



T.C.
EGE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü



TERMOPLASTİK BAZLI ANTİMİKROBİYAL KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Yüksek Lisans Tezi

Tayfun Mustafa TAVMAN

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

İzmir

2022

T.C.
EGE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

**TERMOPLASTİK BAZLI ANTİMİKROBİYAL
KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Tayfun Mustafa TAVMAN

Danışman: Doç. Dr. Lutfiye ALTAY

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı
Makine Mühendisliği Yüksek Lisans Programı

İzmir
2022

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “**Termoplastik Bazlı Antimikrobiyal Kompozitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu**” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

17 / 02 / 2022

Tayfun Mustafa TAVMAN

ÖZET**TERMOPLASTİK BAZLI ANTİMİKROBİYAL KOMPOZİTLERİN
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

TAVMAN, Tayfun Mustafa

Yüksek Lisans Tezi, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Lütfiye ALTAY

Şubat 2022, 62 sayfa

Antimikrobiyal malzemelerin en önemli kullanım amacı; insan bünyesinde bulaşıcı hastalıklara, zehirlenmelere sebep olabilen, bakteri, mantar ve virüsün yayılmasını ve çoğalmasını enfeksiyonların yayılımını önleyen sağlıklı ve temiz yüzeylerin sağlanmasıdır. Bu çalışmada, saf poliamid 6 (PA6) malzemeye %0,3 ve %0,1 oranlarında gümüşün yanında %5, 10, 15 oranlarında boraks katılarak ve ayrıca %5, 10, 15, 20 oranlarında sadece boraks ilave edilerek ekstrüzyon uygulamasıyla antimikrobiyal kompozit malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu malzemelerin yoğunluk, çekme mukavemeti, kopma uzaması, elastisite modülü, çentikli darbe dayanımı, kristalleşme yüzdesi, kristalleşme ve erime entalpileri, bozunma sıcaklıkları, artık kütle gibi özellikleri deneysel olarak ölçülmüştür. Numunelerin antimikrobiyal aktivitelerinin belirlenmesi ISO 22196 metoduna göre yapılmıştır. Çalışma sonucunda PA6 malzemeye artan oranlarda eklenen boraks ve gümüşün eklenen miktarla orantılı olarak artan antimikrobiyal etki sağladığı belirlenmiştir. Boraksın tek başına eklenmesiyle de antimikrobiyal özellikleri geliştirdiği görülmüştür. Katkı ilavesiyle kompozit malzemenin yoğunluğunun arttığı, mukavemet ve çekme modülünün azaldığı belirlenmiştir. Eklenen katkı oranıyla malzemenin ısısal özelliklerinden DSC ile belirlenen kristalleşme yüzdesinin ve TGA ile ölçülen artık kütle miktarının arttığı saptanmıştır.

Anahtar kelimeler: Antimikrobiyal, ISO 22196, polimer, poliamid 6, naylon 6, boraks, bor, gümüş, antibakteriyel, kompozit.

ABSTRACT**PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF
THERMOPLASTICS BASED ANTIMICROBIAL COMPOSITES**

TAVMAN, Tayfun Mustafa

MSc. in Mechanical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Lütfiye ALTAY

February 2022, 62 pages

The most important purpose of use of antimicrobial coatings; is to provide germ-free, healthy and clean surfaces that can cause infectious diseases and poisoning within the human body, and prevent the spread and reproduction of bacteria, fungi and viruses. In this study, antimicrobial composite has been produced by extrusion application by adding 0.3% and 0.1% silver to pure Polyamide 6 (PA6) material, as well as 5, 10, 15% borax and also 5, 10, 15, 20% borax containing composite material was produced. Properties of these materials such as density, tensile strength, elongation at break, modulus of elasticity, notched impact strength, percentage of crystallization, crystallization and melting enthalpies, decomposition temperatures, residual mass were experimentally measured. The antimicrobial activities of the samples were determined according to the ISO 22196 method. As a result of the study, it was determined that borax and silver added to PA6 material at increasing rates provided an antimicrobial effect that increased proportionally with the amount added. Addition of borax alone has also been shown to improve antimicrobial properties. It was determined that the density of the composite material increased with the addition of additives, and the strength and tensile modulus decreased. It was determined that the percentage of crystallization determined by DSC from the thermal properties of the material and the amount of residual mass measured by TGA increased with the added additive ratio.

Keywords: Polyamide 6, borax, silver, polymer, antimicrobial.

ÖNSÖZ

Bor, dünyada birçok alanda kullanılmakta ve ülkemiz bor açısından rekor seviyede rezerve sahip bulunmaktadır. Bu çalışmada ülkemiz ekonomisi açısından büyük önemi bulunan borun kompozit malzemelerde antimikrobiyal ajan olarak kullanımı değerlendirilmiştir. Ana matris olarak PA6 polimer kullanılarak boraks ve gümüşün farklı oranlarda eklenmesiyle ortaya çıkan kompozit malzemenin antimikrobiyal özellikleri incelenmiştir.

İZMİR

17/ 02 / 2022

Tayfun Mustafa TAVMAN

İÇİNDEKİLERSayfa

İÇ KAPAK	ii
KABUL ONAY SAYFASI	iii
ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI.....	v
ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
ÖNSÖZ	xi
İÇİNDEKİLER	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvi
TABLolar DİZİNİ.....	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1 Termoplastik Polimerler	2
2.1.1 Poliamid 6 (PA6)	4
2.2 Antimikrobiyal Malzemeler.....	6

İÇİNDEKİLER (devam)Sayfa

2.2.1 Antimikrobiyal malzemelerin mikroorganizmalara karşı etki mekanizmaları.....	7
2.2.2 Antimikrobiyal metaller.....	9
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	24
3.1 Malzemeler.....	24
3.2 Kompozitlerin Hazırlanması.....	24
3.3 Yoğunluk.....	25
3.4 Termogravimetrik Analiz.....	25
3.5 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi.....	25
3.6 Çekme Testi	26
3.7 Eğilme Testi	26
3.8 Darbe Dayanımı Testi	26
3.9 SEM Analizi.....	26
3.10 Antimikrobiyal Test	27
3.10.1 Antimikrobiyal malzemelerin test yöntemleri	27

İÇİNDEKİLER (devam)Sayfa

4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	34
4.1 Yoğunluk	34
4.2 Isıl Analizler	35
4.2.1 Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları.....	35
4.2.2 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ölçüm sonuçları.....	37
4.3 Mekanik Özellikler	40
4.3.1 Çekme deneyi sonuçları.....	40
4.3.2 Eğilme testi sonuçları	44
4.4 SEM Analizi	48
4.5 Antimikrobiyal Analiz Sonuçları.....	50
5. SONUÇ.....	53
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	54
TEŞEKKÜR	61
ÖZGEÇMİŞ	62

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Termoplastiklerin sınıflandırılması	2
2.2. Poliamid 6 (PA6) kimyasal formülü	5
2.3. Antimikrobiyal Etki Mekanizmaları	8
2.4. Polietilen üzerindeki Gümüş nanopartikülleri.....	14
2.5. Boraksın kimyasal formülü	16
2.6. Boraks kristalleri	16
2.7. Bor ürünlerinin üretim yöntemleri	17
3.1. Leistritz 27 MAXX çift vidalı ekstruder.	24
3.2. Test örneğinin aşılınması ve kapak filminin yerleştirilmesi.....	32
3.3. Numunenin inkübasyon aşaması.	32
3.4. ISO 22196 test aşamaları.....	33
4.1. PA6 ve kompozitlerinin yoğunluk değerleri	34
4.2. PA6, PA6 %0,3 Ag ve Boraks takviyeli kompozitlerin termogramları	39
4.3. PA6 %0,1 Ag ve boraks katkılı kompozitlerin termogramları.....	39
4.4. Boraks takviyeli kompozitlerin termogramları	40
4.5. PA6 ve kompozitlerinin çekme dayanımı sonuçları (MPa)	43

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.6. PA6 ve kompozitlerinin çekme modülü (MPa)	44
4.7. PA6 ve kompozitlerinin eğilme modülü (MPa).....	45
4.8. PA6 ve kompozitlerinin eğilme dayanımları (MPa)	46
4.9. Numunelerin SEM analizi görüntüleri.....	50
4.10. Numunelere uygulanan antibakteriyel testte S. aureus kolonileri	51
4.11. Numunelere uygulanan antibakteriyel testte E. coli kolonileri.....	51

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Termoplastik polimerler.....	4
2.2. Poliamid 6 (RADILLON S27)'nin fiziksel, ısı ve mekanik özellikleri.....	6
2.3. Bor elementinin özellikleri.....	15
2.4. Bor ürünlerinin kimyasal formülleri	18
2.5. Ülke bazında bor rezervleri	19
4.1. TGA analizi sonuçları	35
4.2. Kompozit numunelerin DSC termogramlarından elde edilen ısısal özellikler.....	38
4.3. Çekme Dayanımı, Elastisite Modülü, Kopmada birim şekil değiştirme sonuçları	42
4.4. PA6 ve kompozitlerinin eğilme dayanımları ve eğilme modülleri (MPa).....	46
4.5. İzod Çentikli ve çentiksiz darbe dayanımı (kJ/m ²)	47
4.6. Antibakteriyel etki analizi sonuçları	52

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
ρ	Yoğunluk
ΔH_c	Kristalleşme entalpisi
ΔH_m	Erime entalpisi
CFU	Koloni oluşturabilen birim
E	Elastisite Modülü (MPa)
Kj	Kilojoule
°C	Santigrat
R	Antibakteriyel Aktivite
T_c	Kristalleşme sıcaklığı
T_m	Erime sıcaklığı
w	Katkı maddelerinin ağırlık fraksiyonu
X_c	Kristallik
<u>Kısaltmalar</u>	
A	Amorf
Ag	Gümüş
AgB	Gümüş bor

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
AMM	Antimikrobiyal malzeme
AMM	Antimikrobiyal malzeme
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
NP	Nanoparçacık
PA	Poliamid
PA-12	Poliamid 12
PA-6	Poliamid 6
PA6	Poliamid 6
PBT	Polibütilen Tereftalat
PEEK	Polietereterketon
PEI	Polieterimid
PMMA	Polimetilmetakrilat
PP	Polipropilen
PPS	Polifenilen Sülfid
SC	Yarı kristal
SEM	Taramalı elektron mikroskobu

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
TGA	Termogravimetrik Analiz
UV	Mor ötesi ışın
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
XRD	X ışınları difraksiyonu
PA6-0.3Ag	%0.3 Ag içeren PA6
PA6-0.3Ag-5B	%0.3 Ag ve %5 Boraks içeren PA6
PA6-0.3Ag-10B	%0.3 Ag ve %10 Boraks içeren PA6
PA6-0.3Ag-15B	%0.3 Ag ve %15 Boraks içeren PA6
PA6-0.1Ag	%0.1 Ag içeren PA6
PA6-0.1Ag-5B	%0.1 Ag ve %5 Boraks içeren PA6
PA6-0.1Ag-10B	%0.1 Ag ve %10 Boraks içeren PA6
PA6-0.1Ag-15B	%0.1 Ag ve %15 Boraks içeren PA6
PA6-5B	%5 Boraks içeren PA6
PA6-10B	%10 Boraks içeren PA6
PA6-15B	%15 Boraks içeren PA6
PA6-20B	%20 Boraks içeren PA6

1. GİRİŞ

Mikroorganizmalar, bakteri, mantar ve parazitler gibi kritik enfeksiyon kaynakları olan canlı organizmalardır. Bulaşıcı hastalıklar patojenik mikroorganizmalardan kaynaklanır ve mikroorganizma kaynaklı ölümler insanlarda en yaygın görülen ölüm sebebidir (Huang et al., 2016). Avrupa Birliği ülkelerinde her yıl yaklaşık 25.000 kişi antibiyotiğe dirençli bakteriyel enfeksiyonlardan ölmektedir. Örneğin, Gram pozitif *Staphylococcus aureus*, penisiline dirençli fenotiplerden, küresel bir salgın haline gelen ve ana cerrahi alan enfeksiyonlarından sorumlu olan metisiline dirençli bir suşa (MRSA) evrimleşmiştir. Amerika Birleşik Devletleri' yılda iki milyon insan MRSA yüzünden enfeksiyona maruz kalmaktadır. Bunun sonucu olarak hastane odalarının boyalarına, hastalıklar için kullanılan tekstil malzemelerine, tıbbi cihazlara, implant malzemelere antibakteriyel özellik kazandırılması üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), antimikrobiyal direncin kontrolünün ulusal hükümetler ve sağlık sistemleri için bir öncelik haline getirilmesini tavsiye etmektedir (Muñoz-Bonilla et al., 2013).

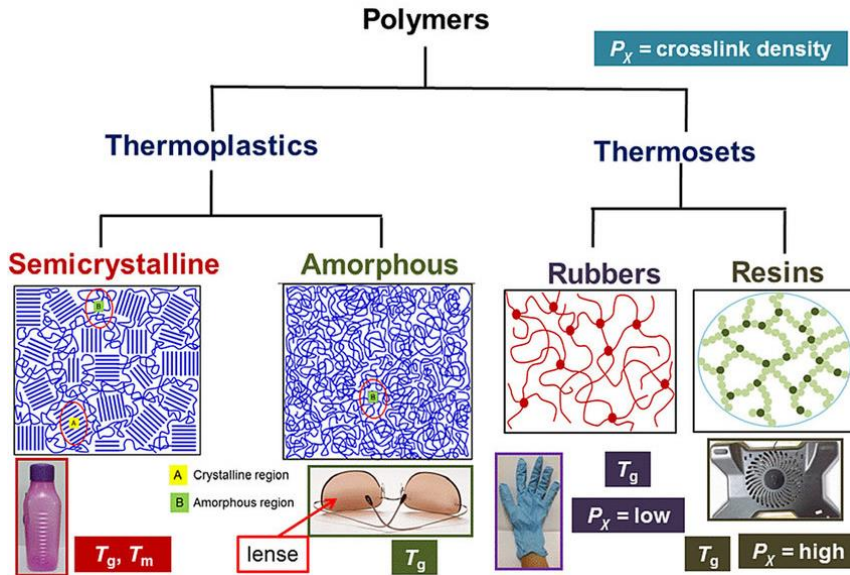
Literatürde antimikrobiyal malzemeler üzerinde birçok çalışma mevcuttur, ancak bu konu son yıllarda yeni antimikrobiyal malzemelerin geliştirilmesiyle ve bu malzemelere ihtiyacın arttığı özellikle tüm dünyayı etkileyen 2020 yılında başlayan küresel COVID 19 salgınından sonra daha da önem kazanmıştır. Salgınla birlikte günlük yaşamda kullanılmaya başlanan yüz maskeleri, kişisel koruyucu malzemeler, kontaminasyona sebep vermeyecek şekilde antimikrobiyal özellik taşıyan malzemeye olan ihtiyacı gündeme getirmiştir. Antimikrobiyal özelliklere sahip malzemelerin kullanımı giderek artış eğilimi göstermektedir. Polimerlerin de kullanım alanlarına bağlı olarak örneğin, gıda ambalajlarında ve biyomedikal cihazlarda yüzeylerin antimikrobiyal özellik göstermesi istenmektedir. Antimikrobiyal polimerler üzerine ilk patentler 1965'te alınmıştır. Bu konu akademik ve endüstriyel araştırmalarda büyük ilgi görmüştür. Antimikrobiyallerin üç temel endüstriyel uygulama alanı bulunmaktadır. Bunlar tıp, gıda ve tekstil endüstrileridir (Huang et al., 2016). Antimikrobiyal polimerler için, Google Patent Arama veritabanında 2000 yılından bu yana 137.000 patent dosyalanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

Bu çalışmada oluşturulan antimikrobiyal kompozitin ana matris malzemesi olarak termoplastik polimerlerden olan PA6 (Poliamid 6) kullanılmış, antimikrobiyal özellik geliştirmek üzere bor ve gümüş partikülleri ilave edilmiştir. Bu bölümde kompozitin ana bileşenleriyle ilgili genel bilgiler ve literatürde yapılan çalışmalara yer verilmiştir.

2.1 Termoplastik Polimerler

Erime sıcaklığının üzerinde ısıtıldığında yumuşak ve şekillendirilebilen; soğutulduktan sonra rijit veya sert olan malzemelere termoplastik denir. İşlenmeleri için ısı ve basınç gereklidir, bu sırasında kimyasal reaksiyon olmaz. Termoplastikler genellikle yeniden ısıtılabilir ve istenirse başka bir şekle dönüştürülebilir. Termoplastik polimerler, yüksek sıcaklık termoplastikleri ve mühendislik termoplastikleri olmak üzere iki sınıfa ayrılabilir. (Başer, 2012; Çakır, 2013). Fiziksel olarak yarı kristal (polietilen, polietilen tereftalat, poliamid vb.) ve amorf (polikarbonat, polistiren) olmak üzere ikiye ayrılır. Termoplastiklerin sınıflandırılması Şekil 2.1 de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Termoplastiklerin sınıflandırılması (Zainal et al., 2020).

Termoplastikler arasında hem amorf hem de yarı kristal polimerler kompozitlerde matris olarak kullanılabilir. Özellikle, amorf termoplastikler, zayıf solvent direncine sahip olma eğilimindeyken, kristalli malzemeler bu açıdan daha iyi olma eğilimindedir. Malzemenin solventlere dirençli olmasının sebebi malzemelerin zararlı, elektriksel veya mekanik hasara cilaların bozulmasına karşı korumaktır. Naylon gibi nispeten ucuz termoplastikler, sayısız enjeksiyonla kalıplanmış kısımlarında doğranmış elektrikli cam elyaf takviyeleri ile yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrikli cam; bir borosilikat camdır ve fiber cam takviyeli plastik kompozitlerdeki fiberler için çok yaygın olarak kullanılmaktadır (Tanzi et al., 2019).

Termal davranışları açısından plastik malzemeler termoplastikler ve termosetler olarak ikiye ayrılır. Termoplastikler, elastomerlerden farklı mekanik özelliklere sahiptir. Eğer bir elastomerik malzeme gerilme kuvvetine maruz kalırsa (iki yana çekilirse), malzeme uzar ve üzerindeki yük kalktığında da hızla ilk andaki konumuna geri döner. Termoplastikleri çektiğimizde ise malzeme belli bir noktaya kadar elastikiyetini korur ve daha sonra kalıcı şekil bozukluğuna (deformasyona) ya da kırılmaya uğrar. Elastomerler çekildiğinde hemen uzamaya başlamalarına rağmen, termoplastiklerin uzamasını sağlamak için çok yüksek kuvvetler uygulamak gerekir. Termoplastik polimerlerin deformasyona karşı dirençleri elastomerlerden fazladır (Çakır, 2013).

Termoplastik kompozitler için en yaygın olarak kullanılan yüksek sıcaklık termoplastik polimerler ve kompozitlerde kullanılan mühendislik termoplastik polimerler Tablo 2.1’de gösterilmektedir.

Tablo 2.1. Termoplastik polimerler (Zainal et al, 2020)

Properties	LDPE	Nylon -6.6	PC	PEEK	PPS	PPSU	PP	PSU	PTFE	PVDF
Density, gm/cc	0.923	1.12	1.2	1.33	1.43	1.29	0.937	1.24	2.17	1.78
Tensile strength (ultimate), Mpa	11	73.1	64	110	86.7	76	36.8	72	33.6	42.8
Tensile strength (yield), Mpa	10.8	63.6	62	98.8	68.9	72	30.7	74.9	11.6	44
Elongation at break, %	190	82.8	98	36.7	4.1	60	120	56.8	400	64.6
Tensile modulus, Gpa	0.21	2.1	2.3	4.5	3.6	7.2	1.9	2.5	0.61	1.8
Flexural modulus, Gpa	0.27	2.4	2.3	4.8	4.9	2.4	1.4	2.8	0.52	1.7
Flexural yield strength, MPa	–	88.4	91.8	170	140	130	36.2	100	–	44.2
Thermal conductivity, W/m-K	0.3	0.26	0.2	0.25	0.3	0.35	0.11	0.22	0.27	0.19
Melting point, °C	110	250	–	340	280	–	160	–	330	160
Glass temperature, °C	–	–	150	140	88	220	–	190	–	– 37.6
Specific heat capacity, J/g-°C	2.2	2.2	1.2	2	–	–	2	1.2	1.4	1.5

2.1.1 Poliamid 6 (PA6)

Naylon olarak da bilinen poliamid, 1935 yılında Du Pont (Amerikan kimya endüstrisi) için grup lideri olarak çalışan Amerikalı kimyager Wallace Hume Carothers tarafından icat edilmiştir (Özmen, 2019). PA6; yüksek mol kütlesine ve kristalliğe sahip, nem aktivitesi düşük sentetik bir termoplastiktir. PA6, ϵ -kaprolaktamın 200 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda su varlığında halka açma polimerizasyonu ile üretilir. Şekil 2.2 de Poliamid 6 (PA6) kimyasal formülü Tablo 2.2. de bazı özellikleri verilmektedir. Bu poliamid tokluğu, düşük sürtünme katsayısı, iyi kimyasal ve aşınma direnci, yüksek sıcaklıkta mükemmel yük taşıma özelliği ile bilinir. Gıda ambalaj filmlerinde, kaplarda (üflemleri ve döner kalıplı), dişlilerde, bağlantı yataklarında, elektrik anahtarlarında, bobinlerde, konektörlerde, elektrikli alet muhafazalarında, otomotiv parçalarında vb. alanlarda kullanılmaktadır. Poliamidlerin çeşitleri oldukça fazladır ve özellikleri çeşitlerine bağlıdır. Naylon türlerinin içinde mekanik ve fiziksel özellikleri açısından en iyi olanıdır. Düşük sürtünme katsayılarına sahiptir. Sert yüzeyli ve çizilmeye dayanıklıdır. Kimyasal dirençleri iyi ve elektriksel özellik gösterirler. PA6'nın katı halden sıvı hale geçme noktası diğer poliamidlere göre yüksektir ve katı PA6 için bu sıcaklık 220-225 °C' dir.

PA6 ve kompozitleri, havacılık, otomotiv, elektronik ve kimya endüstrileri gibi çeşitli endüstriyel uygulamalarda giderek daha fazla kullanılmaktadır. Bunun nedeni, bu malzemelerin klasik malzemeye kıyasla yüksek dayanım/ağırlık oranına sahip olmaları, kendi kendini yağlama özelliği, iyi sönümleme özelliği, korozyon direnci, UV ve gama radyasyon direnci ve nispeten basit ve ekonomik fabrikasyon süreci olmasıdır (Ünal and Mimaroglu, 2012).

PA6, mükemmel mekanik özellikleri nedeniyle elektrik/elektronik, otomobil, ambalaj, tekstil ve tüketici uygulamalarında kullanılan yüksek performanslı bir mühendislik plastiğidir. Bununla birlikte, saf PA6'nın mekanik özellik seviyesindeki sınırlamalar, düşük ısı sapma sıcaklığı, yüksek su emme ve boyutsal kararsızlık, geniş uygulama yelpazesini engellemiştir. Poliamid 6 matrisi birçok kompozit malzemenin oluşturulmasında yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.2. Poliamid 6 (PA6) kimyasal formülü.

Tablo 2.2. Poliamid 6 (RADILLON S27)'nin fiziksel, ısı ve mekanik özellikleri

RADILON S 27 1000 NT					
Material code		Colour code			
PROPERTY		STANDARD	UNIT	VALUE	
				DAM*	Cond**
Physical Properties					
Density		ISO 1183	Kg/m ³	1140	
Moulding shrinkage – Parallel / Normal	280/60/60***	ISO 294-4	%	0,9 / 1,0	
Moisture absorption 23°C – 50%RH	2mm thk	ISO 62	%	2.7	
Water absorption, immersion at 23°C	2mm thk	ISO 62	%	10.5	
Viscosity Index (Sulfuric Acid)		ISO 307	ml/g	145	
Mechanical Properties					
Tensile Modulus	1mm/min	ISO 527-2/1A	MPa	2900	1100
Stress at Yield	50mm/min	ISO 527-2/1A	MPa	70	40
Yield Strain	50mm/min	ISO 527-2/1A	%	4	30
Nominal Strain at Break	50mm/min	ISO 527-2/1A	%	70	>50
Flexural Modulus	2mm/min	ISO 178	MPa	2300	750
Flexural Strength	2mm/min	ISO 178	MPa	95	30
Charpy Notched Impact Strength	+23°C	ISO 179/1 eA	KJ/m ²	4	
Charpy Notched Impact Strength	-30°C	ISO 179/1 eA	KJ/m ²	3	
Thermal Properties					
Melting Temperature	10°C/min	ISO 11357-1-3	°C	220	
Heat Deflection Temperature	1.8 MPa	ISO 75/2 Af	°C	55	
Vicat Softening Temperature	50°C/h	ISO 306/B50 50N	°C	195	

(<https://polymat.com.mx/wp-content/uploads/2020/01/TDS-RADILON-S-27-1000-NT-eng.pdf>)

2.2 Antimikrobiyal Malzemeler

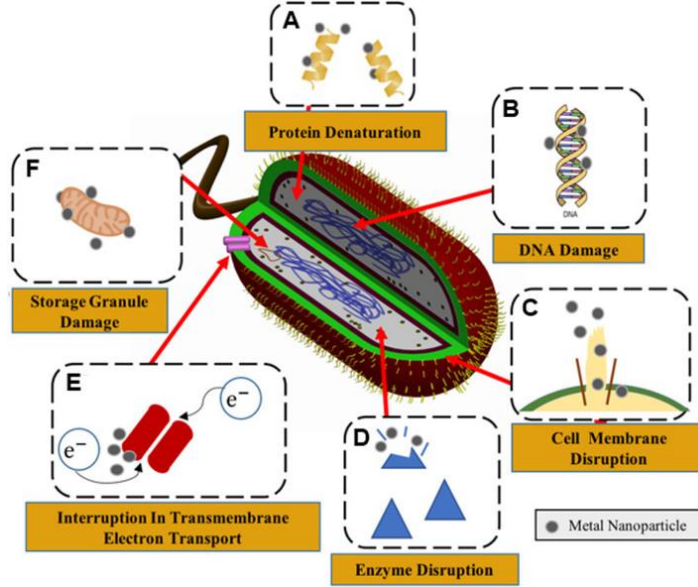
Mikrobiyal enfeksiyonlar ve antimikrobiyal direnç, küresel zorluklar olmaya devam etmekte ve insan sağlığı için ciddi tehditler oluşturmaktadır. Son zamanlarda yapılan çalışmalar, enfeksiyonların hızla yayıldığını ve geleneksel antibiyotiklere ve antiviral ilaçlara karşı mikrobiyal direncin arttığını göstermektedir. Mikrobiyal enfeksiyonların ve antimikrobiyal direncin üstesinden gelmek için nano mikro veya makro düzeyde, inorganik veya organik ajanlar dahil olmak üzere çeşitli antimikrobiyal materyaller geliştirilmiş ve değerlendirilmiştir. Dünya çapındaki üstün çabalar, etkinlikler, düşük toksisite ve minimum çevresel etkilerle yüzeylerinde veya çevrelerindeki mikrobiyal büyümeyi öldürebilecekleri veya engelleyebilecekleri için patojenlere karşı umut verici sonuçlar veren yeni malzemelerin bulunmasıyla sonuçlanmıştır (Domb et al., 2019).

Bakteri; canlı vücudunda, toprakta, havada ve tüm yüzeylerde bulunabilen ve uygun koşullar oluştuğu zaman hızlı bir şekilde çoğalan mikroorganizmalardır. Bakteriler; gelişmeleri için, yeterli nem ve sıcaklığın yanında bir besin kaynağına ihtiyaç duyarlar. Yaşam şartlarının değişmesi, beslenme düzeni ve ulaşım gibi etkenler, bakterilerin, bireyden bireye kolayca geçişine ve bulaşıcı hastalıkların artmasına sebep olur. Bu nedenle, yaşadığımız ve çalıştığımız ortamlarda kullandığımız ürünlerin hijyenik olması, ortamın hastalık oluşturacak bakterilerden temizlenmesi büyük önem taşımaktadır (Doğan ve Pekşen, 2005). Bakterilerin üremesini ve gelişmesini engelleyen maddelere antibakteriyel maddeler denilmektedir. Bakterilere zarar veren maddelere bakterisidal (bakteriyosid); bakterilerin çoğalmalarını engelleyen maddelere ise bakteriyostatik adı verilmektedir (Erem, 2012). Malzemelere antibakteriyel özellik kazandırmak malzemenin kimyasal ve fiziksel özelliklerine bağlıdır. Bir malzemeye; katkı ekleme, kaplama yapma, vb en uygun yöntem belirlenerek uygulama yapılır ve malzemeye antibakteriyel özellik kazandırılır. Son yıllarda pek çok alanda kullanılabilecek antibakteriyel malzeme geliştirilmiştir. Antibakteriyel özellik gösteren malzemeler seramiklere, çeşitli metal yüzeylere, polimerlere, tekstil, plastik, boya ve tıbbi sağlık ürünlerinin yapılarına katılarak bu ürünlere antibakteriyel özellik kazandırmıştır. Bu malzemeler kimyasal yapılarına, çalışma sistemlerine, canlı ve doğaya karşı etkilerine, uygulandıkları ürüne tutunma özelliklerine, farklı dış etken dayanıklılıklarına, fiyatlarına ve bakterilerle etkileşimlerine göre değişiklik göstermektedirler. Antibakteriyel özellik gösteren yeni molekül veya polimerlerin sentezlenmesi ve kullanılması konusunda önemli gelişmeler olmakla birlikte genelde, bu kimyasalların bakterileri etkin bir şekilde öldürdüğü ancak bunun yanında toksik özelliklerinin olduğu görülmektedir (Timofeeva and Kleshcheva, 2011).

2.2.1 Antimikrobiyal malzemelerin mikroorganizmalara karşı etki mekanizmaları

Antimikrobiyal özellik gösteren malzemelerin mikroorganizmalara karşı farklı etki biçimleri vardır (Şekil 2.3):

1. Proteinlerini etkileyerek yani protein yapılarının denatürasyonu veya değiştirilmesi yoluyla gerçekleştirilebilir. Bu denatürasyon kalıcı olabilir. Bu durumda etki mekanizması bakterisit, fungusit vb. olarak adlandırılır. Eğer başlangıç ve standart yapıları eski haline gelebilirse bu etki geçicidir ve etki mekanizmasına göre bakteriyostatik, fungistatik vb. olarak adlandırılır. Denatürasyonun yaygın mekanizmaları, hidrojen ve disülfid bağlarının bozulmasını içerir.
2. Hücre zarı proteinlerini veya zar lipidlerini etkiler. Proteinlerle ilgili olarak, etki şekli denatüralizasyondan oluşurken, lipidler örneğin bir yüzey aktif madde tarafından çözülmesi ve hücre zarlarının hasar görmesi gerçekleşir.
3. Hücre duvarı sentezini bloke ederek oluşumunu engeller.
4. Nükleik asit yapısının replikasyonunu, transkripsiyonunu ve translasyonunun önler.
5. Metabolizmayı bozar. (Muñoz-Bonilla et al., 2013).



Şekil 2.3. Antimikrobiyal Etki Mekanizmaları (Muñoz-Bonilla et al., 2013).

2.2.2 Antimikrobiyal metaller

Antimikrobiyal uygulamalarda kullanılan en yaygın etken maddelerin başında gümüş, bakır ve çinko metalleri gelmektedir. Başta Ag^{+1} , Cu^{+2} , Zn^{+2} olmak üzere bir takım metal iyonları bakterilerin metabolizmalarına girmekte ve enzimlerini etkisiz hale getirerek bakterilerin yapılarını bozmakta ve çoğalmalarını engellemektedir (Akaydın ve Kalkancı, 2014). Metal iyonları bakterilere karşı farklı şekilde etki göstermektedir. Metal iyonlarının bakterilere karşı gösterdikleri direnç sıralaması; $\text{Ag} > \text{Hg} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{Co} > \text{Au} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Mo} > \text{Sn}$ şeklindedir. Gümüş, Bakır ve Çinko yüzyıllardır antibakteriyel olarak kullanılmış ve çalışmalara konu olmuştur. Özellikle gümüşün, birçok bakteriyi etkisiz hale getiren ve bakterinin canlılık faaliyetini sonlandırıcı özelliği bulunmaktadır. Bu nedenle gümüş içeren birçok bileşik antibakteriyel uygulamalarında kullanılmaktadır. Gümüşün diğer metallere göre daha sık kullanılmasının nedeni bakterilere karşı oldukça etkili olması, vücuda karşı zararlı etkilerinin çok az olması ve çoğu malzemeye göre daha kolay üretim işleminin olmasıdır (Aguş 2019).

Antimikrobiyal özellik gösteren ve tez kapsamında kompozit yapı içinde bu özellikleri incelenen gümüşün ve metal ile ametal arası yarı iletken özelliklere sahip bir element olan borun antimikrobiyal etkileriyle ilgili bazı bilgilerin yanısıra yapılan bazı çalışmalar aşağıda verilmiştir.

2.2.2.1 Gümüş

Gümüşün insan sağlığı bakımında bir antibiyotik olarak uzun ve merak uyandıran bir geçmişi vardır. Su arıtma, yara bakımı, kemik protezleri, rekonstrüktif ortopedik cerrahi, kalp cihazları, kateterler ve cerrahi cihazlarda kullanılmak üzere geliştirilmiştir. Gelişen biyoteknoloji, hastane enfeksiyonları riskini azaltmak ve kişisel hijyen için klinik kullanım için iyonize olabilen gümüşün kumaşlara dahil edilmesini sağlamıştır. Gümüş veya gümüş bileşiklerinin antimikrobiyal etkisi, salınan biyoaktif gümüş iyonu (Ag^{+}) ve bakteri veya mantar hücre zarlarıyla etkileşime girme durumu ile orantılıdır. Gümüş metali ve inorganik gümüş bileşikleri su, vücut sıvıları veya doku

eksüdatlarının varlığında iyonlaşır. Gümüş iyonu biyolojik olarak aktiftir ve memeli ve ökaryotik hücre zarları üzerindeki proteinler, amino asit kalıntıları, serbest anyonlar ve reseptörler ile kolaylıkla etkileşime girer. Gümüşe karşı bakteriyel (ve muhtemelen mantar) duyarlılık genetik olarak belirlenir ve hücre içi gümüş alım seviyeleri ve anahtar enzim sistemlerini geri dönüşümsüz olarak denatüre etme yeteneği ile ilgilidir. Gümüş insan vücudunda düşük toksisite sergiler ve soluma, yutma, deriye uygulama veya ürolojik veya hematojen yolla klinik maruziyet nedeniyle minimum risk beklenir. Gümüş preparatlarının (özellikle kolloidal gümüş) kronik olarak yutulması veya solunması, deride (argyria), gözde (argyrosis) ve diğer organlarda gümüş metal/gümüş sülfür parçacıklarının birikmesine neden olabilir. Bunlar yaşamı tehdit eden durumlar değildir, ancak kozmetik olarak istenmeyen durumlar ortaya çıkabilmektedir. Gümüş insan vücudunda emilir ve karaciğer ve böbrekler tarafından elimine edilecek bir protein kompleksi ile sistemik dolaşıma girer. Gümüş metabolizması, indüksiyon ve metalotiyoneinlere bağlanma ile modüle edilir. Bu kompleks, gümüşün hücrel toksisitesini azaltır ve doku onarımına katkıda bulunur (Lansdown, 2006).

Gümüş, etkili bir antimikrobiyal olarak uzun bir kullanım geçmişine sahiptir ve cihaz uygulamaları için çok sayıda formülasyonda çalışabilir; ayrıca belirli konsantrasyonlarda insan hücrelerine hiçbir toksik etki göstermez (Sun et al., 2015). Gümüş nanopartiküller (Şekil 2.4), polimerik nanokompozitlerde antimikrobiyal ajan olarak en çok kullanılan metal partiküllerdir (Muñoz-Bonilla et al., 2013). Çağlardan beri gümüş yanıkların tedavisinde kullanılmaktadır. M.Ö.1000 yılında gümüş suyu içilebilir hale getirmek için kullanılmıştır. 1700'de gümüş nitrat, zührevi hastalıkların, tükürük bezlerinden kaynaklanan fistüllerin, kemik ve perianal apselerin tedavisinde kullanılmıştır. 19. yüzyılda granülasyon dokuları, yaraların iyileşmesinin son safhasını sağlamak ve yaraların yüzeyinde kabuk oluşumunu desteklemek için gümüş nitrat kullanılarak çıkarılmıştır. Taze yanıkları tedavi etmek için değişen konsantrasyonlarda gümüş nitrat kullanılmıştır. 1881'de Carl S.F. Crede, gümüş nitrat göz damlası kullanarak optalmia neonatorumu iyileştirmiştir. Crede'in oğlu B. Crede, deri aşılama için gümüş emdirilmiş sargılar tasarlamıştır. 1940'larda penisilinin piyasaya sürülmesinden sonra bakteriyel enfeksiyonların tedavisi için gümüş kullanımı en

aza indirilmiştir. 1960'larda Moyer yanıkların tedavisi için %0,5 gümüş nitrat kullanımını tanıttığında gümüş yeniden önem kazanmıştır. Bu solüsyonun epidermal proliferasyona müdahale etmediğini ve *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* ve *Escherichia coli*'ye karşı antibakteriyel özelliğe sahip olduğunu öne sürmüştür. 1968'de gümüş nitrat, sülfonamid ile birleştirilmiş ve geniş spektrumlu bir antibakteriyel madde olarak görev yapan ve yanıkların tedavisinde kullanılan gümüş sülfadazin kremi oluşturulmuştur. Gümüş sülfadazin, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* ve *Escherichia coli* gibi bakterilere karşı etkilidir. Ayrıca bazı antifungal ve antiviral aktivitelere de sahiptir. Son zamanlarda, antibiyotiğe dirençli bakterilerin ortaya çıkması ve antibiyotik kullanımının sınırlandırılmasından ötürü, klinisyenler değişen seviyelerde gümüş içeren gümüş yara örtülerine geri dönmüştür. Gümüş, kateterler, kanüller gibi tıbbi cihazlarda yararlı antimikrobiyal özellikleri nedeniyle topikal tedavi için önemli bir kaynak olarak bilinir (Rai et al., 2009). Gümüş, bakteri hücrelerinin birçok bileşeni için inhibe edicidir. Bakteri hücre duvarına hasar verir, membranlardan geçerek hücrede büyük yapısal değişikliklere, taşıma ve solunum sitokromları gibi enzim sistemlerinin tıkanmasına, proteinlerin değişmesine ve transkripsiyon ve bölünmeyi önleyen mikrobiyal deoksiribonükleik asit ve ribonükleik asidin bağlanmasına yol açar (Dakal et al., 2016). Gümüş katyonların güçlü antibakteriyel özelliği nedeniyle, vasküler, idrar ve peritoneal kateterler, vasküler greftler, protez kalp kapağı dikiş halkaları, cerrahi dikişler ve kırık tespit cihazları gibi çeşitli tıbbi cihazlara dahil edilmiştir. Gümüşün, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* ve *Staphylococcus epidermidis* dahil olmak üzere implant bölgelerinde var olduğu bilinen çeşitli patojenlere karşı etkili olduğu bulunmuştur (Sun et al., 2015).

Damm et al. (2007) tarafından yapılan çalışmada PA6/gümüş asetat karışımının eriyik halde işleme sırasında gümüş iyonlarının termal indirgenmesiyle poliamid 6'da (PA6) gümüş nanoparçacıkları üretilmiştir. Ağırlıkça %2 nanogümüş ile karışmış PA6'dan gümüş iyon salınımının, en az 100 gün boyunca sıfıncı dereceden reaksiyon kinetiğine uyduğu bulunmuştur. PA6/Gümüş nanokompozitinin *Escherichia coli*'ye karşı aktif olduğu, saf PA6'nın ise herhangi bir antimikrobiyal etkinlik göstermediği gözlenmiştir. Ağırlıkça %2

gümüş içeren bir nanokompozitin 100 gün boyunca suya daldırılmasının, *Escherichia coli*'ye karşı antimikrobiyal etkinliğini azaltmadığı gösterilmiştir. Bu nedenle, ağırlıkça %2 nanogümüş içeren PA6'nın, uzun süreli uygulamalar için etkili bir antimikrobiyal malzeme olduğu belirlenmiştir.

Jiang et al. (2019) yapmış olduğu çalışmada, akımsız kaplama yöntemi kullanarak gümüş nanoparçacık işlevli poliamid 6 (PA6) lifleri hazırlanmıştır. PA6 fiberlerinin yüzeyi, fiber ve gümüş nanopartiküller arasındaki bağlanma kuvvetini arttırmak için akımsız kaplamadan önce dopamin/CuSO₄/H₂O₂ sisteminden yararlanılarak modifiye edilmiştir. Kaplamasız liflerle karşılaştırıldığında, gümüş kaplı PA6 lifleri, hem *Escherichia coli* hem de *Staphylococcus aureus*'a karşı sırasıyla %99,9 ve %100 antimikrobiyal aktivite sergilemiştir.

Zille et al. (2015) tarafından yapılan çalışmanın amacı, gümüş nanopartiküller (AgNP) ve kaplanmış plazma ile ön işleme tabi tutulmuş poliamid 6,6 (PA66) kumaşların yüzey özelliklerini, antimikrobiyal aktiviteyi, yaşlanma etkisini ve hastane üretimi için uygun antibakteriyel özellikler sergileyen en uygun nanogümüş boyutunu belirlemektir. Plazma ön işlemi, AgNP'ler ile lifler üzerinde oluşan oksijen türleri arasında hem iyonik hem de kovalent etkileşimleri desteklemiş ve sonuç olarak Gram-negatif *Escherichia coli* ve Gram-pozitif *Staphylococcus aureus* bakterilerine karşı daha hızlı ve dayanıklı antimikrobiyal etkiler gösteren daha küçük çaplı AgNP'lerin birikimi sağlamıştır. Genel olarak, sonuçlar, daha yüksek toksik etki ile ilişkili olan AgNP'lerin boyutunu azaltmak yerine, daha düşük konsantrasyonlarda bile daha büyük NP'ler (40–60 nm) ile benzer uzun vadeli etkilerin elde edilebileceğini göstermişlerdir. 30 nm'den büyük AgNP'lerin antimikrobiyal etkinliği, AgNP'lerin boyutu ve sayısı tarafından değil, zamanla Ag⁺ salınımı tarafından yönetildiğinden, bu parametre, plazma ile işlenmiş yüzeyler üzerinde etkili antimikrobiyal kaplamaların geliştirilmesi için çok önemlidir ve klinik ortamlarda kullanılan giysilerin güvenliği ve dayanıklılığına katkıda bulunmuştur.

Radheshkumar and Münstedt (2005) polipropilen/gümüş kompozitleri, antimikrobiyal etkinlik için uygun bir koşul olan gümüş iyonu salma deneylerine

tabi tutulmuşlardır. Gümüş tozu içeren polipropilen, başlıca antimikrobiyal dolgu maddesi olarak kabul edilmiştir. Ayrıca gümüş bazlı diğer ticari antimikrobiyallerin etkinlikleri de incelenmiştir. Gümüş iyonu salma deneyleri ile antimikrobiyal etkinlik arasında doğru orantı olduğu bulunmuştur. Temelde gümüş tozu içeren polipropilenden üretilen multifilament iplikler, mükemmel uzun vadeli Ag⁺ salma özellikleri göstermektedir.

Sondi and Salopek-Sondi (2004) çalışmasında gümüş nanopartiküllerin *E. coli*'ye karşı antimikrobiyal aktivitesini gram negatif bakteriler bir örnek olarak araştırmışlardır. Bakteriyolojik testler, katı agar plakaları üzerinde Luria-Bertani (LB) ortamında ve farklı konsantrasyonlarda nano boyutlu gümüş partikülleri ile takviye edilmiş sıvı sistemlerde gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak gümüş nanopartiküllerin *E.coli*'ye karşı mükemmel antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur.

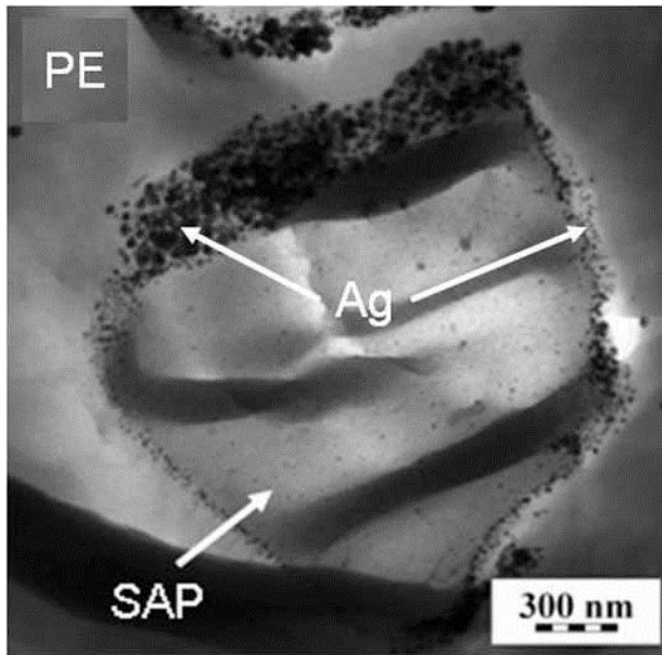
Damm et al. (2008) tarafından yapılan bir çalışmada Poliamid 6/gümüş nano ve mikrokompozitlerin *Escherichia coli*'ye karşı antimikrobiyal etkinliği, dolgu içeriğinin bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Ağırlıkça %0.06 gümüş nanoparçacıklarla doldurulmuş Poliamid 6, bakterileri 24 saat içinde tamamen yok edebilir. Ağırlıkça %1,9 gümüş içeren poliamid 6/gümüş-mikrokompozit bakterilerin sadece yaklaşık %80'ini öldürdüğü bulunmuştur. Nanokompozit malzemelerin çok daha yüksek antimikrobiyal etkinliğinin nedenini bulmak için gümüş iyon salma testleri yapılmıştır. Gümüş iyonu salım hızı ile *E. coli*'ye karşı antimikrobiyal etkinlik arasında bir orantı bulunmuştur.

Erem et al. (2013) tarafından yapılan çalışmada, gümüş (Ag) nanoparçacık (NP) yüklü poliamid nanokompozitinin hazırlanma yöntemi ve özellikleri ile *Klebsiella pneumonia* ve *Staphylococcus aureus*'a karşı antimikrobiyal aktivitesi araştırılmıştır. Eriyik interkalasyon yöntemi, 0; 1; 3; %5 (ağırlık) Ag içeren PA6 nanokompozit fiber hazırlanmasında kullanılmıştır. PA6/Ag nanokompozit lifleri, nanopartikül içeriğinin artmasıyla artan antimikrobiyal etkinlik göstermiştir.

Sommtisch et al., (2016) yaptığı çalışmada, antibakteriyel özelliklere sahip gümüş nanokompozitlerin üretilmesi için gümüş nanofilmler polipropilen (PP)

substratlar üzerinde radyo frekansı (RF) püskürtme ile kaplanmıştır. Sonuç olarak, PP kaplı substratlar, nanoparçacık üretmeye gerek kalmadan tek bir adımda nanokompozit üretmek için küçük ölçekli bir polimer karıştırıcıya eklenmiştir. Antibakteriyel aktivite, ISO 22196'ya göre, *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus* bakterileri kullanılarak test edilmiş ve sonuç olarak antibakteriyel aktivite sağladığı tespit edilmiştir.

Thokala et al. (2018) yapmış olduğu çalışmada, ticari olarak temin edilebilen elementel (Biogate) ve iyonik (Ultrafresh 16) gümüş katkı maddeleri, bir sıkıştırma presi kullanılarak bir Polyamid 11 (PA 11) matrisine dahil etmiştir. Bu polimer kompozitler, antimikrobiyal ve iyon salma özellikleri bakımından karşılaştırıldığında element halindeki gümüş kompozitlerin antimikrobiyal özelliklerini uzun süre koruduğu ve 84 gün boyunca aktif olarak gümüş iyonları saldığı gözlemlenmiştir; iyonik gümüş kompozitler ise 56 gün sonra iyon salma aktivitelerini ve dolayısıyla antibakteriyel aktivitelerini kaybetmiştir. ISO 22196 test standardına göre test edildiğinde, 24 saat içinde iyonik gümüş için 3.87 ve element halde gümüş için 2.41'lik bakteriyel log azaltma birimleri belirlenmiştir; sonuç olarak iyonik gümüşün kısa vadeli uygulamalar için element halindeki gümüşten daha verimli olduğu bulunmuştur.



Şekil 2.4. Polietilen üzerindeki Gümüş nanopartikülleri (Stara et al., 2011).

2.2.2.2 Bor

Bor, periyodik cetvelin üçüncü grubunda yer alan metal ile ametal arası yarı iletken özelliklere sahip bir elementtir (Tablo 2.3). Bor, dünya üzerinde yaygın olarak bulunan bir elementtir. *B* simgesi ile gösterilir. Normal koşullarda elektriksel iletkenliği $1.5 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ olup yarı iletken olarak sınıflandırılmaktadır. Doğada serbest halde bulunmaz. Borun oksijen ile bağlanmasından oluşan doğal halde bulunan bileşiğe B_2O_3 borat adı verilir (Aguş, 2019). Doğada çeşitli metal ve ametal elementlerle yaptığı bileşiklerle yaklaşık olarak 230 çeşit bor minerali bulunmaktadır (Yiğitbaşıoğlu, 2004). Bor, silisyum ve kalsiyum elementlerine en çok benzeyen ve oksijen ile bağ yapma kabiliyeti yüksek olan bir elementtir (Uslu, 2019).

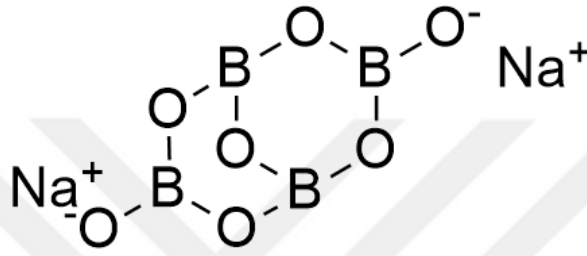
Tablo 2.3. Bor elementinin özellikleri (Uslu, 2019)

Atom yarıçapı	0.98
Atom ağırlığı	10.81 g/mol
Yoğunluk	2.34 g/cm ³
Sertlik	9.3 mohs
Elektronegatiflik	2.0
Kristal Yapısı	Hekzagonal
İyonlaşma enerjisi	191 kcal/g atom
Buharlaşma ısısı	128 kcal/g atom

Boraks (Tinkal)

Doğada genellikle saydam ve renksiz biçimde bulunur, ancak içerisindeki bazı maddeler nedeniyle sarı, pembe ve gri renklerde de bulunabilir. Açık ocaktan çıkarılan kolemanitin B_2O_3 içeriği %12–29 aralığındadır. Suyunu kaybettikten sonra kolaylıkla tinkalkonite dönüşebilen boraks, ülkemizde Eskişehir-Kırka civarlarında bulunmaktadır (Yiğitbaşıoğlu, 2004). Boraks, erimiş cam ara ürünlerine boraks pentahidrat formunda eklendiğinde ürünlerin viskozitesini, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını arttırır ve bu özelliklerinden dolayı ısı yalıtımı

için cam ürünlere dahil edilir. Ayrıca, tarımda verimliliği artırmak ve daha kaliteli ürünler elde etmek için kullanılmaktadır. İnşaat sektöründe ise ısı ve ses yalıtımı amaçlı sıva malzemesinde ve alev geciktirici olarak kullanılmaktadır (Uslu, 2019). Birçok deterjan, kozmetik ve emaye cilanın bileşenidir. Ayrıca biyokimyada tampon çözeltiler yapmak için, yangın geciktirici olarak, fiberglas için antifungal bileşik olarak, böcek ilacı olarak kullanılır (Seçkin and Köytepe, 2010). şekil 2.5'te boraksın kimyasal formülü, şekil 2.6'da boraks kristalleri gösterilmektedir.



şekil 2.5. Boraksın kimyasal formülü.

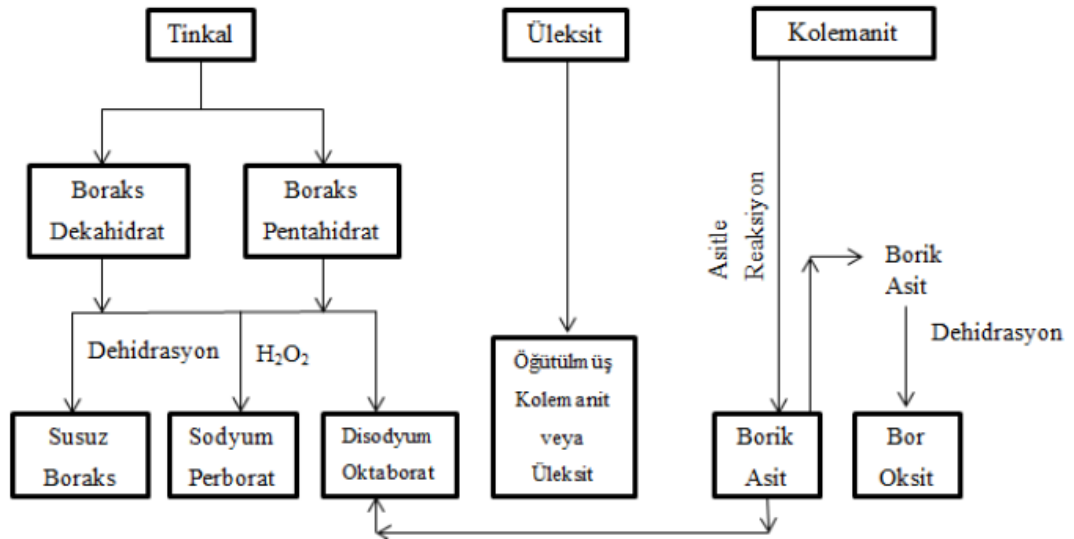


şekil 2.6. Boraks kristalleri (Yiğitbaşıoğlu, 2004).

Bor doğal ve yaygın olarak düşük konsantrasyonlarda bulunur. Dünya kabuğunun sadece %0,001'ini temsil eden bor, kayalarda ve topraklarda birçok yerde ve hemen hemen tüm doğal sulara ölçülebilir seviyelerde bulunur. Okyanus suları ortalama 4,6 ppm; tatlı su glleri ve nehirleri 0.1 ppm civarında bor içerir (Borokhov and Schubert, 2007). İtalya'nın Toskana bölgesindeki gayzerlerde 1771'de sassolit (H₃BO₃) bulunduğu anlaşılmıştır. Borik asidin ilk olarak retimi İtalya'da 1830'da endüstriyel anlamda boraks madenciliğinin ilk

örneği ise 1852'de Şili'de başlamıştır. 1864'te Kaliforniya'da ve daha sonra Nevada, Calico Dağları ve Kramer'de yatakların bulunmasından sonra ABD dünyanın bor ihtiyacını karşılayan ana ülke haline gelmiştir (Uslu, 2019). Borik asit (H_3BO_3) potasyum ile reaksiyona sokarak element halindeki borun izolasyonu, on dokuzuncu yüzyılın başlarında Fransız bilim adamları Joseph Louis Gay-Lussac, Louis Jacques Thenard ve ayrıca İngiliz bilim adamı Sir Humphrey Davy tarafından ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. (Sökmen ve Büyükkıncı, 2018)

Türkiye'de ilk bor işletmeciliği 1861 yılında başlamıştır. 1950'li yıllardan itibaren ise bor madenciliği alanında bazı dağınık ve küçük ölçekli Türk işletmeleri faaliyete başlamışlardır. Etibank bor tuzlarıyla ilgilenmeye başlamış, çeşitli zorluklara rağmen bor ürünleri üretip ihraç etmeye başlamıştır. 1950 yılında Bigadiç'e 1954'te Mustafa Kemal Paşa'da, 1956'da Emet'te kolemanit yatakları, yine aynı dönemlerde Kırka'da boraks yatakları bulunmuştur. Etibank ilk kez 1958 yılında Emet'te bor madeni işletmeciliğine başlamıştır. 1964 yılında ise Polonyalı bir şirket olan Polimax ile iş birliğine gidilerek Bandırma'da Boraks ve Asit Borik fabrikası kurulmuştur (Yenmez, 2009). Şekil 2.7'te gösterilen bor ürünlerinin kimyasal formülleri Tablo 2.4'de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Bor ürünlerinin üretim yöntemleri (Uslu, 2019).

Tablo 2.4. Bor ürünlerinin kimyasal formülleri (Uslu, 2019)

Borik Asit	H_3BO_3
Bor Oksit	B_2O_3
Boraks Pentahidrat (Etibor-48)	$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$
Boraks Dekahidrat	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$
Susuz Boraks	$Na_2B_4O_7$
Disodyum Oktaborat Tetrahidrat	$Na_2B_8O_{13} \cdot 4H_2O$

Türkiye’de ve Dünya’da Bor rezervleri

Dünyada en çok bor rezervleri Türkiye, Rusya ve ABD’de bulunmaktadır ve dünyadaki ticari bor rezervleri 4 ana bölgede toplanmıştır. Bu bölgeler; ABD’nin güneyinde bulunan Mojave Çölü, Güney Amerika’da bulunan And Kemer, Türkiye’de bulunan Güney-Orta Asya Kemer ve Doğu Rusya’dır. Türkiye’de bor rezervleri Eskişehir-Kırka, Balıkesir-Bigadiç, Bursa-Kestelek ve Kütahya-Emet’te bulunmaktadır. Türkiye’de rezerv açısından en zengin bor mineralleri tinkal ($Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10H_2O$) ve kolemanit ($2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$)’tir. Tinkal yatakları Eskişehir-Kırka’da, kolemanit yatakları ise Kütahya-Emet ve Balıkesir-Bigadiç civarında bulunmaktadır. Üleksit minerali ise Balıkesir-Bigadiç’te az miktarda da olsa bulunmaktadır. Ayrıca Bursa-Kestelek’te üleksit yan ürün olarak elde edilmektedir (Aguş, 2019). Eti Maden İşletmeleri 2007 yılı faaliyet raporuna göre Türkiye’de görünür ve muhtemel olarak 883. 000 milyon ton bor rezervi ile dünya bor rezervinin %67’sine sahip olduğunu belirtmiştir (Uslu, 2009). Tablo 2.5’te dünyadaki bor rezervleri gösterilmiştir.

Tablo 2.5. Ülke bazında bor rezervleri (Uslu, 2019)

Ülkeler	Toplam Rezerv (bin ton B ₂ O ₃)	Toplam Rezerv (% B ₂ O ₃)
Türkiye	955300	72,8
A.B.D.	80000	6,1
Kazakistan	100000	7,6
Çin	47000	3,6
Arjantin	9000	0,7
Bolivya	19000	1,4
Şili	41000	3,2
Peru	22000	1,7
Kazakistan	15000	1,2
Sırbistan	24000	1,7
Toplam	1312300	100

Borun antimikrobiyal özellikleri ile ilgili literatürde yer alan çalışmalar

Borik asit, yaklaşık bir asırdır hafif bir antiseptik özelliğiyle bilinmektedir. Godlee tarafından 1873 yılında karbolik aside eşlik eden bir ilaç olarak tanıtılmıştır. Borik asit ilk olarak bulunmasından bu yana, topikal uygulamalar (ilaçların deriye uygulanması) için klinik kullanımda geniş çapta kabul görmüştür. Fungistatik bir bileşik olarak, özellikle *Candida albicans* dışı enfeksiyonlarla kadın doğum ve jinekolojide maya enfeksiyonlarının tedavisinde başarıyla kullanılmıştır. Spesifik olmayan aktivitesi nedeniyle borik asit, otomikoz kulak enfeksiyonlarının tedavisinde en yaygın kullanılan topikal ajanlardan biridir. Borik asit ayrıca bakteriyolojik incelemeye giderken idrar örneklerini korumak için 20 yıldır kullanılmaktadır. Borik asit bakteriyolojik öncesi dönemden beri kullanılıyor olsa da antibiyotikler, sülfonamidler, kuaterner bileşikler ve diğerleri dahil olmak üzere daha yeni antibakteriyel ve antifungal ajanların piyasaya sürülmesi, borik asidi mikrobiyosit olarak etkisine çok az bilimsel ilgiyle bırakmıştır. Bu durumun bir sonucu olarak borik asidin in vitro antimikrobiyal aktivitesini değerlendiren laboratuvar çalışmaları sınırlı sayıdadır (Zhu, 2007).

Borokhov and Schubert, (2007) tarafından yapılan bir çalışmada bor türevlerinin in vitro antimikrobiyal özellikleri ile ilgili yeni ve daha önce yayınlanmış verileri incelemektedir. Çalışmada ayrıca bor bileşiklerinin biyostatik

ve biyosidal etki mekanizmalarının yanı sıra antimikrobiyal performanslarını etkileyen kritik faktörler de açıklanmıştır. Bor türevleri geniş spektrumlu antimikrobiyal aktivite sergiler. Gram-pozitif bakteriler, Gram-negatif bakterilerden daha az toleranslıdır ve borik aside daha duyarlıdır. 24 saat içinde, borik asidin Gram negatif bakteriler üzerindeki etkisi bakterisit değil bakteriyostatiktir. Borik asit, özellikle dezenfektan özellikleri ve uygulamaları sağlaması nedeniyle çok etkili bir antimikrobiyal ajan olarak adlandırılabilir. Bakteri, maya ve mantarlara karşı geniş spektrumlu aktivitesi nedeniyle birçok tıbbi ve endüstriyel uygulama için uygundur. Bor bileşiklerinin inhibisyon etki mekanizması nedeniyle, bakterisidal etkiler elde etmek için daha uzun temas süresi gerekir. Bu nedenle bor bileşikleri, koruyucu tip etkinlik testlerinde daha iyi performans gösterir (Zhu, 2007)

Fink and Uchman (2021) tarafından yapılan derlemede bor küme bileşiklerinin antimikrobiyal etkileri üzerinde yapılan çalışmalar derlenmiştir. Bor küme bileşikleri, zengin bir molekül ailesi oluşturma kabiliyetine rağmen, kimyasal bileşimleri ve yapıları organik bileşiklerden çok farklı olan inorganik bileşiklerdir. Bor küme bileşikleri, 3-merkez-2-elektron ($3c2e$) bağları olan 3 boyutlu, aromatik bileşiklerdir (örneğin, B–B–B ve B–B–C). Canlı organizmalarda bulunmazlar, bu da bor küme bileşiklerini metabolize edebilen enzimatik sistemlerin eksikliğini ve yüksek biyolojik kararlılıklarını açıklamaktadır. Ek olarak, bor küme bileşikleri ve organik bileşikler, lipid membranlar ve proteinler gibi biyolojik sistemlerin bileşenleri ile farklı mekanizmalar yoluyla etkileşime girerler. Sonuç olarak, bor küme bileşiklerinin türevleri, standart ve çoklu ilaca dirençli patojen suşlarına karşı aynı etkinliği gösterirler. Ayrıca, anti-biyofilm aktivitesi gösterirler ve ilaç direncini tetiklemeye daha az eğilimlidirler. Sonuç olarak, bor küme bileşikleri, türevleri umut verici antimikrobiyal aktivite ve patojen direncinin hem genetik hem de fenotipik mekanizmalarına karşı düşük duyarlılık gösterdiğinden, antimikrobiyal tedavide yeni kimyasal lider olma potansiyeline sahiptir.

El-Batal et al., (2019) tarafından yapılan çalışmada, gama ışınları, stabilize edici bir ajan olarak PVP polimeri kullanılarak gümüş bor nanoparçacıklarının (AgB NP'ler) çevre dostu sentezini indüklemiştir. AgB NP'lerin antimikrobiyal ve

antibiyofilm aktiviteleri, idrar yolu enfeksiyonuna (İYE) neden olan çoklu ilaca dirençli mikroplara karşı incelenmiştir. AgB NP'leri, *Candida albicans*'a ve ardından *Escherichia coli* ve *Staphylococcus*'a karşı büyük bir etkinlik sergilemiştir. Ayrıca AgB NP'leri *S. aureus*, *E. coli* ve *C. albicans*'a karşı sırasıyla %87,0, %85,3 ve %69,4 oranında biyofilm inhibisyonu sağlamıştır.

Arunachalam et al. (2020) tarafından yapılan çalışmada gümüş ve çinko içeren kalsiyum boratlar hazırlanmış ve antibakteriyel aktiviteleri açısından değerlendirilmiştir. Numuneler, XRD tekniği kullanılarak faz saflığı, FTIR kullanılarak kimyasal bağların doğası ve SEM görüntüleri kullanılarak morfoloji açısından karakterize edilmiştir. Örneklerin antibakteriyel etkinliği, makrodilüsyon broth yöntemi kullanılarak *E. coli* ve *S. aureus* suşlarına karşı incelenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının ve oluşan fazların etkisinin antibakteriyel aktivite ile ilişkili olduğu kanıtlanmıştır. 800 °C'de kalsine edilmiş suda çözünmeyen gümüş ve çinko katkılı kalsiyum boratlar için MIC ve MBC 2 mg/mL olarak değerlendirilmiştir.

Aguş et al. (2019) yapmış olduğu çalışmada nanoboyutlu gümüş (Ag) borat partikülleri, antibakteriyel seramik uygulamaları için kolay ve kontrollü koşullar altında sentezlenmiştir. Elde edilen toz malzemeler, kristallik, parçacık boyutu, morfoloji ve yüzey özelliklerinin tespiti için kapsamlı bir şekilde karakterize edilmiştir. Katkısız sırlı seramikler *E. coli* bakterileri üzerinde %5 antibakteriyel etki gösterirken *S. aureus* bakterilerine karşı antibakteriyel etki göstermemiştir. Bu sonuçlar bize katkısız sırlı antibakteriyel etkisinin olmadığını göstermektedir. Gümüş borat bileşiği içeren sırlı seramiğin hem *E. coli* hem de *S. aureus* bakterilerine karşı antibakteriyel etkiye sahip olduğu sonucuna varılmıştır. %1 gümüş borat katkılı sırlı *S. aureus* bakterisine karşı %99,3 antibakteriyel etki gösterirken, aynı numune *E. coli* bakterisine karşı %100 antibakteriyel etki göstermiştir.

Akbar et al. (2017) makalesinde, nanobor partikülleri, bakteriyel aktivite üzerindeki etkilerini incelemek için tekstil yüzeylerine uygulanmadan önce ve sonra partikül boyutu, şekli, stabilitesi ve yüzey yükü açısından karakterize edilmiştir. Bor nanoparçacıklarının, antibakteriyel etkiyi başlatmak için herhangi

bir uyarı gerektirmeden hem Gram negatif hem de pozitif türlerin bakteri üremesini engellemede etkili olduğu gözlemlenmiştir. Serbest bor nanoparçacıklarının antibakteriyel işlevsellik değerlendirmesine ek olarak, nanobor kaplı tekstiller de karakterize edilmiş ve farklı türlere karşı değişken bir antimikrobiyal tepki ile tekstillerin ıslanabilirliğini ve yüzey yükünü değiştirdiği belirlenmiştir. Sonuç olarak, harici uyarı olmadan işlev görebilen yeni bir antibakteriyel ajan olarak saf nanoborun kullanımı önerilmiştir.

Yıldırım vd. (2020) tarafından yapılan çalışmada, borik asitin *Penicillium expansum*'a karşı etkinliği hem *in vitro* hem de *in vivo* koşullarda değerlendirilmiştir. *In vitro*'da, borik asitin %0,125 konsantrasyonu *P. expansum*'un misel gelişmesini, spor germinasyonu sırasıyla %68,88, %74,00 ve %85,50 oranında azaltmış, daha yüksek konsantrasyonlar (%0,25, %0,50, %1 ve %2)'ı ise tamamen engellemiştir. *In vivo* denemelerde, borik asidin %0,25 konsantrasyonu hariç, diğer tüm konsantrasyonlar (%0.50, %1 ve %2)'ı hem koruyucu hem de tedavi edici etki göstermişler ve bu konsantrasyonlar maviküfün hastalık şiddetini patojen ile inokule edilmiş kontrole kıyasla önemli ölçüde azaltmıştır.

Sağlam vd. (2013) tarafından yapılan derlemede bor bileşiklerinin bakteriostatik, bakterisidal, fungistatik, fungisidal ve antiviral etkilerinin olduğu belirtilmiştir. Borun, antibakteriyel özelliği, kemik metabolizması ve immün tepki üzerine bilinen etkileri periodontoloji ile uğraşan araştırmacıların da ilgisini çekmiştir. Yakın zamanda bor içerikli ajanların periodontolojide kullanılacağı düşünülmektedir.

Dede vd. (2020) yaptığı derlemede bor ve hidroksiapatitin implant ilişkili enfeksiyonlara karşı uygulandığı çalışmalar özetlenmiştir. Antibakteriyel özellikli borun, osteokondüktif özellikte olan nanometre boyutundaki hidroksiapatit kristalleriyle beraber implant üretim aşamalarında kullanılması sayesinde implant ilişkili enfeksiyonların hedeflenebileceği ve önüne geçilebileceği düşünülmüştür.

Talodthaisong et al. (2020) tarafından yapılan çalışmada antibakteriyel ajanlar içeren biyomateryal bazlı hidrojeller, biyomedikal cihaz arızalarına ve

enfeksiyonların önlenmesine sürdürülebilir çözümler sağlayabildiği tespit edilmiştir. Burada, boraks ile çapraz bağlı ve gümüş nanoparçacıklarla yüklü, enjekte edilebilir, hızlı kendi kendini iyileştiren ve hem Gram pozitif hem de Gram negatif bakterilere karşı antibakteriyel özellikler gösteren guar zımkı hidrojelleri rapor edilmiştir. Hidrojeller, kızılötesi spektroskopi, termogravimetrik analiz, taramalı elektron mikroskobu ve reolojik ölçümler ile tamamen karakterize edilmiştir. Burada hedef, boraks içeriğini en aza indirmek, böylece jellerin toksisitesini büyük ölçüde azaltırken, uygun viskoelastik özelliklerini korumaktır. Düşük boraks içerikli hidrojeller, kurkumin ile stabilize edilmiş gümüş nanoparçacıklarla birleştirildiğinde, hidrojeller *Escherichia coli* (E. coli), *Pseudomonas aeruginosa* (P. aeruginosa) ve *Staphylococcus aureus*'a (S. aureus) karşı antibakteriyel aktivite göstermiştir.

De Queiroz et al. (2006) tarafından yapılan çalışmada poligliserol (PGL) ve O-karboksimetillenmiş kitosan bazlı dendritik yapılar sentezlenmiş, borik asit ile reaksiyondan sonra antimikrobiyal karakter kazanmıştır. Bu polimerin S. aureus ve P. aeruginosa'ya karşı antibakteriyel çalışmaları, inhibisyon zonu çapının ölçülmesiyle, borik asit ile karşılaştırıldığında neredeyse iki kat önemli bir aktivite göstermiştir. Ek olarak, elüsyon testi ile Çin hamsteri yumurtalık hücrelerine karşı sitotoksitesi değerlendirildiğinde bu dendritik polimerlerin, kontrollerden (sitotoksik olmayan ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen ve sitotoksik fenol) daha düşük sitotoksite gösterdiği kanıtlanmıştır. Bu da malzemenin biyouyumluluğunu göstermektedir. Ayrıca in vivo davranış, dendritik polimer membranlarla tedavi edilen yaraların iyileşme sürecinin analizi için dişi Wistar sıçanlarında test edilmiş, tüm polimerlerin yaralanmaları iyileştirebilir ve ayrıca kolajen liflerini yeniden üretebilir olduğu gösterilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Malzemeler

PA6 bazlı kompozit malzemeleri üretmek için tekli ve/veya hibrit antimikrobiyal dolgu maddeleri olarak gümüş (Ag) ve boraks ($\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Kompozit için ana matris bileşeni olarak Poliamid 6 (Polyamide 6 -PA6 **Radilon**® S, Radici Group, Italy) kullanılmıştır.

3.2 Kompozitlerin Hazırlanması

Ag ve boraks katkılı PA6 kompozitleri, birlikte dönen çift vidalı ekstrüder (Leistritz 27 MAXX) (Şekil 3.1) kullanılarak hazırlanmıştır. Karıştırma, Leistritz ZSE27 birlikte dönen çift vidalı bir ekstrüderde (çap 27 mm, $L/D = 48$) 260 °C'lik bir kovan sıcaklığı ve 500 rpm'lik bir vida hızı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kompozit granüller 2 saat 80 °C'de kurutulmuştur. Ekstrüzyon sürecinden elde edilen peletler kullanılarak Bole enjeksiyonlu kalıplama makinesinde test numuneleri hazırlanmıştır. Enjeksiyon kalıplama makinesi 305–320 °C kovan sıcaklığında, 130 °C kalıp sıcaklığında, 125–140 bar enjeksiyon basıncında ve 35 bar tutma basıncında kullanılmıştır (Altay et al., 2019).



(<https://www.directindustry.com/prod/leistritz-extrusionstechnik-gmbh/product-96283-1727572.html>)

Şekil 3.1. Leistritz 27 MAXX çift vidalı ekstruder.

3.3 Yoğunluk

PA6 ve kompozitlerinin yoğunlukları, ISO1183 standardına göre çalışan bir yoğunlukölçer olan MD-200S kullanılarak ölçülmüştür (Anon., 2019).

3.4 Termogravimetrik Analiz

PA6 ve kompozitlerinin ısı kararlılıkları, TGA Q50 (TA Instruments Inc.) kullanarak termogravimetrik analiz (TGA) ile ölçülmüştür. Analizler, nitrojen atmosferi altında 30 °C–600 °C aralığında 10 °C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir (Altay et al., 2019).

3.5 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi

Isıl özelliklerin belirlenmesi için (DSC) Q20 (TA Instruments Inc.) kullanılarak diferansiyel tarama kalorimetri analizi uygulamasıyla araştırılmıştır. Analizler, nitrojen atmosferi altında 50–200 °C aralığında 10 °C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

İlk ısıtma ve soğutma işlemlerinde sırasıyla erime sıcaklığı (T_m) ve kristalleşme sıcaklığı (T_c) için en yüksek sıcaklıklar olarak belirlenmiştir. Erime entalpisi (ΔH_m) ve kristalleşme entalpisi (ΔH_c), ısıtma ve soğutma proseslerinde sırasıyla endotermik ve ekzotermik alanlardan hesaplanmıştır. Numunelerin kristalliliği (X_c) şu şekilde hesaplanmıştır:

$$\text{Kristalleşme yüzdesi: } X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{(1-w)\Delta H_{0m}} \times 100 \quad (1)$$

Burada; w, katkı maddelerinin ağırlık fraksiyonudur ve ΔH_{0m} , PA6'nın (230 J/g) %100 kristal formunun erime entalpi değeridir (Milot et al., 2015; Altay et al., 2019)

3.6 Çekme Testi

PA6 ve kompozitlerinin çekme özelliklerinin ölçümleri, video ekstansometre sistemi (Shimadzu Non-contact Video Extensometer DVE-101/201) ve 5 yük hücresi olan bir Shimadzu Autograph AG-IS Serisi evrensel test makinesi kullanılarak ISO 527' (Anon 2019b) ye göre 2 mm/dak hızında gerçekleştirilmiştir. Çekme mukavemeti ile elastisite modülü için beş testin ortalama değeri kaydedilmiştir (Altay et al., 2019).

3.7 Eğilme Testi

PA6 ve kompozitlerinin eğilme özelliklerini karakterize etmek için üç noktalı eğilme testleri yapılmıştır. Testler, ISO 178 (Anon 2019c) standardına göre 2 mm/dak sabit hızında ve 64 mm açıklık uzunluğunda gerçekleştirilmiştir. Eğilme mukavemeti ve modülü için her numune için beş test gerçekleştirilmiştir (Altay et al., 2019).

3.8 Darbe Dayanımı Testi

PA6 esaslı kompozitlerin çentikli ve çentiksiz İzod darbe dayanımı değerleri ISO 180 standardına (Anon, 2019a) göre yapılmıştır. Darbe dayanımı ölçümünde her numune için üçer test yapılmıştır (Altay et al., 2019).

3.9 SEM Analizi

Elde edilen numuneler Ege Üniversitesi MATAL merkezi laboratuvarında SEM analizine tabi tutulmuştur. Örnekler, Leica EM ACE600 model yüksek vakumlu püskürtme kaplayıcı (Wetzlar, Almanya) kullanılarak 5 nm Au-Pd ile kaplandıktan sonra ve ikincil elektron dedektörü ile donatılmış Thermo Fischer Scientific Apreo S LoVac modeli (Oregon, ABD) ile görüntüler alınmıştır.

3.10 Antimikrobiyal Test

3.10.1 Antimikrobiyal malzemelerin test yöntemleri

Bir antimikrobiyal malzeme için in vitro testin beş genel kategorisi vardır; (1) agar inhibisyon bölgesi testleri, (2) süspansiyon testleri, (3) yapışma testleri, (4) biyofilm testleri (5) yüksek yüzey alanı/hacim oranı testleri. Bu testler, değerlendirmeyi amaçladıkları etki mekanizmasına göre farklılık göstermektedir. Birçok test yöntemi, ISO (Uluslararası Standartlar Organizasyonu), BS (İngiliz Standartları), IBRG (Uluslararası Biyolojik Bozulma Araştırma Grubu) ve ASTM (Amerikan Test ve Malzemeler Derneği) gibi birkaç farklı test yöntemi geliştirme kuruluşu tarafından oluşturulur ve tanımlanır.

3.10.1.1 Agar Zonu inhibisyon yöntemleri

Mevcut standartlaştırılmış iki yöntemin bulunduğu inhibisyon bölgelerini kullanan yöntemler, nispeten hızlı ve basittir, ancak yalnızca kalıcı ıslak koşullar altında herhangi bir antimikrobiyal etkinin bulunup bulunmadığının bir göstergesini sağlayabilir. İlki, ISO 20645:2004, antimikrobiyal malzemenin aşılınmış bir besin agar plakasının üzerine yerleştirildiği, test edilen bakterilerin gereksinimlerine bağlı olarak belirli bir süre boyunca gerekli sıcaklıkta inkübe edildiği bir disk difüzyon yöntemine dayanmaktadır (örneğin, E. coli için 37 °C'de 24 saat). İkincisi, AATCC 30 (bakteri yerine mantarları değerlendirir), katı bir agar ortamına bir spor süspansiyonu yerleştirir ve antimikrobiyal malzeme ile kaplanır, yerleştirmeden sonra antimikrobiyal malzemenin üstünde sporlarla aşılama da gerçekleşir, petri kabı daha sonra kapatılır nem ve etkinlik değerlendirmesini korumak için mantarların makroskopik veya mikroskopik görünürlüğü esas alınır. Ek olarak, aktif madde AMM'den salınmazsa, aktivitenin ölçülmesi olası değildir, bu da AMM'lerin bir alt kümesine uygulanabilirliği sınırlandırır. Ayrıca, test mikroorganizmalarının yaşama kabiliyeti, hiçbir antimikrobiyal etki göstermese bile materyalin doğrudan üstüne yerleştirilmesiyle tehlikeye girebilir. Bununla birlikte, bu test yöntemlerinden sağlanan sonuçlar, bir malzemenin en azından bir miktar antimikrobiyal aktiviteye sahip olup olmadığının belirlenmesine yönelik hızlı ve basit bir yaklaşıma izin verebilir; bu,

ürün geliştirmenin ilk aşamalarında gerekli olan tek şey olabilir. Ek olarak, bu yöntemler onaylandıktan sonra bir AMM'nin üretimi sırasında güvenilir bir kalite kontrol adımı olarak kullanılabilir (Cunliffe et al., 2021).

3.10.1.2 Süspansiyon yöntemleri

Süspansiyon yöntemleri, bakterileri antimikrobiyal yüzey içeren sıvı bir ortamda aşılamaya ve kuluçkaya yatırmaya ve ardından bu sıvıdan bir kısım alarak ve bunu kullanarak bir seyreltme plakası sayımı gerçekleştirerek kalan canlı koloni sayılarını belirlemeye odaklanır. Bu, antimikrobiyal salım özellikleri sergileyen malzemelerin değeriendirilmesine izin verir. Ancak inokulum doğrudan malzeme üzerine yerleştirilmediğinden sadece antimikrobiyal salan yüzeyler test edilebilir. Mevcut iki standartlaştırılmış yöntem vardır. Birincisi, ASTM E2149-13a, bakteri aşılamanın ardından materyalin ortama (kullanılan bakteri için en uygun olan) daldırılmasını gerektirir, ardından AMM'nin bakterilerle daha fazla temasını sağlamak için çalkalama sırasında inkübasyondan sonra, CFU sayımı belirlenen. Bu yöntem, bu yöntem biraz tartışmalı olsa da, hücrelerin QAC 'kuyrukları' ile temas etmesine neden olmak için yeterli güçle süspansiyonu çalkalayarak silan QAC'lerin etkinliğini belirlemek amacıyla geliştirilmiştir. Bu yöntemde ayrıca, biyofilm oluşumunu önlemek ve standart için gerekli olan yoğun ajitasyondan kaynaklanan komplikasyonları önlemek için tüm süspansiyon kabının antimikrobiyal ile muamele edildiği bir modifikeyon geliştirilmiştir. İkincisi, JIS L 1902 (ve ayrıca ISO 20743 kapsamındaki absorpsiyon yöntemi), uygun ortamın belirli bir hacmini emen gözenekli bir malzemenin inkübasyonunu açıklar, bakteriler daha sonra 20 mL nötrale edici seyreltici içinde bir mide kullanılarak gözenekli malzemedan ayrılır ve CFU'lar elde edilen süspansiyonda belirlenir. Bir antimikrobiyal aktif maddenin sıvı ortama sızdığı (daha sonra seyreltilecek ve agar üzerine kaplanacak) bu süspansiyon yöntemlerinin her ikisinin de kullanıldığı yöntemler için, seyreltme sırasında sürekli antimikrobiyal etkinin oluşmamasını sağlamak için nötrale edici bir çözelti gereklidir ve kuluçka aşamalarını belirleyen CFU (kullanılan bakteri suşu için en uygun sıcaklıkta 24 saat). Bu yöntemler, teması öldüren malzemeleri değeriendirmediğinden, bu tür malzemelerin bazı son kullanım

koşullarında, örneğin bir dokunmatik yüzey olarak kullanılmasının etkinliğini değerlendirmek mümkün değildir (Cunliffe et al., 2021).

3.10.1.3 Adezyon yöntemleri

Bu testler, bir antimikrobiyal malzemeye yapışabilen bakteri sayısını ölçmeye odaklanır. Bu test biçimine yönelik iki yaklaşım vardır. Birincisi, test yüzeyinin bakteri ile aşılmasını ve 1 ila 4 saat inkübe edilmesini gerektirir. Yapışmayan bakteriler çıkarılır ve hücrelerin bağlı olduğu yüzey sıvı bir ortama eklenir veya yüzeyin üstüne bir agar levhası yerleştirilir ve inkübe edilir (CFU'ları saymak için) veya mikroorganizmalar boyanabilir (örneğin canlı-ölü boyama) birim alan başına hücreleri belirlemek için. İkinci yöntem, antimikrobiyal malzemeyi içeren bir oda içinden bir bakteri süspansiyonu akışını belirtir, daha sonra, yapışan hücrelerin hayatta kalma durumunu belirlemek için yüzeye bağlı hücreler üzerinde canlı ölü boyama yapılır. Alternatif olarak, hücreler malzemenin yüzeyinden ayrılır ve elde edilen süspansiyonun CFU'larının sayısının hesaplanabilmesi için yeniden süspanse edilir. Son olarak, belirli bir süre için bir AMM aşılama, ardından durulamayı ve bir soya ortamına yerleştirmeyi içeren bir çoğalma tahlili kullanılabilir. AMM'nin etkinliği, AMM'ye bağlı hayatta kalan bakteriler tarafından üretilen klonal karşılıkların sayısı ile belirlenir, bir kontrolü AMM ile karşılaştırmak için bir büyüme eğrisi oluşturmak için gerçek zamanlı spektrofotometre okumaları esastır. Her iki yöntemde de sonikasyon yoluyla bile (seyreltinin ısınmasına neden olabilen) bakterilerin ayrılmasının ne kadar etkili bir şekilde gerçekleştiğinden kaynaklanan sorunlar vardır, çünkü bu aynı zamanda organizmaların yaşama kabiliyetini ve ortamdaki büyümelerini de azaltabilir (Cunliffe et al., 2021).

3.10.1.4 Biyofilm yöntemleri

Biyofilm, bir yüzeyle ilişkili olan ve genellikle bir polisakkarit malzeme matrisi içine yerleştirilmiş bir mikroorganizma topluluğudur. Mikroorganizmaların dünya üzerinde aldığı en yaygın formlardan biridir ve belirli yapay ortamlarda oluştuklarında önemli sorunlara neden olabilirler. Sağlık, endüstri ve çevresel etkilerinden dolayı, AMM'leri kullanarak bir biyofilmi yok

etme veya oluşmasını engelleme yeteneği artan bir öneme sahip bir odak noktasıdır. Bununla birlikte, biyofilm geliştirme ve test etme karmaşıktır ve standartlaştırılmış biyofilm büyümesini (örneğin, ASTM E2647-20 ve ASTM E3161-18) iletirmek için son zamanlardaki çabalar ve biyofilme karşı dezenfektanların etkinlik testi mevcut olmakla birlikte, anti-biyofilm malzemelerinin etkinlik testi için yöntemler vardır (Cunliffe et al., 2021).

3.10.1.5 Yüksek yüzey alanının hacim oranını oluşturan yöntemler

Bu yöntemler, yüzey ile mikroorganizma arasındaki teması en üst düzeye çıkarmaya odaklanır, böylece hücreler ve yüzey esasen her zaman birbirine dokunur ve etkileşime girer. Bu genellikle bakteriyi test numunesi ile cam veya plastik gibi sterilize edilmiş antimikrobiyal olmayan başka bir malzeme arasına yerleştirerek yapılır. Bu kategoride antimikrobiyal malzemeler için en çok kullanılan test yöntemi ISO 22196:2011'dir (ve JIS Z 2801). Burada bir yüzey, bilinen konsantrasyon ve hacimde bir bakteri süspansiyonu ile aşılır (Şekil 1). İnokulumun üstüne bir polietilen film yerleştirilir ve materyal, 24 saat boyunca %90'ın üzerinde nemde 35 °C'de inkübe edilir. Bakteriler, koloni oluşturan birimlerin (CFU'lar) sayısı plaka sayımı ile belirlenmeden önce, mekanik ayırma ve nötralize edici bir seyreltici içinde yeniden süspansiyon haline getirilerek yüzeyden uzaklaştırılır. Bu yöntem nispeten basit ve çalıştırılması ucuzdur ve bu nedenle geniş çapta benimsenmiştir.

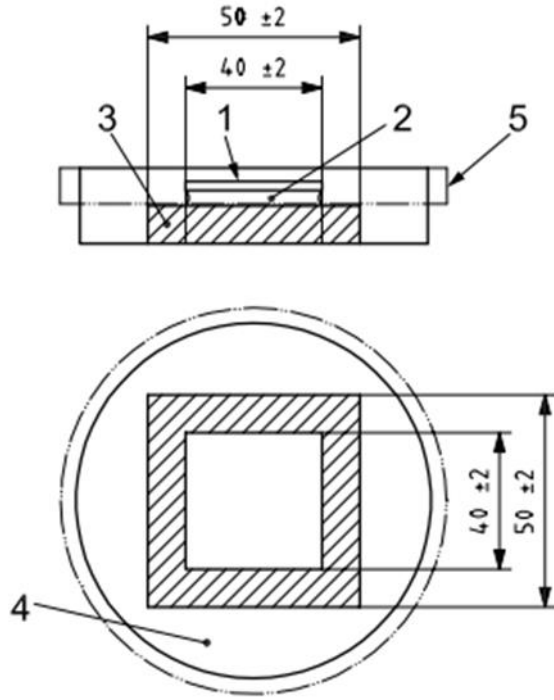
Bir yöntem (ISO 22196:2011'in bir modifikasyonu), antimikrobiyal malzeme ile test organizması arasında temasın korunmasını sağlamak için antimikrobiyal malzemenin bir agar filmi (genellikle bir bulamaç haline getirilir) içinde bir bakteri süspansiyonu ile aşılmasını içerir. Bakteri materyalden geri kazanılırken, inokulumu yeniden süspanse etmek için bir nötrleştirici kullanılır (nötralize edici seyreltici, materyal ve mikroorganizma arasındaki gereksiz etkileşimleri önlemek için antimikrobiyal test yöntemlerinin çoğunda önemli bir adımdır) ve CFU sayıları belirlenir. Bununla birlikte, farklı antimikrobiyal materyaller bir agar bulamacında büyük ölçüde farklı difüzyon hızları ve özellikleri sunacağından, bulamacın (gerektiğinde) materyal üzerinde

antimikrobiyal etkisini mümkün olduğunca verimli bir şekilde gerçekleştirmesini engelleyen bir kirlilik etkisine sahip olması mümkündür.

ISO 22196:2011'in başka bir modifikasyonu, belki de daha az manipülasyon yoluyla (damla aşılama hariç tutarak) mikroorganizma kaybını azaltmak için bir polietilen film yerine üst katman olarak bakterilerle aşılansmış bir filtre kullanır. Alternatif olarak, sıvı bir bakteri süspansiyonu (havada taşınan bakterilerin bir yüzey üzerinde öksürme vb. ile tipik birikimini simüle etmek için) 15 cm'lik bir mesafeden antimikrobiyal malzeme üzerine püskürtülebilir, ardından havada kurutulduktan sonra canlı ölü boyama yapılabilir. Mikropların birikmesi yerine püskürtülmesi, çoğu durumda hastanedeki bir hastayı daha fazla temsil etme avantajına sahiptir, ancak çalıştırılması (ve standartlaştırılması), özel ekipman gerektirdiğinden, yüzeye bir damla su yerleştirmekten daha karmaşıktır (Cunliffe et al., 2021).

Bu çalışmada elde edilen kompozit antimikrobiyal etkinin belirlenmesi amacıyla İYTE TAM merkezinde antimikrobiyal aktivite testine tabi tutulmuştur. Antimikrobiyal test “Plastikler ve gözenekli olmayan diğer malzemelerin Antimikrobiyal aktivitelerin ölçümü” için uygulanan ISO 22196 standardında verilen yöntemle göre yapılmıştır. Antimikrobiyal etkinin belirlenmesinde iki farklı bakteri kullanılmıştır. Bunlar Staphylococcus aureus (RSKK 1009) ve Escherichia coli (ATCC 25922)'dir. Test malzemelerinin düz (50 ± 2) mm $\times$ (50 ± 2) mm'lik numunelerini hazırlanmıştır. Numunelerin kalınlığı 3 mm olarak ölçülmüştür.

Test edilecek yüzey, ürünün açıkta kalan dış yüzeyidir. Test edilecek yüzeyler 15 er dakika UV ışığına maruz bırakıldıktan sonra test yüzeyi en üstte olacak şekilde ayrı bir steril Petri kabına yerleştirilmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Test örneğinin aşılınması ve kapak filminin yerleştirilmesi (Anon., 2011).

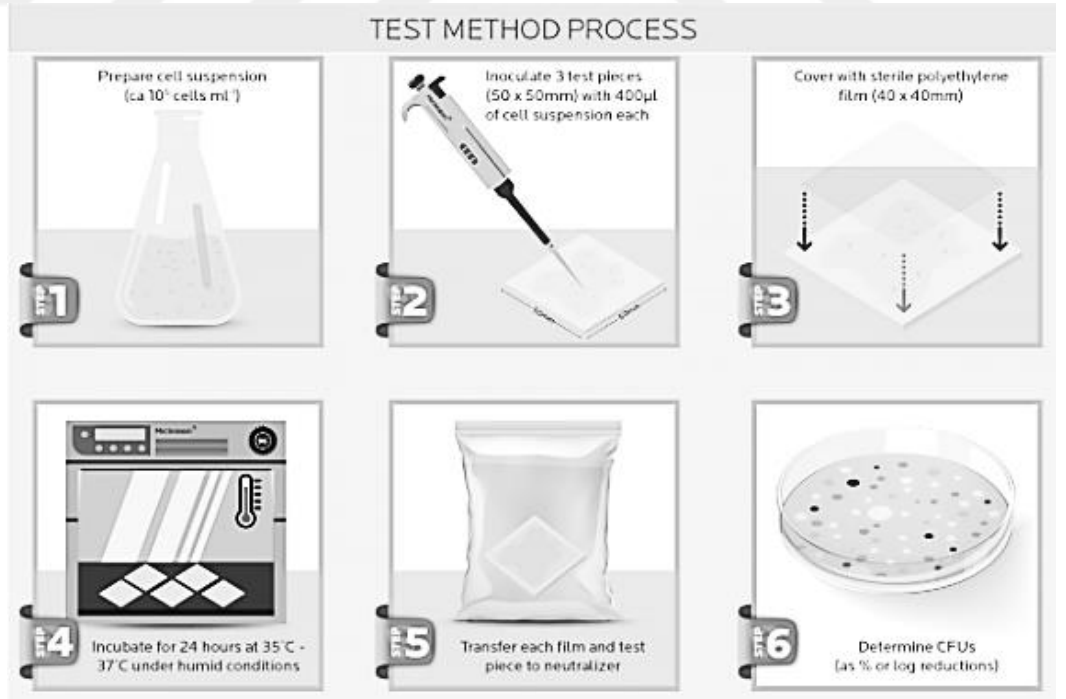
Aşılınmış test numuneleri (işlenmemiş test numunelerinin yarısı dahil) içeren Petri kaplarını $(35 \pm 1) ^\circ\text{C}$ sıcaklıkta ve en az %90 bağıl nemde (24 ± 1) saat süreyle inkübe edilmiştir (Şekil 3.3). Bir ürünün antibakteriyel etkinliği, belirtilen inkübasyon sıcaklığında testten elde edilen antibakteriyel aktivitenin değerine göre değerlendirilmiştir (Anon., 2011).



Şekil 3.3. Numunenin inkübasyon aşaması (ISO 22196 Measurement of antibacterial activity on plastics and nonporous surfaces Tadashi Tsuchiya Japan Food Research Laboratories).

Test sırasında bakteri içeren ince bir sıvı film (1.25×10^4 CFU / cm²) doğrudan test numunesine (5 cm x 5 cm) uygulanır. Kurumayı önlemek için folyo (4cm x 4cm, Mide Torbası) uygulanır. İnokülasyondan hemen sonra referans numunedeki bakteriler ultrason ve vorteks cihazları kullanılarak numuneden ve saran folyo yüzeylerinden ayrılır ve canlı mikrop sayısı (CFU – koloni oluşturan birimler) belirlenir (t_0 değeri). Bir başka referans numune seti ve anti-mikrobiyal muamele verilen numuneler, 37 °C'de nemli bir ortamda bir sıvı film ve zarflama folyosu içinde bakterilerle inkübe edilir. Minimum 24 saat sonra bakteri ultrason ve vorteks cihazları kullanılarak numune yüzeylerinden ayrıştırılır ve canlı mikrop sayısı belirlenir (t_{24} değeri) (Anon., 2011). Şekil 3.4'te ISO 22196 aşamaları sırasıyla gösterilmiştir.

13 adet örnek üzerinde İYTE BİYOMER'de “antibakteriyel aktivite testleri” yapılmıştır. Antibakteriyel aktivite testleri ISO22196'ya göre yapılmıştır (t_0 ve 24 saatlik sonuçlar verilmiştir). Antibakteriyel aktivite (R değeri 2'den büyük olmalıdır. $R = U_t$ (kontrol)- A_t (İşlem görmüş numune) (log10)) sonuçları değerlendirilmiştir (Anon., 2011).



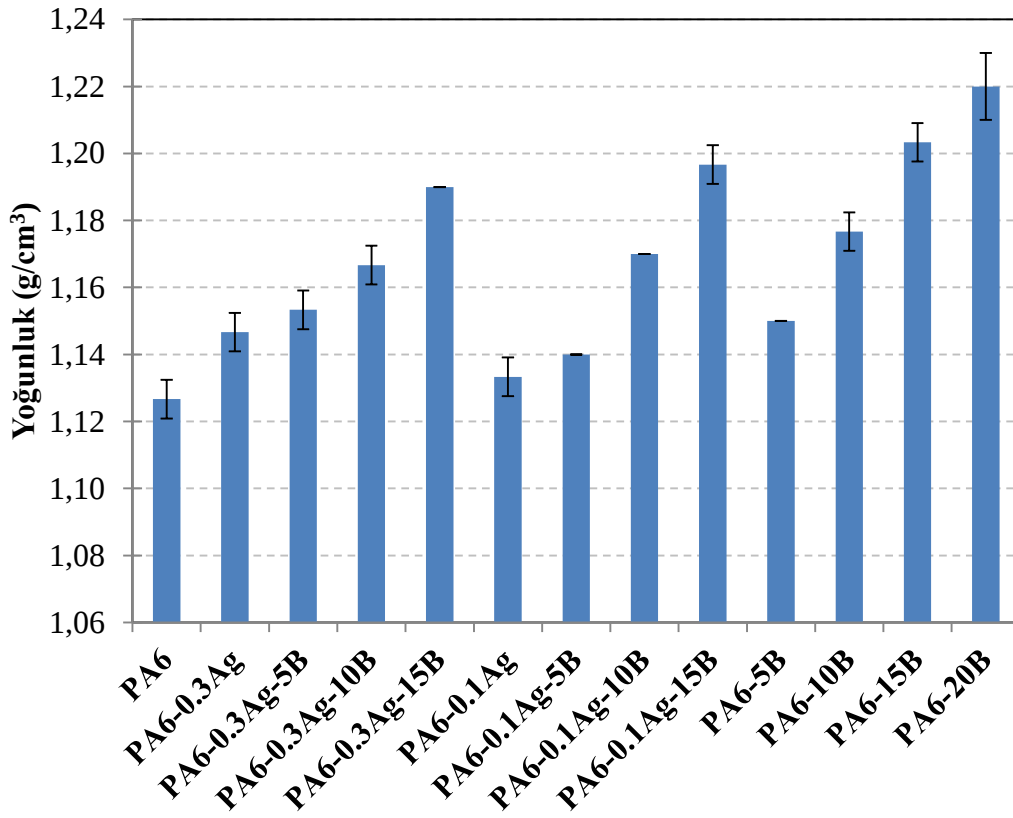
(<https://www.microban.com/about-microban/innovation-center/microbiology-testing-services/iso-antibacterial-efficacy-testing>)

Şekil 3.4. ISO 22196 test aşamaları.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Yoğunluk

PA6, gümüş veya boraks takviyeli ve hibrit gümüş ve boraks içeren PA6 kompozitlerinin yoğunluk ölçüm sonuçları Şekil 4.1'de verilmiştir. Kontrol numunesi sadece Poliamid 6 içermektedir ve yoğunluğu $1,12 \text{ g/cm}^3$ olarak ölçülmüştür. En yüksek yoğunluk %10 Boraks içeren malzemede $1,22 \text{ g/cm}^3$ olarak ölçülmüştür. Boraksın yoğunluğu ($2,4 \text{ g/cm}^3$) ve gümüşün yoğunluğu ($10,49 \text{ g/cm}^3$) polimerden daha yüksek olduğu için, kompozite boraks ve gümüş ilave edilince yoğunluklarda artış meydana gelmiştir. Takviye maddesi yüzdesi arttıkça yoğunluk to orantılı bir şekilde artış göstermiştir.



Şekil 4.1. PA6 ve kompozitlerinin yoğunluk değerleri.

4.2 Isıl Analizler

4.2.1 Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları

TGA analizi sonucunda TGA termogramları değerlendirilerek elde edilen veriler Tablo 4.1' de özetlenmiştir.

Tablo 4.1. TGA analizi sonuçları

Materyal	T _{max} (°C)	Kalan ağırlık (%)	T _{onset} (°C)	%5 kütle kaybı T _{onset} (°C)	%10 kütle kaybı T _{onset} (°C)	%30 kütle kaybı T _{onset} (°C)
PA6	445	2,35	399	399	411	429
PA6-0.3Ag	445	2,97	406	397	408	424
PA6-0.3Ag-5B	436	5,42	385	385	398	418
PA6-0.3Ag-10B	429	10,17	383	383	396	414
PA6-0.3Ag-15B	421	14,21	380	380	391	408
PA6-0.1Ag	429	2,67	397	397	401	426
PA6-0.1Ag-5B	438	18,12	382	382	398	421
PA6-0.1Ag-10B	430	10,34	378	378	392	414
PA6-0.1Ag-15B	427	7,82	381	380	392	410
PA6-5B	431	3,21	398	383	395	414
PA6-10B	425	11,39	387	383	393	411
PA6-15B	420	11,76	384	383	393	408
PA6-20B	419	19,82	381	381	391	407

Visakh et al. (2015) tarafından yapılan çalışmada borik asidin, ısıtma sırasında endotermik bir bozunmada suyu serbest bıraktığı ve bunun da yanıcı gazların seyrelmesine yol açtığı; sonuç olarak polimer sıcaklığını ve bozulmasını azalttığı tespit edilmiştir.

Seçkin and Köytepe (2010) çalışmasında poliimid boraks kompozitlerinin TGA analizi gözlemlendiği zaman polimer omurgalarına boraksın eklenmesinin termal stabiliteyi arttırdığını göstermiştir.

Gül (2021) yapmış olduğu tez çalışmasında termoplastik bir malzeme olan PMMA matrisine %2, 5, 7,5 ve 10 oranlarında boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) katkısı eklemiştir. Uygulanan TGA analizi sonucunda boraks takviyeli PMMA kompozitlerinde katkısız PMMA'ya göre daha belirgin bir kayıp oluşmuş ve polimer kompozitteki boraks miktarı arttıkça da kütle kaybı artmıştır. Boraks katkısı PMMA'nın sıcaklık artışına karşı dayanımını düşürse de bu düşüş en fazla 5 °C fark ile ağırlıkça %7,5 Boraks içeren PMMA matrisinde gerçekleşmiştir.

Isıl kararlılık ölçüsü, maksimum bozunma hızının ($T_{\max}$) meydana geldiği sıcaklık olarak alınabilir. %5 ağırlık kaybının meydana geldiği başlangıç sıcaklıkları (onset) dikkate alındığında, maksimum bozunma sıcaklığında görülen benzer eğilim başlangıç sıcaklıklarında da gözlemlenmiştir. Ağırlık değişimi yüksek sıcaklıklarda fiziksel veya kimyasal bağların kopması sonucunda meydana gelmektedir (Altay et al., 2021). Tablo 4.1' den %5, 10 ve %30 ağırlık kaybının meydana geldiği başlangıç sıcaklıkları dikkate alınınca, boraksın polimer omurgalarına eklenmesinin termal kararlılığı azalttığı belirlenmiştir. (Altay et al., 2021). Katkılı kompozitlerin bozunma sıcaklıkları sadece PA6 içeren kontrol numunesine göre düşmüştür. PA6 ve PA6-0,3 Ag en yüksek bozunma sıcaklıklarına sahiptir. PA6-0,1 Ag-15 Boraks 404 °C ile en yüksek başlangıç sıcaklığına sahiptir. PA6 0,3 ve 0,1 Ag'ye boraks eklenmesi maksimum bozunma sıcaklıklarını ve başlangıç sıcaklıklarını düşürmüştür; fakat dikkat çekici ölçüde değişime yol açmamıştır.

Sıcaklıktaki artışla ilişkili olarak kütle değişimi termal kararlılığın bir göstergesidir. PA6 ve kompozitlerinin TGA termogramı incelendiğinde, numunelerin kütle kaybı 400 °C civarında meydana gelmiştir. Bunun nedeni yapıda bulunan nemin buharlaşmasıdır. Boraks yapısı nem içerdiğinden, kompozitte ağırlık yüzdesi arttıkça kütle kaybı miktarı artar. Tablo 4.1' deki TGA sonuçlarına bakıldığı zaman poliamid 6'ya ağırlıkça artan boraks takviyesi yapıldığında, maksimum bozunma sıcaklığında azalma meydana gelmiştir. Elde edilen sonuçlar neticesinde, boraks takviyesinin içerdiği yoğun nem nedeniyle PA6'nın termal kararlılığını azalttığı tespit edilmiştir (Yiğit, 2020).

Kalan ağırlık polimere katkı eklendikçe artmıştır bu durum bozunmamış oranın artmasıyla açıklanabilir. Ayrıca katkı oranı arttıkça başlangıç sıcaklığı azalmıştır. Kompozit numunelerin artık ağırlık yüzdesi değeri, kompozitlerdeki gümüş ve boraks dolgu maddelerinin ağırlık fraksiyonu ile doğru orantılı olarak bulunmuştur. Kalan ağırlık en fazla %20 oran ile %20 Boraks katkısı olan malzemede bulunmaktadır. PA6'ya %5'ten %20'a kadar sadece boraks eklendiğinde maksimum bozunma sıcaklıkları düşmüş ancak başlangıç sıcaklıklarında kayda değer bir değişim meydana gelmemiştir.

4.2.2 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ölçüm sonuçları

Xu et al. (2017) Poliamid 6 Ag nanokompozitlerini, %0,1-0,9 oranlarında gümüş takviyesi yaparak yerinde çözelti polimerizasyon yöntemiyle hazırlanmışlardır. AgNO_3 metal öncüsü olarak kullanılmıştır ve PA6 matrisinde düzgün bir dağılım elde etmek için doğrudan gümüş nanoparçacıklara indirgenmiştir. PA6 ve nano-Ag/PA6 kompozitlerinin erime sıcaklıkları birbirine yakın ölçülmüştür; fakat PA6'nın kristalizasyon sıcaklığı, nano-Ag/PA6 kompozitlerinininkinden açıkça daha yüksektir. Nano-Ag/PA6'nın kristalleşme sıcaklığı, artan miktarlarda gümüş nanoparçacıklarla orantılı olarak azalırken, nano-Ag/PA6 nanokompozitlerinin kristallliği, PA6'ninkinden daha yüksek olarak bulunmuştur. Gümüş nanoparçacıkları, PA6'nın moleküler zincirlerinin hareketini azaltarak kristalleşmenin azalmasına neden olmuştur.

Başka bir çalışmada poliamide %2, %4 ve %8 oranında gümüş tozu eklediğinde; %2 gümüş tozu içeren kompozitler için kristallğin biraz daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun nedeni, gümüş parçacıkların kristal büyümeyi kolaylaştıran heterojen çekirdeklenme bölgeleri olarak hareket etmesi olabilir; fakat gümüş oranı arttıkça bu davranış gözlenmemiştir. Kristalleşme oranı %2 gümüş haricinde artan takviye yoğunluklarıyla beraber azalmıştır (Radheshkumar and Münstedt, 2005).

Gül (2021) yapmış olduğu tez çalışmasında termoplastik bir malzeme olan PMMA matrisine %2, 5, 7,5 ve 10 oranlarında boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) katkısı eklemiştir. Boraks eklenmesi ile erime noktasında katkısız PMMA'ya göre düşüş

olsa da bu düşüş en yüksek 2 °C kadar olmuştur. DSC sonuçları göze alındığında Boraks katkısının PMMA matrisinin ısı özellikleri üzerinde büyük değişikliklere neden olmadığı tespit edilmiştir termal özelliklerini korumaya devam ettiği görülmüştür.

Kompozit numunelerin DSC termogramları Şekil 4.2 4.3 ve 4.4'te; termogramların değerlendirilmesiyle elde edilen ısısal özelliklerin değerleri ise Tablo 4.2 de verilmektedir.

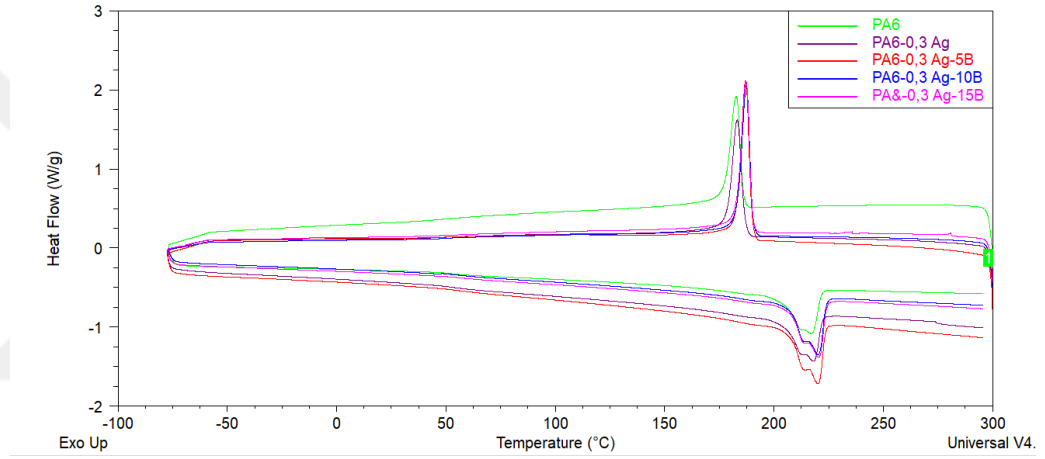
Tablo 4.2. Kompozit numunelerin DSC termogramlarından elde edilen ısısal özellikler

Materyal	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	w	X _c (%)
PA6	183	49	217	40	0,00	17,5
PA6-0.3Ag	183	56	218	42	0,00	18
PA6-0.3Ag-5B	187	58	220	47	0,05	21
PA6-0.3Ag-10B	187	59	220	47	0,10	22,5
PA6-0.3Ag-15B	187	62	221	50	0,15	26
PA6-0.1Ag	183	51	219	43	0,00	19
PA6-0.1Ag-5B	186	55	220	48	0,05	22
PA6-0.1Ag-10B	188	56	220	50	0,10	24
PA6-0.1Ag-15B	187	47	220	39	0,15	20
PA6-5B	187	53	220	47	0,05	22
PA6-10B	187	63	221	49	0,10	24
PA6-15B	186	55	221	46	0,15	24
PA6-20B	188	51	220	45	0,20	24

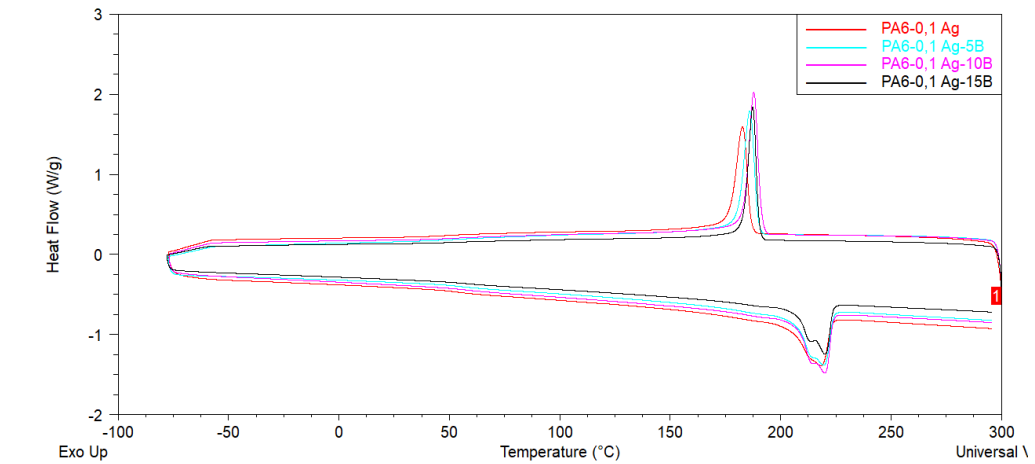
Değişik (%0,1 ve %0,3) oranlarda gümüş takviyesi numunelerin erime ve kristalleşme sıcaklığını fazla etkilememiştir. Maksimum gümüş eklenme oranı olan %0,3 gümüş takviyesi kristalleşme entalpisini %15 oranında artırmıştır; bunun dışında sadece gümüş takviyesi erime ve kristalleşme entalpilerini belirgin oranda değiştirmemiştir.

Sadece boraks takviyesi olan numunelerde erime ve kristalleşme sıcaklıkları 3-4 °C artmıştır. %10 boraks oranındaki kristalleşme entalpisi 62,8 J/g ile en yüksek değere sahiptir. %15-20 boraks oranlarında erime ve kristalleşme entalpileri düşme eğilimi göstermişlerdir. Artan boraks takviyesi kristalleşme yüzdesini %4-6 civarında artırmıştır.

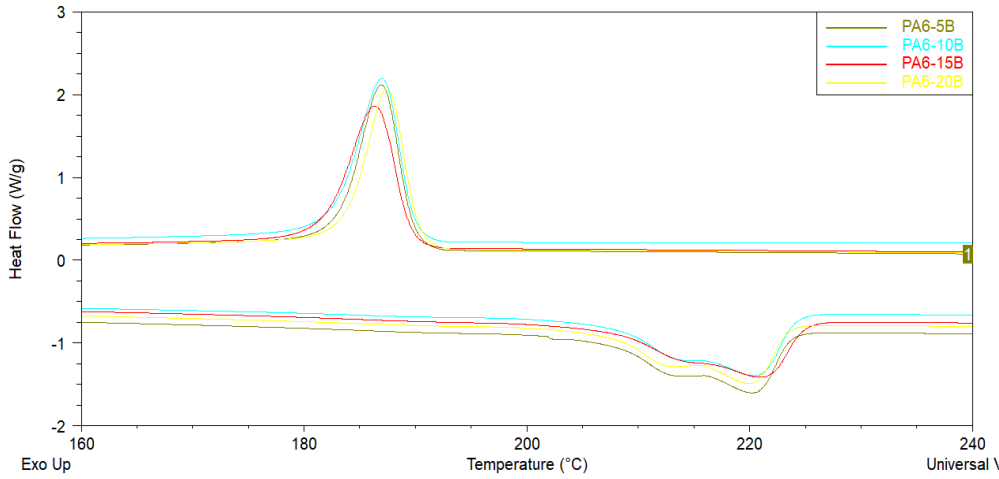
Gümüş ve boraksın birlikte eklenmesi sonucunda erime ve kristalleşme sıcaklıkları belirgin ölçüde değişmemiştir. %0,3 gümüş takviyeli kompozitte %5-15 aralığında boraks eklendiğinde erime entalpisi ve kristalleşme yüzdesi belirgin oranda değişmemiştir.



Şekil 4.2. PA6, PA6 %0,3 Ag ve Boraks takviyeli kompozitlerin termogramları.



Şekil 4.3. PA6 %0,1 Ag ve boraks katkılı kompozitlerin termogramları.



Şekil 4.4. Boraks takviyeli kompozitlerin termogramları.

4.3 Mekanik Özellikler

4.3.1 Çekme deneyi sonuçları

Uygunoğlu et al. (2015) yapmış olduğu çalışmada bor içeren atıklarla oluşturulmuş polimer kompozitin fiziksel ve mekanik özelliklerini incelemiştir ve sonuç olarak atıkların bağlayıcı ile yer değiştirmesi ve karışımlardaki gözenekli yapının artmasına neden olduğu için kontrol numunesine göre elastisite modülünün azaldığı belirtilmiştir. Eğilme mukavemeti de artık içeriği ile doğru orantılı olarak azalmıştır.

Sancak et al. (2018) ağırlıkça %0, 1 ve 2 gümüş nanoparçacıkları içeren PA6 nanolif membranlar elektro-eğirme yöntemi ile üretmişlerdir. En yüksek çekme dayanımı saf PA6 nanofiber membranında ölçülmüştür ve membran içindeki gümüş nanoparçacık miktarı arttıkça gerilme mukavemeti kademeli olarak azalmıştır. Ayrıca gümüş nano partiküllerin membranlara katılmasıyla uzama değerleri azalmıştır. Bu durum, gümüş nanopartikül konsantrasyonundaki artışla membran sertliğinin artmasıyla ilişkilendirilmiştir.

Erem et al. (2013) yaptığı çalışmada da PA6' ya gümüş nanopartikülleri eklendiğinde PA6'nın çekme özelliklerine göre bakıldığında düştüğünü gözlemlemiştir. Bu makalede ayrıca Kumar, Mencezel, Maiti ve arkadaşlarının

yapmış olduğu çalışmaya değinilmiş ve numunelerin çekme özelliklerindeki düşüşü belirlemişlerdir. Bu düşüşün yüksek konsantrasyonlarda nanoparçacıkların aglomerasyonundan kaynaklanabileceği ve bu aglomerasyonların, çekme testleri sırasında stres konsantrasyon merkezleri olarak hareket edebilir olduğu ve dolayısıyla mekanik özelliklerin azalmasına neden olabileceği belirtilmiştir. Ag ilavesi ile kristallik azaldığından, bu durum aynı zamanda modül ve diğer mekanik özelliklere de yansır. Gerilme gerinimi verileri; gümüş ilavesinin, gerilme-gerinim davranışının eğimi azaldıkça gerinim sertleşme davranışını azalttığını açıkça göstermektedir.

Orhan et al. (2021), tarafından yapılan çalışmada saf polyestere eklenen boraks parçacıklarının kompozit numunelerin çekme özelliklerini iyileştirdiği görülmektedir. En yüksek çekme mukavemeti, ağırlıkça %10 boraks içeriğine sahip kompozit için bulunmuştur; ayrıca boraks yüzdesi arttıkça çekme modülü de artmıştır.

Köseoğlu (2016) yapmış olduğu tez çalışmasında poliamid 6'nın içine %5-%10-%20-%30 oranlarında borun saflaştırılmış hali olan sodyum pentaborat eklemiştir ve bunun mekanik özelliklere olan etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak saf bor takviyesi poliamid 6'nın çekme mukavemetini ve elastisite modülünü artırmıştır. Bu durum yapılan çalışmamızda da gözlenmiştir.

Radheshkumar and Münstedt (2005) poliamide %2, %4 ve %8 oranlarında gümüş tozu eklemiştir. Buldukları sonuçlara göre genel olarak kompozitler, gümüş içeriğinin artmasıyla daha düşük tokluğa ve kopma uzamasına sahip olmuştur; ancak ağırlıkça %2 gümüş tozu içeren kompozitlerin, daha yüksek yoğunlukta dolgu maddesi içeren bileşimlere kıyasla daha yüksek uzama, elastisite, ve depolama modülüne sahip olduğu bulunmuştur. Kompozitlerde gümüş tozunun konsantrasyonunun artmasıyla kopma uzaması değerleri azalmıştır. Kuru PA/Ag kompozitlerinin tokluk modülü ve uzama verileri, poliamide gümüş tozu ilavesinin kompozitte zayıf bir yapı oluşturduğunu göstermektedir.

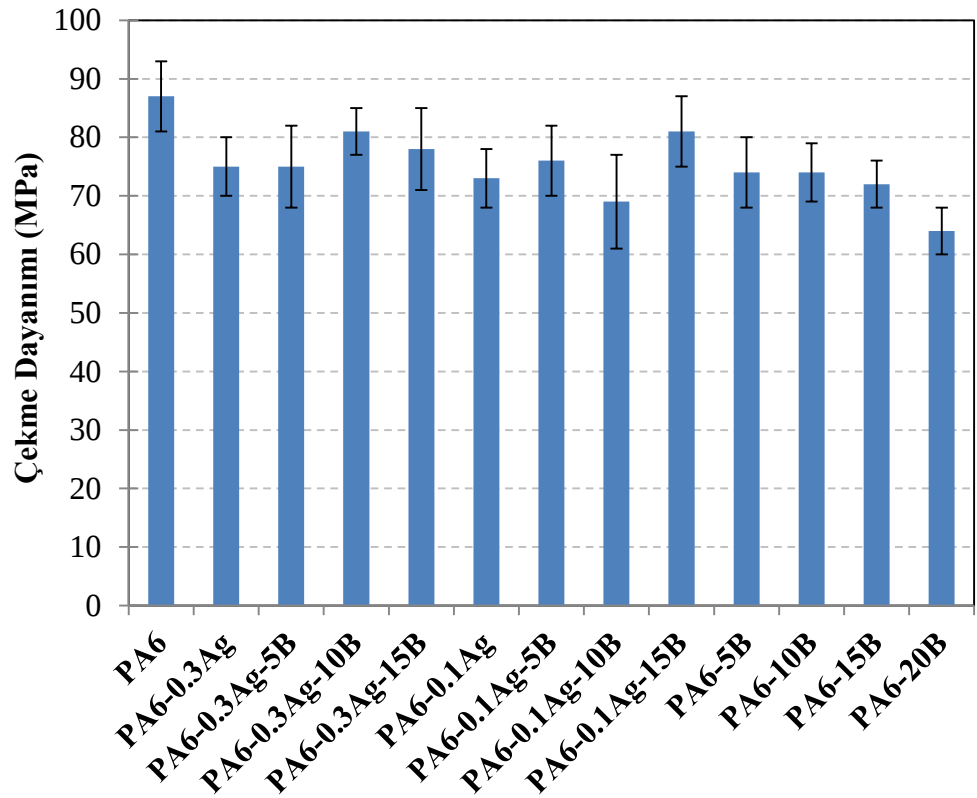
Alsaadi et al. (2018) yapmış olduğu çalışmada boraks partikül dolgu maddesinin epoksi matrisli kompozitlerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Epoksi reçinesine takviye malzemesi olarak ağırlıkça %5, 10, 15 ve 20 oranında mikro boyutlu boraks parçacıkları ilave edilmiştir. Maksimum çekme değerleri ağırlıkça %5 boraks eklenmesiyle elde edilmiş ve boraks oranı artırıldıkça azalan bir eğilim göstermiştir. Bu durumun sebebi olarak epoksi içindeki parçacıkların aglomerasyonunu stres konsantrasyonlarına nedeni olarak gösterilmiştir.

Tablo 4.3. Çekme Dayanımı, Elastisite Modülü, Kopmada birim şekil değiştirme sonuçları

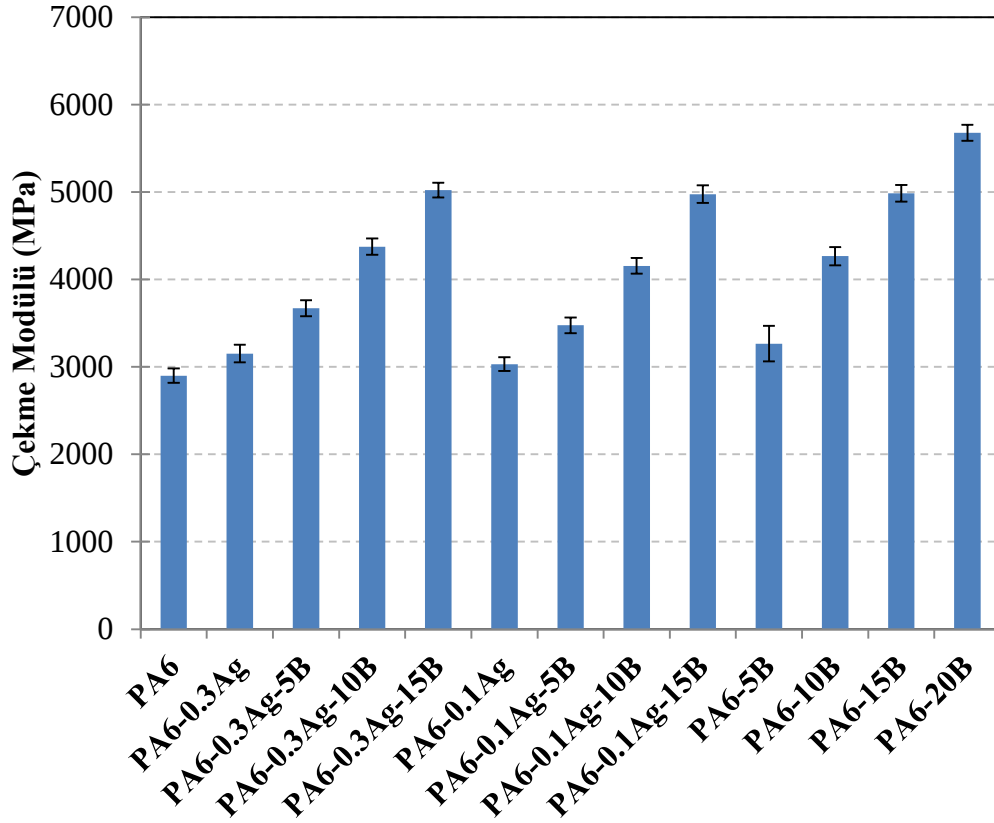
Materyal	Elastisite Modülü (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopmada Birim Şekil Değiştirme (%)
PA6	2900	87	4
PA6-0,3Ag	3152	75	28
PA6-0,3Ag-5B	3671	75	7
PA6-0,3Ag-10B	4375	81	10
PA6-0,3Ag-15B	5023	78	5
PA6-0,1Ag	3032	73	22
PA6-0,1Ag-5B	3476	76	9
PA6-0,1Ag-10B	4156	69	14
PA6-0,1Ag-15B	4975	81	8
PA6-5B	3265	74	9
PA6-10B	4267	74	6
PA6-15B	4985	72	6
PA6-20B	5678	64	7

Tablo 4.3'te çekme dayanımı, elastisite modülü, kopmada birim şekil değiştirme sonuçları verilmektedir. Gerek tablo, gerekse Şekil 4.5 incelendiğinde numuneler arasında kontrol grubundan sonra en büyük çekme dayanımının 81 MPa ile %0,1 gümüş %15 boraks ve %0,3 gümüş %10 boraks katkılı numunelere ait olduğu görülmektedir. Kontrol numunesi PA6'nın çekme mukavemeti 87 MPa ile en yüksek değerdedir ve bu malzemeye gümüş ve boraks eklendikçe çekme

dayanımı bir miktar azalma eğilimi göstermiştir. Ancak, özellikle gümüş ve gümüş-boraks takviyeli malzemelerde kopmadaki birim şekil değiştirmeleri artmıştır. Kompozit malzemelerde dolgu malzemesinin homojen dağılımı, kompozit malzemenin mekanik özelliklerini iyileştirmede önemli bir faktör olduğundan, çekme mukavemetindeki bu azalma, eklenen boraksın zayıf dağılımına, partikül agregasyonuna veya gözenek oluşumuna bağlanabilir. Sadece boraks takviyesinde ise kopmadaki birim şekil değiştirme yüzdeleri kontrol numunesininkine yaklaşmıştır. Şekil 4.6 da verilen çekme modülü ise artan içerik yüzdesine bağlı olarak artmıştır ve en yüksek elastisite modülüne 5678 MPa %20 boraks takviyeli olan kompozitte ölçülmüştür. Gümüş-PA6 kompozitlerine boraks eklendikçe elastisite modüllerinde artma gözlemlenmiştir (Tablo 4.3). Malzeme için E değeri arttıkça, malzeme daha rijit hale gelmektedir. Yani daha az şekil değiştirmektedir. Aynı şekilde E değeri düştükçe malzemenin esnekliği ve şekil değiştirme oranı da artmaktadır.



Şekil 4.5. PA6 ve kompozitlerinin çekme dayanımı sonuçları (MPa).



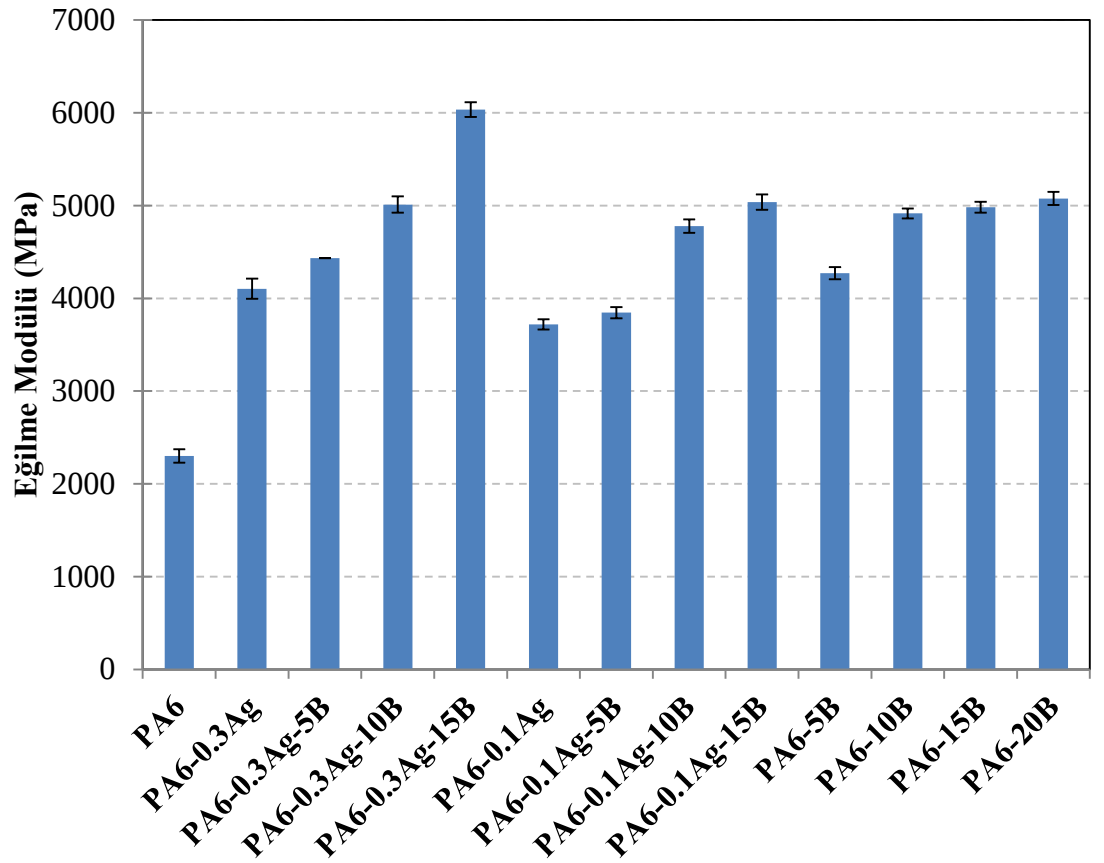
Şekil 4.6. PA6 ve kompozitlerinin çekme modülü (MPa).

4.3.2 Eğilme testi sonuçları

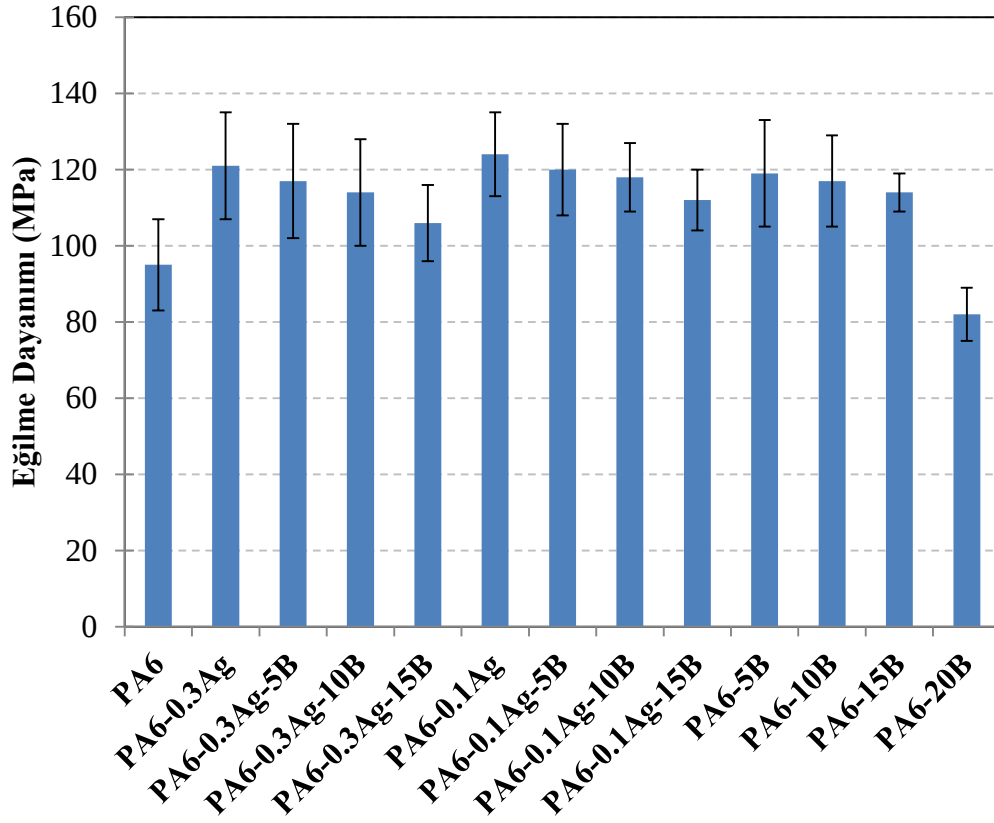
Orhan et al. (2021) kompozit numunelerin eğilme mukavemeti değerleri başlangıçta boraks içeriğinin artmasıyla artarken, boraks içeriğinin ağırlıkça %10'unda maksimuma ulaştıktan sonra azalmaya başlamıştır. Yapılan başka bir çalışmada, bor atıkların kompozit içerisinde yüzdesinin artması ile eğilme mukavemeti azaldığı belirlenmiştir (Uygunoğlu et al., 2015).

Tablo 4.4 ve Şekil 4.8 incelendiğinde ve sadece gümüş takviyesinin kompozitin eğilme dayanımını arttırdığı görülmektedir. Bu kompozitlerde ek olarak boraks takviyesi eğilme mukavemetlerinde azalma meydana getirmiş olsa da eğilme mukavemetlerinin yine de PA6'dan büyük olduğu belirlenmiştir. Eğilme mukavemeti % 0,1 gümüş takviyeli kompozitte 124 MPa ile en büyük değere ulaşmıştır.

Eğilme modülü malzemeye eğilme testi uygulandığında, malzemenin elastik şekil değişimi sırasında, malzeme üzerindeki basıncın malzemedeki şekil değişimine oranıdır. Şekil 4.7’de eğilme modüllerine bakılınca takviye maddesi oranına bağlı olarak elastisite modülleri artmıştır. %0,3 Gümüş-%10 Boraks takviyeli kompozitin eğilme modülü 6034 MPa ile en büyük eğilme modülü değerine ulaşmıştır.



Şekil 4.7. PA6 ve kompozitlerinin eğilme modülü (MPa).



Şekil 4.8. PA6 ve kompozitlerinin eğilme dayanımları (MPa).

Tablo 4.4. PA6 ve kompozitlerinin eğilme dayanımları ve eğilme modülleri (MPa)

Materyal	Eğilme Modülü (MPa)	Eğilme Dayanımı (MPa)
PA6	2300	95
PA6-0.3Ag	4104	121
PA6-0.3Ag-5B	4433	117
PA6-0.3Ag-10B	5011	114
PA6-0.3Ag-15B	6034	106
PA6-0.1Ag	3718	124
PA6-0.1Ag-5B	3846	120
PA6-0.1Ag-10B	4780	118
PA6-0.1Ag-15B	5037	112
PA6-5B	4271	119
PA6-10B	4916	117
PA6-15B	4983	114
PA6-20B	5077	82

4.3.2.1 Darbe testi sonuçları

Darbe deneyi gevrek kırılmaya neden olabilecek şartlar altında çalışan malzemelerin mekanik özelliklerinin saptanmasında kullanılır. Genelde malzemelerin mekanik özellikleri hakkında fikir edinebilmek için çekme deneyi sonuçları kullanılır.

Köseoğlu (2016) yaptığı çalışmada poliamid 6'ya takviye edilen sodyum pentaborat ile birlikte malzemede sertliğin artmasından dolayı çentik darbe dayanımında düşüş meydana gelmiştir.

Tablo 4.5. İzod Çentikli ve çentiksiz darbe dayanımı (kJ/m²)

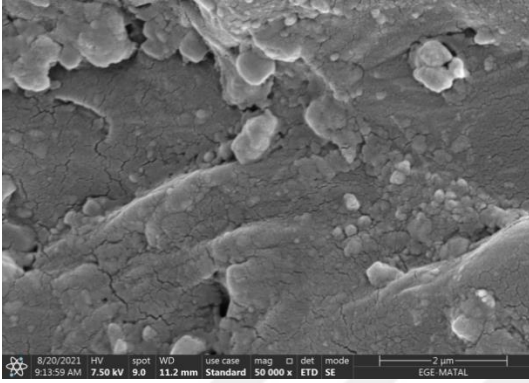
Materyal	İzod Çentikli darbe Dayanımı (kJ/m ²)	İzod Çentiksiz darbe Dayanımı (kJ/m ²)
PA6	6	NB
PA6-0.3Ag	4,4	NB
PA6-0.3Ag-5B	4,9	NB
PA6-0.3Ag-10B	4,4	NB
PA6-0.3Ag-15B	4,5	92
PA6-0.1Ag	3,9	NB
PA6-0.1Ag-5B	3,8	73
PA6-0.1Ag-10B	3,7	45
PA6-0.1Ag-15B	3,3	47
PA6-5B	3,9	76
PA6-10B	3,6	52
PA6-15B	4,0	NB
PA6-20B	3,5	37

Tablo 4.5'te görüldüğü üzere katkısız PA6'nın izod çentik dayanımı 6 kJ/m² iken PA6'ya gümüş ve boraks eklendikçe izod çentikli darbe çarpma dayanımı azalmaktadır. Kontrol numunesininkinden sonraki en yüksek izod çentikli darbe çarpma dayanımına %0,1 gümüş ve %15 boraks içeren kompozitin 4,5 kJ/m² değerle sahip olduğu görülmüştür. Genel olarak söylemek gerekirse boraks katkısı

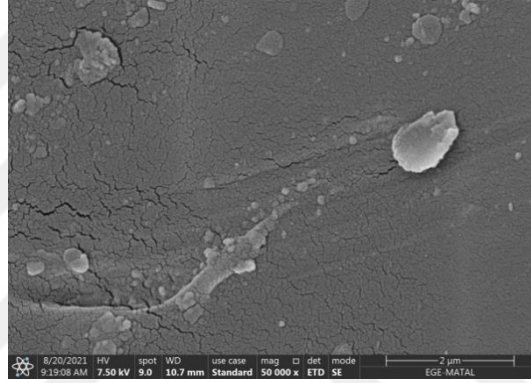
artırıldıkça çentikli darbe dayanımı azalmıştır. İzod çentiksiz darbe dayanımı değerlerinde “NB” ifadesi kırılmamış numuneleri ifade etmektedir. Çentiksiz darbe dayanımı testleri sonucunda boraks katkısının çentiksiz darbe dayanımını azalttığı görülmüştür.

4.4 SEM Analizi

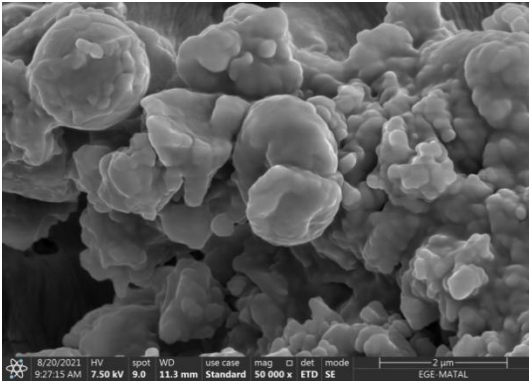
Numunelere ait SEM görüntüleri Şekil 4.9 da verilmektedir. Şekilden gümüş ve boraks içeren numunelerde katkıların homojen olarak dağılım gösterdiği görülmektedir.



PA6-Kontrol numunesi X50000



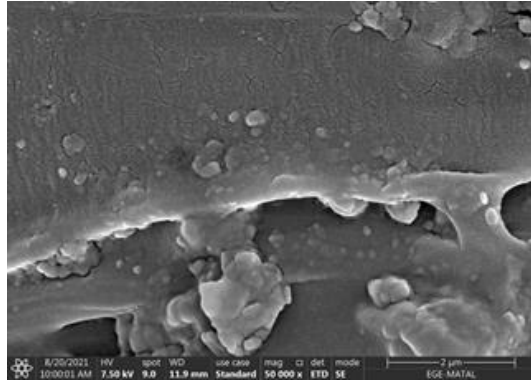
PA6 -0,3Ag X50000



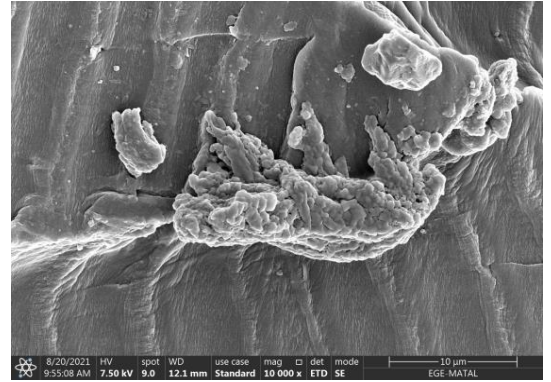
PA6-0,3Ag-5B X50000



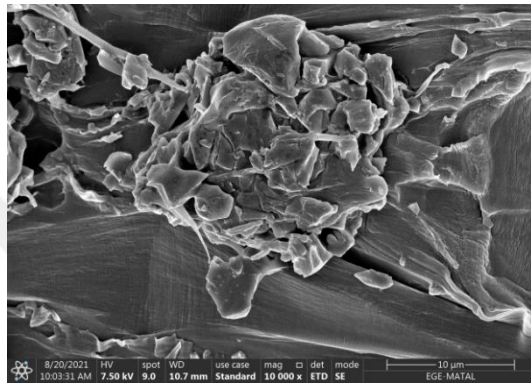
PA6-0,3Ag-10B X50000



PA6-0,3Ag-15B X50000



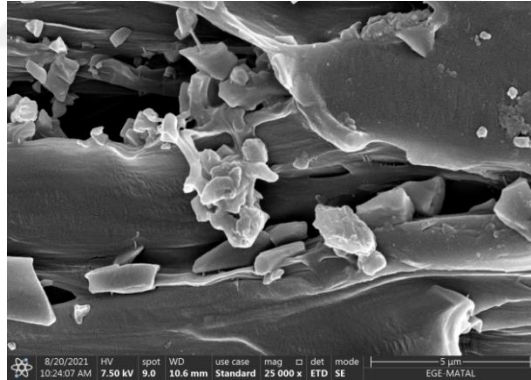
PA6-0,1Ag X10000



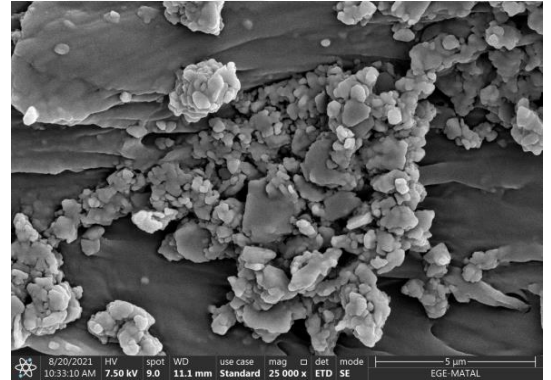
PA6-0,1Ag-5B X10000



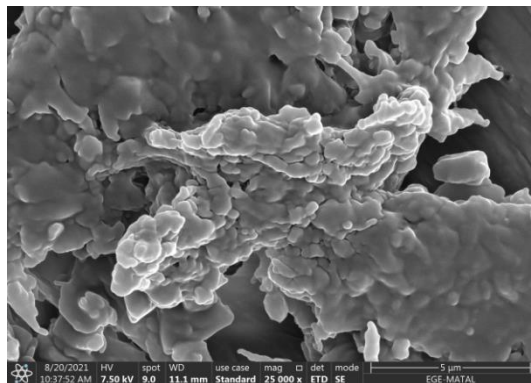
PA6-0,1Ag-10B X50000



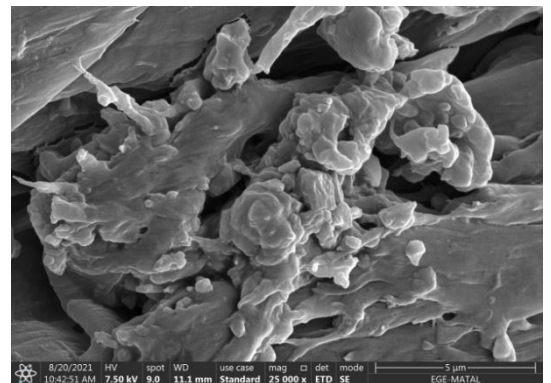
PA6-0,1Ag-15B x25000



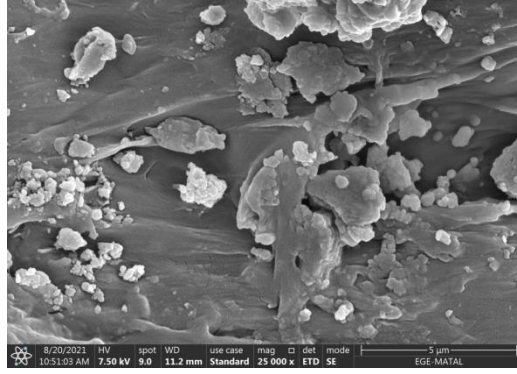
PA6-5B x25000



PA6-10B x25000



PA6-15B x25000



PA6-20B x25000

Şekil 4.9. Numunelerin SEM analizi görüntüleri.

4.5 Antimikrobiyal Analiz Sonuçları

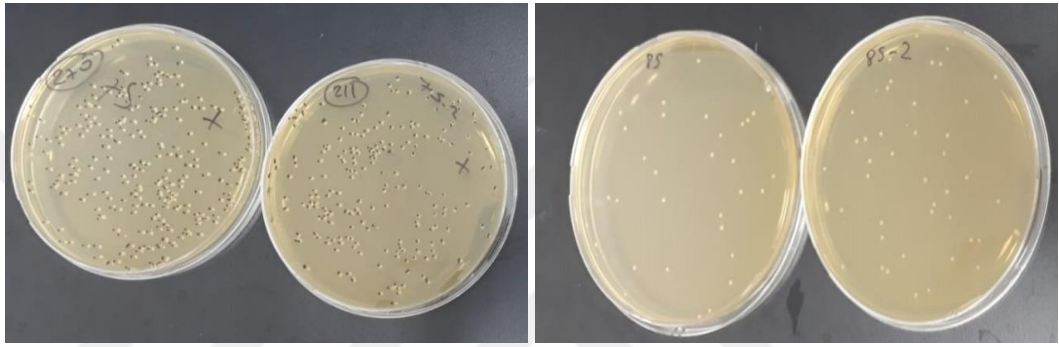
Shen et al. (2019) yapmış olduğu çalışmada gümüş nanoparçacıklarının (AgNP'ler) eklenmesi, kompozit membranlarına *S. aureus* (%99,62) ve *E. coli*'ye (%99,10) karşı güçlü antibakteriyel aktivite sağlandığı belirtilmiştir.

Damm et al. (2007) bir PA6/gümüş asetat karışımının eriyik halde işlemesi sırasında gümüş iyonlarının termal indirgenmesiyle poliamid 6'da (PA6) elemental gümüş nanoparçacıkları üretmiştir. Ağırlıkça %2 nanogümüş ile doldurulmuş PA6'dan gümüş iyon salınımının, en az 100 gün boyunca sıfır dereceli oran yasasına uyduğu bulunmuştur. PA6/gümüş-nanokompozitinin *Escherichia coli*'ye karşı aktif olduğu, saf PA6'nın ise herhangi bir antimikrobiyal etkinlik göstermediği bulunmuştur. Ağırlıkça %2 gümüş içeren bir nanokompozitin 100 gün boyunca suya daldırılmasının, *Escherichia coli*'ye karşı antimikrobiyal etkinliğini azaltmadığı ifade edilmiştir. Bu nedenle, ağırlıkça %2 nanogümüş ile doldurulmuş PA6' nın, uzun süreli uygulamalar için etkili bir antimikrobiyal malzeme olduğu belirlenmiştir.

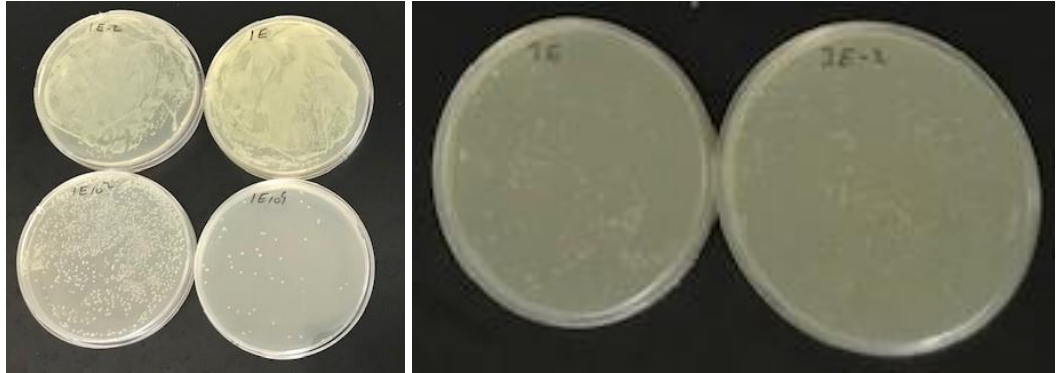
Kumar and Münstedt (2005) yapmış olduğu çalışmada PA kontrol grubu ve PA/Ag kompozitlerinin *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus* gibi farklı mikroorganizma türlerine karşı antimikrobiyal etkinliği, ASTM E 2149-01'e göre test yöntemine dayalı olarak test edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde

kompozitlerin bu mikroorganizmalara karşı iyi bir etkinliğe sahip olduğunu göstermektedir.

Arslan et al. (2019) %12'lik borik asit solüsyonunun, *Streptococcus mutans* RSHM 06029, *Stapylococcus aureus* ATCC 25923, *Enterococcus faecium* (Vankomisin dirençli), *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Klebsiella pneumonia* ATCC 700603, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 gibi Gram (+) ve Gram (-) bakteriler üzerine etkili olduğunu rapor etmişlerdir.



Şekil 4.10. Numunelere uygulanan antibakteriyel testte *S. aureus* kolonileri.



Şekil 4.11. Numunelere uygulanan antibakteriyel testte *E. coli* kolonileri.

Tablo 4.6. Antibakteriyel etki analizi sonuçları

İş emri no	Detay	Numune adı	Numune stok kodu	S.aureus 24 saat (cfu/ml)	E.coli 24 saat (cfu/ml)	t ₀ S.aureus (cfu/ml)	t ₀ E.coli (cfu/ml)	R:Antibakteriyel aktivite {R değeri 2 den büyük olmalıdır. R= U _t (kontrol)-At(İşlem görmüş numune)}(log ₁₀) S.aureus	R:Antibakteriyel aktivite {R değeri 2 den büyük olmalıdır. R= U _t (kontrol)-At(İşlem görmüş numune)}(log ₁₀) E.coli
2102266	Kontrol Grubu	InnoMid® PA6, ANB, HS, IM, NL	M0104000001042	1.6.10 ⁷	5.6.10 ⁵	3.7.10 ³	1.39.10 ³		
2105083	%0.3 Ag	InnoMid® PA6, ANB, HS, IM, NL	M0104000001042	2.11.10 ⁷	7.95.10 ⁵	4.3.10 ³	2.16.10 ³	-0.1	-0.2
2105084	%0.3 Ag % 5 Boraks	InnoMid® PA6, ANB, HS, IM, NL	M0104000001042	6.41.10 ³	1.10 ⁴	5.10 ³	2.94.10 ³	3.4	2.7
2105085	%0.3 Ag %10 Boraks	InnoMid® PA6, ANB, HS, IM, NL	M0104000001042	1.7.10 ³	0	2.92.10 ³	4.31.10 ³	4	6.7
2105086	%0.3 Ag % 15 Boraks	InnoMid® PA6, ANB, HS, IM, NL	M0104000001042	3.5.10 ²	0	4.31.10 ³	1.86.10 ³	4.7	6.7
2105087	%0.1 Ag	InnoMid® PA6, ANB, HS, IM, NL	M0104000001042	1.11.10 ⁷	5.95.10 ⁵	2.93.10 ³	2.1.10 ³	0.2	0
2105088	%0.1 Ag %5 Boraks	InnoMid® PA6, ANB, HS, IM, NL	M0104000001042	4.2.10 ³	1.5.10 ⁵	3.5.10 ³	1.6.10 ³	3.6	0.52
2105089	%0.1 Ag %10 Boraks	InnoMid® PA6, ANB, HS, IM, NL	M0104000001042	5.1.10 ²	35	2.2.10 ³	1.75.10 ³	4.5	6.7
2105090	%0.1 Ag %15 Boraks	InnoMid® PA6, ANB, HS, IM, NL	M0104000001042	8.2.10 ²	0	2.86.10 ³	2.23.10 ³	4.3	6.7
2105091	%5 Boraks	InnoMid® PA6, ANB, HS, IM, NL	M0104000001042	1.46.10 ³	1.5.10 ⁵	2.9.10 ³	2.185.10 ³	4	3
2105092	%10 Boraks	InnoMid® PA6, ANB, HS, IM, NL	M0104000001042	2.1.10 ²	0	2.5.10 ³	2.125.10 ³	4.9	6.7
2105093	%15 Boraks	InnoMid® PA6, ANB, HS, IM, NL	M0104000001042	6.2.10 ²	0	2.10 ³	2.065.10 ³	3.4	6.7
2105094	%20 Boraks	InnoMid® PA6, ANB, HS, IM, NL	M0104000001042	3.45.10 ²	0	3.8.10 ³	3.22.10 ³	4.7	6.7

Bu çalışmada üretilmiş olan 13 adet örnek üzerinde İYTE BİYOMER merkezinde “antibakteriyel aktivite testleri” uygulanmıştır. Antibakteriyel aktivite testleri ISO22196’ya göre yapılmıştır (t₀ ve 24 saatlik sonuçlar verilmiştir). Antibakteriyel aktivite olan R değeri 2’den büyük olmalıdır. R= U_t (kontrol) (log₁₀)-A_t (İşlem görmüş numune) (log₁₀). denkleminde elde edilen R değeri için 24 saat süresindeki bakteri sayıları temel alınarak hesaplama yapılmıştır. Tablo 4.6’daki sonuçlara bakıldığında zaman %0,3 - 0,1 oranında gümüş takviyesinin antibakteriyel etki göstermediği bulunmuştur. PA6 %0,3 ve 0,1 gümüş kompozite boraks takviye edildiğinde antimikrobiyal aktivite artmıştır. İstisna olarak PA6-0,1Ag - 5B numunesi E.coli bakterisinde antibakteriyel etki göstermemiştir. PA6’ya boraks eklendiğinde antibakteriyel aktivitenin arttığı gözlemlenmiştir. %10 boraks oranında en yüksek antibakteriyel aktiviteye ulaşılmıştır. Genel olarak ifade etmek gerekirse numunelerden bor içeren kompozitlerin E. coli ve S. aureusa karşı antibakteriyel etki gösterdiği belirlenmiştir.

5. SONUÇ

Poliamid 6 polimeri, hem literatürde ilgi gören hem de endüstrinin birçok alanında fiziksel özelliklerinden dolayı kullanılması cazip olan bir termoplastik türüdür. Bu tez çalışmasında Poliamid 6, Poliamid 6'ya %5, 10, 15 boraks, Poliamid 6'ya %0,1 ve %0,3 gümüş, PA6 0,1 ve 0,3 gümüşe %5,%10,%15 boraks katkılı kompozitleri çalışılarak boraks ve gümüş katkılarının Poliamid 6'ya mekanik, ısı ve antimikrobiyal özelliklerine etkisi incelenmiştir.

Poliamid 6'ya gümüş ve boraks eklendikçe çekme mukavemetlerinde azalma meydana gelmiştir, buna neden olarak takviye malzemelerinin sürekli yapının zayıflaması, meydana gelen partikül agregasyonu veya gözenek oluşumu gösterilebilir. Çekme modülü ise çekme mukavemetine zıt bir şekilde yüzdece takviye oranı arttıkça artmıştır. Eğilme dayanımı ise %0,3 ve %0,1 gümüş takviyeleri ile birlikte artmış boraks eklendikçe azalma eğilimi göstermiştir. Yine yalnız boraks takviyesi yapıldığında eğilme mukavemeti PA6'ninkine göre büyüktür sadece %20 boraks oranına ulaşıldığında başlangıç numunesine göre azalma görülmüştür.

Katkılı kompozitlerin bozunma sıcaklıkları sadece PA6 içeren kontrol numunesine göre düşmüştür. Boraks yapısı nem içerdiğinden, kompozitte ağırlık yüzdesi arttıkça kütle kaybı miktarı artmıştır. Boraks takviyesinin içerdiği yoğun nem nedeniyle PA6'nın termal kararlılığını azalttığı sonucuna varılmıştır. Kompozit numunelerin artık ağırlık yüzdesi değeri, kompozitlerdeki gümüş ve boraks dolgu maddelerinin ağırlık oranı ile orantılıdır, bu sebeple kalan ağırlık polimere katkı eklendikçe artmıştır. Saf PA6'ya gümüş ve boraks takviyeleri erime ve kristalleşme entalpilerini belirgin oranda değiştirmemiştir; aynı şekilde kristalleşme yüzdeleri de fazla değişmemiştir.

Sadece gümüş takviyeli PA6 kompozitlerinde antibakteriyel aktivite gözlenmemiştir; poliamid 6'ya gümüş ve farklı oranlarda yalnız boraks eklendikçe orana bağlı olarak antibakteriyel aktivite artmıştır. Boraksın gümüş takviyesi olmadan bile iyi bir antibakteriyel madde olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abhra, S., Chhayarani, J., De, P. and Ray, P.,** 2012, Aspects of polymers and polymeric composites in chemical process industries. National Seminar on “Polymer and Composites as Material of Construction for Chemical Process Industries Conference” At: Haldia Institute of Technology, Haldia.
- Aguş, O.,** 2019, Antibakteriyel bor bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 132s.
- Aguş, O., Abalı, Y., Arslan, O. and Keskin, N.,** 2019, Facile and controlled production of silver borate nanoparticles, SN Applied Sciences, 1(7), 1-8 pp.
- Akaydın M. ve Kalkancı M.,** 2014, Hastane Giysisi Olarak Kullanılan Kumaşların Antibakteriyel Özellikleri Üzerine Bir Araştırma, SDU Journal of Science (E-Journal), 9 (1), 20-34.
- Akbar, W., Noor, M., Kowal, K., Syed, T., Soulimane, T. and Basim, G.,** 2017, Characterization and antibacterial properties of nanoboron powders and nanoboron powder coated textiles, Advanced Powder Technology, 28(2), 596-610 pp.
- Altay, L., Atagur, M., Sever, K., Sen, I., Uysalman, T., Seki, Y. and Sarıkanat, M.,** 2019, Synergistic effects of graphene nanoplatelets in thermally conductive synthetic graphite filled polypropylene composite, Polymer Composites, 40(1), 277-287 pp.
- Altay, L., Kızılkın, E., Seki, Y., İşbilir, A. and Sarıkanat, M.,** 2021, Hybrid carbon filled thermoplastic composites: synergistic effect of synthetic graphite and graphene nanoplatelets on thermal and mechanical properties of polyamide 4.6. Plastics, Rubber and Composites, 1-12 pp.
- Anon,** 2011, I. Standard, ISO 22196:2011(en) Measurement of antibacterial activity on plastics and other non-porous surfaces.
- Anon,** 2019, Standard I and ISO B. ISO 1183-1:2019(en) Plastics-Methods for determining the density of non-cellular plastics-Part 1: Immersion method, liquid pycnometer method and titration method. 2019.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Anon**, 2019a, ISO I. International Organization of Standards: Geneva, Switzerland, (2019).
- Anon**, 2019b, Standard I and ISO B. ISO 527-1:2019(en) Plastics - Determination of tensile properties-Part 1: General principles. 2019.
- Anon**, 2019c, I. Standard, B. ISO, *Plastics-Determination of flexural properties*, Switzerland, ISO Geneva 2019.
- Arslan, U., Bozkurt, S.B., Hakki, E.E., Fındık, D. and Hakki S.S.**, 2010, Boric acid as a promising antibacterial agent for clinical usage, 4th International Symposium on Trace Elements and Minerals in Medicine and Biology, St.Petersburg, Russia, 86 p.
- Arunachalam, A.L., Induja, S., Sakthidasan, J. and Raghavan, P.S.**, 2020, Calcium borates incorporated with silver and zinc as promising antibacterial agents, Materials Letters 275,128130.7
- Başer, G.**, 2012, Elyaf takviyeli termoplastik kompozitlerin üretimi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 119s.
- Borokhov, O. and Schubert, D.**, 2007, Antimicrobial Properties of Boron Derivatives. ACS Symposium Series, 412-435 pp.
- Cunliffe, A., Askew, P., Stephan, I., Iredale, G., Cosemans, P., Simmons, L., Verran, J. and Redfern, J.**, 2021, How Do We Determine the Efficacy of an Antibacterial Surface? A Review of Standardised Antibacterial Material Testing Methods. Antibiotics, 10(9), 1069 p.
- Çakır, S.**, 2013, Bor içeren termoplastik poliüretan kompozitler, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 50s.
- Dede, E.Ç., Gizer, M., Korkusuz, P. ve Korkusuz, F.**, 2020, İmplant ile ilişkili osteomyelitin önlenmesinde bor katkılı nano-hidroksiapatit kompozit uygulamaları. TOTBID Dergisi, 19.
- Dakal, T.C., Kumar, A., Majumdar, R.S. and Yadav, V.**, 2016, Mechanistic Basis of Antimicrobial Actions of Silver Nanoparticles. Frontiers in microbiology, 7, 1831.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Damm, C., Münstedt, H. and Rösch, A.,** 2007, Long-term antimicrobial polyamide 6/silver-nanocomposites, J Mater Sci. 42, 6067-6073.
- Damm, C., Münstedt, H., Rösch, A.,** 2008, The antimicrobial efficacy of polyamide 6/silver-nano- and microcomposites, Materials Chemistry and Physics 108 , 61–66 pp.
- De Queiroz, A., Abraham, G., Camillo, M., Higa, O., Silva, G., Fernández, M. and Román, J.,** 2006, Physicochemical and antimicrobial properties of boron-complexed polyglycerol–chitosan dendrimers. Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 17(6), 689-707 pp.
- Doğan, A. ve Pekşen, C.,** 2005, Metal İyon Katkılı Antibakteriyel Malzemelerin Hastane Enfeksiyonlarını Önlemede Katkıları ve Uygulamaları, 4. Ulusal Sterilizasyon Dezenfeksiyon Kongresi, Eskişehir.
- Domb, A.J., Kunduru, K.R. and Farah, S.,** (Eds.). 2019, Antimicrobial Materials for Biomedical Applications (Vol. 5). Royal Society of Chemistry.
- Dural Erem, A.,** 2012, Nanokompozit yapıları tekstillerin geliştirilmesi ve antimikrobiyal özellik kazandırılması, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 187 s.
- El-Batal, A., El-Sayyad, G., Al-Hazmi, N. and Gobara, M.,** 2019, Antibiofilm and Antimicrobial Activities of Silver Boron Nanoparticles Synthesized by PVP Polymer and Gamma Rays Against Urinary Tract Pathogens. Journal of Cluster Science, 30(4), 947-964 pp.
- Erem, A.D., Özcan, G., Skrifvars, M. and Çakmak, M.,** 2013, In Vitro Assesment of Antimicrobial Activity and Characteristics of Polyamide 6/Silver Nanocomposite Fibers, Fibers and Polymers Vol.14, No.9, 1415-1421.
- Fink, K. and Uchman, M.,** 2021, Boron cluster compounds as new chemical leads for antimicrobial therapy. Coordination Chemistry Reviews, 213684.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Gül, F.B.**, 2021, Sodyum metaborat dekahidrat (boraks) katkılı pmma polimer kompozitlerin mikrodalga özelliklerinin geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 129 s.
- Huang, K., Yang, C., Huang, S., Chen, C., Lu, Y. and Lin, Y.**, 2016, Recent Advances in Antimicrobial Polymers: A Mini-Review, International Journal Of Molecular Sciences, 17(9), 1578.
- Jiang, L., Zhou, Y., Guo, Y., Jiang, Z., Chen, S. and Ma, J.**, 2019, Preparation of silver nanoparticle functionalized polyamide fibers with antimicrobial activity and electrical conductivity, J.Appl. Polymer Science, 136(22), 47584.
- Lansdown, A.B.**, 2006, Silver in health care: antimicrobial effects and safety in use. *Biofunctional textiles and the skin*, 33, 17-34.
- Millot, C., Fillot, L., Lame, O., Sotta, P. and Seguela, R.**, 2015, Assessment of polyamide-6 crystallinity by DSC, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 122(1), 307-314 pp.
- Muñoz-Bonilla, A., Cerrada, M. and Fernández-García, M.**, 2013, Polymeric materials with antimicrobial activity. Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- Orhan, R., Aydoğmuş, E., Topuz, S. and Arslanoğlu, H.**, 2021, Investigation Of Thermo-Mechanical Characteristics Of Borax Reinforced Polyester Composites, Journal Of Building Engineering 42: 103051.
- Özmen, S.**, 2019, Thermal, mechanical and physical properties of chain extended recycled polyamide 6 via reactive extrusion, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 73s.
- Radheshkumar, C. and Münstedt, H.**, 2005, Morphology and mechanical properties of antimicrobial polyamide/silver composites, Materials Letters 59, 1949 – 1953.
- Rai, M., Yadav, A. and Gade, A.**, 2009, Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. Biotechnology Advances, 27(1), 76-83 pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sağlam, M., Köseoğlu, S. ve Enhoş, Ş.,** 2013, Periodontolojide bor, Sağlık Bilimleri Dergisi, 22 (1), 70-75 pp.
- Seçkin, T. and Köytepe, S.,** 2010. Synthesis and Characterization of Borax-Polyimide for Flame Retardant Applications. Macromolecular Symposia, 296(1), 575-582 pp.
- Shen, B., Zhang, D., Wei, Y., Zhao, Z., Ma, X., Zhao, X., Wang, S. and Yang, W.,** 2019, Preparation of Ag doped keratin/PA6 nanofiber membrane with enhanced air filtration and antimicrobial properties. Polymers, 11(9), 1511p.
- Sokmen, N. and Buyukakinci, B.,** 2018, The Usage of Boron/ Boron Compounds in the Textile Industry and its Situation in Turkey. Cbü International Conference Proceedings, 6, 1158-1165.
- Sommitsch, C., Ionescu, M., Mishra, B., Kozeschnik, E. and Chandra, T.,** 2016, Anti-Bacterial Nanocomposites by Silver Nano-Coating Fragmentation. Materials Science Forum (879), 1540-1545 pp.
- Sondi, I. and Salopek-Sondi, B.,** 2004, Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria. Journal of Colloid and Interface Science, 275(1), 177-182 pp.
- Stará, H., Starý, Z. and Münstedt, H.,** 2011, Silver Nanoparticles in Blends of Polyethylene and a Superabsorbent Polymer: Morphology and Silver Ion Release., Macromolecular Materials and Engineering, 296(5), 423-427 pp.
- Sun, D., Babar Shahzad, M., Wang, M., Li, G and Xu, D.,** 2015, Antimicrobial materials with medical applications, Materials Technology, 30:sup6, B90-B95.
- Talodthaisong, C., Boonta, W., Thammawithan, S., Patramanon, R., Kamonsutthipaijit, N., Hutchison, A.J. and Kulchat S.,** 2020, Composite guar gum-silver nanoparticle hydrogels as self-healing, injectable, and antibacterial biomaterials. Materials Today Communications 24, 100992.
- Tanzi, M., Farè, S. and Candiani, G.,** 2019, Foundations of biomaterials engineering. 1st ed. Academic Press.)

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Thokala, N., Kealey, D., Kennedy, D., Brady, D. and Farrell, D.,** 2018, Comparative activity of silver-based antimicrobial composites for urinary catheters, *International Journal of Antimicrobial Agents*, 52(2), 166-171 pp.
- Timofeeva, L. and Kleshcheva, N.,** 2011, Antimicrobial polymers: mechanism of action, factors of activity, and applications., *Appl Microbiol Biotechnol* 89, 475-492 pp.
- Uslu, B.,** 2019, Borik asit katkısıyla su bazlı iç cephe boyalarının alev dayanımının iyileştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 87s (yayımlanmamış).
- Ünal, H. and Mimaroglu, A.,** 2012, Friction and wear performance of polyamide 6 and graphite and wax polyamide 6 composites under dry sliding conditions. *Wear*, 289, 132-137 pp.
- Visakh, P., Nazarenko, O., Amelkovich, Y. and Melnikova, T.,** 2015, Thermal properties of epoxy composites filled with boric acid. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 81, p.012095.
- Xu, Q., Feng, X., Liu, J. and Gong, P.,** 2017, Preparation of Ag nanoparticles-reinforced polyamide 6 nanocomposites by in situ polymerization and investigation of its properties, *Polish Journal of Chemical Technology*, 19(4), 36-40 pp.
- Yenmez, N.,** 2009, Stratejik bir maden olarak bor minerallerin Türkiye için önemi, *Coğrafya Dergisi*, (19), 59-94.
- Yıldırım, E., Karatoprak, K., Erper, İ. ve Türkkan, M.,** 2020, Elmada mavi küfe neden olan *Penicillium expansum*'a karşı borik asitin antifungal etkisi. *Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 24(1): 64-72.
- Yiğit, Y.,** 2012, Boraks takviyesinin poli(metil metakrilat) üzerindeki etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 121 s.
- Yiğitbaşıoğlu, H.,** 2004, Türkiye İçin Önemli Bir Maden: Bor . *Coğrafi Bilimler Dergisi*, 2 (2) , 13-25.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Zainal, N., Saiter, J., Halim, S., Lucas, R. and Chan, C.,** 2020, Thermal analysis: basic concept of differential scanning calorimetry and thermogravimetry for beginners. Chemistry Teacher International, 3(2), 59-75 pp.
- Zhu, P.,** 2007, In New Biocides Development, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC.
- Zille, A., Fernandes, M.M., Francesko, A., Tzanov, T., Fernandes, M., Oliveira, F.R., Almeida, L., Amorim, T., Carneiro, N., Esteves, M.F. and Souto, A.P.,** 2015, Size and Aging Effects on Antimicrobial Efficiency of Silver Nanoparticles Coated on Polyamide Fabrics Activated by Atmospheric DBD Plasma, ACS Applied Materials & Interfaces, 7 (25), 13731-13744 pp.

TEŞEKKÜR

Tez çalışma süreci boyunca yanında çalışmaktan onur duyduğum, tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli hocam Doç. Dr. Lütfiye ALTAY'a, Doç. Dr. Mehmet SARIKANAT'a, denemelerimi gerçekleştirmem için tüm imkanları ile bu çalışmaya destek olan İMS Polymer A.Ş adına Genel Müdürü Akın İŞBİLİR'e ve Ar-Ge Mühendisi Sibel AKER'e, İYTE TAM merkezinde antimikrobiyal testleri birlikte gerçekleştirdiğimiz Uzman Evrim PAŞIK'a, çalışmalarımı yürüttüğüm Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na teşekkürlerimi sunarım.

17 / 02 / 2022

Tayfun Mustafa TAVMAN

ÖZGEÇMİŞ

Tayfun Mustafa TAVMAN

Lisans | Makine Mühendisliği Bölümü | Celal Bayar University-Manisa, 2013–2019

GPA: 2.90 /4

Erasmus Lisans: Szeged Üniversitesi Macaristan 2016 -17 Güz Dönemi

Yüksek Lisans | Makine Mühendisliği Bölümü | Ege University-Izmir, Turkey| 2019-2022

GPA: 3.56 /4

Erasmus Y. Lisans: Duisburg Essen Üniversitesi Almanya 2019 -20 Güz Dönemi

Staj VANSAN Makina San.Tic.A.Ş., Izmir, Turkey Ağustos-Eylül 2016.

Staj AERA İklimlendirme Teknolojileri San. ve Tic.A.Ş., İzmir, Turkey Temmuz- Ağustos 2017.

Yaz Okulu- Alexandr von Humboldt Üniversitesi - Haziran-Ağustos 2014

Almanca Dil Okulu - Goethe Institute - Freiburg Temmuz-Ağustos 2019