Thyme and Rosemary Oils Extracted by Supercritical Carbon Dioxide.

Turkchem. 2023. Biyokütle temelli sert poliüretan köpükler ve ekopoliol eldesi için bazı alternatif yöntemler. Turkchem. https://www.turkchem.net/biyokutle-temelli-sert-poliuretan-kopukler-ve-ekopoliol-eldesi-icin-bazi-alternatif-yontemler.html

Üstün, A. 2011. Hava filtrasyonu için nanolif üretimi *(Master's thesis, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).*

Üstündağ, G. C., Karaca, E. 2009. Elektro Çekim Yöntemi İle Alginat İçeren Nanolifli Yüzey Üretimi Ve Çapraz Bağlama İşlemi İle Suya Dayanıklı Hale Getirilmesi. *Tekstil ve Mühendis*, 16(76), 1-10.

Üstündağ, G. Ç. 2009. Elektrospinning yöntemi ile biyomedikal kullanima yönelik nanolif yüzey uretimi ve uygulamasi *(Doctoral dissertation, Bursa Uludag University (Turkey)).*

Veleirinho, B., Rei, M. F., Lopes-DA-Silva, J. A. (2008). Solvent and concentrationeffects on the properties of electrospun poly (ethylene terephthalate) nanofiber mats.Journal of Polymer Science Part B: *Polymer Physics,* 46(5), 460-471.

Vezehegno, S.B. 2008. Insecticide resistance of malaria mosquitoes from Guınea Conakry. *University of the Witwatersrand, Master of science Thesis,* Johannesburg.

Wany, A., Jha, S., Nigam, V. K., Pandey, D. M. 2013. Chemical analysis and therapeutic uses of citronella oil from Cymbopogon winterianus: A short review. *International Journal of Advanced Research,* 1(6), 504-521.

Weng, D. C. J., Latip, J., Hasbullah, S. A., Sastrohamidjojo, H. 2015. Optimal extraction and evaluation on the oil content of citronella oil extracted from Cymbopogon nardus. *Malaysian Journal of Analytical Sciences,* 19(1), 71-76.

Xin, J. H., Wang, X. W. 2018. Insect-repellent textiles. In Engineering of High-Performance Textiles . *Woodhead Publishing,* 335-348.

Yasin, K., Marcin, A. 2023, Şubat 8. Kinds of natural mosquito repellant. Healthline. https://www.healthline.com/health/kinds-of-natural-mosquito-repellant

Ye, Y., Zhu, Q. 2017. The development of polyurethane. *Materials Science: Materials Review*, 1(1).

Yılmaz, T. 2015. E vitamininin elektrodöndürme yöntemiyle enkapsülasyonu ve elektrodöndürmeyi etkileyen parametrelerin incelenmesi, nanoliflerin karakterizasyonu *(Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).*

Yuan, X., Zhang, Y., Dong, C., Sheng, J. 2004. Morphology of ultrafine polysulfonefibers prepared by electrospinning. *Polymer international,* 53(11), 1704-1710.

Yurtseven, R., Tarakcılar, A.,Topçu, M. 2013. Dolgu Maddesi Olarak Kullanılan Farklı Uçucu Küllerin Sert Poliüretan Köpük Malzemelerin Mekanik Özellikleri İle Isıl Ve Yanma Davranışları Üzerine Etkileri. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi,* 28(4).

Zeybek, U., Haksel, M. 2011. Türkiye'de ve Dünyada Önemli Tıbbi Bitkiler ve Kullanımları, *ARGEFAR&Helvacızade Sağlık Yayınları,* 167-172.

Zhou L., Yuan Z., Sun T., Tiantian Min. Novel antimicrobial packaging film based on porous poly(lactic acid) nanofiber and polymeric coating for humidity-controlled release of thyme essential oil. DOI:10.1016/j.lwt.2020.110034.

Zhu, G., Kremenakova, D., Wang, Y., Militky, J. 2015. Air Permeability of Polyester Nonwoven Fabrics, *AUTEX Research Journal*, 15(1), 8-12.