MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AKRİLLENMİŞ SELÜLOZ ASETAT BÜTİRATTAN AKRİLİK ESASLI ANTİMİKROBİYAL NANOFİBER MEMBRANLARIN GELİŞTİRİLMESİ

FADİME ÇAKMAK KAYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Fen Bilimleri Enstitüsü
Polimer Bilimi ve Teknolojisi

DANIŞMAN
Prof. Dr. M. VezirKAHRAMAN

EŞ-DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Hatice BİRTANE

İSTANBUL, 2024

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AKRİLLENMİŞ SELÜLOZ ASETAT BÜTİRATTAN AKRİLİK ESASLI ANTİMİKROBİYAL NANOFİBER MEMBRANLARIN GELİŞTİRİLMESİ

FADİME ÇAKMAK KAYA
(526620016)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Fen Bilimleri Enstitüsü
Polimer Bilimi ve Teknolojisi

DANIŞMAN
Prof. Dr. M. VezirKAHRAMAN

EŞ-DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Hatice BİRTANE

İSTANBUL, 2024

TEŞEKKÜR

Bu süreçte, bilgi birikiminden yararlandığım, deneysel adımların yönlendirilmesi ve sonuçların değerlendirilmesi sırasında önemli katkılarından dolayı tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN'a teşekkür ederim. Deney aşamasında, uygulamalarda yardımcı olan ve her türlü konuda sorularıma cevap veren, beni yönlendiren, yakından ilgilenen ikinci tez danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Hatice BİRTANE'ye de özellikle teşekkür etmek isterim.

Ayrıca, tez ile ilgili ihtiyaç duyduğum malzemeleri temin eden, finansal destek sağlayan, laboratuvarını, makinelerini, kimyasallarını kullandığım, her anlamda maddi ve manevi desteğini esirgemeyen İnovenso Teknoloji firmasına da gönülden teşekkürü borç bilirim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca tecrübesini benden esirgemeyen, tez çalışmalarım sırasında hem öğretici hem de sevecen tavırlarıyla olabilecek en uygun çalışma ortamını sağlayan ve akademik hayatta olduğu kadar gerçek hayatta da tüm desteğini arkamda hissettiğim halihazırda doktorasına da devam eden kıymetli İnovenso Teknoloji AR-GE Uzmanı Bahar SAAT'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim öncesinde ve sırasında bana fikir ve öneri ile her zaman destek olan meslektaşım Sunay KESKİN'e tüm kalbimle teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca beni maddi ve manevi olarak destekleyen, tüm başarılarımın en büyük pay sahibi olan aileme, özellikle kardeşim Salih ÇAKMAK'a ve bu süreçteki tüm desteğinden ötürü bana olan inancıyla daima güçlü kalmamı sağlayan eşim Okan KAYA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu günlere gelmemi sağlayan, isimlerini tek tek burada sayamayacağım kadar çok, ilköğretimden üniversiteye kadar birbirinden değerli tüm hocalarıma, arkadaşlarıma ve yakınlarıma; sonsuz şükran duygularımla sevgi ve saygılarımı sunar, herkese tek tek teşekkür ederim.

Şubat, 2024 **Fadime ÇAKMAK KAYA**

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ÖZET iii
ABSTRACT iv
SEMBOLLER v
KISALTMALAR vi
ŞEKİLLER viii
TABLOLAR xi
BÖLÜM 1 GİRİŞ VE AMAÇ 1
1.1. GİRİŞ 1
1.2. AMAÇ 1
BÖLÜM 2 GENEL BİLGİLER 2
2.1. NANOFİBERLER 5
2.2. ANTİMİKROBİYALLİK 10
2.3. KAYNAK ARAŞTIRMASI 10
BÖLÜM 3 MATERYAL VE YÖNTEM 14
3.1. Denemelerde Kullanılan Cihazlar 16
3.2. Denemelerde Kullanılan Test Yöntemleri 19
3.3. Deneysel Çalışmalar 20
BÖLÜM 4 BULGULAR VE TARTIŞMA 35
4.1. SEM Analizi 35
4.2.NMR Analizi 43
4.3. FTIR Analizi 45
4.4. Antimikrobiyal Özellikleri 49
BÖLÜM 5 SONUÇ ve DEĞERLENDİRME 51
KAYNAKLAR 52
EKLER 55

ÖZET

AKRİLLENMİŞ SELÜLOZ ASETAT BÜTİRATTAN AKRİLİK ESASLI ANTİMİKROBİYAL NANOFİBER MEMBRANLARIN GELİŞTİRİLMESİ

En son yaşanan Covid-19 pandemisi ile önemi daha da artan antimikrobiyal nanofiber membranlar üzerine yönelinen bu çalışmada; UV lamba ile elektroçekim üretim yöntemi kullanılarak akrillenmiş selüloz asetat bütirattan antimikrobiyal nanofiber membranlar elde edilmesi hedeflenmiştir. Elde edilen membranların özellikleri SEM, FTIR, NMR gibi çeşitli yöntemler ile test edilip incelenerek güncel membranlar ile karşılaştırılması planlanmıştır.

Bu çalışmanın amacı, akrillenmiş selüloz asetat bütirattan UV lamba ile elektroçekim üretim yöntemi kullanılarak antimikrobiyal özellikte nanofiber membran geliştirilmesidir. Akrillenmiş selüloz asetat bütirat nanofiber membran, UV lamba eşliğinde elektroçekim yöntemi ile üretilmiş olup, antimikrobiyal özelliği; çözünmüş 1-bromodekan ile 2-(dimetilamino)etil metakrilat iyonik çözeltisinden elde edilen akrillenmiş kuarterner amonyum tuzu ile sağlanmıştır. Antimikrobiyallik kazandıracak akrillenmiş kuarterner amonyum tuzu ile UV lamba eşliğinde elektroçekim yöntemi kullanılarak akrillenmiş selüloz asetat bütirat nanofiber membran oluşturulması ile ilgili bilginin geliştirilmesi, uygulamadaki sorunların çözümlenmesi ve üretim parametreleri ile antimikrobiyal özelliğin optimizasyonu bu çalışmanın genel hedefidir.

Ultraviyole ışıkla kürleme teknolojisinin avantajları ve sürekli artan kullanım alanlarıyla önemi her geçen gün artmaktadır. Dolayısıyla ultraviyole ışıkla kürlenen malzemelerin de önemi artmakta ve yeni malzemeler üzerine yapılan çalışmalar hız kazanmaktadır. Bu sebeple yürütülen bu çalışmanın ileride bu konularda yapılacak çalışmalara ışık tutabileceği ve destek olabileceği düşünülmektedir. Sistemin etkin bir şekilde elektroçekim sonrası tekniklere gerek duyulmadan uygulanabileceği ve elektroçekim işleminin UV lambası ile kullanılabilirliği literatürdeki benzer sistem kullanan az sayıda çalışmayı destekler şekildedir.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF ACRYLIC BASED ANTIMICROBIAL NANOFIBER MEMBRANES FROM ACRYLIZED CELLULOSE ACETATE BUTYRATE

This study focused on antimicrobial nanofiber membranes, whose importance has increased with the latest Covid-19 pandemic; It is aimed to obtain antimicrobial nanofiber membranes from acrylated cellulose acetate butyrate using the electrospinning production method with a UV lamp. It is planned to compare the properties of the obtained membranes with the current membranes used in the industry by testing and examining them with various methods such as SEM, FTIR and NMR.

This study aims to develop an antimicrobial nanofiber membrane from acrylated cellulose acetate butyrate by electrospinning production method with a UV lamp. Acrylated cellulose acetate butyrate nanofiber membrane was produced by electrospinning method with UV lamp, and its antimicrobial property was provided by acrylated quaternary ammonium salt obtained from dissolved 1-bromodecane and 2-(dimethylamino)ethylmethacrylate ionic solution. The general goal of this study is to develop knowledge about the creation of acrylated cellulose acetate butyrate nanofiber membrane with UV lamp and electrospinning method with acrylated quaternary ammonium salt that will provide antimicrobiality, to solve the problems in practice and to optimize the production parameters and antimicrobial properties.

The importance of ultraviolet light curing technology is increasing day by day with its significant advantages and ever-increasing areas of use. Therefore, the importance of materials coated by ultraviolet light is increasing and studies on new materials are gaining momentum. For this reason, it is thought that this study may shed light and support future studies on these issues. The fact that the system can be applied effectively without the need for post-electrospinning techniques and that the electrospinning process can be used with a UV lamp supports the few studies in the literature that use similar systems.

SEMBOLLER

°C **:** Derece Santigrat

% : Yüzde

µ : Mikro (Milyonda bir)

rpm : Dakikadaki devir sayısı

nm : Nanometre

mm : Milimetre

Watt : Akım (Amper) x Gerilim (Volt)

G : Gauge

cm : Santimetre

kV : KiloVolt

mL/h : Mililitre/Saat

g : Gram

ppm : mg çözünen / litre çözelti

cm^{-1} : Santimetre ters

KISALTMALAR

UV : Ultraviyole

CAB : Selüloz Asetat Bütirat

A-CAB : Akrilleştirilmiş Selüloz Asetat Bütirat

ark : Arkadaşları

Ag : Gümüş

PVA : Polivinil Alkol

Ag+ : Pozitif yüklü gümüş iyonları

$AgNO_3$: Gümüş Nitrat

CA : Selüloz Asetat

CAP : Selüloz Asetat Propiyonat

CMCAB : Karboksimetil Selüloz Asetat Bütirat

NSF : Ulusal Bilim Vakfı

QAS : Kuarterner Amonyum Tuzları

C_3H_6O : Aseton

C_2H_6O : Etanol

C : Karbon

H : Hidrojen

O : Oksijen

DMAEMA : 2-(Dimetilamino)etil metakrilat

DBTDL : Dibütil kalay dilaurat

DMF : Dimetilformamid

MEK : Metil Etil Keton

TPU : Termoplastik Poliüretan

LiCl : Lityum Klorür

SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

NMR : Nükleer Manyetik Rezonans

FTIR : Fourier Dönüşümlü Spektrofotometre

IR : Kızılötesi Işınlar

v.s. : Vesaire

F : Formülasyon

D : Deneme

DMSO : Dimetil sülfoksit

DMSO-d6 : Döteryumlanmış DMSO formu

CH_3 : Metil Grubu

CH_2 : Metilen

YTÜ : Yıldız Teknik Üniversitesi

N^+ : Pozitif Nitrojen iyonları

E. coli *: Escherichia coli*

S. aureus *: Staphylococcus aureus*

ŞEKİLLER

SAYFA

Şekil 2.1. Biyopolimer Sınıfları [3;4]……..……...……...……...2

Şekil 2.2. Selüloz (sellobiyoz birimi) [4;6]……...…...……4

Şekil 2.3. Nanofiberlerin Kullanıldığı Alanlar [14]…….……..……..5

Şekil 2.4. Elektromanyetik Spektrum [14]…….……..……9

Şekil 2.5. 2010-2019 yılları arasında nanofiber üretimi, elektroçekim yöntemiyle nanofiber üretimi ve atık su arıtma amacıyla elektro çekilmiş nanofiberlerle ilgili yapılan ve Web of Science tarafından taranan bilimsel makalelerin istatistiği [1]……...…11

Şekil 2.6-a. 2010-2020 yılları arasında elektroçekim yöntemiyle üretilen membranlar konusunda Web of Science'da taranan yayınlar [1]…….11

Şekil 2.6-b. 2010-2020 yılları arasında elektroçekim yöntemiyle üretilen membranlar konusunda Web of Science'da taranan atıflar [1]……...…….……..…..……..11

Şekil 3.1. Shimadzu marka ATX224 model Analitik Terazi …….……..…….……16

Şekil 3.2. Heidolph MR 3001 K Standard marka Manyetik Karıştırıcı….……....……16

Şekil 3.3. Wiggens WH 220 Manyetik Karıştırıcı…….…….…..…….….17

Şekil 3.4. Osram Ultrawit 300 UV Lamba …….…..…….17

Şekil 3.5. İnovenso Marka Starter Kit Model Elektrospining Makinesi…….……...18

Şekil 3.6. SEMoscope Marka IEM 11 Model SEM Cihazı…….…...……...19

Şekil 3.7. Deneysel Çalışmaların Aşamaları…….…….....21

Şekil 3.8. Akrillenmiş CAB (A-CAB) Yapısı…..…..…….…….……..22

Şekil 3.9. Akrillenmiş CAB (A-CAB) Düzeneği…….…….…….23

Şekil 3.10. Akrillenmiş kuarterner amonyum tuzunun yapısı ……....……...….....24

Şekil 3.11. Akrillenmiş kuarterner amonyum tuzunun düzeneği …….……...…..24

Şekil 3.12. Ağırlıkça %8'lik PVA Çözeltisi……..…….25

Şekil 3.13. Ağırlıkça %13'lük TPU Çözeltisi……26

Şekil 3.14. Elektroçekim Düzeneği……26

Şekil 3.15. Elektroçek,m Ortamı …….……..27

Şekil 3.16. Siyah, ışık geçirmez bant ile kaplanmış malzemeler ……...……..…….28

Şekil 3.17. Kuru hava kompresörü ile desteklenen elektroçekim düzeneği……..….....…..28

Şekil 3.18. Ağırlıkça %50 PVA + %50 A-CAB Bileşimi……..…….…….……..30

Şekil 3.19. Ağırlıkça %90 PVA + %10 A-CAB Bileşimi……..…….…….……..30

Şekil 3.20. F9 ve F10 formülasyonunlarına ait denemelerden toplanan fiberler……..…….34

Şekil 3.21. F11 ve F12 formülasyonlarına ait denemelerden toplanan fiberler…….……34

Şekil 4.1. F2 çözeltisi mikrofiber membranın SEM görüntüsü…….……...……..35

Şekil 4.2. F4 solüsyonuna ait membranın SEM görüntüsü…….……..…….36

Şekil 4.3. F16 formülasyonuna ait membranın SEM görüntüleri……..….……...37

Şekil 4.4. F9 formülasyonuna ait membranın SEM görüntüleri…….…...……37

Şekil 4.5. F10 formülasyonuna ait membranın SEM görüntüleri……..……38

Şekil 4.6. F11 formülasyonuna ait membranın SEM görüntüleri……...…….……..39

Şekil 4.7. F12 formülasyonuna ait membranın SEM görüntüleri……...……...39

Şekil 4.8. F13 formülasyonuna ait membranın SEM görüntüleri……...……...40

Şekil 4.9. F14 formülasyonuna ait membranın SEM görüntüleri…….....……40

Şekil 4.10. F15 formülasyonuna ait membranın SEM görüntüleri……..……..41

Şekil 4.11. F9 ve F10 formülasyonlarına ait liflerin çap ölçümleri……..…….42

Şekil 4.12. F11 ve F12 formülasyonlarına ait liflerin çap ölçümleri…….…….42

Şekil 4.13. F13 ve F14 formülasyonlarına ait liflerin çap ölçümleri……..42

Şekil 4.14. F15 ve F16 formülasyonlarına ait liflerin çap ölçümleri…….……...……..43

Şekil 4.15-a. NMR Analizi……...……..……..……..44

Şekil 4.15-b. NMR analizinin detaylı gösterimi……..……..……..……..44

Şekil 4.16. A-CAB'ın FTIR Spektrumu……..…….……...…..…..45

Şekil 4.17. a) DMAEMA, **b)** Kuarterner amonyum tuzunun FTIR spektrumları…..……..…..….46

Şekil 4.18. a) F0, **b)** F1 formülasyonlarının FTIR spektrumları……..…….……..…47

Şekil 4.19. F9 ve F10 formülasyonlarına ait mebranların FTIR spektrumları…….....…….….47

Şekil 4.20. F11 ve F12 formülasyonlarına ait mebranların FTIR spektrumları……..…….……..48

Şekil 4.21. F13 ve F14 formülasyonlarına ait mebranların FTIR spektrumları……..…48

Şekil 4.22. F15 ve F16 formülasyonlarına ait mebranların FTIR spektrumları….……...…49

TABLOLAR

SAYFA

Tablo 2.1. Elektroçekimle üretilen fiberlerin morfolojisini etkileyen parametreler [3;4]…..…….7

Tablo 2.2. Nanofiber Üretme Yöntemleri [1]……...…..…7

Tablo 2.3. Bazı nanofiber üretim yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları [3;4]……...……....8

Tablo 3.1. Bu çalışmada kullanılan cihazlar, kimyasal maddeler ve laboratuvar ekipmanları..…14

Tablo 3.2 Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve amaçları……...……...15

Tablo 3.3. Çözeltiler ve elde edilen değerler……..……...29

Tablo 3.4. F2 çözeltisi ile yapılan denemeler ve elde edilen değerler……..…….32

Tablo 3.5. F11 çözeltisi ile yapılan denemeler ve elde edilen değerler…….……....33

Tablo 4.1. Hazırlanan fiberlerin *E. coli ve S. aureus'a* karşı antimikrobiyal aktiviteleri……..50

BÖLÜM 1 GİRİŞ VE AMAÇ

1.1. GİRİŞ

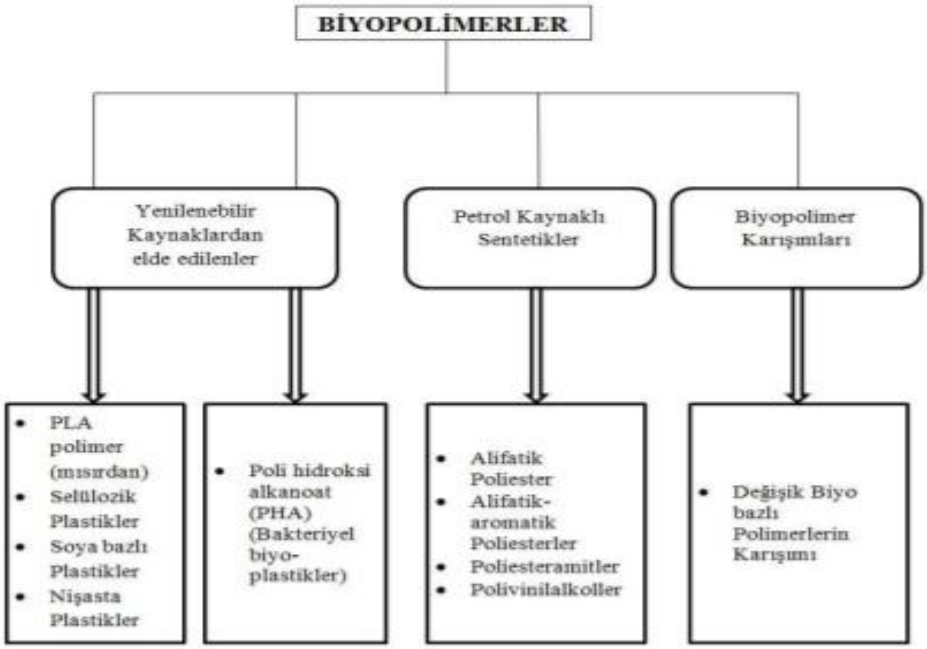
Bu çalışmada; antimikrobiyal nanofiber membranlar, biyopolimerlerden selüloz asetat bütirat (CAB) polimerinden ultraviyole (UV) lamba ile elektroçekim üretim yöntemi kullanılarak oluşturulmuştur.

1.2. AMAÇ

Bu tezin amacı, antimikrobiyal özellikte akrillenmiş (A-CAB) nanofiber membran geliştirilmesidir. A-CAB nanofiber membran, UV lamba eşliğinde elektroçekim yöntemi ile üretilmiş olup, antimikrobiyal özelliğin çözünmüş 1-bromodekan ile 2-(dimetilamino)etil metakrilat (DMAEMA) iyonik çözeltisinden elde edilen akrillenmiş kuarterner amonyum tuzu ile sağlanması planlanmaktadır. Antimikrobiyallik kazandıracak akrillenmiş kuarterner amonyum tuzu ile UV lamba eşliğinde elektroçekim yöntemi kullanılarak akrillenmiş CAB nanofiber membran oluşturma ile ilgili bilginin geliştirilmesi, uygulamadaki sorunların çözümlenmesi ve üretim parametreleri ile antimikrobiyal özelliğin optimizasyonu bu çalışmanın genel hedefidir.

BÖLÜM 2 GENEL BİLGİLER

Biyopolimerler; kabuklu canlılar, mantarlar ve odun gibi doğal malzemelerin doğrudan kendilerinden, canlı yapıların metabolizmalarının ara ya da ana ürünlerinin yapay olarak polimerizasyonundan veya canlı organizmaların direkt polimerize olarak istihsali neticesinde erişilebilen çok önemli bir polimer sınıfıdır. Bu sınıflandırma ile ilgili detaylı liste aşağıdaki Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Biyopolimerlerden üretilen nanofiber yüzeyler; hava filtrasyonunda, koruyucu giysilerde, zirai ilaçlamada ara malzeme olarak nanokompozitlerde kullanılmaktadır. [2;4]



Şekil 2.1. Biyopolimer Sınıfları [3;4]

Biyopolimerler, gösterdikleri yüksek biyouyumluluk, biyoçözünürlük ve düşük toksisite ile gitgide daha fazla ilgi çekmekte ve araştırmalara konu olmaktadır. [4]

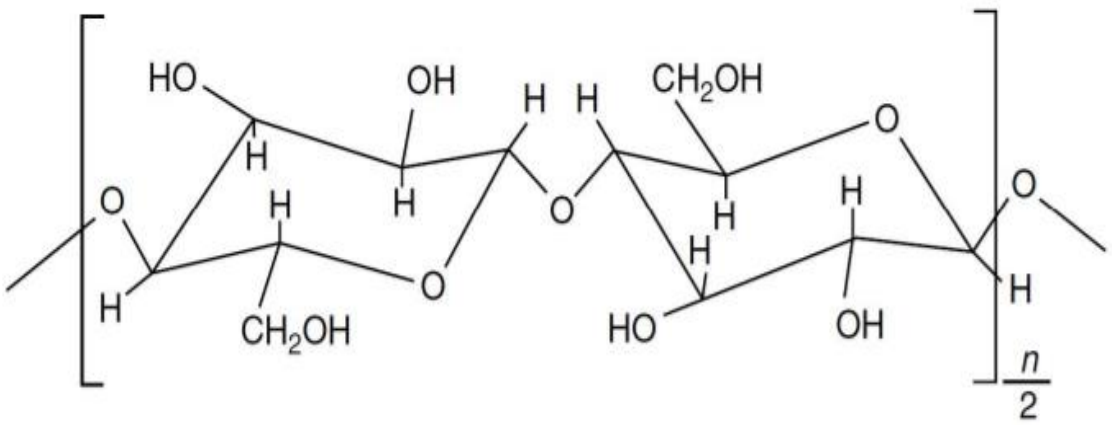
Yapay polimerlerin başarılı olamadığı durumlarda hem hücrelerarası maddeye olan benzerliği hem de mekanik gereklilikleri yerine getirebilmesiyle, biyopolimerler çok önemli bir yer teşkil etmektedir. [5]

Biyopolimerler arasında en çok bulunan ve eldesi kolay olan polisakkarit; selülozdur. Selülozun esterifikasyon reaksiyonu ilk olarak 1865'te Paul Schützenberger tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonucunda oluşan selüloz triasetatın kısmi hidrolizi ise 1905'te Miles tarafından alınan patent ile dünyaya duyurulmuştur. Aynı yıl, Camille ve Henry Dreyfus kardeşler ise bu sistemi ticari hale getirmişlerdir. [4]

Selüloz, yeryüzündeki canlı organizmalar tarafından üretilen, en önemli ve dünyanın en yaygın organik maddesidir ve yılda yaklaşık 180 milyar ton üretilmektedir. En ilkel bitkilerden yüksek fonksiyonlu ağaçlara, hatta bazı hayvansal kaynaklarda dahi selüloz bulunmaktadır. [27]

Selüloz, biyouyumlu malzemelere olan ilginin artmasıyla neredeyse tükenmez hammadde kaynağı olarak kabul edilmektedir. Sadece, erimediğinden ötürü, çözülerek işlenmelidir. Selülozun çözünebildiği çözücüler tamamen uçucu değildir ve çözücünün sonradan uçurulmasına gerek duyulur. [27]

Selüloz, mer yapısı olarak anhidroglikoz birimi ya da ß-DGlikopiranoz kabul edilir. Tekrar eden yapı, iki tane anhidroglikoz biriminin yanyana olup bunlardan birinin x-eksenine göre uyumlu olan hali (sellobiyoz) olsa da kimyasal olarak ikisi de özdeş olduğundan yalnızca bir tane ßD-Glikopiranoz tekrarlanan birim olarak kabul edilir. [8] Aşağıdaki Şekil 2.2'de bu yapı gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Selüloz (sellobiyoz birimi) [4;6]

Selülozun işlenmiş şekle getirilmesi, birçok farklı kimyasal karışımın tepkimesi ile gerçekleşmektedir. Selülozun değişimi, kullanılacağı yere göre gerekli özelliklere sahip bir halde, farklı birçok fonksiyonel grubun eklenmesi ile mümkündür. Selülozun yapısındaki hidroksil grupları birçok modifikasyon işlemine imkan vermektedir. Oluşturulan bu modifikasyonlar pek çok alanda (gıda, tekstil, çeşitli kaplamalar vb.) kullanım şansına sahiptir. Örneğin; selüloz asetat (CA), selüloz asetat propiyonat (CAP), karboksimetil selüloz asetat bütirat (CMCAB), ve selüloz asetat bütirat (CAB) verilebilir. CA'ın dayanım ve alev alma mukavemeti gibi iyi özelliklerinin yanında, düşük su dayanımı ve çoğu solventte çözünürlüğünün az olması kullanımını kısıtlamaktadır. Bu yüzden CA'ın katkılanması ile birçok farklı selüloz türevi (CMCAB, CAB vb.) geliştirilmiştir. [9]

Selüloz türevleri arasında çizilmeye karşı yüksek dayanım, gıda sektöründe kullanıma uygunluk ve ekonomik olması sebebi ile CAB'ın ayrı bir önemi bulunmaktadır. [9]

Selüloz asetat bütirat; katı, granül veya toz şeklinde, organik ve yapay bir bileşiktir. Doğal bir homopolisakkarit olan selülozdan üretilir. Selüloz esterleri etanoik ve bütirik asit ile reaksiyona sokularak oluşturulduğundan düşük nem absorpsiyon ve yüksek darbe mukavemetine sahiptir. Termoplastikler ailesinden değiştirilmiş bir natürel ürün olarak fotoğraf film yüzeyi, cam aksesuarlar için çerçeve gibi çok çeşitli sektörlerde kullanılmaktadır. [9]

2.1. NANOFİBERLER

Nanofiberler, genellikle tekstil endüstrisi tarafından daha çok çapı bir mikrondan kısa lifler olarak kabul edilir. Ulusal Bilim Vakfına (NSF) göre ise 100 nanometreden (nm) daha küçük lifler olarak tanımlanmaktadır. Nanofiberler, standart lif yapısına kıyasla daha küçük çaplı, kontrol edilebilir gözenekli yapılı ve yüksek yüzey/hacim oranıyla hafiftirler. Tıbbi ürünlerden transistörlere, havacılık, ilaç dağıtım sistemleri, kondansatörler, güç depolama, bilgi teknolojisi, pil ayırıcılar ve yakıt hücreleri için teknolojik uygulamalara sahip sanayiye kadar geniş bir uygulama yelpazesi için onları avantajlı kılan özel niteliklere sahiplerdir. [22] Aşağıdaki Şekil 2.3'te nanofiberlerin kullanıldığı alanlar gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Nanofiberlerin Kullanıldığı Alanlar [14]

Membranlar; düşük güç ile işlenebilir olması, standart oda koşullarında çalışmaların ilerletilebilir olması ve yapılan yatırım giderleri hesaplarının diğer ayırma yöntemleri ile yarışabilir olmasından dolayı tercih edilebilmektedir. [15]

Günümüzde membranların yapımında yaygın olarak polimerler kullanılmaktadır. Polimerlerden üretilen membranların özellikleri amaca yönelik olarak rahatlıkla geliştirilebilir. [16] Polimerler ile membran üretiminde ise en çok elektroçekim yöntemi kullanılmaktadır.

Nanofiber üretim yöntemleri arasında elektroçekim, çekme, eritme, ıslak eğirme, faz ayrımı, kendiliğinden montaj, iki bileşenli ekstrüzyon ve kuvvet eğirme bulunmaktadır. [11] Ancak elektroçekim yöntemi, mikrometreden nanometrelere kadar geniş bir yelpazede nanofiber üretebilen çok yönlü ve basit bir işlem, düşük maliyet ve yüksek mukavemet sağlaması ile nanofiber üretiminde en popüler ve yaygın yöntem olarak kullanılmaktadır. Klasik bir elektroçekim işleminde, elektrostatik kuvvetler; lifleri, polimer çözeltisinden çeker veya bir iğneden eritir. En sık olarak dönen bir mandrel, paralel hizalanmış lifleri toplamak için bir toplama cihazı olarak kullanılır. [12]

Elektroçekim işlemi; nanofiber elde etmek için en çok kullanılan oldukça verimli bir tekniktir. Kolay ve ucuzdur. Bir solüsyona kontrollü elektrik alan uygulanması temeline dayanmaktadır. Solüsyon, kuvvetli bir elektrik alana maruz kaldığında molekülleri artı ve eksi yük ile yüklenir ve tıpkı mıknatısın zıt kutupları gibi moleküller birbirini itmeye çalışır. Bu itme kuvveti belirli bir seviyeden sonra solüsyonun uzayarak ip gibi incelmesine sebep olur. Kuruyan solüsyon kesintisiz ipliksi lifler halinde birikir. Birçok üstün işleve sahip olan bu nanofiberler filtrasyon, fonksiyonel tekstil, enerji, sensör, katalizör, biyomühendislik sistemleri gibi birçok farklı alanda kullanılabilmektedir. [28]

Elektroçekim yöntemi; nano veya mikro boyutlu lif üretebilmek için diğer yöntemlere göre çok daha yüksek başarı göstermiş, sıradışı ve en umut verici yöntemdir. Bir şırınganın içine yerleştirilmiş olan bir sıvının, bir güç kaynağı yardımıyla yüksek elektrik alana maruz kalması, oluşan elektriksel kuvvetin, söz konusu sıvının yüzey gerilimini yenmesi ve bir jet oluşturarak (Taylor jeti) toplayıcı plakanın üzerinde nano veya mikro boyutlu fiber yapılarının eldesi mantığına dayanır. [17] Aşağıdaki Tablo 2.1'de elektroçekim yöntemini etkleyen parametreler gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Elektro-eğrilmiş liflerin morfolojisini etkileyen parametreler [3;4]

Polimer Özellikleri	Çözelti Özellikleri	Diğer Özellikler
Moleküler Ağırlık	Viskozite	Substrat Özellikleri
Moleküler Ağırlık Dağılımı	Viskoelastisite	Çözelti Akış Hızı
Camsı Geçiş Sıcaklığı	Konsantrasyon	Elektrik Alan Şiddeti
Çözünürlük	Yüzey Gerilimi	Elektrot Geometrisi
	Elektriksel İletkenlik	Çözücü Buhar Basıncı
		Bağıl Nem

Elektroçekim yöntemi; kalıp sentezi, çekme, faz ayrımı ve kendinden birleşim adı verilen diğer nanofiber üretme yöntemleri arasında öne çıkmış ve günümüzde önemli bir yer elde etmiş üstün özelliklere sahip bir tekniktir [19]. Tablo 2.2'de bu yöntemler, Tablo 2.3'te ise bu yöntemlerin avantajlı ve dezavantajlı tarafları kısaca özetlenmiştir. [20]

Tablo 2.2. Bazı Nanolif Üretme Yöntemleri [1]

Membran Hazırlama Prosesi	Hazırlanan Membranların Cinsi
Faz inversiyonu	Ters ozmos, UF, MF ve diyaliz membranları
Faz Ayrımı/Ayrıştırma	Na_2O-B_2O_3-zengin faz SiO_2-zengin faz (cam ve seramik
Sol/Gel Teknikleri	Metal alkoksitleri, polimerize olmuş (alümina, titanya)
Sinterleme	0,1-20 μ por büyüklüğü (PTFE, PE, PP)
Kontrollü Germe	0,1-5 mikron por büyüklüğü (Goretex ve Celgard)
Ekstrüzyon/Aktivasyon	Silikon kauçuk, Nafion
Kontrollü Piroliz	Temel organik membranlar, silika ve karbon moleküler elek membranları hazırlamak için pirolizlenir.
Boşluk oluşturma	Önce radyoaktiviteye sonra aside maruz bırakılır.
İnce-Film Kaplama	Püskürtme kaplama, buhar depozisyonu (geçiş metal alaşımları örneğin; Al/Ag, Cu/Zr, Ni/Pd)
Anodik Oksidasyon/Aşındırma	Kuvvetli metal asidiyle aşındırma
Kaplama	Kompozit membranlar
Elektrospinning	Nanofiber membranlar

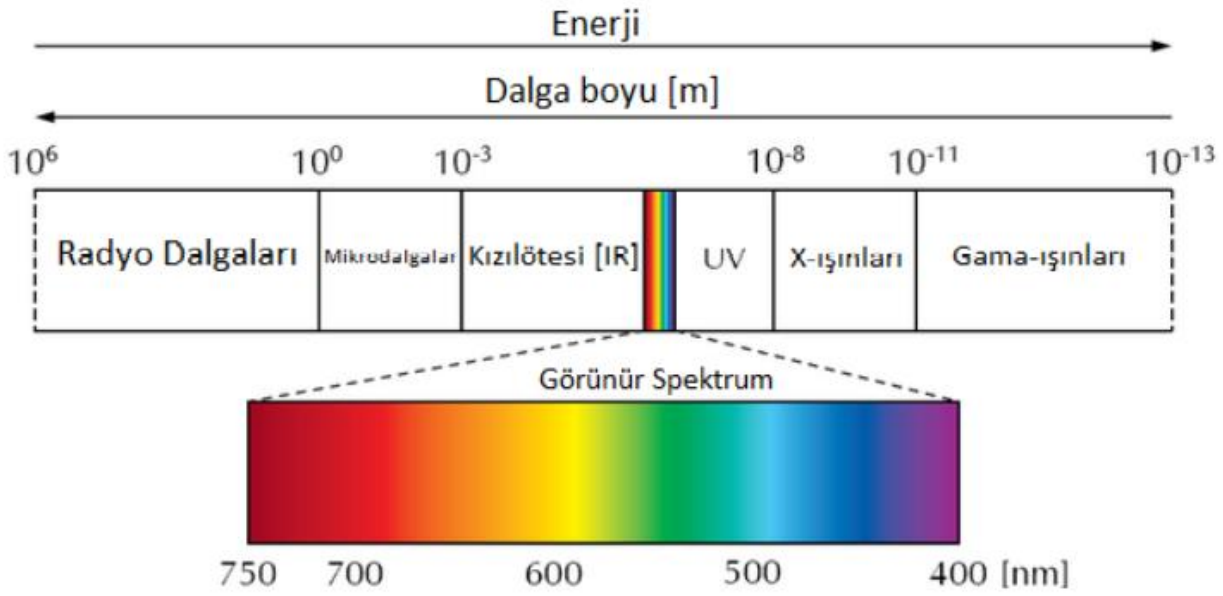
Tablo 2.3. Bazı nanolif üretim yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları [3;4]

	Avantajları	Dezavantajları
Elektrospinning	Sistemin ayar kolaylığı ve ucuzluğu	Yapıların merkezinde düşük hücresel infiltrasyon
	Lif çapını, yapısını ve dizilimini kontrol etmeye izin veren yüksek beceri	2-boyutlu gözenek ya da yapı oluşumu
	Geniş malzeme seçeneği	Genellikle zehirli çözücüler kullanılmaktadır
Kendinden Birleşim	Lif oluşumu esnasında hücrelerin birbiriyle kolay kaynaşması	Karmaşık süreç
	3-boyutlu gözenek oluşumu	Lif yönelimi ve dizilimi hakkında kontrolsüzlük
	Vücut içi aktarıma uygun	Sınırlı aralıkta lif çapı ve boyu
Faz Ayrımı	3-boyutlu gözenek oluşumu	Karmaşık işlem
		Lif dizilimi hakkında kontrolsüzlük
Bakteriyel Selüloz	Ucuz	Sınırlı malzeme seçeneği
	Yüksek verim	Fonksiyon kazandırma seçeneğinden yoksunluk
Kalıplama	Geniş malzeme seçeneği	Malzeme kaybı
	Lif çapı ve uzunluğu hakkında kontrol	Lif boyutları ve dizilimi konusunda sınırlama
Çekme	Geniş malzeme seçeneği	Düşük verim (Tek seferde tek lif)
	Basit işlem	Tutarlı çapta lif üretim zorluğu
Ekstraksiyon	Doğal malzemeler	Sınırlı malzeme seçeneği
		Lif çapı ve uzunluğu hakkında sınırlı kontrol
Buhar-Faz Polimerizasyonu	Polimer doğrudan nanolif olarak sentezlenir	Lif çapı ve uzunluğu hakkında sınırlı kontrol
		Sınırlı malzeme seçeneği
		Karmaşık işlemler
Kinetik Kontrollü Çözelti Sentezi	Polimer doğrudan nanolif olarak sentezlenir	Lif çapı ve uzunluğu hakkında sınırlı kontrol
		Sınırlı malzeme seçeneği
		Karmaşık işlemler
Anilinin Kimyasal Polimerizasyonu	Polimer doğrudan nanolif olarak sentezlenir	Lif çapı ve uzunluğu hakkında sınırlı kontrol
		Sınırlı malzeme seçeneği
		Karmaşık işlemler

Nanoteknoloji gibi ilgi çeken bir diğer konu da ultraviyole (UV) ışıkla polimerize olabilen materyallerdir. Bu şekilde ultraviyole ışığın verdiği enerjiyle gerçekleşen polimerizasyon tekniğine fotopolimerizasyon adı verilir. [14]

Fotopolimerizasyon, hızlı kürlenme, düşük enerji, oda sıcaklığında gerçekleşme ve çözücüye gerek olmaması gibi birçok avantaja sahiptir. Bu yöntemde, yeni bir polimerik oluşumu tetiklemek için materyallerdeki fotokimyasal tepkimeler ışıkla başlatılır. Elektronik malzemeler, optik malzemeler, membranlar ve çeşitli yüzey modifikasyonlarında kullanılmaktadır. [14]

UV ile kürlenme prosesini anlayabilmek için elektromanyetik spektrumun bilinmesi gereklidir. Elektromanyetik spektrum; güneşten yayılan ve radyo dalgalarını, mikrodalgaları, kızılötesi dalgaları, görünür spektrumun çeşitli renklerini, UV ışığını, X-ışınlarını ve gama ışınlarını içeren geniş bir enerji bandını kapsamaktadır. [14] Elektromanyetik spektrum aşağıdaki Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Elektromanyetik Spektrum [14]

UV ile polimerizasyondaki ilk ve temel nokta, UV enerjisinin ışık formunda absorbe edilmesidir. Formülasyona eklenen foto başlatıcı, bu emilimi kolaylaştırmaktadır. Foto başlatıcının, ışık kaynağının dalga boyuna göre tepki verebilmesi ve ışık kaynağı ile eşleşmesi tüm işlemin verimlilikle gerçekleşebilmesi için çok önemlidir. [14]

UV ile kürlenen kaplama malzemeleri fotopolimerizasyon sonucu üretilmektedir. Çeşitli yüzeylerde bu tip materyallerle kaplama yapılabilmektedir. Plastik, optik, metal ve ısıya duyarlı düzenekler gibi birçok alanda UV ile kurutulmuş kaplamalar kullanılmaktadır. UV ile kurutulan kaplamaların daha fazla dayanım göstermeleri, düşük enerji kullanımı sağlamaları ve hızlı bir biçimde filme dönüşmeleri nedeniyle kullanımları çok yaygındır. [14]

2.2. ANTİMİKROBİYALLİK

Antimikrobiyal materyaller, zararlı mikroorganizmaları öldürmek veya gelişmesini önlemek adına kimyasal olarak işlenmiş materyallerdir. Antimikrobiyal yüzeylere olan ilgi, yeni ürünler ve uygulamalar çıktıkça daha da artmaya devam etmektedir. [18]

Akademik kaynaklara bakıldığında, polimerlerden direkt olarak ya da birbirleri ile veya çeşitli kimyasallarla karıştırılmasıyla üretilen, antimikrobiyal madde ilavesiyle de antimikrobiyal özellik kazandırılmış nanofiber membranlar üzerine yapılmış pek çok araştırma bulunmaktadır. [25]

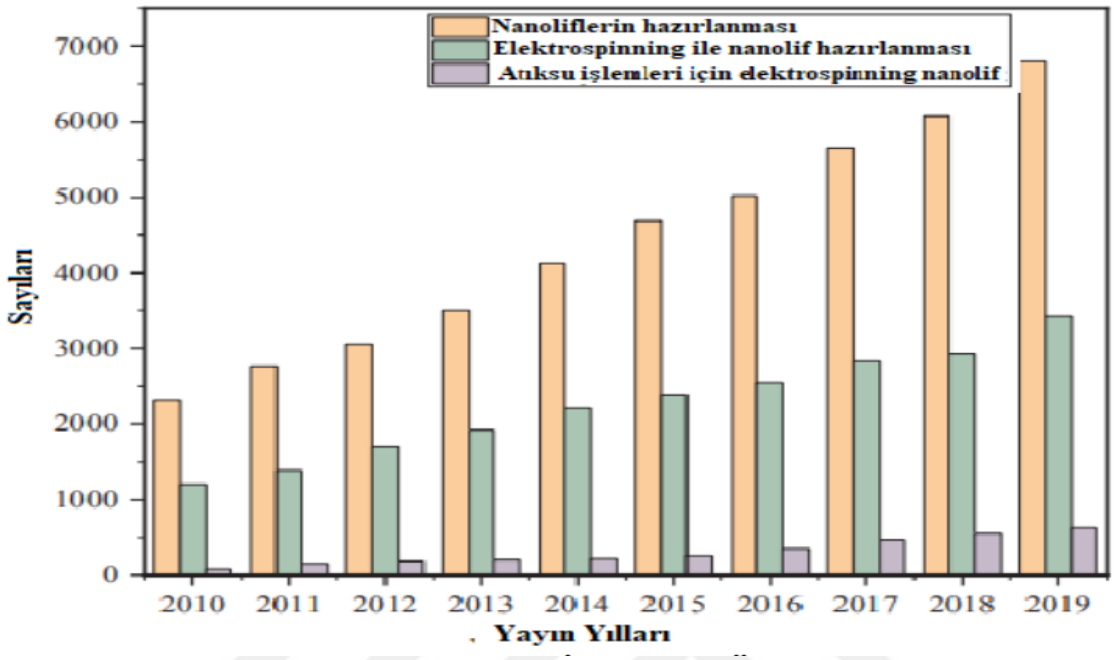
Bu çalışmada da hem biyopolimerlerden CAB'ın akrillenmesi ile hem de akrillenmiş kuarterner amonyum tuzunun mikrobiyal etkisinden yararlanılmaya çalışılmıştır.

Kuaterner amonyum tuzları (QAS), antimikrobiyal etkinin sağlanmasında önemli metotlardan biridir. QAS'ın antimikrobiyal aktivitesi, alkil zincirinin uzunluğuna ve moleküldeki katyonik amonyum gruplarının sayısına göre değişmektedir. Antimikrobiyal fonksiyon, QAS'ın katyonik amonyum grubu ve mikrobun negatif yüklü hücre zarı arasındaki çekimden kaynaklanır. [31]

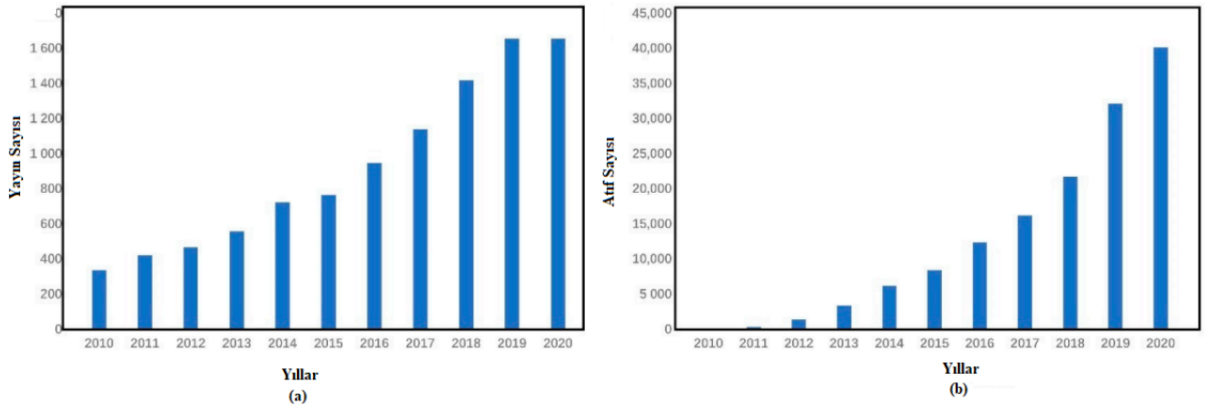
QAS gibi antimikrobiyal ajanlar, mikroorganizmaları bunlar (bakteri, virüs, mantar) öldürür ya da onların büyümelerini engeller. Bunu; hücre duvarı hasarı, hücre duvarı sentezinin önlenmesi, hücre duvarı geçirgenliğinin artması, proteinlerin ve nükleik asitlerin sentezinin durdurulması, enzim etkisinin önüne geçilmesi gibi çeşitli yöntemlerle yaparlar. [31]

2.3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Son zamanlarda nanolifler, elektroçekim yöntemi ve bu yöntemle membran üretimi konuları çok popüler olmuş ve bu konuda çok sayıda çalışma yapılarak bu çalışmaların sonuçları bilimsel makaleler şeklinde yayınlanmıştır. 2010-2019 yılları arasında nanolif üretimi ve elektroçekim yöntemiyle nanolif üretimi ve atık su arıtma amacıyla elektro çekilmiş nanoliflerle ilgili yapılan ve Web of Science tarafından taranan bilimsel makalelerin istatistiği aşağıdaki Şekil 2.5'te verilmiştir. Ayrıca 2010-2020 yılları arasında elektroçekim yöntemiyle üretilen membranlar konusunda yine Web of Science'da taranan yayınların Şekil 2.6-a ve atıfların Şekil 2.6-b'de istatistikleri verilmiştir. [1]



Şekil 2.5. 2010-2019 yılları arasında nanolif üretimi, elektroçekim yöntemiyle nanolif üretimi ve atık su arıtma amacıyla elektro çekilmiş nanoliflerle ilgili yapılan ve Web of Science tarafından taranan bilimsel makalelerin istatistiği [1]



Şekil 2.6-a. 2010-2020 yılları arasında elektroçekim yöntemiyle üretilen membranlar konusunda Web of Science'da taranan yayınlar [1], **Şekil 2.6-b.** 2010-2020 yılları arasında elektroçekim yöntemiyle üretilen membranlar konusunda Web of Science'da taranan atıflar [1]

Li ve ark. (2004), elektroçekim sisteminin çeşitli bileşimlere ve özelliklere sahip nanofiberlerin hazırlanabilmesi için basit ve çok yönlü bir sistem olduğunu vurgulamışlardır. Çeşitli yapılardaki nanofiberlerin farklı elektroçekim yöntemleriyle üretilebileceğini aktarmışlardır. [26]

Kıyak ve Çakmak (2014), çalışmalarında farklı nanofiber üretim yöntemleri tekniklerini gözden geçirmişlerdir. Bunlardan elektroçekim yöntemini detaylı olarak incelemişlerdir. Elektroçekim ile nanofiber üretme tekniğinde diğer yöntemlere göre daha ucuz, yüksek mukavemetli ve yüksek katma değerli nanofiberler üretildiğini vurgulamışlardır. Temel elektroçekim tekniği, erime elektroçekim tekniği, gaz destekli elektroçekim tekniği, kabarcık elektroçekim tekniği, manyetik alan elektroçekim tekniği, birleşik elektroçekim tekniği, koaksiyel elektroçekim tekniği, iğnesiz elektroçekim tekniği, santrifüj elektroçekim tekniği ve diğer tekniklerden kısaca bahsetmişlerdir. [26]

Jin ve ark. (2007), Ag nanoparçacıkları içeren PVA nanofiberlerin kolay ve kontrollü hazırlanması için iki pratik yöntemi araştırmışlardır. PVA nanofiberlerde elektroçekim işlemi esnasında üretilen artık Ag+ iyonları ve Ag nanoparçacıkları tavlama işlemi sırasında daha büyük Ag nanoparçacıklarının toplandığını gözlemişlerdir. Ag nanoparçacıklarının tamamı, iki yöntemle hazırlanan PVA nanofiber içinde küre biçiminde ve eşit şekilde dağıtılmıştır. PVA/$AgNO_3$ sulu çözeltilerindeki Ag+ iyonları, herhangi bir kimyasal indirgeme maddesi olmaksızın geri akış işlemi yoluyla indirgenmiştir. 80°C'de 1 saat süreyle geri akışa tabi tutulduktan sonra %0.5, %1 ve %2 ağırlıkça $AgNO_3$ ile elektroçekimlenmiş ve PVA nanofiberlerin ortalama çapları sırasıyla 200, 170, 160 ve 120 nm olduğunu tespit etmişlerdir. PVA çözeltilerinin iletkenlikleri arttıkça ortalama çaplarının azaldığını belirtmişlerdir. [26]

Paipitak ve ark. (2011), elektroçekim yöntemi ile üretilen PVA/Kitosan nanofiberlerin karakterizasyonu üzerine yaptıkları araştırmalarında PVA/Kitosan nanokompozit fiberleri, elektroçekim yöntemi ile ürettikten sonra kitosanın ağırlık oranını, %2 asetik asit içerisinde 80:20'de sabitlemişlerdir. Öncü solüsyonun viskozitesini, Ubbelohe viskozimetre ile ölçtüklerinde elde ettikleri sonuçlar, karışım çözeltisi viskozitesinin, konsantrasyonuyla doğru orantılı olduğunu vurgulamışlardır. Çalışmalarında PVA/Kitosan nanokompozit fiberlerinin morfolojisini ve çapını elektron mikroskobu ve atomik kuvvet mikroskobu ile belirlemişlerdir.

Çalışma sonucunda viskozitenin konsantrasyon oranıyla bağıntılı olduğu ve konsantrasyon oranı arttıkça nano malzemenin viskozitesinin arttığı sonucuna ulaşmışlardır. [26]

Bu tezin konusu, "akrillenmiş selüloz asetat bütirattan, UV lamba eşliğinde elektroçekim üretim yöntemi kullanılarak antimikrobiyal özelliğin çözünmüş 1-bromodekan ile 2-(dimetilamino)etil metakrilat iyonik çözeltisinden elde edilen akrillenmiş kuarterner amonyum tuzu ile sağlandığı antimikrobiyal nanofiber membranların geliştirilmesi"dir. Kaynak araştırmalarına bakıldığında direkt olarak bu konuya yönelik bir çalışma, özellikle de bu malzemelerle tespit edilememiştir.

BÖLÜM 3 MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada kullanılan cihazlar, kimyasal maddeler ve laboratuvar ekipmanları Tablo 3.1'de, bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve amaçları da Tablo 3.2'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Bu çalışmada kullanılan cihazlar, kimyasal maddeler ve laboratuvar ekipmanları

Kullanılan Cihazlar	Kullanılan Kimyasal Maddeler	Kullanılan Laboratuvar Ekipmanları
Analitik Terazi	Aseton (C_3H_6O)	Makas
Manyetik Karıştırıcı	Etanol (C_2H_6O)	Eldiven
UV Lamba	2-(Dimetilamino)etil metakrilat (DMAEMA)	Önlük
Elektrospinning Cihazı	1-Bromodekan	Şırınga
SEM Cihazı	Dibütil kalay dilaurat (DBTDL)	Vial
Teflon Kalıp	Dimetilformamid (DMF)	Alüminyum Folyo
	Selüloz Asetat Bütirat (CAB)	Yağlı Kağıt
	2-izosiyanatoetil metakrilat	İğne
	Akriloil Klorür	Siyah Işık Geçirmez Bant
	Dioksan	Kağıt Havlu
	Polivinil Alkol (PVA)	
	Saf Su	
	Termoplastik Poliüretan (TPU)	
	Etil Asetat	
	Lityum Klorür (LiCl)	

Tablo 3.2. Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve amaçları

Kimyasal	CAS No	Özellikleri	Kullanımı
Aseton (C_3H_6O)	67-64-1	Sigma Aldrich, laboratuvar kimyasalları sınıfı	Elektrospinning çözeltileri hazırlanırken çözücü olarak kullanılmıştır
Etanol (C_2H_6O)	64-17-5	Merck, %99,5 Saflık	Çözücü olarak kullanılmıştır
2-(Dimetilamino)etil metakrilat (DMAEMA)	2867-47-2	Sigma Aldrich, (hidrokinon monometil eter ile stabilize edilmiş) sentez için	Antimikrobiyal etkiyi sağlayacak iyonik çözelti olan kuarterner amonyum tuzu için kullanılmıştır
1-Bromodekan	112-29-8	Sigma Aldrich, sentez için	Antimikrobiyal etkiyi sağlayacak iyonik çözelti olan kuarterner amonyum tuzu için kullanılmıştır
Dibütil kalay dilaurat (DBTDL)	77-58-7	Sigma Aldrich, laboratuvar kimyasalları sınıfı	Katalizör olarak kullanılmıştır
Dimetilformamid (DMF)	68-12-2	Sigma Aldrich	Elektrospinning çözeltileri hazırlanırken çözücü olarak kullanılmıştır
Selüloz Asetat Bütirat (CAB)	EC-No.: 618-381-2	Eastman (TM) CAB-381-0.5	Elektrospinning denemeleri için ana malzeme olarak kullanılmıştır
2-butanon (MEK) (Metil Etil Keton)	78-93-3	Sigma Aldrich	Elektrospinning çözeltisi hazırlanırken çözücü olarak kullanılmıştır
Akriloil Klorür	814-68-6	Sigma Aldrich, (fenotiazin ile stabilize edilmiş) sentez için	CAB'ı akrilleştirmek için kullanılmıştır
Foto Başlatıcı			Elektrospinning yapılırken foto başlatıcı olarak kullanılmıştır
Dioksan	123-91-1	Sigma Aldrich, laboratuvar kimyasalları sınıfı	Elektrospinning çözeltisi hazırlanırken çözücü olarak kullanılmıştır
Polivinil alkol (PVA)	PVA- 1788	Zag Kimya	Elektrospinning denemesi için ana malzeme olarak kullanılmıştır
Termoplastik Poliüretan (TPU)	Elastollan* 585 A 11 000	BASF	Elektrospinning denemesi için ana malzeme olarak kullanılmıştır
Etil Asetat	141-78-6	Sigma Aldrich, laboratuvar kimyasalları sınıfı	Elektrospinning çözeltisi için kullanılmıştır
Lityum Klorür (LiCl)	7447-41-8	Sigma Aldrich, laboratuvar kimyasalları sınıfı	Elektrospinning çözeltisi için kullanılmıştır

3.1. Denemelerde Kullanılan Cihazlar

3.1.1. Analitik Terazi

Ağırlık ölçümleri için 0,0001 gram hassasiyetli Shimadzu ATX224 model analitik terazi kullanılmıştır. Cihaz, aşağıdaki Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Shimadzu ATX224 model Analitik Terazi

3.1.2. Manyetik Karıştırıcı

Yapılan denemelerde karışmayı sağlamak için Heidolph MR-3001 K ve Wiggens WH220 manyetik karıştırıcılar kullanılmıştır. Cihazlar, sırasıyla 300°C ve 1000°C sıcaklığa kadar çıkabilmekte ve ±%2 hassasiyetindedir. 100-1400 rpm arasında olmak üzere hızları da ayarlanabilmektedir. Cihazlar, aşağıdaki Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Heidolph MR 3001 K Manyetik Karıştırıcı



Şekil 3.3. Wiggens WH220 Manyetik Karıştırıcı

3.1.3. UV Lamba

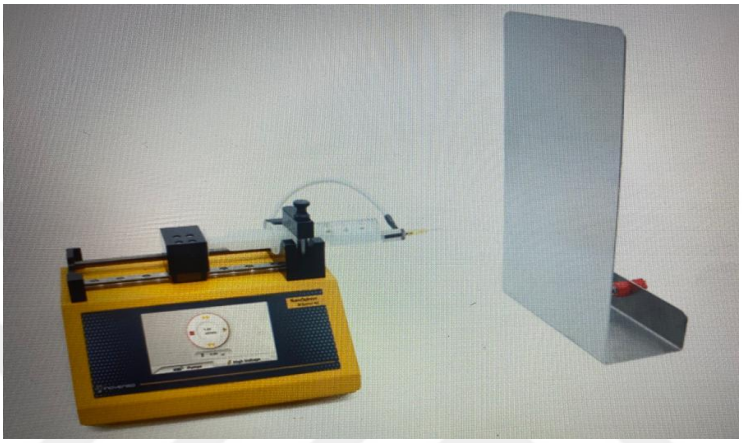
Kuvars, yüksek basınçlı civa ark tüpü ve tungsten filamentten yapılmış, Osram Ultrawit 300 markalı, 300 Watt UV lambası aşağıdaki Şekil 3.4'de gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Osram Ultrawit 300 UV Lamba

3.1.5. Elektroeğirme Cihazı

Hazırlanan çözeltilerin nanolife dönüştürülmesi aşamasında İnovenso Teknoloji firmasına ait Starter Kit model elektroeğirme cihazı kullanılmıştır. Cihaz, aşağıdaki Şekil 3.5'de gösterilmiştir.



Şekil 3.5. İnovenso Marka Starter Kit Model Elektrospining Makinesi

3.1.5. SEM- Taramalı Elektron Mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu analizi için aşağıdaki Şekil 3.6'de gösterilen SEMoscope marka ve IEM 11 modeline sahip cihaz kullanılmıştır.



Şekil 3.6. SEMoscope Marka IEM 11 Model SEM Cihazı

3.2. Denemelerde Kullanılan Test Yöntemleri

3.2.1. SEM- Taramalı Elektron Mikroskobu

SEM- Taramalı Elektron Mikroskobunda sonuçlar, yüksek gerilimli elektronların örneklere yönelmesi, bu elektron hüzmesinin numuneler üzerine salınması ile elektron ve numune parçacıkları arasında gelişen reaksiyonlar neticesinde elde edilenlerin uygun alıcılarda toplanması ve işaret kuvvetlendiricilerden geçirilip aktarılmasıyla elde edilir. [24] Bu sayede birçok malzemenin gözle görülemeyecek kadar derin iç yapısı gözlemlenebilir.

3.2.2. NMR- Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

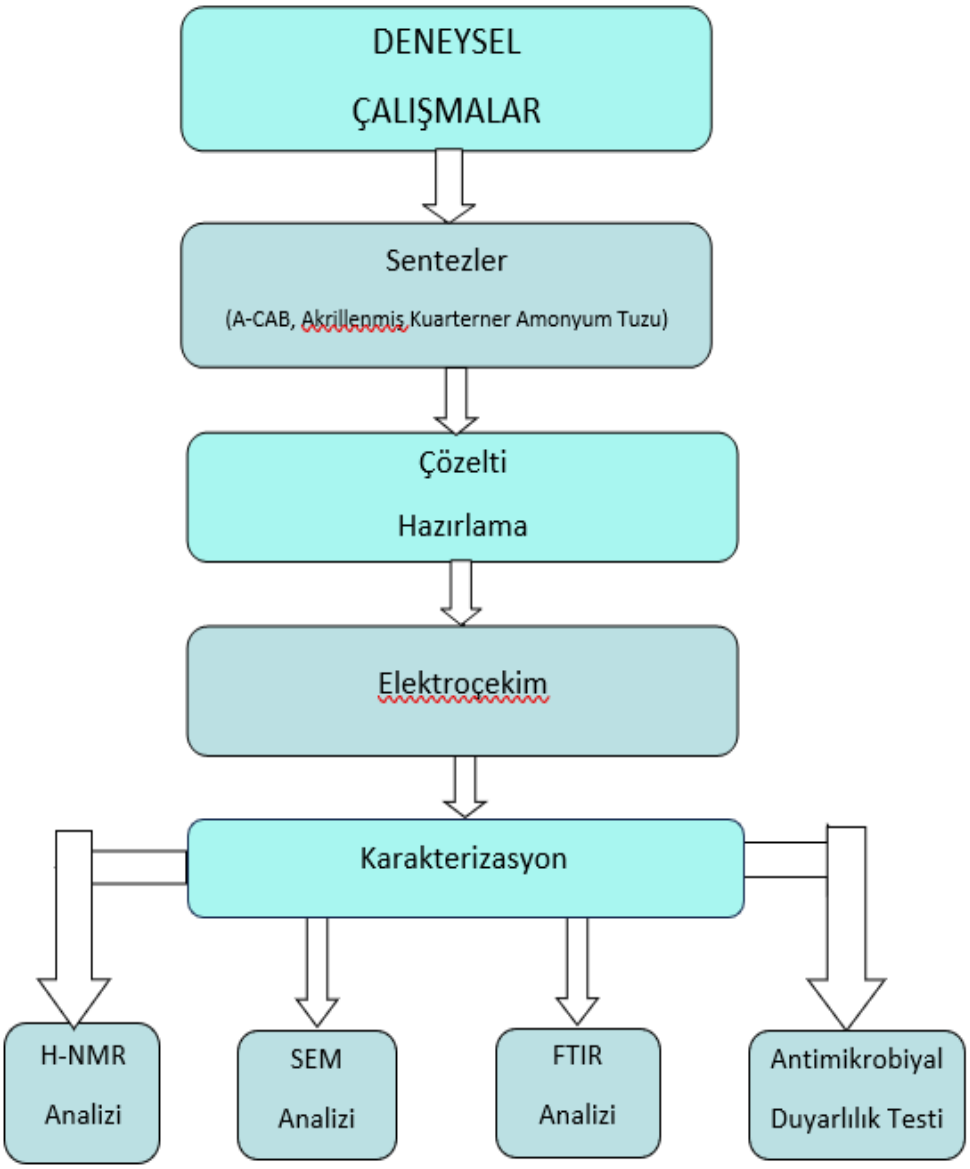
NMR Spektroskopisi, güçlü bir manyetik alana yüklenen bir parçacıkta bulunan bazı çekirdeklerin kendi etraflarında dönmeleri üzerine kurulmuş bir yapı aydınlatma metodudur. Analiz edilecek numune NMR tüpü içine konularak güçlü manyetik alana gönderilir. Alınan piklerin sayısı kaç değişik çeşit proton olduğunu gösterir. [23]

3.2.3. FTIR- Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

FTIR- Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi bir tür titreşim spektrokopisidir. Kızılötesi (IR) ışınları parçacıkların titreşim hareketleri tarafından absorbe edilmektedir. Moleküllerin kızılötesi ışığı absorpsiyonuyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüdür. Bu titreşim esnasında Fourier dönüşümü kullanılarak veriler aktarılır. Titreşim frekansı dalga sayısıyla doğru orantılı olduğu için ölçeklendirme dalga sayısı esas alınarak yapılır. Bu işlemde amaç, kızılötesi bölgede titreşme genliğini arttırmaktır. Her bağın farklı titreşimi olması doğrultusunda moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi edinilebilir. Örneğin; C=O'nun verdiği pik ile C-H'ın verdiği pik'in farklı boylarda olmasından ötürü içerinde bu yapıları bulunduran numunelerin bu pikleri vermesi ile bu durumun anlaşılması, teyit edilmesi gibi. [23]

3.3. Deneysel Çalışmalar

Deneysel çalışmaların aşamaları aşağıdaki Şekil 3.7'de görülmektedir.

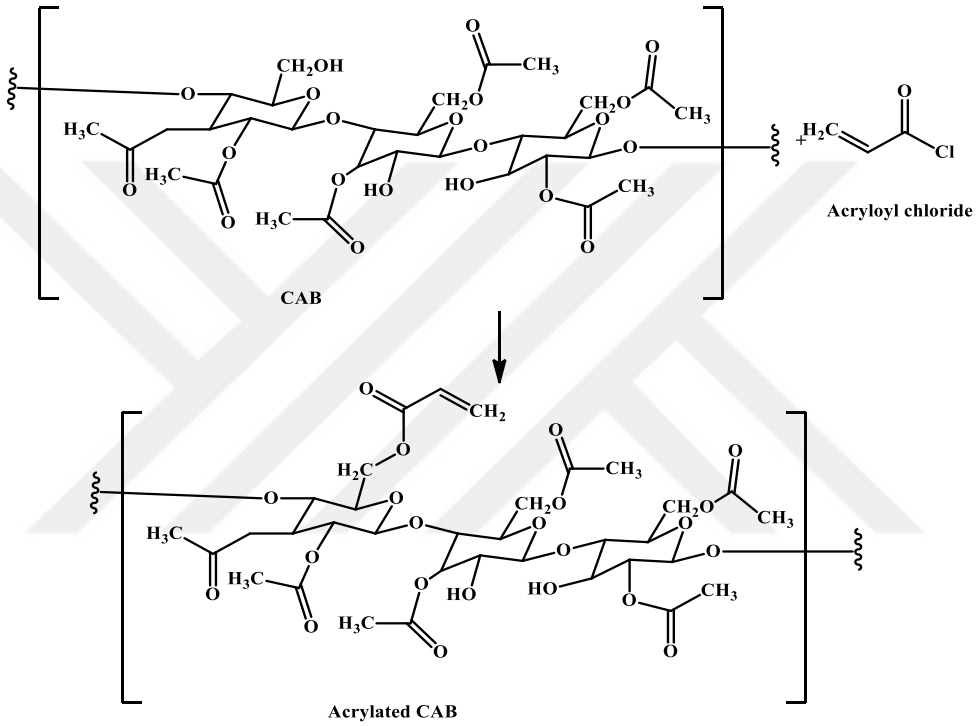


Şekil 3.7. Deneysel Çalışmaların Aşamaları

3.3.1. Akrillenmiş CAB (A-CAB) Sentezi

CAB'ın akrillenmesi, Bayramoğlu ve ark. tarafından yapılan senteze benzer şekilde gerçekleştirilmiştir. (2010) Buna göre 5 g CAB, 50 mL kuru 2-butanon (MEK) içinde çözelti homojen hale gelinceye kadar çözdürülmüş ve daha sonra çözelti 3 boyunlu, dibi yuvarlak 250 ml bir reaksiyon balonuna alınmıştır. Azot girişi, geri akış ve damlatma hunisi içeren sistem,

içindeki nem ortamdan tamamen uzaklaştırılıncaya kadar kurutulmuştur. Ortama dibütil kalay dilaurat (DBTDL) (ağırlıkça %0.1) (katalizör olarak) ilave edilmiştir ve sistem 50°C'ye ısıtılmıştır. [21] En son akriloil klorür eklenerek akrillenen CAB (A-CAB) yapısı aşağıdaki Şekil 3.8'de, düzeneği de Şekil 3.9'da verilmiştir.



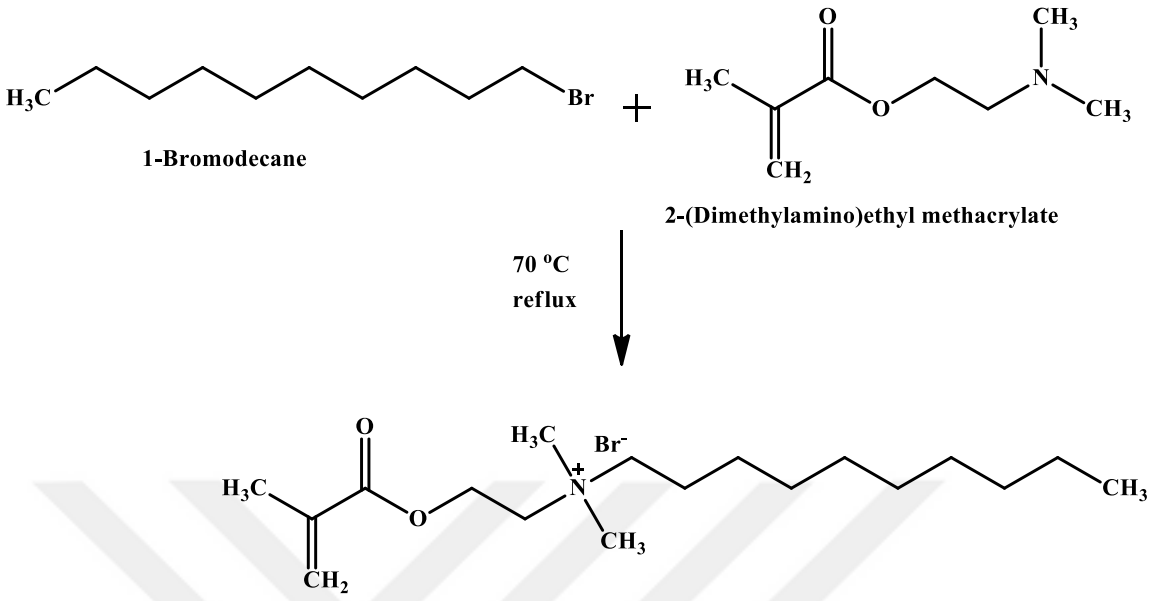
Şekil 3.8. Akrillenmiş CAB (A-CAB) Yapısı



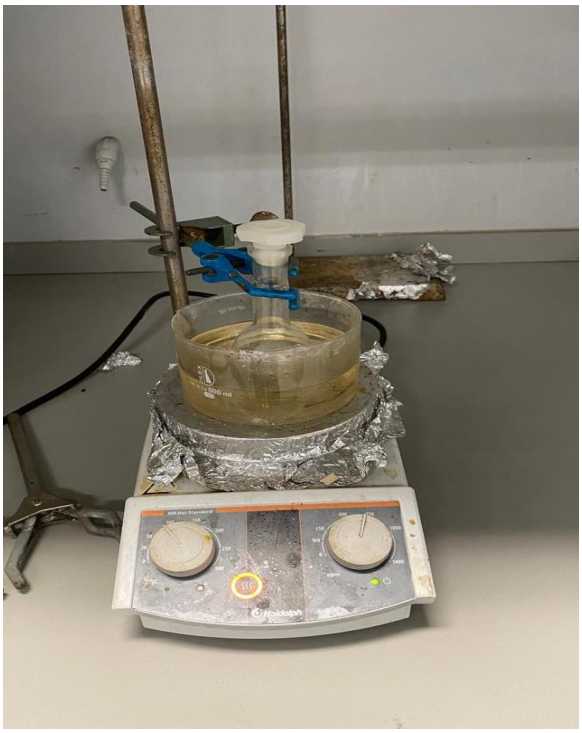
Şekil 3.9. Akrillenmiş CAB (A-CAB) Düzeneği

3.3.2. Akrillenmiş Kuarterner Amonyum Tuzunun Sentezi

Akrillenmiş kuarterner amonyum tuzunun sentezi Zhou ve arkadaşlarının sentezine benzer şekilde yapılmıştır. (2014) Buna göre 10 mmol 2-(dimetilamino) etil metakrilat (DMAEMA), 10 mmol 1-bromododekan ve 3 g etanol, kapağı kapatılmış bir şişeye ilave edilmiştir ve 70°C sıcaklıkta 24 saat karıştırılmıştır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra etanol buharlaştırılarak uzaklaştırılmıştır. [8] Akrillenmiş kuarterner amonyum tuzunun yapısı aşağıdaki Şekil 3.10'da, düzeneği de Şekil 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.10. Akrillenmiş kuarterner amonyum tuzunun yapısı



Şekil 3.11. Akrillenmiş kuarterner amonyum tuzunun düzeneği

3.3.3. Polivinil Alkol (PVA) Çözeltisinin Hazırlanması

Literatürdeki kayıtlardan yola çıkarak PVA polimerini çözecek en iyi çözücü su olarak belirtildiğinden deneylerin bir kısmı distile su ile ağırlıkça %8'lik PVA karışımdan oluşan çözelti ile denenmiştir. %8'lik PVA karışımı için 1,2 g PVA, 15 ml distile su 3 saat 70°C sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra 24 saat de oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Aşağıdaki Şekil 3.12'de PVA'nın saf suda çözündüğü karışım görülmektedir.



Şekil 3.12. Ağırlıkça %8'lik PVA Çözeltisi

3.3.4. Termoplastik Poliüretan (TPU) Çözeltisinin Hazırlanması

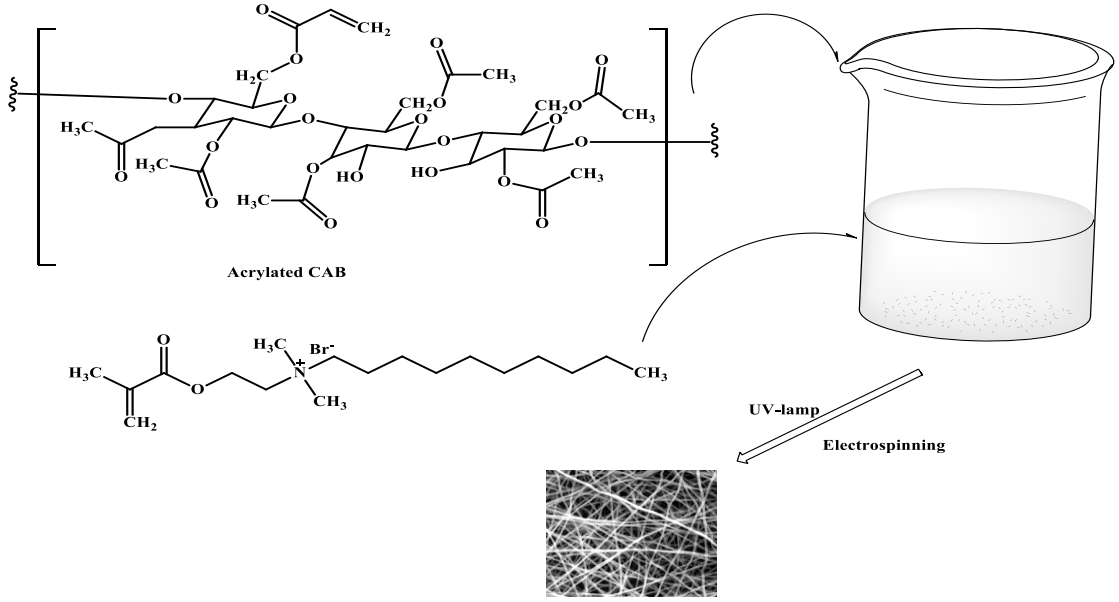
Deneylerin bir kısmı iyi spin edilebilirliği ile bilinen TPU polimeri ile denenmiştir. Ağırlıkça %13'lük TPU karışımı için 1,3 g TPU, 1,5 g etil asetat, 7,2 g DMF ve 0,003 g LiCl bir vialde birleştirilip 120°C sıcaklıkta 24 saat karıştırılmıştır. Aşağıdaki Şekil 3.13'te %13'lük TPU çözeltisi görülmektedir.



Şekil 3.13. Ağırlıkça %13'lük TPU Çözeltisi

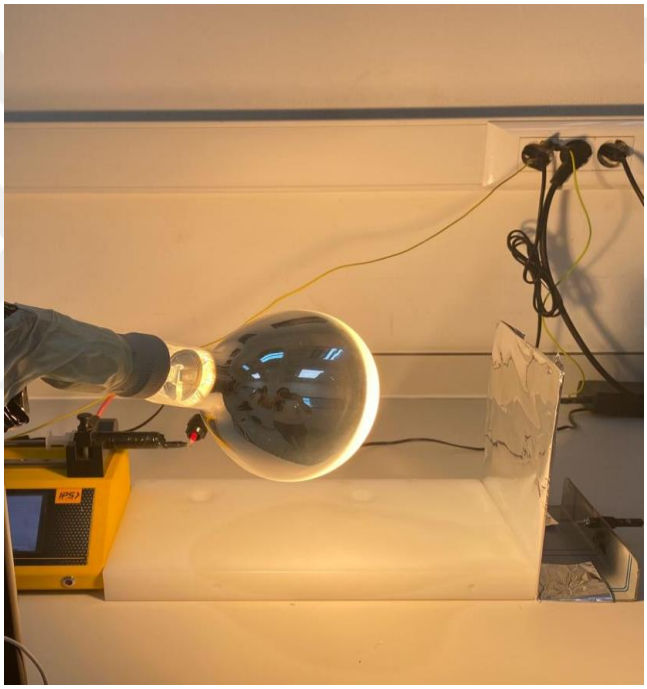
3.3.5. Denemeler

Elektroçekim düzeneği aşağıdaki Şekil 3.14'te gösterilmiştir.



Şekil 3.14. Elektroçekim Düzeneği

Polimerin elektroçekim yöntemi ile çalışacağı en verimli oranı bulmak buradaki en önemli konulardan biridir. Polimeri optimize edemeden spin etme riski, elde edilecek membranların istenilen özellikleri karşılıyor olması için büyük bir tehlikedir. Ancak, bunun için birkaç farklı oran ve deneme uygulanarak en optimum şartlar bulunmaya çalışılmıştır. Aşağıdaki Şekil 3.15'de elektroçekim ortamı görülmektedir.



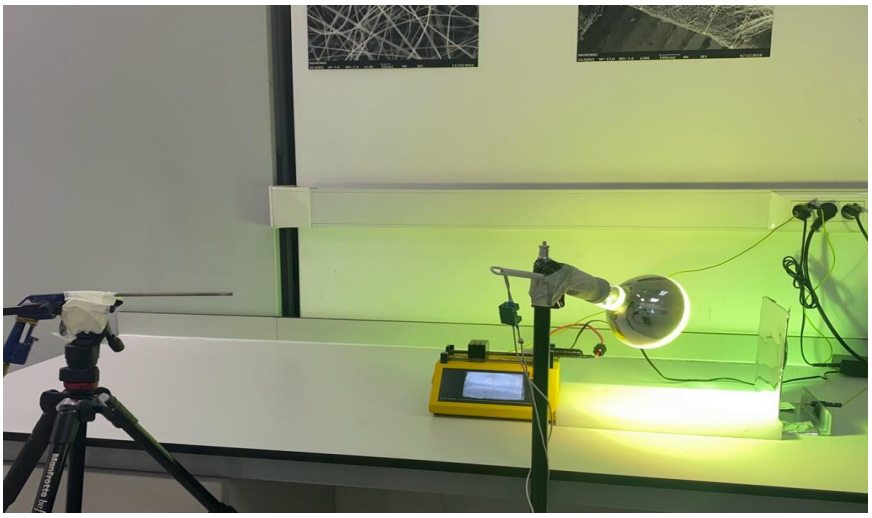
Şekil 3.15. Elektroçekim Ortamı

Foto başlatıcının son ana kadar aktive olmaması için hem vialler hem de şırınga, iğne v.s. siyah ışık geçirmez bant ile kaplanmıştır. Aşağıdaki Şekil 3.16'da siyah ışık geçirmez bant ile kaplanmış malzemeler gösterilmiştir.



Şekil 3.16. Siyah, ışık geçirmez bant ile kaplanmış malzemeler

Elektroçekim denemeleri sırasında çevre şartları da önemlidir. Örn.; oldukça iyonik olan ve spin sırasında her yere yayılan TPU ile yapılan son çalışmalarda hem ıslak atma probleminin önüne geçebilmek hem de fiberleri toplayıcıya yönlendirebilmek için kuru hava kompresöründen yararlanılmış ve proses boyunca solüsyonun arka tarafından toplayıcıya doğru tabanca tutulmuştur. Aşağıdaki Şekil 3.17'de bu düzenek görülmektedir.



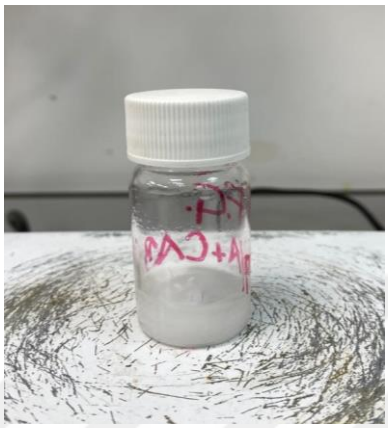
Şekil 3.17. Kuru hava kompresörü ile desteklenen elektroçekim düzeneği

Aşağıdaki Tablo 3.3'te elektroçekim denemeleri için hazırlanan çözeltiler ve elde edilen değerler gösterilmiştir.

Tablo 3.3. Çözeltiler ve elde edilen değerler

Formülasyon	A-CAB (g)	Akrillenmiş Kuarterner Amonyum Tuzu (g)	Foto Başlatıcı (damla)	PVA (g)	TPU (g)	Aseton (g)	DMF (g)	Dioksan (g)
F0	5,31	0,4	3	—	—	—	—	—
F1	5,31	0,4	3	—	—	1	2	—
F2	0,04	0,4	3	—	—	1	0,5	—
F3	0,04	0,4	3	—	—	0,5	—	0,25
F4	—	—	3	1,8	—	—	—	—
F5	2	—	3	2	—	—	—	—
F6	1,6	—	3	2,4	—	—	—	—
F7	0,8	—	3	3,2	—	1	—	—
F8	0,4	—	3	3,6	—	1	—	—
F9	0,328	—	3	—	2,5	—	—	—
F10	0,738	—	3	—	2,5	—	—	—
F11	0,328	0,074	3	—	2,5	—	—	—
F12	0,738	0,085	3	—	2,5	—	—	—
F13	1,266	0,099	3	—	2,5	—	—	—
F14	1,969	0,117	3	—	2,5	—	—	—
F15	2,952	0,143	3	—	2,5	—	—	—
F16	—	—	3	—	2,5	—	—	—

Aşağıdaki Şekil 3.18'de F5 formülasyonuna ait ağırlıkça %50 PVA'ya %50 A-CAB çözeltisi görülmektedir.



Şekil 3.18. Ağırlıkça %50 PVA + %50 A-CAB Bileşimi

Aşağıdaki Şekil 3.19'da F8 formülasyonuna ait ağırlıkça %90 PVA'ya %10 A-CAB bileşiminde çözünmeyen kısımlar görülmektedir.



Şekil 3.19. Ağırlıkça %90 PVA + %10 A-CAB Bileşimi

F2, F11, F12, F13, F14 ve F15 kodlu formülasyonlardan elde edilen çözeltiler, spin edilebilecek homojenlik ve sıvılığa -uygun viskoziteye- en yakın hallerde olduklarından dolayı denemelerin bu çözeltiler ile yapılmasına karar verilmiştir. Ayrıca, tüm etkenleri birleştirmeden önce spin edilebilirliği görmek için F4, F9, F10 ve F16 çözeltileri ile de spin denemeleri yapılmıştır.

Aşağıdaki Tablo 3.4 ve Tablo 3.5'te F2 ve F11 denemelerinin sonuçları gösterilmiştir. Kalan F12, F13, F14 ve F15 denemelerinin sonuçları ise sırasıyla EK-1, EK-2, EK-3 ve EK-4 şeklinde EKLER bölümünde yer almaktadır. EK-5'te ise F2 solüsyonu ile D6 denemesinde elde edilen fiberler ve F12 solüsyonu ile D2 denemesinde elde edilen fiberlerin görüntüleri bulunmaktadır. Çok iyonik olan F11'den F15'e kadar olan çözeltilerin etrafa tutunan fiberlerinden bir kısmı da EK-6'da gösterilmiştir.

Tablo 3.4. F2 çözeltisi ile yapılan denemeler ve elde edilen değerler

Elektrospinning Denemeleri (UV Lamba ile) (27 G İğne)		Gerilim (kV)	Negatif Gerilim (kV)	Mesafe (cm)	Akış Hızı (mL/h)	Fiber Oluşumu
F2 Çözeltisi	**D0**	30	—	15	0,3	Gerçekleşmemiştir
	D1	20	—	15	0,5	Gerçekleşmemiştir
	D2	17	—	15	0,5	Gerçekleşmemiştir
	D3	15	—	15	0,7	Gerçekleşmemiştir
	D4	13	—	15	0,7	Gerçekleşmemiştir
	D5	13	—	15	1	Gerçekleşmemiştir
	D6	11	—	15	1	Gerçekleşmiştir; ama çok uzun bir süre beklenilmesine rağmen çok az bir miktarda birikmiş ve incelendiğinde nanofiber değil, mikrofiber olduğu gözlemlenmiştir
	D7	11	—	15	0,7	Gerçekleşmemiştir
	D8	11	—	15	0,5	Gerçekleşmemiştir
	D9	11	—	12	0,5	Gerçekleşmemiştir
	D10	11	—	12	0,7	Gerçekleşmemiştir
	D11	11	—	12	1	Gerçekleşmemiştir
	D12	11	—	18	1	Gerçekleşmemiştir
	D13	11	—	18	0,7	Gerçekleşmemiştir
	D14	11	—	18	0,5	Gerçekleşmemiştir
	D15	11	—	20	0,5	Gerçekleşmemiştir
	D16	11	—	20	1	Gerçekleşmemiştir
	D17	9	—	20	1	Gerçekleşmemiştir
	D18	9	—	15	0,5	Gerçekleşmemiştir
	D19	9	6	20	1	Gerçekleşmemiştir
	D20	9	6	15	0,5	Gerçekleşmemiştir
	D21	11	6	20	1	Gerçekleşmemiştir
	D22	11	6	15	0,5	Gerçekleşmemiştir
	D23	13	6	20	1	Gerçekleşmemiştir
	D24	13	6	15	0,5	Gerçekleşmemiştir

Tablo 3.5. F11 çözeltisi ile yapılan denemeler ve elde edilen değerler

Elektrospinning Denemeleri (UV Lamba ile) (27 G İğne)		Gerilim (kV)	Negatif Gerilim (kV)	Mesafe (cm)	Akış Hızı (mL/h)	Fiber Oluşumu
F11 Çözeltisi	**D0**	20	—	30	0,5	Gerçekleşmiştir; ama çok saçaklıydı, aralarda fazlasıyla ıslak atıyordu ve tam anlamıyla toplayıcıya yönlenmiyordu en optimum koşulları bulana kadar
	D1	23	—	30	0,5	Gerçekleşmiştir
	D2	25	—	25	0,5	Gerçekleşmiştir
	D3	28	—	25	0,3	Gerçekleşmiştir
	D4	30	—	28	0,3	Gerçekleşmiştir
	D5	30	6	25	0,3	Gerçekleşmiştir
	D6	28	6	28	0,2	Gerçekleşmiştir
	D7	25	6	30	0,2	Gerçekleşmiştir
	D8	28	—	28	0,2	Gerçekleşmiştir
	D9	30	—	28	0,2	Gerçekleşmiştir (En optimum şartların sağlandığı opsiyondur ve kuru hava kompresörü tabancası ile hem ıslak atmanın önüne geçilmiş hem de fiberler toplayıcıya doğru yönlendirilmiştir)

Aşağıdaki Şekil 3.20 ve 3.21'de F9, F10, F11 ve F12 çözeltileri ile yapılan elektroçekim işlemleri sırasında toplanan fiberler gösterilmiştir. Kalan F13, F14 ve F15 çözeltileri ile yapılan elektroçekim işlemleri sırasında toplanan fiberler ise EKLER bölümünde EK 7'de yer almaktadır.



Şekil 3.20. F9 ve F10 formülasyonlarına ait denemelerden toplanan fiberler



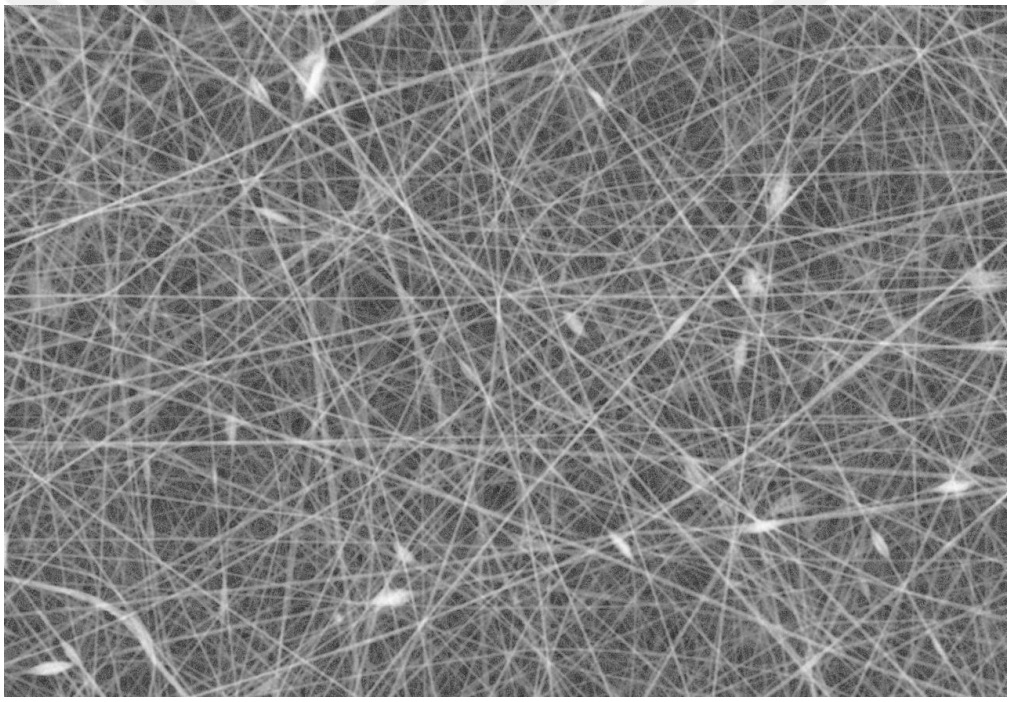
Şekil 3.21. F11 ve F12 formülasyonlarına ait denemelerden toplanan fiberler

BÖLÜM 4 BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. SEM Analizi

Taramalı elektron mikroskobu kullanılarak yapıların içerikleri gözlemlenmiştir. Ayrıca elde edilen ürünlerin yüzey görüntüleri de elde edilmiştir.

Aşağıdaki Şekil 4.1'de F2 çözeltisi ile yapılan elektroçekim denemesinde elde edilen mikrofiberlere ait membranın SEM görüntüsü görülmektedir.

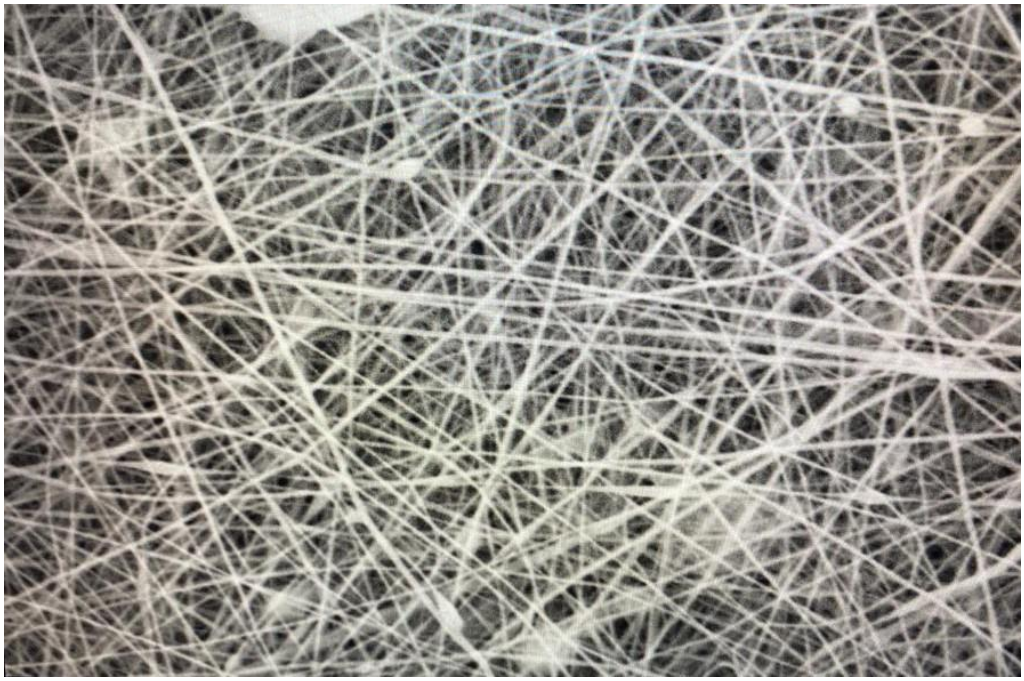


Şekil 4.1. F2 çözeltisi mikrofiber membranın SEM görüntüsü

Oldukça düşük ölçek ile en geniş görüntüde nanofiber gibi görünse de yakından tarandığında liflerin oldukça kalın olduğu ve mikrofiber elde edildiği anlaşılmıştır. Kabul edilebilir spin etme homojenliğine en yakın çözelti olan F2 formülasyonu ile yapılan denemelerden beklenildiği gibi

bir lif yapısı elde edilemediğinden taşıyıcı bir polimer olarak iyi spin edilebilirliği ile bilinen PVA'nın da karışıma eklenmesine karar verilmiştir.

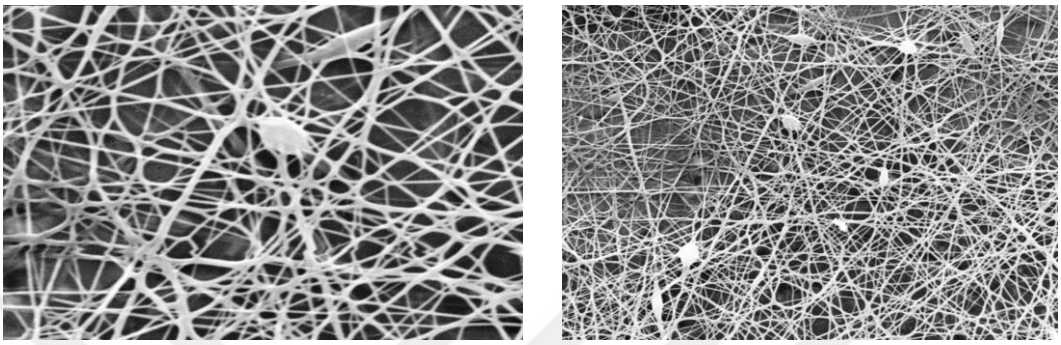
Aşağıdaki Şekil 4.2'de F4 formülasyonu (Saf suda çözünmüş, ağırlıkça %8 PVA) ile yapılan elektroçekim denemesinde elde edilen fiberlere ait membranın SEM görüntüsü görülmektedir.



Şekil 4.2. F4 solüsyonuna ait membranın SEM görüntüsü

Tüm bileşenleri biraraya getirmeden önce PVA çözeltisinin tek başına spin edilebilirliğini ve ıslak atmanın olup olmadığını görmek için yapılan denemelerde elde edilen membranın tam olarak istenilen özelliklerde bir nanofiber yapısına sahip olup, damlacıklı yapıların da kabul edilebilir ölçülerde oldukça az olduğu görülmüştür. Ancak, PVA ile A-CAB ve kuarterner amonyum tuzu bileşimlerinde %50, %40, %30, %20 gibi birçok farklı oran ve birçok farklı çözücü eklentisi denenmesine rağmen bir türlü uygun spin homojenliğine sahip bir çözelti yapısı elde edilemeyince PVA yerine TPU polimeri ile devam edilmesine karar verilmiştir.

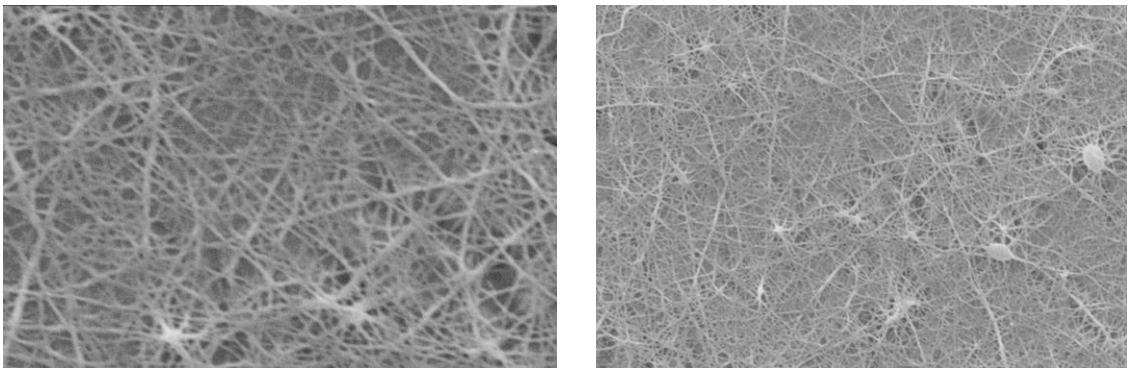
Aşağıdaki Şekil 4.3'te F16 solüsyonu (Ağırlıkça %13'lük TPU) ile yapılan elektroçekim denemesinde elde edilen fiberlere ait membranın SEM görüntüleri gösterilmiştir.



Şekil 4.3. F16 formülasyonuna ait membranın SEM görüntüleri

PVA katkısında olduğu gibi TPU için de karışımdan önce tek başına spin edilebilirliğini ve ıslak atmanın olup olmadığını görmek için yapılan denemelerde elde edilen membranın da tıpkı PVA gibi, hatta PVA çözeltisinden çok daha ince bir nanofiber yapısına sahip olduğu görülmüştür. Sadece, PVA'ya göre boncuk yapılar daha belirgindir. Bunun sebebinin TPU çözeltisindeki LiCl'den kaynaklandığı düşünülmektedir.

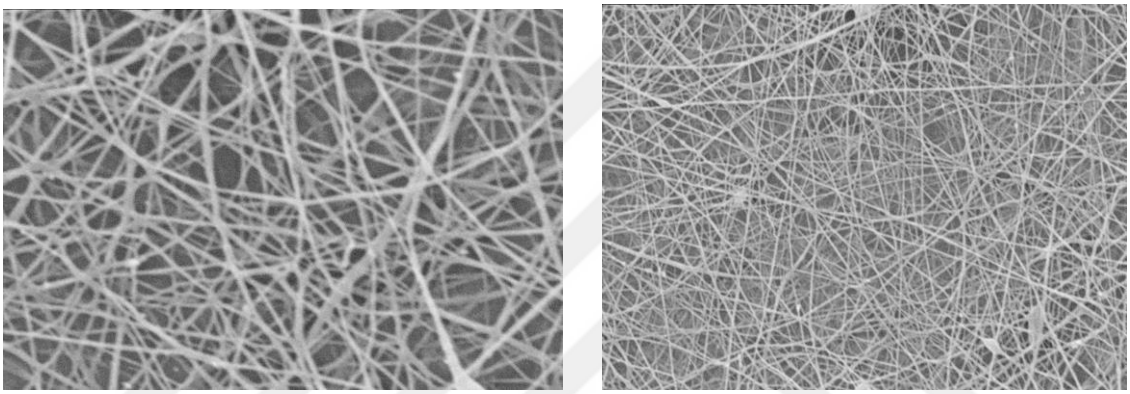
Aşağıdaki Şekil 4.4'de F9 çözeltisi ile yapılan elektroçekim denemesinde elde edilen fiberlere ait membranın SEM görüntüleri gösterilmiştir.



Şekil 4.4. F9 formülasyonuna ait membranın SEM görüntüleri

Tüm bileşenlerin karışımına doğru aşama aşama ilerlerken ilk olarak TPU ile A-CAB birleştirilmiştir. Ağırlıkça %10'luk A-CAB içeren F9 formülasyonu ile yapılan denemelerden elde edilen lifler beklenilen şekilde hem nano ölçülerde hem de az boncuklu yapıya sahip olduğundan işlemlere devam edilmiştir.

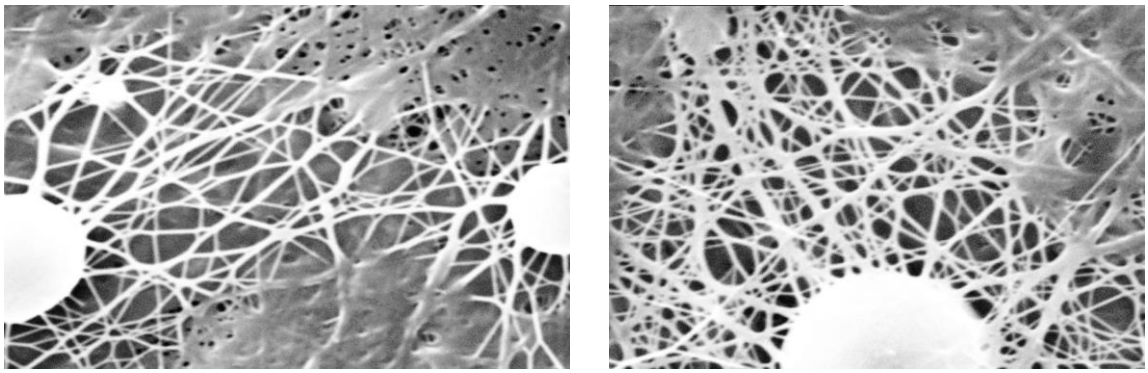
Aşağıdaki Şekil 4.5'de F10 çözeltisi ile yapılan elektrospinning denemesinde elde edilen fiberlere ait membranın SEM görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 4.5. F10 formülasyonuna ait membranın SEM görüntüleri

Ağırlıkça %20'lik A-CAB içeren F10 formülasyonu ile yapılan denemelerden elde edilen lifler de beklenilen şekilde olunca artık kuarterner amonyum tuzunun da eklendiği son karışım denemelerine geçilmiştir.

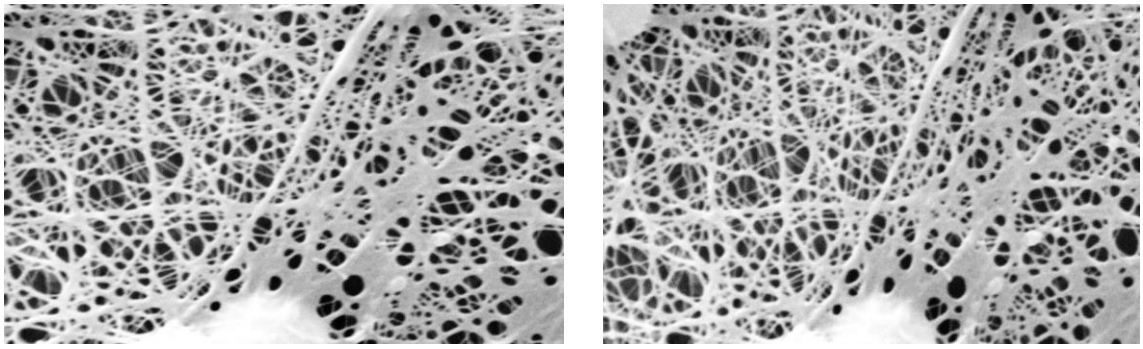
Aşağıdaki Şekil 4.6'da F11 çözeltisi ile yapılan elektroçekim denemesinde elde edilen fiberlere ait membranın SEM görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 4.6. F11 formülasyonuna ait membranın SEM görüntüleri

Ağırlıkça %5 oranında kuarterner amonyum tuzu eklenen F11 formülasyonuna ait membranların folyodaki düzgün yapılarının aksine yakın ölçekle SEM görüntüleri incelendiğinde beklenilenden çok daha fazla boncuklu yapı oluştuğu görülmüştür. Boncuklu yapının artmasında iyonikliğin yükselmesinin etkisi olduğu düşünülmektedir.

Aşağıdaki Şekil 4.7'de F12 çözeltisi ile yapılan elektroçekim denemesinde elde edilen fiberlere ait membranın SEM görüntüleri görülmektedir.

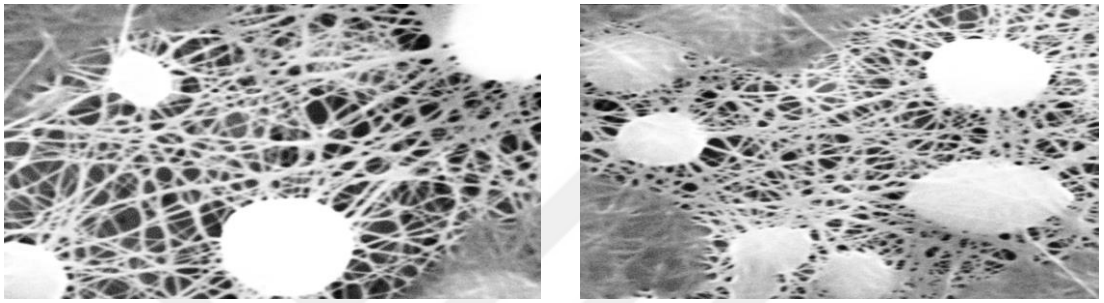


Şekil 4.7. F12 formülasyonuna ait membranın SEM görüntüleri

F11 formülasyonu ile elde edilen membranlar ile F12 formülasyonu ile elde edilen membranların hem folyodaki toplanmış düzgün görüntüleri hem de yakın ölçekli SEM görüntüleri oldukça

benzerdir. Yalnız, F11 formülasyonunda %10 A-CAB bulunurken F12 formülasyonunda %20'lik A-CAB olması, artan A-CAB oranının boncuklu yapıyı kısıtladığını düşündürmüştür.

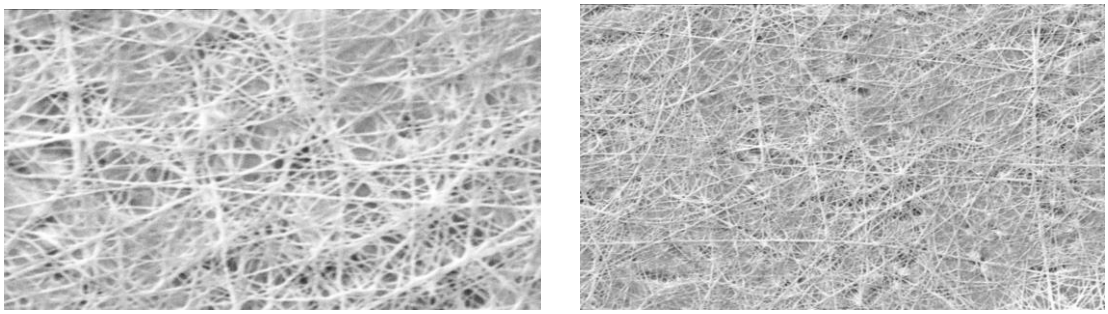
Aşağıdaki Şekil 4.8'de F13 çözeltisi ile yapılan elektroçekim denemesinde elde edilen fiberlere ait membranın SEM görüntüleri görülmektedir.



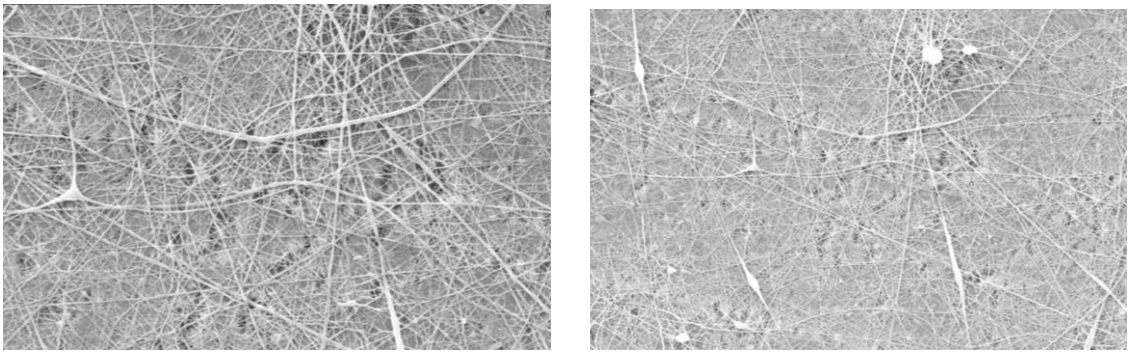
Şekil 4.8. F13 formülasyonuna ait membranın SEM görüntüleri

İlginç bir şekilde F13 formülasyonunda A-CAB oranı arttırılmaya devam edilmiş olsa da yakın ölçekle bakıldığında boncuklu yapıyı kısıtlama yönünde çok belirgin bir etkisinin olmadığı farkedilmiştir. Hatta F11 formülasyonundaki gibi boncuk yapısının oldukça yüksek olduğu görülmüştür.

Aşağıdaki Şekil 4.9'da F14, Şekil 4.10'te ise F15 çözeltisi ile yapılan elektroçekim denemelerinde elde edilen fiberlere ait membranların SEM görüntüleri görülmektedir.



Şekil 4.9. F14 formülasyonuna ait membranın SEM görüntüleri



Şekil 4.10. F15 formülasyonuna ait membranın SEM görüntüleri

F14 ve F15 formülasyonlarından elde edilen membranlar incelendiğinde folyoda toplanan şekilleri oldukça damlacıklı görünürken SEM görüntülerinin beklenenden çok daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Hem boncuklu yapı daha azdır hem de çok daha düzgün fiberler içermektedirler.

Elde edilen tüm örneklere ait SEM görüntüleri kontrol edildiğinde, ne kadar ara ara boncuklanmalar olsa da her birinde lif oluştuğu görülmektedir. En düzenli ve homojen fiber yapıları ise F14 ve F15 formülasyonlarına ait membranlardan elde edilmiştir.

Elde edilen SEM görüntülerinden Fibraquant programı yardımı ile lif analizi de yapılmıştır. Yapılan analiz ile genel nanofiber çapları ve çap dağılımı belirlenmiştir. Analiz sonucunda TPU içeren karışımlara ait tüm membranların lif çaplarının nanofibere uygun ölçülerde olduğu saptanmıştır. Aşağıdaki Şekil 4.11, 4.12, 4.13 ve 4.14'te ölçüm sonuçları gösterilmiştir. F9, F10, F11, F12, F13, F14, F15 ve F16 örneklerinin genel çap dağılımlarına ait genel tablo ise EKLER bölümünde EK 8'de yer almaktadır.

Lif boyutlarına bakıldığında, en düşük lif çaplarının sırasıyla 0.177µm ve 0.199µm olmak üzere F13 ve F14 formülasyonlarında elde edildiği dikkat çekmektedir. Onlardan sonra ise yine sırasıyla 0.217µm ve 0.243µm olmak üzere F12 ve F11 formülasyonlarında görülmüştür. A-CAB ve kuarterner amonyum tuzu oranının artmasının lif çapını azalttığı düşünülmektedir. SEM görüntülerinden de ulaştığımız üzere F14 formülasyonu genellikle en beklenen sonuçları veren liflere sahiptir.

Image #	Sample ID	Fiber Diameter (µm)			Average Orientation (°)
		Average	Std Dev	Median	
8	F9.jpg	0,185	0,046	0,171	137

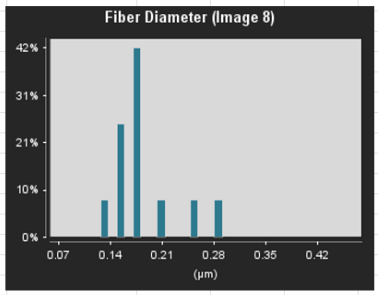
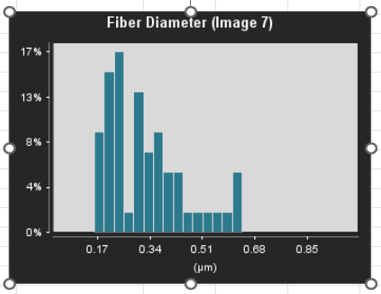


Image #	Sample ID	Fiber Diameter (µm)			Average Orientation (°)
		Average	Std Dev	Median	
7	F10.jpg	0,325	0,126	0,292	101



Şekil 4.11. F9 ve F10 formülasyonlarına ait liflerin çap ölçümleri

Image #	Sample ID	Fiber Diameter (µm)			Average Orientation (°)
		Average	Std Dev	Median	
6	F11.jpg	0,199	0,072	0,214	96

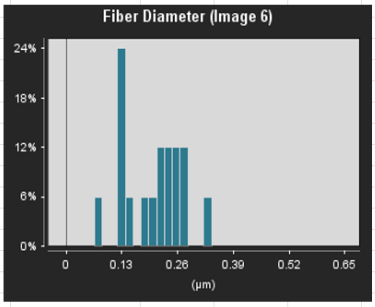
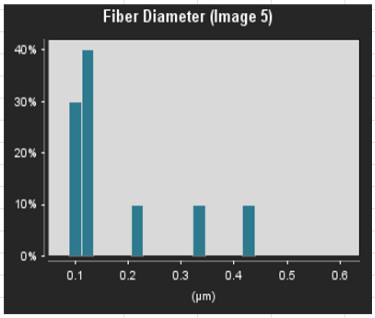


Image #	Sample ID	Fiber Diameter (µm)			Average Orientation (°)
		Average	Std Dev	Median	
5	F12.jpg	0,177	0,121	0,126	96



Şekil 4.12. F11 ve F12 formülasyonlarına ait liflerin çap ölçümleri

Image #	Sample ID	Fiber Diameter (µm)			Average Orientation (°)
		Average	Std Dev	Median	
4	F13.jpg	0,217	0,083	0,238	40

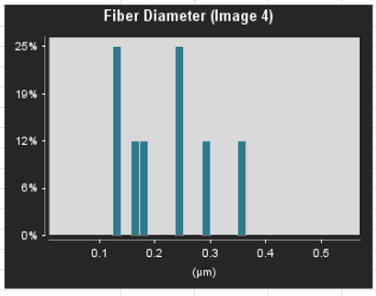
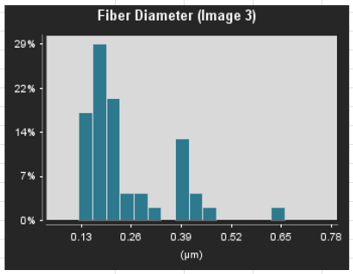


Image #	Sample ID	Fiber Diameter (µm)			Average Orientation (°)
		Average	Std Dev	Median	
3	F14.jpg	0,243	0,115	0,209	81



Şekil 4.13. F13 ve F14 formülasyonlarına ait liflerin çap ölçümleri

Image #	Sample ID	Fiber Diameter (µm)			Average Orientation (°)
		Average	Std Dev	Median	
2	F15.jpg	0,337	0,146	0,303	89

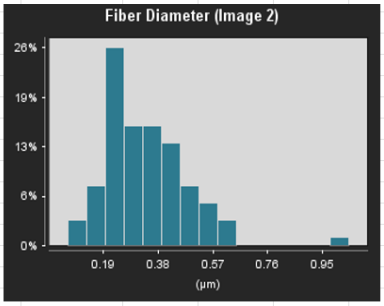
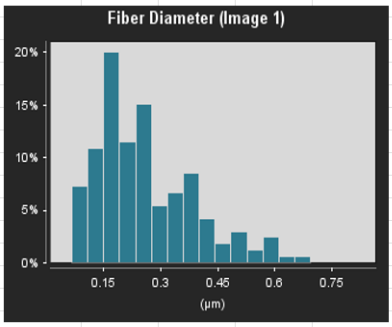


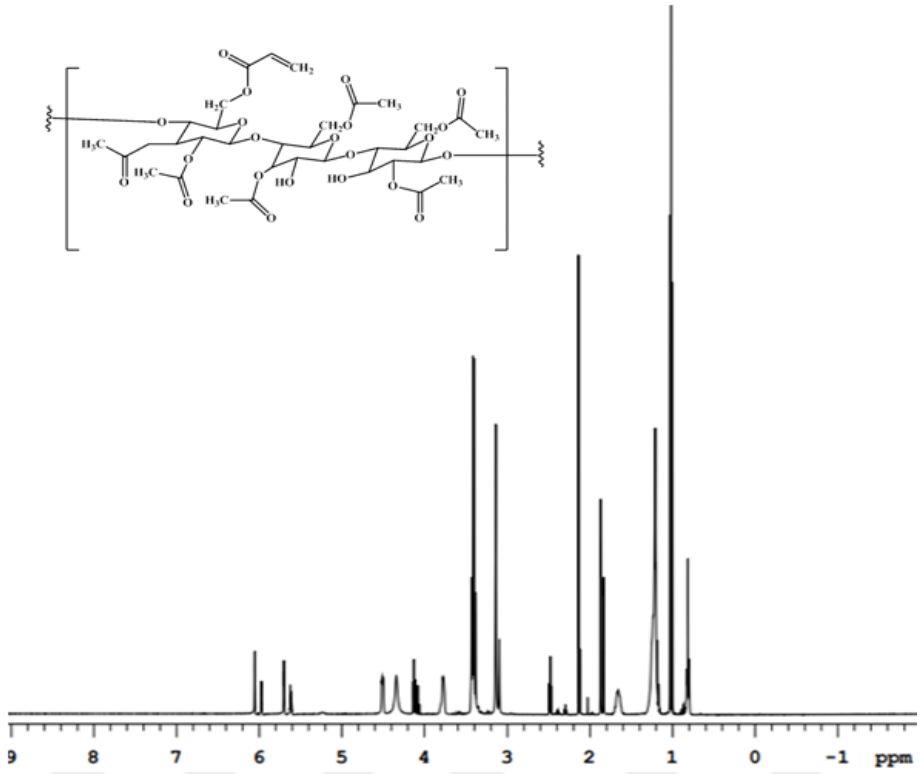
Image #	Sample ID	Fiber Diameter (µm)			Average Orientation (°)
		Average	Std Dev	Median	
1	F16.jpg	0,260	0,132	0,235	100



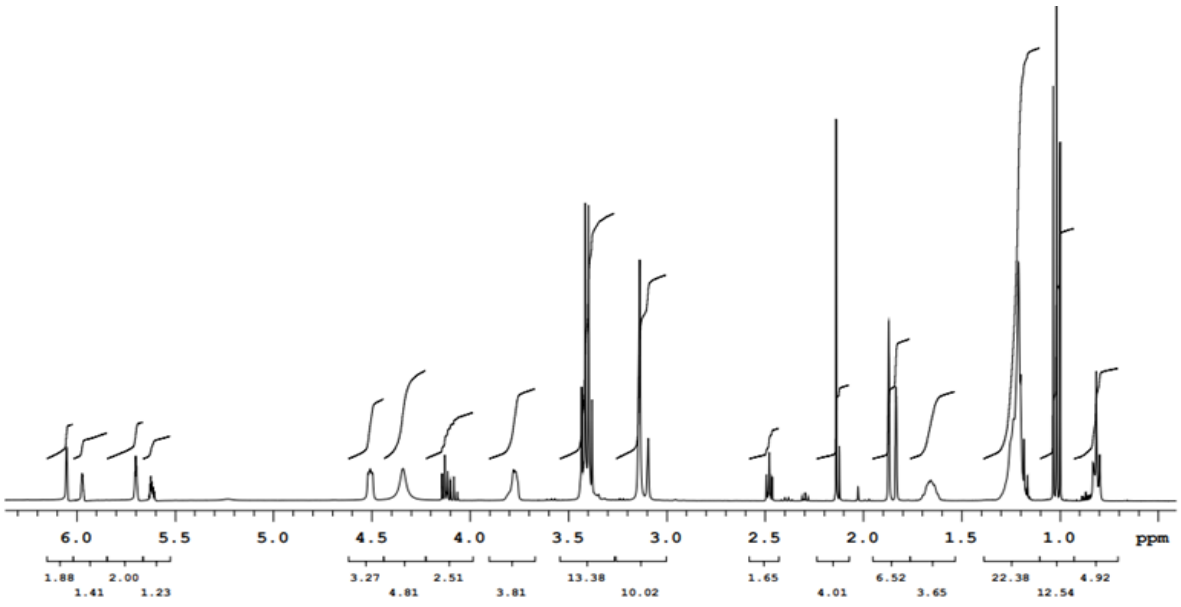
Şekil 4.14. F15 ve F16 formülasyonlarına ait liflerin çap ölçümleri

4.2.NMR Analizi

A-CAB'ın içeriği NMR tekniği ile belirlenmiştir. NMR spektrumları, DMSO-d6'da çözünerek kaydedilmiştir. NMR spektrumları, moleküler yapıyı aydınlatmak ve A-CAB'ın dağılımını değerlendirmek için kullanılmıştır. Zirve atamalarına ve karşılık gelen piklere dayalı olarak yan gruplar analiz edilmiştir. Aşağıdaki Şekil 4.15-a ve 4.15-b'de NMR analiz sonuçları gösterilmiştir.



Şekil 4.15-a. NMR Analizi

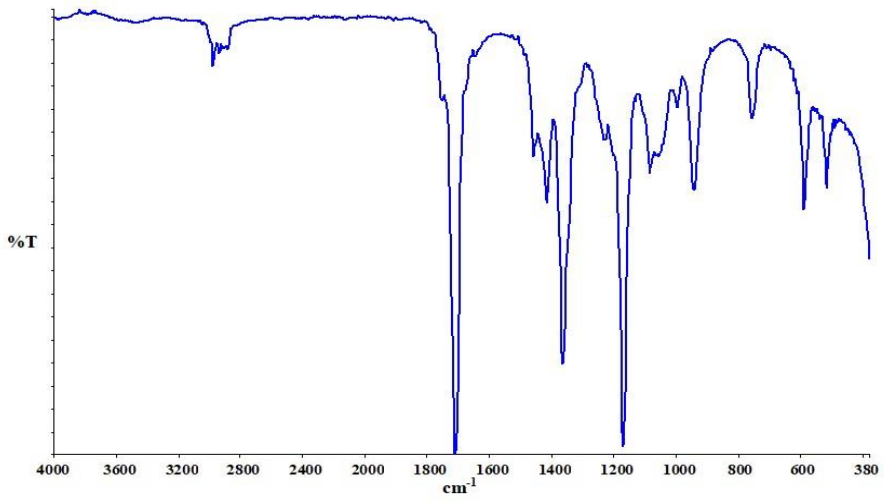


Şekil 4.15-b. NMR analizinin detaylı gösterimi

A-CAB'a ilişkin karakteristik pikler NMR spektrumunda saptanmıştır. 0,8–1,1 ppm bütirilin metil protonlarına, 1,9-2,2 ppm asetil metil grubuna, 1,5–1,7 ppm ve 2,2–2,5 ppm bütirilin metil yapısına işaret eder. 3,2-6,5 ppm anhidroglikoz biriminden kaynaklanmaktadır.

4.3. FTIR Analizi

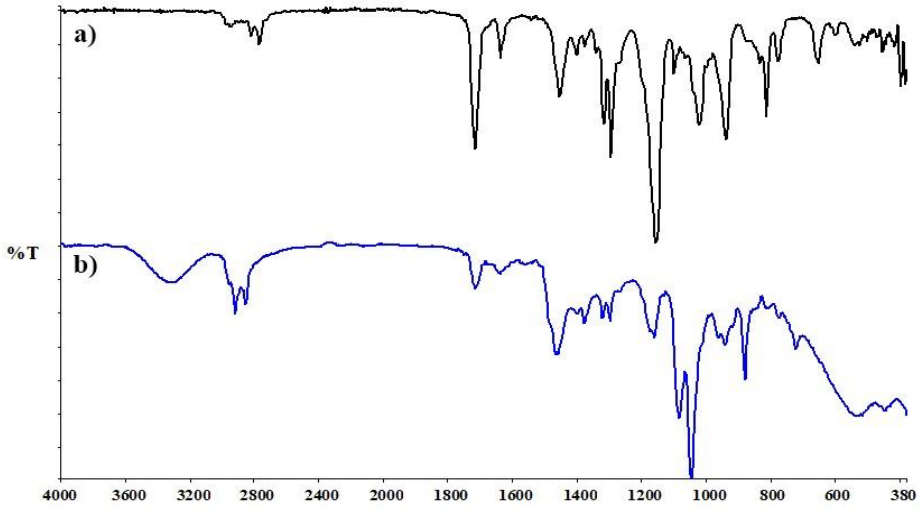
Aşağıdaki Şekil 4.16'da A-CAB'ın FTIR spektrumu görülmektedir. Şekil 50'deki A-CAB'ın FTIR spektrumu incelendiğinde, 2884cm^{-1} görülen titreşim pikleri selüloz asetat bütirat içindeki bütirile aittir. Yaklaşık 1749 cm^{-1}'deki pik, selüloz asetat bütirattaki ester karbonil gruplarının (C=O) gerilme titreşimlerini temsil etmektedir. 1086, 1230 ve 1364 cm^{-1} 'deki absorpsiyon pikleri C-O ve C-O-C gruplarından kaynaklanan titreşim bandlarıdır. Ayrıca, karakteristik C=C çift bağ titreşimleri 1635 ve 758 cm^{-1}'de oluşmuştur ki bu da sentez reaksiyonun tamamlandığını ve yüzeyin akrilat grubu ile modifiye edildiğini göstermektedir. [21]



Şekil 4.16. A-CAB'ın FTIR Spektrumu

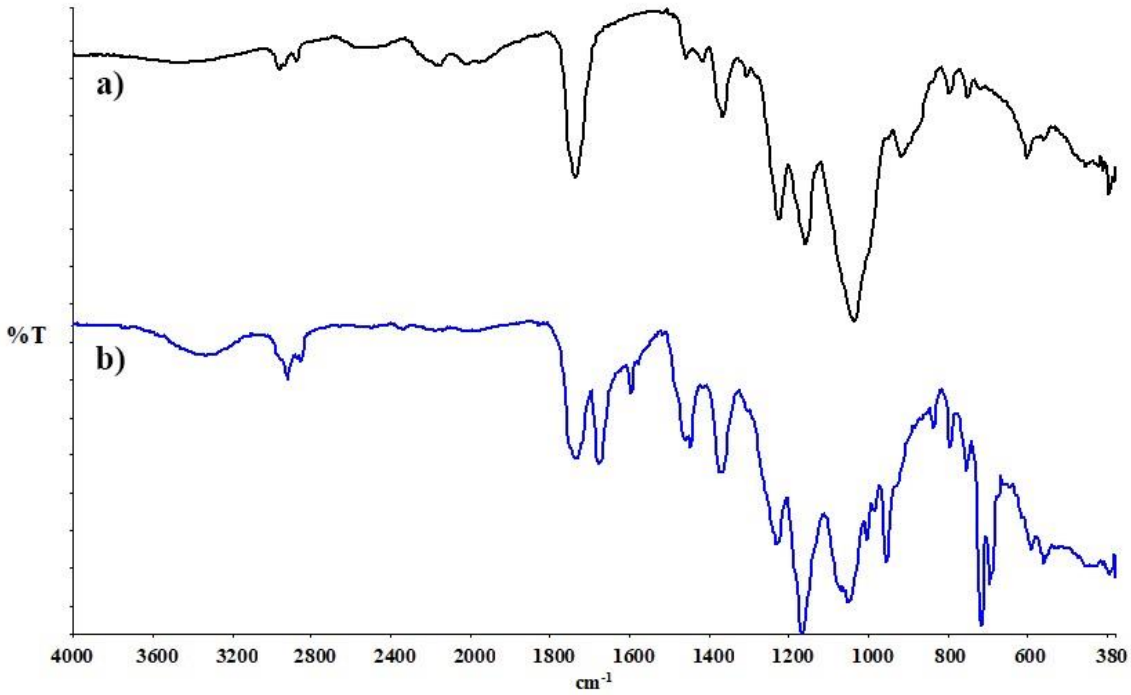
Aşağıdaki Şekil 4.17'de DMAEMA ve akrillenmiş kuarterner amonyum tuzuna ait FTIR spektrumları görülmektedir. Şekil 4.17 incelendiğinde 2921 cm^{-1} ve 2854 cm^{-1}'de -CH_3 ve -CH_2 gruplarından kaynaklanan pikler görülmektedir. 1083 cm^{-1} ve 720 cm^{-1}'de görülen pikler N^+-C

gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu pikler sentezin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. [29]



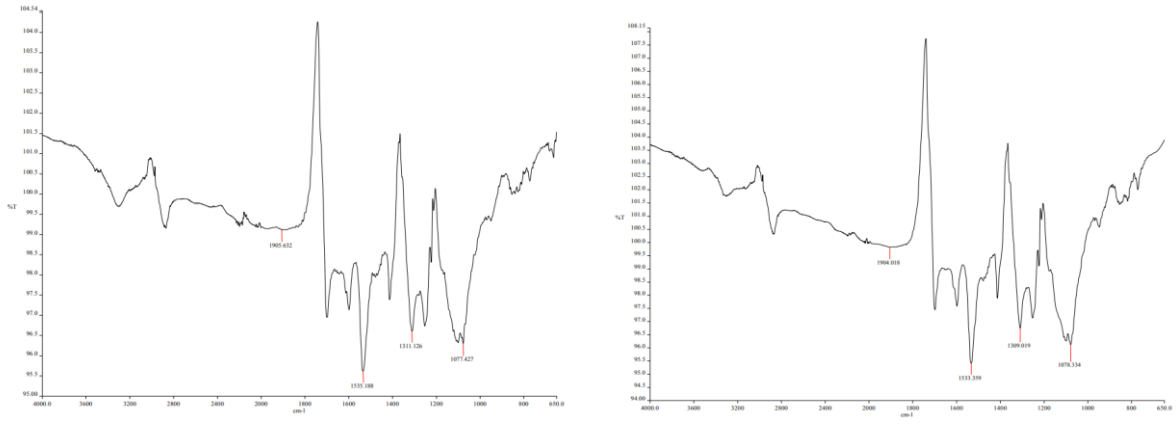
Şekil 4.17. a) DMAEMA, **b)** Kuarterner amonyum tuzunun FTIR spektrumları

Aşağıdaki Şekil 4.18'de F0 ve F1 formülasyonlarının FTIR spektrumları görülmektedir. Spektrum incelendiğinde formülasyon içerisindeki kuarterner amonyum tuzundan dolayı FTIR piklerinde biraz kayma gözlemlenmiştir ki bu beklenen bir durumdur.



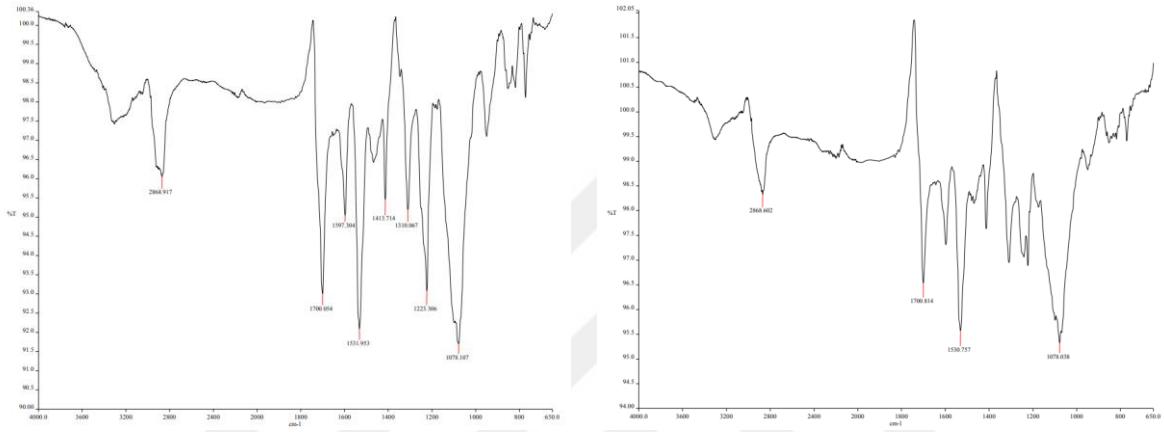
Şekil 4.18. a) F0, **b)** F1 formülasyonlarının FTIR spektrumları

TPU içeren karışımlara ait FTIR analizleri Yıldız Teknik Üniversitesi (YTÜ) Merkez Laboratuvarında yapılmıştır. Aşağıdaki Şekil 4.19, 4.20, 4.21 ve 4.22'de F9'dan F16'ya kadar olan numunelerin FTIR spektrumları gösterilmiştir.



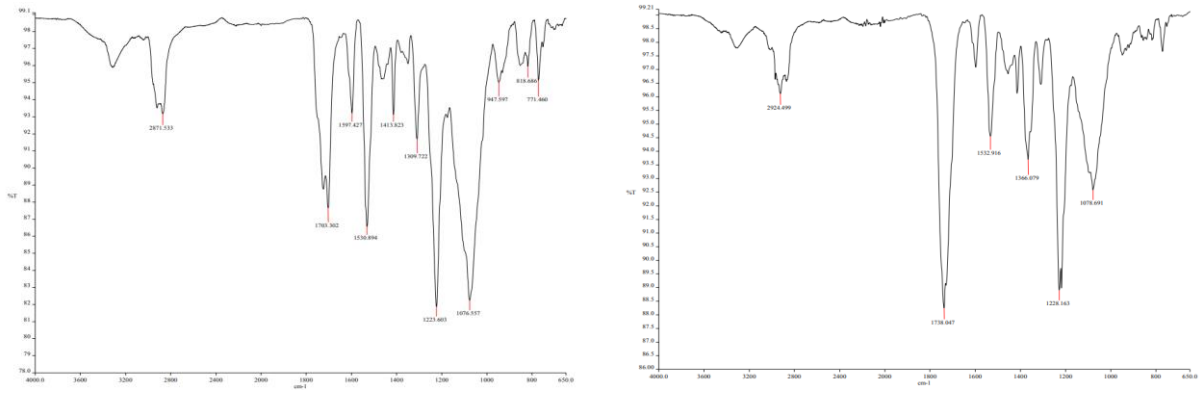
Şekil 4.19. F9 ve F10 formülasyonlarına ait mebranların FTIR spektrumları

Yukarıdaki FTIR spektrumlarında 1086 ve 1364 cm^{-1} 'deki absorpsiyon pikleri olan C-O ve C-O-C gruplarından kaynaklanan titreşim bandlarında kaymalar olduğu görülmektedir ki bu beklenen bir durumdur.



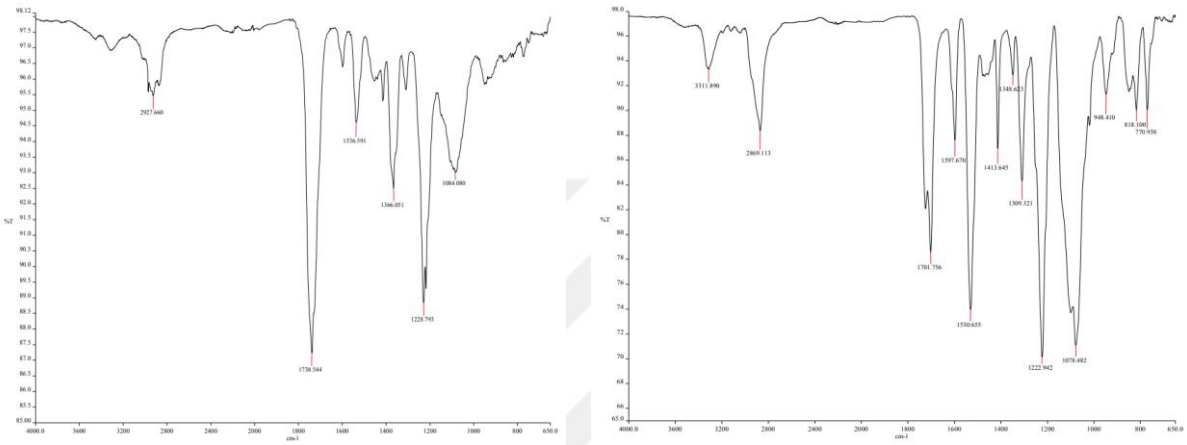
Şekil 4.20. F11 ve F12 formülasyonlarına ait mebranların FTIR spektrumları

Yukarıdaki FTIR spektrumlarında bütirile ait 2884 cm^{-1} görülen titreşim piklerinde oynamalar gerçekleşmiştir. 1700 cm^{-1} civarlarındaki pikler de karbonil gruplarının (C=O) gerilme titreşimlerinden gelmektedir. Bu arada, F11 için 1086, 1230 ve 1364 cm^{-1} 'deki C-O ve C-O-C absorpsiyon pikleri görülürken F12 için sadece 1086 piki görülmüştür.



Şekil 4.21. F13 ve F14 formülasyonlarına ait mebranların FTIR spektrumları

F13 ve F14'ün FTIR spektrumlarında 2884, 1749, 1086, 1230 ve 1364 cm^{-1}'de gibi beklenen tüm pikler birden fazla bileşenin biraraya gelmesinden ötürü biraz kaymış da olsa genel olarak kabul edilebilir aralıklarda görülmüştür. F14'ten farklı olarak F13 için karakteristik C=C çift bağ titreşimini gösteren 758 cm^{-1} piki de oluşmuştur. F14'de ise F13'te görünmeyen 2921 cm^{-1} pikine rastlanmaktadır.



Şekil 4.22. F15 ve F16 formülasyonlarına ait mebranların FTIR spektrumları

Diğer formülasyonlara ait FTIR spektrumlarında karşılaşılan 1749, 1086, 1230, 1364 ve 720 cm^{-1} piklerine yakın noktalar yine F15 ve F16 için de geçerlidir. F15'e özel olarak 2921 ve 2884 cm^{-1} noktaları da tespit edilmiştir. Ayrıca, F16 için de farklı olarak 1635 ve 758 cm^{-1}'de oluşan pikler dikkat çekmektedir.

Tüm FTIR spektrumları incelendiğinde; büyük ölçüde beklenen tüm pik noktalarının kaydedildiği ve birbirlerini destekler şekilde oldukları görülmüştür. Standart noktalardan küçük sapmalar olsa da bunlar tahmin edilen oranlardadır; çünkü bileşimlerde birbirinden farklı birçok malzeme bulunmaktadır.

4.4. Antimikrobiyal Özellikleri

Hazırlanan formülasyonların antimikrobiyal özelliklerini değerlendirmek için gram-pozitif patojen bakteriler ve E. coli, gram-negatif patojen bakteriler S. aureus'a karşı araştırılmıştır. Örneklerin inhibisyon zon çapları aşağıdaki Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1: Hazırlanan fiberlerin *E. coli ve S. aureus'a* karşı antimikrobiyal aktiviteleri

Örnekler	E. coli (mm)	S. aures (mm)
F9	0,6	0,4
F10	0,8	0,5
F11	0,7	0,6
F12	0,9	0,7
F13	0,6	0,8
F14	0,7	0,8
F15	0,6	0,9

Numunelerin bulundukları petri kaplarında *S. aureus ve E. coli'nin* tüm bölgelerde homojen olarak ürediği gözlenmiştir. Hazırlanan tüm fiberlerin *E. coli ve S. aureus'a* karşı inhibitör etkiye sahip olduğu görülmüştür. Fiberlerde antimikrobiyal özellik saptanmasının nedeni, sentezlenen kuarterner amonyum tuzundaki katyonik gruplarıdır. Sentezlenen kuarterner amonyum tuzundaki pozitif yük, hücre zarındaki negatiflerle etkileşime girerek hücreyi iyileştirebilir ve bu da hücre içi bileşenlerin azalmasına yol açar. Böylece mikroorganizmaların büyümesi önlenir ve yapı antimikrobiyal özellik kazanır. [30] Fiberlerin yapısında bulunan kuarterner amonyum tuzu miktarını çok fazla artıramadığımız için inhibisyon bölgeleri arasında önemli bir fark yoktur.

BÖLÜM 5 SONUÇ ve DEĞERLENDİRME

Bu çalışma, antimikrobiyal özellikler gösteren fiberleri geliştirmeyi amaçlamıştır. Öncelikle CAB akrilatlanmıştır. Sonrasında 2-(dimetilamino) etil metakrilat (DMAEMA) ve 1-bromododekan reaksiyona sokularak metakrilat grubu içeren kuarterner amonyum tuzu sentezlenmiştir. Akrillenmiş CAB ve kuarterner amonyum tuzu UV lamba ile kürlenebilen formülasyonlarda fonksiyonel birer monomer olarak kullanılmıştır ve aynı zamanda kovalent olarak bağlanmıştır. Antimikrobiyal aktivite sonuçlarına bakıldığında, kuarterner amonyum tuzu içeren UV ile kürlenmiş fiberler hem gram-pozitif hem de gram-negatiflere karşı antimikrobiyal özelliklere sahip olduğunu göstermiştir. Yine SEM sonuçları da fiberlerin başarılı bir şekilde oluştuğunu desteklemektedir. Son olarak, elde edilen sonuçlar; yapılan sentezlerin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini ve hazırlanan fiberlerin iyi antimikrobiyal özelliklerine sahip olduğunu ve antimikrobiyal malzemesi olarak kullanılabileceklerini işaret etmektedir.

UV ile kürlenme prosesinin önemli avantajları ve sürekli ilerleyen kullanım alanlarıyla önemi her geçen gün artmaktadır. Dolayısıyla UV ile kürlenen malzemelerin de önemi artmakta ve yeni çalışmalar yapılmaktadır. Bu sebeple yürütülen bu çalışmanın ilerideki çalışmalara kaynak olabileceği düşünülmektedir. [14] Sistemin etkin bir şekilde uygulanabileceği, literatürdeki benzer sistem kullanan az sayıda çalışmayı destekler şekildedir. Literatüre bakıldığında biyopolimerler ya da elektroçekim ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Ancak, doğrudan UV lamba ile desteklenen nanofiber eldesine dair daha az kaynakla karşılaşılmaktadır. Bu da bu alanda yeni bir katkı sağlanacağının göstergelerindendir. Bundan sonraki çalışmalarda CAB'ın antimikrobiyal aktivitesinin ve UV lamba karşısındaki performansının detaylarının daha fazla keşfedilebilmesi için farklı katkı oranları veya farklı polimerlerle denemeler yapılabilir.

KAYNAKLAR

[1] Gül, A.; Tiyek, İ., (2022), Membran Teknolojileri ve Membran Teknolojilerinin Elektrospinning Yöntemi ile Nanolif Üretimi Üzerine Literatür Taraması; *KSÜ Mühendislik Bilimleri Dergisi; 25*(3), doi: 10.17780/ksujes.1039709

[2] Schiffman, J.D.; Schauer, C.L., (2008), A Review: Electrospinning of Biopolymer Nanofibers and Their Applications; *Polymer Reviews*; *48* (2), 317-352, doi:10.1080/15583720802022182

[3] Mohanty, A.K.; Misra, M; Drzal, L.T., (2002), Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World; *Journal of Polymers and the Environment*; *10*, 19-26, doi:10.1023/A:1021013921916

[4] Çaydamlı, Y., (2012), *Elektrospinning Yöntemi ile Biyopolimer Esaslı Nanoyapıların Hazırlanması ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir

[5] Sell, S. A.; McClure, M. J.; Garg, K.; Wolfe, P. S.; Bowlin, G. L., (2019), Electrospinning of collagen/biopolymers for regenerative medicine and cardiovascular tissue engineering; *Advanced Drug Delivery Reviews;* 61 (12) 1007–1019, doi: 10.1016/j.addr.2009.07.012

[6] Lewin, M. (Ed.), (2006), *Handbook of Fiber Chemistry* (üçüncü baskı). Florida, USA: CRC Press, doi: 10.1201/9781420015270

[7] Söylemez E., (2016), *Polivinil Alkol-Polietilenimin (PVA-PEI) Kompozit Nanoliflerin Elektrospinleme Yöntemi ile Üretimi, Karakterizasyonu ve çeşitli Kullanım Alanlarına Uygulanması*, Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorum

[8] Zhou, Weir ve ark., (2014), Evaluation of three-dimensional biofilms on antibacterial bonding agents containing novel quaternary ammonium methacrylates, International Journal of Oral Science, 6, 78, doi:10.1038/ijos.2014.18

[9] Dehmen, O.G., (2018), *Synthesis of Cellulose Acetate Butyrate Based Polymeric Films and Their Applications,* M.Sc. Thesis, Istanbul Technical University, Graduate School of Science Engineering and Technology, Istanbul

[10] Çakmakçı, E., (2009), *Elektrospinning Yöntemiyle Yeni Polimerik Malzemelerin Sentezi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

[11] Kıyak, Y. E., Çakmak, E., (2014), Nanofiber Production Methods, *Electronic Journal of Vehicle Technologies/Tasit Teknolojileri Elektronik Dergisi*, *8*(3), 49–60

[12] Kartal İ.; Çakır, M.; Boztoprak, Y., (2007), UV Işınlarıyla Sertleşebilen Kaplama Teknolojisi; *Plastik Ambalaj Dergisi*; 123

[13] Bozdağ, B., (2019) *Antibakteriyel Özelliğe Sahip, UV Işınlarıyla Kuruyabilen Kaplamaların Hazırlanması ve Performans Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

[14] Berberoğlu, B., (2019), Ultraviyole Işıkla Kürlenebilen Organik-İnorganik Hibrit Malzemelerin Sentezi ve Karakterizasonu, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

[15] Oktay, B., (2011), *Gümüş Nanoparçacıkları İçeren Antimikrobiyal Organik- inorganik Hibrit kaplamaların Hazırlanması ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

[16] Fouassier, J.P.; Allonas, X.; Burget, D., (2003), Photopolymerization Reactions Under Visible Lights: Principle, Mechanisms And Examples Of Applications; *Progress in Organic Coatings*; 47, 16-36

[17] Kırtay, H., (2016), *Uv ile Kürleşebilen Antibakteriyel Kaplamalar'*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

[18] Ademoğlu B., (2011), *Özel Kumaşların Antibakteriyel Nanoliflerle Kaplanması*, Yüksek Lisans Tezi, Gaziantep Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gaziantep

[19] Bostancı A, (2019), *Nafyon/Selüloz Asetat Hibrit Nanoliflerin Üretimi ve Elektrokimyasal Biyosensörlerde Kullanımının Araştırılması*, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 113s, Bursa

[20] Ceylan G., (2019), *Elektrospinning Yönteminde Paralel Elektrot Kollektörleri Kullanılarak HizalanmıŞ Nano Elyaf Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, Gaziantep Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gaziantep

[21] Beyler Çiğil, Aydın Urucu ve ark., (2021), Cellulose/cysteine based thiol-ene UV cured adsorbent: removal of silver (I) ions from aqueous solution, Cellulose, 28, 6439-6448, doi:10.1007/s10570-021-03932-5(0123456789

[22] Dalkılınç B., (2021), *Bor ve Uçucu Yağ İçeren Antibakteriyel ve Antifungal Nanofiber Kaplı Cerrahi Maskelerin Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar

[23] Özgür İ., (2014), *Karboksilik Asitlerden Ester Sentezi ve Sentezlenen Maddelerin Infrared, Ultraviyole ve NMR Spektroskopileri Yardımı ile Özelliklerinin Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar

[24] Aslan Topçuoğlu Y., Gürocak Z., (2019), Yüksek Plastisiteli Killerin Stabilizasyonu ve Dokusal Değişimler: Bir Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Çalışması, *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 9(3), 593, doi:10.17714/gumusfenbil.550905

[25] Ayana B., Turhan K.N., (2010), Gıda Amabalajlamasında Antimikrobiyel madde içeren yenilebilir Filmler/Kaplamalar ve Uygulamaları*, Gıda Dergisi*, 35(2), 153

[26] Kurul F., (2019), *Eletroeğirme Metoduyla Üretilen Ag veya Pt Nanopartiküllü PVA Nanofiberlerin Elektriksel İletkenliklerinin ve Hidrofobik/Hidrofilik Etkileşimin İncelenmesi,* Yüksek Lisans Tezi, Konya Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Konya

[27] Demir T., (2021), *Biyo-kütle Dolgulu Nanokompozitlerin Hazırlanması Yapısal ve Termal Özelliklerinin Belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir

[28] Coşkun Üstandağ G., (2009), *Elektrospinning Yöntemi ile Biyomedikal Kullanıma Yönelik Nanolif Yüzey Üretimi ve Uygulaması*, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa

[29] Migahed, M.A., Shaban, M.M. ve ark., (2015), Synthesis of some quaternary ammonium gemini surfactants and evaluation of their performance as corrosion inhibitors for carbon steel in oil well formation water containing sulfide ions †, RSC (Royal Society of Chemistry) Advances,5: 104480–104492, doi:10.1039/C5RA15112K

[30] Birtane, H., Şen, F., Bozdağ, B. ve ark., (2021), Antibacterial UV-photocured acrylic coatings containing quaternary ammonium salt, *Polym. Bull. 78*:3577–3588, doi:10.1007/s00289-020-03287-0

[31] Çobanoğlu, B., (2019), *Halamin Katkılı Polivinil Klorür (PVC) Mikro/Nano Liflerinin Geliştirilmesi ve Antibakteriyel Özelliğinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa

EKLER

EK 1

Tablo 1. F12 çözeltisi ile yapılan denemeler ve elde edilen değerler

Elektrospinning Denemeleri (UV Lamba ile) (27 G İğne)		Gerilim (kV)	Negatif Gerilim (kV)	Mesafe (cm)	Akış Hızı (mL/h)	Fiber Oluşumu
F12 Çözeltisi	**D0**	30	—	28	0,3	Gerçekleşmiştir; ama yine çok saçaklıydı, yine aralarda fazlasıyla ıslak atıyordu ve tam anlamıyla toplayıcıya yönlenmiyordu en optimum koşulları bulana kadar
	D1	25	—	28	0,3	Gerçekleşmiştir
	D2	28	—	28	0,3	Gerçekleşmiştir
	D3	28	—	30	0,2	Gerçekleşmiştir
	D4	30	—	30	0,2	Gerçekleşmiştir
	D5	30	6	30	0,2	Gerçekleşmiştir
	D6	28	6	25	0,2	Gerçekleşmiştir
	D7	25	6	28	0,2	Gerçekleşmiştir
	D8	28	—	28	0,2	Gerçekleşmiştir
	D9	30	—	28	0,2	Gerçekleşmiştir (En optimum şartların sağlandığı opsiyondur ve kuru hava kompresörü tabancası ile hem ıslak atmanın önüne geçilmiş hem de fiberler toplayıcıya doğru yönlendirilmiştir)

EK 2

Tablo 2. F13 çözeltisi ile yapılan denemeler ve elde edilen değerler

Elektrospinning Denemeleri (UV Lamba ile) (27 G İğne)		**Gerilim (kV)**	**Negatif Gerilim (kV)**	**Mesafe (cm)**	**Akış Hızı (mL/h)**	**Fiber Oluşumu**
F13 Çözeltisi	**D0**	28	—	25	0,3	Gerçekleşmiştir; ama aşırı saçaklıydı, çok fazla ıslak atıyordu ve tam anlamıyla toplayıcıya yönlenmiyordu en optimum koşulları bulana kadar
	D1	30	—	28	0,3	Gerçekleşmiştir
	D2	30	—	28	0,2	Gerçekleşmiştir
	D3	28	—	25	0,2	Gerçekleşmiştir
	D4	28	—	25	0,1	Gerçekleşmiştir
	D5	30	—	28	0,1	Gerçekleşmiştir (En optimum şartların sağlandığı opsiyondur ve kuru hava kompresörü tabancası ile hem ıslak atma bir nebze azaltılmıştır hem de fiberler toplayıcıya doğru yönlendirilmiştir)

EK 3

Tablo 3. F14 çözeltisi ile yapılan denemeler ve elde edilen değerler

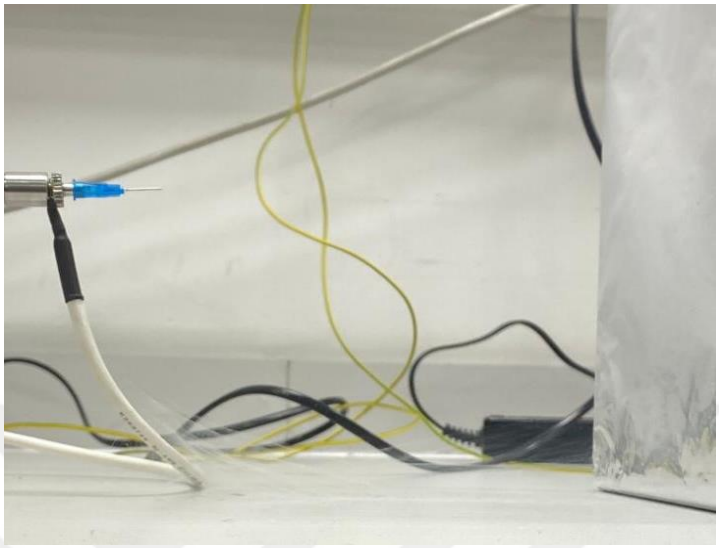
Elektrospinning Denemeleri (UV Lamba ile) (27 G İğne)		**Gerilim (kV)**	**Negatif Gerilim (kV)**	**Mesafe (cm)**	**Akış Hızı (mL/h)**	**Fiber Oluşumu**
F14 Çözeltisi	**D0**	30	—	28	0,2	Gerçekleşmiştir; ama aşırı saçaklı, aşırı damlacıklıydı ve yine direkt olarak toplayıcıya yönlenmiyordu en optimum koşulları bulana kadar
	D1	28	—	28	0,2	Gerçekleşmiştir
	D2	28	—	30	0,1	Gerçekleşmiştir
	D3	30	—	28	0,1	Gerçekleşmiştir (En optimum şartların sağlandığı opsiyondur ve kuru hava kompresörü tabancası ile bir nebze de olsa damlacık problemi çözülmüş ve fiberler de toplayıcıya doğru yönlendirilmiştir)

EK 4

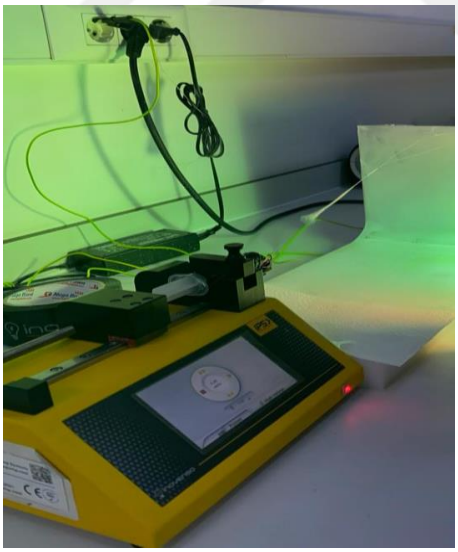
Tablo 4. F15 çözeltisi ile yapılan denemeler ve elde edilen değerler

Elektrospinning Denemeleri (UV Lamba ile) (27 G İğne)		**Gerilim (kV)**	**Negatif Gerilim (kV)**	**Mesafe (cm)**	**Akış Hızı (mL/h)**	**Fiber Oluşumu**
F15 Çözeltisi	**D0**	30	—	28	0,1	Gerçekleşmiştir; ama o kadar damlacıklıydı ki kabul edilebilir bir fiber görüntüsü oluşmamıştır
	D1	30	—	30	0,1	Gerçekleşmiştir
	D2	30	—	32	0,1	Gerçekleşmiştir
	D3	30	—	29	0,1	Gerçekleşmiştir; ama optimum koşulların bulunamayacağı anlaşılmış ve 4. Denemede bırakılmıştır; çünkü damlacıkların tamamen kapladığı yüzeyde kabul edilebilir bir fiber görüntüsü oluşmamıştır

EK 5



Şekil 1-a. F2 solüsyonu ile D6 denemesinde elde edilen fiberler



Şekil 1-b. F12 solüsyonu ile D2 denemesinde elde edilen fiberler

EK 6.



Şekil 2. Çok iyonik olan F11'den F15'e kadar çözeltilerin etrafa tutunan fiberlerinden bir kısmı

EK 7



Şekil 3-a. F13 ve F14 formülasyonlarına ait denemelerden toplanan fiberler



Şekil 3-b. F15 formülasyonuna ait denemelerden toplanan fiberler ve fiberlerin yakından damlacık görüntüleri



Şekil 3-c. F15, F14, F13, F12 ve F11 formülasyonlarına ait fiberler

EK 8



Image #	Sampl...	Fiber Diameter (µm)			Avg ...
		Avg	Std Dev	Median	
1	202401...	0.260	0.132	0.235	100°
2	202401...	0.337	0.146	0.303	89°
3	202401...	0.243	0.115	0.209	81°
4	202401...	0.217	0.083	0.238	40°
5	202401...	0.177	0.121	0.126	96°
6	202401...	0.199	0.072	0.214	96°
7	202312...	0.325	0.126	0.292	101°
8	202311...	0.185	0.046	0.171	137°

Şekil 4. F9, F10, F11, F12, F13, F14, F15 ve F16 örneklerinin genel çap dağılımları