

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

4-VİNİL PİRİDİN AŞILANMIŞ POLİ(ETİLEN TEREFTALAT) LİFLERE
GÜMÜŞ ADSORPSİYONU YAPILARAK ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİĞİNİN
İNCELENMESİ

Emine YAĞCI

ARALIK 2012

Kimya Anabilim Dalında Emine YAĞCI tarafından hazırlanan 4-VİNİL PİRİDİN AŞILANMIŞ POLİ(ETİLEN TEREFTALAT) LİFLERE GÜMÜŞ ADSORPSİYONU YAPILARAK ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİĞİNİN İNCELENMESİ adlı Yüksek Lisans Tezinin Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumu ve tezin **Yüksek Lisans Tezi** olarak bütün gereklilikleri yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU
Danışman

Jüri Üyeleri

Başkan (Danışman) : Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU _____

Üye : Doç. Dr. Nazife YİĞİT _____

Üye : Yrd. Doç. Dr. Metin ARSLAN _____

...../...../.....

Bu tez ile Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onaylamıştır.

Doç. Dr. Erdem Kamil YILDIRIM
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

4-VİNİL PİRİDİN AŞILANMIŞ POLİ(ETİLEN TEREFTALAT) LİFLERE GÜMÜŞ ADSORPSİYONU YAPILARAK ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİĞİNİN İNCELENMESİ

YAĞCI, Emine

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU

Aralık 2012, 60 Sayfa

Çalışmada, poli(etilen tereftalat) (PET) lifler üzerine 4-vinil piridin monomerinin aşılması sulu ortamda benzoil peroksit (Bz_2O_2) başlatıcısı kullanılarak yapılmıştır. PET lifler aşılamaı kolaylaştırmak amacıyla polimerizasyon işleminden önce dikloroetan (DCE) içerisinde 90 °C'de 2 saat süre ile şişirilmiştir.

4-Vinil piridin aşılantmış PET lif üzerine Ag(I) iyonu adsorpsiyonu işlemi kesikli (patch) sistemde yapılmıştır. 4-Vinil piridin aşılantmış PET liflerin Ag(I) metali iyonlarını adsorplama kapasitesi üzerine pH, aşı yüzdesi, adsorpsiyon süresi, başlangıç iyon derişimi ve adsorpsiyon sıcaklığı gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır.

Ag(I) iyonunun adsorpsiyonu için bulunan optimum değerler kullanılarak sentezlenen liflerin antibakteriyel özellikleri incelenmiştir. Antibakteriyel özellik belirleme çalışmalarında *Staphylococcus aureus* ATCC 29213, *Pseudomonas aureginosa* ATCC 27853, *Escherichia coli* ATCC 25922 bakterileri kullanılmıştır. Katı besiyeri ortamında bakteri ekimi yapılmış, üzerine 4-vinil piridin aşılantmış ve gümüş adsorbe edilmiş PET lifler disk haline getirilerek yerleştirilmiştir. Besiyerine

koyulan diskler etrafında oluşan zonlara bakılarak disklerin antibakteriyel özelliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Besiyerine hazırlanan disklere ilave olarak bakterilere etki eden antibiyotik diskleri de yerleştirilmiş ve zon çapları bakımından karşılaştırma yapılmıştır. Katı besiyeri ortamına PET lif, 4-VP aşılanmış PET lif, 4-VP aşılanmış ve gümüş adsorbe edilmiş PET lif diskleri yerleştirilmiş ve antibakteriyel özellikleri karşılaştırılmıştır. Farklı Ag(I) derişimlerinde adsorbe edilen lifler *Staphylococcus aureus* ATCC 29213 ekimi yapılan sıvı bakteri ortamına atılmış ve Ag(I) iyonu derişimi arttıkça bakteri üremesinin azaldığı üreme eğrisi ile gösterilerek saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Poli(etilen tereftalat) lif, 4-vinil piridin, Metal adsorpsiyonu, Antibakteriyel özellik, Gümüş

ABSTRACT

INVESTIGATION OF ANTIBACTERIAL PROPERTIES BY ADSORPTION SILVER TO 4-VINYL PYRIDINE MONOMER GRAFTED POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) FIBER

YAĞCI, Emine

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, M.Sc. Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU

December 2012, 60 Pages

In the study, grafting of 4-vinyl pyridine monomer on poly (ethylene terephthalate) (PET) fibers were made by using benzoyl peroxide (Bz_2O_2) initiator in aqueous medium. For the purpose of expediting grafting, PET fibers were swelled up in dichloroethane (DCE) for 2 h at 90 °C before polymerization process.

Adsorption of Ag(I) ion on 4-vinyl pyridine grafted PET fiber was examined in batch equilibration technique. Effects of various parameters such as pH, graft yield, adsorption time, initial ion concentration and adsorption temperature on the adsorption amount of Ag(I) metal ions onto 4-vinyl pyridine grafted PET fibers were investigated.

Antibacterial properties of the fibers synthesized by using the optimum values for the adsorption of Ag ion were investigated. *Staphylococcus aureus* ATCC 29213, *Pseudomonas aureginosa* ATCC 27853, *Escherichia coli* ATCC 25922 were used in studies of determination of the antibacterial properties. Cultivation of bacteria was

made in agar medium, and PET fibers grafted 4-vinyl pyridine and adsorbed silver were placed by working up into disk on medium. It was determined that disks had antibacterial properties by looking zones around the disks placed in culture medium. Antibiotic disks acting bacteria in addition to disks to medium were placed, and in terms of zone diameters were compared. PET fiber, PET fiber grafted 4-vinyl pyridine, PET fiber grafted 4-vinyl pyridine and adsorbed silver to agar medium were placed, and their antibacterial properties were compared. Fibers adsorbed in different Ag(I) concentrations were put liquid medium made cultivation *S. aureus* ATCC 29213, and it was determined that bacterial growth decreased as Ag(I) ion concentration increased by looking with bacterial growth.

Key Words: Poly (ethylene terephthalate) fiber, 4-vinyl pyridine, Metal adsorption, an antibacterial property, Silver.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca tecrübelerinden ve bilgilerinden faydalandığım çok değerli Danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU'na sonsuz saygı ve teőekkürlerimi sunuyorum.

Tez çalışmalarım süresince tecrübelerinden faydalandığım Merkezi Araştırma Laboratuvarında çalışan arkadaşlarıma teőekkürlerimi iletiyorum. Ayrıca bana her konuda yardımcı ve destek olan sevgili eşim Gökhan YAĞCI, babam Özcan TAŐCI ve annem Hüsne TAŐCI'ya Őukranlarımı sunuyorum.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	İ
ABSTRACT	İİ
TEŞEKKÜR	V
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	İX
ÇİZELGELER DİZİNİ	X
1.GİRİŞ	1
1.1. Polyester Lifleri ve Özellikleri	3
1.1.1. PET Polyester Lifleri	3
1.1.2. PET Polyester Liflerinin Fiziksel Özellikleri.....	6
1.1.3. PET Polyester Liflerinin Kimyasal Özellikleri	7
1.2.Aşı Kopolimerler	8
1.3. Adsorpsiyon.....	9
1.4. Antibakteriyel Aktivite.....	11
1.4.1. Bakteriler ile İlgili Genel Bilgiler	11
1.4.1.1. <i>Escherichia coli</i>	11
1.4.1.2. <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	11
1.4.1.3. <i>Staphylococcus aureus</i>	12
1.4.2. Antibakteriyel Aktivitenin Tanımı	13
1.4.3. Antibakteriyel Ajan Olarak Kullanılan Kimyasallar.....	15
1.4.4. Gümüşün Antibakteriyel Özelliği	16
1.4.5. Liflere Antibakteriyel Özellik Kazandırma Yöntemleri	18
2. MATERYAL VE YÖNTEM	20
2.1. Materyal.....	20
2.1.1. Deneyde Kullanılan Cihaz Ve Düzenekler	20
2.1.2. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler	19
2.1.2.1. PET	19
2.1.2.2. Monomer	21

2.1.2.3. Başlatıcı	21
2.1.2.4. Stok metal çözeltisi.....	21
2.1.2.5. Kalibrasyon çözeltileri.....	21
2.1.2.6. %70'lik Alkol (250 ml):	21
2.1.2.7. Diğer kimyasal maddeler:.....	21
2.1.3. Kullanılan Besiyerleri	21
2.1.3.1. Nutrient Agar.....	21
2.1.3.2. Nutrient broth	22
2.1.4. Kullanılan Mikroorganizmalar	22
2.1.5. Kullanılan Antibiyotik Diskler.....	23
2.2. Yöntem	23
2.2.1. PET Liflerin Şişirilmesi İşlemi.....	23
2.2.2. Aşı Kopolimerizasyon Yöntemi	23
2.2.3. Adsorpsiyon Çalışması.....	24
2.2.4. Adsorpsiyon Üzerine pH'ın Etkisi	25
2.2.5. Adsorpsiyon Üzerine Sürenin Etkisi	25
2.2.6. Adsorpsiyon Üzerine İyon Değişiminin Etkisi	25
2.2.7. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi	25
2.2.8. Adsorpsiyon Üzerine Aşı Yüzdesinin Etkisi.....	25
2.2.9. Desorpsiyon Çalışması	26
2.2.10. Katı Besiyerinde Antibakteriyel Özellik Belirleme Çalışması.....	26
2.2.10.1. Agar Difüzyon Testi	26
2.2.10.1.1. Ag (I) Adsorbe Edilmiş Liflerin 3 Bakteri Üzerinde Antibakteriyel Aktivitesinin Belirlenmesi	26
2.2.10.1.2. PET Lif, 4-VP Aşılansız PET Lif, 4-VP Aşılansız ve Ag (I) Adsorbe Edilmiş PET Lifin Antibakteriyel Aktivitelerinin Karşılaştırılması	27
2.2.11. Sıvı Besiyerinde Antibakteriyel Aktivite Belirleme Çalışması	27
2.2.11.1. Erlen testi.....	27
2.2.11.1.1. Farklı Derişimlerde Ag Adsorbe Edilmiş PET Liflerin Sıvı Besiyerinde Üreme Eğrilerinin Belirlenmesi.....	27

3.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	28
3.1. Aşılama Mekanizması	28
3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	29
3.3. FTIR	31
3.4. Raman Spektrometresi	33
3.5. Adsorpsiyon Üzerine pH'ın Etkisi	34
3.6. Adsorpsiyon Üzerine Aşılama Yüzdesinin Etkisi	35
3.7. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi	36
3.8. Adsorpsiyon Üzerine Sürenin Etkisi	38
3.9. Kinetik Çalışması	39
3.10. Adsorpsiyona İyon Başlangıç Derişiminin Etkisi	42
3.11. Adsorpsiyon İzotermi.....	43
3.12. Desorpsiyon.....	46
3.13. 4-VP Aşılammış PET liflerin tekrar kullanımı.....	46
3.14. Antibakteriyel Test Sonuçları.....	47
3.14.1. Katı Besiyerinde Antibakteriyel Özellik Belirleme Çalışması	47
3.14.1.1. Ag Adsorbe Edilmiş Liflerin 3 Bakteri Üzerinde Antibakteriyel Aktivitesinin Belirlenmesi.....	47
3.14.1.2. PET Lif, 4-VP Aşılammış PET Lif, 4-VP Aşılammış ve Ag(I) Adsorbe Edilmiş PET Lifin Antibakteriyel Aktivitelerinin Karşılaştırılması.....	51
3.14.2. Farklı Derişimlerde Ag Adsorbe Edilmiş PET Liflerin Üreme Eğrilerinin Belirlenmesi	51
4. SONUÇLAR	53
KAYNAKLAR	55

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>SEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Polyesterin eldesi	3
1.2. PET polyester lifinin birinci elde edilme yöntemi	4
1.3. Polyester lifinin ikinci elde edilme yöntemi	5
1.4. Bir <i>E. coli</i> bakteri kümesinin elektron mikroskobu görüntüsü	11
1.5. <i>P. aureginosa</i> kolonisinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü	12
1.6. <i>S. aureus</i> kolonisi taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	13
1.7. Yüzeyle kaplanmış ajanlar ile oluşturulmuş lif kesiti	18
1.8. Ajanların kimyasal birleşme ile oluşturduğu antibakteriyel lif kesiti	19
3.1. 4-VP monomeri aşılınmış PET lif	29
3.2. PET lif SEM fotoğrafı	30
3.3. 4-VP aşılınmış PET lif SEM fotoğrafı	30
3.4. 4-VP aşılınmış ve Ag(I) adsorbe edilmiş PET lif SEM fotoğrafı	31
3.5. FTIR analizi	32
3.6. Raman analizi.....	33
3.7. 4-VP-g-PET lifler üzerine Ag (I) iyonlarının adsorpsiyonunun pH ile değişimi	35
3.8. 4-VP-g-PET lifler üzerine Ag (I) iyonlarının adsorpsiyonunun aşı yüzdesi ile değişimi	36

3.9. 4-VP-g-PET lifler üzerine Ag (I) iyonlarının adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi	37
3.10. Ag(I) iyonunun log q, 1/T grafiği	38
3.11. 4-VP-g-PET lifler üzerine Ag (I) iyonlarının adsorpsiyonunun süre ile değişimi	39
3.12. Log (qe-qt), t grafiği (Birinci Derece Hız Denklemi)	40
3.13. t/qt, t grafiği (İkinci Derece Hız Denklemi)	41
3.14. 4-VP-g-PET lifler üzerine Ag (I) iyonlarının adsorpsiyonunun iyon başlangıç derişimi ile değişimi.....	43
3.15. Log Qe, Log Ce grafiği (Freundlich İzotermi)	44
3.16. 1/Qe, 1/Ce grafiği (Langmuir İzotermi)	45
3.17. Desorpsiyon	46
3.18. 4-VP aşılınmış PET liflerin tekrar kullanımı	47
3.19. 4-VP-aşılınmış Ag(I) adsorbe edilmiş PET lif ve seforozon (CES) antibiyotiğinin <i>E. coli</i> ATCC 25922 ekimi yapılmış katı besiyerine yerleştirilmesi.	48
3.20. 4-VP-aşılınmış Ag(I) adsorbe edilmiş PET lif ve eritromisin antibiyotiğinin <i>S. aureus</i> ATCC 29213 ekimi yapılmış katı besiyerine yerleştirilmesi.....	48
3.21. 4-VP-aşılınmış Ag(I) adsorbe edilmiş PET lif ve penisilin antibiyotiğinin <i>P. aureginosa</i> ATCC 27853 ekimi yapılmış katı besiyerine yerleştirilmesi .	49
3.22. PET lif, 4-VP aşılınmış PET lif, 4-VP aşılınmış Ag (I) adsorbe edilmiş PET lif disklerinin katı besiyerine yerleştirilmesi	51
3.23. Farklı derişimler Ag(I) adsorbe edilmiş PET lif örneklerinin sıvı besiyerindeki üreme eğrisi.....	52

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>ÇİZELGE</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Tekstilde kullanılan bazı antibakteriyel kimyasallar.....	16
2.1. Nutrient agarın bileşimi.....	22
2.2. Nutrient brothun bileşimi	22
2.3. Antibiyotik konsantrasyonları	23
3.1. Birinci ve ikinci derece hız sabitleri.....	41
3.2. Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri.....	45
3.3. <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 29213, <i>Pseudomonas aureginosa</i> ATCC 27853, <i>Escherichia coli</i> ATCC 25922 ekimi yapılmış katı besiyerlerindeki zon çapları.....	50
3.4. <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 29213, <i>Pseudomonas aureginosa</i> ATCC 27853, <i>Escherichia coli</i> ATCC 25922 ekimi yapılmış katı besiyerlerindeki antibiyotiklerin zon çapları.....	50

1.GİRİŞ

İnsanların refah ve kültür seviyeleri yükseldikçe; daha iyi, daha konforlu yaşama isteklerine bağlı olarak kaliteli ve çeşitli giyinme istekleri de hızla artmaktadır. Buna bağlı olarak dünyada kişi başına tüketilen lif miktarı da artmaktadır. Geleneksel liflerin insanların ihtiyaçlarını yeterince karşılamaması nedeniyle yüksek performanslı liflere ihtiyaç duyulmuş ve araştırmalar bu alanda yoğunlaşmıştır. Dünya genelinde PET, hem plastik hem de lif sektöründe kullanılan en önemli malzemedir. PBT (polibütilen tereftalat) ve PTT (politrimetilen tereftalat) gibi başka polyester lifler de üretilmektedir. Ancak PET hala bu kimyasal sınıfın en önemli lifidir. PET lifi dayanıklılık, sürtünme dayanımı ve tokluk dahil olmak üzere mükemmel özellikler bileşimine sahip olması yanında elastikiyeti, kumaşın geri dönme kapasitesinde çarpıcı bir performans sağlaması gibi özelliklerinden dolayı sentetik lif sınıfının en önemli lifidir [1].

Günümüzde yaşam koşullarının değişmesi ve bireylerin zamanlarının çoğunu ev dışında geçirmeleri, değişen beslenme alışkanlıkları ve ulaşım olanakları, uluslararası ziyaretler gibi faktörler, mikroorganizmaların, toplu yaşamda kolayca bireyden bireye geçişine ve bulaşıcı hastalıkların artmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, yaşadığımız mekanlarda, çalıştığımız ortamlarda ve kullandığımız ürünlerde hijyenin sağlanması, yani hastalık oluşturabilecek mikroorganizmalardan arındırılması giderek önem kazanmaktadır [2].

Son zamanlarda üretilen antimikrobiyal lifler de mikroorganizmaların uzaklaştırılması açısından önem taşımaktadır. Mikroorganizmalar soluduğumuz havada, vücudumuzda, toprakta ve temas ettiğimiz bütün yüzeylerde bulunmaktadır. Özellikle bakteriler enfeksiyon, hastalık, koku gibi sağlıkla ilgili problemlerin yanında tekstil ürünlerinin bozunmasına ve lekelenmesine de sebep olabilirler. Pamuk gibi doğal lifler gözenekli, hidrofilik yapıları nedeniyle sentetik liflere göre mikroorganizma kökenli problemlere daha duyarlıdır. Öte yandan insan vücudu kendisine doğrudan temas eden giysilerdeki bakterilere ısı, nem ve besin sağlar. Yani bakteri gelişimi için mükemmel bir çevre ve uygun şartları sağlar. Tekstil ürünlerinde mikroorganizmaların zararları çok eskiden beri bilindiği için bu alandaki

uygulamalar da eskidir. Mısırlıların mumyaları sardıkları kumaşları korumak amacıyla kullandıkları inorganik tuzlar, baharat ve bitkiler bu konudaki en eski uygulamalardandır [3].

Endüstriyel olarak ise antibakteriyel maddelerin ilk tekstil uygulamalarına 1940'lı yıllarda rastlanmaktadır. İkinci Dünya Savaşı sırasında tentelik ve araç örtüsü olarak kullanılan pamuklu kumaşlarda mikropların sebep olduğu çürümelere engellemek ihtiyacı ortaya çıkmıştır [4].

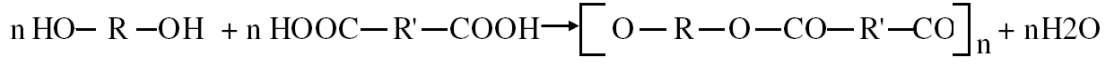
Antimikrobiyal lifler, ayrıca tıbbi amaçlı olarak kullanılmaktadır. Tıp, sağlık ve hijyen alanları, bugün tekstil endüstrisinin önemli ve gelişmekte olan bölümüdür. Bu alanlarda kullanılacak liflerin toksik, alerjik ve kanserojenik olmaması gereklidir. Ayrıca fiziksel ve kimyasal özelliklerinde herhangi bir değişim olmaksızın sterilize edilmelidir [5].

Antimikrobiyal uygulamalarda kullanılan en yaygın etken maddeler triklosan, kuaterner amonyum tuzları ve metallerdir (gümüş, bakır, çinko vb). Bunlar dışında halamin türevleri, kitosan gibi pek çok etken maddenin kullanımı ile ilgili çalışmalar da yürütülmektedir [6].

İnsan ve çevre sağlığı, proses ile ilgili kaygılar özellikle gümüş katkılı antimikrobiyal malzemelere ilgiyi arttırmıştır. Gümüşün antibakteriyel ajan olarak tercih edilmesinin nedeni; bakterileri gideren en etkili metal iyonu olması, vücuda karşı zararlı etkilerinin bulunmaması, çoğu malzemeye göre nispeten daha ucuz olması ve kolay üretim işlemidir [7]. Gümüş iyonları diğer ajanlara göre daha güvenli, biyouyumlu ve geniş antimikrobiyal etki göstermesinden dolayı tıp uygulamalarında ajan olarak kullanılmaktadır [8-9]. Ayrıca gümüş, diğer antibakteriyel metaller olan kurşun ve civa gibi insana karşı toksik etki yapmaz. Yine bu metaller gibi kansere neden olma ya da sinir sistemine zarar verme gibi etkileri olmadığı bilinmektedir. Günlük yaşamda da kullanılan gümüş paraların, tabakların veya çatal-bıçakların sağlık açısından güvenli olması, gümüşün biyolojik olarak neredeyse tamamen inert olması nedeniyledir ve yutulsa dahi dokular tarafından absorblanmadan vücudu terk eder [10].

1.1. Polyester Lifleri ve Özellikleri

Polyester kelimesi, genel olarak bir dialkol ile bir dikarboksilik asidin kondenzasyon ürünü olan uzun zincirli polimerlere verilen addır.



Şekil 1.1. Polyesterin eldesi [11].

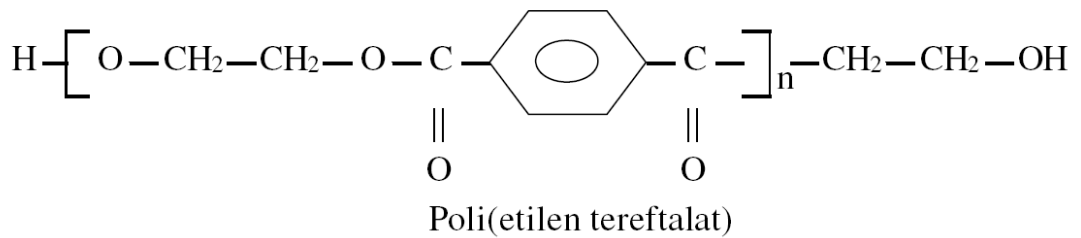
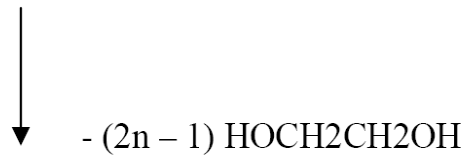
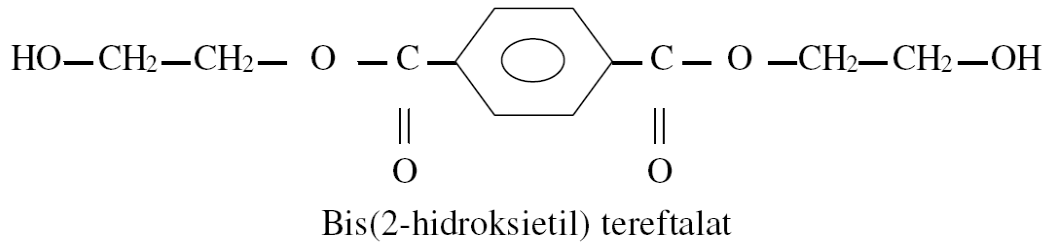
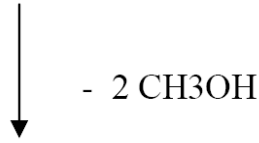
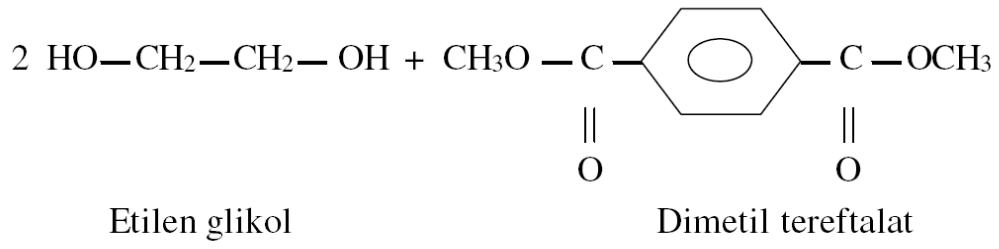
Zincirdeki R ve R' alifatik yapıda ise, polimerin erime noktası çok düşüktür. Bu yüzden tekstilde kullanılmaz. Tekstilde kullanılabilen polimerin elde edilebilmesi için aromatik yapıda bileşenler seçilir. Bu bileşenlere göre farklı yapıda polyesterler elde edilir [11].

1.1.1. PET Polyester Lifleri

Kimyasal adı Polietilen–tereftalat olan PET polyesteri, Whinfield ve Dickson tarafından keşfedilmiş olup, ilk defa 1941 yılında ticari ölçüde üretilmiştir. Bugün için dünyada üretilen polyester lifinin çok büyük kısmı ve ülkemizde üretilen polyester liflerinin tamamı polietilen tereftalat (PET) esaslıdır. Tereftalik asit veya bunun dimetil esteri ve etilen glikol denilen iki maddenin polikondenzasyonu ile elde edilir [11].

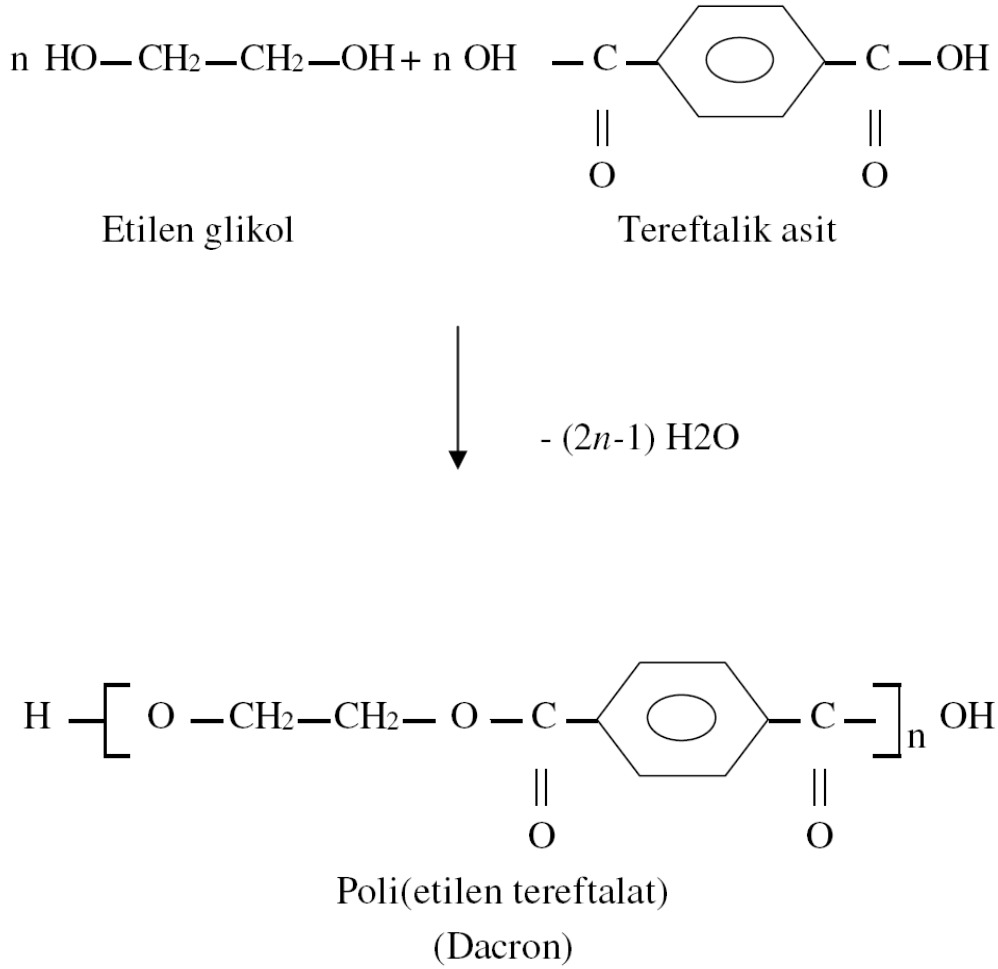
Başlangıç maddelerindeki farka göre iki yöntem uygulanır:

- 1- PET polyesterinin ilk elde edilme yöntemi bu reaksiyondur. Başlangıç maddesi olarak etilen glikol ve dimetil tereftalat alınır. Bu iki bileşen arasında önce 200 °C civarında katalizör etkisi ile bir ester değişimi, ikinci aşamada ise daha yüksek sıcaklıklarda ve katalizör yardımıyla kondensasyon meydana gelir. Bu yöntemde kondensasyon artığı olarak metil alkol ayrılır [11].



Şekil 1.2. PET Polyester lifinin birinci elde edilme yöntemi [12].

2- PET polyesteri tereftalik asit dimetil esteri yerine doğrudan tereftalik asit kullanılarak da sentez olabilir [11].



Şekil 1.3. Polyester lifinin ikinci elde edilme yöntemi [12].

İkinci sentez yönteminde, kullanılan bileşenlerin çok saf olması gerekir. Aksi halde polimerleşme istenilen yönde ilerlemez. Bu nedenle gerek etilen glikol, gerekse tereftalik asit çok saf olmalıdır. Etilen glikolün kolayca saflaştırılması mümkünse de tereftalik asit zor saflaştırılır. Bu nedenle günümüzde pek çok ülkede birinci yöntem uygulanmaktadır. Ancak saflaştırma yöntemleri üzerine yapılan çalışmalarla bu işlemler kolaylaştırılmaya çalışılmaktadır.

Esterleşme reaksiyonlarında ayrılan su ile metil alkol, reaksiyonunun yapıldığı 270 °C’de destillenerek uzaklaştırılır. Bunlardan metil alkol yeniden tereftalik asit dimetil

ester yapımında kullanılır. Polimerleşme kazanından soğutularak alınan polyester, küçük parçalara kesilerek (cips) üretilir. Polimerlerin erime noktası olan 260 °C'de eritilerek yumuşak-eğirme yöntemi ile filament haline getirilir. İşlem sırasında polimerlerin hava ile teması azot gazı kullanılarak önlenir. Aksi halde polimerde oksijenle etkilenme sonucunda bozulma görülür. Elde edilen filamentlere sıcakta %500 kadar bir germe-çekme işlemi uygulanır. Sıcakta yapılan germe-çekme işleminde soğukta uygulanana nazaran daha dayanıklı filamentler elde edilir. Germe-çekme uygulanmamış polyester liflerinde kristalin bölge %0 iken, gerilmiş liflerde bu değer, en az %55 e çıkar. Germe-çekme işleminin uygulanması sırasında karbonil grupları ile metilen gruplarının hidrojen atomları karşılıklı geldikleri takdirde aralarında H-köprüleri oluşur. Böylece polimer zincirleri van der Waals kuvvetleri yanında H- köprüleri ile de bir arada tutularak kristalin alanlar meydana gelir. PET polyesterinde kristalinite oranı %65-85 arasındadır [11].

1.1.2. PET Polyester Liflerinin Fiziksel Özellikleri

PET polyester liflerinin yoğunluğu 1,36-1,45 g/cm³ tür. Bu değer polimerdeki kristalin bölge oranları ile değişir. Kristalin bölge oranı fazla olan liflerde yüksek, az olan liflerde ise daha düşüktür. Termoplastik polimerlerdir ve sıcakta mukavemet özellikleri değişir. Erime noktası 252-256 °C'dir. Filamentlerin mukavemeti 4-7 g/denye; kesikli lifleri ise 4-5 g/denyedir. Kristalin bölge oranının yüksekliği ve apolar yapısından dolayı nem çekme özelliği azdır. Su molekülleri ancak bir moleküler film tabakası şeklinde lif yüzeyine tutunabilir. Oda sıcaklığında ve standart koşullarda en fazla %0,4 nem absorblar. Tamamıyla hidrofobik karakterde olması nedeniyle ıslanmış durumda dayanıklılığında bir azalma görülmez. Ütüleme sıcaklığı 135 –140 °C olmalıdır. Aşınma direnci naylon hariç, diğer yapay ve doğal liflere göre daha fazladır. Tutuşması zordur. Alev uzaklaştığında yanmaya devam etmez.

Mikroskop altında incelendiğinde kesiti şeffaf cam boru şeklindedir. Güneş, hava koşulları ve bakterilere karşı afiniteleri çok fazladır ve elektrostatik yüklerini biriktirmeye yatkındırlar. 200 °C civarında yumuşama gösterir. Termofiksaj sıcaklığı

180-200 °C' dir. Sert bir tusesi vardır. Bükülme ve kıvrılmaya karşı direnç gösterir. Bu nedenle buruşmaya karşı dayanıklıdır [11].

1.1.3. PET Polyester Liflerinin Kimyasal Özellikleri

Poliyeten tereftalat, makro molekülleri yüksek bir simetri düzeyine sahip oldukları için trans-trans konformasyonunda bulunmayı tercih etmektedirler. Trans-trans konformasyonunda, karbonil gruplarını oluşturduğu dipoller zıt yönde uzanmış olduklarından, birbirlerini doyurmakta ve böylece daha düşük enerji düzeyi, daha stabil bir molekül yapısı ve daha yüksek bir erime noktası sonuçlarını doğurmaktadır. Polyester liflerinde kristalin bölgelerde yalnızca trans-trans konformasyonu mevcut iken, amorf bölgelerde diğer konformasyon imkanlarının da olduğu kabul edilmektedir [13].

Polyester liflerinde mukavemeti arttırmak için yapılan germe-çekme işleminde kristalinite ile birlikte kimyasal reaktiflere ilgisizlikte artar. Bu nedenle polyester lifleri soğukta ve sıcakta zayıf asit çözeltilerine dayanıklıdır. Derişik organik asitlerde de oda sıcaklığında etkilenmez. Bu özelliğinden polyester liflerinin selülozik liflerden farkedirilmesinde yararlanır [11].

Sabun ve deterjanlara karşı dayanıklıdır. Fakat makro molekül zincirde içerdikleri ester bağları nedeniyle kuvvetli bazlara karşı dayanıksızdır. Özellikle sodyum hidroksit (NaOH) gibi kuvvetli anorganik bazların etkisinin lif yüzeyinden başladığı ve yüzeydeki makromoleküller sabunlaşarak parçalandıkça, bazın etkisinin içeriye doğru ilerlediği araştırmalarda gözlemlenmiştir. Bu durum lifte önemli oranda ağırlık kaybına yol açarken kopma dayanımında çok fazla düşme yaratmaktadır. Baz etkisiyle kopma dayanımındaki azalma daha çok stapel liften yapılan polyester ipliklerinde gözlenmektedir. Çünkü bunlarda liflerin birbirlerine tutunmaları azalmaktadır.

Yükseltgen ve indirgen maddelere karşı son derece iyi dayanım göstermektedir. Sodyumhipoklorit, sodyumklorit, hidrojenperoksit gibi yükseltgen maddeler ve sodyumhidrojensülfid (bisülfid), sodyumditiyonit (hidrosülfid) gibi indirgen

maddelerle ağır koşullar altında yapılan deneyler sonunda bile, liflerin dayanımında hiç veya çok az bir azalma meydana geldiği görülmektedir.

PET polyesteri güneş ışığına karşı dayanıklıdır. UV ışınlarından bir miktar etkilenir. Yakıldığında erir ve isli bir alev çıkarır. Geriye sarı-kahverengi bir boncuk kalır. Dumanları karakteristik, aromatik, tatlımsı kokudadır.

Filament, stapel ve tow şeklinde üretilen PET liflerinin çözündürülmesinde fenol kullanılır. Kimyasal reaktiflerden etkilenmeyen yapısı, boyama işleminde de kendini gösterir. Polyester lifleri boyarmaddelerle kimyasal reaksiyona giremez. Boyama, dispersiyon boyarmaddeleri denilen ve suda çok az çözünürlüğü olan boyarmaddelerle yapılır. Liflerin boyanması, kimyasal bağlanma şeklinde değil, boyarmaddenin lifler içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşir [11].

1.2.Aşı Kopolimerler

Aşı kopolimerler polimerik materyallerin değerli bir sınıfını temsil ederler. Onların potansiyel uygulama alanları etki-tepki plastikleri, termoplastik elastomerler, yüzey değiştiriciler ve polimerik emülsifiyerlerdir [14-15].

Aşı kopolimerler polimer ana zincirine bir ya da daha fazla yan zincirin kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan ve dalların ana zincirde genellikle rastgele dağıldığı bir yapıdadırlar. Aşı kopolimerler blok kopolimerlerin tüm özelliklerini sağlarlar ve sentezlenmeleri daha kolaydır. Bununla birlikte kopolimerin dallanmış yapısı erime viskozitesinin azalmasına sebep olur. Bu polimer materyallerin prosesi için çok büyük avantaj sağlar. Bilindiği gibi özellikleri kontrol edilebilen kopolimer ve makromolekül yapılarının sentezi ve tasarlanması polimer kimyası için devam eden bir konudur [16-17].

Teorik model ile karşılaştırmak ve özelliklerinin polimer yapısına etkisini çalışmak için iyi tanımlanmış materyaller kullanmak gereklidir. Bununla birlikte özel yapılarıyla iyi tanımlanmış polimerlerin sentezi ile ilişkilendirmek şimdiye kadar güç olduğundan özellikler üzerinde zincir yapısının etkisi hakkında çok az bilgi vardır [18].

Aşı kopolimerler genellikle aşağıda verilen üç yolla hazırlanabilirler:

1. Metod: Bu teknikte polimer ana zincirinde az ya da çok aktif yerler ikinci monomerin polimerizasyonunu aşı polimer şeklinde gerçekleştirir.
2. Metod: Polimer ana zincirinde rastgele ya da düzenli dağılmış olan –OH gibi reaktif bir grup ile polimer sonundaki –COOH gibi fonksiyonel bir grubun bağlanma reaksiyonuyla gerçekleştirilebilir.
3. Metod: Vinil monomerleri ile makromerlerin kopolimerizasyonu ile gerçekleştirilebilir. Üçüncü metot iyi tanımlanmış aşı kopolimerlerin hazırlanması için en etkin metot olarak dikkate alınır [19].

Burada kontrol kelimesi iki dallanmış nokta arasındaki zincir uzunluğu kadar zincir dalı ve polimer ana zincirinin molekül ağırlığı dağılımı ve molekül ağırlığı kontrolünü içerir. Graft kopolimerler için başlangıçta geliştirilen sentetik metotlar daha çok kötü tanımlanmış polimerlerin oluşumunu gösterir. Bu teknikler geleneksel serbest radikal polimerizasyon merkezlidir.

1.3. Adsorpsiyon

Adsorplanacak maddenin çözücünden katı yüzeye adsorpsiyonu, genellikle katı yüzeye olan yüksek ilgisinden ileri gelir. Bu ilgi fiziksel, kimyasal ve iyonik kuvvetlere bağlıdır. Bu nedenle, çözülmüş partiküller ile adsorplayan yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç tip adsorpsiyon tanımlanmaktadır [20].

1. Fiziksel adsorpsiyon: Adsorplanan madde ve katı molekülleri arasında moleküller arası çekim kuvvetlerinin sonucu kendiliğinden oluşan bir olaydır. Fiziksel adsorpsiyonun oluşabilmesi için düşük sıcaklık aralığı yeterlidir. Fiziksel adsorpsiyon için gerekli olan aktivasyon enerjisi düşüktür. Etkin kuvvetler Van der Waals kuvvetleri olduğu için bağlar zayıf tersinirdir. Adsorplanan madde katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez, fakat yüzeyi tamamen kaplar. Fiziksel adsorpsiyondan sonra adsorbentin rejenerasyonu kolaydır.

2.Kimyasal adsorpsiyon (Kemisorpsiyon): Adsorplanan madde ile katı arasındaki kimyasal etkileşimin sonucudur. Kimyasal adsorpsiyondaki kuvvetler fiziksel adsorpsiyondakinden daha büyüktür. Adsorpsiyon aktivasyon enerjisi bir kimyasal tepkimenin düzeyinde olup 20-100 kcal/mol civarındadır. Adsorpsiyon tek tabakalı ve tersinmezdir. Ayrıca, birçok hallerde, kemisorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil aktif merkez denilen bazı merkezlerde kendini gösterir [21-22].

3.İyonik adsorpsiyon: Seçmeli olarak bir iyonun katı yüzeyinde tutunmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olması ile açıklanır. Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimine iyon değişimi adı verilir. Adsorpsiyon ile iyon değişimi stokiometrik bir işlemdir. Çözeltiden uzaklaşan her iyon aynı işaretli diğer iyonik türlerin eşdeğer miktarıyla yer değiştirir. Adsorpsiyonda ise elektrolit veya elektrolit olmayan çözünen diğer iyon türleri ile yer değiştirmeksizin tutulur [23].

Genellikle herhangi bir adsorpsiyon, sıcaklık yükselirken azalır. Yüksek sıcaklıkta olan adsorpsiyon düşük sıcaklıkta olandan farklıdır. Yüksek sıcaklık adsorpsiyonu aktive edilmiş kemisorpsiyondur. Düşük sıcaklık adsorpsiyonu ise Van der Waals adsorpsiyonudur. Fiziksel kuvvetler yapıya özel olmadığından Van der Waals adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelir. Kemisorpsiyon ise ancak karşılıklı kimyasal etkileşme olduğunda gerçekleşir.

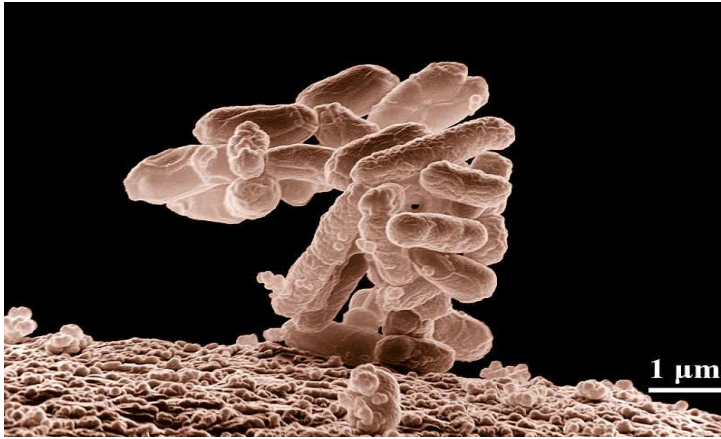
Bazı sistemler düşük sıcaklıklarda fiziksel, yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal adsorpsiyon gösterirler. Genellikle kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona göre daha spesifiktir ve gaz ile katı arasında bir tepkime eğiliminin bulunduğu hallerde kendini gösterir. Van der Waals kuvvetleri tabiatı gereği spesifik olmadığından, kuvvetli kimyasal adsorpsiyonlar da maskelenmiş olsa bile bütün hallerde kendini gösterebilir.

1.4. Antibakteriyel Aktivite

1.4.1. Bakteriler ile İlgili Genel Bilgiler

1.4.1.1. *Escherichia coli*

E. coli yaklaşık olarak 2-6 μm boyunda ve 1,0-1,5 μm eninde, düz, uçları yuvarlak çomacık şeklinde bakterilerdir (Şekil 1.4). Genellikle etraflarında bulunan kirpikleri aracılığı ile hareketli olmakla beraber hareketleri yavaştır hatta hareketsiz görünebilirler. Bakteriyolojik boyalarla kolay boyanırlar ve gram negatiftirler. Etraflarında kapsül maddeleri bulunmakla beraber organizmada bağırsak dışındaki yerlerden soyutlanan kökenlerin çoğunda kapsül ya da mikrokapsül bulunur [24].



Şekil 1.4. Bir *E. coli* bakteri kümesinin taramalı elektron mikroskop görüntüsü [25].

E. coli buyyon ve jeloz gibi genel besiyerlerinde kolayca ürerler. Değişebilen anaerop olup, optimal üreme ısısı 37 °C'dir. 15-45 derecelerde üreyebilirler. Ortalama pH 7,2'de iyi urerler. *E. coli* ısıya karşı oldukça dirençli bir bakteridir. Soğuğa dirençlidir. Dezenfektanlara karşı dirençsizdir [24].

1.4.1.2. *Pseudomonas aeruginosa*

Uzunlukları çok değişik olmakla beraber *Pseudomonas aeruginosa* 1,5-3 μm uzunluğunda ve 0,5 μm kadar genişliğinde, bazen çift çift ve bazen de kısa zincirler halinde görülen sporsuz, kapsülsüz çomacık yapısındadırlar (Şekil 1.5). Çoğu kez

bir uçlarında bir, nadiren iki-üç adet kirpiği vardır ve çok hareketlidirler. Kolay boyanırlar ve gram negatifirler. Genel kullanım besiyerlerinde kolaylıkla optimal 30-37 °C' lerde ve hafif alkali ortamda bol olarak ürerler, ısıya dirençsizdirler. Çevre ısısı koşullarında sularda aylarca canlı kalırlar [24].

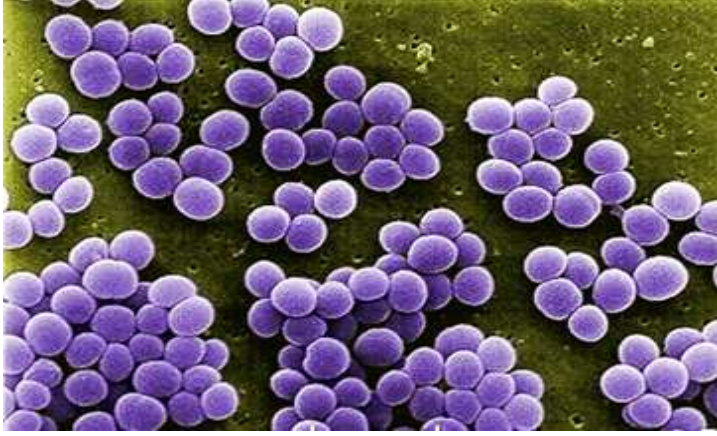


Şekil 1.5. *P.aeruginosa* kolonisinin taramalı elektron mikroskop görüntüsü [26].

Pseudomonas aeruginosa'lar özellikle hastanelerde daha kolay barınma ortamı bulurlar. Hastanedeki çeşitli çevre örneklerinin % 5'inde *Pseudomonas aureginosa* izole etmek olasıdır [24].

1.4.1.3. *Staphylococcus aureus*

Doğada oldukça yaygın olan, tozda, toprakta, eşya üzerinde, insan ve hayvan deri, burun mukozası, ağız ve nazofarinks florasında bulunan *Staphylococcus aureus* bakterilerinin, günümüz için en önemli yönleri kullanılmakta olan kemoterapotik maddelerin birçoğuna hızla dayanıklılık kazanmaları ve bu nedenle eskiye oranla enfeksiyonlarına daha sık rastlanmasıdır.



Şekil 1.6. *S. aureus* kolonisi taramalı elektron mikroskop görüntüsü [27].

Yuvarlak şekilli (kok) bir bakteridir. Mikroskopla incelendiğinde, çiftler, kısa zincirler ya da salkımlar halinde görülür. Gram pozitifdir [28]. Optimal olarak 37 °C’ de ve pH 7.4’de ürerler. Jeloz besiyerinde bolca ürer ve yuvarlak kenarlı mat, kabarık, parlak yüzeyli, S tipinde ve 1-2 mm çapında koloniler yaparlar (Şekil 1.6.). Uygun ortamda koloniler 6-8 mm çapına ulaşabilirler [2].

1.4.2. Antibakteriyel Aktivitenin Tanımı

Mikroorganizma; gözle görülemeyecek kadar küçük mikro yapıdaki canlılara verilen genel isimdir. Bu canlılara halk arasında “mikrop” adı da verilmektedir; ancak halk arasında mikrop tanımı; zarar veren, hastalık yapıcı anlamında da kullanılır. Bilimsel olarak ise bu doğru değildir. Yeryüzünde bulunan mikroorganizmaların % 99’ u sağlık açısından zararsız ve çevreye faydası bulunan canlılardır. Sadece % 1’ lik kısmı patojenik, hastalık yapıcı mikroorganizmalardır [29].

Bakteriler prokaryot mikroorganizmalar grubuna girmektedir. Mikrobiyoloji biliminde bakteri denildiğinde ilk akla gelen yapı hücre içerisinde zarlı bir yapı bulunmamasıdır. Bu yapılarda hücre çekirdeği de diğer mikro organeller gibi hücre zarı içerisinde yayılmış bir halde bulunur [29].

Bu bilgilere dayanarak; mikroorganizmanın yaşam faaliyetlerine olumsuz bir müdahale olursa, buna antimikrobiyel aktivite adı verilmektedir. Bu müdahale bakteriler ile ilgili olursa antibakteriyel aktivite olarak adlandırılmaktadır.

Tekstil yüzeylerine antibakteriyel özellik, kumaş veya liflere özel bitim işlemleri uygulanarak ya da kendi doğal kimyasında antibakteriyel özelliğe sahip olan liflerin kullanılması ile kazandırılmaktadır.

Antibakteriyel ajanlar; tekstil yapılarıyla temas ettiklerinde, tekstil yapıları içerisindeki mikroorganizmaların,

Hücre duvarına verdiği zararlar ile,

Hücre duvarı sentezlerinin engellenmesi ile,

Hücre duvarına nüfuz ederek oluşturduğu değişiklik ile,

Protein ve nükleik asit sentezinin engellenmesi ile,

Enzim hareketinin engellenmesi ile çoğalmalarını önlerler ve böylece hijyenik yapıların oluşmasını sağlarlar [30].

Antimikrobiyal sistemler etkilerini beş mekanizmada gösterirler:

Metabolik antagonistik etki yaparlar,

Hücre duvar sentezini bozarlar,

Hücre zarının geçirgenliğini ve fonksiyonunu bozarlar,

Protein sentezini bozarlar,

Nükleik asit sentezini bozarlar [31].

Metal iyonlarının mikroorganizmalara karşı gösterdikleri etkinlik sıralaması aşağıda verilmektedir;

$Ag > Hg > Cu > Cd > Cr > Pb > Co > Au > Zn > Fe > Mn > Mo > Sn$

Gümüş metalinin diğer metallere göre daha sık kullanılmasının nedenleri;

Bakterileri gideren en etkili metal iyonu olması,

Vücuda karşı zararlı etkilerinin bulunmaması,

Çoğu malzemeye göre nispeten daha ucuz olması,

Kolay üretim işlemidir [7].

Tıbbi klinik ürünlerde en çok kullanılan gümüş bileşimi gümüş nitrattır, çünkü $AgNO_3$ gümüş iyonlarını en çabuk serbest bırakabilen maddedir. Fiziksel

yöntemlerden sıcaklık, ucuz, kolay ve etkili bir metottur. Isı, hücre proteinlerini koagule ederek, mikroorganizmaları inaktive eder. Kurutma sonucu ortamdaki su miktarı % 30' un altına düşer, bu nedenle hücrelerin kurutulması metabolik faaliyetlerin durdurulmasına neden olur. Radyasyon, bakterisid özelliğindedir; bu şekilde sitoplazmadaki suyu iyonize ederek, çeşitli aktif bileşiklerin (hidrojen peroksit, superoksit) ve hidroksil radikallerinin oluşmasına neden olur. Bu bileşiklerin ve radikallerin; protein ve nükleik asitler üzerinde ölüme sonuçlanan denature edici etkileri vardır [32].

1.4.3. Antibakteriyel Ajan Olarak Kullanılan Kimyasallar

Bakterilerin yaşamsal faaliyetlerini sınırlayan ya da bütünüyle engelleyen ajanlar aşağıda Çizelge 1.1' de sınıflandırılmaktadır [33].

Antimikrobiyal uygulamalarda kullanılan en yaygın etken maddeler triklosan, kuaterner amonyum tuzları ve metallerdir (gümüş, bakır, çinko vb). Bunlar dışında halamin türevleri, kitosan gibi pek çok etken maddenin kullanımı ile ilgili çalışmalar da yürütülmektedir. Triklosan halojenlenmiş difenil eterdir (2,4,4-trichloro-2-hydroxydiphenylether) ve esas olarak pestisit olarak kullanılmasının yanında sabun ve diş macunlarında da kullanılmaktadır. Triklosanın kullanımı, sadece pestisit olarak uygulanıyor olmasından değil aynı zamanda ürünleri açısından da tartışmalıdır. Triklosanın sentezinde dioksin ve dibenzofuran gibi kanserojen bileşikler görülmektedir [6].

Çizelge 1.1. Tekstilde Kullanılan Bazı Antibakteriyel Kimyasallar

Organik Bileşikler	Metaller	Diğer Anorganik Bileşikler
Halojenlenmiş Difenil Eterler (örn. Triclosan)	Gümüş	Zeolitler
Fenol Bileşikleri	Çinko	NaAl-Silikat
Halofenoikler ve Bisfenolik Bileşikler	Bakır	
Rezorsinol ve Türevleri		
Kuaterner Amonyum Bileşikleri		

1.4.4. Gümüşün Antibakteriyel Özelliği

Parlak, yumuşak beyaz renkte bir metal olan gümüş doğada element halinde metalik formda ya da sülfür, klorür ve nitrat gibi diğer elmetlerle bileşik oluşturmuş olarak bulunur. Gümüş sülfat ve gümüş oksit koyu gri-siyah renge sahipken, saf gümüş parlak metalik beyaz-gri renkte, gümüş nitrat ve gümüş klorür pudra beyazı renktedir.

Gümüş saf hava ve suda kararlı olmasına rağmen, yüksek oranda ozon, hidrojen sülfür veya sülfür içeren havayla temas ettiğinde hızlı bir şekilde kararır. Gümüş ayrıca çok yönlü kullanım alanlarından dolayı değerli bir elementtir. Doğadaki gümüş ve gümüş bileşikleri havada ve suda uzun mesafeler kat edebilirler. Gümüşün altından daha ağır olması ve dövülebilmesi, dental dolgularda kullanımını sağlamaktadır. Bununla birlikte görülebilir ışığı mükemmel olarak yansıtan aynalarda çok iyi kaplamalar sağlar.

Gümüşün antibakteriyel özelliği birçok uygulamada kullanılmıştır. Uzun yıllar boyunca, gümüş damlaları annedeki *Neisseria gonorrhoeae*'dan kaynaklanan körlüğe karşı yenidoğan çocukları korumak için kullanılmıştır. Günümüzde benzer

enfeksiyonlar için eritromisin gibi antibiyotikler kullanılmaktadır. Gümüş ayrıca yanıklar için merhem olarak ve suyun arıtılmasında kullanılmıştır. Gümüşün bu kullanımları günümüzde geçmişe nazaran daha az yaygın olmasına rağmen sağlık uzmanları klorun çevredeki diğer elementlerle reaksiyona girip kanserojenik yan ürünler vermesi yüzünden yüzme havuzu gibi yerlerde suyun arıtılmasında klor yerine gümüşün kullanımını düşünmektedir [34].

Gümüş katılarak anodize edilmiş alüminyumun antibakteriyel özelliği tamamen gümüşe bağlıdır. Gümüşün antibakteriyel mekanizması için iki teori mevcuttur. Birincisi metal gümüş suyla reaksiyona girerek ortama gümüş iyonları salar. Bu gümüş iyonları, seçici enzimlerin sülfidril gruplarıyla ya da bakterideki nükleik asitlerle reaksiyona girerek bakterinin nefes almasını önler ve ölmesine neden olurlar [35]. Bu konudaki bir diğer teori ise, gümüşün sudaki çözünmüş bulunan oksijenle reaksiyona girip aktif oksijen üretmesi ve bakteriyi parçalamasıdır [36].

Ayrıca gümüş, diğer antibakteriyel metaller olan kurşun ve civa gibi insana karşı toksik etki yapmaz. Yine bu metaller gibi kansere neden olma ya da sinir sistemine zarar verme gibi etkileri olmadığı bilinmektedir. Günlük yaşamda da kullanılan gümüş paraların, tabakların veya çatal-bıçakların sağlık açısından güvenli olması, gümüşün biyolojik olarak neredeyse tamamen inert olması nedeniyledir ve yutulsa dahi dokular tarafından absorblanmadan vücudu terk eder [10].

Gümüşe maruz kalan bir bakteri hücresinde, hücre zarı ile hücre duvarı arasında boşluk oluşur. Daha sonra hücre duvarı granüllerle çevrilir ve bu granüller hücre duvarını yok ederek hücrenin ölmesine neden olurlar. Gümüş kaplı malzemelerin antibakteriyel aktivitesi, malzemedeki çevreye yayılan gümüş iyonlarının yayılımına bağlıdır. Biyolojik olarak aktif olan tüm gümüş içeren ürünler iyonik gümüş yayarlar. Gümüş katyonu yüksek reaktif bir kimyasal yapıya sahiptir. Gümüş iyon konsantrasyonu ne kadar yüksekse, antibakteriyel aktivite o kadar fazla olur [37].

1.4.5. Liflere Antibakteriyel Özellik Kazandırma Yöntemleri

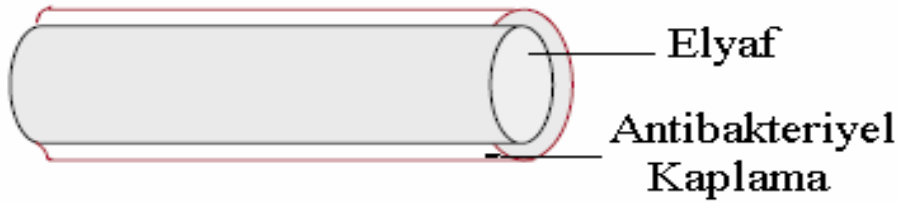
Liflerin kullanılacağı alana göre farklı antibakteriyel aktivite kazandırma yöntemleri vardır.

a-) Antibakteriyel Ajanların Elyaf Bünyesine Yerleştirilmesi

Bu yöntem sentetik filamentlerde uygulanmaktadır. Lif çekimi esnasında ajanlar polimer içerisine yerleştirilir. Böylelikle lif aşınmalarında dahi antibakteriyel özellik tutumu devam etmektedir.

b-) Yüzey Uygulamaları

Bu teknik, tüm liflere uygulanabilmekte olup, lif aşınmalarında antibakteriyel özellik kısmen ya da bütünüyle yok olabilmektedir. Şekil 1.7' de ajanların yüzeye kaplanmalarıyla oluşturulan elyaf şematize edilmektedir.

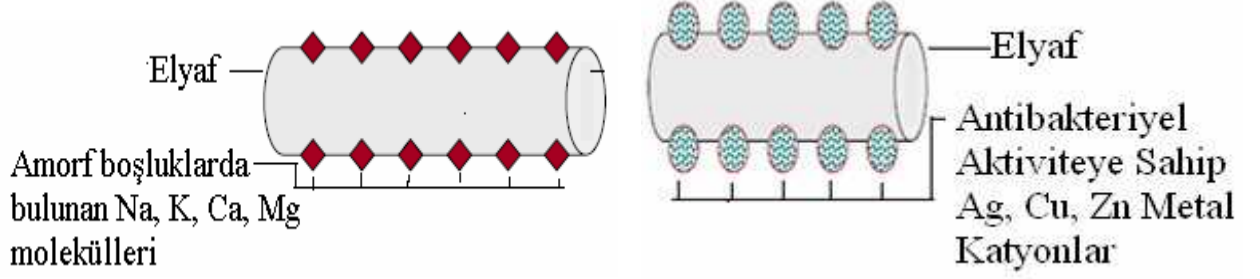


Şekil 1.7. Yüzeye Kaplanmış Ajanlar İle Oluşturulmuş Antibakteriyel Lif Kesiti

c-) Kimyasal Birleşme

Antibakteriyel özellik bakımından dayanıklılığı sağlamanın en iyi yolu olmakla birlikte böyle bir yüzey meydana getirebilmek için farklı kristalin yapılarda ve formlarda bulunan doğal ya da sentetik tekstil yüzeylerinde uygun reaktif grupların bulunması gerekmektedir. Bu tekstil yüzeylerinde bulunan amorf boşlukların, katyon (Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} vb.) ve su molekülleri tarafından doldurulmuş olması

gerekmektedir. Bu katyonlar antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu bilinen Ag^+ , Cu^{+2} , Zn^{+2} gibi metal katyonlarıyla kolaylıkla yer değiştirebilmektedir. Bylelikle antibakteriyel aktivite sağlayan metal iyonları lif bünyesine yerleştirilmektedir. Şekil 1.8’ de kimyasal birleşme ile oluşturulan antibakteriyel lif görüntüleri şematize edilmiştir.



Şekil 1.8. Ajanların Kimyasal Birleşme İle Oluşturduğu Antibakteriyel Lif Kesiti

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

Çalışmanın deneysel sürecinde aşağıda verilen materyaller kullanılmıştır.

2.1.1. Deneyde Kullanılan Cihaz Ve Düzenekler

- 2.1.1.1. Vakum Etüvü (Vac U brond RD IS)
- 2.1.1.2. Termostat (Sirkulasyonlu yağ ve su banyosu Polyscience 800I)
- 2.1.1.3. Etüv (Elektromag M 5040B)
- 2.1.1.4. Analitik Terazı (Shimadzu)
- 2.1.1.5. Monomer Distilasyon Sistemi
- 2.1.1.6. Polimerizasyon Sistemi (100 mL'lik gaz girişli pyreks tüp, geri soğutucu)
- 2.1.1.7. Desikatör
- 2.1.1.8. Sokslet Sistemi
- 2.1.1.9. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi (Perkin Elmer AAnalyst 400 model)
- 2.1.1.10. FTIR Spektrofotometresi (Mattson marka 1000 model)
- 2.1.1.11. pH metre (HANNA marka 221 model dijital)
- 2.1.1.12. Çalkalayıcı (Medline BS 21)
- 2.1.1.13. Azot Gazı Tüpü
- 2.1.1.14. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)
- 2.1.1.15. Otoklav (Hirayama marka HG 80 model)
- 2.1.1.16. Çalkalamalı inkübatör (Kuhner Climo Shaker ISF1-X)
- 2.1.1.17. Raman Spektrometresi (Bruker Optics)

2.1.2. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

2.1.2.1. PET: PET, tereftalik asit ve etilen glikol poliesteridir ve dimetil tereftalat ve etilen glikolün çoklu tekrarı ile oluşmaktadır.

Aşı kopolimerizasyonunda kullanılan PET lifler SASA (Sun'i ve Sentetik Elyaf A.Ş)'den sağlanmıştır. Lif numuneleri, lifin üretimi sırasında veya daha sonradan lifin bulunduğu ortamdan kaynaklanan kirlenmeyi ortadan kaldırmak için asetonla

sokslet cihazında 6 saat süre ile yıkanıp sabit tartıma getirildikten sonra kullanılmıştır.

2.1.2.2. Monomer: Merck firmasına ait 4- vinilpiridin (4-VP) aşı kopolimerleşmede monomer olarak kullanılmıştır. Monomer, vakumda destillenerek saflaştırılmıştır.

2.1.2.3. Başlatıcı: Merck firmasına ait Benzoil peroksit (Bz_2O_2), metanol ve kloroform karışımından kristallendirilip etüvde kurutulduktan sonra kullanılmıştır.

2.1.2.4. Stok metal çözeltisi: 1000 mg/L'lik Ag(I) Nitrat stok çözeltileri Merck firmasından temin edildiği şekilde kullanılmıştır.

2.1.2.5. Kalibrasyon çözeltileri: Kalibrasyon çözeltileri, derişim ile absorbans arasındaki lineer ilişkinin sağlandığı bölgede Ag(I) için 1-4 mg/L olacak şekilde standart çözeltinin seyreltilmesiyle, deneyin yapıldığı gün hazırlanmıştır.

2.1.2.6. %70'lik Alkol (250 ml): 175,3 ml %99.8'lik etanol ile 74,7 ml saf su karıştırılarak hazırlanmıştır.

2.1.2.7. Diğer kimyasal maddeler: Analitik saflıkta Aseton, Metanol, Kloroform, 1,2-Dikloreten (DCE), Glisin, NaOH, HCl, HNO_3 Merk firmasına ait olup temin edildikleri şekilde kullanılmıştır.

2.1.3. Kullanılan Besiyerleri

2.1.3.1. Nutrient Agar: Stok kültürlerin saklanması için kullanılmıştır.

Çizelge 2.1. Nutrient agarın bileşimi

Bileşimi	g/L
Pepton	5 g
Et özütü	5 g
Maya özütü	1 g
Agar	12 g

Besiyeri 500 mL'lik erlenlerde hazırlandıktan sonra 121°C'de 1 Atm basınç altında otoklavda steril edilmiştir.

2.1.3.2. Nutrient broth: Sentezlenen liflerin antibakteriyel özelliklerinin incelenmesi için üreme eğrisi çizimi için kullanılmıştır.

Çizelge 2.2. Nutrient brothun bileşimi

Bileşimi	g/L
Pepton	5 g
Et özütü	3 g

Besiyeri 500 mL'lik erlenlerde hazırlandıktan sonra 121°C'de 1 Atm basınç altında otoklavda steril edilmiştir.

2.1.4. Kullanılan Mikroorganizmalar

Çalışmada kullanılan test mikroorganizmalar Kırıkkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü Merkezi Araştırma Laboratuvarı'ndan (Biyoteknoloji Laboratuvarı) temin edilmiştir. Araştırmada *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Staphylococcus aureus* ATCC 29213 olmak üzere toplam 3 mikroorganizma kullanılmıştır.

2.1.5. Kullanılan Antibiyotik Diskler

Sentezlenen lifler ile antibiyotik disklerinin antibakteriyel aktivitelerinin karşılaştırılmasında kullanılan antibiyotik diskler merk ve sigma marka olup içerdikleri antimikrobiyal madde miktarı Çizelge 2.4’de belirtilmiştir.

Çizelge 2.3. Antibiyotik konsantrasyonları

Antibiyotikler	Konsantrasyon ($\mu\text{g}/\text{disk}$)
Erythromycin (E)	15 μg
Penicilin (P)	10 μg
Sulbactam/CFP (CES)	75/30 μg

2.2. Yöntem

2.2.1. PET Liflerin Şişirilmesi İşlemi

Lifler $0,3\pm 0,01$ g kütlesinde tartılmış, 6 saat süreyle sokslet’de asetonla yıkanıp, kurularak sabit tartıma getirilmiş ve 100 mL pyreks tüplere konulmuştur. Lifler 1,2-dikloro etan (DCE) çözücüsünde 90°C ’de 2 saat şişirilmiştir. Şişirme işleminin sonunda lifler üzerindeki fazla çözücü filtre kâğıdı yardımıyla alınmış ve ardından bekletilmeden aşı kopolimerizasyon ortamına konulmuştur.

2.2.2. Aşı Kopolimerizasyon Yöntemi

PET lifler 100 mL’lik polimerizasyon tüpüne konduktan sonra, üzerine uygun miktarda 4-VP konulmuştur. Daha sonra üzerine 2 mL asetonla çözülmüş Bz_2O_2 ilave edilmiş ve karışım su ile 20 mL’ye tamamlanarak sıcaklığı $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ile kontrol edilebilen 50°C sıcaklığındaki su banyosuna daldırılmıştır. 2 saat süre sonunda, polimerizasyon karışımından alınan lif örnekleri metanol ile çalkalanmıştır. 48 saat Soxhlet’de metanol ile ekstrakte edilerek homopolimerlerden temizlenmiş ve 50°C ’de kurutulmuştur. Daha sonra tartılmış ve aşılama verimi (%Aşı), orjinal ve

aşılanmış lif kütlelerinden aşağıdaki eşitlik yardımıyla gravimetrik olarak hesaplanmıştır.

$$\%A = \frac{m_g - m_o}{m_o} \times 100 \quad (2.1)$$

m_g : aşılanmış lifin kuru kütlesi

m_o : orijinal lifin kuru kütlesi

2.2.3. Adsorpsiyon Çalışması

Bu çalışmada Ag(I) metalinin adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışması kesikli (batch) proses ile 50 mL'lik erlenlerde gerçekleştirilmiştir. İstenen derişimdeki çözeltiler 100 mL'lik balon jode farklı tamponda farklı çözeltiler kullanılarak hazırlanmıştır. Adsorban olarak kullanılacak 4-VP aşılanmış PET lifler 0,1±0,01g tartılarak içerisinde 25 mL çözelti bulunan erlenin içine atılarak ağzı kapatılmış ve erlenler çalkalayıcı su banyosuna yerleştirilerek 125 rpm hızda belirli sıcaklık, pH ve zamanda çalkalanmıştır. Belirli sürelerde numuneler alınarak içerisindeki metal iyonu konsantrasyonu, Perkin Elmer AAnalyst 400 model AAS ile tayin edilmiştir.

Adsorplanan iyon miktarı aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır.

$$q = (C_o - C)V/m \quad (2.2)$$

q : Bir gram adsorban tarafından adsorplanan iyon miktarı (mg/g)

C_o : Metal çözeltisinin başlangıç derişimi (mg/L)

C : Metal çözeltisinin denge derişimi (mg/L)

V : Metal çözeltisinin hacmi (L)

m : Adsorban miktarı (g)

2.2.4. Adsorpsiyon Üzerine pH'ın Etkisi

Farklı pH aralıklarında uygun tampon çözeltilerle (glisin/HCl, sodyum dihidrojen fosfat/sodyum monohidrojen fosfat, asetik asit/NaAc, sitrik asit/NaOH) istenilen pH değerine ayarlanmış Ag (I) metali çözeltileri 4-VP aşılansmış 0,1 g lifler 125 rpm hızda ve 2 saat süre ile karıştırılmıştır. Adsorplanan madde miktarına karşı pH grafiği çizilerek optimum pH değeri saptanmıştır.

2.2.5. Adsorpsiyon Üzerine Sürenin Etkisi

Diğer değişkenler sabit tutularak 0,1 g aşılansmış lifler 25 mL Ag(I) çözeltisi içinde belirli zamanlarda çalkalanmıştır. Adsorplanan madde miktarına karşı sürenin grafiği çizilerek dengeye ulaştığı süre belirlenmiştir.

2.2.6. Adsorpsiyon Üzerine İyon Derişiminin Etkisi

4-VP aşılansmış 0,1 g lif ile Ag(I) metali iyonlarının farklı derişimlerdeki çözeltileri (125 rpm, 25 mL) karıştırılmıştır. Adsorplanan madde miktarına karşı iyon derişiminin grafiği çizilerek adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir.

2.2.7. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Belirlenen sıcaklıklarda diğer değişkenler sabit tutularak, 4-VP aşılansmış 0,1 g lif ile belirli derişimdeki iyon çözeltisi (125 rpm, 25 mL) karıştırılmıştır. Adsorplanan madde miktarına karşı sıcaklığın grafiği çizilerek optimum sıcaklık bulunmuştur.

2.2.8. Adsorpsiyon Üzerine Aşı Yüzdesinin Etkisi

Diğer değişkenler sabit tutularak 0,1 g farklı aşı yüzdelerinde aşılansmış lifler 25 ml Ag(I) çözeltisi içinde (125 rpm, 2 saat) çalkalanmıştır. Adsorplanan madde miktarına karşı aşı yüzdesi grafiği çizilerek optimum aşı yüzdesi belirlenmiştir.

2.2.9. Desorpsiyon Çalışması

Desorpsiyon işlemi çalkalamalı karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir. 25 ml 1M HNO₃ çözeltisi içine adsorbe olmuş lifler atılmış ve belirli sürelerde örnekler alınarak desorbe olmuş metal iyonu derişimi AAS ile tayin edilmiştir.

$$\% \text{ Desorpsiyon} = \frac{\text{Desorpsiyon ortamına salınan metal iyonu miktarı (mg)}}{\text{Adsorplanan metal iyonu miktarı (mg)}} \times 100 \quad (2.3)$$

2.2.10. Katı Besiyerinde Antibakteriyel Özellik Belirleme Çalışması

2.2.10.1. Agar Difüzyon Testi

Agar difüzyon yöntemi, test edilecek mikroorganizmayı (*S. aureus* ATCC 29213, *P. aureginosa* ATCC 27853, *E. coli* ATCC 25922) içeren katı besiyerine antimikrobiyal filmler yerleştirildikten sonra besiyeri üzerinde mikrobiyal büyüme gözlemleninceye kadar inkübasyona bırakılması ilkesine dayanır. Bu yöntemden yararlanılarak test edilecek mikroorganizmanın antimikrobiyal maddelere duyarlılığı veya herhangi bir ortamdaki antimikrobiyal maddenin varlığı belirlenebilmektedir. İnkübasyon süresince, filmdeki antimikrobiyal madde besiyerine difüzlenerak film çevresinde, mikroorganizma gelişiminin gözlenmediği bir inhibisyon zonu oluşturur. Oluşan bu inhibisyon zonu mikroorganizma gelişiminin engellendiğini ortaya koyar. Film etrafında oluşan zon çapı ölçülerek antimikrobiyal madde etkinliği nicel olarak ifade edilebilir [38].

2.2.10.1.1. Ag(I) Adsorbe Edilmiş Liflerin 3 Bakteri Üzerinde Antibakteriyel Aktivitesinin Belirlenmesi

Aynı koşullar altında aşılama ve adsorpsiyon işlemi yapılmış olan 0.1 g kütledeki lifler disk haline getirilmiş katı besiyerine yayma yöntemi ile ekilmiş olan *S. aureus* ATCC 29213, *E. coli* ATCC 25922, *P. aureginosa* ATCC 27853 bakterileri üzerindeki antibakteriyel aktiviteleri disk çapının ölçülmesi yöntemiyle belirlenmiştir. Bu çalışmada ayrıca katı besiyerlerine adsorbe edilmiş lif disklerinin

yanı sıra o bakterilerde etkili olan antibiyotik disklerde yerleştirilmiş ve etki alanları karşılaştırılmıştır.

2.2.10.1.2. PET Lif, 4-VP Aşılammış PET Lif, 4-VP Aşılammış ve Ag(I) Adsorbe Edilmiş PET Lifin Antibakteriyel Aktivitelerinin Karşılaştırılması

Katı besiyerine yayma yöntemi ile *S. aureus* ATCC 29213 ekimi yapılmış olan 3 ayrı petri kabına sırasıyla PET lif, 4-VP aşılammış PET lif, 4-VP aşılammış ve Ag(I) adsorbe edilmiş PET lif disk haline getirilerek yerleştirilmiş ve antibakteriyel aktiviteleri karşılaştırılmıştır.

2.2.11. Sıvı Besiyerinde Antibakteriyel Aktivite Belirleme Çalışması

2.2.11.1. Erlen testi

Erlen testi antimikrobiyal maddelerin kinetiği üzerine ayrıntılı bilgi vermektedir. Tampon, büyüme ortamı veya gıda gibi sıvı ortama hedef mikroorganizma ve antimikrobiyal içeren polimer yerleştirilir ve karıştırılan ortamda inkübasyona bırakılır. Bu yöntemle mikroorganizmaların büyüme hızındaki azalma ölçülür. Ayrıca tampon içerisinde yapılan testlerde polimerlerin antimikrobiyal aktiviteleri hakkında da bilgi edinilmektedir [39].

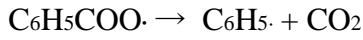
2.2.11.1.1. Farklı Derişimlerde Ag(I) Adsorbe Edilmiş PET Liflerin Sıvı Besiyerinde Üreme Eğrilerinin Belirlenmesi

Sıvı besiyeri olarak nutrient broth kullanılmış ve *S. aureus* ATCC 29213 kültürlerinden 100 µl örnek alınarak, 100 ml nutrient broth içine ekim yapılmıştır. Bu şekilde 3 kontrol (içinde lif bulunmayan), 3'er adette 3 farklı derişimde Ag(I) adsorbe edilmiş 0,1 g liflerin içine atıldığı toplam 12 adet kültür 37°C'de çalkalamalı olarak inkübe edilmiştir. İlk 2 ölçüm 0. ve 3. saatlerde daha sonraki ölçümler her 6 saatte bir, OD(Optic Density) 600 nm'de, spektrofotometre ile alınarak üreme eğrisi çizilmiştir.

3.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

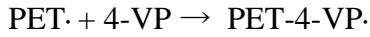
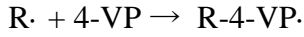
3.1. Aşılama Mekanizması

PET'in polimer zincirleri üzerinde radikal başlatıcı ile aktif merkezler oluşturulduktan sonra bu aktif merkezlere polimer zincirlerinin yan dallar şeklinde bağlanması ile gerçekleşen aşılamanın mekanizması aşağıdaki gibi modellenmiştir. Benzoil peroksitin termal olarak parçalanması ile aşağıdaki radikaller oluşabilir.



$C_6H_5COO\cdot$ ve $C_6H_5\cdot$ radikalleri polimerizasyon ortamında PET üzerinde aktif merkezler oluşturur [40,41].

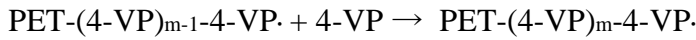
$C_6H_5COO\cdot$ ve $C_6H_5\cdot$ radikalleri ayrıca 4-VP'nin homopolimerizasyonlarını da başlatır.



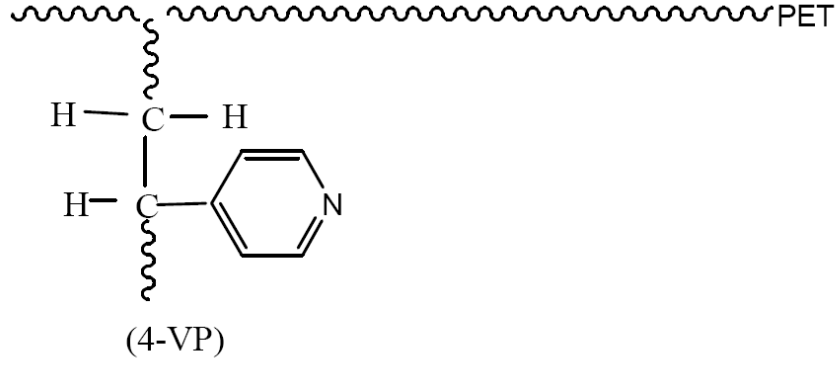
4-VP monomerlerinin homopolimeri oluşur:



PET radikallere monomer ilavesiyle aşı kopolimer oluşur:



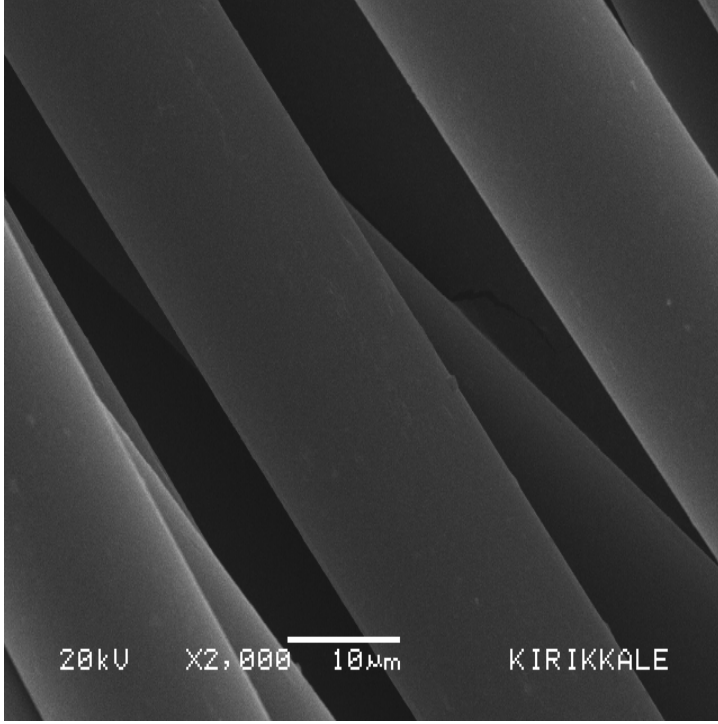
Daha sonra PET-P \cdot radikallerinin sonlanmasıyla PET aşı kopolimer oluşmuştur. Oluşan aşı kopolimerlerin formülü Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



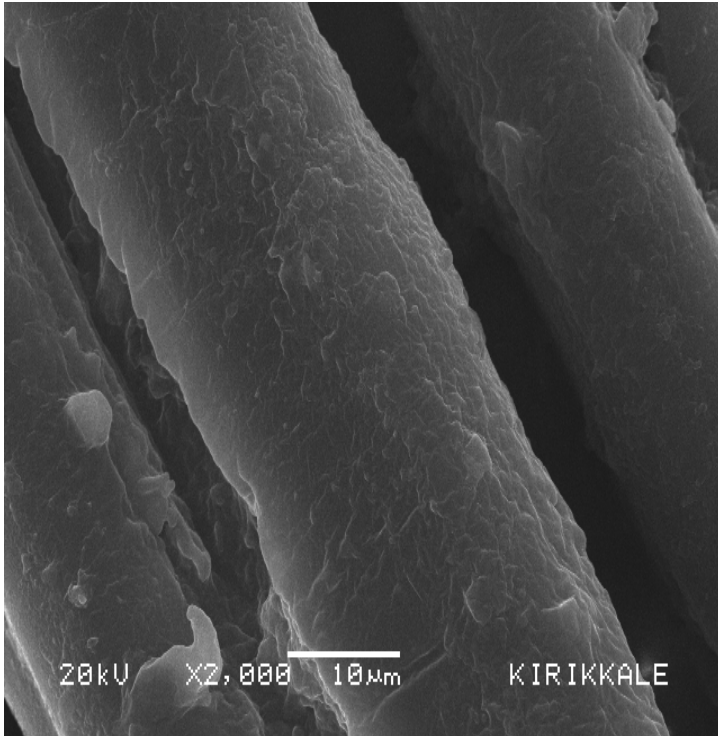
Şekil 3.1. 4-VP monomeri aşılannış PET lif

3.2.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

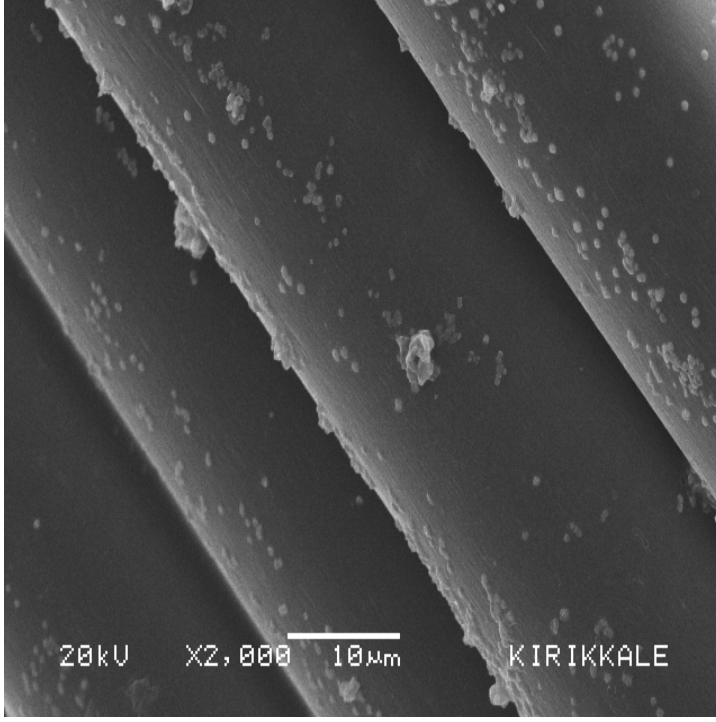
PET lifler (Şekil 3.2), 4-VP aşılannış PET lifler (Şekil 3.3), 4-VP aşılannış ve Ag(I) adsorbe edilmiş PET liflerin (Şekil 3.4) taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları gösterilmiştir. SEM fotoğrafları incelendiğinde aşılannmamış PET lifin yüzeyinin (Şekil 3.2) düz, pürüzsüz ve homojen olduğu görülmüştür. Aşılannmış zincirlerin PET lifleri kapladığı (Şekil 3.3) ve heterojen bir yüzeye sahip olduğu görülmüştür. Aşılannmış ve Ag(I) adsorbe edilmiş (Şekil 3.4) lif yüzeyinde metalin kümeler halinde adsorbe olduğu görülmektedir. SEM fotoğrafları aşılamanın ve adsorpsiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 3.2. PET lif SEM fotoğrafı



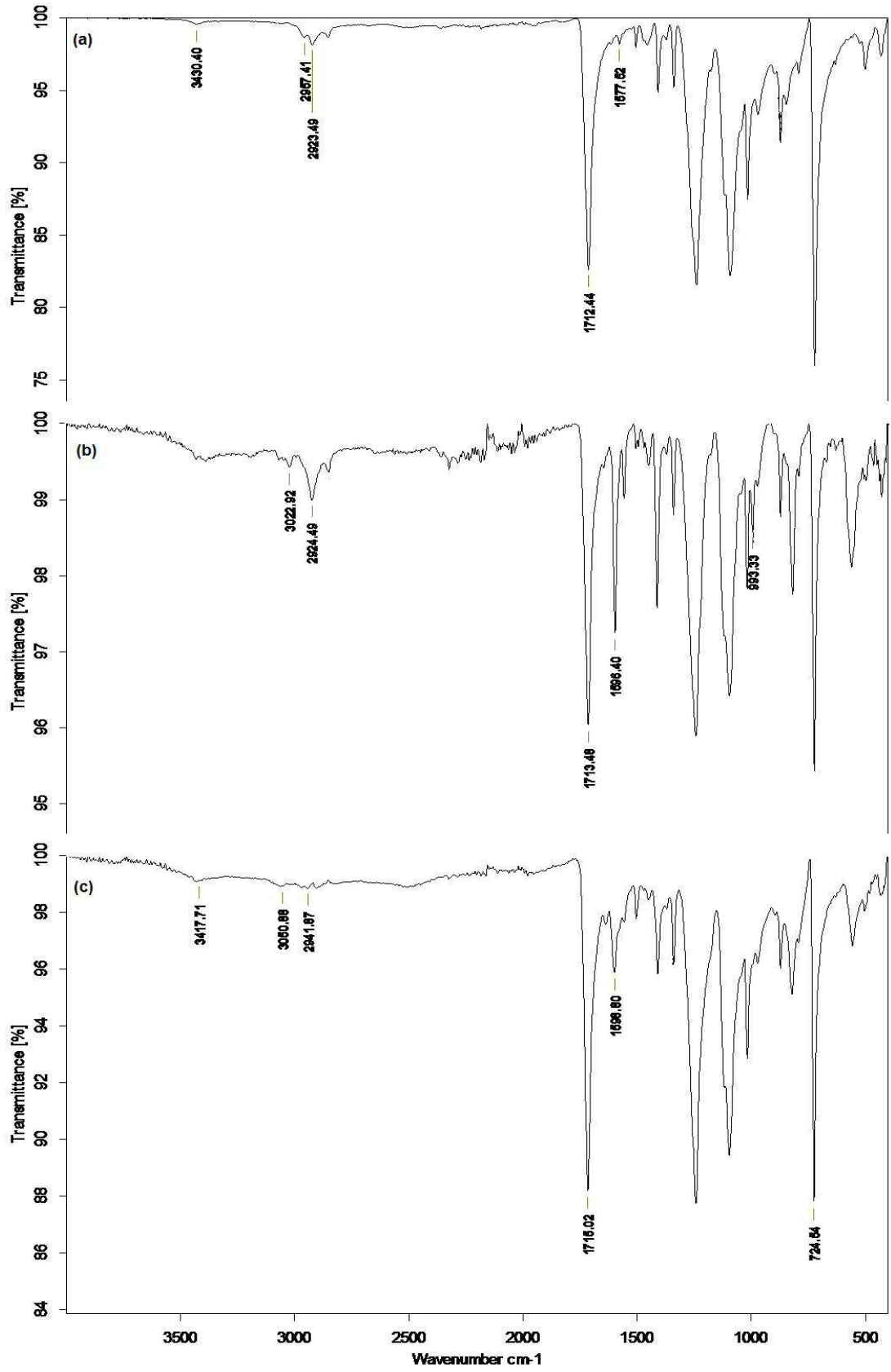
Şekil 3.3. 4-VP aşılammş PET lif SEM fotoğrafı



Şekil 3.4. 4-VP aşılantmış Ag(I) adsorbe edilmiş PET lif SEM fotoğrafı

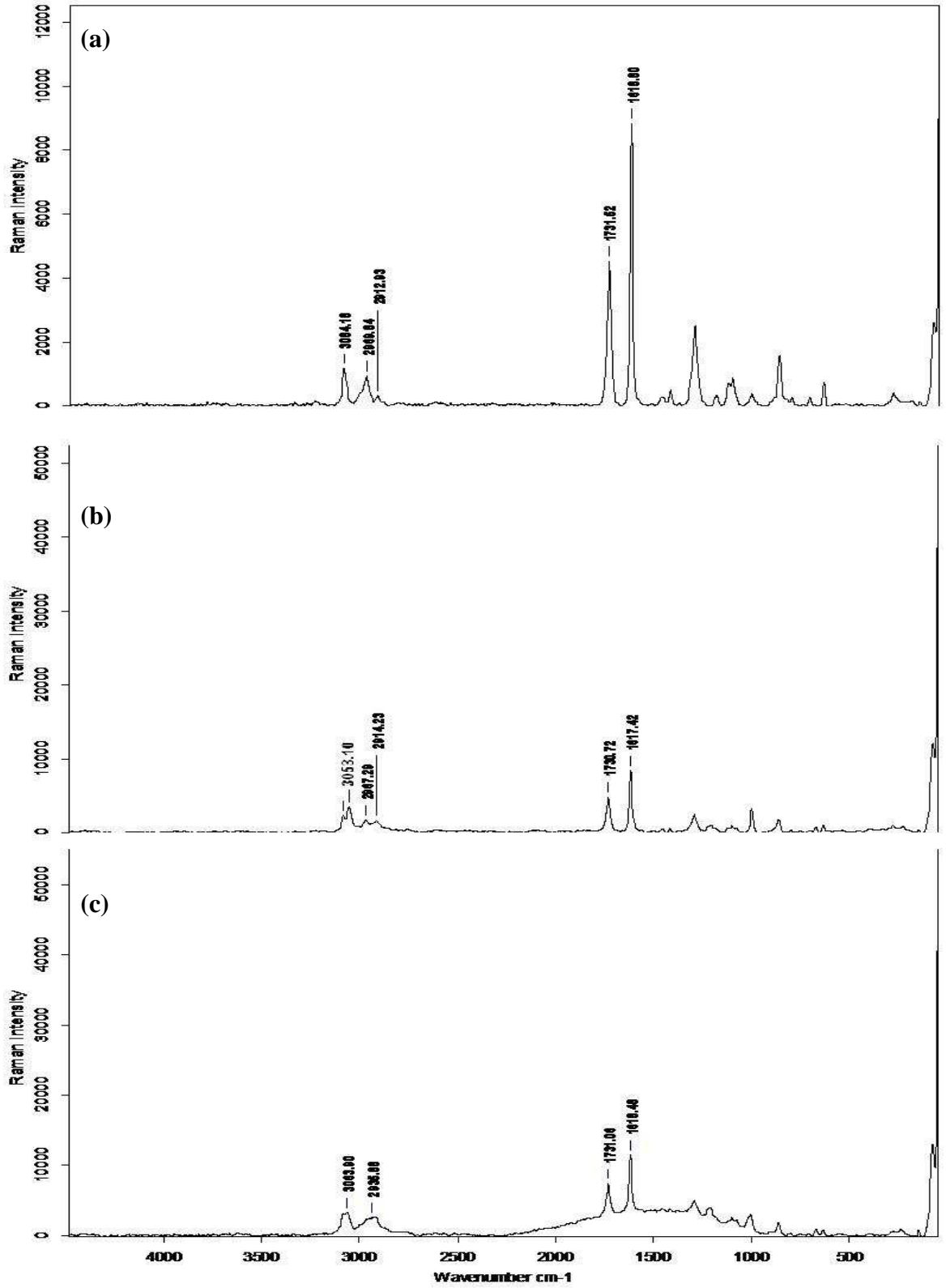
3.3. FTIR Analizi

PET lifler, 4-VP aşılantmış PET lifler, 4-VP aşılantmış ve Ag(I) adsorbe edilmiş PET liflerin FTIR spektrumu alınarak Şekil 3.5.a, 3.5.b ve 3.5.c'de gösterilmiştir. Aşılantmamış PET lifin FTIR spektrumunda 3430 cm^{-1} PET lifin yapısındaki karboksilik asitteki O-H gerilimini göstermektedir. Yine aşılantmamış PET lifin spektrumunda 2957 cm^{-1} ve 2923 cm^{-1} sırasıyla asimetric ve simetric C-H gerilimlerini, 1712 cm^{-1} C=O gerilimini ve 1577 cm^{-1} benzen halkasındaki aromatik C=C gerilimini göstermektedir. 4-VP aşılantmış PET lifin spektrumunda görülen 1596 cm^{-1} piridinde bulunan C=N gerilmesinden, 993 cm^{-1} ise 4-vp'de vinilin uç grupta olmasından kaynaklanan piki göstermektedir [42]. 1600 cm^{-1} 4-vp'nin karakteristik pikidir. 1000 cm^{-1} ile 1350 cm^{-1} değerleri arasında gözlenen pikler aromatik C-H bağlarını göstermektedir [43]. FTIR spektrumları ana polimer iskeletine bağlı yan dalların buldukları noktaları belirlemeye yeterli değildir. Aşılama çalışmalarında FTIR spektrumları destekleyici veri olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.5. FTIR spektrumu a)PET lif b)4-VP Aşılanmış PET lif c)4-VP aşılanmış Ag(I) adsorbe edilmiş PET lif

3.4. RAMAN

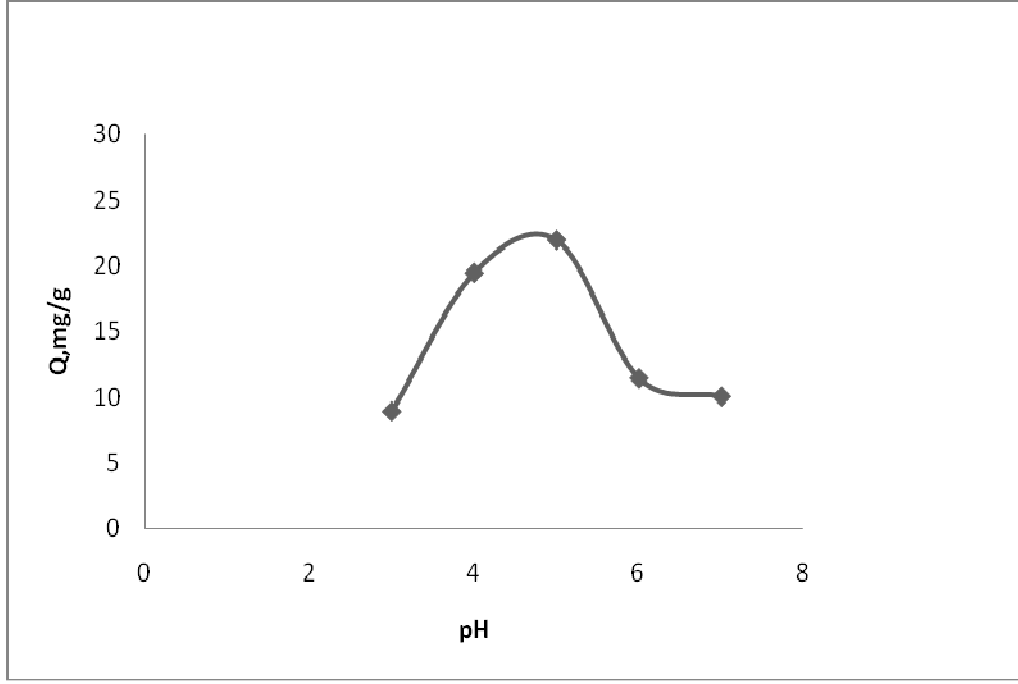


Şekil 3.6. Raman spektrumu a)PET lif b)4-VP Aşılanmış PET lif c)4-VP aşılanmış Ag(I) adsorbe edilmiş PET lif

PET lifler, 4-VP aşılammış PET lifler, 4-VP aşılammış ve Ag(I) adsorbe edilmiş PET liflerin Raman spektrumu alınarak Şekil 3.6.a, 3.6.b ve 3.6.c'de gösterilmiştir. Raman spektroskopisi IR'nin tamamlayıcısıdır ve IR'de gözlenemeyen bazı zayıf titreşimler burada gözlenebilmektedir. Değerlendirmeleri IR ile benzerdir. Aşılammış PET lifin Raman spektrumunda 3084 cm^{-1} =C-H bağı saçılması, 2969 cm^{-1} ve 2912 cm^{-1} sırasıyla asimetrik ve simetrik C-H bağı saçılmalarını, 1731 cm^{-1} ise esterde bulunan C=O bağı saçılmasını gösterir. Ayrıca yine aşılammış PET lifte 1618 cm^{-1} benzen halkasındaki aromatik C=C bağı saçılmasını göstermektedir. 4-VP aşılammış PET lifin spektrumunda görülen 1617 cm^{-1} piridinde bulunan C=N bağı saçılmasından kaynaklanır. Aşılama çalışmalarında Raman spektrumları da destekleyici veri olarak gösterilmektedir.

3.5. Adsorpsiyon Üzerine pH'ın Etkisi

pH'ın 4-VP-g-PET liflerin Ag(I) adsorpsiyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Ag(I) metalinin adsorpsiyonuna pH'ın etkisi 3-7 aralığında incelenmiştir. Şekil 3.7' deki sonuçlar pH değerlerinin metal iyonunun adsorpsiyonu üzerine etkisini göstermektedir. Şekil incelendiğinde Ag(I) iyonunun sulu çözeltisinde pH değeri arttıkça adsorpsiyon miktarında artış olduğu ve maksimum değere ulaştığı, daha sonraki pH değerlerinde ise azaldığı gözlenmiştir. %93 aşılammış PET lifler pH 5'te maksimum değerine ulaşmıştır. Maksimum adsorpsiyon değeri $21,94\text{ mg Ag(I)/g}$ olarak bulunmuştur. Literatürde Ag(I)'in adsorpsiyonuna pH'ın etkisi incelendiğinde maksimum adsorpsiyonun gözlendiği pH aralığı 4-6 olarak bulunmuştur [44]. Adsorpsiyon kapasitesi pH 5'in altında düşüktür. Çünkü PET lif üzerindeki aktif kenarlara tutunmada metal iyonları ve protonlar yarış halindedir [45,46]. pH'ın düşük olması nedeniyle artan H^+ konsantrasyonu PET lif üzerindeki aktif kenarlara tutunacak olan gümüş iyonlarını etkileyebilmektedir [44].



Şekil 3.7. 4-VP-g- PET lifler üzerine Ag(I) iyonlarının adsorpsiyonunun pH ile değişimi. (iyon derişimi=100 ppm; sıcaklık = 25°C; süre = 120 dak.; aşı yüzdesi = %93, Tampon çözelti Sitrik asit/NaOH)

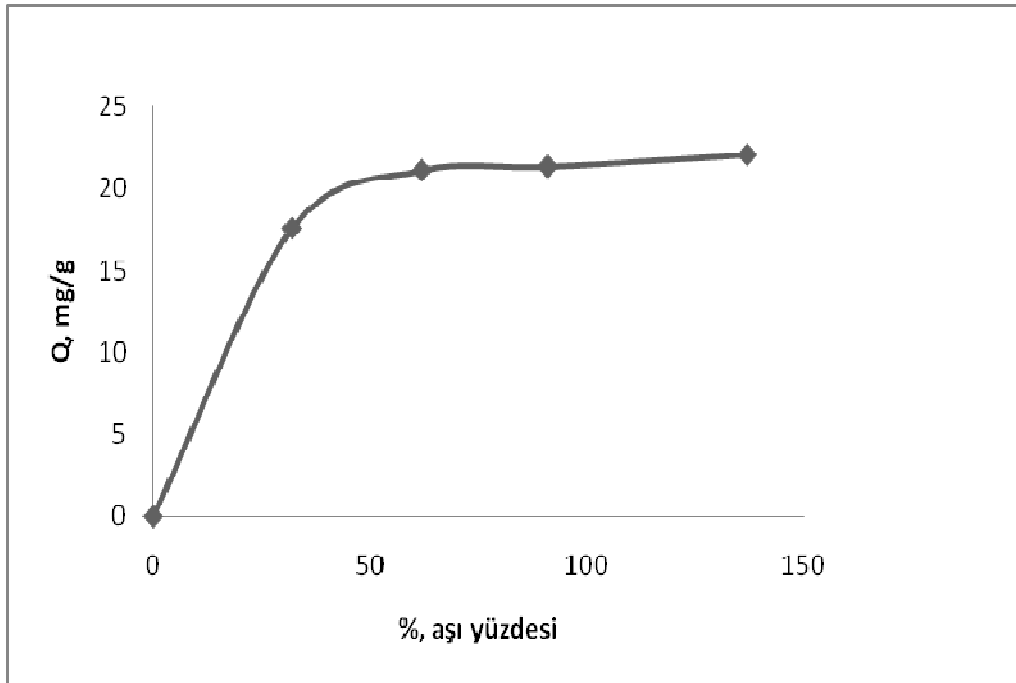
4-VP-g-PET lif üzerine çeşitli pH değerlerinde ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu elektrostatik çekim, iyon değişimi ve kimyasal reaksiyonlar gibi basamakları içeren bir mekanizma ile açıklanabilir. pH'ı düşük çözeltilerde, PET lif üzerindeki 4-VP gruplarının tamamına yakını protonlanarak pridinyum iyonu oluşur. Böylece adsorbent pH 3-4 aralığında baskın olan bir kompleks ile elektrostatik etkileşime girerek Ag(I) iyonunun adsorpsiyonunun gerçekleştiği düşünölmektedir. [47].

Optimum pH'da metal iyonları pridinyum ile koordine kovalent bağ oluşturarak kompleks meydana getirmektedir. Optimum pH'ın üstündeki pH'larda hidroksil iyonlarının artması sebebiyle ortamdaki metal iyonları hidroksil grupları ile etkileşmesi sonucu ortamdaki metal iyonlarının adsorpsiyonu azalmıştır [48].

3.6. Adsorpsiyon Üzerine Aşılama Yüzdesinin Etkisi

Diğer değişkenler sabit tutularak adsorplanan metal iyonu miktarı üzerine aşılama veriminin etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 3.8'de gösterilmiştir. Aşılama yüzdesinin artmasıyla adsorplanan iyon miktarının da arttığı gözlenmiştir. PET lifler

uygun fonksiyonel gruplar içermediğinden ağır metallerin adsorpsiyonu hemen hemen sifıra yakındır. Aşılama yüzdesinin artmasıyla PET lif yapısına yan polimerik zincirler halinde giren 4-VP fonksiyonel grup sayısını arttırdığından metal iyonlarının adsorplanma oranı da artmıştır. Böylece orijinal liflere göre aşılama miktarı arttıkça lifin adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. %62 aşı yüzdesinden sonra sabit değere ulaşmıştır. Maksimum adsorpsiyon değeri 22,08 mg Ag(I)/ g olarak bulunmuştur. Benzer sonuçlar 4-VP aşılama PET liflere Hg(II) iyonlarının adsorpsiyonuna aşılama yüzdesinin etkisi araştırılırken yapılan çalışmalarda kaydedilmiştir [48].

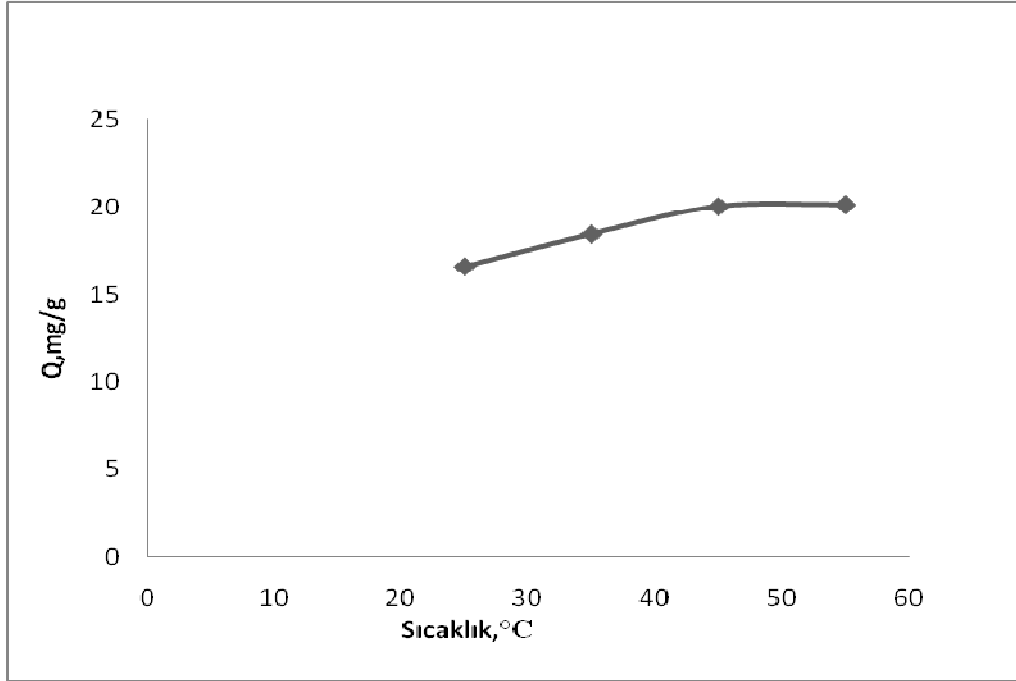


Şekil 3.8. 4-VP-g-PET lifler üzerine Ag(I) iyonlarının adsorpsiyonunun aşılama yüzdesi ile değişimi. (iyon derişimi=100 ppm; sıcaklık = 25°C; süre = 120 dak.; pH = 5)

3.7. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi

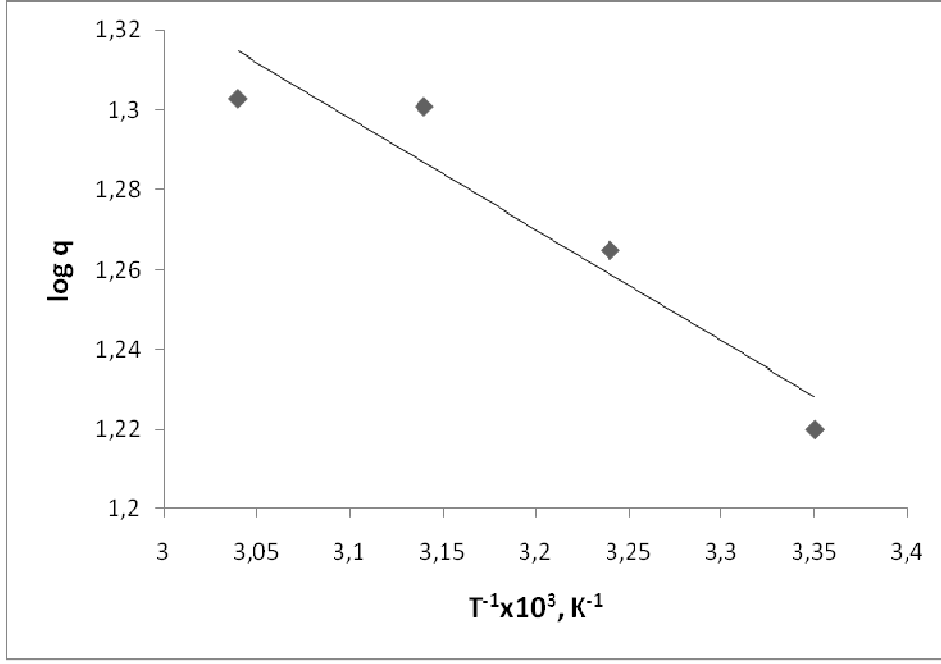
Diğer değişkenler sabit tutularak metal iyonunun adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 3.9’da gösterilmiştir. Sıcaklık arttıkça adsorplanan iyon miktarı da artmış maksimum değere ulaştıktan sonra sabit kalmıştır. Sıcaklığın artması ile lifin şişme yüzdesi artmış ve böylece metal

iyonlarının aşılınmış liflere difüzyonu kolaylaştığından dolayı adsorplanan metal iyon miktarı artmıştır [21]. Maksimum adsorpsiyon değeri 20.13 mg Ag(I)/ g olarak bulunmuştur.



Şekil 3.9. 4-VP-g-PET lifler üzerine Ag(I) iyonlarının adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi. (iyon derişimi=100 ppm; aşı yüzdesi= %86; süre = 120 dak.; pH = 5)

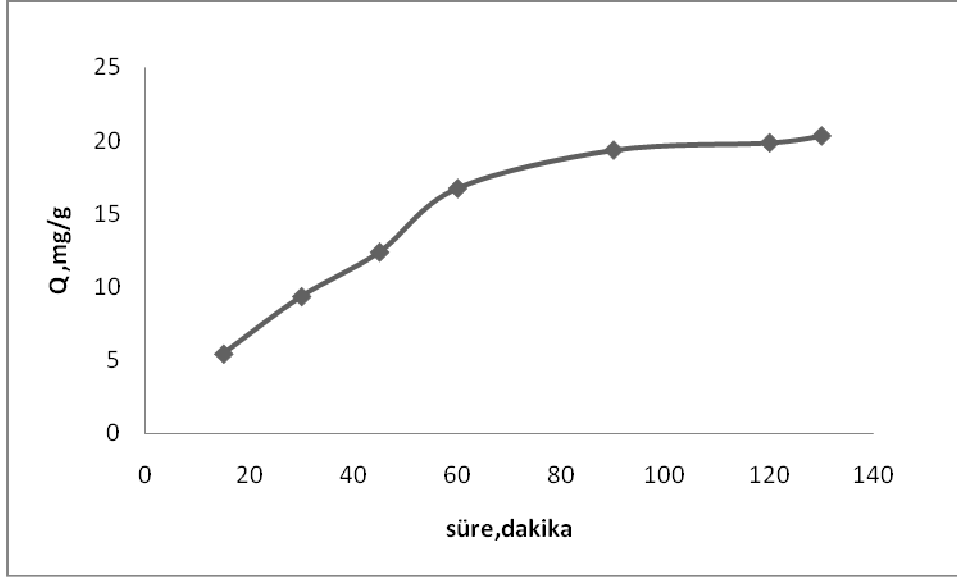
Ag(I) iyonları için Log q'ya karşı 1/T grafiği çizilmiştir ve Şekil 3.10'da gösterilmiştir. Doğrunun eğiminden Ag(I) iyonlarının adsorpsiyon aktivasyon enerjisi 5,32 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan adsorpsiyon aktivasyon enerjisi tipik bir kimyasal tepkime için gereken E_a (65-250 kJ/mol) ile karşılaştırıldığında oldukça küçük bir değerdedir. Bu sonuç ise Ag(I) metali iyonlarının 4-VP aşılınmış PET lifler tarafından adsorpsiyonunun kolayca gerçekleştiğini göstermiştir[49].



Şekil 3.10. Ag(I) iyonunun Log q, 1/T grafiği

3.8. Adsorpsiyon Üzerine Sürenin Etkisi

Diğer tüm değişkenler sabit tutularak belirli zaman aralıklarında örnekler alınmış ve metal adsorpsiyonu ölçülmüştür. Süre arttıkça metal adsorpsiyonunun arttığı, 90 dakikadan sonra adsorpsiyon değerinin sabit kaldığı gözlemlenmiştir. Sonuçlar Şekil 3.11'de gösterilmiştir. Maksimum adsorpsiyon değeri 20,3 mg Ag(I)/ g olarak bulunmuştur.



Şekil 3.11. 4-VP-g-PET lifler üzerine Ag(I) iyonlarının adsorpsiyonunun süre ile değişimi. (iyon derişimi=100 ppm; aşı yüzdesi= %98; sıcaklık =25°C; pH = 5)

3.9. Kinetik Çalışması

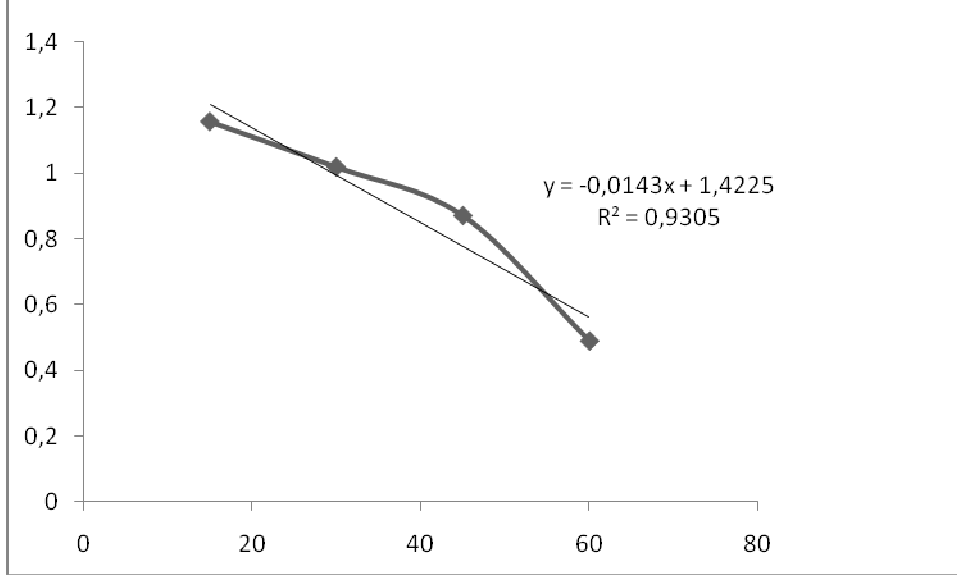
Adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak için birinci derece adsorpsiyon ve ikinci derece adsorpsiyon modelleri dinamik deneysel verileri test etmek için kullanılmıştır. Adsorpsiyona sürenin etkisi çalışmalarındaki veriler kullanılarak çeşitli hız denklemlerine göre hız grafikleri çizilmiştir. Bu grafiklerin doğrularının lineerliklerinden (R^2) ve adsorplanan madde miktarının deneysel ve bu eşitliklerden bulunacak teorik değerlerinin uyumluluğundan, adsorpsiyonun kaçınıcı dereceden yürüdüğüne karar verilmiştir. Adsorpsiyonun uyduğu hız eşitliğinden de adsorpsiyon hız sabiti hesaplanmıştır.

Birinci dereceden hız eşitliği [50];

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log} q_e - \left(\frac{k_1}{2.303} \right) t \quad (3.1)$$

q_t herhangi bir zamandaki adsorplanan iyon miktarı (mg adsorplanan iyon miktarı /g adsorban), q_e dengede adsorplanan madde miktarı ve k_1 hız sabitidir (dak^{-1}). Eşitliğe

göre, Log (q_e-q_t)'ye karşı t grafiği çizilerek Şekil 3.12'de gösterilmiştir. k₁ değeri doğrunun eğiminden hesaplanmıştır. Teorik adsorplanan madde miktarı q_e, teorik doğrunun kesim noktasından hesaplanmış ve Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

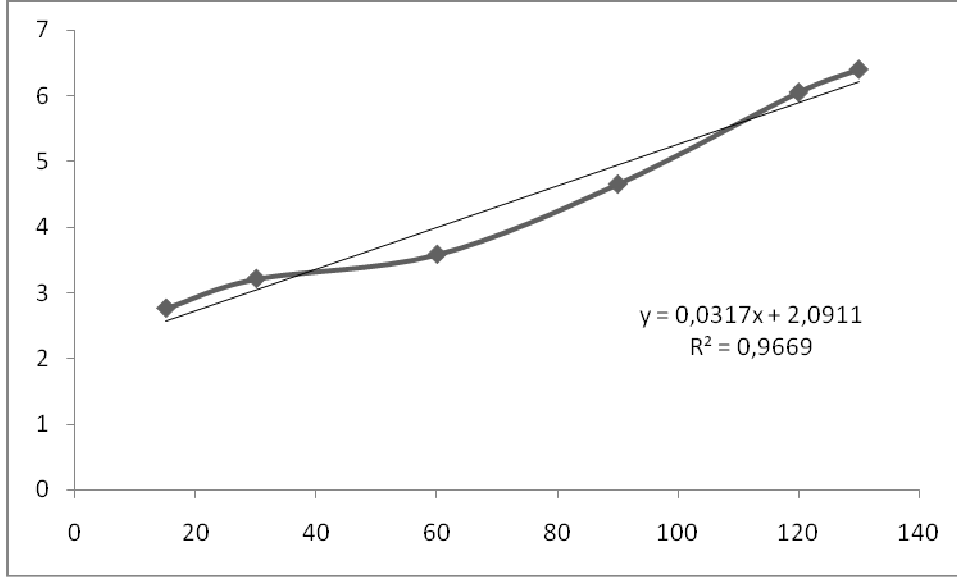


Şekil 3.12. Log (q_e-q_t)'ye karşı t grafiği (Birinci Derece Hız Denklemi)

İkinci dereceden hız eşitliği [51];

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.2)$$

k₂ (g dak⁻¹ mg⁻¹) hız sabiti. t/q_t'ye karşı t grafiği çizilmiş ve Şekil 3.13'de gösterilmiştir. Elde edilen doğrunun eğiminden q_e, teorik ve kesim noktasından k₂ hesaplanmış ve Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.13. t/q_t 'ye karşı t grafiği (İkinci Derece Hız Denklemi)

Çizelge 3.1. Birinci derece ve ikinci derece hız sabitleri

Metal	Birinci Derece Hız Sabitleri				İkinci Derece Hız Sabitleri		
	q _e (deney) (mg g ⁻¹)	k ₁ (dak ⁻¹)	q _e (teorik) (mg g ⁻¹)	R ²	k ₂ (g mg ⁻¹ dak ⁻¹)	q _e (teorik) (mg g ⁻¹)	R ²
Ag(I)	19,82	0,033	26,45	0,930	0,0007	25,18	0,966

Çizelge 3.1 incelendiğinde Ag(I) iyonları için ikinci derece hız eşitliğinden çizilen doğruların regresyon sayıları, birinci derece hız eşitliğinden çizilen doğruların regresyon sayısından daha büyüktür. Ayrıca ikinci derece hız eşitliğinden hesaplanan teorik q değerleri deneysel q değerleri ile daha iyi uyum göstermiştir.

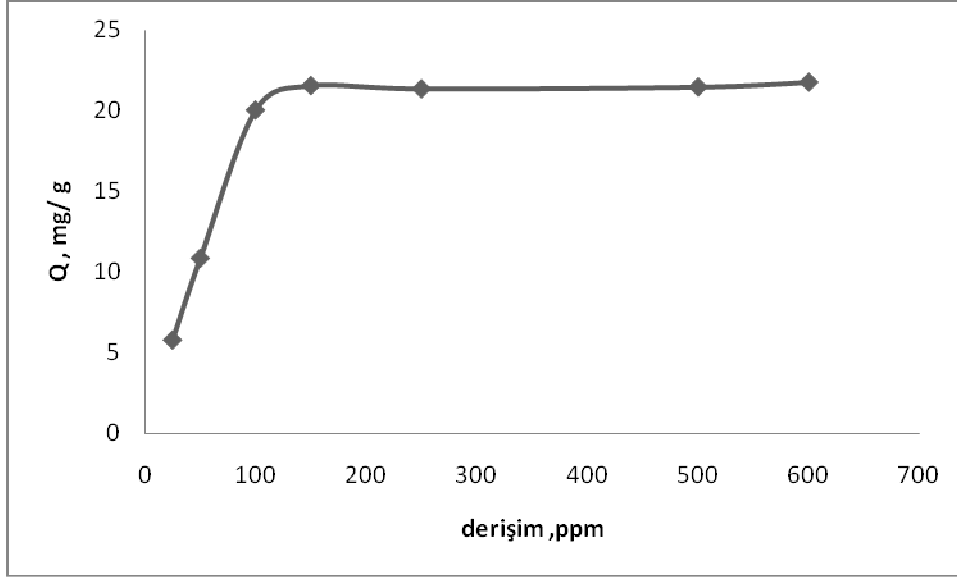
Bir çözeltide bulunan iyonun adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır [52].

1. Sıvı fazda bulunan metal iyonları, PET lifi kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olmuştur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hızda karıştırıldığı için çoğunlukla ihmal edilmiştir.
2. Film tabakasına gelen metal iyonları buradaki durgun kısımdan geçerek lifin yüzeyine doğru ilerlemiştir.
3. Sonra adsorbanın lifsi yapısında hareket etmiş adsorbsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerlemiştir.
4. En son olarak da iyonların aşılınmış lifin iç yüzeyine tutunması meydana gelmiştir (sorpsiyon).

Adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Ancak çalışmada çalkalayıcı kullanıldığından, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artmıştır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. Basamaklar hız belirleyicidir. 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğunu söyleyebiliriz.

3.10. Adsorpsiyona İyon Başlangıç Derişiminin Etkisi

Metal adsorpsiyonunun Ag(I) iyonunun başlangıç derişimine bağlı değişimi Şekil 3.14'de gösterilmiştir. Ag(I) iyonu konsantrasyonu arttıkça adsorplanan Ag(I) miktarda artmaktadır. Bu artış Ag(I) iyonu derişimi 150 ppm oluncaya dek devam etmekte bu değerden sonra adsorplanan Ag(I) miktarında önemli bir değişim olmamaktadır. Bu plato değeri PET lif örneklerinde metal iyonlarıyla bağlantı yapan aktif uçların doygunluğa yani maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaştığını göstermektedir [44]. Maksimum adsorpsiyon değeri 21,75 mg Ag(I)/ g olarak bulunmuştur. Literatürde Ag(I) adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalarda başlangıç iyon derişimi 120 ppm'de plato değerine ulaşmıştır [44].



Şekil 3.14. 4-VP-g-PET lifler üzerine Ag(I) iyonlarının adsorpsiyonunun iyon başlangıç derişimi ile değişimi. (süre=120 dk; aşı yüzdesi= %98 ; sıcaklık =25°C; pH = 5)

3.11. Adsorpsiyon İzotermi

İki önemli adsorpsiyon izoterm modeli vardır. Bunlardan birincisi Freundlich izotermidir. Adsorplanan madde miktarı ile derişimi arasındaki ilişkiyi [53];

$$Q_e = KF C_e^{1/n} \quad (3.3)$$

aşağıdaki bağıntı ile açıklamıştır. Bu eşitlikten,

$$\text{Log } Q_e = \text{Log } KF + 1/n \text{Log } C_e \text{ göre,}$$

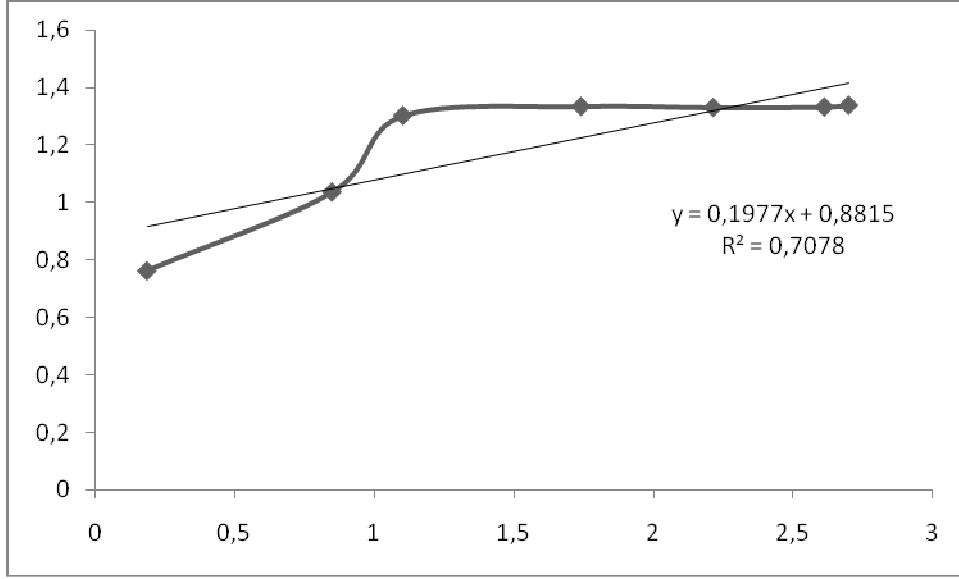
Log Q_e 'ye karşı Log C_e grafiği Şekil 3.15'de gösterilmiştir. Elde edilen doğrunun eğiminden bağlanma sabiti n ve doygunluk kapasitesi KF (mg g^{-1}) kesim noktasından hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.2'de gösterilmiştir. Eşitlikte;

Q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

KF : Freundlich adsorpsiyon kapasitesi

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L)

n : Freundlich adsorpsiyon yoğunluğu

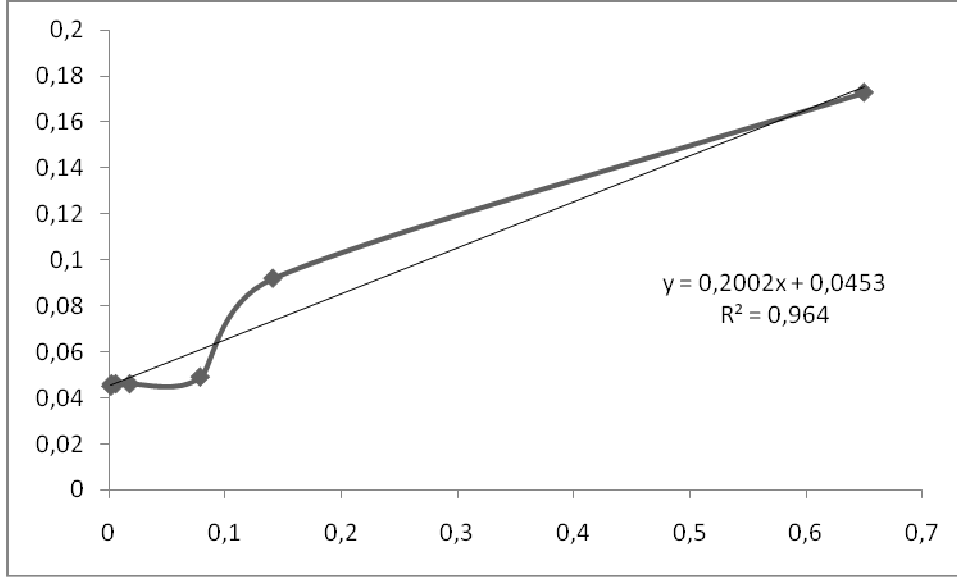


Şekil 3.15. Log Qe'ye karşı Log Ce grafiği (Freundlich İzotermi)

İkinci adsorpsiyon izotermi Langmuir tarafından tanımlanmıştır [54];

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{C_e K_b K_s} + \frac{1}{K_s} \quad (3.4)$$

1/Qe değerinin, 1/Ce değerine göre değişimi grafiğe çizilmiş ve Şekil 3.16'da gösterilmiştir. Ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla 1/KbKs ve 1/Ks sabitlerinin değerini vermiştir. Burada Kb, adsorpsiyon bağlanma sabiti, Ks ise doyumluk kapasitesidir. Ce ve Qe ise, sırasıyla denge durumunda çözültide kalan ve adsorblanan miktarlardır. Sonuçlar Çizelge 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.16. Langmuir İzotermi ($1/Q_e$ 'ye karşı $1/C_e$ grafiği)

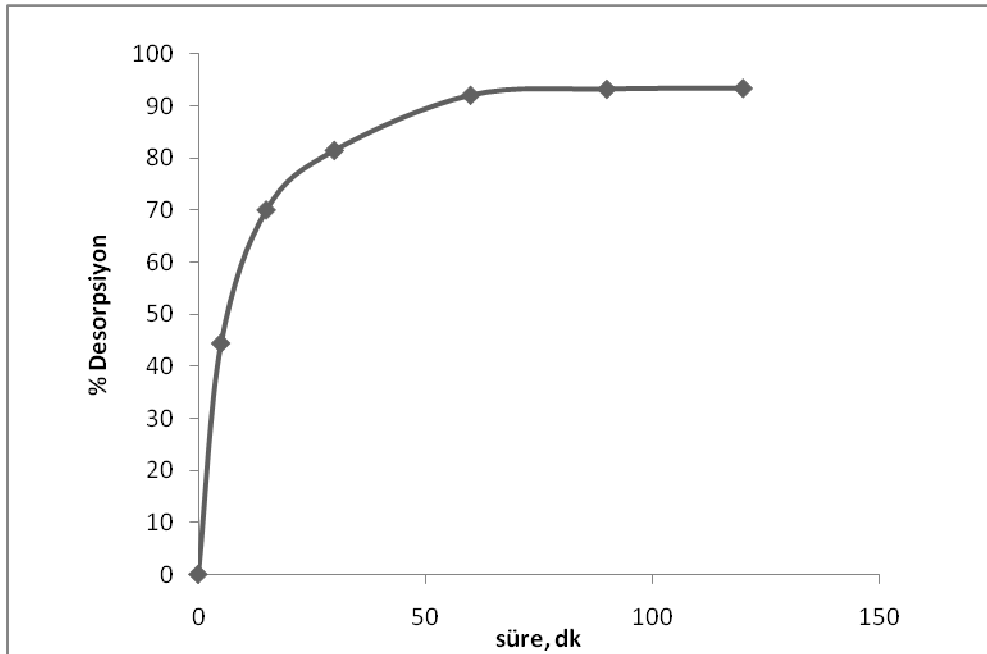
Çizelge 3.2 Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri.

Metal	Freundlich izoterm parametreleri		Langmuir izoterm parametreleri		
	K_F (mg g^{-1})	R^2	K_s (mg g^{-1})	K_b (L m^{-1})	R^2
Ag(I)	7,612	0,7078	22,07	0,226	0,964

İzoterm doğrularının regresyon katsayılarından (R^2) adsorpsiyonun hangi izoterme uyduğu belirlenmiştir. İki izoterm regresyon katsayıları karşılaştırıldığında Ag(I) iyonu için Langmuir regresyon katsayısı Freundlich regresyon katsayısına göre 1'e daha yakın olmasından dolayı Langmuir izotermi en uygun model olarak görülmüştür.

3.12. Desorpsiyon

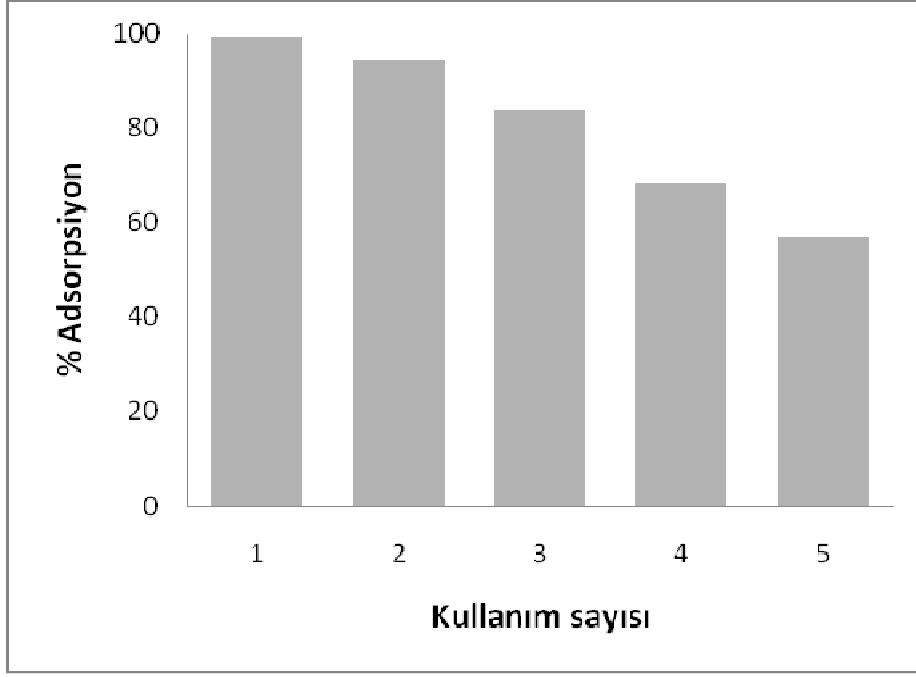
Ag(I) iyonlarının zamana karşı desorpsiyon çalışması yapılmıştır ve sonuçlar Şekil 3.17'de gösterilmiştir. Adsorbe edilmiş metal iyonları 60 dakikada oda sıcaklığında 25 ml 1M HNO₃ karışımı ile kolayca desorbe edilmiştir [55]. Şekillerden de anlaşılacağı üzere metal iyonlarının desorpsiyonu hızlı bir şekilde olup kısa sürelerde tamamlanmıştır. Desorpsiyon oranının yüksek ve hızlı olması önerilen adsorpsiyon mekanizmasını desteklemiştir. Bu desorpsiyon sonucu, 4-VP aşılınmış PET liflerin tekrar kullanılabilirliği sonucunu ortaya çıkarmıştır.



Şekil 3.17. 4-VP aşılınmış PET lif üzerine adsorbe olmuş Ag(I) iyonların desorpsiyonu (sıcaklık = 25°C; aşı verimi = %108; iyon derişimi =100ppm)

3.13. 4-VP Aşılınmış PET liflerin Tekrar Kullanımı

4-VP aşılınmış PET liflerin tekrar kullanımı incelenmiş ve sonuçlar Şekil 3.18'de gösterilmiştir. 4-VP-g-PET lifleri 5 kez kullanılmış ve 3. kullanımda adsorpsiyon kapasitesinde yaklaşık %15 bir azalma gözlenmiştir.



Şekil 3.18. 4-VP aşılanmış PET liflerin tekrar kullanımı

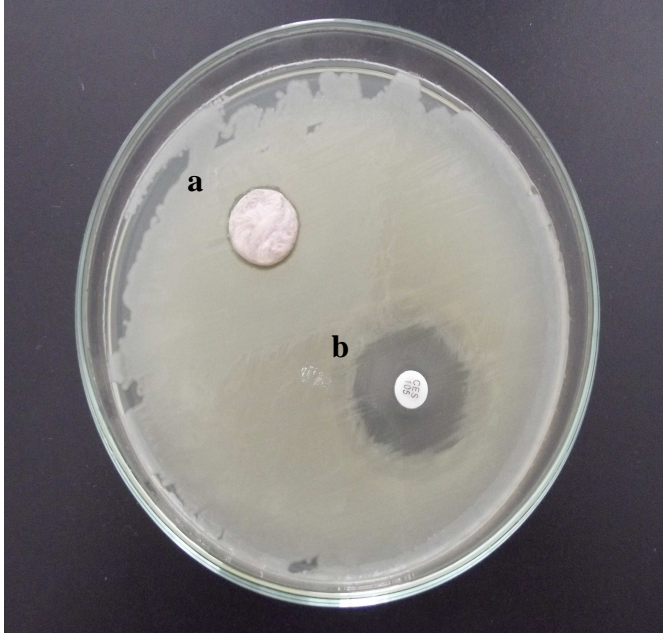
(sıcaklık = 25°C; aşı verimi = %118; [Ag(I)] = 100 ppm)

3.14. Antibakteriyel Test Sonuçları

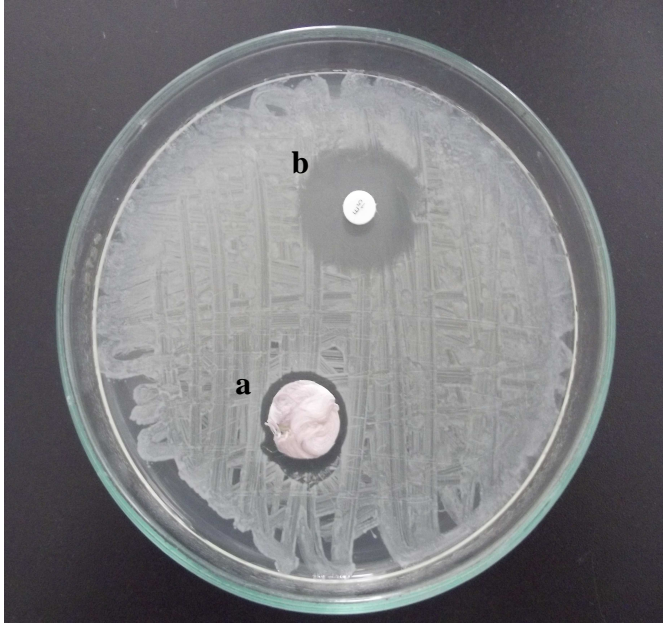
3.14.1. Katı Besiyerinde Antibakteriyel Özellik Belirleme Çalışması

3.14.1.1. Ag(I) Adsorbe Edilmiş Liflerin 3 Bakteri Üzerinde Antibakteriyel Aktivitesinin Belirlenmesi

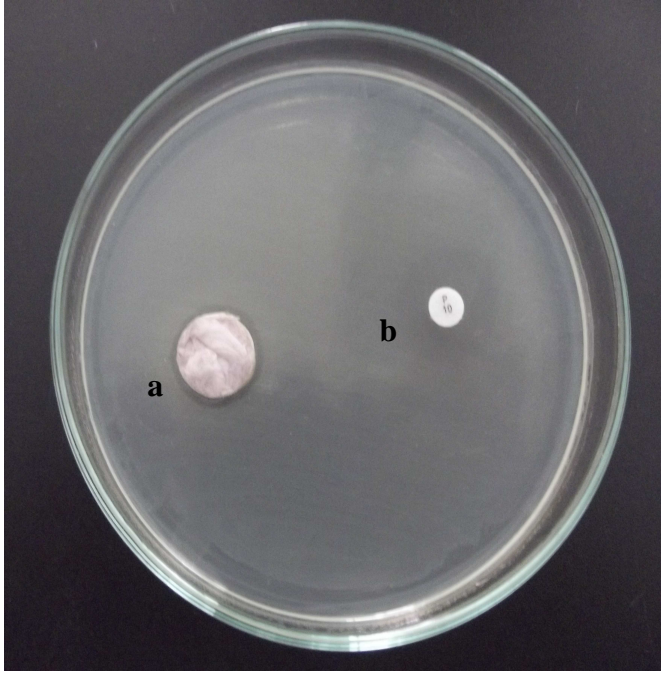
Ag(I) adsorbe edilmiş PET liflerin *S. aureus* ATCC 29213, *P. aureginosa* ATCC 27853, *E. coli* ATCC 25922 bakterileri üzerinde antibakteriyel etkiye sahip olduğu Agar Difüzyon Test Metodu kullanılarak incelendi ve liflerin 3 bakteriye karşı antibakteriyel özellik gösterdiği besiyerinde lifler etrafında oluşan inhibisyon alanlarına bakılarak saptandı. İnhibisyon çapları *E. coli* ATCC 25922 için şekil 3.19’da, *S. aureus* ATCC 29213 için şekil 3.20’de ve *P. aureginosa* ATCC 27853 için şekil 3.21’de gösterilmiştir.



Şekil 3.19. 4-VP aşılantısı Ag(I) adsorbe edilmiş PET lif (a) ve sefrozon(CES) Antibiyotiğinin (b) *E. coli* ATCC 25922 ekimi yapılmış katı besiyeri üzerine yerleştirilmesi (Aşılama yüzdesi :% 118, Ag(I) derişimi:100 ppm)



Şekil 3.20. 4-VP aşılantısı Ag(I) adsorbe edilmiş PET lif (a) ve eritromisin antibiyotiğinin (b) *S. aureus* ATCC 29213 ekimi yapılmış katı besiyeri üzerine yerleştirilmesi (Aşılama yüzdesi:% 118, Ag(I) derişimi:100 ppm)



Şekil 3.21. 4-VP aşılantı Ag(I) adsorbe edilmiş PET lif (a) ve penisilin antibiyotiğinin (b) *P. aureginosa* ATCC 27853 ekimi yapılmış katı besiyeri üzerine yerleştirilmesi (Aşılama yüzdesi : % 118, Ag(I) derişimi: 100 ppm)

Besiyerlerine 13 mm çapındaki diskler emdirilmiştir ve besiyerinde üreme olduktan sonra ölçülen disk çapları Çizelge 3.3’de verilmiştir. Ayrıca antibiyotik disklerin zon çapları da Çizelge 3.4’de verilmiştir. PET lif ve antibiyotiklerin zon çapları karşılaştırıldığında antibiyotiklerin *S. aureus* ATCC 29213 ve *E. coli* ATCC 25922 için daha yüksek inhibisyon çapına sahip olduğu *P. aureginosa* ATCC 27853 için zon çaplarının eşit olduğu görülmüştür. PET liflerin disk çapları karşılaştırıldığında ise en yüksek inhibisyon çapının *S. aureus* ATCC 29213 ekimi yapılan petri kabında olduğu gözlenmiş ve sonraki çalışmalardaki testler için *S. aureus* ATCC 29213 bakterisi kullanılmıştır.

Çizelge 3.3. *E. coli* ATCC 25922, *S. aureus* ATCC 29213, *P. aureginosa* ATCC 27853 ekimi yapılmış katı besiyerlerindeki PET lifin zon çapları

Bakteri Türü	Zon Çapı(mm)
<i>E. coli</i>	15 mm
<i>S. aureus</i>	18 mm
<i>P. aureginosa</i>	17 mm

Çizelge 3.4. *E. coli* ATCC 25922, *S. aureus* ATCC 29213, *P. aureginosa* ATCC 27853 ekimi yapılmış katı besiyerlerindeki antibiyotiklerin zon çapları

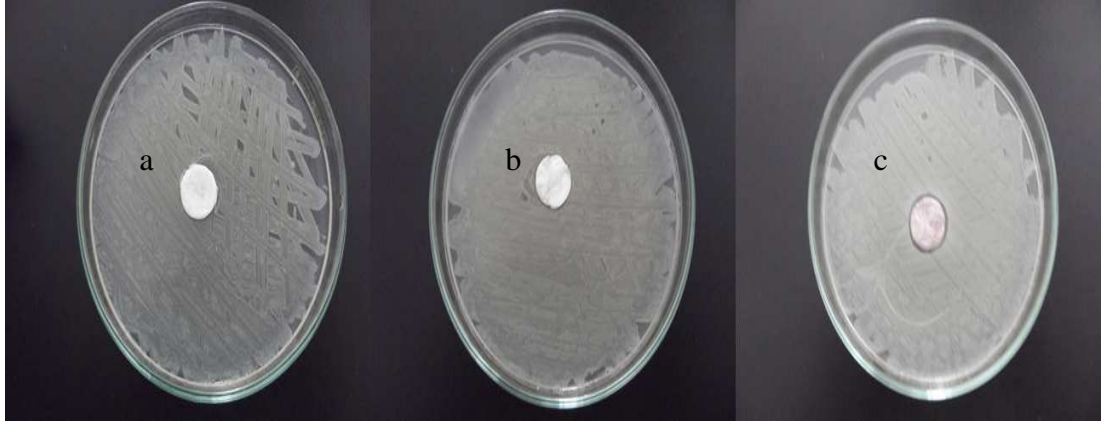
Antibiyotik	Zon Çapı(mm)
Sulbactam/CFP (CES) <i>E. coli</i>	21 mm
Erythromysin (E) <i>S. aureus</i>	23 mm
Penicilin (P) <i>P. aureginosa</i>	17 mm

Literatürde antibakteriyel etki çalışmalarını için çeşitli bileşikler sentezlenip antibakteriyel özellikleri *S. aureus*, *E. coli* ve *P. aureginosa* üzerinde test edilmiştir [56]. Yapılan bir çalışmada sentezlenen bileşiklerin *E. coli*, *S. aureus*, *Salmonella enteritidis* gibi bakterilere karşı antibakteriyel aktivitesi incelenmiş ve sentezlenen bütün bileşiklerin *S. aureus* bakterisine karşı daha aktif olduğu görülmüştür [57]. Gümüş iyonu içeren liflerin antimikrobiyal özellikleri test edildiğinde gümüş içerikli kumaşların *S. aureus* bakterisine karşı yüksek dayanıma sahip olduğu literatürde belirtilmektedir [58]. Gümüş içeren lifler yüksek antimikrobiyal etkiye sahiptir [59].

Agar difüzyon metodu antimikrobiyal madde olarak zeytin yaprağı özütü kullanılarak çapı 9 mm olan ve 0,6-3,6 mg ZYÖ/g içeren filmler üretilmiş ve *S. aureus* üzerinde test edilmiştir. *S. aureus* için inhibisyon zonu 16,57-26,60 mm aralığında bulunmuştur [60].

3.14.1.2. PET Lif, 4-VP Aşılanmış PET Lif, 4-VP Aşılanmış ve Ag(I) Adsorbe Edilmiş PET Lifin Antibakteriyel Aktivitelerinin Karşılaştırılması

Katı besiyerine yayma yöntemi ile *S. aureus* ATCC 29213 ekimi yapılmış ve 3 ayrı petri kabına sırasıyla PET lif (Şekil 3.22.a), 4-VP aşılanmış PET lif (Şekil 3.22.b), 4-VP aşılanmış ve Ag adsorbe edilmiş PET lif (Şekil 3.22.c) disk haline getirilerek yerleştirilmiş ve antibakteriyel aktiviteleri karşılaştırılmıştır. PET lif ve 4-VP aşılanmış PET liflerde besiyerinde diskler etrafında zon oluşumu görülmemiştir. 4-VP aşılanmış ve Ag(I) adsorbe edilmiş PET Lif besiyerinde inhibisyon alanı oluşturmuş ve antibakteriyel etkiye sahip olduğu saptanmıştır. Böylece antibakteriyel etkiye sahip olan esas ajanın Ag(I) olduğu belirlenmiştir.

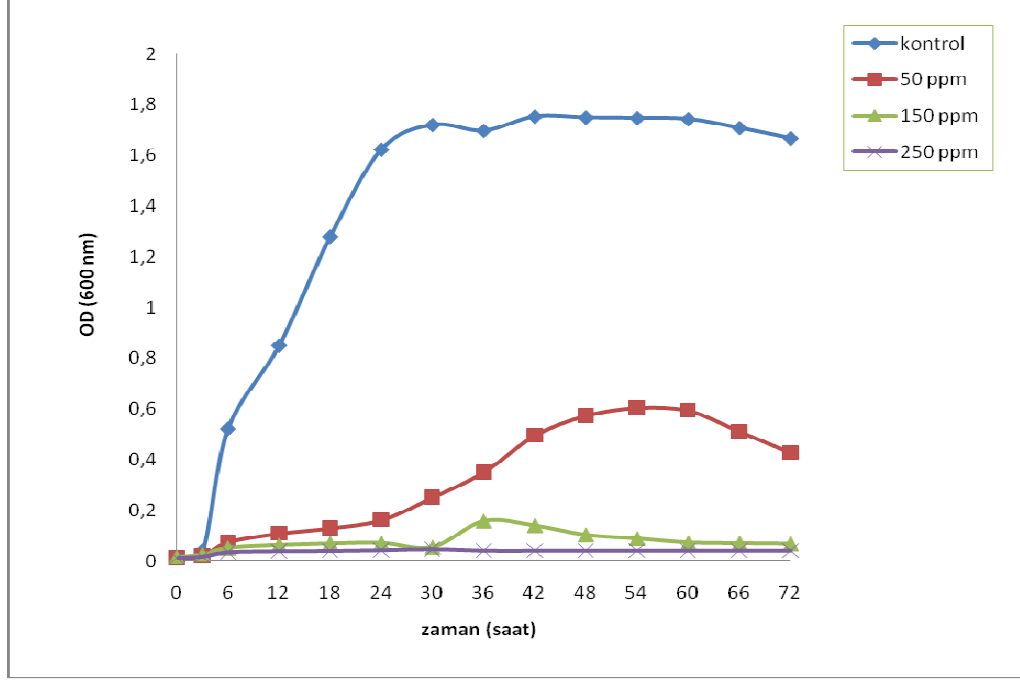


Şekil 3.22. a) PET Lif b) 4-VP Aşılanmış PET Lif c) 4-VP Aşılanmış Ag(I) Adsorbe Edilmiş PET Lif

3.14.2. Farklı Derişimlerde Ag(I) Adsorbe Edilmiş PET Liflerin Üreme Eğrilerinin Belirlenmesi

S. aureus ATCC 29213 bakterisinin 4-VP aşılanmış Ag(I) adsorbe edilmiş PET lifin farklı derişimlerinde (50 ppm, 150 ppm, 250 ppm) ve lif bulunmayan ortamda üreme eğrisi belirlenmiş ve Şekil 3.23’de gösterilmiştir. *S. aureus* ATCC 29213 bakterisinin lif bulunmayan ortamda log fazına erken geçerken, 50 ppm Ag(I) adsorbe edilmiş lifin bulunduğu ortamda daha geç log fazına geçtiği 150 ve 250 ppm Ag(I) adsorbe edilmiş lifin bulunduğu ortamlarda ise log fazına geçemediği ve neredeyse hiç üreme

göstermediği gözlemlenmiştir. Üreme eğrisine bakılarak gümüşün antibakteriyel özellik gösterdiği ve adsorbe edilen gümüş miktarı arttıkça bakteri üremesinin indüklendiği ve antibakteriyel aktivitenin arttığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 3.23. Farklı derişimlerde Ag(I) adsorbe edilmiş PET liflerin sıvı besiyerindeki üreme eğrisi

Literatürde gümüş parçacıkların kumaş üzerinde çok az miktarda olsalar bile yüksek bakteriyostatik etkiye sahip oldukları gösterilmiştir [61].

4. SONUÇLAR

1. Aşılanmış lifler üzerine Ag(I) iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine aşılama yüzdesi, pH, adsorpsiyon süresi, başlangıç iyon derişimi ve adsorpsiyon sıcaklığı gibi çeşitli parametrelerin etkili olduğu saptanmıştır. Optimum adsorpsiyonun gözleendiği pH 5, sıcaklık 45-55 °C ve süre 90 dakika olarak bulunmuştur. Aşı yüzdesinin %70 civarında, başlangıç iyon derişiminin 150-250 ppm arasında dengeye ulaştığı görülmüştür.
2. Adsorpsiyon kinetik verilerinin Ag(I) iyonu için ikinci dereceden kinetik modeline uyduğu gözlenmiştir.
3. Heterojen yüzeye sahip aşılanmış lifler üzerine ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu Ag(I) için Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu saptanmıştır.
4. 4-VP aşılanmış lifler üzerine adsorbe edilen metal iyonları 1 M HNO₃ çözeltisi ile % 94 civarında desorbe edilmiştir.
5. 4-VP aşılanmış ve Ag(I) adsorbe edilmiş liflerin *S. aureus* ATCC 29213, *E. coli* ATCC 25922, *P. aureginosa* ATCC 27853 bakterilerine karşı antibakteriyel etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. PET lif, 4-VP aşılanmış PET lif ve 4-VP aşılanmış Ag(I) adsorbe edilmiş PET liften yalnızca 4-VP aşılanmış Ag(I) adsorbe edilmiş PET lifin antibakteriyel etkiye sahip olduğu gözlenmiştir.
6. Katı besiyerinde oluşan zon çapları antibiyotikler ve PET lifler için karşılaştırılmıştır. *E. coli* ATCC 25922 için PET lif zon çapı 15 mm seforozon antibiyotiği zon çapı 21 mm, *P. aureginosa* ATCC 27853 için PET lif zon çapı 17 mm penisilin antibiyotiği zon çapı 17 mm ve *S. aureus* ATCC 29213 için PET lif zon çapı 18 mm eritromisin antibiyotiği zon çapı 23 mm olarak bulunmuştur.
7. Katı besiyeri üzerinde PET lif için oluşan zon çapları ölçülmüş, *E. coli* ATCC 25922 için 15 mm, *P. aureginosa* ATCC 27853 için 17 mm, *S. aureus* ATCC 29213 için 18 mm bulunmuştur. Zon çaplarına göre karşılaştırma yapıldığında 4-VP aşılanmış ve Ag(I) adsorbe edilmiş liflerin antibakteriyel aktivite açısından

en etkin olduğu bakterinin gram+ *S. aureus* ATCC 29213 bakterisi olduğu saptanmıştır.

8. *S. aureus* ekimi yapılan ve içerisine farklı derişimlerde 0,1 g Ag(I) adsorbe edilmiş liflerin atıldığı sıvı besiyerindeki üreme eğrisinden gümüşün antibakteriyel etkiye sahip olduğu ve gümüş derişimi arttıka antibakteriyel aktivitenin arttığı saptanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Topal, Ö., İçi Boş (Hollow) PET Liflerinin Boyanma Özelliklerinin İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Bursa, 2006.
- [2] Üçışık, H.A., “Klinik Gelişim”, İstanbul Tabip Odası, 7 (12): 3375-3378, 1994.
- [3] Seong, H.S., Kim, J. and Ko, S.W., Preparing Chito-Oligosaccharides as Antimicrobial Agents for Cotton. *Text. Res. J.* 69 (7): 483-488, 1999.
- [4] Ramachandran, T., Rajendrakumar, K. and Rajendran, R., Antimicrobial textiles-an overview. *IE(I) Journal-TX.* 84: 42-47, 2004.
- [5] Kut, D., Orhan, M., Tekstillere Uygulanan Antimikrobiyal İşlemler. Bölüm 1- Genel Antimikrobiyal İşlemler. *Tekstil&Teknik Dergisi*, İstanbul, s: 206-214, 2005.
- [6] Zikeli, S. SeaCell® Active-A new cellulosic fiber with antimicrobial properties. Avantex International Forum and Symposium for High-techApparelTextiles Frankfurt, Germany, 2002.
- [7] Zhao, G., Stevens, S. E., “Multiple Parameters for the Comprehensive Evaluation of the Susceptible of Escherichia coli to the Silver Ion,”*Biometals*, 11 (1): 27-32, 1998.
- [8] Percival, S.L., Bowler, P.G. and Russell, D., Bacterial Resistance to Silver in Wound Care. *Journal of Hospital Infection.* 60: 1-7, 2005.
- [9] O’Neill, M.A.A., Vine, G.J., Bezer, A.E., Bishop, A.H., Hadgraft, J., Labetoulle, C., Walker, M. and Bowler, P., Antimicrobial Properties of Silver-containing Wound Dressings:a microcalorimetric Study. *International Journal of Pharmaceutics.* 263: 61-68, 2003.
- [10] Chi, G.J., Yao, S.W., Zhang, W.G., Wang, H.Z. and Fan, J., Antibacterial Activity of Anodized Aluminium with Deposited Silver, Tianjin University, PR China, 2002.

- [11] Başer, İ., "Elyaf Bigisi", Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayını. s: 139-143, 2002.
- [12] Saçak, M., Polimer Kimyası. Gazi Kitap Evi, Ankara, s: 196, 2002.
- [13] Tarakçioğlu, I., Polyester Liflerinin Üretimi ve Terbiyesi, Tekstil Terbiyesi ve Makinaları. 3. Cilt, s: 275-540, 1986.
- [14] Dreyfuss, P., Quirk RP In: Kroschwitz JI.editor, Encyclopedia of polymer science and engineering, 7: 551, 1987.
- [15] Xie, H.Q., Zhou S.B., Appl. Pol. Sci., 42: 199, 1999.
- [16] Webster O.W., Science, 251: 887, 1994.
- [17] Frejhet J.M.J., Science, 263: 1710, 1994.
- [18] Pitsicalis, M., Pispass, S., Mays, J.W., Hadjischristidis, N., Adv. Polym. Sci., 135: 1, 1998.
- [19] Meijis, G.F., Rizzardo, R.J., Macromol. Sci. Rev., 30: 305, 1990.
- [20] Chapiro, A., Radiation chemistry of polymeric systems, high polymer sers., Interscience, John Wiley and Sons., Inc., New York, 15, 1962.
- [21] Arslan, M., Bazı Ağır Metal İyonlarının 4-Vinil Piridin Ve 2-Hidroksietilmetakrilat İle Modifiye Edilmiş Poli(Etilen Tereftalat) Lifleri İle Uzaklaştırılması. Doktora Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, 2008.
- [22] Özer, A., Atık Sulardaki Ağır Metal İyonlarının *Rhizopus arrhizus* ve *Schizomeris leibleinii* Kült'e Adsorpsiyonunun Farklı Reaktör Tiplerinde İncelenmesi. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, 1994.
- [23] Ataçağ Erkurt, H., Tekstil Endüstrisi Boyar Maddelerinden Levafix Brilliant Blue ve Cibacron Blue Cr' nin Aktif Ve İnaktif *Aspergillus oryzae*'ye Adsorpsiyonunun Araştırılması. Doktora Tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin, 2006.

- [24] Bilgehan, H., “Klinik Mikrobiyoloji”, Barış Yayınları, 2000.
- [25] http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/b/bc/E_coli_at_10000x%2C_original.jpg/250px-E_coli_at_10000x%2C_original.jpg
(Erişim Tarihi: 15.11.2012)
- [26] http://www.sciencephoto.com/image/11601/large/B2201027-Pseudomonas_aeruginosa_bacteria-SPL.jpg (Erişim Tarihi: 17.08.2012)
- [27] <http://www.extension.org/mediawiki/files/e/ea/Staphylococcus.jpg>
(Erişim Tarihi: 17.08.2012)
- [28] Arslan, O., Bahar, M., Alev Özel, Ç., Genel Biyoloji Laboratuar Kılavuzu, Ankara, s:132, 2011.
- [29] Kılıçturgay, K., Gökırmak, F., Töre, O., Görel, G., Helvacı, S., Temel Mikrobiyoloji ve Parazitoloji, Güneş ve Nobel Tıp Kitapçıları, 2. Basım, Bursa, 1992.
- [30] Rahel, M., Modern Textile Characterization Methods, Marcel Dekker Inc., USA, s: 475 , 1996.
- [31] Cloete, T. E., Resistance Mechanism of Bacteria to Antimicrobial Compounds, International Biodeterioration & Biodegradation, 51 (4): 277-282, 2003.
- [32] Toprakkaya, D., Orhan, M., Güneşoğlu, C., Tekstillerde Hijyen Uygulamaları, 2003.
- [33] Tarakçıoğlu, I., Çay, A., Kanat, Z.E., Süpüren, G., Antimikrobik Lifler, Tübitak Tekstil Araştırma Merkezi, 2006.
- [34] <http://www.dartmouth.edu/~toxmetal/toxic-metals/more-metals/silver-faq.html> (Erişim Tarihi: 15.11.2012).
- [35] Zhang, Z.W., Rare Metal Mater. Eng. 1: 49, 1996.

- [36] Ritchie, J.A., Jones, C.L., Lett. Appl. Microbiol. 11: 152, 1990.
- [37] Demir, F., CrN Kaplamalara Antibakteriyel Özellik Kazandırmak Amacıyla Ag ve AgPd Katkılandırılması. Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007.
- [38] Temiz, A., Genel Mikrobiyoloji Uygulama Teknikleri. Hatipoğlu yayınevi, Ankara, 291, 2000.
- [39] Appendini, P. and Hatchkiss, J.H., Review of Antimicrobial Food Packaging, Innovative Food Science & Emerging Technologies, 3: 113-126, 2002.
- [40] Pradhan, A.K., Pati, N.C., Nayak P.L., Grafting vinyl monomers onto polyester fibers. VI. Graft copolymerization of methyl methacrylate onto PET fibers using tetravalent cerium as initiator. J. Appl. Polym. Sci., 27, 1873-1881, 1982.
- [41] Camphell, D., Turner, T., ESR study of radicals trapped in amorphous and crystalline samples of poly(ethylene terephthalate). J. Appl. Polym. Sci. A-1, 5, 2199-2201, 1967.
- [42] Erdik, E., Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. Gazi Kitabevi, 4. Baskı Ankara, 104-108, 1993.
- [43] Sasikumar R., Manisankar P., Electrochemically synthesized nano size copolymer, poly(aniline-co-ethyl 4-aminobenzoate) and its spectroelectrochemical studies. Polymer 52:3710–3716, 2011.
- [44] Akgül M., Karabakan A., Acar O., Yürüm Y., Removal of silver(I) from aqueous solutions with clinoptilolite. Microporous and Mesoporous Materials 94:99-104, 2006.

- [45] M. Algarra, M. V. Jimenez, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, J. Jimenez-Jimenez, *Chemosphere* 59, 779, 2005.
- [46] P. O. Haris, G. J. Ramelow, *Environ. Sci. Technol.* 24 (2):220, 1990.
- [47] Bakhtiarzadeh, F., A. G., Sulaiman, An ion selective electrode for mercury(II) based on mercury(II) complex of poly(4-vinyl pyridine). *Journal of Electroanalytical Chemistry* 624, 139–143, 2008.
- [48] Bozkaya, O., Civa İyonlarının Çinko ve Nikel İyonları İçeren Sulu Ortamda 4-Vinil Piridin Aşıl原因mış Poli (Etilen Tereftalat) Lifler İle Seçimli Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale, 2010.
- [49] Coşkun, R., Soykan, C., Saçak, M., Removal of some metal ions from aqueous solution by adsorption using poly(ethylene terephthalate)-g-itaconic acid/acrylamide fiber. *React. Funct. Polym.*, 66, 599-608, 2006.
- [50] Ciardelli, G., Corsi, L., Marucci, M., Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry. *Resour. Conserv. Recycl.*, 31, 189-197, 2000.
- [51] Namasivayam, C., Arası, D. J. S. E., Removal of congo red from wastewater by adsorption onto waste red mud. *Chemosphere*, 34, 401-417, 1997.
- [52] Rai, D., Eary, L. E., Zachara, J. M., Environmental chemistry of chromium. *Sci. Total Environ.*, 86, 15-23, 1989.
- [53] Freundlich, H.M.F., Über die adsorption in losungen, *Z. Phys. Chem. A*, 57, 385, 1906.
- [54] Langmuir, I., The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, 38(11), 2221, 1916.
- [55] Temoçin, Z., Yiğitoğlu M., Studies on Selective Uptake Behavior of Hg(II) and Pb(II) by Functionalized Poly(Ethylene Terephthalate) Fiber with 4-

Vinyl Pyridine/2-Hydroxyethylmethacrylate. Water Air Soil Pollut, 210, 463-472,2009.

- [56] Sağlam, E., Bazı Tetrahidro-2H-1,3,5-Tiyadiazin-2-Tiyon Türevi Bileşiklerinin Sentezleri ve Antibakteriyel, Antifungal Etkilerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 2005.
- [57] Güvenç, P., Metan Sülfonilhidrazon Türevleri ile Ni(II) ve Co(II) Komplekslerinin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması ve Antibakteriyel Aktivitelerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2007.
- [58] Wilk, E., Dziworska, G., Antimicrobial Properties of Silver Content Textiles, 5thWorldTextile ConferenceAUTEX, s: 267-272, 2005.
- [59] Yeo, S.Y., Lee, H.J. and Jeong, S.H., Preparation of Nanocomposite Fibers for Permanent Antibacterial Effect. Journal of Mat. Sci, 38: 2143-2147, 2003.
- [60] Ayana, B., Antimikrobiyal Yenilenebilir Filmlerin Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin, 2007.
- [61] Lee, H.J., Yeo, S.Y. and Jeong, S.H., Antibacterial Effect of Nanosized Silver Colloidal Solution on Textile Fabrics, Journal of Mat. Sci, Vol. 38, s: 2199 – 2204, 2003.