

**BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**N-HALAMİN KATKILI POLİVİNİL KLORÜR (PVC) MİKRO / NANO  
LİFLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİĞİNİN  
ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Batuhan Çobanoğlu**

**Lif ve Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı**

**OCAK 2019**



**BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**N-HALAMİN KATKILI POLİVİNİL KLORÜR (PVC) MICRO / NANO  
LİFLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİĞİNİN  
ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Batuhan Çobanoğlu  
(151080901)**

**Lif ve Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Kenan YILDIRIM**

**OCAK 2019**

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 151080901 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Batuhan Çobanoğlu, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "N-HALAMİN KATKILI POLİVİNİL Klorür (PVC) MİKRO/NANO LİFLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** **Prof. Dr. Kenan YILDIRIM** .....  
Bursa Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :** **Doç. Dr. Ayşe ÇELİK BEDELOĞLU** .....  
Bursa Teknik Üniversitesi

**Doç.Dr. Erhan Kenan ÇEVEN** .....  
Bursa Uludağ Üniversitesi

**Savunma Tarihi :** 21/01/2019

**FBE Müdürü :** **Doç. Dr. Murat ERTAŞ** .....  
Bursa Teknik Üniversitesi ...../...../.....

## İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Batuhan Çobanoğlu

İmzası :

X X X X X

## ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım sırasında desteğini esirgemeyen, bilgi birikimini, tecrübesini ve değerli zamanını paylaşan tez danışmanım Sayın Prof.Dr. Kenan YILDIRIM'a tez çalışmalarım esnasında desteğini esirgemeyen sayın Doç.Dr. İdris ÇERKEZ'e sayın Doç.Dr. Mehmet ORHAN'a sayın Doç. Dr.Yakup AYKUT'a

Labaratuvarlarında çalışma imkanı bulduğum İTÜ TEMAG laboratuvarı koordinatörü Sayın Prof. Dr. Ali DEMİR ve Sayın Öğretim üyesi Dr. Ali KILIÇ'a çalışmalarım esnasında TEMAG laboratuvarında bana yardımcı olan Uğur CAN'a, BUTEKOM labarotuarlarında test çalışmalarında katkı sağlayan sayın Hasan YÖRÜK'e,

Lisansüstü eğitimimde bilimsel olarak bilgi alışverişinde bulunduğum, desteklerini ve arkadaşlıklarını esirgemeyen Sayın Arş. Gör. Sayın Yasin ALTIN, Arş. Gör. Ahmet AYDIN, Arş. Gör. Büşra ATEŞ, Uzman Zeynep ORDU, Sayın Arş. Gör. Dr. Fatma DEMİRCİ, sayın Arş. Gör. Fatmanur PARIN 'a

Çalışmalarında katkısı bulunan laboratuvar arkadaşlarım sayın Oğuz Emre AKSOY, Ömer Faruk ÜNSAL, Ayşe Sezer HİÇYILMAZ, Müge MARAŞ'a

Bugünlere gelmemi sağlayan tüm öğretmenlerime benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen başta annem ve babam olmak üzere, aileme ve arkadaşlarıma tüm kalbimle teşekkür ediyorum.

Ocak 2019

Batuhan Çobanoğlu

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER .....	v
KISALTMALAR .....	vii
SEMBOLLER .....	viii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xii
SUMMARY .....	xiii
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
Tezin Amacı.....	2
<b>2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI .....</b>	<b>3</b>
2.1 PVC polimeri .....	3
2.1.1 PVC tarihi.....	6
2.1.2 PVC genel özellikleri .....	7
2.1.3 Alkali ve asitlerin PVC'ye etkisi.....	12
2.1.4 Polimerizasyon yöntemleri .....	12
2.1.5 PVC ile yapılmış antimikrobiyal çalışmalar .....	18
2.1.6 PVC ile yapılmış N-halaminli çalışmalar.....	20
2.2 Bakteri türleri ve yapısal özellikleri .....	20
2.3 Antimikrobiyal bileşikler .....	20
2.3.1 Gümüş iyonları.....	21
2.3.2 Triklosan.....	21
2.3.3 Kuaterner amonyum tuzları .....	22
2.3.4 Kitosan .....	24
2.3.5 Polibiguanidin .....	25
2.3.6 N-halamin .....	26
2.4 Elektroçekim .....	28
2.4.1 Elektroçekim yöntemi .....	28
2.4.2 Elektroçekimi ekileyen parametreler .....	28
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>36</b>
3.1 Materyal .....	36
3.2 Yöntem .....	41
3.2.1 TTDD sentezi .....	41
3.2.2 TTDD klorlanması .....	42
3.2.3 Elektroçekim çözeltisi hazırlanması.....	42
3.2.4 Elektroçekim eldesi ve parametreleri .....	42
3.2.5 Elde edilen liflerin tekrar klorlanması.....	43
3.2.6 Titrasyon.....	45
3.2.7 Malzeme karakterizasyonu.....	46
3.2.7.1 FT-IR analizleri .....	46
3.2.7.2 DSC analizleri .....	46
3.2.7.3 Termal gravimetrik analizleri (TGA) .....	47
3.2.7.4 SEM analizleri .....	47
3.2.7.5 Antibakteriyel test (ASTM E2149) analizi .....	47
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>50</b>
4.1 FT-IR Spektrumları.....	50

4.2 TGA Termogramları .....	51
4.3 DSC Termogramları .....	55
4.4 SEM Görüntüleri .....	58
4.5 İstatistiksel Analiz .....	61
4.6 Antimikrobiyal Test Sonuçları .....	65
4.7 Oluşturulan Nano-web'in Tekrar Klorlanabilirlik Analizi.....	68
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>70</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>72</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>77</b>





## KISALTMALAR

<b>DMF</b>	: Dimetil formamid
<b>DOP</b>	: Dioktil fitalat
<b>DSC</b>	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
<b>EDC</b>	: Etilen diklorür
<b>FESEM</b>	: Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu
<b>FT-IR</b>	: Dönüşümlü infrared spektrofotometre
<b>PVC</b>	: Polivinil klorür
<b>QAS</b>	: Kuaterner amonyum tuzları
<b>SEM</b>	: Taramalı elektron mikroskobu
<b>TGA</b>	: Termo gravimetrik analiz
<b>THF</b>	: Tetra hidra furan
<b>TTDD</b>	: 7,7,9,9-Tetra metil-1,3,8-triazospiro-dekan-2,4-dion
<b>TTP</b>	: Trioktil fosfat
<b>VCM</b>	: Vinil klorür monomeri

## SEMBOLLER

<b>Ag</b>	: Gümüş
<b>bk.</b>	: Bakınız
<b>Br</b>	: Brom
<b>cal</b>	: Kalori
<b>cfu</b>	: Koloni oluşturan birim
<b>CH<sub>2</sub>OH</b>	: Etanol
<b>Cl</b>	: Klor
<b>ClO</b>	: Hipoklorit
<b>cm</b>	: Santimetre
<b>Cp</b>	: Isı kapasitesi
<b>dk</b>	: Dakika
<b>g</b>	: Gram
<b>I</b>	: İyot
<b>J</b>	: Joule
<b>KI</b>	: Potasyum iyodür
<b>kV</b>	: Kilovolt
<b>lt</b>	: Litre
<b>mg</b>	: Miligram
<b>ml</b>	: Mililitre
<b>mm</b>	: Milimetre
<b>mmol</b>	: Milimol
<b>mW</b>	: Miliwatt
<b>N</b>	: Normalite
<b>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O</b>	: Sodyum tiosülfat
<b>NaCl</b>	: Sodyum klorit
<b>NaOCl</b>	: Sodyum hipoklorit
<b>NaOH</b>	: Sodyum hidroksit
<b>sn</b>	: Saniye
<b>TiO<sub>2</sub></b>	: Titanyum dioksit
<b>vb.</b>	: ve benzeri
<b>W</b>	: Watt
<b>ZnO</b>	: Çinko oksit
<b>µm</b>	: Mikrometre
<b>µW</b>	: Mikrowatt
<b>%</b>	: Yüzde
<b>°C</b>	: Santigrat

## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

Çizelge 2.1 : PVC'nin fiziksel özellikleri .....	8
Çizelge 2.2 : PVC'nin çeşitli termal özellikleri .....	11
Çizelge 2.3 : PVC'nin çeşitli kullanım alanları .....	11
Çizelge 2.4 : Süspansiyon polimerizasyonu örnek reçete .....	16
Çizelge 2.5 : Emülsiyon polimerizasyonu örnek reçete .....	18
Çizelge 2.6 : Bazı önemli çözücülerin dielektrik katsayıları .....	31
Çizelge 3.1 : Kullanılan kimyasal maddeler ve kullanım amacı .....	36
Çizelge 3.2 : PVC-TTDD karışım oranları ve elektroçekim parametreleri .....	41
Çizelge 3.3 : PVC-TTDD nano-web yüzeyin klorlama adımları .....	44
Çizelge 3.4 : ATCC 6538 yöntemine göre testin genel parametreleri .....	48
Çizelge 3.5 : ATCC 6538 yöntemine göre kontrol numunesinin büyüme değerleri .	48
Çizelge 3.6 : ATCC 35218 standardına göre test şartlarının genel özellikleri .....	48
Çizelge 3.7 : ATCC 35218 standardına göre kontrol numunesinin büyüme değerleri .	49
Çizelge 4.1 : TGA bozunma sıcaklığı, yüzde kütle kaybı çizelgesi .....	54
Çizelge 4.2 : İçeriğinde %1, %3, %5 TTDD bulunan PVC elektroçekimi yapılmış lif sırasıyla ph5-7-12,4'te 6 saat %30'luk ACE çözeltisiyle mumaele edilmesi titrasyon sonuçları .....	62
Çizelge 4.3 : İçeriğinde %1, %3, %5 TTDD bulunan PVC elektroçekimi yapılmış lif sırasıyla1-6-12 saat %10, %20, %40'luk ACE çözeltisiyle ph 5'te mumaele edilmesi titrasyon sonuçları .....	62
Çizelge 4.4 : İçeriğinde %1, %3, %5 TTDD bulunan PVC elektroçekimi yapılmış lif sırasıyla1-6-12 saat %10, %20, %40'luk ACE çözeltisiyle ph 7'de mumaele edilmesi titrasyon sonuçları .....	63
Çizelge 4.5 : %0 TTDD İçeren Numunenin Toplam Antibakteriyel Etkinliği .....	65
Çizelge 4.6 : %1 TTDD pH 5 %10 ACE 1 saat Muamele Edilmiş Numunenin Toplam Antibakteriyel Etkinliği .....	65
Çizelge 4.7 : %3 TTDD pH 5 %40 ACE 6 saat Muamele Edilmiş Numunenin Toplam Antibakteriyel Etkinliği .....	66
Çizelge 4.8 : %5 TTDD pH 7 %40 ACE 6 saat Muamele Edilmiş Numunenin Toplam Antibakteriyel Etkinliği .....	66
Çizelge 4.9 : %0 TTDD içeren numunenin <i>Escherichia coli</i> 'ye karşı toplam antibakteriyel etkinliği .....	66
Çizelge 4.10 : %1 TTDD pH 5 %10 ACE 1 saat muamele edilmiş numunenin <i>Escherichia coli</i> 'ye karşı toplam antibakteriyel etkinliği .....	67
Çizelge 4.11 : %3 TTDD pH 5 %40 ACE 6 saat Muamele Edilmiş Numunenin <i>Escherichia coli</i> 'ye karşı Toplam Antibakteriyel Etkinliği .....	67
Çizelge 4.12 : %5 TTDD pH 5 %40 ACE 6 saat Muamele Edilmiş numunenin <i>Escherichia coli</i> 'ye karşı toplam antibakteriyel Etkinliği .....	67
Çizelge 4.13 : Nano-web tekrar klorlanabilirlik analizi Çizelgesi .....	69

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1 : PVC(Poli vinil klorür) kimyasal yapısı.....	4
Şekil 2.2 : 2015 yılında bölgelere göre PVC üretim kapasiteleri.....	4
Şekil 2.3 : PVC polimeri 2015 yılı küresel uygulama sahaları grafiği .....	5
Şekil 2.4 : 2015 yılında dünyada bölgelere göre PVC tüketim grafiği .....	5
Şekil 2.5 : 2013-2020 yılları arası PVC pazarı büyüklüğü grafiği .....	5
Şekil 2.6 : FeCl <sub>3</sub> ve CuCl <sub>2</sub> katalizörlüğünde petrolden EDC eldesi.....	9
Şekil 2.7 : HgCl <sub>2</sub> katalizörlüğünde asetilenin hidroklorizasyonu ile VCM eldesi...10	
Şekil 2.8 : Vinil klorür monomeri üretim prosesi.....	10
Şekil 2.9 : Genel polimerizasyon teknikleri gösterimi .....	12
Şekil 2.10 : PVC üretim prosesi .....	14
Şekil 2.11 : PVC süspansiyon polimerizasyonu işletmesi.....	16
Şekil 2.12 : Gümüşün suda iyonlaşması .....	21
Şekil 2.13 : Triklosan kimyasal formülü .....	22
Şekil 2.14 : Kuaterner amonyum tuzları örnekleri .....	23
Şekil 2.15 : Kuaterner amonyum tuzları tarafından hücrenin parçalanması. ....	23
Şekil 2.16 : Kitinin deasetilasyon ile kitosana dönüşmesi.....	24
Şekil 2.17 : Poli hegza metilen biguanidin(PHMB) kimyasal yapısı.....	26
Şekil 2.18 : N-halamin'lerin kimyasal genel gösterimi .....	26
Şekil 2.19 : N- halaminlerin halojenlenmesi .....	27
Şekil 2.20 : N-halaminlerin kimyasal yapı özellik ilişkisi .....	27
Şekil 2.21 : Elektroçekim genel gösterimi .....	28
Şekil 2.22 : Vizkozitenin boncuklanmaya etkisi .....	30
Şekil 2.23 : Uç ve toplayıcı arası mesafenin lif çapına etkisi .....	34
Şekil 2.24 : Nem oranı arttıkça gözeneklerin arttığı FESEM görüntüsü .....	35
Şekil 3.1 : Çalışmada kullanılan PVC .....	37
Şekil 3.2 : Ohous ST300pH-G ph metre .....	37
Şekil 3.3 : Ohous PA413C 4 dijital hassas terazi .....	37
Şekil 3.4 : Elektroçekim makinası .....	38
Şekil 3.5 : SI Analytic marka Titronic-500 titrasyon chiazi .....	39
Şekil 3.6 : TA DSC-Q2000 DSC cihazı .....	39
Şekil 3.7 : Perkin-Elmer STA6000 TGA cihazı .....	40
Şekil 3.8 : Thermo Nicolet İS50 FT-IR cihazı .....	40
Şekil 3.9 : TTDD sentezi .....	41
Şekil 3.10 : TTDD klorlanması kimyasal formülü .....	42
Şekil 3.11 : Elektroçekim esnasında görüntü .....	43
Şekil 3.12 : Klorlama işleminde kullanılan malzemeler .....	44
Şekil 3.13 : Klorlama sonrası elde edilen PVC nano-web yapıların görüntüsü .....	45
Şekil 3.14 : Titrasyon anı .....	46
Şekil 4.1: PVC toz FT-IR spektrumu .....	50
Şekil 4.2: TTDD toz FT-IR spektrumu .....	51
Şekil 4.3: %1, %3, %5 TTDD içeren nano-web PVC toplu FT-IR spektrumu .....	51
Şekil 4.4: Toz halindeki PVC için TGA termogramı .....	52
Şekil 4.5: Toz halindeki TTDD için TGA termogramı .....	52
Şekil 4.6: %1 TTDD içeren PVC nano-web TGA termogramı.....	52
Şekil 4.6: %3 TTDD içeren PVC nano-web TGA termogramı.....	53

<b>Şekil 4.8:</b> %5 TTDD içeren PVC nano-web TGA termogramı.....	<b>53</b>
<b>Şekil 4.9:</b> Toplu halde tüm numuneleri içeren TGA termogramı.....	<b>54</b>
<b>Şekil 4.10:</b> Toz halindeki PVC için DSC termogramları .....	<b>55</b>
<b>Şekil 4.11:</b> Toz halindeki TTDD için DSC termogramları.....	<b>55</b>
<b>Şekil 4.12:</b> %1 TTDD içeren PVC nano-web için DSC termogramları .....	<b>56</b>
<b>Şekil 4.13:</b> %3 TTDD içeren PVC nano-web için DSC termogramları .....	<b>56</b>
<b>Şekil 4.14:</b> %5 TTDD içeren PVC nano-web için DSC termogramları .....	<b>57</b>
<b>Şekil 4.15:</b> %1, %3, %5 TTDD içeren tüm PVC numunelerin DSC termogramları.	<b>57</b>
<b>Şekil 4.16:</b> a) %1 TTDD içeren, b) %3 TTDD içeren, c) %5 TTDD içeren PVC nano-web yapının SEM çap ölçümleri istatistiksel grafiği .....	<b>59</b>
<b>Şekil 4.17:</b> %1 TTDD içeren nano-web yapı SEM görüntüsü .....	<b>59</b>
<b>Şekil 4.18:</b> %1 TTDD içeren nano-web yapı SEM lif çapı görüntüsü. ....	<b>60</b>
<b>Şekil 4.19:</b> %3 TTDD içeren nano-web yapı SEM görüntüsü .....	<b>60</b>
<b>Şekil 4.20:</b> %3 TTDD içeren nano-web yapı lif çapı görüntüsü .....	<b>60</b>
<b>Şekil 4.21:</b> %5 TTDD içeren nano-web yapı SEM görüntüsü .....	<b>61</b>
<b>Şekil 4.22:</b> %5 TTDD içeren nano-web yapı lif çapı görüntüsü .....	<b>61</b>
<b>Şekil 4.23:</b> Deneysel sonuçlara göre TTDD oranı artışıyla klor konsantrasyonu arasındaki ilişkinin istatistiksel diyagramı .....	<b>63</b>
<b>Şekil 4.24:</b> pH değişimiyle klor konsantrasyonu değişimi istatistiksel diyagramı. ....	<b>63</b>
<b>Şekil 4.25:</b> ACE konsantrasyonu değişimiyle klor konsantrasyonu arasındaki ilişkinin istatistiksel diyagramı .....	<b>64</b>
<b>Şekil 4.26:</b> Uygulama zamanı değişimiyle klor konsantrasyonu arasındaki ilişkinin istatistiksel diyagramı .....	<b>64</b>

# N-HALAMİN KATKILI POLİVİNİL KLORÜR (PVC) MİCRO - NANO LİFLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

## ÖZET

Dünya üzerinde hala milyonlarca insan hastane virüsü ve bulaşıcı hastalıklar nedeniyle hayatını kaybetmektedir. Patojenlerin sebep olduğu hastalıkların ve bunun sonucunda meydana gelen ölümlerin azalması için özellikle antibakteriyel malzemelerin kullanılması bir zorunluluk niteliğindedir.

Son yıllardaki istatistiklere göre, olefin grubundan sonra en çok tüketilen plastik %16 pay ile polivinil klorürdür (PVC). PVC malzemelere olan talep gittikçe artmaktadır. Şu anda dünyadaki yıllık tüketimi yaklaşık 44 milyon ton olan PVC'nin 2019 yılındaki tüketiminin yıllık 48 milyon ton civarında olacağı ve bu tüketimin sadece 19 milyon tonluk kısmının Çin'de olacağı öngörülmektedir. Özellikle gıda paketlenmesi gibi antibakteriyel özelliğin beklendiği birçok alanda PVC malzemeler tercih edilmektedir. Diğer kullanım alanları ise, tıbbi cihazların kaplamaları, hastane mobilya yüzeyleri, yer ve duvar kaplamaları vb. Bu yüzden PVC'nin antibakteriyel özelliğini geliştirmek amacıyla birçok çalışma yapılmıştır. Yüksek kararlılığa sahip olması, toksik yapıda olmaması, cildi tahriş etmemesi ve rejenere edilebilir olması bakımından N-halamin antibakteriyel ajanları tercih edilmiştir. N-halaminlerden de 3 tane uç guruba sahip TTDD N-halaminini seçilmiştir. Gelecekteki önemli üretim yöntemlerinden biri olması beklenen elektroçekim lif elde etme yöntemiyle çalışılarak literatürdeki boşluk doldurulmaya çalışılmıştır.

Bu tez çalışmasında öncelikle TTDD N-halamin sentezlenmiştir. Daha sonra %30 hipoklorit içeren sulu çözelti içerisinde 1 saat işleme tabi tutulmuş ve ardından kurutulmuştur. %15 PVC içeren DMF/THF çözeltisinin içerisine istenilen oranda TTDD ilave edilerek PVC'nin %1, %3 ve %5 miktarlarında olacak şekilde TTDD içeren çözeltiden elektroçekim ile lifler çekilmiştir. Daha sonra bu oranlardaki liflerin her biri pH 5, pH 7, pH 12,40 değerlerinde %30 hipoklorit çözeltisi içerisinde 6 saat muamele edilerek pH'a göre yüzde klor oranları tespit edilmiştir. Sonrasında elde edilen verilere göre her bir ağırlıkça %1, 3, 5 TTDD oranı için, pH 5 ve pH7'de yüzde klor miktarı %10, %20, %40 ve uygulama süresi 1, 6, 12 saat olacak şekilde 54 adet klor konsantrasyonu ölçülmüştür. Tüm bu ölçümler sonrası en uygun orandaki hipoklorit çözelti miktarı ve uygulama süresi saptanmış, bu sonuçlar neticesinde tekrar klorlama yapılarak bunların gram pozitif ve gram negatif bakterilere karşı olan antibakteriyel testleri ASTM E2149 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Elde edilen liflerin ısıl özellikleri hakkında bilgi edinmek için diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termal kütle analizör (TGA) cihazlarında ilgili termogramlar elde edilmiştir. Liflerin morfolojik özellikleri ve çaplarına ait sonuçlar taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz edilmiştir.

**Anahtar sözcükler:** Polivinil klorür (PVC), antibakteriyel, elektroçekim, N-halamin, Nanolif

# DEVELOPMENT OF N-HALAMINE LOADED POLYVINYL CHLORIDE MICRO-NANO FIBERS AND INVESTIGATION OF THEIR ANTIBACTERIAL PROPERTIES

## SUMMARY

Millions of people worldwide are losing their lives due to hospital viruses and infectious diseases. Using materials with antibacterial properties is very important to reduce the inconvenience and deaths caused by these pathogens.

According to the latest statistics, the most consumed plastic after the olefin group is 16% with PVC. Global demand for PVC is increasing day by day. Currently, the consumption of PVC in the world, which is 44 million tons per year, is estimated to be around 48 million tons in 2019 and that only 19 million tons of this consumption will be consumed by China. PVC is used in many areas where antibacterial property is expected, especially in food packaging, medical equipment coating, hospital furniture surfaces, etc.. Therefore, many studies have been done to improve the antibacterial properties of PVC. N-halamines are preferred for PVC in terms of having high stability, non-toxic, non-irritant for skin and regenerable. We choose TTDD as N-halamine of which has 3 chemical end group. And we choose electrospinning method which expected to be one of the important production methods in the future. Then try to fill the gap in the literature.

In our study, we first synthesized TTDD N-halamine, and then treated for 1 hour in 30% hypochlorite solution. After dried TTDD particules. The fibers were electrospinning from the solution containing TTDD in the amount of 1%, 3%, 5% of PVC by adding TTDD to the desired percentage of DMF/THF solution containing 15% PVC. Then, each of the fibers in these ratios, pH5, pH7, pH 12,40 in 30% hypochlorite solution for 6 hours by treating the rate of percent ph chlorine was determined. Then, taking into consideration the results, 54 values for each 1%, 3%, 5% TTDD ratio were measured, which solutions having the percentage of chlorine 10%, 20%, 40% and pH 5, pH 7 the number of hours of the application being 1, 6, 12 hours. After all these measurements, the best percentage of hypochlorite solution and application time were found. These samples antibacterial tests against gram-positive and gram-negative bacteria were made according to ASTM E2149 test method. Then, the corresponding graphs were obtained in DSC to get information about the thermal properties. And the surface properties and fiber diameter for each percentage were obtained by scanning electron microscopy (SEM).

**Keywords:** Polivinilchloride(PVC), antibacterial, electrospining, N-halamine, Nanofiber

## 1. GİRİŞ

İnsan vücudu devamlı gelişen ve kompleks bir yapıya sahiptir. İnsanda var olan hücrelerin sayısı  $10^{13}$  iken insan üzerinde mikrobik özellikte bakteri mantar ve protozoların sayısı  $10^{14}$ 'tür. Mikrobik yapıdaki bu canlılar insanın normal florası olarak adlandırılır. Bakteriler, kişilerin bağışıklık sistemi zayıfladığında veya zayıf bağışıklığa sahip bir hastaya ulaştığında hastalık yapmaktadır. Ayrıca insan vücudu dışında, insan vücudunda direkt hastalığa sebep olabilecek birçok bakteri yaşamaktadır [1]. İnsan vücuduna zararlı olan her türlü bakteri mantar, virüs gibi canlı patojen olarak adlandırılır [2]. Bu canlılardan korunmak için anti bakteriyel ürünler tercih edilmektedir.

Özellikle hastanelerde ameliyat ekipmanlarında, hastanın kanından personele geçebilecek HIV, hepatit B, hepatit C gibi virüsler hastane çalışanının sağlığını etkilerken, hastayla ilgilenen bir sağlık çalışanını kapıldığı zararlı mikororganizmayı diğer bir hastayla ilgilenirken bulaştırması mümkündür. Özellikle bağışıklık sistemi zayıflamış hastalarda bu durumlarda direkt ölümlerle sonuçlanabilmektedir. Bu yüzden temas halinde antimikrobiyal özellik gösteren ekipmanların kullanılması insan sağlığı bakımından çok önemlidir [3].

Dünyada olefinlerden sonra en fazla kullanılan polimer PVC'dir [4]. PVC özellikle hastane ekipmanları, mobilyalar, yer ve duvar kaplamalarında kullanılan bir polimerdir [5]. PVC yapısal olarak bir miktar da olsa kendiliğinden antibakteriyel özellik göstermektedir; fakat çok etkin değildir. PVC polimeri kimyasal olarak reaktif gruplar içermeyen kapalı amorf ve hidrofob bir karaktere sahiptir [6]. Literatürde bu alanda sık kullanılan ve ucuz olan bu polimer için pek çok antibakteriyel bileşiklerle çeşitli çalışmalar yapılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir [7-9]. Ancak diğer gruplardan daha stabil olan ve tekrar tekrar klorlanarak kullanılabilen N-halamin bileşikleriyle literatürde yapılmış fazla çalışma bulunmamaktadır. Bu tez çalışmasında çamaşır suyu yardımıyla tekrar klorlanabilen antibakteriyel etkiye sahip PVC nano-web yapı elde edilmiştir, ayrıca nano-web yapının elektroçekim yöntemiyle elde edilmiş olması gelecekte yaygınlaşacak elektroçekim teknolojisi için bir ufuk açacak ve elde edilen yapının mikro/nano çapta olması N-halaminin etkinliğini arttıracaktır.



## **Tezin Amacı**

Bu çalışmanın amacı; antibakteriyel özellikte ve lifli yapıda PVC yüzey geliştirilmesidir. PVC yüzey elektroçekim tekniği ile üretilmiş olup, antibakteriyel özellik, çözünmüş PVC polimeri içine katılmış, TTDD N-halamin ajanı ile sağlanmıştır. Antibakteriyel ajan katılmış PVC çözeltisinden elektroçekim tekniği ile yüzey oluşturma ile ilgili bilginin geliştirilmesi, uygulamadaki problemlerin çözümlenmesi ve üretim parametreleri ile antibakteriyel özelliğin optimizasyonu bu çalışmanın genel hedefidir.



## 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

### 2.1 Polivinil Klorür (PVC) Polimeri

Vinil polimerler; moleküler yapısı başlıca C ve H elementinden oluşan, halkalı yapıların olmadığı ticari olarak büyük önem taşıyan ve birçok uygulama alanında kullanılan polimerlerdir. PVC ise bu grubun önemli bir üyesi olup, en yaygın kullanılan vinil polimerlerindedir. PVC moleküler yapısında H ve C dışında Cl elementi de yer almaktadır.

Diğer vinil polimerleri aşağıdaki şekilde verilmiştir.

- 1- Polivinil klorür (PVC)
- 2- Poliviniliden klorür (PVDC)
- 3- Polivinil asetat (PVAC)
- 4- Polivinilflorit (PVF)
- 5- Polivinil alkol (PVA)
- 6- Polivinil aldehydler (PVAH)
  - 1- Polivinil formal (PVFO)
  - 2- Polivinil asetal (PVACL)
  - 3- Polivinil butiral (PVB)
- 7- Polivinil alkil eterler (PVAE)
  - 1- Polivinil metil eter (PVME)
  - 2- Polivinil etil eter (PVEE)
  - 3- Polivinil isobutil eter (PVIE)
- 8- Polivinil pirolidon (PVPO)
- 9- Polivinil karbazol (PVCZ)
- 10- Polivinil pridin (PVP) [10].

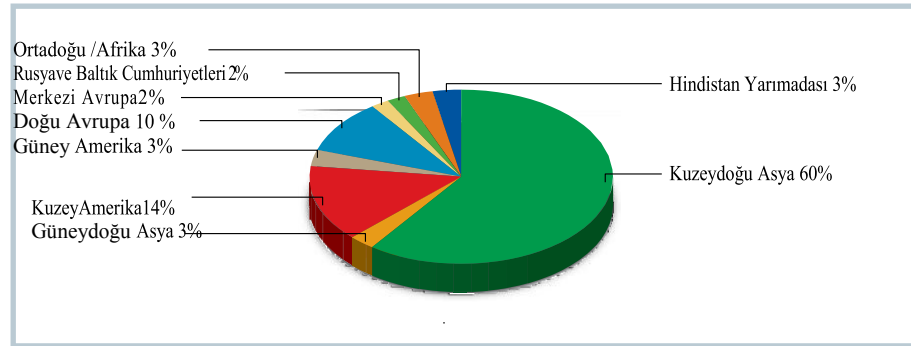
PVC polimeri günümüzde vinil klorür monomerinin (VCM) 700-1500 kez tekrarlayan biriminden oluşan bir polimerdir. PVC başka polimerlerle kıyaslandığında ucuz olması, birçok polimerle karışabilmesi, plastikleştirici içerebilmesi sayesinde farklı esneklikte (rijit, elastik ve köpük) birçok ürün elde

edilebilmesi ve bu nedenle geniş kullanım alanına sahip olması bakımından kullanışlı bir polimerdir [11].



**Şekil 2.1** : PVC (Polivinil klorür) kimyasal yapısı [11].

PVC için küresel üretim kapasitesi 2016 yılında yaklaşık 62 milyon tona ulaşmıştır. Bu kapasite 2012'den bu yana 8 milyon ton artmıştır. Bu büyümenin %90'ından fazlası, şu anda tesislerinin tam kapasite kullanmadan küresel kapasitenin %51'ini aşan Çin'den gelmektedir. Küresel PVC üretimi ağırlıklı olarak etilen rotasını kullanırken, çevresel dezavantajları olan kömür esaslı asetilen prosesi Çin'de daha fazla kullanılmaktadır. Ortalama küresel kapasite kullanımı %70'in altındadır; elde edilen verilere göre 2014/2015 döneminde en düşük seviyesine ulaşmıştır. Çin'in güçlü konumu nedeniyle Kuzeydoğu Asya, küresel kapasitenin %59'unu elinde tutmaktadır, bunu %14 ile Kuzey Amerika izlemektedir, Amerika'nın bu büyük payını devam ettirmesinin sebebi de ucuz petrolün önemli ölçüde azalmasına rağmen, doğal gaz kaynaklarına sahip olmasından ileri gelmektedir. Bunu %10'luk bir payla Şekil 2.2'de gösterildiği üzere Batı Avrupa takip etmektedir.

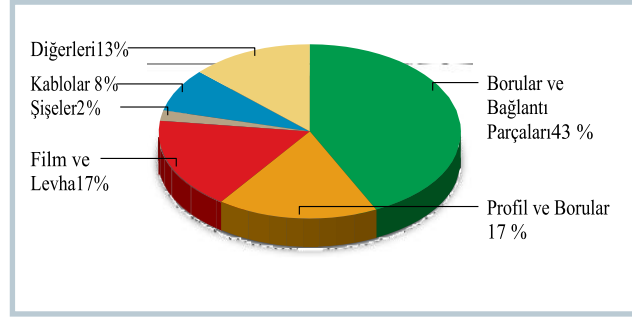


**Şekil 2.2** : 2015 yılında bölgelere göre PVC üretim kapasiteleri [12].

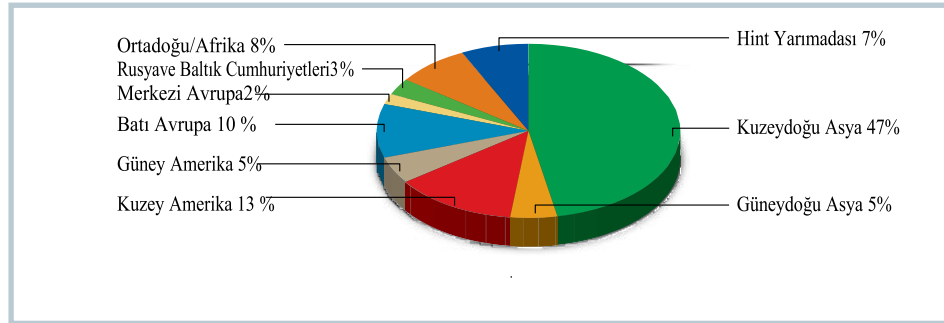
Dünyadaki PVC talebi öncelikle inşaat sektörü tarafından belirlenmektedir. PVC için en önemli global uygulamaların başında Şekil 2.3'de gösterildiği gibi boru ve ek parçaları (%43), profiller ve borular (%17), sert film ve tabaka (%17) ve kablolar (%8) olmaya devam etmektedir.

Avrupa'da inşaat faaliyetleri hala tarihsel olarak çok düşük ve küresel ortalamasının gerisinde kaldığından, büyüme temel olarak Kuzey Amerika, Hindistan, Asya ve Orta Doğu (Türkiye dahil) gibi ülkeler ve bölgeler tarafından yönlendirilmektedir.

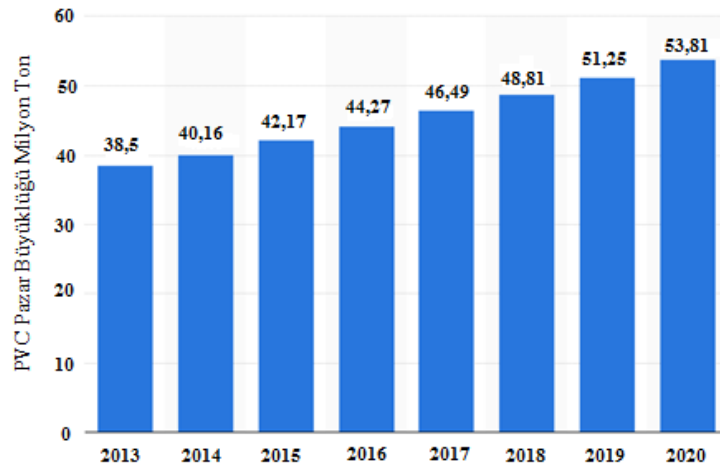
Dünyanın en büyük PVC pazarı Şekil 2.4’de gösterildiği gibi %47 ile Kuzeydoğu Asya, bunu %13 ile Kuzey Amerika ve %13 ile Batı ve Orta Avrupa izlemektedir.



Şekil 2.3 : PVC polimeri 2015 yılı küresel uygulama sahaları grafiği [12].



Şekil 2.4 : 2015 yılında dünyada bölgelere göre PVC tüketim grafiği [12].



Şekil 2.5: 2013-2020 yılları arası PVC pazarı büyüklüğü grafiği [13].

PVC ticareti Dünya çapında giderek artmaktadır. Küresel PVC ticareti 2015-2020 yılları arasında %36 oranında artması bu artışın miktarının 6,4 milyon ton olması öngörülmektedir. Kuzey Amerika ve Kuzeydoğu Asya da bu artıştan faydalanacaktır. Düşük petrol fiyatları hammadde fiyatlarına da yansımış, bu da Avrupalı üreticinin rekabet edebilmesini sağlamıştır. Bununla birlikte, yapılan çalışmalara göre doğalgaz

bazlı PVC üretimi gelecekte de en uygun yol olmaya devam edecektir [12]. Önümüzdeki yıllara ait PVC pazarının büyüklüğü ile ilgili öngörünün yer aldığı grafik Şekil 2.5'te görüldüğü gibidir [13].

### **2.1.1 PVC Tarihi**

PVC ilk defa Alman kimyager August Wilhelm VonHofmann tarafından 1872 yılında bulunmuştur. Fakat 1912 yılına kadar patenti alınmamıştır. Alman kimyager Friedrich Heinrich ve August Klatte ise güneş ışığı yardımıyla polimerizasyonu gerçekleştirerek patentini almışlar ve ilk ticari olarak kullanımı gerçekleştirmişlerdir. Fakat elde edilen plastik çok rijit yapıda olmuştur. Ardından 1926 yılında kaynama noktası yüksek çözücüler içinde bir miktar halojeninin yapıdan uzaklaştırılmasıyla oluşan doymamış PVC polimerinin, kauçuk ile metali birbirine bağlayan bir plastikleştirici olduğu Amerika'daki B.F. Goodrich firması tarafından bulunmuştur. Bu keşfedilen ürünün esnek ve inert bir malzeme olması ticari başarısında rol oynamıştır. Koroseal markası altında Goodrich firması, plastik malzemeyi darbe emicileri, elektrik tel yalıtımı ve kumaş kaplama ürünlerine dönüştürmüştür. PVC plastiklerin en bilinen uygulamalardan biri, 1930 yılında tanıtılan Union Carbide and Carbon Corporation'ın (daha sonra Union Carbide Corporation ismini alan firmanın) vinilit adındaki ürünüdür. Vinilit, vinilklorid ve vinilasetat'ın kopolimeridir. Bu vinilat kullanılarak üretilen plaklar, daha sonraları fonografin standart kayıt materyali haline gelmiştir [6].

1950'li yıllarda çok daha fazla şirket PVC üretmeye başlamıştır ve üretim hacmi dünyada önemli ölçüde artmıştır. Üreticiler, on yıl boyunca PVC'nin yenilikçi kullanımlarını hızlı bir şekilde bularak dayanıklılığı artırmak için yeni yöntemler geliştirdiler ve inşaat işlerindeki uygulamalara kapı açtılar. 20. yüzyılın ortalarına gelindiğinde, Dünyada beş şirket PVC üretmekteydi ve 1960'lı yıllarda PVC, ya da 'vinil' olarak kullanıcı tarafından isimlendiriliyordu. Şişirilebilir yapılar, kumaş kaplamalar üzerinde vinil esaslı bir lateks kullanılmıştır ve aynı zamanda PVC'nin dayanıklılığını arttırmak için yöntemler geliştirilmiştir ve bu sayede yapı endüstrisinde uygulanması sağlanmıştır [14].

PVC ürünleri hızla inşaat sektörü için önemli hale gelmiştir. Plastiklerin ışığa, kimyasallara ve korozyona dirençli olması, bina uygulamaları için en iyi seçenek olmalarını sağlamıştır. Malzemelerin aşırı sıcaklığa direnç kazanmasıyla, PVC ev ve

sanayi uygulamalarında suyun iletiminde kullanılmıştır [12]. 1973 yılında PVC' nin yapımında kullanılan vinil klorür monomeri ve kanser arasındaki ilişki kurulduğunda, çeşitli tartışmalara neden olmuştur. Çevreciler ve sağlık örgütleri vinil klorür monomeri, hidrojen klorür, organometalik stabilizatörler, ve ftalat plastikleştiricilerin yeryüzüne bıraktığı çevresel izin PVC'den kaynaklandığını ortaya koydular. Sanayiciler, bu maddelerin titizlikle kontrol edildiğini ve zararlı olduğu kanıtlanmayan miktarda PVC'den salındığını ileri sürmüştür [6].

1980'lerde Dünyada sadece yirmi şirket PVC üretmekteydi. Günümüzde PVC, polietilen ve polipropilenin ardından dünyadaki en büyük üçüncü satılan emtia plastik haline gelmiştir. PVC'nin düşük maliyetli, mükemmel dayanıklılığı ve işlenebilirliği sayesinde, sağlık, bilgi teknolojileri, nakliye, tekstil ve inşaat gibi onlarca endüstri için malzeme olarak kullanımını sağlamıştır [14].

### 2.1.2 PVC Genel Özellikleri

PVC, erime noktası olmayan (kristalin yapı içermeyen), amorf yapılı termoplastik bir malzemedir. Yüksek klor içeriğine bağlı olarak yaklaşık  $1,41 \text{ g/cm}^3$  yoğunluğundadır.

Plastikleştiricilerin eklenmesi ile PVC yoğunluğu düşmektedir. DOP (dioktil ftalat) eklenmesi ile yoğunluğu  $0,908 \text{ g/cm}^3$ 'e, TTP (trioktil fosfat) eklenmesi ile yoğunluğu  $1,16 \text{ g/cm}^3$ 'e düşmektedir. İnorganik dolgu maddelerinin eklenmesi, inorganik maddelerin yoğunluğu  $2,5 \text{ g/cm}^3$ 'ten daha büyük olduğu için, yoğunluğu arttıracaktır. Ticari PVC bileşiklerin yoğunluğu  $1,15 \text{ g/cm}^3$  ile  $1,49 \text{ g/cm}^3$  arasında değişmektedir. Malzemenin doğal rengi, uygun stabilizörlerle, örneğin kalay stabilizatörleriyle muamele edildiğinde berrak haldedir. Malzemenin kurşun stabilizatörleri ile muamele edilmesi durumunda doğal renk genellikle beyazdır. Bu durum da, PVC için geniş bir renk aralığının mümkün olduğu anlamına gelmektedir.

PVC, doğal halinde ısı işleme tabi tutmak için çok kararsız yapıdadır. Yumuşama sıcaklığından sonra hızlı bir şekilde bozulur. Bu şekilde işlenebilmesi mümkün değildir. Bunu önlemek ve çeşitli özellikler kazandırmak için aşağıdaki katkı maddeleri kullanılmaktadır [15];

- Stabilizatörler,
  - Isı stabilizatörleri: Kalay, kurşun, baryum kalsiyum ve çinkonun organometalik tuzları
  - UV stabilizatörleri,

- Yağlayıcı ajanlar,
- Plastikleştiriciler,
- Darbe dayanımını geliştiriciler,
- Dolgu maddeleri,
- Boya molekülüdür [10].

Esneklik ve yumuşaklık kazandırmak için ilave edilen plastikleştiriciler aynı zamanda PVC'yi işlemeyi çok daha kolay hale getirir, çünkü plastikleştirici bir yağlayıcı olarak işlev görür ve polimerin sürtünmeden kaynaklı ısınmasını azaltır. Sonuç olarak, plastikleştirici içeren PVC genellikle tek vidalı ekstrüder ile işlenebilirken, sert PVC için çok fazla sürtünme ısısı oluşacağından tek vidalı ekstrüderler kullanılmaz. PVC'de kullanılan katkıların seviyesi çok yüksek olabilir ve bazen mamül ağırlığının % 50'sini aşmaktadır [15]. PVC nin genel fiziksel özellikleri Çizelge 2.1'deki gibidir.

**Çizelge 2.1: PVC'nin fiziksel özellikleri [16].**

<b>PVC'nin fiziksel özellikleri</b>	<b>Sonuçlar</b>
Kopma mukavemeti	2,60 N/mm <sup>2</sup>
Çentik darbe dayanımı	2,0-45 kJ/m <sup>2</sup>
Termal genişleme katsayısı	80*10 <sup>-6</sup> cm/cm °C
Maksimum kullanım sıcaklığı	60 °C
Yoğunluk	1,38 g/cm <sup>3</sup>

PVC bileşikleri polimer ve katkılarının kombinasyonu ile son haline ulaşır. Katkı konsantrasyonunun ayarlanması yüzde PVC reçine parçalarına göre yapılır. Bileşik, daha sonra ısı (ve kesme) kuvveti etkisi altında jelleşmiş malzemeye dönüştürülen hazırlanmış maddelerinin birlikte karıştırılmasıyla üretilir. PVC ve katkı maddelerinin türüne bağlı olarak, jelleşme öncesi bileşik, serbest akışlı bir toz (kuru bir karışım olarak bilinir) veya bir macun veya çözelti formunda bir sıvı olabilir. PVC bileşikleri, plastikleştiriciler kullanılarak formüle edilebilir, ve bu malzeme daha esnek bir hale gelir. Sert uygulamalar için plastikleştirici içermeyen bileşikler kullanılır [17].

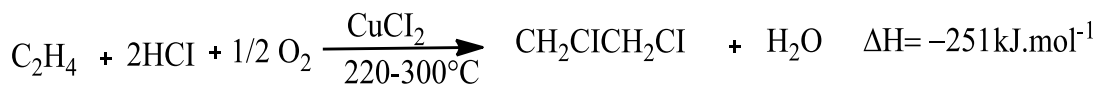
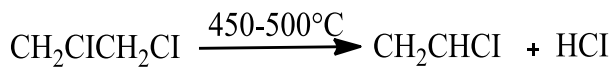
PVC parçacıkları kullanılan prosese göre iki ana boyuttadır. Süspansiyon ve kütle polimerizasyonu partikülleri 100-180 µm çapındadır. Buna karşılık emülsiyon polimerizasyonunda lateks parçacık boyutu 0,1-3,0 µm'dir. Sonuncusu gevrek tane benzeri yapılar elde etmek için kurutulur boyutu 5-50 µm dir. Bu değerler sadece

PVC morfolojisinde kullanılan, PVC'ye özel değerlerdir. PVC için önemlidir, diğer polimerler için önem arz etmez.

**Moleküler yapı;** Üretilen malzemeler arasında PVC'nin özel bir yapısı vardır; çünkü Cl atomu, polimer zincirine polarlık verir, polimer zincirindeki tekrar ünitelerinin esasen sindiyotaktik konformasyonda olması sınırlı kristaliniteye neden olur. Bu sonuçlar, iyi mekanik özellikler, özellikle düşük duvar kalınlığında sağlamlık, nispeten düşük eriyik molekül ağırlığında yüksek eriyik viskozitesi ve yüksek derecede plastikleştiğinde bile iyi mekanik özellikleri muhafaza etme yeteneğiyle sonuçlanır. Bu geniş bir yelpazede yumuşaklık ve esnekliğin elde edilmesini sağlar ve dolayısıyla daha geniş bir kullanım alanına neden olur [10].

**VCM:** Vinil klorür monomeri oda sıcaklığı ve basıncında gaz formundadır. Bu nedenle tüm polimerizasyon işlemlerinde sıkıştırılmış uçucu bir sıvı olarak değerlendirilir. 50-70 °C'lik polimerizasyon sıcaklığında 800-1250 kPa buhar basıncı sonuç olarak, PVC polimerizasyon reaktörleri 1725 kPa'lık bir basınç derecesine sahip kalın cidarlı ceketli çelik kaplardır. VCM suda az çözünür ( 200°C de ağırlıkça %11). Bu durum süspansiyon prosesi üzerinde bir miktar etkiye sahiptir ve emülsiyon polimerizasyonu için kritik öneme sahiptir. VCM polimerizasyonu ekzotermiktir. Spesifik ısı ve buharlaşma ısı sırasıyla 1,352kJ (kgK), 20kJ/mol dür. Reaksiyon ısısının uzaklaştırılması bir kondenser yardımıyla olur. Geleneksel ceketli kazan sistemi gibi. Havada patlama limitleri hacimce %4-22 arasındadır. Özellikle geri kazanım sistemindeki reaksiyona girmemiş VCM'leri kullanırken tesis tasarımı buna göre yapılmalı ve buna göre işletilmelidir [10].

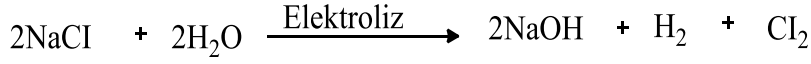
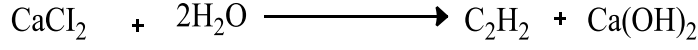
Sanayi üretiminde vinil klorür (CH<sub>2</sub>CHCl) hazırlamak için iki ana proses kullanılmaktadır. Birincisi petrol esaslı VCM üretimi (diklor etanın pirolizinden etilen ve klor arasındaki adisyon reaksiyonundan) [18].



**Şekil 2.6:** FeCl<sub>3</sub> ve CuCl<sub>2</sub> katalizörlüğünde petrolden EDC eldesi [18].



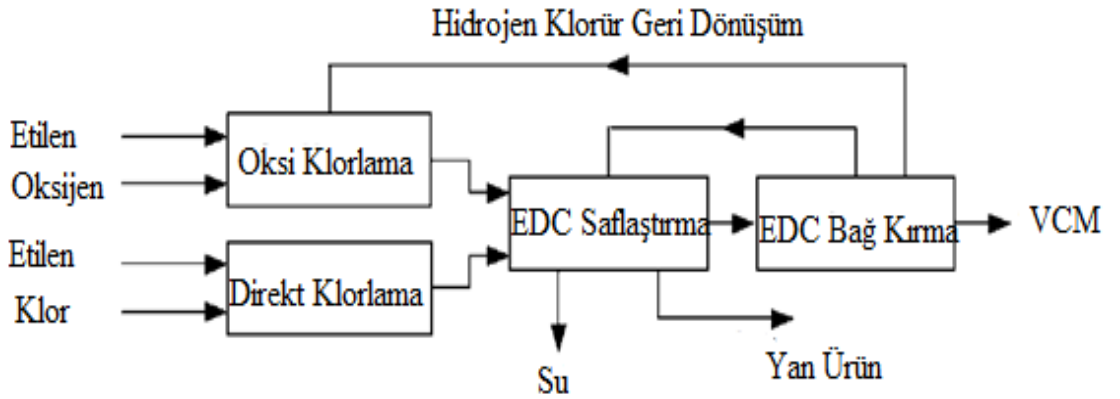
Diğeri kalsiyum karbit metodu olarak adlandırılır.  $\text{HgCl}_2$  katalizörlüğünde asetilenin hidroklorinasyonu ile elde edilir.



**Şekil 2.7 :**  $\text{HgCl}_2$  katalizörlüğünde asetilenin hidroklorizasyonu ile VCM eldesi [18].

Vinil klorür monomeri (VCM), bir kimyasal bağ kırma reaksiyonunda etilenin klorlanmasıyla ve sonuçtaki etilen dikloridin (EDC) pirolizinden üretilir.

Oksiklorinasyon ünitesi, geri dönüştürülen HCl katalist ve oksijen varlığında ilerdeki etilen besleme stoğuyla, ayrıca daha fazla EDC elde etmek için de kullanılır, fazla oksijen ise su oluşturmak için oksitlenir. Şekil 2.8'de VCM oluşum şeması gösterilmiştir.



**Şekil 2.8 :** Vinil klorür monomeri üretim prosesi.

Tüm termoplastikler gibi PVC, sıcaklık değişimlerine çok hassas olduğundan, termal özellikler, mekanik özellikler kadar önemlidir. Termal özellikler tipik olarak malzemenin düşük veya yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanımı belirler. Mekanik, elektriksel veya kimyasal özellikler, değerlerin türetildiği sıcaklıklara göre dikkate alınmalıdır. PVC'nin Genel termal özellikler Çizelge 2.2 'de gösterilmiştir [19].

**Çizelge 2.2:** PVC'nin çeşitli termal özellikleri [19].

<b>PVC Termal özellikleri</b>		
<b>Özellik</b>	<b>Birimi</b>	<b>PVC-U</b>
Isıl iletkenlik	$10^{-3}$ W/m/K	1,9
1.8 MPa'da ısı sapması sıcaklığı; ISO 75-1, ISO 75-2, ISO75-3	°C	70–82
Vicat yumuşama noktası; ISO 306	°C	75–82
Doğrusal genişleme katsayısı	$10^6$ mm/mm/K	60–80
Özgül ısı kapasitesi	kJ/kg/K	0,9–1,0

PVC günümüzde polimer endüstrisinde en çok kullanılan üçüncü plastiktir ve yukarıdaki Çizelgelerde verildiği üzere en çok inşaat sektörü tarafından kullanılmaktadır. Esnek PVC genel olarak film yapımında, elektrik kablosunda yalıtım malzemesi olarak, hortum, ayakkabı tabanı, oyuncak olarak; sert PVC genel olarak boru, kapı, pencere, taşıma kabı, plaka, boru hattı yapımında kullanılmaktadır. Aşağıdaki Çizelge 2.3'de kullanım alanları daha detaylı olarak verilmiştir [10].

**Çizelge 2.3 :** PVC'nin çeşitli kullanım alanları [10].

<b>Kullanım alanı</b>	<b>Kullanım yeri</b>
Boru sistemi	Basıncılı borular; su şebekesi, tarımsal sulama, kimyasal işlemler Basıncılı olmayan borular; drenaj sistemleri, atık su hattı, lağım, elektrik ve telefon boruları,
İnşaat ve bina	Pencere ve kapı çerçevesi, dış cepesliding, iç döşeme, çatı olukları, yer döşemeleri, kablo izolasyonu, duvar kaplama, duş perdesi, buzdolabı kabı
Ulaşım	Döşeme, yer paspası, araç kabloları, araç iç ve dış döşemesi
Diğer ürünler	Ayakkabı, dış giyim, gramofon plağı, spor aletleri, oyuncak

### 2.1.3 Alkali ve asitlerin PVC ye etkisi

Katkısız PVC nispeten inerttir ve en yaygın ve seyreltik asitler ve alkaliler, petrol, yağlar, gresler veya tuz çözeltileri tarafından muamele edildiğinde etkilenmemektedir. Aromatik ve klorlu hidrokarbonlara, güçlü alkalilere ve nitrik asitlere karşı dayanıklı değildir.

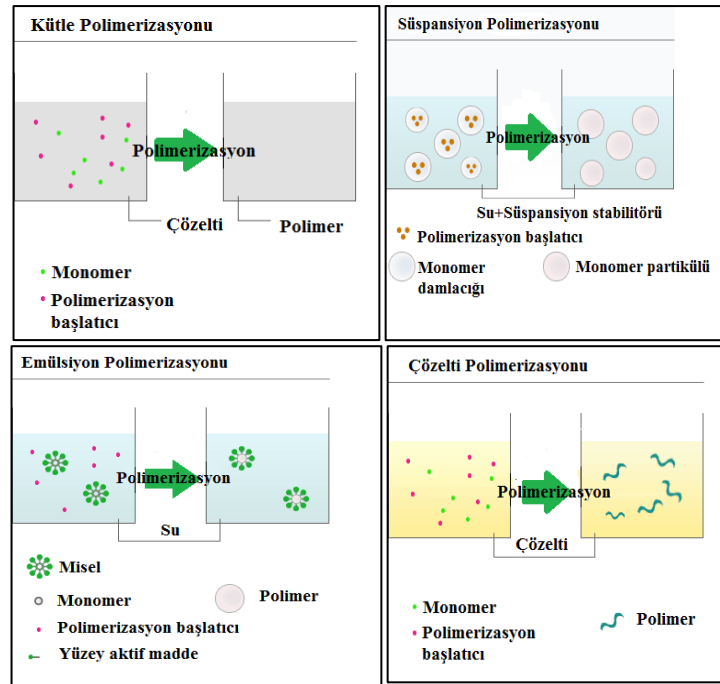
Katkısız PVC için tipik kimyasal direnç sınırları aşağıdaki gibidir:

- Sülfürik asit (%80) - 60 °C'ye kadar,
- Sülfürik asit (%95) - 20 °C'ye kadar,
- Ortam sıcaklığında nitrik asit,
- Ortam sıcaklığında kuru klor gazı,
- Sodyum hidroksit (%70) - 60 °C'ye kadar,
- Sodyum hipoklorit (%15 ortalama Cl) - 60 °C'ye kadar dayanıklıdır [19].

### 2.1.4 Polimerizasyon Yöntemleri

Polimerizasyon teknikleri 4 ana gruba ayrılmaktadır. Bunlar Şekil 2.9'da görüldüğü üzere ;

- Kütle polimerizasyon prosesi,
- Süspansiyon polimerizasyon prosesi,
- Emilüsyon polimerizasyon prosesi,
- Çözelti polimerizasyon prosedir.



Şekil 2.9 : Genel polimerizasyon teknikleri gösterimi [10].

Ticari PVC polimeri üretiminde üç farklı polimerizasyon yöntem uygulanır. Bunlar, süspansiyon (Dünya üretiminin %80'i), emülsiyon (Dünya üretiminin %12'si), kütle polimerizasyonudur (Dünya üretiminin %8'i) [10].

Kütle polimerizasyon işlemi, gaz fazı polimerizasyonu içerir. Mikrosüspansiyon prosesi süspansiyon prosesine dahildir. solüsyon prosesi içinde iki proses vardır, bunlardan biri polimerin çözücü içinde çözündüğü homojen proses; diğeri proses polimerin çözücü içinde çözünmediği heterojen prostestir.

1940'larda ilk ticari VCM ve PVC Japonya'da üretildiğinde emülsiyon polimerizasyonu kullanılmakta idi ardından ikinci dünya savaşı sonrası 1950'lerde Amerika'dan gelen teknolojiyle süspansiyon polimerizasyonu kullanılmaya başlandı ve yaygınlaştı.

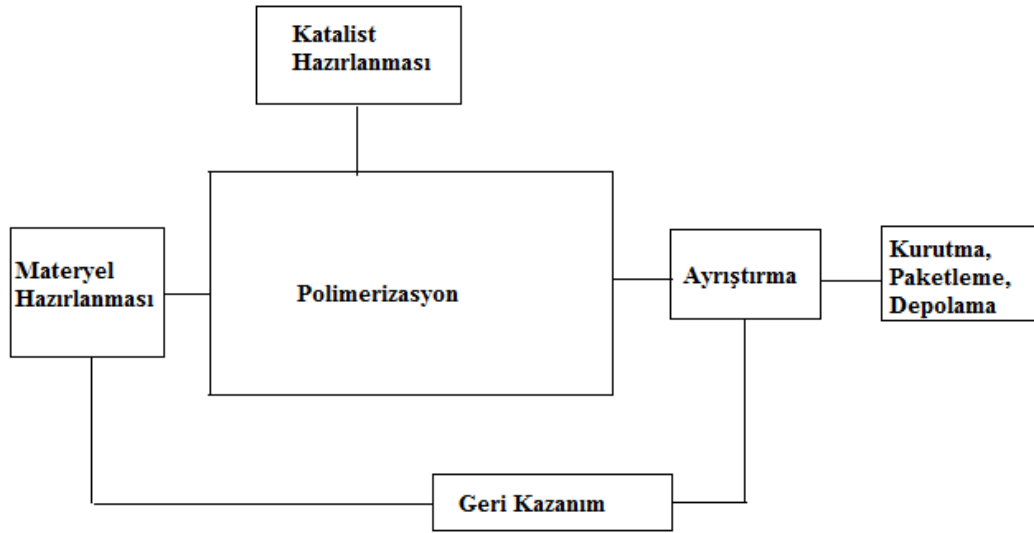
Japon PVC endüstrisindeki değişim, hammadde olarak kömürden petrokimyaya olan geçiştirdi. Kömürden elde edilen karbür-asetilen, petrokimyasallardan elde edilen etilen ile ikame edildi. Etilen diklorür (EDC) sentetik prosesinin bir oksidasyon prosesi ile ilgili gelişmeler, PVC 'nin yapımında kullanılan ana malzemelerin değişmesine sebep olmuştur.

1970'lerde çevre kirliliği ve atık yönetimi gibi çevre sorunları, 1960'lardaki hızlı ekonomik büyümenin etkisiyle yapılan üretim artışı çevre kirliliğine sebep oldu. Bu yüzden PVC endüstrisinde çevre kirliliği ana çevre konusu oldu. Klor üretimi için tuzun elektrolizinde, civa prosesinde, civadan kaynaklanan kirlilik problemi nedeniyle, nehir ya da denizde iyon değiştirme işlemi ile ikame edilmiştir. Daha sonra VCM'nin kanserojen olması PVC endüstrisinin ciddi bir problemi oldu. PVC üretim sürecinde VCM sızıntı problemini çözmek için kapalı sisteme geçilmiştir.

PVC üretim teknolojileri için, hızlı ekonomik büyümeyi takip etmek için seri üretim süreci ve düşük maliyetli süreç gerekiyordu. Proses maliyetinin düşürülmesi için üretim ölçeğinin büyümesi ve yüksek verimlilik için gerekli olan teknolojilerin kuvvetle kullanılması gerekiyordu. Aynı zamanda yüksek kaliteli ve çeşitli üretim, daha yüksek verimlilikte işleme ve ürün kalitesinin uluslararası alanda rekabet edilmesini isteyen müşterilerin talebini karşılamak için gerekliydi.

Endüstriyel üretim prosesi 6 adım içerir;

- Birincisi, hammaddenin depolandığı ve belirlendiği hammadde adımıdır.
- İkincisi, katalistin sentezlendiği veya hazırlandığı katalist adımıdır.
- Üçüncüsü, (en önemlisi) polimerizasyon adımıdır.
- Dördüncüsü, reaksiyona girmeyen monomerin geri kazanıldığı, ürünün su ve çözücüden ayrıştığı ayrışma adımıdır.
- Beşincisi, reaksiyona girmeyen monomer ve çözücünün geri kazanıldığı geri kazanma adımıdır.
- Son adım, ayrıştırılmış polimerin kurutulup, paketlenip depolandığı sonlandırma adımıdır.



Şekil 2.10 : PVC üretim prosesi[19].

Her türlü polimerizasyon prosesi için en önemli adım farklılık gösterir. Bu fark, her bir polimerizasyon işleminin özelliğini göstermektedir. Adımın önemi niceliksel değildir, ancak karmaşıklık, proses zorluğu veya ekipman maliyeti veya işletme maliyeti ile niteliksel olarak ölçülür.

Kütle polimerizasyon işleminde, polimerizasyon aşaması, ısı çıkışının zorluğu nedeniyle en önemlisidir. Ancak kütle polimerizasyonunda sadece VCM ve katalizör vazgeçilmezdir. Daha sonra materyal adımı, ayırma adımı, geri kazanma adımı ve sonlandırma adımı gibi diğer adımlar çok basittir. Sonuç olarak, kütle polimerizasyon süreci en basit süreçtir [20].

Kütle polimerizasyon prosesi, süspansiyon prosesinde her bir monomer damlacık içinde gerçekleşen ile hemen hemen aynıdır. Mekanizma ve kinetik daha önce tarif

edilen proseslere çok benzemektedir. En önemli fark, sürecin mekanik prosesidir. Dünyanın yaklaşık %10 PVC üretimi kütle polimerizasyon prosesi ile sağlanmaktadır. Proses Fransız ATO Co. şirketinin bir parçası olan Pechiney St. Gobain (PSG) tarafından geliştirilmiştir. Şuanda tüm seri üretim yapanlar PSG teknolojisinin lisansını kullanmaktadır. Süreç iki aşamada gerçekleşmektedir.

- Birinci aşamada monomer ve başlatıcı, su soğutmalı bir çeper ve kondenser ile donatılmış, 8-25 m<sup>3</sup> kapasiteli dikey paslanmaz çelik bir otoklavda kuvvetli bir şekilde çalkalanır. Polimerizasyon 62-75 °C 'de nihai PVC tanesinin temelini oluşturan 0,1 µm ilk parçacıklardan oluşan 100 µm'lik birleşik küresel tabakaların meydana gelmesiyle oluşur. Dönüşüm 30 dakika içinde % 7-12'ye gelir ve bu zaman süresinde başlatıcılar tükenir.
- Otoklavdan gelen karışım, yeni bir başlatıcı ve daha fazla VCM ile 12-50 m<sup>3</sup> 'lük bir hacme sahip olan ikinci aşama reaktörüne boşaltılır. Bir otoklavdan beş ayrı otoklava kadar ikinci aşamalar beslenebilir. İkinci aşamada, her bir taneyi oluşturan 0,1 µm ilk parçacıkların boyutu büyür ve 130-160 µm olan nihai PVC tanecik boyutunu oluşturmak üzere birbiriyle birleştirilir. Dönüşüm arttığında fiziksel hali % 20 nemli tozdan % 40'ı kuru toza dönüşür. Polimerizasyon ısısının büyüyen tanelerden çıkarılması için VCM 'nin buharlaştırılması, reaktörün soğutulmuş duvarında yoğuşma veya su soğutmalı bir kondansatörde yoğunlaşma yoluyla gerçekleşir. K-değerine bağlı olarak ikinci aşama 3-9 saat sürer.

Son yıllarda birçok küçük çaplı ve eski kütle polimerizasyon tesisi kapanmıştır. Çünkü devletler tarafından artan sıkı denetimler ve artan çevre standartlarına uymakta birçok tesis güçlük çekmiştir. Artık süspansiyon polimerizasyonu ile üretim yapan tesisler ile üretim miktarı açısından rekabet edebilmek çok zordur [10].

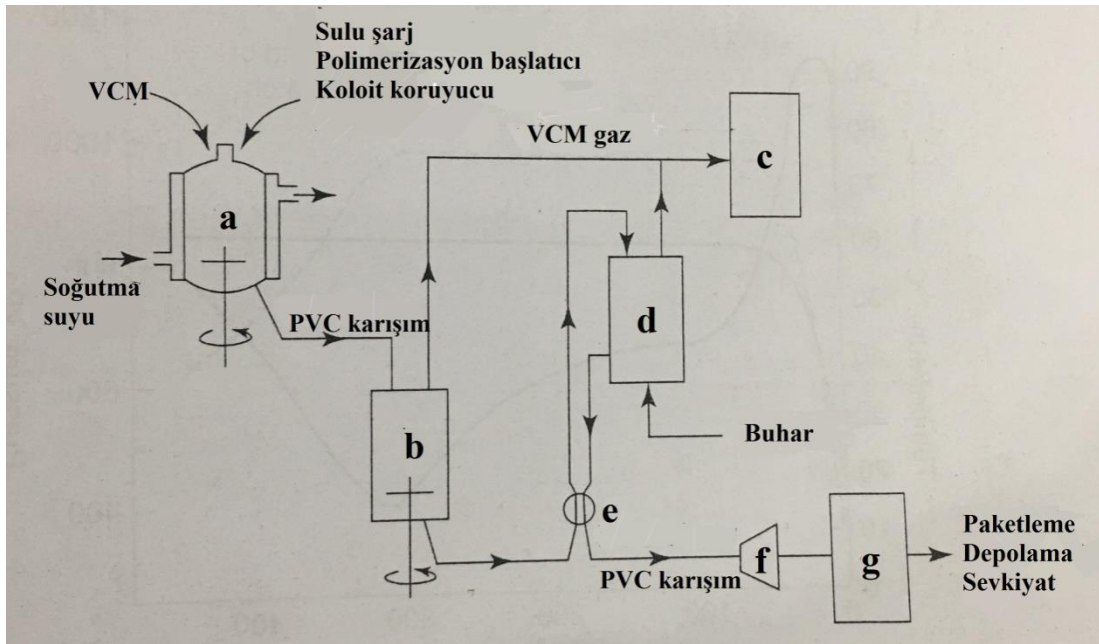
Süspansiyon polimerizasyon işleminde, su etkili bir ısı giderme için bir ortam olarak uygulanır. Bu nedenle, süspansiyon işleminin polimerizasyon aşaması, kütle polimerizasyon işleminden çok daha kolaydır. Ancak su ayırma ve atık su arıtma ihtiyacı vardır. Geri kazanım adımı daha da önemlidir. Dehidrasyon ve kurutma işlemlerine ihtiyaç vardır. Daha sonra ekipman maliyeti ve işletme maliyeti kütle polimerizasyonundan daha yüksektir [20].

Süspansiyon polimerizasyonu temel olarak damlacık şeklindeki "reaksiyon veren reaktif" içinde gerçekleşen bir kütle polimerizasyon prosesidir. Sıvı vinil klorür

kendi otojen buharında 25-150 m<sup>3</sup> kapasiteli bir reaktörde (otoklav) kuvvetli biçimde karıştırılarak, ısı giderimi için bir ceket ve/veya kondasatör ile donatılmıştır. Bu, bir veya daha fazla koruyucu kolloid (granüleştirci ajan) ile birleşmeye karşı stabilize edilen ortamlarda çap 30-40 µm oluşumu ile sonuçlanmaktadır. Diğer esas bileşen, monomerde çözünen serbest radikal başlatıcıdır. Reaktöre yüklenen formülasyonlar (aksi halde otoklav, kazan veya polimerizatör olarak bilinir) normalde reçetede bildirilir. Süspansiyon polimerizasyonunda basit bir reçete için su, VCM, başlatıcı ve süspansiyon ajanı olabilir. Örnek reçete Çizelge 2.4'teki gibidir [10].

**Çizelge 2.4 :** Süspansiyonpolimerizasyonu örnek reçete (ağırlıkça oran) [10].

Kullanılan malzeme	Ağırlık (g)
VCM	100
Su	90-130
Kolloid koruyucu	0,005-0,150
Başlatıcı	0,03-0,08



**Şekil 2.11 :** PCV süspansiyon polimerizasyonu işletmesi: a) reaktör; b) boşaltma kabı; c) VCM geri kazanım ünitesi; d) ayırma sütunu; e) eşanjör; f) santrifüj; g) kurutucu [10].

Emülsiyon polimerizasyon işleminde, su ve emülgatör uygulanır ve polimerizasyon reaksiyonunun kontrolü, kütle polimerizasyonundan çok daha kolaydır ve süspansiyon prosesine denktir. Ayırıştırma aşaması önemlidir, çünkü polimerin emülgatör tarafından stabilize edilmiş lateksten ayrılması gereklidir. Kurutma

gereklidir. Ekipman maliyeti ve işletme maliyeti kütle polimerizasyonundan daha yüksektir [20].

Emülsiyon polimerizasyon prosesi, bir sürfaktan ve suda çözülebilen bir başlatıcı içeren sulu bir ortam içinde bir monomerin polimerizasyonunu içerir ve bu sayede 3 boyutlu PVC kafes yapılar üretilir. PVC kafesleri, 0,1-3,0 µm arasında değişen, küresel parçacıkların kolloidal dispersiyonlarıdır. PVC kafeslerin çoğu püskürtülerek kurutulur ve daha sonra lateks parçacıklarının topaklarından oluşan ince tozlar elde etmek için öğütülür. Plastikleştiriciler ile karıştırıldığında, kararlı süspansiyonlar oluşturmak için kolayca dağılırlar. Karıştırma sırasında, aglomeratların çoğu orijinal lateks parçacıklarına ayrılır.

Emülsiyon polimerizasyonu. PVC kafeslerinin üretimi aşağıdaki gibidir;

- Klasik emülsiyon polimerizasyonunda parçacık büyüklüğü ve parçacık boyutu dağılımının suda çözünebilir bir başlatıcı ve bir sürfaktan tarafından kontrol edilmektedir. Bunlar tipik olarak 0,1 µm 'den daha az bir parçacık boyutuna sahip olan monodisperslerdir.
- Parçacıklı emülsiyon polimerizasyonunda parçacık olarak kullanılan son lateksin partikül büyüklüğü dağılımı, sürfaktan miktarına bağlıdır. Tipik bir malzeme 0,2 ve 1,2 µm parçacık boyutuna sahiptir.
- Mikro süspansiyon polimerizasyonunda suda çözünür monomer başlatıcılar kullanılmıştır. Polimerizasyon, monomerin, monomer, başlatıcı ve sürfaktanın bir mekanik homojenizatör vasıtasıyla kaba bir emülsiyonunu geçirerek dağıldığı ince damlacıklar içinde gerçekleşir. Ortaya çıkan partikül büyüklüğü dağılımı 0,2 ile 1,2 µm arasındadır.
- Sodyum dodesil sülfat ve uzun zincirli yağ alkollerini gibi tipik bir yüzey aktif maddenin bir kombinasyonu ile ince emülsiyon polimerizasyonu elde edilir. Bu durum, monomerin damlacık içinde kendiliğinden emülsiyonlaşmasına yol açar. Bu durumda, polimerizasyon, suda çözünebilir veya bir monomer-çözünür başlatıcı kullanılarak gerçekleştirilebilir. Lateks partikül boyutu büyüklüğü dağılımı mikrosüspansiyon polimerizasyonu ile aynıdır.

**Prosesin tanımı:** PVC emülsiyon polimerizasyon adımları şöyledir; 1- polimerizasyon 2-VCM uzaklaştırma 3- lateks depolama 4- kurutma 5- öğütme 6- paketlenme ve depolama

Basit bir seri emülsiyon polimerizasyonu için reçete (ağırlıkça oranı) Çizelge 2.5'teki gibidir.



**Çizelge 2.5 :** Emülsiyonpolimerizasyonu örnek reçete (ağırlıkça oran) [10].

<b>Kullanılan malzeme</b>	<b>Ağırlık (birim)</b>
Saf su	110-140
Vinil klor	100
Emülsiyon edici	0,1-1
Başlatıcı	0,1-0,2

Polimerizasyon, istenen molekül kütlelerine bağlı olarak, 40-60 °C 'lik polimerizasyon sıcaklıklarına karşılık gelen 6,4-10,0 bar'lık VCM buhar basıncına dirençli bir otoklavda yapılır. Polimerizasyon reaksiyonu kuvvetli ekzotermiktir. Reaksiyon sonucu 1534 kJ/kg'lik bir polimerizasyon ısı ortaya çıkar. Otoklavın büyüklüğü arttıkça ısı giderme problem olabilir, çünkü yüzey alanı ve hacim arasındaki oran uygun hale gelir. Bu yüzden endüstriyel tesisler genelde su soğutma sistemi ve dış kondenser kullanırlar. Modern tesislerde otoklav hacmi kapasitesi 30-80 m<sup>3</sup> arasında değişmektedir. Büyük otoklavlar sallanma problemleri gösterebilir, çünkü lateksin mekanik stabilitesini korumak ve koagülasyonu önlemek için düşük kesme hızları gereklidir [10].

Çözelti polimerizasyon işleminde, çözücü uygulanır. Daha sonra tüm adımlar çözücü işlemi nedeniyle diğer üç işlemten daha karmaşıktır. Ve ekipman maliyeti ve işletme maliyeti dört süreç arasında en yüksektir.

Yukarıda açıklandığı gibi, polimerizasyon yöntemi her bir polimer üretim süreci ve ürün özelliklerine göre karar verilir. Polimerizasyon yönteminin seçimi, polimerin endüstride kullanımını açısından çok önemlidir [20].

### **2.1.5 PVC ile Yapılmış Antimikrobiyal Çalışmalar**

Xihong Li ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada iki farklı miktarda çinko oksit (ZnO) ile kaplanmış PVC filmin *E. coli* ve *S. Aureus* bakterilerine karşı koyabilen anti bakteriyel özelliğe sahip gıda ambalajında kullanılmak üzere denenmesi çalışması yapılmış çinko oksit (ZnO) ile yapılan kaplamanın bu bakterilere karşı koyduğu gözlemlenmiştir [21].

Daniela Zampino ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada %2'den %20'ye ağırlıkça artan oranlarda gümüş zeolit (ZS) içeren PVC kompozitler eriyikten malzemelerin karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Kullanılan gümüş zeolit (ZS) oranı arttıkça kompozitin işlenebilirliğini PVC toz haline göre değiştirmemiştir. *E. coli* ve

*S. Aureus* bakterileri epidermisinde hem de agar üzerinde yapılan çalışmalarda olumlu sonuçlar alınmış, 24 saat boyunca bakterilerin olduğu agarda kirlenme olmamış ayrıca 20 güne kadar bakterilerin çoğalmasını önlenmiştir. Ayrıca ilk gün gümüş salınımı 0,365 ppm ile en fazla değerine ulaşmış 20 güne kadar gümüş salınımı yapmaya devam etmiş 20 gün sonunda da 0,002 ppm değerine ulaşmıştır [22].

M. Cushen ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada değişen depolama süresi ve sıcaklık koşullarında gümüşün polivinil klorür (PVC) nanokompozitlerden tavuk etine geçişini değerlendirmek amacıyla induktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi (ICPMS) kullanılmış geçişin 0,03-8,4 mg/kg aralığında olduğu bulunmuştur. Bu ölçülen değer insanın gümüş iyonuna maruz kaldığı değerler dikkate alındığında önemli olmadığı görülmüştür [23].

Huaxiang Lin ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada TiO<sub>2</sub>-PVC-THF karışımı daldırmayla kaplama yöntemiyle PVC yüzeyine kaplanmıştır. Fotokatalitik özellikleri organik boya RhB ile gözlemlenmiştir. TiO<sub>2</sub>/PVC bileşiği, sulu RhB'nin bozunması için mükemmel fotokatalitik aktivite gösterir ve aktivite, reaksiyon süresinin artmasıyla artar ve 11,5 saat boyunca biriken ışımadan sonra sabit olmaya eğilimlidir. TiO<sub>2</sub> filmi, UV ışınması altında foto-aktivasyon ve sterilizasyon işlemi ardından iyi bakteri anti-adhezyon aktivitesi gösterir. *E-coli* bakterileri 1 saat 30 dk UV ışınmasıyla tamamen öldürülmüştür [24].

Michal Machovsky ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada mikro ölçekte farklı morfolojilere sahip üç farklı ZnO bazlı antibakteriyel dolgu maddesi, bu dolgu maddeleri laboratuvarında oluşturulan mikrodalga destekli sentez yöntemiyle tavlansmıştır. Arından Ayrıca, ağırlıkça %0,5-5 ZnO esaslı antibakteriyel dolgu maddeleri içeren PVC kompozitler eriyik karıştırma ile hazırlanmıştır. Daha sonra *E. coli* ATCC 8739 ve *S. aureus* ATCC 6538P testleri yapılmıştır. Dolgu maddesi ve matriks arasındaki en büyük teması sağlayan en genişleyen morfolojiye sahip olan malzeme, işlenmemiş PVC'ye kıyasla *E.coli*'nin canlı hücrelerinin% 99,9'undan daha az bir oranda mükemmel bir seviyeye ulaşmış ve *S. aureus*'a karşı çok iyi bir performans göstermiştir [25].

### **2.1.6 PVC ile Yapılmış N-halaminli Çalışmalar**

Marta Chylinska ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada N-halamin içeren poli(4-vinilbenzil klorür) ve PVC granülleriyle karıştırılmıştır. Kuru karışım ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama ile işlenmiştir. *E. Coli* ve *S. Aureus* bakterilerine karşı etkileri incelenmiş ve küçük miktarda biyosidal bileşenin dahi verimli biyosidal aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur. Bütün plastik özellikleri ve kimyasal bileşimi ve PVC'nin diğer özellikleri neredeyse değişmeden aynı kaldığı gözlemlenmiştir [26].

Bu tip antibakteriyel çalışmaların az olmasından dolayı, bu konuda literatürdeki bilimsel eksikliği gidermek üzere bu çalışma başlatılmıştır.

### **2.2 Bakteri Türleri ve Yapısal Özellikleri**

Bakterilerin ilk gözlemlenmesi ve rapor edilmesi Hollanda'da yaşayan Alman Antonyvan Leeuwenhoek tarafından 1673 yılında keşfettiği basit mikroskopla gerçekleşmiştir. 1683'te çeşitli bakteri türlerini doğru bir şekilde tanımladı ve onları Kraliyet Cemiyeti'ne ilettiler. Bakterilerin hastalık taşımada rolü olduğu 1905 yılında Alman doktor Robert Koch tarafından şarbon çalışması ardından ortaya çıkmıştır.

Bakteriler tek hücreli organizmalardır. Basit bölünme, yani ikili fizyon ile çoğalırlar. Yeryüzündeki tüm canlı organizmalar, hücresel organizma ve biyokimyadaki farklılıklara dayanan prokaryot hücreler ve ökaryot hücrelerden biri veya diğeri hücrelerden oluşur.

Prokaryotlar: Tüm bakteriler ve mavi-yeşil algler prokaryotlardır. Ökaryotlar: Diğer algler (mavi-yeşil hariç), mantarlar, balçık kalıpları, protozoalardır [27].

### **2.3 Antimikrobiyal Bileşikler**

Hastalık yapan bulaşıcı mikro organizmalar insan hayatını tehdit etmektedir. Özellikle hastane mikrobiyotik ile oluşan enfeksiyonlardan ölen hasta sayısı çok ciddi boyutlardadır. Özellikle hastalık yapan bu mikroplardan kurtulmak amacıyla günümüz şartlarında antimikrobiyal uygulamalar yaygınlaşmaktadır.

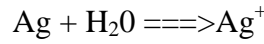
Antimikrobiyal ajanlar mikroorganizmaları bunlar (bakteri, virüs, mantar) öldürür ya da onların büyümelerini engeller. Bunu; hücre duvarı hasarı, hücre duvarı sentezinin engellenmesi, hücre duvarı geçirgenliğinin artması, proteinlerin ve nükleik asitlerin sentezinin engellenmesi, enzim etkisinin engellenmesi şeklinde yapar. Antibakteriyel

ajanlar ise bakterileri öldürür veya büyümesini engeller. Antifungal ajanlar da mantarları öldürür veya büyümesini engeller.

Antimikrobiyal bileşikler mikroorganizmalara etki etme çeşidine göre ikiye ayrılır. Bunlardan biri difüzyon diğeri temas ile olandır. Temas ile etki edenler, kватerner amonyum tuzları, kitosan, N-halamin'dir. Difüzyon ile etki edenler gümüş iyonları ve triklosandır [28].

### 2.3.1 Gümüş İyonları

Gümüşün herhangi bir antimikrobiyal özelliği olması için iyonize formunda olması gerekir. İyonlaştırılmamış formundaki gümüş inerttir ancak nem ile temas gümüş iyonlarının serbest kalmasına yol açar.



Şekil 2.12 : Gümüşün suda iyonlaşması.

Gümüş iyonları mekanizması şunları içerir:

- Protein etkisizleştirilmesi: Gümüş atomları enzimlerde tiyol gruplarına (-SH) bağlanır ve daha sonra enzimlerin etkisizleştirilmesine neden olur.
- DNA ilişkisi: iki anti-paralel DNA molekülü arasında hidrojen bağının kesilmesi ve DNA molekülünün bozunması.
- Gümüş hasara neden olmak için hücreye tuz kanalları üzerinden girer.

Gümüş nanopartiküller, 1 nm ile 100 nm arasında gümüş parçacıklarıdır. Parçacıkların küçük boyutları nedeniyle, çözeltiliye maruz kalan gümüşün toplam yüzey alanı maksimuma çıkar ve gümüş birim başına mümkün olan en yüksek etkiyi sağlar. Bu nedenle, çok küçük bir nano-gümüş parçacık konsantrasyonu kolloid formunda gümüş çözeltilerden daha fazla etkinlik sağlar [28].

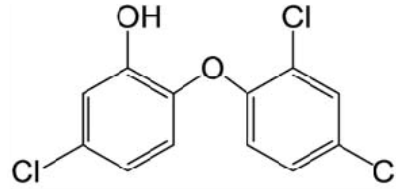
### 2.3.2 Triklosan

Triklosan genellikle antibakteriyel özelliklere sahip ve bazı mantar ve virüs üzerinde de etkili olan bir kimyasal bileşiktir. Açık kimyasal adı 2,4,4'-trikloro-2p-hidroksi-difenil eterdir. Ciltte, yüzeylerde bakterileri yok etmek için yaygın olarak kullanılır ve zaman zaman ürünü mikroplardan kaynaklanan bozulmaya karşı korumak için kullanılır. Triklosanın kullanımı ilk olarak 1970'lerde ABD'de sabunlar üzerinde başlamış ve son yıllarda triklosan kullanımı radikal bir şekilde artmıştır. Triklosan ve antibakteriyel maddelerin yan ürünleri gibi antibakteriyel maddeler, yüzey suyu, toprak, balık, doku ve insan anne sütü gibi çevre üzerinde bulunmuştur. 2009 yılında

Amerikan Halk Sağlığı Derneđi (APHA), triklosanın ev ve tıbbi olmayan kullanımlar için yasaklanacağını öne sürmüştür. Triklosan, geniş bir antimikrobiyal etkiye sahip olan ve FDA tarafından Sınıf III ilaç olarak kategorize edilen klorürlenmiş bir bisfenol veya fenileterdir ve sınıf-III ilaçlar yüksek çözünürlük ve düşük geçirgenliğe sahip bileşiklerdir.

Düşük konsantrasyonlarda yetersiz olan triklosan bakteriyostatik görünür ve esas olarak yağ asidi sentezini etkisizleştirerek bakterileri hedef alır. Doğru konsantrasyonlar çoklu sitoplazmik ve membran hedefli biyosit olarak görev yapar. Antibakteriyel ve antifungal olarak kullanılır.

Kullanıldığı yerlere örnek olarak el sabunu ve diş macunudur.



Şekil 2.13 : Triklosan kimyasal formülü [29].

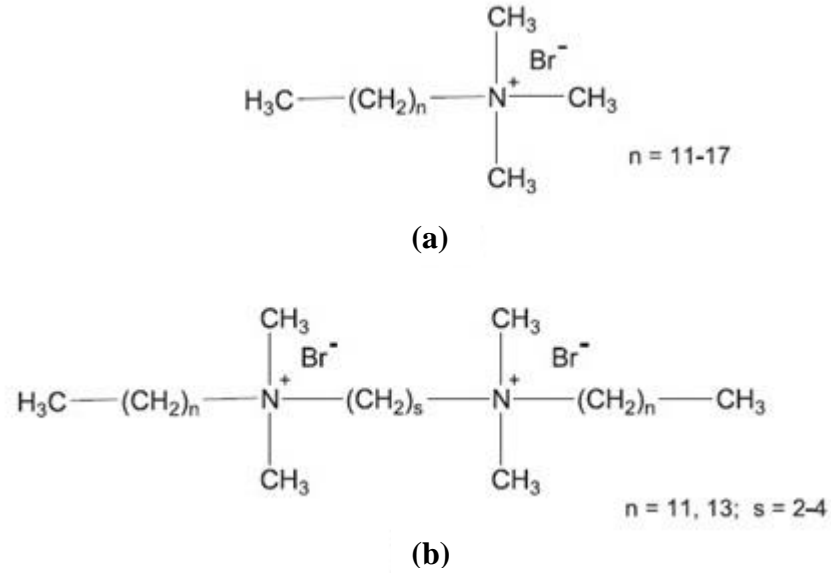
Hayvanlarda hormon regülasyonunu değiştirmesi, antibiyotik dirençli mikropların gelişimini sağlaması sebebiyle bağışıklık sistemine zararlı olabilir [29].

### 2.3.3 Kuaterner Amonyum Tuzları

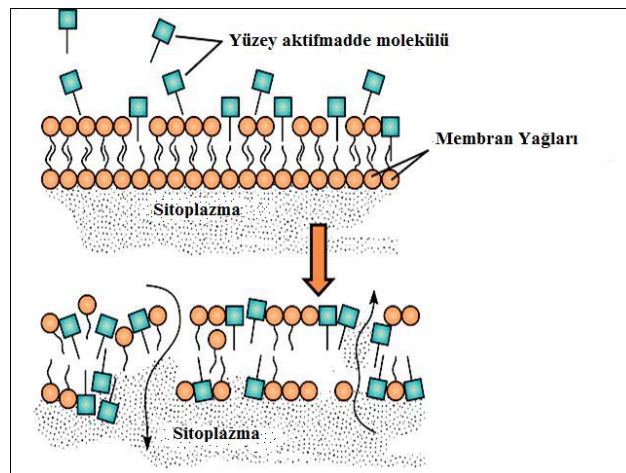
Kuaterner amonyum tuzları (QAS) antimikrobiyal etkinin sağlanmasında önemli yöntemlerden biridir. Çünkü QAS'ların esas hedefleri mikrobiyal zarıdır ve hücrede mikrobiyal zar potansiyeline bağlı olarak birikmektedirler [28]. QAS'ların antimikrobiyal aktivitesi, alkil zincirinin uzunluğuna, perflorlanmış grubun varlığına ve moleküldeki katyonik amonyum gruplarının sayısına bağlıdır. Antimikrobiyal fonksiyon, QAS'ın katyonik amonyum grubu ve mikrobu negatif yüklü hücre zarı arasındaki çekimden kaynaklanır. Bu çekimin sonucu olarak bir surfaktan-mikroorganizma kompleksi oluşur. Bu durum, hücre zarının tüm temel işlevlerinin kesintiye uğramasına, böylece protein aktivitesinin sonlanmasına neden olur. QAS'lar bakteriyel DNA'yı da etkileyerek çoğalma kabiliyetini kaybetmesine neden olur. Uzun hidrokarbon zinciri QAS yapısındaki katyonik amonyuma bağlanırsa, ajan ve mikroorganizma arasında iki tür etkileşim meydana gelebilir: İlk olarak, amonyum grubunun katyonik azotu ile polar etkileşimi ve hidrofobik zincir ile polar olmayan etkileşimi. İkincisi, hidrofobik grubun mikroorganizmaya nüfuz etmesi,

alkil amonyum grubunun tüm kilit hücre fonksiyonlarını fiziksel olarak engellenmesine sebep olur [30].

Verimi en üst düzeye çıkarmak için, dördü amonyum bileşiği polimerik yapı içinde monomerik bağlantı olarak kullanılır. Poli (4- vinilpiridin) (PVP) genellikle taşıyıcı polimer olarak seçilir. N-alkillenmiş PVP grupları ile muamele edilen ticari polimerlerin yüzeylerinin hem gram-pozitif hem de gram-negatif bakterilere temas ettiğinde öldürücü olduğu ve ayrıca altı karbonlu uzunluğa sahip N-alkil zincirinin etkili yapı olduğu yapılan çalışmalar sonucu gözlenmiştir. Son yıllarda, trialkil amonyum klorürlerin, seyreltik sulu çözeltilerde mikrop öldürücü etkiye sahip olduğu görülmüştür [28].



Şekil 2.14 : Kuaterner amonyum tuzları örnekleri (a) mono kuaterner amonyum tuzu, alkil tri metil amonyum bromür (b) di kuaterner amonyum tuzu, di metil alkil amonyum bromür [30].

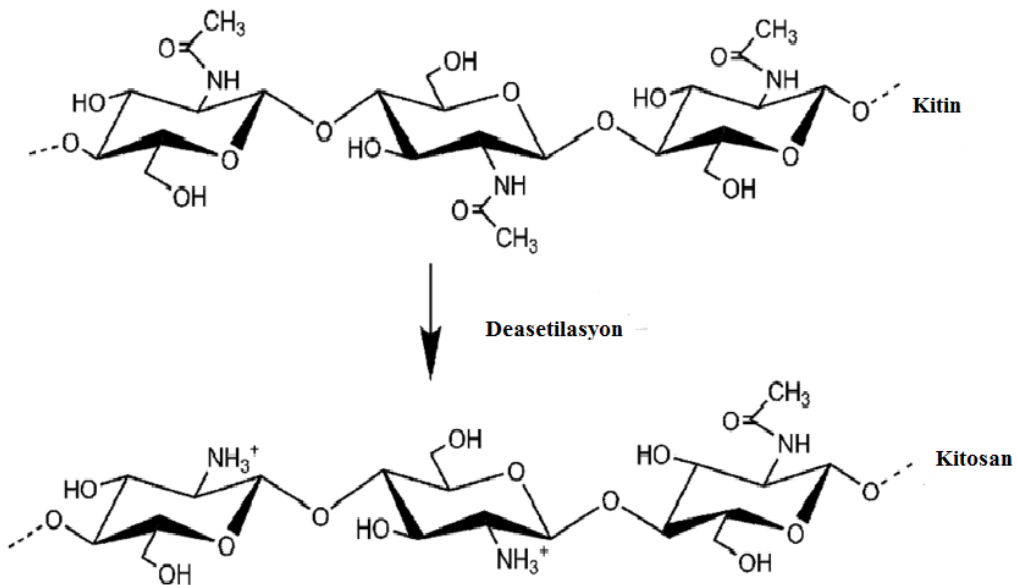


Şekil 2.15 : Kuaterner amonyum tuzları tarafından hücrenin parçalanması [28].

### 2.3.4 Kitosan

Kitin, doğada bol miktarda bulunan ve lifli bir yapı ile karakterize edilen hayvansal kökenli bir polisakkarittir. Karides, yengeç ve istakoz gibi böcek ve kabukluların dış iskeletinin ana bileşeninin temelini oluşturur. Kitinin kimyasal yapısı, Şekil 2.16'da görüldüğü gibi bir asetilamin grubu ile süstitüe edilmiş her monomer üzerinde bir hidroksil grubuna sahip olan selüloza benzer. Kitin ekstraksiyonu, genellikle HCl, HNO<sub>3</sub> veya HCl, vb. ile sıcak reaksiyon ile kalsiyum karbonatın (demineralizasyon) bir asit çıkarılması ve ardından bir protein sentezini (proteinlerin uzaklaştırılması) içerir. Bu aşama genellikle alkali işlemlerle (örneğin NaOH ile) gerçekleştirilir. Ekstrüde edilmiş ham formunda, kitin oldukça düzenli bir kristal yapıya sahiptir, yarı saydam, esnek ve oldukça serttir. Bununla birlikte zayıf çözünürlük ve düşük reaktiviteye sahiptir.

Kitin yapısı, glikan halkası üzerindeki C2 pozisyonundaki amin radikallerine bağlanan asetil gruplarının, deasetilatlı bir formun üretilmesi için yüksek sıcaklıkta konsantre alkali solüsyonunda bir kimyasal hidroliz vasıtasıyla çıkarılması suretiyle Şekil 2.16'da görüldüğü gibi modifiye edilir. Asetillenmiş amin gruplarının fraksiyonu % 40-35'e düştüğünde, elde edilen kopolimer, (1 → 4) -2-amin-2-deoksi-P-glukan ve (1 → 4) -2-asetamid -2-deoksi-P-D-glukan, daha sonra kitosan olarak adlandırılır.



Şekil 2.16 : Kitinin deasetilasyon ile kitosana dönüşmesi [31].

Kitosan filmi, canlı dokuların iyi tolere ettiği, özellikle raf ömrünü uzatmak ve taze gıdaların kalitesini korumak için yenilebilir kaplamalar olarak uygulanabilen biyofonksiyonel materyal olarak kabul edilmektedir. Tıbbi alanda kitosan filmler iyileştirici yara örtüleri, doku ve kemik mühendisliği için iskeletler olarak kullanılmıştır. Kitin ve kitosan, farklı formlarda (solüsyonlar, filmler ve kompozitler) kitosan ile in vivo ve in vitro etkileşimleri içeren deneylerde alg, bakteri, maya ve mantar gibi çok çeşitli hedef organizmalara karşı antimikrobiyal bir materyal olarak araştırılmıştır. 1980-1990'lardan kalma kitin, kitosan ve türevlerinin antimikrobiyal potansiyelini açıklayan araştırmalardır. Genel olarak, bu çalışmalarda, kitosan, çoğu zaman antibakteriyel aktiviteler arasında bir ayrım yapılmaksızın, bakteriyosidal (canlı bakterileri öldürür veya bazı fraksiyonları öldürür) veya bakteriyostatik (bakteri büyümesini engeller; fakat bakteri öldürüp öldürmediğini anlamına gelmez) olarak kabul edilir. Literatürdeki son araştırmalar, mekanizmanın tam olarak anlaşılmasına ve antibakteriyel etkiye katkıda bulunmasına rağmen, kitosanı bakterisit yerine bakteriyostatik olarak tanımlama eğilimindedir [32].

### 2.3.5 Polibiguanidinler

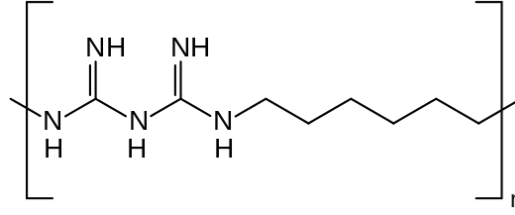
Polibiguanidinler, katyonik biguanidin tekrar ünitesinden alifatik zincirlerle ayrılan polikatyonik aminlerdir [33]. Yaygın kullanılan poli elektrot tuzu polihegzametilene biguanidin klorür (PHMB) *E.coli* ve fosfolipid membrana karşı etkileşim mekanizması olan ilk antimikrobiyal polimerdir [34]. PHMB'nin katyonik ve hidrofobik özelliklere sahip olması elektrostatik hidrofobik bir etkileşimle hücre zarına etki edilebileceğini göstermektedir. Fosfolipid hücre zarındaki bu etkileşimler, hücre zarında bozunmaya ve ölmüş stoplazma sıvısının sızmasıyla sonuçlanır. PHMB'nin ticari güncel uygulamaları, esas olarak sağlık (ağız gargaraları ve yara örtücüleri), giyim, ev ve su arıtma tekstilleridir [33].

*E. coli* bakterisinin hücre zarı ile, PHMB etkileşimi şu şekildedir:

- PHMB'nin negatif yüklü bakteriyel hücre yüzeyine doğru hızlı bir şekilde çekilmesi, fosfat içeren bileşikler bakteri yüzeyine spesifik ve güçlü biçimde adsorbe olur,
- Dış zarın bütünlüğü PHMB tarafından bozulur ve PHMB iç zara doğru çekilir,
- PHMB fosfolipitlere bağlanmasıyla, bakteriyozun eşliğinde iç zar geçirgenliğinde ( $K^+$  kaybı ile) bir artış oluşur,



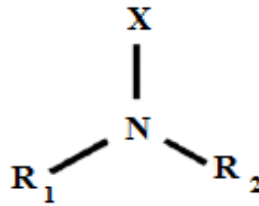
- Zar fonksiyonunun tamamen kaybeder, hücre içi bileşenlerin çökeltilir ve bakteriler ölür [34].



**Şekil 2.17** : Polihegzametilen biguanidin (PHMB) kimyasal yapısı [35].

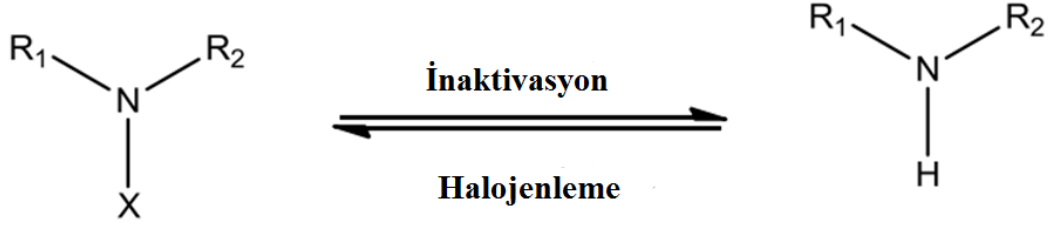
### 2.3.6 N-halamin

N-halamin bileşikleri fikri ilk olarak 1969 yılında Kovacic ve arkadaşları tarafından önerilmiştir [37]. Azot gruplarına geçici bağlı halojenlerden oluşan bileşiklerdir. Mikroorganizmalarla temas halinde halojen gurup yapıdan uzaklaşarak mikroorganizmayı inaktif hale getirir. N-halaminlerin uzun süreli sabit kalmaları, insanlara toksik olmaması, çok çeşitli mikroorganizmalara karşı biyosidal fonksiyonlarından dolayı en etkili biyosidal ajanlardan biri olduğu gösterilmiştir [27]. Amid veya amin grupları. N-halamininkloramin (>N-Cl) veya brom amin (>N-Br) gruplarındaki halojenür atomlarının oksidasyon durumu +I sayesinde biyosidal özellikleri vardır. Bir N-halamin bileşiğinin genel yapısı, Şekil 2.18'de gösterilmiştir. N-halaminler, inorganik gruplara (örn., Fosfat, sülfat) ve organik gruplara sahip olabilir [37].



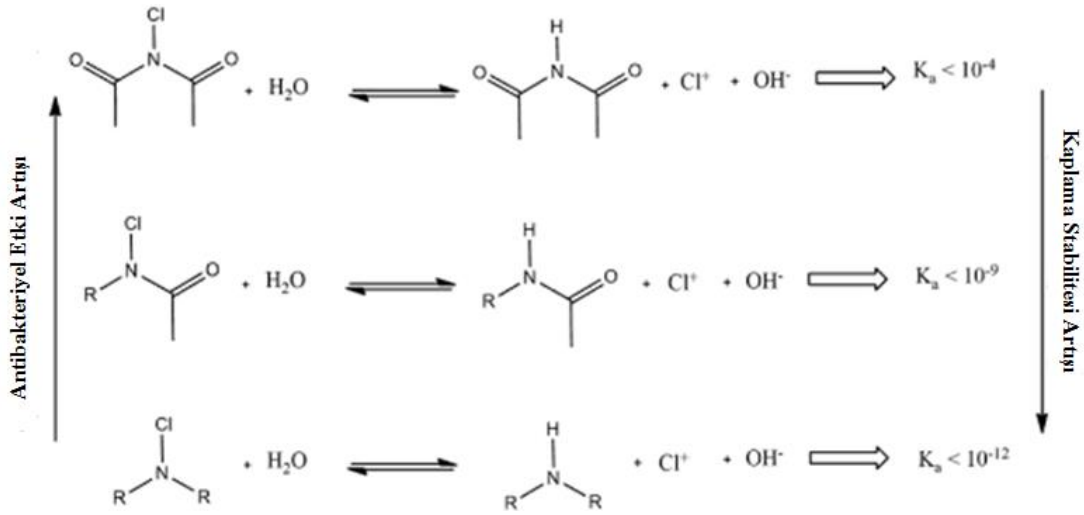
**Şekil 2.18:** N-halamin'lerin kimyasal genel gösterimi [37].

Halojenler periyodik tablonun 7A grubunda bulunan klordur, brom veya iyot elementleridir. Bu yükseltgen halojenler, aktif elementin biyolojik reseptöre doğrudan aktarılmasıyla veya sulu ortamda serbest halojen halinde etki edebilir [37].



**Şekil 2.19** : N- halaminlerin halojenlenmesi,  $R_1$ ,  $R_2$  organik grup X inorganik grup (Cl, Br, I, vb.) [28].

N-Halaminler, güçlü antibakteriyel aktivite, etki süresi, uzun süreli kararlılık ve rejenerasyon özellikleri nedeniyle ilgi çekmektedir. Yapısında azot-halojen kovalent bağlara sahip N-Halaminler tipik oksidatif ajanlardır ve “+1” oksidasyon durumundaki halojen, bakterileri öldürmede güçlü bir etkiye sahiptir. N-halaminlerin içerdiği antibakteriyel etki kimyasal oksidatif halojen N-halaminlerin bakteri hücrelerine transferini içermektedir. N-halaminlerden kopan halojenlerin bakteri yüzeyine gelmesiyle inhibisyon veya bakterilerin enzimatik ve metabolik hücre çeperinin imhası, bakterilerin ölümüyle sonuçlanır. N-halaminler bir veya daha fazla imid / amid / amin N-alkil bağlarından oluşabilir ve bağların stabilitesi Şekil 2.20’de gösterildiği gibi büyükten küçüğe amin>amid>imid şeklindedir [36].



**Şekil 2.20** : N-halaminlerin kimyasal yapı-özellik ilişkisi [28].

N-halamin bazlı antimikrobiyal polimerler elde etme yolları aşağıdaki gibidir:

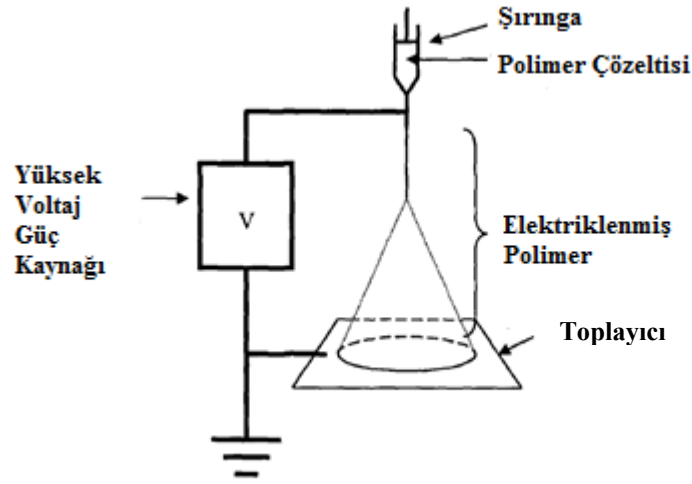
- N-halamin monomerleri diğer monomerler veya polimerler ile kopolimer edilerek kullanılabilir.
- N-halamin bileşikleri polimer yüzeyler üzerine kaplanabilir veya aşılabilir.

- N-halamin bileşikleri, polimer işleme sırasında bir katkı maddesi olarak polimere dahil edilebilir [28].

## 2.4 Elektroçekim

### 2.4.1 Elektroçekim Yöntemi

Elektroçekim işlemi, Formhals tarafından 1934 yılında patenti alınmıştır. Aşağıda elektrostatik kuvvet kullanılarak polimer filamentlerinin üretimi için bir deney düzeneği ana hatlarıyla gösterilmiştir. Lifleri bu şekilde elektrik kullanarak çekimini yapmak için kullanıldığında, süreç elektroçekim olarak adlandırılır. Başka bir deyişle elektroçekim işlemi, elektrik yüklü bir polimer çözeltisi ya da polimer eriyiği ile nanolifler oluşturan bir işlemdir.



Şekil 2.21 : Elektroçekim genel gösterimi[38]

Elektroçekim prosesi en basit haliyle polimeri tutan pipete iki elektrot tarafından kV aralığında potansiyel farkın DC akım beslenmesiyle oluşur. Şekil 2.21’de görüldüğü gibi. Pipetin ucundan gelen polimer damlacığı yüksek voltajdan dolayı lif olarak çekilir. Jet elektriksel olarak yüklenmiştir ve yük lifin eğilerek her zaman çapı küçülerek çekilmiş olur. Ve lifler topraklanmış bir yüzey üzerinde ağ şeklinde toplanır [38].

### 2.4.2 Elektroçekimi Etkileyen Parametreler

Elektroçekim prosesi polimer çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilir. Bu nedenle, polimer çözeltisinin elektroçekilebilirliğini etkileyen parametreler daha önemlidir. Elektroçekim işlemini ve lifleri etkileyen parametreler polimer çözeltisi

parametreleri, uygulanan voltajı da içeren proses şartları, toplayıcı etkisi ve ortam şartlarıdır. Bu parametrelerin anlaşılmasıyla düzgün bir elektroçekim düzeneği oluşturmak veya parametreleri değiştirerek farklı morfolojiye sahip nanolif oluşturmak mümkündür [38].

Polimer çözeltisinin özellikleri, elektroçekim işleminde ve sonuçta meydana gelen lif morfolojisinde en önemli etkiye sahiptir. Yüzey gerilimi, lif uzunluğu boyunca boncuk oluşmaması için dikkat edilmesi gerekir. Çözeltinin viskozitesi ve elektriksel özellikleri, çözeltinin çekilecek lifin uzunluğunu belirleyecektir. Sonuçta ortaya çıkan elektroçekilmiş liflerinin çapı üzerinde bir etkiye sahip olacaktır.

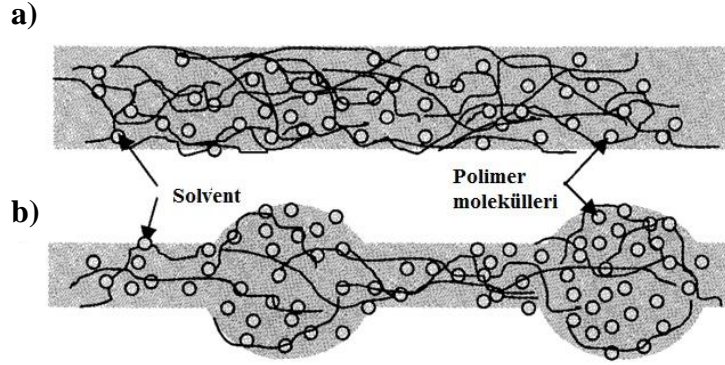
Polimerin moleküler ağırlığı, polimer zincirinin uzunluğunu temsil eder, ki bu da çözeltinin viskozitesi üzerinde bir etkiye sahiptir. Çünkü polimer uzunluğu, polimer zincirlerinin çözücü içindeki hareket miktarını belirleyecektir. Çözeltinin viskozitesini arttırmanın bir başka yolu, polimer konsantrasyonunu arttırmaktır. Molekül ağırlığının arttırılmasına benzer şekilde, konsantrasyonda artış, elektroçekim sırasında jetin sürekliliğini korumak için gerekli olan çözelti içinde daha büyük polimer zincir hareketi ile sonuçlanacaktır.

Polimer zincir iç içe geçmesi, elektroçekim jetin küçük damlacıklar halinde kesilip kesilmediğine veya sonuçta meydana gelen elektroçekilmiş liflerinin boncuk içerip içermediğine önemli bir etkisi olduğu bulunmuştur [39]. Her ne kadar minimum miktarda polimer zinciri iç içe geçiyorsa ve dolayısıyla, elektroçekim için viskozite gerekli olsa da, çok yüksek bir viskozite, şırınga iğnesinden solüsyonu pompalamayı çok zorlaştıracaktır [40]. Ayrıca, viskozite çok yüksek olduğunda, elektroçekim prosesi başlatılmadan önce solüsyon iğnenin ucunda kurur [41].

Düzgün liflerin oluşumunda viskozitenin önemli bir rolü olmasına rağmen, elektroçekim esnasında hangi konsantrasyonun lif olması için daha uygun olacağı öngörülmez.

Elektroçekim başlaması için, elektrik yüklü çözeltinin yüzey gerilimini aşmasını gerektirir. Bununla birlikte, jetten toplama plakasına doğru gittikçe, yüzey gerilimi jet boyunca boncuk oluşumuna neden olabilir Şekil 2.22'de bu durum gösterilmektedir. Yüzey gerilimi, bir akışkanın birim kütlesi başına yüzey alanını azaltma etkisine sahiptir. Bu durumda, yüksek serbest çözücü molekülü konsantrasyonu olduğunda, çözücü moleküllerinin yüzey gerilimi nedeniyle küresel

bir şeklin toplanmasına ve oluşmasına yönelik daha büyük bir eğilim vardır. Daha yüksek bir viskozitenin olması, çözücü ve polimer molekülleri arasında daha büyük bir etkileşim olduğu anlamına gelir. Böylece çözelti, yüklerin etkisi altında gerildiğinde, çözücü moleküller, karışmış polimer molekülleri üzerinde yayılma eğilimi gösterecek ve böylece, çözücü molekülleri için Şekil 2.22'de gösterildiği gibi yüzey geriliminin etkisi altında bir araya gelme eğilimi azaltacaktır.



**Şekil 2.22 :** Viskozitenin boncuklanmaya etkisi. **a)** Yüksek viskozite de düzgün lif oluşumu. **b)** Daha düşük bir viskozitede boncuklanma eğilimindeki lifler [42].

Etanol gibi düşük yüzey gerilimine sahip bir çözücünün çözeltide kullanılmasıyla yumuşak liflerin oluşumu sağlanabilir [42]. Yüzey gerilimini azaltmanın bir başka yolu, çözeltiye yüzey aktif madde eklemektir. Yüzey aktif madde ilavesiyle daha düzgün lifler elde edildiği görülmüştür. Çözünür olmayan yüzey aktif madde, ince tozlar halinde bir çözelti içinde dağıldığında bile, lif morfolojisi de gelişmektedir [43].

Elektroçekim işlemi sırasında, yükler yüzeyden itilerek çözelti gerilir. Çözeltinin iletkenliği artarsa, elektroçekim jeti ile daha fazla yük taşınabilir. Çözeltinin iletkenliği iyonların eklenmesiyle artırılabilir. Ayrıca, çoğu ilaç ve protein su içinde çözüldüğünde iyonlar oluşturur. Daha önce belirtildiği gibi, çözelti tamamen gerilmemişse boncuk oluşumu gerçekleşecektir. Bu nedenle, çözeltiye az miktarda tuz veya polielektrolit eklendiğinde, çözelti tarafından taşınan yüklerin arması, çözelti gerilimi artıracaktır. Aksi takdirde boncuklanmaya sebebiyet verecek yumuşak lifler oluşur. Çözeltinin gerilmesinde de artış, daha küçük çaplı lifler üretimine sebep olacaktır. [41]. Bununla birlikte, lif çapındaki azalmanın bir sınırı vardır. Çözelti gerildiği için, yüklerin koloni kuvvetlerine karşı daha büyük bir viskoelastik kuvvet olacaktır [44].

Bir çözücünün dielektrik katsayısı elektroçekim işlemi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Genel olarak, daha büyük bir dielektrik özelliği olan bir çözelti, boncuk oluşumu ve sonuçtaki elektroçekilmiş lif çapını azaltır [45]. N,N-Dimetil formamid (DMF) gibi çözücüler, lif morfolojisini geliştirmek, dielektrik katsayısını arttırmak için bir çözeltiye eklenebilir [46]. Elektroçekim jetinin bükülme dengesizliği, daha yüksek dielektrik sabiti ile de artar. Bu durum liflerin artan birikme alanı ile gösterilir. Bu ayrıca artan jet yoluna bağlı olarak lif çapının azalmasını kolaylaştırabilir [47]. Elektroçekimde kullanılan bazı yaygın çözücülerin dielektrik sabiti, Çizelge 2.6'da gösterilmiştir.

**Çizelge 2.6 :** Bazı önemli çözücülerin dielektrik katsayıları [38].

<b>Çözücü</b>	<b>Dielektrik Katsayısı (s/m)</b>
2-propanol	18,3
Asetik asit	6,15
Aseton	20,7
Asetonitril	35,92-37,06
Kloroform	4,8
Diklorometan	8,93
Dimetilformamid	36,71
Etil asetat	6,0
Etanol	24,55
m-kresol	11,8
Metanol	32,6
Pridin	12,3
Tetrahidrofuran	7,47
Toluen	2,438
Trifloro etanol	27,0
Su	80,2

Elektroçekimde işlemi etkileyen bir diğer önemli parametre, elektrojet üzerinde uygulanan çeşitli dış etkilerdir. Bunlar, uygulanan potansiyel fark, besleme hızı, çözelti sıcaklığı, toplayıcı türünü, iğnenin çapını ve iğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafeyi içerir. Bu parametreler, lif morfolojisinde, çözelti parametrelerinden daha az önemli olmasına rağmen, belirli bir etkiye sahiptir.

Elektroçekim işleminde çözeltiye yüksek potansiyel fark uygulanması, hayati bir unsurdur. Yüksek potansiyel fark, çözelti üzerinde gerekli yükleri indükleyecektir ve harici elektrik alan ile birlikte, çözeltideki elektrostatik kuvvet, çözeltinin yüzey gerilimini aştığında elektroçekim işlemi başlayacaktır. Genel olarak, 6 kV'dan daha

yüksek olan yüksek negatif veya pozitif potansiyel fark, jet başlangıcı sırasında iğnenin ucundaki çözelti damlalarının "Taylor konisi" (Taylor cone) şekline oluşmasını sağlayabilir [48]. Çözeltinin besleme hızına bağlı olarak, daha yüksek bir voltaj gerekli olabilir, böylece Taylor konisi kararlıdır. Jetteki kolumbik itme kuvveti daha sonra viskoelastik çözeltiyi gerecek. Uygulanan voltajın daha yüksek olması durumunda, daha fazla yük miktarı, jetin daha fazla hızlanmasına ve iğnenin ucundan daha fazla çözelti çekilmesine neden olacaktır. Bu daha küçük ve daha az kararlı bir Taylor konisi ile sonuçlanabilir [41]. Çözeltinin toplama plakasına çekilmesi kaynaktan gelen kaynaktan daha hızlı olduğunda, Taylor konisi iğneye girebilir [49].

Yüksek potansiyel farkın etkisi sadece lifin fiziksel görünümünde değil, aynı zamanda polimer lifinin kristalinitesini de etkiler. Elektrostatik alan polimer moleküllerinin daha düzgün sıralanmasına sebebiyet verebilir, bu da yüksek kristaliniteye sahip liflerin elde edilmesine neden olur. Bununla birlikte, belirli bir potansiyel farkın üzerinde, liflerin kristalinitesi azalır. Artırılmış potansiyel fark ile, liflerin hızlanması da artar. Bu elektroçekim jetinden polimerin çıkış süresini azaltır. Polimer moleküllerin oryantasyonu biraz zaman alacağından, azaltılmış çıkış süresi, polimer moleküllerinin kendisini oryente etmek için yeterli zamana sahip olmadan önce liflerin toplayıcıda toplanacağı anlamına gelir. Böylece yeterli çıkış süresi verildiğinde, liflerin kristalinitesi daha yüksek potansiyel farkla gelişecektir [50].

Besleme hızı, elektroçekim prosesinde hangi çözümlerin mümkün olabileceğini belirlemek açısından önemli bir parametredir. Belirli bir potansiyel fark için, Taylor konisinin oluşması, uygun bir besleme oranına sahip olunması ile gerçekleşebilir. Besleme oranı arttığında, İğne ucundan çekilen daha büyük bir çözelti hacmi olduğundan lif çapında veya boncuk boyutunda bir artış olur [41, 51].

Bununla birlikte, daha yüksek besleme oranına bağlı olarak lif çapındaki artışın bir sınırı vardır [51]. İğne ucundan alınan daha fazla çözelti hacmine bağlı olarak, jetin kuruması daha uzun zaman alacaktır. Sonuç olarak, biriktirilen liflerdeki çözücüler, aynı çıkış süresi dikkate alındığında, buharlaşmaya yetecek kadar zamana sahip olmayabileceklerdir. Çözücüler, liflerin, ağları oluşturan toplayıcıya temas ettikleri yerde birbirine kaynaşmasına neden olabilir. Daha düşük bir besleme hızı, çözücünün buharlaşma için daha fazla zamana sahip olacağından daha fazla arzu edilmektedir [52].

Çözeltinin sıcaklığı, hem buharlaşma oranını artırma hem de polimer çözeltisinin viskozitesini azaltma etkisine sahiptir. Poliüretan polimeri ile daha yüksek sıcaklıkta elektroçekim yapıldığında, üretilen lifler daha düzgün bir çapa sahiptir [53]. Bu, çözeltinin daha düşük viskoziteye sahip olmasından ve polimerin çözücü içinde daha fazla çözünmesinden kaynaklı olabilir. Bu da çözeltinin daha da gerilmesine izin verir. Bununla birlikte, enzim ve proteinler gibi biyolojik maddelerin elektroçekim çözeltisine eklendiği durumlarda, yüksek sıcaklığın kullanılması maddenin işlevini kaybetmesine neden olabilir.

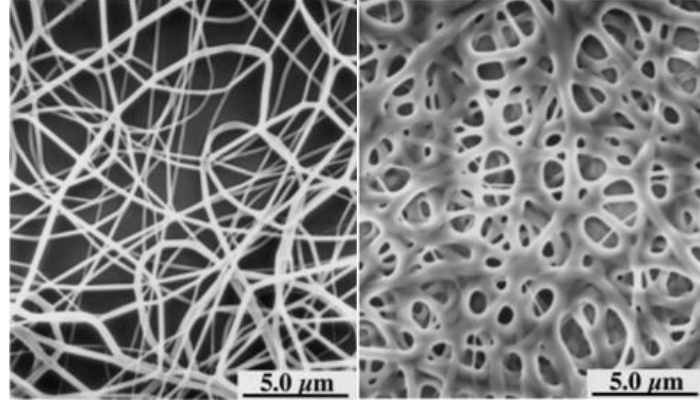
Elektroçekimi başlatmak için kaynak ile toplayıcı arasında bir elektrik alanı olmalıdır. Bu şekilde, birçok elektroçekim düzeneğinde, kaynak ile toplayıcı arasında sabit bir potansiyel farkı olacak şekilde elektriksel olarak topraklanmış alüminyum folyo gibi iletken malzemeden yapılır. İletken olmayan bir malzemenin toplayıcı olarak kullanılması durumunda, elektropüskürtmeli jet üzerindeki yükler toplayıcı üzerinde hızla birikecektir. Bu durum da daha az lif birikmesine sebep olacaktır [54,55]. İletken olmayan malzeme üzerinde toplanan lifler genellikle iletken bir yüzey üzerinde toplananlara kıyasla daha düşük bir paketleme yoğunluğuna sahiptir. Bu, daha fazla lif biriktirildiği için toplayıcı üzerindeki birikmiş yüklerin itici güçlerinden kaynaklanır. İletken bir toplayıcı kullanılmasıyla lif üzerindeki yükler dağıtılmış olur. Böylece daha fazla lifin çekilmesine izin verilir. Lifler birbirine yakın bir şekilde toplanabilir [55].

İğnenin veya pipet deliği iç çapının elektroçekim işlemi üzerinde belirli bir etkisi vardır. Daha küçük bir iç çap kullanımının, tıkanmayı önlediği ve elektroçekilmiş lifleri üzerindeki boncuk miktarını azalttığı bulunmuştur [56]. Tıkanmanın azalması, elektroçekim işlemi sırasında çözeltinin atmosfere daha az maruz kalmasından kaynaklanabilir. Delik iç çapındaki azalmanın da elektroçekilmiş liflerinin çapının azalmasına neden olduğu bulunmuştur. Delik ucundaki damla büyüklüğü azaldığında, delik iç çapının daha küçük olması durumunda olduğu gibi, damlacık yüzey gerilimi artar. Bu durumda aynı potansiyel fark olması durumunda prosesi başlatmak için daha fazla kolomb kuvveti gerekmektedir [50].

Uç ve toplayıcı arasındaki mesafenin değiştirilmesi ulaşmadan önce hareket için daha kısa bir mesafeye sahip olacaktır. Bu yüzden, elektrik alan şiddeti de artacaktır. Bu da jetten toplayıcıya giden lifin ivmesini arttıracaktır. Sonuç olarak, çözücülerin



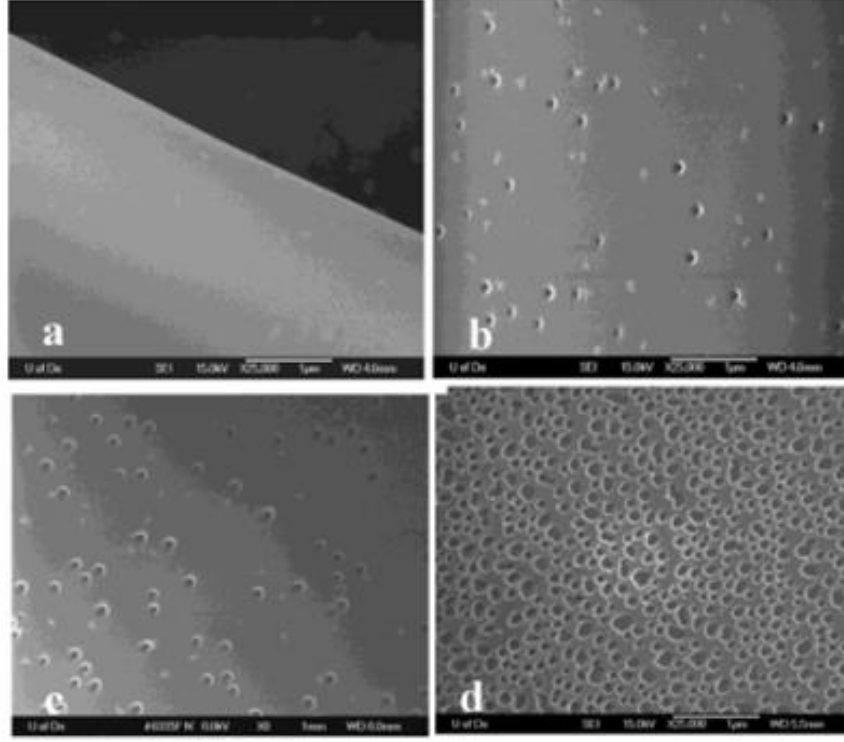
toplayıcıya çarptığında buharlaşması için yeterli zaman olmayacaktır. Mesafe çok düşük olduğunda ise, fazla çözücü, liflerin Şekil 2.23'de gösterildiği gibi iç ve iç katmanın bağlanmasıyla temas ettikleri yerlerde birleşmelerine neden olur [57].



**Şekil 2.23 :** Uç ve toplayıcı arası mesafenin lif çapına etkisi [57].

Elektroçekim prosesinde ortam koşullarının etkisi halen araştırmaya devam edilen bir konudur. Ortam ve polimer çözeltisi arasındaki herhangi bir etkileşim elektroçekilmiş lif morfolojisi üzerinde bir etkiye sahiptir. Ortam şartlarını genel olarak nem, atmosfer koşulları ve basınç olarak sayabiliriz [38].

Ortamının nemi elektroçekim prosesi sırasında polimer çözeltisinde bir etkiye sahip olabilir. Elektroçekim prosesi yüksek nemde normal atmosfer altında gerçekleştirildiğinde, nemin lif yüzeyinde yoğunlaşması muhtemeldir. Sonuç olarak bu durum, lif morfolojisi üzerinde, özellikle de uçucu çözücüler içinde çözünmüş olan polimer üzerinde bir etkiye sahip olabilir [58,59]. %50'den az nemde Tetrahidrofur (THF) içinde çözülmüş Polisülfon (PSU) kullanılarak yapılan deneylerde lif yüzeylerinin düzgün olduğunu görülmüştür. Bununla birlikte, elektroçekim prosesi sırasında nemin artması, lif yüzeylerde dairesel gözeneklerin oluşmasına neden olacaktır. Dairesel gözeneklerin boyutları, Şekil 2.24'de gösterildiği gibi, büyük, muntazam olmayan şekilli yapılar oluşturmak için birleşinceye kadar, artan nem ile birlikte artar. Gözenek derinliği de atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile belirlendiği gibi artan nem ile de artar. Bununla birlikte, belli nemin üstünde, gözenek derinliği, çapı ve sayıları doyurmaya başlar [60].



**Şekil 2.24** : Nem oranı arttıkça gözeneklerin arttığı FESEM görüntüsü [60].

Elektroçekim ortamındaki havanın bileşimi elektroçekim işlemi üzerinde bir etkiye sahip olacaktır. Farklı gazlar, yüksek bir elektrostatik alan altında farklı davranışlara sahiptir. Örneğin, helyum yüksek elektrostatik alan altında parçalanır. Böylece elektroçekim prosesi mümkün olmayacaktır. Bununla birlikte, Freon®-12 gibi daha yüksek bozunma gerilimi olan bir gaz kullanıldığında elde edilen lifler, diğer tüm koşullar eşit olmasına rağmen havada elde edilen elektroçekilmiş lif çapının iki katı kadardır [61].

İzole edilmiş koşullar altında, elektroçekim jeti üzerindeki basıncın etkisini araştırmak mümkündür. Genel olarak, elektroçekim jetini çevreleyen basınçtaki azalma elektroçekim prosesini geliştirmez. Jetin dışındaki basınç atmosferik basıncın altında olduğunda, şırıngadaki polimer çözeltisi iğneden dışarı akma eğiliminde olacaktır. Bu durum da kararsız jet başlangıcına neden olur düzgün lif oluşturulamaz. Basınç azaldıkça, iğnenin ucundaki çözelti hızlıca kabarcıklaşmaya başlar. Çok düşük basınçta, elektrik yüklerinin doğrudan deşarj olması nedeniyle elektroçekim prosesi mümkün değildir [38].

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

**Çizelge 3.1:** Kullanılan kimyasal maddeler ve kullanım amacı.

Kimyasal ismi	CAS numarası	Kimyasal maddenin özellikleri	Kimyasal maddenin kullanım amacı
Polivinil klorür (PVC)	9002-86-2	Sigma Aldrich $M_w=43,000$ g/mol $M_n=22,000$	Elektroçekim ile dokusuz yüzey oluşturma (ana polimer yapı)
Triton-x 100	9002-93-1	Fischer marka Non-iyonik yüzey aktif maddedir.	Klorun PVC nano-web içine nüfuz etmesini sağlamıştır.
Etanol ( $CH_2OH$ )	64-17-5	Merck marka %99,5 saflıkta etanol	Modifiye titrasyonda kullanılmıştır.
Potasyum iyodür(KI)	7681-11-0	Sigma Aldrich marka %99 saflıkta potasyum iyodür	Modifiye titrasyonda renk vermesi için kullanılmıştır.
Hidroklorik asit (HCl)	7647-01-0	Sigma Aldrich marka %36,5-38 saflıkta	Klorlama işlemi esnasında çözelti pH ayarlaması yapılırken hazırlanan 4 M HCl için kullanılmıştır.
N,N-Dimetil formamid (DMF)	68-12-2	Sigma Aldrich	Elektroçekim çözeltisi hazırlanırken kullanılmıştır.
Tetrahidrafuran (THF)	109-99-9	Sigma Aldrich	Elektroçekim çözeltisi hazırlanırken kullanılmıştır.
SodyumTiyosülfat Penta Hidrat ( $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$ )	10102-17-7	Sigma Aldrich	Titrasyon gerçekleştirilmesinde kullanılmıştır.
Sodyum hipoklorit( $NaClO$ )		ACE klasik marka %5 aktif klor içeren ticari çamaşır suyu	Klorlamanın yapılması için kullanılmıştır.

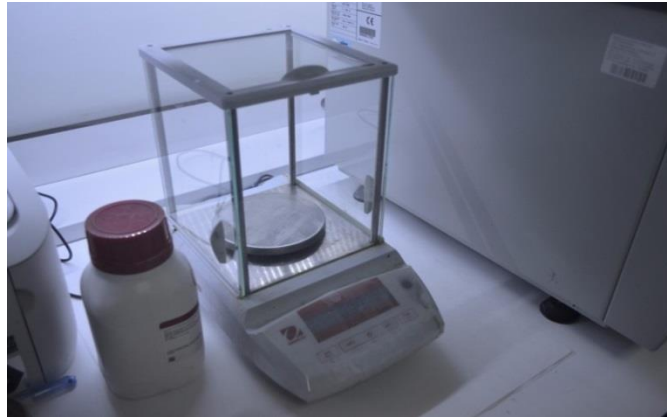


**Şekil 3.1 :** Çalışmada kullanılan PVC.

Bu çalışmada çözelti pH'ını ölçmek ve pH tampon çözeltisini hazırlamak amaçlı Bursa Teknik Üniversitesi Lif ve Polimer Mühendisliği laboratuvarındaki Şekil 3.2'de görülen Ohaus ST300Ph-G pH metre kullanılmıştır. Bütün tartımlar aynı laboratuvardaki Şekil 3.3'te görülen Ohaus PA413C 4 dijital hassas terazi tartılmıştır.



**Şekil 3.2:** Ohaus ST300pH-G pH metre



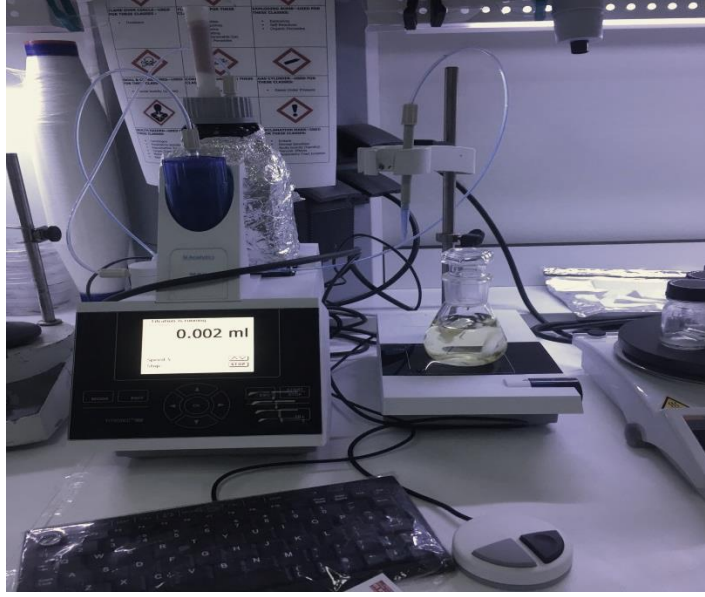
**Şekil 3.3 :** Ohaus PA413C 4 dijital hassas terazi.

Elektroçekim işlemi için İTÜ TEMAG laboratuvarlarındaki Inovenso firmasının Nanospinner 24 adlı alttan püskürtmeli yatay dönen tambur sistemli elektroçekim makinası kullanılarak Şekil 3.4’de görülen elektroçekilmiş nano-web yapılar elde edildi. Nanospinner 24 elektroçekim makinası ile 0-40 kV arası potansiyel fark uygulanması mümkündür. Makinanın döner tamburu 2000 rpm hıza kadar ulaşabilmektedir. 12’li iğne ile nano-web elde etmek mümkündür. Tambur sayesinde geniş kaplama alanı elde etme imkanı sunmaktadır. Tambur alanı 76,8 mm\*280 mm dir. 30-80 mm arası yatay tamburun hareketi sayesinde homojen kaplama yapılıır. Çekim mesafesi 30-230 mm arası ayarlanabilir. Yüksek voltaj için uyarıcı ışık bulunur ve safe door tuşu sayesinde kapak açıldığında sistemdeki elektriği keserek yüksek voltaja bağlı kazaların oluşmasını engellemektedir.



**Şekil 3.4** Elektroçekim makinası.

Yapılan titrasyon için Bursa Teknik Üniversitesi Lif ve Polimer Mühendisliği laboratuvarındaki SI Analytic firmasına ait Titronic-500 titrasyon cihazı Şekil 3.5’te görüldüğü üzere kullanılmıştır. Manuel titrasyonda ufak ve büyük hacimler için uygun titrasyon sağlayan cihaz, aynı zamanda dozajlama ünitesi olarak da kullanılabilir.



**Şekil 3.5 :** SI Analytic marka Titronic-500 titrasyon cihazı.

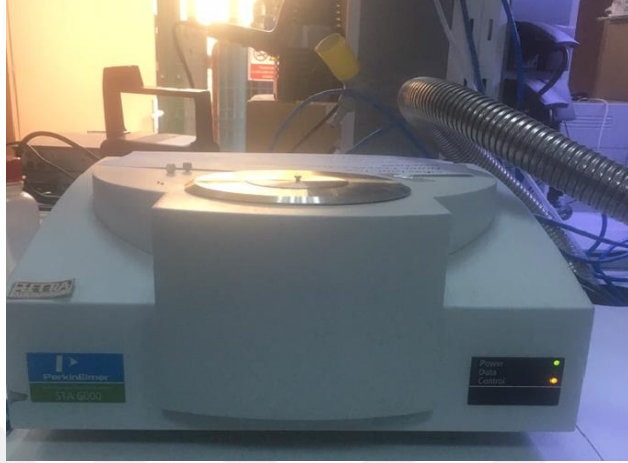
DSC termogramı elde etmek için BUTEKOM’da bulunan TA marka DSC-Q2000 model, heat flux metoduna göre çalışan Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) test cihazı Şekil 3.6’da görüldüğü üzere kullanılmıştır. Cihaz çalışma sıcaklık aralığı -80~600 derece, sıcaklık doğruluğu +/- 0,1 °C, sıcaklık hassasiyeti +/- 0,01 °C, dinamik ölçüm aralığı >+/- 500 mW ve hassasiyeti 0,5 µW’tır.



**Şekil 3.6 :** TA DSC-Q2000 DSC cihazı.

TGA termogramı elde etmek için Bursa Teknik Üniversitesi Lif ve Polimer Mühendisliği laboratuvarındaki Şekil 3.7’de görülen Perkin-Elmer STA6000

termogravimetrik analiz cihazı kullanılmıştır. Bu cihazla 15-1000 °C arası termagravimetrik analiz yapılabilmektedir. Cihazın terazisi 0,1 mikrogram hassasiyetindedir, iki farklı gazla çalışabilme olanağı sunar. Ayrıca istenilen sıcaklığa 0,1-100 °C/dk ısıtma hızı aralığında ulaşabilir.



**Şekil 3.7:** Perkin-Elmer STA6000 TGA cihazı

FT-IR moleküler yapı analizi için Bursa Teknik Üniversitesi Lif ve Polimer Mühendisliği laboratuvarındaki Thermo Scientific-Nicolet marka Smart Orbit Diamond model ATR (Zayıflatılmış toplam yansıma) ünitesi olan, Bursa Teknik Üniversitesi Lif ve Polimer Mühendisliği laboratuvarındaki İS50 model Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektrofotometre test cihazı Şekil 3.8’de görüldüğü üzere kullanılmıştır.



**Şekil 3.8 :** Thermo Nicolet İS50 FT-IR cihazı

### 3.2 Yöntem

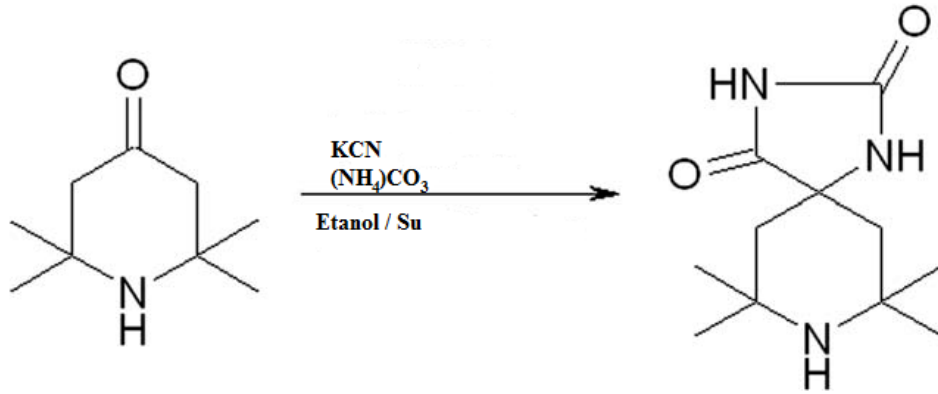
Öncelikli olarak TTDD (7,7,9,9-Tetra metil-1,3,8-triazospiro-dekan-2,4-dion) sentezi yapılmıştır. Sentez işleminde elde edilen TTDD kullanılarak PVC TTDD karışımı Çizelge 3.3 'e göre yapılarak elektroçekim tekniği ile yüzeye dönüştürülmüştür.

**Çizelge 3.2 : PVC-TTDD karışım oranları ve elektroçekim parametreleri.**

PVC içindeki N-halamin oranı PVC ve N-halamin ağırlıkça % 67,5 DMF ve % 17,5 THF içerisinde çözünecek. İçerisinde 36 g PVC olan stok çözelti hazırlanacak halamin çekim sırasında katılacak	%1 (% 15 PVC' nin)	%3 (% 15 PVC' nin)	%5 (% 15 PVC' nin )
Elektroçekim	30 kV , 1 ml/sa besleme , 15 cm düze ile tambur arası mesafe		

#### 3.2.1 TTDD Sentezi

TTDD sentezlemek için 100 ml etanol ve 100ml distile su içine 50 mmol 2,2,4,4-tetramethyl-4-piperidone, 100 mmol potasyum siyanat (KCN) ve 300 mmol amonyum karbonat ((NH<sub>4</sub>)CO<sub>3</sub>) konarak 48 saat balon joje içerisinde mayetik karıştırıcı ile hız rpm 500 olacak şekilde ortam sıcaklığında karıştırılmıştır [62,63].



**Şekil 3.9 : TTDD (7,7,9,9-Tetra metil-1,3,8-triazospiro-dekan-2,4-dion) sentezi [62].**

2 gün sonra oluşan çözelti filtre edilmiş filtre kağıdı üstünde oluşan TTDD kalmıştır. Ardından 500 ml sıcak su yıkanıp kuruması için vakumlu etüve bırakılmıştır. TTDD'ler 1 gün boyunca vakumlu etüvde kurumaya bırakılmıştır.



### 3.2.2 TTDD Klorlanması

Elde edilmiş olan kuru TTDD %30'luk sodyum hipoklorit çözeltisi içerisinde pH'ı 6 M HCl ile pH 7'ye getirilerek 1 saat pH 7'de manyetik karıştırıcıyla oda sıcaklığında karıştırılarak muamele edilir. Daha sonra filtre edilip destile suyla yıkanmış ve 50 °C' de bulunan etüvde kurutulmuştur.



Şekil 3.10 : TTDD klorlanması kimyasal formülü [62].

### 3.2.3 Elektroçekim Çözeltisi Hazırlanması

Elektroçekim çözeltisi hazırlarken önce THF ve DMF tartılarak konur. Elektroçekim çözeltisinin içeriği şöyledir; ağırlıkça %67,5 DMF ,%17,5 THF ve %15 PVC dir. Karışmış THF ve DMF üstüne tartılan PVC konularak 980 rpm hızla bir saat ortalama 56 °C' de manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra çözündüğünden emin olarak üzerine TTDD-Cl dan istenilen PVC yüzdesinde konur. Ve ortalama 32 °C' de yarım saat 850 rpm' de karıştırılarak homojen çözelti elde edilir.

### 3.2.4 Elektroçekim Nano-web Eldesi ve Parametreleri

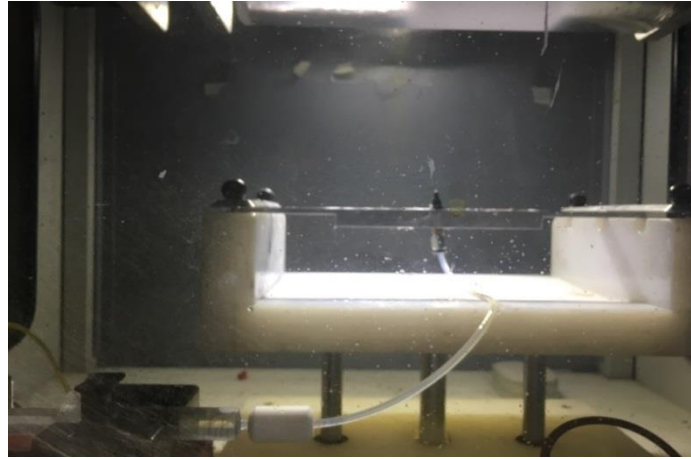
Elektroçekim için İTÜ TEMAG laboratuvarındaki Inovenso'nun Nanospiner 24 adlı cihazı kullanılmıştır. 20 ml'lik şırınga ile her zaman yaklaşık 12 ml olacak şekilde elektroçekim için çözelti hazırlandı ve besleme 1 ml/sa olarak seçildi. Optimum parametreler belirlenirken elde edilen değerlerin üst sınır ve alt sınırında da denemeler gerçekleştirilmiştir. Özellikle THF/DMF oranının belirlenmesinde sadece bu iki çözelti ayrı ayrı kullanılarak ve bu konuda etkisini de literatüre göre [64] gerekli denemeler yapılarak bu karara varıldı. THF çok daha kolay buharlaşan DMF'e göre buharlaşma noktası düşük, uçuculuğu fazla olan bir çözücüdür. DMF' in tamamen kullanımında stabil bir çözelti oluşmakta; fakat çözelti çok vizkoz olmakta buda

düzede tıkanmalara neden olmaktadır. Sadece THF kullanılarak oluşturulan çözeltinin de viskozitesi düşük ve uçuculuğu fazla olduğu için iyi elektroçekim edilememektedir. Çözücü olarak DMF/THF (% 75 DMF/%25 THF) karışımı kullanıldığında ise daha optimum bir sonuç elde edilmektedir.

Elde edilen çözeltisinin yaklaşık 3ml'si sadece düze ucuna çözeltinin ulaşması için harcanırken kaybedildi. Uç olarak iğne ucu yerine çözeltinin viskoz olmasından dolayı daha kalın olan bir düze yerleştirildi böylece tıkanmaların önüne geçilmiş oldu.

Düze ile tambur arası mesafe 15 cm olarak çekildi. Mesafe uzadıkça elde edilen lifler daha ince olmakta ve daha düzgün bir lif eldesi gerçekleşmektedir. Bu yüzden elde edilebilecek mesafeye ne çok uzak ne de çok yakın olan 15 cm değeri seçildi.

Diğer parametreler sabitken yaklaşık 23 ila 25 kV arası lif oluşmaya başlarken bu lif oluşumu kesik kesik olmakta ve tıkanmalar gözlenmektedir. Bu yüzden potansiyel farkın biraz daha arttırılıp 30 kV seçilmesiyle en az tıkanma maksimum potansiyel fark değeri elde edilmiş oldu. Kullandığımız cihaz 40 kV değerine kadar izin verse de güvenli çalışmak adına 30 kV değerinin üstünde çalışmamak ve yüksek voltaj kullanmamak da genel bir kabuldür.



**Şekil 3.11 :** Elektroçekim esnasında görüntü.

### **3.2.5 Elde Edilen Liflerin Tekrar Klordanması**

%1, %3, %5 TTDD içeren her bir nano-web pH 5, pH 7 ve pH 12,4'de 6 saat % 30 sodyum hipoklorit çözeltisi içerisinde klordanıldı. Her çözelti hazırlandıktan sonra içine 0,15 g non-iyonik yüzey aktif madde olan Triton-X damlatıldı. Daha önce yaptığımız denemelerde ve literatürde 0,1 g olarak kullanılan miktardan daha fazla

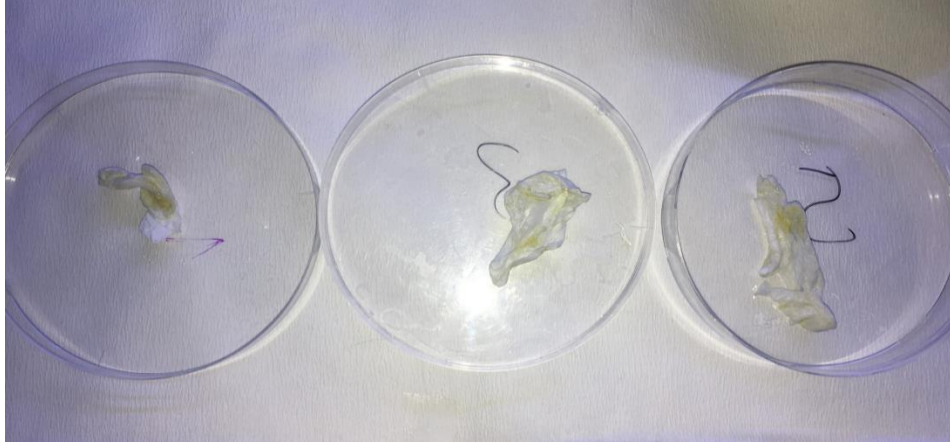
miktar kullanıldı [65]. Triton-X miktarı arttıkça daha fazla klor aldığı gözlemlendi ancak aşırı miktar Triton-X kullanımının nano-web yapısını bozduğu gözlemlendi. Çizelge 3.4'e göre klorlama işlemi yapılır.



Şekil 3.12 : Klorlama işleminde kullanılan malzemeler.

Çizelge 3.3: PVC-TTDD nano-web yüzeyin klorlama adımları

Oluşan nano webten 30 mg parça kesilerek klorlama işlemi yapılacaktır	PVC %1'i kadar TTDD içeren lif %30 luk ACE çözeltisiyle 6 saat muamele pH 12,4 pH 5 pH 7	PVC %3'ü kadar TTDD içeren lif %30 luk ACE çözeltisiyle 6 saat muamele pH 12,4 pH 5 pH 7	PVC %5'i kadar TTDD içeren lif %30 luk ACE çözeltisiyle 6 saat muamele pH 12,4 pH 5 pH 7
Titirasyon sonucunda optimizasyon yapılarak en iyi sonuç veren örnekler alınacaktır	Aktif klor salınımı ölçülecek		
Oluşan nano web pH ve % N-halamin bakımından iyi olan değerlerle 30 mg kesilerek yapılacaktır	1saat muamele %10 %20 %40	6 saat muamele %10 %20 %40	12saat muamele %10 %20 %40
En uygun 3 örnek üzerinden antibakteriyel test yapılacaktır			



**Şekil 3.13** : Klorlama sonrası elde edilen PVC nano-web yapıların görüntüsü

Klorlama ardından elde edilen numuneler destile su ile yıkanıp 1 saat 50°C etüvde bekletilerek titrasyona hazır hale getirildi. Bu şekilde yapılan klorlamanın ardından en iyi sonuç elde edilen değer üzerine gidildi. N-halamin konsantrasyonu ve klorlama pH bazında en optimum sonuçlara sahip numunler üzerinden 1-6-12 saat muamele ile %10, %20, %40 ACE konsantrasyonları için yüzde klor miktarına bakıldı.

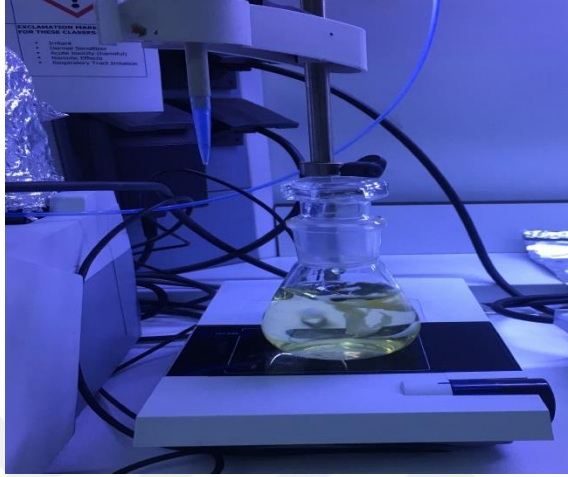
Daha sonra en iyi klorlamayı yaptığımızı düşündüğümüz pH 7, %30 sodyum hipoklorit çözeltisinde 6 saat muamelede her bir yüzde TTDD için tekrarlanabilirliğine bakıldı.

### 3.2.6 Titrasyon

Titrasyon için modifiye titrasyon yöntemi kullanıldı. Hacimce 1/9 oranında 0,1 N asetik asit, etanol ve 0,32 g KI kullanıldı. Nano-web yüzey çözeltinin içine atılır ve sarı renk giderilinceye kadar 0,00375 N sodyum tiosülfat ilave edilir [66]. Bu işlem bütün çözeltilerde 10 dk boyunca klor salımı gözlenecek biçimde yapıldı. 10 dk sonraki sarı renk oluşumu dikkate alınmadı. Yapılan titrasyonun oksijensiz ortamda yapılmaması ve sarı rengin oluşmaya devam etmesi kabın ağzı kapalı olsa bile sağlıklı bir sonuç elde etmeyi zorlaştırdı. Bu yüzden 10 dk ile optimize edip ilk andaki etki belirlenmiş oldu. Sarı renk giderilinceye kadar eklenen sodyum tiosülfat miktarı ml olarak ve lifin ağırlığı gram olarak eşitlikte yerine konur ve yüzde klor hesaplanmış olur.

$$\% \text{Cl} = \frac{\text{kullanılan sodyum tiosülfat miktarı(ml)} * 0,00375 * 35,45}{\text{kullanılan lif ağırlığı (g)} * 20} \quad (3.1)$$

Yüzde alınan klor miktarının hesabı yukarıdaki Denklem 3.1’de görüldüğü üzere titrasyon anında kullanılan sodyum tiyosülfat miktarı ml olarak, 0,00375 sodyum tiyosülfatın normalitesi, 35,45 Cl atomunun ağırlığı, titrasyonu yapılan nano-web yapının ağırlığı gram cinsinden değeri, 20 sayısı 1/100’ün sodyum tiyosülfatın tesir değeri olan 5 ile çarpılmasından meydana gelen katsayıdır.



**Şekil 3.14 :** Titrasyon anı.

### **3.2.7 Malzeme Karakterizasyonu**

#### **3.2.7.1 Fourier Dönüümlü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR )**

Kullanılan bileşikler arasındaki ilişkiyi anlamak PVC’nin ve kullanılan N-halamin bileşiminin yapısındaki değişimleri gözlemlemek amaçlı FT-IR spektroskopisi kullanılmıştır. Toz halindeki PVC’nin , klorlanmış ve klorlanmamış N-halamin bileşiminin yapısına toz halinde ayrıca elektroçekim edilmiş liflerin yapısına bakılarak oluşan ve var olan kimyasal bileşikler gözlemlenmiştir. Analiz için Bursa Teknik Üniversitesi Lif ve Polimer Mühendisliği laboratuvarındaki Perkin-Elmer FT-IR spektrofotometresi kullanılmış ve 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  arasında değerlere bakılmıştır.

#### **3.2.7.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)**

Ham PVC’nin klorlu, klorsuz N-halaminin ve elektroçekim edilmiş katkılı PVC’nin diferansiyel taramalı kalorimetre yardımıyla erime, camsı geçiş sıcaklığı gibi termal özelliklerinin N-halamin katkısı ile nasıl değiştiği gözlemlenmiştir. 20-300 °C arasında 10 °C/dk ısıtma hızı ile BUTEKOM’da bulunan DSC8000 cihazında gerçekleştirilmiştir.

### 3.2.7.3 Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Bileşiklerin sıcaklık karşısındaki kütle kaybını ölçmek ve malzemenin tamamen bozulduğu sıcaklığın N-halamin bileşiklerinin yapıya katılmasıyla nasıl değiştiğini görmek için ham PVC, klorlu ve kloruz N-halamine, elde edilen elektroçekim yapılmış nano-web'e bu test uygulanmıştır. Ölçülen tüm termogramlar 40-400 °C arası azot gazıyla 400-600 °C oksijen gazıyla 20 °C/dk hızla gerçekleştirilmiştir. Bu ölçüm için Bursa Teknik Üniversitesi Lif ve Polimer Mühendisliği laboratuvarındaki Perkin Elmer STA600 TGA cihazı kullanılmıştır.

### 3.2.7.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

N-halamin katkılı PVC liflerinin yüzey özellikleri ve elde edilen nano-web çapını ölçmek ve katkı malzemesi miktarına bağlı olarak yüzey özelliklerinde ve nano-web çapındaki değişimi görmek için taramalı elektron mikroskobu kullanarak yüzey resimleri ve oluşan nano-web çapına ait veriler elde edilmiştir. Bu ölçüm için BUTEKOM'da bulunan Hitachi marka TM3030 plus187 model taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.

### 3.2.7.5 Antibakteriyel Test

N-halamin katkılı PVC nano-web'in antibakteriyel özelliklerini test etmek amacıyla Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği mikrobiyoloji laboratuvarında ASTM 2149 dinamik temas koşulları altında çalkalama metodu kullanılmıştır. Bu amaçla *S. Aureus* (AATCC 6538) ve *E.coli* (AATCC 35218) saf kültür bakterilerinden faydalanılmıştır. 100 mg ağırlığındaki test numuneleri  $4,64 \cdot 10^9$  cfu/ml (log 9,67) bakteri içerisinde çalkalama metoduyla 24 saat 37 °C inkübe edilmiş ve 24 saat sonunda bulunan bakteri miktarına bakılmıştır. İki bakteri türü için de ayrı ayrı aynı numuneler hazırlanmış ve sonuçlar gözlemlenmiştir. Antibakteriyel etkinliğin hesaplanmasında aşağıdaki formül kullanılmıştır.

$$\text{Toplam Antibakteriyel Etkinlik} = \log \text{cfu(Kontrol)}_{24 \text{ saat}} - \log \text{cfu (numune)}_{24 \text{ saat}} \quad (3.2)$$

Denklem 3.2'de görüldüğü üzere toplam antibakteriyel etkinliği hesaplamak için kontrol numunelerinin 24 saatlik etki sonucu koloni oluşturan birim sayılarının logaritmasından, numunenin koloni oluşturan birim sayısının logaritması çıkarılarak elde edilir.

$$\text{Bakteri azalma oranı (\%)} = [(A-B)/A] \cdot 100 \quad (3.3)$$

Denklem 3.3’de görüldüğü üzere yüzde bakteri azaltma oranının hesaplanmasına ait denklem önceki sayfada görüldüğü gibidir. A, ‘‘0’’ temas zamanında test örneklerinden elde edilen bakteri sayısını, B, 24 saat süresince inkübe edilen test örneklerinden elde edilen bakteri sayısını temsil eder.

**Çizelge 3.4 : ATCC 6538 yöntemine göre testin genel parametreleri.**

ASTM 2149 Test Yöntemine göre	
<b>Numune Ağırlığı</b>	100 mg
<b>Yıkama Sayısı</b>	---
<b>Yıkama Yöntemi</b>	---
<b>Bakteri Türü</b>	<i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 6538)
<b>Bakteri Konsantrasyonu</b>	4,64 x10 <sup>9</sup> cfu*/mL (log 9,67) (*cfu : Koloni oluşturan birim)
<b>İnkübasyon Sıcaklığı</b>	37 °C ± 1 °C
<b>İnkübasyon Süresi</b>	24 saat
<b>Numune Bilgisi</b>	Farklı özelliklerde üretilmiş yüzeyler
<b>Çalışma Tarihi</b>	01.10.2017

**Çizelge 3.5 : ATCC 6538 yöntemine göre kontrol numunesinin büyüme değerleri**

<i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 6538)	Ortalama değer (cfu)	Ortalama değer (log cfu)	Büyüme değeri
<b>0 saat</b>	4,64*10 <sup>9</sup>	9,67	---
<b>3 saat</b>	4,50*10 <sup>9</sup>	9,65	-2,94 (%)
<b>24 saat</b>	3,82*10 <sup>9</sup>	9,58	-17,65 (%)
	4,50*10 <sup>9</sup>		-0,08

**Not:** (+) olarak verilen % bakteri değerleri, bakteri sayısında artışı, (-) olarak verilen % bakteri değerleri ise bakteri sayısında azalmayı göstermektedir.

**Çizelge 3.6 : ATCC 35218 standardına göre test şartlarının genel özellikleri**

ASTM 2149 Test Yöntemine göre	
<b>Numune Ağırlığı</b>	100 mg
<b>Yıkama Sayısı</b>	---
<b>Yıkama Yöntemi</b>	---
<b>Bakteri Türü</b>	<i>Escherichia coli</i> (ATCC 35218)
<b>Bakteri Konsantrasyonu</b>	5,80*10 <sup>5</sup> cfu*/ml (log 5,76) (*cfu : Koloni oluşturan birim)
<b>İnkübasyon Sıcaklığı</b>	37 °C ± 1 °C
<b>İnkübasyon Süresi</b>	24 saat
<b>Numune Bilgisi</b>	Farklı özelliklerde üretilmiş yüzeyler
<b>Çalışma Tarihi</b>	01.10.2017

**Çizelge 3.7 :** ATCC 35218 standardına göre kontrol numunesinin büyüme değerleri

<i>Escherichia coli</i> (ATCC 35218)	Ortalama değer (cfu)	Ortalama değer (log cfu)	Büyüme değeri
0 saat	5,800*10 <sup>5</sup>		
	5,804*10 <sup>5</sup>	5,76	---
24 saat	1,03*10 <sup>6</sup>		78,43 (%)
	1,03*10 <sup>6</sup>	6,01	0,25

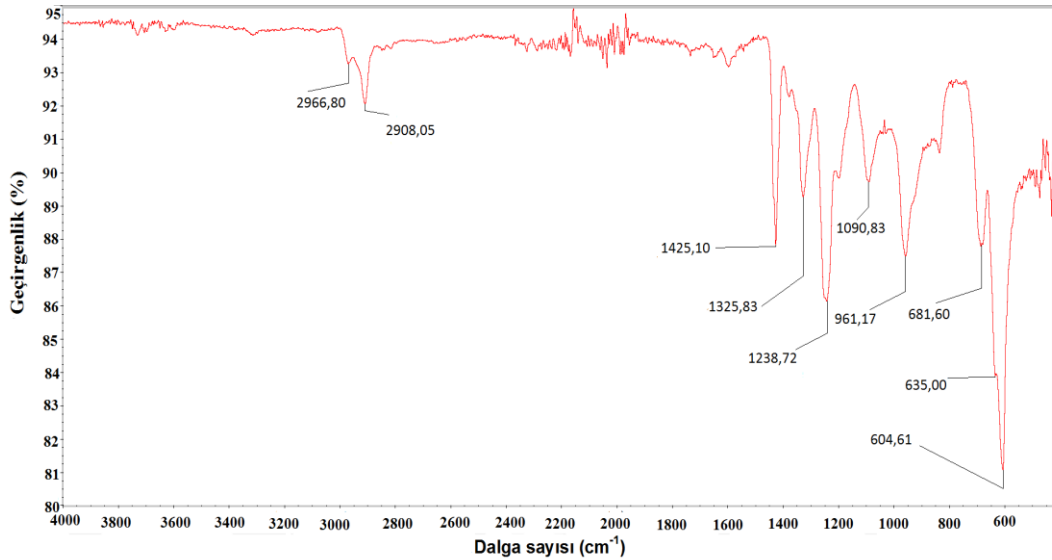
**Not:** (+) olarak verilen % bakteri değerleri, bakteri sayısında artışı, (-) olarak verilen % bakteri değerleri ise bakteri sayısında azalmayı göstermektedir.



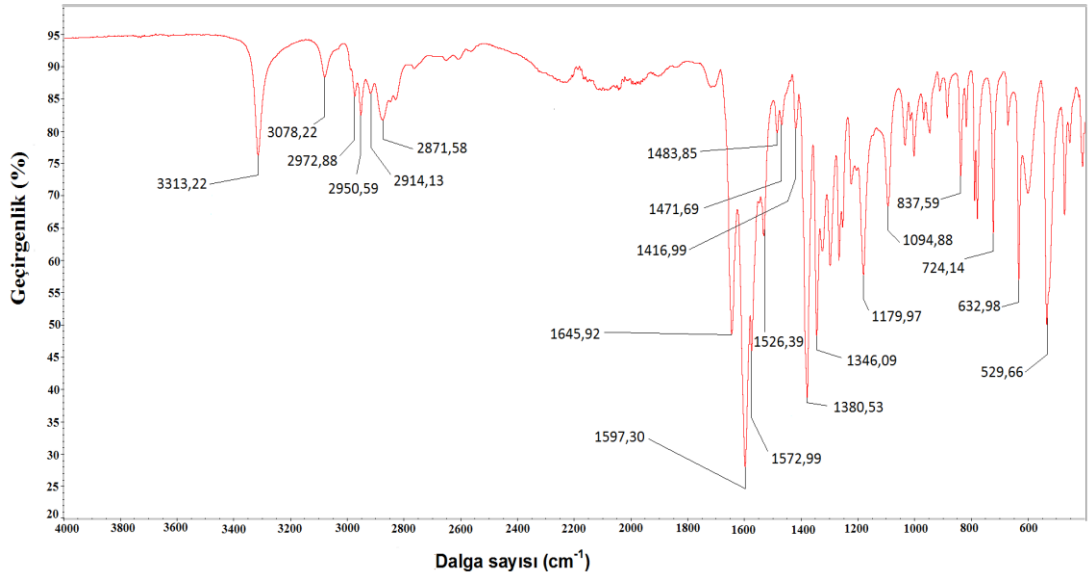
## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 4.1 FT-IR Spektrumları

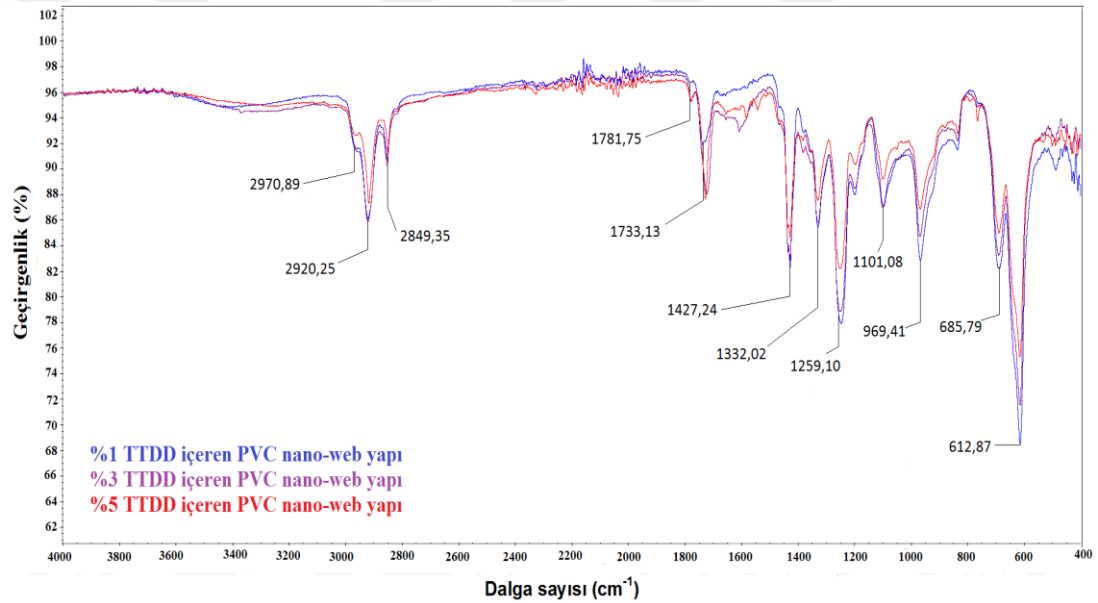
PVC içine TTDD'nin karışıp karışmadığının tespiti için FTIR analizi yapılmıştır. Yapılan FTIR analizinde moleküler bazda ham PVC ile TTDD katkılı PVC nano-web arasındaki farklar incelenmiştir. PVC'nin karakteristik piki olan  $681\text{ cm}^{-1}$  ve  $604\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler hem saf PVC'de hemde katkılı PVC'de mevcut olmasına karşın katkılı PVC'de şiddetinin düştüğü Şekil4.1 ve Şekil4.2'de görülmüştür. Katkılı PVC'de PVC moleküler yapısına ait olmayan piklerin oluştuğu Şekil4.2'de görülmüştür. Bu pikler  $3400\text{ cm}^{-1}$ 'deki OH piki,  $2853\text{ cm}^{-1}$ 'deki  $\text{CH}_3$  piki,  $1720\text{ cm}^{-1}$ 'deki ester moleküler yapıdaki C=O piki,  $1775\text{ cm}^{-1}$ 'deki imid piki,  $1467\text{ cm}^{-1}$ 'deki TTDD yapısından gelen pik gibi pikler TTDD'nin PVC mazleme yapsında yer aldığını göstermektedir. TTDD içeren PVC nano-web'lerin spektrumlarından TTDD oranı arttıkça PVC'nin karakteristik piki olan  $681\text{ cm}^{-1}$  ve  $604\text{ cm}^{-1}$  deki piklerin şiddetinin düştüğü, TTDD'den kaynaklı imid ve C=O pik şiddetlerinin arttığı Şekil 4.3'te görülmüştür.



Şekil 4.1: PVC toz FT-IR spektrumu.



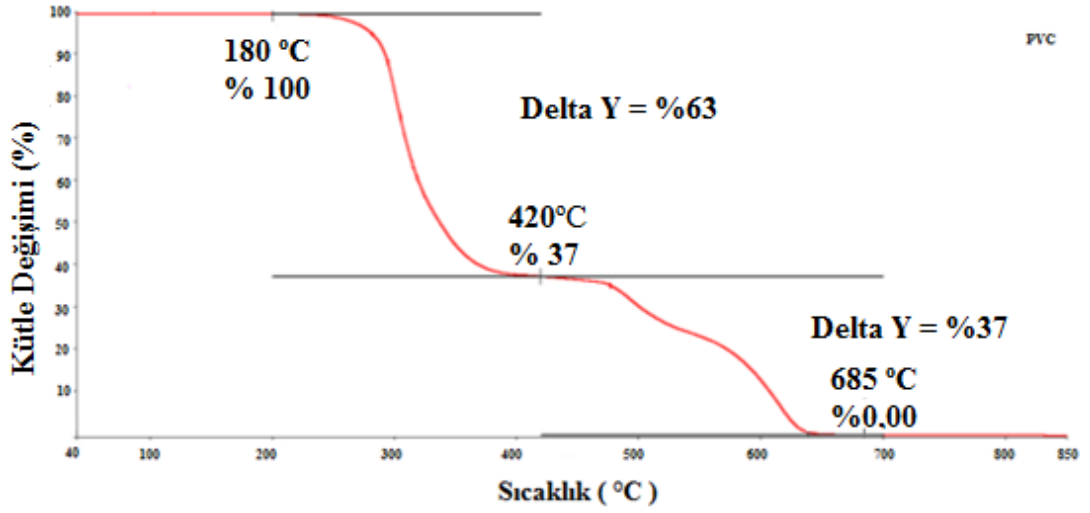
Şekil 4.2 : TTDD toz FT-IR spektrumu.



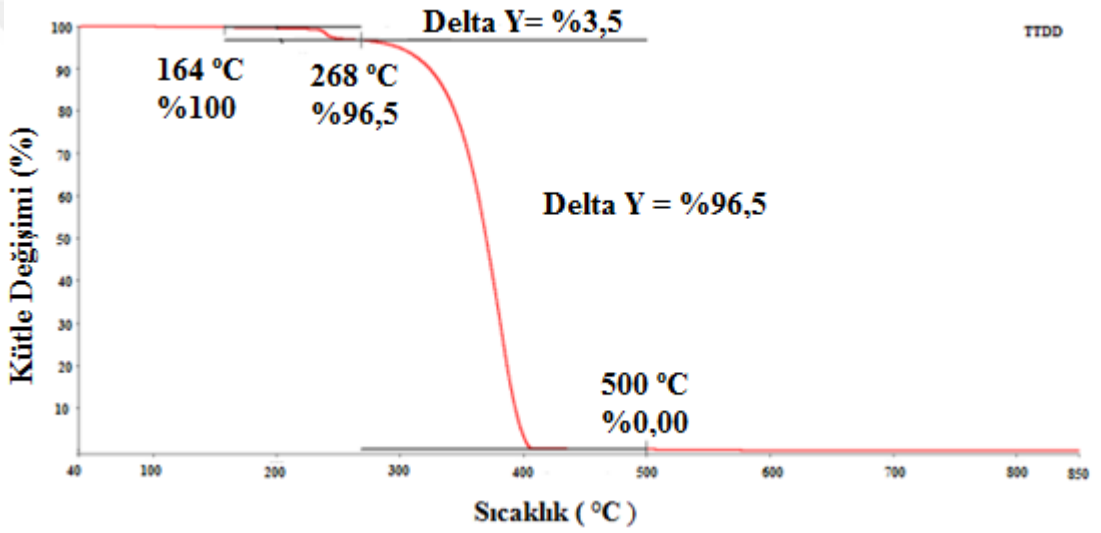
Şekil 4.3 : % 1, % 3, % 5 TTDD içeren nano-web PVC toplu FT-IR spektrumu.

#### 4.2 TGA Termogramları

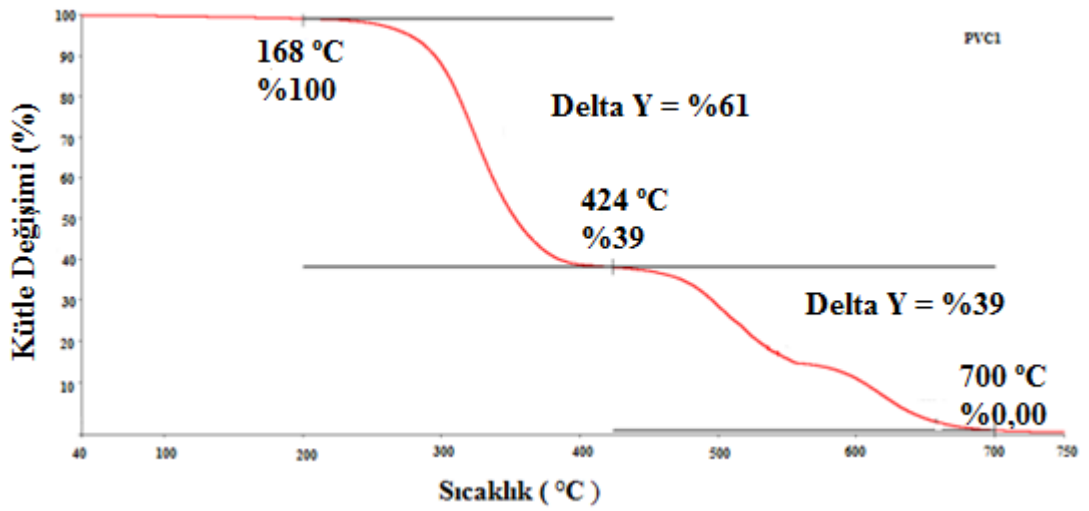
TGA termogramında ilk kırınım uçuların çıkışını, ikinci ve üçüncü kırınım polimerik yapının bozunmasını, son kırınım ise karbon siyahı veya piroliz olan malzemenin bozunmasını göstermektedir. 40 °C'den 600 °C'ye kadar azot gazı ortamında ısıtma sağlanmış 600 °C 'den 900 °C'ye kadar oksijen gazı ortamında yakma sağlanmıştır.



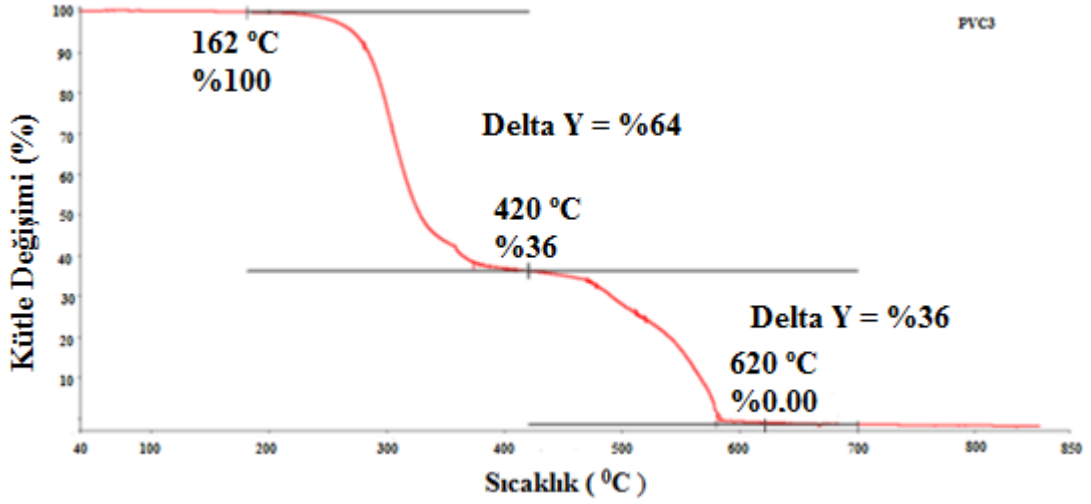
Şekil 4.4 : Toz halindeki PVC için TGA termogramı.



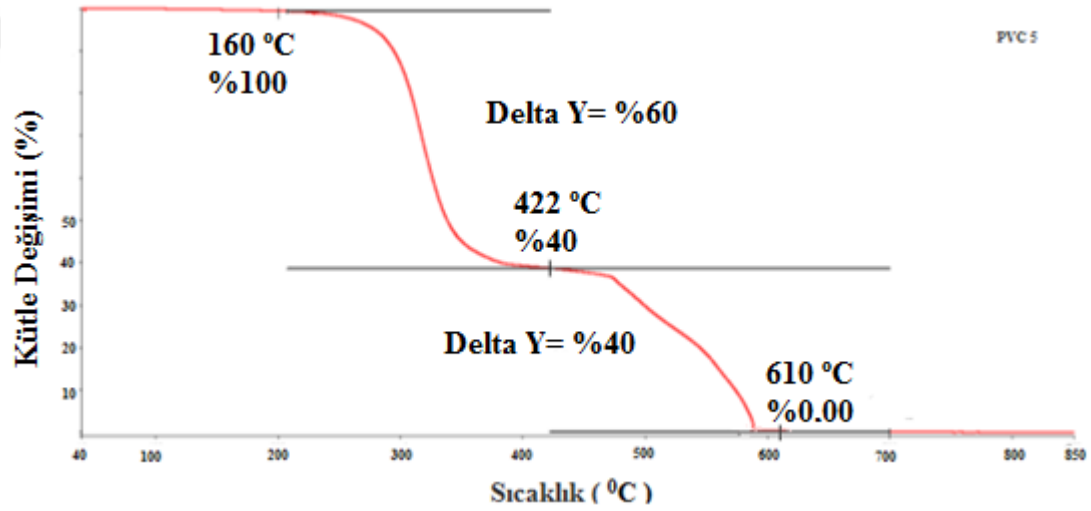
Şekil 4.5 : Toz halindeki TTDD için TGA termogramı.



Şekil 4.6 : %1 TTDD içeren PVC nano-web TGA termogramı.



Şekil 4.7 : %3 TTDD içeren PVC nano-web TGA termogramı.



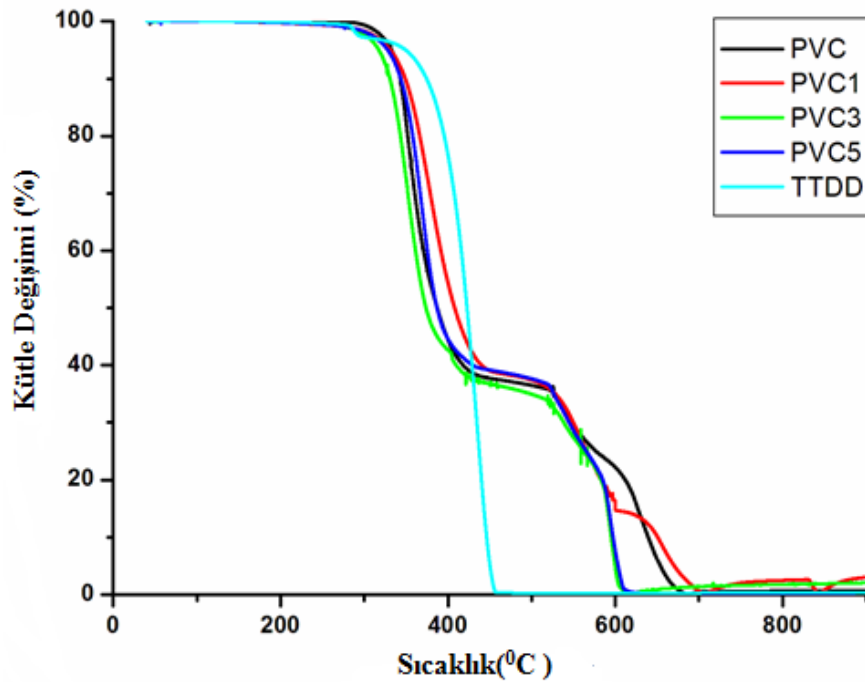
Şekil 4.8 : %5 TTDD içeren PVC nano-web TGA termogramı.

Tüm numunelerin yapısında uçucu madde olmadığından uçucu çıkışı görülmemiştir. Şekil 4.9'da ilk termal olay polimerin bozunmasıyla oluşmuştur. Numuneler inorganik katkı içermediğinden kül kalıntısında olmamıştır. (Termogramın sonlanma sıcaklığı 600-900 °C arası). Polimer bozunması TTDD, katkılı ve saf PVC lerde farklılık arz etmektedir. TTDD 164 °C sıcaklıkta bozunmaya başladığı, 460 °C sıcaklıkta bozunmanın tamamlandığı ve bu sıcaklıkta TTDD tamamen kütle kaybına uğradığı görülmüştür. PVC'nin 180 °C sıcaklıkta bozunmaya başladığı, 360 °C sıcaklıkta bozunma karakterinin değiştiği ve bozunma hızının düştüğü, 471 °C sıcaklıkta bozunma hızı tekrar artarak 685 °C sıcaklıkta bozunmanın tammalandığı görülmüştür. Bozunmanın tamamlandığı sıcaklıkta kütle kaybının %100 olduğu termogramlardan görülmektedir.

Chylinska ve arkadaşlarının yaptığı PVC katkılı N-Halaminli çalışmada TGA termogramlarına bakıldığında, bozunma başlangıç sıcaklığının aynı olduğu ancak ilk adımın 396 °C’de sonlanarak kütle kaybının %70 olduğu daha sonra da geri kalan kütle kaybının yaşanarak malzemenin %100 bozunduğunu görüyoruz. Katkı kondukça yaşanan tek değişimin bozunma başlangıç sıcaklığında olduğu diğer sıcaklık değerlerinin katkısız PVC ile aynı olduğunu gözlemlemekteyiz. Bu da elde ettiğimiz TGA termogramlarının diğer çalışmalarla uyumlu olduğunu göstermektedir [26].

**Çizelge 4.1 :** TGA bozunma sıcaklığı, yüzde kütle kaybı çizelgesi

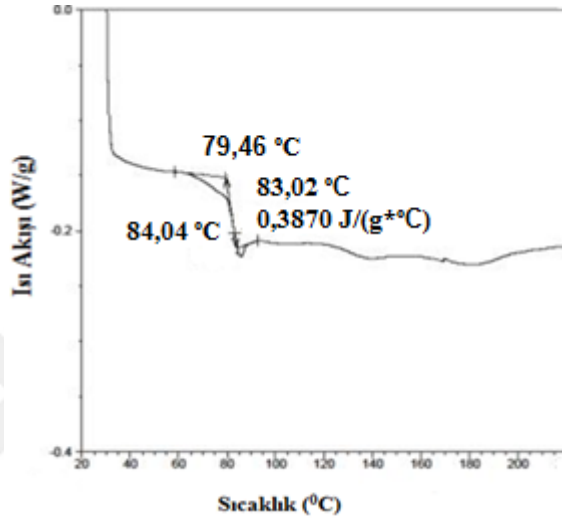
	<b>Bozunma Başlangıç Sıcaklığı (°C)</b>	<b>Bozunma Bitiş Sıcaklığı (°C)</b>	<b>Kütle kaybı (%)</b>
PVC	180 °C	420 °C	63
PVC	420 °C	685 °C	37
TTDD	164 °C	268 °C	3,5
TTDD	268 °C	460 °C	96,5
% 1 TTDD katkılı PVC	168 °C	424 °C	61
PVC	424 °C	700 °C	39
% 3 TTDD katkılı PVC	162 °C	420 °C	64
PVC	420 °C	620 °C	36
% 5 TTDD katkılı PVC	160 °C	422 °C	60
PVC	422 °C	610 °C	40



**Şekil 4.9:** Toplu halde tüm numuneleri içeren TGA termogramı.

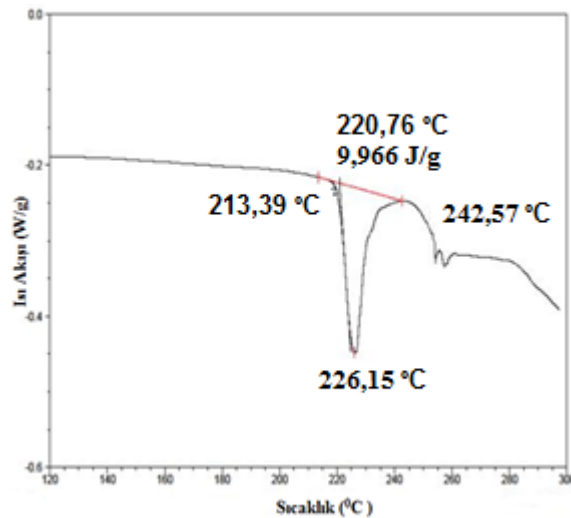
### 4.3 DSC Termogramları

PVC, % 1, % 3, % 5 TTDD içeren elektroçekilmiş PVC ve toz TTDD camlaşma ve erime sıcaklığının tespiti için DSC cihazı ile analiz edilmiştir. Her bir numuneye ait termogramlar aşağıda gösterildiği gibi elde edilmiştir. Bunun sonucu olarak PVC yapısına katılan TTDD N-halaminyle erime ve camlaşma sıcaklığındaki değişim gözlemlenmiştir.



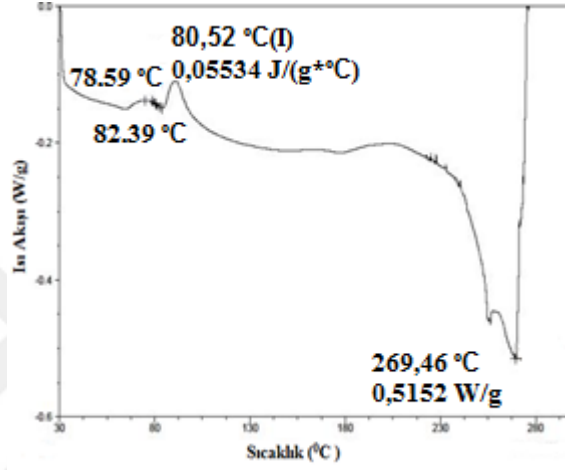
Şekil 4.10 : Toz halindeki PVC için DSC termogramları.

Şekil 4.10'da görüldüğü üzere saf PVC nin 83 °C camlı geçiş sıcaklığı olduğu DSC termogramından görülmektedir. PVC termogramında PVC amorf yapıda olduğundan herhangi bir erime piki gözlenmemiştir.



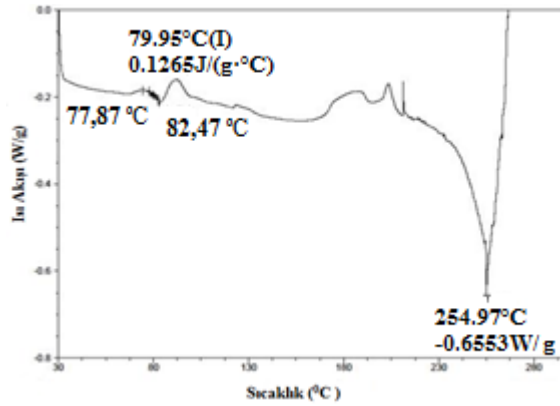
Şekil 4.11 : Toz halindeki TTDD için DSC termogramları.

Şekil 4.11’de verilen TTDD DSC termogramından, TTDD nin 213 °C civarında erime ısıl davranışının olduğu, 226 °C’de tamamen eriyik hale geldiği görülmektedir. 242 °C civarında camsı geçiş durumuna benzer basamak tipi bir termal olayın gözleendiği bunun da eriğik halindeki TTDD malzemenin ısı kapasitesindeki ( $C_p$ ) değişimden kaynaklandığı öngörüsü yapılmıştır. Benzer yapıdaki termal olayın PVC/TTDD karışımlarında da Şekil 4.13, Şekil 4.14, Şekil 4.15, Şekil 4.16’da görülmüştür. Buradaki şiddetin saf TDD ye göre daha yüksek olduğu termogramlarda görülmektedir.



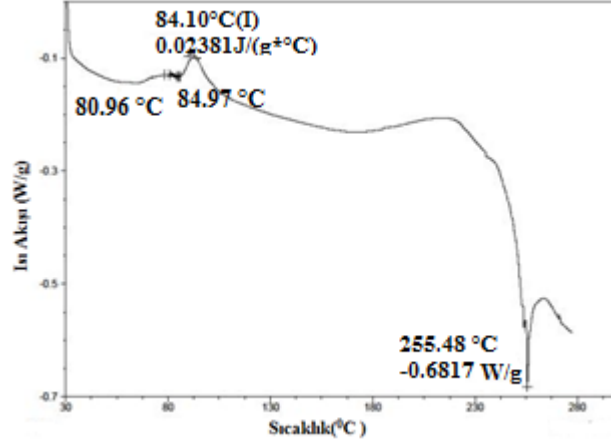
**Şekil 4.12 :** %1 TTDD içeren PVC nano-web için DSC termogramları.

Şekil 4.12’de %1 TTDD içeren PVC nano-web için 80,52 °C’de camsı geçiş sıcaklığı olduğu görülmüştür. TTDD katkısının PVC nin termal davranışı üzerindeki etkisi bu çözünürlükteki DSC cihazıyla tespit edilememiştir. Nedenin ise karışımdaki TTDD konsantrasyonun düşük olmasının olduğu düşünülmektedir. Saf TTDD de görülen 242 °C civarında oluşan basamak tipi ısıl olayın karışımda da olduğu görülmüştür.



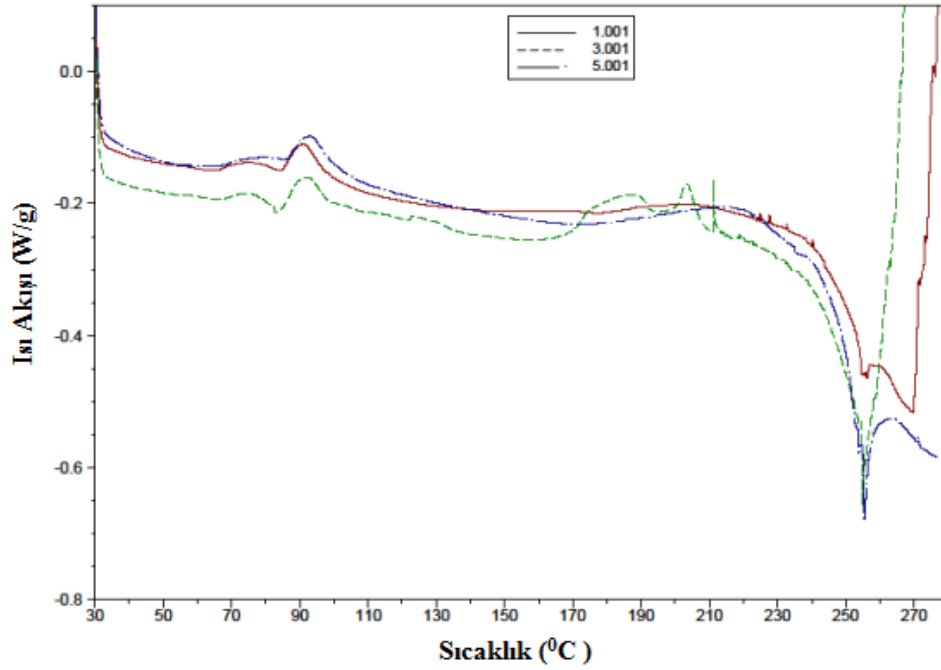
**Şekil 4.13:** %3 TTDD içeren PVC nano-web için DSC termogramları.

%3 TTDD içeren PVC nano-web için 79,95 °C de camsı geçiş sıcaklığı olduğu görülmüştür.



Şekil 4.14 : %5 TTDD içeren PVC nano-web için DSC termogramları.

%5 TTDD içeren PVC nano-web için 84,10 °C de camsı geçiş sıcaklığı olduğu görülmüştür.



Şekil 4.15 : %1, %3, %5 TTDD içeren tüm PVC numunelerin DSC termogramları.

Sonuç olarak TTDD katkısının PVC nin tyermal davranışı üzerine bariz bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Ancak TTDD'nin erime sıcaklığının yukarı sıcaklığında görülen basamk tipi termal olayın karışımında da şiddeti nartarak oluştuğu



görülmüştür. Söz konusu termal olayın malzemenin Cp özelliğindeki değişimden kaynaklandığı öngörülmüştür..

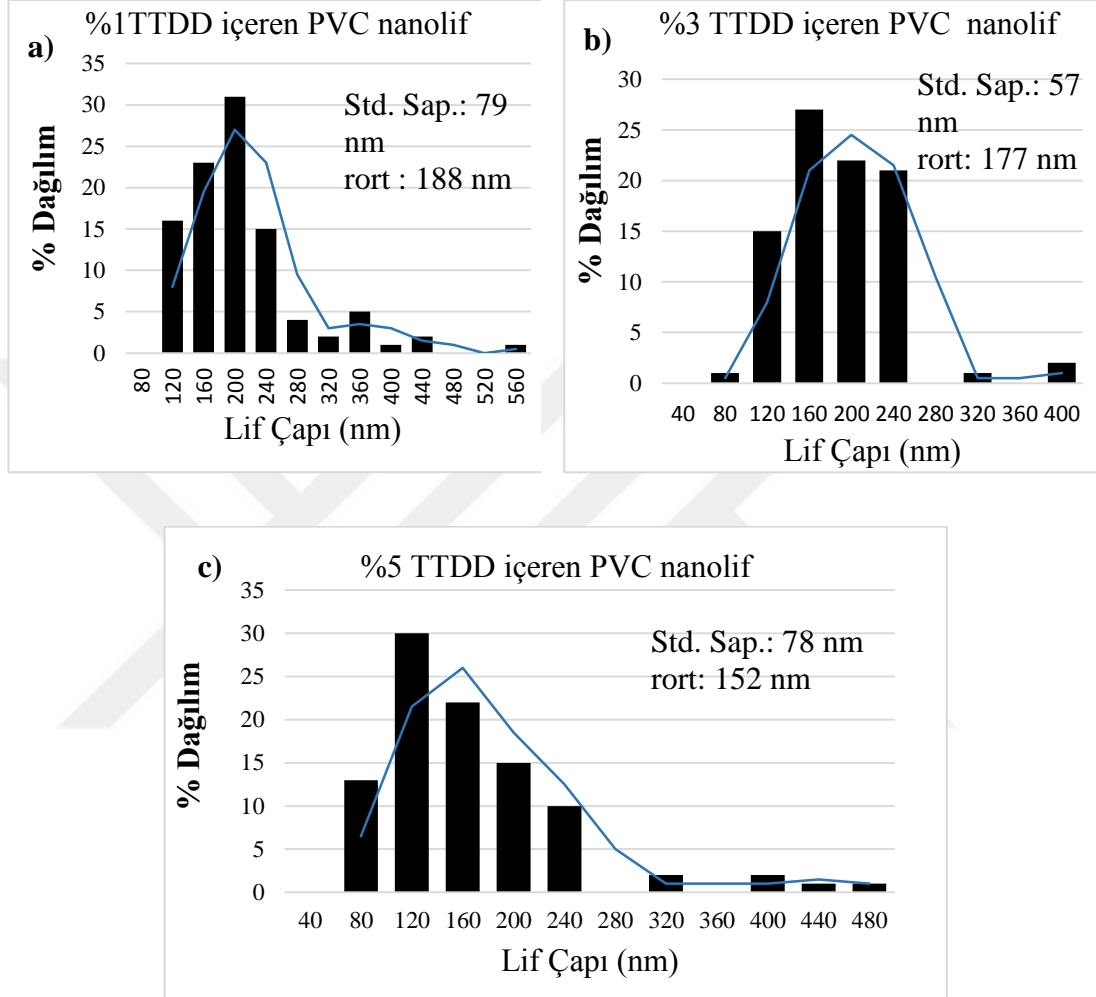
#### 4.4 SEM Analizi

SEM görüntüleri üzerinden İMAGE J programında her bir %TTDD içeren nano web yapı için 100 ayrı lif çapı ölçülmüş, Microsoft Excel programı üzerinde, elde edilmiş değerler girerek Şekil 4.16, Şekil 4.17, Şekil 4.18'deki gibi istatistiksel grafikler elde edilmiştir. Elde edilen verilere göre kullanılan N-halamin miktarı arttıkça nano-web yapıdaki lif çapının gittikçe azaldığı %1 TTDD içeren liflerde lif çapı ortalaması 188 nm, standart sapması 79 nm olarak hesaplanmıştır.%3 TTDD içeren liflerde lif çapı ortalaması 178 nm, standart sapması 57 nm olarak hesaplanmıştır. %5 TTDD içeren liflerde ise lif çapı ortalaması 152 nm, standart sapması 78 nm olarak hesaplanmıştır ortalama lif çapına bakıldığında en düşük lif çapı ortalamasının %5 TTDD içeren nano-web'lerde elde edildiği gözlenmiştir.

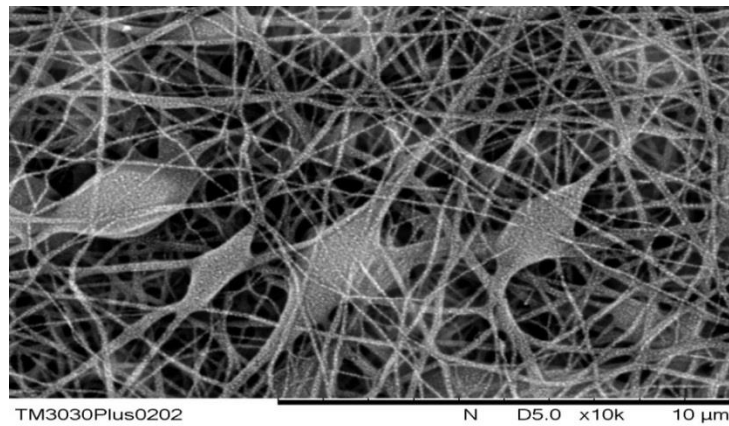
Lee ve arkadaşlarının yaptığı PVC nanoliflerde kullanılan DMF/THF oranı ve diğer parametrelerinin analiz edildiği çalışmada en düşük lif çapının sadece DMF'in çözücü olarak kullanıldığı mesafenin 10 cm seçildiği çalışmada 200 nm ortalama ile elde edilmiş.Tezde kullanılan çözelti oranına yakın yapılan çalışmada mesafenin jet toplayıcı arası mesafenin 15 cm seçildiği durumda ortalama lif çapının 400 nm olduğu söylenmiştir.Yapılan karşılaştırma ile seçilen parametrelerimiz ile sadece PVC nin çekildiği elektroçekim çözeltilisine göredaha ince lif çapları elde edilmiş bu da kullandığımız N-Halamin bileşiğinin viskoziteyi arttırarak daha ince liflerinin oluşmasına katkı sağlamıştır [64].

Öte yandan oluşturduğumuz nano-web yapıda boncuk oluşumunun da meydana geldiği görülmüş bunun da her bir %TTDD için gereken ağırlıkta lifi elde etmek için yaklaşık 8 saat gerektiğinden kullanılan ortam sıcaklığının ve nemin değişerek çözeltinin buharlaşmasının değişmesiyle jette tıkanmalara sebep olduğu, tıkanıldıktan sonra ani toplayıcı yüzeye temas eden liflerin birleşerek veya viskoziteleri değişerek birleşmelere sebep olduğu düşünülmektedir [42]. Ancak esas çalışma konusu antibakteriyel özellik olduğundan üzerinde durulmamıştır.

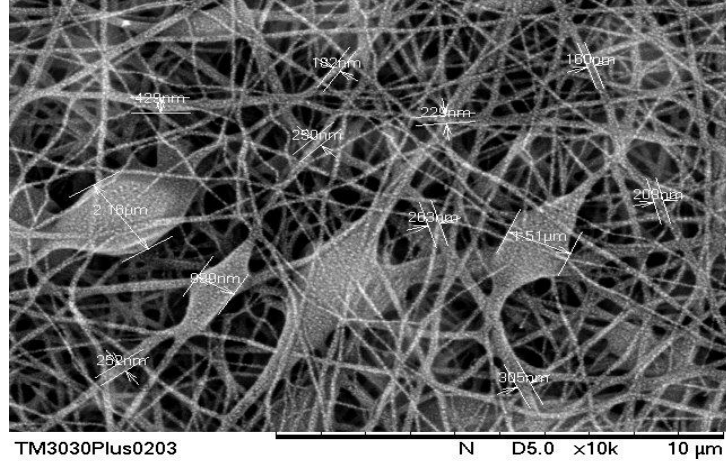
Kullanılan TTDD miktarı artmasıyla nano-web yapının oluşması anında şırıngadaki tıkanmaların daha az görüldüğü, daha kesintisiz bir lif olduğu gözlenmiştir. Kesintisiz lif oluşumun gerçekleşmesi çözeltideki TTDD oranı arttıkça daha düşük viskoziteli bir çözelti oluşmasından kaynaklanmaktadır.



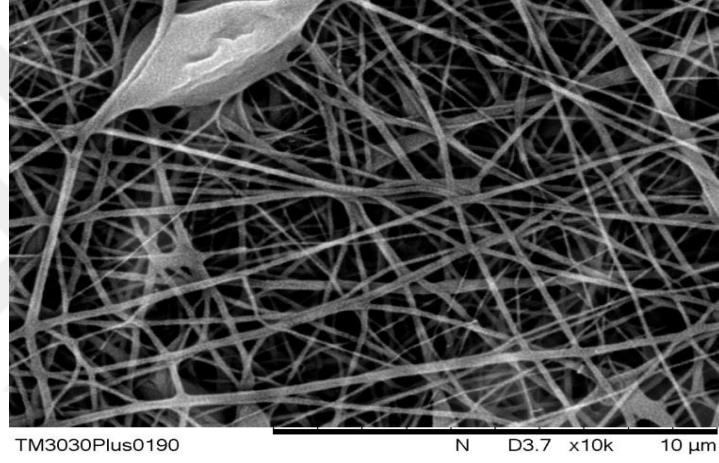
**Şekil 4.16 :** a) %1 TTDD içeren, b) %3 TTDD içeren, c) %5 TTDD içeren PVC nano-web yapının SEM çap ölçümleri istatistiksel grafiği



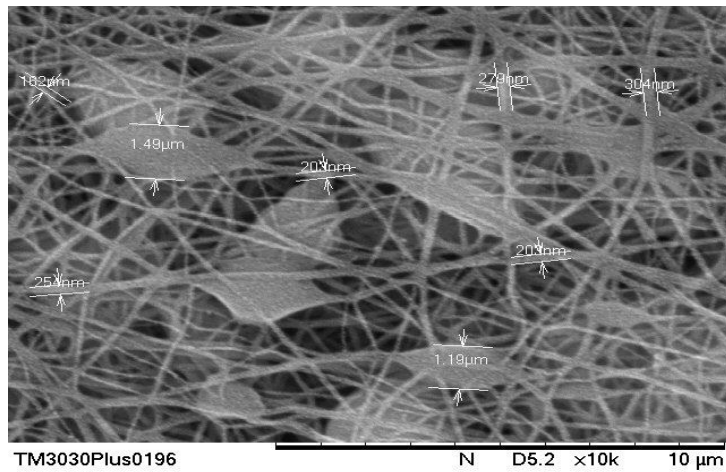
**Şekil 4.17 :** % 1 TTDD içeren nano-web yapı SEM görüntüsü.



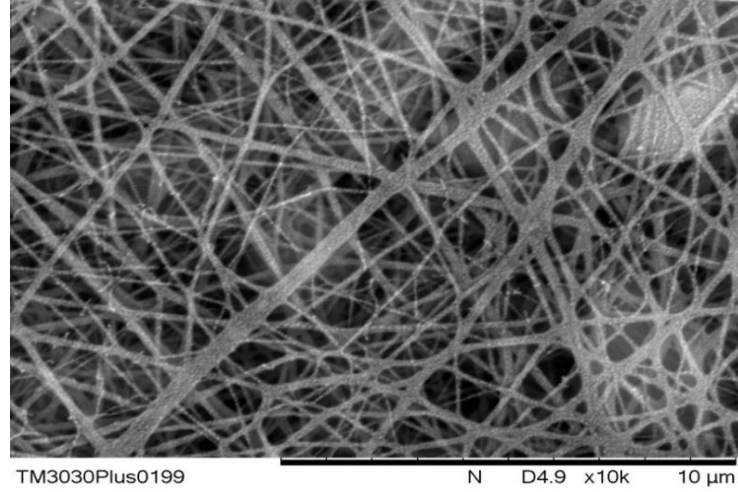
Şekil 4.18 : % 1 TTDD içeren nano-web yapı SEM lif çapı görüntüsü.



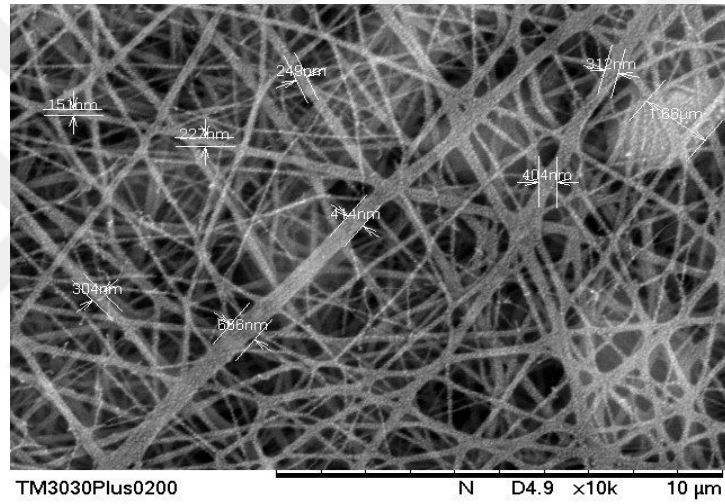
Şekil 4.19 : % 3 TTDD içeren nano-web yapı SEM görüntüsü.



Şekil 4.20 : % 3 TTDD içeren nano-web yapı lif çapı görüntüsü.



Şekil 4.21 : % 5 TTDD içeren nano-web yapı SEM görüntüsü.



Şekil 4.22 : % 5 TTDD içeren nano-web yapı lif çapı görüntüsü.

#### 4.5 İstatistiksel Analiz

Yapılan deneyler neticesinde elde edilen yüzde klor salınım oranları istatistiksel analiz programı SPSS’de yerine koyarak seçilmesi gereken parametrelerin değerleri hakkında fikir edinilmiştir. Tüm deneme çalışmalarından elde edilen numunelerin antibakteriyel testinin yapılmasındaki zorluktan dolayı seçilmiş örnekler bu testin uygulanması düşünüldüğünden istatistiksel veri analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda yapısında en fazla klor bulunduran örneklerin antibakteriyel testi yapılmıştır. Bu analiz ile pH, TTDD konsantrasyonu, süre ve ACE konsantrasyonu parametreleri bazında en yüksek klor içeren numuneler belirlenmiştir.

**Çizelge 4.2 :** İçeriğinde %1, %3, %5 TTDD bulunan PVC elektroçekimi yapılmış lif sırasıyla pH 5, pH 7, pH 12,4'te 6 saat %30 luk ACE çözeltisiyle mumaele edilmesi titrasyon sonuçları.

	6 saat % 30 ACE çözeltisiyle		
	1 % TTDD	3 % TTDD	5 % TTDD
pH 5	0,74	0,87	1,32
pH 7	0,75	0,83	1,10
pH 12,4	0,05	0,12	0,14

Kullanılacak deneysel parametre değerlerini bulmak amaçlı Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi sırasıyla pH 5, pH 7, pH 12,4 ve %1, %3, %5 TTDD oranı içerecek şekilde elektroçekilmiş PVC nano-web yapıları %30 ACE çözeltisiyle klorlanarak yapıya katılan klor miktarı, titrasyon yapılarak ölçülmüş Çizelge 4.2'deki sonuçlar elde edilmiştir.

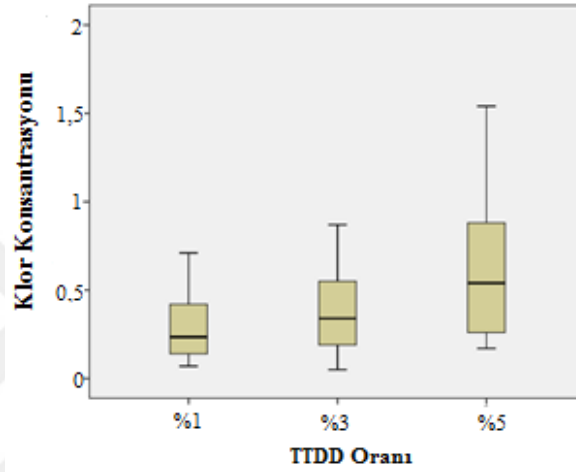
Ardından deney tasarımı için buradaki verilerden hareketle pH 5 ve pH 7'de en çok klorlamanın olduğu, pH 12,40'da da klorlamanın olduğu ancak miktarının gayet az olduğu görülmüştür. Çünkü Barnes ve arkadaşları yazdıkları makede 200 ppm ve aşığınsının bakteriyel deaktivasyona sebep olmadığı ve etkisiz olduğunu belirtmiştir [67]. Literatürdeki N-Halamin ile yapılan antibakteriyel etkinin görüldüğü çalışmalarda %0,20 ve üzeri klor alımının antibakteriyel etki sağladığı görülmüştür [68,69]. Buradan hareketle % TTDD oranı, konsantrasyon ve uygulama zamanıyla beraber klor alımındaki değişiklikler aşağıdaki Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'de olduğu gibi ölçülmüş Şekil 4.23, Şekil 4.24, Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'daki gibi istatistiksel grafikler elde edilmiştir.

**Çizelge 4.3 :** İçeriğinde %1, %3, %5 TTDD bulunan PVC elektroçekimi yapılmış lif sırasıyla 1-6-12 saat %10, %20, %40'luk ACE çözeltisiyle pH 5'te mumaele edilmesi titrasyon sonuçları

	%1 TTDD pH 5			%3 TTDD pH 5			%5 TTDD pH 5		
	1saat	6 saat	12 saat	1saat	6 saat	12 saat	1saat	6 saat	12 saat
10 %									
ACE	0,11	0,14	0,10	0,08	0,13	0,05	0,17	0,19	0,40
20 %									
ACE	0,33	0,29	0,22	0,34	0,27	0,20	0,32	0,88	0,60
40 %									
ACE	0,71	0,55	0,23	0,52	0,55	0,58	1,54	1,13	0,73

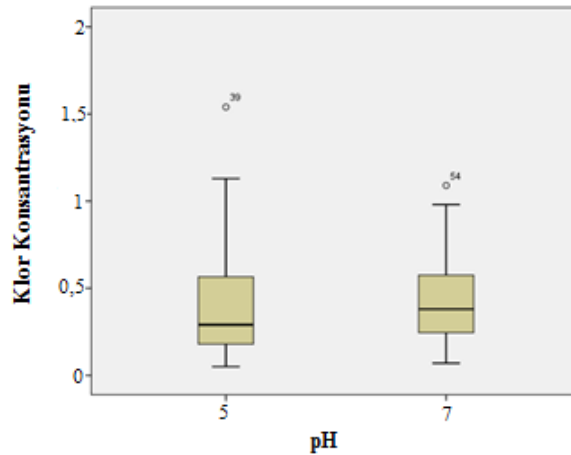
**Çizelge 4.4 :** İçerisinde %1, %3, %5 TTDD bulunan PVC elektroçekimi yapılmış lif sırasıyla 1-6-12 saat %10, %20, %40' lık ACE çözeltisiyle pH 7'de muamele edilmesi titrasyon sonuçları.

	%1 TTDD pH 7			%3 TTDD pH 7			%5 TTDD pH 7		
	1saat	6 saat	12 saat	1saat	6 saat	12 saat	1saat	6 saat	12 saat
10 %									
ACE	0,07	0,13	0,21	0,13	0,19	0,26	0,26	0,23	0,25
20 %									
ACE	0,24	0,26	0,27	0,34	0,38	0,47	0,61	0,48	0,47
40 %									
ACE	0,42	0,47	0,54	0,64	0,83	0,87	0,82	0,98	1,09



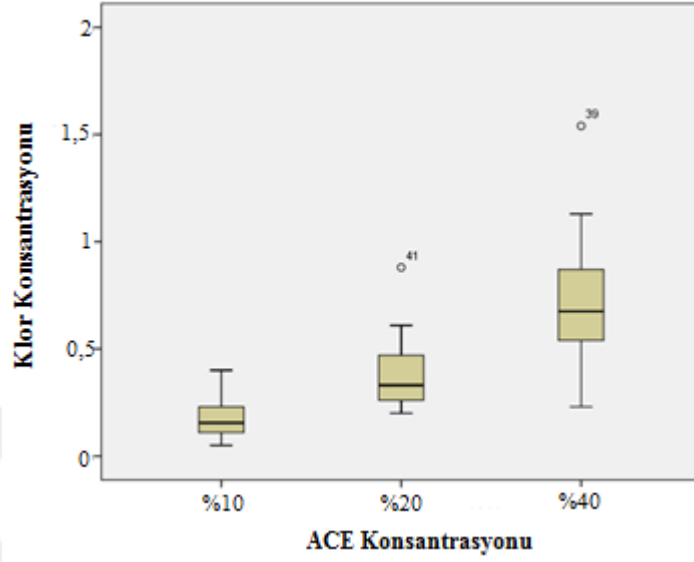
**Şekil 4.23 :** Deneysel sonuçlara göre TTDD oranı artışıyla klor konsantrasyonu arasındaki ilişkinin istatistiksel diyagramı.

Deneysel sonuçlarda istatistiksel verilerin oluşturulmasıyla Şekil 4.23'de görüldüğü üzere %TTDD oranı arttıkça klor alımı oranının arttığı gözlemlenmiştir. Klor alımının artmasında %TTDD oranı arttıkça daha ince lif oluşumunun gerçekleşmesinin ve lif gözenekliliğinin artmasının da etkili olduğu düşünülmektedir.



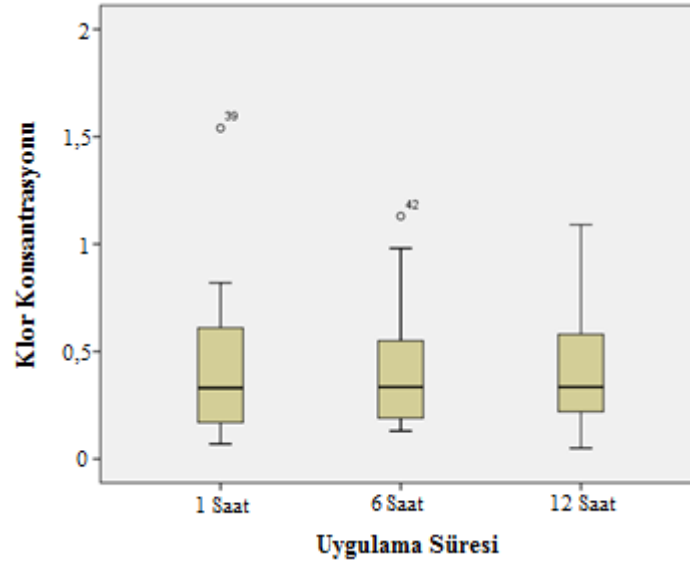
**Şekil 4.24 :** pH değişimiyle klor konsantrasyonu değişimi istatistiksel diyagramı.

Elde edilen istatistiksel diagramlar neticesinde Şekil 4.24’de görüldüğü üzere pH 5’te olan klor alımının pH 7’ye göre aralığının daha geniş olduğu, ancak pH 7’de elde edilen ortalamanın daha yüksek olduğu, buradan da pH 7’de yapılan klorlamaların daha stabil olduğu sonucuna varılmaktadır.



**Şekil 4.25 :** ACE konsantrasyonu değişimiyle klor konsantrasyonu arasındaki ilişkinin istatistiksel diyagramı.

Elde edilen klor konsantrasyonu ile muamele edilen ACE çözeltisi arasındaki ilişki verilerin SPSS programına girilmesiyle analiz edilmiş % ACE oranı arttıkça klor konsantrasyonun arttığı Şekil 4.25’deki sonuçlarla anlaşılmıştır.



**Şekil 4.26 :** Uygulama zamanı değişimiyle klor konsantrasyonu arasındaki ilişkinin istatistiksel diyagramı.

Şekil 4.26'deki diyagram ele alındığında klorlama işlem süresi ve klor oranı arasında doğrusal bir oran olmadığı süre artışı ile ortalama klor alım değerinin aynı kaldığı fakat dağılımın değiştiği görülmüştür.

#### 4.6 Antibakteriyel Analiz

Oluşturulan nano-web yapıların anti bakteriyel özelliklerinin tespiti maksadıyla ASTM 2149 standardına göre *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) hem de *Escherichia coli* (ATCC 35218) bakterileriyle her bir numune test edilmiştir. Test sonuçlarına göre

**Çizelge 4.5 :** %0 TTDD İçeren Numunenin Toplam Antibakteriyel Etkinliği.

<i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 6538)	Ortalama değer		Büyüme değeri
	(cfu)	(log cfu)	
	4,45*10 <sup>9</sup>		-3,92 (%)
<b>3 saat</b>	4,45*10 <sup>9</sup>	9,65	-0,02
	4,27*10 <sup>9</sup>		-7,84 (%)
<b>24 saat</b>	4,27*10 <sup>9</sup>	9,63	-0,04

**Not:** (+) olarak verilen % bakteri değerleri, bakteri sayısında artışı, (-) olarak verilen % bakteri değerleri ise bakteri sayısında azalmayı göstermektedir. (-)100 değeri, yüzey üzerinde bulunan tüm bakterilerin öldüğünü belirtmektedir.

%0 TTDD içeren nano-web numuneye, kantitatif olarak anti bakteriyel testler yapılmıştır. Çizelge 4.5'teki verilere göre numunenin *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) bakterisine karşı antibakteriyel etkinliğine sahip olmadığı görülmüştür.

**Çizelge 4.6 :** %1 TTDD pH 5 %10 ACE 1 saat Muamele Edilmiş Numunenin Toplam Antibakteriyel Etkinliği.

<i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 6538)	Ortalama değer		Büyüme değeri
	(cfu)	(log cfu)	
	4,41*10 <sup>9</sup>		-4,90 (%)
<b>3 saat</b>	4,41*10 <sup>9</sup>	9,64	-0,02
	5,45*10 <sup>8</sup>		-88,24 (%)
<b>24 saat</b>	5,45*10 <sup>8</sup>	8,74	-0,93

**Not:** (+) olarak verilen % bakteri değerleri, bakteri sayısında artışı, (-) olarak verilen % bakteri değerleri ise bakteri sayısında azalmayı göstermektedir. (-)100 değeri, yüzey üzerinde bulunan tüm bakterilerin öldüğünü belirtmektedir.

%1 TTDD içeren pH 5'te %10 luk ACE çözültüsüyle 1 saat muamele edilmiş nano-web numunenin, kantitatif olarak antibakteriyel testler yapıldığında Çizelge 4.6'da görüldüğü üzere numunenin *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) bakterisine karşı zayıf antibakteriyel etkinliğine sahip olduğu görülmüştür.



**Çizelge 4.7 :** %3 TTDD pH 5 %40 ACE 6 saat Muamele Edilmiş Numunenin Toplam Antibakteriyel Etkinliği.

<i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 6538)	Ortalama değer		Büyüme değeri
	(cfu)	(log cfu)	
	4,27*10 <sup>9</sup>		-7,84 (%)
<b>3 saat</b>	4,27*10 <sup>9</sup>	9,63	-0,04
	0,00*10 <sup>0</sup>		-100 (%)
<b>24 saat</b>	0,00*10 <sup>0</sup>	0,00	-9,67

**Not:** (+) olarak verilen % bakteri değerleri, bakteri sayısında artışı, (-) olarak verilen % bakteri değerleri ise bakteri sayısında azalmayı göstermektedir. (-)100 değeri, yüzey üzerinde bulunan tüm bakterilerin öldüğünü belirtmektedir.

%3 TTDD içeren pH 5'te %40 lık ACE çözeltilisinde 6 saat muamele edilmiş nano-web numuneye kantitatif olarak antibakteriyel testler yapılmış ve Çizelge 4.7'de görüldüğü üzere numunenin *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) bakterisine karşı güçlü antibakteriyel etkinliğine sahip olduğu görülmüştür.

**Çizelge 4.8 :** %5 TTDD pH 7 %40 ACE 6 saat Muamele Edilmiş Numunenin Toplam Antibakteriyel Etkinliği.

<i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 6538)	Ortalama değer		Büyüme değeri
	(cfu)	(log cfu)	
	0,00*10 <sup>0</sup>		-100 (%)
<b>3 saat</b>	0,00*10 <sup>0</sup>	0,00	-9,67
	0,00*10 <sup>0</sup>		-100 (%)
<b>24 saat</b>	0,00*10 <sup>0</sup>	0,00	-9,67

**Not:** (+) olarak verilen % bakteri değerleri, bakteri sayısında artışı, (-) olarak verilen % bakteri değerleri ise bakteri sayısında azalmayı göstermektedir. (-)100 değeri, yüzey üzerinde bulunan tüm bakterilerin öldüğünü belirtmektedir.

%5 TTDD içeren pH 7'de %40'lık ACE çözeltilisiyle 6 saat muamele edilmiş nano-web numunenin, kantitatif olarak antibakteriyel testler yapılmış ve Çizelge 4.8'de görüldüğü üzere numunenin *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) bakterisine karşı güçlü antibakteriyel etkinliğine sahip olduğu görülmüştür.

**Çizelge 4.9 :** %0 TTDD içeren numunenin *Escherichia coli*'ye karşı toplam antibakteriyel etkinliği.

<i>Escherichia coli</i> (ATCC 35218)	Ortalama değer		Büyüme değeri
	(cfu)	(log cfu)	
	1,09*10 <sup>6</sup>		88,24 (%)
<b>24 saat</b>	1,09*10 <sup>6</sup>	6,04	0,27

**Not:** (+) olarak verilen % bakteri değerleri, bakteri sayısında artışı, (-) olarak verilen % bakteri değerleri ise bakteri sayısında azalmayı göstermektedir. (-)100 değeri, yüzey üzerinde bulunan tüm bakterilerin öldüğünü belirtmektedir.

%0 TTDD içeren nano-web numuneye, kantitatif olarak antibakteriyel testler yapılmış ve Çizelge 4.9'da görüldüğü üzere numunenin *Escherichia coli* (ATCC 35218) bakterisine karşı antibakteriyel etkinliğine sahip olmadığı görülmüştür.

**Çizelge 4.10 :** %1 TTDD pH 5 %10 ACE 1 saat muamele edilmiş numunenin *Escherichia coli*'ye karşı toplam antibakteriyel etkinliği.

<i>Escherichia coli</i> (ATCC 35218)	Ortalama değer		Büyüme değeri
	(cfu)	(log cfu)	
	1,63*10 <sup>5</sup>		-71,76 (%)
<b>24 saat</b>	1,63*10 <sup>5</sup>	5,21	-0,55

**Not:** (+) olarak verilen % bakteri değerleri, bakteri sayısında artışı, (-) olarak verilen % bakteri değerleri ise bakteri sayısında azalmayı göstermektedir. (-)100 değeri, yüzey üzerinde bulunan tüm bakterilerin öldüğünü belirtmektedir.

%1 TTDD içeren pH 5'te %10'luk ACE çözeltilisiyle 1 saat muamele edilmiş nano-web numuneye, kantitatif olarak antibakteriyel testler yapılmış ve Çizelge 4.10'da görüldüğü üzere numunenin *Escherichia coli* (ATCC 35218) bakterisine karşı zayıf antibakteriyel etkinliğine sahip olduğu görülmüştür.

**Çizelge 4.11 :** %3 TTDD pH 5 %40 ACE 6 saat Muamele Edilmiş Numunenin *Escherichia coli*'ye karşı Toplam Antibakteriyel Etkinliği.

<i>Escherichia coli</i> (ATCC 35218)	Ortalama değer		Büyüme değeri
	(cfu)	(log cfu)	
	3,22*10 <sup>3</sup>		-99,44 (%)
<b>24 saat</b>	3,22*10 <sup>3</sup>	3,51	-2,25

**Not:** (+) olarak verilen % bakteri değerleri, bakteri sayısında artışı, (-) olarak verilen % bakteri değerleri ise bakteri sayısında azalmayı göstermektedir. (-)100 değeri, yüzey üzerinde bulunan tüm bakterilerin öldüğünü belirtmektedir.

%3 TTDD pH 5'te %40'luk ACE çözeltilisiyle 6 saat muamele edilmiş nano-web numuneye kantitatif olarak antibakteriyel testler yapılmış ve Çizelge 4.11'de görüldüğü üzere numunenin *Escherichia coli* (ATCC 35218) bakterisine karşı güçlü antibakteriyel etkinliğine sahip olduğu görülmüştür.

**Çizelge 4.12 :** %5 TTDD pH 5 % 40 ACE 6 saat muamele edilmiş numunenin *Escherichia coli*'ye karşı toplam antibakteriyel Etkinliği.

<i>Escherichia coli</i> (ATCC 35218)	Ortalama değer		Büyüme değeri
	(cfu)	(log cfu)	
	0,00*10 <sup>0</sup>		-100 (%)
<b>24 saat</b>	0,00*10 <sup>0</sup>	0,00	-5,76

**Not:** (+) olarak verilen % bakteri değerleri, bakteri sayısında artışı, (-) olarak verilen % bakteri değerleri ise bakteri sayısında azalmayı göstermektedir. (-)100 değeri, yüzey üzerinde bulunan tüm bakterilerin öldüğünü belirtmektedir.

%5 TTDD pH 5'te % 40'luk ACE çözültüsüyle 6 saat muamele edilmiş nano-web numuneye , kantitatif olarak antibakteriyel testler yapılmış ve Çizelge 4.12'de görüldüğü üzere numunemizin *Escherichia coli* (ATCC 35218) bakterisine karşı güçlü antibakteriyel etkinliğine sahip olduğu görülmüştür.

Yapılan testler neticesinde hem *Escherichia coli* hem de *Staphylococcus aureus* bakterisine karşı %3 ve %5 TTDD içeren nano-web yapı güçlü antibakteriyel etkiye sahiptir. Sayısal olarak %3 lük TTDD'ye sahip olan nano-web yapıda *Staphylococcus aureus*'un etkisi çok az daha fazla gibi olsa da bu önemli bir fark değildir. Yaptığımız çalışmaya benzer bir çalışma gerçekleştirmiş olan Chylinska ve arkadaşları ekstürde edilmiş PVC N-halamini ürettiklerinden antibakteriyel test için ISO 22196 plastik yüzeyler için antibakteriyel test yöntemini kullanmış, çalışmamızda kullandığımız ASTM 2139 standardına benzer şekilde bakteriler ile 24 saat muamele edilmiş, ve elde edilen sonuçlar neticesinde *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* bakterisine göre sayısal olarak nispi iyi sonuçlar elde etmiş gibi gözükse de yapılan ANOVA analiziyle aynı etkiye sahip olduğu söylenmiştir [26].

#### **4.7 Oluşturulan Nano-web'in Tekrar Klorlanabilirlik Analizi**

Seçilen 3 farklı konsantrasyonda ve en etkili olduğu düşünülen pH ve uygulama süresi zarfında klorlanan nano-weblerin tekrar klorlanabilirlikleri malzemenin uzun süre kullanılması açısından önemlidir. Bu amaçla kullanılan nano-weblerin tekrar klorlandığında yapının değişip değişmediği tekrar aynı miktar klor alıp alamadığını ölçmek için klorlama işlemi yapılmış, ardından titrasyon yapılarak hem üzerindeki klor giderilmiş hem de üzerindeki klor miktarı hakkında bilgi edinilmiştir. Titrasyon sonrası malzeme suyla yıkanmış kurutulmuş ardından belirtilen koşullarda tekrar klorlanmıştır.

Sonuç olarak görülmüştür ki 2.,3. ve sonraki yıkamalarda bağlanan klor miktarının sayısal olarak nisbi azaldığı, fakat meydana gelen bu değişimin çok önemli bir değişim olmadığı, malzemenin tekrar tekrar klorlanabildiği ve tekrar tekrar klorlandığında malzemenin tutabildiği yüzde klor miktarının antibakteriyel etki sağlamaya yetecek kadar olan, %0,20 CI oranının aşağısına 6 saat muamele edilen örneklerde inmediği gözlemlenmiştir [68,69]. Tekrar klorlama işlemine ait elde edilen sonuçlar Çizelge 4.13'de verilmiştir.

**Çizelge 4.13 :** Nano-web tekrar klorlanabilirlik analizi çizelgesi.

	% 1 TTDD pH 5 % 10 ACE konsantrasyonu ( 1 saat)	% 3 TTDD pH 5 % 40 ACE konsantrasyonu (6 saat)	% 5 TTDD pH 7 % 40 ACE konsantrasyonu (6 saat)
1.klorlama	0,11	0,55	0,95
2.klorlama	0,11	0,42	0,90
3.klorlama	0,11	0,36	0,83
4.klorlama	0,07	0,33	0,75

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada PVC'ye N-halamin TTDD katılarak nano-web yüzeyler elde edilmiş. Elde edilen malzemelerin FT-IR analizlerinde hem PVC hemde TTDD pikleri gözlemlenmiş buda TTDD ilaveli PVC nano-weblerin başarılı bir şekilde elde edildiğini göstermektedir.

Deneysel verilerin değerlendirilmesiyle en çok klor alımının sağlandığı yüzde TTDD oranı %5 iken, en düşük klor alımının sağlandığı TTDD oranı %1'dir. En çok klor alım değerlerine pH 5'te ulaşıldığı, fakat klor alım değerlerinin stabil olmadığı ve standart sapma değerlerinin yüksek olduğu görülmüştür. Diğer taraftan istatistiksel olarak pH 7'de standart sapmanın daha düşük olduğu ve klor alımı birbirine yakın değerlerde gerçekleştiği görülmüştür. Tüm pH 7 klor alımı değerlerinin ortalaması pH 5 klor alımı değerlerinin ortalamasından büyüktür. pH 7'de daha stabil bir klor alımı mevcuttur. En çok klor alımının sağlandığı yüzde ACE oranı %40'da sağlanırken, en az klor alımı %10 ACE konsantrasyonu ile muamele edilen çözeltilerde olmuştur. Uygulama zamanının arttırılması çözelti üzerinde pH'a göre ve ACE konsantrasyonuna göre farklı etki oluşturmaktadır. Çözeltiyi uygulama zamanının 12 saate çıkarılması pH 7'de klor konsantrasyonunu bütün %ACE konsantrasyonlarında az da olsa arttırıcı yönde bir etki yaparken; pH 5 için de aynı etkiyi görmekteyiz ancak, sadece %40 ACE konsantrasyonuna sahip çözeltilerin uygulama zamanı artışı klor konsantrasyonu oranını düşürerek diğer pH 5 %ACE konsantrasyonlarına göre farklı etki göstermektedir.

Bu çalışmanın sonucunda PVC'ye katılan N-halamin TTDD sayesinde nano-web yapıların oluşturulabildiği, oluşturulan bu nano-web yapıların antibakteriyel özellikte olduğu ve tekrar tekrar klorlanarak antibakteriyel özelliğini sürdürdüğü, eklenen ağırlıkça yüzde TTDD oranına bağlı olarak titrasyon sonucu elde edilen klor miktarının genelde arttığı, yapılan testler neticesinde eklenen yüzde TTDD oranının artmasıyla antibakteriyel özelliğinin de arttığı, yapılan DSC analizinde TTDD'nin

PVC'nin termal özelliklerinde bir miktar değişime neden olduğu ve neden olan bu değişimin çok fazla olmadığı görülmüştür.

Elde edilen deneysel veriler neticesinde PVC'den elde edilecek antibakteriyel nano-web yüzeyler için TTDD N-halaminin uygun olduğu, kullanım için yeterli klor salınımını gerçekleştirdiği ancak; elde edilen nano-web yapının standart çapta olmadığı zaman zaman boncuk oluşumunun meydana geldiği de görülmüş kullanılması durumunda bu problemin çözülmesi gerektiği değerlendirilmiş, esas çalışma konusu antibakteriyel özellik olduğundan üzerinde durulmamıştır.

Antibakteriyel özelliğinin tespiti için yapılan ASTM 2139 testi neticesinde %3 ve %5 TTDD N-halamin içeren bileşiklerde *E. Coli* ve *S. Aeurus* bakterilerine karşı güçlü antibakteriyel özellik gösterdiği görülmüştür.

Özellikle antibakteriyel etkinin gerektiği ve PVC'nin çokça kullanıldığı hastane ekipman, malzeme ve yüzeylerin kaplanmasında, özellikle yoğun bakım üniteleri yer kaplamalarında ve umumi kullanıma açık klozetlerde kullanılmasının uygun olabileceği değerlendirilmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] **Alberts, B., Johnson, A., Lewis J., Raff, M., Roberts, K.,Walter, P.** (2002). *Molecular Biology of Cell*. USA.: Garland Science
- [2] **Casadevall, A., Pirofski, L.** (2000). Host-Pathogen Interactions: Basic Concepts of Microbial Commensalism, Colonization, Infection, and Disease. *Infection and immunity*, 68(12), 6511–6518.
- [3] **Pamuk, O., Öndoğan, Z.** ( 2007). Cerrahi Personelin Ameliyat Önlükleri ile İlgili Görüşlerinin Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma, *Tekstil ve Konfeksiyon* 2/2008, 143.
- [4] **Plastik Endüstrisi Pazar Büyüklüğü Ve Tüketimi.** Erişim 8 Ekim 2017, <https://committee.iso.org/files/live/sites/tc61/files/The%20Plastic%20Industry%20Berlin%20Aug%202016%20-%20Copy.pdf>
- [5] **PVC Kullanımı.** Erişim 9 Ekim 2017, <http://www.engineering.com/DesignerEdge/DesignerEdgeArticles/ArticleID/7047/Cleaner-PVC-through-Engineering.aspx>
- [6] **PVC Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.** Erişim 9 Ekim 2017, <https://www.britannica.com/science/polyvinyl-chloride>
- [7] **Li, X., Xihong, Y., Jiang, Y., Ding, Y., Li, D.** (2009). Antimicrobial activities of ZnO powder-coated PVC film to inactivate food pathogens. *International journal of food science & technology* 44 (11) , 2161-2168.doi:10.1111/j.1365-2621.2009.02055.x
- [8] **Cushen, M., Kerry, J.,Morris, M.,Cruz-Romero, M., Cummins, E.** (2013). Migration and exposure assessment of silver from a PVC nanocomposite. *Food Chemistry* 139 (1), 389-397.doi:10.1016/j.foodchem.2013.01.045
- [9] **Lin, H., Xu Z., Wang, X., Long, J., Su, W., Fu, X., Lin, Q.** (2008). Photocatalytic and antibacterial properties of medical-grade PVC material coated with TiO<sub>2</sub> film. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 87(2), 425-431.doi: 10.1002/jbm.b.31120
- [10] **Bursa Teknik Üniversitesi, Lif ve Polimer Mühendisliği Bölümü.** (2016). *Yıldırım, K., Termoplastik Polimerler Ders Notları*, [PowerPoint Slaytları].
- [11] **Mark, F., H.** (2003). *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* third edition vol8,USA. John Wiley & Sons, Inc. doi:10.1002/0471440264
- [12] **PVC İstatistiksel Verileri.** Erişim 10 Mart 2018, [www.vinnolit.com/vinnolit.nsf/dkunststoffe-international-10-2016-polyvinyl-chloride-pvc-en\\$fileKunststoffe\\_Plastics%20World%20Market\\_P](http://www.vinnolit.com/vinnolit.nsf/dkunststoffe-international-10-2016-polyvinyl-chloride-pvc-en$fileKunststoffe_Plastics%20World%20Market_P)
- [13] **PVC Küresel Pazar Büyüklüğü.** Erişim 23 Eylül 2018, <https://www.statista.com/statistics/720296/global-polyvinyl-chloride-market-size-in-tons/>

- [14] **PVC Tarihi.** Erişim 21 Kasım 2018, <http://www.pvc.org/en/p/history>
- [15] **PVC Fiziksel Özellikleri.** Erişim 10 Mart 2018, <http://lrrpublic.cli.det.nsw.edu.au/lrrSecure/Sites/Web/6855A/PlasticsOperators/6855/6855A/polymers/upvc.pdf>
- [16] **PVC Kimyasal Dayanımı.** Erişim 23 Eylül 2018, <http://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/PVC.aspx>
- [17] **Patrick, S.,** (2004). *PVC Compounds And Processing* (p. 15). Shropshire, UK.: Rapra Publishing.
- [18] **Zhou, K., Jia, J., Li, X., Pang, X., Li, C., Zhou, J., Lou, G., Wei, F.** (2012). Continuous Vinyl Chloride Monomer Production By acetylene Hydrochlorination on Hg-free Bismuth Catalyst: From lab-scale Catalyst Characterization, Catalytic Evaluation to a Pilot-scale Trial by Circulating Regeneration in Coupled Fluidized Beds. *Fuel Processing Technology* 108, 12-18. doi:10.1016/j.
- [19] **Stuart, P.** (2005). *Practical Guide to Polyvinyl Chloride*. Shropshire, UK.: Smithers Rapra Publishing.
- [20] **Saeki, Y., Emura, T.** (2002). Technical progresses for PVC production. *Progress in polymer science*. 27,(10), 2055-2131. doi:10.1016/S0079-6700(02)00039-4
- [21] **Li, X., Xing, Y., Jiang, Y., Ding, Y., Li W.** (2009). Antimicrobial activities of ZnO powder-coated PVC film to inactivate food pathogens. *International Journal of Food Science and Technology*. 44 (11), 2161-2168. doi:10.1111/j.1365-2621.2009.02055.x
- [22] **Zampino, D., Ferreri, T., Puglisi, C., Mancuso M., Zaccone, R., Scaffaro, R., Bennardo, D.** (2011). PVC Silver Zeolite Composites with Antimicrobial Properties. *Journal of Materials Science*. 46, 6734. doi: 10.1007/s10853-011-5629-y
- [23] **Cushen, M., Kerry, J., Morris, M., Cruz-Romero, M., Cummins, E.** (2013). Migration and exposure assessment of silver from a PVC nanocomposite. *Food Chemistry*. 139,(1-4), 389-397. doi:10.1016/j.foodchem.2013.01.045
- [24] **Lin, H., Xu, Z., Wang, X., Long, J., Su, W., Fu, X., Lin, Q.** (2008). Photocatalytic and Antibacterial Properties of Medical-Grade PVC Material Coated With TiO<sub>2</sub> Film. *Journal of Biomedical Material Research Part B Applied Biomaterial*. 87B,(2), 425-431. doi:10.1002/jbm.b.31120
- [25] **Machovsky, M., Kuritka, I., Bazant, P., Vesela, D., Saha P.** (2014). Antibacterial Performance of ZnO-based Fillers with Mesoscale Structured Morphology in Model Medical PVC Composites. *Material Science and Engineering*. 41,70-77. doi:10.1016/j.msec.2014.04.034
- [26] **Chylinska, M., Kaczmarek, H., Burkowska, A., Walczak, M.** (2015). Novel Biocidal N-halamine Plastic Based on Poly(vinyl chloride) Preparation and Characteristics. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 28,124-130. doi: 10.1016/j.jiec.2015.02.007
- [27] **Kumar, S.** (2016). *Essentials of Microbiology*. New Delhi, India.: The Health Sciences Publisher
- [28] **Bursa Teknik Üniversitesi, Lif ve Polimer Mühendisliği Bölümü.** (2015). *Çerkez, İ., Functional Polymers Ders Notları*, [PowerPoint Slaytları].



- [29] **Mustafa, F.** (2017). *Study on the Antibacterial Activity of Liquid Hand-wash Containing Triclosan Against Clinical Samples* (Lisans bitirme tezi). Brac Üniversitesi Doğa bilimleri ve Matematik fakültesi Biyoteknoloji bölümü, Dhaka, Bangladeş.
- [30] **Simoncic, B., Tomsic, B.** (2010). Structures of Novel Antimicrobial Agents For Textiles –A Review. *Textile Research Journal*. 80(16), 1721-1737. doi:10.1177/0040517510363193
- [31] **Kitin Ve Kitosan Kimyasal Yapısı.** Erişim 7 Kasım 2018, [https://www.researchgate.net/Structure-of-chitin-and-chitosan\\_fig1\\_276857705](https://www.researchgate.net/Structure-of-chitin-and-chitosan_fig1_276857705)
- [32] **Divya, K., Vijayan, S., George, T. K., & Jisha, M. S.** (2017). Antimicrobial Properties of Chitosan Nanoparticles: Mode of Action and Factors Affecting Activity. *Fibers and Polymers*. 18(2), 221-230. doi:10.1007/s12221-017-6690-1
- [33] **Morais, D. S., Guedes, R. M., Lopes, M. A.** (2016). Antimicrobial Approaches For Textiles: From Research to Market. *Materials*, 9(6), 498. doi:10.3390/ma9060498
- [34] **Timofeeva, L., Kleshcheva, N.** (2011). Antimicrobial Polymers: Mechanism of Action, Factors of Activity, and Applications. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 89,(3), 475–492. doi:10.1007/s00253-010-2920-9
- [35] **Polihekzametilen Biguanidin Kimyasal Yapısı.** Erişim tarihi 15 Mart 2018, <http://www.wikizeroo.net/index.php?q=aHR0cHM6Ly9lbi53aWtpcGVkaWEub3JnL3dpa2kvUG9seWhleGFuaWRl>
- [36] **Dong, Q., Dong, A., Morigen.** (2015). Evaluation of Novel Antibacterial N-Halamine Nanoparticles Prodrugs towards Susceptibility of *Escherichia coli* Induced by DksA Protein. *Molecules*. 20(4), 7292-7308. doi:10.3390/molecules20047292
- [37] **Hui, F., Debiemme-Chouvy, C.** (2013). Antimicrobial N-Halamine Polymers and Coatings: A Review of Their Synthesis, Characterization, and Applications. *Bio Macromolecules*. 14,(3), 585-601. doi:10.1021/bm301980q
- [38] **Ramakrishna, S.** (2005). An Introduction to Elektrospinning and Nanofibers. Singapore.: World Scientific.
- [39] **Shenoy, S., L., Bates, W. D., Frisch, H. L., Wnek, G. E.** (2005). Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: good solvent, non-specific polymer-polymer interaction limit. *Polymer*. 46, (10), 3372-3384. doi:10.1016/j.polymer.2005.03.011
- [40] **Kameoka, J., Orth, R., Yang, Y., Czaplewski, D., Mathers, R., Coates, G., Craighead, H. G.** (2003). A scanning tip electrospinning source for deposition of oriented nanofibres. *Nanotechnology*. 14, (10), 1124-1129.
- [41] **Zhong, X. H., Kim, K. S., Fang, D. F., Ran, S. F., Hsiao, B. S., Chu, B.** (2002). Structure and process relationship of Electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *Polymer*. 43,(16), 4403-4412. doi:10.1016/S0032-3861(02)00275-6
- [42] **Fong, H., Chun, I., Reneker, D.H.** (1999). Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer*. 40,(16), 4585-4592. doi:10.1016/S0032-3861(99)00068-3
- [43] **Zeng, J., Xu, X., Chen, X., Liang, Q., Bian, X., Yang, L., Jing, X.** (2003). Biodegradable Electrospun Fibers for Drug Delivery. *Journal of Controlled Release*. 92,(3), 227-231. doi:10.1016/S0168-3659(03)00372-9

- [44] **Choi, S. S., Lee, S. G., Im, S. S., Kim, S. H., Joo, Y. L.** (2003). Silica nanofibers from electrospinning/sol-gel process. *Journal of Materials Science Letters*.22(12), 891-893.
- [45] **Son, W. K., Youk, J. H., Lee, T. S., Park, W. H.** (2004). The Effects of Solution Properties and Polyelectrolyte on Electrospinning of Ultrafine Poly(ethylene oxide)Fibers. *Polymer*. 45, (9), 2959-2966. doi:10.1016/j.polymer.2004.03.006
- [46] **Li, D., Wang, Y., Xia, Y.** (2003). Electrospinning of polymeric and ceramic nanofibers as uniaxially aligned arrays. *Nano Letters*. 3, (8), 1167-1171.doi:10.1021/nl0344256
- [47] **Hsu, C. M., Shivakumar, S.** (2004). N,N-Dimethylformamide Additions to the Solution for the Electrospinning of Poly( $\epsilon$ -caprolactone) Nanofibers. *Macromolar Material Engineering*. 289,(4), 334-340.doi: 10.1002/mame.200300224
- [48] **Taylor, I. G.** (1964). Disintegration of Water Drops in an Electric Field. *Proceedings of The Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. 280,(1382), 383-397. doi:10.1098/rspa.1964.0151
- [49] **Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J., Harris, D., Tan, N. C. B.** (2001). The Effect of Processing Variables on The Morphology of Electrospun Nanofibers and Textiles.*Polymer*. 42,(1), 261-272. doi:10.1016/S0032-3861(00)00250-0
- [50] **Zhao, S. L., Wu, X. H., Wang, L. G., Huang, Y.** (2004). Electrospinning of Ethyl-Cyanoethyl Cellulose/Tetrahydrofuran Solutions. *Journal of Applied Polymer Science*. 91,(1), 242-246. doi:10.1002/app.13196
- [51] **Rutledge, G. C., Li, Y., Fridrikh, S., Warner, S. B., Kalayci, V. E., Patra, P.** (2000). Electrostatic Spinning and Properties of Ultrafine Fibers, National Textile Center,2000 Annual Report (M98-D01). National Textile Center, pp. 1-10
- [52] **Yuan, X., Zhang, Y., Dong, C.,Sheng, J.** (2005). Morphology of Ultrafine Polysulfone Fibers Prepared by Electrospinning. *Polymer International*.53,(11), 1704-1710. doi:10.1002/pi.1538
- [53] **Demir, M. M., Yilgör, I., Yilgör, E., Erman, B.** (2002). Electrospinning of Polyurethane Fibers. *Polymer*. 43,(11),3303-3309.doi: 10.1016/S0032-3861(02)00136-2
- [54] **Kessick, R.,Tepper, G.** (2004). Microscale polymeric helical structures produced by electrospinning. *Applied Physics Letters*.,84,(23), 4807-4809. doi:10.1063/1.1762704
- [55] **Liu, H. Q., Hiseh, Y. L.** (2002). Ultrafine Fibrous Cellulose Membranes from Electrospinning of Cellulose acetate. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*. 40,(18), 2119-2129. doi:10.1002/polb.10261
- [56] **Mao, Y., Gleason, K.K.** (2004). Hot Filament Chemical Vapor Deposition of Poly(glycidyl methacrylate) Thin Films Using Tret-Butyl Peroxide as an Initiator. *Lagmuir*. 20,(6),2484-2488. doi:10.1021/la0359427
- [57] **Buchko, C. J., Chen, L. C., Shen, Y., Martin, D. C.** (1999). Processing and Microstructural Characterization of Porous Biocompatible Protein Polymer thin Films. *Polymer* .40, (26),7397-7407. doi:10.1016/S0032-3861(98)00866-0
- [58] **Megelski, S., Stephens, J. S., Chase, D. B., Rabolt, J. F.** (2002). Micro and Nanostructured Surface Morphology on Electrospun Polymer Fibers. *Macromolecules*. 35,(26),8456-8466. dio:10.1021/ma020444a

- [59] **Bognitzki, M., Czado, W., Frese, T., Schaper, A., Hellwig, M., Steinhart, M., Greiner, A., Wendorff, J. H.** (2001). Nanostructured Fibers Via Electrospinning. *Advanced Materials*. 13, (1), 70-72. doi: 10.1002/1521-4095(200101)13:1<70::AID-ADMA70>3.0.CO;2-H
- [60] **Casper, C. L., Stephens, J. S., Tassi, N. G., Chase, D. B., Rabolt, J. F.** (2004). Controlling Surface Morphology Of Electrospun Polystyrene Fibers: Effect of Humidity and Molecular Weight in The Electrospinning Process. *Macromolecules*.37,(2), 573-578. doi:10.1021/ma0351975
- [61] **Baumgarten, P. K.,** (1971). Electrostatic Spinning of Acrylic Microfibers. *Journal of Colloid and Interface Science*.36,(1), 71-79. doi:10.1016/0021-9797(71)90241-4
- [62] **Ren, X. , Kocer, H. B., Worley, S. D., Broughton, R. M., Huang, T. S.** (2012) Biocidal Nanofibers via Electrospinning . *Journal of Applied Polymer Science*. 127,(4), 3192-3197. doi:10.1002/app.37731
- [63] **Ren, X., Akdag, A., Kocer, H. B., Worley, S. D., Broughton, R. M., Huang, T. S.** (2009). N-Halamine-coated Cotton for Antimicrobial and Detoxification Applications. *Carbohydrate Polymers*, 78,(2), 220-226. doi:10.1016/j.carbpol.2009.03.029
- [64] **Lee, K. H., Kim, H. Y., La, Y. M., Lee, D. R., Sung, N. H.** (2002). Influence of a Mixing Solvent With Tetrahydrofuran and N, N-dimethylformamide on Electrospun Poly (vinyl chloride) Nonwoven Mats. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 40,(19), 2259-2268. doi:10.1002/polb.10293
- [65] **Sandstrom, A., Sun, G., Morshed, M.** (2007). Biocidal Aramide Fabrics For Emergency Responders: Formation And Properties of Aramide Halamine. *Textile research journal*, 77,(8), 591-596. doi:10.1177/0040517507078240
- [66] **Liang, J., Chen, Y., Barnes, K., Wu, R., Worley, S. D., Huang, T. S.** (2006). N-halamine/quat Siloxane Copolymers For Use In Biocidal Coatings. *Biomaterials*, 27,(11), 2495-2501. doi:10.1016/j.biomaterials.2005.11.020
- [67] **Barnes, K., Liang, J., Worley, S. D., Lee, J., Broughton, R. M., Huang, T. S.** (2007). Modification of Silica Gel, Cellulose, And Polyurethane With a Sterically Hindered N-halamine Moiety to Produce Antimicrobial Activity. *Journal of applied polymer science*, 105,(4), 2306-2313. doi:10.1002/app.26280
- [68] **Du, J., Luo, X., Zhang, L., Liu, Y., Li, R., Ren, X., Huang, T. S.** (2016). Emulsion Polymerization of N-halamine Polymer For Antibacterial Polypropylene. *Textile Research Journal*, 86,(15), 1597-1605. doi:10.1177/0040517515596931
- [69] **Chen, Y., Zhang, Q., Han, Q., Mi, Y., Sun, S., Feng, C., Yang, C.** (2017). Synthesis of Polysiloxane With 5, 5-dimethylhydantoin-based N-halamine Pendants for Biocidal Functionalization of Polyethylene by Supercritical Impregnation. *Journal of Applied Polymer Science*, 134,(17) . doi:10.1002/app.44721

## ÖZGEÇMİŞ

**Ad-Soyad** : Batuhan Çobanoğlu  
**Dođum Tarihi ve Yeri** : 13.12.1988 Bursa  
**E-posta** : cobanoglubatuhan@gmail.com

## ÖĐRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2015, Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği