

T.C. KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANTİBAKTERİYEL FONKSİYONEL POLİ (ETİLEN TEREFTALAT)
LİFLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

AYŞE DEMİRAL

MAYIS 2020

Biyomühendislik Anabilim Dalında Ayşe DEMİRAL tarafından hazırlanan ANTİBAKTERİYEL FONKSİYONEL POLİ (ETİLEN TEREFTALAT) LİFLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU adlı Yüksek Lisans Tezinin Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Anabilim Dalı Başkanı

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

Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU

Danışman

Jüri Üyeleri

Başkan : Doç. Dr. Nuri ÜNLÜ

Üye (Danışman) : Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU

Üye : Dr. Öğretim Üyesi Murat GÖKGÖZ

29/05/2020

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

Prof. Dr. Recep ÇALIN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

ANTİBAKTERİYEL FONKSİYONEL POLİ (ETİLEN TEREFTALAT) LİFLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

DEMİRAL, Ayşe

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Biyomühendislik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU

Mayıs 2020, 84 Sayfa

PET, üstün mekanik özellikleri, kararlı yapısı ve düşük maliyeti nedeniyle birçok alanda kullanılan önemli bir polimerdir. Bununla birlikte PET liflerin yüzeyinde fonksiyonel grupların bulunmaması ve antimikrobiyal özelliklerinin olmaması PET liflerinin kullanım alanını sınırlamaktadır. PET liflerin yüzey özelliklerini değiştirerek liflere antibakteriyel özellik kazandırmak için yapılan çalışmalar endüstriyel açıdan önem kazanmıştır.

Bu çalışmanın ilk kısmında PET liflerin yüzey özelliklerini değiştirmek amacıyla metakrilik asit (MAA) monomeri PET liflerin yüzeyine aşılanmıştır. Aşılama işlemi sulu ortamda benzoil peroksit (Bz_2O_2) başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Aşılamayı kolaylaştırmak amacıyla PET lifler polimerizasyon öncesinde dikloroetan (DCE) içerisinde $90\text{ }^{\circ}C$ 'de 2 saat süreyle şişirilmiştir. Elde edilen PET-g-MAA liflerinin karakterizasyonu taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile yapılmıştır. Daha sonra MAA aşılanmış PET liflerin yüzeyine gümüş iyonları adsorbe edilmiş ve yüzeye adsorbe edilen gümüş iyonları UV ışığı ile gümüş nanoparçacıklara indirgenmiştir. Yüzeyi AgNPs'lerle kaplı PET-g-MAA lifleri taramalı elektron mikroskopu (SEM), X-Işını Floresans Spektrometresi (XFR) ve termogravimetrik analizi (TGA) ile karakterize edilmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında ise AgNPs'lerle kaplanmış PET-g-MAA liflerinin antibakteriyel ve sitotoksik özellikleri yapılan testlerle incelenmiştir. Yüzeyi AgNPs'lerle kaplanmış PET-g-MAA liflerinin antibakteriyel özelliklerinin incelenmesi için *Staphylococcus aureus* ve *Escherichia coli* bakterileri kullanılarak disk difüzyon testi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre liflerin her iki bakteri türü üzerinde de antibakteriyel etkiye sahip olduğu görülmüştür. En iyi antibakteriyel özellik gösteren grup sitotoksitesite testi için seçilmiştir. Liflerin sitotoksitesitesi MTT testi ile belirlenmiş ve sentezlenen liflerin L929 fibroblast hücreleri üzerinde sitotoksik etkiye sahip olmadığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Poli(etilen tereftalat), Metakrilik asit, Gümüş nanopartikül, Antibakteriyel malzeme, UVC ışığı, Aşı kopolimerizasyon

ABSTRACT

Production and Characterization of Antibacterial Functional Poly(ethylene terephthalate) Fibers

DEMİRAL, Ayşe

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Bioengineering, Master Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU

May 2020, 84 Pages

Polyethylene terephthalate (PET) is an important polymer used in many fields due to its superior mechanical properties, stable structure and low cost. However, the lack of functional groups on the surface of PET fibers and the lack of antimicrobial properties limit the usage area of PET fibers. The studies carried out to change the surface properties of PET fibers and to add antibacterial properties to the fibers have acquired industrial importance.

In the first part of this study, methacrylic acid (MAA) monomer was grafted on the surface of PET fibers in order to change the surface properties of PET fibers. Grafting was carried out using benzoyl peroxide (Bz₂O₂) 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. The characterization of the PET-g-MAA fibers obtained was done by scanning electron microscopy (SEM) and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Then, silver ions were adsorbed onto the surface of the MAA grafted PET fibers and the silver ions adsorbed onto the surface were reduced to silver nanoparticles by UV light. PET-g-MAA fibers, whose surface were covered with AgNPs, have been characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-Ray Fluorescence Spectrometer (XFR) and thermogravimetric analysis (TGA).

In the second part of the study, the antibacterial and cytotoxic properties of PET-g-MAA fibers coated with AgNPs were examined by tests. Disc diffusion test was performed using *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* bacteria in order to investigate the antibacterial properties of PET-g-MAA fibers coated with AgNPs. According to the results obtained, it was seen that the fibers have an antibacterial effect on both types of bacteria. The group with the best antibacterial properties was selected for the cytotoxicity test. The cytotoxicity of the fibers was determined by the MTT test and it was found that the synthesized fibers did not have a cytotoxic effect on L929 fibroblast cells.

Key words: Poly(ethylene terephthalate), Methacrylic acid, Silver nanoparticles, Antibacterial material, UVC light, Graft copolymerization

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması esnasında hiçbir yardımını esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU'na sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin en başından sonuna kadar yardımını ve desteğini hiç esirgemeyen, akademik anlamda kendimi geliştirmemde katkısı çok büyük olan, çalışma prensibini örnek aldığım değerli hocam Arş. Gör. Zehra GÜN GÖK'e, birlikte çalıştığımız süre boyunca bilgi ve tecrübeleriyle beni aydınlatan yol gösteren, bana mesleğimi daha çok sevdiren, iş ahlakını örnek aldığım değerli hocam Öğr. Gör. Ogün BOZKAYA'ya teşekkür ederim.

Tezimin hazırlanması esnasında motivasyonumu daima yükselten ve desteğini hiç esirgemeyen canım arkadaşım Fatma KIR'a, yüksek lisansımı çok daha keyifli hale getiren her daim desteklerini hissettiğim sevgili arkadaşlarım Hilal TOPUZ'a, Melike ATAMAN'a, Canan ÇAKIR ÇOBAN'a, Büşra MORAN BOZER'e ve bana kattığı güzel deneyimler için bütün KÜBTÜAM ekibine çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her daim beni destekleyen dedem Halil DEMİRAL'a, babaannem Hatice DEMİRAL'a, bugünlere gelmemi sağlayan ve evlatları olduğum için kendimi çok şanslı hissettiğim babam Osman DEMİRAL'a, annem Serpil DEMİRAL'a ve varlıklarına şükrettiğim canımın içi kardeşlerim Hatice, Esmâ, Nur Sena ve Sevede DEMİRAL'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca bu yüksek lisans tezini 2019/010 nolu proje ile desteklediği için Kırıkkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	ii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Polimerler	3
1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması	4
1.2.1. Kimyasal Özelliklerine Göre Sınıflandırma	5
1.2.1.1. Kimyasal Bileşenine Göre.....	5
1.2.1.2. Kaynağına Göre	5
1.2.1.3. Zincir Şekline Göre	6
1.2.2. Fiziksel Özelliklerine Göre Sınıflandırma	8
1.2.2.1. Plastikler.....	9
1.2.2.2. Elastomerler	10
1.2.2.3. Lifler.....	11
1.3. Poliester Lifler	12
1.3.1. PET Poliester Lifleri	13
1.3.2. PET Liflerinin Fiziksel Özellikleri	17
1.3.3. PET Liflerinin Kimyasal Özellikleri.....	19
1.4. MAA.....	21
1.5. Kopolimer.....	22
1.5.1. Aşı Kopolimer.....	23
1.6. Aşılamanın PET Lif Özellikleri Üzerine Etkisi.....	26

1.7. Mikroorganizmaların Özellikleri.....	28
1.7.1. Bakteriler	29
1.7.1.1. <i>E. coli</i>	31
1.7.1.2. <i>S. aureus</i>	32
1.8. Antimikrobiyal Aktivite	33
1.8.1. Antibakteriyel Maddeler ve Etki Mekanizmaları	34
1.8.2. AgNPs.....	37
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	41
2.1 Materyaller	41
2.1.1. Kullanılan Cihazlar	41
2.1.2. Kullanılan Kimyasallar	42
2.1.3. Antibakteriyel Aktivite için Kullanılan Malzemeler	42
2.1.3.1. Besiyerleri	42
2.1.3.2. Kullanılan Mikroorganizmalar.....	44
2.2. Yöntem	44
2.2.1. PET Liflerinin Şişirilmesi.....	44
2.2.2. PET Liflerine MAA Aşılması.....	44
2.2.3. PET-g-MAA Yüzeyine İmmobilize Edilen Ag ⁺ 'ların AgNPs'lere İndirgenmesi	45
2.2.4. Sentezlenen Liflerin Karakterizasyonu.....	46
2.2.5. PET-g-MAA-AgNPs Liflerinin Antibakteriyel Özelliğinin İncelenmesi. 46	
2.2.6. Sentezlenen Liflerin Sitotoksitesinin İncelenmesi.....	47
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	49
3.1. PET-g-MAA Kopolimerlerinin Elde Edilmesi.....	49
3.2. PET-g-MAA Liflerinin Karakterizasyonu	49
3.2.1. SEM Analizi	49
3.2.2. FTIR Analizi	50

3.3. PET-g-MAA Liflerinin AgNPs İmmobilizasyonu ile Modifikasyonu.....	51
3.4. AgNPs ile Modifiye Edilen PET-g-MAA Liflerinin Karakterizasyonu	52
3.4.1. SEM Analizi	52
3.4.2. TGA	53
3.4.3. XRF Analizi.....	57
3.5. Antibakteriyel Test Sonuçları.....	58
3.6. Sitotoksosite Test Sonuçları	63
4. SONUÇLAR	65
5. KAYNAKLAR	67



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Polimerizasyon tepkimelerine örnekler	3
1.2. Doğal kauçuk	6
1.3. Doğrusal bir polietilen zincirinin basitçe gösterimi	7
1.4. Dallanmış bir polimerin yapısı	7
1.5. Kısmen vulkanize edilmiş kauçuk	8
1.6. Yarı kristalin bir polimerin amorf ve kristalin bölgelerinin gösterimi	10
1.7. Gerilme etkisi altında polimer zincirlerinin şematik gösterimi	10
1.8. Liflerin sınıflandırılması	11
1.9. Poliesterlerin eldesi	13
1.10. Terylene sentez mekanizması	15
1.11. Dacron sentez mekanizması	16
1.12. PET'in ısısal degradasyonu	17
1.13. Metakrilik asitin kimyasal yapısı	22
1.14. Kopolimerlerin düzenlenmeleri: (a) rastgele kopolimer (b) ardışık kopolimer (c) blok kopolimer ve (d) aşırı kopolimer	23
1.15. A ve B farklı polimerler olmak üzere homopolimerik bir aşırı kopolimerin yapısı	24
1.16. Ana zinciri homopolimerik yan zinciri kopolimerik bir aşırı kopolimerin yapısı	25
1.17. Gram boya ile boyanmış bakteriler (a) gram pozitif bakteri, (b) gram negatif bakteri	30
1.18. <i>E. coli</i> bakterisine ait SEM görüntüsü	32
1.19. <i>S. aureus</i> bakterisinin SEM görüntüsü	33
1.20. (a) bakteriyostatik ve (b) bakterisidlerin antimikrobiyal etkinlikleri	34
1.21. Gümüş nanoparçacık üretim yöntemleri	39
2.1. MAA aşılantı PET liflerinin yüzeyine AgNO ₃ 'ün adropsiyonu ve UV ile muamele sonrasında Ag ⁺ iyonlarının AgNPs'lere indirgenmesinin şematik gösterimi	46
2.2. Deneyde kullanılan çizgi ekim yöntemi	47

3.1. MAA aşılammış PET liflerinin olası kimyasal yapısı.....	49
3.2. (a) original PET lif (b) MAA aşılammış PET lif SEM görüntüsü	50
3.3. PET-g-MAA ve orijinal PET liflerin FTIR spektrumları	51
3.4. Farklı aşılama yüzdesine ve farklı AgNO ₃ derişimine sahip PET-g-MAA liflerin UVC sonrası görüntüsü	52
3.5. Yüzeyine AgNPs immobilize edilen PET-g-MAA liflerinin farklı büyütmelede SEM görüntüsü	53
3.6. Orijinal PET lifin TGA ve DTGA termogramı.....	54
3.7. %20 aşılama yüzdesine sahip PET-g-MAA lifin TGA ve DTGA termogramı ..	55
3.8. %20 aşılama yüzdesine sahip 5 mM AgNPs-PET-g-MAA lifin TGA ve DTGA termogramı	56
3.9. %20 aşılama yüzdesine sahip 10 mM AgNPs-PET-g-MAA lifin TGA ve DTGA termogramı	56
3.10. Liflerin karşılaştırmalı TGA termogramı.....	57
3.11. Orijinal lif, PET-g-MAA lif ve PET-g-MAA-AgNPs lifin XRF sonuçları	58
3.12. Orijinal PET liflerinin (a) <i>S. aureus</i> (b) <i>E. coli</i> bakterileri üzerindeki antibakteriyel aktivitesi	59
3.13. Farklı gümüş derişimine (5 mm, 10mm, 20 mm) ve farklı aşılama yüzdesine sahip (%20, 50,100,150) sahip PET-g-MAA liflerinin (a,b,c,d) <i>S. aureus</i> ve (e,f,g,h) <i>E. coli</i> bakterileri üzerindeki antibakteriyel aktivitesi.....	60
3.14. Farklı seyreltme oranlarında liflerin MTT testi ile belirlenen hücre canlılığı sonuçları.	64

ÇİZELGELER DİZİ

ÇİZELGE

Sayfa

1.1. PET'in sahip olduğu bazı özellikler	19
1.2. Patojenik ve patojen olmayan mikroorganizmalara örnekler.....	29
1.3. Kullanılan bazı antibakteriyel ajan örnekleri	36
2.1. Muller hinton agarın bileşimi.....	43
2.2. Muller hinton broth bileşimi	43
3.1. <i>E. coli</i> ve <i>S. aureus</i> için liflerin inhibisyon zon çapları	62

1. GİRİŞ

Antimikrobikler; bakteri, küf ve mantar gibi istenmeyen mikroorganizmaları öldüren veya onların üreme ve gelişimini engelleyen maddelerdir. Gümüş çok eski zamanlardan beri antimikrobiyal etkinliği bilinen ve günümüzde hala kullanılmaya devam edilen önemli bir antimikrobiyal ajandır. Antik dönemlerde su ve sütün içine gümüş paralar atılarak oda sıcaklığında raf ömrü uzatılmış, gümüşten yapılan kap ve aletlerle gıdaların muhafazası sağlanmıştır. Ayrıca gümüş Rus MIR uzay istasyonunda ve NASA uzay mekiğindeki sularda antimikrobiyal bir madde olarak kullanılmıştır [1]. Gümüşün su dezenfeksiyonunda, yanıkların ve kronik ülserlerin tedavisinde kullanımı M.Ö. 1000 yıllarına kadar uzanmaktadır [2, 3, 4]. 1800'lü yıllarda gümüş, göz damlası olarak kullanılmış ancak penisilin keşfinden sonra kullanımı azalmıştır. 1960'lı yıllara gelindiğinde %0,5'lik gümüş nitrat çözeltisi yanıkların tedavisinde tekrar yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır [4]. 1968 yılında gümüş nitrat sülfonimidle kombine edilerek gümüş sülfadiazin krem elde edilmiştir ve gümüş sülfadiazinin *E. coli*, *S. aureus*, *Klesiella sp.* ve *Pseudomonas sp.* gibi bakterilerin yanı sıra antifungal ve antiviral etkinliği bildirildiğinden yanıkların tedavisinde yaygın olarak kullanılmıştır [4, 5].

Gümüş antibakteriyel, antifungal ve antiviral özellikleri ile geniş spektrumlu bir antimikrobiyal madde olarak yüzyıllardır pek çok alanda güvenle kullanılmaktadır. Birçok bakteri şuşuna ve mikroorganizmaya karşı inhibe edici özelliğe sahip olduğundan gümüş ve gümüş nanoparçacıkların en çok kullanılan ve bilinen uygulamaları tıp endüstrisinde. Bunlardan bazıları yanık ve açık yaralarda iltihaplanmayı önlemek için gümüş içeren bölgesel merhem ve kremler, gümüş aşılantmış polimerler ile hazırlanmış tıbbi alet ve implantlar olarak sayılabilir. Gümüş iyonları gibi gümüş nanoparçacıkların da antimikrobiyal etkiye sahip olduğu ve geniş yüzey alanları sayesinde düşük derişimlerde bile antimikrobiyal etkiye sahip olduğu yapılan çalışmalarla gösterilmiştir [4]. Boyutları 1-100 nm arasında olan gümüş nanopartiküllerin bilinen en önemli özelliği enfeksiyon önleyici olmalarıdır. Gümüş nanopartiküllerin bu kadar küçük boyutlara indirgenmesi nanoparçacıkların

antibakteriyel, antifungal ve antiviral etkilerini önemli derecede arttırmaktadır. Gümüş nanoparçacıklar bakteriyel hücrelerde gümüş iyonlarını serbest bırakarak bakterisidal etki gösterir [4, 6, 7, 8, 9]. Öncelikle gümüş nanoparçacıklar hücrelerin zarına yapışarak hücre içine nüfuz eder ve bakteriyel hücre zarındaki kükürt içeren proteinleri etkiler. Ardından gümüş nanoparçacıklar solunum zincirine saldırarak hücre bölünmesini engeller ve son olarak hücre ölümü gerçekleşir.

PET, en yaygın kullanılan sentetik polimerlerden biridir [10]. Üstün mekanik özellikleri, sabit yapısı ve düşük maliyeti nedeniyle, gıda ambalaj malzemesi, kozmetik formülasyonlarda katkı maddesi, giyim eşyası, biyomedikal ajan gibi birçok uygulamada kullanılmıştır [11, 12, 13]. Aynı zamanda PET, vücut sıvıları içerisinde biyodegradasyona uğramaması ve radyasyona karşı yüksek direncinden dolayı biyomateryal olarak kullanımda diğer polimerik malzemelere göre daha üstündür. Ancak PET lifleri yüzeyinde fonksiyonel gruplara sahip yan zincirler bulunmamaktadır. Bu nedenle, birçok araştırmacı tıbbi veya çeşitli çevresel uygulamalarda kullanılmak üzere PET'in yüzey özelliklerini değiştirerek PET liflerinin kullanılabilirliğini arttırmaya yönelik çalışmalar yürütmüştür [12, 14, 15, 16, 17]. PET'in yüzey özelliklerini değiştirmek için, aşı kopolimerizasyon işlemi gibi işlemlerle PET membran veya kumaş yüzeyinde fonksiyonel gruplar içeren bir polimer tabaka oluşturulur [18]. Aşılama, COOH, OH ve NH₂ gibi fonksiyonel grupların polimer zincirlerinin yüzeyine eklendiği bir yöntemdir [12, 14, 18].

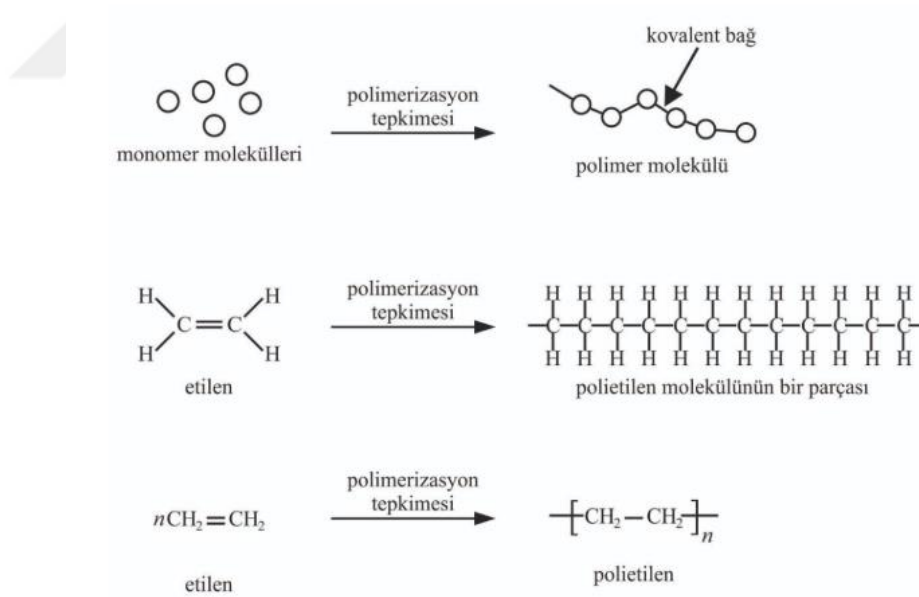
PET'in üstün mekanik özelliklere sahip olmasına karşın antibakteriyel özelliğe sahip olmaması PET liflerinin tıbbi alanda kullanımını kısıtlamaktadır. Bu yüzden, PET liflerinin özellikle sağlık alanında kullanımı için AgNPs'ler gibi antibakteriyel ve antifungal ajanların PET'in yapısına katılması üzerine yapılan birçok çalışmada PET liflerinin yüzeyi çeşitli fonksiyonel gruplara sahip monomerler ile modifiye edilmiş ve daha sonra antimikrobiyal özellik kazandırmak amacıyla PET yüzeyine gümüş iyonları veya AgNPs fonksiyonel yüzeyler eklenmiştir. [12, 14, 19, 20].

Bu çalışmada PET'in yüzey özelliklerini değiştirmek amacıyla yüzeye MAA monomeri aşılansak COOH gruplarını içeren bir materyal sentezlenmiş ve yüzeye

adsorbe edilen Ag^+ iyonlarının UVC altında AgNPs'lere dönüştürülmesi amaçlanmıştır. Böylece yüzeyinde AgNPs'ler bulunan MAA ile aşılanmış PET lifleri ile antibakteriyel malzeme elde edilmesi hedeflenmiştir.

1.1. Polimerler

Birbirine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddelere monomer denir [21]. Çok sayıda monomerin bir araya gelerek kovalent bağlarla bağlanması sonucunda polimerler oluşur. Tekrar eden küçük monomer moleküllerinin birbirleriyle reaksiyonu sonucu makromoleküllerin elde edildiği reaksiyonlara ise polimerizasyon tepkimeleri adı verilir. En basit polimer yapılarından birine sahip olan polietilen polimerinin polimerizasyon tepkimesi Şekil 1.1'de gösterilmiştir [22].



Şekil 1.1. Polimerizasyon tepkimelerine örnekler [21]

Bir makromolekülde yüzlerce ve binlerce hatta bazen daha fazla sayıda monomer bulunur. Makromoleküller farklı sayıda monomer içerdiğinden zincir uzunlukları

birbirinden farklıdır. Monomer sayılarının küçük olduğu alt sınırdaki yer alan polimerlere “oligomer” denir. Oligomerlerin molekül ağırlıkları yaklaşık olarak 500-600 molekül ağırlığı civarındadır [22]. Monomer sayılarının yüksek olduğu üst sınır bölgesindeki polimerlere de makromolekül denir. Makromoleküller ise 20,000 ve üzeri molekül ağırlığındadır.

Polimer kelimesi, Yunanca çok anlamına gelen -poly ve çok küçük parça anlamına gelen -meros kelimeleri kullanılarak türetilmiştir. Günümüzde polimerler farklı alanlarda çeşitli amaçlarla kullanılarak teknolojinin gelişmesi ile bilim dünyasında etkinliğini daha da arttırmaktadır. Polimerler; hafif, kolay şekillendirilebilen, düşük maliyetli, farklı amaçlarda kullanıma uygun, mekanik dayanımı yüksek ve kimyasal açıdan inert malzemelerdir [23]. Bu üstün özelliklerinden dolayı polimerler; kimya, endüstri, tekstil, medikal uygulamalarda tıbbi malzeme bileşeni gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

İnsanoğlu eski çağlardan beri yiyecek, giyecek ve yapı gibi temel ihtiyaçlarını karşılamak için ağaç, yün, pamuk, ipek, deri ve kauçuk gibi doğal polimerik malzemeler kullanmıştır [24]. Bilim insanlarının yaptığı çalışmalar sonucunda sentetik ve yarı sentetik polimerik malzemeler keşfedilmiş ve bu polimerik malzemeler günlük hayatta yerini almıştır.

1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler; özellikleri bakımından kimyasal yapılarına, polimer zincirinin şekline, bileşiklerin kaynağına, ısıl davranışlarına, tekrarlayan birimin bileşimine, polimer zincirinin yapısına, polimerleşme yöntemlerine, monomer çeşitlerine ve mekanik özelliklerine göre çeşitli sınıflara ayrılır [24].

1.2.1. Kimyasal Özelliklerine Göre Sınıflandırma

Polimerler kimyasal özelliklerine göre şu şekilde sınıflandırılabilirler; [24]

- Kimyasal Bileşenine Göre
 - Organik
 - İnorganik
- Kaynağına Göre
 - Doğal
 - Yarı Sentetik
 - Sentetik
- Zincir Şekline Göre
 - Dallanmış
 - Çapraz
 - Doğrusal

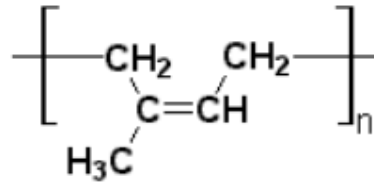
1.2.1.1. Kimyasal Bileşenine Göre

Organik polimerler, ana zincirlerinde karbon atomu bulunan ve karbon atomunun yanında genelde yapılarında hidrojen atomu bulunduran polimerlerdir. Doğada bol miktarda bulunan selüloz organik polimerlere örnektir. Ana zincirinde karbon atomu yerine silisyum, fosfor, sülfür gibi başka atomlar bulunan polimerlere inorganik polimerler denir. İnorganik polimerlerin ısı ve mekanik dayanıklılıkları organik polimerlere göre daha yüksektir. İnorganik polimerlere örnek olarak boratlar, silikatlar ve silikon verilebilir [25].

1.2.1.2. Kaynağına Göre

Polimerler kaynağına göre doğal, sentetik ve yarı sentetik olmak üzere üç gruba ayrılır. Bitki ve hayvan gibi canlı organizmalarda bulunan polimerler doğal

polimerlerdir. Farklı yapıdaki değişik birimlerin bir araya gelmesiyle doğal polimerler oluşur. Yaşamsal faaliyetlerin devam etmesinde önemli rol oynayan deoksiribonükleik asit (DNA), ribonükleik asit (RNA), proteinler ve enzimler doğal polimerlere örnek olarak verilebilir. Bunlara ek olarak selüloz, nişasta, ipek, yün ve doğal kauçuk da doğal polimerlere örnektir [22].



Şekil 1.2. Doğal kauçuk

Yarı sentetik polimerler doğal polimerlerin yapılarının değiştirilmesi ile elde edilir. Örneğin 1868’de J.W. Hyatt tarafından selülozun nitrolanması ile sentezlenen selüloid yarı sentetik bir polimerdir. Sentetik yöntemlerle sentezlenen polimerlere sentetik polimerler denir. Özellikle II. Dünya Savaşı’ndan sonra sentetik polimerlerin çeşitliliğinde bir artış meydana gelmiştir. Bunun sebebi, polimer kimyasındaki gelişmelere bağlı olarak değişik plastik, lif ve elastomer türlerinin sentetik yöntemlerle üretilmesidir. Sentetik polimerlere örnek olarak polivinilchlorür (PVC), polistiren (PS), polipropilen (PP), polimetil metakrilat (PMMA) gibi polimerler verilebilir [22].

1.2.1.3. Zincir Şekline Göre

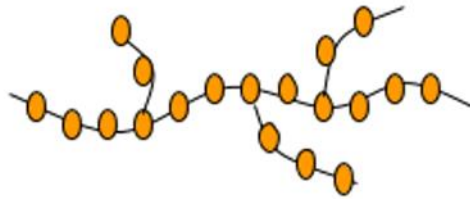
Polimerler zincir şekline göre dallanmış, çapraz bağlı ve doğrusal olarak üçe ayrılır. Polimerin ana zincirini oluşturan karbon atomlarının birbirlerine kimyasal olarak bağlanması sonucu oluşan düz ve uzun zincirli polimerlere doğrusal polimerler denir. Doğrusal polimerlerin ana zincirleri kovalent bağlarla başka zincirlere bağlı değildir

ve ana zincir üzerindeki karbon atomlarında yalnızca yan gruplar bulunur. Doğrusal polimerler zincir yapılarına göre polar ya da apolar çözücülerde çözünebilirler ve eritilerek defalarca yeniden şekillendirilebilirler. Doğrusal polimerlere örnek olarak Polivinilklorür (PVC), polietilen (PE), poliakrilonitril (PAN) gibi polimerler verilebilir [26].



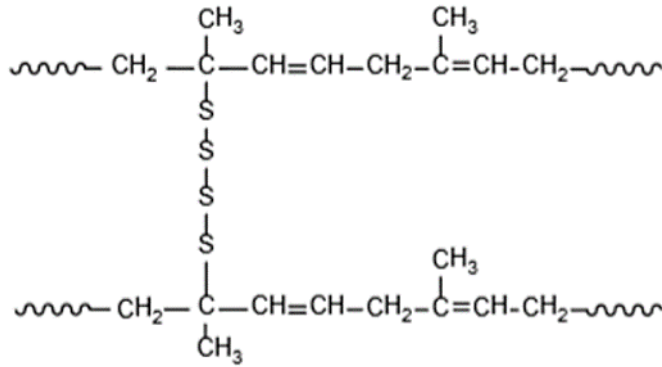
Şekil 1.3. Doğrusal bir polietilen zincirinin basitçe gösterimi

Dallanmış polimerler, uzun ana zincirleri üzerinde kendi kimyasal yapılarına benzer dal görünümünde başka zincirlerin kovalent bağlarla bağlanması sonucu oluşur. Dallanmış polimerleri doğrusal polimerlerden ayıran özellikler farklı çözelti viskoziteleri, kristallenme oranlarının düşüklüğü ve farklı ışık saçılması gibi özelliklerdir. Dallanmış polimerler zincir yapılarına uygun çözücülerde çözülebildikleri gibi dallanma oranları fazla ise bazı çözücülerde çözünmeden şişebilirler [27]. Dallanmış bir polimerin yapısı Şekil 1.4.'de gösterilmektedir.



Şekil 1.4. Dallanmış bir polimerin yapısı

Polimer ana zinciri üzerindeki dallar birden fazla zincire kovalent bağlarla bağlıysa çapraz bağlı polimerler oluşur. Özellikleri bakımından çapraz bağlı polimerler çözücülerde çözünmezler fakat uygun çözücülerde çözücüyü yapılarına alarak şişerler. Çapraz bağlı polimerlere örnek olarak kısmen vulkanize edilmiş kauçuk Şekil 1.5’de örnek olarak verilmiştir [24].



Şekil 1.5. Kısmen vulkanize edilmiş kauçuk

1.2.2. Fiziksel Özelliklerine Göre Sınıflandırma

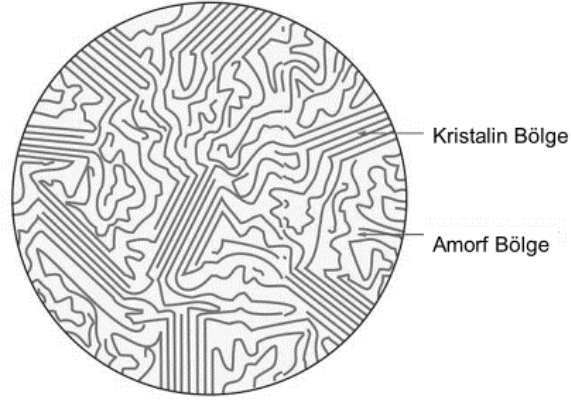
Polimerler fiziksel özelliklerine göre şu şekilde sınıflandırılabilirler; [24]

- Plastikler
 - Termoset
 - Termoplastik
- Elastomerler
- Lifler

1.2.2.1. Plastikler

Doğrusal ve dallanmış makromoleküllerden oluşmuş büyük moleküllere plastikler denir. Plastiklerin ısı etkisindeki davranışları kullanım alanlarını ve yeniden kullanıma kazandırılmasını etkileyen önemli bir faktördür. Isı etkisi ile yumuşayabilen ve eritilerek tekrar kullanılabilen polimerlere “termoplastikler” denir. Termoplastiklerin makromolekülleri arasında kimyasal bağlar bulunmaz. Dolayısıyla termoplastikler tekrar tekrar işlenerek yeniden şekillendirilebilirler. Termoplastikler makromoleküllerin dizilişine göre kendi içinde “amorf” ve “yarı kristalin” olmak üzere ikiye ayrılır. Makromoleküller rastgele dizildiğinde malzeme amorf olarak adlandırılır. Amorf yapıda polimer zincirleri iç içe geçmiş yün yumağı gibi düzensiz bir yapıdadır. Bazı termoplastiklerde makromolekül zincirleri yer yer düzenli bir şekilde dizilmişken yer yer karmaşık ve birbirine geçmiş amorf bölgeler içerir. Bu termoplastiklere ise yarı kristalin adı verilir. Amorf bölgeler polimere yumuşaklık özelliği kazandırırken kristalin bölgeler ise sertlik özelliği kazandırır. Termoplastiklere örnek olarak polietilen, polistren ve polipropilen verilebilir [28].

Termosetler makromolekülleri arasında çapraz bağlar bulunan ve ısıtıldıklarında yalnızca bir defa şekillendirilebilen plastiklerdir. Yapılarındaki çapraz bağlardan dolayı çözücülerde çözünmezler ve yapıdaki çapraz bağlar termosetleri termoplastiklerden daha dayanımlı hale getirir. Termosetler tekrar şekillendirmek için ısıtılırsa bozunurlar. Termosetlere örnek olarak poliesterler, PVC ve asetol verilebilir [29].



Şekil 1.6. Yarı kristalin bir polimerin amorf ve kristalin bölgelerinin gösterimi

1.2.2.2. Elastomerler

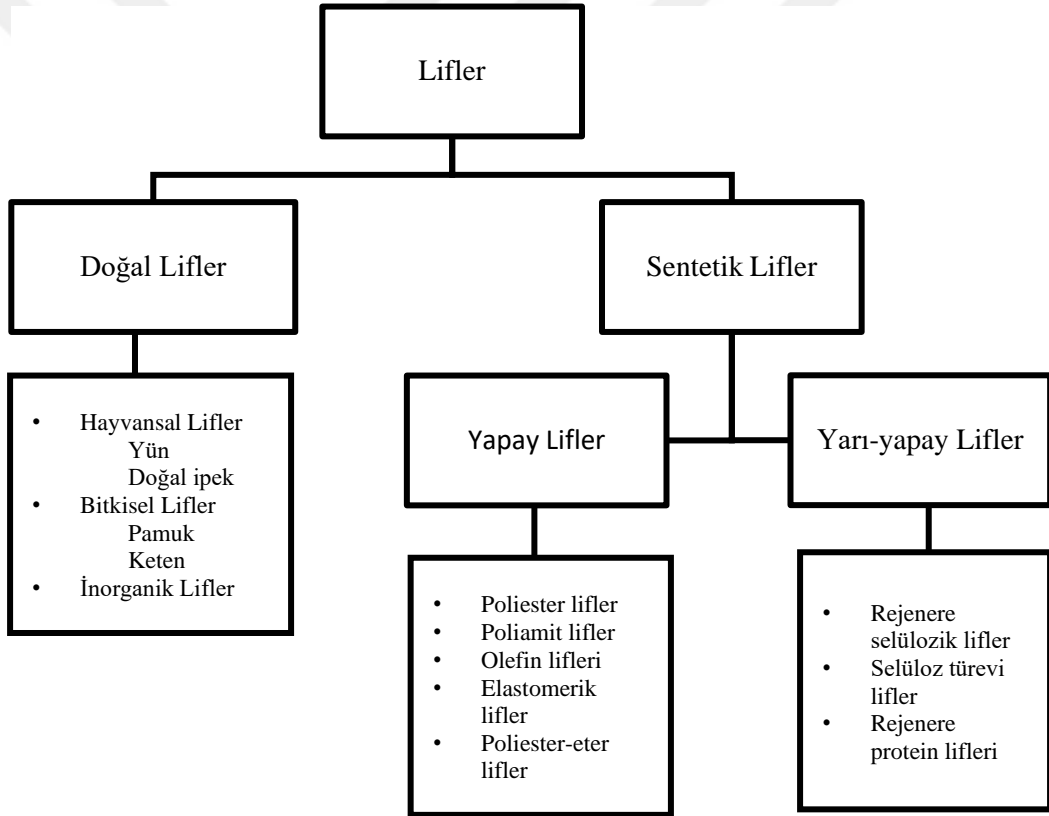
Elastomerler, çapraz bağ yoğunluğu az olan uzun zincirli yapılardır. Kolayca uzarlar ve üzerlerine uygulanan baskı geri çekildiğinde orijinal boyutlarına geri dönebilirler (Şekil 1.7) [24]. Elastomer zincirleri arasındaki zayıf çapraz bağlar sayesinde polimer yüksek elastik şekil değiştirme özelliğine sahiptir. Elastomerler ilk boyutlarına göre %500 ve üzerinde uzama gösterebilirler ve belirli bir sıcaklığa kadar esnekliklerini korurlar [23]. Günümüzde en çok kullanılan ve bilinen elastomerlere örnek olarak doğal kauçuk, poliizobütilen ve polibütadiyen verilebilir [30].



Şekil 1.7. Gerilme etkisi altında polimer zincirlerinin şematik gösterimi

1.2.2.3. Lifler

Lifler makroskopik olarak homojen yapıda, belirli bir esnekliğe sahip, uzunluk çap oranı çok büyük olan küçük kesitli polimerik malzemeler olarak tanımlanır. Bir maddenin lif olarak kabul edilebilmesi için uzunluk/çap oranının en az 100 olması gerektiği kabul edilir. Lifler elde edildiği kaynağa göre basitçe doğal lifler ve sentetik lifler olmak üzere iki ana grupta sınıflandırılabilir (Şekil 1.8.). Ancak hangi kaynaktan elde edilirse edilsin yapısal açıdan ele alındığında lifler polimerik ürünlerdir [26].



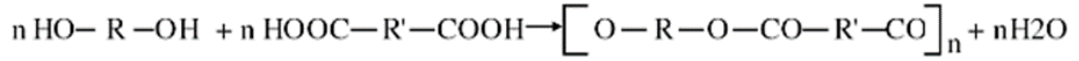
Şekil 1.8. Liflerin sınıflandırılması [31]

Doğal liflerin kaynağı bitkiler, hayvanlar ve minerallerdir ve bu liflerin lif haline getirilmesinde insanların etkisi yoktur. Elde edilen arkeolojik bulgulara göre doğal liflerin insanlar tarafından yirmi bin yıl önce kullanılmaya başlandığı tahmin edilmektedir. Doğal lifler, o yıllar için kaynaklarının bolluğu ve talebin azlığı nedeni ile uzun yıllar insanların gereksinimlerini karşılayabilmişlerdir. Ancak artan nüfus ve gelişen teknolojiyle birlikte doğal lifler günümüzde pek çok alanda yerini sentetik liflere bırakmıştır. Sentetik lifler; ekonomik açıdan daha uygun olmaları, amaca yönelik üretilibilmeleri, ürün çeşitliliğinin fazla olması ve lif özelliklerinin iyi kontrol edilebilmesi gibi avantajlarından dolayı doğal liflere göre daha üstündür [31].

Sentetik lifler kendi içinde yapay ve yarı yapay olmak üzere iki gruba ayrılır. Bir polimer doğal kaynaktan elde edildikten sonra insanlar tarafından uygun işlemlerden geçirilerek lif haline getiriliyorsa yarı yapay polimer olarak adlandırılır. Yarı yapay lif üretiminde çoğunlukla kullanılan polimer selülozdur. Dolayısıyla bu gruptaki lifler selülozikler (selülozik lifler) olarak da bilinirler. Selülozik lifler insanlar tarafından ticari amaçla üretilen ilk liflerdir. Eğer bir polimer yapay olarak elde edildikten sonra lif haline getiriliyorsa bu lifler yapay lifler olarak adlandırılır. 1938 yılında Carothers tarafından üretilen Naylon 6-6 yapay polimerler kullanılarak üretilen ilk yapay liftir. Bu yıllardan sonra polimer kimyasında gözlenen hızlı gelişmeler sonucunda naylon 6, polivinilklorür ve poliestерler gibi önemli yapay liflerin üretimine başlanmıştır [31].

1.3. Poliestер Lifler

Poliesterler, bir dialkol ile bir dikarboksilik asidin kondenzasyonu ile elde edilen uzun zincirli polimerlere verilen isimdir [32]. Polimer zincirlerinde ester gruplarının (-CO-O-) çok sayıda tekrar etmesinden dolayı bu grup poliestерler olarak tanımlanmıştır (Şekil 1.9).



Şekil 1.9. Poliesterlerin eldesi [32]

Genellikle poliester liflerin ortalama polimerizasyon derecesi 100 ve ortalama molekül ağırlıkları 20,000 molekül ağırlığı civarındadır ancak ortalama polimerizasyon derecesi 300 ve molekül ağırlığı 55,000 civarında bulunan yüksek dayanımlı poliester lifler de bulunmaktadır [33].

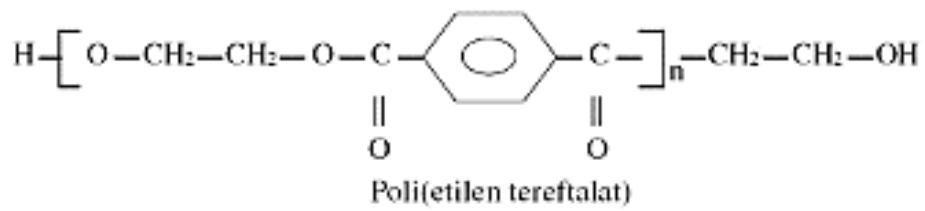
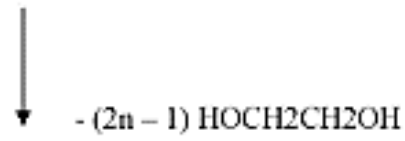
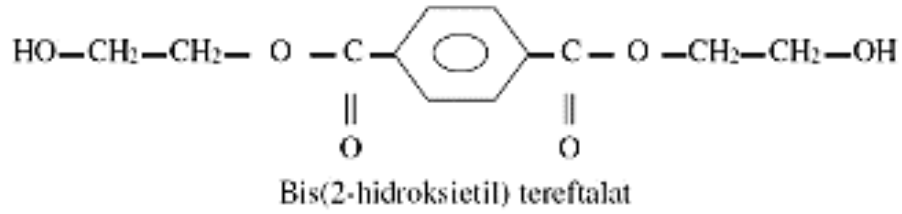
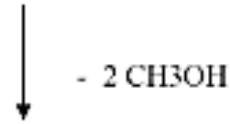
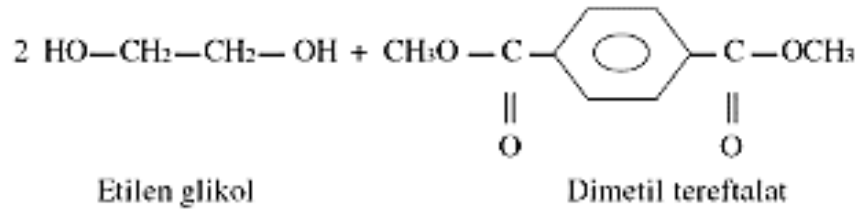
Poliesterlerden lif yapmaya yönelik ilk çalışmalar 1930'lu yıllarda Carothers ve Hill tarafından yapılmıştır [34]. Ancak yapılan çalışmalar alifatik poliesterlerin düşük erime noktası ve düşük molekül ağırlığına sahip olmaları sebebiyle ticari poliester lif üretiminde istenilen sonuca ulaşmada yetersiz kalmıştır. 1941 yılında J.R. Whinfield ve Dickson İngiltere'de poliesterlerden lif elde etmek amacıyla ilk defa etilen glikol ve dimetil teraftalat kullanarak poli(etilen teraftalat)'ı sentezlemişlerdir. Elde edilen bu poliester lif Terylene ticari adıyla piyasaya sürülmüştür. Ardından 1953 yılında Amerika'da etilen glikol ve teraftalik asitten sentezlenen poliester lif Dacron ticari adıyla ortaya çıkmıştır. Dacron ve Terylene poliester lifleri farklı maddeler kullanılarak sentezlene bile temelde aynı yapıya sahiptir ve her iki polimerizasyon tepkimesinden de poli(etilen teraftalat) polimeri sentezlenir [31]. Günümüzde poliester lifler Terylene ve Dacron'un yanı sıra; Kodol, Grilene, Sidera, Belima, Fortrel, Vycron, Ecron, Trevira gibi 2000'in üzerinde patentli isme sahiptir [23].

1.3.1. PET Poliester Lifleri

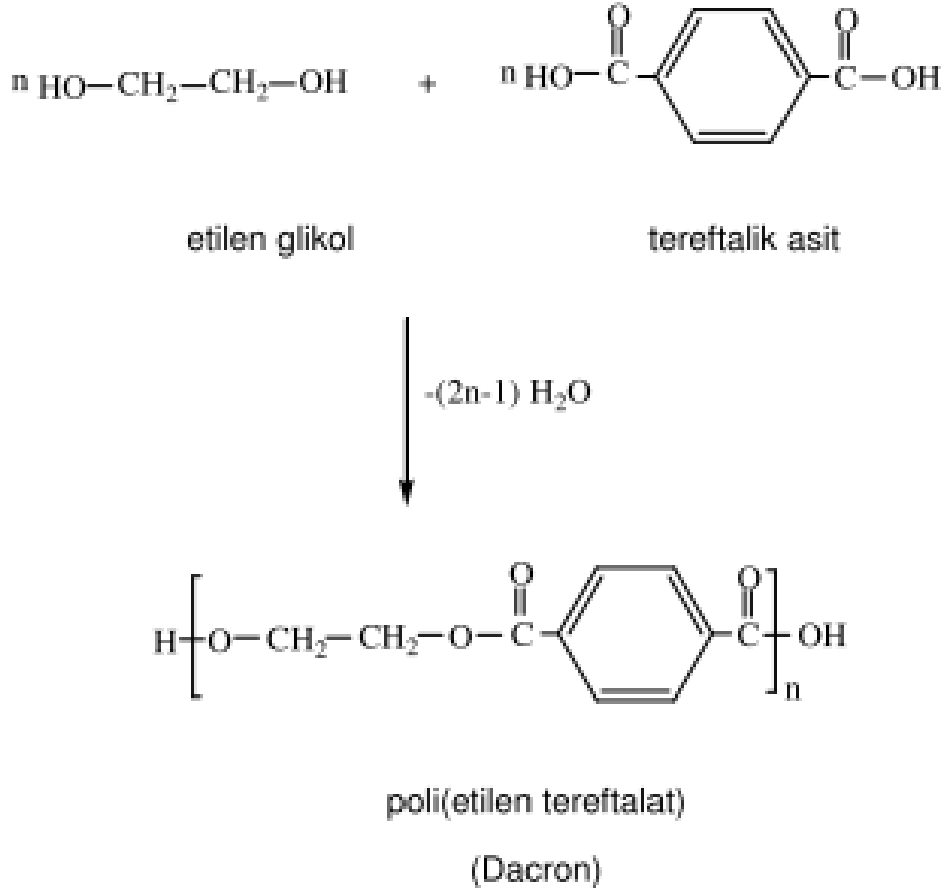
Kimyasal adı poli(etilen teraftalat) olan PET poliesteri, doğrusal yapıda, yüksek elastik modülü, düşük nem tutma özelliği ve aşınmaya karşı dayanımı ile poliester lif yapımına kullanılan en önemli polimerdir ve tekstilden tıbbi uygulamalara kadar geniş bir yelpazede kullanılarak en yüksek pazar payına sahiptir [35]. Bugün üretilen poliester liflerinin çok büyük kısmı PET esaslıdır. PET, etilen glikolün, tereftalik asit

veya dimetil tereftalat ile kondenzasyonu sonucu iki şekilde elde edilir [32]. Başlangıç maddesi olarak tereftalik asit ve etilen glikol kullanıldığında Dacron, dimetil tereftalat ve etilen glikol kullanıldığında ise Terylen ticari adıyla bilinen PET poliesteri elde edilir. Terylen ve Dacron için net tepkimeler Şekil 1.10 ve Şekil 1.11’de gösterilmektedir.





Şekil 1.10. Terylene sentez mekanizması [31]



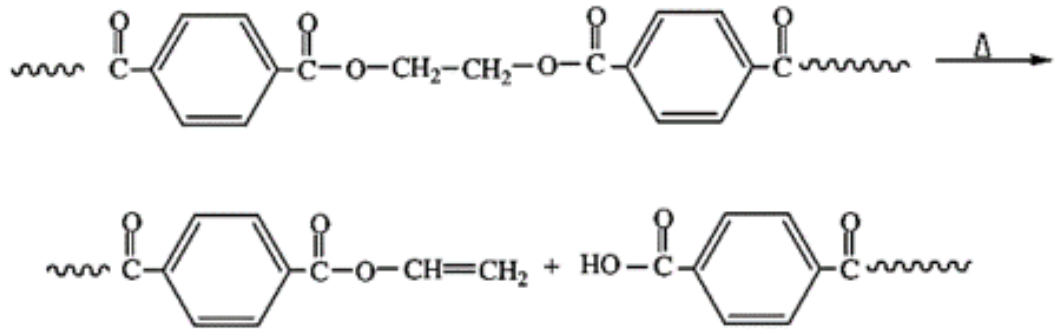
Şekil 1.11. Dacron sentez mekanizması [31]

PET poliesteri düşük maliyete sahip olmasının yanında asitlere, birçok organik çözücüye, oksitleyici kimyasallara, mikroorganizmaların etkilerine ve radyasyona karşı yüksek dirence sahiptir [36]. PET vücut sıvıları varlığında bozunmaya uğramaz ve bu özelliği ile biyomateryallerde kullanımı birçok polimerik malzemeye göre daha yaygındır [12]. PET sahip olduğu bu avantajlardan dolayı gıda ambalaj malzemesi, kozmetik formülasyonlarda katkı maddesi, giyim eşyası ve tıbbi malzeme bileşeni gibi daha birçok alanda kullanılır. Ancak PET'in bu iyi özelliklerinin yanında nem tutuculuğunun düşük olması, boyanabilirliğinin güç olması ve ana zincirinde fonksiyonel gruplar bulundurmaması kullanımını sınırlayan dezavantajlarındandır. Yapılan birçok çalışmada PET liflerine yeni özellikler kazandırmak ve liflerin sahip olduğu özellikleri geliştirmek amacıyla lifler modifiye edilerek fonksiyonel hale

getirilmiştir. Liflerin modifiye edilmesinde kullanılan yöntemlerden birisi de aşırı kopolimerizasyon yöntemidir [37, 38, 39].

1.3.2. PET Liflerinin Fiziksel Özellikleri

PET liflerinin yoğunluğu 1,36-1,45 g/cm³, mukavemeti 4-7 g/denye, kesikli liflerin mukavemeti ise 4-5 g/denye'dir. PET liflerinin yoğunluğu bulundukları kristalin bölge oranlarıyla birlikte değişmekte ve bu oran fazla olduğunda yoğunluk yüksek, az olduğunda ise düşüktür. PET lifler termoplastik özelliğe sahiptir ve sıcaklıkla birlikte mukavemet özellikleri değişmektedir. Camsı geçiş sıcaklığı 80°C ve erime noktası 255-260 °C civarında bulunan PET liflerin yüksek sıcaklığa karşı dayanıklılığı birçok doğal ve yapay lifle kıyaslandığında daha iyidir. Erime sıcaklıklarının üzerindeki sıcaklıklarda degrade olurlar ve ısıl degradasyon ester bağlarının rastgele zincir kopması şeklinde gerçekleşir [40]. PET'in ısıl degradasyonu Şekil 1.12.'de gösterilmektedir.



Şekil 1. 12. PET'in ısıl degradasyonu

PET lifler hidrofob karaktere sahiptir. Bu özellikleri sayesinde sıcak ve soğuk suyla muamele edildiğinde dayanıklılıklarında bir azalma görülmemesine rağmen kaynar su ya da su buharıyla muamele edildiğinde, ester bağlarının hidrolizi sonucu makro moleküllerin polimerizasyon dereceleri ve bunun sonucunda da liflerin özellikleri olumsuz yönde etkilenir [33].

PET liflerinin elastik özellikleri, mekanik kararlılıkları ve aşınmaya karşı dirençleri yüksek, nem tutma kapasiteleri ise düşüktür (%100 bağıl nemde %1). Naylon hariç diğer doğal ve yapay liflere göre aşınma dirençleri daha fazladır. PET lifler ışık etkisine, bakteri ve böceklere karşı da oldukça dayanıklıdır. PET'in kopma, gerilme ve çekme direnci oldukça yüksektir ve kolay kolay aşınmaz. Koku, oksijen ve yağ geçirmeme özelliği iyidir [33].

PET liflerin kesiti dairesel, boylamasına görünüşü ise düzgün ve eşit dağılımlıdır, kesiti mikroskop altında incelendiğinde şeffaf cam boru şeklindedir. Bükülme ve kırılmaya karşı direnç gösterirler dolayısıyla buruşmaya karşı da dayanıklıdır. Boyanmasında genelde dispers boyalar kullanılır ve bu boyalar liflerin yapısına fiziksel olarak yerleşirler [32]. PET'in sahip olduğu bazı özellikler aşağıdaki çizelgede gösterilmektedir [26].

Çizelge 1.1. PET'in sahip olduğu bazı özellikler [26]

PET'in Fiziksel Özellikleri	
Uzama (%)	12-60
Esneklik (%)	90-96 (%2 uzamada)
PET yoğunluğu (amorf, g/cm ³)	1,335
PET lif yoğunluğu (tamamen kristal, g/cm ³)	1,38-1,40
Camsı geçiş sıcaklığı (amorf, °C)	67
Camsı geçiş sıcaklığı (kristaliteye bağlı, °C)	80-115
Erime noktası (°C)	258-260

1.3.3. PET Liflerinin Kimyasal Özellikleri

PET liflerin kristalin bölgelerinde yalnızca trans-trans konformasyonları bulunurken amorf bölgelerinde trans-trans konformasyonlarının yanı sıra diğer konformasyonların da bulunduğu kabul edilmektedir. Ancak PET lifler yüksek bir simetri düzenine sahip olduğu için trans-trans konformasyonunda bulunmayı tercih etmektedirler. Trans-trans konformasyonunda karbonil gruplarının oluşturdukları dipoller zıt yönlere doğru uzandığı için birbirlerini doyurur ve bu sayede PET lifler daha düşük enerji düzeyi, daha yüksek bir erime noktası ve daha stabil bir molekül yapısına sahip olur [33].

PET liflerinde mukavemeti arttırmak amacıyla yapılan germe-çekme işlemi sayesinde kristaliniteyle birlikte liflerin kimyasal reaktifliğe ilgisizliği de artar. PET lifler, kuvvetli anorganik asitlerin (sülfürik asit, hidroklorik asit ve nitrik asit gibi)

%30'a varan konsantrasyonlardaki çözeltileriyle birkaç gün muamele edildiğinde bile liflerde önemli bir deformasyon meydana gelmemektedir. Ancak lifler yüksek sıcaklıklardaki derişik kuvvetli asitlerle etkileştirildiğinde tamamen çözünebilmektedir. Bu etki en çok nitrik asitte meydana gelirken fosforik asitte kendini pek hissettirmemektedir. Sülfürik asite karşı da oldukça dayanıklı olan PET lifler 50 °C'de %75'lik sülfürik asit ile 50 saat muamele edildiğinde liflerin kopma dayanımlarında %10'a kadar bile bir azalma meydana gelmemektedir. PET liflerin selülozik liflerden farkedirilmesi sülfürik asite karşı gösterdiği bu dayanıklılıktan faydalanılır [32]. Zayıf ve orta derecedeki organik asitlerin PET liflere etkisi ihmal edilebilecek kadar azdır ancak bazı kuvvetli organik asitler yüksek sıcaklıklarda lifleri çözebilmektedir [33].

PET makromoleküllerindeki benzen halkalarından kaynaklanan dispersiyon çekim kuvvetleri ve hidrojen köprüleri nedeniyle sıkı bir moleküler üstü yapıya sahip olan lifler sabun ve deterjanlara karşı dayanıklıdır ancak makromolekül zincirinde bulunan ester bağları sebebiyle de kuvvetli bazlara karşı dayanıksızdır. Özellikle sodyum hidroksit (NaOH) gibi kuvvetli bazlar PET lifleri dıştan itibaren sabunlaştırarak parçalamaya başlar. Bu etkiyle birlikte liflerde önemli derecede ağırlık kaybı oluşur, liflerin yüzeyi pürüzlü bir hal alır ve kopma dayanımında oldukça fazla azalma meydana gelir. Bu teknik PET liflerinin ıslanabilme ve boyanma özellikleri değiştirilmesinde kullanılır [33].

PET liflerin yükseltgen ve indirgen maddelere karşı dayanımı oldukça yüksektir. Lifler hidrojen peroksit, sodyum hipoklorit, sodyum bikarbonat gibi yükseltgen maddeler ve sodyum hidrojen sülfid (bisülfid), sodyum ditiyonit (hidrosülfid) gibi indirgen maddelerle yüksek sıcaklıkta ve yüksek konsantrasyonlarda uzun süre muamele edildiğinde bile liflerin dayanımında neredeyse hiç azalma meydana gelmediği görülmüştür [33].

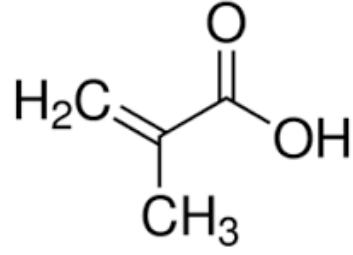
PET lifler metanol, etanol, aseton, ksilen, kloroform, benzen, toluen, metilen klorür ve dietileter gibi çok kullanılan çözenlerle soğukta ve kısa süreli etki ettirildiklerinde etkilenmezler. Lifler bu çözenlerle sıcakta veya uzun süre etki

ettirildiğinde de liflerde önemli derecede bir değişiklik meydana gelmez ancak bunların bir kısmı daha fikse edilmemiş liflerin önemli derecede çekmesine neden olabilir. PET liflerinin kimyasal reaktiflerden etkilenmeyen yapısı boyama işleminde de kendini gösterir. Lifler boyarmaddelerle de kimyasal reaksiyona girmez ancak suda çözünürlüğü çok az olan dispersiyon boyarmaddelerinin kimyasal bağlanma olmaksızın lifler içerisinde çözünmesi sonucu boyama gerçekleştirilir [32].

PET lifler güneş ışığına karşı da oldukça dayanıklıdır. Lifler 290-330 nm dalga boyundaki UV ışınlarından çok az etkilenirler. Atmosfer şartlarına karşı dayanıklılığı iyi olmasına rağmen açık havada, yağmur, çığ ve ozonun etkisi sonucu fotokimyasal reaksiyonlara ek olarak makromoleküllerinin hidrolitik ve oksidatif olarak parçalanma riski vardır [33]. Yakıldıkları zaman eriyerek isli bir alev çıkarırlar ve yanma sonucunda geriye sarı-kahverengi bir boncuk kalır [41].

1.4. MAA

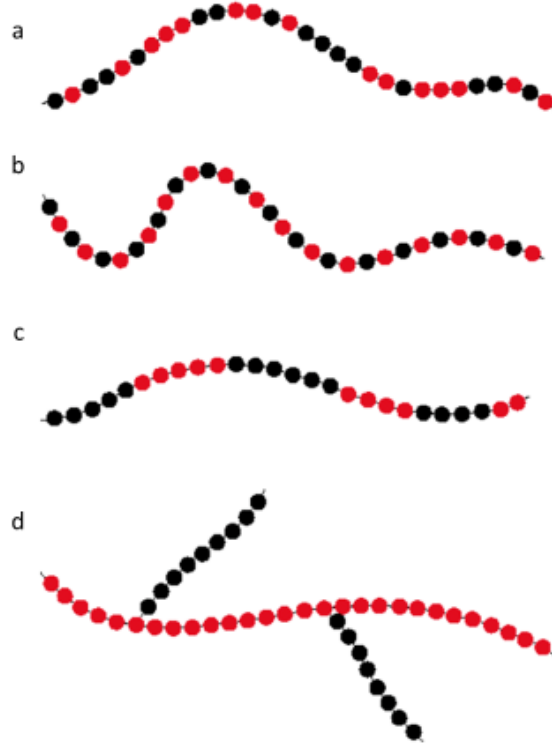
MAA yapısında karboksil grubu (-COOH) bulunduran, renksiz ve keskin kokulu bir organik bileşiktir. Kapalı formülü $C_4H_6O_2$ olan metakrilik asitin kimyasal yapısı Şekil 1.13'te gösterilmektedir. MAA sıcak suda çözünebilir ve çoğu organik bileşik ile karıştırılabilir. Metakrilik asitin yapısında bulunan karboksilik asit grupları, ilaçlar veya inorganik nanoparçacıklar gibi biyoaktif maddelerle konjuge edilebildiğinden, metakrilik asit biyomedikal uygulamalar için uygun hidrofilik ve biyouyumlu bir malzemedir [42, 43]. Ayrıca yüksek su emici özelliği ile bilinen MAA suda yüksek bir şişme kapasitesine sahiptir [44]. Bu çalışmada ise metakrilik asit PET liflerine aşılansak PET lifleri fonksiyonel hale getirilmiş ve Ag^+ ler aşılansak metakrilik asit üzerinden PET liflerinin yüzeyine bağlanarak AgNPs'lere indirgenmiştir.



Şekil 1.13. Metakrilik asitin kimyasal yapısı

1.5. Kopolimer

Bir polimer zinciri tek tür monomer birimlerinin tekrarlanması ile oluşturulduğunda bu tür polimerler homopolimer olarak adlandırılır. Ancak bir polimere yeni özellikler kazandırmak istenildiğinde iki veya daha fazla homopolimerin fiziksel karışımı ile özellikleri gelişmiş bir polimer elde etmek her zaman mümkün değildir. Bir polimerin var olan özelliklerini geliştirmek ve polimere yeni özellikler kazandırmak için polimer zinciri üzerinde farklı birimlerin yer aldığı polimerlere kopolimer adı verilir [45]. Kopolimerler polimer zincirindeki monomer dizilişlerine göre rastgele, ardışık, blok ve aşırı kopolimer olabilirler (Şekil 1.14) [23].



Şekil 1.14. Kopolimerlerin düzenlenmeleri: (a) rastgele kopolimer (b) ardışık kopolimer (c) blok kopolimer ve (d) aşırı kopolimer

Genel olarak aşırı ve blok kopolimerler kendini oluşturan homopolimerlerin özelliklerini bir arada taşıırken rastgele ve ardışık kopolimerler homopolimerlerin özellikleri arasında bir davranış sergilerler. Birçok sentetik ve doğal polimer homopolimer yapısında bulunur. Kopolimerlere örnek olarak doğal polimerler arasında bulunan protein ve nükleik asitler verilebilir [21].

1.5.1. Aşırı Kopolimer

Aşırı (greft) kopolimer bir polimerin ana zincirinde zincir sonları hariç zincir boyunca herhangi bir yerde aktif merkezlerin oluşturulması ve bu aktif merkezlere ikinci bir monomer veya polimerin kovalent bağlarla bağlanması sonucu elde edilir [21]. Elde edilen bu aktif merkezler bir serbest radikal olabildiği gibi aynı zamanda anyonik

veya katyonik merkezler ya da kondenzasyon polimerleşmesini başlatabilecek kimyasal gruplar olabilir. Aşı kopolimerde yan zincirler ana zincire genellikle rasgele dağılmış yapıdadır. Aşı kopolimerlerinin dallanmış yapısı erime viskozitelerinin azalmasına sebep olur ve bu polimer materyallerinin prosesi için çok büyük bir avantajdır. Özellikleri kontrol edilebilen makromolekül ve kopolimerlerin sentezi ve tasarlanması polimer kimyası için devam eden bir konudur [46].

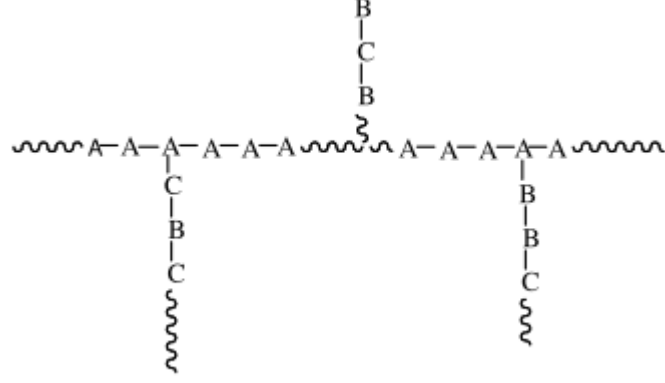
En basit şekliyle ana zinciri tek tür monomerden ve yan zinciri bir başka tek tür monomerden oluşan homopolimerik bir aşı kopolimerin yapısı Şekil 1.15'te gösterilmektedir. Ana zincirde ve yan zincirde bulunan monomerlerin türlerinin sayısına bağlı olarak çok farklı yapılarda aşı kopolimeri elde edilebilmektedir.



Şekil 1.15. A ve B farklı polimerler olmak üzere homopolimerik bir aşı kopolimerin yapısı

Ana zincirin tek tür monomerden yan zincirin ise farklı monomerlerden oluşması durumunda Şekil 1.16'da gösterildiği gibi ana zinciri homopolimerik yan zinciri ise kopolimerik olan bir aşı kopolimer elde edilir. Hem ana zincirin hem de yan zincirin farklı tür monomerlerden oluşması durumunda hem ana zinciri hem yan zinciri kopolimerik olan aşı kopolimerler de elde edilebilir. Bu tür aşı kopolimerlerde

monomer çeşidi arttıkça çok daha karmaşık yapıları aşı kopolimerler elde edilebilir [33].

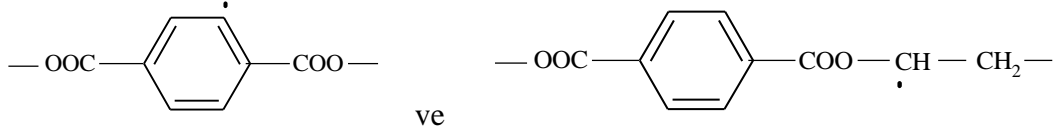


Şekil 1.16. Ana zinciri homopolimerik yan zinciri kopolimerik bir aşı kopolimerin yapısı

Aşı (greft) kopolimerizasyon, PET liflerinin mevcut özelliklerini geliştirmek ve liflere yeni özellikler kazandırmak amacıyla kullanılan yöntemlerden biridir. Birçok araştırmacı PET liflere tek tür veya daha fazla türde monomer aşıl原因arak bu konuya ilişkin çalışmalarını rapor etmiştir. PET lifler üzerine yapılan aşıl原因a çalışmalarında temelde iki yöntem kullanılır. Bu yöntemler, kimyasal yöntemler ve ışınlama yöntemleri olarak adlandırılır. Işınlama yöntemlerinin uygulanabilirliği kolaydır ancak yüksek dozlarda uygulandığında PET'in degradasyonu söz konusudur [47] ve radikal verimi düşüktür [48].

PET γ - ışınları etkisi altında;

(1.1)



olmak üzere iki tür radikal verir [49]. Işınlama yöntemi ile elde edilen bu aktif merkezler aşılama noktaları olarak düşünülür ve bu merkezler H₂O₂ [50], azobisisobütironitril [51] ve benzoil peroksit [52] gibi radikalik başlatıcılar kullanılarak uygun koşullarda kimyasal yöntemlerle de elde edilebilir. Kimyasal yöntemler kullanıldığında aşı kopolimerizasyonu denetlemek zordur ancak kimyasal yöntemlerde ana polimerin degradasyonu ışınlama yöntemine göre oldukça düşük düzeydedir. Buna karşın kimyasal yöntemler ekonomik açıdan ve aşılama koşullarının güç olması bakımından dezavantajlar göstermektedir. PET lifler üzerine yapılacak aşılama çalışmalarında hangi yöntemin daha uygun olduğu aşılama sonunda lifte beklenen özelliklerin elde edilip edilmediğine bağlı olarak değişmektedir.

1.6. Aşılamanın PET Lif Özellikleri Üzerine Etkisi

PET lifler yüksek mukavemetleri, aşınmaya, mikroorganizmalara, germe ve büzölmeye karşı dirençli olmaları sebebiyle ticari kullanımda istenilen üstün özelliklere sahiptir. Ancak bu üstün özelliklerine karşın nem tutuculuğun düşük olması, hidrofobik olması ve kimyasal olarak reaktif grup bulundurmaması PET liflerin istenmeyen özelliklerindedir. Bu özellikleri iyileştirmek ya da yeni özellikler kazandırmak amacıyla PET lifler üzerine uygun fonksiyonel grup içeren monomer veya monomer karışımları aşı kopolimerizasyon yöntemi ile lifte aşılansaktadır [33].

PET liflerin hidrofobik özelliklerinden dolayı nem tutuculuk değerleri çok düşüktür (%0,41). Aşılama ile lif yapısına giren hidrofilik gruplar ve lif yapısında meydana gelen genişleme PET liflerin nem tutuculuğunu arttırmaktadır. PET liflere benzoil peroksit ve metakrilik asit monomerinin aşılandığı bir çalışmada, aşılama veriminin %16,5'ten %30'a kadar artırılmasıyla liflerin nem tutuculuk değerlerinin %2,3'ten %3,8'e kadar arttığı rapor edilmiştir. Bu durum aşılama ile birlikte lif yapısına katılan -COOH gruplarının lifin hidrofilik özelliğini artırması ile açıklanmıştır [53].

PET lifler boyanmayı sağlayan ve boya moleküllerini kabul edebilen fonksiyonel grupları bulundurmazlar. Bu yüzden PET liflerin boyanabildiği tek boya türü dispers boyalardır. Bu tür boya molekülleri dispersiyon halinde bulunmalarına rağmen buldukları çözeltilerden lif içerisine çok zor geçerler. Liflerin dispers boyalarla boyanabilirliğini kolaylaştırmak amacıyla boyama işlemi yüksek sıcaklık ve basınç altında yapılır ya da boyama işlemi boya banyosunda boya moleküllerinin lif içerisine taşınmasını kolaylaştıran "taşıyıcı" adı verilen kimyasallarla yapılır. Her iki işlem de özel sistemler ve işlemler gerektirdiğinden pahalı yöntemlerdir. PET liflerin asidik, bazik ya da bunlara benzer diğer boyalarla daha ekonomik koşullarda boyanabilmelerini sağlayan çalışmalar yapılmaktadır. Yapılan bu çalışmaların bir kısmı da PET lifler üzerine uygun monomer veya monomer karışımları aşılayarak liflerin fonksiyonel hale getirilmesidir. Somanathan ve arkadaşları PET lif yüzeyine metakrilik asit aşılayarak liflerin dispers boyalarla (Naviline Brown ve Foron red 5-FL) boyanabilirliğinin arttığını rapor etmişlerdir [54].

PET liflerinin farklı fonksiyonel grup taşıyan monomer veya monomer karışımlarıyla aşılandığında liflerin yoğunluk ve çap değerlerinde meydana gelen değişimler farklı araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir. Azobisisobütironitril radikalik başlatıcı ile PET liflere metakrilik asit ve akrilamit – metakrilik asit karışımının aşılandığı bir çalışmada, aşılama ile liflerin yoğunluğunun azaldığı ve %37,5 metakrilik asit aşılanmasında lif yoğunluğu $1,3571 \text{ g/cm}^3$ iken %63,6 akrilamit - metakrilik asit karışımı aşılandığında lif yoğunluğunun $1,3587 \text{ g/cm}^3$ olduğu belirtilmiştir. Aynı çalışmada liflerin çap değerlerinin her iki durumda da aşılama verimi ile arttığı rapor edilmiştir [55]. Benzoil peroksit yardımıyla PET liflere

metakrilik asit aşılana bir başka çalışmada ise aşılamaaya bağlı olarak liflerin çap değerlerinin arttığı ve yoğunluk değerlerinin ise azaldığı rapor edilmiştir [53].

1.7. Mikroorganizmaların Özellikleri

Mikroorganizmalar soluduğumuz havada, vücudumuzda, toprakta ve temas ettiğimiz yüzeylerde bulunan gözle görülemeyecek kadar küçük canlılardır. Mikroorganizmalar ancak mikroskop altında incelendiğinde görüntülenebilirler [56]. Mikroorganizmalar genel olarak kendi içinde bakteriler, mantarlar, virüsler ve algler olmak üzere dört gruba ayrılır. Çoğunlukla tek hücreli olsalar da çok hücreli olan mikroorganizmalar da bulunmaktadır. Uygun koşullar sağlandığıında hızla üreyerek çoğalırlar. Mikroorganizmalar ekosistemin önemli bir parçasıdır ve dünya üzerindeki bütün yaşamı etkileyen canlılardır [57, 58]. Mikroorganizmaların çoğu yaşam için büyük katkı sağlarken bazı mikroorganizma türleri patojen özellikte olabilirler. Çizelge 1.2'de patojen ve patojen olmayan bazı mikroorganizmalara örnekler verilmiştir.

Çizelge 1.2. Patojenik ve patojen olmayan mikroorganizmalara örnekler [59]

Mikroorganizma	Patojenlik	Etkileri
<i>Bacillus subtilis</i>	Genel olarak patojen değildir	Gıdaların bozulması, bazen konjonktivit
<i>E. coli</i>	Düşük patojen	Gıdaların bozulması, bazen idrar enfeksiyonu
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	Patojen	Zatürre, idrar torbası enfeksiyonu
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Düşük patojen	Çeşitli enfeksiyonlar
<i>Proteus vulgaris</i>	Düşük patojen	İltihaplanmalar
<i>Staphylococcus epidermis</i>	Düşük patojen	Cerrahi yara enfeksiyonları
<i>S. aureus</i>	Patojen	Toksik şok, cerrahat toplama, apse, fibrin pıhtılaşması

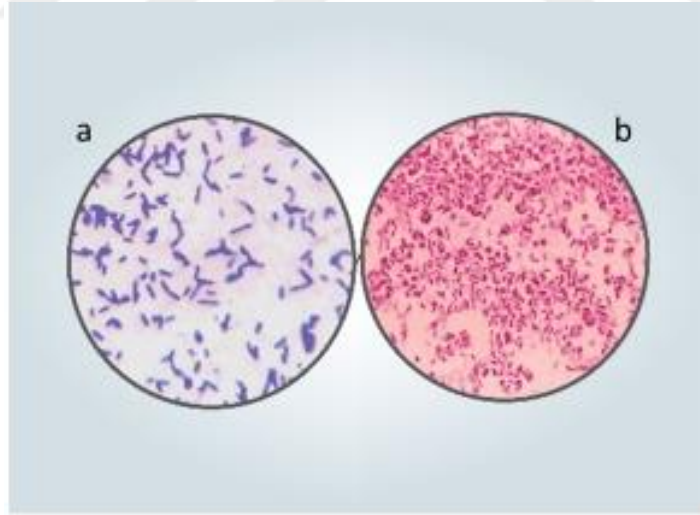
1.7.1. Bakteriler

Bakteriler büyüklükleri 0,1 µm–10 µm arasında değişen tek hücreli prokaryotik mikroorganizmalardır. DNA'ları halkasal yapıdadır. Çekirdek zarı bulundurmazlar dolayısıyla DNA'ları sitoplazmada bulunur. Bir bakteri hücresi ökaryotik hücrelerde bulunan DNA miktarının %1'inden daha azına sahiptir [60]. Mitokondri ve kloroplast gibi zarlı organelleri içermezler. Ancak ribozom gibi alt yapılara sahiptir ve ribozomlar DNA tarafından sağlanan bilgiyi kullanarak protein üretimini gerçekleştirirler [61]. Bakterilerinin en önemli özelliğinden biri hücre zarı dışında aynı zamanda bakterileri çevresel etkilerden koruyan hücre duvarına sahip olmalarıdır [62].

Bakterilerin ekolojik sistemdeki rolü oldukça önemlidir. Ölü bitki ve hayvan kalıntılarını parçalayarak besin maddelerinin ekosistemde geri dönüşümünü

sağlarlar. Aynı zamanda kara ve su ekosistemlerindeki canlılar tarafından kullanılmayan atmosferdeki serbest azot gazını azotlu bileşiklere dönüştürerek canlılar için kullanılabilir forma dönüştürürler. Bakteriler ekosistem için önemli oldukları kadar endüstriyel açıdan da oldukça önemli mikroorganizmalardır. Bazı endüstriyel işlemlerde bakterilerin metabolik faaliyetlerinden yararlanır. Bakteriler ekmek, yoğurt, sirke, boza ve kefir gibi besin maddelerinin üretimini fermantasyonla gerçekleştirirler [63]. Atık arıtma tesislerinde atık ürünlerin parçalanma sürecini hızlandırarak sürecin kısılmasını sağlarlar [60].

Bakteriler şekillerine, boyanmalarına, beslenmelerine veya solunumlarına göre sınıflandırılabilirler [64]. Bakterilerin sınıflandırılmasında kullanılan en yaygın yöntem boyanma özelliklerine göre yapılan sınıflandırmadır. Bakteriler boyanmalarına göre Gram negatif ve Gram pozitif olarak ikiye ayrılır. Bakteriler gram boyası ile boyandıkları zaman mavi-mor renk veriyorsa gram pozitif, pembe-kırmızı renk veriyorsa gram negatif olarak tespit edilirler (Şekil 1.17) [65].

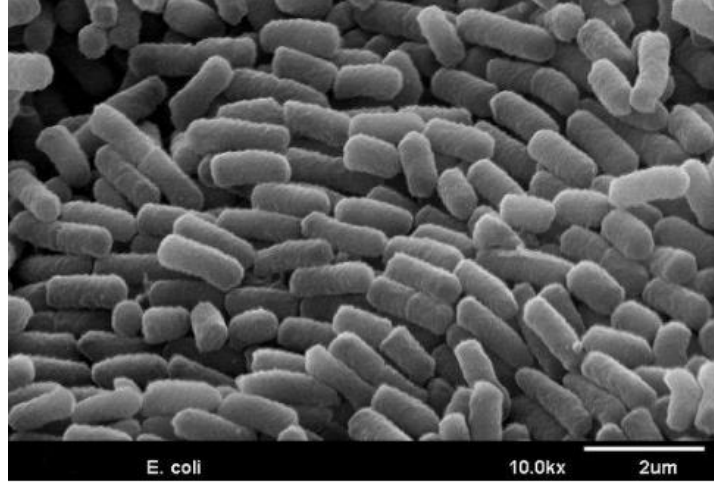


Şekil 1.17. Gram boya ile boyanmış bakteriler (a) Gram pozitif bakteri, (b) Gram negatif bakteri [66]

Boyanma özelliklerine göre tespit edilen bu fark her iki bakteri grubunun hücre duvarında bulunan yapısal farklılığına dayanır. Gram pozitif bakteriler kalın bir hücre çeperine (20-80 nm) ve çok katmanlı peptidoglikan tabakasına sahiptir. Gram pozitif bakterilerin hücre çeperinin kalın olmasından dolayı alkol ve aseton hücre içerisine nüfuz edemez ve hücrenin mor renkte görünmesini sağlayan kristal viyole-iyot bileşiği aynen korunur [67]. Gram negatif bakterilerde ise peptidoglikan tabakası oldukça incedir (7-8 nm) ve bu tabakanın üzerinde lipopolisakkaritten oluşan ince bir dış zar bulunur. Bu ince yapı dolayısıyla alkol ve aseton kolayca hücreye nüfuz ederek kristal viyole-iyot bileşiğini çözüp uzaklaştırmasına ve safraninin hücre içerisine girerek hücreyi pembe renge boyamasına sebep olmaktadır [68].

1.7.1.1. *E. coli*

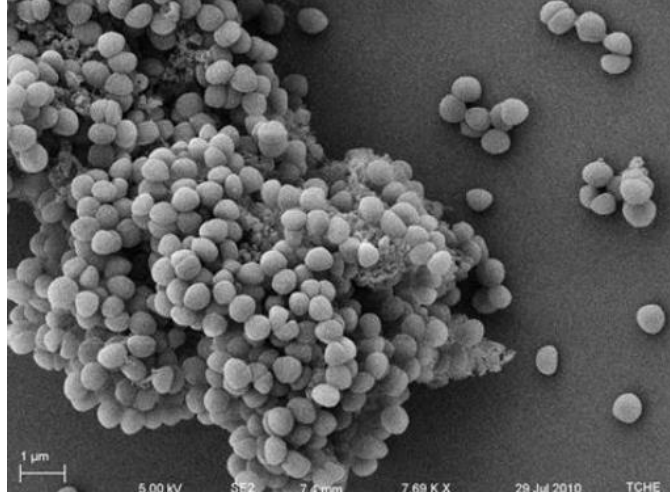
E. coli yaklaşık olarak 2-6 µm boyunda ve 1-1,5 µm eninde basil şeklinde, hareketli ve hareketsiz şuşları bulunan ve bazı şuşları kapsüllü olan gram negatif bir bakteridir (Şekil 1.18) [69]. Normal insan bağırsak florasının bir üyesidir [70]. Çoğu şuşları zararsızdır ancak patojen şuşlar ishal, yenidoğan menenjiti, septisemi ve idrar yolu enfeksiyonlarına sebep olur [71]. İmmün sistem bozukluklarında patojen olmayan *E. coli*'ler bile bağırsak ve bağırsak dışı hastalıklara yol açarlar [72]. Fakültatif anaerop olup optimal üreme ısısı 37 °C'dir. Genel kullanım veya seçici besiyerlerinde kolaylıkla üreyerek S tipi koloniler yaparlar. Endospordurlar ve karbon kaynağı olarak glikozu kullanırlar [72]. Isı ve soğuğa karşı direnç gösterebilirken [73] dezenfektanlara karşı dirençsizdir [74].



Şekil 1.18. *E. coli* bakterisine ait SEM görüntüsü [72]

1.7.1.2. *S. aureus*

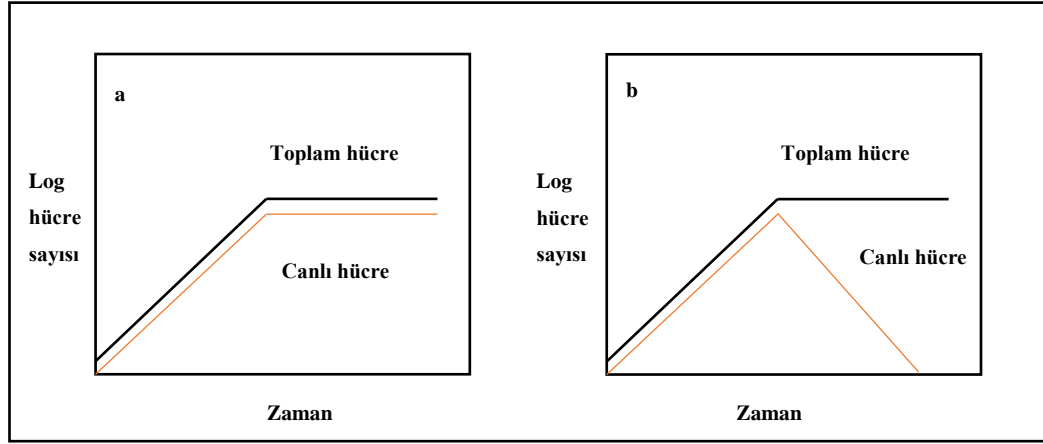
S. aureus insan ve hayvanların deri, üst solunum sistemi, alt ürogenital sistem ve sindirim sistemi mukozalarında kommensal olarak bulunabilen ve *Staphylococcus* cinsi içerisinde yer alan en önemli türdür [75]. Sporsuz, hareketsiz ve kok şeklinde bakterilerdir (Şekil 1.19) ve gram pozitif özellik gösterirler [76]. *S. aureus* suşlarının optimum üreme sıcaklıkları 30-37 °C iken gelişme sıcaklıkları 6-46 °C arasındadır ve pH 7– 7,5 aralığını tercih ederler. Kültür ortamında hızlıca üreyerek S tipi koloniler oluştururlar [77]. Kolonileri altın sarısı renktedir. *S. aureus* birçok hastalığa sebep olabilir ve en fazla burun ve boğaz boşluğunda bulunan mukoz dokuda koğuşlanır. *S. aureus* ile yapılan çalışmalarda boğaz kültürlerinden alınarak izole edilen suşlarının %20'den fazlasının enterotoksin olduğu belirlenmiştir [78, 79]. Yüksek tuz konsantrasyonlarına, civa klorür, sodyum azid gibi kimyasallara ve neomisin gibi antibiyotiklere karşı dirençlidir [80, 81].



Şekil 1.19. *S. aureus* bakterisinin SEM görüntüsü [77]

1.8. Antimikrobiyal Aktivite

Antimikrobiyal maddeler bakteri ve mantarlar gibi mikroorganizmaların gelişimini engelleyen ya da sınırlandıran maddelere verilen isimdir. Antimikrobiyal maddelerin birçoğu hem bakteri hem de mantarlara karşı güçlü aktivite göstermesine karşın bütün mikroorganizmalara karşı aynı derecede etki eden maddelerin sayısı oldukça azdır. Mantarların üremesini ve gelişmesini önleyen antimikrobiyal maddelere fungusid, mantar üremesini sınırlandıran maddelere ise fungistatik maddeler adı verilir [59]. Bu maddeler arasında çeşitli izotiyozolin bileşikleri ve imidazol türevleri, arsenik bileşikleri ve kalay esaslı ürünler sayılabilir [82]. Antimikrobiyal maddeler, bakterilere karşı gösterdiği etki düzeyine göre Şekil 1.20’de görüldüğü gibi biyositler ve biyostatikler olarak iki gruba ayrılmaktadır [83]. Antimikrobiyal maddeler mikroorganizmalar üzerinde öldürücü etki gösteriyorsa biyosidal, mikroorganizmaların üremesini engelleyici ya da durdurucu etki gösteriyorsa biyostatik maddeler olarak adlandırılır [84].



Şekil 1.20. (a) Bakteriyostatik ve (b) bakterisidlerin antimikrobiyal etkinlikleri [85]

Antimikrobiyal maddeler kimyasal yapılarına, ürüne tutunma karakteristiklerine, çalışma mekanizmalarına, çeşitli dış etkilere dayanıklılıklarına, insan ve çevreye etkilerine ve mikroorganizmalarla etkileşimine göre farklılık göstermektedir [84].

1.8.1. Antibakteriyel Maddeler ve Etki Mekanizmaları

Bakterilerle etkileşimleri sonucu bakterilerin yaşam faaliyetlerinin olumsuz yönde etkileyen maddeler antibakteriyel maddeler olarak adlandırılır. Günümüzde en yaygın kullanılan antimikrobiyal maddelere örnek olarak aktif kloritler (hipokloritler), aktif oksijenler (peroksitler), alkoller (etanol), iyot içeren malzemeler, kuvvetli asitler (H_3PO_4 , HNO_3 , H_2SO_4), fenol bileşenleri (triklosan, triklorfenol), alkaliler (sodyum hidroksit, potasyum hidroksit), kuaterner amonyum tuzları ve metaller (gümüş, bakır, çinko vb) verilebilir [85, 86].

Antibakteriyel maddeler etki mekanizmalarına göre temasla etki gösteren ve difüzyonla etki gösteren antibakteriyel maddeler olarak sınıflandırılır. Temasla etki gösteren maddeler buldukları yüzey mikroorganizmalarla temas ettiğinde aktif hale geçer ve mikroorganizmaları etkisiz hale getirir. Temasla etkinleşen

antibakteriyel maddeler difüzyonla etki gösterenlere göre daha dayanıklı, daha kalıcı ve insan sağlığı açısından daha güvenli antibakteriyel maddelerdir [87]. Difüzyonla etki gösteren antibakteriyel maddeler buldukları yüzeyden nemli dış ortama difüzlenerek mikroorganizmaları etkisiz hale getirir ve özellikle tekstil sektöründe kullanılan antibakteriyel maddelerin çoğu mikroorganizmalara bu mekanizmayla etki etmektedir. Ancak bu tür antibakteriyel maddelerin dayanımları düşüktür ve kontrolsüz olarak difüzlenmeleri durumunda genellikle organik esaslı oldukları için tekstil ürünlerini kullananlar için sağlık problemlerine sebep olmaktadır [87].

Genel olarak antibakteriyel maddeler mikroorganizmaların;

- Hücre zarının geçirgenliğini ve fonksiyonunu bozarak,
- Hücre duvarı sentezine engel olarak,
- Hücre duvarı geçirgenliğini değiştirerek
- Protein, nükleik asit sentezi ve enzim faaliyetlerini bloke ederek

hücresinin yaşamsal faaliyetlerinin bir kısmının ya da tamamının durmasına sebep olmaktadır [88].

Antibakteriyel maddeler kısa süreli ve uzun süreli etki eden ajanlar olarak iki gruba ayrılır (Çizelge 1.3). Kısa süreli etki eden ajanlar bakterileri yok etmek için hızla harekete geçerler ve sonrasında parçalanma veya buharlaşma yolu ile buldukları yüzeyi terk ederler. Alkoller, peroksitler ve aldehitler bu gruba dahil olan antibakteriyel ajandır. Uzun süreli etki eden ajanlar ise çoğunlukla dezenfekte edilecek yüzeyde daha uzun süre etkilerini gösterirler. Bu gruba örnek olarak triklosan ve benzalkonyum klorür verilebilir [89].

Çizelge 1.3. Kullanılan bazı antibakteriyel ajan örnekleri

Kısa Süreli Etki Eden Ajanlar	Alkoller	Etanol İzopropanol [90]
	Aldehitler	Glutaraldehit Formaldehit
	Halojen salıcı bileşikler	Klor bileşikleri İyot bileşikleri [91, 92]
	Peroksitler	Hidrojen peroksit Perasetik asit [93]
Uzun Süreli Etki Eden Ajanlar	Halofenoller	PCMX (p-kloro-m-ksilenol) [94]
	Bisfenollar	Triklosan Heksaklorofen [95]
	Ağır metaller	Civa Gümüş [96]
	Fenoller ve kresoller	Fenol Kresol [97]
	Kuaterner amonyumbileşikleri	Benzalkonyum klorür Setilpiridinyum klorür [98]

İnsan ve çevre sağlığı ile ilgili endişeler ve proses ile ilgili kaygılar özellikle gümüş katkılı antimikrobiyal malzemelere olan ilgiyi arttırmıştır [84]. Birçok metalin antibakteriyel etkiye sahip olduğu bilinmesine karşın gümüş diğer metallere göre daha çok tercih edilmektedir. Bunun başlıca sebepleri arasında gümüşün bakterilere karşı en dirençli metal olması, kontrollü olarak kullanıldığında vücuda zararlı etkilerinin bulunmaması ve çoğu malzemeye göre daha ucuz olması sayılabilir [99].

1.8.2. AgNPs

Nanoparçacıklar boyutları 1–100 nm arasında değişen atom kümeleri olarak tanımlanmaktadır [100]. “Nano” kelimesi cüce ile eş anlamlı Yunanca bir kelimedir ve son derece küçük anlamına gelir. Nano boyutlu bir malzeme yüzey/hacim oranları nedeniyle makro boyutlardaki özellikleri ile kıyaslandığında farklı ve üstün özellikler kazanarak makro formun sahip olmadığı yeni kimyasal ve fiziksel özellikler sergilemektedir. Bu sebeple son yıllarda nanoparçacıklar ile ilgili çalışmalar oldukça dikkat çekmektedir [101].

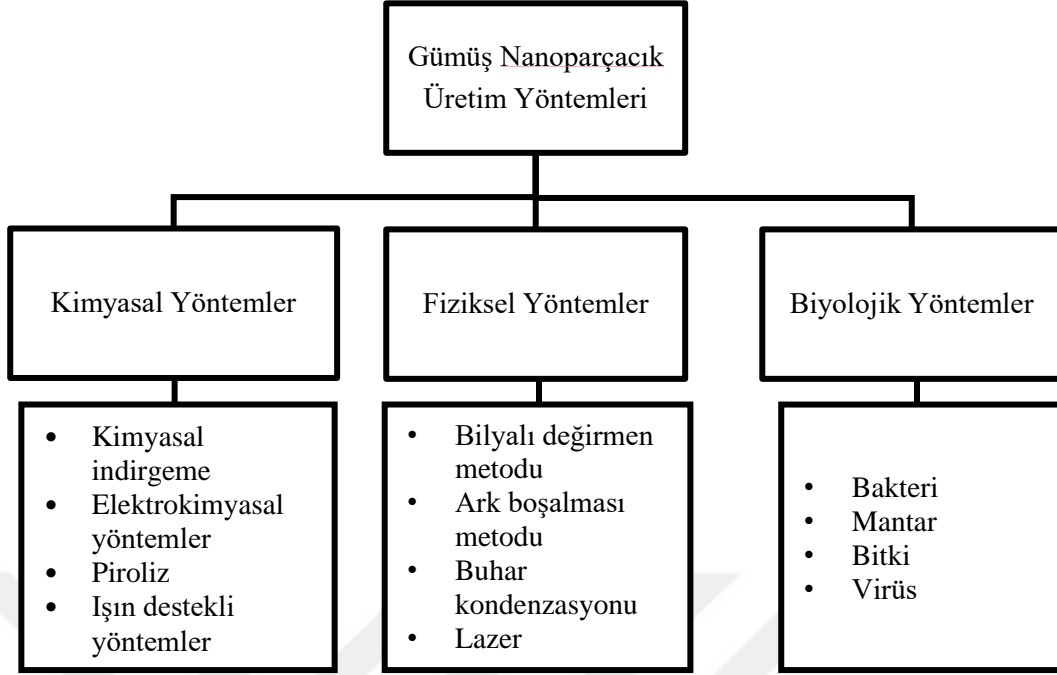
Metalik nanoparçacıklar boyut ve şekillerine bağlı olarak biyomedikal uygulamalar, atık su uygulamaları ve antibakteriyel aktivite gibi birçok alanda kullanılmaktadır [102]. Yapılan çalışmalar sonucunda gümüş nanoparçacıkların altın, bakır, çinko ve titanyum gibi diğer metalik nanoparçacıklar arasında virüs ve diğer mikroorganizmalara karşı daha iyi antibakteriyel özellik gösterdiği kanıtlanmıştır. Bu özelliğinden dolayı gümüş nanoparçacıklar metalik nanoparçacıklar arasında öne çıkmıştır [103].

Gümüş antik çağlardan beri geniş spektrumlu bir antibakteriyel ajan olarak kullanılmıştır. Günümüzde de hala gümüşün antibakteriyel özelliklerinden faydalanılmaktadır. Ancak AgNPs’ler ile yapılan çalışmalar AgNPs’lerin metalik gümüş elementine göre daha üstün kimyasal, fiziksel ve optik özellikler gösterdiğini kanıtlamıştır. AgNPs’lerin metalik gümüşe göre daha geniş yüzey alanına sahip olması daha geniş spektrumlu antimikrobiyal özellik ve antikanser etki göstermesini sağlamaktadır [103]. Bu üstün özellikleri sebebi ile AgNPs’ler biyomedikal [104], ilaç salımı [105], gıda endüstrileri [106], tarım [107], tekstil endüstrileri [108], su arıtma [109] gibi birçok uygulama ve alanda antioksidan [110], antimikrobiyal [111] ve anti-kanser [112] ajan olarak kullanılmaktadır.

AgNPs’lerin antibakteriyel aktivitesi boyut ve şekillerine bağlıdır. Küçük parçacıklar yüzey alanlarının geniş olmasından dolayı hücre duvarından daha kolay geçerler ve daha iyi antibakteriyel özellik gösterirler [113, 114]. AgNPs’ler öncelikle hücre

zarına bağlanarak hücrenin içine nüfuz ederler. Ardından hücre içerisinde gümüş iyonlarını salarak hücrenin yapısındaki kükürt içeren proteinlerle ve DNA gibi negatif yüklü bileşenlerle etkileşime girerler ve hücrede yapısal değişikliklere neden olurlar [115]. Nanoparçacıklar hücrenin solunum zincirine saldırır ve hücre bölünerek canlılığını kaybeder. AgNPs'lerin bakteri hücresinde gümüş iyonlarını salması antibakteriyel aktivitesinin artmasını sağlar [116]. *E. coli* ve *S. aureus* bakterileri ile yapılan bir çalışmada AgNPs'lerin bu bakterilere karşı antibakteriyel etkisi ortaya koyulmuştur [117].

Nanopartiküllerin farklı boyut, yük, fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri büyük ölçüde sentez metoduna bağlıdır [118]. AgNPs'lerin sentezinde fiziksel indirgeme metodu, kimyasal indirgeme metodu ve biyolojik indirme metodu olmak üzere sık kullanılan üç ana metot bulunmaktadır (Şekil 1.21)[119]. Çok sayıda fiziksel ve kimyasal metot bulunmasına rağmen bunlar çoğunlukla pahalı yöntemlerdir ve toksik maddeler içerebilirler. Bu yöntemlere alternatif olarak bitki ve mikroorganizmaların kullanıldığı biyolojik yöntemler son zamanlarda daha çok tercih edilmektedir [120].



Şekil 1.21. Gümüş nanoparçacık üretim yöntemleri [119]

Penisilinin icadından beri antibiyotikler yaşamı tehdit eden patojen bakteriyel enfeksiyonlara karşı hayatımızı kurtarıcı rol oynamıştır [121]. Ancak günümüzde birçok patojen mikroorganizma antibiyotiklere karşı direnç geliştirmiştir ve bu direncin gelişmesinde antibiyotiklerin yaygın ve yanlış kullanımı, yeni ilaçların bulunamaması, hayvanlarda ve ürünlerde antibiyotik kullanımı gibi birçok neden vardır. Günümüzde hastane enfeksiyonlarının yüksek bir kısmına (%60'dan fazla) antibiyotiğe direnç geliştirmiş bu bakteriler sebep olmaktadır [122]. Bakterilerin antibiyotiklere karşı direnç geliştirebilmesine rağmen AgNPs'lere ve gümüş iyonlarına karşı direnç geliştirmeleri rastlanan bir durum değildir ve bu dirençli patojen bakterilere karşı nanoparçacıklar umut verici bir yaklaşımdır [123].

Gümüş yaraları ve kronik hastalıkları tedavi etmek için etkili bir antimikrobiyal malzeme olarak bilinir. Bu özellikleri nedeniyle AgNPs'lerin medikal uygulamalar üzerine araştırmaları artmış ve klinik olarak kullanılan ticari ürünler geliştirilmiştir. AgNPs içeren medikal ürünlere diyabetik ayak ve yara örtüleri, cerrahi alet ve

cihazlarda antimikrobiyal kaplamalar, antibakteriyel sabunlar, cilt losyonları ve kremleri örnek olarak verilebilir [124]. Gümüş ve AgNPs'lerin bakteri hücrelerine karşı oldukça toksik olmasına rağmen düşük konsantrasyonlarda memeli hücrelerine karşı toksisitesi oldukça düşüktür [125]. Ancak memeli hücrelerinde AgNPs'lerin birikmesi durumunda, gümüş vücudun farklı organelleri ve hücre altı bileşenleri ile etkileşerek yan etkilere ve arjiri (mavi deri hastalığı) gibi enfeksiyonlara neden olabilir [126]. Bu yüzden AgNPs'lerin vücuttan uzaklaştırılması ve düşük konsantrasyonlarda kullanılması çok önemlidir.



2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Materyaller

2.1.1. Kullanılan Cihazlar

- Termostat (Sirkulasyonlu yağ ve su banyosu Selectra Unitronic OR)
- Etüv (Elektromag M 5040B)
- Analitik Terazı (RADWAG AS 220.R2)
- Monomer Distilasyon Sistemi
- Polimerizasyon Sistemi (100 mL'lik gaz girişli pyreks tüp, geri soğutucu)
- Sokslet Sistemi
- pH metre (HANNA marka 221 model dijital)
- Çalkalamalı su banyosu (Jeitech BS-21, Kore)
- UVC Lamba (UVC-254 nm, 15 W)
- Otoklav (Nüve OT 4060, Türkiye)
- K. Fourirer Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) (Vertex 70V, Bruker marka, Amerika)
- Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) (JEOL Model JSM 5600)
- Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA, Q500 Model TA)
- EDXRF (Spectro Xepos XRF Spektrometresi)
- Biyolojik güvenlik kabini (Esco, Class II BSC)
- CO₂'li inkübatör (Binder)
- Santrifüj (Hettich, Rotina 380R)
- Mikroplaka okuyucu (Biotek, PowerWave XS2)

2.1.2. Kullanılan Kimyasallar

- PET (SASA, Sun’i ve Sentetik Elyaf A.Ş)
- 1,2-Diklor Etan (DCE) (Fluka)
- Metakrilik Asit (Fluka)
- Benzoil Peroksit (BPO) (MERCK)
- Aseton (Sigma-Aldrich)
- Distile Su (dH₂O)
- Etanol (Sigma-Aldrich)
- Sodyum Hidroksit (NaOH) (Sigma-Aldrich)
- Potasyum Fosfat (KH₂PO₄) (Sigma-Aldrich)
- Gümüş Nitrat (AgNO₃) (MERCK)
- DMEM Medium (Biological Industries)
- Foetal Bovine Serum (Biological Industries)
- Trypsin EDTA Solution c (Biological Industries)
- Pen-Strep Solution (Biological Industries)
- Fosfat tamponlu tuz çözeltisi (PBS)
- MTT

2.1.3. Antibakteriyel Aktivite için Kullanılan Malzemeler

2.1.3.1. Besiyerleri

Modifiye PET-g-MAA-AgNPs liflerinin antibakteriyel aktivitesini incelemek için aşağıdaki besiyereleri kullanılmıştır.

i. Muller Hinton Agar: MERCK firmasından tedarik edilmiştir ve disk difüzyon testi için katı besiyeri olarak kullanılmıştır. Bileşenleri Çizelge 2.1’de gösterilmektedir.

Çizelge 2.1. Muller Hinton Agarın bileşimi

Bileşimi	g/L
Agar	17 g
Kazein Hidrolizat	17,5 g
Sığır özü	2 g
Nişasta	1,5 g

Besiyeri 500 mL'lik erlenlerde hazırlandıktan sonra 121°C'de 1 atm basınç altında otoklavda steril edilmiştir. Stok kültürü saklamak amacıyla sıvı besiyeri olarak kullanılmıştır. MERCK firmasından tedarik edilmiştir.

ii. Muller Hinton Broth: MERCK firmasından tedarik edilmiştir ve stok kültürü hazırlamak amacıyla sıvı besiyeri olarak kullanılmıştır. Muller Hinton Broth'un içeriği Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Muller Hinton Broth bileşimi

Bileşimi	g/L
Agar	17 g
Kazein Hidrolizat	17,5 g
Sığır özü	2 g
Nişasta	1,5 g

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

2.1.3.2. Kullanılan Mikroorganizmalar

Antimikrobiyal aktivite testi için gram- pozitif bir bakteri olan *S. aureus* (ATCC 29213) ve gram-negatif bakteri olan *E. coli* (ATCC 25922) kullanılmıştır. Kullanılan mikroorganizmalar Kırıkkale Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi'nden (KÜBTUAM) temin edilmiştir.

2.2. Yöntem

2.2.1. PET Liflerinin Şişirilmesi

0,3 ± 0,01 g ağırlığındaki PET lifleri, lifin üretimi sırasında veya daha sonradan lifin bulunduğu ortamdan kaynaklanan kirlenmeyi ortadan kaldırmak amacıyla 6 saat boyunca sokslet'de asetonla yıkandı. Yıkama işleminin ardından lifler kurutularak sabit bir ağırlığa getirildi. Polimerizasyon verimliliğini arttırmak amacıyla lifler içerisinde 1,2-dikloroetan (DKE) çözücüsü bulunan 100 mL'lik pyreks tüplere konuldu ve 90 °C'de 2 saat boyunca şişirildi. Şişirme işleminin sonunda lifler üzerindeki fazla çözücü filtre kağıdı yardımıyla alındı ve lifler hemen aşırı kopolimerizasyon ortamına konuldu [127].

2.2.2. PET Liflerine MAA Aşılması

PET lifler 100 mL'lik polimerizasyon tüpüne konulduktan sonra üzerine uygun miktarda MAA ve 2 mL aseton içinde çözülmüş Bz₂O₂ (0,008M) eklendi ve karışımın hacmi su ile 20 mL'ye tamamlandı. Polimerizasyon tüpleri hemen sıcaklığı ±1 °C ile kontrol edilebilen 80 °C'deki su banyosuna daldırıldı. 2 saatin sonunda lifler polimerizasyon ortamından çıkarılarak reaksiyona girmemiş monomerleri ve elde edilen homopolimerleri uzaklaştırmak için sıcak suyla yıkandı. Yıkama işleminin ardından lifler 37 °C'de kurutuldu [14].

Aşılama yüzdesi (% A), aşağıdaki denklemle [10, 16, 140] orijinal ve aşılansmış lif ağırlıklarından gravimetrik olarak hesaplandı. Aşı kopolimeri SEM (JEOL Model JSM 5600) ve FTIR (Vertex 70V, Bruker) analizi ile karakterize edildi.

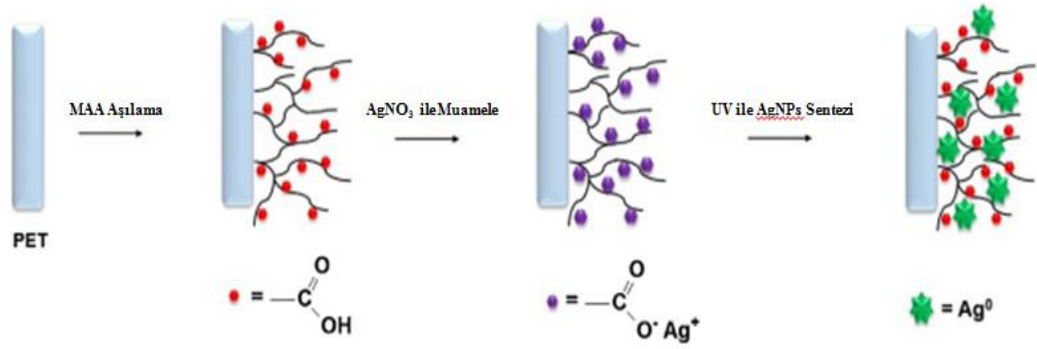
$$\% A = [(m_a - m_o) / m_o] \times 100 \quad (2.1)$$

m_a : aşılansmış lifin kuru ağırlığı,

m_o : orijinal lifin kuru ağırlığı

2.2.3. PET-g-MAA Yüzeyine İmmobilize Edilen Ag⁺’ların AgNPs’lere İndirgenmesi

Farklı MAA aşılama oranlarına sahip PET-g-MAA lifleri hazırlanan pH 7 tampon çözeltisine (NaH₂PO₄) konuldu ve 30 °C’de, 100 rpm hızda çalkalayıcı su banyosunda 24 saat inkübe edildi. Tampon çözeltiden alınan PET-g-MAA liflerin fazla suyu filtre kağıdı yardımı ile alındıktan sonra, lifler farklı derişimlerde (5, 10 ve 20 mM) AgNO₃ çözeltisine konuldu ve 60 °C’de, 100 rpm çalkalama hızında 4 saat boyunca inkübe edildi. Sonrasında MAA grupları üzerinden PET liflerin yüzeyine adsorbe edilen Ag⁺ iyonları UVC (UVC-254 nm) ışığı altında 24 saat inkübe edilerek AgNPs’lere indirgendi [12]. Ardından lifler deiyonize su ile yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu.



Şekil 2.1. MAA aşılanmış PET liflerinin yüzeyine AgNO₃'ün adsorpsiyonu ve UV ile muamele sonrasında Ag⁺ iyonlarının AgNPs'lere indirgenmesinin şematik gösterimi [12]

2.2.4. Sentezlenen Liflerin Karakterizasyonu

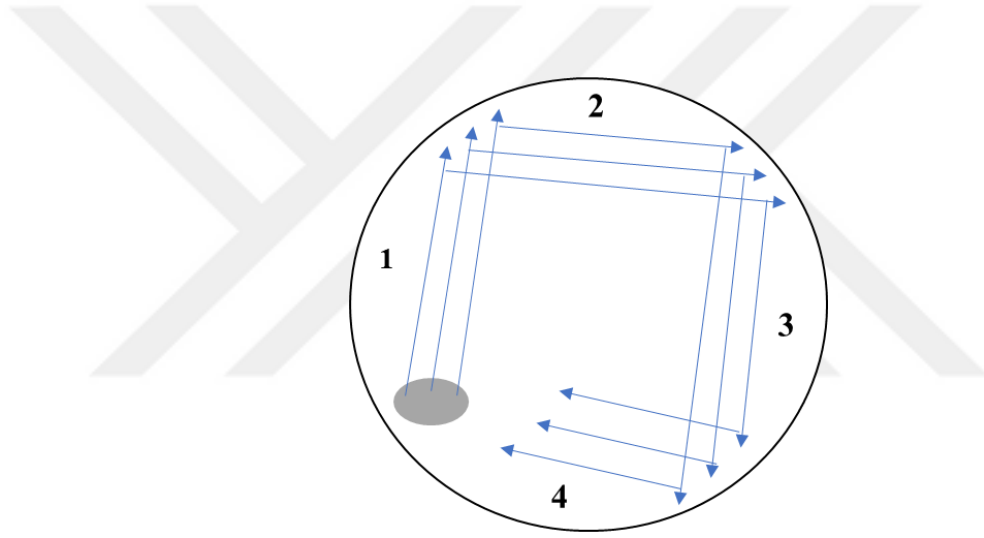
Yüzeyine AgNPs sentezi yapılmış MAA aşı PET liflerin lif çapları ve morfolojileri SEM (JEOL Model JSM 5600) çalışmaları ile, kimyasal yapısı FTIR (Vertex 70V, Bruker) analizi ile, PET-g-MAA liflerinin yüzeyine adsorbe edilen AgNPs'lerin analizi ise EDXRF (Spectro Xepos XRF Spektrometresi) ile incelenmiştir.

MAA ile modifiye edilmiş antibakteriyel PET liflerin termal analizi TGA (Q500 Model TA) cihazı ile yapılmıştır. Modifiye lifler TGA cihazı ile 10 °C/dakika ısıtma hızında 30 °C'den 900 °C'e ısıtılarak liflerin ısıl davranışları incelenmiştir.

2.2.5. PET-g-MAA-AgNPs Liflerinin Antibakteriyel Özelliğinin İncelenmesi

Modifiye edilmiş PET liflerin antibakteriyel özelliklerinin incelenmesi için *S. aureus* ve *E. coli* bakterilerinin katı besiyerinde ayrı düşmüş kolonileri Mueller Hinton sıvı besiyerinde inoküle edildi ve bakteri kültürleri 24 saat boyunca 37 °C'de inkübe

edildi. İnkübasyonun ardından bakteri kültürlerinin optik yoğunluk ölçümleri yapılarak mL'deki hücre sayıları 10^8 mikroorganizma/mL'ye (0,5 McFarland) ayarlandı. Bunzen beki etrafında bu bakteri süspansiyonlarından alınan örnekler Mueller-Hinton agar yüzeyine çizgi ekim yöntemi ile (Şekil 2.2) inoküle edildi ve takiben pozitif kontrol için Ampisilin antibiyotik içeren diskler steril bir pens yardımıyla agar yüzeyine yerleştirildi. Orijinal ve modifiye edilmiş PET-g-MAA lifler (0,1 g) disk şekline getirildi ve UV'de steril edildi. Sterilizasyon işleminin ardından diskler agar yüzeyine yerleştirildi. Daha sonra petri kapları $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 18-24 saat süreyle inkübe edildi, disk örnekleri etrafında oluşan inhibisyon bölgeleri ölçüldü ve PET-g-MAA-AgNPs liflerinin antimikrobiyal özellikleri incelendi [14].



Şekil 2.2. Deneyde kullanılan çizgi ekim yöntemi

2.2.6. Sentezlenen Liflerin Sitotoksitesinin İncelenmesi

Orijinal PET, %20 aşılama yüzdesine sahip PET-g-MAA ve üç farklı Ag^+ konsantrasyonundaki (5mM, 10mM, 20mM) %20-PET-g-MAA lifin sitotoksitesite etkileri MTT (3- (4,5-dimetiltiyazol-2-il) -2,5 difeniltetrazoliumumbromid) ile 96 kuyucuklu plakalar kullanılarak test edildi. Öncelikle kuyucuk başına 1×10^5 hücre/mL hücre yoğunluğu olacak şekilde 96 kuyucuklu plakalara L929 fibroblast

hücreleri ekilerek, hücreler 24 saat boyunca, 37 °C’de, %5 CO₂ ve %90 nem içeren ortam şartlarında inkübe edildi. Aynı zamanda lifler MTT testi için 1 saat boyunca UV ışığı altında tutularak sterilize edildi. Sterilizasyonun ardından lifler %89 DMEM, %10 FBS ve %1 Penisilin-Streptomisin içeren hücre kültürü ortamına (35 mL) koyularak 37 °C’de 24 saat inkübe edildi. 24 saatin sonunda lifler hücre kültürü ortamından çıkarıldı ve hücre kültürü ortamı 0,45 um’lik bir filtreden geçirildi ve MTT testinde kullanılmaya hazır hale getirildi [129]. 24 saat inkübasyondan sonra 96 kuyucuklu plaka fibroblast hücrelerinin tabana eşit olarak yayıldığını kontrol etmek amacıyla mikroskop altında incelendi. Daha sonra kuyucuklardan kültür ortamı alındı ve filtreden geçirilmiş lif ekstraktı farklı dilüsyonlarda (%1,56, 6,25, 12,5, 25, 50 ve 100) ilave edildi. Hücreler %5 CO₂ ve %90 nemin bulunduğu ortam koşullarında 37 °C’de 24 saat süreyle inkübe edildi. 24 saatin sonunda kontrol hücrelerinin proliferasyonunu ve kontaminasyonunu gözlemlemek amacıyla her bir kuyucuk mikroskop altında incelendi. Mikroskopla kontrolün ardından hücre canlılığını belirlemek amacıyla MTT testi uygulandı. Bu amaçla her bir kuyucuktaki besiyeri atıldı ve kuyucuklara 100 µL hücre kültür ortamı ve PBS (fenolredsiz dmem) (Phosphate Buffered Saline) içinde hazırlanmış 1 mg/mL derişimindeki MTT çözeltisi (50 µL) eklendi. Ardından hücreler 37 °C’de 2-2,5 saat inkübe edildi. Daha sonra hücrelerin oluşturduğu formazan kristallerini açığa çıkarmak ve hücre zarlarını parçalamak amacıyla kuyucuklara 100 uL izopropanol eklendi. 96 kuyucuklu petri kabı yatay olarak çalkalandı ve numunelerin absorbansı 570 nm’de bir mikroplaka okuyucu (PowerWave XS2 Mikroplaka Spektrofotometresi, BioTek, ABD) ile hemen ölçüldü. Hücre canlılığı (%) aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplandı.

$$\text{Hücre Canlılığı (\%)} = \left[\frac{\text{OD}_{\text{test}} \times 100}{\text{OD}_{\text{kontrol}}} \right] \quad (2.2)$$

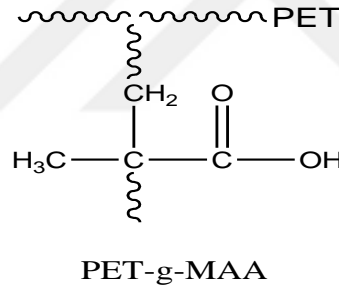
OD_{test} : Test grubunun absorbans değeri

OD_{kontrol} : Kontrol grubunun absorbans değeri

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. PET-g-MAA Kopolimerlerinin Elde Edilmesi

Polimerizasyon benzoil peroksitin oksijen-oksijen bağlarının homolitik olarak kırılması sonucu benzoiloksi serbest radikallerin oluşturulması ile başlamıştır. Oluşan bu serbest radikaller radikal katılma polimerizasyonu ile PET'in polimer zincirleri üzerinde aktif merkezler oluşturmuştur [130]. Oluşan bu aktif merkezlere MAA'nın yan dallar şeklinde bağlanması ile aşılama gerçekleşmiştir. Polimerizasyon ortamındaki PET-P• radikallerinin sonlanmasıyla PET-g-MAA aşılı kopolimeri elde edilmiştir. Elde edilen aşılı kopolimerin olası kimyasal yapısı Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



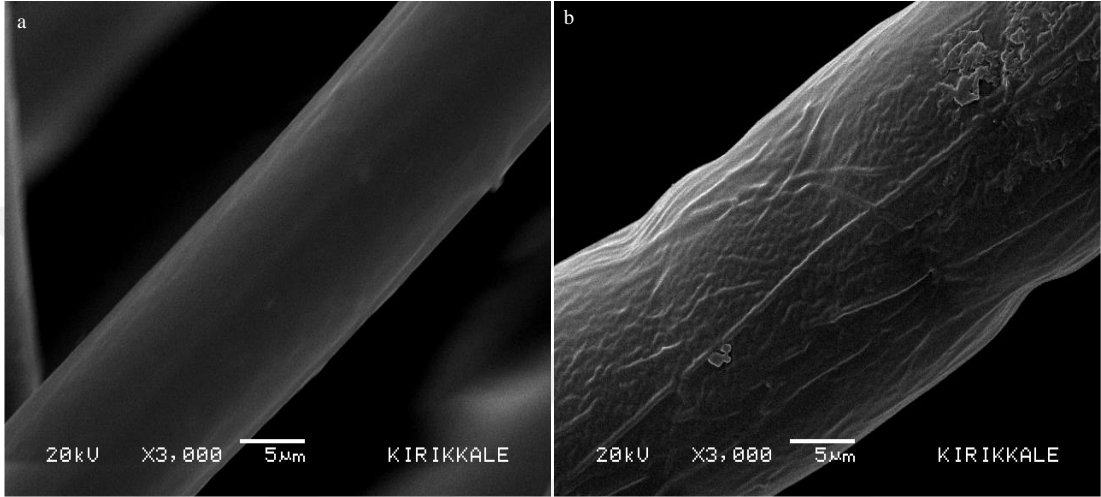
Şekil 3.1. MAA aşılansız PET liflerinin olası kimyasal yapısı

3.2. PET-g-MAA Liflerinin Karakterizasyonu

3.2.1. SEM Analizi

Orijinal PET liflerinin ve MAA aşılansız PET liflerinin SEM fotoğrafları Şekil 3.2'de gösterilmiştir. SEM fotoğrafları incelendiğinde MAA aşılansız orijinal PET liflerinin yüzeyinin (Şekil 3.2.a) pürüzsüz, düz ve homojen olduğu

görülmektedir. Kopolimerizasyon işleminden sonra aşılansmış PET liflerinin yüzeyi (Şekil 3.2.b), aşılansmış MAA monomerinin zincirleri nedeniyle heterojen ve pürüzlü hale gelmiştir. PET lifleri üzerinde gözlemlenen bu değişiklikler MAA'nın PET lifleri yüzeyine aşılansmasının gerçekleştirildiğini göstermektedir. Elde edilen sonuçlar daha önceki yapılan çalışmalarla uyumludur [14, 12, 131, 132].

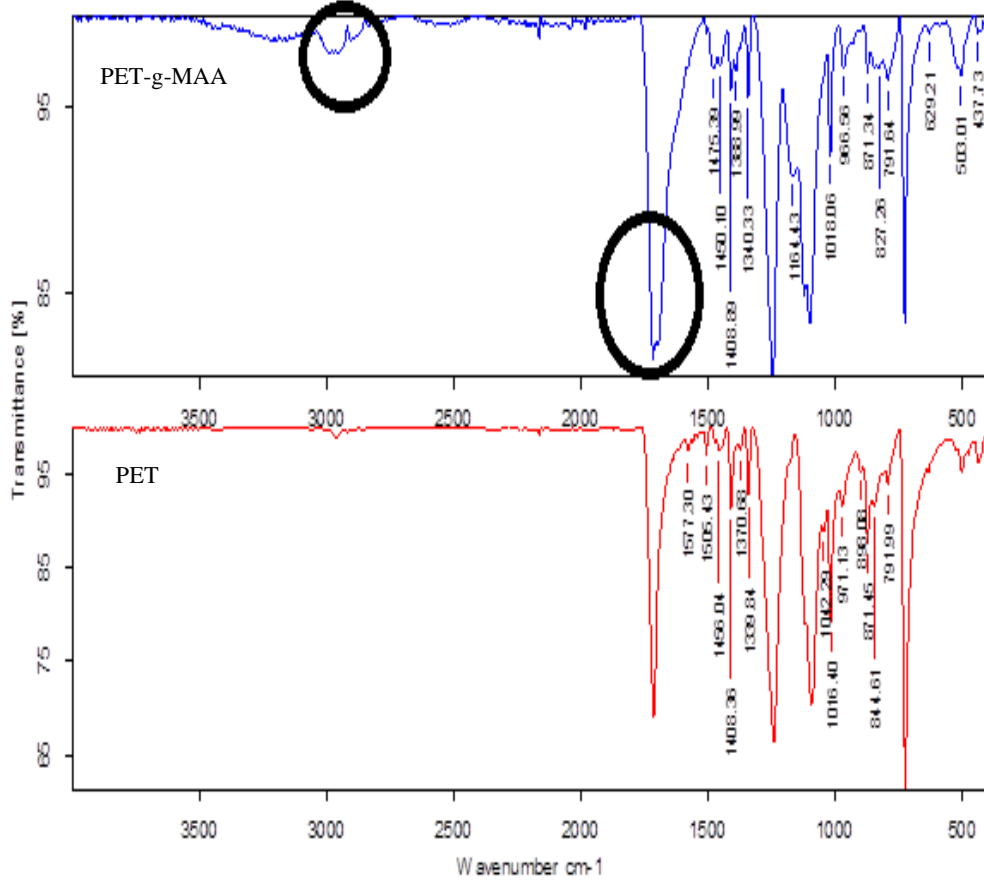


Şekil 3.2. (a) Original PET lif (b) MAA aşılansmış PET lif SEM görüntüsü

3.2.2. FTIR Analizi

Orijinal ve MAA ile aşılansan PET liflerinin FTIR spektrumları Şekil 3.3'te verilmiştir. Orijinal PET lifin FTIR spektrumu 1410 cm^{-1} , 1711 cm^{-1} ve 2963 cm^{-1} sırasıyla aromatik C=C, C=O ve aromatik C-H gerilimlerinin absorpsiyonlarını göstermektedir [133]. PET lifler yüzeyine MAA aşılama işleminden sonra PET-g-MAA liflerinin FTIR spektrumların 1711 cm^{-1} 'deki bant MAA'nın yapısında bulunan C=O gruplarından dolayı genişlemiştir. FTIR spektrumunda gözlemlenen bu değişim MAA grupların PET lifleri üzerine aşılansığını kanıtlamaktadır. Ayrıca, PET liflerinin yüzeyine aşılansan MAA monomerlerinin karboksilik asitlerinde bulunan OH gerilimi nedeniyle $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ arasında geniş bir bant gözlenmiştir.

2989 cm^{-1} civarındaki absorpsiyon, aşılınmış MAA'nın C-CH₃ bileşiklerindeki CH gerilmesine aittir [134].

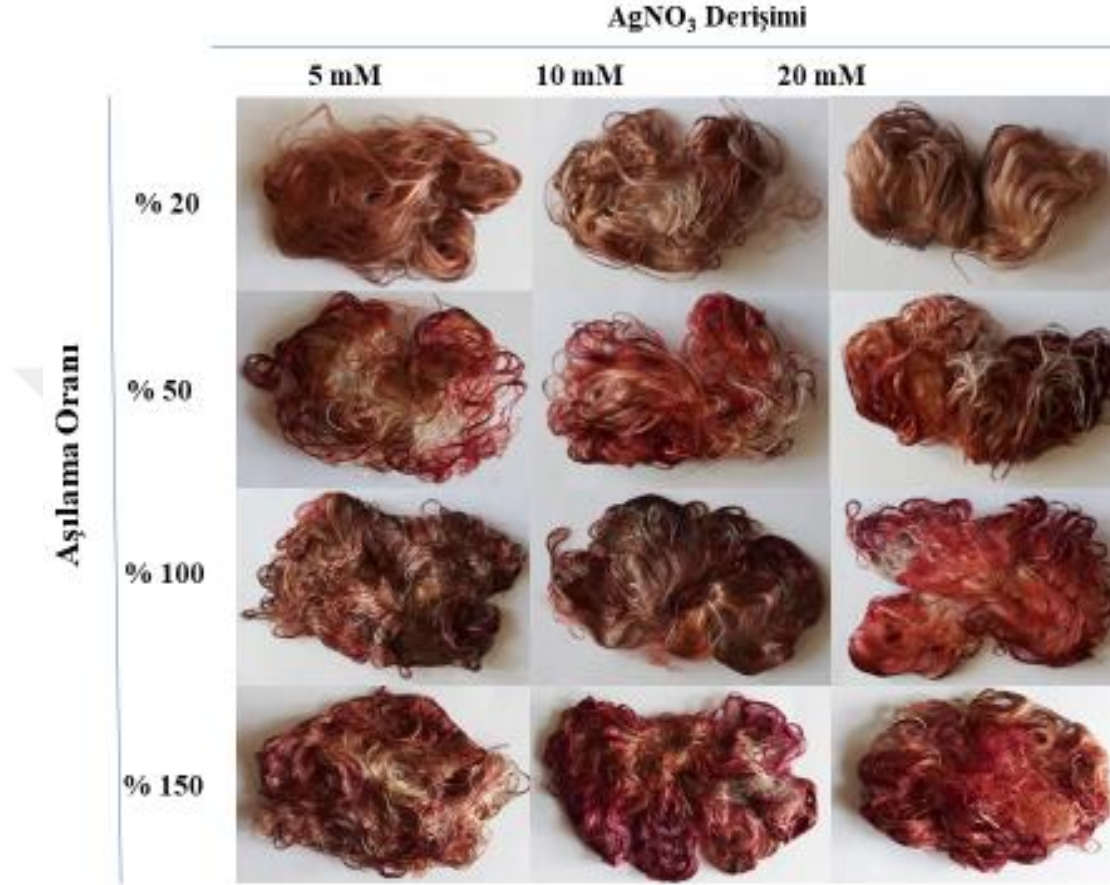


Şekil 3.3. PET-g-MAA ve orijinal PET liflerin FTIR spektrumları

3.3. PET-g-MAA Liflerinin AgNPs İmmobilizasyonu ile Modifikasyonu

Yüzeyine MAA aşılansak fonksiyonel hale getirilen PET liflerine antimikrobiyal özellik kazandırmak amacıyla PET-g-MAA liflerin yüzeyine gümüş nanoparçacıklar immobilize edilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda farklı aşılama yüzdesi ve farklı AgNO₃ konsantrasyonları kullanılarak elde edilen PET-g-MAA liflerinin görüntüleri Şekil 3.4'te gösterilmektedir. Literatürde belirtildiği gibi PET-g-MAA liflerinin

kahverengi-kırmızı renge dönüşmesi yüzeyindeki Ag^+ iyonlarının AgNPs'lere dönüştüğünün kanıtıdır [14, 135].



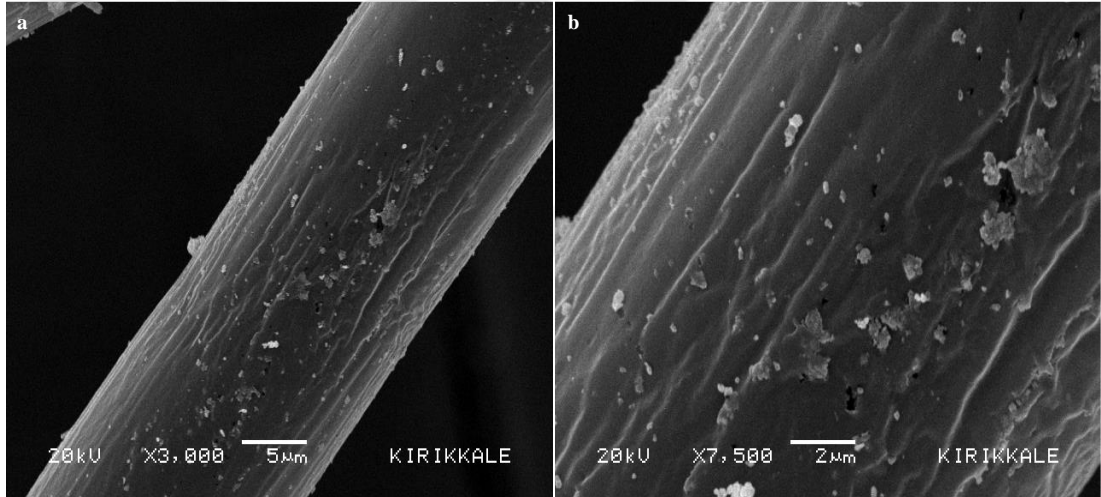
Şekil 3.4. Farklı aşılama yüzdesine ve farklı AgNO₃ derişimine sahip PET-g-MAA liflerin UVC sonrası görüntüsü

3.4. AgNPs ile Modifiye Edilen PET-g-MAA Liflerinin Karakterizasyonu

3.4.1. SEM Analizi

PET-g-MAA liflerinin yüzeyine AgNPs'lerin immobilizasyonu ile modifiye edilen liflerin morfolojik incelemeleri SEM analizi ile yapılmıştır. Şekil 3.5'te %20 aşılama

yüzdesi ve 10 mM AgNO₃ konsantrasyonunda elde edilen PET-g-MAA-AgNPs liflerinin SEM görüntüsü gösterilmektedir. Farklı büyütmelerde verilen görüntülerden anlaşılacağı gibi PET liflerin yüzeyi MAA grupları aracılığıyla immobilize edilen Ag⁺ iyonlarının UVC altında AgNPs'lere dönüştürülmesi ile AgNPs'ler ile kaplanmıştır. MAA ile aşılandıktan sonra pürüzlü ve heterojen hale gelen PET liflerinin yüzeyi, AgNPs'lerle modifiye edildikten sonra daha pürüzlü hale gelmiş ve PET-g-MAA liflerin yüzeyinin heterojenliği artmıştır. AgNPs'lerin, modifiye edilen liflerin yüzeyi boyunca dağıldığı görülmektedir. Bu sonuç yüzeyi AgNPs'lerle modifiye edilen PET-g-MAA liflerinde gözlenen literatürle uyumludur [12, 14].

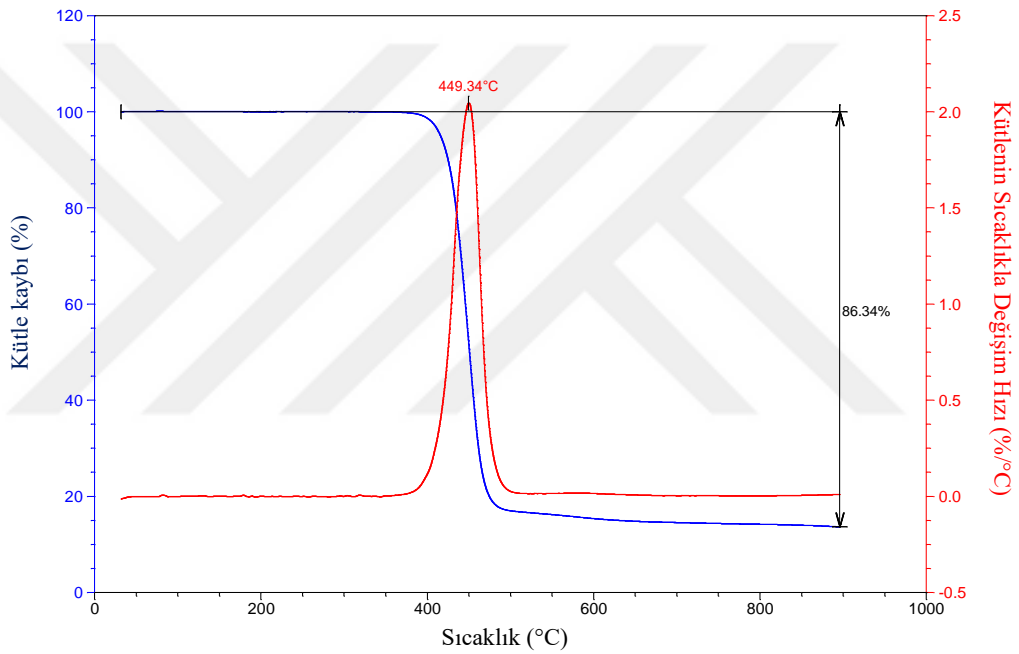


Şekil 3.5. Yüzeyine AgNPs immobilize edilen PET-g-MAA liflerinin farklı büyütmelerde SEM görüntüsü

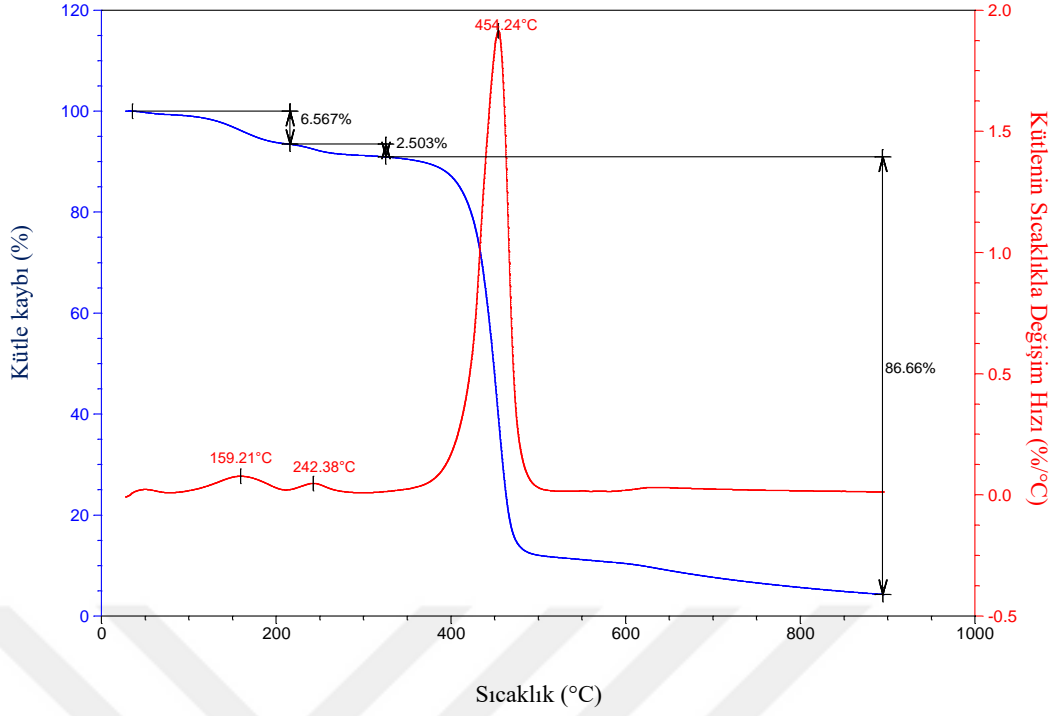
3.4.2. TGA

Orijinal, MAA ile aşılanmış ve yüzeyi AgNPs'lerle immobilize (5 mM ve 10 mM) edilmiş PET-g-MAA liflerinin termal davranışı TGA ile analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir. Orijinal PET lifler termal olarak oldukça kararlı bir

polimerdir ve 380 °C ile 550 °C aralığında tek bir bozunma basamağına sahiptir (Şekil 3.6) [136]. Aşılama yüzdesi %20 olan PET-g-MAA liflerinin 200 ile 300 °C arasında bir bozunma basamağına sahip olduğu görülmektedir (Şekil 3.7). Buradaki bozunma PET liflerinin yüzeyine aşılamanın MAA'ya aittir [137]. 900 °C'nin sonundaki orijinal PET lifin ve %20 MAA aşılama PET lifin kalıntı miktarları sırasıyla %13,66 (ağırlık/ağırlık) ve %4,276 (ağırlık/ağırlık) olarak belirlenmiştir (Şekil 3.10). Elde edilen bu sonuç ile PET-g-MAA liflerinin termal kararlılığının orijinal PET liflerden daha zayıf olduğu tespit edilmiştir.

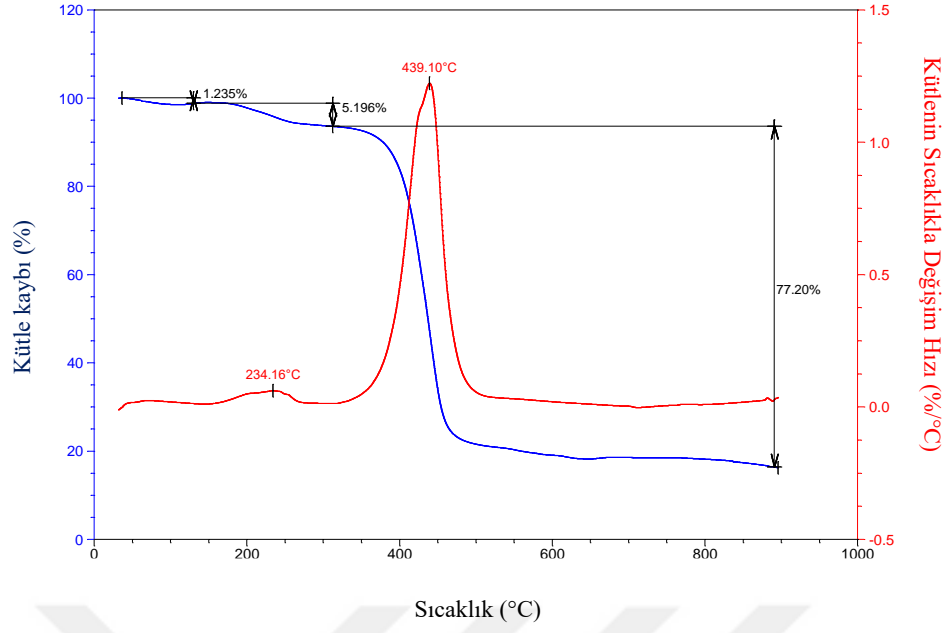


Şekil 3.6. Orijinal PET lifin TGA ve DTGA termogramı

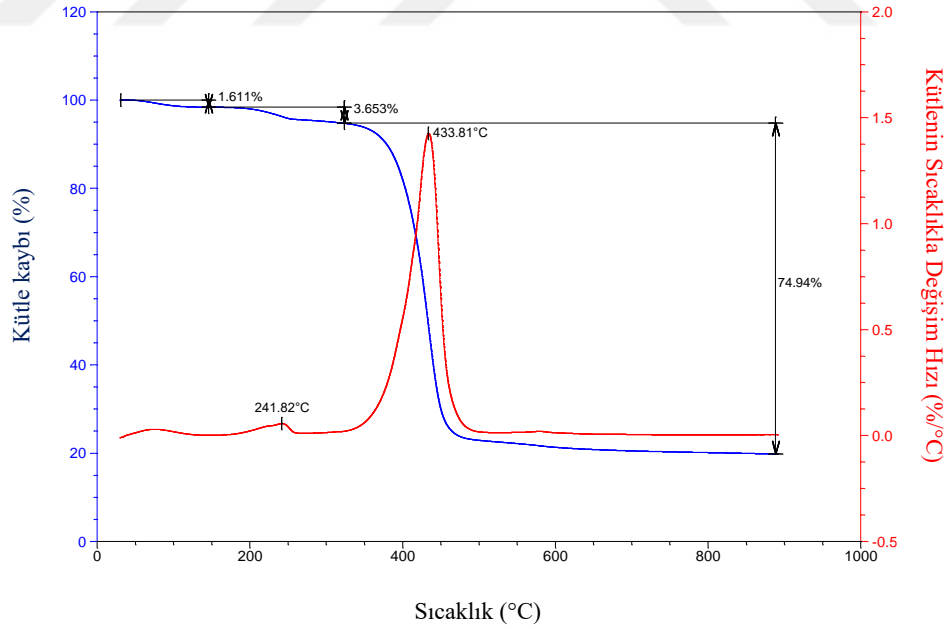


Şekil 3.7. %20 aşılama yüzdesine sahip PET-g-MAA lifin TGA ve DTGA termogramı

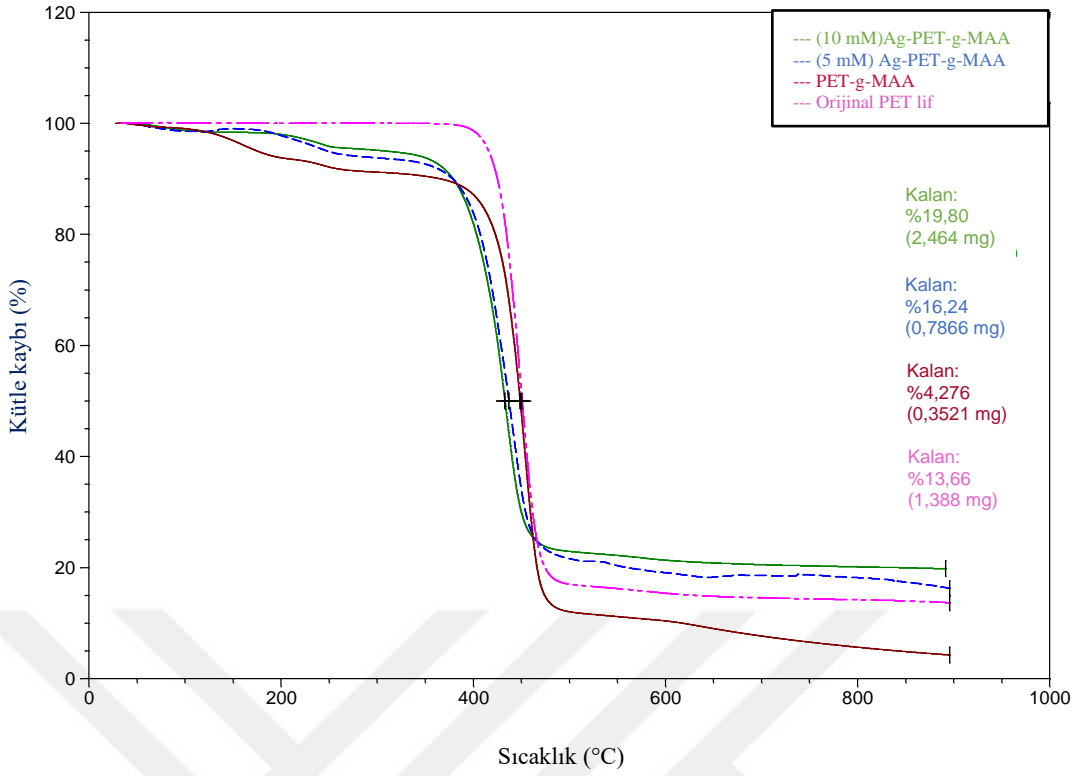
PET-g-MAA liflerinin AgNPs'lerle immobilizasyonu ile modifiye edilmesinden sonra, PET-g-MAA liflerinin termal bozunma hızı 200 ile 300 °C arasında azalmıştır ve 900 °C'nin sonunda kalıntı miktarı artmıştır (Şekil 3.8-3.9). MAA'nın karboksil grupları üzerinden PET-g-MAA'ya immobilize edilen AgNPs'ler muhtemelen karboksil gruplarının termal kararlılığını arttırmıştır (Şekil 3.10) [138]. Modifiye PET liflerinin AgNPs'lerle immobilize edilmesinden sonra termal kararlılığının artmış olması AgNPs'lerin PET-g-MAA liflerinin yüzeyine adsorbe edildiğinin bir kanıtıdır.



Şekil 3.8. %20 aşılama yüzdesine sahip 5 mM AgNPs-PET-g-MAA lifin TGA ve DTGA termogramı



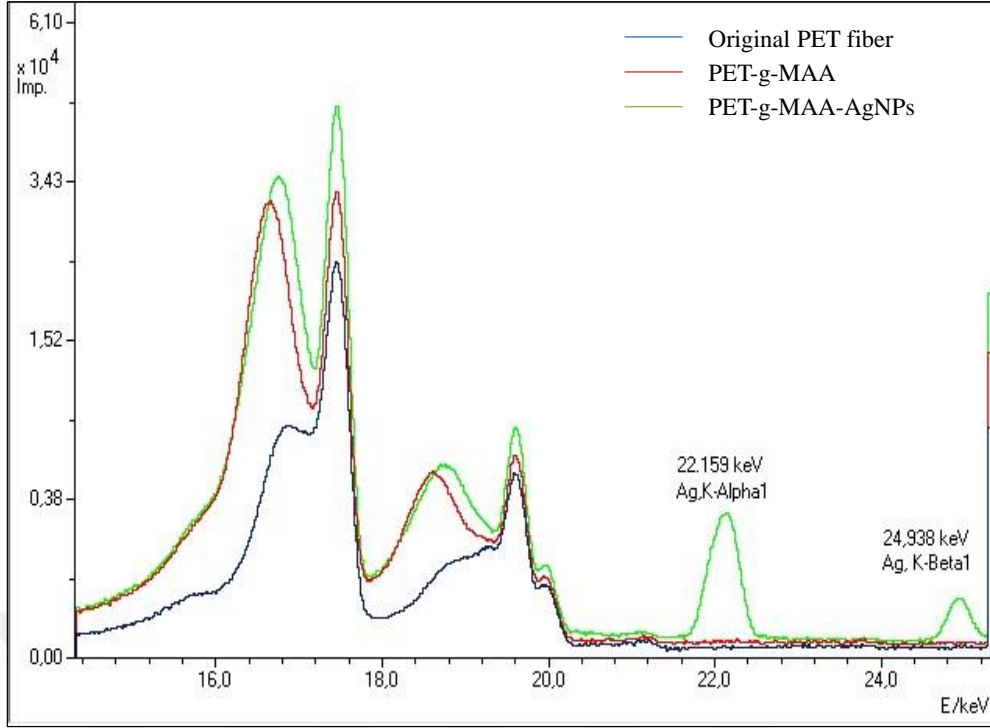
Şekil 3.9. %20 aşılama yüzdesine sahip 10 mM AgNPs-PET-g-MAA lifin TGA ve DTGA termogramı



Şekil 3.10. Liflerin Karşılaştırmalı TGA Termogramı

3.4.3. XRF Analizi

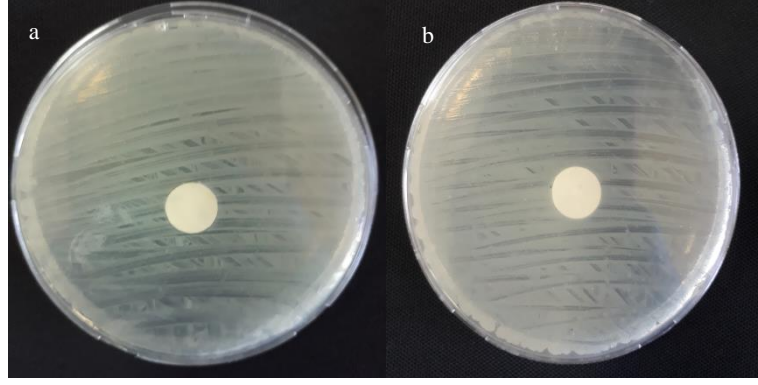
Modifiye edilmiş PET-g-MAA liflerinin yüzeyinde Ag atomlarının varlığını belirlemek için EDXRF cihazı kullanılmıştır. EDXRF, sıvı veya katı gibi çeşitli numunelerde eser elementlerin belirlenmesinde kullanılan önemli bir analitik tekniktir. Analiz için yaklaşık 0,3 g ağırlığındaki orijinal PET, %20 aşılama yüzdesi ile MAA aşılansmış PET ve yüzeyine AgNPs'lerin immobilize edildiği PET-g-MAA lifleri 24 mm çapında bir disk şekline getirilerek analiz edilmiştir. Ag atomlarının K-alpha1 ve K- beta1 değerleri sırasıyla 22,16 keV ve 24,94 keV olarak bulunmuştur [14, 139]. Elde edilen EDXRF sonuçlarından (Şekil 3.11) da görüldüğü gibi orijinal PET ve PET-g-MAA liflerin spektrumlarında gümüş atomlarına ait sinyaller yokken AgNPs'lerin immobilize edildiği grupta aşılansmış PET liflerinin yüzeyinde XRF sinyalleri görülmüştür. Modifiye edilen PET liflerinin yüzeyinde AgNPs'lerin varlığı SEM analizi ile gösterildiği gibi XRF analizi ile de desteklenmiştir.



Şekil 3.11. Orijinal lif, PET-g-MAA lif ve PET-g-MAA-AgNPs lifin XRF sonuçları

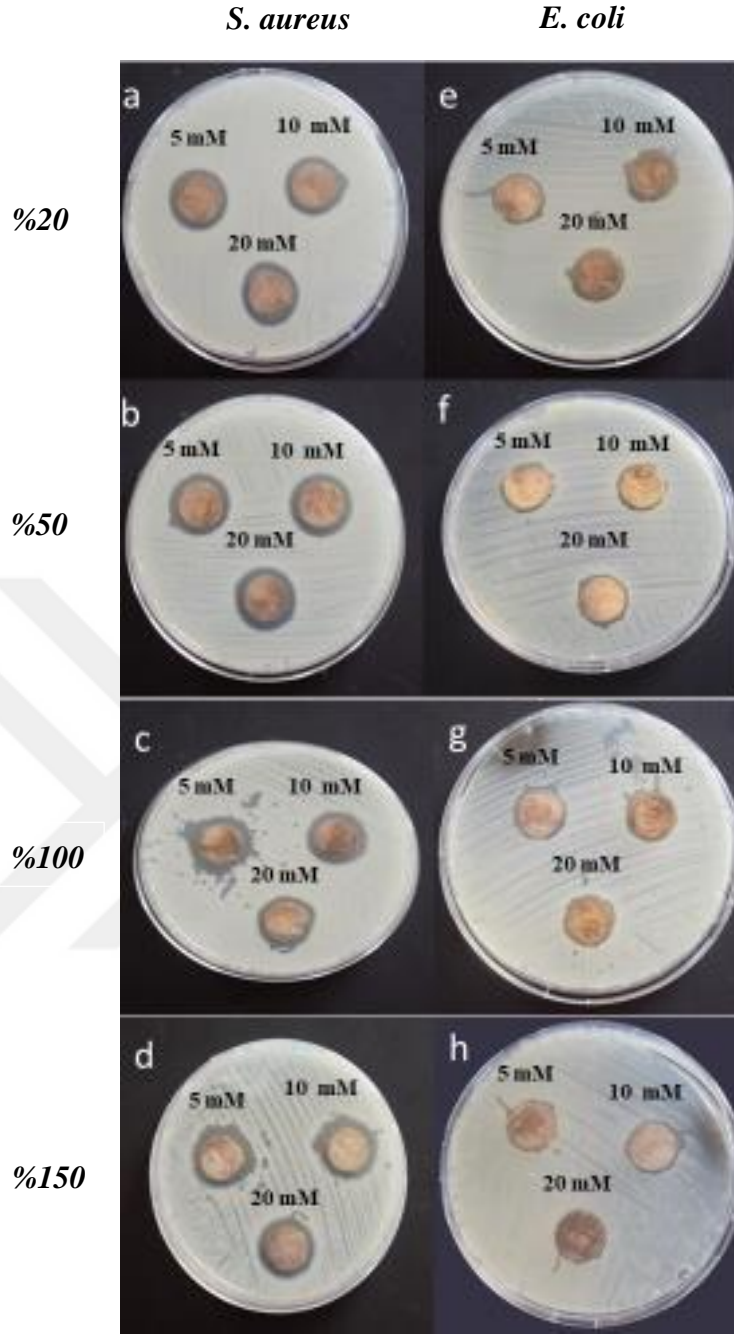
3.5. Antibakteriyel Test Sonuçları

Orijinal PET liflerinin ve yüzeyi AgNPs'lerle kaplanmış PET-g-MAA liflerinin antimikrobiyal özellikleri *S. aureus* (ATCC 29213) ve *E. coli* (ATCC 25922) bakterileri üzerinde disk difüzyon testi ile incelenmiştir. Yapılan deney sonucunda orijinal PET ve yüzeyi AgNPs'lerle kaplanmış PET-g-MAA disklerin etrafında oluşan zon çapları ölçülerek liflerin antibakteriyel aktivitesi saptanmıştır. Test sonucunda elde edilen lif görüntüleri Şekil 3.13'te, ölçülen inhibisyon çapları ise Çizelge 3.1'de verilmiştir. Orijinal PET liflerinin her iki bakteri üzerinde de antibakteriyel etkisi olmadığı görülmüştür (Şekil 3.12).



Şekil 3.12. Orijinal PET liflerinin (a) *S. aureus* (b) *E. coli* bakterileri üzerindeki antibakteriyel aktivitesi

Üç farklı gümüş derişimine (5 mM, 10 mM ve 20 mM) ve farklı aşılama yüzdesine (%20, 50, 100, 150) sahip PET liflerinin her iki bakteri türü üzerinde de antimikrobiyal etkiye sahip olduğu yapılan test sonucunda belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuç modifiye edilmiş liflerin antibakteriyel aktivitesinin liflere eklenen AgNPs parçacıklarından kaynaklandığını açıkça göstermiştir. Aşılama yüzdesi ve gümüş konsantrasyonu arttıkça liflerin rengi yüzeyde artan AgNPs miktarından dolayı önemli ölçüde değişmiştir ancak yüksek miktarda AgNPs içeren liflerin antimikrobiyal etkinliği düşük konsantrasyon ve aşılama yüzdesine sahip liflerle kıyaslandığında çok fazla değişmemiştir. Bunun sebebinin elektrostatik olarak yüzeye emilen AgNPs'lerin salımının çok yüksek olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. PET-g-MAA-AgNPs liflerinin gümüş salım deneyleri pH 7 tampon çözeltisi ve atomik absorpsiyon spektroskopisiyle (GBC Bilimsel Araştırmacı GBC 933 AA Atomik Absorpsiyon) gerçekleştirilmiştir. Salım deneyi sonrası bu pH'daki liflerden gümüş salımının çok düşük olduğu bulunmuştur (sonuçlar verilmemiştir).



Şekil 3.13. Farklı gümüş derişimine (5 mM, 10mM, 20 mM) ve farklı aşılama yüzdesine sahip (%20, 50, 100, 150) sahip PET-g-MAA liflerinin (a,b,c,d) *S. aureus* ve (e,f,g,h) *E. coli* bakterileri üzerindeki antibakteriyel aktivitesi

İnhibisyon testinde, antibakteriyel aktivite, malzemelerden antimikrobiyal ajanların salım hızına bağlı olarak değişmektedir. Antibakteriyel aktivitenin sadece materyalin yüzeyinde meydana gelmesi isteniyorsa, biyosidal ajanın yüzeylerden çözeltiliye salınması istenmez [13]. Bu çalışma ile elde edilen modifiye PET liflerinin yüzeyine immobilize edilen AgNPs'lerin çok kararlı olmasından dolayı kültür ortamına salınması çok düşüktür. Bu da sentezlenen malzemenin antibakteriyel yüzey olarak kullanılmasına olanak sağlayacaktır.



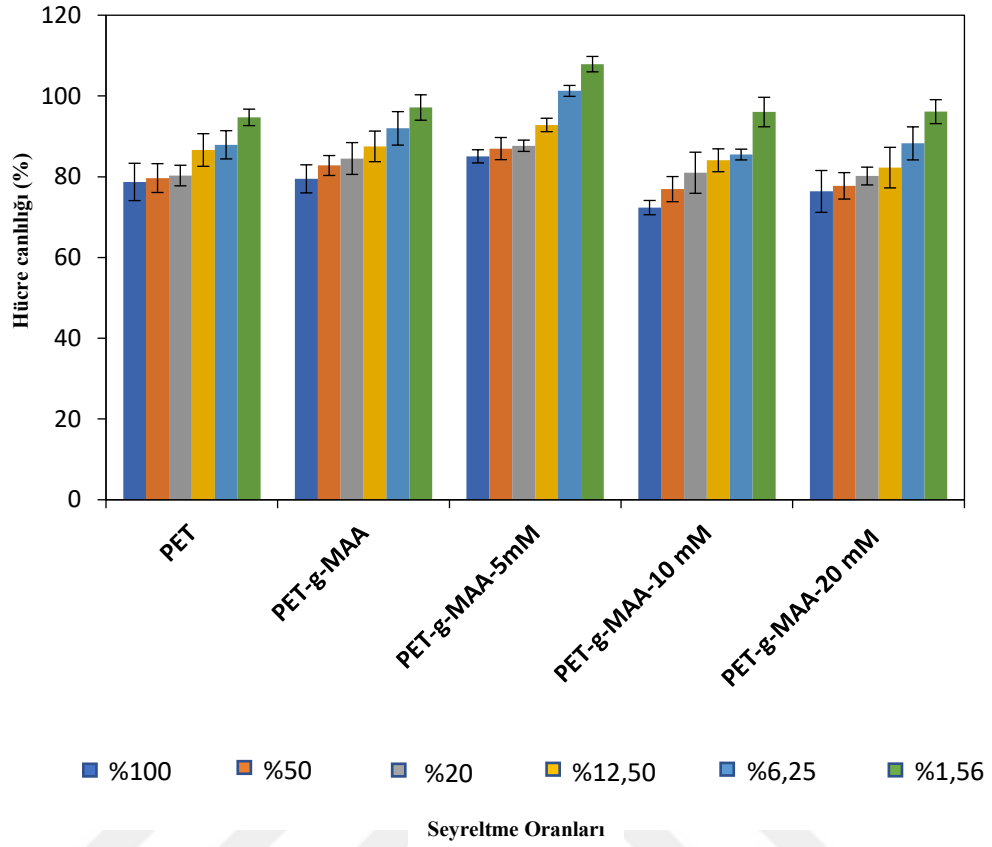
Çizelge 3.1. *E. coli* ve *S. aureus* için liflerin inhibisyon zon çapları

Polimer	<i>E. coli</i> için inhibisyon zon çapı (mm)	<i>S. aureus</i> için inhibisyon zon çapı (mm)
% 20-PET-g-MAA (5 mM)	16	19
% 20-PET-g-MAA (10 mM)	15	19
% 20-PET-g-MAA (20 mM)	16	19
% 50-PET-g-MAA (5 mM)	15	20
% 50-PET-g-MAA (10 mM)	16	19
% 50-PET-g-MAA (20 mM)	16	20
% 100-PET-g-MAA (5 mM)	17	19
% 100-PET-g-MAA (10 mM)	18	20
% 100-PET-g-MAA (20 mM)	18	21
% 150-PET-g-MAA (5 mM)	16	21
% 150-PET-g-MAA (10 mM)	17	20
% 150-PET-g-MAA (20 mM)	17	21

3.6. Sitotoksosite Test Sonuçları

Bu çalışmada elde edilen liflerin (%20 aşılama yüzdesine sahip modifiye edilmiş PET-g-MAA lifleri) hücre canlılığını incelemek için ekstrakt test yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde, sıvı çözücü içinde hücreler ile temas ettirilerek çözölen bileşenlerin sitotoksitesisi incelenmektedir. Yapılan MTT testinde malzeme ekstraktları ile inkübe edilen L929 hücre kültürünün, kültür ortamındaki mavi viyole formazan tuzlarının miktarını belirlemek için 570 nm’de spektrofotometrik ölçümler yapılmıştır. Elde edilen verilere dayanarak hücre canlılığı yüzde olarak materyal metot bölümünde belirtildiği şekilde hesaplanmıştır ve sonuçlar Şekil 3.14’te verilmiştir. Grafikten anlaşılacağı gibi elde edilen liflerin hiçbirinin hücre canlılığı oranı %70’in altında değildir. Dolayısıyla elde edilen liflerin hiçbirisi L929 hücre hattı üzerinde sitotoksik özellikler göstermemiştir.

AgNPs’lerin sitotoksik mekanizmasının net bir açıklaması olmamasına rağmen önceki çalışmalarda bu etki mekanizması ile ilgili tahminler dile getirilmiştir. Chen ve Schluesener [33]’e göre, memeli hücrelerindeki tiol grupları içeren proteinler ve enzimler AgNP’lerden olumsuz etkilenebilir. Bu durumun hücre duvarına ve mitokondriyal aktivitelere zarar vererek hücre ölümüne yol açabileceği bildirilmiştir. AgNP’lerin bu etkisine rağmen, gümüş nanoparçacıklarla modifiye edilen materyallerin L929 hücre hattı üzerinde sitotoksik etkileri olmadığı görölmüştür. Bunun sebebinin, sentezlenmiş AgNPs’lerin yüzeye güçlü etkileşimlerle immobilize edilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu nedenle, yüzeye adsorbe edilmiş AgNPs’ler hücre kültürü ortamına geçmemiş ve hücreler üzerinde sitotoksik etki göstermemiştir. Bu elde etmek istediğimiz bir sonuçtur çünkü son çalışmalar temas inhibisyonunun baskın bakterisit mekanizması olduğunu ve yüzeye tutturulan parçacıkların kolloid parçacıklardan daha fazla antibakteriyel etkiye sahip olduğunu göstermiştir [140, 141, 142].



Şekil 3.14. Farklı seyreltme oranlarında liflerin MTT testi ile belirlenen hücre canlılığı sonuçları

4. SONUÇLAR

PET'in üstün özelliklerinin yanında yüzeyinde fonksiyonel grupların bulunmaması PET'in kullanım alanını sınırlandıran dezavantajlardandır. Yapılan bu tez çalışmasında ise bu dezavantajı ortadan kaldırmak amacıyla MAA monomerleri PET liflerinin yüzeyine aşılanarak PET liflerin yüzeyi fonksiyonel hale getirilmiştir. Ardından bu fonksiyonel gruplar üzerinden Ag⁺ iyonları PET liflerin yüzeyine adsorbe edilerek PET liflerin yüzey özellikleri değiştirilmiştir. Adsorbe edilen Ag⁺ iyonları UVC altında AgNPs'lere dönüştürülerek, AgNPs'ler ile kaplanmış PET-g-MAA lifleri sentezlenmiştir. Sentezlenen lifler FTIR, SEM, XRF ve TGA analizleriyle karakterize edilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise AgNPs'lerle kaplanmış PET-g-MAA liflerinin bakterilere (*E. coli* ve *S. aureus*) karşı antibakteriyel etkinliği katı besiyerinde incelenmiştir. Liflerin sitotoksik özelliklerini incelemek amacıyla liflere MTT testi uygulanmış ve AgNPs kaplı modifiye edilmiş liflerin L929 hücre hattı üzerinde toksik etkileri incelenmiştir.

Yapılan çalışmalarda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

1. MAA monomeri aşı kopolimerizasyon yöntemi ile PET liflerinin yüzeyine aşılanarak modifiye edilmiş PET lifi elde edilerek karakterize edilmiştir.
2. PET-g-MAA liflerinin yüzeyine MAA grupları yoluyla adsorbe edilen Ag⁺ iyonları UVC altında AgNPs'lere dönüştürülmüş ve bu liflerin karakterizasyonu SEM, XRF ve TGA analizleri ile gerçekleştirilmiştir.
3. Antibakteriyel aktivite testinde orijinal PET lifleri *S. aureus* ve *E. coli* bakterilerine karşı antibakteriyel etkinlik göstermezken AgNPs kaplı PET-g-MAA liflerinin bu bakterilere karşı antibakteriyel etkinliğe sahip olduğu belirlenmiştir.
4. Modifiye edilen AgNPs kaplı PET liflerin katı besiyerinde oluşturdukları zon çapları her iki bakteri türü için de ölçülmüş ve antibakteriyel aktivite

açısından liflerin gram pozitif bakteri olan *S. aureus* bakterisine karşı daha etkili olduğu belirlenmiştir.

5. Antibakteriyel aktivite sonuçları aşılama yüzdeleri ve gümüş derişimleri açısından karşılaştırıldığında en düşük aşılama yüzdesi ve gümüş derişimine sahip lif grubunun yüksek aşılama yüzdesi ve gümüş derişimine sahip lif grupları ile benzer sonuçlar verdiği belirlenmiş ve düşük malzeme miktarlarında bile etkili bir antibakteriyel malzeme sentezlendiği tespit edilmiştir.
6. Yapılan MTT çalışması ile PET-g-MAA-AgNPs liflerinin sitotoksik özellikleri L929 hücre hattı üzerinde incelenmiş ve sentezlenen liflerin bu hücre hattı üzerinde toksik etkilerinin olmadığı belirlenmiştir.
7. Bu çalışma ile sentezlenen liflerin antibakteriyel etkinliğe sahip olduğu ve fibroblast hücreleri üzerinde sitotoksik etkilerinin olmadığı saptanmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda sentezlenen liflerin antimikrobiyal uygulamalarda kullanım potansiyeli bulunmaktadır.

5. KAYNAKLAR

- [1] S. Silver, "Bacterial silver resistance: Molecular biology and uses and misuses of silver compounds," *FEMS Microbiol. Rev.*, vol. 27, pp. 341–353, 2003.
- [2] J. P. Heggers *et al.*, "Acticoat versus Silverlon: The Truth," *J. Burn Care Rehabil.*, vol. 23, p. S115, 2002.
- [3] J. J. Castellano *et al.*, "Comparative evaluation of silver-containing antimicrobial dressings and drugs," *Int. Wound J.*, vol. 4, pp. 114–22, 2007.
- [4] M. Rai, A. Yadav, and A. Gade, "Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials," *Biotechnol. Adv.*, vol. 27, pp. 76–83, 2009.
- [5] C. L. Fox and S. M. Modak, "Mechanism of silver sulfadiazine action on burn wound infections.," *Antimicrob. Agents Chemother.*, vol. 5, pp. 582–588, 1974.
- [6] J. O. K. Q. L. Feng, J. Wu, G. Q. Chen, F. Z. Cui, T. N. Kim, "A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*," *J. Biomed. Mater.*, vol. 52, pp. 662–668, 2000.
- [7] I. Sondi and B. Salopek-Sondi, "Silver nanoparticles as antimicrobial agent: A case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 275, pp. 177–182, 2004.
- [8] J. R. Morones *et al.*, "The bactericidal effect of silver nanoparticles," *Nanotechnology*, vol. 16, pp. 2346–2353, 2005.
- [9] H. Y. Song, K. K. Ko, I. H. Oh, and B. T. Lee, "Fabrication of silver

- nanoparticles and their antimicrobial mechanisms,” *Eur. Cells Mater.*, vol. 11, p. 58, 2006.
- [10] P. Golshaei and O. Güven, “Chemical modification of PET surface and subsequent graft copolymerization with poly(N-isopropylacrylamide),” *React. Funct. Polym.*, vol. 118, pp. 26–34, 2017.
- [11] I. Bisson *et al.*, “Acrylic acid grafting and collagen immobilization on poly(ethylene terephthalate) surfaces for adherence and growth of human bladder smooth muscle cells,” *Biomaterials*, vol. 23, pp. 3149–3158, 2002.
- [12] V. H. Fragal *et al.*, “Covalently-layers of PVA and PAA and in situ formed Ag nanoparticles as versatile antimicrobial surfaces,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 91, pp. 329–337, 2016.
- [13] A. Apicella, P. Scarfato, L. Di Maio, and L. Incarnato, “Transport properties of multilayer active PET films with different layers configuration,” *React. Funct. Polym.*, vol. 127, pp. 29–37, 2018.
- [14] Z. Gün Gök, K. Günay, M. Arslan, M. Yiğitoğlu, and İ. Vargel, “Coating of modified poly(ethylene terephthalate) fibers with sericin-capped silver nanoparticles for antimicrobial application,” *Polym. Bull.*, 2019.
- [15] L. Ducoroy, M. Bacquet, B. Martel, and M. Morcellet, “Removal of heavy metals from aqueous media by cation exchange nonwoven PET coated with β -cyclodextrin-polycarboxylic moieties,” *React. Funct. Polym.*, vol. 68, pp. 594–600, 2008.
- [16] X. Ping, M. Wang, and G. Xuewu, “Surface modification of poly(ethylene terephthalate) (PET) film by gamma-ray induced grafting of poly(acrylic acid) and its application in antibacterial hybrid film,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 80, pp. 567–572, 2011.

- [17] M. Arslan and K. Günay, “Synthesis of amine-functionalized methacrylic acid-g-poly(ethylene terephthalate) fiber and its Congo red removal ability,” *Polym. Bull.*, vol. 75, pp. 1701–1713, 2018.
- [18] A. E. Özcam, K. E. Roskov, R. J. Spontak, and J. Genzer, “Generation of functional PET microfibers through surface-initiated polymerization,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, pp. 5855–5864, 2012.
- [19] V. Kumar, C. Jolival, J. Pulpytel, R. Jafari, and F. Arefi-Khonsari, “Development of silver nanoparticle loaded antibacterial polymer mesh using plasma polymerization process,” *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, vol. 101, pp. 1121–1132, 2013.
- [20] X. Deng *et al.*, “Antibacterial activity of nano-silver non-woven fabric prepared by atmospheric pressure plasma deposition,” *Mater. Lett.*, vol. 149, pp. 95–99, 2015.
- [21] M. Saçak, *Polimer Kimyası*. Ankara, 2002.
- [22] E. Pişkin, *Polimer Teknolojisine Giriş*. İnkilap Kitabevi Yayın Sanayi ve Tic., 1987.
- [23] E. Charles and J. Carraher, *Polymer Chemistry*, Sixth Edit. U.S.A, 2003.
- [24] B. Baysal, *Polimer Kimyası*. 1994.
- [25] M. M. Singh, R. M. Pike, and Z. Szafran, *Microscale and Selected Macroscale Experiments for General and Advanced General Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd, 1995.
- [26] M. Saçak, *Lif ve Elyaf Kimyası*. Ankara: Gazi Kitapevi, 2002.

- [27] M. Daoud, "Swelling of Branched Polymers BT - Scaling Phenomena in Disordered Systems," R. Pynn and A. Skjeltorp, Eds. Boston, MA: Springer US, 1991, pp. 519–524.
- [28] G. Holden, "Thermoplastic Elastomers BT - Rubber Technology," M. Morton, Ed. Boston, MA: Springer US, 1987, pp. 465–481.
- [29] H. Yaşar, *Plastikler Dünyası*. Ankara: MMO Yayınları, 2001.
- [30] N. Akcakale, "Filling materials and properties of rubber type," vol. 5, no. 1, pp. 171–181, 2019.
- [31] M. Saçak, *Lif Kimyası*. Ankara: Ankara Üniversitesi Yayınları, 1994.
- [32] İ. Başer, *Elyaf Bilgisi*. İstanbul, 2002.
- [33] S. Akdeniz, "Aşı kopolimerizasyonla Poliester Liflerin Asidik ve Bazik Fonksiyonel Gruplarla Fonksiyonlandırılmasını ve Özelliklerinin İncelenmesi," Yüksek Lisans Tezi, Bozok Üniversitesi, Yozgat, 2010.
- [34] W. H. Carothers and J. W. Hill, "Studies of polymerization and ring formation. XV. Artificial fibers from synthetic linear condensation superpolymers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, pp. 1579–1587, 1932.
- [35] P. Gressier, D. De Smet, N. Behary, C. Campagne, and M. Vanneste, "Antibacterial polyester fabrics via diffusion process using active bio-based agents from essential oils," *Ind. Crops Prod.*, vol. 136, pp. 11–20, 2019.
- [36] O. Bozkaya, M. Yiğitoğlu, and M. Arslan, "Investigation on selective adsorption of Hg(II) ions using 4-vinyl pyridine grafted poly(ethylene terephthalate) fiber," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 124, no. 2, pp. 1256–1264, Apr.

2012.

- [37] M. Arslan, M. Yiğitoğlu, O. Şanlı, and H. I. Ünal, “Kinetics of swelling assisted grafting of 4-vinyl pyridine onto poly(ethylene terephthalate) fibers using a benzoyl peroxide initiator,” *Polym. Bull.*, vol. 51, no. 3, pp. 237–244, 2003.
- [38] M. Yiğitoğlu and M. Arslan, “4-Vinylpyridine and 2-hydroxyethylmethacrylate monomer mixture graft copolymerization onto poly(ethylene terephthalate) fibers using benzoyl peroxide,” *Polym. Bull.*, vol. 58, no. 5, pp. 785–798, 2007.
- [39] A. G. Karamani, V. I. Triantafyllou, K. Akrida-Demertzi, and P. G. Demertzis, “Safety and quality of plastic food packaging materials: validation of a modified chemical inertness test method for refillable poly(ethylene terephthalate) bottles,” *Eur. Food Res. Technol.*, vol. 219, no. 4, pp. 438–443, 2004.
- [40] E. M. Fettes, *Chemical reactions of polymers*,. New York: Interscience Publishers, 1964.
- [41] B. İnci, *Elyaf Bilgisi*. İstanbul, 2002.
- [42] S. Anjum *et al.*, “Development of novel wound care systems based on nanosilver nanohydrogels of polymethacrylic acid with Aloe vera and curcumin,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 64, pp. 157–166, 2016.
- [43] Y. L. Luo, F. Xu, Q. S. Feng, Y. S. Chen, and C. Ma, “Preparation and characterization of PMAA/MWCNTs nanohybrid hydrogels with improved mechanical properties,” *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.*, vol. 92, pp. 243–254, 2010.

- [44] A. Lumbreras-Aguayo *et al.*, “Poly(methacrylic acid)-modified medical cotton gauzes with antimicrobial and drug delivery properties for their use as wound dressings,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 205, pp. 203–210, 2019.
- [45] M. Saçak, *Polimer Kimyasına Giriş*. Ankara, 1998.
- [46] J. M. Frechet, “Functional polymers and dendrimers: reactivity, molecular architecture, and interfacial energy,” *Science (80-.)*, vol. 263, no. 5154, pp. 1710 LP – 1715, Mar. 1994.
- [47] S. P. Potnis, S. M. Shetty, K. N. Rao, and J. Prakash, “Studies in effect of γ -radiation on synthetic fibres-I,” *Die Angew. Makromol. Chemie*, vol. 6, no. 1, pp. 127–135, Mar. 1969.
- [48] T. Memetea and V. Stannett, “Radiation grafting to poly(ethylene terephthalate) fibres,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 20, no. 4, pp. 465–468, 1979.
- [49] D. Campbell, L. K. Monteith, and D. T. Turner, “Post-irradiation free-radical reactions in poly(ethylene terephthalate),” *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.*, vol. 8, no. 9, pp. 2703–2711, Sep. 1970.
- [50] A. Hebeish, S. E. Shalaby, and A. M. Bayazeed, “Graft polymerization of methyl methacrylate on poly(ethylene terephthalate) fibers using H₂O₂ as initiator,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 26, no. 10, pp. 3253–3269, Oct. 1981.
- [51] M. Saçak, N. Baštuğ, and M. Talu, “Azobisisobutyronitrile-Initiated graft copolymerization of methyl methacrylate onto poly(ethylene terephthalate) fibers,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 50, no. 7, pp. 1123–1129, Nov. 1993.
- [52] J. Bucheňska, “Modification of polyester fibers by grafting with poly(acrylic acid),” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 65, no. 5, pp. 967–977, Aug. 1997.

- [53] M. Sacak, F. Sertkaya, and M. Talu, "Grafting of poly(ethylene terephthalate) fibers with methacrylic acid using benzoyl peroxide," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 44, no. 10, pp. 1737–1742, Apr. 1992.
- [54] N. Somanathan, B. Balasubramaniam, and V. Subramaniam, "Grafting of Polyester Fibers," *J. Macromol. Sci. Part A*, vol. 32, no. 5, pp. 1025–1036, May 1995.
- [55] M. Celik and M. Sacak, "Grafting of acrylamide–methacrylic acid mixture onto poly(ethylene terephthalate) fibers by azobisisobutyronitrile," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 59, no. 4, pp. 609–617, Jan. 1996.
- [56] S. Barker, C. Griffiths, and J. Nicklin, *Mikrobiyoloji*. Nobel Yayın, 2013.
- [57] J. C. Rutherford, "The Emerging Role of Urease as a General Microbial Virulence Factor," *PLoS Pathog.*, vol. 10, no. 5, pp. 8–11, 2014.
- [58] H. Kuwahara *et al.*, "Helicobacter pylori urease suppresses bactericidal activity of peroxyxynitrite via carbon dioxide production," *Infect. Immun.*, vol. 68, no. 8, pp. 4378–4383, Aug. 2000.
- [59] G. Süpüren, A. Çay, Z. E. Kanat, and I. Tarakçıoğlu, "Antimikrobiyal Lifler," *Tekstil ve Konfeksiyon*, pp. 80–89, 2006.
- [60] D. B. Weibel, W. R. DiLuzio, and G. M. Whitesides, "Microfabrication meets microbiology," *Nat. Rev. Microbiol.*, vol. 5, no. 3, pp. 209–218, 2007.
- [61] P. Hugenholtz and G. W. Tyson, "Metagenomics," *Nature*, vol. 455, no. 7212, pp. 481–483, 2008.
- [62] D.-J. Scheffers and M. G. Pinho, "Bacterial cell wall synthesis: new insights

- from localization studies,” *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, vol. 69, no. 4, pp. 585–607, Dec. 2005.
- [63] T. Ross and T. A. McMeekin, “Predictive microbiology,” *Int. J. Food Microbiol.*, vol. 23, no. 3, pp. 241–264, 1994.
- [64] M. Al-mohanna and Q. H., *Morphology and Classification of Bacteria*. 2016.
- [65] R. Coico, “Gram Staining,” *Curr. Protoc. Microbiol.*, vol. 00, no. 1, p. A.3C.1-A.3C.2, Feb. 2006.
- [66] K. Steward, “Gram Positive vs. Gram Negative Bacteria,” 2020.
- [67] V. G., *Mikrobiyoloji ve İnfeksiyon Hastalıkları*. İstanbul: Nobel Tıp Kitapları, 1997.
- [68] W. Levison, *Review of Medical Microbiology and Immunology*. USA: Lange Medical Books/McGraw-Hill, 2008.
- [69] D. A. Rasko *et al.*, “The pangenome structure of *Escherichia coli*: Comparative genomic analysis of *E. coli* commensal and pathogenic isolates,” *J. Bacteriol.*, vol. 190, no. 20, pp. 6881–6893, 2008.
- [70] T. Conway and P. S. Cohen, “Commensal and Pathogenic *Escherichia coli* Metabolism in the Gut,” *Microbiol. Spectr.*, vol. 3, no. 3, pp. 10.1128/microbiolspec.MBP-0006–2014, Jun. 2015.
- [71] S. Makvana and L. R. Krilov, “*Escherichia coli* infections,” *Pediatr. Rev.*, vol. 36, no. 4, pp. 167–171, Apr. 2015.
- [72] J. B. Kaper, J. P. Nataro, and H. L. T. Mobley, “Pathogenic *Escherichia coli*,”

Nat. Rev. Microbiol., vol. 2, no. 2, pp. 123–140, 2004.

- [73] R. M. Berry, “E. coli in Motion,” *Phys. Today*, vol. 58, no. 2, pp. 64–65, Feb. 2005.
- [74] H. Bilgehan, “*Klinik Mikrobiyoloji*. Barış Yayınları, 2000.
- [75] S. Peacock, *Principles and Practice of Clinical Bacteriology*, Second Edi. England: John Wiley & Sons Ltd, 2006.
- [76] O. Arslan, M. Bahar, and Ç. A. Özel, *Genel Biyoloji Laboratuvar Kılavuzu*. Ankara, 2011.
- [77] S. J. Rehm and A. Tice, “Staphylococcus aureus: Methicillin-Susceptible S. aureus to Methicillin-Resistant S. aureus and Vancomycin-Resistant S. aureus,” *Clin. Infect. Dis.*, vol. 51, no. Supplement_2, pp. S176–S182, Sep. 2010.
- [78] S. M. Lehar *et al.*, “Novel antibody–antibiotic conjugate eliminates intracellular S. aureus,” *Nature*, vol. 527, no. 7578, pp. 323–328, 2015.
- [79] R. H. Deurenberg and E. E. Stobberingh, “The evolution of Staphylococcus aureus,” *Infect. Genet. Evol.*, vol. 8, no. 6, pp. 747–763, 2008.
- [80] M. Otto, “Staphylococcus aureus toxins,” *Curr. Opin. Microbiol.*, vol. 17, pp. 32–37, 2014.
- [81] S. Ryu, P. Song, C. Seo, H. Cheong, and Y. Park, “Colonization and Infection of the Skin by S. aureus: Immune System Evasion and the Response to Cationic Antimicrobial Peptides,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 15, no. 5, pp. 8753–8772, May 2014.

- [82] N. Seventekin, T. Öktem, and Ş. Tekeoğlu, “Tekstilde Antimikrobiyal Madde Kullanımı,” *Tekstil ve Konfeksiyon*, vol. 4, pp. 217–224, 2001.
- [83] T. Ristic *et al.*, “Antimicrobial efficiency of functionalized cellulose fibres as potential medical textiles,” *Sci. against Microb. Pathog.*, pp. 37–51, 2011.
- [84] M. E. Üreyen, A. Çavdar, A. S. Koparalı, and A. Doğan, “Yeni Geliştirilen Gümüş Katkılı Antimikrobiyal Tekstil Kimyasalı ve Bu Kimyasal İle İşlem Görmüş Kumaşları Antibakteriyel Performansları,” *J. Text. Eng.*, pp. 26–31, 2009.
- [85] I. Dring, “Antimicrobial, rotproofing and hygiene finishes,” in *Textile Finishing*, D. Heywood, Ed. Bradford, UK.: Society of Dyers and Colourists, 2003, pp. 351–371.
- [86] A. Temiz, *Genel mikrobiyoloji uygulama teknikleri*. Hatiboğlu Yayınları, 2014.
- [87] W. D. Schindler and P. J. Hauser, *Chemical Finishing of Textiles*. Woodhead Publishing Ltd, 2004.
- [88] T. Cloete, “Resistance mechanism of bacteria to antimicrobial compounds,” *Int. Biodeterior. Biodegradation*, vol. 51, pp. 277–282, Jun. 2003.
- [89] J. N. Sleiman *et al.*, “Sphorolipids as Antibacterial Agents,” *Ann. Clin. Lab. Sci.*, vol. 39, no. 1, pp. 60–63, 2009.
- [90] N. Eghbalifam, M. Frounchi, and S. Dadbin, “Antibacterial silver nanoparticles in polyvinyl alcohol/sodium alginate blend produced by gamma irradiation,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 80, pp. 170–176, 2015.

- [91] Z. Wang, Y. Shen, J. Ma, and M. Haapasalo, "The Effect of Detergents on the Antibacterial Activity of Disinfecting Solutions in Dentin," *J. Endod.*, vol. 38, no. 7, pp. 948–953, 2012.
- [92] H. Lin, W. Deng, T. Zhou, S. Ning, J. Long, and X. Wang, "Iodine-modified nanocrystalline titania for photo-catalytic antibacterial application under visible light illumination," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 176–177, pp. 36–43, 2015.
- [93] J. Sawai *et al.*, "Hydrogen peroxide as an antibacterial factor in zinc oxide powder slurry," *J. Ferment. Bioeng.*, vol. 86, no. 5, pp. 521–522, 1998.
- [94] G. Puthilibai, S. Vasudhevan, S. Kutti Rani, and G. Rajagopal, "Synthesis, spectroscopic characterization, electrochemical behaviour and antibacterial activity of Ru(III) complexes of 2-[(4-N,N'-dimethylaminophenylimino)-methyl]-4-halophenol," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 72, no. 4, pp. 796–800, 2009.
- [95] H. Cui, X. Wu, D. Zhang, J. Zhang, H. Xiao, and Y. Chen, "Thermotolerance and Antibacterial Properties of MgO-Triclosan Nanocomposites," *Procedia Eng.*, vol. 102, pp. 410–416, 2015.
- [96] S. Chernousova and M. Epple, "Silver as Antibacterial Agent: Ion, Nanoparticle, and Metal," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 52, no. 6, pp. 1636–1653, Feb. 2013.
- [97] J. Flyvbjerg, C. Jørgensen, E. Arvin, B. K. Jensen, and S. K. Olsen, "Biodegradation of ortho-cresol by a mixed culture of nitrate-reducing bacteria growing on toluene," *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 59, no. 7, pp. 2286–2292, Jul. 1993.
- [98] Z. Jia, D. shen, and W. Xu, "Synthesis and antibacterial activities of

- quaternary ammonium salt of chitosan,” *Carbohydr. Res.*, vol. 333, no. 1, pp. 1–6, 2001.
- [99] G. Zhao and S. E. Stevens, “Multiple parameters for the comprehensive evaluation of the susceptibility of *Escherichia coli* to the silver ion,” *Biometals*, vol. 11, no. 1, pp. 27–32, 1998.
- [100] D. Williams, “The relationship between biomaterials and nanotechnology,” *Biomaterials*, vol. 29, no. 12, pp. 1737–1738, 2008.
- [101] V. Sharma, R. Yngard, and Y. Lin, “Sharma, V. K., Yngard, R. A. & Lin, Y. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities. *Adv. Colloid Interface Sci.* 145, 83-96,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 145, pp. 83–96, Oct. 2008.
- [102] S. G. Sudrik *et al.*, “Silver Nanocluster Redox-Couple-Promoted Nonclassical Electron Transfer: An Efficient Electrochemical Wolff Rearrangement of α -Diazoketones,” *Chem. – A Eur. J.*, vol. 12, no. 3, pp. 859–864, Jan. 2006.
- [103] T. Madrakian, S. Alizadeh, R. Karamian, M. Asadbegy, M. Bahram, and M. J. Soleimani, “Green synthesis of silver nanoparticles using lactose sugar and evaluation of their antimicrobial activity,” *Der Pharma Chem.*, vol. 7, no. 10, pp. 442–452, 2015.
- [104] K. Chaloupka, Y. Malam, and A. M. Seifalian, “Nanosilver as a new generation of nanoparticle in biomedical applications,” *Trends Biotechnol.*, vol. 28, no. 11, pp. 580–588, Nov. 2010.
- [105] T. W. Prow *et al.*, “Nanoparticles and microparticles for skin drug delivery,” *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 63, no. 6, pp. 470–491, 2011.

- [106] Q. Chaudhry and L. Castle, "Food applications of nanotechnologies: An overview of opportunities and challenges for developing countries," *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 22, no. 11, pp. 595–603, 2011.
- [107] R. Nair, S. H. Varghese, B. G. Nair, T. Maekawa, Y. Yoshida, and D. S. Kumar, "Nanoparticulate material delivery to plants," *Plant Sci.*, vol. 179, no. 3, pp. 154–163, 2010.
- [108] F. M. Kelly and J. H. Johnston, "Colored and Functional Silver Nanoparticle–Wool Fiber Composites," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 4, pp. 1083–1092, Apr. 2011.
- [109] T. A. Dankovich and D. G. Gray, "Bactericidal Paper Impregnated with Silver Nanoparticles for Point-of-Use Water Treatment," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 5, pp. 1992–1998, Mar. 2011.
- [110] K. L. Niraimathi, V. Sudha, R. Lavanya, and P. Brindha, "Biosynthesis of silver nanoparticles using *Alternanthera sessilis* (Linn.) extract and their antimicrobial, antioxidant activities," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 102, pp. 288–291, 2013.
- [111] R. Sankar, A. Karthik, A. Prabu, K. Selvaraju, K. Shivashangari, and V. Ravikumar, "Origanum vulgare mediated biosynthesis of silver nanoparticles for its antibacterial and anticancer activity," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 108, Mar. 2013.
- [112] S. C. Boca, M. Potara, A.-M. Gabudean, A. Juhem, P. L. Baldeck, and S. Astilean, "Chitosan-coated triangular silver nanoparticles as a novel class of biocompatible, highly effective photothermal transducers for in vitro cancer cell therapy," *Cancer Lett.*, vol. 311, no. 2, pp. 131–140, 2011.
- [113] M. Patil and G.-D. Kim, "Eco-friendly approach for nanoparticles synthesis

and mechanism behind antibacterial activity of silver and anticancer activity of gold nanoparticles,” *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 101, pp. 79–92, Jan. 2017.

[114] S. Pal, T. Yu Kyung, and J. Song, “Does the Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles Depend on the Shape of the Nanoparticle? A Study of the Gram-Negative Bacterium *Escherichia coli*,” *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 73, pp. 1712–1720, Apr. 2007.

[115] M. M. Hassan and K. Koyama, “Multifunctional acrylic fibers prepared via in-situ formed silver nanoparticles: Physicochemical, UV radiation protection, and antistatic properties,” *Dye. Pigment.*, vol. 159, no. July, pp. 517–526, 2018.

[116] Q. Feng, J. Wu, G.-Q. Chen, F.-Z. Cui, T. Kim, and J. Kim, “A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*,” *J. Biomed. Mater. Res. - J BIOMED MATER RES*, vol. 52, pp. 662–668, Jan. 2000.

[117] S. Kamyar, M. Ahmad, W. Yunus, N. Ibrahim, Y. Gharayebi, and S. Sedaghat, “Synthesis of silver/montmorillonite nanocomposite using γ -irradiation,” *Int. J. Nanomedicine*, vol. 5, pp. 1067–1077, Dec. 2010.

[118] L. Wei, J. Lu, H. Xu, A. Patel, Z.-S. Chen, and G. Chen, “Silver nanoparticles: Synthesis, properties, and therapeutic applications,” *Drug Discov. Today*, vol. 20, pp. 595–601, May 2015.

[119] Ş. Korkmaz, “Biyolojik Yöntemle Üretilmiş Gümüş Nanopartikül Bağlı Aktif Karbonun Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi,” Doktora Tezi, Yalova Üniversitesi, Yalova, 2019.

[120] M. Şahin and İ. H. Gürbük, “Antioksidan Gümüş Nanoparçacıkların

Sentezlenmesi, Karakterizasyonu ve Kataliz Uygulamaları,” *Int. J. Adv. Eng. Pure Sci.*, no. May, 2019.

- [121] P. C. Ray, S. A. Khan, A. K. Singh, D. Senapati, and Z. Fan, “Nanomaterials for targeted detection and photothermal killing of bacteria,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 8, pp. 3193–3209, 2012.
- [122] A. J. Huh and Y. J. Kwon, “‘Nanoantibiotics’: A new paradigm for treating infectious diseases using nanomaterials in the antibiotics resistant era,” *J. Control. Release*, vol. 156, no. 2, pp. 128–145, 2011.
- [123] Y. Ma *et al.*, “Remarkably Improvement in Antibacterial Activity of Carbon Nanotubes by Hybridizing with Silver Nanodots,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 18, pp. 5704–5710, Aug. 2018.
- [124] L. Pauksch *et al.*, “Biocompatibility of silver nanoparticles and silver ions in primary human mesenchymal stem cells and osteoblasts,” *Acta Biomater.*, vol. 10, no. 1, pp. 439–449, 2014.
- [125] V. Sambhy, M. M. MacBride, B. R. Peterson, and A. Sen, “Silver Bromide Nanoparticle/Polymer Composites: Dual Action Tunable Antimicrobial Materials,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 30, pp. 9798–9808, Aug. 2006.
- [126] C. Greulich, J. Diendorf, T. Simon, G. Eggeler, M. Epple, and M. Köller, “Uptake and intracellular distribution of silver nanoparticles in human mesenchymal stem cells,” *Acta Biomater.*, vol. 7, no. 1, pp. 347–354, 2011.
- [127] M. Arslan, “Bazı Ağır Metal İyonlarının 4-Vinil Piridin Ve 2-Hidroksietilmetakrilat Aşılansmış Poli(Etilen Tereftalat) Lifleri ile Uzaklaştırılması,” Doktora Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, 2008.

- [128] C. Ning, S. Logsetty, S. Ghughare, and S. Liu, "Effect of hydrogel grafting, water and surfactant wetting on the adherence of PET wound dressings," *Burns*, vol. 40, pp. 1164–1171, 2014.
- [129] A. Arslan, M. Şimşek, S. D. Aldemir, N. M. Kazaroğlu, and M. Gümüşderelioğlu, "Honey-based PET or PET/chitosan fibrous wound dressings: effect of honey on electrospinning process," *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, vol. 25, no. 10, pp. 999–1012, Jul. 2014.
- [130] A. K. Pradhan, N. C. Pati, and P. L. Nayak, "Grafting vinyl monomers onto polyester fibers. VI. Graft copolymerization of methyl methacrylate onto PET fibers using tetravalent cerium as initiator," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 27, no. 6, pp. 1873–1881, Jun. 1982.
- [131] M. Arslan, "Immobilization horseradish peroxidase on amine-functionalized glycidyl methacrylate-g-poly(ethylene terephthalate) fibers for use in azo dye decolorization," *Polym. Bull.*, vol. 66, no. 7, pp. 865–879, 2011.
- [132] M. Arslan and K. Günay, "Synthesis and characterization of PET fibers grafted with binary mixture of 2-methylpropenoic acid and acrylonitrile by free radical: its application in removal of cationic dye," *Polym. Bull.*, vol. 74, no. 4, pp. 1221–1236, 2017.
- [133] M. Yiğitoğlu and M. Arslan, "Selective removal of Cr(VI) ions from aqueous solutions including Cr(VI), Cu(II) and Cd(II) ions by 4-vinyl pyridine/2-hydroxyethylmethacrylate monomer mixture grafted poly(ethylene terephthalate) fiber," *J. Hazard. Mater.*, vol. 166, pp. 435–444, 2009.
- [134] L. Shi, Y. Liu, and L. Wang, "Solvent Effects in the Polyethylene Terephthalate Surface Modification by Cold Argon Plasma-Induced Grafting Polymerization of Methacrylic Acid," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 117, pp. 1460–1468, Aug. 2010.

- [135] P. Aramwit, N. Bang, J. Ratanavaraporn, and S. Ekgasit, “green synthesis of silk sericin-capped silver nanoparticles and their potent anti-bacterial activity (vol 9, pg 79, 2014),” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, p. 79, Feb. 2014.
- [136] A. Hadjizadeh, A. Aji, and M. N. Bureau, “Nano/micro electro-spun polyethylene terephthalate fibrous mat preparation and characterization,” *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 4, no. 3, pp. 340–351, 2011.
- [137] I. C. McNeill, S. Ahmed, and L. Memetea, “Thermal degradation of vinyl acetate-methacrylic acid copolymer and the homopolymers. II. Thermal analysis studies,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 48, no. 1, pp. 89–97, 1995.
- [138] Z. Lu, M. Meng, Y. Jiang, and J. Xie, “UV-assisted in situ synthesis of silver nanoparticles on silk fibers for antibacterial applications,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 447, pp. 1–7, 2014.
- [139] L. Torrent, M. Iglesias, M. Hidalgo, and E. Marguá, “Analytical capabilities of total reflection X-ray fluorescence spectrometry for silver nanoparticles determination in soil adsorption studies,” *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 126, pp. 71–78, 2016.
- [140] S. Agnihotri, S. Mukherji, and S. Mukherji, “Immobilized silver nanoparticles enhance contact killing and show highest efficacy: Elucidation of the mechanism of bactericidal action of silver,” *Nanoscale*, vol. 5, pp. 7328–7340, Jul. 2013.
- [141] A. Reznickova, Z. Novotna, Z. Kolska, and V. Svorcik, “Immobilization of silver nanoparticles on polyethylene terephthalate,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, p. 305, Jun. 2014.
- [142] T. Shen, Y. Liu, Y. Zhu, D.-Q. Yang, and E. Sacher, “Improved adhesion of Ag NPs to the polyethylene terephthalate surface via atmospheric plasma

treatment and surface functionalization,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 411, Mar. 2017.

