T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANTİBAKTERİYEL SENTETİK VE DOĞAL ELYAFLARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Betül YENİDOĞAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ

Mart, 2024

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANTİBAKTERİYEL SENTETİK VE DOĞAL ELYAFLARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Betül YENİDOĞAN tarafından hazırlanan tez çalışması 06.03.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Halit Eren FİGEN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Mehmet Koray GÖK, Üye
İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa _____

Danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Antibakteriyel Sentetik ve Doğal Elyafların Hazırlanması ve Karakterizasyonu" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Betül YENİDOĞAN

İmza

Anneannem

Mesude VURAN'ın

anısına

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam süresince, mesleki ve akademik bilgi ile tecrübelerini benimle paylaşarak, yeni bakış açıları kazanmamı sağlayan ve yol gösterici olan değerli tez danışmanım Dr. Öğretim Üyesi Sennur DENİZ'e başta olmak üzere, eğitim hayatım boyunca desteğini esirgemeyen tüm öğretmenlerime sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu süreçte hiçbir zaman maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen, daima yanımda olan canım annem Hanife YENİDOĞAN, canım babam Nezih YENİDOĞAN ve canım kardeşim Rıdvan YENİDOĞAN'a, beni İstanbul serüvenimde cesaretlendiren ve her başarımın mutluluğunu benimle yürekten paylaşan bu süreçte sürekli yanımda olan Şeyma AYKAR ve Şeyma KARABAK'a sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Ve tez çalışmam boyunca bu yolu beraber yürüdüğümüz ve hiçbir zaman yalnız olmadığımızı birbirimize hissettirdiğimiz canım arkadaşım Sevgi ÇANÇA'ya yardımları için ayrıca sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana hep destek olan ve yardımlarını benden esirgemeyen Seyitömer Termik Santrali, FGD İşletme ve Bakım Müdürü, değerli yöneticim H. Erdal ÇEBİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Betül YENİDOĞAN

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR v

SİMGE LİSTESİ ix

KISALTMA LİSTESİ x

ŞEKİL LİSTESİ xii

TABLO LİSTESİ xv

ÖZET xvi

ABSTRACT xviii

1 GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1

1.2 Tezin Amacı 10

1.3 Hipotez 10

2 POLİ(ETİLEN TEREFTALAT) 11

2.1 PET Özellikleri 13

2.1.1 PET Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 13

2.1.2 PET Termal Özellikleri 14

2.1.3 PET Mekanik Özellikleri 15

2.1.4 PET Elektriksel Özellikleri 16

2.2 PET Kullanım Alanları 16

2.3 PET Üretim Yöntemleri 18

2.3.1 Dimetil Tereftalattan Transesterifikasyonla Kesikli Üretim 19

2.3.2 Tereftalik Asit ve Etilen Glikol İle PET Üretimi 20

3 ELYAFLAR 23

3.1 PET Elyaf 23

3.1.1 PET Elyaf Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 23

3.1.2 PET Elyaf Hazırlama Yöntemleri 26

3.2 Doğal Elyaflar 32

3.2.1 Pamuk (Koton) Elyaf 34
3.2.2 Pamuk (Koton) Elyaf Özellikleri 35
3.2.3 Pamuk (Koton) Elyaf Gelişimi 35
4 METAL ORGANİK KAFES YAPILAR 37
4.1 MOF Sentez Yöntemleri 39
4.1.1 Yavaş Buharlaştırma Yöntemi 41
4.1.2 Solvotermal Sentez 41
4.1.3 Mikrodalga Destekli Sentez 42
4.1.4 Elektrokimyasal Sentez 42
4.1.5 Mekanokimyasal Sentez 43
4.1.6 Sonokimyasal Sentez 43
4.2 MOF Yapılarının Antibakteriyel Özellikleri 44
4.3 MOF Çeşitleri 50
4.3.1 Cu-MOF 51
4.3.2 ZIF-8 53
4.3.3 Zr-MOF 56
5 MATERYAL VE YÖNTEM 61
5.1 Materyaller 61
5.1.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler 61
5.1.2 Kullanılan Cihazlar 62
5.2 Metodlar 62
5.2.1 PET/Cu-MOF ve KE/Cu-MOF Kompozit Elyafların Hazırlanması 62
5.2.2 PET/Cu-MOF@GO ve KE/Cu-MOF@GO Kompozit Elyafların Hazırlanması 64
5.2.3 PET/ZIF-8 ve KE/ZIF-8 Kompozit Elyafların Hazırlanması 67
5.2.4 Zr-MOF Kompozit Elyafların Hazırlanması 70
5.2.5 Zr-FUM Kompozit Elyafların Hazırlanması 72
5.2.6 PET/CS@GO ve KE/CS@GO Kompozit Elyafların Hazırlanması 74
5.2.7 PET-KE/FAC@GO Kompozit Elyafların Hazırlanması 77
5.2.8 PET/FA@GO ve KE/FA@GO Kompozit Elyafların Hazırlanması 79
5.2.9 PET/AV@GO ve KE/AV@GO Kompozit Elyafların Hazırlanması 81
6 BULGULAR VE DEĞERLENDİRME 84

6.1 Karakterizasyonlar 84
6.1.1 GO, Cu-MOF, Cu-MOF@GO Nanokristallerinin Karakterizasyonu 84
6.1.2 ZIF-8 Nanokristallerinin Karakterizasyonu 89
6.1.3 Zr-MOF ve Zr-FUM Nanokristallerinin Karakterizasyonu 92
6.1.4 PET/Cu-MOF ve PET/Cu-MOF@GO Elyafların Karakterizasyonu 94
6.2 Antibakteriyel Aktivite Testi 95
7 SONUÇ **99**
KAYNAKÇA **101**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **113**

SİMGE LİSTESİ

Å	Ångström
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
g	Gram
g/cm^3	Gram/santimetreküp
sp^2	Hibrit orbitalleri
J/g	Joule/gram
J/m	Joule/metre
K	Kelvin
kHz	Kilohertz
kV/cm	Kilovolt/santimetre
k ve α	Mark-Houwink sabitleri
MPa	Megapascal
m	Metre
m^2	Metrekare
m^2/g	Metrekare/gram
µL	Mikrolitre
mL	Mililitre
MHz	Milyon hertz
M_A	Moleküler ağırlık
nm	Nanometre
^oC	Santigrat derece
cm^3	Santimetreküp
cm	Santimetre
%	Yüzde

KISALTMA LİSTESİ

AMR	Antimikrobiyal Direnç
AV	Aleo Vera
B. Subtilis	Bacillus subtilis
BHET	Bis (2-hidroksietil) Tereftalat
BTC	Benzen Trikarboksilik Asit
C. Albicans	Candida Albicans
CS	Kitosan
DMF	Dimetil Formamid
DMT	Dimetil Tereftalat
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DSÖ	Dünya Sağlık Örgütü
E. Coli	Escherichia Coli
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
EG	Etilen Glikol
FA	Fumarik Asit
GO	Grafen Oksit
HKUST-1	Hong Kong University of Science and Technology, MOF-199
KE	Koton Elyaf
LAG	Sıvı Destekli Öğütme
MDR	Çoklu İlaç Direnci
MIL	Metal Organic Framework of the Institut Lavoisier
MOF	Metal Organic Framework
MOF-5	Karboksilat Esaslı MOF (Zn4O(BDC)3))
NMP	1-metil-2-pirolidinon
PDMS	Polidimetil siloksan
PET/PETE	Poli(etilen tereftalat)
PVA	Polivinilalkol
SBU	Secondary Building Unit / İkincil Yapı Birimleri
SA	Sodyum Aljinat

S. Aureus	Staphylococcus Aureus
SEM	Taramalı Elektron Mikrosko
TEA	Trietilamin
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz Cihazı
TPA/TA	Tereftalik Asit
UiO	Zirkonyum Esaslı MOF serisi
WCA	Su Temas Açısı
ZIF	Zeolitik İmidazolat Framework
ZrCl4	Zirkonyum Tetra Klorür

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Süperhidrofobik ve antibakteriyel pamuk kumaşın hazırlık süreci…...**7**

Şekil 1.2 GO nanopartiküllerinin kitosan ile modifikasyonu.....**8**

Şekil 2.1 Poli(etilen tereftalat) kimyasal yapısı……..……**12**

Şekil 2.2 PET'in kullanım alanları **16**

Şekil 2.3 PET'in nihai kullanımına göre pazar hacmi **18**

Şekil 2.4 PET temel bileşenlerinin yapısı **19**

Şekil 2.5 Dimetil tereftalat ve etilen glikol üretimi akış şeması **20**

Şekil 2.6 Dimetil tereftalat ve etilen glikol yöntemiyle PET üretimi.....**20**

Şekil 2.7 Tereftalik asit ve etilen glikol ile PET üretimi akış şeması **21**

Şekil 2.8 Tereftalik asit ve etilen glikol ile PET üretim yöntemi.....**22**

Şekil 3.1 PET elyaf eğirme yöntemleri …….. **26**

Şekil 3.2 Eriyikten lif çekme prosesi **27**

Şekil 3.3 Yaş çekim (eğirme) prosesi.....**28**

Şekil 3.4 Kuru eğirme prosesi.....**29**

Şekil 3.5 Yüzey modifikasyonunun bakteri kontaminasyonuna etkisi **30**

Şekil 3.6 Yüzey modifikasyonu yöntemleri.....**30**

Şekil 3.7 Doğal elyaf örnekleri **33**

Şekil 3.8 Koton elyafın kimyasal yapısı **34**

Şekil 3.9 Dünya elyaf üretimi gelişimi (1970-2009).....**36**

Şekil 4.1 Metal organik kafes (MOF) oluşumu…… **37**

Şekil 4.2 Bazı MOF çeşitleri.....**39**

Şekil 4.3 Yaygın kullanılan MOF sentez yöntemleri ve koşulları **40**

Şekil 4.4 MOF sentez yöntemlerinin kullanım yüzdeleri **40**

Şekil 4.5 MOF veya MOF esaslı malzemelerin antibakteriyel adsorpsiyonu....**45**

Şekil 4.6 MOF'lara antibakteriyellerin adsorpsiyon stratejileri **46**

Şekil 4.7 MOF'ların antibakteriyel uygulamaları **47**

Şekil 4.8 Grafen oksitin molekül yapısı.....**48**

Şekil 4.9 Grafen oksit oluşumu.....**49**

Şekil 4.10 MOF@Tekstil kompozitlerinin üretim şeması ve fonksiyonel uygulamaları **50**

Şekil 4.11 MOF ve ZIF ikincil yapı birimleri ve yapı örnekleri.....**51**

Şekil 4.12 Cu-BTC molekül yapısı **52**

Şekil 4.13 Antibakteriyel ZIF-8@SA liflerinin şematik gösterimi.....**55**

Şekil 4.14 Zeolitik imidazol kafes ve zeolit yapıları **56**

Şekil 4.15 UiO-67 metal-organik çerçeveler ile ilgili 2008-2021 yılları arasında WOS kapsamında yayımlanan makaleler **57**

Şekil 4.16 Aynı ağ topolojisine ve farklı bağlayıcılara sahip izoretiküler UiO-MOF'ların şematik gösterimi **58**

Şekil 4.17 Zr-UiO-67 MOF'ların yapısal sınıflandırması **59**

Şekil 5.1 PET/Cu-MOF ve KE/Cu-MOF kompozit elyafların sentez şeması **64**

Şekil 5.2 Cu-MOF@GO ile kaplanmış PET elyaflar **65**

Şekil 5.3 Cu-MOF@GO çözeltisi **65**

Şekil 5.4 PET/Cu-MOF@GO ve KE/Cu-MOF@GO kompozit elyafların sentez şeması **66**

Şekil 5.5 ZIF-8 çözeltisi **68**

Şekil 5.6 ZIF-8 ile kaplanmış PET elyafın yıkama çözeltisi **68**

Şekil 5.7 ZIF-8 ile kaplanmış ve kurutulmuş PET elyaf **68**

Şekil 5.8 PET/ZIF-8 ve KE/ZIF-8 kompozit elyafların sentez şeması **70**

Şekil 5.9 Zr-MOF çözeltisi ve kaplanmış PET/Zr-MOF elyaf **71**

Şekil 5.10 PET/Zr-MOF ve KE/Zr-MOF kompozit elyafların sentez şeması **72**

Şekil 5.11 Zr-FUM çözeltisi ve kaplanmış PET/Zr-FUM elyaf **73**

Şekil 5.12 PET/Zr-FUM ve KE/Zr-FUM kompozit elyafların sentez şeması **74**

Şekil 5.13 Sentezlenen MOF çözeltileri: (a) Cu-MOF@GO, (b) Cu-MOF, (c) Zr-MOF, (d) Zr-FUM, (e) ZIF-8 ..... **74**

Şekil 5.14 (a) CS@GO sentez çözeltisi, (b) CS@GO nanopartikülleri **76**

Şekil 5.15 PET/CS@GO ve KE/CS@GO kompozit elyafların sentez şeması **77**

Şekil 5.16 FAC@GO kristallerinin sentez düzeneği **78**

Şekil 5.17 PET/FAC@GO ve KE/FAC@GO kompozit elyafların sentez şeması **79**

Şekil 5.18 PET/FA@GO ve KE/FA@GO kovalent bağlı olmayan modifikasyonuyla kompozit elyafların sentez şeması **81**

Şekil 5.19 (a) Aloe vera bitkisi ve (b) Aloe vera jeli **82**

Şekil 5.20 PET/AV@GO ve KE/AV@GO modifikasyonuyla kompozit elyafların sentez şeması **83**

Şekil 6.1 GO nanokristalleri SEM görüntüleri (a) 100000x (b) 25000x **84**

Şekil 6.2 Cu-MOF nanokristalinin SEM görüntüleri **85**

Şekil 6.3 GO nanokristalinin FTIR spektrumu **86**

Şekil 6.4 Cu-MOF nanokristalinin FTIR spekturumu **86**

Şekil 6.5 Cu-MOF@GO nanokristalinin XRD difraktogramı **87**

Şekil 6.6 Cu-MOF nanokristalinin XRD difraktogramı.....**87**
Şekil 6.7 Cu-MOF nanokristalinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi **88**
Şekil 6.8 Cu-MOF@GO nanokristalinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi **89**
Şekil 6.9 ZIF-8 nanokristalinin SEM görüntüleri **90**
Şekil 6.10 ZIF-8 nanokristalinin FTIR spektrumu.....**91**
Şekil 6.11 ZIF-8 nanokristalinin XRD difraktogramı.....**91**
Şekil 6.12 Zr-MOF nanokristalinin FTIR spekturumu literatür örneği **92**
Şekil 6.13 Zr-MOF nanokristalinin FTIR spekturumu **93**
Şekil 6.14 Zr-FUM nanokristalinin FTIR spekturumu literatür örneği **93**
Şekil 6.15 Zr-FUM nanokristalinin FTIR spekturumu **94**
Şekil 6.16 SEM görüntüleri: (a) PET/Cu-MOF elyaf, (b) PET/Cu-MOF@GO elyaf.....**94**
Şekil 6.17 Yüzey modifikasyonu yapılan PET elyafların TGA analizi **95**
Şekil 6.18 PET elyaf ve kumaşların görüntüleri **96**
Şekil 6.19 Koton elyaf ve kumaşların görüntüleri **96**
Şekil 6.20 Modifiye PET ve koton elyafların antibakteriyel aktivite test görüntüleri.....**97**
Şekil 6.21 Modifiye PET ve koton elyafların *S. Aureus* bakteri sayımı koloni azalma grafiği.....**98**
Şekil 6.22 Modifiye PET ve koton elyafların *S. Aureus* koloni sayımı % bakteri öldürme grafiği.....**98**

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Poli(etilen tereftalat)'ın özellikleri **12**

Tablo 2.2 PET'in fiziksel ve kimyasal özellikleri..... **13**

Tablo 2.3 PET'in termal özellikleri ……..... **15**

Tablo 3.1 PET elyafların fiziksel ve kimyasal özellikleri **25**

Tablo 3.2 Antibakteriyel etkinliği, dayanıklılığı ve maliyetiyle ilişkili olarak poli(etilen tereftalat) yüzey modifikasyon metodolojileri **31**

Tablo 3.3 Doğal elyafların özellikleri **33**

Tablo 5.1 Kullanılan kimyasal malzemeler..... **61**

Tablo 5.2 PET/Cu-MOF ve KE/Cu-MOF kompozit elyafların sentez parametreleri ve yöntemi **63**

Tablo 5.3 PET/Cu-MOF@GO ve KE/Cu-MOF@GO kompozit elyafların sentez parametreleri ve yöntemi **67**

Tablo 5.4 PET/ZIF-8 ve KE/ZIF-8 kompozit elyafların sentez parametreleri ve yöntemi **69**

Tablo 5.5 PET/Zr-MOF ve KE/Zr-MOF kompozit elyafların sentez parametreleri ve yöntemi..... **71**

Tablo 5.6 PET/Zr-FUM ve KE/Zr-FUM kompozit elyafların sentez parametreleri ve yöntemi..... **73**

Tablo 5.7 PET/CS@GO ve KE/CS@GO kompozit elyafların sentez parametreleri ve yöntemi **76**

Tablo 5.8 PET/FAC@GO ve KE/FAC@GO kompozit elyafların sentez parametreleri ve yöntemi **78**

Tablo 5.9 PET/FA@GO ve KE/FA@GO kovalent bağlı olmayan modifikasyonuyla kompozit elyafların sentez parametreleri ve yöntemi..... **80**

Tablo 5.10 PET/AV@GO ve KE/AV@GO modifikasyonuyla kompozit elyafların sentez parametreleri ve yöntemi **83**

Tablo 6.1 Cu-MOF ve Cu-MOF@GO nanokristalinin BET analizi..... **88**

ÖZET

Antibakteriyel Sentetik ve Doğal Elyafların Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Betül YENİDOĞAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ

Son yıllarda COVİD-19 salgını ile antibakteriyel malzemeler büyük önem kazanmıştır ve antibakteriyel aktivite gösterecek şekilde hazırlanan malzemelere ihtiyaç ve ilgi de büyük ölçüde artmıştır. Çeşitli alanlarda kullanılan elyafların yüzey modifikasyonu işlemiyle beraber işlevselliği arttırılarak istenen özellikler eklenebilmektedir. Bu bağlamda metal-organik kafes yapılar (MOF), geniş yüzey alanları, gözenekli yapılarıyla ilgi çekmektedir. Bu tez çalışması kapsamında; farklı MOF yapıları, MOF@GO hibrit nanokristalleri ile kitosan, aleo vera ve fumarik asit fonksiyonlanmış grafen oksit yapıları sentezlenerek poli(etilen tereftalat) (PET) ve koton elyafların yüzey modifikasyonunun yapılması ve antibakteriyel özellik kazandırılması amaçlanmıştır. Elyaflarda antibakteriyel özellik elde etmek amacıyla bakır, çinko ve zirkonyum esaslı farklı MOF nanokristalleri ile grafen oksit fonksiyonlanmış MOF/GO hibrit nanokristalleri elyaf yüzeylerinde

sentezlenmiştir. PET ve pamuk elyaflar ile dokuma kumaşların yüzey modifikasyonu sentezlenen MOF ve MOF/GO nanokristalleri ile kaplanarak yapılmıştır. Elyafların ve MOF yapıların karakterizasyonu için FTIR, XRD ve SEM analizleri yapılarak yüzey kimyasal yapıları ile morfolojileri incelenmiştir. MOF ve MOF/GO nanokristallerinin elyaf yüzeylerine bağlandığı belirlenmiştir. Yüzey modifikasyonu yapılarak hazırlanan PET ve pamuk elyafların antibakteriyel aktivite testleri *Staphylococcus Aureus* mikroorganizması ile yapılmıştır. Bakır esaslı Cu-MOF ve Cu-MOF@GO nanokristalleri ile yüzey modifikasyonu yapılan elyafların en yüksek antibakteriyel aktivite (%99) gösterdiği belirlenmiştir. Tez çalışması kapsamında, sentezlenen farklı MOF yapıları ve MOF@GO hibrit yapıları sentezlenerek PET ve pamuk elyaflar ile bunların dokunmuş tekstillerinin yüzey modifikasyonunun yapılabildiği ve antibakteriyel özellik kazandırılabildiği anlaşılmıştır.

Anahtar kelimeler: PET, pamuk elyaf, yüzey modifikasyonu, metal organik kafes, antibakteriyel elyaf

ABSTRACT

Preparation and Characterization of Antibacterial Synthetic and Natural Fibers

Betül YENİDOĞAN

Department of Chemical Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Sennur DENİZ

In recent years, with the COVID-19 pandemic, antibacterial materials have gained significant importance, and there has been a considerable increase in the need for and interest in materials prepared to exhibit antibacterial activity. Desired properties can be added by increasing the functionality of fibers used in various fields through surface modification. In this context, metal-organic cage structures (MOF) attract attention with their large surface areas and porous structures. Within the scope of this thesis study; By synthesizing different MOF structures, MOF@GO hybrid nanocrystals and chitosan, aloe vera and fumaric acid functionalized graphene oxide structures, it was aimed to make surface modification of poly(ethylene terephthalate) (PET) and cotton fibers and to provide antibacterial properties. In order to obtain antibacterial properties in fibers, different MOF nanocrystals based on copper, zinc and zirconium and graphene oxide functionalized MOF/GO hybrid nanocrystals were synthesized on fiber surfaces. Surface modification of PET and cotton fibers and woven fabrics was done by coating them with synthesized MOF and MOF/GO nanocrystals. For the characterization of fibers and MOF structures, FTIR, XRD and SEM analyzes were performed and their surface chemical

structures and morphologies were examined. It was determined that MOF and MOF/GO nanocrystals bonded to fiber surfaces. Antibacterial activity tests of PET and cotton fibers prepared by surface modification were carried out with *Staphylococcus Aureus* microorganism. It was determined that fibers surface modified with copper-based Cu-MOF and Cu-MOF@GO nanocrystals showed the highest antibacterial activity (99%). Within the scope of the thesis study, it has been understood that the surface modification of PET and cotton fibers and their woven textiles can be made and antibacterial properties can be achieved by synthesizing different MOF structures and MOF@GO hybrid structures.

Keywords: PET, cotton fiber, surface modification, metal organic framework, antibacterial fiber.

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Bakteriyel enfeksiyonlar, bakterilerin yüksek adaptasyonu ve güçlü çoğalma yeteneği nedeniyle uzun süredir dünyada zorlu bir sorun olmuştur [1]. Antibiyotik uygulaması ise bakteriyel enfeksiyonlarla mücadelede yaygın bir tedavi yöntemidir ancak geniş spektrumlu antibiyotiklerin aşırı kullanımı ilaca dirençli mikroorganizmaların ortaya çıkmasını sağlamıştır [2].

Hızla gelişen dünyada penisilinin keşfinden sonra mikrobiyal enfeksiyonlarla mücadele etmek için çeşitli antibiyotikler geliştirildi. Ancak zamanla yanlış tedavi ve aşırı ilaç kullanımı nedeniyle dirençli bakteri türleri gelişti [3].

Bakteriyel enfeksiyonlar ciddi küresel sağlık sorunlarına neden olmuştur ve olmaya devam etmektedir. Bakteriler malzeme yüzeylerinde kalır, toplanır ve sonuçta yüzeylerde mikro koloniler ve bakteriyel biyofilmler oluşturur. Bakterilerin malzeme yüzeyleriyle temasının yaygın bir bulaşma yolu olduğu göz önünde bulundurulduğunda, antibakteriyel özelliklere sahip malzemelerin geliştirilmesi önemlidir, çünkü bunlar bakterileri etkisiz hale getirebilir [4], [5].

Poli(etilen tereftalat) (PET), günlük yaşantımızda sık sık karşılaştığımız bir polimer malzemedir. Sabit fiziksel özellikleri nedeniyle dünyanın hemen hemen her yerinde ve her alanında kullanılmaktadır [6]. Özellikle PET, köklü üretim süreci ve mükemmel malzeme özellikleri nedeniyle tekstil malzemesi alanında büyük ve baskın rol oynamaktadır [7]. Poli(etilen tereftalat) (PET) kumaş en çok üretilen tekstillerden biridir ve endüstriyel, tüketici ve dekoratif uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [8]. Ancak kumaşların gözenekli yapısı ve hidrofilik özellikleri nedeniyle, saf kumaşların yüzeyinde bakteriler kolaylıkla çoğalabilir. Bu hem insan sağlığını tehlikeye atabilir hem de kumaş yapısını bozabilir [9].

Antibakteriyel özelliğe sahip malzemeler, bakterileri etkisiz hale getirerek enfeksiyon riskini azaltabilir ve hijyen standartlarını artırabilir. PET'in günlük yaşamımızda yaygın bir kullanım alanı bulunduğu bilinmektedir. Bu nedenle, antibakteriyel özelliklere sahip PET'in geliştirilmesi araştırmacıların

dikkatini çekmektedir. Bu tür bir gelişme, PET'in daha hijyenik ve sağlıklı bir malzeme olarak kullanılmasını sağlayabilir, çeşitli endüstriyel ve tıbbi uygulama alanlarında bakteriyel kontaminasyon riskini azaltabilir. Bu sebeple, antibakteriyel PET'in araştırılması ve geliştirilmesi, malzeme bilimi ve endüstrisi için önemli bir hedef olarak öne çıkmaktadır [10], [11].

Bu hedefi gerçekleştirmek için mevcut stratejiler çoğunlukla PET malzemelerine antibakteriyel katkı maddelerinin yüklenmesine dayanmaktadır [12], [13].

Birçok araştırmacı, PET elyafların yüzey özelliklerini çeşitli değişikliklerle iyileştirerek istedikleri özellikleri kazandırmaya çalışmıştır. Bu değişiklikler; kimyasal, fizikokimyasal veya biyokimyasal yöntemlerle tekstil materyalinin işlevselliğini artırabilir [14], [15].

PET elyafına yüzey modifikasyonu ile antibakteriyel özellik katabilmek amacıyla, antibiyotik içermeyen antibakteriyel nanomalzemeler araştırılmıştır. Bunların en önemli örnekleri; Cu (Bakır), Çinko (Zn), Gümüş (Ag) Zirkonyum (Zr) gibi metallerin metal organik kafes yapıları (MOF) olarak öne çıkmaktadır [16].

MOF'lar (Metal Organik Kafes Yapılar), üçüncü nesil antibakteriyel malzemeler olarak kabul edilirler. Diğer bakterisidal maddelere göre, geniş bir yüzey alanına sahip olmaları, ayarlanabilir gözenek yapısı ve kontrol edilebilir iyon salınım hızı gibi avantajlara sahiptirler. Bu nedenle, MOF'lar gelecekte gıda depolama, tıbbi teşhis, antimikrobiyal kaplamalar ve atık su arıtımı gibi birçok uygulama alanında büyük potansiyel sunmaktadır [17].

Literatürde MOF'lar (Metal Organik Kafes Yapılar) kullanılarak PET elyafına antibakteriyel özellik kazandırılan bir çok farklı çalışma yer almaktadır.

Rodriguez ve arkadaşları, MOF-199 veya HKUST-1 olarak da bilinen Cu-BTC metal organik kafes yapılarını, selülozik substratlar üzerinde sentezleyerek *E. Coli* bakterisine karşı antibakteriyel özelliklerini incelemiştir. Selüloz kumaşlarının MOF-selüloz sentezi için uygun bir substrat oluşturulması amacıyla, selüloz kumaşlarının karboksimetilasyon işlemine tabi tutulmuştur. Cu-BTC MOF çözeltisinin anyonik selüloz üzerine sentezi gerçekleştirilmiş, ardından Cu-BTC kristallerini kumaş üzerinden arındırmak için DMF, metanol ve su ile yıkama işlemi uygulanmıştır. MOF-selüloz sistemi, hem sıvı kültürlerde hem de agar plakaları üzerindeki *E. Coli*'nin tamamen büyümesini engellemeyi başarmıştır. Ayrıca, Cu-

BTC MOF'un bileşenleri ile selülozik substratın antibakteriyel aktivitesi değerlendirilmiş ve ihmal edilebilir olduğu sonucuna varılmıştır. Cu-BTC MOF kristallerini sentezlemek için kullanılan yöntem, kristalleri ve selülozik substratları birbirine güçlü bir şekilde bağladığı için, kristallerin anyonik selülozik liflerden ayrılmamasını sağlayarak modifiye edilmiş olan kumaşın yıkanmasını ve yeniden kullanılmasını mümkün kılmıştır. Bu sistem, bakteri kontrolü için faydalı görünmüştür, MOF kristallerinin kumaşla bütünleşik olması kumaşın ömrünü uzatmıştır ve antibakteriyel bileşenlerin salınımı ile ilişkili çevresel sorunlara yardımcı olacağı ön görülmüştür. Bu nedenle, selüloz-MOF sisteminin antibakteriyel klinik kumaşların üretiminde büyük bir potansiyele sahip olduğu sonucuna varılmıştır [18].

Hatamie ve arkadaşları, nano gözenekli hibrit GO/Co-MOF sentezlemiştir. Sentezledikleri bu grafen oksit temelli MOF'un *E. Coli* ve *S. Aureus* bakterilerine karşı antibakteriyel aktivitelerini farklı konsantrasyonlar için incelemişlerdir. GO/Co-MOF sentezi, solvotermal yöntemi ile kobalt tuzu ve tereftalik asidin kullanılmasıyla gerçekleştirilmiş, ardından Gram-negatif *E. Coli* ve Gram-pozitif *S. Aureus*'un büyümesine karşı biyosidal aktivite için kullanılmıştır.

GO/Co-MOF yapısında grafen oksitin eklenmesiyle, seçicilik ve kararlılığın arttığı gözlenmiştir. Koloni sayım sonuçlarına göre, GO/Co-MOF, aynı bakteri konsantrasyonlarında *S. Aureus* üzerinde daha etkili olmasına rağmen, her iki bakteri türüne karşı da yüksek antibakteriyel aktivite sergilemiştir. Bu nedenle, sentezlenen grafen oksit temelli MOF'un biyolojik ve farmasötik alanlarda bakterisidal malzemeler olarak kullanılması öngörülmektedir [19].

Wang ve ekibi, bu çalışmada DMF (dimetilformamid) içermeyen çevre dostu bir yöntem kullanarak Cu-MOF selüloz lif kompoziti hazırlamıştır. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi ve X-ışını kırınım analizleri ile taramalı elektron mikroskobu, selüloz lif kompozitinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermiştir. Sentezlenen kompozitin, hem *E. Coli* hem de *S. Aureus*'a karşı yüksek antibakteriyel aktivite sergilediği belirlenmiştir, ancak *S. Aureus*'a karşı daha iyi antibakteriyel özellikler gösterdiği tespit edilmiştir. Bu hazırlanan kompozitin yeşil, hızlı ve yüksek antibakteriyel aktiviteye sahip olması nedeniyle oldukça avantajlı bir süreç olduğu açıklanmıştır [20].

Diğer bir çalışmada ise, Zheng ve arkadaşları, ZIF-8 (zeolitik imidazolat çevresi) ve SA (sodyum aljinat) karışımı kullanarak antibakteriyel, uygun maliyetli ve kolay lif üretme yöntemlerini araştırmışlardır. Bu çalışmada, ZIF-8 nanopartikülleri solvotermal yöntem kullanılarak hazırlandıktan sonra ultrasonikasyon ile deiyonize su içinde dağıtılmıştır. Sonrasında, ZIF-8 nanopartikülleri dağılımı, süspansiyon (SA solüsyonu) ile homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Bu şekilde homojen bir ZIF-8@SA karışımı elde edilmiştir. ZIF-8@SA kompozit lifleri, ZIF-8@SA çözeltisinin ıslak eğrilmesinden geçirildi. Hazırlanan ZIF-8@SA lifleri, *E. Coli* bakterisine karşı antibakteriyel özellikler gösterdi. Üstelik, oldukça düşük ZIF-8 yüklemesi ile bakteri solüsyonunda antibakteriyel verimlilik %98'e kadar ulaştı. Bu nedenle, hazırlanan bu antibakteriyel lifler, bakterilere karşı etkili büyüme inhibisyonları gösterdiği için özellikle tıbbi sargılar, cerrahi dikişler, maskeler ve daha birçok alanda uygulama potansiyeli taşımaktadır [16].

Antimikrobiyal özellikleri nedeniyle gümüş esaslı nanomalzemeler, araştırmacıların ilgi odağı haline gelmiştir. Firouzjaei ve ekibi, gümüş esaslı metal organik kafes yapılara grafen oksit katkısı ekleyerek hazırladıkları GO-Ag-MOF nanokompozitin antibakteriyel özelliklerini incelemişlerdir. GO-Ag-MOF, Ag-MOF ve GO'nun, gram-negatif bakterilerden *E. Coli* ve gram-pozitif bakterilerden *Bacillus subtilis*'e karşı büyüme eğrisi, floresan görüntüleme ve akış sitometrisi yöntemleri ile incelenmiştir. Sonuç olarak, hazırlanan GO-Ag-MOF nanokompozitin, tek başına Ag-MOF ve GO'nun gösterdiği antibakteriyel etkiye kıyasla daha güçlü olduğu gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre, GO-Ag-MOF'un canlı bakterilerin %95'ini yok etmesi, GO katkısı içermeyen Ag-MOF'un ise canlı bakterilerin %85'ini öldürmesi dikkate alındığında, GO-Ag-MOF'un biyomedikal çalışmalar başta olmak üzere birçok alanda potansiyele sahip bir antibakteriyel nanokompozit olduğu sonucuna varılabilir [21].

Farklı bir çalışmada Kamonthip ve arkadaşları, Cu-BTC sentezini sonokimyasal yöntemle gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada, elektrospinning yöntemi kullanılarak Cu-BTC ile modifiye edilmiş PVA lifleri üretilmiştir. Modifiye edilmiş lifler, *S. Aureus*'a karşı güçlü antibakteriyel özellikler sergilemiştir. Sonikasyon süresinin Cu-BTC'nin yapısal özellikleri üzerinde etkisi olduğu anlaşılmıştır ve sonikasyon süresinin arttırılması antibakteriyel aktivitenin daha güçlü olduğunu ortaya koymuştur. Bu çalışma, sonokimyasal yöntemle üretilen Cu-BTC'nin PVA elyafına

sentezlenmesiyle yüksek uygulamalara sahip antibakteriyel kumaşın üretilebileceği sonucuna varmıştır [22].

Reza ve arkadaşları, Zn(II) metal-organik çerçeve (Zn-MOF) ve Ag nanoparçacıklarından (Ag@NPs) oluşan üç nanokompozit sentezlemişlerdir. Nanokompozitler, $AgNO_3$ miktarına bağlı olarak hazırlanmıştır. TEM ve EDS analizleri ile nanokompozitlerdeki düzgün dağılımlar belirlenmiştir. Nanokompozitler antibakteriyel özellikler sergilemiştir. Üretilen nanokompozitlerden yüksek miktarda Ag@NP içeren Ag@NPs/Zn-MOF nanokompoziti, *S. Aureus, B. Subtilis, P. Aeruginosa* ve *E. Coli*'ye karşı üstün antibakteriyel özellikler göstermiştir [23].

Başka bir çalışmada Emam ve arkadaşları, Cu-BTC metal organik kafes yapıların yerinde oluştuğu, polyester (PET) ve naylon esaslı biyoaktif sentetik kumaşlar üretmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını kırınımı (XRD) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) gibi analizler yapılmış ve bu analizler sonucunda kumaş yapısı içinde Cu-BTC oluşumunun doğrulandığı görülmüştür. Kumaşlar üzerindeki malzeme içerikleri MOF ve Cu içerikleri sırasıyla 97,14-127,33 mg ve 30,59-40,10 mg aralığında bulunmuştur. Cu-BTC ile modifiye edilen kumaşların yeşilimsi mavi bir renk aldığı gözlemlenmiştir. Biyoaktivite testleri sonuçları, üretilen Cu-BTC/kumaş hibritlerinin *E. Coli, S. Aureus* ve *C. Albicans* gibi mikrobiyal patojenlere karşı yüksek biyolojik aktivite sergilediğini göstermektedir. Ayrıca, salamura karidesine karşı kumaşlardan salınan Cu-BTC için herhangi bir toksisite gözlemlenmemiş ve bu nedenle kullanılan Cu-BTC içeriğinin ekosistem üzerinde herhangi bir olumsuz etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır [24].

Lis ve ekibi, antibakteriyel özellikleri geliştirmek amacıyla bakır ve trimesik asitten oluşan metal-organik kafesleri yünlü kumaşlara entegre etmişlerdir. Bu sentezi, yünlü kumaş üzerinde 24 ve 48 saatlik zaman aralıklarında gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen kumaşlar SEM, Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS), XRD, FTIR-ATR ve kolorimetrik analiz ile karakterize edilmiş ve antimikrobiyal aktivite testi yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda ürünün *E. Coli*'ye karşı aktif olduğu ve antibakteriyel özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca, numuneler yıkandıktan sonra bile yüzeyde *E. Coli* mikroorganizmasını tamamen engelleyebilen bakırın

varlığını gösterdiğinden, bu kristal katmanların sadece birikmediği, aynı zamanda yünle bağlantılı olduğu anlaşılmıştır [25].

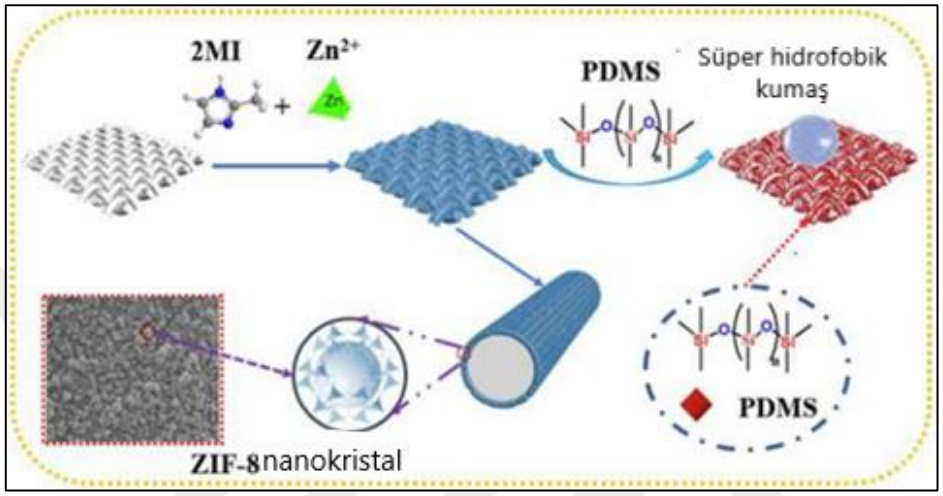
Hu ve ekip arkadaşları, antibakteriyel etkiye sahip olan grafen oksit (GO) ve bakır oksit (Cu_2O) materyallerini, çok iyi dopamin adezyon özellikleri sayesinde poli(etilen tereftalat) (PET) kumaşın yüzeyine başarılı bir şekilde bağlamışlardır.

Deney sonuçlarına göre, GO'nun topaklanma yaratmadan Cu_2O için bir çekirdeklenme (nükleasyon) alanı oluşturduğu ve Cu_2O'nun redüksiyonu sırasında GO'nun rGO'ya (indirgenmiş grafen oksit) dönüştüğü gözlenmiştir. rGO ve Cu_2O nano parçacıklarının kaplandığı PET kumaşın %99 üzerinde antibakteriyel özellik kazandığı ve *S. Aureus* ve *E. Coli*'ye karşı güçlü bir bariyer oluşturduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca yüzey modifikasyonu geçiren PET kumaşın, 40 yıkamanın ardından *S. Aureus* için %90 ve *E. Coli* için %88'lik antibakteriyel oranda üstün yıkama direnci gösterdiği gözlemlenmiştir [26].

Allahbakhsh ve ekibi, basit ve tek potlu bir solvotermal sentez yöntemiyle belirgin morfolojik ve yapısal özelliklere sahip Cu-BTC/grafen oksit nanokompozitler sentezlemiştir. Bu çalışmada, sentez çözeltisindeki GO nanotabakalarının içeriği değiştirilerek Cu-BTC nanoparçacıklarının boyut aralığını kontrol etmişlerdir. Bu çalışma sonucunda, sentez çözeltisindeki GO içeriğinin 0,005'ten 0,15 mg/ml'ye çıkarılmasıyla 30-40 nm'den 15-20 nm'ye kadar olan farklı boyutlarda Cu-BTC nanoparçacıkları elde edilebileceği görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre, sentezlenen Cu-BTC nanoparçacıklarının en küçük boyut aralığına sahip olanının en güçlü antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu sonucuna varılmıştır [27].

Son on yılda dayanıklı çok işlevli kumaşların kolayca inşa edilmesi hala bir zorluk olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu çalışmada, Yang ve arkadaşları, oda sıcaklığı koşulları altında pamuk lifleri üzerinde zeolit imidazolat çerçeve-8 (ZIF-8) nanokristallerin in-situ büyümesi ile oluşturulan florür içermeyen süperhidrofobik ve antibakteriyel pamuk kumaş yüzeylerinin kolayca üretimini analiz etmişlerdir ve ardından polidimetilsiloksan (PDMS) ile kaplama işlemi yapmışlardır. Şekil 1.1'de, süperhidrofobik ve antibakteriyel pamuk kumaşın hazırlık süreci görsel olarak açıklanmıştır. Taramalı elektron mikroskopu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS), X-ışını difraksiyon analizi (XRD) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile birlikte işlenmiş kumaşın yüzey morfolojisi ve kimyasal

bileşimi karakterize edilmiştir. Hazırlanan pamuk kumaş, süperhidrofobik özellikler sergilemiş ve su temas açısı (WCA) 151,36° ve kayma açısı 3,6° belirlenmiştir. Ayrıca, *E. Coli* ve *S. Aureus*'a karşı çok iyi antibakteriyel özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir. Süperhidrofobik ve antibakteriyel kumaşların dayanıklılığı tekrarlanan yıkama ve aşındırma döngüleriyle değerlendirilmiştir. Ve başarılı sonuçların elde edildiği gözlemlenmiştir [28].



Şekil 1.1 Süperhidrofobik ve antibakteriyel pamuk kumaşın hazırlık süreci [28]

Hazırlanan kumaşlar, 300 aşındırma döngüsü ve 5 yıkama döngüsü sonrasında mükemmel antibakteriyel ve süperhidrofobik özelliklerini korumuştur. Bu yöntemin gelecekte biyomedikal alanında geniş uygulama potansiyeline sahip olması ön görülmektedir [28].

Wu ve arkadaşları, bambu elyaf kumaşların antimikrobiyal özelliklerini artırmak amacıyla kitosan (CS) ve grafen (Gr) kullanarak yeni bir bambu elyaf kumaşı (CGBF) geliştirilmişlerdir. CGBF'leri, CS'yi bağlayıcı yardımcısı ve Gr'yi fonksiyonel bitirme maddesi olarak içeren kimyasal çapraz bağlama yöntemiyle hazırlamışlardır. Sonuçlar, %0,3 ağırlıkça grafit (Gr) içeren CGBF'lerin antibakteriyel etkinliğinin %99'dan fazla olduğunu göstermiştir. Ayrıca, kontrol numunesi ile karşılaştırıldığında CGBF'nin maksimum çekme mukavemetinin boylamasına yönde %1, enine yönünde ise %7,8 arttığı belirlenmiştir. Kopmadaki uzama, boylamda %2,2, enlemde ise %57,3 artmıştır. Optik parlatıcısız deterjan solüsyonu ile 20 kez yıkandıktan sonra antimikrobiyal oran hala %70'in üzerindedir. Bu nedenle, yeni CS/Gr modifiyeli bambu elyaflı kumaşlar, ev

dekorasyonu ve giyim tekstilleri gibi alanlarda antibakteriyel uygulama açısından büyük bir potansiyele sahip olduğu anlaşılmıştır [29].

Najafabadi ve diğerleri, kitosan ile modifiye edilmiş grafen oksit nano tabakalarının (CS-GO) poliüretan matrislerine dahil edilmesiyle bir poliüretan nanokompozit film (PU/CS-GO) sentezlemişlerdir [30].

Şekil 1.2'de GO nanopartiküllerinin kitosan ile modifikasyonu yer almaktadır. Değiştirilmemiş grafen oksit (PU/GO) içeren poliüretan nanokompozit ile karşılaştırıldığında, kitosan ile modifiye edilmiş grafen oksitin (PU/CS-GO) morfolojik, termal, termo-mekanik, ıslanabilirlik, antibakteriyel ve biyo-uyumluluk gibi farklı özellikler üzerindeki etkisi çeşitli analizlerle değerlendirilmiştir.

Antibakteriyel ve MTT analizlerine dayanarak, PU/CS-GO nanokompozitin, hem gram-pozitif *S. Aureus* hem de gram-negatif *E. Coli* bakterilerine karşı daha iyi biyo-uyumluluk sergilediği ve ek olarak antibakteriyel aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Sonuçlara dayanarak, PU/CS-GO nanokompozitin antibakteriyel yara pansumanları için umut verici bir malzeme olarak önermişlerdir [30].



Şekil 1.2 GO nanopartiküllerinin kitosan ile modifikasyonu [30]

Bakteriyel enfeksiyonlar, halk sağlığı için önemli bir tehdittir. Geleneksel antibiyotik tedavisi, patojen bakterilere karşı etkili bir yaklaşım sağlamakla birlikte, antibiyotiklerin uzun süreli ve aşırı kullanımı, antibiyotik direncinin gelişimine katkıda bulunabilir. Nanoteknolojideki son ilerlemeler, antibiyotiklere bağımsız bir şekilde bu sorunla başa çıkma avantajları sağlamaktadır. Metal-organik çerçeveler (MOF'lar), biyomedikal ve gıda ambalajlama gibi alanlarda bakteriyel enfeksiyonlarla mücadelede yeni araçlar olarak ön plana çıkmaktadır. Bu incelemede, Liu ve arkadaşları, MOF'ların ve bunlardan türetilen

nanomalzemelerin başlıca antibakteriyel mekanizmalarını kapsamlı bir şekilde özetlemişlerdir. Ayrıca, MOF'ların ve bunlardan türetilen nanomalzemelerin son dönemde biyomedikal ve gıda ambalajlama alanlarında çeşitli antibakteriyel ajanlar olarak ne şekilde kullanıldığı ayrıntılı olarak vurgulamışlardır. Aynı zamanda, MOF'ların antibakteriyel uygulamaları için avantajlarını ve dezavantajlarını göstermişlerdir. Son olarak, MOF temelli nanomalzemelerin antibakteriyel uygulamalarda daha fazla araştırılmasını teşvik etmek için mevcut zorlukları ve gelecekteki gelişme olanaklarına bu çalışmada yer vermişlerdir. MOF'lar, geniş yüzey alanına, ayarlanabilir gözeneklere ve esnek iskeletlere sahip kristallerle yüksek gözenekli malzemeler sınıfını temsil ederler. Üstün antibakteriyel özellikler, fiziksel temas, metal iyonları ve ligandlar, oksidatif stres, fototermal etki ve sinerjistik etki gibi faktörlere dayanır. Hibritleştirilmiş ve modifiye edilmiş MOF'lar, farklı formlar ve antibakteriyel mekanizmalar arasında güçlendirilmiş veya hedefe yönelik antibakteriyel kapasite gösterirler ve pratik uygulamalarda daha doğru ve tercih edilen bir seçenek olabilirler. Ayrıca, MOF tabanlı nanomalzemelerin uygulanmasını kolaylaştıran bazı özellikleri MOF'ların kolayca modifiye edilebilmeleri, biyolojik uyumluluk ve biyolojik olarak parçalanabilmeleridir. MOF'lar ve bunlardan türetilen nanomalzemelerin antibakteriyel ajanlar olarak kullanılması henüz önemli bir aşamada olup daha fazla araştırmaya gereksinim duyulmaktadır. Bu, biyomedikal ve gıda ambalajlama alanlarında yeni olanaklar sağlayarak ve geniş perspektifler sunabilir [31].

Karimi Alavijeh ve arkadaşları, bu incelemede, MOF'ların yapısı ile antibakteriyel aktivite arasındaki ilişkiyi değerlendirmişlerdir. MOF'ların antibakteriyel aktivitesini ve mekanizmalarını özetlemişlerdir; ancak özellikle çevre dostu MOF'ların antibakteriyel aktivitelerinin geliştirilmesi için uygun yöntemler hakkında daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyulduğunu vurgulamışlardır. MOF'lar günlük yaşamda büyük potansiyele sahiptir ve gıda koruma, su arıtma vb. konularda iyileştirmelere yol açabilirler. Bu inceleme, MOF'ların potansiyel biyolojik uygulamalarından birine genel bir bakış sunmada yardımcı olabilir ve henüz tam olarak araştırılmamış olan bu alanda daha fazla araştırmanın yolunu açabilir [32].

1.2 Tezin Amacı

Günümüzde COVİD-19 salgınıyla beraber antibakteriyellik kavramı hayatımızın her alanında oldukça önem kazanmıştır. Antibiyotiğe dirençli hale gelen bakteriler artık çevre sorunlarına neden oluyor. Bu nedenle alternatif çözüm arayışları ihtiyacı ortaya çıkmıştır. Metal iyonları ve organik ligandları içeren metal-organik çerçeveler (MOF'lar), güçlü antibakteriyel özelliklere sahiptir. MOF'lar, kristal yapıları, bileşenleri ve metal iyonlarının salınması sebebi ile metal iyonlarından daha üstün antibakteriyel özellikler göstermektedirler. Bu tez çalışmasının amacı PET ve koton elyaf türlerine farklı MOF ve MOF@GO ile yüzey modifikasyonu yapılarak antibakteriyel özellik kazandırmaktır.

1.3 Hipotez

Tez çalışması kapsamında antibakteriyel özellik kazandırmak amacıyla poli(etilen tereftalat) (PET) ve koton elyafa yüzey modifikasyonu işlemi uygulanmıştır. Bu amaçla antibakteriyel özellik gösterdiği bilinen çeşitli MOF türleri, kitosan, aloe vera ve fumarik asit kullanılarak grafen oksit fonksiyonlanması yapılıp ardından daha önceki çalışmaların ışığında en ideal koşullar tespit edilerek fonksiyonel hale getirilmiş çözeltiler PET ve koton elyaf ve kumaşlara yüzey modifikasyonu yapılmıştır. Hazırlanan PET ve pamuk elyaf örneklerinin *S. Aureus* bakterisine karşı antibakteriyel aktiviteleri izlenmiştir.

2
POLİ(ETİLEN TEREFTALAT)

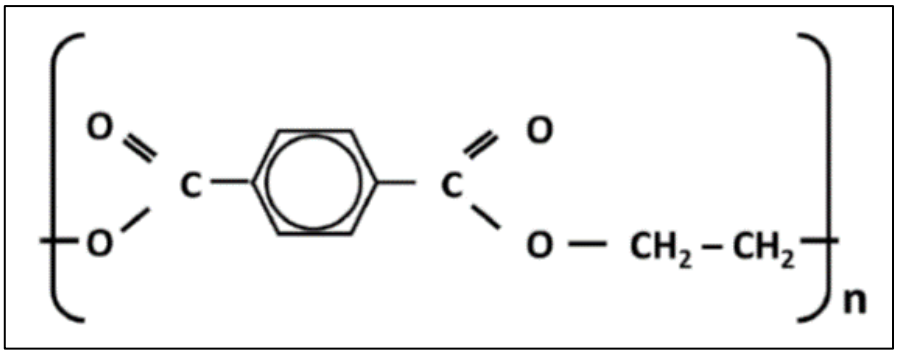
Polimer malzemeler, günlük hayatımızda geniş uygulama alanına sahiptir. Polietilen (PE), poliolefinin bir üyesidir. Düşük maliyeti, yüksek kimyasal direnci ve kolay işlenebilir özellikleri sayesinde kablo, ambalaj, otomotiv, film, elektronik ve uçak iç yüzeyi gibi çeşitli endüstrilerde sıklıkla tercih edilen bir termoplastik polimerdir. Polietilen (PE) polimerleri dünya genelinde geniş bir tüketim hacmine sahiptir. 2019 yılında polietilenin pazar payı 106,9 milyar ABD doları iken, 2024 yılında yıllık yaklaşık %2.6'lık bir büyüme oranıyla 124,4 milyar ABD doları pazar payına sahip olması beklenmektedir [33].

Küresel plastik pazarında üçüncü sırada yer alan PET ile dünyada elyaf, iplik, film, şişe vb. birçok çeşit ürün üretilmektedir [34],[35].

PET üretiminin hızla yaygınlaşmasının temel nedenlerinden biri, diğer sentetik polimer türleriyle karşılaştırıldığında en çevre dostu olmasıdır. PET üretiminin hızla yaygınlaşmasının temel nedenlerinden biri, diğer sentetik polimer türleriyle karşılaştırıldığında en çevre dostu olmasıdır. Çünkü üretim sürecinin tek yan ürünü sudur ve üretim sürecinin ana aşamaları vakum altında gerçekleştirilir. Bu sebeple, çevreye neredeyse hiç emisyon salınımı olmamaktadır [37].

Poli(etilen tereftalat) (PET), plastik sektörü içinde termoplastik poliesterler arasında en önde gelen bir malzemedir. Üretilen PET'in %60'ı genellikle elyafların üretiminde kullanılır. Bu malzeme yüksek dayanıklılık, sertlik, yüksek boyutsal kararlılık ve asitlere karşı etkili kimyasal direnç sunar. Ayrıca, PET hem amorf hem de yarı kristal bir polimer olarak bulunabilir [38].

PET, plastik endüstrisinde yaygın şekilde kullanılan bir malzemedir. PET; güçlü fiziksel, kimyasal ve termal özelliklere sahiptir. Şekil 2.1'de poli(etilen tereftalat) molekül yapısı gösterilmiştir. Üretiminin ekonomik olmasının yanı sıra oldukça dayanıklı bir malzeme türüdür [39].



Şekil 2.1 Poli(etilen tereftalat) kimyasal yapısı [39]

Poli(etilen tereftalat) (PET), kimyasal olarak kararlı bir poliester olup son yıllarda çeşitli uygulamalarda oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu uygulamalar, gıda ve içecek kaplarından elektronik bileşenlerin üretimine ve giyimde lif olarak kullanılmasına kadar çeşitli alanlarda geniş bir yelpazede yer almaktadır. Bu kadar sık kullanılmasının sebebi poli(etilen tereftalat)'ın Tablo 2.1'de özetlenen özellikleriyle ilgilidir. Sıklıkla, geri dönüştürülmüş PET şişeler, polar giysiler ve plastik şişeler dahil olmak üzere çok fazla ürünün üretiminde kullanılmaktadır [39].

Tablo 2.1 Poli(etilen tereftalat)'ın özellikleri [40]

Kimyasal Formül	**$(C_{10}H_8O_4)_n$**
Kısaltma	PET veya PETE
Polimer Sınıfı	Termoplastik
Katı fazdaki moleküler yönlendirme	Yarı-kristalin
Monomerler	Tereftalik asit, Etilen glikol
Genel Özellikleri	Görünür ışığa geçirgenliği yüksek, yaşlanmaya, aşınmaya ve ısıya karşı çok iyi direnç göstermektedir. Ayrıca hafif, darbeye karşı dayanıklı ve kırılmaz özelliklere sahiptir. İyi gaz ve nem bariyer özellikleriyle de dikkat çeker.

2.1 PET Özellikleri

Poli(etilen tereftalat) (PET veya PETE), endüstriyel ve günlük uygulamalarda sıkça kullanılan yarı kristal termoplastik polyesterlerden biridir. Bu yaygın kullanımının temel nedenleri, tatmin edici mekanik performansı, termal stabilitesi ve düşük enerji gereksinimleriyle işlenebilme yeteneği olarak sıralanabilir. Ayrıca, PET'in toksik olmaması ve birçok kimyasala karşı direnç göstermesi de tercih edilmesinde etkili faktörler arasındadır [41].

2.1.1 PET Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

PET, Poli(etilen tereftalat), çevreyle uyumlu yüksek sıcaklıklarda eriyebilen ve geri dönüştürülebilen termoplastik bir polimerdir. Tablo 2.2'de PET'in fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir. Bu özellikler göz önünde bulundurulduğunda, PET, fiziksel yapısı bakımından hem yarı kristal hem de amorf formlarda bulunabilir. Amorf PET renksizken, yarı kristal yapıdaki PET beyaz renkte olabilir. PET, yarı sert ve sert bir yapıya sahip olması sebebiyle mekanik olarak dayanıklı ve darbelere karşı dirençlidir. Ayrıca, diğer plastiklerden farklı olarak plastikleştirici madde içermez. PET'in geri dönüşüm verimliliği de oldukça yüksektir, bu nedenle çeşitli işlemlerde yaygın olarak kullanılır [42].

Tablo 2.2 PET'in fiziksel ve kimyasal özellikleri [42], [43]

Özellik	Değer
Moleküler Ağırlık	192 g/mol
Yoğunluk	1.38-1.41 g/cm3
Camsı Geçiş Sıcaklığı (Tg)	69-115 °C
Erime Sıcaklığı	265 º C
Çekme Mukavemeti	1700 MPa
Darbe Dayanımı	90 J/m
Su emilimi	%0,4 – 0,5

Poli(etilen tereftalat) (PET), zayıf asitlere, nötr ve asidik tuzlara, alkole, etere ve yağlara karşı dirençlidir. Ancak, oksitleyicilere, fenollere, esterlere ve alkalilere karşı dirençsizdir. PET'in önemli bir özelliği içsel viskozitesidir, bu değer polimer zincirinin uzunluğuna bağlıdır. Düşük sürtünme, yüksek aşınma direnci ve gerilme çatlama direnci gibi avantajları bulunmaktadır. Amorf PET, kristalin PET'e kıyasla daha düşük sertlik, rijitlik ve ısı direncine sahip olabilir, fakat daha yüksek tokluğa sahiptir. PET'in ana zincirini oluşturan aromatik halkalar ve polar gruplar, polimerin termal kararlılığını ve genel rijitliğini artırır.

PET'in mekanik performansı, polimerin kristalin derecesi, işleme (örneğin, yönlendirme) ve şekillendirme (örneğin, şişeler, filmler, lifler) gibi birçok parametre tarafından güçlü bir şekilde etkilenmektedir. Bu faktörler ise PET'in dayanıklılığı, tokluğu, sertliği, rijitliği ve diğer mekanik özelliklerini büyük ölçüde etkiler. Örneğin, yarı kristalli PET, amorf PET'e göre daha yüksek sertlik ve dayanıklılık gösterebilir. Ancak, işleme ve şekillendirme yöntemleri bu özellikleri daha da iyileştirebilir veya değiştirebilir. Dolayısıyla, PET'in kullanıldığı uygulamalarda, istenen mekanik performansı elde edebilmek istiyorsak bu faktörlerin dikkatle değerlendirilmesi ve kontrol edilmesi önem taşımaktadır [44].

2.1.2 PET Termal Özellikleri

PET, termal ve işleme koşullarına bağlı olarak amorf veya yarı kristal yapıda olabilen bir polimerdir. Bu özelliğinden dolayı PET, donuk, beyaz ve camsı bir görünüme sahiptir. Ve PET'in kristal yapısı işlem sıcaklığı, soğuma hızı, esneme gibi işlemin parametrelerine bağlıdır. PET'in tüm fiziksel ve mekanik özelliklerini etkileyen önemli bir parametre kristalleşmedir. PET'in ana zincirindeki benzen halkası sertliği arttırıyorken aynı zamanda soğuma sırasında yavaş kristalleşmeye sebep olmaktadır. Bu durum, eğirme işlemini olumsuz yönde etkileyebilmektedir [45]. Bir polimerin malzeme özelliklerini ve potansiyel uygulamalarını etkileyen önemli bir parametrelerden biri camsı geçiş sıcaklığıdır [46].

Polimerin camsı geçiş durumunda mekanik özellikleri (deformasyon modülü vb.) ve fiziksel özellikleri (hacim, yoğunluk, özgül ısı vb.) değişir [47]. PET'in Tablo 2.3'te verilen termal özellikleri incelendiğinde, camsı özelliğini kaybedip viskoz özellik kazanmaya başladığı Tg (camsı geçiş) sıcaklığının 67-80 °C olduğu görülmektedir [47]. PET'in, 115-140 °C aralığında soğuk kristallenme (Tcc) aralığı

bulunmaktadır ve entalpi değeri (ΔTcc) 12-34 J/g'dir. Ek olarak, PET'in termal olarak bozunmaya başladığı sıcaklık 340° C ve 340° C üzerindeki sıcaklıklardır [48].

Tablo 2.3 PET'in termal özellikleri [40]

Tg (℃)	67-80
Tcc (℃)	115-140
ΔTcc (J/g)	12-34
Tc (℃)	194-205
ΔTc (J/g)	29-55
ΔTm (J/g)	35-50
Tm (℃)	248-250

2.1.3 PET Mekanik Özellikleri

PET, poli(etilen tereftalat) termoplastik bir poliester olarak geniş bir sıcaklık aralığında mükemmel mekanik özelliklere, yorulma direncine, sürtünme direncine ve boyutsal stabiliteye sahiptir. Bu özellikleri, PET'in çeşitli endüstrilerde, özellikle ambalaj, tekstil ve plastik ürünlerin imalatında yaygın bir şekilde kullanılmasını sağlar [46], [49].

PET'in yavaş kristalleşme hızı, işleme zorlukları, yüksek kalıplama sıcaklığı ve zayıf darbe performansı gibi bazı sınırlayıcı faktörleri bulunmaktadır. Bu özellikler, özellikle hızlı işleme gerektiren uygulamalarda ve darbe dayanımı önemli olan alanlarda bazı kısıtlamalara neden olabilir. Bu nedenle, PET'in özellikleri ve sınırlamaları, kullanılacağı spesifik uygulamaya göre dikkate alınmalıdır [50].

Polimer tabanlı bir malzemenin viskoz özelliklerini vurgulayan ve ısıyla kaybedilen enerjiyi veya döngüsel bir yük altında dağılan enerjiyi temsil eden kayıp modülü, PET için 65-80°C aralığındadır [51]. Ek olarak, polimerik bir malzemenin farklı frekanslardaki elastik deformasyona bağlı plastik deformasyon enerjisini temsil eden depolama modülü, 25°C'de 2000-4200 MPa ve 80°C'de 242 MPa seviyelerindedir. Çeşitli endüstriyel alanlarda yaygın bir kullanım potansiyeline

sahip olan her iki modül de, cam geçiş sıcaklığı, kristallik derecesi gibi temel polimer özelliklerine dayanmaktadır. Bu nedenle, büyük öneme sahiptirler [40].

2.1.4 PET Elektriksel Özellikleri

Dielektrik özelliği, yalıtkan malzemelerin elektrik alan altında izolasyon yeteneğini belirleyen önemli bir özelliktir. Eğer bir yalıtkan malzemeye uygulanan gerilim sürekli olarak artarsa, bu durum sonunda malzemenin elektriksel özelliklerinde bozulmaya ve elektrik arkı oluşumuna neden olabilir, bunun sonucunda dirençte bir düşüş gözlemlenir. Dielektrik mukavemeti, malzemenin cinsi, elektrotların türü ve şekli, elektrik alanın artış hızı ve yalıtkanı çevreleyen ortam gibi faktörlere bağlı olarak değişiklik gösterir. Genellikle, plastik malzemelerin dielektrik dayanımı 100-300 kV/cm arasında bulunur. Örnek olarak, bazı klorlu polimerler 500 kV/cm'ye, teflon ise 700 kV/cm'ye kadar dielektrik dayanımı sergileyebilir. PET ise dielektrik özellik gösteren malzemeler arasında 150-200 kV/cm aralığında bir değere sahiptir [40].

2.2 PET Kullanım Alanları

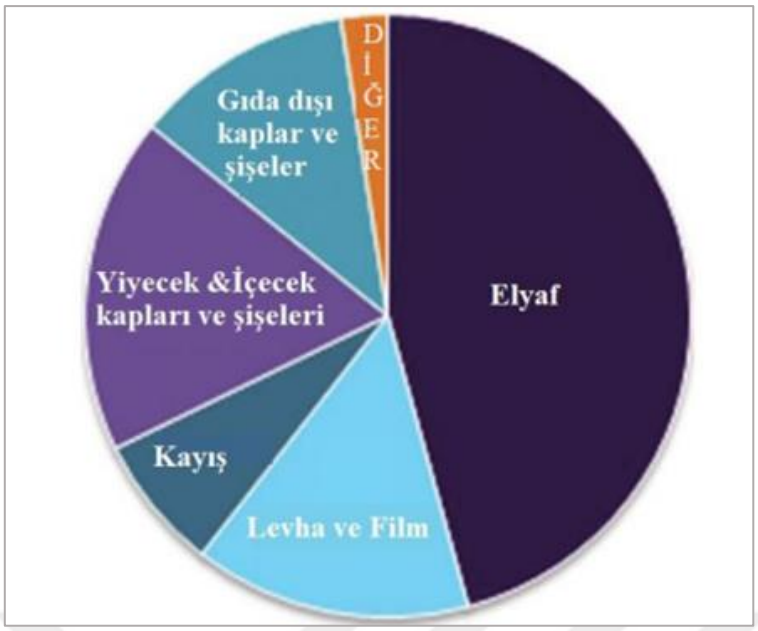
PET, şişeler, elektrikli ve elektronik cihazlar, otomobil ürünleri, ev eşyaları, aydınlatma ürünleri, elektrikli el aletleri, malzeme taşıma ekipmanları ve spor malzemeleri gibi birçok üründe yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çeşitli kullanım alanları, PET'in çok yönlü bir polimer olduğunu ve endüstriyel, ticari ve tüketici ürünlerinde geniş bir uygulama yelpazesine sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 2.2'de PET'in kullanım alanları gösterilmiştir.



Şekil 2.2 PET'in kullanım alanları [53]

PET filmler ve elyaflar, PET'in en eski uygulamalarından biridir. PET filmleri, biaxial (çift yönlü) yönlendirme yoluyla ısı ve germe işlemine tabi tutularak üretilir. Fotoğrafçılık uygulamalarında, röntgen levhalarında ve gıda ambalajlarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu filmler, dayanıklılıkları, şeffaflıkları ve kimyasal dirençleri nedeniyle bu tür uygulamalarda yaygın olarak kullanılırlar. Fotoğrafçılıkta, PET filmleri görüntü yakalama ve baskı süreçlerinde kullanılırken, röntgen filmleri tıbbi görüntüleme için önemlidir. Ayrıca, gıda ambalajlarında kullanılan PET filmleri, gıdaların korunması ve sunumu için idealdir [52].

Dünya genelinde üretilen PET'in çoğunluğu sentetik liflerin üretiminde kullanılmaktadır ve bu oran yaklaşık olarak %60'ın üzerindedir. PET, tekstil endüstrisinde kullanılan dayanıklı ve hafif sentetik liflerin üretiminde geniş bir şekilde kullanılan bir malzemedir. Ayrıca, PET'in ikinci önemli kullanım alanı, yaklaşık %30'luk bir pay ile şişe üretimine aittir. Bu, içecek ve ambalaj sektörlerinde yaygın olarak kullanılan PET şişeleri içerir. Geriye kalan küçük bir yüzde ise endüstriyel uygulamalar ve diğer kullanım alanlarını kapsar, bu da küresel talebin yaklaşık %10'unu oluşturur. Polyester endüstrisi, dünya polimer üretiminin önemli bir bölümünü oluşturup yaklaşık %18'ini temsil eder. Bu, polyesterin geniş bir kullanım yelpazesine sahip olduğunu ve birçok sektörde yaygın olarak tercih edildiğini göstermektedir. Sentetik elyafların üretiminde, özellikle PET, tekstil endüstrisinde belirgin bir rol oynar. Polyester kumaşlar, doğal elyaflarla karşılaştırıldığında belirgin avantajlara sahiptir. Polyester, kırışıklık direncinin daha iyi olması ve dayanıklılığıyla bilinir. Bu nedenle, tekstil ürünlerinde, özellikle giyim ve ev tekstili alanlarında yaygın olarak kullanılan bir malzemedir. Dünya çapında, polyester en yaygın kullanılan sentetik elyaf türüdür. Poliester filament iplikler, bir dizi endüstride yaygın olarak kullanılır. Bu iplikler, giyim, ev tekstili, lastik kordon, ve teknik tekstillerde tercih edilen malzeme olabilir. Ayrıca, polyester staple elyaflar, giyim ve ev tekstili ürünlerinde, özellikle örgü ve dokuma kumaşlarda kullanılır. Örneğin, çarşaf, yatak örtüsü, perdeler ve döşemelikler gibi ürünlerde yaygın olarak görülebilir. Polyester elyaf doldurma malzemesi olarak da kullanılır ve yastık, minder gibi ürünlerin iç dolgusunda tercih edilen bir malzeme olabilir. Bu özellikleri, polyesteri birçok endüstride yaygın olarak kullanılan bir malzeme haline getirir. Şekil 2.3'te PET'in nihai kullanımına göre pazar hacmi gösterilmiştir [44].



Şekil 2.3 PET'in nihai kullanımına göre pazar hacmi [55]

Poli(etilen tereftalat), geri dönüştürülebilen bir plastik olması nedeniyle birçok paketleme ürününde tercih edilir. Geri dönüşüm, kullanılan ürünlerin toplanması, işlenmesi ve yeni ürünlerde kullanılması sürecini ifade eder. Bu özellik, çevresel sürdürülebilirlik açısından önemlidir çünkü geri dönüşüm, atıkların azaltılmasına ve doğal kaynakların daha etkin bir şekilde kullanılmasına yardımcı olabilir. Ancak, PET'in doğada doğal olarak parçalanma sürecinin uzun olması, atıkların birikmesine ve çevresel sorunlara yol açabilir. Bu durum özellikle atıkların su ve hava kirliliğine neden olabileceği çevresel sorunları gündeme getirir. Bu nedenle, sürdürülebilir plastik yöntemleri ve geri dönüşüm programlarının teşvik edilmesi, PET ve diğer plastik türlerinin çevresel etkilerini azaltma çabalarının bir parçasıdır [54].

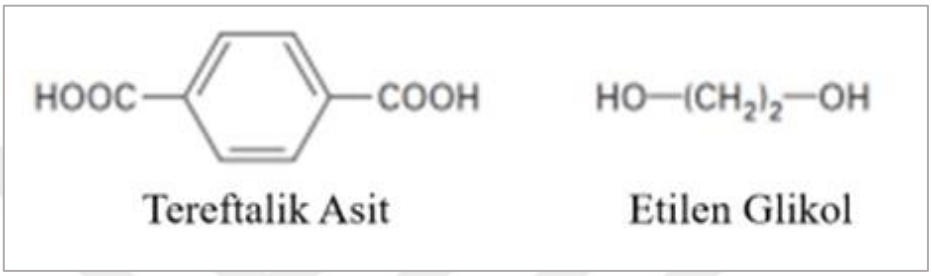
2.3 PET Üretim Yöntemleri

Poli(etilen tereftalat) (PET), bir poliester türüdür ve termoplastik bir reçinedir. PET, sıvıların, yiyecek ve içeceklerin depolanması ve taşınması için yaygın olarak kullanılan bir plastik malzemedir [56].

Poli(etilen tereftalat), üretiminde kullanılan iki proses bulunmaktadır. Bunlar kesikli ve sürekli proseslerdir [38].

Bu yöntemlerde yaygın olarak dimetil teraftalat (DMT, $C_{10}H_{10}O_4$), tereftalik asit (TPA, $C_8H_6O_4$) ve etilen glikol (EG, $C_2H_6O_2$) kullanılır. Şekil 2.4'te PET temel bileşenlerinin yapısı gösterilmiştir.

DMT, metanol ve ham petrol kaynaklı olarak üretilebilirken, doğal gaz ve damıtılmış ham petrol kaynaklı olarak da üretilebilir. TPA, nafta reformu, paraksilen ekstraksiyonu ve ham petrol üretim prosesleri kullanılarak damıtılmış ham petrolden elde edilebilir. Etilen glikol, etilenden türetilen renksiz bir sıvı, tereftalik asit ise ksilenden türetilen kristal benzeri bir yapıya sahip katıdır [40].



Şekil 2.4 PET temel bileşenlerinin yapısı [40]

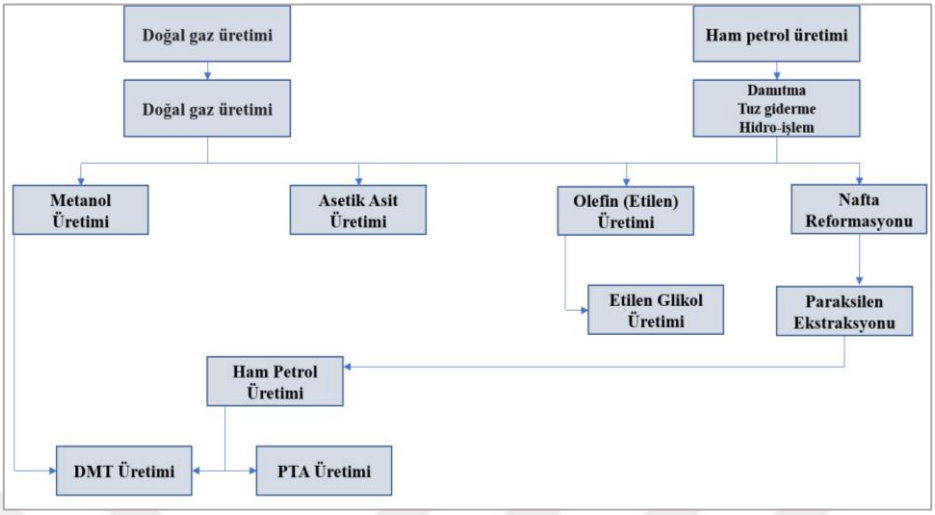
2.3.1 Dimetil Tereftalattan Transesterifikasyonla Kesikli Üretim

PET'in partiler halinde üretildiği klasik yöntem üç aşamalı bir üretim sürecidir. Şekil 2.5'te dimetil tereftalat ve etilen glikol üretimi akış şeması, Şekil 2.6'da dimetil tereftalat ve etilen glikol yöntemiyle PET üretimi gösterilmiştir. İlk adımda, dimetil tereftalat (DMT) 160°C'de eritilir; ikinci adımda ise hafif bazik katalizörler ile 150-200°C'de etilen glikol ile reaksiyona girmektedir [57].

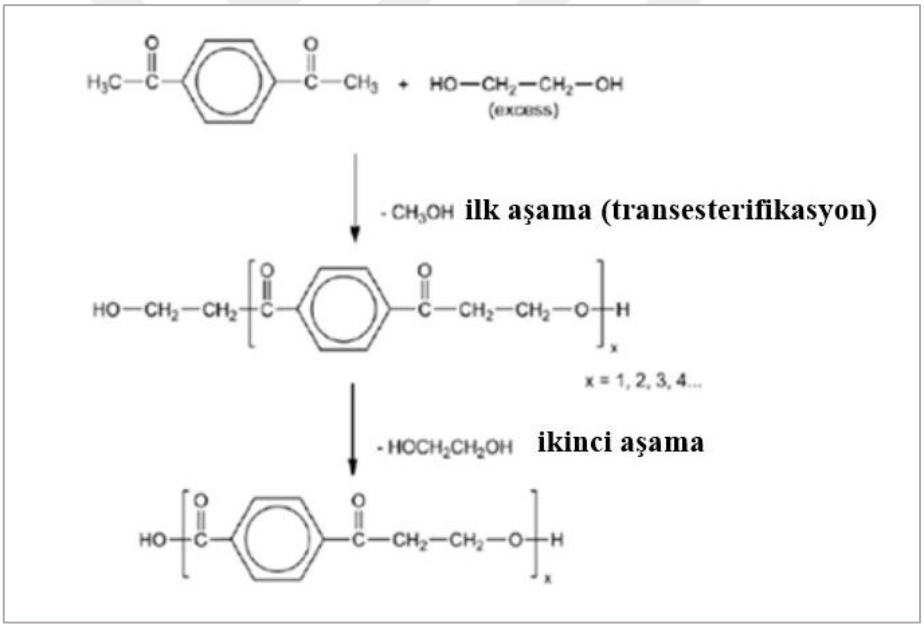
PET üretim proseslerinde sıklıkla antimon, çinko, germanyum, titanyum esaslı ağır/toksik metal katalizörleri tercih edilmektedir [40].

Reaksiyonun başlangıcında dimetil tereftalatın süblimleşmesini önlemek amacıyla sıcaklık düşük tutulmakta ve reaksiyon sonunda salınan metanol (CH_3OH) uzaklaştırılarak ara ürün bis (2-hidroksietil) tereftalat (BHET, $C_{12}H_{14}O_6$) elde edilmektedir. BHET, dimetil tereftalatın etilen glikol ile transesterifikasyonu yoluyla üretilebilir. Transesterifikasyon reaksiyonunda reaksiyonu hızlandırmak amacıyla genellikle manganez veya çinko asetat gibi katalizörler kullanılır. Üçüncü aşamada bis (2-hidroksietil) tereftalat, atmosferik basınç altında 250 °C'nin biraz üzerinde polikondense edilir. Reaksiyon sırasında açığa çıkan fazla etilen glikol uzaklaştırılırken takip eden süreçte basınç düşürülüp, sıcaklık artırılır. Sonuç

olarak, polikondensasyon reaksiyonu 270-280°C sıcaklık aralığında tamamlanır [40].



Şekil 2.5 Dimetil tereftalat ve etilen glikol üretimi akış şeması [40]



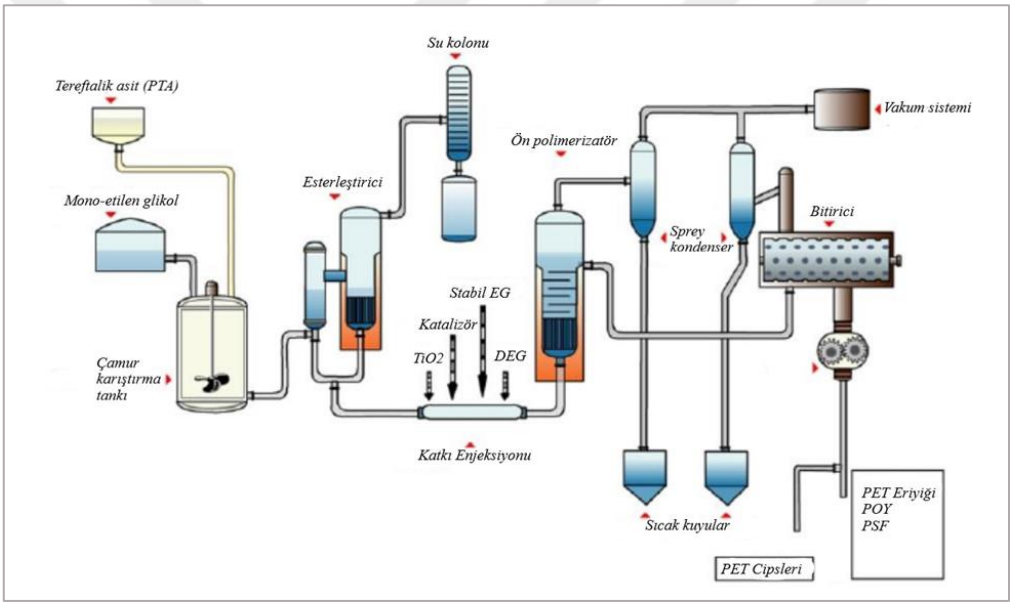
Şekil 2.6 Dimetil tereftalat ve etilen glikol yöntemiyle PET üretimi [40]

2.3.2 Tereftalik Asit ve Etilen Glikol İle PET Üretimi

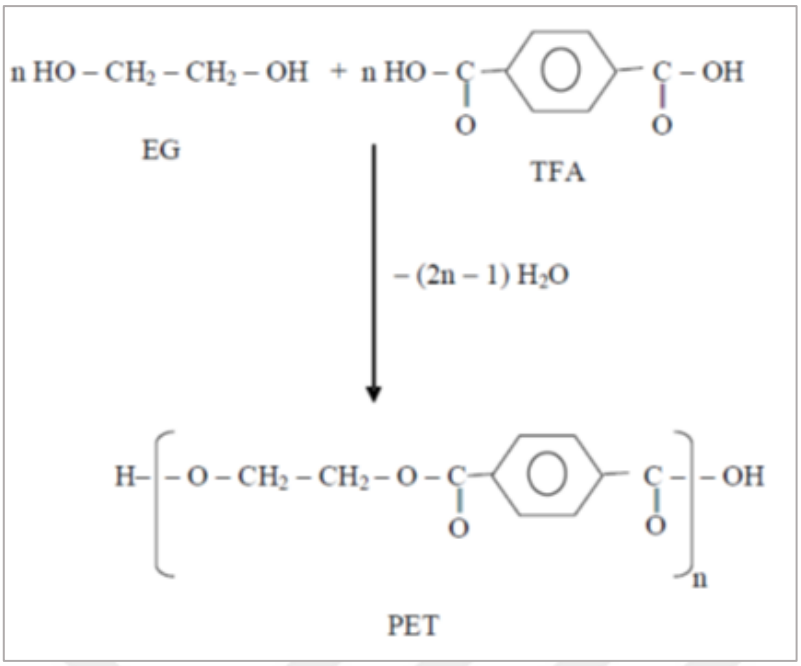
PET'in bir diğer üretim yöntemi olan üretimde ise başlangıç malzemesi olarak tereftalik asit (TPA) ve etilen glikolün (EG) kullanılmasıdır ve PET, etilen glikol ve tereftalik asidin polimerizasyonuyla üretilir [58]. Şekil 2.7'de tereftalik asit ve etilen glikol ile PET üretimi akış şeması verilmiştir. DMT ve EG yöntemine benzer şekilde, TPA ve EG beraber ısıtıldığında (esterifikasyon) ise, düşük molekül

ağırlıklı polimerlerle (oligomerler) karıştırılmış bir monomer (BHET, bis-hidroksietil-tereftalat) oluşmaktadır. Tereftalik asidin düşük çözünürlüğü nedeniyle sıcaklık 220-280 °C aralığında tutulur [52].

Yan ürün olarak oluşan su, sürekli olarak uzaklaştırılarak reaksiyonun poliesterleşme yönünde dengelenmesi sağlanır. Reaksiyonun katalizör olmadan gerçekleştirilebileceği halde, aminler veya diğer esterleşme katalizörleri gibi bazik katalizörler kullanılarak reaksiyon hızlandırılır. Basınç azaltılır, ardından sıcaklık artırılır ve fazla etilen glikol damıtma yoluyla uzaklaştırılır. Sonuç olarak, PET erimiş viskoz bir sıvı olarak elde edilir. Bu viskoz PET, ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama veya üflemeli kalıplama gibi işlemlerle istenilen forma dönüştürülebilir [59]. Şekil 2.8'de tereftalik asit ve etilen glikol ile PET üretim yöntemi verilmiştir.



Şekil 2.7 Tereftalik asit ve etilen glikol ile PET üretimi akış şeması [60]



Şekil 2.8 Tereftalik asit ve etilen glikol ile PET üretim yöntemi [61]

Tereftalik asidin (TA) doğrudan etilen glikol ile esterleşme prosesi, DMT ile transesterifikasyon prosesine göre daha avantajlıdır. Daha yüksek reaksiyon hızı, TA'nın ağırlığı DMT'ye göre daha düşük olduğunda depolama maliyeti daha düşüktür, yoğuşma maddesi olarak metanol yerine su kullanılır, transesterifikasyon katalizörüne ihtiyaç yoktur ve daha yüksek moleküler kütleler elde edilir [40].

3
ELYAFLAR

Bu bölümde PET elyaflar ve doğal elyaflar incelenecektir.

3.1 PET Elyaf

Poli(etilen tereftalat), PET, elyaf üretiminde yaygın olarak kullanılır. Bu durum sadece kullanım sonrası özelliklerinin iyi olması ve üretimin ekonomik olması nedeniyle değil, aynı zamanda PET'in fiziksel ve kimyasal olarak kolayca değiştirilebilir olması nedeniyle geçerlidir. Bu, PET'in olumsuz özellikleri bastırma ve olumlu özelliklerini artırma kolaylığını sağlar. Günümüzde kullanılan birçok polyester elyaf PET'ten üretilmektedir. PET kullanılarak üretilen bu lifler, tekstilde, tıbbi uygulamalarda ve daha birçok alanda sıklıkla kullanılmaktadır. Elyafı, doğal ve sentetik elyaf olarak incelediğimizde piyasada en fazla pazar payı bulunan sentetik elyaf çeşidi PET elyaftır [62].

Poliester, dünyada en çok kullanılan sentetik elyaf türlerinden biridir ve birçok farklı uygulama alanında bulunabilir. Klasik tekstillerden teknik ve özel tekstil yapılarına kadar geniş bir yelpazede kullanılmaktadır [63].

Polyester elyaf şu anda, elyaf oluşturan madde olarak, ağırlıkça en az %85'i değiştirilmiş aromatik karboksilik asidin bir esteri olan uzun zincirli sentetik bir polimer içeren imal edilmiş bir elyaf olarak tanımlanmaktadır [64].

Bununla birlikte, poli(etilen tereftalat), yalnızca iyi son kullanım özellikleri ve üretim ekonomisi nedeniyle değil, özellikle kolay fiziksel ve kimyasal modifikasyonu, olumsuz özelliklerini bastırması ve olumlu özelliklerini geliştirmesi nedeniyle elyaf üretiminde kullanılan baskın polyesterdir [65].

3.1.1 PET Elyaf Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Polyester elyaflar, düşük nem emiciliğe, yüksek esnekliğe, boyutsal stabiliteye, mükemmel aşınma direncine, etkileyici hava ve ışık direncine, güçlü aşınma direncine ve pamukla uyumlu bir şekilde harmanlanma yeteneğine sahiptir. Nispeten alev almazlar, mikroorganizmalara ve böceklere karşı dirençlidirler,

fizyolojik olarak inerttirler ve termoplastiktirler. Molekül kütlesine ve yapısına bağlı olarak 230-245 °C'de yumuşarlar ve 256-280 °C'de erirler.

Liflerin çekme özellikleri, uygun çekme ve ısı ayarıyla geniş bir aralıkta değiştirilebilir. Kopma mukavemeti ise üretim koşullarına bağlı olarak geniş sınırlar içinde değişebilir. Bu sınırlar ise kimyasal ve fiziksel yapıya göre belirlenir. Polyesterlerin yüksek erime noktası, elyaf oluşumu ve son kullanım için uygun bir dayanıklılık seviyesini sağlar. Ek olarak bu polimeri birçok teknik tekstil uygulaması için ideal hale getiren özellikler ise yaklaşık 70°C civarındaki yüksek cam geçiş sıcaklığı, yüksek düzeyde düzen ve ısıya karşı etkili direnç ile kimyasal bozunmaya karşı direnç sunmasıdır. Dünya genelinde birçok üretici, farklı ticari isimler altında neredeyse kişiye özel özelliklere sahip polyester üretmektedir [66].

1944 yılında ICI, laboratuvar ölçeğinde ilk PET liflerini üretti ve elyafla ilgili ilk bilgiler Ekim 1946'da ICI'nin bir pilot tesis kurarak lif üretimine yönelik yayınlarını içermiştir. Aynı dönemde, poliester elyafların geliştirilmesi için tereftalik asit ve 1,4-bütandiolun kullanımıyla ilgili Schlack'ın yaptığı araştırmalar da önemli bir dönüm noktasıydı. PET elyafın özgün özellikleri, makromoleküler zincirlerinde bulunan alifatik ve aromatik bileşenler ile düzenli moleküler yapılarından kaynaklanmaktadır. Poli(etilen tereftalat), elyaf üretiminde yaygın olarak kullanılan baskın bir polyesterdir, bu da onun iyi son kullanım özellikleri, üretim ekonomisi, kolay fiziksel ve kimyasal modifikasyon imkanları, olumsuz özellikleri bastırma ve pozitif özellikleri artırma yetenekleri sayesindedir [67].

PET'in ayırt edici özelliklerinden biri, polimer zincirinde bulunan benzen halkalarının varlığına dayanmaktadır. Bu aromatik yapı, zincir sertliğine neden olarak düzensiz bölgelerin deformasyonunu önler ve zincirler arasında zayıf Van der Waals etkileşim kuvvetlerine yol açar. Bu nedenle, PET kristalleştirilmesi zor bir polimerdir. Polyester elyafın kristalin, yönlendirilmiş yarı kristal ve kristal olmayan (amorf) bölgelerden oluştuğu düşünülebilir. PET'in alifatik polyesterlere göre oldukça yüksek bir erime noktasına sahip olmasının sebebi, ester bağlantılarının varlığıdır. PET zincirlerinin kohezyonu ise zincirler arasındaki dipol etkileşimi, indüksiyon ve dispersiyon kuvvetlerinin neden olduğu hidrojen bağları ile Van Der Waals etkileşimlerinin bir sonucudur. Bu çekim kuvvetleri, PET'in yararlı lifler oluşturma kapasitesi ve kristalleşme eğilimini belirler [67].

PET lifleri, homopolimer bir yapıdadır. Bu makromoleküllerin OH uç gruplarına ilaveten, karboksil (-COOH) grubu içerirler. Karboksil grupları, ester bağlarının eriyik içinde yüksek sıcaklıkta kırılmasıyla üretilir [38].

PET elyaf, çevreye karşı verdiği tepkisine bakıldığında yüksek sıcaklıkta eriyebilen ve tekrar işlenebilen termoplastik bir elyaf çeşididir. Yüksek sıcaklıklara karşı iyi direnç gösterir. Ayrıca, suya karşı hidrofobik özellik gösterirler. Bu özellik sayesinde, PET lifleri su ile temas ettiğinde olumsuz etkilenmezler, ancak su çok yüksek sıcaklıklarda ise negatif etkilenebilirler [14].

Poliester elyafın asitlere karşı gösterdiği tepkiye bakıldığında, zayıf asitlerden etkilenmezler; kuvvetli asitlere maruz kaldıklarında hemen etkilenmezler, ancak yüksek sıcaklıkta uzun süre maruz kalmaları durumunda etkilenebilirler. Poliester elyafın bazlara karşı gösterdiği tepkiye bakıldığında ise, zayıf bazlara karşı dayanıklıdırlar, bu özellikleri sayesinde sabunlardan etkilenmezler. Ancak kuvvetli bazlara karşı aynı dirence sahip değillerdir, bunun sebebi yapılarında bulunan ester bağlarıdır [68].

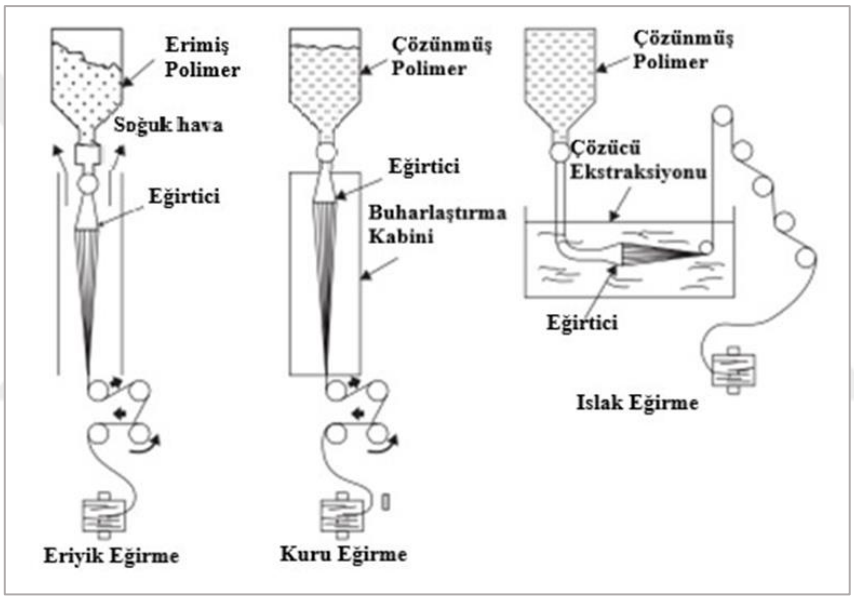
PET elyafın enine kesiti daire şeklindedir; boyuna kesitine bakıldığında ise eşit ve düzgün bir şekilde dağılmıştır. PET elyafın elastikiyeti, gerilme ve çekme direnci yüksek olduğu için kolay kolay kopmaz. Ayrıca, aşınmaya karşı da dirençlidir. Ancak, nemi çok fazla absorbe edemezler [14]. Oda sıcaklığında %4 nem tutma özelliğine sahiptir. Tablo 3.1'de PET elyafların fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir [68].

Tablo 3.1 PET elyafların fiziksel ve kimyasal özellikleri [14]

Özellik	**Değer**
Yoğunluk	1.36-1.45 g/cm^3
Erime Sıcaklığı	255-260 °C
Camsı Geçiş Sıcaklığı	80 °C
Uzama	%12-60
Esneklik	%90-96 (%2 uzama)

3.1.2 PET Elyaf Hazırlama Yöntemleri

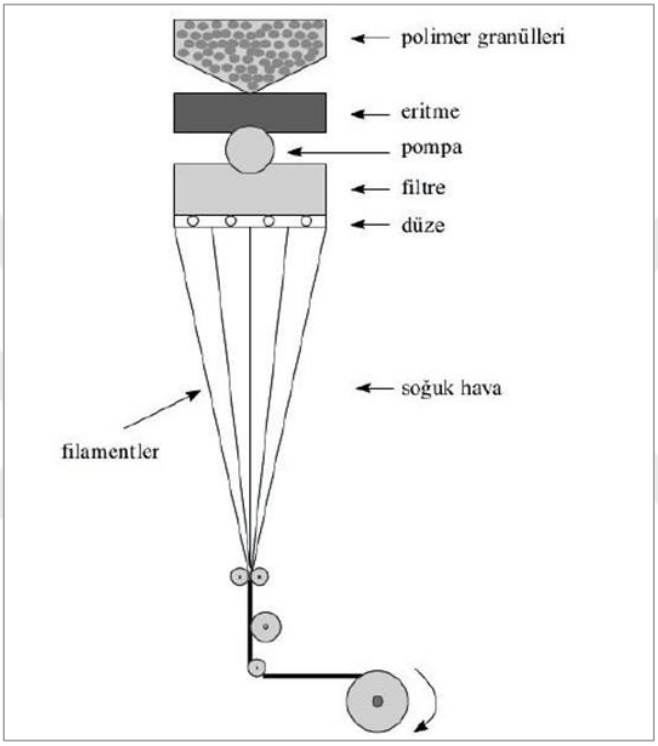
Günümüzde en yaygın kullanılan imal edilmiş elyaf olan poli(etilen tereftalat) elyafı, PET filaman ipliği ve kesikli elyafların üretiminde kullanılır. Şekil 3.1'de eriyik, ıslak, kuru eğirme yöntemleri ile PET elyaf hazırlanması gösterilmiştir. Bu elyaflar, erimiş polimerin polimerizasyon ekipmanından doğrudan çekilerek veya yeniden eritilmiş polimer talaşlarının döndürülmesi yoluyla elde edilir. PET elyaf eğirme işlemi, ekstrüderlere beslenen düzeler kullanılarak basınç altında gerçekleştirilir. Döndürme hızı, soğutma yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir. Genellikle 400 ila 10,000 m/dk arasında geniş bir aralıkta bulunur [67].



Şekil 3.1 PET elyaf eğirme yöntemleri [69]

Eriyikten lif çekme, mikrofiber üretiminde kullanılan bir kesikli lif üretim yöntemidir. Bu süreçte, PET öncelikle bir ekstrüderde eritilir ve filtrasyon işleminden geçirilerek pompa aracılığıyla lif çekim başlıklarına ulaştırılır. Lif çekim başlıklarında fışkırtılan erimiş PET, yüksek hızlı sıcak havayla temas eder. Bu temas sonucunda hava ve lif karışımı oluşur. Havanın hızı; erime şartları, lif şekli ve sıcaklığa bağlı olarak 6000 ila 30000 m/dk arasında değişir. Lifleri yüksek sıcaklıkta çekmek amacıyla hava sıcaklığı, liflerin erime sıcaklığına göre ayarlanır. Daha sonra soğuk hava uygulanır ve bu süreçte polimer katılaşır. Son aşamada, incelen lifler alt tarafta bulunan toplayıcı üzerine düşerek bir tülbent oluştururlar [70].

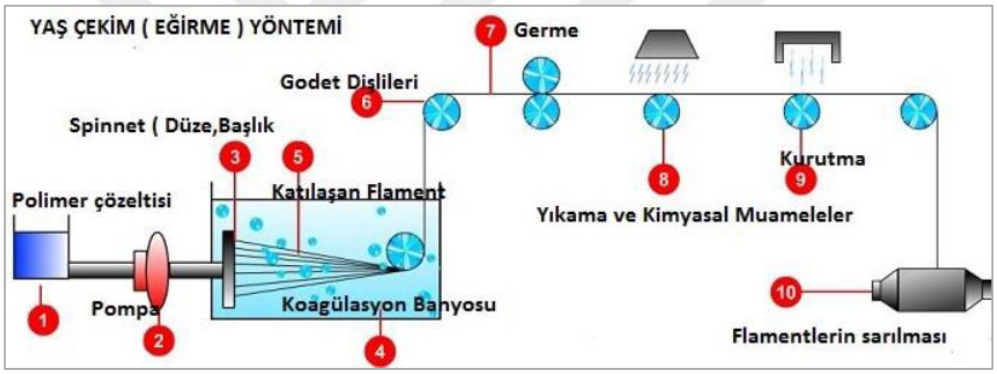
Eriyikten lif çekme yöntemi günümüzde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır, Şekil 3.2'de eriyikten lif çekme prosesi gösterilmiştir. Bu yöntem, yüksek hızlarda çok ince liflerin üretilmesine olanak tanır. Bu avantaj, çok ince düzey gereksinimi olmaksızın üretim yapılabilmesini sağlar. Ancak, bu yöntemin bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bu dezavantajlar arasında üretilen liflerin düşük mukavemeti, lif çapının boyunca değişkenlik göstermesi ve üretim ekipmanlarının yüksek maliyeti bulunmaktadır [70].



Şekil 3.2 Eriyikten lif çekme prosesi [67]

Yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin kullanılması, genellikle katı hal polimerizasyonuyla elde edilen, geliştirilmiş mekanik özelliklere sahip PET elyaflarının üretimi için en etkili yaklaşımlardan biridir. Yüksek molekül ağırlıklı PET'in lif oluşumu genellikle çözeltiyle eğirme veya bir plastikleştiriciyle eğirme yoluyla gerçekleştirilir. Bu, viskozitenin yüksek olması nedeniyle tercih edilir [71]. Çözelti eğirme teknikleri, polimerin bozulmadan bir çözücü içinde çözülmesini gerektirir. Islak eğirme işlemi, filamentin solvent olmayan bir maddeye ekstrüzyonunu içerir. Hassas bir işlem olduğundan daha düşük sıcaklıklarda uygulanabilir, bu da eritilerek eğrilemeyen elyafların üretiminde tercih edilen bir yöntem haline gelmiştir. Islak eğirme işlemi, farklı elyaf kesit şekilleri ve boyutları gibi üretme şansına sahiptir. Bu özelliği sayesinde ıslak

eğirme, elyaf kesitleri ve boyutları açısından çeşitlilik sağlamakta, bu da önemli bir avantaj oluşturmaktadır. Son birkaç senede ise ıslak eğirme işleminde daha yüksek üretim hızlarına başarıyla ulaşılmıştır [72]. Liflerin ıslak eğrilmesi sürecinde, ilk adım olarak polimerin uygun çözücü ile hazırlanan çözeltisi, bir pompa aracılığıyla koagülasyon banyosu içinde bulunan düze başlığında gönderilir. Bu koagülasyon banyosunun temel amacı, polimerin pıhtılaşmasını sağlamaktır. Polimer çözeltisi, düzenin ince deliklerinden filament şeklinde çıkar, pıhtılaşır ve çöker [68]. Islak eğirmedeki eğirme hızları, eriyik eğirmeye kıyasla daha düşüktür çünkü proses, bir eğirme banyosunda pıhtılaşma yoluyla filaman oluşumunu içerir. Şekil 3.3'te yaş eğirme prosesi gösterilmiştir. Kuru eğirme ise daha düşük hızlara sahiptir. Bununla birlikte, düşük sıcaklıkların kullanılması ve tüm eğirme ve sonrası operasyonların sürekli bir proseste gerçekleştirilmesi, düşük eğirme hızlarının telafi edilmesi ve bu yöntemin daha avantajlı hale gelmesini sağlar [72].



Şekil 3.3 Yaş çekim (eğirme) prosesi [72]

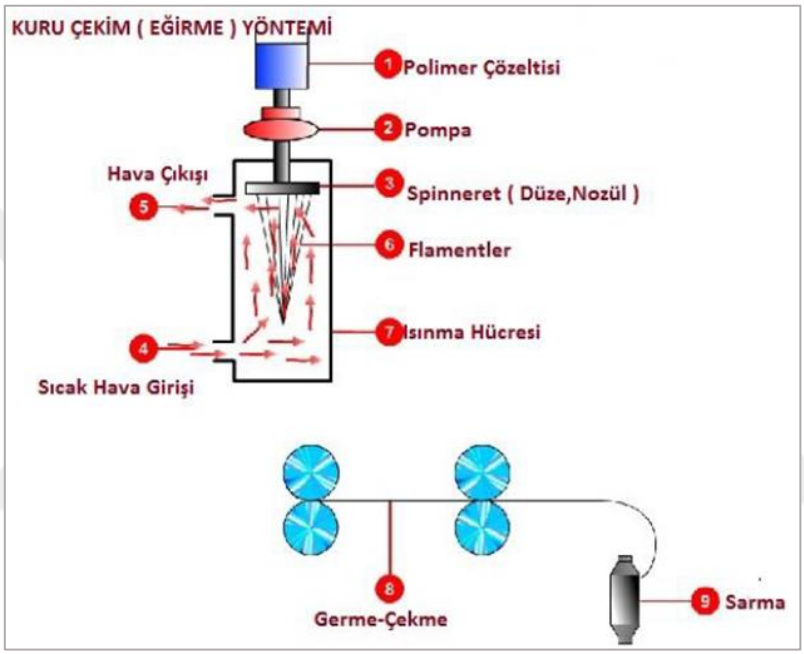
Kuru eğirme, yüksek buhar basıncına sahip bir polimer çözeltisini kullanan bir elyaf oluşturma prosesidir. Eğirme hattındaki kontrollü elyaf buharlaşmasıyla katı bir elyafa dönüştürülür. Bu yöntem, polimerlerden elyaf üretmek amacıyla kullanılır [69].

Kuru eğirme yönteminin tercih edildiği durumlar ise polimerin termal bozunmaya karşı hassas olduğu, termal olarak stabil olmadığı veya viskoz eriyikler oluşturamadığı durumlardır. Aynı zamanda, bu yöntem filamanın özel yüzey özelliklerinin gerektiği durumlar için de uygundur [73].

Kuru eğirme için kullanılacak polimerler, uçucu bir çözücü içinde çözünme özelliğine sahip olmalıdır, bu genellikle eter veya aseton gibi maddeleri içerir. Bu çözelti, katkı maddeleri eklenip filtrelenerek viskoz bir polimer çözeltisi olarak

adlandırılan "dope" üretilir. Dope, eriyik eğirme sürecine kıyasla çok daha düşük viskoziteye sahip olmalıdır. Dope, filtrelenir, havası alınır ve önceden ısıtılarak uygun viskoziteye getirilir. Ardından, elde edilen çözelti filtrelerden pompalanarak kullanıma hazır hale getirilir. Şekil 3.4'te kuru eğirme prosesi verilmiştir [69].

Bu süreçte, sıcak hava kullanılarak çözücü buharlaştırılır. Buharlaşmanın ardından filament formunda polimerler elde edilir. Polimerin sıcak hava tarafından etkilenmemesi için, sıcak hava yerine sıcak doymuş buhar veya sıcak azot gibi alternatifler tercih edilebilir [68].

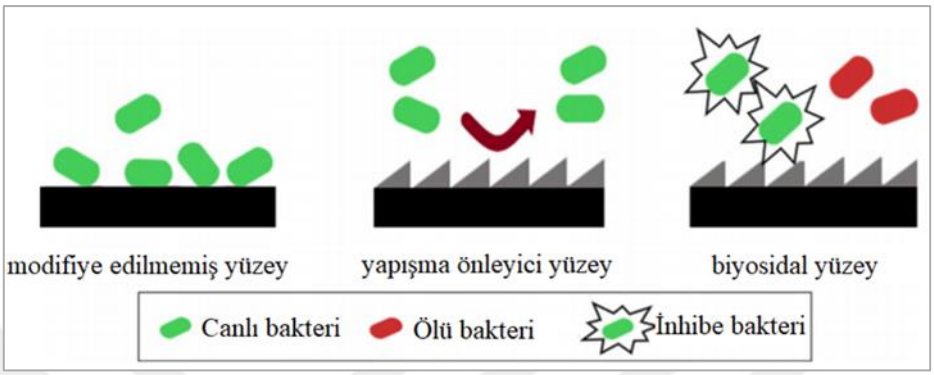


Şekil 3.4 Kuru eğirme prosesi [72]

PET yüzeylerinin bakteriyel kontaminasyona eğilimli olması bu durumu sınırlama zorunluluğunu doğurmaktadır. Bu nedenle daha fazla modifikasyon gerekmektedir. [74]. Bu nedenle, bakteriyel yapışmayı engelleyen birçok farklı parametre bulunmaktadır. Bu durum, malzeme yüzey özelliklerini, özellikle sağlık sektöründe kullanışlı olan, yapışmayı önleyici hale getirmek için uygun şekilde değiştirme ve ayarlama ihtiyacını vurgular [75].

Modifikasyon, genel anlamıyla, kullanılan malzemenin özelliklerinde meydana gelen değişiklikleri ifade eder. Yüzey modifikasyonu ise, malzemenin temel özelliklerini koruyarak, sadece yüzeyinde fiziksel ve/veya kimyasal değişimlerin gerçekleştiği bir süreci ifade eder. Bu tür modifikasyonlar, malzemenin yüzeyine odaklanarak, istenilen özelliklerin eklenmesini veya iyileştirilmesini sağlar.

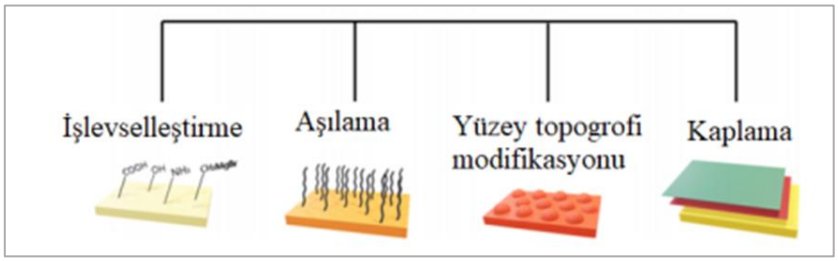
Örneğin, tekstil elyafında yapılan yüzey modifikasyonları ile su iticiliği, leke direnci, yumuşaklık gibi özellikler arttırılabilir. Bu modifikasyonlar genellikle kimyasal işlemler, kaplamalar veya özel işlemler aracılığıyla gerçekleştirilir Şekil 3.5'te yüzey modifikasyonunun bakteri kontaminasyonuna etkisi gösterilmiştir [15].



Şekil 3.5 Yüzey modifikasyonunun bakteri kontaminasyonuna etkisi [76]

Modifiye edilmemiş yüzeyler, bakterilerin kolayca tutunmasına neden olabilir. Yapışma önleyici yüzeylerde, bakteriler hala canlı olabilir, ancak yüzeye tam olarak tutunamazlar. Biyosidal yüzeylerde ise, bakteriler ölmüş veya inhibe olmuş olabilir [76].

Son çalışmalar, PET'in antibakteriyel özelliklerini arttırmak amacıyla çeşitli yöntemlerin kullanıldığını göstermektedir, bu da PET'in bakteriyel kontaminasyonunu sınırlamak veya önlemek için yeni yöntemler sunmaktadır. İşlevselleştirme, aşılama, yüzey topografyası modifikasyonu ve kaplama gibi çeşitli yüzey modifikasyon teknolojilerinin kullanıldığı Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.6 Yüzey modifikasyonu yöntemleri [76]

Basit yüzey topografisi modifikasyonu, pürüzlülük, hidrofiliklik ve yüzey enerjisi gibi özellikleri değiştirerek plastik malzemelere yapışma önleyici nitelikler kazandırabilir. Bu modifikasyonların yanı sıra, kullanılan teknolojilere ve

kimyasallara bağlı olarak aşılama ve kaplama gibi diğer metodolojilerle hem yapışma önleyici hem de biyosidal modifikasyonlar elde edilebilir. Aşılama ve kaplama yöntemleri antibakteriyel aktivite sağlayabilir; ancak, biyofilm oluşumunu tamamen önleyebilen ve böylece bakteriyel kontaminasyonu engelleyebilen PET yüzeylerini elde etmek için daha ileri çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır. PET yüzeyini işlerken dayanıklılık ve maliyet-fayda oranı gibi diğer iki önemli faktör de dikkate alınmalıdır. Tablo 3.2, poli(etilen tereftalat) yüzey modifikasyon metodolojilerini antibakteriyel etkinlik, dayanıklılık ve maliyet açılarından karşılaştıran bir bakış açısı sunmaktadır. Ancak, metodolojiler kendi içinde farklılık gösterebileceğinden, bu genelleştirilmiş tablonun doğrudan bir karşılaştırma sağlayamayabileceği unutulmamalıdır [76].

Tablo 3.2 Antibakteriyel etkinliği, dayanıklılığı ve maliyetiyle ilişkili olarak poli(etilen tereftalat) yüzey modifikasyon metodolojileri [76]

Yöntemler	Antibakteriyel özellik	Dayanıklılık	Fiyat-Performans
İşlevselleştirme	*	**	**
Aşılama	**	**	*
Kaplama	**	*	***
Yüzey topografyası değişikliği	*	***	**

Düşük: * Orta: ** Yüksek: ***

PET'in yüzeyini işlevselleştirmek için birçok yöntem bulunmaktadır. Bunlar arasında plazma işlemi, ozon işlemi, radyasyon, hidroliz, oksidasyon ve enzimatik modifikasyon gibi çeşitli teknikler yer almaktadır. Bu yöntemler, PET malzemesinin yüzey özelliklerini değiştirerek istenilen özelliklere ulaşmayı amaçlar [75]. Polimerik malzemelerin yüzey özellikleri aslında çeşitli gaz bileşenleri ve plazma koşulları kullanılarak modifiye edilerek hidrofilik veya hidrofobik niteliklerini artırabilmektedir [76].

Bileşiklerin kovalent olarak sabitlendiği aşılama yöntemi, polimer yüzeyinde dirençli bir film oluşturmak için alternatif bir strateji sunar [77]. Geçtiğimiz yıllarda, bakteriyel kontaminasyonu önlemek veya engellemek

amacıyla çeşitli girişimlerde bulunulmuş, özellikle "aşılama" yöntemi bu çabaların bir parçası olmuştur [78]. Yüzey pürüzlülüğü ve topografyanın bakteriyel yapışmayı büyük ölçüde etkileyen faktörlerden olduğu bilinmektedir [79]. Ayrıca, yüzey pürüzlülüğü yüzey hidrofilikliğini etkileyebilir. Yüzey ıslatma homojen veya heterojen olabilir ve bu, bakteriyel yapışmayı farklı şekillerde etkileyebilir. Wenzel fenomeni, homojen olarak ıslatılmış yüzeylerde artan pürüzlülüğün hem hidrofilikliği hem de hidrofobikliği artırdığını, yani hidrofilik bir yüzeyin daha da hidrofilik, hidrofobik bir yüzeyin ise daha da hidrofobik hale geldiğini göstermektedir [80]. Litografi, yüzey topografyasını değiştirmek için lazer yüzey modifikasyonuna alternatif bir yöntem olarak kullanılabilir. Mikro desenlerin boyutları, mikroorganizmaların malzemelere yapışmasını ve biyofilm oluşturmasını önleyecek şekilde düzenlenebileceği bildirilmiştir [81].

Son yıllardaki araştırmalara bakıldığında, katman katman (LbL) metodolojisi, yaygın olarak tercih edilmektedir. Bu teknikte, katyonik ve anyonik polielektrolit katmanları, birbirine iyonik bağlarla bağlanarak ince bir kaplama filmi oluşturulabilir. Alvarez ve ekibi [4], pozitif yüklü kitosan ve negatif yüklü hyaluronik asit kullanarak bir PET film yüzeyini başarılı bir şekilde kaplayarak potansiyel olarak kirlenmeyi önleyen bir yüzey elde edilebileceğini gösterdi. Kitosan, temasla öldürücü özelliklere sahiptir. Hyaluronik asit hidrofiliktir ve bu nedenle su emiliminin sebep olduğu sterik etki ile bakterileri uzaklaştırabilir. Bu tür kaplamalar, nanometre ölçeğinde kalınlığa sahip olabilir [82].

3.2 Doğal Elyaflar

Doğal elyaflar genellikle uzunluğuna kıyasla çaplarının önemsiz olduğu ve doğrudan hayvan, bitki veya mineral kaynaklardan elde edilebilen hammaddelerdir. Yüzyıllar boyunca, nispeten yakın bir zamana kadar, doğal lifler giysi, kâğıt, izolasyon ve inşaat malzemeleri üretiminde temel kaynak olarak hizmet etmiştir [83]. 15-18. yüzyıllar arasında, tekstil üretimi evde el sanatından endüstriye dönüştü ve Avrupa'da endüstri devrimlerine öncülük etti. Bir endüstri hammaddesi statüsüne ulaşan tekstil için belirli bir amaç için kullanılacak bir lifin gereksinimleri daha kesin bir şekilde tanımlandı. Tekstillerde kullanım için bir lif, iplik yapılabilir ve giyilebilirlik için Tablo 3.3'te sıralanan özelliklere sahip olmalıdır [83].

Tablo 3.3 Doğal elyafların özellikleri [83]

Geometrik Özellikler	Minimum uzunluk: 6-7 mm Çap/uzunluk oranı: 1:2
Mekanik Özellikler	Dayanıklılık, genişletilebilirlik ve esneklik
Konfor Özellikleri	Nem yönetimi, boyanabilirlik, güneşe ve ısıya karşı dayanıklı
Ekonomik Özellikleri	Ucuz

Geçtiğimiz yüzyılda, doğal elyaflardan çoğunlukla petrokimyasallardan elde edilen kimyasal yollarla üretilen malzemelere doğru bir eğilim ortaya çıkmıştır. Bu değişim, teknolojik devrimin ve sentetik malzemelerin kısa zamanda ekonomik yararlarının bir neticesiydi. Teknolojik gelişmelerle birlikte endüstride, doğal ve kimyasal elyaf olmak üzere iki ana sınıfa ayrılan çok çeşitli elyaflar ortaya çıktı. Tüm selüloz elyaflarının temeli olan selüloz, yapısal olarak üç farklı seviyeden oluşur. Bunlar tek molekülün moleküler seviyesi, kristallerdeki moleküllerin paketlenmesi ve toplanmasıyla ilgili süper moleküler düzey ve morfolojik seviyedir. Morfolojik seviye, mikrofibrillerin ve interstisyel boşlukların hücre duvarına göre düzenlenmesini içerir. Pamuk yapısındaki selüloz molekülleri, kristalit olarak paralel bir düzen içinde bulunur. Bu düzenin üst yapısını oluşturan ve daha büyük kümeler halinde düzenlenen yapıya ise "fibril" denir. Temel fibril yapısında 36 selüloz zinciri bulunmaktadır ve fibril, pamuk selülozunun temel kristal birimi olarak kabul edilmektedir [83]. Şekil 3.7'de doğal elyaf örnekleri gösterilmektedir.

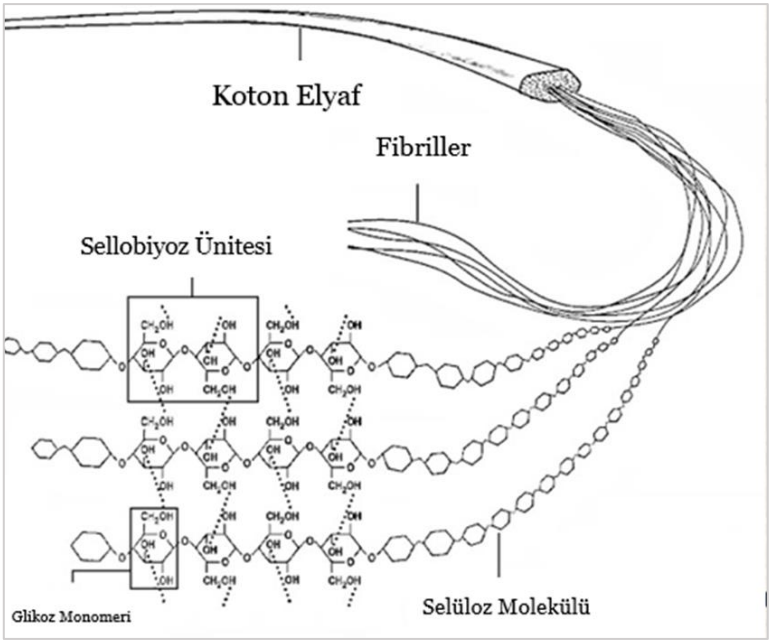


Şekil 3.7 Doğal elyaf örnekleri [84]

Doğal liflerin üst yapısını tanımlamak için, farklı kristal ve genişletilmiş amorf bölgelerin kompozit düzenlemesini varsayan "klasik" iki fazlı model açıkça yenilenmelidir. Kristallik ve amorfluk kavramları, maddenin homojen hallerini tanımlamak için uygun bir şekilde uyarlanmıştır. Ancak, selüloz veya proteinler gibi yoğun kompozit malzemelerin işlenmesi söz konusu olduğunda, moleküller arası korelasyonların bazı hayali arayüzlerde aniden oluşmadığı veya aniden ölmediği göz önüne alındığında, bunlar oldukça kötü tanımlanmıştır. Liflerin yapısının karmaşıklığını doğru bir şekilde yansıtan etken liflerin mekanik özellikleridir. Örneğin, yün, kuruya göre ıslak aşamada E-modülünde azalma ve kopma uzamasında artış gösterirken, selüloz lifleri ters davranış sergileyebilir [83].

3.2.1 Pamuk (Koton) Elyaf

Pamuk lifleri, Gossypium hirsutum bitkisinin tohum tüylerinden oluşur. Şekil 3.8'de koton elyafın kimyasal yapısı verilmiştir. Lif, genellikle %88 ila %96 arasında selüloz içerdiği bilinmektedir. Geri kalan kısım ise protein, hemiselüloz, kül ve balmumundan oluşur. Lif, tohumun içinde büyümeye başladığında içi boş bir silindire benzer şekilde ortaya çıkar. Ortadaki delik, lümen olarak tanımlanır ve çevresindeki fibriller, fiberin kalınlığı boyunca 21°'lik oldukça sabit bir açı ile iç duvar üzerinde helisel bir formda uzanır. Helezonun yönü, fiber uzunluğu boyunca periyodik olarak 50 kata kadar ters döner ve bunun, burulma dengesini sağladığı düşünülür [83].



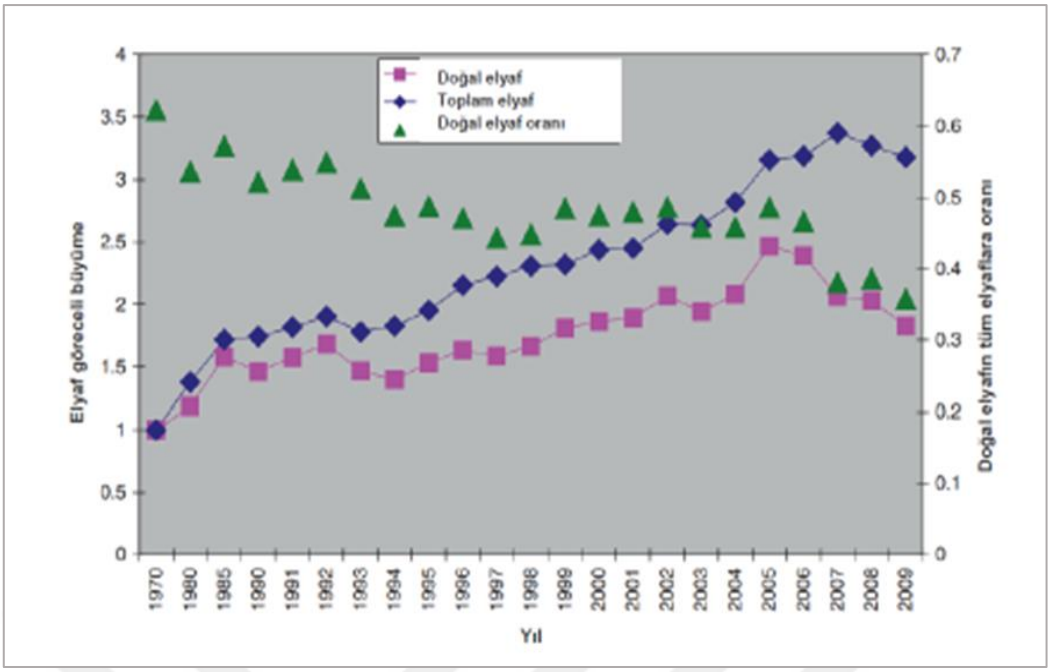
Şekil 3.8 Koton elyafın kimyasal yapısı [85]

3.2.2 Pamuk (Koton) Elyaf Özellikleri

Koton elyafın yüzeyi, ince ve katmanlı bir yapı olan kütikül ile kaplıdır. Kütikülün bileşiminde, %0,6 oranında mum, %0,9 pektin, %1,3 protein, iki selülozik olmayan polisakkarit, kül ve çeşitli diğer bileşenler bulunmaktadır. Kütikül materyali, esterleşmiş pektin bileşenleri ile birlikte birincil hücre duvarıyla çapraz bağlar oluşturur. Mumsu tabakanın yapısı, yapısal olarak kütin ve suberin içerir. Kütin, çözünmeyen bir polyester olan doymuş C16 ve C18 hidroksi yağ asitlerinden oluşurken; suberin, çapraz bağ oluşturduğuna inanılan iki yapıdan meydana gelir. Bu yapılar arasında biri poliaromatik (hidroksisinamik asitler), diğeri ise polialifatiktir (a-hidroksiasitler, 18-hidroksioktadek-9-enoik asit ve oktadek-9-en-1, 18-dioik asit). Kütin ve suberin maddelerinin birleşimi, koton elyafa hidrofobik özellik kazandırır. Pamuk, temel fibril yapılarını oluşturmak üzere mikrofibril ve makrofibril olarak adlandırılan daha büyük agregatlarda kümelenen temel fibriller içerir. Farklı kaynaklara göre fibril boyutları değişebilir, ancak genellikle temel fibrillerin 3,5–10 nm, mikrofibrillerin 10–40 nm ve makrofibrillerin 60–300 nm arasında olduğu gözlemlenir [83].

3.2.3 Pamuk (Koton) Elyaf Gelişimi

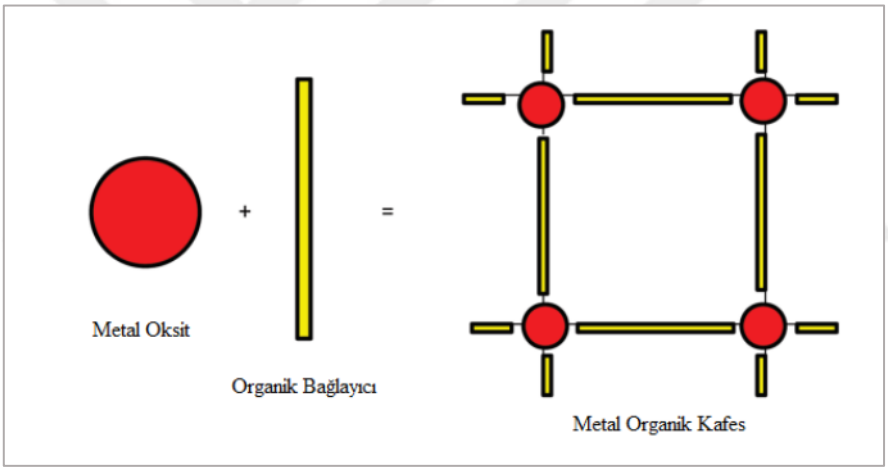
Pamuk lifleri, doğadaki en büyük ve en uzun tek hücreli yapıları oluşturur. Bu lifler, pamuk bitkisinin yumurtalarının dış kabuğundaki tek hücreli büyümelerden kaynaklanan tekli epidermal hücrelerden türemiştir. Lif hücrelerine dönüşen dört epidermal hücrenin oluşumu, antez sürecinden bir gün öncesinden başlayarak iki gün sonrasına kadar gerçekleşebilir. Pamuk elyaf gelişimi, başlama, uzama, ikincil duvarın kalınlaşması ve olgunlaşma olmak üzere dört farklı aşamayı içerir. Başlangıç aşaması, ovül yüzeyindeki epidermal hücrelerden başlar ve sonrasında birincil hücre duvarının uzayarak oluşumuyla devam eder. Antezin olduğu gün primordial lif hücreleri uzar ve ovüler yüzeydeki genişleme ile başlar. Bu süreç 16 ila 20 gün arasında sürer. Hücre uzaması aşamasında, hücre önce ovülün mikropil ucuna doğru yönelir, daha sonra birkaç gün içinde sarmal bir yapı oluşturur. Pamuk elyafın mukavemetini etkileyen faktörler arasında selülozik zincirlerin sertliği, fibril ve kristal yapı, moleküler arası ve molekül içi hidrojen bağları bulunmaktadır [83]. Şekil 3.9'da 1970-2009 yılları arasında dünya elyaf üretim ve gelişimi verilmektedir.



Şekil 3.9 Dünya elyaf üretimi gelişimi (1970-2009) [83]

4
METAL ORGANİK KAFES YAPILAR

MOF'lar (MOF'lar = Metal-organik çerçeveler), bir tür ortaya çıkan gözenekli inorganik-organik kristal malzemelerdir [86], aynı zamanda PCP'ler (gözenekli koordinasyon polimerleri) olarak da adlandırılır [87]. Metal organik kafes, nano ölçekte gözenekli bir malzeme grubunu ifade eder ve bu malzeme grubu, metal iyonlarının organik ligandlarla birleşimiyle oluşur. Şekil 4.1'de metal organik kafes yapının (MOF) oluşumu gösterilmiştir. Metal-organik çerçeveler (MOF'lar), metal iyonları ve organik ligandların bir araya gelmesiyle meydana gelen gözenekli iskelet malzemeleri olarak tanımlanmaktadır. MOF'lar, yeni nesil nanogözenekli koordinasyon polimerler olarak karşımıza çıkmaktadır [88].



Şekil 4.1 Metal organik kafes (MOF) oluşumu [89]

Sentezlenebilecek MOF sayısı da oldukça fazladır, çünkü organik ligand ve metal çeşidi çok fazladır [90]. Bileşenlerin, geometrinin, boyutun ve işlevselliğin değiştirilebildiği esnek yapıları sayesinde son on yılda 20.000'den fazla farklı MOF sentezlenmiştir [91]. MOF'ların yapıları, ikincil yapı birimleri (SBU) olarak adlandırılan metal iyonları veya metal kümeleri ile karboksilik asit veya nitrojen içeren organik ligandların birleştirilmesiyle oluşur. MOF'ların gözenekli yapısı, bu ikincil yapı birimlerinin ve organik ligandların belirli geometrileri ve özellikleri nedeniyle ortaya çıkar. İkincil yapı birimleri, MOF'ların temel taşıyıcılarıdır ve çeşitli metal iyonlarından veya metal kümelerinden oluşabilir. Organik ligandlar, bu ikincil yapı birimlerini birbirine bağlar ve MOF'ların üç boyutlu yapısını

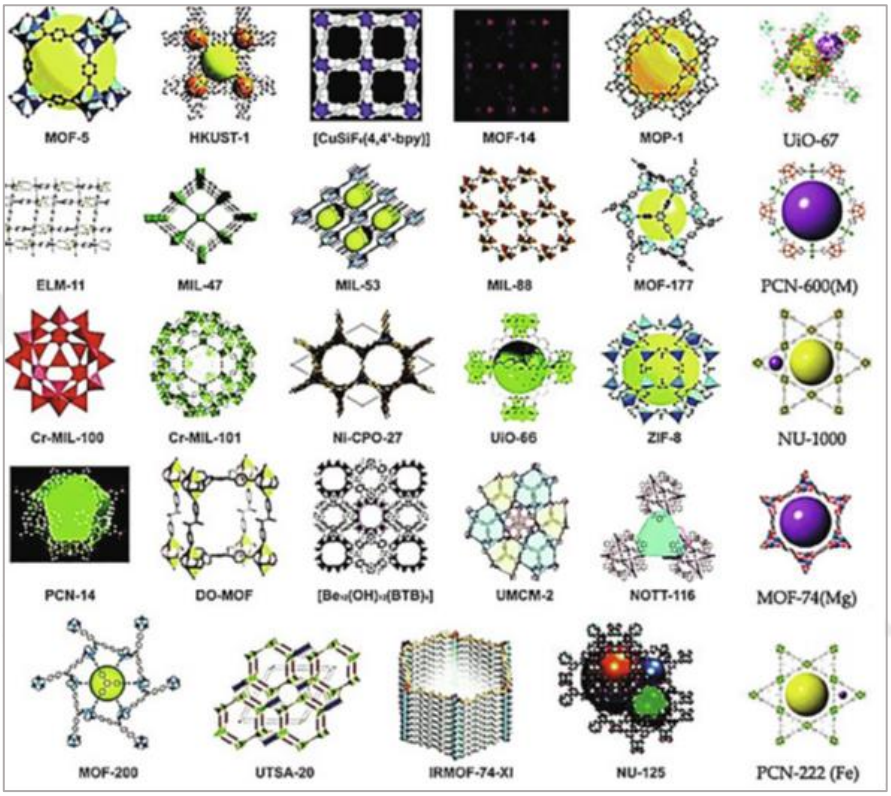
oluşturur. Bu sayede, MOF'ların gözenek boyutları, yapıları ve özellikleri, kullanılan SBU'ların ve ligandların seçimine bağlı olarak kontrol edilebilir, özel uygulamalara yönelik olarak tasarlanabilir [92].

Piromellitik 1,3,5-Benzentrikarboksilik asit adlı organik ligandın, metal iyon kobalt ile bağlandığı birleşimi kullanarak sentezlenen gözenekli stereo yapılı malzeme, bilim dünyasında önemli bir adım olarak ilan edilmiştir. Bu MOF bileşiği, özellikle sert yapısıyla dikkat çekmekte ve çeşitli potansiyel uygulamalar için çeşitli özelliklere sahip olabileceği düşünülmektedir. Bu sentezlenen MOF, yüksek yüzey alanı ve ayarlanabilir gözenek boyutları gibi avantajlar sunarak gaz depolama, kataliz, ilaç teslimi ve moleküler ayırma gibi birçok alanda kullanılabilir [92].

MOF'lar, özellikle yüksek yapısal stabilite, düzenli şekiller, geniş spesifik yüzey alanları ve yüksek gözeneklilik gibi özelliklere sahiptir. Farklı ligand yapıları, metal-organik koordinasyon polimerlerinin fonksiyonel yapısını çeşitlendirerek ayarlanabilir hale getirir. Bu özellikler, MOF'ların gaz depolama, adsorpsiyon ve ayırma, termal enerji dönüşümü, kataliz ve optik işlemler gibi fiziksel ve kimyasal alanlarda geniş bir kullanım potansiyeline sahip olmalarını kolaylaştırır [93], [94], [95]. Biyomedikal alanda, metal-organik çerçeveler (MOF'lar) giderek daha fazla kullanılmaktadır; özellikle biyomolekül iletimi, algılama, floresan görüntüleme, antimikrobiyal ajanlar, ilaç taşıma taşıyıcıları ve tıbbi teşhis ve tedavi alanlarında artan bir öneme sahiptirler. Ancak, birçok fonksiyonel MOF çalışmasına ve geniş uygulama alanlarına rağmen, metal-organik çerçevelerin biyotıpta, özellikle antibakteriyel uygulamalara ve toksisiteye odaklanan sınırlı sayıda inceleme bulunmaktadır [96], [97], [98].

Metal-organik çerçeveler (MOF'lar) genellikle düşük yoğunluklara sahip malzemelerdir, tipik olarak 0.2-1 g/cm³ arasında değişebilirler. Bununla birlikte, yüzey alanları oldukça yüksektir ve genellikle 500 ila 4500 m²/g arasında değişir. Bu özellikleri, MOF'ları gaz depolama, adsorpsiyon, ayırma ve kataliz gibi birçok uygulama için uygun kılar. Yüksek yüzey alanı, MOF'ların büyük miktarda gaz veya diğer hedef molekülleri adsorbe etme kapasitesine sahip olmalarını sağlar [89]. MOF'ların geniş yüzey alanı, özellikle kataliz ve depolama uygulamalarında istenen bir özelliktir. Bu malzemeler, yüksek porozite ve gözeneklilikleri nedeniyle büyük bir yüzey alanına sahiptir. Bu, MOF'ların çeşitli gazları veya hedef molekülleri etkili bir şekilde depolamak, adsorbe etmek veya kataliz yapmak için

kullanılabilmelerini sağlar. Araştırmacılar, daha da geniş yüzey alanlarına sahip Şekil 4.2'de bazı MOF çeşitleri verilmiştir. MOF'lar sentezlemek için çeşitli yöntemleri keşfetmeye çalışarak bu özelliği optimize etmeye çalışmaktadır. Bu çabalar, MOF'ların performansını artırarak daha etkili ve çeşitli uygulamalara yönelik kullanımını desteklemektedir [90]. Ucuz maliyet ve hızlı bir şekilde sentezlenebildiği MOF üretimi avantajlıdır [99].



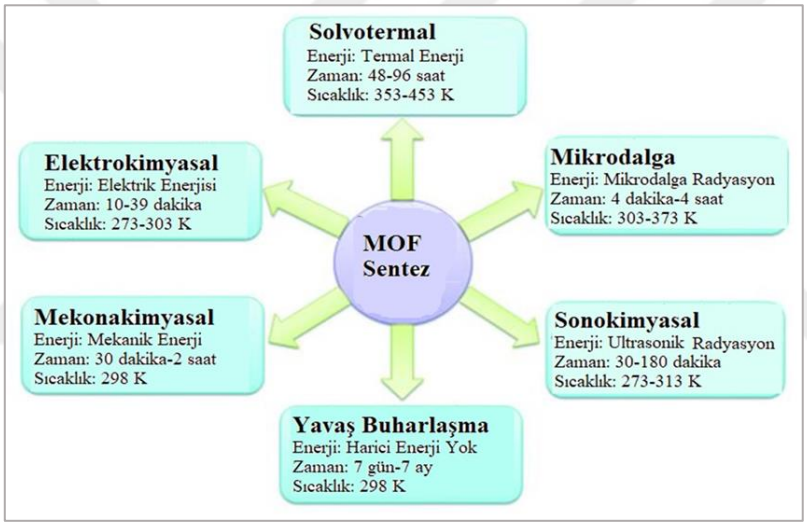
Şekil 4.2 Bazı MOF çeşitleri [100]

4.1 MOF Sentez Yöntemleri

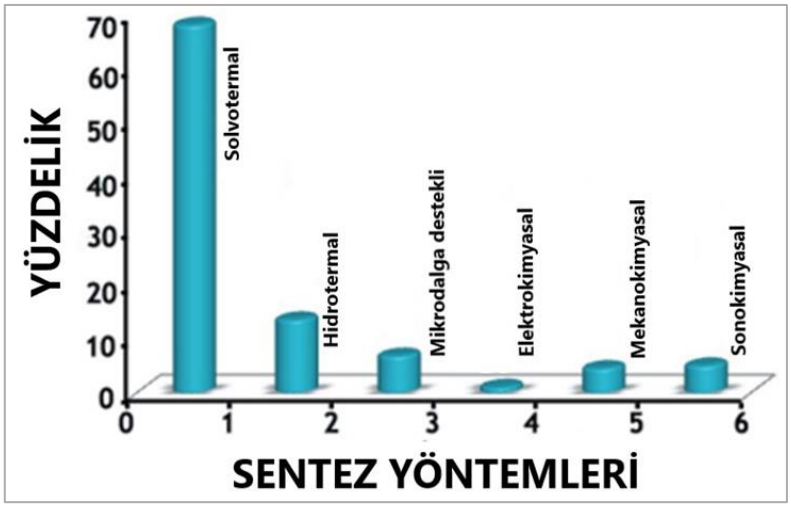
Farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip MOF'ların sentezi için çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Şekil 4.3'te MOF hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan sentez yöntemleri ve koşulları verilmiştir. Metal organik kafes (MOF) sentezi genellikle, metal tuzuyla ligand çözeltisinin karıştırıldığı veya katı tuz ve ligand karışımına çözücünün eklenmesi gibi sıvı fazlı yöntemlerle gerçekleştirilir. Bu yöntemler, MOF sentezinde sıkça kullanılan yöntemlerdendir. Bu sıvı fazlı sentezlerde çözücü seçimini etkileyen önemli parametreler arasında çözünürlük, reaktivite ve kararlılık sabiti gibi özellikler bulunmaktadır. Tercih edilen çözücünün, reaksiyonun termodinamik koşulları ve aktivasyon enerjisi üzerinde önemli bir etkisi vardır. Sıvı

fazlı sentezlerin yanı sıra, daha hızlı ve daha kolay olan katı fazlı sentez yöntemleri de mevcuttur. Ancak, belirtilen avantajlara rağmen, katı faz sentezi ile tek kristaller elde etmek zor olabilir [101].

MOF'ların sentezi için tercih edilen metodoloji, elde edilen MOF'ların geometrik morfolojilerini etkileyen önemli bir faktördür. Bu yöntemler arasında sonokimyasal sentez, mekanokimyasal sentez, yavaş buharlaşma ve difüzyon sentezi, iyono-termal sentez, mikrodalga destekli sentez, elektrokimyasal sentez ve solvotermal sentez bulunmaktadır. Bu yöntemler arasında seçim, sentezin verimliliği, etkinliği ve elde edilen MOF'ların fizikokimyasal özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Şekil 4.4'te MOF sentezleme yöntemleri kullanım yüzdeleri verilmiştir [31].



Şekil 4.3 Yaygın kullanılan MOF sentez yöntemleri ve koşulları [101]



Şekil 4.4 MOF sentez yöntemlerinin kullanım yüzdeleri [101]

4.1.1 Yavaş Buharlaştırma Yöntemi

Yavaş buharlaştırma yöntemi, genellikle herhangi bir harici enerji kaynağına ihtiyaç duymayan MOF'ları hazırlamak için kullanılan geleneksel bir yöntemdir. Bu yöntem, bazen oda sıcaklığında gerçekleştiği için tercih edilmekle birlikte, en büyük dezavantajı bilinen diğer geleneksel yöntemlere göre daha fazla zaman gerektirmesidir. Yavaş buharlaştırma, genellikle başlangıç malzemelerinin çözeltisi, çözücünün belirli bir sıcaklıkta, tipik olarak oda sıcaklığında yavaş yavaş buharlaştırılarak konsantre hale getirilmesinden oluşur.
Bu yöntem bazı durumlarda, reaktanların çözünürlüğünü artırabilen ve düşük kaynama noktalı solventlerin daha hızlı buharlaşmasıyla süreci hızlandırabilen bir solvent karışımını gerektirebilir [101].

4.1.2 Solvotermal Sentez

Genellikle çözücünün kaynama noktasının üzerindeki otojen basınç altında kapalı kaplarda gerçekleştirilen reaksiyonlar solvotermal reaksiyonlardır. Solvotermal koşullar altında birçok başlangıç malzemesi, beklenmedik kimyasal değişikliklere uğrayabilmektedir. Ve bu değişikliklere genellikle geleneksel yöntemlerle elde edilemeyen nano ölçekli morfolojilerin oluşumuna eşlik edebilir. Solvotermal reaksiyonlar genellikle yüksek kaynama noktalı organik çözücülerle gerçekleştirilir.

En yaygın olarak kullanılan organik çözücü olarak dimetilformamid, dietilformamid, asetonitril, aseton, etanol, metanol vb. çözücülerdir. Solvotermal reaksiyonlar, reaksiyonun gereksinimlerine bağlı olarak çeşitli sıcaklık aralıklarında yapılabilir. Genellikle düşük sıcaklıklı reaksiyonlar için cam şişeler tercih edilirken, 400 K'den yüksek sıcaklıklı reaksiyonlar için ise teflon kaplı otoklavlar kullanılması gerekebilir. Bu yöntemde su veya metanol, DMF gibi diğer organik çözücüler kullanılabilir. MOF'ların geleneksel ısıtma yoluyla sentezlenmesi için DMF ve dimetil sülfoksit tercih edilir. Sıcaklık ve ısıtma hızı, bu yöntemi etkileyen iki önemli faktördür [102].

Ahmed ve ekibi, UiO-66 MOF'u sentezlemek için solvotermal yöntemi kullandılar. $ZrCl_4$ ve tereftalik asit, DMF içinde çözdürüldü ve homojen olarak karışabilmesi için yaklaşık 2 dakika boyunca oda sıcaklığında ultrasonik işlem uygulandı. Daha sonra, reaksiyon karışımı 24 saat boyunca 120°C'de ısıtıldı. Reaksiyon çözeltisi,

oda sıcaklığına soğutularak toplandı, süpernatantı çıkarmak için santrifüj edildi ve üç kez etanol ile yıkandı. Son olarak, UiO-66 MOF, gece boyunca 70°C'de havada kurutularak elde edildi. Bu yöntemle hedef ürünün kolayca elde edilebildiği görülmüştür [103].

4.1.3 Mikrodalga Destekli Sentez

Bu yöntem genellikle MOF'ların organik sentezinde kullanılmaktadır ve MOF'ların sentezi için çok hızlı bir yöntem olarak bilinmektedir. Nano boyutlu metal oksitlerin üretimi için mikrodalga destekli prosedürler yaygın olarak kullanılmaktadır [104], [105]. Bu yöntemler, genellikle bir çözeltinin mikrodalgalarla yaklaşık bir saat boyunca ısıtılmasıyla nano boyutlu kristallerin üretimini içerir. Mikrodalga destekli işlemlerle elde edilen kristaller solvotermal işlemle üretilenlerle karşılaştırıldığında kalitesi aynıdır, ancak sentez süreci çok daha hızlıdır [106]. Mikrodalga destekli sentezin avantajları ise yüksek sentez hızı ve yüksek oranda monodispers MOF'lar üretme yeteneğidir. Zirkonyum esaslı organometalik çerçeveler, amino fonksiyonel grupları içeren mikrodalga sentezi yöntemiyle sentezlendi [107].

4.1.4 Elektrokimyasal Sentez

Elektrokimyasal sentez yöntemi ile MOF sentezi ilk olarak 2005 yılında BASF'deki araştırmacılar tarafından raporlanmıştır. Araştırmacıların bu yöntemi raporlamadaki temel amaç, büyük ölçekli üretim proseslerinde nitrat, perklorat veya klorür gibi anyonların sentez sırasında varlığını minimize etmeye veya ortadan kaldırmaya yöneliktir. Elektrokimyasal sentezde, metal tuzları değil metal iyonları kullanılır. Kullanılan metal iyonları, çözünmüş bağlayıcı molekülleri ve iletken bir tuzu içeren reaksiyon ortamı, sürekli olarak anodik çözünme yoluyla beslenir. Protik çözücülerin kullanılması, katot üzerindeki metal birikiminin önüne geçilmesine yardımcı olurken, işlem sonucunda H_2 gazı oluşur. Bu sentez yönteminin avantajları arasında sürekli işlem yapılabilmesi ve yüksek katı içeriği elde edilebilmesi bulunmaktadır [108].

Belirli uygulamalar için ve büyük miktarlarda MOF numunelerinin hızlı ve tekrarlanabilir üretimi için yeni, yumuşak ve hızlı kristallerin geliştirilmesi ve anlaşılması amacıyla sentetik yöntemler devam etmektedir. Bu süreçte, oda sıcaklığında pH ve çözücü değiştirme gibi yöntemlerle büyük MOF kristallerinin

uygun koşullar altında hazırlanma imkanı bulunmasına rağmen, sentetik yöntemlerin devam etmesi önemlidir. Elektrokimyasal sentez adı verilen bu proses, metal tuzlarına ihtiyaç duymaz, endüstriyel süreçte MOF kristallerinin sürekli üretimini sağlar. Ve bu sürekli üretim büyük bir avantajdır. Temel prensip, metal iyonunun, organik bağlayıcılar ve elektrolitler içeren sentez karışımlarına anodik çözünme yoluyla sağlanmasına dayanır [101].

4.1.5 Mekanokimyasal Sentez

Mekanokimyasal sentez, çözücü içermeyen bir sentez yöntemidir. Mekanokimya ise kimyasal bir reaksiyonun gerçekleştirilmesi için mekanik kuvvet uygulanması işlemidir. Modern sentetik kimyada büyük ilgi görmektedir. Büyük ilgi görmesinin sebebi ise basit, ekonomik ve çevre dostu mekanokimyasal yollarla bağların oluşturulmasıdır. Son zamanlarda, MOF'ların hızlı sentezi için mekanokimyasal sentezler, az miktarda çözücünün katı bir reaksiyon karışımına eklenmesiyle gerçekleştirilen sıvı destekli öğütme (LAG) yöntemiyle verimli bir şekilde kullanılmıştır. Friscis ve ekibi, LAG işleminde çözücü seçimini değiştirerek, aynı reaksiyon karışımından tek boyutlu, iki boyutlu ve üç boyutlu koordinasyon polimerlerinin sentezlenebileceğini gösterdiler. Bu strateji, ayrıca bazı zeolitik imidazolat çerçevelerinin sentezi için de kullanıldı. Mekanokimyasal sentez, solventten tasarruf ederken yüksek spesifik yüzey alanlarına sahip niceliksel verimler elde etmek için tercih edilen basit bir yöntemdir [101].

4.1.6 Sonokimyasal Sentez

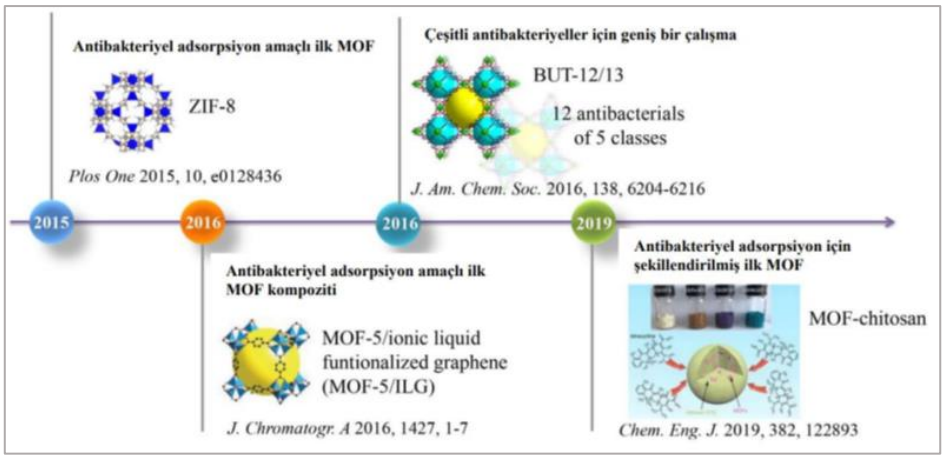
Geleneksel çözücü yaklaşımıyla karşılaştırıldığında, sonokimyasal sentez yalnızca sentez süresini kısaltmakla kalmayıp aynı zamanda yüksek kaliteli kristaller elde etme yeteneğine de sahiptir [109]. Sonokimya, moleküllerin kimyasal değişime uğradığı bir fenomen olup bu değişim, yoğun ultrasonik radyasyonun (20 kHz-10MHz) uygulanmasından kaynaklanır. Ultrasonik dalgalar, bir sıvı içinde kabarcıkların oluşumunu, büyümesini ve anında çökmesini içeren kavitasyon sürecini başlatır. Bu süreç, yüksek sıcaklık ve basınçla kısa ömürlü yerel sıcak noktalar oluşturarak kimyasal veya fiziksel değişikliklere neden olabilir. Aşırı koşullar altında, kimyasal reaksiyonları teşvik edebilir ve kristalizasyon çekirdeklerinin fazlasının anında oluşmasına yol açabilir. Sonokimyasal yöntemler, geleneksel hidrotermal yöntemlerle kıyaslandığında homojen çekirdeklenme

merkezleri oluşturabilir bu durumda kristalizasyon süresinde önemli bir azalma sağlamaya yol açar [101], [110]. Reaksiyon süresinin az olması, yüksek kristallik ve yüksek ürün verimi elde edilebilmesi, küçük boyutlu ve homojen şekilde parça sentezlenebilmesi gibi avantajlar sunar. Bu avantajlara karşın enerji tüketimi fazladır ve dolayısıyla maliyetleri de fazla olabilir [88].

4.2 MOF Yapılarının Antibakteriyel Özellikleri

Bakteriyel enfeksiyonlar, morbidite ve mortalitenin önde gelen nedenlerinden biri olmaya devam ederek, dünya genelinde halk sağlığı için büyük bir tehdit oluşturmaktadır [111]. Antibiyotiklerin, kimyasal dezenfektanların ve diğer mikrobiyal biyosid türlerinin icadı ve geliştirilmesi, şüphesiz patojenlere karşı etkili yaklaşımlar sunar. Ancak antibiyotiklerin aşırı kullanımı antimikrobiyal dirence (AMR) neden olabilir. AMR'nin ortaya çıkması ve yayılması, çoklu ilaca dirençli (MDR) bakterilerin ortaya çıkmasına neden olur, bu durum küresel kamu sağlığı için daha büyük bir sorun haline gelmiştir. Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ) tarafından yapılan son tahminlere göre, antibiyotiklere dirençli bakterilerin neden olduğu bakteriyel enfeksiyonlar, her yıl dünya genelinde yaklaşık 700,000 kişinin hayatını tehdit edeceğini veriler göstermektedir. Bu sayının 2050 yılına gelindiğinde ise 10 milyona yükseleceği ve bu sayının şu anda kanser sebepli ölümlerden daha fazla olacağı düşünülmektedir [112]. Bu nedenle yeni antibakteriyel ajanların geliştirilmesi gerekmektedir [17].

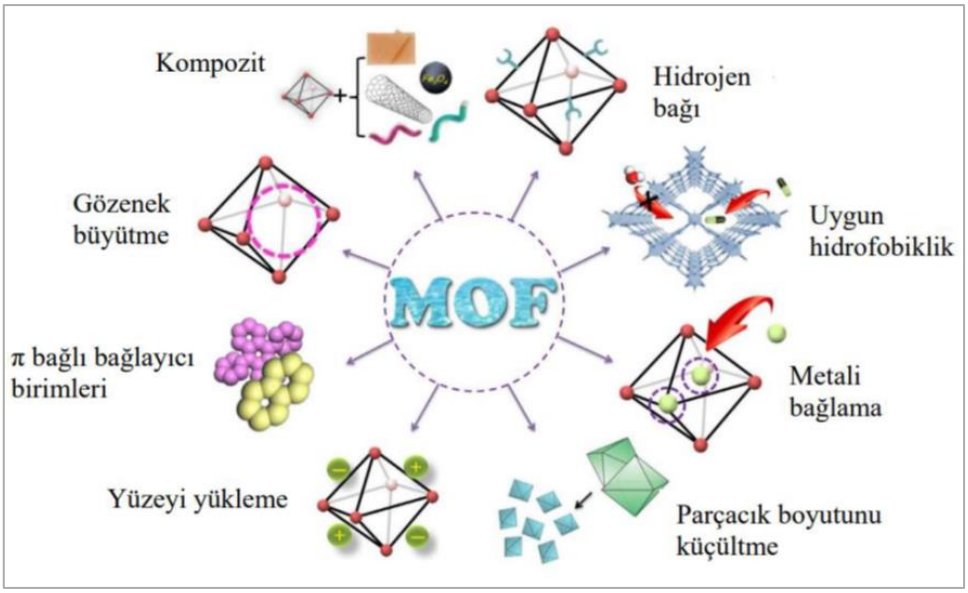
Antibakteriyel ajanların gelişimi, üç döneme ayrılmaktadır. İlk nesil antibakteriyel ajanlar, organik veya inorganik bileşikler ve tuzları temsil eder. İkinci nesil antibakteriyel ajanlar ise basit metal maddeleri ve metal oksitleri içerir. Üçüncü nesil antibakteriyel ajanlar ise belirli bir topolojiye sahiptir [113]. MOF veya MOF esaslı malzemelerin antibakteriyel adsorpsiyonu Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.5 MOF veya MOF esaslı malzemelerin antibakteriyel adsorpsiyonu [114]

Metal organik çerçeveler (MOF'lar) üçüncü nesil antibakteriyel ajanlar olarak kabul edilir. Geleneksel bakterisidal malzemelerle kıyaslandığında, üçüncü nesil antibakteriyel ajanlar yüksek spesifik yüzey alanına, ayarlanabilir gözenek yapısına ve kontrollü iyon salınım hızı gibi imkanlara sahiptirler. Bu nedenle, MOF'ların gelecekte gıda muhafazası, tıbbi teşhis, antibakteriyel kaplama ve atık su arıtımı gibi alanlarda uygulama potansiyeli büyük bir beklenti oluşturmaktadır [115].

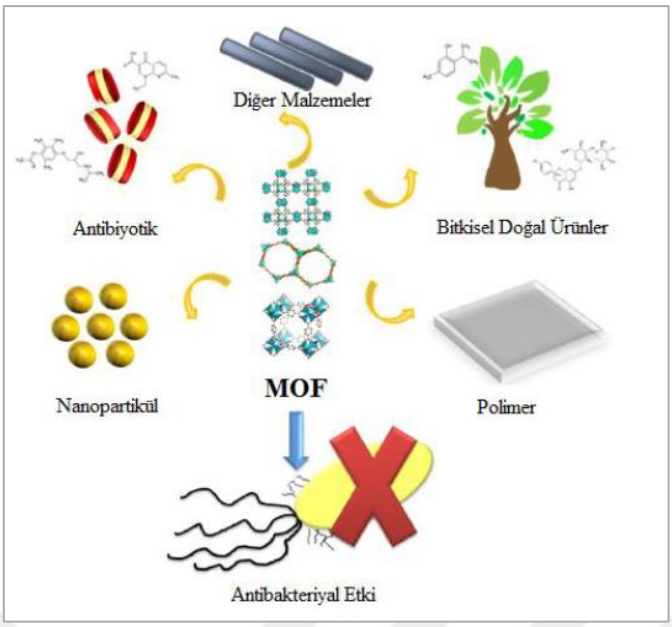
Hücre duvarının farklı yapısına göre çoğu bakteri, iki kategoriye ayrılabilen Gram pozitif ve Gram negatif olarak sınıflandırılır. Yapılan pek çok çalışma, MOF'ların ve bunların kompozitlerinin antibakteriyel etkileri karşılaştırıldığında, Gram negatif bakterilere karşı Gram pozitiflere kıyasla daha etkili olduğunu ortaya koymuştur. Bu sebeple, farklı bakteri türlerinin benzersiz hücre duvarı yapıları, MOF'lara karşı farklı tolerans seviyeleriyle sonuçlanabilir [17]. Şekil 4.6'da MOF'lara antibakteriyellerin adsorpsiyon stratejileri verilmiştir.



Şekil 4.6 MOF'lara antibakteriyellerin adsorpsiyon stratejileri [114]

Metal organik çerçeveler, yapısında metal iyonları ve organik ligand bulunduran ve güçlü bir antibakteriyel özelliğe sahip olan yapılar olarak bilinir. Bu özellikleri sayesinde, MOF'lar, tıp, gıda, tekstil ve havalandırma gibi çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Gözenekli yapıları nedeniyle, MOF'lar nikel (Zn^{+2}), gümüş (Ag^{+}), çinko (Zn+2) veya bakır (Cu, Cu^{+2}) metal iyonlarının rezervuarı olarak kullanılmaktadır. Metal iyonlarının üstün antibakteriyel özelliklere sahip olduğu bilinmektedir [116].

MOF'ların metal iyonlarıyla karşılaştırıldığında daha üstün antibakteriyel özelliklere sahip olmasının sebebi, kristal yapıları, bileşenleri ve metal iyonlarının salınımından kaynaklanmaktadır. Özellikle organik ligandlar ve metal iyonlarından oluşan MOF yapısının antibakteriyel özelliklerinin belirgin olmasında, ligandların etkileşimde kilit bir rol oynadığı bilinmektedir. MOF'ların antibakteriyel uygulamaları Şekil 4.7'de gösterilmektedir. Son yıllarda Ag-MOF'lar, Cu-MOF'lar, Co-MOF'lar ve Ni-MOF gibi MOF yapıları antibakteriyel ajan olarak kullanılmaktadır. Gümüş iyonlarının yüksek antibakteriyel etkisinden dolayı, Ag-MOF'lar antibakteriyel aktivite açısından test edilen ilk ürünlerdendir [17].



Şekil 4.7 MOF'ların antibakteriyel uygulamaları [17]

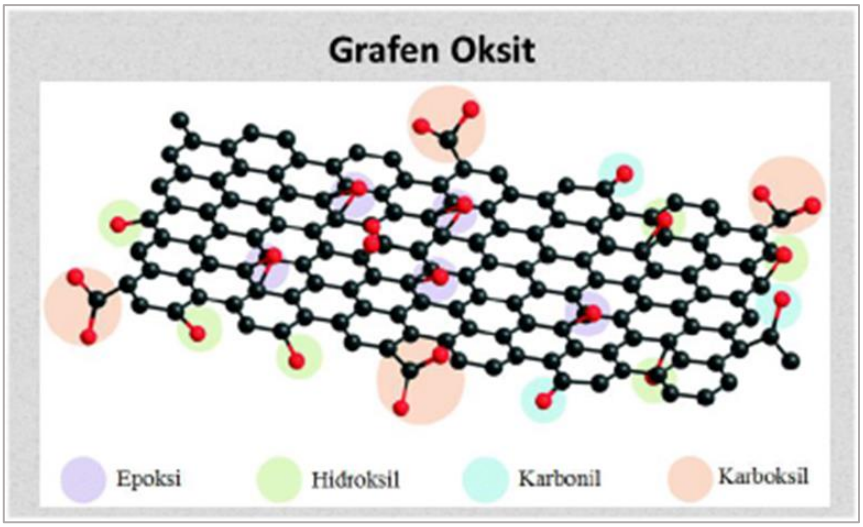
Metal iyonlarının difüzyonu veya biyolojik bozunma yoluyla salınması, antibakteriyel özelliklerin sağlanmasına katkıda bulunur. MOF'lar aynı yapıda birden çok metal iyonunu içerebilir. Metal iyonları ile yüklenmiş MOF'ların kullanım avantajı, doğal ve sentetik polimerler üzerine yerleştirildiklerinde, MOF'daki metal aktif yüzeylerin homojen bir şekilde dağılmasıdır. Bu özellik, malzeme bozunumu süresince metal salınım mekanizmasının değişmemesine olanak tanır [101]. MOF'ların doğru kimyasallarla hibridizasyonu, antibakteriyel ajanların etkili bir şekilde salınımını sağlar. Bu hibridizasyon, ultrason, ışık, elektrik, manyetik ve bakteriyel enfeksiyon gibi belirli koşullar altında gerçekleştirildiğinde hem başarılı bir sterilizasyon sağlanabilir hem de normal dokulara zarar verilmesi önlenebilir. Yüksek spesifik yüzey alanları, ayarlanabilir gözeneklilik ve esnek iskeletler, etkili bir şekilde yüklenmesini veya kapsüllenmesini kolaylaştırır. Ayrıca, kararlı ancak bozunabilir nano yapılar, metal iyonları ve organik bağlayıcıların kontrol edilebilir salınımını sağlar. Bu özellikler, kolay modifikasyon ve işlevselleştirme imkanları ile birleşerek biyo uyumluluğu ve biyolojik olarak parçalanabilirliği artırır [31]. Son zamanlarda MOF'ların ve tekstil malzemelerinin kombinasyonu, geleneksel tekstil malzemelerinin performanslarını ve işlevlerini iyileştirmeye yönelik yeni bir yaklaşım buluyor. Tekstil malzemeleri MOF'ların yüklenmesi ve kapsüllenmesi için ideal taşıyıcılardır çünkü üretilme kolaylığı, hafiflikleri ve nispeten yüksek dayanıklılıkları gibi türünün tek örneği

olan birçok özelliğe sahiptirler. Ayrıca, MOF'ların tekstil malzemelerine dahil edilmesi, tekstil malzemelerine özel olarak tasarlanmış bir işlev ve hatta birden fazla işlev kazandırabilir [117].

MOF kompozitleri için Şekil 4.7'de açıklanan antibakteriyel uygulamalara ek olarak, MOF'larla birleştirilen diğer malzemelerin antibakteriyel raporları da mevcuttur. Grafen oksit (GO) karbon esaslı bir malzemedir. Dolayısıyla fonksiyonel grupları, kimyasal reaksiyonlar için alanlar sağlayan karboksil gruplarıdır [17]. Grafen (G) ve yüzeyi fonksiyonlanarak elde edilen grafen oksitin (GO) (karbon atomundaki aromatik yapıya sahip sp^2 hibritleşmesi yapan levha), yapısındaki keskin kenarlar sayesinde hücre zarının inaktif bakterilere fiziksel olarak parçalanmasını sağladığı ortaya konmuştur [31].

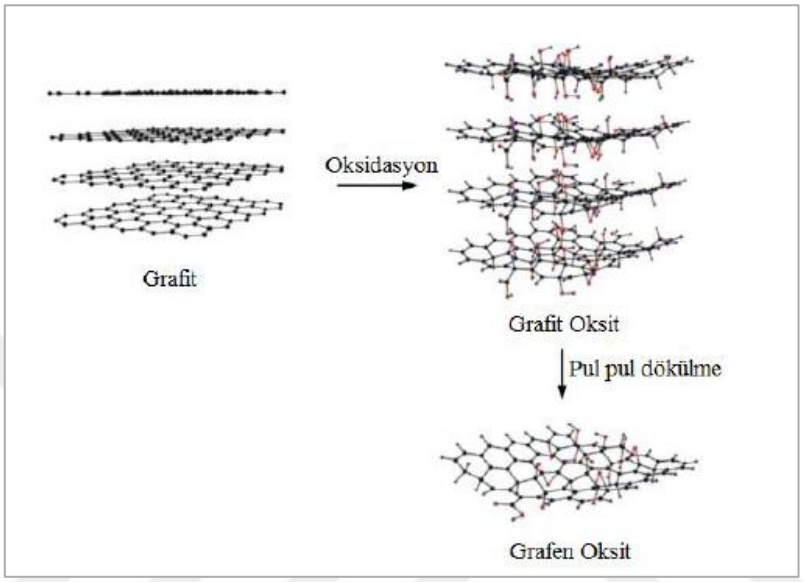
Grafen oksit ile birleştirilmiş MOF'ların geliştirilmesi ise umut verici antibakteriyel uygulamalara sahip yeni bir teknoloji olarak öne çıkmıştır [22].

Grafen oksit (GO), tek atom kalınlığında ve hidroksil (—OH), epoksi (—O—) ve karboksil (—COOH) gibi birçok oksijen içeren fonksiyonel gruplara sahip, sp^3 hibrit karbonlardan oluşan 2D nanoyapılı bir malzemedir. Bu fonksiyonel gruplar, grafen oksite hidrofilik özellik kazandırır. Şekil 4.8'de grafen oksitin molekül yapısı verilmiştir. GO'nun düşük hazırlama maliyeti, iyi film oluşturma özellikleri, geniş spesifik yüzey alanı ve kolay işlevselleştirme gibi özellikleri, onu tercih edilen bir malzeme yapmaktadır [118].



Şekil 4.8 Grafen oksitin molekül yapısı [119]

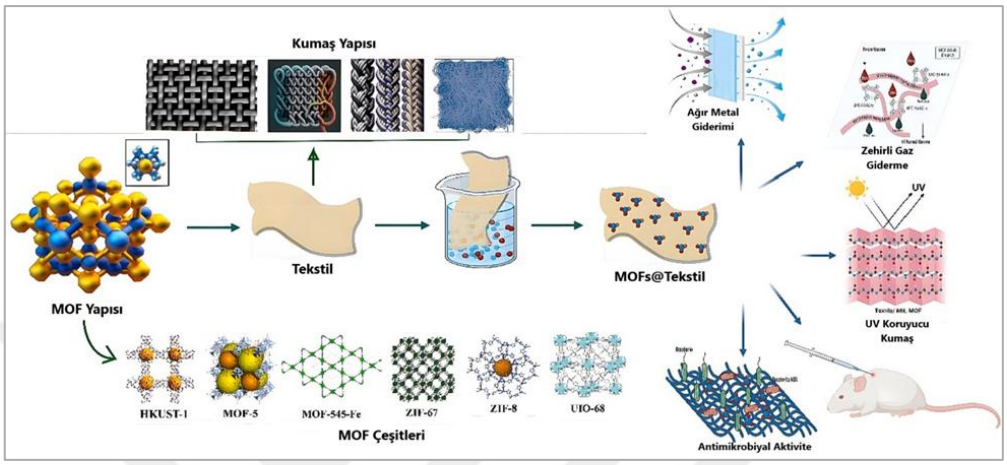
Grafen oksitin (GO) kolay sentezlenebilir, ekonomik ve çözeltilerde hızla dağılan bir malzeme olması, onu çeşitli uygulamalarda tercih edilen bir seçenek haline getirir. GO'nun eldesinde genellikle Hummers yöntemi sıkça kullanılır. Bu yöntemin tercih edilme nedeni, kolay uygulanabilir olması ve düşük maliyetlidir. Hummers yönteminde, grafitin toz halinde bulunan formu oksitlenerek grafen oksit elde edilir [120]. Grafen oksit oluşumu Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9 Grafen oksit oluşumu [121]

Bu fonksiyonel grupların varlığı, GO üzerinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar ve modifikasyonlar için geniş bir alan sağlar. Çekici yapısı nedeniyle, GO, biyomedikal uygulamalar için temel bir önkoşul olan ümit verici adsorptif özelliklere sahip ve aynı zamanda güçlü antibakteriyel özelliklere sahip kompozit malzemelerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmıştır [122]. GO, optik, kimya, elektronik, enerji depolama gibi birçok alanda sıklıkla kullanılan grafen esaslı uygulamalarda önemli bir malzemedir [123]. Yüzey alanının geniş olması ve çeşitli fonksiyonel gruplara sahip olması, enerji depolayan cihazlarda kullanılabilen bir malzeme olması grafen oksitin öne çıkan özelliklerindendir. Süper kapasitörlerde, lityum pillerinde ve medikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, küçük gözenekli yapısı sayesinde sularındaki tuzları filtreleyebilir ve arıtma amaçlı kullanılabilir [124]. Grafen oksitin en önemli kullanım alanlarından biri, antibakteriyel özelliklere sahip liflerin üretilmesidir. Grafen oksit içeren liflerin yıkandıktan sonra bile oldukça dayanıklı olduğu bilinmektedir. Yapılan testlere göre, 100 defa yıkandıktan sonra bile bakterilerin

yüzde 90'ından fazlasının öldüğü gözlemlenmiştir. Bu, yeniden yıkanabilir, esnek ve antibakteriyel özelliklere sahip liflerin birçok alanda nano mühendislik uygulamalarında kullanılmasını sağlamaktadır [125]. Şekil 4.10'da MOF@Tekstil kompozitlerinin üretiminin şeması ve bunların çeşitli fonksiyonel uygulamaları verilmiştir.



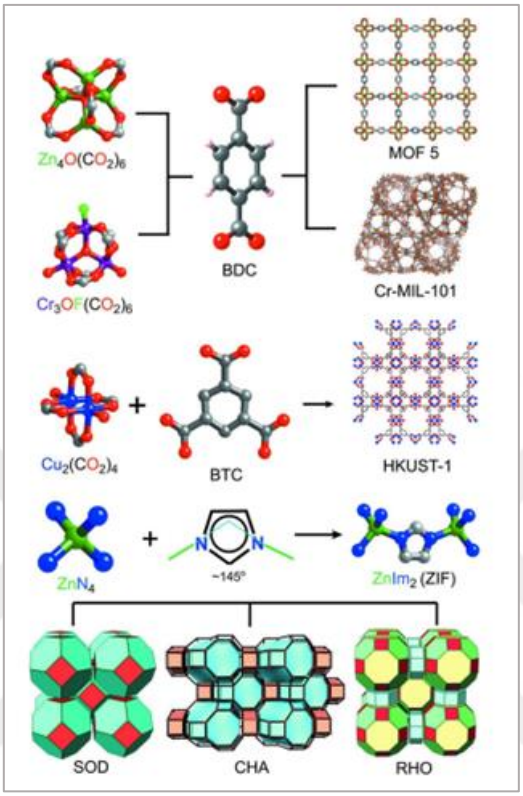
Şekil 4.10 MOF@Tekstil kompozitlerinin üretim şeması ve fonksiyonel uygulamaları [117]

4.3 MOF Çeşitleri

MOF'ların sentezi sırasında kullanılan çeşitli parametreler, üretilen MOF'ların yapısal ve kimyasal özelliklerini büyük ölçüde etkiler. Bu parametreler arasında çözücü tipi, pH seviyesi, öncü maddelerin konsantrasyonu, yardımcı çözücü varlığı, sıcaklık ve reaksiyon süresi yer almaktadır. Bu faktörlerin kontrol edilmesi ve ayarlanması, MOF'ların istenen gözenek yapısı, yüzey alanı ve kimyasal reaktivite gibi özelliklere sahip olmasını sağlamak için önemlidir. Farklı koşullar altında yapılan sentezler, benzersiz MOF varyasyonlarına yol açabilir ve bu, çeşitli uygulamalarda kullanılabilecek özel özelliklere sahip MOF'ların elde edilmesine olanak tanır [91].

MOF'lar (Metal-Organik Çerçeveler), genellikle karboksilik asit veya nitrojen içeren organik bağlayıcılar (ligandlar) ile metallerin veya metal kümelerinin (ikincil yapı birimleri veya SBU) birleştirilmesiyle elde edilir. MOF'ların yapıları, SBU'ların geometrisi ile organik ligandların şekli ve boyutu tarafından belirlenir. Bu sayede, istenen gözenek boyutu ve yapıdaki SBU'lar ile ligandlar seçildiğinde MOF'lar, istenen işlevselliği en iyi şekilde sağlayacak şekilde üretilebilir. MOF

sentezi, bu bileşenlerin belirli koşullar altında bir araya getirilmesi ve kristal yapıların oluşması sürecini içerir. Şekil 4.11'de MOF ve ZIF yapılarında ikincil yapı birimleri ve yapı örnekleri gösterilmiştir. Bu esnek tasarım özellikleri sayesinde MOF'ların çeşitleri, çeşitli uygulamalarda kullanılabilir [92].



Şekil 4.11 MOF ve ZIF ikincil yapı birimleri ve yapı örnekleri [101]

4.3.1 Cu-MOF

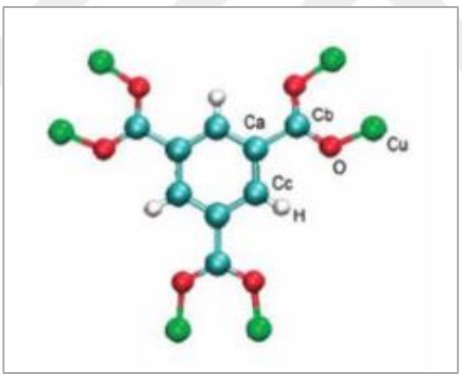
HKUST-1 (HKUST-1 = Hong Kong Bilim ve Teknoloji Üniversitesi-1), MOF-199 veya $Cu_3(BTC)_2$ olarak bilinir, ilk olarak 1999 yılında Williams'ın araştırma grubu tarafından rapor edilmiştir [139]. Cu-MOF, endüstriyel olarak üretilen ve pazarda en temsilci MOF'lardan biri olarak tanımlanan bir metal-organik çerçevedir. Yüksek spesifik yüzey alanı, üstün termal kararlılığı ve geniş gözenekliliği nedeniyle geniş çapta araştırılmış ve HKUST-1 veya HKUST-1 esaslı kompozitler hakkındaki bilimsel araştırma raporları son 20 yılda neredeyse katlanarak artmıştır [126].

HKUST-1 ve HKUST-1 esaslı kompozitlerin yapısal düzenlemeleri ve potansiyel uygulamalarına ilişkin çalışmalar, bilimsel alanda önemli bir odak noktası haline gelmiştir. Farklılık gösteren reaksiyon koşulları veya sentez yaklaşımları, HKUST-

1 veya HKUST-1 esaslı kompozitin spesifik yüzey alanı, verimi, morfolojisi ve kristalliği üzerinde büyük bir etkiye sahiptir [127].

Cu-MOF sentezi için klasik bir yöntem uygulanmaktadır ve bu sentezde sıcaklık en önemli parametredir. Reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak solvotermal ve solvotermal olmayan reaksiyonlar ortaya çıkar. Solvotermal reaksiyonlar oda sıcaklığı ve üzerinde gerçekleşebilmektedir, solvotermal olmayan reaksiyonlar ise kaynama noktasında veya kaynama noktasının altındaki sıcaklıklarda gerçekleşir. pH, çözücünün cinsi, reaksiyonda kalma süresi, reaksiyonun başlangıcındaki mol değerleri ve basınç, Cu-BTC sentezi için değişebilen parametrelerdir. Bu metotların dışında, hidrotermal, mikrodalga, elektrokimyasal, mekonakimyasal ve ultrasonik yöntemleriyle de Cu-BTC sentezi başarıyla gerçekleştirilebilir [128].

Cu-BTC, kolayca sentezlenebilen katı bir metal organik kafestir. Şekil 4.12'de Cu-BTC molekül yapısı gösterilmiştir. Geniş yüzey alanına ve gözenek hacmine sahip 3 boyutlu bir yapıdır. Merkezi Cu^{+2} katyonudur. Bağlayıcı olarak ise yapısında benzen-1,3,5-trikarbosilat (BTC) bulunur [129].



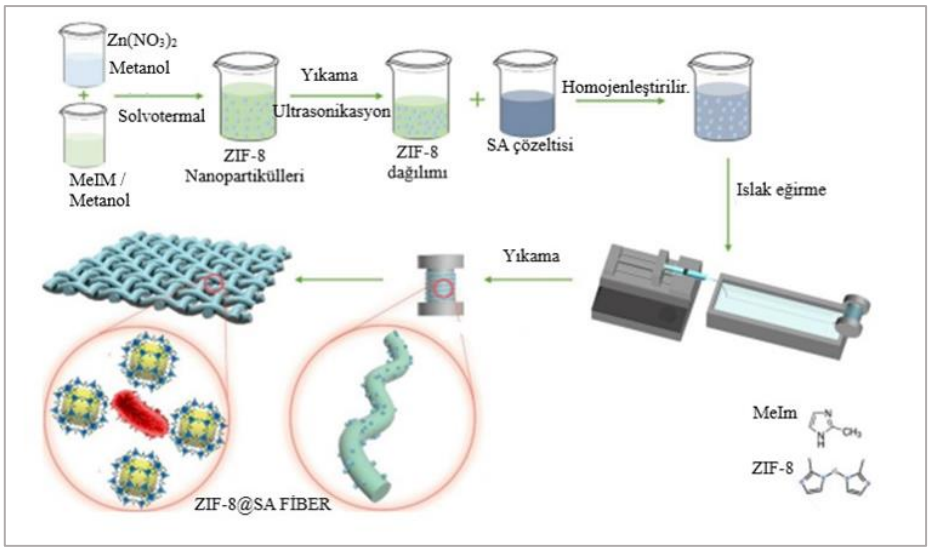
Şekil 4.12 Cu-BTC molekül yapısı [128]

Bakır metalinin doğal antibakteriyel özelliği, bakterilere zarar veren iyonları içerdiği için bilinmektedir. Bu nedenle, CuMOF ile karboksimetillenmiş elyaf substratların birleşimi güçlü antibakteriyel özelliklere sahiptir. Yapılan çalışmalar, tekstil endüstrisinde CuMOF ile birleşen elyafların kullanılmasının, kumaşların ömrünü uzatmanın yanı sıra insan sağlığına ve çevreye olumlu katkılarda bulunmasını beklediğini göstermektedir [18].

4.3.2 ZIF-8

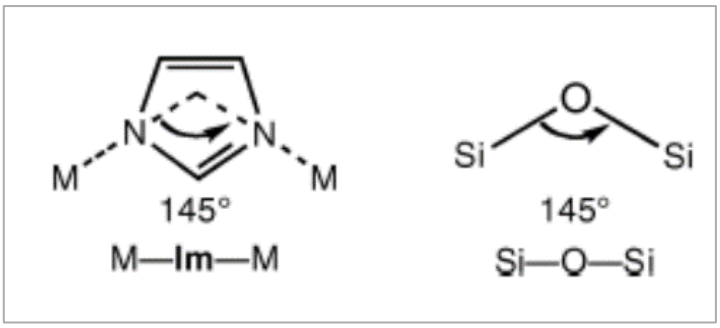
Bilim ve teknolojinin ilerlemesiyle birlikte, tekstil endüstrisinde de çeşitli gelişmeler yaşanmıştır. Bu gelişmeler, tekstil ürünlerinin sadece giyim amaçlı olmaktan çıkarak çok fonksiyonlu özelliklere sahip olmasına olanak tanımıştır. Fonksiyonlu tekstiller, kullanım alanlarına ve ihtiyaçlara göre çeşitli özelliklere sahip olabilirler. Örneğin, su iticiliği, antimikrobiyal özellikler, termal kontrol, rüzgar geçirmezlik gibi özellikler, tekstil ürünlerine eklenen fonksiyonlardan sadece birkaçıdır. Bu gelişmeler, tekstillerin sadece giyimde değil, aynı zamanda spor, sağlık, savunma ve endüstriyel alanlarda da kullanımını artırmıştır [130]. Pamuklu kumaşlar, artan nem emme yetenekleri, yumuşak dokuları ve kolay bakım avantajları nedeniyle giderek daha popüler hale gelmektedir. Ancak, hidrofiliklikleri ve bakteri ile mikroorganizmalara karşı hassasiyetleri gibi bazı doğal özellikler, gelişmiş bölgelerde yaygın kullanımlarını engellemiştir. Bu sorunu çözmek için, kendi kendini temizleyen pamuk lifi yüzeylerinin oluşturulması, süperhidrofobik ve antibakteriyel özellikleri ile, önemli bir çözüm sunabilir [131]. İnorganik nanoparçacıkların tekstillerle dekore edilmesi antibakteriyel performansı artırabilir. Özellikle gümüş (Ag), bakır (Cu), ve çinko (Zn) gibi metal nanoparçacıklar, tekstillerin yüzeyine uygulandığında mikroorganizmaların büyümesini engelleyebilir veya öldürebilir. Bu özellik, tekstillerin hijyenik kalmasını ve kötü kokuların oluşmasını önleyebilir. Örneğin, Ag, Cu ve Zn nanoparçacıklar içeren kitosan türevleri ile dekore edilmiş yün lifleri, *E. Coli* ve *S. Aureus* gibi bakterilere karşı güçlü antimikrobiyal aktiviteler gösterdiği belirtilmiştir. Bu tür nanoparçacıklar, bakterilerin hücre zarlarına nüfuz ederek veya antimikrobiyal özelliklerini serbest bırakarak mikroorganizmaların çoğalmasını engelleyebilir. Bu tür antimikrobiyal tekstiller, özellikle sağlık sektöründe, spor giyiminde ve hijyenin önemli olduğu diğer uygulama alanlarında kullanılabilir. Ancak, nanomateryallerin tekstil ürünlerine entegrasyonu ve kullanımı konusunda dikkatli olunmalıdır, çünkü bazı durumlarda çevresel ve sağlık etkileri değerlendirilmelidir [132]. Abramova ve arkadaşları TiO_2 ve ZnO nanoparçacıklarını sol-jel yöntemi ile kumaşlara aktarıldı ve hazırlanan kumaşlar %99,99'dan fazla *E. Coli* bastırma seviyesi gösterdi [133]. Ag ve Zn nanoparçacıklar ile modifiye edilmiş polipropilen (PP) lifleri, *E. Coli* ve *S. Aureus*'a karşı yüksek büyüme inhibisyonu gösterdi [134]. Doğrudan bakteri veya bakteri

çözeltisine maruz kaldığında, gümüş kaplı naylon lif içeren karışım iplik, *E. Coli, S. Aureus, Streptococcus, Klebsiella, Pseudomonas* bakteri türlerine karşı etkili antibakteriyel aktivite sergilemiştir. Metal/metal oksit nanoparçacıklarının modifikasyonlarıyla tekstillerin antibakteriyel performansının önemli ölçüde artırılabileceği göz önünde bulundurulmalıdır, ancak bu yaklaşımların ele alınması gereken bazı zorluklarla karşılaşılmaktadır. Ag nanoparçacıkları pahalıdır ve kolayca oksitlenebilir, bu da antibakteriyel özelliklerin bozulmasına neden olabilir. Yukarıdaki nanoparçacıklar, zayıf fiziksel veya kimyasal etkileşimlerden kaynaklanan liflere düşük yapışma gösterdiği için dayanıklılık düşük olabilir. Metal-organik çerçevelerden (MOF'lar) türetilen antibakteriyel tekstillerin dayanıklılığını artırmak için bazı araştırmacılar metal/metal oksit tabanlı antibakteriyel malzemeler geliştirdi [19]. MOF'lar inorganik nanoparçacıklara kıyasla daha fazla avantaj gösterdiler, çünkü metal iyonlarının sürekli salınım yeteneklerine sahiptirler ve bunların oksidasyonunu önler ve bir araya gelmelerini engellerler [116]. Daha da önemlisi, bu MOF'ların, salınan metal iyonları ve buna bağlı olarak bakteri sıvı membranına karşı gösterdikleri mükemmel antibakteriyel performanslar doğrulandı [18]. Bu nedenle, birçok çalışma MOF'lar ile modifiye edilen kumaşların antibakteriyel performanslarına odaklanmış ve MOF'ların in-situ olarak büyütülmesi yoluyla bu performansları artırmıştır [135]. Örneğin, HKUST-1 yün kumaşları %100'e kadar yüksek antimikrobiyal verimlilik gösterdi [25]. Yang ve ekibinin yaptığı çalışma, ZIF-8 nanoparçacıklarının pamuk kumaşına in-situ büyütülmesiyle ZIF-8@pamuk kumaşının başarıyla üretildiğini göstermektedir. Sentezlenen ZIF-8@pamuk kumaşları, *E. Coli* ve *S. Aureus* bakterilere karşı mükemmel antibakteriyel dayanıklılık sergilemiştir. Bu sonuçlar, ZIF-8'in antibakteriyel tekstil uygulamalarında potansiyel bir kullanımını göstermektedir [28]. Şekil 4.13'te antibakteriyel ZIF-8@SA liflerinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 4.13 Antibakteriyel ZIF-8@SA liflerinin şematik gösterimi [28]

Çinko, antibakteriyel özellikleri nedeniyle birçok uygulama alanında kullanılan bir metaldir. Bu geçiş metalinin vücutta eser miktarda bulunması, yara iyileştirici ve antiinflamatuar özelliklerle birlikte çeşitli biyolojik aktivitelerde rol oynamasına olanak tanır. Çinko ayrıca antibakteriyel ve osteojenik (kemik oluşturma) aktivitelere de sahiptir. Zeolitik imidazolat çerçeveleri veya ZIF'ler, kimyasal olarak son derece stabil yapılar sunarak çinkonun özelliklerini koruma potansiyeline sahiptir. Bu, çinko içeren materyallerin antibakteriyel özelliklere sahip olmasında etkili olabilir ve çeşitli uygulamalarda kullanılmalarına olanak tanır [136]. Zeolitik İmidazol Kafes yapıları (ZIF'lar), Metal-Organik Çerçeveler (MOF'lar) ailesine ait bir alt grubu oluşturur ve topolojik olarak zeolitlere benzeyen bir yapıya sahiptirler. ZIF kristalleri, tetrahedral biçimli geçiş metallerinin (Fe, Co, Cu, Zn gibi) organik imidazol bağlayıcılarla koordine edilmiş kristal yapıları temsil eder. Bu metal-imidazol-metal yapıları, 145 derecelik bir açıya sahip olan ve Si-O-Si yapılarına benzeyen yapılar, zeolitlere benzer yapılar oldukları için zeolit benzeri yapılar olarak adlandırılır. Şekil 4.14'te gösterilen bu yapılar, zeolitlerin kristal yapısına benzerlik gösterir, ancak metal-organik bileşenler içerir [90].



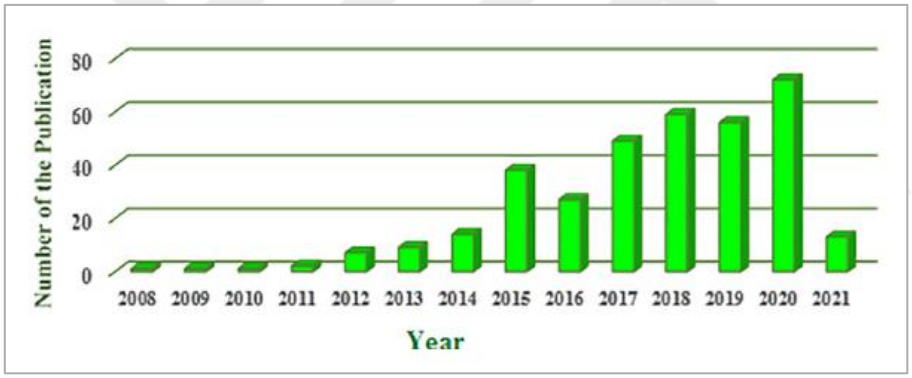
Şekil 4.14 Zeolitik imidazol kafes ve zeolit yapıları [90]

Zeolitik İmidazol Kafes yapıları (ZIF'lar), geniş yüzey alanı, homojen gözenek yapısı ve üstün ısıl ve kimyasal kararlılık gibi özellikleriyle dikkat çeker. Bu üstün özelliklere sahip oldukları için genellikle gaz adsorpsiyonu ve depolama, kataliz ve moleküler ayırma gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Ayrıca, ZIF'ların termal ve nem stabilitesi, diğer Metal-Organik Çerçeveler (MOF'lar) türleri ile karşılaştırıldığında daha yüksektir. Bu özellikleri, ZIF'ların birçok endüstriyel ve bilimsel uygulama alanında potansiyel olarak değerli malzemeler olduğunu gösterir [90]. Diğer MOF'larla karşılaştırıldığında, ZIF-8 düşük maliyet, kolay sentez, ayarlanabilir boyut, iyi stabilite, kolay fonksiyonelleştirme ve çevre dostu gibi bir dizi avantaj gösterir [137]. Daha da önemlisi, ZIF-8 nanoparçacıkları reaktif oksijen türleri (ROS) üretebilme kapasitesine sahiptir [138]. Bu, bakteri hücre zarı proteinleriyle etkileşime girebilecekleri ve bakteri yapısına zarar verebilecekleri anlamına gelir, bu da iyi bir antibakteriyel performans sergileme potansiyeli taşır. Bu sebeple, ZIF-8 nanoparçacıkları, inorganik nanoparçacıkların alternatifi olarak çekici bir antibakteriyel malzeme olarak kabul edilmektedir. Bu durumda, ZIF-8 modifiye liflerin, ZIF-8 nanoparçacıklarını liflere bağlayarak dayanıklı ve etkili antibakteriyel performans sergilemesi beklenmektedir [90].

4.3.3 Zr-MOF

Metal-organik çerçeveler (MOF'lar), organik ligandlar ve metal iyonlarından oluşan gözenekli yapılar olduğu için, organik ligandlara farklı fonksiyonel grupların eklenmesi MOF yapıları içinde daha esnek ve çeşitli değişikliklere olanak tanır. Bu özellik, MOF'ların özel uygulamalara yönelik olarak tasarlanmasını ve özel ihtiyaçları karşılamak üzere optimize edilmesini sağlar. MOF'ların çeşitli fonksiyonel grupları içeren organik ligandlarla tasarlanması, özellikle kataliz, adsorpsiyon ve ayırma gibi uygulamalarda çeşitli moleküler etkileşimleri

yönetmeyi mümkün kılar [139]. MOF türleri, kimyasal ve termal stabilite özellikleri nedeniyle çeşitli uygulamalarda önemli rol oynamıştır. Zeolit imidazolat çerçeveleri (ZIF'ler), MIL'ler (Metal-Organic Framework of The Institut Lavoisier) ve Zr (Zirkonyum) esaslı MOF'lar, gözenekli yapıları ve özel özellikleri nedeniyle birçok alanda kullanılmaktadır. Zirkonyum esaslı MOF'lar özellikle termal ve kimyasal stabilite açısından öne çıkar. Bu öne çıkan özellikleri sebebiyle MOF'ların daha zorlayıcı ortamlarda aşırı şartlar altında kullanılmasına olanak tanır. Ayrıca, ligand dekorasyonu ve metal esaslı işlevselleştirmeler için uygun modeller olarak kabul edilirler. Bu özellikleri, bu MOF'ların özel uygulamalarda ve endüstriyel süreçlerde kullanılmasını destekler [140], [141]. UiO tabanlı metal-organik çerçeveler (MOF'lar), geniş zirkonyum MOF ailesi içinde birçok bilim insanının büyük ilgisini üzerine toplamıştır [142]. Şekil 4.15'te 2008'den bu yana Web of Science (WOS) çekirdek koleksiyonu temelinde UiO-67 tabanlı metal-organik çerçevelerle ilgili olarak hızla genişleyen makalelerin oranı verilmiştir.

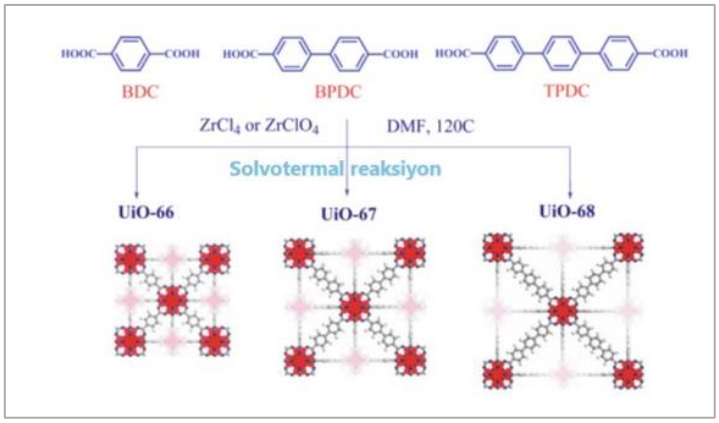


Şekil 4.15 UiO-67 metal-organik çerçeveler ile ilgili 2008-2021 yılları arasında WOS kapsamında yayımlanan makaleler [142]

UiO-67 MOF'ları, yüksek stabilite, gözeneklilik ve muazzam iç yüzey alanına sahip çok fonksiyonlu bir kristal malzeme sınıfı olarak ortaya çıkmıştır. Hem organik hem de inorganik birimlerin çeşitliliği ile bu özellikler, UiO-67 MOF'larını katalizör, gaz adsorpsiyonu, ayırma, algılama, biyotıp ve birçok başka alandaki potansiyel uygulamalar için çekici hale getirmektedir. UiO-67 MOF malzemelerinin işlevselleştirilmesi veya modifikasyonunun avantajlarından biri, MOF'ların belirli bir uygulama için optimize edilebilmesidir. UiO-67 MOF'ların birçoğunun kendi başına birçok yararlı uygulaması olmasına rağmen, yeni uygulamalı ve işlevsel UiO-67 MOF malzemeleri oluşturmak için belirli bir uygulamayla ilişkilendirilebilecek fonksiyonel moleküllerin tanınması gereklidir.

İstenilen özelliklere sahip fonksiyonel malzemelerin yeni tasarımı, bu malzemelerin, moleküllerin ve nanopartiküllerin gözeneklere, düğümlere ve bağlayıcılara yerleştirilmesi yoluyla mümkündür [142].

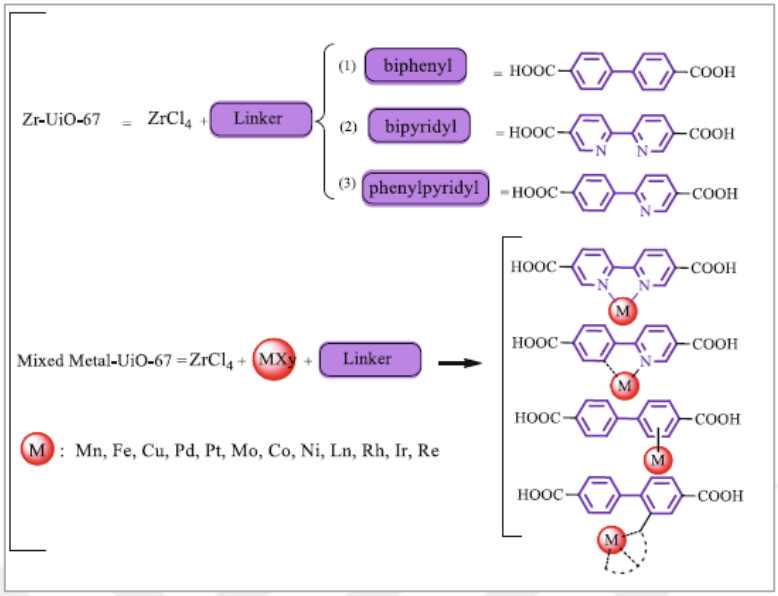
MOF'ların incelenen ve kullanılan birçok araştırma alanı bulunmaktadır. UiO ailesi, en sık atıf yapılan seriler arasındadır ve UiO-66, UiO-67 ve UiO-68 gibi türleri içerir. Bu tür gözenekli malzemeler, Zr^{4+} iyonları ve dikarboksilik asitlerden oluşur. UiO-66, bu ailenin en önde gelen üyesidir ve diğer UiO'lar genellikle bu MOF'tan türetilmiştir. UiO-66 ayrıca bu alt ailenin prototipi olarak kabul edilir. UiO-66'nın üç boyutlu ağı, Zr^{4+} iyonlarından oluşan metal düğümleri ve organik ligandlar olarak görev yapan tereftalik asitten oluşur. Bu ligandlar, UiO-66'nın organik ligandlarını işlevselleştirmek için çeşitli uygulamalara uygun hale getirilebilir. İşlevselleştirme işlemi, sentez sürecine paralel veya sentez sonrasında da gerçekleştirilebilir. Birinci yöntem UiO-66'nın topolojik formatını etkileyebilirken, ikinci yöntem bileşiğin yapısını değiştirmez. Her iki duruma bakıldığında, bu tür modifikasyonların uygulanabilirliği, kolay üretilebilme yöntemleri ve yüksek stabilite, UiO-66'nın biyomedikal uygulamalar için tercih edilen bir aday haline gelmesini sağlamıştır. Yapısal açıdan bakıldığında, UiO-66'nın UiO-67 ve UiO-68'e kıyasla biyomedikal uygulamalar için daha uygun kılınmasında etkili olan özellik, ligandların daha kısa olmasıdır, Şekil 4.16'da gösterilmiştir [142].



Şekil 4.16 Aynı ağ topolojisine ve farklı bağlayıcılara sahip izoretiküler UiO-MOF'ların şematik gösterimi [143]

Zr esaslı MOF'lar, Lillerud ve çalışma arkadaşları tarafından keşfedilmiş ve daha yüksek bir stabilite sergiledikleri kanıtlanmıştır. Şekil 4.17'de UiO-66 arketip çerçevesinin yapısı, $[Zr_6O_4(OH)_4)]^-$ formülüne sahip inorganik yapı birimlerini (IBU'lar) ve bağlayıcı olarak tereftalik asit dianyonlarını içerir. Bu bileşenler bir

araya gelerek kübik yakın paketlenmenin topolojisine sahip bir çerçeve oluşturur [142].



Şekil 4.17 Zr-UiO-67 MOF'ların yapısal sınıflandırması [142]

Zirkonyum esaslı MOF'ların sentezinde kullanılan modülasyon yaklaşımının, bir dizi avantaj getirebileceği belirtilmiştir. On iki kat bağlantının yüksek derecesi, Zr iyonları arasında güçlü koordinasyon bağlarının oluşmasına ve dört kat pozitif yük içermesine katkıda bulunabilir. Bu faktörler, artan stabiliteye ve MOF'ların özelliklerinin geliştirilmesine katkı sağlayabilir. Modülasyon yaklaşımı, Zr esaslı MOF'ların sentezinin tekrarlanabilirliğini artırabilir, ürünlerin kristalliğini artırabilir ve bazı durumlarda parçacık boyutunu kontrol etmeye olanak tanıyabilir. Bu, istenilen özelliklere sahip MOF'ların daha güvenilir bir şekilde elde edilmesine yardımcı olabilir. Ayrıca, modülasyon kullanılarak elde edilen bazı Zr esaslı MOF'ların, bu yöntem olmadan elde edilemeyecekleri belirtilmiştir. Bu durum, modülasyonun MOF sentezi sürecinde kritik bir rol oynayabileceğini göstermektedir [142]. Modülatör molekül, yalnızca bir fonksiyonel grup sergileyen bir koordine edici moleküldür. Modülatör moleküller, senteze eklendiğinde, metal merkezlerindeki koordinasyon bölgeleri için bağlayıcılarla rekabet eder ancak köprü molekülleri olarak görev yapamazlar. Ancak zirkonyum iyonlarını koordine edebilirler, bu nedenle koordinasyon bölgeleri modülatör moleküler tarafından bloke edilir; daha fazla MOF oluşumu için bağlayıcı moleküller tarafından değiştirilmeleri gerekir. Bu rekabet, çekirdeklenme ve büyüme oranlarını azaltarak

MOF oluşum reaksiyonu üzerinde daha iyi bir kontrol sağlar. Bu tip koordinasyon modülasyonunun dışında modülatörün diğer eylemleri de rol oynayabilir [144]. Grubumuzda modülasyon yaklaşımı kullanılarak sentezlenen yeni Zr esaslı MOF'lar genellikle çok sağlam özellikler göstermektedir. Bu bileşikler genellikle suya dayanıklıdır. Ayrıca, fumarik asit gibi kısa bağlayıcılara sahip Zr esaslı MOF'lar mevcuttur. Genellikle MOF sentezlerinde kullanılan çözücü olan dimetilformamitten (DMF) yalnızca bir modüle edici madde kullanılarak Zr-Fumarat MOF'a (Zr-FUM MOF) ulaşılabilir; bu durumda, oldukça kristalli bir malzemeyi sentezlemek için çok düşük formik asit konsantrasyonları yeterli gelmektedir [142].

5
MATERYAL VE YÖNTEM

Tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, sentetik ve doğal elyaf olarak seçilen PET ve koton elyaflara antibakteriyel özellik kazandırmak amacıyla farklı MOF ve grafen oksit esaslı nanokristaller sentezlenmiştir ve elyaflara yüzey modifikasyonu yapılmıştır. Modifiye elyafların karakterizasyonu yapılarak antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiştir.

5.1 Materyaller

5.1.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Tablo 5.1 Kullanılan kimyasal malzemeler

Malzeme Adı	Kimyasal Formülü	Temin Edilen Firma
Bakır Asetat	$Cu(CH_3COO)_2$	Acros Organics
Dimetilformamid (DMF)	$(CH_3)_2NCOH$	Lab-Scan
Trietilamin (TEA)	$N(CH_2CH_3)_3$	Acros Organics
1,3,5-Benzentrikarboksilik Asit (BTC)	$C_9H_6O_6$	Alfa Easer
Etanol	C_2H_5OH	J.T. Baker
Kitosan	$C_{56}H_{103}N_9O_{39}$	Acros Organics
Fumarik Asit	$C_4H_4O_4$	Acros Organics
Kloroform	$CHCl_3$	Lab-Scan
Asetik Asit	CH_3COOH	J.T.Baker
Aloe Vera Jeli	$C_{16}H_{13}NO_3$	Yerel market
Grafen Oksit	$C_{140}H_{42}O_{20}$	Aerofen Kimya San.
Metanol	CH_3OH	J.T. Baker
Metil İmidazol	$C_6H_8N_2O_2$	Acros Organics
Zirkonyum tetraklorür	$ZrCl_4$	Lab-Scan
Tereftalik Asit	$C_8H_6O_4$	Acros-Organics
Çinko Nitrat	$Zn\ (NO_3)_2.\ 6H_2O$	Acros-Organics
PET Elyaf	$(C_{10}H_8O_4)_n$	Korteks Mensucat San.
Koton Elyaf	$(C_6H_{10}O_5)_n$	Cosmo Kimya San.

5.1.2 Kullanılan Cihazlar

Mettler Toledo'nun 4 dijitli hassas terazisi çözeltilerin hazırlanmasında kimyasalların tartımı için kullanılmıştır. Heidolph marka manyetik karıştırıcı ve termokupl, çözeltilerin istenen sıcaklık koşullarında kontrollü bir şekilde karıştırılması için, kullanılmıştır. Yüzey modifikasyonu ile kaplanan elyaf ve kumaşlar ile kaplama çözeltilerinden elde edilen MOF nanokristalleri kontrollü bir şekilde kurutulmak için Binder VD53 model vakum etüvü ve Binder ED23 model etüv kullanılmıştır. Hettich EBA 200-6000 rpm model santrifüj çözelti yıkama aşamasında partikülleri çöktürme, yıkama yapılan çözücüden ayırma işlemi için kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kaplama çözeltilerinin karıştırma işlemlerinde Bandelin RK 255 H model ultrasonik banyo kullanılmıştır.

5.2 Metodlar

5.2.1 PET/Cu-MOF ve KE/Cu-MOF Kompozit Elyafların Hazırlanması

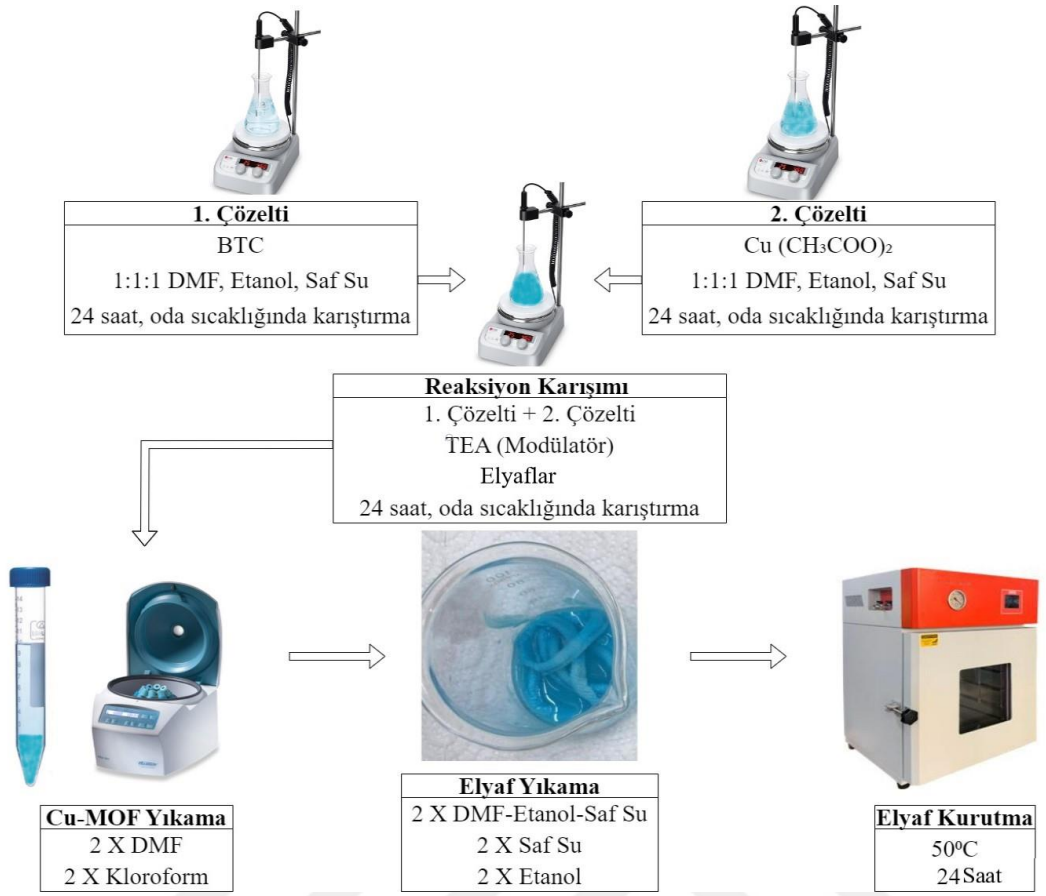
Cu-MOF çözeltisi çeşitli metal organik kafes sentez yöntemlerinden olan solvotermal yöntem kullanılarak hazırlanır. Bu sentezde iki çözelti hazırlanarak birleştirilmiştir. Cu-MOF sentezi için birinci çözelti bakır asetat çözeltisidir. Bakır kaynağı olan 2 mmol bakır asetat ($Cu(CH_3COO)_2$) tartılır çözelti kabına eklenir. Çözücüler olarak 1:1:1 oranında DMF, etanol ve saf su ile hazırlanan çözücü karışımı çözelti kabına eklenir, 30 dk manyetik karıştırıcıda ve 30 dk ultrasonik banyoda karıştırılır. Diğer yandan ikinci çözelti olan BTC çözeltisi hazırlanır. 1,095 mmol BTC tartılır ve 1:1:1 oranında çözücüler olan DMF, etanol ve saf su eklenerek 30 dk manyetik karıştırıcıda ve 30 dk ultrasonik banyoda karıştırılır. Hazırlanan bakır asetat çözeltisi BTC çözeltisinin üzerine eklenir ve çözeltiye modülatör olarak 1 ml TEA ilave edilir. PET elyaf ve koton elyaflar da çözelti kabına konularak 24 saat boyunca mekanik karıştırıcıda oda sıcaklığında karışmaya bırakılır.

24 saat karışma işlemi tamamlandıktan sonra çözeltiden çıkarılan PET elyaf ve koton elyafların yıkama aşamasına geçilir. PET elyaf ve koton elyaf behere alınarak, 2 defa 5 ml DMF/etanol/saf su karışımında 15 dk yıkanır ve süzülür. Ardından 10 ml saf su eklenerek 15 dk yıkanır ve süzülür. Yıkamanın son adımında, 10 ml etanol eklenerek 15 dk yıkanır ve süzülür. Süzülen elyaflar bir petri kabına

alınır, etüvde 50ºC'de 24 saat kurumaya bırakılır. Kurutmadan sonra analiz zamanına kadar nemsiz ortamda muhafaza edilir. Geriye kalan Cu-MOF çözeltisi de toplamda dört yıkama yapılmaktadır. Santrifüj tüplerine eşit miktarda eklenen nanopartiküller öncelikle 5000 rpm'de 15 dk boyunca santrifüjlenerek üstte kalan sıvı faz atık olarak ayrılır. Daha sonra sırasıyla iki kere DMF, iki kere etanol ve bir kere kloroform ile yıkama gerçekleştirilir. Son yıkamanın ardından nanopartiküller üzerine kloroform eklenerek oda sıcaklığında muhafaza edilir. Tablo 5.2'de PET/Cu-MOF ve KE/Cu-MOF kompozit elyafların sentez parametreleri ve yöntemi, Şekil 5.1'de PET/Cu-MOF ve KE/Cu-MOF kompozit elyafların sentez şeması verilmektedir.

Tablo 5.2 PET/Cu-MOF ve KE/Cu-MOF kompozit elyafların sentez parametreleri ve yöntemi

Sentez Parametreleri	**Sentez Yöntemi**	
1. Çözelti	Organik Bağlayıcı	0,23 g BTC
	Çözücü	1:1:1 DMF/Etanol/Su
2. Çözelti	Bakır Kaynağı	0,4 g Cu $(CH_3COO)_2$
	Çözücü	1:1:1 DMF/Etanol/Su
Modülatör	TEA	
Reaksiyon Karışımı	1.çözelti + 2.çözelti + 1 ml TEA + PET Elyaflar	
Reaksiyon Koşulları	Oda sıcaklığında, 24 saat	
PET Elyaf ve PET Kumaş Yıkama	2 x DMF/etanol/saf su 1 x Saf su 1 x Etanol	
Cu-MOF Yıkama	2 x DMF 2 x Kloroform	
Elyaf Kurutma	50ºC – 24 saat	



Şekil 5.1 PET/Cu-MOF ve KE/Cu-MOF kompozit elyafların sentez şeması

5.2.2 PET/Cu-MOF@GO ve KE/Cu-MOF@GO Kompozit Elyafların Hazırlanması

Cu-MOF çözeltisine eklenecek olan grafen oksit (GO) dispersiyonunun 24 saat karışması gerektiği için ilk olarak GO'in DMF ile dispersiyonu hazırlanır. Bu amaçla, GO (0,166 mmol) tartılır ve 2 ml DMF eklenerek 15 dk ultrasonik banyoda karıştırılır. Ultrasonik banyoda karışma işlemi sonrasında 2 ml etanol ilave edilerek 15 dk daha ultrasonik banyoda karıştırıldıktan sonra 2 ml saf su eklenir ve tekrar 15 dk ultrasonik banyoda karıştırılır. Grafen oksitin çözücüler içerisinde homojen bir şekilde dağılabilmesi için hazırlanan GO dispersiyonu manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırılır ve takiben 1,095 mmol BTC eklenerek 30 dk ultrasonik banyoda karıştırılır.

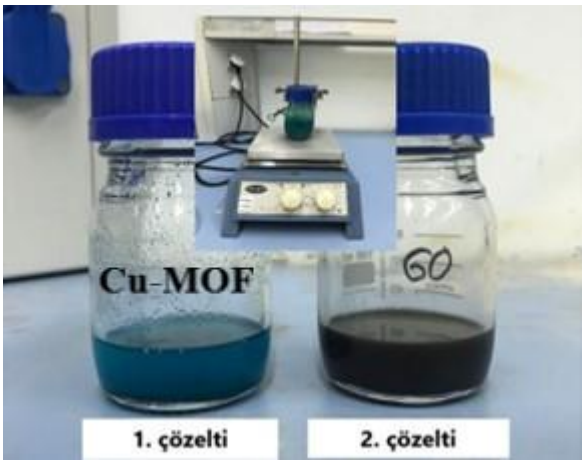
Cu-MOF çözeltisi çeşitli metal organik kafes sentez yöntemlerinden solvotermal yöntem kullanılarak hazırlanır. Cu-MOF çözeltisini hazırlamak için 2 mmol bakır

asetat tartılır ve 1:1:1 oranında DMF, etanol ve saf su eklenir, 30 dk manyetik karıştırıcıda ve 30 dk ultrasonik banyoda karıştırılır.

Tamamen karışmış olan çözeltiler ultrasonik banyodan alınır. Bakır asetat çözeltisi, GO çözeltisine eklenir. Çözeltiler 10 dk kadar manyetik karıştırıcı da karıştırıldıktan sonra, içerisine modülatör olarak 1 ml TEA eklenir. 10 dk bu şekilde karışan çözeltiye, PET ve koton elyaflar konularak 24 saat boyunca mekanik karıştırıcıda karışmaya bırakılır. 24 saat karışma işlemi tamamlandıktan sonra çözelti, PET elyaf ve kumaşın yıkama aşamasına geçilir. Şekil 5.2'de Cu-MOF@GO ile kaplanmış PET elyaflar Şekil 5.3'te Cu-MOF@GO çözeltisi verilmektedir.



Şekil 5.2 Cu-MOF@GO ile kaplanmış PET elyaflar

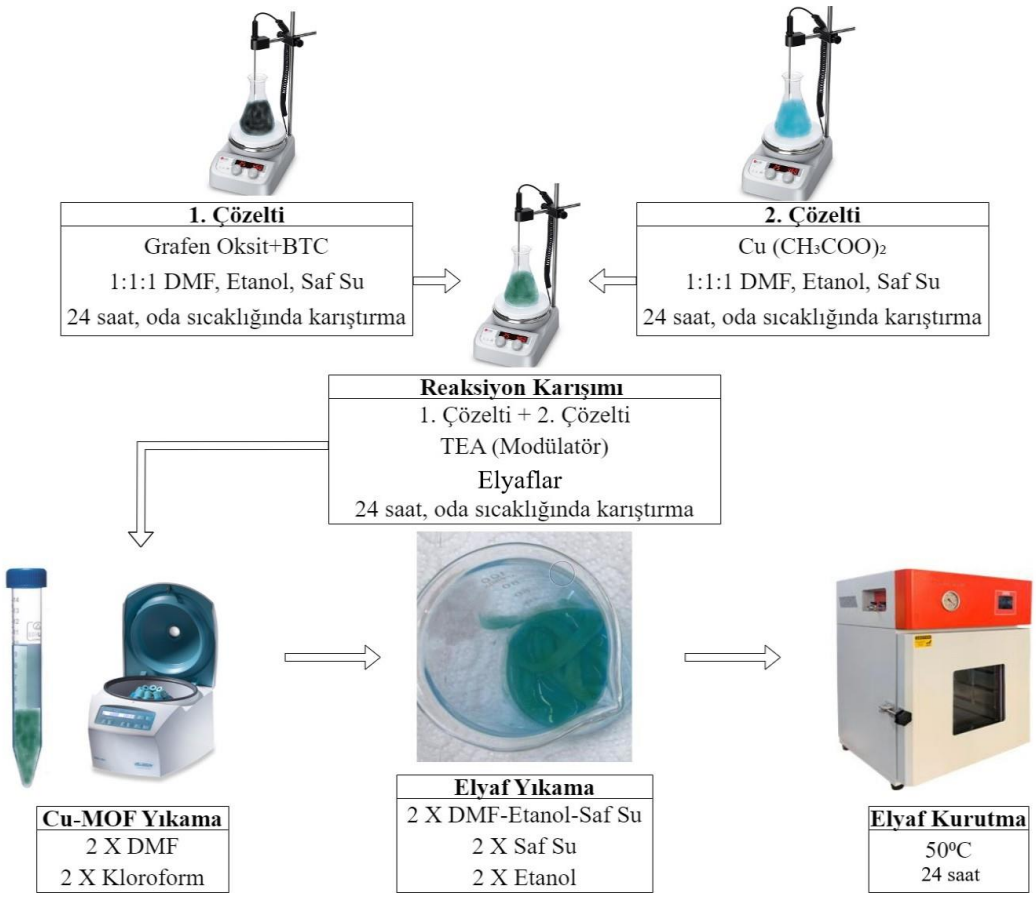


Şekil 5.3 Cu-MOF@GO çözeltisi

PET ve koton elyaflar behere alınarak, 2 defa 5 er ml DMF/etanol/saf su karışımında her yıkamada 15 dk yıkanır ve süzülür. Ardından 2 defa olmak üzere 10 ml saf su eklenerek 15 dk yıkanır ve süzülür. Elyaf yıkamasının son adımında,2

defa olmak üzere 10 ml etanol eklenerek 15 dk yıkanır ve süzülür. Süzülen elyaflar bir petri kabına alınır, etüvde 50ºC' de 24 saat kurumaya bırakılır.

Çözelti yıkama işlemi, 2 defa DMF ve 2 defa kloroform kullanılarak yapılır. Son olarak yoğun faz kloroform içinde oda sıcaklığında muhafaza edilir. Şekil 5.4'te PET/Cu-MOF@GO ve KE/Cu-MOF@GO kompozit elyafların sentez şeması, Tablo 5.3'te PET/Cu-MOF@GO ve KE/Cu-MOF@GO kompozit elyafların sentez parametreleri ve yöntemi verilmektedir.



Şekil 5.4 PET/Cu-MOF@GO ve KE/Cu-MOF@GO kompozit elyafların sentez şeması

Tablo 5.3 PET/Cu-MOF@GO ve KE/Cu-MOF@GO kompozit elyafların sentez parametreleri ve yöntemi

Sentez Parametreleri	**Sentez Yöntemi**	
1. Çözelti	Organik Bağlayıcı	0,02 g GO + 0,23 g BTC
	Çözücü	1:1:1 DMF/Etanol/Su
2. Çözelti	Bakır Kaynağı	0.4 g Cu $(CH_3COO)_2$
	Çözücü	1:1:1 DMF/Etanol/Su
Modülatör	TEA	
Reaksiyon Karışımı	1.çözelti + 2.çözelti + 1 ml TEA + PET Elyaflar	
Reaksiyon Koşulları	Oda sıcaklığında, 24 saat	
PET Elyaf ve PET Kumaş Yıkama	2 x DMF/Etanol/Saf su 2 x Saf su 2 x Etanol	
Cu-MOF@GO Yıkama	2 x DMF 2 x Kloroform	
Elyaf Kurutma	50^{o}C – 24 saat	

5.2.3 PET/ZIF-8 ve KE/ZIF-8 Kompozit Elyafların Hazırlanması

Elyafların ZIF-8 ile yüzey modifikasyonu için elyaf ortamında yapılan ZIF-8 sentezinde öncelikle Zn metal bileşiği ve bağlayıcı bileşenin iki ayrı çözeltisi hazırlanmıştır. Birinci çözelti için 1,23 mmol çinko nitrat hekzahidratın gerekli miktarı çözelti kabına tartılır ve üzerine 616 mmol olacak şekilde metanol eklenerek 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılır. İkinci çözelti için organik bağlayıcı olan 9,88 mmol metil imidazol ve çözücü olarak 616 mmol metanol gerekli miktarlarda çözelti kabında birleştirilerek 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Birinci çözelti, ikinci çözeltinin üzerine yavaş yavaş eklenir ve yarım saat ultrasonik banyoda tutularak homojen bir şekilde karışması sağlanır. Üzerine elyaf ve kumaş eklenerek 24 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Şekil 5.5'te hazırlanan ZIF-8 çözeltisi verilmiştir.



Şekil 5.5 ZIF-8 çözeltisi

24 saat sonra yüzey modifikasyonu tamamlanan elyaf ve kumaşlar alınır, süzülür ve 3 defa metanolde yıkanır. Şekil 5.6'da ZIF-8 ile kaplanmış PET elyafın yıkama çözeltisi ve Şekil 5.7'de ZIF-8 ile kaplanmış ve kurutulmuş PET elyaf verilmektedir. Yıkama işlemi tamamlanan elyaflar 24 saat, 40 °C vakum etüvde kurutulur ve nemsiz ortamda muhafaza edilir.



Şekil 5.6 ZIF-8 ile kaplanmış PET elyafın yıkama çözeltisi

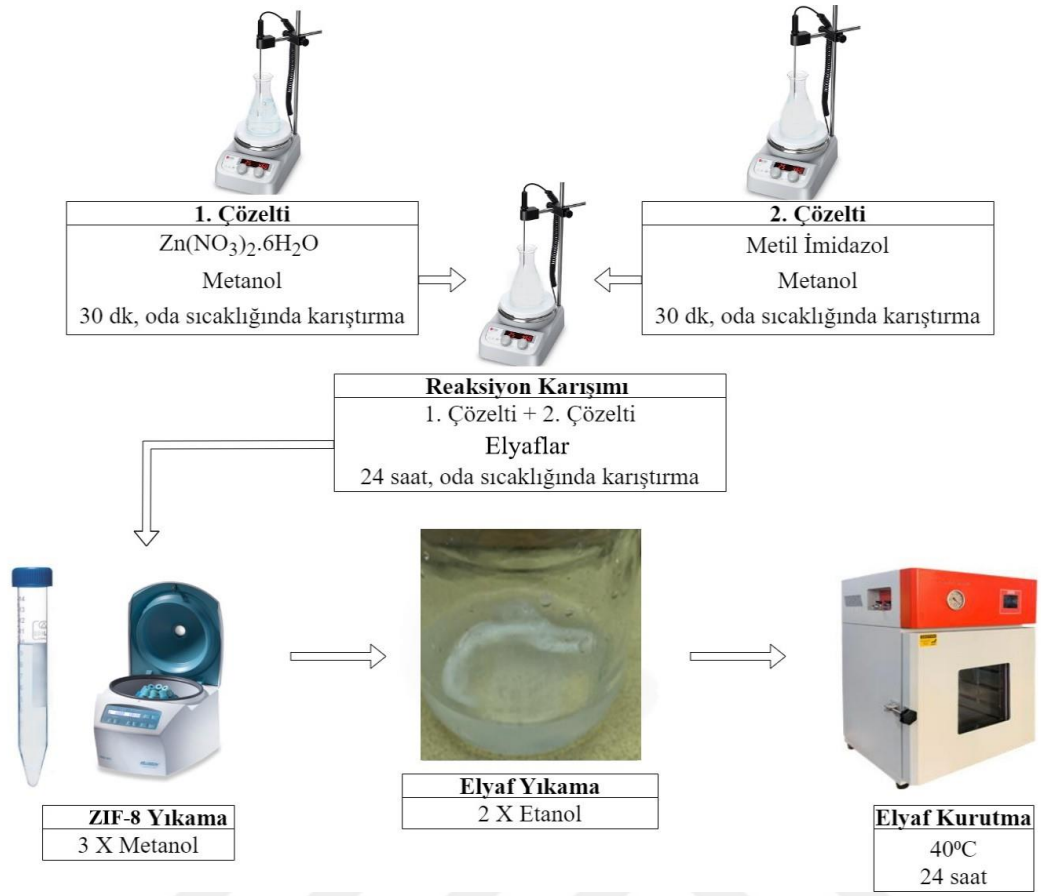


Şekil 5.7 ZIF-8 ile kaplanmış ve kurutulmuş PET elyaf

Elyaf ve kumaşlar alındıktan sonra ZIF-8 çözeltisi santrifüjlenerek çözelti kısmı ayrılır ve kalan ZIF-8 nanopartikülleri 3 kere metanolde yıkanır, en son metanol içerisinde oda sıcaklığında muhafaza edilir. Tablo 5.4'te PET/ZIF-8 ve KE/ZIF-8 kompozit elyafların sentez parametreleri ve yöntemi gösterilmiştir. Şekil 5.8'de PET/ZIF-8 ve KE/ZIF-8 kompozit elyafların sentez şeması verilmiştir.

Tablo 5.4 PET/ZIF-8 ve KE/ZIF-8 kompozit elyafların sentez parametreleri ve yöntemi

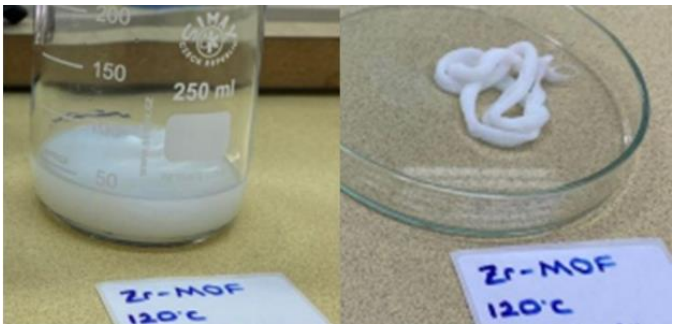
Sentez Parametreleri	Sentez Yöntemi
1. Çözelti	1,23 mmol $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ + 616 mmol metanol
2. Çözelti	9,88 mmol metil imidazol + 616 mmol metanol
Reaksiyon Karışımı	1. ve 2. Çözelti
Reaksiyon Koşulları	24 saat oda sıcaklığında karıştırma
Elyaf Yıkama	3 x Metanol
ZIF-8 Yıkama	3 x Metanol
Elyaf Kurutma	24 saat – 40 °C
Çözelti Kurutma	24 saat – 40 °C



Şekil 5.8 PET/ZIF-8 ve KE/ZIF-8 kompozit elyafların sentez şeması

5.2.4 Zr-MOF Kompozit Elyafların Hazırlanması

Sentezde iki çözelti hazırlanarak birleştirilmiştir. Birinci çözelti zirkonyum kaynağı olan 1mmol zirkonyum tetra klorür istenen oranda tartılır çözelti kabına koyulur, üzerine 178 mmol DMF eklenir ve 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılır. İkinci çözelti organik bağlayıcı 1 mmol tereftalik asit, DMF ve 100 mmol (100 eqv) modülatör (formik asit çözelti kabında birleştirilerek 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Birinci çözelti, ikinci çözeltinin üzerine yavaş yavaş eklenir, yarım saat ultrasonik banyoda tutularak tam olarak karışması sağlanır. Üzerine elyaf ve kumaşlar eklenerek, 24 saat 120 °C'de manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Şekil 5.9'da hazırlanan Zr-MOF çözeltisi ve kaplanmış PET/Zr-MOF elyaf gösterilmiştir.

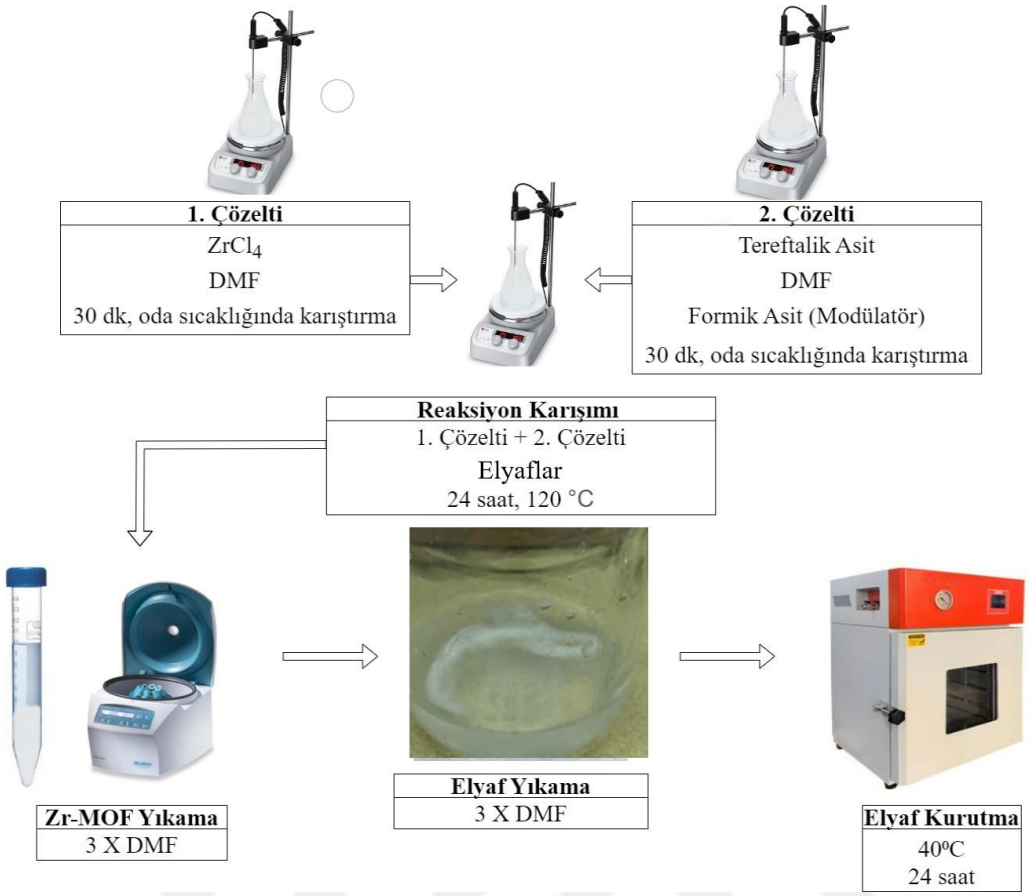


Şekil 5.9 Zr-MOF çözeltisi ve kaplanmış PET/Zr-MOF elyaf

24 saat sonra yüzey modifikasyonu, reaksiyonla tamamlanan elyaf ve kumaşlar alınır, süzülür ve 3 defa DMF ile yıkanır. Yıkanma işlemi tamamlanan elyaflar 24 saat, 40 °C vakum etüvde kurutulur ve nemsiz ortamda muhafaza edilir. Elyaf ve kumaşlar alındıktan sonra Zr-MOF çözeltisi santrifüjlenerek atık kısmı atılır ve kalan partiküller 3 kere DMF ile yıkanır, en son kloroform içerisinde muhafaza edilir. Tablo 5.5'te hazırlanan PET/Zr-MOF ve KE/Zr-MOF kompozit elyafların sentez parametreleri ve yöntemi ve Şekil 5.10'da PET/Zr-MOF ve KE/Zr-MOF kompozit elyafların sentez şeması verilmiştir.

Tablo 5.5 PET/Zr-MOF ve KE/Zr-MOF kompozit elyafların sentez parametreleri ve yöntemi

Sentez Parametreleri	Sentez Yöntemi
1. Çözelti	1 mmol $ZrCl_4$ + 178 mmol DMF
2. Çözelti	1 mmol tereftalik asit + modülatör (formik asit) +178 mmol DMF
Reaksiyon Karışımı	1. ve 2. Çözelti
Reaksiyon Koşulları	24 saat, 120 °C
Elyaf Yıkama	3 x DMF
Zr-MOF Yıkama	3 x DMF
Elyaf Kurutma	24 saat – 40 °C
Çözelti Kurutma	24 saat – 40 °C



Şekil 5.10 PET/Zr-MOF ve KE/Zr-MOF kompozit elyafların sentez şeması

5.2.5 Zr-FUM Kompozit Elyafların Hazırlanması

Sentezde iki çözelti hazırlanarak birleştirilmiştir. Birinci çözelti zirkonyum kaynağı olan zirkonyum tetra klorür 1 mmol olacak şekilde tartılır çözelti kabına koyulur, üzerine 10 mL su eklenir ve 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılır. İkinci çözelti organik bağlayıcı 1mmol fümarik asit, 9,34 mL su ve 70 mmol modülatör (formik asit) çözelti kabında birleştirilerek 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Birinci çözelti, ikinci çözeltinin üzerine yavaş yavaş eklenir, yarım saat ultrasonik banyoda tutularak tam olarak karışması sağlanır. Üzerine elyaf ve kumaşlar eklenerek, 24 saat 120 °C'de manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Şekil 5.11'de hazırlanan Zr-FUM çözeltisi ve kaplanmış PET/Zr-FUM verilmiştir.



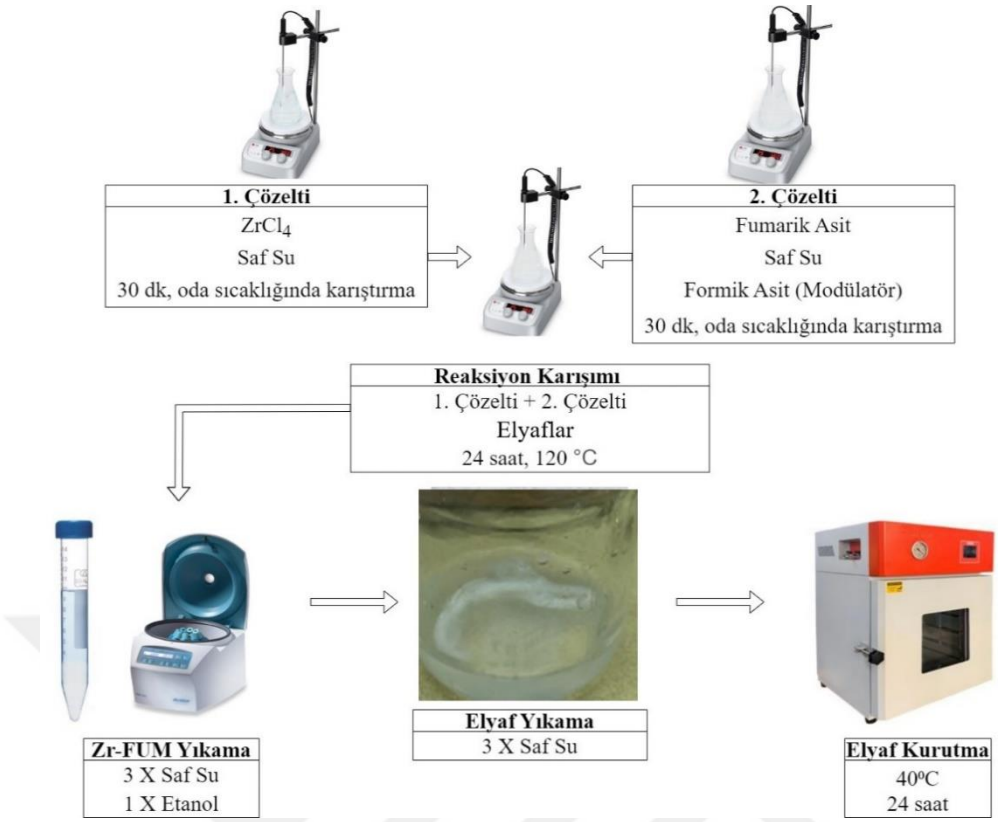
Şekil 5.11 Zr-FUM çözeltisi ve kaplanmış PET/Zr-FUM elyaf

24 saat sonra yüzey modifikasyonu, reaksiyonla tamamlanan elyaf ve kumaşlar alınır, süzülür ve 3 defa su ile yıkanır. Yıkanma işlemi tamamlanan elyaflar 24 saat, 40 °C vakum etüvde kurutulur ve nemsiz ortamda muhafaza edilir.

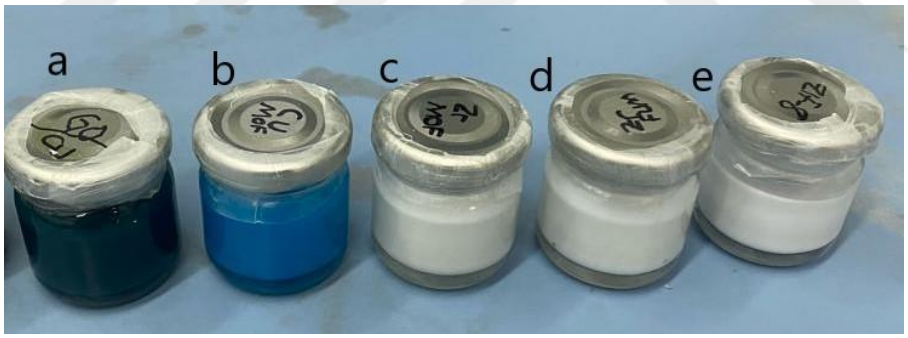
Elyaf ve kumaşlar alındıktan sonra Zr-FUM çözeltisi santrifüjlenerek atık kısmı atılır ve kalan partiküller 3 kere su ve 1 kere etanol ile yıkanır, en son etanol içerisinde muhafaza edilir. Tablo 5.6'da PET/Zr-FUM ve KE/Zr-FUM kompozit elyafların sentez parametreleri ve yöntemi ve Şekil 5.12'de PET/Zr-FUM ve KE/Zr-FUM kompozit elyafların sentez şeması verilmiştir.

Tablo 5.6 PET/Zr-FUM ve KE/Zr-FUM kompozit elyafların sentez parametreleri ve yöntemi

Sentez Parametreleri	**Sentez Yöntemi**
1. Çözelti	1 mmol ZrCl4 + 10 ml su
2. Çözelti	1 mmol fumarik asit + modülatör (formik asit) + 9,34 ml su
Reaksiyon Karışımı	1. ve 2. Çözelti
Reaksiyon Koşulları	24 saat, 120 °C
Elyaf Yıkama	3 x Saf su
Zr-FUM Yıkama	3 x Saf su , 1 x Etanol
Elyaf Kurutma	24 saat – 40 °C



Şekil 5.12 PET/Zr-FUM ve KE/Zr-FUM kompozit elyafların sentez şeması



Şekil 5.13 Sentezlenen MOF çözeltileri: (a) Cu-MOF@GO (b) Cu-MOF (c) Zr-MOF (d) Zr-FUM (e) ZIF-8

Şekil 5.13'te sentezlenen MOF nanokristalleri (a) Cu-MOF@GO (b) Cu-MOF (c) Zr-MOF (d) Zr-FUM (e) ZIF-8 sırasıyla verilmiştir.

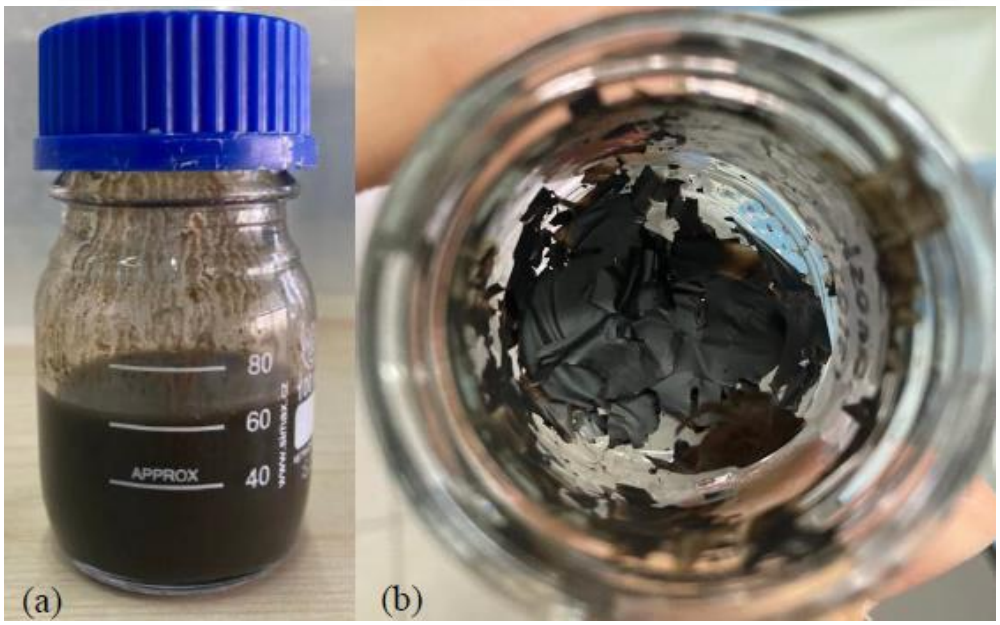
5.2.6 PET/CS@GO ve KE/CS@GO Kompozit Elyafların Hazırlanması

CS@GO sentezi için iki çözelti birleştirilir. Birinci çözelti 0,166 mmol GO üzerine 5 mL su eklenerek oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırılmasıyla oluşturulur. İkinci çözelti için 3,104 mmol kitosan üzerine 49 mL saf su ve 1 mL asetik asit eklenerek oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırılır. İki

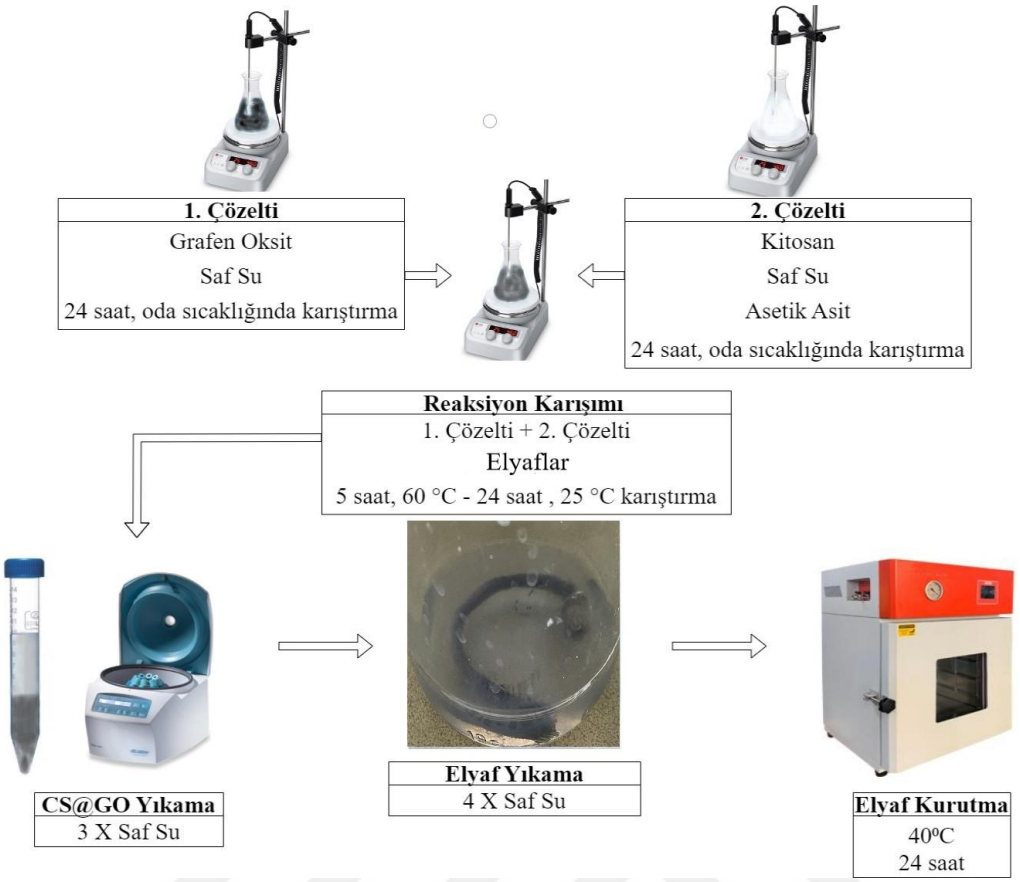
çözelti de aynı gün hazırlanmış olup bir gün karıştırılmanın ardından ikinci çözelti 60 °C'de ayarlanmış ısıtıcılı manyetik karıştırıcıya alınır ve birinci çözelti 5 saat içerisinde azar azar ikinci çözelti üzerine eklenir. 5. saatin sonunda iyice karışan CS@GO çözeltisi içine elyaf ve kumaş örneği eklenerek 60 °C'de 30 dk karıştıktan sonra ısıtıcı kapatılarak oda sıcaklığında 24 saat karışmaya bırakılır. Yüzey modifikasyonu gerçekleştirilen PET/CS@GO ve KE/CS@GO elyafları reaksiyon sonunda cam şişe içerisinden bir penset yardımıyla alınarak 50 mL'lik bir behere konur ve yıkamalar yapılır. Şekil 5.15 'de sentezlenen (a) CS@GO sentez çözeltisi, (b) CS@GO nanopartikülleri gösterilmiştir. Elyaflar için toplamda dört yıkama yapılmaktadır. Elyaflar dört kez 20 mL saf su içerisinde 30 dakika boyunca yıkanır ve süzülür. Yıkama işlemi yapılan elyaflar 40 °C'ye ayarlanmış vakum etüvde 24 saat boyunca kurutulur ve nemsiz ortamda muhafaza edilir. Geriye kalan CS@GO antibakteriyel nanopartikülleri de üç kez yıkanır. Santrüfüj tüplerine eşit miktarda eklenen nanopartiküller öncelikle 5000 rpm'de 15 dk boyunca santrifüjlenerek üstte kalan faz atık olarak atılır. Daha sonra üç kere saf su ile yıkamalar gerçekleştirilir. Her bir yıkama öncesinde 10 dk ultrasonik banyoda tutulan santrifüj tüpleri ardından 15 dk boyunca santrifüjlenir. Son yıkamanın ardından nanopartiküller bir kavanoza alınır ve 40 °C'ye ayarlanmış vakum etüvde elyaflarla birlikte 24 saat boyunca kurutulur. Tablo 5.7'de PET/CS@GO ve KE/CS@GO kompozit elyafların sentez parametreleri ve yöntemi ve Şekil 5.15'te PET/CS@GO ve KE/CS@GO kompozit elyafların sentez şeması verilmiştir. Ve Şekil 5.14'te (a) CS@GO sentez çözeltisi, (b) CS@GO nanopartikülleri verilmiştir.

Tablo 5.7 PET/CS@GO ve KE/CS@GO kompozit elyafların sentez parametreleri ve yöntemi

Sentez Parametreleri	Sentez Yöntemi
1. Çözelti	0,1 g GO + 5 mL saf su
2. Çözelti	0,5 g kitosan ($C_{56}H_{103}N_9O_{39}$) + 49 mL saf su / 1 mL asetik asit
Reaksiyon Karışımı	1. ve 2. Çözelti
Reaksiyon Koşulları	5 saat – 60 °C + 24 saat – 25 °C
Elyaf Yıkama	4 x Saf su
CS@GO Yıkama	3 x Saf su
Elyaf Kurutma	24 saat – 40 °C
Çözelti Kurutma	24 saat – 40 °C



Şekil 5.14 (a) CS@GO sentez çözeltisi, (b) CS@GO nanopartikülleri



Şekil 5.15 PET/CS@GO ve KE/CS@GO kompozit elyafların sentez şeması

5.2.7 PET-KE/FAC@GO Kompozit Elyafların Hazırlanması

FAC@GO sentezinde fumarik asitin grafen oksit ile kovalent bağlı modifikasyonu gerçekleştirilir. Şekil 5.16'da FAC@GO kristallerinin sentez düzeneği verilmiştir. Çözelti için 0,0833 mmol GO üzerine 10 mL su eklenerek 80 °C'de riflaks düzeneğinde 24 saat boyunca ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda karışmaya bırakılır. Daha sonra karışımın pH değeri ölçülür ve pH 4-5 arasına gelene kadar üzerine birkaç damla NaOH eklenir. pH ayarlaması yapılan çözelti üzerine 0,277 mmol fumarik asit eklenerek aynı riflaks düzeneğinde 80 °C'de 24 saat boyunca karışmaya bırakılır. Bir gün boyunca karışan çözelti oda sıcaklığına getirilerek içine elyaf ve kumaş örneği eklenir ve 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Yüzey modifikasyonu gerçekleştirilen PET/FAC@GO elyafları reaksiyon sonunda balon joje içerisinden bir penset yardımıyla alınarak 50 mL'lik bir behere konur ve yıkamalar yapılır. Elyaflar beş gün boyunca saf su içerisinde yıkanır. Yıkamada kullanılan saf suyu düzenli olarak değiştirilerek yıkanan PET elyaf ve kumaş beşinci günün sonunda 50 °C'de 24 saat boyunca vakum etüvde kurutulur ve

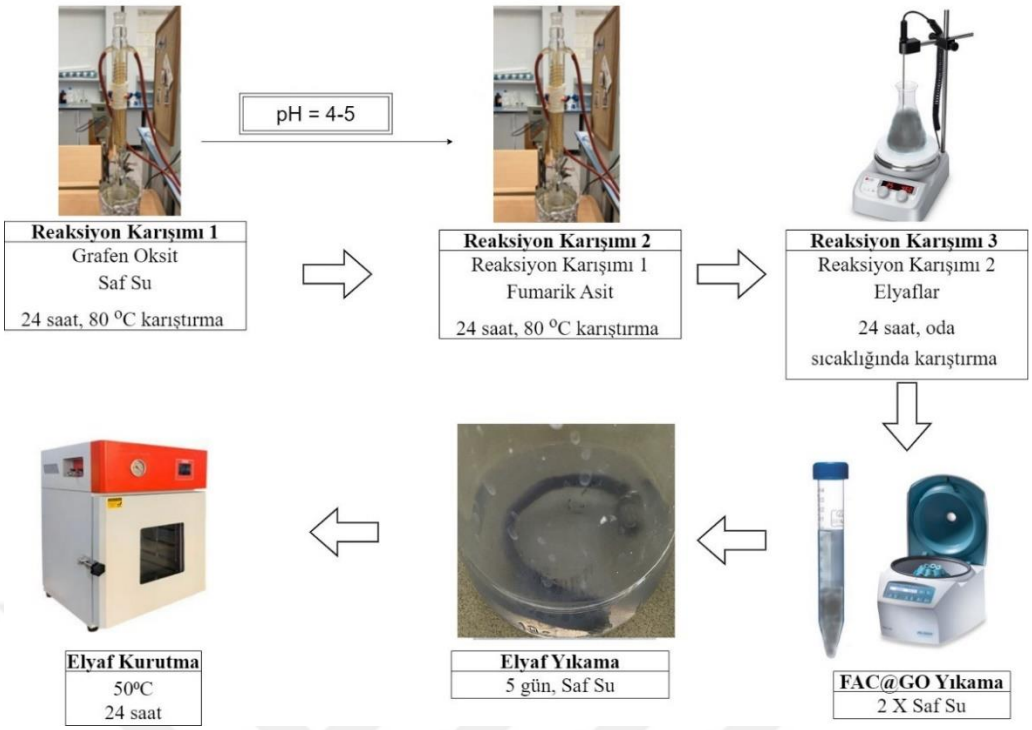
nemsiz ortamda muhafaza edilir. Geriye kalan FAC@GO antibakteriyel nanopartikülleri ise filtre kağıdına alınarak saf suyla 2 saat boyunca yıkanır 50 °C'de 24 saat boyunca vakum etüvde kurutularak muhafaza edilir. Tablo 5.8'de PET/FAC@GO ve KE/FAC@GO kompozit elyafların sentez parametreleri ve yöntemi, Şekil 5.17'de PET/FAC@GO ve KE/FAC@GO kompozit elyafların sentez şeması verilmiştir.

Tablo 5.8 PET/FAC@GO ve KE/FAC@GO kompozit elyafların sentez parametreleri ve yöntemi

Sentez Parametreleri	Sentez Yöntemi
Çözelti	0,01 g GO + 10 mL saf su + 20 mg Fumarik asit
Reaksiyon	Riflaks düzeneğinde çözelti
Reaksiyon Koşulları	48 saat – 80 °C + 24 saat – 25 °C
Elyaf Yıkama	5 gün x Saf su
FAC@GO Yıkama	2 defa x Saf su
Elyaf Kurutma	24 saat – 50 °C
Çözelti Kurutma	24 saat – 50 °C



Şekil 5.16 FAC@GO kristallerinin sentez düzeneği



Şekil 5.17 PET/FAC@GO ve KE/FAC@GO kompozit elyafların sentez şeması

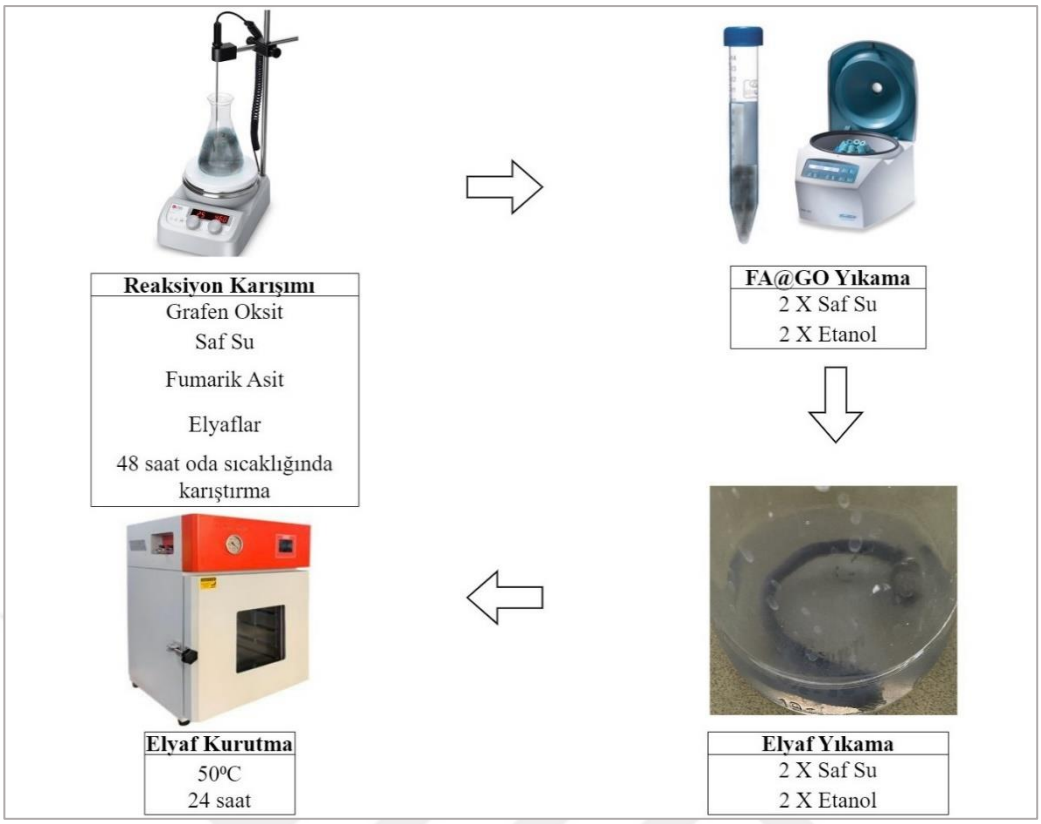
5.2.8 PET/FA@GO ve KE/FA@GO Kompozit Elyafların Hazırlanması

FA@GO sentezinde fumarik asitin grafen oksit ile kovalent bağlı olmayan modifikasyonu gerçekleştirilir. Bu deney için riflaks düzeneğine ihtiyaç yoktur çünkü deney oda sıcaklığında gerçekleştirilmektedir. Çözelti için 0,042 mmol GO üzerine 10 mL su eklenerek 24 saat boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karışmaya bırakılır. Daha sonra bir gün boyunca karışan çözeltinin üzerine 0,277 mmol fumarik asit eklenir ve aynı düzenekte 24 saat karışmaya bırakılır. Bir gün boyunca karışan FA@GO çözeltisi içine elyaf ve kumaş örneği eklenerek oda sıcaklığında 24 saat karışmaya bırakılır. Yüzey modifikasyonu gerçekleştirilen PET/FA@GO ve KE/FA@GO elyafları reaksiyon sonunda cam şişe içerisinden bir penset yardımıyla alınarak 50 mL'lik bir behere konur ve yıkamalar yapılır. Elyaflar için toplamda dört yıkama yapılmaktadır. Elyaflar sırasıyla iki kere saf su ve iki kere etanol içerisinde 30 dk yıkanır. Yıkama işlemi yapılan elyaflar 50 °C'ye ayarlanmış vakum etüvde 24 saat boyunca kurutulur ve nemsiz ortamda muhafaza edilir. Geriye kalan FA@GO antibakteriyel nanopartikülleri ise filtre kağıdına alınarak 2 kere saf su iki kere de etanolle yıkanır ve ardından elyaflar ile birlikte 50 °C'de 24 saat boyunca vakum etüvde kurutularak muhafaza edilir. Tablo 5.9'da PET/FA@GO ve KE/FA@GO kovalent bağlı olmayan modifikasyonuyla

kompozit elyafların sentez parametreleri ve yöntemi, Şekil 5.18'de PET/FA@GO ve KE/FA@GO kovalent bağlı olmayan modifikasyonuyla kompozit elyafların sentez şeması gösterilmektedir.

Tablo 5.9 PET/FA@GO ve KE/FA@GO kovalent bağlı olmayan modifikasyonuyla kompozit elyafların sentez parametreleri ve yöntemi

Sentez Parametreleri	**Sentez Yöntemi**
Çözelti	0,005 g GO + 10 mL saf su + 20 mg Fumarik asit
Reaksiyon	Çözelti
Reaksiyon Koşulları	48 saat – 25 °C
Elyaf Yıkama	2 x Saf su 2 x Etanol
FA@GO Yıkama	2 x Saf su 2 x Etanol
Elyaf Kurutma	24 saat – 50 °C
Çözelti Kurutma	24 saat – 50 °C



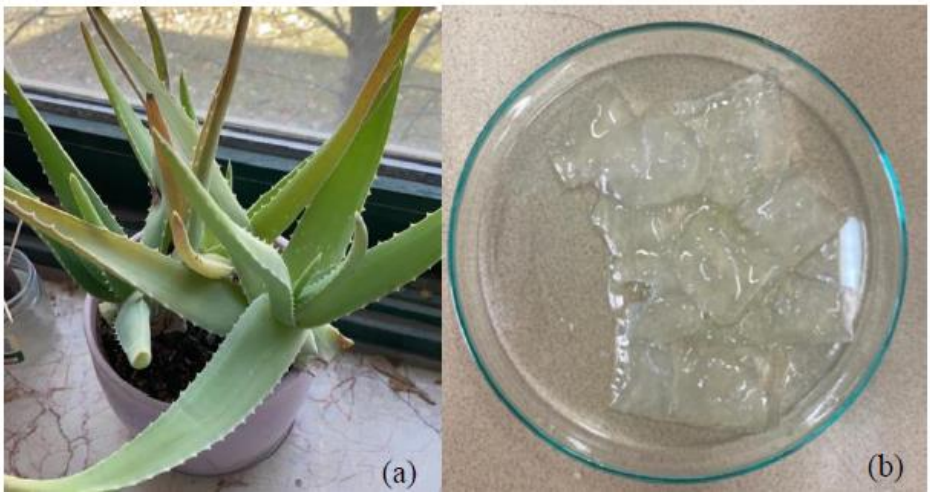
Şekil 5.18 PET/FA@GO ve KE/FA@GO kovalent bağlı olmayan modifikasyonuyla kompozit elyafların sentez şeması

5.2.9 PET/AV@GO ve KE/AV@GO Kompozit Elyafların Hazırlanması

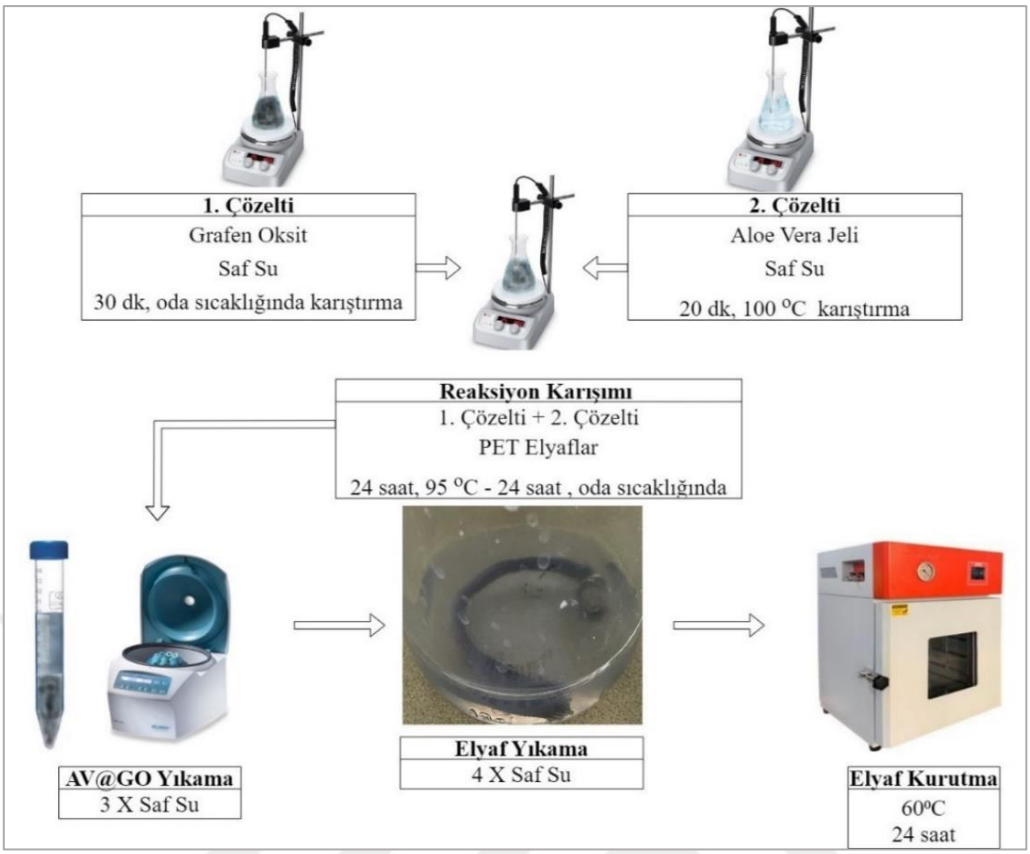
AV@GO sentezi için öncelikle aloe vera bitkisinin yaprağından bir spatula yardımıyla özü çıkartılır ve saf suyla yıkanarak steril hale getirilir. Şekil 5.19'da kullanılan (a) Aloe vera bitkisi ve (b) Aloe vera jeli gösterilmiştir. Yıkanan aloe vera özü tartılarak 7,5 g aloe vera jeline 10 mL saf su eklenir ve 100 °C'de 15-20 dk boyunca deiyonize olana kadar ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda kaynatılarak jel formu elde edilir. Sentez için 0,333 mmol GO üzerine 80 mL saf su eklenerek 30 dakika oda sıcaklığında karışmaya bırakılır ardından üzerine AV çözeltisi eklenir ve 24 saat boyunca 95°C'de ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Bir gün boyunca karışan AV@GO çözeltisi içine elyaf ve kumaş örneği eklenerek oda sıcaklığında 24 saat karışmaya bırakılır. Yüzey modifikasyonu gerçekleştirilen PET/AV@GO ve KE/AV@GO elyafları reaksiyon sonunda cam şişe içerisinden bir penset yardımıyla alınarak 50 mL'lik bir behere konur ve yıkamalar yapılır.

Elyaflar için toplamda dört yıkama yapılmaktadır. Elyaflar dört kere saf su içerisinde her yıkamada 30 dk olmak üzere yıkanır. Yıkama işlemi yapılan elyaflar 60 °C'ye ayarlanmış etüvde 24 saat boyunca kurutulur ve nemsiz ortamda muhafaza

edilir. Geriye kalan AV@GO antibakteriyel nanopartiküllerine de toplamda üç yıkama yapılmaktadır. Santrüfüj tüplerine eşit miktarda eklenen nanopartiküller öncelikle 5500 rpm'de 15 dk boyunca santrifüjlenerek üstte kalan faz atık olarak atılır. Daha sonra üç kere saf su ile yıkanır. Her bir yıkama öncesinde 10 dk ultrasonik banyoda tutulan santrifüj tüpleri ardından 15 dk boyunca santrifüjlenir. Son yıkamanın ardından nanopartiküller oda sıcaklığında muhafaza edilir. Şekil 5.20'de PET/AV@GO ve KE/AV@GO modifikasyonuyla kompozit elyafların sentez şeması, Tablo 5.10'da PET/AV@GO ve KE/AV@GO modifikasyonuyla kompozit elyafların sentez parametreleri ve yöntemi verilmiştir.



Şekil 5.19 (a) Aloe vera bitkisi ve (b) Aloe vera jeli



Şekil 5.20 PET/AV@GO ve KE/AV@GO modifikasyonuyla kompozit elyafların sentez şeması

Tablo 5.10 PET/AV@GO ve KE/AV@GO modifikasyonuyla kompozit elyafların sentez parametreleri ve yöntemi

Sentez Parametreleri	**Sentez Yöntemi**
1. Çözelti	0,04 g GO + 80 mL saf su
2. Çözelti	10 mL aloe vera jeli
Reaksiyon Karışımı	1. Çözelti + 2. Çözelti
Reaksiyon Koşulları	24 saat – 95 °C
Elyaf Yıkama	4 x Saf su
Çözelti Yıkama	3 x Saf su
Elyaf Kurutma	24 saat – 60 °C

6
BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

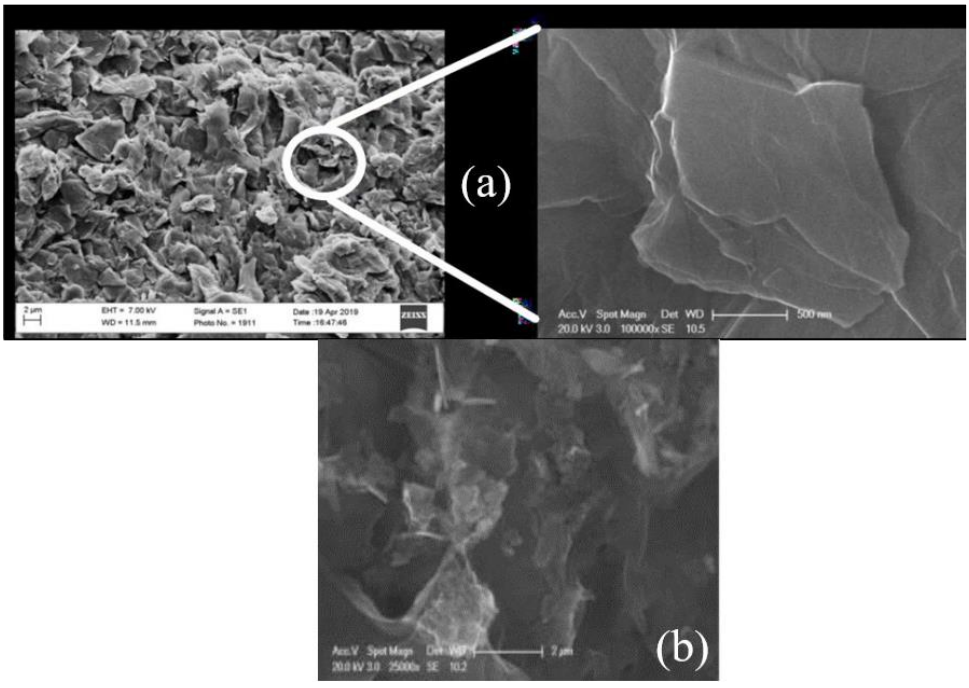
6.1 Karakterizasyonlar

6.1.1 GO, Cu-MOF, Cu-MOF@GO Nanokristallerinin Karakterizasyonu

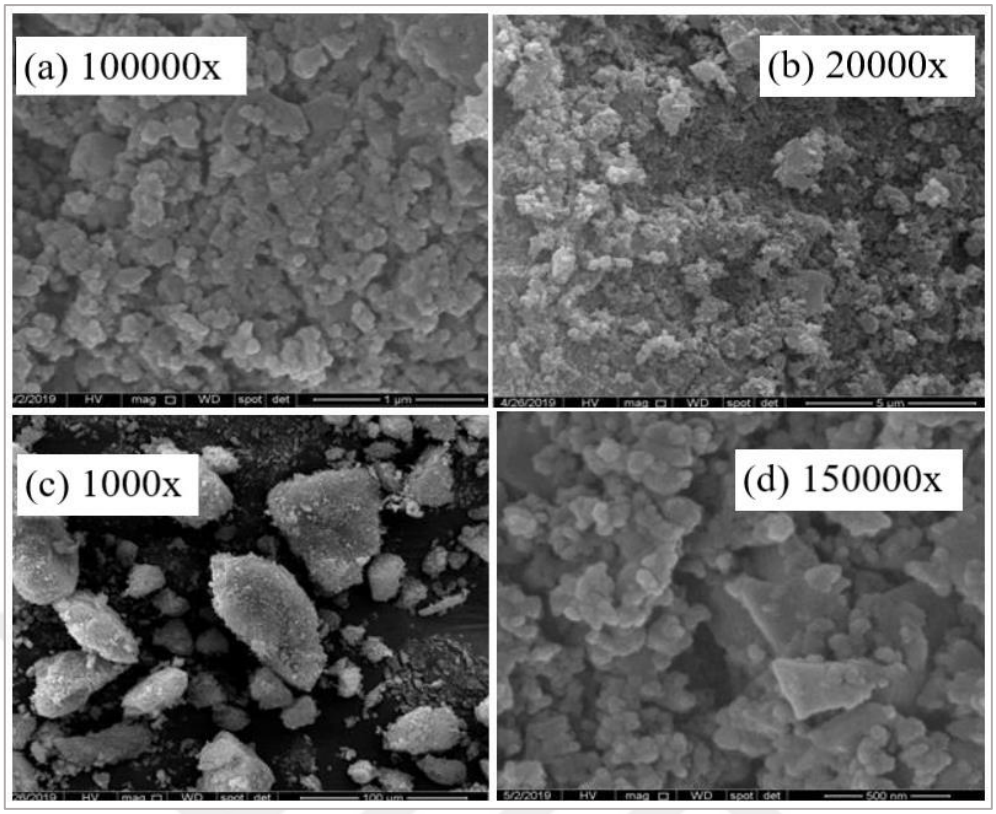
Sentezlenen nanokristallerinin yüzey morfolojisini incelemek amacıyla Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM), fonksiyonel gruplarını ve bağ yapılarını incelemek için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), atomik yapısını gözlemleyebilmek amacıyla X Işını Kırınımı (XRD) analizleri yapılmıştır.

- **Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi**

Aerofen firmasından temin edilen ve Hummers yöntemi ile sentezlenen GO nanokristallerinin SEM görüntüleri Şekil 6.1'de yer almaktadır. GO yapıları, biraz dağınık biçimde üst üste binmiş şekilde birkaç katmandan oluştuğu gözlemlenmektedir. Şekil 6.2'de Cu-MOF nanokristallerinin SEM görüntüleri bulunmaktadır. SEM görüntüleri incelendiğinde Cu-MOF nanoparçacıklarında aglomerasyon oluştuğu söylenebilir.



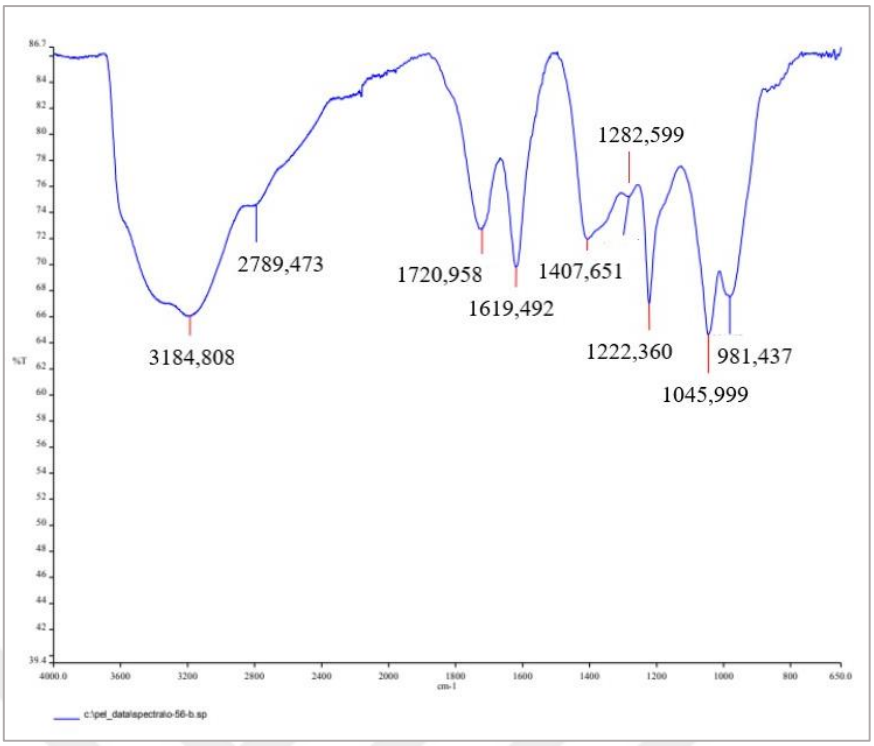
Şekil 6.1 GO nanokristalleri SEM görüntüleri (a) 100000x (b) 25000x



Şekil 6.2 Cu-MOF nanokristalinin SEM görüntüleri

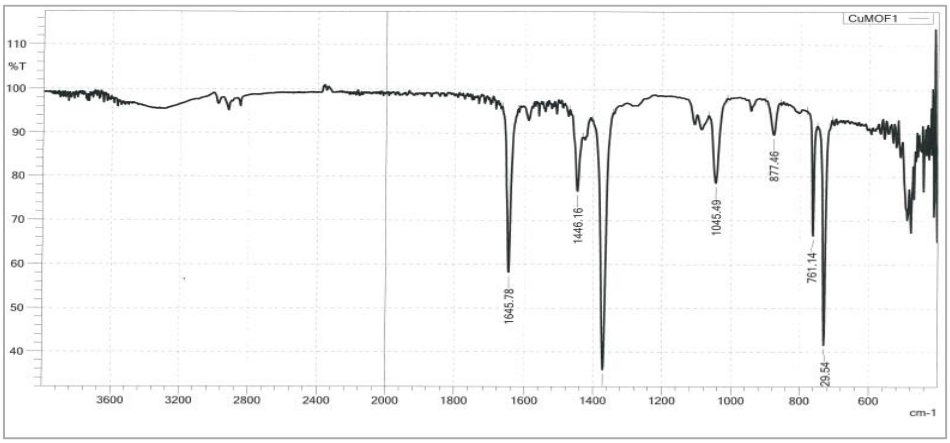
- **Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi**

FTIR analizi, GO nanokristallerinin yapısını ayrıntılı bir şekilde ortaya koyuyor. Analizde, özellikle epoksi ve hidroksil gibi oksijen içeren grupların varlığı belirgin pik oluşumlarıyla belirleniyor. GO'nun spektrumunda, farklı dalga boylarında belirgin pikler gözlemleniyor. Örneğin, -OH gerilmesi 3184 cm^{-1}'de, karboksilik asit gruplarının gerilmesi (C=O) 1720 cm^{-1}'de, oksidasyon sonrası grafitin titreşimleri (C=C) 1619 cm^{-1}'de, grafitik karbon üçüncül C-OH grupları 1407 cm^{-1}'de, epoksi (C-O-C) simetrik halka deformasyonu 1282 cm^{-1}'de, alkol gruplarının C-OH gerilmesi 1222 cm^{-1}'de ve alkoksi gruplarının C-O-C'nin C-O germe titreşimleri 1045 cm^{-1}'de gözlemleniyor. Ayrıca, diğer düşük yoğunluklu pikler de dikkat çekiyor. Gözlemler, grafit oksidasyonunun etkili bir şekilde gerçekleştiğini ortaya koyuyor. Tarafımızca sentezlenen GO nanokristalleri FTIR analizi sonuçları Şekil 6.3'te verilmektedir. FTIR spektrumları incelendiğinde, mevcut literatürdeki çalışmalarla karşılaştırıldığında uyumlu bir şekilde sonuçlanmıştır [145].



Şekil 6.3 GO nanokristalinin FTIR spektrumu

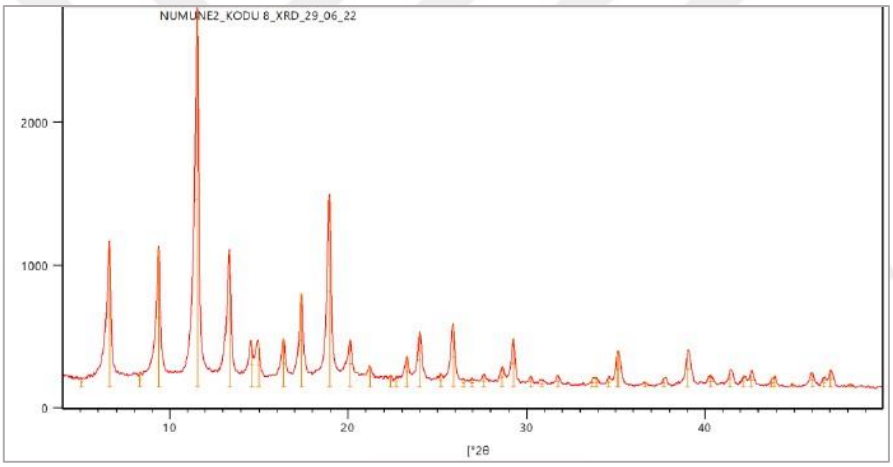
Şekil 6.4'te tarafımızca sentezlenen Cu-MOF nanokristallerinin FTIR analizi incelenmiştir, yorumlanan kısımlar işaretlenmiştir. Analiz sonuçlarına göre, 600-750 cm^{-1} arasındaki pikler, Π bağlarına sahip olan hidrojenlere bağlı karbonlara işaret etmektedir (=C-H). Geniş pik 3000-3400 cm^{-1} arasında, yüzey aktif karbonun O-H bağının gerilmesinden kaynaklanabilir. Ayrıca, 1100 ve 1600 cm^{-1} arasındaki pikler, H-O-H bağlarının titreşimleri ve bükülmeleri ile ilişkilendirilebilir. Bu sonuçlar, literatürde yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında benzer şekilde sonuçlanmış ve FTIR analizinin literatürle uyumlu olduğu görülmüştür [146].



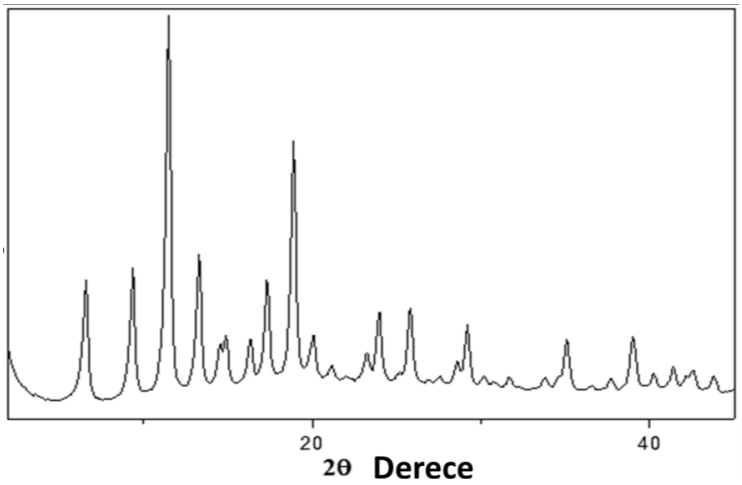
Şekil 6.4 Cu-MOF nanokristalinin FTIR spektrumu

- **X Işını Kırınımı (XRD) Analizi**

Şekil 6.6'da verilen X ışını kırınımı difraktogramı, sentezlediğimiz Cu-MOF nanokristaline aittir. Sentezlediğimiz Cu-MOF nanokristalinin Şekil 6.6'daki X ışını kırınımı difraktogramı incelenmişir. Ve literatürdeki benzer çalışmalarla uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır [147]. Cu-MOF nanokristalinin karakteristik kristal difraksiyon pikinin yaklaşık olarak 2Θ=12° civarında olduğu belirlenmiştir. Analizdeki belirgin pikler incelendiğinde, Cu-MOF sentezinde bilinmeyen bir fazın oluşmadığı yorumu yapılabilir. Ayrıca, pik genişliklerinin dar olması, herhangi bir yapısal veya kristal bozunma olmadığı sonucunu göstermektedir. Şekil 6.5'te Cu-MOF@GO nanokristalinin XRD analizi verilmektedir. Cu-MOF@GO difraktogramı incelendiğinde Cu-MOF yapısının grafen oksit üzerine başarılı bir şekilde bağlandığı gözlenmektedir.



Şekil 6.5 Cu-MOF@GO nanokristalinin XRD difraktogramı



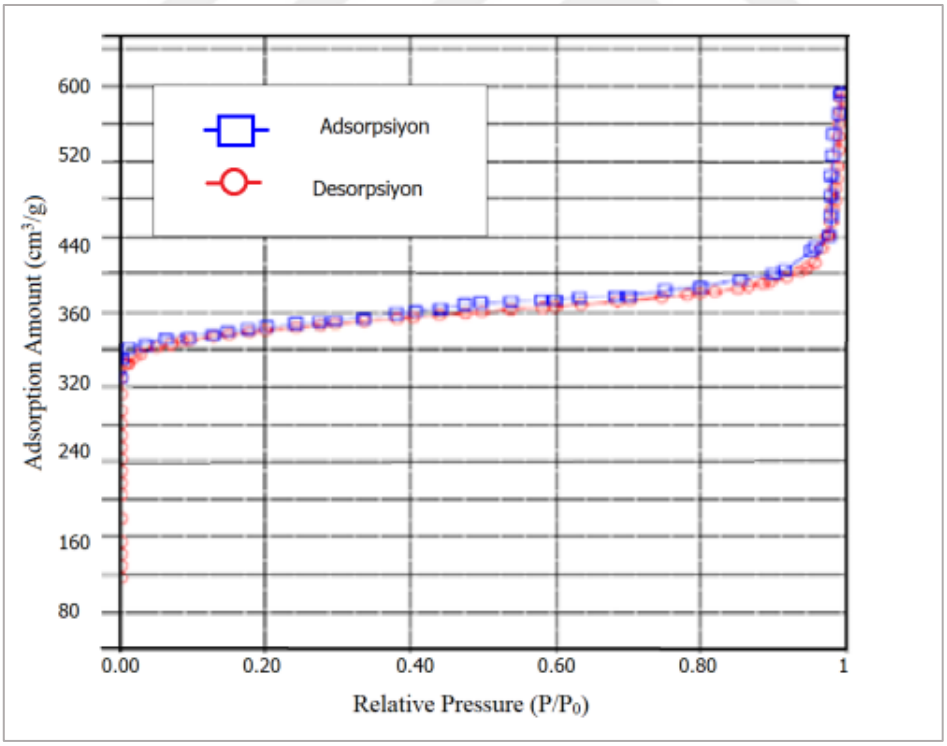
Şekil 6.6 Cu-MOF nanokristalinin XRD difraktogramı

- **Yüzey Alanı Ölçümü (BET) Analizi ve N_2 Adsorpsiyonu Analizi**

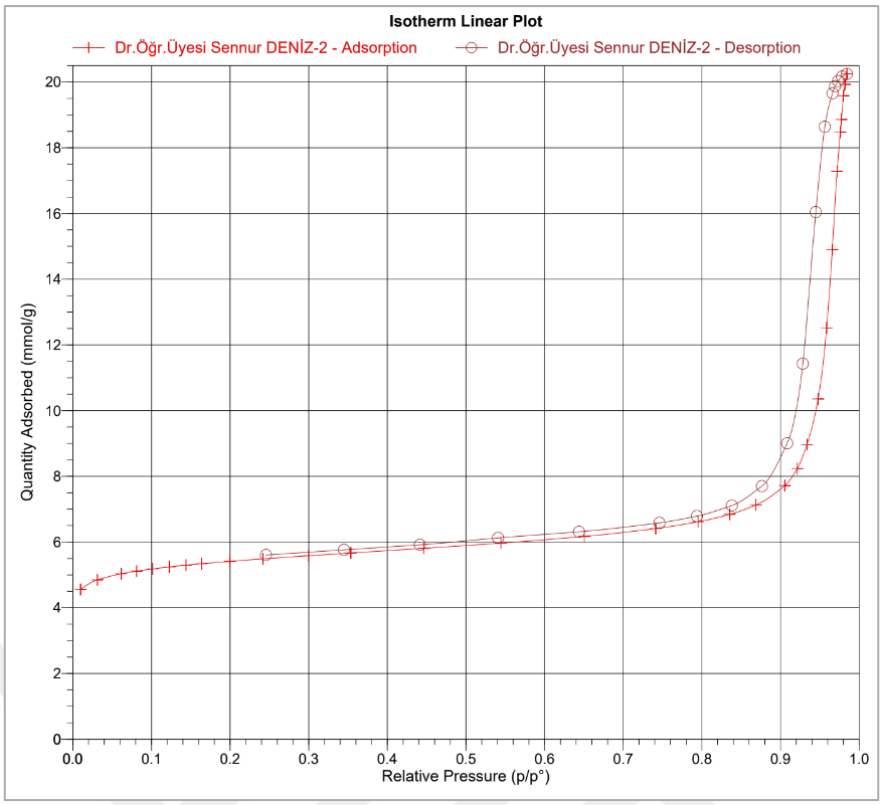
Tablo 6.1'de, Cu-MOF ve Cu-MOF@GO nanokristallerinin BET analizi sonucunda elde edilen yüzey alanı, ortalama gözenek hacmi ve gözenek çapı değerleri listelenmiştir. Bu değerler, literatürde bulunan değerlerle uyumlu olduğu belirlenmiştir [148]. Değerler incelendiğinde ve literatürle karşılaştırıldığında, kataliz vb. çeşitli uygulamalar için uygun olduğu yorumu yapılabilmektedir. Şekil 6.7'de ise Cu-MOF nanokristalinin N_2 adsorpsiyon izotermi verilmiştir.

Tablo 6.1 Cu-MOF ve Cu-MOF@GO nanokristalinin BET analizi

MOF Tipi	BET Yüzey Alanı (m^2/g)	Ortalama Gözenek Hacmi (cm^3/g)	Ortalama Gözenek Çapı (nm)
Cu-MOF	1322,96	0,42	3,17
Cu-MOF@GO	376,11	0,27	2,81



Şekil 6.7 Cu-MOF nanokristalinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 6.8 Cu-MOF@GO nanokristalinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

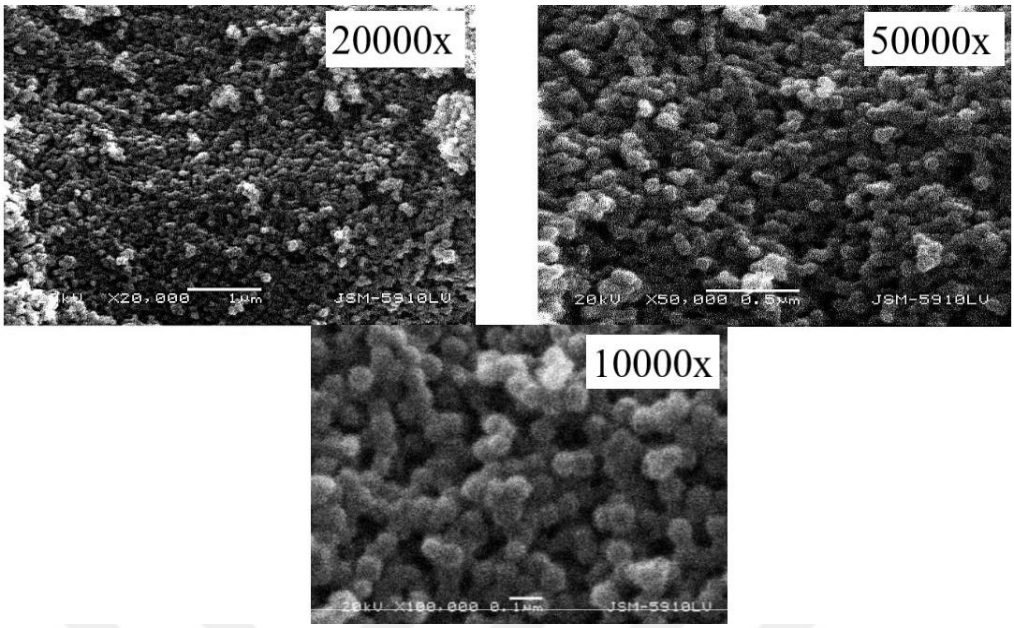
Cu-MOF ve Cu-MOF@GO nanoparçacıklarına ait adsorpsiyon izotermi grafiği Şekil 6.7 ve Şekil 6.8'de incelendiğinde, eğrinin tip 1 adsorpsiyon izotermine benzediği görülmektedir. Tip 1 izoterm, genellikle çok küçük gözenekli malzemelerin izotermi olarak kabul edilir ve adsorpsiyonun tek tabakalı olarak gerçekleştiğini işaret eder. Bu gözlem, Cu-MOF ve Cu-MOF@GO nanoparçacıklarının belirgin gözenek yapısına sahip olduğunu ve adsorpsiyonun tek tabakalı bir mekanizma ile gerçekleştiği gözlemlenebilmektedir.

6.1.2 ZIF-8 Nanokristallerinin Karakterizasyonu

ZIF-8 nanopartiküllerinin SEM, FTIR , XRD analiz sonuçları incelenmiştir.

- **Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi**

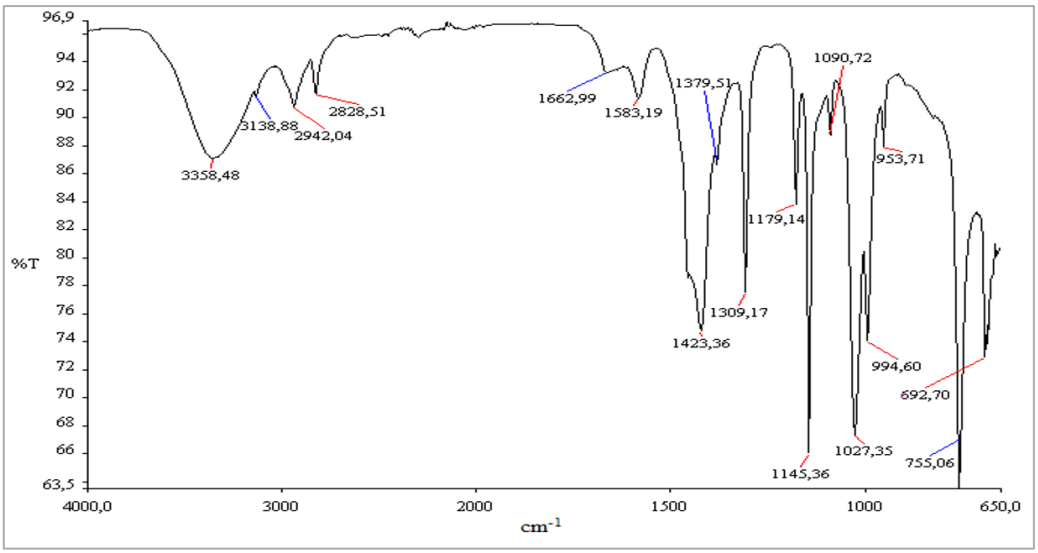
Sentezlenen ZIF-8 nanokristalinin morfolojisi Şekil 6.9'da SEM ile görüntülenmiştir. ZIF-8'in SEM görüntülenmesi, Şekil 6.9'da gösterildiği gibi sırasıyla 20000, 50000 ve 100000 büyütme ile alınmıştır. SEM görüntüleri, sentezlenen ZIF-8 nanokristalinin literatürdeki bilgilerle uyumlu olarak polihedral yapıda olduğunu ve partikül boyutlarının 40-50 nm aralığında olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.9 ZIF-8 nanokristalinin SEM görüntüleri

- **Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi**

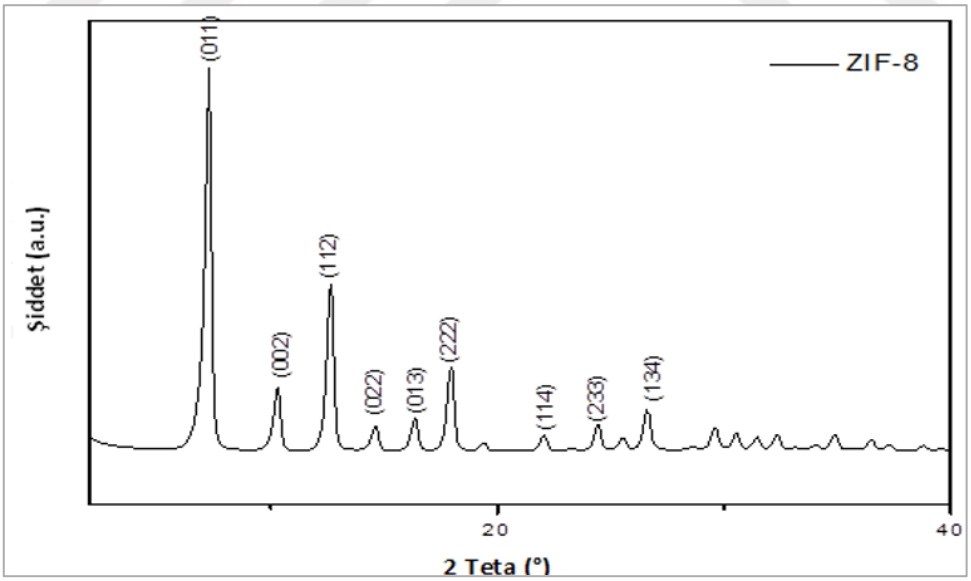
ZIF-8 nanokristalinin FTIR spektrumları, Şekil 6.10'da 1 cm^{-1}'lik spektral çözünürlükte oda sıcaklığında 650 cm^{-1} ve 4000 cm^{-1} dalga numaraları arasında elde edilmiştir. Şekil 6.10' da gösterilen ZIF-8 nanokristalinin FTIR spektrumunda, 1580 cm^{-1}'deki pik ZIF-8 yapısında bulunan C=N bağlarının gerilmelerini ve 1145 cm^{-1} ile 990 cm^{-1} arasındaki C-N gerilmelerini göstermektedir. Bu FTIR sonuçları, sentezlenen ZIF-8 nanokristalinin literatürle uyumlu olduğunu göstermektedir [149]. Ancak, literatürle sentezlenen ZIF-8 arasında bir uyuşmazlık olduğu görülmektedir. Şekil 6.10'da, 3400-3200 cm^{-1} arasında belirgin bir pik oluşmuştur. Bu aralıktaki gerilme genellikle N-H bandının karakteristik yapısını yansıtmaktadır [150]. Bu spektrumun, 2-metil imidazolün tamamen reaksiyona girmediğinden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Yapıdaki Zn-N bağını 423 cm^{-1}'deki pik ifade etmektedir. Bundan dolayı, sadece FTIR spektrumuna bakılsaydı Zn-N bağının varlığı belirlenemezdi [151].



Şekil 6.10 ZIF-8 nanokristalinin FTIR spektrumu

- **X Işını Kırınımı (XRD) Analizi**

Çinko nitrat ile üretilen ZIF-8 nanokristallerinin Şekil 6.11'deki XRD pikleri, yapısal stabilitesi açısından literatürdeki çalışmalarla uyumlu bulunmuştur [152], [153]. Ayrıca, 10° (2θ=7.2)'nin altındaki keskin pik, ZIF-8'in kristal yapıda başarılı bir şekilde sentezlendiğini işaret etmektedir.



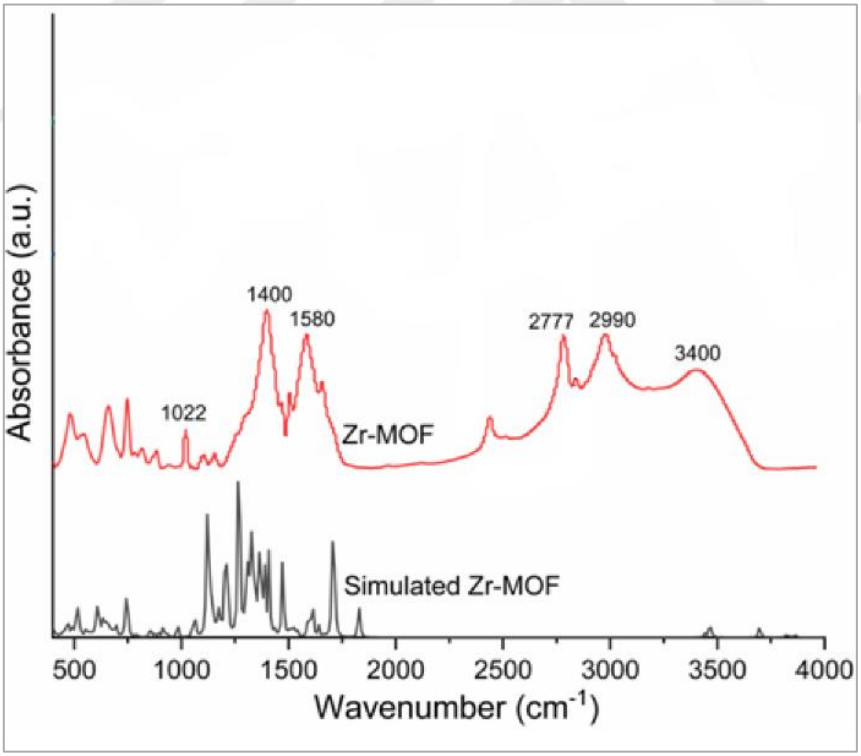
Şekil 6.11 ZIF-8 nanokristalinin XRD difraktogramı

6.1.3 Zr-MOF ve Zr-FUM Nanokristallerinin Karakterizasyonu

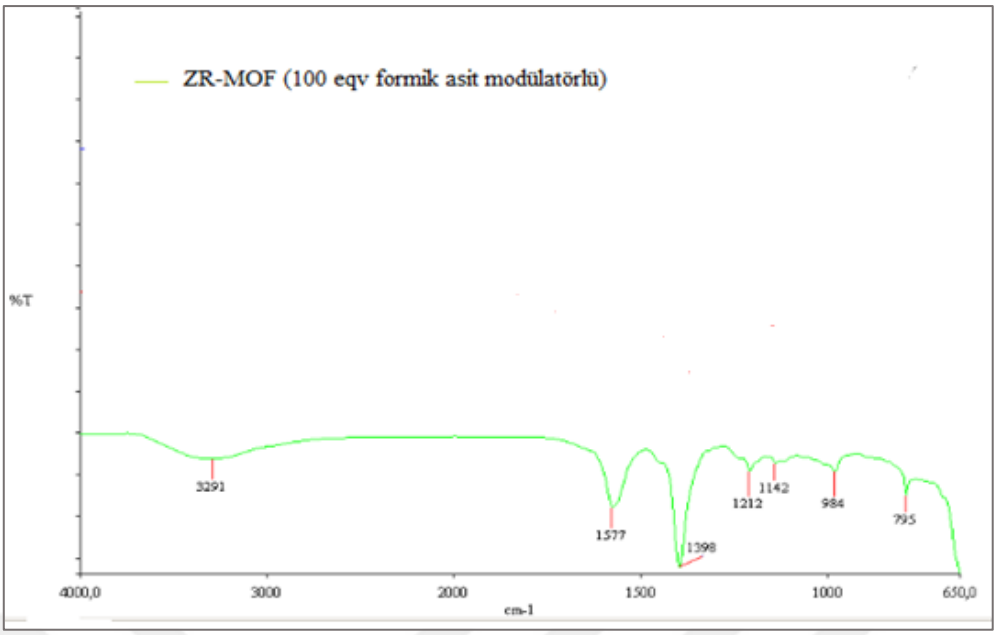
Nano kristallerinin fonksiyonel gruplarını ve bağ yapılarını incelemek için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizleri literatür örnekleriyle beraber verilmiştir.

- **Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi**

Sentezlenen Zr-MOF nanokristalinin FTIR spektrumu, tereftalik asidin karboksilat gruplarının C=O-O simetrik ve asimetrik germe titreşimlerine ilişkin absorpsiyon piklerini 1400 ve 1580 cm^{-1}'de göstermektedir. Literatürden alınan bu örnek Şekil 6.12'de gösterilmektedir, Şekil 6.13'te kendi sentezlediğimiz Zr-MOF nanokristalinin FTIR spektrumlarında çok benzer piklerin oluştuğu gözlemlenmektedir. Bu sonuçlar, literatürle uyumludur ve Zr-MOF nanokristalinin simüle edilen FTIR'indeki tüm piklerin sentezlenen Zr-MOF nanokristalinin FTIR spektrumunda bulunması, Zr-MOF'un başarılı bir şekilde sentezlendiğini doğrular.

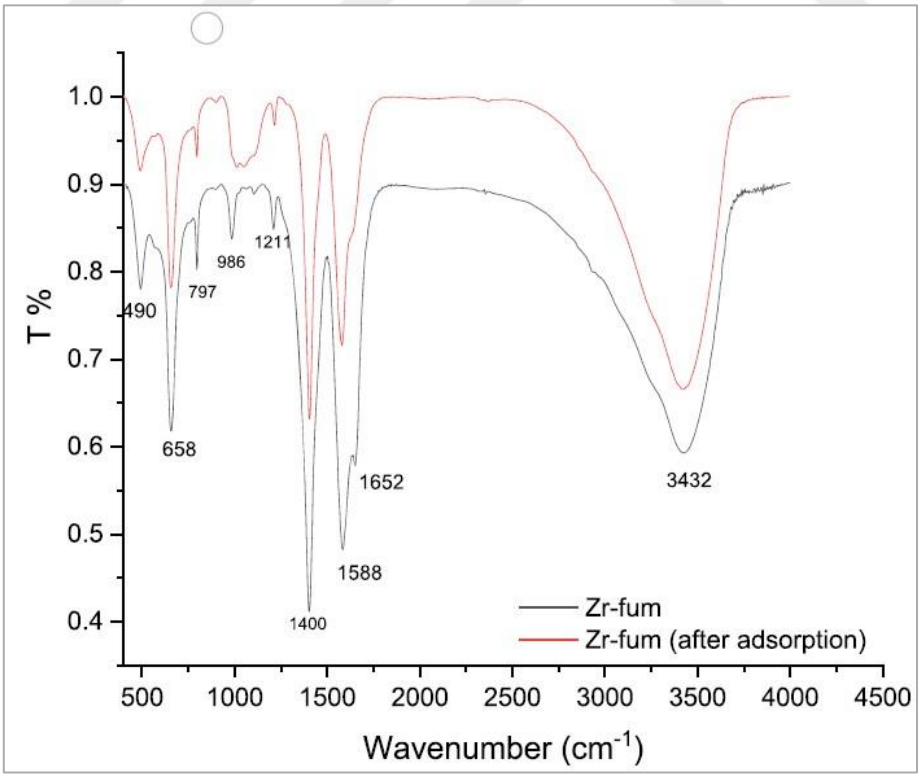


Şekil 6.12 Zr-MOF nanokristalinin FTIR spektrumu literatür örneği [153]

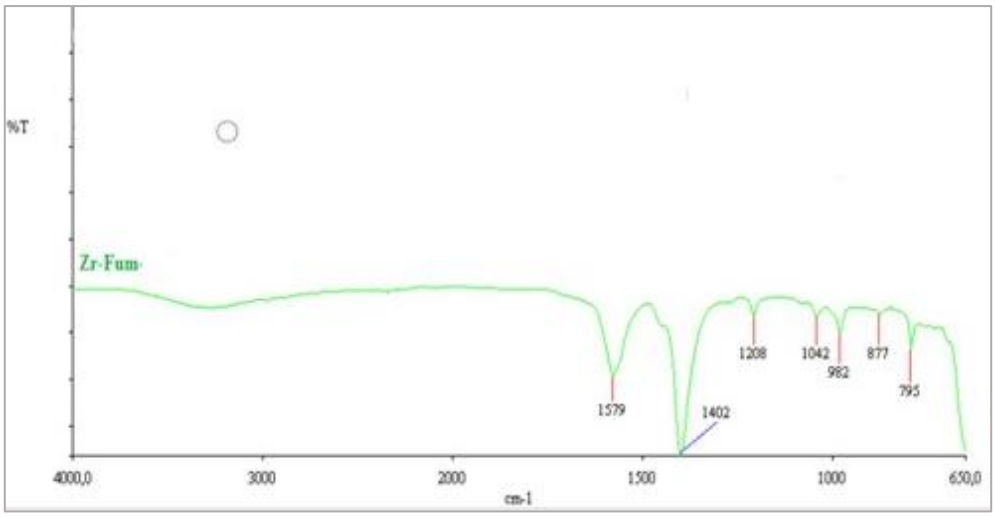


Şekil 6.13 Zr-MOF nanokristalinin FTIR spektrumu

Şekil 6.15'te yer alan tarafımızca sentezlenen Zr-FUM nanokristalinin FTIR spektrumları incelendiğinde, Şekil 6.14'deki literatür örneği olan Zr-FUM nanokristali FTIR spektrumuna uygun olduğu görülmüştür.



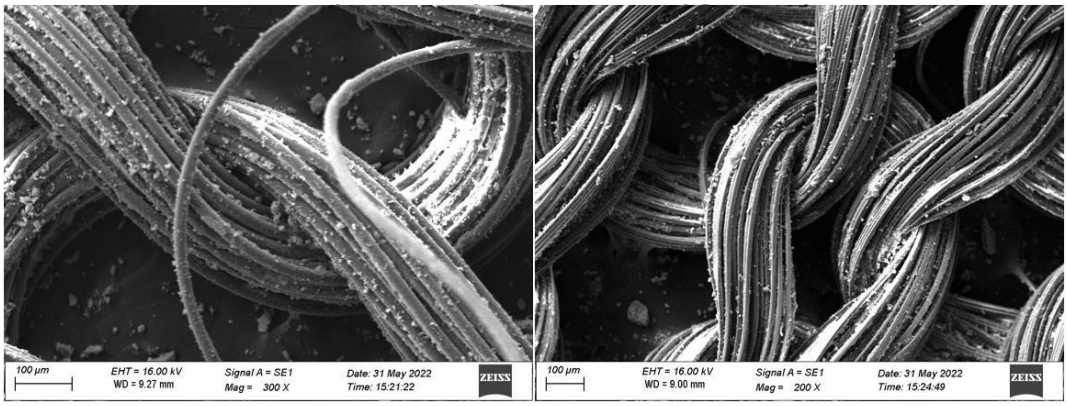
Şekil 6.14 Zr-FUM nanokristalinin FTIR spektrumu literatür örneği [153]



Şekil 6.15 Zr-FUM nanokristalinin FTIR spektrumu

6.1.4 PET/Cu-MOF ve PET/Cu-MOF@GO Elyafların Karakterizasyonu

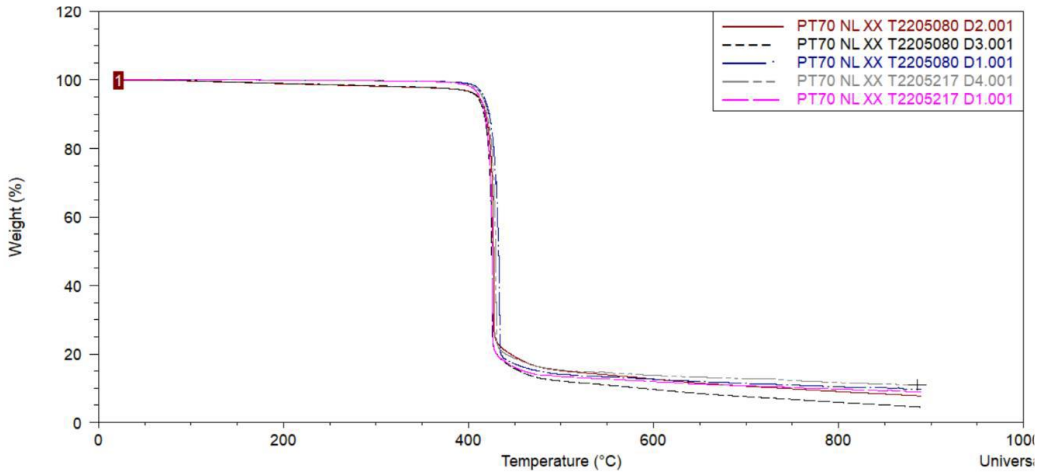
PET/Cu-MOF ve PET/Cu-MOF@GO elyafların SEM analizi ile elde edilen görüntüleri Şekil 6.16'da verilmiştir. SEM görüntülerinden Cu-MOF ve Cu-MOF@GO nanokristallerinin elyafların yüzeyinde tutunarak yerleştiği ve yüzey modifikasyonunun gerçekleştiği anlaşılmaktadır. PET elyafların yüzeyinde iki farklı nanokristalin sentezlenmesi işe yapılan yüzey işlemi sonrasında elyaflar üç kez etil alkol ve su ile yıkama yapılarak yüzeye bağlanamayan Cu-MOF ve Cu-MOF@GO temizlendiği göz önüne alındığında SEM görüntülerinden PET/Cu-MOF ve PET/Cu-MOF@GO elyafların hazırlanabildiği belirlenmiştir.



Şekil 6.16 SEM görüntüleri: (a) PET/Cu-MOF elyaf (b) PET/Cu-MOF@GO elyaf

Hazırlanan PET elyaf numunelerin termogravimetrik analizi (TGA) yapılmıştır ve elyaflarda sıcaklığın fonksiyonu olarak gerçekleşen kütle kaybı belirlenmiştir. Şekil

6.17’de yüzey modifikasyonu yapılan PET elyafların TGA analizinden elde edilen termogramlar gösterilmiştir.

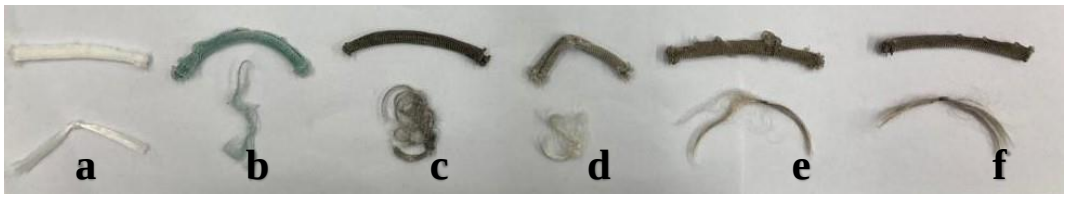


Şekil 6.17 Yüzey modifikasyonu yapılan PET elyafların TGA analizi

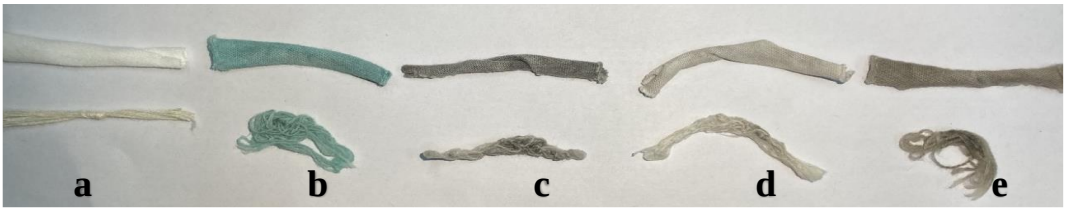
PET/Cu-MOF ve PET/Cu-MOF@GO elyaflarının TGA eğrilerinde benzer kütle kaybı eğilimi gözlenmiştir. PET/Cu-MOF@GO elyafında Cu-MOF nanokristallerini içeren düzlemsel karbon yapısındaki GO’in katkısı ile kalıntı miktarı artmıştır ve PET/Cu-MOF elyafında beklendiği gibi daha yüksek kütle kaybı olmuştur.

6.2 Antibakteriyel Aktivite Testi

Tez çalışması kapsamında, yüzey modifikasyonu gerçekleştirilen PET/CuMOF@GO, KE/CuMOF@GO, PET/AV@GO, PET/CS@GO ve KE/CS@GO kompozit elyafların antibakteriyel aktivite testi Nutrient Broth (NB, BD Difco) ve Nutrient agar (NA, Merck) kullanılarak ASTM E2149-13a’nın standart test yöntemine göre gerçekleştirilmiştir. ASTM E2149 test yöntemi dinamik temas koşulları altında antimikrobiyal maddeler içeren numunelerin aktivitesini ölçmek için uygulanır. Şekil 6.18 ve Şekil 6.19’da antibakteriyel teste tabii tutulan PET ve koton elyaflar ve kumaşlar yer almaktadır.



Şekil 6.18 PET elyaf ve kumaşların görüntüleri
(a) Kaplanmamış PET kumaş ve elyaf, (b) PET/Cu-MOF@GO,
(c) PET/AV@GO, (d) PET/CS@GO, (e) PET/FA@GO, (f) PET/FAC@GO



Şekil 6.19 Koton elyaf ve kumaşların görüntüleri
(a) Kaplanmamış koton kumaş ve elyaf, (b) KE/Cu-MOF@GO,
(c) KE/AV@GO, (d) KE/CS@GO, (e) KE/FA@GO

Antibakteriyel test öncesinde *S. Aureus* bakterileri Mueller-Hinton sıvı besiyerinde (Biolife) 37 °C sıcaklıkta 18 saat çoğaltılmıştır. Kültürler, steril tampon çözeltisi ile 600 nm'de 0,2 ± 0,02 (=1,5-3,0 × 108) absorbans değerlerinde olacak şekilde seyreltilmiş ve tüm deneyler boyunca çalışma kültürü olarak kullanılmıştır.

Antibakteriyel testi için eşit kütlelerde tartılan numune ve referans kumaşlar 106 bakteri içeren NB sıvı besiyeri bulunan şişelere (50 ± 5 mL) eklenmiştir. Çalışmada herhangi bir numune içermeyen sadece 106 bakteri içeren besiyeri şişesi kontrol olarak kullanılmıştır. 0. saatte (başlangıç zamanı) her şişeden 100 µL örnek alınarak NA besiyeri bulunan petrilere steril drigalski ile yayma ekimi yapılmıştır. Daha sonra tüm örnekler çalkalayıcı inkübatöre (200 rpm at 37 ◦C) yerleştirilmiş ve belirli aralıklarla (4, 8 ve 24. saat) 100 µL numune alınarak seri dilüsyonlarla NA petrilerine yayma ekimi yapılmıştır. Petriler 37º C'de bir gece inkübe edildikten sonra koloniler sayılarak aşağıdaki formülle antibakteriyel etkinlik hesaplanmıştır;

Öldürme,% = (B-A)/B x 100

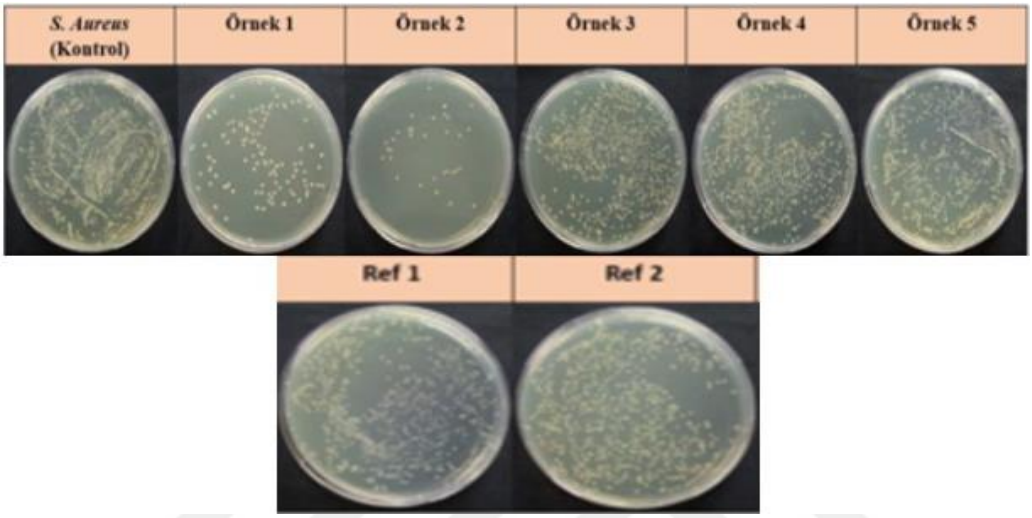
Logaritmik azalma=log10(B)−log10(A)

Formülde;

A = belirtilen inkübasyon süresinden sonra test materyalini içeren kültürdeki hücre sayısı

B = belirtilen inkübasyon süresinden sonra yalnızca bakteri içeren kültürdeki hücre sayısı

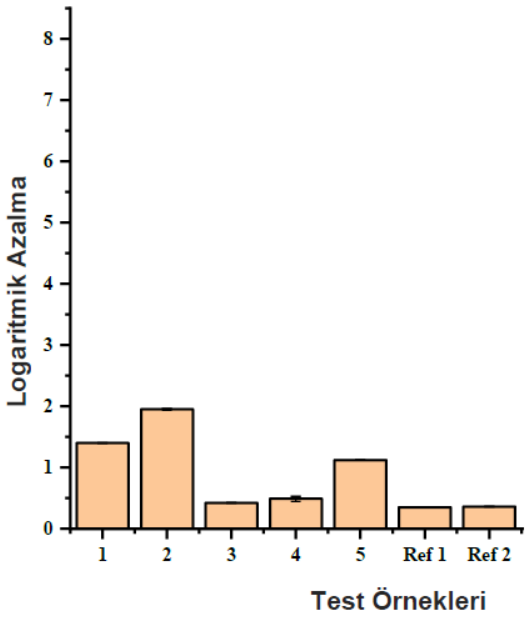
Test örnekleri, gram pozitif bakterilerinden olan *S. Aureus* bakterisini (ATCC 25923) öldürme etkinliği açısından test edilmiş olup örnekler yaklaşık 1,5-3,0 x 106 CFU/cm-2'lik bir konsantrasyonda mikroorganizma ile test edilmiş ve belirli zaman aralıklarında (0, 2, 4, 8, 24. saat) hücre sayısındaki azalmalar kaydedilmiştir.



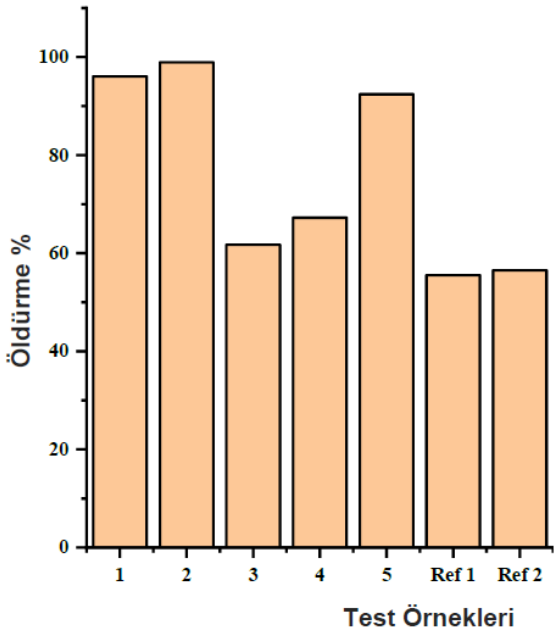
Şekil 6.20 Modifiye PET ve koton elyafların antibakteriyel aktivite test görüntüleri
(Kontrol: *S. Aureus*, Örnek 1: PET/Cu-MOF@GO, Örnek 2: KE/Cu-MOF@GO, Örnek 3: PET/AV@GO, Örnek 4: PET/CS@GO, Örnek 5: KE/CS@GO, Ref 1: PET referans ve Ref 2: Koton referans)

Şekil 6.20'de yüzey modifikasyonu uygulanmış PET ve koton elyaf numunelerinin 8. saatteki antibakteriyel aktivitelerinin görüntüleri bulunmaktadır. Yapılan gözlemlere göre en yüksek etki 8. saatte elde edilmiş olup yüzey modifikasyonu ile kaplanan elyaf numunelerinin bulundukları besiyerlerde zamanla bakteri sayısını azalttığı belirlenmiştir. Herhangi bir işleme tabi tutulmayan PET ve koton referans elyaf numunelerinde ise elyaf içermeyen kontrol besiyerinde olduğu gibi bakteri oluşumu devam etmiştir. Antibakteriyel aktivite testi sonuçlarına göre KE/Cu-MOF@GO ve PET/Cu-MOF@GO kompozit elyaflarının en yüksek antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. Şekil 6.21'de petri görsellerindeki koloniler sayılarak gerçekleştirilen logaritmik azalma değerleri grafiği verilmektedir. Şekil 6.22 incelendiğinde bakteri yüzde öldürmeleri sırasıyla % 99,99 ve % 96 olarak bulunmuştur. Antibakteriyel aktivitesi en yüksek üçüncü numune bakteri yüzde öldürme değeri % 93 olan KE/CS@GO kompozit elyafı olup onu sırasıyla % 68 ve

% 61 bakteri yüzde öldürme oranıyla PET/CS@GO ve PET/AV@GO kompozit elyafları izlemiştir.



Şekil 6.21 Modifiye PET ve koton elyafların *S. Aureus* bakteri sayımı koloni azalma grafiği
(1: PET/Cu-MOF@GO, 2: KE/Cu-MOF@GO, 3: PET/AV@GO,
4: PET/CS@GO, 5: KE/CS@GO, Ref 1: PET referans ve Ref 2: Koton referans)



Şekil 6.22 Modifiye PET ve koton elyafların *S. Aureus* koloni sayımı % bakteri öldürme grafiği
(1: PET/Cu-MOF@GO, 2: KE/Cu-MOF@GO, 3: PET/AV@GO,
4: PET/CS@GO, 5: KE/CS@GO, Ref 1: PET referans ve Ref 2: Koton referans)

7
SONUÇ

Bakteriyel enfeksiyonlar, dünya genelinde halk sağlığı için büyük bir tehlike oluşturmaktadır ve son zamanlarda artan virüs ve salgın hastalıklar, antibakteriyel aktiviteye sahip malzemelere olan ilgiyi ve ihtiyacı önemli ölçüde artırmıştır. Bakteriyel kontaminasyon, gıda, ilaç ve çevre gibi birçok alanda karşılaşılan en karmaşık sorunlardan biridir ve dünya genelinde milyonlarca insanın yaşamını etkileyen ciddi sonuçlar doğurabilir. Antibiyotiklerin uzun yıllardır kötüye kullanılması, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından en büyük sağlık tehditlerinden biri ve küresel bir halk sağlığı sorunu olarak değerlendirilmektedir. Bu nedenle, yeni antibakteriyel ajanların araştırılması ve geliştirilmesi zorunlu hale gelmiştir.

Antibakteriyel kumaşlar, mikroorganizmaları öldürebilen veya büyümelerini engelleyebilen fonksiyonel olarak aktif tekstillerdir. Bu tez kapsamında gerçekleştirilen deneylerin temel amacı, kullanım sırasında bakteriyel enfeksiyona yol açabilecek yüzey ve materyalleri önlemek amacıyla PET ve pamuk elyaflarına yüzey modifikasyonu işlemi uygulamaktır.

Bu bağlamda, MOF çeşitleri, aloe vera, kitosan ve fumarik asit ajanları kullanılarak ve grafen oksit indirgenmesi yapılarak antibakteriyel etkisi bilinen maddelerle yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu modifikasyonlar sayesinde bakteri büyümesi engellenerek güçlü bir bariyer oluşturulması amaçlanmıştır. Bazı MOF çeşitleri ve kitosan, aloe vera ve fumarik asit gibi antibakteriyel özelliklere sahip maddeler kullanılarak grafen oksit (GO) fonksiyonlanması hedeflenmektedir. MOF'lardan türetilen nanomalzemelerin, yapılarındaki keskin kenarlar, fiziksel temas, metal iyonları, ligandlar, oksidatif stres ve fototermal etki aracılığıyla antibiyotik direnç mekanizmalarını kırabildiği ve güçlü antibakteriyel etki gösterebildiği bilinmektedir.

ASTM E2149-13a standart test metoduna göre deneysel çalışmalarda, PET kumaş ve elyaf kullanılarak antibakteriyel aktivitelerini test etmek için numunelere

S.Aureus gram pozitif bakterileri ekilmiştir. Gözlemlenen numunelerde en yüksek etki 8. saatte elde edilmiştir. Yüzey modifikasyonu ile kaplanan elyafların antibakteriyel aktivite özelliği en yüksekten en düşüğe doğru sırasıyla KE/Cu-MOF@GO, PET/Cu-MOF@GO, KE/CS@GO, PET/CS@GO ve PET/AV@GO kompozit elyaflarıdır. Test sonuçlarına göre Cu-MOF@GO'nun PET ve pamuk elyaflara en güçlü antibakteriyel özelliği sağladığı saptanmıştır; en az etki gösteren ise AV@GO çözeltisi olmuştur. Bu sonuçlar, konunun daha derinlemesine araştırılması için bir temel oluşturmaktadır. Gelecekteki çalışmalarda, farklı MOF ve antibakteriyel ajan türleri kullanılarak özgün miktarlarda ve deneysel koşullarda sentezlenerek PET, pamuk ve diğer elyaflara yüzey modifikasyonu uygulanması ve antibakteriyel aktivitelerinin detaylı bir şekilde incelenmesi planlanmaktadır.

KAYNAKÇA

[1] Y. Chen, Y. Gao, Y. Chen, L. Liu, A. Mo, and Q. Peng, "Nanomaterials-based photothermal therapy and its potentials in antibacterial treatment," Journal of Controlled Release, vol. 328, pp. 251-262, 2020.

[2] T. Van Boeckel, J. Pires, R. Silvester, C. Zhao, J. Song, N. Criscuolo and R. Laxminarayan, "Global trends in antimicrobial resistance in animals in low- and middle-income countries," International Journal of Infectious Diseases, vol. 101, p. 19, 2020.

[3] V. L. Simpkin, M. J. Renwick, R. Kelly and E. Mossialos, "Incentivizing innovation in antibiotic drug discovery and development: progress, challenges and next steps," The Journal of antibiotics, vol. 70, no. 12, pp. 1087-1096, 2017.

[4] T. Vourc'h, J. Léopoldès and H. Peerhossaini, "Clustering of bacteria with heterogeneous motility," Physical Review E., vol. 101, no. 2, p. 022612, 2020.

[5] X. Qin, Z. Tu and H. Liu, "SBTAnalyzer: A data processing software package for single-bacterium tracking microscopy at material surfaces," SoftwareX, vol. 22, p. 101377, 2023.

[6] C. M. Rochman, C. Manzano, B. T. Hentschel, S. L. M. Simonich and E. Hoh, "Polystyrene plastic: a source and sink for polycyclic aromatic hydrocarbons in the marine environment," Environmental science & technology, vol. 47, no. 24, pp. 13976-13984, 2013.

[7] J. Chu, X. Hu, L. Kong, N. Wang, S. Zhang, M. He, et al., "Dynamic flow and pollution of antimony from polyethylene terephthalate (PET) fibers in China," Science of the Total Environment, vol. 771, p. 144643, 2021.

[8] C. Palacios-Mateo, Y. Van der Meer and G. Seide, "Analysis of the polyester clothing value chain to identify key intervention points for sustainability," Environmental Sciences Europe, vol. 33, no. 2, pp. 1-25, 2021.

[9] F. Ding, S. Zhang, X. Ren & T. S. Huang, "Development of PET Fabrics Containing N-halamine compounds with durable antibacterial property," Fibers and Polymers, vol. 23, pp. 413-422, 2022.

[10] S. S. Kim, J. Kim, T. S. Huang, H. S. Whang & J. Lee, "Antimicrobial polyethylene terephthalate (PET) treated with an aromatic N-halamine precursor, m-aramid," Journal of applied polymer science, vol. 114, no. 6, pp. 3835-3840, 2009.

[11] Z. Zhang, Z. Zhao, Z. Zheng, S. Liu, S. Mao, X. Li, et al., "Functionalization of polyethylene terephthalate fabrics using nitrogen plasma and silk

fibroin/chitosan microspheres," Applied Surface Science, vol. 495, p. 143481, 2019.

[12] W. Cheng, Y. Yu, W. Liu, X. Wang, M. Zhou, B. Xu, et al., "Self-assembly amino-quinone network coatings onto polyester fabric via single-sided spraying of natural polyphenols and polyethyleneimine for highly efficient moisture conducting and bacteriostatic properties," Applied Surface Science, vol. 606, p. 154913, 2022.

[13] J. Zhou, X. Fei, C. Li, S. Yu, Z. Hu, H. Xiang, et al., "Integrating Nano-Cu2O@ZrP into in situ polymerized polyethylene terephthalate (PET) fibers with enhanced mechanical properties and antibacterial activities," Polymers, vol. 11, no. 1, p. 113, 2019.

[14] Demiral A., "Antibakteriyel fonksiyonel poli(etilen tereftalat) liflerinin üretimi ve karakterizasyonu" Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2020.

[15] H. A. Karahan, A. Demir, E. Özdoğan, T. Öktem, & N. Seventekin, "Tekstil malzemelerinin yüzey modifikasyonlarında kullanılan bazı yöntemler," Tekstil ve Konfeksiyon, vol. 17, no. 4, pp. 248-255, 2007.

[16] X. Zheng, Y. Zhang, L. Zou, Y. Wang, X. Zhou, L. Yao, et al., "Robust ZIF-8/alginate fibers for the durable and highly effective antibacterial textiles," Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, vol. 193, p. 111127, 2020.

[17] M. Shen, F. Forghani, X. Kong, D. Liu, X. Ye, S. Chen & T. Ding, "Antibacterial applications of metal–organic frameworks and their composites," Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, vol. 19, no. 4, pp. 1397-1419, 2020.

[18] H. S. Rodríguez, J. P. Hinestroza, C. Ochoa-Puentes, C. A. Sierra & C. Y. Soto, "Antibacterial activity against Escherichia coli of Cu-BTC (MOF-199) metal-organic framework immobilized onto cellulosic fibers," Journal of Applied Polymer Science, vol. 131, no. 19, pp. 40815-40819, 2014.

[19] S. Hatamie, M. M. Ahadian, M. S. Zomorod, S. Torabi, A. Babaie, S. Hosseinzadeh, et al., "Antibacterial properties of nanoporous graphene oxide/cobalt metal organic framework," Materials Science and Engineering: C, vol. 104, p. 109862, 2019.

[20] C. Wang, X. Qian & X. An, "In situ green preparation and antibacterial activity of copper-based metal–organic frameworks/cellulose fibers (HKUST-1/CF) composite," Cellulose, vol. 22, pp. 3789-3797, 2015.

[21] M. D. Firouzjaei, A. A. Shamsabadi, M. Sharifian Gh, A. Rahimpour & M. Soroush, "A novel nanocomposite with superior antibacterial activity: a silver-based metal organic framework embellished with graphene oxide," Advanced Materials Interfaces, vol. 5, no. 11, p. 1701365, 2018.

[22] K. Singbumrung, K. Motina, P. Pisitsak, P. Chitichotpanya, S. Wongkasemjit & T. Inprasit, "Preparation of Cu-BTC/PVA fibers with antibacterial applications," Fibers and Polymers, vol. 19, pp. 1373-1378, 2018.

[23] R. Sacourbaravi, Z. Ansari-Asl, M. Kooti, V. Nobakht & E. Darabpour, "Fabrication of Ag NPs/Zn-MOF nanocomposites and their application as antibacterial agents," Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, vol. 30, pp. 4615-4621, 2020.

[24] H. E. Emam, O. M. Darwesh & R. M. Abdelhameed, "In-growth metal organic framework/synthetic hybrids as antimicrobial fabrics and its toxicity," Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, vol. 165, pp. 219-228, 2018.

[25] M. J. Lis, B. B. Caruzi, G. A. Gil, R. B. Samulewski, A. Bail, F. A. P. Scacchetti, et al., "In-situ direct synthesis of HKUST-1 in wool fabric for the improvement of antibacterial properties," Polymers, vol. 11, no. 4, p. 713, 2019.

[26] J. Hu, Y. Zhao, Y. Meng, J. Su & J. Han, "Long-lasting antimicrobial activity achieved through the synergy of graphene oxide and cuprous oxide coating on PET fabrics," Synthetic Metals, vol. 286, p. 117033, 2022.

[27] A. Allahbakhsh, Z. Jarrahi, G. Farzi & A. Shavandi, "Three-dimensional nanoporous Cu-BTC/graphene oxide nanocomposites with engineered antibacterial properties synthesized via a one-pot solvosonication process," Materials Chemistry and Physics, vol. 277, p. 125502, 2022.

[28] Y. Yang, Z. Guo, W. Huang, S. Zhang, J. Huang, H. Yang, et al., "Fabrication of multifunctional textiles with durable antibacterial property and efficient oil-water separation via in situ growth of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) on cotton fabric," Applied Surface Science, vol. 503, p. 144079, 2020.

[29] Y. Wu, Y. Bian, F. Yang, Y. Ding & K. Chen, "Preparation and properties of chitosan/graphene modified bamboo fiber fabrics," Polymers, vol. 11, no. 10, p. 1540, 2019.

[30] S. A. A. Najafabadi, A. Mohammadi & A. Z. Kharazi, "Polyurethane nanocomposite impregnated with chitosan-modified graphene oxide as a potential antibacterial wound dressing," Materials Science and Engineering: C, vol. 115, p. 110899, 2020.

[31] J. Liu, D. Wu, N. Zhu, Y. Wu & G. Li, "Antibacterial mechanisms and applications of metal-organic frameworks and their derived nanomaterials," Trends in Food Science & Technology, vol. 109, pp. 413-434, 2021.

[32] R. K. Alavijeh, S. Beheshti, K. Akhbari, & A. Morsali, "Investigation of reasons for metal–organic framework's antibacterial activities," Polyhedron, vol. 156, pp. 257-278, 2018.

[33] "Polyethylene Market: Global Industry Research, Size, Share, Growth, Trends, and Forecast, 2019–2024," MarketWatch, https://www.marketwatch.com/press-release/polyethylene-marketglobal-industry-research-size-share-growth-trends-and-forecast20192024-2019-04-04, 15 Nisan 2021.

[34] "Plastic Market Size, Growth&Trends Report, 2021-2028," Grand View Research. https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/global-plastics-market, 15 Eylül 2022.

[35] A. Sudakov, I. Chudyk, D. Sudakova, & L. Dziubyk, "Innovative technology for insulating the borehole absorbing horizons with thermoplastic materials," in Proceedings of the E3S Web of Conferences, vol. 123, p. 01033, EDP Sciences, 2019.

[36] C. Andreeßen & A. Steinbüchel, "Recent developments in non-biodegradable biopolymers: Precursors, production processes, and future perspectives," Applied microbiology and biotechnology, vol. 103, no. 1, pp. 143-157, 2019.

[37] C. B. Crawford & B. Quinn, "Physiochemical properties and degradation," in Microplastic pollutants, pp. 57-100, 2017.

[38] Ullmann's Polymer and Plastics: Product and Processes, Weinheim: Wiley-VCH, pp. 1454-1484, 2016.

[39] I. Yeşil, "Investigation of polyethylene terephthalate synthesis via solution polymerization technique," Yüksek Lisans Tezi, Boğaziçi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2019.

[40] M. Olam, "PET: Production, Properties and Applications," in M. C. Wythers (Ed.), Advances in Materials Science Research, New York, Nova Science Publishers, 2021, pp. 131-162.

[41] R. D. Maksimov, R. Merii Meri, M. Kalnin,& J. Zicans, "Mechanical properties of polyethylene and poly(ethylene terephthalate) blends," Mechanics of Composite Materials, vol. 39, pp. 189-196, 2003.

[42] R. Nisticò, "Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry," Polymer Testing, vol. 90, p. 106707, 2020.

[43] N. Köleoğlu, "Investigation of the effect of colour masterbatch addition on the physical, mechanical and thermal properties of recycled polyethylene terephthalate fibers," Yüksek Lisans Tezi, Gaziantep Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2021.

[44] L. N. Ji, "Study on preparation process and properties of polyethylene terephthalate (PET)," Applied Mechanics and Materials, vol. 312, pp. 406-410, 2013.

[45] L. Xing et al., "Effects of modified graphene oxide on thermal and crystallization properties of PET," Polymers, vol. 10, no. 6, pp. 613, 2018.

[46] Y. H. Wang, W. H. Wang, Z. Zhang, L. Xu, & P. Li, "Study of the glass transition temperature and the mechanical properties of PET/modified silica nanocomposite by molecular dynamics simulation," European Polymer Journal, vol. 75, pp. 36-45, 2016.

[47] H. Chen, M. Pyda, & P. Cebe, "Non-isothermal crystallization of PET/PLA blends," Thermochimica Acta, vol. 492, no. 1-2, pp. 61-66, 2009.

[48] M. Kilinc et al., "Flame retardancy and mechanical properties of PET-based composites containing phosphorus and boron-based additives," Journal of Applied Polymer Science, vol. 132, p. 42016, 2015.

[49] G. R. Lima, W. F. Monteiro, B. O. Toledo, R. A. Ligabue, & R. M. Santana, "Titanate Nanotubes Modified with Zinc and Its Application in Post-Consumer PET Depolymerization," in Macromolecular Symposia, vol. 383, no. 1, pp. 1800008, 2019.

[50] A. Stocco, V. La Carrubba, S. Piccarolo, & V. Brucato, "The solidification behavior of a PBT/PET blend over a wide range of cooling rate," Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, vol. 47, no. 8, pp. 799-810, 2009.

[51] ViscoelasticMaterials. https://polymerdatabase.com/polymerphysics/Modulus.html, 6 Eylül 2021.

[52] F. Awaja & D. Pavel, "Recycling of PET," European Polymer Journal, vol. 41, no. 7, pp. 1453-1477, 2005.

[53] V. Ryan, "Technology Student", "POLYETHYLENE TEREPHTHALATE, PET,PETE,(POLYESTER)", https://technologystudent.com/joints/pet1.html, 10 Kasım 2021.

[54] S. Kılınç, "Atık PET'den polimerik plastifiyan üretimi," Yüksk Lisans tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2003.

[55] E. Sarıoğlu & H. K. Kaynak, "PET bottle recycling for sustainable textiles," in Polyester-production, characterization and innovative applications, pp. 5-20, 2017.

[56] B. Demirel, A. Yaraş, & H. Elçiçek, "Crystallization behavior of PET materials," BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, vol. 13, no. 1, pp. 26-35, 2011.

[57] F. Pilati, M. Toselli, M. Messori, C. Manzoni, A. Turturro, & E. G. Gattiglia, "On specific factors affecting the crystallization of PET: the role of carboxyl terminal groups and residual catalysts on the crystallization rate," Polymer, vol. 38, no. 17, pp. 4469-4476, 1997.

[58] V. Sinha, M. R. Patel, & J. V. Patel, "PET waste management by chemical recycling: a review," Journal of Polymers and the Environment, vol. 18, no. 1, pp. 8-25, 2010.

[59] H. K. Webb, J. Arnott, R. J. Crawford, & E. P. Ivanova, "Plastic degradation and its environmental implications with special reference to poly(ethylene terephthalate)," Polymers, vol. 5, no. 1, pp. 1-18, 2012.

[60] P. N. Rao, G. K. Sabavath, & S. N. Paul, "Impact of MTA blend% in melt spinning process and polyester properties," SN Applied Sciences, vol. 3, pp. 1-11, 2021.

[61] A. M. Al-Sabagh, F. Z. Yehia, G. Eshaq, A. M. Rabie, & A. E. ElMetwally, "Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate," Egyptian Journal of Petroleum, vol. 25, no. 1, pp. 53-64, 2016.

[62] P. Gressier, D. De Smet, N. Behary, C. Campagne, and M. Vanneste, "Antibacterial polyester fabrics via diffusion process using active bio-based agents from essential oils," Industrial Crops and Products, vol. 136, pp. 11-20, 2019.

[63] J. Scheirs and T. E. Long, Eds., Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters, John Wiley & Sons, 2005.

[64] J. Moltó, R. Font, and J. A. Conesa, "Kinetic model of the decomposition of a PET fibre cloth in an inert and air environment," Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 79, no. 1-2, pp. 289-296, 2007.

[65] J. Militký, A. Aneja, and D. Křemenáková, "Future view on fibres," World Journal of Engineering, vol. 10, no. 5, pp. 411-418, 2013.

[66] J. Scheirs and T. E. Long, Eds., Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters, John Wiley & Sons, 2005.

[67] J. Militky, "The chemistry, manufacture and tensile behaviour of polyester fibers," in Handbook of Tensile Properties of Textile and Technical Fibres, Woodhead Publishing, 2009, pp. 223-314.

[68] İ. Başer, "Elyaf Bilgisi," 2. baskı. Marmara Üniversitesi, 2002.

[69] Y. Imura, R. M. C. Hogan, and M. Jaffe, "Dry spinning of synthetic polymer fibers," in Advances in Filament Yarn Spinning of Textiles and Polymers, Woodhead Publishing, 2014, pp. 187-202.

[70] A. D. Gün, B. Demircan, and A. Şevkan, "Mikroliflerin üretim yöntemleri, özellikleri ve kullanım alanları," Tekstil ve Mühendis, vol. 18, no. 83, pp. 38-46, 2011.

[71] S. Tate, S. Chiba, and K. Tani, "Melt viscosity reduction of poly (ethylene terephthalate) by solvent impregnation," Polymer, vol. 37, no. 19, pp. 4421-4424, 1996.

[72] B. Ozipek and H. Karakas, "Wet spinning of synthetic polymer fibers," in Advances in filament yarn spinning of textiles and polymers, Woodhead Publishing, 2014, pp. 174-186.

[73] Z. Gou and A. J. McHugh, "Dry Spinning of Polymer Fibers in Ternary Systems: Part I: Model Development and Predictions," International Polymer Processing, vol. 19, no. 3, pp. 244-253, 2004.

[74] S. Swar et al., "Biocompatible surface modification of poly (ethylene terephthalate) focused on pathogenic bacteria: Promising prospects in biomedical applications," Journal of Applied Polymer Science, vol. 134, no. 26, 2017.

[75] S. Chen et al., "Insight into multifunctional polyester fabrics finished by one-step eco-friendly strategy," Chemical Engineering Journal, vol. 358, pp. 634-642, 2019.

[76] T. Çaykara et al., "Exploring the potential of polyethylene terephthalate in the design of antibacterial surfaces," Medical Microbiology and Immunology, vol. 209, no. 3, pp. 363-372, 2020.

[77] B. Lepoittevin et al., "Hydrophilic PET surfaces by aminolysis and glycopolymer brushes chemistry," Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, vol. 54, no. 17, pp. 2689-2697, 2016.

[78] S. A. Ragland and A. K. Criss, "From bacterial killing to immune modulation: Recent insights into the functions of lysozyme," PLoS Pathogens, vol. 13, no. 9, pp. e1006512, 2017.

[79] X. Zhang, L. Wang, and E. Levänen, "Superhydrophobic surfaces for the reduction of bacterial adhesion," RSC Advances, vol. 3, no. 30, pp. 12003-12020, 2013.

[80] D. Quéré, "Rough ideas on wetting," Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, vol. 313, no. 1-2, pp. 32-46, 2002.

[81] F. Dundar Arisoy et al., "Bioinspired photocatalytic shark-skin surfaces with antibacterial and antifouling activity via nanoimprint lithography," ACS applied materials & interfaces, vol. 10, no. 23, pp. 20055-20063, 2018.

[82] L. Pérez-Álvarez et al., "Polysaccharide polyelectrolyte multilayer coating on poly (ethylene terephthalate)," Polymer International, vol. 65, no. 8, pp. 915-920, 2016.

[83] M. Möller and C. Popescu, "Sustainable Use of Biomass - Natural Fibers," in Polymer Science: A Comprehensive Reference, vol. 10, no. 16, pp. 267-280, Elsevier Publishing, 2012.

[84] "Tekstil Bilgi," Doğal Elyaf Nedir? https://tekstilbilgi.net/dogal-elyaf-nedir.html, 20.12.2023.

[85] "Online Textile Academy," Chemical Structure of Cotton Fibre. https://www.onlinetextileacademy.com/chemical-structure-of-cotton-fibre/, 20.12.2023.

[86] L. Chong, L. Na, C. Limei, G. Zhigang, and Z. Jian, "Research Progresses of Metal-organic Framework HKUST-1-Based Membranes in Gas Separations※," Acta Chimica Sinica, vol. 80, no. 3, p. 340, 2022.

[87] Z. Cui, T. Fan, L. Chen, R. Fang, C. Li, and Y. Li, "Encapsulation of ultrafine Pd nanoparticles within the shallow layers of UiO-67 for highly efficient hydrogenation reactions," Science China Chemistry, vol. 64, pp. 109-115, 2021.

[88] W. Zhao et al., "Antibacterial application and toxicity of metal–organic frameworks," Nanotoxicology, vol. 15, no. 3, pp. 311-330, 2021.

[89] S. Keskin and S. Kızılel, "Biomedical applications of metal organic frameworks," Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 50, no. 4, pp. 1799-1812, 2011.

[90] E. Baycan Engüllü, "Metal organik kafes yapı ve zeolitik imidazol kafes yapı nanokristallerinin sentezi ve polimer nanokompozitlerin hazırlanması," Yüksek Lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2017.

[91] M. A. Carreon ve S. R. Venna, "Metal-Organic Frameworks History and Structural Features," in Metal-Organic Framework Membranes for Molecular Gas Separations, J. Y. S. Lin (Ed.), cilt 6, ss. 1-26, World Scientific Publishing Europe Ltd., 2020.

[92] L. Jiao, J. Y. R. Seow, W. S. Skinner, Z. U. Wang, and H. L. Jiang, "Metal–organic frameworks: Structures and functional applications," Materials Today, vol. 27, pp. 43-68, 2019.

[93] B. Xiao et al., "High-capacity hydrogen and nitric oxide adsorption and storage in a metal−organic framework," Journal of the American Chemical Society, vol. 129, no. 5, pp. 1203-1209, 2007.

[94] P. Z. Moghadam et al., "Computer-aided discovery of a metal–organic framework with superior oxygen uptake," Nature communications, vol. 9, no. 1, p. 1378, 2018.

[95] C. Montoro et al., "Functionalisation of MOF open metal sites with pendant amines for CO 2 capture," Journal of Materials Chemistry, vol. 22, no. 20, pp. 10155-10158, 2012.

[96] H. Wang et al., "Renal-clearable porphyrinic metal–organic framework nanodots for enhanced photodynamic therapy," ACS nano, vol. 13, no. 8, pp. 9206-9217, 2019.

[97] X. Zhang et al., "The highly efficient elimination of intracellular bacteria via a metal organic framework (MOF)-based three-in-one delivery system," Nanoscale, vol. 11, no. 19, pp. 9468-9477, 2019.

[98] J. Zhuang, Y. Duan, Q. Zhang, W. Gao, S. Li, R. H. Fang, and L. Zhang, "Multimodal enzyme delivery and therapy enabled by cell membrane-coated metal–organic framework nanoparticles," Nano Lett., vol. 20, no. 5, pp. 4051-4058, 2020.

[99] A. Erden, "Metal organik kafes yapıların (MOF) yemeklik ham yağ saflaştırmada kullanımlarının araştırılması," Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2017.

[100] C. Lamiel, I. Hussain, H. Rabiee, O. R. Ogunsakin ve K. Zhang, "Metal-organic framework-derived transition metal chalcogenides (S, Se, and Te): Challenges, recent progress, and future directions in electrochemical energy storage and conversion systems," Coordination Chemistry Reviews, vol. 480, p. 215030, 2023.

[101] C. Dey, T. Kundu, B. P. Biswal, A. Mallick, and R. Banerjee, "Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function," Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials, vol. 70, no. 1, pp. 3-10, 2014.

[102] C. C. Wang and J. Y. Ying, "Sol-gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile titania nanocrystals," Chemistry of Materials, vol. 11, no. 11, pp. 3113-3120, 1999.

[103] N. Ahmed, X. L. Yang, A. A. Dubale, R. Shao, R. F. Guan, X. Meng, and M. H. Xie, "Zirconium based metal-organic framework in-situ assisted

hydrothermal pretreatment and enzymatic hydrolysis of Platanus X acerifolia exfoliating bark for bioethanol production," Bioresource Technology, vol. 280, pp. 213-221, 2019.

[104] Z. Ni and R. I. Masel, "Rapid production of metal−organic frameworks via microwave-assisted solvothermal synthesis," Journal of the American Chemical Society, vol. 128, no. 38, pp. 12394-12395, 2006.

[105] A. Lagashetty, V. Havanoor, S. Basavaraja, S. D. Balaji, and A. Venkataraman, "Microwave-assisted route for synthesis of nanosized metal oxides," Science and Technology of Advanced Materials, vol. 8, no. 6, p. 484, 2007.

[106] H. Bux, F. Liang, Y. Li, J. Cravillon, M. Wiebcke, and J. Caro, "Zeolitic imidazolate framework membrane with molecular sieving properties by microwave-assisted solvothermal synthesis," Journal of the American Chemical Society, vol. 131, no. 44, pp. 16000-16001, 2009.

[107] W. Liang and D. M. D'Alessandro, "Microwave-assisted solvothermal synthesis of zirconium oxide-based metal–organic frameworks," Chemical Communications, vol. 49, no. 35, pp. 3706-3708, 2013.

[108] N. Stock and S. Biswas, "Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites," Chemical Reviews, vol. 112, no. 2, pp. 933-969, 2012.

[109] W. J. Son, J. Kim, J. Kim, and W. S. Ahn, "Sonochemical synthesis of MOF-5," Chemical Communications, no. 47, pp. 6336-6338, 2008.

[110] A. Aslani and A. Morsali, "Sonochemical synthesis of nano-sized metal-organic lead (II) polymer: A precursor for the preparation of nano-structured lead (II) iodide and lead (II) oxide," Inorganic Chemical Acta, vol. 362, no. 14, pp. 5012-5016, 2009.

[111] A. Gupta, S. Mumtaz, C. H. Li, I. Hussain, and V. M. Rotello, "Combatting antibiotic-resistant bacteria using nanomaterials," Chemical Society Reviews, vol. 48, no. 2, pp. 415-427, 2019.

[112] Y. Wang, Y. Yang, Y. Shi, H. Song, and C. Yu, "Antibiotic-free antibacterial strategies enabled by nanomaterials: progress and perspectives," Advanced Materials, vol. 32, no. 18, p. 1904106, 2020.

[113] J. Liu, K. Chamakura, R. Perez-Ballestero, and S. Bashir, "Historical overview of the first two waves of bactericidal agents and development of the third wave of potent disinfectants," in Nanomaterials for Biomedicine, American Chemical Society, pp. 129-154, 2012.

[114] X. Zhao, M. Zheng, X. Gao, J. Zhang, E. Wang, and Z. Gao, "The application of MOFs-based materials for antibacterials adsorption," Coordination Chemistry Reviews, vol. 440, p. 213970, 2021.

[115] K. S. Ong, Y. L. Cheow, and S. M. Lee, "The role of reactive oxygen species in the antimicrobial activity of pyochelin," Journal of Advanced Research, vol. 8, no. 4, pp. 393-398, 2017.

[116] G. Wyszogrodzka, B. Marszałek, B. Gil, and P. Dorożyński, "Metal-organic frameworks: mechanisms of antibacterial action and potential applications," Drug Discovery Today, vol. 21, no. 6, pp. 1009-1018, 2016.

[117] M. Rahman, M. Kabir, S. Chen, and S. Wu, "Developments, applications, and challenges of metal-organic frameworks@ textile composites: a state-of-art review," European Polymer Journal, vol. 112, p. 112480, 2023.

[118] F. Li, X. Jiang, J. Zhao, and S. Zhang, "Graphene oxide: A promising nanomaterial for energy and environmental applications," Nano Energy, vol. 16, pp. 488-515, 2015.

[119] Hazerfen, Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit. https://www.hazerfen.com.tr/reduced-graphene-oxide-indirgenmis-grafen-oksit, 10.11.2023.

[120] F. Mindivan, "Grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (RGO) dolgulu PVC kompozitlerin mekanik özelliklerinin karşılaştırılması," Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, vol. 25, no. 1, pp. 43-48, 2019.

[121] C. Hu, T. Lu, F. Chen, and R. Zhang, "A brief review of graphene–metal oxide composites synthesis and applications in photocatalysis," Journal of the Chinese Advanced Materials Society, vol. 1, no. 1, pp. 21-39, 2013.

[122] J. Liu, L. Cui, and D. Losic, "Graphene and graphene oxide as new nanocarriers for drug delivery applications," Acta biomaterialia, vol. 9, no. 12, pp. 9243-9257, 2013.

[123] A. T. Dideikin and A. Y. Vul', "Graphene oxide and derivatives: the place in graphene family," Frontiers in Physics, vol. 6, p. 149, 2019.

[124] Ö. Alptoğa, "Graphene oxide fibers, production, characterization and utilization on the adsorption of sulfur dioxide," Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2017.

[125] J. Zhao et al., "Graphene oxide-based antibacterial cotton fabrics," Advanced Healthcare Materials, vol. 2, no. 9, pp. 1259-1266, 2013.

[126] E. M. C. Morales, M. A. Méndez-Rojas, L. M. Torres-Martínez, L. F. Garay-Rodríguez, I. López, I. E. Uflyand, and B. I. Kharisov, "Ultrafast synthesis of HKUST-1 nanoparticles by solvothermal method: Properties and possible applications," Polyhedron, vol. 210, no. 115517, 2021.

[127] M. Zou, M. Dong, and T. Zhao, "Advances in metal-organic frameworks MIL-101 (Cr)," International Journal of Molecular Sciences, vol. 23, no. 16, p. 9396, 2022.

[128] C. Güner, "Deposition of Cu-BTC on pulp and textile fibers for sensor application," İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, 2018.

[129] S. N. Nobar, "Cu-BTC synthesis, characterization and preparation for adsorption studies," Materials Chemistry and Physics, vol. 213, p. 343-351, 2018.

[130] S. Foorginezhad and M. M. Zerafat, "Fabrication of stable fluorine-free superhydrophobic fabrics for anti-adhesion and self-cleaning properties," Applied Surface Science, vol. 464, pp. 458-471, 2019.

[131] M. Zhang, J. Pang, W. Bao, W. Zhang, H. Gao, C. Wang, and J. Li, "Antimicrobial cotton textiles with robust superhydrophilicity via plasma for oily water separation," Applied Surface Science, vol. 419, pp. 16-23, 2017.

[132] M. Sadeghi-Kiakhani, E. Hashemi, and K. Gharanjig, "Treating wool fibers with chitosan-based nano-composites for enhancing the antimicrobial properties," Applied Nanoscience, vol. 10, pp. 1219-1229, 2020.

[133] A. V. Abramova, V. O. Abramov, V. M. Bayazitov, Y. Voitov, E. A. Straumal, S. A. Lermontov, and K. Günther, "A sol-gel method for applying nanosized antibacterial particles to the surface of textile materials in an ultrasonic field," Ultrasonics Sonochemistry, vol. 60, p. 104788, 2020.

[134] S. M. Gawish, H. Avci, A. M. Ramadan, S. Mosleh, R. Monticello, F. Breidt, and R. Kotek, "Properties of antibacterial polypropylene/nanometal composite fibers," Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, vol. 23, no. 1-4, pp. 43-61, 2012.

[135] T. A. Rickhoff, E. Sullivan, L. K. Werth, D. S. Kissel and J. J. Keleher, "A biomimetic cellulose-based composite material that incorporates the antimicrobial metal-organic framework HKUST-1," Journal of Applied Polymer Science, vol. 136, no. 3, p. 46978, 2019.

[136] Y. Ogawa, T. Kawamura, and S. Shimada, "Zinc and skin biology," Archives of Biochemistry and Biophysics, vol. 611, pp. 113-119, 2016.

[137] A. J. Howarth, Y. Liu, P. Li, Z. Li, T. C. Wang, J. T. Hupp, and O. K. Farha, "Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal–organic frameworks," Nature Reviews Materials, vol. 1, no. 3, pp. 1-15, 2016.

[138] W. Zhuang, D. Yuan, J. R. Li, Z. Luo, H. C. Zhou, S. Bashir, and J. Liu, "Highly potent bactericidal activity of porous metal-organic frameworks," Advanced Healthcare Materials, vol. 1, no. 2, pp. 225-238, 2012.

[139] H. L. Jiang, T. A. Makal, and H. C. Zhou, "Interpenetration control in metal–organic frameworks for functional applications," Coordination Chemistry Reviews, vol. 257, no. 15-16, pp. 2232-2249, 2013.

[140] H. Wu, T. Yildirim, and W. Zhou, "Exceptional mechanical stability of highly porous zirconium metal–organic framework UiO-66 and its important implications," The Journal of Physical Chemistry Letters, vol. 4, no. 6, pp. 925-930, 2013.

[141] Y. L. Peng, J. Liu, H. F. Zhang, D. Luo, and D. Li, "A size-matched POM@ MOF composite catalyst for highly efficient and recyclable ultra-deep oxidative fuel desulfurization," Inorganic Chemistry Frontiers, vol. 5, no. 7, pp. 1563-1569, 2018.

[142] A. H. Vahabi, F. Norouzi, E. Sheibani, and M. Rahimi-Nasrabadi, "Functionalized Zr-UiO-67 metal-organic frameworks: Structural

landscape and application," Coordination Chemistry Reviews, vol. 445, p. 214050, 2021.

[143] L. M. Yang, E. Ganz, S. Svelle, and M. Tilset, "Computational exploration of newly synthesized zirconium metal–organic frameworks UiO-66, -67, -68 and analogues," Journal of Materials Chemistry C, vol. 2, no. 34, pp. 7111-7125, 2014.

[144] S. Hermans, H. Mariën, C. Van Goethem, and I. F. Vankelecom, "Recent developments in thin film (nano) composite membranes for solvent resistant nanofiltration," Current Opinion in Chemical Engineering, vol. 8, pp. 45-54, 2015.

[145] İ. Tiyek, U. Dönmez, B. Yıldırım, M. H. Alma, M. S. Ersoy, Ş. Karataş, and M. Yazıcı, "Kimyasal yöntem ile indirgenmiş grafen oksit sentezi ve karakterizasyonu," Young, vol. 100000, no. 13000, pp. 0-56, 2016.

[146] F. N. Azad, M. Ghaedi, K. Dashtian, S. Hajati, and V. Pezeshkpour, "Ultrasonically assisted hydrothermal synthesis of activated carbon–HKUST-1-MOF hybrid for efficient simultaneous ultrasound-assisted removal of ternary organic dyes and antibacterial investigation: Taguchi optimization," Ultrasonics Sonochemistry, vol. 31, pp. 383-393, 2016.

[147] G. Majano and J. Pérez-Ramírez, "Scalable room-temperature conversion of copper (II) hydroxide into HKUST-1 (Cu3(BTC)2)," Advanced Materials, vol. 25, no. 7, pp. 1052-1057, 2013.

[148] H. Sanaeepur, R. Ahmadi, A. E. Amooghin, and D. Ghanbari, "A novel ternary mixed matrix membrane containing glycerol-modified poly (ether-block-amide) (Pebax 1657)/copper nanoparticles for CO2 separation," Journal of Membrane Science, vol. 573, pp. 234-246, 2019.

[149] M. J. C. Ordonez, K. J. Balkus Jr, J. P. Ferraris, and I. H. Musselman, "Molecular sieving realized with ZIF-8/Matrimid® mixed-matrix membranes," Journal of Membrane Science, vol. 361, no. 1-2, pp. 28-37, 2010.

[150] Hanhong Scientific, FTIR Spectrum of Terephthalic acid, http://www.hanhonggroup.com/ir/ir_en/B35442.html, 15 Ocak 2024.

[151] Y. Du, R. Z. Chen, J. F. Yao, and H. T. Wang, "Facile fabrication of porous ZnO by thermal treatment of zeolitic imidazolate framework-8 and its photocatalytic activity," Journal of Alloys and Compounds, vol. 551, pp. 125-130, 2013.

[152] Y. Wang, Y. Li, Z. Zhou, X. Zu, and Y. Deng, "Evolution of the zinc compound nanostructures in zinc acetate single-source solution," Journal of Nanoparticle Research, vol. 13, pp. 5193-5202, 2011.

[153] J. Ren, N. M. Musyoka, H. W. Langmi, B. C. North, M. Mathe, X. Kang, and S. Liao, "Hydrogen storage in Zr-fumarate MOF," International Journal of Hydrogen Energy, vol. 40, no. 33, pp. 10542-10546, 2015.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Yenidogan, B., Deniz, S., “Antibacterial Surface Properties Of Polyester Fibers With Cu-Based MOF”, 7th International Conference on New Trends in Chemistry September 25-26, 2021 (Sözlü Sunum).