

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ANTİBAKTERİYEL NEFES ALABİLEN MEMBRANLARIN
TASARIMI VE ÜRETİMİ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ahmet AYDIN

Lif ve Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

TEMMUZ 2018

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ANTİBAKTERİYEL NEFES ALABİLEN MEMBRANLARIN
TASARIMI VE ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ahmet AYDIN
(162080907)**

Lif ve Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hasan Basri KOÇER

TEMMUZ 2018

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 162080907 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Ahmet AYDIN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "ANTİBAKTERİYEL NEFES ALABİLEN MEMBRANLARIN TASARIMI VE ÜRETİMİ" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Hasan Basri KOÇER**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Mehmet ORHAN**
Uludağ Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Meral AKKOYUN
Bursa Teknik Üniversitesi

Savunma Tarihi : 10 Temmuz 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: Ahmet AYDIN

İmzası :

X X X X



Aileme,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam süresince, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, ilgi ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, öğrencisi olmaktan gurur duyduğum saygıdeğer hocam ve danışmanım Sayın Doç. Dr. Hasan Basri KOÇER'e,

Antibakteriyel testlerin yapılmasında yardımcı olan bilgi ve birikimini paylaşmaktan çekinmeyen Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Sayın Doç. Dr. Mehmet ORHAN'a,

Eğitimime katkısı olan bütün hocalarıma,

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, her türlü zorlukta yanımda olan ve beni cesaretlendiren başta annem ve babam olmak üzere tüm ailem ve yakınlarıma,

Lisansüstü eğitimimde bilimsel olarak bilgi alışverişinde bulunduğum, desteklerini ve arkadaşlıklarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarım, başta Sayın Arş. Gör. Fatma DEMİRCİ olmak üzere, Sayın Arş. Gör. Büşra ATEŞ, Uzman Zeynep ORDU ve Arş. Gör. Sayın Yasin ALTIN'a,

Laboratuvar çalışmalarında bilgi alışverişinde bulunduğum desteklerini ve arkadaşlıklarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Sayın Ömer Faruk ÜNSAL, Oğuz Emre AKSOY, Batuhan ÇOBANOĞLU, Süleyman GÜNGÖR, Müge MARAŞ ve Ayşe Sezer HİÇYILMAZ'a,

Lisans eğitimimde desteklerini ve arkadaşlıklarını esirgemeyen Sayın Hüseyin BAKIRCI, Muhammed Selman DOĞAN, Gülsüm SARIYVAZ ve Nedime ÖZDEMİR'e,

Ayrıca 215M018 nolu projeye destek veren TUBİTAK'a,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz 2018

Ahmet AYDIN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
KISALTMALAR.....	viii
SEMBOLLER.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1 Antibakteriyel Ajanlar	2
1.1.1 Polibiguanidler	4
1.1.2 <i>N</i> -Halamin bileşikleri	4
1.1.3 Ağır metaller	5
1.1.4 Kватerner amonyum tuzları	6
1.2 Nefes Alabilen Membranlar.....	8
1.2.1 Mikroporlu membranlar.....	8
1.2.2 Hidrofilik membranlar	9
1.3 Poliüretanlar	11
1.3.1 İzosiyanatlar	13
1.3.2 Polioller.....	15
1.3.3 Zincir uzatıcılar	16
1.3.4 Yardımcı kimyasallar	17
1.4 Antibakteriyel Nefes Alabilen Membranlar Üzerine Yapılan Çalışmalar	18
2. MALZEME VE YÖNTEM.....	20
2.1 Malzemeler	20
2.2 Yöntem	20
2.2.1 Antibakteriyel polimer sentezi	20
2.2.2 Hidrofilik gözeneksiz membran üretimi ve karakterizasyonu	22
2.2.3 Membranların termal özelliklerinin incelenmesi	24
2.2.4 Membranların mekanik özelliklerinin incelenmesi	24
2.2.5 Su geçirgenliği ve dayanımı testleri	25
2.2.6 Su buharı geçirgenliği testleri	26
2.2.7 Membran bakteri testleri.....	26
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	28
3.1 Antibakteriyel Polimer Sentezi	28
3.2 Polimerik Membranların Üretimi.....	30
3.3 Membranların Kalınlıklarının Tespiti ve Yüzey Analizleri.....	30
3.4 Membranların Termal Özelliklerinin İncelenmesi	36
3.5 Membranların Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi	40
3.6 Su Geçirgenliği ve Dayanımı Testleri	40

3.7 Su Buharı Geçirgenliği Testleri	41
3.8 Bakteri Testleri.....	45
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	48
KAYNAKLAR.....	51
ÖZGEÇMİŞ	56



KISALTMALAR

Ag	: Gümüş
Br	: Brom
Cl	: Klor
CuO	: Bakır II oksit
DBTL	: Dibütülin dilaurat
DMA	: Dinamik mekanik analiz cihazı
DMAc	: Dimetilasetamit
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
DMF	: Dimetilformamit
Ea	: Aktivasyon enerjisi
F	: Flor
FT-IR	: Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre
HDA	: Hekzametilendiamin
HDI	: Hekzametilen diizosiyanat
I	: İyot
IPDI	: İzoforon diizosiyanat
KAT	: Kuaterner amonyum tuzu
MDI	: Metilen difenil diizosiyanat
PCL	: Polikaprolakton
PEA	: Polietilen adipat
PEG	: Polietilen glikol
PES	: Poliester
PPG	: Polipropilen glikol
PTFE	: Politetrafloroetilen
PTMG	: Politetrahidrofuran
PVC	: Polivinilklorür
SBG	: Su buharı geçirgenliği
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SEM-EDX	: Taramalı elektron mikroskobu enerji yayımlı X-ışını analizi
TDI	: Toluen diizosiyanat
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı
TGA	: Termogravimetrik analiz cihazı
TiO₂	: Titanyum dioksit
XRD	: X-ışını kırınımı
ZnO	: Çinko oksit

SEMBOLLER

cfu	: koloni oluşturan birim
dk	: dakika
g	: gram
Hz	: hertz
kJ	: kilojoule
kV	: kilovolt
mA	: miliamper
mm	: milimetre
mmol	: milimol
ml	: mililitre
µm	: mikrometre

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 : Sentezlenen polimerlerin monomer besleme kompozisyonları.....	28
Çizelge 3.2 : Üretilen membranların su buharı geçirgenlikleri.....	42



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Polihekzametilen biguanid (PHMB) kimyasal yapısı.....	4
Şekil 1.2 : <i>N</i> -halamin bileşikleri genel yapısı.	5
Şekil 1.3 : Kuaterner amonyum bileşikleri genel yapısı.....	6
Şekil 1.4 : Kuaterner amonyum tuzunun bakterilere karşı etki mekanizması	7
Şekil 1.5 : 1-Su buharı molekülleri, 2-Polimer zinciri, 3-Hidrofilik grup, 4-Su damlası . . .	8
Şekil 1.6 : Mikroporlu membran yapısı	9
Şekil 1.7 : Hidrofilik membran yapısı	10
Şekil 1.8 : Lineer poliüretan yapısı.	12
Şekil 1.9 : Poliüretan blok yapısı.	12
Şekil 1.10 : İzosiyanat rezonans yapısı.....	13
Şekil 1.11 : Allofanat kimyasal yapısı.....	14
Şekil 1.12 : Poliüre kimyasal yapısı.	14
Şekil 1.13 : Büret kimyasal yapısı.....	14
Şekil 1.14 : En çok kullanılan izosinayanatlar	15
Şekil 1.15 : Poliollerin kimyasal yapısı.	16
Şekil 1.16 : Zincir uzatıcıların kimyasal yapısı.....	16
Şekil 2.1 : Reaksiyon düzeneği.	21
Şekil 2.2 : Reaksiyon mekanizması.....	21
Şekil 2.3 : Membranların üretim aşaması (A-Film aplikatörü ve cam plaka, B-Polimer çözeltisinin dökülmesi, C-Membranın istenen kalınlıkta çekilmesi, D-Saf su içerisinde membran koagülasyonu, E-Asetat kağıdı üzerinde membranın kurutulması).	23
Şekil 2.4 : DMA test düzeneği.....	24
Şekil 2.5 : Mekanik test düzeneği (A-Membranın ilk boyu, B-Membranın kopmadan önceki maksimum uzaması).	25
Şekil 2.6 : Su geçirgenliği ve dayanımı test düzeneği.	25
Şekil 2.7 : Su buharı geçirgenliği testleri (A-Üretilen PU-0 membran, B-Ticari polietilen film).	26
Şekil 3.1 : Sentezlenen polimerlerin ve reaktantların FT-IR spektrumları.....	29
Şekil 3.2 : Farklı KAT oranına sahip polimerlerin FT-IR spektrumları.....	29
Şekil 3.3 : Üretilen membranların kesit görüntüleri (Asetat kağıdı kalınlığı 100 µm)	31
Şekil 3.4 : Üretilen membranların ortalama kalınlıkları.	31
Şekil 3.5 : Üretilen membranların ışık mikroskobu yüzey görüntüleri 10x.	33
Şekil 3.6 : Üretilen membranların SEM yüzey görüntüleri 20.000x.....	34
Şekil 3.7 : Üretilen membranların temas açıları.....	34
Şekil 3.8 : Üretilen membranların SEM-EDX grafiği.....	35
Şekil 3.9 : Üretilen membranların XRD spektrumu.....	36
Şekil 3.10 : Üretilen membranların TGA termogramları.	37
Şekil 3.11 : Üretilen membranların DSC termogramları.....	38
Şekil 3.12 : Üretilen membranların DMA termogramları.	39
Şekil 3.13 : Üretilen membranların mekanik performansları.	40

Şekil 3.14 : Membranların su geçirmezlik değerleri.	41
Şekil 3.15 : Üretilen membranların su buharı geçirgenlikleri.....	41
Şekil 3.16 : Su buharı geçirgenlikleri ile membran yüzeyleri arasındaki basınç farkı.	43
Şekil 3.17 : Membranlar için Arrhenius Eğrileri.	44
Şekil 3.18 : Antibakteriyel etkinlik testleri.	46
Şekil 3.19 : Gram pozitif bakteri ile antibakteriyel etkinlik tekrar testleri.	47
Şekil 3.20 : Gram negatif bakteri ile antibakteriyel etkinlik tekrar testleri.	47



ANTİBAKTERİYEL NEFES ALABİLEN MEMBRANLARIN TASARIMI VE ÜRETİMİ

ÖZET

Bu çalışmanın amacı, antibakteriyel özellik gösteren ve nefes-alabilen hidrofilik membranların tasarlanarak üretilmesidir. Son yıllarda korunma amaçlı tekstiller ve medikal ürünlerde, mikroorganizma içeren sıvıların geçişini engelleyip kullanım konforu açısından su buharı geçişine izin veren membranların kullanımı oldukça artmıştır. Aynı zamanda bu membranların, yüzeylerinde tutacakları mikroorganizma içeren sıvılardan, ortama hava veya temas yoluyla patojenlerin geçişini önlemek için, antibakteriyel özellik göstermeleri de son derece önemlidir. Bu özellik antibakteriyel ajan olarak kullanılan Kuaterner Amonyum Tuzu (KAT) diolünün polimer ana zincirlerine bağlanması ile kalıcı olarak sağlanabilir. Nefes-alabilen membranlar genel olarak mikroporlu yapıda ya da mikroporsuz hidrofilik yapıda üretilmektedir. Mikroporlu membranlarda, sadece su buharı moleküllerinin geçebileceği büyüklükte gözenekler bulunurken, hidrofilik membranlarda ise su buharı molekülleri polimer zincirleri arasından, özellikle amorf bölgeler üzerinden, solüsyon difüzyonu yoluyla ilerlemektedir. Hidrofilik membranların en önemli özelliği su buharı molekülleri ile hidrojen köprüleri yapabilecek hidroksil, eter, amid, veya ürean grupları ihtiva eden polimer omurgalarına sahip olmalarıdır. Kullanılacak antibakteriyel ajanların, katıldıkları sistemin hidrojen köprüsü yapabilme kabiliyetini azaltmaması ve yapıdan sıvıların etkisi ile kolayca uzaklaşmaması gerekmektedir. Bu özelliklerin eldesi için polimer olarak poliüretanların, antibakteriyel ajan olarak ise KAT kullanımı uygun olmaktadır. Bu çalışmada farklı oranlarda KAT diolü ve izosiyanat içeren dokuz farklı poliüretan, çözelti polimerizasyonu yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen poliüretanlardan ~32 µm kalınlığında amorf membranlar üretilmiş, termal, mekanik, morfolojik özellikleri ile antibakteriyel etkinlikleri tespit edilmiştir. Termal ve morfolojik özelliklerde meydana gelen değişimlerin buhar geçirgenliğine etkisi belirlenmiştir. DSC ve DMA termogramlarından KAT miktarının artmasının camsı geçiş sıcaklığında kayda değer değişiklik yaratmadığı ancak, izosiyanat miktarının artmasının camsı geçiş sıcaklığında yaklaşık 5 °C'lik artışa neden olduğu tespit edilmiştir. Mekanik özellikler üzerine KAT'ın belirgin bir etkisi olmaz iken izosiyanat miktarının artması moleküler esnekliği azaltmış, dolayısı ile sertliği arttırmıştır. Buhar geçirgenliği yapıya ilave edilen katyonik KAT miktarının artmasıyla genel olarak artmış, izosiyanat miktarının artması ile azalmıştır. Son olarak membranların antibakteriyel etkinliği belirlenmiş, katkısız membranlar; *Staphylococcus aureus* ve *Escherichia coli* bakteri türlerine karşı antibakteriyel etkinlik göstermezken, membran yapısında KAT miktarı arttıkça antibakteriyel etkinliğin arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca KAT eklenmiş membranların *S. aureus*'a karşı antibakteriyel etkinliğinin *E. coli*'ye oranla daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Antibakteriyel, poliüretan, membran, kuaterner amonyum tuzu.

DESIGN AND PRODUCTION OF ANTIBACTERIAL BREATHABLE MEMBRANES

SUMMARY

The aim of this study is to design and produce of breathable membranes providing antibacterial property. Recently, the use of membranes which prevent the passage of liquids containing microorganisms and allow passage of water vapor, has been greatly increased in protective textiles and medical products. Antibacterial properties are also of great importance to prevent migration of pathogens by air or contact from fluids containing microorganisms that they will keep on the surface of these membranes. This property can be achieved permanently by attaching the Quaternary Ammonium Salt (QAS) diol, which is used as an antibacterial agent, to the polymer main chains. Breathable membranes are generally produced in microporous or nonmicroporous hydrophilic form. In microporous membranes, there are large pores that only water vapor molecules can pass through, whereas in hydrophilic membranes, water vapor molecules diffuse through the polymer chains especially through amorphous regions. The most important property of hydrophilic membranes is that they have polymeric backbones containing hydroxyl, ether, amide, or urethane groups which can make hydrogen bridges with water vapor molecules. The antibacterial agents should not reduce the ability of the system to make a hydrogen bridge, and should not easily leach out with the effect of liquids from the structure. To provide these properties polyurethane as a polymer and QAS as an antibacterial agent are suitable. In this study, nine different polyurethane containing QAS diol and isocyanate with different ratios were synthesized successfully by using solution polymerization method. Amorphous membranes with ~32 μm thickness were produced from synthesized polyurethanes and their thermal, mechanical, morphological properties and antibacterial activities were determined. The effect of changes in thermal and morphological properties on vapor permeability has been investigated. It has been determined from the DSC and DMA thermographs that an increase in the amount of QAS does not cause any significant alteration in the glass transition temperature, but an increase in the amount of isocyanate causes an increment in glass transition temperature approximately 5 °C. While there was no significant effect of QAS on mechanical properties, increment of isocyanate amount was reduced the molecular flexibility and so increased hardness. Water permeability was increased with increasing cationic QAS adding to the structure, reduced with the increment isocyanate amount. Finally, antibacterial activity of membranes were determined, unmodified membranes were not show antibacterial activity against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*, it was determined that as the amount of QAS increases in the membrane structure the antibacterial activity increases. It has also been found that the modified membranes can inactivate *S. aureus* bacteria at a higher rate than *E. coli* bacteria.

Keywords: Antibacterial, polyurethane, membrane, quaternary ammonium salt.

1. GİRİŞ

Nefes-alabilen membranlar sudan korurken, su buharı geçişine izin vererek kullanıcıya konfor sağlamaktadır. Bu membranlar son yıllarda korunma, sportif amaçlı tekstiller ve medikal ürünlerde sıklıkla kullanılmaktadır [1,2]. Nefes alabilen membranlar mikroporlu yapıda ya da mikroporsuz hidrofilik yapıda üretilmektedir [3]. Mikroporlu yapıda üretilen membranların gözenekleri su moleküllerinden 20.000 kat küçük, su buharı moleküllerinden 700 kat büyüktür, bu membranlara yüksek miktarda su geçirmezlik sağlarken su buharı moleküllerinin geçişine de olanak sağlamaktadır [4]. Hidrofilik membranlarda ise gözenek bulunmadığından, bu membranlarda su buharı molekülleri, polimer zincirleri arasından, özellikle amorf bölgelerden solüsyon difüzyonu yoluyla ilerler [5,6]. Hidrofilik membranların en büyük özelliği su buharı molekülleri ile hidrojen köprüleri yapabilecek polimer omurgalarını içermeleridir. Poliüretanlar, mekanik ve esneklik özellikleri ile medikal alanda kılıf, yastık, yatak ve yatak koruyucu olarak kullanılmaktadır [7]. Bu kılıfların hasta değişimi sırasında yeterince temizlenememesi mikroorganizmalar tarafından transfer noktası olarak kullanılmasına neden olmakta ve hastane çamaşırhanelerinde dezenfekte edilmesi sırasında sıklıkla çapraz kontaminasyona uğramaktadır. Tüm bunların yanında bu kılıfların altında bulunan şilte ve yatak gibi ürünler, gözenekli poliüretan köpüklerden oluştuğu için, mikroorganizmaların yerleşip gelişmesine uygun ortam oluşturmaktadır [8]. Dolayısı ile bu kılıfların antimikrobiyel ve su geçirmez özellikte olması son derece önemlidir ve aynı zamanda kullanıcı konforu sağlaması açısından nefes alabilir özellikte olması gerekmektedir.

Poliüretan membranlara antimikrobiyel özellik kazandırmak amacıyla, *N*-halamin bileşikleri [9], ağır metaller [10,11], titanyumdioksit [12] ve kuaterner amonyum tuzları [13-15] gibi antimikrobiyel ajanlar kullanılmaktadır. Ancak ağır metallerin ve *N*-halamin bileşiklerinin rejenarasyona, titanyumdioksitin ışık kaynağına ihtiyaç duymasından dolayı kuaterner amonyum tuzlarının kullanımı çok daha uygun ve pratik olmaktadır. Kuaterner amonyum tuzları katyonik yüklü membran aktif antimikrobiyel ajanlardır, rejenarasyona ve ışık kaynağına gerek duymadan

antimikrobiyel özelliğini uzun süre devam ettirmektedir. Bu nedenle hastanelerde kılıf, yastık ve yatak koruyucu olarak kullanılması uygun olmaktadır.

Poliüretanlar genellikle yumuşak segment (poliol) ve sert segmentten (izosiyanat ve zincir uzatıcı) üretilmektedir. Su seven yumuşak segment yapıya esneklik sağlarken, mekanik özelliklerin iyileştirilmesi, boyutsal ve termal kararlılık sağlanmasından sert segment sorumludur. Poliüretanlar mikroporlu ve mikroporsuz hidrofilik membran üretiminde kullanılabilir. Hidrofilik poliüretan membranlarda su buharı geçişi hidrojen bağlarıyla doğrudan ilgili olduğu için yumuşak segment ve sert segmentin birbirleri içerisinde dağılımı ve oranı çok önemlidir [16,17].

Bu çalışmada hidroksil sonlu kuaterner amonyum tuzları sentez sırasında yapıya kovalent bağlarla dahil edilerek kalıcı antibakteriyel etkinlik sağlanmıştır. Üretilen polimer ve membranların yapısı fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre (FT-IR) ve enerji yayımlı X ışını (SEM-EDX) kullanılarak karakterize edilmiştir. Polarize ışık mikroskobu ile membranların kalınlıkları belirlenmiş, yüzey özellikleri ise polarize ışık mikroskobu ve taramalı elektron mikroskobu ile (SEM) analiz edilmiştir. X ışını kırınımı (XRD) ve temas açısı ölçümleri ile morfolojik özellikler belirlenirken, mekanik test cihazı ile maksimum yüzde uzama ve maksimum gerilme değerleri belirlenmiştir. Üretilen membranların termal özelliklerinin tespiti için diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), dinamik mekanik analiz cihazı (DMA) ve termogravimetrik analiz cihazı (TGA) kullanılmıştır. Farklı ortam sıcaklıklarında (10, 20, 30 ve 40 °C), ve %50 bağıl nem koşullarında su buharı geçirgenliği tespit edilerek sıcaklığın buhar geçirgenliğine etkisi belirlenmiştir. Membranların suya maksimum dayanabildiği basınç değeri belirlenmiştir. Son olarak membranların Gram pozitif (*Staphylococcus aureus*) ve Gram negatif (*Escherichia coli*) bakteriye karşı antibakteriyel etkinlikleri test edilmiştir.

1.1 Antibakteriyel Ajanlar

Mikroorganizmalar gözle görülemeyecek kadar küçük mikroskobik canlılardır. Bu canlılar vücutta, karada, denizde, havada akla gelebilecek her yerde bulunabilmektedir. Yeterli besin kaynağı, sıcaklık ve nemin bulunduğu ortamlarda çok hızlı bir şekilde çoğalarak sayılarını, kısa sürede katlayarak arttırmaktadır. Bakteri, virüs, mantar ve parazitler başta olmak üzere zararlı etkilere sahip bir çok mikroorganizma bulunmaktadır. Bu canlıların yaşam faaliyetlerine karşı gerçekleştirilen

olumsuz etkiye antimikrobiyel aktivite denilmektedir. Bu etki mantarlarla alakalı olursa antifungi aktivite, bakterilerle ile alakalı olursa antibakteriyel aktivite olarak tanımlanmaktadır [18].

Antimikrobiyel ajanlar bakteri, mantar ve virüs gibi mikroorganizmaların gelişimini engellemekte veya sınırlandırmaktadır. Bir antibakteriyel ajan bazı mikroorganizmalara karşı güçlü aktivite göstermesine rağmen, bütün mikroorganizmalara karşı aynı etkinlikte antimikrobiyel aktivite göstermesi oldukça zordur. Antimikrobiyel ajanlar biyosit ve biyostatik olarak iki gruba ayrılabilir. Biyosit ajanlar mikroorganizmaları etkisiz hale getirirken, biyostatik olanlar mikroorganizmaların büyümesini ve çoğalmasını kısıtlamaktadır [19].

Antimikrobiyel ajanlar mikroorganizmaları farklı etki mekanizmaları ile inaktivite edebilir. Bu mekanizmalar;

- Mikroorganizmanın hücre duvarına zarar vererek veya hücre duvarı sentezine engel olarak,
- Hücre zarının işlevini değiştirerek,
- Hücre duvarının kalıcı olarak tahrip ederek ,
- Hücrenin protein, DNA ve RNA sentezlerini engelleyerek,
- Enzim etkinliğini engelleyerek durdurması gösterilebilir [20].

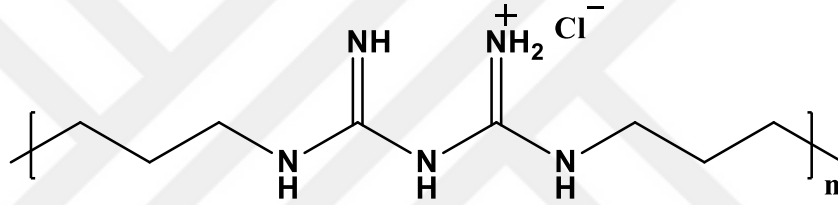
Bakteriler genel olarak Gram pozitif bakteriler ve Gram negatif bakteriler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. *Staphylococcus* cinsinin bir üyesi olan *Staphylococcus aureus* dünya üzerinde her yerde bulunan ve özellikle hastane enfeksiyonlarına sebep olan Gram pozitif bakteri türüdür. Bu bakteriler, yuvarlak, ortalama 1 µm büyüklüğünde, hareketsiz ve sporsuzdur. Hücre duvarı temel maddesi olan peptidoglikan tabakası gram negatif hücre duvarına göre *S. aureus*'ta daha kalındır. Hücre duvarında bulunan diğer önemli bileşik ise fosfat içeren teokoik asittir. *Escherichia* cinsinin üyesi olan *Escherichia coli* insan ve hayvanların kalın bağırsak sistemlerinde bulunan Gram negatif bakteri türüdür. Bu bakteriler 2-6 µm boyunda ve 1-1,5 µm eninde, düz ve uçları yuvarlaktır. *E. coli* Gram pozitif bakteri türüne göre daha az peptidoglikan içermesine rağmen, içinde ve dışında bulunan membran tabakası, antimikrobiyel ajanlara karşı direncini arttırmaktadır [21,22].

Bakterilere biyosid ve biyostatik olarak etki eden birçok antibakteriyel ajan bulunmaktadır. Yaygın olarak kullanılan antimikrobiyel ajanlara polibiguanidler, N-

halamin bileşikleri, ağır metaller ve kuaterner amonyum tuzları örnek olarak gösterilebilir.

1.1.1 Polibiguanidler

Polibiguanidler farklı sayıda hidrokarbon zinciri ile birbirine bağlı biguanid katyonik tekrarlı birimlerini içeren aminlerdir. Polihekzametilen biguanid (PHMB) en çok kullanılan polibiguanidlerden biridir. PHMB'nin antimikrobiyel etkinliği uzun hidrofobik heksametilen zincirinden ve biguanid katyonik yapısından gelmektedir. Ticari olarak ortalama moleküler ağırlığı yaklaşık 3.000 g/mol olan PHMB'ler kullanılmaktadır ve artan molekül ağırlığı ile antibakteriyel etkinliğinde arttığı da bilinmektedir [23,24]. Şekil 1.1'de polihekzametilen biguanidin kimyasal yapısı gösterilmektedir.



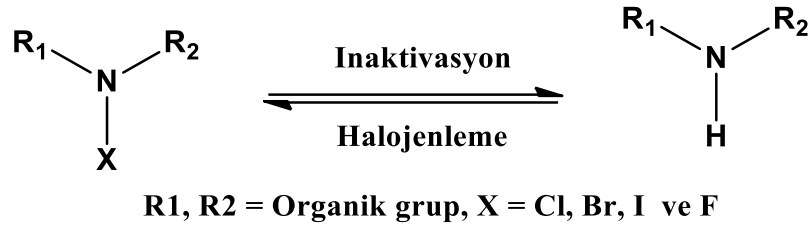
Şekil 1.1 : Polihekzametilen biguanid (PHMB) kimyasal yapısı.

Polibiguanidler düşük toksisite ve geniş spektrumda antimikrobiyel etkinliğe sahip olduğundan çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Özellikle tıp alanında antiseptik ve antibiyotik dirençli bakterilerin neden olduğu yara enfeksiyonlarının önlenmesinde kullanılırken, yüzme havuzlarının sterilizasyonunda ve gıda sektöründe dezenfektan olarak ta kullanılmaktadır [25].

1.1.2 N-Halamin bileşikleri

N-halaminler azot ve halojenin (F, Br, Cl ve I) geçici kovalent bağ yapabileceği bileşiklerdir. Bu bileşikler bakteri, mantar ve virüslere karşı geniş ölçüde antimikrobiyel etki sağlamaktadır. N-halamin bileşiğinin N-Halojen zayıf kovalent bağı koparak mikroorganizma ile etkileşime girer. Oksidatif olan halojen, mikroorganizmanın hücre zarını oksitleyerek metabolik ve enzimatik faaliyetlerin önüne geçer ve böylece mikroorganizma etkisiz hale getirilir. İnaktivasyonda halojenli azot bileşiğinden (N-X) halojen (X) koparken yerine H atomu bağlanarak N-H bağına

dönüşür, yapının tekrar antimikrobiyel özellik gösterebilmesi için halojenlenmesi gereklidir [19,26]. Şekil 1.2’de *N*-halamin bileşiklerinin genel yapısı gösterilmektedir.



Şekil 1.2 : *N*-halamin bileşikleri genel yapısı.

N-halamin bileşiklerinin stabilite ve antimikrobiyel etkinlikleri, kimyasal yapısına göre değişmektedir. Bu bileşikler amin, amid ve imid yapısında bulunabilmektedir. İmid yapıları en yüksek antibakteriyel etkinliği gösterirken amin yapıları en stabil yapılardır. Amid yapıları ise amin ve imid yapıları arasında antibakteriyel etkinlik ve stabilite göstermektedir. Aynı zamanda aromatik ve alifatik yapıda *N*-halaminler üretilmekte ve aromatik yapılı *N*-halamin bileşiklerinin alifatiklere göre daha stabil olduğu bilinmektedir [27,28].

N-halamin bileşiklerinin su filtrasyon sistemleri, boyalar, sağlık ürünleri ve tekstil ürünlerinde kullanımı oldukça yaygındır [27-29].

1.1.3 Ağır metaller

Ağır metaller, genellikle zehirlidir ve proteinlere karşı reaktivlikleri oldukça yüksektir. Mikroorganizmalarda protein moleküllerine bağlanarak, hücresel metabolizmayı engellenmekte ve mikroorganizmayı etkisiz hale getirmektedir [30]. Nano boyutlu metal ve metal oksitler; gümüş (Ag), titanyum dioksit (TiO₂), çinko oksit (ZnO), bakır (II) oksit (CuO) son dönemde üzerinde çalışma yapılan antimikrobiyel malzemelerin başında gelmektedir [31]. Nano taneciklerin kendine özgü kimyasal, elektriksel ve optik özellikleri vardır. Bu özellikler boyut, şekil ve kristalin yapısına bağlı olarak değişmektedir. Nanotaneciklerin boyutları küçüldükçe yüzey alanı artmakta bu da antimikrobiyel etkinliği arttırmaktadır [32,33].

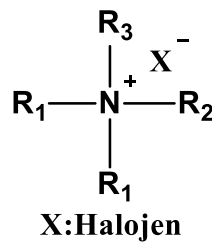
Gümüş bileşikleri ve nano gümüş tanecikleri bakteri, mantar ve virüslere karşı geniş antimikrobiyel etkinlik göstermektedir. Gümüş bileşiklerinin antimikrobiyel etkisi Ag⁺ iyonundan kaynaklanmaktadır. Ag⁺ iyonu mikroorganizmanın DNA yapısında

bulunan elektron taşıyan bileşiklere ve enzimlerine bağlanarak mikroorganizmayı etkisiz hale getirmektedir [34,35].

Titanyum dioksit (TiO₂) nanotaneceklerinin antimikrobiyal etkinlikleri redoks tepkimelerinde oluşan hidroksil radikallerinden kaynaklanmaktadır. TiO₂ nano tanecekleri uygun dalga boyundaki ultraviyole ışıkla etkileşime girerek redoks tepkimesi başlatmakta ve böylece hidroksil radikalleri oluşmaktadır. Hidroksil radikaller mikroorganizmaların yapısındaki organik bileşikleri oksitleyerek mikroorganizmaları etkisiz hale getirmektedir [36,37].

1.1.4 Kuaterner amonyum tuzları

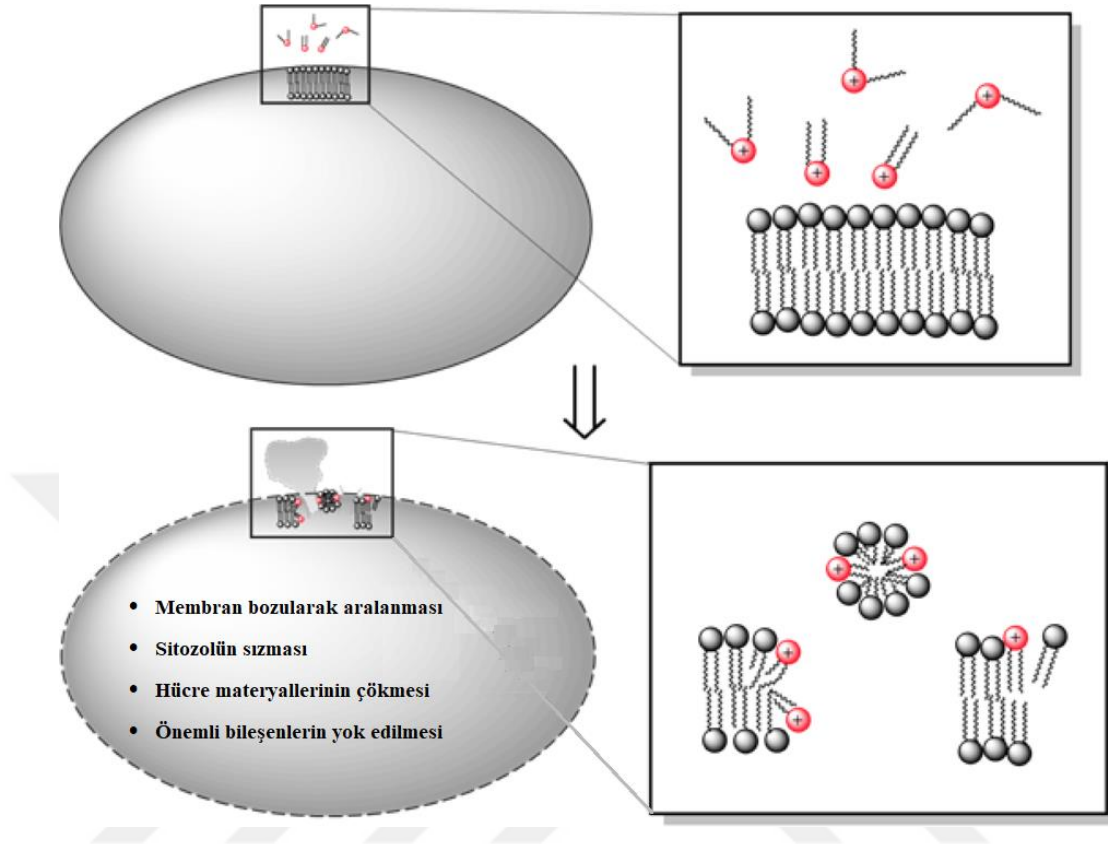
Kuaterner amonyum tuzları (KAT) katyonik yüklü membran aktif antimikrobiyel ajanlardır ve genellikle bakterilerin sitoplazmik membranlarını ve mantarların plazma membranlarını hedef alırlar. KAT'ların yapısında hidrofobik hidrokarbon grubu ve hidrofilik polar gruplar olmak üzere iki önemli bölge bulunmaktadır [38]. Şekil 1.3 'te görüleceği üzere, dört farklı grup (alkil, aril, ya da heterosiklik yapılar) pozitif yüklü azot atomuna bağlanmıştır. Hidrofobik bir segment oluşturmak için genellikle bağlı gruplardan en az bir tanesi uzun alkil zincirlerinden oluşturulur [39]. Etkili bir antibakteriyel özellik için bu alkil zincirlerinin uzunlukları çok önemlidir ve genel olarak 12 ila 18 karbon atomuna sahip zincirler önerilmektedir [40,41]. Alkil gruplarının uzunluğu kritik değeri aştığında hacim de artmakta ve misel yapısı oluşturarak antimikrobiyel etkinliği azaltmaktadır [42].



Şekil 1.3 : Kuaterner amonyum bileşikleri genel yapısı.

Mikroorganizmaların etkisiz hale getirilmesi iki aşamada gerçekleşmektedir. Pozitif yüklü azot atomu ile mikroorganizmanın negatif yüklü hücre zarı elektrostatik etkileşime girmektedir. Elektrostatik etkileşimden sonra, hidrofobik alkil grupları hücre zarına yerleşerek mikroorganizmanın temel fonksiyonlarını, hücre zarı

enzimlerini ve protein aktivitesini engelleyerek etkisiz hale getirmektedir. Şekil 1.4’te KAT etki mekanizması gösterilmektedir [19,43].



Şekil 1.4 : Kuaterner amonyum tuzunun bakterilere karşı etki mekanizması [44].

Kuaterner amonyum tuzlarının Gram pozitif, Gram negatif bakteriler, mantar ve bazı virüs türlerine karşı antimikrobiyel etkinlik gösterdikleri bilinmektedir. Bu tuzlar Gram pozitif bakterilere karşı etkili olurken, Gram negatif bakterilere dış membran nedeniyle daha düşük etkinlik gösterdiği yapılan çalışmalarda belirtilmiştir [19]. Kuaterner amonyum tuzları uzun süreli antimikrobiyel etkinlik, düşük migrasyon ve toksisite gibi avantajlara sahiptir. Özellikle *N*-halamin bileşikleri gibi rejenerasyona ihtiyaç duymaması ve TiO_2 gibi ışık kaynağına ihtiyaç duymaması kullanım alanını arttırmaktadır [45]. Gıda sektöründe, medikal ürünlerde, bitki koruma ürünlerinde, ilaç sektöründe ve tekstil ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [46]. Tekstil sektöründe antimikrobiyel etkinlik sağlamak amacıyla pamuk [47,48], yün [49], naylon 6,6 [50], poliester [51] ve poliüretan [52] gibi tekstil ürünlerinde kullanılmaktadır.

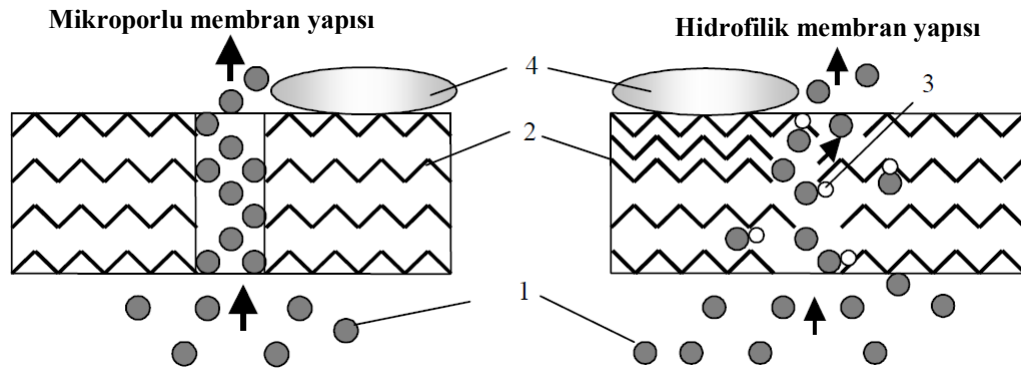
1.2 Nefes Alabilen Membranlar

Nefes alabilen membranlar günümüzde koruyucu tekstiller, sportif tekstiller, dış giyim ve medikal alanda kullanımı oldukça yaygındır. Bu membranların en temel özelliği kullanıcıyı sudan korurken, su buharı moleküllerinin geçişine izin vererek konfor sağlamalarıdır. Bu özellikleri sağlamak için politetrafloroetilen, poliester, polivinilklorür ve poliüretan gibi polimerik membranlar kullanılmaktadır.

Tekstil ürünlerinde su geçirmezlik özelliği üç şekilde sağlanabilmektedir;

- Su ve gaz geçişine izin vermeyen sistemler,
- Su itici özelliği olan, gaz geçişine izin veren sistemler,
- Nefes alabilen su geçirmez sistemler [53].

Su ve gaz geçişine izin vermeyen sistemler kullanıcıların konforunu olumsuz etkiler iken su itici sistemlerin su geçirmezliği beklenen etkiyi gösterememektedir. Bu yüzden nefes alabilen su geçirmez membranların kullanımı oldukça önemlidir. Nefes alabilen membranlar Şekil 1.5'te görüldüğü gibi mikroporlu veya hidrofilik yapıda üretilebilmektedir [54].



Şekil 1.5 : 1-Su buharı molekülleri, 2-Polimer zinciri, 3-Hidrofilik grup, 4-Su damlası [55].

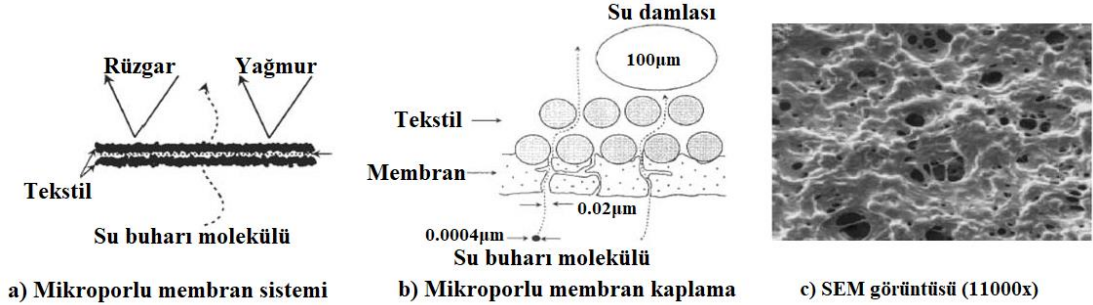
Membranların nefes alabilir ve su geçirmez olması için su buharı geçirgenliğinin en az 400 g/m²xgün iken, su geçirmezliğinin en az 500 cmH₂O olması gerekmektedir [53].

1.2.1 Mikroporlu membranlar

Robert W. Gore tarafından geliştirilen politetrafloroetilen Gore-Tex membranlar 1976 yılında üretilmesine rağmen günümüzde en çok bilinen mikroporlu membranların başında gelmektedir. Bu membranlar 1 cm²'lik alanda 1.4 milyar küçük delikten

oluşmakta ve bu delikler su damlacıklarından 20.000 kat küçük, su buharı moleküllerinden 700 kat büyük olduğu için su geçişine izin vermezken su buharı moleküllerinin geçişine izin vermektedir [56]. Mikroporlu membranlar poliester (PES), politetrafloroetilen (PTFE), poliüretan (PU), ve polivinilklorür (PVC) gibi polimerik yapılardan üretilmektedir [57].

Mikroporlu membran üretim prosesinde; mekanik fibrilasyon, koagülasyon, köpük kaplama, eriyik üfleme ve solvent uzaklaştırma gibi teknikler kullanılmaktadır. Mekanik fibrilasyon yönteminin en bilinen örneği PTFE membranlardır. İki yönde gerdirilen polimerik filmlerde mikroskobik gözenekler oluşturulur. Gözenekler 0.1-50 µm arasında değişebilmektedir. Ancak homojen bir su geçirmezlik sağlanabilmesi için gözeneklerin 2-3 µm aralığında homojen olarak ayarlanması gerekmektedir. Koagülasyon yönteminde ise poliüretan polimeri yaygın olarak kullanılmaktadır. Dimetilformamit (DMF), dimetilasetamit (DMAc) gibi solventlerde çözünen poliüretan, genelde su içeren koagülasyon banyosuna bırakıldığında, çözücünün yapıdan çıkması ile mikrogözeneklerin oluşmasını sağlamaktadır [3,58]. Şekil 1.6'da mikroporlu membran yapısı gösterilmektedir.



Şekil 1.6 : Mikroporlu membran yapısı [3].

1.2.2 Hidrofilik membranlar

Hidrofilik membranlar nefes alabilen gözeneksiz çok ince filmlerdir. Bu membranlarda gözenek bulunmadığı için su buharı moleküllerinin hareketi polimer zincirleri arasından konsantrasyon farkıyla gerçekleşmektedir. Su buharı molekülleri çok yoğun ortamdan daha az yoğun olan membran yüzeyine doğru adsorbe olur. Adsorbe olan su buharı molekülleri membran boyunca solüsyon difüzyonu yoluyla polimer zincirleri arasından, özellikle amorf bölgelerden ilerler. Membranın diğer ucuna ulaşan su buharı molekülleri az yoğun ortama desorbe olur. Su buharı

moleküllerinin başarılı bir şekilde transfer edilebilmesi için polimer ana zincirinin hidroksil, eter, amid veya üretan gibi hidrofilik gruplar içermesi gerekmektedir [59]. Bu tür membranlarda, su buharı geçişine izin veren düzensiz amorf bölgeler, moleküller arası gözenek gibi davranarak, su geçişine izin vermez. Şekil 1.7'de hidrofilik membran yapısı ve SEM görüntüsüne yer verilmiştir.



Şekil 1.7 : Hidrofilik membran yapısı [3,60].

Hidrofilik membranlarda su buharı moleküllerinin geçişi özellikle amorf bölgelerde hidrojen köprüleri yaparak sağlanmakta bu yüzden hidrojen köprüleri yapabilecek polimerlerin kullanılması son derece önemlidir. Polietilen glikol ve polivinil alkol gibi polimerler suyu çok sevmelerine rağmen, su ile şişme eğiliminde olduklarından membran üretiminde tek başına kullanılamamaktadırlar. Bu tür membranlarda hidrofobik ve hidrofilik grupların dengesinin sağlanması gerekliliğinden poliüretan polimeri yaygın olarak kullanılmaktadır. Poliüretanlarda hidrofilik segment olan polietilen glikol nefes alabilirliği sağlarken, hidrofobik olan izosiyanatlar mekanik ve termal özellikleri artırarak yapının stabil olmasını sağlamaktadır.

Hidrofilik membranlar, gözenekli membranlara göre bazı avantajlara sahiptirler. Bunlar;

- Mikroporlu membranlar gibi yıkama hatları, çözücü geri kazanımı gibi pahalı sistemlere gerek duyulmadığı için hidrofilik membranlar daha düşük maliyetlerle üretilebilmektedir.
- Mikroporlu membranların, optimum su geçirmezlik ve buhar geçirgenliğinin sağlanabilmesi için porların çapının 3 µm civarında homojen olarak ayarlanması gerekirken hidrofilik membranlarda gözenek bulunmadığından böyle bir zorunluluk yoktur.

- Mikroporlu membranların gözeneklerinin vücutta ki yağ, kir, tuz gibi birçok maddeden dolayı gözenekleri kapanabilirken, hidrofilik membranlar çok daha uzun süre işlevini yerine getirebilmektedir.
- Mikroporlu membranların üzerine uygulanan mekanik etkilerden dolayı gözenek boyutları artabilir ve su geçirmezlik özelliğini yitirebilirken, hidrofilik membranlarda gözenek olmadığından çok daha uzun süre kullanılabilir.
- Hidrofilik membranlar mikroporlu membranlara göre daha yüksek mukavemet, tokluk, çeşitli kimyasal ve solventlere karşı dirençli olarak üretilmektedir.

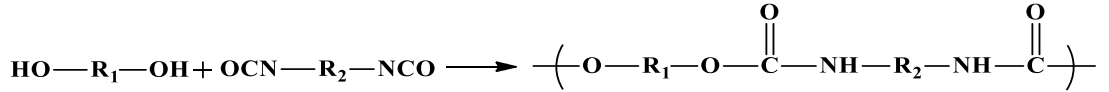
Aynı zamanda hidrofilik membranların gözenek içermemesi su geçirmezliğinin çok daha yüksek olduğu anlamına gelmektedir. Su geçirmezliğin çok önemli olduğu medikal alanda kullanımı son derece önemli ve gereklidir.

1.3 Poliüretanlar

1935 yılında ABD’de Dr. Carothers’in naylonu keşfetmesinin ardından Dupont aldığı patent ile ürünün taklit edilmesini ve başka firmalarca üretilmesini engelledi. Bunun üzerine Dr. Otto Bayer ve arkadaşları yaptıkları deneyler neticesinde 1937 yılında naylonu rakip olabilecek polimer sentezlediler [61]. Sentezledikleri polimer işe yaramayacağı düşünülerek üzerine çalışma yapılmamıştır. İlk sentezlenen poliüretan hekzan-1,6-diizosiyanat (HDI) ve hekza-1,6-diaminin (HDA) reaksiyona sokulmasıyla üretilmiştir ve böylece poliüretan kimyasının temelleri atılmıştır [62].

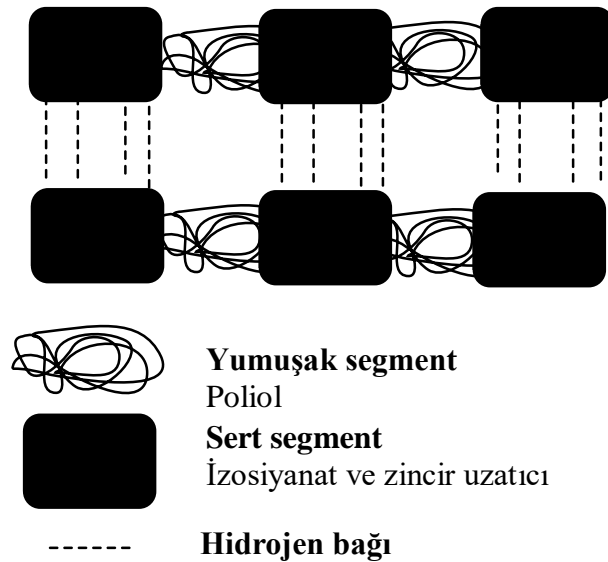
Poliüretanlar, izosiyanat ve hidroksil içeren bileşiğinin reaksiyon vermesiyle, üretan bağı oluşturan polimerlerdir. Poliüretanlar, çözelti ve kütle polimerizasyonu tekniğiyle tek adımda ya da önpolimer tekniği kullanılarak üretilir. Ticari olarak üretilirken çevresel olması nedeniyle kütle polimerizasyonu tercih edilirken, reaksiyonun kontrolünün kolay sağlanabilmesi için laboratuvarlarda çözelti polimerizasyonu yöntemi tercih edilmektedir. Tek adımlı poliüretan sentezinde, izosiyanat, poliöl, katalizör ve zincir uzatıcı reaksiyon düzeneğinde 60-90 °C arasındaki sıcaklıkta karıştırılarak polimerizasyon gerçekleştirilir. Ön polimer yönteminde ise genel olarak poliölün iki katı kadar izosiyanat, reaksiyon düzeneğinde 60-90 °C arasındaki sıcaklıkta karıştırılır ve izosiyanat sonlu önpolimerler elde edilir. İkinci adımda reaksiyon düzeneğine zincir uzatıcı ve katalizör eklenerek iki adımda polimerizasyon gerçekleştirilir [63].

Poliüretanların reaksiyon mekanizması reaktantların tipine, ortalama molekül ağırlığına, kullanılan katalizörün çeşidine göre değişmektedir. Genel olarak, hidroksil grubundaki nükleofilik oksijen atomunun, izosiyanat grubundaki elektrofilik karbona atak etmesi ve ardından hidroksil grubundaki hidrojenin izosiyanat grubundaki azot atomuna transfer olması ile üretan grupları oluşarak reaksiyonun başladığı kabul edilir [64]. Şekil 1.8’de lineer poliüretan yapısı gösterilmektedir.



Şekil 1.8 : Lineer poliüretan yapısı.

Poliüretanlar yumuşak ve sert grubun bir arada bulunduğu kopolimerlerdir. Diizosiyanatlar ve zincir uzatıcı su sevmeyen sert segmenti oluştururken, 200-10.000 g/mol arası değişen polieter veya poliester diolleri su seven yumuşak kısmı oluşturmaktadır. Sert ve yumuşak segment, üretan bağı ile birbirlerine bağlanırlar. Sert segment fiziksel çapraz bağ gibi davranarak çözücülere karşı dayanıklılık, termal kararlılık ve boyutsal stabilite sağlarken yumuşak segment düşük camsı geçiş sıcaklığı ve düzensiz amorf bölgeleri oluşturduğundan esneklik sağlamaktadır [65]. Şekil 1.9’da poliüretanın blok yapısı gösterilmiştir.



Şekil 1.9 : Poliüretan blok yapısı.

Poliüretanların özellikleri kullanım alanına göre ayarlanabilirliğinden kullanım alanı çok geniştir. Özellikle hammaddelerin yapısı ve oranı, çapraz bağ miktarı, ortalama molekül ağırlığı, sert ve yumuşak segmentlerin birbirleri içinde dağılımı kontrol

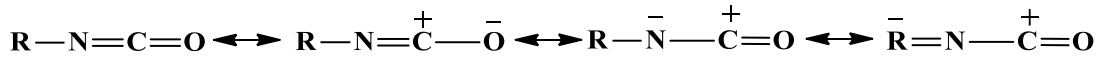
edilerek çok farklı çeşitlilikte ürün üretilmektedir. Film, hidrojel, membran, sert ve yumuşak köpük, elastomer, yapıştırıcı, yara iplikleri, tekstil lifleri ve izolasyon malzemeleri gibi birbirinden çok farklı ürünler üretilebilmektedir [66,67].

Poliüretan sentezinde izosiyanatlar, polioller ve zincir uzatıcılar olmak üzere üç farklı hammadde kullanılır. Sentez esnasında, katalizör, çapraz bağlama ajanı ve çözücü gibi yardımcı malzemelerde üretilecek poliüretanın özelliklerine göre seçilerek kullanılabilir.

1.3.1 İzosiyanatlar

İzosiyanatlar ilk olarak 1849 yılında Wurtz tarafından sentezlenmiştir ve aromatik, alifatik ve sikloalifatik olmak üzere üç farklı şekilde üretilebilirler. Aromatik izosiyanatlar, alifatik olanlardan daha reaktiftir bu yüzden ticari olarak kullanımı yaygındır. İzosiyanatlar, reaktif $-N=C=O$ gruplarını içerir, bu gruplar birçok bileşiklerle reaksiyona girebildiği gibi kendisiyle de reaksiyona girebilir.

Rezonans yapısında karbon atomu pozitif görülürken, negatif yük, azot, oksijen ve 'R' aromatik bir grupsa aromatik gruba geçebilmektedir (Şekil 1.10). Bu durum aromatik izosiyanatların, alifatiklerden daha aktif olmasını açıklamaktadır. Ayrıca aromatik halkadaki substitue gruplar, NCO grubunun pozitif yapısını etkiler para ya da orto pozisyonundaki elektron çeken grup reaktiviteyi artırırken elektron veren grup reaktiviteyi düşürür [68].

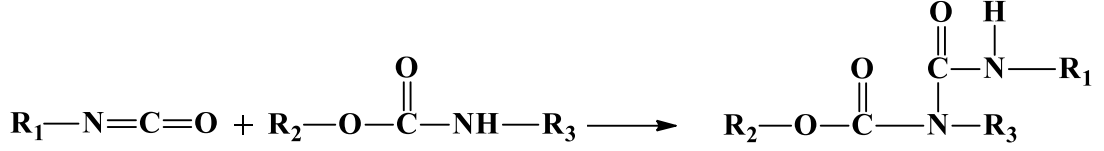


Şekil 1.10 : İzosiyanat rezonans yapısı.

Poliüretanlarda sert segment, çözücülere direnç, yüksek sıcaklıklarda çalışabilme olanağı ve yağlara karşı dayanıklılık sağlamaktadır. Aromatik izosiyanatlar, alifatik olanlara göre daha çok kullanılmasına rağmen kullanım alanına göre seçilen izosiyanatın türü değişebilmektedir. Işığa karşı dayanıklı poliüretanlar üretmek için alifatik izosiyanatlar kullanılmalıdır.

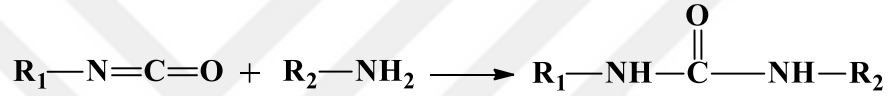
İzosiyanatlar ve alkoller tepkimeye girerek üretan grubunu oluşturduğu reaksiyonların hızları primer alkoller>sekonder alkoller>tersiyer alkoller şeklinde azalmaktadır. Tersiyer alkollerden elde edilen üretanlar kararlı değildir ve ısıtıldıklarında alkol ve izosiyanat yerine alken, karbondioksit ve amin vermek üzere

yapıları bozunmaktadır. Üretanlar, izosiyanatlar ile allofanatları oluşturmak üzere reaksiyona girebilir bu reaksiyon alkollerle olan reaksiyondan daha yavaştır ve istenilen bir durum değildir yan reaksiyon olarak gerçekleşmektedir [63] (Şekil 1.11).



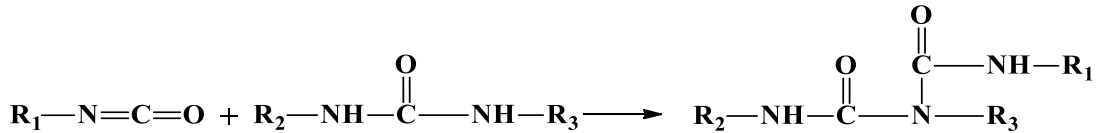
Şekil 1.11 : Allofanat kimyasal yapısı.

İzosiyanatlar primer ve sekonder aminler ile çok çabuk reaksiyon vererek üre yapısını oluşturmaktadır. Bu reaksiyon izosiyanatların alkoller ile olan reaksiyonundan daha hızlı gerçekleşmektedir. Şekil 1.12’de poliüre yapısı gösterilmiştir.



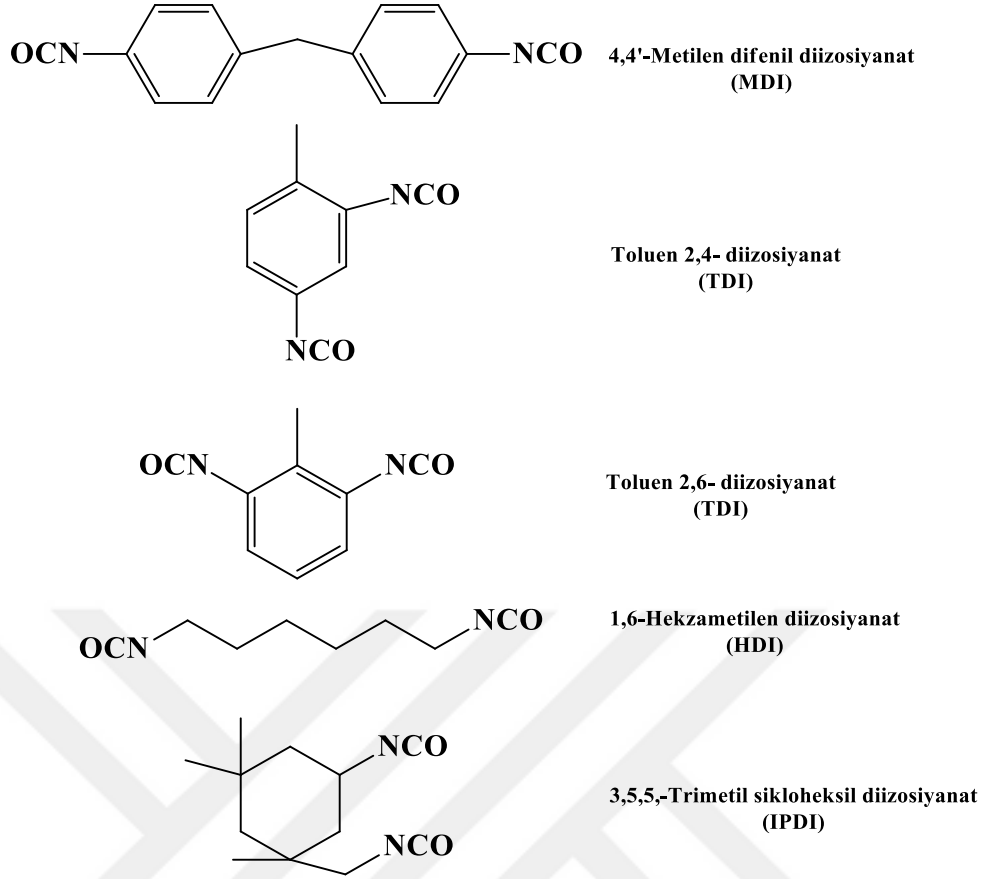
Şekil 1.12 : Poliüre kimyasal yapısı.

İzosiyanat ve ürenin reaksiyona girmesiyle biüret yapıları oluşmaktadır. Biüret oluşumu üretan reaksiyonundan yavaş allofanat oluşumundan daha hızlı gerçekleşmektedir. Biüret yapısı yan reaksiyon olarak gerçekleşmekte ve genel olarak istenen bir durum değildir. Şekil 1.13’te biüret yapısı gösterilmiştir.



Şekil 1.13 : Biüret kimyasal yapısı

En çok kullanılan izosiyanatlar, toluen diizosiyanat (TDI), 4,4’-metilen difenil diizosiyanat (MDI), 1,6-hekzametilen diizosiyanat (HDI) ve 3,5,5,-trimetil sikloheksil izosiyanat (IPDI) olmak üzere aromatik ve alifatik yapıdadır. Rezonans etkisinden dolayı aromatik izosiyanat reaksiyonları alifatik olanlardan daha hızlı gerçekleşmektedir. Katalizör kullanılarak alifatik izosiyanatların reaktiflikleri aromatik izosiyanatlar ile aynı seviyeye gelebilmekte veya geçebilmektedir. Şekil 1.14’te en çok kullanılan izosiyanatların kimyasal yapıları gösterilmiştir [69].



Şekil 1.14 : En çok kullanılan izosinayanatlar

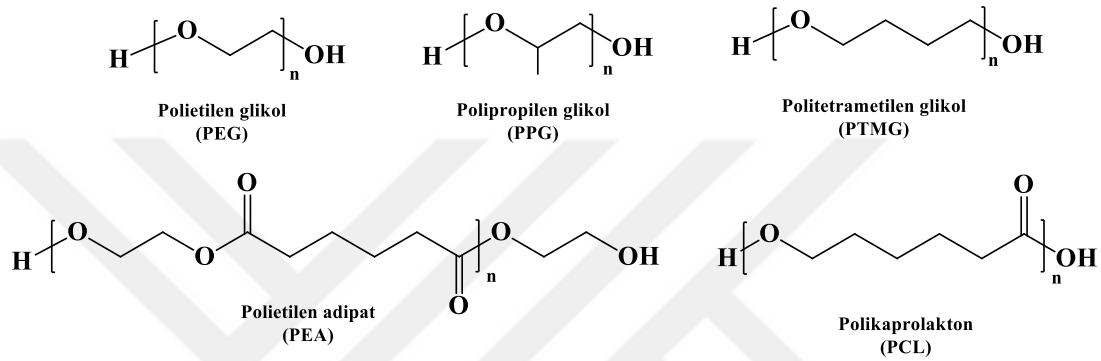
1.3.2 Polioller

Poliüretan üretiminde kullanılan poliollerin yapısında, en az iki hidroksil grubu bulunur. Polioller ana zincirin esnek olmasını sağladığından yumuşak segment olarak adlandırılmaktadır. Polioller hareketliliği poliollerin molekül ağırlığına ve tipine bağlı olarak değişmektedir. Elastik poliüretanlarda genelde 1.000-4.000 g/mol ortalama molekül ağırlığında polioller tercih edilmektedir. Polioller polieter polioller ve poliester polioller olarak iki ayrı grup altında incelenmektedir [53].

Poliüretan üretiminde kullanılan polioller 250-10.000 g/mol ortalama molekül ağırlığına sahip hidroksi uçlu polimerlerdir. Termoplastik poliüretan üretiminde hidroksil fonksiyonallitesi 2 olan polioller kullanılırken, çapraz bağlı termoset poliüretanlarda hidroksil fonksiyonallitesi 2'den fazla olan polioller kullanılmaktadır.

Polieter polioller ile üretilen poliüretanlar hidrofilik veya hidrofobik karakterdedir. Polieter polioller, poliester poliollere göre daha düşük maliyetli ve daha stabil yapıdadır. Bu nedenle biyolojik parçalanmanın istenilmediği cihazların tasarımı ve üretilmesinde kullanılmaktadırlar. Polieter polioller düşük camsı geçiş sıcaklığı (T_g)

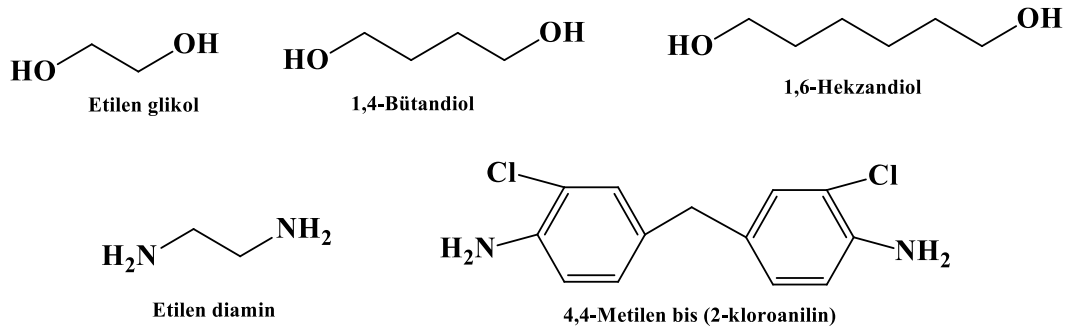
ve daha zayıf zincirler arası bağlara sahiptir. Polieter poliollerle üretilen poliüretanların mekanik özellikleri, poliesterle üretilenlere göre daha düşüktür. Bunun sebebi ise NH grubu ile esterin karbonil grubunun arasındaki hidrojen bağının, üretan NH'ı ile eter oksijeni arasındaki hidrojen bağından güçlü olmasından kaynaklanmaktadır. En çok kullanılan polieter polioller polietilen glikol (PEG), polipropilen glikol (PPG) ve politetrametilen glikol (PTMG) iken, poliester polioller ise polietilen adipat (PEA) ve polikaprolaktondur (PCL). Şekil 1.15'te poliollerin kimyasal yapıları gösterilmiştir [63,68,70].



Şekil 1.15 : Poliollerin kimyasal yapısı.

1.3.3 Zincir uzatıcılar

Poliüretan üretiminde polioller ve izosiyanatlarla beraber düşük moleküler ağırlıklı aromatik veya alifatik olabilen dioller ve diaminler zincir uzatıcı olarak kullanılmaktadır. Diamin zincir uzatıcı kullanıldığında ana zincir üzerindeki hidrojen bağlarının yoğunluğu artacağından, diol zincir uzatıcılara göre daha üstün fiziksel özellikler ve yüksek camı geçiş sıcaklığı (T_g) gösteren poliüretanlar sentezlenmektedir. Fiziksel özelliklerin yüksek olmasına rağmen artan hidrojen bağı yoğunluğu aynı zamanda poliüretanın çözücülerde çözünmemesine neden olabilir.



Şekil 1.16 : Zincir uzatıcıların kimyasal yapısı.

Aromatik zincir uzatıcı kullanımı, alifatik zincir uzatıcılara göre hacimli ve sert gruplar içerdiğinden, nihai ürünün sertliğini arttırmaktadır. İstenilen ürünün özelliklerine göre farklı zincir uzatıcılar tercih edilmektedir. Şekil 1.16'da poliüretan üretimde kullanılan bazı zincir uzatıcılar gösterilmiştir [71].

1.3.4 Yardımcı kimyasallar

Poliüretan sentezinde katalizörler, çapraz bağlayıcılar ve çözücüler gibi reaksiyonun gerçekleşmesine yardımcı yan kimyasallar da kullanılmaktadır. Çözücü olarak dimetilformamit ve N,N'-dimetilasetamit gibi dipolar protonsuz çözücüler tek basamak ve ön polimer yönteminde homojenite sağlamak ve reaksiyonu kontrol etmek amacıyla kullanılmaktadır [72].

Çapraz bağlayıcılar üç veya daha fazla hidroksi grubu içerir. Poliüretan ana zincirinde dallanma veya çapraz bağlanma oranını arttırmak için kullanılır. En çok kullanılan çapraz bağlayıcılar gliserol, trimetanolpropan ve aminli bileşiklerdir. Genel olarak poliüretan eldesinde NCO/OH oranı arttıkça sertlik, modüller ve akma sıcaklığı yükselirken kopma anındaki uzama değeri düşmektedir [73]. Düşük basma özelliği ve yüksek çekme dayanımı istenen poliüretanlarda az miktarda çapraz bağlanma yapmak gerekebilir bu yapıyı üretebilmek için;

- İzosiyanat miktarı poliol miktarından biraz fazla alınarak, izosiyanat grupları ile allofanat oluşturularak çapraz bağlanma yapılabilir.
- Diamin zincir uzatıcılar kullanılarak biüret çapraz bağlanma noktaları oluşturulabilir.
- Çapraz bağlanma ajanı ilave edilerek çapraz bağlanma yapılabilir.
- İki'den fazla hidroksi gruba sahip poliol kullanılmasıyla da çapraz bağlı poliüretanlar üretilir.

Fiziksel özelliklerin iyileştirilmesinde çapraz bağ yoğunluğu çok önemlidir, çapraz bağ miktarı çok fazla artarsa sert segment aşırı artacağından fiziksel özellikler azalabilir.

Katalizörler poliüretan üretiminde aktivasyon enerjisini azaltarak reaksiyonun hızını arttıran, hiç bir değişikliğe uğramadan çıkan kimyasallardır. Poliüretan sentezinde büyüme reaksiyonları ve köpükleşme reaksiyonları sırasında eklenerek reaksiyonun gerçekleşmesinde önemli rol oynarlar. Katalizörler reaksiyona giren hammadelerin

toplaminin %0,1-0,5 oranında kullanılmalıdır. Çok fazla kullanılması vizkozitenin hızlı artışına sebep olacağından reaksiyonu kontrol etmek zorlaşabilir. Poliüretan sentezinde tersiyer amin katalizörleri ve kalay katalizörleri kullanılmaktadır. Kalay katalizörler; dibütilkalay (DBTL), kalayoktoat gibi jelleşme reaksiyonundan sorumlu iken, tersiyer aminler; trietilendiamin, tetrametilbütandiamin ve trietilamin gibi şişirme reaksiyonlarından sorumludur [63,68,72].

1.4 Antibakteriyel Nefes Alabilen Membranlar Üzerine Yapılan Çalışmalar

Son yıllarda literatürde tez ile ilgili olan çalışmalar ve tez çalışması arasındaki farklılıklara değinilmiştir.

- Berlie vd. (1991) aldıkları patentte KAT'ları kullanarak su geçirmez nefes-alabilen mikroporlu poliüretan kaplamalar üretmişlerdir. Kullandıkları KAT 3-(trimetoksilil)-1-propiloktadesildimetil amonyum klorür monomeridir ve yapıya kovalent bağ ile dahil edilmemiştir. Ayrıca ürettikleri membranlar mikroporlu yapıdadır, ancak gözeneksiz hidrofilik membran yapıları bizim uygulama alanımız için daha uygundur [74].
- Nekmard vd. (2012) da benzer şekilde KAT'larını yapıya kovalent bağlamadan poliüretan köpüklerin içerisine katarak antimikrobiyel süngerler elde etmişlerdir [75].
- Lundin vd. (2014) monomerik KAT'ları poliamid ve polikarbonat polimerlerinin içerisine karıştırarak elektro çekim yöntemi ile antimikrobiyel yüzeyler oluşturmuşlardır. Kattıkları KAT'lar yapıya kovalent bağlarla dahil edilmemiş olup S. aureus'a karşı antimikrobiyel etki göstermiştir [15].

Yukarıdaki çalışmalar ve benzerlerinde antimikrobiyel aktif madde KAT, kovalent bağlarla yapıya dahil edilmediğinde, zamanla sıvıların etkisi ile malzmeden uzaklaşarak etkinliğini kaybedecektir. Dolayısı ile yapıya kalıcı kovalent bağlarla dahil edilmeleri çok önemlidir.

- Ding vd. (2009) KAT içeren poliüretanların biyobozunurluklarını incelemişlerdir, ancak buhar geçirgenlikleri ile ilgili bir çalışma yapılmamıştır ve geliştirdikleri poliüretanlar doku mühendisliğine yöneliktir [76].

- Yari vd. (2013) epoksi uç grubu içeren KAT'ları yine epoksi uç grubu içeren poliüretan zincirlerine katarak kalıcı bağlarla antibakteriyel yara örtücü membranlar yapmışlardır. Üretilen membranlar Gram negatif (*S. aureus*) ve Gram pozitif (*E. coli*) kültürlerine karşı antibakteriyel etki göstermiştir. Ancak epoksi uca sahip prepolimerlerin üretilmesi oldukça zor bir yöntemdir [77].
- Toreki ve Olderman (2009) alkol veya glikolde çözünür KAT'ları sentezleyerek poliüretan ana zincirlerine bağlamışlardır. Üretilen poliüretan köpükler yara örtücüler için tasarlanmış olup, sentezledikleri KAT'lar sadece yara örtücülerde kullanımları üzerine tasarlamıştır. Bizim kullanacağımız KAT'lar da böyle sınırlayıcı bir özellik bulunmamaktadır [78].
- Yi Zhang vd. (2018) su bazlı KAT içeren çapraz bağlı poliüretanlar sentezlemişlerdir. Üretilen poliüretanlar Gram negatif (*E. coli*) ve Gram-pozitif (*S. aureus*) kültürlerine karşı antibakteriyel etki göstermiştir. Ancak poliüretanların çapraz bağlı olması membran olarak kullanılmasını zorlaştırmaktadır [79].

Bunlara ilave olarak; polimerik kuaterner amonyum tuzları, monomerik ajanlara göre daha yüksek olan yük yoğunluklarından dolayı, mikroorganizmaların yüzeyleri ile daha fazla etkileşim göstermektedirler [80,81]. Dolayısı ile her geçen gün polimerik kuaterner amonyum tuzlarının kullanımı artmaktadır.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1 Malzemeler

Poliüretan sentezinde reaktant olarak poli(etilenglikol) (PEG, $M_n=995$ g/mol, Merck), 4,4'-Metilen difenil diizosiyanat (MDI, 250,25 g/mol, Sigma Aldrich), oktadesildimetil [polioksietilen (15)] amonyum klorür (KAT, $M_n=994$ g/mol, Akzo Nobel) ve çözücü olarak N,N-Dimetilasetamid (DMAc, Anhidrus, Alfa Aesar) kullanılmıştır.

2.2 Yöntem

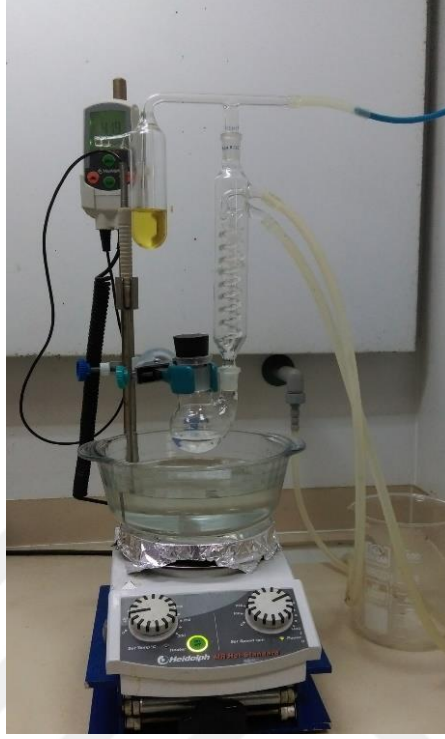
2.2.1 Antibakteriyel polimer sentezi

Poliüretanlar genel olarak su seven yumuşak segmentlerden (polietilenoksit gibi) ve su sevmeyen sert segmentlerden (diizosiyanatlar) oluşmaktadırlar. Bu tez çalışmasında, poliöl olarak PEG, izosiyanat olarak MDI, antibakteriyel ajan olarak KAT ve çözücü olarak ta DMAc kullanılmıştır. Polimerizasyonda kullanılan reaksiyon düzeneği Şekil 2.1, reaksiyon mekanizması ise Şekil 2.2'de gösterilmiştir.

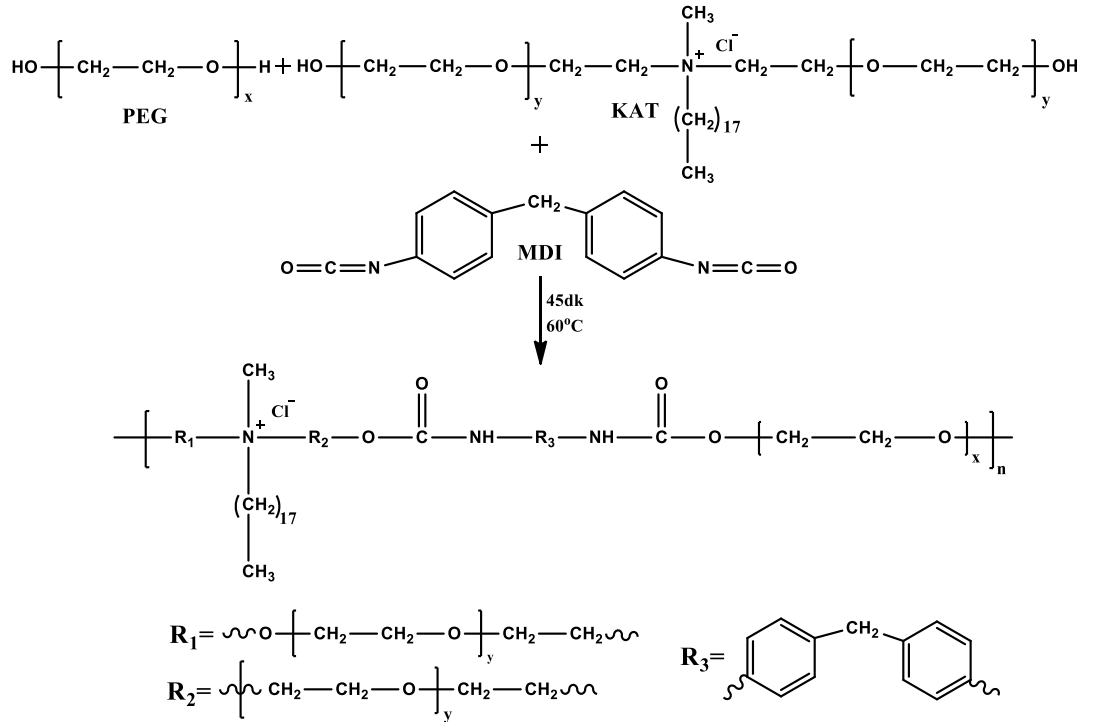
Polimer sentezi (örneğin %1 KAT katkılı PU-1 için); 50 mL'lik çift boyunlu dibi yuvarlak balon içerisinde 0,99 mmol (0,995 g) PEG, 0,01 mmol (0,00994 g) KAT ve 1,6 mmol (0,4 g) MDI'nin 5,57 mL DMAc çözgeninde polimerleştirilmesi ile yapılmıştır. Polimerizasyon oda sıcaklığında başlatılarak, sıcaklık 10 dk içerisinde 60 °C'ye çıkartıldıktan sonra, viskozite artışı gözlemlenmesinin ardından yaklaşık 45 dk içerisinde yağ banyosundan uzaklaştırılarak tamamlanmıştır. Polimerizasyon sırasında havada bulunan su buharı ile gerçekleşmesi muhtemel yan reaksiyonları önlemek için reaksiyonlar yüksek saflıkta azot gazı altında gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyonun yeterli viskoziteye ulaştığı gözlemlendikten sonra sentez sonlandırılarak polimerizasyon tamamlanmıştır. Polimerizasyon, laboratuvarımızda bulunan Thermo Nicolet™ iS™ 50, FT-IR-ATR spektrometresi ile karakterize edilmiştir. FT-IR analizleri 400-4.000 cm^{-1} aralığında, 2 cm^{-1} hassasiyette, 5 ölçümün ortalaması

alınarak yapılmıştır, ve 2.230-2.250 cm^{-1} dalga sayısındaki $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ gruplarının tüketimine bakılmıştır. FT-IR ölçümlerinde izosiyanatı tamamen tüketmiş olan polimerler başarılı sayılarak, membran yapımı için kullanılmıştır.



Şekil 2.1 : Reaksiyon düzeneği.



Şekil 2.2 : Reaksiyon mekanizması.

2.2.2 Hidrofilik gözeneksiz membran üretimi ve karakterizasyonu

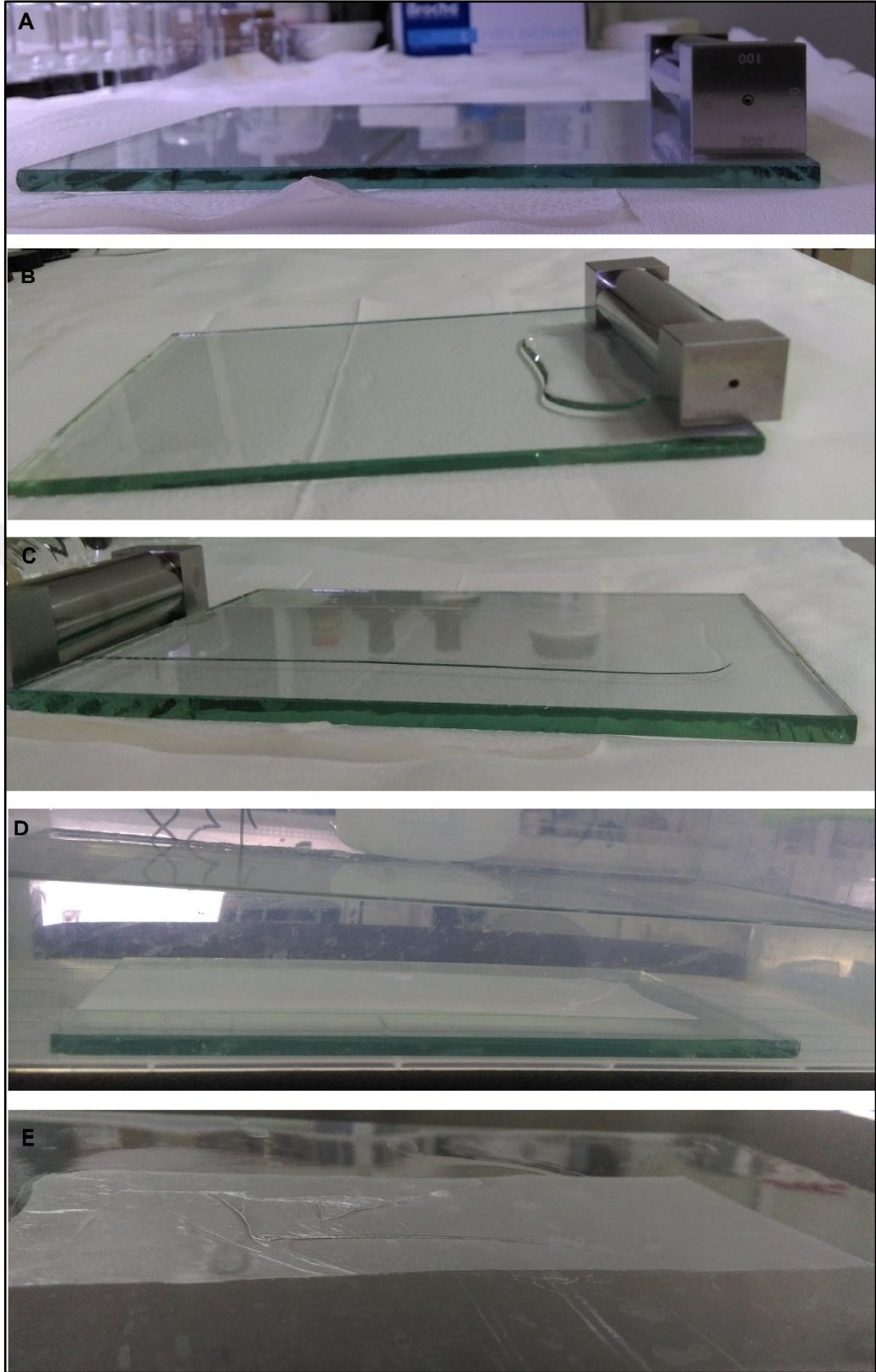
Sentezlenen polimerler DMAc içerisinde ağırlıkça %20 olacak şekilde çözüldükten sonra, çözeltiler 15x20 cm boyutundaki cam plakalara dökülerek film aplikatörü ile cam plakalara 200 µm kalınlığında aplike edilmiştir. Saf su ile 23 °C koagülasyon banyosu hazırlanmış ve faz inversiyon yöntemi ile membranlar elde edilmiştir. Membranların koagülasyonun tamamlanması için 48 saat saf su içerisinde bekletilerek çözücünün yapıdan tamamen uzaklaşması sağlanmıştır. Membranların kurutulması için asetat kağıtları kullanılmış, asetatların üzerine serilen filmler etüv içerisinde 30 °C’de 2 saat bekletilmiştir. Şekil 2.3’te düz membranların üretim aşaması gösterilmiştir.

Membranlarda delik oluşup oluşmadığına ve membran kalınlıklarına laboratuvarımızda bulunan Leica BM2500 polarize ışık mikroskobu vasıtasıyla 10x yakınlaştırma oranında bakılmıştır. Ayrıca membran su buharı geçirgenliği özelliklerini etkileyecek parametreler ile ilgili bilgiler de toplanmıştır. FT-IR-ATR analizi ile membran yüzeyindeki kuaterner amonyum gruplarının varlığı tespit edilmiştir. Membran yüzeylerindeki morfolojik ve kompozisyonun değişimlerinin tespiti için; SEM-EDX, XRD, ve yüzey temas açısı ölçümleri UNAM laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

SEM-EDX analizleri FEI QUANTA 200-F cihazı kullanılarak vakum altında gerçekleştirilmiştir. SEM ünitesi ile membranların yüzeylerinde delik oluşup oluşmadığı belirlenirken EDX ünitesi ile KAT varlığının tespiti yapılmıştır. Asetat kağıdına kaplanan membranlar 5x5 mm boyutlarında kesilerek numune tutucuya yerleştirilmiş üzerlerine 10 nm kalınlığında altın kaplama yapılmıştır. SEM analizleri için 3 kV voltaj ve 3 nokta büyüklüğü kullanılarak 20.000x yakınlaştırma ile görüntüler elde edilmiştir. EDX ünitesi için 5 kV voltaj ve 5 nokta büyüklüğü kullanılarak elementel analiz yapılmıştır.

XRD analizleri X’Pert PRO PANalytical cihazı kullanılarak yapılmıştır. Asetat kağıdına kaplanan membranlar 30x30 mm kesilerek numune tutucuya yerleştirilmiştir. Membranların üzerine 45 kV voltaj ve 40 mA akım gönderilerek membranların morfolojik yapısı tespit edilmiştir.

Yüzey temas açısı analizleri Dataphysics Contact Angle System OCA cihazı kullanılarak yapılmıştır. Asetat kağıdına kaplanan membranlar 20x20 mm boyutunda kesilmiştir, ve üzerine 4 µm boyutundaki damlacık bırakılarak membranların 120 sn sonundaki temas açıları belirlenmiştir.

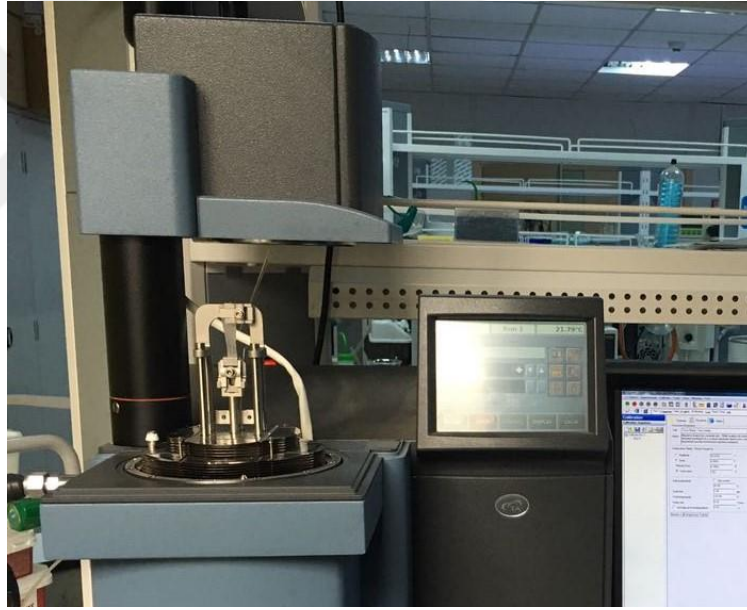


Şekil 2.3 : Membranların üretim aşaması (A-Film aplikatörü ve cam plaka, B-Polimer çözeltisinin dökülmesi, C-Membranın istenen kalınlıkta çekilmesi, D-Saf su içerisinde membran koagülasyonu, E-Asetat kağıdı üzerinde membranın kurutulması).

2.2.3 Membranların termal özelliklerinin incelenmesi

Üretilen membranların termal davranışları laboratuvarımızda bulunan Perkin Elmer STA600 Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA), Perkin Elmer DSC8000 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Cihazı ve TA Instruments Q800 Dinamik Mekanik Analiz (DMA) Cihazı (Şekil 2.4) ile incelenmiştir. Termal analizler ile amorf bölgelerdeki zincirlerin durumu ve serbest hacimleri tayin edilerek, buhar geçirgenliği ile ilişkilendirilmiştir.

TGA analizleri 30-900 °C aralığında, 20 °C/dk ısıtma hızında, azot gazı ortamında, 10 mg numuneler ile yapılmıştır. DSC analizleri (-)80-150 °C aralığında, 20 °C/dk ısıtma soğutma hızında, azot gazı ortamında, 5mg numuneler ile yapılmıştır. DMA analizleri ise (-40) ile 10 °C aralığında, 3 °C/dk ısıtma hızında, 0.07 N ön yük altında, 30 µm salınımda, 1Hz frekans altında, 18x8x0.03 mm (lxwxt) boyutlarındaki numuneler ile yapılmıştır.



Şekil 2.4 : DMA test düzeneği

2.2.4 Membranların mekanik özelliklerinin incelenmesi

Membranların mekanik özellikleri laboratuvarımızda bulunan Shimadzu AGS-X universal test cihazı ile incelenmiştir. Testler 10x60 mm boyutlarındaki numuneler ile 40 mm çene mesafesinde ve 500 mm/dk çene hızında yapılmıştır. 8 farklı numunenin ortalaması alınarak maksimum gerilme (N/mm²) ve maksimum yüzde uzama (%) grafikleri oluşturulmuştur. Şekil 2.5'te mekanik test düzeneği gösterilmiştir.



Şekil 2.5 : Mekanik test düzeneği (A-Membranın ilk boyu, B-Membranın kopmadan önceki maksimum uzaması).

2.2.5 Su geçirgenliği ve dayanımı testleri

Membranların su geçirgenliği ve dayanımı testleri laboratuvarımızda kurduğumuz sistem ile yapılmıştır. Bu sistem basınçlı gaz tüpü, basınç ölçer ve Sterlitech HP-4750 membran tutucudan oluşmaktadır. Şekil 2.6'da gösterildiği gibi; polimerik membranlara (14,6 cm² yüzey alanında) bir yüzlerinden saf su sevkedilmiş ve artan su basıncına bağlı olarak membranların diğer yüzlerine su geçişi gözlemlenmiştir. Ayrıca membranların patlama esnasına kadar ne kadar basınca dayanım gösterdikleri de belirlenmiştir.



Şekil 2.6 : Su geçirgenliği ve dayanımı test düzeneği.

2.2.6 Su buharı geçirgenliği testleri

Su buharı geçirgenliği testleri, dairesel kapların üzerine kapak yerine yerleştirilmiş membran içerisinden geçen su buharı miktarının gravimetrik yöntemle tespiti ile gerçekleştirilmiştir. Testler üniversitemizin bünyesinde bulunan Plastik ve Kauçuk Test Analiz Laboratuvarının iklimlendirme kabinde (Aralab/EC75-1500) yapılmıştır. Aktif membran alanı 20,52 cm² ve test öncesinde kaplarda bulunan su miktarı 50 g'dır. Buhar geçirgenlikleri %50 sabit bağıl nem ortamında 24 saat aralıklarla yapılan tartımlar kaydedilerek hesaplanmıştır. Kontrol numunesi olarak Şekil 2.7'de gösterildiği gibi ticari bir polietilen film kullanılmış ve polietilen filmin su buharını geçirmediği tespit edilmiştir. Buhar geçirgenliği aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır;

$$BG=[(W_i-W_t)/Axt] \quad (2.1)$$

Denklem 2.1'de A membran yüzey alanı (m²), W_i ve W_t ilk ve ölçüm anındaki suyun ağırlığı (g), t ise saat olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.7 : Su buharı geçirgenliği testleri (A-Üretilen PU-0 membran, B-Ticari polietilen film).

2.2.7 Membran bakteri testleri

Üretilen membranlara bakteri testleri uygulanmıştır. Bu testler ortalama 10³-10⁵ cfu/ml'lik Gram-negatif *Escherichia coli* ve Gram-pozitif *Staphylococcus aureus* bakteri kültürü solüsyonları kullanılarak, Uludağ Üniversitesi Mikrobiyoloji Laboratuvarı'nda ASTM 2149 test yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Steril 250 ml cam kavanozlarda bulunan bakteri içerikli 50 ml bakteri solüsyonuna toplam 1 g ağırlığında kesilmiş membran parçaları (20x20 mm) eklenmiştir. Çalkalamalı inkübatör içerisinde 37 °C de belirli bir süre çalkalanan numuneler bu sürelerin sonunda fosfat buffer solüsyonu ile seyreltilmişlerdir. Daha sonra bu seyreltmelerden Muller-Hinton II

agarları üzerine ekimler yapılmış ve 24 saat boyunca 37 °C de inkübe edilmiştir. Inkübasyon sonunda, petriler üzerinde bakteri kolonileri sayımı yapılmış ve başlangıçta membranların üzerine aktarılan bakteri miktarına göre bakteri azalması tespit edilmiştir.



3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Antibakteriyel Polimer Sentezi

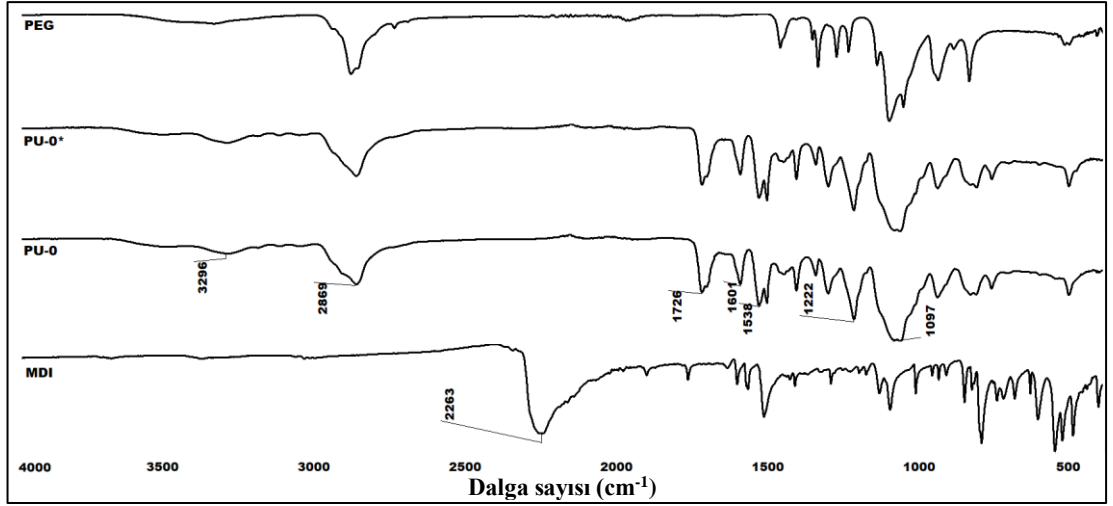
Polimerler (poliüretanlar) çözelti polimerizasyonu yöntemi ile basamaklı polimerizasyon tekniği kullanılarak tek adımda üretilmiştir. Çalışmada farklı oranda KAT ve farklı oranda MDI içeren Çizelge 3.1 'de özetlendiği gibi dokuz farklı polimer sentezlenmiştir.

Sentezlenen polimerlerde, KAT miktarı arttırılarak (PU-1, PU-2, PU-3, PU-5, ve PU-10) antibakteriyel etkinlikteki değişimin, MDI miktarı arttırılarak ise (PU-0*, PU-1*, PU-3*, ve PU-5*) su buharı geçirgenliği, termal ve mekanik özellikler ile temas açısındaki değişimin incelenmesi hedeflenmiştir.

Çizelge 3.1 : Sentezlenen polimerlerin monomer besleme kompozisyonları.

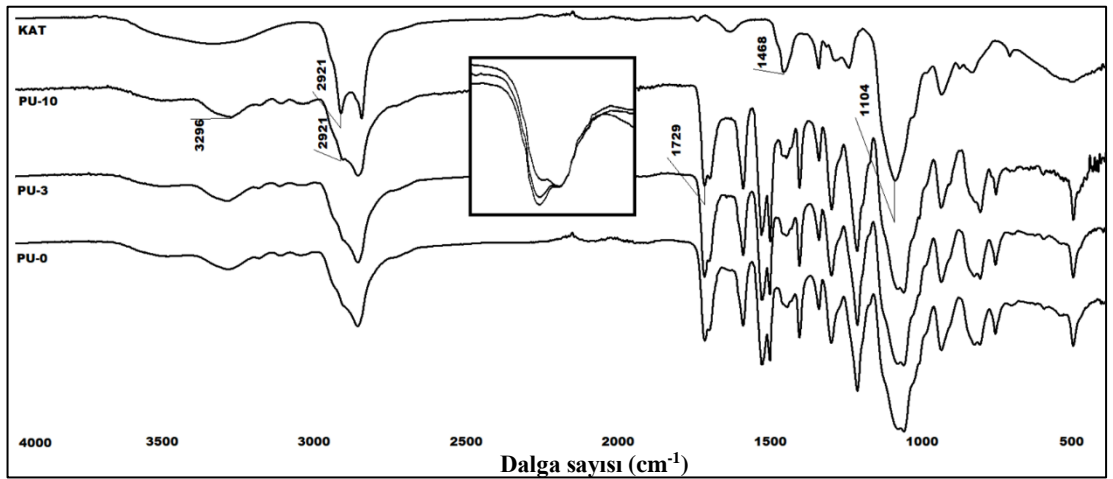
Polimer	PEG (mmol)	KAT (mmol)	MDI (mmol)	DMAc (mL)	NCO/OH (mol/mol)
PU-0	1,00	-	1,6	5,58	1,6
PU-1	0,99	0,01	1,6	5,57	1,6
PU-3	0,97	0,03	1,6	5,57	1,6
PU-5	0,95	0,05	1,6	5,57	1,6
PU-10	0,90	0,10	1,6	5,56	1,6
PU-0*	1,00	-	1,8	5,58	1,8
PU-1*	0,99	0,01	1,8	5,57	1,8
PU-3*	0,97	0,03	1,8	5,57	1,8
PU-5*	0,95	0,05	1,8	5,57	1,8

Reaktantlardan PEG ve MDI ile sentezlenen poliüretanın (PU-0 ve PU-0*) spektrumları Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Sentezlenen poliüretanın FT-IR spektrasındaki; 2263 cm^{-1} 'deki $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ (izosiyanat) bandının kaybolması reaksiyonun tamamlandığını ve 3296 cm^{-1} 'de $-\text{NH}$, 1726 cm^{-1} 'de üretan- $\text{C}=\text{O}$ ve 1222 cm^{-1} 'de üretan- $\text{C}-\text{O}$ karakteristik üretan bantlarının ortaya çıkması ise üretan bağlarının oluştuğunu göstermektedir [82]. Sentezlenen polimerlerin reaksiyona sokulan izosiyanatları tamamen tüketmiş ve polimerizasyon sırasında belirgin bir vizkozite artışı gözlemlenmiş olmasıyla reaksiyon sonlandırılmıştır.



Şekil 3.1 : Sentezlenen polimerlerin ve reaktantların FT-IR spektrumları.

KAT'ın farklı oranlarda yapıya dahil edildiğini gösterir FT-IR spektrumları Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Spektrumlardan görüleceği üzere KAT'ın yapısında bulunan amonyum grubuna bağlı 17 karbon uzunluğuna sahip alkil grubunun karakteristik asimetrik C-H titreşimlerini gösterir 2921 cm^{-1} 'deki bant, sentezlenen polimerlerde KAT oranının artması ile (PU-0'dan PU-10'a) 2921 cm^{-1} civarında daha belirgin hale gelmiştir. Bütün bu bulgular KAT'ın kalıcı kovalent bağlar ile yapıya dahil edildiğini göstermektedir. KAT suda çözünür niteliktedir ve saf su içerisinde 48 saat membran koagülasyonu sonrasında yapıyı terketmediği FT-IR sepektrumu ile kanıtlanmıştır.



Şekil 3.2 : Farklı KAT oranına sahip polimerlerin FT-IR spektrumları.

Hidrofilik poliüretanlarda su buharı molekülünün transferinden sorumlu olan hidrojen bağları, NH grubunun hidrojen atomu ile karbonilin paylaşılmamış elektron çifti arasında ortaya çıkmaktadır. Karbonil grubu 1729 cm^{-1} ve 1700 cm^{-1} iki bant halinde

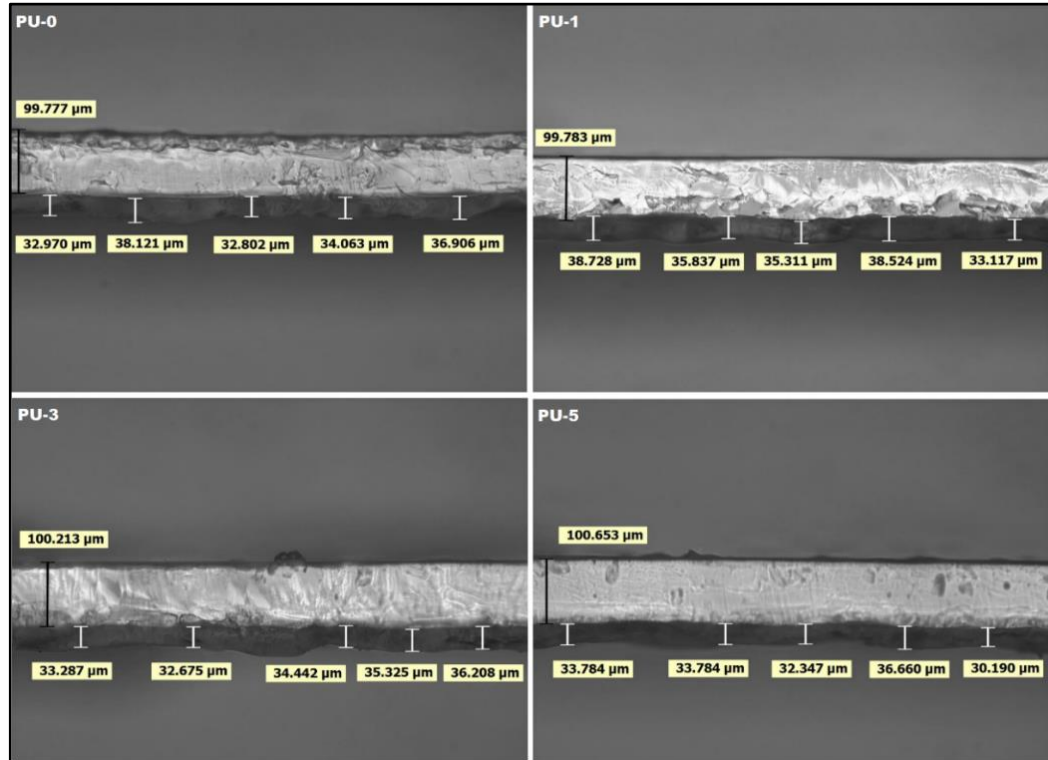
görülmektedir [2,83,84]. Şekil 3.2’de 1650 cm⁻¹ ile 1750 cm⁻¹ arasına odaklanıldığında, hidrojen bağlanması yapabilecek 1729 cm⁻¹ karbonil grubunun şiddeti, KAT miktarının artmasıyla azalmıştır. Bu durum KAT’a bağlanan uzun zincirli alkil gruplarının, hidrojen bağlanmasını azaltmasından kaynaklanmaktadır [85,86].

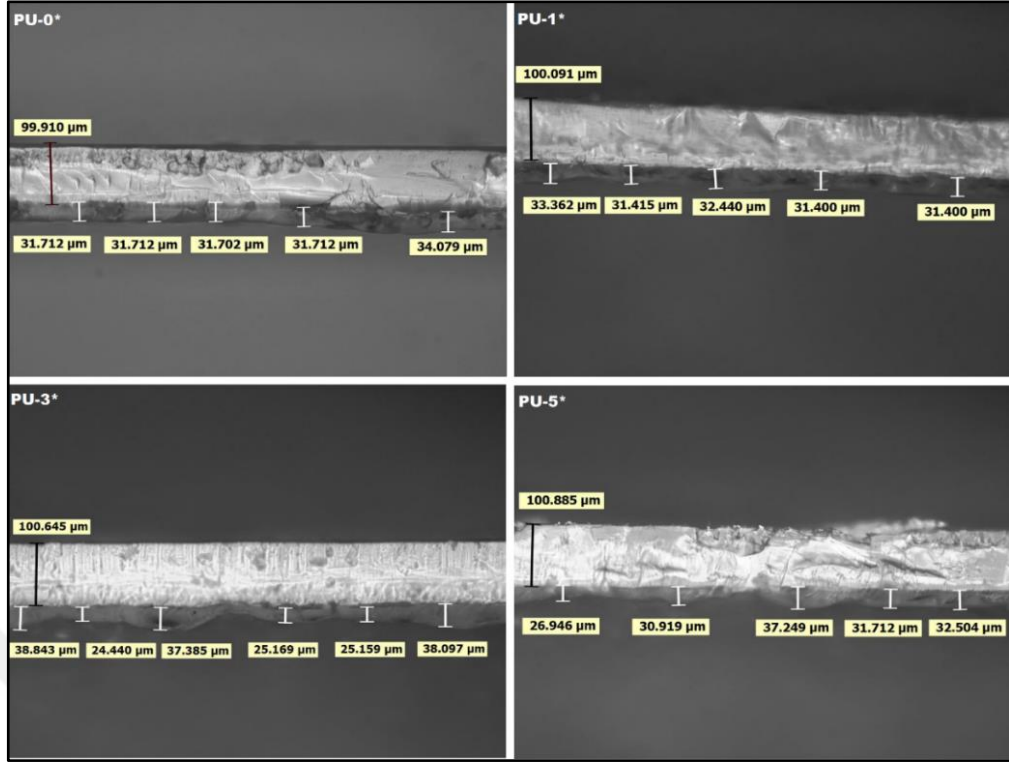
3.2 Polimerik Membranların Üretimi

Sentezlenen polimerler, cam plakanın üzerine film aplikatörü ile 200 µm kalınlığında dökülmüştür. Cam plakanın üzerine applike edilen polimer çözeltileri daha sonra 23 °C sıcaklıktaki saf su banyosunun içerisine faz inversiyon yöntemi ile 31-36 µm kalınlığında membranlar elde edilmiştir. Membranlar koagülasyonun tamamen sona ermesi için 48 saat saf suyun (pH 7) içerisinde bekletilmiştir.

3.3 Membranların Kalınlıklarının Tespiti ve Yüzey Analizleri

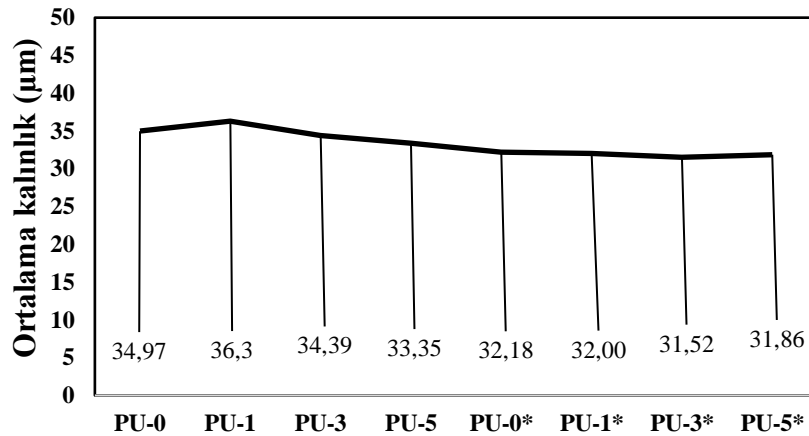
Üretilen membranlar 200 µm kalınlığında çekilerek çözücünün uzaklaşması sağlanmıştır. Cam plakalardan ayrılırken oluşabilecek değişiklikleri önlemek için kalınlık ölçümü yapılacak membranlar, asetat kağıtlarının (100 µm kalınlığındaki) üzerinde kurutulmuştur.





Şekil 3.3 : Üretilen membranların kesit görüntüleri (Asetat kağıdı kalınlığı 100 µm)

Asetat kağıdı üzerindeki membranların istenilen ölçülerde kesilmelerinden sonra polarize ışık mikroskobu altında z-stacking yöntemi kullanılarak kesit incelemeleri ve yüzey analizleri yapılmıştır. En az beş farklı noktadan ölçüm yapılarak membranların kalınlıkları tespit edilmiştir (Şekil 3.3). Ölçümler esnasında asetat kağıdının kalınlığı da ölçülerek membran kalınlık ölçümlerinin güvenilirliği test edilmiştir.

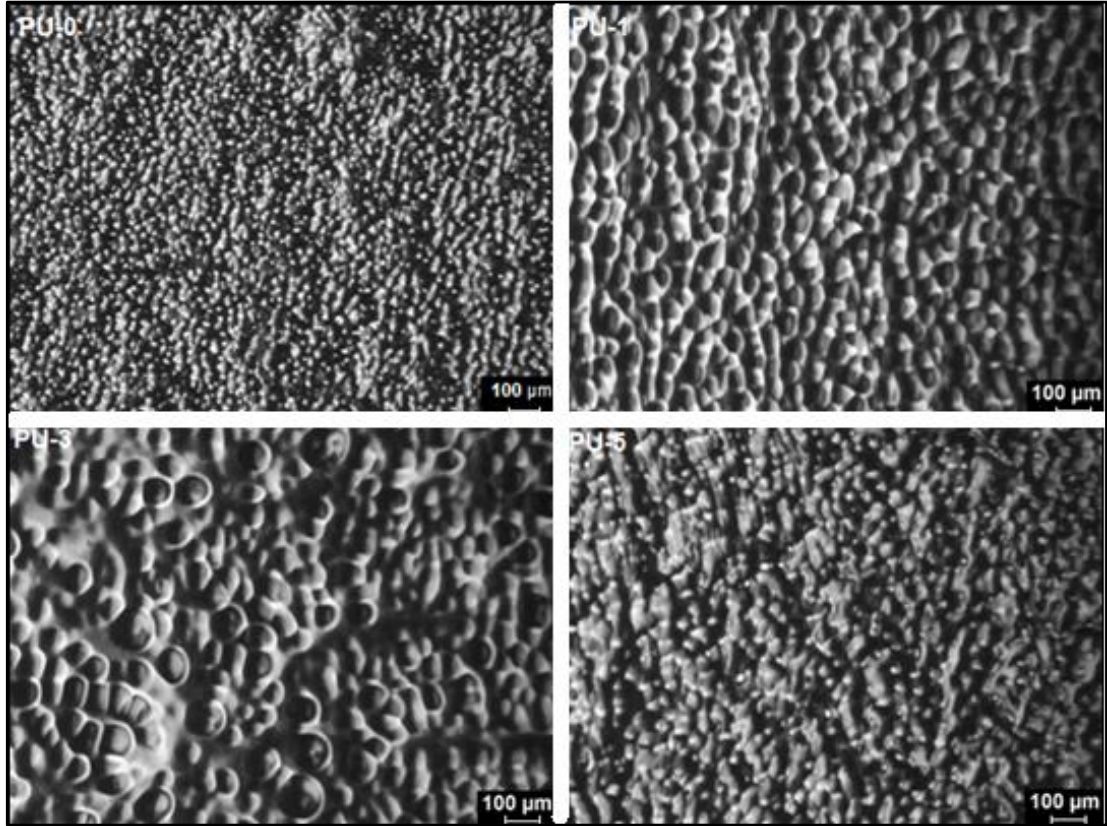


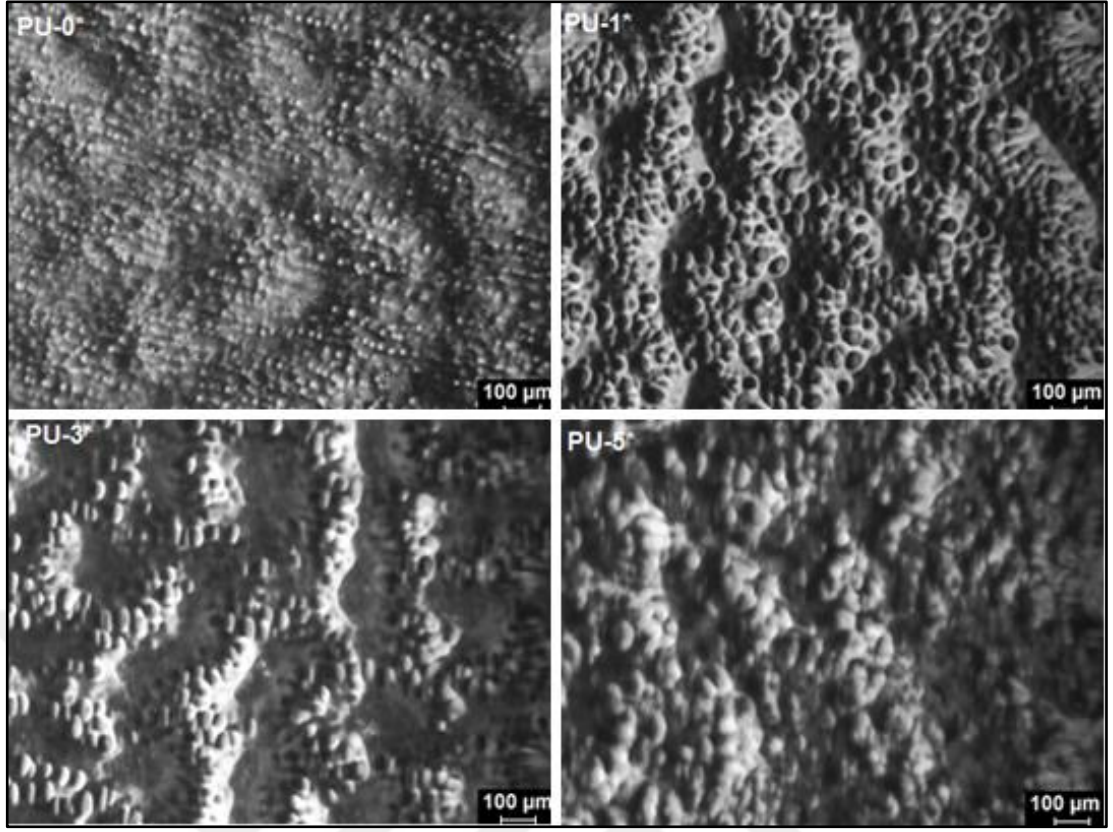
Şekil 3.4 : Üretilen membranların ortalama kalınlıkları.

Polimer çözeltileri ağırlıkça %20 polimer içermektedir ve 200 µm kalınlığında dökülen solüsyonların koagülasyonu ve kurutulması sonucunda elde edilen membranlar 31-36 µm aralığındadır (Şekil 3.4). Film aplikatörünün 100 ve 150 µm kalınlığındaki yüzeyleri ile de filmler çekilip kurutulmuştur ancak mekanik dayanımları yeterli bulunmadığı için 200 µm kalınlığındaki yüzey ile çalışmalara devam edilmiştir.

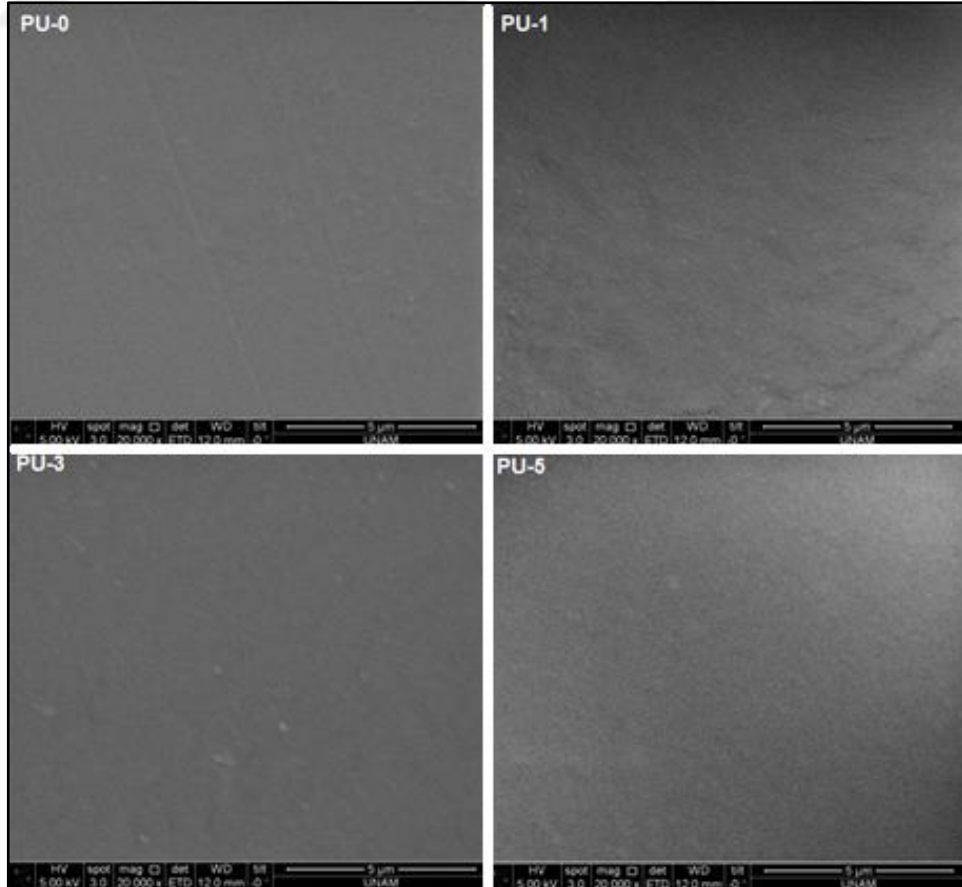
Membranların yüzeyleri 10x yakınlaştırma yapılarak polarize ışık mikroskopuyla görüntülenmiştir. Şekil 3.5 incelendiğinde membranların yüzeylerinde dalgalanmalar ve pürüzlerin olduğu görülmektedir. Membran yüzeylerindeki bu dalgalanma ve pürüzlerin koagülasyon esnasındaki DMAc çıkışının sebep olduğu düşünülmektedir. Ayrıca membran yüzeylerinde herhangi bir delik oluşumunun gerçekleşmediği tespit edilmiştir.

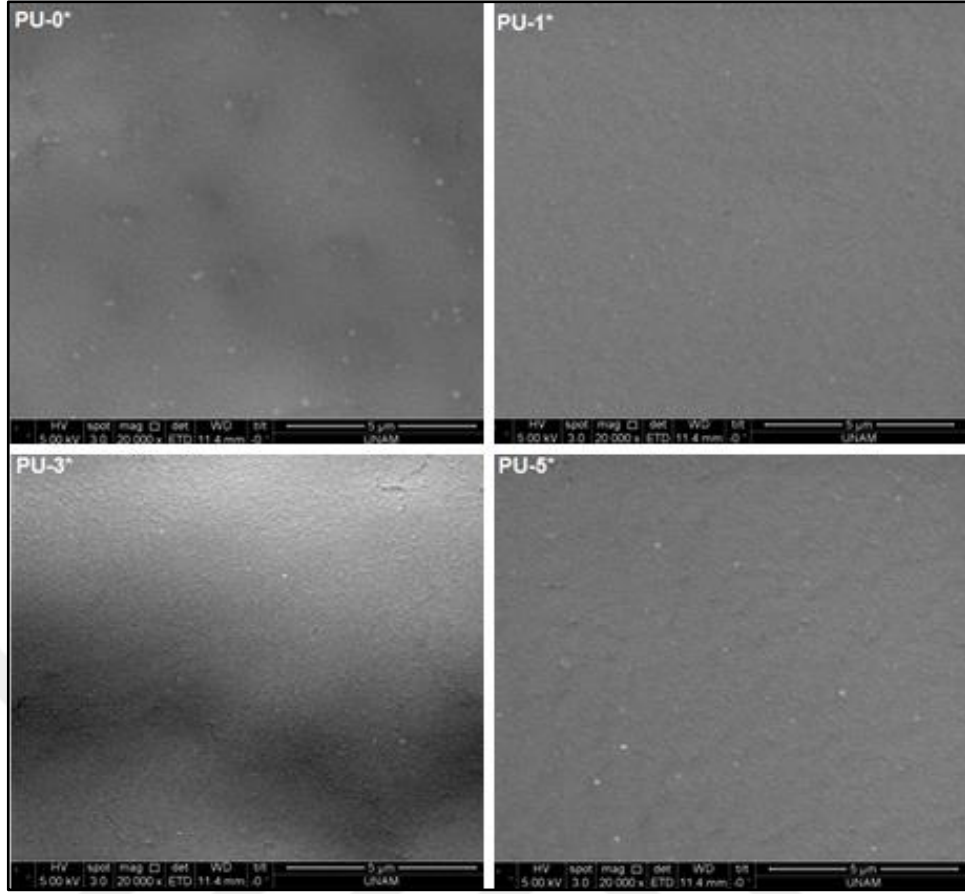
SEM analizinde 20.000x'e kadar yakınlaştırma oranında membranların yüzeylerinde polarize ışık mikroskopuyla görünen dalgalanma ve pürüzlerin yüzeyleri görüntülenmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde (20.000x) dalgalanma ve pürüzlerin delik oluşturmadığı tespit edilmiştir (Şekil 3.6).



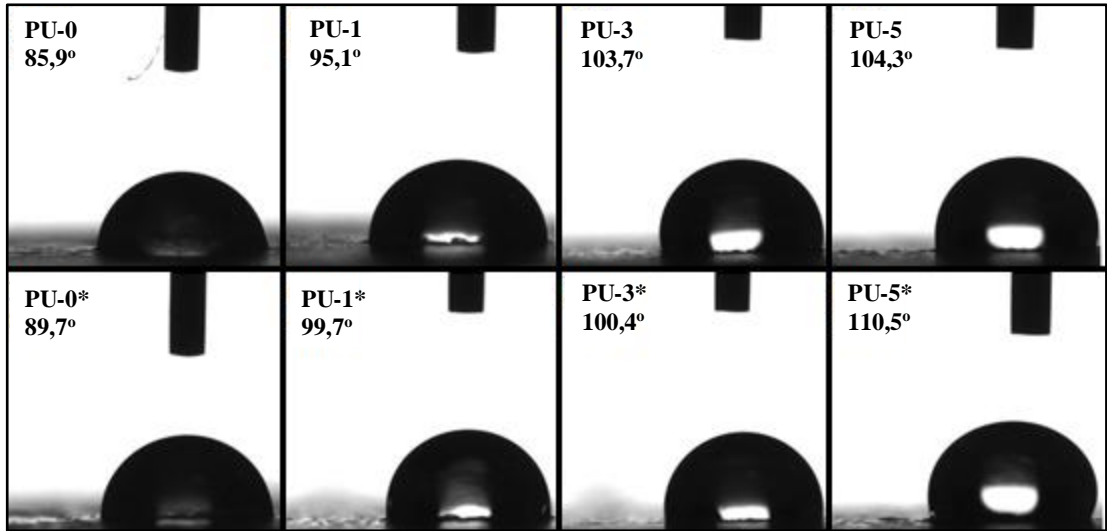


Şekil 3.5 : Üretilen membranların ışık mikroskobu yüzey görüntüleri 10x.





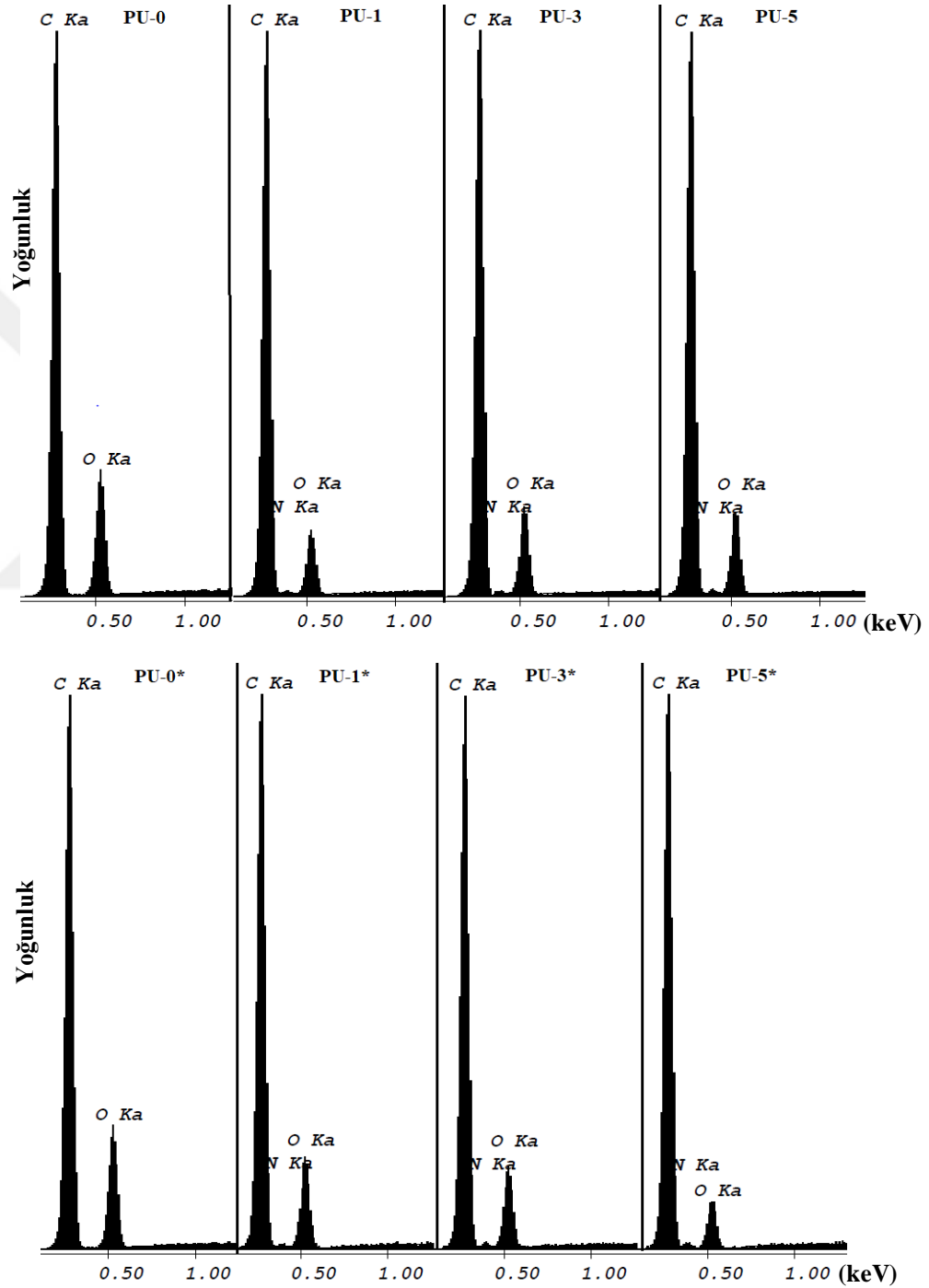
Şekil 3.6 : Üretilen membranların SEM yüzey görüntüleri 20.000x.



Şekil 3.7 : Üretilen membranların temas açıları.

Temas açısı verileri incelendiğinde KAT ve MDI oranı arttıkça genel olarak temas açısında belirli miktarda artış olduğu görülmektedir (Şekil 3.7). Temas açısındaki artışın sebebinin KAT'ın azot atomuna bağlı 17 karbonlu alkil grubu içermesi

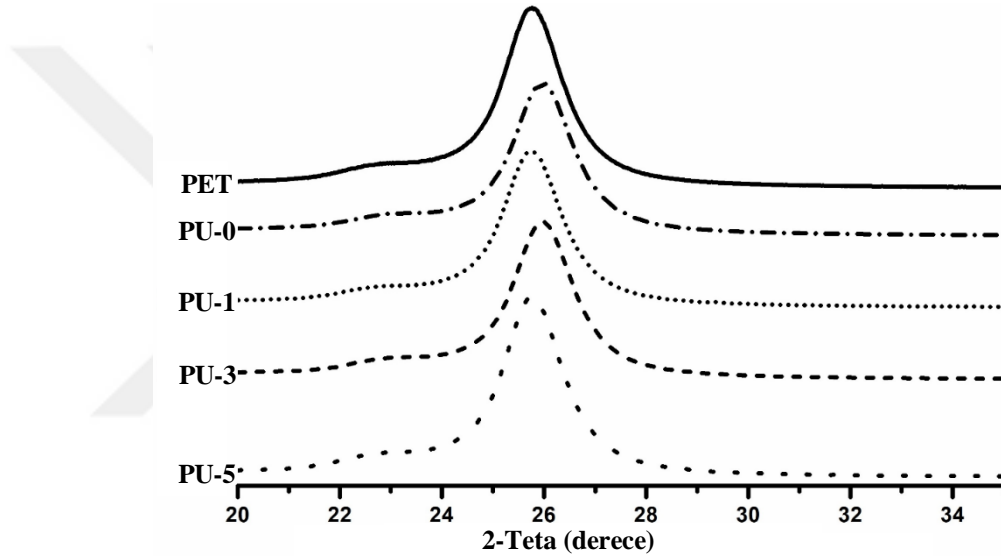
sebebiyle hidrofobiteyi arttırması ve MDI'in hidrofobik karakterdeki yapısı olduğu düşünülmektedir. Kuaterner amonyum tuzlarının yapısında lipopolisakkarit içerikli bakterileri çeperlerinden geçerek inaktivasyon göstermesi için metilen grupların bulunması zorunludur. Bu hidrofobik alkil grup Şekil 3.7'den görüleceği üzere membran yüzeylerinin nispeten (PU-0'a göre) daha hidrofobik bir karakter göstermesine sebep olmuştur.



Şekil 3.8 : Üretilen membranların SEM-EDX grafiği.

Poliüretanlar genel olarak C, H, O ve N atomlarından oluşmaktadır. Reaksiyonda kullandığımız KAT ise C, H, O, N⁺ atomu ile N⁺ karşıt iyonu Cl⁻ den oluşmaktadır. SEM-EDX verileri incelediğinde (Şekil 3.8), C ve O atomlarının arasında PU-0 ve PU-0* membranlarında olmayan ancak KAT katkılı membranlarda ortaya çıkan 0.40 keV civarındaki bandın KAT'taki N⁺'den kaynaklandığı düşünülmektedir [87].

XRD analizleri için asetat kağıdına kaplı membranlar 3x3 cm kesilerek membranların yüzeylerindeki morfolojik değişimler belirlenmiştir. Asetat kağıdının pikleriyle katkısız ve katkılı membranların 2-Teta pikleri örtüştüğü tespit edilmiştir (Şekil 3.9). Membranların asetat kağıdından farklı 2-Teta piki vermemesinden dolayı kristalin bölgeler içermeyip tamamen amorf oldukları belirlenmiştir [4].



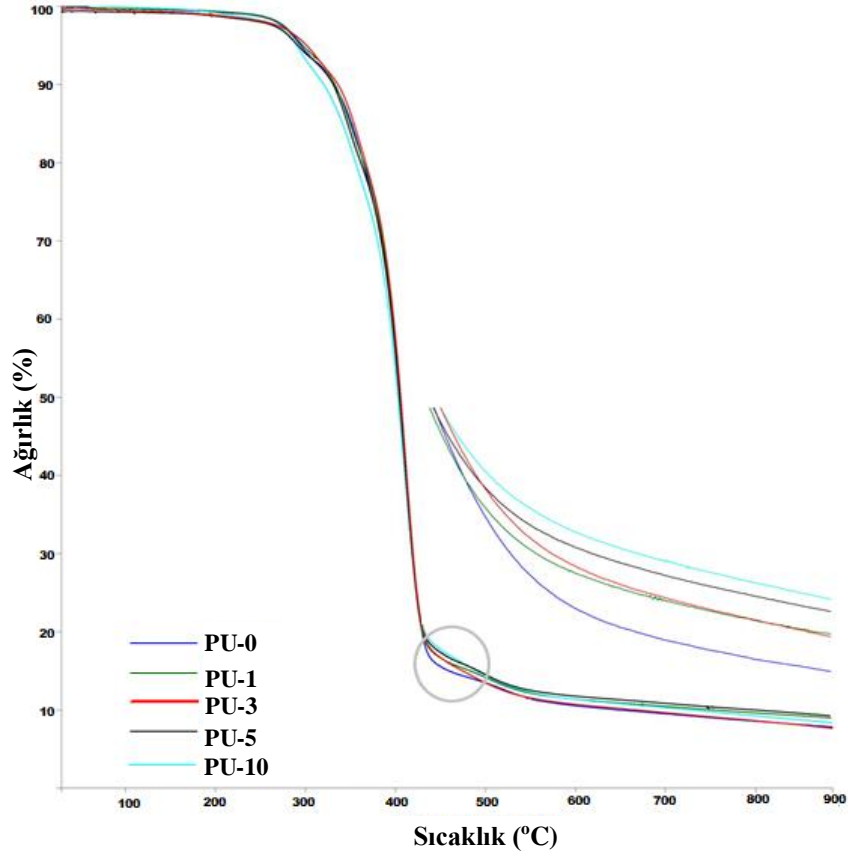
Şekil 3.9 : Üretilen membranların XRD spektrumu.

Üretilen membranların kalınlıklarının Şekil 3.4'te gösterildiği gibi 31-36 µm aralığında değiştiği belirlenmiş ve geçirgenlik testlerine etki edecek büyük bir kalınlık farkı gözlenmemiştir. Ayrıca Şekil 3.5 ve 3.6'da gösterildiği gibi üretilen membranların yüzeylerinde delik olmadığı da polarize ışık mikroskobu ve SEM görüntüleriyle teyit edilmiştir. XRD ve SEM-EDX ile atomik incelemeler yapılmış ve membranların morfolojik özellikleri belirlenmiştir.

3.4 Membranların Termal Özelliklerinin İncelenmesi

Farklı KAT oranına sahip membranların TGA termogramları Şekil 3.10'da gösterilmektedir. Üretilen bütün membranların 300 °C'den sonra bozunmaya başladığı, 400 °C'den sonra organik maddelerin yandığı ve kalan madde miktarının

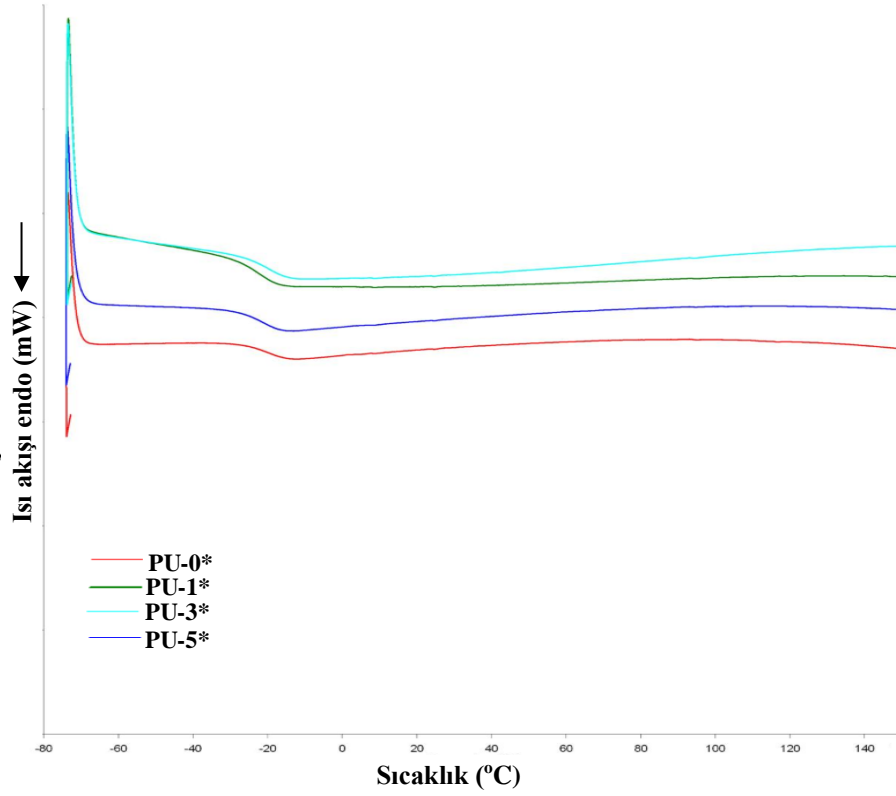
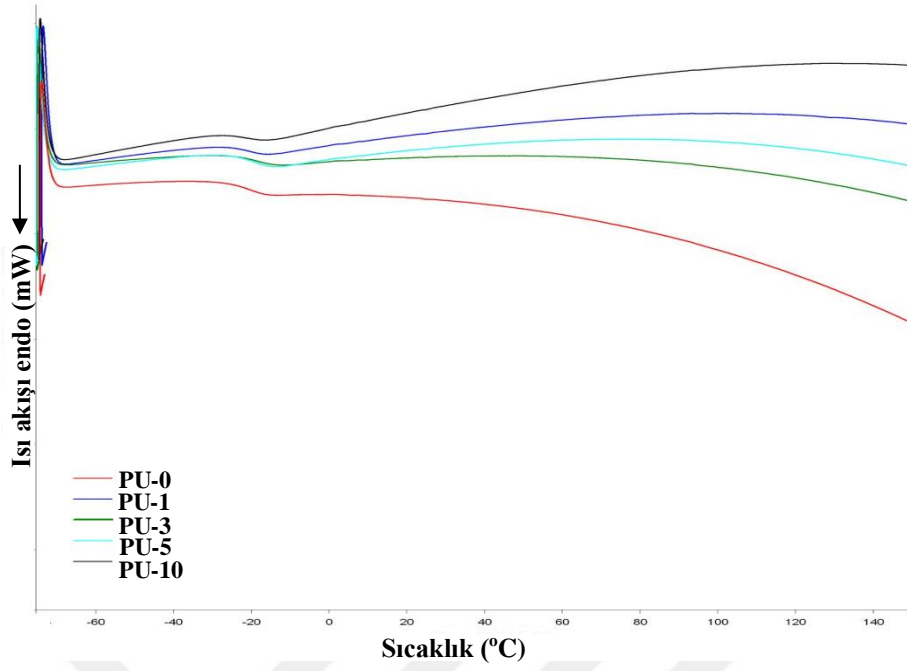
KAT oranı yükseldikçe arttığı gözlenmiştir. Bu durum KAT'ın ihtiva ettiği amonyum grupları ile açıklanabilir [88], dolayısı ile KAT oranı arttıkça (sırasıyla PU-0, PU-1, PU-3, PU-5, ve PU-10) kalan inorganik madde miktarı da artmaktadır.



Şekil 3.10 : Üretilen membranların TGA termogramları.

Farklı KAT ve MDI oranına sahip membranların DSC termogramları Şekil 3.11 'de gösterilmektedir. DSC tekniği ile poliüretan membranların camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerleri tayin edilmiştir.

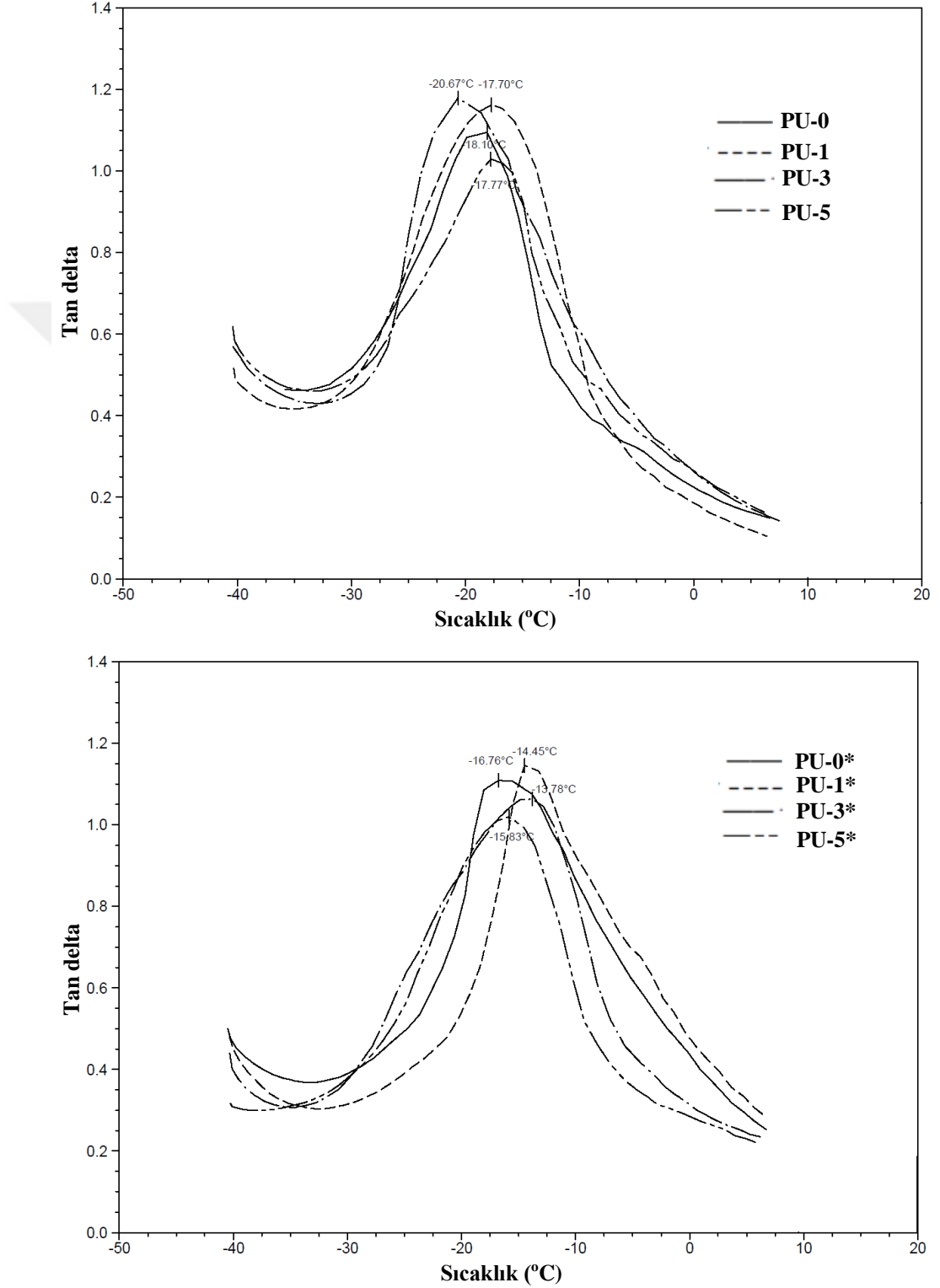
Camsı geçiş sıcaklığı polimerler için çok önemli olup, bu sıcaklıktaki değişimler polimerlerin kullanım alanını kısıtlamakta ya da değiştirmektedir. T_g , amorf bölgelerdeki polimer zincirlerinin hareketliliği ile ilgili olup, bizim çalışmamız için özellikle buhar geçirgenliğine bir etkisinin olabileceği düşünülmektedir. Çünkü su buharı molekülleri amorf bölgelerdeki polimer zincirleri arasından diğer yüzeye transfer olmaktadır. Bütün membranlar -20 °C civarında camsı geçiş sıcaklığı göstermiştir, KAT oranının artması ile membranların camsı geçiş sıcaklığında kaydadeğer bir değişiklik gözlenmemiştir.



Şekil 3.11 : Üretilen membranların DSC termogramları.

Farklı KAT ve MDI oranına sahip membranların DMA termogramları Şekil 3.12’de gösterilmektedir. DMA tekniği ile membranların depolama ve kayıp modüllerinin değişimine bağlı olarak Tan-Delta eğrileri çizilerek, eğrinin maksimum noktası camı geçiş sıcaklığı (T_g) olarak kayıt edilmiştir [83]. Teknik olarak DMA analizi T_g

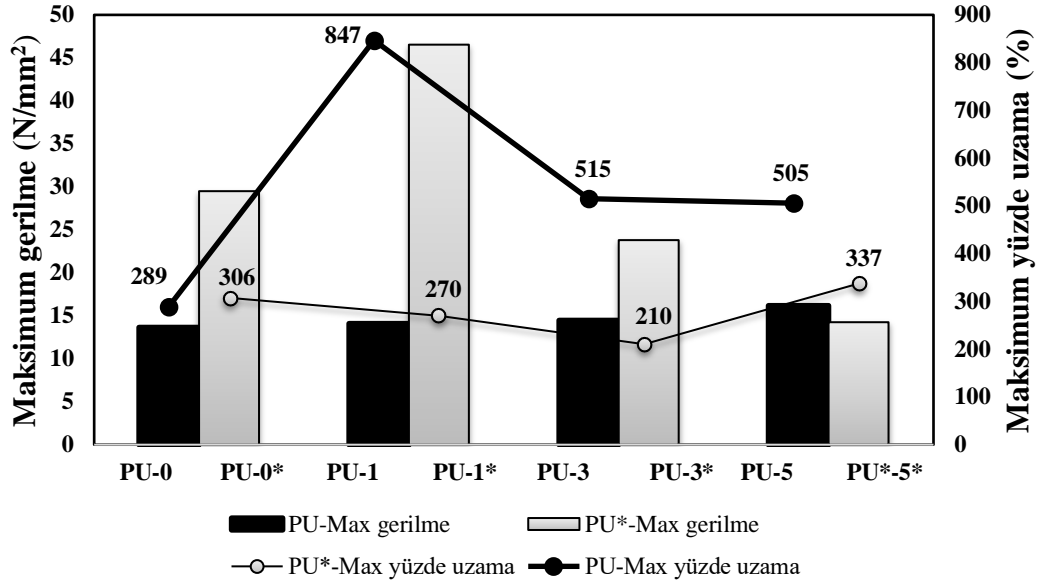
taayininin DSC yöntemine göre 20 ila 30 kat daha hassastır. DMA sonuçları ile elde edilen T_g değerleri DSC sonuçları ile kısmen örtüşmektedir. Üretilen membranlarda KAT oranının değişimi ile T_g değerinde bir değişim gözlemlenmemiş, artan MDI oranı ile T_g sıcaklıklarının yaklaşık 5 °C kadar arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 3.12 : Üretilen membranların DMA termogramları.

3.5 Membranların Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi

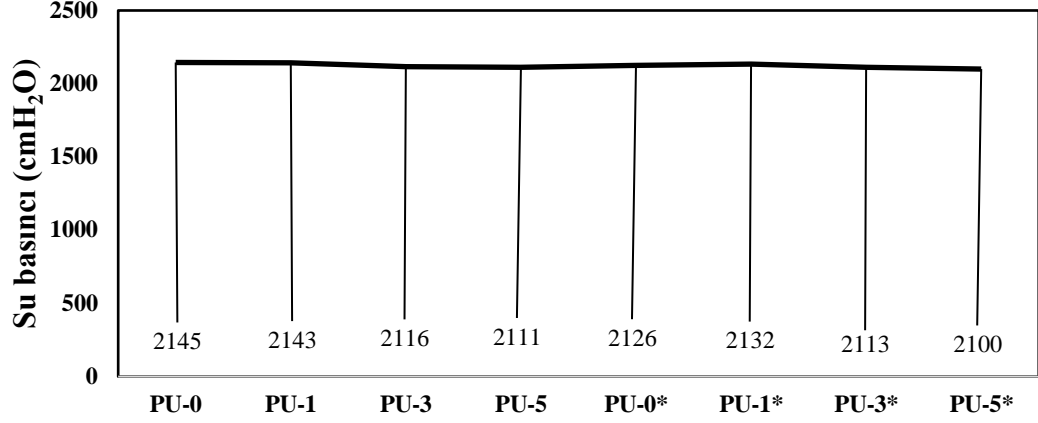
Farklı oranlarda KAT ve MDI içeren membranların maksimum gerilme ve kopma uzaması eğrileri Şekil 3.13'te gösterilmiştir. Membranlar, genel olarak en az %200 kopma uzaması değerinin çok üstünde uzama değerleri göstermiştir. Ayrıca maksimum gerilme değerleri de birçok ticari membrana göre oldukça yüksektir. Genel olarak MDI oranının artması ile membranların uzama değerleri %500 seviyelerinden, %200-300 seviyelerine azalırken, tenasiteleri ise 15 N/mm² den 25-30 N/mm²'ye çıkmıştır. KAT oranının artması 1,6 oranında MDI içeren membranlarda (PU-0' dan PU-5'e) mekanik özellikleri etkilemezken, 1,8 oranında MDI içeren membranlarda (PU-0*'dan PU-5*'e) ise mekanik özellikleri kötüleştirmiştir.



Şekil 3.13 : Üretilen membranların mekanik performansları.

3.6 Su Geçirgenliği ve Dayanımı Testleri

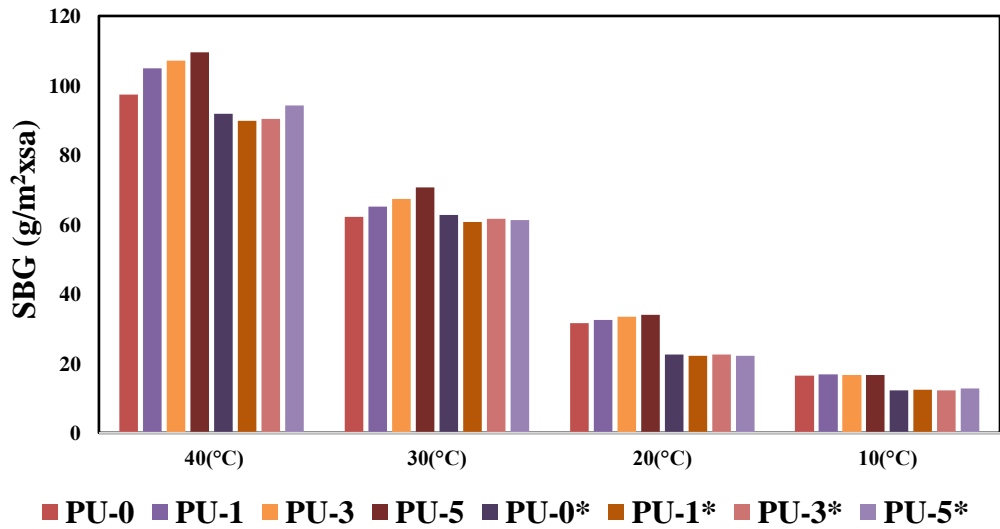
Membranların su geçirgenliği ve dayanımı testleri laboratuvarımızda kurduğumuz sistemde yapılmıştır. Membranlar su geçirmezlik değerlerine göre; 30-80 cmH₂O için düşük, 100-250 cmH₂O için orta ve 500-3000 cmH₂O için yüksek olarak değerlendirilmektedir. Su geçirgenliği testlerinde basıncın sıfırdan 3000 cmH₂O'a kadar arttırılarak membranların maksimum dayanabildiği basınç değeri belirlenmiştir. Hem katkısız hem de katkılı membranların ortalama 2100 cmH₂O basınca kadar su geçirmediği tespit edilmiştir (Şekil 3.14).



Şekil 3.14 : Membranların su geçirmezlik değerleri.

3.7 Su Buharı Geçirgenliği Testleri

Kalınlığı 32 µm civarında olan amorf membranların su buharı geçirgenlikleri (SBG) Şekil 3.15 'te gösterilmektedir. Molekül ağırlığı 994 g/mol olan KAT seçilmesi ile moleküler ağırlığın buhar geçirgenliğine etkisi elimine edilmiştir. Grafik incelendiğinde; artan ortam sıcaklığı ile SBG artmıştır. PU-0'dan PU-5' e kadar artan KAT miktarı ile katyonik amonyum grupları artmış ve ortam sıcaklığından bağımsız su buharı geçirgenliği de artmıştır. Ancak bu etki artan izosiyanat (PU*) indeksinin artması ile ortadan kalkmıştır. İzosiyanat indeksinin artması ile, camsı geçiş sıcaklığı artmış, yapıdaki moleküler zincirler sertleşmiş ve su buharı moleküllerinin difüzyonunu yavaşlamıştır dolayısı ile su buharı geçirgenliği de azalmıştır [2,89].



Şekil 3.15 : Üretilen membranların su buharı geçirgenlikleri.

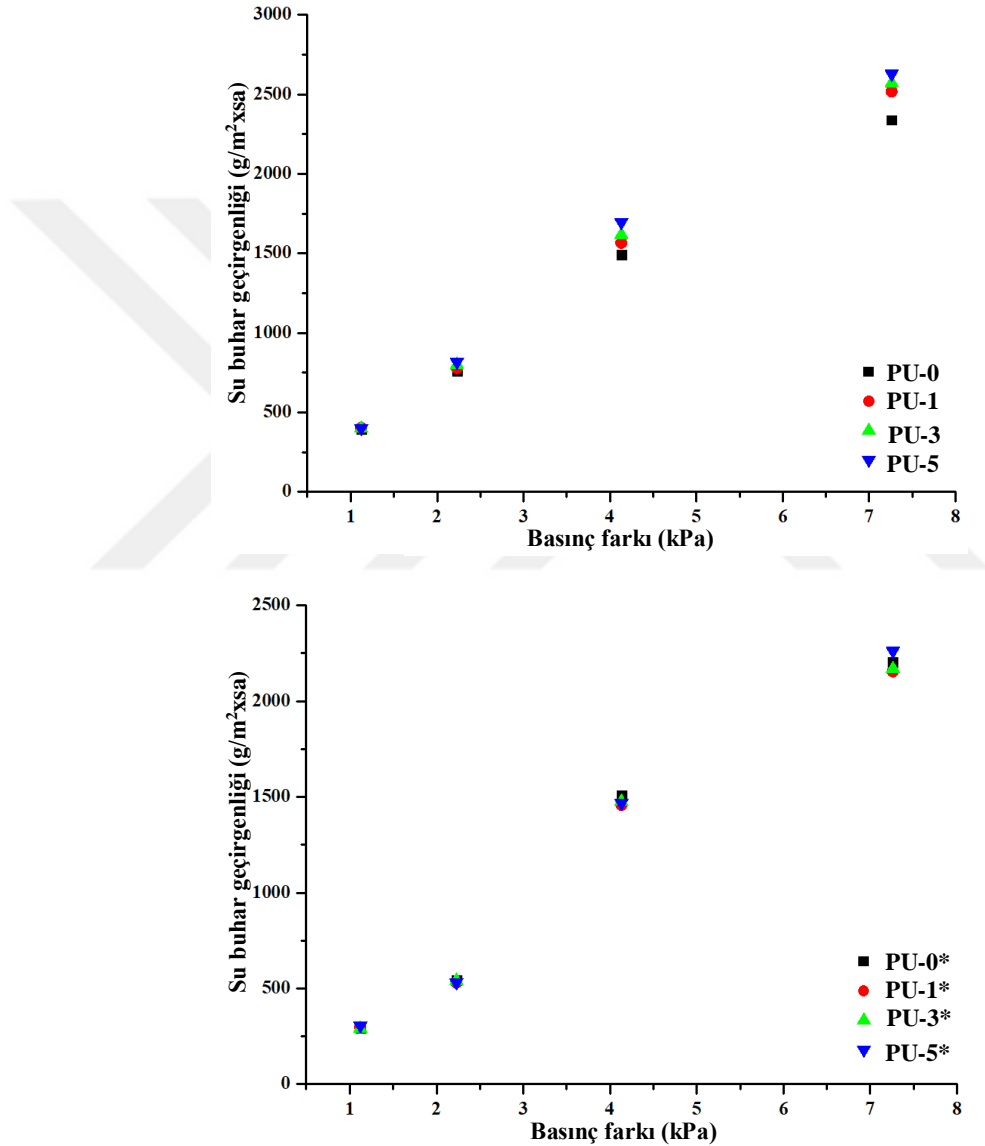
Çizelge 3.2 : Üretilen membranların su buharı geçirgenlikleri.

Sıcaklık (°C)	1/T10 ³ (1/K)	P _{kap} (kPa)	P _{çevre} (kPa)	ΔP (kPa)	PU-0		PU-1		PU-3		PU-5	
					SBG (g/m ² /24sa)	ln(SBG)	SBG (g/m ² /24sa)	ln(SBG)	SBG (g/m ² /24sa)	ln(SBG)	SBG (g/m ² /24sa)	ln(SBG)
10	3,532	1,221	0,099	1,122	394,224	5,977	403,008	5,999	400,800	5,993	399,792	5,991
20	3,411	2,330	0,099	2,231	758,928	6,632	778,080	6,657	801,456	6,686	816,768	6,705
30	3,299	4,232	0,099	4,133	1493,160	7,309	1565,064	7,356	1617,888	7,389	1695,72	7,436
40	3,193	7,359	0,099	7,260	2338,392	7,757	2516,208	7,831	2570,904	7,852	2627,184	7,874

Sıcaklık (°C)	1/T10 ³ (1/K)	P _{kap} (kPa)	P _{çevre} (kPa)	ΔP (kPa)	PU-0*		PU-1*		PU-3*		PU-5*	
					SBG (g/m ² /24sa)	ln(SBG)	SBG (g/m ² /24sa)	ln(SBG)	SBG (g/m ² /24sa)	ln(SBG)	SBG (g/m ² /24sa)	ln(SBG)
10	3,532	1,221	0,099	1,122	293,640	5,682	296,400	5,692	291,480	5,675	306,072	5,724
20	3,411	2,330	0,099	2,231	543,024	6,297	530,448	6,274	542,016	6,295	531,48	6,276
30	3,299	4,232	0,099	4,133	1505,952	7,317	1457,328	7,284	1477,248	7,298	1468,512	7,292
40	3,193	7,359	0,099	7,260	2203,224	7,698	2154,480	7,675	2169,288	7,682	2261,064	7,724

Çizelge 3.2'deki veriler kullanılarak sıcaklık, basınç farkı ve su buharı geçirgenliği arasındaki ilişkileri anlamak adına yeni grafikler üretilmiştir.

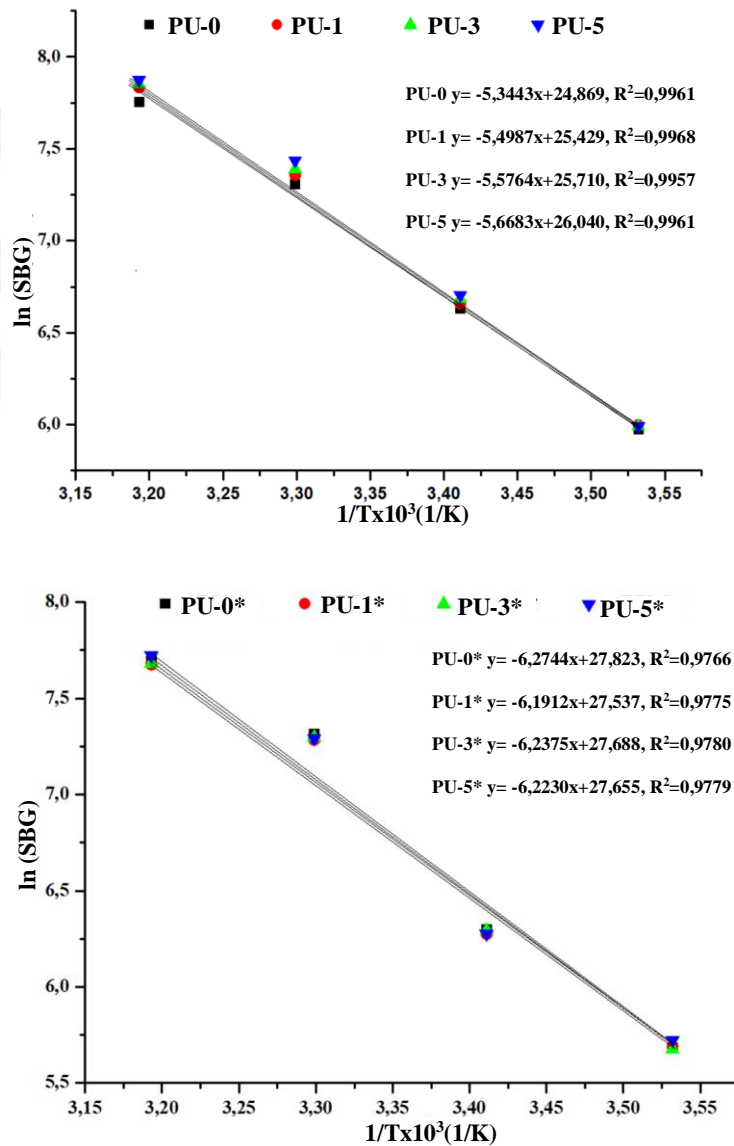
İlk olarak üretilen su buharı geçirgenliği ile basınç farkı grafiklerinde su buharı geçirgenliğinde en önemli unsur olan basıncın etkisi incelenmiştir (Şekil 3.16). Grafiklerden görüleceği üzere basınç farkı ile su buharı geçirgenliği arasında lineer bir ilişki mevcuttur. MDI oranı 1,6 olan membranlarda basınç farkının geçirgenliğe olan etkisi MDI oranı 1,8 olan membranlardan daha fazladır.



Şekil 3.16 : Su buharı geçirgenlikleri ile membran yüzeyleri arasındaki basınç farkı.

Ayrıca Çizelge 3.2'deki sıcaklık ve su buharı geçirgenliği değerleri arasında Arrhenius grafiği benzeri bir grafik üretilerek Şekil 3.17'de gösterilmiştir. Grafikler Arrhenius ilişkisine son derece güzel bir şekilde uymuştur. Eğrilerin eğimlerinden,

membranlarda gerçekleşen su buharı difüzyonunun aktivasyon enerjisi (E_a) PU-0, PU-1, PU-3, PU-5 için sırasıyla 44,4, 45,7, 46,4, 47,1 kJ olarak hesaplanmıştır. Tüm bu aktivasyon enerjileri oldukça düşük olup membranların yüksek su buharı geçirgenliği değerlerini açıklamaktadır. Ayrıca tüm E_a değerlerinin birbirine çok yakın olması, membranların makromoleküler serbest hacimlerinin benzer olduğunu göstermektedir. Yüksek MDI oranına sahip (1,8) membranların aktivasyon enerjileri (E_a) PU-0*, PU-1*, PU-3*, PU-5* için sırasıyla 52,2, 51,4, 51,9, 51,7 kJ olarak hesaplanmıştır. 1,8 MDI oranına sahip membranların 1,6 MDI oranına sahip membranlara göre yüksek değerde E_a göstermesi SBG değerinin azalmasını nispeten açıklamaktadır [17].



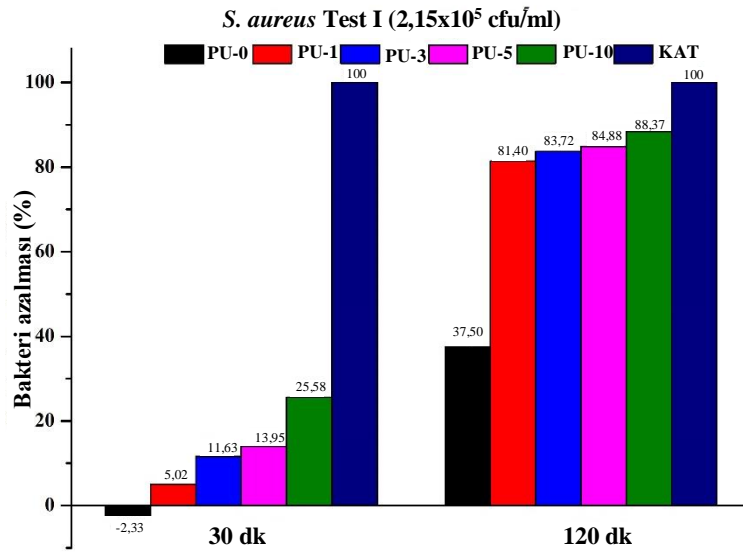
Şekil 3.17 : Membranlar için Arrhenius Eğrileri.

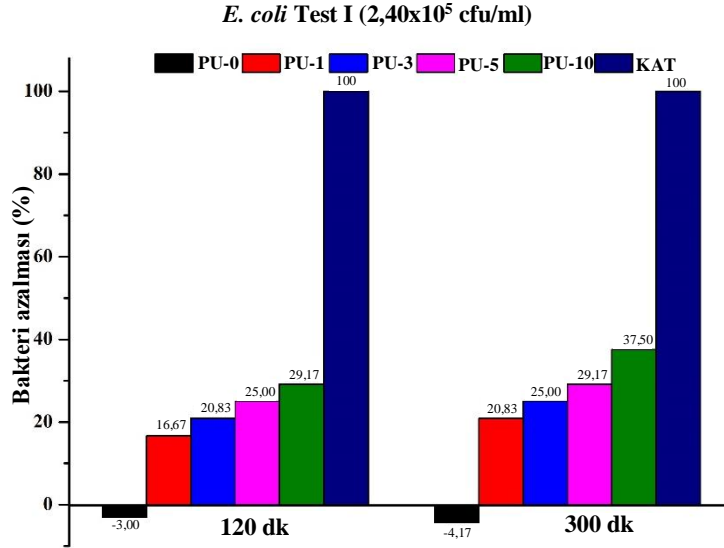
3.8 Bakteri Testleri

Bakteri testleri, üretilen membranlara Uludağ Üniversitesi Mikrobiyoloji Laboratuvarında ortalama 10^4 - 10^5 cfu/ml'lik Gram negatif *Escherichia coli* ve Gram pozitif *Staphylococcus aureus* bakteri kültürü solüsyonları uygulanarak yapılmıştır.

İlk olarak, $2,15 \times 10^5$ cfu/ml'lik bakteri solüsyonları ile yapılan testlerde (Şekil 3.18) KAT'ın hem Gram negatif hem de Gram pozitif bakterileri en kısa temas zamanı olan 30 dk ve 120 dk gibi sürelerde %100 inaktive edebildiği görülmüştür, bu durum KAT'ın antibakteriyel nitelikte olduğunu teyid etmiştir. İki grafik genel olarak karşılaştırıldığında; beklendiği gibi üretilen KAT katkılı membranların kalın hücre duvarı olmayan Gram pozitif bakteriyi daha kolay inaktive ettiği görülmüştür. İlk grafik incelendiğinde KAT içermeyen PU-0 membranın kaydedeğer bir inaktivasyon göstermediği, KAT katkılı membranların (PU-1, PU-3, PU-5, PU10) ise 120 dk'luk temas sonrası %81-88 oranında Gram pozitif bakteriyi inaktive ettiği görülmüştür.

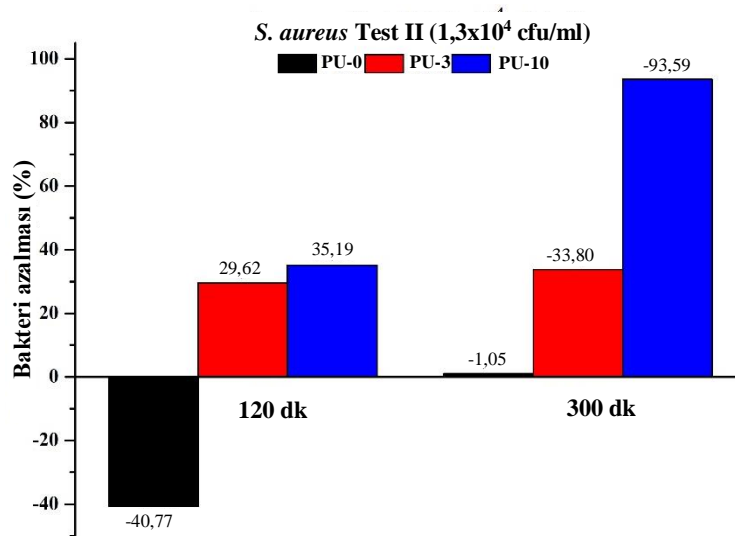
İkinci grafik incelendiğinde de yine KAT içermeyen PU-0 membranın kayda değer bir inaktivasyon göstermediği, hatta bakteri çoğalması gösterdiği, KAT katkılı membranların (PU-1, PU-3, PU-5, PU10) ise 300 dk'luk temas sonrası %20-38 oranında Gram negatif bakteriyi inaktive ettiği görülmüştür. Ayrıca her iki testte de artan KAT miktarı ile antibakteriyel özelliğin arttığı görülmüştür. Bu sonuçlar KAT antibakteriyel ajanının poliüretan membranlar içerisinde etkinliğini koruduğunu göstermektedir.

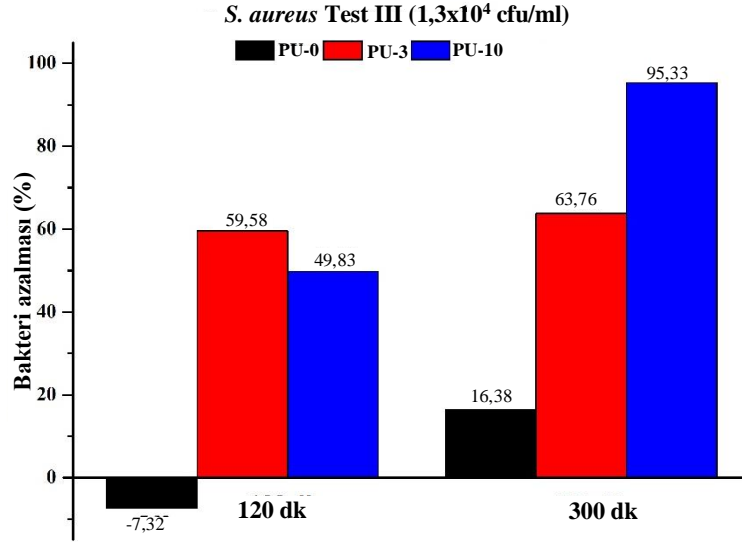




Şekil 3.18 : Antibakteriyel etkinlik testleri.

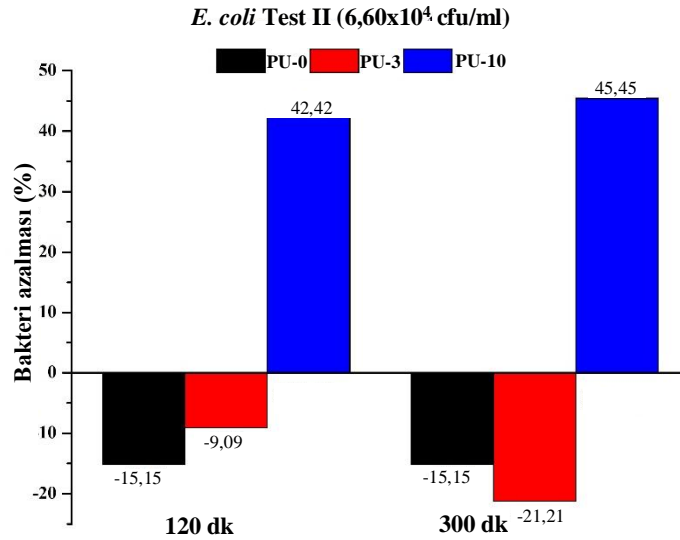
Yaklaşık 200.000 cfu/ml'lik Gram pozitif antibakteriyel test sonuçları incelendiğinde yüksek konsantrasyonda bakteri solüsyonunun membran yüzeylerini doygunluğa ulaştırdığı ve antibakteriyel performans farklarının tam olarak izlenememesine neden olduğu kanaatine varılmış olup, sonrasındaki testler yaklaşık 10.000 cfu/ml bakteri ihtiva eden solüsyonlar ile yapılmış ve sonuçları Şekil 3.19 ve 3.20'de gösterilmiştir. Grafiklerden görüleceği üzere KAT içermeyen PU-0 membranları kayda değer bir inaktivasyon göstermemiş olup, KAT oranının artması ile 300 dk'lık temas zamanı sonunda inaktivasyon miktarı PU-3 için %45 ve PU-10 için %95 seviyelerine yükselmiştir. Direnci Gram-negatif göre düşük Gram-pozitif bakteri için 300 dk'lık temas zamanı sonunda %95 bakteri azaltımı sağlanmıştır.





Şekil 3.19 : Gram pozitif bakteri ile antibakteriyel etkinlik tekrar testleri.

Yine Gram pozitif gibi yaklaşık 200.000 cfu/ml'lik Gram negatif antibakteriyel test sonuçları incelendiğinde yüksek konsantrasyonda bakteri solüsyonunun membran yüzeylerini doygunluğa ulaştırdığı ve antibakteriyel performans farklarının tam olarak izlenememesine neden olduğu kanaatine varılmış olup, sonrasındaki testler yaklaşık 70.000 cfu/ml bakteri ihtiva eden solüsyonlar ile yapılmış ve sonuçları Şekil 3.20'de gösterilmiştir. Grafikten görüleceği üzere KAT içermeyen PU-0 membranları kayda değer bir inaktivasyon göstermemiştir. Ayrıca az miktarda KAT içeren PU-3 membranı da lipopolisakkarit yağ tabakası içerikli hücre duvarına sahip Gram negatif bakteriye karşı etkinlik gösterememiştir. Bunun yanında membrandaki KAT miktarı arttırıldığında PU-10 membranı %45 oranında inaktivasyon göstermiştir.



Şekil 3.20 : Gram negatif bakteri ile antibakteriyel etkinlik tekrar testleri.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışmasında antibakteriyel nefes-alabilen membranlar üretilmiştir. Bu membranları karakterize etmek için yapılan test ve analizlerden aşağıda ki sonuçlar elde edilmiştir.

- Poliüretan reaksiyonunda vizkozite artışı gözlenmesiyle reaksiyon sonlandırılarak, elde edilen polimerler FT-IR cihazı ile karakterize edilmiştir. FT-IR spektrumunda reaksiyona sokulan izosiyonatin tamamen tükendiği tespit edilmiş, sentezlenen poliüretanlardan, belirli kalınlıklarda membranlar üretilmiştir.
- Polarize ışık mikroskobu ile membranların kalınlıkları 31-36 µm aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Membranların yüzeylerinde pürüz ve dalgalanmalar olduğu polarize ışık mikroskobu ile tespit edilmiş, SEM aracılığı ile pürüz ve dalgalanmaların delik oluşturmadığı kanıtlanmıştır.
- Poliüretan sentezi esnasında yapıya KAT diolleri eklenmiş ve elde edilen polimerlerden üretilen membranların özellikleri FT-IR ve SEM-EDX ile karakterize edilmiştir. FT-IR spektrumunda 2921 cm⁻¹ bantında, artan KAT miktarı paralel olarak KAT'tan gelen pik belirgenleşmektedir. SEM-EDX elementel incelemede katkısız PU-0 ve PU-0* membranlarında katyonik azot atomuna rastlanmaz iken, KAT içeren membranlarda belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır. FT-IR ve SEM-EDX analizleri KAT tuzlarının polimer omurgasına kovalent bağlarla bağlandığını dolayısı ile polimerin kullanım süresi boyunca antibakteriyel özellik göstereceği kanıtlanmıştır.
- Membranların kristal yapıları XRD analizi ile belirlenmiştir. XRD grafiğinden üretilen tüm membranların büyük ölçüde amorf yapıda olduğu gösterilmiştir. DSC termogramında erime noktasına rastlanmaması XRD grafiğini doğrular niteliktedir.

- Membranların temas açıları KAT ve MDI miktarının artmasıyla artmıştır. MDI'nin genel yapısı hidrofobik karakterde iken, KAT'ın içerdiği uzun alkil grupları da hidrofobiteyi arttırmaktadır.
- Membranların termal özellikleri DSC, TGA ve DMA cihazları kullanılarak belirlenmiştir. TGA termogramında PU-0'dan PU-10'a doğru gidildikçe kalıntı inorganik madde miktarının artması yapıdaki KAT miktarının orantılı olarak arttığını göstermektedir. DSC ve DMA analizleri ile membranların camsı geçiş sıcaklıkları belirlenmiştir. DSC ve DMA termogramından, değişen KAT miktarı ile camsı geçiş sıcaklığında önemli bir değişim olmadığı ancak, değişen MDI miktarı ile camsı geçiş sıcaklığının yaklaşık 5 °C civarında arttığı tespit edilmiştir. DSC ve DMA sonuçlarına göre artan KAT oranının membranın buhar geçirgenliğini etkilemediği görülmüştür. Ayrıca artan MDI miktarı ile moleküler esnekliğin azaldığı, dolayısı ile buhar geçirgenliğide azalmaktadır.
- Mekanik test cihazından membranların maksimum gerilme ve maksimum uzama verileri elde edilmiştir. Artan MDI miktarı ile , sertlik artmakta esneklik azalmaktadır. Bu durum genel olarak maksimum gerilmeyi arttırırken maksimum yüzde uzamayı azaltmaktadır. Üretilen tüm membranlar ticari olarak kullanılanlar gibi en az %200 uzama göstermiştir.
- Membranların su geçirmezlik değerinin MDI ve KAT miktarında ki değişimden etkilenmediği ve tüm membranların yüksek su geçirmez olduğu kanıtlanmıştır.
- İnsanların vücut sıcaklığı 37 °C civarında, vücut ile temas eden tekstil ürünlerin sıcaklığı ise yaklaşık 35 °C civarındadır. Membranların 10, 20, 30 ve 40 °C su buharı geçirgenlik değerleri belirlenmiştir. Ortam sıcaklığının artmasıyla üretilen tüm membranların SBG değerlerinin arttığı tespit edilmiştir Membranların kullanım sıcaklık aralığı olan 30 ve 40 °C'deki su buharı geçirgenlikleri verilerinden, üretilen tüm membranların su buharı geçirgenliklerinin 400 g/m²xgün değerinin üzerinde olduğundan membranlar nefes alabilir niteliktedir. Genel olarak KAT miktarının artmasıyla (PU-0'dan PU-5'e) su buharı molekülleri ile hidrojen bağlanması yapabilecek katyonik polar gruplar artmakta bu da su buhar geçirgenliğini ortam sıcaklığından bağımsız arttırdığı belirlenmiştir. Öte yandan beklenildiği gibi (PU*) izosiyanat indeksinin artması ile camsı geçiş sıcaklığını artmış ve moleküler

esneklik azalmıştır dolayısı ile zincirlerin arasından hareket eden su buharı moleküllerinin geçişinin azaldığı tespit edilmiştir. SBG değerleri basınç ve sıcaklık ile ilişkilendirilmiş ve membranların aktivasyon enerjileri belirlenerek Arrhenius benzeri grafikler oluşturulmuş ve (PU-0'dan PU-5'e ve PU-0*'dan PU-5*'a) doğrusal bir orantı olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca membranların basınç ve sıcaklık ile doğrusal ilişkisi Fick yasasına da uyum sağlamıştır.

- Katkısız PU-0 membranı, Gram pozitif bakteri türü *S. aureous* ve Gram negatif bakteri türü *E. coli*'ye karşı antibakteriyel aktivite gösteremezken, KAT miktarının artması ile antibakteriyel aktivite artmış ve bakteriler etkisiz hale getirilmiştir. KAT eklenmiş membranların *S. Aureous*'a karşı antibakteriyel etkinliğinin *E. Coli*'ye oranla daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Bu çalışmanın sonucu olarak, kalıcı antibakteriyel etki gösteren, nefes-alabilir poliüretan membranlar başarı ile üretilmiştir. Üretilen membranlar karakterize edilerek membranların su buharı geçirgenliğine etki eden parametreler belirlenmiş ve antibakteriyel özellikleri tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Hayashi, S., Ishikawa, N., Giordano, C.** (1993). High Moisture Permeability Polyurethane for Textile Applications, *Journal of Coated Fabrics*, 23, (1), 74-83.
- [2] **Mondal, S., Hu, J.** (2006). Structural Characterization and Mass Transfer Properties of Nonporous Segmented Polyurethane Membrane: Influence of Hydrophilic and Carboxylic Group, *Journal of Membrane Science*, 274, (1-2), 219-226.
- [3] **Mukhopadhyay, A., Midha, V. K.** (2008). A Review on Designing the Waterproof Breathable Fabrics Part I: Fundamental Principles and Designing Aspects of Breathable Fabrics, *Journal of Industrial Textiles*, 37, (3), 225-262.
- [4] **Gugliuzza, A., Drioli, E.** (2013). A Review on Membrane Engineering for Innovation in Wearable Fabrics and Protective Textiles, *Journal of Membrane Science*, 446, 350-375.
- [5] **Szakonyi, G., Zelkó, R.** (2012). The Effect of Water on The Solid State Characteristics of Pharmaceutical Excipients: Molecular Mechanisms, Measurement Techniques, and Quality Aspects of Final Dosage Form, *International Journal of Pharmaceutical Investigation*, 2, (1), 18.
- [6] **Hsieh, K.-H., Tsai, C., Tseng, S.** (1990). Vapor and Gas Permeability of Polyurethane Membranes. Part I. Structure-property Relationship, *Journal of Membrane Science*, 49, (3), 341-350.
- [7] **Hooker, E. A., Allen, S., Gray, L., Kaufman, C.** (2012). A Randomized Trial to Evaluate a Launderable Bed Protection System for Hospital Beds, *Antimicrobial Resistance and Infection Control*, 1, (1), 27.
- [8] **Attaway, H. H., Fairey, S., Steed, L. L., Salgado, C. D., Michels, H. T., Schmidt, M. G.** (2012). Intrinsic Bacterial Burden Associated with Intensive Care Unit Hospital Beds: Effects of Disinfection on Population Recovery and Mitigation of Potential Infection Risk, *American Journal of Infection Control*, 40, (10), 907-912.
- [9] **Sun, X., Cao, Z., Porteous, N., Sun, Y.** (2012). An N-halamine-based Rechargeable Antimicrobial and Biofilm Controlling Polyurethane, *Acta Biomater*, 8, (4), 1498-1506.
- [10] **Yücedag, F., Atalay-Oral, C., Erkal, S., Sirkecioglu, A., Karasartova, D., Sahin, F., Tantekin-Ersolmaz, S. B., Güner, F. S.** (2010). Antibacterial Oil-based Polyurethane Films for Wound Dressing Applications, *Journal Applied Polymer Science*, 115, (3), 1347-1357.
- [11] **Hsu, S.-h., Tseng, H.-J., Lin, Y.-C.** (2010). The Biocompatibility and Antibacterial Properties of Waterborne Polyurethane-silver Nanocomposites, *Biomaterials*, 31, 26, 6796-6808.
- [12] **Chen, Y., Yan, L., Wang, R., Fan, H., Zhang, Q.** (2010). Antimicrobial Polyurethane Synthetic Leather Coating with In-situ Generated Nano-TiO₂, *Fiber Polymer*, 11, (5), 689-694.
- [13] **Yudovin-Farber, I., Beyth, N., Weiss, E. I., Domb, A. J.** (2010). Antibacterial Effect of Composite Resins Containing Quaternary Ammonium Polyethyleneimine Nanoparticles, *Journal of Nanoparticle Research*, 12, (2), 591-603.

- [14] **Wong, S. Y., Li, Q., Veselinovic, J., Kim, B.-S., Klibanov, A. M., Hammond, P. T.** (2010). Bactericidal and Virucidal Ultrathin Films Assembled Layer by layer From Polycationic N-alkylated Polyethylenimines and Polyanions, *Biomaterials*, *31*, (14), 4079-4087.
- [15] **Lundin, J. G., Coneski, P. N., Fulmer, P. A., Wynne, J. H.** (2014). Relationship Between Surface Concentration of Amphiphilic Quaternary Ammonium Biocides in Electrospun Polymer Fibers and Biocidal Activity, *Reactive and Functional Polymers*, *77*, 39-46.
- [16] **Wang, H., Zhou, Y., He, M., Dai, Z.** (2015). Effects of Soft Segments on The Waterproof of Anionic Waterborne Polyurethane, *Colloid Polymer Science*, *293*, 3, 875-881.
- [17] **Yilgör, I., Yilgör, E.** (1999). Hydrophilic Polyurethaneurea Membranes: Influence of Soft Block Composition on The Water Vapor Permeation Rates, *Polymer*, *40*, (20), 5575-5581.
- [18] **Kılıçtırgay, K.** (1996). *Temel Mikrobiyoloji ve Parazitoloji*. İstanbul, Türkiye.
- [19] **Simoncic, B., Tomsic, B.** (2010). Structures of Novel Antimicrobial Agents for Textiles A Review, *Textile Research Journal*, *80*, (16), 1721-1737.
- [20] **Morais, D. S., Guedes, R. M., Lopes, M. A.** (2016). Antimicrobial Approaches for Textiles: From research to Market, *Materials*, *9*, (6), 498.
- [21] **Parija, S. C.** (2014). *Textbook of Microbiology and Immunology*. Paducherry, India.
- [22] **Brown, L., Wolf, J. M., Prados-Rosales, R., Casadevall, A.** (2015). Through The Wall: Extracellular Vesicles in Gram-positive Bacteria, Mycobacteria and Fungi, *Nature Reviews Microbiology*, *13*, (10), 620.
- [23] **Davies, A., Bentley, M., Field, B. S.** (1968). Comparison of The Action of Vantocil, Cetrimide and Chlorhexidine on Escherichia Coli and Its Spheroplasts and The Protoplasts of Gram Positive Bacteria, *Journal of Applied Microbiology*, *31*, 4, 448-461.
- [24] **Gilbert, P., Pemberton, D., Wilkinson, D. E.** (1990). Barrier Properties of The Gram-negative Cell Envelope Towards High Molecular Weight Polyhexamethylene Biguanides, *Journal of Applied Microbiology*, *69*, (4), 585-592.
- [25] **Pohane, A., Dhuppe, P.** (2014). Antimicrobial Textiles: A Review, *Colourage*, *61*, (3), 33-39.
- [26] **Wu, L., Liu, A., Li, Z.** (2015). Effect of N-halamine Siloxane Precursors on Antimicrobial Activity and Durability of Cotton Fibers, *Fiber Polymer*, *16*, (3), 550-559.
- [27] **Kocer, H. B.** (2012). Residual Disinfection with N-halamine Based Antimicrobial Paints, *Prog Org Coat*, *74*, (1), 100-105.
- [28] **Kocer, H. B., Cerkez, I., Worley, S., Broughton, R., Huang, T.** (2011). Polymeric Antimicrobial N-halamine Epoxides, *ACS Applied Materials & Interfaces*, *3*, (8), 2845-2850.
- [29] **Hui, F., Debiemme-Chouvy, C.** (2013). Antimicrobial N-halamine Polymers and Coatings: A Review of Their Synthesis, Characterization, and Applications, *Biomacromolecules*, *14*, (3), 585-601.
- [30] **Gowri, V. S., Almeida, L., De Amorim, M. T. P., Pacheco, N. C., Souto, A. P., Esteves, M. F., Sanghi, S. K.** (2010). Functional Finishing of Polyamide Fabrics Using ZnO-PMMA Nanocomposites, *Journal Material Science*, *45*, (9), 2427-2435.
- [31] **Windler, L., Height, M., Nowack, B.** (2013). Comparative Evaluation of Antimicrobials for Textile Applications, *Environment International*, *53*, 62-73.
- [32] **Prabhu, S., Poulouse, E. K.** (2012). Silver Nanoparticles: Mechanism of Antimicrobial Action, Synthesis, Medical Applications, and Toxicity Effects, *International Nano Letters*, *2*, (1), 32.
- [33] **Dahl, J. A., Maddux, B. L., Hutchison, J. E.** (2007). Toward Greener Nanosynthesis, *Chemical Reviews*, *107*, (6), 2228-2269.

- [34] Russell, A., Hugo, W. (1994). *In Progress in Medicinal Chemistry*. Cardiff, United Kingdom.
- [35] K Kvitek, L., Panáček, A., Soukupova, J., Kolář, M., Večeřová, R., Pucek, R., Holecova, M., Zbořil, R. (2008). Effect of Surfactants and Polymers on Stability and Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles (NPs), *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, (15), 5825-5834.
- [36] Pascual, J., Camassel, J., Mathieu, H. (1978). Fine Structure in The Intrinsic Absorption Edge of TiO₂, *Physical Review B*, 18, (10), 5606.
- [37] Rawat, J., Rana, S., Srivastava, R., Misra, R. D. K. (2007). Antimicrobial Activity of Composite Nanoparticles Consisting of Titania Photocatalytic Shell and Nickel Ferrite Magnetic Core, *Materials Science and Engineering: C*, 27, (3), 540-545.
- [38] McDonnell, G., Russell, A. D. (1999). Antiseptics and Disinfectants: Activity, Action, and Resistance, *Clinical microbiology reviews*, 12, (1), 147-179.
- [39] Dizman, B., Elasmri, M. O., Mathias, L. J. (2004). Synthesis and Antimicrobial Activities of New Water-soluble Bis-quaternary Ammonium Methacrylate Polymers, *Journal Applied Polymer Science*, 94, (2), 635-642.
- [40] Gao, Y., Cranston, R. (2008). Recent Advances in Antimicrobial Treatments of Textiles, *Textile Research Journal*, 78, (1), 60-72.
- [41] Purwar, R., Joshi, M. (2004). Recent Developments in Antimicrobial Finishing of Textiles a Review, *AATCC review*, (4), 3.
- [42] Birnie, C. R., Malamud, D., Schnaare, R. L. (2000). Antimicrobial Evaluation of N-alkyl Betaines and N-alkyl-N, N-dimethylamine Oxides with Variations in Chain Length, *Antimicrobial Agents Chemistry*, 44, (9), 2514-2517.
- [43] Gilbert, P., Moore, L. (2005). Cationic Antiseptics: Diversity of Action Under a Common Epithet, *Journal of Applied Microbiology*, 99, (4), 703-715.
- [44] Jennings, M. C., Minbiole, K. P., Wuest, W. M. (2015). Quaternary Ammonium Compounds: An Antimicrobial Mainstay and Platform for Innovation to Address Bacterial Resistance, *ACS Infectious Diseases*, 1, (7), 288-303.
- [45] Tiller, J. C., Liao, C.-J., Lewis, K., Klibanov, A. M. (2001). Designing Surfaces that Kill Bacteria on Contact, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 98, (11), 5981-5985.
- [46] Arslan, P., Tayyar, A. E. (2016). Tekstil Alanında Kullanılan Antimikrobiyal Maddeler, Çalışma Mekanizmaları, Uygulamaları ve Antimikrobiyal Etkinlik Değerlendirme Yöntemleri, *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 4, 3,
- [47] Goel, N., Kumar, V., Rao, M., Bhardwaj, Y., Sabharwal, S. (2011). Functionalization of Cotton Fabrics by Radiation Induced Grafting of Quaternary Salt to Impart Antibacterial Property, *Radiation Physics and Chemistry*, 80, (11), 1233-1241.
- [48] Son, Y.-A., Kim, B.S., Ravikumar, K., Lee, S. G. (2006). Imparting Durable Antimicrobial Properties to Cotton Fabrics Using Quaternary Ammonium Salts Through 4-Aminobenzenesulfonic Acid-chloro-triazine Adduct, *European Polymer Journal*, 42, (11), 3059-3067.
- [49] Zhu, P., Sun, G. (2004). Antimicrobial Finishing of Wool Fabrics Using Quaternary Ammonium Salts, *Journal Applied Polymer Science*, 93, (3), 1037-1041.
- [50] Son, Y. A., Sun, G. (2003). Durable Antimicrobial Nylon 66 Fabrics: Ionic Interactions with Quaternary Ammonium Salts, *Journal Applied Polymer Science*, 90, (8), 2194-2199.
- [51] Ure, G. R. (1977). *U.S. Patent No. US4028307A*, North Carolina, United States Patent.
- [52] Nurdin, N., Helary, G., Sauvet, G. (1993). Biocidal Polymers Active by Contact. II. Biological Evaluation of Polyurethane Coatings with Pendant Quaternary Ammonium Salts, *Journal Applied Polymer Science*, 50, (4), 663-670.

- [53] **Kang, Y. K., Park, C. H., Kim, J., Kang, T. J.** (2007). Application of Electrospun Polyurethane Web to Breathable Water-proof Fabrics, *Fiber Polymer*, 8, 5, 564-570.
- [54] **Lomax, G. R.** (2007). Breathable Polyurethane Membranes for Textile and Related Industries, *Journal Material Chemistry*, 17, (27), 2775-2784.
- [55] **Gulbinienė, A., Jankauskaitė, V., Sacevičienė, V., Mickus, K. V.** (2007). Investigation of Water Vapour Resorption Desorption of Textile Laminates, *Materials Science*, Medziagotyra ISSN, 1320-1392.
- [56] **Horrocks, A. R., Anand, S. C.** (2000). *Handbook of Technical Textiles*. Cambridge, England.
- [57] **Zhang, L., Li, Y., Yu, J., Ding, B.** (2015). Fluorinated Polyurethane Macroporous Membranes With Waterproof, Breathable and Mechanical Performance Improved by Lithium Chloride, *Rsc Advances*, 5, (97), 79807-79814.
- [58] **Mukhopadhyay, A., Midha, V. K.** (2008). A Review on Designing The Waterproof Breathable Fabrics Part II: Construction and Suitability of Breathable Fabrics for Different Uses, *Journal of Industrial Textiles*, 38, (1), 17-41.
- [59] **Anand, S. C.** (2016). In *Handbook of Technical Textiles (Second Edition)*. Cambridge, England.
- [60] **Lomax, G. R.** (1985). The Design of Waterproof, Water Vapour-permeable Fabrics, *Journal of Coated Fabrics*, 15, (1), 40-66.
- [61] **Hepburn, C.** (1992). In *Polyurethane Elastomers*, Springer. New York, USA.
- [62] **Szycher, M.** (1988). Biostability of Polyurethane Elastomers: A Critical Review, *Journal Biomaterial Applications*, 3, (2), 297-402.
- [63] **Król, P.** (2008). *Linear Polyurethanes: Synthesis Methods, Chemical Structures, Properties and Applications*. Boston, USA.
- [64] **Krol, P.** (2007). Synthesis Methods, Chemical Structures and Phase Structures of Linear Polyurethanes. Properties and Applications of Linear Polyurethanes in Polyurethane Elastomers, Copolymers and Ionomers, *Progress in Materials Science*, 52, (6), 915-1015.
- [65] **Thomson, T.** (2000). *Design and Applications of Hydrophilic Polyurethanes*. Boca Raton, Florida.
- [66] **Queiroz, D. P., Do rego, A. B., De pinho, M. N.** (2006). Bi-soft Segment Polyurethane Membranes: Surface Studies by X-ray Photoelectron Spectroscopy, *Journal Membrane Science*, 281, (1-2), 239-244.
- [67] **Lamba, N. K.** (2017). *Polyurethanes in Biomedical Applications*. Boca Raton, Florida.
- [68] **Sonnenschein, M. F.** (2014). *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*. Midland, USA.
- [69] **Szycher, M.** (1999). *Szycher's Handbook of Polyurethanes*. Boca Raton, Florida.
- [70] **Ionescu, M.** (2005). *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*. Shropshire, United Kingdom.
- [71] **Delpech, M. C., Coutinho, F. M.** (2000). Waterborne Anionic Polyurethanes and Poly (urethane-urea)s: Influence of The Chain Extender on Mechanical and adhesive Properties, *Polymer Test*, 19, (8), 939-952.
- [72] **Kricheldorf, H. R.** (1991). *Handbook of Polymer Synthesis*. New York, USA.
- [73] **Eaves, D.** (2004). *Handbook of Polymer Foams*. Shropshire, United Kingdom.
- [74] **Hill, B. R., Watson Sr, T. F., Triplett, B. L.** (1991). *U.S. Patent No. US5024875A*, Greensboro, North Carolina. United States Patent.
- [75] **Nekmard, F., Burt, D., Feng, J., Hermann, P.** (2006). *U.S. Patent No. US20060234899A1*, Fair Lawn, New Jersey. United States Patent Application Publication.
- [76] **Ding, M., Li, J., Fu, X., Zhou, J., Tan, H., Gu, Q., Fu, Q.** (2009). Synthesis, Degradation, and Cytotoxicity of Multiblock Poly (ϵ -caprolactone urethane) Containing

Gemini Quaternary Ammonium Cationic Groups, *Biomacromolecules*, 10, (10), 2857-2865.

[77] **Bakhshi, H., Yeganeh, H., Mehdipour Ataei, S., Shokrgozar, M. A., Yari, A., Saeedi Eslami, S. N.** (2013). Synthesis and Characterization of Antibacterial Polyurethane Coatings From Quaternary Ammonium Salts Functionalized Soybean Oil Based Polyols, *Materials Science and Engineering: C*, 33, (1), 153-164.

[78] **Toreki, W., Olderman, G., Kanga, R. S.** (2013). *U.S. Patent No.* US8343523B2, Gainesville, Florida. United States Patent.

[79] **Zhang, Y., He, X., Ding, M., He, W., Li, J., Li, J., Tan, H.** (2018). Antibacterial and Biocompatible Cross-linked Waterborne Polyurethanes Containing Gemini Quaternary Ammonium Salts, *Biomacromolecules*, 19, (2), 279-287.

[80] **Chakrabarty, S., King, A., Kurt, P., Zhang, W., Ohman, D. E., Wood, L. F., Lovelace, C., Rao, R., Wynne, K. J.** (2011). Highly Effective, Water-soluble, Hemocompatible 1, 3-Propyleneoxide-based Antimicrobials: Poly [(3, 3-Quaternary/PEG)-copolyoxetanes], *Biomacromolecules*, 12, (3), 757-769.

[81] **Wynne, J. H., Fulmer, P. A., McCluskey, D. M., Mackey, N. M., Buchanan, J. P.** (2011). Synthesis and Development of a Multifunctional Self-decontaminating Polyurethane Coating, *Acs Applied Materials Interface*, 3, (6), 2005-2011.

[82] **Mythili, C., Retna, A. M., Gopalakrishnan, S.** (2004). Synthesis, Mechanical, Thermal and Chemical Properties of Polyurethanes Based on Cardanol, *Bulletin of Materials Science*, 27, (3), 235-241.

[83] **Hu, J. L., Mondal, S.** (2005). Structural Characterization and Mass Transfer Properties of Segmented Polyurethane: Influence of Block Length of Hydrophilic Segments, *Polymer international*, 54, 5, 764-771.

[84] **Mattia, J., Painter, P.** (2007). A Comparison of Hydrogen Bonding and Order in a Polyurethane and Poly (urethane-urea) and Their Blends with Poly (ethylene glycol), *Macromolecules*, 40, (5), 1546-1554.

[85] **Coneski, P. N., Weise, N. K., Fulmer, P. A., Wynne, J. H.** (2013). Development and Evaluation of Self-polishing Urethane Coatings with Tethered Quaternary Ammonium Biocides, *Progress in Organic Coatings*, 76, (10), 1376-1386.

[86] **Mountz, D. A., Storey, R. F., Mauritz, K. A.** (2005). Fourier Transform Infrared/attenuated Total Reflectance Analysis of Water Diffusion in Poly [styrene-b-isobutylene-b-styrene] Block Copolymer Membranes, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 43, (7), 764-776.

[87] **Qian, L., Feng, F., Tang, S.** (2014). Bi-phase Flame-retardant Effect of Hexaphenoxy-cyclotriphosphazene on Rigid Polyurethane Foams Containing Expandable Graphite, *Polymer*, 55, (1), 95-101.

[88] **Bakhshi, H., Yeganeh, H., Yari, A., Nezhad, S. K.** (2014). Castor Oil-based Polyurethane Coatings Containing Benzyl Triethanol Ammonium Chloride: Synthesis, Characterization, and Biological Properties, *Journal Material Science*, 49, (15), 5365-5377.

[89] **Kim, E. Y., Lee, J. H., Lee, D. J., Lee, Y. H., Lee, J. H., Kim, H. D.** (2013). Synthesis and Properties of Highly Hydrophilic Waterborne Polyurethane-ureas Containing Various Hardener Content for Waterproof Breathable Fabrics, *Journal of Applied Polymer Science*, 129, (4), 1745-1751.

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Ahmet AYDIN
Doğum Tarihi ve Yeri : 20/06/1991 BURSA
E-posta : ahmet.aydin@btu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2015, Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Polimer Mühendisliği

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

Sözlü Sunum

- Aydın A., Demirci F., Kocer H. B. ‘Waterproof-Breathable Antibacterial Polyurethane Membrane’, Autex World Textile Conference, Mayıs 2017, Yunanistan.
- Aydın A., Demirci F., Kocer H. B. ‘Antibacterial Waterproof-Breathable Polyurethane Coatings on Fabrics’, International Congress on Healthcare and Medical Textiles, Ekim 2017, Türkiye

Proje:

- **Bursiyer:** 3001 Program kodlu, 215M018 nolu Tubitak Projesi, ‘Antibakteriyel Nefes-alabilen Membranların Tasarımı ve Üretimi’, Eylül 2015-Ocak 2017.