

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Antibakteriyel Poliakrilonitril Nanofiberlerin Geliştirilmesi



YÜKSEK LİSANS TEZİ

Oğuz Emre AKSOY

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

AĞUSTOS 2018

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Antibakteriyel Poliakrilonitril Nanoliflerin Geliştirilmesi

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Oğuz Emre AKSOY
(152080304)**

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ayşe ÇELİK BEDELOĞLU

AĞUSTOS 2018

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 152080304 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Oğuz Emre AKSOY, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "Antibakteriyel Poliakrilonitril Nanoliflerin Geliştirilmesi" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Ayşe ÇELİK BEDELOĞLU**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Hasan Basri KOÇER**
Bursa Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Mehmet ORHAN
Uludağ Üniversitesi

Savunma Tarihi : 14 Ağustos 2018

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: Oğuz Emre AKSOY

İmzası :

ÖNSÖZ

Çalışmalarım ve öğrenim hayatım boyunca her açıdan desteklerini hissettiğim tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu çalışmada emeklerime öncülük eden başta danışmanım Doç. Dr. Ayşe ÇELİK BEDELOĞLU olmak üzere maddi ve manevi hiç bir destekten kaçınmayan ve her zaman yanımda olan çalışma arkadaşlarım ve Bursa Teknik Üniversitesi'nin değerli öğretim üyelerine şükranlarımı sunarım.

Ağustos 2018

Oğuz Emre AKSOY

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vi
KISALTMALAR	viii
SEMBOLLER	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ	xi
ÖZET	xii
SUMMARY	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1 Nanolifler	3
1.2 Elektroüretim	4
1.2.1 Tarihçe	5
1.2.2 Yöntem	9
1.2.3 Parametreler	10
1.3 Bakteriler ve Antibakteriyel Ajanlar	11
1.3.1 Bakteri Türleri	12
1.3.2 Antibakteriyel Özellik	13
1.3.3 Antibakteriyel Ajanlar	14
1.3.4 Antibakteriyel Nanolif Uygulamaları	17
1.4 Literatür Özeti	18
1.5 Amaç ve Kapsam	19
1.6 Hipotez	19
2. MALZEME VE METOD	20
2.1 Kullanılan Malzemeler	20
2.2 Nanolif Eldesi	20
2.3 Nanoliflerin Hidrolizi ve Klorlanması	21
2.4 Nanoliflerin Karakterizasyonu	21
2.5 Stabilite Testleri	22
2.5.1 Tekrarlı Klorlama	23
2.5.2 Işık Haslığı	23
2.6 Mekanik Testler	23
2.7 Termal Analizler	23
2.8 Antibakteriyel Özelliğin Etkinlik Uygulaması	24
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	26
3.1 Nanoliflerin Özelliklerine Etki Eden Unsurlar	26
3.2 Hidroliz ve Klor Yüklemeleri	27
3.3 Yüzey Karakterizasyonu	29
3.4 Antibakteriyel Fonksiyonun Stabilitesi	30
3.5 Mekanik Özellikler	32
3.6 Termal Analizler	34

3.7 Antibakteriyel Aktivite.....	36
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	38
KAYNAKLAR	39
ÖZGEÇMİŞ	47



KISALTMALAR

FT-IR	: Fourier transform infrared spektrofotometre
TGA	: Termal gravimetrik analiz
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetri
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
UV	: Morötesi (Ultraviole)
1-D	: 1 Boyutlu
3-D	: 3 Boyutlu
WAXD	: Geniş açılı x-ışını kırınımı
PAN	: Poliakrilonitril
DMF	: N,N-Dimetil formamid
QASs	: Kuaterner amonyum tuzları
N	: Azot
Cl	: Klor
KOH	: Potasyum hidroksit
NaClO	: Sodyum hipoklorit
S. aureus	: Staphylococcus aureus (ATCC 6538)
E. coli	: Escherichia coli (ATCC 35218)
ASTM	: American Society for Testing and Materials

SEMBOLLER

cP	: centipoise
cm	: santimetre
μm	: mikrometre
nm	: nanometre
mL	: mikrolitre
kV	: kilovolt
μS/cm	: microSiemens/cm
μA	: mikroamper
kN	: kilonewton
N	: normalite
pH	: ortamın asit baz ölçüsü
$^{\circ}$C	: santigrad
dk	: dakika
%	: yüzde

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1 : Elektroüretim işlem parametrelerinin nanolif çapına etkileri.....	10
Çizelge 3.1 : Banyonun pH değerinin klor yüklemesine etkisi (% , 35 °C).....	28
Çizelge 3.2 : Klorlanmış nanoliflere ışığın etkisi (% , 25 °C).....	31
Çizelge 3.3 : Tekrarlı klorlama (% , 35 °C).....	32
Çizelge 3.4 : Klorlanmış nanoliflerin antibakteriyel aktiviteleri	37



ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 : Formhals tarafından kullanılan elektroüretim düzeneği.....	6
Şekil 1.2 : Taylor'ın geliştirdiği düzenek	7
Şekil 1.3 : Baumgarten'in elektroüretim düzeneği	8
Şekil 1.4 : Modern elektroüretim düzeneği.....	9
Şekil 1.5 : Gram-pozitif ve Gram-negatif bakterilerin hücre yapısı	13
Şekil 1.6 : Bir monokuaterner amonyum tuzu olan alkiltrimetilamonyum bromür ..	14
Şekil 1.7 : Bir N-halamin biyosidi olan 3-(4'-vinil benzil)-5,5-dimetilhidantoin	15
Şekil 1.8 : Kitosanın kimyasal yapısı.....	15
Şekil 1.9 : Triklosanın kimyasal yapısı.....	16
Şekil 1.10 : Poli(heksametilenbiguanid)'in kimyasal yapısı	16
Şekil 1.11 : Biyositlerin elektroüretim ile nanoliflere yüklenme yöntemleri	17
Şekil 2.1 : Nanoliflerin hidrolizi ve klorlanması	21
Şekil 2.2 : Nanolif-Bakteri etkileşimi	25
Şekil 3.1 : Ham (A1, A2), hidroliz olmuş (B1, B2), klorlanmış (C1, C2) poliakrilonitril nanoliflere ait SEM görüntüleri ve lif yarıçap dağılımı	27
Şekil 3.2 : Hidroliz sıcaklığı (1 Saat) ve süresinin (35 C°) klor yüklemelerine etkisi	28
Şekil 3.3 : Hidroliz ve klorlama işlemleri ile değişen kimyasal yapı	29
Şekil 3.4 : Ham (a), hidroliz olmuş (b) ve klorlanmış (c) poliakrilonitril nanoliflerin FT-IR spektrumu.....	30
Şekil 3.5 : Nanoliflerin çekme testi sonuçları	32
Şekil 3.6 : Nanoliflerin elastisite modülü	33
Şekil 3.7 : Nanoliflere ait TGA grafikleri.....	34
Şekil 3.8 : Nanoliflerin DSC eğrileri	36

ANTİBAKTERİYEL POLİAKRİLONİTRİL NANOLİFLERİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Antibakteriyel poliakrilonitril (PAN) nanolifler alkali hidroliz ve ardından klorlama işlemleri yapılarak geliştirilmiştir. Hidroliz olmuş nanoliflerin nitril gruplarının kısmi hidrolizi ile elde edilen amid gruplarının klorlama yoluyla bir N-halamin prekürsoru olarak kullanılabilmesi gösterilmiştir. Ham poliakrilonitril nanolifleri için hidroliz koşulları optimize edilmiş ve böylece yüzeyler üzerinde etkili antibakteriyel aktiviteler için yeterli klor yüklemesi yapılabilmektedir. Yapıdaki kimyasal ve fiziksel değişiklikler Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR), termal gravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) teknikleri ile karakterize edilmiştir. Hidroliz olmuş nanoliflerin iyonik ve serbest radikal mekanizmaları ile halkalaşmış olmasına rağmen, klorlanmış nanoliflerin sadece serbest radikal mekanizma ile halkalaşma gerçekleştirdiği bulunmuş ve halkalaşma sıcaklığının daha yüksek bir değerde başladığı gösterilerek kanıtlanmıştır. Diğer yandan, hidroliz ve klorlama işlemi, nanoliflerin mekanik özelliklerini önemli ölçüde geliştirmiştir. Ayrıca, klorlu nanolifler, *S. aureus* ve *E. coli*'ye karşı yaklaşık 6 log inaktivasyon ile güçlü antibakteriyel aktiviteler sergilemiştir. Geliştirilen antibakteriyel PAN nanolifler, özellikle sağlık endüstrisinin çeşitli alanlarında kullanılmak için büyük bir potansiyele sahiptir.

Anahtar kelimeler: elektroüretim, poliakrilonitril (PAN) nanolifler, antibakteriyel, hidroliz, klorlama.

DEVELOPMENT OF ANTIBACTERIAL POLYACRYLONITRILE NANOFIBERS

SUMMARY

Antibacterial polyacrylonitrile (PAN) nanofibers were developed by alkaline hydrolysis and subsequent chlorination. It was shown that the hydrolyzed nanofibers could serve as an N-halamine precursor through chlorination of the amide groups obtained by partial hydrolysis of the nitrile groups. The hydrolysis conditions were optimized, so that sufficient chlorine for effective antibacterial activities could be obtained on the surfaces. The chemical and physical structural changes were well characterized with Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermal gravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscope (SEM). It was found that even though the hydrolyzed nanofibers cyclized with ionic and free radical mechanisms, the chlorinated nanofibers cyclized with only free radical mechanism as evidenced by its higher onset of cyclization temperature. On the other hand, the hydrolysis and chlorination process significantly improved the mechanical properties of the nanofibers. Moreover, the chlorinated nanofibers showed potent antibacterial activities against *S. aureus* and *E. coli* with about 6 logs inactivation. The developed antibacterial PAN nanofibers possess great potential for use in various fields, medical industry in particular.

Keywords: electrospinning, polyacrylonitrile (PAN) nanofibers, antibacterial, hydrolysis, chlorination.

1. GİRİŞ

Son yıllarda nanoteknoloji alanında yaşanan gelişmeler ile birlikte akıllı nanomateryallerin potansiyel uygulamalarına daha fazla ilgi gösterilmektedir. Bu gelişmeler ışığında hemen her sektörde köklü değişimler yaşanmış ve yapılan çalışmalarda performansın artırılmasının yanı sıra mevcut ürünlere yeni fonksiyonel özelliklerin ilave edilmesi ve yüksek katma değerli ürünlerin ortaya konması amaçlanmaktadır.

Henüz çok yeni sayılabilecek çalışmalarda nanomateryaller, eşsiz olmaları nedeniyle antibakteriyel fonksiyon, UV koruma, alev geciktirici, kendi kendini temizleyebilme, elektriksel iletkenlik, süper hidrofilik veya hidrofobik davranış gösterme, su/yağ geçirmezlik gibi işlevsel performans özellikleri kazandırmak için kullanılmıştır. Bu açıdan nanolifler nanokataliz, doku iskeleleri, koruyucu giysiler ve elektronik alanlarında muazzam uygulamalara sahiptir [1]. Özellikle hastane tekstillerinde yeni jenerasyon antibakteriyel ajanlar olarak nanomateryallerin kullanımı, standart tekstil ürünlerine karşı daha yüksek bir antibakteriyel işlevsellik ve dayanıklılık standardı kazandırmanın yanında ayrıca çevresel, ekolojik ve ekonomik açıdan malzeme ile ilgili olası riskleri, kaygıları önlemeyi ve hatta tamamen ortadan kaldırmayı da mümkün hale getirmektedir.

Diğer taraftan ise antibiyotikler her ne kadar milyonlarca kişinin hayatını kurtarsa da son yıllarda bakterilerin giderek artan antibiyotik direnci tüm dünyada ciddi bir halk sağlığı sorunu haline gelmiştir [2]. Havacılık başta olmak üzere ulaşımdaki yeniliklerin ışığında küreselleşmenin de bir getirisi olarak seyahat günden güne kolaylaşmakta ve yaygınlaşmaktadır [3]. Hiç şüphe yok ki hem seyahat eden insanların sayısının artması hem de daha dirençli virüslerin ortaya çıkması bu durumla mücadeleyi zorlaştırmaktadır.

Antibiyotikler ilk kez tanıtıldıklarında mucize ilaçlar olarak kabul edilmiştir. Birçok insan, bakterilerin neden olduğu hastalıkların tümünün ilaçla tedavi edilebileceğine inanmıştır. Ne yazık ki, antibiyotikler kesin çözüm olarak kabul edildikleri için, çoğu

kez ayırım gözetmeksizin ve uygunsuz şekillerde kullanılmıştır. Bu durum devam ettikçe yıllar içinde dirençli bakteri suşları ortaya çıkmaya başlamıştır. Antibiyotikler uygulanmaya başlandıktan yaklaşık elli yıl sonra, günümüze gelindiğinde antibiyotik direnci ciddi bir sorun haline gelmiş ve antibiyotikler bazı bakterilere karşı etkinliğini yitirmiştir. Bilhassa sağlık ocakları ve hastahanelerde antibiyotiğe dirençli enfeksiyon salgınları sağlığı zaten tehlikede olan kişilere yönelik ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Tüberküloz gibi hastalıklar çoğu antibiyotiğe karşı direnç kazanmış ve genellikle tedaviye cevap vermemektedir. Bu durum haliyle enfeksiyonla ilgili kaygıyı artırmıştır. Bu korku ve kaygıya cevap ise, vücuda girmeden önce dışsal yüzeylerden hastalığa neden olan organizmaları ortadan kaldırmak için tasarlanmış çeşitli antibakteriyel ajanların kullanılmasıdır. Sabunlar, deterjanlar ve diğer temizlik ve sağlık ürünlerinde kullanılan antibakteriyel ajanların, yakın bir zamanda nemlendirici ve hava temizleyici cihazların filtrasyon sistemlerinde, halılarda, döşemelerde ve hatta çocuk oyuncaklarında bile kullanılacağı öngörülmektedir.

İnsanların günlük kullanım alanlarında temas ettiği araç, gereç ve giysilere bakterilere karşı etki göstereceği bir fonksiyonellik kazandırılması, bakterilerin vücuda girmeden bertaraf edilmesi açısından bir çözüm yolu olarak düşünülmektedir. Özellikle bakterilerin yoğun olarak bulunduğu hastahane ortamlarında kullanılan giysi, örtü ve teçhizatların bu şekilde bir antibakteriyel özellik göstermesi bakterilere karşı mücadelede ciddi bir avantaj sağlayacaktır.

Antibakteriyel elektroüretim nanolifler, geleneksel antibakteriyel malzemelere kıyasla biyosidal inaktivasyon açısından daha güçlü bir performans göstermektedir. Üretim sırasında triklosan ilave edilen bir polimer, yapısında N-halamin biyosidi bulunan antibakteriyel nanolife nazaran hem daha zayıf kalacak hem de kısa sürede etki gösteremeyecektir [4,5]. Çünkü nanolif, yapısından gelen hacmine oranla yüzey alanının fazla olması avantajıyla temas yüzeyi fazla olduğundan çok daha kısa sürelerde etki göstermektedir. Elektroüretim nanolifler filtrasyon, yara sargı malzemeleri, koruyucu tekstil, doku iskeleleri ve biyomedikal cihazlar dahil olmak üzere geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu nanoliflere metalik nanoparçacıklar (gümüş, çinko, titanyum, bakır ve kobalt), antibiyotikler ve antimikrobiyal biyopolimerler dahil olmak üzere antibakteriyel ajanlarla polimerik nanoliflerin aktifleştirilmesi ve fonksiyonellik kazandırılması konusunda çalışmalar yapılmaktadır.

1.1 Nanolifler

Nanolifler, geleneksel liflere göre daha küçük gözeneklere ve daha fazla yüzey alanına sahip malzemelerdir. İlgili literatürde raporlanan bilimsel çalışmalara bakıldığında genel olarak çapları 500 nanometre altındaki lifler için nanolif tanımlaması yapıldığı görülmektedir. Bu tanımlamadaki çap kriteri bazen kullanım alanına göre değişse de, nanolifler boyuna doğru uzayan lifsi yapıdaki malzemeler olarak tarif edilebilmektedir. Çapı 100 nanometre veya daha az olan bir malzemenin en az bir boyutta olduğu söylenmektedir [6]. Ancak endüstride 500 nanometre materyaller nanolifler olarak düşünülebilirken, akademik dünyadaki bazı bilim adamları alt-mikron ($<1 \mu\text{m}$) terimini kullanmaktadırlar.

Çekme (drawing), kalıp sentezi (template synthesis), faz ayrımı (phase separation), kendinden birikme (self-assembly) ve elektroüretim olmak üzere farklı nanolif üretim teknikleri bulunmaktadır.

Elektroüretim tekniği bu çalışmanın konusu olduğu için daha sonra ayrıca ele alınmıştır. Diğer nanolif üretim yöntemlerine sırasıyla bakıldığında, çekme yöntemi kullanılarak uzun ve tek nanofiberler üretilebilmektedir. Bu yöntemle bir mikropipet kullanarak kloroaurik asit içinde sodyum sitrat çözeltisinden nanolifler elde edilmiştir [7]. Ayrıca yine bu doğrudan çekim yöntemi ile desenli, mikro ve nanolifler üretmek mümkündür [8]. Ancak bu teknikte, viscoelastik polimerler ile sadece uzun tekli nanolifler üretilebilmektedir. Ekipmanın minimum kullanımı bir avantaj gibi görünse de, bu sürecin süreksiz doğası bu yöntemi verimsiz kılmaktadır.

Kalıp sentezi ise bir kaç yüz nanometre çaplı membranlar kullanılarak mikro ve nanoyapıların üretilmesinin bir yoludur. Bu yöntemin geleneksel litografiye alternatif bir yöntem olduğu düşünülmektedir. Elde edilmek istenen nanomalzemeler, şablonun gözenek çapı ayarlanarak üretilebilmektedir. Membranlar silindirik gözeneklere veya kanallara sahiptir ve her biri nerdeyse eşit olarak dağılmış çaplara sahiptir [9].

Faz ayrımı yöntemi ile nanolifli matrisler, gözenekli üç boyutlu (3-D) iskeletler ve oldukça gözenekli köpükler üretilebilmektedir. Genel olarak, bir polimer çözücüsünde çözülür ve sonra karışım jelleştirilerek üretim sonlandırılmaktadır. Bu proses polimerin çözülmesi, jelasyon, çözücünün ekstraksiyonu, donma ve vakum altında dondurarak kurutma şeklinde beş aşamada gerçekleştirilmektedir [10]. Çok

gözenekli süngerimsi yapılar sıvı-sıvı veya katı-sıvı faz ayrımı ile üretilebilmiştir [11].

Kendinden birikme yöntemi ile nanolifler zaten mevcut olan daha küçük tek moleküllerden türetilmektedir. Bu bireysel moleküller kendilerini istenen nano ölçekli yapıları oluşturmak üzere yeniden düzenlemektedir. Böylece temel yapı taşları olarak hareket etmektedir. Kendinden birikme yönteminin ardındaki fikir, bu küçük moleküller arasındaki kuvvetlerin ortaya çıkan nanoliflere genel şeklini vermesi olarak açıklanmaktadır [12].

Geleneksel metodlarla mikron altı çaplarda lif üretimi, kullanılan proseslerden dolayı pratik olmamakla birlikte, maliyeti oldukça fazla ve ölçeklendirme noktasında elverişli değildir. Örneğin kendinden birikme (self-assembly) yöntemiyle polimer çözeltisi belli şartlarda tutularak veya çekme ile lif üretimi yapılırken çözelti ve diğer parametreler hassas bir şekilde ayarlandığında çeşitli polimer nanoliflerin kabaca üretimi mümkündür. Ancak burada üretimin zor ve üretim hızının yavaş olması, maliyetin yüksek olması ve elde edilen nanolif çaplarının mikron mertebesinde kalması gibi dezavantajlar bulunmaktadır [13]. Bu açıdan bakıldığında elektroüretim (elektrospinning veya elektro çekim) yöntemiyle nanolif elde edilmesi konvansiyonel olan çekme (drawing), kalıp sentezi (template synthesis), faz ayrımı (phase separation) ve kendinden birikme (self-assembly) gibi diğer üretim yöntemlerine nazaran ayrı bir anlam kazanmakta ve öne çıkmaktadır [14].

1.2 Elektroüretim

Elektroüretim tekniği, çözülden veya eriyikten üretim olmak üzere iki şekilde yapılabilen bir ya da birkaç materyalden ultra ince liflerin üretilmesi için basit ve çok yönlü bir yöntemdir [15]. Elektroüretim ile nanolifin elde edilmesinde çözülden veya eriyikten elektroüretim yöntemleri kullanılan polimerin yapısına göre seçilmektedir. Son yirmi yılda elektroüretim alanındaki araştırma faaliyetleri çoğunlukla çözülden elektroüretim odaklanmışken, eriyikten elektroüretim konusunda çok az çalışma raporlanmıştır.

Çözülden elektroüretim temelde kapılar bir uç içinden geçirilen bir polimer çözeltisinin uygulanan yüksek gerilim ile elektrostatik kuvvetlerin etkisinde kalarak jet oluşturmasına dayanmaktadır. Elektrik alan, besleme yapılan kapılar uçtan

birikmenin gerçekte olduğu yüzeye doğru olduğu için elektrostatik kuvvetler polimer çözeltisinin yüzey enerjisini yendiği andan itibaren polimer jeti de bu yönde hareket etmektedir. Bu sırada çözücünün kısmen veya tamamen buharlaşmasıyla nanolifler levha üstünde birikmektedir. Proses esnasında ilgili parametrelerdeki değişiklikler nanolif boyutlarında değişikliğe neden olmaktadır.

Eriyikten elektroüretim yönteminde ise polimer erimesi için ısıtılır. Kapılar uca gelene kadar dışarıdan verilen ısı enerjisinin bağlara etkisiyle zincir esnekliği kazanan polimerin viskozitesi azalmaktadır. Böylece elektrostatik kuvvetler yardımıyla jet oluşur ve toplayıcı levha üzerinde nanolifler biriktirilir.

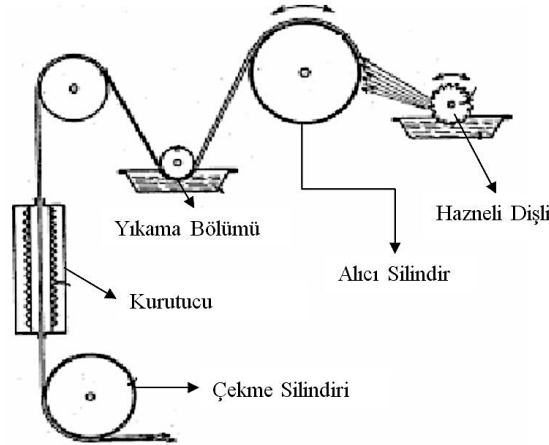
Eriyikten elektroüretimde çözücü kullanılmaması, sonradan çözücünün uzaklaştırılmasını gerektirmediğinden bu tekniği avantajlı hale getirmektedir. Ayrıca dielektrik sabiti, iletkenlik ve uçuculuk gibi çözücüye bağlı parametreler bu yöntemde ortadan kalkmaktadır. Bununla birlikte eriyikten elektroüretimde polimerin moleküler ağırlığı önemli rol oynamaktadır. Polimerin molekül ağırlığı arttıkça elektrostatik kuvvetlerin etkisi azalmakta ve nanolif oluşumu zorlaşmaktadır [16].

Elektroüretim ile elde edilen düşük çaplardaki nanoliflerin uygulama yönüyle bazı üstün özellikleri vardır. Mekanik, biyomedikal, optik, elektronik ve kimyasal özellikleri dikkate alınarak çok çeşitli malzeme ve uygulamalar için kullanılabilir [17]. Nanolifler gibi bir boyutlu (1-D) nano yapılar, ileri malzemeler ve cihazlar geliştirmek için iyi fırsatlar sunabilecek ayırt edici özellikleriyle ön plana çıkmaktadır [18,19]. Çekme, kalıp sentezi, faz ayrımı ve kendinden birikme gibi diğer nanolif üretim yöntemleri arasında elektroüretim, son on yılda artan bir ilgi kazanmıştır. Çünkü bu teknik, sentetik de dahil olmak üzere çeşitli malzemelerden fonksiyonel nanoliflerin üretilmesi için oldukça çok yönlü ve uygun maliyetlidir. Doğal polimerler, polimer karışımları, emülsiyonlar, süspansiyonlar, soljeller, metal oksitler ve kompozit yapılar bu teknik ile kolayca üretilmektedir [20].

1.2.1 Tarihçe

Elektroüretim tekniğinin lifsi form elde etmek üzere bir proses olarak kullanılması 1930'ların başlarına kadar uzanmaktadır. 1934 yılında Formhals, elektriksel yükleri kullanarak suni filament üretme yöntemi ve aparatları ile ilgili ilk buluşu

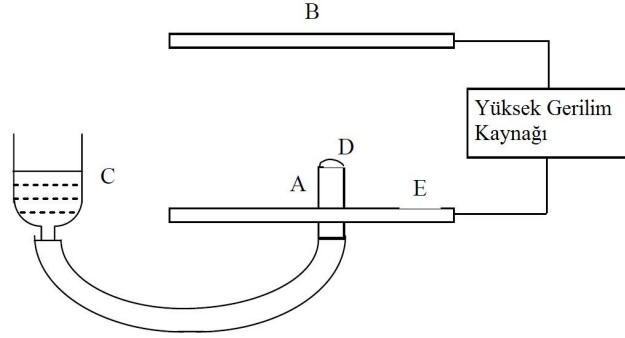
patentlemiştir [21]. Her ne kadar bir elektrik alanı kullanarak suni filament üretme konusu uzun bir süredir denenmiş olsa da daha önceki eğirme yöntemleri kurutma ve biriktirme gibi bazı teknik zorluklardan dolayı Formhals'ın icadı gibi önem kazanmamıştır. Çünkü bu yenilikçi proses, liflerin gerilmiş bir durumda, geleneksel eğirme içindeki bir eğirme tamburunda olduğu gibi toplanması için hareketli bir iplik toplama cihazından oluşmaktadır. Bu çalışmada Formhals, çözücü olarak aseton kullanarak selüloz asetat eriyiklerinin lifsi formda elde edilebildiğini raporlamıştır. Ancak burada bazı teknik dezavantaj bulunmaktadır. Eğirme ve toplama bölgeleri arasındaki kısa mesafeden dolayı eğilmeleri sonrasında ipliklerin tamamen kuruması çok zordur ve bu da daha az toplanmış bir ağ yapısına neden olmuştur. Formhals'a ait daha sonraki bir patentte, yukarıda bahsedilen dezavantajların üstesinden gelmek için besleme nozülü ile toplama cihazı arasındaki mesafe elektroüretim lifleri için daha fazla kuruma süresi sağlayacak şekilde değiştirilmiştir [22]. Devam eden yıllarda bu konuda başka çalışmalar da yapılmış ve 1940 yılına gelindiğinde, Formhals, hareketli bir taban alt tabakası üzerinde elektrostatik olarak dönen polimer eriyikleri ile çok sayıda polimerden ve yardımcı substrattan kompozit eriyik ağları üretmek için bir başka yöntemi patentlemiştir [23].



Şekil 1.1 : Formhals tarafından kullanılan elektroüretim düzeneği [24].

1960'lı yıllarda, Taylor tarafından jet oluşturma prosesi ile ilgili temel çalışmalar yapılmaya başlanmış ve 1969 yılında Taylor, prosesde elektrik alan uygulandığında iğnenin ucunda üretilen polimer damlacık şeklini incelemiş, bir koni olduğunu ve jetlerin koninin köşelerinden fırlatıldığını göstermiştir [25]. Jetin bu konik şekli daha sonra literatürdeki diğer araştırmacılar tarafından Taylor Konisi (Taylor Cone) olarak isimlendirilmiştir. Farklı viskoziteye sahip sıvıların ayrıntılı bir incelemesi ile Taylor,

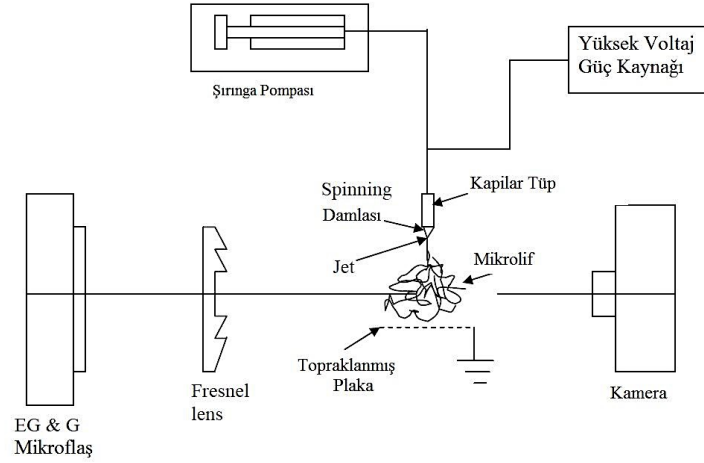
elektrostatik kuvvetlerle polimerin yüzey gerilimini dengelemek için 49,3 derecelik bir açının gerekli olduğunu belirlemiştir. Jetin konik şekli önemlidir, çünkü filamentlerin şekillenme sürecindeki uzama hızı gradyanlarının başlangıcını tanımlamaktadır [26].



Şekil 1.2 : Taylor'ın geliştirdiği düzenek [24].

Takip eden yıllarda yapılan çalışmaların odağı, nano ipliklerin yapısal morfolojisini incelemeye kaymıştır. Araştırmacılar polimerlerin yapısal karakterizasyonu ve yapısal özellikler ile süreç parametreleri arasındaki ilişkilerin anlaşılması ile meşgul olmuştur. Geniş açılı x-ışını kırınımı (WAXD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) araştırmacılar tarafından elektroüretim nanolifleri karakterize etmek için kullanılmıştır.

1971'de Baumgarten, çapları 500 ila 1100 nm arasında değişen akrilik mikrobağlayıcıları elektroüretim yöntemini kullanarak ürettiğini bildirmiştir [27]. Baumgarten, bir poliakrilonitril/dimetilformamid (PAN/DMF) solüsyonunun sıkma limitlerini belirlemiş ve çözeltinin viskozitesi üzerinde nanolif çapının spesifik bir bağımlılığı olduğunu gözlemlemiştir. Uygulamanın yapıldığı ortamdaki elektrik alanının ilk artıktan sonra jetin çapının minimum değere ulaştığını ve daha sonra artan elektrik alanlarıyla daha da büyüdüğünü göstermiştir. Larrondo ve Mandley, polietilen ve polipropilen eriyiklerinden lifler üretmişlerdir. Ayrıca bu çalışmada elyaf çapı ve eriyik sıcaklığı arasındaki ilişkiyi incelemişler ve artan erime sıcaklığı ile çapın azaldığını göstermişlerdir. Onlara göre, uygulanan voltaj iki katına çıkarıldığında filament çapının %50 azalması, uygulanan voltajın lif özellikleri üzerindeki önemini göstermektedir [16,28].



Şekil 1.3 : Baumgarten'ın elektroüretim düzeneği [24].

1987 yılında Hayati ve arkadaşları elektrik alanının etkilerini, deney koşullarını ve lif kararlılığını ve kristallenmesini etkileyen faktörleri incelemiştir. Sıvı iletkenliklerinin o sıvının yüzeyinin elektrostatik bozulmasında önemli bir rol oynadığı sonucuna varmışlardır. Sonuçlar, uygulanan voltajın artmasıyla yüksek iletkenlik gösteren polimer solüsyonlarının, farklı yönlerde ve rastgele ilerleyen oldukça kararsız akışlar ürettiğini göstermiştir. Nispeten kararlı olan jetler, parafinik yağ gibi yarı iletken ve yalıtkan sıvılar ile elde edilebilmiştir [29]. Sonuçlar, stabil olmayan jetlerin daha geniş çap dağılımına sahip lifler ürettiğini de göstermiştir.

On yıl aradan sonra, yüksek verimli membran, koruyucu giysiler, katalizör substratları ve adsorban materyalleri gibi farklı alanlarda nanoliflerin uygulama potansiyeli hakkında bilgi artışı nedeniyle elektro eğirme de denilen elektroüretim lifleri üzerine araştırmalarda büyük bir artış yaşanmıştır. Nanolifler üzerinde yapılan çalışmalar, Doshi ve Reneker'in çalışmalarıyla ivme kazanmıştır. Doshi ve Reneker, çözelti konsantrasyonunu ve uygulanan elektrik potansiyelini değiştirerek polietilen oksit (PEO) nanoliflerin özelliklerini incelemiştir [30]. Jet çapları, mesafenin bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür. koninin tepe noktası ve mesafe çapındaki artışla jet çapının azaldığını gözlemlemişlerdir. Viskozitesi 800 centipoise'den (cP) az olan PEO çözeltisinin stabil bir jet oluşturmak için çok seyreltilmiş ve 4000 cP'den daha fazla viskoziteye sahip çözeltilerin elyaf oluşturmak için çok kalın olduğunu bulmuşlardır.

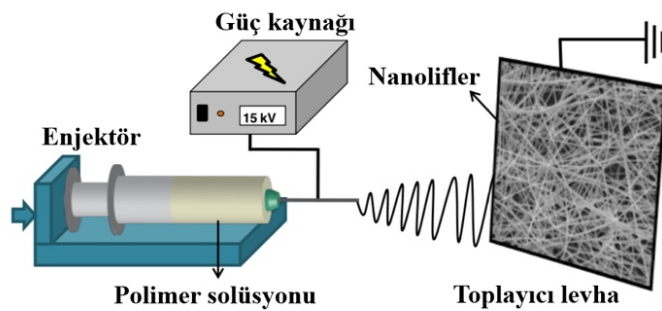
Jaeger ve arkadaşları ise PEO/su nanoliflerinde ekstrüzyon ilerledikçe liflerin inceltmesi üzerine çalışmış ve akan jetin çapının nozülünden çıktıktan 1 cm sonra

19 μm gibi bir değere, 2 cm ve 3 cm sonra da sırasıyla 11 μm ve 3,5 μm 'ye düştüğünü gözlemlenmiştir. Bu deney, 1000–1500 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ aralığında iletkenliğe sahip çözeltilerin, taşıdığı elektrik akımı 1–3 μA olması nedeniyle polimerik jetin ısındığını göstermiştir [31].

Warner ve arkadaşlarının yanı sıra Moses ve arkadaşları elektroüretim sürecinin anlaşılması için hayati önem taşıyan, akışkan düzensizliklerinin deneysel karakterizasyonu ve değerlendirilmesi üzerine titiz bir çalışma yürütmüştür [32]. Shin ve arkadaşları ise prosesin elektrodinamiklerini ölçmek için deneysel parametreler üzerinde yeterli kontrol sağlayabilen yeni bir cihaz tasarlamıştır [33]. Spivak ve Dzenis, Ostwalt-de Waele elektrik yasasının elektroüretim işlemine uygulanabileceğini göstermiştir [34]. Gibson ve arkadaşları nanolif membranların geçirgenliklerini ve gözenekli yapının taşıma özelliklerini incelemişler, neticesinde nanolif tabakaların nem buharının difüzyonel taşınmasına çok daha az direnç gösterdiğini belirlemişlerdir [35].

1.2.2 Yöntem

Elektroüretim düzeneği Şekil 1.4'de şematik olarak gösterilen, enjektör ve pompadan oluşan besleme ünitesi, elektrostatik kuvvetleri oluşturan yüksek gerilim güç kaynağı ve nanoliflerin üzerinde toplandığı levha olarak temelde üç kısımdan oluşmaktadır. Elektroüretim işleminde enjektördeki polimer solüsyonu, yüksek voltajın uygulandığı bir elektrot olan ince kapılar bir uçtan pompalanmaktadır [36,37].



Şekil 1.4 : Modern elektroüretim düzeneği [38].

Besleme devam ettiğinde polimerik akışkanın yüzey gerilimi nedeniyle uçta bir damla oluşmaktadır. Elektrik alan tarafından indüklenen itme kuvveti solüsyonun yüzey gerilimini aştığında akışkan haldeki bu çözelti damlacığı Taylor Konisi olarak

adlandırılan konik bir şekle dönüşmektedir [19]. Elektrik alan şiddetinin daha da artmasıyla bu damla uçta bir jet oluşturur. Polimer jetinin elektrostatik kuvvetlerin etkisiyle toplayıcı levhaya doğru hareketi sırasında çözücü buharlaşmakta ve nanometreden mikrometreye kadar olan çaplarda katı lifler levha üzerinde toplanmaktadır [37].

1.2.3 Parametreler

Elektroüretim yöntemi ile üretilen nanoliflerin morfolojik özellikleri uygulanan voltaj, polimer jeti ile liflerin toplandığı yüzey arasındaki mesafe, polimerin besleme hızı, atmosfer gazı ile bağlı nem gibi uygulama ortamının şartlarının yanı sıra yüzey gerilimi, iletkenlik, viskozite gibi etkenlerden oluşan polimer solüsyonunun karakteristiğine bağlıdır [37].

Sabit gerilim ve konsantrasyonda toplayıcı levha mesafesi arttıkça elde edilen nanoliflerin çapı küçülmektedir. Yine aynı konsantrasyondaki çözelti için toplayıcı levha mesafesi sabit tutulmak üzere akış hızı arttıkça nanoliflerin çapı küçülmektedir. Nanolif çaplarındaki bu değişiklik gerilimin ve konsantrasyonun da aynı zamanda bir fonksiyonudur. Sabit akış hızı altında toplayıcı levha mesafesi değişmeden gerilimin artmasıyla nanoliflerin çapları bir noktaya kadar incelirken konsantrasyonun artmasıyla bir noktaya kadar kalınlaşmaktadır [39].

Çizelge 1.1 : Elektroüretim işlem parametrelerinin nanolif çapına etkileri [40].

İşlem parametreleri	Etki
Uygulanan Gerilim↑	Başlangıçta lif çapı↓, sonrasında↑
Akış hızı↑	Lif çapı↑
Uç-toplayıcı mesafesi↑	Lif çapı↓
Viskozite↑	Lif çapı↑
Çözelti yoğunluğu↑	Lif çapı↑
Çözelti iletkenliği↑	Lif çapı↓

Sıcaklık ve nem gibi ortam parametrelerinin elektroüretim prosesine etkileri daha önce incelenmiştir. Mit-Uppatham ve arkadaşları poliamid-6 nanolifleri üretmek için yaptığı çalışmalarda değişik ortam sıcaklıkları denemişlerdir [41]. Elde ettikleri sonuçlara göre sıcaklığın artmasıyla azalan viskozite nanolif çaplarını düşürmüştür.

Bir diğerk çalışmada da Casper ve arkadaşları polistiren çözeltilisinden nanolif üretimi sırasında ortamdaki bağıl nemin etkilerini gözlemlemişlerdir. Onların raporlarına göre ortamdaki nem çözücünün buharlaşmasını yavaşlatmakta ve nanolif yüzeyinde gözenekler oluşmasına neden olmaktadır. Nem değeri artıkça buna bağılı olarak oluşan gözeneklerin boyutu da artmaktadır [42].

Elektriksel gerilimin viskoz polimer damlası üzerindeki etkisi, Taylor Konisi denilen konik şekli alması ve bunu harekete geçirip jet oluşumunu sağlayan bir kuvvet olarak bakıldığında daha net anlaşılmaktadır. Polimer jeti elektriksel olarak yüklendiğinde üzerinde etkiyen kuvvetler basit bir formülle gösterilmektedir [43].

$$2\pi ru\sigma^\alpha + k\pi r^2E = I \quad (1.1)$$

Bu eşitlikte E elektriksel alan, I polimer jeti üzerindeki elektriksel gerilim, r polimer jetinin yarıçapı, u polimer jetinin akış hızı ve k çözeltilinin iletkenliği, σ ise yüzey yük yoğunluğunu göstermektedir. Öte yandan α bir yüzey parametresi olup, çözeltiliye eklenen tuzun konsantrasyonu ve/veya dielektrik karakterine bağılı bir değerdir. $\alpha=0$ iken yüzeyde yük yoktur, $\alpha=1$ iken ise polimer jeti tam yüklüdür [43].

1.3 Bakteriler ve Antibakteriyel Ajanlar

Louis Pasteur, bakterilerin birçok enfeksiyona neden olan ajanlar olduğunu gösterdiğinde, insanlar hastalıkların nasıl başladığını ve yayıldığını daha iyi anlayabilmiştir. Ancak ironik bir şekilde, Pasteur'ün bulguları bulaşıcı hastalıkları ortaya çıkarsa da insanlar arasında mikrop bulaşma korkusuna da yol açmıştır. Bu durum, yirminci yüzyılın son yarısında antibiyotiklerin keşfedilmesi ve klinik olarak kullanılmasıyla ancak sonlanmıştır [44].

Çoğu bakterinin zararsız olduğu ve hatta birçok durumda yararlı olduğu bilinen bir gerçektir. Aslında çok az sayıda bakteri insan vücudunda hastalığa neden olmaktadır. Dezenfekte edici ajanların sürekli kullanımı, patojenlere karşı bariyer görevi gören zararsız bakterileri yapısal yönden bozabilmektedir. Bu, bakteriyel popülasyonlarda kaymalara neden olabilir ve hastalığa neden olan bakterilerin enfeksiyona girmesi ve oluşması için bir alan yaratabilmektedir [45].

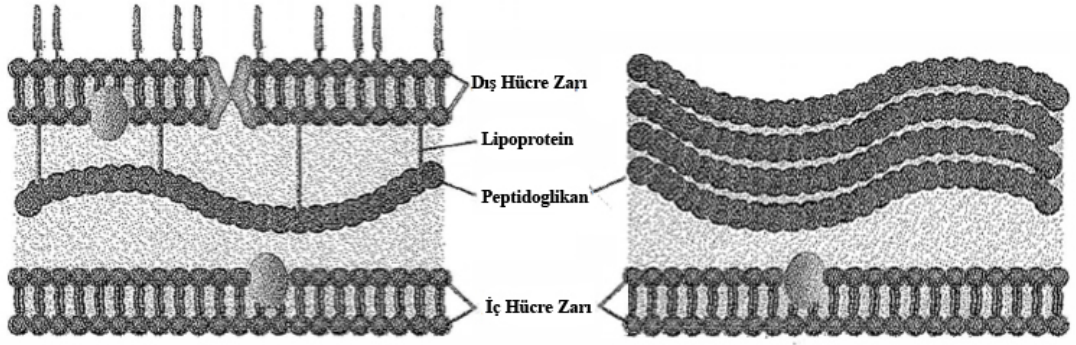
Antibakteriyel, en basitçe tanımıyla, bakterilerin üremesine ve çoğalmasına engel olan bir maddedir. Antibiyotikler bazı mikroorganizmaların büyümesini önleyen penisilin gibi doğal veya insan yapımı bir madde sınıfıdır. Avrupa Parlemantası'nun

Biyosit Direktifi'ne (98/8 / EC) göre, biyositler herhangi bir organizma üzerinde yer edinmiş zararlı yapıları kimyasal ya da biyolojik yolla yok eden, etkisini azaltan veya harekete geçmesini önleyen maddelerdir. Dezenfektanlar, antiseptikler, pestisitler, herbisitler, mantar öldürücüler ve böcek öldürücüler bu kategoride yer almaktadır. Antibiyotikler ve antibakteriyel ajanlar her ikisi de bakterilere saldırırken, bu terimler yıllar içinde iki farklı şey anlamına gelmek için evrimleşmiştir. Antibakteriyel ajanlar günümüzde en çok yüzeyleri dezenfekte etmek ve potansiyel olarak zararlı bakterileri yok etmek için kullanılan maddeler olarak tanımlanmaktadır. Antibiyotiklerin aksine, insanlar veya hayvanlar için ilaç olarak kullanılmazlar, ancak sabunlar, deterjanlar, sağlık ve cilt bakım ürünleri ve ev temizleyicileri gibi ürünlerde bulunmaktadır [46].

EPA, mikroorganizmaların yok edilmesinde ne kadar etkili olduklarına dayalı olarak insanların rahatça ulaşabileceği temizlik malzemelerinde kullanılan antimikrobiyel ajanları bakteriyostatlar, sanitizörler, dezenfektanlar ve sterilizatörler olarak sınıflandırır. Bakteriyostatlar cansız ortamlarda bakteriyel büyümeyi engellemektedir. Sanitizatörler belirli bir zaman aralığında test mikroorganizmalarının belirli bir yüzdesini öldüren maddelerdir. Dezenfektanlar, tüm test mikroorganizmalarını yok eder veya geri dönüşümsüz olarak pasifleştirir, ancak sporları yok etmemektedir. Sterilizatörler her türlü bakteri, mantarı ve diğer mikroorganizmaları, sporları ile birlikte ortadan kaldırır [47].

1.3.1 Bakteri Türleri

Bakteriler şekil yönüyle, beslenme sistemleri ve oksijene duyarlılığı gibi kriterlere göre sınıflandırılmaktadır. Ancak bir asırdan fazla bir süre önce tarif edilmesine rağmen, Gram boyası en sık kullanılan hızlı tanı testidir ve çeşitli biyokimyasal testler ile birlikte klinik laboratuvarın vazgeçilmezidir. İlk olarak 1884 yılında Danimarkalı patolog Christian Gram tarafından tanımlanmış ve daha sonra hafifçe değiştirilmiştir. Bu tekniğe göre bakteriler Gram-pozitif ve Gram-negatif olmak üzere iki farklı sınıfta gruplandırılmıştır. Bakteri bu tekniğe mor veya pembemsi bir renk değişikliği ile cevap vermektedir. Bakterilerin birbirinden farklı renk vermesi ise hücre duvarındaki peptidoglikan ve asit yapılarının miktarı, dolayısıyla hücre duvarının kalınlığı ile ilişkilidir [48].



Şekil 1.5 : Gram-pozitif ve Gram-negatif bakterilerin hücre yapısı.

1.3.2 Antibakteriyel Özellik

Giyim ve tekstil malzemeleri, bakteri, mantar gibi mikroorganizmaların büyümesi için uygun ortamlardır. Araştırmalara göre mikroorganizmalar bir hastane ortamında 90 günden uzun bir süre materyaller üzerinde yaşayabilmektedir [49,50]. Tıbbi olarak kullanılan tekstiller ve sağlık gereçlerinin polimerik yüzeyleri üzerinde bu tür yüksek bir sağkalım oranı, hastanelerde hastalıkların tedavisinde bir sorun teşkil etmektedir. Bu ve benzeri ortamlardaki bakteriyel popülasyonu azaltmanın patojenik enfeksiyonların sayısını düşüreceği ve bakterilerin bireyler arasında taşınmasına muhtemel sebep olan tekstil yüzeylerinin antibakteriyel özellik kazandırılarak kullanımının potansiyel bir çözüm olduğu düşünülmektedir.

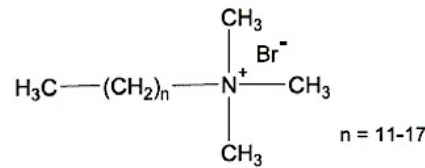
Hava filtrasyon sistemleri, yara örtücüler, maskeler, önlükler ve yatak örtüleri gibi alanlarda kullanılacak dokusuz kumaşlar antibakteriyel elektroüretim nanolifler şeklinde elde edilebilmektedir. Bu nanoliflere antibakteriyellik kazandırmak için metal oksit bileşikler, kuaterner amonyum tuzları veya biyositler kullanılarak araştırmalar yapılmıştır [51]. N-halamin bileşikler ise Gram-pozitif ve Gram-negatif bakterilere, virüslere, küf ve mantarlara karşı etki gösterebilen bir diğer antibakteriyel malzemelerdendir [52]. N-halaminler bünyelerinde azot-klor veya azot-brom bağları barındırmaktadır. Mikroorganizmaların lifsi yapıyla temas etmesiyle bu bağlar kırılıp ortama bırakılan oksidatif klor veya brom atomu hücre zarına transfer edilmektedir. Hücre zarındaki proteinlerin okside edilmesiyle çok kısa süre içinde mikroorganizma inaktivasyonu gerçekleşmektedir.

1.3.3 Antibakteriyel Ajanlar

Nanolif yapılara gümüş, çinko, titanyum, bakır ve kobalt gibi metalik nanopartiküllerin veya etkisi kanıtlanan antibiyotiklerin kimyasal bağlanma olmadan katkılama yöntemiyle gözeneklerin arasına hapsedilmesiyle antibakteriyel etki elde edilebilmektedir [51].

Ayrıca kitin, kitosan ve bambu lifleri kimyasal yapılarından dolayı antibakteriyel özelliğe sahip olarak bilinen ve yaygın bir şekilde kullanılan doğal liflerdir [53].

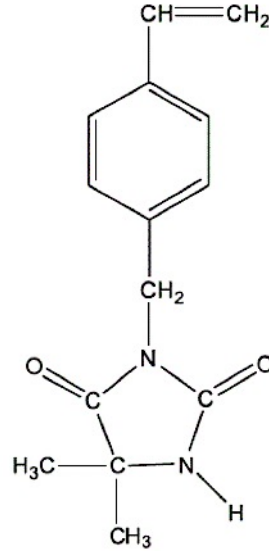
Antibakteriyel etki gösteren biyosit ajanların nanolif yapısına kimyasal olarak bağlanması da mümkündür. Kuaterner amonyum tuzları (QASs) başta olmak üzere katyonik yüzey aktif maddeler, yıllardır etkili antiseptik ve dezenfektan maddeler olarak bilinen önemli biyositlerdendir. Bu yüzey aktif maddeler Gram-pozitif ve Gram-negatif bakteriler, mantarlar ve belirli virüs türleri gibi geniş bir mikroorganizma spektrumuna karşı aktiftir [54]. Kuaterner amonyum tuzlarının antibakteriyel aktivitesi, alkil zincirinin uzunluğuna, perflorlanmış grubun varlığına ve moleküldeki katyonik amonyum gruplarının sayısına bağlıdır. Antibakteriyel fonksiyon, kuaterner amonyum tuzunun katyonik amonyum grubu ve bakterinin negatif yüklü hücre membranı arasındaki etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Bu etkileşimler sonucunda bir sürfektan-bakteri kompleksi oluşmakta ve hücre zarının tüm temel işlevlerinin kesintiye uğramasıyla protein aktivitesinin önüne geçilmesi sağlanmaktadır [55].



Şekil 1.6 : Bir monokuaterner amonyum tuzu olan alkiltrimetilamonyum bromür.

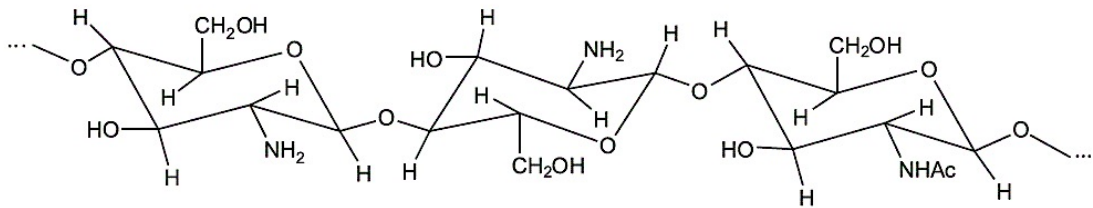
Önde gelen ajanlardan bir başkası da N-halamin yapılarıdır. N-halaminler, nitrojen ve bir halojen (N-X) arasında oluşan bir veya iki kovalent bağ ihtiva eden heterosiklik organik bileşiklerdir. Burada halojen grubu genellikle klor veya bromdur [56]. Örneğin, N-Cl bağları amin, amid veya imit gruplarının seyreltik sodyum hipoklorit çözeltisi kullanılarak klorlanması ile oluşturulabilir. N-halaminler, geniş bir bakteri, mantar ve virüs yelpazesi için oldukça aktif olan biyositlerdir [57]. Antibakteriyel özellikleri, H ile N-Cl bağındaki Cl atomunun elektrofiliğine

dayanmaktadır. Bu reaksiyon mikroorganizmalar üzerinde negatif yüklü hücre duvarına bağlanabilen Cl^+ iyonlarının transferine imkan tanır ve enzimatik ve metabolik süreçlere müdahale ederek mikroorganizmaların yok olmasına neden olmaktadır [58,59].



Şekil 1.7 : Bir N-halamin biyosidi olan 3-(4'-vinil benzil)-5,5-dimetilhidantoin [60].

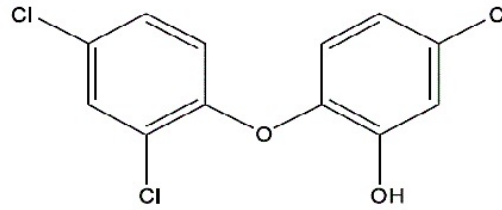
Diğer bir antibakteriyel ajan ise kitosandır. Kitosan, esas olarak karides kabukları ve kabuklu yapıdaki diğer deniz canlılarından elde edilen doğal bir polisakkarit olan kitinin deasetillenmiş bir türevidir. Antibakteriyel aktiviteye ek olarak, kitosanın toksisite, biyoyumluluk ve biyobozunabilirlik gibi bazı önemli avantajları vardır [53].



Şekil 1.8 : Kitosanın kimyasal yapısı.

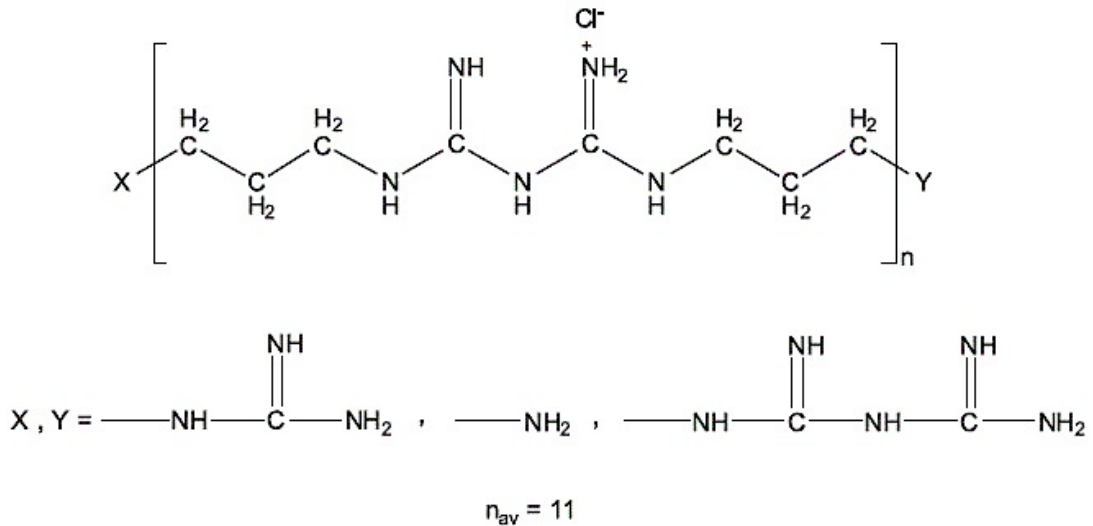
Halojenlenmiş fenoller arasında, triklosan 5-kloro-2-(2,4-diklorofenoksi) fenol en yaygın kullanılan biyositir. Tekstil ve plastik endüstrisi dahil birçok alanda kullanılmaktadır. Özellikle yaygın olarak kişisel sağlık bakım ürünleri, deterjan ve ev eşyalarında mevcuttur. Triklosan, antibiyotiğe dirençli bakteriler de dahil olmak üzere pek çok mikroorganizmaya karşı etki gösterebilmektedir [61]. Triklosanın

yaygın kullanımı dirençli mikroorganizmaların gelişmesi açısından potansiyel bir risk oluştursa da, kontrollü salınım ile katı yüzeylere kuvvetli bağlandığında gösterdiği antibakteriyel etki azımsanmayacak derecede önemlidir. Bu nedenle, triklosan, çapraz bağlayıcı maddeler olarak polikarboksilik asitlerle kombinasyon halinde selüloz liflerine uygulanmıştır. Polikarboksilik asidin daha önce triklosan ile bitirilmiş fiberlere uygulanması, antibakteriyel kaplamanın yıkama dayanıklılığını artırmaktadır [62].



Şekil 1.9 : Triklosanın kimyasal yapısı.

Polibiguanidler bakterilere karşı etki gösteren diğer yapılardan biridir. Polibiguanid yapılar, aynı veya farklı uzunluktaki hidrokarbon zincir bağlayıcıları ile ayrılan katyonik biguanid tekrar birimleri tarafından oluşturulan polimerik polikasyonik aminlerdir. En az iki biguanid biriminin birbirine bağlanmasıyla meydana gelmektedir. Aralarında en önemli ajanlardan biri, ortalama 11 biguanid birimine sahip poli(hekzametilenbiguanid) (PHMB)'dir [63].

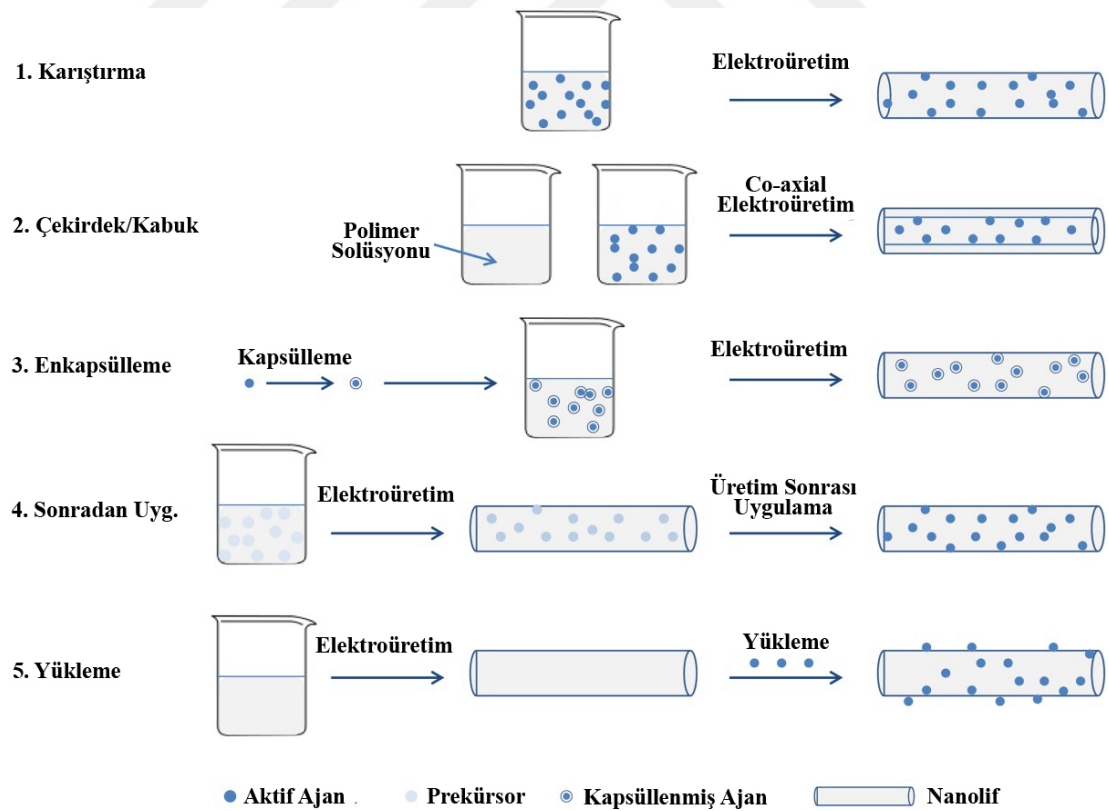


Şekil 1.10 : Poli(hekzametilenbiguanid)'in kimyasal yapısı [64].

Endüstride antibakteriyel özellik için önemli olan sadece ajanların güçlü antibakteriyel etkileri değil, kullanımının sağlık, güvenlik ve çevresel yönden sorun teşkil etmemesi de dikkate alınan bir husustur [64].

1.3.4 Antibakteriyel Nanolif Uygulamaları

Antibakteriyel nanoliflerin üretilmesi genellikle bir biyosit katkılama yoluyla olmaktadır. Bu, elektroüretimden önce aktif ajanın polimer solüsyonunda eşit olarak karıştırılmasıyla, elektroüretim solüsyonunda dağıtılmadan önce aktif ajanın nanoyapıların içine kapsülленerek, koaksiyal elektro-kaplama yöntemiyle nanolifin çekirdeğinde sınırlandırılması gibi birkaç farklı şekilde elde edilebilmektedir. Antibiyotikler, triklosan, klorheksidin, kuaterner amonyum tuzları, biguanidler, gümüş iyonları ve metal oksit nanopartikülleri gibi etkisi ispatlanmış aktif ajanlar kullanılabilir. Antibakteriyel nanolif uygulamalarında ajanlar, polimerik nanoliflerin gözeneklerine hapsedilerek veya yüzeyine kimyasal olarak bağlanarak bariyer ve kontrol mikroorganizması olarak kullanılmaktadır [65].



Şekil 1.11 : Biyositlerin elektroüretim ile nanoliflere yüklenme yöntemleri [65].

1.4 Literatür Özeti

Nanolifler küçük çapları ve yüzey alanı/hacim oranının büyüklüğü gibi benzersiz özellikleri nedeniyle, hava ve su filtrasyonu [66–70], doku mühendisliği [71,72], ilaç salınım sistemleri [73,74] gibi çeşitli uygulama alanlarında büyük ilgi görmüştür.

Üretim yöntemi olarak çözeltiden elektroüretim yöntemi kullanılarak poliakrilonitril nanoliflerin üretilmesi birçok çalışmada denenmiştir [32,75,76]. Yun ve arkadaşları NaCl nanopartiküllerinin filtrasyonu için PAN nanolifler kullanmışlardır [70]. Yoon ve arkadaşları da yine PAN nanolifler üzerine kitosan kaplama yaparak su filtrasyon çalışmaları gerçekleştirmişlerdir [69]. Zhang ve arkadaşları 2011 yılında PAN nanolifler ve gümüş iyonlarını kullanarak yaptıkları çalışma ile antibakteriyel hava filtrasyonu geliştirmeyi denemiş ve başarılı olmuşlardır [77].

Benzer şekilde PAN nanolifler partikül ilavesiyle antibakteriyel tekstil ürünleri geliştirmek için de kullanılmıştır [78,79].

Öte yandan N-halaminlerin biyosidal aktivasyon için kullanımı 1994 yılında Sun ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalar sonucunda patentlenmiştir [80]. Lifsi yüzeylere biyosidal ajanlarının uygulanması konusunda 1997 yılında Diz ve arkadaşları tarafından çalışmalar yürütülmüş ve yün ipliklerinin üstüne katyonik tiyol bileşiği kaplanmış [81]. 2004 yılında ise Lim ve arkadaşları yine yün liflerine kitosan bileşiği kaplaması yaparak antibakteriyel fonksiyon elde etmişlerdir [82].

2013’de Gliscinska ve arkadaşları iki farklı kuaterner amonyum bileşiğini (N, N, n, n,-didecil-N,N-dimetilamonyum klorür ve bis-(3-aminopropil)-dodecylamin) karıştırarak PAN nanoliflerine üretim sırasında karıştırmıştır [65]. Burada antibakteriyel ajan nanolif yüzeyi ile kimyasal bir bağ kurmamış sadece fiziksel bir hapsolme gerçekleşmiştir. Bu da kullanım alanını kısıtlamaktadır.

Bahsedilen bu filtrasyon ve tekstil uygulamalarında PAN nanoliflere ek bir katkı ile sağlanan antibakteriyel özellik, bu çalışmada N-halamin ajanının yapıya zayıf kimyasal bağlarla tutturulması ve ilgili ortamda bakterilere karşı aktif olarak rol alması, güçlü etki göstermesi ve kısa bir sürede bakteri familyasını bertaraf etmesi gösterilmiştir.

1.5 Amaç ve Kapsam

Dünya genelinde sentetik lifler yıllık üretim hacmi bakımından sıralandığında poliakrilonitril (PAN) üçüncü sıradadır [83]. Poliakrilonitril, üretiminin endüstriyel olarak kolaylığı ve bunun yanı sıra ekonomik olmasından dolayı yaygın kullanım alanına sahiptir [84]. Başta yara örtücü olmak üzere havlu, bornoz, yatak örtüsü gibi genel tekstil ürünlerinden gıda ambalajları, su/hava filtreleri, hastane önlükleri ve askeri uniformalar gibi koruyucu tekstil ürünlerine kadar birçok alanda tercih edilmektedir. Antibakteriyel özellik gösteren akrilonitril nanolif yüzeylerin üretilmesi ile sadece enfeksiyonların minimize edilmesi sağlanmış olmayıp ülke sanayisinin temel hedeflerinden biri olan katma değeri yüksek ürünlerinin üretimi açısından ülkemiz ekonomisine katkı sağlanması da hedeflenmektedir.

1.6 Hipotez

Yürütülen bu çalışma daha önce poliakrilonitril nanoliflere katkı maddeleriyle kazandırılan antibakteriyel etkinin hiç bir katkı kullanılmadan sadece kimyasal muameleyle elde edilmesi yönüyle özgündür ve literatüre katkıda bulunmaktadır. Çalışmada N,N-Dimetil formamid (DMF) çözücü olarak kullanılarak poliakrilonitril-vinil asetat kopolimerinin nanolif formunda eldesi sağlanmış, nanoliflerin hidroliz edilerek gruplarının ayrışması ve hemen ardından klorlama işlemlerine tabii tutularak halojenleşmesiyle N-halamin yapının oluşması ve böylece güçlü antibakteriyel etki göstermesi amaçlanmıştır.

2. MALZEME VE METOD

2.1 Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada nanolif kaynağı olarak Ormo Grup tarafından üretilen ticari iplikler kullanılmıştır. Ormo® akrilik elyafın bir marka ismi olup deneylerde kullanılan Star modeli kimyasal bileşiminde teoride %15 oranında vinil asetat monomeri içeren bir kopolimerdir. Elektroüretim ile lif çekim işlemi için solüsyon hazırlanırken polimerin çözücüsü olarak %99,5 saflıkta N,N-Dimetil formamid (DMF) kullanılmıştır. Elde edilen nanoliflerin hidroliz edilmesinde ise %99,5 saflıkta potasyum hidroksit (KOH) kullanılmıştır. Bu iki kimyasal Sigma-Aldrich Chemical Company firmasından temin edilmiştir. Hidroliz edilen nanoliflere fonksiyonel grup kazandırılması da ACE® (P&G, Belgium) markalı sodyum hipoklorit (NaClO) ile hazırlanan çözeltiyle gerçekleştirilmiştir.

2.2 Nanolif Eldesi

Nanolifleri üretmek için elektroüretim yöntemi kullanılmış ve çalışma Inovenso şirketinin Nanospinner24 model isimli cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Polimer solüsyonu %7, %10 ve %13 gravimetrik olmak üzere farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış ve her birinden ayrı ayrı nanolif elde edilmiştir. Verilen konsantrasyonlardaki çözeltiler sırasıyla %7 için 0,68 g, %10 için 1 g ve %13 için 1,35 g poliakrilonitril-vinil asetat kopolimeri kullanılarak hazırlanmıştır. Bu prosesde ilk olarak konsantrasyona göre kütlesi verilen poliakrilonitril-vinil asetat kopolimeri 9 g N,N-Dimetil formamid (DMF) içerisinde, oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 1 saat süreyle karıştırılarak çözülmüştür. Daha sonra polimer ve çözücüden oluşan solüsyon, 10 mL'lik standart bir enjektöre alınıp cihaz pompasına yerleştirilmiştir. Pompanın itme gücü 1,75 mL/saat hıza, uygulanan elektrik geriliminin değeri 23,5 kV değere, polimer jetinin oluştuğu prinç uç ile nanoliflerin üzerine sarıldığı tambur arasındaki mesafe 135mm'ye ayarlandıktan sonra lif çekme işlemi başlatılmıştır. Burada kullanılan standart enjektörün markası Set Inject ve tamburun dönme hızı 100 devir/dk'dır.

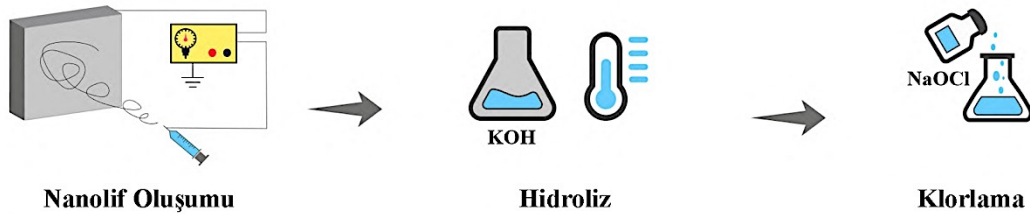
Ham poliakrilonitril nanolif üretimi bittikten sonra cihazdan alınan nanolif numunelerinde buharlaşmadan kalmış çözücü var ise uçurulması için etüvde 50 °C sıcaklık altında 1 saat tutulmuştur.

2.3 Nanoliflerin Hidrolizi ve Klorlanması

Elde edilen nanolifler 1, 3, 6, 12 ve 24 saat boyunca potasyum hidroksit (KOH) ile hidroliz edilmiştir. Hidroliz 2 N 250 mL solüsyon ile 25 °C, 35 °C, 50 °C ve 60 °C sıcaklıklarda nanoliflerin hazırlanan hidroliz banyosunda karıştırılmadan bekletilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Ardından hidroliz edilen poliakrilonitril nanoliflere yüzeyde biriken kimyasal kalıntısından kurtulmak için saf su ile yıkama yapılmıştır.

Saf su ile yüzeyi temizlenen poliakrilonitril nanolifler ACE[®] (P&G, Belgium) markalı sodyum hipoklorit ile %10 konsantrasyonda hazırlanan klor banyosuna alınıp 1 saat süreyle karıştırmaksızın klorlanmıştır. Asidik (pH 2), nötr (pH 7) ve bazik (pH 13) olmak üzere farklı pH değerindeki ortamlarda klor yükleme başarımları da incelenmiştir. Bu işlemler nanoliflerin elde edilmesinden itibaren devamında hidroliz ve peşinden de klorlama gelecek şekilde şematik olarak Şekil 2.1’de gösterilmektedir.

Klor yüklemesi yapıldıktan sonra reaksiyona girmeyen ve klorlanmış nanoliflerin yüzeyinde kalıntı halde bulunan klor atomlarını uzaklaştırmak için nanolif numuneler durulanıp daha sonra da etüvde 50 °C sıcaklıkta 1 saat bekletilerek saflaştırma işlemi uygulanmıştır.



Şekil 2.1 : Nanoliflerin hidrolizi ve klorlanması.

2.4 Nanoliflerin Karakterizasyonu

Thermo Nicolet iS50 fourier transform infrared spektrofotometre (FT-IR) kullanılarak nanoliflerin moleküler düzeyde bileşenlerinin birbiriyle olan etkileşimi

incelenmiş ve fonksiyonel gruplar belirlenmiştir. Ham poliakrilonitril nanoliflerin, hidroliz olmuş nanoliflerin ve klorlanmış nanoliflerin FT-IR spektroskopileri ATR ünitesinin 16 tekrar taraması ile spektrumun 400-4000 cm⁻¹ dalga boyları arasında geçirgenliğin bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür.

Nanoliflerin morfolojik analizi için bilgisayar kontrollü taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Carl Zeiss Evo 40 model mikroskop ile yapılan yüzey morfolojisi tespiti 5.000 10.000 ve 20.000 büyütme sağlanarak gerçekleştirilmiştir. Her bir nanolif numunesine iletkenliği artırmak amacıyla analiz öncesinde 10 dakika altın kaplama yapılmıştır.

2.5 Stabilité Testleri

Üretilen nanoliflerin yeniden kullanılabilirliğinin araştırılması ve bu nanolifler üzerinde çevresel etkenlerden biri olan ışığın etkisinin görülmesi için stabilite testleri yapılmıştır. Bu testler, klorlanmış poliakrilonitril nanoliflerin yapısına bağlanan ve antibakteriyel ajan olarak kullanılan klor atomlarının miktarının belirlenmesi esasına dayanmaktadır. Yapıdaki mevcut klor miktarı iyodometrik titrasyon ile belirlenmiştir. Titrasyon çözeltisini hazırlamak için 0,25 g potasyum iyodat (KI) balon jode 50 mL deiyonize su içerisinde çözülmüş ve bu çözeltiye %0,5 konsantrasyonda nişasta (indikatör) ve 4 M derişimli asetik asit ilave edilmiştir. Hemen ardından nanolifler balon joyeye koyularak karıştırılmaya başlanmıştır. Nanoliflerin eklenmesiyle ortaya çıkan koyu mavi renk klor etkileşimini göstermektedir. Karışmakta olan çözeltiye otomatik titratör yardımıyla daha önce hazırlanmış 0,00375 N sodyum tiyosülfat çözeltisinden az miktarlarda hassas ilaveler yapılmıştır. Titrasyon çözeltisi ilk etapdaki şeffaf rengine geri dönene kadar sodyum tiyosülfat çözeltisi damlatılmaya devam edilmiş ve sonrasında yüzde olarak oksidatif klor miktarı (% Cl⁺) aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır [85].

$$\% \text{Cl}^+ = ((35,45 \cdot N \cdot V) / (2 \cdot W)) \cdot 100 \quad (2.1)$$

Burada N, sodyum tiyosülfatın normalitesini (0,00375), V, titre edilen sodyum tiyosülfatın hacmini (mL), W, nanolif numunesinin ağırlığını (g) göstermektedir.

2.5.1 Tekrarlı Klorlama

Nanoliflerin yeniden kullanılabilirliklerini belirlemek için tekrarlı klorlama testi yapılmıştır. Nanoliflerin nötrleşmeleri ile aktif grupların ortadan kalkması fonksiyonelliklerini yitirmelerine yol açmaktadır. Bu fonksiyonellenin yeniden kazanımı için yeniden klorlama işleminin yapılması gerekmektedir. Tekrar klorlama ile nanoliflerin bünyesinde klor tutma özelliğini hangi oranda koruduğu tespit edilmiştir.

2.5.2 Işık Haslığı

Nanoliflerin ışığa karşı gösterdiği direnç zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Işığın nanoliflerin aktif gruplarına etkisinin araştırıldığı bu analiz yönteminde, klorlanmış poliakrilonitril nanolifleri hem ışık altında hem de ışık görmeyen karanlık bir ortamda eş zamanlı olarak 7 gün, 14 gün ve 30 gün olmak üzere üç farklı zaman dilimi boyunca bekletilmiştir. İlgili sürenin sonunda nanolif numuneleri üzerindeki mevcut klor miktarı tayin edilerek ışık haslığı hesaplanmıştır. Nanolifler ile ışığın bu etkileşimi oda sıcaklığında gerçekleşmiştir.

2.6 Mekanik Testler

Nanoliflerin mekanik özellikleri tek yönlü olacak şekilde statik çekme testi yapılarak incelenmiştir. Ham poliakrilonitril nanolifler, hidroliz olmuş nanolifler ve klorlanmış nanolifler ASTM 882 standardı modifiye edilip 10 mm x 40 mm ebatlarında hazırlanarak Shimadzu AGS-X ile test yapılmıştır. Uygulama sırasında 50 kN yük hücresi kullanılmış olup, test 2 mm/dk çekme hızı ile oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Her bir nanolif grubundan 3 özdeş numune kullanılmış ve ortalama değerleri üzerinden analiz edilmiştir. Böylece standart sapma değerinin düşmesi ve hata payının azalması sağlanmıştır.

2.7 Termal Analizler

Termal analiz ısı enerjisinin kayıp veya başka bir forma dönüşüm değerlerinin belirlenmesiyle yapılmaktadır [86]. Ham poliakrilonitril nanoliflerin, hidroliz olmuş nanoliflerin ve klorlanmış nanoliflerin termal davranışları termal gravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yöntemleriyle karakterize edilmiştir.

TGA ile önceden belirlenen bir programa bağlı kalarak artırılan sıcaklık sonucunda analizi yapılan numunenin kütlesinde meydana gelen azalmalar incelenir. Bu inceleme sonucunda elde edilen verilerin sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak çizilmesiyle de termogram adı verilen termal davranış eğrileri oluşturulur [87]. Ham poliakrilonitril nanolifler, hidroliz olmuş nanolifler ve klorlanmış nanolifler Perkin Elmer STA 6000 TGA cihazı ile analiz edilmiş ve termogramları çizilmiştir. Analiz, 3 bar akış hızlı Azot (N₂) basıncı altında oluşturulan inert ortamda oda sıcaklığından başlayarak 600 °C'ye kadar 10 °C/dk hızla kademeli olarak sıcaklığın artırıldığı bir program ile yapılmıştır. Analiz için kuvars küvetler kullanılmıştır.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ile ise test numunesi ve inert olan referans maddeye termal olarak aynı sıcaklık programı uygulanır ve aralarındaki sıcaklık değişimine bakılır [88]. Ham poliakrilonitril nanolifler, hidroliz olmuş nanolifler ve klorlanmış nanolifler Perkin Elmer STA 8000 DSC cihazı ile ayrı ayrı inert referansa karşı incelenmiş ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak grafiği çizdirilmiştir. Test 10 °C/dk hızda artan sıcaklıkla 50 °C - 400 °C değerleri arasında yapılmıştır.

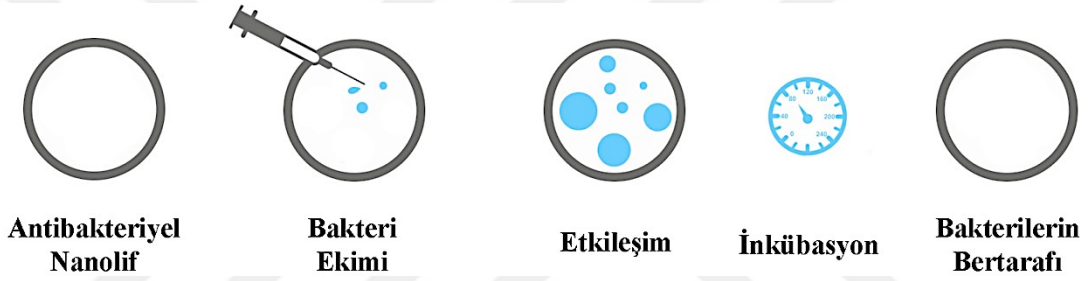
2.8 Antibakteriyel Özelliğin Etkinlik Uygulaması

Bu analiz antibakteriyel aktivitenin derecesinin değerlendirilmesi için kantitatif sonuçlar ortaya koyacak şekilde yapılmıştır. Nanoliflerin gram pozitif *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) ve gram negatif *Escherichia coli* (ATCC 35218)'e karşı antibakteriyel etkinliklerini ölçümlemek amacıyla modifiye AATCC 100 test metodu uygulanmıştır. Ham poliakrilonitril nanolifler ve hidroliz olmuş nanolifler kontrol numunesi olarak kullanılmıştır. İlk olarak konsantrasyonu bilinen bir bakteri çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra bu süspansiyondan 10 mL çözelti ve yaklaşık 2,5 cm² ebatında 3 parça nanolif sterilizasyonu sağlanmış cam bir kavanoza alınmıştır. Bu işlem ham poliakrilonitril nanolifler, hidroliz olmuş nanolifler ve klorlanmış nanolifler için ayrı ayrı tekrarlanmıştır. 3 parça nanolifin toplam ağırlığı yaklaşık olarak 0,065 g'dır. Numuneler, çalkalama olmaksızın dört farklı temas süresi (30 dakika, 1, 3 ve 24 saat) boyunca bakteri ile etkileşimde kalmıştır. Belirlenen etkileşim sürelerinin sonunda, her bir numune için dilüsyonlar hazırlanıp, bu dilüsyonlardan da Muller-Hinton II agar plakalarındaki besiyerler üzerine bakteri ekimleri yapılmıştır. Testin ilk seyreltme işlemi, oksidatif kloru gidermek için sterilize sodyum tiosülfat çözeltisi (0,02 N) ile yapılmıştır. 37 °C'de 24 saat

inkübasyondan sonra, bakteri kolonileri sayılmış ve bakteri popülasyonundaki azalma miktarı yüzde konsantrasyon ve popülasyon birimi (log) olarak hesaplanmıştır. Bakteriyel azalmanın hesaplanması için aşağıda verilen eşitlikten faydalanılmıştır [89].

$$\text{Bakteriyel Azalma (\%),(cfu/mL)} = ((B-A)/A) * 100 \quad (2.2)$$

Burada A belirtilen sürelerin sonunda her bir numune üzerindeki bakteri koloni sayısını, B ise teste başlarken nanolif numuneleri üzerine ekimleri gerçekleştirilen bakteri sayısını göstermektedir. Antibakteriyel etkinliğin tayini için yapılan işlemler sırasıyla fonksiyonel nanolif yüzeyine bakteri ekimi ve ardından inkübasyona bırakılarak bakterilerin gösterdiği üreme davranışı ve bertaraf edilişleri Şekil 2.2’de şematik olarak gösterilmektedir.



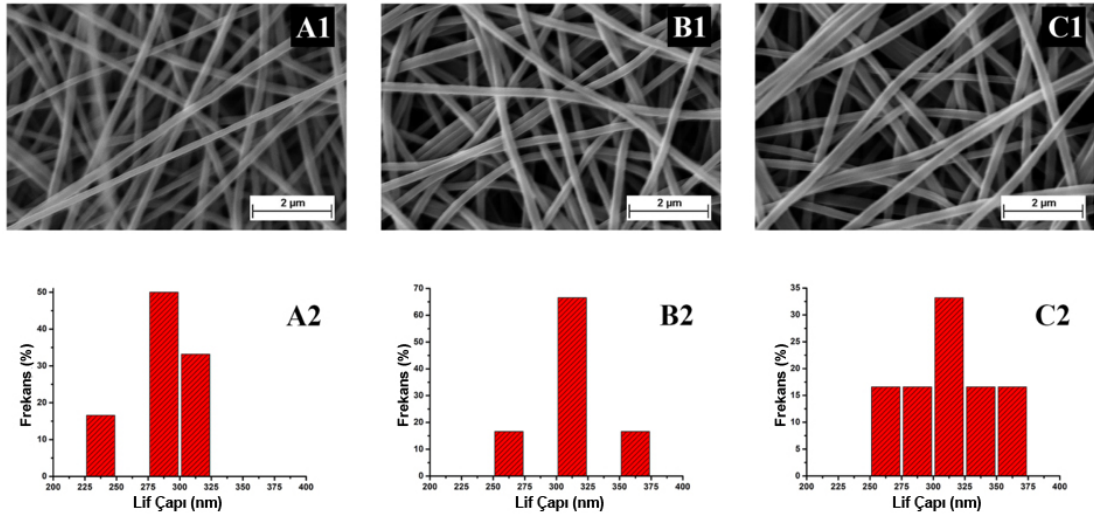
Şekil 2.2 : Nanolif-Bakteri etkileşimi.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Nanoliflerin Özelliklerine Etki Eden Unsurlar

Nanoliflerin yüksek yüzey alanı ve çok küçük gözeneklere sahip olmaları nano boyutlu yenilikçi malzeme üretim süreçlerinde bir kazanım ortaya koymaktadır. Dolayısıyla bu avantajlı durum lif çapları ile ters orantılı olup, lif çaplarının küçülmesiyle daha da artış göstermektedir. Bu çalışma açısından ele alındığında, artan yüzey alanıyla birlikte yapıya kimyasal olarak bağlanmış olan Cl^+ atomları bakteriyel form ile temas yüzeyini artırmış ve elde edilen antibakteriyel etkinliği iyileştirmiştir.

Literatürde yer alan çalışmalardan lif çapının konsantrasyonla doğru orantılı olarak arttığı bilinmektedir [51]. Şekil 3.1’de verilen SEM analizi sonucunda elde edilen görüntülere bakıldığında da konsantrasyona bağlı olarak üretilen nanoliflerin çaplarının arttığı görülmektedir. Yine bu çalışmada farklı konsantrasyonlarda (%7, %10 ve %13) hazırlanan polimerik solüsyonlardan üretilen nanoliflerin çaplarının dağılımı Şekil 3.1’de verilmiştir. Hiç şüphesiz ki bu çözeltilerden konsantrasyonu en az olan tercih edilerek daha küçük çaplı nanolifler üretilip yüzey alanı daha da artırılabilir. Bu bağlamda küçük çaplı nanolifler bakteri-ajan etkileşiminin artmasına sebep olarak, bakterilerin bertaraf edilme süresini kısaltmaktadır. Fakat nanolif çaplarının dağılımının homojen olmaması ve/veya nanolif çapları arasındaki büyük farklar nanolifin bir bütün olarak her bir noktasında eşdeğer antibakteriyel etkinliğin gösterilememesini ile sonuçlanmaktadır. Uygulama sonucunda geliştirilen poliakrilonitril nanoliflerin bakterilere karşı kazanacağı biyosidal etkinin kendini gösterme süresini kısaltmak yerine mümkün olduğunca kısa sürede her bir noktada hemen hemen aynı etkiyi göstererek bakterilere tesir etmesi hedeflenmiştir. Dolayısıyla bu çalışmada, daha homojen bir dağılıma sahip olan %13 konsantrasyon değeri tercih edilmiştir.



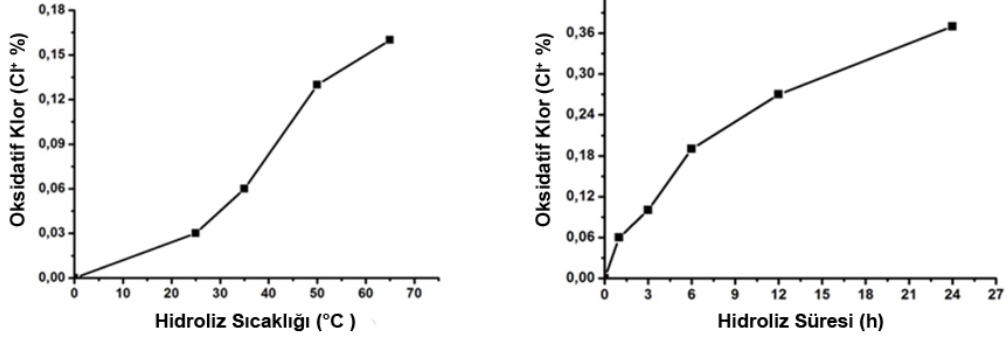
Şekil 3.1 : Ham (A1, A2), hidroliz olmuş (B1, B2), klorlanmış (C1, C2) poliakrilonitril nanoliflere ait SEM görüntüleri ve lif yarıçap dağılımı.

3.2 Hidroliz ve Klor Yüklemeleri

Bu çalışmada poliakrilonitril nanoliflerin hidroliz edilerek klor tutabilirliğinin ideal şartları araştırılmıştır. Bunun için öncelikle hidroliz sıcaklığının ve hidroliz süresinin klor yüklemesine olan etkisi çalışılmıştır. Daha sonra da banyo ortamının etkisine bakmak için pH değiştirilerek klor yüklemesi yapılmıştır.

Bu bağlamda ham poliakrilonitril nanolifler 1, 3, 6, 12 ve 24 saatlik sürelerde olmak üzere 25 °C, 35 °C, 50 °C ve 65 °C sıcaklıklarda hidroliz edilmiştir. Şekil 3.2’de gösterildiği gibi hidroliz sıcaklığı ve süresi arttıkça nanoliflerin üzerine yüklenen klor miktarı da artış göstermektedir. Reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklığa bağlı olarak, 1 saatlik hidroliz ile nanoliflerin 0,03’den 0,18’e kadar klor tutabildiği görülmüştür. Nanoliflerin daha yüksek sıcaklıklarda hidroliz edilmesinin, klor tutma kapasitesini olumlu yönde etkilediği ve nanolif üzerine daha fazla klor atomu bağlandığı görülmüştür. Fakat hidroliz reaksiyonunun 50 °C ve 65 °C’de yapılması nanolif rengini önce sarı ve bir süre sonra da kahverengiye döndürmektedir. Bu renk dönüşümü halkalaşma reaksiyonlarının sonucunda meydana gelmektedir [90].

Yüksek sıcaklığın nanoliflerin yapısında değişikliğe sebep olmasından dolayı 35 °C ideal sıcaklık olarak belirlenmiş ve çalışmada kullanılmak üzere tercih edilmiştir.



Şekil 3.2 : Hidroliz sıcaklığı (1 Saat) ve süresinin (35 °C) klor yüklemelerine etkisi.

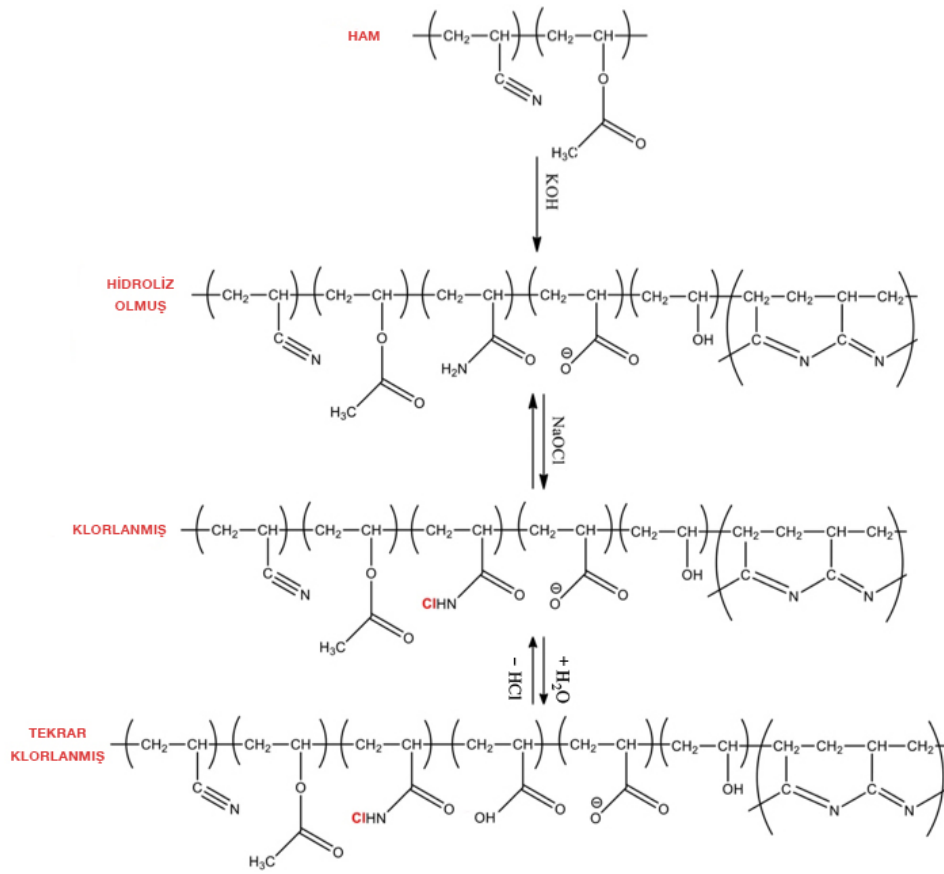
Benzer şekilde, 35 °C’de 1 saatten 24 saate kadar farklı periyotlarda hidroliz reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve 0,06’den 0,36’ya kadar klor tutabildiği görülmüştür. Nanoliflerin biyosidal fonksiyon gösterebilmesi için yapıda yer alan N-halamin ajanların bir minimum seviyesi vardır [91,92]. Öte yandan yapıda çok fazla N-halamin ajanı bulunması mikroorganizmalar ile etkileşimi olumsuz etkileyecek ve inaktivasyonu yavaşlatıp süresini uzatacaktır. Bu bakımdan 0,10 – 0,30 aralığı ideal olarak görülmektedir [93]. Sonuç olarak 35 °C sıcaklıkta 12 saat süreyle hidroliz reaksiyonu yaklaşık 0,30 oranında klor yüklemesine imkan tanıdığı için çalışma açısından uygun bulunmuştur. Bu çalışmada tüm test ve analizlerde 0,30 klor yüklü numune kullanılmıştır.

Çizelge 3.1 : Banyonun pH değerinin klor yüklemesine etkisi (% , 35 °C).

Süre	pH2	pH7	pH13
1 S	0,04	0,06	0,07
3 S	0,07	0,10	0,10
6 S	0,10	0,09	0,19
12 S	0,17	0,16	0,27
24 S	0,21	0,19	0,36

Hidroliz reaksiyonu için ideal parametreler belirlendikten sonra ham poliakrilonitril naolifleri bu şartlarda hidroliz edilmiş ardından pH 2, pH 7 ve pH 13 olan banyolarda klorlama işlemine tabi tutulmuştur. Klor tutma kapasitesinin, banyonun pH derecesini asidik ortamda olduğu durumda daha fazla olması beklenirken Çizelge 3.1’de gösterildiği üzere elde edilen sonuçlarda bu etki gözlenememiştir. Böylece ortamının pH derecesi klor yüklemesi için bir parametre olarak değerlendirilmemiştir.

Hidroliz ve hemen arkasından yapılan klorlama işlemiyle birlikte gerçekleşen yapısal değişim, Şekil 3.3’de gösterilmektedir. Poliakrilonitril nanoliflerin yapısında bulunan nitril ve asetat grupları, amid ve hidroksil gruplarına kısmen hidroliz edilebilmiştir. Daha sonra, akrilamid bazlı komonomer yapı, amid gruplarının klorlanmasıyla halojenleştirilmiştir. Ayrıca yeniden klorlama yapıldığında Hofmann bozunması gerçekleşmekte, N-H grubunu yerini OH molekülüne biraarak yapıdan uzaklaşmaktadır. Böylece tekrarlı klorlamalarda daha önce klor tutan birim kademeli olarak ortadan kalkmaktadır.



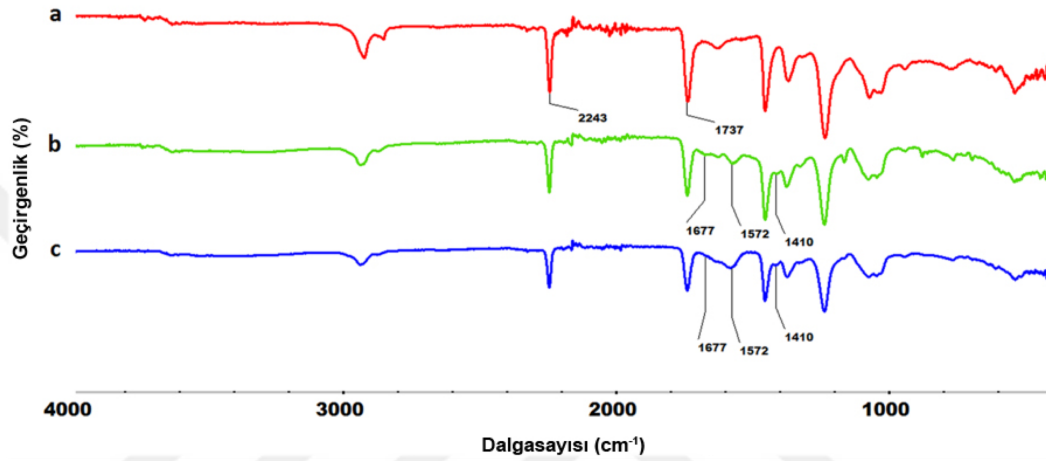
Şekil 3.3 : Hidroliz ve klorlama işlemleri ile değişen kimyasal yapı.

3.3 Yüzey Karakterizasyonu

Uygulanan işlemler ile poliakrilonitril nanoliflerin kimyasal yapısındaki değişim FT-IR analizleriyle karakterize edilmiştir. Şekil 3.4’de görüldüğü gibi, muamele edilmemiş nanoliflerin karakteristik titreşim bantları, nitril ve karbonil gruplarının, sırasıyla 2243 ve 1737 cm^{-1} ’de gözlemlenen titreşim ve gerilme bantlarına karşılık gelmektedir. Poliakrilonitril nanoliflerin hidrolizi üzerine, bu bantların

yoğunluklarında azalma meydana gelmiştir. Bu durum hidroliz reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir.

Öte yandan hidroliz işlemiyle birlikte, 1677, 1572 ve 1410 cm^{-1} frekans değerlerinde yeni bantlar ortaya çıkmıştır. 1677 cm^{-1} 'deki bant amid gruplarının C=O geriliminden dolayı oluşurken 1572 ve 1410 cm^{-1} 'deki bantlar ise karboksilik asit (COO-) ve konjuge olmuş imin gruplarının (-C=N-) titreşimleriyle oluşmaktadır [94,95].



Şekil 3.4 : Ham (a), hidroliz olmuş (b) ve klorlanmış (c) poliakrilonitril nanoliflerin FT-IR spektrumu.

Akrilik asit için karbonil titreşim bantlarının elde edilmesi beklenmekteyse de, asit karbonil bölgesinde hiçbir bant tespit edilmemiştir. Bunun, asit gruplarının alkali ortamda karboksilat tuz yapısındaki gruplara hızlı bir şekilde dönüşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, asetat gruplarının hidrolizi ile oluşan 3300-3500 cm^{-1} 'de hafif geçişli bir pik olarak OH titreşim ve gerilim bantları tespit edilmiştir. Neticede hidroliz olmuş nanolifler klorlama işlemine tabii tutulduğu zaman, karboksilik asit grubunun karbonil gerilim bantları yoğunlaşmıştır. Bunun sebebi de alkali halojenasyonda bazı amid gruplarının sodyum tuzuna dönüşmesidir [96]. Sonuç olarak, FT-IR spektrumları, nanoliflerin başarılı bir şekilde hidroliz edilmesini ve ardından klor yüklemesi yapıldığını desteklemektedir.

3.4 Antibakteriyel Fonksiyonun Stabilitesi

Antibakteriyel etkinin elde edilmesi kadar bu etkinin korunması ve/veya tekrar kazanılabilmesi de önemlidir. N-halaminlerin zayıf bağlarla yapıya bağlanması her

ne kadar bir dezavantaj oluştursa da, güçlü antibakteriyel etki gösteriyor olmaları en büyük tercih sebebi olmaktadır. Geliştirilen fonksiyonel nanoliflerin tesiri yüksek frekanslı güneş ışınlarından olumsuz olarak etkilenmektedir. Ayrıca bakteri-ajan etkileşiminden sonra biyosidal fonksiyonun geri kazanılması bir diğer önemli husustur.

Güneşten gelen ışınlar nanoliflerin antibakteriyel özelliğini zamanla olumsuz yönde etkilemektedir. Güneş ışınlarına maruz kalan nanolif yapının etkinliğin ne derecede devam ettiğinin belirlenmesi için ışık haslığı testi yapılmıştır. Klorlanmış nanolif numuneler karanlık ve aydınlık ortamda eşit şartlarda bekletilmiştir. Elde edilen bulgular Çizelge 3.2'de gösterilmektedir. Yapılan değerlendirmede iki ortam arasında çok küçük farklar olduğu görülmüştür. Bu küçük farkların bakterilere karşı başarı oranını değiştirmekten ziyade ortamdaki tüm bakterilerin bertarafı için gerekli olan etkileşim süresini bir miktar artıracak ön görülmektedir. Ayrıca ışık varlığına bakılmaksızın antibakteriyel etki gücünün azaldığı görülmüştür. Buna yapıya zayıf bağlarla bağlanan N-halamin ajanlarının zamanla yapıdan kopmasının sebep olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 3.2 : Klorlanmış nanoliflere ışığın etkisi (% , 25 °C).

Süre	Karanlık	Aydınlık
0 G	0,28	0,28
1 G	0,26	0,26
7 G	0,20	0,22
14 G	0,10	0,13
30 G	0,07	0,10

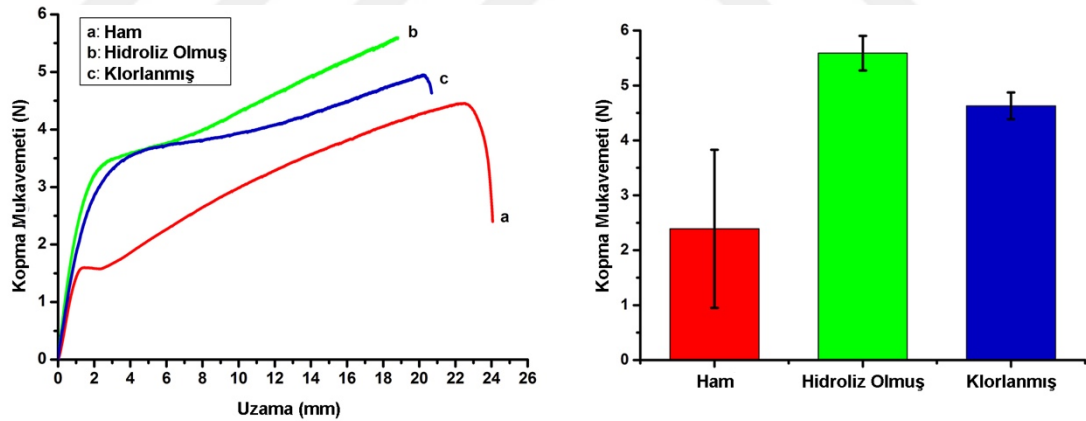
Öte yandan, nanoliflerin halojenleşmeden sonra gösterdiği güçlü antibakteriyel özellik, bakteri familyasıyla etkileşim yaşandıktan sonra doğal olarak zayıflamaktadır. Fonksiyonel grupların tekrar güçlü bir özellik gösterebilmesi için yeniden klorlanması gerekmektedir. N-halamin ajanların aynı şekilde yapıya bağlanarak nanolif yüzeyinin fonksiyonel olarak aktifleşme kabiliyetinin ölçülmesi için tekrarlı klorlama testi yapılmıştır. Ulaşılan veriler Çizelge 3.3'de gösterilmektedir. Geliştirilen nanoliflerin yeniden kullanılabilirliğini açıkça ortaya koyan bu test, nanoliflerin üretiminden sonraki ilk değerlerle aynı şekilde fonksiyonelleşmesinin mümkün olmadığını göstermiştir. Bu bağlamda ilk kullanımdan sonra bakterilerin tamamen bertaraf edilebilmesi için gerekli olan sürelerin artacağı ön görülmekte ve birkaç kullanımdan sonra antibakteriyel etkinliğin yitirileceği anlaşılmaktadır.

Çizelge 3.3 : Tekrarlı klorlama (% , 35 °C).

Tekrar Sayısı	pH2	pH7	pH13
0	0,36	0,34	0,39
1	0,27	0,26	0,31
2	0,11	0,10	0,15
3	0,07	0,04	0,05
4	0,05	0,04	0,04

3.5 Mekanik Özellikler

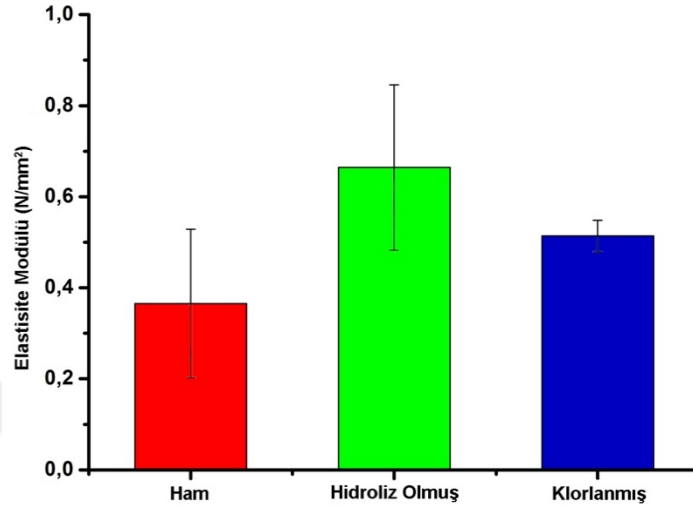
Elektroüretim nanoliflerde mekanik özelliği membranı oluşturan nanoliflerin yönlenmesi ve paketlenme yeteneği önemli ölçüde değiştirmektedir. Elektroüretim yöntemi pek çok değişken barındırdığından lifsi yapının toplanmasında hassas bir standart sağlamak oldukça zordur. Dolayısıyla bu küçük parametre farklılıkları nanoliflerin paketlenme davranışında değişikliklere yol açarak mekanik özelliklerini etkilemektedir. Ayrıca çözücünün buharlaşma eğilimi ve uzaklaşma hızı kristallenme derecesine etki etmekte ve dolaylı olarak da nanoliflerin mekanik özellikleri için belirleyici rol oynamaktadır [97].



Şekil 3.5 : Nanoliflerin çekme testi sonuçları.

Nanoliflere yapılan çekme dayanımı testi ile deformasyon karakteristikleri ortaya konulmuştur. Test sonuçlarının yer aldığı Şekil 3.5’de görüldüğü üzere alkali hidroliz işlemi ile kopma mukavemetinde belirgin bir artış olmuştur. Bunun yanı sıra kopma uzamasında da hafif bir azalma meydana gelmiştir. Ham poliakrilonitril nanoliflerde sünek davranışı gösteren boyun verme davranışı açıkça görülmektedir. Öte yandan, hem hidroliz olmuş nanoliflerde hem de klorlanmış nanoliflerde elastik bölgeden

plastik bölgeye yumuşak bir geçiş gözlenmiştir. El hissi açısından anlamlı bir farklılık elde edilmemesine rağmen, hidroliz ve hemen arkasından yapılan klorlama işlemleri, Şekil 3.6'da artan modülüsün kanıtladığı gibi nanolif yapının sertliğini hafifçe artırmıştır.



Şekil 3.6 : Nanoliflerin elastisite modülü.

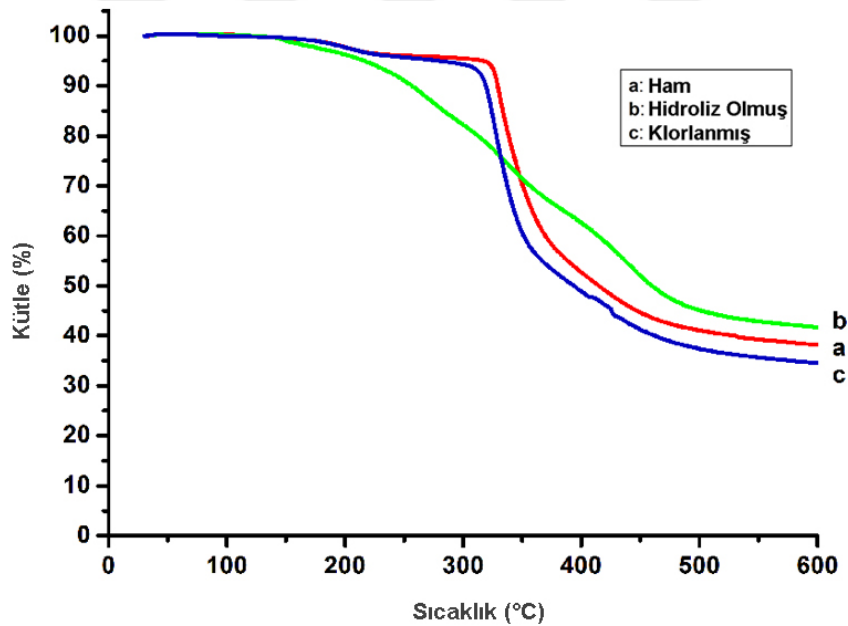
Bu sonuçlar, hidroliz işleminin poliakrilonitril nanolifler için adeta bir ısıl işlem olarak hizmet ettiğini düşündürmektedir. Hidroliz ile mekanik özelliklerde iyileşme iki ana nedenden dolayı olabileceği ön görülmüştür. Birincisi, elektroüretim nispeten hızlı bir prosedür olduğundan, nanoliflerin üretim sırasında yüksek oranda kristallenmesi çok mümkün değildir. Bu nedenle nanoliflerin hidroliz sırasında daha fazla kristalleştiğini ve/veya yönlendirildiğini, bunun da artan modül ve mukavemetin yanı sıra azalan kopma uzaması ile sonuçlandığına inanılmaktadır. İkinci olarak da, halkalaşma hidroliz sürecinin ilk aşamalarında ortaya çıkabilmektedir [90,98]. Bu yüzden mukavemetteki iyileşme aynı zamanda nitril gruplarının daha rijit halkalı yapıya dönüşmesine bağlı olabileceği düşünülmektedir. Hidroliz olmuş nanolifler ve klorlanmış nanolifler arasında ise anlamlı bir değişiklik olmamıştır. Genel olarak, halojenasyon süreci çoğu lifsi yapının mekanik özelliklerini azaltmaktadır [99,100]. Bununla birlikte, klorlanmış nanoliflerde hidroliz olmuş nanoliflere nazaran antibakteriyel özellik gösteren N-halamin atomlarının azot gruplarına bağlanması dışında zincir yapısında herhangi bir değişiklik olmadığı için, kopma mukavemetine ciddi bir değişiklik olmamış, sadece küçük bir azalma elde edilmiştir. Genel olarak, hidroliz ve halojenasyonun

nanoliflerin mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilemeden başarıyla gerçekleştirilebileceği anlaşılmıştır.

3.6 Termal Analizler

Termal analiz yöntemlerinin başında gelen ve artan sıcaklıkla birlikte gerçekleşen kütle kaybının ölçülmesi esasına dayanan TGA ile ısının nanolif numunelerinin yapısal formunda meydana getirdiği değişiklikler incelenmiştir.

Şekil 3.7’de ham poliakrilonitril nanoliflerin, hidroliz olmuş nanoliflerin ve klorlanmış nanoliflerin TGA grafikleri gösterilmektedir. Mevcut literatürle tutarlı olarak, işlem görmeyen poliakrilonitril nanolifler yaklaşık 180 ve 320 °C’de iki farklı bozulma göstermiştir. İlk kütle kaybı buharlaşma sırasında ayrılan nem ve/veya moleküler fiziksel gevşeme ile gerçekleştiği literatürde yer almaktadır [101]. İkinci basamaktaki bozulma ise düzensiz zincir sonlanması, halkalaşma, dehidrojenasyon ve çapraz bağlamadan kaynaklanmıştır [102].



Şekil 3.7 : Nanoliflere ait TGA grafikleri.

Diğer taraftan, hidroliz olmuş nanolifler, ham poliakrilonitril nanoliflerin aksine daha erken ve gradyal olarak kütle kaybı göstermişlerdir. Literatürde bazı çalışmalarda, hidroliz reaksiyonundaki amid formasyonunun ham poliakrilonitril nanoliflerin halkalaşma ve dehidrasyon sıcaklığını düşürdüğü rapor edilmiştir [99,100]. Bu durum halkalaşmaya sebep olan amid gruplarından kaynaklanmaktadır. İyonik

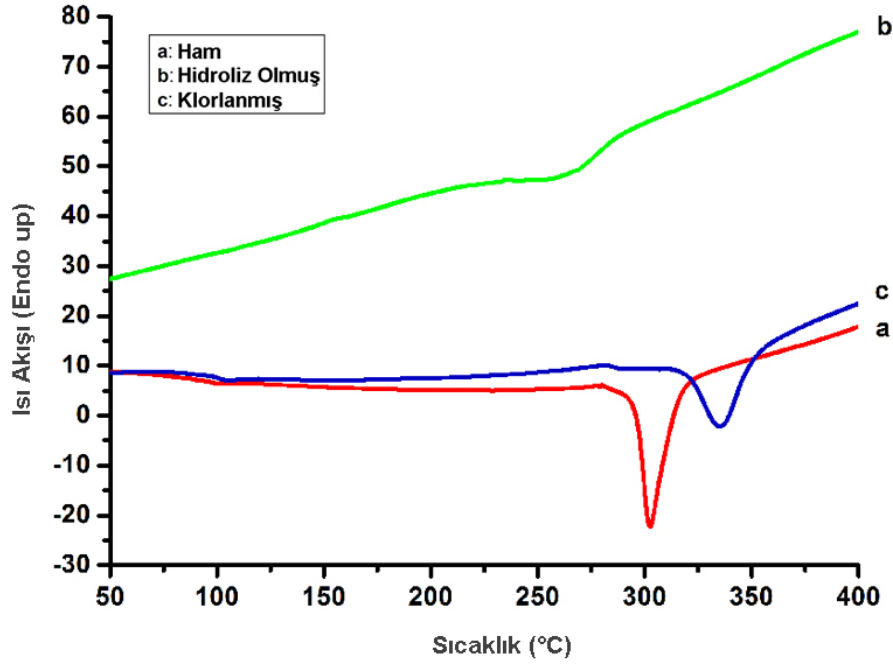
mekanizma ile halkalaşma serbest radikalik mekanizma ile gerçekleşen halkalaşmaya göre daha az enerji gerektirdiği için hidroliz olmuş nanoliflerin daha düşük sıcaklıklarda halkalaşmaya başladığı anlaşılmaktadır. Ayrıca iyonik mekanizma ile gerçekleşen halkalaşma reaksiyonu daha yavaş ilerlemektedir [102]. Dolayısıyla halkalaşma süreçleri hidroliz olmuş nanoliflerin ham poliakrilonitril nanoliflere göre daha kademeli kütle kaybını açıklamaktadır. Dahası, hidroliz olmuş nanolifler yanma sonrası daha fazla kalıntı ürün bıraktığı için ham poliakrilonitril nanoliflere göre daha stabil merdiven yapı oluşturmuştur. Şaşırtıcı bir şekilde, klorlanmış nanolifler, ilk basamakta hafif bir kütle kaybı ve daha düşük yanma ürünü verimi haricinde ham poliakrilonitril nanolifler ile benzer bir bozunma davranışı sergilemiştir. Klorlanmış nanoliflerin bu davranışının halojenleşme sonucunda iyonik mekanizma ile halkalaşmanın ortadan kalkmasıyla ilgili olduğu ön görülmektedir. Çünkü klorlama amid gruplarının nükleofilik karakterini düşürmüştür. Böylece sadece serbest radikalik mekanizma ile halkalaşmanın meydana gelmesi klorlanmış nanoliflerin ham poliakrilonitril nanoliflerle benzer şekilde bozunmasına neden olmuştur. Öte yandan klorlama, termal bozunma ve yanma kalıntılarını bir miktar düşürmüştür.

Temelde sıcaklık farkı ölçümüne dayalı olan DSC ile nanolif numunelerinin bozunma sıcaklıkları ve entalpi değerleri hakkında bilgi elde edilmiştir.

Şekil 3.8’de DSC sonuçları gösterilmektedir. Elde edilen bu grafikler TGA verilerini destekler niteliktedir. Ham poliakrilonitril nanolifler, nitril gruplarının radikal mekanizma ile halkalı yapı oluşturmalarına karşılık gelen yaklaşık 305 °C’de merkezlenmiş bir ekzotermik geçiş sergilemektedir [98]. Diğer taraftan, aynı nanolifler hidroliz edildiğinde bu kez ekzotermik reaksiyon daha geniş şekilde ve 250 °C’de ortalanmış olarak daha düşük sıcaklıklarda meydana gelmektedir. Halkalaşmanın daha düşük sıcaklıklarda başladığını gösteren bu durumun sebebi iyonik mekanizma ile halkalaşmaya sebep olan amid gruplarıdır. İyonik mekanizma ile halkalaşma, serbest radikalik halkalaşmadan daha yavaş olduğundan, hidroliz edilmiş nanolifler için keskin bir pik yerine geniş bir geçiş gözlemlenmiştir.

Klorlanmış nanolifer 300 °C’de hafif bir ekzotermik pik ve yaklaşık 335 °C’de keskin bir ekzotermik pik sergilemiştir. Önceki geçişin, oksidatif klorun neden olduğu zincir sonlanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Son geçiş ise, nitril gruplarının halkalı yapı oluşturmamasından kaynaklanmıştır. Amid gruplarının nükleofilik karakterinin azalması nedeniyle, klorlanmış nanoliflerde sadece serbest

radikal mekanizma ile halkalaşma gerçekleşmiştir. Bu nedenle, halkalı yapının olduğu geçiş hidroliz olmuş nanoliflerde ham poliakrilonitril nanoliflere kıyasla daha yüksek bir sıcaklığa kaymıştır. Diğer taraftan, bu halkalaşma geçişi, klorlama işleminin halkalı yapı oluşması üzerindeki engelleyici negatif etkisinden dolayı ham poliakrilonitril numunelerinden biraz daha yüksektir [103].



Şekil 3.8 : Nanoliflerin DSC eğrileri.

3.7 Antibakteriyel Aktivite

Nanoliflerin *S. aureus* ve *E. coli*'ye karşı biyosidal etkileri Çizelge 3.4'de gösterilmiştir. Başlangıçtaki bakteri popülasyonu sırasıyla Gram-pozitif ve Gram-negatif bakteriler için 6,11 ve 6,18 olarak bulunmuştur. Beklendiği gibi, kontrol numunesi olarak görev yapan ham poliakrilonitril nanolifler ve hidroliz olmuş nanolifler 24 saatlik temas süresinde bile her iki bakteri için de önemli bir azalma sağlamamıştır. Öte yandan, klorlanmış nanolifler *E. coli* ve *S. aureus*'a karşı güçlü antibakteriyel aktiviteler göstermiştir. Klorlu nanoliflerin, 3 ve 24 saatlik temas süreleri içinde Gram-pozitif bakterilerin 2,00 ve 6,11 loglarını (tam inaktivasyonu) etkisiz hale getirdikleri görülmüştür. Ayrıca, Gram-negatif bakterilerin bu örneklerle toplam inaktivasyonu için sadece 3 saatlik bir temas süresine ihtiyaç duyulmuştur. Nanolif temelli diğer antibakteriyel maddelerle karşılaştırıldığında, gelişmiş

nanolifler üstün biyosidal fonksiyonlar sağlamaktadır [104]. Diğer taraftan, tekstil yüzeylerine uygulanan akrilamid bazlı N-halamin kaplamaların aksine, gelişmiş nanolifler daha yavaş inaktivasyon sağlamışlardır [105]. Bunun kullanılan antibakteriyel test yöntemindeki farklılıklar ve test parçalarının temel ağırlığı ile ilişkili olduğuna inanılmaktadır. N-halamin kaplanmış tekstil yüzeylerinin antibakteriyel fonksiyonları daha önceki çalışmalarda modifiye edilmiş bir AATCC “sandviç test” yöntemi ile kontrol edilmiştir. N-halaminlerin temas biyositleri olduğu göz önüne alındığında, AATCC 100 yönteminde daha yavaş inaktivasyon hızı beklenmektedir. Çünkü bakteri familyası sandviç testinde daha fazla temas olanağı sunmaktadır. Ayrıca, bu çalışmada kullanılan elektroüretim nanolifler, N-halamin kaplı tekstil yüzeylerinin aksine daha düşük temel ağırlığa ve dolayısıyla daha az miktarda oksidatif klora sahiptir. Yine de yapıya bağlanan az miktardaki ajan ile bile kısa sürede etkili sonuç vermeyi başarmıştır. Bu N-halaminlerin tesir gücünü göstermektedir.

Çizelge 3.4 : Klorlanmış nanoliflerin antibakteriyel aktiviteleri.

Bakteri türü	Temas süresi (saat)	Canlı bakteri sayısı (log-cfu mL ⁻¹)		
		Ham poliakrilonitril nanolif	Hidroliz olmuş nanolif	Klorlanmış nanolif
<i>S. aureus</i> ^a	0	6,11	6,11	6,11
	0,5	-	-	6,18
	1	-	-	5,85
	3	-	-	4,00
	24	5,27	5,91	0
<i>E.coli</i> ^b	0	6,18	6,18	6,18
	0,5	-	-	6,29
	1	-	-	5,55
	3	-	-	0
	24	5,34	5,98	0

a, inokülüm yoğunluğu 6,11 birim

b, inokülüm yoğunluğu 6,18 birim

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma, antibakteriyel işlevselliğin nispeten basit bir yöntemle poliakrilonitril nanoliflere verilebileceğini göstermiştir. Nanoliflerin nitril gruplarının kısmi hidrolizi, daha sonra sodyum hipoklorit (NaClO) ile muamele edilerek klorlanmış ve amid gruplarının oluşumu ile sonuçlanmıştır. Hidroliz koşulları değiştirilerek klor yüklemeleri ayarlanabilir. FT-IR analizleri hidroliz işleminin gerçekleştiğini doğrulamış ve klorlama ile halojenasyon gerçekleşmiştir. Termal analizler ise poliakrilonitril nanoliflerin hidrolizindeki bir iyonik mekanizma vasıtasıyla halkalaşmayı kolaylaştırdığını ortaya çıkarmıştır. Bununla birlikte, hızlı halkalaşma avantajı klorlama ile amid gruplarının azalan nükleofilik karakterinden ötürü ortadan kalkmıştır. Mekanik testler, hidroliz olmuş nanoliflerin ve klorlanmış nanoliflerin belirgin olarak daha yüksek mukavemet (5,65 N, 4,75 N) ve modüle (0,63 N/mm², 46 N/mm²) sahip olduğunu göstermiştir. Klorlu nanolifler, hem Gram-pozitif hem de Gram-negatif bakterilere karşı güçlü antibakteriyel aktiviteler sergilemiştir. Nano liflerin kısa temas süreleri içerisinde *E. coli* ve *S. aureus*'un tam olarak inaktivasyonunu (yaklaşık 6 log) sağladıkları bulgusuna ulaşılmıştır. Yapılan stabilite testleri yorumlandığında ise gösterilen güçlü antibakteriyel etkinin kaybolmaması için tek kullanımlık olacak şekilde üretim yapılmasının daha uygun olacağı ön görülmektedir. Ayrıca üretilen poliakrilonitril nanoliflerin yüksek yüzey alanına sahip olması, nanoliflerin yapısına kimyasal olarak bağlanan ajanların bakteri familyasıyla olan etkileşimi artırmıştır. Bu bakteri-ajan reaksiyonunu hızlandırmış ve 1 saat gibi kısa bir sürede ortamdaki hem gram-pozitif hem de gram-negatif bakterilerin büyük oranda bertaraf edilebilmesini sağlamıştır. Geliştirilen nanoliflerin tıbbi alanlarda çeşitli uygulamalar bulabileceği beklenmektedir. Antibakteriyel konusunun önemi de göz önüne alındığında çalışmanın değeri daha iyi anlaşılmakta ve ileride başka çalışmalara kaynak sağlayacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Subbiah, T., Bhat, G.S., Tock, R.W., Parameswaran, S., Ramkumar, S.S.** (2005). Electrospinning of nanofibers, *J. Appl. Polym. Sci.* 96 557–569. doi:10.1002/app.21481.
- [2] **Golkar, Z., Bagasra, O., Gene Pace, D.** (2014). Bacteriophage therapy: A potential solution for the antibiotic resistance crisis, *J. Infect. Dev. Ctries.* 8 129–136. doi:10.3855/jidc.3573.
- [3] **Button, K.** (2008). The Impacts of Globalisation on International Air Transport Activity, Past Trends and Future Perspectives, in: *Glob. Forum Transp. Environ. a Glob. World*, 2008: p. 1. <http://www.oecd.org/greengrowth/greening-transport/41373470.pdf>.
- [4] **Del Valle, L.J., Camps, R., Díaz, A., Franco, L., Rodríguez-Galán, A., Puiggali, J.** (2011). Electrospinning of polylactide and polycaprolactone mixtures for preparation of materials with tunable drug release properties, *J. Polym. Res.* 18 1903–1917. doi:10.1007/s10965-011-9597-3.
- [5] **Kalyon, B.D., Olgun, U.** (2001). Antibacterial efficacy of triclosan-incorporated polymers, *Am. J. Infect. Control.* 29 124–125. doi:10.1067/mic.2001.113229.
- [6] **MacDiarmid, A.G., Jones, W.E., Norris, I.D., Gao, J., Johnson, A.T., Pinto, N.J., Hone, J., Han, B., Ko, F.K., Okuzaki, H., Llaguno, M.** (2001). Electrostatically-generated nanofibers of electronic polymers, *Synth. Met.* 119 27–30. doi:10.1016/S0379-6779(00)00597-X.
- [7] **Ondarçuhu, T., Joachim, C.** (1998). Drawing a single nanofibre over hundreds of microns, *Europhys. Lett.* 42 215–220. doi:10.1209/epl/i1998-00233-9.
- [8] **Harfenist, S.A., Cambron, S.D., Nelson, E.W., Berry, S.M., Isham, A.W., Crain, M.M., Walsh, K.M., Keynton, R.S., Cohn, R.W.** (2004). Direct drawing of suspended filamentary micro- and nanostructures from liquid polymers, *Nano Lett.* 4 1931–1937. doi:10.1021/nl048919u.
- [9] **Martin, C.R.** (1995). Template Synthesis of Electronically Conductive Polymer Nanostructures, *Acc. Chem. Res.* 28 61–68. doi:10.1021/ar00050a002.
- [10] **Ma, P.X., Zhang, R.** (1999). Synthetic nano-scale fibrous extracellular matrix, *J. Biomed. Mater. Res.* 46 60–72. doi:10.1002/(SICI)1097-4636(199907)46:1<60::AID-JBM7>3.0.CO;2-H.
- [11] **Lo, H., Kadiyala, S., Guggino, S.E., Leong, K.W.** (1996). Poly(L-lactic acid) foams with cell seeding and controlled-release capacity, *J. Biomed. Mater. Res.* 30 475–484. doi:10.1002/(SICI)1097-4636(199604)30:4<475::AID-JBM5>3.0.CO;2-M.

- [12] **Huie, J.C.** (2003). Guided molecular self-assembly: A review of recent efforts, *Smart Mater. Struct.* 12 264–271. doi:10.1088/0964-1726/12/2/315.
- [13] **Andrady, A.L.** (n.d.). Introduction, in: *Sci. Technol. Polym. Nanofibers*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, n.d.: pp. 1–26. doi:10.1002/9780470229842.ch1.
- [14] **Tian, Y., Wu, M., Liu, R., Li, Y., Wang, D., Tan, J., Wu, R., Huang, Y.** (2011). Electrospun membrane of cellulose acetate for heavy metal ion adsorption in water treatment, *Carbohydr. Polym.* 83 743–748. doi:10.1016/J.CARBPOL.2010.08.054.
- [15] **Chronakis, I.S.** (2005). Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using electrospinning process—A review, *J. Mater. Process. Technol.* 167 283–293. doi:10.1016/J.JMATPROTEC.2005.06.053.
- [16] **Larrondo, L., St. John Manley, R.** (1981). Electrostatic fiber spinning from polymer melts. III. Electrostatic deformation of a pendant drop of polymer melt, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 19 933–940. doi:10.1002/pol.1981.180190603.
- [17] **Schönenberger, C., van der Zande, B.M.I., Fokkink, L.G.J., Henny, M., Schmid, C., Krüger, M., Bachtold, A., Huber, R., Birk, H., Stauffer, U.** (1997). Template Synthesis of Nanowires in Porous Polycarbonate Membranes: Electrochemistry and Morphology, *J. Phys. Chem. B.* 101 5497–5505. doi:10.1021/jp963938g.
- [18] **Xia, Y., Yang, P., Sun, Y., Wu, Y., Mayers, B., Gates, B., Yin, Y., Kim, F., Yan, H.** (2003). One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications, *Adv. Mater.* 15 353–389. doi:10.1002/adma.200390087.
- [19] **Lu, X., Wang, C., Wei, Y.** (2009). One-dimensional composite nanomaterials: Synthesis by electrospinning and their applications, *Small.* 5 2349–2370. doi:10.1002/smll.200900445.
- [20] **Agarwal, S., Greimer, A., Wendorff, J.H.** (2009). Electrospinning of manmade and biopolymer nanofibers - Progress in techniques, materials, and applications, *Adv. Funct. Mater.* 19 2863–2879. doi:10.1002/adfm.200900591.
- [21] **Formhals, A.** (1934). Process and apparatus for preparing artificial threads. US Patent: 1975504, Vol. 1 7.
- [22] **Formhals, A.** (1944). Methods and apparatus for Spinning, 1–5.
- [23] **Formhals, A.** (1940). Formhals-1940- US patent 2187306,.
- [24] **Mohan, A.** (2003). Formation and characterization of electrospun nonwoven webs,.
- [25] **Taylor, G.** (1969). Electrically Driven Jets, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 313 453–475. doi:10.1098/rspa.1969.0205.
- [26] **Buchko, C.J., Chen, L.C., Shen, Y., Martin, D.C.** (1999). Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films, *Polymer (Guildf).* 40 7397–7407. doi:10.1016/S0032-3861(98)00866-0.
- [27] **Baumgarten, P.K.** (1971). Electrostatic spinning of acrylic microfibers, *J. Colloid Interface Sci.* 36 71–79. doi:10.1016/0021-9797(71)90241-4.

- [28] **Larrondo, L., St. John Manley, R.** (1981). Electrostatic fiber spinning from polymer melts. I. Experimental observations on fiber formation and properties, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 19 909–920. doi:10.1002/pol.1981.180190601.
- [29] **Hayati, I., Bailey, A.I., Tadros, T..** (1987). Investigations into the mechanisms of electrohydrodynamic spraying of liquids: I. Effect of electric field and the environment on pendant drops and factors affecting the formation of stable jets and atomization, *J. Colloid Interface Sci.* 117 205–221. doi:https://doi.org/10.1016/0021-9797(87)90185-8.
- [30] **Doshi, J., Reneker, D.H.** (1995). Electrospinning process and applications of electrospun fibers, *J. Electrostat.* 35 151–160. doi:https://doi.org/10.1016/0304-3886(95)00041-8.
- [31] **Raimund, J., M., B.M., I., B.C.M., Holger, S., G., J.V.** (2011). Electrospinning of ultra-thin polymer fibers, *Macromol. Symp.* 127 141–150. doi:10.1002/masy.19981270119.
- [32] **Hohman, M.M., Shin, M., Rutledge, G., Brenner, M.P.** (2001). Electrospinning and electrically forced jets. I. Stability theory, *Phys. Fluids.* 13 2201–2220. doi:10.1063/1.1383791.
- [33] **Shin, Y.M., Hohman, M.M., Brenner, M.P., Rutledge, G.C.** (2001). Experimental characterization of electrospinning: the electrically forced jet and instabilities, *Polymer (Guildf).* 42 9955–9967. doi:https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00540-7.
- [34] **Spivak, A.F., Dzenis, Y.A.** (1999). Asymptotic variation of radius of a viscous polymer jet in the electrospinning process, in: *Conf. Ser. Phys., IOP PUBLISHING LTD, 1999: pp. 175–178.*
- [35] **Gibson, P.W., Schreuder-Gibson, H.L., Rivin, D.** (1999). Electrospun fiber mats: Transport properties, *AIChE J.* 45 190–195. doi:10.1002/aic.690450116.
- [36] **Greiner, A., Wendorff, J.H.** (2007). Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibers, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 46 5670–5703. doi:10.1002/anie.200604646.
- [37] **Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W.-E., Lim, T.-C., Ma, Z.** (2005). *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*, WORLD SCIENTIFIC, 2005. doi:doi:10.1142/5894.
- [38] **Kayaci, F., Ozgit-Akgun, C., Donmez, I., Biyikli, N., Uyar, T.** (2012). Polymer–Inorganic Core–Shell Nanofibers by Electrospinning and Atomic Layer Deposition: Flexible Nylon–ZnO Core–Shell Nanofiber Mats and Their Photocatalytic Activity, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 4 6185–6194. doi:10.1021/am3017976.
- [39] **Yao, Z.-C., Chang, M.-W., Ahmad, Z., Li, J.-S.** (2016). Encapsulation of rose hip seed oil into fibrous zein films for ambient and on demand food preservation via coaxial electrospinning, *J. Food Eng.* 191 115–123. doi:https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.07.012.
- [40] **Sill, T.J., Von Recum, H.A.** (2008). Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering, *Biomaterials.* 29 1989–2006. doi:10.1016/j.biomaterials.2008.01.011.

- [41] **Chidchanok, M., Manit, N., Pitt, S.** (2004). Ultrafine Electrospun Polyamide-6 Fibers: Effect of Solution Conditions on Morphology and Average Fiber Diameter, *Macromol. Chem. Phys.* 205 2327–2338. doi:10.1002/macp.200400225.
- [42] **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.* 37 573–578. doi:10.1021/ma0351975.
- [43] **He, J.H., Wan, Y.Q.** (2004). Allometric scaling for voltage and current in electrospinning, *Polymer (Guildf).* 45 6731–6734. doi:10.1016/j.polymer.2004.07.064.
- [44] **Smith, K.A.** (2012). Louis Pasteur, the father of immunology?, *Front. Immunol.* 3 68. doi:10.3389/fimmu.2012.00068.
- [45] **Wassenaar, T.M.** (2002). Bacteria: more than pathogens, *ActionBioscience. Org* (Jul. 2002), [Http//Www. Actionbioscience. Org/Biodiversity/Wassenaar. Html.](http://www.actionbioscience.org/biodiversity/Wassenaar.html)
- [46] **SCENIHR.** (2009). Assessment of the Antibiotic Resistance Effects of Biocide, *Eur. Comm. Heal. Consum. Prot.*
- [47] **Environmental Protection Agency.** (2017). What are Antimicrobial Pesticides?., [https://www.epa.gov/pesticide-registration/what-are-antimicrobial-pesticides.](https://www.epa.gov/pesticide-registration/what-are-antimicrobial-pesticides)
- [48] **Hogg, S.** (2013). *Essential microbiology*, John Wiley & Sons, 2013.
- [49] **Slaughter, S., MK, H., Nathan, C., al, et.** (1996). A comparison of the effect of universal use of gloves and gowns with that of glove use alone on acquisition of vancomycin-resistant enterococci in a medical intensive care unit, *Ann. Intern. Med.* 125 448–456. [http://dx.doi.org/10.7326/0003-4819-125-6-199609150-00004.](http://dx.doi.org/10.7326/0003-4819-125-6-199609150-00004)
- [50] **Neely, A.N., Maley, M.P.** (2000). Survival of enterococci and staphylococci on hospital fabrics and plastic, *J. Clin. Microbiol.* 38 724–726.
- [51] **Xuehong, R., B., K.H., D., W.S., M., B.R., T., S.H.** (2012). Biocidal nanofibers via electrospinning, *J. Appl. Polym. Sci.* 127 3192–3197. doi:10.1002/app.37731.
- [52] **Ren, X., Akdag, A., Zhu, C., Kou, L., Worley, S.D., Huang, T.S.** (2009). Electrospun polyacrylonitrile nanofibrous biomaterials, *J. Biomed. Mater. Res. - Part A.* 91 385–390. doi:10.1002/jbm.a.32260.
- [53] **Jayakumar, R., Prabakaran, M., Nair, S. V, Tamura, H.** (2010). Novel chitin and chitosan nanofibers in biomedical applications, *Biotechnol. Adv.* 28 142–150. doi:[https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2009.11.001.](https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2009.11.001)
- [54] **Ahlstrom, B., Chelminska-Bertilsson, M., Thompson, R.A., Edebo, L.** (1995). Long-chain alkanoylcholines, a new category of soft antimicrobial agents that are enzymatically degradable, *Antimicrob. Agents Chemother.* 39 50–55. doi:10.1128/AAC.39.1.50.
- [55] **Gilbert, P., Moore, L.E.** (2005). Cationic antiseptics: Diversity of action under a common epithet, *J. Appl. Microbiol.* 99 703–715. doi:10.1111/j.1365-

2672.2005.02664.x.

- [56] **Sun, G., Chen, T.Y., Sun, W., Wheatley, W.B., Worley, S.D.** (1995). Preparation of Novel Biocidal N-Halamine Polymers, *J. Bioact. Compat. Polym.* 10 135–144. doi:10.1177/088391159501000204.
- [57] **Worley, S.D., Williams, D.E., Crawford, R.A.** (1988). Halamine water disinfectants, *Crit. Rev. Environ. Control.* 18 133–175. doi:10.1080/10643388809388345.
- [58] **Qian, L., Sun, G.** (2005). Durable and regenerable antimicrobial textiles: Chlorine transfer among halamine structures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 852–856. doi:10.1021/ie049493x.
- [59] **Barnes, K., Liang, J., Wu, R., Worley, S.D., Lee, J., Broughton, R.M., Huang, T.S.** (2006). Synthesis and antimicrobial applications of 5,5'-ethylenebis[5-methyl-3-(3-triethoxysilylpropyl)hydantoin], *Biomaterials.* 27 4825–4830. doi:https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.05.023.
- [60] **Yuyu, S., Gang, S.** (2001). Durable and refreshable polymeric N-halamine biocides containing 3-(4'-vinylbenzyl)-5,5-dimethylhydantoin, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 39 3348–3355. doi:10.1002/pola.1317.
- [61] **Kitkulnumchai, Y., Ajavakom, A., Sukwattanasinitt, M.** (2008). Treatment of oxidized cellulose fabric with chitosan and its surface activity towards anionic reactive dyes, *Cellulose.* 15 599–608. doi:10.1007/s10570-008-9214-8.
- [62] **Orhan, M., Kut, D., Gunesoglu, C.** (2009). Improving the antibacterial activity of cotton fabrics finished with triclosan by the use of 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid and citric acid, *J. Appl. Polym. Sci.* 111 1344–1352. doi:10.1002/app.25083.
- [63] **Kawabata, A., Taylor, J.A.** (2007). The effect of reactive dyes upon the uptake and antibacterial efficacy of poly(hexamethylene biguanide) on cotton. Part 3: Reduction in the antibacterial efficacy of poly(hexamethylene biguanide) on cotton, dyed with bis(monochlorotriazinyl) reactive dyes, *Carbohydr. Polym.* 67 375–389. doi:https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.06.022.
- [64] **Simoncic, B., Tomsic, B.** (2010). Structures of Novel Antimicrobial Agents for Textiles - A Review, *Text. Res. J.* 80 1721–1737. doi:10.1177/0040517510363193.
- [65] **Yuan, G., Yen, B.T., Yonggang, Z., Ilias, L.K.** (2014). Electrospun antibacterial nanofibers: Production, activity, and in vivo applications, *J. Appl. Polym. Sci.* 131. doi:10.1002/app.40797.
- [66] **Gopal, R., Kaur, S., Ma, Z., Chan, C., Ramakrishna, S., Matsuura, T.** (2006). Electrospun nanofibrous filtration membrane, *J. Memb. Sci.* 281 581–586. doi:https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.04.026.
- [67] **Barhate, R.S., Ramakrishna, S.** (2007). Nanofibrous filtering media: Filtration problems and solutions from tiny materials, *J. Memb. Sci.* 296 1–8. doi:https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.03.038.
- [68] **Ahn, Y.C., Park, S.K., Kim, G.T., Hwang, Y.J., Lee, C.G., Shin, H.S., Lee, J.K.** (2006). Development of high efficiency nanofilters made of nanofibers,

- Curr. Appl. Phys. 6 1030–1035. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cap.2005.07.013>.
- [69] **Yoon, K., Kim, K., Wang, X., Fang, D., Hsiao, B.S., Chu, B.** (2006). High flux ultrafiltration membranes based on electrospun nanofibrous PAN scaffolds and chitosan coating, *Polymer (Guildf)*. 47 2434–2441. doi:<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.01.042>.
- [70] **Yun, K.M., Hogan, C.J., Matsubayashi, Y., Kawabe, M., Iskandar, F., Okuyama, K.** (2007). Nanoparticle filtration by electrospun polymer fibers, *Chem. Eng. Sci.* 62 4751–4759. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.06.007>.
- [71] **Li, M., Guo, Y., Wei, Y., MacDiarmid, A.G., Lelkes, P.I.** (2006). Electrospinning polyaniline-contained gelatin nanofibers for tissue engineering applications, *Biomaterials*. 27 2705–2715. doi:<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.11.037>.
- [72] **Yoshimoto, H., Shin, Y.M., Terai, H., Vacanti, J.P.** (2003). A biodegradable nanofiber scaffold by electrospinning and its potential for bone tissue engineering, *Biomaterials*. 24 2077–2082. doi:[https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(02\)00635-X](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00635-X).
- [73] **Kenawy, E.-R., Bowlin, G.L., Mansfield, K., Layman, J., Simpson, D.G., Sanders, E.H., Wnek, G.E.** (2002). Release of tetracycline hydrochloride from electrospun poly(ethylene-co-vinylacetate), poly(lactic acid), and a blend, *J. Control. Release*. 81 57–64. doi:[https://doi.org/10.1016/S0168-3659\(02\)00041-X](https://doi.org/10.1016/S0168-3659(02)00041-X).
- [74] **Abidian, M.R., Kim, D.H., Martin, D.C.** (2006). Conducting-polymer nanotubes for controlled drug release, *Adv. Mater.* 18 405–409. doi:10.1002/adma.200501726.
- [75] **Warner, S.B., Buer, A., Ugbolue, S.C., Rutledge, G.C., Shin, M.Y.** (1998). A fundamental investigation of the formation and properties of electrospun fibers, *Natl. Text. Cent. Annu. Rep.* 83–90.
- [76] **Wang, Y., Serrano, S., Santiago-Aviles, J.J.** (2002). Conductivity measurement of electrospun PAN-based carbon nanofiber, *J. Mater. Sci. Lett.* 21 1055–1057. doi:10.1023/A:1016081212346.
- [77] **Zhang, L., Luo, J., Menkhaus, T.J., Varadaraju, H., Sun, Y., Fong, H.** (2011). Antimicrobial nano-fibrous membranes developed from electrospun polyacrylonitrile nanofibers, *J. Memb. Sci.* 369 499–505. doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.12.032>.
- [78] **Rujitanaroj, P., Pimpha, N., Supaphol, P.** (2010). Preparation, characterization, and antibacterial properties of electrospun polyacrylonitrile fibrous membranes containing silver nanoparticles, *J. Appl. Polym. Sci.* 116 NA-NA. doi:10.1002/app.31498.
- [79] **Sichani, G.N., Morshed, M., Amirnasr, M., Abedi, D.** (2010). In situ preparation, electrospinning, and characterization of polyacrylonitrile nanofibers containing silver nanoparticles, *J. Appl. Polym. Sci.* 116 1021–1029. doi:10.1002/app.31436.
- [80] **Sun, G., Wheatley, W.B., Worley, S.D.** (1994). A New Cyclic N-Halamine Biocidal Polymer, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 168–170. doi:10.1021/ie00025a022.

- [81] **Diz, M., Jocić, D., Infante, M.R., Erra, P.** (1997). Reaction of a New Thiol Cationic Surfactant with Bunte Salt in Wool Fibers, *Text. Res. J.* 67 486–493. doi:10.1177/004051759706700703.
- [82] **Lim, S.-H., Hudson, S.M.** (2004). Synthesis and antimicrobial activity of a water-soluble chitosan derivative with a fiber-reactive group, *Carbohydr. Res.* 339 313–319. doi:https://doi.org/10.1016/j.carres.2003.10.024.
- [83] **Gregory, P.** (1990). Dyes for Polyacrylonitrile, in: D.R. Waring, G. Hallas (Eds.), *Chem. Appl. Dye.*, Springer US, Boston, MA, 1990: pp. 165–201. doi:10.1007/978-1-4684-7715-3_5.
- [84] **Burkinshaw, S.M.** (2016). *Physico-chemical Aspects of Textile Coloration*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2016. doi:10.1002/9781118725658.
- [85] **Kocer, H.B., Cerkez, I., Worley, S.D., Broughton, R.M., Huang, T.S.** (2011). Polymeric antimicrobial N-halamine epoxides, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 3 2845–2850. doi:10.1021/am200351w.
- [86] **Dollimore, D.** (1978). The use of complementary data in the application of thermal analysis techniques, *J. Therm. Anal.* 13 455–466. doi:10.1007/BF01912385.
- [87] **Blaine, R.L., Hahn, B.K.** (1998). Obtaining Kinetic Parameters by Modulated Thermogravimetry, *J. Therm. Anal. Calorim.* 54 695–704. doi:10.1023/A:1010171315715.
- [88] **Wei, X., Du, X., Chen, D., Chen, Z.** (2006). Thermal analysis study of 5,10,15,20-tetrakis (methoxyphenyl) porphyrins and their nickel complexes, *Thermochim. Acta.* 440 181–187. doi:https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.10.017.
- [89] **Bhullar, S.K., Rana, D., Oysel, B.K., Orhan, M., Jun, M.B.G., Buttar, H.S., Ostrovidov, S., Ramalingam, M.** (2018). Development of Silver-Based Bactericidal Composite Nanofibers by Airbrushing., *J. Nanosci. Nanotechnol.* 18 2951–2955. doi:10.1166/jnn.2018.14376.
- [90] **Litmanovich, A.D., Platé, N.** (2000). Alkaline hydrolysis of polyacrylonitrile. On the reaction mechanism, *Macromol. Chem. Phys.* 201 2176–2180. doi:10.1002/1521-3935(20001101)201:16<2176::AID-MACP2176>3.0.CO;2-5.
- [91] **Williams, D.E., Elder, E.D., Worley, S.D.** (1988). Is free halogen necessary for disinfection?, *Appl. Environ. Microbiol.* 54 2583–2585.
- [92] **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, *J. Appl. Polym. Sci.* 105 2306–2313. doi:10.1002/app.26280.
- [93] **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, *Carbohydr. Polym.* 78 220–226. doi:10.1016/j.carbpol.2009.03.029.
- [94] **Kampalanonwat, P., Supaphol, P.** (2011). Preparation of hydrolyzed electrospun polyacrylonitrile fiber mats as chelating substrates: A case study on copper(II) ions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 11912–11921.

doi:10.1021/ie200504c.

- [95] **Zhang, G., Meng, H., Ji, S.** (2009). Hydrolysis differences of polyacrylonitrile support membrane and its influences on polyacrylonitrile-based membrane performance, *Desalination*. 242 313–324. doi:10.1016/j.desal.2008.05.010.
- [96] **Cerkez, I., Kocer, H.B., Worley, S.D., Broughton, R.M., Huang, T.S.** (2012). Multifunctional cotton fabric: Antimicrobial and durable press, *J. Appl. Polym. Sci.* 124 4230–4238. doi:10.1002/app.35402.
- [97] **Naraghi, M., Arshad, S.N., Chasiotis, I.** (2011). Molecular orientation and mechanical property size effects in electrospun polyacrylonitrile nanofibers, *Polymer (Guildf)*. 52 1612–1618. doi:https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.02.013.
- [98] **Yeon, S., Hee, M., Gyu, Y., Il, Y., Ho, W.** (2017). Effect of alkaline hydrolysis on cyclization reaction of PAN nano fibers, *Mater. Des.* 124 69–77. doi:10.1016/j.matdes.2017.03.066.
- [99] **Li, R., Sun, M., Jiang, Z., Ren, X., Huang, T.S.** (2014). N-halamine-bonded cotton fabric with antimicrobial and easy-care properties, *Fibers Polym.* 15 234–240. doi:10.1007/s12221-014-0234-8.
- [100] **Lin, J., Winkelmann, C., Worley, S.D., Kim, J., Wei, C.I., Cho, U., Broughton, R.M., Santiago, J.I., Williams, J.F.** (2002). Biocidal polyester, *J. Appl. Polym. Sci.* 85 177–182. doi:10.1002/app.10588.
- [101] **Wu, G.-P., Lu, C.-X., Ling, L.-C., Lu, Y.-G.** (2009). Comparative investigation on the thermal degradation and stabilization of carbon fiber precursors, *Polym. Bull.* 62 667–678. doi:10.1007/s00289-009-0039-x.
- [102] **Chaúque, E.F.C., Dlamini, L.N., Adelodun, A.A., Greyling, C.J., Catherine Ngila, J.** (2016). Modification of electrospun polyacrylonitrile nanofibers with EDTA for the removal of Cd and Cr ions from water effluents, *Appl. Surf. Sci.* 369 19–28. doi:10.1016/j.apsusc.2016.02.018.
- [103] **Ji, L., Medford, A.J., Zhang, X.** (2009). Electrospun polyacrylonitrile / zinc chloride composite nanofibers and their response to hydrogen sulfide, *Polymer (Guildf)*. 50 605–612. doi:10.1016/j.polymer.2008.11.016.
- [104] **Cerkez, I., Sezer, A., Bhullar, S.K.** (2017). Fabrication and characterization of electrospun poly(e-caprolactone) fibrous membrane with antibacterial functionality, *R. Soc. Open Sci.* 4. doi:10.1098/rsos.160911.
- [105] **Liu, S., Sun, G.** (2006). Durable and regenerable biocidal polymers: Acyclic N-halamine cotton cellulose, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 6477–6482. doi:10.1021/ie060253m.

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Oğuz Emre AKSOY
Doğum Tarihi ve Yeri : 11.04.1990 / ÇAN
E-posta : oguzemreaksoy@yahoo.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2014, Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Aksoy, O.E., Ates, B. & Cerkez, I., Antibacterial polyacrylonitrile nanofibers produced by alkaline hydrolysis and chlorination, J Mater Sci (2017) 52: 10013. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1240-1>