

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**GLİSİDİL METAKRİLAT VE p-FENİLENDİAMİNİN POLİAKRİLONİTRİL
LİF YÜZEYLERİNE AŞILANMASI İLE YÜZEY ÖZELLİKLERİ
GELİŞTİRİLMİŞ AŞI KOPOLİMER LİFLERİN HAZIRLANMASI,
KARAKTERİZASYONU VE BAZI ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Nihan SEVEN EROĞLU

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANKARA
2020**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS Tezi

GLİSİDİL METAKRİLAT VE *p*-FENİLENDİAMİNİN POLİAKRİLONİTRİL LİF YÜZEYLERİNE AŞILANMASI İLE YÜZEY ÖZELLİKLERİ GELİŞTİRİLMİŞ AŞI KOPOLİMER LİFLERİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE BAZI ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Nihan SEVEN EROĞLU

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Meral KARAKIŞLA

Bu çalışmada tekstil sektöründe önemli bir yeri olan poli(akrilonitril) (PAN) lif yüzeylerine, kovalent bağlanmaya uygun farklı fonksiyonel grupların kazandırılması amacıyla, aşı kopolimerizasyon tekniği ile kimyasal modifikasyon işlemi uygulandı. Bu amaçla liflere, önce epoksi grubuna sahip glisidil metakrilat (GMA) monomerinin aşılınması, ardından bu epoksi gruplarının *p*-fenilendiamin (*p*-FDA) molekülü ile etkileştirilmesi ile lif yüzeyine *p*-FDA'nın kimyasal olarak bağlanması sağlandı. Daha sonra *p*-FDA monomeri tutturulmuş aşı modifiye PAN lifler (PAN-g-GMA-FDA) üzerinde, *p*-FDA'nın bir yükseltgen yardımı ile kimyasal polimerizasyon yöntemi ile polimerleştirilmesiyle, lif yüzeyi konjuge poli(*p*-fenilendiamin) (PFDA) ile kimyasal olarak kaplandı. Modifiye PAN liflerin her bir işlem sonrası kütlelerindeki değişim, aşı modifikasyonda kullanılan başlatıcı ve monomer derişimi, polimerizasyon sıcaklığı, *p*-FDA derişimi, aşılama verimi gibi deneysel koşullarının değiştirilmesi ile izlendi. Bu şekilde hazırlanan modifiye PAN liflerin, herhangi bir indirgenme ajanı kullanmaksızın AgNO₃ sulu çözeltisinde bekletilmeleri sonrasında, yüzeyleri homojen bir şekilde Ag parçacıkları ile dekore edildi. Modifiye liflerin Ag parçacıklar ile dekorasyonu işleminde alternatif olarak, *p*-FDA monomerinin AgNO₃ ile in-situ polimerizasyonu tekniği de kullanıldı. Bu dekorasyon işleminde kullanılan birinci yol da liflerin içerdiği % Ag miktarı üzerine etkileri incelenirken, ikinci yol da ise % PFDA içeriği, AgNO₃/*p*-FDA mol oranı gibi koşulların etkileri araştırıldı. Modifikasyonlar sonrası PAN lif yapısında gözlenen yapısal, termal ve morfolojik değişimler bilinen ve sıklıkla kullanılan farklı teknikler kullanılarak ayrıntılı olarak incelendi. Son olarak yüzeylerinde Ag parçacıklar biriktirilmiş kompozit liflerin antibakteriyel aktiviteleri, *Staphylococcus aureus* (gram pozitif) ve *Escherichia coli* (gram negatif) bakterilerine karşı her bir modifikasyon aşamasında hazırlanan modifiye PAN lifler ile kıyaslamalı olarak agar difüzyon testi ile incelendi.

Temmuz 2020, 82 sayfa

Anahtar Kelimeler: Poliakrilonitril (PAN) lif, glisidil metakrilat (GMA), iletken polimer, *p*-fenilendiamin, aşı kopolimerizasyon

ABSTRACT

MSc. Thesis

THE PREPARATION, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF SOME PROPERTIES GRAFT COPOLYMER FIBERS WITH IMPROVED SURFACE PROPERTIES BY GRAFTING OF GLYCIDYL METHACRYLATE AND *p*-PHENYLENEDIAMINE ONTO POLYACRYLONITRILE FIBERS

Nihan SEVEN EROĞLU

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Meral KARAKIŞLA

In this study, to attach different functional groups that are suitable for covalent bonding, the graft copolymerization technique was applied to poly(acrylonitrile) (PAN) fibers, which have a great importance in the synthetic textile industry. For this purpose, the glycidyl methacrylate (GMA) monomer with epoxy group was first grafted to the fibers, followed by the interaction of these epoxy groups with *p*-phenylenediamine (*p*-FDA) molecule to chemically bind the *p*-FDA to the fiber surface. The chemical coating of conjugated- *p*-FDA to the modified-PAN fiber surface (PAN-g-GMA-FDA) was then achieved by the polymerization of *p*-FDA monomer with oxidative polymerization method. On the weight increase of the fibers, the effects of some conditions such as initiator and monomer concentration, polymerization temperature, *p*-FDA concentration and grafting efficiency (%) were investigated. The modified PAN fibers prepared in this way were then dipped in the AgNO₃ aqueous solution without any reducing agent, and their surfaces were homogeneously deposited with Ag particles. Alternatively, the in-situ polymerization technique of *p*-FDA monomer with AgNO₃ was also used in the decoration of the modified fibers with Ag particles. The effects of conditions such as PFDA content (%) and AgNO₃/*p*-FDA mole ratio were investigated on the Ag contents (%) of the fibers. Structural, thermal and morphological changes observed in PAN fibers were examined with many different techniques in detail. Finally, the antibacterial activity of the composite fibers decorated with Ag particles was examined comparatively with their components, by agar diffusion test against *Staphylococcus aureus* (gram positive) and *Escherichia coli* (gram negative).

July 2020, 82 pages

Keywords: Polyacrylonitrile (PAN) fiber, glycidyl methacrylate (GMA), conducting polymer, *p*-phenylenediamine, graft co-polymerization

TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında desteğini gördüğüm, bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek tecrübelerini aktaran çok kıymetli ve değerli danışman hocam Prof. Dr. Meral KARAKIŞLA' ya (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı) ve alanında derin bilgi birikimine sahip olan ve tecrübeleri ile yardımlarını esirgemeyen, Polimer Kimyası Araştırma Laboratuvarında çalışma fırsatı sunan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Mehmet SAÇAK' a (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı), bilgi ve tecrübesiyle gerek çalışmalarımda gerekse sosyal hayatımda her zaman desteğini gördüğüm hocam Araş. Gör. Meryem KALKAN ERDOĞAN' a ve sevgili çalışma arkadaşlarıma sonsuz teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemde büyük emeği olan, zor zamanlarımda her türlü ilgi, sevgi ve desteklerini esirgemediğim yanımda olan başta babam Dr. Ertan SEVEN' e olmak üzere, annem Şerife SEVEN' e ve kardeşim Okan SEVEN' e, çalışmalarım süresince birçok fedakârlık ve anlayış göstererek beni destekleyen eşim Hüseyin EROĞLU' na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Nihan SEVEN EROĞLU
Ankara, Temmuz 2020

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI	
ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ	4
2.1 Akrilik Lifler	4
2.1.1 Akrilik liflerin özellikleri.....	5
2.1.1.1 Akrilik liflerin fiziksel özellikleri.....	6
2.1.1.2 Akrilik liflerin kimyasal özellikleri	7
2.2 Liflerin Modifikasyonu	8
2.2.1 Fizikokimyasal modifikasyon.....	8
2.2.2 Biyokimyasal modifikasyon	11
2.2.3 Kimyasal modifikasyon	11
2.2.3.1 Aşı kopolimerizasyonu.....	12
2.3 Poli(glisidil metakrilat)	16
2.4 Kaynak Özetleri	16
2.4.1 PAN liflerin modifikasyonu.....	16
2.4.2 PGMA ile aşılınmış lifler	18
2.4.3 <i>p</i> -FDA birimleri içeren polimerlerin sentezi.....	20
2.4.4 PAN lif-Ag kompozitleri	21
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	23
3.1 Materyal	23
3.2 Yöntem	23
3.2.1 PAN lif-g-GMA aşı kopolimerinin hazırlanması	23
3.2.2 <i>p</i> -FDA molekülleri tutturulmuş PAN-g-GMA-FDA liflerinin hazırlanması..	24
3.2.3 PFDA ile kimyasal modifikasyon işleminden geçmiş aşı modifiye PAN liflerin hazırlanması	24
3.2.4 Ag parçacık içeren kompozit liflerin hazırlanması.....	25
3.2.5 Karakterizasyon çalışmaları	25
3.2.6 Hazırlanan kopolimer malzemelerin özelliklerinin incelenmesi.....	26
3.2.6.1 Antibakteriyel testler	26
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	27
4.1 PAN Life GMA' nın Aşılınması	27
4.1.1 Aşılama verimine Bz ₂ O ₂ derişiminin etkisi.....	27
4.1.2 Aşılama verimine GMA derişiminin etkisi	29
4.1.3 Aşılama verimine polimerizasyon sıcaklığı ve süresinin etkisi	31
4.2 Aşı modifiye PAN-g-GMA Life <i>p</i> -FDA Molekülünün Tutturulması	33
4.2.1 <i>p</i> -FDA Molekülünün Tutturulmasına % aşılama verimlerinin etkisi	33
4.2.2 <i>p</i> -FDA derişiminin etkisi.....	34

4.3 PAN-g-GMA-FDA Liflerin PFDA ile Kaplanması ve Ag Parçacıklar ile Kompozitlerinin Hazırlanması.....	35
4.3.1 PAN-g-GMA-FDA liflerin % <i>p</i> -FDA miktarı değerlerinin % PFDA ve % Ag miktarı üzerine etkisi.....	36
4.4 Ön Modifiye PAN-g-GMA Lif Yüzeyinde <i>p</i> -FDA' nın AgNO ₃ ile polimerizasyonu	39
4.5 Karakterizasyon Sonuçları.....	41
4.5.1 FTIR	41
4.5.2 XRD sonuçları	46
4.5.3 TGA sonuçları	48
4.5.4 SEM görüntüleri	52
4.6 Antibakteriyel Aktivite Sonuçları.....	54
5. SONUÇLAR	60
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ.....	70

SİMGELER DİZİNİ

dk	Dakika
g	Gram
M	Molarite
mmol	Milimol
mL	Mililitre
Sa	Saat
°C	Derece Santigrat

Kısaltmalar

ATR-FTIR	Attenuated total reflectance-fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
AC	Aseton
Ag	Gümüş
AgNO ₃	Gümüş Nitrat
APS	Amonyum Peroksi Disülfat
Bz ₂ O ₂	Benzoil peroksit
HCl	Hidroklorik Asit
HNO ₃	Nitrik Asit
<i>p</i> -FDA	<i>p</i> -Fenilen diamin
GMA	Glisidil metakrilat
PAN	Poli(akrilonitril)
PFDA	Poli(<i>p</i> -fenilen diamin)
PGMA	Poli(glisidil metakrilat)
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz
THF	Tetrahidrofur
XRD	X-Işını Kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Poli(akrilonitril)'in sentezi.....	5
Şekil 2.2 Korona boşalmasının şematik gösterimi.....	9
Şekil 2.3 Oksijen molekülü ve ozon	10
Şekil 2.4 Akrilonitrilin başlama tepkimesi	13
Şekil 2.5 Akrilonitrilin radikalik katılma polimerizasyonunun ilerleyişi	15
Şekil 2.6 PAN life aşılama da kullanılan glisidil metakrilat (GMA) monomeri	16
Şekil 4.1 PAN lif/GMA kopolimerinin aşı kopolimerizasyon mekanizması.....	27
Şekil 4.2 PAN life aşılama n yüzde GMA miktarının Bz_2O_2 derişimi ile değişimi (GMA: 0.5 M, Polimerizasyon süresi: 1 saat, Polimerizasyon sıcaklığı: 85 °C, toplam hacim: 20 mL, PAN lif: 0.3g).....	28
Şekil 4.3 GMA derişiminin değiştirilmesi ile PAN-g-GMA yapısına aşılama ile katılan yüzde GMA miktarının değişimi. (Bz_2O_2 : 5×10^{-3} M, polimerizasyon süresi: 1 saat, polimerizasyon sıcaklığı: 85 °C, toplam hacim: 20 mL).....	30
Şekil 4.4 Polimerizasyon sıcaklığı ile PAN life aşılama n GMA miktarının değişimi ($[Bz_2O_2]$: 5×10^{-3} M, GMA: 0.5 M, Polimerizasyon süresi: 1 saat, toplam hacim: 20 mL).	31
Şekil 4.5 PAN lifin % aşılama verimi değerlerinin polimerizasyon süre ve sıcaklığı ile değişimi (Bz_2O_2 : 5×10^{-3} M, GMA: 0.5 M, toplam hacim: 20 mL, PAN lif: 0.3g)	32
Şekil 4.6 PAN-g-GMA life p-FDA molekülünün tutturulması	33
Şekil 4.7 Aşı modifiye PAN-g-GMA liflerin p-FDA molekülü tutturulması sonrası % p-FDA miktarı değerlerinin p-FDA derişimi ile değişimi (Aşılama verimi: %95-99, sıcaklık: 70 °C, süre: 4 saat)	35
Şekil 4.8 PAN-g-GMA-FDA liflerin p-FDA ile polimerizasyonu	36
Şekil 4.9 PAN-g-GMA-FDA liflerin içediği % p-FDA miktarının, liflere kaplanan % PFDA ve % Ag miktarına etkisi (Aşılama verimi: %95-99, polimerizasyon koşulları: [APS]: 0,025 M, [p-FDA]: 0,050 M, ortam: 0,5 M HCl, toplam hacim: 20 mL, sıcaklık: 20 °C, süre 2 saat)	37
Şekil 4.10 PAN-g-GMA-FDA liflerin PFDA ile kaplanmasında kullanılan p-FDA monomer derişiminin, liflerin içediği % PFDA ve % Ag miktarına etkisi (Aşılama verimi: %95-99, tutturulan % p-FDA miktarı: ~%13, polimerizasyon koşulları: [APS]/[p-FDA]: 1/2, ortam: 0,5 M HCl, toplam hacim: 20 mL, sıcaklık: 20 °C, süre 2 saat)	38
Şekil 4.11 Ön modifiye PAN-g-GMA lif yüzeyine p-FDA monomerinin $AgNO_3$ yükseltgeni ile polimerizasyonuyla yüzeyin PFDA-Ag ile eş zamanlı (in-situ) olarak kaplanması	40
Şekil 4.12 Modifiye PAN-g-GMA liflerin içediği % PFDA-Ag miktarı üzerine polimerizasyonda kullanılan $AgNO_3$ / p-FDA mol oranının etkisi (Sıcaklık: 20 °C, süre: 18 saat, toplam hacim: 5 mL, p-FDA içeriği: % 13, Aşılama verimi: %95-99)	40
Şekil 4.13 PAN lif, saf PGMA ve PAN-g-GMA life ait ATR-FTIR spektrumları.	42
Şekil 4.14 PAN-g-GMA-FDA, saf PFDA, PAN-g-GMA-FDA/PFDA, ve APS ve $AgNO_3$ kullanılarak hazırlanmış PAN-g-GMA-FDA/PFDA+Ag liflerine ait ATR-FTIR spektrumları.	45

Şekil 4.15 PAN-g-GMA-FDA/PFDA lif, PAN-g-GMA-FDA/PFDA+Ag kompozit ve in situ olarak Ag parçacık ve PFDA ile kaplı PAN-g-GMA/PFDA+Ag kompozit life ait XRD kırınım desenleri	47
Şekil 4.16 PAN lif, PAN-g-GMA ve APS ile hazırlanmış PAN-g-GMA-FDA/PFDA life ait TGA eğrileri.	49
Şekil 4.17 PAN-g-GMA-FDA/PFDA+Ag ve AgNO ₃ ile in situ sentezlenen PAN-g-GMA/PFDA+Ag kompozit liflere ait TGA eğrileri.....	51
Şekil 4.18 a) ve b) Saf PAN, c) ve d) PAN-g-GMA, d) ve e) PAN-g-GMA-FDA liflere ait farklı büyütme ölçeklerinde alınan SEM mikrografları.	53
Şekil 4.19 a) ve b) PAN-g-GMA-FDA/PFDA (APS), c) ve d) üzerinde Ag parçacıklar biriktirilmiş PAN-g-GMA-FDA/PFDA/Ag kompozit lif (APS), e) ve f) AgNO ₃ ile in situ hazırlanan PAN-g-GMA/PFDA+Ag kompozit life ait farklı büyütme ölçeklerinde alınan SEM mikrografları.	54
Şekil 4.20 a) PAN-g-PGMA-FDA/PFDA/Ag kompozit lifin a) E.Coli ve b) S.Aureus bakterilerine karşı antibakteriyel davranışını gösteren fotoğraf görüntüsü	57
Şekil 4.21 AgNO ₃ ile in-situ olarak hazırlanmış PAN-g-PGMA/PFDA+Ag kompozit lifin a) E.Coli ve b) S.Aureus bakterilerine karşı antibakteriyel davranışını gösteren fotoğraf görüntüsü	57
Şekil 4.22 Ag ⁺ iyonlarının antibakteriyel etki mekanizması (Marambio-Jones and Hoek 2010).....	59

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 PAN-g-GMA liflerin % aşılama verimi değerlerinin, lif yüzeyine tutturulan % <i>p</i> -FDA miktarına olan etkisi	34
Çizelge 4.2 Örneklerin TGA ve DTG eğrilerinden elde edilen bozunma sıcaklığı (°C) ve % kütle kaybı değerlerinin toplu halde gösterimi	51
Çizelge 4.3 Örneklerin E.Coli ve S.Aureus bakterilerine karşı antibakteriyel aktivite değerlerinin inhibisyon çapları dikkate alınarak kıyaslanması	56



1. GİRİŞ

Lif tanımı, esnek, makroskopik açıdan homojen, belirli inceliği, uzun ve mukavemeti iyi olan maddeler için yapılır. Günümüzde birçok amaçla kullanılan lifler doğal ve sentetik lifler olmak üzere iki sınıf altında incelenmektedir. Doğal lifler, hayvansal (yün, ipek, kaşmir), bitkisel (pamuk, keten) ve madensel (cam lifleri) lifler olmak üzere kendi içinde sınıflandırılmaktadır. Doğal liflerin kaynaklarının sınırlı, fiziksel özelliklerinin yetersiz olması sebebiyle endüstriyel kullanımında bazı problemlerle karşılaşıldığı için sentetik lif üretimine ihtiyaç duyulmuş ve günümüze kadar da çok farklı yapılarda sentetik lifler üretilmiştir.

Tekstil endüstrisinde sentetik lifler önemli bir yere sahiptir. Polyester, poliamid (nylon), poliakrilonitril (akrilik ve modakrilik lifler), poliüretan sentetik lif yapımında kullanılan polimerlerdendir. Bu lifler sahip oldukları çeşitli fiziksel (elektriksel iletkenlik), kimyasal özelliklerle (nem tutuculuk, boyanabilirlik) ve kopma dayanımı, mukavemet gibi mekanik özellikleri ile tanımlanırlar. Sayılan bu özellikleri kullanım alanlarının belirlenmesinde de birinci derecede rol oynayan faktörlerdir. Ancak gelişen teknoloji ve sanayi ile birlikte ortaya çıkan talepler, sahip oldukları bu özelliklerle yeterince karşılanamamakta ve kullanım alanları sınırlı kalmaktadır. Talepleri karşılamak amacıyla liflerin temel özellikleri değiştirilmeden yüzeylerine uygulanacak olan fiziksel ve kimyasal modifikasyonlarla liflere yeni özellikler kazandırılabilen ve böylece daha farklı uygulama alanlarında tercih edilebilir duruma gelmeleri sağlanmaktadır.

Akrilonitrilin kimyasal polimerizasyon ile üretilen akrilik lifler, sentetik lifler arasında tekstil endüstrisinde önemli bir yere sahiptir. PAN lif, termal kararlılığı iyi, güneş ışığına, güve, haşere ve mantarlara karşı dirençli, iyi antibakteriyel özellik gösterebilen önemli bir ticari liftir. Aynı zamanda, PAN lifin, yüne benzer yapısı ve sahip olduğu iyi kimyasal özellikleri tekstil alanında halen tercih edilmesinde etkilidir.

PAN lifin nem çekiciliğinin düşük olması, sürtünmeye karşı düşük direnç göstermesi, gibi dezavantajları kullanımını kısıtlayabilmektedir. Bu nedenle kimyasal modifikasyon yöntemlerinden birisi olan aşırı kopolimerizasyon yöntemi ile istenilen özelliklere sahip

lifler elde etmek için uygun polimerler ya da bu özellikleri sağlayabilecek fonksiyonel gruplara sahip monomerlerin lifin yüzeyine bağlanması sağlanmaktadır. Bu şekilde aşı kopolimerizasyon yöntemi ile modifiye edilen liflere yeni özellikler kazandırılmakta ya da sahip olduğu özellikler iyileştirilmektedir.

Bu tez çalışmasında da tekstil lifi olan PAN lif yüzeyinin kimyasal yolla modifikasyonu amacıyla aşı kopolimerizasyon tekniği ile GMA monomerinin aşılması ile lifin ön modifikasyonu gerçekleştirildi ve farklı yüzdelerde GMA aşılantısı PAN-g-GMA aşı kopolimer lifler elde edildi. En yüksek yüzde de GMA'nın aşılantısı, aynı zamanda da lif yapısının bozulmadığı kopolimerizasyon koşullarının belirlenmesine çalışıldı. Bu amaçla kullanılacak başlatıcının derişimi, monomer derişimi, polimerizasyon süresi ve polimerizasyon sıcaklığı incelemeleri gerçekleştirildi. Aşılantısı PAN lif yüzeylerinde Ag parçacıklarının etkili bir şekilde dekorasyonunu gerçekleştirebilmek amacıyla bundan sonraki aşamada aşı kopolimer liflere PFDA polimerinin etkili bir şekilde kaplanması hedeflendi. Bu amaçla da aşı kopolimer lifin daha ileri modifikasyonu için ikinci aşamada aşı kopolimer lif yüzeyine *p*-FDA küçük birimlerinin organik ortamda doğrudan epoksi halkasının açılması reaksiyonu ile aşılması ile modifikasyon gerçekleştirildi. Böylece elde edilen aşı modifiye liflere (PAN-g-GMA-FDA) iki farklı yaklaşım uygulanarak Ag parçacıklar içeren aşı modifiye kompozit lifler hazırlanması amaçlandı. Bu amaçla ilk olarak aşı modifiye PAN lif (PAN-g-GMA-FDA) yüzeyinde *p*-FDA' nın uygun bir yükseltgen yardımı ile kimyasal polimerizasyonu gerçekleştirilerek PFDA' nın kimyasal olarak kaplanması sağlanarak PAN-g-GMA-FDA/PFDA) aşı modifiye kompozit lif hazırlandı. Bu şekilde hazırlanan aşı modifiye kompozit PAN lif, AgNO₃ sulu çözeltisinde bekletilerek yüzeyi Ag parçacıkları ile kaplandı. İkinci yaklaşımda da PAN-g-GMA aşı modifiye lif varlığında *p*-FDA' nın AgNO₃ ile in situ kimyasal polimerizasyonu yapıldı. Sonrasında yüzeyinde PFDA ve Ag parçacıklarının birlikte kaplandığı kompozit lif elde edildi.

Çalışmada liflerin yapısal analizleri ATR-FTIR ve XRD tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Her aşamada gerçekleştirilen modifikasyon işlemleri sonrasında PAN lifin morfolojik özelliklerindeki değişiminin incelenmesinde SEM tekniği kullanıldı. PAN lifin aşılması-modifikasyonu ve Ag partiküller ile dekore edilmesi ile hazırlanan

aşı modifiye kompozitlerinin ısıl bozunma sıcaklığı ve kütle kaybı hakkındaki bilgiler TGA-DTG analizi ile belirlendi. Hazırlanacak modifiye liflerin *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus* bakterilerine karşı antibakteriyel aktiviteleri izlendi.



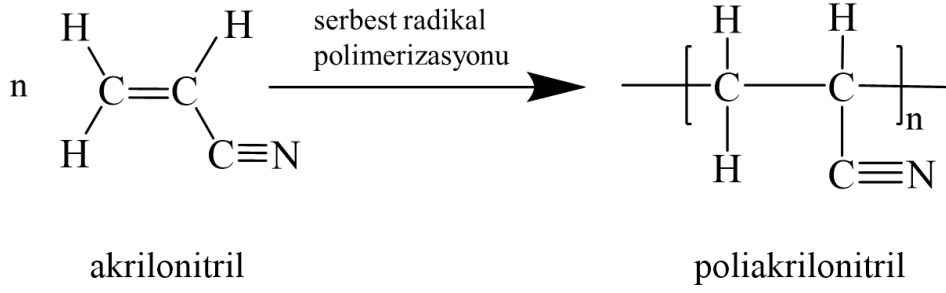
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Akrilik Lifler

Kimyasal işlemler kullanılarak üretilen polimerlerden kimyasal lif çekim yöntemleri ile elde edilen liflere sentetik lifler denir. Sentetik lifler petrol, taş kömürü, doğa gaz gibi doğal kaynaklardan elde edilen monomerlerin polimerizasyonu ile hazırlanan polimerlerin lif formunda çekilmesiyle üretilmiştir (Anonim 2015).

PAN lif; petrol sanayi ürünü olan ve vinil siyanür olarak da adlandırılan akrilonitrilin ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$) radikalik katılma polimerizasyonu ile elde edilir. Bunlar; akrilik lif ve modakrilik lif olmak üzere iki çeşittir. %85 ve daha yüksek oranda poliakrilonitril içeren liflere *akrilik lifler* denir. %35-85 oranı arasında poliakrilonitril içeren liflere ise *modakrilik lifler* denir. Bu liflerde akrilonitril ile birlikte vinil klorür ve viniliden klorürün kullanıldığı bilinmektedir. Ticari adı Dynel olan lif 1954 yılında ilk üretilen akrilonitril ve vinil klorürür kopolimeri içeren modakrilik liftir (Saçak 1994). Akrilonitril-vinil klorür kopolimer lifler alev karşısında PAN liflerden daha yüksek dirence sahiptirler. Verel ve Zefran modakrilik liflere diğer örneklerdir.

Akrilik lifler, 1940'lı yıllarda DuPont firması tarafından geliştirilmeye başlanmış ve 1950 yılında patenti alınarak Orlon adı ile piyasaya çıkarılmıştır. %100 akrilonitril polimerizasyonu ile homopolimer olarak üretilen Orlon, yüksek kristalitesi ve polimer zincirleri arasındaki hidrojen bağları nedeniyle sert bir yapıya sahiptir. Polimer zincirinde yer alan polar nitril grupları, diğer zincirde yer alan hidrojenler güçlü hidrojen bağları ile etkileşirler. Böylece, zincirler arası çapraz bağlanmalara benzer bir düzenleme ile bir arada bulunurlar. Diğer yandan zayıf etkileşimlerden olan London kuvvetleri de zincirler arasında etki göstererek zincirlerin kristalleşme düzeyini arttırarak çözünürlüğün de azalmasına neden olur. Bu faktörlerden dolayı, ilk yıllarda yapılan çalışmalar, PAN polimerini çözebilecek uygun bir çözücünün bulunması üzerinde yoğunlaşmıştır (Saçak 1994).



Şekil 2.1 Poli(akrilonitril)'in sentezi

2.1.1 Akrilik liflerin özellikleri

Akrilik lifler kimyasallara karşı dirençli ve ısı karşısında kararlı malzemelerdir. Belli bir sıcaklıkta erimezler, ancak yaklaşık 250 °C camı geçiş sıcaklığına sahiptir. Poliakrilonitril lifler, yapay lifler arasında yüne benzer bir his vermesi, dolgun yapısı ve parlak görüntüsü, yanında güneş ışığına da dayanıklı olması gibi özelliklere sahip olması nedeniyle doğal life benzer sentetik lifler arasında tekstil sektöründe önemli bir yere sahiptir. Saf akrilik lifler konfeksiyon sektöründeki dokumalar için elverişli değildir ve bu nedenle ilgili sektörde kopolimerler şeklinde hazırlanarak kullanılır. Hafif bir malzeme olması, hızlı kuruma özelliği, kolay temizlenebilirliği gibi üstünlükleri sayesinde tekstil sektörünün birçok alanında tercih edilmektedirler. Avantajlarının yanında, kopma ve aşınmaya karşı dayanıklılığının düşük olması ve ısı altında oluşan buruşuklukların kalıcı olması, kristalitelerinin yüksek olması nedeniyle boyanma zorlukları gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Akrilik liflerin çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikleri aşağıda açıklanmıştır (Anonim 2011).

Modakrilik lifleri düşük mukavemet ve sürtünme karşısında zayıf davranış gösterirler. Bu özelliklerinden dolayı liflerin tüylenme sorunu ortaya çıkar. Yaylanabilme ve esneme özelliklerinden dolayı dökümlü davranış göstermektedir. Güneş ışığı karşısında dayanıklı olması kimyasal maddelere ve aleve karşı dayanıklılığı onu tercih edilebilir bir lif yapmaktadır. Bununla birlikte modakrilik lifler düşük nem çekicilik özelliğine sahiptir ve nem çekme değeri % 0,4-3 arasında değişir. Bu liflerden hazırlanan ürünler 110 °C den düşük sıcaklıklarda ütülenmeye dayanıklıdır.

2.1.1.1 Akrilik liflerin fiziksel özellikleri

Kesit ve boyuna görüntüleri: Yaş çekme yöntemi kullanılarak üretilen akrilik lifler mikroskopik incelemelerde enine kesit görüntülerinin dairesel veya fasulye şeklinde olduğu gözlenmiştir. Kuru eğirme yöntemi kullanılarak hazırlanan akrilik lifler ise yer fıstığı görüntüsünde kesit şekline sahip şekildedir. Enine kesit görüntüleri liflerin bazı fiziksel görüntü ve mekanik davranışları üzerinde etkilidir. Örneğin, yuvarlak veya fasulye şeklinde enine kesit görüntüsüne sahip akrilik lifler yaylanma yeteneğine sahip iken yer fıstığı mikroskopik görüntüsünde olanların yumuşaklık hissi verdiği ve parlak bir görünüm sergilediği bulunmuştur. Akrilik liflerin morfolojik incelemeleri sonucu, boyuna görüntülerinde, pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu fakat lif boyuna paralel derin oluklu bir morfoloji gösterdiği anlaşılmıştır.

Mekanik özellik: Akrilik liflerin germe kuvveti karşısında poliamit, polyester gibi diğer sentetik lifler ile karşılaştırıldığında yeterince yüksek bir dayanıma sahip olmadığı yani mukavemetinin düşük olduğu gözlenmiştir. Bu davranışının daha çok doğal lif grubundan olan pamuk ve yününlere yakın olduğu belirlenmiştir.

Nem çekme özelliği: Akrilik lifler havanın bağıl nemi karşısında düşük oranda nem tutma özelliğine (% 1-2,5) sahiptir. Ancak mikro lif yapısında yapılan gözlemler lif yüzeylerinde su tutma özelliği düşük olmasına rağmen mikro liflerin yüzeylerinde su absorplama yeteneğinin yüksek olduğunu göstermiştir.

Aşınma direnci: Akrilik lifler kullanımları sırasında sürtünme işlemine maruz bırakıldıkları zaman zayıf davranış göstermektedirler.

Boyutsal kararlılık: Akrilik lifler boyut değiştirmeye karşı iyi bir dirence sahip değildir. Buhar uygulaması sonucu bu liflerden hazırlanan ürünlerin boyut değiştirdikleri bilinmektedir.

Hacimsel yoğunluk: Akrilik liflerin özgül kütlelerinin 1,14–1,2 g/cm³ aralığında değiştiği söylenebilir. Bu özgül kütle değeri poliamitten yüksek, diğer liflerden düşüktür (Anonim 2015).

2.1.1.2 Akrilik liflerin kimyasal özellikleri

Akrilik lifler derişik nitrik asit ve sülfürik asit hariç diğer asitlere karşı dirençlidir. Yüksek sıcaklıkta kuvvetli alkaliler de life zarar vermekte, sararma ve kahverengi renklenme gözlenmektedir. Soğukta alkalilere karşı dayanıklılığı iyidir. Kuru temizleme amacıyla kullanılan çözücülerin liflerin sertleşmesinde etkili olduğu söylenebilir. Klor içerikli beyazlatıcılar dışında diğer kullanılan kimyasallara karşı dayanıklıdır. Dimetilformamit (DMF) gibi polar çözücülerde çözünürler.

Çevre etkilerine karşı duyarlılık: PAN liflerin güneş ışınına karşı dayanımı oldukça iyidir. Antibakteriyel etkiler karşısında (bakteri, mantar, küf, güve vb) dayanıklıdır. Pestisitlerin akrilik liflere zarar vermediği bilinmektedir.

Elektriklenme özelliği: Akrilik liflerin elektrik iletme özellikleri çok düşük olduğu için, akrilik liflerden hazırlanan ürünlerin statik elektriklenme sorunları vardır.

Sıcaklık etkisi: PAN liflerin sıcaklığa karşı dayanıklılıkları oldukça sınırlıdır. Akrilik liflerin belirli bir erime noktası yoktur. Erime noktaları içeriğindeki komonomerlere bağlı olarak 215 – 255 °C arasında değişir. 250 °C' ın üzerinde yumuşama ve yapışma özelliği gösterirler. 150 °C' ın üzerindeki sıcaklıklarda sararabilir. Bu nedenle tekstil ürünü olarak kullanımında ütüleme sıcaklığı 140 °C' ın altında olmalıdır.

Yanma özelliği: Akrilik lifler alev karşısında plastiklerinkine benzer bir davranış gösterirler. Alevle karşılaştığı zaman yanma sırasında eriyerek akarlar. Alevden uzaklaştıktan sonra yanma devam eder. Yanma sonucunda yayılan kokuda hissedilir kimyasal kokusu vardır ve geride siyah is bırakırlar. Atık olarak bıraktıkları ise sert, siyah ve şekilsiz küldür (Anonim 2015).

2.2 Liflerin Modifikasyonu

Modifikasyon, doğal veya sentetik bir malzemenin yüzeyinde veya yığın yapısında fiziksel veya kimyasal yöntemlerle oluşturulan değişiklikler olarak tanımlanabilir. Yüzey modifikasyonu ile malzemenin yığın halinde iken gösterdiği özelliklerinde herhangi bir değişiklik olmaksızın yüzeyinde oluşturulacak değişimlerdir. Lifler, yüzey modifikasyonu ile yüzeylerinde yeni fonksiyonlu gruplar oluşturularak iletkenlik, boyanabilirlik, hidrofilik veya hidrofobik yapı, kimyasala karşı dayanıklılık, yanmazlık, antibakteriyel özellik gibi değişimler kazanmaktadır.

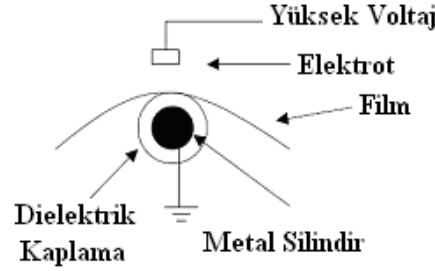
Yüzey modifikasyonu; kimyasal, fizikokimyasal ve biyokimyasal olmak üzere üç grup altında sınıflandırılmaktadır. Bu modifikasyon yöntemleri ile tekstilde kullanılan liflerin/materyallerin fonksiyonunu arttırmak amaçlanmıştır (Karahana vd. 2007).

2.2.1 Fizikokimyasal modifikasyon

Modifikasyon işlemleri için kullanılan kimyasal yöntemler de bazı olumsuzlukların olması sebebiyle fizikokimyasal yöntemlerin endüstriyel ölçüde önemi artmış ve böylelikle ürün özelliklerinin modifikasyonunda klasik yaş işlemlerin yerine alternatif yöntemler uygulama çalışmaları artmıştır. Fizikokimyasal yöntemler ile kimyasal yöntem uygulamadan liflerin yapısı ve yüzey özellikleri değiştirilir. Korona boşalması, UV (ultraviyole) ışını, γ (gama) ışını, ozon, plazma işlemleri, ısı işlemleri, elektron (demet) bombardımanı bazı fizikokimyasal modifikasyonlardandır (Crawford 2020).

Korona Boşalması; Elektriksel yüklü ince levhalar veya tellerdeki iyonlaşmalar sonucu elektromanyetik alanların oluşturulması plazma işlemine benzetilmektedir, fakat tam bir plazma değildir. Yeterli boşalma enerjisinin uygulanması ile atomlar ve moleküllerin uyarılması sonucu iyonlaşma sağlanmaktadır. Bu işlemin sonucu olarak ortamda oluşan elektronlar, iyonlar, uyarılmış nötr moleküller gibi aktif türler modifiye edilecek polimer yüzeyi ile etkileşerek yüzeyde radikallerin oluşmasına yol açmaktadırlar. Böylece bu aktif merkezler, yüzeyin fonksiyonlandırılmasını sağlayarak yeni grupların oluşumu ile yüzeyin modifiye edilmesini sağlamaktadır. Bu işlem sırasında polimer yüzeyinde küçük

deliklerin oluşması, yüzeyde homojen olmayan bir dağılımın olması yöntemin dezavantajları arasındadır (Cameron 1995).

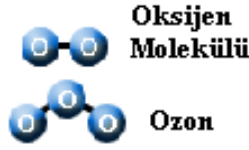


Şekil 2.2 Korona boşalmasının şematik gösterimi

UV (Ultraviyole) Işını; Elektromanyetik spektrumda X ışınları ile görünür ışınlar arasında (200-400nm) bulunmaktadır. İyonlaştırıcı etkisi olmayan görünmez ışınlardır. UV ışını molekül ile etkileştiği zaman moleküller üzerinde yüklü kısımlar (pozitif veya negatif) oluşturmamaktadır ancak yüzeye nüfuz edebilme yeteneğine sahiptir. Düşük dalga boylu, yüksek enerjili ışınlar oldukları için yüzeye nüfuz etme kabiliyetinden dolayı malzemelerin, ıslanabilirlik, yapışma gibi özelliklerinde iyileştirmeler veya gelişmeler sağlarken, aynı zamanda foto-yükseltgen etkisi ile yüzeyin antistatik özellik kazanmasına da öncülük etmektedir (Anonim).

γ (gama) Işını; Elektromanyetik spektrumun en yüksek enerjili ışınlarıdır. Nükleer değişimlerde oluşan yüksek enerjili elektromanyetik radyasyon olan ışının enerjisi 10 keV'tan başlamaktadır. Aynı zamanda aşılama ve çapraz bağlanma için kullanılır. Yüksek enerjili elektronlar oksijen varlığında hızlandırıcı kullanarak yüzeye gönderilir ve yüzeyde radikallerin oluşmasını sağlar. Radikal polimerizasyon ile yüzeye çapraz bağlanma sağlanarak modifikasyon gerçekleştirilmektedir. (Yaman Turan vd. 2008).

Ozon; O_3 molekülü, iki atomlu oksijen (O_2) molekülünün taşıdığı enerjiden daha yüksek enerji taşıyabilen bir birleşiktir. Oda koşullarında renksiz, zehirli ve karakteristik bir kokuya sahip bir gazdır.



Şekil 2.3 Oksijen molekülü ve ozon

Endüstriyel ozon atmosferde bulunan havanın içerdiği oksijen (O_2) gazı ile ozon (O_3) gazının karışımı sonucu elde edilmektedir. Kimyasal beyazlatma işlemleri ve şehir suyu şebekesinin sterilizasyonu başlıca kullanım alanlarındandır.

Ozonlama işlemlerinde pH, sıcaklık, mekanik karıştırma, ozon besleme ve zaman gibi bazı işlem parametreleri etkilidir. Pamuk, yün, ipek ve jütün ağartılmasında, kot yıkama, naylon lif ve polyester terbiyesinde bu yöntem kullanılmaktadır (Prabaharan and Rao 2001).

Plazma İşlemleri; Maddenin dördüncü hali olan plazma, tekstillerin yüzey modifikasyonlarında sıkça kullanılan yöntemler arasındadır. Bu işlem sıcak ve soğuk plazma olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Daha önce de bahsedildiği gibi serbest elektronlar, iyonlardan, gaz atom ve moleküllerinden oluşan, sonuçta da toplam yükü nötr olan iyonize gaz olarak tanımlanır. Soğuk plazma da, düşük iyonizasyon oranına bağlı olarak kısmen iyonize olurlar. Sıcak plazmalar, kısmen iyonize olsalar da bölgesel termodinamik dengeye sahiptir. Sıcak ve soğuk plazmalar yüzey işlemlerinde kullanılabilir. Fakat birçok tekstil/polimerik materyalin ısı iletkenliğinin düşük olması sebebiyle sıcak plazma işlemleri yüzey modifikasyonlarında çok tercih edilmemektedir. Soğuk plazma ise, yüzeylerin aktive edilmesi, aşındırılması, temizlenmesi, kaplama, aşılama ve polimerizasyon gibi farklı amaç için kullanılabilir. Yapılan bir çalışmada, düşük basınçlı mikrodalga plazma yöntemi ile PAN kumaşın su ve yağ iticilik performansını artırmak amacıyla florlu monomer ve çapraz bağlayıcı kullanılarak polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir (Hochart vd. 2003).

Isıl İşlemler; yüksek sıcaklıklarda radikaller ve iyonların aktive edilmesi ve bunun sonucu bu aktif merkezlerin polimer/kumaş yüzeyindeki molekülleri uyarması ile

gerçekleşmektedir. Alev ile kontrol edilen bu tür modifikasyonlar genellikle adhezyonun artırılması için kullanılmaktadır (Chan 1993, Matthews 2005).

Elektron (demet) Bombardımanı; yüksek enerjili elektronlar ile çapraz bağlanma reaksiyonları ve polimerizasyon reaksiyonları başlatılarak malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri değiştirilebilmektedir. Bu işlem hızlandırıcı kullanılarak gerçekleştirilmektedir (Jagur-Grodzinski 1997). Hızlandırıcıda oluşturulan yüksek enerjili elektron demetleri polimer veya substrat ile etkileşime girerek yüzey modifikasyonu gerçekleşmektedir. İşlemin kısa sürmesi ve maliyetinin az olması gibi avantajları bulunurken, yüksek enerjili elektronların yüzeye çarpması sonucu gözlenen bozunma etkileri ve güvenlik açısından olası eksiklikleri ve sistemin sürekli çalışmaya elverişli olmaması dezavantajları arasındadır (McLaughlin vd. 1996).

2.2.2 Biyokimyasal modifikasyon

Kimyasal yöntemlerin dezavantajlarını ortadan kaldırmak amacıyla tekstil alanında enzimler (amilaz, selüloz gibi) kullanılarak gerçekleştirilen alternatif yöntemlerdendir. Enzimler, spesifik kimyasal reaksiyonları katalizleme yeteneğine sahip, protein yapılı polimerlerdir. Endüstriyel olarak mikroorganizmaların fermantasyonu sonucu elde edilmektedir. Katalitik aktiviteye sahip biyokimyasal katalizörlerdir. Bu yöntem, az miktarda enzim kullanılmasını, yan ürün oluşmamasını, enerji ve zaman tasarrufunu sağlamaktadır. Aynı zamanda insan sağlığına ve çevreye de zarar vermemesi yöntemin avantajlarındanır.

2.2.3 Kimyasal modifikasyon

Liflerde kimyasal modifikasyon, kimyasal maddelerin kullanılması ile yüzeyde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucu kullanılacak kimyasal maddelerin tekstil veya diğer malzemelerin yüzeyine kovalent olarak bağlanması ile oluşmaktadır. Modifikasyonunun verimliliği, reaksiyon süresinden ya da reaksiyon arasındaki oran ile kontrol edilebilir. Tekstil liflerinin kimyasallar ile uzun süre etkileştirilmesinin sonucunda lifler zarar görebilir, rengi bozulabilir ve mekanik özellikleri

bozulabilmektedir. Bunlar kimyasal modifikasyonun dezavantajları arasında yer almaktadır (Karahan vd. 2007).

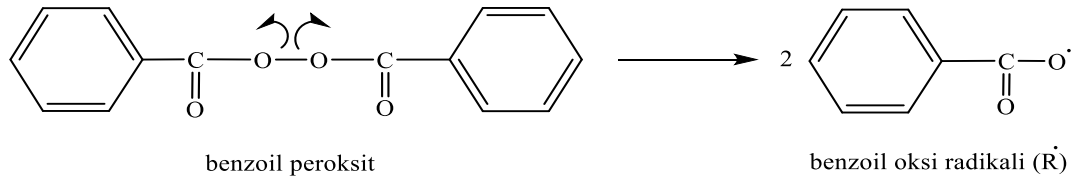
Kimyasal maddelerin kullanılması ile özellikle, tekstil sektöründe kullanılan ürünlerin kırılmaya karşı direnç gösterme, keçeleşmeme, güç tutuşabilirlik, kir-yağ-su gibi maddelere karşı iticilik, su geçirmezlik gibi birçok özelliği iyileştirilebilmekte veya yeni özellikler kazandırılabilir. Kimyasal modifikasyon işlemleri aşı kopolimerizasyon ya da klasik yöntemlerle uygulanmaktadır. Bu işlemlerin bir kısmı emdirme, çektirme yöntemleri ile öncesinde liflere uygulanırken, bir kısmı da sonradan lif yüzeyine aşılama ile gerçekleştirilir. Polimerizasyon, lif üzerindeki aktif merkezlerden gerçekleştiği için lif üzerinde aktif merkez bulunmuyorsa lifi oluşturan makromolekül zinciri üzerinde aktif merkezler oluşturulmalıdır.

2.2.3.1 Aşı kopolimerizasyonu

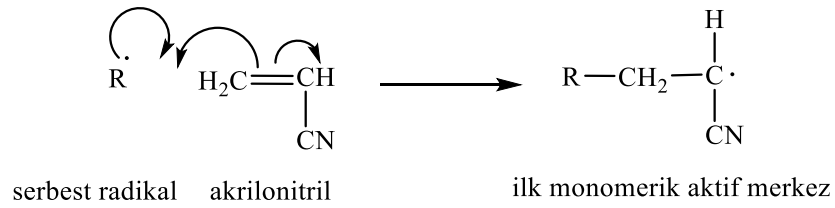
İki veya daha fazla monomerden oluşan polimerler kopolimer adını alır. Polimerlerin sentezinde, genel olarak, katılma ve basamaklı polimerizasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Katılma polimerizasyonu, özellikle radikalik kopolimerizasyon, kopolimer hazırlanması için en uygun yöntemdir. Monomerlerin bağlanma yerlerine göre kopolimerler farklı isimler almaktadırlar. Bunlar rastgele kopolimer, ard arda kopolimer, blok kopolimer ve aşı kopolimerdir. Polimer ana zincirine farklı bir polimer zincirinin, zincir sonları dışında bir bölgeden bağlanmasıyla aşı kopolimer oluşur ve işlem sonunda aşılammış polimer ve polimerleşmemiş monomer ve parçalanmamış başlatıcı artıklarından oluşan karışım bulunur. Aşı kopolimer yapılar karışımın yalnızca, homopolimerleri çözebilen uygun çözücülerle yıkanması ile uzaklaştırılabilir.

Aşı kopolimerizasyon yöntemi olarak, iyonlaştırıcı ışınlar veya uygun kimyasallar kullanılarak radikalik katılma polimerizasyonu, katyonik polimerizasyon, anyonik polimerizasyon şeklinde farklı yöntemler kullanılmaktadır. Uygulanacak yöntemin belirlenmesinde aşılacak monomerin cinsi önemlidir. Aşı kopolimerizasyon yöntemiyle tekstil materyaline çeşitli fonksiyonel gruplar kimyasal olarak katılır (Saçak

2012). Radikalik katılma polimerizasyonu; redoks tepkimeleri, organik moleküllerin ısı ile bozunması, fotokimyasal (UV Işınları), elektrokimyasal (radikal, anyon, kation) ve yüksek enerjili ışınlarla (X-ışınları) gerçekleştirilir. Benzoil peroksit (Bz_2O_2), azobisisobütironitril gibi organik başlatıcılar ve amonyumperoksidisülfat (APS) gibi inorganik yükseltgenler yardımıyla radikaller oluşturularak reaksiyon başlatılır. Başka bir tür polimer varlığında monomerin radikalik polimerizasyonu yapıldığında polimer zincir transferi sonucunda polimer üzerinde aktif merkezler oluşur. Polimerizasyon, *başlama*, *büyüme* ve *sonlanma* basamakları ile gerçekleşir. Başlama basamağı aktif monomerik merkezlerin oluştuğu ve başlatıcının bozulduğu ilk yerdir. Büyüme basamağında monomerlerin aktif merkezler korunarak aktif merkezlere katıldığı adımdır. Sonlanma basamağında aktif polimer zincirleri aktifliklerini yitirir. Sonlanmış ve böylece monomer katma yeteneği olmayan zincirlere dönüşür. Aktif polimer zincirlerinde büyüme ve sonlanma dışında bazı yan ürünler de oluşabilir. Bu tepkimeler, aktif bir merkezin aktifliğini bir başka molekül veya polimer yapıya aktarmasından dolayı *zincir transfer tepkimeleri* olarak bilinir. Zincir transfer tepkimeleri; başlatıcıya, monomere ve çözücüye transferler ile zincirler arası ve zincir içi transferlerdir (Saçak 2012).

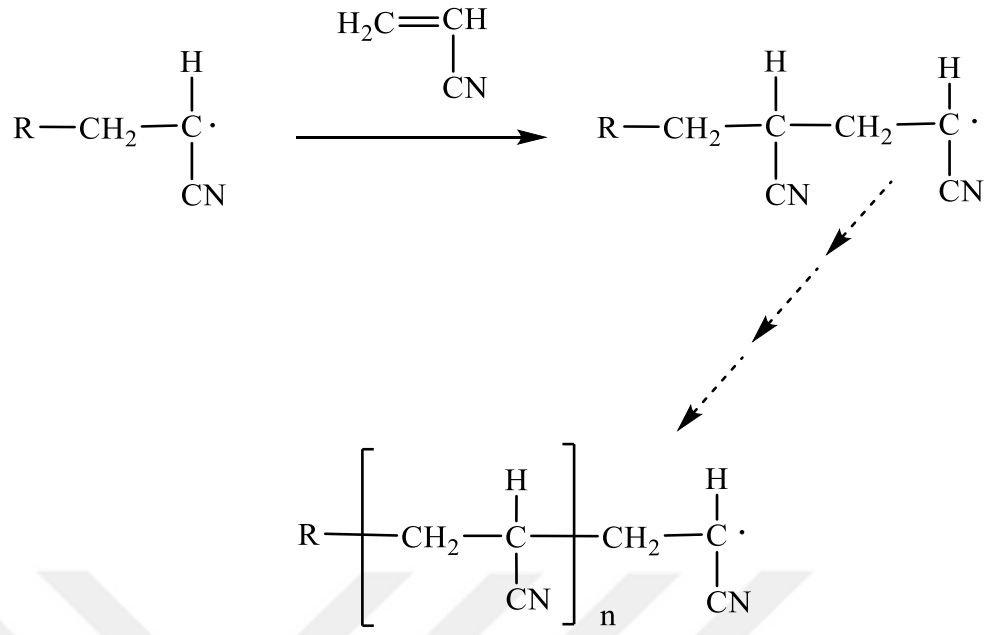


Başlatıcının parçalanması



Başlama tepkisi

Şekil 2.4 Akrilonitrilin başlama tepkimesi

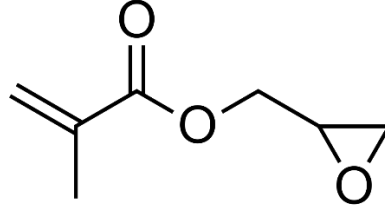


poliakrilonitril radikali

Büyüme tepkimesi

2.3 Poli(glisidil metakrilat)

Poli(glisidil metakrilat) (PGMA), glisidil metakrilat (GMA) monomerinin polimerleşmesi ile elde edilen bir polimerdir. GMA monomeri metakrilik asit esteridir.



Şekil 2.6 PAN life aşılama da kullanılan glisidil metakrilat (GMA) monomeri

GMA monomerinin sahip olduğu epoksi grubu reaksiyon etkili yüksek bir gruptur ve bu nedenle bilimsel ve ticari yönü yüksek bir monomerdir (May 1988). GMA esaslı kopolimerler, epoksi grubunun farklı fonksiyonel gruplara kolayca dönüşümünü sağlayabildiği için biyoteknolojik uygulamalarda da büyük bir öneme sahiptir (Jones vd. 1999).

PGMA veya kopolimerlerindeki GMA birimlerinin, yeni fonksiyonel gruplar oluşturmak üzere GMA halkasına amin katılması, tiyol katılması, su katılması ve asit katılması gibi pek çok reaksiyona katılımı gerçekleştirilmiştir (Coşkun and Yılmaz 2018).

2.4 Kaynak Özetleri

2.4.1 PAN liflerin modifikasyonu

Yang ve arkadaşları (2015) tarafından PAN liflerin hidroliz ile modifiye edilmesinden sonra modifiye lif yüzeyine poli(hekzametilen guanidin hidroklorürün aşılama veriminin değişimi incelenmiştir. Çalışmada reaksiyon süresi ile aşılama veriminin değişimi incelenmiştir. Guanidin grupları ile yüzeyi modifiye edilmiş PAN liflerin su temas açısı düşerken nem tutuculuğunun geliştiği gözlenmiştir. Aynı zamanda asit boyanabilirliğinin

düşük sıcaklıkta iyi olduğu ve mekanik özelliklerinin ise az da olsa azaldığı belirlenmiştir (Yang vd. 2015).

Jing ve arkadaşları (2014), saf PAN polimer zincir yapısına çift bağ ve uç karboksil grubu içeren polietilen glikol-maleik asit monoester macromonomerinin yan zincir olarak katılması ile oluşan aş kopolimer yapının iyi termal kararlılığa sahip olduğunu rapor etmişlerdir. Aynı zamanda aş kopolimerin faz geçiş sıcaklığı, erime entalpisi kristalizasyon entalpisi gibi termodinamik özelliklerini de incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlardan yeni bir katı-katı faz değişim ısı depolama materyali hazırlanabildiği rapor edilmiştir (Jing vd. 2014).

Çelik ve arkadaşları (2012), akrilik liflere akrilamidin Bz_2O_2 başlatıcı ile aşılması çalışmasında sıcaklık, monomer derişimi, başlatıcı derişimi polimerizasyon süresi gibi polimerizasyon şartlarının aşılama verimi üzerine etkisini incelemişlerdir. İncelenen koşullar altında yaklaşık % 50 aşılama verimine ulaşılmıştır. Yapılan kinetik incelemelerde reaksiyonun aktivasyon enerjisinin 35.81 kJ/mol olduğu bulunmuştur. PAN liflerin termal kararlılığının aşılama verimi ile arttığı gözlenirken, aynı zamanda nem tutuculuk, su absorpsiyonu, antimikrobiyal aktifliği ve boyanabilirliğinin de geliştiği belirlenmiştir (Çelik vd. 2012).

PAN tekstil kumaşa iyi ve dayanıklı yağ itici özellik kazandırmak için hidrofobik bir monomer olan, florlanmış monomer, 1,1,2,2, tetrahidroperflorodesil akrilatın (AC8) düşük basınç mikrodalga plazma prosesi gibi basit bir yöntem kullanarak aşılınmıştır. Yüzey üzerinde monomerin polimerizasyonunda başlatıcı ve çapraz bağlayıcı da kullanılmıştır. Hazırlanan malzemenin yüksek oranda su ve yağ itici özellikte olduğu ve etkili bir şekilde çok fonksiyonlu yüzeyler oluşturulabildiği bildirilmiştir (Chen vd. 2000, Hochart vd. 2003).

Yang ve arkadaşları (2010), PAN liflere amonyum bisülfat/sodyum bisülfat $[(NH_4)_2S_2O_8/NaHSO_3]$ redoks başlatıcısı ve ön ışınlama kullanarak aş kopolimerizasyon tekniği ile alil aminin aşılmasını gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon süresi, sıcaklık ve monomer derişimi gibi reaksiyon şartlarının aşılama derecesi üzerine etkileri incelenmiş

ve % 50 monomer oranında, % 1.5 lük başlatıcı miktarı ile 100 °C’ da 10 saat süre ile en yüksek aşılama verimi elde edilmiştir. Hazırlanan lifli malzemenin CO₂ tutma kapasitesi ve rejenerasyon verimi incelemeleri sonucu yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve kararlı adsorpsiyon-desorpsiyon sonuçları ile CO₂ tutma uygulamalarında yüksek uygulanabilirliği olduğu rapor edilmiştir (Yang vd. 2010).

Jia ve Yang (2007), hidrolizlenmiş PAN liflerin klorlanması sonrası soya fasülyesi proteininin aşılması ile iyi higroskopik ve uygun mekanik özelliklere sahip protein modifiye edilmiş lif materyal hazırlayabilmişlerdir. Aynı zamanda bu şekilde protein kaplanmış yüzeye sahip PAN liflerin iyi nem absorpsiyonu ve antistatik özelliği olduğu bulunmuştur (Jia and Yang 2007).

2.4.2 PGMA ile aşıl原因mış lifler

Argon plazma ile ön işlemden geçirilerek poli(tetrafloro etilen) (PTFE) film GMA ile kimyasal modifiye edilmiş ve daha sonra yüzeyde anilin ile epoksit halka açılması reaksiyonu ile graft kopolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir (An-GMA-g-PTFE film). Bu amaçla GMA aşıl原因mış PTFE film yüzeyi anilin içeren etanol çözeltisinde epoksi halka açılması reaksiyonu ile hazırlanmıştır. An-GMA-g-PTFE film elde etmek için anilinin APS yükseltgeni yardımı ile polimerizasyonu sülfirik asit ortamında tamamlanmıştır (Chen vd. 2000) (C. Zhang vd. 2000).

Kunita ve arkadaşları (2005), Poli(propilen) (PP) filmlere GMA’ nın serbest radikal polimerizasyon ile aşılması çözücü ve şişirme ajanı olarak süper kritik CO₂’ in kullanılmasıyla incelenmiştir. PP film GMA monomer ve Bz₂O₂ çözeltisinde farklı sıcaklık, basınç ve ısıt işleme süresi gibi deneysel şartları değıştirilerek farklı yüzdelerde GMA aşıl原因mış kopolimer elde edilmiştir. Hazırlanan PP-g-GMA kopolimer iletken polianilin için yüksek yüzey reaktivliğine sahip olmuştur. Yüksek derecede aşılamanın PP’ nin daha düşük kristallik derecesine sahip olmasını sağlamıştır ve bu durum X ışınları verileri ile desteklenmiştir. Mevcut çalışmada hazırlanan graft kopolimer yapıdaki film malzemenin elektromagnetik dalga girişim koruma ve antistatik elektrik kaplamalar da potansiyel uygulamalara sahip olduğu bulunmuştur (Kunita vd. 2005).

Moawia ve arkadaşları (2016), Keten liflerin modifikasyonunda GMA' nın emülsiyon metodu ile 10 dan 50 kGy doz aralığında farklı aşılama derecelerinde lif yüzeyine aşılama sağlayarak aşı kopolimer yapıda keten lif elde etmişlerdir. Aşılama derecesinin absorplanan doz, monomer derişimi, sıcaklık ve reaksiyon süresi gibi reaksiyon parametrelerine bağlı olduğu bulunmuştur. Aşılama derecesinin azaldığı bulunmuştur. İncelenen özelliklerin değişimleri aşılama PGMA'nın epoksi halkasının açılması sonucu fonksiyonel grubun katılması ile liflerin daha ileri modifikasyonlar için yeterli özelliklere sahip olduğunu ve lif özelliklerinin korunduğunu göstermiştir (Moawia vd. 2016).

Kim ve arkadaşları (2001) tarafından yapılan çalışmada, Benzoil peroksit başlatıcısı kullanılarak polikaprolaktona (PCL) GMA' nın aşılama ile PCL-g-GMA kopolimeri hazırlanmıştır. Aşılamanın miktarı $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi ile PCL ve GMA' nın karakteristik piklerinin bağıl alanları hesaplanarak tayin edilmiştir. GMA derişimi arttıkça aşılama içeriği artmıştır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 3.65 ppm deki metin proton pikinin görünmesi GMA'nın aşılama olduğunu göstermiştir. Saf ve aşı kopolimerlerin mol kütlesi tayini GPC ile tamamlanmıştır. Ayrıntılı aşılama reaksiyonu mekanizması GPC ve $^1\text{H-NMR}$ ölçümleri ile tartışılmıştır (Kim vd. 2001).

Chen ve Neoh (2001) tarafından, silisyum (Si) yüzeyi argon plazma ile ön işlemden geçirildikten sonra GMA veya glisidil akrilat (GA) ile aşı polimerizasyon işlemi gerçekleştirilerek aşı kopolimerler hazırlanmıştır. Aşılama GMA ve GA polimerinin miktarı kullanılan monomer derişimlerinin artması ile artmıştır. Son olarak yüzeyi modifiye edilmiş Si yüzeyinde anilinün yükseltgen yardımı ile aşı kopolimerizasyonu tamamlanmıştır. Aşılama GA zincirlerinin epoksit grupları anilin ile birleşerek aşı kopolimerlerin elde edildiği rapor edilmiştir. Aşılama GA zinciri ve epoksit halkası arasındaki çiftleşme reaksiyonunun büyüklüğü sıcaklık ve reaksiyon süresinin artması ile artmıştır. An-GA-g-Si yüzeyleri anilinün (An) oksidatif polimerizasyonuna maruz bırakıldığı zaman, aşılama derişiminin artan anilin derişimi ile arttığı bulunmuştur. Si yüzeyine kovalent olarak bağlanmış PAn zincirlerinde, anilin polimerinin elektronik yapıları, elektriksel iletkenliği, metal indirgeme yeteneği, protonlama-deprotonlama davranışı korunmuştur (Chen and G. Neoh 2001a).

Ting ve arkadaşları (2017), çözücü ve emülsiyon ortamlarında Naylon 6 liflere GMA'nın aşılmasının gerçekleştirildiği çalışmada aşılamanın difüzyon mekanizması ile kontrol edildiğini göstermiştir. Aşılama derecesinin aşılama parametreleri ile etkili bir şekilde değiştiği bildirilmiştir. Çözücü ortamında naylon 6 liflere GMA'nın aşılmasının monomer derişimine emülsiyon ortamındakinden daha çok daha bağlı olduğu bulunmuştur. Poli(GMA) aşılarda PAN lif yapısına iyonik karakter kazandırdığı rapor edilmiştir (Ting vd. 2017).

2.4.3 *p*-FDA birimleri içeren polimerlerin sentezi

Li ve arkadaşları (2013) tarafından, poli(anilin-co-*p*-fenilendiamin) kopolimer nanolifler sulu ortamda APS kullanılarak anilin ve *p*-FDA'nın tek basamakta kimyasal kopolimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Anilinin polimerizasyonunun gerçekleştirildiği ortama *p*-FDA ilavesi ile polianilinin morfolojisinin yığın halinde gözlenen düzensiz taneli yığınlardan nanofiberlere kadar değişen morfolojilerde değiştiği gözlenmiştir. Poli(anilin-co- *p*-FDA) nanofiberlerin morfolojisi ve molekül yapıları üzerine anilin/*p*-FDA mol oranları, monomer/APS mol oranları ve HCl derişimi gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır (Li, Y vd. 2013).

Li ve arkadaşları (2013) tarafından, poli(*p*-fenilendiamin) polimerinin HCl ortamında oksidatif polimerizasyon ile poli(anilin-co-*p*-fenilendiamin) kopolimerlerinin sentezlenen bir başka çalışmada bu polimerlerin kristallliği, elektriksel iletkenliği ve çözünürlüğü gibi birkaç önemli özelliği ayrıntılı bir şekilde karşılaştırılmıştır. En iyi çözünürlük poli(anilin-co-*p*-fenilendiamin) kopolimeri ile elde edilirken poli(*p*-fenilendiamin) ile en iyi kristallik elde edilmiştir. Bütün polimerler de granular morfoloji göstermiştir. Bu çalışma ile polimerlerin molekül yapısının ve moleküller arası etkileşimlerin polimerlerin özelliklerini önemli oranda etkilendiği gösterilmiştir (Li, T vd. 2013).

2.4.4 PAN lif-Ag kompozitleri

Bober ve arkadaşları (2010-2011), anilin ve fenilendiaminin gümüş nitrat varlığında polimerizasyonu ile daha kısa sürede hazırlanan iletken poli[anilin-ko-(p-fenilendiamin)] kopolimerinin yapısında aynı anda gümüş iyonlarının gümüşe indirgenmesi ile iletken gümüş içerikli kompozitler hazırlanabildiğini göstermişlerdir. Kompozit yapısında gümüşün 50 nm boyutunda nanoparçacıklar olarak bulunduğu tespit edilmiştir. Polimerizasyon ortamında kullanılan asit türüne bağlı olarak, hazırlanan kompozitlerin iletkenliğinin 10^{-3} - 10^3 S cm⁻¹ arasında olduğu bulunmuştur. p-FDA' nın tek başına, 1.0 M asetik asitte gümüş nitrat ile yükseltgenmesi de iletkenliği 1750 S cm⁻¹ olan iletken bir kompozit vermiştir. Ancak yapıya anilinin p-fenilendiamin ile kopolimer şeklinde katılmasıyla iletkenliğin 6100 S cm⁻¹ e kadar arttığı gözlenmiştir (Bober vd. 2010) (Bober vd. 2011).

Cirić-Marjanović ve arkadaşları (2011) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, hem asetik asit hem de nitrik asitin sulu çözeltilerinde 2.5 dan 7.5 a kadar değişen yükseltgen/monomer mol oranları kullanılarak p-fenilendiamin'nin gümüş nitrat ile polimerizasyonu ile mikro/nano yapılu gümüş ve poli(p-fenilendiamin) kompozitleri hazırlanmıştır. Asetik asit ortamında nitrik asitten daha yüksek iletkenlik gözlenmiş ve 10⁴ S/cm'den yüksek iletkenliğe ulaşılmıştır. Poli (p-fenilendiamin)-gümüş (% 81,4 m/m Ag) içeren kompozitin en yüksek 31.700 S/cm iletkenlik verdiği bulunmuştur. Ayrıca p-fenilendiaminin yükseltgenme mekanizması kuramsal olarak aydınlatılmaya çalışılmıştır (Cirić-Marjanović vd. 2011).

Moucka ve arkadaşlarının (2013), polianilin-ko-p-FDA kopolimerleri ve onun gümüş partikülleri katılmış kompozitlerinin elektriksel taşıma özelliklerinin incelemek amacıyla yaptıkları çalışmada anilin ve p-FDA ile kopolimerlerini APS ve gümüş nitrat yükseltgenleri kullanarak oksidatif polimerizasyon ile sentezlemişlerdir. Yükseltgen seçimine bağlı olarak gümüş partiküller ile birlikte kopolimerler veya kompozitler elde edilmiştir. p-FDA in farklı derişimlerinde farklı iletkenlikte materyaller hazırlanmıştır. Sistemin elektrik ve dielektrik özellikleri üzerine farklı gümüş partiküllerinin varlığı ve kopolimer bileşiminin etkisi incelenmiştir. Sonuçlar PAn içeriği ile karşılaştırıldığı

zaman gümüş içeriği onların kompozitleri ve kopolimerlerinin iletkenliğinde bir azalma göstermiştir. Bu azalma kopolimer yapısındaki hatalar sebebiyle hopping merkezinin azalan yoğunluğu ile açıklanmıştır. Gümüş nitratin yükseltgenmesi sebebiyle sistem içinde çöken, aşağı sızan derişimlerde gümüş partiküllerin yük taşınması üzerine oldukça negatif etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Bu gözlem gümüş partiküller tarafından kopolimer yapısında oluşturulan hatalar, sistemde serbest yük taşıyıcıların sayısını düşürerek elektron tuzakları olarak etki etmesiyle açıklanmaktadır (Moucka vd. 2013).

Chu ve arkadaşları (2005), şelatlayıcı işlevsel polimer olan poliakrilamidoksimi (PAAmF) yüzey modifikasyon yöntemi ile PAN liflerin yüzeyinde oluşturmuş ve Ag tutturmuştur. SEM görüntüleri PAAmF/PAN lif yüzeyinin PAN lif yüzeyinden daha pürüzlü olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca PAN liflerin yüzeyinde bulunan amidoksim grupları gümüş nanopartiküller için uygun bir koordinasyon yeridir (Chu vd. 2005).

Lee ve arkadaşları (2010), Ag partiküllerini elektroöğilme ve ardından hidrazin hidroksit (N_2H_5OH) çözeltisinde 30 dakika boyunca kimyasal indirgeme ile PAN nanofiber filmler hazırlamışlardır. $AgNO_3$ /PAN çözeltisinin gram-pozitif ve gram-negatif bakterilere karşı olan antibakteriyel özellikleri araştırılmıştır. Ag^+ iyonları içeren PAN çözeltisinin bakteri gelişiminin inhibasyonunda etkili olduğu görölmüştür (Lee vd. 2010).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Bu tez çalışmasında tekstil lifi olarak kullanılan PAN lifler AKSA A.Ş' den temin edildi. Aşı kopolimerizasyon çalışmalarında monomer olarak kullanılan GMA (MA=42,15g/mol, d=1,042g/mL) ve ön modifikasyon ile iletken polimer sentezinde kullanılan *p*-FDA, Sigma-Aldrich firmasından temin edildiği gibi kullanıldı. Başlatıcı olarak kullanılan kimyasallardan amonyum persülfat (APS) ve benzoil peroksit (%75) (Bz₂O₂) Merck firmasından temin edildi ve Bz₂O₂ kloroform/metanol (50/50) (V/V) çözücü karışımında iki kez kristallendirildikten sonra kullanıldı. Yıkama işlemlerinde çözücü olarak kullanılan aseton, etanol, metanol, tetrahidrofuran (THF) gibi çözücüler, iletken polimer eldesinde kullanılan HCl (%37) ile Ag parçacıkların indirgenmesinde kullanılan AgNO₃, Merck firmasından temin edildi ve doğrudan kullanıldı.

3.2 Yöntem

3.2.1 PAN lif-g-GMA aşı kopolimerinin hazırlanması

Aşı kopolimerizasyon işlemleri 50 mL hacimli dibi yuvarlak tek boyunlu balonlar içerisinde, geri soğutucu altında gerçekleştirildi. Sıcaklık, zaman, monomer ve başlatıcı derişimi gibi polimerizasyon koşulları değiştirilerek aşılama verimine etkisi incelendi. Deneysel işlemlerde ilk olarak belli derişimde GMA monomeri içeren çözelti 0.3 g olarak hazırlanan PAN lif üzerine eklendi. Bir süre karıştırıldıktan sonra Bz₂O₂ başlatıcısının asetonunda belli derişimde çözeltisinin ilavesiyle polimerizasyon başlatıldı. Belirlenen polimerizasyon süresi sonunda karışımdan ayrılan PAN-g-GMA lifler, üzerine yapışmış olan homopolimeri uzaklaştırmak amacıyla Soxhlette aseton: THF çözücü karışımı ile yıkandı. Elde edilen PAN-g-GMA lifler 24 saat boyunca 65 °C' da vakum etüvünde kurutuldu. Aşılama öncesi (m₁) ve sonrası (m₂) tartılan lif kütleleri kullanarak, liflerin aşılama verimi (%) Eşitlik (1)' e göre hesaplandı.

$$\% \text{ Aşılama} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (1)$$

3.2.2 *p*-FDA molekülleri tutturulmuş PAN-g-GMA-FDA liflerinin hazırlanması

PFDA polimerinin aşı modifiye PAN lif yüzeyine kimyasal olarak bağlanması amacıyla aşı modifiye PAN-g-GMA lifler, öncesinde *p*-FDA molekülü ile etkileştirilerek *p*-FDA'nın liflerin GMA uçlarından kimyasal olarak bağlanması sağlandı. Bu amaçla, farklı aşılama verimlerine sahip PAN-g-GMA lifler, *p*-FDA monomerinin etil alkolde hazırlanan belli derişimdeki çözeltilerine daldırılıp 70 °C' da 4 saat süre ile karıştırıldı. Belirlenen süre sonunda ortamdan alınan PAN-g-GMA-FDA lifler, etil alkol ile yıkandıktan sonra 50 °C' da vakum etüvünde kurutuldu ve tartılarak kütledeki değişimler izlendi.

3.2.3 PFDA ile kimyasal modifikasyon işleminden geçmiş aşı modifiye PAN liflerin hazırlanması

Aşı modifiye PAN liflerin PFDA ile kimyasal modifikasyonu işlemi iki farklı yol izlenerek gerçekleştirildi. Birinci yöntemde, PAN-g-GMA lifler herhangi bir ön işlemten geçmeksizin doğrudan kullanılırken, ikinci yöntemde ise, *p*-FDA molekülleri tutturulmuş PAN-g-GMA-FDA lifleri kullanıldı. Her iki yöntemde de kullanılan lifler, önce 1,0 M HCl' de hazırlanmış belli derişimdeki *p*-FDA çözeltileri içeren polimerizasyon tüplerine alınarak, monomer çözeltisinin liflere iyice emdirilmesi sağlandı. Ardından, 1,0 M HCl' de hazırlanmış belli derişimdeki APS çözeltilerinin eklenmesi ile polimerizasyon başlatıldı. Belirlenen süre sonunda karışımdan ayrılan lifler, başlatıcı, monomer gibi kalıntılardan temizlemek amacıyla, sırasıyla saf su ve metanol ile iyice yıkandı. 50 °C' da vakum etüvünde kurutuldu ve liflerin içerdiği % PFDA miktarı, işlem öncesi ve sonrası liflerin kütleleri dikkate alınarak gravimetrik olarak hesaplandı.

3.2.4 Ag parçacık içeren kompozit liflerin hazırlanması

PAN lif yüzeylerinin Ag parçacıklar ile dekore edilmesi işleminde iki farklı yaklaşımdan faydalanıldı. Birinci yaklaşımda, *p*-FDA molekl tutturulmuş ve PFDA ile kimyasal modifikasyon işleminde geçmiş PAN-g-GMA-FDA/PFDA lifler üzerinde, Ag parçacıkların biriktirilmesi sağlandı (PAN-g-GMA-FDA/PFDA/Ag). Bu amaçla, belli miktarda kesilip tartılan modifiye lifler, oda sıcaklığında belli derişimdeki sulu AgNO₃ zltisine daldırılıp 24 saat bekletildi. Ardından ortamdan alınan kompozit lifler, saf su ile iyice yıkanıp, 50 °C’ daki vakum etüvünde kurutuldu. Liflerin içerdiği % Ag miktarı, işlem öncesi ve sonrası lif kütelleri dikkate alınarak hesaplandı. İkinci yaklaşımda ise, aşı modifiye lifler üzerinde, belli derişimdeki sulu *p*-FDA zltisinin AgNO₃ yükseltgeni eşliğinde in-situ polimerleştirilmesi sağlanarak, lif yüzeylerinin hem PFDA hem de Ag parçacıklar ile kaplanması sağlandı. Lifler birinci yaklaşıma benzer şekilde yıkanıp, kurutuldu ve içerdikleri % PFDA/Ag miktarları, gravimetrik olarak belirlendi.

3.2.5 Karakterizasyon alışmaları

Modifikasyon işlemleri sonrası örneklerin yapısal değişimlerinin belirlenmesinde Perkin Elmer Spectrum 100 marka ATR-FTIR Spektroskopisi cihazı kullanıldı. Örneklerin yüzey morfolojileri, Au-Pd kaplama sonrası Zeiss Evo Ma marka 15 model Taramalı Elektron Mikroskobu görüntülerinden belirlendi. Örneklerin ısı kararlılıklarının belirlenmesi ve Ag parçacık içeriklerinin karşılaştırılmasında, Perkin Elmer Diamond Termal Analiz cihazı ile hava atmosferinde ve 5°C/dk ısıtma hızı koşullarında kaydedilen TGA-DTG termogramları kullanıldı. Örneklerin kırınım desenleri, 2θ:5–90° aralığında GNR APD 2000 Pro model X-Işını Kırınımı (XRD) cihazı ile kaydedildi.

3.2.6 Hazırlanan kopolimer malzemelerin özelliklerinin incelenmesi

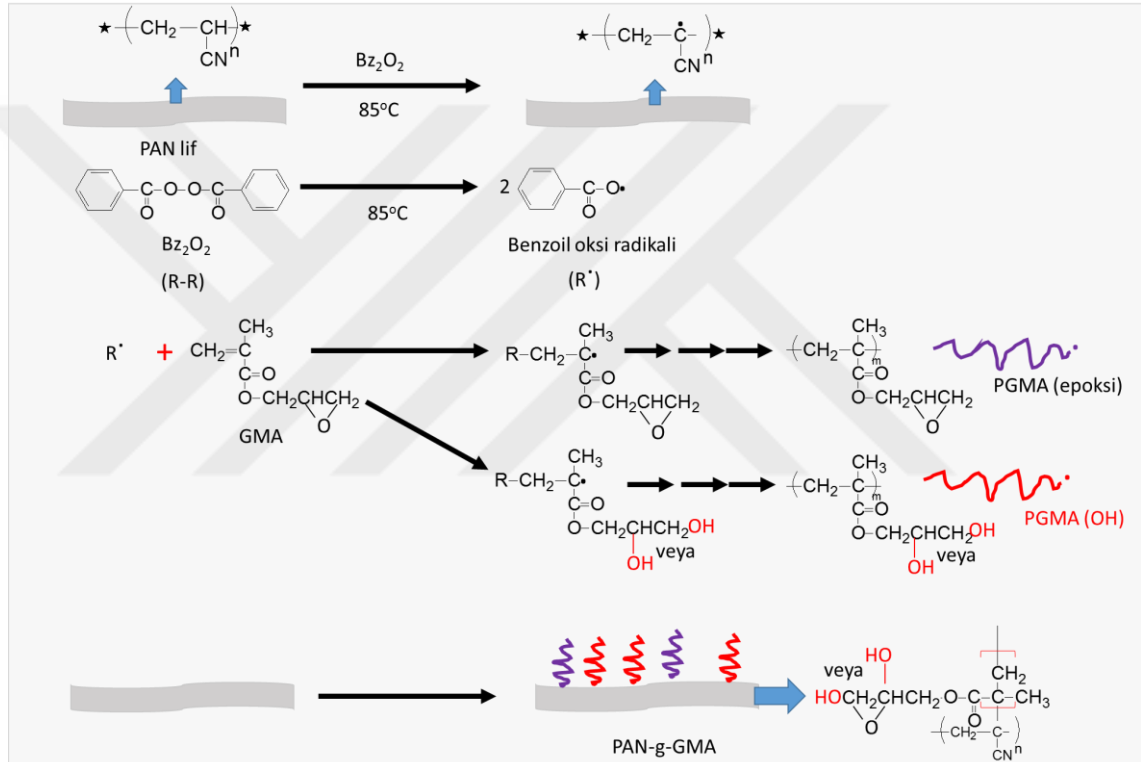
3.2.6.1 Antibakteriyel testler

Örneklerin antibakteriyel aktivitelerinin belirlenmesi işleminde agar difüzyon testi kullanıldı. Bu amaçla, kimyasal ve/veya Ag parçacıklar ile modifikasyon işlemlerinden geçmiş örnekler, 10 kN basınç altında 6 mm çapında ve 2 mm kalınlığında diskler (pellet) haline getirildi. Ardından bu diskler, *Escherichia coli* ATCC 35150 (Gram-negatif) ve *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 (Gram-pozitif) kültürleri bulunan petri kaplarına yerleştirilip 18 saat boyunca 37 ° C’ da inkübasyona bırakıldı. İnkübasyon sonunda gözlemlenen inhibisyon çapları ölçülerek sonuçlar “mm” cinsinden verildi.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1 PAN Life GMA' nın Aşılması

Farklı yüzdelerde GMA ile aşılannmış PAN lif/GMA kopolimerlerinin aşk kopolimerizasyon yöntemi ile hazırlanması amacıyla seçilen sulu ortamda radikalik Bz_2O_2 başlatıcısı kullanılarak işlemler gerçekleştirildi. Şekil 4.1' de PAN life GMA monomerinin aşk kopolimerizasyon yöntemi ile aşılama mekanizması gösterildi.

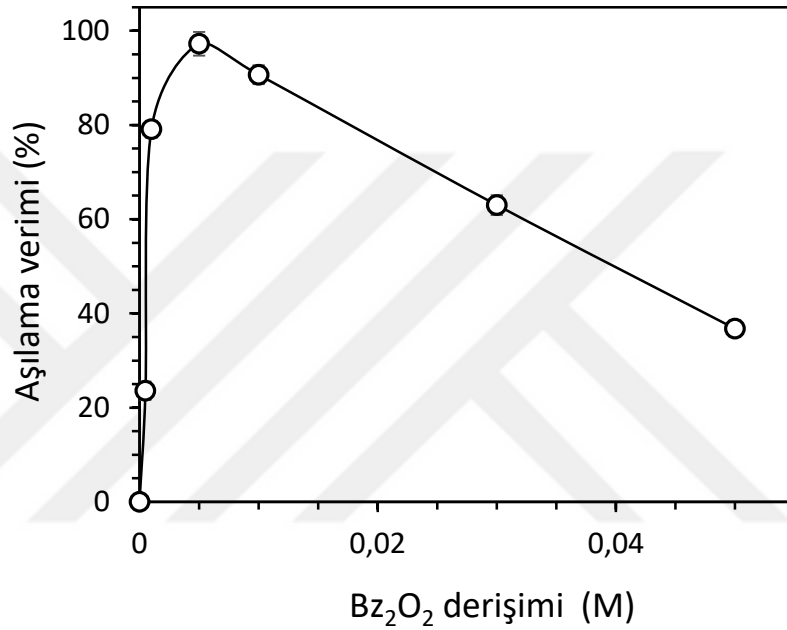


Şekil 4.1 PAN lif/GMA kopolimerinin aşk kopolimerizasyon mekanizması

4.1.1 Aşılama verimine Bz_2O_2 derişiminin etkisi

PAN life GMA monomerinin aşılannması işlemlerinde başlatıcı olarak kullanılan Bz_2O_2 in derişiminin etkisi incelendi. Bu amaçla başlatıcının derişimi 5×10^{-4} – 5×10^{-2} M aralığında değıştirildi ve artan derişime bağılı olarak aşılama veriminin nasıl etkilendiğı Şekil 4.1' de gösterildi. Şekilde görüldüğü gibi düşük başlatıcı derişimlerinde aşılama verimi yüksek olup, 5×10^{-3} M' a kadar şiddetli bir şekilde artmakta ve en yüksek % 98

değerine ulaşılmıştır. Bu değerden daha yüksek başlatıcı derişimlerinde ise aşılama veriminin önemli ölçüde azaldığı gözlemlendi. Bu sonuç yüksek Bz_2O_2 derişimlerinde artan radikal sayısının sonlanma reaksiyonlarının hızını arttırması ile açıklanabilir (Çelik 2004). Şekil 4.2’ de verilen deney sonuçları aşılama verimi açısından değerlendirildiğinde, en yüksek aşılama veriminin elde edildiği 5×10^{-3} M Bz_2O_2 derişiminde deneylere devam edilmesinin uygun olacağına karar verildi.



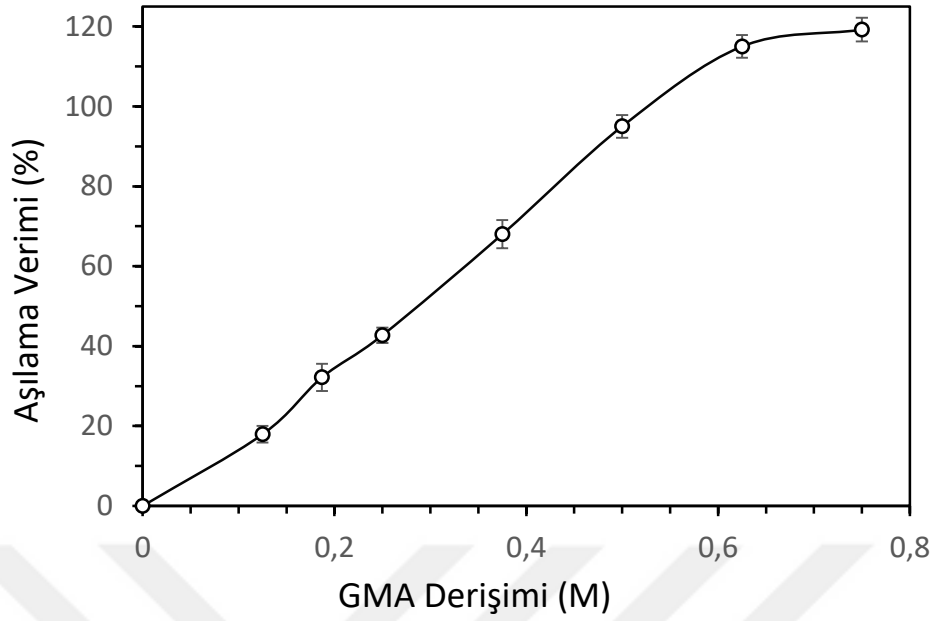
Şekil 4.2 PAN life aşılama veriminin Bz_2O_2 derişimi ile değişimi (GMA: 0.5 M, Polimerizasyon süresi: 1 saat, Polimerizasyon sıcaklığı: 85 °C, toplam hacim: 20 mL, PAN lif: 0.3g)

Literatürde benzer bir sonuç, PAN lifin ^{60}Co kaynağı ile γ -ışınlanması sonrasında APS/ $NaHSO_3$ redoks sistemi kullanılarak alil aminin aşılama derecesinde etkili olduğu bulunmuştur. Bu çalışmada da aşılama derecesinin küçük miktarlarda (%1’e kadar) başlatıcının kullanımı ile belirgin bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir. Başlatıcı miktarının %1,0 den %3,5 e kadar arttırılması sonrasında aşılama derecesinin az da olsa düştüğü gözlemlenmiştir (Yang vd. 2010). PAN lif üzerine Bz_2O_2 başlatıcı kullanılarak gerçekleştirilen akrilamidin aşılama çalışmasında da elde edilen sonuçların benzer eğilimde olduğu gözlemlenmiştir. Aşılama veriminde en yüksek verime (%14.5) 2.0×10^{-3} M Bz_2O_2 derişiminde ulaşılmış ve bu derişimden yüksek derişimlerde

aşılama verimi, bu çalışmada elde edilen sonuçlara benzer şekilde, belirgin bir şekilde düşmüştür (Çelik vd. 2012). Selüloz üzerine Bz_2O_2 yardımıyla GMA' nın aşılama çalışmasında düşük Bz_2O_2 derişiminde yüksek aşılama verimi elde edilmiş ve artan başlatıcı derişimi ile aşılama veriminde kademeli olarak azalma gözlenmiştir (Chauhan vd. 2005).

4.1.2 Aşılama verimine GMA derişiminin etkisi

GMA derişiminin 0.125 M' dan 0.75 M' a kadar arttırılması ile gerçekleştirilen aşıkopolimerizasyon çalışmaları sonunda elde edilen veriler Şekil 4.3' te grafiğe geçirildi. Şekilden de görüldüğü gibi artan monomer derişimi ile aşılama veriminin sürekli arttığı bulundu. Farklı akrilik monomerlerin PAN membran üzerine aşılama çalışmasında da monomer derişimlerinin artması ile aşılama veriminin sürekli olarak arttığı gözlemlendi. Monomer derişiminin aşılama verimi üzerine etkisi hemen hemen bütün monomerler için incelenen derişim aralığında lineer bulunmuştur (Ulbricht and Belfort 1996). Çalışmamızda bu deney setinde 0.75 M' dan daha yüksek monomer derişimleri kullanılamaması, bu derişimden yüksek miktarlarda GMA ile polimerizasyon ortamında çok hızlı homopolimer oluşumunun gerçekleşmesi sebebiyle ortam viskozitesinin de çok hızlı bir şekilde artmasından dolayı aşılamanın olmadığı gözlemlendi. Artan viskozite ortamda oluşan serbest radikallerin difüzyonunu geciktirerek aşılama engelleyebilecektir. Böyle durumda oluşması kolaylaşan homopolimerler radikallerde zincir sonlanması oluşturabildiği gibi bir zincirden diğerine transfer edilir ve aşılama derecesini düşürmesi beklenebilir (Yang vd. 2010). Ayrıca GMA derişiminin üst sınırı olan 0,75 M ortamında hazırlanan aşıkopolimer liflerde % 100 üzerinde verim elde edilmesine rağmen lif yapısında mekanik olarak gözlenen deformasyonlar ve ele sert gelen yapısı nedeniyle bu derişimde de polimerizasyon tercih edilmedi. Literatürde de benzer sonuçlara rastlanmış ve bu durum, yukarıda da belirtildiği gibi, ortamın artan viskozitesinin etkisi ile açıklanmıştır (Yang vd. 2010).



Şekil 4.3 GMA derişiminin değıştirilmesi ile PAN-g-GMA yapısına aşılama ile katılan yüzde GMA miktarının değışimi. (Bz_2O_2 : 5×10^{-3} M, polimerizasyon süresi: 1 saat, polimerizasyon sıcaklığı: 85 °C, toplam hacim: 20 mL)

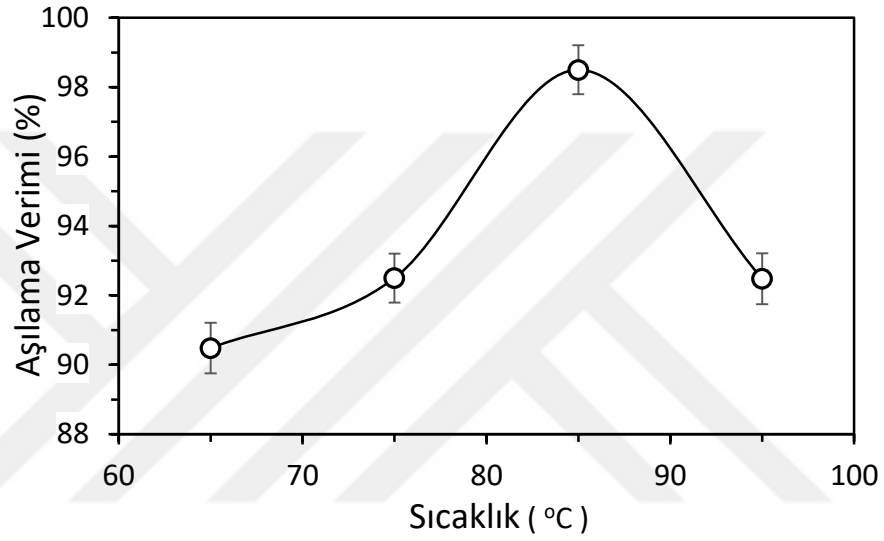
Çözelti ortamında gerçekleştirilen bir başka aşılama çalışmasında ise, artan monomer derişimi ile monomerin büyük bir bölümünün homopolimer oluşumunda tüketilmesi sonrası aşılama merkezlerine ulaşan monomer moleküllerinin azalmasının aşılama olumsuz etki yaptığı vurgulanmıştır (Ting vd. 2017). Çözücü ve emülsiyon ortamlarında farklı monomer derişimlerinde Naylon 6 liflere GMA' nın aşılama çalışmasında GMA derişimi ile aşılama derecesindeki artışın aşılama merkezlerine ulaşan ve daha fazla başlama reaksiyonlarına katkıda bulunan GMA moleküllerindeki artışın neden olduğu rapor edilmiştir (Ting vd. 2017).

Artan monomer derişimi ile aşılama verimindeki artış yan zincirlerin monomer bulma olasılığının artması ve liflere difüzlenen monomer moleküllerinin sayısındaki artışa bağlı olarak da açıklamalar yapılmıştır (Maji and Banerjee 1996, Mohanty vd. 2000).

Bu sonuçlar aşılama derecesinin incelenen lif yapısına ve ortamına bağlı olmaksızın monomer derişiminin fonksiyonu olduğunu ortaya çıkarmaktadır.

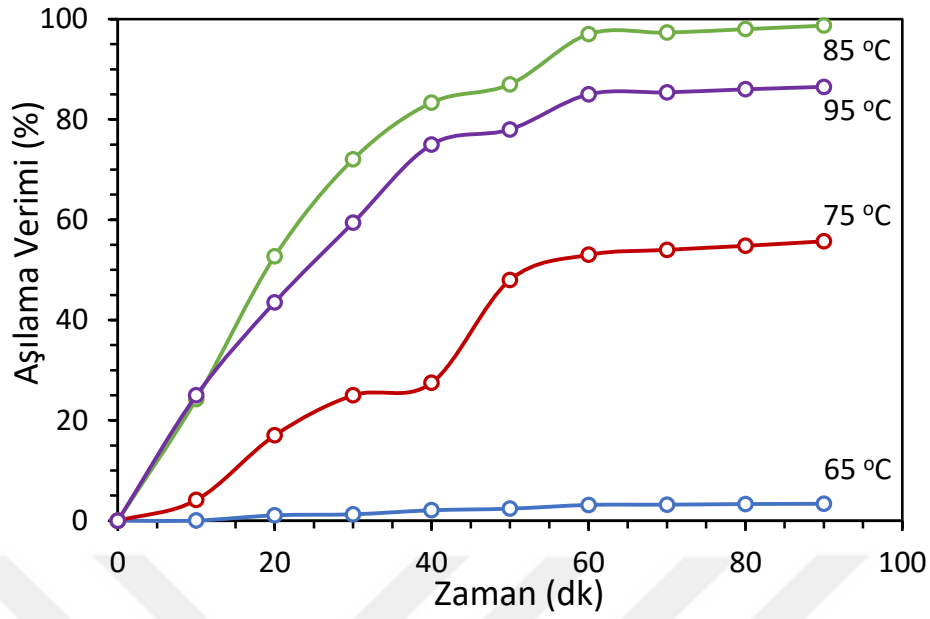
4.1.3 Aşılama verimine polimerizasyon sıcaklığı ve süresinin etkisi

PAN liflere GMA' nın aşılması çalışmalarında, polimerizasyon sıcaklığının aşılama verimi üzerinde etkili bir parametre olması sebebiyle bu parametrenin ayrıntılı imceleme yapıldı. Bu amaçla, Bz₂O₂ başlatıcısının da etkili olduğu sıcaklık aralığı da dikkate alınarak öncelikle seçilen 65, 75, 85 ve 95 °C gibi 4 farklı sıcaklıkta polimerizasyonlar gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3' te grafiğe geçirildi.



Şekil 4.4 Polimerizasyon sıcaklığı ile PAN life aşılama veriminin değişimi ([Bz₂O₂]: 5x10⁻³ M, GMA: 0.5 M, Polimerizasyon süresi: 1 saat, toplam hacim: 20 mL).

Şekil 4.4' te elde edilen veriler değerlendirildi ve 65 ° C hariç diğer sıcaklıklar için 1 saatte gerçekleştirilen polimerizasyonlarda doymuş aşılama verimine ulaşıldığı gözlemlendi. Daha ayrıntılı bir şekilde aşılama süresinin etkisini görmek ve bu süreçte aşılama hızları hakkında da yorum yapabilmek amacıyla incelenen her bir sıcaklık için 90 dk' ya kadar gerçekleştirilen polimerizasyonlarda aşılama veriminin nasıl değiştiği izlendi.



Şekil 4.5 PAN lifin % aşılama verimi değerlerinin polimerizasyon süre ve sıcaklığı ile değişimi (Bz_2O_2 : $5 \times 10^{-3} M$, GMA: 0.5 M, toplam hacim: 20 mL, PAN lif: 0.3g)

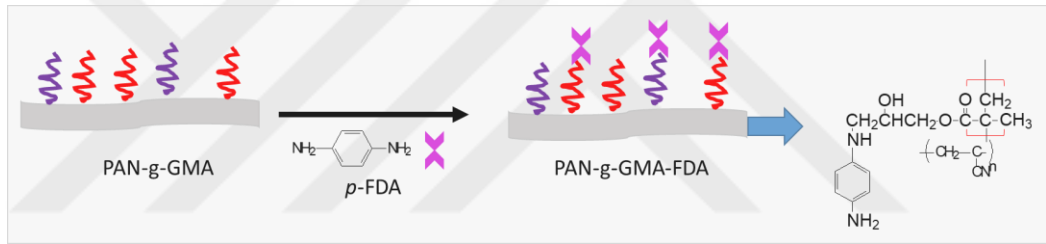
Şekil 4.5' te görüldüğü gibi, düşük sıcaklıkta aşılama hızının ve veriminin düşük olduğunu gözlenirken, sıcaklığın 65 °C' dan 75 °C' a artırılması ile hem reaksiyonun başlangıcında hem de 60. dk' nın sonunda aşılama veriminin 30 kat arttığı gözlemlendi. 85 ve 95 °C sıcaklıklarda ise polimerizasyon süresinin 60 dk da tamamlandığı ve 85 °C da % 90-95 arasında sabit kaldığı 95 °C da ise aşılama veriminin az da olsa düşerek % 80-90 düzeyinde aşılandığı gözlemlendi. Ayrıca, 65 °C' da 10 dakikalık bir indüksiyon periyodu gözlenirken, 75 °C' dan 85 °C' a artan sıcaklık ilk 20 dakikaya kadar eğrinin eğiminden görüldüğü gibi polimerizasyonun daha hızlı olduğu anlaşılmaktadır.

Akrilamidin Bz_2O_2 yardımıyla PAN life aşılama veriminin değişimi 75-95 °C aralığında incelenmiş ve sıcaklık arttıkça başlangıçta aşılama derecesinin arttığı ve 85 °C' da maksimuma ulaştığı gözlemlenmiştir. Ancak daha yüksek sıcaklıklarda azalmıştır. Bu durum yüksek sıcaklıklarda sonlanma reaksiyonlarının artmasıyla açıklanmıştır (Keleş vd. 1999). 75 °C' dan düşük sıcaklıklarda aşılamanın gözlenmemesi de başlatıcının bu sıcaklıkta parçalanmaması sebebiyle aktif merkez oluşamamasından ve ilaveten lif yapısına monomer difüzyonunun

güç olmasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Polimerizasyon süresinin ilerlemesi ile bir süre sonra aşılama veriminin sabit kalması zamanla başlatıcı ve monomer derişiminin azalması ile açıklanmıştır (Celik and Sacak 1996, Çelik 2004, Çelelik and Saçlak 1996).

Polimerizasyonun ilerleyişi sırasında monomer ve başlatıcı hızla tükenerek çözelti ortamında homopolimer de vermektedir, bu ise viskoziteyi arttırmakta, böylece aşılama merkezlerine monomer moleküllerinin difüzyonunun engelleyerek aşılama hızının azalmasına ve aşılama veriminin sabit kalmasına yol açmaktadır (Ting vd. 2017). Benzer sonuçlar Naylon 6 liflere vinilbenzil klorürün aşılması çalışmasında da gözlenmiştir (Kang vd. 2007).

4.2 Aşı modifiye PAN-g-GMA Life *p*-FDA Molekülünün Tutturulması



Şekil 4.6 PAN-g-GMA life *p*-FDA molekülünün tutturulması

4.2.1 *p*-FDA Molekülünün Tutturulmasına % aşılama verimlerinin etkisi

Aşı modifiye PAN-g-GMA liflere *p*-FDA molekülünün kimyasal olarak bağlanması deneylerinde ilk olarak, liflerin % aşılama verimleri değerlerinin, *p*-FDA molekülü tutturulması sonrası kütle artışına olan etkisi (%*p*-FDA miktarı) incelendi. Bu amaçla farklı aşılama verimlerine sahip PAN-g-GMA lifler, etanolde hazırlanmış 0,14 M *p*-FDA çözeltisine daldırıldı ve 70 °C' da 4 saat süre ile muamele edildi. Literatürde başka bir çalışmada da, amin grubu içeren anilin ile GMA' ın epoksit halka açılması tepkimesinin, etanol ortamında katalizlendiği ve en iyi sonucun çözelti ortamındaki etanol oranının (V/V) %40' dan fazla olduğunda elde edildiği rapor edilmiştir (Chen vd. 2001b, Mertz and Koenig 1986). Bu nedenle bu çalışmada da çözücü ortamı olarak etanol seçildi ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1' de gösterildi. Çizelgeden görüldüğü

gibi aşı modifiye PAN-g-GMA liflerin % aşılama veriminin artmasıyla *p*-FDA molekülü ile etkileşim sonrası aşı modifiye lif kütlelerinde de düzenli bir artış oldu. En yüksek % *p*-FDA içeriği (~ %11), %72,05 aşılama verimine sahip aşı modifiye lifte elde edildi. Bu durum lif yüzeyindeki epoksi grubu taşıyan polimer zincir sayısının artmasına bağlı olarak, epoksi gruplarına bağlanan *p*-FDA molekül sayısının artmasıyla ilişkilendirilebilir. Bu nedenle, çalışmanın ilerleyen safhalarında yüksek aşılama verimine sahip (>%72) aşı modifiye lifler ile devam edildi.

Çizelge 4.1 PAN-g-GMA liflerin % aşılama verimi değerlerinin, lif yüzeyine tutturulan % *p*-FDA miktarına olan etkisi

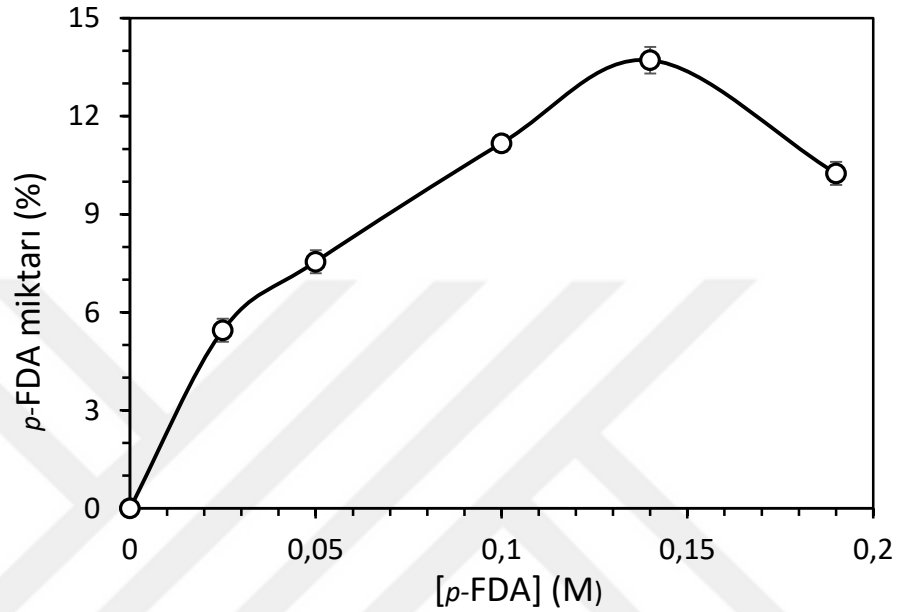
Aşılama verimi (%)	<i>p</i> -FDA miktarı (%)
22,20	5,65
43,54	9,52
72,05	11,32
97,29	11,12

([*p*-FDA]: 0,14 M, Sıcaklık: 70 °C, süre: 4 saat, çözücü: etanol)

4.2.2 *p*-FDA derişiminin etkisi

p-FDA ile etkileşimde kullanılacak uygun aşılama verimine sahip PAN-g-GMA liflerin belirlenmesinin ardından, *p*-FDA derişiminin de liflerin kütle artışına olan etkisi izlendi. Bu amaçla % 95-99 aşılama verimlerine sahip aşı modifiye lifler, 0,025-0,20 M arasında değişen farklı derişimlerdeki *p*-FDA çözeltilerinde etkileştirildi ve sonuçları Şekil 4.7' de grafiğe geçirildi. Şekilde görüldüğü gibi liflerin etkileştirildiği *p*-FDA çözeltilisinin derişiminin 0,14 M' a kadar artmasıyla, liflerin % kütle artışı değerleri de düzenli olarak arttı, bu derişim değerinden sonra önemli bir değişim göstermedi. En yüksek % kütle artışı değeri 0,14 M *p*-FDA derişiminde % 13,72 olarak kaydedildi. Literatürde de PGMA ile modifiye edilmiş Si yüzeylerin farklı derişimlerdeki anilin çözeltilisinde bekletildiği bir çalışmada, anilin derişiminin % 60 (V/V)' a kadar artırılmasıyla epoksi bağlanma verimlerinde artış olduğu, derişimin daha fazla artırılması ile az oranda bir düşme olduğu

bulunmuştur (Chen vd. 2001b). Bu durum, reaksiyonu katalizleyici etki yapan etanolün çözeltideki hacim oranının %40'ın altına düşmesiyle ilişkilendirilmiştir. Buna göre çalışmanın bundan sonraki PFDA kaplama deneylerinde 0,14 M *p*-FDA derişimi ve yüksek aşılama verimlerine sahip aşı modifiye lifleri ile devam edildi.

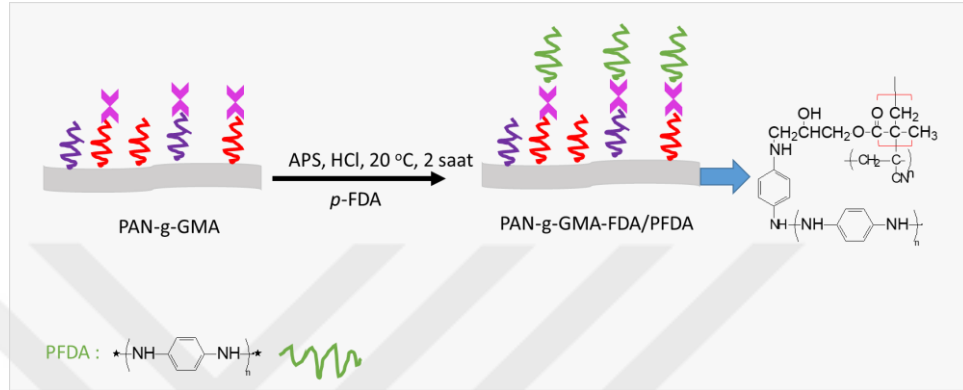


Şekil 4.7 Aşı modifiye PAN-g-GMA liflerin *p*-FDA molekölü tutturulması sonrası % *p*-FDA miktarı değerlerinin *p*-FDA derişimi ile değışimi (Aşılama verimi: %95-99, sıcaklık: 70 °C, süre: 4 saat)

4.3 PAN-g-GMA-FDA Liflerin PFDA ile Kaplanması ve Ag Parçacıklar ile Kompozitlerinin Hazırlanması

p-FDA molekölü tutturulmuş PAN-g-GMA-FDA kopolimer lif üzerinde *p*-FDA' nın polimerizasyonu işlemi, APS yükseltgeni kullanılarak 0.5 M HCl ortamında gerçekleştirildi (Şekil 4.8). İşlem öncesinde *p*-FDA molekölü ile etkileştirme ön işleminin etkisini görmek, kullanılacak yöntemi kör deneme olarak değerlendirebilmek amacıyla, *p*-FDA ön işleminden geçmemiş, % 98 GMA aşılama verimine sahip 2 örnek lif üzerinde, 0.05 M *p*-FDA' nın 0,5 M HCl çözeltisinde 0,025 M APS ile 2 saat boyunca kimyasal polimerizasyonu gerçekleştirildi. Ele geçen PFDA ile kaplı aşı modifiye lif kütleğinde % 0.28 'lik bir artış olmasına rağmen, kaplamanın lif boyunca her yerde homojen olmadığı ve yer yer kaplanmadan kalmış açık bölgelerin olduğu gözlemlendi.

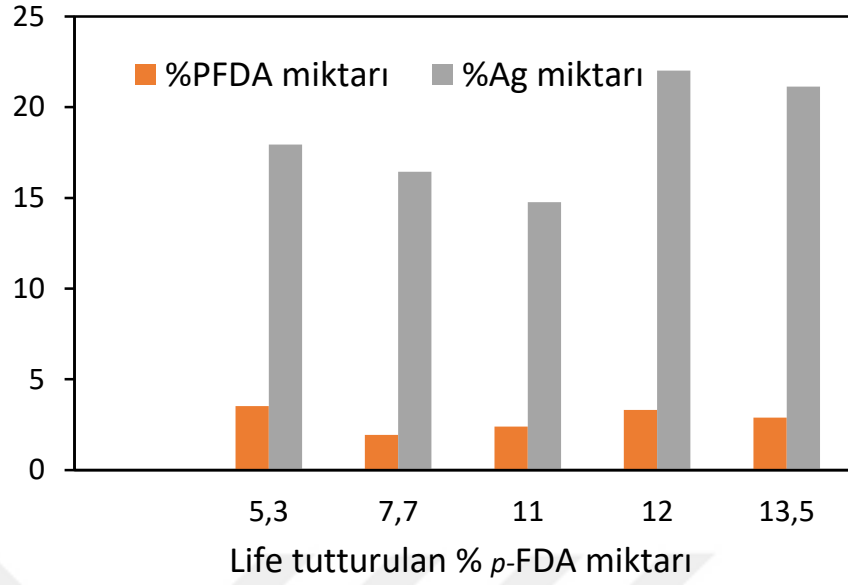
Ayrıca, bu lifler daha sonraki Ag parçacık kaplama koşullarında kullanılacak olan 1,5 M'lık AgNO_3 sulu çözeltisinde 24 saat bekletilmesine rağmen, life katılan % Ag miktarının da oldukça az olduğu ve lif yüzeyinde Ag parçacık kaplamanın tam olarak seçilemediği gözlemlendi. Bu nedenle modifiye edilmemiş PAN-g-GMA lifler, daha ileri çalışmalarda tercih edilmedi.



Şekil 4.8 PAN-g-GMA-FDA liflerin *p*-FDA ile polimerizasyonu

4.3.1 PAN-g-GMA-FDA liflerin % *p*-FDA miktarı değerlerinin % PFDA ve % Ag miktarı üzerine etkisi

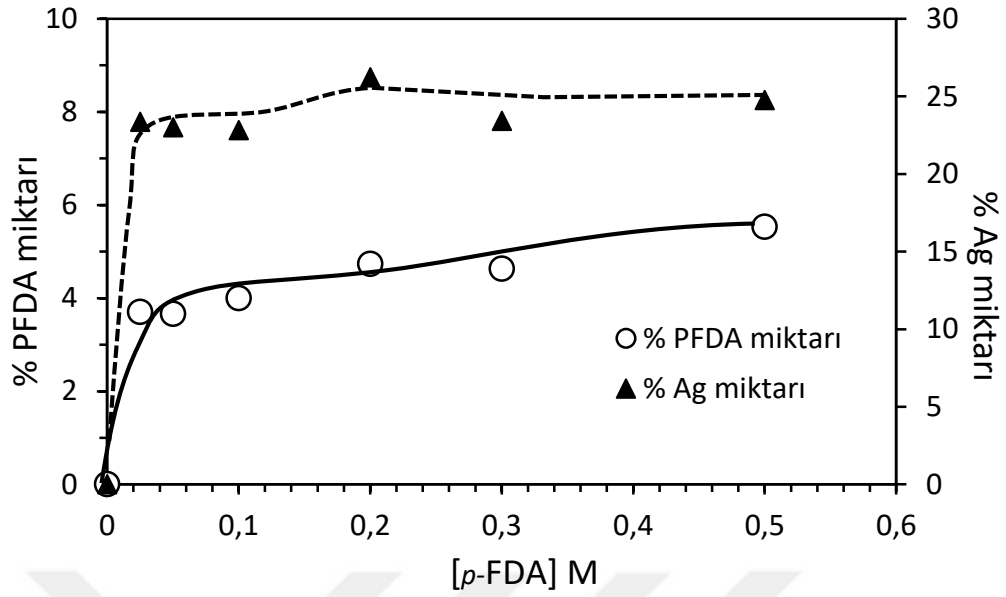
Aşı modifiye PAN lif yüzeyine tutturulan % *p*-FDA miktarının, liflerin içerdiği % PFDA miktarı ile PFDA kaplama sonrası liflere uygulanan AgNO_3 çözeltisinde bekletme işlemi sonrasındaki yüzeyde biriken % Ag miktarına etkisi incelendi. Bu amaçla farklı yüzdelerde *p*-FDA içeren PAN-g-GMA-FDA lifler üzerinde *p*-FDA' nin polimerizasyonu gerçekleştirildi, % PFDA içerikleri belirlendikten sonra bu lifler, AgNO_3 çözeltilerine daldırılarak yüzeylerinde biriken Ag parçacıklarının % miktarları takip edildi (Şekil 4.9). Şekilde görüldüğü gibi, *p*-FDA ön modifikasyon işleminden geçmiş liflerin yüzeyine kaplanan % PFDA miktarları, *p*-FDA ön işlemi sonrası liflerin içerdiği % *p*-FDA miktarı ile önemli bir değişim göstermedi. Bu durumun, polimerizasyonda *p*-FDA monomer derişiminin sabit (0,05 M) tutulmasından dolayı, çözeltide oluşan ve/veya *p*-FDA ile ön-modifiyeli lif yüzeyine nüfuz eden monomer molekül sayısının aynı olmasından ileri geldiği düşünülmektedir.



Şekil 4.9 PAN-g-GMA-FDA liflerin içerdiği % *p*-FDA miktarının, liflere kaplanan % PFDA ve % Ag miktarına etkisi (Aşılma verimi: %95-99, polimerizasyon koşulları: [APS]: 0,025 M, [*p*-FDA]: 0,050 M, ortam: 0,5 M HCl, toplam hacim: 20 mL, sıcaklık: 20 °C, süre 2 saat)

Liflerin % Ag miktarı içerikleri ise % PFDA içeriğinden bağımsız olarak, ön işlemden tutturulan % *p*-FDA içeriğinin artması ile önce önemli bir değişim göstermezken, % *p*-FDA içeriğinin % 12' nin üzerine çıkması ile artış gösterdi ve en yüksek % 22 değerine ulaştı.

PAN-g-GMA-FDA lif yüzeyinde polimerizasyon sırasında *p*-FDA monomer derişiminin liflere kaplanan % PFDA miktarı ve sonrasında uygulanan Ag parçacık dekorasyonu sonrası % Ag miktarına olan etkisi incelendi ve sonuçları Şekil 4.10' da grafiğe geçirildi. Şekilde görüldüğü gibi liflerin içerdiği % PFDA miktarı, en düşük monomer derişiminde (0,025 M) dahi % 4 olurken, monomer derişiminin 0,5 M' a kadar artırılması ile yavaş bir şekilde artarak % 5,5' e ulaştı. Monomer derişiminin artırılmasına rağmen, life katılan % PFDA miktarının önemli ölçüde artmaması, life kaplanan PFDA zincirlerinin daha önce yüzeye tutturulan *p*-FDA birimleri üzerinden büyüdüğünü düşündürmektedir.



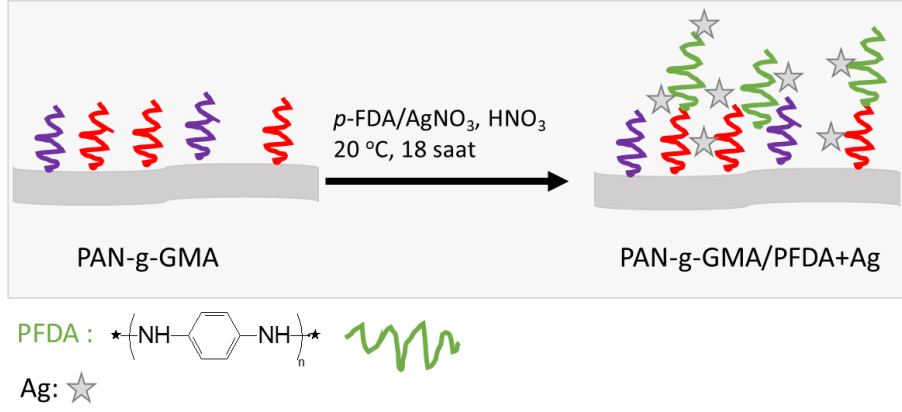
Şekil 4.10 PAN-g-GMA-FDA liflerin PFDA ile kaplanmasında kullanılan *p*-FDA monomer derişiminin, liflerin içediğı % PFDA ve % Ag miktarına etkisi (Aşılama verimi: %95-99, tutturulan % *p*-FDA miktarı: ~%13, polimerizasyon koşulları: [APS]/[*p*-FDA]: 1/2, ortam: 0,5 M HCl, toplam hacim: 20 mL, sıcaklık: 20 °C, süre 2 saat)

Çünkü deney setinde kullanılan liflerin % *p*-FDA içerikleri sabit alındığından, diğeri bir deyişle, *p*-FDA monomerinin bağlanacağı yüzeye tutunmuş *p*-FDA molekül sayısı sabit olduğundan, monomer derişiminin artmasıyla, bu bağlantı noktalarına bağlanan PFDA zincir sayıları da neredeyse değışmemiş/az oranda artmıştır. Ayrıca, monomer derişiminin artması ile yüzeye tutunmayan PFDA zincirlerinin lif yüzeyinde üst üste birikmeyi tercih etmeksizin çözeltide kalmış olabileceğı de ileri sürülebilir.

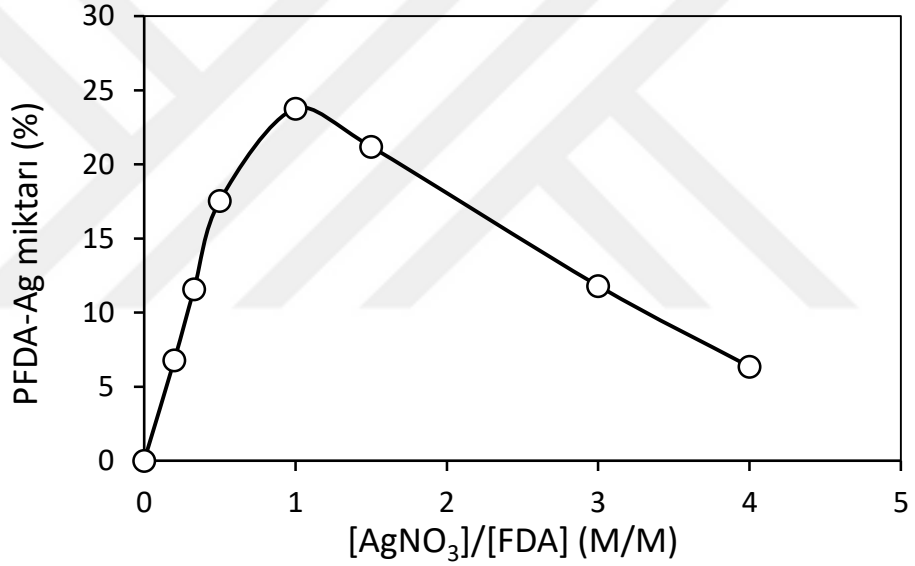
PFDA kaplama sonrası yüzeye tutunan Ag parçacıkların miktarlarındaki değışim incelendiğinde ise, monomer derişimi ile PFDA içeriğinde önemli bir değışme olmadığı için % Ag içerikleri de önemli ölçüde değışmemiş ve en düşük % 4 PFDA kaplama veren koşullarda bile değeri % 25' e ulaşmıştır.

4.4 Ön Modifiye PAN-g-GMA Lif Yüzeyinde *p*-FDA' nın AgNO₃ ile polimerizasyonu

p-FDA molekülü tutturulmuş aşı modifiye PAN lifler üzerinde PFDA kaplama Ag parçacık dekorasyonu deneylerinde farklı bir yaklaşım kullanarak, *p*-FDA monomerinin AgNO₃ yükseltgeni ile polimerizasyonu ile yüzeyin PFDA-Ag ile eş zamanlı (in-situ) olarak kaplanması sağlandı. Şekil 4.11' de gösterildi. Bu amaçla, yükseltgen /monomer (AgNO₃/ *p*-FDA) mol oranı değiştirilerek, polimerizasyon sonunda lif yüzeyinde birlikte çöken PFDA-Ag miktarı toplamı gravimetrik olarak belirlendi ve sonuçları Şekil 4.12' de gösterildi. Şekilde görüldüğü gibi modifiye liflere kaplanan % PFDA-Ag miktarı, yükseltgen/monomer oranının eşit olduğu 1 noktasına kadar artarken, bu değerden sonra keskin bir düşüş gösterdi. Literatürde *p*-FDA' nın polimerizasyonunda kullanılan yükseltgen/monomer mol oranının çok yüksek olması durumunda, oluşacak PFDA' nın farklı yükseltgenme basamaklarında bulunan, fenazin, hidrofenzin, dihidrofenzin gibi yapısal birimlerden oluşabileceği bildirilmektedir (Huang vd. 2006, Manivel vd. 2008). Ayrıca PFDA' nın moleküllerarası yükseltgenme tepkimeleri (Rani vd. 2010, Tang vd. 1995) ve N=N bağlanma tepkimeleri (Ichinohe vd. 1998, Neoh vd. 1992) üzerinden çapraz bağlanmış karmaşık yapılar oluşturabileceği de rapor edilmektedir. Buna göre, yükseltgen/monomer oranı yüksek olan noktalarda modifiye liflerin % PFDA-Ag miktarındaki düşüş, PFDA zincirlerinin lif yüzeyine tutunmaksızın oligomer şeklinde çözeltide kalması ve bu oranın daha fazla artması ile de life tutunacak polimer zincir sayısının azalmasına yol açmasıyla açıklanabilir.



Şekil 4.11 Ön modifiye PAN-g-GMA lif yüzeyine *p*-FDA monomerinin AgNO_3 yükseltgeni ile polimerizasyonu ile yüzeyin PFDA-Ag ile eş zamanlı (in-situ) olarak kaplanması



Şekil 4.12 Modifiye PAN-g-GMA liflerin içerdiği % PFDA-Ag miktarı üzerine polimerizasyonda kullanılan AgNO_3 / *p*-FDA mol oranının etkisi (Sıcaklık: $20\text{ }^\circ\text{C}$, süre: 18 saat, toplam hacim: 5 mL, *p*-FDA içeriği: % 13, Aşılma verimi: %95-99)

4.5 Karakterizasyon Sonuçları

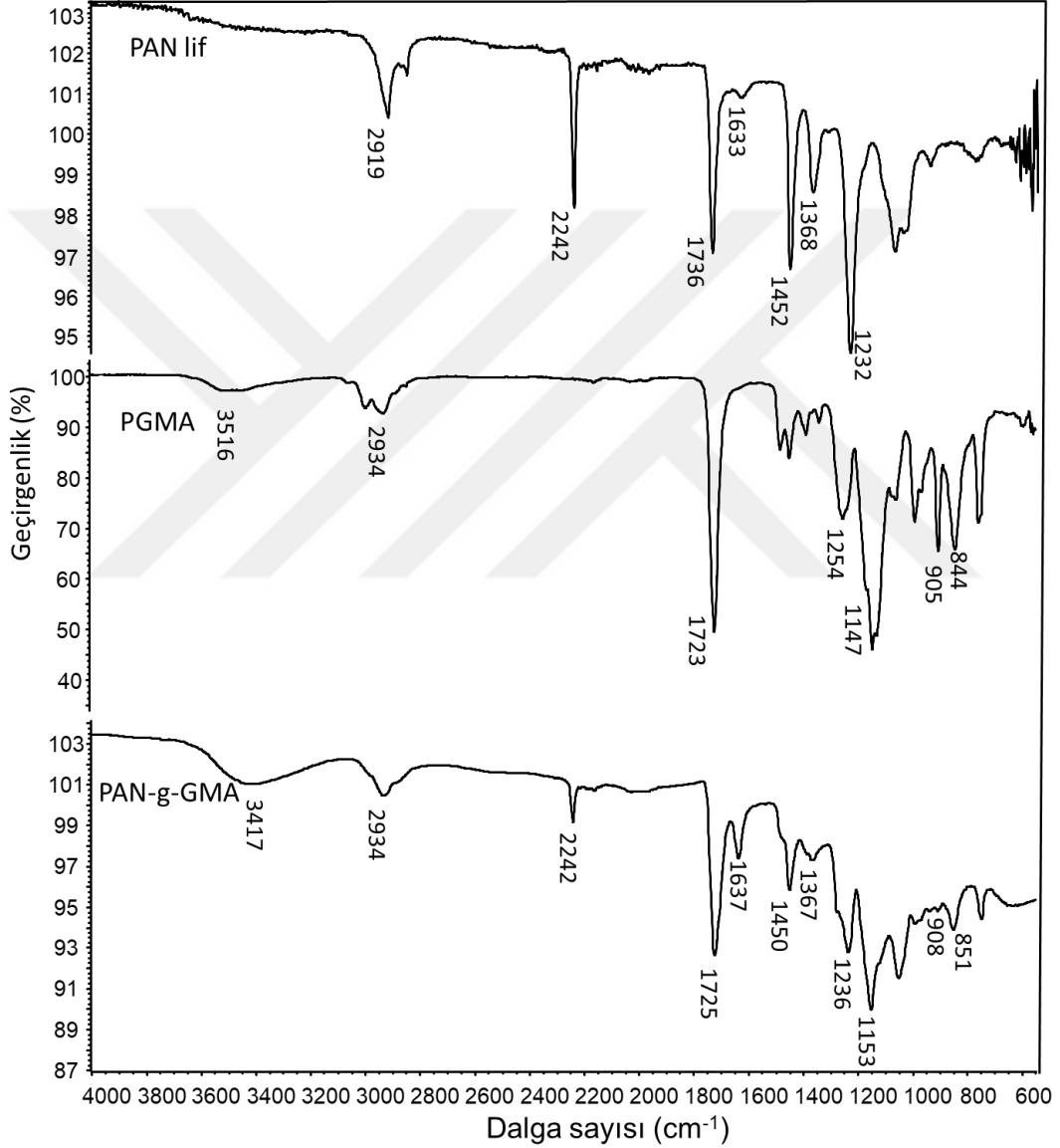
4.5.1 FTIR

Şekil 4.13' te saf PAN lif, PGMA ve PAN-g-GMA life ait ATR-FTIR spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi PAN' a ait spektrumda 2919 cm^{-1} ve 2242 cm^{-1} 'de gözlenen bantlar sırayla, alifatik metilen (CH_2) ve $-\text{C}\equiv\text{N}$ birimlerine ait gerilme titreşimlerine karşılık gelirken (Voronko vd. 2015), 1452 cm^{-1} , 1368 cm^{-1} 'deki bantlar ise $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}-$ gruplarındaki C-H eğilme titreşimlerinden ileri gelmektedir (Arbab and Zeinolebadi 2013, Ouyang vd. 2008, Ribeiro vd. 2015). 1736 cm^{-1} ve 1232 cm^{-1} 'de gözlenen bantlar ise PAN lifte akrilonitril birimleri ile birlikte kopolimer yapıda bulunan vinil asetat birimlerindeki $-\text{C}=\text{O}$ ve $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ gerilme titreşimlerine, 1633 cm^{-1} 'deki bant ise yapıda olası $\text{C}=\text{C}$ grubundaki gerilme titreşiminden dolayıdır (Ju vd. 2013, Ribeiro vd. 2015).

Saf PGMA' ya ait spektrumda, 3516 cm^{-1} 'da gözlenen bant hidrojen bağı yapmış $-\text{OH}$ gerilimi şeklinde nitelendirilmektedir (Bayramoğlu and Arıca 2008). Bu durum sulu ortamda sentezlenen saf PGMA' ın oksiran halkasında (epoksi) OH bağı oluşturacak şekilde bir açılmanın olabileceğini düşündürmektedir. 2934 cm^{-1} 'deki bant ise polimerdeki CH_2 gruplarından ileri gelmektedir (Rahman vd. 2012). 1723 cm^{-1} ve 1147 cm^{-1} de ortaya çıkan bantlar sırayla metakrilat kısmındaki $\text{C}=\text{O}$ ve $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ bağlarına ait gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. PGMA için karakteristik olan oksiran halkasına ait 1254 cm^{-1} , 905 cm^{-1} ve 844 cm^{-1} de gözlenen bantlar, sırayla breathing titreşim, düzlem dışı titreşim ve simetrik deformasyona karşılık gelmekte olup, (Field vd. 1950, Skaria vd. 1997), bu durum yapıda az oranda OH grubu bulunmasına rağmen PGMA' nın epoksi halkasının büyük ölçüde korunduğunu düşündürmektedir.

Aşı modifiye PAN-g-GMA life ait spektrumda ise hem saf PAN lif hem de saf PGMA' ya ait belirleyici bantlar, bazı bantlarda az oranda kayma ile birlikte tespit edilebilmektedir. Örneğin daha önce PGMA' ya ait spektrumda 1147 cm^{-1} , 905 cm^{-1} , 844 cm^{-1} de gözlenen bantlar, aşı modifiye lifin spektrumunda sırayla 1153 cm^{-1} , 908 cm^{-1} , 851 cm^{-1} de ortaya çıkarken, 1254 cm^{-1} deki bant ise zemin PAN lifte bulunan 1232 cm^{-1}

¹deki bant ile örtüştüğünden net olarak ayırt edilememektedir. Saf PGMA yapısında bulunan H-bağı yapmış OH bağına ait gerilme titreşim şiddetinin ise aşırı modifiye lifte az oranda arttığı ve 3417 cm⁻¹'de ortaya çıktığı dikkat çekmektedir. Sonuç olarak, aşırı modifikasyon sonrası PAN lif yüzeyinde PGMA' nın, az oranda açılma ile birlikte epoksi halka yapısını koruduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.13 PAN lif, saf PGMA ve PAN-g-GMA life ait ATR-FTIR spektrumları.

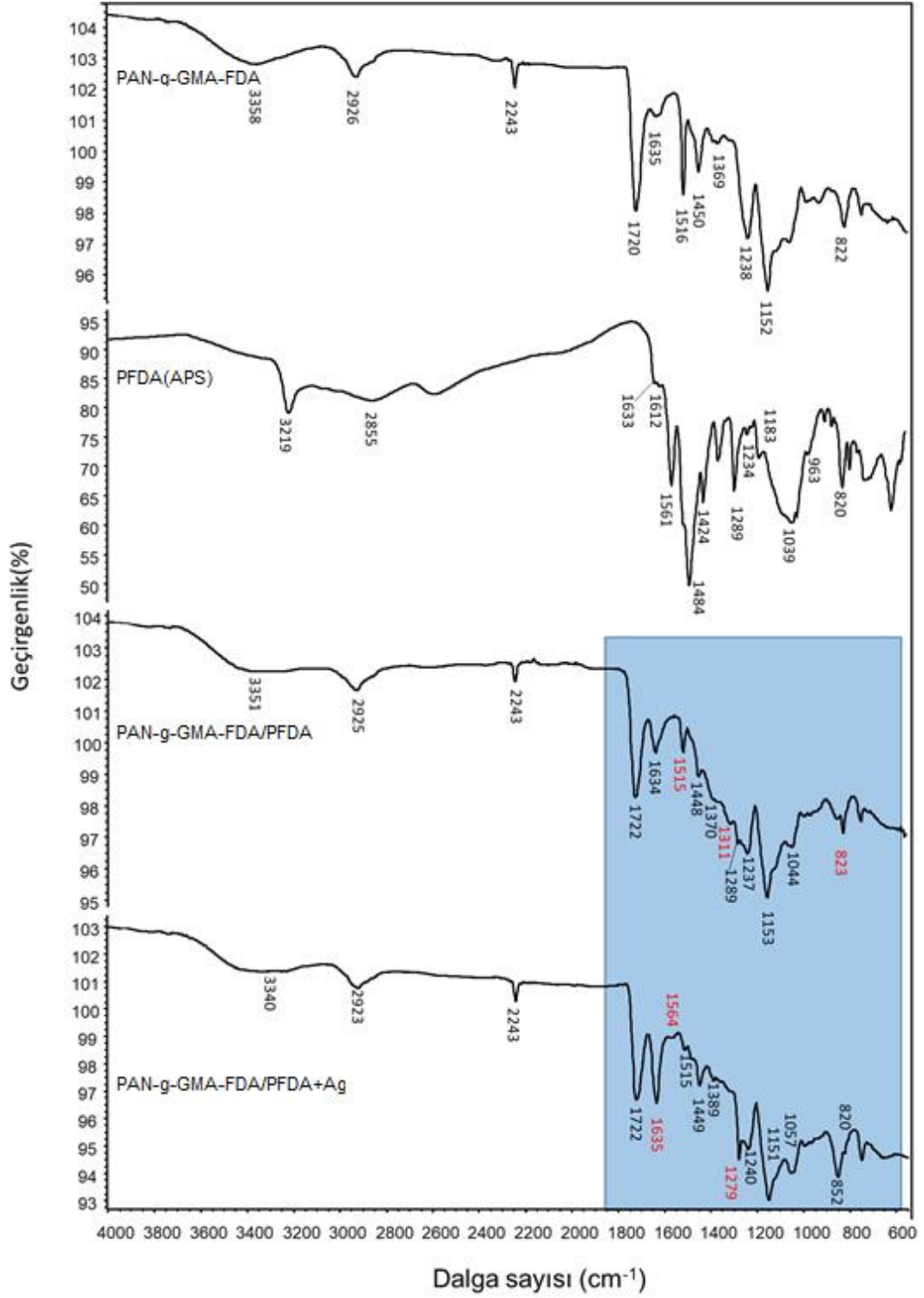
Şekil 4.14'te aşı modifikasyon sonrası *p*-FDA molekülü tutturulmuş ve üzerine PFDA kaplama yapılmış modifiye PAN liflere ait ATR-FTIR spektrumları kıyaslamalı olarak gösterilmiştir. PAN-g-GMA-FDA life ait spektrumdan görüldüğü gibi daha önce PAN-g-GMA life ait tanımlanmış piklerin *p*-FDA birimlerinin takılması sırasında kullanılan alkol ortamından sonra da yapıda gözlenmesi, epoksi birimlerinin hala korunduğu anlamına gelmektedir. Bu piklerin yanı sıra daha önce aşı modifiye PAN lifte 3417 cm^{-1} 'de gözlenen bandın, *p*-FDA molekülü sonrası 3358 cm^{-1} civarında gözlenmesi de *p*-FDA birimlerindeki uç serbest primer NH_2 titreşimleri ve sekonder amin gerilmesinin varlığına işaret olarak söylenebilir. Bundan başka 1516 cm^{-1} ve 822 cm^{-1} 'de sırayla $=\text{C}-\text{N}-$ gerilme titreşimi ve benzen halkasındaki aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimine ait bantların varlığı da dikkat çekmektedir (do Nascimento vd. 2010, Lakouraj vd. 2014). Bu durum, aşı modifiye PAN life *p*-FDA molekülünün belli ölçüde epoksi halkasını koruyarak bağlandığını doğrulamaktadır.

PFDA' ya ait spektrumda ise, 3219 cm^{-1} ve 2855 cm^{-1} 'de gözlenen bantlar sırayla polimerdeki ikincil amin (N-H) ve aromatik C-H gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir (Mallick vd. 2005). 1612 cm^{-1} 'de ortaya çıkan bant aromatik $-\text{C}=\text{N}-$ quinoid gerilme titreşimi, 1484 ve 1424 cm^{-1} deki bantlar ise benzen halkasına ait $-\text{C}=\text{C}-$ benzenoid gerilme titreşimlerinin varlığını göstermektedir (do Nascimento vd. 2010, Mallick vd. 2005). Literatürde bu bantlar, konjuge polimerin mavi rengini ve yükseltgenme ürünü olduğunu açıklamada kullanılmıştır (do Nascimento vd. 2010). Spektrumda zayıf bir omuz gibi görünen 1633 cm^{-1} deki bant ile 1561 cm^{-1} 'de gözlenen ve görece daha keskin olan bandın varlığı, polimer zincirinde fenazin şeklindeki aromatik yapıların da var olduğunu düşündürmektedir (Li vd. 2002). Diğer 1289 cm^{-1} ' deki bant quinoid ve benzenoid halkalardaki imin ($-\text{C}=\text{N}-$) birimlerinde bulunan C-N gerilme modu, 1183 ve 963 cm^{-1} deki bantlar ise benzen halkasındaki C-H düzlem içi eğilme deformasyonu olarak atfedilmektedir (Mallick vd. 2005). 820 cm^{-1} 'deki bant ise daha önce *p*-FDA molekülü tutturulmuş aşı modifiye PAN lif spektrumunda da gözlenmiş ve düzlem dışı benzen eğilme titreşimi olarak yorumlanmıştır.

p-FDA molekülünün aşı modifiye PAN liflere tutturulması sonrası, yüzeyde *p*-FDA monomerinin APS ve AgNO_3 yükseltgenleri ile kimyasal polimerizasyonu ile

hazırlanmış PAN-g-GMA-FDA/PFDA (APS) ve PAN-g-GMA-FDA/PFDA+Ag örneklerine ait spektrumlar da Şekil 4.14'te birlikte verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde, her iki spektrumda da daha önce zemin PAN-g-GMA-FDA life ait piklerde önemli bir farklılık olmazken, saf PFDA polimeri için tanımlanan piklerin şiddeti ve yerinde az oranda farklılıklar bulunmaktadır. Bu durum iki farklı yükseltgen ile yüzeye kaplanan PFDA' nın farklı zincir yapısında olabileceğini düşündürmektedir. Örneğin APS ile hazırlanan örnekte, ilk bakışta 1515 cm^{-1} ve 823 cm^{-1} 'deki bantların görece daha şiddetli olduğu dikkat çekmektedir. Bu durum, APS ile hazırlanan örnekte $=\text{C}-\text{N}$ - gerilme titreşimi ile benzen C-H eğilme titreşimlerinin nispeten daha yüksek oranda olduğunu göstermektedir. Bu ise, APS ile hazırlanan örneğin daha fazla sayıda serbest NH grubu ve daha az sayıda fenazin türevi oluşumları içerdiği anlamına geliyor olabilir. Zira AgNO_3 ile hazırlanan örnekte 1635 cm^{-1} 'teki pik şiddeti daha yüksek olup, fenazin yapısındaki benzenoid titreşimlerinden ileri gelen 1564 cm^{-1} deki bant sadece bu örnekte ortaya çıkmıştır. Bunun yanı sıra, halkaya konjuge $-\text{C}=\text{N}-$ birimlerindeki C-N gerilme moduna ait 1279 cm^{-1} 'deki bandın şiddeti de APS' li örneğe kıyasla daha yüksektir.

Sonuç olarak, ATR-FTIR bulguları değerlendirildiğinde, PAN life uygulanan aşı modifikasyon, *p*-FDA molekülü tutturulması ve yüzeyde PFDA ile kaplama işlemlerinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği sonucuna varılabilir. Ancak *p*-FDA molekülü bağlanma sonrası yüzeyde gerçekleştirilen PFDA kaplama işleminde PFDA polimerinin yüzeye aşılandığı ve/veya fiziksel olarak kaplandığının ispatı, ATR-FTIR spektrumlarındaki bantların örtüşmesinden dolayı tam olarak tespit edilememiştir.



Şekil 4.14 PAN-g-GMA-FDA, saf PFDA, PAN-g-GMA-FDA/PFDA, ve APS ve AgNO₃ kullanılarak hazırlanmış PAN-g-GMA-FDA/PFDA+Ag liflerine ait ATR-FTIR spektrumları.

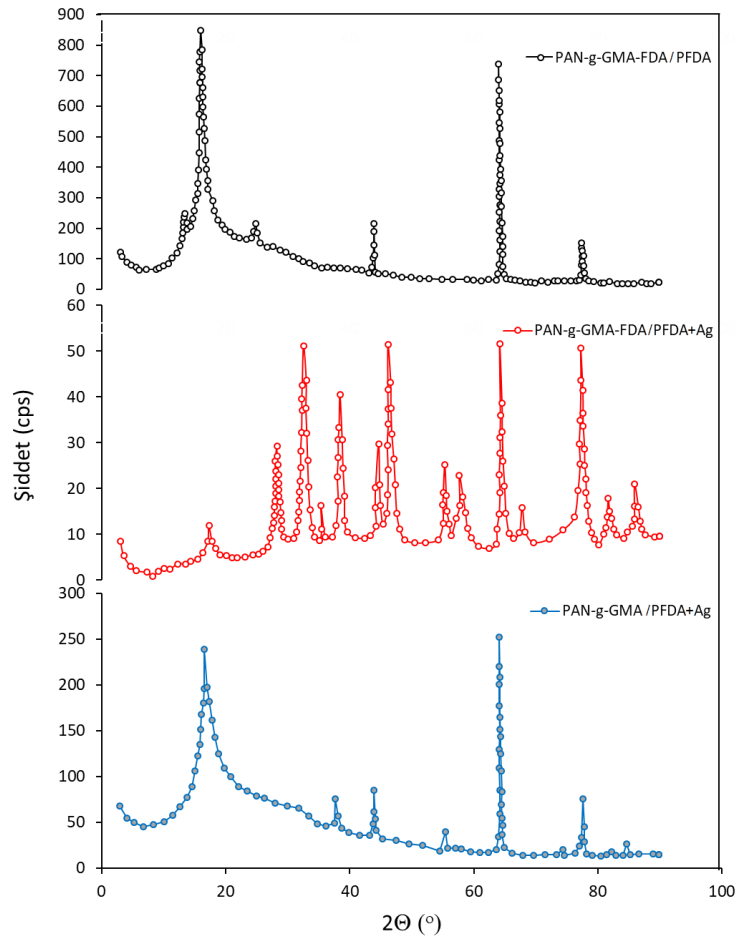
4.5.2 XRD sonuçları

Aşı modifiye PAN lifler üzerinde biriktirilen veya polimerizasyon sırasında indirgenen Ag parçacıklarının varlığının tespit edilmesi amacıyla, Ag içeren kompozit liflerin zemin malzeme olan PAN-g-GMA-FDA-PFDA (APS) lif ile kıyaslamalı XRD kırınım desenleri kaydedildi ve sonuçları Şekil 4.15'te gösterildi. Aşı modifiye life ait kırınım deseninde, $2\Theta = 16^\circ$ da gözlenen keskin pik ile $2\Theta = 26^\circ$ 'daki zayıf pik, sırayla zemin PAN lifin (100) ve (110) kristal düzlemlerine karşılık gelmektedir (Karacan and Erdoğan 2012). Bu piklerden ilkinin PAN zincirleri arasındaki boşluğu, diğerinin ise neredeyse paralel olan moleküler parçalar arasındaki mesafeyi yansıttığı ileri sürülmektedir (Qiao vd. 2019). Aşı modifiye lif yapısına katılan/kaplanan PGMA ve PFDA polimerlerinin, literatürde daha önce $2\Theta = 17,5^\circ$ ve $2\Theta = 20^\circ$ gözlemlendiği bildirilen piklerinin ise zemin PAN life ait pikler ile örtüşmesinden ötürü net bir şekilde seçilmediği öngörülmektedir. (Lakouraj vd. 2014, Yan vd. 2014). Diğer $2\Theta = 44^\circ$, 64° ve 77° de gözlenen pikler ise liflerin sarıldığı kübik kristal yapısındaki Alüminyum plakanın (200), (220) ve (311) kristal düzlemlerine karşılık gelmektedir (JCPDS No. 89-4037) (Gromov and Vereshchagin 2004, Lei and Ma 2010).

Modifikasyon sonrası yüzeyinde Ag parçacıklar biriktirilmiş, PAN-g-GMA-FDA/PFDA+Ag kompozite ait kırınım deseninde, PAN life ait $2\Theta = 16^\circ$ daki pikin yanı sıra, $2\Theta = 38^\circ$, 44° , 64° , 77° ve 82° de gözlenen pikler, sırayla yüzey merkezli kübik yapıdaki elementel Ag' nin (111), (200), (220), (311) ve (222) kırılma düzlemlerine karşılık gelmektedir (JCPDS No. 004-0783). Yapıda gözlenen diğer $2\Theta = 32^\circ$, 46° , 55° , 57° ve 68° deki pikler ise, HCl dopant asiti varlığında PFDA kaplama sonrası lif yüzeyine biriktirilen Ag parçacıklarının AgCl (Chlorangryte, 100%) yapısında olduğunu ve sırayla (200), (202), (311), (222), (400) kristal düzlemlerine karşılık geldiğini göstermektedir (Kota vd. 2017). Buna göre aşı modifikasyon ve PFDA kaplama sonrası yüzeyde biriktirilen Ag parçacıklar hem elementel Ag hem de AgCl formunda yüzeyde bulunmaktadır.

Aşı modifiye PAN lif yüzeyinde *p*-FDA' nın AgNO₃ ile in situ polimerizasyonu ile hazırlanan örneğin kırınım deseninin, bir önceki Ag içeren kompozit örneğinin kırınım

deseninden farklı olduğu dikkat çekmektedir. Bu kırınım deseninde de zemin PAN lifi ait pikin yanı sıra, $2\Theta = 38^\circ, 44^\circ, 64^\circ, 77^\circ$ ve 82° deki karakteristik piklerin varlığı belirgindir. Bundan başka, daha önce Ag biriktirilmiş örnekte yoğun bir şekilde alınan ve AgCl varlığına işaret eden piklerden $2\Theta = 32^\circ$ (200) ve 55° (311), bu kırınım deseninde görece zayıf bir şekilde bulunmakta olup, in-situ sentez sırasında yapıya katılan Ag parçacıkların daha çok elementel Ag formunda ve neredeyse yok denecek kadar az miktarda AgCl içerdiği düşünülmektedir.



Şekil 4.15 PAN-g-GMA-FDA/PFDA lif, PAN-g-GMA-FDA/PFDA+Ag kompozit ve in situ olarak Ag parçacık ve PFDA ile kaplı PAN-g-GMA/PFDA+Ag kompozit life ait XRD kırınım desenleri

Buna göre XRD sonuçları toplu olarak değerlendirilecek olursa, HCl ortamında hazırlanan PFDA kaplı modifiye PAN lif yüzeylerinde Ag/AgCl şeklinde bir Ag parçacık

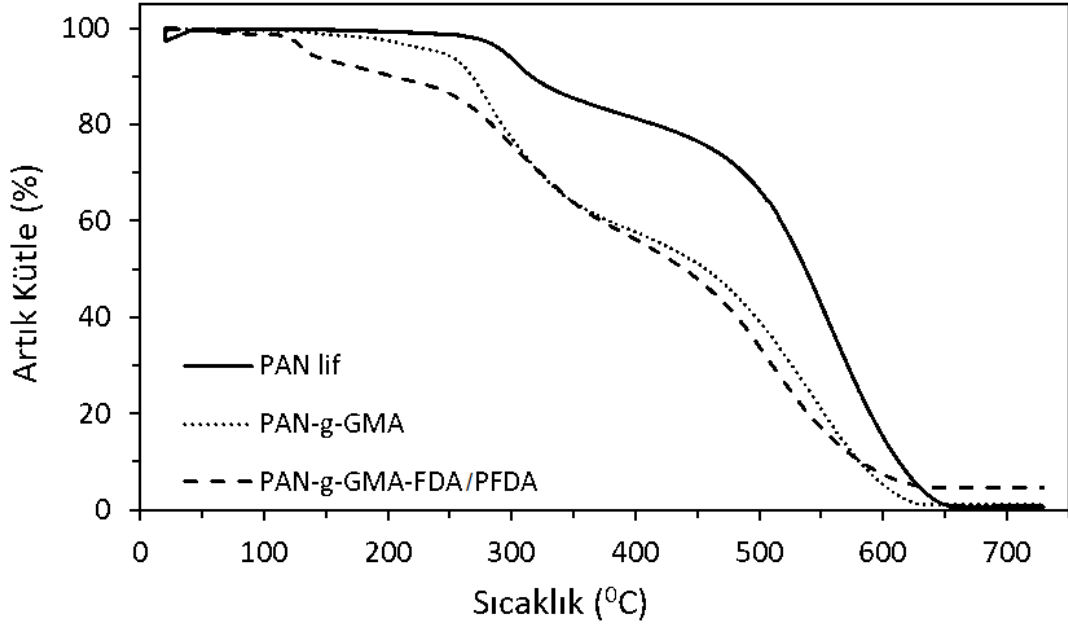
birikimi sağlanırken, in-situ sentez sırasında ise elementel Ag parçacıkları ile yüzeyin dekore edilebildiği açıkça söylenebilir.

4.5.3 TGA sonuçları

PAN life gerçekleştirilen aşılı modifikasyon, PFDA kaplama ve Ag parçacık biriktirme işlemlerinin, liflerin termal dayanımına olan etkilerinin izlenmesi amacıyla TGA eğrileri, O₂’ce zenginleştirilmiş hava atmosferinde 700 °C’ a kadar kaydedildi. Böylece, zemin PAN lifin N₂ atmosferinde yanması sırasında nitril gruplarından halkalaşıp karbonlaşarak artık kütle bırakmasına (Bajaj vd. 2001) izin verilmeksizin tam yanması sağlanarak, kompozit liflerin içerdikleri % Ag miktarlarının da tespit edilmesi sağlandı. Sonuçlar ise Şekil 4.16-Şekil 4.17 aralığında birbirleri ile kıyaslamalı olarak gösterildi.

Termogram ve DTG’lerden elde edilen bozunma sıcaklığı ve % kütle kaybı değerleri ise Çizelge 4.2’de özetlendi. Buna göre, Şekil 4.16’daki saf PAN life ait termogram genel olarak incelendiğinde, iki basamakta kütle kaybının gerçekleştiği görülmektedir. Birinci basamakta, liflerin dehidrojenasyonuna bağlı olarak, 305 °C’ da % 17,7’ lik bir kütle kaybı gözlenmiştir (Bajaj vd. 2001). %81,2’ lik belirgin kütle kaybının gözlendiği 555 °C’ da ki ikinci basamakta ise polimer ana zincirlerinin ve polimer iskeletinin parçalandığı söylenebilir (Moafi vd. 2011). Aşılı modifiye PAN-g-GMA life ait termogramda ise PAN life benzer şekilde bozunma iki basamakta gerçekleşmiş, ancak her iki basamaktaki bozunma sıcaklığının ise PAN life kıyasla düştüğü görülmüştür. Aşılı modifikasyon sonrası, 1. basamakta gözlenen kütle kaybı değerinin (%42), PAN life (%17,7) kıyasla daha fazla olması ise, life aşılamanın GMA zincirlerinin daha erken bozunmaya başladığına işaret etmekte olup, aşılamanın PAN lifin termal dayanımını zayıflatması şeklinde yorumlanabilir. PFDA kaplı aşılı modifiye PAN lif, 3 basamaklı bir bozunma davranışı göstermiş, bunların ilkinde polimerleşme sırasında yapıya dopant olarak katılan HCl’ nin uzaklaşmasına bağlı olarak 132 °C’ da % 9,1’ lik bir kütle kaybı gözlenmiştir. Diğer bozunma basamakları ise zemin PAN ve PAN-g-GMA liflere benzer şekilde, 300 °C ve 508 °C’ da sırayla % 34 ve % 55,6’lık kütle kayıpları ile gerçekleşmiştir. Bunlardan ikinci bozunma sıcaklığı zemin liflere yakın olsa da, üçüncü

basamağın sıcaklığının, PAN ve PAN-g-GMA liflerden belirgin derecede düşük olduğu dikkat çekmektedir.

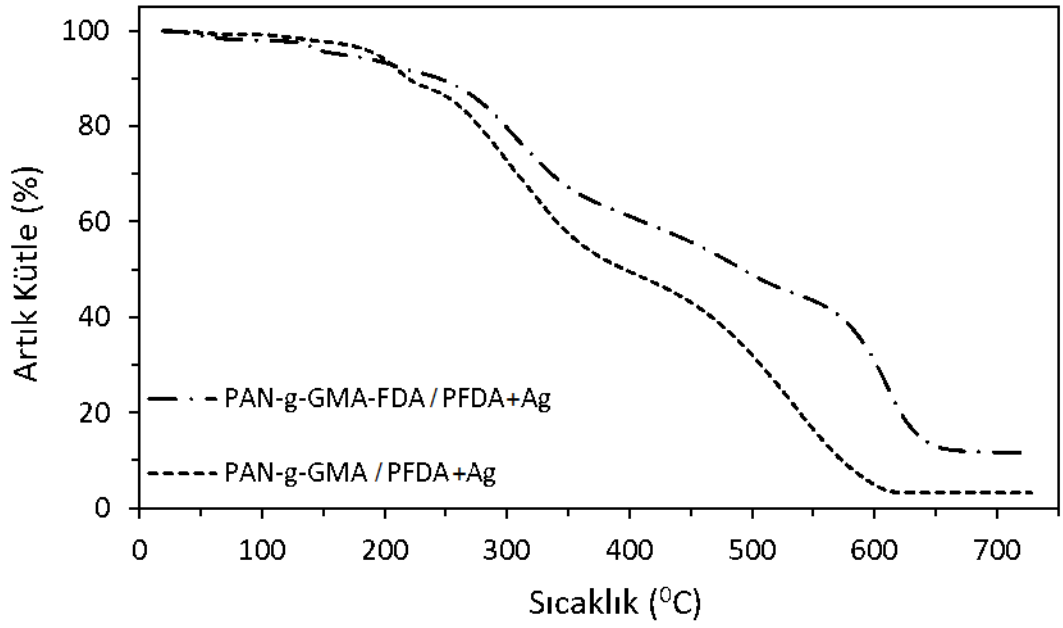


Şekil 4.16 PAN lif, PAN-g-GMA ve APS ile hazırlanmış PAN-g-GMA-FDA/PFDA life ait TGA eğrileri.

Ag parçacık içeren modifiye kompozit liflerin TGA eğrileri Şekil 4.17’ de görülmektedir. Bunlardan modifikasyon ve PFDA polimer kaplama sonrası yüzeyinde Ag/AgCl biriktirilmiş örnek (% 23 Ag içeriği) 4 basamaklı bir bozunma gösterirken, in-situ olarak Ag parçacık ve PFDA ile kaplı kompozit lif örneğinde (%10 PFDA/Ag içeriği), 3 basamaklı bir bozunma elde edilmiştir. Şekil 4.17 ve Çizelge 4.2’ den görüldüğü gibi, her iki kompozit lifin yapısına katılan dopant asitler (HCl ve HNO₃) birinci basamakta sırayla 140 °C ve 209 °C’ da yapıdan % 4,9 ve %11,8’ lik kütle kayıpları ile uzaklaşmaktadır. İkinci basamakta ise kompozit liflere en yakın ve onların zemini olan PAN-g-GMA-FDA/PFDA (APS) life benzer şekilde 305 °C ve 303 °C’ da sırayla % 35,5 ve % 39,3’lük kütle kayıpları olmuştur. AgNO₃ ile in-situ hazırlanmış kompozitten farklı olarak, yüzeyinde Ag/AgCl biriktirilmiş kompozit lif örneğinin, son basamakta 490 °C ve 606 °C gibi iki farklı sıcaklıkta sırayla % 14,3 ve % 33,2’lik kütle kaybı vererek, ~% 12’lik artık kütle ile termogram eğrisini tamamladığı görülmektedir. In situ hazırlanmış kompozit ise zemin liflere benzer şekilde son basamakta tek bir sıcaklıkta (532 °C) %

45,4' lük bir kütle kaybı vermiş ve yaklaşık ~% 3,5' lik artık kütle ile eğriyi tamamlamıştır. Yüzeyinde Ag/AgCl biriktirilmiş kompozitin 606 ° C' da yeni bir bozunma basamağı vermesi, Ag/AgCl parçacıkların, lif yüzeyine indirgenerek biriktirilmesi sırasında rol oynayan PFDA polimerinin zincirlerindeki olası yapısal değişiklikten ileri geliyor olabilir. Çünkü AgNO₃' ın PFDA kaplı lif yüzeyinde metalik Ag parçacığa indirgenmesi tepkimesinde, bir polianilin (PAni) türevi olan PFDA' nın da, PAn-AgNO₃ tepkimesinde olduğu gibi emeraldin tuzu formundan, pernigranilin bazı formuna dönüştüğü tahmin edilmektedir (Stejskal vd. 2009). Buna göre, lif yüzeyine kaplı PFDA polimeri üzerinde Ag/AgCl parçacıklarının biriktirilmesi sonrası, PAN lifin bozunma sıcaklığının 600 °C' nin üzerine çıkması ile lifin termal kararlılığının arttığı ileri sürülebilir. PAni-Ag kompozitlerinin hazırlanmasına yönelik literatürde bildirilen çalışmalarda da, farklı asitler ile doplu PAni üzerinde Ag parçacık biriktirilmiş kompozitlerin, in-situ hazırlanan kompozitlere kıyasla daha yüksek sıcaklıklarda bozunma verdiği bulunmuştur (Blinova vd. 2010, Stejskal vd. 2009).

Kompozitlerin 700 °C' daki artık kütle değerleri göz önünde bulundurulduğunda, başlangıçta % 23 Ag ve % 10 PFDA/Ag içerdiği gravimetik olarak hesaplanan kompozitlerin, gerçekte bu değerlerden daha az olarak sırayla % 12 ve % 3,5 oranında Ag/AgCl ve Ag parçacık içerdiği görülmüştür. Bu durum, ayrıca, in-situ olarak life kaplanan PFDA/Ag parçacıklarındaki PFDA miktarının Ag parçacıklara kıyasla daha baskın olduğunu da göstermektedir. Literatürdeki PAni-Ag parçacık kompozit çalışmalarında da, kompozitin içerdikleri %Ag miktarlarının, teorik olarak beklenenden daha az miktarda olduğu bulunmuş ve bu durum Ag⁺ katyonlarının indirgenmesinin tam olarak tamamlanmamış olması ile ilişkilendirilmiştir (Stejskal vd. 2009).



Şekil 4.17 PAN-g-GMA-FDA/PFDA+Ag ve AgNO_3 ile in situ sentezlenen PAN-g-GMA/PFDA+Ag kompozit liflere ait TGA eğrileri

Çizelge 4.2 Örneklerin TGA ve DTG eğrilerinden elde edilen bozunma sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) ve % kütle kaybı değerlerinin toplu halde gösterimi

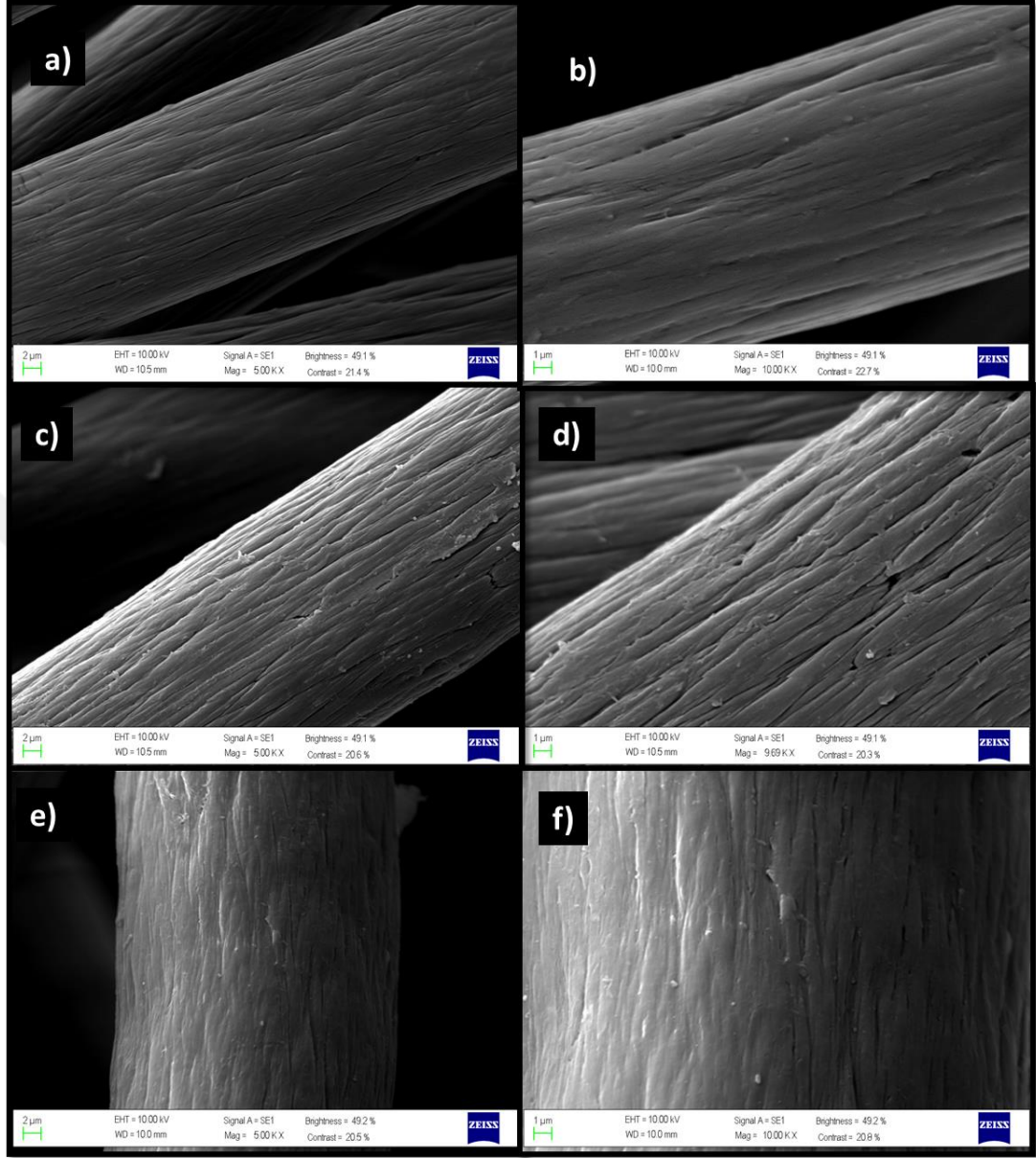
Örnek	Bozunma sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) / % Kütle kaybı			
	1.	2.	3.	4.
PAN lif	305 $^{\circ}\text{C}$ / % 17,7	555 $^{\circ}\text{C}$ / % 81,2	-	-
PAN-g-GMA	283 $^{\circ}\text{C}$ / % 42	541 $^{\circ}\text{C}$ / % 57	-	-
PAN-g-GMA-FDA/PFDA (APS)	132 $^{\circ}\text{C}$ / % 9,1	300 $^{\circ}\text{C}$ / % 34	508 $^{\circ}\text{C}$ / % 55,6	-
PAN-g-GMA-FDA/PFDA/Ag	140 $^{\circ}\text{C}$ / % 4,9	305 $^{\circ}\text{C}$ / % 35,5	490 $^{\circ}\text{C}$ / % 14,3	606 $^{\circ}\text{C}$ / % 33,2
PAN-g-GMA/PFDA+Ag in situ	209 $^{\circ}\text{C}$ / % 11,8	303 $^{\circ}\text{C}$ / % 39,3	532 $^{\circ}\text{C}$ / % 45,4	-

4.5.4 SEM görüntüleri

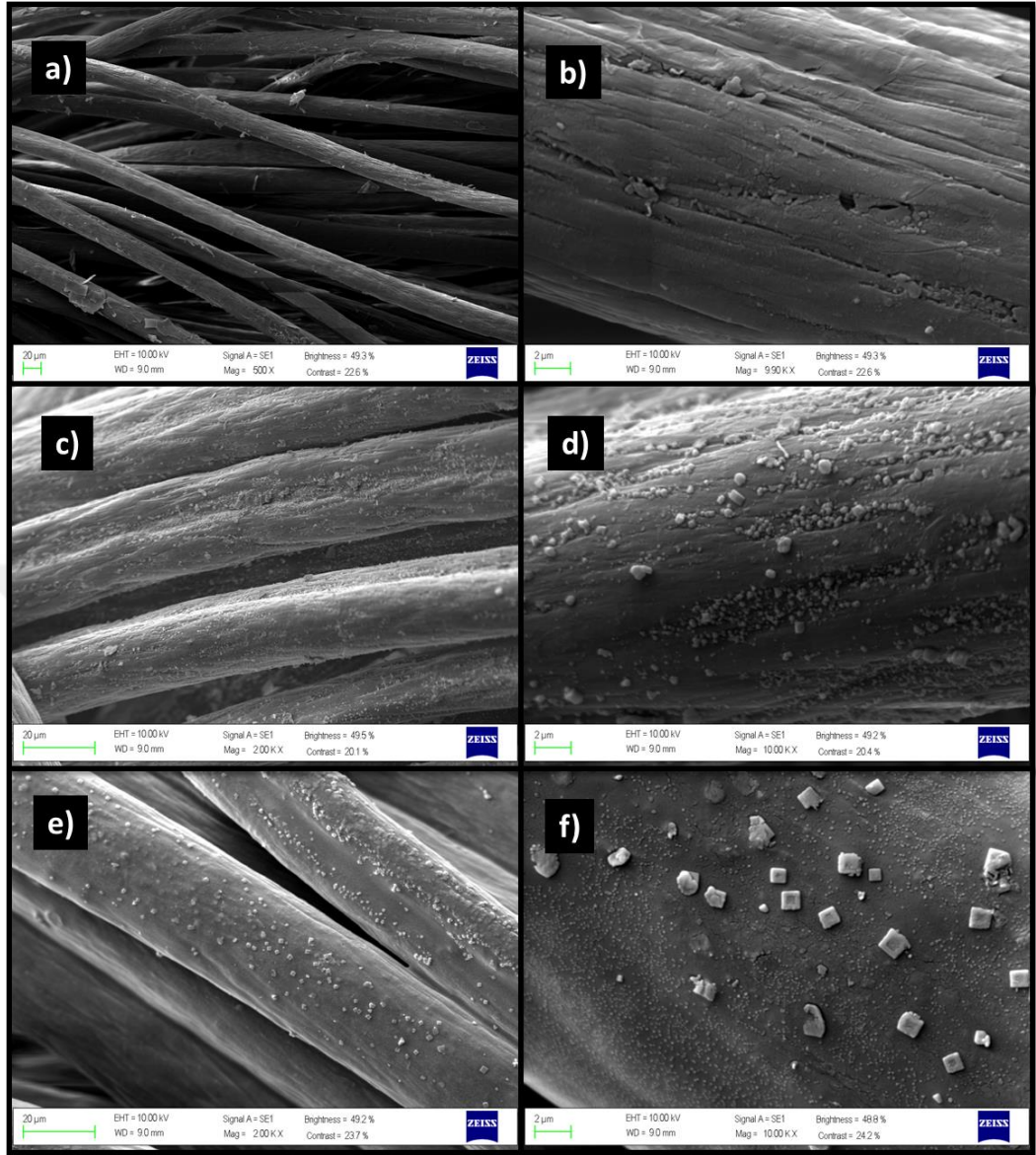
Şekil 4.18’ de saf PAN ile modifiye PAN-g-GMA ve PAN-g-GMA-FDA liflerin farklı büyütme ölçeklerinde alınmış SEM mikrografları gösterilmiştir. Saf PAN lifi ait mikrograflarda görüldüğü gibi, PAN lifin yüzeyinin lif eksenine boyunca düz ve PAN’ ın lif çekim tekniğine bağlı olarak belli ölçüde pürüzlü/çukurlu olduğu dikkat çekmektedir. Aşı modifikasyon sonrası, saf PAN lif yüzeyinde bulunan uzun yol/şerit benzeri polimerlerin, ince bir tabaka şeklinde PGMA ile kaplandığı ve aşılama sonrası bu şeritlerin kalınlaşarak kesikli bir hal aldığı göze çarpmaktadır. Bu durum, saf PAN lifi kıyasla aşı modifiye lifte, lifi oluşturan polimerler arası boşlukların arttığı izlenimini vermektedir. Aşı modifiye lifte *p*-FDA molekülünün tutturulması sonrası ise, yüzeydeki çukur benzeri kısımların neredeyse tamamının bir örtü gibi kaplandığı ve yüzeyin iyice düzleştiği belirgindir. Lif yüzeyinden yapılan ölçümler sonucunda lif çaplarının, [Saf PAN (17,56 µm), PAN-g-GMA (21,58 µm), PAN-g-GMA-FDA (26,55 µm)] sırasında arttığı gözlemlenmiştir.

Modifiye PAN lifin PFDA polimeri ile kaplanması ile hazırlanan örneğin mikrografları incelendiğinde (Şekil 4.19a ve 4.19b), PFDA’ nın ince bir katman halinde homojen bir şekilde lif yüzeyini kapladığı, belli bölgelerde ise, yoğun kaplanmaya bağlı olarak polimerlerin kavladığı seçilmektedir. Üzerinde Ag parçacıklar biriktirilmiş modifiye lif örneğinin yüksek büyütmede alınan görüntüsünden (Şekil 4.19d), Ag/AgCl parçacıkların agregate olmaksızın farklı boyutlarda ve globular bir yapıda oldukları anlaşılmaktadır. Parçacıkların 110 nm ile 700 nm aralığında değişen boyutlarda oldukları tespit edilmiştir.

In situ olarak AgNO₃ ile hazırlanmış kompozit liflerin mikrograflarından görüldüğü gibi (Şekil 4.19e,f), Ag parçacıkların globuler ve kare-benzeri olmak üzere iki farklı şekilde yüzeyde bulunduğu açıkça belirgindir. Özellikle yüksek büyütmede alınan görüntüden, küçük boyutlu globuler Ag parçacıklarının modifiye lif üzerindeki polimer tabakaya yoğun ve homojen bir şekilde gömülü olduğu, görece daha büyük boyuta sahip kare benzeri morfolojideki parçacıkların ise lif yüzeyinde serpiştirilmiş olduğu anlaşılmaktadır. Üzerinde Ag biriktirilmiş kompozit örneğinde olduğu gibi bu kompozitte de Ag parçacıklarının agregate/kümeleşme olmaksızın yüzeyi yoğun ve homojen bir şekilde dekore ettiği görülmektedir.



Şekil 4.18 a) ve b) Saf PAN, c) ve d) PAN-g-GMA, d) ve e) PAN-g-GMA-FDA liflere ait farklı büyütmelerde alınan SEM mikrografları.



Şekil 4.19 a) ve b) PAN-g-GMA-FDA/PFDA (APS), c) ve d) üzerinde Ag parçacıklar biriktirilmiş PAN-g-GMA-FDA/PFDA/Ag kompozit lif (APS), e) ve f) AgNO₃ ile in situ hazırlanan PAN-g-GMA/PFDA+Ag kompozit life ait farklı büyütme ölçeklerinde alınan SEM mikrografları.

4.6 Antibakteriyel Aktivite Sonuçları

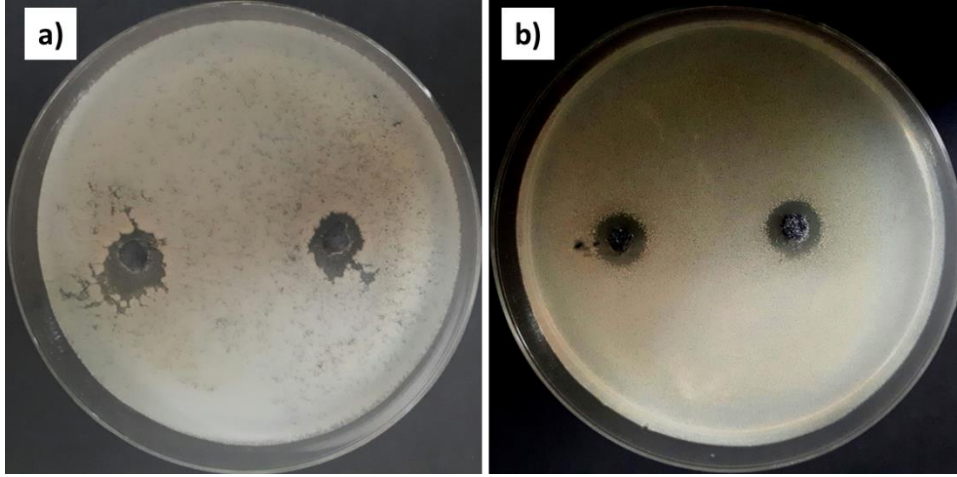
Ag parçacıklar ile dekore edilmiş kompozit liflerin, antibakteriyel malzeme olarak kullanılabilirlikleri, E.Coli ve S.Auerus bakterilerine karşı agar difüzyon testi ile incelendi ve inhibisyon çap sonuçları, saf PAN lif ve Ag parçacık içermeyen modifiye liflerinki ile birlikte karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.3’ de verildi.

Çizelgede sunulan sonuçlar Ag parçacık içermeyen örnekler açısından değerlendirildiğinde, saf PAN ile PAN-g-GMA aşırı kopolimer ve PAN-g-GMA-FDA aşırı modifiye liflerin E.Coli bakterisine karşı herhangi bir inhibisyon göstermediğini, aşırı modifiye liflerin S.Aureus bakterisine karşı belli ölçüde bir inhibisyon gösterdiğini tespit edildi. Bunlardan PAN-g-GMA-FDA lifin inhibisyon çap değeri ise yapıya *p*-FDA molekülünün tutunmasına bağlı olarak PAN-g-GMA liften 1,25 mm kadar daha büyük olduğu gözlemlendi. Aşırı modifiye liflerin PFDA polimeri ile kaplanması sonrası, E.Coli bakterisine karşı gözlenen inhibisyon çapı 9 mm dir. S.Aureus bakterisinde ise, bir önceki *p*-FDA tutturulmuş örneğe kıyasla inhibisyon çap değerinde bir değişim olmadığı görülmektedir. Bu durum, yüzeye kimyasal olarak bağlanmış bir *p*-FDA molekülü ile yüzeyde yoğun bir şekilde kaplama yapan PFDA zincirinin S.Aureus'a karşı aynı ve/veya benzer şekilde etki ettiğini gösteriyor olabilir. E.Coli bakterisinde ise S.Aureus' tan farklı olarak yüzeyde bulunan *p*-FDA molekül sayısının, diğer bir deyişle *p*-FDA tekrarlayan birim sayısı ve mol kütlesinin bakteri inhibisyonunda etkili olduğu sonucu çıkarılabilir. Çalışmada kullanılan PFDA polimerine benzer şekilde, amin fonksiyonlu grubu içeren kitosan ve anilin oligomerleri gibi bileşiklerin antibakteriyel davranışlarının incelendiği çalışmalarda da, benzer sonuçlara rastlanmaktadır (No, Young Park et al. 2002, Zheng and Zhu 2003, Gizdavic-Nikolaidis, Bennett et al. 2012). Literatürde, polimerin hazırlandığı çözücü türünün de antibakteriyel aktiviteye etkisinin olduğu bulunmuştur. Örneğin, (No, Young Park et al. 2002), kitosanın hazırlanmasında çözücü olarak kullanılan asitlerin asitlik kuvvetlerinin artırılması ile daha yüksek bakteri inhibisyonu elde ettiklerini bildirmiştir. Buna göre, PFDA konjuge polimeri kaplama sırasında dopant asit olarak kullanılan ve modifiye liflerin yapısına katılan HCl' in de özellikle E.Coli bakterisinin inhibisyonunda etkili olduğu söylenebilir. Ancak bu tarz bir yaklaşımın S.Aureus bakterisi için geçerli olamayacağı düşünülmektedir. Çünkü PAN-g-GMA-FDA/PFDA lif ile aynı S.Aureus inhibisyonu değerine sahip PAN-g-GMA-FDA lifi, uçucu etil alkol ortamında hazırlanmıştır. PFDA kaplama sonrası modifiye lif katyonik karakter kazanmakta, bu ise anyonik karakterli bakteri hücre zarları ile etkileşime girmesine, böylece katyonik antimikrobiyal peptitler gibi bir bakteri öldürme modu kazanmasına sebep olmaktadır (Shai 2002, Gizdavic-Nikolaidis, Bennett et al. 2012).

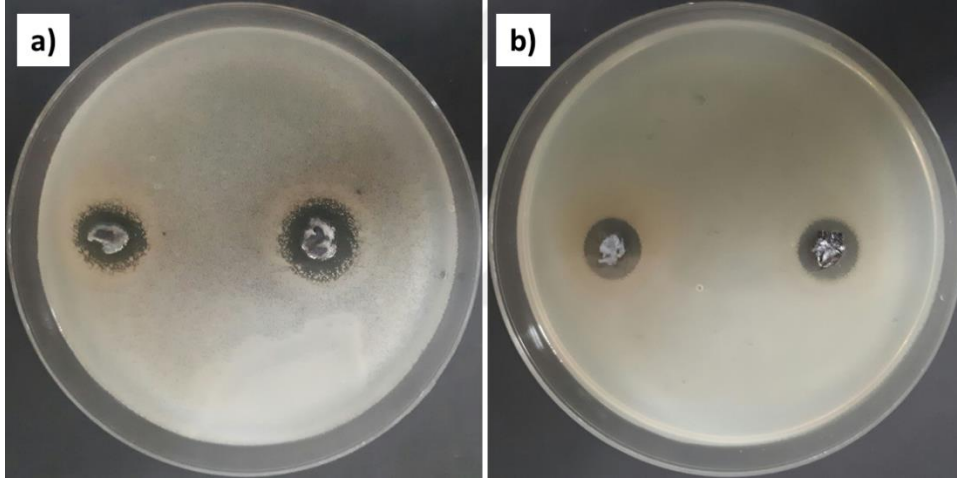
Çizelge 4.3 Örneklerin E.Coli ve S.Aureus bakterilerine karşı antibakteriyel aktivite değerlerinin inhibisyon çapları dikkatte alınarak kıyaslanması

Örnek	İnhibisyon Çapları (mm)	
	E. Coli	S. Aureus
PAN lif	-	-
PAN-g-PGMA	-	7,25±0,35
PAN-g-PGMA-FDA	-	8,50±0,71
PAN-g-PGMA-FDA/PFDA(APS)	9,00±0	8,50±0,71
PAN-g-PGMA-FDA/PFDA/Ag	14,25±0,35	12,00±0
PAN-g-PGMA/PFDA+Ag	16,50±0,71	12,75±0,35

Ag parçacıklar içeren örneklerin sonuçları değerlendirildiğinde (Şekil 4.20 ve 4.21), kompozitlerin zemin polimer modifiye liflere kıyasla antibakteriyel aktivitelerinin arttığı görüldü. Bunlardan yüzeyinde Ag/AgCl parçacıklar indirgenmiş kompozit lifin E.Coli bakterisine karşı inhibisyon çapının, S.Aureus' dan yüksek olduğu bulundu. In-situ olarak AgNO₃ ile hazırlanmış kompozit örneğinin ise, Ag/AgCl biriktirilmiş örneğe benzer şekilde E.Coli bakterisine karşı antibakteriyel aktivitesinin daha iyi olduğu görülmekle birlikte, her iki bakteri türüne karşı inhibisyon çapı değerlerinin diğer örneklerden daha yüksek olduğu belirlendi.



Şekil 4.20 a) PAN-g-PGMA-FDA/PFDA/Ag kompozit lifin a) E.Coli ve b) S.Aureus bakterilerine karşı antibakteriyel davranışını gösteren fotoğraf görüntüsü



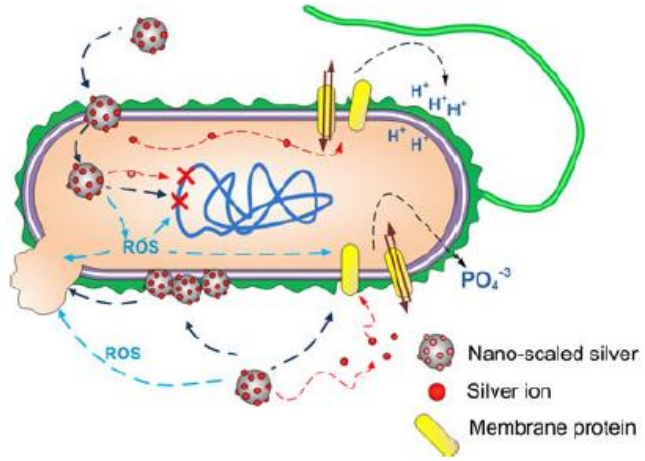
Şekil 4.21 AgNO_3 ile in-situ olarak hazırlanmış PAN-g-PGMA/PFDA+Ag kompozit lifin a) E.Coli ve b) S.Aureus bakterilerine karşı antibakteriyel davranışını gösteren fotoğraf görüntüsü

Literatürde Ag nanoparçacık içeren kompozit örneklerinin antibakteriyel davranışlarının incelendiği çalışmalarda, Ag parçacıklarının parçacık boyutlarının, malzemenin antibakteriyel aktivite değerinin niceliğinde önemli olduğu vurgulanmıştır (Morones, Elechiguerra et al. 2005). Örneğin, (Jeong, Hwang et al. 2005), PE/PP dokumasız kumaş yüzeyinde iyi dağılım sağlayan küçük parçacık boyutlu Ag parçacıkların, en kuvvetli antibakteriyel aktiviteyi gösterdiğini bulmuştur. Bu durum, Ag parçacıkların bakterilere bağlanma kuvvetinin, etkileşimin yüzey alanına bağlı olması ile ilişkilendirilmiş ve küçük

parçacık boyutu/yüksek yüzey alanına sahip Ag parçacıkların bakteri ile daha kuvvetli bağlanmaya yol açacağı önerilmiştir (Morones, Elechiguerra et al. 2005).

Ag parçacıkların antibakteriyel aktivitelerinin incelendiği çalışmalarda, Ag parçacıkların antibakteriyel aktivite mekanizmalarının açıklanmasında farklı yaklaşımlardan faydalanılmıştır. Örneğin (Feng, Wu et al. 2000), Ag parçacıkların bakterideki kükürt içeren hücre içi proteinlerle etkileşime girdiklerini öne sürmektedir. (Morones, Elechiguerra et al. 2005) ise, Ag iyonlarının proteinlerin esansiyel enzimlerinin tiyol gruplarıyla güçlü bir şekilde etkileşime girerek bakterileri etkisiz hale getirdiğini ileri sürmektedir. Yapılan çalışmalar, hücre zarındaki yapısal değişikliklerin yanı sıra Ag ve kükürt tarafından oluşturulan küçük elektron yoğun granüllerin oluşumunun kanıtlarını göstermiştir (Nover, Scharf et al. 1983). Literatürde Ag nanoparçacıklarının antibakteriyel aktivitelerinin açıklanmasında kullanılan bir diğer açıklama ise, Ag parçacıklarından salınan serbest Ag^+ iyonlarının, bakteride reaktif oksijen türleri (ROS) oluşturmalarıdır (Maramba-Jones and Hoek 2010). Buna göre Şekil 4.22’de şematize edilen mekanizmada görüldüğü gibi, bakteri hücre zarı proteinleri ile etkileşime giren Ag^+ iyonları, hücre zarında birikerek hücrenin zar geçirgenliğini bozmakta, ardından hücreye nüfuz etmesi ile birlikte bakteri DNA’sını bozmaktadır. Literatürdeki deneysel çalışmalar, bakterinin Ag iyonlarıyla muamele edildikten sonra DNA’nın replikasyon yeteneğini kaybettiğini de göstermektedir (Feng, Wu et al. 2000). Ag parçacıklarından Ag^+ iyonlarının oluşumunu gösteren reaksiyon aşağıdaki gibidir.





Şekil 4.22 Ag⁺ iyonlarının antibakteriyel etki mekanizması (Marambio-Jones and Hoek 2010)

5. SONUÇLAR

1. Bu çalışmada aşı kopolimerizasyon tekniği ile radikal başlatıcı varlığında Saf PAN modifiye edildi ve bazı özelliklerindeki değişimleri incelendi.
2. Deneyler sonucunda Bz₂O₂ uygun radikal başlatıcı olarak seçildi ve bu başlatıcı ile deneylere devam edildi. Başlatıcı derişiminin artmasıyla aşılama verimin düşük derişimlerde hızla arttığı ve sonrasında belirgin bir şekilde azaldığı saptandı. En uygun başlatıcı derişiminin 5x10⁻³ M olduğu görüldü.
3. GMA monomer derişiminin artmasıyla % aşılama verimi arttı. Yüksek monomer derişimlerinde polimerizasyon ortamının viskozitesi arttı. Monomer derişimi arttıkça lifin yapısında mekanik deformasyonlar gözlemlendi. Bunun sonucunda en uygun GMA monomeri derişiminin 0,5 M olduğu görüldü.
4. Polimerizasyon sıcaklığı ve süresinin incelenmesi sonucu polimerizasyonun 2 saatte tamamlandığı gözlemlendi. 65° C da aşılama hızı ve veriminin çok düşük olduğu, 75°, 85° ve 95° C 'larda polimerizasyon aşılama hızının ve veriminin arttığı gözlemlendi. Bu sıcaklıklarda sürenin arttırılmasıyla polimerizasyon belli oranlarda arttı ve daha sonrasında sabit kaldı. En uygun polimerizasyon sıcaklığının 85° C olduğu görüldü.
5. Farklı % aşılama verimlerine sahip aşı modifiye PAN-g-GMA aşı kopolimer liflere p-FDA monomerini tutturulması çalışmaları gerçekleştirildi. Lifin % aşılama verimi arttıkça p-FDA tutunma miktarının arttığı gözlemlendi. Yüksek aşılama verimine sahip (> %72) aşı modifiye liflerle çalışmalar devam etti.
6. Belirlenen uygun aşılama verimine sahip PAN-g-GMA aşı kopolimer liflere p-FDA derişiminin etkisi incelendi. %95-99 aşılama verimine sahip aşı modifiye lifler farklı derişimlerdeki p-FDA çözeltilerinde etkileştirildi ve uygun çözelti derişiminin 0.14M olduğu belirlendi.
7. Farklı yüzdelerde p-FDA içeren aşı modifiye PAN-g-GMA-FDA lifler seçilerek, p-FDA ile polimerizasyonu gerçekleştirildi. Elde edilen PAN-g-GMA-FDA/PFDA aşı

modifiye liflerin AgNO_3 ile etkileşimi sonrası %Ag miktarındaki değişime bakındığında p-FDA birimlerinin ve sonrasında kaplanan PFDA zincirlerinin iyonlar ile reaksiyona girerek çöken Ag miktarına katkıda bulunduğu görüldü.

8. p-FDA bağlanmış aşı kopolimerin, in situ olarak AgNO_3 'ün yükseltgen rol oynadığı p-FDA'nın kimyasal polimerizasyonu gerçekleştirilerek yüzeyin PFDA-Ag ile eş zamanlı olarak kaplanması sağlandı. Yükseltgen/monomer (AgNO_3 / p-FDA) mol oranı değiştirilerek, AgNO_3 / p-FDA oranının 1 olduğu değere kadar arttığı bu değerden sonra düşüş olduğu gözlemlendi.
9. PAN-g-GMA aşı kopolimer lif yapısının analizi saf PAN lif ve saf PGMA ile karşılaştırmalı olarak FTIR spektroskopisi tekniği ile gerçekleştirildi ve aşılamanın varlığı desteklendi.
10. PAN-g-GMA aşı kopolimer lifinin p-FDA ile etkileştirildikten sonra ön modifikasyon sonrası p-FDA bağlanmış ve lif üzerine PFDA ile kaplama yapıldıktan sonraki ATR-FTIR spektrumlarına bakıldı ve epoksi halkalarının korunarak yapıya p-FDA birimlerinin katıldığı gözlemlendi. Fakat p-FDA molekülü bağlanma sonrası yüzeyinde gerçekleştirilen PFDA kaplama işleminde PFDA polimerinin yüzeye aşılandığı veya fiziksel olarak kapladığının ispatı ATR-FTIR spektrumlarındaki bantların örtüşmesinden dolayı yapılamadı.
11. XRD kırınım desenleri kullanılarak, aşı modifiye PAN-g-GMA-FDA/PFDA liflerin PFDA kaplanması sonrası yüzeyde biriktirilen Ag parçacıklarının hem elementel Ag hem de AgCl formunda yüzeyde bulunduğu anlaşıldı.
12. XRD kırınım desenleri kullanılarak, HCl ortamında hazırlanan PFDA kaplı modifiye PAN lif yüzeylerinde Ag/AgCl şeklinde bir Ag parçacık birikimi sağlanırken, in-situ sentez sırasında ise elementel Ag parçacıkları ile yüzeyin dekore edilebildiği gözlemlendi.

13. TGA tekniği kullanılarak, PAN lif yüzeyinin, sırasıyla, aşılama ile modifikasyonu, PFDA ile kaplama ile modifiye ve Ag parçacıklarının biriktirilmesi işlemleri sonrası en son hazırlanan aşı modifiye kompozit liflerin bozunma sıcaklıklarının ve termal dayanımlarının modifikasyonlar sonrası değışimlerinin termal analizleri incelendi.
14. Aşılanan lifin morfolojisinin belirlenmesinde SEM tekniğinden faydalanıldı. SEM mikrograflarından PGMA'nın PAN lif yüzeyini, lif eksenine boyunca film şeklinde kapladığı ve kaplamaya bağı lif çapının arttığı görüldü. SEM mikrografları PAN-g-GMA aşı kopolimer life p-FDA molekülünün, lif yüzeyindeki çukurları ince bir film halinde ve homojen şekilde kapladığı görüldü.
15. Aşı modifiye PAN lifin PFDA polimeri ile kaplandıktan sonraki mikrografikleri, PFDA polimerinin ince bir film halinde ve homojen bir şekilde lif yüzeyini kapladığı görüldü ve boşluklarında tanecikli çökmüş yapılara rastlandı. Aynı aşı modifiye lif yüzeyinde Ag/AgCl parçacıklar biriktirilmiş modifiye lif örneğinin görüntüsünde Ag/AgCl parçacıkların aşı modifiye lif yüzeyinde belli bölgelerde yığın yapılar oluşturmaksızın, farklı boyutlarda ve globular yapıda tanecikler şeklinde dağıldığı görüldü.
16. In-situ olarak AgNO₃ ile polimerizasyon sonunda hazırlanan kompozit PAN lifin mikrografiklerinde, Ag parçacıklar lif yüzeyinin bazı bölgelerinde yüzeyi pürüzsüz bir şekilde kapatan polimer tabaka içinde gömülen globuler parçacıklar şeklinde bulunduğu görüldü. PAN-g-GMA/PFDA+Ag aşı modifiye lif yüzeyinde Ag parçacıklarında kümeleşmelerin gözlenmediğı ve yüzeyin yoğun ve homojen bir şekilde Ag ile dekore edildiğı görüldü.

KAYNAKLAR

- Anonim. <https://en.0wikipedia.org/wiki/Ultraviolet>. Web Sitesi: Erişim Tarihi: 09.12.2019
- Anonim. Tekstil Lifleri. Ankara2011 [cited 2019. Available from: http://www.megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Tekstil%20Lifleri.pdf.
- Anonim. 2015. Sentetik Lif eşitleri Kullanım Alanları ve zellikleri. Web Sitesi: <http://www.tekstildershanesi.com.tr/bilgi-deposu/sentetik-lif-cesitleri-kullanim-alanlari-ve-ozellikleri.html>, Erişim Tarihi: 08.12.2019
- Arbab, S. andZeinolebadi, A. 2013. A procedure for precise determination of thermal stabilization reactions in carbon fiber precursors. *Polymer Degradation and Stability*, 98(12); 2537-2545.
- Bajaj, P., Sreekumar, T. andSen, K. 2001. Effect of reaction medium on radical copolymerization of acrylonitrile with vinyl acids. *Journal of applied polymer science*, 79(9); 1640-1652.
- Bayramoğlu, G. andArıca, M. Y. 2008. Preparation of poly(glycidylmethacrylate–methylmethacrylate) magnetic beads: Application in lipase immobilization. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 55(1–2); 76-83.
- Blinova, N. V., Bober, P., Hromádková, J., Trchová, M., Stejskal, J. andProkeş, J. 2010. Polyaniline–silver composites prepared by the oxidation of aniline with silver nitrate in acetic acid solutions. *Polymer International*, 59(4); 437-446.
- Bober, P., Stejskal, J., Trchová, M. andProkeş, J. 2011. The preparation of conducting polyaniline-silver nd poly(p- phenylenediamine)-silver nanocomposites in liquid and frozen reaction mixtures.
- Bober, P., Stejskal, J., Trchová, M., Prokeř, J. andSapurina, I. 2010. Oxidation of Aniline with Silver Nitrate Accelerated by p-Phenylenediamine: A New Route to Conducting Composites. *Macromolecules*, 43(24); 10406-10413.
- C. Zhang, M., T. Kang, E. andG. Neoh, K. 2000. Consecutive Graft Copolymerization of Glycidyl Methacrylate and Aniline on Poly(Tetrafluoroethylene) Films.
- Cameron, G. G. 1995. *Polymer surfaces: from physics to technology*. F. Garbassi, M. Morra and E. Ochiello. John Wiley and Sons, Chichester, 1994. pp. ix+462, price £60.00. ISBN 0-471-93817-3. *Polymer International*, 36(3); 300-300.
- Celik, M. andSacak, M. 1996. Grafting of acrylamide–methacrylic acid mixture onto poly(ethylene terephthalate) fibers by azobisisobutyronitrile. *Journal of Applied Polymer Science*, 59(4); 609-617.

- Chan, C. M. 1993. Polymer surface modification and characterization Carl Hanser, GmbH & Co.
- Chauhan, G. S., Guleria, L. and Sharma, R. 2005. Synthesis, characterization and metal ion sorption studies of graft copolymers of cellulose with glycidyl methacrylate and some comonomers. *Cellulose*, 12(1); 97-110.
- Chen, Y. and G. Neoh, K. 2001a. Oxidative Graft Polymerization of Aniline on Modified Si(100) Surface.
- Chen, Y., Neoh, K. G. and Tan, K. L. 2001b. Oxidative Graft Polymerization of Aniline on Modified Si(100) Surface. *Macromolecules*, 34(10); 3133-3141.
- Chen, Y., Kang, E. T., Neoh, K. G. and Tan, K. L. 2000. Surface Functionalization of Poly(tetrafluoroethylene) Films via Consecutive Graft Copolymerization with Glycidyl Methacrylate and Aniline. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(39); 9171-9178.
- Chu, Y.-C., Tseng, C.-H., Hung, K.-T., Wang, C.-C. and Chen, C.-Y. 2005. Surface Modification of Polyacrylonitrile Fibers and their Application in the Preparation of Silver Nanoparticles. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 15(3); 309-317.
- Cirić-Marjanović, G., Marjanović, B., Bober, P., Moravkova, Z., Stejskal, J., Trchová, M. and Prokeš, J. 2011. The Oxidative Polymerization of p-Phenylenediamine with Silver Nitrate: Toward Highly Conducting Micro/Nanostructured Silver/Conjugated Polymer Composites.
- Coşkun, M. and Yılmaz, S. 2018. Poli(glisidil metakrilat-ko-stiren): Sentezi, karakterizasyonu, aminlenmiş MWCNT ile reaksiyonu ve termal inceleme. *El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi*, 5; 537-546.
- Crawford, S. 2020. Plasma aided finishing of textile materials [electronic resource].
- Çelik, M. 2004. Graft copolymerization of methacrylamide onto acrylic fibers initiated by benzoyl peroxide. *Journal of Applied Polymer Science*, 94(4); 1519-1525.
- Çelik, M., Qudrat, M. L., Akyüz, E. and Açıık, L. 2012. Synthesis and characterization of acrylic fibers-g-polyacrylamide. *Fibers and Polymers*, 13(2); 145-152.
- Çelik, M. and Saçlak, M. 1996. Grafting of Methacrylic Acid onto Poly(Ethylene Terephthalate) Fibers Using Azobisisobutyronitrile. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 33(2); 191-202.
- do Nascimento, G. M., Sestrem, R. H. and Temperini, M. L. A. 2010. Structural characterization of poly-para-phenylenediamine-montmorillonite clay nanocomposites. *Synthetic Metals*, 160(23); 2397-2403.

- Field, J. E., Cole, J. O. and Woodford, D. E. 1950. Infra-Red Data on Epoxy Structures. *The Journal of Chemical Physics*, 18(9); 1298-1298.
- Gromov, A. and Vereshchagin, V. 2004. Study of aluminum nitride formation by superfine aluminum powder combustion in air. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(9); 2879-2884.
- Hochart, F., De Jaeger, R. and Levalois-Grützmacher, J. 2003. Graft-polymerization of a hydrophobic monomer onto PAN textile by low-pressure plasma treatments. *Surface and Coatings Technology*, 165(2); 201-210.
- Huang, M.-R., Peng, Q.-Y. and Li, X.-G. 2006. Rapid and Effective Adsorption of Lead Ions on Fine Poly(phenylenediamine) Microparticles. *Chemistry – A European Journal*, 12(16); 4341-4350.
- Ichinohe, D., Saitoh, N. and Kise, H. 1998. Oxidative polymerization of phenylenediamines in reversed micelles. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 199(6); 1241-1245.
- Jagur-Grodzinski, J. 1997. *Heterogeneous modification of polymers* John Wiley & Sons.
- Jia, Z. and Yang, Y. 2007. Surface modification of polyacrylonitrile (PAN) fibers by grafting of natural polymer-soybean protein (SP). *Polymer Bulletin*, 59(1); 13-23.
- Jing, G., Piao, X., Xin, Z., Chunfang, Y., Fucheng, G. and Yuanfa, L. 2014. Synthesis and characterization of graft copolymer of polyacrylonitrile-g-polyethylene glycol-maleic acid monoester macromonomer. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(8).
- Jones, R. G., Yoon, S. and Nagasaki, Y. 1999. Facile synthesis of epoxystyrene and its copolymerisations with styrene by living free radical and atom transfer radical strategies. *Polymer*, 40(9); 2411-2418.
- Ju, A., Guang, S. and Xu, H. 2013. Effect of comonomer structure on the stabilization and spinnability of polyacrylonitrile copolymers. *Carbon*, 54; 323-335.
- Kang, P. H., Jeun, J. P., Chung, B. Y., Kim, J. S. and Nho, Y. C. 2007. Preparation and Characterization of Glycidyl Methacrylate (GMA) Grafted Kapok Fiber by Using Radiation Induced-grafting Technique. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 13(6); 956-958.
- Karacan, I. and Erdoğan, G. 2012. The role of thermal stabilization on the structure and mechanical properties of polyacrylonitrile precursor fibers. *Fibers and Polymers*, 13(7); 855-863.
- Karahan, H. A., Demir, A., Özdoğan, E., Öktem, T. and Seventekin, N. 2007. *Tekstil Malzemelerinin Yüzey Modifikasyonlarında Kullanılan Bazı Yöntemler*.

- Keleş, H., Çelik, M., Saçak, M. and Aksu, L. 1999. Graft copolymerization of methyl methacrylate upon gelatin initiated by benzoyl peroxide in aqueous medium. *Journal of Applied Polymer Science*, 74(6); 1547-1556.
- Kim, C. H., Cho, K. Y. and Park, J. K. 2001. Grafting of glycidyl methacrylate onto polycaprolactone: preparation and characterization. *Polymer*, 42(12); 5135-5142.
- Kota, S., Dumpala, P., Anantha, R. K., Verma, M. K. and Kandepu, S. 2017. Evaluation of therapeutic potential of the silver/silver chloride nanoparticles synthesized with the aqueous leaf extract of *Rumex acetosa*. *Scientific Reports*, 7(1); 11566.
- Kunita, M. H., Rinaldi, A. W., Girotto, E. M., Radovanovic, E., Muniz, E. C. and Rubira, A. F. 2005. Grafting of glycidyl methacrylate onto polypropylene using supercritical carbon dioxide. *European Polymer Journal*, 41(9); 2176-2182.
- Lakouraj, M. M., Zare, E. N. and Moghadam, P. N. 2014. Synthesis of Novel Conductive Poly(p-phenylenediamine)/ Fe₃O₄ Nanocomposite via Emulsion Polymerization and Investigation of Antioxidant Activity. *Advances in Polymer Technology*, 33(1).
- Lee, D. Y., Lee, K.-H., Kim, B.-Y. and Cho, N.-I. 2010. Silver nanoparticles dispersed in electrospun polyacrylonitrile nanofibers via chemical reduction. *Journal of sol-gel science and technology*, 54(1); 63-68.
- Lei, X.-f. and Ma, J.-x. 2010. Synthesis and electrochemical performance of aluminum based composites. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 21; 209-213.
- Li, T., Yuan, C., Zhao, Y., Chen, Q., Wei, M. and Wang, Y. 2013. Synthesis, characterization, and properties of aniline-p-phenylenediamine copolymers.
- Li, X.-G., Huang, M.-R., Duan, W. and Yang, Y.-L. 2002. Novel Multifunctional Polymers from Aromatic Diamines by Oxidative Polymerizations. *Chemical Reviews*, 102(9); 2925-3030.
- Li, Y., Li, G., Peng, H., Qin, Y. and Chen, K. 2013. Facile synthesis of high-quality ultralong poly(aniline-co-p-phenylenediamine) nanofibers. *Synthetic Metals*, 164; 42-46.
- Maji, T. K. and Banerjee, A. N. 1996. Graft copolymerization of methyl methacrylate on silk fiber using mohr's salt—potassium persulfate as redox initiator under visible light in a limited aqueous medium. *Journal of Applied Polymer Science*, 62(4); 595-603.
- Mallick, K., Witcomb, M. J., Dinsmore, A. and Scurrall, M. S. 2005. Fabrication of a Metal Nanoparticles and Polymer Nanofibers Composite Material by an in Situ Chemical Synthetic Route. *Langmuir*, 21(17); 7964-7967.

- Manivel, P., Sathiyarayanan, S. and Venkatachari, G. 2008. Synthesis of poly(p-phenylene diamine) and its corrosion inhibition effect on iron in 1M HCl. *Journal of Applied Polymer Science*, 110(5); 2807-2814.
- Matthews, S. R. 2005. Plasma aided finishing of textile materials.
- May, C. A. 1988. *Epoxy resins : chemistry and technology* Marcel Dekker, New York.
- McLaughlin, W., Al-Sheikhly, M., Lewis, D., Kovacs, A. and Wojnarovits, L. Irradiation of Polymers Fundamentals and Technological Applications. *In: ed. eds. ACS Symposium Series, American Chemical Society* 1996.
- Mertzel, E. and Koenig, J. L. Application of FT-IR and NMR to epoxy resins. *In: ed. eds. 1986 Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg*, 73-112.
- Moafi, H. F., Fallah Shojaie, A. and Ali Zanjanchi, M. 2011. Photoactive polyacrylonitrile fibers coated by nano-sized titanium dioxide: Synthesis, characterization, thermal investigation. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 56; 610-615.
- Moawia, R. M., Nasef, M. M., Mohamed, N. H. and Ripin, A. 2016. Modification of flax fibres by radiation induced emulsion graft copolymerization of glycidyl methacrylate. *Radiation Physics and Chemistry*, 122; 35-42.
- Mohanty, A. K., Tripathy, P. C., Misra, M., Parija, S. and Sahoo, S. 2000. Chemical modification of pineapple leaf fiber: Graft copolymerization of acrylonitrile onto defatted pineapple leaf fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 77(14); 3035-3043.
- Moucka, R., Mrlik, M., Ilcikova, M., Spitalsky, Z., Kazantseva, N., Bober, P. and Stejskal, J. 2013. Electrical transport properties of poly(aniline-co-p-phenylenediamine) and its composites with incorporated silver particles. *Chemical Papers*, 67(8); 1012-1019.
- Neoh, K. G., Kang, E. T. and Tan, K. L. 1992. Structural investigations of aromatic amine polymers. *The Journal of Physical Chemistry*, 96(16); 6777-6783.
- Ouyang, Q., Cheng, L., Wang, H. and Li, K. 2008. Mechanism and kinetics of the stabilization reactions of itaconic acid-modified polyacrylonitrile. *Polymer Degradation and Stability*, 93(8); 1415-1421.
- Prabaharan, M. and Rao, J. V. 2001. Study on ozone bleaching of cotton fabric – process optimisation, dyeing and finishing properties. *Coloration Technology*, 117(2); 98-103.
- Qiao, M., Kong, H., Ding, X., Hu, Z., Zhang, L., Cao, Y. and Yu, M. 2019. Study on the Changes of Structures and Properties of PAN Fibers during the Cyclic Reaction in Supercritical Carbon Dioxide. *Polymers*, 11(3); 402.

- Rahman, A. u., Iqbal, M., Rahman, F. u., Fu, D., Yaseen, M., Lv, Y., Omer, M., Garver, M., Yang, L. and Tan, T. 2012. Synthesis and characterization of reactive macroporous poly(glycidyl methacrylate-triallyl isocyanurate-ethylene glycol dimethacrylate) microspheres by suspension polymerization: Effect of synthesis variables on surface area and porosity. *Journal of Applied Polymer Science*, 124(2); 915-926.
- Rani, M., Ramachandran, R. and Kabilan, S. 2010. A facile synthesis and characterization of semiconducting p-phenylenediamine–aniline copolymer. *Synthetic Metals*, 160(7); 678-684.
- Ribeiro, R. F., Pardini, L. C., Alves, N. P. and Brito Júnior, C. A. R. 2015. Thermal Stabilization study of polyacrylonitrile fiber obtained by extrusion. *Polímeros*, 25; 523-530.
- Saçak, M. 1994. *Lif Kimyası Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Döner Sermaye İşletmesi Yayınları*, Ankara.
- Saçak, M. 2012. *Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi* Ankara.
- Skaria, S., Rajan, C. R. and Ponrathnam, S. 1997. Redox polymerization of acrylamide by polymer supported vanadium (V) ion. *Polymer*, 38(7); 1699-1704.
- Stejskal, J., Trchová, M., Kovářová, J., Brožová, L. and Prokeš, J. 2009. The reduction of silver nitrate with various polyaniline salts to polyaniline–silver composites. *Reactive and Functional Polymers*, 69(2); 86-90.
- Tang, H., Kitani, A., Maitani, S., Munemura, H. and Shiotani, M. 1995. Electropolymerization of aniline modified by para-phenylenediamine. *Electrochimica Acta*, 40(7); 849-857.
- Ting, T. M., Nasef, M. M. and Sithambaranathan, P. 2017. Kinetic investigations of emulsion- and solvent-mediated radiation induced graft copolymerization of glycidyl methacrylate onto nylon-6 fibres. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 311(1); 843-857.
- Ulbricht, M. and Belfort, G. 1996. Surface modification of ultrafiltration membranes by low temperature plasma II. Graft polymerization onto polyacrylonitrile and polysulfone. *Journal of Membrane Science*, 111(2); 193-215.
- Voronko, Y., Eder, G. C., Knausz, M., Oreski, G., Koch, T. and Berger, K. A. 2015. Correlation of the loss in photovoltaic module performance with the ageing behaviour of the backsheets used. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 23(11); 1501-1515.
- Yaman Turan, N., Seventekin, N., Özdoğan, E. and Öktem, T. 2008. Surface modification methods for improvement of adhesion to textile fibers. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 18; 89-93.

- Yan, X., Li, M., Long, J., Zhang, X., Wei, H., He, Q., Rutman, D., Cao, D., Wei, S., Chen, G. and Guo, Z. 2014. Highly Monodisperse Sub-microspherical Poly(glycidyl methacrylate) Nanocomposites with Highly Stabilized Gold Nanoparticles. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 215(11); 1098-1106.
- Yang, C., Wang, B., Zhang, Y. and Wang, H. 2015. Preparation and properties of polyacrylonitrile fibers with guanidine groups. *Fibers and Polymers*, 16(8); 1611-1617.
- Yang, Y., Li, H., Chen, S., Zhao, Y. and Li, Q. 2010. Preparation and Characterization of a Solid Amine Adsorbent for Capturing CO₂ by Grafting Allylamine onto PAN Fiber. *Langmuir*, 26(17); 13897-13902.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : NİHAN SEVEN EROĞLU
Doğum Tarihi : 18.07.1990
Doğum Yeri : ANKARA
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise: Alparslan Lisesi (Yabancı Dil Ağırlıklı Süper Lise), Ankara (2004-2008)
Lisans: Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (2009-2013)
Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı (2015-2020)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yılı

Emniyet Genel Müdürlüğü, Ankara Kriminal Polis Laboratuvarı Müdürlüğü Kimyasal İnceleme Birimi (Stajyer) (Haziran-Ağustos 2012)
Düzen Laboratuvarlar Grubu Hormon Birimi (Mayıs 2015 - Kasım 2015)
Arma İlaç (Aralık 2015 – Aralık 2016)
Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Temel Kimya Laboratuvar Asistanı (Ekim 2017-Haziran 2018)
ANTİMİKROP Ar-Ge ve Biyosidal Analiz Merkezi (Eylül 2018-)

Erişilebilir çalışmalar:

1. Staj raporu, 2012 (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü)
2. Üniversite bitirme projesi (Kimyasal Silahlar ve Korunma Önlemleri), (Mayıs 2013)
(Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü)